

発泡成形用熱膨張性マイクロカプセルのモデリングと開発

川口 泰広^{*1}・大嶋 正裕^{*2}・谷田 雅洋^{*1,3}・大石 勉^{*3}・
伊藤 彰浩^{*4}・澤 尚志^{*5}

Development of thermally expandable microcapsules and their mathematical models for polymer foaming

Kawaguchi, Yasuhiro^{*1}/Ohshima, Masahiro^{*2}/Tanida, Masahiro^{*1,3}/Ohishi, Tsutomu^{*3}
/Ito, Akihiro^{*4}/Sawa, Takashi^{*5}

A thermally expandable microcapsule with core-shell structure was newly developed for foaming thermoplastic polymers. It can be utilized in the injection molding or extrusion processes of the thermoplastic polymers typically operated at temperatures above 200°C, which the conventional thermally expandable microcapsules could not be applied to. The core-shell structure consists of polymer shell and hydrocarbon in core, which is used as a physical blowing agent. A mathematical model was developed to describe the expansion behavior and it was used to find key factors for controlling expandability of the capsule and to design the new capsule. The visual observation of batch foaming experiments of an existing microcapsule and numerical simulation calculations with the developed models elucidated that the rheological properties of the shell polymer and permeability of blowing agent in the shell polymer are two of the important factors to be tuned for developing the new capsule. For the new microcapsule, both the viscosity and permeability of the polymer shell were controlled by optimizing the composition in the shell polymer. Furthermore, in the final stage of developments, we investigated rheological properties, gas permeability, expandability of the newly developed microcapsule and the surface appearance of foamed products injection-molded and extruded with the microcapsule. The new capsule could achieve more than 30% density reduction while maintaining a smooth surface at PP foam injection molding and extrusion.

Key words : thermally expandable microcapsule, modeling, viscoelasticity, gas permeability, injection, extrusion

^{*1} 徳山積水工業(株) ポリマー製造部 ポリマー技術課
周南市開成町 4560 (〒746-0006)

Tokuyama Sekisui Co., Ltd. Polymer Production Department
4560, Kaisei-Cho Shunan Yamaguchi 746-0006 JAPAN
kawaguchi 014@sekisui.jp

^{*2} 京都大学大学院 工学研究科化学工学専攻
京都市西京区京都大学桂 (〒615-8510)

Kyoto University Materials Process Engineering Division Dept.
of Chemical Engineering
Kyoto 615-8510, JAPAN

^{*3} 山口大学大学院 理工学研究科物質工学専攻
宇部市常盤台 2-16-1 (〒755-8611)

Yamaguchi University Department of Applied Chemistry and
Chemical Engineering
2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611, JAPAN

^{*4} 京都市産業技術研究所 材料技術グループ 有機系材料チーム
京都市下京区中堂寺栗田町 91 番地 (〒600-8815)

Kyoto Municipal Institute of Industrial Technology and Cul-
ture Material Technology Group Organic Materials Team
91 Chudoji Awata-Cho, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8815, JAPAN

と外観は一般的にトレードオフの関係にあり、双方を両立することは難しい。取りわけ、従来の熱膨張性マイクロカプセルで適用される用途としては、壁紙の意匠性向上や紙粘土の軽量化等があげられ^{1),2)}発泡温度としては160~180℃程度の用途に限られていた。これらのマイクロカプセルでは例えば自動車部材に多く使用されるポリプロピレン (PP) 樹脂の成形温度である200℃以上で使用する、軽量化率も低く、かつシルバー等が発生し外観も悪い成形品しか得られていなかった。従って、この発泡成形プロセスで熱可塑性樹脂、特にPP樹脂に対して、望ましい軽量化率と外観を保持する成形品を得ることのできる新しいマイクロカプセルの開発が望まれていた。本研究では、PP樹脂の発泡体製造に適したマイクロカプセルを新たに設計開発することを目指す。新しいマイクロカプセルを開発するために、まず、カプセルの温度及び圧力に対する膨張挙動を可視化観察により把握し、膨張挙動を表現できるモデルを構築する。さらに、そのモデルを活かして数値シミュレーションを繰り返し、PP樹脂の成形温度である200℃以上の温度で膨張性を確保するためのカプセルの設計要因を明確にするとともに、カプセル設計の最適化を行った。さらに開発の最終段階として、実際にカプセルを製造し、可視化による膨張挙動及びPP樹脂の射出と押出発泡成形に使用し成形品の軽量化率と外観の品質を評価した。

