

薄壁冷蔵庫用硬質ポリウレタンフォームの特性

Characteristics of Rigid Polyurethane Foam for Thin-wall Household Refrigerators

細田 泰生* 柴田 勝男*
Taisei Hosoda Katsuo Shibata

要 旨

R-11 ガスを発泡剤として用いた硬質ポリウレタンフォームは、R-11 ガスの熱伝導率が小さいことにより断熱性能がすぐれ、グラスウールの半分の厚さで同一の断熱性能を得ることができる。したがって、この硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫の断熱材として使用すると、冷蔵庫の内容積を増大することができるので、硬質ポリウレタンフォームを用いた冷蔵庫の生産台数は逐次増加する傾向にある。本文は日立製作所が製作している冷蔵庫に使用している硬質ポリウレタンフォームについて述べたものである。

1. 緒 言

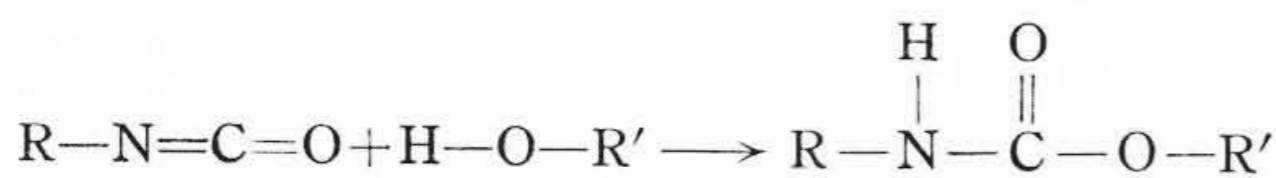
R-11 ガスを発泡剤として用いた硬質ポリウレタンフォーム(以下硬質フォームと略称する)は、わが国では昭和 35 年ごろより研究が行なわれ、昭和 38 年ごろより冷蔵庫の断熱材として使用されるようになった。最初に使用された硬質フォームは、精製された TDI を使用したプレポリマ法フォームであったが、その後研究が進むにつれて、精製されていない TDI を使用したワンショット法が採用されるようになってきた。ワンショット法を用いると、フォームの価格を安くすることができる反面、原料となる諸成分の管理を十分に行なわないと、硬質フォームの物性が低下するおそれがある。日立製作所においては、原料となる諸成分をおのおの単独で購入し、自家で調整混合して、ワンショット硬質フォームを製造しているので、安定した物性の硬質フォームを冷蔵庫の断熱材として使用することができる。

以下、冷蔵庫に使用しているワンショット硬質フォームについて、その物性を中心に述べる。

2. ワンショット硬質フォームの概要

2.1 硬質フォームについて

イソシアネート (R-N=C=O) とポリエーテル (R'-O-H) を混合すると、



のような重合反応(ウレタン結合)を起こしてポリマとなる。イソシアネートとして、イソシアネート基(-N=C=O)を2個有するジイソシアネートを用い、ポリエーテルとして、水酸基(-O-H)を3個以上有する多官能ポリエーテルを用いると、架橋構造を有する重合反応を起こし、高分子のポリウレタンを作ることができる。この重合反応は発熱作用を伴っている。あらかじめ、沸点が 23.8°C の R-11 を液状で混合しておくと、重合による発熱作用によって、液状の R-11 が気化し、細かい独立気泡となってポリウレタンの中に分散するので、硬質フォームを作ることができる。

