

機器用電線における環境対応技術

材料技術研究所 石田 克義¹・高橋 克彦²・國村 智³・宮田 裕之⁴
電子材料事業部 安部 知明⁵
産業電線事業部 清見 広和⁶

Technology for Environment in Electric Wires

K. Ishida, K. Takahashi, S. Kunimura, H. Miyata, T. Abe & H. Kiyomi

電線・ケーブルの被覆材料には電気特性、機械特性、加工性等の特性が優れ、また廉価であるためポリ塩化ビニル（以下PVCと略す）が使用されることが多い。しかし、不適切な燃焼条件によるPVCからのダイオキシンの発生、環境ホルモンや鉛化合物の溶出等による環境汚染に対する規制は増加する傾向にある。家電・電子機器分野においては、すでに筐体、基板およびはんだ等の環境対策が進められており、使用される電線についても同様に要求されている。本報では電子機器用エコ絶縁電線について、アウトガス測定をはじめとする環境対応技術について報告する。

Polyvinyl chloride (PVC) has been widely used for wires and cables because the electrical, mechanical and extrusion properties are excellent. However, with the increase in ecological consciousness, the trend of regulation of the environmental pollution, such as dioxin emissions by the inadequate combustion, environmental hormone and lead additives from PVC, is growing.

In the fields of household appliance, the demand for Eco materials and products has recently been increasing and Eco wires and cables applying to household and electric appliance are also required.

This paper reports the technology for the environment including the out gas measurement about the electric wire.

1. ま え が き

地球環境保護に対する世界的な要求から、環境にやさしい商品の開発・製品化が種々の分野で積極的に進められている¹⁾。電線・ケーブルの被覆材料としては電気特性、機械特性、加工性に優れ、また廉価であるということから、ポリ塩化ビニル（以下PVCと略す）が使用されることが多い。しかし、PVCは燃焼時に有害ガスを発生させたり、鉛化合物が含まれるため環境汚染が懸念されている。

また2001年からの「家電リサイクル法」施行にともない、国および各企業において環境対策が進められている。家電・電子機器分野においても筐体、基板そしてはんだ等の環境対策が進められており、電線にも同様の要求が出てきている。中でも難燃剤が多量に添加された家電・電子機

器用エコ電線では、ULのVW-1難燃性をクリアし、しかもその他の特性を維持することは非常に困難とされてきた。金属水酸化物をはじめとするノンハロゲン系難燃剤については、ハロゲン系難燃処方のように少量添加で高い効果を示す組み合わせがないため、各社独自の配合・混練技術などで物性を保とうと注力・努力してきた。この結果近年、ようやく一部のコンパウンドメーカー、電線メーカーでは環境に対応した電線・ケーブルの品揃えが増えてきた²⁾。しかし、コスト面などでは依然課題が残されているのも現状である。

また、「IT」や「デジタル家電」等の電気・電子機器が急速に進歩しているなかで、この動きと連動して半導体産業が発展・拡大している。これまで半導体を製造するクリーンルーム内ではPVC電線・ケーブルが多用されてきたが、被覆材に含まれる一部の成分（可塑性なども含まれる）が蒸発・揮散し周囲環境負荷物質（アウトガス）となり半導体製品不良の一因となっていることが分かってきた。この対策として低アウトガス対応のエコ電線が注目されてきている³⁾⁴⁾。

本報では、機器内配線用エコ電線についての技術動向と、その応用技術としてアウトガス測定、および低アウトガス化技術についても触れる。

1 化学材料開発部
2 化学材料開発部グループ長
3 化学材料開発部長
4 材料評価センタ長
5 電子材料技術部
6 技術部

表1 機器用絶縁電線UL規格
Table 1. UL standard of electric wires.

