ヨーロッパにおける難燃エラストマーの開発動向 ～ジエチルホスフィン酸金属塩を用いた熱可塑性 ポリエステルエラストマーの難燃化～

新川 桂 太 郎*, 石 塚 智 也

Developmental Trend of Flame Retardant for Elastomer in Europe Effect of Diethyl Phosphate for TPEE

Keitaro SHINKAWA and Tomoya ISHIZUKA (Clariant Plastics & Coatings (Japan) K.K. Business Unit Additive Bunkyo Green Court 2-28-8, Honkomagome, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-0021, Japan) keitaro.shinkawa@clariant.com

From the safety point of view, there are require to minimize risk for fire. Then market ask to use plastic materials which has flame retardancy to transportation, construction and Electronics & Electric. Rubber and elastomer material for those market are also require to achieve standard of flame retardant. Diethyl phosphate is effective halogen free flame retardant for engineering plastics, because it has higher thermal stability than common P-base flame retardant and lower risk for health in fire case. We evaluate it about effect to thermoplastic polyester elastomer which is one of the alternative material of PVC for cable material to reduce risk.

(Received on March 1, 2019)

Key Words : Halogen Free, Flame Retardant, Phosphate, TPE, Phosphorous, Sustainable, UL94

1. は じ め に

昨今、環境への意識の高まりから、「軽量化」をキーワードに自動車等の輸送機を中心に、金属を樹脂で代替するケースが増えている。また、樹脂は一般的に絶縁性が高い素材であり、絶縁性要求がある電気・電子材料分野においても使用が拡大している。一方で、金属と異なり樹脂材料は燃焼するため、難燃剤の配合や形状設計といった適切な対処を行うことで、火災事故のリスク低減が求められている。上記の流れを受け、樹脂の難燃性に関する規制は、欧米と日本を中心に、多くの産業分野で施行されている。それによると、難燃規格は、電気・電子、車両（自動車、鉄道車両）、船舶、航空機用、建築用材料、家具調度品など広範囲にわたる。これらの難燃規格のうち、難燃材料の開発に多大な影響を与えたのが電気・電子分野の規制であるアメリカのUL規格であることは、衆目の一致するところである。実際、UL（Underwriters Laboratories Inc.）は数々の規格を設定し電気製品による火災事故の発生低下に貢献

している。

加えて、最近では材料の燃焼性能だけではなく、燃焼時の安全性に関しても厳密に規格化する動きが出ている。欧州の鉄道車両用部材に関して制定されているEN 45545-2という規格では、樹脂そのものの難燃性能に加えて、燃焼時に発生する煙濃度や煙の毒性といった、火災発生時の安全性に関しても考慮した項目が規格として定められている。また、欧州の建築資材におけるCPR法（Construction Products Regulation）においても、燃焼時の発煙性や発煙性に関する規定が2017年7月より加えられている。また、具体的な法規制化には至っていないものの、ヨーロッパを

新川桂太郎；クラリアントケミカルズ(株)添加剤ビジネスユニット（〒113-0021 東京都文京区本駒込2-28-8 文京グリーンコートセンターオフィスビル 9F）。平成23年、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 修了。同年、クラリアントジャパン(株)入社。専門は、樹脂添加剤（難燃剤・滑剤・安定剤）。

中心として、火災発生時のガス発生を考慮し、塩化ビニル(PVC)代替の動きも以前から見られている。難燃性を有し、なおかつ安全性の高い材料へのニーズはヨーロッパを中心として、今後ますます旺盛になるものと考えられる。

樹脂に使用される難燃剤には大別して、ハロゲン系(塩素系、臭素系)、リン系、無機系、窒素系といったものがある。一般的には、その高い難燃性能からハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンを併用した系が幅広い用途で使用されている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤は燃焼時に大量のガスを発生させることから、燃焼時の安全面を考慮すると、最適な難燃剤とは言い難い。また、助剤として併用される三酸化アンチモンが健康へのリスク評価から特定化学物質(管理第二類物質)に指定されたことも非ハロゲン系難燃剤への転換の要因となっている。以上によりガスの発生量が少なく、環境・健康への負荷の低いリン系を中心とした非ハロゲン系難燃剤への期待が高まっている。

本稿では、ケーブルならびにPVC代替としてワイヤー被覆材に用いられるポリエステル系熱可塑性エラストマー(TPEE)のホスフィン酸金属塩の効果について論ずる。

2. ジエチルホスフィン酸金属塩について

ジエチルホスフィン酸金属塩は2004年にHoechst社(独)によって開発された難燃剤であり¹⁾、ハロゲンを一切含まない白色のフィラー状の難燃剤として現在はCLARIANT社(瑞)が製造を行っている(Figure 1)。

