現場生産性向上を図る高機能プラスチック製品の開発（第６報）

―難燃性プラスチック複合材料の開発（２）―

丹羽 厚至*

Development of the advanced feature plastics improve to productivity（Ⅵ）

―Development of the Fire-retardant plastic composites（Ⅱ）―

NIWA Atsunori*

本研究では、安価でブリードアウト及び白華の少ない難燃性プラスチックの開発を目指し、昨年度に引き続き、ホウ素系難燃剤及び樹脂複合物の調製方法及び特性把握を行った。まず、ホウ素系難燃剤の調製方法として凍結乾燥を行い、課題であったホウ素含有量を増やすことができた。そして、その熱特性を評価した。次に、凍結乾燥ホウ素系難燃剤と PP を複合化して燃焼特性を評価したところ、若干の難燃性を付与できた。

１．はじめに

プラスチックは、長所である「軽い」「着色が容易」「量産性が良い」という特性により身の回りの多くの場面で使用され、我々の生活において必要不可欠な材料となっている。また、工場のような製造現場や物流倉庫において、資材を保管・搬送するためのコンテナやパレット、フレコンにおいても使用されている。一方で、プラスチックは有機物であり「燃えやすい」という欠点があるため、なんらかの理由で一旦燃焼を始めると、大きな熱量が開放され燃焼を継続する。

「燃えやすい」欠点を補うため、難燃性プラスチックや、プラスチックに添加する難燃剤の開発が行われており、大別すると、ハロゲン系、リン系、無機系、窒素系、その他となる。特にハロゲン系のうちの臭素系や、リン系のものは、少量でも効果が期待できるためよく使用されているが、腐食や白華といった欠点があり、また汎用的に使用するには高価である。

近年、大規模物流倉庫において発生した火災では、建物の大規模化及び物流設備を使用した高密度保管により、鎮火までに長時間を要することが増えている[1]。大規模倉庫等建築物については、建築基準法により耐火構造等の基準、消防法により延べ床面積によるスプリンクラーの設置等、外部への延焼を抑制する規制がある。一方で、内部で扱う資材については規制がないことから、例えば物流資材であるパレットを難燃パレットに切り替えることはコスト増加につながり、置換えは進んでいない。

よって、安価でかつ欠点を抑えた難燃プラスチックを開発することができれば、工場内資材や物流関係プラスチックを難燃化でき、こうした社会的要望に対応できる可能性がある。

初年度の研究[2]では、安価なホウ素系難燃剤としての調製方法及び特性把握を行った。まず、ホウ素系難燃剤の担持体として木粉（以下、「WP」と略す）を使用したときの複合条件を検討し、ホウ素含有量等の評価を行った。次に、木粉担持ホウ素系難燃剤（以下、「BW」と略す。）と PP を複合化したところ若干の分散不良が見られた。また、その熱特性を評価したところ、ホウ素系由来のピークがほとんど確認できず、難燃性に寄与する程度の含有量ではないと考えられた。

そこで本年度の研究では、まずホウ素系難燃剤のホウ素含有量を増やす方法を検討し、特性評価を行った。次に PP とホウ素系難燃剤を複合化し、燃焼性評価を行った。

２．実験

２．１　材料

WP は米栂、米松を粉砕した粒径約 106 μm の市販品（木粉 No.300 （株）カジノ）を用いた。四ホウ酸ナトリウム十水和物及びホウ酸は試薬特級（富士フイルム和光純薬（株））を用いた。フリットはグレーズフリット（12-3909 TOMATEC(株)）を用いた。PP はノバテック PP（MA3 日本ポリプロ（株））を用いた。相溶化剤はマレイン酸変性 PP（ユーメックス 1001 三洋化成工業（株））（以下、「MAPP」と略す。）を用いた。

