

自主研究

「環境にやさしい新規リン系難燃剤に関する調査」

(研究期間：平成30年4月～平成31年3月)

報 告 書

平成31年3月



一般社団法人 電線総合技術センター

目 次

1. はじめに

2. 試料と評価方法

- 2.1 シートの配合
- 2.2 評価項目及び方法（シート）
- 2.3 電線
- 2.4 評価項目及び方法（電線）

3. シート評価結果

- 3.1 比重
- 3.2 硬度
- 3.3 引張
- 3.4 弾性率
- 3.5 加熱
- 3.6 耐油
- 3.7 加熱変形
- 3.8 耐寒
- 3.9 体積抵抗率
- 3.10 酸素指数
- 3.11 NBS スモークチャンバ発煙量
- 3.12 コーンカロリメータ
- 3.13 残渣
- 3.14 燃焼時発生ガスの酸性度と導電率
- 3.15 温水浸漬後の特性（体積抵抗率）
- 3.16 温水浸漬後の特性（酸素指数）
- 3.17 高温高湿後のリン析出量
- 3.18 まとめ

4. 電線試作

- 4.1 電線試作用配合
- 4.2 電線試作結果

5. 評価結果（電線）

- 5.1 引張
- 5.2 常温絶縁抵抗
- 5.3 耐電圧
- 5.4 絶縁強度
- 5.5 静電容量
- 5.6 誘電正接
- 5.7 燃焼（傾斜試験）
- 5.8 燃焼（UL1581 VW-1）
- 5.9 垂直トレイ燃焼試験
- 5.10 耐引き摺り
- 5.11 静的可とう性試験

6.まとめ

付属試料

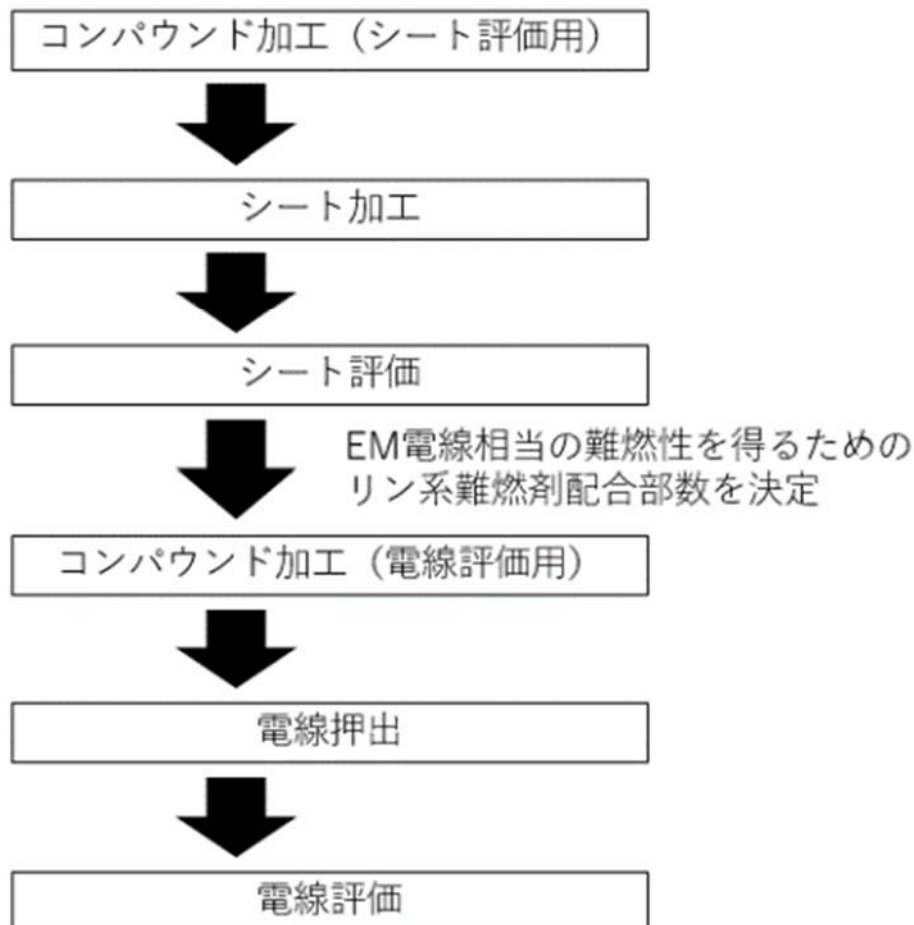
- 付属試料 1
- 付属資料 2
- 付属資料 3
- 付属資料 4

1. はじめに

無機系難燃剤を多量配合したノンハロゲン難燃材料は、火災などの際の燃焼時や廃棄・回収後の焼却時に発生する有害ガスは少ないものの、焼却後に埋立となる残渣の量が多いという課題がある。近年、欧州ではサーマルリサイクルの観点から有機系であるため焼却後の残渣の低減が期待できる新しいリン系難燃剤が注目されている。

そこで本調査では、環境にやさしい新しいリン系難燃剤を配合したポリオレフィン系樹脂の電線被覆材料への適用可能性や実用化への課題等を明らかにするために、現用ノンハロゲン電線被覆材料と、新規リン系難燃剤を配合した電線被覆材の比較評価を行った。

試作評価の流れを下図に示す。まずリン系難燃剤、水酸化マグネシウム及び難燃剤を配合しないポリオレフィン系樹脂材料を作成し、シート形状に加工して電線被覆材料としての基本的な特性と EM 電線相当の難燃性を得るための配合部数を確認した後に電線を製造し、電線での難燃性の評価を行った。



2. 試料と評価方法

2.1 シ - トの配合

シ - ト評価に用いたコンパウンドの配合を表 1 に示す。リン系難燃剤には、電線被覆用としてポリオレフィンを高難燃化させる可能性を有する製品を所持しており、かつ、本調査研究に同意いただいた 3 社 (A 社、B 社、C 社) のタイプの異なる 3 種類の製品を使用した。

3 種類のリン系難燃剤の特徴を表 2 に示す。また、難燃剤の部数については JIS C 3005 「ゴム・プラスチック絶縁電線試験方法」4.26 難燃 (傾斜試験) に合格する水準を目途に設定した。

表 1. 配合

材 料		配 合 部 数											
		PE+EVA	EM	A 社			B 社			C 社			
LLDPE		50	50	50			50			50			
EVA (EVA フレックス V421 : 三井・デュポン ポリカミカ)		50	50	50			50			50			
難燃剤	Mg (OH) ₂ (キヌ 5A : 協和化学工業)	-	80	-			-			-			
	リン系 難燃剤	イントメッセント系	-	-	10	20	30	-			-		
		有機リン系 ホスフィン酸金属塩	-	-	-			10	15	20	-		
酸化防止剤 (Irganox1010 : BASF)		0.1	0.1	0.1			0.1			0.1			
滑剤 (SC-P : 堺化学工業)		1	1	1			1			1			

表 2. 評価に使用したリン系難燃剤の特徴

	特 徴
イントメッセント系	リンと窒素を構造に含む化合物を単独もしくは複数組み合わせた難燃剤であり、燃焼時に発泡膨張層 (イントメッセント) を形成して断熱することで樹脂の分解を抑制する。
有機リン系	多様な樹脂種に対して高度な難燃効果を有し、樹脂特性を保持することが可能な有機リン系難燃剤。高いリン含有率と水への低溶解性を特徴とする。
ホスフィン酸金属塩	ハロゲンフリー、高いリン含有量、優れた流動特性、耐熱性、機械物性、耐水性、電気特性、低比重、高い環境特性及び製品安全性を有する。

なお、表 1 に記載した 11 種類の配合については以下の方法でコンパウンドを作製した後、シート形状に加工を行った。

コンパウンド：同方向二軸押出機混練（ ϕ 25mm、L/D = 41）

シート加工：射出成型（厚さ 3mm）

T ダイ押出成形（厚さ 0.5、1、2mm）

2.2 評価項目及び方法（シート）

2.2.1 比重

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・準拠規格：JIS K 7112
- ・試験方法：A 法（水中置換法）
- ・試料 n 数：n=1

2.2.2 硬度

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・準拠規格：JIS K 6253-3
- ・試料形状：100×100×3mm を 2 枚重ねた物
- ・試料 n 数：同一試料の 5 か所を測定した平均値

2.2.3 引張試験

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・準拠規格：JIS K 6251
- ・引張速度：200mm/min
- ・試料形状：ダンベル状 3 号形（厚み 1mm）
- ・試料 n 数：n=5

2.2.4 弾性率

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・準拠規格：JIS K 6251
- ・引張速度：1mm/min
- ・歪：0.5 - 1.5%
- ・試料形状：ダンベル状 3 号形（厚さ 1mm）
- ・試料 n 数：n=3

2.2.5 加熱

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・準拠規格：JIS C 3005、JIS K 6251
- ・加熱条件：90 4日、8日、16日 種類Aの加熱時間は4日
- ・引張速度：200mm/min
- ・試料形状：ダンベル状3号形（厚み1mm）
- ・試料n数：n=5