2. 熱膨張性マイクロカプセルの合成

マイクロカプセルの膨張挙動を表現するモデルを構築するために、規範となる熱膨張性マイクロカプセル (Sample #1) の合成をおこなった⁷⁻⁹⁾。本マイクロカプセルでは、膨張剤としての機能をもつ極性の低い低沸点炭化水素をコアに内包させる。そのため、極性の高いモノマーを懸濁重合させることでコア/シェル構造を作り出している。その際、水溶性の高いモノマーを油滴内にとどめておくために、水相の塩濃度を高めて油滴への強制分配する方法を採用した。また、炭化水素を内包した油滴を安定に得るためには、分散剤を使用し重合中の油滴同士の合一・再分散を防ぐ必要がある。分散剤としては無機分散剤であるコロイダルシリカを使用した。処方の詳細は以下のようにまとめられる。

- a) 水相: 300 mL ビーカーに蒸留水 153.88 g, NaCl 55.14 g, NaNO₂ 0.004 gを加えて室温で攪拌し、溶解させた。この溶液にコロイダルシリカ (固形分 20 wt%) 38.48 gを加え均一に分散させ、さらにポリビニルピロリドン (PVP) 0.17 g, 最後に塩酸 (HCl) 0.28 gを加え、攪拌し、水相とした。
- b) 油相: 200 mL ビーカーにトリメチロールプロパントリメタクリレート (TMP) 0.27 g, アクリロニトリル (AN) 33.75 g, メタアクリロニトリル (MAN) 33.75 g, n-ペンタン 21.4 gを加え攪拌した。さらに 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.55 g, 2, 2'-アゾビス 2, 4 ジメチルバレロニトリル (ADVN) 0.41 gを加え、攪拌し、溶解させ油相とした。
- c) W/O 分散液: 上記水相と油相を一つの容器に移し、氷冷しながらスターラーで1分間攪拌し、さらに氷冷しながらホモジナイザーにより1500 rpmで1分間攪拌した。

得られた W/O 分散溶液をオートクレーブに入れ、窒素を1分間流し、その後に0.5 MPaの窒素加圧を行った。80℃

殻の中に液状の発泡剤が観測された。ポリマーの外径と内径をそれぞれ R_1 , R_2 とし、カプセル内の炭化水素は、その表面張力の大きさを考え、単一液滴としてカプセル内に存在するよりも、ポリマーシェルの内壁を濡らすように存在していると考え、写真中央に見える球状の黒い部分は、炭化水素の液滴とは考えず、カプセル内の空隙とし、炭化水素の相半径を R_3 で表現した。マイクロカプセルは、室温では、写真のように歪な形をしているが、膨張し始めると球状になる。モデル化にあたっては、図2右図のように初期から真球状のモデルを考えた。

図3は、加温にともなうマイクロカプセルの半径の時間変化の一例を示す。図中、黒の実線は、温度プロファイルである。160℃を超えた温度のところで半径が急激に大きくなっている。温度上昇とともにシェルポリマーの粘度が下がる。一方で、コア剤の蒸気圧は上昇する。この160℃で、カプセル内の圧力をシェルが抑えきれなくなり、マイクロカプセルが膨張したと考えられる。

4. マイクロカプセルの膨張モデリング

図2のような構造をもつと仮定し、単一マイクロカプセルの昇温時の膨張挙動を次のような前提のもとでモデル化した。

4.1 モデル化に際しての前提

- (1) コア及びシェルは、その径は変化するが常に球形を保つ。
- (2) 気体は理想気体として扱える。
- (3) 樹脂密度, コア液体密度は温度に依存せず一定とする。
- (4) コア剤である炭化水素は、平衡蒸気圧>コア剤カプセル内分圧のときに蒸発し、平衡蒸気圧<コア剤カプセル内分圧のとき凝縮する。
- (5) シェル内径-コア気相半径= $R_2-R_3=0$ のとき、す

