平成 29 年度環境省委託事業

平成29年度セルロースナノファイバー性能評価

事業委託業務

セルロースナノファイバーを利用した

住宅部品高断熱化による CO2 削減

成果報告書

2018年3月31日

事業代表者

国立大学法人 静岡大学 (先端バイオマス利用研究コンソーシアム) 共同実施者 国立大学法人 名古屋工業大学 国立大学法人 山口大学 学校法人 常翔学園 大阪工業大学 学校法人 同志社 同志社大学 倉敷紡績株式会社 トクラス株式会社 ランデス株式会社 阿山県産業労働部 岡山県農林水産総合センター森林研究所 静岡県経済産業部 静岡県工業技術研究所 目次

要旨	1
1. 業務の概要	3
2. 業務成果報告	
(1) 外皮部品における断熱性向上に関する技術開発	9
(2) 内装部品における断熱性向上に関する技術開発	114
(3) 社会実装に向けた実証	147

3. 総括

154

要旨(日本語)

本業務では、セルロースナノファイバー(以下 CNF という。)の形状に着目 し、「空隙制御能」、「ネットワーク構造」、「化学的改質が可能」という特性を 活かし、住宅部品のベース素材特性を引き立たせる添加剤的利用として、住宅 部品の断熱性能向上により、エネルギー起源 CO2 削減を図る検証を実施した。

この内本年度は、CNFの特性を活かした住宅部品(外皮部品、内装部品)を 構成する素材において、量産を想定できる条件で実生産し、目標とする断熱性 能を確保した。この実測データをもとに熱還流率を算出、住宅1戸あたり年間 70kg以上の CO2 削減を実証した。

(1) 外皮部品における断熱性向上に関する技術開発

- ◆外壁部品を構成する各種素材にて、量産に移行できる手法にて試作を行い、 以下の目標性能を確保した。
 - ・セルロース系断熱材(0.038 W/mk)、内側木質ボード(0.049 W/mk)、内装無機ボード(0.200 W/mk)
- ◆天井部品構成素材の高剛性化粧合板において、目標とする剛性(たわみ量4 mm以下)を確保する CNF 補強を確立したことで、目標熱伝導率 0.045W/mk のグラスウール断熱材の利用が可能となった。
- ◆床部品を構成する各種素材にて、量産に移行できる手法にて試作を行い、以下の目標性能を確保した。
 - ・ウッドプラスチック(WPC)フロア(0.100 W/mk)、ウレタンボード (0.024 W/mk) ※セルロース系断熱材は、外壁テーマと同じ
- ◆開口部品において、枠素材における CNF 利用の課題と対策を明らかにする とともに、断熱効果の期待できるガラス窓にて高断熱化の手法を試作した。
 (2)内装部品における断熱性向上に関する技術開発
- ◆内壁部品、浴室壁部品を構成する各種素材にて、外皮部品の共通化を行い、 目標性能を確保するとともに、実用化負荷の軽減を実現した。
- ◆浴室天井部品構成素材の高剛性 FRP において、目標とする剛性(たわみ量2 mm以下)を確保する CNF 補強を確立できる構成を確立するとともに、吹付 ウレタンにて目標熱伝導率 0.033W/mk を確保した。
- <u>(3) 社会実装に向けた実証</u>
- ◆断熱による省エネ効果以外のユーザーメリット評価にて、年間6万円のラン ニングコスト効果を提案した。
- ◆各部品構成素材の試作品にて実測した熱伝導率から、目標 CO2 削減量の5倍 以上の CO2 削減が可能であることを確認した。

Summary

Cellulose nanofiber (CNF) is nano sized material which constructs a network structure and is easy of chemical modification. Also CNF can be used as a material to control the void structure of composite material. In this task, improvement of heat insulation capacity for housing parts by using CNF-added material was investigated to reduce the CO2 emission.

In this fiscal year, housing parts such as casing or interior using CNF were produced with mass-production model. These CNF-added housing parts accomplished their target heat insulation capacity. Heat transmission coefficient was calculated based on the actual measurement of produced housing parts. We demonstrated more than 70 kg of CO2 will be reduced per year/single house.

(1) Technical development for the heat insulation of casing parts

- CNF-added housing parts were produced under mass-production procedure and several target performance was achieved.
- Cellulosic insulation board (0.038 W/mk), interior fiberboard (0.049 W/mk), interior inorganic board (0.200 W/mk)
- ◆ Glass wool (0.045 W/mk) became available for the insulation of ceiling by the reinforcement of high rigidity plywood by CNF (less than 4 mm of deflection).
- •CNF-added flooring parts were produced under mass-production procedure and several target performance was achieved.
- Wood plastic composites flooring (0.100 W/mk), urethane board (0.024 W/mk). *Cellulosic material was same as housing parts
- Feasibility of CNF use for opening frame parts was investigated and prototype of high thermal insulation glazed window was produced.
- (2) Technical development for the heat insulation of interior parts
- Several materials for casing parts were shared with interior and bathroom wall panels to simplify a manufacturing process and accomplish the target performance.
- High rigidity FRP for the bathroom ceiling parts was reinforced by CNF (less than 2 mm of deflection). 0.033 W/mk of heat transmission coefficient was accomplished by spraying the urethane.
- (3) Verification for the practical realization
- ◆ From the observation of benefits for customer other than energy saving, we proposed the reduction of running cost for 60,000 yen/year.
- ◆The actual measurement of heat transmission coefficient for each parts proved that more than 5 times of CO2 reduction than estimated will be available.

1.業務の概要

1.1 業務テーマ

セルロースナノファイバーを利用した住宅部品高断熱化による CO2 削減

1.2 業務の目的

住宅分野における省エネルギーへの取り組みにおいては、国民意識の高まりも あり、省エネ設備の導入が進んでいる。しかしながら、家庭部門におけるエネル ギー起源のCO2排出量は、2013年度で201百万tであり、2030年の排出量目安であ る122百万tを達成するためには、約4割を削減する必要がある(地球温暖化対策計 画)。家庭部門におけるエネルギー消費のうち、暖房エネルギーは全体の23.1%

(資源エネルギー庁、エネルギー自書2015)と高く、周囲を外気に晒されている 戸建て住宅では、住宅外皮部分の「断熱性向上」はさらなるCO2排出削減対策と して有効な手法である。しかしながら、この「断熱性能向上」は、古くから取り 組まれているものの、既存部品の性能向上には限界がある。そこで、本事業で は、新たな取り組みとして、革新的素材であるCNFの特性を活用し、高断熱住宅 部品の提案・試作からその効果を実証する。

現在、国内外においてCNFは、複合材利用における補強効果が注目されてい るが、本事業では、形状に着目することで、「空隙制御能」、「ネットワーク構 造」及び「化学的改質が可能」という特性を活かし、住宅部品のベース素材特 性を引き立てる添加剤としての利用を中心に、住宅部品の断熱性能を向上させ ることにより、エネルギー起源のCO2削減を図る。具体的には、発泡断熱剤に CNFを添加し、微細な空隙層を形成させ、微細空隙による熱伝導性低下に取り 組む。本年度は、CNFを添加した高断熱住宅部品について、主要部品の断熱性 向上効果の理論的確認と手法の絞り込みのためのフィージビリティスタディ

(FS検証)を実施するとともに、一部部品における試作を開始する。

1.3 業務の期間

平成29年4月1日から平成30年3月31日

<u>1.4</u>本業務に至った背景

住宅分野における省エネルギーへの取り組みにおいては、国民意識の高まり もあり、省エネ設備の導入が進んでいる。しかしながら、家庭部門におけるエネ ルギー起源の CO2 排出量は、2013 年度で 201 百万 t であり、2030 年の排出量目 安である 122 百万 t を達成するためには、約4割を削減する必要がある(地球温 暖化対策計画)。家庭部門におけるエネルギー消費のうち、暖房エネルギーは全 体の 23.1%(資源エネルギー庁、エネルギー白書 2015)と高く、周囲を外気に晒 されている戸建て住宅では、住宅外皮部分の「断熱性向上」はさらなる CO2 排 出削減対策として有効な手法である。しかしながら、この「断熱性能向上」は、 古くから取り組まれているものの、既存部品の性能向上には限界がある。

このような背景を踏まえ、革新的素材であるセルロースナノファイバー(CNF)の特性を活用し、高断熱住宅部品への活用提案に至った。

1.5 業務の内容

本業務では、高断熱部品により住宅1戸あたり年間15kg以上のCO2削減 が実現できる部品を実証する。本年度は、以下目標を達成するために、(1) ~(3)の業務を実施する。

- ◆サンプル試作にて作成した外皮、内装各部品を構成する素材にて、目標とす る熱伝導率を確保
- ◆部品サンプル(熱伝導率測定用)にて、目標とする熱貫流率(「外壁部品で 0.35W/m²K以下」、「天井部品で0.22 W/m²K 以下」、「床部品で0.33 W/m²K 以下」、「内壁部品で0.29 W/m²K 以下」、「浴室壁部品で1.86 W/m²K以 下」、「浴室天井部品で0.57 W/m²K 以下」)の確保
- ◆各外皮、内装各部品の実大試作及び商用化時の生産手法の提示(次年度継続テーマ)
- ◆社会実装に向けた効果を提示(次年度継続テーマ)

(1) 外皮部品における断熱性向上に関する技術開発

①部品における断熱性検証

- ア. 外壁利用における基礎評価
 - 1)セルロース系断熱材の高断熱化

セルロース系断熱材において、CNF 種類(形状、サイズ)が断熱性に及ぼ す効果を明らかにし、製品としての実現が可能な条件にて作成したサンプル で、目標熱伝導率(0.038 W/mK)を確保すること。

2)内側木質ボードの高断熱化

ファイバーボードにおいて、CNF を添加することで、空隙増加と機械的性 能維持を伴う添加手法を確立すること。

3)内装不燃ボードの断熱化

コンクリート等無機系シリカ素材において、CNF 種類(形状、サイズ)が 断熱性に及ぼす効果を明らかにし、製品としての実現が可能な条件にて作成 したサンプルで、目標熱伝導率(0.200 W/mK)を確保すること。

イ. 天井利用における基礎評価

1)断熱材増強に寄与できる化粧合板の高剛性化

CNF ペーパープリプレグを活用し、高剛性合板をサンプル体レベルで試作 すること。

2) グラスウールの高断熱化剛性化

グラスウール系断熱材において、CNF 種類(形状、サイズ)が断熱性に及 ぼす効果を明らかにし、製品としての実現が可能な条件にて作成したサンプ ルで、目標熱伝導率(0.045 W/mK)を確保すること。

ウ. 床利用における基礎評価

1)WPC フロア材の高断熱化

WPC 発泡成形体において、CNF 種類(形状、サイズ)が断熱性に及ぼす 効果を明らかにし、製品としての実現が可能な条件にて作成したサンプル で、目標熱伝導率(0.120 W/mK)を確保すること。

2)ウレタンボードの高断熱化

「(2) ①ア2)」テーマで実施する検討に加え、CNFネットワーク構造による補強効果の検証を実施すること。

3)セルロース系断熱材の高断熱化

「(1) ①ア1)」のセルロース系断熱材テーマに加え、目付量が増えることでのさらなる高断熱化も検証すること。

エ. 開口における基礎評価

1)枠材の高断熱化

塩ビ発泡における CNF 利用により、市場に PR できる特徴をピックアップ するとともに、サンプル体を試作すること。

2)その他構成部品の高断熱化

枠以外の部材における高断熱化の手法を調査するとともに、構成材利用に おける可能性を評価すること。

②各種外皮部品の試作

ア. 外壁部品の試作(山口大学)

外壁部品の生産手法を提示すること。(次年度継続テーマ)

イ. 天井部品の試作(大阪工業大学)

天井部品の生産手法を提示すること。(次年度継続テーマ)

ウ. 床部品の試作(同志社大学)

床部品の生産手法を提示すること。(次年度継続テーマ)

エ.開口部品の試作(YKK AP)

開口部品の生産手法を提示すること。(次年度継続テーマ)

(2) 内装部品における断熱性向上に関する技術開発

①部品における断熱性検証

ア.内壁利用における基礎評価

1)内装不燃ボードの断熱化

「(1)①ア3)」テーマで実施する検討に加え、CNF添加による化粧材の 施工性も検証すること。

2)ウレタンボードの高断熱化

ウレタンボードにおいて、CNF 種類(形状、サイズ)が断熱性に及ぼす効果を明らかにし、製品としての実現が可能な条件にて作成したサンプルで、 目標熱伝導率(0.033 W/mK)を確保すること。

イ. 浴室壁利用における基礎評価

1)ウレタンボードの高断熱化

「(2)①ア2)」テーマで実施する検討と同じ。

2)無機ボードの高断熱化

「(1)①ア3)」テーマで実施する検討と同じ。

ウ. 浴室天井利用における基礎評価

1)FRP素材の高剛性化

2 mm 厚でも、4 mm 厚 FRP と同等の剛性が確保できる CNF 利用の FRP で実現すること。

2)吹付ウレタンの高断熱化

吹付ウレタンにおいて、CNF 種類(形状、サイズ)が施工性及び断熱性に 及ぼす効果を明らかにし、製品としての実現が可能な条件にて作成したサン

プルで、目標熱伝導率(0.033W/mK)を確保すること。

②各種内装部品の試作

ア.内壁部品の試作

内壁部品の生産手法を提示すること(次年度継続テーマ)。

イ. 浴室壁部品の試作

浴室壁部品の生産手法を提示すること(次年度継続テーマ)。

ウ. 浴室天井部品の試作

浴室天井部品の生産手法を提示すること(次年度継続テーマ)。

<u>(3) 社会実装に向けた実証</u>

①高断熱効果によるユーザーメリット検証

断熱目標を達成した際の利用者の効果(ライフサイクルコスト)を算出する こと。

②CO2 削減効果の確認

実際に試作した部品の断熱数値から、住宅部品に利用した際の CO2 削減効果 を算出すること(次年度継続テーマ)。

③リサイクルに関する調査

CNF 利用住宅部品のリサイクル手法(焼成利用のサンプル試作等)を提示すること。

1. 6 事業実施体制

静岡大学が事業代表機関とし、名古屋工業大学、山口大学、大阪工業大学、同 志社大学、岡山県、静岡県、倉敷紡績株式会社、トクラス株式会社、ランデス株 式会社及び YKK AP 株式会社が共同研究機関として参画した。図 1-1 に実施体 制図を示す。



1.7 本業務終了後の計画

本業務成果は、CNF を利用し既存断熱素材を高断熱化することが中心となっている。したがって、利用者である住宅メーカー側にとっては、仕様変更レベルであり、導入への抵抗感は少ない。一方、共同実施者には、断熱部品を製造するメーカーと使用するメーカー双方が参画している。そのため、断熱性向上に加え、経済性や使い勝手までを考慮した成果を目指しており、流通側からの活用も早い。このような背景から、本業務終了後、31 年度は、供給側の参画機関でコストも踏まえた量産の実証評価を、利用側の参画機関で信頼性・安全性評価も含めた実証評価を開始し、公的な認定等を必要としない部品については、32 年度より市場展開する。また、認定の必要な部品に関しては 32 年度中をめどに取得する。33 年度から本格的に市場導入し、35 年度にはスタンダード化を目指す。一方、32 年度の住宅部品立上げと同時に、同じ部品を使用するリフォーム市場、集合住宅市場にも普及活動を実施する。図1-2 に事業化に向けたフローを示す。



図1-2 事業化に向けた流れ

一方、事業化におけるリスクとしては、法規制等もあるが、部品であるた め、最終消費者がこの効果を認知できない点があげられる。今回、部品を使用 して住宅設備を製造するメーカーも参画しているため、ある程度の普及活動 は実施できるが、製品販売からのバックアップには限界がある。そこで、CNF 産業活用に積極的な静岡県、岡山県が参画することで事業化・普及に向けた 取り組みを強化する。普及活動には、これら行政機関が積極的に担うことで 全国への波及を図っていく。さらに、本コンソーシアムには、農学系、工学系 の両分野の学術機関が参画しており、講演会等での情報提供による普及活動も 有効であるほか、学術機関は、企業活動からはニュートラルな立場にあるため、 参画企業がカバーできない産業界への連携と普及活動が期待できる。 2. 業務成果報告

(1) 外皮部品における断熱性向上に関する技術開発

①部品における断熱性検証

ア.外皮利用における基礎評価

1)セルロース系断熱材の高断熱化

セルロース系断熱材において、以下に示す各種製造条件が及ぼす影響を明ら かにし、製品としての実現が可能な条件にて作成したサンプルで、目標熱伝導率 (0.038W/mk)を達成した。

1)-1 実用化を想定した CNF レシピの検証

1)-1-1 概要

既存のセルロース系断熱材内部に CNF ネットワーク構造を構築させるために、 CNF スラリーを噴霧器で噴霧・乾燥する手法にて、CNF 種類が断熱性能に及ぼ す影響を検証した。

1)-1-2 検証結果

◆材料

a.ベースとなるセルロース系断熱材の選定

セルロース系断熱材は木質繊維あるいは紙パルプ(解繊古紙を含む)などセル ロース系原料を主体に製造される断熱材の総称であり、ボード・マット状の成形 製品と(壁内部や天井裏への)吹き込み式の製品に大別される。吹き込み式の製 品に CNF を添加した場合、施工現場でナノ繊維が飛散する可能性が否めず、安 全性検証や施工方法の改良に時間を要するため、ボード・マット状の成形製品が より実用化に近いと考えられる。また、成形製品は一般的に湿式製法(紙漉きの 原理)が用いられているが、製造段階で CNF を添加するためには、最適な製造 工程の検証や既存生産設備の改良などに時間を要するために、既製の製品へ CNF スラリーを塗布・含浸させる手法がより実用化に近いと考えられる。なお、 これらのセルロース系成形製品はインシュレーションボードあるいはインシュ レーションファイバー断熱材と呼ばれ、表 2-1 に分類される。

種類 (JIS A 5905,JIS A 9521より引用)		密度	含水率	曲げ強さ	熱伝導率
		g/cm ³	%	N/mm ²	W∕(m•k)
タタミボード(T-IB)		0.27未満		1.0以上	0.056以下
A級インシュレーションボード(A-IB)		0.35未満		2.0以上	0.058以下
シージングボード(S-IB)		0.40未満	5~13	3.0以上	0.067以下
インシュレーション ファイバー断熱材	ファイバーマット	0.03以上		-	0.040以下
	ファイバーボード	0.15以上		0.5以上	0.052以下

表2-1 インシュレーションボードの種類と主な品質の規定

以上、実用化を想定した製品開発の観点から、ベースとなるセルロース系断熱 材として、図 2-1 に示す市販の国産カラマツを原料とした厚さ 40mm のインシ ュレーションファイバーマット(ウッドファイバーLD、(株)木の繊維、※以下 「WF」と記載)を用いた。なお、製品の熱伝導率公称値は 0.04W/mk である。 b.添加する CNF の選定

既製の CNF には様々な種類があり、原料や平均繊維系および長さ等が異なる。 今回は、同じ原料で長さが異なる製品ラインアップを持つ CNF(BiNFi-s セルロ ース、(株)スギノマシン、固形分 2wt.%)を用いた。



図 2-1 市販のインシュレーションファイバーマット

◆検証条件

WF に添加する CNF の平均繊維長を変動因子とした場合の熱伝導率を検証した。すなわち、上記 CNF 製品の極長タイプ、標準タイプおよび極短タイプをそれぞれ水で 0.25wt.%に希釈したスラリーを WF 試験体に添加し、100℃の恒温乾燥機で乾燥した後、WF の熱伝導率を熱伝導率測定装置(HC-074/200、英弘精機(株))を用いて JIS A 1412-Part2(定状法-熱流計法)に準拠して行った。供試した各種 CNF と本報告書における記号の関係を表 2-2 に、検証試験の流れを図 2-2 に示す。

記号	型式	原料	繊維長	濃度/2wt.% (mPa·s)	比表面積 (m ² /g)
CNFL	IMa-1002		極長	7,500	120
CNFM	WMa-1002	セルロース	標準	3,000	120
CNFS	FMa-1004		極短	700	150

表 2-2 供試した各種 CNF (BiNFi-s セルロース)の記号と特徴

※表中の数値はメーカー公称値を引用



図2-2 検証実験の流れ

◆結果と考察

a.各種添加 CNF と WF 密度変化の関係

各種 CNF スラリーを添加した WF は、乾燥過程において特に厚さ方向で顕 著な収縮を生じ、CNF 添加前に比較してそれぞれ密度の上昇を生じたが、密度 上昇の程度は添加した CNF 種類によって明確に異なった。図 2-3 に各種 CNF 添加 WF 乾燥後の厚さ変化率と密度上昇の関係を示す。



図2-3 各種CNF 添加WF の厚さ変化と密度上昇の関係

図 2-3 に示すように、厚さ収縮が気乾密度の増加に支配的であるが、厚さ収縮は CNFM>CNFS>CNFL の順に大きく、添加 CNF の繊維長との相関は認められなかった。

WFの厚さ収縮は添加した CNF が乾燥する際の凝集作用に大きく影響を受け ると考えられる。今回、WF上面から各種 CNF スラリーを散布した際、CNFL と CNFS は WF 表面に堆積しやすく、CNFM は WF 表層の堆積が少なく、比較 的内部まで含浸する様子が目視で認められた。すなわち、CNFL あるいは CNFS を添加した WF では乾燥による凝集が表層部を中心に起こっているのに 対し、CNFM 添加 WF では表層部のみならず内層部でも凝集が生じたため、こ のような結果になったと考えられる。なお、各種 CNF の WF への含浸のし易 さは前述のように繊維長に比例していないことから、繊維長(アスペクト比) のみならずスラリー粘度や水との分離性(分散安定性)等の相互バランスによ って決定しているのではないかと考えられるが、この点については引続き検 証・考察が必要である。

b.各種 CNF 添加 WF の熱伝導率

図 2-4 に各種 CNF 添加 WF 乾燥後の密度(ρ)と熱伝導率(λ)の関係を示す。λ と ρ の間には概ね正の相関が認められる。今回の条件(繊維長の異なる3種の CNF を 0.25wt.%スラリーに調整し、2ℓ を WF 上面から散布した後、100℃で乾 燥) では、添加後に WF 厚さ収縮を最も生じにくい CNFL を添加した場合が最 も熱伝導率が低い結果となり、目標値である 0.038W/mk をほぼ達成 (0.0381W/mk) できることを確認できた。



