



〈技術レポート〉

炭酸ガス発泡フォームナートカバーの特性

T/#5001-TN 「フォームナートカバー TN」

鶴見研究所 保冷分野 瀬川 美能留

LNG等の低温配管に使用されている硬質ポリウレタンフォーム保冷材・T/#5001 フォームナートカバーは、発泡剤としてHCFC-141bを使用している。しかしながらHCFC-141bはオゾン破壊能を有することから、日本国内においては2003年末に全廃予定となっており、HCFCフリー化が急務の課題となっている。

そこで弊社では東京ガス(株)殿との共同研究により、オゾン破壊能がゼロである炭酸ガス発泡フォームナートカバー(T/#5001-TN フォームナートカバーTN)の開発を行った。本稿では、開発品の諸特性について述べる。

1. はじめに

近年、オゾン層破壊、地球温暖化、廃棄物処理、大気汚染など地球環境への関心が高まる傾向にあり、地域或いは国際的なレベルでの規制や取り込みがなされていることは周知の通りである。これは弊社のフォームナート製品についても例外ではない。

現在、ポリウレタンフォームの製造に発泡剤として使用されているハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)は、いわゆる代替フロンのひとつであるが、オゾン破壊能を有することから、その製造・消費は近く、全廃されることが決定されている。

弊社としても、従来から上市してきた硬質ポリウレタンフォーム保冷材・フォームナートのHCFCフリー化を検討しており、このほど炭酸ガス発泡によるT/#5001-TNフォームナートカバーTNの実用化の目処がたち製品化するに至った。本稿では、開発品の諸特性について紹介する。

2. フォームナートカバーの特徴

フォームナートカバーは、硬質ポリウレタンフォームを主材料とする低温配管保冷用パイプカ

バーである。硬質ポリウレタンフォームは、その熱伝導率が他の断熱材に比べて小さく、また機械的性質にも優れているため、従来から保冷材として広く使用されている。

パイプカバーの製造法には、モールド成形、スラブの切り出し、吹き付け法などが提案されているが、弊社ではモールド成形法を採用している。

この方法は、パイプカバーのように曲面を有する複雑な形状のものを得る場合に適しており、脱型後の後加工がほとんど必要なく、原料のロスや廃材の発生を最小限に抑えられる利点がある。

フォームナートカバーは、型枠内に発泡性のポリウレタン原液を注入し、ポリウレタン樹脂の優れた自己接着性を利用して、面材と一体成形させて製造される。またポリウレタンフォームに面材を接着させることによって、その優れた断熱性に加えて、防湿性や耐候性、フォーム内ガスの漏洩防止、表面保護等の機能を付加することができる。

3. フロン規制の動向

いわゆるフロンは、フルオロカーボン類の総称であり、洗浄剤、冷媒、発泡剤、噴射剤などとして、精密機器、電子・電気、自動車、医療などを

始めとする、極めて広い範囲の分野で使用されてきた。ところが、1970年代に入ると、オゾン層破壊が深刻になり、その原因がフロンであると突き止められ、製造・使用に関する規制が始まった。

1977年に国連環境計画において、オゾン層破壊物質の規制についての検討がはじまり、1985年に「オゾン層保護のためのウィーン条約」、1987年に「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択され、その後、見直しは何回も行われた。HCFCについては、1996年より規制を開始し、1989年の消費量の実績を基準として、2004年以降65%以下、2010年以降35%以下、2015年以降10%以下、そして2020年に全廃されることが決定された（図1参照）。

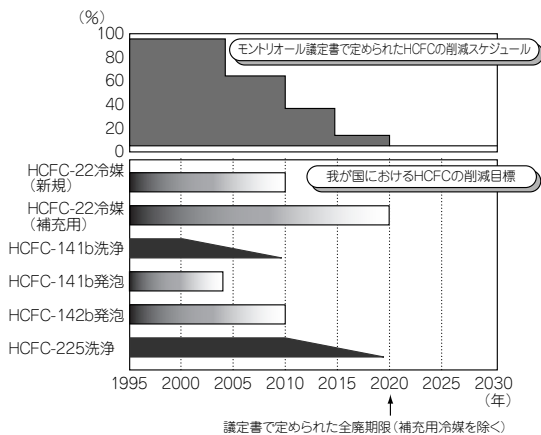


図1 HCFCの削減・廃止スケジュール¹⁾

また、日本国内においては「モントリオール議定書」に基づき、1988年に「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律（オゾン層保護法）」を制定して、1989年7月からオゾン層破壊物質の生産・輸出入の規制を開始するとともに、フロンの種類や用途毎に削減スケジュールの設定が行われた。特にフォームナート製品に関するところでは、HCFC-141bの発泡剤用途について、2003年末全廃という厳しいスケジュールが設定されている。

