

## 2. 非臭素系難燃材料調査研究

社団法人産業環境管理協会  
学校法人芝浦工業大学

### (1) 目的

プラスチックの難燃性付与は臭素系難燃剤が主流であるが、臭素系難燃剤は燃焼時に臭素系ダイオキシン等の有害物質を発生させる可能性が指摘されており、その代替難燃材料の開発が求められている。また臭素系難燃剤は気相のラジカル連鎖反応を抑制することで難燃性を付与するため、不完全燃焼や有毒な中間生成物、更には大量の発煙などの問題とダイオキシン発生等の課題に対して本質的な解決が困難である。このような視点から本研究では臭素系化合物を含む難燃材料に代わる新規難燃材料挙動を調査した。対象材料は汎用ならびにエンジニアリングプラスチック 10 種類程度(ポリエチレン(EVA 等を含む)、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、合成ゴム、エポキシ樹脂等)とし、目標性能を次のように設定した。

臭素系化合物の添加量(標準添加量を 10wt%程度とする)に対して 2 分の 1 以下の新規難燃剤の添加量で自己消炎時間が同等の性能を示す材料とする。

新しい難燃剤を含む複合体としての難燃材料のうちいくつかは垂直保持試験において 5sec 以下の自己消炎性能を有すること。

臭素系難燃材料に比較して、燃焼過程における発煙、ガスの発生が抑制され、ダイオキシン等の発生やサーマルリサイクル等の環境安全性が改善されること。

### (2) 経緯

芝浦工業大学では、「日本難燃材料研究会」を組織し、わが国の難燃材料研究において主導的な役割を果たして来た。塩素系のダイオキシン類問題が社会問題化し、同時に、臭素系ダイオキシン類の懸念が生じるに当たり、プラスチック難燃剤の非臭素化のニーズが高まり、先駆的にこれを開発するための基礎研究を行うこととなった。

平成 11 年 10 月 7 日に事業は開始され、10 種の主要なプラスチックに対して、材料と既存難燃剤、新規難燃剤とを様々に組み合わせて材料の熱分解、UL-94 規格に基づく着火燃焼試験を行い、難燃現象に関する知見の整理を行った。また、触媒を微分散させる方法について開発し、特許を出願した。コンピュータシミュレーションでは“モリックマウス法”を開発し、材料の熱分解現象をシミュレートし、分解生成物の生成経路を整理した。これらを継続的に有機的に結合して研究開発を行い、最終年度には、リサイクル社会の中での毒物循環について知見を整理し、開発された新規難燃材料の環境性能について検討した。

難燃性を発現させるメカニズムとして、当初は材料表面直下で触媒の作用により架橋反応を進行させることを想定したが、研究の進捗とともに、脱水-脱水素反応への着目、さらには、架橋による熱分解阻害ではなく、熱分解速度を緩やかにし同時に脱水素反応が進行するように制御する方法(温度傾斜法)により難燃性を発揮するようにメカニズムを変えたことにより、最終的に開発目標をほぼ完全に達成することが可能となった。

### (3) 方法

#### A) 溶融高分子基礎研究

300～600 における分解・反応研究：

300～600 の温度範囲では、不活性気体中で溶融高分子の熱分解に与える難燃剤の影響を熱分解-GC/MS を用いて測定した。また、この温度範囲において微小赤外分光光度計、TGA-GC/MS、熱分解-GC/MS を用いて高分子の移行反応、反応温度と速度の関係の測定を行った。さらに、コンピュータ・シミュレーションによる熱分解反応経路の解析を行った。

600～1000 における分解研究：

高温における高分子の熱分解・炭化過程について、小型燃焼炉、TGA,DTA-GC/MS を用いて酸素中および不活性気体中で実験的に研究を行った。

B) 無機物・触媒研究

多孔担体の形態を制御するため高温領域での微小無機物粒子の凝集過程と多孔体の成分組成を変化させることにより孔構造を観察した。同時に架橋反応などの促進のために単一錯体および担持錯体を合成し、高分子とのブレンドおよびその性質の研究を行った。

C) 既存難燃材料研究

臭素系、リン系、有機シリコン系、その他（無機難燃剤など）の難燃材料について難燃性能評価、熱分解反応、難燃化過程の調査などを行った。

D) 相対性能評価・向上研究

汎用系プラスチック、エンジニアリング・プラスチックの相対性能評価・向上研究を行い、さらに、それらの樹脂の成形性、機械的性能などの総合的な一般材料性能の研究を行った。