<u>図2-4 各種CNF 添加WFの密度ρと熱伝導率</u>λの関係

1)-2 素材耐久性の検証

1)-2-1 概要

セルロース系断熱材は、壁体内・小屋裏・床下等、直射日光や風雨に曝され ない環境に用いられるが、このような環境下においては耐久面においても実績 のある材料であり、CNF 添加 WF についても同等の耐久性が求められることか ら、経時による性能変化の検証が必要である。そこで、熱伝導率およびこれに 大きな影響を及ぼす密度について、屋内養生下における経時変化を検証した。 1)-2-2 検証結果

◆経時が密度に及ぼす影響の検証

前項図 2-3 に図示した各種 CNF 添加 WF 乾燥後の厚さ変化率と密度上昇の関係について、屋内養生 5 ヶ月後の各種同一試験体の測定値(図中 2nd のプロット)を追記したものを図 2-5 に示す。



図2-5 各種 CNF 添加 WF の厚さ変化と密度上昇の関係 (添加直後と屋内養生5 ヶ月後の比較)

それぞれの CNF 添加 WF において、添加直後と5ヶ月経過後の数値はほぼ 同等で、寸法変化と密度にほぼ変化が生じていないことを示しており、厚さの

「ヘタリ」や風化による繊維の脱落など材質的な劣化は生じていない。

◆経時が熱伝導率に及ぼす影響の検証

次に、前項図 2-4 に図示した各種 CNF 添加 WF 乾燥後の密度(ρ)と熱伝導率 (λ)の関係について、屋内養生 5 ヶ月後の各種同一試験体の測定値(図中 2nd の プロット)を変化率で追記したものを図 2-6 に示す。



<u>図2-6 各種 CNF 添加前 WF と添加後 WF の密度 ρ と熱伝導率 λ の変化率 (添加直後と屋内養生 5 ヶ月後における比較)</u>

それぞれの CNF 添加 WF において、CNF 添加前 WF に対する添加直後と5 ケ月経過後の ρ と λ の変化率はほぼ同等で、 λ と ρ の相関および CNF 添加 WF の断熱性に関して経時変化はほとんどないことを確認した。

なお、CNF を添加しない WF そのものについても、屋内養生 5 ヶ月後に ρ および λ 測定を再実施したが、 ρ の変化率はほぼ 0% であり、 λ の変化率も±0.5% と小さいことから、CNF 添加により WF そのものの耐久性に影響を与えることはないと考えられる。

ただし、実際にはこれらの断熱材が建物の使用期間において交換されること がほとんどないため、さらに長期の耐久性予測が必要であり、今後、促進劣化 処理(吸放湿繰返し試験など)等の手法で本調査を引続き継続する必要があ る。

2)内側木質ボードの高断熱化

ファイバーボードにおいて、CNF を添加することで、空隙増加と機械的性能 維持を伴う添加手法を確立した。

- 2)-1 CNF 添加による空隙増加と機械的性能維持の検証
- 2)-1-1 概要

ファイバーボードを利用することで、目標とする断熱性能の確保は昨年度の 事業にて実証した。しかしながら、ファイバーボードを利用するにおいて、課 題となる点は強度であり、ファイバーボードに CNF を添加することで、断熱 性能を大きく損なうことなく、高強度化の実現を検証した。

2)-1-2 検証結果

◆材料

実用化を想定し、市販されている CNF(BiNFi-s、 Wma-10010、スギノマシン)を用いた。また、ファイバーボード用繊維として、針葉樹繊維(大建工業)を使用した。

◆検証条件

CNF 添加ファイバーボードの製造は以下のフロー図(図 2-7)のとおり実施 した。まず針葉樹繊維に対して繊維の濃度が 1.5%になる量の水を加えた後、 CNF を添加し、攪拌機を用いて材料の攪拌を行った。この時、ボード密度は 0.3g/cm3 に設定、CNF 添加量は、針葉樹繊維との重量比で 0、5、10、15%の 4 条件を設定した。攪拌後は湿式抄造を行い、マット成形した後、冷圧プレスに より脱水した。その後、熱乾燥(105℃、24 時間)を行い、ボードを完成させ た。性能評価として、曲げ試験、熱伝導率の測定、ボード表面の電子顕微鏡観 察を行った。



◆検証結果

a.CNF 添加量が空隙構造に及ぼす影響

図 2-8 に CNF 添加率とボード密度の関係を示す。

CNF 添加量が増えるほど、ボード密度が増加していることが分かる。密度が 増加した要因としては、CNF を添加することでボード全体の重量が増加したこ と、さらには乾燥時に CNF が凝集し、木材繊維同士が引き寄せられ、ボード 厚さが減少したことが挙げられる。CNF 添加率を 0%から 15%に増やすこと で、ボード厚さは約 2mm 減少した。



図2-8 作製したボードの密度

図 2-9 に CNF 添加率と熱伝導率の関係を示す。

熱伝導率はボード密度に大きく影響される値であるため、CNFを添加しボード密度が増加するに従い、熱伝導率は高くなった。同一密度においては CNF を添加したことで熱伝導率は低下せずに、僅かではあるが上昇する傾向を示した。これは木材繊維間に形成された CNF の膜構造を介して熱が伝達されやすくなったためと考えられる。



図 2-10 に CNF 添加率ごとのボード表面の電子顕微鏡写真を示す。

CNF 添加率が増加するごとに CNF が繊維間に膜構造を形成することがわかる。CNF の添加率低い場合には、繊維間に隙間が観察されるが、CNF 添加率が 増加すると繊維間の空隙を CNF の膜構造が埋めている。



<u>図2-10</u> ボード表面の電子顕微鏡画像 <u>a:CNF 添加率0%、b:CNF 添加率5%</u> <u>c:CNF 添加率10%、d:CNF 添加率15%</u>

b.CNFの補強効果

図 2-11 に CNF 添加率と曲げ強さ(MOR)、曲げ弾性率(MOE)の関係をそ れぞれ示す。

CNF 添加率が増加することで MOR および MOE ともに大きく向上すること が分かる。木材繊維間に CNF の膜構造が形成されることで、木材繊維同士の 結合力が高められたことが要因と考えられる。最も高い MOR は CNF 添加率 15%のときに 6.0MPa であり、この値は、JIS A5905 に規定される A 級インシュ レーションボードの曲げ強さ(密度 0.35g/cm3 未満で 2.0MPa 以上)を満たし た。



2)-2 素材耐久性の検証

2)-2-1 概要

木質ファイバーボードにおける耐久性において最も懸念される事項は、水分 への耐久性である。そこで、ここでは、耐水性に関して検証を行った。

2)-2-2 検証結果

◆吸水率の評価

図 2-12 に CNF 添加率と吸湿率の関係を示す。

吸湿率は全乾重量に対する、50℃90%RH下で24時間静置した際の重量変化 率を意味する。CNF添加率が高くなるほど吸湿率が減少し、CNF添加率0%に 比べて15%では吸湿率が1%程度減少した。これはCNFの空隙のない膜が透湿 性を低下させたことや、木材繊維表面がCNFに覆われたことで吸湿しにくく なったことが挙げられる。



◆寸法変化の影響

図 2-13 に CNF 添加率と厚さ変化率(TS)の関係を示す。

厚さ膨張率は全乾厚さに対する、50℃90%RH下で24時間静置した際の厚さの変化率を意味する。厚さ変化率はCNF添加率の増加に伴い、増加する傾向を示した。この点は今後解決すべき課題であると考えられる。



3)内装不燃ボードの断熱化

コンクリート等無機系シリカ素材において、CNF 種類(形状、サイズ)が断 熱性に及ぼす効果を明らかにし、製品としての実現が可能な条件にて作成した サンプルで、目標熱伝導率(0.200W/mK)を確保した。

3)-1 CNF 種類が断熱性に及ぼす効果の検証

3)-1-1 概要

無機系素材は、親水性であり CNF との相性は良い半面、ベース素材の比重 差が大きいため、サイズ等の影響は樹脂系素材よりも大きいと考えられる。ま た多孔質構造を作る際に用いる界面活性剤と CNF の相性について検討する必 要があり、実用化を鑑みると、CNF 添加量と界面活性剤添加量の関係について 明らかにしなければならない管理項目となる。そこで、今年度は、基盤的な配 合で、品質管理情報に寄与できる影響評価を実施した。

3)-1-2 検証結果

機械的強度が高く、耐環境性にも富むセラミックスは工業的にも応用範囲が 広い。樹脂材料に比べ、その比重は高いものの、内部に気孔を付与することで多 孔質化し、軽量かつ様々な特性を備えた多孔質セラミックスは様々な用途に利 用される。多孔質セラミックスの気孔構造の違いにより利用されるアプリケー ションも異なり、例えば閉気孔の多い多孔体は、主に低比重構造部材や断熱材、 吸音材として用いられ、一方開気孔の多い多孔体は、各種フィルタ、吸着材、バ イオリアクター用の触媒担体や各種ガスセンサー等に利用され、特に、断熱建材 としての利用が近年盛んにおこなわれている。

多孔質セラミックス建材の製造で利用される成形法は、通常のセラミックス 成形法に加えてコンポジット成形や鋳型を利用することが多い。また多孔質セ ラミックスの機能を十分発現するには、原料粉体特性や焼結体の結晶粒径、形 態、粒界構造の空間的因子を、時間的因子となる粉体合成・調整・成形・乾燥・脱 脂・焼成の各ステージを通じて制御しなければならない。本技術開発における検 討において、セラミックス成形法の一つであるゲルキャスティング法に着目し た。本成形手法は、セラミックススラリー中に溶解させたモノマーを、ラジカル 重合により形成したポリマーネットワークによりセラミックス粒子を固定、固 化させ成形体を得る方法であり、重合開始前のスラリーに気泡を導入すること で容易に多孔質化が可能となる。

本 3)-1 項 CNF 種類が断熱性に及ぼす効果の検証において、ゲルキャスティン グ用スラリーに異なる量の界面活性剤と CNF を添加した際の多孔質構造の変化 について検討を行い、高断熱性を有する多孔質セラミックス建材の作製が可能 かどうかについて検討を行った。 本検討ではセラミックス粒子として、近年その有機親和性の良さから吸着材 としての応用が期待される水酸化アパタイト(HAp)を用いた。

◆材料

本検討ではセラミックス粒子として、近年その有機親和性の良さから吸着材 としての応用が期待される水酸化アパタイト(HAp)を用いた。また分散処理を 施した二種類の CNF(HG13-G14 と IJ05-J06、(㈱スギノマシン)を使用した。 ◆検証条件

HAp 粉体(太平化学産業)62.54g、蒸留水 37.46g に対し、分散剤セルナ D-305(中 京油脂)を 1.58g 添加した後、分散処理を施した CNF (HG13-G14、 ㈱スギノマ シン)を水に対し 0、1、2、3wt%添加し、自転公転ミキサーにより混合し CNF 含有 HAp スラリーを作製した。CNF 含有 HAp スラリーに架橋剤として PVA(関 東化学)1.14g、Epoxy 樹脂(ナガセケムテック)4.57g を添加し自転公転ミキサーに より混合、脱泡処理を行った。その後、硬化剤として TETA1.04g、界面活性剤と してラウリル硫酸ナトリウム(花王)0.1、0.5、1g を加え 1、2、3 分間、機械ミキ サーにより起泡させた。その後、塩化ビニル製の直方体型(10×10×1cm)に注型し 24 時間室温固化させた。得られた成形体は真空乾燥した。焼成は大気中で 1000℃ で 2 時間保持し HAp 多孔体を作製した。得られた試料の気孔構造を X-CT 装置、 光学顕微鏡、アルキメデス法による気孔率測定を行い評価した。実験手順を図 2-14 に、用いたスラリー組成等を表 2-3 に、作製した試料を表 2-4 に示す。



スラリー組成	質量(g)
セラミックス粉体 : 水酸化アパタイト (HAp, 太平化学産業)	62.54
蒸留水	37.46
分散剤: PCA(セルナD-305, 中京油脂)	1.58
エポキシ樹脂 :EX-614b (ナガセケムテック)	4.57
架橋剤:PVA(重合度500, 関東化学)	1.14
硬化剤:トリエチレンテトラミン(TETA)	1.04
CNF: HG13-G14/IJ05-J06 (スギノマシン)	0, 1, 2, 3wt% (水に対して)
界面活性剤:ラウリル硫酸ナトリウム(ラテムルAD25, 花王ケミカル	0.1, 0.5, 1.0

表2-3 用いたスラリーの組成

実験	試料	界面活性剤	攪拌時間	CNF
	1-A			0wt%
	1-B		1	1wt%
	1-C		[2wt%
Г	1-D		[3wt%
	2-A		[0wt%
シリーズ2 2-B 2-C 2-D 3-A	2-B	0.5g		1wt%
	2-C		0.5g 375	2wt%
	2-D			3wt%
		[0wt%	
211 72	3-B	1.0g	- 1.0g	1wt%
	3-C			2wt%
Г	3-D		3-D	
211 74	4-A	1.00	1分	214+0/
	4-B	1.0g	2分	3WL%
	5-A			1wt%
シリーズ5	5-B	1.0g	3分	2wt%
F	5-C	1	ľ	3wt%

表 2-4 作製した多孔質試料と実験条件

◆結果と考察

図 2-15 と図 2-16 に界面活性剤を 0.1g に、攪拌時間を 3 分間に固定し、 CNF(HG13-G14)添加量を 0、1、2、3wt%と変化させ得られた多孔質セラミック スの X-CT 写真と光学顕微鏡写真を示す。また、アルキメデス法により求められ た気孔率測定結果を表 2-5 に示す。結果より、CNF 添加、無添加の有無に変わら ず、すべての試料において開気孔、閉気孔が存在することが確認できたが、全気 孔率は 54~65%程度と低いものであった。これは界面活性剤の量が少なすぎ、 スラリー起泡処理時に気泡をスラリー中に保持できず、また CNF を添加しても、 界面活性剤との相互作用も起きず、添加、無添加の有無による差異が生じなかっ たものと考えられる。

図 2-17 と図 2-18 に界面活性剤を 0.5g に、攪拌時間を 3 分間に固定し、 CNF(HG13-G14)添加量を 0、1、2、3wt%と変化させ得られた多孔質セラミック スの X-CT 写真と光学顕微鏡写真を示す。また、アルキメデス法により求められ た気孔率測定結果を表 2-6 に示す。結果より、気孔率は 63~78%程度と界面活 性剤 0.1g 添加条件より大きくなったが、相対的に低い値であった。これは界面 活性剤の量が少なく、スラリー起泡処理時に気泡をスラリー中に保持できなか ったためと考えられる。しかし CNF を添加するに従い開気孔も閉気孔も量が多 くなっていき、断熱材料として良好な構造が作製できることが分かった。また CNF3wt%添加した試料では、気孔がいびつな形となり非常にユニークな形状を 作ることが分かった。

図 2-19 と図 2-20 に界面活性剤を1gに、攪拌時間を3分間に固定し、 CNF(HG13-G14)添加量を0、1、2、3wt%と変化させ得られた多孔質セラミック スの X-CT 写真と光学顕微鏡写真を示す。また、アルキメデス法により求められ た気孔率測定結果を表2-7に示す。結果より、CNFを添加しない場合、1mm 程 度の粗大な気孔と100µm 程度の小さい気孔が存在し、そのほとんどが開気孔と なった。これは小さな気孔間の壁部分が焼結の際に破れてしまい、外部と貫通し た開気孔となってしまうためと考えられ、既往の研究結果とも一致している。一 方、CNF を加えていくに従い、気孔径の増大とともに気孔間の壁が厚くなって いくことが X-CT の結果明らかとなり、表2-7に示す気孔率測定結果のとおり、 閉気孔率が上昇していくことが分かった。CNF を3wt%加えてできた気孔は界面 活性剤 0.5g 添加時と同じように非常にユニークな形状となった。

図 2-21 と図 2-22 に界面活性剤を1gに、CNF(HG13-G14)添加量を 3wt%に固定し、攪拌時間を1、2、3 分と変化させ得られた多孔質セラミックスの X-CT 写真と光学顕微鏡写真を示す。また、アルキメデス法により求められた気孔率測定結果を表 2-8 に示す。結果より、攪拌時間を伸ばしていくに従い、気孔径が増大

することが分かった。また攪拌時間1分の場合、閉気孔率は2、3分より上昇し、 気孔形状やサイズが均一となっており、特異な断熱特性を発現すると期待でき る。

図 2-23 と図 2-24 に界面活性剤を1gに、攪拌時間を3分間に固定し、CNF(IJ-G14)添加量を0、1、2、3wt%と変化させ得られた多孔質セラミックスの X-CT 写 真と光学顕微鏡写真を示す。また、アルキメデス法により求められた気孔率測定 結果を表 2-9 に示す。結果より、CNF(IJ-G14)を添加する場合は、CNF(HG13-G14) と比べると、異なる気孔構造を持つ多孔質を作ることが分かった。これは CNF(IJ-G14)の方は(HG13-G14)よりかなり高い粘度(IJ-G14: 2500mPa・s; HG13-G142500mPa・s)を持つことで、分散させたスラリーの粘度が上昇し、攪拌処理時 に起泡しにくいと考えられる。

図 2-25 にすべてのアルキメデス法による気孔率測定の結果のまとめを示す。 本研究により、界面活性剤が十分量存在する場合、添加した CNF との相互作 用により保持する気孔の構造が変化し、これまでに例のない特異な構造を持つ 多孔質セラミックスの作製が可能であることが分かった。

なお、これらの断熱特性について測定していたが、後日当該装置の校正不備 が見つかったため、該当部分の結果については削除する。来年度再測定し、特 異気孔構造が及ぼす断熱特性への影響について検討する予定にする。

以上の結果より、界面活性剤が十分量存在する場合、添加した CNF との相 互作用により保持する気孔の構造が変化し、これまでに例のない特異な構造を 持つ多孔質セラミックスの作製が可能であることが分かった。界面活性剤と CNF の相互作用については、形成する気孔の量、分布状態、形状に大きく寄与 することが本研究の結果から明らかになったが、断熱性能あるいは空隙制御に 影響するため、製造時においては留意する必要があると考えられる。



図2-15 界面活性剤を0.1g に、攪拌時間を3 分間に固定し、CNF(HG13-G14) 添加量を0、1、2、3wt%と変化させ得られた多孔質セラミックスのX-CT 写真



図2-16 界面活性剤を0.1g に、攪拌時間を3 分間に固定し、CNF(HG13-G14) 添加量を0、1、2、3wt%と変化させた多孔質セラミックスの光学顕微鏡写真

表2-5 アルキメデス法により求められた気孔率測定結果

試料	1-A	1-B	1-C	1-D
気孔率%	54.1777	57.3512	58.2837	65.3690
閉気孔率%	11.1033	16.8854	15.9491	23.0690
開気孔率%	43.0744	40.4659	42.3346	42.3000



図2-17 界面活性剤を0.5g に、攪拌時間を3 分間に固定し、CNF(HG13-G14) 添加量を0、1、2、3wt%と変化させた多孔質セラミックスのX-CT 写真



<u>図2-18</u> 界面活性剤を0.5g に、攪拌時間を3 分間に固定し、CNF(HG13-G14) 添加量を0、1、2、3wt%と変化させた多孔質セラミックスの光学顕微鏡写真

試料	2-A	2-B	2-C	2-D
気孔率%	63.9747	69.9191	70.8620	77.9430
閉気孔率%	9.2106	0.9301	14.0987	9.3407
開気孔率%	54.7641	68.9890	56.7633	68.6023

表2-6 アルキメデス法により求められた気孔率測定結果



<u>図2-19</u> 界面活性剤を1.0g に、攪拌時間を3 分間に固定し、CNF(HG13-G14) 添加量を0、1、2、3wt%と変化させた多孔質セラミックスのX-CT 写真



図2-20 界面活性剤を1.0g に、攪拌時間を3 分間に固定し、CNF(HG13-G14) 添加量を0、1、2、3wt%と変化させた多孔質セラミックスの光学顕微鏡写真

試料	3-A	3-B	3-C	3D
気孔率%	71.1511	69.0149	73.0985	80.7402
閉気孔率%	0.8200	6.3353	1.5820	5.9808
開気孔率%	70.3311	62.6796	71.5165	74.7594

表2-7 アルキメデス法により求められた気孔率測定結果



図 2-21 界面活性剤を 1.0g に、CNF(HG13-G14)添加量を 3wt%固定し、攪拌時 間を 1、2、3 分間と変化させた多孔質セラミックスの X-CT 写真



図 2-22 界面活性剤を 1.0g に、CNF(HG13-G14)添加量を 3wt%固定し、攪拌時 間を 1、2、3 分間と変化させた多孔質セラミックスの光学顕微鏡写真

表2-8 アルキメデス法により求められた気孔率測定結果

試料	4-A	4-B	3D
気孔率%	80.7659	83.1157	80.7402
閉気孔率%	22.9884	3.5932	5.9808
開気孔率%	57.7776	79.5225	74.7594



図 2-23 界面活性剤を 1.0g に、攪拌時間を 3 分間に固定し、CNF(IJ05-J06)添 加量を 0、1、2、3wt%と変化させた多孔質セラミックスのX-CT 写真