4. 硬質ポリウレタンフォームのHCFCフリー化

硬質ポリウレタンフォームは独立気泡で構成され、実用的な断熱材の中で熱伝導率が最も小さく断熱性に優れた材料である。軽量で強度が大きく、自己接着性があるため各種材料との複合化が容易である。また現場発泡が可能のため任意の形状で継ぎ目のない断熱層を形成できる特徴がある。これらの特性を活かし、単体あるいは各種材料と複合化して断熱材、断熱構造材、軽量構造材、合成木材、芯材、緩衝材、防振材等として広く利用され、各分野で確固たる地位を築いている。

硬質ポリウレタンフォームは、主としてHCFC-141bを発泡剤として製造されるが、HCFC-141bは単なる発泡剤にとどまらず、熱伝導率を小さくする重要な役割を果たしており、また硬質ポリウレタンフォームを製造する際の原料の粘度低下剤としても寄与している。そして、このことが硬質ポリウレタンフォームのHCFCフリー化を困難とする要因となっている。

現在のところHCFC-141bの代替発泡剤としては、オゾン破壊能を持たないハイドロフルオロカーボン（HFC）類や炭酸ガスがその候補として挙げられている（表1参照）。

HFC類の利点は、HCFC-141bに次いで熱伝導率が小さいこと、比較的良好な機械的、物理的特性を持つ硬質ポリウレタンフォームが得られること、HCFC-141bと同様、毒性が小さいこと等が挙げられる。しかしながら、HFC類は地球温暖化作用が炭酸ガスの数百～千倍程度と大きい問題を有している。

一方、炭酸ガスの特長は、フルオロカーボン類（HCFC、HFC等）と比較して、地球温暖化作用が圧倒的に小さいことにあるが、熱伝導率がHCFC-141bの1.5倍程度であること、また得られた硬質ポリウレタンフォームは断熱性が経時劣化しやすい等の欠点も有している。

弊社では、HCFCフリー化の対策の一つとして、ユーザーである東京ガス株殿との共同研究により、炭酸ガス発泡によるフォームナートカバーの実用化について検討を行った。

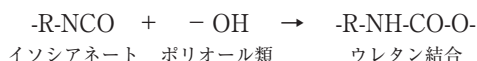
表1 発泡剤の特性一覧表

発泡剤名称	炭酸ガス	HFC-134a	HFC-245fa	HFC-365mfc	HCFC-141b
構造式	CO ₂	CF ₃ CH ₂ F	CF ₃ CH ₂ CHF ₂	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	CH ₃ CCl ₂ F
分子量	44	102	134	148	117
沸点	- 78	- 26	15	40	32
熱伝導率 (W/mK)	0.0140	0.0120	0.0111	0.0106	0.0100
燃焼範囲 (Vol%)	なし	なし	なし	3.5 ~ 9	7.6 ~ 17.7
ODP	0	0	0	0	0.11
GWP ^(注)	1	1300	950	890	630

