

PVC 電線用アンチモンフリー絶縁材料の難燃化技術の開発

Study of Antimony-Free PVC Insulation Material for Flame-Retardant Wires

阿部 大輔*
Daisuke Abe

菊池 龍太郎*
Ryutaro Kikuchi

中山 明成*
Akinari Nakayama

電線用の PVC コンパウンドには難燃剤として三酸化アンチモンが使われている。アンチモンはレアメタルであり、鉱石の産地も偏在するため、調達リスクがある。そこで、本材料を使わずに PVC を難燃化する技術を開発した。PVC の熱分解では、主に吸熱反応の脱塩化水素反応が起こる。本反応が 200℃付近では抑制され、400～600℃の燃焼温度域では効率的に進行するように、複合金属水和物を添加した。これにより、吸熱反応と炭化層の形成が促進され、難燃化を実現した。

開発材料を用いた電線は UL 規格 758, Style1007 に合格し、機器用電線に実用化している。

Antimony trioxide (ATO) is contained in most PVC compounds for electric wire insulations as a flame retardant. Antimony ore, a rare metal, is mostly located in a specific region. To deal with risks in its supply chain, authors developed ATO-free, flame-retardant PVC.

In order to utilize cooling and char forming effect of PVC degradation reaction at combustion temperature of 400-600℃ for flame retardancy, that reaction is suppressed to around 200℃. A specific metal hydrate worked well for this purpose.

The developed wire is UL758 Style1007 certified, and applied to electronic appliances.

● Key Word : アンチモンフリー, 難燃性, 電線

● Production Code : UL1007 TR-64 LF

● R&D Stage : Mass-production

1. 緒言

レアメタルは多くの素材、デバイスに特長な機能をもたらす基本材料として活用されている。電線・ケーブル分野においては、主要な絶縁被覆材のひとつであるポリ塩化ビニル (PVC: Polyvinyl chloride) の難燃剤として、レアメタルのアンチモンを原料とする三酸化アンチモン (ATO: Antimony trioxide) が使用されている。ATO はハロゲン元素 (PVC 中の塩素) の存在下で非常に優れた難燃効果を発揮する。

一方で、ATO においてもレアメタル全体の傾向である希少性や産地の偏在に起因する調達リスクが懸念されている。2009～2014 年のアンチモン地金の市場価格推移では、2 年で 3 倍近くまで上昇した時期があり、今後も価格変動、

高騰のリスクがある。

また、アンチモンは環境や人体に対する悪影響への懸念から、1988 年 EN71 (玩具の安全性に関する欧州規格) において有害な重金属として登録されるなど使用が控えられる傾向にある。例えば、ATO は皮膚や粘膜に対する弱い刺激性が認められ、日本では劇物に指定されている。また、国際がん研究機構は発がん性リスク一覧で ATO をグループ 2B 「ヒトに対して発がん性が疑われるレベル」に分類している¹⁾。

本開発の目的は、こうした背景から、ATO を含有することなく、難燃性や十分な耐熱性を有し、耐寒性や押出成形性、電気特性に優れる環境に配慮した PVC 電線を提供することにある。

* 日立金属株式会社 電線材料カンパニー

* Cable Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.

2. PVC の難燃化と熱分解機構

2.1 高分子の難燃化機構

図1に固体材料の燃焼サイクルを示す。燃焼反応は気相で起こるものであり、固体材料の燃焼は熱分解して生成した可燃ガスが気相に供給され、これが酸素と反応することで起こる。反応場に熱、可燃ガス、酸素の3要素のいずれかが不足すれば燃焼は継続しない。

