難燃性高分子材料 (Ⅲ) 難燃剤

西澤 仁

Flame Retardant Polymeric Materials (Ⅲ) Flame Retardants

Hitoshi NISHIZAWA (Nishizawa Technical Laboratory, 245-7 Kamiidamachi, Izumiku, Yokohama, Kanagawa 245-0018, Japan)* nishizawa@mbg.nifty.com

Many kind of flame retardants have been used in extensive applications of industrial fields and are required the severe performances to satisfy the flame retardant regulations of practical products. In this report, I would like to introduce the kind of flame retardants and their properties such as molecular structure, performances, and characteristics together with studying ideas and policies to develop these technologies in future.

Key Words : Bromine Containing Flame Retardants, Phosphorus Containing Flame Retardants, Inorganic Flame Retardants, Intumescent Flame Retardants, Silicone Containing Flame Retardants, Azoalkane Compounds

1. はじめに

高分子材料の難燃化は、難燃性元素 (Br, Cl, P, N, B, Si等) を分子内に含む難燃剤を高分子材料の中に添加分散したり (添加型難燃化技術), 化学的に反応, 結合させる (反応型難燃化技術) ことによって難燃材料が作られる。最近の研究で検証されていることであるが、難燃性元素が同一モル量含まれているとすると反応型のほうが添加型に比べると難燃効果が高い。これは、可燃性ガスと難燃性元素の燃焼の確率が両者の距離の差による反応確率の違いから来ているものと推定されている。

目的, 用途に応じて多種類の難燃剤が使用されているが, 今回はその種類と分子構造, 性状, 特徴, 環境安全性, 市場動向さらには物性, 成形加工性への影響, 今後の新しい難燃剤の研究の方向についてまとめてみたい。

2. 種類, 分子構造, 性状, 特徴, 市場動向等

難燃剤は、図1に示すように、ハロゲン系、リン系、無機系、窒素系、その他に分類できる。2010年における世界、日本における需要量は (図2), 世界で年間約160万t, 日本では約17万tと推定されている。その中でハロゲン系が最も多く、次いで無機系、リン系、その他と続いている。

2.1 ハロゲン系難燃剤

前回述べたように気相における難燃化作用は、ラジカルトラップ効果の高いハロゲン化合物が有効である。すなわち、ハロゲン系難燃剤の難燃効率は、ハロゲン化合物から生成するハロゲン化水素のラジカルトラップ効果に依存している。

ハロゲン化合物の結合エネルギーは、 $HF > HCl > HBr > HI$ の順であり、HFは、結合解離エネルギーが大きすぎて解離しにくく、HIは小さすぎて解離が早過ぎ、中間のHBrとHCl化合物が燃焼のラジカルトラップ効果に最も適しており、難燃効率が高い。臭素化合物と塩素化合物では、臭素化合物の方が効果が高い。現在臭素化合物が最も多く使われている理由である。

難燃効果に影響するのは、熱分解温度と熱分解速度である。ポリマーの熱分解温度とマッチングした温度で、適正な速度で分解しながらポリマーから発生するOHラジカル

西澤 仁; 西澤技術研究所代表, 横浜市泉区上飯田町245-7 (〒245-0018) 1956年新潟大学工学部応用化学科卒, 同年昭和電線電機株式会社入社, 現在に至る。専門はゴム, エラストマー材料設計, 成形加工, 振動減衰技術, 高分子難燃化技術。日本ゴム協会技術委員会幹事, 成形加工分科会委員, 金型分科会委員。