ODP：オゾン破壊係数 (CFC-11 = 1), GWP：地球温暖化係数 (CO₂ = 1, 100年)
 (注) IPCC報告書による

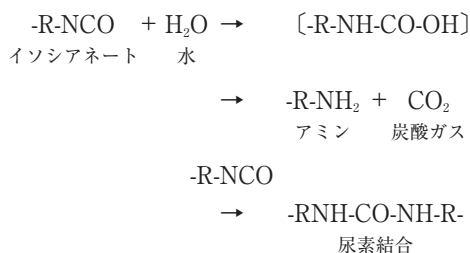
5. 炭酸ガス発泡について

ポリウレタンフォームの主原料はポリオールとポリイソシアネートである。これらの付加重合反応によって、ポリウレタンと呼ばれる高分子化合物が生成する。



その生成過程で原料中に予め混合しておいた発泡剤（フルオロカーボン類など）を反応熱により気化させて、発泡・硬化させることにより、ポリウレタンフォームが得られる。

また配合剤として水を使用すると、水とポリイソシアネートとの反応により炭酸ガスが発生する。この反応を利用して、炭酸ガス発泡ポリウレタンフォームが得られる。このとき生成する尿素結合はウレタン樹脂中に導入される。



この方法は、古くから知られていたが、前述の通り、炭酸ガスはフルオロカーボン類と比較して熱伝導率が高いこと、また一般に炭酸ガス発生の際に生成する尿素結合はウレタン結合と比較して柔軟性に乏しく、フォームの脆化を招くため、

炭酸ガス単独での発泡により、物性の良好な硬質ポリウレタンフォームを得ることは困難であった。

本製品開発にあたっては、実用性の高い炭酸ガス発泡ポリウレタンフォームを得るため、主原料であるポリオール、ポリイソシアネートの他、触媒、各種添加剤等の種類や組み合わせを検討し、物性等の改善を図った。

6. 炭酸ガス発泡フォームナートカバーの諸特性

6.1 断熱性

6.1.1 ポリウレタンフォームの外観

ポリウレタンフォームのSEM観察像を写真1、写真2に示した。

硬質ポリウレタンフォームの熱伝導率は、気泡内ガス及び樹脂による伝導、気泡膜間の輻射及び気泡内ガスの対流の熱伝達3要素を包含する見掛けの熱伝導率である。気泡内ガスの熱伝導率は、ガスの組成によって定まる。よって炭酸ガス発泡ウレタンフォームの場合は、炭酸ガスの熱伝導率に依存する。特に低密度フォームの場合、樹脂の容積分率が非常に小さいので、フォームの熱伝導率に占める樹脂の影響は小さい。従って炭酸ガス発泡フォームを低熱伝導率化するためには、フォーム内の対流や気泡膜間の輻射を小さくすること、すなわちセルの微小化を図ることが最も有効であると考えられる。

