



Title	発泡プラスチック系断熱材の劣化メカニズムとその耐久性に関する研究
Author(s)	任, 裕彬
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16351号
Issue Date	2025-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16351
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95057
Type	doctoral thesis
File Information	Leem_Yoobin.pdf



発泡プラスチック系断熱材の劣化メカニズム
とその耐久性に関する研究

**Degradation mechanism and durability of
foamed plastic insulation**

2025年2月

北海道大学大学院工学院 空間性能システム専攻

建築システム講座 建築材料学研究室

任 裕彬

目次

学位論文内容の要旨	IV
1. 序論	3
1.1. 持続可能な発展目標と建物の省エネー	3
1.2. 建築用断熱材の種類と発泡プラスチック断熱材に関して	4
1.3. 発泡プラスチック断熱材の劣化に関わる既往研究	5
1.3.1. 発泡プラスチック断熱材内部の発泡ガスの放出	5
1.3.2. 水分による発泡プラスチック断熱材の劣化	6
1.4. 発泡プラスチック断熱材の現在基準評価	7
1.5. 本研究の目的	9
1.6. 本研究の構成	10
1.7. 第1章の参考文献	12
2. 断熱材の設置環境	17
2.1. 概説	17
2.2. 断熱材が置かれている環境の既往報告	17
2.3. PLS解析を用いた住宅の床下温湿度推定手法に関する基礎的研究	18
2.3.1. 研究の概説	18
2.3.2. 実験	19
2.3.2.1. 木造住宅の床下環境の測定	19
2.3.2.2. 周辺気象データの修得	20
2.3.3. PLS解析について	20
2.3.4. 本研究で用いたPLS解析について	21
2.3.5. 解析結果	22
2.3.5.1. PLSを用いた周辺気象データから測定データを推定	22
2.4. 第2章の結論	35
2.5. 第2章の参考文献	36
3. 発泡プラスチック断熱材の長期性能及び長期間&水蒸気による劣化における物理化	

学的特性	39
3.1. 概説	39
3.2. 実験の概要	40
3.2.1. 材料.....	40
3.2.2. 水蒸気による劣化法.....	40
3.2.3. <i>X-ray computed tomography (CT)</i>	41
3.2.4. ガス吸着法.....	42
3.2.5. 膨潤度測定.....	42
3.2.6. <i>Differential scanning calorimetry (DSC)</i>	42
3.2.7. <i>Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)</i>	43
3.2.8. <i>Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)</i>	43
3.2.9. 高湿度-低湿度サイクル試験における熱伝導率の経時変化	43
3.3. 実験結果.....	44
3.3.1. 劣化による形態学的特性と重量変化.....	44
3.3.2. 劣化による高分子ネットワークの変化.....	50
3.3.3. 劣化による化学的变化.....	53
3.3.4. 長期にわたる湿度が熱伝導率に及ぼす影響.....	59
3.4. 3章の結論	60
3.5. 3章の参考文献	61
4. フィラー入り発泡プラスチック断熱材の形態学的特徴と劣化における物理化学的変化 67	
4.1. 概説	67
4.2. 実験の概要	68
4.2.1. 実験材料.....	68
4.2.2. 水蒸気による劣化方法.....	69
4.2.3. <i>X線 CT (X-CT)</i>	70
4.2.4. <i>Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)</i>	70
4.2.5. <i>Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)</i>	71
4.3. 実験結果.....	71

4.3.1.	劣化による形態的变化.....	71
4.3.2.	劣化による化学的变化.....	75
4.4.	4章の結論.....	81
4.5.	4章の参考文献.....	82
5.	結論.....	87
5.1.	概説.....	87
5.2.	多種ガス拡散とセル内圧変化.....	88
5.3.	セルを構成する分子構造の変化、それを通じたセル構造の変化.....	88
5.4.	その他の影響によるセル構造変化.....	89
5.5.	補足1.測定方法についての課題.....	89
5.6.	補足2.繊維系断熱材の長期耐久性.....	90
5.7.	第5章の結論.....	90
5.8.	第5章の参考文献.....	91

学位論文内容の要旨

・学位論文題名

発泡プラスチック系断熱材の劣化メカニズムとその耐久性に関する研究

(Degradation mechanism and durability of foamed plastic insulation)

持続可能な目標や地球環境保護の実現に向け、世界各国では二酸化炭素排出を減らすための政策や取り組みが進められている。IEA (International Energy Agency) が 2023 年に公表したデータによれば、全世界の二酸化炭素排出量のうち建築分野が占める割合は 37%に達しており、他の分野よりも大きな影響を及ぼしている。このような背景の中、断熱材は建築物のエネルギー効率を向上させる基礎的な要素として、建物を通る熱を遮断し、エネルギー使用を最適化する役割を担う。特に、カーボンニュートラルの達成を目指す世界的な取り組みとして、ZEB (Zero energy building) や ZEH (Zero energy house) といった制度が導入され、断熱材に対する性能基準を一層厳格化されている。このため、断熱材の性能向上を目的とした研究が数多く進められている。断熱材は分類としては大きく発泡プラスチック断熱材と繊維系断熱材の 2 種類に分けられる。その中でも、発泡プラスチック断熱材は長期耐久性があり、水分への強さが評価され、全世界で広く使われている。しかし、近年ではこの発泡プラスチック断熱材の長期性能や水分への耐久性に関して問題視する指摘が報告がされている。このような現状を踏まえ、本論文では「発泡プラスチック断熱材を劣悪な環境条件に暴露した際の変化を明らかにし、その材料学的劣化メカニズムを解明することで、劣化対策を構築するための基盤を整える」ことを目的とする。本論文は、全 5 章で構成されており以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、研究背景、本研究に関わる既往の研究、研究目的・構成について述べる。研究背景では、近年、発泡プラスチック断熱材が長期劣化や水分による劣化で断熱性能が変化したとの報告があり、現在の建築用断熱材の規格では長期劣化の要因が十分考慮されていない点を指摘する。本研究の目的を達成すべく、既往研究から報告された発泡プラスチック断熱材の劣化要因（発泡ガスの放出や水分の侵入など）を調査し、劣悪な環境条件に断熱材を暴露する実験を通じて、断熱材の種類ごとの劣化特性を検証する。

第 2 章では、断熱材が設置される環境を包括的に把握することを目的として、断熱材設置環境を実測と、既往論文を基にした環境条件の調査を行った。実測は、断熱材設置環境の一

例として床下環境を選択し、詳細な測定を実施した。その結果、床下の湿度環境は測定した住宅共通して夏場に 80%以上に達し、住宅の設備条件によっては相対湿度が 95%を超えるケースも確認された。また、既往論文を基にした調査では、床下以外の設置場所として壁体内や屋根裏など、さらに国内の各地条件においても調査を行った。その結果、どの設置箇所においても断熱材は高湿度環境に暴露されていることが明らかとなった。

第 3 章では、発泡プラスチック断熱材の長期性能および水蒸気による劣化に着目し、その物理化学的变化を解析してその劣化メカニズムを解明した。第 2 章から得られた断熱材設置環境の知見を基に、夏場を想定した 50°C・相対湿度 90%以上の条件で 2 週間暴露した劣化条件（水蒸気による劣化）と、20°C・相対湿度 50-70%の条件で 1 年半保持した長期劣化条件（経年劣化）を設定した。これらの劣化条件下での断熱材を、形態学的（X 線 CT、ガス吸着法）、ポリマーネットワーク（膨潤度評価、示差走査熱量測定）、化学的特性（フーリエ変換赤外線分光法、熱分解ガスクロマトグラフィー）および熱伝導率の観点からを評価し、発泡プラスチック断熱材の劣化メカニズムを検討した。その結果、断熱材の種類により劣化挙動が異なり、経年劣化及び水分による劣化が化学的に変化を引き起こし、セル構造の不均一化を通して断熱性能に影響を与えていることを確認した。

第 4 章では、第 3 章で明らかになった既存の劣化メカニズムを基に、最先端発泡プラスチック断熱材の劣化における物理化学的な変化を評価した。具体的には、押出法ポリスチレンフォーム（XPS）とグラファイトが添加された XPS を比較し、長期間及び水分による劣化条件下でその変化を調査した。その結果、グラファイト入りの XPS が XPS より劣化による変化が少なく、フィラーの添加が耐久性の向上に寄与する可能性が示された。

第 5 章「結論」では、本論文で得られた発泡プラスチック断熱材の劣化メカニズムを総括し、今後の展望について述べた。本研究は、断熱材の性能向上に向けた基礎的知見を提供し、劣化対策の構築に寄与することを目指している。

第1章 序論

1. 序論

1.1. 持続可能な発展目標と建物の省エネ―

持続可能な発展は 21 世紀の重要な課題の一つであり、気候変動といった地球規模の問題を解決するために、国際社会が一体となって行動することが求められている。2015 年に UN の持続可能な発展会議から挙げられた「持続可能な開発目標（Sustainable development Goals : SDGs）」は、2030 年までに達成すべき 17 の目標と 169 のターゲットを含んでおり、世界におけるビジョンとして扱われている。SDGs の目標である 13「Take urgent action to combat climate change and its impacts」によると GHG（Greenhouse gas）排出を 2030 年まで 43%を減らし、2050 年までネットゼロ（温室効果ガスの排出量を「正味ゼロ」）にすることを目標としている [1]。

建築物の長期耐久性が議論されており、構造体だけでなく、設置されている断熱材においても省エネルギーの観点から意識が高まりつつある。日本の省エネルギー基準は、住宅や建築物の省エネ性能を評価するために昭和 55 年に策定され、その後、平成 4 年と平成 11 年に改定されて強化されてきた。また、平成 25 年の改正では、従来の外壁や窓などの外皮の断熱性能評価に加えて、設備や建物全体の省エネ性能を評価する「一次エネルギー消費量基準」が新たに導入された。平成 28 年度には「建築物のエネルギー消費性能の向上に関する法律」（建築物省エネ法）が制定され、建築物省エネ法に基づく新しい省エネ基準として施行されました [2]。

さらに、令和 2 年には、2050 年に向けてカーボンニュートラルの実現を目指すことを内閣省から宣言されており、住宅・建築物における ZEH（Zero energy house）・ZEB（Zero energy building）基準の水準が確保させることを目指し、国土交通省から暖房機にかかる一次エネルギー消費量の削減率（概ね 30%削減、概ね 40%削減）考慮、暖房機がない地域の場合、冷房一次エネルギー消費量や建材の使用実態を考慮されて法律を改正している [3]。

2023 年の全世界における建物に起因する二酸化炭素排出量は 37%として報告されており、最も多い割合を占めている [4]。一方で、日本の二酸化炭素排出量は、2013 年、1300 百万トンの排出量を出した時点を始め、減少する一方であり、2022 年の時点で 1037 百万トンの二酸化炭素排出量を示した [5]。

1.2. 建築用断熱材の種類と発泡プラスチック断熱材に関して

建築用断熱材としては使われている種類は大きく二つで分類することができる。その一が繊維系断熱材であり、もう一つが発泡プラスチック断熱材である。繊維系断熱材は各種類の繊維で構成されており、繊維の間に空気をためておくことで断熱性を維持する。発泡プラスチック断熱材はプラスチックを発泡ガスから発泡させ、その内部に発泡ガスを溜めておくことで断熱性を維持する。発泡ガスは空気より低い熱伝導性を有しているため、発泡ガスを溜めている発泡プラスチック断熱材は繊維系断熱材より低い熱伝導性を有している傾向がある。日本における断熱材のシェアに関して、経済産業省の資料によると繊維系断熱材の市場シェアは約 64%を占めており、発泡プラスチック断熱材は 34%を占めている。

	繊維系							発泡プラスチック系						
	グラスウール			ロックウール			セルローズファイバー	押出法ポリスチレンフォーム	硬質ウレタンフォーム		高発泡ポリエチレン	ビーズ法ポリスチレンフォーム	フェノールフォーム	
出荷割合	56%			9%			1%未満	12%	14%		0%	6%	2%	
	内訳		吹込み品	内訳		吹込み品	1%未満	12%	内訳		0%	6%	2%	
	成形品	吹込み品		成形品	吹込み品				ボード品	吹付け品				
54%	2%	8%	1%	1%	13%									
メーカー	4社	4社	4社	3社	2社	1社	4社	3社	14社	5社	11社	1社	41社	2社

Figure 1. Share of insulation by type [6]

断熱材の種類の一つである、発泡プラスチック断熱材は、孔質構造を含む高分子マトリックスで構成されている [7]。繊維系断熱材より優れている断熱性 [8,9] と水分に対して耐久性を持っていること [10, 11] で多いシェアを占めているが、繊維系断熱材のコストが発泡プラスチック断熱材より安く策定されていることが繊維系断熱材の高いシェアを有する一つの要素であると考えられる。しかし、近年で、発泡プラスチック断熱材の長期性能や水分への耐久性が指摘されている。このような課題を踏まえ、発泡プラスチック断熱材の劣化や耐久性を正確に把握することは、長期的な断熱性能の変化を考慮した環境設計や耐久性向上に向けた技術基盤の構築に不可欠である。その劣化を把握する初段階として、発泡プラスチック断熱材の劣化に対して報告している既往論文を調べる。

1.3. 発泡プラスチック断熱材の劣化に関わる既往研究

本論文の研究目的は、発泡プラスチック断熱材の劣化メカニズムの解明である。これには、既往研究から2つの要因が挙げられている。まず、発泡プラスチック断熱材内部に存在する発泡ガス放出によって断熱材内部のガスが空気に置換される現象である。1.2 からでも記述したように発泡ガスは空気に比べ低い熱伝導率を有しており、発泡プラスチック断熱材内部の発泡ガスが空気に置換される現象から熱伝導率が上昇する傾向を表す。他の劣化要因としては、断熱材内に水分が浸透することで起きる劣化が挙げられる。具体的な既往研究に関しては下記に示す。

1.3.1. 発泡プラスチック断熱材内部の発泡ガスの放出

Choi らは、EPS (Expanded polystyrene foam) とポリウレタンフォームを 5000 日間壁の中に設置し、その熱伝導率を測定した。その結果、EPS の場合は、初期状態より約 40% の熱抵抗値が下がっている傾向を表し、ポリウレタンフォームに関しては、初期状態より約 25% の熱抵抗値の減少を表した。また、熱抵抗値の減少の要因として、発泡ガスの放出を挙げている [12]。Kondo らは、発泡プラスチック断熱材の長期断熱性能に関して報告をしており、ISO 11565 [13] (断熱材の経年劣化—独立気泡発泡プラスチックの熱抵抗の長期変化の測定) の方法によって断熱材の断熱性能を長期間測定した。断熱材を 60℃ の高温に暴露させ、熱伝導率を測定した結果、一部の断熱材において熱伝導率劣化が加速化されることを確認した。その原因としては、高温に曝すことによって発泡ガスや空気の移動が加速したことを挙げている [14]。上記の既往論文により、断熱材内部の発泡ガスが外へ放出される現象また空気が断熱材の内部に入ってガスが置換される現象が起こることで、断熱材の性能が低下すると報告していることを確認した。これらの報告より、断熱材内部の発泡ガスや空気の拡散が断熱材性能の重要な劣化要素であると考えられる。そのため、J. Adersons らは、独立気泡を持つ低密度ポリウレタンフォームを用いて、その発泡ガス、空気、二酸化炭素の分散係数から熱伝導率を予測するための推定式を報告した [15]。L.Pilon らは、独立気泡を持つフォームにおいてフォームの形や環境条件を考慮したガスの拡散現象に関するモデルを報告している [16]。

1.3.2.水分による発泡プラスチック断熱材の劣化

Jedediah らは、Aerogel、押出法ポリスチレンフォーム、ポリウレタンフォームを用いて、相対湿度が 90%、60%、30%の条件に露出させ、これらの断熱材の熱伝導率を測定したところ、押出法ポリスチレンフォームでは湿度による変化は測定できなかったものの、Aerogel とポリウレタンフォームからは、初期状態から熱伝導率が上昇続ける傾向があると示し、水分を吸水すると報告した [17]。Ferenc らは、4 種類の断熱材 (mineral wool, expanded polystyrene foam (EPS), EPS with graphite, XPS) を用いて、90%の相対湿度の条件にて 20 時間露出させた結果、4 種類の断熱材は全て一定量の吸水量を見せたものの、XPS だけ熱伝導率の変化が激しくないと報告した [18]。Ákos らは、Expanded polystyrene foam の種類と質量密度による吸水量を調べている。断熱材が露出される湿度を 25%から 90%まで 5 段階に分けて、その吸水量と熱伝導率を測定した結果、質量密度が低い EPS ほど空気中から水分を吸水する傾向を示し、その水分の影響から熱伝導率が上昇することになると報告した [19]。Wang らは、建物でよく使われる 5 種類の断熱材を用いて、50%から 90%の相対湿度による熱伝導率の変化を調べた結果、ロックウールは相対湿度 30%の時点で 25.9%の熱伝導率増加率を見せて、フェノールフォームが 80%の相対湿度で 125.8%の熱伝導率の増加率を表したことを報告している [20]。Kondo らは、JIS A 1475 [21]の簡易デシケーター方によって断熱材を湿度のある状態から平衡状態を作り、断熱材ごとの通過熱流を測定した結果、発泡プラスチック断熱材の含水率に比例して高い通過熱流を示すことを報告した [22]。Khoukhi らは、EPS の含水率の情報を含む熱伝導率モデルを提案し、乾燥状態の熱伝導率モデルと含水している状態の熱伝導率の予測がだいぶ異なることを報告した [23]。上記の既往論文から、発泡プラスチック断熱材が水分によってその断熱性能が落ちている報告がされていることを確認した。一方で、発泡プラスチック断熱材の構造体である樹脂については、水分の影響で化学的特性が変化すると報告がされている [24, 25]。このことから、高湿度環境にさらされる発泡プラスチック断熱材についても、同様に材料の化学的特性が変化し、長期的な性能に影響を及ぼす可能性が考えられる。

1.4. 発泡プラスチック断熱材の現在基準評価

JIS A 9521 の建築用断熱材に関して取り上げており、住宅及び建築物において、主として常温で使用する断熱材について扱う規格である [26]。断熱材の範囲には、冷凍倉庫など特殊な温湿度環境下で使用する保温材ならびに住宅及び建築物の設備機器、配管などに使用する保温材には適応しない。JIS A 9521 では断熱材を断熱の目的で使用される材料であり、23°Cにおける熱伝導率が $0.065\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下のものと定義している。JIS の規格によると発泡プラスチック断熱材の種類及び記号に関しては Table 1 のように示している。

Table 1. 発泡プラスチック断熱材の種類及び製品記号

ビーズ法ポリスチレンフォーム断熱材	ビーズ法ポリスチレンフォーム	ポリスチレン又はその共重合体に発泡剤、難燃剤(HBCDを含まない)及び添加剤を加えた発泡性ビーズを型内発泡成形又は発泡成形したブロックから切り出した断熱材。必要に応じて面材を用いる。
押出法ポリスチレンフォーム断熱材	押出法ポリスチレンフォーム	ポリスチレン又はその共重合体に発泡剤、難燃剤(HBCDを含まない。)及び添加剤を熔融混合し、連続的に押出発泡成形した断熱材、又は押出発泡成形したブロックから切り出した断熱材。必要に応じて面材を用いる。
硬質ウレタンフォーム断熱材	硬質ウレタンフォーム	ポリイソシアネート、ポリオール及び発泡剤を主剤として、発泡成形した断熱材、発泡成形したブロックから切り出した断熱材、又は成形面材の間に発泡させ一体化した成形面材付きの断熱材。必要に応じて面材を用いる。
ポリエチレンフォーム断熱材	ポリエチレンフォーム	ポリエチレン又はその共重合体に発泡剤及び添加剤を混合して、発泡成形した断熱材。必要に応じて面材を用いる。
フェノールフォーム断熱材	フェノールフォーム	レゾール樹脂、発泡剤及び硬化剤を主剤として、成形面材の間に発泡させ、サンドイッチ状に成形した成形面材付きの断熱材又はレゾール樹脂、発泡剤及び硬化剤を主剤として、発泡成形した成形面材なしの断熱材。必要に応じて面材を用いる。

発泡プラスチック断熱材を試験する場合は、試験場所は温度 23 ± 5 °C、湿度 50 ± 20) %、試験片は試験前に上記と同様な温度及び相対湿度に 16 時間以上保持することが求められる。熱伝導率試験においては、JIS A 1412-2 [27]による熱流系による方法を用いることになる。熱流系を用いる方法の原理として、試験体と熱流系を重ね、加熱板と冷却熱板で所定の平均温度と温度差を与え定常状態とし、熱流系と試験体の同一の伝熱領域を同時に一次元で定密度の熱流が通過するようにしたもので、熱流系を介して試験体の熱抵抗と標準版の熱抵抗を比較する方法である。

吸水試験に関しては、試験片を厚さ約 25mm、幅約 100mm 及長さ 100mm の試験片を 3 個切り出し、寸法は 0.1mm の単位で測定する。スキン層または成形面材のある試料及び厚さが 25mm に満たない試料は、そのまま試験片とされる。試験方法は二つに別れる。まず、試験方法 A は、ビーズ法ポリスチレンフォーム断熱材、硬質ウレタンフォーム断熱材、ポリエチレンフォーム断熱材及びフェノールフォーム断熱材が適用される。試験片を 23 ± 3 °C の清水の入った容器の水面下 50mm に完全に埋没するように浸漬し、10 秒間経過後に試験片を取り出し、鉛直から 30°C 傾斜した網目寸法が約 3mm の金網にのせて 30 秒間放置させた後、質量を 0.01g の単位で測定し、これを基準質量とする。次に再び浸漬し、24 時間吸水させた後、基準質量測定の時と同じ方法で質量を測定する。試験方法 B はアルコール法として、押出法ポリスチレンフォームに適應される。試験片を 23 ± 3 °C の清水の入った容器の水面下 50mm に完全に埋没するように浸漬し、10 秒間経過後に試験片を取り出し、表面水分をガーゼなどで拭き取り、エタノール中に 10 秒浸漬し、再び表面をガーゼなどで拭き取り、60 分間放置した後、質量を 0.01g の単位で測定し、これを基準質量とする。次に再び浸漬し、24 時間吸水させた後、基準質量測定の時と同じ方法で質量を測定する。

発泡プラスチック断熱材の長期変化に関する促進試験に関する規格は JIS A 1486 に記載されている。具体的に、発泡プラスチック断熱材の性能の変化は使用条件および厚さ、又は製品のばらつきによって変わり、断熱材内部の気泡の分布状態、被覆層の影響によっても変わる。JIS A 1486 [28]では発泡プラスチック断熱材の発泡ガスの拡散に起因して性能が変化する長期変化を促進試験によって求める方法を示している。試験方法としては、主に常温で使用される発泡プラスチック断熱材の熱抵抗の長期的な変化を試験室において測定するための 2 つの方法として A: 一定の周囲温度に状態調節したスライスした試験片に対する短期間の測定方法と B: 被覆層のない発泡プラスチック断熱材を安全側の設計耐用期間の概

算値（25年以上）として測定する簡易試験方法に別れて、JIS A 1412-2による熱伝導率測定が行われる。試験時の各試験片の状態調節の湿度は $50\pm 20\%$ としても良いと記載されている。

1.5. 本研究の目的

温室効果ガスの中では、二酸化炭素が大きな割合を含め、地球の気候を変化させる主な要因とされている。また、上記に述べたように全世界の二酸化炭素排出量の相当部分は建物に関わる Sector から排出されている。そのため、世界各国では、建物のエネルギー効率を考慮した政策を策定し、新環境的な住宅にメリットを与えている。断熱材は建物のエネルギー効率を決める大事に要素として使われており、その機能に対する規制も厳しくなる傾向を表している。断熱材の種類の中、発泡プラスチック断熱材は他の断熱材に比べ、断熱性が優れ、水分に対して耐久性を有していることから日本で多く使われている。しかし、近年では、この断熱材が水分の影響によって断熱性能が落ちたとの報告がされつつあり、その長期性能に関する懸念も高まっている。さらに、発泡プラスチック断熱材の長期性能を決める JIS では、発泡ガスによる劣化を取り扱っているものの、材料の化学的な変化については十分に考慮されていない状況である。水分あるいは長期劣化は、断熱材樹脂の分子構造や機械的特性の低下といった現象を引き起こす可能性があるため、発泡プラスチック断熱材の劣化要因の影響をより包括的に評価することが求められている。

したがって、本研究の目的は、日本に使われている発泡プラスチック断熱材がどのような環境で使われているかの検証を行い、その環境に発泡プラスチック断熱材が長期的に露出されたときの変化に注目する。この変化を検証することで発泡プラスチック断熱材の劣化メカニズムを解明することを目的とする。

1. 6. 本研究の構成

本研究は Figure 2 に示す全 5 章より構成している。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的によって構成された。高性能の断熱材が求められているとともにその長期性能への指摘が発泡プラスチック断熱材に対してされている。加えて、発泡プラスチック断熱材の長期性能を決める規格においても限られた劣化要因しか扱っていない状況である。そのため、断熱材が実際設置される環境に露出させることで断熱材がどのような変化を起こすかを検証し、そのメカニズムを解明することを本研究の目的とする。

