

MuCell 発泡成形における発泡セル形態の影響因子把握

Control factors of foam morphology for MuCell process

(出光石化) (協)寺本弦正、(正)阿江晴彦、(正)金井俊孝

Using supercritical nitrogen (N_2), we investigated polypropylene foaming by MuCell process, in order to grasp the most influential molding factors for minute foaming with design of experiment. Consequently, the average diameter of foaming cell was achieved 30 μm , for foamed polypropylene which is difficult to control the cell size. It was found that the most influential molding factors for MuCell process were the P(the differential pressure between injection pressure of supercritical N_2 to cylinder and back pressure of screw), throughput of supercritical N_2 to injection molding machine from supercritical fluid delivery system and resin temperature.

1. 緒言

超臨界流体を用いた射出発泡成形技術として、TREXEL 社による MuCell 技術が良く知られている。MuCell とは溶融樹脂中に、超臨界流体(SCF)の二酸化炭素(CO_2)或は、窒素(N_2)を溶解させ、金型への充填による圧力、温度変化に伴い従来の化学発泡法よりも、微細な発泡セルを成形品中に生じさせる方法である。しかし、この MuCell により形成される発泡セルのサイズは、樹脂による影響が大きいとされ、使用される樹脂により、数百~数十 μm という大きな格差が見られた。このような理由から、微細な発泡セル形成に有利とされる樹脂の検討については報告¹⁾²⁾がなされている。しかしながら、MuCell による微細な発泡セル形成の条件に関する報告は皆無であった。つまり、どの成形条件因子(例えば：樹脂温度 etc)が微細な発泡セルの形成に影響を及ぼすのか、或は成形条件だけでは、微細な発泡セル形成は不可能なのか、明確な提示がなされていない。

そこで、本検討では実験計画法を用いて成形条件因子の中から、MuCell による発泡セルの微細化に影響を及ぼす成形条件因子の把握を試みた。材料として、最も応用展開が期待され、また微細な発泡セル形成が難しいとされる結晶性樹脂のポリプロピレン(PP)を用いた。本報ではその結果

について報告する。

2. 実験方法

実験には MuCell 用成形機 J180EL (型締力 180ton、日本製鋼所製)を使用した。材料は PP(MI = 3)、超臨界流体は N_2 を用いた。金型は ISO 対応ダンベル試験片(2 個取り)を使用した。発泡セル形態に影響を及ぼす因子としては、Fig.1 に示す因子に着目した。

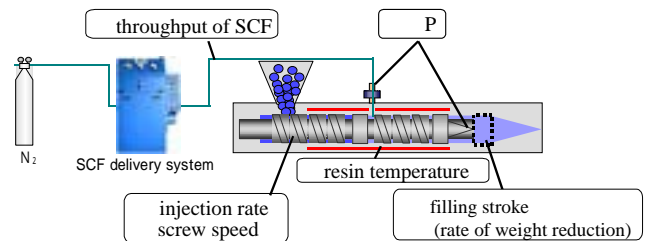


Fig.1 Various molding factors in MuCell process

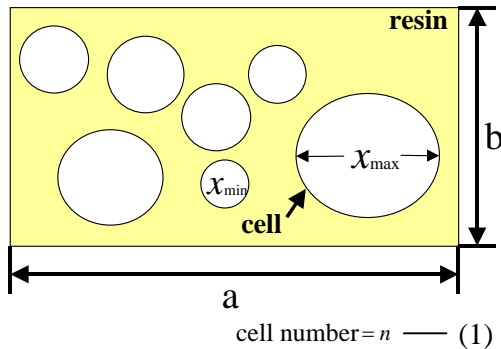
これらの 6 つの成形条件因子を検討因子として複合実験計画法(6 因子 5 水準)に基づき(1 次計画が 3 2 条件、2 次計画が 1 3 条件)全 4 5 条件の成形を行った。得られた成形品の発泡セル形態を、電子顕微鏡 JSM-6100(日本電子製)により観察した。

