

分別リサイクルを考慮したエコ電線・ケーブル（第4報） －アウトガスフリーエコライトの開発－

材料技術研究所 西村 真也*1・國村 智*2・鈴木 淳*1・石田 克義*1
宮田 裕之*3
産業電線事業部 二ノ宮 信夫*4・和田 行弘*5

"Eco Cable" with Recyclable Performance － Development of "VOC Free Eco-Light" －

S. Nishimura, S. Kunimura, J. Suzuki, K. Ishida,
Dr. H. Miyata, N. Ninomiya & Y. Wada

PVCやPEと比重分別でき、リサイクル可能なノンハロゲン難燃材料として「エコライト」を開発した。このエコライトは絶縁性能、難燃性、機械特性、耐候性、色調、押出し加工性等にも優れていると好評を得て、絶縁体やシース材料として汎用電線・ケーブルに使用され、官公庁等のグリーンビルに多数採用されてきた。一方、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、可塑剤が蒸発・揮散しアウトガス（周囲環境負荷物質）となり半導体製品不良の一因となっていたことが分かってきた。このため、安全で地球環境汚染の少ない電線・ケーブル材料はもちろんのこと、さらに周囲環境に影響を及ぼさない材料が求められている。今回フジクラでは従来の特徴に加え、アウトガス総量を1ppm以下にした「アウトガスフリーエコライト」を開発・商品化した。

In 1998, Fujikura developed "Eco-Light" as a recyclable halogen-free material by specific gravity discretion. This "Eco-Light" is used for electric and communication cables and wires as an insulator or a sheath material. On the other hand, the PVC cable has been used in a clean room where the semiconductor is manufactured. However, it has been understood that the plasticizer included in PVC becomes Volatile Organic Compounds (VOC) and causes a semiconductor electric defect. Fujikura developed and commercialized "VOC free Eco-Light" of 1ppm or less in amount of the VOC generation in addition to a past feature.

1. ま え が き

1998年にポリ塩化ビニル樹脂（PVC）やポリエチレン（PE）と比重分別でき、リサイクル可能なノンハロゲン難燃材料として「エコライト」を開発した。このエコライトは、比重分別・リサイクル性以外にも絶縁性能、難燃性、機械特性、耐候性、色調、押出し加工性等々に優れているとの好評を得ている。このため、絶縁体やシース材料として低圧電力ケーブル、通信ケーブル等の汎用電線・ケーブルに使用され、官公庁等のグリーンビルに多数採用されてきた。

この間に、世の中では「IT」や「デジタル家電」等の電気・電子機器が急速に進歩し、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、それに含まれる可塑剤が蒸発・揮散しアウトガス（周囲環境負荷物質）となり半導体製品不良の一因となっていたことがわかってきた。この代替としてエコ電線が注目されてきているが、エコ電線・ケーブルに使用されているポリオレフィン系樹脂や非ハロゲン系難燃剤においても、アウトガスの発生原因となる物質が存在していることが最近の研究で解明された。

このような背景から、安全で地球環境汚染の少ない電線・ケーブル材料はもちろんのこと、さらに周囲環境に影響をおよぼさない材料が求められている。

このたび当社では、これらを考慮して、従来の特徴に加え、アウトガス総量、すなわちVOC（揮発性有機化合物）を1ppm以下にした「アウトガスフリーエコライト」を開発・商品化した。本報では、アウトガス測定方法・条件と「アウトガスフリーエコライト」の性能について報告する。

*1 化学材料開発部

*2：化学材料開発部長

*3：材料評価センタ長（工博）

*4：技術部

*5：鈴鹿製造部技術課

2. アウトガスフリーエコライト開発コンセプト

- ①分別・リサイクル
- ②安全性確保
- ③環境負荷物質の除去
- ④物理特性の確保
- ⑤アウトガス（周囲環境負荷物質）の低減

の5本柱から成り立っており、これらをすべてクリアする環境調和型アウトガスフリーエコライトの開発を行った。

3. アウトガス発生の原因と調査

3.1 アウトガス発生原因

汎用電線材料として用いられているPVCは、柔軟性を付与するために可塑剤が多く添加されている。可塑剤にはDOP (dioctyl phthalate) やDINP (diisononyl phthalate) に代表されるフタル酸エステルが多いが、これらがアウトガス発生の原因となっていた。

