

柔軟性を有する難燃性ハロゲンフリー材料の開発

Development of Flexible Flame-Retardant Halogen-Free Materials

桑崎 悠介*
Yusuke Kuwasaki

概要 難燃性ハロゲンフリー材料は一般に硬く、傷が付きやすい。これに対して従来使用されてきたPVC材料は柔軟性に優れている。今回ベースポリマー組成開発、難燃剤の表面処理、新規架橋技術の導入など種々の要素技術を組み合わせることにより、柔軟性に優れ、低温性や耐外傷性に優れた難燃性ハロゲンフリー材料を開発することができた。

本材料は電源コード、キャブタイヤコード、キャブタイヤケーブル、一般ケーブルシース材、難燃チューブや難燃シートなどへの展開が期待できる。

1. はじめに

従来、電線・ケーブル用被覆材料には、難燃性や柔軟性など優れた特性を持つことからPVC材料が広く用いられてきた。しかし、PVC材料は燃焼すると多量の煙や塩化水素などの有毒ガスを発生し、また、埋め立てると安定剤として使用している鉛化合物が土壌を汚染することから安全面及び環境面で問題であるとの見方が強まっている^{1),2)}。

一方、難燃性ハロゲンフリー材料はポリエチレンなどのポリオレフィンベースポリマーとし、難燃剤として水酸化マグネシウムなどの金属水和物を使用しており、ハロゲン化合物や重金属化合物を一切含まない構成となっているため、低発煙性で有毒ガスの発生もなく、土壌汚染の恐れもない。また、リサイクル性の高い材料となっている。そのため、難燃性ハロゲンフリー材料を使用した電線・ケーブルは官公庁物件への採用を皮切りに需要に広がりを見せている。

しかし、難燃性ハロゲンフリー材料は、柔軟性、耐外傷性などがPVC材料と比較して特に劣っているため、これらの特性が特に要求されるキャブタイヤコードやケーブルなどへの適用ができないため、用途を拡大することができなかった。

本稿はこれらの課題を解決した種々の技術と、それにより開発した材料やコード・ケーブルなどの特性について記述する。

2. 従来の難燃性ハロゲンフリー材料の問題点

これまでも難燃性ハロゲンフリー材料は電線・ケーブル用被覆材料として使用されてきているが、従来の難燃性ハロゲンフリー材料は一般に硬く、傷が付きやすい。難燃性ハロゲンフリー材料が硬いのは、電線用PVCよりも硬度の高いポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂に、大量の水酸化マグネシウムなどの金属水和物を配合しているためである。ハロゲンフリー

難燃剤である金属水和物は、PVCやハロゲン系難燃剤よりも難燃効果が小さいために、大量に配合しなければ所望の難燃性を得ることができない。ところが、金属水和物を大量に加えるとポリマー同士の相互作用が低下し、引張強さや伸びなどの機械的強度が低下したり、低温特性が著しく低下するという問題があった。また、大量に配合することにより材料は一層硬度が増し、更に傷が付きやすくなるため、主に引き回して使用するキャブタイヤコードやケーブルには使用することができなかった。そのため、キャブタイヤコードやケーブルのハロゲンフリー化は困難であった。

一方キャブタイヤコードやケーブルの絶縁材料と外装材料は電気用品安全法により表1と表2のように物理的特性、耐燃性、耐寒性などの特性が規定されている。電気用品規格に基づく引張強さや加熱変形などを満足させると、キャブタイヤコードやケーブルに求められる柔軟性を満足することができなかった。

他に材料の機械的強度や耐熱性を向上させる手法として、放射線照射架橋や化学架橋などがあるが、これらの処理には電子線照射機や架橋設備などの特別な設備と製造工程を必要とするため、コストがかかるうえ、架橋することにより材料は溶融再成形することができなくなるため、マテリアルリサイクルが不可能となるジレンマがあった。