高分子材料の難燃化機構は以下のように分類される。

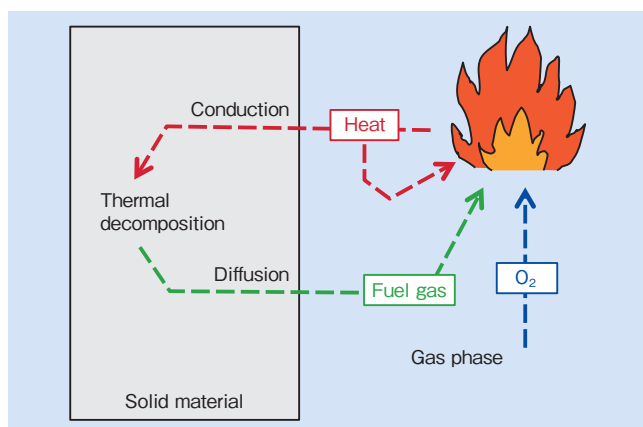


図1 固体材料の燃焼サイクル
Fig. 1 Combustion cycle of solid materials

気相での作用（燃焼の3要素の供給を抑制）

- (1) 燃焼反応を推進するヒドロキシラジカル等の活性ラジカル種の捕捉による燃焼発熱の抑制
- (2) 不活性ガスの発生、滞留による可燃ガスや酸素の遮断または希釈

固相での作用（熱分解を抑制）

- (3) 吸熱反応による温度上昇抑制
- (4) 表面での炭化層や発泡層形成による内部への熱伝導抑制

2.2 PVC の難燃化機構

PVCは、それ自体は硬く脆いものの、先述(1)の難燃効果を示す難燃性樹脂として分類される。しかし、電線材料として使用するためには、可燃性の可塑剤を添加して柔軟性を付与する必要がある、低下する難燃性を補わなければならない。ATOはハロゲン元素の共存下で(1)、(2)を中心とした効果によりPVCの難燃剤として高い効果を発揮する²⁾。

2.3 ATO フリー難燃化の考え方

2014年現在、先述した(1)、(2)の効果についてATOに替わる化合物は見出されていない。そこで著者らはATOを用いずにPVCを難燃化するには、上記(3)吸熱反応と(4)炭化層形成の作用を強化することとした。そのために、燃焼の前段階で、約200℃から始まるPVCの熱分解を抑制し、燃焼温度域(400～600℃)に達した後に一気に熱分解が進むようにし、固相での熱分解を抑制することとした。その具体的な方法を以下に述べる。

図2にPVCの主な熱分解機構である脱塩化水素(HCl)反応の機構を示す。PVCは主鎖のC-C結合より側鎖のC-H結合、C-Cl結合が切れやすい。しかも、一度HCl脱離が起こりC=C結合ができると、それに隣接するアリル位のC-Cl結合は弱くなるので、ClとHの脱離が起き、以下、連鎖的にHCl脱離が進行する。

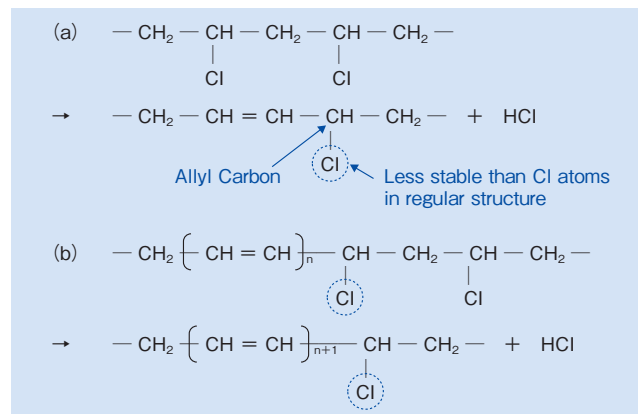


図2 PVCの脱塩化水素反応機構

(a) 開始反応 (b) 連鎖反応

Fig. 2 Reaction scheme of dehydrochlorination of PVC

(a) initiation reaction (b) chain reaction

実際のPVCの燃焼時の分解生成物は、樋口らによる詳細な分析が報告されている³⁾。その報告によると、250～350℃域での塩化水素脱離およびポリエンの開裂・環化反応により芳香族化合物が検出され、さらに350～600℃域での芳香族化合物と塩化水素ガスの反応により各種塩素含有化合物類が検出されている。表1に600℃におけるPVCの熱分解生成物を示す。HClをはじめとして、炭化水素類、芳香族類の多くの可燃物で構成されている。