一方、エコ電線においてもBHT (dibutyl hydroxy toluene) に代表される低沸点酸化防止剤や、ベース樹脂として広く使用されているポリオレフィン樹脂自身の未反応残渣 (図1)、または添加剤の分散性を良くするためのワックスなどが含まれており、これらがアウトガス発生の原因となることが最近の調査で分かってきた。すなわち「常温で揮発性の高い物質」、言い換えると低分子量成分がアウトガス発生の主要原因となるということである。

このことから、エコ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。^{1) 2)}

3.2 アウトガス測定

今回アウトガスの定性・定量分析に用いた装置について説明する。測定には「ダイナミックヘッドスペース (DHS) を用いたGC/MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) 測定 (DHS-GC/MS測定)」装置を用いた (図2, 図3)。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で微量発生量まで測定することが可能になる。この分析方法の利点は

- ・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

などである。本研究ではDHS-GC/MS測定についてもあわせて検討した。

図2のDHSの原理・手順を以下に示す。

- ①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。
- ②一次吸着管を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離する。
- ③次にキュリーポイントパイロライザー内加熱・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。
- ④二次吸着管を急速加熱しアウトガスを脱離させ

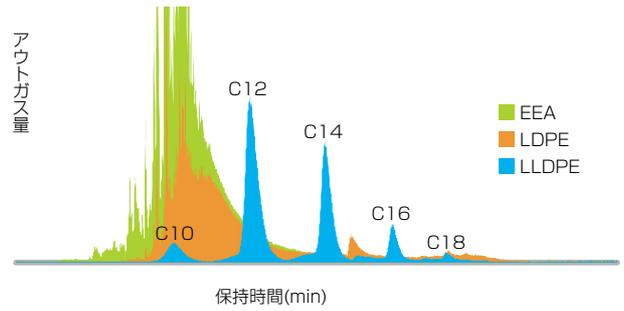


図1 ポリオレフィン樹脂のアウトガス VOC of polyolefin resin

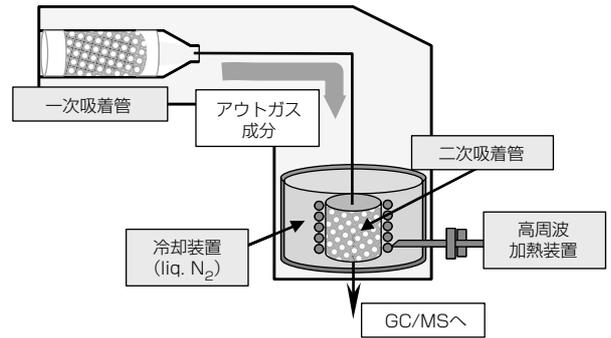


図2 P & Tヘッドスペースサンプラー P&T head space sampler



図3 アウトガス測定装置 VOC measurement equipment

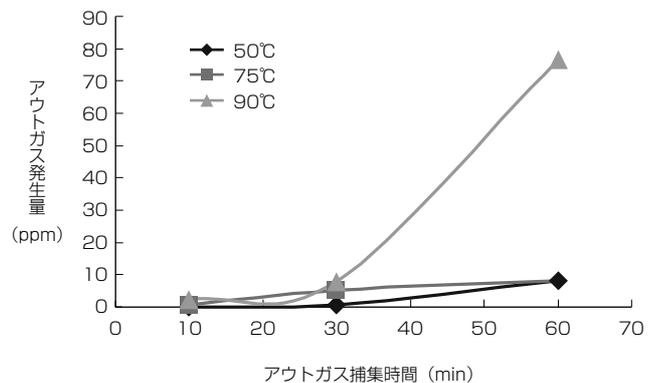


図4 アウトガス採集条件別発生量比較 The comparison of VOC emissions by gathering conditions

表1 材料特性の比較
Comparison of material properties

評価項目		アウトガスフリーエコライト	市販ノンハロゲン難燃材料	PVC
比重	分別性	約1.1	1.3~1.4	約1.4
硬度(ショアD)	柔軟性	36~39	40~45	35~40
引張強度	引張強さ(MPa)	12~14	12~14	約18
	伸び(%)	510~550	520~560	約260
加熱老化(注)	引張強さ残率(%)	約95	約105	95~100
	伸び残率(%)	約100	約90	80~90
