

# ナノカプセル化技術による新たなノンハロゲン難燃システムの開発

## Development of the New Halogen-Free Flame Retardant System by Nanoencapsulation

金 宰 慶 \*  
Jae-Kyung Kim

河 中 裕 文 \*  
Hirofumi Kawanaka

### 〈概要〉

高分子材料の高難燃化には多量の難燃剤の配合を必要とし、諸物性が著しく低下するといった問題があった。一方燃焼時の有毒ガス発生の問題からノンハロゲン難燃化の要望が高まっているが、現在のところハロゲン系難燃剤を上回るほどの性能を持つ材料は供給されていない。そこで既存の難燃剤を用いてより少ない添加量で大きな難燃効果を付与でき得る一つの解決方法としてノンハロゲン難燃剤のナノカプセル化技術を取り上げる。ナノカプセル化技術として共粉砕法を用いて難燃剤を層状化合物にナノカプセル化することに成功した。このナノカプセルは樹脂中では層構造が剥離された部分と包接状態を保った部分が混在していることがわかった。また作製したナノカプセル剤は難燃剤の挿入量が少ないが少量でも一定の難燃効果があり、またナノカプセルと市販難燃剤との併用で難燃性の相乗効果が期待できると考え架橋発泡体に適用した結果、UL94のV-0相当の難燃架橋発泡体の試作に成功した。

### 1. はじめに

近年建材、自動車など様々な用途で高分子材料が幅広く用いられているが、高分子材料の難燃化には多量の難燃剤の配合を必要とし、その結果諸物性が著しく低下するといった問題があった。一方燃焼時の有毒ガス発生の問題からノンハロゲン難燃化の要望が高まっているが、これまでに多くのノンハロゲン系難燃剤が材料メーカーから開発・上市されてきたにもかかわらず現在のところハロゲン系難燃剤を上回るほどの性能を持つ材料は供給されていない。そこで既存の難燃剤を用いてより少ない添加量で大きな難燃効果を付与できるノンハロゲン難燃化技術開発が望まれている。このように難燃化技術の大きなブレークスルーが必要であることから一つの解決方法として難燃剤のナノカプセル化技術を取り上げる。

#### 1.1 ナノコンポジット材料の開発状況

通常ポリマー系ナノコンポジット挿入反応は図1に示したように溶液中で行われるため水やアルコール類に良く溶けるアンモニウム塩が多用されることが多い。中でも特に四級アンモニウム塩のような高高分子量の大きいものがしばしば用いられる。このような四級アンモニウム塩が層状化合物の層間に挿入されることにより、層間距離が広がり、この状態の層状化合物が樹脂中に分散されることでより層間剥離が起きやすくなるからである。

また、2段目の挿入工程で難燃剤を層間に挿入することによりナノコンポジットを難燃化することができる。

この方法によって得られた層状化合物を樹脂中に混練することにより、層状化合物が剥離して樹脂中に均一に分散(ナノ分散)することにより均一なナノコンポジットを生産できる。また上記のように難燃剤を層間に挿入した場合は層状化合物の剥離により挿入された難燃剤も剥離された層状化合物(剥離層)と共に分散されるものと考えられている。

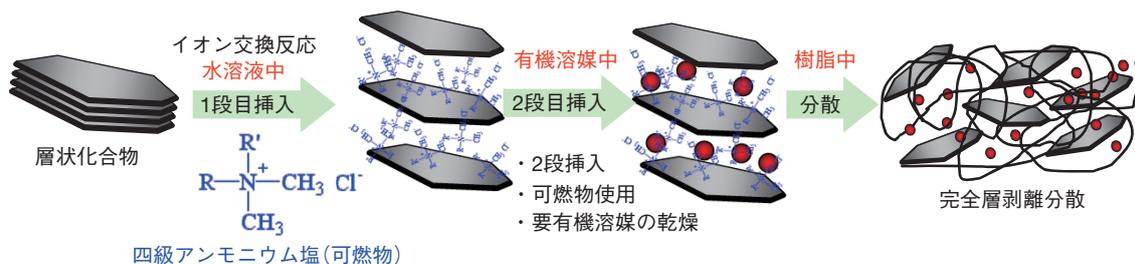


図1 従来のナノコンポジット技術  
Conventional nanocomposite technology.