実際に、硬質フォームを作るには、重合反応を促進させる触媒、気泡を細かく分散させる界面活性剤、分子量の大きさを最適にする架橋剤などを混入する。

硬質フォームの物性は、上記諸原料にどのようなものを使用するか、また、それらの配合割合をいくりにするかによって、非常に異なる。

2.2 ワンショット発泡法について

硬質フォームを生成する反応は、重合反応によって起こる発熱作

* 日立製作所栃木工場

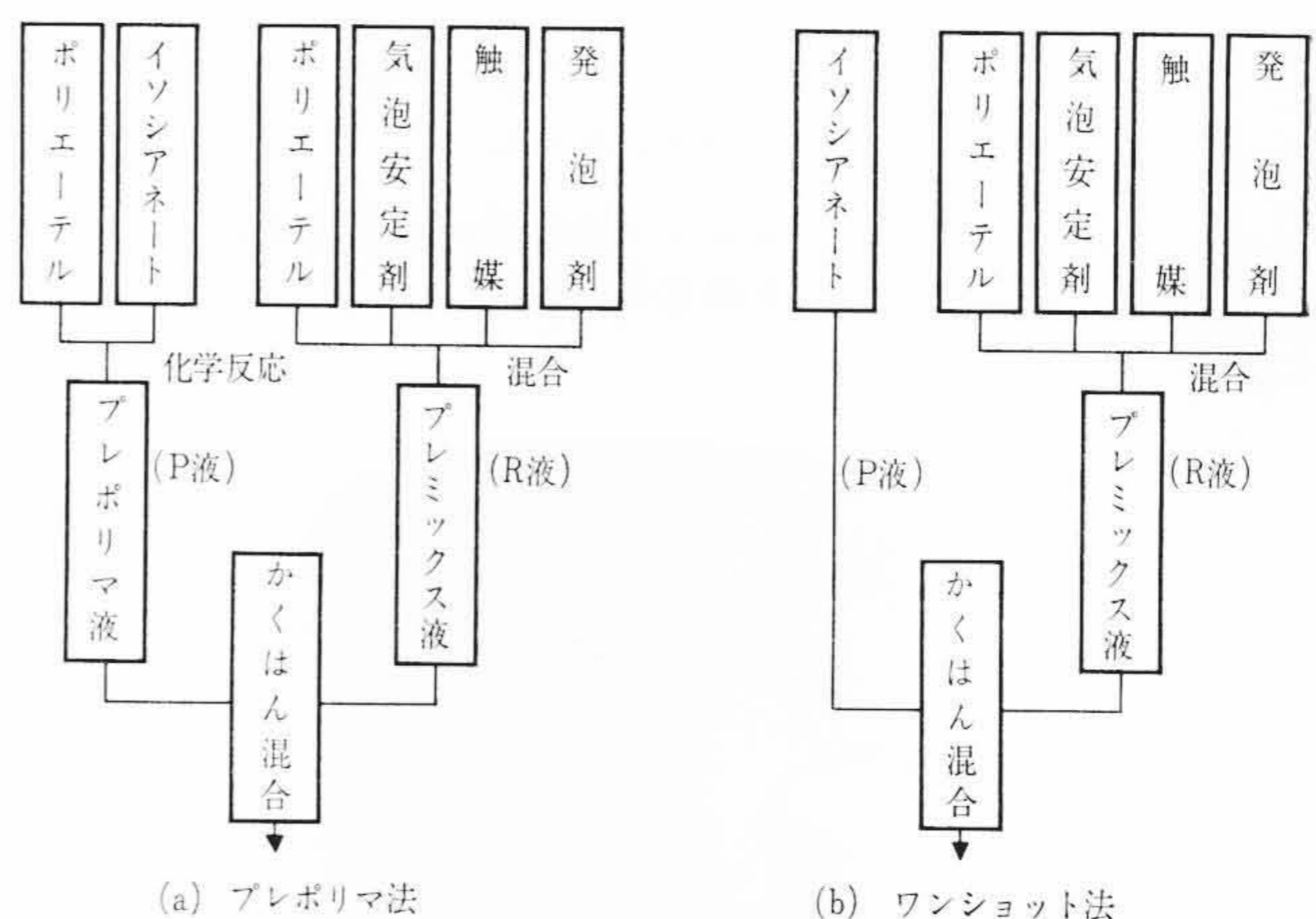


図1 発泡法の比較

用による R-11 の気化と、重合反応によって混合液の粘度が増大することの両者のバランスがとれなくてはならず、反応が非常に微妙であるので、各成分の材料は特性が安定したものでなければならない。

主要原料の一つであるイソシアネートには精製された Pure TDI を使用するのが普通である。しかし、Pure TDI を使用すると、反応が激しすぎるということと、毒性があるという欠陥を生ずる。したがって、図1に示すように Pure TDI とポリエーテルの一部をあらかじめ混合反応させてプレポリマを作り、プレポリマとポリエーテルを再度反応させるプレポリマ法を用いる。

ワンショット法とは、イソシアネートとして精製されていない Crude TDI を用い、ポリエーテルの全量を一度に反応させる方法である。Crude TDI は反応性がプレポリマと同等であり、プレポリマ法と同様なフォームを作ることができる。Crude TDI を用いると、精製に要する費用とプレポリマを作る費用が節約できるので、フォーム価格をプレポリマ法の 70% にすることができる。

しかし、Crude TDI は未精製材料であるため、諸成分材料の選択に十分注意するとともに、配合比の管理、原液温度や被注入物の温度管理などを完全に行なわないと、フォーム物性が低下するおそれがある。また、P液の粘度とR液の粘度が大きく異なり、混合や攪拌(かくはん)が十分に行なえなくなるおそれがあるので、連続的に生産している工場生産のごとく種々の管理が確実にこなせる場合にのみ適用できるものである。