E) 絶対性能評価研究

近未来における難燃材料に要求される性能を推定し、製品の燃焼特性と直接関係した性能評価方法と測定方法を検討し、また、環境適合性を含む新しい難燃特性評価の方法を探索した。

さらに、新規難燃材料の難燃特性と一般材料特性の評価を行った。

F) 環境・資源適合性研究

焼却負担のエネルギー評価や材料焼却時のダイオキシン発生の調査を行った。研究分担グループとの合同研究会を開催した。

G) 燃焼状態の可視化

UL-94 燃焼実験において、材料の燃焼状態を撮影し、デジタルイメージとして取り込み、コンピュータにデータとして保存できるようにした。これにより、実験結果の比較検討を容易にした。

#### (4) 結果

開発対象とした 10 種類のプラスチックについて、

非臭素系難燃材料で平均添加量 4.1wt% レベルにて UL 試験の平均燃焼秒数で 3.12sec から 3.54sec の成績を得た。また非臭素系で新規な触媒などを用いた試験でもプラスチックの平均燃焼秒数で 4.60sec が得られた。

ゴムやプラスチックの一部（ポリプロピレンなど）のものについては燃焼をかなり抑制することができたが、さらなる改善が期待される。

臭素系難燃材料に比較して燃焼過程の発煙・ガスの発生を削減することができた。（定量的結果は写

真および分解試験結果に示す。)

塩素系、臭素系化合物を含まない材料の難燃化によって毒性物質の発生を抑制できた。

難燃剤の添加量を平均として低減し得たとともに、100ppm オーダーの添加で難燃性を向上させることができる例を示した。

高分子の熱分解、コンピューターシミュレーションなどと難燃性の関係を調べ、今後の産業界の応用が可能なレベルに達した。

などの成果を上げた。また本開発調査に参加した企業との検討会、産業上の応用などについて特許出願も含めて貢献した。

### (5) 目的に照らした達成状況と産業界への波及効果

本研究では、開発対象とした10種の汎用またはエンジニアリングプラスチックのうち、エポキシ樹脂を除く9種の材料に対して、数値目標とした添加量5wt%以下、UL-94規格による垂直保持試験で自己消炎時間5sec以下を達成した。非臭素系難燃材料で平均添加量4.1wt%レベルにてUL-94試験の平均燃焼時間で3.12~3.54secの成績を得た。また、非臭素系で新規な触媒等を用いた新規難燃材系においても合成ゴムを除いて平均燃焼時間4.60secが得られた。

難燃剤の添加量を少なくすることでリサイクルしやすく環境に適合する材料となるが、中にはppmオーダーのごく微量の添加量で難燃性を発現する系も見出された。また、火災初期時の比較的低温下では燃焼を阻害して難燃性を発揮し、一方、難燃性プラスチックが廃棄され焼却処分される際の高温下では燃焼を阻害しないという矛盾する性能を実現し得る難燃化メカニズムの基礎的知見が得られた。気相反応で燃焼を抑制する臭素系難燃剤に代わる新しい難燃メカニズムに基づく非臭素系難燃材料では、燃焼時にダイオキシン類を含めCO等の有毒ガスの生成を本質的に抑えることが可能であり、火災時の主要な死亡原因である一酸化炭素中毒等のリスクを減じることが可能となる。

成功要因としては、難燃化のメカニズムとして、当初仮定した架橋反応の促進による材料表面直下での熱分解の抑制から、脱水・脱水素反応による水素の引き抜き、さらには分解を抑制するのではなく徐々に分解させる温度傾斜法に着眼点を柔軟に変更したことが挙げられる。

研究開発手法として、燃焼実験と併せ、モリックマウス法によるコンピューターシミュレーションとの連携、燃焼状態の可視化等の手法を開発し、高分子の熱分解ルートと難燃化の関係を定量的に表現することが出来、これからの難燃材料開発に有効な手法を提案することができた。

難燃性の評価手法として、従来一般的に用いられてきたUL-94規格の垂直保持試験は、自らの熱で燃焼が継続する試験であり、気相反応で燃焼を阻害する臭素系難燃材料に優位な結果を与えるため、継続的火源が周囲にある火災の延焼時の難燃性を評価する上では外部から継続的に熱を与えるコーン型の試験方法が必要であることが示唆された。

