低圧物理発泡射出成形法における物理発泡剤の溶解挙動の解明(第一報) ~物理発泡剤濃度に及ぼす成形条件の影響~

Dissolution Mechanism of Physical Blowing Agent into the Polymer in Low-Pressure Physical Foam Injection Molding Process (Part 1) Effect of Molding Conditions on Physical Blowing Agent Concentration



海洋や日常生活におけるプラスチック廃棄物の削減技術の一つとして、窒素(N₂)や二酸化炭素(CO₂)などの環境中で無 害な物理発泡剤を用いた微細発泡射出成形プロセスが注目されている。物理発泡射出成形では、発泡剤の濃度が発泡製品の 品質を左右するが、当社が最近開発した低圧物理発泡射出成形機(SOFIT[®])を含め、いずれの発泡射出成形機において も発泡剤の樹脂への溶解挙動は不明確なままである。本研究では、近赤外分光法を用いて、低圧物理発泡射出成形機にお けるポリプロピレン(PP)へのCO₂の溶解挙動を検討した。その結果、PP中のCO₂濃度は、スクリュー回転数、冷却時間、 材料供給速度、背圧、バレル温度の影響を受けることが明らかになった。これらを変化させると、スクリューの非充満(飢餓) 領域の樹脂の比表面積、およびスクリューの充満領域の樹脂の圧力勾配が変化した。CO₂濃度は、非充満領域の樹脂の比表 面積と充満領域の樹脂の圧力勾配の増減に応じて変化することが明らかになった。また、スクリューの回転によるせん断流動が 非充満領域の樹脂の表面更新を引き起こし、CO₂の溶解を促進させることもわかった。これらの知見は、適切な成形条件の決定、 スクリュー設計の改善、ひいては数値計算モデルによるプロセスの最適化につながる。

— Synopsis —

Microcellular foam injection molding processes using environmentally benign physical blowing agents, such as nitrogen (N_2) and carbon dioxide (CO_2) , are gaining attention as one technology for reducing plastic wastes in the oceans and our daily lives. In physical foam injection molding, the concentration of the blowing agent is critical to the quality of foamed products, but the dissolution mechanism of the blowing agent into polymer remains unclear in any foam injection molding machine, including the low-pressure physical foam injection molding machine (SOFIT[®]) that we developed recently. This study investigated the dissolution mechanism of CO_2 in polypropylene (PP) in a low-pressure foam injection molding machine using near-infrared spectroscopy. The results revealed that the CO_2 concentration in PP was affected by the screw rotation speed, cooling time, pellet feed rate, back pressure, and barrel temperature. These variables changed the specific surface area of the polymer is filled. The CO_2 concentration was found to vary in association with the increase or decrease in the specific surface area of the polymer is filled. The CO_2 concentration causes surface renewal of the starved polymer and promotes CO_2 dissolution. These findings can lead to determining appropriate molding conditions, screw design improvement, and, finally, optimization of the process based on a numerical model.

技術論文

^{*:}広島製作所 射出機械部 / Injection Molding Machinery Engineering Department, Hiroshima Plant

^{**:}京都大学大学院工学研究科 (本研究時の所属) /Graduate School of Engineering, Kyoto University (Affiliation at the time of this study)

1. 緒 言

プラスチックは、安価で軽量、加熱して容易に成形加工 できる特徴から、様々な分野で使用されており、その使用量 が年々増加している。その一方で、不適切な廃棄物処理に より、海洋などの環境中に流出するプラスチックが問題になっ ており、廃棄物の適切な管理とともに3R(Reduce、Reuse、 Recycle)の促進が求められている⁽¹⁾。

プラスチック使用量削減手段の一つとして、製品の軽量化 が可能な発泡射出成形が挙げられる。特に、1980年代にマ サチューセッツ工科大学の Suh 教授のグループにより開発さ れた高圧の窒素 (N₂)や二酸化炭素 (CO₂)などの物理発泡剤 を用いる微細発泡成形技術は、100 µ m 以下の微細な気泡 構造を形成し、発泡成形の課題である機械強度の低下を軽 減でき衆目を集めた^{(2),(3)}。また、化学発泡剤のように残渣 が残らないため、ランナーなどの破砕材をマテリアルリサイクル しやすい利点もある⁽⁴⁾。一方で、従来の物理発泡射出成形 技術は、ボンベから供給した物理発泡剤を増圧するために高 価なガス昇圧装置(超臨界流体(SCF)発生装置)が必要で、 その高い装置コストが普及の障害となっていた。

(株)日本製鋼所が SOFIT (Simple Optimized Foam Injection molding Technology)の名称で販売している低 圧物理発泡射出成形技術は、ボンベから物理発泡剤を直接 供給するため、装置構成が簡易で安価という特徴がある⁽⁵⁾。 SOFIT は、京都大学とマクセル(株)が開発した低圧物理発泡 射出成形技術 RIC-FOAM[®] (Resilient & Innovative Cellular FOAM)^{(6)・(8)}をベースにしており、物理発泡剤を ボンベからベント容器(圧力容器)を介してバレル内に直接 供給することで、昇圧装置を不要にし、成形装置を簡素化 している。