図 2-24 界面活性剤を 1.0g に、攪拌時間を 3 分間に固定し、CNF(IJ05-J06)添 加量を 0、1、2、3wt%と変化させた多孔質セラミックスの光学顕微鏡写真

表2-9 アルキメデス法により求められた気孔率測定結果

試料	3-A	5-A	5-B	5-C
気孔率%	71.1511	74.5382	71.1247	70.8738
閉気孔率%	0.8200	0.4437	-0.2336	3.2204
開気孔率%	70.3311	74.0945	71.3583	67.6534





3)-2 内装不燃ボードの検証

3)-2-1 概要

無機系素材は、発泡による断熱化は有効な手段である反面、発泡により機械 的特性が低下するマイナスもある。この機械的特性低下を CNF で対応する手 法で目標熱伝導率を確保する無機ボードの高断熱化を検証した。

3)-2-2 検証結果

◆材料

シリカ粒子として、図 2-26 に示すアモルファスシリカ粒子(SO-C1、平均粒 径 250nm、アドマテックス)を用いた。



図2-26 シリカ粒子のSEM 写真

石英粉として、図 2-27 に示す石英粉を用いた。



図2-27 石英粉のSEM 写真

炭酸カルシウムは図 2-28 に示す上田石灰製造製重質炭酸カルシウムを使用した。



CNFとして図 2-29 に示すスギノマシン製 BinFi-s を使用した。



(A)

(B)

図 2-29 CNF の外観写真と SEM 写真

◆検証条件

図 2-30 に無機ボードの作製手順を示す。アモルファスシリカ(非晶質シリカ SO-C1 (D₅₀ 250 nm、アドマテックス製)に対してメカノケミカル (MC) 処理を行うと、粒度の変化はほとんどなく表面付近くが摩砕された状態となる。メカノケミカル表面活性処理とは、シリカを所定条件でボールミルにより 摩砕することをいう。メカノケミカル処理の条件は、500 ml のイットリア安定 化ジルコニアポットに、原料粉体 100 g、5 mmφ のジルコニアボールを 400 g入れ、転動ミルの回転速度を 200 rpm とし、回転時間を 15 分間とした。

メカノケミカル処理したシリカを、石英粉として KS-100S (D₅₀=100 µm、 F-Plan 製)、炭酸カルシウムとして Brilliant-15 (D₅₀ 150 nm、白石工業製)と 一緒に転動ミルによって乾式混合した。無機ボードに含まれるシリカの割合 は、材料強度に直結する粒子充填状態の観点から 10vol%から 40vol%とした。 石英粉の割合は、無機ボードの乾燥収縮を抑制しかつ材料強度に直結する粒子 充填状態の観点から、50 vol%から 90 vol%とした。造孔材としては炭酸カルシ ウム以外に炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウムなどを用いるこ とができるが、埋蔵量、価格、溶出処理の容易さ、処理溶液の再利用の観点か ら、炭酸カルシウムが望ましい。

別容器にて、セルロースナノファイバーの分散液と10 M の水酸化カリウム を加える。セルロースナノファイバーの割合は、シリカおよび石英粉の界面反 応を妨げず、粒子充填状態を変えずに繊維補強強化を得るという観点から、0.1 wt%~5 wt%が好ましい。これと、シリカ、石英粉、炭酸カルシウムの混合物を 混練し、振動しながら型に注型して固化体し(固化工程)、乾燥(乾燥工 程)、脱型を行う(脱型工程)。上記の製造工程は無焼成であって、固化工程 と乾燥工程は100 ℃以下で行われることが好ましく、80 ℃以下で行われるこ とより好ましい。この製造方法によって、炭酸塩を含む断熱用無焼成多孔体を 製造することができる。

炭酸カルシウムの除去のための酸処理工程では、1M~5Mの塩酸水溶液中に、15分~48時間浸漬し、その後、蒸留水で洗浄し、乾燥する。



各無機ボードを作製するための配合条件を表 2-10 に示す。

	1	2	3		
アモルファスシリカ[g]	20	20	20		
石英粉[g]	20	20	20		
炭酸カルシウム[g]	7.37	14.73	22.09		
10M KOH 水溶液[g]	2.24	2.24	2.24		
シリカ:石英粉比	5:5	5:5	5:5		
炭酸カルシウム固体濃度[vol%]	15	30	45		
セルロース濃度[wt%]	1.50	1.50	1.50		

表2-10 配合条件

◆結果と考察

図 2-31 に、メカノケミカル処理を施したアモルファスシリカの SEM 写真を 示す。未処理の状態と比べ、粒子径および表面状態がほぼ変化していない様子 がわかる。転動ミルを用いて、粉砕ではなく粒子表面を摩砕できていることが 示唆された。



図2-31 メカノケミカル処理を施したアモルファスシリカ粒子のSEM 写 真:(a)未処理、(b)メカノケミカル処理1時間後

作製した無機ボードの熱伝導率測定には、定常法-熱流計法を採用した熱伝 導率計 HC-110(英弘精機)を用いた(図 2-32)。プレート温度は上部 28 ℃、 下部 22 ℃ とした。無機ボードは自動研磨機(マルトー)を用い、研磨紙(# 240~2000)を用いて研磨紙、仕上げはダイヤモンドスラリーによる研磨後に 乾燥を行った(150 ℃、1 日間)。測定結果を表 2-11 に示す。無機ボードの測 定面を変えてもほぼ熱伝導率の値に違いは無かった。炭酸カルシウムを造孔材 とし、45 vol%の気孔を導入したことで、目標とした 0.2 W/m・K を達成した。


図2-32 熱伝導率測定装置とその概要

表 2-11 熱伝導率測定結果

<u></u>	/////		
	1	2	3
炭酸カルシウム添加量[vol%]	15	30	45
熱伝導率[W/m・K]	0.674	0.221	0.200

作製した無機ボードの三点曲げ強度の測定を行った。表 2-12 にその結果を 示す。

表 2-12 無機ボードの三点曲げ強度の測定結果

-			
	1	2	3
強度[MPa]	5	2.3 44.3	34.1

作製した無機ボードの耐熱性試験の様子を図 2-33 に示す。本プロセスで作 製したボードは、焼成していないにも関わらずバーナーの火をあてても形状を 保ち、分解しない。また、熱した直後のボードを水中に入れて急冷しても割れ ることがない。ヒートショック性が高いといえる。

以上より目標断熱性能を確保できる無機ボードの試作ができた。本試作品は

仕上げ材レスが実現できるので、経済性に対しても効果的である。



図2-33 耐熱性試験結果

イ. 天井利用における基礎評価

1)断熱材増強に寄与できる化粧合板の高剛性化

水分散型のセルロースナノファイバー(以下、CNFと称す)をガラス繊維(以下、 GF と称す)マット上にスプレーを用いて吹き付けることによって得られるハイ ブリッド繊維基材を活用し、高剛性合板をサンプル体レベルで試作した。

1)-1 高剛性合板の試作

本試験で用いた水分散 CNF の物性値を以下の表 2-13 に示す。表 2-13 より水 分散の CNF を吹き付けするためには粘度が高すぎるため、純水で 1 wt%まで希 縮し、スターラーで攪拌して使用した。スターラーの攪拌条件は 1500 rpm×10 分 とした。水分散 CNF の希釈過程を図 2-34 に示す。高濃度 CNT ゲルが攪拌する ことによって水中に一様分散した状態になっていることが分かる。また、粘度計 を用いて希縮した水分散液の粘度を測定したところ 1Pa·s 以下であり、吹き付 けが可能なほどに十分に粘度が低下していた。

Condition	White gel form
CNF diameter [nm]	20-50
CNF length [µm]	2-5
Concentration[wt _o %]	11. 2
Viscosity[mPa • s]	More 130,000

表2-13 本試験で用いた水分散 CNF の物性値



(a) CNF gel

(b) Before stirring(c) After stirring図2-34 水分散CNFの希釈過程

希縮後の CNF 分散水溶液をスプレーによって GF マット(面密度 30g/m²)に 吹き付けることでハイブリッド化した。吹き付け回数は最大 5 回とした。スプ レー機材を図 2-35 に、スプレー塗布のイメージ図を図 2-36 に示す。



図2-35 スプレー機材



GFマットをトレイに引かれているキムワイプ上に置き、そのマットに対し て 300 mm 離したところからスプレーで CNF 水分散液を吹きかけた。スプレー 圧は 0.1 MPa である。CNF 吹き付け前の GF マットと、吹き付けを行った CNF/GF ハイブリット繊維基材の表面状態の電子顕微鏡写真を図 2-37 に示す。



(a) As-supplied GF



(b) Sprayed (1 time)



(c) Sprayed (3 times)
(d) Sprayed (5 times)
図 2-37 CNF 吹き付け前のGF マットと、吹き付けを行った CNF/GF ハイブ
リット繊維基材の表面状態の電子顕微鏡写真

吹き付けにより、GF 繊維間の空隙に CNF からなる膜が形成されていくこと がわかる。また吹き付け回数が多くなるごとに、膜面積が増えていくことがわ かる。吹き付け 5 回で、ほぼすべての GF 繊維間の空隙に CNF からなる膜が形 成した(ただし 300 µm を超えるような大きな空隙は除く)。吹き付け回数ご との CNF の面密度の変化を図 2-38 に示す。吹き付け回数にほぼ比例して CNF 吹き付け量が増加していることが分かる。5 回の吹き付けで 15 g/m² の CNF を GF とハイブリッド化できた。これは、GF マットの面密度の約半分に相当し、 体積比だとほぼ1:1である。吹き付け終了後、水分を揮発させるために、一 日乾燥させた。



図2-38 吹き付け回数ごとのCNFの面密度の変化

次に、作製した CNF/GF ハイブリッド繊維基材に対してエポキシ樹脂を含浸 させ、CNF/GF プリプレグを作製した。作製方法には、ホットプレス法を採用 した。まず初めに繊維基材中の水分を可能な限り除去するため、恒温機を用い て 130 ℃×60 分加熱した。次に、図 2-39 に示すように、CNF/GF ハイブリッド 繊維基材とエポキシフィルム(ビスフェール A 型、目付 28g/m²)を積層し、 110 ℃×0.5 MPa×20 分でプリプレグを成形した。この状態では、エポキシ樹脂 は完全硬化しておらず、タック性がある状態である。使用したホットプレス機 を図 2-40 に、CNF/GF ハイブリッド繊維基材の写真を図 2-41(a)に、CNF/GF プ リプレグの写真を 2-41(b)に示す。





図2-40 使用したホットプレス機



ここで得られた CNF/GF プリプレグを合板に対して接着した。合板の両面に

CNF/GF プリプレグを貼りつけたのち、ホットプレスにより 130 ℃×0.5 MPa×120 分でエポキシ樹脂を完全硬化させた。図 2-42 にホットプレス時の構成を、図 2-43 に完成したサンドイッチ合板の写真を示す。



図2-42 ホットプレス時の構成



図2-43 サンドイッチ合板の写真

以上のように、本研究で提案する CNF/GF/Epoxy プリプレグは合板への接着が 容易で、ここに示したように簡単にサンドイッチ合板が製造可能な技術であり、 かつ GF マットに CNF 水分散溶液を吹き付けたハイブリッド繊維基材にフィル ム状熱硬化性樹脂を含浸させるだけで得られることから、量産に適した手法で あることを言い添えておく。

1)-2 性能検証

CNF とガラスマットを複合化した繊維基材を用いたエポキシ基複合材料の実験的性能検証と、高剛性合板の理論的性能検討した。

1)-2-1 検証結果

◆材料

試験材料は、いずれの材料も実用化を想定し、下記市販の材料を購入して使 用した。

・水分散 CNF(WMA-10010、スギノマシン)

・GFマット(WBC000103、サンライト)

・フィルム状エポキシ(DRS-028、サンユーレック)

◆検証条件

製作した CNF/GF/Epoxy 複合材料の引張試験を実施し、GF マットへの CNF ハイブリッド化が剛性向上に寄与することを実験的に実証するとともに、そのサンドイッチ合板への利用による曲げ剛性の増加量について理論検討を実施した。

◆結果と考察

(1) CNF/GF/Epoxy 複合材料の引張試験

CNF/GF/Epoxy 複合材料を「1)-1 高剛性合板の試作」の CNF/GF/Epoxy プリプ レグをそのまま硬化させることにより作製し(試験片厚さ 0.1mm 程度)、CNF/GF ハイブリッド複合材の機械的特性を得るために引張試験を実施した。引張試験 は JIS K 7127 を参考にした。試験条件は、試験片寸法として全長 50 mm、幅 5 mm の短冊形試験片であり、クロスヘッド変位速度 0.4 mm/min とし、室温大気 中で引張試験を実施した。伸びは非接触伸び計を用いて測定した。また、ガラス マット上の繊維はほぼランダムに配向しているが、若干偏りがあるように見受 けられるため、ガラス繊維がより配向しているシート長手方向(以下、L 方向と 称する)とその直交方向(以下、T 方向と称する)に対して各 10 本ずつ試験片を作 製し、試験を行った。

応力-ひずみ曲線の例を図 2-44 に、それぞれの試験に対するヤング率を図 2-45 に示す。図 2-45 のエラーバーは標準偏差を意味する。なお、ヤング率は 0.05% ~0.25%間の応力-ひずみ関係の傾きとして定義した。





図2-45 各試験に対するヤング率

結果として、L 方向と T 方向に有意な差はなく、CNF 添加によりヤング率が 35%向上することが明らかになった。この結果は、CNF と GF の重量比が 1:2 の ハイブリッド繊維基材を用いることで、GF/Epoxy に比べてヤング率で 35% もの 向上が可能なことを意味しており、CNF とのハイブリッド化の効果が極めて高 いことがわかる。 (2) サンドイッチ合板の曲げ剛性

サンドイッチ合板の作製については、既に述べた通りであるので、割愛する。 次に、本研究で提案している CNF/GF/Epoxy プリプレグを用いて作製可能なサ ンドイッチ合板(図 2-43 参照)の曲げ剛性について理論検討する。一般的な 4mm 厚の合板(面内等方と仮定し、ヤング率 5GPa とする)と、ガラス短繊維のラン ダムマットを用いた強化プラスチックの一般的な物性(面内等方と仮定し、ヤン グ率 10GPa とする)に対して重量比で 1:2 の CNF を添加した場合を想定し(面 内等方と仮定し、(1)の実験結果を踏まえてヤング率 13.5GPa とする)、サ ンドイッチ合板を製作することを考える。

このとき、合板の両面に、プリプレグ2枚(板厚0.2mm)を貼りつけてサンドイッチ合板化すると、まず、合板自体の単位幅あたりの曲げ剛性は、

$$E_p I_p = E_p \frac{h^3}{12}$$

ここで、Ep は合板の弾性率、Ip は合板の断面二次モーメントであり、h は合板の板厚である。一方、サンドイッチ合板の単位幅あたりの曲げ剛性は、

$$E_{s} I_{s} = E_{p} I_{p} + E_{c} \left(\frac{t^{3}}{12} + \left(\frac{h}{2} + \frac{t}{2}\right)^{2} t\right) \times 2$$

ここで、Ecは複合材料の弾性率、Icは複合材料の断面二次モーメントであり、t は複合材の板厚である。よって、剛性の比は

$$\frac{E_s I_s}{E_p I_p} = 1 + \frac{E_c}{E_p} \frac{12}{h^3} \left(\frac{t^3}{12} + \left(\frac{h}{2} + \frac{t}{2}\right)^2 t \right) \times 2 = 1 + 2\frac{E_c}{E_p} \left(\left(\frac{t}{h}\right)^3 + 3\left(1 + \frac{t}{h}\right)^2 \frac{t}{h} \right)$$

右辺第2項が曲げ剛性の増加率を意味しており、上に述べた物性値を代入すると、

$$\frac{E_s I_s}{E_p I_p} = 1.45$$

となり、計算上、厚さ0.1mmのプリプレグ2枚を両面に貼りつけただけで45%の曲げ剛性の向上が得られることとなる。

以上のように、当初の目的である、曲げ剛性27%以上の向上の確保が可能と

なることにより、断熱材部分に16k グラスウールの使用が可能となる。

1)-2 素材耐久性の検証

1)-2-1 概要

高剛性合板の耐久性を確認するため、長期強度に関する検証をする。今年度 は、今回の試作をベースに長期強度として評価すべき項目のピックアップを実 施した。

1)-2-2 検証結果

高剛性合板の耐久性の検討に資するため、住設環境や浴室環境で問題となる 吸湿下での長期耐久性(クリープ変形特性)に関して、今回開発した CNF と ガラスマットを複合化した繊維基材を用いたエポキシ基複合材料の予備的検討 を実施し、評価項目の抽出を行なった。

試験片は、「1)-1 高剛性合板の試作」で述べた方法と基本的には同じ手法 を用いて、CNF/GF 繊維基材を用いたエポキシ基複合材を作製し、試験片を作 製して、定荷重下での応力緩和の計測を実施した。試験片は大気環境下に放置 した試験片(図 2-46)と、約15時間、吸湿させた試験片(図 2-47)に対して 実施した。吸湿方法は、十分湿らせたキムワイプで試験片を包み込むことで実 施し、定荷重試験時においても試験片の乾燥を防ぐために、キムワイプで試験 片を包み込んだまま試験を実施した。



図2-46 大気環境下に放置した試験片



図2-47 約15時間、吸湿させた試験片

得られた荷重-時間曲線と応力-時間曲線を図 2-48 に示す。Dry と Wet で応力 緩和挙動に有意な差が無いことがわかる。CNF の添加により吸湿が加速し耐ク リープ特性が低下することが懸念されたが、本予備試験結果はその懸念がそれ ほど重要でないことを示唆している。



サンドイッチパネルの耐久性評価として必要な項目としては、上述の通り、 吸湿環境における長期耐久性(クリープ特性)が主な検討事項となると考えら れる。これは、不連続繊維複合材料においては樹脂部も荷重負担するため、耐 荷重部材としては樹脂のクリープ変形が無視できないが、CNFの添加によりそ れが加速される恐れがあるからである。そのため、CNF添加が吸湿特性ならび に吸湿後の耐荷重性に及ぼす影響を実施していくことが必要であり、次年度に 実施予定である。

2) グラスウールの高断熱化

(1) -①-イ-1)にて、高剛性の化粧合板が確立したため、10Kのグラスウールから16Kのグラスウールが利用できることが明らかとなり、グラスウール単体での目標熱伝導率(0.045W/mK)は確保された。次年度に向けてさらに、断熱性を向上させるため、施工現場にて活用できるCNF塗布手法のモデル評価を実施した。

2)-1 スプレー塗布による検証

2)-1-1 概要

グラスウールは、連続ラインで生産されており、生産ラインでの CNF 添加 は困難である。したがって、施工段階での高断熱化付与が実用的である。ここ で、グラスウールは、マット状で納入されることから、壁に装着後、仕上げ材 を張る前にスプレーで塗布する手法での可能性を評価した。今年度は、スプレ 一塗布のモデル評価であり、グラスウールの繊維径が微細なため、基材は、同 じ親水性素材の木繊維を使用した。

2)-1-2 検証結果

◆塗布方法

プラスチック容器内に繊維を 1~3g 程度を取り分け、フタをしてエアーコン プレッサーを用いて繊維を単一に分散させた。その後、繊維をピンセットでつ まみ、型枠内に、低密度(0.015g/cm3)、中密度(0.030g/cm3)、高密度

(0.045g/cm3)の3条件で繊維を詰め、断熱材サンプルとした。CNFとして市販品(BiNFi-s、Wma-10002、スギノマシン)を用意し、蒸留水を添加して固形分濃度1wt%のCNF懸濁液を調整した。断熱材サンプルに調整したCNF懸濁液を散布した。散布量を10ml、20ml、30mlと変化させて断熱材サンプルへのCNF付着量を変化させた。

表 2-14 に検討した断熱材サンプルの条件を示す。また図 2-49 に CNF 散布の 様子を示す。次に、断熱材サンプルの表面を電子顕微鏡にて観察した。

表 2-14 検討条件

分類	密度 (g/cm3)	散布量 (ml)
15_01		10
15_02	0.015	20
15_03		30
30_01		10
30_02	0.030	20
30_03		30
45_01		10
45_02	0.045	20
45_03		30



図2-49 CNF 散布の様子

◆検証結果

図 2-50 に塗布回数 1 回、図 2-51 に塗布回数 2 回、図 2-52 に塗布回数 3 回の 低倍率(30 倍)での電子顕微鏡画像をそれぞれ示す。

繊維間の空隙に CNF の膜状構造が形成されている様子が観察される。塗布 回数が1回では、CNF の膜構造はあまり観察されないが、2回、3回の塗布で は、多く観察された。



<u>a:繊維密度0.15g/cm³、b:繊維密度0.30g/cm³、c:繊維密度0.45g/cm³</u>





<u>図2-52 塗布回数3回の電子顕微鏡画像</u> a:繊維密度0.15g/cm³、b:繊維密度0.30g/cm³、c:繊維密度0.45g/cm³

次に図 2-53 に CNF 膜状構造の拡大画像を示す。 膜構造に空隙は殆ど見られ なかった。



図2-53 CNF による膜状構造

図 2-54 に観察できた CNF のネットワーク構造を示す。

繊維の空隙にネットワーク構造が形成されているのが確認できた。塗布1回 ではこのようなネットワーク構造が多数確認できた。



図2-54 CNF によるネットワーク構造

図 2-55 に CNF 膜構造内に生じた微小な空隙中にネットワーク構造が形成した様子を示す。このネットワーク構造が最も頻繁に見られた。



図 2-56 に繊維と CNF の膜状構造間にネットワーク構造が形成された様子を 示す。繊維表面にもネットワーク構造が形成できることを確認した。



図2-56 繊維とCNF による膜状構造内のネットワーク構造

いずれのネットワーク構造が形成された箇所を見ても、サイズが 10µm 以下 ほどの空隙を有するネットワーク構造は形成していなかった。CNF 懸濁液の条 件によって、ネットワーク構造を生じうる空隙サイズは変化すると考えられる が、いずれにしても、繊維間の空隙サイズが小さければ小さいほどネットワー ク構造は形成しやすいと考えられる。

