

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10報）

－難燃性プラスチック複合材料の開発(3)－ 丹羽 厚至*

Development of the advanced feature plastics improve to productivity (X) - Development of the Fire-retardant plastic composites (III) - NIWA Atsunori*

本研究では、難燃剤としてベーマイトを使用し、難燃性の評価を行った。まず、ベーマイトの添加量と限界酸素指数の関係を評価したところ、0.7 μm では添加量の増加と限界酸素指数の増加に相関があったが、2.9 μm については50wt%が最も高かった。これはPP中のベーマイトの分散性が関係すると考えられた。次に、ベーマイトの粒子径と限界酸素指数の関係を評価したところ、粒子径と限界酸素指数に相関は見られなかった。最後に、SC処理の有無と限界酸素指数の関係を評価したところ、SC処理により60wt%まで限界酸素指数が向上することがわかった。未処理に比べて多く添加することができ、結果として限界酸素指数を向上させることが可能であることが分かった。

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製品に使用され、我々の生活において必要不可欠な材料となっているが、「燃えやすい」という欠点がある。この欠点を補うため、難燃性のプラスチック素材や、プラスチックに添加する難燃剤の開発が行われている。難燃剤のうち、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、汎用的に使用するには高価である。また、リン系は腐食や白華といった欠点がある。有機臭素系化合物は、人体への影響が指摘され¹⁾、その発生源として臭素系難燃剤の一部が挙げられていることから、EU RoHS指令において使用制限対象物質となっている。

よって、安価でかつ燃えやすい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。

これまでの研究^{2, 3)}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。その結果、ホウ素系難燃剤の調製方法として凍結乾燥を行うことでホウ素含有量を増やすことができた。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ことがわかったが、難燃剤として使用するには不十分であると考えられた。

そこで、本研究では、アルミナの一種で難燃剤としても使用されているベーマイトの使用を検討した。無機物

であるベーマイトは、前述の人体への悪影響や環境問題に対して負荷が小さい。また、分解温度が高いため、水酸化アルミニウムが適用できなかったPPにも添加できる。この特徴を活かした難燃樹脂の作製を目的とし、PP-ベーマイト複合樹脂の難燃性の評価、またベーマイトの高機能化が可能か検討を行った。また、本研究の最終目標（5年度目）として、一般的な難燃性の基準⁴⁾であるLOI 26を目標とする。

2 実験

2.1 材料

PPはノバテックPP（日本ポリプロ（株）製、MA3）を用いた。難燃剤は、中心粒子径0.7、2.9、5.0 μm のベーマイト（河合石灰工業（株）製）を用いた。また、シランカップリング剤として3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製）を乾式で処理した（以下、「SC処理」と略す）、2.9 μm のベーマイトを用いた。

2.2 試料作製

PPとベーマイトの複合化には、バッチ式の混練機であるラボプラストミル（（株）東洋精機製作所製、4C150、R60H）を使用した。PP及びベーマイトを所定の割合で準備し、200 $^{\circ}\text{C}$ 、20 rpmで10分間混練した後、熱プレス器（（株）アズワン製、AH-2003C）を使用し170 $^{\circ}\text{C}$ で平板に成形した。この平板から限界酸素指数（以下、「LOI」と略す）測定用の試験片を切り出し、切断面をカンナでトリミングした後、デシケーターで静置後、LOI試験に供した。

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（TA Instrument社製、SDT Q600）を使用し、窒素雰囲気、室温～800 $^{\circ}\text{C}$ 、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で測定した。この条件で各種ベーマイト及び樹脂複合物の熱重量測定を行

* 化学部

い、ベーマイトのみの熱重量変化が少なく、かつ樹脂の分解がおおむね終了したと考えられる温度を選択し、ベーマイトの含有量を計算した。

電子顕微鏡（以下、「SEM」と略す）観察は、低真空電子顕微鏡（日本電子（株）製、JSM-IT 100）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。なお試料は、液体窒素で冷却後破断した断面を観察に使用した。

LOI 測定は、燃焼性試験器（スガ試験機（株）製、ON-1）を使用した。なお測定は JIS K 6269 を参考に行った。

3 結果及び考察

3.1 ベーマイトの添加量と難燃性

まず、ベーマイト 2.9 μm を使用して、添加量と難燃性の関係を調べた（図 1）。その結果、おおむね添加量が増加するにつれ LOI も増加したが、50wt%添加時が突出して高い結果となった。50wt%のみ追加試験を行ったが、2 回ともほぼ同じ値であり、平均値で 23.9 であった。