第 2 章「断熱材の設置環境」では、断熱材が設置されている環境の把握することと共にその環境条件の予測について構成された。断熱材の設置環境は、既往の論文から日本の建物に使われている断熱材の設置環境に関する報告を確認する。設置環境の調査においては、断熱材が建物に設置される床下、壁体内、天井裏とのデータを調べた。さらに、日本国内の各地条件において文献を調査した。断熱材設置環境の予測については、断熱材が設置された建物周辺の気象データを用いて、断熱材が設置されている天井裏、壁体中、床下といったその環境条件をわかりづらい場所を PLS 解析から推定式を構築できるか検証するとともに断熱材の環境条件に最も影響を与える気象データを採り出す。

第 3 章「発泡プラスチック断熱材の長期性能及び長期間&水蒸気による劣化における物理化学的特性」では、発泡プラスチック断熱材である押出法ポリスチレンフォーム (XPS) とフェノールフォームに対して、第 2 章から得られた断熱材設置環境の条件を基に水分による劣化と経年劣化をさせ、劣化による変化を測定することで、各々の断熱材の劣化メカニズムの解明を行う。劣化メカニズムの解明は 4 つの視点から行われる。具体的には、形態学的、高分子ネットワーク的、化学的の変化から断熱材の劣化メカニズムを解明し、その変化を測定した熱伝導率と比較することで、劣化による変化が断熱材の性能にどのような影響を与えるかを示す。

第 4 章「フィラー入り発泡プラスチック断熱材の形態学的特徴と劣化における物理化学的变化」では、押出法ポリスチレンフォームとグラファイトが添加された押出法ポリスチレンフォームを劣化させて、その変化を測定することで、最先端断熱材の耐久性に対する検証を行う。それと同時に、押出法ポリスチレンフォームに添加されたグラファイトが断熱材に導く影響を調べる。第 3 章と同様な環境条件にてサンプルを劣化させ、その変化を形態的か

つ化学的の面から測定することで最先端断熱材の耐久性を検証する。

第5章「結論」では、上記から得られた知見をもとに、発泡プラスチック断熱材の劣化メカニズムに関してまとめると同時に現在の長期性能評価の課題点に関して取り扱う。さらに、今後の研究方向性に関して構成された。

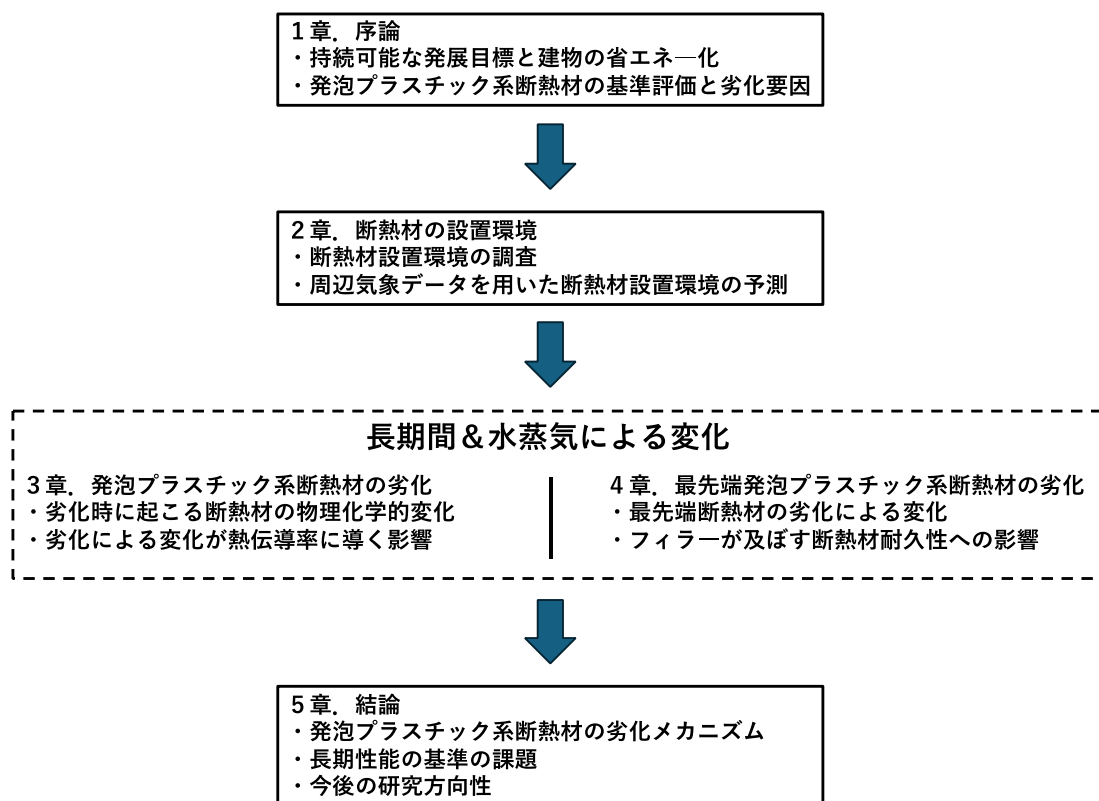


Figure 2. Composition of paper

1.7. 第1章の参考文献

- [1] UN, SDGs history, online: <https://sdgs.un.org/goals#history> 2024/11/13
- [2] 国土交通省、建築物省エネ法、online: <https://www.mlit.go.jp/jutakukentiku/house/shoenehou.html>, 2024/10/18
- [3] 内客官、国・地方脱炭素実現会議、online: <https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/datsutanso/index.html>, 2024/10/18
- [4] UN environment programme, Building Materials And The Climate: Constructing A New Future, Nairobi, 2023. Available online: <https://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/43293> (accessed on 8 November 2024)
- [5] JCCCA, 日本の二酸化炭素排出量の推移（1990-2022年度）, online: <https://www.jccca.org/download/65455>, 2024/10/18
- [6] 総合資源エネルギー調査会、建築材料等判断基準ワーキンググループとりまとめ: ガラスウール及び押出法ポリスチレンフォームに関する建材トップランナー制度の内容, online: https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shoene_shinene/sho_energy/kenchiku_zairyo/20221014_report.html, 2024/11/15
- [7] Fan-Long Ji et al., Recent trends of foaming in polymer processing: A reivew, Polymer(basel), 11(6) (2019)
- [8] Hu Zhang et al., Experimental study of the thermal conductivity of polyurethane foams, Applied thermal engineering 115 (2017) 528-538
- [9] W. Albrecht, Cell-gas composition - An important factor in the evaluation of long-term thermal conductivity in closed-cell foamed plastics, Cellular polymers 19 (2000) 319-331
- [10] Sushant Agarwak, Rakesh K. Gupta, Plastics in building and construction, Processing, materials, and applications (2017) 635-649
- [11] Dr. Mohammad S. Al-Homoud, Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials, Building and Environment, Volume 40, Issue 3, March (2005) 353-366
- [12] Hyun-Jung Choi et al., A study on variation of thermal characteristics of insulation materials for buildings according to actual long-term annual aging variation, Int J Thermophys (2018) 39:2
- [13] ISO11561 : Aging of thermal insulation materials – Determination of the long-term change in

thermal resistance of closed-cell plastics (accelerated laboratory test methods) ISO. 1999

[14] Y. Kondo et al. Measurements and numerical simulations on long term thermal performance of plastic insulation foams. *Journal of Environmental Engineering, Architectural Institute of Japan* 63 (634) (2008) 1361-1368,

[15] J. Andersons et al., Estimation of the effective diffusivity of blowing agents in closed-cell low-density polyurethane foams based on thermal aging data, *Journal of building engineering* 44 (2021) 103365

[16] L. Pilon et al., Gas diffusion in closed-cell foams, *Journal of cellular plastics* 36, 6 (2000) 451-474

[17] Jedediah B. Alvey et al., Experimental study on the effects of humidity and temperature on aerogel composite and foam insulations, *Energy and buildings* 144 (2017) 358-371

[18] F. Szodrai et al., Measurements of the thermal conductivities of some commonly used insulating materials after wetting, *Environmental engineering and management journal* 13 (2014) 11 2881-2886

[19] A. Lakatos, F. Kalmar, Analysis of water sorption and thermal conductivity of expanded polystyrene insulation materials, *Building services engineering research technology* 34(4) (2013) 407-416

[20] Y. Wang et al., The impact of temperature and relative humidity dependent thermal conductivity of insulation materials on heat transfer through the building envelope, *Journal of building engineering* 46 (2022) 103700,

[21] JIS A 1475 : 建築材料の平行含水率測定方法、2004

[22] Y. Kondo et al. Experiments on influence of moisture on thermal performance change of insulations: long term thermal performance of building insulation materials Part2. *Journal of Environmental Engineering AIJ* 75(649) (2010) 261–269

[23] M.Khoukhi et al., A dynamic thermal response on thermal conductivity at different temperature and moisture levels of EPS insulation, *Case studies in Thermal engineering* 14 (2019) 100481

[24] Eleonora Pellizzi, et al., Degradation of polyurethane ester foam artifacts: Chemical properties, mechanical properties and comparison between accelerated and natural degradation, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 107, 2014, Pages 255-261,

[25] Valentina Pintus et. al., What about phenol formaldehyde foam in modern-Contemporary art? Insights into the unaged and naturally aged material by a multi-analytical approach, *Polymers* 13

(2021) 1964

[26] JIS A 9521 : 建築用断熱材、2017

[27] JIS A 1412-2 : 熱絶縁材の熱抵抗および熱伝導率の測定方法—第2部 : 熱流計法 (HFM法)、1999

[28] JIS A 1486 : 発泡プラスチック断熱材の熱抵抗の長期変化促進試験方法、2014

第2章 断熱材の設置環境

2. 断熱材の設置環境

2.1. 概説

第1章では、持続可能な開発目標とそれに伴う2050年までのカーボンニュートラルに合わせた日本の省エネルギー基準の改正が行われ、高性能の断熱材が必要とされることを確認した。建築物においてよく使われている断熱材の中で、発泡プラスチック系は既往から長期的な耐久性が優れており、水分に強いということから日本において多く使われている。しかし、近年になり、その発泡プラスチック断熱材が長期的かつ水分から影響を受けてその性能に変化があるとの報告がされており、発泡プラスチック断熱材の劣化に関しては明らかになっておない状況である。

本章では、まず、断熱材がどのような環境に存置され、どの環境条件の影響を受けているかを確認するため、実際に建物に設置された断熱材の環境に関して既往論文から調べる。また、断熱材の設置環境である壁体内、床下、天井裏といった箇所の温度、湿度の状況は特定条件部報告があるものの、十分に明らかにされていないのが現状である。さらに、このような設置環境内に測定器を備える場合、手間がかかるといった課題がある。そのため、周辺の気象データを用いることで断熱材設置環境を推定することができるかを検証する。

2.2. 断熱材が置かれている環境の既往報告

本間らは、九州、北陸、関東、東北、関西など、日本の各地において床下に断熱材が設置されている場合、梅雨時期に断熱材がある環境はその相対湿度が90%以上、冬時期では相対湿度が70%以上の高湿度が発生することを確認している[1]。また、北山らは、建物の壁内施設において通気筒が設けられている場合であっても、機材であるコンクリートと防水層に挟まれて常に高湿度環境下に存置されることが多いと報告した[2]。大井らは、基礎断熱工法住宅における床下環境の温湿度特性を明らかにする目的から、床に通気口を有する基礎断熱工法住宅における床下温湿度環境の調査を行った[3]。その結果、7、8月における床下相対湿度は74%以上の累計率が9割以上であることを確認し、それに伴いカビ生育環境を表すパラメーター(FI)の値が夏期だけではなく、中間期(9、10月)においても高い数値を表していることを報告した。その詳細はTable 2とFigure 3に示す。続いて、澤田ら

は、青森しに位置している住宅に対して冬期間に天井裏の湿度を測定した結果、湿度環境が80%に達していると報告し、時期によっては95%を超える時も存在すると報告した [4]。

Table 2. カビ指数とカビの成長度合いの関係 [3]

カビ指数 FI	カビの生長度合
$7 \leq FI < 20$	好乾性カビの胞子が一週間で発芽する。
$20 \leq FI < 35$	中湿性カビの胞子が一週間で発芽する。
$35 \leq FI$	好乾性カビの無性的ライフサイクルが一週間で営まれる。
	(胞子発芽→菌糸伸長→胞子飛散→新たな胞子の着生)

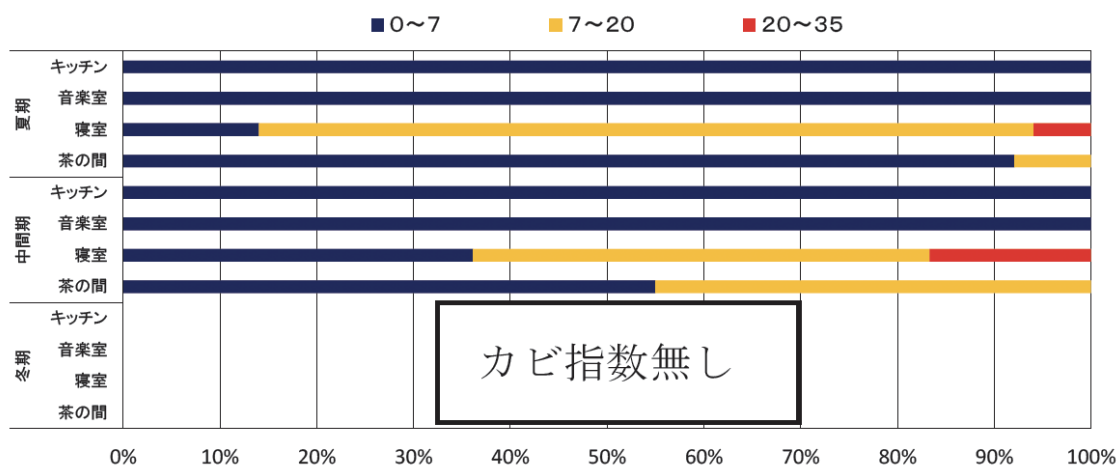


Figure 3. 夏期・中間期・冬期カビ指数度数分布 [3]

2.3. PLS 解析を用いた住宅の床下温湿度推定手法に関する基礎的研究

2.3.1. 研究の概説

本研究では、周辺の気象データを用いることで、設置環境の温湿度推定を行う手法を構築することを目的に、各地域の木造戸建て住宅の床下部の温湿度実測データに PLS（最小二乗法分析）解析を組み合わせて推定式を構築することが可能かを検討した。

これまでの研究だと、一般的に MLR（重回帰分析）解析が用いられてきたが、解析結果について PLS 解析が MLR 解析より正確度が優れていることが報告されている。Anita らは劣化された南アフリカ生態系の3つの土壌成分を予測することに対して MLR と PLS 解析を行い比較したところ、PLS の正確度が優れていることを報告している [5]。加えて、PLS 解析を用いることで断熱材環境条件に最も寄与する建物周りの気象データ要素を特定することができる利点を有している。

そのため、本研究では PLS 解析を用いて、住宅のマワらいの気象データを用いて断熱材の環境を推定することの可能性を測る。

2.3.2. 実験

2.3.2.1. 木造住宅の床下環境の測定

温湿度環境の測定は、木造住宅の居間・リビング等の居住空間の床下空間を対象に実施した。温度及び相対湿度のデータは、おんどとり TR-72wb（株式会社ティアンドデイ社製）を用いて、べた基礎レベルから 20cm 高さ（H 邸は 15cm）、換気口のない基礎壁から概ね 1 m 程度離れた場所に設置し、一時間のインターバルにて 1 年間を通して採取した。測定対象の戸建住宅の床下の主な仕様は、次の通りである。

(1) I 邸：栃木県宇都宮市（5 地域）

木造軸組構法、べた基礎、外張断熱、
基礎断熱（屋内側 XPS3bA 厚さ 50mm）

(2) M 邸：栃木県栃木市（5 地域）

木造軸組構法、べた基礎、外張断熱、
基礎断熱（屋内側 XPS3bA 厚さ 50mm、屋内側 XPS3bD 厚さ 75mm、室内空気を第 3 種換気にて床下に排風）

(3) H 邸：鹿児島県始良市（7 地域）

木造軸組構法、べた基礎（※事務所エリアのため無断熱、基礎壁に換気口あり、自然換気）

2.3.2.2. 周辺気象データの修得

2.3.2.1 節の設置環境の実住所をもとに、2.3.2.1 節の測定期間と同時期・同場所の農研機構のメッシュデータ（基準地域の約 1km 四方単位の気象データ）を農研機構から提供している「AMGSDataGetter.xmlns」のエクセルデータから取得し、日ごとの平均温度、最高温度、最低気温、降水量、日照時間、下向き長波放射量、相対湿度、風速の 8 項目のデータ点数をそろえた。なお、今回は断熱材の長期性能にかかわると考えられる温湿度条件として、脱ガスおよび結露が生じやすい環境がどの程度の期間維持されているのかを考察するため、最高気温、平均温度、最低温度、平均湿の推定を試みた。

2.3.3.PLS 解析について

PLS 解析は Partial Least Square regression の略字であり、説明変数 X の線形結合と反応変数 Y との共分散を最大化する変数を抽出することで、抽出した変数が説明できない部分に対して継続的に最小二乗法を用いることで、説明変数 X から反応変数 Y をモデリングする統計手法である。

これまでの研究で用いられていた MLR 解析は多重の反応変数 X を用いる場合、各反応変数 X が独立していると仮定して反応変数 Y のモデリングを行う。そのため、反応変数 X が相互に從属されている場合はモデリングの精度が落ちる可能性が存在する。しかし、PLS 解析では各反応係数 X の從属関係を考慮しモデリングすることから、さらに精度が高い結果を得ることができる。Farahani らは、夫婦の精神健康を予測するツールとして PLS 解析と MLR 解析を比較しており、MLR より PLS の方が解析結果をより説明できると報告している [6]。

本研究では、気象データを用いることに対して各データの從属関係を考慮し、PLS 解析を用いた。

2.3.4.本研究で用いた PLS 解析について

本研究では2.3.2.1節の実測データと、2.3.2.2節の周辺地域の気象データを組み合わせて、以下の Figure 4 ような手順で PLS 解析を行った。

PLS 解析には、Python の sklearn の PLSRegression ライブラリを参照し、解析に際して scale を 1 として、解析を行っている。PLS 解析から周辺地域の気象データから予測した断熱材の設置環境データと実測データとの決定係数、周辺地域の気象データの寄与率を獲得することができた。

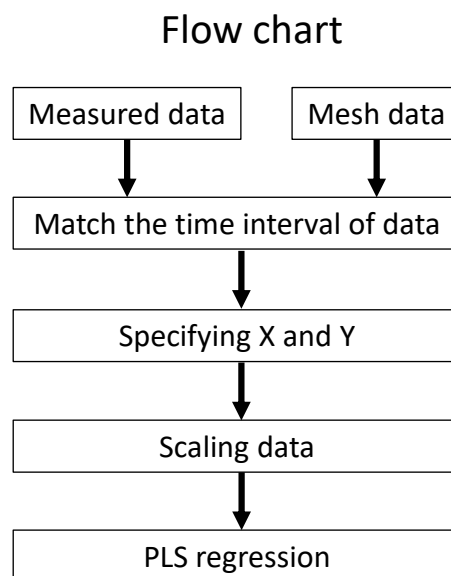


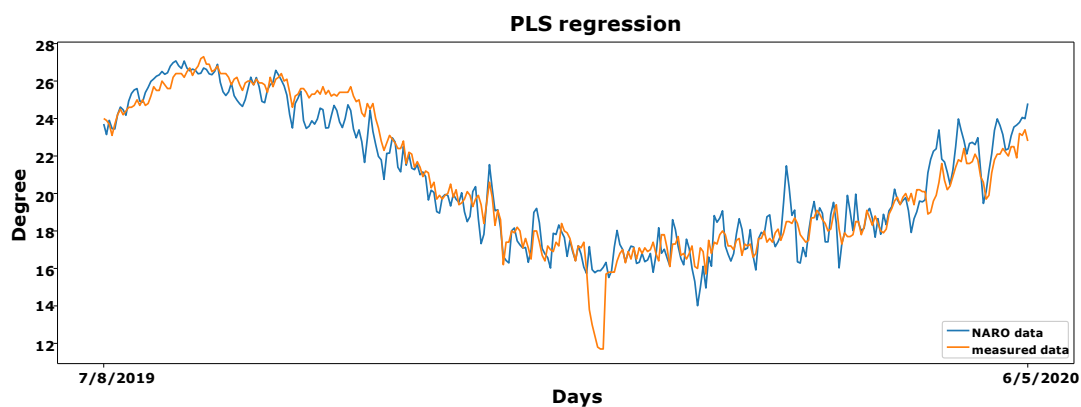
Figure 4. PLS flow chart

2.3.5.解析結果

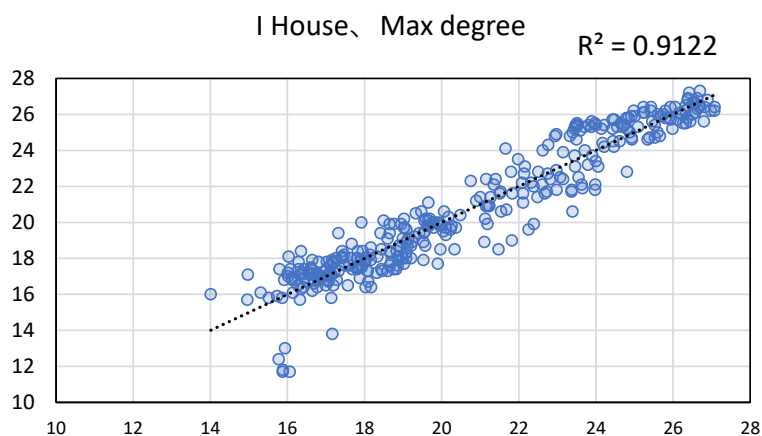
2.3.5.1. PLS を用いた周辺気象データから測定データを推定

(1) 最高気温

以下の Figure 5、Figure 6、Figure 7 に、各実測データの最高温度を反応変数 Y として得られた PLS 解析結果と実測データの比較を“-a”に、また、解析結果が実測データの最高温度をどのくらい説明できるかを示すための決定係数を“-b”に示した。

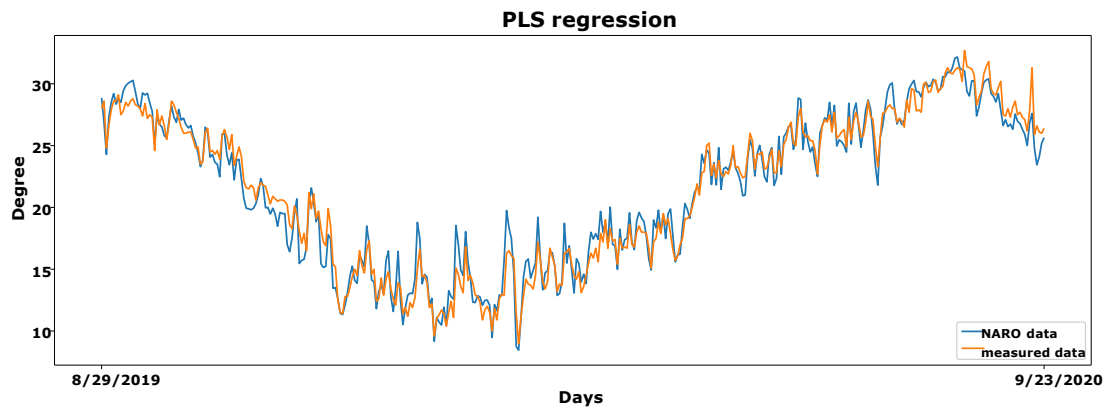


(a)

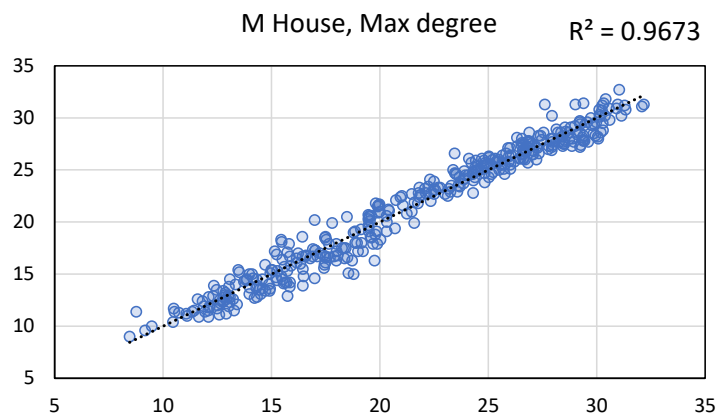


(b)

Figure 5. I house PLS regression for max degree, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data