2)-2 CNF レシピの検証

2)-2-1 概要

スプレーによる塗布方法は有効であることが確認されたが、グラスウール垂 直面に施工される場合がほとんどであることから、塗布後の密着性は重要なフ ァクターである。密着性の効果を高めるには、接着成分の添加が有効である。 そこで、接着剤成分を添加した際の造膜性に関して評価を実施した。

2)-2-2 検証結果

◆塗布方法

• (1) -①-イ-2)-1 と同じ。それに加え、界面活性剤および市販木工用ボンド を加えた CNF 懸濁液も調整した。

◆検証結果

図 2-57 に接着剤を添加した CNF を塗布した場合の写真を示す。接着剤を 添加した場合、膜構造を形成するが、膜構造の表面から CNF を観察すること が不可能であった。また界面活性剤の有無による顕微鏡観察結果に大きな差 は見られなかった。



図2-57 接着剤を添加した CNF を塗布した場合の電子顕微鏡画像

ウ. 床利用における基礎評価

1) WPC フロア材の高断熱化

WPC 発泡成形体において、発泡方法の違いによる CNF 入り木粉添加量が断

熱性に及ぼす効果を明らかにし、製品レベルでの製造が可能な条件のサンプル 体レベルで、目標熱伝導率(0.120W/mK)を確保した。

1)-1 CNF 種類(形状、サイズ)が断熱性に及ぼす効果の検証

1)-1-1 概要

昨年度の結果を踏まえ、WPC フロア材においては、経済性の観点から、CNF 添加よりは、CNF入り木粉が実用性に近い。また、本コンソーシアム機関が参 画している「セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業(セルロース ナノファイバー添加ウッドプラスチックによる自動車内装部品の軽量化)」に て、CNF 添加と同様以上の効果が発現する CNF 入り木粉製造技術が確立され た。そこで、本事業は、この技術を導入し、化学発泡および物理発泡におい て、CNF 入り木粉添加量が断熱性等に及ぼす影響を評価した。

1)-1-2 検証結果

◆検証条件

発泡成形は、射出成形機(東洋機械金属(株)製、Si-180-6)を用い、その成 形条件を表 2-15 に示す。また、図 2-58 には、この条件で得られた射出成形体を 示す(各種条件が異なっても成形体形状は同じであるので、図は代表的サンプル である)。木粉の質量含有率を 20、30、40、50 wt% とし、それぞれコアバック 量を 1.5、2.0、2.5 とした。ここでコアバック法とは射出発泡成形において一度 キャビティ内を樹脂で満たした後に、キャビティ容積を拡大させ、気泡を拡大さ せることによって 1.5~2.0 倍程度の比較的高倍率の発泡成形体を得る手法であ る。また化学発泡および物理発泡の二種類の発泡手法で共通サンプルを成形し た。化学発泡は発泡剤(アドバンセル、P501E1:自己膨張マイクロカプセルのマ スターバッチ)を用いた。木粉コンパウンドと発泡剤との質量比率を100:5と してドライブレンドし、コアバック射出発泡成形を行った。全ての木粉の質量含 有率に対して、この化学発泡を行った。この試験片を 20、30、40、50 と表記す る。物理発泡では物理発泡剤として超臨界状態の窒素を金型内に充満させ、樹脂 に溶解させるコアバック射出発泡成形を行った。木粉の質量含有率が20および 30 wt% で、この物理発泡を行った。この試験片を M20 および M30 と表記する。 この共通サンプルを構造工学研究室に供給し、図のような円盤形状から 50 mm×50 mm の試験片を切り出した。この時、ゲートなどの突起部分を避けて切 り出し、評価試験片を作製した。

<u>表2-15 射出成形条件</u>				
Injection pressure [MPa]	100			
Injection speed [mm/sec]	50			
Back pressure [MPa]	10			
Screw rotation speed [rpm]	60			
Cylinder temperature [°C]	180			
Tool temperature [°C]	40			
Cooling time [sec]	30			
Core back [mm]	1.5, 2.0, 2.5			



図2-58 射出成型体

熱伝導率は図 2-59 に示すサーモラボ(KES F-7 (カートテック(株)製)を 用いて測定した。図 2-60 に示すように、水冷ボックス (20 ℃)の上に試験片を 載せ、さらにその熱板 (40 ℃)を載せた。その後、熱流損失および温度が安定 するまでその状態を維持し、その時の温度差、熱損失量を測定した。熱伝導率を 以下の式で計算した。試験室環境を温度 19。8 ℃、湿度を 63。5 %とした。

$$\lambda = \frac{Q \times D}{A \times \Delta T} \times 1000$$

Q: 熱流損失[W] ここで ^D: 試験片の厚さ [mm] である. ΔT: 試験片の温度差[℃] A: 試験片の面積 [mm2]



(a) Heat plate and water cooled box

(b) Indicator

図2-59 熱伝導測定装置



◆CNF 入木粉含有率および熱伝導率と密度との関係

図 2-61 および図 2-62 に CNF 入木粉(以降木粉と略す)の質量含有率と密度 の関係を示し、図 2-61 は化学発泡成形、図 2-62 は物理発泡成形の結果である。 図 2-61 および図 2-62 より木粉含有率と密度は相関関係を示すことが分かった。 しかし、木粉含有率 30 wt%でコアバック量 2.5 の時のみ密度が低下していた。 またコアバック量を増加させると密度が低下していることが分かる。これはコ アバックさせることで、試験片内部において気泡が生成・成長したと考えられる。 さらに、PP の密度は約 0.9 g/cm³、木粉の密度は約 0.4 g/cm³ なので、通常なら木 粉の含有率が増加すれば密度は低下すると考えられるが、今回木粉含有率が少 ない方が密度が低下していたのは材料内部が発泡していたためだと考えられる。 ここで図 2-61 の化学発泡成形において、木粉含有率 20 wt%から 50 wt%への増 加に対する密度の増加率は約 20 %であった。これは物理発泡成形においても同 等の結果が得られるのではないかと考えられる。



図2-61 木粉の質量含有率と密度の関係(化学発泡)



図2-62 木粉の質量含有率と密度の関係(物理発泡)

次に、図 2-63 および図 2-64 に材料の密度と熱伝導率の関係を示す。ばらつき はあるものの密度が低下すると熱伝導率が低下するという傾向が得られた。こ れより熱伝導率の低下には木粉含有率が少ない方が良いと言える。つまり試験 片内部の気泡が増加すれば密度が低下するため熱伝導率の低下につながる。ま た木粉の含有率が増加すると熱伝導率が増加する原因としては、木粉の含有率 が多いとガス抜けを起こし、気泡が成長しないためだと考えられる。

密度が 0.6 g/cm³以下かつ、木粉含有率が 30 wt%以下の時の全ての試料におい

て、本プロジェクトの目標値である熱伝導率 0.12 W/m・K 以下となった。試料 条件としては、木粉含有率が 40 wt%以上の場合はコアバック量が 2.5、木粉含有 率が 30 wt%以下の場合はコアバック量が 2.0、2.5 の時、目標値である熱伝導率 を達成した。したがって、密度 0.6 g/cm³以下かつ、木粉含有率が 30 wt%以下の 時の全ての試料において、目標値の断熱性を得ることができた。



図2-63 密度と熱伝導率の関係(化学発泡)



図2-64 密度と熱伝導率の関係(物理発泡)

◆密度および熱伝導率と材料特性との関係

図 2-65 に材料の密度と応力、図 2-66 に材料の密度と弾性率の関係を示す。図 2-65 より木粉の質量含有率に依存せず、密度と応力は相関関係を示すことが分 かった。これより密度が増加すれば、応力も増加するが熱伝導率は増加してしま うことが分かる。図 2-66 より密度と応力の関係と同様に、密度と弾性率は相関 関係を示すことが分かった。木粉含有率および密度がほとんど同一の試料につ いては化学発泡、物理発泡による弾性率の違いは見られなかった。またほとんど 同一の密度の試料については木粉含有率の高い方が弾性率は高くなることが分 かった。



図 2-67 および図 2-68 に熱伝導率と応力の関係を示す。この複合材料を WPC のフロア材として使用する際に、いくら熱伝導率が低い断熱材であっても強度 が低いと製品として成り立たない。求める性能としては、熱伝導率が低く、強度 の高い材料である。ここで上記より密度と応力は相関関係であることが分かっ ているので図 2-63 および図 2-64 と類似したグラフになることが分かる。これよ り、高強度かつ低熱伝導率を確保することは難しいことが分かる。よって、目標 の熱伝導率を 0.12 W/m・K 以下かつ強度を 30 MPa 以上に絞ると、化学発泡では 木粉含有率 30wt%以下かつコアバック量 1.5 のとき目標を達成することができる。



図2-67 熱伝導率と応力の関係(化学発泡)



図2-68 熱伝導率と応力の関係(物理発泡)

◆コアバック量および密度と発泡率との関係

図 2-69 にコアバック量と発泡率、図 2-70 に材料の密度と発泡率の関係を示す。

ここで発泡率は、((無発泡密度) / (発泡密度) -1)で求めた。また無発泡密度 を測定するために、二軸混練押出機を用いて、木粉マスターバッチを PP で希釈 し、コンパウンドを作製した。このコンパウンドをプレス成形することで無発泡 の試験片を作製し密度の測定を行った。図 2-69 より、木粉の質量含有率に依存 せず、コアバック量と発泡率は相関関係を示し、図 2-70 より材料の密度と発泡 率は負の相関関係を示すことが分かった。またコアバック量に依存せず、木粉の 質量含有率が少ない方が発泡していることが分かった。さらに化学発泡に比べ、 物理発泡の方が高い発泡率を示した。また当初目標としていた発泡倍率 2 倍に 関してはコアバック量を 2.5 にすることで達成した。



図2-69 コアバック量と発泡率の関係



2)ウレタンボードの高断熱化

2)-1-1 概要

ポリウレタン発泡体における CNF 補強効果発現には、発泡前後の CNF の分 散状態を把握することが重要である。そこで、発泡前原料ポリオールの CNF 分散液および発泡後の CNF 強化発泡体を顕微鏡観察することで、CNF の分散 状態を推定した。一方発泡体における補強効果と CNF 性状の関係性を確認す る為、各 CNF による補強ポリウレタン発泡体の機械的特性について、評価を 実施した。

2)-1-2 検証結果

◆材料

表 2-16 にポリウレタン発泡体の原料処方を示す。

	原料区分	組成概要	部数
ポリオール		アミン系ポリエーテルポリオール	50.0
		シュークロース系ポリエーテルポリオール	50.0
口运	難燃剤	トリス (クロロプロピル) ホスフェート	15.0
R 极 触媒 整泡剤	触媒	N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン	0.1
	整泡剤	シリコーンオイル	1.5
	発泡剤	水	5.2
I 液	イソシアネート	ポリメチレンポリフィルポリイソシアネート	216.8
合 計			338.6

本実験に用いた CNF を表 2-17 に示す。実用化を想定し、市販のスギノマ シン社製各種水分散 CNF(BiNFis、製法;ウォータージェット法)を利用した。

口采	濃度	維維馬	平均繊維径	粘度(*)	比表面積	舌入庄
叩笛	印留 (%)		(nm)	(mPa•s)	(m ² /g)	里口戊
IMa-10005	5	極長	20~50	35,000	120	800
BMa-	10	Ľ.	20~50	100.000	120	750
10010	10	X	20*~50	100,000	120	730
WMa-	10	趰 淮	20~50	80.000	120	650
10010	10	际中	20 - 30	80,000	120	030
AMa-	10	石	20~50	70.000	150	200
10010	10	ALL.	20 - 30	70,000	150	200
FMa-	10	梅竡	20~50	20,000	150	200
10010	10	但这天豆	201~30	20,000	150	200

表2-17 使用した CNF の性状 (スギノマシン社カタログより)

(*)回転式粘度測定法、25℃、60rpm での測定値

◆検証条件

(ア)発泡体作製方法

試験に用いるポリウレタン発泡体の作製方法(フロー)を、図 2-71 に示す。



図2-71 ウレタン成形体の作製方法

①R液調合

ポリオールを主としたR液(後に添加する水分散CNF中の水を除く)を調 液、ホモミキサーで撹拌する。

②CNFの添加

R液に水分散CNFを添加し、ホモミキサーで撹拌する。

③混合·脱泡

CNF/R液混合物を遊星式撹拌脱泡機で撹拌、脱泡する。

④R液・I液混合、型への流し込み

CNF/R液混合物にイソシアネート(I液)を添加しホモミキサーにて撹拌後、直ちに型(200×200×200mm)に流し込む(フリー発泡)。使用した流し込み型を図2-72に示す。



⑤脱型

硬化反応が完了し粗熱が取れてから脱型する。図 2-73 に CNF 添加フリ 一発泡ウレタン試験体の写真を示す。



図2-73 フリー発泡ウレタン成形体

(イ)CNF 添加ポリオールの偏光顕微鏡観察

表 2-18 に示す CNF 添加ポリオール分散体をスライドガラス上に塗布し、 正立 型偏光顕微鏡(オリンパス製、BX51)で観察した。

分散体 No	P0-1 (部) アミン系	P0-2(部) シューク ロース系	CNF(部) 固形分	水 (部)	計 (部)
1			1.2		111.6
3	100	_	0.6	10.4	111.0
5			0.1		110.5
2			1.2		111.6
4	—	100	0.6	10.4	111.0
6			0.1		110.5

表 2-18 CNF 添加ポリオール分散体の組成

(ウ)CNF 添加発泡体の偏光顕微鏡観察

表 2-19 に示す CNF 添加発泡体から片刃カミソリで厚さ約 1mm の薄片を 切り出した。次に、成型体と屈折率をあわせるために 80%スクロース水溶液 に浸漬・真空含浸させ、偏光顕微鏡観察に供した。

発泡体 No.	CNF	CNF 率[%](固形分)
B-2	-	0.00
1-2	FMa-10010(極短)	
2-2	WMa-10010(標準)	0.04
3-2	IMa-10005(極長)	
4-2	WMa-10010(標準)	0.18

表 2-19 CNF 添加発泡体の組成

(エ) 圧縮強度試験; JIS K 7220 に準拠

ポリウレタン発泡体における CNF 補強効果の確認については、圧縮強度 試験により行い、添加 CNF の繊維長(極短・短・標準・長・極長)の違いが 圧縮強度及ぼす影響を評価した。CNF の添加率は原料総重量に対し 0.03wt%とした(対ポリオール重量比で 0.1wt%)。

以下に圧縮強度の試験条件を示す。

①試験体寸法; 50L×50W×30T mm

- ②測定方向; // (発泡方向に対して平行方向)
- ③試験速度; 3 mm/min

④算出方法;
ひずみ10%時の強度、またはひずみ10%以下の降伏点における強度を圧縮強度とする。
圧縮強度om(kPa)は次の式によって算出する。

 $\sigma_{\rm m} = 10^3 \times F_{\rm m}/A_0$

F_m:変形率10%以内に到達した最大の力(N)

A₀:試験片の初めの断面積 (mm²)

◆結果と考察

(ア)CNF 添加ポリオールの偏光顕微鏡観察

図2-74~2-76にCNF添加ポリオールの偏光顕微鏡観察像を示す。一般に、 セルロース繊維は複屈折を有するため、クロスニコル下で光が透過する。一 方、分解能の観点から、CNFは光学的異方性にもかかわらず偏光顕微鏡では 確認することはできず、ぼやけた像として現れる。すなわち、偏光顕微鏡を 用いれば、輪郭のはっきりした部分が太い CNF(おもに原料由来)や CNF 凝集体として観察され、CNF を含むそれ以外の背景と区別することができ る。この様な観点から、CNF添加ポリオールの偏光顕微鏡観察像を評価する と、いずれも太い CNFが観察されるものの、凝集物は見られず、CNFが良 好に分散していると判断された。



図 2-74 CNF 添加ポリオールの偏光顕微鏡観察(対物レンズ x4)



<u>図2-75 CNF 添加ポリオールの偏光顕微鏡観察(対物レンズ x10)</u>



図2-76 CNF 添加ポリオールの偏光顕微鏡観察(対物レンズ x50)

(イ)CNF 添加発泡体の偏光顕微鏡観察

CNF 不添加(図 2-77) および添加(図 2-78~2-81) 発泡体の偏光顕微鏡観 察像を示す。観察には、対物レンズとアナライザの間に鋭敏色板を挿入した。 クロスニコルでは暗黒だった試料のない部分は赤紫に呈色する。一方、複屈 折が正の場合は青~緑に、負の場合は橙~黄に呈色する。図 2-77 において、 CNF を添加していないにもかかわらず発泡体セルの角で複屈折が観察され た。非晶質のポリウレタンは複屈折を示さないが、一部で配向していること が示唆された。一方、No.3-2 を除く CNF 添加ポリウレタンは、CNF 不添加 発泡体と同様の偏光顕微鏡像を示し、また顕著な凝集体を認めなかったこと から、発泡体セル壁に良好に取り込まれていると考えられる。一方、極長繊 維 CNF を補強剤に用いたサンプル No.3-2 のみ、セル壁から飛び出した繊維 を確認したことより、繊維が長すぎるとセルから飛び出すことが示唆された。



図2-77 CNF 不添加No.B-2 発泡体の偏光顕微鏡観察


図2-78 CNF 添加No.1-2 発泡体の偏光顕微鏡観察



図2-79 CNF 添加No.2-2 発泡体の偏光顕微鏡観察



図 2-80 CNF 添加 No.3-2 発泡体の偏光顕微鏡観察



図 2-81 CNF 添加 No.4-2 発泡体の偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察により、マクロな CNF 分散状態を評価することができた。今後、蛍光顕微鏡や電子顕微鏡などを用いることで、セルに取り込まれた CNF の分散状態を直接観察できるものと期待できる。

(ウ)CNF 繊維長による圧縮強度への影響

CNF 繊維長別発泡体の圧縮強度試験結果を、図 2-82 に示す。

ここでは繊維長の短い極短・短繊維タイプで、CNF 添加無しと比較し圧縮 強度が上回ったのに対し、繊維長の長い標準~極長繊維タイプで、低下す る傾向が確認された。



繊維の長い CNF の使用で圧縮強度が低下した原因としては、CNF 添加に よるポリオールの過剰な増粘と CNF 間の相互作用の影響が考えられる。

発泡体は、ポリオール側原料(R液)とイソシアネート(I液)が均一に混合・反応した場合に最も高い強度を発現する。CNF添加によるR液の過剰な増粘が、I液との均一混合を妨げ、硬化不良によって樹脂強度の低下を引き起こした可能性がある。

それに対し短い CNF はその増粘性が低く、R 液と I 液の混合が良好であるため、CNFの樹脂補強効果が発揮されたと考えられる。

また繊維の長い CNF を使用すると、CNF 同士の絡まりや結合が増加するこ とで CNF とウレタンとの結合が減少し、強度を低下させた可能性が考えら れる。短い CNF は発泡体中でも良好に分散していると予想され、それによ り CNF ネットワーク構造による補強効果が発揮されたと考えられる。 2)-2 素材耐久性の検証

2)-2-1 概要

ウレタンは実績のある素材で、本事業では少量の CNF 添加量であることか ら、住宅部品利用での懸念は少ないと考えられる。しかしながら、吸湿性の CNF が添加されることで、水分吸着による断熱性の変化が想定されるため、経 時における熱伝導率の変化を検証した。

2)-2-2 検証結果

◆経時における断熱性の変化

CNF を添加した発泡フォームの経時による熱伝導率変化を、CNF 添加なしのフォームと比較し、その差異を検証した。発泡成形した後の各試験体の経過日数による熱伝導率の変化を図 2-83 に示す。



時間の経過と共に、発泡フォームから断熱ガス(炭酸ガス)がフォーム外 へ抜けていく事から、その熱伝導率は上昇していくが、CNF 添加品を添加な し品(ブランク)と比較すると、その傾向は緩やかな結果となった。 吸湿性である CNF が添加されることで、水分吸着による断熱性への悪影響が 懸念されたが、CNF の添加がない場合と比較しても、変化が少ない事から、 問題ないと判断された。

それとは逆に、CNFが形成するネットワーク構造により、断熱ガスが経時で 抜けていくことによる熱伝導率の上昇を抑制する効果がある事も考えられる ため、引き続き検証していく。 3)セルロース系断熱材の高断熱化

3)-1-1 概要

セルロース系断熱材に対し、(1) -①-ア-1)にて CNF 添加による効果を検証 し、当初の目標値を達成している。ここでは、さらなる断熱性向上に向けて検 証を実施した。

3)-1-2 検証結果

◆材料

a.ベースとなるセルロース系断熱材の選定

(1)-①-ア-1)で選定したセルロース系断熱材と同様、実用化を想定した製品開発の観点から、ベースとなるセルロース系断熱材として、市販の国産カラマツを原料とした厚さ40mmのインシュレーションファイバーマット(ウッドファイバーLD、(株)木の繊維、※以下「WF」と記載)を用いた。なお、製品の熱伝導率公称値は0.04W/mkである。

b.添加する CNF の選定

 (1) -①-ア-1)で選定した CNF と同様、同じ原料で長さが異なる製品ライン アップを持つ CNF(BiNFi-s セルロース、(株)スギノマシン、固形分 2wt.%)を 用いた。

