

シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂の 開発と展開

住友ダウ(株) 四之宮 忠 司

はじめに

近年、“ダイオキシン問題”、“河川汚染”等といった環境への関心が高まってきている。

このうちダイオキシンは環境残留性・生体蓄積性が極めて高く、極く僅かな量でも毒性を示すといわれ、厳しい排出規制を受けている。プラスチック類が関連するとされたダイオキシン問題としては、1980年後半から1990年前半にかけて、ドイツ・北欧を中心にデカブプロモジフェニルエーテル(DBDE：通称デカプロ)と呼ばれる臭素系有機化合物を含むプラスチック類を低温で不完全燃焼させると“臭素系ダイオキシン発生”の疑いがあるといった『デカプロ問題』がクローズアップされていた。

また一時このデカプロ問題から飛び火して、ダイオキシンの発生源がハロゲン系難燃剤全体に拡大解釈され、全てのハロゲン系難燃剤の使用が規制されるのではないかと危惧された時期もあった。

このような背景から、ドイツの“ブルーエンジェル”、スウェーデンの“TCO”等のエコラベル、日本国内においては“エコマーク”(日本環境協会)、“PCグリーンラベル”(日本電子情報技術産業協会JEITA)といった環境ラベルが制定され、有害物質の自主的な規制が進められている。更には、廃棄物の発生抑制・回収/リサイクル・部品等の再使用、グリーン調達といった幅広い取組みを通じて“環境に配慮した製品作り”が進められている。

住友ダウ(株)では、このような環境への配慮を主眼とし、日本電気(株)と共同で、環境調和型のシリコン系難燃ポリカ-ボネ-ト樹脂の開発を行い、上市を行っている。

1. 難燃ポリカーボネート樹脂の技術動向

ポリカーボネート樹脂は、一般に難燃剤を添加しなくても、適当な厚みにおいて自己消火性(UL94V-2)を示す。しかしながら、OA分野でのハウジングやシャーシ等、又、電気・電子分野での絶縁材等に要求される難燃性能は更なる厳しい難燃性が必要とされる。これら更なる厳しい難燃性はULでの安全規格で“V-0”、“5V”、“VTM-0”と称されるものである。このように高い難燃

性が要求される場合、難燃性を発現させる目的で従来から臭素系有機化合物が難燃剤として使用されてきた。

ポリカーボネート樹脂における難燃性の発現機構については種々の説があるが、臭素系有機化合物のようなハロゲン系難燃剤を添加した場合、燃焼時に分解発生したハロゲンガス中のハロゲンラジカルが、燃焼反応時に発生する活性ラジカルをトラップして不活性化し、またハロゲンガスにより雰囲気中の酸素濃度を低下させることで難燃性を発現させると言われている。

このような難燃性発現機構を有する臭素系有機化合物の添加は、ポリカーボネート樹脂の難燃化に非常に有効な手段ではあるが、『デカプロ問題』がクローズアップされて以来、市場では使用される難燃剤の脱ハロゲン化が要望されるようになった。このため臭素系難燃剤に代わる難燃剤としてリン系難燃剤が検討され、これに移行されるようになった。リン系難燃剤は、燃焼時、脱水・炭化によりポリカーボネート樹脂に難燃性を発現させると言われている。

しかしながら、OA分野等で求められる高い難燃性を得る為にはリン系難燃剤を多量に添加する事が必要となり、性能面で見た場合、本来ポリカーボネート樹脂が持つ耐熱性・衝撃強度の低下をもたらす。また、成形加工時においてはリン系難燃剤に起因する揮発成分による金型汚染も懸念されている。

以上の背景から、臭素系難燃剤、リン系難燃剤に代わる環境に優しい難燃剤が求められており、シリコン系難燃剤が環境負荷の少ない難燃剤として注目されてきた。

シリコン系難燃剤は燃焼時、燃焼表面に形成した二酸化珪素層などが酸素遮断膜として作用し、プラスチックの燃焼性を抑制させると言われている。しかしながら、これまでもシリコン系難燃剤の研究は進められてきたが、プラスチックに有効な難燃性を付与するまでには至らなかった。

2. シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂の技術開発

(1) シリコン系難燃剤について

住友ダウ(株)のシリコン系難燃ポリカーボネート樹脂に使用するシリコン系難燃剤(日本電気(株)環境技

術研究所が開発)は、過去主として検討されてきたジメチルシロキサン系のシリコン系難燃剤とは異なり、相溶性・耐炎性の向上を目的にその構造中に芳香族基を含有する事、耐熱分解性の向上を目的に特殊な分岐構造の主鎖を持たせた事、更にはポリカーボネート樹脂との混練時のゲル化を避ける為に末端基の反応性を制御した事により、ユニークな構造を有している。また燃焼時、ポリカーボネート樹脂表面への適度な移行性を持たせるために、芳香族基の含有量、主鎖の分岐度、分子量がそれぞれ最適に調整されている。

住友ダウ(株)では更に独自の配合技術を加味する事により、従来にはなかったポリカーボネート樹脂の機械的強度や耐熱性といった本来の特性を低下させる事なく高い難燃性を発現する環境調和型シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂を開発する事に成功した。

(2) シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂の高流動化について

これまで電気・電子・OA機器用途に多く使用されてきたプラスチック材料は、臭素系難燃ポリスチレン樹脂や臭素系難燃ABS樹脂といった成形加工性に優れたプラスチック材料が使用されてきた。しかしながら、軽量化を目的に製品の肉厚が薄くなる傾向があり、機械的強度と併せて成形加工性にも優れた材料が求められていた。このニーズに合致する材料として環境調和型シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂が目ざされ市場にて使用されてきたが、複雑な形状を有する薄肉製品の成形においては従来のシリコン系難燃ポリカーボネート樹脂では成形加工性の面で製品化が困難なケースもあり、その改良を強く望まれていた。

これまでポリカーボネート樹脂の成形加工性を改良する為に、ABS樹脂やポリスチレン樹脂等の配合や、可塑剤等の成形加工性改良剤の添加が検討されてきた。しかしながら、これらの手法では成形加工性は改良されるものの、難燃性能の低下・製品の表層剥離等による外観の不具合、更には大幅な耐熱性の低下が発生する事が多かった。

住友ダウ(株)では、難燃性能を低下させる事なく成形加工性を改良する事を目的に、流動性の良好なプラスチック材料とのアロイ化や様々な成形加工性改良剤についてのスクリーニング、更には配合技術面での検討を行った。その結果、難燃性能の低下や大幅な耐熱性の低下をもたらす事なく、従来のポリカーボネート樹脂と比較して成形加工性を約1.3倍に向上させた高流動シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂の開発に成功した。

(3) 高流動シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂の高剛性化について

ノートタイプパーソナルコンピュータに使用されるプラスチック筐体には、筐体が薄肉である事から良好な流動性に加え、曲げ剛性等の機械的特性が高いことも要求される。曲げ剛性等の機械的特性を向上させるため、一般的に、“ガラス繊維”、“炭素繊維”等の充填材が配合されている。しかしながら、これら充填材の配合は機械的特性を向上させるものの、難燃性が低下しやすという問題があった。これは、着火時に熱が充填材を伝わり充填材近傍の樹脂の粘度が低下し、樹脂の分解の進行とともに燃焼ガスが発生しやすくなり燃焼が継続するため、“蠟燭の芯現象”と呼ばれている。

更に、これらの充填材を配合すると製品表面に“充填材浮き”と称される外観の不具合が発生することもあり、美しい製品外観が望まれる電気・電子・OA機器の筐体等の用途への使用には難がある場合もあった。

このような背景から、住友ダウ(株)では難燃性能を低下させる事なく、かつ、製品の外観を損なわず、更には、機械的特性を従来以上に向上させる充填材の選定、ならびに配合成分の最適化に取り組んだ。その結果、難燃性を維持し製品の外観を損なう事なく曲げ剛性等の機械特性を向上した高剛性タイプの高流動シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂の開発に成功した。

3. 住友ダウ(株)の環境調和型シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂

グレードと用途について

住友ダウ(株)では、環境への負荷が極めて少なく、更には様々な特性を付与したシリコン系難燃ポリカーボネート樹脂を上市している。以下にそれらについて紹介する。

(1) 標準グレード

SDポリカ*875-20(0.95mm厚:V-0、2.5mm厚:5VB)は携帯機器、バッテリーハウジング等への用途展開を考慮した薄肉難燃グレードである。

SDポリカ*876-20(1.5mm厚:V-0、2.5mm厚:5VA)はOA機器筐体等への用途展開を考慮した大型筐体用



LCD Monitor



LCD Projector

グレードである。

SD ポリカ*877-20 (1.5mm厚：V-0、2.0mm厚：5VB) はUL-94 5Vが必須である薄肉筐体グレードである。

現在これらのシリコン系難燃ポリカーボネート樹脂は日本電気(株)でエコポリカ**の登録商標の下で液晶ディスプレイ等の製品に採用されている。

** 日本電気株式会社の登録商標です。

(2) 高流動、高流動・高剛性グレード

SD ポリカ*SI6001W (1.5mm厚：V-0)、SD ポリカ*SI6011W-F10 (1.5mm厚：V-0)