3. 素 原 料

(1) ポリエーテル

硬質フォームは、トリメチロールプロパン(3官能基)、ペンタ

表1 イソシアネートの化学構造

項目 種類	化学構造式	イソシアネート 化合物含有量(%)	free NCO (%)
TDI		99.3	48.3
Crude TDI		約85	37~40
Crude MDI		91~93	29~30
PAPI		約100	31.5

エリスリトール(5官能基), ソルビトール(6官能基), シェークローズ(8官能基)などを原料とした多官能ポリエーテルが使用される。

一般に, 官能基数が多いほど, また, OH 価が大きいほど架橋密度が大きくなり, フォームがかたくなる反面もろくなる。また, 官能基数が多いほど, また, OH 価が大きいほどポリエーテルの粘度が高くなる。

ポリエーテルとしては, 官能基数が3~8, OH 価が400~500のものを使用するが, 普通, 官能基数が異なる2種類のポリエーテルを混合して使用する。したがって, ポリエーテルの管理としては, OH 価と粘度を管理すれば, 官能基数および混合比を間接的に管理することになる。

助剤として, 官能基数が4~5, OH 価が700前後のアミン系ポリエーテルを架橋剤として使用する。

(2) イソシアネート

イソシアネートで最も一般的に使われるものは, TDIである(分子構造は表1参照)。Pure TDIはfree NCOが48.3%である。Pure TDIとポリエーテルを一度に反応させると, 急激な発熱反応を起こし重合反応と泡化反応とを調節することが困難であり, また, 反応熱によりフォームが焦げるなどの欠陥を生ずる。

Crude TDIはfree NCOが37~40%であり, 反応が緩慢であるので, そのまま使用することができる。イソシアネートとしては, そのほかに, free NCO 30~29%のCrude MDI, およびfree NCO 31.5%のPAPI(いずれも表1の分子構造図参照)がある。Crude MDIはヨーロッパで, PAPIはアメリカで一部使われているが, わが国では価格が高いという理由で, 難燃性を要求される場合や, 低毒性を要求される場合に用いられる以外にはあまり使われない。

(3) 触 媒

触媒は大別すると, ジブチルすずジラウレートのようなすず系触媒と, トリエチレンジアミン(DABCO), ジメチルエタノールアミンのようなアミン系触媒にわかれる。Crude TDIは製造上の理由により酸性にせざるを得ないので, 中和するためにアミン系触媒を使用することが必要である。すず系触媒を併用することが一般的である。

(4) 界面活性剤

界面活性剤は気泡の細分安定化を図るものであり, シリコン系の界面活性剤が用いられる。代表的なものとして, Dow社のDC-113, DC-193, U. C. C.社のL-520, L-5310, L-5320があるが, 原液に対する溶解性や安定性がすぐれているという点で, DC-113, またはL-5320が一般に使用される。

(5) 発 泡 剤

常温付近に沸点があるものとして, 沸点23.8°CのR-11が発泡剤として使用される。ほかの素原料に対し安定性を良くするように改良された三井フロケミカル社製R-11Bが市販されている。

4. 配 合

以上述べた各素原料のうち, イソシアネートを除く, ポリエーテル, 触媒, 界面活性剤, 発泡剤を図1に示すようにプレミックスする。素原料のうちの一つが悪くてもフォーム物性が低下するので, 原料の品質管理は十分に行なわなければならない。また, 各素原料の配合比が正確に維持できるようにプレミックス装置を製作管理しなければならない。

このようにしてプレミックスされたR液とイソシアネート(P液)を発泡機で混合攪拌し, 冷蔵庫の内箱と外箱の間に注入し発泡させる。P液とR液の混合比はNCO/OH比が1.05付近になるようにするのが最も良好である。触媒, 界面活性剤の使用量はいずれも0.5%前後であり, 発泡剤R-11は約15~16%である。

5. 発 泡 機

ワンショット法の場合はCrude TDIの粘度が低いので, 原液送出ポンプの圧力が変動すると送出量が変動しやすい。そのため, ポンプの回転数の変動を少なくするように管理するとともに, 配管中のストレーナのゴミ詰りによる配管抵抗の変化をさげ, 原液タンクの液面の変動を少なくするように管理しなければならない。

混合攪拌するミキサの形状, 回転数が不適當であると, フォーム物性が低下するので, その管理も重要である。また, P液とR液の温度, 被注入物である外箱, 内箱の温度が不適當であってもフォーム物性が低下するので, その管理も厳密に行なわなければならない。

6. 反応速度とフォーム物性の評価法

反応速度, フォーム物性の評価基準は使用目的によって異なるが, ここでは冷蔵庫を大量生産する場合に限定する。

6.1 反 応 速 度

反応速度はクリームタイム, ライズタイム, タックフリータイムによって示される。クリームタイムとは, 原液を混合攪拌したのちクリーム状になるまでの時間, ライズタイムとは原液の泡化膨張が終了するまでの時間, タックフリータイムとはフォーム表面の粘着性がなくなるまでの時間である。