SOFIT は、ベント式成形機と同様の2ステージ式スクリュ を使用しており、上流の第1ステージでホッパから供給した 樹脂材料を可塑化・溶融し、下流の第2ステージの第2 供給部においてバレル内に一定圧力で供給した物理発泡 剤を溶融樹脂中に溶解させている。物理発泡剤の溶解量 は、物理発泡剤の供給圧力により制御する(7),(8)。細江ら や Yoshikawa et al.は、バレル先端のノズル部に近赤外プ ローブを取り付けて溶融樹脂中の CO2 濃度を測定し、物理 発泡剤供給圧力に比例して CO2 濃度が増加することを確認 した(9),(10)。発泡射出成形における溶融樹脂中の物理発泡 剤濃度は、気泡の生成や成長に作用し、最終的には製品 の品質に影響する重要な要素である(11),(12)。しかし、物理 発泡剤濃度は圧力に比例するものの溶解平衡値には到達し ておらず、材料供給速度などの成形条件によって平衡値へ の到達度が変化するなど⁽⁸⁾、低圧物理発泡射出成形機にお ける物理発泡剤の溶解挙動や成形条件との関係については 十分に解明されていない。

本論文では、近赤外分光法により発泡射出成形機内の溶 融樹脂に溶解した CO。濃度を測定して、成形条件とCO。 濃度との関係を定量化し、モデル化を行った。物理発泡剤 の溶解挙動は、同じ形状のスクリュを使用するベント式成形 機の理論モデル(13)・(16)を基にした。ベント式成形機の第2 供給部は、非充満状態(飢餓状態)になっており、溶融樹 脂は、スクリュの押し側フライト(Fig.1 中の Active flight) に沿って存在し、揮発分は樹脂の引き側の自由界面から脱 揮される。この時、樹脂は下流に向かって軸方向に流れる 過程で、スクリュ回転によるせん断流れによってフライトと垂 直な断面で循環しており、脱揮は樹脂が表面更新すること で促進される(13),(14),(16)。低圧物理発泡射出成形機の第 2供給部(以下、非充満領域)でもFig.1のように、溶融樹 脂はガス供給下の本工法でも同様の流動挙動を示すと考えら れ、物理発泡剤の樹脂溶解挙動は、揮発挙動とは逆に、樹 脂の自由界面から樹脂中に拡散・溶解すると推察できる。す なわち、物理発泡剤の溶解には、非充満領域での溶融樹脂 の比表面積、せん断流れによる表面更新、および非充満領 域での滞留時間が影響すると考えられる。物理発泡剤の溶 解挙動を解明して数値解析モデルを構築することで、成形条 件やスクリュ形状を最適化でき、物理発泡剤を効率的に溶解 できる。これにより、低いガス供給圧力や短いスクリュ・シリン ダで同じ品質の製品が得られれば、製品製造時の投入エネ ルギーの低減も期待できる。本報では、物理発泡剤の溶解 挙動の解明を目的に、近赤外計測システムを用いて様々な成 形条件で溶融樹脂中の CO2 濃度を測定した。その結果につ いてまとめ、ベント式脱揮機構モデルを改良したガス溶解モデ ルについて述べる。



Fig.1 Schematic cross-sectional view of surface renewal by shear flow and pressure flow of molten polymer in screw channel.

2. 実験方法

2.1 発泡射出成形装置と近赤外分光法による発泡剤濃度 計測システム

本研究では、型締力35トンの低圧物理発泡射出成形機 (SOFIT、J35AD-30H、(株日本製鋼所)を用い、シャットオ フノズルの手前に光路長8 mm となるように耐熱耐圧性の透 過型近赤外分光(near-infrared spectroscopy:NIR)プ ローブ⁽⁹⁾を取り付け、光ファイバーを用いてフーリエ変換型分 光光度計(FT-NIR、FLR1000L、横河電機㈱)に接続した。 また、射出成形機本体にデータロガー(Mini LOGGER、 GL24、グラフテック(㈱)を取り付け、射出速度、射出圧力、 スクリュ位置、スクリュ回転速度、バレル内圧を測定時間間 隔 0.1 s で測定した。バレル内圧は Fig.2 の位置に取り付け た圧力センサ(NP462XL-1/2-100MPA-8/45、日本ダイニス コ(㈱)で測定した。

射出成形機の詳細^{(5),(7),(8)}とNIR プローブの測定^{(9),(10)} に関しては、既報を参照されたい。本節では、実験に用い た発泡射出成形装置での物理発泡剤(N2、CO2など)の導 入方法とスクリュの構造について簡潔に述べる。本装置では、 物理発泡剤として使用するガスは昇圧装置を介さず、ガスボ ンベから直接、成形機のバレルに設置されたガス供給用圧 力容器を介して成形機内に供給される。成形機のスクリュは、 供給部、 圧縮部、 計量部が連なった 2 ステージ式 スクリュを 用いており、圧力容器の位置する第2供給部は溝深さが深 く、樹脂が非充満状態になるように設計されている。また、 押出タイプの小型定量フィーダのスクリュ回転数を変え、ホッ パからバレル内に供給する材料供給速度を調整することで、 非充満領域内の樹脂量が調整可能である。非充満領域内 には Fig.1 のように気相が形成されており、また、供給する ガス流量は微量である。そのため、ガス供給圧力容器の圧 力ならびに非充満領域の圧力は、ガス供給圧力としてボン べのレギュレータの2次圧に配管の圧損分を除いて等しくな る。すなわち、発泡剤の供給圧は、レギュレータで操作でき る。圧力容器からバレル内に送られた物理発泡剤は、非充 満領域で樹脂中に溶解する。非充満領域から圧縮部、計 量部の狭い流路内に送られた物理発泡剤は樹脂との比重 の差で押し戻され、物理発泡剤が溶解した樹脂だけが下流 のノズル部に輸送される。この時、溶融樹脂中の物理発泡 剤濃度をNIR プローブにより測定することで、物理発泡剤 の溶解メカニズムを検討した。



Fig.2 Schematic cross-sectional view of the barrel and the position of the pressure sensor.

