

ウレタン断熱材の長期断熱性能シミュレーション

中嶋佑平*1

Long-term Insulation Performance Simulation of Polyurethane Foam

Yuuhei NAKASHIMA

Polyurethane (PU) foams are widely used for buildings because of their excellent thermal insulation performance. However, the thermal insulation performance of PU insulation is known to change with time. Since the insulation performance aging directly leads to an increase in the consumption of energy of buildings, development of insulation materials with less secular change is required. In this research, we report the method for predicting the secular change which is useful for the development of insulation material with excellent long-term performance.

1. 諸 言

ポリウレタン (PU) 及びポリイソシアヌレート (PIR) フォームは、高断熱ガスが封入された微細クローズド セル構造を有し断熱性に優れることから建物の断熱材 として広く使用され、特に高難燃 PIR フォームは火災 安全性の観点からも有用である。一方、PU/PIR フォー ムは住宅寿命レベル (25-50 年) での断熱性能経年低 下(熱伝導率上昇)が比較的大きいことが知られてお り、経年変化の正確な予測と長期断熱性能の向上が課 題である¹⁾。建築用断熱材の断熱性能は JISA9521²⁾ で 規定され、熱伝導率(以下、λ)により区分されてい る(Table1)。PU/PIR フォームにおける断熱性能の 経年変化は、特に透湿面材を使用したラミネートボー ド(Fig.1)において顕著であるが、対応する JIS 規格 では長期性能の規定はなく、製品出荷時の測定値で運 用されているのが実情である。

一方で、ゼロエネルギーハウスをはじめとした高断 熱住宅への要求の高まりを背景に、住宅用断熱材につ いてもライフサイクル全般に渡る長期性能で評価すべ きとする動きが活発化しており、将来的には建築用断 熱材の耐用年数である 25 年平均の断熱性能が JIS 規 格化される見込みである。

上記背景から本稿では、長期性能に優れる PU 断熱 材の開発促進に必須となる「経年変化メカニズムの詳 細解明」と「長期性能の迅速な予測手法」について報 告する。なお本研究は、地球温暖化防止や枯渇資源消

Table 1	Thermal conductivity classificatio
	of PU laminate board (JIS A9521)

Classification	Thermal conductivity [mW/m • K]
А	< 26
В	< 25
С	< 24
D	< 23



Fig. 1 Laminate board

費抑制という社会課題に対し、建物の長期的な断熱性 能向上による冷暖房消費エネルギー抑制に貢献するこ とを目指すものである。

2. 既存の長期性能シミュレーション手法の検証

[1] 既存手法で考慮される λ 決定要因と経時変動要素

PU/PIR フォーム断熱材の熱伝導率(λ foam)は、 一般に(1)式で表される。

λfoam = λg + λr + λs (+ λc) (1)
 ここで、
 λg: セル内ガスによる伝導伝熱
 λr: 輻射による伝熱
 λs: 固相部分による伝導伝熱
 λc: セル内ガスの対流による伝熱
 (通常のセルサイズでは考慮する必要なし)

(1)式右辺の内、経年変動する項目は λgのみとされ、 その変動は発泡セル内外のガス拡散により、初期状態 でセル内に封入されていた断熱ガス(ハイドロフルオ ロオレフィン、CO₂等)が流出するとともに、熱伝導 率が相対的に高い空気が流入することで引き起こされ るとされている。 λgは、セル内ガスの組成比から、 理論式(2)により求めることができる^{3) 4) 5)}。

$$\lambda_{g} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathbf{X}_{i} \lambda_{i}}{\sum_{j=1}^{n} \mathbf{X}_{j} \mathbf{A}_{i,j}}$$
(2)