クリームタイムが短すぎると, 原液の流動性が低下し, また, 長すぎると, 作業時間が長くなる。ライズタイムが短すぎると, 気泡の形状が悪くなりフォーム物性を低下し, 長すぎるとカサ比重を増大する。タックフリータイムはライズタイムとの関連によって評価されるべきもので, ライズタイムより短すぎると, 液の流動性が小さくなった状態で無理に発泡することになるので発泡圧が増大する。

6.2 フォーム物性

(1) カ サ 比 重

カサ比重とは, フォーム重量/フォーム体積で表わされるものである。カサ比重が小さいほど原液使用量が少なくなるので, 断熱材の価格は安くなるが, カサ比重がある値以下になると, フォーム物性は急速に低下するので, 価格および物性を考慮して決定しなければならない。

(2) 寸 法 変 化 率

硬質フォームは, 冷蔵庫のみならずフリーザーにも使用されるので, -20°C前後の低温においても寸法変化があってはならない。また, 機械室に接する部分は高温になるので, 高温において膨張するものであってはならない。そこで, -20°Cの場合と, +70°C

表2 各社ワンショット硬質フォームの比較

項目	種別	日立(1) 日立(2) A社 B社 C社				
		日立(1)	日立(2)	A社	B社	C社
配 合 比 (R/P)		1.42	1.42	1.46	1.48	1.50
ミキサ回転数 (rpm)		4,500	4,500	2,300	4,500	4,500
液 温 (°C)		P=20, R=20	P=20, R=20	P=20, R=20	P=20, R=20	P=20, R=20
自 由 発 泡	クリームタイム (秒)	17	15	26	10	9
	ライズタイム (秒)	92	83	175	77	95
	タックフリータイム (秒)	83	58	93	57	63
	かさ比重 (g/cm ³)	0.0267	0.0266	0.0274	0.0271	0.0258
抗 圧 力 (kg/cm ²)	垂直	2.2	2.1	—	—	—
	水平	1.1	1.0	0.98	0.9	0.74
吸 水 率 (容積%)		1.1	1.8	3.0	2.6	3.4
気 泡 径 (mm)		0.6	0.5	0.5	0.5	0.6
パ ネ ル 発 泡	注入時壁温 (°C)	55	50	50	50	50
	かさ比重 (g/cm ³)	0.033	0.033	0.0359	0.0332	0.0328
	抵抗力 (kg/cm ²)	1.3	1.2	1.0	1.1	0.94
	寸 法 変 化 率 (%)	70°C 2日	1.7	1.2~1.5	2.0~2.6	3.3~3.7
(2.5)			(2.1)	(3.5)	(4.5)	(8.1)
	-20°C 2日	-0.3	-0.3~-1.2	-0.5~-0.7	-0.3~-0.7	-0.3~-0.6
		(-1.2)	(-3.3)	(-1.6)	(-1.2)	(-6.3)

()内は max 値

の場合の寸法変化について検討することにした。

(3) 抗 圧 力

硬質フォームの特長の一つとして、冷蔵庫構造上の強度を増すことができるという点がある。抗圧力は硬質フォームの圧縮強度を示すものである。

(4) 吸 水 率

硬質フォームの熱伝導率は0.020 kcal/mh°Cであるが、独立気泡率が低下すれば熱伝導率が增大する。また、独立気泡率が小さいと水分などを吸収し、熱伝導率がさらに増大する場合がある。独立気泡率を厳密に測定するには時間がかかるので、便法として水中に硬質フォームを浸漬して吸水率を測る方法をとる。

(5) 気 泡 径

素原料中の界面活性剤の性能が劣化したり、P液とR液の混合攪拌が不十分であると、気泡が大きくなり、また、不均一になる。気泡が大きいと熱伝導率が増大しやすい。

6.3 試 験 片

一般に、試験片を作製する場合はフォームを自由に発泡させたものから切り出すのが普通である。しかし、実際に冷蔵庫に注入する場合には40mm程度の間げき中に注入しなければならない。したがって、試験片を作製する場合は、同様な状態で発泡させたものから切り出さなければならない。このようにして製作した試験片をパネル発泡と称することにする。

7. 各社フォーム物性の評価

日立製作所と他社のフォーム物性を比較したのが表2である。

(1) 反 応 速 度

クリームタイムは9~17秒のものが多く、ライズタイムは77~95秒、タックフリータイムはライズタイムよりも20~30秒早いのが一般的である。A社のように、クリームタイムが26秒、ライズタイムが175秒、タックフリータイムが93秒と反応速度が非常に遅いのは、アミン系触媒のみのものと推定される。そのほかはアミン系触媒とすず系触媒を併用して、その相乗効果を利用していると推定される。