3. 難燃性ハロゲンフリー材料の開発

3.1 種々の要素技術の検討

3.1.1 ベースポリマーの検討

前述のように、従来の難燃性ハロゲンフリー材料のベースポリマーは結晶性のポリエチレンなどの比較的硬いポリオレフィン樹脂であるため、電線用PVCと比較して柔軟性に劣る。そこで柔軟性を付与するポリマー成分には熱可塑性エラストマーを用いた。本開発に用いた熱可塑性エラストマーは結晶部からなるハードセグメントと非晶質部からなるソフトセグメントのブロック共重合体であり、ゴム弾性を持つ。一方、機械的

* 研究開発本部 ファイテルフォトリクス研究所

表1 電気用品安全法要求特性(絶縁材料)
Characteristics required by the Electrical Appliance and Material Safety Law (Insulating material).

項目		測定方法	耐燃性ポリエチレン混合物	耐燃性架橋ポリエチレン混合物	耐燃性架橋ポリオレフィン混合物	
物理特性	加熱前	引張強さ	引張速度 200 mm/min 標線間距離 50 mm (JIS C 3005 4.16)	10 MPa 以上	10 MPa 以上	8 MPa 以上
		伸び		350% 以上	200% 以上	200% 以上
	加熱後	引張強さ残率	試験温度・時間は右記 (JIS C 3005 4.17)	90℃ 96時間 80% 以上	120℃ 96時間 80% 以上	120℃ 96時間 80% 以上
		伸び残率		65% 以上	80% 以上	80% 以上
巻付加熱		120℃ 1時間放置後, 常温で自己径に巻付け (JIS C 3005 4.19)	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	
低温巻付		-10℃ 1時間放置後, 自己3倍径に巻付け (JIS C 3005 4.20)	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	
加熱変形		試験温度×0.5時間保温後, 120℃×0.5時間×5N荷重をかけ, 厚さの減少率を測定 (JIS C 3005 4.23) 試験温度は右記	75℃ 10% 以下	120℃ 40% 以下	120℃ 40% 以下	
耐油性		JIS C 2320 (1999)「電気絶縁油」に規定される2号油70℃×4時間 (JIS C 3005 4.18)	適用外	適用外	引張強さ残率 60% 以上 伸び残率 60% 以上	
耐燃性		60度傾斜難燃 (JIS C 3005 4.26.2 b))	60秒以内で自然に火が消える事	60秒以内で自然に火が消える事	60秒以内で自然に火が消える事	
耐寒性		-15℃×150秒後打撃 (JIS C 3005 4.22)	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	
絶縁抵抗	常温	常温水中 (JIS C 3005 4.7.1 a))	50 MΩ・km 以上	50 MΩ・km 以上	50 MΩ・km 以上	
	高温	75℃水中 (JIS C 3005 4.7.2)	0.05 MΩ・km 以上	0.05 MΩ・km 以上	0.05 MΩ・km 以上	

表2 電気用品安全法要求特性(外装材料)
Characteristics required by the Electrical Appliance and Material Safety Law (Sheathing material).

項目		測定方法	耐燃性ポリエチレン混合物	耐燃性架橋ポリエチレン混合物	耐燃性架橋ポリオレフィン混合物	
物理特性	加熱前	引張強さ	引張速度 200 mm/min 標線間距離 50 mm (JIS C 3005 4.16)	10 MPa 以上	10 MPa 以上	8 MPa 以上
		伸び		350% 以上	200% 以上	200% 以上
	加熱後	引張強さ残率	試験温度・時間は右記 (JIS C 3005 4.17)	90℃ 96時間 80% 以上	120℃ 96時間 80% 以上	120℃ 96時間 80% 以上
		伸び残率		65% 以上	80% 以上	80% 以上
巻付加熱		120℃ 1時間放置後, 常温で自己径に巻付け (JIS C 3005 4.19)	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	
低温巻付		-10℃ 1時間放置後, 自己3倍径に巻付け (JIS C 3005 4.20)	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	絶縁体に亀裂なきこと	
加熱変形		試験温度×0.5時間保温後, 120℃×0.5時間×5N荷重をかけ, 厚さの減少率を測定 (JIS C 3005 4.23) 試験温度は右記	75℃ 10% 以下	120℃ 40% 以下	120℃ 40% 以下	
耐油性		JIS C 2320 (1999)「電気絶縁油」に規定される2号油70℃×4時間 (JIS C 3005 4.18)	適用外	適用外	引張強度残率 60% 以上 伸び残率 60% 以上	
耐燃性		60度傾斜難燃 (JIS C 3005 4.26.2 b))	60秒以内で自然に火が消える事	60秒以内で自然に火が消える事	60秒以内で自然に火が消える事	
耐寒性		-15℃×150秒後打撃 (JIS C 3005 4.22)	外装に亀裂なきこと	外装に亀裂なきこと	外装に亀裂なきこと	
絶縁抵抗	常温	常温水中 (JIS C 3005 4.7.1 a))	50 MΩ・km 以上	50 MΩ・km 以上	50 MΩ・km 以上	
	高温	75℃水中 (JIS C 3005 4.7.2)	0.05 MΩ・km 以上	0.05 MΩ・km 以上	0.05 MΩ・km 以上	

