

4次元 X 線 CT を用いたポリマーフォームの気泡形成挙動観察 Cell Growth Observation of Polymer Foam by 4D X-Ray CT

中野 真也
Shinya Nakano

日東電工株式会社
Nitto Denko Corporation

概要： 熱をトリガとして発泡することで気泡構造を形成するポリマーフォームにおいて、気泡が生成・成長・合一するメカニズムについてはよく知られてない。これまで4次元 X 線 CT を用いて、加熱によるポリマーフォームの気泡形成過程の動的観察技術を構築してきたが、本検討では気泡の成長を捉えるために観察系のスケールアップを行った。その結果、従来は観察が難しかった気泡成長後期の挙動を可視化することができた。また材料の配合により、気泡成長が進行する温度と生成する気泡径が大きく異なることが明らかとなり、気泡の構造を任意に制御した発泡体を設計できる可能性が示唆された。

キーワード： X 線 CT, ポリマーフォーム, 加熱発泡, 気泡構造制御

背景と研究目的

自動車に使用される部材として、水・音・振動などを防止する目的で、種々のポリマーフォーム材料が用いられている。これら材料の多くは熱をトリガとして化学的に発泡し、多孔質構造を形成する。ポリマーフォームの構造パラメータは要求される機能に応じて設計・制御されることが望ましいが、現状では気泡が生成・成長・合一するメカニズムは明確になっておらず、経験的な指標に依存している。今後の製品展開としては、例えば気泡の微細化など従来制御できて

いなかった範囲での製品設計が求められており、より高度な設計指針の獲得が望まれる。著者は、これまで BL24XU の 4 次元 CT [1] を利用して、ポリマーの加熱発泡挙動の動的観察技術を構築してきた [2]。この系では分解能が高いことから気泡の生成あるいは成長初期段階の微細な挙動観察に適している反面、ビームサイズの制限により、試料寸法が大きくなる気泡成長後期の挙動観察は困難であった。本検討では、ビームサイズの大きい BL08B2 でスケールアップした観察系を構築し、気泡成長後期の挙動可視化を検討した。

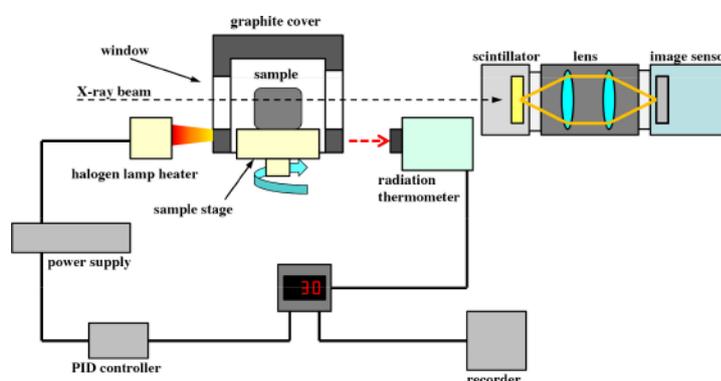


Fig. 1. Schematic illustration of the X-ray CT observation system.

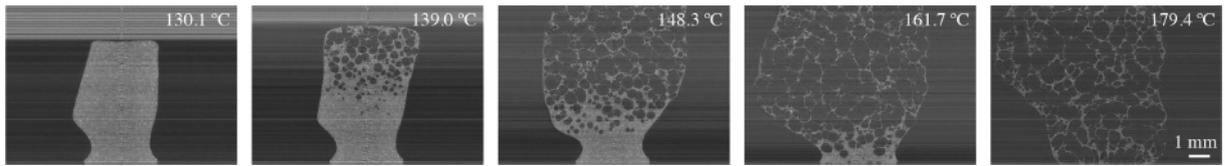


Fig. 2. Vertical cross-sectional images of foam forming behavior.

実験

観察対象としてゴム系発泡体材料を選択し、実験では発泡前の混和物を試料に用いた。混和物には発泡剤が配合されており、加熱によって分解し、発生するガスによって気泡を生成する。BL08B2に構築した実験系の概要を Fig. 1 に示す。BL24XU では視野が縦 1.2 mm、横 1.7 mm であるのに対して、本検討では約 13 mm 角となった。試料を透過した放射光 X 線ビームを蛍光体 (P43(Gd₂O₂S:Tb) 粉末スクリーン) で可視光に変換し、光学倍率 1 倍のリレーレンズで CMOS イメージセンサ (浜松ホトニクス ORCA-Flash4.0) に導入した。このときの観察分解能は 6.5 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ となった。試料を設置したステージをグラファイトのカバーで覆い、カバー表面にハロゲンランプヒーターの熱線を照射して試料の加熱を行った。グラファイトカバーには X 線ビームが通過するための窓が設けられているが、保温効果を高めるためにポリイミドのテープで塞いでいる。温度は放射温度計を用いてグラファイトカバーの外表面で測定し、フィードバック制御によりハロゲンランプヒーターの出力を制御した。なお内部と外表面とでは温度差があることから、予めグラファイトカバー内部に設置した熱電対を用いて温度検量線を作成しておき、外表面温度からの換算値を内部温度として用いた。