脆化温度(°C)	耐寒性	-50↓	-50↓	-30↓
体積抵抗率(Ω・cm)	電気絶縁性	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹³
ハロゲンガス発生量(mg/g)	ハロゲン含有・	検出されず	検出されず	190~300
腐食性ガス発生量(IEC 754-2)	ダイオキシン発生	PH4~5	PH4~5	PH1~2
酸素指数(OI)	耐(難)燃性	29	28~35	24
発煙濃度(ASTM E 662)	燃焼時発煙性	80~100	80~100	200~250
アウトガス発生量(ppm)	ケーブルクリーン性	約0.4	約100	約120

注) 加熱条件: PVC100°C×120h, その他90°C×96h

GC/MSへとアウトガスを送り込む。

一度脱離(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。

DHSを用いたアウトガス測定は一般に測定条件により測定結果が大きく変化してしまう。そこで最初に測定条件が分析結果に及ぼす影響を検討した。測定結果より

- ①捕集温度が樹脂の融点を越えるとアウトガスの発生量が急激に増加する
- ②捕集時間が長くなることに伴い, アウトガスの発生量は増加する

ことが分かった(図4)。①に対する検討結果としてベース樹脂に用いたポリオレフィンの融点近傍である80°Cをアウトガス捕集温度とした。また, ②に対する検討結果として図4の75°Cの結果よりアウトガス発生量がほぼ最大となり, かつできるだけ最短時間である30分をアウトガス捕集時間とした。

4. エコ電線用被覆材料

4.1 アウトガス低減

通常, ノンハロゲン難燃材料のベース樹脂にはポリオレフィン系樹脂が使用されてきた。特に高難燃を必要とする材料においてはEVA(ethylene vinyl acetate)樹脂やEEA(ethylene ethyl acrylate)樹脂が多く使われている。これらの樹脂には製造過程で残留した未反応物質が多く含まれる。これらが揮発するとアウトガスとして検出される。また樹脂製造時に熱劣化を抑えるため酸化防止剤を添加するが, これについても低分子タイプを使用すればアウトガスとして検出される。したがってアウトガスの低減はこれらの低分子量成分を除去することで可能となる。

4.2 材料特性

表1にアウトガスフリーエコライトの特性を, 市販のノンハロゲン難燃材料, 一般PVCと比較して示した。市販のノンハロゲン難燃材料と一般PVCのアウトガス量が

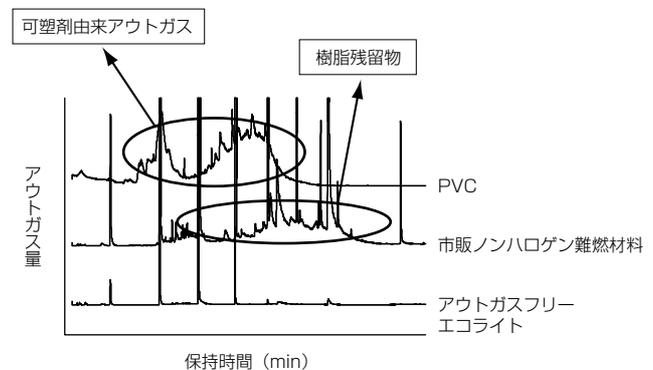


図5 材料別アウトガス発生量
The amount of VOC according to material

100ppm以上であるのに対し, 開発したアウトガスフリーエコライトでは1ppm以下であり, 1/100以下の大幅な低減が確認できた。硬度は市販ノンハロゲン難燃材料が40~45と高いのに比べてアウトガスフリーエコライトでは約38と一般PVC並で, 柔軟な材料であると言える。さらに材料強度を示す引張特性は, 市販ノンハロゲン難燃材料と同等で十分な実用性能を有していることがわかる。耐寒性は-50°C以下であることから一般PVCに比べ低温での使用が可能である。またアウトガスフリーエコライトは, 市販ノンハロゲン難燃材料と同等の難燃性, 安全性(低有害ガス, 低発煙)を有している。

