

技術職員研修会

化学工学と私

—プラスチックの泡の研究を通して—

大嶋正裕
京都大学工学研究科
化学工学専攻



自己紹介(略)歴

1958年 10月26日 石川県 生れ

- 1981 京大・工学部・化学工学科卒業
- 1983 京大・工学研究科・化学工学専攻修士課程卒業
- 1986 同 博士課程指導認定
- 1987 工学博士

- 1986 京大・工学部・助手
- 1994 宮崎大学・工学部・情報工学科助教授に昇任
- 1996 京大・工学研究科・化学工学専攻助教授に転任
- 2001 京大・工学研究科・教授に昇任
- 2018 研究科長・工学部長・総合技術部部長

化学工学って何？

3

オープンキャンパスのクリアファイル



リテラシー(バランス感覚)

■ 物質・熱 収支

入ったものは、でる。でなければ貯まる。

$$\left(\begin{array}{l} \text{系内での蓄積量(貯留量)の} \\ \text{時間変化} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{単位時間あたりに} \\ \text{系に流入する物質(熱)量} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{単位時間あたりに} \\ \text{系から流出する物質(熱)量} \end{array} \right)$$

単位時間あたりに
系に流入する物質・
熱量



単位時間あたりに
系から流出する物質・熱量

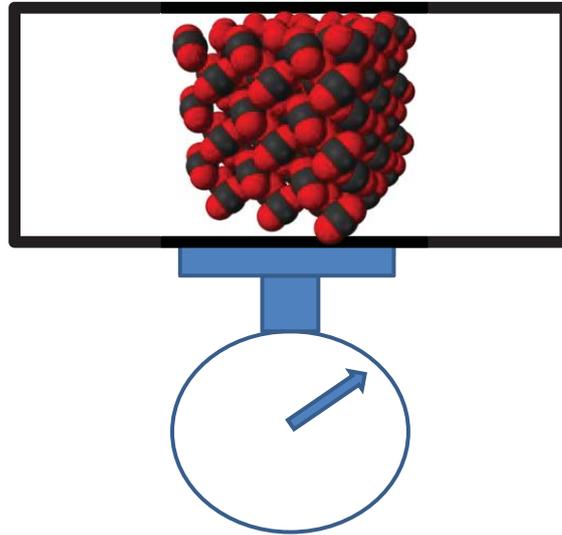


系内での蓄積量(貯留量)の
時間変化

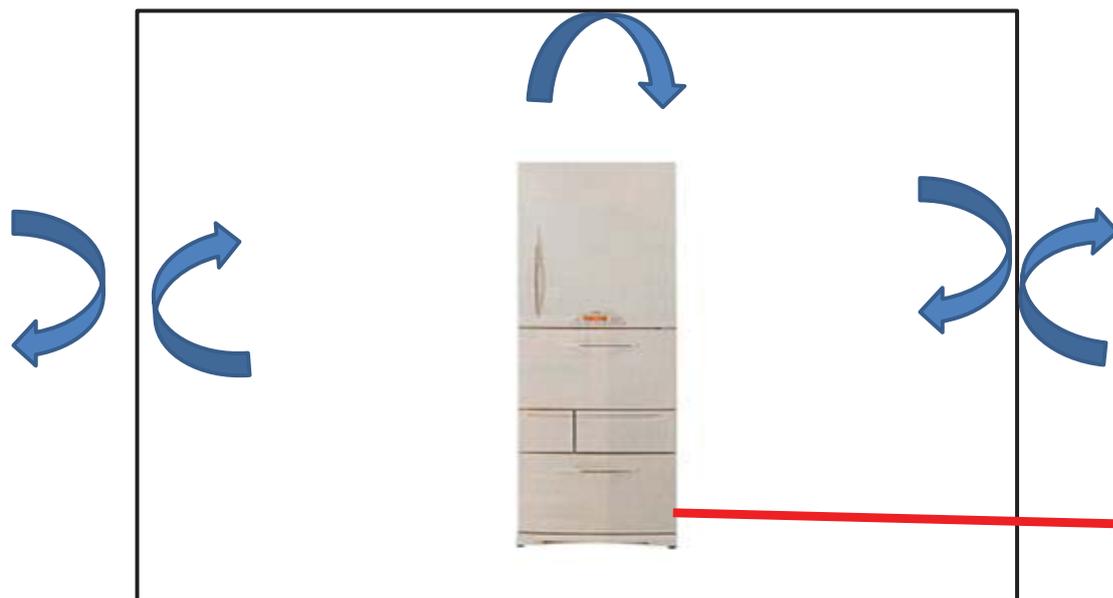
化学工学のエッセンス

	問題
問1 (物質収支)	容器の中にドライアイスを入れて密閉し、重さを測る。容器を加熱してドライアスを気化させ、再び重さを測る。加熱の前後で重さは変わるか？ 1) 重たくなる、2) 変わらない、3) 軽くなる
問2 (熱収支)	断熱された(熱の出入りを許さない)部屋がある。その部屋の中に冷蔵庫をいれて、ドアをあけたままスイッチをONにした。さて、部屋の温度は上がるか下がるか？ 1) 上がる、2) 変わらない、3) 下がる？
問3 (速度論)	80°Cのお湯ではやけどするのにな、80°Cのサウナではやけどしないのはなぜ？

問1 容器の中にドライアイスを入れて密閉し、重さを測る。容器を加熱してドライアイスが気化させ、再び重さを測る。加熱の前後で重さは変わるか？



問 断熱された(熱の出入りを許さない)部屋がある。その部屋の中に冷蔵庫をいれて、ドアをあけたままスイッチをONにした。さて、部屋の温度は上がるか下がるか？



断熱＝熱を出入りさせない

熱の蓄積速度 = 電気エネルギー

速度論 (物質・熱の移動)

- 熱は高い方から低い方に流れる

フーリエ則

$$q_y = -k \frac{dT}{dy}$$

- 物質は、濃度の高い方から低い方に流れる

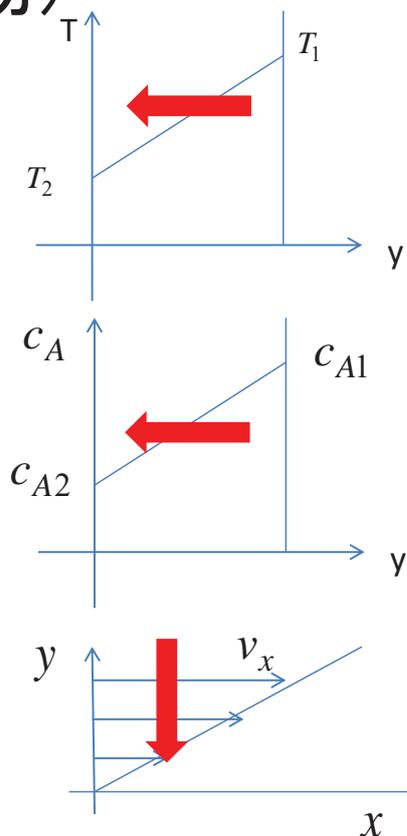
フィック則

$$J_{A,y} = -D \frac{dc_A}{dy}$$

- 運動量は、大きい方から小さい方に流れる

ニュートン則

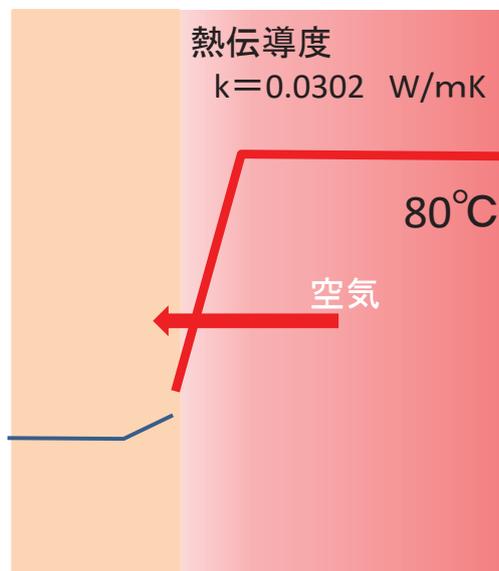
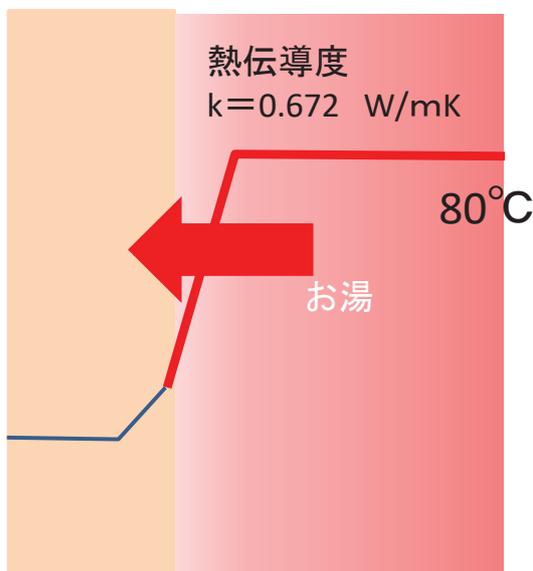
$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy}$$



フィック則

$$q_y = -k \frac{dT}{dy}$$

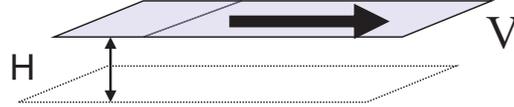
なぜ80°Cのお湯では火傷するのに80°Cのサウナでは火傷しないの？



粘性運動量は、大きい方から小さい方に流れる

- 粘性ひずみ- 応力はひずみ速度に比例する。(ニュートン流体)
運動量は、高い方から低い方に流れる(運動量速度論)H

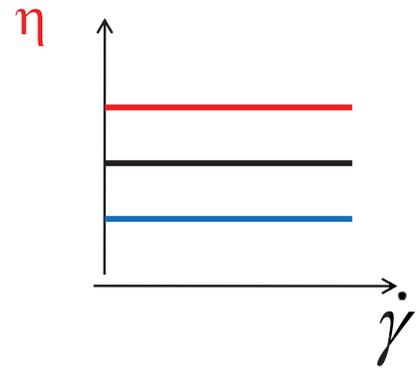
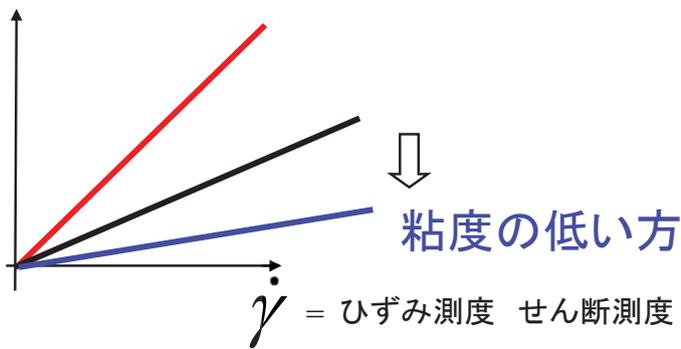
$$\tau = -\eta \frac{V}{H} = -\eta \frac{dv_x}{dy}$$



$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

応力 = (粘度) × (せん断速度)

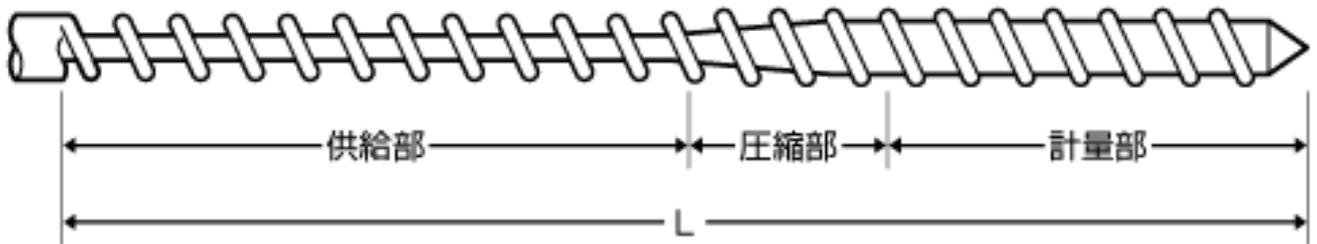
τ_s = 応力



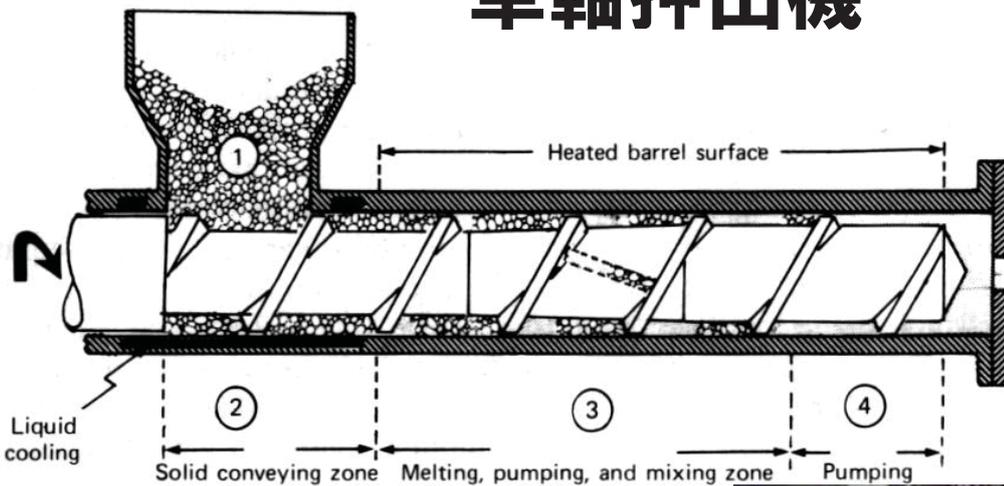
$$\tau = \eta \dot{\gamma} = \eta \left| \frac{dv_x}{dy} \right|$$

