

# 難燃学入門フォーラム資料

## 難燃剤・難燃化技術・開発の今後の方向

### — 難燃機構から見た開発の方向 —

西澤技術研究所

西澤 仁

# 難燃剤・難燃化技術開発の今の方向

## 1 燃焼現象の解析と難燃機構の研究

燃焼現象の解析(着火現象と拡炎挙動)、シミュレーション

難燃機構の研究(気相、固相での難燃効果)

有機物、高分子材料の分子構造と難燃性の相関性

## 2 難燃剤、難燃化技術の開発

難燃効率の高い難燃剤(新規ラジカルトラップ効果系)  
(安定性の高いバリアー層生成)

新規相乗効果を示す難燃系の開発

精度の高い評価試験法の確立

## 3 環境安全性、難燃規制への対応

# FIRE (炎)

(Heat Release)



# 高分子材料

→  
→  
→

溶融 揮発

↓  
↓

← 酸素(O)

着火、燃焼 ← 難燃剤

チャー (バリヤー) ↓ ↓ ラジカルトラップ  
↓ ↓ 不燃性ガス

CO, CO<sub>2</sub>, 煙, その他ガス, 発熱, (延焼, 拡炎)

## 高分子材料燃焼と難燃剤の役割

## 気相

### (1) 燃焼推進役となる

OHラジカルの生成と  
ラジカルトラップ効果  
(ハロゲン系ガス、  
ヒンダートアミン  
アゾアルカン化合物)

### (2) 高難燃性ガスの発生

(酸素の希釈、遮断)  
(ハロゲン化アンチモン等)

