

ハロゲンフリー難燃エラストマー材料の開発

12 つくも責任
つかう責任



住友化学株式会社 石油化学品研究所
黒川 良介

はじめに

熱可塑性エラストマー（以下、TPE）は軽量で柔軟性に優れ、通常の熱可塑性樹脂の成形機によって加工でき、リサイクルも可能であることから、自動車内外装材、電気・電子部材、建築部材など幅広い分野で用いられている。

当社は、オレフィン系TPE（以下、TPO）をベースにしたハロゲンフリー難燃エラストマー材料（以下、HFFR-TPO）を開発した。HFFR-TPOは、柔軟性と難燃性とのバランスを、従来の難燃エラストマー材料（以下、CFR-TPO）よりも高レベルで且つハロゲンフリーで達成した製品となっている。そのため、HFFR-TPOは高い難燃性を要求される用途への適用が期待されると共に、欧州におけるREACH規則、電気・電子機器の廃棄物（WEEE）指令、特定有害物質使用制限（RoHS）指令といった環境規制を背景とした「ハロゲンフリー」の動き¹⁾に対応した製品への適用も期待される。

このHFFR-TPOの開発には当社独自の難燃化技術と樹脂設計技術を適用している。本報では、それらの技術とHFFR-TPOの性能、およびその用途展開について紹介する。

ハロゲンフリー難燃エラストマー材料の要素技術開発

1. 難燃化技術

TPOの難燃化は、TPOに難燃剤を配合することで発現させる。難燃剤は構成成分によって、ハロゲン系、リン系、無機系、窒素系、シリコン系などに分類される²⁾。リン系や無機系などのハロゲンフリー難燃剤は、ハロゲン系難燃剤に比べて難燃効率が低いため、ハロゲン系難燃剤よりも多くの難燃剤を配合する必要がある。そこで、近年、複数の難燃剤を併用することによる相乗効果により難燃効率を向上させた難燃剤の開発が進められている。

リン系と窒素系の難燃剤を併用した発泡膨張型（イントメッセント系）難燃剤は、燃焼時に材料表面に発

泡膨張層を形成させて材料の内部に熱を伝わり難くさせるものである。このイントメッセント系難燃剤は難燃効率が高く、ハロゲン系難燃剤の代替として使用され始めているが、依然としてハロゲン系難燃剤と同等の難燃効率を達成することは困難であった。

またTPOは、オレフィン系ゴムとオレフィン系樹脂に加えて柔軟性を付与するために「燃えやすい」鉱物油（以下、オイル）を多量に含有しているものもあるため、その難燃化は一般的な樹脂の難燃化と比較して非常に難しい。オイルを含有するTPOを難燃化するにはさらに多くの難燃剤を配合しなければならないが、難燃剤の配合量が多くなるにつれてTPOは柔軟性を失い、機械的物性や成形加工性が低下する。

この柔軟性と難燃性の二律背反的な物性を両立させるために、当社では難燃機構の検討を進めた。今回、イントメッセント系難燃剤に特定の難燃助剤を併用させたハイブリッド系難燃剤によって発現する新たな難燃機構を見出し、難燃効率を飛躍的に向上させることに成功した。Fig. 1に従来の難燃剤とハイブリッド系難燃剤の難燃機構の違いを示す。従来の難燃剤を配合したCFR-TPO（Fig. 1左側）に比べて、ハイブリッド系難燃剤を配合したHFFR-TPO（Fig. 1右側）では、イントメッセント系難燃剤同士が難燃助剤によって橋かけされて、強固な炭化層および発泡層が形成される。そのため、多量のオイルを含有するTPOであっても、燃焼部分のドリップによる延焼を防止することができる。ASTM D3801に準拠するUL94V試験のCFR-TPOおよびHFFR-TPOの燃焼時の様子をFig. 2に示す。CFR-TPO（Fig. 2左側）では燃焼が継続し、ドリップが発生してしまう。一方、HFFR-TPO（Fig. 2右側）では強固な炭化層および発泡層が形成されており、10秒以内に消火することが確認できた。