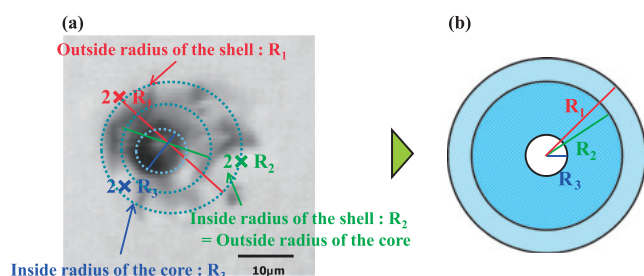


Fig.2 Microscope observation (a) and spherical image of an initial state of microcapsule (b)

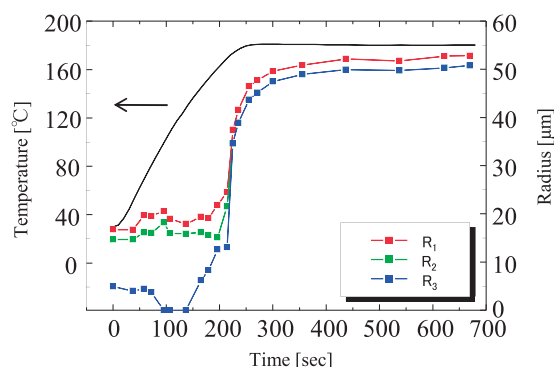


Fig.3 Change in capsule radius against temperature

なわちカプセル内のコア剤の炭化水素がすべて気化してから、シェルを通過して、気体はカプセル外に拡散・透過する。

- (6) カプセル内圧と外圧との圧力差に対するカプセルの変形量を規定する構成方程式は、Newton 則に従う

ようにした.

$$T=f(t) \quad (2)$$

・シエル最外殻半径 R_1 (シエル体積一定) の導出

カプセルのポリマーシエルの密度はプロセッシング中一定とみなして, 物質量の保存式(3)が成立すると考え, 式(1)から求まる R_2 の値から R_1 を算出する.

$$\frac{4}{3}\pi(R_1^3-R_2^3)=\frac{4}{3}\pi(R_1^{03}-R_2^{03}) \quad (3)$$

R_1 : カプセル外半径

0: 初期値を意味する

・カプセル内のコア剤 (炭化水素の液相・気相ごとの物質収支) 半径 R_3 の導出

発泡剤 (コア剤) である炭化水素 (ペンタン等) は, 室温では, カプセル内において気液共存状態で存在し, 温度の上昇 (下降) とともに, 液相から気相への蒸発 (凝縮) が起こる. カプセル内の液相の炭化水素の質量は, 蒸発・凝縮にともない時間的に変化し, その量に伴いカプセルのモデルにおける液相厚み (R_2-R_3) が変化すると考える. 即ち, 液相から気相への蒸発速度 W (単位面積・単位時間当たりの炭化水素の物質移動量) を式(6)で与え, 液相の重量に関する物質収支式(4)と, 式(3)から求まる R_2 から R_3 を求めることができる.

$$\frac{d\left\{\rho\frac{4}{3}\pi(R_2^3-R_3^3)\right\}}{dt}=-4\pi R_3^2 W \quad (4)$$

R_3 : カプセル中心からコア剤の気相までの距離

ρ : コア剤密度

W : 蒸発速度

・液相が消滅したのち, 気化したコア剤の一部は, カプセルを抜けて出ていくとして, 気相コア剤重量の変化量を次のように表現する.

$R_2=R_3$ の場合

$$\frac{dm}{dt}=-4\pi R_1 R_2 \frac{k_{core}}{R_1-R_2} P_{cl} \quad (5a)$$

右辺は, カプセルの平均表面積 $4\pi R_1 R_2$ からシエルを透過して系外に放散される単位時間当たりの量を表現している. 駆動力はカプセル内圧 P_{cl} であり, 拡散係数と溶解度定数の積の意味をもつ透過係数 k_{core} をシエル厚み R_1-R_2 で除して透過抵抗としている. 溶融 PP 内にカプセルが存在する場合については, 同様にカプセル周りの PP 樹脂に境膜厚みを考え, PP 樹脂中でのコア剤の拡散係数と溶解度の積の関数として PP 樹脂側透過抵抗を追加して定義する必要がある.