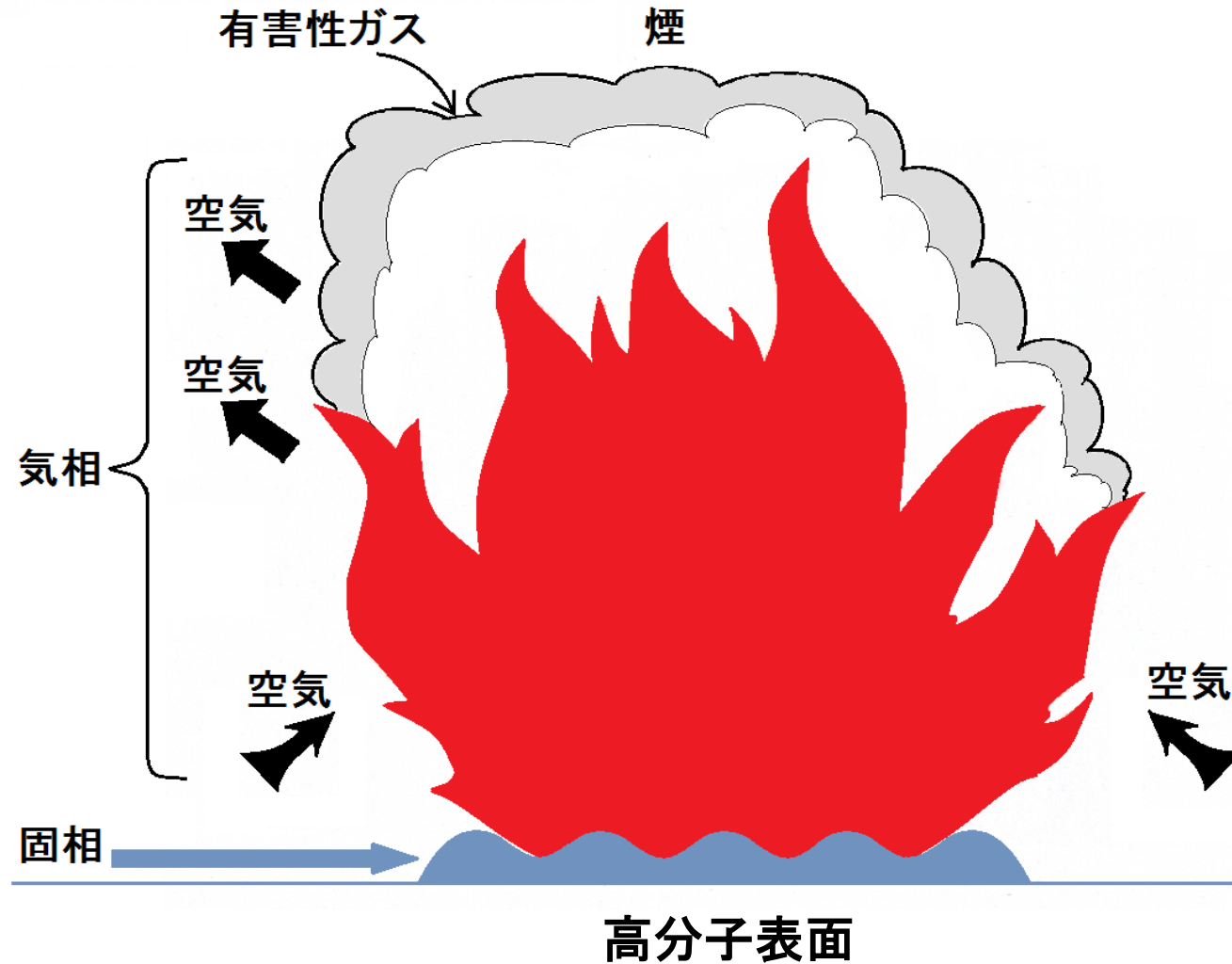
### (3) 脱水吸熱反応

(水和金属化合物)