◆検証条件

(1)-①-ア-1)の検証において、添加する CNF の種類(繊維長)が WF の熱 伝導率に影響を及ぼすことを確認したが、この理由として、特に CNF 添加・ 乾燥における寸法(特に厚さ)収縮とこれに伴う密度上昇が大きな要因として 考えられた。従って、CNF 添加 WF のさらなる高断熱化を図るためには、寸法 収縮に影響を及ぼすと考えられる CNF 添加量のみならず乾燥温度についても 検討が必要である。

そこで、本検証ではWFに添加するCNFの種類(平均繊維長)に加え、添加量および乾燥温度を変動因子とした場合の熱伝導率を検証した。

すなわち、上記 CNF 製品の極長タイプ(以下、CNFL と記載)、標準タイプ (以下、CNFM と記載および極短タイプの3種類をそれぞれ水で 0.25wt.%に希 釈したスラリーを、1ℓ・2ℓ・3ℓの3水準でWF 試験体に添加(塗布)し、高温

(100℃)あるいは低温(50℃)の2条件で恒温乾燥機により乾燥した後、各種 CNF 添加 WF の熱伝導率を熱伝導率測定装置(HC-074/200、英弘精機(株))を 用いて JIS A 1412-Part2(定状法-熱流計法)に準拠して行った。供試した各種 CNF と本報告書における記号の関係は前記表2と同様であり、検証試験の流れ は図 2-84 に示すとおりである。



図2-84 検証実験の流れ

◆結果と考察

a.各種 CNF 添加量と WF 密度変化の関係

図 2-85 に各種 CNF 添加量における WF 高温(100°C) 乾燥後の厚さ変化率と 密度上昇の関係を示す。(1)-①-ア-1)で述べたとおり、厚さ収縮が気乾密度の 増加に支配的であり、添加量が同じ場合、CNFの種類によって厚さ収縮および これに伴う密度上昇の程度に違いが認められる。一方、同一種類の CNF にお いては、添加量が多いほど厚さ収縮およびこれに伴う密度上昇が大きい傾向が 認められ、(1)-①-ア-1)で述べた WF の厚さ収縮は添加した CNF が乾燥する 際の凝集作用に大きく影響を受けるという考察を支持する結果となった。

b.各種 CNF 添加量と WF の熱伝導率の関係

図 2-86 に各種 CNF 添加量における WF 高温(100°C) 乾燥後の密度(ρ)と熱 伝導率(λ)の関係を示す。全体的な傾向として λ と ρ の間には概ね正の相関が認 められるものの、同一種類の CNF においては λ と ρ の関係に正の相関が認めら れないケースがあり、CNF 添加量の違いが影響していると考えられる。つま り、CNF 添加による WF 断熱性能向上の効果は、WF 粗繊維間の比較的大きな 空隙を CNF 繊維により細分化することにより発現すると考えられることか ら、CNF 添加量と密度上昇のバランスが断熱性能に影響を及ぼしていると推察 される。



<u>図2-85 各種 CNF 添加量における WF 厚さ変化率と密度上昇の関係(高温乾</u> <u>燥)</u>



<u>図2-86 各種 CNF 添加量における WF 密度ρと熱伝導率λの関係(高温乾燥)</u> c. CNF 添加後の乾燥温度と WF 密度変化の関係

図 2-87 に各種 CNF 添加量における WF 低温(50°C)乾燥後の厚さ変化率と 密度上昇の関係を示す。CNF 添加後に高温(100°C)乾燥した場合(図 2-85) に比較して、全ての WF で厚さ収縮およびこれに伴う密度増加率は低下した。 特に CNF が WF 内部まで浸透しやすい CNFM を用いた場合にこの傾向は顕著 である。また、CNF が WF 表層部に堆積しやすい CNFL と CNFM についても 添加量が多い場合には同様の傾向が顕著に認められ、乾燥温度が CNF 凝集の 程度に影響していると考えられる。



<u>図2-87 各種CNF 添加量におけるWF 厚さ変化率と密度上昇の関係(低温乾</u> 燥)

d. CNF 添加後の乾燥温度とWF 熱伝導率の関係

図 2-88 に各種 CNF 添加量における WF 低温(50°C)乾燥後の密度(ρ)と熱伝 導率(λ)の関係を示す。CNF 添加後に高温(100°C)乾燥した場合(図 2-86)、全 体的な傾向として λ と ρ の間に概ね正の相関が認められたが、低温乾燥では、 この関係性が不明瞭となった。前述のように、CNF 添加による WF 断熱性能向 上の効果は、WF 粗繊維間の比較的大きな空隙を CNF 繊維により細分化するこ とにより発現すると考えられることから、CNF 添加量と密度上昇のバランスが 断熱性能に影響を及ぼしていると推察される。低温乾燥では乾燥時の CNF 凝 集の程度が高温乾燥に比較して明らかに小さいため、高温乾燥時に見られた熱 伝導率の密度則(比例関係)から外れ、CNF 繊維による空隙細分化の効果がよ り強く現れているものと推察される。



図 2-88 各種 CNF 添加量における WF 密度 ρ と熱伝導率 λ の関係 (低温乾燥)



図2-89 各種CNF 添加量、乾燥温度におけるWF 密度ρと熱伝導率λの関係

e.まとめ

(1) -①-ア-1)において、CNFL の 0.25wt.%スラリー2ℓ を添加した WF を高 温(100℃) で乾燥する製造方法で達成した熱伝導率 0.0381W/mk のさらなる低 減(高断熱化) を目的に、CNF 種類のみならず、添加量と乾燥温度の影響につ いても検証を行った。試作した全ての試験体について、CNF 添加量、乾燥温度 における WF 密度 ρ と熱伝導率 λ の関係を図 2-89 に示す。CNFM の 0.25wt.% スラリー1ℓ を添加した WF を低温で乾燥することにより、熱伝導率 0.0379W/mk と目標値(0.038W/mk) を上回る断熱性能を達成する WF の試作に 成功した。

CNFM は最も WF 内部に浸透しやすい反面、乾燥時の凝集により密度上昇を 起こすため、CNF による空隙細分化の効果が相殺されると考えられるが、乾燥 温度の低下と CNF 添加量の低減により、凝集の程度が抑えられ、空隙細分化 の効果がより良く発揮されたと考えられる。特に、CNF 添加量を低減したにも 係わらず熱伝導率を低下(断熱性を向上)させられた結果は、CNF 製造エネル ギーおよび WF 原料コスト削減の観点からも有益な知見である。

エ.開口における基礎評価

1)枠材の高断熱化

塩ビ樹脂において、CNF利用による市場 PR できる課題をピックアップする とともに、試験評価に向けたサンプル体を試作した。

1)-1 塩ビサッシへの CNF 利用における課題

建材用の材料として PVC は極めて有用な材料である。価格がすべての樹脂 材料の中で最も安く、大量に樹脂材料を必要とする建材業界にとっては魅力的 な材料である。また、PVC は極めて高い酸素指数を示し、空気中では燃えな い。建材製品は常に防火性を求められ、特に外装に用いる材料には難燃性は重 要な要素である。

窓の断熱性は大きくはガラスの性能で決まるが、窓枠にも高い断熱性が求め られる。窓枠の断熱性が低いと窓枠周りに結露が起こり、カーテンの汚れ、カ ビの発生などの課題が生じる。また、壁内の結露が起こり、躯体の寿命を縮め る場合がある。そのため、先進諸国では高断熱窓には PVC が用いられ、樹脂 材料の持つ断熱性を生かした断熱性の高い窓枠が用いられている。国内でも住 宅用を中心に次第に PVC を用いた窓枠が増えている。

PVCの欠点としては耐熱温度がビカット温度で85℃程度と低いことで、通常の汎用樹脂としても低い方になる、結晶性の樹脂材料を繊維補強すると耐熱 温度は50℃程度高くなる。PVCのような非晶性材料ではこのような大きな耐 熱温度の上昇は望めないが、5~10℃程度の上昇は期待できる。また、PVCは 弾性率が低く、変形等の問題を起こしやすい。セルロースナノファイバーの添加により、弾性率が上昇し、耐熱温度が上昇すれば、PVC は窓枠用の材料として非常に使いやすい材料となる。

◆硬質 PVC への CNF 添加

無処理のセルロースナノファイバーを硬質 PVC へ添加した(表 2-20)。当 然、何らかの相溶化処理が必要と考えられるが、ここでは比較のために無処理 の材を用いた。分散状態を確認するために PVC の透明配合を用いた。そのた め、安定剤として錫系安定剤を使用し、充填剤等の透明性を阻害する材料は添 加しなかった。

一般に、樹脂材料は内部に構造を持ち、一見して均一に見える材料であって もミクロには複雑な内部構造を持っている。ガラスファイバーの様に微細構造 より大きな材であれば微細構造は問題にならない。しかし、セルロースナノフ ァイバーの様に微細な材を添加する間合いにはそのスケールが内部構造より小 さいため、内部構造が大きな問題となる(図 2-90)。

表 2-20 CNF 添加硬質 PVC の配合

	添加部数
PVC	100
Sn 安定剤	2
強化剤	5
加工助剤	1
内部滑剤	0.5
外部滑剤	0.3
CNF	10



図2-90 CNF の分散状態

樹脂の内部構造の例として、図 2-91 にポリアセタールの構造を示した。射出 成型品の内部構造を偏光顕微鏡で観察した例で、上部の紫色の部分は試料を固 めるためのエポキシ樹脂である。エポキシと接する表面付近はアモルファス状 態で、内部に向かって次第に結晶化している。



図2-91 ポリアセタールの内部構造

◆PVC の内部構造

VC は懸濁重合により合成されるが、その重合時の特徴はポリマーがモノマ ーに溶解しないことで、モノマーからなる懸濁粒子中にポリマーが粒状に形成 されることである。この1次粒子が凝集してさらに大きな構造を作る事にな る。PVC の融点は 215℃付近で、加工は 190℃付近で行われる、そのため、結 晶は溶けておらず、架橋点の様に作用する。そのため、加工時の PVC は極め て弾性的なゲルとなっている。また、溶融していないため、溶融とは呼ばずゲ ル化と言われる。この1次粒子は結晶によって分子が固定されているため、結 晶の融点以下の 190℃での加工では崩壊せず、粒子としてとどまる。添加した セルロースナノファイバーがこの1次粒子内に入り込まなければ粒子の周りに 偏在するのみで、均一な分散は望めない。

PVC の粒子性については知られてはいるが、検証したデータが無く、加工物 中でどのように存在するかをまず検証した。

PVC パウダーは直径 0.1mm ほどの大きさで、周囲には PVC の薄い皮がかぶっている。その内部に1次粒子を含んでいる。PVC パウダーをエポキシで固め、クライオミクロトームを用いて切断し、断面を走査型電子顕微鏡にて観察した。

図 2-92 はそれぞれ倍率を500倍、2000倍とした写真で、1次粒子が観察できる。



図 2-92 PVC 粒子の断面(左:500倍)および拡大断面(右:2000倍)

一般には PVC パウダーに添加剤を添加するにはヘンシェルミキサー等の物 理的な混合装置が用いられる。1次粒子間には隙間があり、液体の添加剤を受 け入れることができる。一方固体の添加剤はパウダー粒子の外側にまぶされた 状態となる。その様な状態の PVC 粒子は混練装置や押し出し機に投入され、 熱をかけながらせん断を受け、均一化する。この際に外側の薄皮は破壊され、 内部の1次粒子が直接触れ合った構造となる。

◆硬質 PVC への CNF 分散における課題と対策

硬質 PVC にセルロースナノファイバーを分散するには一次粒子の破壊が必要で、そのためには一次粒子の内部の微結晶を破壊する必要がある。その方法 としては THF を用いて溶解により微結晶を破壊する方法と融点以上の温度で加 工する方法が考えられる。THF を用いた場合は揮発成分を含むため、防爆等の 加工の困難さが伴う。一方、高温での加工では PVC の分解を抑制する方法を 検討する必要がある。

実際の加工を考えると、一連の硬質 PVC の加工では THF を用いる方法は採 用が困難で、コストも非常に高い物となる。そのため、高温で混練を行う方法 を検討する必要があると考えられる。加工時の熱安定性は安定剤を添加する事 により向上するが、通常の加工が190℃程度であり、230℃での加工のた めにはより効果的な安定剤の処方が必要になる。また、添加量も通常数 phr 程 度であるが、10phr を超える処方が必要と考えられ、物性の低下が懸念され る。PVC へのセルロースナノファイバー添加のためには PVC 用の安定剤の開 発が必須と考えられる。この開発が次年度の課題となった。 2)その他構成部品の高断熱化

枠以外の部材における高断熱化の手法を調査するとともに、構成材利用、特 に開口部における断熱で最も重要な窓において、可能性を評価した。

◆中間膜としての CNF フィルムの利用

以下の3項目が中間膜として樹脂フィルムを用いる際の課題と考えられる。 熱膨張率は、フィルムの熱膨張率がガラスの熱膨張率と異なり、ガラスの温度 上昇に伴って、フィルムに弛みが生じる事である。耐候性は用途が窓用であ り、長年にわたって日差しを受ける事から、重要な要素である。価格とサイズ がまだ実用的なところに達していないため、窓用途に用いるにはまだ時間が必 要と考えられる。

□熱膨張収縮:熱膨張率の違いにより、中間膜がたわむ可能性があり、熱膨張率の小さなフィルムが求められる。

□耐候性:ガラス越しとなるため紫外線はかなり緩和されるが、紫外線による劣 化が明確でない。評価が必要であり、有効な紫外線対策が必要である。中間膜と しては着色や変色が無いことが重要となる。

□価格:フィルムの価格が他の樹脂フィルムに比べて高価であり、価格の低下が 必要である。

◆CNF フィルムの特性(弾性率)

複層ガラスの中間膜として王子ホールディングス株式会社製のセルロースナノファイバーフィルムを使用した。図 2-93 に外観を示した。透明性が高く、腰のあるフィルムであった。

セルロースナノファイバーフィルムの弾性率は低温では 10GPa を超えるレベル にあり、通常の樹脂材料が数 GPa レベルであることを考えると、縦横ともに極 めて高い弾性率である。また、高温の領域でも GPa レベルの弾性率を維持して おり、弾性率変化が1ケタで、通常の樹脂材料のTg 前後での弾性率変化が2ケ タ近くであることを考えると変化が小さい。



図2-93 CNF フィルム

◆CNFフィルムの特性(熱膨張)

セルロースナノファイバーシートは熱膨張率が小さいと期待される。ガラスの 熱膨張率は9.0×10⁻⁶/K程度であるが、中間膜として使われるポリエステルの熱膨 張率は8.0×10⁻⁵/Kから2.0×10⁻⁵/Kと大きい。そのため、温度が上ると弛みなどを 生じ、眺望性を損なう。セルロースナノファイバーフィルムは熱膨張率はガラス よりは大きいが、フィルムとしては非常に小さな値となっていた。また、一般の 樹脂フィルムでは方向による熱膨張の差がみられるが、セルロースナノファイ バーシートではその差が小さく、中間膜として使いやすい物であった。

◆CNFフィルムの特性(日射透過率)

窓の性能として日射透過率は重要な要素である。複層ガラスは断熱性能を向上 するために熱線反射膜を使用するため、透過率が低くなる傾向にあり、中間膜と してもできるだけ高い透過率の幕が求められる。図 2-94 に可視から近赤外線に かけての吸収スペクトルを示した。比較のためにポリエステルの透明フィルム についても示した。CNF フィルムはポリエステルフィルムと同様に可視光では 透明で、若干赤みを帯びていることが分かる。このスペクトルから計算される CNF フィルムの日射透過率は 89.4%であった。この透過率はポリエステルフィ ルムと同様である。



図2-94 CNF フィルムの透過スペクトル

◆CNF フィルムの特性(耐候性)

窓ガラスは常に日射にさらされるため、耐候性は重要な要素である。耐候性の 評価には促進耐候試験装置が用いられるが、ここではダイプラウィンテスのメ タルウェザーを用いた。メタルウェザーはメタルハライドランプを用いた促進 耐候試験機で、通常用いられるサンシャインウェザーオメータ (SWOM)の10 倍の促進性があると言われている。図 2-95 に各種促進耐候試験機の照射光のス ペクトルを示した。図より、キセノンウェザーオメータ、サンシャインウェザー オメータ、蛍光管のスペクトルに比べてメタハラランプの紫外線強度が極端に 大きいことが分かる。

図 2-96 に CNF フィルムとポリエステルフィルムの試験結果を示した。ガラスの中間膜は乾燥空気中にあり、水にぬれる事が無いため、促進耐候性の試験条件として、デューサイクルやスプレイイング等の処理は行わず、光エネルギー:80 mW/cm²(300~400nm)、温調:40℃ 湿度:0%の条件で試験を行った。

図 2-96 は色変化として ΔE にて示したが、ポリエステルフィルムが大きく変 化するのに対して、CNF フィルムほとんど着色しないことがわかる。一般の樹 脂材料と比較して、この耐変色性は極めて高いレベルである。通常の板硝子は紫 外線を吸収し、透過量は半分以下になる。また、多層ガラスでは熱線反射膜でも 紫外線は吸収されるため、紫外線量はかなり軽減されると考えられる。従って、 多層ガラスの中間膜として使用された CNF フィルムは非常に長期にわたって透 明性を維持すると考えられる。







②各種外皮部品の試作

ア.外壁部品の試作

1)セルロース系断熱材

1)-1 概要

セルロース系断熱材は難燃性や防腐・防蟻性の付与のため、原料となる解繊 セルロース繊維あるいはその成形体に薬剤を添加する場合がある。この工程で CNF スラリーも添加することで、新たな工程を追加することなく製造が可能で ある。そこで、噴霧器を用いたスプレー塗布の手法を採用した。

1)-2 検証結果

CNF スラリーは一般的に市販されている濃度(2~5%)においては粘度が非常に高いが、これを 0.5%以下程度まで希釈することにより、噴霧器(ポンプ式、圧送式)で容易にスプレー塗布することが可能であった。

今回の試作では図 2-97 左に示すように、自作ステンレス容器 40×200×200mm のWFをセットし(裏面はステンレス網で支持されている)、市販の電動ポン プ式噴霧器、または蓄圧式噴霧器を用いて、0.25wt.%に希釈した CNF スラリー を散布した(図 2-98 右)。なお、WF は製造工程の湿式フォーミング(繊維堆 積成形)時に、下層部に比較的細かい繊維が堆積し上層部に比較的粗い繊維が 堆積することから、図 2-98 左に示すように製品の表裏面で繊維および繊維間の 空隙の大きさに差が生じる。繊維が細かい面への CNF 噴霧では、WF 表層部に CNF が凝集堆積しやすかったため、比較的内部へ CNF スラリーが含浸しやす い粗い繊維が集合している面を上側にして CNF の噴霧を行った。所定量の CNF 添加終了後に、定温乾燥機により WF の水分を乾燥させた。図 2-98 右に 示すように CNF 添加により粗い繊維間の比較的大きな空隙が CNF 由来と考え られる膜で充填され、凝集作用により厚みが低下した。

89



<u>図2-97 WF への CNF 添加の様子(左:WF 支持容器、右:噴霧器による添加</u> <u>作業)</u>



<u>図2-98</u> WF 表裏面の違い(左) と CNF 添加前と添加・乾燥後の WF 表面の様 子(右)

上記のような製法で試作した WF 空隙に CNF ネットワークが形成できているか、SEM(電子顕微鏡: JSM-IT100、日本電子)による観察を行った。WF 表層空隙に形成された膜の観察画像を図 2-99~図 2-101 に示す。

WFを形成する数 10~数 100µm の太さの木質繊維の空隙に形成されている膜 (図 2-99)は、微細な繊維のネットワーク構造をしており(図 2-101)、微細繊 維の太さは数 10~数 100nm であることが確認された。

すなわち、今回用いた比較的簡易な手法によって、WFの粗い空隙は、添加 した CNF の微細なネットワーク構造で細分化されており、このことが WF の 断熱性向上に寄与していると考えられた。



図 2-99 WF 空隙に形成された膜の SEM 画像(30 倍)



図2-100 WF 空隙に形成された膜の SEM 画像(300 倍)



図2-101 WF 空隙に形成された膜の SEM 画像(9,000 倍)

本手法による CNF 添加 WF 製造の実用化を考えた場合、一般的な住宅用断 熱材のモジュールである幅 400~600mm、長さ 900~1800mm 程度の長尺材へ、 CNF を自動塗布する装置が必要である。このような装置として、当研究所で過 去に試作した自動塗布装置を図 2-102 に例示する。本装置は水性の自然塗料を 住宅用内装板材に連続塗布する装置で、ベルトコンベアと圧力タンクを用いた 比較的簡易かつ安価に構成されたシステムである。CNF スラリーは中性の水懸 濁液で、蓄圧式噴霧器で問題なく噴霧可能であり、液送・噴霧系統に特殊な装 置や素材を用いる必要がない。また WF は非常に軽い素材であるため、特殊な 搬送装置も不要である。以上のことから、例示したような簡易な塗布システム がそのまま適用可能であると考えられる。今回の試作では CNF 添加量をスラ リー容量でコントロールしたが、本システムでは、塗布ノズルからの噴霧量を 一定にして、ベルトコンベアの WF 送り速度で制御することが可能である。

セルロース系断熱材は難燃性や防腐・防蟻性付与のため薬剤添加が必要なケ ースがある。この場合も既製のボード・マット状の成形製品に対しては本シス テムを適用した薬剤添加が可能であり、図示したような2つの散布ノズルを有 する装置であれば、CNFの添加も同時に行うことが可能である。

以上、今回検証した CNF 添加 WF は簡易な製法であり、実用サイズにおける添加システムも比較的簡易かつ安価にできることを例示した。



図2-102 簡易な塗布システムの一例

2)内側木質ボード

2)-1 概要

ファイバーボードの原料である木繊維は湿式状態で作成される。CNF も含水 状態で供給されるため、この時点での添加が、最も実用性があると考えられ る。さらに、ファイバーボードの原料を製造する際に、予め補強効果のある CNF が存在すれば、さらに経済性は向上する。そこで、ここでは、この2点の 生産手法に関する検討を行った。