主にポリウレタン原液の配合検討により、炭酸

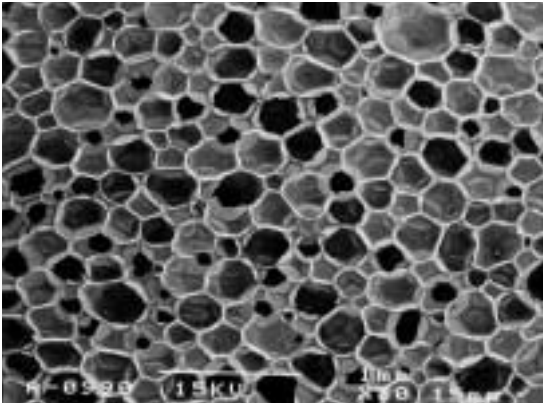


写真1 炭酸ガス発泡品のSEM観察像

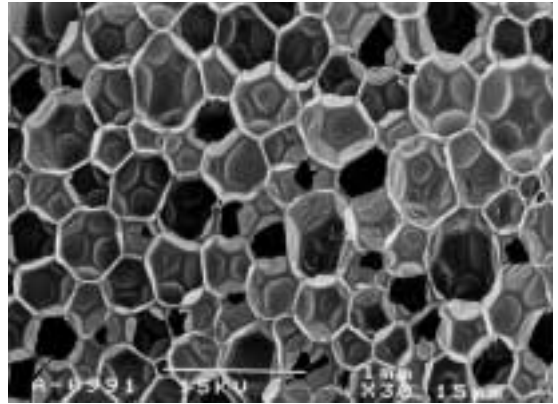


写真2 現行品のSEM観察像

ガス発泡品のフォームセル径は現行品の半分程度にまで微小化することができた。

6.1.2 熱伝導率の経時変化特性

ポリウレタンフォームの熱伝導率の経時変化を図2に示す。

現行品はほとんど劣化が認められないのに対し、炭酸ガス発泡品は経時1年で約8%大きい値となった。一般に熱伝導率の増加は、気泡内ガスが気泡膜を通して、外気（空気）と置き換わることによって生じると考えられている。硬質ポリウレタンフォームの気泡内ガスは、表面を被覆せずにフォームをそのまま空気中に放置すると、雰囲気と気泡内とで気泡膜を通して、気泡内ガス組成が雰囲気の空気のそれと平衡に達するまで相互交換する。これに伴って熱伝導率も徐々に増大する。なお、フルオロカーボンの場合、膜透過性は炭酸ガスに比べ非常に小さいので、実際上問題とするほ

どには拡散せず、このため熱伝導率の経時変化も小さくなるものと考えられる。

6.1.3 熱伝導率の温度依存性

実機の低温配管を想定した場合、熱伝導率の温度依存性が重要となる。実機施工を想定する条件として、フォームナートカバー製造後約1年において、配管への取り付けが終了し、それ以降は雰囲気低温域にあること、またポリウレタンフォームが面材と一体化していることなどから、熱伝導率の経時変化は無視できるものとする。このとき、熱伝導率の温度依存性は図3のようになり、次の実験式で近似される。

①炭酸ガス発泡品の熱伝導率

$$\lambda = 0.0239 + 6.58 \times 10^{-5} \theta \quad (\text{経時変化を考慮})$$

②現行品の熱伝導率²⁾

$$\lambda = 0.0249 + 7.12 \times 10^{-5} \theta \quad (-180 \leq \theta < -50 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$\lambda = 0.0202 - 3.13 \times 10^{-5} \theta$$

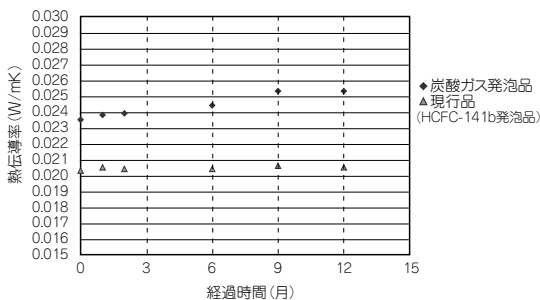


図2 熱伝導率の経時変化（常温）

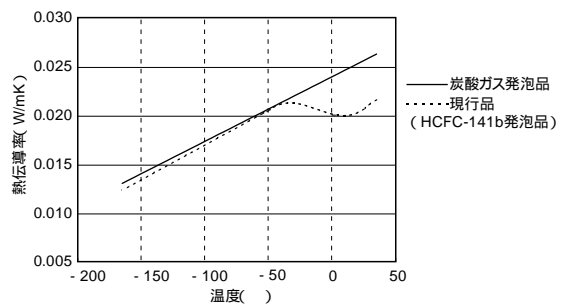


図3 熱伝導率の温度依存性

$$+ 1.23 \times 10^{-6} \theta^2$$

$$+ 3.43 \times 10^{-6} \theta^3 \quad (-50 \leq \theta < 25^\circ\text{C})$$

$$\lambda = 0.0186 + 8.53 \times 10^{-6} \theta \quad (25 \leq \theta < 50^\circ\text{C})$$

ただし λ : 熱伝導率 (W/mK)

θ : 温度 (°C)

現行品の熱伝導率は低温領域に極大点と極小点をもつ。この特異な現象はフルオロカーボンガスの相変化によるものと考えられている。一方、炭酸ガス発泡品の場合は直線関係となる。

現行品と炭酸ガス発泡品を比較すると、 -40°C ~ 常温の領域においては、炭酸ガス発泡品の熱伝導率が顕著に大きくなる傾向があるが、それ以下の温度域においては大きな差は認められなかった。

6.1.4 保冷厚さの計算例

保冷厚さの計算例として、LNG 配管 (内部温度 -162°C) を想定したフォームナートカバーの保冷厚さを算出した。環境条件として、外気温度 30°C 、相対湿度 85% の条件に対する保冷厚さを、保冷対象の配管径毎に算出した。計算方法は JIS A9501 にもとづき、次式を用いた。

