展望

プラスチックの難燃化

現代の重要な材料の一つであるプラスチックは、多方面にわたり応用分野を拡大しているが、大部分が可燃性である欠点を有している。

プラスチックは火災時においては、燃焼エネルギーが大きく、燃焼速度も速い。また不完全燃焼による多量の煙を発生し、分解による有毒ガスの発生を伴うことが多い。

近時、社会的要請から法規制も整備されつつあり、したがって難燃化は必須の条件の一つとなってきた。

プラスチックの難燃化に際しての対策、方法、試験法、難燃化機構など現状についてその一端を概説する。

佐竹 一良*・武藤 良雄**

1. 難燃化の現状

多方面に使用されているプラスチック材料の安全性に対する要求は、年ごとにきびしくなっている。とくに火災に対する安全性から、難燃化されたプラスチック材料の開発や工法に大きな期待が寄せられてから少なからぬ年月がたった。建築、電気部品、車両関係に使用されるプラスチックの難燃化は、法規制など各種規制の制定、検討によって、基本的には人命尊重の立場から、ますます重要な問題になっている。このような情勢のなかで、難燃化の現状を、難燃化樹脂、難燃剤、各種規制について述べる。

1-1. 難燃性樹脂

現在、とくに難燃性樹脂を要求される分野は、建築材料、電気部品材料、車両内装材料として使用される場所である。このなかで、電気部品関係に使用される樹脂材料には、その難燃性の指標として、UL 規格^{*1}がある。この規格の承認を受けた樹脂材料は、一応市場において難燃グレードの評価の目安となっている。もちろん、建築材料や車両内装材料として使用される樹脂材料にも、種々の規制があるが、電気部品の UL 規格のようなある程度一般に認められたものは、見あたらない。したがって多くの樹脂材料メーカーなどが、難燃グレードの上市の基準として、UL 規格承認を考えているようである。難燃剤の添加量は大体 4~10% である。10% 添加されるとして、難燃化された樹脂材料を推定すると、1972 年においてアメリカで 100 万 t、日本においては、10 万 t

以下、1971 年において、西ヨーロッパで 30 万 t である。実際には、難燃剤を使用して、10% 以上添加したり、その他の理由により、これらの値よりかなり少ない量しか消費されていないようである。

1-2. 難燃剤

1-2-1. 難燃剤の消費量

わが国における難燃剤の消費量は、はっきりしていないが、総量において、1 万 t 以下であろう。参考までにアメリカにおける難燃剤消費量を最近 5 年間について調べた結果を、第 1 図¹⁾には添加型難燃剤の主要なものについて、第 2 図¹⁾には反応型難燃剤の主要なものについて示した。また第 3 図¹⁾には添加型、反応型難燃剤の総消費量、難燃剤の総消費量、さらにアメリカのプ

A: ハロゲンを含まないリン酸エステル, B: ハロゲンを含むリン酸エステル, C: 酸化アンチモン, D: 塩化パラフィン, E: ホウ素化合物
第 1 図 アメリカにおける難燃剤の消費量(添加型)

* Kazuyoshi SATAKE 岐阜県工業技術センター (501-61 岐阜県羽島郡笠松町北及)

** Yoshio Muro 同上・高分子科長
The Fire-Retardance of Plastics

^{*1} アメリカ損害保険協会の実験所である UL (Underwriters Laboratory) の基準

プラスチック総生産量を示した。アメリカの難燃剤の総消費量は、大体プラスチック総生産量の1%程度である。これと比較すると、わが国においては5万t程度の難燃剤の需要が見込まれるが、現状は先にも述べたように1万t以下のものである。また1971年における西ヨーロッパの難燃剤の消費量は約3万tと推定されている⁹⁾。これは西ヨーロッパプラスチック総生産量の大体0.2~0.3%に相当する。

