

ノンハロゲン・ノンリン難燃材料

環境・エネルギー研究所 岩田 誠之¹・福島 悠佳¹・渡辺 知久²

Non-halogen and non-phosphorous flame-retardant polymer

M. Iwata, H. Fukushima, and T. Watanabe

近年、環境意識の高まりを受けて、環境や人体への安全性が高い難燃材料が注目されている。今回、我々はハロゲン化合物やリン化合物を使用せず、高難燃かつ環境安全性の高い難燃材料を開発した。この難燃材料は、JIS C 3665 垂直一条燃焼試験、JIS C 3521 垂直トレイ燃焼試験に対応できるレベルの難燃性と、電線被覆材として使用可能な特性を有す、これまでにない材料である。

Flame-retardant polymer harmless to the environment and the human body is attracting under rising awareness of the environment. Recently, we have developed flame-retardant polymer which has high flame retardancy and conformance to the environment without using halogen compounds and phosphorous compounds. The developed polymer has performance at a high level to pass the single vertical wire flame test (JIS C 3665) and the vertical tray flame test (JIS C 3521), and the characteristics are applicable for insulation and jacketing of wires and cables.

1. ま え が き

近年、REACH, RoHSをはじめとする化学物質規制が強化される動きがあり、化学物質による環境や人体へのリスクを最小化する取り組みが活発化している。難燃剤も例外ではなく、これまで使用されてきた物質も、そのリスクが見直されており、より環境安全性が高いものが求められている。当社でも、これまでに様々なノンハロゲン難燃材料を開発してきたが^{1)~3)}、ノンハロゲン難燃剤は難燃性や安定性、コストパフォーマンス等において一長一短あり、要求性能や使用環境に合わせて難燃剤を選択しているのが現状である⁴⁾。特にJIS C 3665 垂直一条燃焼試験やJIS C 3521 垂直トレイ燃焼試験等の高い難燃性が求められる難燃電線・ケーブルの分野においては、主にハロゲン系、リン系難燃剤が使用されてきた。本稿ではハロゲン、リン系難燃剤を使用せず前記高難燃規格を満足するノンハロゲン・ノンリン難燃材料の開発を試みたので報告する。

2. 難燃被覆材の開発

2.1 燃焼機構と難燃作用

図1に樹脂材料の燃焼機構のモデルを示す⁴⁾。①外部から熱が加わると樹脂材料中で熱分解反応が生じ、そこで発生した分解物が拡散する。②分解物が酸素と混合

することで表面近傍に酸化反応場を形成する。さらに③輻射、④伝熱により樹脂材料へ熱エネルギーが伝えられ、再び①熱分解反応を生じる。樹脂材料の燃焼はこの連鎖反応の繰り返しにより、継続的に進行していくと考えられている。難燃剤はこの連鎖反応のいずれかまたは複数のステップを断つことでその効果を発揮する。主な作用機構としては、吸熱反応による熱分解抑制（水和金属化合物）、不活性ガス放出による分解物希釈（窒素系化合物）、酸化反応場（ラジカル反応により進行）におけるラジカルトラップ（ハロゲン系化合物）、表面バリア層形成による分解物拡散抑制及び輻射熱の遮断（リン系化合物）、などが知られている。

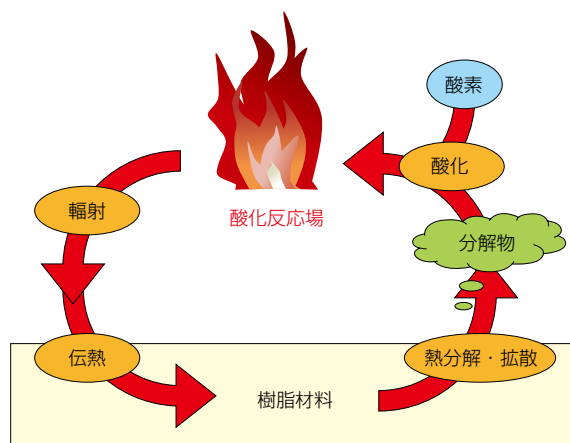


図1 樹脂材料の燃焼モデル

Fig. 1. Schematic diagram of polymer combustion.