4.3 アウトガス発生量

アウトガスフリーエコライト被覆電線のアウトガス発生量をPVC電線, 市販ノンハロゲン難燃材料電線と比較した。

図5よりPVCからは可塑剤が多く検出されその量は3サンプル中最も多かった。市販ノンハロゲン難燃材料はチャート後半部分にアウトガスが多く検出され, これらはほとんど低分子量パラフィン成分であった。アウトガスフリーエコライトでは他の2サンプルに見られたアウトガスは確認されなかった。

表2 エコ電線の特徴
Performance comparison of Eco cable with other cables

項目	PVC電線	市販エコ電線	アウトガスフリーエコライト
(1) ダイオキシン発生	あり	なし	なし
(2) ハロゲン	含有	含まず	含まず
(3) 鉛等の重金属	含有	含まず	含まず
(4) リン化合物	なし	有/無	なし
(5) 耐熱性（各種規格）	合格	合格	合格
(6) PVCとの比重分別	(比重1.4)	不可 (比重1.4)	可 (比重1.1)
(7) 着色性	優	劣	優 (PVC相当)
(8) 耐候性	良	劣	優
(9) 柔軟性	優	劣	優 (PVC相当)
(10) 電気絶縁性	良	良	良
(11) 耐寒性	良	良	優
(12) 定格温度	IV：60℃	EM-IE：75℃	EM-IE：75℃
(13) アウトガス	劣	良	優

5. アウトガスフリーエコライトの特徴

アウトガスフリーエコライトの性能をPVC、市販ノンハロゲン難燃材料と比較して表2に示した。今回開発したアウトガスフリーエコライトの特徴は次のとおりである。

(1) 環境、人に優しい

廃棄処理の際、焼却してもダイオキシン、ハロゲンガス等の有害物質を発生せず、さらに埋立処理の際にも鉛等の重金属を含まず溶出の問題がない。また、火災時には、有害ガスの発生がなく、発煙もきわめて少ない。³⁾⁴⁾

(2) リサイクルがしやすい

アウトガスフリーエコライトの比重は1.1である。PVCの比重は1.3～1.4であり、この比重差を利用して廃棄物の分別回収が簡単にできる。^{5) 6) 7) 8)}

(3) 市販ノンハロゲン難燃材料では困難であった鮮明色の着色が可能で、希望の色に着色ができる。また、明色材料の欠点であった耐候性を大幅に改善し、色調保持にも優れる。

(4) 柔軟性に優れる

従来のPVCと同等の柔軟性がある。

(5) 電気特性に優れる

PVC電線に比べ電気絶縁性、耐熱性に優れる。

(6) アウトガス発生量が少ない

アウトガスフリーエコライトはアウトガス発生量が1ppm以下である。周囲環境への負荷を低減し、クリーンルーム内でも使用可能である。

「ラ地球環境憲章」を制定するなど環境問題に積極的に取り組んできた。今回開発したアウトガスフリーエコライトは従来のエコ概念をさらに一歩進め、今後要求が高まるであろう「アウトガスフリー～周囲環境への負荷低減～」をテーマにしている。アウトガスフリーエコライトがエコマテリアルの新たな発展の礎となることが期待される。

参 考 文 献

- 1) 西村ほか：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
- 2) 西村ほか：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
- 3) 田ほか：クリーンケーブルの開発、藤倉電線技報、第66号、1983
- 4) 田ほか：クリーンケーブルの開発-その2-、フジクラ技報、第71号、1986
- 5) 吉野ほか：分別リサイクルを考慮したエコ電線・ケーブル、フジクラ技報、第96号、1999
- 6) 毛涯ほか：分別リサイクルを考慮したエコ電線・ケーブル（第2報）、フジクラ技報、第97号、1999
- 7) 村山ほか：分別リサイクルを考慮したエコ電線・ケーブル（第3報）、フジクラ技報、第103号、2002
- 8) 馬淵ほか：エコ電線・ケーブルの比重分別技術の検討、平成12年電気学会電力エネルギー部門大会

6. む す び

当社では1975年に環境整備室を設置して以来、「フジク