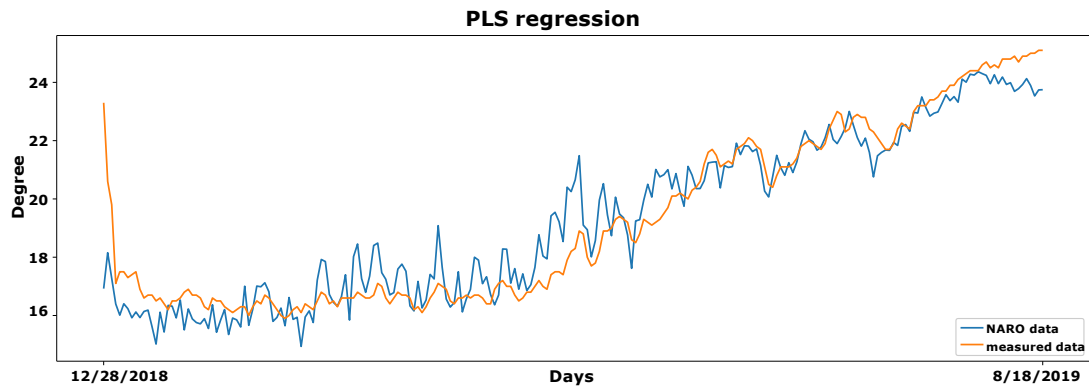
(a)



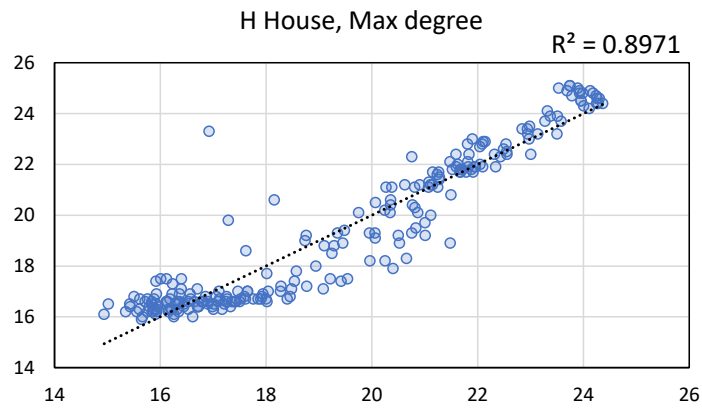
(b)

Figure 6. M house PLS regression for max degree, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data

Figure 5、Figure 6 と Figure 7 は各々、I、M、H 邸の最高気温を農研機構のデータから PLS 解析を通して推定した結果を表している。各々のグラフには、青のグラフが農研機構の建物周りの気象データから PLS 解析を通して推定したデータを表し、オレンジ色のグラフが実際測定したデータを示す。また、その下の決定係数は I、H、M の順に 0.911、0.967、0.897 として精度のよい数値を示している。



(a)

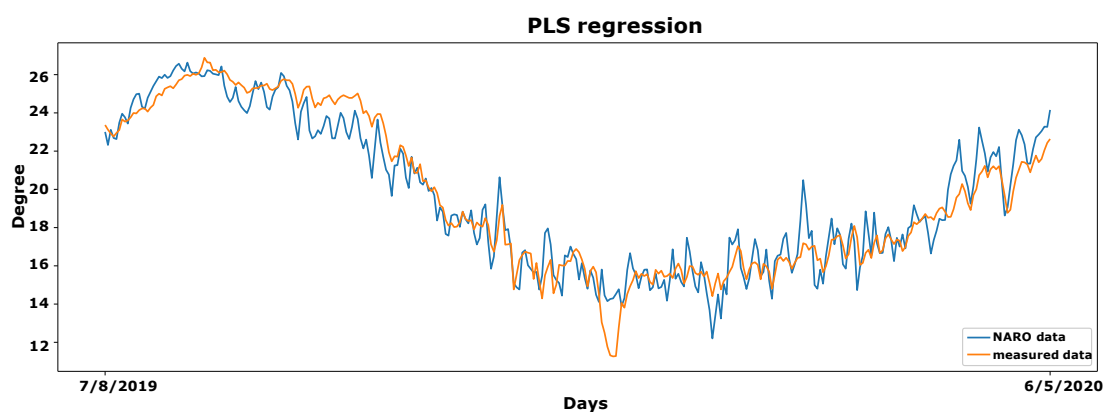


(b)

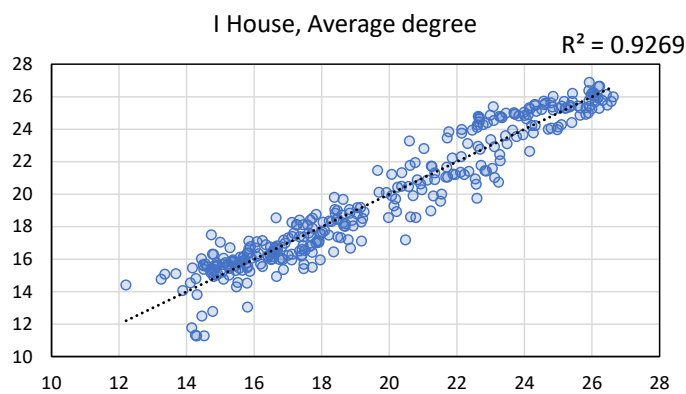
Figure 7. H house PLS regression for max degree, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data

(2) 平均気温

以下の Figure 8、Figure 9、Figure 10 に、各実測データの平均気温を反応変数 Y として得られた PLS 解析結果(NARO Data)と実測データの比較を (a) に、また、解析結果と実測データの決定係数を (b) に示した。

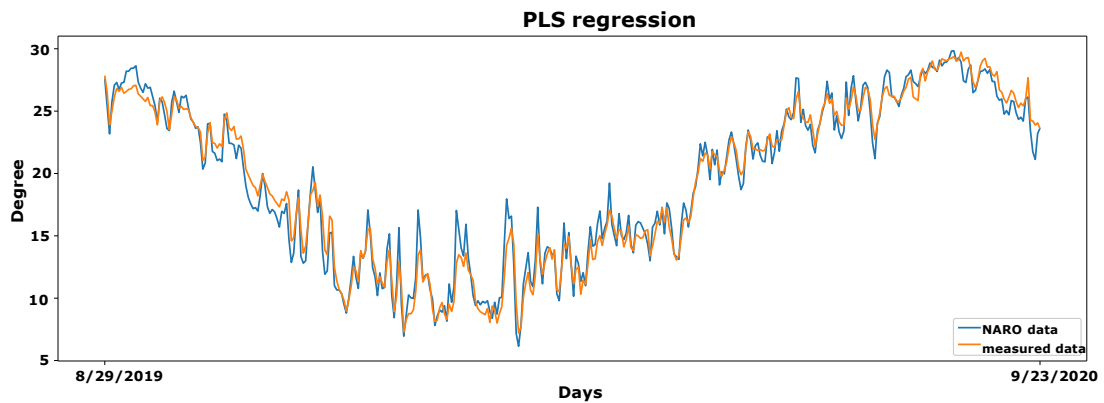


(a)

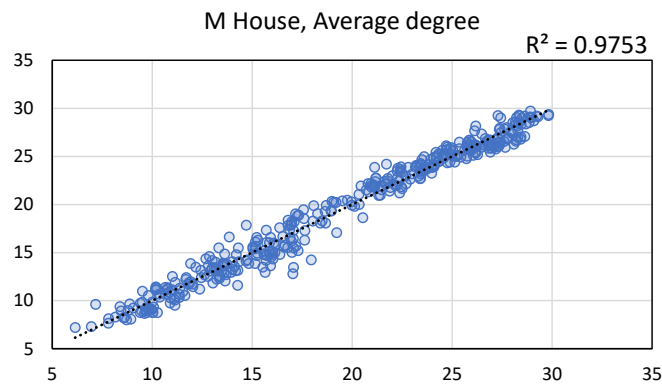


(b)

Figure 8. I house PLS regression for average degree, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data



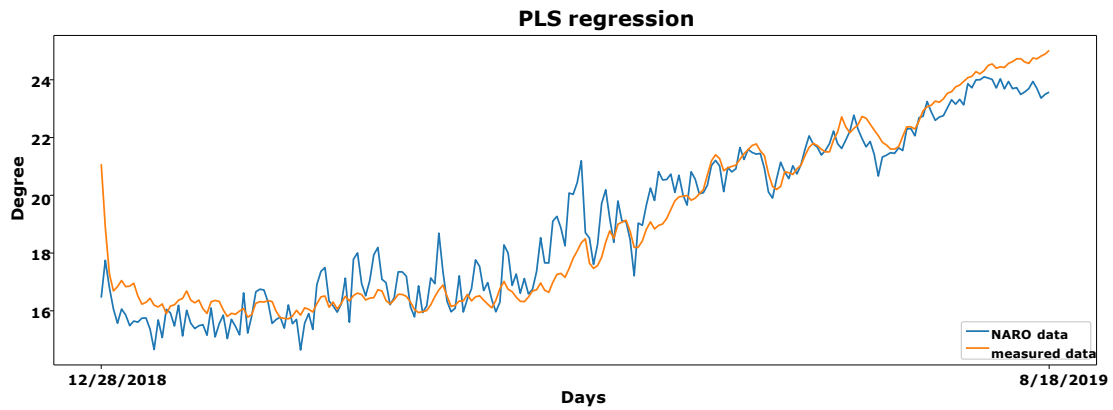
(a)



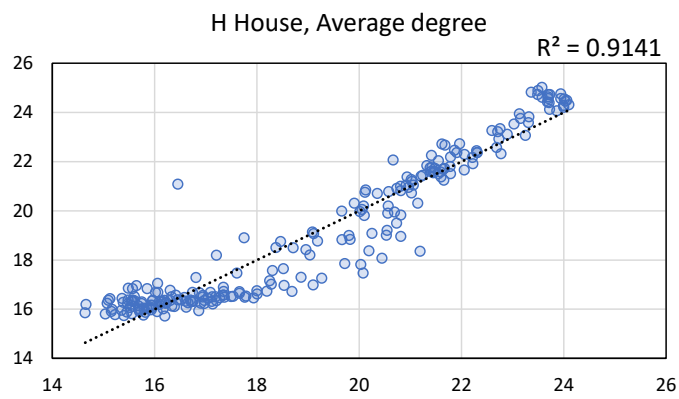
(b)

Figure 9. M house PLS regression for average degree, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data

Figure 8、Figure 9 と Figure 10 は各々、I、M、H 邸の平均気温を農研機構のデータから PLS 解析を通して推定した結果を表している。各々のグラフには、青のグラフが農研機構の建物周りの気象データから PLS 解析を通して推定したデータを表し、オレンジ色のグラフが実際測定したデータを示す。また、その下の決定係数は I、H、M の順に 0.927、0.975、0.914 として精度のよい数値を示している。



(a)

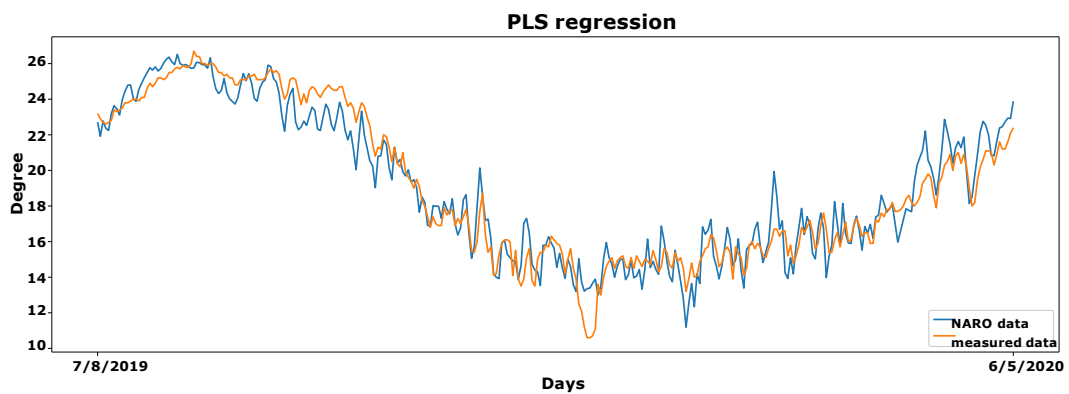


(b)

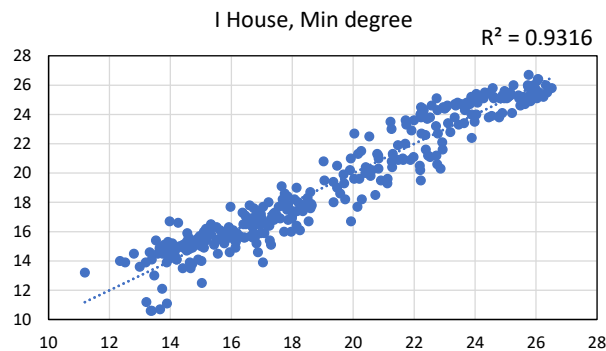
Figure 10. H house PLS regression for average degree, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data

(3) 最低気温

以下の Figure 11、Figure 12、Figure 13 に、各実測データの最低気温を反応変数 Y として得られた PLS 解析結果(NARO Data)と実測データの比較を (a) に、また、解析結果と実測データの決定係数を (b) に示した。

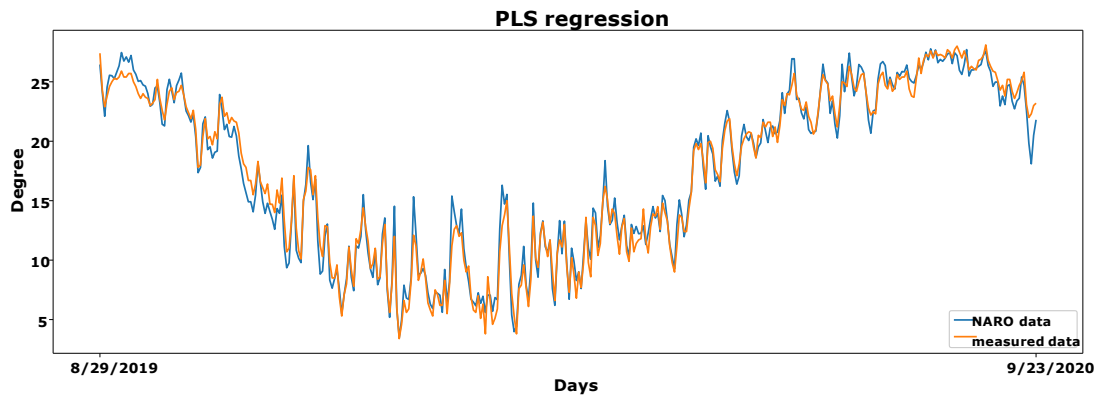


(a)

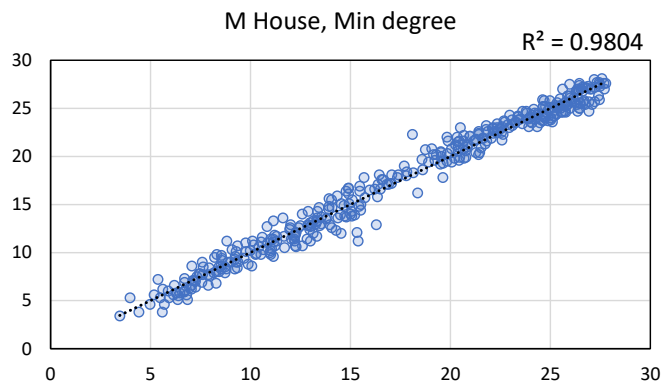


(b)

Figure 11. I house PLS regression for min degree, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data



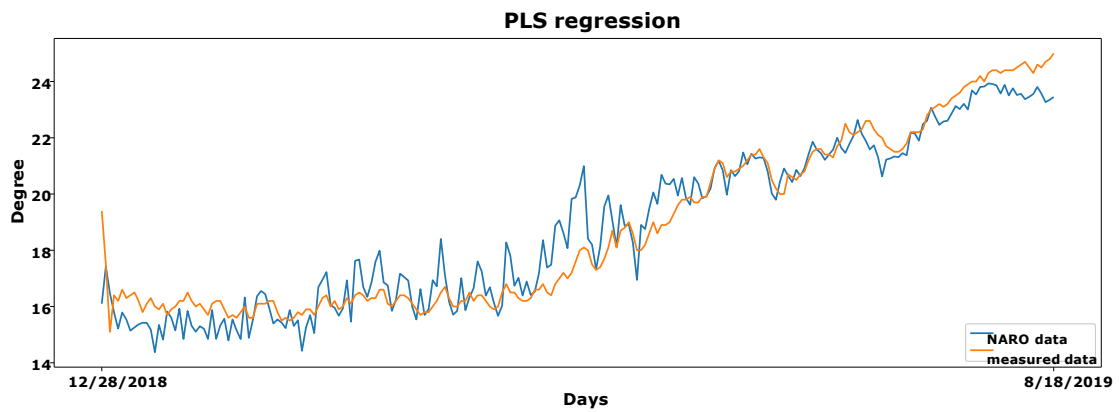
(a)



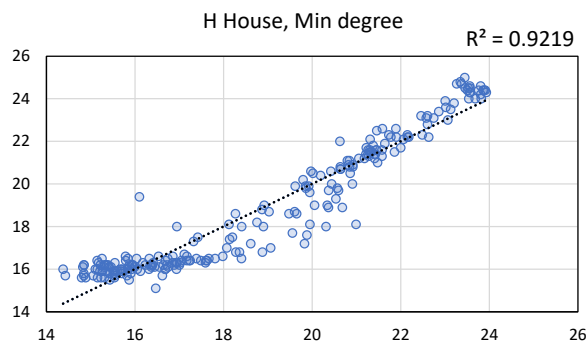
(b)

Figure 12. M house PLS regression for min degree, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data

Figure 11、Figure 12 と Figure 13 は各々、I、M、H 邸の最低気温を農研機構のデータから PLS 解析を通して推定した結果を表している。各々のグラフには、青のグラフが農研機構の建物周りの気象データから PLS 解析を通して推定したデータを表し、オレンジ色のグラフが実際測定したデータを示す。また、その下の決定係数は I、H、M の順に 0.932、0.980、0.922 として精度のよい数値を示している。



(a)

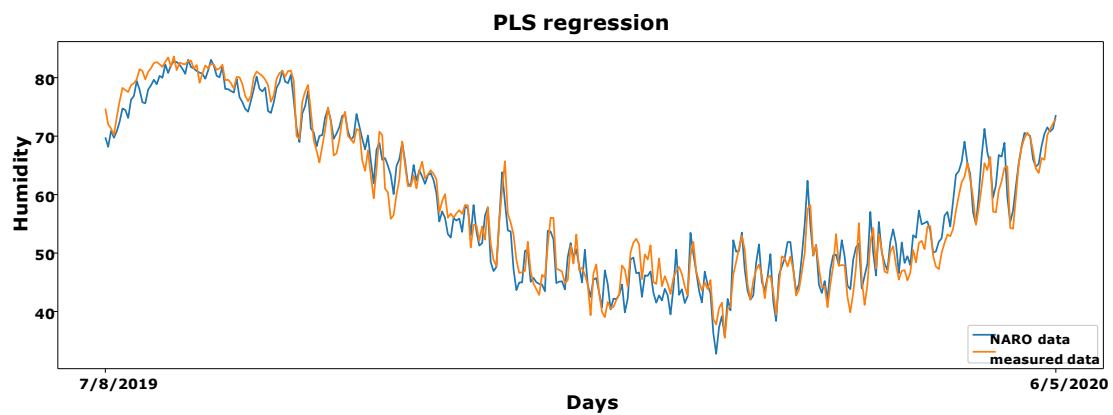


(b)

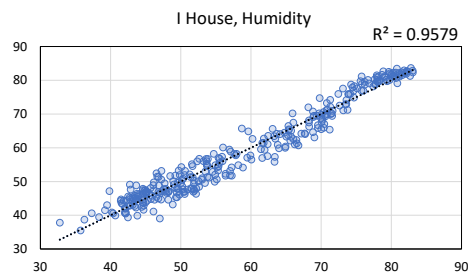
Figure 13. H house PLS regression for min degree, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data

(4) 平均湿度

以下の Figure 14、Figure 15、Figure 16 に、各実測データの平均湿度を反応変数 Y として得られた PLS 解析結果(NARO Data)と実測データの比較を (a) に、また、解析結果と実測データの決定係数を (b) に示した。

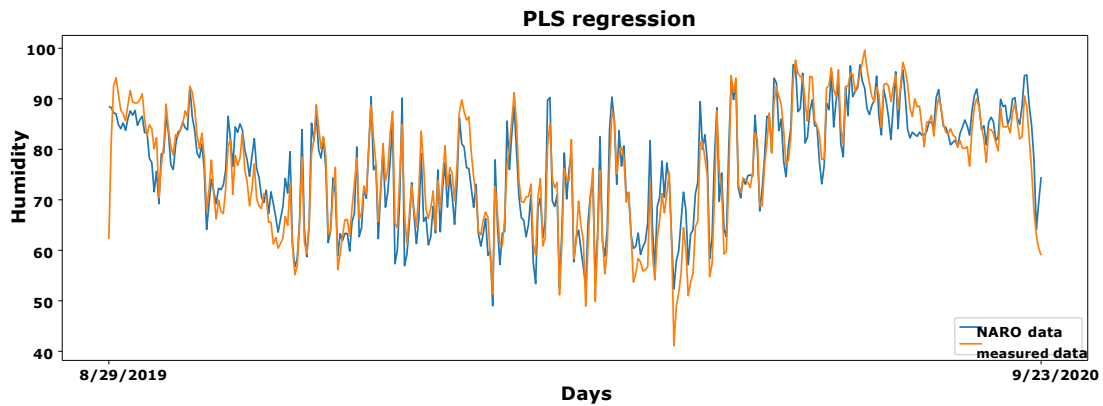


(a)

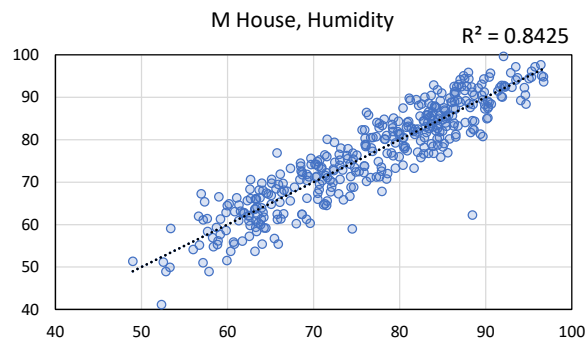


(b)

Figure 14. I house PLS regression for humidity, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data



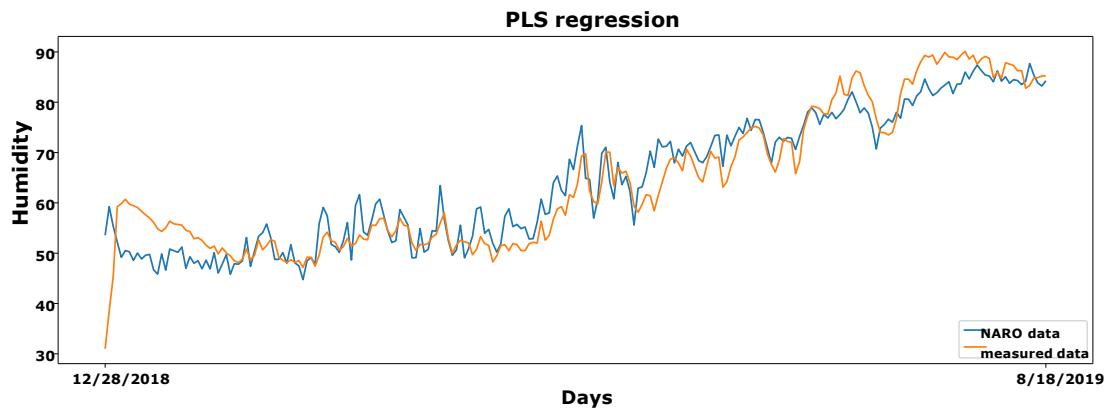
(a)



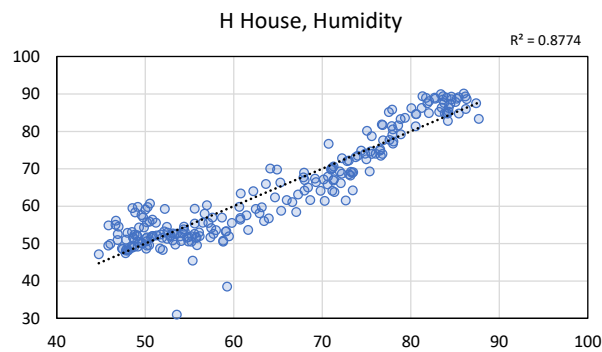
(b)

Figure 15. M house PLS regression for humidity, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data

Figure 14、Figure 15 と Figure 16 は各々、I、M、H 邸の平均湿度を農研機構のデータから PLS 解析を通して推定した結果を表している。各々のグラフには、青のグラフが農研機構の建物周りの気象データから PLS 解析を通して推定したデータを表し、オレンジ色のグラフが実際測定したデータを示す。また、その下の決定係数は I、H、M の順に 0.958、0.843、0.877 として精度のよい数値を示している。



(a)



(b)

Figure 16. H house PLS regression for humidity, Top: PLS regression result (Naro data), bottom: coefficient of determination between PLS regression result and measured data

(5) (1)~(4)の PLS 解析における各パラメータの係数

上記の(1)から(4)までの PLS 解析において各住宅のモデリングした反応変数 Y に対しての PLS 係数を Table 1、Table 2、Table 3 に示す。PLS 係数を比較することで解析結果に対しての気象データの寄与率を確認することができる。