で何がわかるの？

スクリー なぜ混ざるのか？



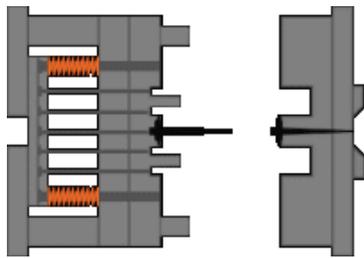
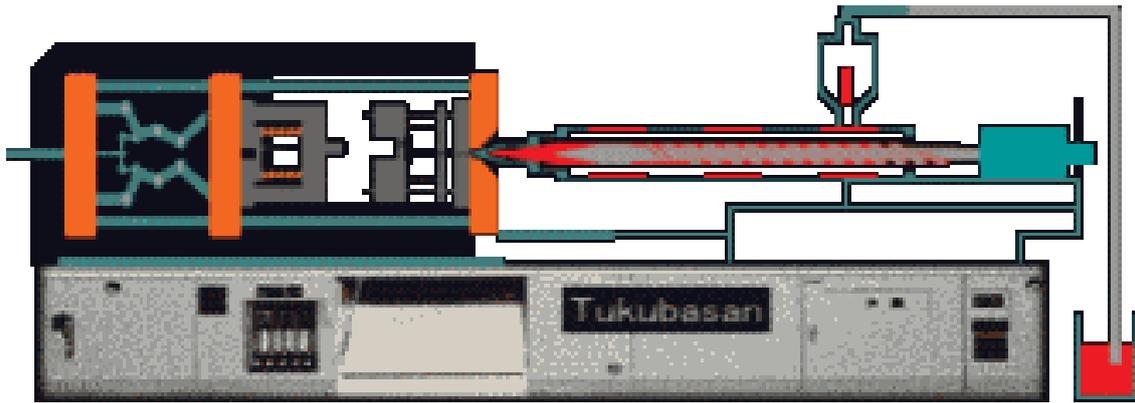
単軸押出機



- Regions 1, 2, 3: 粒子搬送
- Region 3: 熔融混練
- Region 4: 計量
- Regions 3+4: 脱揮発(必要な場合)



射出成形

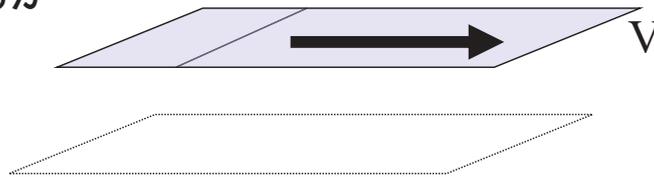


Injection
Molding

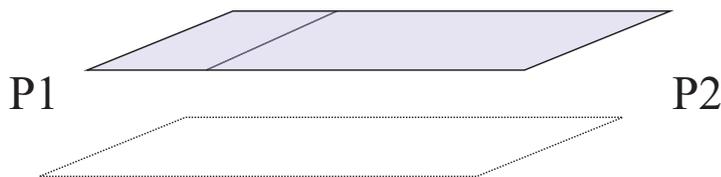
流れ



上板が速度 V で動いている平行平板にはさまれたNewton流体はどのように流れるか



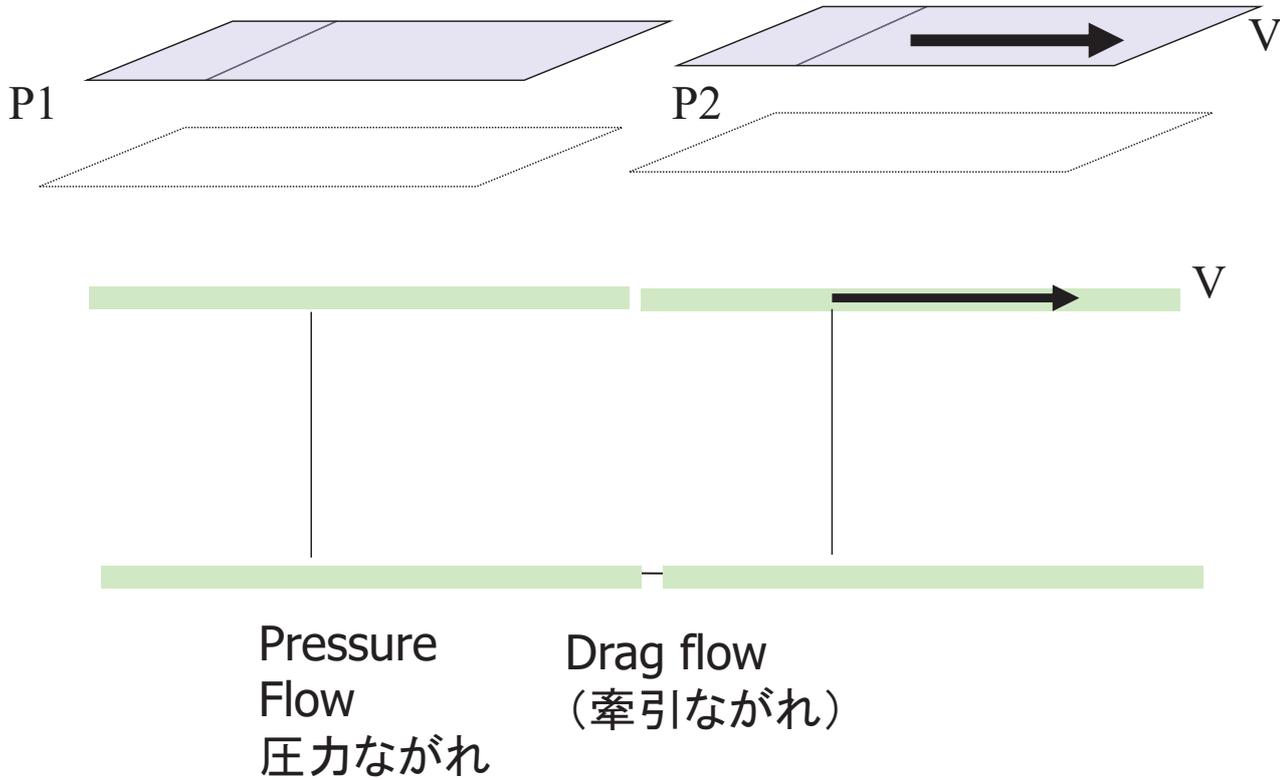
両方板は止まっているが、圧力差がある場合、どのように流れるか



チューブの場合は？

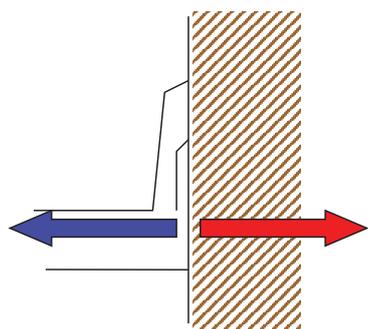


問：牽引流れと圧力流れ

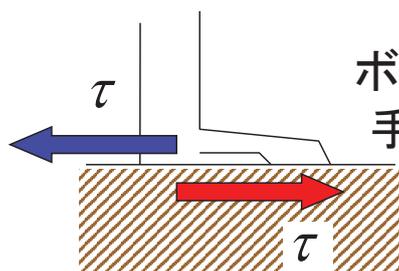


数学的に速度分布を計算する

作用と反作用、力のバランスから導こう



作用・反作用 (同じ大きさ、向きは反対)



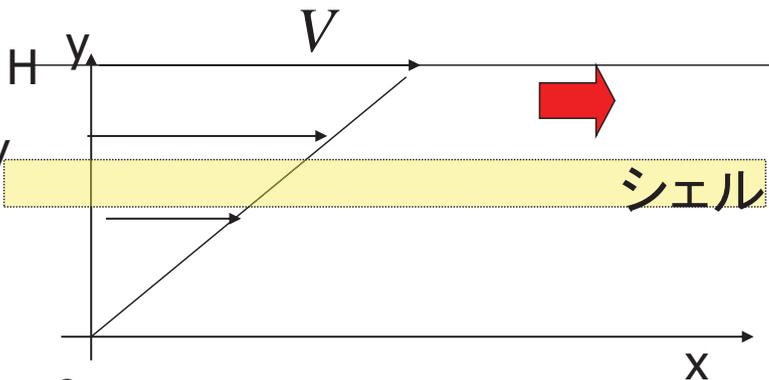
ボードを力を加えて滑らせる
手がボードに加える力

= ボードが手に力を加え返す

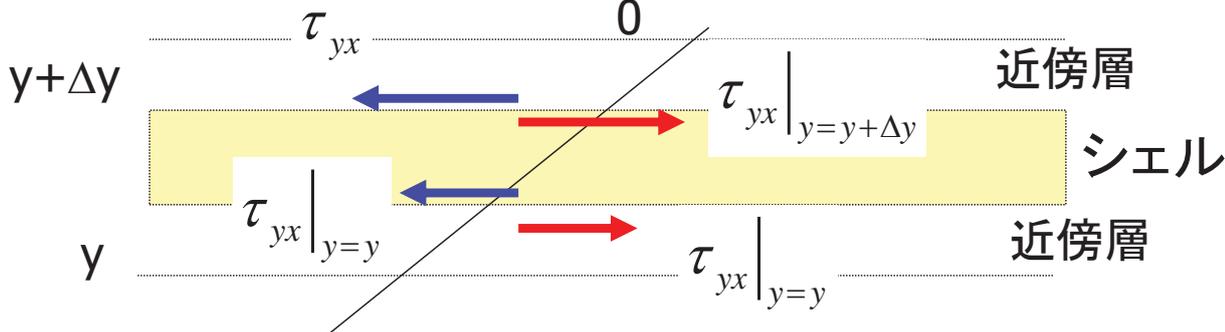


力の釣り合いから流速分布を導く-1

流体内に薄いフィルム状 (厚み Δy) の仮想体積(シェル「殻」)を考える。



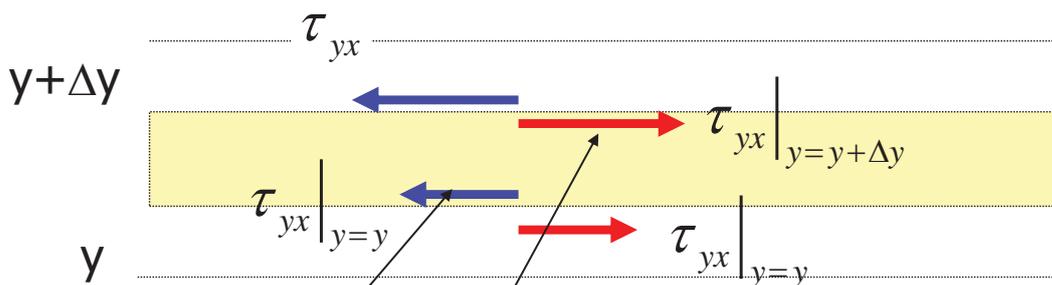
そのシェルでの力のバランスを考える



上の層が下の層を引っ張る力(右向き)
下の層が上の層を引っ張り返す力(左向き)

自習

力の釣り合いから流速分布を導く-2



シェルに作用する力のバランス

$$-\tau_{yx} \Big|_{y=y} + \tau_{yx} \Big|_{y=y+\Delta y} = 0 \quad \text{釣り合っているから0}$$

Δy をより薄くしていく

$$\lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{\tau_{yx} \Big|_{y=y+\Delta y} - \tau_{yx} \Big|_{y=y}}{\Delta y} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d\tau_{yx}}{dy} = 0$$

自習

力の釣り合いから流速分布を導く-3

$$\frac{d\tau_{yx}}{dy} = 0$$

を解く 積分すると $\rightarrow \tau_{yx} = C_1$

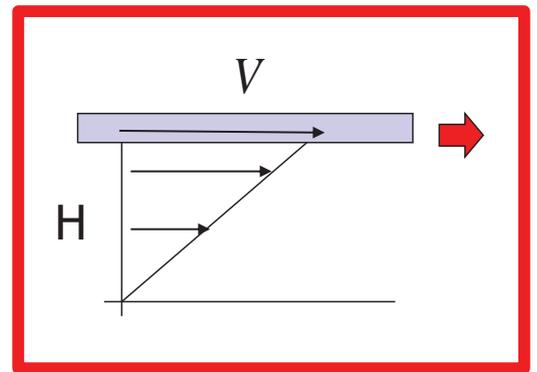
上式にニュートン流体の構成方程式を代入

$$\tau_{yx} = \eta_0 \frac{dv_x}{dy} \quad \leftarrow \tau_{yx} = C_1 \quad \rightarrow \quad \eta_0 \frac{dv_x}{dy} = C_1$$

$$\frac{dv_x}{dy} = \frac{C_1}{\eta_0} \quad \rightarrow \quad v_x = \frac{C_1}{\eta_0} y + C_2$$

