

ポリプロピレンの難燃化に及ぼすゼオライトの添加効果

山岸 暢

Effect of Zeolite on Flame Retardant of Polypropylene

Tohru YAMAGISHI

抄 録

環境負荷の少ないプラスチックの難燃化の方法として、イントメッセント系難燃剤について検討した結果、ポリプロピレンにポリリン酸アンモニウム、ペンタエリスリトール、ゼオライトを複合添加する方法が難燃化に有効であることが明らかになった。

キーワード：プラスチック，ポリプロピレン，ゼオライト，難燃剤，イントメッセント

1. はじめに

建材や生活用品等の私達の身近なものに難燃性の材料を用いることは、火災を防止するために非常に有効な手段である。難燃性のプラスチック製品は、難燃剤を添加することにより難燃化されているが、難燃剤の多くは有害性が疑われており、WEEE（廃電気電子機器指令）やRoHS（電気電子機器に含有する有害物制限指令）等でEUを中心に化学物質に対する規制が進む中で、国内でも一部の難燃剤に関し法的な管理が定められ今後さらなる規制の拡大が予想されるため、環境負荷の少ない難燃化技術の開発が望まれている。

最近、安全性の高い難燃化の手法としてイントメッセント系難燃剤が検討されている。これは燃焼時に形成される炭化層に断熱効果を持たせるため炭化層を泡状にして膨張させるもので、膨張層の表面が炭化しているので燃焼の進行が抑制される。イントメッセント系難燃剤として一般的なのは、炭化層形成のためにポリリン酸アンモニウム等のリン化合物を添加し、さらに炭化・発泡効果を向上させるため炭化促進剤や発泡促進剤を併用する方法である。

ゼオライトは一般には石油の接触分解反応触媒に用いられ、主反応はパラフィン系炭化水素のC-C結合の開裂によるパラフィンとオレフィンへの分解であるが、同時にオレフィンや芳香族の重合によるコーク生成反応（炭化反応）も発生する^{1,2)}。

本報では、イントメッセント系難燃剤に及ぼすゼオライトの炭化促進効果を調査し、有害性の少ない難燃性プラスチックの材料構成について検討した。

2. 試験方法

2.1 材料

プラスチックとしてポリプロピレン（PP）（J721GR、(株)プライムポリマー）を用いた。ポリリン酸アンモニウム（APP）としてTERRAJU C-30（ブーデンハイム社）を用いた。ペンタエリスリトール（PER）としてキング化学(株)の試薬（純度95%以上）を用いた。ゼオライト（ZE）として、とかちゼオライト（モルデナイト、(株)共成レンテム）、モルデナイト（新東北化学工業(株)）、クリノプチロライト（仁木ゼオライト）、合成ゼオライト（モルデナイト、和光純薬工業(株)）を用いた。

2.2 試験片の作製

PPと各添加剤をプラスチックオーダー（PL-2000、ブラベンダー社製）を用いて設定温度200℃で熔融混練・複合化し、加熱プレスで厚み2mmの平板に成形した後、幅13mm長さ125mmの短冊状の試験片に切削加工した。

2.3 物性評価方法

難燃性は、JIS C 60695-11-10 耐火性試験のA法水平燃焼試験の線燃焼速度で評価した。加熱時の熱特性はTG-DTA（示差熱-熱重量同時測定、(株)日立ハイテクサイエンス）で評価した。加熱時の熔融特性はフローテスター（CFT-500D、島津製作所(株)）で評価した。

事業名：経常研究

課題名：低環境負荷型難燃性高分子系複合材料の開発
（平成22～24年度）

3. 試験結果および考察

3.1 ポリリン酸アンモニウムによる難燃化

図1にPPへのAPPの添加率と線燃焼速度の関係を示した。PPのみでは、20mm/min以上の速度で燃焼するが、APPの添加率が増加すると線燃焼速度は減少し、40wt%以上の添加率で着火しなくなった。

