ポリウレタンフォームの肉厚方向における気泡形状に関する検討

河野 務^{*1}・松岡 信一^{*2}・荒木 邦成^{*3}・井関 崇^{*3}

Examination of Cell Shape in Wall Thickness Direction for Foamed Polyurethane Resin

Kono, Tsutomu^{*1}/Matsuoka, Shin-ichi^{*2}/Araki, Kuninari^{*3}/Iseki, Takashi^{*3}

The foaming flow process of polyurethane resin is difficult because temperature, density and thermal conductivity are changed greatly by heat generation resulting from the mixing reaction of polyol and polyisocyanate resin. It is thought that thermal conductivity and strength are influenced by cell shape after the foaming process.

In this study, we evaluate three-dimensional cell shapes by quantitatively observation of the ratio of the diameter of the parallel and the perpendicular section to flow direction, the ratio of the major axis and the minor axis, and direction of the major axis of cells for closed cell shapes in foamed polyurethane resin. It is thought that cell shapes are mainly deformed by shear stress and pressure of adjacent cells. It becomes obvious by cell shape evaluation that cells in the skin layer are compressed in the thickness direction by pressure of adjacent cells, cells between the skin layer and the core layer are stretched perpendicular to the flow direction by shear stress, and cells in the core layer are similar to the sphere shape.

Key words : Foamed polyurethane resin/Skin layer/Core layer/Three-dimensional cell shape

1. 緒 論

ポリウレタンフォームは、ポリオールとポリイソシアネートの2液混合で生じる発熱反応によって、密度が減少しながら流動する複雑なプロセスによって成形され、電気機器や自動車部品の断熱、構造材料として幅広く用いられている。

筆者らは、肉厚および治具温度などの発泡プロセス条件を変化させた場合の温度、密度、熱伝導率などの測定を行うと同時に、これらの測定結果から定式化した発熱式、密度式などを用いた3次元発泡解析による肉厚方向の密度および温度分布の評価を行ってきた^{1)~3)}。しかし、これらの検討は全体のマクロ的な発泡流動挙動についての評価であ

り、気泡径、配向性などは考慮していない。

超臨界流体を用いた発泡プロセスの検討において、気泡の成長過程の可視化および発泡後の気泡形状の研究は詳細に行われている^{6)~14)}。また、ポリウレタンフォームの肉厚方向においては、発泡倍率が低い最外層近傍のスキン層と、発泡倍率が高い肉厚中心近傍のコア層で気泡径が大きく異なることが確認されている^{4),5)}。しかし、ポリウレタンフォームの肉厚全体(最外表面~肉厚中心)について、気泡径、配向性などを定量的に評価した報告は無い。

ここで、気泡の3次元的な形状は、断熱性および強度に大きな影響を与えと考えられ²⁰⁾、オープンセル構造の気泡について、X線断層画像などの手法を用いた3次元形状の解析が行われている¹⁷⁾。しかし、各気泡が独立形状であるクローズドセル構造の気泡に関しては、気泡の3次元測定が困難であり、報告例は無い。

本報告では、独立気泡を形成するポリウレタンフォームの肉厚全体(最外表面~肉厚中心)について、樹脂流動に対する平行および直交方向における気泡径、配向性などを定量的に測定し、3次元的な気泡形状を検討した結果を示す。

^{*1} (株)日立製作所 生産技術研究所
横浜市戸塚区吉田町 292 (〒244-0817)
Production Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd.
292 Yoshida-chou Totsuka-ku Yokohama 244-0817 Japan

^{*2} 富山県立大学 工学部機械システム工学科
Department of Mechanical Systems Engineering, Toyama
Prefectural University

^{*3} 日立アプライアンス(株)
Hitachi Appliances, Inc.
2006.11.29 受理

Fig.1 Cavity shape for foamed polyurethane resin

Table 1 Foaming conditions for experiment

Mold temperature (°C)	60
Initial resin temperature (°C)	20
Initial resin density (kg/m ³)	1141
Mass flow rate (g/s)	352
Mixing pressure (MPa)	12
Foaming agent	C ₅ H ₁₀