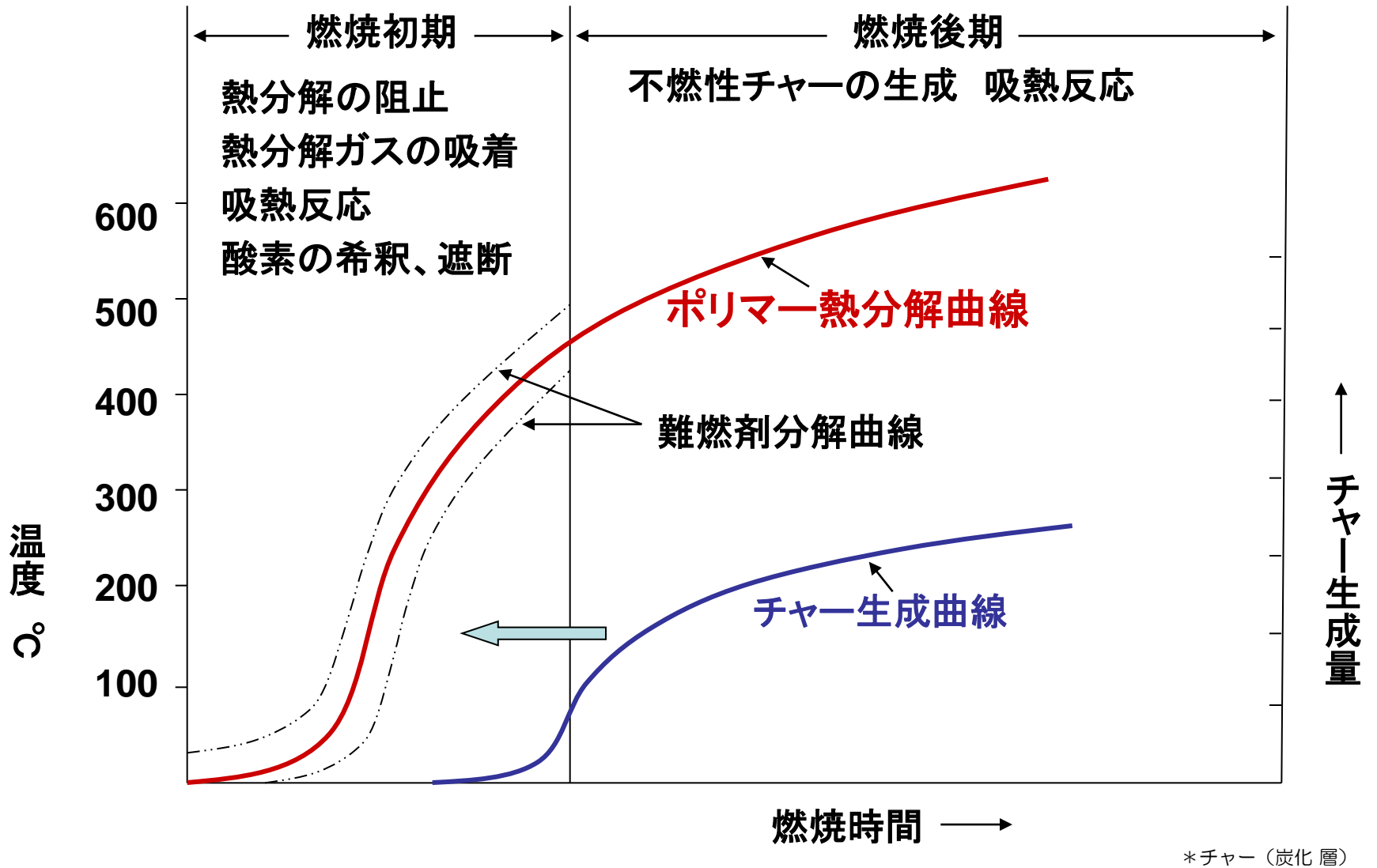
## 固相

### (1) 表面に生成するチャー層

(断熱、酸素遮断効果)



難燃機構のモデル図



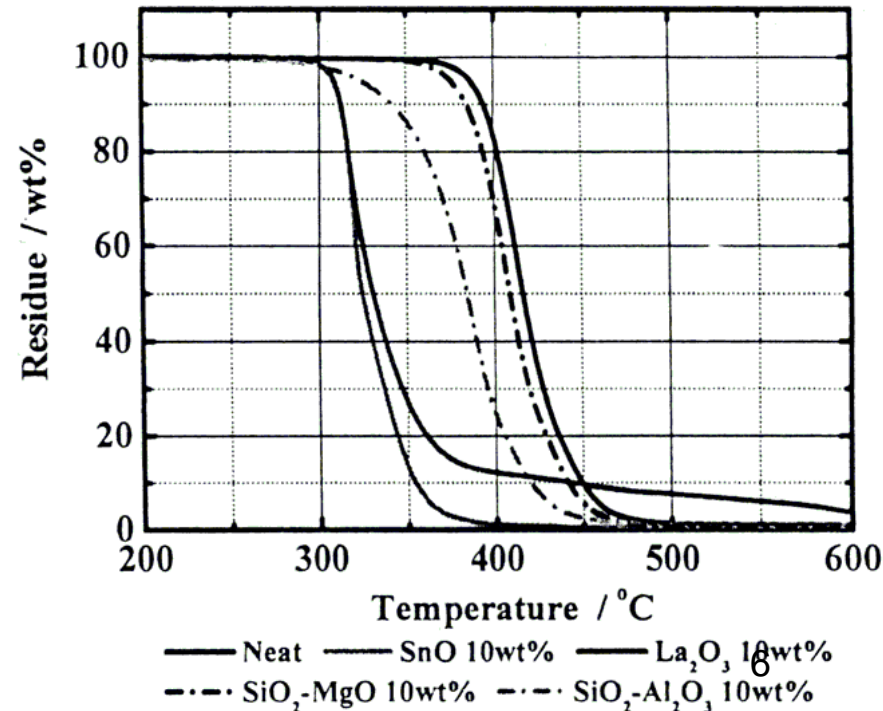
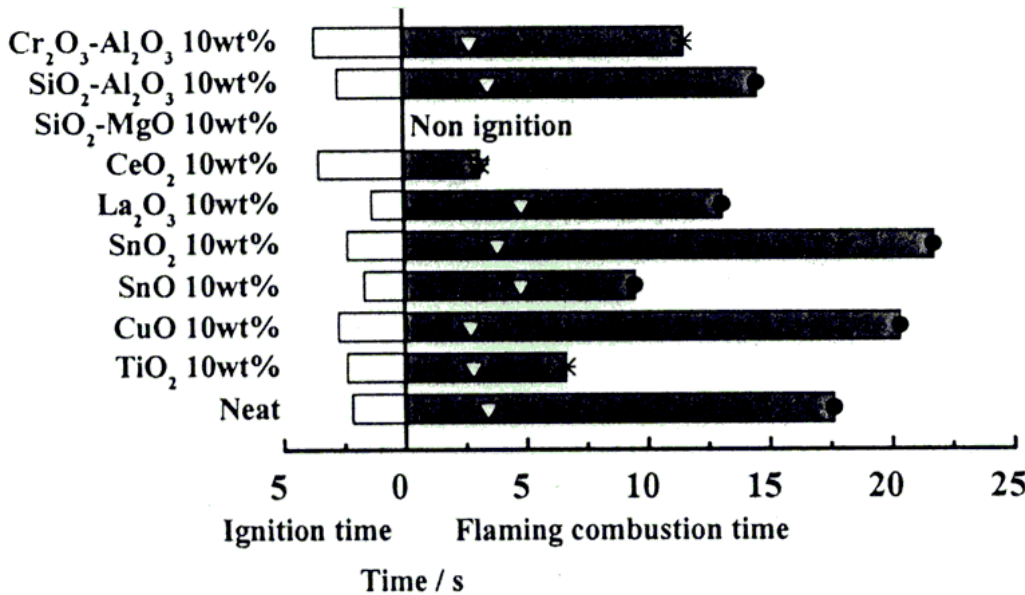
難燃剤の効果的な難燃化機構