算出結果を表 2 に示す。

$$d_i \cdot \ln(d_i/d_o) = \frac{2\lambda_m(\theta_o - \theta_s)}{(\theta_s - \theta_r)}$$

$$X = \frac{d_i - d_o}{2}$$

ここに、

X : 保冷厚さ (m)

d_o : 保冷材の内径 (配管の外径) (m)

d_i : 保冷材の外径 (m)

θ_o : 配管の内部温度

(保冷材の内表面温度) -162°C)

θ_s : 保冷材の外表面温度 (°C)

θ_r : 外気温度 30°C)

λ_m : 平均熱伝導率 (W/(mK))

: 表面熱伝達率 $8 \text{ (W/(m}^2\text{K))}$

ただし、 θ_s は露点温度に設定した。また λ_m は 6.1.3 項の λ の式を θ で積分して得られる。

現行品と炭酸ガス発泡品の熱伝導率の差によって生じる、保冷厚さの差異は 1B 配管で約 4mm、20B では約 7mm と微小であった。また炭酸ガス発泡品について、相対湿度を 1% 下げると、保冷厚みは現行品と同等となった。よって LNG 等の極低温の配管施工については、炭酸ガス発泡品は現行品と遜色ない断熱性能を有するものと考えられる。

6.2 フォームナートカバーの機械的・物理的特性

6.2.1 常温における機械的・物理的特性

フォームナートカバーの諸物性の測定結果を表 3 に示す。炭酸ガス発泡品は、現行品と比較して、

表 2 LNG 配管用フォームナートカバーの保冷厚さ (計算例)

管の呼び径		保冷厚さ計算値 (mm)			管の呼び径		保冷厚さ計算値 (mm)		
		炭酸ガス発泡品		現行品			炭酸ガス発泡品		現行品
B	A	算出条件 1	算出条件 2	算出条件 1	B	A	算出条件 1	算出条件 2	算出条件 1
3/4	20	74.8	70.9	71.1	8	200	117.2	110.7	111.1
1	25	78.7	74.9	74.9	10	250	121.7	114.9	115.4
1 1/2	40	85.4	80.9	81.2	12	300	125.4	118.3	118.8
2	50	89.8	85.0	85.4	14	350	127.7	120.4	120.9
3	80	97.8	92.6	93.0	16	400	130.4	122.9	123.4
4	100	103.2	97.6	98.0	18	450	132.7	125.0	125.5
6	150	111.3	105.2	105.6	20	500	134.7	126.8	127.3

計算

算出条件 1 : 外気温度 30°C , 相対湿度 85% , 内部温度 -162°C , カバー表面温度 27.2°C (露点温度)

算出条件 2 : 外気温度 30°C , 相対湿度 84% , 内部温度 -162°C , カバー表面温度 27.0°C (露点温度)

なお実際の保冷厚さは、これに安全率を見込んで設計される。

表3 フォームナートカバーの物性測定結果 (例)

試験項目	試験方法	試験温度	単位	炭酸ガス発泡品	現行品	規格値
密度	JIS A9511	常温	kg/m ³	53.7	39.0	35以上
圧縮強さ	JIS A9511	常温	N/cm ²	23.9	21.9	20以上
曲げ強さ	JIS A9511	常温	N/cm ²	64.4	33.3	25以上
引張強さ	ISO 1926	常温	N/cm ²	57.0	36.9	-
		- 196	N/cm ²	95.7	46.7	-
引張熱応力	(ISO 1926)	25 - 196	N/cm ²	21.8	14.1	-
低温安全率	(引張強さ/引張熱応力)	25 - 196	%	439	331	-
燃焼性	JIS A9511	常温	-	合格	合格	合格
吸水量	JIS A9511	常温	g/100cm ²	1.5	2.1	3.0以下
独立気泡率	ASTM D2856	常温	%	92	93	-

規格値はJIS A9511, 保温筒2号のもの

コア密度が約35%大きい。これは現行品が成形体の外表面にスキン層と呼ばれる高密度の層を有し、相対的にコアフォームの密度が小さくなるのに対して、炭酸ガス発泡品は密度が全体を通してほぼ均一となるためと考えられる。なお成形時の原液使用量は現行とほぼ同等であり、成形品の重量も現行と同等である。