2. 発泡実験条件

2.1 試料

用いたポリウレタン樹脂は、ポリオール液にシクロペンタン(C₅H₁₀)発泡剤、水、アミン系触媒およびシリコン系整泡剤を充填したプレミックス液に、ポリイソシアネート液を高圧攪拌し、吐出した後の反応により形成される。実験に用いた樹脂の攪拌前のポリオールとポリイソシアネートの配合比を考慮した密度平均値は1141 kg/m³である。

2.2 発泡成形品の形状

実験に用いた発泡成形品の形状を図1に示す。形状は長さ560 mm(側面)+560 mm(天井面)、幅360 mm、肉厚30 mmのL字形状である。図1に示す側面位置で、発泡成形後に密度および気泡形状を測定した。

2.3 発泡成形条件

ミキシングヘッド(丸加化工機械製MQ 18-2型)は、図1に示すように治具の上部に設置した。このミキシングヘッド内で、高圧攪拌したポリウレタン樹脂を注入した。

発泡条件を表1に示す。治具温度は60℃、注入量は445 gとし、発泡後のポリウレタンフォームの体積が、キャビティ体積と等しくなる量よりも10%多くなるように調整した。これは、樹脂の過充填による発泡後の保持圧力効果により、材料が収縮することを防ぐためである。なお、治具温度は、治具に温水を流すことにより調節した。

2.4 密度の測定

図1に示す測定位置において、縦30 mm、横30 mmの寸法で試験片を切り出し、体積と重量から発泡後の密度を測定した。なお、肉厚方向全体についての密度を測定した後、表裏面の最外表面を5 mmずつ削除し、コア層近傍(肉

Fig.2 Schematic diagram of perpendicular and parallel section to flow direction evaluated by SEM photogram

厚20 mm)の密度を測定した。

2.5 発泡後の気泡の撮影および画像処理

図1に示す測定位置で試験片(寸法:縦50×横50 mm)を切り出し、気泡形状のSEM(日立製S-4000)撮影を行った。ここで、図2に示すように樹脂流動に対する平行および直交方向の断面について、最外表面から肉厚中心部分までを部分的に切り出して撮影を行った。

なお、SEM観察用試験片の作成時には、成形品切断に伴う切り屑などの異物を表面から完全に除去することができなかった。よって、観察位置に大きな異物が観察されたときには、最外表面から同じ位置で、大きな異物が無い部分の測定を行った。

また、SEM写真を画像処理により評価した。図3にSEM写真の画像処理方法を示す。まず、SEM写真を手動で気泡膜を形成する樹脂部分と気体部分である気泡部分に分けた後、画像処理を行った。但し、気泡膜は肉厚が薄く、評価が困難であったので、気泡膜の肉厚はほぼ一定と見なし評価した。この結果を画像解析ソフト(旭化成製)を用いて、各気泡の断面積を算出した後、この断面積と面積が等しい円を構成する気泡径を算出した。また、図4に示す気泡断面の長径および短径を算出することにより、長径と短径の比率を評価した。更に、各気泡の長軸が向いている角度を評価した。なお、長軸が向いている角度は、図1に示す発泡流動に対する平行方向(YZ平面)および直交方向(XY平面)共にY方向(肉厚方向)と直交する方向を角度0°とし、-90°から90°の範囲で算出した。

3. 結果と考察

3.1 密度の測定結果

発泡後の肉厚全体とコア層近傍の密度の関係を表2に示す。このように、コア層近傍よりも肉厚全体の密度が高くなることから、コア層よりもスキン層の密度が高くなることが分った。

3.2 気泡形状の撮影結果

図1に示す気泡形状の測定位置における撮影結果を図5に示す。これは樹脂流動に対する平行および直交方向の断面について、最外表面から肉厚中心部分までを撮影した結果である。ここで、各写真は左右方向に揃えて、上下方向