1 材料研究部

2 材料研究部グループ長

| 略語・専門用語リスト | | 説明 |
|------------|------------------|-----------------------------|
| 略語・専門用語 | 正式表記 | |
| 難燃性 | flame retardancy | 燃焼し難い性質 |
| ラジカル反応 | radical reaction | 不対電子を持つ分子種（ラジカル）を経由して進行する反応 |
| EM電線 | — | エコマテリアル電線 |

2.2 開発方針

ハロゲン系化合物（ラジカルトラップ効果）は、非常に高い難燃性を示すものの、そのメカニズムから不完全燃焼を生じやすく、発煙量が多い傾向がある。また、水和金属化合物（吸熱効果）は、発煙特性や燃焼時発生ガスの有害性等では優れた特性を示すものの、難燃効果自体が低いために多量の添加が必要であり、機械特性や加工性の低下が著しい。リン系化合物（バリヤ層形成効果）は、ハロゲン系化合物に次ぐ難燃性を示すものの、耐水性が低いものが多く、温水中や高温高湿環境では外観不良及び絶縁特性が大きく低下する。そのような状況を鑑みて、本開発では低発煙・高耐水性とケーブル垂直燃焼レベルの難燃性を両立すべく、ノンハロゲン・ノンリンでの難燃処方を目指した。中でも固相でのバリヤ層形成効果に着目して各種解析を行った。

2.3 バリヤ層形成挙動の観察

JIS C3005 60°傾斜燃焼試験時の電線表面を、ハイスピードカメラを用いて観察した結果を図2に示す。(a)はポリエチレン系樹脂を従来の水和金属化合物を用いて難燃化したもの、(b)は開発した難燃処方を用いて難燃化したものの結果であり、接炎開始を0sとして10秒後(10s)までの様子を示している。(a)をみると樹脂の溶融とガス（樹脂分解物と水和金属化合物の分解物）の発生が認められる。これと比較して(b)では、接炎開始3秒程度で表面にバリヤ層を形成し始め、その後も膨張したバリヤ層を形成していく様子が確認でき、(a)とは全く様子が異なることがわかる。

続いてこれらの断熱性能を確認するためにサーモグラフィ撮影を行った結果を図3に示す。

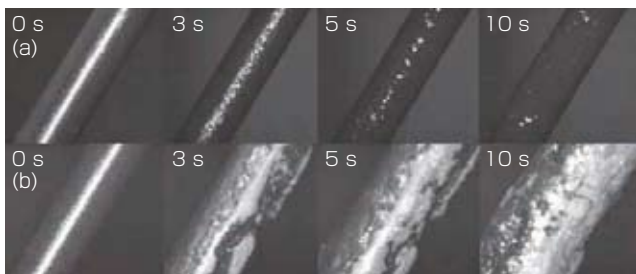


図2 燃焼時の電線表面観察 (JIS C3005).
Fig. 2. Surface of electric wire during flame test (JIS C3005).

図3をみると(a)では全体的に均一な温度分布を示すのに対して、(b)では表面に高温部（赤色部）が徐々に形成され、電線全面に広がっていく様子が見取れる。これは表面バリヤ層に対応した断熱効果によるものと考えられる。燃焼時、電線表面近傍では激しい燃焼反応（発熱反応）が生じている一方で、樹脂内部では樹脂の熱分解反応（吸熱反応）が生じており、これらのバランスによって電線表面温度が決定される。このときに最表面に断熱性のバリヤ層が形成されると吸熱反応の寄与が小さくなり電線表面温度が上昇すると考えられる。