# 難燃触媒による熱分解の促進と燃焼抑制効果

PLAに対して熱分解を促進すると予測される化合物を10%配合して小スケールUL94燃焼試験を行い、燃焼時間、ドリップ性を評価し、熱分解挙動を測定してその関係性を評価した。

PLA単独より燃焼時間が短い(燃え難い)試料のTGAを見ると、PLA単独より早期に分解していること理解できる。

(山下武彦; 難燃剤、難燃化材料の最前線(2015)シーエムシー出版)  
(T,ishikawa,S,Takeda et al :J Applied Polymer Sci 88,1465 (2003))



● Burn out, ▽ Initial drip, \* Extinction with drip

# 難燃触媒によるPLAの難燃化と他難燃剤との併用

## － 着火温度以下での早期分解による低分子量化とドリップ －

前スライドの小規模UL94試験、

TGA曲線から解るように $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 配合したものは、

接炎時試料が僅かに青白い炎を上げながら

溶融しドリップ(脱脂綿上に落下)し、

脱脂綿が燃焼しなかったことを示している。

これら $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ とAPP、リン酸エステル、ポリリン酸メラミン、

APPとの併用効果を検討し、APPで効果が確認された。

# 高い難燃効果を示すための材料設計

## — 気相、気相＋固相での難燃機構から見た —

### 1 従来の難燃機構による材料設計

ハロゲン系＋金属酸化物( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、ホウ酸塩、錫酸亜鉛等)  
リン化合物(ラジカルトラップ効果＋チャー生＋金属酸化物)  
窒素化合物(分解吸熱、不燃性ガス)  
水和金属化合物(脱水吸熱＋チャー生成)

### 2 今後期待される難燃機構による材料設計

アゾアルカン、ヒンダートアミン(ラジカルトラップ効果)＋水和  
金属化合物(脱水吸熱＋チャー＋金属酸化物)

気相で効果の高いリン化合物(環状リン化合物)

気相と固相の両方で効果の高い難燃系

アミノビスリン酸化合物共重合ポリマー(PMMA)