Fig.3 Image-processing method for cell shape of foamed polyurethane resin

Fig.4 Major and minor axis of foaming cell for foamed polyurethane resin

Table 2 Density of foamed polyurethane resin

Evaluate thickness (mm)	Density (kg/m ³)
30 (Overall thickness)	32.12
20 (Core layer)	28.35

は最外表面からの距離を用いて配置した。このように、本検討で用いたポリウレタン樹脂は独立形状の気泡を形成している。

3.3 気泡径

図5に示す気泡の最外表面から肉厚中心部分までの写真一枚ごとに気泡径の平均値を画像処理により求めた。なお、撮影した気泡は、断面形状であるので、気泡の切断部分で断面積が異なっている。即ち、気泡の中心部分を切断した場合には断面積が大きくなるが、気泡の端部を切断した場合には断面積が小さくなる。ここでは、切断場所によらず気泡の断面は相似形状であると仮定して評価を行った。

気泡径の平均値と最外層からの距離の関係を図6に示す。これは、樹脂流動に対して、平行および直交方向における写真一枚ごとの気泡径の平均値を一本の線で表したものであり、線同士がオーバーラップしている部分は、SEM撮影でオーバーラップして撮影した部分である。また、図6で示した直交方向と平行方向の気泡径の比率（直交方向の気泡径/平行方向の気泡径）と最外層からの距離の関係を

Fig.5 SEM photogram of foamed polyurethane resin

図7に示す。図6、7に示す結果は下記の通りである。

- (1) 気泡径の平均値は、最外表面に近いスキン層ほど小さく、肉厚中心部分に近いコア層ほど大きくなる。
- (2) スキン層以外では、発泡流動に対して平行方向の気泡径の平均値は、直交方向に対して値が大きくなる。
- (3) 直交方向と平行方向の気泡径の比率は、最外表面近傍のスキン層で最も1に近く、肉厚中心近傍のコア層でも1に近くなる。

3.4 気泡の配向方向

気泡の長軸が向いている角度と気泡数の関係を図8、9に示す。ここで、角度0°を肉厚方向（Y方向）と直交する方向とし、最外層から肉厚中心部分までの写真一枚ごとに最外層から肉厚中心部分までの写真一枚ごとに、-90°から90°の範囲で各気泡の長軸が向いている角度を算出した。図8は発泡流動の直交方向、図9は平行方向について、気泡の長軸が向いている気泡数を角度30°の範囲ごとに表

Fig. 6 Relationship between cross-sectional average diameter of cells and distance from the outermost surface

Fig. 7 Relationship between ratio of perpendicular and parallel diameter of cells and distance from the outermost surface

Fig. 8 Relationship between number of cells and direction of major axis of cells (Perpendicular direction)

している。図 8, 9 に示す結果は下記の通りである。

- (1) 直交および平行方向共に、最外表面に近いほど 0° 近傍 ($-30^\circ \sim 30^\circ$) に長径が配向している気泡が多くなる。
- (2) 肉厚中心近傍の気泡は、平行方向では 0° 近傍に配向している気泡が多いが、直交方向では逆に 0° 近傍に配向している気泡は少なくなる。

3.5 気泡の長径と短径の比率

気泡の長径と短径の比率を評価した結果を図 10 に示す。これは、図 6 に示す気泡径と同様に、図 5 に示す気泡の最外層から肉厚中心部分である約 15 mm の距離までの写真一枚ごとの気泡の長径/短径の平均値を、平行および直交方向について求めた結果である。ここで、気泡の長径と短径の比率が大きい場合には、気泡の断面において円形状からの変形が大きく、気泡断面形状が歪んでいることを示す。図 10 に示す結果は下記の通りである。