ここで、 λg:セル内混合ガスの熱伝導率 [mW/m・K] λi:気体 i の熱伝導率 [mW/m・K] Xi:気体 i の mol 分率 Aij:気体 i と j の結合係数

$$\begin{split} &(\amalg \cup \zeta) \\ &\text{Aij} = 0.25 \times (1 + \sqrt{-} \text{aij}) \times \text{bij} \\ &\text{Sij} = \sqrt{-} (\text{Si} \times \text{Sj}) \\ &\text{Si} = 1.5 \times \text{Tb,i} \\ &\text{aij} = (\eta \text{ i } / \eta \text{ j}) \times (\text{Mj} / \text{Mi}) \ 0.75 \times (\text{T} + \text{Si}) / (\text{T} + \text{Sj}) \\ &\text{bij} = (\text{T} + \text{Sij}) / (\text{T} + \text{Si}) \\ &\text{Sij} = \sqrt{-} (\text{Si} \times \text{Sj}) \ \text{Si} = 1.5 \times \text{Tb,i} \end{split}$$

ここで、Tb,i は気体種 i の沸点 [K]、 η i は気体種 i の 粘性係数 [mPa·s]、Mi は気体種 i の分子量、T は温度 [K] を表す。

代表的な気体成分の特性値を Table2 に示す。

[2] 長期性能シミュレーションの既存手法

 (1) 被覆層を含まないコアフォームでのシミュレー ション

断熱材表面に Skin 層や面材がないコアフォームに おけるセル内外のガス拡散は、Fick の拡散方程式から 導かれる(3)式に従い³⁾⁵⁾、セルガス成分の分圧変化は 有効拡散係数(以下 Deff 値)、断熱材厚み、及び経時 期間の関数として表される。Deff 値は対象とする気体 種、断熱材の樹脂組成、セル構造などに依存する係数 であり、Deff 値が大きい程ガスが拡散しやすいことを 意味する。

$$P_{i}(t) = P_{i,out} + (P_{i,initial} - P_{i,out}) \frac{8}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^{2}} \exp \left[-D_{eff,i} \times [(2n-1)\pi/2L]^{2} \times t \right]$$
(3)

$$C \subset \mathcal{C},$$

$$Deff_{i} : 気体種 i の有効拡散係数 [m2/s]$$

Deff_i : 気体種 i の有効拡散係数 [m²/s] L :断熱材中心部から表面までの距離 [m] P_{i,initial}:気体種 i のセル内初期分圧 [atm] P_{i,out} :気体種 i の断熱材外部の分圧 [atm] P_i(t) : t 秒経時後の気体種 i のセル内分圧 [atm]

上式を用いて、短期の経時変化実測値から Deff 値 を同定し、長期経年変化をシミュレーションする以下 の手法が報告されている⁵⁾⁶⁾。

- 1) フォームサンプルのλ経時変動を一定期間収集する
- 2) セル内外に存在し得る各ガス成分の Deff 値を仮定 し、(3)式に Deff 値(仮定値)、サンプル厚み(測定値)、 セル内外の各ガス成分の分圧初期値(配合理論値) を代入してセルガス組成の経時変動を求め、更に (2)式を用いて λg 変動をシミュレーションする
- 4) $\left[\lambda g \, \overline{\mathrm{g}} \, \overline{\mathrm{g}} \, \overline{\mathrm{g}} \, \mathrm{s} \, \mathrm{s}$

	HFO -1233zd	CO_2	N_2	O_2	cyclo pentane
Viscosity coefficient at 20°C [mW/m·K]	0.010	0.015	0.018	0.020	0.007
Thermal conductivity at 20°C [mW/m·K]	10.20	16.20	25.84	26.76	11.60
Molecular weight	131	44	28	32	70
Boiling point [K]	291.6	194.6	77.4	90.2	322.2

 Table 2
 Typical gas characteristics



Fig. 2 Procedures for secular change prediction method (Conventional method)

変動モデル曲線を作成する

- 5) モデル曲線を実測値と比較し、両者が一致するまで2)~4) を繰り返すことで妥当な Deff 値を同定する
- 6) 同定された Deff 値により得られたモデル曲線から、 経年後の λ foam を予測する

(2) ラミネートボードでのシミュレーション

Fig.3 に示す通り、ラミネートボードの被覆層(高樹脂密度の Skin 層及び面材)ではガスの拡散が抑制 され、拡散速度がコア部と異なる為、表層の拡散抵抗 を考慮する必要がある。