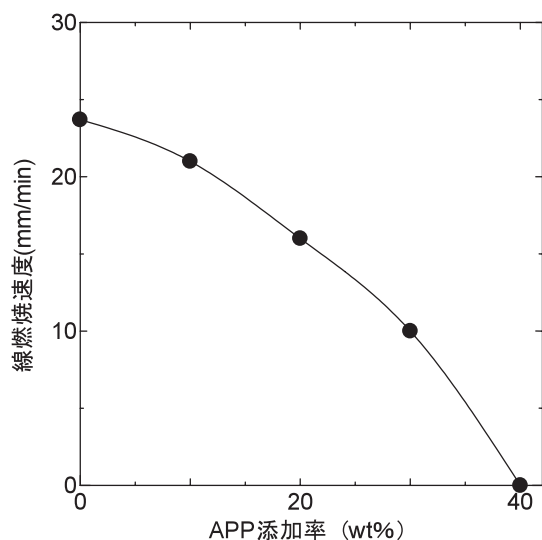


図1 APP添加率と線燃焼速度の関係

添加率が大きくなるに従い、このピークは小さくなった。またPPのみでは350~400°Cの範囲のピークは無かったが、APPの添加により発熱ピークが発生し、添加率が大きくなるに従い、ピークが大きくなった。250~300°Cの範囲では熱分解・燃焼反応が進行し、350~400°Cの範囲では炭化反応が進行するものと考えられる。PPへのAPPの添加による炭化反応の促進効果が明らかになった。

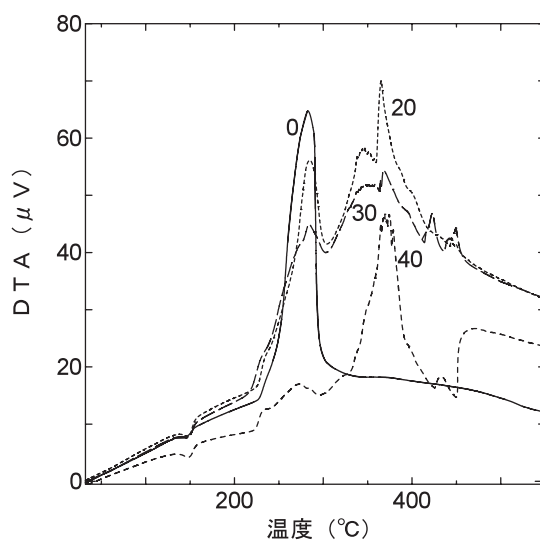


図3 APP添加率とDTAの関係

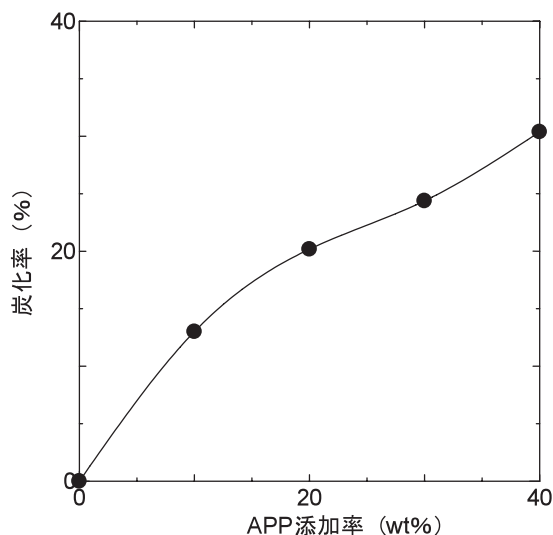


図2 APP添加率と炭化率の関係

図2にPPへのAPPの添加率と炭化率の関係を示した。TG-DTAによりair雰囲気では10°C/minの速度で昇温し、550°Cに到達したときの残渣分を炭化率とした。APPの添加率が増加すると炭化率は増加し、40wt%の添加率では約30wt%の炭化率になった。難燃化には燃焼時に30wt%以上の炭化が必要である。