表1 不活性ガス中でのPVCの熱分解生成物(600℃)³⁾

Table 1 By-products from PVC at 600°C in inert gas

Specific types	Example of compound	Composition ratio (wt%)
Hydrogen chloride		39.7
Hydro carbons	Ethylene, Pentadiene, Hexane, etc.	2.4
Aromatic compounds	Benzene, Toluene, Styrene, Naphthalene, etc.	54.9
Chlorinated compounds	Chlorobenzene, Dichlorobenzene, Dichloromethane, etc.	3.0

ATOフリーでATO同等の難燃性を発現させるため、汎用の軽金属水和物に吸熱温度域の広い複合金属水和物を併用することを考えた。すなわち、図3のTG-DTA (Thermogravimetry-differential thermal analysis; 熱重量分析)で観察される200℃付近から起こる脱HCl連鎖反応を汎用の軽金属水和物の吸熱反応により抑制することでPVCの分解を遅延させる。さらに350～500℃の芳香族類、塩素化合物類の生成温度域に対しても複合金属水和物の300～450℃での吸熱反応を利用する方法をとった。これにより、燃焼温度域(400～600℃)でのPVCの効率的な脱HClによる吸熱反応をめざした。

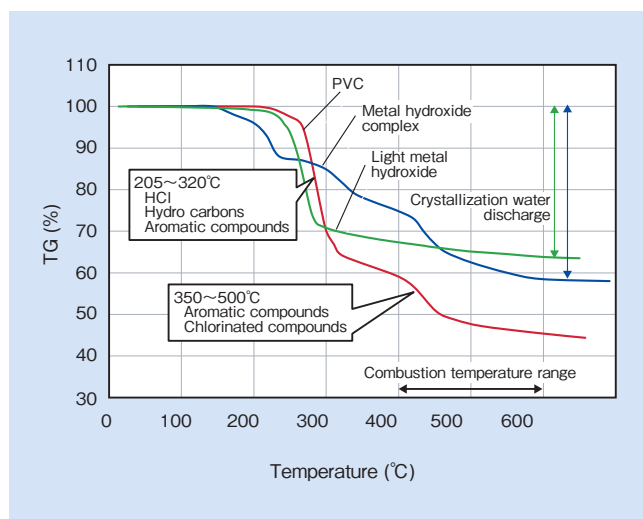


図3 PVCと複合金属水合物のTG曲線
Fig.3 TG curves of PVC and metal hydroxides

表2に本検討で使用する原材料とその効果を示す。表2記載の組成以外は、耐熱可塑剤を使用し、十分な耐寒性を有する添加量とした。また、低下する電気特性は絶縁向上剤としてAl/Si系無機複合化合物の添加で補った。

表2 難燃剤に適用した材料とその効果
Table 2 Materials and its effect for flame retardants

Material	Effect
Metal hydroxide complex	PVC degradation temperature range : endothermic reaction and trapping generated HCl
Fatty acid zinc salt	PVC combustion temperature range : accelerating HCl emission
Light metal hydroxide	Synergetic endothermic reaction

3. 実験方法

3.1 難燃性と耐熱性の検証方法

難燃性を検証する方法としては、酸素指数やコーンカロリメーター等があるが、経験上電線形状の場合相関しないことが多い。このため、今回は、表3の仕様の電線を作製しUL規格垂直一条燃焼試験(Vertical wire flame test; VW-1)に相当する図4の試験方法にて検証した。具体的には、燃焼炎の中心となる(a)の箇所、燃焼炎先端部(b)、非燃焼部(c)の温度を計測した。温度の確認は、最初の着火15秒値で実施した。

