

高分子物質の難燃化

Flame Retardation of Polymeric Materials

白石 振作*

Shinsaku SHIRAISHI

1. 序 論

“1976年10月5日早朝、二人の男が悪ふざけをしてニューオーリンズマリOTTホテルの18, 30, 39階のホールでロケット花火を打ち上げた。このホールに敷いてあったカーペットが難燃性であったために大惨事を引き起こさずに済んだ”この挿話は難燃性物質の重要性を物語るものの一例として引かれる。¹⁾常識的には信じ難いようなことが、常識的な時に常識的な人間によって行われることはいくらでもみられる。技術は非常識な可能性までも見越して実用化されねばならないと言われるゆえである。人工の絹を目ざした第1号の人造繊維の“シャルドンネの絹”はもともと無煙火薬として使われていたニトロセルロースで作られたものであるがゆえに多くの犠牲者を出した。このような極端な例を引くまでもなく、着衣が燃え易かったがゆえの事故は数多く知られている。

合成高分子に関する科学と技術は、この40年ほどの間に急速な発展を遂げ、われわれの日常生活の隅々に、繊維、プラスチック、塗料など種々の形態をとって入り

込んでいる。ところで、有機物質は本質的に可燃性であり、火災による被害を低減すべく多くの努力がなされてきている。古代エジプトやギリシャにおいてすでに粘土やミョウバンを木綿や木材の難燃性賦与に用いたと言われ、近世では、1821年にGay-Lussacが劇場用カーテンの難燃化処理にリン酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ホウ砂の混合物を開発、また、1902年にはW.H. Perkinsが酸化第二スズを用いる難燃化法を発明した。これら初期の難燃化の対象は、当然のことながら木材や、木綿、麻などのセルロース系繊維に対するものであり、その後も現在に至るまでセルロース系繊維の難燃化法は逐次改良、発展がなされてきている。

ここで、わが国における火災による被害の状況を眺めてみると表1、表2に示すとおりである。このうち、建物火災によるものは、昭和53年度において損害額1237億円、死者1404人、負傷者7590人となっている。その出火原因と経過を図1に示した。この図から見る限り、発火源のエネルギーは比較的小さなものが多く、低エネルギー発火源では着火しないという程度の難燃化でもか

表1 火災による損害額の推移

(昭和44年=100)

年別 区分	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
損害額(百万円)	70,172	83,387	78,570	84,106	113,796	112,306	110,148	160,954	129,393	130,539
指数	100	119	112	120	162	160	157	229	184	186
1件当たり損害額(千円)	1,235	1,305	1,227	1,443	1,557	1,659	1,771	2,583	2,023	1,854
指数	100	107	99	117	126	134	143	209	164	150

消防白書(昭和54年版)

表2 火災による死傷者の推移

(昭和44年=100)

年別 区分	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
死者(人)	1,334	1,595	1,483	1,672	1,870	1,646	1,674	1,648	1,909	1,854
うち放火自殺者(人)	126	145	220	201	284	323	374	446	559	531
指数	100	120	111	125	140	123	125	124	143	139
うち放火自殺者(人)	100	115	175	160	225	256	297	354	444	421
負傷者(人)	9,302	9,725	9,208	9,692	9,789	9,070	8,232	9,365	8,506	8,718
指数	100	105	99	104	105	98	88	101	91	94

消防白書(昭和54年版)

* 東京大学生産技術研究所 第4部

なりの被害が低減され得るものと予測できよう。ただし、この火災原因調査においては、たとえば発火源であるタバコの燃えさしから、何に火が移り、何が有炎燃焼を起し、火災に至ったかが明確でないために、何を難燃化することにより、どれだけの被害を低減できるかを定量的に推算することは困難である。その事情は米国においても同様であるが、米国の Consumer Product Safty Commission の調査によると、じゅうたん、ソファーなどの室内調度品 (upholstered furniture) に着火したために年間 470 ~ 940 人の死者が出ており、そのうちの 75 ~ 85 % がタバコの火が発火源であると推定している。¹ このことは、冒頭にあげた例が誇張でないことを示唆していると言えよう。