PPやPSのように炭素と水素のみから成るプラスチックは難燃化が難しく今後さらに研究が必要であり、力学的性質に関しても一部樹脂の劣化に関して検討が必要であるが、共同研究研究会の参加企業等において実用化研究を行なうことによって、具体的な新規難燃材料を製品化するための十分な成果を得ることが出来た。

## (6) 研究発表・講演、文献、特許等の状況

### 【研究発表・講演】

1. 那須昭子, 大川朋寛, 丸山宣広, 武田邦彦, “循環型社会におけるマテリアルライフと毒性物質蓄積”, マテリアルライフ学会第5回冬季研究発表会, p.35-36 (2001)
2. 白坂浩明, 清水靖久, 松田成広, 明石潤馬, 清水貴之, 武田邦彦, “高分子への無機物の微細分散による物性と燃焼特性評価”, マテリアルライフ学会第5回冬季研究発表会, p.27-28 (2001)
3. 大川朋寛, 三瓶友広, 左右田智宏, 那須昭子, 武田邦彦, “熱エージング領域の微量熱分解生成物の研究”, マテリアルライフ学会第5回冬季研究発表会, p.23-24 (2001)
4. 武田邦彦, “難燃材料を切り口とした21世紀の高分子材料と社会(招待講演)”, 高分子学会第19回千葉地区活動若手セミナー(招待) (2001)
5. 松田成広, 白坂浩明, 今泉公夫, 村田清, 武田邦彦, “シリカ/無機塩固体混合物の凝集・分相過程”, 資源・素材学会平成13年度春季大会, p.155-156 (2001)
6. 那須昭子, 大川朋寛, 丸山宣広, 武田邦彦, “循環材料中の毒性物質の蓄積と拡散について”, 資源・素材学会平成13年度春季大会, p.144-145 (2001)
7. K. Nasu, T. Tsuchiya, K. Takeda, “Poison Accumulation in Recycling Society”, International Symposia on Materials Science for the 21st century (ISMS-21), p.65-66 (2001)
8. 三瓶友広, 柴田博幸, 左右田智宏, 武田邦彦, “高分子の熱分解挙動と難燃性の関係”, 第50回高分子学会年次大会, p.865 (2001)
9. 白坂浩明, 松田成広, 武田邦彦, “高分子中への粒子微細分散時の難燃性評価”, 第50回高分子学会年次大会, p.864 (2001)
10. 池田泰之, 大川朋寛, 武田邦彦, “超微量添加による高分子材料のトリガー効果に関する研究”, 第50回高分子学会年次大会, p.579 (2001)
11. 那須昭子, 土屋敏明, 大川朋寛, 武田邦彦, “循環材料中に混合発生する毒性物質の蓄積に関する研究”, 第12回マテリアルライフ学会, p.27-28 (2001)
12. 三瓶友広, 武田邦彦, “難燃性を付与したポリマの熱分解の解析”, 第49回質量分析総合討論会, p.174-175 (2001)
13. 武田邦彦, “難燃材料(招待講演)”, 第21回高分子の劣化と安定化基礎と応用講座(招待), (2001)
14. 大川朋寛, 池田泰之, 武田邦彦, “超強酸によるトリガー効果”, 第11回高分子材料シンポジウム, p.26-27 (2001)
15. 那須昭子, 寺田岳文, 大川朋寛, 武田邦彦, “循環型社会における高分子材料中の毒性物質に関する研究”, 第50回高分子討論会, p.3943-3944 (2001)
16. 白坂浩明, 松田成広, 高山圭介, 武田邦彦, “高分子と触媒担持多孔体との熔融混練による粒子微細分散樹脂の難燃性評価”, 第50回高分子討論会, p.3081 (2001)
17. 三瓶友広, 牧田昌幸, 武田邦彦, “難燃剤の存在化におけるポリマーの熱分解の研究”, 第50回高分子討論会, p.1379 (2001)
18. 松田成広, 白坂浩明, 中村拓也, 武田邦彦, “多孔体構造がおよぼす高分子中への分散性と難燃評価”, 化学工学会第34回秋期大会, p.789 (2001)
19. 古園井信行, 三瓶友広, 武田邦彦, “PBT樹脂の複合劣化と自己修復機能における高分子構造変化の分析”, 第6回高分子分析討論会, p.71-72 (2001)
20. 牧田昌幸, 三瓶友広, 武田邦彦, “PBT、PCの難燃性と燃焼温度直下の熱分解分析の諸問題”, 第6回高分子分析討論会, p.103-104 (2001)
21. 粟生夕美子, 大川朋寛, 那須昭子, 武田邦彦, “ポリカーボネートを例にとった高分子材料の微量分解分析と能動トラップ”, 第6回高分子分析討論会, p.145-146 (2001)
22. 越塚朋和, 鈴木正哲, 土屋敏明, 武田邦彦, “モリックマウス法を用いたPBTの熱分解過程のシミュレーション”, 第6回高分子分析討論会, p.101-102 (2001)
23. 中村拓也, 高山圭介, 松田成広, 白坂浩明, 武田邦彦, “高分子・シリカ多孔体ナノスケールコンポジット材料の燃焼特性”, 日本燃焼学会第39回燃焼シンポジウム, p.507 (2001)
24. 土屋敏明, 南谷干城, 武田邦彦, “モリックマウス法による熱分解解析の錯誤の研究”, 第10回ポリマー材料フォーラム, p.171-172 (2001)
25. 牧田昌幸, 三瓶友広, 武田邦彦, “PBTの熱分解と難燃剤との混練による難燃性の研究”, 第10回ポリマ

