

ハロゲンフリー高難燃シート

環境・エネルギー研究所 近藤 智紀¹・横田 俊大¹・渡邊 知久²

Halogen-Free Flame Retardant Polymer Sheet

T. Kondo, T. Yokota, 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。当社でもケーブル被覆材料のハロゲンフリー化に取り組んでおり、現在では各種ケーブルに適用されている。その難燃化技術を応用してハロゲンフリー高難燃シートを開発した^{1) 2) 3)}。このシートはPVCと比較して燃焼時に発煙が少ないという長所があり、0.2 mm以上の厚みでUL94 V-0の難燃規格相当であることを確認した。本製品は、環境性能の向上と難燃性の向上が今後必要となる分野への展開が期待できる。

Flame-retardant polymers harmless to the environment and the human body have attracted attention while public awareness of the environment is rising. Fujikura has been developing a halogen-free flame-retardant polymer for insulation and jacketing of electric wires and cables. Recently, we have developed halogen-free flame-retardant polymer sheets by applying the technologies for the wires and cables. The new polymer sheet of 0.2 mm or more thickness shows high flame-retardant performance which passes the UL 94 V-0 flame test. Moreover, the polymer sheet generates less smoke as compared with PVC one. With the new product, we will develop a wide range of applications where both halogen-free and flame-retardant properties are required.

1. ま え が き

機能性フィルム・シートの用途の内、難燃が要求される分野として、自動車、電子機器、建築材料関係が挙げられる。例えば、自動車分野にはPBT、PC等のエンジニアリングプラスチックやPVCが使用されているが、環境性能の観点から非塩素、非臭素、かつ、低比重で二酸化炭素排出原単位の低いポリオレフィンが増えると期待される。特に電気自動車やHEVが一般的になると、内装材で多用されているポリプロピレンをベース樹脂とした部材が電装装置周辺でも増えると期待される。さらに、自動車の部材には現在も難燃性が求められてはいるが、UL-94 HBクラスであり、今後電気自動車の普及と共に電子機器と同等のUL-94 V-0クラスの高難燃化が求められると予想される^{4) 5) 6)}。また、建材関係では、火災時に煙にまかれて窒息することを防止するため、煙を多量に発生するPVCではなく、低発煙性の材料が求められている。特に、地下施設などでは難燃が必須であるので、PVCからの置き換えが進むと需要が大きく伸びる可能性がある。当社ではポリオレフィンをベース樹脂として使用したハロゲンフリーかつUL-94 V-0相当の難燃性を有し、燃焼時に低発煙であるシート(図1)を開発したので報告する。



図1 開発したハロゲンフリー高難燃シート
Fig. 1. Samples of developed halogen-free flame-retardant sheet.

2. 難燃シートの開発

2. 1. 難燃処方を選定

難燃化処方にはさまざまな種類があり、要求性能や使用環境により最適処方を選択する必要がある。例えば、ケーブルでは太さや絶縁層厚、シースの有無、集合状態といった構造により処方が異なる⁷⁾。当然、ケーブルとシートでは構造や試験方法も異なるため、ケーブルの難燃化処方をそのまま適用するだけでは完成に至らない。特に大きい相違点は芯材の有無である。ケーブルでは導

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

略語・専門用語	正式表記	説明
ハロゲンフリー	halogen-free	塩素および臭素を含まないこと
難燃性	flame retardancy	燃焼し難い性質
PBT	polybutyleneterephthalate	ポリブチレンテレフタレート
PC	polycarbonate	ポリカーボネート
PVC	polyvinylchloride	ポリ塩化ビニル
UL 94 V-0	UL 94 V-0	Underwriters Laboratories Inc. (略してUL) の発行する認証を受けるための材料難燃規格
チャー	char	燃焼により生じた生成物のうち、不揮発成分が燃焼部分に堆積したもの。炭化物、残渣。

体やファイバーといった芯材があるが、シートには無い。一般に芯材が無いことで難燃化のハードルは高くなる。ケーブルでは燃焼時に熔融樹脂が芯材に抱き付き、熔融樹脂の自重を支持するので、延焼の原因となる熔融樹脂のドリップが抑制される。さらに、芯材の熱容量が大きければ、樹脂の分解開始温度、つまり燃料ガスが発生する温度に到達する速度が低下する。また、シート・フィルムはケーブル絶縁体と比較して比表面積が大きいので、燃料となる樹脂分解ガスが反応気層中へ供給されやすく、燃えやすい。そこで我々はそれらの点に着目し、燃焼時に断熱層形成により着火源からの放射や熱伝導を抑制し、不活性ガス発生により燃料となる樹脂分解ガス濃度を希釈する両方の効果を併せ持つイントメッセージ系難燃剤、および熔融樹脂の滴下を防止するドリップ防止剤の組み合わせを実験により選定した。

2. 2. 難燃シートの特性

表 1 にシートの特徴特性値と開発品の評価結果を示す。選定した難燃処方をポリプロピレン系樹脂に適用し、シートとしての機械特性も十分に備えていることを確認した。難燃性についても目標通り、UL 94 V-0 相当を達成することを確認した。本シートは炎を上げて燃える時間が非常に短く、形成されたチャーで着火源の炎が