- 1 ハロゲン系
- (1) 臭素系 1) 脂肪族 HBCD（ヘキサブプロモシクロデカン）
DBP-TBBA {ビス（ジブプロモプロピル）テトラ
ブプロモビスフェノール A} 等
- 2) 芳香族 TBBA 臭素化エポキシ
EBTBPI {エチレンビス（テトラブプロモフタル）イミド} 等
- 3) ポリマー型 臭素化 PS、TBBA・カーボネートオリゴマー、
TBBA・エポキシオリゴマー等
- (2) 塩素系 1) 環状脂環化合物 デクロラン（ペルクロシクロペンタデカン）
2) 低分子量塩素化合物 塩素化パラフィン
- 2 リン系（*印は、図5にも示す）
- (1) 有機系
- 1) リン酸エステル
モノマー型 TCP,* TPP*, TXP*, TMP, TEP
縮合型 RDP* BDP*, 1,2 フェニレンビスジシレンニルフォスフェート
含ハロゲン系 含ハロゲンリン酸エステル（TCEP,*TMCP*,TDCP*）
- 2) 反応型
HCA（10 ジヒドロ・オキサ 10 フォスファフェナンスレン・10 オキシド）*
含リンポリオール等
- (2) 無機系リン化合物 赤リン*, APP（ポリリン酸アンモン）
- (3) Intumescent 系（IFR）APP+窒素化合物（発泡剤）+チャー生成ソース、
リン酸メラミン
- (4) その他、ホスフィン酸金属塩、リン酸アミド化合物、ホスファゼン化合物*
- 3 無機系
- (1) 水和金属化合物 水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム
アルミン酸カルシウム等、ナノ水和金属化合物、
- (2) 相乗化剤 三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、スズ酸亜鉛、
ヒドロキシスズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、
- (3) 低発煙化剤 酸化モリブデン、フェロセン
- (4) ナノファイラー MMT（モンモロロナイト）、CNT（カーボンナノチューブ）、
ナノシリカ、
- 4 窒素化合物
メラミン化合物（メラミンシアヌレート等）、グアニジン化合物
りん酸アンモン、炭酸アンモン
- 5 その他
シリコーン化合物、アゾアルカン化合物、ヒンダードアミン化合物、グラファイト、
PTFE（ドリップ防止剤）、フォスファゼン（Liイオン2次電池電解液用）

図1 難燃剤の種類

を捕捉する能力の高い臭素化合物を選ぶことがポイントとなる。また臭素系難燃剤の難燃効果を判断する性状として臭素含有率、加工性を判断する性状として融点が挙げられる。臭素含有率が高ければ難燃効果が高く、加工温度で溶融することが難燃剤の分散性を向上することになる。代表的な臭素系難燃剤の臭素含有量、融点、熱分解温度を表1に示す^{1,2)}。

ここでUL94、垂直試験のV2、V0、5Vグレードの難燃効果が期待される臭素系難燃剤についての実施例を示しておきたい²⁾。HIPSに対するDBP-TBBA（UL94 V2級）、臭素化エポキシ樹脂（UL94 V0級）、EBTBPI（UL94 5V級）の難燃効果を図3、表2に示す。3種類の難燃剤の熱分解温度と発熱量の関係を見るとHIPSの燃焼開始温度350

図2 日本、世界における難燃剤の需要量の推定（2010）

表1 代表的な臭素系難燃剤の熱的性質

名称	臭素含有量 %	融点 ℃	分解温度 ℃
テトラブプロモビスフェノール A	59	178	230
ビス（トリブプロモフェノキシ）エタン	70	200 ~ 227	240
TBBA エポキシオリゴマー	52 ~ 56	115 ~ 160	-
TBBA カーボネートオリゴマー	56	165 ~ 180	370
エチレンビステトラブプロモフタルイミド	65	450	450
エチレンビスペンタブプロモジフェニル	82	345	370
トリス（トリブプロモフェノキシ）トリアジン	65	230	300
トリブプロモネオペンチルアルコール	74	62 ~ 67	-
TBBA-ビス（2,3-ジブプロモプロピルエーテル）	-	106 ~ 120	-
ポリブプロモフェニレンエーテル	62	210 ~ 240	-
臭素化ポリスチレン	68	220	320
ヘキサブプロモベンゼン	>85	>310	-
テトラブプロモビスフェノール S	53 ~ 56	282 ~ 294	-
トリス（トリブプロモネオペンチル）フォスフェート	-	-	-
オクタブプロモトリメチルフェニルインダン	73	24 ~ 255	325