反応型難燃剤によるポリマーへの結合による難燃効果の向上

多元素導入型難燃剤の開発(同一分子内に複数の難燃幻想導入型) 8



# 高い難燃効果を示すための材料設計

## － 固相での難燃機構から見た －

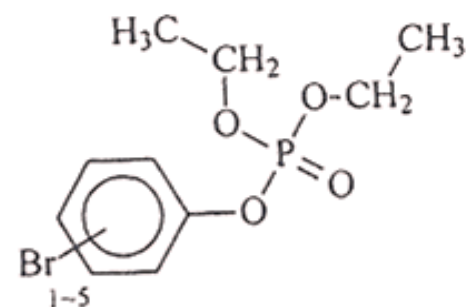
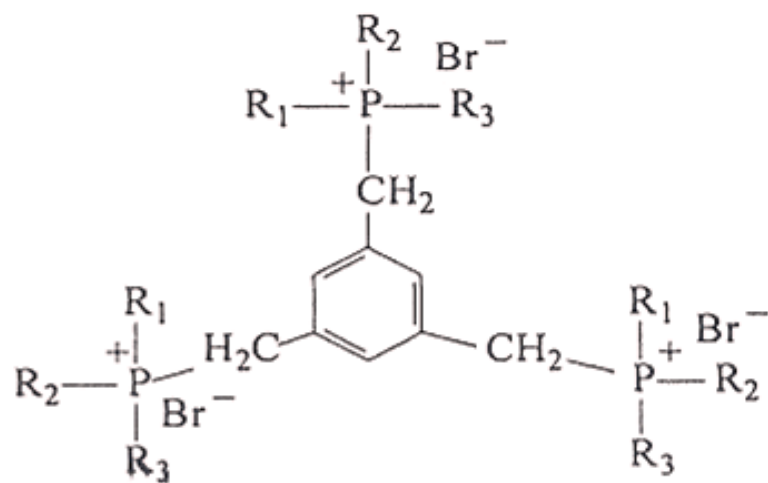
- 1 ポリマーと難燃剤の分解温度のマッチングと分散性向上
- 2 燃焼残渣量（バリアー層-チャー層＋金属酸化物＋セラミック層等）の増加、安定性、強靱性の向上、強靱性制御
  - \* チャー層＋セラミック層
  - \* チャー層＋ナノフィラー（MMT、CNT、活性シリカ等）
  - \* IFR系＋ナノ酸化AL、各種チャー生成促進剤
  - \* ナノコンポジットの難燃効率の向上
  - \* 水和金属化合物＋表面処理ナノフィラー（粒子間結合の増加）
- 3 ドリップ性、残じん性の向上
  - \* チャー層の架橋の導入（PCにおけるHFガス-の触媒効果）
  - \* チャー層の放熱性の制御（金属酸化物の種類と添加量。粒子径）
  - \* チャー層の発泡粒子径制御（IFRの組成、ナノ粒子の径と量）
  - \* チャー層の緻密度

# 難燃剤、難燃系の種類とバリアー層の特徴

難燃系	難燃系の組成と特徴	バリアー層の構造、強度(推定)と補強
りん系難燃剤	りん酸エステル (モノマー型、縮合型) フオスフィン酸金属塩 赤燐	<u>グラファイト状チャーが主体.</u> <u>チャー層の観察から見た強靱性</u> 赤燐>フオスフィン酸金属塩>りん酸エステル.
IFR難燃系	APP+PER+ 炭素供給剤+助剤	<u>発泡チャー層.</u> (MMT、活性ナノシリカ、、シリコーン、 芳香族ポリマーによる補強)
無機化合物	水酸化Mg、 水酸化AL 硼酸亜鉛	<u>チャー層+酸化AL,酸化Mg複合層</u> (赤燐、シリコーン、有機金属化合物、 芳香族ポリマー、活性ナノフィラー、 高活性カーボンブラックによる補強). <u>ガラス層+チャー層.</u>
ナノコンポジット	MMT, CNT、シリカ	<u>酸化珪素、酸化Mg、珪酸AL,Mg+チャー層</u> (酸化珪素約80%、チャー約20%) (りん化合物、芳香族化合物、 芳香族ポリマーによる補強).
臭素系難燃剤	臭素化合物+ 金属酸化物	バリアー層は少量
窒素化合物	トリアジン化合物、 グアニジン化合物	バリアー層は少量