1-2-2. 難燃剤の種類⁷⁾

難燃剤の主要なものを、特殊なものを除き分類してみた。

添加型

- リン酸エステル { ハロゲンを含みぬリン酸エステル
ハロゲンを含むリン酸エステル
- ハロゲン化合物 { 塩素系
臭素系
- 無機化合物 { アンチモン系
ホウ素系

反応型

- 含リン(ハロゲン)ポリオール
- 酸系
- モノマー系

a. 添加型

i) リン酸エステル 難燃剤として使用されるリン酸エステルは、リン酸 H_3PO_4 のエステルで $(RO)_3PO$ で示されるトリエステルが多い。Rはアルキル基、アリル基を表わし、ハロゲンを含む場合は、これらのR中の水素がハロゲンによって置換された型になっている。Rとしてよく使用されるのは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、クレジル基などであり、これらが単独または混合されて用いられている。また使用されるハロゲンは、塩素、臭素でおおの単独または混合した型のものもある。難燃剤中消費量の最も多いのは、リン酸エステルである。

ii) ハロゲン化合物 難燃剤として使用されるハロゲン化合物には、脂肪族飽和炭化水素のハロゲン置換体、多核環状化合物のハロゲン置換体、また特殊な構造をもつ環状化合物、脂環式化合物などのハロゲン置換体がある。

iii) 無機化合物 最も多量に使用されているのは、アンチモン系の酸化アンチモンである。これは、ハロゲンを併用することにより、難燃効果が著しく増大するといわれている。そのほか、ホウ砂、ホウ酸などのホウ素化合物、亜鉛化合物、アルミニウム化合物も一部使用されている。

b. 反応型

反応型の難燃剤は、モノマーや縮重合するための化合物の一部にリン、ハロゲンなどの元素を導入し、それを

他のモノマーや反応物質と同じように重合させて、リンやハロゲンを含有したポリマーにする型の難燃剤であ

A: ポリエステル中間体, B: ポリウレタン中間体, C: エポキシ中間体
第2図 アメリカにおける難燃剤消費量(反応型)

A: 添加型難燃剤, B: 反応型難燃剤, C: 難燃剤総消費量, D: プラスチック生産量

第3図 アメリカにおける難燃剤の消費量とプラスチック生産量

武藤良雄氏(右) 昭和28年岐阜大学工学部工業化学科卒業。昭和30年岐阜県金属試験場勤務、昭和36年より現在のところ勤務。趣味は野球、卓球。

佐竹一良氏(左) 昭和38年岐阜大学工学部工業化学科卒業。昭和38~45年大垣工業高校勤務、昭和45年4月より現職、現在に至る。趣味は卓球。

る。現在では、ほとんど熱硬化性樹脂のポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂に使用されているが、一部において熱可塑性樹脂への応用も検討されている。

i) 含リン（ハロゲン）ポリオール ポリウレタンやポリエステルの原料であるポリオール中に、たとえばそれらの亜リン酸エステル型のリンを、また一部をハロゲン置換してハロゲンを導入した反応型の難燃剤をいう。とくにポリウレタンに使用される。

ii) 酸系 ポリエステルやポリウレタンに使用される多塩基酸のハロゲン化合物がある。フタル酸のハロゲン化合物はその例である。特殊なものとしては、クロレンジキ酸誘導体などがある。

iii) モノマー系 モノマー系の反応型難燃剤は、樹脂のモノマーと似た型をしており、樹脂のモノマーと共重合させる。このモノマー中には、リンやハロゲンが結合している。たとえばビニル系樹脂に効果のある臭化ビニルがある。