2.2 実験方法

本研究では、物理発泡剤として CO₂(純度 99.9%、(㈱泉 産業)を用い、ホモポリプロピレン(PP、J105G、(㈱プライムポ リマー)に溶解した CO₂ 濃度を 4950 cm⁻¹ 近傍の近赤外吸 収スペクトルの変化により測定した。近赤外分光法による溶融 樹脂中の CO₂ 濃度の測定法と測定条件は、既報⁽⁹⁾に詳述さ れているため省略する。

射出成形条件を Table.1 に示す。基準条件(Standard conditions)に対して、射出成形機のスクリュ回転数(以下、 スクリュ回転数)、フィーダのスクリュ回転数(以下、材料供 給速度)、バレル温度、スクリュ背圧、冷却時間を変更して、 各条件で 20 shotsの成形を行った。この際、NIR プローブ への過度な負荷を避けるため、射出速度を 20 mm/sと低め に設定し、射出圧力が 30 MPa に達すると速度制御から圧 力制御に切り替わり、30 MPa 一定で射出される制御モード で運転を行った。また、安定した状態を評価するため、分析 には定常時の 5 shots 分のデータを用いた。

Table.1	Molding	conditions	of the	physical	foam	injection
	molding	machine.				

Parameters	Standard conditions	Conditions
Gas delivery pressure [MPa]	4	4
Barrel temperature [°C] from hopper to shut-off nozzle	210	210 : 60, 190, 200, 210, 210, 210, 210, 210, 210 220 : 60, 190, 200, 220, 220, 220, 220, 220 230 : 60, 190, 200, 230, 230, 230, 230, 230, 230
Screw rotation speed [min-1]	100	80, 100, 120, 140
Polymer supply rate [kg/h] of quantitative feeder	2.6	2.6, 3.1, 4.0
Screw back pressure [MPa]	6	4, 6, 8, 10, 12
Metering period [mm]	45	45
Injection speed [mm/s]	20	20
Injection pressure [MPa]	30	30
Holding pressure [MPa]	30	30
Mold temperature [°C]	40	40
Cooling time [s]	20	20, 180, 360, 720

2.3 非充満領域における樹脂形状の推定

本装置の非充満領域の状態の展開図をFig.3に、使用したスクリュの形状寸法をTable.2に示す。非充満領域での樹脂は、バレルとのせん断により流動し、スクリュ押し側フライトに沿ってFig.3の矢印方向に輸送される。また、バレル壁面には、フライトクリアランスと同じ厚みの薄膜状の樹脂が存在する^{(13),(14)}(Fig.3)。物理発泡剤は、樹脂との接触界面から樹脂中へ拡散・溶解すると考えられる。そのため、定性的には、接触界面の表面積が増加すると、樹脂への物理発泡 剤の溶解量が増し、また、樹脂量が減少すれば、樹脂中の物理発泡剤濃度が増加するといえる。

ガスの拡散・溶解モデルを導出するに当たって、Fig.3 に 示すように非充満領域での樹脂の断面状態を矩形に簡略化 した。単軸押出機におけるスクリュ溝内の溶融樹脂の流動は、 溶融樹脂をニュートン流体と仮定して近似した⁽¹⁷⁾。また、スク リュ回転中に押し側フライト頂部から漏洩する樹脂の量と引き 側のバレル壁面から樹脂に取り込まれる薄膜状の樹脂の量は 等しくなるため、フライトと平行なz方向への樹脂の流動にお いては薄膜状の樹脂の存在を無視できると仮定した。

このとき、非充満領域での樹脂の表面積と樹脂の重量との 比率である比表面積 S_m [m²/kg] は以下の式で算出できる。

$$S_{\rm m} = \frac{\{(h - \delta_{\rm f}) + (w_{\rm f} - w_{\rm p})\}L_{\rm z-starv}}{\rho (V_{\rm p-starv} + V_{\rm p-film})}$$
$$= \frac{\{(h - \delta_{\rm f}) + (w_{\rm f} - w_{\rm p})\}}{\rho \{w_{\rm p}h + (w_{\rm f} - w_{\rm p})\delta_{\rm f}\}}$$
(1)