図3にAPPの添加率とDTAの関係を示した。PPのみでは250~300°Cの温度範囲に大きな発熱ピークがあり、APPの

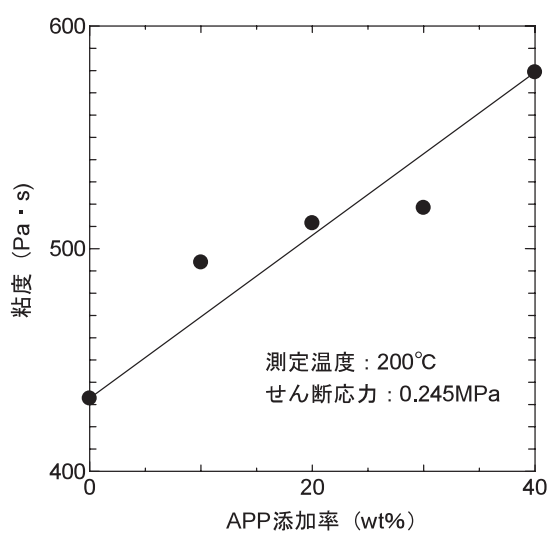


図4 APP添加率と熔融粘度の関係

図4にPPへのAPPの添加率と熔融粘度（測定温度：200°C、せん断応力：0.245MPa）の関係を示した。APPの添加率が増加すると熔融粘度は増加した。粘度の増加は成形加工性を低下させるため、添加剤の添加率の低減を検討する必要がある。

3.2 ペンタエリスリトールの添加効果

PP本来の物性の保持を目的とし、難燃化に必要な添加剤の添加率の低減のため、炭化発泡促進剤としてPERを選定しAPPとの複合効果を検討した³⁾。

図5にPP/APPを70/30の重量比で複合化した試験体へのPERの添加率と線燃焼速度の関係を示した。PERの添加率が増加すると線燃焼速度は減少し、5wt%以上の添加率で着火しなくなった。この配合処方ではPPの割合は67wt%であった。

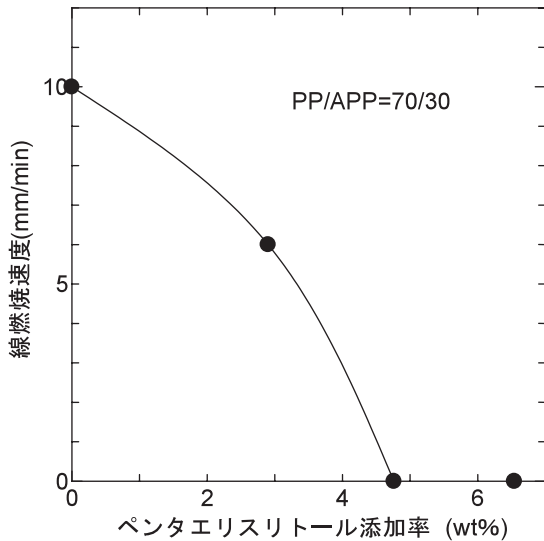


図5 PER添加率と線燃焼速度の関係

さらなるPPの割合の増加の検討のため、PP/APPを90/10の重量比で複合化した試験体へのPERの添加率と線燃焼速度の関係を調べた結果を図7に示した。PERの添加率が増加すると線燃焼速度は減少し、約20wt%以上の添加率で着火しなくなった。この場合の複合材中に占めるPPの割合は約75wt%であり、PP/APPの複合比率が80/20の場合と変わらないため、PP/APP/PERの複合化でこれ以上複合材中のPPの割合を増加させるのは不可能であることが明らかになった。

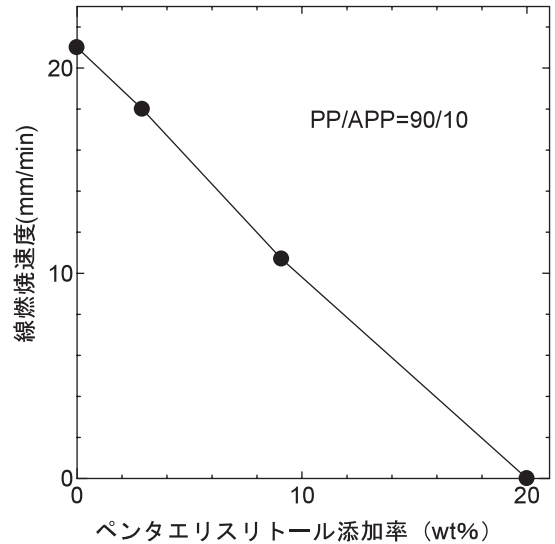


図7 PER添加率と線燃焼速度の関係

さらなるPPの割合の増加の検討のため、PP/APPを80/20の重量比で複合化した試験体へのPERの添加率と線燃焼速度の関係を調べた結果を図6に示した。PERの添加率が増加すると線燃焼速度は減少し、7wt%以上の添加率で着火しなくなった。この複合化処方ではPPの割合は約75wt%であった。