1-3. 規制および試験法

人命、財物保護の立場から種々の規制があり、それに伴うプラスチックの燃焼性能を評価する試験方法は、国の内外を問わず数々提案され、実施されている。

現在、施行している規制、試験法について使用目的、用途別などに分類し、また論議されている問題点も付記した。

1-3-1. 使用目的による分類

a) 法的規制、使用規制を目的としたもの おもに建築関係に多く、また電気製品、車両の分野がこれに属する。代表的なのが建設省告示第 3415 号（準不燃材料および難燃材料の指定）であろう。UL94, MVSS No. 302 および TCT-4-002 などがこれに準ずる。

b) 材料特性の比較を目的としたもの JIS K 6911, Z2150, JRS 13075-15AR3, ASTM D1692, D 635, D229 など、この試験方法に含まれるものも比較的多い。

c) 特定樹脂の品質規定を目的としたもの JIS A9511, C8430, K6714, K6745, K6918, JRS 17416-15AR2, 17941, C-15AR6, BS2782 (Part 5, Method 508 A, B, C) などであり、スチレン、塩化ビニル、メタクリル、ジアリルフタレート、ウレタンおよび酢酸セルロース樹脂が主対象となっている。

d) 材料特性の定量的評価を目的としたもの ASTM D2863（酸素指数法）

1-3-2. 用途、材料別による分類

規格を大別すると、用途規格と材料規格に大別することができる。用途規格は実火災を想定し、対象物の安全性を重要視し、材料規格は炭化性、燃焼速度を主に、材料および材料相互間の数値的な評価を行なうものである。わが国の規格は用途規格に属するものが多い。用途

第 1 表 用途、材料別規格の主な相違点

項 目	用 途 規 格	材 料 規 格
評価方法	変形、炭化、破壊、脱落、発煙、着火、着炎、残炎、残じん	着火時間、燃焼速度、延焼性炎、自消性、耐燃性、不燃性
火 源	大火源	小火源
試料の大きさ	200～2,200cm ²	10～80cm ²

規格、材料規格の相違を第 1 表⁹⁾に示した。参考までに建築、車両、電気関係の主要規格、試験法を第 2 表⁹⁾に示した。

1-3-3. 問題点

規制、試験法などについて多くの問題が提起され、それらの報告も多い。ここでは、ガスと試験条件に関するものの 2 点について記述した。

a) ガス 昭和 44 年度建設省告示第 3415 号の準不燃材料および難燃材料の認定基準のなかで、判定合格の条件として「防火上著しく有害な変形、避難上著しく有害なガスの発生がない」ことが含まれているが、現在発生ガスについての規定ができていない。

燃焼状態による発生ガスの種類、温度上昇による反応機構の多様性からくるガス組成の相違、生成ガスと毒性の関連など毒性の評価は現状では多くの問題をかかえている。試験方法⁹⁾については、燃焼条件の与え方が問題であるが、近い将来煙のほか、一酸化炭素の発生量で規制するようになるであろうと風聞している。

b) 試験条件 各試験法にはそれぞれ特色があり、目的により諸条件も多岐にわたっている。したがって燃焼性能の評価を一義的に行なえない不便さがある。しかし、試験目的は実火災に際して燃焼特性の評価を、実施する試験法により得られることが望ましい。また、各試験法相互間においては、評価に関して数値的な関係が得られると同時に、定量的評価が可能な方法の確立が必要である。

2. 難燃化機構¹⁰⁾

プラスチックの難燃化機構についての研究報告、考察は数多くあるが研究は十分とはいいがたく、今後のより深い追求が待たれる。本報告においては、過去に報告されたものを含めて、プラスチックの難燃化機構をプラスチックの燃焼サイクルからまとめてみた。プラスチックの燃焼は、不均一系の拡散燃焼である。プラスチックの燃焼サイクルを第 4 図のように考え、どの部分でサイクルを断ち、難燃化をはかるかを考察した。もちろん実際に難燃効果をあげるためには、そのサイクルを 1 箇所ですべて完全に断ち切ることはむずかしく、各々の部分で、サイクルの流れを縮小してその効果を発揮するのである。