 $V_{\rm p-starv} = w_{\rm p}hL_{\rm z-starv}$

$$V_{\rm p-film} = (w_{\rm f} - w_{\rm p})\delta_{\rm f}L_{\rm z-starv}$$

$$w_{\rm p} = \frac{Q_{\rm V}}{v_{\rm pz}h} = \frac{2Q_{\rm V}}{\pi D_{\rm b} Nh\cos\theta}$$

$$Q_{\rm V} = \frac{V_{\rm p-inj}}{t_{\rm r}} = \frac{Q_{\rm m}}{\rho}$$

$$V_{\rm p-inj} = \pi (D_{\rm b}/2)^2 L_{\ell-\rm st}$$

ここで、h、 δ_{f} 、および w_{f} はそれぞれスクリュのフライト高 さ、フライトクリアランス、溝幅 [m]、 w_{p} は樹脂の x 方向(フラ イトに垂直方向)の厚み [m]、 ρ は溶融樹脂の密度 [kg/m³]、 L_{z} -starv は非充満領域の z 方向(フライトと平行な方向)の長 さ [m]、 V_{p} -starv、 V_{p} -film、および V_{p} -inj はそれぞれ非充 満領域の押し側フライトの樹脂、バレル壁面の薄膜状の樹脂、 および射出される樹脂の体積 [m³]、 $Q_{V} \ge Q_{m}$ はそれぞれ射 出樹脂量と計量時間から推定した樹脂の体積流量 [m³/s] と質量流量 [kg/s]、言い換えるとスクリュによる輸送能力と 可塑化能力である。 v_{pz} は計量時の樹脂の z 方向平均流速 [m/s]、 D_{b} はバレル内径 [m]、Nはスクリュ回転数 [s⁻¹]、 θ はフライト角 [rad]、 t_{f} は計量時間 [s]、 $L_{\ell-st}$ は射出スト ローク [m] を表す。

(1)式に従うと、比表面積 S_m は w_p により変化し、 w_p は Q_v および N により変化する。実験では、材料供給速度を調 整することで Q_v を変化させ、各成形条件の CO₂ 濃度を測 定し、この CO₂ 濃度と(1)式から得られる S_m との関係性を 調べた。



Fig.3 Schematic and deployment diagram of second feed zone of screw, and molten polymer in barrel.

Table.2 The parameters of polymer-starvation zone of screw.

Parameters	Symbol	Unit	Dimensions
Screw diameter	D_{b}	[m]	2.2×10^{-2}
Flight pitch	$t_{\rm sf}$	[m]	2.2×10^{-2}
Flight width	е	[m]	2.2×10^{-3}
Flight height	h	[m]	4.6×10^{-3}
Flight clearance	$\delta_{ m f}$	[m]	1.0×10^{-4}
Flight angle	θ	[rad]	0.308

3. 結果と考察

3.1 CO₂ 濃度に及ぼす非充満領域における樹脂の比表面 積の影響

基準条件に対してスクリュ回転数と材料供給速度、およ びバレル温度を変化させた場合の近赤外分光法で測定した CO。濃度、材料供給速度、および計量時間から推定した 可塑化能力を、それぞれ Fig.4、5に示す。CO。濃度は、 Fig.4に示すように、どの材料供給速度下においてもスクリュ 回転数 Nの増加に伴って増加している。CO, 濃度は、Nが 80 min⁻¹ から140 min⁻¹ に増加すると、材料供給速度が3.1、 4.0 kg/h の場合は 1.07 倍に増加し、2.6 kg/h の場合は 1.28 倍に増加している(Fig.4 (a))。材料供給速度 2.6 kg/h の場合、可塑化能力は材料供給速度が律速となって2.3 kg/h ~ 2.4 kg/h の範囲で横這いとなっており(Fig.4 (b))、 Nの増加に伴って Sm が増加したため、CO, 溶解量の増加 量が大きくなったと解釈できる。また、同じバレル温度の場合、 スクリュ回転数 Nが 100 min⁻¹より 140 min⁻¹の方が CO₂ 濃 度は高い(Fig.5 (a))。定量フィーダによって可塑化能力が 2.6 kg/h 前後に抑えられている状態で(Fig.5 (b))、Nを増 加させたため、先の議論と同じく、Smの増加に伴い CO。濃 度が増加したと解釈できる。

バレル温度の影響に関して、バレル温度の上昇に伴って CO₂ 濃度は減少する。Nが 100 min⁻¹と 140 min⁻¹の場合で はバレル温度 20℃の上昇に対して、それぞれ 80 %、84 % へと低下している(Fig.5 (a))。樹脂温度 20 CO上昇に対して、PP における CO₂の溶解度は約4~5%減少するが^{(10).(18)}、バレル温度と樹脂温度が等しいと仮定すると、CO₂ $濃度はそれ以上に減少している。そこで、樹脂粘度低下による充満領域における圧力勾配の影響を検討した。先述のように、溶融樹脂をニュートン流体と仮定すると、スクリュによる輸送能力 <math>Q_V$ 、およびフライトと平行な方向の圧力勾配 $\Delta P_p / \Delta L_z$ [Pa/m] は以下の式で表される^{(17).(19)}。

$$Q_{\rm V} = \alpha N - \frac{\beta}{\eta} \left(\frac{\Delta P_{\rm p}}{\Delta L_{\rm z}} \right)$$

$$\alpha = \frac{\pi D_{\rm b} h(t_{\rm sf} - e) \cos^2 \theta}{2}$$

$$\beta = \frac{h^3(t_{\rm sf} - e) \sin \theta \cos \theta}{12}$$

$$L_{\rm z} = \frac{L_{\ell}}{\sin \theta}$$
(2)