</

$$\rho_{poly} \left(R_1^0 - R_2^0 \right) \frac{\ddot{\xi}(t)}{\xi^2(t)} = P_{c1} - P_{c2} + G \frac{R_1^0 - R_2^0}{R_2^0} \frac{2}{\xi^3(t)} \\ \left\{ \left[\frac{1}{\xi^4(t)} - \xi^2(t) \right] \exp \left(-\frac{t}{\lambda} \right) + \right. \\ \left. \frac{1}{\lambda} \int_0^t \left[\frac{\xi^4(\tau)}{\xi^4(t)} - \frac{\xi^2(\tau)}{\xi^2(t)} \right] \exp \left(-\frac{t-\tau}{\lambda} \right) d\tau \right\} \quad (13)$$

ここで、 G はせん断弾性率、 λ は緩和時間を意味し、

$\xi = \frac{R_2(t)}{R_2^0}$ で定義される膨張率である。

本研究では、計算負荷の観点と数値解法の難易度から、式(10)~(12)の粘弾性気泡成長モデルも、式(13)の粘弾性風船モデルも使わず、式(1)~(9)において、粘度の温度依存性を考えることにより、低温でのシェルの固さ、高温での軟化による粘性の増加を表現することにした。

4.3 計算の流れ

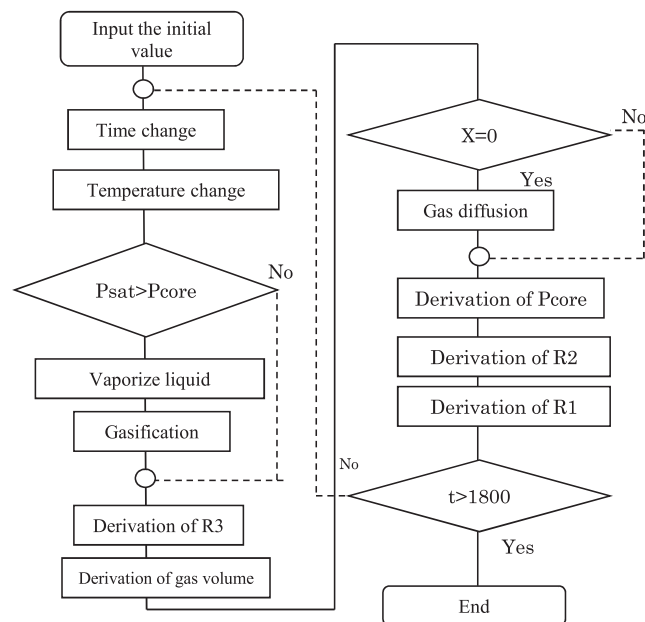
上記の式(1)~(9)を用い以下の条件の下、図5に示す流れでシミュレーションを実行した。常微分方程式の解法にはRunge-Kutta-Gill法を使い、時間の刻み幅は、解軌道がほぼ収束安定するまで、徐々に小さくして決定し、その後シミュレーション計算を繰り返し決定した。表1に、コア剤として使用する炭化水素の物性をまとめ、表2には、シミュレーションに使ったモデルパラメータをまとめている。表2に示したパラメータ値の中で、複素粘度については、カプセルを潰しシート化し、コア剤を除去させた後レオメータにより測定した。測定の詳細については、5.2節に記述する。また、コア剤のポリマーシェルの透過係数およびコア剤のカプセル内で起こる蒸発の物質移動係数については、文献値が見当たらないため、試行錯誤して実験値にモデルによる計算値が合うように決定した。

4.4 計算結果と実測値との比較

図6にシミュレーション結果と実測値との比較を示した。図6のように本モデルで計算値が実測値とほぼ一致させることができたことから、モデル式で、カプセルの膨張挙動の本質を表現できると考えた。

4.5 統計解析方法及び結果

次に、このモデル式を用い、各種物性値ならびに各操作因子を変化させ、膨張開始温度・最大膨張温度・最大膨張粒径に及ぼす影響度を調べた。表3に3水準の数値が記載されているものが上記特性への影響度を把握するために調べた因子である。各パラメータ値を組み合わせることで27の直行表を作成し、求めたシミュレーション結果を重回帰分