試験項目	単位	規格値
引張特性	引張強度	MPa 10以上
	引張伸び	% 150以上
加熱老化特性	強度残率	% 70以上
	伸び残率	% 65以上
加熱変形残率	%	50以上
高温巻付け試験	-	クラックないこと
低温巻付け試験	-	クラックないこと
難燃性	VW-1	60sec以内に自己消化

2. 機器内配線用絶縁電線の要求特性と材料の特徴

2.1 要求特性

電子機器およびその周辺に使用される材料には安全性の面から難燃性が要求されている。電子機器用絶縁電線の試験規格にはUL規格が適用され、難燃性基準は高難燃性が必要なVW-1をクリアしなければならない。表1に機器内配線用絶縁電線のUL規格を示す。高難燃でありながら、機械特性、電気特性、耐熱性、耐外傷性、耐屈曲性、長期信頼性などに優れ、かつ柔軟性、口出し性*など取り扱いの容易さが要求される。

2.2 材料の特徴

通常、電線・ケーブルの絶縁体に用いられるポリエチレン樹脂単体にハロゲンフリー難燃剤を多量に添加してもさほど高い難燃性は得られないばかりか、機械特性が大幅に低下する。そこで一般的には、柔軟なオレフィン系共重合樹脂やエラストマを用いて機械特性の低下や電線の柔軟性が損なわれるのを防止する。さらに複数の樹脂を組み合わせ、混練条件で分散状態を制御した、いわゆるポリマアロイ化技術や架橋技術により機械特性と耐熱性を向上させている。二軸押出機を用いた混練では、特定の樹脂成分だけを押し出機中で架橋する動的架橋が行われる場合もある。

同じ難燃剤処方を行っても、ベースとなる樹脂によって難燃効果は異なる。例として、一定量の金属水和物を添加した場合の難燃性（酸素指数）を図1に示す。ポリエチレン樹脂の難燃性に比べ、ポリマアロイAおよびBは高難燃性が確認された。

またポリエチレン樹脂に金属水和物などの難燃剤を多量に添加した場合、機械特性の低下が著しいものとなる。機械特性低下の度合は難燃剤の粒子径や表面処理によっても影響を受けるので一概には言えないが、高充填系で機械強度を得るためには粒子径が細かく、カップリング剤などで表面処理されたものが比較的物性を確保しやすいと考えられる。また、難燃剤を添加したとしても機械特性が良好で、かつ高難燃性が得られる材料とするためにポリマアロイ化が施される。図2に難燃剤を始めとした充填剤を添加

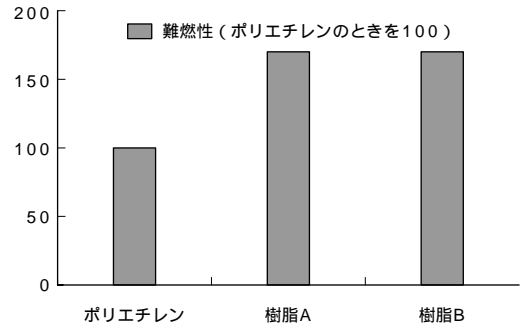


図1 各種材料の難燃性比較 (金属水和物を一定量添加した場合の難燃性)
Fig. 1. Flame retardancy of several polymers including metallic hydrate.

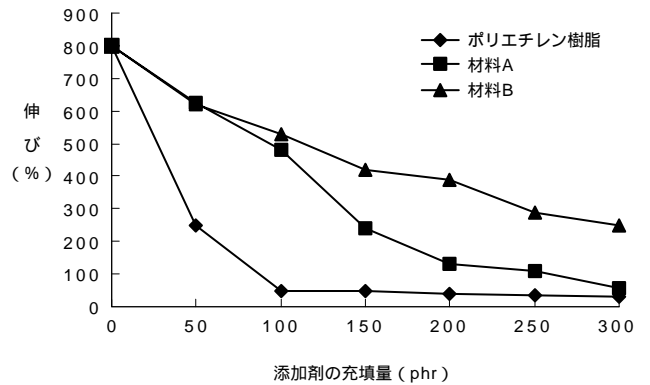


図2 各種フィラー添加量と物性
Fig. 2. Relationship of elongation at break of several polymers including fillers.