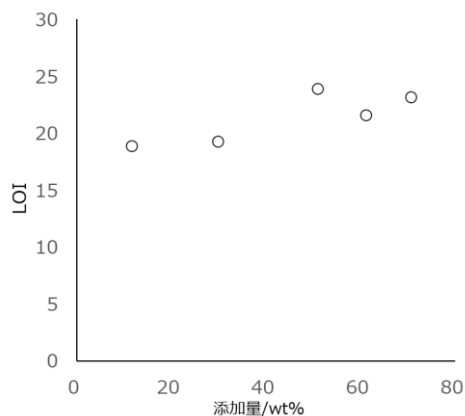


図 1 ベーマイト 2.9 μm 複合 PP の添加量と LOI

ベーマイト 2.9 μm の 50wt%時が最も高かった理由を調べるため、試料の SEM 観察及び EDS 分析を行った（図 2、3）。その結果、50wt%まではおおむね分散しているのに対し、60、70wt%ではベーマイトが若干凝集しているように見られた。このことから、60、70wt%添加時の難燃性低下理由の可能性のひとつとして、ベーマイトの凝集が考えられた。

3.2 ベーマイトの粒子径と難燃性

次に、ベーマイトの粒子径の違いと難燃性の関係を調べた。図 4 にベーマイト 0.7 μm の添加量と難燃性の関係を調べた結果を示す（ベーマイト 2.9 μm の結果は図 1 より抜粋）。0.7 μm は 2.9 μm と異なり、添加量が増加するにつれて LOI も増加し、10、30wt%添加時はほ

ぼ同程度の値を示したが、50wt%添加時は 2.9 μm より低い LOI を示した。

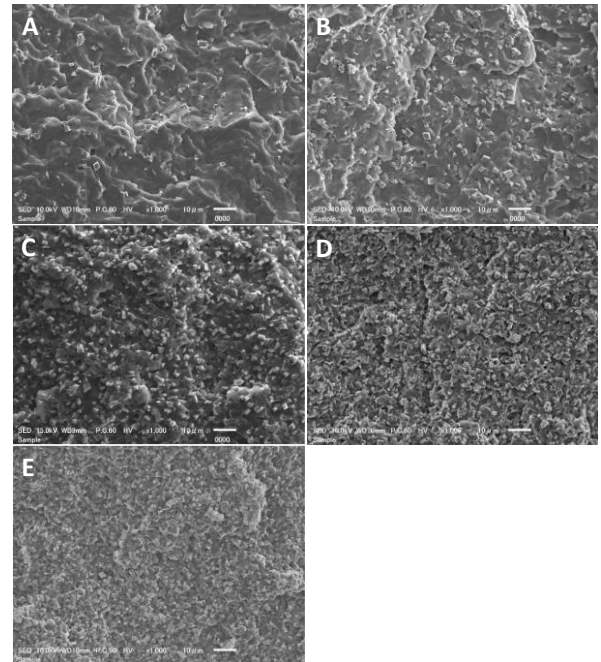


図 2 ベーマイト 2.9 μm 複合 PP の添加量毎の SEM 像。A:10wt%、B:30wt%、C:50wt%、D:60wt%、E:70wt%。図中スケールバーは 10 μm

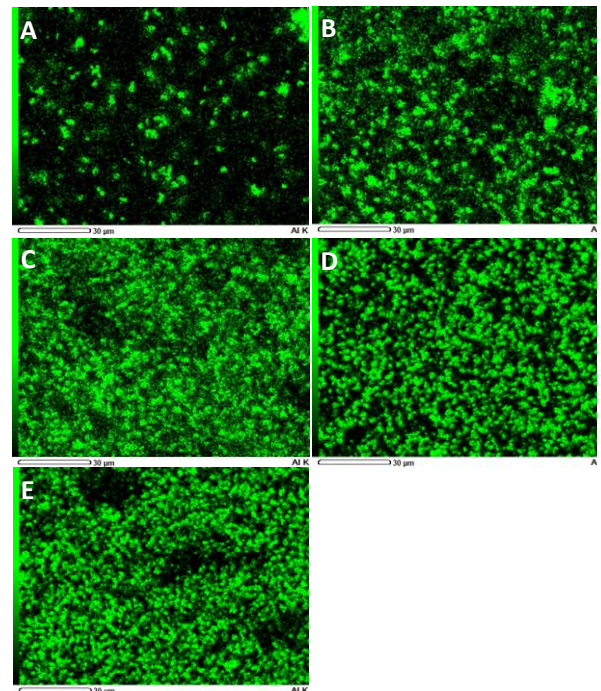


図 3 ベーマイト 2.9 μm 複合 PP の添加量毎の EDS 像 (Al)。A:10wt%、B:30wt%、C:50wt%、D:60wt%、E:70wt%。図中スケールバーは 30 μm