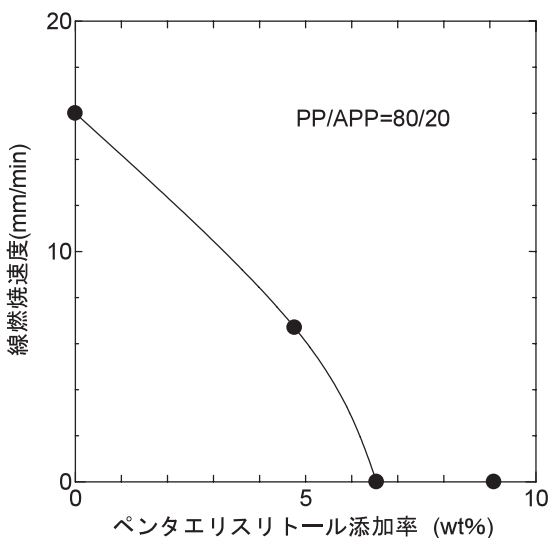


図6 PER添加率と線燃焼速度の関係

3.3 ゼオライトの添加効果

PP本来の物性の保持を目的とし、難燃化に必要な添加剤の添加率のさらなる低減のため、ZE, PER, APPの複合効果を検討した。

図8にPPのみの場合と、PPにZE（とちかちゼオライト）を30wt%添加した場合のDTAを示した。PPのみの場合の250～

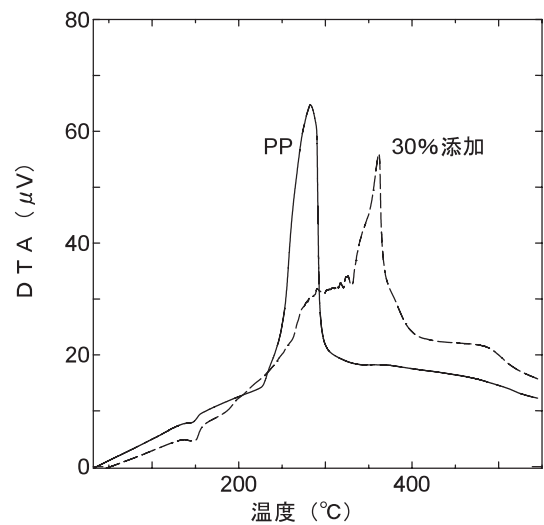


図8 ZEの添加によるDTAの変化

300℃の温度範囲の大きな発熱ピークは、ゼオライトの添加によりほとんどなくなり、さらに350~400℃付近の発熱ピークが発生した。ゼオライトによる炭化促進効果が確認された。

図9にPPへのゼオライトの添加率と炭化率の関係を示した。ゼオライトの添加率が増加すると炭化率は増加するが、50wt%の添加率でも炭化率は約12wt%であった。3.1節の結果では難燃化には30wt%以上の炭化率が必要なため、PPにゼオライトのみを添加しても難燃化は不可能であることが明らかになった。