2)-2 検証結果

木繊維をボールミルにてあらかじめ湿式粉砕を行うことで軽微に解繊し、その添加効果を検証した。解繊の程度を変化させるために、粉砕時間を1時間、2時間、4時間の3条件を設定した。これらを用いて木繊維サンプルにエアー コンプレッサーを用いて塗布を行った。その結果を図2-103に示す。解繊時間 が短いと空隙が観察できる粗めの膜構造が繊維間に形成されていることがわか る。解繊時間が長くなると、CNFを散布した時と同様の空隙の観察できない細 かい膜が形成されたことがわかる。この結果より、解繊時間が短い解繊繊維を 散布することで、ボード内の空隙サイズの微小化が可能であることが分かっ た。また軽微な解繊であるためにコスト的にも非常に負担が小さく、経済性が 高いことも挙げられる。



<u>図2-103</u> 解繊繊維を塗布した繊維間の膜構造 <u>a:解繊時間1時間、b:解繊時間2時間、c:解繊時間4時間</u>

3)内装不燃ボード

3)-1 概要

無機系ボードの場合、大量生産/大量消費が原則となってくる。したがって、 新規生産手法による設備投資にはリスクが大きい。したがって、本事業におい ても簡便な手法あるいは、既存設備で生産できる手法が必要となってくる。そ こで、現時点では試作レベルでの生産であるが、可能な限り簡易な生産手法を 検証した。

3)-2 検証結果

「3)-2 内装不燃ボードの検証」で示したプロセスを、量産化に向けて改善

を試みた。図 2-104 に示すように、予備混練および混練を手動からディスパー および混練機を用いることとした。これにより量産化可能であることが検証で きた。



表面活性化処理、混練、振動鋳込成形によって、ある程度大きな試料の作 製、中量産体制を整えることは可能である。しかし、より量産化するために真 空混練機と簡易押出成形に展開を検討した。図 2-105 に量産性の向上を視野に 入れたプロセスを示す。

ラボレベルから大型ボードを作製するにあたり、粘性の高いスラリー(原料 粉とアルカリを混合したもの)の均一性を保ちながら脱泡することが非常に困 難となる。そのため、図 2-106 に示す真空混練機を用いた。ステンレス製の容 器に原料粉とアルカリ水溶液を投入する。捏和翼がモーターによって回転する ことにより、原料粉とアルカリ水溶液を混ぜる。このとき、容器内を密閉空間 とし、アスピレーターにより減圧雰囲気とする。これは、水の蒸気圧以上には 真空にしないことで、スラリーの水分を必要以上に飛ばさないという工夫のた めである。水分が不足すると、粘性が高くなるだけでなく、原料粉体同士の固 化が部分的に進行し、不均一な固化体となる。

真空混練機を用いて混練したスラリーは、所定時間後、成形用型に押し出す ことにより、脱泡状態を維持できる。型は、溶出反応を進行させる目的で、密 閉状態で所定温度に静置する。その後、乾燥を進行させる目的で、開放系で所 定温度に静置し、目的物を得る。

得られたボードは、希釈酸水溶液槽に所定時間浸漬し、造孔剤である炭酸カ ルシウムの溶解を促す。その後、蒸留水槽に繰り返し浸漬し、溶出したカルシ ウムイオンなどを洗浄除去する。

最後に、水分を除去する目的で、所定時間、所定温度に静置する。





図2-106 真空混練機

減圧下で混練することにより、手混練および振動成形では除くことができな かったボイド発生を抑えることができると考えられる。その結果、マトリック スとなるシリカ粒子表面同士が、アルカリ水溶液に濡れた状態で接触する。シ リカ粒子表面間の微小間隙において、アルカリ水溶液が高濃度で存在すれば、 シリカ粒子の溶解が促進される。そして、ケイ酸イオンが飽和溶解度に達すれ ば、シリカが再析出する。シリカ粒子間隙が小さければ小さいほど、溶解再析 出反応が有効に促進され、緻密なシリカの再析出物が得られる。これがシリカ 粒子同士をつなぐバインダーとなりうるので、上述したようにボイド発生を抑 えることが、重要となる。

さらなる量産性の向上を目指したプロセスの改善により、人手の改善、均質 性の改善が達成でき、コストおよび製品管理が容易になる。

イ. 天井部品の試作

1)高剛性化粧板

「1)-1 高剛性合板の試作」で述べた方法と基本的には同じ手法を用いて、 CNF/GF ハイブリッド繊維基材を用いたエポキシ基複合材料による高剛性化粧 板の試作を行った。CNF/GF プリプレグの製作方法は「1)-1 高剛性合板の試 作」で既に述べたので割愛する。プリプレグを図 2-107 のように重ね合わせて 積層したのち、硬化させることで高剛性化粧板の試作を行った。今回の化粧板 の試作には4枚のプリプレグを積層させることとした。



(a) Prepregs



(b) Lamination <u>図 2-107 プリプレグ</u>

積層板の硬化方法は図 2-108 に示す通り、積層したプリプレグと離型フィルム(テフロンシート)間に挟み、ホットプレスで加熱硬化させた。硬化条件は 0.5 MPa×130 ℃×120 分である。



図2-108 積層板の硬化方法

完全硬化後の複合材試作品の写真を図 2-109 に示す。本試作結果により、プ リプレグを任意形状、任意枚数積層することにより、容易に高剛性化粧板が作 成可能なことが明らかとなった。



図2-109 完全硬化後の複合材試作品の写真

1)-1 概要

プリプレグの量産検証にあたり、本年度は、管理しなければならないポイン トをピックアップした。

1)-2 検証結果

化粧板の製作については、既に述べたことと重複する部分が多いため、化粧板の製作フローだけを以下の通り示す(図 2-110)。



留意事項は以下の通りである。

① CNFのスプレーに水分散型を用いる場合、成形品の物性確保のため、水分 を完全に飛ばす必要がある。

- ② CNF のスプレーに有機溶媒分散型を用いる場合、揮発性有機化合物 (VOC)対策が十分に必要である。
- ③ プリプレグの保管には冷凍が必要なため、保管に注意する必要がある。またプリプレグは冷凍保存しても時間とともに劣化するため、有効期限があることに注意が必要である。
- ④ プリプレグの積層時に油(手油なども含む)の付着は積層欠陥の原因とな るため、施工管理には十分な注意が必要である。

2) グラスウール断熱材

2)-1 概要

グラスウールにおいては、増膜することが重要である点は前述した。ここ で、空隙にはばらつきがある点を想定し、大きな空隙にも対応すべく、表面に ナノサイズの毛羽立ちがあるサブミクロンサイズ繊維の可能性を評価する。今 年度はナノサイズの毛羽立ちがあるサブミクロンサイズ繊維の製造を検証し た。

2)-2 検証結果

ここでは、軽微に解繊した繊維(処理時間:1時間、2時間、4時間の3通 り)の形状を光学顕微鏡にて観察を行った(乾燥方法:熱乾燥、自然乾燥の2 通り)。さらに、解繊した繊維を断熱材サンプルに塗布し、空隙の微細化が可 能かどうかを検証した。塗布濃度は0.1wt%と0.5wt%の2通り、塗布量は10ml と30mlの2通りとした。

まず、軽微に解繊した繊維の顕微鏡写真を図 2-111 に示す。

解繊時間が短いほど、幅は繊維の形状を残したままで、繊維方向だけが切断 された繊維が多く観察された。また解繊時間が長いほど、繊維の形状を残した ものは少なくなり、繊維は細かくなることがわかった。





次に、解繊繊維塗布後の断熱材サンプルの観察結果を示す。

図 2-112 に懸濁液濃度(0.1wt%、0.5wt%)ごとの比較を示す。

懸濁液濃度が 0.1wt%の場合、乾燥条件、懸濁液塗布量、解繊時間に関わら ず、解繊繊維がベース繊維間にほとんど観察されなかった。これはおそらく懸 濁液濃度が低すぎたためと考えられる。懸濁液濃度が 0.5wt%の場合、解繊繊維 がベース繊維間に観察された。解繊繊維は、膜状の構造の中に空隙が存在する 構造を有していた。



<u>図2-112 懸濁液濃度ごとの繊維間の膜構造形成</u> <u>a:懸濁液濃度0.1wt% 解繊時間1時間</u> <u>b:懸濁液濃度0.1wt% 解繊時間2時間</u> <u>c:懸濁液濃度0.1wt% 解繊時間4時間</u> <u>d:懸濁液濃度0.5wt% 解繊時間1時間</u> <u>e:懸濁液濃度0.5wt% 解繊時間2時間</u> <u>f:懸濁液濃度0.5wt% 解繊時間4時間</u>

図 2-113 に膜構造を形成した 0.5wt% サンプルにおける解繊時間(1時間と4時間)の比較を示す。

解繊時間が短いと、ベース繊維間に粗い膜構造を形成し、空隙が生じやすい ように考えられる。一方、解繊時間が長いと、ベース繊維間に緻密な膜構造を 形成するために空隙が生じにくいと考えられる。



<u>図2-113</u> 解繊時間ごとの繊維間の膜構造形成 <u>a:解繊時間1時間、b:解繊時間4時間</u>

図 2-114 に膜構造を形成した 0.5wt% サンプルにおける塗布量(10ml と 30ml)の比較を示す。塗布量が多いほど、膜構造の形成量が増える傾向が見ら れた。



<u>図2-114 塗布量ごとの繊維間の膜構造形成</u> <u>a:塗布量10ml、b:塗布量30ml</u>

図 2-115 に膜構造を形成した 0.5wt% サンプルにおける乾燥方法(熱乾燥と自 然乾燥)の比較を示す。自然乾燥のほうが膜構造の空隙が多く生じていると考 えられる。熱乾燥ではベース繊維間に空隙のない膜を形成しやすいと考えられ る。

まとめると、懸濁液濃度が 0.5wt%、解繊時間 1 時間、塗布量 30ml、自然乾燥の条件がベース繊維間に粗い空隙のある膜構造を形成し、断熱材の空隙の細分化に適している条件であると推察される。



<u>図2-115 乾燥方法ごとの繊維間の膜構造形成</u> <u>a:自然乾燥、b:熱乾燥</u>
ウ. 床部品の試作

1)発泡 WPC フロア

1)-1 概要

射出成型による発泡手法として、化学発泡と微細発泡セル成形の比較を行った。

1)-2 検証結果

化学発泡と物理発泡で異なっている点は、化学発泡は、予め発泡剤とのブレンド工程、物理発泡は、成形時にガスを注入する点である。工程面だけを見れば、物理発泡の方が簡単ではあるが、特殊な設備を使用する点から、汎用性は低い。物理発泡は、空隙量を制御しやすい利点はあるが、(1)-①-ウ-1)の結果からも、化学発泡でも断熱性の確保ができることから、実用性を鑑み、WPCフロアには、化学発泡の方が適していると判断する。

2)ウレタンボード

2)-1 概要

ウレタンボードは、歴史ある素材で、CNF利用による大きな製造設備の変更 は難しい。そこで、原料ポリオールにあらかじめ混合することで、既存設備に て製造できることを実証した。

2)-2 検証結果

ウレタンボードの成形工程図を図 2-116 に示す。

硬質ウレタンフォームはポリイソシアネートとポリオールを、触媒(アミン化 合物等)、発泡剤(水、フルオロカーボン等)、整泡剤(シリコーンオイル)など と一緒に混合し、泡化反応と樹脂化反応を同時に行わせて得られる。



ア)調液

ポリオールにあらかじめ触媒、発泡剤、整泡剤等の助剤を添加し、混合機に て混合・調液する。

CNF は水分散体を、この調液工程にて予めポリオール原料に添加する。CNF 水分散剤中の水分は、発泡剤として発泡成形に寄与する。

()原料投入・温調

ポリオール調合液 (R液)、イソシアネート (I液)を温調タンクに投入、安定した反応を得る為に温度調節する。

り)吐出計量

メータリングユニットにてポリオール調合液、イソシアネートを規定比率に て吐出する。

エ)連続発泡(連続ラミネート法)

面材供給装置から繰り出された2枚の表面材の間に、ミキシングユニットに て混合した発泡原液を連続的に散布し、発泡させる。その後、ダブルコンベ アにより加圧されながら、自己接着性によってこれら三者が一体化した複合 材を連続的に製造する。

わ裁断

裁断機にて既定の寸法に裁断する。

か梱包

パレットに積載後、フィルム梱包する。

※ _____ 内は CNF 添加時の追加工程。

この様に、ポリオール原料にあらかじめ CNF 水分散体を添加・混合するこ とで、その後の混合~吐出・発泡以降の工程は、特に追加工程の必要は無 い。後に述べる CNF 添加ポリオールの粘度管理を行う必要はあるが、既存 の製造ラインを利用して製造できることが確認された。

3)セルロース系断熱材

(1) ②アに準拠

エ.開口部品の試作

ここでは、(1)-①-エ-2)にて提示した CNF 中間膜利用した開口ガラス部品の生産手法を提示した。

CNF シートを用いて3層ガラスの試作体を製作した。入手可能な CNF シート

のサイズが A4 版に限られるため、実用サイズとはならない。通常の複層ガラス と同様に1次シールとしてブチルゴムを使用し、2次シールとしてシリコンシ ーラントを用いた。眺望性もそん色なく、外観はガラスを中間膜として用いた通 常の3層ガラスと同じで、エッジを見なければ多層ガラスであることを意識さ せない物であった(図 2-117)。



図2-117 多層ガラス試作体(左)およびコーナー部(右)

窓の断熱性能をシミュレーションにより評価した。W640×H1170[mm]の APW430 ツーアクション窓(半外付納まり)を解析対象とした。境界条件は室外 側表面熱伝達率;25.00 [W/(m2・K)]、室内側表面熱伝達率;7.69 [W/(m2・K)]、 室外側雰囲気温度;0 [℃]、室内側雰囲気温度;20 [℃]、ガラスの仕様として はダブル Low-E ガラス (E3+G35+E3) アルゴンガス入ブルーとした。 図 2-118 から図 2-121 に窓周りの温度コンター図を示した。ガラスの中央部での 温度は複層ガラスで室内 16.9℃、屋外 1.0℃であるのに対して、3 層ガラスにす ると屋内 18.5℃屋外 0.5℃となった。



解析対象 伝熱開口 W× H;640× 1170[mm] 境界条件/JIS 設定置 室外側表面熱伝達率;25.00 [W/(m2・K)] 室内側表面熱伝達率;7.69 [W/(m2・K)] 室外側雰囲気温度;0 [℃] 室内側雰囲気温度;20 [℃] ガラス仕様;ダブル Low-E ガラス (E3+G35+E3) アルゴンガス入ブルー

図2-118 複層ガラスの断熱性



解析対象 伝熱開口 W× H;640× 1170[mm] 境界条件/JIS 設定置 室外側表面熱伝達率;25.00 [W/(m2・K)] 室内側表面熱伝達率;7.69 [W/(m2・K)] 室外側雰囲気温度;0 [℃] 室内側雰囲気温度;20 [℃] ガラス仕様;ダブル Low-E ガラス (E3+G35+E3) アルゴンガス入ブルー

図2-119 ガラス3層ガラスの断熱性

	6/4-501 (4-50)
縦部吊元	
ダブルLow-Eガラス (E3+G17+0.1+G17+E3) 日射遮蔽型 アルゴンガス入ブルー ウォームエッジ	0.5°C 18.5°C
ダブルLow-Eガラス (E3+G17+0.1+G17+E3) 日射遮蔽型 アルゴンガス人ブルー スチールスペーサー	0.5℃
ダブルLow-Eガラス (E3+G35+E3) アルゴンガス入ブルー ウォームエッジ	Jean

解析対象 伝熱開口 W× H:640× 1170[mm] 境界条件/JIS 設定置 室外側表面熱伝達率;25.00 [W/(m2・K)] 室内側表面熱伝達率;7.69 [W/(m2・K)] 室外側雰囲気温度;0 [℃] 室内側雰囲気温度;20 [℃] ガラス仕様;ダブル Low-E ガラス (E3+G35+E3) アルゴンガス入ブルー



Alise A	n (in *-m)) 1 m *-m))	67 37 37 17 18 13 13 14 15 15 17 38 18 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19
縦部戸先		
ダブルLow-Eガラス (E3+G17+0.1+G17+E3) 日射嘉義型 アルゴンガス入ブルー ウォームエッジ	0.5°C 18.5°C	
ダブルLow-Eガラス (E3+G17+0.1+G17+E3) 日射瘟薮型 アルゴンガス入ブルー スチールスペーサー	0.5°C	
ダブルLow-Eガラス (E3+G35+E3) アルゴンガス入ブルー ウォームエッジ	1.0°C	

解析対象 伝熱開口 W× H;640× 1170[mm] 境界条件/JIS 設定置 室外側表面熱伝達率;25.00 [W/(m2・K)] 室内側表面熱伝達率;7.69 [W/(m2・K)] 室外側雰囲気温度;0 [℃] 室内側雰囲気温度;20 [℃] ガラス仕様;ダブル Low-E ガラス (E3+G35+E3) アルゴンガス入ブルー

図2-121 フィルム3層ガラスの断熱性

複層ガラスと3層ガラスでは同じ窓枠構造のため、窓枠部分の差は見られないが、ガラスの表面の温度は複層ガラス 16.9℃、3層ガラス 18.5℃と差がみられる。エッジ構造をスチールスペーサとするかウォームエッジとするかでガラス面の差は殆どなかった。窓の断熱性はガラスによって支配される。3層ガラス にすることで、断熱性能の向上が確認できた。

(2) 内装部品における断熱性向上に関する技術開発

①部品における断熱性検証

ア.内壁利用における基礎評価

1)内装不燃ボードの断熱化

(1)-①-ア-3)テーマで実施する検討に加え、CNF 添加による化粧材の施工 性に関する検証を実施した。

1)-1 概要

石膏ボード等無機系の素材は、表面硬度や吸水等の課題があり、素地利用を しない。一方、本事業開発品は、高い表面性を有している。そこで、将来的な 実用性も鑑み、ここでは、素地利用における検証を実施した。

1)-2 検証結果

作製した無機ボード(開発品)の外観写真を図 2-122 に示す。また、石膏 ボードとの比較をした結果を表 2-21 に示す。開発品の乾燥後の強度は 77.2 MPa であり、市販石膏ボードと比較して十分に高い。24 時間浸水させた後の開 発品の強度は若干減少するものの、十分な強度を保っている。また、開発品の 親水後の膨張は無く、吸水率は石膏の 1/10 程度にとどまる。1500 ℃ で 5 分間 加熱後の表面変化はなく、その後 20 ℃ の水に浸水させても熱衝撃で割れるこ とは無かった。

石膏ボードは給水すると自立も難しく、乾燥後も変形やオォーターマーク が消えない。一方で開発品は特に変化がなく、耐水性が高いことが確認でき た。さらに、耐火性、熱衝撃に関してもセッコーボードは変形や表皮の変形が あったが、開発品は大きな変化がなく、耐火性の高さが検証できた。以上のこ とから、市販石膏ボードと比較して開発品の無機ボードは、十分な強度を有 し、水への耐久性も高いと言える。



図2-122 開発品無機ボードの外観写真

<u>表2-21 石膏ボードとの比較</u>

	強度 (乾燥後)	強度 (24時間 浸漬後)	浸水後の膨 張	全吸水率	表面吸水率	耐火性(約 1500 ℃で5 分加熱後)	熱衝撃(左 加熱後、20 ℃の水に浸 漬)
開発品	77.2 Mpa	69.5 Mpa	無し	1%	0.1%	表面変化 無し	変化無し
石膏ボード	1.6 Mpa	約1MPa以下	有り	10%	2%	表面変化 有り	ひび割れと 崩れ

2)ウレタンボードの高断熱化

ウレタンボードにおいて、CNF 添加が断熱性に及ぼす効果は、「補強による 空隙量の増加」と「空隙の安定化(微細化、均質化、独泡化等)」である。こ こでは、これら効果に対し、CNF 添加量が及ぼす効果を明らかにした。CNF を 添加することで、製品レベルでの実用性できる条件にてサンプル体にて、目標 熱伝導率(0.033W/mK)を確保した。

2)-1 CNF 添加量と補強効果

2)-1-1 概要

CNF 添加量による補強効果の検証を量産手法に準拠した製造方法を用い、実施した。

2)-1-2 検証結果

◆材料

使用した処方は(1)-①-ウ-2)-1に準拠した。

但し CNF の添加率を原料総重量に対し、

(ア)0.03wt% (対ポリオール重量比 0.1wt%)

(付)0.06wt% (同 0.2wt%)

(ウ)0.09wt% (同 0.3wt%)

とし、CNF の添加率が物性に及ぼす影響を評価した。

2)-3 で後述する様に、量産を想定した場合、ポリオール粘度が管理ポイン トとして重要となる。そこで本評価では、TEMPO 触媒酸化法により繊維幅 (径)が細く均一で、粘度調整が容易な市販素材、第一工業製薬社製水分 散 CNF (Rheocrista I-2SX)を用いた。使用した CNF の性状を表 2-22 に示 す。

表2-22 使用したCNFの性状(第一工業製薬社カタログより)

品番	濃度(%)	繊維長	繊維幅(nm)
I-2SX	2	非公開	4~10

◆検証条件

(ア)試験体作製方法

試験に用いるウレタン成形体の作製方法(フロー)は、図 2-123 の通りとした。

(条件詳細は、2)-3 参照。)