表層での拡散抵抗を考慮したガスの拡散は、下記(4) 式で表される^{3) 5)}。

$$P_{i}(t) = P_{i,out} + (P_{i,initial} - P_{i,out}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \times \mu_{i}^{2} \exp[-D_{eff,i} \times \beta_{n}^{2} \times t/L^{2}]}{\beta_{n}^{2} (\beta_{n}^{2} + \mu_{i}^{2} + \mu_{i})} \quad (4)$$

Deff_i : コア部での気体種iの有効拡散係数 [m²/s]
L : 断熱材中心部から表面までの距離 [m]

$$P_{i,initial}$$
: 気体種iのセル内初期分圧 [atm]
 $P_{i,out}$: 気体種iの断熱材外部の分圧 [atm]
 $P_{i}(t)$: 気体種iのt 秒経過後のセル内分圧 [atm]
 μ_{i} : L× α_{i} /Deff_i
 α_{i} : 気体種iの表層における物質移動係数[m/sec]
 β_{n} : β_{n} tan $\beta_{n} = \mu_{i}$ を満たす n 個の解

Deff,iは前項のコア部のシミュレーションで同定した値を使用し、表層における各ガス成分の物質移動係



Fig. 3 Diffusion resistance on the surface

数(αi)を同定することにより、表層の拡散抵抗を 考慮した経年変動シミュレーションが可能である。シ ミュレーションの手順としては、Fig.2 とほぼ同様の 流れとなり、使用する理論式を(4)式として仮定する項 目をαi値とする点のみが異なる。

[3] 既存手法の課題

Fig.4 に、既存手法によるコアフォームのシミュ レーション例を示す。異なる Deff 値を仮定した 3Case (Case1-3)のモデル曲線を、約300日間の経時測定デー タと比較した。長期経年後の λ 予測値は各 Case で大 きく異なるものの、経時30日目から300日程度まで の期間は全 Case で実測値とほぼ一致している為、よ り長期間の測定データと比較しないと正しい予測値を 特定できない。また Fig.5 に示す通り、実測データで 確認される経時初期の特異的な挙動(急激な上昇とそ の後の安定)は、全く再現されない。

3. 既存手法で考慮されていない変動要因の推定

前項で示した通り、従来のシミュレーション手法で は十分な予測精度の確保が困難であるため、λ変動経 日変化を詳細に確認することにより既存手法で考慮さ れていない変動要因を推定した。



Fig. 4 Model curve and measurement value



Fig. 5 Enlarged view of the early part

[1] 測定サンプル

Table3 に示す断熱ボードサンプルについて、詳細 な経時変化測定を行なった。処方Aは一般的な分子 設計に基づいたPUシステムであり、処方Bはフタル 酸ポリエステルポリオールをベースとした高難燃 PIR システムである。何れも、イソシアネートとしてジ フェニルメタンジイソシアネート(MDI)を使用し た。物理発泡剤には、低環境負荷の高断熱発泡剤であ る HFO-1233zd (ハイドロフルオロオレフィン)を使 用し、化学発泡剤である水(MDIと反応して CO₂を 発生することで発泡)との比率を等 mol 比とした。

それぞれ、透湿性面材付ラミネートボード(50mm 厚)を作製し、側面の SKIN 層のみを切り落として面 材付のままとしたサンプル(A-1, B-1: Fig.6)と、 上下面もスライスしてコア部(25mm 厚)のみとした サンプル(A-2, B-2: Fig.7)を準備した。

[2] 経日変化測定

(1) 測定条件

1) 初期値

断熱ボード成形後、直ちに所定サイズにカットし、



Fig. 6 Laminate board sample



Fig. 7 Core cutting sample

λ及び重量測定を行なった。

2) 経日変化

初期値測定後のサンプルを 23℃ /50% R.H. の恒温 恒湿室に保管し、所定期間毎に λ 及びサンプル重量を 測定した。

(2) 測定結果

約1年間にわたるボードサンプルの熱伝導率(以下、 λ board) およびサンプル重量の経時変化測定結果を Fig.8, Fig.9 に示す。処方A, Bの何れについても、 経時変動挙動の異なる3つの期間(Stage1-3)が確認 された。Stage1では、 λ board が急上昇し、重量は急 上昇後にやや減少に転じた。Stage2では、 λ board は ほぼ変化せずに安定し、重量の大きな減少が確認され た。Stege3 においては、 λ board、重量共に比較的緩