(2) カ サ 比 重

かさ比重は、おもに発泡剤量により変わるので、発泡剤量16%一定にして比較した。自由発泡のかさ比重は発泡剤量が一定ならば、外部要因による影響は少ない。パネル発泡のかさ比重はA社を除き約0.033 g/cm³とほぼ一定である。A社のもののかさ比重が大きいのは、反応速度が遅いために反応熱が逃げ、十分な泡化ができなかったためと推定される。また、C社のフォームがパネル発泡と自由発泡との差が大きいのは、立上りつつあるフォームが側壁に接触してくずれやすいためと推定される。

以上、反応速度と、かさ比重よりA社以外はほぼ類似の触媒と界面活性剤を使用しているものと推定される。

(3) 寸 法 変 化 率

これは主原料であるポリエーテルの影響が非常に大きい。寸法変化率が悪いのは、一般に、架橋密度が小さいことと、架橋構造の相異が考えられる。同一ベースのポリエーテルを使用しても、低官能基のポリエーテルを付加させる割合が異なると寸法安定性は悪くなる。

日立製作所のフォームの寸法変化率が非常に小さいのは、低官能基のポリエーテルをできるだけ含まないようにしたためである。

(4) 抗 圧 力

抗圧力は、一般に、パネル発泡で0.8 kg/cm²以上あれば寸法変化率は良好である。ここでも日立製作所のフォームは高い値を示しており、架橋密度が高くポリエーテルがすぐれていることを証明している。

(5) 吸 水 率

吸水率は試験片の寸法によって変わるが、独立気泡率が大きいほど小さくなる。同一条件で比較した結果、C社のフォームは3.4%にも達し、寸法変化率、抗圧力と同じ傾向を示している。日立製作所のフォームは1%台であり、ここでもすぐれていることがわかる。

(6) 気 泡 径

気泡径はいずれも0.5~0.6 mmでありほとんど同じである。これは原液の劣化がなく、攪拌条件を検討して最良の状態にしたため、差が出なかったと推定される。

8. 日立薄壁冷蔵庫

日立製作所では、原液、フォーム物性およびプレミックス法の検討のほかに、冷蔵庫の構造、生産設備、生産技術についても十分な検討を行ない、昭和41年9月からワンショット法による硬質フォームを冷蔵庫の断熱材に採用している。

現在販売中の冷蔵庫14機種のうち硬質フォームを使用した薄壁冷蔵庫は、R-153, R-171, R-199, R-271, RB-371, R-143Hの6機種に及び、このうち、R-153, R-171, R-199, R-271の4機種(図2参照)にワンショット硬質フォームを採用しており、いずれも良好な断熱性能を発揮している。

9. 結 言

以上、日立冷蔵庫に使用しているワンショット硬質ポリウレタンフォームについて述べたが、プレポリマ法およびワンショット法を比較検討した結果を要約すると次のとおりである。

- (1) ワンショット硬質フォームはプレポリマ硬質フォームに対し、フォーム価格が約70%になる。
- (2) ワンショット法は十分に管理された状態で発泡を行なわなければならないので、工場生産、しかも連続生産している場合に使用するのが望ましい。