注）TBBA は、テトラブプロモビスフェノール A の略

表2 HIPSの臭素系難燃剤3種類による難燃効果
- 供試した試料の熱分解温度と発熱量、平均CO₂発生量 -

難燃剤（熱分解温度）	平均発熱量 kW / m ²	平均燃焼熱 MJ / kg	平均 CO ₂ 発生量 kg / kg
HIPS	924	48	2.28
脂肪族、DBP-TBBAUL94V2 級（290℃）	667	23	0.86
芳香族、臭素化エポキシ、UL94V0 級（350℃）	395	19	0.64
芳香族、EBTBPIUL94V 級（450℃）	355	18	0.69

注（配合：HIPS 100 部、難燃剤臭素原子含有量が10 部になるように難燃剤含有量より計算して配合／三酸化アンチモン 5 部）

図3 HIPSの臭素系難燃剤3種類による難燃効果
DBP-TBA (UL94V2級), 臭素化エポキシ (UL94V0級)
EBT-BPI (UL945V級) の3種類のHRR (発熱量) の比較
(配合, HIPS100部, 難燃剤臭素原子10/三酸化アンチモン5)

～430℃付近で熱分解を示す臭素化エポキシ, EBTBPIの優れた難燃効果を認めることが出来る。

ハロゲン系難燃剤の効果を助ける三酸化アンチモンは, 難燃剤と反応して比重の重い不燃性のハロゲン化アンチモンガス, オキシハロゲン化アンチモンガスを発生させて優れた難燃効果を示すことは, 既に難燃機構の項で説明した。最近, この三酸化アンチモンが中国でのレアメタルの供給削減の問題から品不足と価格高騰の問題, 更には従来からの環境安全性に対する懸念の問題から, アンチモン代替の動きがでてきている。その動きを表3に示しておいたので参照されたい。

臭素系難燃剤については, 1980年代の後半から約20年にわたって臭素化ダイオキシンの問題で騒がれたが, 2006年RoHSの運用により特定のPBB (ポリブロモビフェニル), PBDE (ポリブロモビフェニルエーテル) の使用禁止が決定され, 他の臭素系難燃剤へのアゲンイストの風は弱まってきている。

現在, 各種ポリマー, 各種製品の難燃系として注目され, 実用化されているものを表4に示すが, その中で臭素系難燃剤の難燃効果は, 最も高いものの一つである。そのため, UL94, V0, 5Vの高難燃性を要求される製品には, 広く使用されている。最近では, 長期的な環境安全性を考慮して熱分解温度の高い耐熱性に優れた高分子量タイプ, ポリマータイプを使用する傾向にある。

臭素系に比較して塩素系の使用量は少ない。塩素化パラ

表3 アンチモン化合物代替難燃剤の検討

代替化合物	最近の動向
STOCK501 による一部置換え	STOCK501は, 三酸化アンチモン(Sb_2O_3)約50%, 酸化ケイ素約30%を主成分とする鉱石の粉末品であり, PVC, 難燃材料の Sb_2O_3 代替として使用する。PVCに対しては, Sb_2O_3 と同一配合量で, 同一難燃効果を示している。その結果 Sb_2O_3 量を半分に減らせる。
金属化合物 錫酸亜鉛, (ほう酸亜鉛)	スズ酸亜鉛は難燃助剤として比較的高い効果を示すことが報告されている。ハロゲンとの相乗効果のみでなく, リン系難燃剤, ホスフィン酸金属塩との相乗効果も報告されている。ホウ酸亜鉛の効果は, かなり前から Sb_2O_3 代替の期待があったが, あまり進んでいないのが現状である。
PTFE	PTFEは, 以前からPC, PC/ABSアロイ等には, UL94燃焼試験におけるドリップ防止剤として使用されているが, Sb_2O_3 の代替として使用できる可能性が報告されている。少量の添加量の置換えで代替の可能性があると期待されている。
難燃助剤効果の高い化合物の併用 ヒンダートアミン化合物, アゾアルカン化合物の効果 ^{3,4)}	気相での難燃効果の主要な機構であるラジカルトラップ効果を示すヒンダートアミン化合物, アゾアルカン化合物を, 水和金属化合物, 臭素化合物と併用することにより, 併用する相手の難燃剤の添加量を大幅に減量することが出来ることが報告されている。