Sample name	A-1	A-2	A-2 B-1	
Composition	Polyether polyol/MDI	←	Polyether polyol/MDI	←
Blowing agent	H ₂ O(generate CO ₂)/HFO Equimolar ratio	←	H ₂ O(generate CO ₂)/HFO Equimolar ratio	←
NCO INDEX	110	←	200	←
Surface materiais	Fiberglass-based papers (Top and bottom face)	None (Core is fully exposed)	Fiberglass-based papers (Top and bottom face)	None (Core is fully exposed)
Skin layer	Present (Top and bottom)	Absent	Present (Top and bottom)	Absent
Density [kg/m ³]	38(Include Skin layer)	34	38(Include Skin layer)	34
Sample size [mm]	L200×W200×T50	L200×W200×T25	L200×W200×T50	L200×W200×T25
Notes	PU system	Sample with core cut from A-1	Flame Retardant PIR system	Sample with core cut from B–1

 Table 3
 Insulation board sample used for measurement



Fig. 8 Change over time of laminate board sample



Fig. 9 Change over time of core cutting sample

やかに上昇し続けた。各 Stage におけるこれらの特徴 的な挙動は、50mmt ラミネートボードサンプルで特 に顕著に確認された。

[3] 変動要因推定

前項で示した特徴的な変動挙動を論理的に説明し得 る変動要因を、Fig.10の通り推定した。

各推定要因の詳細を以下に説明する。

(1) 残留 NCO 基と大気水分の反応

PU/PIR フォームは、ポリイソシアネート化合物の 末端 NCO 基とポリオール及び水の活性水素の反応に より高分子量化しながら CO₂ 発生と物理発泡剤の気 化により体積膨張することで形成される。NCO 基は 活性水素に対して過剰に配合されるのが一般的であ る。特に PIR 処方では大過剰の NCO 基を配合するこ とで、NCO 基の三量化反応により難燃性を付与する が、NCO 基の過剰配合率(NCO INDEX)上昇に伴 い、フォーム中に未反応のまま残留する NCO 基(以 下、残留 NCO 基)の量が多くなる。残留 NCO 基は、 成形後の経時により徐々に消失することが確認されて おり、その消失は(5)式によるものと考えられる。

この反応により、CO₂が発生するためにセルガス組 成が変動し、(1)式における λg が変動するものと考え られる。CO₂の熱伝導率は HFO の熱伝導率より高い 為、CO₂発生による HFO 組成比の相対的な低下は、



Fig.10 Change over time of insulation board

λg上昇要因となる。また、残留 NCO 基の消失反応は、 サンプルの重量変動にも影響する因子である。残留 NCO 基 1mol の消失反応は 1mol の大気水分吸収を伴 い、18g の質量増加要因となる。更に、発生した CO₂ は経時の比較的早い段階で断熱ボード外へ拡散するた め、最終的には初期値から 26g の質量減少になる。即 ち、成形直後の残留 NCO 基が多いほど、経時での質 量増減幅が大きいと考えられる(Fig.11)。

(2) 含水率変動

前項の通り、断熱ボード内に吸収された大気水分の 一部は残留 NCO 基と反応するが、反応せずに断熱材 中に留まる水分も存在する。含水率は経時的に上昇し て一定量で平衡に至り、それ以上の吸湿は起こらない。 含水率上昇は、ボードサンプルの重量増加要因である と共に、 λ 変動要因にもなることが知られている⁷⁰。 λ 値への水分の影響の機構は非常に複雑であり、(1) 式右辺の熱伝導率決定要因(λ g、 λ r、 λ s)全てに 影響し得る。従って含水率変動による λ 値変動を理論 的に推定することは困難であるが、モデルボード(残 留 NCO の消失反応およびセルガス組成変動が完全に 終息している PU 断熱ボード) での検証の結果、 λ board は、含水率に対して直線的且つ可逆的に変動す ることが実験的に確認されている(Fig.12)。

本知見より、本研究では水分が λ board に与える影響を独立した因子 (λ moist) として近似して取扱い、



Fig.11 Mass change with disappearance of residual NCO



Fig.12 Moisture content and change in λ boad of model board

 λ board の変動因子を(6)式のように定義した。

$$\Delta \lambda \text{ board} = \Delta \lambda g + \Delta \lambda \text{ moist}$$
(6)

