

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2報）

—難燃性プラスチック複合材料の開発（1）—

丹羽 厚至*

Development of advanced feature plastics to improve productivity (II)

—Development of fire-retardant plastic composites (I) —

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、ホウ素系難燃剤を添加剤として使用するため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を使用し、複合化方法を検討したところ、複合化が可能であることがわかり、ホウ素含有量等の評価を行った。

次に、ホウ素系難燃剤を木粉に担持したものとPPを混練したところ、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。

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え始めると、プラスチックから可燃性ガスが発生し、燃焼が継続する。

「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、多くの製品が上市されている。これらを大別すると、ハロゲン系、リン系、無機系、窒素系、その他となる。特にハロゲン系に分類される臭素系や、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もあり、持続的に開発されている。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、建築基準法による耐火構造等の基準や、消防法による延べ床面積に応じた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見られるが、その内部で扱う資材については規制がない。加えて、難燃パレットに切り替えることはコスト増加につながるため、需要が低く、難燃パレット製品をラインナップとして公開しているのは、パレット製造企業のうち2社のみ^{2,3)}であった。

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。そこで本研究では、安価なホウ素系材料の難燃剤としての使用を検討した。また、木材の不燃化のためにホウ酸を使用する技術は、一般的であるため⁴⁾、ホウ素系難燃剤の添加方法として、木粉（以下、「WP」と略す）に担持する方法を検討した。

2. 実験

2.1 材料

WPは、米杵、米松を粉碎した粒径約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。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10 gを加えて約6時間かく拌した。室温まで冷却後、遠心分離器（5310（株）久保田製作所）を使用し、2,000 rpm 10分間遠心沈降した。上清を取り除き、沈殿物を自然乾燥後、凍結粉碎機（JFC-300 日本分析工業（株））を使用し、液体窒素雰囲気下で粉碎した。その後、粉碎物を105℃で約7時間乾燥することで、ホウ素系処理WP（以下、「BW」と略す。）を得た。

2.2.2 BW複合化PP

プラスチックダ（PL-2000 ブラベンダー社）を使用し、PP、BW、MAPPそれぞれ65、30、5重量%を、190℃、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。これを、PP+BWとする。また、比較対象として、BWの代わりにWPを添加したものも同条件

* 化学部

で成形した。これを、PP+WP とする。

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、空気または窒素雰囲気、室温～800℃、10℃/min の条件で測定した。

波長分散蛍光 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。なお元素の定量は、SQX 分析を用いた。

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。

3. 結果及び考察

3. 1 BW の特性評価

まず、作製した BW の形状を把握するため、SEM による観察を行った（図1）。その結果、処理前の木粉は繊維状であるのに対し、BW は球状または塊状であることがわかった。これは、分散・乾燥処理及び凍結粉碎したことにより、繊維形状を失ったと考えられる。また、同時に EDS 分析を行い、塊状の BW 上にホウ素が存在することを確認した（図2）。

次に、BW 中にどの程度ホウ素が含まれているか調べるため、WDX による元素分析を行った。測定結果のうち、Na と B のチャート（図3）及び定量値（表1）を示す。その結果、ブランクである WP にホウ素は含まれないのに対し、BW では約 12% 含有することがわかった。また、BW では Na も検出されているが、これはホウ酸の対イオンとして添加しているものが検出されたと考えられる。よって、本処理により WP にホウ素系難燃剤を担持させることが可能であることがわかった。

最後に、作製した BW の熱特性を把握するため熱重量測定を行った。燃烧には酸素が必要であるが、燃烧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⁾。そのため、測定雰囲気は空気と窒素で行った。

図4に空気雰囲気における BW の示差熱/熱重量曲線を、図5に窒素雰囲気における BW の示差熱/熱重量曲線を示す。また、比較対象として、図6に空気雰囲気における WP の示差熱/熱重量曲線を、図7に窒素雰囲気における WP の示差熱/熱重量曲線を示す。

BW と WP の空気中での測定結果より、BW ではホウ素由来と思われる 641℃の発熱ピークが見られた。また測定後の容器にガラス状の被膜が見られたことから、ホウ素がガラス被膜を形成する際のピークと考えられる。また、重量減少量は WP と比べて約 37% 少ないことから、燃烧残分があり、燃烧阻害効果を有する可能性があると考えられる。