また耐熱性の検証には、図5に示すJISK 6723準拠の熱安定性試験を行い、コンゴレッド紙の変色までの時間を

表3 燃焼試験に供した電線の仕様
Table 3 Specification of wires for flame tests

Component	Material	Diameter	Construction
Conductor	Tin plated copper	0.94 mm	Stranding 26/φ0.16 mm
Insulation	PVC	1.78 mm	Thickness 0.41 mm

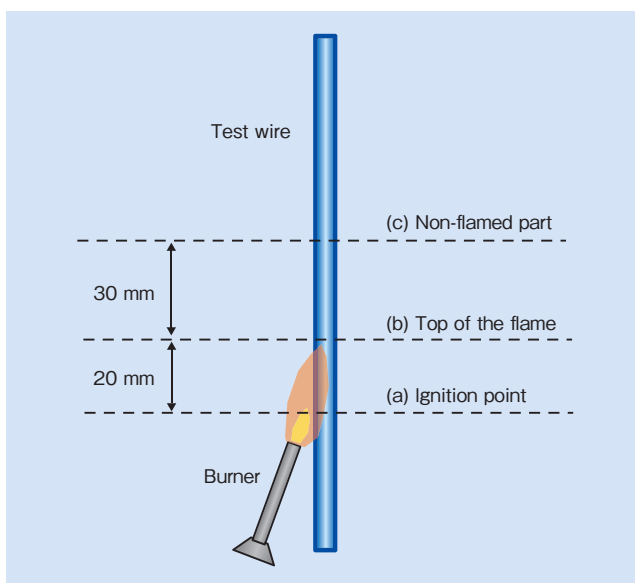


図4 VW-1を模擬した試験
Fig.4 Examination which imitated VW-1 (vertical flame test)

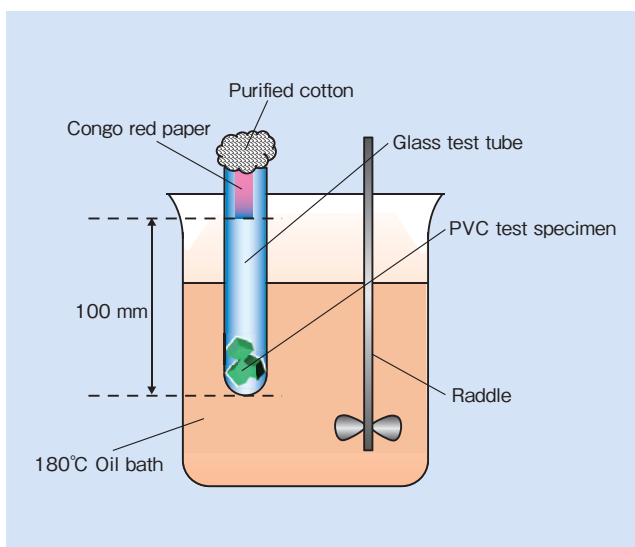


図5 熱安定性試験方法
Fig.5 Test method of thermal stability

測定した。これは、180°CでPVCから脱離した塩化水素によりコンゴレッド試験紙が青色に変色する時間から、熱安定性を評価する方法である。

3.2 配合検討

検討した絶縁材料は、PVC、可塑剤、安定剤、絶縁向上剤を適宜配合した混和物に、難燃剤として表4の化合物を添加したものとした。これらの添加量を変量した2種のPVC混和物を作製した。

表4 難燃剤の組成 (wt%)
Table 4 Formulation of flame retardants (wt%)

Ingredient	Formulation No.1	Formulation No.2
Metal hydroxide complex	2.3	8.2
Light metal hydroxide	0	3.9