\* 研究開発本部 高分子技術研究所

しかしながらこの方法を難燃剤に適用する場合、従来のナノコンポジット材は混練により完全層剥離させることを最終目的としていることが殆どであり、層が完全に一枚一枚剥がれてしまうと包接状態（層間に化合物が挿入された状態）が崩れてしまうことが問題になる。すなわち挿入された難燃剤は層外に存在することになり、混練中にせん断力、樹脂温度や他の添加剤との接触などにより劣化し易く、それゆえに難燃効果を発揮できなくなるという課題がある。

### 1.2 本技術の優位性

今回採用した共粉碎法を用いたナノカプセル化技術（図2）では上記のようにアンモニウム塩を層状化合物に挿入するのではなく難燃剤を直接層状化合物へ挿入することが可能であることが特徴である。また挿入された難燃化機能を持たない四級アンモニウム塩に代わって難燃剤が層間を広げることにより樹脂との混練においてナノカプセルが層剥離され、難燃剤が剥離された層と共に樹脂中にナノ分散される。これにより難燃剤の添加

量が格段に低減できるなど機能性を飛躍的に高められる。また難燃剤などには溶媒に難溶なものが多く、従来の溶液法では挿入が困難であったが本技術は難溶性の化合物の挿入反応にも有効である。本技術は難燃剤に限らず溶液に難溶な添加剤類の多くに適用できる技術であり、しかも溶液法のように多量の溶媒を使用して乾燥に多大なエネルギーを消費することもなく、乾燥・造粒時の凝集の問題もなく、工程が簡便で安価に製造できる利点を持つ。更に共粉碎法で作製したナノカプセルの少なくとも一部が樹脂との混練において包接状態を保ったまま層剥離するため、添加剤は層間に存在して保護される。これにより混練中のせん断や、熱履歴、他の添加剤の影響を避けることができ、難燃剤の効果を飛躍的に向上させる可能性がある。従って本技術包接状態を保ったまま樹脂に分散させた状態であることから従来のナノコンポジット化と区別する意味でナノカプセル化技術と呼んでいる。

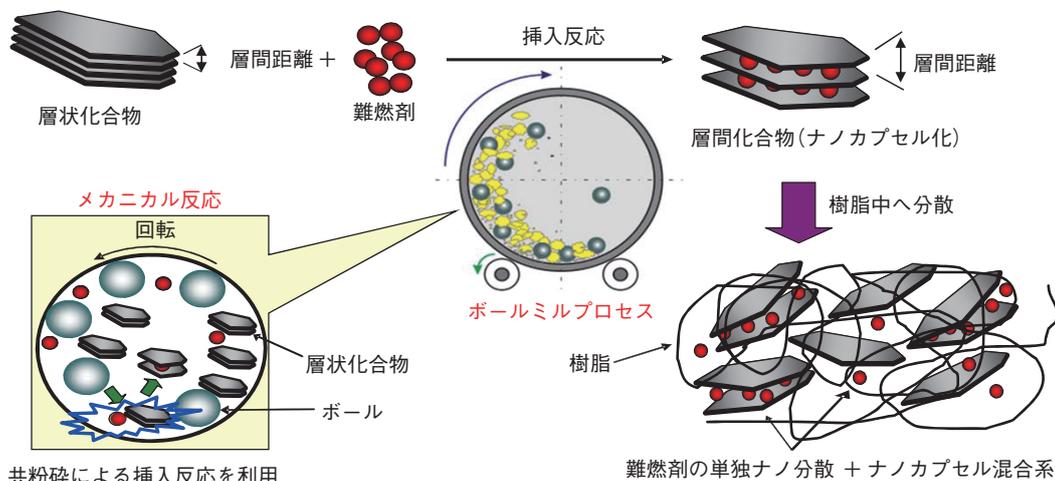


図2 共粉碎法を用いた難燃剤のナノカプセル化技術  
Nanoencapsulation of retardant agent prepared by co-milling process.