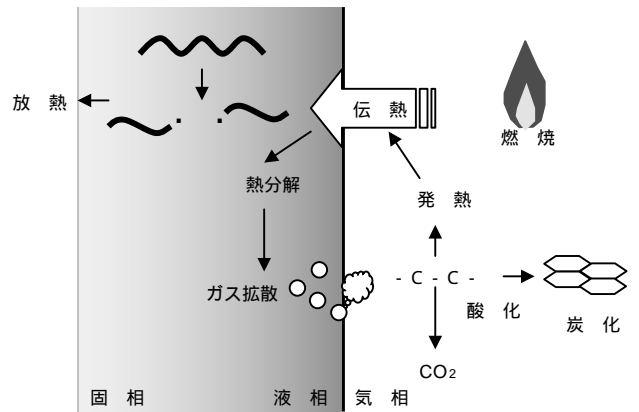


図3 燃焼反応の概念図
Fig. 3. Concept chart of burning reaction.

した場合の機械特性（破断伸び）を示す。ポリエチレン樹脂は充填剤100重量部添加すると、ほとんど伸びない材料となる。一方、ポリマアロイA、Bでは、充填剤添加による機械特性の低下は改善されている。ポリマアロイ化の手法の異なるA、Bを比較すると、材料Bが良好な特性を示すことがわかる。

ノンハロゲン材料の難燃剤として広く用いられている金属水和物（水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム）による樹脂の難燃メカニズムは、材料燃焼時に金属水和物が

* 口出し性：絶縁体の除去しやすさのこと。端末の導体を露出させてコネクタ接続するときに行う。剥きカスが導体上に残ったり、切り口が荒れている等では接続不良の原因となる。

結晶水を放出する分解反応の吸熱作用によるものとされている。金属水和物の難燃効果はハロゲン系難燃剤よりも比較的低いため、多量添加が必要となるが、この金属水和物単独の添加では、機械特性を確保しかつVW-1 (UL規格) に合格する難燃性維持はむずかしい。したがって、a: 燃焼時の炭化物 (Char) 生成による酸素遮断, 断熱作用, b: 不燃性ガスによる酸素希釈効果, c: 熱分解によって生じるラジカル補足効果などが期待できる難燃助剤が一般的に併用される。図3に燃焼反応の概念図を示した。

3. 電線・ケーブル特性

環境対応型機器電線の開発事例として、当社の開発した絶縁材料を用いて試作・評価を行った結果を示す。

3.1 初期特性

評価した電線構造を表2に示す。試作電線の初期特性をPVCと比較したものを表3に示す。表3からもわかるように、機器用エコ電線はPVC電線と同様にUL規格を満足している。

3.2 電気特性

電気特性の初期性能を保証する試験方法として交流耐電圧試験がある。耐電圧試験条件は2,000V/1min (水中) である。開発した機器用エコ絶縁電線は、従来のPVC絶縁電線同様、良好な電気特性を示した。

さらに、常時使用電圧における長時間の耐電圧性能を検証するために印加電圧 - 時間特性 (V-t特性) を調査した。

一定電圧で保持し破壊するまでの時間をプロットしたものがV-t曲線である。このV-t曲線より使用電圧における耐電圧寿命を推定することができる。

表2 試作電線構造
Table 2. Structure of wire.

項目	評価条件	単位	UL規格	エコ電線	PVC電線
導体サイズ			AWG24 (11 / 0.16TA)		
定格温度 ()			105		
使用電圧 (V)			300		
絶縁厚 (mm)			0.4		
電線外径 (mm)			1.41		

表3 機器電線の特性
Table 3. General properties of Eco and PVC wire.