4. 実験結果

4.1 燃焼温度と配合組成の関係

図6に各試作電線の燃焼試験時における電線各部位の表面温度の測定結果を示す。複合金属水和物添加量の低い配合 No.1 は燃焼時の電線表面温度が全般的に高い値を示したのに対し、配合 No.2 においては (a) 部で No.1 に対して 100℃ 以上燃焼温度を低温化できていることがわかった。燃焼温度と脱塩酸挙動の関係を明らかにするため、図6における各電線試料の燃焼実験後、(a)、(c) 部の PVC 絶縁体の元素分析を行った。塩素と炭素の重量比を算出した結果を図7に示す。燃焼温度が高いほど塩素含有量が低く、400℃を超えた領域で著しい脱塩酸が生じていることが確認された。(a) 点で比較すると、配合 No.2 の方が No.1 より脱塩酸が抑制されている。

これは、難燃剤添加量の影響で、PVC 分解開始温度域では、複合金属水和物ならびに軽金属水和物が脱塩酸抑制

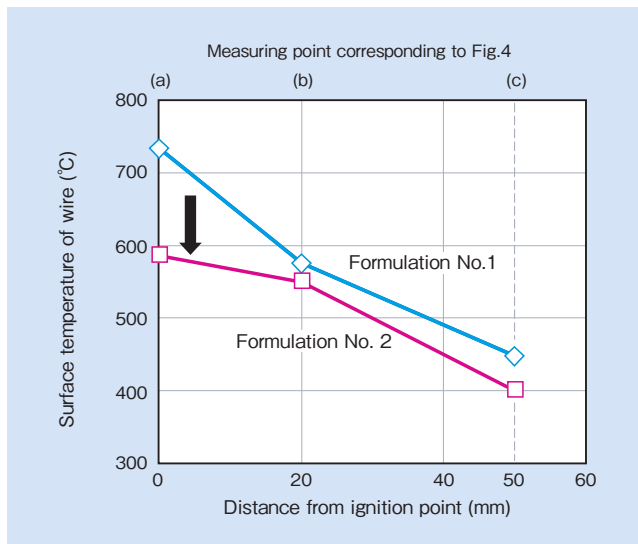


図6 燃焼試験での試料表面の到達温度

Fig. 6 Surface temperature of samples during flame tests

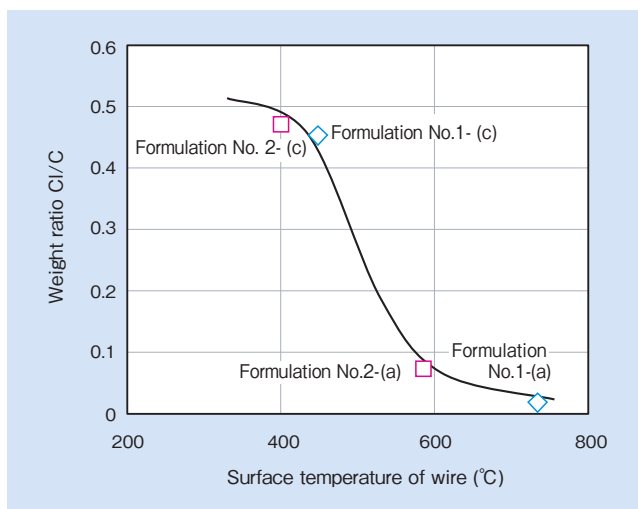


図7 燃焼時の電線表面温度と塩素量の関係
(燃焼部位は図4の(a)(c)に基づく)

Fig. 7 Relationship between surface temperature in combustion and chlorine content (measuring points are shown as “(a) (c) in fig.4”)

剤として効果的に働き、燃焼温度域ではPVCの有効な脱塩酸促進による吸熱反応が効果的に作用したことを示唆している。

4.2 熱安定性と配合組成の関係

表5にPVC混和物配合 No.1、配合 No.2の熱安定性試験結果を示す。180℃における熱安定性が2倍以上に向上した。これは金属水酸化物の吸熱反応が、熱分解温度域での脱HClを抑制したことによるものである。