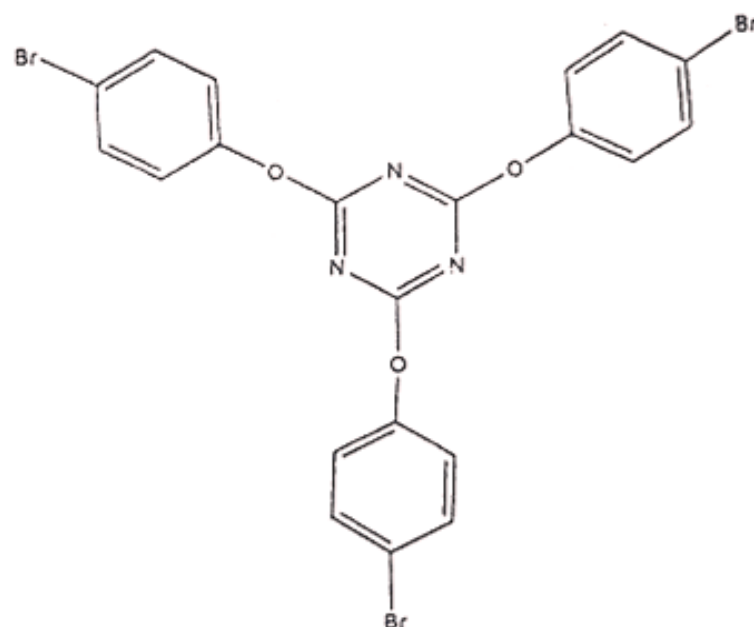
## 難燃効率の高い難燃剤、難燃系

- 1 分子中の難燃性元素の含有量が高い。
- 2 燃焼立上がり(気相)で効果が高く、  
それ以降の(固相)でのバリアー効果の開始が速い。  
気相と固相の両方で効果が高い。
- 3 分子中に含む多種類の難燃元素を含むこと(Br,P,N,Si,B,S)
- 4 相乗効果を示す組合わせである。
- 5 固相で生成するバリアー層の生成量が高く、安定性の高い。
- 6 粒子径が細かく、分散性(相溶性)が優れている。
- 7 熱分解温度が高分子の熱分解挙動とマッチする。



(1) 1,3,5 トリブロモメチルベンゼンフォスフェウム塩

(3) ブロモフェニルジエチルフォスフェート



(2) 2,4,6 トリブロモフェノオキシ 1,3,5 トリアジン

臭素とりん、臭素と窒素を同一分子内に含む難燃剤

# 難燃機構の基本から見た今後の研究の方向

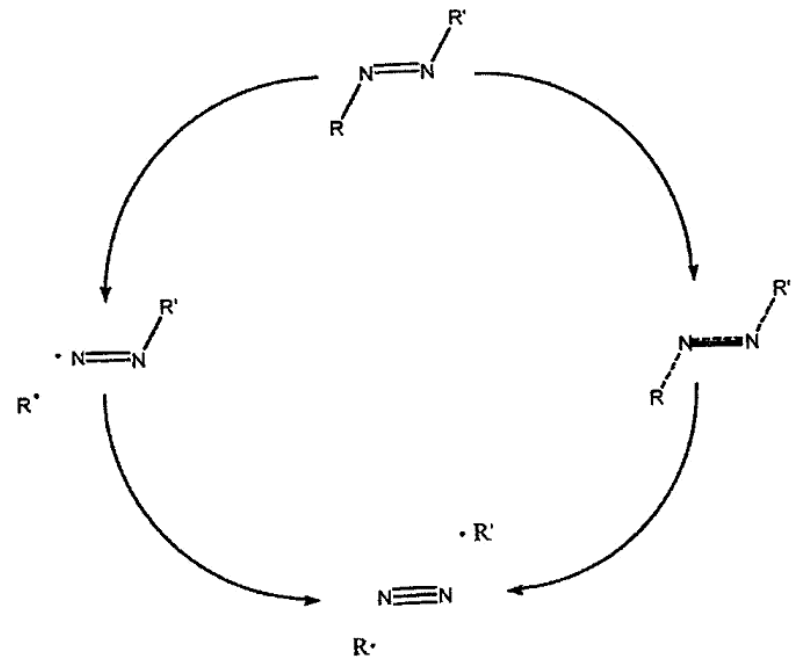
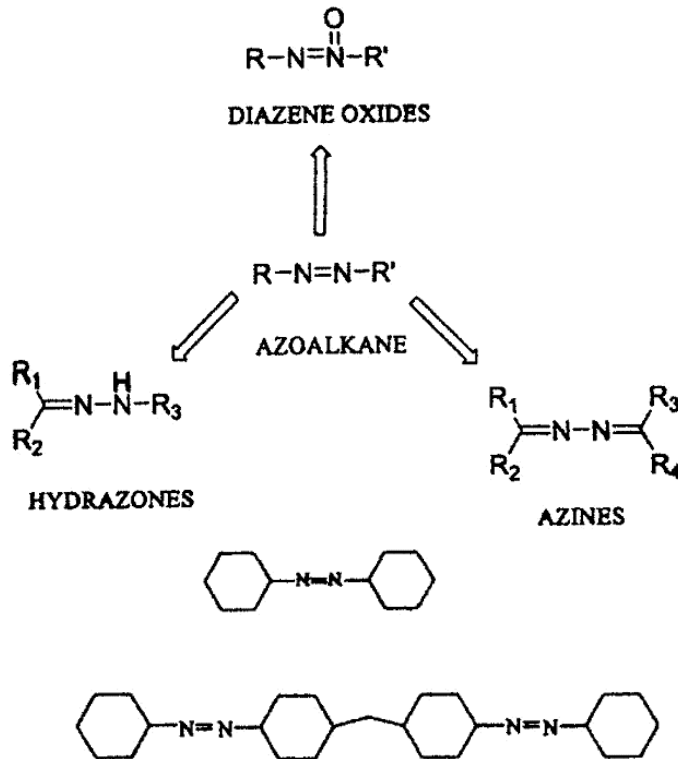
## — 気相の難燃機構から見た —