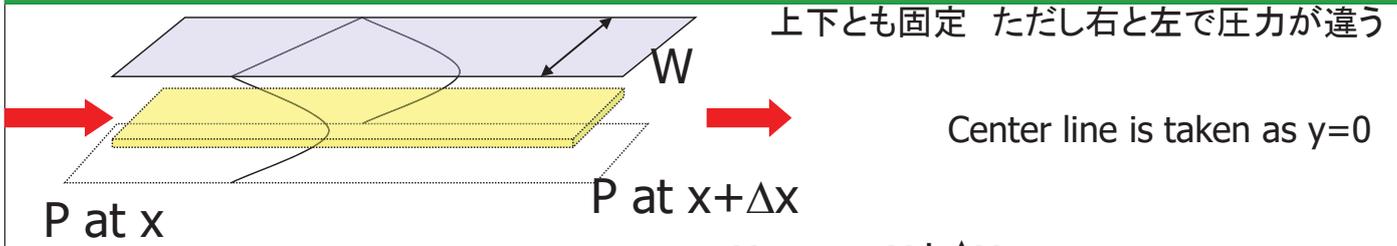
境界条件：
 $v_x = V$ at $y = H$
 $v_x = 0$ at $y = 0$

$$v_x = \frac{V}{H} y \quad \text{3角形の流れ}$$

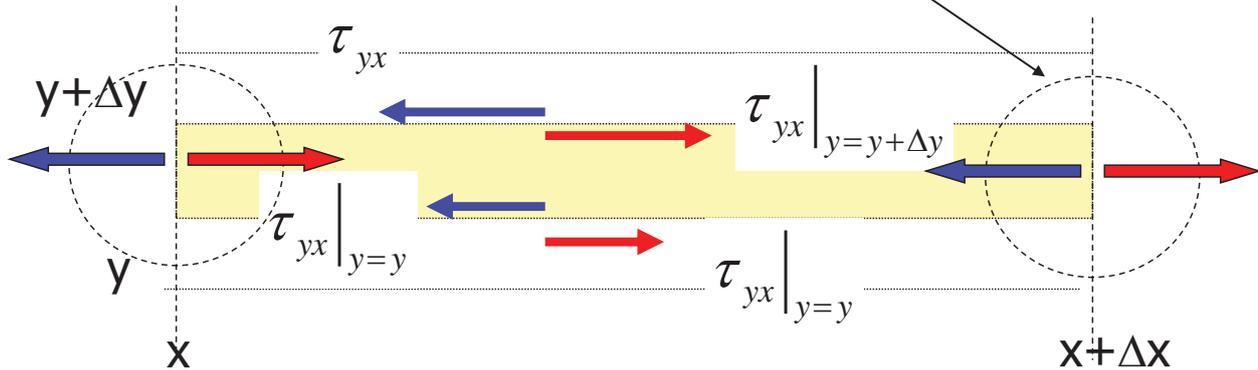


自習

圧力差で起こる流れ-1

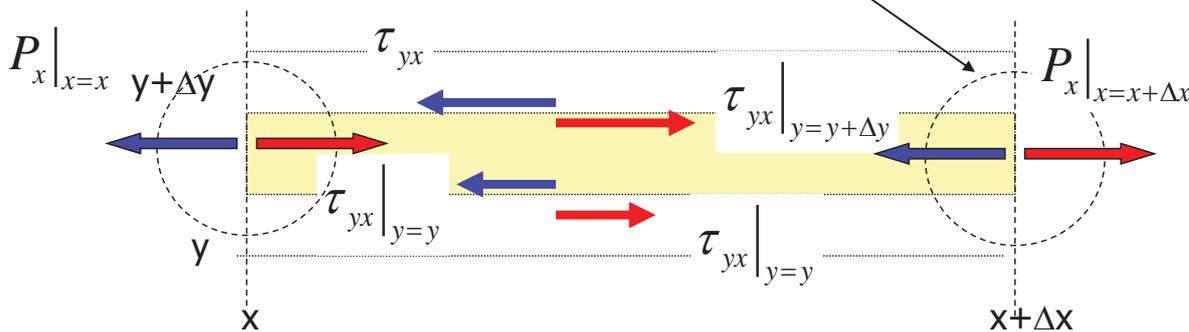


シェルバランスをとる。
 長て方向にも微量量 (Δx) をとったシェル



自習

圧力差で起こる流れ-2



$v_x(y)$ は y だけの関数で x の関数ではないとする

$$-\Delta x W \tau_{yx}|_{y=y} + \Delta x W \tau_{yx}|_{y=y+\Delta y} + \Delta y W P|_x - \Delta y W P|_{x+\Delta x} = 0$$

両辺を $W\Delta x\Delta y$ で割って Δx と Δy をゼロにすると

$$\frac{d\tau_{yx}}{dy} - \frac{dP}{dx} = 0$$

これが支配方程式
この系を表現するナビエ・ストークス式
である。

自習

圧力差で起こる流れ-3

$$\frac{d\tau_{yx}}{dy} - \frac{dP}{dx} = 0$$

ニュートン則

$$\tau_{yx} = \frac{dP}{dx} y + C$$

$$\tau_{yx} = 0 \quad \text{at } y=0 \text{ (center of stream)}$$

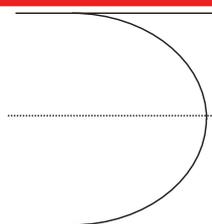
$$C = 0$$

$$\tau_{yx} = \eta_0 \frac{dv_x}{dy}$$

$$\tau_{yx} = \frac{dP}{dx} y$$

$$v_x = \frac{1}{2\eta_0} \frac{dP}{dx} y^2 + C_2$$

境界条件: $v_x = 0$ at $y = \frac{H}{2}$



上下対称

放物型 (真ん中が速い)

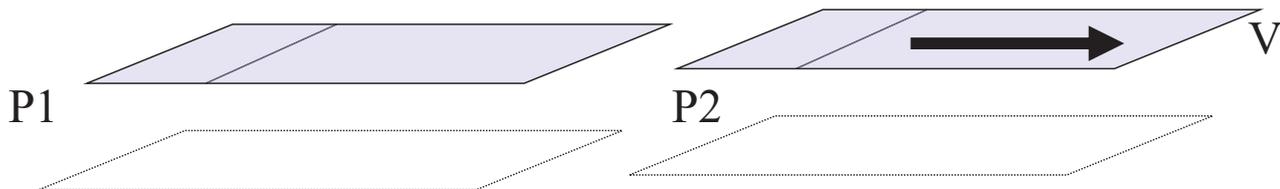
$$v_x = -\frac{1}{2\eta_0} \frac{dP}{dx} \left(\left(\frac{H}{2} \right)^2 - y^2 \right) \quad y < H/2$$

流れ(層流)



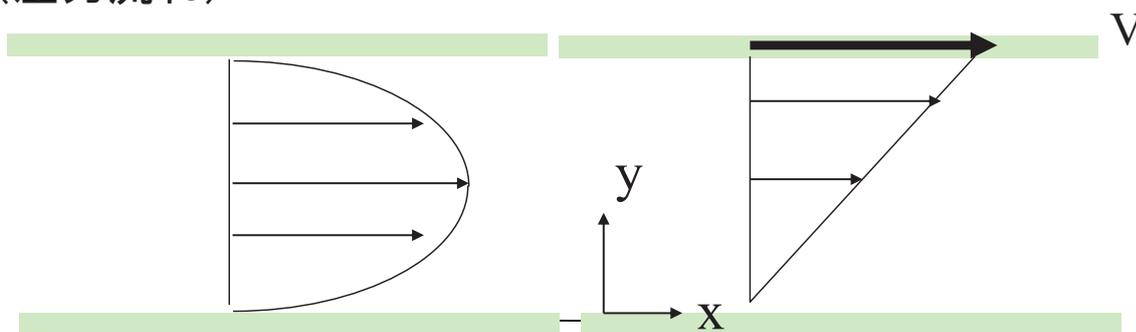
$$Re = \frac{\rho \langle u \rangle D}{\mu} < 3000$$

問 答え: 牽引流れと圧力流れ



Pressure Flow
(圧力流れ)

Drag flow(牽引流れ)

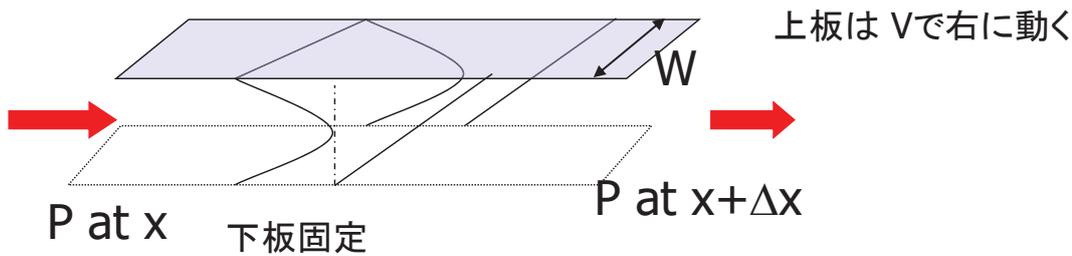


$$v_x = -\frac{1}{2\eta_0} \frac{dP}{dx} \left(\left(\frac{H}{2} \right)^2 - y^2 \right)$$

$$v_x = \frac{V}{H} y$$

牽引流れ + 圧力流れ

- 上板を引っ張って、かつ両端に圧力差をつけた場合の、平板の中のニュートン流体の流れは？

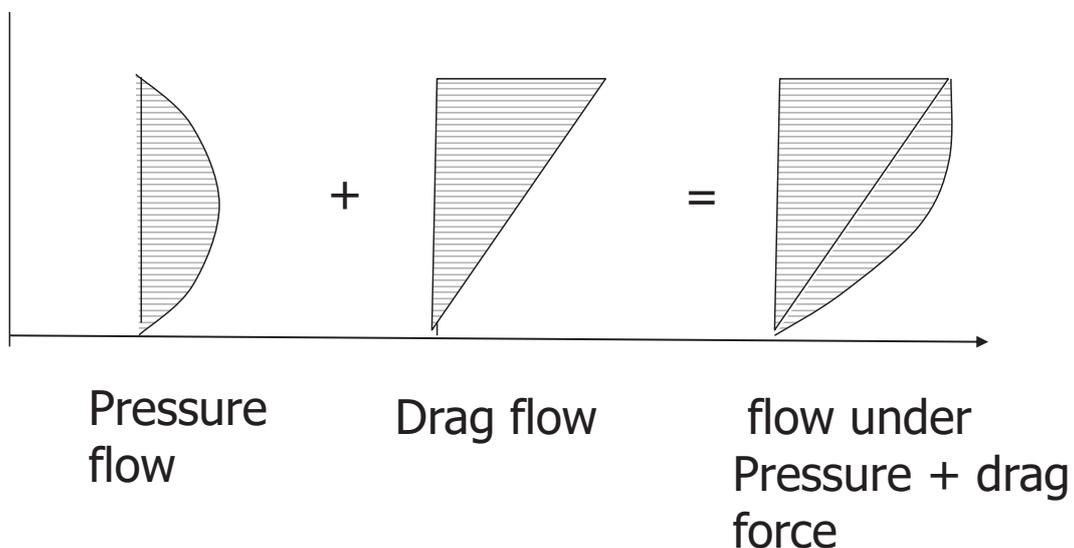


境界条件は

$$v_x = 0 \quad \text{at} \quad y = 0,$$

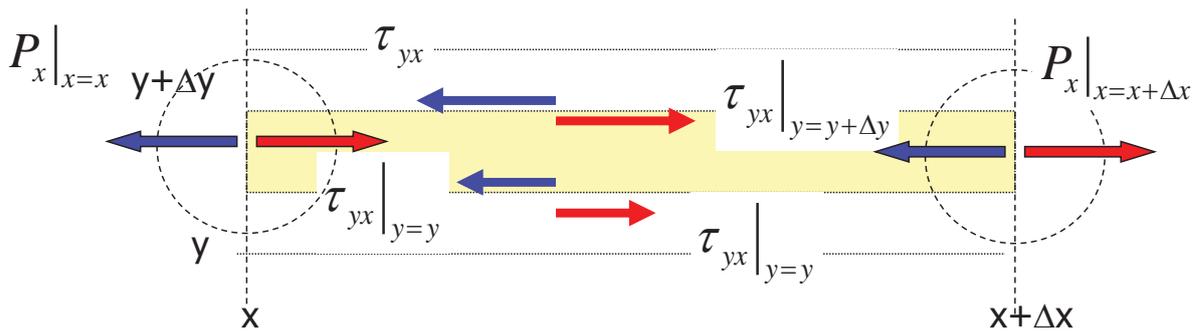
$$v_x = V \quad \text{at} \quad y = H,$$

Simple additive rule give you the answer



自習

シェルバランス (牽引流れ+圧力流れ)