## 2. 実験

### 2.1 層間化合物の調製

層状化合物（膨潤性雲母）と非ハロゲン難燃剤のポリリン酸エステルとを一定比率にてボールミル中で投入し、一定条件下で層間挿入反応させ層間化合物（ナノカプセル）を得た。

### 2.2 樹脂中へのナノカプセルの分散

調製したナノカプセルをエンブラ系樹脂にそれぞれ各濃度（5, 20, 30%）毎にドライブレンドし、一定条件下で二軸押出機にてナノカプセルを分散させて樹脂コンパウンド（ナノカプセル材）とした。また難燃性においてナノカプセルの有効性を確認するため、樹脂ペレットと層状化合物、難燃剤をナノカプセル化せず（非ナノカプセル）にそのまま添加した組成（非ナノカプセル材）のシートも同じ方法で作製した。

### 2.3 ナノカプセルの評価

X線回折にてナノカプセルへの難燃剤の挿入について定性分析を行い、またTG-DTA（熱重量測定-示差熱分析）にてナノカプセルの熱的特性や挿入量分析を行った。更にナノカプセル材の難燃性試験を行い、垂直燃焼時の自己消火時間、酸素指数（Oxygen Index）にてナノカプセルの有効性を確認した。

## 3. ナノカプセルの定性・定量分析

共粉碎法にて層間挿入反応後のボールミル内壁には図3のように粉体が強固に付着している現象が観察された。これはミルパッキング現象と呼ばれており、層間挿入反応が生じると粉体が活性化され金属面に吸着し易くなる現象であり、反応が良く進んでいる証拠であると言われている。



図3 共粉碎後のボールミル内  
In the ball-mill after co-milling.

層状化合物の単体と得られたナノカプセルのサンプルのX線回折分析を行った結果を図4に示す。

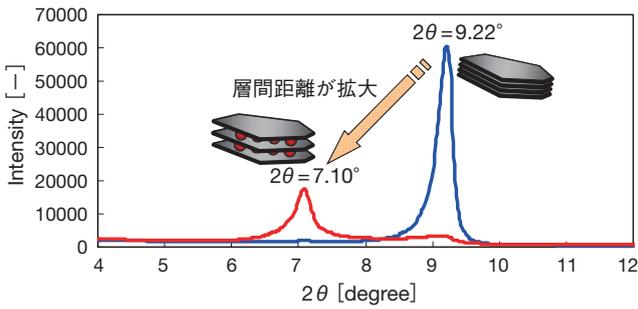


図4 X線回折強度曲線  
(青線：層状化合物単体，赤線：ナノカプセル)  
X-ray diffraction analysis  
(blue line : layered compound, red line : nanocapsule).

図4(青線)の層状化合物の単体のX線回折強度曲線には $2\theta = 9^\circ$ 付近にピークがあり、このピークは文献<sup>1)</sup>より層状化合物の未挿入部に由来するものと判断される。このときの格子面間隔 $d$ は下記のブラッグ式より約0.92 nmである。

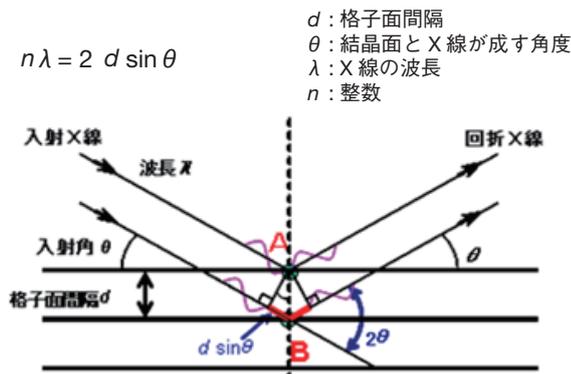


図5 ブラッグの反射  
Bragg's law reflection.