ここで、 Δλboard: 断熱ボードのλ変化値 [mW/m・K] Δλg :セルガス組成変動によるλg変化値 [mW/m・K] Δλmoist: 含水によるλ変化値 [mW/m・K]

(3) セル内外のガス拡散

ガス拡散によるセルガス組成変動、及びλg変動へ の影響は、既存の理論式(式(2)、(3)、(4))に従うもの とする。また、ガスの流入出によりセル中のガス質量 が変動するために、ボードサンプル重量変動にも影響 を及ぼすと考えられる。

4. 推定要因の詳細分析による新規シミュレーション手法の検討

[1] 残留 NCO 基変動分析

- (1) 測定方法
- 1)所定期間毎にボードサンプルのコア部を切り出してFT-IRを測定し、2250cm-1(NCO基)と 1600cm-1(ベンゼン環)の吸光度比を算出した。
- 2) 原料系に含まれる NCO 基含有量と同吸光度比からの比例計算により、ボードサンプル中の NCO 基 残存量を算出した。
- (2) 測定結果

Fig.13 に示す通り、残留 NCO 基は成形後1週間以 内に急激に減少し、2週間程度で消失反応がほぼ終息 することが確認された。残留 NCO 量の経時変化が、 (5)式に従うとした場合の、断熱材内部における CO₂ 発生量を Fig14 に示す。成形直後の残留 NCO 量が多 いサンプル B-2 では経時初期に多量の CO₂ が発して いると推定され、経時初期(Stage1)の λ 変動及び重 量変動に大きく影響していると考察される。



Fig.13 Change in amount of residual NCO



Fig.14 Estimated amount of generated CO₂

[2] 含水率変動分析

(1) 測定方法

所定期間毎にボードサンプルからコア部を切り出 し、水分気化装置で気化させた水分をカールフィッ シャー水分計により定量した。

(2) 測定結果

Fig.15 に示す通り、含水率は成形後1週間以内に急 上昇し、平衡含水率に至ることが確認された。Fig.12 で示した含水率変動と λ moist の関係を使用して、測 定サンプルの λ moist 変動を推定した結果を Fig.16 に示す。含水率変動による λ 上昇は、残留 NCO 基量 変動と同様、経時初期(Stage1)に大きく影響するも のと考察される。

[3] Deff 值同定

上記詳細分析結果を考慮し、Fig.17 に示す手順でコ ア切り出しサンプル(サンプルA-2、B-2)の経年変 動モデル曲線を作成して *Deff* 値同定を行なった。



Fig.15 Change in moisture content



Fig.16 Change in λ moist

Tabel4 に示す 3Case の仮定 Deff 値を用いたモデル 曲線と実測値の比較結果を Fig.18、Fig.19 に示す。約 200 日の経時期間において、重量変動と λ 変動の何れ もが実測値と一致するのは Case1 のみとなり、Deff 値 特定に要する期間を従来手法より大幅に短縮可能な結 果が得られた。本例では、100 日程度までの測定を行 なえば Case1 への特定が可能である。



Fig.17 Procedures for secular change prediction method (New method)

		A	-2		B-2			
Case	Assumed $Deff$ [10 ⁻¹³ m ² /s]			Assumed $Deff$ [10 ⁻¹³ m ² /s]				
	HFO	CO_2	O_2	N ₂	HFO	CO_2	O_2	N_2
1	2.68	1580	170	49.0	1.56	825	29.8	17.5
2	1.00	2200	180	55.0	0.50	1100	50.0	19.0
3	10.0	2200	130	33.0	5.00	700	20.0	13.0

 Table 4
 Assumed Deff for simulation



Fig.18 Model curve and measurement value (sample A-2)



Fig.19 Model curve and measurement value (sample B-2)