表4 現在実用化され注目されている難燃系

特性	臭素系 (Sb_2O_3)	リン酸エステル系	IFR系 (APP + 窒素系主体)	ホスフィン酸金属塩系	水和金属化合物系	従来難燃系 + ナノフィラー系
難燃効率	高	中高	高	中高	低	高
耐水性	高	中	低	高	中高	中高
電気特性	高	高	中高	中高	高	中高
安全性	低	中	中	中	高	中
耐熱性	中高	中高	中	高	高	高
備考	難燃効率が高いが環境安全性に不安, 耐熱, 高分子量型に注目	加工性, 特性のバランスが取れている。環境安全性にやや不安, 高分子量型に注目	難燃効率が高いが, 耐水性, 分解温度に課題	耐熱性, 電気特性, 難燃性のバランスが取れている。コストが課題	難燃効率の低さに課題, 難燃助剤の研究に注目	比較的バランスが良いが, 製造技術, コスト, ナノフィラーの環境安全性に課題

注) その他, 窒素系, 無機系, その他併用系にも注目されている系がある。ここでは, 代表的系を比較したものである。

フィン（塩パラ）、デクロランプラスが主であるが、特に、デクロランプラスは、耐熱性、電気特性、ドリップ性に優れた特徴を生かし、電気絶縁用として使用されてきている。

臭素系難燃剤の応用状況は、機器の小型化による耐熱性タイプの要求と環境安全性の配慮から、耐熱性タイプのTBP-TA（トリス（トリプロモフェニル）トリアジン、SR245）、臭素化PS（Pyrocheck68PB）、EBTBBI（エチレンビス（テトラプロモフタル）イミド、BT93）、BPBPE（ビス（ペンタプロモフェニルエタン、8010）、ポリマータイプ型難燃剤としてのEmerald1000、2000、3000（分子構造は、公表されていない臭素系高分子量型）が使用されている。参考までに図4に臭素系難燃剤の種類と熱

図4 臭素系難燃剤の種類と熱分解温度、融点
注) PF680, ビス（トリプロモフェニル）エタン
DBDPO, デカプロモジフェニルオキシド
TBBA, テトラプロモビスフェノール A
OBDPE, オクタプロモジフェニルエーテル

分解温度の関係を示す。

2.2 リン系難燃剤

リン系難燃剤は、図1のようにリン酸エステル、赤リン、APP、ホスフィン酸金属塩、IFR系に分類できる。それらの分子構造を図5に、性状を表5に示す。その中でも使用量から見てリン酸エステルが主要な位置を占めている。

リン系難燃剤の難燃機構は、次に示す反応により生成する強酸による脱水炭化反応で進行するチャーと気相におけ

図5 リン系難燃剤の種類と分子構造

表5 リン酸エステル系難燃剤の性状

名称	粘度 cp (20℃)	P 含有量%	引火点℃
りん酸エステル (モノマー型)			
TPP (トリフェニルホスフェート)	固体(融点 49℃)	9.5	220
TCP (トリクレジルホスフェート)	58	8.4	234
TXP (トリキシレニルホスフェート)	172	7.5	253
TEP (トリエチルホスフェート)	1.5	17.0	111
CDP (クレジジフェニルホスフェート)	36	9.1	240
キシリルジフェニルホスフェート	60	8.8	244
クレジビス (ジ, 2,6 キシレニル) ホスフェート	1,500	7.8	256
2-エチルヘキシルフェニルホスフェート	30	25.0	93
縮合型りん酸エステル			
RDP (レゾルシノールビス (ジフェニル) ホスフェート)	600	10.2	302
BDP (ビスフェノール A ビスジフェニルホスフェート)	1,800	8.8	334
含ハロゲンりん酸エステル			
TCEP (トリス (クロロエチル) ホスフェート)	35	10.8	222
TCPP (トリス (クロロプロピル) ホスフェート)	68	9.3	219
TDCPP (トリス (2クロロプロピル) ホスフェート)	1,600	7.2	249