- (1) 最外表面から肉厚中心方向約 5 mm の範囲では、直交方向および平行方向において、長径と短径の比率は

1.5 以上と大きくなり、それ以外の部分では、1.3~1.4 の範囲でほぼ一定になる。

3.6 気泡形状の考察

3.6.1 気泡の 3 次元形状の定義

気泡の 3 次元形状は、幾何学的に多角形で表現する試みが行われており、オープンセル構造の気泡を X 線断層画像などの手法を用いた 3 次元形状の解析が行われている¹⁷⁾。しかし、各気泡が独立形状であるクローズドセル構造の気泡に関しては、気泡の 3 次元測定が困難であり、報告例は無い。

本報告では、独立気泡を形成するポリウレタンフォームについて、気泡の 3 次元形状は、球形状からの変形であると仮定し、画像処理で求めた樹脂流動に対する平行および直交方向における気泡の断面形状から気泡の 3 次元的な形状を評価する新たな試みを行った。

ここで、気泡の代表的な 3 次元形状を図 11 に示す。気泡に外力が働かず気泡内部にガスの圧力が均一に加わる場

Fig.9 Relationship between number of cells and direction of major axis of cells (Parallel direction)

Fig.10 Relationship between ratio of major axis and minor axis of cells and distance from the outermost surface

Fig.11 Classification of three-dimensional cell shape

合には、形状 A の球形状になると考えられる。但し、図 5 の断面写真に示すように、実際の発泡成形ではせん断応力など外力が作用するため、完全な球形状となることは少ない。ここでは、球形状から一方向の応力によって引き伸ばされた楕円球を形成する形状 B、一方向の応力によって圧縮された形状 C を気泡の代表的な形状として定義した。但し、実際の気泡の 3 次元形状はこれら A, B, C 形状の複合形状であると考えられ、以下では肉厚方向において気泡の 3 次元形状がどの形状に近くなるかを検討した。

ここで、今回評価に用いた樹脂流動に対する直交および平行方向の断面は、同じ気泡を測定しているわけではないので、2 平面の気泡径および長径と短径の比率を考慮すると、必ずしも立体形状は作成できない。従って、下記の内容の定性的な評価を行った。

- (1) 図 7 に示す直交方向と平行方向の気泡径の比率より、直交方向と平行方向の気泡径が等しい場合には、図 11 の形状 A または C となる。このとき、気泡形状は、

図 10 に示す長径と短径の比率が 1 になる場合に形状 A となり、長径と短径の比率が大きい場合に形状 C になる。

- (2) 図 7 に示す直交方向と平行方向の気泡径に差が生じる場合には、気泡は一方向に引き伸ばされた形状をしており、図 11 に示す形状 B となる。なお、気泡が引き伸ばされる方向は、気泡径が大きくなる平面の長軸が配向している方向である。

3.6.2 肉厚方向における気泡の 3 次元形状の考察

ここでは、図 7 に示す直交方向と平行方向の気泡径の比率と最外層からの距離の関係から、肉厚方向を (a) スキン層、(b) スキン層からコア層への遷移領域、(c) コア層の 3 領域に分けて考察を行った。

(a) スキン層の気泡形状

スキン層（最外表面から約 2 mm の範囲）においては、気泡径が最も小さくなる（図 6）。これは、スキン層の樹脂は温度の低い治具に接しており、冷却速度が速くなるた

め³⁾、気泡が十分に成長できないことが原因であると考えられる。ここで、表2に示すように、スキン層の密度が大きくなるのは、気泡径が小さいので、密度が大きい気泡膜(樹脂部分)の割合が高くなるためと考えられる。

また、スキン層においては、直交方向と平行方向の気泡径の比率が1に近くなり(図7)、気泡の長径と短径の比率は最も大きくなる(図10)。また、スキン層においては、気泡の長軸は直交および平行方向共に肉厚(Y方向)と直交する方向(-30~30°)に配向している(図8, 9)。従って、スキン層において、気泡は図11に示すC形状に近くなり、肉厚方向(Y方向)に一樣に圧縮された形状をしていると考えられる。

ここで、ポリウレタン樹脂の発泡流動は、気泡の生成および気泡内部のガス圧力の上昇によって生じる³⁾。また、発泡流動に伴って気泡に作用する主な外力は、せん断応力と隣接する気泡から受ける力であると考えられる^{3), 18)}。