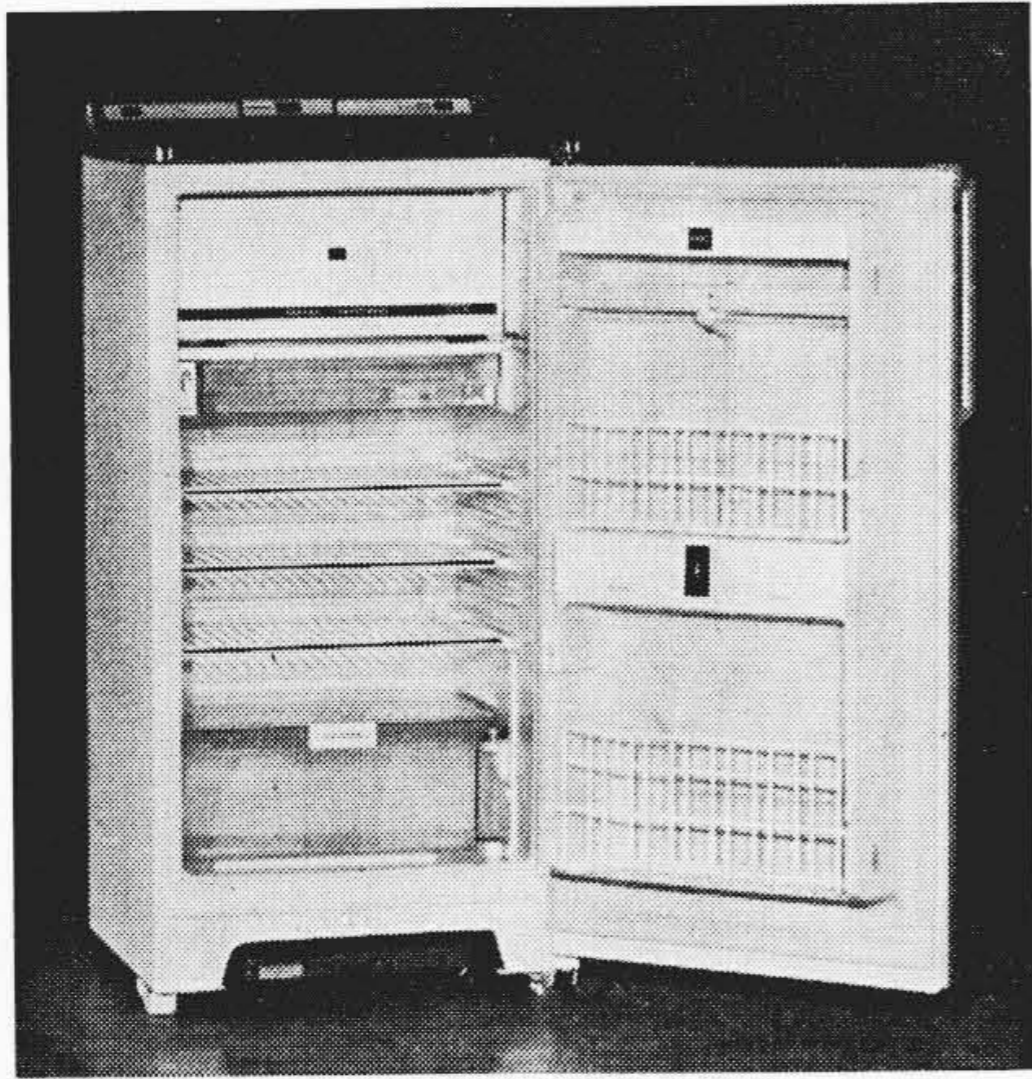


図2(a) 日立薄壁冷蔵庫 R-153

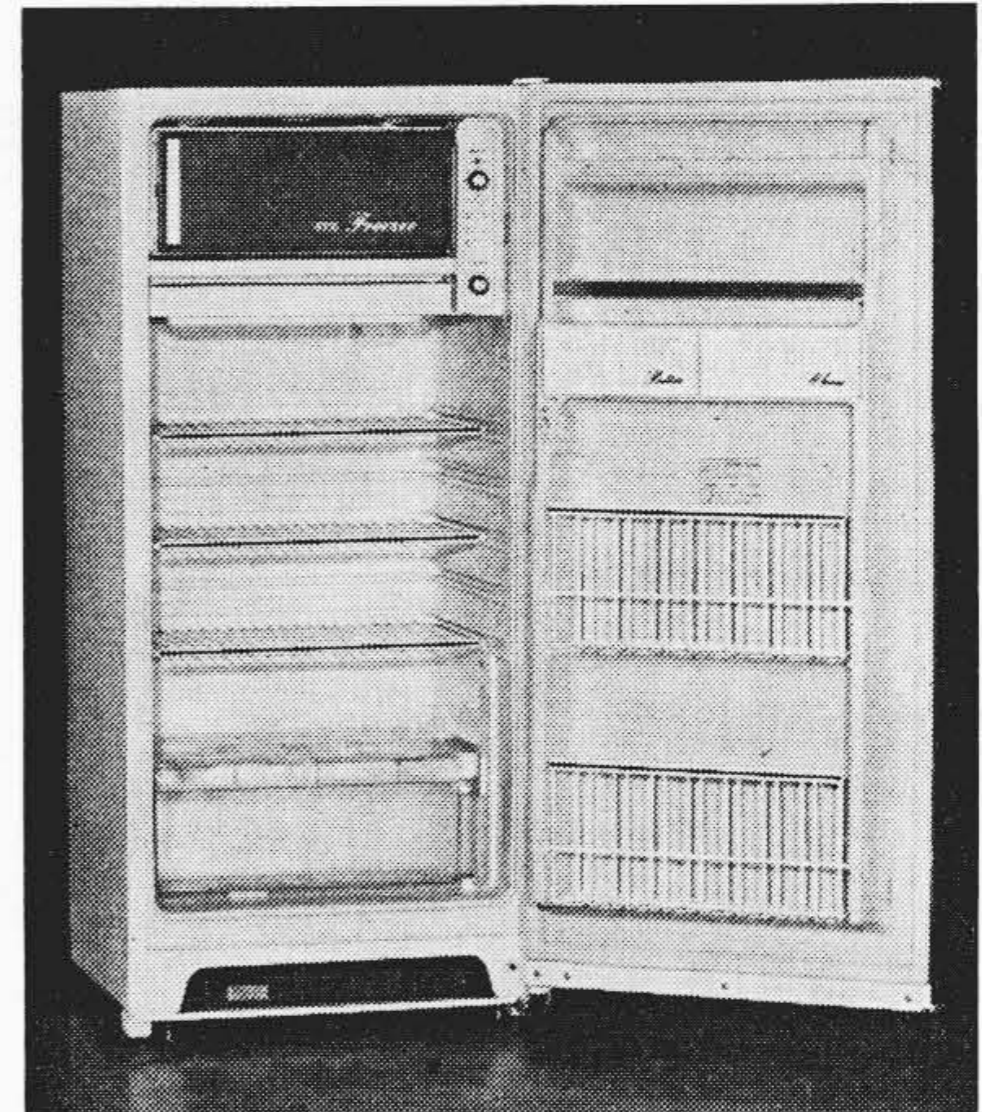


図2(c) 日立薄壁冷蔵庫 R-199

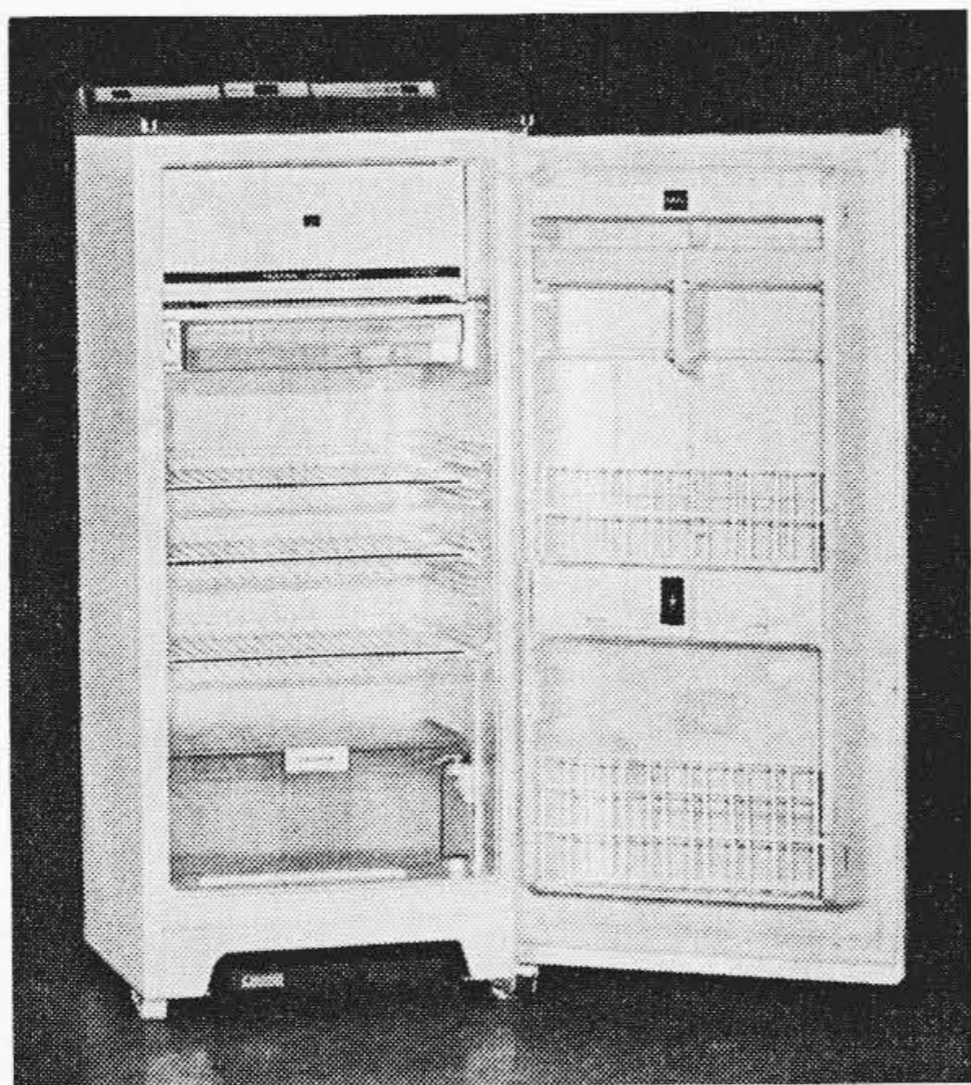


図2(b) 日立薄壁冷蔵庫 R-171

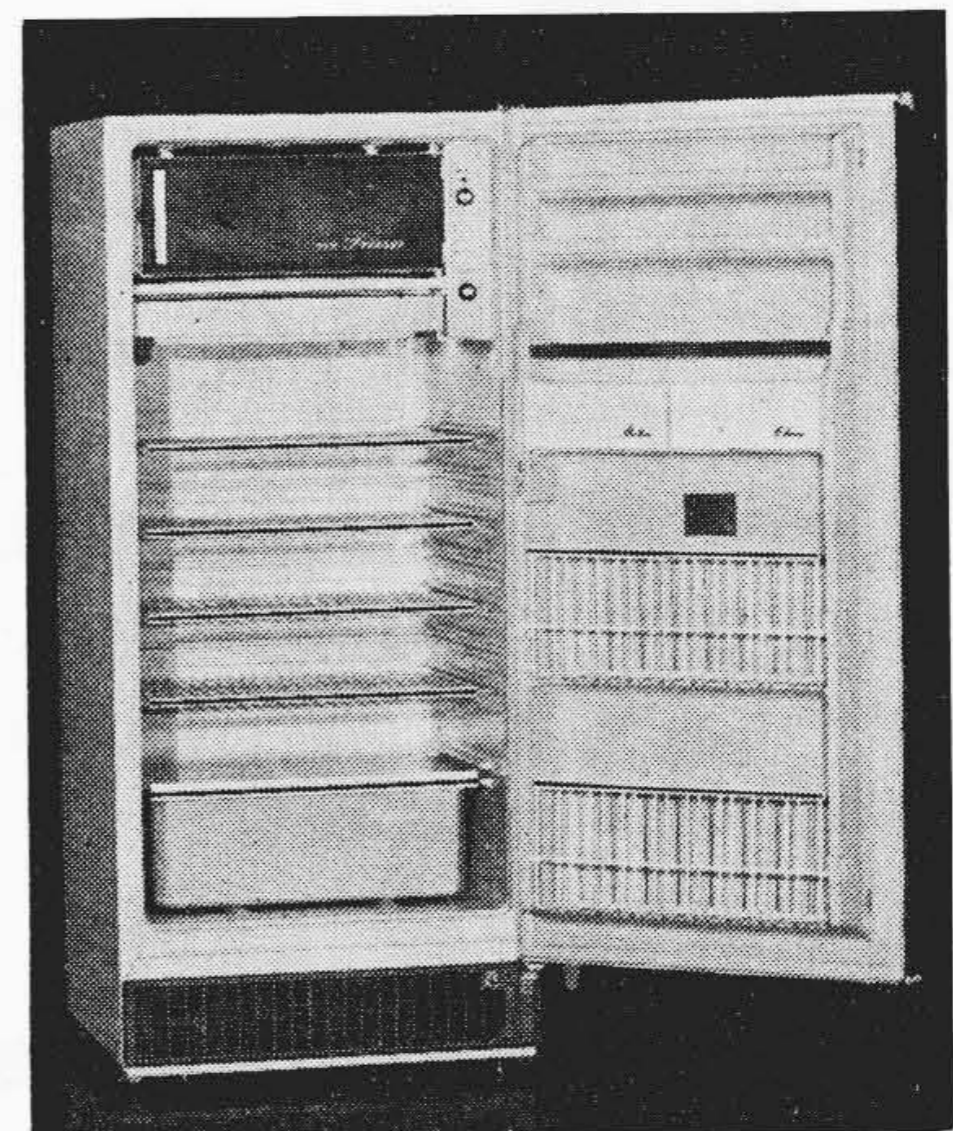


図2(d) 日立薄壁冷蔵庫 R-271

(3) 原液を構成する各素原料の品質管理を十分に行なわなければならない。

(4) プレミックス装置を設置し、各素原料の配合割合を確実に管理しなければならない。

日立製作所のワンショット硬質ポリウレタンフォームは、次の点ですぐれている。

- (1) 高温および低温における寸法安定性がよい。
- (2) 抗圧力が大きい。
- (3) 吸水率が小さい。

このように、日立製作所のワンショット硬質フォームがすぐれている理由は、触媒の種類と量の選択および配合割合、ポリエーテル中の主原料の官能基とOH価および低官能基のポリエーテルの配合量などの面にあると考えられる。

日立製作所の硬質ポリウレタンフォームを使用した薄壁冷蔵庫のうちワンショット法による冷蔵庫は、すでに、7万台生産しているが、工場内作業においても、出荷後においても、ほとんど不良がみられず良好に管理されている作業状態にあるといえる。