注1) 引火点は、熱分解温度の目安

注2) TPP, TCP, TEP, TXP, RDP, BDP は、図1にも示し、TPP, TCP, TXP, RDP, TCEP, TCPP は、図5にも示す。

実線 - リン酸エステルPX200/PTFE配合

点線 - 臭素系難燃剤DBDPE + Sb₂O₃ (22.5 + 7.5phr)

図6 PC/ABSの気相で効果を示す臭素系難燃剤と固相で効果を示すリン酸エステル系難燃剤の一酸化炭素発生量の相異

注) PX200-1,3フェニレンビスジキシルニールホスフェート
DBDPE-デカブロモジフェニルオキシド

図7 発泡チャーを生成するIFR系の発泡機構と発泡チャー構造模式図

るラジカルトラップ効果によるが、前者の効果が高い。

これは、コーンカロリメーターによる一酸化炭素の生成量が、ハロゲン系難燃剤と比較して少ないこと（図6）とチャー生成量の定量から検証されている³⁾。

その他では、燃焼残渣に発泡チャーを生成するIFR系、耐熱分解温度の高いホスフィン酸金属塩が注目されている。IFR系は、燃焼残渣の中に発泡チャーを生成するために断熱効果も発揮するユニークな難燃機構を発揮する（図7）。

ホスフィン酸金属塩は、熱分解温度が300℃以上で高く、耐熱エンブラの加工温度で安定であるという特徴を生かした用途が期待される（表6）⁴⁾。特にPA、PBT、PET等の耐熱エンブラ難燃材料への応用に期待されており、臭素系難燃剤と三酸化アンチモン併用系とほぼ同等の難燃性、物性が得られる（表7）。

リン系難燃剤の中では、リン酸エステルの種類が多く、選択の幅が広く、加工性の向上にも貢献するために最も多く使用されている。難燃効率のレベルを示すために図8にPC/ABSのUL94、V0（1.6mm）に合格する配合量を示しておきたい。配合量では14～19phrでV0に合格する。

2.3 無機系難燃剤、その他

無機系難燃剤、その他の難燃剤の種類とその動向をまとめて表8に示す。

臭素系難燃剤の相乗効果剤として三酸化アンチモンがある。最近中国からの供給不足、価格高騰、環境安全性に対する懸念の問題で脱アンチモンの動きが盛んであることは

表6 ホスフィン酸金属塩の種類と性状

特性	OP1250	OP1240	OP930	OP935	OP1312
P含有量%	約23	約25	約23	約23	P19%, N13%
水分%	<約0.2	<約0.2	<0.5	<0.5	<0.1%
粒子径μm	-	-	3~5	2~3	-
密度20℃	約1.35	約1.35	約1.35	約1.35	約1.5
かさ比重	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.5	0.1~0.25	1.4
熱分解温度(℃)	>300	>300	>300	>300	>300
用途	芳香族PA	PBT, PET PA	PBT, PET PA	PBT, PET PA	PA6, PA66
備考	低比重 電気特性良 耐熱安定性	同左	同左 1230の微粒子タイプ	同左 1230の微粒子タイプ	高難燃性 臭素系とほぼ同等

注) ここで示すOPシリーズは、Clariant社の商品名

表7 ホスフィン酸金属塩（OP1312）のPA66に対する難燃効果
- 臭素化PSとの比較、UL94、V0（0.8mm）合格配合 -

配合、特性	難燃剤無配合	臭素化PS	OP1312配合
PA66	70	42	55
ガラス繊維	30	30	30
OP1312	-	-	15
臭素化PS	-	20.1	-
三酸化アンチモン	-	7.5	-
PTFE	-	0.4	-
UL94垂直（0.8mm）	NR	V0	V0
引張弾性率MPa	10,000	12,000	11,500
引張強度N/mm ²	175	160	163
伸び%	6.5	4.7	4.8
対衝撃強度kJ/m ²	80	64	63
ノッチ付衝撃強度(kJ/mm ²)	17	14.3	14.6

