

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14報）

—難燃性プラスチック複合材料の開発(4)— 丹羽厚至*

Development of the advanced feature plastics improve to productivity (XIV) - Development of the fire-retardant plastic composites (IV) - NIWA Atsunori*

本研究では、ベーマイトの各種形状と難燃性及び、難燃助剤併用時の難燃性を評価した。立方体状、針状及び鱗片状ベーマイトの難燃性を評価したところ、針状ベーマイトは立方体状ベーマイトよりやや高い難燃性を示した。次に、難燃助剤としてフッ素樹脂を用いたところ、LOIが最大で25まで増加した。また、難燃助剤としてホウ酸亜鉛を用いた。ホウ酸亜鉛未添加のベーマイトだけを難燃剤に使用したものと比べてLOIの顕著な増加はみられなかった。ホウ酸亜鉛のサイズや分散状態が影響していると考えられる。

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。

これまでの研究¹⁾²⁾では、安価なホウ素系難燃剤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。

次に、ベーマイトの難燃剤としての効果を確認した³⁾。その結果、ベーマイトを50wt%添加することで限界酸素指数（以下、「LOI」と略す）が23.9となった。また、ベーマイトのシランカップリング処理の有無とLOIの関係を評価したところ、シランカップリング処理により60wt%までLOIが向上することがわかった。

そこで本研究では、前年度に引き続き、ベーマイトの使用による難燃性の向上を検討した。まず、ベーマイトの形状とLOIの関係を評価した。次に、難燃助剤としてPTFE系加工助剤及びホウ酸亜鉛を使用し、難燃性を評価した。

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2.9 μm（レーザー回折法より）の立方体状ベーマイト（以下、「cBoe」と略

す）、平均粒子径3.4 μm（SEM像より）の針状ベーマイト（以下、「nBoe」と略す）または、中心粒子径2.9 μm（レーザー回折法より）の鱗片状ベーマイト（以下、「sBoe」と略す）（すべて河合石灰工業（株）製）を用いた。また、難燃助剤は、PTFE系加工助剤のメタブレンA-3800（以下、「フッ素樹脂」と略す）（三菱ケミカル（株）製）または、ホウ酸亜鉛（関東化学（株）、鹿1級）を用いた。

2.2 試料作製

PP、ベーマイト、難燃助剤の複合化には、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・R100H）を使用した。PP、ベーマイト及び難燃助剤を所定の割合で準備し、200℃、10rpm、9分30秒間で全試料を混練機に投入した後、30秒間かけて10rpmから20rpmに増速し、200℃、20rpmで10分間混練した。混練後試料を取り出し、熱プレス器（（株）アズワン製、AH-2003C）を使用し170℃で平板に成形した。

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（TA Instrument社製、SDT Q600）を使用し、窒素雰囲気、室温～800℃、10℃/minの条件で測定した。

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。試料は、液体窒素で冷却した試験片を破断し、破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、測定温度は室温で行った。2.2の平板（厚さ3mm）からLOI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。試験片をデシケーターで静置後、LOI試験に供した。

引張試験はJIS K 7161-1を参考に行い、万能材料試験機（インストロン社製、5985型）を用い、引張速度20mm/min、つかみ具間距離60mmにて行った。伸びは、ク

* 化学部

ロスヘッドの移動距離から算出した。なお、試験片は、2.2の平板(厚さ0.3 mm)からJIS K 6251 3号型で打ち抜き作製し、引張試験に供した。

3 結果及び考察

3.1 ベーマイトの形状と難燃性

ベーマイトの形状と難燃性の関係性を評価した(図1)。ベーマイトの配合量はすべて50 wt%とした。その結果、PP+sBoeで21.1、PP+nBoeで24.6であった。既報³⁾のPP+cBoeの23.9と比較すると、nBoeはやや高く、sBoeは低くなった。PP+nBoe(図2)、PP+sBoe(図3)、PP(図4)の熱重量特性を示すが、PPの分解開始温度の372℃におけるPP+nBoeの重量減少量が2.5%に対し、PP+sBoeは0.85%であった。つまり、PP分解開始前にベーマイト内に含む結晶水の放出量に違いがあるため、LOIに差が生じたと考える。