第2表 主要規格および試験法

区分	建築関係	車両関係(航空機, 船舶を含む)	電気関係
国内	JIS A1301, A1302, A1304, A1311, A1312, A1321, A1322, A5801, K5661 JAS 29, 623 自治省(消防法施行令, 防災性能) 東京消防庁(防災合板, 厚手防災布など) 建設省(防火材料, 試験法, 告示第3415号)	JIS K6714 JRS 13075-15AR3, 17416-15AR2, 17941C-15AR6 運輸省(船舶防火構造規定, 標準火災試験) 日本海事協会(NK法) 航空協会(TCT-4-002)	JIS C8430 電気用品取締法
	ASTM E84 BS 476 Part 1, 他 フランス Combustibility ①Noncombustible ②Combustible など オーストラリア Pilot Ignition Test など オランダ Inflammability Test デンマーク Winckelman Test Method スウェーデン Schelytor Test など	ORE B681 RP 2 (Office for Research and Experiments of The International Union Rail Ways) MVSS No. 302 (Motor Vehicle Safety Standard) ノルウェー NV 法 (Det Norske Veritas Rulls)	ASTM D229 UL 94, 492 (Underwriters Laboratories) IEC 15A (Secr) 16
国外

第4図

2-1. 熱エネルギーの供給制御

プラスチックは、燃焼に先だって、溶融、分解または直接分解し、その生成物が燃焼する。その第1段階の溶融、分解を起こすエネルギーは、火源もしくは自己の燃

焼エネルギーによって供給される。この熱エネルギーをプラスチックに到達する前に拡散、もしくは、到達しても溶融、分解を起こすのにある時間が経過するような機構がある。そのためには次のような方法がある。

熱をプラスチックの表面で反射させる。これは、プラスチックの塗装、メッキによって効果をあげる。プラスチックの表面を熱伝導度の小さい物質でおおう。積層や複合材料を考える。また難燃剤として使用する物質中に低温で分解し、その分解生成物で二次的に表面をおおうことも、無機物質を使用することによって考えられる。

逆に、プラスチックの表面を熱伝導度の大きい物質でおおい、熱エネルギーを急激に拡散させて、プラスチックへの着火をおくらせることも考えられる。これらは、複合材料的、工法的に難燃化をはかるときに考慮される。

2-2. プラスチックの熱分解制御

プラスチックに一定量の熱エネルギーが到達しても、溶融、熱分解を制御する機構が考えられる。

まず、プラスチック材料の比熱を、大きくして、溶融分解の起こる時間を延ばす。これは、ある種の無機物などを添加するときの効果として考えられる。

さらにプラスチックそのものに溶融、分解しにくい化学構造、物理構造をもたせること。すなわち、高分子凝集エネルギーや解離熱の大きい化学構造、構成元素を考える。

2-3. 溶融、分解生成物の制御

分解生成物が可燃性の気体の種類、量とも少ないこと、

または燃焼しにくい物質であること。これは、プラスチックの熱分解時に触媒的作用をする物質を添加したり、高分子の構造からも考える。

分解（溶融）生成物が、燃焼（分解）に移る前に系外へ除去すること。これは分解を低温で起こして、燃焼条件に達する前に系外へ除去して、燃焼サイクルを断つことを考える。分解残留物が次の溶融、熱分解を促進しにくい物質にするような機構がある。これは炭化促進などにみられる。

2-4. 燃焼に必要な熱エネルギーの制御

ここにおいては、分解生成物が、燃焼を起こさないように、熱エネルギーを拡散することを考える。分解生成物のなかで、燃焼に関係なく、熱エネルギーを吸収することによって、燃焼を抑制する。無機物質の溶融物がこの働きをする場合がある。

2-5. 酸素の供給抑制

燃焼に必要な酸素と可燃性物質との接触を抑制すること。熱分解生成物中に可燃性物質の表面をおおう不燃性物質を生成させることを考える。これはハロゲン含リン化合物の分解生成物の作用の一つとして考えられる。