窒素雰囲気では、熱量の違いに大きな差はないものの、重量減少量は BW において 43% 少なかった。

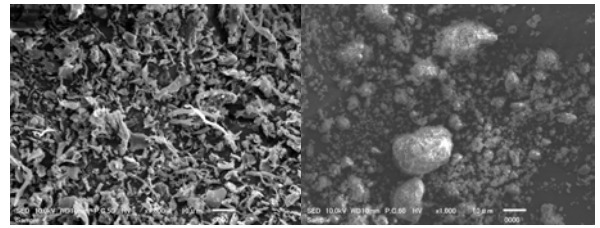


図1 WP 及び BW の SEM 像。左：WP、右：BW

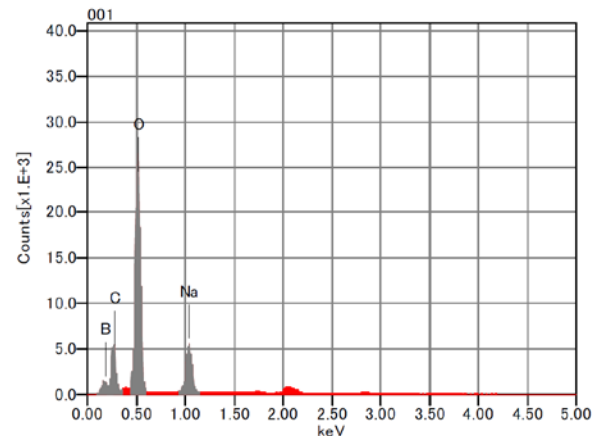


図2 BW の EDS 分析結果

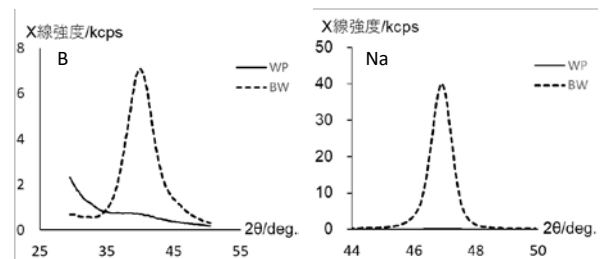


図3 WP 及び BW の WDX チャート

左：ホウ素、右：ナトリウム

表1 WP 及び BW の含有元素比率

上段：WP、下段：BW

元素	O	C	Ca	Si	K	Fe	Al
WP	49.3	48.2	1.5	0.3	0.2	0.1	0.1

元素	O	C	B	Na	Ca	Si
BW	60.5	19.8	11.8	7.4	0.2	0.1

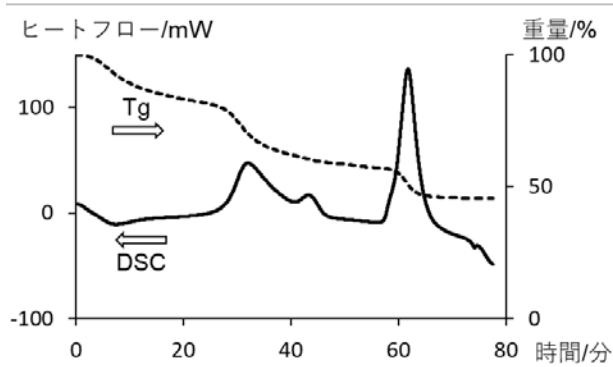


図4 BWの空気雰囲気における示差熱/熱重量曲線

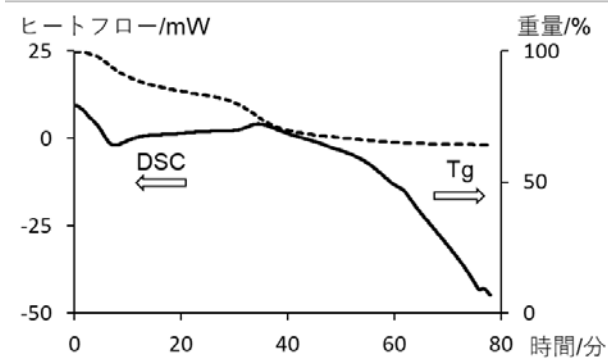


図5 BWの窒素雰囲気における示差熱/熱重量曲線

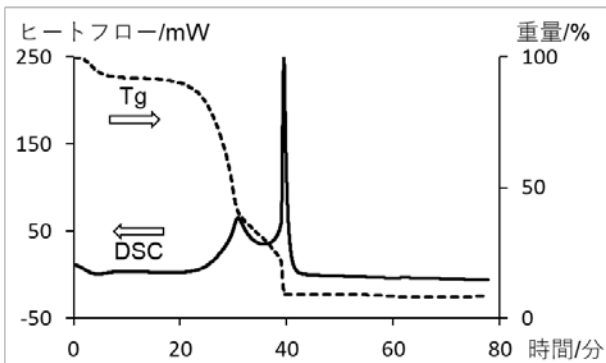


図6 WPの空気雰囲気における示差熱/熱重量曲線

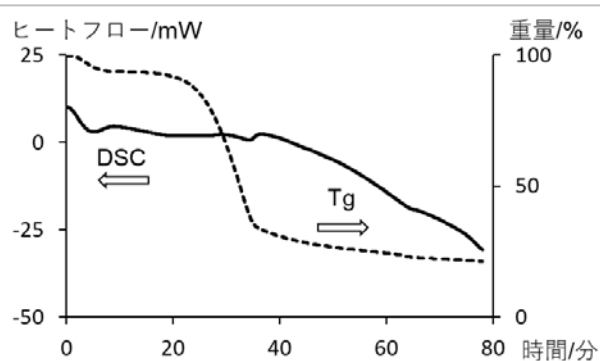


図7 WPの窒素雰囲気における示差熱/熱重量曲線

3.2 PP+BWの特性評価