項目	評価条件	単位	UL規格	エコ電線	PVC電線
引張強度	-	MPa	10.3以上	12.0	20
引張伸び	-	%	150以上	180	250
加熱老化後 引張強度残率	136	%	70以上	105	100
加熱老化後 引張伸び残率	168h			70	90
加熱変形残率	136	%	50以上	60	95
高温巻付け試験	136 1h	-	クラックないこと	合格	合格
低温巻付け試験	- 10 1h	-	クラックないこと	合格	合格
難燃性	VW-1	-	60秒以内自己消化	合格	合格

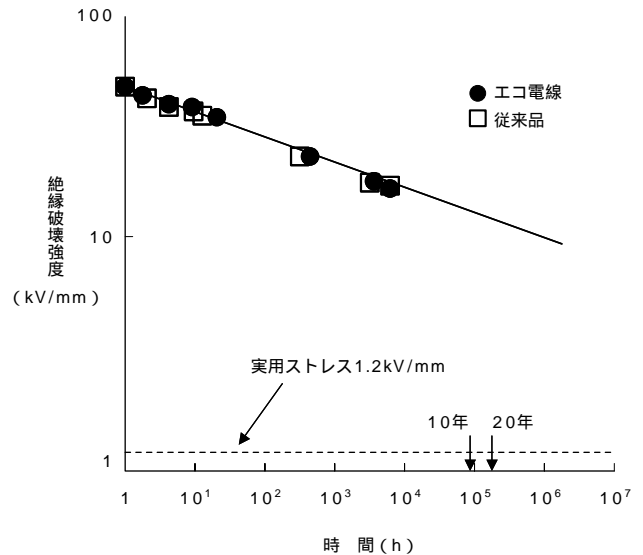


図4 機器用エコ電線とPVC電線の絶縁破壊強度
Fig. 4. V-t characteristics of Eco and PVC wire.

試験結果を図4に示す。機器用エコ絶縁電線の絶縁破壊特性は、従来電線であるPVC電線とほぼ同等であった。このV-t特性から開発した機器用エコ絶縁電線は長期的にも十分な耐電圧性能を有すると考えられる。

4. アウトガス

4.1 アウトガスの問題点

電子・情報機器で使用される材料から発生する周囲環境負荷物質 (アウトガス) が、機器や製品に対して不具合をおよぼす場合がある。この不具合の例としては、電気接点の導通不良や半導体製品などへの堆積・再結晶化による不具合が挙げられる。機器用電線についても、電子機器周辺で使用されていることや、またクリーンルーム内での使用の際を考慮するとアウトガスは重要な課題となってくる。

4.2 アウトガスの成分

アウトガスの抑制という観点からすると、ポリオレフィ

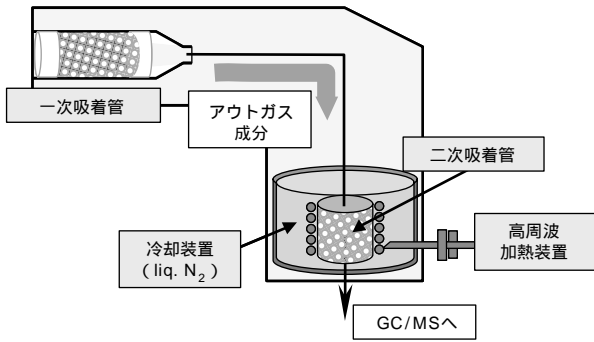


図5 P&Tヘッドスペースサンブラ
Fig. 5. P&T head space sampler.



図6 アウトガス測定装置 (GC/MS)
Fig. 6. VOC measurement equipment.

ン系樹脂を使用した場合にはポリ塩化ビニル (PVC) のように可塑剤を必要としないため、可塑剤からのアウトガスは発生しない。しかしながらポリオレフィン系樹脂にもBibutyl Hydroxy Toluene (BHT) に代表される低沸点酸化防止剤や、合成原料の未反応残渣、または添加剤の分散性剤として使用されるワックスなど、アウトガス発生原因となる成分が存在する。これらはどれも機器内温度でも揮発する成分を含むという共通点を持っている。そこで材料に含まれる低分子量成分全般を低減することでアウトガスの発生を抑制することが可能となる。