続いて、発泡セルの指標を Fig.2 の様に定めた。これらのセルの指標を SEM 写真から、画像処理ソフトを用いて定量化した。

式 (8)を用いて、6 つの成形条件因子(X)と 7 つの発泡セルの指標(Y)を、最小 2 乗法による 2 次多項式近似で係数 を求めた。

算出された係数 の大きさが、発泡セル形態の

指標に対する各成形条件因子の寄与率を表わすので、係数の大きさによりセル形態への影響度を判断した。



$$\text{average cell diameter} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \bar{x} \quad (2)$$

$$\text{maximum cell diameter} = x_{\max} \quad (3)$$

$$\text{minimum cell diameter} = x_{\min} \quad (4)$$

$$\text{standard deviation} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} = \text{distribution 1} \quad (5)$$

$$\text{maximum deviation} = x_{\max} - \bar{x} = \text{distribution 2} \quad (6)$$

$$\text{rate of area} = (\text{area of cell}) / \text{area of } a \cdot b \quad (7)$$

Fig.2 Indexes of various foaming morphology

$$y = \alpha_{00} + \alpha_{01}x_1 + \alpha_{02}x_2 + \alpha_{03}x_3 + \alpha_{04}x_4 + \alpha_{05}x_5 + \alpha_{06}x_6 + \alpha_{11}x_1^2 + \alpha_{22}x_2^2 + \alpha_{33}x_3^2 + \alpha_{44}x_4^2 + \alpha_{55}x_5^2 + \alpha_{66}x_6^2 + \alpha_{12}x_1x_2 + \alpha_{13}x_1x_3 + \alpha_{14}x_1x_4 + \alpha_{15}x_1x_5 + \alpha_{16}x_1x_6 + \alpha_{23}x_2x_3 + \alpha_{24}x_2x_4 + \alpha_{25}x_2x_5 + \alpha_{26}x_2x_6 + \alpha_{34}x_3x_4 + \alpha_{35}x_3x_5 + \alpha_{36}x_3x_6 + \alpha_{45}x_4x_5 + \alpha_{46}x_4x_6 + \alpha_{56}x_5x_6 + \varepsilon \quad (8)$$

y ; index of foaming morphology
 x_n ; molding factors
 ε ; error
; contribution rate

3 . 結果及び考察

3 - 1 実験計画法による成形条件影響因子の把握

最初に、それぞれの発泡セルの指標に対する平均相対誤差を式(9)により確認した。

$$\text{average relative error} = \sum_{i=1}^{45} \frac{|y_i^* - y_i|}{y_i} \times 100 \quad (9)$$

y_i^* = calculated value
 y_i = experimental data

平均相対誤差は、発泡セルの SEM 写真を定量化して得られた各発泡セル形態のデータ(実測

値)に対して、2 次多項式近似により算出された各発泡セル形態のデータ(計算値)の差を表す量である。その平均相対誤差の算出結果を Table1

Y	maximam cell diameter	distribution 2	rate of area
average relative error	25%	27%	14%

(a) Indexes of small error

Y	number of cell	average cell diameter	minimum cell diameter	distribution 1
average relative error	53%	42%	190%	174%

(b) Indexes of large error

Table.1 average relative error of foaming morphology indexes

に示す。

この結果により、指標によって平均相対誤差の値が大きく異なることがわかった。ここで平均相対誤差が大きいのということは、近似式が実際の実測値の変動を正確に表すことができていないということである。

そのため、以下の検討には平均相対誤差の小さい Table1 の(a)の指標を用いることにした。そして、これらの3つのセルの指標に対し、それぞれに最も影響を及ぼす成形条件因子を解析した。Fig.3 に最大セル径に及ぼす各成形条件因子の寄与率の解析結果を示す。尚、各寄与率の値は絶対値を取った値である。