Assume $v_x(y)$ is a function of y but not of x

$$-\Delta x W \tau_{yx}|_{y=y} + \Delta x W \tau_{yx}|_{y=y+\Delta y} + \Delta y W P|_x - \Delta y W P|_{x+\Delta x} = 0$$

Divide both side by $W\Delta x\Delta y$ and bring Δx and Δy to zero

$$\frac{d\tau_{yx}}{dy} - \frac{dP}{dx} = 0$$

何も代わらない

自習

牽引流れ+圧力流れ

$$\frac{d\tau_{yx}}{dy} - \frac{dP}{dx} = 0$$

$$\tau_{yx} = \eta_0 \frac{dv_x}{dy}$$

$$\tau_{yx} = \frac{dP}{dx} y + C_1$$

$$\eta_0 \frac{dv_x}{dy} = \frac{dP}{dx} y + C_1$$

$$v_x = \frac{1}{2\eta_0} \frac{dP}{dx} y^2 + \frac{C_1}{\eta_0} y + C_2$$

Boundary condition : $v_x = 0$ at $y = 0$, $C_2 = 0$
 $v_x = V$ at $y = H$,

$$v_x = -\frac{1}{2\eta_0} \frac{dP}{dx} (Hy - y^2) + \frac{V}{H} y$$

Pressure flow Drag flow

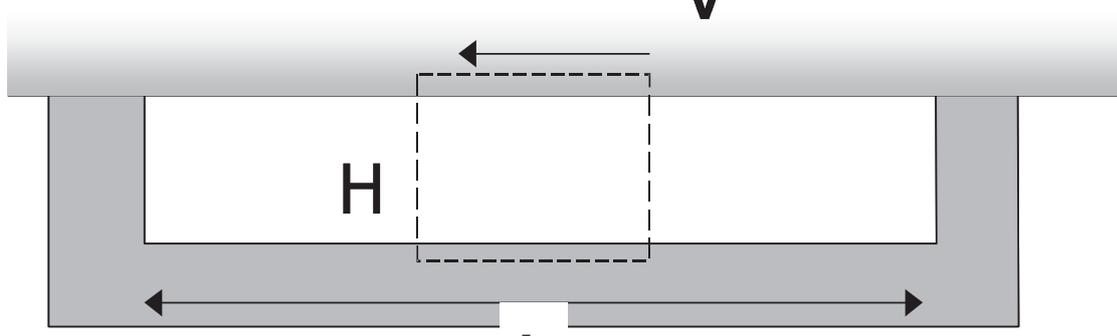
$$V = \frac{1}{2\eta_0} \frac{dP}{dx} H^2 + \frac{C_1}{\eta_0} H$$

$$\frac{C_1}{\eta_0} = \frac{V}{H} - \frac{1}{2\eta_0} \frac{dP}{dx} H$$

問

どんな速度分布になるか？

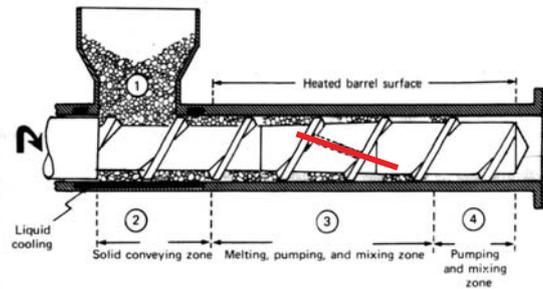
V



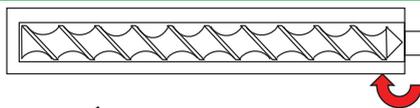
$$H \ll L$$

L

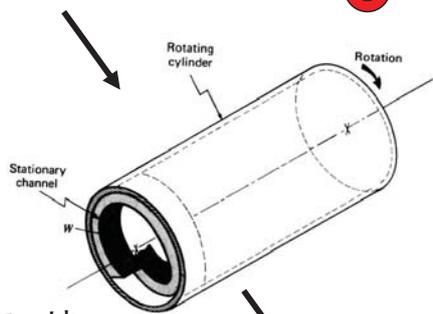
Closed system



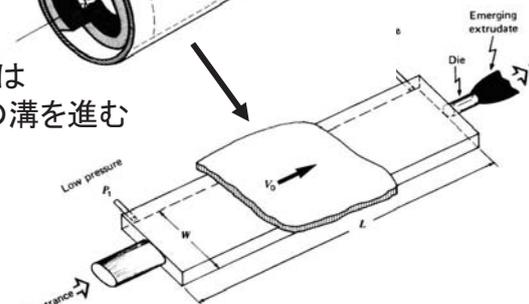
押出機の中の流れ



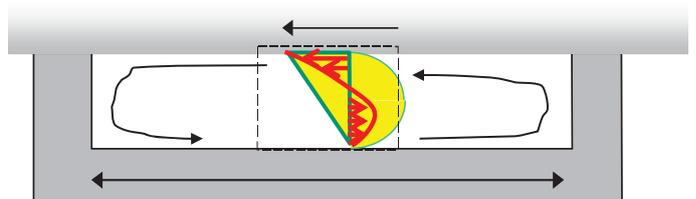
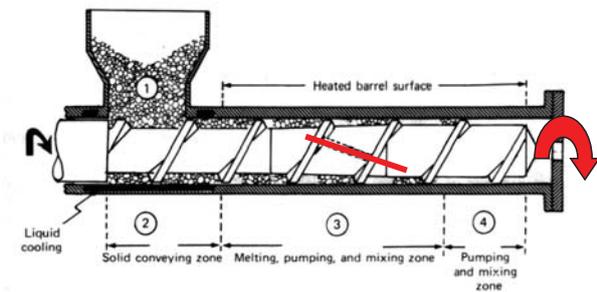
バレルが回転すると考える



ポリマーは螺旋状の溝を進む

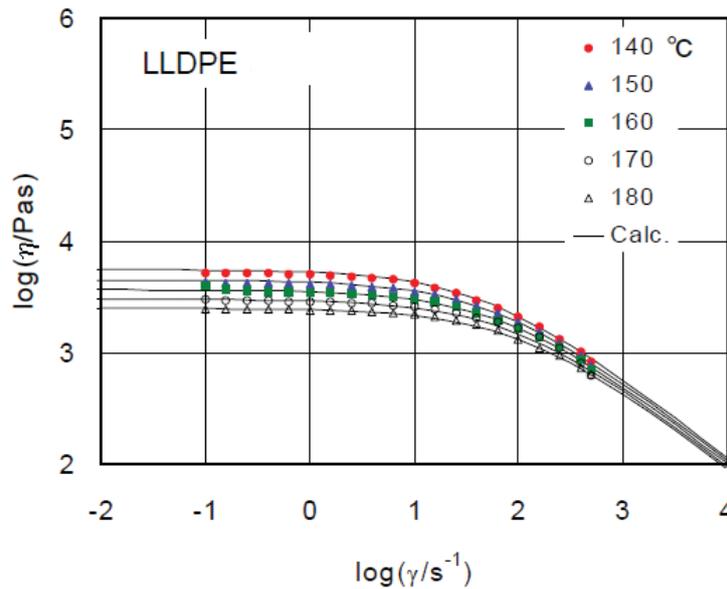


上部の板(バレル)が溝に沿って移動し、牽引力が発生





Metallocene - LLDPE



Temperature dependence of viscosity is relatively high

By the courtesy of Dr. Isaki of Mitsui Chemical

NからPへ

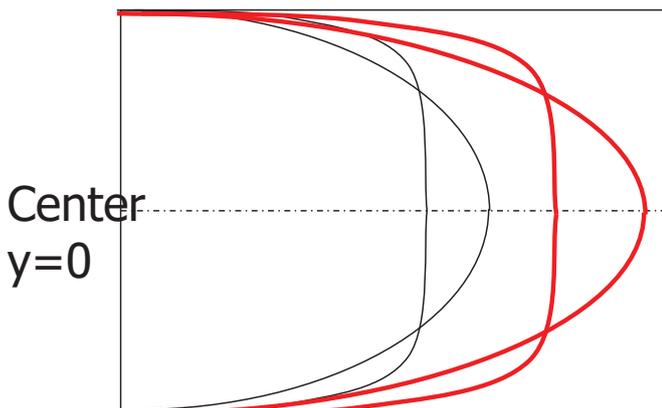
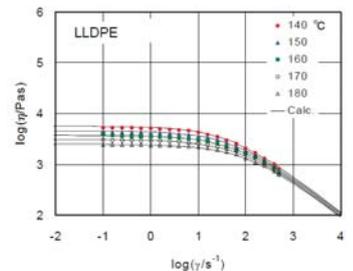


P

$$\tau = \eta \dot{\gamma} = m |\dot{\gamma}|^{n-1} \dot{\gamma} = m \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \frac{dv_x}{dy}$$

N

$$\tau = \eta_0 \frac{dv_x}{dy}$$



粘度は温度とせん断速度依存性

高いせん断 → 粘度低く
温度高 → 粘度低くなる

より流れやすくなる

せん断発熱

変形や流動するには、エネルギーがいる。そのエネルギーは弾性体であれば貯蔵されるが、粘性があると、熱となって物質の温度をあげる。

例) クリップを折り曲げると、曲がったり伸ばされたりした所の温度が上がる。

Heat generated by viscous dissipation

$$q_v \approx \eta \dot{\gamma}^2$$

$$[\text{Pa} \cdot \text{s}] \left[\frac{1}{\text{s}} \right]^2 = \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \frac{1}{\text{s}} \right] = \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \frac{1}{\text{s}} \right]$$

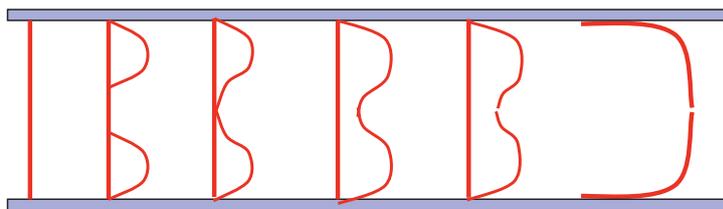
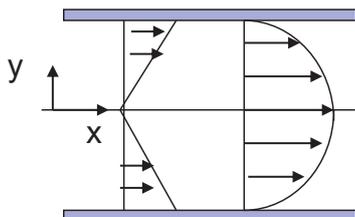
単位体積単位時間
当たりの発熱量

せん断発熱による温度差

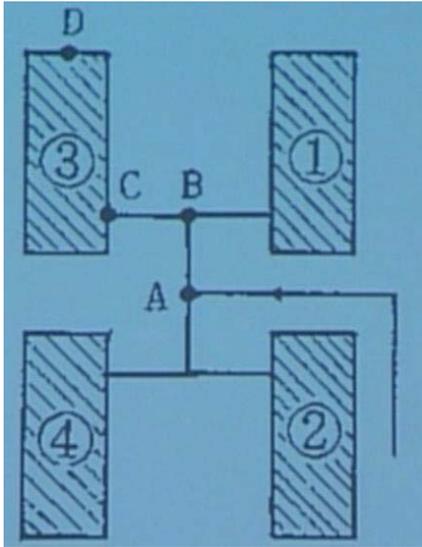
At steady state

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial r q_r}{\partial r} - \frac{\partial q_z}{\partial z} - \rho C_p v|_r \frac{\partial T}{\partial z} + \eta \dot{\gamma}^2$$

$$= \frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \rho C_p v|_r \frac{\partial T}{\partial z} + \eta \dot{\gamma}^2$$



問9 ランナーバランス



多数個どりの金型(キャビティ)

ポリマーを左図のような金型に射出する。
1、2、3、4のどのキャビにいち早く
充填されるか？
重力の影響はないものとする。



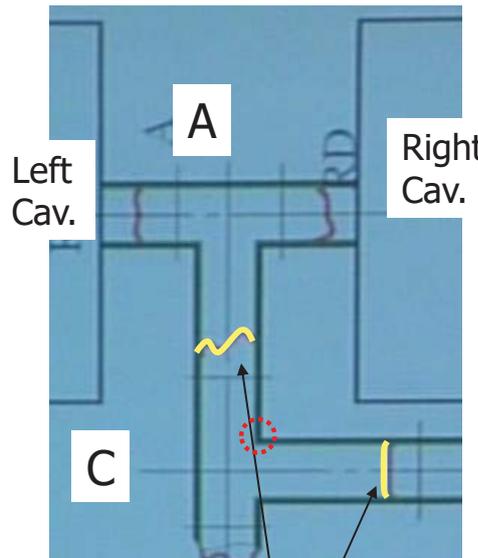
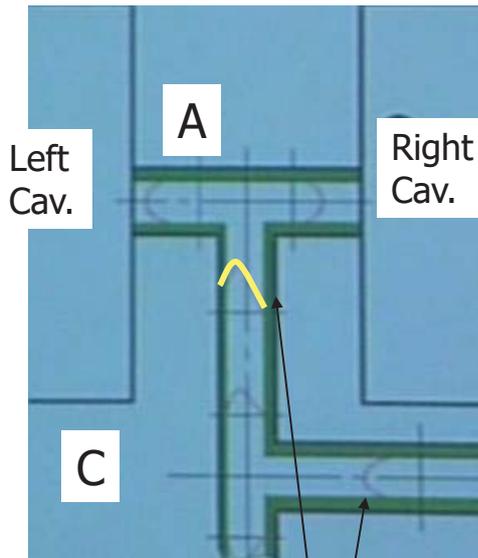
東大・横井
可視化映像