I 邸では、床下で測定された最高、平均気温に対して気象データの平均気温の PLS 係数が最も大きく、測定された平均湿度に関しては最低気温の PLS 係数が最も大きい。この結果から最高、平均気温に対しては気象データの平均気温の寄与が最も大きく、平均湿度に対し

ては最低気温の寄与が大きいと考えられる。M 邸では、測定データが全て最低気温と最も関係性が高いことを最低気温の高い PLS 係数から確認できる。H 邸では、気温に関して I 邸と同傾向を見せ、湿度に関しては相対湿度の気象データの影響を最も受けている。

Table 3. I house degree of contribution

	平均気温	最高気温	最低気温	降水量	相対湿度	風速	日照時間	下向き長波放射量
MAX DEG	3.0598	-1.089	2.3470	0.1151	-0.1673	-0.1587	-0.1484	-0.8614
AVE DEG	2.9701	-.1041	2.7473	0.0916	-0.1502	-0.1017	-0.1388	-0.8111
MIN DEG	2.7080	-0.9239	3.0323	0.0873	-0.1883	-0.0829	-0.1878	-0.7681
HUMID	0.9799	1.4404	13.6851	0.0268	1.2047	-0.5031	-0.1517	-3.5424

Table 4. H house degree of contribution

	平均気温	最高気温	最低気温	降水量	相対湿度	風速	日照時間	下向き長波放射量
MAX DEG	2.6108	2.3469	2.4307	0.0728	-0.5463	-0.0565	-0.3089	-1.1545
AVE DEG	4.1101	0.5096	2.6577	0.0765	-0.5237	-0.1054	-0.2943	-0.7002
MIN DEG	2.2232	0.3425	4.9835	0.0348	-0.4617	-0.1371	-0.4143	-0.4334
HUMID	-1.6594	-1.5364	7.1812	0.0511	7.2612	-0.3587	1.0757	0.9323

Table 5. M house degree of contribution

	平均気温	最高気温	最低気温	降水量	相対湿度	風速	日照時間	下向き長波放射量
MAX DEG	-1.8670	0.5765	4.4235	-0.1250	0.4723	-0.1476	0.4225	-0.5247
AVE DEG	-1.8446	0.4037	4.6734	-0.1028	0.3497	-0.1437	0.3971	-0.5182
MIN DEG	-1.5791	0.1657	4.7093	-0.0884	0.2648	-0.1403	0.3773	-0.4984
HUMID	-6.9651	3.5541	19.021	-0.1345	2.5519	-0.8131	0.5935	-4.3562

2.4. 第2章の結論

本章では、住宅の床下、壁体内、天井裏といった断熱材が設置される場所の環境に関して報告した既往の論文に関して調べ、断熱材が高湿度な環境に漏出され、カビへの危険性があることを確認した。また、断熱材が置かれている環境がその環境条件を計りづらい場所にあることで、各地域の木造戸建て住宅の床下空間の温湿度実測データとその住宅周辺の気象データを用い、PLS解析を行ったところ、以下の結論が得られた。

[1]. PLS解析の係数を比較すると、I邸とH邸は、床下で測定された最高気温、平均気温、最低気温気象データの最低気温、平均気温の寄与が大きく、それぞれの係数の大きさの順位も同じであった。なお、両住宅の地域や換気環境が異なるため、これらの因果関係について考察は今後の課題となる。

[2]. 居住空間の空気を床下に排風しているM邸において、床下で測定された平均気温、最高気温と最低気温は気象データのうち最低気温のみが高い寄与を有し、H邸、I邸と異なる傾向を示している。これは、居住空間の空気を床下に排風している設計構造が寄与しているためと考えられる。

[3]. 全ての調査物件において、床下の湿度は、気象データの最低気温と最も強い相関があり、最低気温が高いと湿度が高くなることを示唆している。よって、床下空間において結露が起りやすい高湿度環境となるときは、外気の日内変動の高低差が支配的ではなく、日内最低気温が高い値を示している時期に発生しやすい可能性を示唆するものと考えられる。

本解析によって、対象とする住宅周辺の気象データから住宅床下環境の温湿度推定を行う手法を構築する可能性を見出した。

2.5. 第2章の参考文献

- [1] Y. Honma et al., The hygrothermal environment in the crawl space insulated on foundation wall in the summer involving rainy season: Study on vertical edge insulation method for the moderate and humid climate region Part 2, J. Archit. Plann. Environ. Eng., Architectural Institute of Japan 530 (2000) 25-30
- [2] 北山大、新納敏文：防水層の通気性評価方法に関する研究（その3）ふくれ空間内部温湿度に関する実験的考察、日本建築学会大会学術講演梗概集（九州）、pp. 201-202、1998.9
- [3] 大井一将、ほか3名：基礎断熱住宅における居住者行動が床下温湿度環境に与える影響に関する研究、2017年度日本建築学会、関東支部研究報告、第88巻、pp. 33-36、2018.3
- [4] Koji SAWADA：木造集合住宅における外装材の損傷に関する調査 その1。住戸内の温湿度環境の測定、第19回日本雪工学大会、pp. 33-40、2002.12
- [5] Anita Bayer, et. al., “A Comparison of Feature-Based MLR and PLS Regression Techniques for the Prediction of Three Soil Constituents in a Degraded South African Ecosystem”, Applied and Environmental Soil Science (2012) p. 20
- [6] Hojjat A. Farahani, et. al., “A Comparison of Partial Least Squares (PLS) and Ordinary Least Squares (OLS) regressions in predicting of couples mental health based on their communicational patterns”, Procedia Social and Behavioral Sciences 5(2010), pp. 1459-1463.

第3章 発泡プラスチック断熱材の 長期性能及び長期間&水蒸気による 劣化における物理化学的特性

3. 発泡プラスチック断熱材の長期性能及び長期間&水蒸気による劣化における物理化学的特性

3.1. 概説

第2章から断熱材がどのような環境に存置されているか既往の研究とともに PLS 解析によるシミュレーション結果を確認した。一方、第1章で述べたように発泡プラスチック断熱材の劣化メカニズムは明らかになっていない状況であるかつ、発泡プラスチック断熱材の性能への基準評価においても水分による長期性能の影響は扱っていない状況である。そこで、発泡プラスチック断熱材において長期的な劣化や水による変化の様々な側面を実験することにより、発泡プラスチック断熱材の劣化メカニズムを明らかにすることを旨とする。

この章では、断熱材の劣化による変化に関して具体的に4つの観点から取り上げます。初めに、断熱材を水蒸気がある環境下で 50°C、相対湿度 90%以上の条件と 1年半の間 20°C、相対湿度 50-70%に存置し、その形態学的な変化を X線 CT とガス吸着法によって測定した。X線 CT は非破壊的に断熱材の内部変化を測定できる測定法として、水分と長期的な変化を測定するために用いた。Blazejczyk らは、ポリウレタン断熱材のフォームの形とセルの形態を X線 CT を通して評価し、ポリウレタン断熱材の 3D で再構成する研究を報告した [1]。さらに、断熱材が水蒸気によって劣化された場合、私たちは水分が断熱材の中に潜在している可能性を示唆し、X線 CT を用いて水分が劣化された断熱材の中に存在することを確認した [2]。ガス吸着法は、多孔性が高い材料の特性を評価するために使われ、平衡状態において断熱材に吸着されたガスの量を評価することから断熱材の表面の変化を測定が可能であることで用いた。

2点目として、膨潤度と DSC (Differential scanning calorimetry) を用いてポリマーネットワークの変化を測定する。膨潤度は劣化に伴う実験体の分子間力を測るために用いた。

3点目として、Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) と gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) を用いて断熱材の経年劣化及び水蒸気露出による劣化が発泡プラスチック断熱材に及ぼす影響を調べる。Wanli らによると、発泡済みのフェノールフォームにおいて未反応物質が高く含まれている可能性があり、これらの未反応物質を減らすためにヨ

ウ素や urea、 prepolymer of urethane を添加することで残墨物を減らすことができると報告している。そのため、フェノールフォームの味反応物質に対する測定を行う [3]。

最後に、日本の季節的な湿度条件による劣化サイクルを発泡プラスチック断熱材に露出させた時の熱伝導率の変化を調査する [4]。形態学的及び化学的な測定結果を比べて熱伝導率に及ぼす劣化メカニズムを把握することを本章の目標とする。

3.2. 実験の概要

3.2.1. 材料

サンプルとしては押出法ポリスチレンフォームとフェノールフォームが使われた。各サンプルは日本企業から製造された独立気泡体を持つボード型の断熱材である。Figure 17 はボード型のサンプルが物理的に切断されたものである。本研究における測定は製造後約2ヶ月過ぎた初期状態の製品、“New-”と23度、相対湿度60±10%の条件の研究室で1年半以上保管されたサンプル、“1 YH-”を用いた。

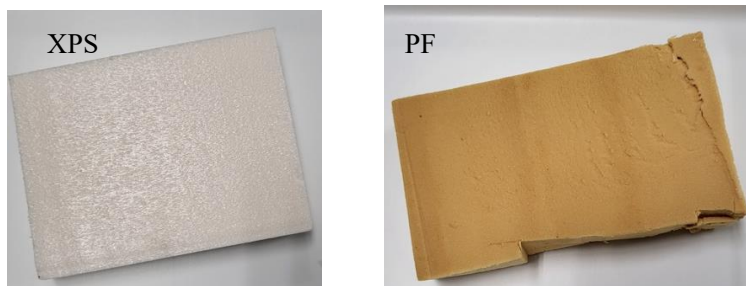


Figure 17. Samples: XPS – extruded polystyrene foam, PF – phenolic based foam.

3.2.2. 水蒸気による劣化法

ボード型の断熱材サンプルは、高温多湿な条件から劣化された。水分による劣化は温湿度試験チャンバー (SH-662, ESPEC) の中で50度、90%の相対湿度で2週間進行された。劣化条件は梅雨時の断熱材が設置されている環境条件を用いた [5-8]。水蒸気によって劣化されたサンプルは“aged-”と名乗る。

3.2.3.X-ray computed tomography (CT)

発泡プラスチック断熱材の初期状態のサンプルと水蒸気からの劣化、また経年劣化されたサンプルを対象に X 線 CT を用いて測定することで発泡プラスチック断熱材の劣化前後のマクロ的な形態学的変化を確認した。表面周りの劣化を仮定し、サンプルの全体的に劣化が進むように細いサンプル（直径 6mm、高さ 5mm の円通）を設け、X 線 CT で用いられるサンプルが他の測定にて用いている粉末のサンプルの劣化と劣化の程度が同一になるようにする。また、サンプルを円通型にすることで X 線 CT の撮影が容易にした。X 線 CT のスキャナー設定は Table 6 に示す。X 線 CT を用いて撮影した画像はイメージ分析ソフトウェア（Dragonfly, ORS）を通して 3 次元データとして変換する。画像解析において X 線 CT イメージの全体断面から最も薄く見える Strut に対してしきい値を設定した。測定においては劣化前後のサンプルにおいて同一な条件下で行われた。加えて、イメージのノイズは画像解析プログラムにて改善された。

Table 6. Scanner settings

Parameter (Unit)	Value
X-ray source voltage applied (kV)	100
X-ray source resulting current (μA)	40
Scan type	Step
Geometry	Long
Field of view (mm)	5
Filters	Not activated
Voxel size (μm)	1.93
Use 360 rotation	Activated
Scan mode	High resolution
Integration times	8
Series description	With ring reduction
Exposure time (ms)	1000

3.2.4.ガス吸着法

劣化前後のボード状の断熱材表面から物理的に採取した粉末型のサンプルを用いた。粉末の大きさは $10\mu\text{m}$ から数百 μm に渡っている。粉末サンプルは格断熱材ごとにポリスチレンとフェノール樹脂と成り立っており、これらは XPS と PF の樹脂の一部と考えられる。ガス吸着法を用いてマイクロ領域の形態的な変化を測定した。

前処理段階として粉末状のサンプルをガラス試験管に入れて 23°C から 24 時間の間 BELPRET VAC2, Microtrac MRB. を用いて真空乾燥を行った。窒素ガス吸着-脱着等温線は真空乾燥されたサンプルを Microtrac MRB. の BELSORP -max を用いて測定した。窒素ガス吸着-脱着等温線は液体窒素温度から測定された。加えて、サンプルの水蒸気ガス吸着は 296.150K にて測定された。これらの測定を通して、発泡プラスチック断熱材の表面特性と平衡状態での水分吸着量を定量化することができた。

3.2.5.膨潤度測定

サンプルを真空チャンバーに入れて 24 時間真空乾燥させてからエタノールに浸漬させた。エタノールは分子の大きさが小さいため断熱材の空隙に容易に浸透することができ、XPS と PF の樹脂成分を溶解できないことから、サンプルを効果的に膨潤させることができたため溶媒として選択した。サンプルをエタノールに浸漬下から 0、24、48、72、96 時間の間隔でサンプルの質量と体積を記録した。一部のサンプルは 96 時間が経過しても平衡状態に至らず膨潤し続けており、平衡状態に達するためにはさらに膨潤する必要があることを確認した。したがって、他のサンプルが平衡状態に到達したと思われる 96 時間後のデータを基盤として考察を行った。体積測定は METTLER TOLEDO の “Density Kit advanced” が装備された電子分析はかりを用いた。膨潤度は初期の体積を膨潤された後の体積に割って計算した。

3.2.6. Differential scanning calorimetry (DSC)

3.2.4 に記載されている通り、ボード状の断熱材から粉末サンプルを採取した。前処理として粉末化されたサンプルは 30° の条件で真空乾燥された。DSC 測定は DSC600 thermal

analysis system (Hitachi High Tech science Corporation, Japan)を用いた。測定については、5mgのサンプルを XPS の場合は、アルミニウムパンに密封して機械内部は窒素流れ (55 mL min⁻¹) の条件で、5 °C min⁻¹ の ramp rate にて 20°Cから 300°Cまで加熱し、PF の場合には、5 °C min⁻¹ の ramp rate にて 30°Cから 400°Cまで加熱した [9-10]。

3.2.7. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

粉末状のサンプルは 3.2.4 の方法を用いてサンプルを作った。非劣化、水蒸気及び経年劣化されたサンプルのスペクトラムは ATR FTIR (JASCO)を用いて測定した。ATR を用いて粉末状の断熱材を測定した結果、綺麗な結果及びベースラインを得られることができたため ATR を選択した。各々のスペクトラムは absorbance によって測定されており平均 3 2 回のスキャンを行った。解像度は 4.0cm⁻¹ である。測定範囲は 4000 - 800 cm⁻¹ である。前処理としてサンプルは 30°Cの条件で 1 週間真空乾燥された。

3.2.8. Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

前処理として、3.2.4 の方法から粉末にしたサンプルを 30°Cの条件で 1 週間真空乾燥された。本研究では、サンプルを 600°Cで熱分解させ、測定を行った。定性分析は JEOL 多重成分分析定量分析ソフトウェアの Escrime™を用いて行っており、NIST/EPA/NIH の質量スペクトラムライブラリをデータベースに用いた。

3.2.9. 高湿度-低湿度サイクル試験における熱伝導率の経時変化

発泡プラスチック断熱材に対して高湿度-低湿度サイクル負荷における評価を実施した。本測定は 300 日間測定が行われた。測定サイクルは 23°C、相対湿度 90%で 30 日間⇒50%で 230 日間⇒90%で 30 日間の湿度サイクル負荷を与え断熱性の変化を測定した。相対湿度 90%は、日本の夏場の床下湿度の環境を想定した [7, 11]。サイクル測定に対するサンプルは厚さが 45mm のボード状の PF (被覆材あり) と XPS から、200mm × 200mm × t45mm のサイズを切り出した。そして、暴露環境からの負荷促進のために 45mm の厚さを 4 等分するようにスライスし、スライスされたサンプルを環境槽内で重ならないように、下面も空気が通過する網状のステージに並べてからサイクル試験を開始した。

そして、各発泡プラスチック断熱材の熱伝導率の測定においては、もともと一体であった同じ材質のスライスサンプル4枚をスライス前の状態になるように一体に重ね、JISA 1412-2の測定条件に準じて4枚一体となったサンプルの熱伝導率を測定した [12]。熱伝導率の測定時期として、サイクル試験開始直前、23℃、RH90%の高湿度暴露期間中に10日間隔、23℃、RH50%低湿度暴露期間中に期間開始直後と期間終了直後で測定を行い、初期熱抵抗値 R_0 及び任意の経過時間における熱抵抗 R_t は4枚一体で測定した値を用いて算出し、そこから相対熱抵抗比を得た。測定機器は、適正に校正されたものを用いた。

3.3. 実験結果

3.3.1. 劣化による形態学的特性と重量変化

Table 7に水蒸気による劣化から変化した重量を示す。XPS に関してはその重量が劣化前後に差がない。それに対して、水蒸気劣化から New PF と 1YH PF は各々10.34%、35.56%の重量増加率を示した。水蒸気劣化による重量変化から PF は XPS より親水性を持っていると思われる。

水蒸気による劣化前後のサンプルを X 線 CT から撮影し、Dragonfly を用いて分析した結果、すべてのサンプルにて体積の変化は確認されていない。しかし、Table 7 から PF には重さの変化が確認されており、それは PF が水との相溶関係にあることを表す [4]。

Figure 18 に各断熱材サンプルの X 線 CT による 3D 再構成イメージを示す。各々のサンプルから最も変化を表す代表的な部分を取り上げている。Figure 19 は X 線 CT で撮った画像を Dragonfly から分析した断熱材の空隙と Strut の大きさの分布を表している。全サンプルの空隙と Strut 分布において“New-”サンプルと“1YH-”サンプルに差が存在する。まず、Figure 19-(a)は XPS の空隙サイズによる分布を示す。グラフから経年劣化されたサンプルは初期状態のサンプルより 150-300 μm 領域の空隙が減少し、100 μm 以下、300 μm 以上領域の空隙サイズが増加することを確認できる。Figure 19-(b)は XPS の Strut サイズによる分布を表す。Figure 19-(b)から経年劣化された後のサンプルの Strut が太くなったことを確認できる。その反面、XPS では水蒸気劣化による構造的な変化は確認されていない。

劣化による PF の空隙サイズ分布の変化は Figure 19-(c)から確認できる。Figure 19-(c)から経年劣化後 PF の 200 μm 以上のサイズを持つ空隙の増加したことを確認した。さらに、100 μm

以下のサイズの空隙数の増加している。水蒸気による劣化からの空隙の変化は“1YH-”が“New-”サンプルより激しいことを確認した。Figure 19-(d)から PF の Strut は経年劣化されることに連れて細い部分が多くなる。上記の結果から PF は時間が経つことに連れて新しく重合され、収縮やクラックを引き起こしていると考えられる。そこで、ポリマーネットワークの特性と伴う化学変化を調べることで劣化メカニズムを明らかにすることを試した。

Table 7. Weight change before and after degradation by water

Degradation	New XPS	1YH XPS	New PF	1YH PF
Before (g)	0.0045	0.0046	0.0029	0.0045
After (g)	0.0045	0.0046	0.0032	0.0061

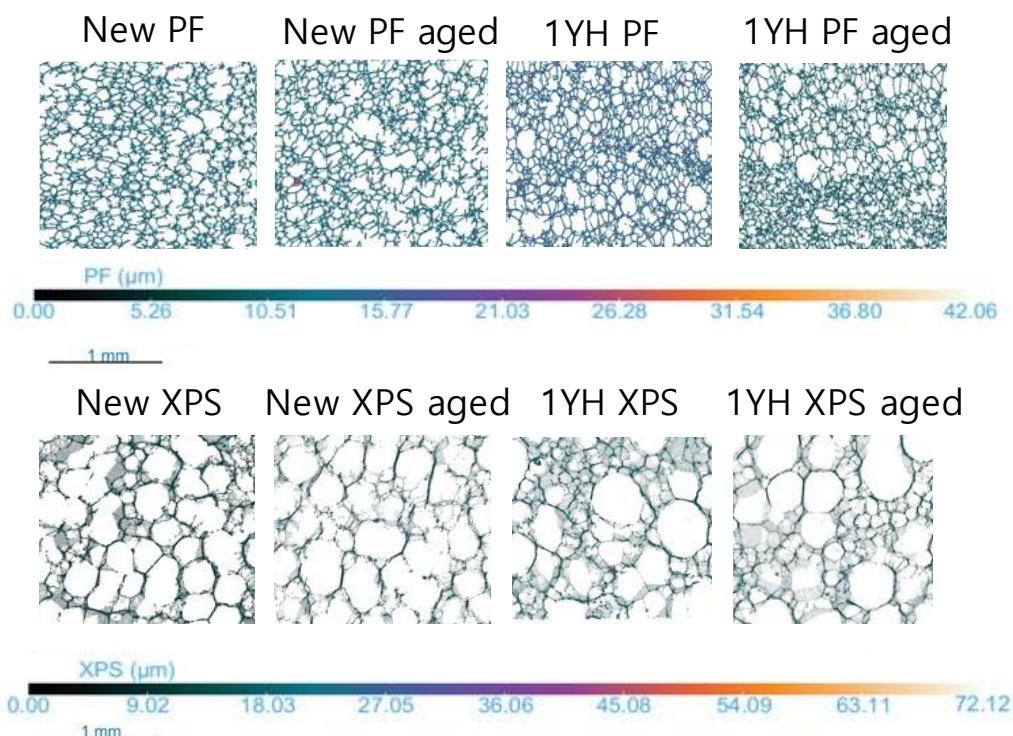
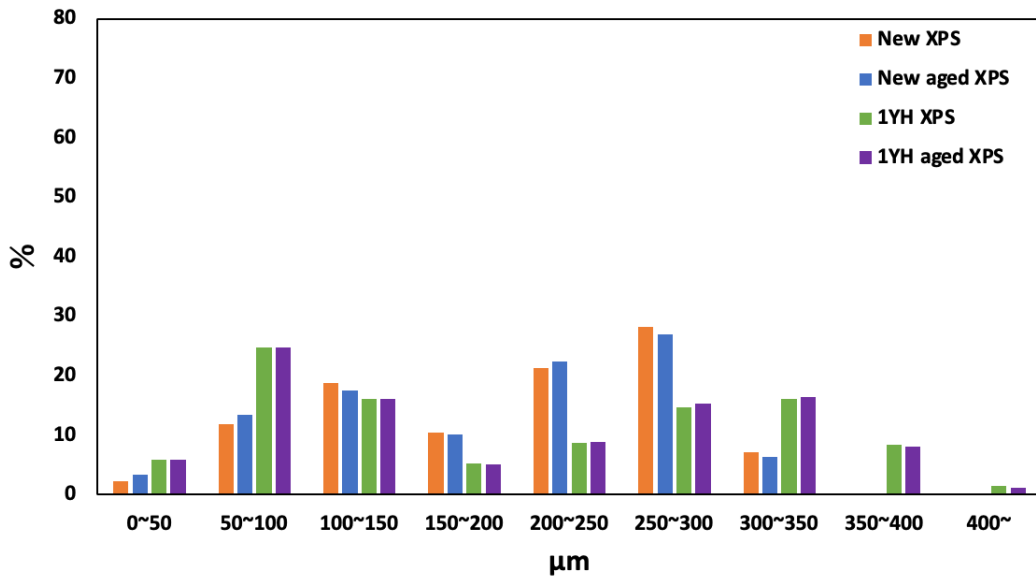
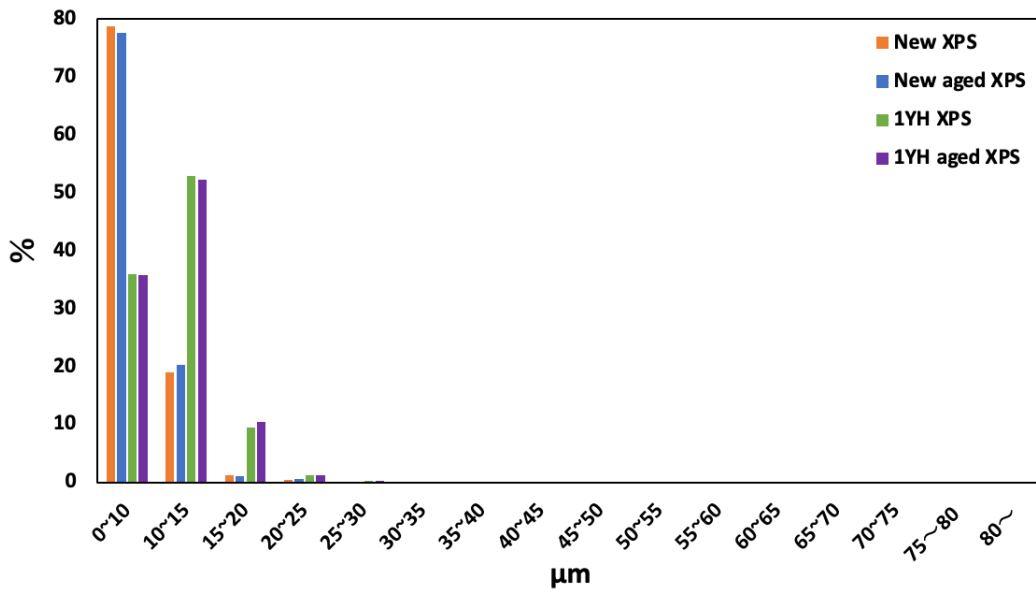