この結果から、最も寄与度が高いものは SCF 注入量・ P の交互作用^{注1)}であった。2 番目に寄

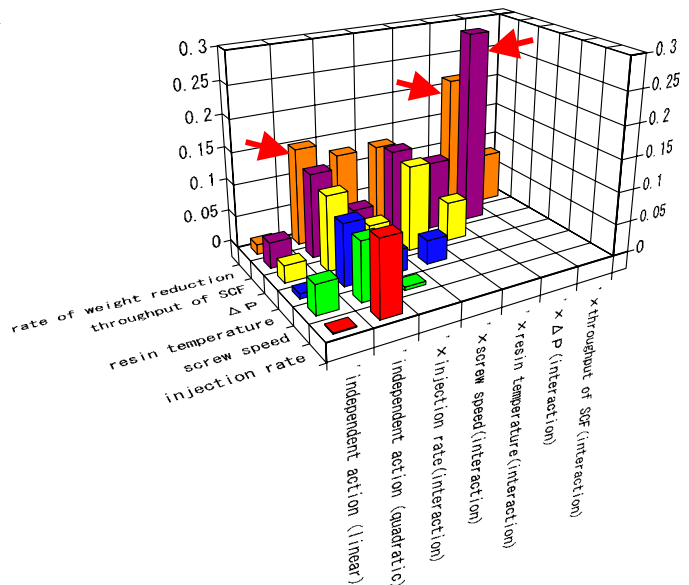


Fig.3 Relation between molding factor and contribution rate

与率が大きいものは樹脂充填量(軽量化率)・ P の交互作用であった。3 番目は樹脂充填量(軽量化率)の 2 次の独立作用^{注2)}であった。同様の比較を分布 2、面積率についても行った。

それらの結果をまとめたものを Table2 に示す。最大セル径,セル面積分率,分布 2 のすべてに共注 1, 2)

独立作用: Y と X が 1 次関数か、2 次関数で表わされる関係

交互作用: Y の値が X₁、X₂の 2 次関数で表わされる関係

		Order of contribution		
		1	2	3
Index of foaming morphology and contribution rate	Maximum cell diameter	P · Throughput of SCF	P · Rate of weight reduction	Rate of weight reduction
	Contribution rate	0.298	0.214	0.150
	Rate of area	Injection rate · Resin temperature	P · Rate of weight reduction	P · Throughput of SCF
	Contribution rate	4.13	3.79	3.25
	Distribution 2	Resin temperature · Rate of weight reduction	P · Throughput of SCF	Injection rate
	Contribution rate	0.258	0.228	0.196

Table 2 Relation between molding factors and foaming morphology

通する影響度の高い因子は“ P と SCF 注入量 ”であることがわかった。また、セル面積分率,分布 2 においては樹脂温度の影響が高いという解析結果が得られた。また、軽量化率に関しても、同様な結果が得られた。これらの結果を踏まえ、2 次多項式近似により得られた関数から、発泡セル形態と影響度の高い成形条件の相対関係を調べた。

Fig.4 に最大セル径と P・SCF 流量の関係を示す。これより、P の最大値(5 MPa), SCF 注入量の最大値(1.0Kg/h)において図の実線部が最適値という解析結果が得られた。つまり、SCF の全体量を多くすることで最大セル径は、最小値になるということである。また、P の最小値(1 MPa), SCF 注入量の最小値(0.1Kg/h)でも同様な

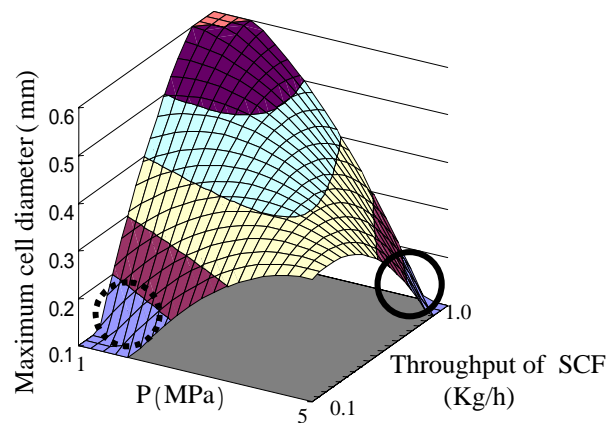


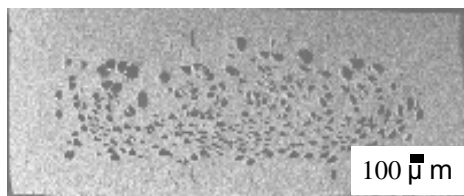
Fig.4 Relation between foaming cell diameter of maximum, P and SCF injection value

傾向が見られるが(破線部)、これは実質 SCF の全体量がゼロに近づく値である。つまり、発泡が起こらない領域と推察でき、計算上このような曲面形状になるものと考えられる。