 P_{p} は樹脂圧力 [Pa] 、 η は粘度 [Pa·s] 、 $L_{z} \geq L_{\ell}$ はそれ ぞれフライトと平行な方向と軸方向の距離 [m] 、 $t_{sf} \geq e$ はス クリュフライトのピッチとフライトの幅 [m] を示す。(2)式を展 開すると、スクリュ軸方向の圧力勾配 $\Delta P_{p} / \Delta L_{\ell}$ [Pa/m] は、 (3)式で表される。

$$\frac{\Delta P_{\rm p}}{\Delta L_{\ell}} = \frac{\eta(\alpha N - Q_{\rm V})}{\beta \sin \theta} \tag{3}$$

(3) 式に従うと、充満領域での圧力勾配 $\Delta P_p / \Delta L_\ell dx$ 、 樹脂の粘度 η に比例して増加し、また、スクリュ回転数Nが 高い場合にも増加する。バレル温度が高く、樹脂の粘度 η が 低い場合、圧力勾配が小さくなり、スクリュ先端背圧の昇圧 に要する充満領域の長さが増加して非充満領域の長さ L_z -starv が減少することを意味する。その結果、非充満領 域の表面積が小さく、また滞留時間が短くなった影響で CO₂ 濃度が低下したと推察される。なお、充満領域における圧 力勾配の影響については次節にて詳しく検証する。

Fig.6 に CO₂ 濃度と(1)式で計算した S_mの関係を示す。 CO₂ 濃度は S_m に比例して増加し、バレル温度が高い場合に CO₂ 濃度は下方にシフトしている。 S_mの増加により、CO₂ と の接触面積が増加し、かつ分母となる樹脂量が減少するた め、CO₂ 濃度が増加したと推察される。また、ベント式スク リュでは、成形機のスクリュ回転数 N が高い条件、あるい はフィーダの樹脂供給速度が遅い条件では、バレル内圧の 増加し始める増圧開始点がスクリュ軸方向の下流側に移動す ることが報告されている⁽¹⁵⁾。スクリュ回転数 N が高く、かつ 材料供給速度が遅い条件では、S_mの増加に加えて、非充 満領域の長さ $L_{z-\text{starv}}$ が長くなり、これらの積 $S_m \times L_{z-\text{starv}}$ が大きくなる。(1)式右辺の分子はフライト断面における樹脂 と物理発泡剤との接触長さを意味し、その奥行き方向の距 離である非充満領域の長さ $L_{z-\text{starv}}$ との積 $S_m \times L_{z-\text{starv}}$ は、 樹脂と CO₂ との接触面積に比例する。これにより上記条件で は、CO₂ との接触面積が増加し、CO₂ 濃度が大きく増加した と推察される。一方で、スクリュ回転数Nが高い条件では、 非充満領域における滞留時間が比例して短くなると考えられ るが、CO₂ 濃度は増加した。これにより、CO₂ 濃度に与える CO₂ と樹脂の接触時間(非充満領域における樹脂の滞留時 間)の影響は小さいといえる。また、バレル温度が高い場合、 前述のように樹脂粘度 η が低下することで、充満領域の圧力 勾配が小さくなる。これに伴い、非充満領域が減少すること で、 $S_m \times L_{z-\text{starv}}$ が小さくなり、CO₂ との接触面積が減少し た結果、CO₂ 濃度が低下したと推察される。



Fig.4 Effect of screw rotation speed of the injection molding machine and polymer supply rate of the feeder on CO₂ concentration and plasticizing capacity.



Fig.5 Effect of barrel temperature on CO₂ concentration and plasticizing capacity.



Fig.6 Effect of specific surface area on CO₂ concentration of the molten polymer in the polymer-starvation zone.

3.2 CO₂ 濃度に及ぼす充満領域の圧力および圧力勾配の 影響

基準条件に対してスクリュ背圧を変化させ、バレル内(第 2 圧縮部、計量部と非充満領域)の樹脂圧力が CO。濃度に 及ぼす影響を検証した。実験結果をFig.7に示す。CO2濃 度は背圧の増加に伴って減少し、背圧 6 MPa に比べて 12 MPa での CO, 濃度は 0.55 倍に減少している。可塑化能力 はほぼ一定のため、Sm は一定となるが、CO2 濃度は大きく減 少している。そのため、非充満領域の長さL_{z-starv}が変化 していると考え、バレル内圧力の変動からL_{z-starv}の推算を 試みた。Fig.8に非充満領域に設置した樹脂圧計(Table.2) で測定されたバレル内圧力の測定結果を示す。背圧8 MPa 以下では、バレル内圧力はガス供給圧力4 MPaを維持して おり、圧力センサの位置では非充満状態が維持されている。 これに対し、背圧 10 MPa 以上では、測定圧力は、周期 0.6 s、±0.3 MPaの振幅で増減しながら時間経過とともに 徐々に増加し、背圧 12 MPaの時には、計量終了時に最大 6.6 MPaに達している。測定された圧力の振動周期 0.6 s は、 スクリュ回転数 100 min-1 に呼応し、振動はセンサ下をスク リュフライトが通過する際の溶融樹脂の圧力によって起こっ たと考えられる。すなわち、背圧が10 MPa以上の設定で は、充満状態の樹脂が圧力センサ位置を通過していることを 意味する。Fig.9 に背圧 10 MPa、および 12 MPa における スクリュ位置と測定された圧力の代表波形を示す。背圧10 MPaと12 MPaとでバレル内圧の時間に対する増加速度(傾 き)はほぼ等しく、バレル内圧力の増加量は背圧とガス供給圧 との差と同じ大きさであった。そこで、圧力の波形データから 最小二乗法によって圧力とスクリュ後退量との回帰直線を推 定し、両者の差を比較した。なお、回帰直線の推定に当た り、バレル内圧力は、振動波形において振幅の中で最も低 いところを抽出して使った。また、計量工程開始前の待機中 のバレル内圧力の平均値とガス供給圧力4 MPaとの差分を バレル内圧力から除して供給ガス圧力の影響を除去した。さ らに、圧力増加の開始位置にばらつきがあったため、shotご とに傾きと切片を求め、その平均値を充満領域の始まりのス クリュ位置として回帰直線を導出した。推定結果を Table.3 に示す。スクリュの軸方向距離 L_ℓに対するバレル内圧力 P_b [Pa] の圧力勾配は概ね 31 MPa/m であり、切片の差 1.85 MPaは背圧の差に相当する。非充満領域の軸方向長さは 150 mm のため、背圧 10 MPa、12 MPa の場合、非充満 領域の長さは各々104 mm、46 mmと推定される。この計 算から、背圧を上げるに伴い、非充満領域の長さL_z-starv が減少し、樹脂とCO2との接触面積が減少し、CO2濃度が 低下したものと推察される。