強度や耐加熱変形性を付与するポリマー成分には従来どおりポリエチレンなどの結晶性のポリオレフィン樹脂を用いた。また、更に柔軟性が必要とされる場合には、ポリオレフィン樹脂の中でも柔軟性に優れたエチレン系共重合体なども適宜用いた³⁾。

3.1.2 難燃剤の検討

難燃化は水酸化マグネシウムなどの金属水和物を配合することにより行うが、金属水和物は炭化水素系ポリマーとの相互作用がほとんどない。そのため、金属水和物とポリマーとの界面に応力が集中すると、破壊の起点となり機械的強度や低温性、耐外傷性が低下する。所望の難燃性を得るために大量に配合することにより、これらの特性は著しく低下する。そこで金属水和物に特殊な表面処理を行うことにより金属水和物の表面が修飾されたものを用いて、ポリマーと難燃剤粒子の間に結合を形成させることにより前述の特性を改善した⁴⁾。

3.1.3 新規架橋技術の導入

材料の機械的強度や耐熱性を向上させる方法としては放射線照射架橋や化学架橋などの方法があるが、前述のようにコストデメリットや材料全体が架橋してしまうため再溶解できず、マテリアルリサイクルができないなどの問題がある。これらを解決するために、新規架橋技術を開発した。新規架橋技術は、熔融混練中にポリマー組成物の一部分を化学的に架橋させる手法である⁵⁾。この手法を用いることにより、PVC材料並みの加熱変形性を維持することが可能となり、従来のPVC材料の代替が可能となる。また特別な架橋設備を必要としないため初期投

資を抑えることが可能である。また熔融再成形可能であるため、マテリアルリサイクルも可能であると考えられる。

3.2 新規開発材料の特性

電気用品安全法により規定されるコードやケーブルの特性は、表1のように適用する箇所や材料区分、構造により異なっている。そのため、要求される特性に応じて、前述の種々の技術を適宜組み合わせることで、以下の絶縁材料及び外装材料をそれぞれ開発した。

3.2.1 絶縁材料

表3に、開発した難燃性ハロゲンフリー材料(絶縁材料)を示す。タイプI及びタイプIIは電源コード用の絶縁材料である。電源コードは垂直難燃性が要求される。タイプIはキャブタイヤコードの絶縁材料であり、外装込みで垂直難燃性を満足するように設計されている。一方、タイプIIは外装のないコード用の材料であり、絶縁材料自体に垂直難燃性が必要となる。そのため、タイプIよりも多くの難燃剤を配合した設計となっている。また、タイプIIIはキャブタイヤケーブル用の絶縁材料である。キャブタイヤケーブルはコードよりも更に柔軟性が必要な用途に使用されるため、構成する材料には更なる柔軟性が要求される。よって、難燃剤を含まないベースポリマーのみの設計となっている。

3.2.2 外装材料

表4に、開発した難燃性ハロゲンフリー材料(外装材料)を示す。タイプIVは電源コード用の外装材料である。タイプIVの

表3 新規開発難燃性ハロゲンフリー材料(絶縁材料)
Characteristics of flame-retardant halogen-free materials developed here (Insulating material).