- ー材料フォーラム, p.147-148 (2001)
26. 松田成広, 白坂浩明, 中村拓也, 武田邦彦, “高分子中への無機有機ナノスケール・ハイブリッド材料の難燃性”, 第 10 回ポリマー材料フォーラム, p.153-154 (2001)
  27. 丸山直広, 土屋敏明, 武田邦彦, “モリックマウス法による PBT の熱分解シミュレーション”, 第 10 回ポリマー材料フォーラム, p.169-170 (2001)
  28. 大川朋寛, 池田泰之, 武田邦彦, “高分子材料のトリガー効果と高分子反応場のスケール”, 第 10 回ポリマー材料フォーラム, p.163-164 (2001)
  29. 高山圭介, 白坂浩明, 三瓶友広, 武田邦彦, “PS/PPE アロイの高分子構造と難燃性の研究”, 第 10 回ポリマー材料フォーラム, p.119-120 (2001)
  30. 白坂浩明, 三瓶友広, 武田邦彦, “脱水素系触媒を用いた高分子材料の難燃化”, 高分子の崩壊と安定化研究討論会, p.19-20 (2001)
  31. 土屋敏明, 鈴木正哲, 武田邦彦, “コンピュータシミュレーションによる縮合系高分子材料の解析”, 高分子の崩壊と安定化研究討論会, p.17-18 (2001)
  32. 武田邦彦, “トリガー効果の理論”, ハイテクリサーチセンターシンポジウム (基調講演), p.1-22 (2001)
  33. T. Tsuchiya, M. Suzuki, T. Koshiduka, K. Takeda, “Comparison of quantitative computer simulation and experiments of thermal degradation of polybutyleneterephthalate by “Molic-Mouse” method”, International Symposium on Analytical Pyrolysis of Polymers, p.47(PB-6) (2002)
  34. K. Takeda, T. Sanpei, H. Shirasaka, “Quantitative analyses of polycarbonate, polybutyreneterephthalate and polystyrene by TGA-MS analysis and computer simulation”, International Symposium on Analytical Pyrolysis of Polymers, p.69(PD-6) (2002)
  35. T. Ohkawa, T. Ohba, K. Takaya, K. Takeda, “Analysis of thermal degradation of polyphenylene-ether and actively restored reactions by living-body like reactions”, International Symposium on Analytical Pyrolysis of Polymers, p.58(PC-6) (2002)
  36. A. Nasu, T. Ohba, K. Takaya, K. Takeda, “Analysis of generation of poison in polymers during thermal degradation processes and the Circulation in Japanese society”, International Symposium on Analytical Pyrolysis of Polymers, p.36(PA-6) (2002)
  37. 那須昭子, 寺田岳文, 大場大司, 武田邦彦, “毒性物質の発生・混入・蓄積による循環材料寿命の研究”, マテリアルライフ学会第 6 回冬季研究発表会, p.39-40 (2002)
  38. 大川朋寛, 大場大司, 池田泰之, 武田邦彦, “高分子材料のトリガー効果とマテリアルライフ”, マテリアルライフ学会第 6 回冬季研究発表会, p.37-38 (2002)
  39. 越塚朋和, 鈴木正哲, 土屋敏明, 武田邦彦, “ポリブチレンテレフタレート熱分解におけるシミュレーションと実験の誤差”, 第 51 回高分子年次大会, Vol.51, No.3, p.502 (2002)
  40. 大場大司, 那須昭子, 武田邦彦, “高分子の劣化と物質循環における毒物”, 第 51 回高分子年次大会, Vol.51, No.5, p.1086 (2002)
  41. 高山圭介, 牧田昌幸, 武田邦彦, “エチレン・ビニルアルコール共重合体の熱分解と難燃性”, 第 51 回高分子年次大会, Vol.51, No.4, p.845 (2002)
  42. 武田邦彦, “組織活量の理論構築とトリガー効果の研究”, ハイテクリサーチセンター報告, p.123-166 (2002)
  43. 武田邦彦, “高分子の燃焼と難燃化”, 第 22 回高分子の劣化と安定化基礎と応用講座, p.38-43 (2002)
  44. 武田邦彦, “リサイクル社会における有害物質の蓄積と循環エネルギー”, 第 8 回熱・電気エネルギー技術シンポジウム p.kou31-38 (2002)
  45. T. Ishikawa, N. Matsuda, K. Takeda, “Effect of Thermal Degradation Routes of Polymer on Flame Retardancy”, IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer science and Technology(IUPAC-PC2002), (2002)
  46. T. Tsuchiya, M. Suzuki, K. Takeda, “Computer Simulation to calculate Probability of Each Route in Thermal Degradation of Polymer”, IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer science and Technology(IUPAC-PC2002), (2002)
  47. A. Nasu, T. Ohba, K. Takeda, “Poisonous Substances in Polymer and Accumulation in Recycling Society”, IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer science and Technology(IUPAC-PC2002), (2002)