火災が人的、物的に多大な損害を与えることは言をまたないが、物的損害は単に被害総額いくらという財産的損害にとどまらず、国家的には膨大な資源的損失であるという観点で眺める必要があり、その意味で、各種有機材料の難燃化手法の開発は省資源の上からも強く要請される課題であろう。われわれは現在、合成高分子用難燃剤、ならびに難燃性高分子材料の開発に関する研究を進めつつあるが、ここでは一般的に、合成高分子の難燃化について簡単な解説を試みたい。

2. 高分子の燃焼過程

難燃化について考える前に、高分子物質の燃焼過程を考察しておく必要がある。一般的には、高分子物質は“二段階燃焼過程”で燃焼が進行するといわれており、それによれば、燃焼が起こる前段階として高分子物質の熱分解による可燃性揮発性物質の生成が起こる。その様子を模型的に示せば図2のように表せよう。融解ならびに熱分解の解程は吸熱過程であるが、通常の合成高分子の場合は不燃性気体の発生量にくらべて可燃性気体の生成量の方が多いものが多く、いったん可燃性気体に着火すると高分子物質の分解に要する十分な熱量がフィードバックされるために燃焼が最後まで持続することになる。そのような観点からすると、高分子物質に対する難燃化の手法には次のような手だてが考えられることになる。

- 1) 高分子の熱分解温度を高める
- 2) 熱分解により生じる可燃性気体にくらべて不燃性気体を多くする
- 3) 熱エネルギーのフィードバックを阻害する
- 4) 回体燃熱面への酸素供給を阻害する

これらのうち(1)については耐熱性高分子の開発という側面が強く、一般には汎用高分子の側に属する難燃性高分子とは別途に考えられており、ここでは触れない。³⁾ (2)~(4)は相互に関連しており、単一の作用機作のみで考えることなく、いくつかの有効な作用機作を組み合わせ