析により統計解析した。その結果を表4に示す。

回帰分析結果のt値及びp値からそれぞれの膨張(特性)に対する影響の大きさをみると以下の因子が強く影響していることがわかった。

- ・膨張(発泡)開始温度に対してはシェル粘度が正で影響
- ・最大膨張(発泡)温度に対してはシェル粘度が正で影響
- ・最大粒径に対してはガス透過係数とシェル粘度が負で影響,物質移動係数,コア剤量,シェル厚みが正で影響

熱可塑性樹脂の発泡成形用途への本カプセルの応用展開を考えた場合,カプセルの膨張(発泡)開始温度と最大膨張(発泡)温度がより高く,最大粒径がより大きくなるようにカプセルを設計する必要がある。そのための新規カプセルの設計指針として,表4の統計解析結果から,まず膨張(発泡)開始温度と最大膨張(発泡)温度を高くするに

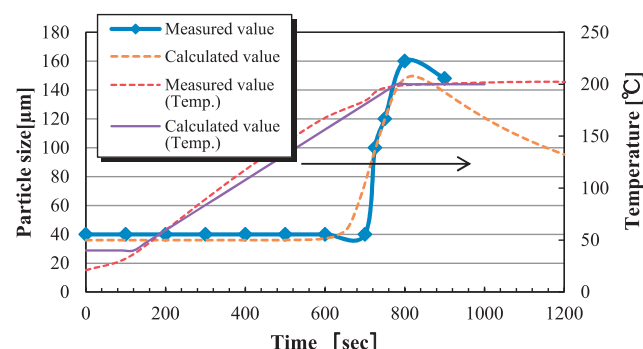


Fig. 6 Change of particle size of sample #1
- Comparison of observed and calculated value -

は,シェルの粘度(複素粘度)を高くすることが重要であることがわかる。但し,最大粒径を増加させるためにはシェル粘度を低くした方がよく,シェル粘度を高くすることは逆に最大粒径を小さくする方向に寄与してくるので,その値には最適値が存在することがわかる。さらに,最大粒径に強く影響してくるのは,ガス透過係数であり,膨張後の粒径を大きくするには,ポリマーシェルのバリア性をあげ(透過性を下げ)コア剤を抜けにくくすることが重要であることも明らかとなった。その他影響してくるのは,物質移動係数すなわちコア剤の蒸発速度の上昇及びシェル厚みやコア剤量の増大であるが,シェル厚みとコア剤量は,カプセルの製造上,反比例の関係にあるので,許容出来る薄さまでシェル厚み薄くしコア量を増大させることが必要であると考えられた。これらの要求を実現したカプセルを作製するため,特に粘度の加熱による低下を高温側にシフトするために,高Tgポリマーを共重合組成とし,シェルポリマーのガラス転移温度Tg以下の粘性挙動の低下を抑えた。また,コア剤の抜けを防止するために,シェルのバリア性をあげるべく,自由体積・凝集エネルギー密度が小さくなるような組成に変更した。その合成方法を以下に記す。

5. 成形用途に適した熱膨張性マイクロカプセル

5.1 成形用熱膨張性マイクロカプセルの合成

5.1.1 設計の考え方

可視化観察ならびにシミュレーションによる計算をベースに得られたPP樹脂向け発泡成形用の新規マイクロカプセルの設計指針は,以下のようにまとめることができる

- ・シェル粘度増加：高ポリマーTgのメタクリル酸(MAA)の共重合と架橋度の最適化
- ・ガスバリア性向上：高ガスバリア性のニトリルモノマーと凝集エネルギー密度の高いMAAの共重合をシェルポリマーとして採用

5.1.2 新規熱膨張性マイクロカプセル

上述の設計指針に従い、次の処方のもと新規カプセル(Sample #2)を作成した。

PEG #200-ジアクリレート (4 EG-A) 0.14 g, AN 10.2 g, MAN 15.6 g, MMA 19 g, MAA 23 g, 水酸化亜鉛 0.06 g, iso-ペンタン 10.7 g, iso-オクタン 10.7 gを加え、開始剤及びその他の原料及び条件は上記 Sample #1 と同様に行った。

得られた熱膨張性マイクロカプセルについて特性をみるために、シェルポリマー特性(粘弾性、ガス抜け性)と膨張挙動についてモデル式で活用した Sample #1 との比較検討した結果を以下に示す。