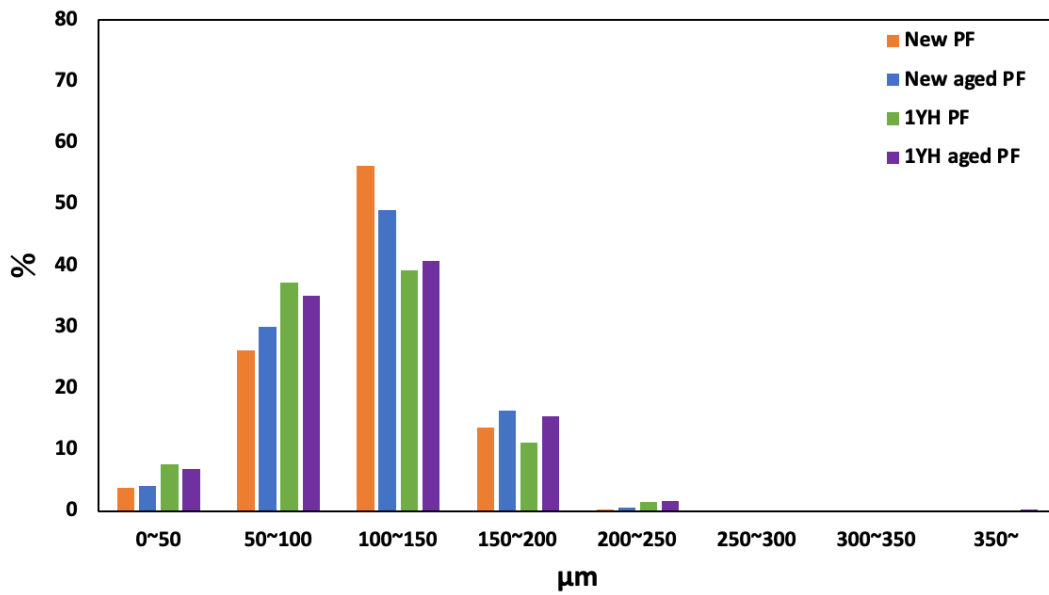
Figure 18. 3D reconstructed image of insulations



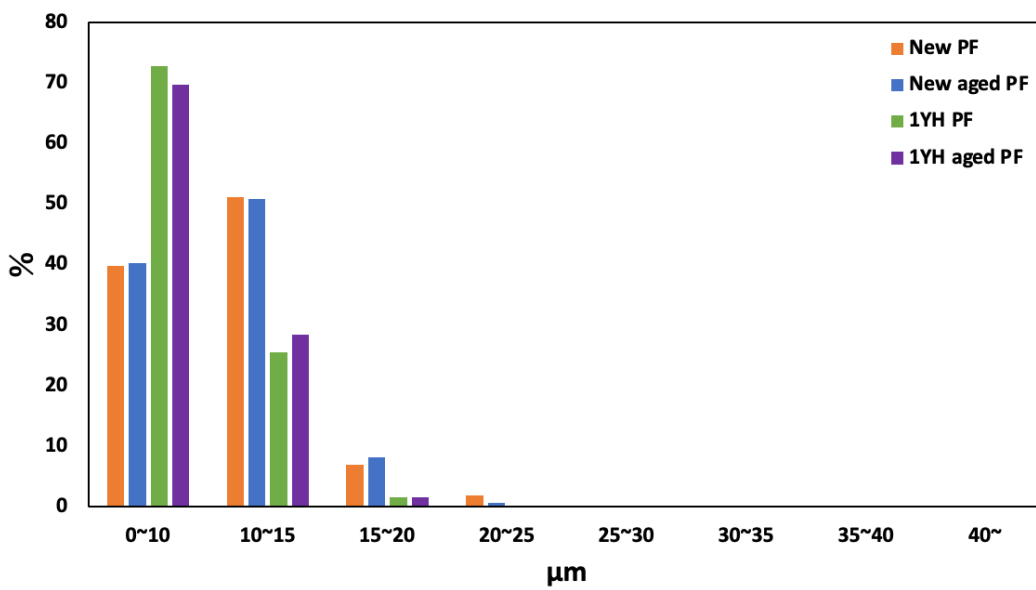
(a)XPS pore size



(b)XPS strut size



(c) PF pore size

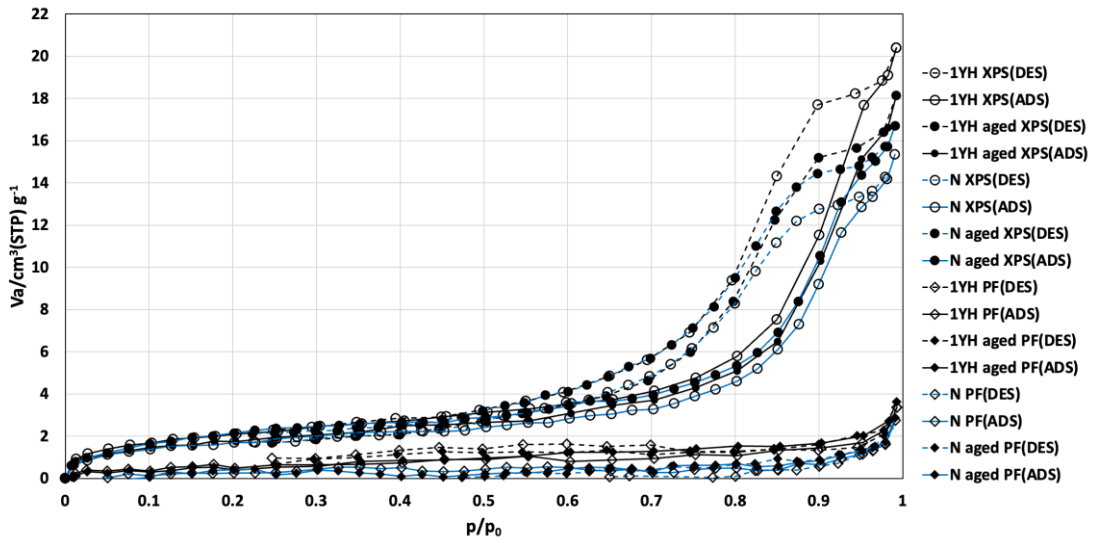


(d) PF strut size

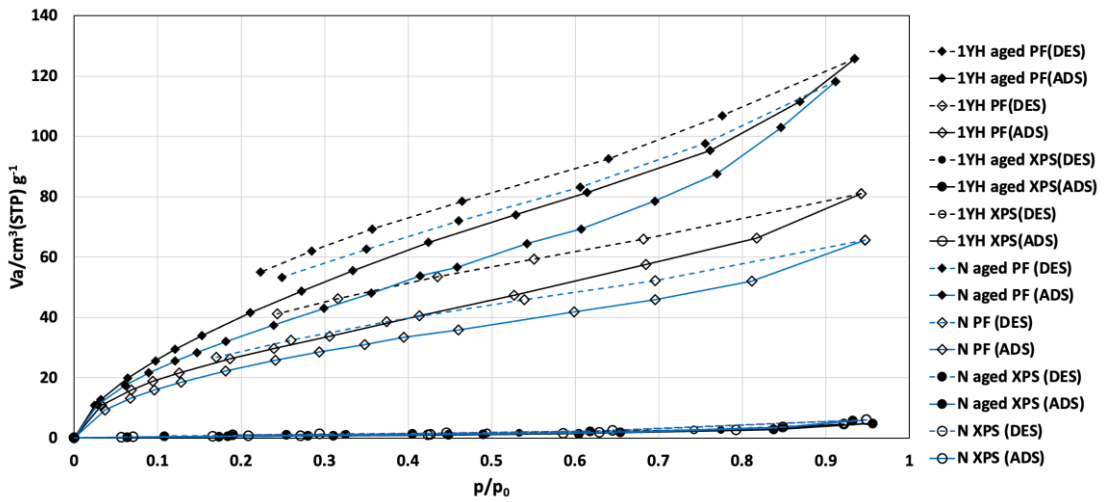
Figure 19. Volume distribution of (a) XPS pore size, (b) XPS strut size, (c) PF pore size, and (d) PF strut size

Figure 20 は、劣化前後のサンプルに対して、水蒸気と窒素ガス吸着を行った結果を示す。Figure 20-(a)は窒素ガス吸着等温線を表す。XPS のサンプルは経年劣化された後にその比表面積の増加が確認された。水蒸気による劣化では、経年劣化されたサンプルにおいては比表面積が減少し、初期状態のサンプルは増加している。IUPAC の等温線の分類によると、XPS の窒素ガス吸着等温線は Type IV に類似しており、高い p/p_0 領域でヒステリシスを示し、メソ細孔 (2-50nm) と毛細管収縮を示す [13]。初期状態の XPS は経年劣化される過程で比表面積の増加される傾向を見せるが、水分の浸透及び乾燥の過程で空隙率が縮小する傾向がある [14]。

PF の場合は、XPS と同様に経年劣化によって比表面積が増加する傾向を見せる。Figure 20-(b)に各サンプルの水蒸気ガス吸着等温線を示す。水蒸気による劣化において水蒸気ガス吸着等温線の結果からはすべての XPS サンプルが大きな変化を表していない。PF に関しては、経年劣化後に吸着水量が増加しており、水蒸気による劣化後も同様な減少が起こっている。1YH PF から 1YH PF aged の過程におく水分吸着量の変化は、初期状態の PF の変化量に比べると低く、PF の水分吸着りょうには限界があることを示唆している。また、水蒸気吸着等温線から PF は XPS よりも高い親水性を持っていることが確認された。また、PF の吸着量に注目すると、経年劣化による窒素ガス吸着等温線による吸着量増加は 1.2 倍であるのに対して、水蒸気ガス吸着等温線からは経年劣化による増加量は 1.5 倍に達している。この結果は、劣化による PF の比表面積の増加以上に PF が水分を吸収していることを表す。すなわち、X 線 CT から得られた結果と同様に、PF が水と相溶関係を持つことにつながることを裏付けている。



(a) Nitrogen gas adsorption isotherm



(b) Water vapor adsorption isotherm

Figure 20. Gas adsorption isotherm of shredded XPS and PF. Two types of gases used: (a) water vapor, (b) nitrogen gas. (1YH: one year and half degraded sample, ADS: adsorption, DES: desorption, N: New sample, aged: water vapor induced degradation)

3.3.2.劣化による高分子ネットワークの変化

Figure 21 は、用いたサンプルの膨潤度を示している。測定結果は、XPS による経年劣化と水蒸気による劣化に大きな差は見られない。PF の場合は初期状態のサンプルに比べ、水蒸気による劣化後に膨潤度が急激に増加し、96 時間後の結果ではかなりの差を示した。この結果から、PF は水蒸気による劣化により高分子構造が大きく変化したと考えられる。加えて、PF の経年劣化においては、有意な差は確認されていない。

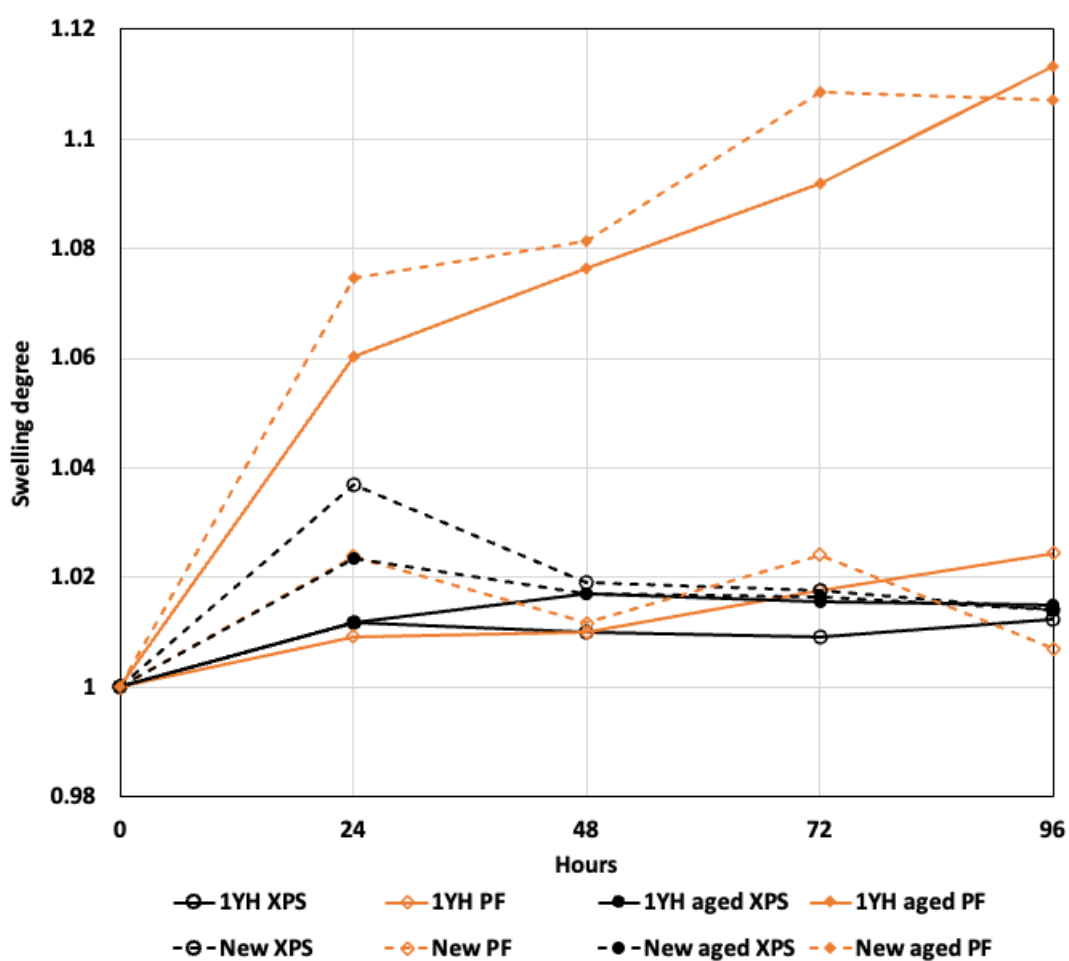
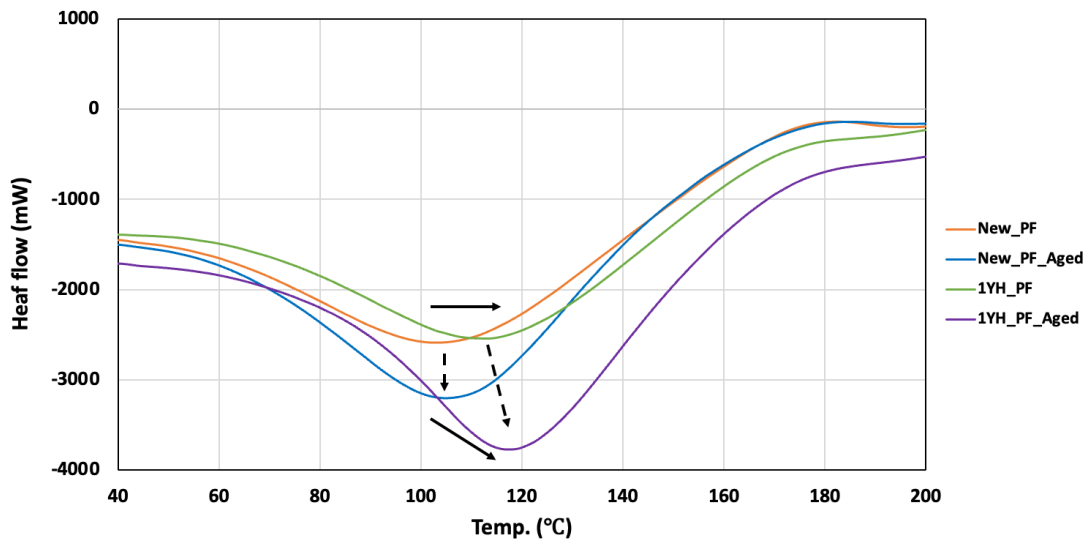


Figure 21. Swelling degree of XPS and PF (before and after degradation)

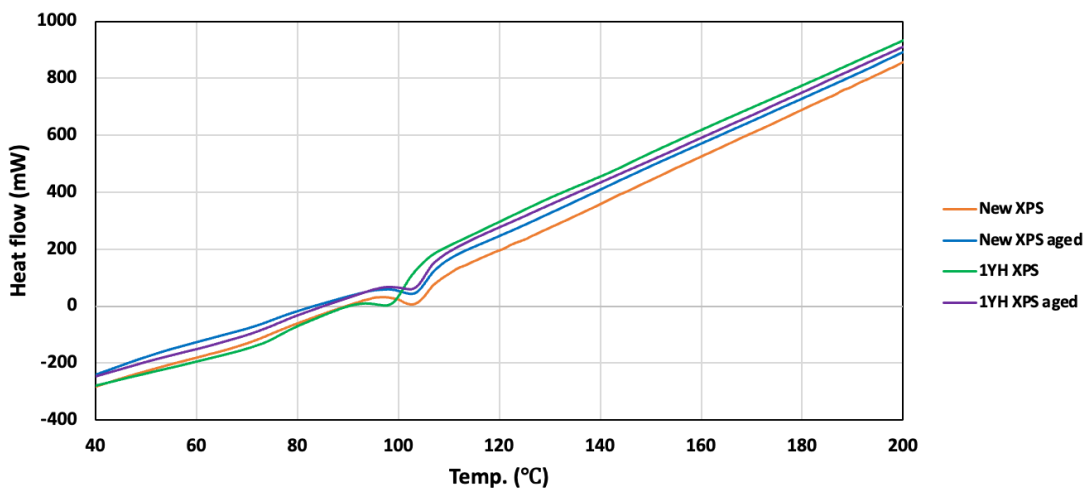
Figure 22 は各サンプルの DSC 結果を示す。Figure 22-(a)は PF の DSC 結果を表す。PF の DSC 結果から 100°Cから 120°Cの領域に吸熱ピークがあり、経年劣化に伴い高温に移っていることを確認できる。この結果は、初期状態の PF が 1 年半にかけて、その内部に残っている未反応物質による重合が起きていることを示唆している。Table 8 に XPS の DSC 測定から得られた Tg の温度を示す。Figure 22-(b)の XPS の DSC の結果から、New XPS の Tg は経年劣化により低くなっていることが確認された。加えて、1YH XPS aged の Tg は 1YH XPS より高い。Tong Liu らは、Keddies らが報告したポリマーフィルムと Tg との関係を用いて、ナノサイズの空隙を持つ高分子表面の細孔と Tg の関係について報告した [15, 16]。IUPAC の報告によれば、XPS の窒素ガス吸着等温線は、4 nm 以上の細孔を持つ構造を示している [13]。このことから、XPS のガラス転移点 (Tg) の変化は、XPS の空隙構造の変化に起因している可能性が考えられる。しかし、既往研究におけるガラス転移点の移動に関する議論は、サブナノからシングルナノスケールの領域で行われている。そのため、より詳細な測定を実施し、空隙構造と Tg の変化との関連性を検討する必要があると考えられる。

Table 8. Tg of XPS samples

	New XPS 1	New XPS aged 2	1YH XPS 4	1YH XPS aged 3
Tg(°C)	100.4	100.2	96.1	100.1



(a) PF



(b) XPS

Figure 22. DSC results of (a) phenolic based foam and (b) extruded polystyrene foam. A solid line arrow represents a change over time and a dotted line arrow represents a change due to moisture.

3.3.3.劣化による化学的变化

劣化による化学的变化を捉らえるため、まず FTIR 結果を示す。Figure 23 に XPS の FTIR 結果を表す。Figure 23 から XPS サンプルの劣化によって変化したピークに注目すると、 1030cm^{-1} と 960cm^{-1} の二つのポイントで、C-O stretches ピークが New XPS 及び 1YH XPS において増加したことが確認された [17, 18]。3.3.2 から XPS の DSC 結果において Tg の減少に関しては、New XPS が経年劣化によって参加された結果と考えられる。1YH XPS の場合、水蒸気による劣化後、 1030cm^{-1} ピークの C-O stretch が減少し、New XPS と同じ状態になっていることを確認した。しかし、Juan Sebastian montana らによるポリスチレンの酸化による IR スペクトルと比較すると、1YH XPS には C=O、C-H のピークに変化がなく、Figure 23 に表した変化が 1000cm^{-1} 範囲でしか発生していないことから、XPS が経年劣化から酸化されたと考えることは難しいと考えられる [19]。

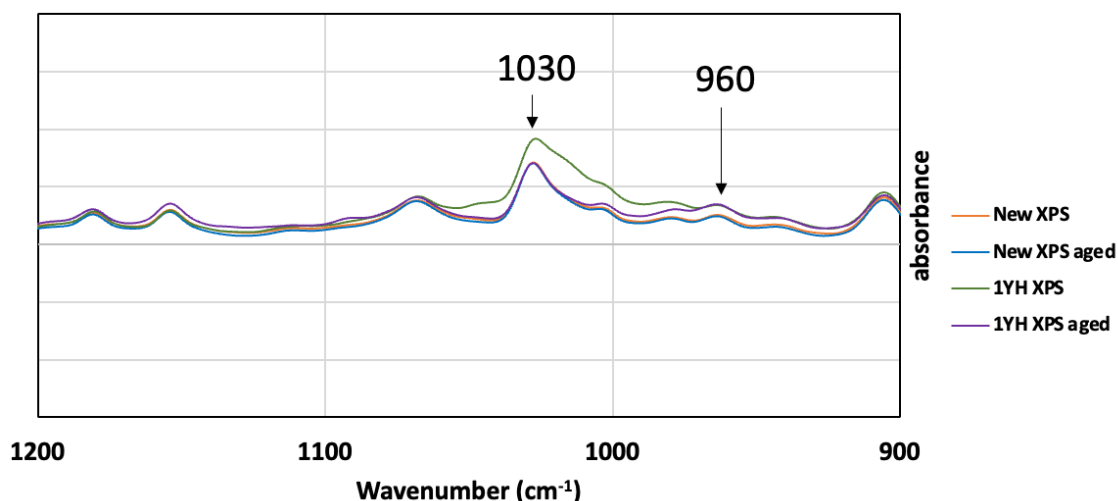


Figure 23. FT-IR spectra of New/1YH aged and initial XPS samples in range of 900cm^{-1} to 1200cm^{-1}

Figure 24 は経年/水蒸気による劣化前後の PF の FTIR スペクトルを示している。 2700cm^{-1} から 3700cm^{-1} の領域に注目すると $3300\text{-}2950\text{cm}^{-1}$ に芳香族 C-H ピークが、 $2920\text{-}2850\text{cm}^{-1}$ に脂肪族 C-H スペクトルが確認された [20]。これらの C-H スペクトルは経年劣化による変化はなく、水蒸気による劣化から加水分解されて C-H が増加していることを New PF と

New PF aged のスペクトルから確認できる。さらに、 3340 cm^{-1} ピークの O-H stretch は経年劣化の後に減少し、水蒸気による劣化から増加した [21]。

1800 cm^{-1} to 800 cm^{-1} の領域に注目するとカルボン酸 C=O stretch は 1637 cm^{-1} から経年劣化によって増加し、水蒸気による劣化からも New PF と 1YH PF 両方、急激に増加する傾向を示す [22]。 1600 cm^{-1} のピークは芳香族 C=C vibration だけでなく、N-H stretch も表しますが、こちらのピークの傾向もカルボン酸と同様である [23, 24]。 1471 cm^{-1} では、芳香族 C=C vibration スペクトルが確認された [25]。CO-NH deformation ピークが 1345 cm^{-1} から確認された [26]。 1260 cm^{-1} の diphenyl ether C-O stretch [27] と 1200 cm^{-1} から phenolic C-O stretch [24] の増加が経年劣化及び水蒸気による劣化から確認された。水蒸気による劣化から 1140 cm^{-1} ピークから脂肪族アルコールの増加が確認された [28]。 1040 cm^{-1} から C-O-C ピークが経年劣化から増加し、水蒸気による劣化から減少した [23, 25]。

Poljanšek らは resol 型フェノールホルムアルデヒド樹脂において C-O-C ピークが現れていると報告した [29]。-OH ピークの減少、diphenyl ether 及び C-O-C ピークの増加は PF の味反応物質が経年劣化によって重合されていることを示している。それに反し、phenolic C-O ピークとカルボン酸の増加は酸化も経年劣化の間に同時に起こっていることを示唆している [30]。さらに、N-H ピークの増加は長期的な劣化において変化があることを示す。したがって、酸化と重合が経年劣化の間に同時に発生しているが、3.3.2 の DSC の結果から、経年劣化中に重合が酸化よりも PF でより支配的に発生したと考えられる。水蒸気による劣化の場合、-OH ピーク、-CH ピーク、カルボン酸ピークの増加と C-O-C ピークの減少は加水分解を示唆している。