Visualization Series Vo.1, section 3. H. Yokoi chapter 12

せん断発熱の影響

射出速度が遅いとき (Low)

射出速度が速いとき (High)



温度分布

温度分布

Chapter 12

コーナーでのせん断発熱

直管と曲がった管での速度分布

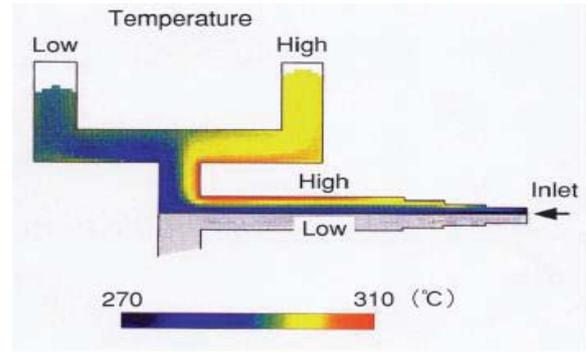
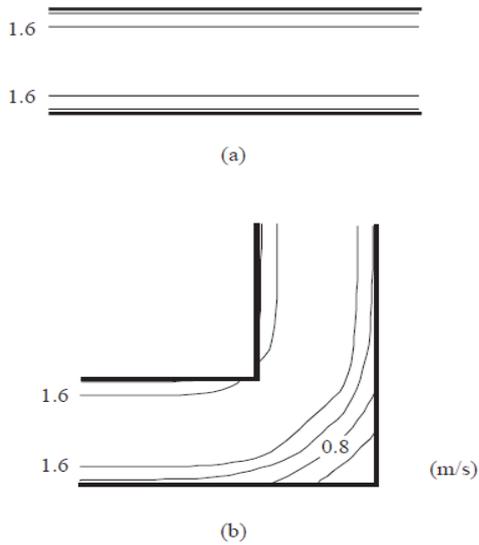
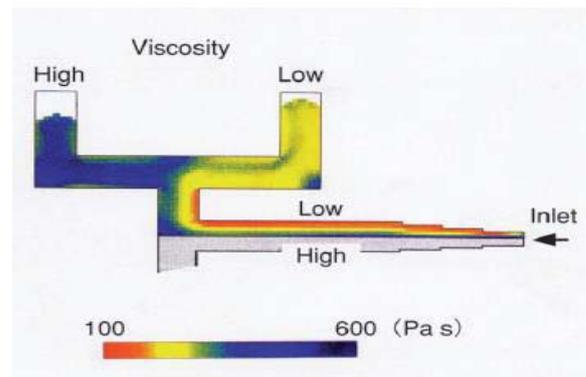
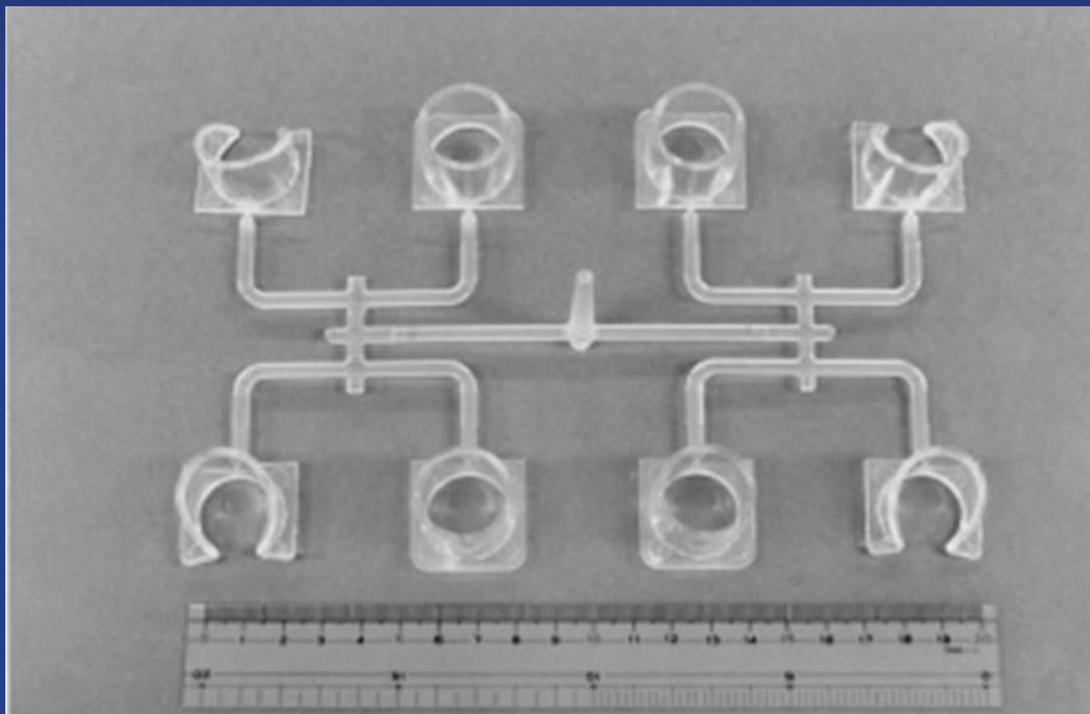


Fig. 11 Calculated temperature distribution.



3次元樹脂流動解析ソフトによるRemylop-flow射出成形ランナーの流動解析
 豊田中研 R&D レビュー 36 1 2001 井上良徳

成形不良



発泡成形 —プラスチックの泡—

43

発泡スチロールの研究？

ナノバブル ナノ+FOAMの研究

44

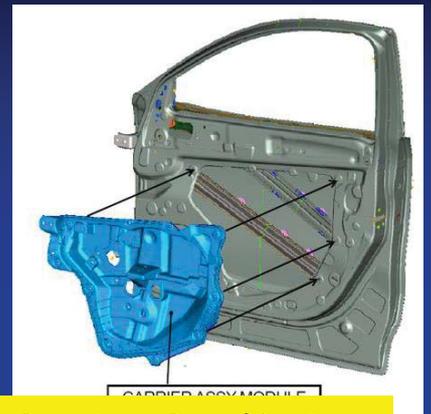
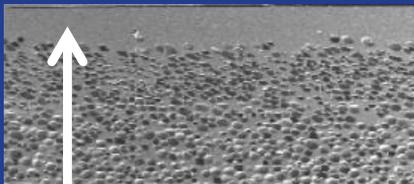
身の回りの発泡体



現状 発泡自動車部材(マイクロセル)

30%の材料軽減

t=3.2mm



自動車部材の軽量化はますます進む
30%⇒50～60%へ



Smart forvision



「オールプラスチックホイール。ルーフに施している透明有機ソーラーパネル。室内側の有機EL照明。シートなどに使われている高機能性発泡体。赤外線を反射するフィルム」



4
8

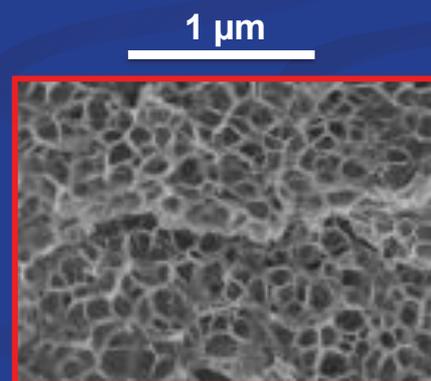
セル径の微細化による機能発現

1980年代: 未発泡体よりも発泡した方が絶対強度が上がるといわれた。

だが...

もっとセルを微細化すれば優れた特性が発現するはず...

- 高比強度 :
- 高断熱性 :
- 高寸法安定性;
- 誘電率 :
- 高吸音性 :



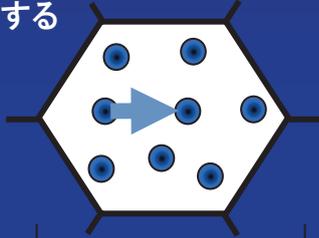
Nanocellular foam

ナノセルラー仮説

$$\lambda_{\text{Foam}} = \lambda_{\text{solid}} + \lambda_{\text{IR}} + \lambda_{\text{gas}}$$

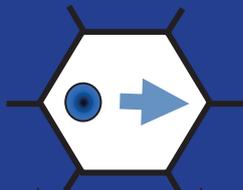
クヌッセン効果

- 大きなセルでは空気分子がぶつかり合いエネルギーを伝達する



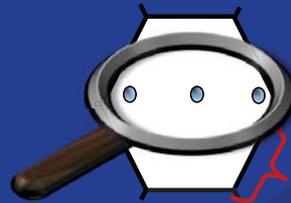
0,1 mm = 100000 nm

- 小さいセルにして、分子同士の衝突する確率を減らす。



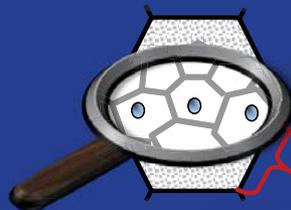
70~100 nm

マイクロ径でも、ガス分子は衝突する



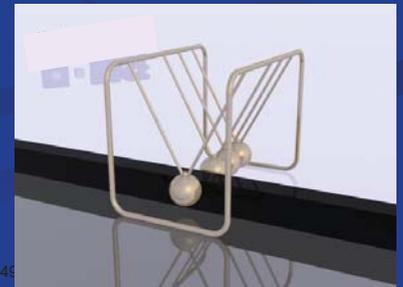
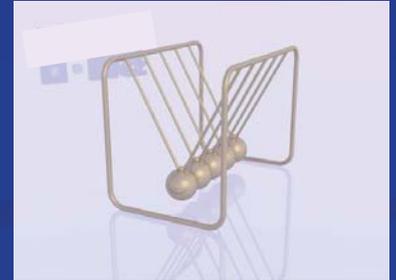
100 μm

ナノセルラー: (Cell size ≈ 平均自由行程)
分子同士が衝突しない。



100 nm

→ イメージ: Newton's 振り子



物理発泡編

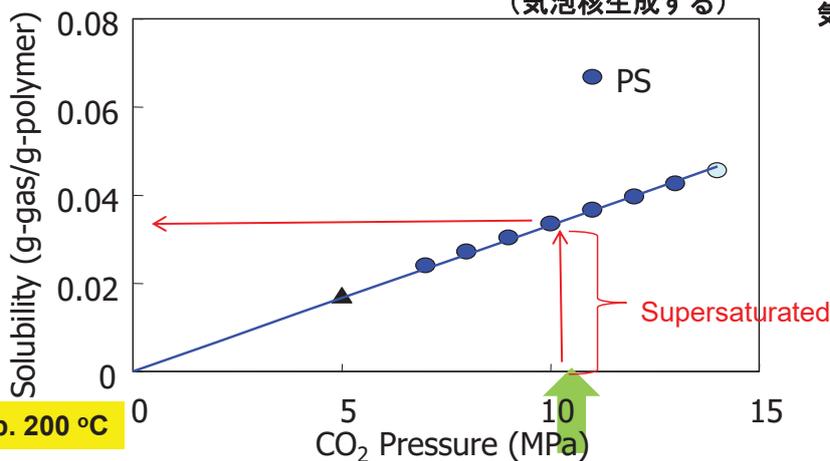
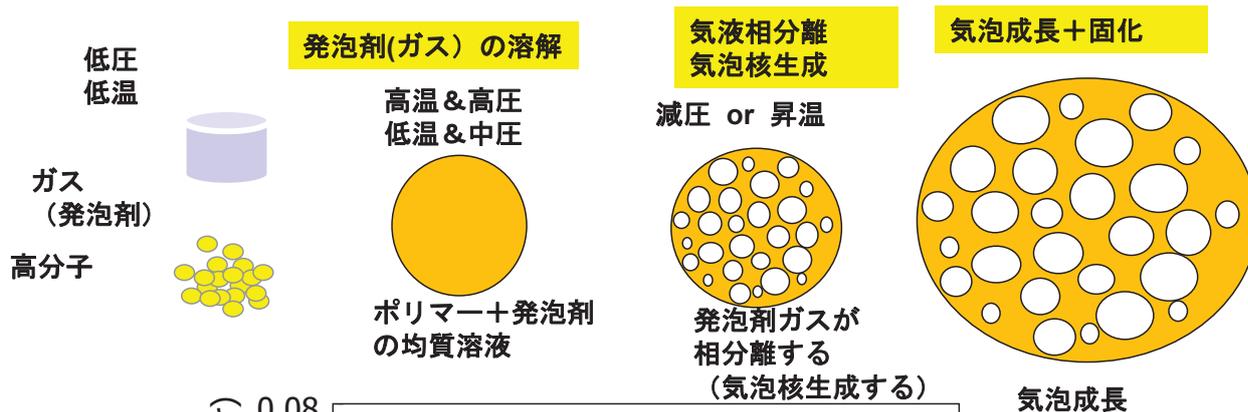
微細化には向いている? !