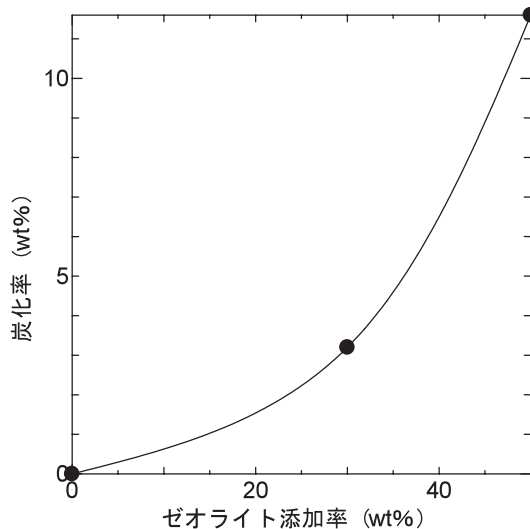


図9 ZE添加率と炭化率の関係

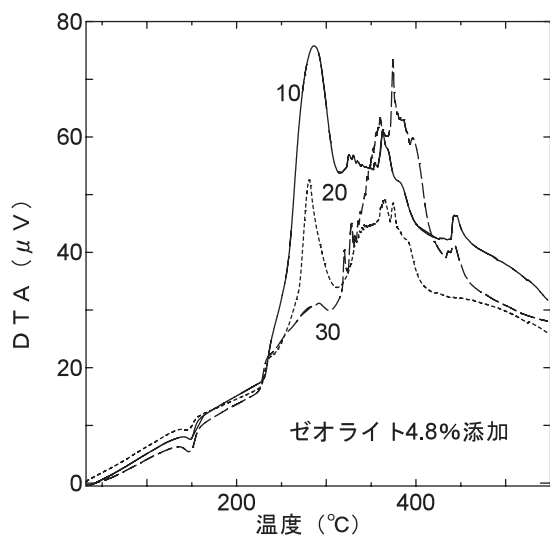


図10 APP添加率によるDTAの変化

図10にPP中へのAPPの添加率を10, 20, 30wt%にし、さらにゼオライトを4.8wt%添加した複合材のDTAを示した。APPの添加率が増えるほど250~300℃の温度範囲の発熱ピークが小さくなるとともに、350~400℃の範囲の発熱ピークが大きくなった。APPとゼオライトを併用することにより炭化が促進されることが明らかになった。

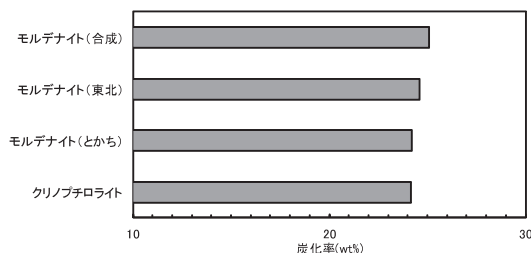


図11 各種ZEの添加による炭化率の比較

図11にPP/APP/各種ゼオライトを70/30/5の比率で複合化した場合の炭化率を示した。各ゼオライトの添加により炭化率はほとんど変わらないため、炭化の促進効果は何れのゼオライトでもほぼ同じであった。しかしこの配合処方では、炭化率は25wt%程度であり、難燃性は十分に得られないため、APPとゼオライトのみの併用では難燃化は困難であった。

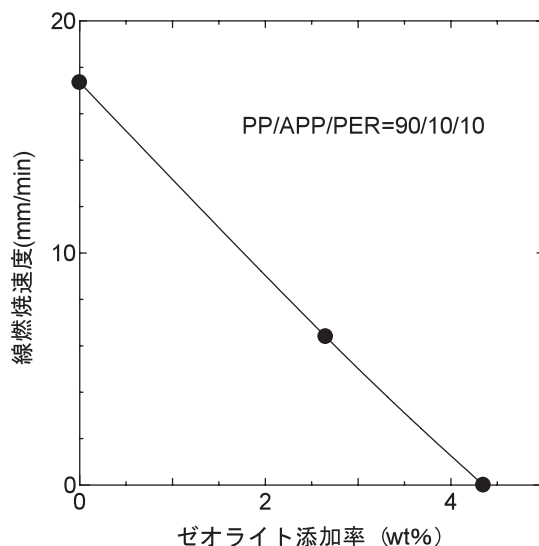


図12 ZE添加率と線燃焼速度の関係

図12にPP/APP/PERを90/10/10の比率で複合化した試験体へのゼオライトの添加率と線燃焼速度の関係を示した。ゼオライトの添加率が増加すると線燃焼速度は減少し、4wt%以上の添加率で着火しなくなった。この配合処方ではPPの割合は79wt%であった。

4. まとめ

PPにAPP, PER, ZEを添加し複合化した材料の難燃特性について検討した結果、次の知見が得られた。

- (1) PPにAPPを40wt%以上添加すると燃焼時に30wt%以上の炭化率が得られ空気中で着火しなくなった。
- (2) PPとAPPの複合材にPERを添加すると難燃化が促進され添加剤の総量が低減された。
- (3) PPとAPPの複合材にZEを添加すると難燃化がさらに促

進され添加剤の総量が約20wt%まで低減された。

以上のことから、APP、PER、ZEを併用したイントメッセント系難燃剤におけるZE添加による難燃性相乗効果が確認された。

謝辞

本研究で複合材の評価に使用したフローテスターは、平成23年度の財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 原 伸宜, 高橋 浩: ゼオライト, 講談社, 143PP., (1975)
- 2) 富永博夫: ゼオライトの科学と応用, 講談社, 193PP., (1987)
- 3) 河原崎政行, 菊池伸一, 平舘亮一, 平林 靖: 高度な難燃性能を有する木質系防火材料の開発, 林産試験場報, Vol. 18, No. 4, (2004)