発泡前の混和物試料を、膨張を考慮のうえ径 4 mm、高さ 6 mm 程度の寸法に切り出して回転ステージに設置した。回転ステージを 0.06 rps で回転させながら放射光 X 線ビーム (14 keV) を連続照射し、昇温速度 3°C/min となるように加熱を行った。投影像の撮影速度は 100 fps (露光時間 10 ms) であるが、今回の系では比較的低速で発泡が進行するため、60 s ごとに CT 構成に必要な枚数の投影像 (本条件では半回転あたり 838 枚) を取得した。得られた投影像から 3 次元再構成計算を行い、CT 像を得た。この中から代表的な縦断層像に対して二値化処理を行い、内部気泡の直径を定量的に解析した。

結果および考察

Fig. 2 に、気泡成長挙動を縦断層像で示す。試料はアラミド樹脂の回転ステージに設置されているため、グラファイトカバーからの放射熱量の大きい上部から発泡開始するが、最終的には気泡成長が全体に及んだことがわかる。これらの画像から、経時すなわち昇温による気泡成長や、それに伴う合一・破裂などの動的挙動を可視化することができる。Fig. 2 の断層像を二値化し、気泡の円相当径を求めた。平均気泡径の温度上昇に伴う推移を Fig. 3 に示す。図では、同一の材料および昇温速度にて、BL24XU で CT 観察を行った結果を併記した。135°C くらいまでは双方のビームラインで同様の挙動が得られているが、BL24XU の場合はその後気泡径の増大が鈍化し、縮小に転じている。一般的に、表面付近で生成する気泡は破裂しやすく、気泡の成長が不十分ないわゆるスキン層の形成に関与すると言われる。BL24XU の場合は試料が小さいことによりほぼすべての気泡が表面近傍にあると見なすことができる。そのため、いずれの気泡も破裂しやすく、平均値に直接影響すると考えられる。これに対して BL08B2 の場合は試料体積が三桁ほど大きくなるため、表面における破裂の寄与は無視しても差し支えなくなる。これにより平均気泡径は、高温域においても成長を継続する内部気泡の挙動を的確に表現するパラメータとなり得る。以上から、BL08B2 によるスケールアップは気泡成長後期の可視化に有効であり、すなわち実際の製品スケールで生じている現象の理解に適した技術であると言える。異なる配合系で同様に観察を行い、平均気泡径の推移を求めた結果を Fig. 4 に示す。Fig. 3 と比較すると気泡成長温度が高くなっており、また気泡径も大幅に大きくなるのが定量的に明らかとなった。このように、材料の配合による動的発泡挙動の違いを明らかにする技術が確立されたことから、今後ポリマーフォームの構造制御技術の獲得に向けて重要な知見が得られるものと期待される。

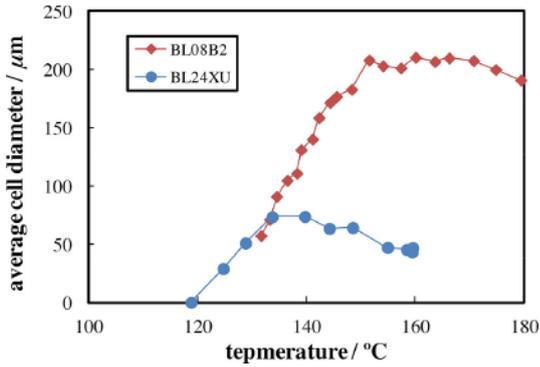


Fig.3. Average cell diameter trend with rising temperature for a typical compound.

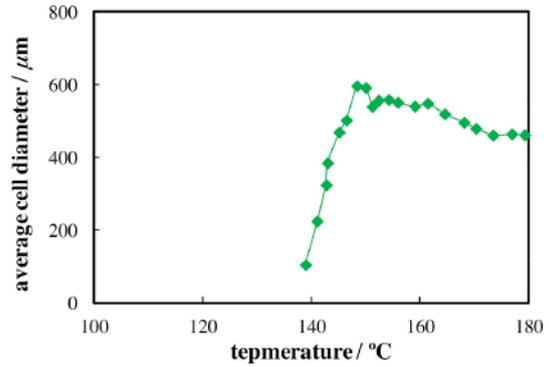


Fig.4. Average cell diameter trend with rising temperature for another compound.

今後の課題

材料の物性，そして観察で得られる発泡挙動をもとに，発泡を精密に制御出来る理論の構築を目指す。

事業への貢献

本研究で得られた成果は，ポリマーフォームの加熱発泡挙動に対して基礎的かつ重要な知見を与えるものであり，今後の製品展開に対して多大な貢献をもたらすものと期待される。

参考文献

- [1] 高野秀和：兵庫県ビームライン年報・成果集 **1**, 61-66 (2012).
- [2] 中野真也：兵庫県ビームライン年報・成果集 **2**, 28-30 (2013).