注) OP1312は、Clariant社の商品名

先に触れ、その代替の課題を指摘したが、表8に示すような厳しい数字が示されている。現在は、スズ酸亜鉛、PTFEが注目されている。

無機系難燃剤の中では、水和金属化合物が中心となる難燃剤として挙げられる。結晶水の脱水吸熱反応と酸化アルミニウム、酸化マグネシウムとチャー層との複合バリアーが

難燃化効果を支えているが難燃効率が低く多量の配合量が必要とする。それを補うために、表面処理剤の研究が進みシランカップリング剤が検討され実用化されている。もう一つが赤リン、シリコーン、ナノフィラー及びフェノールホルムアルデヒド樹脂のような芳香族化合物による難燃助

剤の研究が進められ、実用化されている。現在、最も多く使われているのが、EM（エコ）電線ケーブル用、発泡ウレタン用、防火塗料用等である。

窒素化合物は、メラミン化合物、グアニジン化合物が繊維、紙を中心として使われているが、高難燃性材料としてリン化合物との併用もIFR系以外としてよく使われる難燃剤である。

最近、気相で効果が高く臭素系、水和金属化合物、リン化合物との併用で効果を示すアゾアルカン化合物、ヒンダードアミン化合物に関心が寄せられている⁵⁾。この二つとも分子構造によって効果に差があるので選択には注意したい（図9）。リン酸アミド化合物のようなチャー生成効果の高い化合物を併用すると効果が高いという指摘もある。

3. 今後の難燃剤の研究の方向

難燃剤の使用量の少ない難燃効率の高い、しかも長期的に変質、抽出されにくい環境安全性の高い難燃剤の研究が望まれている。細粒化、高分散性、耐熱安定性、多元素導入型、反応型、相乗効果型、安全性等をキーワードとした

図8 PC/ABSに対するリン酸エステルの難燃効果

— UL94, V0 (1.6mm厚) 合格のための必要量 —

注) RDP-レゾルシノールビスフェニルホスフェート
PX200-1,3-フェニレンビスキシレニルホスフェート
RDP-ビスフェノールAビスフェニルホスフェート
TPP-トリフェニルホスフェート

表8 無機系難燃剤、その他難燃剤の技術動向 (1)

種類	基本技術と最近の動向
相乗効果を示す金属化合物	<p>1 アンチモン化合物 Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, $NaSbO_3$ の4種類が難燃効果を示す。 Sb_2O_3 (気相ラジカルトラップ, 酸素遮断, 希釈) 固相 (チャー生成) 需要量: 2011年 (約9,000t), 2012年 (約8,500t) 価格: 2012年 11,200 \$/t 粒子径: 0.1~数μm 難燃効果: 気相 (SbX_3, $SbOX_3$ による酸素希釈と酸素遮断, Xはハロゲン)</p> <p>2 STOCK501 (三酸化アンチモン+酸化ケイ素主体) 成分: Sb_2O_3 約50%, 酸化ケイ素約30% 効果: PVCに対し Sb_2O_3 と同等の難燃効果を示す</p> <p>3 スズ酸亜鉛 $ZnSnO_2$, ヒドロキシスズ酸亜鉛 $ZnSnOH$ 分解温度: スズ酸亜鉛 400$^{\circ}C$, ヒドロキシスズ酸亜鉛 200$^{\circ}C$ 平均粒子径: 1.2~1.4μm 難燃効果: 気相ラジカルトラップ, 固相チャー生成, ハロゲン化合物リン化合物 (ホスフィン酸金属塩との相乗効果)</p> <p>4 ホウ酸亜鉛 分解温度: 脱水 290$^{\circ}C$, 粒子径: 1~10μm 難燃効果: 気相 (脱水吸熱), 固相 (ガラス層)</p> <p>今後の課題 アンチモン代替品の開発 (PTFE等)</p>
	<p>1 水酸化アルミニウム 粒子径: 0.5~5μm 分解温度: 脱水温度 210$^{\circ}C$ 吸熱量: 440cal/g 難燃効果: 気相, 脱水吸熱, 低発煙 固相: 酸化アルミニウムチャー複合層</p> <p>2 水酸化マグネシウム 粒子径: 0.5~5μm, 分解温度: 340$^{\circ}C$, 吸熱量: 312cal/g 難燃効果: 水酸化アルミニウムとほぼ同等</p> <p>今後の課題 細粒化 (ナノ粒子化) 表面処理剤, 表面処理方法の開発による難燃効率の向上 難燃助剤の開発による難燃効率向上と配合量の低減</p>
ナノフィラー+従来難燃剤の併用難燃系	<p>ナノコンポジット+従来難燃系併用難燃剤 垂直燃焼試験での難燃性の低下をカバーするチャー層の強靱化 例 水和金属化合物+ナノフィラー, リン系難燃剤+ナノフィラー IFR難燃系+ナノフィラー, 水和金属化合物+ナノフィラー+助剤</p>