また常温における機械的強度は現行品と同等以上である。

6.2.2 耐低温性について

フォームナートカバーは低温配管に使用されるため、耐低温性が要求される。

耐低温性を評価する尺度として、低温における引張強さと熱応力との比を用いることができる。常温で拘束状態にしたダンベル型試験片を液体窒素で冷却したときに発生する熱応力と、液体窒素中における引張強さの測定例を表3に示した。

この測定結果例に見られるように、炭酸ガス発泡品は、熱収縮による応力に対して、引張強さは十分大きく、現行品と同等以上の安全率を示した。このため、炭酸ガス発泡品は低温下において、現行品と同様、熱応力により、クラック等が発生することはないと考えられる。

6.3 保冷性能評価試験

6.3.1 試験方法

20B鋼管を使用して、実機を想定した保冷構造により、炭酸ガス発泡品と現行品の保冷性能の比較評価を行った。試験体の概略を図4に示した。

なお保冷厚さは同一とした。

鋼管の内部に液体窒素導入管を通して、液体窒素を間接的に導入し、鋼管内部温度を1時間あたり約30℃の速さで冷却した。鋼管の表面温度が約-162℃に達した後、この温度を維持し、試験体各部の温度が定常状態になるまで冷却を継続した。

定常状態において、試験体各部に取り付けた熱

表4 保冷性能確認試験結果

温度測定部位		炭酸ガス発泡品	現行品
鋼管表面	上側	- 160.2	- 160.0
	下側	- 167.1	- 167.5
カバー表面	上側	21.9	21.9
	下側	17.0	17.5
注入フォーム表面	上側	20.9	21.0
	下側	18.2	18.4
外気温度	上側	21.9	21.9
	下側	19.6	20.0

温度は定常状態(冷却開始後20~25時間)における平均値

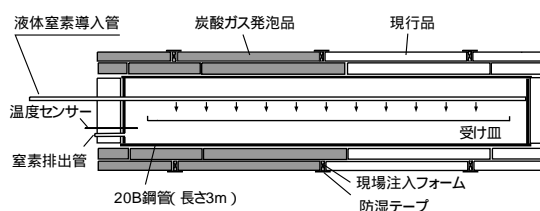


図4 保冷性能評価試験体・概略図

電対により温度を測定した。また冷却後、液体窒素の供給を止めて、試験体を自然昇温させた。試験体各部の温度が常温に戻った後、試験体を解体して、異常の有無を目視で観察した。

6.3.2 保冷性能評価試験結果

定常状態における、フォームナートカバー各部の温度測定結果を表4に示した。炭酸ガス発泡品および現行品は、定常冷却状態において、その表面温度に大きな差異は認められなかった。また解体後の開発品、現行品のいずれについても、クラックなどの異常の発生は認められなかった。

以上の結果から、炭酸ガス発泡品の保冷性能は現行品と実用上同等と考えられた。

7. おわりに

現在、硬質ポリウレタンフォームの発泡剤として使用されているHCFC-141bは、わずかながらオゾン破壊能を有しており、削減・全廃に向けて規制がなされている。国際的には、モントリオール議定書により、漸次削減と2020年の全廃が決められており、一方、日本国内においては、2003年末の全廃予定となっている。

これに先駆けて、本稿では、炭酸ガス発泡によ

るフォームナートカバーの諸特性について紹介した。従来、炭酸ガス発泡品はポリウレタンフォームの熱伝導率が大きくなり、断熱性能が低下するといった問題があったが、フォームセルの微小化、また面材との一体化により熱伝導率の経時変化を極小化することにより、現行品と遜色ないレベルの性能を有する炭酸ガス発泡フォームナートカバーが得られた。

本稿がフォームナート製品のユーザー各位の参考となれば幸いである。

参考文献

- 1) 通産省化学品審議会オゾン層保護対策部会中間報告書「今後のオゾン層保護対策の在り方について」、1996年
- 2) 菊池，服部ほか：「CFCフリーフォームナートカバーの特性」ニチアス技術時報，No.279，第2号，1993年

筆者紹介



瀬川 美能留

鶴見研究所
保冷分野