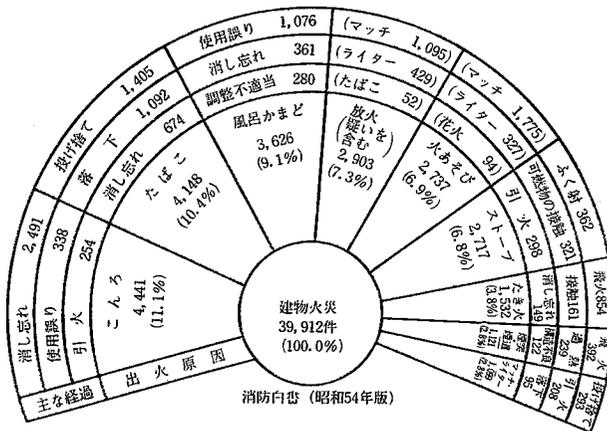


図1 昭和53年建物火災の主な出火原因と経過

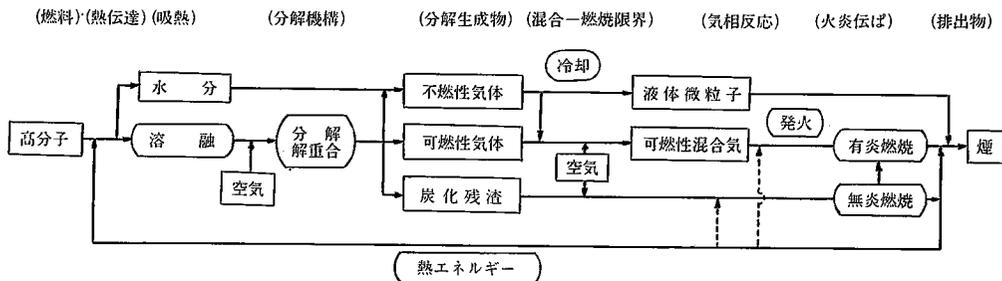


図2 高分子物質の燃焼過程モデル

わせて効果的な難燃化法を生み出す必要がある。難燃化において考慮する必要のある事項を列挙すれば、図2上欄に記した事項となろう。

3. 難燃性の評価

特定の高分子物質の難燃化処理の前後における燃焼性を定量的に比較する必要があり、また、その難燃化の度合を示す指標が実火災に関連する事柄とも一意的に対応する指標でなければならない。実際には後者の問題は余りにも複雑であり、この条件が満たされるという保障はないが、さきに述べたように、難燃化高分子物質が発火媒体とはならないとの立場で考える限りでは実験室的な燃焼性試験でも比較的正当な評価を与えることができるであろうと考えられている。その中でも、現在最も定量的でかつ再現性がよく、燃焼の実体を反映していると考えられているものに“酸素指数法”(OI)¹⁾がある。これは、窒素と酸素の混合気中で直立の試験片の上部に点火し、ちょうどロウソクが燃えるように下方に向かって燃焼させ、燃焼が持続するに必要な限界酸素濃度を測定するものである。空気中の酸素濃度が約21%であるので、酸素指数21(酸素%)、最近では酸素の%数で表示することの方が多きようである)を境にして、発火源(測定に際してはガスバーナーの小炎)と接している限りでは有炎燃焼しても、発火源を除くと(外部からの熱供給を断つと)消失するという空気中での着火限界をも推定できる点で有用な指標となっている。おもな繊維ならびにプラスチックのO.I.を表3に示す。いずれの形態であっても含ハロゲン系高分子や耐熱性高分子といわれる範疇の高分子を除くといずれも21以下であり、空気中でいったん着火すると最も熱エネルギーのフィードバックの少ない直立下方への燃焼に対しても燃焼が持続することがわかる(垂直上方への燃焼では合成高分子の場合樹脂の熔融により

燃焼部分が液滴となり落下、見かけ上本体試験片の燃焼はとまることがある。実火災にあってはしばしば炎上阻止に有効に作用することがあるが、ここでは考慮しないことにする)。

このO.I.は表3で同一物質につき繊維とプラスチックで若干の差が認められるものがあるがその差はわずかであり、試験片の形状、大きさなどには余り左右されない。物質に固有の値を示すものと考えられている。したがって、難燃化度の評価は難燃化処理の度合(たとえば、難燃剤含量)に対するO.I.の増加のしかたをもって行うことができる。さらにこの測定法を酸素のかわりに酸化剤として酸化窒素(N₂O)を用いる系で行い(酸化窒素指数)、難燃剤含量に対するO.I.と酸化窒素指数それぞれの変化のし方を調べることにより、その難燃化剤が気相と固相のいずれで有効に作用しているかの判定ができる。^{6,7)}

O.I.に関連して、実火災事における燃焼性との関連で非常に重要と思われる発火限界酸素指数(ILOI)なる概念が発表されている。⁸⁾火災事における物質はすでに加熱された条件下にあるために酸素濃度の低い状況下でも発火し、燃焼を維持するものと考えられ、温度と酸素濃度と燃熱性との相互関係を踏み込んだものとして興味あるものである。表4にその測定結果を示した。表3との比較、ならびに表4中の各温度における値からも明らかなごとく、高温下では酸素濃度がかなり低くとも発火することがわかる。

4. 難燃化の手法

さきにあげたGay-Lussacの難燃化処理は難燃化法としては現在でも有効な方法であるが、使用している薬剤がいずれも水溶性であるので1回の洗濯でその効果は完全に失われてしまう。用途の実態に合わせて耐久性の