今回検討した成形品の形状では、全体の寸法と比較して肉厚寸法が15 mmと小さいので、ポリウレタン樹脂は肉厚方向にはほとんど流動できない。従って、気泡の成長に伴って、隣接する気泡同士は発泡流動できない肉厚方向(Y方向)に圧力を受けると考えられる。スキン層において、樹脂は温度設定が低い治具と接するので、樹脂温度が最も低く、冷却速度も早くなる³⁾。このため、流動が停止する時間も短くなるので、樹脂流動に伴って発生するせん断応力よりも隣接する気泡から肉厚方向の圧力を受けやすく、肉厚方向に圧縮される図11に示す形状Cに近くなると考えられる。

(b) スキン層からコア層への遷移領域の気泡形状

スキン層からコア層への遷移領域(最外層から約2~11 mmの範囲)においては、直交方向と平行方向の気泡径の比率が最も小さくなり、平行方向の気泡径が大きくなる(図7)。なお、図10に示すように、気泡径が小さい直交方向において、長径と短径の比率は1ではないので、単純に一方方向に引き伸ばされた形状ではないが、今回測定した肉厚方向の気泡の中では図11に示すB形状に最も近くなると考えられる。

ここで、高分子樹脂材料の流動に伴う肉厚方向の速度分布はプラグ流に近くなるとの報告がある¹⁹⁾が、詳細な挙動は壁面のスリップも含めて明らかになっていない。ここでは、ニュートン流体のように肉厚方向の速度分布が放物曲線で表され、樹脂は壁面においてスリップしないと考えると、肉厚方向では壁面の速度が0で、速度が最大値となる中心部分までの距離が15 mmと短いので、肉厚方向の速度勾配が他方向に比べて大きな値となる。従って、肉厚方向以外の速度勾配を無視すると、図1の座標系を用いて、せん断応力 τ_{yz} は、ストークスの仮説を用いることにより、構成方程式が下記で表される^{15), 16)}。

$$\tau_{yz} = \eta (\partial w / \partial y) \quad (1)$$

τ_{yz} はy軸に垂直なxz面に作用し、z方向に働く応力を示し、 $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ である。また、 η は粘度、wはz方向の速度を示す。

せん断ひずみ速度 $(\partial w / \partial y)$ は最外表面に近くなるほど大きくなるので¹⁵⁾、式(1)に示すせん断応力 τ_{yz} も最外表

面に近くなるほど大きくなると考えられる。但し、最外表面においては、前述したように、冷却速度が早いので、隣接した気泡から受ける肉厚方向の圧力が主に作用する。

ここで、図9に示すように気泡径が大きい平行方向の配向性は、スキン層ほどの明確な傾向は無いものの、スキン層に近いほど肉厚(Y方向)との直交方向(-30~30°)に長軸が配向している気泡が多くなっている。従って、スキン層からコア層への遷移領域の気泡は、せん断応力によって発泡流動の平行方向に引き伸ばされたB形状に近くなっていると考えられる。

(c) コア層の気泡形状

コア層(最外表面から約11 mm以上の部分)においては、直交方向と平行方向の気泡径の比率が1に近くなり(図7)、気泡径の長径と短径の比率はスキン層と比較すると1に近くなる(図10)。従って、コア層では、気泡の長径と短径の比率は1.3以上と歪が生じているが、今回測定した肉厚方向の気泡では最も球形状に近くなっていると考えられる。ここで、コア層の樹脂は冷却速度が最も遅く³⁾、流動している時間が長くなる。よって、隣接した気泡から肉厚方向の圧力を受けても流動先端部分にファウンテンフロー状に流動するので、隣接した気泡からの肉厚方向の圧力を受けにくいと考えられる。更に、肉厚中心部分ではせん断速度は小さくなるので、せん断応力も小さくなり、肉厚方向では最も変形が小さくなったと考えられる。