アゾアルカン化合物、ヒンダートアミン化合物は、水酸化ALとの併用で高い難燃性を示す。水酸化Mgとの併用も期待される。

特に、次の化合物は、1%の添加量で、UL94、V2グレードを合格する水酸化ALの添加量を60%→25%に低減出来る。

これらは、気相におけるラジカルトラップ効果と推定できる。

(M,Aubert et al : Polymer for Advanced Technology 22,1529(2011))



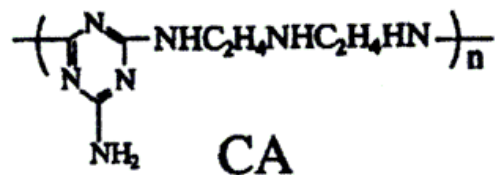
## 最近日本市場に登場した主な難燃剤

品名	メーカー	特徴																								
BDXP	大八化学	耐熱、耐加水分解性型改良リン系エステル																								
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>特性</th> <th>TPP</th> <th>RDP</th> <th>BDP</th> <th>BDX</th> <th>BDXP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1%Δ W°C</td> <td>200</td> <td>259</td> <td>284</td> <td>280</td> <td>347</td> </tr> <tr> <td>5%Δ W]°C</td> <td>231</td> <td>323</td> <td>371</td> <td>323</td> <td>401</td> </tr> <tr> <td>加水分解率%</td> <td>47.1</td> <td>54.8</td> <td>33.9</td> <td>14.2</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>	特性	TPP	RDP	BDP	BDX	BDXP	1%Δ W°C	200	259	284	280	347	5%Δ W]°C	231	323	371	323	401	加水分解率%	47.1	54.8	33.9	14.2	0
		特性	TPP	RDP	BDP	BDX	BDXP																			
		1%Δ W°C	200	259	284	280	347																			
5%Δ W]°C	231	323	371	323	401																					
加水分解率%	47.1	54.8	33.9	14.2	0																					
ECX210	帝人	高含リン化合物(P、15%)、融点250°C、分解温度355°C、高耐熱性、高難燃性、低水溶解性、PMMAの透明性																								
FP2200S	ADEKA	耐熱、耐水性IFR系難燃剤、高難燃性、低発煙性																								
ノンネン73	丸菱油化	芳香族ホスホン酸エステル ①チャー生成②ラジカル補足効果																								
STOX501	日本精鉱	三酸化アンチモン系																								
Emerald 1000,2000	ケムチュラ	ポリマー型臭素系難燃剤 耐熱性、高難燃性、リサイクル性																								
X8362	日華化学	PET繊維用リン系難燃剤P含有率8.4%、融点80°C																								
ExolitOP	Clariant	ホスフィン酸金属電、耐熱性、熱分解温度>300°C																								