2. 樹脂設計技術

HFFR-TPOの材料設計においては、柔軟性と難燃性、機械的物性に加え、成形加工性を向上させることも重

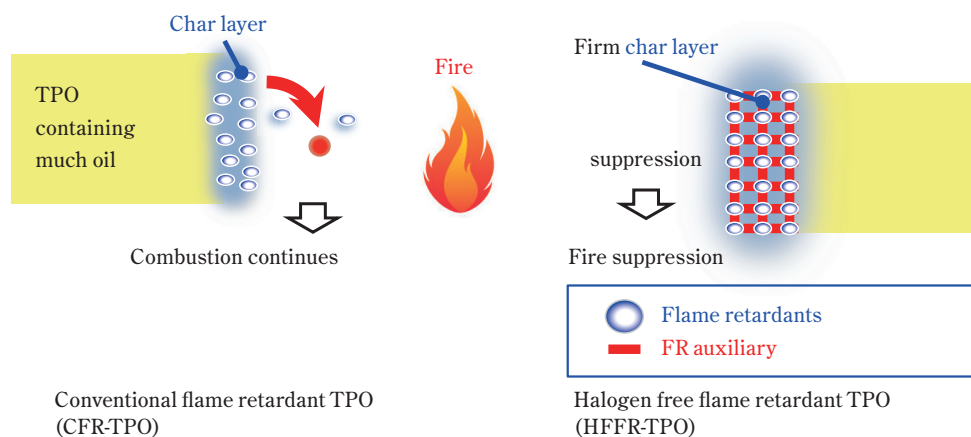


Fig. 1 Image of flame retardancy mechanism

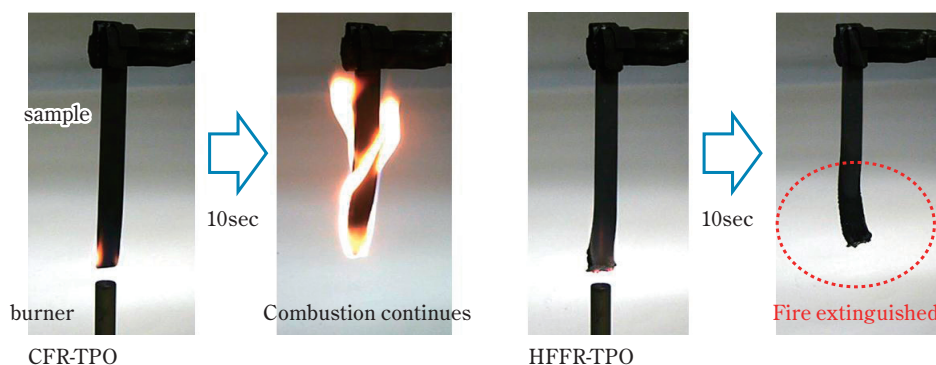


Fig. 2 Flame retardancy test measured by UL-94V

要である。TPOの押出成形時に、「目ヤニ」と呼ばれる堆積物がダイスの出口に発生することがある。堆積物が過度に発生すると、押出成形を中断してダイスを掃除する必要がある。また、堆積物が大きくなると、押出されたTPOに堆積物が付着して製品不良の原因になることがある。ハイブリッド系難燃剤の検討では、この堆積物の低減が課題であった。

堆積物の発生原因は、押出成形時のダイス内壁面でのTPOの不安定な流動挙動であることを見出した。そこで、流動挙動を解析し、当社の樹脂設計技術を適用することで、流動挙動を安定させる材料を開発できた。Fig. 3に、CFR-TPO (Fig. 3左側) と本技術を適用しているHFFR-TPO (Fig. 3右側) について、押出成形時の堆積物の発生状態を示す。HFFR-TPOには堆積物の発生が見られず、HFFR-TPOは優れた成形加工性を備えていることがわかる。

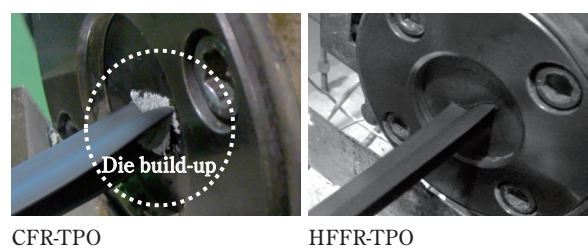


Fig. 3 Improvement of product appearance

HFFR-TPOの性能

難燃化技術と樹脂設計技術を組み合わせることにより、ハロゲンフリーで柔軟性および難燃性が優れたHFFR-TPOを開発することができた。Table 1にHFFR-TPOの物性を示す。柔軟性については、HFFR-TPO中のオレフィン系ゴムとオレフィン系樹脂および

オイルの最適化により、デュロメータ硬さがゴム領域のA60から樹脂領域のA90の幅広い硬度領域のグレードをラインナップしている。難燃性については、ハロゲン系難燃剤を配合したTPO（以下、ハロゲン系

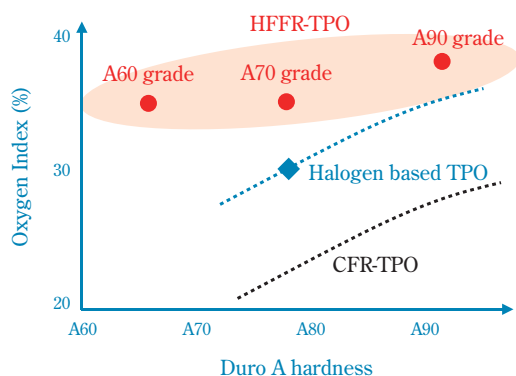


Fig. 4 Balance of flexibility and flame retardancy

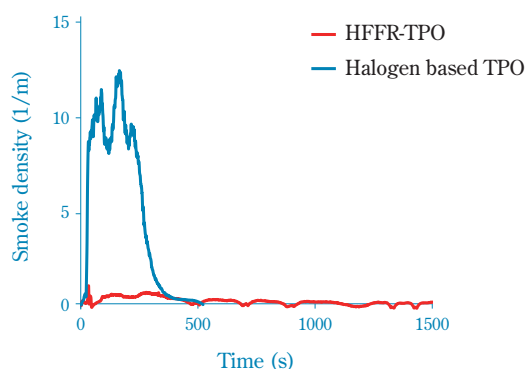


Fig. 5 Cone calorimetry test
(Heat flux: 50 kW/m²)