項目	測定方法	単位	タイプI 耐燃性 ポリエチレン混合物 (60度傾斜難燃)	タイプII 耐燃性 架橋ポリエチレン混合物 (垂直難燃)	タイプIII ポリエチレン混合物
比重	JIS K 7112 5.1	-	1.35	1.50	1.02
硬度	JIS K 6253 デュロメータ タイプA	-	85	90	78
引張強さ	JIS C 3005 4.16	MPa	11.8	11.5	19.0
伸び	JIS C 3005 4.16	%	480	280	760
加熱変形	JIS C 3005 4.23	%	7	23	8
耐寒性	JIS C 3005 4.22	℃	-35	-23	-50以下
体積固有抵抗	JIS K 7194	Ω・cm	3 × 10 ¹⁴	2 × 10 ¹⁴	2 × 10 ¹⁵

表4 新規開発難燃性ハロゲンフリー材料(外装材料)
Characteristics of flame-retardant halogen-free materials developed here (Sheathing material).

項目	測定方法	単位	タイプIV 耐燃性 ポリエチレン混合物 60度傾斜難燃	タイプV 耐燃性 ポリオレフィン混合物 60度傾斜難燃
比重	JIS K 7112 5.1	-	1.31	1.21
硬度	JIS K 7215 6 デュロメータ タイプA	-	86	79
引張強さ	JIS C 3005 4.16	MPa	12.8	10.6
伸び	JIS C 3005 4.16	%	520	530
加熱変形	JIS C 3005 4.23	%	4	16
耐寒性	JIS C 3005 4.22	℃	-35	-50

材料自体は60度傾斜難燃レベルであるが、キャブタイヤ構造では垂直難燃性を満足するように設計されている。また、キャブタイヤコードは要求される耐加熱変形性が10%以下と厳しいため、ポリオレフィン材料の比率が高い設計となっている。一方、タイプVはキャブタイヤケーブル用の外装材料である。前述のように、キャブタイヤケーブルは外装材料にも高い柔軟性が要求される。そのため、エラストマー成分を多くすることで柔軟性を重視した設計となっている。

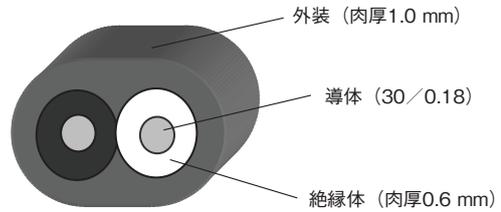


図1 電源コードの構造
Structure of power cord.

4. 開発材料を用いたコード・ケーブルの特性

4.1 電源コードへの適用

電源コードは図1のように、コアとなる絶縁電線とそれを被覆する外装からなる。前述のように、キャブタイヤコードには従来難燃性ハロゲンフリー材料が適用できなかったため、従来はPVC材料で構成されている。そのため、コードの要求特性は従来のビニルキャブタイヤコードの規格が引用され、難燃性は垂直難燃性、耐加熱変形性は10%以下が要求される。絶縁材料に表3のタイプIの材料を用い、外装材料には表4のタイプIVの材料を用いることで、垂直難燃性及び耐加熱変形性を満足するキャブタイヤコードを開発することができた。更に、開発したケーブルの耐外傷性を図2に示す方法(ISO 6722)により白化するまでのブレード往復回数を評価したところ、表6のように従来のビニルキャブタイヤコードと同程度の結果を示し、良好であることが確認された。

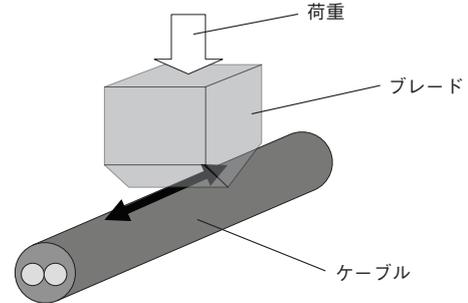


図2 耐外傷性試験
External damage resistance test for power cord.