これに対して層状化合物にポリリン酸エステルを挿入した挿入化合物のX線回折強度曲線は図4(赤線)に示したように $2\theta = 9^\circ$ の層状化合物の特定ピークとともに $2\theta = 7^\circ$ のピークが新たに出現していることがわかる。この $2\theta = 7^\circ$ のピークによる面間隔は約1.26 nmと計算され、挿入反応物により層間が広がっていることを確認した。つまり層状化合物の層間にポリリン酸エステルが挿入されていることを示している。

次に層状化合物の層間に挿入された非ハロゲン難燃剤の挿入量を熱重量分析(TG分析)にて測定した。層状化合物単体、非ハロゲン難燃剤単体、そして得られたナノカプセルのサンプルのTG分析の結果を図6に示す。

図6(①)の層状化合物の単体では常温～600℃まで重量減少が殆どなく、熱安定性があることがわかる。次に図6(②)のポリリン酸エステルでは約300℃から急激に加熱減量し、分解していることがわかる。更に図6(③)に層状化合物にポリリン酸エステルを挿入したナノカプセルの熱重量曲線(TG曲線)を示した。ここで注目したいのは分解温度が300～600℃以上と、ポリリン酸エステル単体の分解温度300～420℃に比べて150℃以上高温側へシフトし、かつ緩やかに減量していることである。この高温側への分解温度のシフトは層状化合物の層間にポリリン酸エステルが挿入された結果、耐熱性が高まり徐放性が発現したものと考えられる。以上の結果から層間挿入物が得られたものと結論した。

またこのTG-DTA曲線より層状化合物100 gあたりの挿入量(meq/100 g)は下記の計算により挿入量は約8 meq/100 gと計算される。

$$\text{層間挿入量 (meq/100 g)} = \frac{10^5 \times [\text{分解開始点におけるTG (mg)} - \text{分解終了点におけるTG (mg)}] / \text{挿入物の分子量}}{\text{分解終了点におけるTG (mg)}}$$

上記においてmeqはミリグラム当量である。1当量とは電荷の数を表す単位で、分子の1グラム当量は分子量を分子の価数で除算した商のグラム数に相当する。

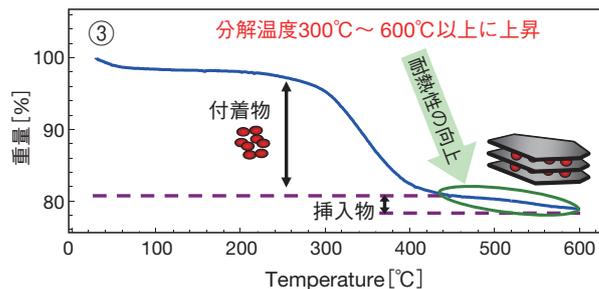
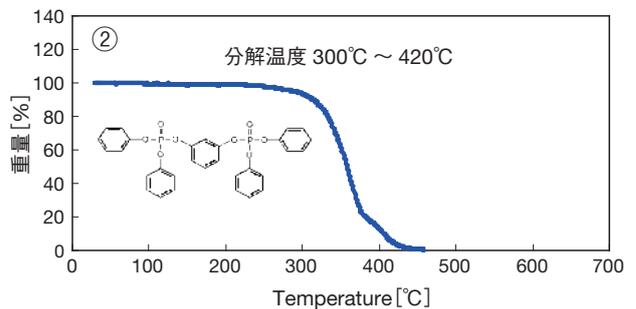
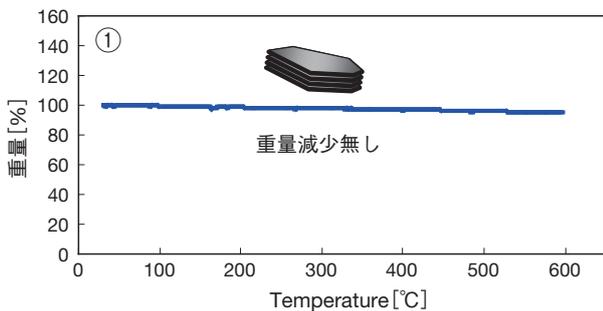


図6 熱重量曲線(TG曲線)①層状化合物の単体, ②ポリリン酸エステル, ③ナノカプセル)  
TG curves (①layered compound, ②polyphosphate ester, ③nanocapsule).