# 相乗効果を発揮する難燃系の研究例

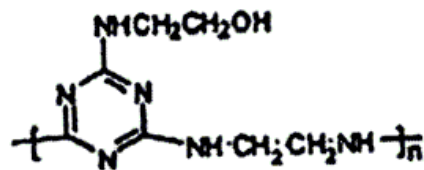
- 1 PE-APP系に対するチャー生成促進剤CA(2アミノ1,6ジシクロトリアジン)併用による相乗効果(分子構造下記)
- 2 PP-MAPP(メラミンポリリン酸アンモン)系に対するチャー生成促進剤CFA(分子構造は下記)併用による相乗効果
- 3 ABS-APP系に対するチャー生成促進剤PFTA(ポリテレ1,3プロピレンテレフタルイモド)併用による相乗効果(分子構造を下記)
- 4 PP-APP系に対するSiE化合物(分子構造下記)の併用による相乗効果

CA分子構造

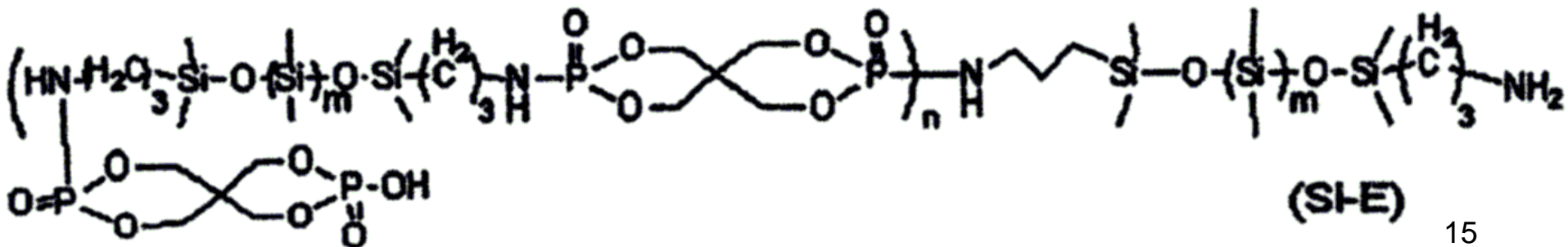


CA

CFA分子構造



PFTA分子構造



(S-E)

# 難燃効率向上のためのその他技術

## 1 高分子構造の修正

極性基の導入による難燃剤との結合力の向上  
分子内への難燃元素の導入 (Si、N、B、S等)  
含水高分子の開発

## 2 ナノコンポジット難燃材料

垂直燃焼に対する生成チャー層の強靱性の向上  
ナノフィラー表面処理タイプ (難燃性処理剤処理) の開発  
フラーレンのラジカルトラップ効果の適用

## 3 新規難燃剤の開発

気相で効果の高いリン系難燃剤の開発 (環状リン化合物等)  
新規表面処理剤、ナノ技術を応用した難燃効率の高いタイプ



## 引用文献、参考文献

- 1) 西澤仁: 難燃剤、難燃化材料の最前線(2015)シーエムシー出版
- 2) 山中克浩: 難燃剤、難燃化材料の最前線(2015)シーエムシー出版
- 3) 小林淳一: 難燃剤、難燃化材料の最前線(2015)シーエムシー出版
- 4) T,Ishikawa et al : J Applied Polymer Sci 88 1465 (2003)
- 5) M,Albert et al : polymer for Advanced Technology 22 1529 (2011)
- 6) 山下武彦: 難燃剤、難燃化材料の最前線(2015)シーエムシー出版
- 7) R,N,Walter et al : J Applied Polymer Sci 87 548 (2003)
- 8) 西澤仁: 難燃化の基礎と最近の開発動向(2015)シーエムシー出版
- 9) 北野大監修、西澤仁: 難燃学入門(2016)化学工業日報社  
(その他は、スライド内に記述)

ご静聴、有難うございました。