2.2.6 耐油

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・準拠規格：JIS C 3005、JIS K 6251
- ・耐油条件：70 4時間、8時間、16時間 種類Aでは浸油時間は4時間
- ・引張速度：200mm/min
- ・試料形状：JIS K 6251 3号試験片（厚み1mm）
- ・試料n数：n=5

2.2.7 加熱変形

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・準拠規格：JIS C 3005
- ・試験条件：75 、10N、30分後
- ・試料形状：30×15×2mm
- ・試料n数：n=3

2.2.8 耐寒

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・準拠規格：JIS C 3005
- ・温度条件：-50 、-60 、-65
- ・試料形状：38×6×2mm
- ・試料n数：n=5

2.2.9 体積抵抗率

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・準拠規格：JIS K 6723
- ・温度条件：23
- ・試験条件：DC500V、1分値
- ・試料形状：100×100×1mm

- ・ 試料 n 数 : n=3

2.2.10 酸素指数

以下の準拠規格にて測定した。

- ・ 準拠規格 : JIS K 7201-2
- ・ 試料形状 : 100 × 6.5 × 3mm
- ・ 試料 n 数 : n=1

2.2.11 NBS スモークチャンバ発煙量

以下の準拠規格にて測定した。

- ・ 準拠規格 : JIS C 60695-6-31
- ・ 試料形状 : 75 × 75 × 1mm
- ・ 試料 n 数 : n=1

2.2.12 コーンカロリメータ

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・ 準拠規格 : ISO 5660
- ・ 輻射熱量 : 25kW/cm²
- ・ 試料形状 : 100 × 100 × 1mm
- ・ 試料 n 数 : n=3

2.2.13 残渣

以下の試験条件にて測定した。

- ・ 装置 : 理学電機株式会社 TG8120
- ・ 加熱炉のパージガス : N₂ (RT ~ 850) , Air (850 ~ 950)
- ・ 試料形状 : 約 10mg
- ・ 試料 n 数 : n=1
- ・ 加熱炉の温度範囲 : RT ~ 950
- ・ 加熱炉の昇温速度 : 10 /分

2.2.14 燃焼時発生ガスの酸性度と導電率

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・ 準拠規格 : JIS C 3666-2
- ・ 試料形状 : 1mg
- ・ 試料 n 数 : n=3

2.2.15 温水浸漬後の特性（体積抵抗率）

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・温水浸漬条件：80 6日
- ・乾燥条件：23 50%RH 重量変化がほぼ無くなるまで恒温恒湿槽内に放置
- ・準拠規格：JIS K 6723（体積抵抗率）
- ・温度条件：23
- ・試験条件：DC500V、1分値
- ・試料形状：100×100×1mm
- ・試料n数：n=3

2.2.16 温水浸漬後の特性（酸素指数）

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・温水浸漬条件：80 6日
- ・乾燥条件：23 50%RH 重量変化がほぼ無くなるまで恒温恒湿槽内に放置
- ・準拠規格：JIS K 7201-2
- ・試料形状：100×6.5×3mm
- ・試料n数：n=1

2.2.17 高温高湿後のリン析出量

以下の試験条件にて測定した。

- ・高温高湿条件：80 95%RH 7日
- ・試料形状：50×100×1mm
- ・洗浄条件：高温高湿後の試料を100mlの蒸留水に浸漬し、超音波洗浄を10分間かけて表面の析出物を洗い落とした
- ・分析条件：洗浄液50mlに硝酸1mlを加えて約15分間煮沸処理した後、ICP発光分析を行った

2.3 電線

3.2 章の評価結果から EM と同等の難燃性能（酸素指数、コーンカロリメータの最大発熱速度）となる A 社、B 社、C 社それぞれの難燃剤配合部数を求めて、その難燃剤配合部数の被覆材で電線試作を行った。試作した電線構造を図 1 に示す。

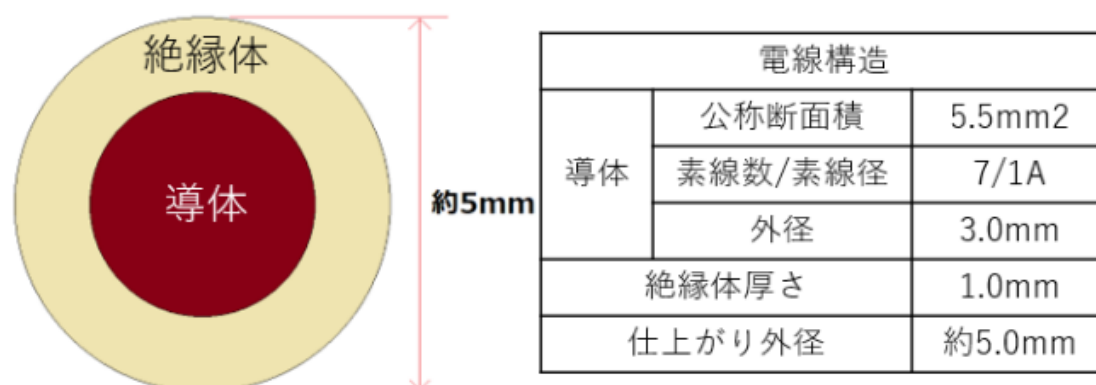


図 1 . 電線構造

2.4 評価項目及び方法（電線）

2.4.1 引張

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・ 準拠規格：JIS C 3005
- ・ 引張速度：200mm/min
- ・ 試料形状：管状
- ・ 試料 n 数：n=5（先端、後端）

2.4.2 常温絶縁抵抗

以下の準拠規格、試験条件にて測定した。

- ・ 準拠規格：JIS C 3005、JCS4501
- ・ 試験方法：水中
- ・ 試験電圧：直流 500V
- ・ 試験時間：1 分後の値を読み取り
- ・ 試料長さ：約 5m
- ・ 試料 n 数：n=3（先端、後端）

2.4.3 耐電圧

以下の準拠規格、試験条件にて実施した。

- ・ 準拠規格：JIS C 3005、JIS C 3612
- ・ 試験方法：水中
- ・ 試験電圧：交流（周波数 60Hz）1500V
- ・ 試験時間：1 分間
- ・ 試料長さ：約 5m
- ・ 試料 n 数：n=3（先端、後端）

2.4.4 絶縁強度

以下の試験条件にて実施した。

（商用周波）

- ・ 試験電圧：5kV1 分後、500V/1 分で破壊するまで昇圧
- ・ 試料長：約 5m
- ・ 試験方法：水中
- ・ 試料 n 数：n = 3

（雷インパルス）

- ・ 試験電圧：10kV3 回（負極性）後、5kV 3 回ステップで破壊するまで昇圧
- ・ 試料長：約 3m
- ・ 試料 n 数：n = 3

2.4.5 静電容量

以下の試験条件にて実施した。

- ・ 使用機器：精密自動シェーリングブリッジ
- ・ 試験電圧：交流（周波数 60Hz）3000V
- ・ 試料長：全長 5m
- ・ 試験方法：水中
- ・ 試料 n 数：n = 1

2.4.6 誘電正接

以下の試験条件にて実施した。

- ・ 使用機器：精密自動シェーリングブリッジ
- ・ 試験電圧：交流（周波数 60Hz）3000V
- ・ 試料長：全長 5m
- ・ 試験方法：水中
- ・ 試料 n 数：n = 1

2.4.7 燃焼（傾斜試験）

以下の準拠規格にて実施した。

- ・ 準拠規格：JIS C 3005
- ・ 試料長さ：約 30cm
- ・ 試料 n 数：n=3

2.4.8 燃焼（UL1581 VW-1）

以下の準拠規格にて実施した。

- ・ 準拠規格：UL1581
- ・ 試料長さ：約 61cm
- ・ 試料 n 数：n=3

2.4.9 垂直トレイ燃焼試験

以下の準拠規格にて実施した。

- ・ 準拠規格：JIS C 3512
- ・ 試料数量：約 2040mm × 21 本
- ・ 試料 n 数：n=1

2.4.10 耐引き摺り

以下の準拠規格、試験条件にて実施した。

- ・ 準拠規格：JCS4522
- ・ 引き摺り速度：約 1000m/hr
- ・ 引き摺り回数：3000 往復
- ・ 荷重：自重のみ
- ・ 試料長さ：約 20cm
- ・ 試料 n 数：n=3

2.4.11 静的可とう性試験

以下の準拠規格、試験条件にて実施した。

- ・ 準拠規格：JIS C 3663-2
- ・ 試料長：約 3m
- ・ 試料 n 数：n=3

3.シート評価結果

3.1 比重

比重測定結果を表2、図2に示す。リン系難燃剤を配合したシートは難燃剤の配合部数を増やすと比重が高くなるが30部配合材でもEMと比べて比重が低く、廃電線被覆材の分別時にPVC(比重1.3~1.4)と比重分別がしやすいと考えられる。