表3 主な高分子材料の酸素指数¹⁾

織 維		プラスチック	
品 名	O.I. (%O ₂)	品 名	O.I. (%O ₂)
アクリル	18.2	ポリアセタール	15.0
三酸酢セルロース	18.4	ポリメタクリル酸メチル	17.3
酢酸セルロース	18.6	ポリプロピレン	17.5
ポリプロピレン	18.6	ポリスチレン	17.8
レーヨン	19.7	紙(口紙)	18.2
6,6-ナイロン	20.1	ABS樹脂	18.8
ポリエステル(PET)	20.6	酢酸セルロース	19.0
ウール(ドライクリーニング後)	25.2	ポリエステル(PET)	20.0
アクリル(塩化ビニル共重合体)	26.7	6,6-ナイロン	24.3
ポリ塩化ビニル	27.1	ポリカーボネート	24.9
芳香族ポリアミド(ノメックス)	28.2	ポリフェニレンオキシド	30.0
		ポリ塩化ビニル	40.3
		ポリ塩化ビニリデン	60.0
		ポリテトラフルオロエチレン	95.0

表4 主な高分子材料の発火点と発火限界酸素指数 (ILOI)⁸⁾

品名	発火点 (°C)	ILOI (%O ₂)		
		650°C	600°C	550°C
ポリアセタール	488	0	0	0
ポリメタクリル酸メチル	520	2.1	2.8	10.2
6-ナイロン	489	2.2	4.5	6.0
ポリエチレン	430	2.8	3.5	5.7
6,6-ナイロン	492	3.1	4.2	4.8
ポリステレン	518	3.2	4.5	10.2
ポリプロピレン	440	3.9	4.8	7.4
ABS	530	4.2	5.0	13.3
AS	542	4.5	5.4	16.9
ポリ塩化ビニル ^{a)}	441	5.1	6.0	7.4
硬質ポリ塩化ビニル樹脂	502	10.7	10.7	11.5
ポリカーボネート	580	11.0	16.7	>21
フェノール樹脂	614	9.9	>21	>21
尿素樹脂	630	19.1	>21	>21
メラミン樹脂	729	>21	>21	>21

a) DOP 50 phr(樹脂 100 部に対する割合)

ある難燃化法が要求される。合成高分子物質に対して通常行われる方法は、

- i) 成型時ないし紡糸浴中に難燃剤を溶解ないし分散させる(添加型難燃剤)。
- ii) 反応性難燃剤を高分子鎖に共有結合で結合させる(反応性難燃剤)。
- iii) 難燃性を賦与できるような成分を高分子合成時に共重合させる(共重合型難燃剤)。

の三通りの方法がある。i)の方法は最も簡便であり、かつ材料の用途特性を低下させる度も小さいので、広く行われている方法であるが若干の溶出は避けられず、難燃化効果の持続の点とはともかくとしても難燃剤の毒性が大きな問題となる。ポリエステル繊維その他の難燃剤として広く利用されていたリン酸トリ(2,3-ジブロモプロピル)エステルは1977年に発ガン性の危険性が指摘され⁹⁾使用が禁止された。小児用衣料をはじめとする繊維製品の難燃性規格の厳しい米国におけるこの禁止措置は衣料業界などに深刻な打撃を与えたいといわれる。¹¹⁾このようなことから添加型難燃剤は低分子有機含リン化合物からiii)の難燃性高分子ないしはポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレンと無機化合物との組み合わせなどか、¹⁰⁾水和アルミナ¹¹⁾などの無機系物質が主体となるものと考えられる。ii)は繊維処理による難燃化に用いるものであり、木綿・絹・ウールなどの天然繊維の難燃化は実質的にはこの方法以外にとり得ない。ある種の高分子物質に対する難燃性モノマーのグラフト共重合もこの範囲に含めて考えることができよう。iii)は各種合成高分子材料に対して今後最も重要となるであろう難燃化法であり、高分子材料そのものが本質的に難燃剤である点で望ましい材料というべきであるが、すでに確固たる地歩を築い