Fig.8 Barrel pressure, injection pressure, screw rotation speed and screw position under each back pressure condition.



Fig.9 Relationship between screw positionand pressure in the barrelat high back pressure conditions. (△: Back pressure 10 MPa, ○: Back pressure 12 MPa)

次に、バレル温度の変化が CO₂ 濃度に与える影響を、バレル温度変化時に起こる圧力勾配と非充満領域の長さの変化から検討した。背圧およびバレル温度を変化させた時の圧力勾配 $\Delta P_p / \Delta L_\ell$ を Fig.10 に示す。圧力勾配は、背圧に対して一定になった。一方で、バレル温度に対しては反比例して 20 %減少し、スクリュ回転数に比例して 20 %増加した。スクリュ先端の樹脂圧力は、背圧により決まり、圧力勾配が減少すると、充満領域の始まりのスクリュ位置がホッパ側に移動し、非充満領域の長さ L_z -starv が減少すると推察される。この結果は、Fig.5 (a)におけるバレル温度が高い条件でのCO₂ 濃度の減少と対応している。一方、圧力勾配の推定値は実験値(Table.3)の6割程度と低く、計算精度には課題を残した。

Table.3 Estimated pressure at the pressure sensor in the second feed zone (polymer-filled zone) of the screw.

Conditions	Regression equation		
Back pressure 10 MPa	$P_{\rm b} \times 10^6 = 31.0 L_\ell + 3.04 (P_{\rm b} \! > \! 4 \times 106)$		
Back pressure 12 MPa	$P_{\rm b} \times 10^6 = 30.6 L_\ell + 4.89 (P_{\rm b} > 4 \times 10^6)$		



Fig.10 Relationship between back pressure, barrel temperature and estimated pressure gradient in the barrel of polymer-filling zone.

3.3 CO₂の溶解に及ぼす表面更新の影響

Fig.11 にスクリュ回転数および樹脂温度を変化させた場合 の比表面積に圧力勾配の推定値を乗じた $S_{\rm m} \Delta P_{\rm p} / \Delta L_{\ell}$ と CO₂ 濃度の関係を示す。CO₂ 濃度は、 $S_{\rm m} \Delta P_{\rm p} / \Delta L_{\ell}$ に比 例して増加している。先述の通り、圧力勾配が大きいと非充 満領域の長さ L_{z} -starv が増加する。また、比表面積は樹脂幅 $w_{\rm p}$ により変化し、比表面積が増加するほど、非充満領域内の 樹脂の体積が減少する。これより、 $S_{\rm m} \Delta P_{\rm p} / \Delta L_{\ell}$ が大きい条 件では、樹脂とCO₂との接触面積が増加して CO₂ 溶解量が 増加するとともに、樹脂の体積が減少するため、CO₂ 濃度が 増加したと考えられる。以上より、スクリュ回転中の CO₂の溶 解には、背圧と圧力勾配によって決まる非充満領域の長さ L_{z} -starv、および比表面積 $S_{\rm m}$ の双方が影響することが示さ れた。

ここで、スクリュ回転中のフライトに垂直なx方向の樹脂の 流速は、発泡剤の拡散速度に比べて十分に速いため、移 流による物質移動が支配的となると推察される。Fig.1の非 充満領域の断面においてy方向の流速はスクリュ回転数Nに比例するため、y方向の流れで生じる表面更新の回数は $L_{z-\text{starv}}$ が一定の場合は変化せず、圧力勾配、および $L_{z-\text{starv}}$ が増加する場合は比例して増加する。これらより、 スクリュ回転中の CO_2 の溶解量は、表面更新回数に比例す ることが示唆された。



Fig.11 Effect of pressure gradient and specific surface area on CO_2 concentration.