この解析結果を確認するために検証実験を行い、その正誤性を確認した。

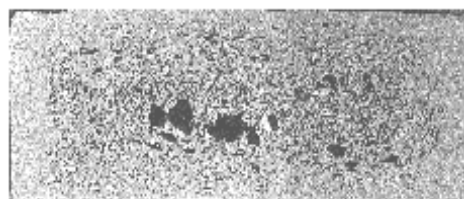
3 - 2 解析結果による検証

Fig.5 に検討前の試料と、解析結果による P=5, SCF 注入量=1.0Kg/h で成形を行なった試料の断面の SEM 写真を示す。尚、全ての検証実験



(a)

Average cell diameter 96 μm



(b)

Average cell diameter 30 μm

P = 5 MPa,
throughput of SCF = 1Kg/h

Fig.5 SEM micrographs of polypropylene foaming before this examination (a) and after (b)

で軽量化率は 13%とした。(a)は検討前で、最も小さい平均セル径を記録した試料の SEM 写真で

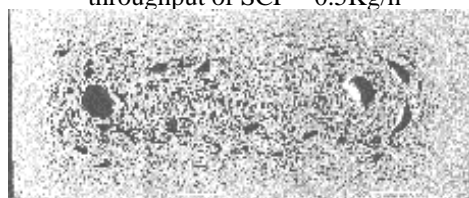
ある。これに対して(b)のサンプルは検討後の試料で、平均セル径は $30\ \mu\text{m}$ である。これは従来の平均発泡セル径と比較すると $1/3$ の値である。しかし、Fig.5 (b)ではポイド(大きな空孔)があり、セル径が均一ではない。そこで、SCF 量を調整することでこのポイドを消すことを試みた(Fig.6)。

その結果、Fig.6 の(a)から(b)へ SCF 量が少なくなると共に、ポイドの発生率が高くなることが示された。また Fig.5 (b)と合わせて考察すると、ポイドの発生を抑えるためには適正值がある事がわかった。Fig.5, Fig.6 の(b)で共にポイドが多くなっている理由は、Fig.5 (b)では SCF の飽和溶解度よりも更に多くの SCF が注入されたためにポイドが発生していると考えられる。Fig.6 (b)の場合は、樹脂中の SCF 量が少ない状態より発泡形成が開始されたと考えられる。したがって古典的核形成理論³⁾により核形成数が少ないため、発泡セルが肥大化したと考えられる。更に他の成形条件の影響を確認するために検討を行った。

Fig.7 に各樹脂温度で成形をおこなったサンプルの断面写真を示す。写真のように樹脂温度が高くなるにつれ、ポイドの発生度合いが低くなる事が明らかになった。これは N_2 の時のヘンリー則に従い、樹脂温度が高いと SCF の溶解度が高くなることによると考えられる。つまり前述の古



(a)
P = 3 MPa,
throughput of SCF = 0.5Kg/h



(b)
P = 2 MPa,
throughput of SCF = 0.25Kg/h

Fig.6 SEM micrographs of polypropylene foaming by various SCF condition

典的核形成理論により、SCF 量が多くなれば核形成数が多くなるため、樹脂温度が高くなると発泡

セル径は小さくなり、セル径は均一になると考えられる。

4 . 結言

実験計画法を用いた検討の結果、6 つの成形条件因子の中から最も発泡セル形態に影響を及ぼす因子を抽出することができた。その影響因子は SCF 流量と P、及び樹脂温度であった。

この解析結果に基づき検証実験をおこなったところ、発泡セル微細化のための成形条件としては

飽和溶解度以下で SCF の注入量を多くする
樹脂温度を高くする

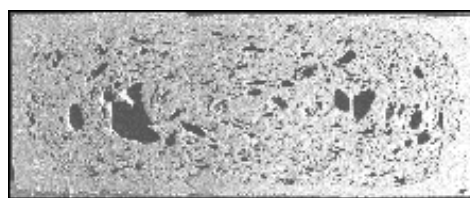
であることがわかった。しかし、これらの成形条件には適正值があり、この条件を外れると発泡セルは微細化しないことがわかった。適正な成形条件であれば PP でも微細な(平均 $30\ \mu\text{m}$)発泡セルの形成が可能であることが明らかになった。

参考文献

- 1) 川東宏至他：成形加工'02,115(2002)
- 2) 宮崎広隆：成形加工'02,117(2002)
- 3) 大嶋正裕：プラスチック成形加工学会 第52回講演会資料, 1 (2002)



(a)
Resin temperature 235



(b)
Resin temperature 200

Fig.7 SEM micrographs of polypropylene foaming at various temperatures