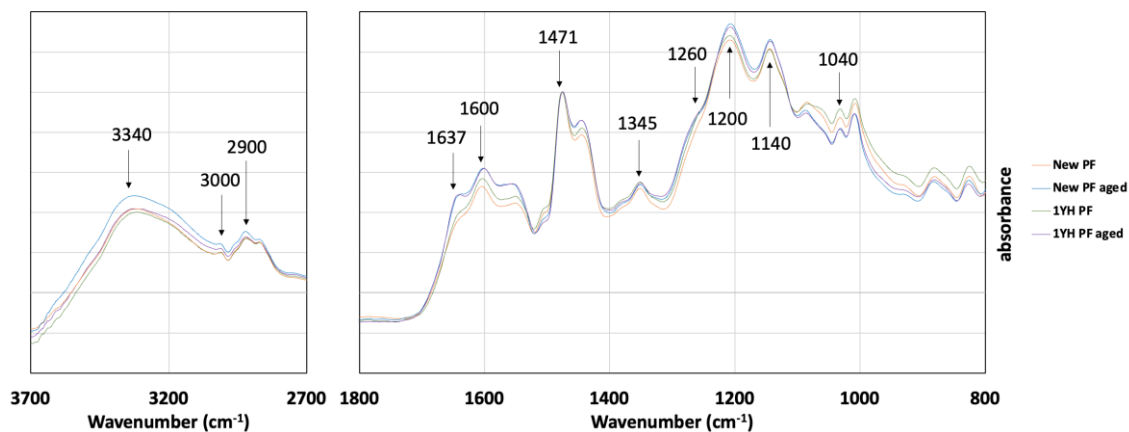


Figure 24. FT-IR spectra of New/1YH initial and aged PF samples in range of 2700cm-1 to 3700cm-1 and 800cm-1 to 1800cm-1

Figure 25 に、XPS サンプルの GC-MS 結果を示した。GC-MS から検出された XPS サンプルの主要な要素を Table 9 に示した。XPS サンプルに対する各々の劣化に大きな違いは確認されていない。

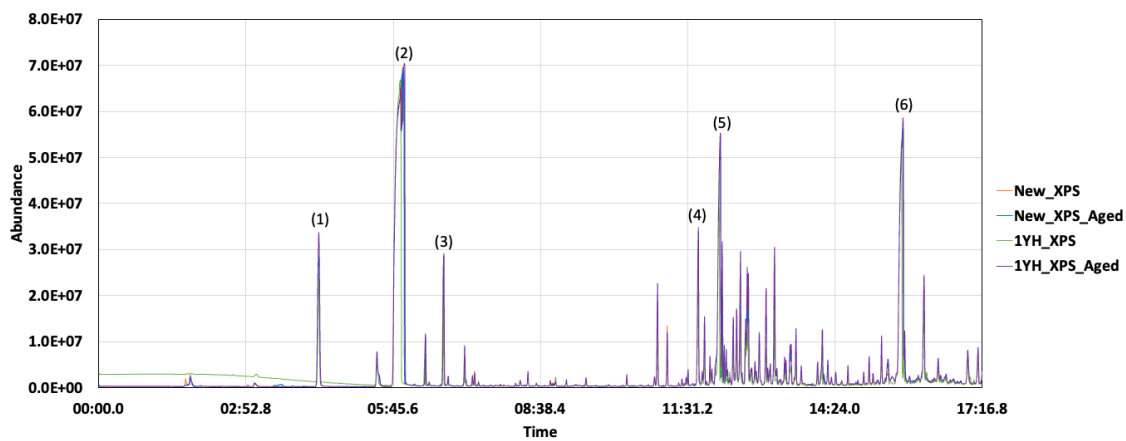


Figure 25. GC-MS chromatogram of XPS samples

Table 9. Identification of main element of XPS samples

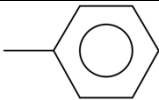
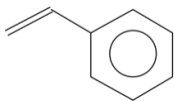
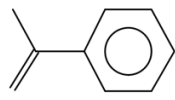
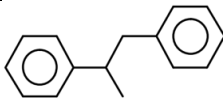
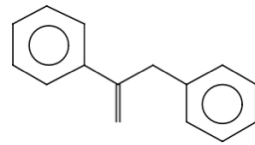
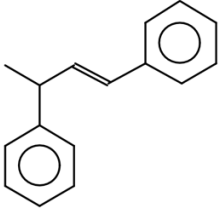
Number	Compound	RT	Molecular weight	Major mass fragment	
(1)		Toluene	04:18	92	91, 65
(2)		Styrene	05:59	104	104, 78, 51
(3)		Methyl styrene	06:45	118	118, 103, 78
(4)		Benzene, 1,1'-(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis-	11:44	196	105
(5)		Benzene, 1,1'-(methylene-1,2-ethanediyl)bis-	12:12	194	105, 194, 115
(6)		Benzene, 1,1'-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl)bis-	15:44	208	207, 129, 91

Figure 26 に、PF の GC-MS 結果を示す。PF の水蒸気による劣化からは有意な変化は検出されていないが、(8) diethylene glycol ピークは経年劣化後の 1YH PF サンプルでは消失されていることを確認した。さらに、New PF と比較して 1YH PF のクロマトグラム上のピーク値の減少は、重合が ethylene glycol によって発生していることを示唆している [31]。Table 10 に GC-MS から検出された PF サンプルの主要要素を示す。PF では、(2) 硫黄、(4) 尿素、(13) イソシアネートにピークが検出されている。これらの要素は、断熱材の添加剤として追加されたものと考えられる。PF サンプル内に phenol-urea-formaldehyde 樹脂の存在が (4) 尿素的添加物から期待される [32]。経年劣化によって GC-MS の (4) 尿素ピークが減少していることは重合が起こっていることを示している。CO-NH ピークでは、New PF に比べて他の PF サンプルで増加している。(13) イソシアネートは、1YH PF ではそのピークがなくなり、水蒸気による劣化されている 1YH PF aged で確認されている。そのことは、水蒸気による劣化から加水分解が発生していることを示し、この結果は、IR の 1637cm^{-1} カルボン酸のピークが増加した結果とつながる。また、GC-MS で検出されたイソシアネートから PF にはウレタン結合があると考えられるが、尿素と共に反応性残留物を防止するためと考えられる [3]。(3) Cyclopentane は PF の発泡ガスと考えられる。

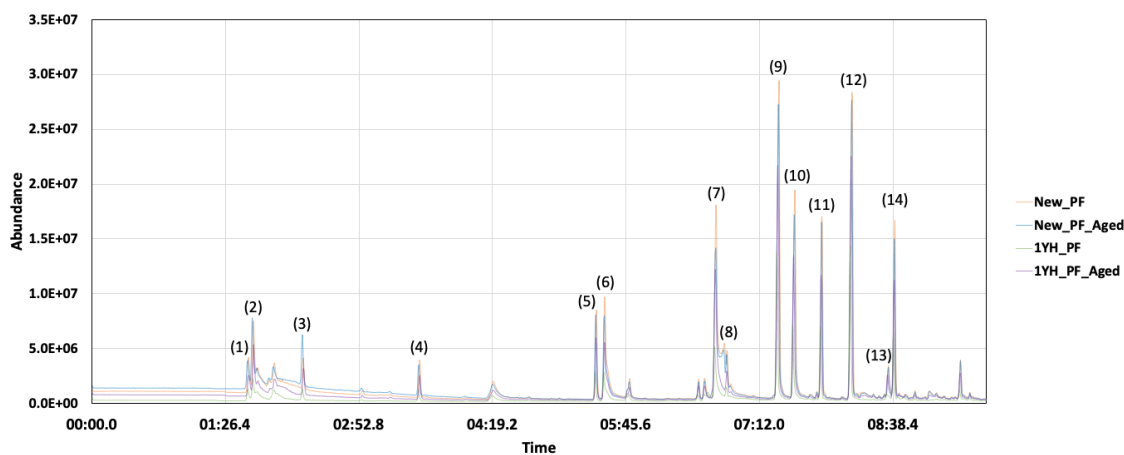
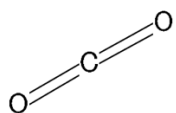
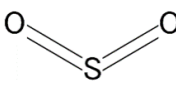
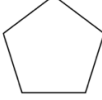
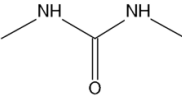
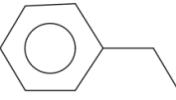
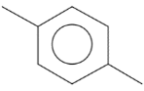
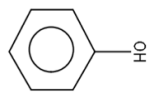
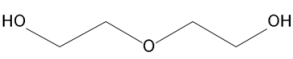
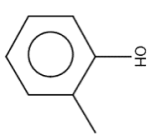
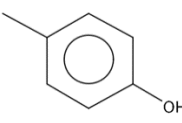
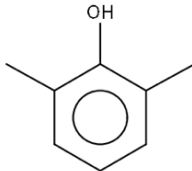
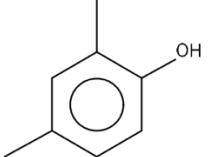
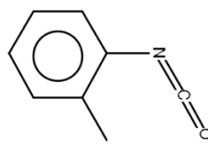
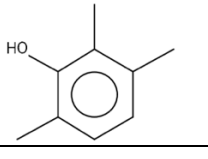


Figure 26. GC-MS chromatograms of PF samples

Table 10. Identification of main element of PF samples

Number	Compound	RT	Molecular weight	Major mass fragment
(1)	 Carbon dioxide	01:41	44	44
(2)	 Sulfur dioxide	01:44	64	64, 48, 32
(3)	 Cyclopentane	02:17	70	42, 55, 70
(4)	 Urea, N, N' - dimethyl	03:23	88	29, 58, 88
(5)	 Ethylbenzene	05:26	106	91, 106
(6)	 p-Xylene	05:32	106	91, 106
(7)	 Phenol	06:43	94	108, 77, 90
(8)	 Ethanol, 2,2'-oxybis-	06:49	106	45, 75, 31
(9)	 Phenol, 2-methyl-	07:24	108	108, 77, 90
(10)	 p-Cresol	07:34	108	107, 77, 90
(11)	 Phenol, 2,6-dimethyl-	07:52	122	107, 122, 77

(12)		Phenol, 2,4-dimethyl-	08:11	122	107, 122, 77
(13)		Benzene, 1-isocyanato-2-methyl-	08:35	133	133, 104, 78
(14)		Phenol, 2,3,6-trimethyl-	08:39	136	121, 136, 91

3.3.4.長期にわたる湿度が熱伝導率に及ぼす影響

Figure 27 に、高湿度—低湿度サイクルによる XPS と PF の相対熱伝導率比を示す。相対湿度が 90% である期間中 PF の相対熱伝導率比は XPS に比べて上昇する傾向を表す。相対湿度 50% の区間で、PF の相対熱伝導率比は 6% 回復されるが、その値は回復前に戻っていない。再び相対湿度が 90% で PF の相対熱伝導率比は 10 日間で急激な変化率を示し、引き続き上昇する。それに反し、XPS は相対湿度の条件に関係なく、その相対熱伝導率比の変化は PF に比べると小さい。PF の熱伝導率比は相対湿度 50% の区間にて熱伝導率が完全に回復されていない傾向を示す。この現象には、発泡プラスチック断熱材のガス漏れによる熱伝導率の低下が考えられるが、経年劣化による重合や水蒸気による加水分解も起因されると考えられる [33-37]。XPS は湿度条件からその熱伝導率は影響されていない傾向から、内部ガスの放出が熱伝導率の変化を引き起こしていると考えられる。

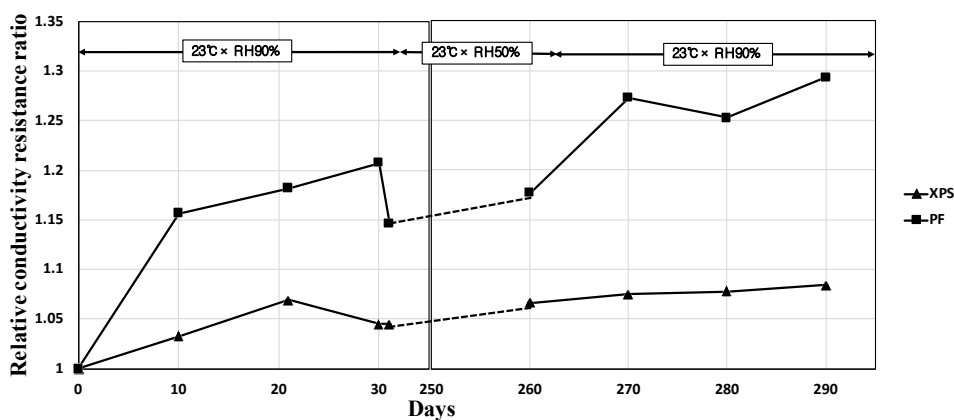


Figure 27. Change of relative thermal conductivity ratio by humidity swing

3.4. 3章の結論

本章では、経年劣化と水蒸気による劣化による発泡プラスチック断熱材の変化を調べた。劣化による変化は、形態学的、高分子ネットワーク、化学的側面の観点から測定された。さらに、得られた結果は長期間での熱伝導率比変化と比較された。得られた結果を次にまとめる。

1. 形態学的なセル構造変化に関しては、XPS と PF、両方が時間の経過と共に不均一な構造を持つことを確認した。さらに、XPS は水蒸気による劣化からは大きな影響を受けなかったものの、PF はその空隙率が影響を受けた。

2. 高分子ネットワークでは、水蒸気による劣化に PF の膨潤度が大幅に増加し、PF の高分子構造は大きく変化したことを確認した。DSC の結果から PF が経年劣化において重合が行われていることを確認した。

3. 化学的な変化に関しては、XPS は劣化に対して大きな変化を表していない。PF の場合、経年劣化においては酸化と樹脂の中の残留物から起こる重合が同時に起こっていることを確認した。また、PF は水蒸気による劣化から加水分解されていることを確認した。

4. 湿度が断熱材の熱伝導率に与える影響を比較すると、XPS の場合は湿度に大きな影響を受けていない。しかし、PF は劣化に伴う変化によって熱伝導率に影響を受けていると考えられる。

最後に、XPS の劣化による形態的な変化を本研究で確認した。しかし、その中では、化学変化は確認されていない。そのため、XPS に構造的な変化が起きている部分を明確にする必要があると考えられる。PF の経年劣化のメカニズムは、残留物による重合が支配しており、その重合より再構成されたセル構造と異質的な構造が生じると考えられる。さらに、水蒸気による劣化から加水分解が起こり、セル構造に影響を与え空隙率に変化をもたらす。この研究を通して、水蒸気による劣化と経年劣化から化学的な変化があり、その変化が構造的に影響を与えることを確認した。さらに、これらの変化は断熱材の熱伝導率に影響を与えている。

3.5. 3章の参考文献

- [1] A. Blazejczyk, Micrometric analysis of one-component polyurethane foams applicable in the building sector via X-ray computed microtomography, *Materials* (2018) 11 1717,
- [2] Yoobin L. et al., Analytic methods of foamed plastic insulation deteriorated by moisture, *Macromolecular Symposia* 405 2100218 (2020)
- [3] Wanli Li et al., Reducing the contents of free phenol and formaldehyde in phenolic foam, *Journal of applied polymer science* Vol. 90 (2003) 2333-2336
- [4] Yoobin L. et al., Change of polymeric gel structure of several foamed plastic insulations deteriorated by moisture, *Materials Today: Proceedings*, (2023),
- [5] O. Kazumasa et al., Study of the influence of occupant behavior on underfloor temperature and humidity environment in a basically insulated house, *Kanto branch research report collection II, Architectural Institute of Japan* 88 (2018) 33-36,
- [6] K. Kaori et al., Basic experiment of heat and moisture characteristics in thermal insulated wall with air flow - part 4 experimental the outline and temperature and humidity property of the wall inside -, *Summaries of technical papers of annual meeting, Architectural Institute of Japan*, 7 (2005) 219-220
- [7] Y. Honma et al., The hygrothermal environment in the crawl space insulated on foundation wall in the summer involving rainy season: Study on vertical edge insulation method for the moderate and humid climate region Part 2, *J. Archit. Plann. Environ. Eng., Architectural Institute of Japan* 530 (2000) 25-30
- [8] K. Hiroshi, Study on evaluation method of venting ability for the waterproofing phase No.3 Experimental study on temperature and humidity of blister chamber, *Summaries of technical papers of annual meeting Architectural Institute of Japan* (1998) 201-202
- [9] T. Huffer et al., Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles, *Environmental pollution* 235 (2018) 218-225
- [10] VK. Rangari et al., Cloisite clay-infused phenolic foam nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2007) 308-314
- [11] 大井一将、ほか 3 名：基礎断熱住宅における居住者行動が床下温湿度環境に与える影響に関する研究、2017 年度日本建築学会、関東支部研究報告、第 88 巻、pp. 33-36, 2018. 3
- [12] JIS A 1412-2: 熱絶縁材の熱抵抗及び熱伝導率の測定法-第 2 部：熱流系法（HFM 法）、

1999

- [13] Thommes M. et al., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 87 (2015) 1051-1069
- [14] Saikat Duta et al., Predictable shrinkage during the precise design of porous materials and nanomaterials, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6918-6928
- [15] Tong Liu et al., The effect of confinement in nanoporous polymers on the glass transition temperature, *Polymer* 51 (2010) 540-546
- [16] J. L. Keddie et al., Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films, *Europhys. Lett.* 27(1) (1994) 59-64
- [17] M. Roufan et al., Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals, *Journal of hazardous materials* 393 (2020) 122515
- [18] Natalia A. Agudelo et al., A novel method for the synthesis of polystyrene-graft-silica particles using random copolymers based on styrene and triethoxyvinylsilane, *Applied surface science* 257 (2011) 8581-8586
- [19] Juan Sebastian Montana et al., Effect of thermal oxidation on the self-assembly of triblock terpolymers, *Polymer degradation and stability* Vol.146 (2017) 229-239
- [20] S. Soon-mo et al., Changes of aromatic CH and aliphatic CH in In-situ FT-IR spectra of bituminous coals in the thermoplastic range, *ISIF international*, Vol. 55 No.8 (2015) 1591-1598
- [21] Juan Liu et al., Resorcinol in high solid phenol-formaldehyde resins for foams production, *J. APPL. POLYM. SCI.* 44881 (2017)
- [22] A. Ouissam et al., Phenolic compound explorer: A mid-infrared spectroscopy database, *Vibrational spectroscopy* Vol. 92 (2017) 111-118
- [23] Robert M. Silverstein et al., *Spectrometric identification of organic compounds* eighth edition, John Wiley & Sons, Inc., chapter 2 (2019)
- [24] Y. Hongyu et al., A novel polyurethane prepolymer as toughening agent: Preparation, characterization, and its influence on mechanical and flame-retardant properties of phenolic foam, *J. APPL. POLYM. SCI.* Vol. 128 issue 5 (2013) 2720-2728
- [25] Y. Yuxiang et al., Aging behaviors of phenol-formaldehyde resin modified by bio-oil under five aging conditions, *Polymers* 14(7) (2022) 1352
- [26] Nury Adila et al., Antibacterial activity of neat chitosan powder and flakes, *Molecules* 22(1)

(2017)

- [27] C. Morterra and M. J. D. Low, I.R. studies of carbons—VII. The pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin, *Carbon* Vol. 23 No. 5 (1985) 525-530
- [28] A. U. Base et al., Diffuse reflectance and transmission Fourier transform infrared spectroscopy of humic and fulvic acids, *Soil science society of America journal*, Vol. 53 issue 3 (1989) 695-700
- [29] Poljanšek, Ida and Matjaž Krajnc., “Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy.” *Acta Chimica Slovenica* 52 (2005) 238-244
- [30] Valentina Pintus et. al., What about phenol formaldehyde foam in modern-Contemporary art? Insights in to the unaged and naturally aged material by a multi-analytical approach, *Polymers* 13 (2021) 1964
- [31] Juan Liu et al., Synthesis and characterization of polyethylene glycol-phenol-formaldehyde based polyurethane composite, *Scientific reports* 9 (2019) 19545
- [32] Yeoh Beng Hoong et al., Phenol-urea-formaldehyde resin co-polymer synthesis and its influence on *Elaeis palm* trunk plywood mechanical performance evaluated by ¹³C NMR and MALDI-TOF mass spectrometry, *International journal of adhesion and adhesives* vol.63 (2015) 117-123
- [33] J. Andersons et al., Estimation of the effective diffusivity of blowing agents in closed-cell low-density polyurethane foams based on thermal aging data, *Journal of building engineering* 44 (2021) 103365
- [34] Nazdaneh Yaramadi et al., Accelerated aging and degradation characteristics of rigid polyurethane foam, *Polymer degradation and stability* 138 (2017) 192-200
- [35] Hyun-Jung Choi et al., A study on variation of thermal characteristics of insulation materials for buildings according to actual long-term annual aging variation, *Int J Thermophys* (2018)
- [36] Y. Kondo et al. Measurements and numerical simulations on long term thermal performance of plastic insulation foams. *Journal of Environmental Engineering, Architectural Institute of Japan* 63 (634) (2008) 1361-1368
- [37] L. Pilon et al., Gas diffusion in closed-cell foams, *Journal of cellular plastics* 36, 6 (2000) 451-474

第4章 フィラー入り発泡プラスチック断熱材の形態学的特徴と劣化における物理化学的变化

4. フィラー入り発泡プラスチック断熱材の形態学的特徴と劣化における物理化学的变化

4.1. 概説

第3章から、発泡プラスチック断熱材の長期劣化及び水蒸気による劣化におけるメカニズムを調べた。その結果、PFからは劣化による変化が化学的に明らかになったものの、XPS（押出法ポリスチレンフォーム）においては、劣化メカニズムにおいては課題を残した。加えて、第1章から、持続可能な目標を達成するためにさらに高性能の断熱材が必要とされ、既存の断熱材より断熱性能を向上された断熱材が登場している。その断熱材の一種としてエアロゲル、真空断熱材、Gas filled panel があり、かつ、既存の断熱材にフィラーを入れて断熱材の機械的特性や断熱性能を向上した断熱材が挙げられる [1-6]。フィラーを入れた断熱材の特性に関して、Gong らは、ポリスチレンフォームに carbon nano tube を添加した結果、既存のポリスチレンフォームより熱伝導率が下がったこと、すなわち断熱性能が向上したことを報告した [5]。Chen らは、cellulose foam にグラファイトを添加した結果、断熱性能の向上を確認し、水分による耐久性も同時に改善されたことを報告した [7]。最後に、Zhao らはナノグラファイトを既存のフォームに入れることで機械的な特性が強くなり、さらにフォームの構造形成が安定することを報告した [8]。しかし、多くの最先端の断熱材が開発され、その特性の向上に関する報告は発表されているものの、その長期性能や劣化による変化に関するデータは足りていないことが現状である。そのため、XPS とグラファイト入り XPS を長期間かつ水蒸気による劣化に露出させることで XPS と最先端断熱材であるフィラー入り発泡プラスチック断熱材の耐久性と劣化による変化に対して検証を行う。

本章では、2つの観点からフィラー入り押出法ポリスチレンフォームの劣化を取り上げる。

1点目として、X線CTを通して劣化前のサンプルの測定することで、劣化による形態学的変化に着目する。劣化に関しては、まず、20℃、相対湿度50-70%の条件にて1年半保管した経年劣化と断熱材を50℃、90%以上の相対湿度に2週間漏出された水蒸気による劣化を行った。断熱材の形態的特性は劣化前後のサンプルをX線CTに用いて非破壊的に撮影し、その変化を測定した。さらに、測定されたイメージを3D画像に再構築し分析を行った。

2点目として、Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) と gas chromatography mass

spectrometry (GC-MS)を通して劣化前後の XPS とグラファイト入り XPS を測定することで、劣化による化学的な変化を検証する。

形態学的かつ化学的に断熱材の変化を測定することで、XPS とグラファイト入り XPS の経年劣化と水蒸気による劣化による変化を解明することを目的とする。さらに、これらの劣化に対してグラファイトが XPS に添加されることがポリスチレンフォームにどのような影響を与えるかに対して考察する。

4. 2. 実験の概要

4.2.1. 実験材料

サンプルとしては、押出法ポリスチレンフォーム (XPS) とグラファイトを添加して XPS (graphite XPS) を選択している。それぞれの断熱材は独立気泡構造を有している板状で同じ日本企業によって製造された。両断熱材の生産過程においてグラファイトを添加した以外に大きに異なる生産過程はない。加えて、両断熱材は第 1 章の JIS A 9521 基準の押出法ポリスチレンフォームに属しており、ポリスチレンまたはその共重合体に発泡剤、難燃剤及び添加剤を加えた発泡性ビーズを型内発泡成形又は発泡成形したブロックから切り出した断熱材である [9]。板状の断熱材のサイズは 20cm 角、厚さ 50mm である。Figure 28 に板状の断熱材から物理的に切り取ったサンプルを示す。断熱材の初期状態での測定は生産されてから約 3 ヶ月後のサンプルを扱った。これらのサンプルは語頭に “New-” をつけた。他のサンプル 23°C、相対湿度 60±10%の実験室の条件にて 1 年半以上保管されたものである。これらのサンプルは語頭に “Old-” をつけた。



Figure 28. Samples – above the white one: extruded polystyrene foam (XPS), bottom the black one: extruded polystyrene foam with graphite