作製したBWをPPと複合化し、その特性を評価した。作製した平板の外観を図8に示す。WPを複合したPPは、WPの分散性に問題はないが、BWを複合したPPは、部分的にBWの凝集が見られた。WPとPPを複合化する場合、親水性のWPと疎水性のPPを複合化することから、一般的に相溶化剤としてMAPPを用いて相溶させる。BWは、WPとホウ素を複合化しており、かつWP表面にホウ素が存在するため、WPの親水性が低下したと考えられる。そのためMAPPの疎水性部分とBWが親和し、親水部分がPP側になることで、凝集したと考えられる。

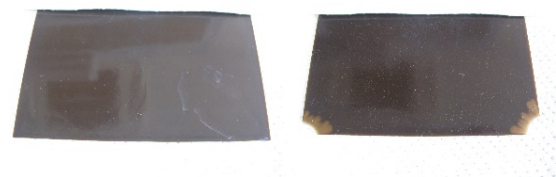
次に、PP+BW及びPP+WPのWDX測定を行い、ホウ素含有量を測定した(図9及び表2)。その結果、PP+BWでは1.7%であった。つまり、BW単体に含まれるホウ素量は11.8%であったことから、大きく減少したことになる。これは、PP+BW作製の際にBWは30重量%程度添加したが、おそらく混練の際に試料としてとれなかった部分に、BWが多く残っていた可能性が考えられる。

最後に、PP+BW及びPP+WPの熱特性を把握するため、熱重量測定を行った。図10に空気雰囲気におけるPP+BWの示差熱/熱重量曲線を、図11に窒素雰囲気におけるPP+BWの示差熱/熱重量曲線を示す。また、比較対象として、図12に空気雰囲気におけるPP+WPの示差熱/熱重量曲線を、図13に窒素雰囲気におけるPP+WPの示差熱/熱重量曲線を示す。

PP+BWとPP+WPとの空気中での測定結果より、PP+WPに比べてPP+BWでは374℃のピークがブロードであるという違いはあったが、BWのみで観測されたホウ素由来と思われる600℃付近のピークが見られなかったことと、重量減少量も大きく変わらないことから、十分な難燃機能を発揮しない可能性が考えられる。