4.2 キャブタイヤケーブルへの適用

キャブタイヤケーブルは優れた柔軟性とともな耐油性も要求される。絶縁材料は表3のタイプIIIの材料を用い、外装の材料

表6 耐外傷性試験結果
Results of external damage resistance test for power cord.

項目	開発コード	ビニルコード
白化するまでの回数	28	32

表5 電源コードの特性
Characteristics of power cord.

項目			単位	特性	引用規格
絶縁体				耐燃性架橋ポリエチレン混合物	
物理特性	加熱前	引張強さ 伸び	MPa %	12.3 280	10以上 200以上
	加熱後	引張強さ残率 伸び残率	% %	96 83	80以上 80以上
巻付加熱			-	合格	120℃ 1時間放置後、常温で自己径に巻き付けクラックの有無を確認する
低温巻付			-	合格	-10℃ 1時間放置後、自己径に巻き付けクラックの有無を確認する
加熱変形			%	28	電気用品安全法
耐燃性			-	合格	60度傾斜難燃性
外装および完成品				耐燃性ポリエチレン混合物	
物理特性	加熱前	引張強さ 伸び	MPa %	11.8 520	10以上 350以上
	加熱後	引張強さ残率 伸び残率	% %	92 82	80以上 65以上
巻付加熱			-	合格	120℃ 1時間放置後、常温で自己径に巻き付けクラックの有無を確認する
低温巻付			-	合格	-10℃ 1時間放置後、自己3倍径に巻き付けクラックの有無を確認する
加熱変形			%	4.3	10以下
耐燃性			-	合格	垂直難燃性(Fマーク)
絶縁抵抗			Ω・cm	580	50以上

は表4のタイプVの材料を用い、図3の構造のキャブタイヤケーブルを試作した。表7に示すように、試作したケーブルは耐油性をはじめ、電気用品規格を満足する優れた特性を示した。また、開発したケーブルの耐外傷性を図2の方法により白化するまでのブレード往復回数を評価したところ、表8のようにPVC材料と同程度の結果を示し、良好であることが確認された。

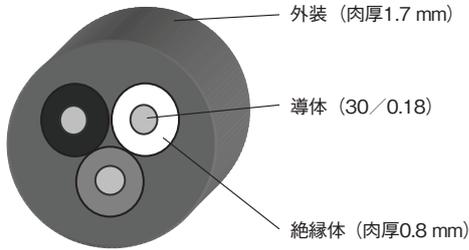


図3 ケーブルの構造
Structure of cabtire cable.

表8 耐外傷性試験結果
Results of external damage resistance test for cabtire cable.

項目	開発ケーブル	ビニルケーブル
白化するまでの回数	79	87

4.3 その他の用途への適用

本技術を用いた材料は、前述の用途の他、LANケーブルやUSBケーブルなどの電子機器用電線・ケーブルなどの被覆材料、チューブ、シート、自動車内装部品など柔軟性や耐外傷性を要求される様々な用途へ展開されている。

5. リサイクル性

前述のキャブタイヤコードにて絶縁材料のリサイクル性を図4のように評価した。すなわち、成形されたキャブタイヤコードを解体し、絶縁材料を分離回収して粉碎し、再度押し出して

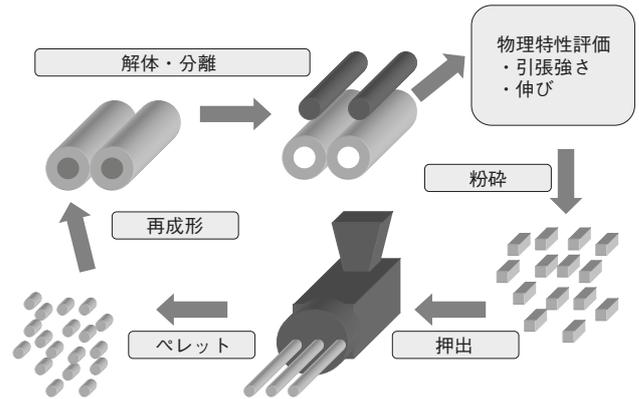


図4 リサイクル性評価方法
Recyclability evaluation method.