2-6. 燃焼連鎖反応の抑制

燃焼は、ラジカル連鎖反応が主体であると考えられている。この連鎖反応が開始しないように、また開始してもすぐに、停止されるようにすること。

開始をしないためには、可燃性ガスを不燃性ガスで十分に希釈して燃焼濃度範囲外の量にする。

開始したラジカル反応のラジカルを捕捉して、連鎖を停止させる。

これらはいずれもハロゲン化合物やラジカル発生剤の作用機構と考えられる。

2-7. 燃焼熱、燃焼生成物の制御

燃焼によって発生する熱エネルギーの量を小さくすること。これは、燃焼物の化学構造に関係している。

また燃焼生成物が、煙として少なく、毒性の低い物質であることも、プラスチックの難燃化機構を考える場合に重要な問題である。

以上難燃化機構について述べたが、現在難燃元素といわれているリン、塩素、臭素などの化合物の作用、さらにプラスチックの構造による効果、その他無機化合物の作用は、すべてその機構は複雑に入り組んでいる。難燃化を検討する際には、機構のポイントを、プラスチックの材料、使用目的、条件などを考えて決め、具体的な難燃化方法を決定しなければならない。

3. 各 論

3-1. 主要樹脂の難燃化法¹¹⁾

3-1-1. ポリ塩化ビニル

PVC は自己消火性樹脂であるが、軟質塩ビ（塩素含

量 30% 以下）は可燃性のものが多い。

方法として、三酸化アンチモン、三酸化アンチモンと含ハロゲンリン酸エステル、塩素化パラフィンとリン酸エステルの作用がある。CaCO₃を添加し HCl ガスの放出抑制の研究も行なわれており、また発煙性を減少する添加剤¹²⁾として、フェロセンまたはジシクロペンタジニル鉄、有機金属鉄化合物がある。

3-1-2. ポリスチレン

添加型難燃剤による方法が一般的である。含ハロゲンリン酸エステル、ハロゲン化合物（臭素化合物の効果は大きい）が多用されている。臭素系添加による耐熱性低下の防止、向上手段として安定剤あるいは C(CH₂Br)₄の使用について発表されている。

他に、反応タイプとしてクロルエチレンの利用、ポリマーブレンドによる方法（含塩素ポリマー、PPO）がある。自己消火性とした難燃グレードもあり、UL SE-0*²の認定を受けたものもある。

3-1-3. ABS 樹脂

共重合樹脂でブタジエン成分の量により燃焼性が異なる。方法としてハロゲン化合物、ハロゲン化合物と三酸化アンチモン、ハロゲン化合物とリン酸エステルの併用がある。その他、反応性臭素モノマーの使用、ポリマーブレンド（PVC）による方法がある。

3-1-4. ポリオレフィン

添加型難燃剤として、ハロゲン化合物、塩素化パラフィンと三酸化アンチモン、ハロゲン化合物と三酸化アンチモンの併用がある。他に含ハロゲンリン酸エステルの利用もある。一般的には臭素化合物が有効である。四臭化ビスフェノール誘導体を使用すると難燃剤のブリード防止が可能であるという報告もある。

3-1-5. ポリエステル

方法として、添加型では塩素化パラフィン、ハロゲン化合物と三酸化アンチモンの併用、含ハロゲンリン酸エステル、反応型ではヘット酸、四臭化無水フタル酸、臭化ネオペンチルグリコールなどの使用がある。塩素系より臭素系が効果は大きい。

3-1-6. ポリウレタンフォーム

現状では添加型難燃剤による方法が主体である（アメリカでは反応型）。リン酸エステル、含ハロゲンリン酸エステルなどが使用され、リンの効果は大きい。反応型としては含リンポリオールが主体となっている。他にハ