なお、シェルポリマーシートの作製方法と粘弾性、ガス抜け性の測定方法は以下の通りである。

5.2 シェルポリマーの粘弾性

5.2.1 ポリマーシートの作製方法

マイクロカプセル 1g を N, Nジメチルフォルムアミド(DMF) 29 g に入れ、3時間程度、振とうし、マイクロカプセルを膨潤させ、コア剤を除いた。得られた膨潤液を真空乾燥機にて、60℃、24時間、真空にて乾燥させDMFを除いた。得られた乾燥物を完全にDMFを除去し、シート化するために、プレス板に挟み、190℃、15 MPaの条件で5分間熱プレスし、そのシート品を粘弾性測定に供試した。

5.2.2 粘弾性測定

(1) 粘弾性測定条件

Rheogel-E 4000 (UBM 製) を使用し、温度を変化させ引張り動的粘弾性を以下の条件で測定した。

測定条件：

- ・周波数：10 Hz
- ・昇温速度：2℃/min
- ・開始温度：30℃，終了温度：250℃
- ・N₂ 雰囲気

(2) 粘弾性測定結果

Sample #1と#2の複素粘度の測定結果を図7に示した。

成形用途向けに設計した Sample #2 は加熱による複素粘度の低下が Sample #1 に比べ高温側にシフトしている。すなわち #1 が 100℃ 以降で 10⁵ Pa・s まで低下するのに対し、#2 は 150℃ 以降で低下しており、PP 樹脂の成形加工に適していると考えた。

すなわち PP 樹脂の成形温度である 200℃ 前後でもマイクロカプセルが収縮せずに膨張した状態を維持していることが分かる。さらに、実際の成形においても同様な結果が認められるかを検証するために以下のように成形実験を実施した。

6. 射出成形及び押出成形による PP 樹脂の発泡成形

6.1 配合と成形条件

Sample #1, #2 の熱膨張性マイクロカプセルにおいて、実際の発泡成形においてその成形品の発泡性能と外観状態を観察した。PP 樹脂とマスターバッチ (MB) 化した熱膨張性マイクロカプセルを以下の配合でブレンドし、射出成形と押出成形を行った。成形条件及び評価項目は以下の通りである。

6.1.1 配合

以下に射出成形と押出成形に別けて列記した。

- a) 射出成形：PP 樹脂 (MI=30 g/10 min, 比重=0.9 g/cm³) 100 重量部, 熱膨張性マイクロカプセル MB (基材：EVA, 熱膨張性マイクロカプセルとして 50% 含有) 4 重量部, カラー MB (黒) 3 重量部を手混ぜにてドライブレンドした。
- b) 押出成形：PP 樹脂 (同上) 100 重量部, 熱膨張性マイクロカプセル MB (同上) 4 重量部を手混ぜにてドライブレンドした。

6.1.2 成形条件

射出成形及び押出成形ともに成形性は、得られた成形品の外観と比重を評価した。それぞれのプロセスにおける成形条件は以下のとおりである。

- a) 射出成形の成形条件
 - ・成形機：IS 350 E 射出成形機 (東芝)
 - ・型締力：350 t
 - ・金型温度：50℃
 - ・背圧：10 MPa
 - ・射出速度：160 mm/sec, 射出時間：0.46 sec
 - ・樹脂温度 200℃ の場合のパレル温度：C 1 (180℃), C 2 (190℃), C 3 (200℃), C 4 (200℃),

- ノズル温度 (200℃)
- ・樹脂温度 220℃ の場合のパレル温度：C 1 (190℃), C 2 (200℃), C 3 (210℃), C 4 (220℃), ノズル温度 (220℃)

射出成形機での発泡はコアバック法により金型内で行った。コアバック方法とは金型内に移動可能な可動コアを設けておき、コアが移動しキャビティ容積の広がった部分に中空部を拡張することにより、高い発泡倍率を得ることができるという成形方法である。なお、コアバック前のキャビティ間隔は 2.0 mm とし、1.0 mm ほどコアバックし発泡させた。

b) 押出成形の成形条件

- ・成形機：単軸押出機 (ユニオンプラスチック)
- ・スクリュ L/D=2.0 フルフライト型
- ・樹脂温度 200℃ の場合のパレル温度：C 1 (180℃), C 2 (190℃), C 3 (200℃), C 4 (200℃), 金型温度 (200℃)
- ・樹脂温度 220℃ の場合のパレル温度：C 1 (190℃), C 2 (200℃), C 3 (210℃), C 4 (220℃), 金型温度 (220℃)