表7 ケーブルの特性
Characteristics of cabtire cable.

項目		単位	特性	引用規格 (JIS C 3005)	
絶縁体			ポリエチレン混合物		
物理特性	加熱前	引張強さ 伸び	MPa %	18.3 663	10以上 350以上
	加熱後	引張強さ残率 伸び残率	% %	99 92	80以上 65以上
巻付加熱		-	合格	120℃ 1時間放置後、常温で自己径に巻き付けクラックの有無を確認する	
低温巻付		-	合格	-10℃ 1時間放置後、自己径に巻き付けクラックの有無を確認する	
加熱変形		%	8.5	電気用品安全法	
外装および完成品			耐燃性ポリオレフィン混和物		
物理特性	加熱前	引張強さ 伸び	MPa %	10.1 430	8以上 200以上
	加熱後	引張強さ残率 伸び残率	% %	97 89	80以上 65以上
巻付加熱		-	合格	120℃ 1時間放置後、常温で自己径に巻き付けクラックの有無を確認する	
低温巻付		-	合格	-10℃ 1時間放置後、自己3倍径に巻き付けクラックの有無を確認する	
耐油性		引張強さ残率	%	70	60以上
		伸び残率	%	98	60以上
加熱変形		%	24	40以下	
耐燃性		-	合格	60度傾斜難燃	
絶縁抵抗		Ω・cm	13000	2500以上	

ペレット化して、キャブタイヤコードに再成形するというプロセスを繰り返す。その結果、開発した材料は繰り返し溶融成形することが可能であった。また、図5に示すように、3サイクル後の引張強さ及び伸びは、リサイクル前とほとんど差がないことが確認された。

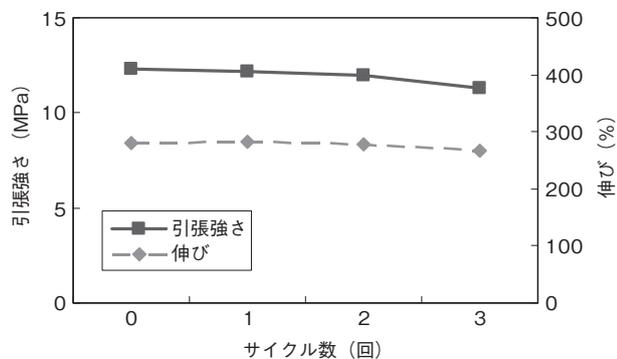


図5 リサイクル回数と引張特性
Recycling repetition count versus tensile strength.

6. おわりに

今回種々の要素技術を開発し、それらを組み合わせることによって優れた柔軟性、耐外傷性を持ちながら電気用品規格に要求される機械的強度、耐燃性などを満足する難燃性ハロゲンフリー材料を開発することができた。また、ハロゲンや有害重金属などの環境負荷物質を含まない材料で構成され、かつマテリアルリサイクルが可能であることから、環境調和性にも優れた材料である。今後も様々な用途への展開が期待される。

参考文献

- 1) R. F. Dyer and V. H. Esch: "Polyvinyl Chloride Toxicity in Fires: Hydrogen Chloride Toxicity in Fire Fighters," J. Am. Med. Assoc. **4** (1976), 235.
- 2) ARGUS, Prof. Spillmann (University Rostock), Carl Bro and Sigma Plan: "The behavior of PVC in landfill," Final Report (2000), European Commission DGXIE.3.
- 3) 西口雅己, 山田仁, 橋本大ら, 特許第3439166号(2003)
- 4) 西口雅己, 山田仁, 橋本大, 岩田浩治ら, 特許第3966632号(2007)
- 5) 西口雅己, 橋本大, 山田仁, 田坂道久ら, 特許第3464410号(2003)