前述のPP+ベーマイト混練時の混練トルクを図5に示す。試料投入時及び回転数増速時を除く700秒から1,200秒を示しているが、PP+cBoe約9 N・m、PP+sBoe約13 N・mに対し、PP+nBoeは約28 N・mと高い混練トルクを示した。

ベーマイトの分散性を評価するためSEM観察を行い(図6)、PP+sBoe、PP+nBoeともに分散は良好であることを確認した。

nBoeの難燃性は、cBoeよりやや高いため難燃剤としての効果は高いが、熔融粘度(混練トルク)の増加が大きいことから、用途に応じて配合や成形条件の検討が必要である。

3.2 フッ素樹脂添加時の難燃性及び強度

PP+ベーマイトのさらなる難燃性向上のため、難燃助剤としてフッ素樹脂の使用を検討した。なお、配合は表1に示す。

図7に、PP+cBoe+フッ素樹脂におけるフッ素樹脂添加量を変化させたときのLOIを示す。その結果、フッ素樹脂を0.5wt%添加したときに25.0となり、最も高い値を示した。

次に、フッ素樹脂添加による強度の変化を調べるため、PPのみ、PP+cBoe、配合F2の引張試験を行った。図8に引張強さ、図9に引張伸び、図10に引張弾性率の結果を示す。引張強さは、cBoe添加によりPPの56%に低下したが、フッ素樹脂添加により62%に微増した。引張伸びは、cBoe添加とPPは同程度であったが、フッ素樹脂添加によりPPの50%に低下した。引張弾性率は、cBoe添加により、220%に増加し、フッ素樹脂添加によりPPの240%に増加した。フッ素樹脂は、混練時のせん断力によりフィブリル化するため⁴⁾、樹脂中に繊維状で分散することで、硬くもろい方向に寄与したと考える。SEMにより断面観察を行ったが(図11)、フッ素樹脂の凝集や繊維形状は確認できなかったことから、ある程度分散しているものと推察してい