２．２　試料作製

２．２．１　ホウ素系処理木粉

ホウ酸 3 mol/l 及び四ホウ酸ナトリウム 1 mol/l となるように約 70 ℃の水 100 ml に溶解し、WP 約 15 g を加えて約 6 時間かく拌した後、室温まで冷却した。その溶液を約 65 時間冷凍した後、凍結乾燥機（VD-250R タイテック（株））を使用し、約 30 時間凍結乾燥した。凍結乾燥した試料を乳鉢で粗砕した後、凍結粉砕機（JFC-300 日本分析工業（株））を使用して凍結粉砕し、粉砕物を 105 ℃で約 7 時間乾燥することで、凍結乾燥したホウ素系処理木粉（以下、「FD-BW」と略す。）を得た。また WP を入れずに凍結乾燥まで行ったものも同様に作製した（以下、「FD-BFR」と略す。）。

２．２．２　WP 及び FD-BW 複合化 PP

PP と WP、FD-BW の複合化には、バッチ式の混練機で

＊ 化学部

あるラボプラストミル（4C150、R60H（株）東洋精機製作所）を使用した。PP+WP は、PP、WP、MAPP それぞれ 65wt%、30wt%、5wt%を、PP+FD-BW は、PP、FD-BW それぞれ 70wt%、30wt%を、200 ℃、20 rpm で 10 分間混練した後、熱プレス器（AH-2003C （株）アズワン） を使用し 170 ℃で平板に成形した。比較試料として、市販のリン系難燃剤（以下、「市販品」と略す。）と PP を複合した PP+市販品は、PP、市販品それぞれ 90wt%、10wt%を同条件で混練、成形した。

２．３　各種測定

熱重量測定は、示差走査熱量/熱重量同時測定装置（SDT Q600 TA Instrument 社）を使用し、窒素雰囲気、室温～800 ℃、10 ℃/min の条件で測定した。

波長分散型蛍光 X 線分析（以下、「WDX」と略す。）は、走査型波長分散蛍光 X 線分析装置（ZSX Primus Ⅳ（株）リガク）を使用した。なお定量は SQX 分析にて行った。

電子顕微鏡（以下、「SEM」と略す。）観察は、低真空電子顕微鏡（JSM-IT 100 日本電子（株））を使用した。エネルギー分散型 X 線分光分析（以下、「EDS」と略す。）は、同装置により行った。

限界酸素指数（以下、「LOI」と略す。）測定は、燃焼性試験器（ON-1 スガ試験機(株)）を使用した。なお測定は JIS K 6269[3]を参考に行った。

３．結果及び考察

３．１　FD-BW の特性評価

凍結乾燥はフリーズドライとも呼ばれ、凍結試料中の氷を昇華させ水蒸気として除去する手法である、例えば果物等食品の風味を残したまま乾燥させることに使用される。昨年度の研究では、遠心分離により水溶液を除去したが、その水溶液に結晶が析出していたため、まだホウ素化合物が残っていたと考える。このホウ素を残さず木粉に担持できれば、ホウ素の高濃度化が可能であると考えた。また凍結乾燥法は、一般的に試料を多孔質状に乾燥できるため、粉砕しやすくなることから、粉砕工程を簡便にすることが可能であると考え、凍結粉砕法を適用した。しかし、予備実験で FD-BW を乳鉢粉砕したところ、目視できる程度の大きさまでしか粉砕できなかったため、樹脂に添加するには粒子が大きすぎると考え、本研究では凍結粉砕まで実施した。

まず作製した FD-BW の形状を把握するため、SEM による観察を行った（図１）。既報[2]の WP は繊維状であり、BW は球状または塊状であったが、本研究で作成した FD-BW もまた、BW 同様に塊状であることがわかった。FD-BW は BW 同様に凍結粉砕したことにより、繊維形状を失ったと考えられる。また FD-BW の EDS 分析を行い、FD-BW 上にホウ素が存在することを確認した（図２）。

また、FD-BW 中に含まれるホウ素量を調べるため、WDX による元素分析を行った。測定結果のうち、ホウ素のチャート（図３）及び主要な元素の定量値（表１）を示す。その結果、既報[2]の BW は C:B が約 5:3 であるのに対し、FD-BW では約 4:3 であったことからホウ素の含有量はやや増えた。ただ、この定量値は SQX 分析によるため、元素量の議論については今後の検討課題である。以上より、本研究の凍結乾燥法は、既報[2]の遠心分離法と比べてホウ素系難燃剤を高濃度に担持させることが可能であると推察された。