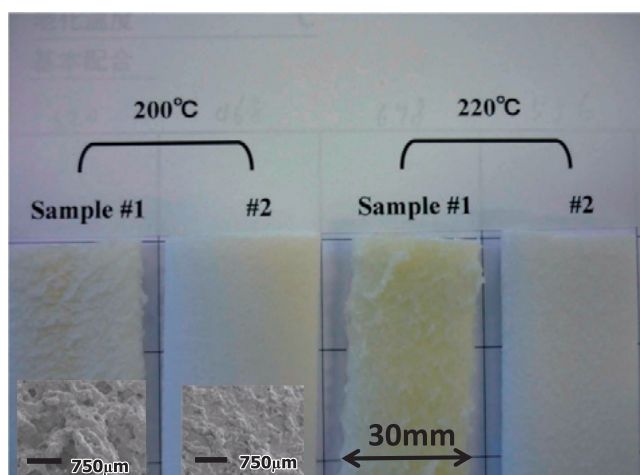


Fig.10 Comparison of the appearance of PP extrusion moldings

温度で比重低減率 34%, 220℃ で約 25% であった。また、押出成形においては 200℃ で約 48%, 220℃ で約 38% の値を示した。

成形品の外観の観点から見ても、Sample #2 のカプセルを使ったものは良好な結果を示した。射出成形品は Sample #1 で見られる「あばた」や「反り」もなく、また押出成形品については図 10 に写真でも示したように、Sample #1 のような「粗い」表面状態はみられなかった。この表面状態の粗さの原因を考えるために各成形品の表面性を SEM により観察した。図 10 の 200℃ 成形品の下の写真がそれらを示しており、マイクロカプセルが潰れ凝集したものが特に Sample #1 で顕著に見られた。

上記のような外観不良は、図 8 のコア剤の抜け性の測定結果に関与しており、Sample #1 を使った発泡成形品が顕著にガス抜けしやすく、熱膨張性マイクロカプセルの収縮、破裂に伴うコア剤であるガスの散逸や潰れたマイクロカプセル同士の凝集が、射出成形品では「あばた」として見られ、また押出成形品では「粗い」表面状態になったと考えた。

今回の実験では、Sample #2 を使用した成形品の外観が良好であり、「高い発泡性能」と「良好な外観」の両立を実現しうることがわかった。

モデル式の構築とそのモデルを利用したシミュレーション計算を活かすことにより、やみくもにカプセルを作成し試験することなく、効率的に射出・押出成形に耐えられるマイクロカプセルの設計の方向性が把握できた。また、シェルポリマーのコア剤の抜け性や粘度の測定結果を指標とし、またコア剤量の最適化により、PP 樹脂の成形温度に適したガス抜けし難い、マイクロカプセルを得ることが可能となった。

7. 結 言

ポリプロピレンの発泡成形用途に適し、「軽量化」と「外観の優れた」発泡樹脂材料の両立に寄与出来る熱膨張性マイクロカプセルの開発を目的に、基準となるカプセルを作

製し、そのカプセルの可視化実験を実施し、カプセルの膨張挙動を表現できるモデル式を構築した。シェルポリマー特性であるシェル粘度やコア剤の抜け性を実験により求め、実験値に合うモデルを構築した。試行錯誤的に新規にカプセルを作成し、その性能試験を実施するのではなく、作製したモデルによりシミュレーションを実施し、200℃ 以上の成形条件に耐えられるマイクロカプセルの設計の方向性が効率的に把握出来た。モデルを使ったシミュレーションから得られた結果を統計解析し、その情報を元に、シェル粘度、ガスバリア性と膨張（発泡）挙動との関係を明確にし、PP 樹脂の射出及び押出発泡成形で軽量化率がそれぞれ 34% 及び 48% を示し、かつ高外観な成形品を得ることが出来るカプセルを製造することができた。「軽量化」と「高外観」を両立する発泡成形品を得るためには、熱