4.3 測定方法

アウトガス測定にはダイナミックヘッドスペースサンブラ付きガスクロマトグラフ質量分析計 (DHS-GC/MS) を用いた (図5, 図6)。これを用いることで測定サンプルから発生するアウトガスを様々な条件の下、微量発生量まで測定することが可能になる。この分析法の利点は

- ・低濃度 (<1.0ppm) のアウトガスを測定できる
- ・高温 (250 程度) までサンプル加熱が可能
- ・アウトガス成分の発生・導入・分析を連続的に行うことができる

次にDHS-GC/MS測定について原理・測定法を示す。

測定試料を加熱し、発生したアウトガスを一次吸着管にて捕集する。

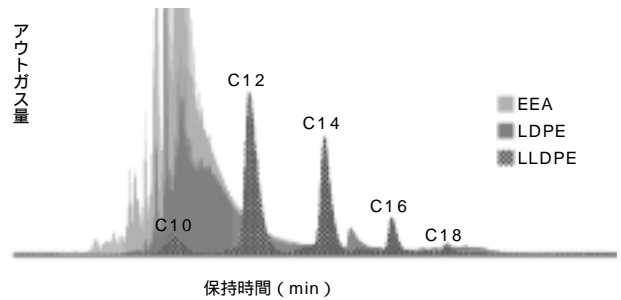
一次吸着管をDHSにセットした後、一次吸着管を加熱してアウトガスを脱着する。

次にキュリーポイントパイロライザ内加熱・冷却装置を持つ二次吸着管にて再度アウトガスを捕集する。

二次吸着管を急速加熱しアウトガスを脱着させGC/MSへとアウトガスを送り込む。

一度脱着 (パージ) した後、再度捕集 (トラップ) することからこれらの手法をパージ&トラップ (P&T) と呼ぶ。

ここでは電線被覆材として使用されている代表的なポリオレフィン樹脂としてLLDPE, LDPE, EEAから発生す



測定条件

試料量：約2g
アウトガス捕集条件：80 × 30min
その後GC/MSにてアウトガスを定量

図7 ポリオレフィン樹脂のアウトガス
Fig. 7. VOC of polyolefin resin.

表4 アウトガス試験結果
Table 4. Result of outgas measurement.

試料	エコ	PVC	エコ	PVC
加熱条件	80	× 30min	105	× 30min
総アウトガス量 (ppm)	44	43	143	333

るアウトガスを測定した。それぞれ約2.0gの試料を採取し、80 × 30minの加熱により発生したガスを分析した。測定結果を図7に示す。樹脂により発生するピーク、量などにより違いが見られる。よって総アウトガス量の低減には例えばメタロセン触媒を用いた製法による分子量分布のシャープなものを、添加剤としては高沸点のものを使用する等の樹脂設計も重要であることが示唆された。

4.4 アウトガス発生量

機器用エコ電線のアウトガス発生量をPVC電線と比較した。

加熱条件として80, 105 の2条件で測定したところ、80 ではアウトガス量に差はなく、105 ではPVCの方がアウトガス量が多く検出された (表4)。アウトガス中の成分は低分子量パラフィンが主成分であった。

5. む す び

環境保護の観点から、エコ電線・ケーブルは、現在、官公庁関連施設に採用され、次第に普及しつつある。このような状況のもとで、家電品、電子機器の分野においてもエコ電線の要求が高まっている。

今回われわれの開発事例をもとに機器電線の電氣的信頼性、機械特性などを示し、またアウトガスの測定方法について触れた。今後さらに環境対応型の電線・ケーブルおよびその周辺機器が開発、導入されることが期待される。

参 考 文 献

- 1) 椎葉茂樹：生活と環境，Vol.43，No.4，1998
- 2) 鈴木 淳ほか：「環境調和型材料」を使用した製品，エコデザインジャパン2001シンポジウム
- 3) 西村真也ほか：環境調和型エコ電線用アウトガス低減「エコライトの開発」，平成16年高分子学会ポリマー材料フォーラム
- 4) 西村真也ほか：環境調和型エコ電線用アウトガス低減「エコライトの開発」，エコデザインジャパン2004シンポジウム