#### 【文献】

1. 今泉公夫, 松田成広, 武田邦彦, “ シリカ / 無機塩系およびチタニア / 無機塩系における凝集・分相過程 ( 1 ) ~ 状態変化の過程 ~ ”, 資源素材学会誌 ( 「 資源と素材 」 ), vol.117, No.8, p.665-670 (2001)
2. 今泉公夫, 松田成広, 武田邦彦, “ シリカ / 無機塩系およびチタニア / 無機塩系における凝集・分相過程(2) - シリカ / 無機塩系固体状態における分散安定性と成分組成の影響 - ”, 資源素材学会誌 ( 「 資源と素材 」 ), vol.118, No.3.4, p.202-205 (2002)
3. 那須昭子, 石川朝之, 土屋敏明, 武田邦彦, “ 家電,OA 製品を中心とした工業製品の循環と国際貿易 ”, 開発技術学会誌, vol.8, p.37-51 (2002)
4. 那須昭子, 行本正雄, 石川朝之, 大場大司, 武田邦彦, “ 循環型社会における有害物質の蓄積と浄化 ”, 化学工学論文集, .印刷中, (2002)
5. K. Imaizumi, N. Matsuda, K. Takeda, “ Coagulation/Phase Separation Process in the Silica/Inorganic Salt and the Titania/Inorganic Salt Systems (1) -Observation of State Transformation- ”, Journal of Material Science (2002)
6. T. Ishikawa, T. Ohkawa, M. Suzuki, T. Tsuchiya, K. Takeda, “ Semi-quantitative analysis of thermal degradation of polypropylene ”, Journal of Applied Polymer Science (2002)
7. T. Koshiduka, T. Ohkawa, K. Takeda, “ Computer Simulation of Thermal Degradation of Poly(butylene terephthalate) and Analytical Problems of TPA in the Scission Products ”, Polymer Degradation and Stability (2002)
8. N. Matsuda, H. Shirasaka, K. Takayama, T. Ishikawa, K. Takeda, “ Thermal Degradation and Flame Retardancy of Ethylene-Vinylalcohol Copolymer blended with Ammonium Polyphosphate ”, Polymer Degradation and Stability (2002)

#### 【特許等】

- 1) 特願平 11-340396 ( 樹脂複合組成物、難燃性材料及びこれらの製造方法 )
- 2) 特願 2001-306171 ( 難燃性組成物 )

#### 【その他の公表 ( プレス発表など )】

##### 実施者主催の学会開催

1. 第 8 回研究会 日本難燃工学会、2001.1.18
2. 第 9 回研究会 日本難燃工学会、2001.7.27
3. 第 10 回研究会 日本難燃工学会、2002.1.17