表5 熱安定性試験結果

Table 5 Thermal stability test result

Sample	Thermal stability (min)
Formulation No.1	128
Formulation No.2	272

4.3 電線の燃焼試験

複合金属水和物の添加量を変量した配合による先述の構造の電線を作製し、VW-1燃焼試験を実施した。VW-1燃焼試験はバーナーの炎を15秒着火、15秒休止を5回繰り返し、残炎が60秒を超えずに自己消炎することが合否判定の基準となる。

結果を図8に示す。十分な裕度を持って燃焼試験に合格する複合金属水和物の添加量が見出された。

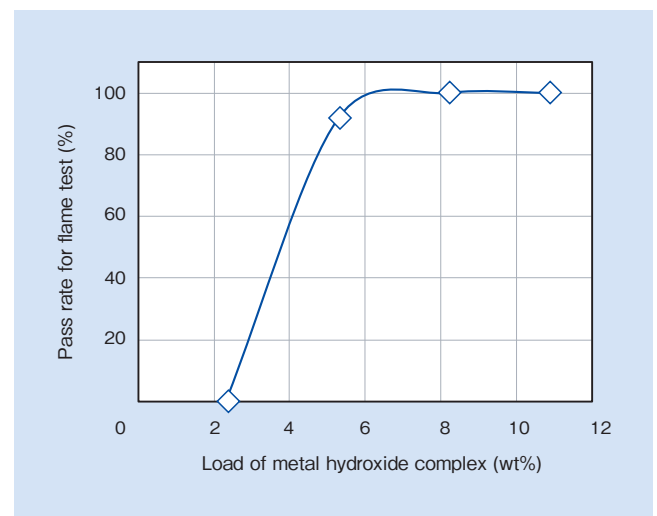


図8 VW-1 燃焼試験結果

Fig. 8 Result of VW-1 flame test

5. 開発材料の実用特性

5.1 耐候性

図9に開発材料とアンチモン含有の従来材料の耐候性試験後の外観を示す。従来材料は紫外線劣化である微小クラックが発生しているが、開発材料は表面平滑性を保持していることが確認された。

耐候性試験は紫外線、熱、水による材料の劣化を評価するものである。紫外線によるPVCの劣化機構は、熱と同様に、主に脱HCl反応(図2)であり⁴⁾、開発材料が耐候性において、従来材料より優れていることを示している。

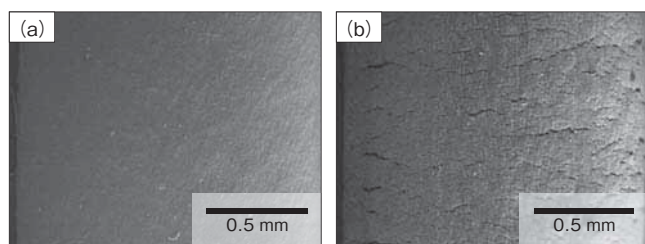


図9 耐候性試験後の試料表面のSEM像
紫外線（メタルハライドランプ 1.5 kW/m², 111 h 照射）
(a) 開発品（アンチモンフリー）(b) 従来品（アンチモン含有）
Fig.9 Scanning electron micrographs of surfaces of samples after a weathering test
UV light exposure (metal halide lamp 1.5 kW/m², 111 h)
(a) developed material (ATO free) (b) conventional (ATO loaded)

図10に耐候性試験前後のX線元素分析法（EDX: Energy dispersed X-ray analysis）による塩素残存量を示す。従来のATO含有電線が55%なのに対し、開発材料は、