3.4 スクリュ回転停止中の CO2 の溶解

スクリュ回転停止中の CO₂ の溶解を検討するため、基準 条件に対して冷却時間を変化させて待機時間の影響を検討 した。結果を Fig.12 に示す。CO₂ 濃度は、冷却時間に比 例して 1.51 倍に増加したが、その増加速度は徐々に緩やか になった。待機中は外力が働かず、また樹脂粘度が高いこと から、樹脂はスクリュ回転中と同じ状態で静止すると考えられ る。そこで、CO₂ が樹脂との接触界面から拡散すると仮定し て、以下の式によって CO₂ 濃度を推定し、実機データと比較 した。



Fig.12 Effect of cooling time on CO₂ concentration and plasticizing capacity.

ここで、 C_{inj} は射出樹脂中の CO_2 濃度 $[g-CO_2/g-polymer]$ 、つまり近赤外分光法で測定したノズル部の CO_2 濃度を表す。 C_{rev} はスクリュ回転中の非充満領域の出口の CO_2 濃度 $[g-CO_2/g-polymer]$ 、 C^* は CO_2 の溶解度 $[g-CO_2/g-polymer]$ 、 $C_t - diffusion$ は解析で求めたスクリュ回転停止ts後における非充満領域の押し側フライトの樹脂の平均 CO_2 濃度 $[g-CO_2/g-polymer]$ を表す。

Fick の拡散方程式によると、 CO_2 濃度 C の時間変化は 拡散係数 $D_m[m^2/s]$ を用いて、以下の式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\rm m} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (5)$$

そこで、コントロールボリューム法⁽²⁰⁾を用いて、フライトと垂 直なx方向における CO₂ 濃度の時間変動について一次元 解析を行った。モデルを単純化するため、非充満領域の樹 脂は、非充満領域のスクリュの押し側フライトに沿って矩形形 状で存在し、スクリュ回転停止時に樹脂中の CO₂ 濃度は非 充満領域内全体が同じ CO₂ 濃度 C_{rev} にあると仮定した。初 期条件として、t = 0、 $C = C_{rev}$ 、境界条件として、x = 0、 $C = C^*$ を与えた。Table.4 に解析条件を示す。拡散係数 $D_m^{(21)}$ 、および CO₂ の溶解度 $C^{*(10)}$ は、文献値を用いた。 この際、 C_{rev} は未知の値であるため、最小二乗法によって、 (4) 式で求めた解析値と実験値(Fig.12 (a))との誤差が最 小になる C_{rev} 、および $C_{t-difusion}$ を求めた。なお、バレル壁 面の薄膜状の樹脂の平均 CO₂ 濃度は、数 s で C^* に達する ことから、 $C = C^*$ とした。

C_{inj}の推定結果をFig.13に示す。CO₂は、C*とC_t-diffusion の差分に比例して溶解するため、CO₂濃度の増加に伴い曲 線の傾きは小さくなる。実験値と推定値とは、この傾向が一 致しており、待機時間中にも、CO₂が樹脂に拡散・溶解する ことが示された。一方で、CO₂濃度の推定値は、実験値と 比べて傾きが小さかった。溶融樹脂断面を矩形として計算し たが、スクリュ回転によるバレル壁面でのせん断流動と、その 流動によってフライトに衝突して生じる圧力によって、Fig.1に 示すように、樹脂は、バレル壁面側が狭く、高さ方向中央付 近が膨らんだ形状になるはずである。この形状によって、非 充満領域での樹脂の表面積は増加し、物理発泡剤の溶解 量が増加するため、CO₂濃度の傾きが計算値より大きくなった と思われる。一方で、射出成形で一般的な 60 s 以下の成 形サイクルに限定すると、樹脂形状による表面積増加の影響 は軽微であり、誤差として無視できるものといえる。

Table.4 Calculation conditions of CO₂ concentration by Fick's law of diffusion.

Parameters	Symbol	Unit	Conditions
Cycle time	t _{cycle}	[s]	Cooling time +20
Screw recovery time	t_r	[s]	18
Diffusion coefficient	D_{m}	[m ² /s]	8.0×10 ⁻⁹ (at 190°C) ²¹⁾
Solubility	C^*	[g-CO ₂ /g-polymer]	2.72×10^{-2} (at 207°C, 4MPa) ¹⁰⁾
Polymer width	wp	[m]	3.75×10^{-3}
Length of polymer-starvation zone (z-direction)	$L_{z-starv}$	[m]	4.95×10^{-1}



Fig.13 Comparison of CO₂ concentration at estimated by Fick's Law of diffusion and experimental values.

4. 結 言

2ステージ式スクリュを用いる低圧物理発泡射出成形機に おいて、射出樹脂中の CO。濃度はスクリュ回転数と冷却時 間に比例し、材料供給速度、バレル温度、背圧に反比例し た。また、その影響度は、実験条件の範囲内では、背圧> 冷却時間>材料供給速度>バレル温度>スクリュ回転数の順 となった。CO,は、スクリュ回転中とスクリュ回転停止中で異 なる溶解方式を示す。スクリュ回転中の CO2 濃度は、非充 満領域における比表面積 Sm、および背圧と充満領域の圧力 勾配によって決まる非充満領域の長さL_{z-starv}に比例して増 加した。この時、CO2は、樹脂の表面から拡散・溶解し、バ レルと樹脂とのせん断流動で生じる表面更新によって CO。の 溶解が増進されることが示唆された。また、待機中の CO2の 溶解は、非充満領域の樹脂表面からの拡散によって生じる ことが示唆された。これらの結果は、Fig.1のガス溶解モデ ルを支持している。今後、バレル内での樹脂の流動挙動、 表面更新による物理発泡剤の溶解挙動をモデル化し、計算 シミュレーションを実施して、現象をより詳細に解明していく 予定である。