#### 4. 樹脂中へのナノカプセルの分散

前記2.2で作成されたナノカプセル材、非ナノカプセル材をX線回折を用いて混練時の剥離分散の程度を評価した。その結果を図7に示す。図4のナノカプセルのX線回折強度曲線(赤線)と比較すると、樹脂との混練によって $2\theta = 7^\circ$ のピークが低角側へシフト( $2\theta = 4.6^\circ$ )し、強度が低下してブロードになっていることがわかる。従って押出機でのせん断力により樹脂中にナノカプセルが剥離され、且つ一部が包接状態を保ったまま分散されていることを示している。一方非ナノカプセルの場合層状化合物の特定ピークである $2\theta = 9^\circ$ が低角側へシフトしていないことから剥離せずに樹脂中に分散していると考えられる。

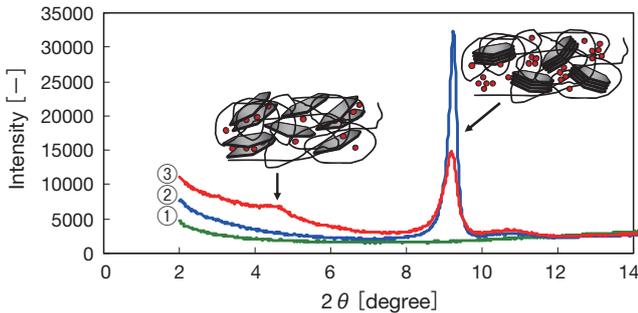


図7 X線回折強度曲線  
①樹脂単体, ②非ナノカプセル材, ③ナノカプセル材)  
X-ray diffraction analysis  
①resin, ②non-nanocapsule material, ③nanocapsule material).

#### 5. 難燃性に関するナノカプセルの有効性

ナノカプセル及び非ナノカプセルを樹脂に添加したサンプル(5%濃度)と樹脂単体を比較対象として垂直で10秒間着火後、燃焼時での自己消火時間及び酸素指数を評価した。まず垂直燃焼時での自己消火性の結果を表1に示す。

表1 垂直燃焼時での自己消火性の結果  
The result of the self-extinguishing in the case of vertical combustion.

①樹脂	N = 1	N = 2	N = 3	N = 4	N = 5
自己消火時間[s]	全燃焼	全燃焼	全燃焼	全燃焼	全燃焼
②非ナノカプセル材	N = 1	N = 2	N = 3	N = 4	N = 5
自己消火時間[s]	42	全燃焼	72	全燃焼	51
③ナノカプセル材	N = 1	N = 2	N = 3	N = 4	N = 5
自己消火時間[s]	22	22	22	40	36

表1の結果から樹脂単体では垂直で10秒間の着火によって全燃焼するのに対し、5%濃度のナノカプセル材と非ナノカプセル材は着火直後直ぐにチャー(燃焼によって形成された炭化層)を生成して燃焼を遅延させる効果が認められた。一方非ナノカプセルの場合自己消火性にばらつきがありかつ自己消火時間もナノカプセル材よりも平均で30秒近く長くなることがわかった。

次にナノカプセル材、非ナノカプセル材、樹脂単体の酸素指数について比較実験を行なった。その結果を図8に示す。

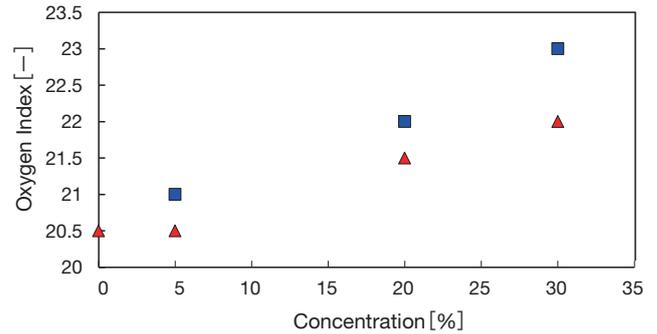


図8 ナノカプセル材と非ナノカプセル材の酸素指数への難燃剤の濃度の影響(▲:非ナノカプセル材, ■:ナノカプセル材)  
The effect of the concentration of the non-nanocapsule material and the nanocapsule material with respect to the oxygen index (▲: non-nanocapsule material, ■: nanocapsule material).