ノートタイプパーソナルコンピューターの筐体等への用途展開を考慮した高流動グレード、および高流動・高剛性グレードである。

(3) フィラー強化グレード

SD ポリカ*875G20 (1.5mm厚：V-0) はガラス繊維で強化し、機械的強度・剛性を向上したガラス繊維強化グレードである。

SD ポリカ*875G20F (1.5mm厚：V-0) は剛性向上と薄肉成型時の異方性を抑制したそり低減グレードである。

用途としては難燃性と高剛性が要求されるOA分野の筐体部材が挙げられる。

(4) 透明・半透明グレード

SD ポリカ*776-20 (2.95mm厚：V-0) はポリカーボネート樹脂の特徴の一つである透明性、耐衝撃性を生かした透明グレードである。

SD ポリカ*775-20 (1.5mm厚：V-0) は半透明グレードである。意匠性が重要視される製品への適用が期待される。

(5) フィルムグレード SD ポリカ*SI8000L (0.2mm厚：VTM-0相当)

OA機器・AV機器での絶縁フィルム用途向けに開発したグレードである。この用途では従来、ポリ塩化ビニルのフィルムが用いられてきたが、環境面より“脱塩ビ”が叫ばれ、リン系難燃剤で難燃化されたポリフェニレンエーテルのフィルムに移行されてきた。しかしながら、透明性・表面平滑性に劣る事から代替材料が要望されており、今後、これらの分野へのシリコン系難燃ポリカーボネート樹脂の展開が期待される。

(6) 光高反射グレード

SD ポリカ*LR8031V (1.5mm厚：V-0)

液晶部材への適用を考慮した標準光高反射グレードである。従来、本用途では臭素系難燃材料が使用されてい

た事もあり、現在、本用途での需要が拡大している。

SD ポリカ*LR8061V-F10 (1.0mm厚：V-0)

携帯機器・液晶部材への適用を考慮し、標準光反射グレードの薄肉難燃性・剛性向上、更には薄肉成型時の異方性を抑制したそり低減グレードである。

SD ポリカ*LR8041V (1.6mm厚：V-0、1.2mm厚：V-1)

大型液晶部材 ランプホルダーへの適用を考慮した耐光・高反射グレードである。冷陰極管による黄変色低減を目的に耐光性を改良している。

(7) 再生グレード

SD ポリカ*RP876-20 (1.5mm厚：V-0、2.5mm厚：5VB)

廃棄物の発生抑制・回収/リサイクル・部品等の再使用、グリーン調達を考慮し、廃棄対象にあるポリカーボネート樹脂の有効利用を行った環境に配慮した再生グレードである。

SD ポリカ*RP876-20 (1.5mm厚：V-0、1.2mm厚：V-1)

上述同様に更なる環境調和に配慮した再生・高流動・高剛性グレードである。現在ノートタイプパーソナルコンピューターの筐体へ採用されており今後の展開が期待される。

おわりに

従来の環境調和型 シリコン系難燃ポリカーボネート樹脂に新たに成形加工性を大幅に改善したグレード等が加わる事で、これまで以上にシリコン系難燃ポリカーボネート樹脂の用途が拡大し、更なる需要の増加が期待される。

SD ポリカ* は住友ダウの登録商標です。

参考文献

- 位地 正年、芹澤 慎：日経マテリアル, No. 52, (1998)
 武田 邦彦：ファインケミカル, Vol. 25, No. 1, p5 - 31
 中西 清隆：日経メカニカル, No. 15, p56 - 63, (1997)
 森田 好次, 古川 晴彦, 内田 広之：プラスチック, Vol. 47, No. 9
 佐合 正一, 吉岡 大, 四之宮 忠司, 梅山 哲：工業材料, Vol. 47 No. 4 p37 - 40 (1999)
 四之宮 忠司, 川本 直義：プラスチック成形技術 Vol. 18 No. 7 p21 - 27 (2001)