表2.比重測定結果

		比重
PE + EVA		0.932
EM		1.253
A社	10部	0.973
	20部	1.012
	30部	1.045
B社	10部	0.960
	15部	0.975
	20部	0.988
C社	10部	0.962
	20部	0.989
	30部	1.014

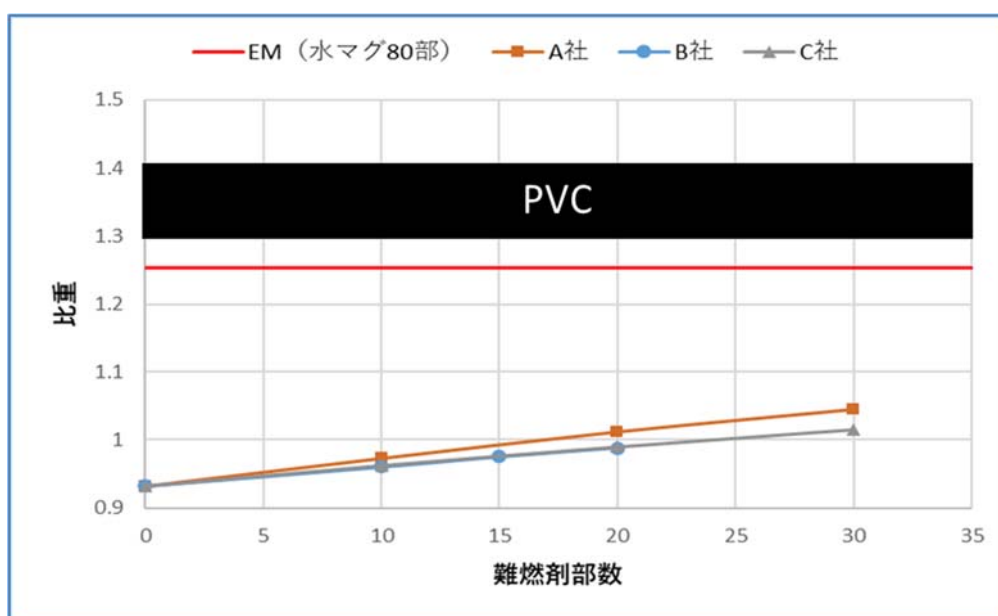


図2.比重測定結果

3.2 硬度

硬度測定結果を表3、図3に示す。B社、C社のリン系難燃剤を配合ではシートは20部程度でEMと同程度の硬度となる。A社難燃剤配合シートは30部でもEMより低い硬度であった。

表3. 硬度測定結果

		硬度 (ShoreD)	
		初期値	15秒値
PE + EVA		44	35
EM		47	39
A社	10部	42	34
	20部	44	37
	30部	43	37
B社	10部	43	37
	15部	44	38
	20部	45	39
C社	10部	43	37
	20部	44	39
	30部	44	39

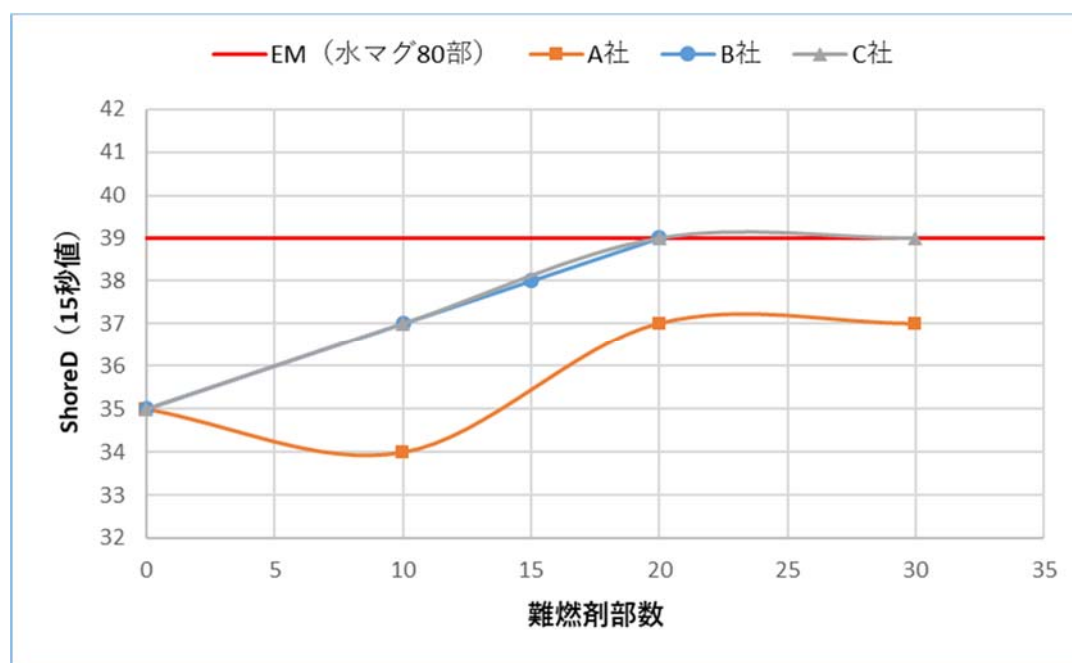


図3. 硬度測定結果

3.3 引張

引張試験結果を表 4～5、図 4～5 に示す。難燃剤の配合部数に依らず JCS4501 の規格値を満足していたが、C 社難燃剤を配合したシートは難燃剤部数増加による低下が大きかった。

表 4. 引張試験結果 (引張強度)

		引張強度 (MPa)					
		平均	1	2	3	4	5
PE + EVA		32.6	31.0	30.6	32.2	33.9	35.0
EM		19.2	18.6	18.4	18.7	19.3	20.9
A 社	10 部	28.4	28.2	28.7	28.5	27.7	28.9
	20 部	25.7	26.0	24.7	26.9	25.2	25.7
	30 部	23.0	21.0	23.7	23.2	23.3	23.7
B 社	10 部	32.4	32.3	33.8	31.7	31.1	33.3
	15 部	30.3	30.9	30.8	30.6	29.1	29.9
	20 部	27.6	26.2	27.8	28.1	27.2	28.6
C 社	10 部	22.2	21.7	22.5	22.9	21.7	22.3
	20 部	17.3	17.3	17.1	17.2	18.1	16.7
	30 部	13.0	13.7	13.3	12.6	13.1	12.5

表 5. 引張試験結果 (伸び)

		伸び (%)					
		平均	1	2	3	4	5
PE + EVA		807	837	802	794	811	790
EM		737	720	720	778	714	751
A 社	10 部	777	789	786	763	772	777
	20 部	759	749	746	770	753	779
	30 部	736	718	767	728	738	728
B 社	10 部	864	866	892	870	817	877
	15 部	857	878	854	865	878	811
	20 部	836	805	834	844	861	836
C 社	10 部	773	735	808	798	765	760
	20 部	720	697	691	675	803	733
	30 部	668	689	665	644	671	669

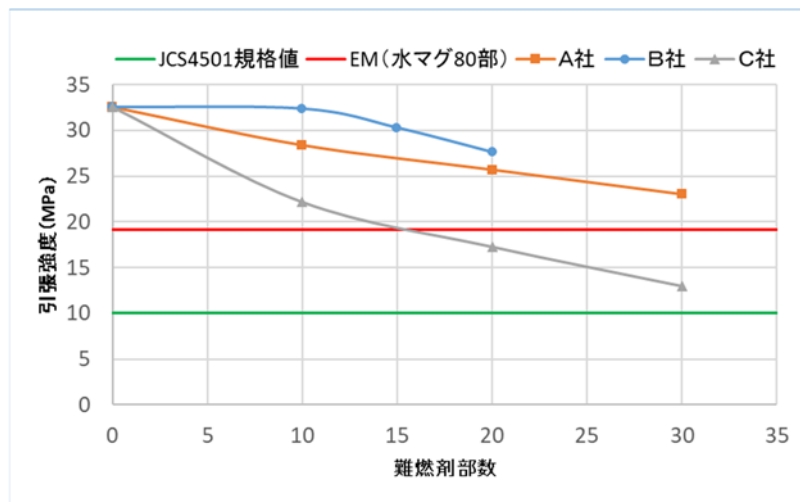


図4. 引張試験結果 (引張強度)