*2 UL 規格では燃焼特性による自己消火性 (Self-extinguishing) の区分として

SE-0 平均消火時間 5 sec 以下、最大消火時間 10 sec 以下、滴火物による着火なし。

SE-I 25 sec 以下、30 sec 以下、なし。

SE-II 25 sec 以下、30 sec 以下、あり。

に分類している。

また、徐燃性 (Slow Burning: SB) の判定（燃焼速度 3.8 cm / min 以下）試験もある。

ロゲン化ポリオールもある。

3-2. 難燃工法¹⁰⁾

3-2-1. 充テン法

アスベスト、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどの無機物を充テンする方法で、準不燃材以上に合格するには、重量比で過半を無機化する必要があるといわれている。

3-2-2. 積層法

プラスチックと不燃材料（鉄、アルミニウム、ケイ酸カルシウムなど）の積層による方法で、積層厚と安全性を十分検討して使用すれば、プラスチックの特性を活用できる利点がある。

3-2-3. 複合法

表面材に不燃材料を使用し、コア材に難燃性プラスチックフォームを用いてサンドイッチパネルを形成し、全体として不燃化の効果を上げる方法で、相互の利点を活かすものとして、利用が期待される。

3-2-4. 塗装法

表面に難燃性塗料を塗付し難燃化する方法である。持続性とコスト面に問題がある。

3-2-5. 内挿法

不燃材料の内部にプラスチックの発泡体などを包み込み効果をあげる方法である。

4. あとがき

プラスチックの難燃化について、不十分な点が随所にあるが、現状を紹介した。プラスチックの難燃化に関しては、単に材料の改良、改善のみを追求するのではなく、材料を生かした施工法、構造設計法を含めた広い範囲での開発が重要であると同時に、廃棄処理もあわせて考えねばならないであろう。

文 献

- 1) AH: *Mod. Plast. International*, 2, [9], 73 (1972)
- 2) JK: *Mod. Plast. International*, 1, [9], 67 (1971)
- 3) JK: *Mod. Plast.*, 47, [9], 97 (1970)
- 4) JK: *Mod. Plast.*, 46, [9], 94 (1969)
- 5) 日本プラスチック工業連盟編: プラスチックス, 23, [6], 11 (1972)
- 6) Industrial Press Ltd. 編: *Europlastics*, 45, [11], 61 (1972)
- 7) McGraw Hill Inc. 編: *Mod. Plast. Encyclopedia*, 1970-1971, 47, [10A], 854 (1970)
- 8) 喜多信之: 高分子加工, 21, [9], 18 (1972)
- 9) 星野昌一: ラバーダイジェスト, 24, [12], 2 (1972)
- 10) 佐藤 進: 高分子, 17, 188 (1968)
- 11) 森 淳一, 山口正夫: プラスチックマテリアル, 13, [12], 60 (1972)
- 12) ラバーダイジェスト社編: ラバーダイジェスト, 24, [11], 81 (1972)

高分子学会講演要旨集実費頒布

(7304)

下記要旨集は残部が多少ございますのでおわけします。

氏名・送付先を明記し、代金を添えて高分子学会講演会係にお申込み下さい。

行	事	開催年月	大きさ	印刷方法	ページ数	頒 価 (送料とも)
ポリアミノ酸Ⅱ		48年3月	B5判	オフセット	32	600円
第2回静電気の基礎と応用講座		〃	〃	〃	61	1000
第6回反応工学討論会		〃 2月	〃	〃	17	400
高分子可能性講座-10-高分子機械材料		〃	〃	〃	46	1200
〃 -11-高分子と無機の複合材料		〃	〃	〃	48	1000
第2回医用高分子シンポジウム		〃	〃	〃	24	600
第21回高分子討論会		47年11月	〃	〃	第1分冊 450 第2分冊 588	第3分冊とも 2500
第20回高分子夏季大学		7月	〃	〃	248	3000
レオロジー講座 1972		6月	〃	エレフックス	63	1000
第2回高分子の構造と物性コロキウム		5月	〃	〃	36	500
第21回高分子年次大会 (第2分冊)		〃	〃	オフセット	285	2500
重合反応工学講演会		〃	〃	エレフックス	25	400