次に、作製した FD-BW の熱特性を把握するため熱重量測定を行った。燃焼中の火源近傍では低酸素濃度状態になるといわれている[4]ことから、測定雰囲気は窒素で行った。

図４に FD-BW 及び BW[2]の示差熱曲線を示す。測定結果より、FD-BW は BW に比べて 605 ℃の発熱ピーク及び 775 ℃の吸熱ピークともに高くなった。これは、表１のホウ素の含有量が増加したこと 1)を補強するものであると考える。また図５に FD-BW 及び BW[2]の熱重量曲線を示すが、重量減少量はともに約 37%で、両者に違いはほとんどみられなかった。よって、FD-BW は、既報[2]の BW と比べてより多くのホウ素を含むと考える。

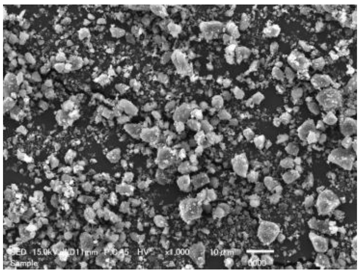

図１ FD-BW の SEM 像

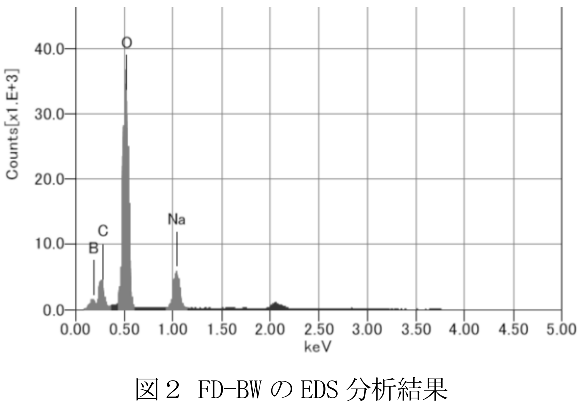

図２ FD-BW の EDS 分析結果

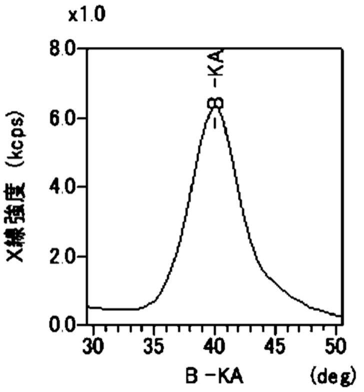

図３ FD-BW 測定時のホウ素の WDX チャート

表１ BW 及び FD-BW の含有元素比率。
上段：BW、下段：FD-BW

重量%

元素	O	C	B	Na	Ca	Si
BW[2)]	60.5	19.8	11.8	7.4	0.2	0.1

元素	O	C	B	Na	Ca	Si
FD-BW	64.4	15.8	12.1	7.1	0.3	0.1

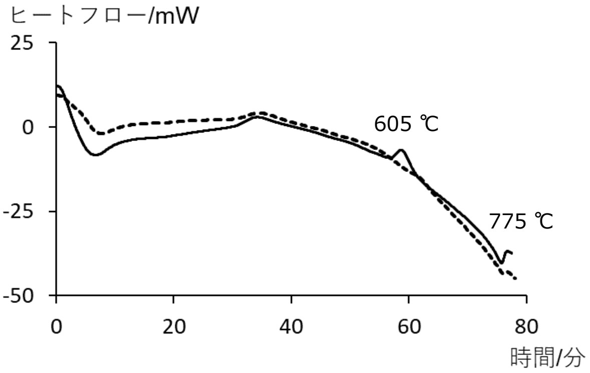

図４ FD-BW 及び BW の窒素雰囲気における
示差熱曲線。実線：FD-BW、破線：BW[2)]