図8よりいずれも濃度が高くなるほど酸素指数は高くなり、その中でもナノカプセル材の方が非ナノカプセル材より酸素指数が高くなっていることがわかる。そこでナノカプセル材の酸素指数が非ナノカプセル材より高くなる理由を調べるため、燃焼後のチャー層と燃焼挙動を観察した。

図9にチャー層の経時変化を示す。これらは同一濃度の非ナノカプセル材で行った燃焼試験片から採取したものである。

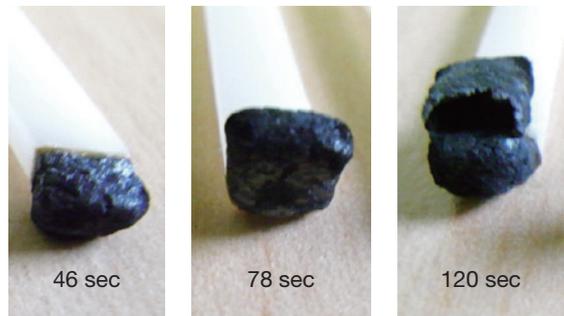


図9 燃焼時間によるチャー層の変形  
Deformation of the char layer by combustion time.

図9から燃焼が進むに従ってチャー層が変化していることがわかる。また燃焼状態の観察から非ナノカプセル材では燃焼によってチャー層が変形して崩れ、それによって露出した樹脂から炎が上がって燃焼が継続することがわかった。このことから非ナノカプセル材ではチャー層が燃焼ガスや酸素の拡散を遮断できず、且つ脆いため崩れることにより燃焼性ガスと酸素が混ざり合って燃焼が継続すると推定される。

以上の推定を基にナノカプセルの難燃化効果を確認するため、ナノカプセル材及び非ナノカプセル材に形成されたチャー層を比較した。図10に燃焼後のチャー層の表面を、図11にチャー層の切断面を示す。



図10 燃焼後、チャー層の表面  
The surfaces of the char layers after combustion.

図10ではカプセル材においては非ナノカプセル材に比較して表面が凹凸になっている。これは図6のナノカプセルのTG曲線に示されている様に重量減少が緩やかになり高温側に伸びていることから燃焼の初期段階では層剥離し樹脂中に微分散している難燃剤が先ずチャー層を形成し、その後チャー層の表面や内部にある包接状態にある難燃剤が分解してチャーが生成することによって表面に凹凸のある緻密なチャー層が形成されたものと考えられる。



図11 燃焼後、チャー層の断面  
The cross sections of the char layers after combustion.

図11において非ナノカプセル材では内部に大きな空洞が残っている。一方ナノカプセル材ではそのような現象は見当たらず均一なチャー層が形成されている。

この空洞は非ナノカプセル材では樹脂の燃焼によってチャー層が形成されるものの難燃剤が樹脂中にナノ分散していないため、チャー層の緻密さが低下し、分散不良により濃度が低い部分においてはチャーを形成できず、樹脂の分解によって生成した可燃性ガスが酸素と混合してチャー層の内部で燃焼した痕跡であると推定できる。

またこのような空洞によりチャー層の強度が低下するため、図9で説明したようにチャー層が崩れて露出した樹脂が燃焼することにより燃焼が継続するものと推定できる。

一方ナノカプセル材では1.2で述べたように樹脂中にナノ分散した難燃剤により均一なチャー層を形成することにより、非ナノカプセル材のように大きな空洞はできなかったものと推定される。