4.2.2.水蒸気による劣化方法

水蒸気による劣化は“New”と“Old”サンプルに対して行われた。下記に行われる測定方法によってサンプルの形を変えており、X線CT測定に関しては円筒型、他の測定においては粉末サンプルを用いた。円筒型のサンプルサイズ（直径6mm、高さ5mm）は、“New”と“Old”のボード状の断熱材から表面劣化を考慮して、全体的に劣化を容易にするために準備された。円筒型のサンプルに関してはボード状の断熱材から物理的に切って設けた。上記のサンプルサイズを決めた理由として、X線CTに使用されたサンプルで観察された劣化の変化を、他の測定に使用された粉末サンプルで観察されるためでもある。粉末サンプルとしては板状の“New”と“Old”の断熱材の表面から物理的に切って採取した。粉末サンプルのサイズは $10\mu\text{m}$ から数百 $100\mu\text{m}$ の範囲である。劣化条件は、温湿度調節チャンバー(SH-662, ESPEC)にて、2週間 50°C 、相対湿度90%以上の条件から漏出させた。この環境状態は第2章を参考に日本の断熱材が設置されることが予想される典型的な環境要因に基づいて設定されている [10-12]。水蒸気による劣化がされたサンプルに関しては語尾に“-aged”をつけた。

4.2.3.X 線 CT (X-CT)

“New-”と“Old-”のサンプルを X 線 CT から測定し、経年劣化および水蒸気による劣化からの発泡プラスチック断熱材の変化を測定した。X 線 CT の測定条件に関して Table 11 に示す。X 線 CT の結果は、画像解析ソフトウェア (Dragonfly, ORS) を用いて 3 次元データに変換した。閾値は画像分析ソフトウェアを使用してサンプルの全断面において最も薄い Strut が可視化できるように設定した。サンプルは劣化前後同様な条件から測定した。また、イメージ内のノイズは、ソフトウェアによって Strut として認識される空隙がないように除去された。

Table 11. X-ray scanner settings

Parameter (Unit)	Value
X-ray source voltage applied (kV)	100
X-ray source resulting current (μA)	40
Scan type	Step
Geometry	Long
Field of view (mm)	5
Filters	Not activated
Voxel size (μm)	1.93
Use 360 rotation	Activated
Scan mode	High resolution 1000ms
Integration times	8
Series description	With ring reduction
Exposure time (ms)	1000

4.2.4.Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR 測定では粉末サンプルを使用した。水蒸気による劣化および経年劣化されたサンプルと劣化されていないサンプルに対して ATR FTIR (JASCO) を用いて測定を行った。ATR を用いて粉末サンプルを測定した結果、安定したベースラインと綺麗な結果が得られたことで ATR が採択された。各スペクトラムは absorbance として求められ、平均 32 スキャン、

解像度は 4.0 cm^{-1} である。測定範囲は $4000\text{ to }800\text{ cm}^{-1}$ とした。なお、測定において水分の影響を除外するため、サンプルを 30°C の環境条件で 1 週間真空乾燥させた。

4.2.5. Gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

前処理として、粉末サンプルを 30°C の環境条件にて 1 週間真空乾燥された。本測定では、サンプルを 200°C 及び 300°C から熱分解させて、サンプルの種類ごとの重合度の違いに対しても評価を行った。測定には乾燥された 10 mg の粉状のサンプルを用いた。定性分析は、JEOL の Escrime™ 多成分分析ソフトウェアと NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library のデータベースを活用した。

4.3. 実験結果

4.3.1. 劣化による形態的变化

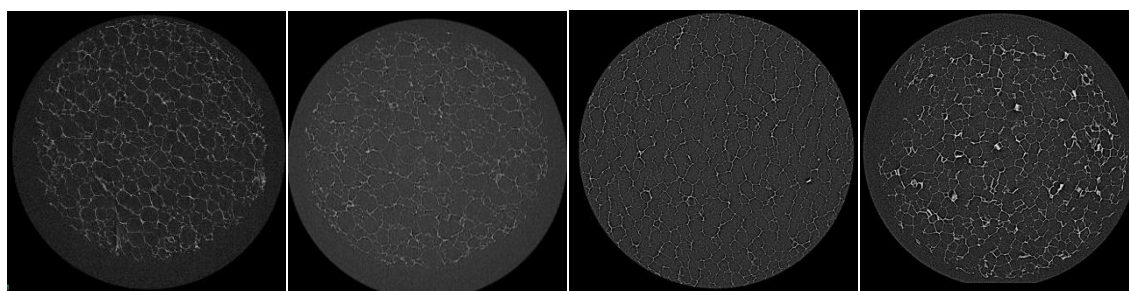
Figure 29 に X 線 CT から撮影した断面イメージを示す。この断面写真を用いて各サンプルの空隙分布及び Strut の厚さ分布を Dragonfly を通して分析した。

Figure 30-(a) は各サンプルの Strut の厚さ分布を表す。XPS の Strut 厚さ分布から New XPS に関しては 0 から $10\ \mu\text{m}$ の厚さを持っている Strut が 80% を占めており、残りの 20% の Strut は 10 から $15\ \mu\text{m}$ に分布している。XPS が経年劣化されると 0 から $10\ \mu\text{m}$ 領域の Strut が約 35% に減少する。それに伴い 10 から $15\ \mu\text{m}$ の厚さを持っている Strut は 50% に増えて、 $15\ \mu\text{m}$ 以上の厚さを持つ Strut が 15% 以上分布されていることを確認した。グラフアイトを添加した XPS に関しては、 0 から $10\ \mu\text{m}$ の厚さを持っている Strut が約 41% 占めており、 10 から $15\ \mu\text{m}$ が 47% 、 15 から $20\ \mu\text{m}$ が 8% でさらに厚さを持っている Strut が少数ある。これらの結果から、Strut はファイラーの影響に関係なく、経年劣化とともに太くなる傾向を表す。さらに、グラフアイトが入った断熱材はグラフアイトが入ってない断熱材より厚さが太くなる傾向を示した。

Figure 30-(b) は各サンプルの空隙分布を示す。New XPS の場合、 100 から $300\ \mu\text{m}$ の大きさを持つ空隙が 77% 以上を持つ。グラフから、XPS は経年劣化後異質的な空隙構造を持つ傾向を示す。経年劣化後最も多い割合を持つ空隙のサイズは 50 から $100\ \mu\text{m}$ である。経年劣化前に多い割合を持った 100 から $300\ \mu\text{m}$ サイズの空隙は減少し、 $300\ \mu\text{m}$ 以上のサイズ

を持つ空隙が増加している。Graphite XPS の場合、100 から 300 μm のサイズの空隙が 74% 以上の割合を持つ。経年劣化後には、graphite XPS の空隙は少々広くなる傾向を見せる。50 から 150 μm の空隙は減少し、200 μm 以上のサイズを持つ空隙は増加する。Graphite XPS の経年劣化による空隙の変化は XPS に比べると均質的な変化と考えられる。

Figure 31-(a)は経年劣化及び水蒸気による劣化におけるグラファイト入り XPS の Strut 厚さ分布を表す。Figure 31-(b)は経年劣化及び水蒸気による劣化における graphite XPS の空隙サイズ分布を示す。これらのグラフにおいて水蒸気による劣化から Strut 厚さ及び空隙サイズは大きな変化は見られていない。また、第 2 章の結果から、XPS には水蒸気による劣化から大きな形態学的変化を有していないことを確認した。上記の X 線 CT 結果から得られた形態学的な変化において、graphite XPS が XPS より劣化においてその変化が少ないと考えられる。したがって、XPS にグラファイトが添加されることで劣化による形態学的な変化を抑える可能性を示唆する。



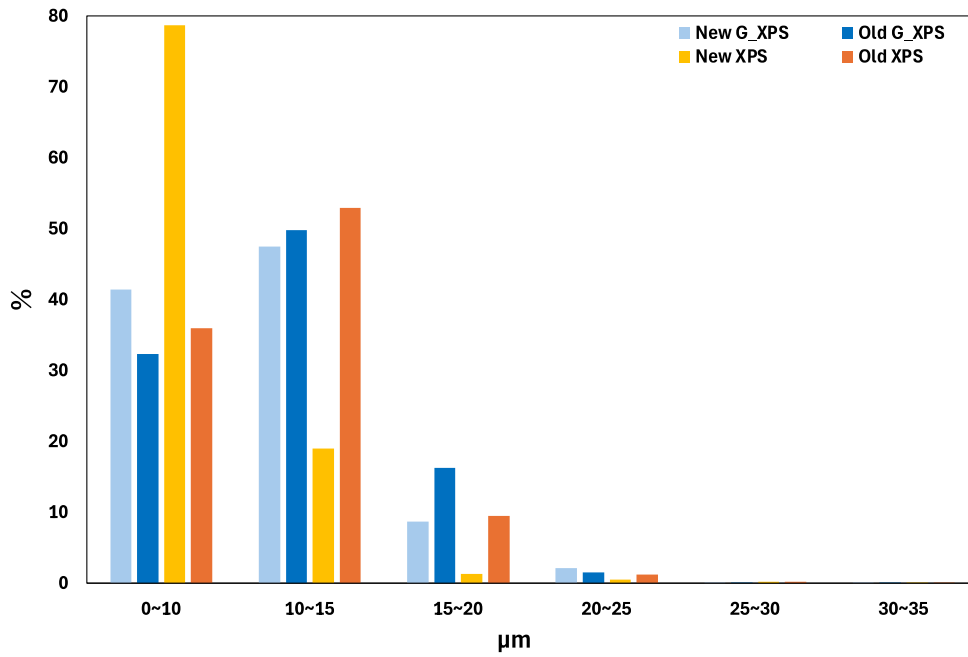
New XPS

Old XPS

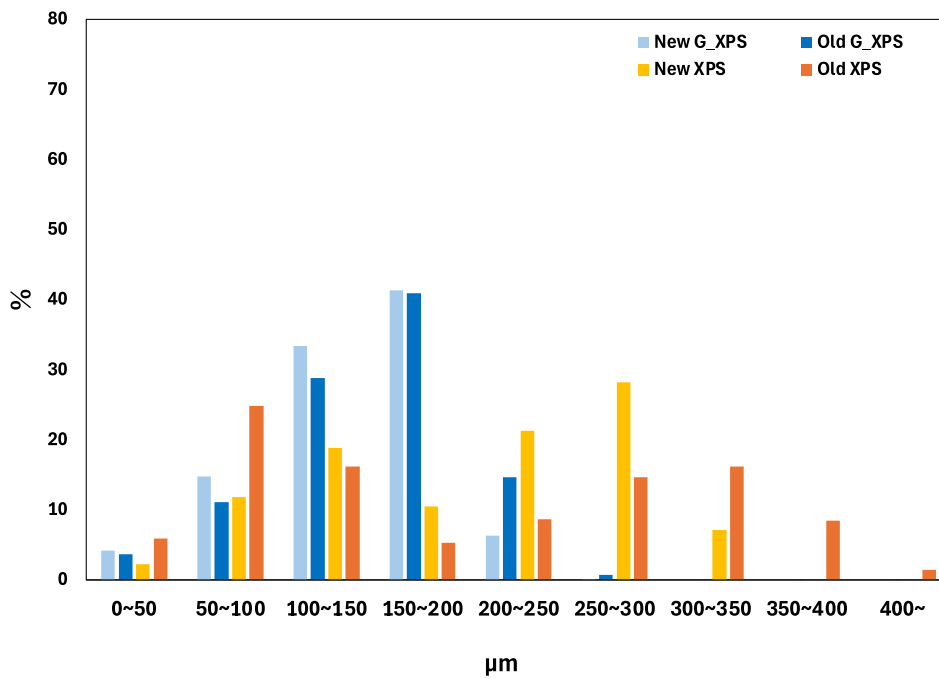
New Graphite filled XPS

Old Graphite filled XPS

Figure 29. Sectional images of XPS with added graphite

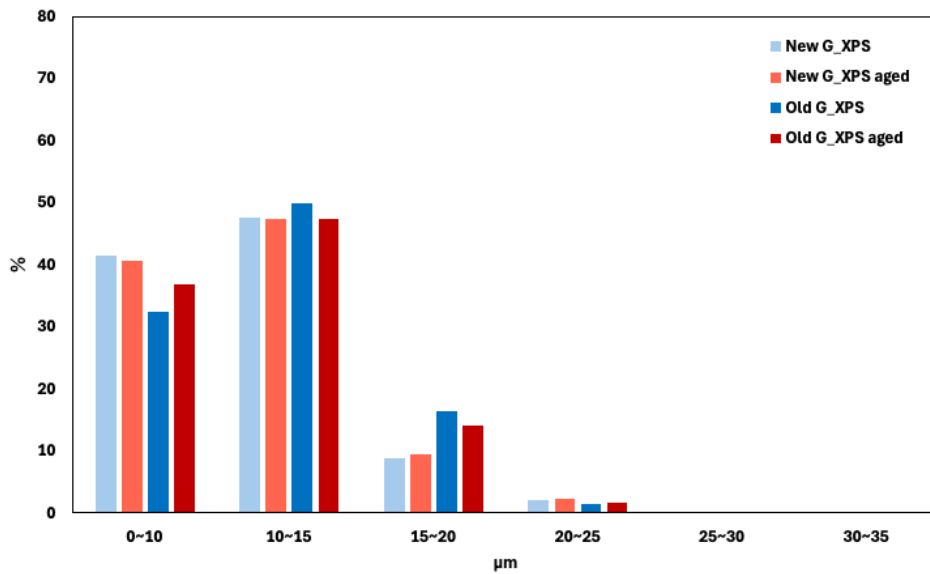


(a) Strut thickness distribution change by long-term degradation

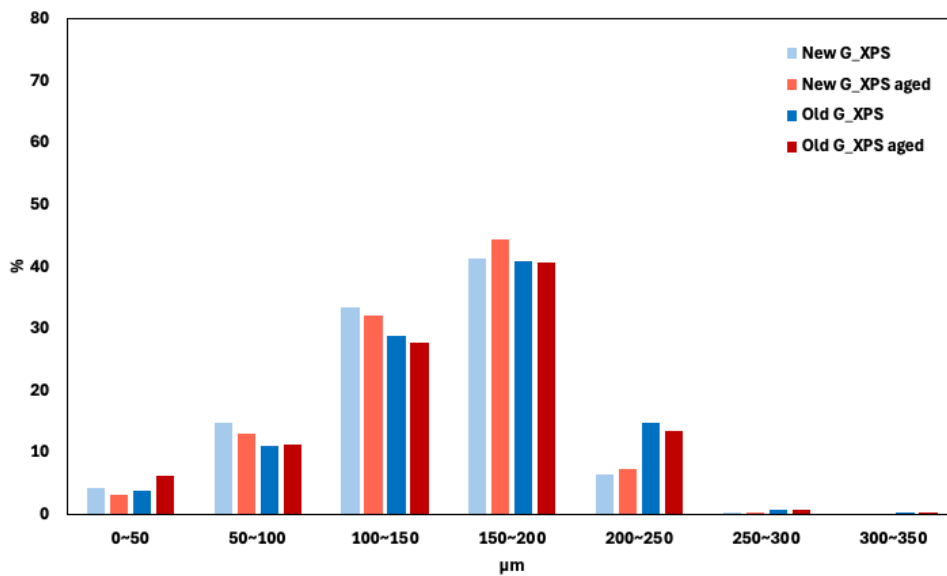


(b) Pore size distribution change by long-term degradation

Figure 30. (a) strut thickness distribution and (b) pore size distribution by long-term degradation of extruded polystyrene foam (XPS) and XPS with added graphite. (New: initial state of the sample, Old: stored for over 1.5 years sample, G_:graphite)



(a) Strut thickness distribution change by long-term and water vapor induced degradation



(b) Pore size distribution change by long-term and water vapor induced degradation

Figure 31. (a) strut thickness distribution and (b) pore size distribution by long-term degradation and water vapor induced degradation of XPS with added graphite. (New: initial state of the sample, Old: stored for over 1.5 years sample, G_:graphite, aged: water vapor induced degraded sample)

4.3.2.劣化による化学的変化

Figure 32 と Figure 33 は XPS サンプルを 200°C 及び 300°C で熱分解させた GC-MS の結果を表す。これらの測定において GC-MS から検出された主要な要素を Table 12 に示す。200°C で熱分解した結果として、(2) 1-isopropyl-3-tert-butylbenzene と (3) benzene, 1, 1'-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl) bis-は全ての劣化種類によって減少し、(1) propanoic acid, 2, 2-dimethyl-, butyl ester は経年劣化後に増加した。この結果は、(2)と(3)の物質が高分子樹脂の主鎖であり、(1)が劣化によって生成された物質と考えられる。XPS を 300°C で熱分解した結果からは、樹脂の主鎖である(3)の検出量が経年劣化後に減少したことを確認し、(1)は増加した傾向を示した。(6) tris (3, 5-dimethylphenyl) phosphate は水蒸気による劣化から減少したことを確認した。この結果から XPS が水分によって劣化されていると考えられる。200°C と 300°C の GC-MS の結果から(4) 可塑剤 と (6) 難燃剤が検出された [13, 14]。Ioannis らは、可塑剤の分解からカルボン酸が生成されることを報告している [15]。200°C 及び 300°C の GCMS 測定において、検出された物質 (1) は可塑剤の劣化により生成された成分が含まれている考えられる。

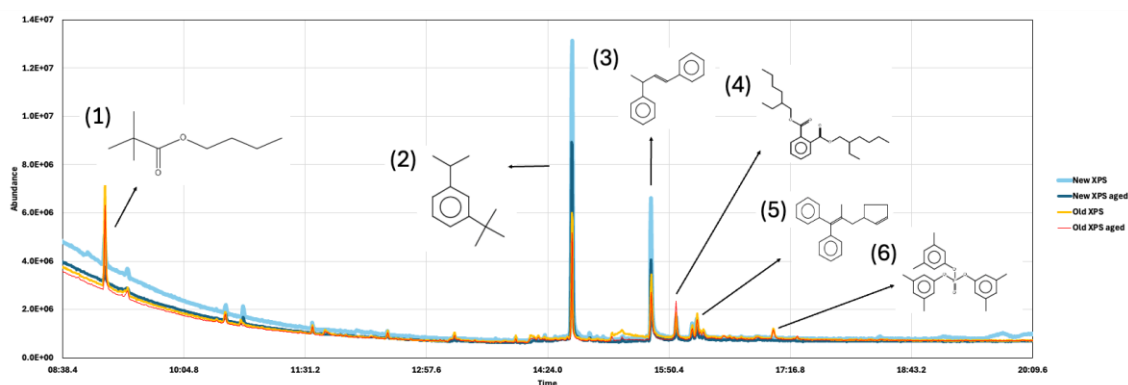


Figure 32. Chromatogram of XPS pyrolyzed at 200°C (New: initial state of the sample, Old: stored for over 1.5 years sample, aged: water vapor induced degraded sample)

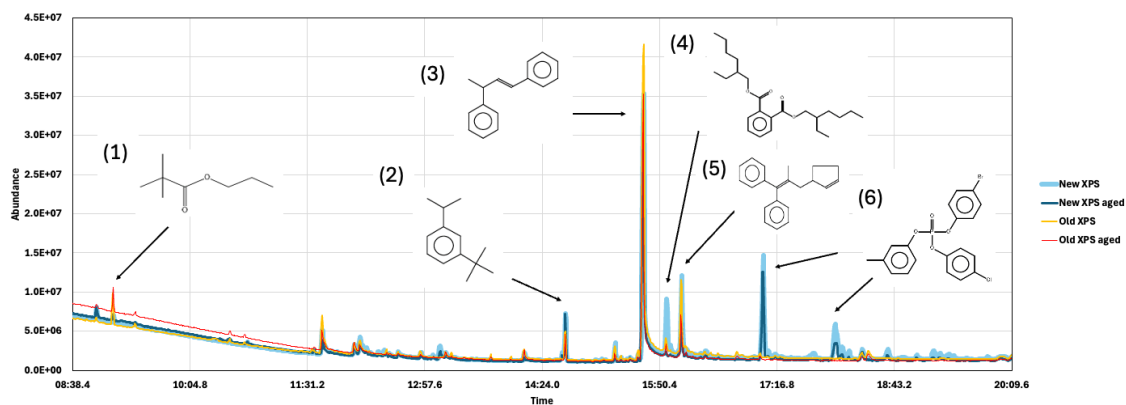


Figure 33. Chromatogram of XPS pyrolyzed at 300°C (New: initial state of the sample, Old: stored for over 1.5 years sample, aged: water vapor induced degraded sample)

Table 12. Identification of the main element of XPS samples pyrolyzed at 200°C and 300°C

Number	Compound	RT	Molecular weight	Major mass frag-
	200°C / 300°C	200°C / 300°C	200°C / 300°C	ment 200°C/300°C
(1)	Propanoic acid, 2, 2-dimethyl-, butyl ester	09:08 / 09:08	158	57, 87, 103
(2)	1-Isopropyl-3-tert-butylbenzene	14:42 / 14:41	176	161
(3)	Benzene, 1, 1'-(3-methyl-1-propene-1,3-diyl) bis-	15:38 / 15:39	208	91, 117
(4)	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	15:56 / 15:55	390	149, 167
(5)	1-Propene, 3-(2-cyclophenyl)-2-methyl-1, 1-diphenyl	16:07 / 16:06	274	91, 129, 207
(6)	Tris(3,5-dimethylphenyl) phosphate / Phosphoric acid, 4-bromophenyl 4-chlorophenyl 3-methylphenyl ester	17:05 / 17:07	410/ 452	193, 209, 305 / 451, 466

Figure 34 と Figure 35 に graphite XPS を 200°C と 300°C で熱分解させた GC-MS 結果を示す。200°C と 300°C の熱分解から検出された主要要素を Table 13 と Table 14 示す。Graphite XPS を 200°C から熱分解された結果、(1) octanoic acid, 2,6-dimethyl-, methyl ester の物質が経年劣化されたサンプルから検出された。(1)は“New-”のサンプルからは検出されていないため、劣化から生じた物質であると考えられる。また、グラフから、(2) benzene, 1,1',1''-[5-methyl-1-pentene-1,3,5-triyl] tris-と(3) bis(2-ethylhexyl) phthalate は高分子樹脂の主鎖と考えられ、200°C の測定では劣化による差は大きくなかった。その反面、300°C の熱分解を行った Figure 35 から graphite XPS 樹脂の主鎖と考えられる(5) Benzene, 1,1',1''-[5-methyl-1-pentene-1,3,5-triyl] tris-が経年劣化から減少したことが確認された。また、Graphite XPS において水蒸気による劣化をさせたサンプルには減少したピークの確認はできなかった。すなわち、XPS にグラファイトを添加することで水分による劣化に対して安定性をもつ可能性があることが考えられる。グラファイトが添加された XPS の劣化による添加剤の変化の場合、200°C の測定で経年劣化後に可塑剤が減少されたことが確認された。この傾向は XPS サンプルと同様に、可塑剤の分解により発生したカルボン酸は、劣化後に生じた物質である生成物(1)に含まれていると考えられる。

Mahdi らは、重合度が異なるポリスチレンを同一な条件で発泡させた場合、重合度が高いポリスチレンフォームの方が、重合度が低いポリスチレンフォームよりもセル密度が高く、セルサイズが小さい傾向があることを報告した [16]。上記の空隙サイズによる分布率から、グラファイトが添加された XPS の空隙分布率は、グラファイトが添加されていない XPS よりも微細な傾向を示し、セルサイズも小さいことを確認した。また、200°C で熱分解させた XPS の GC-MS 結果において、XPS の主鎖成分は顕著に減少した反面、グラファイトを添加した XPS では 300°C での GC-MS 結果で graphite XPS の主鎖成分が減少したことが確認された。これらの結果から、graphite XPS が XPS より重合されていると考えられる。しかし、フォームの形状は断熱材の発泡時の粘土に影響されることが報告されている [17]。そのため、今後、グラファイトが添加された XPS の形状が通常の XPS と異なる理由に関して検討が必要と考えられる。

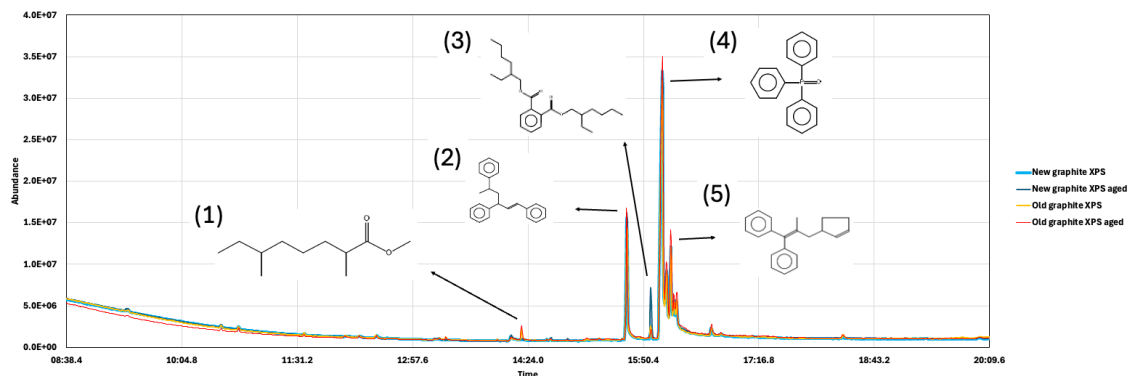


Figure 34. Chromatogram of XPS with added graphite pyrolyzed at 200°C (New: initial state of the sample, Old: stored for over 1.5 years sample, G_:graphite, aged: water vapor induced degraded sample)