ポリリン酸アンモニウムや汎用リン酸エステル系難燃剤といった代表的なリン系難燃剤と比較し、高い熱分解温度を有するため加工温度の高い樹脂や、高温環境下において分解・失活することなく機能を発揮できる。水や溶剤に対してはほとんど溶解性を示さず、耐水性・耐抽出性に優れている。さらに融点を持たないため、樹脂系内からブリードアウトしにくい。また、電気特性にも優れ、樹脂の持つ

Figure 1 Chemical structure of Diethyl phosphonate

Table 1 Character of diethyl phosphonate

P content	23.5 %
Density	1.35 kg/l
Bulk Density	400 ~ 600 g/l
Water Content	< 0.2 %
Ave. Particle size	20 ~ 40 μm
DTA (2% Mass loss under air)	Approx. 350 °C

絶縁性を落とさず難燃性を付与することができる。以下に基礎物性を掲載する(Table 1)。

上記の特性からポリアミド、ポリエステル等の熱可塑性樹脂、エポキシやアクリル、ウレタン等の熱硬化性樹脂に適性を持ち、電気電子分野に向けた難燃材料に広く使用されている。なお、ジエチルホスフィン酸金属塩は融点を持たず樹脂や溶剤に対して前述の通り不溶のため、コンパウンド・分散といった工程が必要となる。適切な難燃効果と成型後の機械物性を得るためには十分に樹脂系内に分散させる必要がある。熱可塑性樹脂において分散不良が見られる場合、同様に耐熱性を有する米ぬかワックスやモンタン酸といった長鎖脂肪酸ワックス等の分散剤を併用してコンパウンド化することが望ましい。

3. ジエチルホスフィン酸金属塩の燃焼抑制メカニズム

燃焼とは、固相・気相の両方で起こる現象であり、熱源、燃焼物(樹脂の熱分解によって発生する可燃性ガス)、酸素の三要素が揃うことで燃焼サイクルが進み継続する(Figure 2)。燃焼サイクルを止めるためには上記の要素いずれかを止める必要があり、難燃剤の効果はそれらを抑制することで発揮される。

ジエチルホスフィン酸金属塩は、固相では熱分解によって発生するリン酸金属塩を主とするチャー層を形成することで、燃焼面への酸素の供給と熱の伝播を抑制する。また、気相では熱分解の過程で発生するHOPOやHOPO₂が燃焼場のH・、OH・といった反応性の高いラジカルをトラップすることで燃焼場のエネルギーつまり熱源を抑え、炎の広がりや熱の放出を抑制すると考えられている²⁾。

Figure 2 Mechanism of combustion

また、窒素系難燃助剤との併用により窒素ガスによる可燃性ガス希釈と炭化層形成促進により効果的に難燃性を付与できるケースがある。

4. 熱可塑性ポリエステルエラストマー (TPEE) について

本稿で対象とする、TPEEの概要について触れる。ハードセグメントにポリエステル構造 (主にポリブチレンテレフタレート)、ソフトセグメントにポリエーテルやポリエステル構造を有したブロック共重合体である。構造の一例を以下に記載する (Figure 3)。

TPEEは種々あるエラストマーの中でも機械特性 (屈曲性・衝撃性・反発弾性・摺動性等)、耐熱、耐油、耐薬品性に優れ、特に広い温度域で柔軟性を保持するといった特性からエンジニアリングエラストマーとして評価されている。一方で、骨格中にエーテル結合やエステル結合を持つため、高温条件下において極性溶媒や酸・塩基性溶液に暴露されると加水分解のリスクがある。上記の高い機械特性や耐油性を活かし、自動車部品 (ルーバー、ブーツ)、電気・電子部品 (コネクタキャップ、グリップ、ケーブル被覆材)、工業用部品 (パッキン等)、精密機械部品、生活用品等といった幅広い用途で利用されている。市場に存在する一般的なグレードはUL規格においてHB相当の性能を示し酸素指数は20程度と、高い難燃性とは言い難い。難燃性が求められる用途に向けて、難燃グレードが開発されており含ハロゲン・非ハロゲン系難燃剤を使用してUL 94 V-0規格が取得されている。

TPEEを難燃化する上で課題がいくつか挙げられる。電気電子用途におけるハロゲン系難燃剤の使用制限。大量の添加剤を使用することで、成型時の流動性の悪化、機械物性、柔軟性の低下、比重増加、脆化温度の低下などがあげられる。そのため目標となる難燃規格の達成とともに機械特性と溶融時の流動特性を両立することが課題とされる。

5. ジエチルホスフィン酸金属塩を用いたTPEEの難燃化

ここからはジエチルホスフィン酸金属塩を用いた難燃化TPEEについて述べる。難燃性と同時に機械物性の低下を抑える方法を検討するため、平均粒径約40 μm と、平均粒径2-3 μm のジエチルホスフィン酸金属塩を使用した。これはフィラー状難燃剤においては粒径が機械物性に対して