以上に述べたことから、非ナノカプセル材では難燃剤の分散不良によって緻密なチャー層が形成できないのに対し、ナノカプセル材ではナノ分散された難燃剤により緻密なチャー層が形成されるため大きな空洞が出来ず、更に包接状態のまま残っていた難燃剤がチャー層の表面に新たにチャーを生成することによってチャー層が強靱なものとなり、酸素や可燃性ガスの遮断がより有効に働くため燃焼の継続を止めることが出来、結果としてナノカプセル化材の酸素指数が高くなったと推察される。

## 6. ナノカプセルの難燃メカニズム

以上ナノカプセル化による難燃システムとその有効性について説明してきたが、樹脂製品に対する難燃性要求の高度化、例えばUL94V-0などへの適合に対しては更なる難燃性の向上が必要と判断される。このため燃焼のメカニズムを基に難燃化の基本コンセプトを再構成することにより高度な難燃性を実現する方法を検討した。

図12に難燃化の基本コンセプトを示す。燃焼は燃焼源からの熱の輻射、材料内での熱拡散により有機物の溶融・熱分解が起これ、この熱分解物(主に可燃性ガス)が材料内部及び外部に拡散して酸素と結合することにより維持される。つまり加熱→分解→拡散→着火の連鎖により燃焼が継続する。

その燃焼連鎖を抑えるには図12の各段階での難燃化機構が(下記①~⑥)有効であり、その難燃化機構には大きく気相と固相反応がある(表2)。

- ①加熱とともに吸熱脱水反応を起こし冷却を行う。
- ②固形残渣の生成を増大させ可燃性気体の生成量を減少させる。
- ③可燃性ガスの拡散を抑制する。
- ④熱分解時に不燃性気体を発生し酸素・可燃性気体の濃度を希釈する。
- ⑤不燃性の皮膜を形成し酸素の流入を遮断する。
- ⑥加熱によりフリーラジカルを発生しラジカル連鎖反応を妨害する。

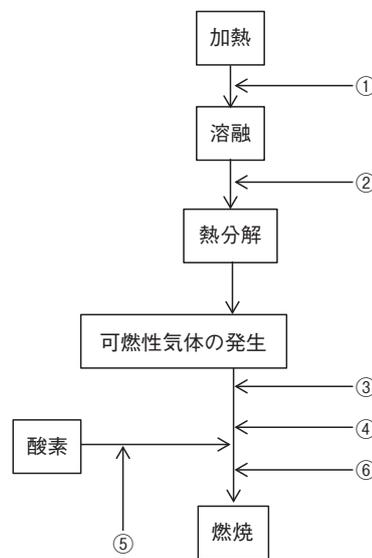


図12 難燃化の基本コンセプト<sup>2)</sup>  
The basic concept of the flame retardance.

**表2** 難燃系の難燃化機構<sup>3)</sup>  
The flame retardant mechanism of the flame retardant system.

難燃化機構	代表例
気相	1) ハロゲン化合物, リン化合物によるラジカルトラップ効果)
	2) ハロゲン化合物 + 三酸化アンチモン (硼酸亜鉛, ZnS 等) による相乗効果
	3) 水和金属化合物による脱水吸熱反応
	4) 窒素化合物による不活性ガスの発生と酸素希釈, 遮断効果
固相	1) リン化合物によるチャー生成
	2) 水和金属化合物 + シリコン化合物による無機断熱層の生成
	3) 水和金属化合物 + 硼酸亜鉛による無機断熱層の生成
	4) Intumescent 系 (ポリリン酸アンモニウム (APP) + 窒素化合物) による発泡チャーの生成
	5) ナノコンポジット + 従来難燃系による酸化ケイ素 + チャーの生成