る。

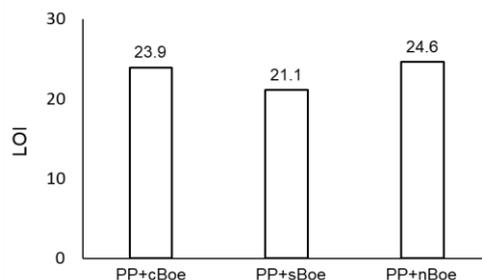


図1 ベーマイトの形状とLOI

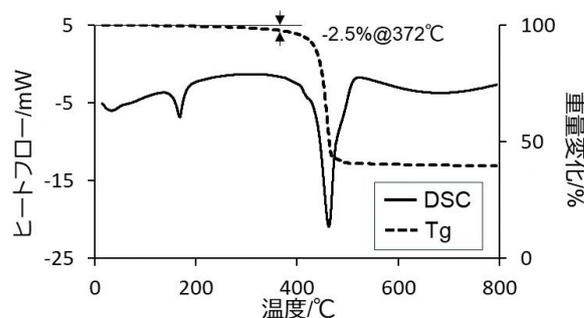


図2 PP+nBoeの熱重量特性

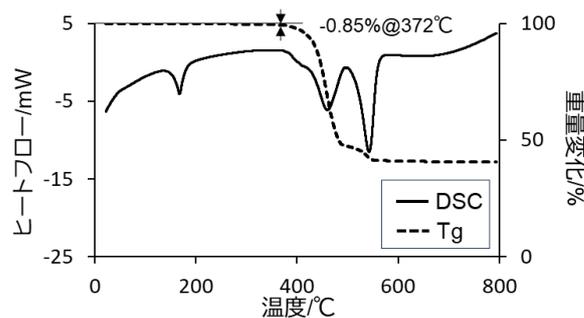


図3 PP+sBoeの熱重量特性

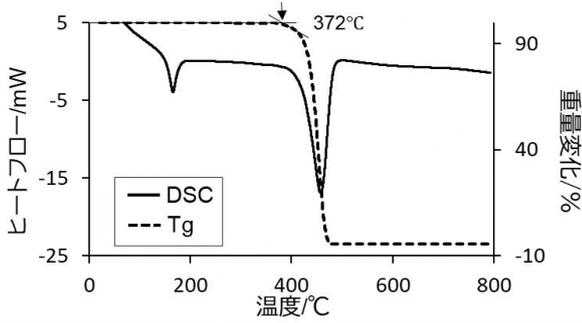


図4 PPの熱重量特性

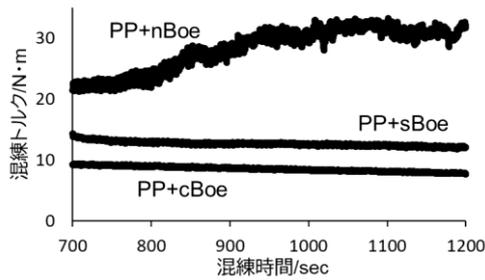


図5 ベーマイトの形状と混練トルク

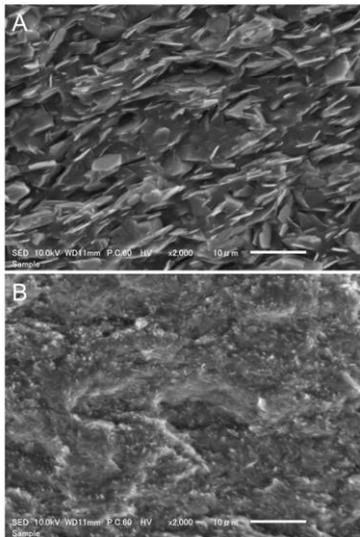


図6 PP+ベーマイトのSEM像。

A : PP+sBoe、B : PP+nBoe

表1 PP+cBoe+フッ素樹脂の配合表

	PP	cBoe	フッ素樹脂	wt%
F1	49.75	50	0.25	
F2	49.5	50	0.5	
F3	49	50	1	
F4	45	50	5	

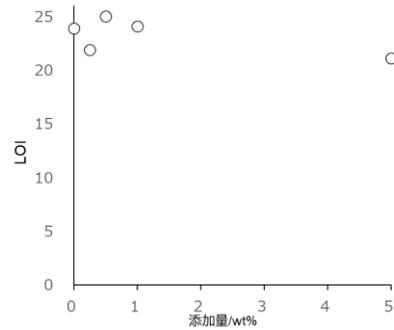


図7 PP+cBoe+フッ素樹脂のフッ素樹脂添加量とLOI

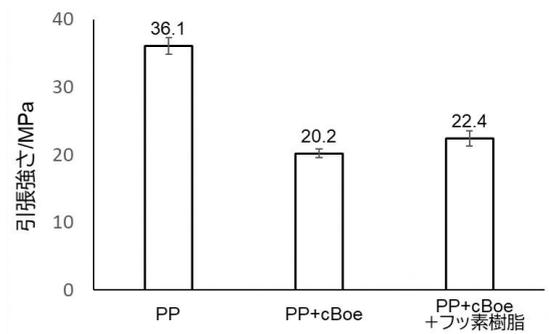


図8 cBoe及びフッ素樹脂添加の有無と引張強さ

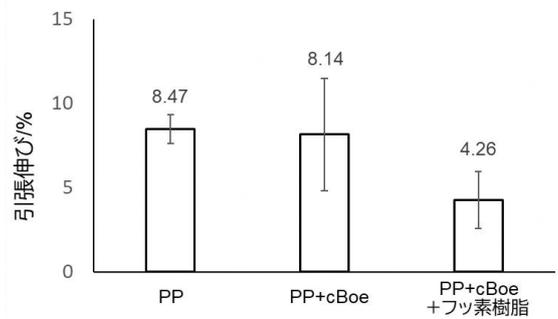


図9 cBoe及びフッ素樹脂添加の有無と引張伸び

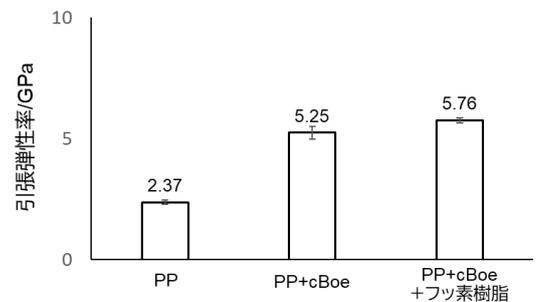


図10 cBoe及びフッ素樹脂添加の有無と引張弾性率

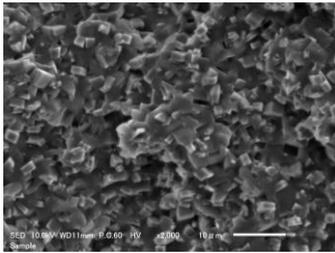


図11 PP+cBoe+フッ素樹脂のSEM像。
 図中スケールバーは10 μm

3.3 ホウ酸亜鉛添加時の難燃性

難燃助剤として、水酸化アルミニウムの難燃助剤として使用されているホウ酸亜鉛を検討した。なお、配合は表2に示す。

図12にPP+cBoe+ホウ酸亜鉛とLOIの関係を示す。その結果、ホウ酸亜鉛の量が増えると若干LOIは上昇したが、PP+cBoeの95%であった。ホウ酸亜鉛は、ベーマイトと同様の気相における難燃化機構（脱水吸熱反応）のほかチャー（炭化）層とガラス層の複合酸素遮断層の生成による難燃効果があると考えられている⁵⁾。