でも、成形加工装置が不安定



物理発泡の原理

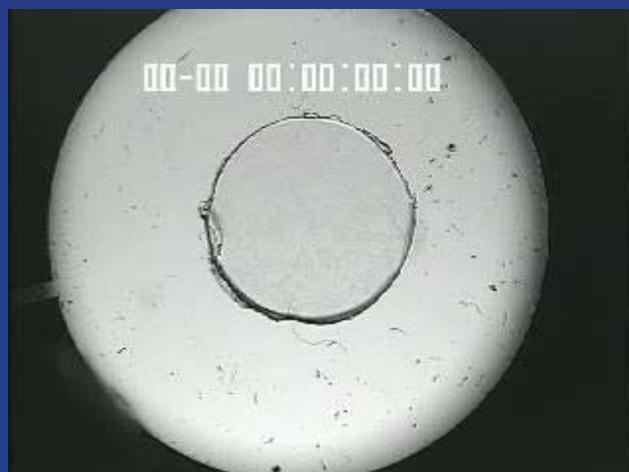
物理発泡の手順



物理発泡の可視化



PP (140 °C, CO₂ 10MPa)
Slow Pressure Release



PP (135 °C, CO₂ 30MPa)
Rapid Pressure Release

Taki, K.; Nakayama, T.; Yatsuzuka, T.; Ohshima, M., Visual Observations of Batch and Continuous Foaming Processes. *J. Cell. Plast.* **2003**, 39 (2), 155-169.

物理発泡可視化(高倍率映像)

Sample PP magnification 150
height 1.2 mm, width 1.6mm

Condition 165°C (Melt point)
10MPa
pressure release rate 0.34MPa/s

● **Polymer :homo-Polypropylene**
EA7A (Mitsubishi Chem. Co.)

- **Mw** : 410,000
- **Mn** : 81,000
- **Tm** : 165°C
- **MFR** : 1 g/10min

● **Physical foaming agent**

- **CO₂** >99%

PPの発泡(粘度の影響)

140°C, 30MPa



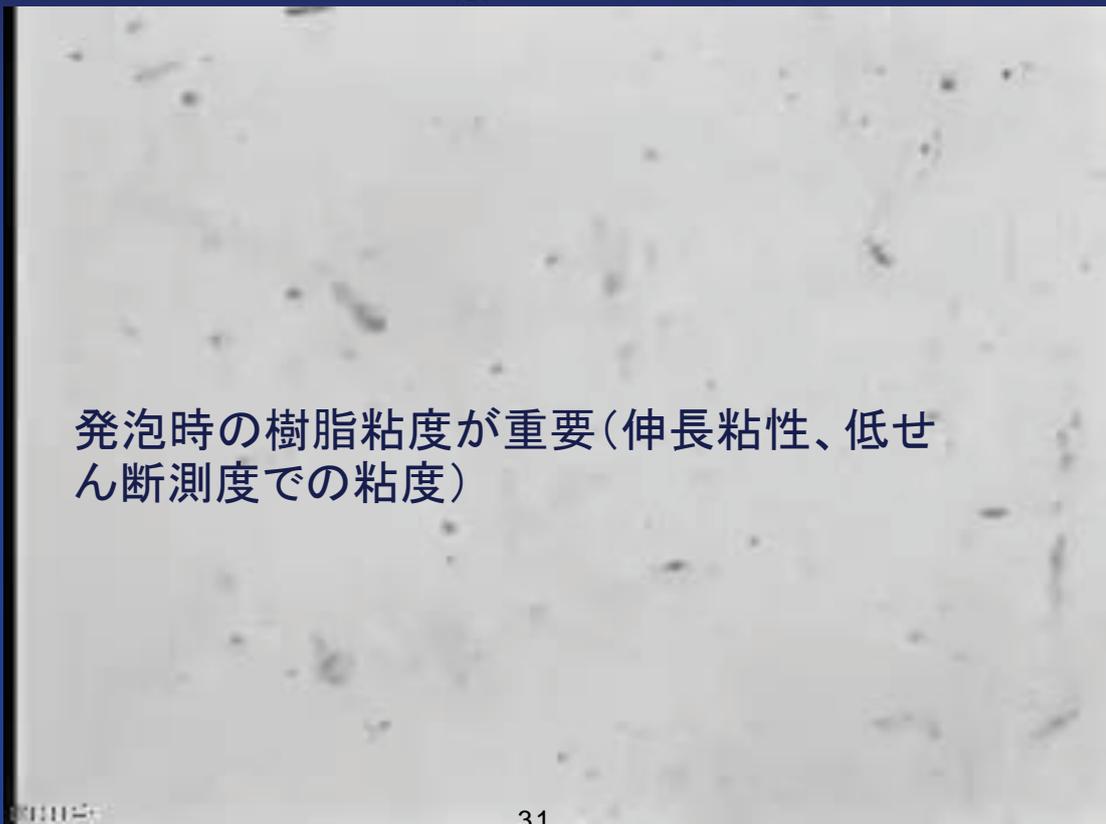
ちょっとした温度で
発泡の様子が異なる。

如何に、発泡構造を
固めるかが、重要である

泡の合一CO₂発泡

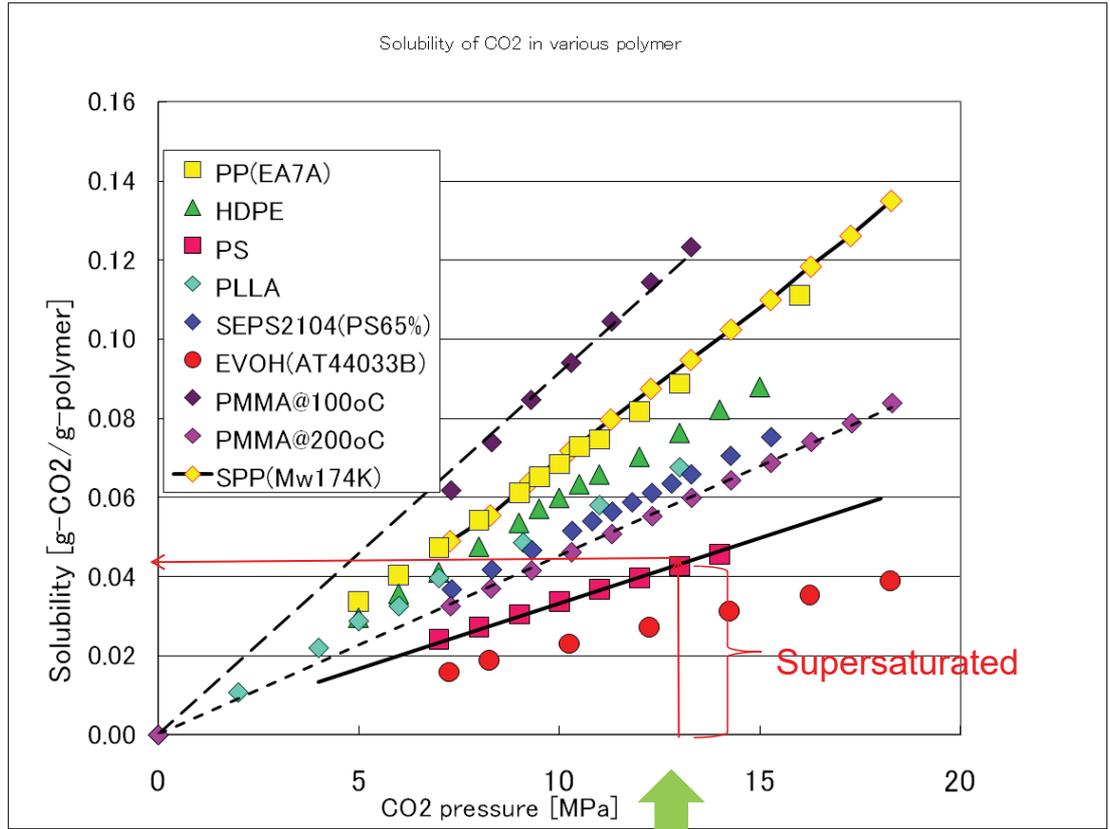


PS with Low average molecular weight

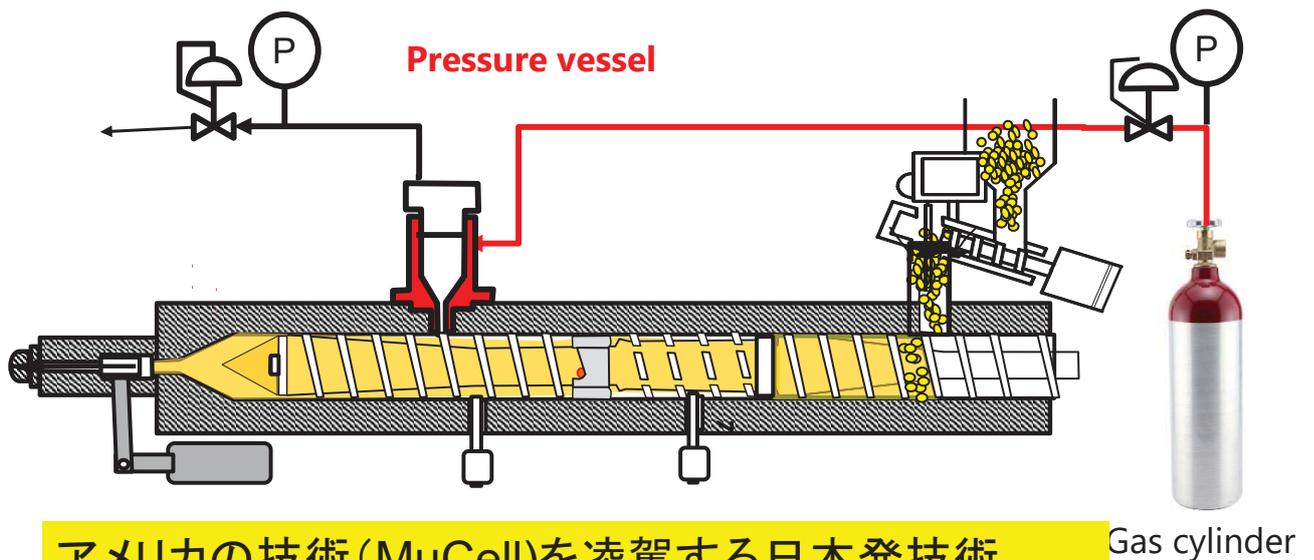


発泡時の樹脂粘度が重要(伸長粘性、低せん断測度での粘度)

ガスは可塑性樹脂に溶け込む



Resilient Innovative Cellular -FIM II

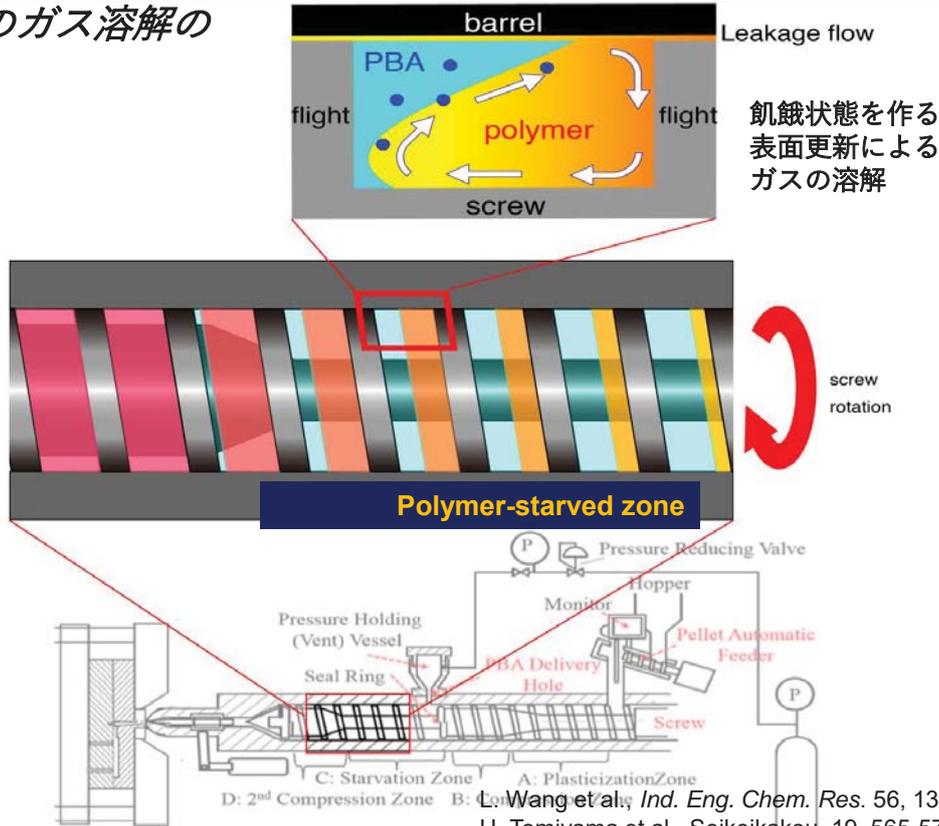


アメリカの技術 (MuCell)を凌駕する日本発技術

- スクリューの形状やシーケンスの改良
- 発泡剤をポンベから直接注入
⇒昇圧装置が不要
- 樹脂中の発泡剤の平衡圧力に従い溶解量を調整

開発した装置 (RIC-FIM II・Sofit)