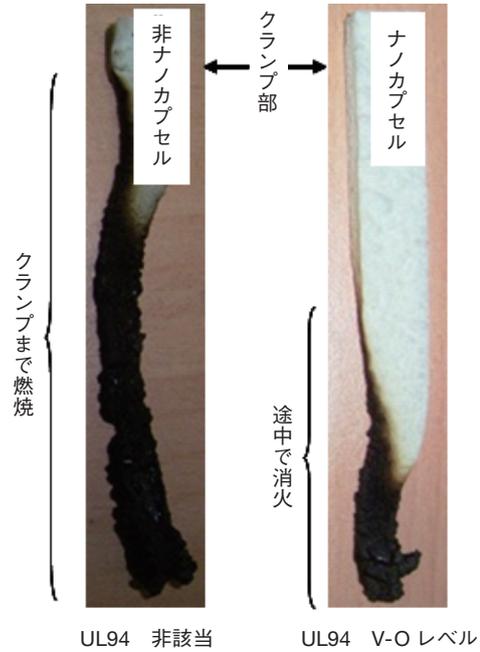
ナノカプセルによる難燃化は図12の基本コンセプトでは③と⑤に相当する。すなわちナノカプセルがナノ分散することによりチャー層が均一に生成し、ガスバリアー性が向上することにより酸素遮断及び可燃性ガスの拡散を抑制するという固相による難燃化機構である。これに対して気相では樹脂の熱分解によって生成する可燃性ガスと燃焼部位に到達する酸素との結合によって燃焼が継続することから、難燃性の向上には気相による難燃化機構を併用するのが有効と考えた。このため気相による難燃化機構として図12の④の機構である不活性ガスの発生により可燃性ガスや酸素の濃度を希釈する難燃化機構を採用し、表2の気相難燃化機構の4)に該当する難燃剤である窒素化合物をナノカプセルと併用する方法に取り組んだ。

### 7. 架橋発泡組成と難燃性評価

前節で示した取り組みとして最も高難燃化が難しいポリオレフィン系樹脂発泡体に窒素化合物を主成分とする市販難燃剤とナノカプセルと併用した組成を配合し、難燃性の指標とする酸素指数やUL94垂直難燃試験にて高難燃材料が得られるか試みた。その結果を表3及び図13に示す。

**表3** 市販難燃剤との併用による難燃性の比較  
The comparison of flame retardance between specimens mixed with the commercial flame retardants.

項目	非ナノカプセル	ナノカプセル
酸素指数	30.6	31.8
UL94垂直難燃試験	非該当	V-0



**図13** UL94垂直難燃試験による比較  
The comparison between the UL94 burning test.

表3のとおりUL94垂直難燃試験において非ナノカプセルの組成では着火後ほぼクランプまで全焼するケースが目立ち非該当となった。これに対してナノカプセルの組成ではすべてのサンプルが一回目の着火後に直ちに消火し、二回目着火後でも全て消火してV-0相当の結果が得られている。

また酸素指数もナノカプセルのほうが高いことがわかった。これらよりナノカプセルを用いた組成では非ナノカプセルの組成に比べ酸素指数とUL94垂直難燃試験において優位な結果が得られ、ナノカプセルの有効性が示された。その結果から表2に記述したようにナノカプセルによる固相の難燃化機構と市販難燃剤による気相の難燃化機構の組み合わせから生じる難燃性の相乗効果により、発泡材の難燃性を高難燃レベルまで向上させることがわかった。

### 8. おわりに

今回用いた共粉碎法により難燃剤を層状化合物にナノカプセル化することに成功し、X線回折の結果から樹脂中ではナノカプセルが剥離されつつ包接状態を保ったまま分散されていることがわかった。また作製したナノカプセルは難燃剤の挿入量が少ないにもかかわらず少量でも一定の難燃効果があり、より挿入量が稼げれば更に有効性が明確になると考えられる。更にナノカプセルを市販難燃剤と併用することでUL94のV-0相当の難燃架橋発泡体の試作に成功し、難燃性への相乗効果が得られることがわかった。

### 参考文献

- 1) 粘土鉱物学, 白水晴雄, 第6章 粘土鉱物各論
- 2) 半導体封止材料用のハロゲン・アンチモンフリー難燃剤, 中村正志ら, 松下電工技報, 2001
- 3) 難燃化技術の今後の研究の方向, 西沢仁, 難燃材料研究会 トピックスレポート 2005