Table 2 Test formula for UL94 test and mechanical property

Formula	a	b	c	d
TPE-E	100	79.8	79.8	79.8
Diethylphosphinate (40 μm)		20	15	
Melamine cyanurate			5	
Diethylphosphinate (2 ~ 3 μm)				20
PTFE		0.2	0.2	0.2
Shore hardness	38-39	39-40	39-41	39-41
Elongation at break [%] *)	1,407	970	913	1,158
UL 94 (1.6 mm)	N.c.	V-0	V-0	V-0
Burning time [s]	-	20	14	22
Number of specimen dripping	5	0	0	0

影響を与えることが有るためである。また、難燃助剤としてメラミンシアヌレートとドリップ防止剤としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を用意した (Table 2)。

TPEE単体の処方aでは前述の通りV-0達成には難燃性が不足しドリップングが発生しているため同規格を達成することはできない。ジエチルホスフィン酸金属塩を配合した処方b, c, dは何れもUL94 V-0を達成している。またドリップングは無く、PTFEが効果的に働いていることが観察される。燃焼時間においては処方cが最も短く、メラミンシアヌレートが助剤として効果的であることが言える。一方、難燃剤粒子径が大きい処方b, cで引張破断伸びは約35%の物性低下が見られた。しかし、難燃剤粒子径が小さい処方dでは引張破断伸びの低下が約17%と低下を抑制していることが確認できた。樹脂に物理的な力がかかり変形する際、粗大粒子と樹脂界面の剥離による空隙や亀裂が引張破断伸び低下の原因とされる。一方で粒度分布の揃った微細粒子では樹脂の変形にある程度界面が追従することができるため、空隙や亀裂の発生が小さくなり、引張破断伸びの低下が抑制されていると考えられる。

次に、ケーブル被覆材として代表的な素材であるPVCと、同等の難燃性を有する難燃TPEEを用いて発生ガス分析、航空機内装における煙濃度の規格ATS 1000.001に準拠した煙の組成についても評価を行った。

参考としてUL94 V-0規格を達成可能な微粉化ジエチルホスフィン酸金属塩を用いた処方。1.6 mm厚でUL94規格V-2の難燃性を有するPVC。同じくV-2難燃配合として、平均粒径約40 μm のジエチルホスフィン酸金属塩と窒素系助剤の混合物を用いた (Table 3)。また、ASTM-E 662準拠したNBS Smoke Boxを用い試験を行った。以下に無炭素

Figure 3 Chemical structure model of TPEE

Table 3 Test formula for ATS 1000.001 (ASTM-E 602 smoke box)

	Formula	A	B	C	D
Dosage (wt%)	TPE-E	100	79.8	75	
	Diethylphosphinate & N base Synergist			25	
	Diethylphosphinate (2 ~ 3 μm)		20		
	PVC				100
	PTFE		0.2		
Test result	UL 94 (1.6 mm)	N.c.	V-0	V-2	V-2
	Burning time [s]	—	21	21	119
	Number of specimen dripping	5	0	5	0

件下, 有炎条件下における煙濃度 (D_s) を示す (Figure 4, 5).

無炎条件下では4分過時点でPVC処方Dに対し処方B, Cでは発生ガスが約80%少ない値を示し, 有炎条件下においては45–55%少ない煙濃度を示した. PVCは加熱により脱塩素反応により塩化水素が発生するため, 構造的に発生ガス量が多くなる. 塩化水素は毒性が高く, 少量の吸引でも人体に大きな影響を与えるため火災時の安全性に関わる.

煙の成分においてはHCN, CO, NO-NO₂いずれのガスも無炎・有炎問わずATS 1000.001規格を満たす結果となったが, 処方Cは窒素系助剤が含まれるため有炎下でHCNがやや発生し, PVCは無炎下においてCOの発生が多い結果が得られた (Figure 6). 難燃性, 煙濃度, 成分の要素からジエチルホスフィン酸金属塩とPTFEを用いた処方Bが最も安全性の高い素材であることが言える.

6. 最 後 に

本稿ではジエチルホスフィン酸金属塩の特性とTPEEに対する難燃性について記述した. 結果として安全性に配慮しつつTPEEの特性現象を抑制した上で難燃性を付与することができた. 今回取り挙げなかったエラストマー・ゴム

Figure 4 Gas density under non-flaming

Figure 5 Gas density under flaming

用途におけるジエチルホスフィン酸金属塩の適性については未だ検討する余地が十分に残っているため, 今後ヨーロッパにおける安全・環境基準に適合した材料に対して最適な効果を付与できる配合について引き続き検討していく.

Reference

- 1) Weil, E.D., Levchik, S.V.; *Flame retardants for plastics and textiles*, f. Carl Hanser Verlag, Munich 2009; 97
- 2) Shirley Molyneux, Anna A.StecT, Richard, Hull; *Polymer Degradation and Stability*, 2014; 106; pp 36-46

Figure 6 Test result of ATS 1000.001