RIC-FIMでのガス溶解のメカニズム

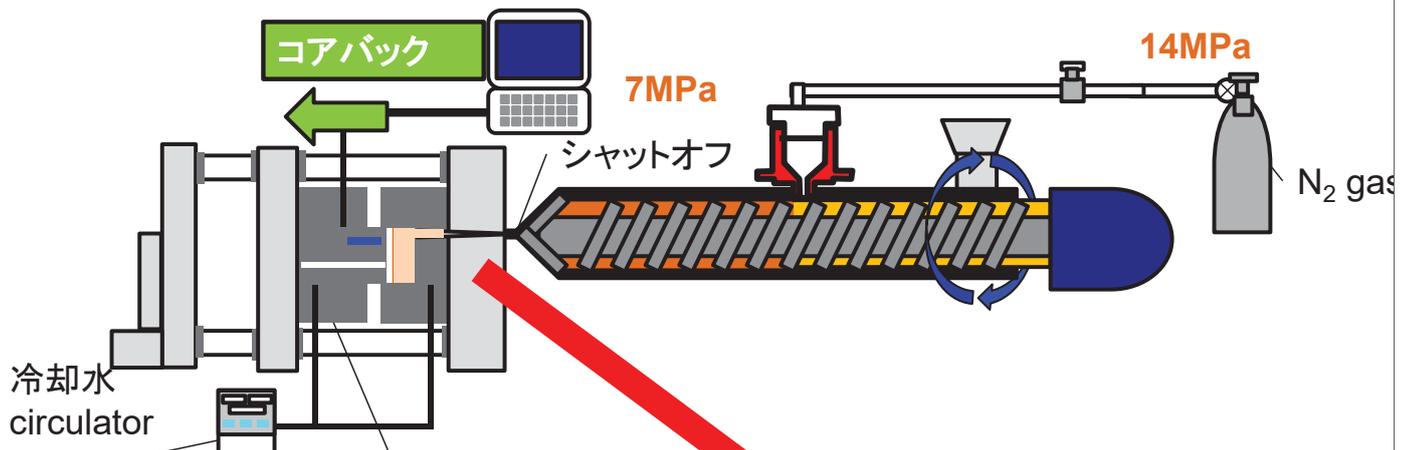


Wang et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 13734-13732 (2017)

H. Tomiyama et al., *Seikeikakou*, 19, 565-574 (2007)

Y. Hisakura et al., *Intern. Polymer Processing*, 33, 652-611(2018)

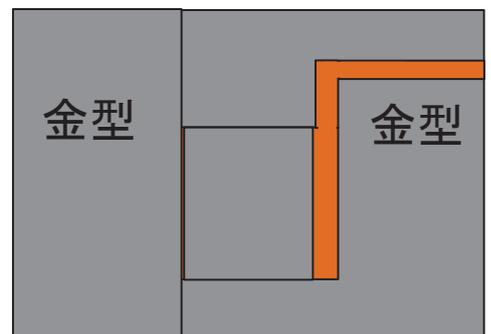
コアバック式射出発泡成形装置



手順

1. モールド閉じる
2. 計量
3. 射出
4. 金型可動部を所定の距離・速さでバックさせる。

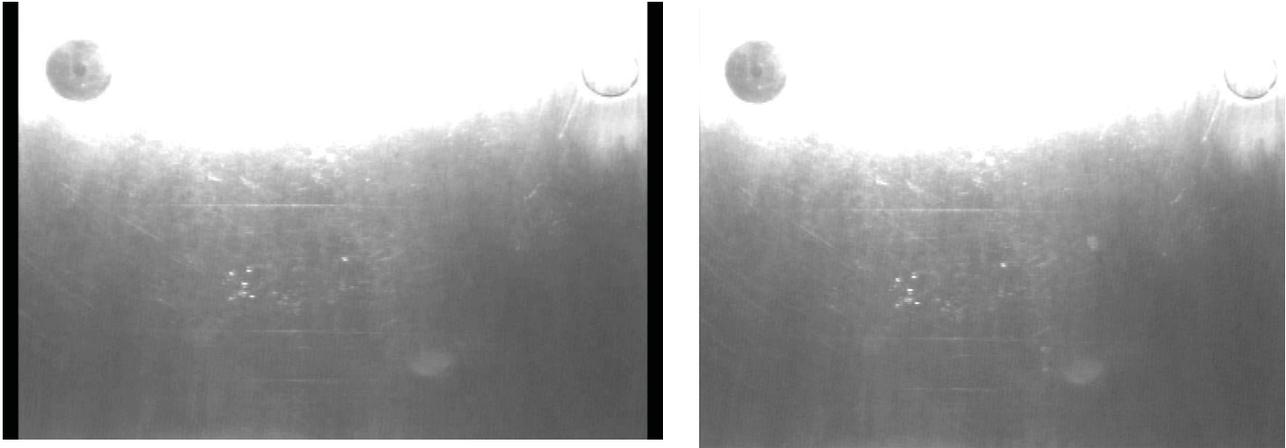
ガス供給ライン



0 5 10 15 20 25 30 110

コアバックのあるなし

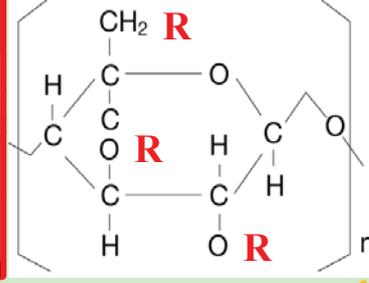
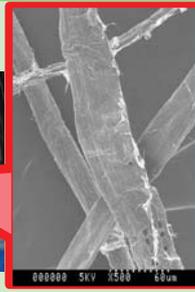
- PP210°C / CO₂0.8%



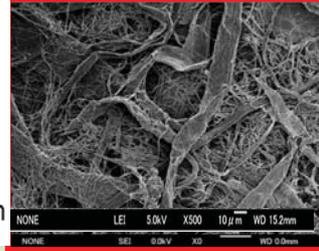
今、ホットなセルロースナノファイバー

化学変性CNFと成形加工による解繊技術(京大・矢野+星光PMC)

パルプの化学変性



化学変性パルプ



ベース樹脂



押出混練



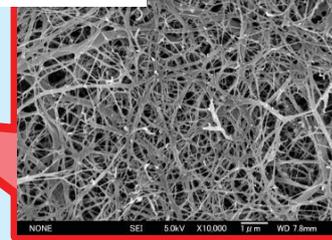
CNF+ ポリマーコンポジット



射出成形



CNF/ポリマー成形品



材料



ポリプロピレ(iPP)

(F133A, プライムポリマー)

- 立体規則性: 97 mmmm%
- MI : 3.0 g/10min



化学変性セルロースナノファイバー

(T-NC124, 星光PMC)

PP/CNF (17%) マスターバッチ



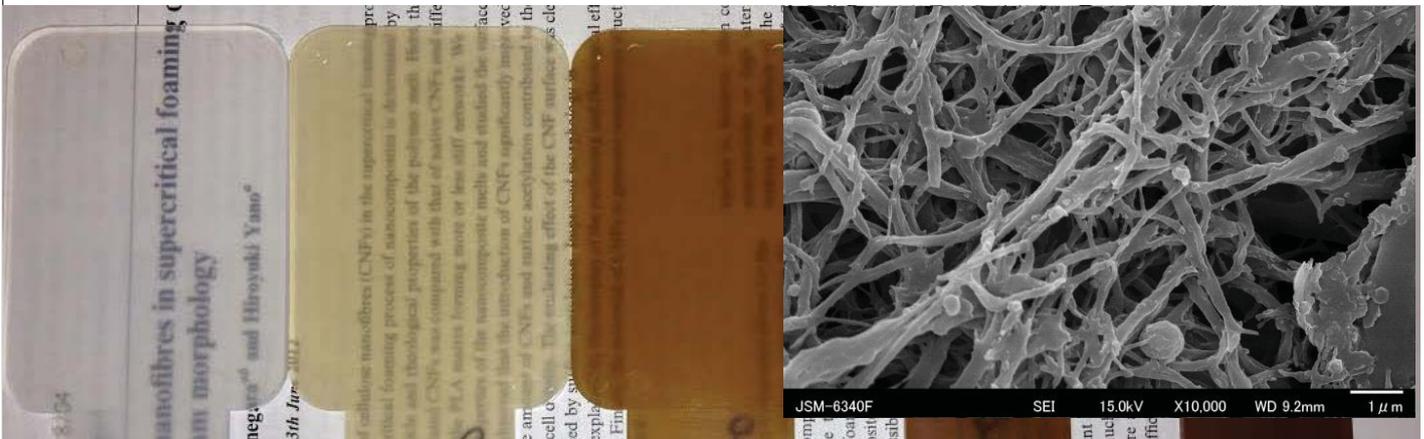
化学変性CNF 17% のマスターバッチをiPPとドライブレンドして 0, 1, 5, 10 and 15 wt.%に調整した材料をホッパー供給

PPと化学変性CNFとの相容性



CNFの重量分率が異なる未発泡射出成型品

厚み2mm



iPP alone

CNF(1wt.%)

CNF(5wt.%)

CNF(10wt.%)

CNF(15wt.%)

CNF重量%



色目(茶色)



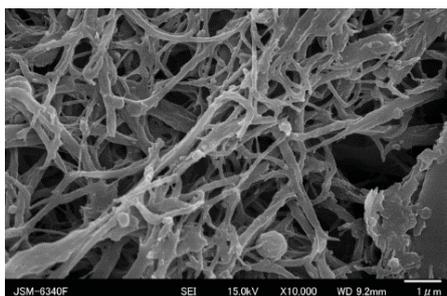
透明性・分散性



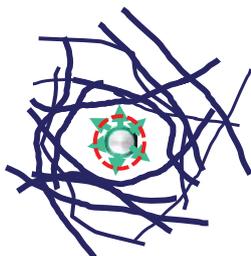
変わらず

CNFの発泡成形加工での利点① (増粘)

- ポリマー中でネットワーク構造を呈す

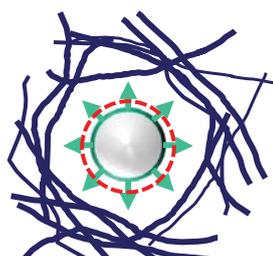


低周波で粘度が上がる
(樹脂中でのネットワーク形成)



$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dt} \square \dot{\gamma} \gg \text{大きい}$$

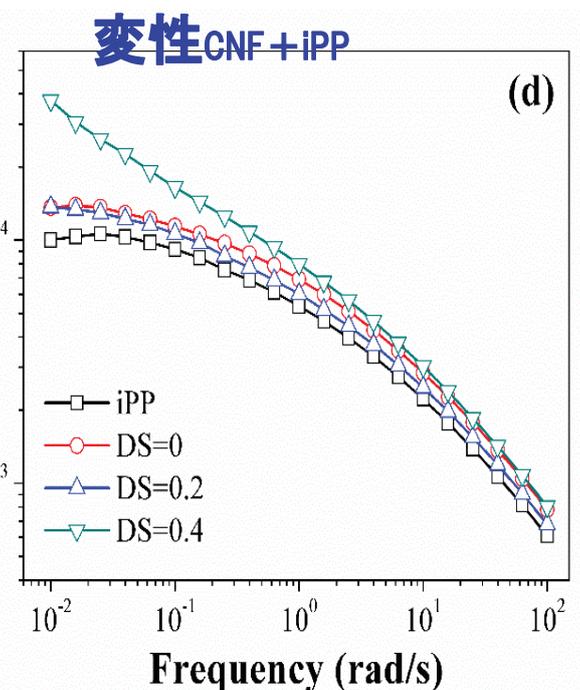
R (気泡半径)が小さいため



$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dt} \square \dot{\gamma} \ll \text{小さい}$$

R が大きいため

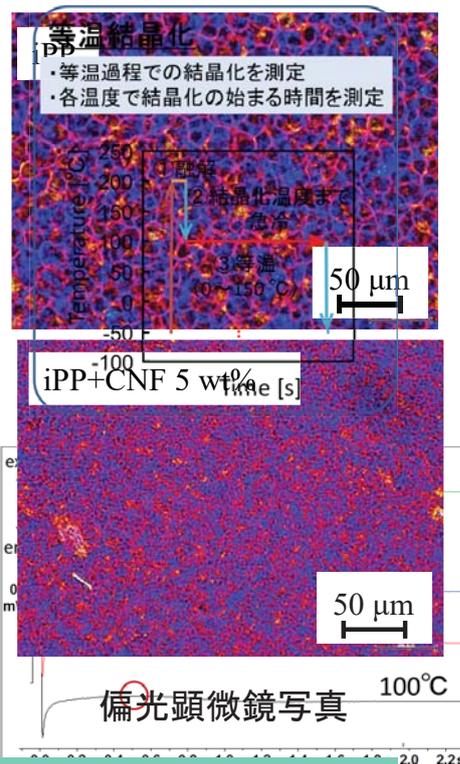
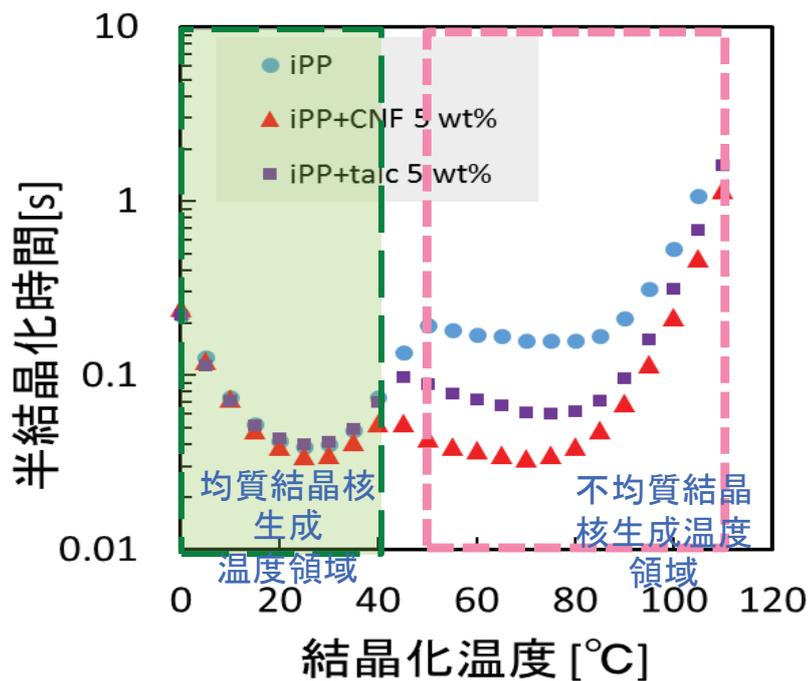
Complex viscosity (Pa.s)