以上の観察結果から良好な断熱性能を有する表面バリヤ層の形成を確認することができた。

2.4 ケーブル特性評価

表1に各種EM電線規格を参考とした開発目標と評価結果を示す。開発した難燃処方をポリエチレン系樹脂に適用し、ケーブル被覆材として必要な各種特性を満足することを確認した。燃焼時の特性として、JIS C3005 60°傾斜燃焼試験に加えてJIS C3665 垂直一条燃焼試験、JIS C3512 垂直トレイ燃焼試験にも合格可能なレベルの難燃性を有すと共に、ハロゲン系難燃剤を使用していないため、発煙性も優れたものとなっている(図4)。またリン系難燃剤を使用した場合、水分存在下でリン酸が発生し、絶縁抵抗の低下や環境への溶出といった問題が生じることがあるが、本開発品ではリン系難燃剤も使用していないため、浸水時の絶縁低下現象は見られないことを確認した。

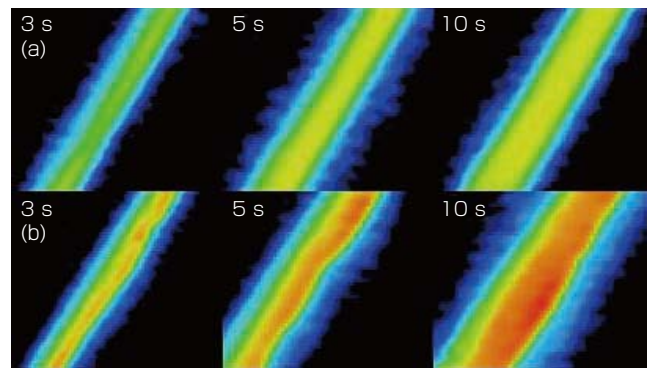


図3 燃焼時の表面温度分布 (JIS C3005).
Fig. 3. Surface temperature distribution during flame test (JIS C3005).

表1 特性一覧
Table 1. Characteristics of proto type cable.

| 評価項目 | | 開発品 | 目標値 |
|---------|----------------------|-----|----------------------|
| 引張強さ | 200 mm/min | ○ | >10 MPa |
| 引張伸び | | ○ | >350 % |
| 熱老化強度残率 | 90 °C × 96 hr | ○ | >80 % |
| 熱老化伸び残率 | | ○ | >65 % |
| 加熱変形性 | 75 °C, 10 N | ○ | <10 % |
| 低温脆化 | -50 °C | ○ | 破壊無し |
| 発生ガス酸性度 | JIS C3666-2 | ○ | pH ≥ 4.3 |
| 耐油性 強度 | 70 °C × 4 hr | ○ | >80 % |
| 耐油性 伸び | | ○ | >60 % |
| 難燃性 | JIS C3005 | ○ | 残炎時間 ≤ 60 秒 |
| | JIS C3665 | ○ | 上端から炭化部までの距離 ≥ 50 mm |
| | JIS C3521 | ○ | 上端まで延焼しないこと |
| 発煙性 | ASTM E662 | ○ | Dm < 100 |
| 耐水性 | 75 °C 温水浸漬 × 180 day | ○ | 絶縁抵抗低下無し |



図4 垂直トレイ燃焼試験 (JIS C3521).
Fig. 4. Vertical tray flame test of proto type cable (JIS C3521).

3. む す び

ハロゲン系難燃剤，リン系難燃剤を使用せず各種ケーブル特性を満足する新規ノンハロゲン・ノンリン難燃材料を開発した。開発した難燃材料は高難燃性と発煙性や耐水性といった環境安全性を両立するこれまでにない材料である。今後，更なる信頼性評価を行い，各種ケーブル被覆材料への適用を期待する。

参 考 文 献

- 1) 吉野ほか：「分別リサイクルを考慮したエコ電線・ケーブルの開発」，フジクラ技報，第96号，pp. 43-48, 1999
- 2) 大森ほか：「エコ難燃メンブレンスイッチ」フジクラ技報，第105号，pp. 20-25, 2003
- 3) 石田ほか：「機器用電線における環境対応技術」，フジクラ技報，第109号，pp. 46-50, 2005
- 4) 技術情報協会：「難燃剤の最適処方と燃焼試験」，2011