窒素雰囲気でも、PP+BWとPP+WPで熱量、重量変化ともに大きな違いが見られなかった。

よって、PP中のホウ素含有量が十分でないと考えられ、ホウ素含有量を増やすことにより、熱量や重量変化が変わるか調べる必要があると考えられる。

図8 PP+WP及びPP+BWの外観
左：PP+WP、右：PP+BW

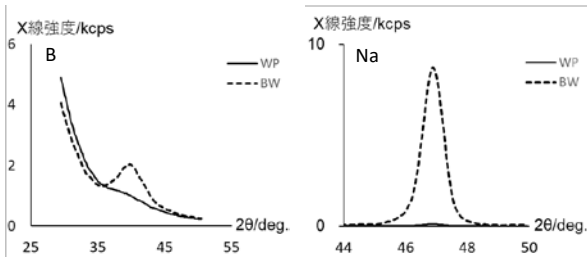


図9 PP+WP 及び PP+BW の WDX 測定結果
左：ホウ素、右：ナトリウム

表2 PP+WP 及び PP+BW の含有元素比率
上段：PP+WP、下段：PP+BW

重量%				
元素	C	O	Ca	Si
PP+WP	88.7	10.5	0.5	0.1
元素	C	O	B	Na
PP+BW	84.2	12.5	1.7	1.3

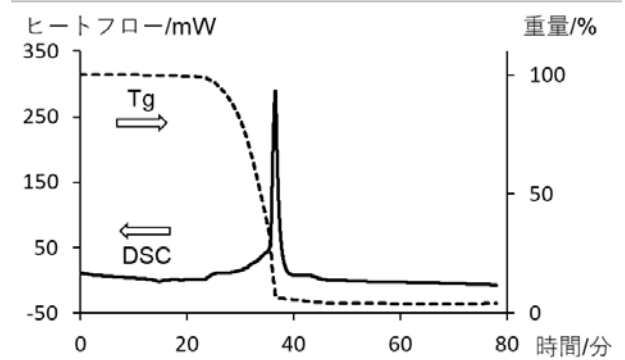


図12 PP+WP の空気雰囲気における示差熱/熱重量
曲線。

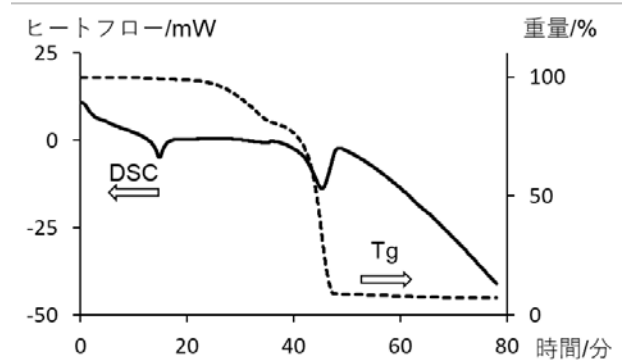


図13 PP+WP の窒素雰囲気における示差熱/熱重量
曲線。

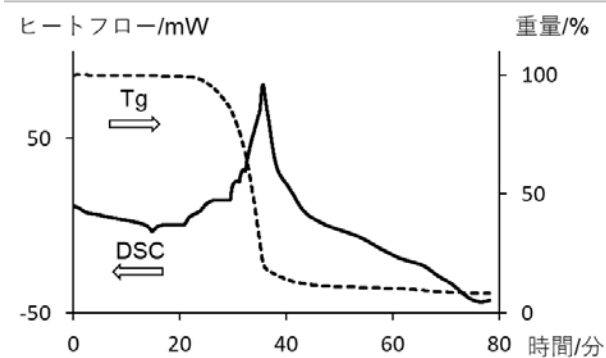


図10 PP+BW の空気雰囲気における示差熱/熱重量
曲線

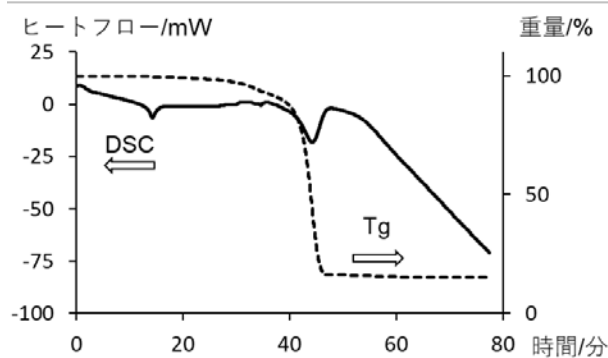


図11 PP+BW の窒素雰囲気における示差熱/熱重量
曲線

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を作製するため、ホウ素系難燃剤を添加剤として使用するため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を使用し、複合化方法を検討したところ、複合化が可能であることがわかり、ホウ素含有量等の評価を行った。

次に、ホウ素系難燃剤と木粉を複合化したBWと、PPの複合化を検討したところ、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。難燃剤として利用するには、PP中のホウ素濃度の上昇が必要であると考えられる。

【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) 三甲(株) HP
- 3) 日本プラパレット(株) HP
- 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