ている多くの汎用高分子に対して全て適用可能な方法であるかどうかについては若干否定的であり、さきに述べたポリマーブレンドとして利用可能な難燃性高分子の開発が必要であろう。

5. 各種難燃剤とその作用機構

通常難燃剤と呼ばれるものの種類は非常に多いが、単一の難燃剤があらゆる合成高分子に対して一様に有効であるわけではない。高分子物質の化学構造が異なるとその熱分解ならびに燃焼の機構が異なり、必然的に異なる難燃化機構を要求することになる。しかし、大ざっぱに難燃剤をながめると、それらの多くは

- a) ハロゲン化合物と金属酸化物などの組み合わせ
- d) リン化合物
- c) リン化合物とハロゲン化合物の組み合わせ
- d) 金属酸化物ないしその誘導體

のうちに含まれる。一般にハロゲン系有機化合物は難燃性ないし不燃性であるといっても他の有機高分子物質に少量混合した程度では難燃性を賦与するまでには至らない。己が難燃性であるということと共存物質の燃焼性を低下させることができるということとは異なる事柄であり、燃焼性を普遍的に示す尺度が明確でないために加成性の検討すら困難である。たとえば、ポリ塩化ビニル自身は高度に難燃性であるが実際には大量の可塑剤を加えた形で利用されるために金属化合物を併用しなければ実際の可塑化ポリ塩化ビニルは難燃性とは言い難い。表5から少量の酸化アンチモンが大幅に難燃性を高めている様子がわかるであろう。この表だけではアンチモンと塩素との相乗効果(Synergism)に言及するのは無理であるが、少なくともSb₂O₃単独では高分子物質に対する難燃化効果は認められないことがわかっており、ハロゲン化合物と組み合わせることによりハロゲン化合物単独にくらべて格段に難燃性を高めることが他の系でよく調べられている。その作用は、Sb-1原子当たりCl 3原子の割合の混合率でよく難燃性を発揮することなどから、揮発性のSbCl₃の生成とそれによる気相での燃焼阻害ならびに燃焼固体表面での炭化層の形成による熱エネルギー

表5 PVCのOIに対する可塑剤および酸化アンチモンの影響¹²⁾

可塑剤(DOP)量 (phr)	B ₂ O ₃ 量 (phr)	OI (%O ₂)
0		42~49
60		22.2
80		21.0
90	0	19.2
90	3.5	23.6
90	7.0	55.0

表6 各高分子物質を自己消炎性にするに要するリン
ならびにハロゲン最低必要量とその相乗効果¹³⁾

高分子物質	P単独時の 必要量(%)	ハロゲン(X)単独 時の必要量(%)	加成性を仮定した %P+%X	実際に要する %P+%X
ポリオレフィン	5	40 (Cl)	2.5P + 20 Cl	2.5P + 9Cl
ポリアクリル酸エステル	5	20 (Cl) 16 (Br)	2.0P + 12 Cl 1.0P + 12 Br	2.0P + 4Cl 1.0P + 3Br
ポリアクリロニトリル	5	10~15 (Cl) 10~12 (Br)	1~2P + 6~10 Cl 1~2P + 6~8Br	1~2P + 10~12Cl 1~2P + 5~10Br
ポリウレタン	1.5	18~20 (Cl) 12~14 (Br)	1.0P + 6~7Cl 0.5P + 8~9Br	1.0P + 10~15Cl 0.5P + 4~7Br
ポリエステル	5	25 (Cl) 12~15 (Br)	1.0P + 20Cl 2.0P + 7~9Br	1.0P + 15~20Cl 2.0P + 6Br
エポキシ樹脂	5~6	26~30 (Cl) 13~15 (Br)	2.0P + 18Cl 2.0P + 9Br	2.0P + 6Cl 2.0P + 5Br