さらに、ベーマイト 0.7、2.9、5.0 μm を約 50wt%添加した PP の結果を図 5 に示すが、0.7 μm と 5.0 μm はほ

ば同じ LOI を示したのに対し、 $2.9\ \mu\text{m}$ はやや高い LOI であった。

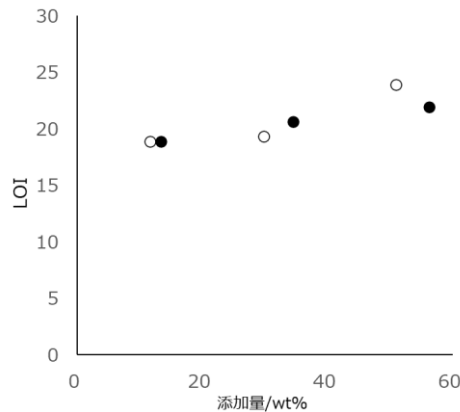


図4 ベーマイト $2.9\ \mu\text{m}$ と $0.7\ \mu\text{m}$ 添加 PP の添加量と LOI。●: $0.7\ \mu\text{m}$ 、○: $2.9\ \mu\text{m}$

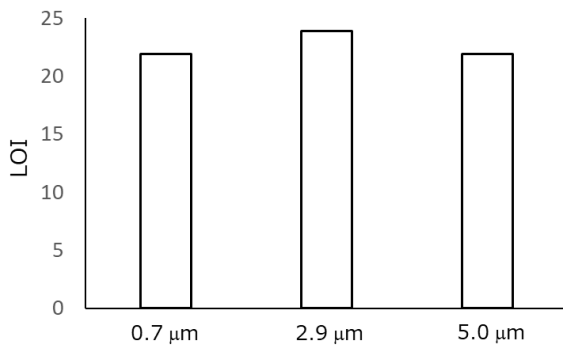


図5 ベーマイト 50wt%添加時の粒子径と LOI

50wt%添加時の3粒子径の試料の SEM 観察及び EDS 分析を行ったところ、 $0.7\ \mu\text{m}$ と $5.0\ \mu\text{m}$ で若干凝集しているように見られた(図6、7)。混練条件等諸条件により異なる可能性はあるが、本研究においては、 $2.9\ \mu\text{m}$ が PP に対して分散性がよいと考えられた。

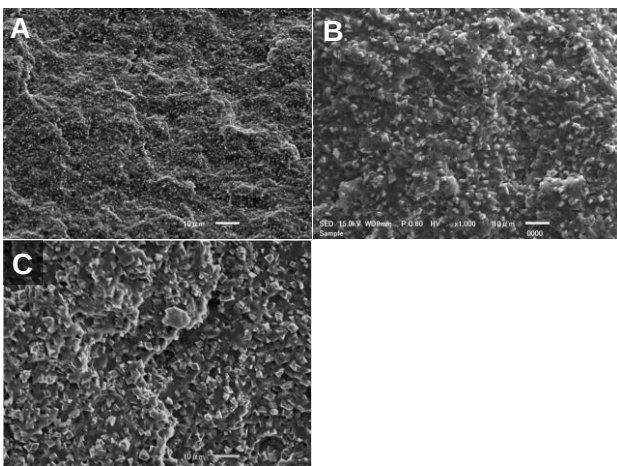


図6 ベーマイト 50wt%添加 PP の SEM 像。A: $0.7\ \mu\text{m}$ 、B: $2.9\ \mu\text{m}$ 、C: $5.0\ \mu\text{m}$ 。図中スケールバーは $10\ \mu\text{m}$

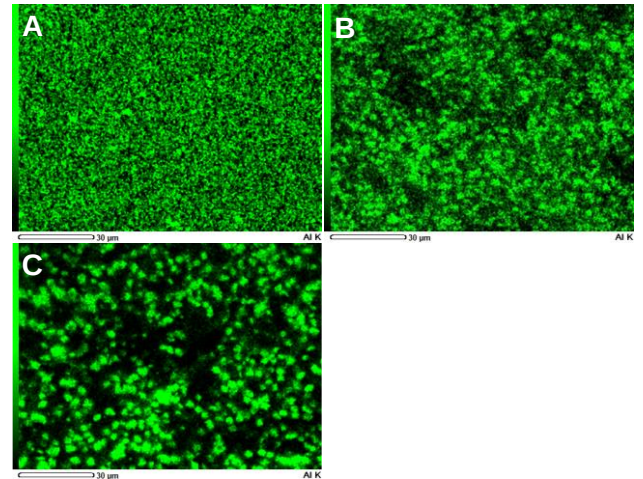


図7 ベーマイト 50wt%添加 PP の SEM 像。A: $0.7\ \mu\text{m}$ 、B: $2.9\ \mu\text{m}$ 、C: $5.0\ \mu\text{m}$ 。図中スケールバーは $10\ \mu\text{m}$