遮断され、延焼が防止されていた。さらに発煙も非常に少ない特徴を有していた。また、建材関連での使用も想定し、難燃性試験として JIS A 1322 「建築用薄物材料の難燃性試験方法」を行ったところ着火から数秒で鎮火し、延焼しないことを確認した (図 2)。燃焼面積から、0.2 mm 厚で防災 2 級相当、0.5 mm 厚で防災 1 級相当であることを確認し、UL-94 V 試験以外の試験でも開発品が有する難燃の有効性を確認することができた。

2. 3. 適用例

形成されたチャーにより着火源の炎が遮断され、延焼防止性能があることを応用して、非難燃ケーブルに本開発シートを巻いて難燃性を付与することも可能である。非難燃のポリエチレン被覆線に巻いて使用した例を以下に示す。

表 1 開発シートの特性値
Table 1. Characteristics of the sheet.

評価項目		開発品	目標値
引張 破断強度	200 mm/min	○	>10 MPa
引張 破断伸び		○	>300 %
難燃性	UL 94 V 試験	○	>0.2 mm 厚で V-0
	JIS A 1322	○	>0.2 mm 厚で防災 2 級以上



図 2 JIS A1322 難燃性試験
Fig. 2. Flame test on the sheet (JIS A1322).

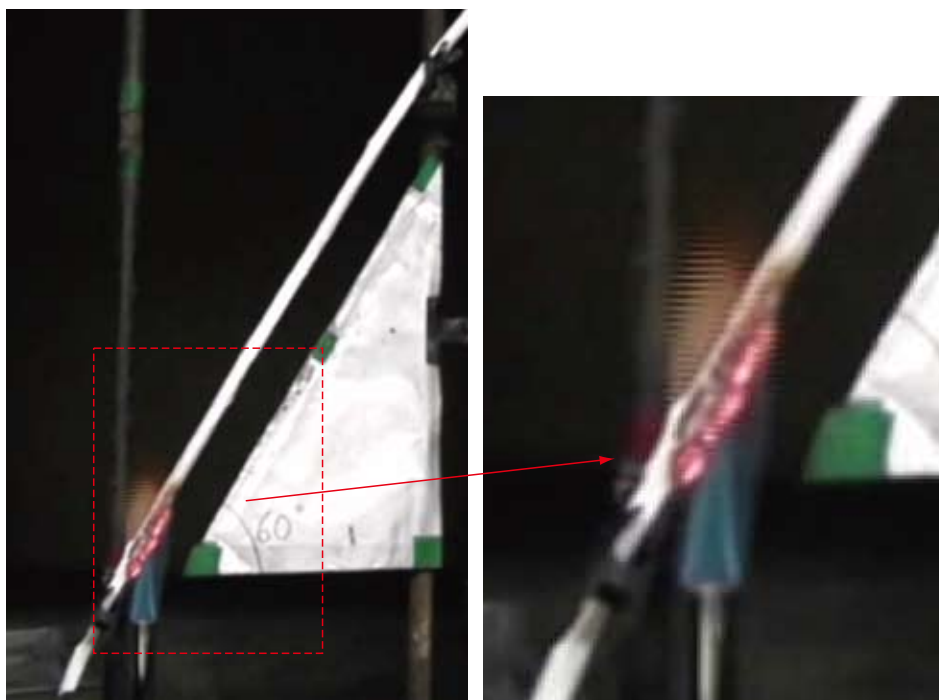


図3 難燃シートでカバーした非難燃ポリエチレン電線の60°傾斜燃焼試験
Fig. 3. Flame test (JIS C3005) of polyethylene insulated wire covered with the flame-retardant sheet.

非難燃ポリエチレン電線 3 本の外側に開発した難燃シートを螺旋に巻きつけ、燃焼試験試料とした。その試料を JIS C 3005 に準拠して 60° 傾斜試験を行ったところ、難燃シートのチャール形成により中の非難燃ケーブルが着火源から遮断され、着火延焼しないことを確認した。さらに、内部の溶融したポリエチレンのドリップや外側への染み出し等も確認されなかった (図 3)。非難燃ポリエチレンのみの場合、非常に激しく炎を上げながら延焼するだけでなく、溶融したポリエチレンが導体を伝ってドリップしていることが確認された。

3. む す び

難燃性が高いだけでなく、シートとしての機械特性も十分に備えた新規ハロゲンフリー高難燃シートを開発した。今後、屋外等の耐環境性や電気特性、耐薬品性などの信頼性調査を進めるとともに、深絞り成形や真空成形といった 2 次加工性についても調査を進め、用途展開を図る予定である。

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) 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
- 3) 岩田ほか：「ノンハロ・ノンリン難燃材料」、フジクラ技報、第124号、pp. 34-36、2013
- 4) 富士経済：「2010コンパウンド市場の展望と世界戦略」、2010
- 5) 富士キメラ総研：「2010年自動車用ケミカル材料の現状と将来展望」、2010
- 6) 富士キメラ総研：「2009新自動車部品マーケティング便覧」、2009
- 7) 技術情報協会：「難燃剤の最適処方と燃焼試験」、2011