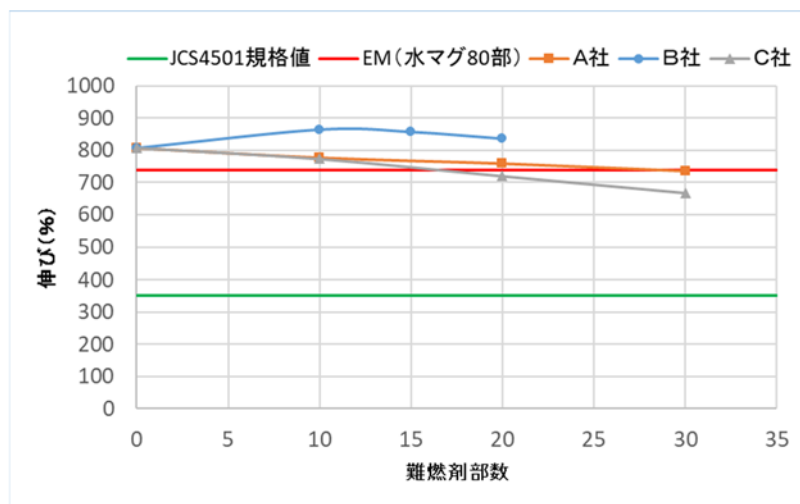


図5. 引張試験結果 (伸び)

3.4 弾性率

弾性率測定結果を表 6、図 6 に示す。リン系難燃剤を配合したシートの弾性率は難燃剤の配合部数に依らず EM と比べて低い値であった。

表 6 . 弾性率測定結果

		弾性率 _{0.5-1.5} (MPa)			
		平均	1	2	3
PE + EVA		60.1	60.3	58.5	61.5
EM		102.3	108.2	98.6	100.0
A 社	10 部	69.2	65.0	71.3	71.4
	20 部	73.7	73.2	71.0	76.9
	30 部	77.5	83.3	79.5	69.6
B 社	10 部	79.6	79.6	75.8	83.3
	15 部	87.9	86.3	79.6	97.8
	20 部	115.4	117.5	124.6	104.2
C 社	10 部	83.0	80.6	88.1	80.3
	20 部	63.3	63.3	65.2	61.4
	30 部	70.0	71.1	68.9	70.0

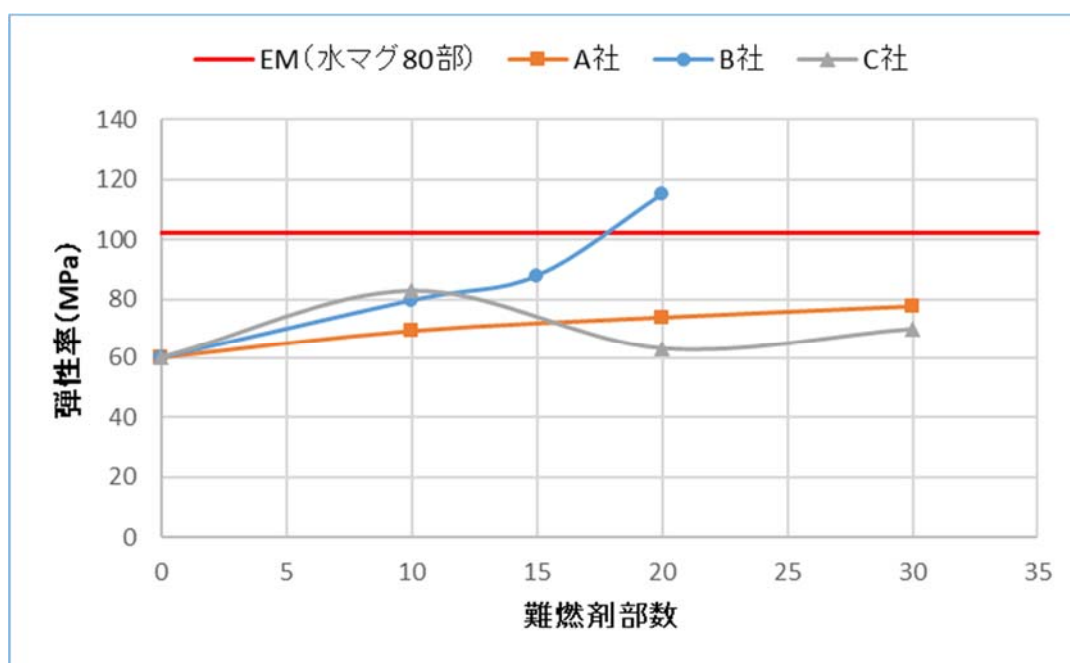


図 6. 弾性率測定結果

3.5 加熱

加熱後の引張試験結果を表 7～8、図 7～12 に示す。リン系難燃剤を配合したシートの引張特性は難燃剤の配合部数に依らず JCS4501 の規格値を満足しており、かつ加熱日数を長くしても引張特性が低下していく傾向は見られなかった。なお、表 7～8 は N=5 の平均値のみを記載しているが、全データは巻末の付属資料に記載している。

表 7. 加熱後の引張試験結果 (引張強度残率 (N=5 平均))

		引張強度残率 (%)		
		90 4日	90 8日	90 16日
PE + EVA		113.8	99.1	100.4
EM		103.1	103.1	101.0
A 社	10 部	106.0	106.3	102.9
	20 部	99.2	102.3	106.3
	30 部	100.0	102.6	102.9
B 社	10 部	94.4	101.9	103.8
	15 部	86.1	103.0	101.6
	20 部	99.3	102.2	100.0
C 社	10 部	95.0	103.6	101.9
	20 部	89.6	92.5	93.4
	30 部	96.9	103.1	98.4

表 8. 加熱後の引張試験結果 (伸び残率 (N=5 平均))

		伸び残率 (%)		
		90 4日	90 8日	90 16日
PE + EVA		113.1	102.7	96.6
EM		99.3	97.9	96.4
A 社	10 部	111.3	106.4	99.3
	20 部	110.8	108.0	104.1
	30 部	110.5	107.5	103.7
B 社	10 部	104.9	100.2	95.2
	15 部	101.8	100.7	93.3
	20 部	101.6	101.8	94.4
C 社	10 部	103.4	100.5	94.5
	20 部	100.6	95.6	93.8
	30 部	103.1	97.8	95.9

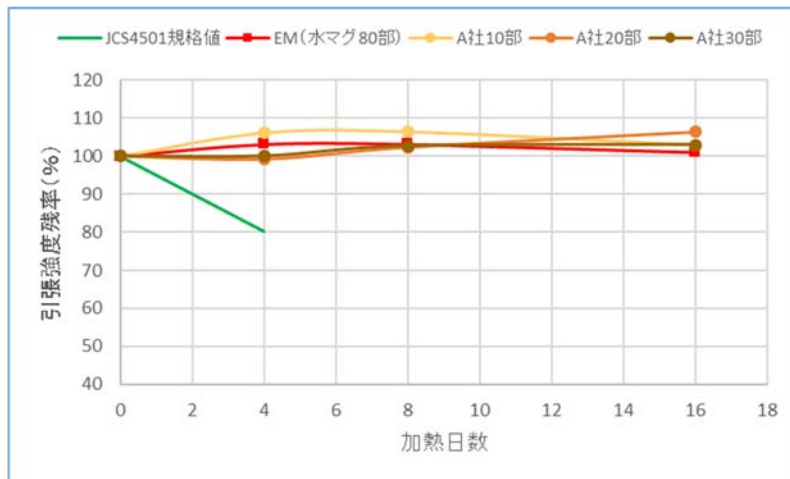


図 7.加熱後の引張強度残率 (A 社)

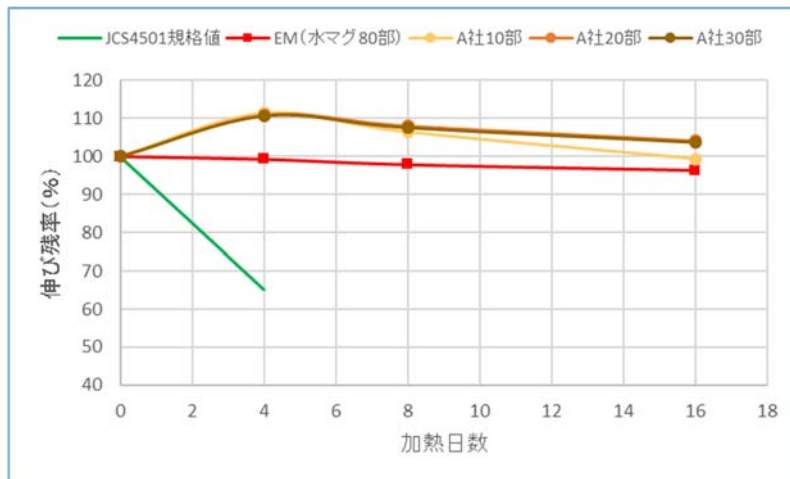


図 8.加熱後の伸び残率 (A 社)