TPO) の難燃性レベルである酸素指数28%以上を達成し、UL94 V-0を満足することも確認している。**Fig. 4**に示す通り、HFFR-TPOは、これまでよりも高いレベルの柔軟性と難燃性とのバランスを有している。

このHFFR-TPOは火災時の安全性も高い。ASTM E1534に準拠するコーンカロリメーター³⁾を用いてハロゲン系TPOとHFFR-TPOを燃焼させた時の煙密度の結果を、**Fig. 5**に示す。HFFR-TPOでは、ハロゲン系TPOと比較して揮発成分が殆ど発生していないことが確認できる。

用途展開

当社のHFFR-TPOは、硬度A60からA90の幅広い硬度領域のグレードをラインナップしており、鉄道車両用部材、電気・電子部材のコネクター、建築ガスケットなどの用途に展開中である。その中の一例として、鉄道車両への用途展開について紹介する。

欧州では、伝統的に主要各国が独自の鉄道車両に関する火災防護規格を運用していたが、2013年に欧州統一規格EN 45545シリーズが発行され、2018年までに各国独自の規格が統一規格に置き換えられる予定である。この統一規格は欧州以外の地域でも活用され始めており、世界全体でその重要性が高まりつつある。

EN 45545シリーズの欧州鉄道規格EN 45545-2に合格する材料は現在のところ極めて少ないが、HFFR-TPOのA90グレード (ESPOLEX® WT537) はこの規格に合格している。**Table 2**に、ESPOLEX® WT537のEN 45545-2に関する適合評価結果を示す。ISO 4589-2に準拠した酸素指数、ISO 5659-2に準拠した煙密度、NF X 70-100に準拠した毒性ガス性試験の3つの

Table 1 Properties of new grades

Item	Test method	Unit	A60 grade	A70 grade	A90 grade ESPOLEX® WT537
Density	ISO 1183	kg / m ³	1,100	1,100	1,100
Tensile strength	ISO 37 Type 1A	MPa	4.0	7.2	16
Tensile elongation	500 mm/min	%	500	500	680
Flame retardancy	ASTM D3801	UL94 1.6 mm	V-0 equiv.	V-0 equiv.	V-0 equiv.
Oxygen index	ASTM D2863	% 1.6 mm	34	34	38

The value given are typical averages and are not to be considered as sales specification limits or guaranteed values.

Table 2 Verification of compliance with EN 45545-2

Item	Parameter	Test method	Unit	Criteria			ESPOLEX® WT537	
				HL1	HL2	HL3		
R22	Oxygen index	ISO 4589-2	%	Minimum	28	28	32	42.9
	Ds max	ISO 5659-2 *1	–	Maximum	600	300	150	28.5
	CIT _{NLP}	NF X 70-100 *2	–	Maximum	1.2	0.9	0.75	0.012

*1: Test condition for ISO 5659-2: 25 kW/m² with pilot flame

*2: Test condition for NF X 70-100: 600 °C

試験全てにおいて基準を満たす必要があるところ、ESPOLEX® WT537は、要求セットR22において最高レベルのHL3を満たす材料であることが確認された。

EN 45545-2の毒性ガス性試験において、一酸化炭素、二酸化炭素、塩化水素、臭化水素、窒素酸化物、二酸化硫黄、フッ化水素、シアン化水素のガス含有量を測定した結果、ごく微量の一酸化炭素および二酸化炭素が検出されたが、それ以外のガスは検出されなかった。また、航空機の安全性規格BSS 7239にも合格しており、これらは、HFFR-TPOの高い安全性を示している。

今回開発したHFFR-TPOは2016年より国内の鉄道車両のドア枠などに採用されている。ハロゲンフリーの材料であることから、今後は国内のみならず、欧州、中国など海外の鉄道車両向け材料への展開が期待される。

おわりに

当社独自の難燃化技術をTPOに適用することにより、柔軟性と成形加工性を保ちつつ、難燃性のレベ

ルを向上させることができた。その結果、ハロゲンフリーの難燃材料としては類を見ない柔軟性と成形加工性を兼ね備えた高性能難燃材料が開発できた。開発したHFFR-TPOは高い難燃性を保持し、かつ、軽量で安全な材料である。この新規な樹脂設計技術がTPO設計の要素技術に加わることにより、従来よりも多くの顧客要望に応じることができであろう。今後も、技術革新を進め更なる高性能製品を開発し、顧客の高度なニーズに応えていきたい。

引用文献

- 1) 西澤 仁 (監修), “難燃化の最新技術と難燃剤の選定・使用法”, (株) R&D支援センター (2013), p. 27-45.
- 2) 西澤 仁, “高分子材料難燃化技術の新展開 脱ハロゲン低発煙化をめざして”, (株) ビーケイシー (1998), p. 7-33.
- 3) “ノンハロゲン系難燃材料による難燃化技術”, (株) エヌ・ティー・エス (2001), p. 78.