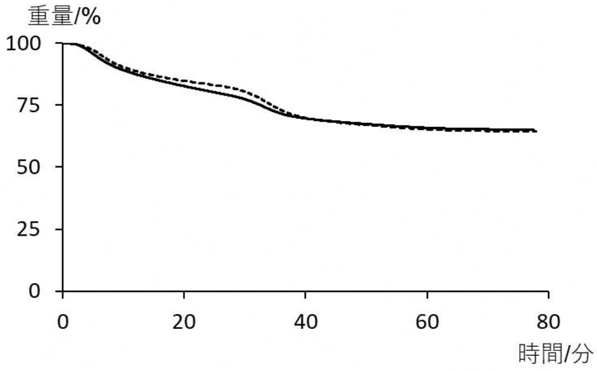

図５ FD-BW 及び BW の窒素雰囲気における
熱重量曲線。実線：FD-BW、破線：BW[2)]

３．２　FD-BFR の高機能化

3.1 の結果より、FD-BW の融点は 775 ℃であり、難燃効果を発揮するには、高温環境が必要であることが推定される。そこで FD-BW の低融点化が可能か検討を行うため、フリットの併用を考えた。フリットは多成分ガラスであり、主に釉薬の融点を下げる目的で使用される。このフリットと、WP を含まない状態の FD-BFR を混合し、示差熱-熱重量測定を行った。

まず FD-BFR のみの示差熱-熱重量測定を行った（図６）。その結果 593 ℃に発熱ピーク、723 ℃に吸熱ピークが観測された。これは FD-BW と比較して、発熱ピークは約 10 ℃程度低く、吸熱ピークは約 50 ℃低い温度であった。このことから、FD-BW と FD-BFR は若干構造が違う可能性が考えられた。

次に、FD-BFR とフリットを混合したものの示差熱-熱重量測定を行った。フリットを 10%添加したものを図７に，フリットを 50%添加したものを図８に示す。FD-BFR にフリット 10%添加したものの発熱・吸熱ピークは、添加有無で大きな違いはみられなかったが、50%添加したものは、発熱ピークは約 10 ℃上昇したが、吸熱ピークは約 25 ℃低下した。よって、723 ℃の吸熱ピーク（融点）がフリット添加により 699 ℃に低下したことから、若干ではあるが低融点化が達成できたが、汎用樹脂への添加にはまだまだ不十分であると考える。