ギーのフィードバックの阻止によるものと考えられている。

このような相乗効果はリンとハロゲンとの間にも広く認められており、その例を表6に示した。高分子の種類によりはっきり相乗効果のでているもの、ほとんど一次の加成性(Additivity)を示すにすぎないもの、ポリウレタンのようにむしろ減殺効果(Antagonism)を示していると考えられるものがあることがわかる。相乗効果を示すものの作用機作の多くはハロゲン-Sb₂O₃系について述べたと同様に気相ならびに固相の両方で有効に機能することによると考えられるものが多いが、固相における表面炭化層形成に至る熱分解への関与の化学的な機構は現在のところほとんど不明であるといえよう。上記のポリウレタンに対する減殺効果は他にも報告例があり、明確な相乗効果を示している結果は出ていないと思われる。ポリウレタンは表6に見られるごとく、比較的低位リン含量でもある程度の難燃性を賦与できると考えられ、一方で、各種の産業ならびに住宅、車輛用器材において効果的かつ軽量で施工性のよい保温、保冷用断熱材に対する要求が今後ますます強まることが予想され、また難燃性クッション材料としても同様であるので、ポリウレタンの難燃化は強く要請されていることから、ポリウレタンの本来の用途性能を低下することなく有効に難燃化できる共重合含リンモノマーの開発が望まれている。

6. 難燃化における問題点——結びにかえて

前節では、難燃剤についてより具体的に記述すべきであったかも知れない。現実には各種高分子物質に対して個々に特色のある難燃剤が開発、利用されているが、それらの作用機作の化学的詳細は必ずしも明らかでなく、製品紹介的要素があるためにあえて言及を避けた。現象的事実の蓄積の上立ってより効果的な難燃剤組成物が見つけられていく一方で、各種化合物の複雑な組み合わせは作用機作をいっそう不明確にしていく側面を有してお

り、より単純な系での科学的検討が望まれる。

なお、さきに触れた難燃剤自体の安全性と同時に、燃焼ガス中の有害物質に関する検討も必要であり、特に、難燃化によりその物質の燃焼は阻害されているがゆえに、通常の難燃では生じてこない低溫熱分解生成物に関する知見が要求されよう。

以上、筆者らの研究内容自体には触れることなく、研究を進める中での立脚点と一般の問題点を概説した。研究内容については今後の進展と共に別に報告することとしたい。

(1980年1月19日受理)

文 献

- 1) H. W. Sanders, Chem. & Eng. News, April 24 (1978) p. 22
- 2) 秋田一雄, "高分子の熱分解と耐熱性" 神戸博太郎編, 培風館(1974), p. 252の図を若干修正
- 3) 耐熱性高分子に関しては、例えば, C. Arnold, Jr., Macromolecular Reviews, 14, 265 (1979)参照
- 4) C. P. Fenimore, F. J. Martin, Mod. Plast., 44, 141 (1966), ASTM D 2863-74
- 5) G. C. Tesoro, Macromolecular Reviews, 13, 283 (1978)
- 6) C. P. Fenimore, G. W. Jones, Combust. Flame, 10, 295 (1966)
- 7) A. Granzow, Accounts Chem. Res., 11, 177 (1978)
- 8) T. Morimoto, T. Mori, S. Enomoto, J. Appl. Polymer Sci., 22, 1911 (1978)
- 9) A. Blum, B. N. Ames, Science, 195, 17 (1977)
- 10) 小林俊昭, プラスチックス・エージ, 24 (8), 78 (1978)
- 11) 風間 一, 小田幸男, プラスチックス, 29 (10), 53 (1978)
- 12) M. M. O'Mara, W. Ward, D. P. Knechtges, R. J. Meyer, "Flame Retardancy of Polymeric Materials" edited by W. C. Kuryla and A. J. Papa, Marcel Dekker, New York (1973). 1, p. 195
- 13) E. D. Weil, "上掲書" (1975), 3, p. 185