図2-123 ウレタン成形体の作製方法

(们) 圧縮強度試験

(1)-①-ウ-2)に準拠。

◆結果と考察

ウレタンフォームの圧縮強さは、その密度が高くなるに伴い、指数関数 的に増大する。これを裏付けるデータとして、図 2-124 にブランクフォー ム(CNF 添加なし)の密度別圧縮強度を示す。なお各試験体の密度は、成 形型枠への字樹脂投入量で調整した。

この図が示す通り、圧縮強度の大小は、フォームの密度(すなわち発泡倍率)が支配的であり、原料組成の変更によって圧縮強さを増大させることには限界があった。



図2-124 密度別ウレタンフォームの圧縮強度(CNF 添加なし)

そこで CNF 添加によるウレタンフォームの補強に対する効果の検証を試 みた。ここで図 2-125 に樹脂投入量と密度の関係ならびに、密度 38 のブラ ンクフォームと同一条件にて作成した CNF 添加フォームの、CNF 添加率別 の樹脂投入量と密度の関係を示す。樹脂の密度は樹脂投入量に応じて直線的 な相関があり、CNF 添加した場合の密度も、ブランクの樹脂投入量と密度の 関係の直線上から大きく変化することはなかった。このことから今回の CNF 添加系において CNF がウレタンの硬化反応に対して著しく影響している可 能性は少ないと考えられる。



図2-125 型への樹脂投入量と発泡体密度の関係

次に、これら CNF 添加フォームの CNF 添加率別の圧縮強度試験結果を図 2-126 に示す。



この結果では、僅か 0.03%の CNF 添加で、フォームの圧縮強度が約 20% 増大していることが判る。ここでは CNF のネットワーク構造による補強 が、効果を発現していると推定される。

ここで、ウレタンフォームの密度と圧縮強度の関係についての近似曲線 と、CNF 添加品の強度を比較したグラフを図 2-127 に示す。



図2-127 ウレタンフォームの密度・圧縮強度の関係とCNF 添加品強度

同グラフ上では、CNFを添加したフォームの圧縮強度は、ブランクフォームの密度と圧縮強度の関係を示した近似曲線より上側に現れており、同一密度で比較した場合、CNF添加品の方が圧縮強度が高く、特に CNF添加僅か0.03%試験体で大きな補強効果が得られていることがわかる。

よって、断熱性を向上させるため、空隙量の増加させ密度が低下した場合でも、CNFの添加により、一定のフォーム強度を維持する事が可能であると 推定される。

但し添加率が 0.03wt%を上回ると、(ブランクより高い数値を示してい るものの、)CNF 添加率の多い試験体ほど、圧縮強度が低下していく傾向 を示した。圧縮強度低下の原因としては、(1)-①-ウ-2)-1 で考察した様 に、やはり CNF の添加量増に伴うポリオール側原料粘度の上昇と、CNF 間 の相互作用が考えられる。

ポリオール側原料(R液)の粘度が上昇すると、低粘度のイソシアネート (I液)とは均一混合・均一分散がしにくくなり、その結果硬化不良や組織 の不均一化によって、樹脂強度の低下を引き起こしている可能性がある。ま た、CNF同士の絡まりや結合が増加することで、CNFとウレタンとの結合 が減少し、強度を低下させている可能性も考えられる。

CNF のネットワーク構造による補強効果を最大限引き出す為には、適切 な CNF 種類の選択と適正な添加量による、原料の粘度管理が重要であり、 そうした条件の見極めが今後の課題であるといえる。

2)-2 CNF 添加量と断熱効果

2)-2-1 概要

CNF 添加量による断熱効果の検証を量産手法に準拠した製造方法を用い、実施した。

2)-2-2 検証結果

◆材料

(2) -①-ア-2)に準拠。

◆検証条件

(ア)試験体作製方法

(2) -①-ア-2)に準拠。

(4)熱伝導率測定

ウレタンにおける CNF 断熱性向上効果の確認は、熱伝導率測定により行っ

た。以下に試験条件を示す。

①測定方法; 熱流計法(HFM法、JIS-1412-2に準拠)
②試験片寸法: 200L×200W×30T mm

③測定方向; ⊥ (発泡方向に対して垂直方向)

④平均温度; 23℃

⑤使用装置; 英弘精機社製 オートラムダHC074 (図 2-128)



図 2-128 熱伝導率測定装置

⑥算出方法;

加熱板と冷却熱板の間に試験体をセット後、温度を一定 に保ち定常状態に達した際の、試験体両側の温度差、熱 流計で測定した試験体を通過した熱流密度及び試験体 の厚さから、熱伝導率λ(W/m・K)は次の式によって 算出する。

 $\lambda = q \cdot d / \Delta T$

q ; 試験体を通過した熱流密度(W/m²)

- d : 試験体の平均厚さ(m)
- ΔT;試験体両側の温度差(K)

◆結果と考察

発泡フォームの CNF 添加率別熱伝導率試験結果について、平均値比較を 図 2-129 に、熱伝導率の各実数値を密度と対比しプロットしたグラフを図 2-130に示す。



図2-129 CNF 添加率別ウレタンフォームの熱伝導率(平均値比較)



図2-130 CNF 添加率別ウレタンフォームの熱伝導率(実数値比較)

僅か 0.03%の CNF 添加で、フォームの熱伝導率が平均値で約 14%低下していることがわかる。各実数値についても、CNF 添加したフォームの熱伝導率について、目標値の 0.033W/mK をいずれも大きく下回っており、実数値の最大値比較では、Blank で 0.032W/mK、CNF0.03%添加で 0.025W/mKと、目標値となる 0.007W/mK 削減が達成されている。

但し添加率が0.03wt%を上回ると圧縮強度と同様、(ブランクより良好 な数値を示しているものの、)CNF添加率の多い試験体ほど、断熱性が低 下(熱伝導率が上昇)していく傾向を示した。

図 2-131~図 2-133 にウレタン発泡体断面の SEM 画像を示す。



図 2-131 ウレタン発泡体断面の SEM 画像 (Blank)



図2-132 ウレタン発泡体断面の SEM 画像 (CNF0.03%)



図2-133 ウレタン発泡体断面のSEM 画像(CNF0.07%)

これら SEM 画像では明確な違いは確認できないが、CNF 添加による熱伝 導率の低下は、セルの微小化・均質化によるセル内ガス層の対流熱減少が原 因だと考えられる。セルの微小化・均質化は、ポリオールの増粘によりセル の成長におけるセルどうしの合一が抑制されたことで発現したものと考え られる。

しかし、CNF の添加率を増加させた場合増粘が過剰になり、セルの微小 化・均質化が妨げられて熱伝導率への寄与が低下したと予想される。

今回の検証結果では、CNF 添加量が増加すると、熱伝導率が上昇すると 共に、測定値のバラつきが増加する点から、CNF 添加量 0.03% が最もセル 形成安定に寄与し、この結果は前述の圧縮強度結果からも示唆される。

CNF による断熱性改善効果を最大限に引き出す為には、補強効果の最大化と同様、適切な CNF 種類の選択と適正な添加量による、原料の粘度管理が重要であり、やはりこれら条件の見極めが今後の課題であるといえる。

2)-3 CNF 添加ウレタンボードの試作

2)-3-1 概要

製造ラインに準拠した手法で、ウレタンボードの試作を実施し、製造におけ る管理ポイントを構築した。

2)-3-2 検証結果

◆管理のポイント

前述の通り、ポリウレタン発泡体はポリオール側原料(R液)とイソシア ネート(I液)が均一に混合・反応した場合に、最も高い強度を発現する。 表 2-23、図 2-134 に CNF(第一工業製薬社製、I-2SX)を添加した、ポリオ ール側原料の添加率別粘度を示す。CNFをポリオール側原料に添加すると、 その高い増粘効果により R液の粘度が上昇する。

CNF 添加による R 液の増粘が進むと、低粘度の I 液とは混ざりにくくなり、均一な CNF の分散を妨げるだけでなく、ウレタン反応自体を阻害し、 硬化不良や組織の不均一化により、強度や断熱性等、期待される性能を実現 できなくなる可能性がある。

また、CNF 添加ポリオールはチキソトロピー性を有するために、表 2-23 の様に回転数に応じて粘度が変化する。この特性は製造工程における吐出圧 の設定にも影響する。

安定的なフォーム性能を得るには、添加可能な CNF の量及びその粘度を 見極めると共に、ウレタン製品を製造する際にも、CNF 添加ポリオール原料 の粘度を、品質管理項目として監視していく必要がある。

CNF 添加量		测空泪库	粘度[mPa•s]			TI 値
対PO	対総原料	側上值及	60rpm	12rpm	бrрт	[6/60rpm]
0.00/	0.000/	20°C	206	206	203	0.99
0.0%	0.0% 0.00%	30°C	117	120	120	1.03
0.1%	0.10/ 0.020/	20°C	546	980	1,380	2.53
0.1% 0.03%	0.03%	30°C	410	760	1,100	2.68
0.20/	0.060/	20°C	1,350	3,000	4,250	3.15
0.2% 0.06%	30°C	1,130	2,600	3,800	3.36	
0.3%	0.000/	20°C	2,400	6,200	10,000	4.17
	0.09%	30℃	1,830	4,900	7,400	4.04

<u>表 2-23 CNF 添加量別 R 液粘度</u>



<u> 図2-134 CNF 添加量別R 液粘度</u>

◆ボードの試作

(ア)ボード作製方法

実際の製造ラインを想定し、成形の際に型締め機を使用、型への原料投 入後に発泡する基材を上面から加圧する事により、ボード状の成形試作品 を得た。

使用した成形用型締め機を図 2-135 に示す。



図 2-135 成形用型締め機

試験に用いるウレタン成形体の作製方法(フロー)を図 2-136 に示す。



図2-136 ウレタンボード試作品の作製方法

①金型加温

金型を40℃に加温する。

②R液調合

ベースのポリオールを主としたR液(後に添加する水分散CNF中の水を除

く)を調液、ホモミキサーで撹拌する。

③CNF添加

R液に水分散CNFを添加し、ホモミキサーで撹拌する。

④流し込み成形

CNF/R液混合物にイソシアネート(I液)を添加し撹拌後、直ちに型 (400×400×50mm)に流し込む。

⑤型締め・加圧

40℃で15分間加熱する。

⑥脱型

硬化反応が完了し粗熱が取れてから脱型する。

図 2-137 に CNF 添加フリー発泡ウレタン試験体の写真を示す。



図2-137 型締め機使用時の成形体

(イ)試作品の展示

同試作品は、東京ビッグサイトで開催された、環境とエネルギーの未来展 「エコプロ 2017」の環境省ブース「セルロースナノファイバーの社会実装 に向けた取組」の中で展示された。その時の模様を図 2-138、2-139 に示 す。



図2-138 エコプロ2017 環境省ブース



- イ. 浴室壁利用における基礎評価
- 1)ウレタンボードの高断熱化

※「(2)①ア2)」テーマで実施する検討と同じ。

2)無機ボードの高断熱化

※「(1)①ア3)」テーマで実施する検討と同じ。

ウ. 浴室天井利用における基礎評価

1)FRP素材の高剛性化

2mm厚みでも、4 mm FRP と同等の剛性が確保できる CNF 利用の FRP で実現した。

- 1)-1 FRP 素材の試作
- 1)-1-1 概要

CNF だけからなる軽量高剛性なコア部材に、ガラス不織布とエポキシからなる外皮を貼りつけたサンドイッチ平板を用いる手法にて検証した。

1)-1-2 検証結果

◆材料

実用化を想定し、市販の素材を利用した。

(コア材)

水分散 CNF(WMA-10010、スギノマシン)

(外皮)

GFマット(WBC000103、サンライト)

フィルム状エポキシ(DRS-028、サンユーレック)

◆検証条件

CNF だけからなる軽量高剛性シートの引張試験結果に基づき、軽量高剛性な CNF コア材を用いたサンドイッチ平板による曲げ剛性の増加量について理論検 討を実施した。

◆結果と考察

(1) CNF だけからなる軽量高剛性シートの製作

FRP 素材の高剛性化を目的として、CNF だけからなる軽量高剛性なコア部材の試作を実施した。試作には吸引濾過法を採用した。吸引濾過には図 2-140 に示すような吸引ろ過瓶にブフナーロート(PTFE メンブレンフィルタ使用)を設置し、CNF 懸濁液(1wt%)15gを吸引濾過することで製作した。



図2-140 吸引ろ過に使用した装置

このとき、ブフナーロートの口径に合わせてフィルタをハサミで切り、フィル タが折れ曲がれないようにロート内に入れ、CNF 懸濁液を注入する際には、気 泡が入らないようにガラス棒などのガイドを利用して注入するようにした(図 2-141)。



図2-141 吸引方法

CNF 懸濁液注入後、ごみの付着していないゴムシートをブフナーロートの上 に乗せ、さらにゴムが吸引されるのを防ぐために、ゴムシートの上に金属板を乗 せた。適切な吸引圧力は、CNF 懸濁液を構成する溶媒の種類によって異なる。 これは、減圧しすぎると沸点が低下して大気温度以下となり、気泡が CNF マッ ト内部に在留することがある。今回は水分散 CNF を用いたため、吸引のための 差圧は 0.6 atm とした。吸引濾過中の様子を図 2-142 に示す。



図2-142 吸引濾過中の様子

吸引によって、懸濁液はゲル状となる(図 2-143 参照)。このとき、吸引条件 によって CNF マットの最終厚さを調整することができる。今回は、CNF からな るゲル厚さが 1mm 程度になったところで試作は終了とした。ゲル厚さが 1mm 程度の場合、最終的な CNF シート厚さは 30~50μmとなった(図 2-144 参照)。



図 2-143 CNF 懸濁液



図2-144 CNFシート (ウエット)

CNF シートの乾燥方法は次の通りである。PTFE メンブレンフィルタにより CNF シートを挟み込み、乾燥中の変形を防ぐために重量をかけながら水分を大 気環境下で1日蒸発させたのち、CNF マットを PTFE メンブレンフィルタとと もにホットプレスで110℃×10分でプレスし、最後にフィルタを剥がすこととし た(図 2-145 参照)。



図2-145 CNF シート (ドライ)

(2) 引張試験結果

サンドイッチ平板のコア材部分に用いる CNF シートの代表的な応力-ひずみ 線図を図 2-146 に、測定データを整理した結果を表 2-24 に示す。



表 2-24 測定データ結果

ヤング率	引張強度	破断ひずみ	密度
7.20 GPa	73.8 MPa	1.49 %	0.92 g/cm^3

(3) サンドイッチ平板の曲げ剛性

今回得られた CNF コア材のヤング率は、チョップドスプレーによって得られる一般的な GFRP 平板(面内等方)のヤング率と同程度である。一方、その比重は約 1/2 である。この軽量高剛性 CNF コア材を用いて作製可能なサンドイッチ 平板の曲げ剛性について理論検討する。

一般的な 4mm 厚の GFRP 平板に対し、1mm 厚の GFRP 平板 2 枚(計 2mm)
と CNF コア材からなるサンドイッチ平板の剛性に関して比較検討する。まず、
4mm 厚の GFRP 平板の単位幅あたりの曲げ剛性は、

$$E_g I_g = E_g \frac{h^3}{12}$$

ここで、Eg は GFRP 平板の弾性率、Ig は GFRP 平板の断面二次モーメントであり、h は GFRP 平板の板厚(= 4 mm)である。

一方、サンドイッチ平板の単位幅あたりの曲げ剛性は、

$$E_s I_s = E_c I_c + E_g I_g \times 2 = E_c \frac{t^3}{12} + E_g \left(\frac{(h/4)^3}{12} + \left(\frac{t}{2} + \frac{h}{8}\right)^2 \left(\frac{h}{4}\right) \right) \times 2$$

ここで、Ec は CNF コア材の弾性率(\cong Eg)、Ic は複合材料の断面二次モーメントであり、t は CNF コア材の板厚である。このとき、4mm 厚の GFRP 平板と、計 2mm 厚の GFRP 平板を持つサンドイッチ平板の剛性が等しくなるためには、

$$E_g \frac{h^3}{12} = E_c \frac{t^3}{12} + E_g \left(\frac{(h/4)^3}{12} + \left(\frac{t}{2} + \frac{h}{8}\right)^2 \left(\frac{h}{4}\right) \right) \times 2$$

 $E_c \cong E_g$ に留意して上式を整理すると、

$$h^{3} = t^{3} + \left(\frac{h^{3}}{32} + \left(\frac{t}{2} + \frac{h}{8}\right)^{2} \left(\frac{h}{2}\right)\right)$$

この解は t=h/2 となる。

以上より、CNFからなる軽量高剛性コア材(厚さ2mm)を用いることで、計2mm 厚のGFRP(サンドイッチ平板の厚さは4mm)でも、4mm厚のGFRPと同等の曲げ剛性の確保が可能であることがわかる。

2)吹付ウレタンの高断熱化

吹付ウレタンにおいて、CNF 種類(形状、サイズ)が施工性及び断熱性に及 ぼす効果を明らかにし、製品としての実現が可能な条件にて作成したサンプル で、目標熱伝導率(0.033W/mK)を確保した。

2)-1 CNF 種類による断熱性への影響

※レシピ評価等は、(1)-①-ウ-2)と同じで、目標熱伝導率は確保。

2)-2 CNF が施工性に及ぼす影響

2)-2-1 概要

前述したとおり、レシピに関しては、ボード系ウレタンと同じであるが、吹 き付けウレタンでは、フリー発泡である点が、ボードと大きく異なる。ここで は、発泡の状態が性能に及ぼす影響を検証した。

2)-2-2 検証結果

◆材料

(2) -①-ア-2)に準拠。

CNFには第一工業製薬社製水分散CNF(Rheocrista I-2SX)を用いた。添加率は原料総重量に対し0.03wt%とした(対ポリオール重量比で0.1wt%)。

◆検証条件

(ア)試験体作製方法

(1)-①-ウ-2)に準拠。

吹付ウレタンを想定して、型への流し込みによるフリー発泡にて成形を行った。

(们) 圧縮強度試験

(1)-①-ウ-2)に準拠。

(ウ)熱伝導率測定

(2) -①-ア-2)に準拠。

◆結果と考察

CNF を添加したウレタンフリー発泡体の物性試験結果を、表 2-25 に示す。

		密度	圧縮強度	熱伝導率
		$[kg/m^3]$	[kPa]	[W/mK]
CNF0.03%	1	35.82	179.7	0.0304
	2	33.62	218.0	0.0334
	3	36.26	182.0	0.0336
	平均	35.23	193.2	0.0325

表 2-25 CNF 添加ウレタンフリー発泡体の物性試験結果

この結果では、熱伝導率は平均値で 0.0325 W/mK となり、目標である 0.033 W/mK を達成しているが、試験体の中には 0.033 W/mK を超えるもの がある。

密度や圧縮強度データのバラつきも大きく、フリー発泡では、成形(引いては吹付け施工)の状況次第で、発泡セルの形成状態が大きく変動する と考えられる。

ここで、フリー発泡体及び型締め発泡体の、水平方向断面と垂直方向の 断面 SEM 画像を図 2-147、図 2-148 に示す。



<u>図2-147 フリー発泡体断面のSEM 写真(左が水平方向、右が垂直方向)</u>



図2-148 型締め発泡体断面のSEM 写真(左が水平方向、右が垂直方向)

これによると、ウレタンボード成形を想定した型締め成形発泡体の断面 は、水平断面・垂直断面共に、球形のセル形成状態を示しているが、吹付 け施工を想定したフリー発泡体の断面は、発泡方向と平行な垂直断面で細 長いセルを形成している。

細長いセルの形成は、セル内ガスの対流による熱伝導による熱伝導率を 上 昇させる。また加圧工程のないフリー発泡は、セルの欠損や部分的な 疎密が発生するリスクも大きい。

対策としては、成型後の硬化早期時にスキン層を形成させ、セルの欠損 や 径の不均一化を防ぐほか、セル内の断熱ガスのフォーム外へ抜けを抑 制することが重要となる。次年度に向けて、スキン層形成による性能安定 化を図る。

2)-3 低強度材料の強度特性評価手法の検討

2)-3-1 概要

JIS 規格において、発泡プラスチックの圧縮特性を評価する方法が規定されているが、評価項目の変形率、圧縮強さ、10%変形圧縮応力が主であり、CNF 添加の影響の確認に必要なセル形状、セル壁の変形挙動の詳細を評価することが難しい。特に、強度の低い材料については、それが顕著であり、材料開発に当たり、強度特性を評価する手法を検討した。

- 2)-2-2 検証結果
- ◆材料
 - (1)-①-ウ-2)に準拠。

CNFにはスギノマシン社製水分散 CNF(BiNFis WMa-10010(標準))を用いた。添加率は原料総重量に対し 0.18wt(固形分)% とした。

◆検証条件

(ア)発泡体作製方法

(2) -①-ア-2)に準拠。

密度の影響を確認する為、異なる3種のフォーム材(発泡体 No.65、 55、45)を作製すると共に、CNFの効果確認用に、発泡体 45 ベースに CNF 0.18%を添加したフォーム材(発泡体 No.45CNF)を作製した。 (1)試験方法(圧縮試験)

試験片を 30 mm×30 mm×30 mm サイズに機械加工(フライス)により作 製し、変形速度 3 mm/min で圧縮試験を行った。温度は室温環境下で行 い、25℃ 程度である。ひずみ 80%まで圧縮を行った。

フォーム材の場合、変形速度を変化させると、材料そのものの変形速度 依存性およびフォーム中の気体によるダンバー効果により、JIS 規格の評 価項目、変形率、圧縮強さ、10%変形圧縮応力に加え、プラトー応力も増 加すると推定される。そこで、変形速度を 30 mm/min にした実験を行っ た。また、試験片サイズが規格通りに設定できない場合もあり、試験片サ イズの影響も調査した。