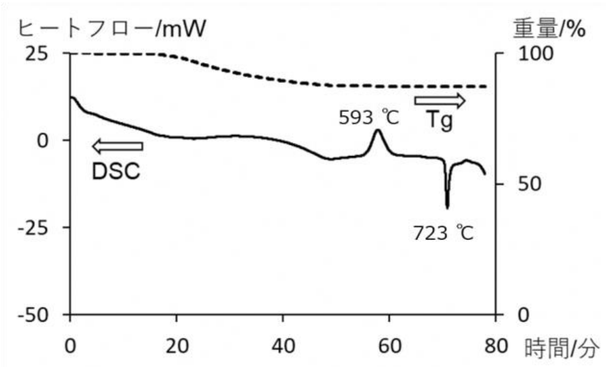

図６ FD-BFR の窒素雰囲気における
示差熱/熱重量曲線

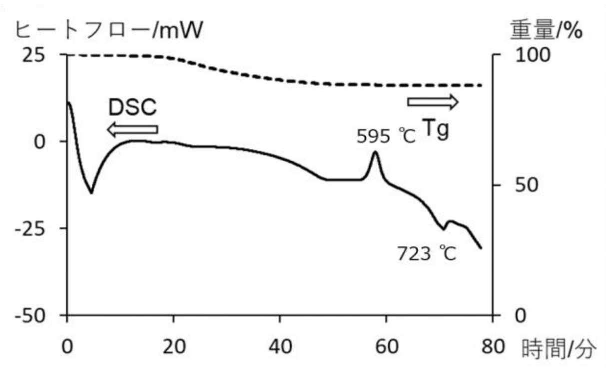

図７ FD-BFR+フリット 10 %の窒素雰囲気における
示差熱/熱重量曲線

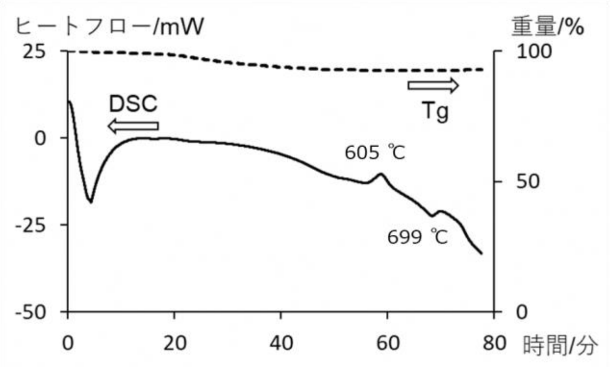

図８ FD-BFR+フリット 50 %の窒素雰囲気における
示差熱/熱重量曲線

３．３　PP+FD-BW の難燃性評価

物質の燃焼が起こるためには、可燃性物質、酸化剤（酸素や空気）、エネルギー（熱）の３要素が必要であり、このうちどれかが欠けても燃焼は起こらない[4)]。そこで、作製した試料の燃焼特性およびそのメカニズムを推定するため、燃焼試験を行った。

作製した FD-BW を PP と複合化し、その燃焼特性を評価した。また比較対象として、PP、PP+WP、PP+市販品も同様に測定した（表２）。

PP のみは 18.1 であるのに対し、WP を添加した PP でも約１向上した。燃焼試験時の観察から、PP だけでなく WP も燃焼して灰化していたことから、WP 燃焼灰による断熱効果（熱伝導阻害）により、WP でも若干の燃焼阻害に寄与したと考える。PP+FD-BW では 19.7 であったことから、PP と比較すると 1.6 向上した。FD-BW は WP を担持体としているものの、燃焼試験時の観察では FD-BW は灰化せず、母材である PP の融解とともに FD-BW が流出していた。図９に PP の窒素雰囲気での示差熱/熱重量曲線を示すが、分解温度は 457 ℃であった。図４、９の結果から、PP の分解温度と FD-BW の融解温度が離れている。よって FD-BW の主な難燃効果は母材の希釈効果と考える。つまり、可燃性物質の燃焼温度より高融点の物質を可燃性物質に添加することで、その燃焼温度で燃焼する物質が無添加と比べて相対的に少なくなることから、燃えにくくなったのではないか。なお、比較対象として市販の難燃剤を測定したところ 23.5 であった。今後、この値を目標として開発を進める。

表２ 各種 PP 複合材料等の LOI

試料名	LOI
PP	18.1
PP+WP	19.0
PP+FD-BW	19.7
PP+市販品	23.5

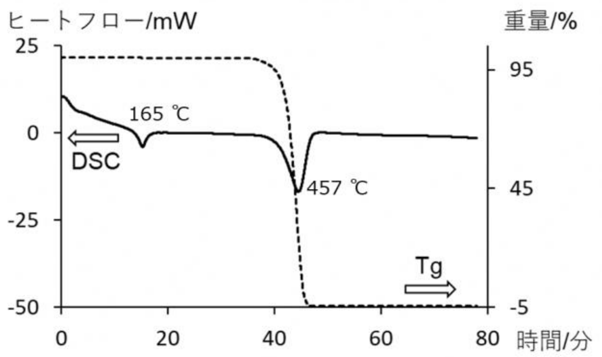

図９ PP の窒素雰囲気における
示差熱/熱重量曲線

４．まとめ

本研究では、安価でブリードアウト及び白華の少ない難燃性プラスチックの開発を目指し、昨年度に引き続き、ホウ素系難燃剤及び樹脂複合物の調製方法及び特性把握を行った。まず、ホウ素系難燃剤の調製方法として凍結乾燥を行い、課題であったホウ素含有量を増やすことができた。そして、その熱特性を評価した。次に、凍結乾燥ホウ素系難燃剤と PP を複合化して燃焼特性を評価したところ、若干の難燃性を付与できたものの、市販の難燃剤には及ばなかった。

【参考文献】

1) 消防研究技術資料 第 47 号, 消防庁消防大学校消防研究センター, 2000
2) 丹羽, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.3, pp41-44, 2022
3) JIS K 6269 加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの酸素指数法による燃焼性試験方法 (2011)
4) 西澤, 難燃化技術の基礎と最新の開発動向, シーエムシー出版, 2016