3.3 ベーマイトの表面処理と難燃性

最後に、ベーマイトの表面処理の有無による難燃性との関係を調べた(図8)。その結果、未処理では 50wt% のときに LOI が最大値となったが、SC 処理を行うことで、添加量の増加と LOI の増加という相関がみられ、60wt%で LOI が最大となり、24.6 であった。

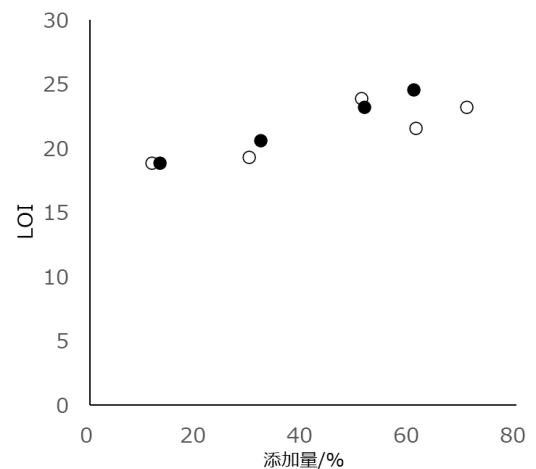


図8 表面処理有無ベーマイト $2.9\ \mu\text{m}$ 添加 PP の、添加量毎の表面処理の有無と LOI。○: 未処理、●: SC 処理

SC 処理により LOI が増加したことは、樹脂とベーマイトの相溶性と関係があると考え、SEM 観察を行った(図9)。二次電子像では特に違いがみられないが、EDS (Al) では、未処理はベーマイトの存在する場所で強く検出されるが、SC 処理ではベーマイトの周囲からもシグナルが検出されるということがわかった。また、反射電子像(凹凸像)を確認すると、未処理ではベーマイトが露出しているのに対し、SC 処理ではベーマイト周囲に樹脂が付着している様子が確認された。このことから、PP に対するベーマイトの相溶性は SC 処理によ

り向上するため、PP 中でベーマイトがよく分散し、60wt%添加時でもベーマイトの分散性が保たれたことから、LOI が向上したと考えられた。

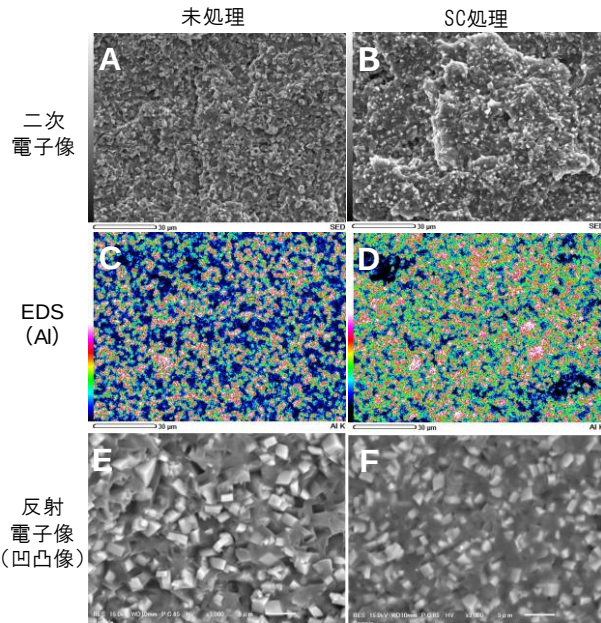


図9 表面処理有無ベーマイト添加PPのSEM像。図中スケールバーは、A-Dは30 μm 、E、Fは5 μm

4 まとめ

本研究では、難燃剤としてベーマイトを使用し、難燃性の評価、また高機能化が可能か検討を行った。まず、ベーマイトの添加量とLOIの関係を評価したところ、0.7 μm では添加量の増加とLOIの増加に相関があったが、2.9 μm については50wt%が最も高かった。これはPP中のベーマイトの分散性が関係すると考えられた。次に、ベーマイトの粒子径とLOIの関係を評価したところ、粒子径とLOIに相関は見られなかった。最後に、SC処理の有無とLOIの関係を評価したところ、2.9 μm ではSC処理により60wt%までLOIが向上することがわかった。未処理に比べて多く添加することができ、結果としてLOIを向上させることが可能であることが分かった。今後、物性について検討したい。

【謝 辞】

本研究の遂行にあたり、試料を提供いただきました河合石灰工業株式会社に感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 酒井, 廃棄物学会誌, Vol.11, pp210-222, 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) 丹羽, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.4, pp31-34, 2023
- 4) 増子, 繊維消誌, Vol.45, pp474-478, 2004