Table 13. Identification of the main element of XPS with added graphite samples pyrolyzed at 200°C

Number	Compound	RT	Molecular weight	Major fragment	mass
(1)	Octanoic acid, 2,6-dimethyl-, methyl ester	14:19	186	88, 101	
(2)	Benzene,1,1',1''-[5-methyl-1-pentene-1,3,5-triyl] tris-	15:38	312	97, 115, 193	
(3)	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	15:56	390	149, 167	
(4)	Triphenylphosphine oxide	16:05	278	277	
(5)	1-Propene, 3-(2-cyclopentenyl)-2-methyl-1, 1-diphenyl	16:11	274	91, 129, 207	

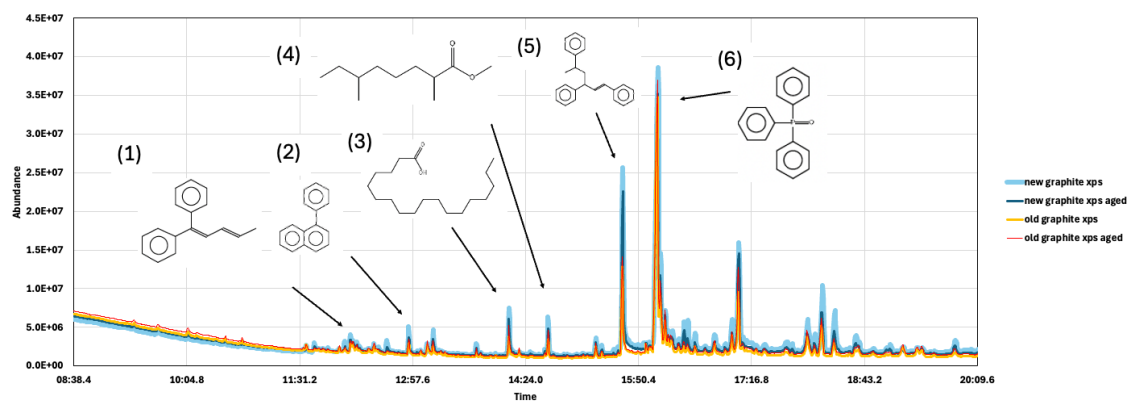


Figure 35. Chromatogram of XPS with added graphite pyrolyzed at 300°C (New: initial state of the sample, Old: stored for over 1.5 years sample, G_: graphite, aged: water vapor induced degraded sample)

Table 14. Identification of the main element of XPS with added graphite samples pyrolyzed at 300°C

Number	Compound	RT	Molecular weight	Major fragment	mass
(1)	1, 3-Pentadiene, 1,1-diphenyl-, (Z)-	12:15	220	205, 220	
(2)	Naphthalene, 1-phenyl-	12:55	204	203	
(3)	Octadecanoic acid	14:11	284	43, 60, 73	
(4)	Octanoic acid, 2,6-dimethyl-, methyl ester	14:41	186	88, 101	
(5)	Benzene, 1,1',1''-[5-methyl-1-pentene-1,3,5-triyl] tris-	15:38	274	91, 129, 207	
(6)	Triphenylphosphine oxide	16:05	278	277	

Figure 36 と Figure 37 に XPS と graphite XPS サンプルの FTIR 結果を示す。最初に、XPS の FTIR 結果から芳香族 C-H の伸展振動が 3050cm^{-1} and 3000cm^{-1} から測定された [18, 19]。 2920cm^{-1} と 2845cm^{-1} から $-\text{CH}_2$ の非対称、対称伸展振動が測定された [20]。芳香族 $\text{C}=\text{C}$ の伸展振動が 1490cm^{-1} , 1450cm^{-1} , 1600cm^{-1} から測定された [21]。XPS の GCMS の結果から、

水蒸気による劣化および経年劣化において低分子化されることが確認された。しかし、FTIR では劣化過程において大きな変化は検出されていない。Graphite XPS の FTIR 結果からは、 3020cm^{-1} ピークに芳香族 $-\text{CH}$ ピークが測定された [22]。また、脂肪族 $-\text{CH}$ ピークが 2917cm^{-1} and 2840cm^{-1} から測定された。さらに、XPS と同様に 1490 , 1450 , and 1600cm^{-1} のピークにおいて芳香族 $\text{C}=\text{C}$ の伸展振動が測定された。Graphite XPS の FTIR 結果は XPS と似た傾向を示しているが、経年劣化による断熱材材料の変化は両断熱材から確認されるが、FTIR では測定されていない。

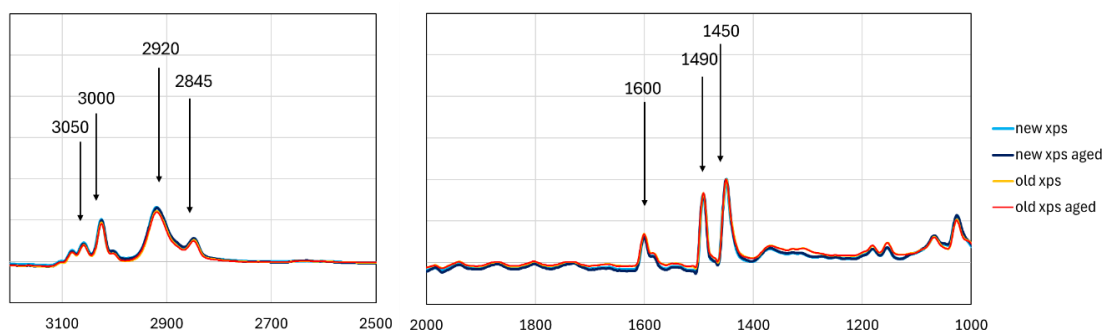


Figure 36. FT-IR spectra of XPS samples in range of 3200cm^{-1} to 1000cm^{-1} . (New: initial state of the sample, Old: stored for over 1.5 years sample, aged: water vapor induced degraded sample)

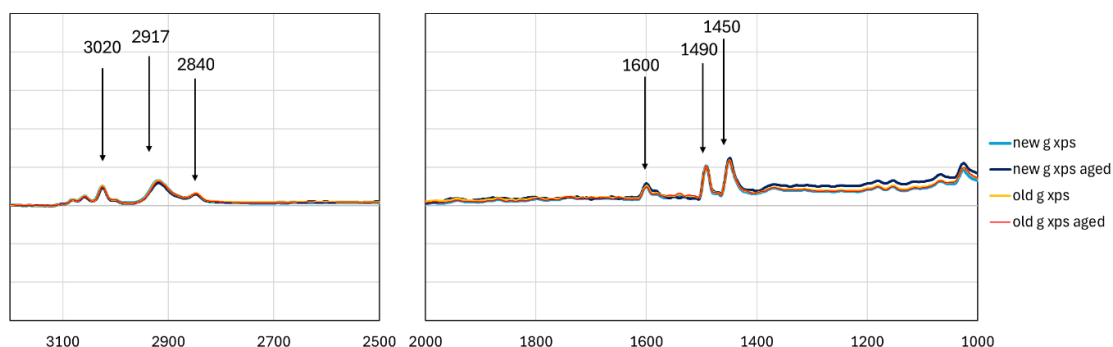


Figure 37. FT-IR spectra of XPS with added graphite samples in a range of 3200cm^{-1} to 1000cm^{-1} . (New: initial state of the sample, Old: stored for over 1.5 years sample, G_:graphite, aged: water vapor induced degraded sample)

4.4.4 章の結論

本章では、押出法ポリスチレンフォーム（XPS）と XPS にグラファイトを添加した断熱材を扱い、経時的かつ高温環境条件に露出された時の劣化に対する変化を調べた。その変化は形態学的と化学的な観点から評価された。得られた結果は下記の通りである。

1. 形態学的な変化に関しては、XPS の空隙構造は長期的な劣化後に不均一になることを確認した。一方、グラファイトが添加された XPS の空隙構造は経年劣化後に XPS と比べて均一な変化を示した。また、Strut の厚さにおいてはグラファイトの有無に関係なく、経年劣化につれて太くなった。

2. 化学的な変化に対して、XPS は、高分子樹脂の主鎖が経年劣化、水蒸気による劣化から変化されたことを確認した。グラファイトが添加された XPS では、水蒸気による劣化からの変化は確認できなかったものの、経年劣化において XPS と同様に断熱材の主鎖が変化したことを確認した。

最後に、本章ではグラファイトを添加した XPS と XPS の劣化による形態学的、化学的な変化を確認した。その結果、グラファイトを有無にかかわらず経年劣化によって断熱材の樹脂に変化が化学的に生じたことが確認できた。また、劣化による影響は形態的にも影響を与えた。しかし、グラファイトが添加された XPS は添加されていない XPS より劣化による影響が少ない傾向があり、グラファイトが添加されることで劣化に対して安定性をもつ可能性が示唆された。

4. 5. 4 章の参考文献

- [1] S.R. Hostler et al., Thermal conductivity of a clay-based aerogel, International journal of heat and mass transfer volume 53, issues3-4, 31, (2009) 665-669,
- [2] P. Mukhopadhyaya et al. Building application and thermal performance of vacuum insulation panels in Canadian subarctic climate, Energy and buildings 85 (2014) 672-680,
- [3] Ruben Baetens et al., Gas-filled panels for building applications: A state-of-the-art review, Energy and Buildings 42 (2010) 1969-1975
- [4] Chongxiang Zhao et al., Highly expanded, highly insulating polypropylene/polybutylene-terephthalate composite foams manufactured by nano fibrillation technology, Materials and design, 188 (2020) 108450
- [5] Penguin Gong et al., Heat transfer in microcellular polystyrene/multi-walled carbon nanotube nano composite foams, Carbon 93 (2015) 819-829,
- [6] A.R. Ajitha et al., Effect of MWCNTs on wetting and thermal properties of an immiscible polymer blend, Macromol. Symptoms. 2018, 381, 1800103
- [7] Chen C. et al., Lightweight, Thermally Insulating, Fire-Proof Graphite-Cellulose Foam, Advanced functional material, Volume 33, issue 6, 2023, 2204216
- [8] Guang Zhao, Xingkun Wang, Caili Dai, Ning Sun, Lihao Liang, Ning Yang, Jiaming Li, Investigation of a novel enhanced stabilized foam: Nano-graphite stabilized foam, Journal of Molecular Liquids, Volume 343, 2021, 117466
- [9] JIS A 9521 : 建築用断熱材、2017
- [10] O. Kazumasa et al., Study of the influence of occupant behavior on underfloor temperature and humidity environment in a basically insulated house, Kanto branch research report collection II, Architectural Institute of Japan 88 (2018) 33-36
- [11] K. Kaori et al., Basic experiment of heat and moisture characteristics in thermal insulated wall with air flow - part 4 experimental the outline and temperature and humidity property of the wall inside -, Summaries of technical papers of annual meeting, Architectural Institute of Japan, 7 (2005) 219-220
- [12] K. Hiroshi, Study on evaluation method of venting ability for the waterproofing phase No.3 Experimental study on temperature and humidity of blister chamber, Summaries of technical papers of annual meeting Architectural Institute of Japan (1998) 201-202

- [13] Andrew Turner, Foamed polystyrene in the Marine Environment: sources, additives, transport, behavior, and impacts, *Environmental science & Technology*, vol. 54, issue 17, (2020), pp. 10411-10420
- [14] Sergei V Levchik, Edward D Weil, New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams, *Polymer international*, vol. 57, issue 3, (2008), pp. 431-448
- [15] Ioannis L. et. al., Assessing the environmental transformation of alternative chemicals using in silico tools, (Bio)degradation testing and suspect screening - a case study of emerging alternative plasticizers, *KeAi: Emerging contaminants*, (2024)
- [16] Mahdi Abbasi, Lorenz Faust, Manfred Wilhelm, Molecular origin of the foam structure in model linear and comb polystyrenes: I. Cell density, *Polymer*, Volume 193, 2020, 122351
- [17] Yongyan Pang, et al., A comprehensive review of cell structure variation and general rules for polymer microcellular foams, *Chemical Engineering Journal*, Volume 430, Part 2, 2022, 132662
- [18] Meng-En Li, et. Al., An effective green Porous Structural Adhesive for Thermal Insulating, Flame-Retardant, and Smoke-Suppressant Expandable Polystyrene Foam, *Engineering* 17 (2022), pp. 151-160
- [19] S.Soon-mo et al., Changes of aromatic CH and aliphatic CH in In-situ FT-IR spectra of bituminous coals in the thermoplastic range, *ISIF international*, Vol. 55 No.8 (2015) 1591-1598
- [20] D. Olmos et.al., New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS-BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy, *Physical. Chem. Chem. Physical.*, 20104,16, 24339, (2014)
- [21] F.Vilaplana, et al., Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation, *Polymer degradation and stability* 91 (2006)
- [22] Tuspon T., An initial study of starch-g-polystyrene foam prepared by a steaming process, *J MET Mater Miner*, vol. 12, no. 2, pp.1-6, (2003)

第 5 章 結論

5. 結論

5.1. 概説

本論文では、発泡プラスチック断熱材の劣化に対する耐久性と劣化による変化を測定してきた。第2章にて、断熱材が実際置かれる環境条件を特定し、第3章から、発泡プラスチック断熱材に対して経年劣化および水分による劣化を与え、劣化前後の断熱材の特性を測定し、比較することで、劣化メカニズムを解明することができた。さらに、第4章では、最先端断熱材と呼ばれるフィラー入り発泡プラスチック断熱材と一種であるグラファイトが添加された押出法ポリスチレンフォーム（XPS）と XPS を経年劣化、水分によって劣化させることで、最先端断熱材の耐久性を確認した。上記から得られた発泡プラスチック断熱材の劣化の結果と共に既往の研究から得られた発泡プラスチック断熱材の劣化メカニズムについて本章で述べる。Figure 38 に発泡プラスチック断熱材の劣化メカニズムの概要に関して示す。

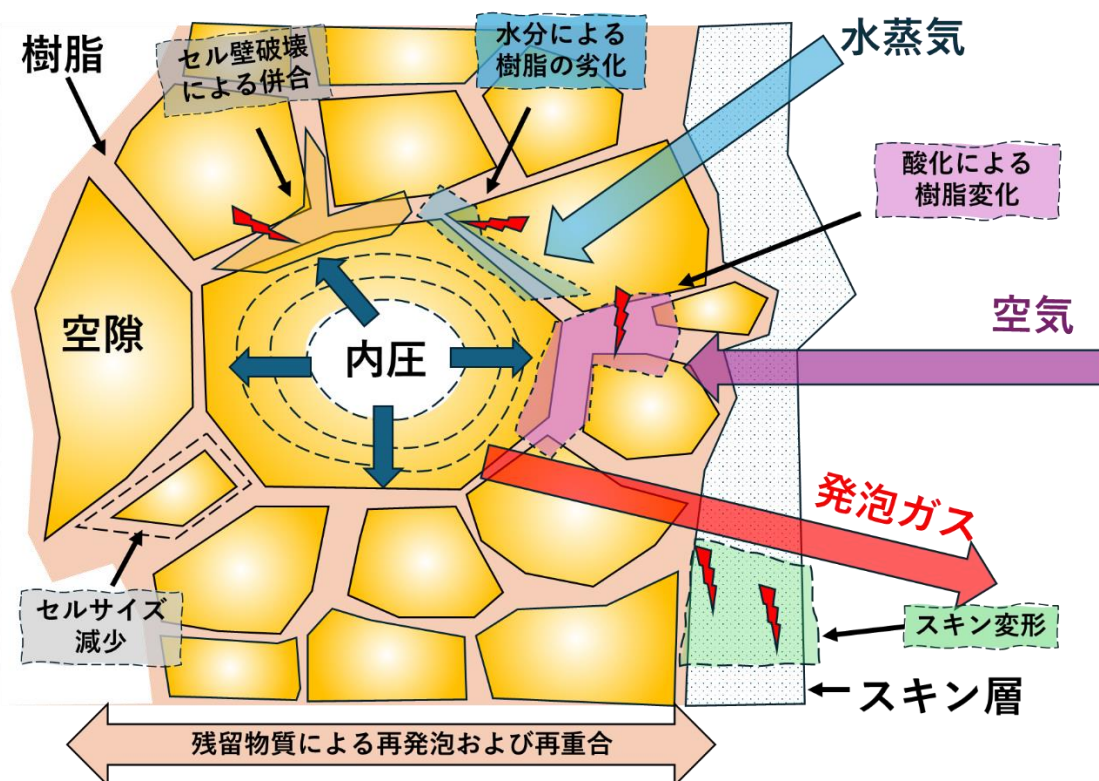


Figure 38. Schematic diagram of foamed plastic insulation's degradation mechanism

5.2. 多種ガス拡散とセル内圧変化

(1) 大気、水分、発泡ガスの拡散[1]

発泡プラスチック断熱材は発泡ガスとして封入されていたガスと大気からのガスが関与する。すなわち、下記の2つの拡散が考えられる。

- ・大気・水分が外部から内部へ拡散
- ・発泡ガスが内部から外部へ拡散

このときの多品質のガス分圧の変化は一般的な拡散則にそって拡散すると考えられている。

(2) ガス圧変化[2]

拡散則に従って、ガス圧が変化すると、基本的には分圧（物質量の分率）の勾配で拡散すると考えられるため、下記の状況が予想される。

- ・大気は内外のガス分圧が等しくなるまで拡散
- ・発泡ガスは大気に存在しない場合が多いので（ウレタンのCO₂ガスは別）なくなるまで拡散

(3) (1)(2)の結果、セル内の全圧は大気圧より高い状態を維持しながら多様に変化する。一般的には一時的に製造当初より内圧が高まる時期があることも多い。また、その変化によって発泡プラスチック断熱材の断熱性能が低下する要因となる。

5.3. セルを構成する分子構造の変化、それを通じたセル構造の変化

(1) セルは、サブミクロンから数ミクロンの膜厚をもっている。樹脂製品としては極めて薄く他の高分子フィルムと同様の変化が生じる。例えば、発泡ガス、大気ガス成分、水分の影響をうけて、酸化、架橋切断[3]、水分による膨潤[4]、未反応剤の遅延的反応、重合[5]、寸法変化[6]が平行に発生する。そして、それにもなって力学特性（ヤング率、引張強度、せん断強度など）が変化すると考えられる。したがって、材質が不可避に変化し続ける。

(2) セルに変化が生じるとセルが破泡した状態となりセル同士がまとまり（融合）、1つの大きなセルになる [7]。

(3) セルが融合したとしても局所的であり、断熱材の厚みが厚いと外部と接続した独立

気泡になるには時間がかかると考えられる。

上記の断熱材の構造体である樹脂に变化が起こり、断熱材のセル構造は初期状態から变化が生じることで、断熱性能低下要因となる。

5.4. その他の影響によるセル構造変化

(1) フィラー

フィラー入り発泡プラスチック断熱材が発泡時にフィラーが添加される。そのことで、材料の粘性が上昇することに繋がり発泡後の断熱材は、フィラーが添加されていない断熱材より、高いセル密度を有し、小さいセルサイズを持つ傾向を表す [8,9]。さらに、第4章のフィラー入り XPS と XPS の劣化による変化を比較した結果、フィラーが存在することで劣化による変化からセル構造は安全性を持つ傾向を示す。

(2) スキン層 (面材)

スキン層は断熱材の材質と異なる異質な表層であり、変化のメカニズムは5.2と5.3と同様である。

(3) 発泡後に未反応の成分による、二次発泡や水分や温度などによる化学変化もおこりうる [10]。

5.5. 補足1. 測定方法についての課題

発泡プラスチック系の長期性能に関する熱伝導率測定については、製品そのものの初期性状を評価することにフォーカスされているが、長期建築物に存置された後の製品が、含水したり、寸法が大きく変化していたりするものについてはどのように評価するか、が今のところ用意されていない。したがって、現場で採取した断熱材を測定する場合に、ある試験規格に準拠して熱伝導率を測定した、材料を採取して材料が安定するまでいったん大気に静置してから適正に測定した、という報告はある [10,11]が、それは一旦乾燥させた後で測定している場合もある。あるいは、安定するまでの過渡状態は、測定環境と平衡になるまでの水分逸散状態である場合もある。そうすると、それは実際に建物の中におかれた状態を体現する測定方法にはなっていない場合があると考えられる。例えば、アメリカの断熱材の性能

を測る企画である ASTM C 177-19 [13]では、断熱材が熱定常状態に達成してからサンプルの熱伝導率測定をすることを基準としているが、測定時のサンプルが時間の経過や環境条件によって材料が物理的または化学的に変化があり、サンプルの材料自体が変化している可能性を明記している。しかし、JIS の規格においては、劣化要因として、発泡ガス放出による劣化要因だけを扱っており、材料が変化する可能性に関しては扱っていない。このあたりは今後の省エネ建築をより精緻に認めていく社会においては追加の検討が必要であろうと考えられる。

5.6. 補足 2. 繊維系断熱材の長期耐久性

繊維系断熱材の物性や材料学的な安定性は、繊維を接着剤でワタ状にまとめることで空気の移動が生じないようにすることで実現している。逆に言うと、繊維をまとめる接着剤が劣化すると物性が変化するものである。もちろん、発泡プラスチック断熱材と同様に、ことさら大きな変化を生じるものではないと思われるが数 10 年規模で変化を追う必要がある長期性能を理解するためには発泡プラスチック断熱材と同様に高分子の長期性能の理解が不可欠であると思われる。

5.7. 第 5 章の結論

以上の変化を通じて、発泡プラスチック断熱材の複合的な材料的变化の帰結として、物性としての熱伝導率などが変化する。よって、熱伝導率の変化は材料学的現象の結果であり、原因ではない。さらに、本研究においては、発泡プラスチック断熱材の中でも 2 種類の押出法ポリスチレンとフェノールフォームに関して扱っている。上記で述べたように発泡プラスチック断熱材は母材となる高分子の種類によって異なる変化を示す。現在の建築物の平均寿命は 40 年から 100 年以上であり、断熱材は長期にわたって材料化学的に変化する。この変化は熱伝導率と関係性が存在し、断熱材の断熱性能は初期から永続しない。したがって、長期的な熱伝導率の変化や断熱性能の経時変化を環境設計にも活かしていく必要がある。また、本論文から扱っていない発泡プラスチック系断熱材と共に繊維系断熱材の長期耐久性に関する研究と共に、長期耐久性測定方法に対する検討が必要であると考えられる。

5. 8. 第 5 章の参考文献

- [1] Bae, M.; Ahn, H.; Kang, J.; Choi, G.; Choi, H. Determination of the Long-Term Thermal Performance of Foam Insulation Materials through Heat and Slicing Acceleration. *Polymers* 2022, 14, 4926
- [2] Choi, HJ., Kang, JS. & Huh, JH. A Study on Variation of Thermal Characteristics of Insulation Materials for Buildings According to Actual Long-Term Annual Aging Variation. *Int J Thermophys* 39, 2 (2018)
- [3] Valentina Pintus et. al., What about phenol formaldehyde foam in modern-Contemporary art? Insights into the unaged and naturally aged material by a multi-analytical approach, *Polymers* 13 (2021) 1964
- [4] Jedediah B. Alvey et al., Experimental study on the effects of humidity and temperature on aerogel composite and foam insulations, *Energy and buildings* 144 (2017) 358-371,
- [5] Wanli Li et al., Reducing the contents of free phenol and formaldehyde in phenolic foam, *Journal of applied polymer science* Vol. 90 (2003) 2333-2336,
- [6] Kondo Y., IWAMAE A., NAGASAWA Y., FUJIMOTO T., KIKUCHI Y., TASAKA T., Experiments on influence of moisture on thermal performance change of insulations -Long term thermal performance of building insulation materials- Part2, *J. Environ. Eng., AIJ*, Vol. 75, No.649, 261-269, Mar. 2010
- [7] Y. LEEM, R. KITAGAKI, T. ISHIDA, H. HAGIHARA, “Long-term stability and water vapor induced degradation of physico-chemical properties of XPS and PF”, *Developments in the Built Environment*, 100429, (2024)
- [8] M. H. N. Famili, Hamed Janani, M. S. Enayati, Foaming of a polymer-nanoparticle system: Effect of the particle properties, *Journal of applied polymer science*, Volume 119, Issue 5, 2495-3116, (2010)
- [9] Okolieocha C, Köppl T, Kerling S, et al. Influence of graphene on the cell morphology and mechanical properties of extruded polystyrene foam. *Journal of Cellular Plastics*. 2015;51(4):413-426
- [11] Miloš Jerman, Robert Černý, Effect of moisture content on heat and moisture transport and storage properties of thermal insulation materials, *Energy and Buildings*, Volume 53, 2012, Pages 39-46
- [12] Youyun Li, Huan Wang, Li Yang, Shiqiang Su, Study on water absorption and thermal

conductivity of tunnel insulation materials in a cold region under freeze-thaw conditions, *Advances in materials sciences and engineering*, 2020, issue 1

[13] ASTM C177-19: Standard test method for Steady-State heat flux measurements and thermal transmission properties by means of the guarded hot plate apparatus