◆検証結果

(ア)3 mm/min の圧縮試験結果

結果を図 2-149、表 2-26 に示す。プラトー応力に注目すると、密度が大 きくなるとともに(発泡倍率が小さくなるとともに)、プラトー応力およ び応力ーひずみ曲線の初期の傾きは明確に増加していった。特に、No.45 (図中の黒線)に対して、CNFを添加した No.45CNF(図中の赤線)で は、CNFを添加することにより、プラトー応力による傾きは小さくなり、 より一定の応力で圧縮していく。特に、ひずみ 0.3~0.8 では、大きな差が みられた。ただ、密度の差は、No.45(図中の黒線)が40 kg/m³に対し、 No.45CNF は 38 kg/m³であるので、その影響も考えられる。さらに、圧縮 の後半には急激に応力が大きくなる「緻密化領域」と呼ばれる領域が現れ るが、密度が大きい(発泡倍率が小さい)No.65 では、ひずみ 0.5 を越える と、応力が大きくなり始めた。これは、他の発泡倍率の試験片より早い始 まりであった。

フォーム材料では一般に、あまり応力が増加せずに、試験片の変形が進 むプラトー応力がみられるが、結果をみると、材料によって変形抵抗が大 きい場合(明確に傾きがみられる場合)があり、プラトー応力およびその 推移(傾き)がウレタンフォームの強度評価する際に重要な点であると考 えられる。また、緻密化領域の早い始まりもウレタンフォームのセル変形 挙動を評価するうえで重要であることがわかった。



図2-149	応力-ひずみ線図の比較(変形速度 3mm/min)
	(一回目は実線、二回目は破線)

<u>表 2-26 各発泡体の圧縮試験結果(変形続度 3mm/min)</u>

発泡体	本	密度	弾性率	変位	応力 σ ₁₀ (*)
No.		(kg/m^3)	(MPa)	(mm)	(kPa)
65	1	51.54	8.077	3.227	319.6
03	2	51.72	8.303	3.348	329.7
55	1	42.61	4.067	3.352	188.8
22	2	43.49	4.719	3.335	210.9
45	1	40.93	3.066	3.566	163.5
43	2	40.44	3.890	3.351	168.3
45 CNE	1	38.03	2.644	3.419	140.2
45CNF	2	37.30	3.001	3.324	150.4

(*)歪み 10%の応力

(イ)30 mm/min の圧縮試験結果

30 mm/min の圧縮試験結果を図 2-150、表 2-27 に、各変形速度の応力-ひずみ線図の比較を図 2-151 示す。用いたフォーム材においては、No.65、 55 では、変形速度とともに、プラトー応力が若干上昇しているが、 No.45、45CNF では、ほとんどその上昇はみられなかった。No.45CNF では セルが微細化し、ダンパー効果が大きくなり、プラトー応力が上昇するこ とが想定されたが、結果は異なるものであった。



発泡体		密度	弾性率	変位	応力 σ ₁₀ (*)
No		(kg/m^3)	(MPa)	(mm)	(kPa)
65	1	51.95	8.221	3.528	349.7
03	2	51.56	8.934	3.284	362.6
55 -	1	43.58	4.297	3.817	206.1
	2	43.96	4.952	3.300	224.3
15	1	41.64	3.419	3.620	168.5
43	2	40.78	3.717	3.445	178.8
45CNF	1	38.80	2.692	3.495	149.4
	2	37.88	3.103	3.507	158.6

表 2-27 各発泡体の圧縮試験結果(変形速度 30 mm/min)

(*) 歪み 10%の応力



密度が異なる3種のフォーム材および CNF を添加したフォーム材を用いた結果では、密度とともに、規格の変形率、圧縮強さ、10%変形圧縮応

カ、プラトー応力は増加した。変形速度とともに、密度が異なる3種のフ オーム材の規格の変形率、圧縮強さ、10%変形圧縮応力、プラトー応力は 増加した。これらは想定通りであった。

一方で、想定通りで無かったのは、CNF を添加することにより、プラ トー応力が増加せず、変形速度による差異も見られなかった。これらの原 因として考えられるのは、CNF 添加量過多による分散不良、それに関連し て材料の不均一や異方性である。データ数不足であるため、次年度は、必 要なパラメータを振りながらサンプル数を増やし、要因を詳細に調べてい く。 ②各種内装部品の試作

ア.内壁部品の試作

1)内装不燃ボード

(1)②アに準拠

2)ウレタンボード

(1) ②アに準拠

イ. 浴室壁部品の試作

1)内装不燃ボード

(1) ②アに準拠

2)ウレタンボード

(1) ②アに準拠

ウ. 浴室天井部品の試作

1)CNF 補強 FRP

1)-1 概要

FRP の利用にあたり、本年度は、管理しなければならないポイントをピック アップした。

1)-2 検証結果

CNF からなる軽量高剛性なコア材を用いた FRP サンドイッチ平板を試作した。コア材については、「ウ 1)-1 FRP 素材の試作」と説明が重複するため割愛する。外皮については、GF 不織紙とエポキシフィルム(ビスフェール A型、目付 28g/m²)を積層し、110 ℃×0.5 MPa×20 分でホットプレスを用いてプリプレグを成形した。この状態では、エポキシ樹脂は完全硬化しておらず、タック性がある状態である。この GF/Epoxy プリプレグ 2 枚の間に CNF シートを挟み、それを離型フィルム(テフロンシート)間に挟んだうえで、ホットプレスで加熱硬化させることでサンドイッチ平板を試作した(図 2-152 参照)。硬化条件は 0.5 MPa×130 ℃×120 分とした。


図2-152 サンドイッチパネル構成

得られた平板を図 2-153 に示す。余計な GF/Epoxy 部分を切り出して完全な サンドイッチ平板としたものを図 2-154 に示す。



図2-153 サンドイッチパネルプリプレグ



図2-154 サンドイッチパネル

留意事項は以下の通りである。

- CNFコア材の試作では吸引濾過瓶を使用したため、製作可能なサイズに限 界があったが、バキュームプレートを用いることで数 10cm 角への大型化は 可能である。
- ② CNF コア材の吸湿防止のため、GFRP 外皮の使用は不可欠である。GFRP 外皮の高品質化にはゲルコートなどの従来技術が問題なく活用できる。
- ③ 本試作のように外皮にプリプレグを採用する際は、その保管には冷凍が必要であるが、プリプレグは冷凍保存しても時間とともに劣化するため、有効期限があることに注意が必要である。
- ④ 本試作のように外皮にプリプレグを採用する際は、プリプレグの積層時に 油(手油なども含む)の付着は積層欠陥の原因となるため、施工管理には 十分な注意が必要である。

2)吹き付けウレタン

2)-1 概要

吹き付けウレタンは現場施工のため、ここでは、原料となるウレタン樹脂ブ レンド工程に関して生産手法の検証を行った。

2)-2 検証結果

ウレタン樹脂(R液)ブレンド工程を図 2-155 に示す。



図2-155 ブレンドライン工程図

ア)調液

ポリオールにあらかじめ触媒、発泡剤、整泡剤等の助剤を添加し、混合機 にて混合・調液する。

CNF は水分散体を、この調液工程にて予めポリオール原料に添加する。CNF 水分散剤中の水分は、発泡剤として発泡成形に寄与する。

()梱包

任意の容器に調合液を梱包する。

※ [_____] 内は CNF 添加時の追加工程。

ウレタンボード製造工程と同様に、ポリオール原料にあらかじめ CNF 水 分散体を添加・混合することで、その後の混合〜梱包までの工程は、特に 追加工程の必要は無い。CNF 添加ポリオールの粘度管理を行う必要はある が、既存の製造ラインを利用して製造できることが確認された。 (3) 社会実装に向けた実証

①高断熱効果によるユーザーメリット検証

断熱目標を達成した際の利用者の効果(ライフサイクルコスト)を算出し た。利用者は、住宅を使用する消費者と住宅部品を導入する住宅メーカーとに 分かれる。消費者の効果として、「使用エネルギー削減」、「使用耐久年数の 増加」から導き出される経済性効果、「使い勝手向上」からの生活メリットを 提示した。住宅メーカーとしては、本開発部品を導入するリスク面からの考察 を行った。

1)暖房エネルギー削減からのエネルギーコスト削減効果

表 3-1 には、後述する使用エネルギー削減効果をベースに実際の暖房費用の 削減結果を示す。消費者のエネルギー使用量削減効果としては、年間 900 円程 度となる。したがって、消費者にとってのコスト削減効果としては、僅かであ ることから、さらなるメリットの提示は不可欠となる。

	世帯あたり エネルギー 消費割合	暖	機器別 ー次エネルギー (住宅データ)MJ	燃料	単位発熱量	燃料単価	<mark>削減金額</mark> (円/年)
石油ファンヒーター	6.2%	30.1%	60.19	灯油	36.5 MJ/L	84 円/L	138.6
石油ストーブ	5.4%	26.2%	52.43	灯油	36.5 MJ/L	84 円/L	120.7
エアコン	3.5%	17.0%	33.98	電気	3.6 MJ/kWh	27 円/kWh	254.9
電気カーペット	1.0%	4.9%	9.71	電気	3.6 MJ/kWh	27 円/kWh	72.8
ガスストーブ	0.3%	1.5%	2.91	ガス	42.4 MJ/m ³	134 円/m ³	9.2
その他	4.2%	20.4%	40.78	電気	3.6 MJ/kWh	27 円/kWh	305.8
	20.6%	100.0%	200.00				902.0

<u>表3-1 暖房費の削減効果</u>

2)耐久性から見たランニングコスト

本事業で対象としている部品で、交換、即ちリフォームの対象となるのは、 外壁(内側部分)、内壁(表層部分)、床(フロア部分)および浴室(天井、 壁)となる。この中で、浴室部品は耐久性よりはむしろデザイン性、機能性の 面でリフォームされることがほとんどであることから、耐久性にかかわるラン ニングコストから除外した。

既存の外壁(内側部分)と内壁(表層部分)は、共に、石膏ボードの上にク ロス等の仕上げ材を貼っている。石膏ボードはもろい材料なので、使用によ り、陥没、割れが生じ、交換の必要がある。また、クロス貼替においても、古 いクロスをはがす際、ボード表面の剥離が生じるため、下地補修も必要とな る。本開発部品は、無機ボードのため、これら石膏ボードでみられる不具合は ない。

一方、既存のフロア材は、木製品であるため、経年による劣化は必ず発生す

る。また、ほとんどの場合、塗装仕上げで、表面切削等の簡易なメンテナンス はできない。本開発部品は、屋外部品としても実績のある WPC がベースであ るため、木製品に比べれば高い耐久性を有している。さらに、ある意味無垢材 であるので、変色部分や傷等の箇所はサンディングによりリニューアルでき る。このリニューアル方法は、WPC の屋外デッキですでに実績がある。

以上より、本開発部品の室内壁、床(フローリング部分)においては、既存 部品に比べ高い耐久性を有しており、リフォーム寿命は向上する。リフォーム のタイミングは、使い方、日々のメンテナンス等で差があるが、おおむね10 年を平均とし、本開発部品はその1.5倍寿命があると仮定し、ランニングコス ト比較を行った(表 3-2)。ランニングコストは、80m²、3LDKの住宅で、内 壁および床を全面リフォームしたとして算出した。既存の住宅の場合、壁リフ ォームとして、285千円、フロア貼替えとして、700千円が必要となる。本開 発部品の場合、壁リフォームにおいては、下地部分の補修が不要な点、フロア においては、交換部品が不要な点(サンディングのみ)を加味した費用で、か つ、高耐久である点から、寿命が1.5倍伸びるとして算出している。この結果 から、ランニングコストとしては、年間 60,000円の削減が期待できる。

	既存部品使用の住宅	本開発部品使用の住宅	効果額
壁リフォーム費用	285 千円	228 千円	57 千円
床貼り替え費用	704 千円	352 千円	352 千円
Ξ́†	989 千円	580 千円	409 千円
耐久年数	10 年	15 年	-
1年あたりの換算費用	99 千円/年	39 千円/年	60 千円/年

表3-2 メンテナンスコストの比較

3)コストに現れないメリット

近年、DIY ブームで、利用者による壁紙貼り替えのニーズも高まっている。 しかしながら、前述したとおり、下地が石膏ボードの場合、素人での貼り替え は困難である。本開発部品の内壁部素材は、下地の欠損がないため、貼り替え が容易となる。また、フロアが WPC 化されれば、前述したとおり、傷や汚れ に対し、簡単にメンテナンスが可能となる。フロアにおいては、使用により、 部分的な汚れや傷は必ず発生するが、既存製品では部分貼り替えが困難なた め、ある程度妥協しなければならないのが現状であった。一方、まだ開発の余 地はあるが、フロア材は、中空構造であるので、この部分を配線の経路として 利用することも可能となる(ex.OA フロアのような使い方)。加えて、取り外 しができる構造とすれば、床下部分の利用から、表裏異なるデザインでの衣替 え等、従来の床構造にはない機能が提案できる。

浴室においては、コストに係らない断熱効果としては、ヒートショック対策 があげられる。高齢化が進む中、健康面に関しては、ますますニーズが高まる と考えられる。さらに、壁が剛体なので、後付けの収納や握りバーの設置も可 能となる。ライフスタイルが変われば、浴室内の機能も変化することから、こ れらに対応できる点も効果として期待できる。

4)住宅メーカーに向けた効果提案

普及させるためにエンドユーザーとの窓口である住宅メーカーでの採用は不可欠である。したがって、住宅メーカーに対してのメリット提示が必要となる。表 3-3 に、各項目別のメリットを示す。

	メリット	コメント	
販売	断熱効果		
	高寿命・高耐久		
	簡易メンテナンス	メンテナンスパックの提案	
利用	既存商流	これができなければ、デメリッ	
	既存施工	同上	
	既存品質(断熱以外)	同上	
アフター	クレーム減		
	改修費用の削減	特に、賃貸物件に対して	

表3-3 住宅メーカーのメリット

住宅メーカーにとってのメリットは、「売り上げにつながる」、「利用にあ たりリスクがない」、「手離れが良い」の観点から提示しなければならない。 この中で、利用においては、本来、コストが安い、工期が短縮できる等のメリ ットを提示できれば良いが、実際目標としては困難なため、現状維持とした。 即ち、リスクヘッジできていることが条件である。販売に関しては、利用者に 対する宣伝となるが、断熱や高寿命・高耐久はここでは省略しても、簡易メン テナンス性を活かした新たなビジネスが提案できる点が大きい。住宅着工件数 が頭打ちの現状、各メーカーとも、リフォームやメンテナンスに力を入れてお り、特に、新築時に将来のメンテナンス込みのパック商品にできれば、魅力的 になる(これは、家電や自動車メーカーがすでに実施しており、ある程度の事 業化は見込める)。しかしながら、住宅の場合、使用レベルに個人差が大きい ため、画一化したパック設定はできない。一方で、耐久性の高い本開発部品で あれば、使用による劣化の個人差が少ないため、このようなビジネスが構築し やすい。また、住宅は利用者の背景や感覚が異なるので、不具合対応が難しい 商品である。特にフロアは、クレームが多い商品で、本開発品のようにメンテ ナンスができる点では、この部品のロスコストは軽減できると考えられる。ま た、個人住宅ではないが、賃貸物件の場合、退去後のメンテナンスも必要であ り、高耐久や簡易メンテナンスは魅力的なキーワードとなる。 ②CO2 削減効果の確認

実際に試作した部品の断熱数値から、住宅部品に利用した際の CO2 削減効果 を算出した。

表 3-4 には既存部品使用、表 3-5 には昨年度の実績、表 3-6 には本事業開発 品実測値における外気平均熱還流率を示す。

		外皮面積	熱貫流率	温度差係数	熱損失量
天井	無断熱	12.42	4.66	1.00	57.88
	断熱	55.55	0.24	1.00	13.21
階層	34 3	15.02	2.52	1.00	37.85
壁		125.06	0.37	1.00	45.71
窓		28.71	6.62	1.00	190.11
ドア		3.51	4.07	1.00	14.29
床	無断熱	3.31	1.59	0.70	3.68
	断熱	62.11	0.38	0.70	16.38
基礎を	除く熱損失合調	it .			379.12
基礎等					
熱損失量合計					
外皮面積					
外気平均熱貫流率					1.26

表 3-4 既存部品における外気平均熱還流率

表3-5 昨年度の実績における外気平均熱還流率

		外皮面積	熱貫流率	温度差係数	熱損失量
天井	無断熱	12.42	4.66	1.00	57.88
	断熱	55.55	0.22	1.00	12.22
階層		15.02	2.52	1.00	37.85
壁		125.06	0.35	1.00	43.77
窓		28.71	6.62	1.00	190.06
ドア		3.51	4.07	1.00	14.29
床	無断熱	3.31	1.59	0.70	3.68
	断熱	62.11	0.33	0.70	14.35
基礎を除く	374.10				
基礎等	9.74				
熱損失量	383.84				
外皮面積	308.12				
外気平均熱貫流率					1.25

		外皮面積	熱貫流率	温度差係数	熱損失量
天井	無断熱	12.42	4.66	1.00	57.88
	断熱	55.55	0.22	1.00	11.95
階層	34 3	15.02	2.52	1.00	37.85
壁		125.06	0.34	1.00	42.29
窓		28.71	6.62	1.00	190.11
ドア	22 3	3.51	4.07	1.00	14.29
床	無断熱	3.31	1.59	0.70	3.68
	断熱	62.11	0.29	0.70	12.44
基礎を	除く熱損失合調	it.			370.48
基礎等	9.74				
熱損失	380.22				
外皮面	308.12				
外気平均熱貫流率					1.23

表3-6 本事業開発品実測値における外気平均熱還流率

昨年度事業終了時では、外気平均熱還流率は 0.01 の削減見込みであったが、 実際の部品構成素材の熱伝導率実測値にて熱還流率を計算した結果、0.03 の効 果となった。これは、外壁部品と床部品で、熱還流率が削減できた点が大き い。ここで求められた熱損失量をベースに建築研究所エネルギー消費計算プロ グラムを用い、暖房の基準一次エネルギーおよびそのエネルギーから算出され る CO2 排出量を表 3-7 に示す。

	暖房エネルギー	電力換算	CO2排出量	CO2削減量
既存部品を使用	21.1 GJ	5,861.1 kWh	3,223.6 kg/年	- kg/年
昨年度実績	20.9 GJ	5,805.6 kWh	3.193.1 kg/年	30.6 kg/年
本年度開発品実測値	20.6 GJ	5,722.2 kWh	3,147.2 kg/年	76.4 kg/年

表 3-7 暖房エネルギーと CO2 排出量

目標値に対して5倍、昨年度実績に対しても2倍以上のCO2削減効果を得られた。次年度は実際に、モデルルームにこれら部品を設置して、実測を行う予定である。

③リサイクルに関する調査

本事業開発品は大きく、無機系素材、熱硬化性樹脂素材および熱可塑性樹脂 素材に大別される。本事業開発の各部品は、これらが組み合わされたもので、 簡易に分別できることが大前提となる。この点に関しては、次年度施工性と合 わせて評価する。ここでは、分別できることを前提にリサイクル手法に関して 考察した。ここで、無機系素材のリサイクルに関しては、他の無機素材同様廃 棄が中心で、一部セメントの原料やコンクリート骨材に活用できる可能性はあ る。この手法以外に CNF が添加されていることから、微粉化し、再度 CNF 入 無機フィラーとして利用できる可能性はある。特に、本事業開発品は、焼成等 していないため、CNF が製品中に残存している。しかしながら、その添加量は 少ないため、新たに CNF を添加する等の工夫は必要である。次年度は、微粉 化による可能性を評価する予定である。一方、熱可塑性樹脂は、フロア用の WPC となる。図 3-1 には、ラボレベルであるが、ここで用いた同じ素材をウッ ドデッキ用 WPC に添加したサンプルの曲げ強度を示す。



図 3-1 フロア WPC 配合の WPC 廃材を添加した WPC の曲げ試験結果

CNFが添加されていることから、既存のWPCに対しては、補強効果を発現す ることとなる。ただし、ここでは、発泡WPCでの廃材でないため、次年度 は、量産品において、この効果を検証する。熱硬化性樹脂においては、ウレタ ンとFRP 関連製品となる。ウレタンに関しては、微細で均質化した空隙を利用 し、還元焼成し、炭化することで、空隙が維持された形で炭化できれば、ろ過 材等の利用も可能性がある。この利用法に関しては、形状を維持して炭化でき るかが重要となる。この点に関しても、次年度、実際に量産で得られたウレタ ンボードを利用して検証を進める。また、FRP に関しては、CNF が混在してい る点を活かしたフィラー利用が手間のかからない利用法となる。ここに関して は、先の無機ボードリサイクルと抱き合わせて次年度に検証を行う。

3. 総括

本年度は、各種断熱住宅部品における構成素材の実機生産あるいは量産を想 定できる設備での量産試作を行い、各種性能評価を実施した。今年度は特に、 レシピや使用材料および工程において、実生産を意識しており、設備費の高い 新規装置を導入しなくても生産できることも実証した。したがって、材料費を 除けば、大きなコストアップの要因はなく、経済性もある程度確保できている といえる。材料に関しても、実際の添加量がわずかであるため、コスト負荷は 少ないと考える。また、各構成素材においても熱伝導率等目標とする性能を確 保した。これらの熱伝導実測値から、建築研究所エネルギー消費計算プログラ ムにて、暖房消費エネルギーを比較し、住宅1戸あたり 70 kg/年以上の CO2 削 減が可能であることが確認された。

以上より、本年度は計画通り事業を遂行した点に加え、さらなる CO2 削減効 果が見込まれることが分かった。次年度は、実用化を加速できる因子を抽出す るとともに、可能な限りこの因子に対応できる部品行う。さらに、最終的な断 熱に関してはシミュレーションを用いているので、実際のモデルハウスに設置 し、今年度得られた効果の実測データを取得する。

この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の 基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料[A ランク]のみを用い て作成しています。