今回の結果では、ベーマイトへホウ酸亜鉛を添加した相乗効果は見られなかったが、ホウ酸亜鉛は水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの無機水酸化物系難燃剤との併用の効果が知られているためもう少し検討が必要である。

表2 PP+cBoe+ホウ酸亜鉛の配合表

	PP	cBoe	ホウ酸亜鉛	wt%
Z1	50	40	10	
Z2	50	30	20	

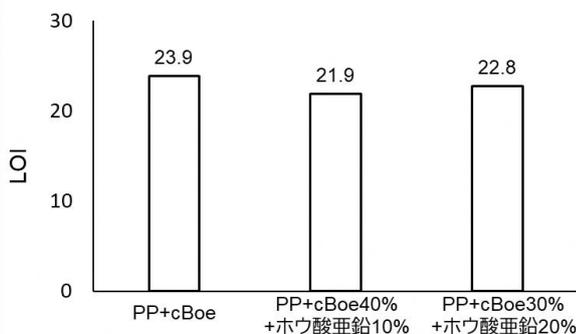


図12 ホウ酸亜鉛添加量とLOI

4 まとめ

ベーマイトの形状と難燃性及び、難燃助剤併用時の難燃性を評価した。針状ベーマイトと鱗片状ベーマイトを評価したところ、針状ベーマイトは立方体状ベーマイトよりやや高い難燃性を示した。次に、難燃助剤としてフッ素樹脂を用いたところ、添加しない場合に比べて、LOIが最大で25まで増加した。樹脂への難燃剤の添加は熔融粘度や機械的強度など樹脂の特性に影響を与えるため、量産実用化にあたっては、用途に合った配合や成形条件の選定が求められる。

最後に、無機水酸化物系難燃剤の難燃助剤として知られるホウ酸亜鉛を用いたが、今回の検討の範囲ではベーマイトとの併用の効果は確認できなかった。ホウ酸亜鉛のサイズや分散状態など追加の検討が必要であると考えられる。

ベーマイトをはじめとする無機水酸化物系難燃剤は、リン系難燃剤や臭素系難燃剤に比べ環境や人体に優しい難燃剤であるが、リン系難燃剤や臭素系難燃剤に比べ難燃効果が低い。最適なベーマイトのサイズや形状の選定、難燃助剤の併用等により難燃性を向上させ、低添加量で難燃効果が高く、現場生産性も兼ね備えた高機能プラスチックの開発を、引き続き行っていく。

【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) 丹羽,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.3, pp41-44,2022
- 2) 丹羽,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.4, pp31-34,2023
- 3) 丹羽,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.5, pp41-44,2024
- 4) 三菱ケミカルグループ (株) ホームページ, https://www.m-chemical.co.jp/products/departments/mcc/metablen/product/1202132_7202.html (参照 2025/2/28)
- 5) 西澤,難燃剤・難燃材料の活用技術, (株) シーエムシー出版,2010