本論文は、プラスチック成形加工学会誌『成形加工』第36 巻(2024年)第2号, pp. 79-86に掲載された同名の論文の 一部を修正したものである。

参考文献

- S. Agrawala and N. Monti : Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060, Chapter 1, OECD Publishing, Paris, (2022) , pp. 21-44
- (2) J. E. Martini, F. A. Waldman, and N. P. Suh : "The production and analysis of microcellular thermoplastic foam", SPE ANTEC Technical Papers, Vol. 28 (1982), pp. 674 -676
- (3) N. P. Suh: "Impact of microcellular plastics on industrial practice and academic research", Micromolecular Symposia, Vol. 201 (1998) No.1, pp. 187-202
- (4) J. Xu : Polymeric Foams, Chapter 4 (edited by S. T. Lee) , "Foam Injection Molding", CRC Press (2022), pp. 91-127
- (5) 内藤章弘,玉田光一,中島英昭,上園裕正,辻和 也,引間悠太,大嶋正裕:"新物理発泡射出成形技術 「SOFIT」における成形安定性および発泡能力",日本 製鋼所技報,No.70 (2019),pp. 57-62
- (6) A. Yusa, S. Yamamoto, H. Goto, H. Uezono, F. Asaoka, L. Wang, M. Ando, S. Ishihara, and M. Ohshima : "A new microcellular foam injection-molding technology using non-supercritical fluid physical blowing agents", Polym. Eng. Sci., 57 (2017) Issue 1, pp. 105-113
- (7) L. Wang, Y. Hikima, M. Ohshima, A. Yusa, S. Yamamoto, and H. Goto : "Development of a Simplified Foam Injection Molding Technique and Its Application to the Production of High Void Fraction Polypropylene Foams", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 56 (2017) Issue 46, pp. 13734-13742
- (8) 遊佐敦,山本智史,後藤英人: "高圧装置を用いない発 泡射出成形技術の開発",成形加工, Vol. 30 (2018) No.
 6, pp. 234-238
- (9) 細江峻介,引間悠太,大嶋正裕,渡正博,内藤章弘:"近 赤外分光法を用いた発泡射出成形プロセスにおける発 泡剤濃度モニタリング手法の開発",成形加工, Vol. 33 (2021) No.5, pp. 176-181
- (10) I. Yoshikawa, S. Hosoe, Y. Hikima, M. Watari, and M. Ohshima : "In-Line Monitoring of the Physical Blowing Agent Concentration by Transmission Near-Infrared Spectroscopy with High-Pressure Resistance Fiber Optic Probes for Foam Injection Molding Processes", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 62 (2023) Issue 15, pp. 6338-6346
- (11) 瀧健太郎,大槻安彦: "(15) マクロスコピック系の CAE:発泡成形の基礎と応用",成形加工, Vol. 18
 (2006) No. 3, pp. 205-218

- (12) K. Taki : "Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process", Chem. Eng. Sci., Vol. 63 (2008) Issue 14, pp. 3643-3653
- (13) G. A. Latinen : "Devolatilization of Viscous Polymer Systems", Adv. Chem., Vol. 34 (1962), pp. 235-246
- (14) 富山秀樹,高本誠二,新谷浩昭,井上茂樹: "FAN法 を用いた二軸スクリュ押出機の脱揮シミュレーション", 成形加工, Vol. 19 (2007) No. 9, pp. 565-574
- (15) Y. Hisakura, I. Hisamitsu, M. Sugihara, S. -I. Tanifuji, and H. Hamada : "Material Behavior in the Plasticizing Cylinder of an Injection Molding of the Vent Type", Int. Polym. Process., Vol. 33 (2018) Issue 5, pp. 652-661
- C. Marschik, B. Löw-Baselli, and J. Miethlinger : "Modeling devolatilization in single- and multi-screw extruders", AIP Conf. Proc., Vol. 1914 (2017), 080006
- (17) 久保田威夫: "スクリュー押出機の押出理論(1)",日本 ゴム協会誌, Vol. 31 (1958) No. 4, pp. 290-297
- (18) Z. Lei, H. Ohyabu, Y. Sato, H. Inomata, and Jr. R. L. Smith : "Solubility, swelling degree and crystallinity of carbon dioxide-polypropylene system", J. Supercrit. Fluids, Vol. 40 (2007) Issue 3, pp. 452-461
- (19) 村上健吉監修: 押出成形 改訂第7版(高島直一,田中勝一,桝田好平,村上健吉,八木博編), プラスチックス・エージ,(1985), pp. 48-50,
- (20) スハス V. パタンカー 原著,水谷幸夫,香月正司 訳:コ ンピュータによる熱移動と流れの数値解析,森北出版 (1985)
- (21) Y. Otsuki and T. Kanai : "Numerical simulation of bubble growth in viscoelastic fluid with diffusion of dissolved foaming agent", Polym. Eng. Sci., Vol. 45 (2005) Issue 9, pp. 1277-1287