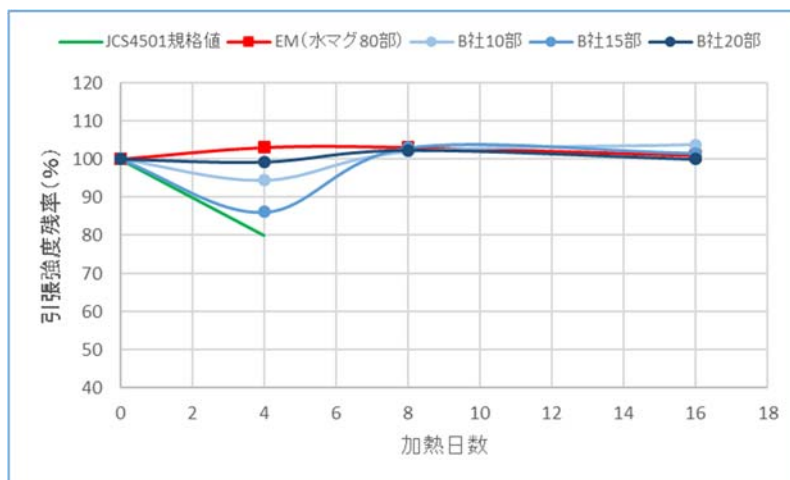


図 9.加熱後の引張強度残率 (B 社)

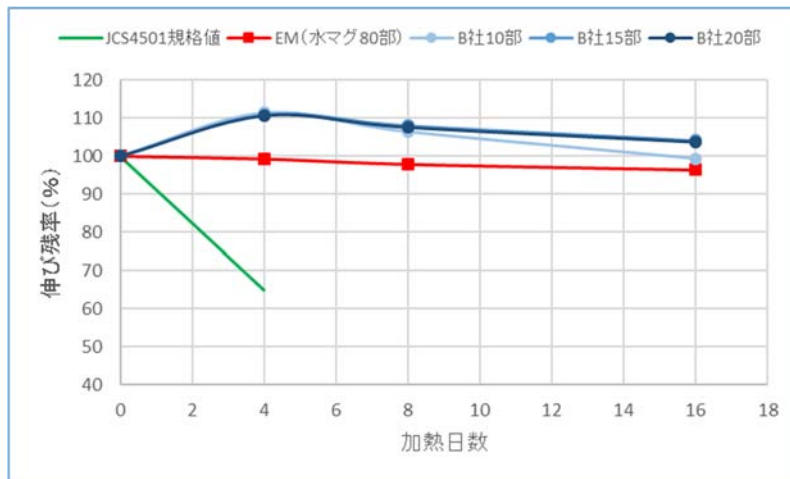


図 10.加熱後の伸び残率 (B 社)

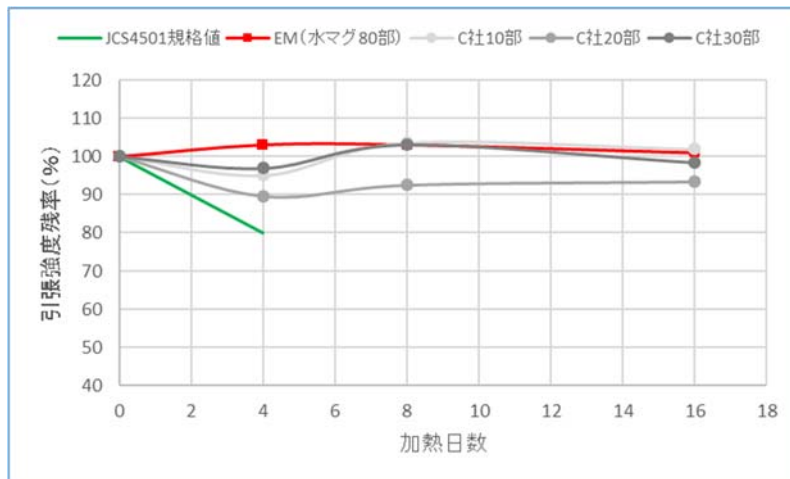


図 11.加熱後の引張強度残率 (C 社)

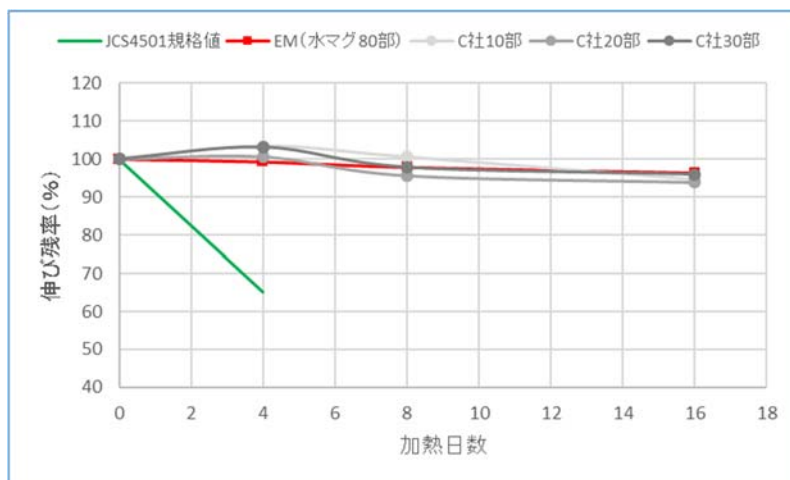


図 12.加熱後の伸び残率 (C 社)

3.6 耐油

耐油浸漬後の引張試験結果を表 9～10、図 13～18 に示す。リン系難燃剤を配合したシートの油浸漬後の引張特性変化は、難燃剤の配合部数に依らず EM と同等であった。表 9～10 は N=5 の平均値のみを記載しているが、全データは巻末の付属資料に記載している。

表 9. 耐油浸漬後の引張試験結果 (引張強度残率 (N=5 平均))

		引張強度残率 (%)		
		70 4hr	70 8hr	70 16hr
PE + EVA		82.5	74.9	68.5
EM		80.5	65.6	59.6
A 社	10 部	83.4	71.6	64.2
	20 部	84.0	70.0	64.4
	30 部	79.2	67.7	62.4
B 社	10 部	77.8	65.6	59.3
	15 部	79.0	66.6	62.1
	20 部	82.7	67.4	60.4
C 社	10 部	80.1	68.4	62.7
	20 部	74.9	59.3	54.2
	30 部	74.6	61.4	58.3

表 10. 耐油浸漬後の引張試験結果 (伸び残率 (N=5 平均))

		伸び残率 (%)		
		70 4hr	70 8hr	70 16hr
PE + EVA		103.0	105.5	103.9
EM		98.3	96.9	95.5
A 社	10 部	102.5	100.5	99.2
	20 部	102.5	101.7	96.8
	30 部	102.7	102.2	99.1
B 社	10 部	97.6	95.9	92.9
	15 部	94.7	95.5	91.6
	20 部	97.7	97.1	91.6
C 社	10 部	98.7	98.3	98.4
	20 部	97.9	94.6	92.9
	30 部	98.2	96.9	97.7

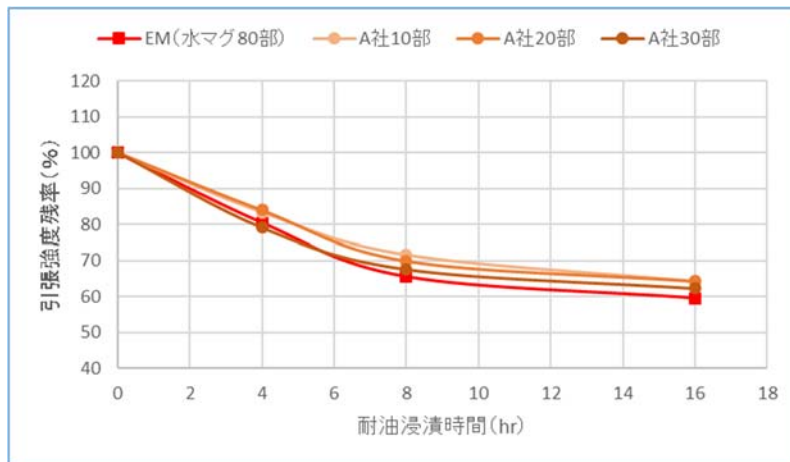


図 13 . 耐油浸漬後の引張強度残率 (A 社)

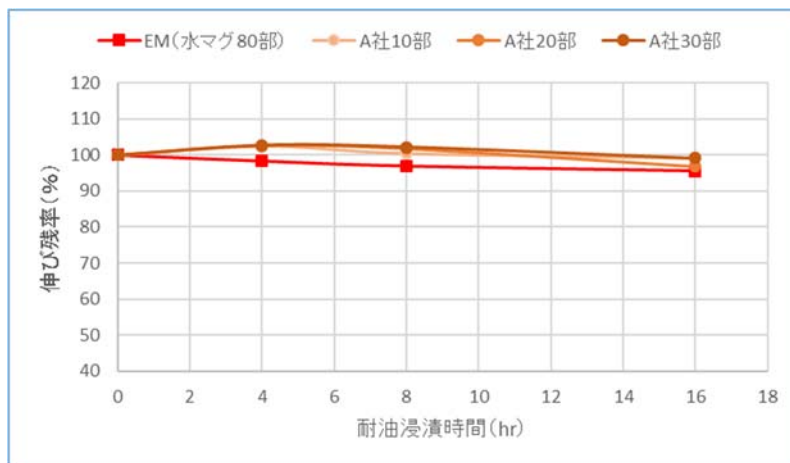


図 14 . 耐油浸漬後の伸び残率 (A 社)