気泡が大きくなってきた低せん断での気泡成長の抑制が可能な樹脂となる



等温結晶化速度（Peak時間）とCNF

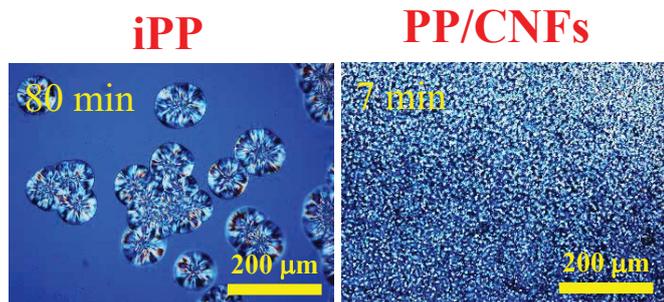


変性CNF は半結晶化時間を不均質核生成温度領域で大幅に短くする
 変性CNF は、不均質結晶核生成を促進する

CNFの発泡成形加工での利点－②(異物性)

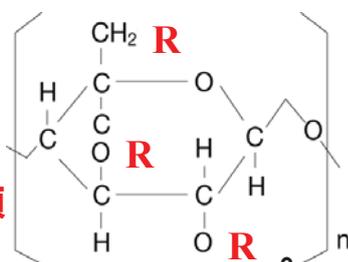
結晶性ポリマーにとっては異物
 (結晶核剤として機能)

結晶核を発泡核剤とできることを発見



isothermal crystallization at 135 °C

CNF添加は結晶を微細化する
 結晶化を促進する



置換度ならびに置換基の種類
 で結晶化への影響がことなる

気泡核生成の促進

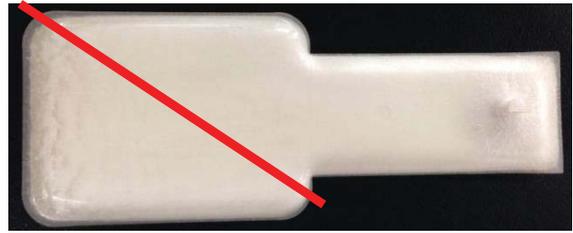
アルキル基の種類によって、
 結晶化挙動が異なることを見出す





単なるPPの射出発泡体

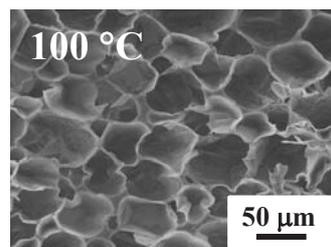
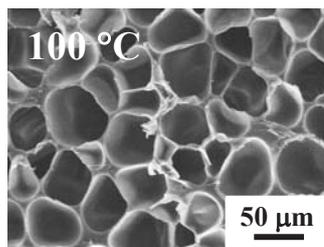
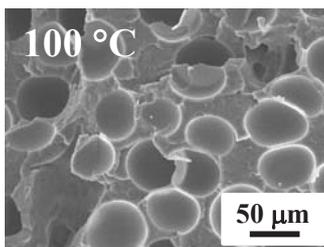
Cut line



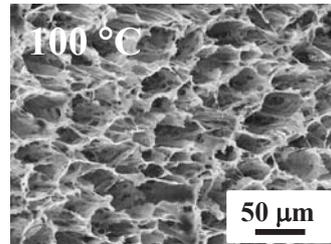
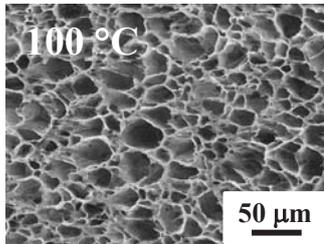
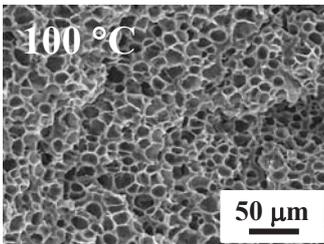
添加剤含有のPPの射出発泡体

発泡体のセル構造(2-7倍率)

iPP



PP/CNF
(5%)



2倍発泡体

5倍発泡体

7倍発泡体

- CNF 添加は、セルを安定化し、孔径を小さくさせる。
- CNF 添加は、セル数を増加させる。

18倍発泡体の空隙(繊維状)構造

↑ 表層

Skin layer

Nano/micro Cellular

Fibrillary

Fibrillary

100 μm

↓ 内部

厚みが18倍になるように膨らませる

113 °C

50 μm

1 μm

拡大撮影

繊維状構造をとる
連通化率(OCC>90%)

21倍発泡を達成

CNF (5wt%)/PP Composite Foam

発泡体の断面



幅 70mm

未発泡体

2倍発泡
厚み2mm

5倍発泡
厚み5mm

7倍発泡
厚み7mm

10倍発泡
厚み10mm

12倍発泡
厚み12mm

15倍発泡
厚み15mm

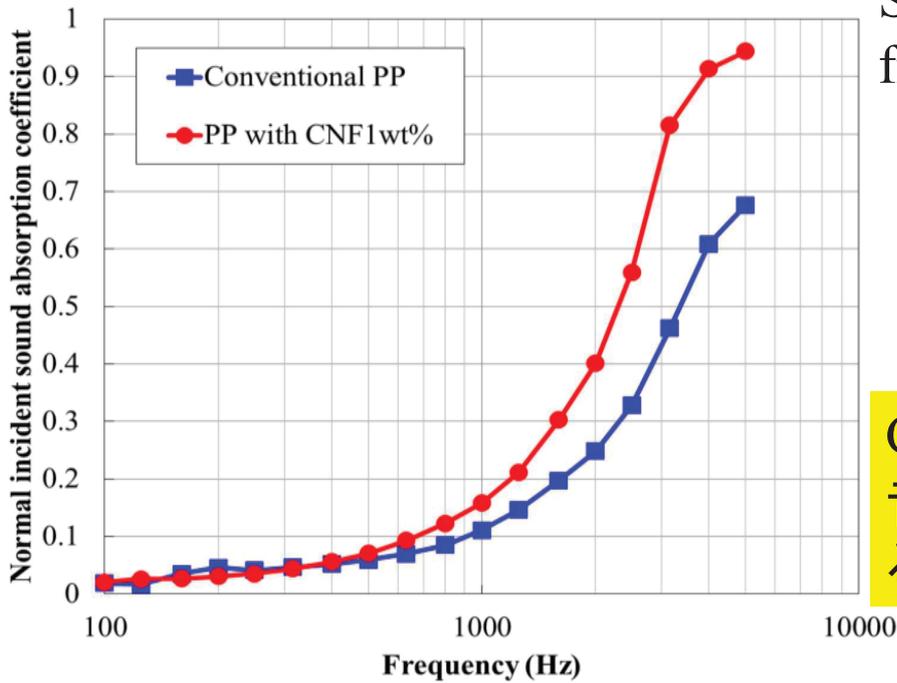
21倍発泡
厚み21mm

1mm厚が発泡で
20mm厚みの
部材になる

発泡体の切断面を赤色インクで塗る

吸音性(6-fold)

Φ40 mm Acoustic impedance tube was used

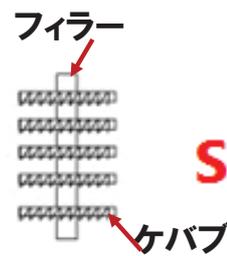
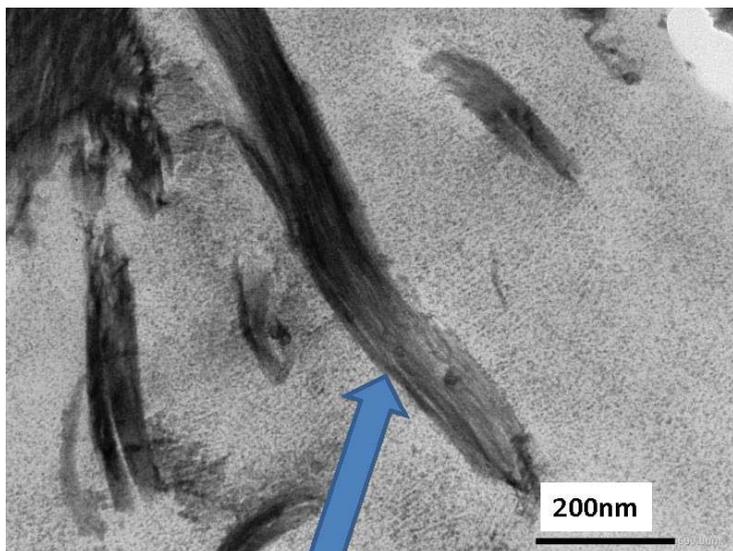


Skin was removed from one side

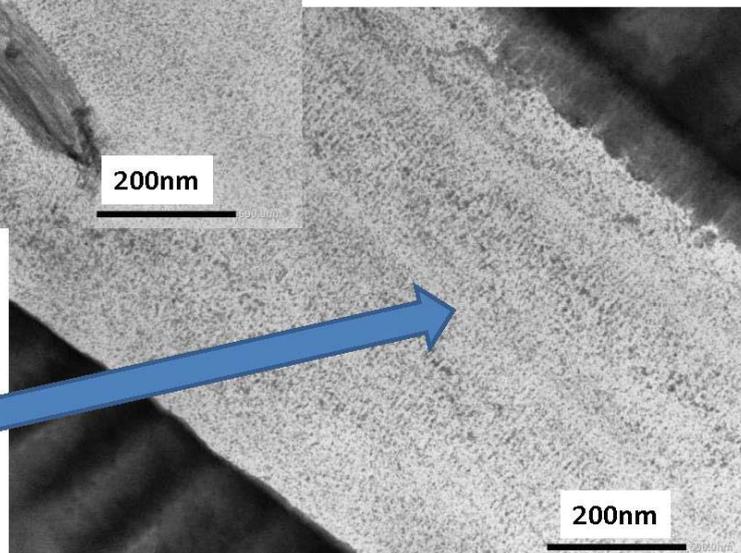


CNFによって、吸音性が上がっている。

高倍率PP/CNF内のシシケバブ結晶構造



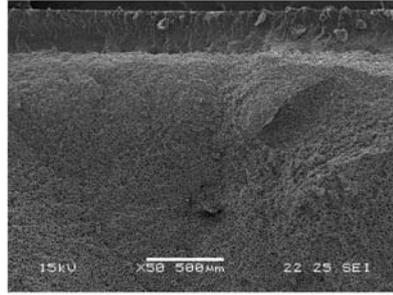
hybrid Shish-kebab



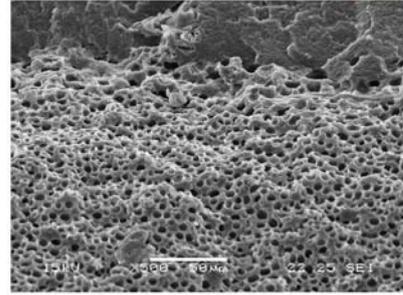
CNF核(シシ)からの結晶(カバブ)成長

PPシシからの結晶成長

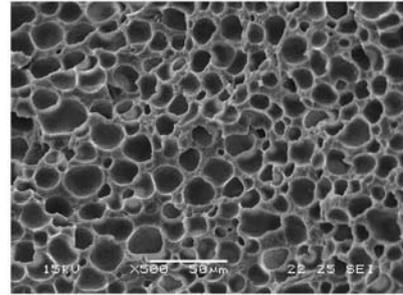
NCV、京大・京都産業技術研究所、星光PMC



低倍顕微鏡



スキン付近 微細気泡



厚み中央 粗大気泡



最終試作車(コンセプトカー、ドア開放時)外観写真

NCV Confidential (14)



まとめ

教員＋学生

教授
准教授
助教
研究員

事務職員

総務・人事・教務・
財務・学術協力

技術職員

ご清聴ありがとうございました