なお、以上で考察した気泡形状は、成形品の形状、気泡の測定位置、成形条件によって大きく変化すると考えられ、今後詳細な検討が必要である。

4. 結 言

独立気泡を形成するポリウレタンフォームについて、樹脂流動に対する平行および直交方向の気泡形状を断面観察した。この2断面における気泡形状(直交および平行方向の気泡径の比率、各気泡の長径と短径の比率、気泡の配向性)を画像処理により算出し、3次元的な気泡形状の評価を新たに試み、以下の結果を得た。

- (1) スキン層の気泡は、肉厚方向に一樣に圧縮された形状をしている。これは、発泡流動に伴うせん断応力よりも隣接する気泡から肉厚方向の圧力を受けるためと考えられる。
- (2) スキン層からコア層への遷移領域の気泡は、発泡流動の平行方向に引き伸ばされた形状になる。これは、発泡流動に伴うせん断応力によると考えられる。
- (3) コア層の気泡は、最も球形状に近くなる。これは、コア層では隣接する気泡から受ける圧力およびせん断応力の影響が小さくなるためと考えられる。

但し、今回の検討は、全体の成形品の寸法に比べると極めて狭い範囲の評価しかできていない。今後、成形品の形状および成形条件を変更した場合に、複数箇所の測定を行うなどの詳細な評価が必要である。また、今回は発泡後の2平面の気泡形状から3次元的な形状を定性的に予測したが、発泡流動に伴う気泡の3次元的な成長の測定方法の確立が望まれる。

参 考 文 献

- 1) 河野務, 佐伯準一, 荒木邦成, 福田克美, 井関崇: 成形加工, **14**, 526(2002)
- 2) 河野務, 佐伯準一, 上野恵尉, 荒木邦成, 井関崇, 松岡信一: 成形加工, **17**, 196(2005)
- 3) 河野務, 佐伯準一, 荒木邦成, 井関崇, 松岡信一: 成形加工, **17**, 407(2005)
- 4) Stephen D. Lipshitz, Christopher W. Macosko: *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 803(1976)
- 5) 横野中, 都築進, 中村省三, 後藤昌生, 宮野靖: 材料, 370, 934(1984)
- 6) 土屋敦志, 館山弘文, 菊地時雄, 高橋辰宏, 小山清人: 成形加工, **18**, 427(2006)
- 7) 村谷圭市, 中野晋, 新保寛: 成形加工, **17**, 773(2005)
- 8) 佐藤善之, 近常哲也, 林一成, 滝瀧繁樹, 舩岡弘勝, 山本博一, 高杉雅信: 成形加工, **16**, 247(2004)
- 9) 村谷圭市, 新保寛, 宮野靖: 成形加工, **16**, 660(2004)
- 10) 大槻安彦, 金井俊孝, 瀧健太郎, 大嶋正裕: 成形加工, **15**, 638(2003)
- 11) 稲森健次郎, 葉山薫, 高田光子, 大嶋正裕, 谷垣昌敬: 成形加工, **11**, 194(1999)
- 12) 舩岡弘勝, 佐藤善之: 工業材料, **9**, 109(1996)
- 13) Tabata, K., Taki, K., Kihara, S. and Oshima, M.: *Polymer-Supercritical Fluid Systems and Foams*, 164(2003)
- 14) 大槻安彦, 梅田尚, 津乗良一, 篠原正之: 日本レオロジー学会誌, **33**, 9(2005)
- 15) 石綿良三: 流体力学, 130(2005), 日本機械学会
- 16) 機械工学便覧 流体工学, 16(1986), 日本機械学会
- 17) Montminy, M. D., Tannenbaum, A. R. and Macosko, C. W., *J. Cellular Plastics*, 37, 501(2001)
- 18) P. Bagchi and S. Balachander, *Phys. Fluid*, 14, 2719(2002)
- 19) 大柳康: エンジニアリングプラスチックス, 68(1985), 森北出版
- 20) 岩田啓治: ポリウレタン樹脂ハンドブック, 267(1987), 日刊工業新聞社