表8 無機系難燃剤, その他の難燃剤の技術動向 (2)

種類	基本技術と最近の動向
窒素系難燃剤	1 メラミンシ化合物 メラミンシアニユレート (MC), メラミン誘導体 (メラム, メレムメロン), リン酸メラミン 難燃効果: 200℃ 以上において昇華してポリマー表面の酸素の遮断希釈効果, 分解熱による吸熱, 窒素系ガス発生による酸素遮断, 希釈効果 昇華, 分解温度: MC 昇華温度 320℃, メラム分解温度 400℃ リン酸メラミン分解温度 350℃
	2 グアニジン化合物 スルファミン酸グアニジン, リン酸グアニジン, 難燃効果: メラミン化合物と同等の難燃機構を示し, 発泡層を形成する傾向が強く, 燃焼残渣層の断熱効果を発揮する. 分解温度: スルファミン酸グアニジン 230℃, リン酸グアニジン 260℃,
	3 アゾアルカン化合物, ヒンダートアミン化合物 (図9 参照) ヒンダートアミン (NOR116FF), アゾアルカン化合物 難燃機構: 気相におけるラジカルトラップ効果が主体 効果: PP + アゾアルカン 1% + Al (OH) ₃ 25% で UL04, V2 合格 PP + NOR116FF 1% + Al (OH) ₃ 25% で UL94, V2 合格 PP + アゾアルカン 0.5% + DECA 5% で UL94, V2 合格 PP + NOR116FF 0.5% + TBBP 14% で UL94, V0 合格
その他 シリコーン	1 シリコーン DC4-7051 (官能基エポキシ基) PC, PPE, PBT, PET 用 DC4-7081 (官能基, メタクリル基) PP, PE, PS 用 難燃機構: 固相セラミックス状のバリアー層生成 難燃効果: 水和金属化合物, IFR, リン化合物の助剤として使用

注) TBBPP の分子構造は, トリス (トリプロメネオペンチル) ホスフェート

図9 アゾアルカン化合物とヒンダートアミンの分子構造と気相でのラジカルトラップ効果

新しい難燃剤, 難燃系の開発が今後のテーマとなろう。

4. お わ り に

今回は, 本シリーズの第3回として難燃剤についてまとめた。次回は, 各種産業界における難燃製品の動向, 難燃化技術の適用状況を説明したい。

References

- 1) Nishizawa, H: "Atarashii Nannennzai·Nannennka Gijutsu", Gijutsu Joho Kyokai, Tokyo (2008)

- 2) Nishihara, H: *Kagaku Kogyo*, **49** (10), 14 (1998)
- 3) Miyano, N: *Fine Chemicals*, **38** (6), 29 (2009)
- 4) Technical Catalogs of Exolit (2012), Clariant Japan Co Ltd
- 5) Aubert, M; Nicolas, R. C.; Pawelec, W.; Wilén, C.-E.; Roth, M.; Pfandner, R: *Polym. Adv. Technol.* **22**, 1529 (2011)

日本語表記参考文献

- 1) 西澤仁: 新しい難燃剤, 難燃化技術, 技術情報協会, 東京 (2008)
- 2) 西原一: 化学工業 **49** (10), 14 (1998)
- 3) 宮野信孝: ファインケミカル, **38** (6), 29 (2009)
- 4) Exolit 技術カタログ (2012) クラリアント, ジャパン株式会社