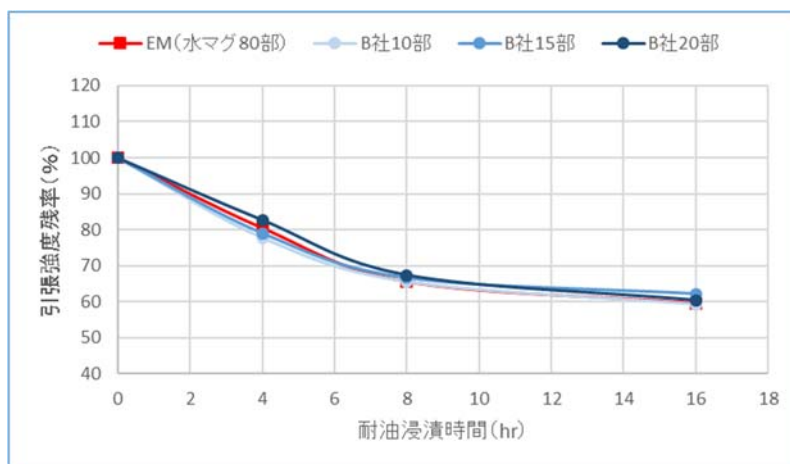


図 15 . 耐油浸漬後の引張強度残率 (B 社)

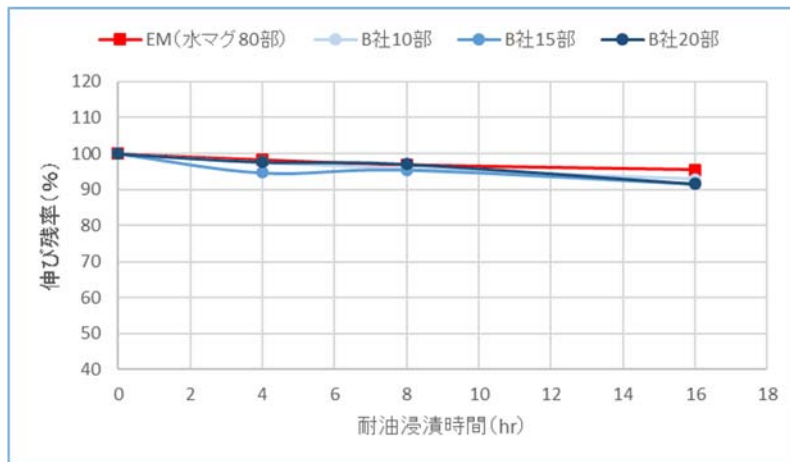


図 16. 耐油浸漬後の伸び残率 (B 社)

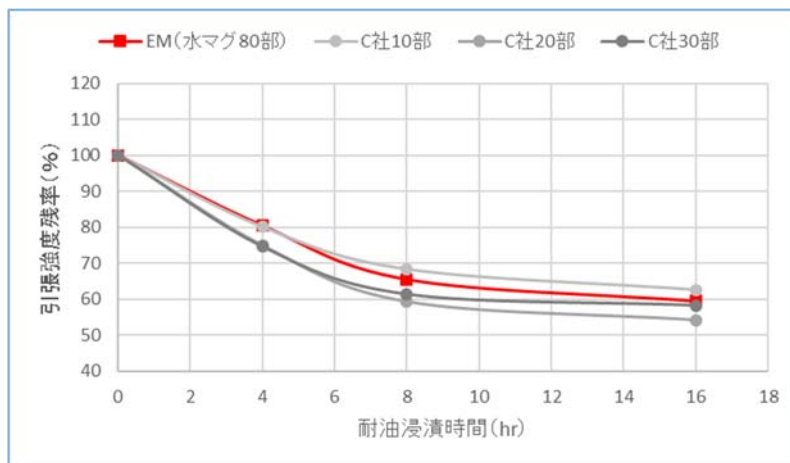


図 17 . 耐油浸漬後の引張強度残率 (C 社)

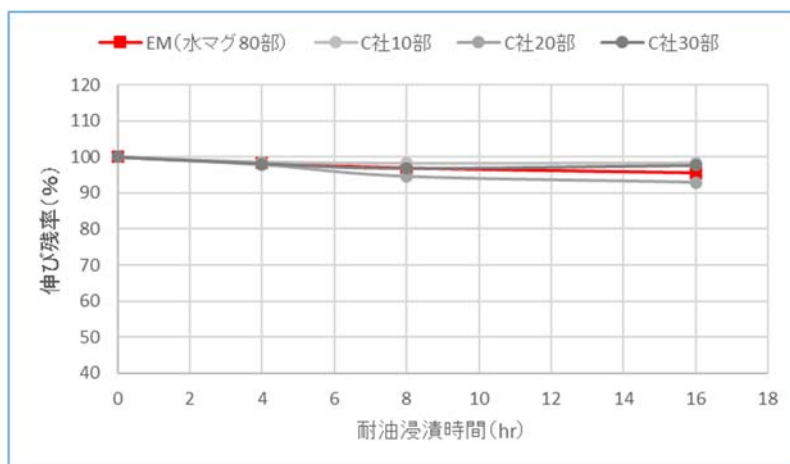


図 18. 耐油浸漬後の伸び残率 (C 社)

3.7 加熱変形

加熱変形（75℃，10N 30分後）測定結果を表 11、図 19 に示す。リン系難燃剤を配合したシートは加熱変形率は難燃剤の配合部数に依らず EM と同等であり、JCS4501 の規格値と比べて十分に低い値であった。

表 11 . 加熱変形測定結果

		加熱変形率 (%)			
		平均	1	2	3
PE + EVA		1.1	0.9	1.8	0.5
EM		1.3	1.0	1.5	1.4
A 社	10 部	1.2	0.5	1.5	1.5
	20 部	0.7	0.5	0.5	1.0
	30 部	1.0	1.0	1.0	1.0
B 社	10 部	0.8	0.5	1.0	1.0
	15 部	1.1	1.5	1.0	0.9
	20 部	1.6	1.0	1.6	2.1
C 社	10 部	1.9	2.1	2.1	1.5
	20 部	2.4	2.2	2.8	2.2
	30 部	2.8	3.0	2.5	2.9

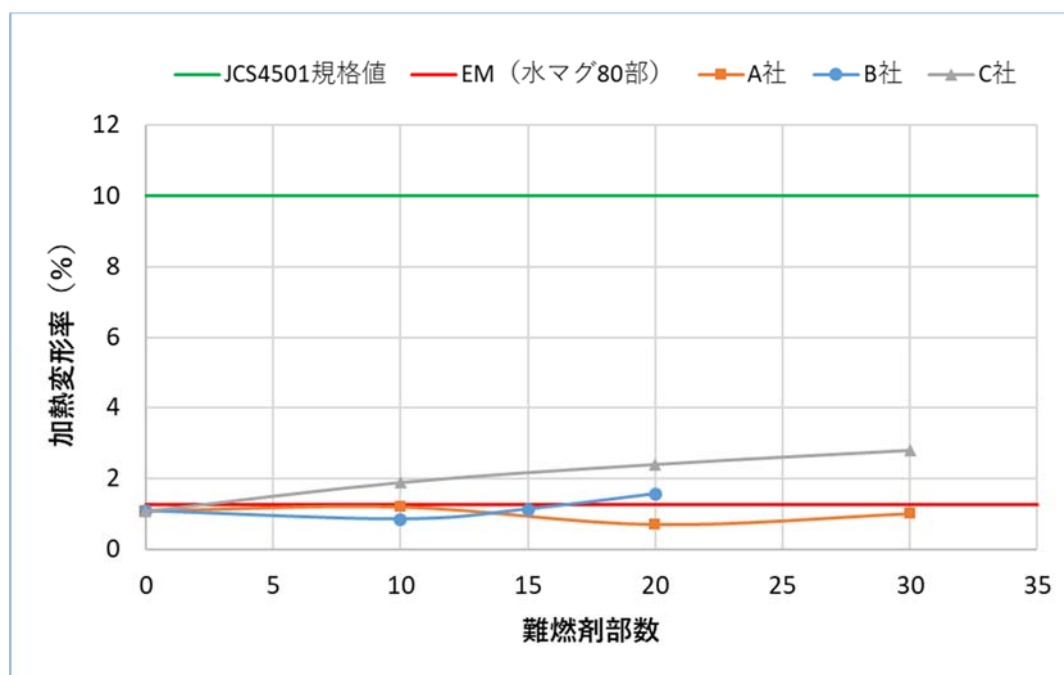


図 19. 加熱変形測定結果

3.8 耐寒

耐寒試験結果を表 12、図 20 に示す。リン系難燃剤を配合したシ-トの破壊本数は JCS4501 の規定 (-15 で破壊しないこと) を十分に満足していたが、配合部数 : 30 部は低下傾向が見られた。