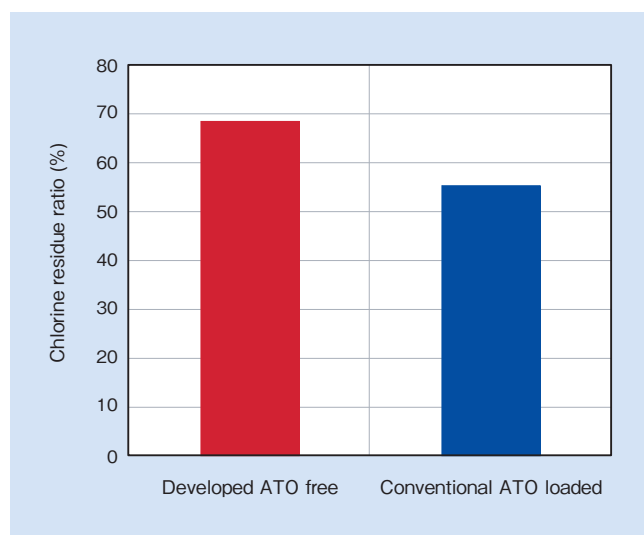


図10 耐候性試験後の塩素残存量の比較（EDX 分析）
Fig.10 Comparison of residual chlorine after weathering test (EDX analysis)

PVC中の塩素残存率が69%と高く、紫外線による脱塩酸が抑制されている。開発材料は難燃性に加え、耐候性にも優れることが明らかとなった。

5.2 電線の特性

開発材料を用いた電線の特性を表6に示す。UL (Underwriters laboratories inc.) 規格 758, Style1007に規定された電気特性、耐熱性など全項目試験を満足する結果が得られた。

製品外観写真を図11に示す。各色ラインナップは完了しており、全色外観も良好である。



図11 耐熱PVCワイヤー 製品外観
Fig.11 Appearance of heat resistant PVC wires

表6 開発した絶縁体材料を用いたアンチモンフリー電線（一例（UL 1007 20AWG））の特性

Table 6 Properties of one of electric wire products with developed ATO free insulation materials (UL1007, 20AWG)

Item	Test condition	Requirement		Result
Withstand voltage	2 kV, 1 min	No break down		Passed
Insulation resistance	20℃	Insulation resistance (MΩ・km)	≥10	1,200
Tensile properties	20℃	Tensile strength (MPa)	≥10.3	18.9
		Elongation at break (%)	≥100	157
Heat aging	113℃, 168 h	Retention of tensile strength (%)	≥70	108
		Retention of elongation at break (%)	≥65	94
Heat deformation	121℃, 1 h, 250 g	Rate of decrease in insulation thickness (%)	≤50	21.7
Heating after winding	121℃, 1 h twice diameter X 6turns	Appearance of wire	No crack	Passed
Winding after heating	113℃, 168 h twice diameter X 6turns	Appearance of wire	No crack	Passed
Low temperature winding	-10℃, 4 h twice diameter X 6turns	Appearance of wire	No crack	Passed
Flame test	VW-1	Burning time of remaining flame (sec)	≤60	0

6. 結 言

PVC の熱分解では、主に吸熱反応の脱塩化水素反応が起こる。200℃付近で起こるこの反応を複合金属水和物と軽金属水和物添加で抑制し、400～600℃域で効率的に進行するよう添加割合を最適化した結果、アンチモンを用いなくとも難燃化できる PVC 材料を開発した。また、開発した処方がある PVC 材料の耐候性向上にも有効であることを確認した。

開発材料を用いた電線は UL 規格 758, Style1007 に合格し、機器用電線に実用化している。

引用文献

- 1) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Classifications Group Order, IARC, p10 (1989)
- 2) 西沢:ポリマーの難燃化, 大成社, p.50 (1988)
- 3) 樋口, 外:日本質量分析学会誌, vol.47 (1999), No.6, p.364
- 4) 古谷:ポリ塩化ビニル樹脂, 日刊工業新聞社, p.112 (1972)



阿部 大輔

Daisuke Abe

日立金属株式会社
電線材料カンパニー
電線統括部



菊池 龍太郎

Ryutaro Kikuchi

日立金属株式会社
電線材料カンパニー
電線統括部



中山 明成

Akinari Nakayama

日立金属株式会社
電線材料カンパニー
電線統括部