[4] ラミネートボードの経年変動シミュレーション 前項で特定した Deff 値を使用し、ラミネートボー ド(サンプルA-1、B-1)の経年変動シミュレーショ ンを行なった。シミュレーション手順は Fig.17 とほ ぼ同様であり、ガス組成変動に用いる理論式を拡散抵 抗を考慮した(4)式とし、仮定する項目をαi値として 行なった。Deff 値およびαi値を Table5 の通りに特 定したシミュレーション結果(Fig.20)は実測値との 一致性が非常に高く、経時初期~中期の特異的な変動 挙動(Stage1の急上昇、Stage2の安定)も忠実に再
 現されることが確認された。Fig.21 及び Table6 には、
 30 年間の長期経年変動シミュレーション結果を示す。

シミュレーション結果からの経年変動メカニ ズム考察

前項までの結果より、PU/PIR 断熱ボードにおける 経年変動メカニズムを整理し考察する。

Sample name	A-2			В-2				
Target gas species	HFO	CO ₂	O_2	N_2	HFO	CO_2	O_2	N_2
$\frac{Deff \text{ (Core)}}{[10^{-13} \text{m}^2/\text{s}]}$	2.68	1580	170	49.0	1.56	825	29.8	17.5
α i (Surface) [10 ⁻¹⁰ m ² /s]	1.40	100	41.0	6.00	0.70	35.0	28.0	9.00



Fig.20 Simulation considering diffusion resistance (Laminate board)



Fig.21 Long-term performance simulation of laminate board

sai	A-1	B-1	
	initial	20.2	19.8
Predicted value of λ boaed	after 10 years	28.1	26.8
	after 20 years	29.3	27.9
	after 30 years	30.3	28.7
[mw/m·K]	Average over 25 years(*)	27.8	26.4

^(*) Calculated based on JIS A1486

Stage1 における λ board の急激な変動は、残留 NCO 基の消失反応 (CO₂ 発生による λ g 変動) と含 水率上昇による λ moist 変動が主要因である。

Stage2 以降の λ board 変動は、ガス拡散によるセル

ガス組成変動が主要因となる。Fig.22、Fig.23 に、セ ルガス分圧とλgの変動シミュレーション結果を示す。 Stage2 においては、CO₂のボードサンプル外への拡 散により、熱伝導率が最も低い HFO の相対比率が上 昇してλg低下要因となる一方、N₂, O₂の流入がλg 上昇要因となる。結果として両者の影響が釣り合うこ とでλgが殆ど変化せずに安定期となる。

一方 Stage3 では、CO₂の拡散がほぼ終息しており、N₂, O₂の流入が主要因となる為に、 λ gが上昇し続ける。

Fig.24 に、各 Stage における変動主要因をまとめる。 特異的な挙動を引き起こすメカニズムを全て矛盾なく 説明することが可能である。

6. 結 論

本研究においては、PU/PIR 断熱ボードの熱伝導率 経年変動要因として従来手法では考慮されていない 「残留 NCO 基の消失反応」および「含水率変動」を 追加し、これらの詳細確認により新規シミュレーショ ン手法を構築した。本シミュレーション手法は、短い データ収集期間で高精度の予測が可能であるために長 期断熱性能改善検討が実質的に可能となり、省エネ住 宅実現に必須である高性能断熱材の開発促進に貢献で きる。



Fig.22 Fluctuations of Cell gas partial pressure and λ g (sample A-1)



Fig.23 Fluctuations of Cell gas partial pressure and λg (sample B-1)



Fig.24 Summary of aging mechanism

7. 参考文献

- 1) F.J.Norton, Journal of CELLULAR PLASTICS, 3 (1) , 23 (1967)
- 2) JIS A9521:2017 建築用断熱材
- 3) JIS A1486:2014 発泡プラスチック系断熱材の熱抵 抗の長期変化促進試験方法
- 4) G.F.Smith and J.A. Theon, Journal of CELLULAR PLASTICS, 29, 57 (1993)

- 5)近藤康文、長澤康弘、藤本哲夫、田坂太一、建築 学会環境系論文集、73(634)、1361(2008)
- 6) Mark Bomberg and Mavincal Kumaran, Final report on the joint NRC/SPI RESERCH PROJECT, (1995)
- 7)近藤康文、岩前篤、長澤康弘、藤本哲夫、菊池祐介、 田坂太一、日本建築学会環境系論文集、75(649)、 261(2010)