表 12 . 耐寒試験結果

		耐寒 ()	N=5 の内の破壊本数		
			-50	-60	-65
PE + EVA		-65 >	0	0	0
EM		-65 >	0	0	0
A 社	10 部	-65 >	0	0	0
	20 部	-65 >	0	0	0
	30 部	-50 >	0	2	4
B 社	10 部	-65 >	0	0	0
	15 部	-65 >	0	0	0
	20 部	-65 >	0	0	0
C 社	10 部	-65 >	0	0	0
	20 部	-65 >	0	0	0
	30 部	-50 >	0	2	5

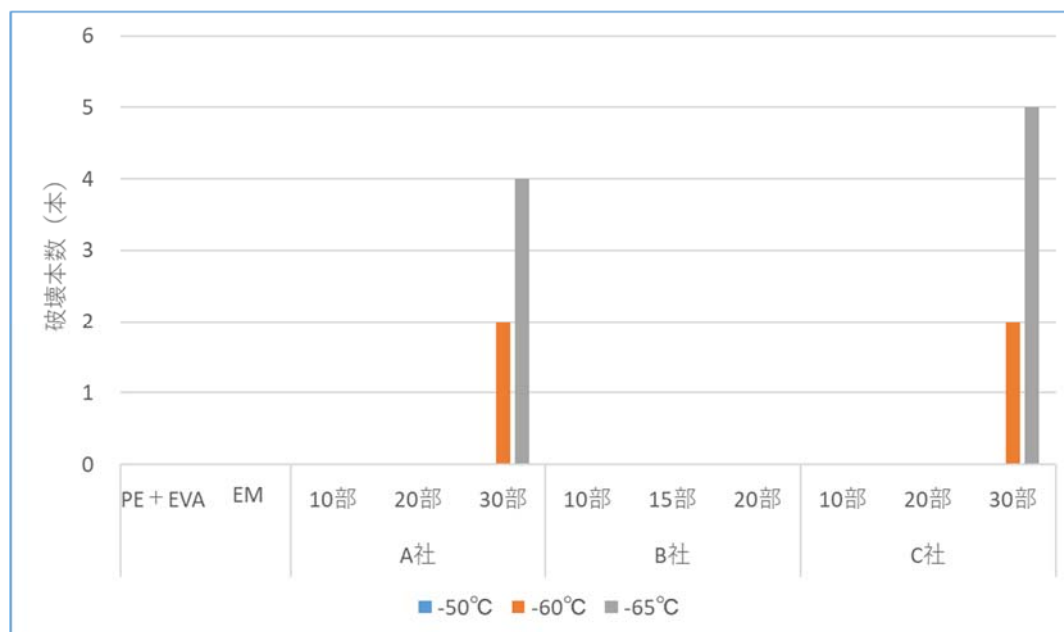


図 20. 耐寒試験結果 (N=5 の内の破壊本数)

3.9 体積抵抗率

体積抵抗率測定結果を表 13、図 21 に示す。リン系難燃剤を配合したシートの体積抵抗率は難燃剤の配合部数に依らず EM と比べて高く、また電気設備の技術標準に記載されているポリエチレン混和物の体積抵抗率 ($2.5 \times 10^{15} \text{ cm}$) を満足していた。

表 13. 体積抵抗率測定結果

		体積抵抗率 (cm)			
		平均	1	2	3
PE + EVA		1.16×10^{16}	1.29×10^{16}	1.05×10^{16}	1.14×10^{16}
EM		3.25×10^{14}	3.23×10^{14}	3.34×10^{14}	3.18×10^{14}
A 社	10 部	8.40×10^{15}	8.38×10^{15}	8.47×10^{15}	8.36×10^{15}
	20 部	8.38×10^{15}	8.57×10^{15}	8.33×10^{15}	8.25×10^{15}
	30 部	4.13×10^{15}	4.16×10^{15}	3.71×10^{15}	4.52×10^{15}
B 社	10 部	1.79×10^{16}	1.68×10^{16}	1.92×10^{16}	1.76×10^{16}
	15 部	1.32×10^{16}	1.18×10^{16}	1.51×10^{16}	1.28×10^{16}
	20 部	9.61×10^{15}	9.26×10^{15}	9.86×10^{15}	9.70×10^{15}
C 社	10 部	1.64×10^{16}	1.67×10^{16}	1.75×10^{16}	1.51×10^{16}
	20 部	3.31×10^{16}	3.19×10^{16}	3.18×10^{16}	3.51×10^{16}
	30 部	3.47×10^{16}	3.60×10^{16}	3.31×10^{16}	3.49×10^{16}

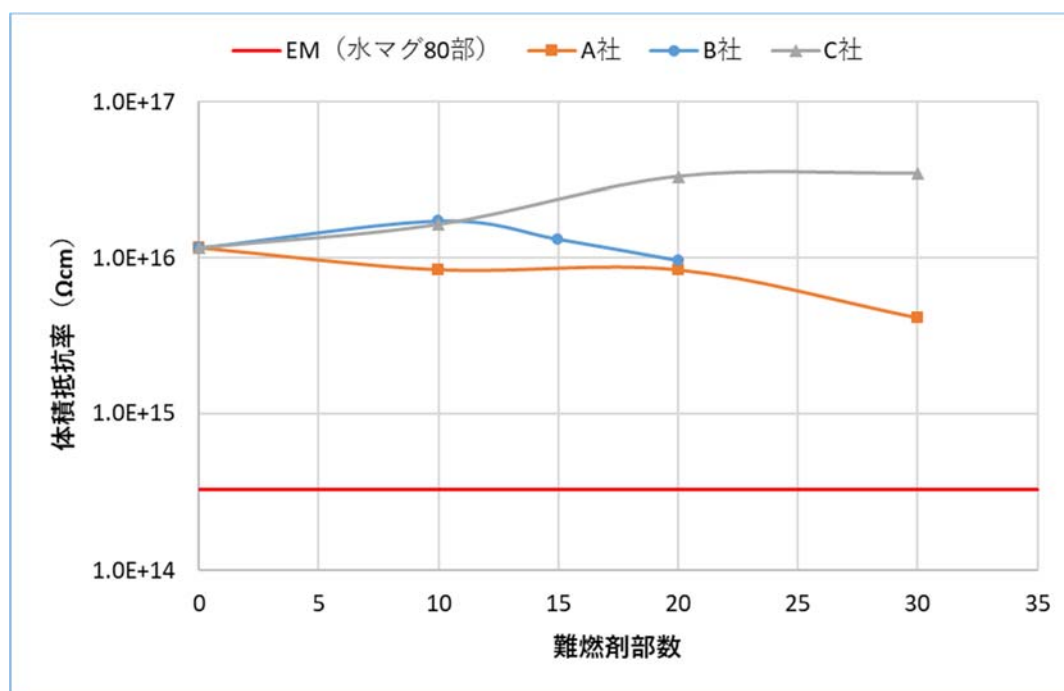


図 21. 体積抵抗率測定結果

3.10 酸素指数

酸素指数測定結果を表 14、図 22 に示す。なお、参考の為に平成 29 年度自主研究テーマ「電線被覆材料の経年劣化と難燃特性に関する調査」にて測定した軟質 PVC (可塑剤 DINP 50 部) の値も記載した。A 社あるいは C 社のリン系難燃剤を配合したシートは難燃剤の配合部数が増えるに連れて酸素指数が大きくなり 15 部程度で EM と同等の値になると考えられる。ただし B 社のリン系難燃剤配合シートの酸素指数は 15 部程度で頭打ちになった。

表 14. 酸素指数測定結果

		酸素指数 (%)
軟質 PVC		24.3
PE + EVA		20.8
EM		23.8
A 社	10 部	22.3
	20 部	26.9
	30 部	31.2
B 社	10 部	23.8
	15 部	24.4
	20 部	24.2
C 社	10 部	20.7
	20 部	27.4
	30 部	31.4

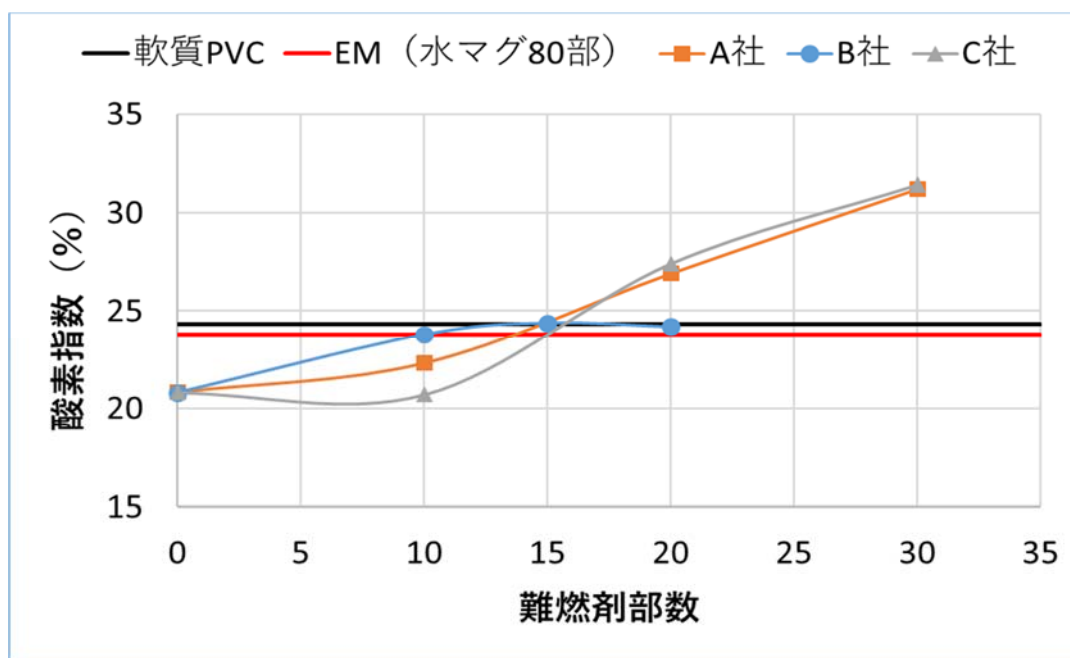


図 22. 酸素指数測定結果

3.11 NBS スモークチャンバ発煙量

NBS スモークチャンバ発煙量の測定結果(最大特定光学密度: Dm)を表 15、図 23 に示す。
また、試験前後の写真を表 16 に示す。

表 15.NBS スモークチャンバ発煙量 (最大特定光学密度: Dm) 測定結果

		Dm
PE + EVA		20.0
EM		19.0
A 社	10 部	10.8
	20 部	16.1
	30 部	23.6
B 社	10 部	23.8
	15 部	36.6
	20 部	33.5
C 社	10 部	13.0
	20 部	8.6
	30 部	10.8

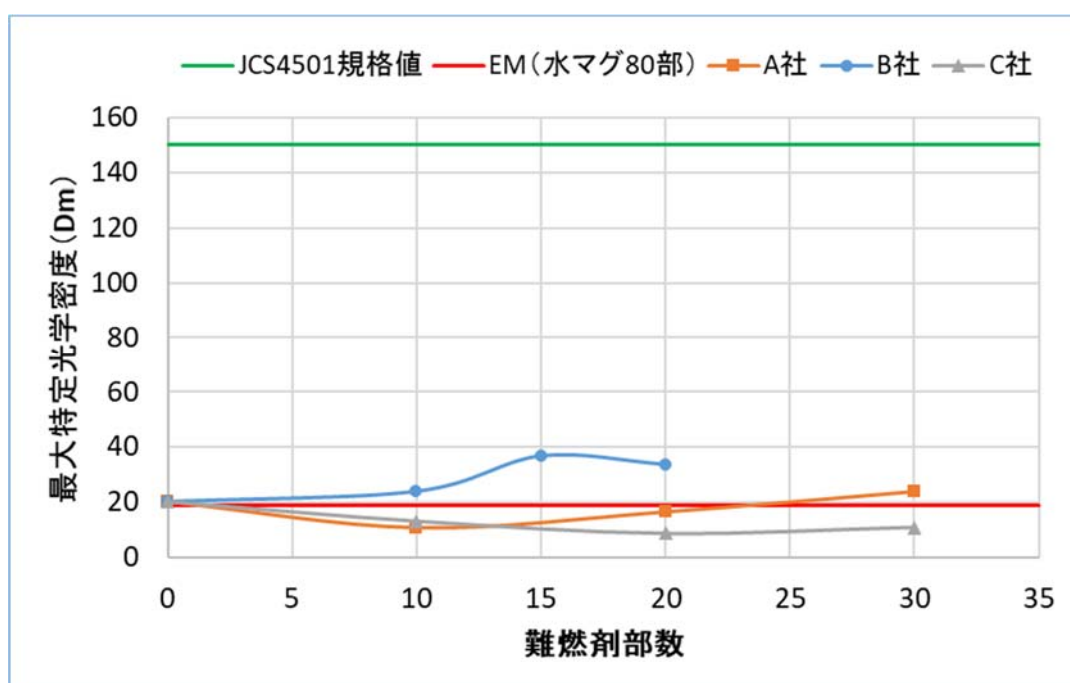



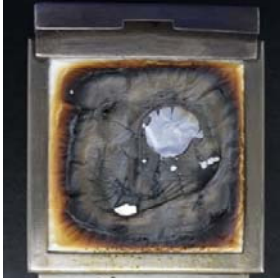



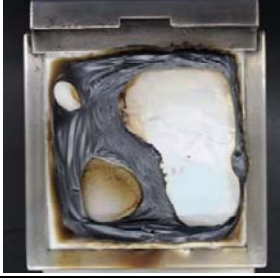











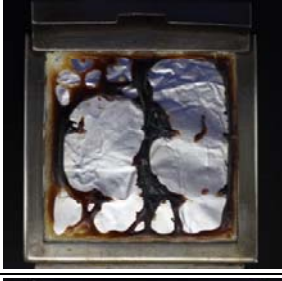




図 23.NBS スモークチャンバ発煙量 (最大特定光学密度: Dm) 測定結果

表 16 . 試験前後の写真

試料	試験前	試験後
PE + EVA		
EM		
A 社 10 部		
A 社 20 部		
A 社 30 部		

B 社 10 部		
B 社 15 部		
B 社 20 部		
C 社 10 部		
C 社 20 部		
C 社 30 部		

試験後の写真から見て取れるように、EM は試験後も試験体ホルダ内に比較的均一に試料が残っている。これは、ベース樹脂 (PE+EVA) 自体は熱可塑性樹脂でありヒータ暴露時に溶融しやすいものの、金属水酸化物の添加により粘度が上がり加熱時も溶け落ちずに残ったものと考えられる。一方で、リン系難燃剤を配合したシートは溶融後の粘度が低いために加熱開始数分以内に試験片の中心部の溶融した樹脂がホルダ内の周辺部へ移動(流れて)したと考えられる。このために、Dm の値は試料自体の発煙性だけでなく試験片のヒータ暴露時の溶融の挙動の影響を受けていたと考えられる。

各種リン系難燃剤を配合したシートの特最大光学密度は難燃剤の配合部数に依らず EM と同等であり、また、EM 電線の基準である 150 と比べて十分に小さい値であったことから、発煙性の観点では EM 電線として使用可能であると考えられる。

特定最大光学密度 (Dm): 以下の式によって求められる発煙濃度 Ds の最大値

$$D_s = 132 \log_{10} (100/T) \quad T: \text{最小光透過率} (\%)$$

3.12 コーンカロリメータ

コーンカロリメータ試験の結果を表 17～18、図 24～27 に示す。また、試験後の試料状況を表 19、試験後の残渣の EDX 分析結果を表 20 に示す。

表 17. コーンカロリメータ試験結果（最大発熱速度、総発熱量）

		最大発熱速度 (kW/m ²)				総発熱量 (MJ/m ²)			
		平均	1	2	3	平均	1	2	3
PE + EVA		904.6	824.0	924.5	965.2	35.8	35.6	36.5	35.4
EM		548.6	661.3	466.6	518.1	27.8	27.7	27.5	28.2
A 社	10 部	686.2	596.5	742.5	742.5	35.9	35.3	36.1	36.3
	20 部	349.7	362.1	330.8	330.8	31.8	31.7	31.3	32.4
	30 部	287.1	282.0	254.7	254.7	31.2	31.3	30.6	31.7
B 社	10 部	756.7	827.0	849.8	849.8	33.2	33.2	32.6	33.2
	15 部	977.6	1082.0	792.1	792.1	33.2	33.4	33.7	32.4
	20 部	905.9	1095.0	855.3	855.3	31.5	32.5	30.9	31.0
C 社	10 部	665.4	662.7	665.4	665.4	30.9	30.7	31.2	30.9
	20 部	556.2	524.7	547.1	547.1	25.6	25.2	25.7	25.9
	30 部	485.6	588.0	320.0	320.0	27.3	27.2	28.6	26.1

表 18. コーンカロリメータ試験結果（着火時間、総煙生成量）

		着火時間 (秒)				総煙生成量 (TSP)			
		平均	1	2	3	平均	1	2	3
PE + EVA		53.9	54.0	55.7	51.9	432.4	450.3	425.3	421.7
EM		96.3	96.4	99.3	93.3	321.7	294.4	322.8	348.1
A 社	10 部	48.2	51.1	48.0	45.5	628.4	623.0	618.2	644.0
	20 部	56.1	49.7	51.6	67.0	662.6	582.7	654.5	750.6
	30 部	47.8	49.2	46.3	47.8	626.4	616.6	693.4	569.3
B 社	10 部	63.6	62.1	67.0	61.6	788.5	749.2	801.8	814.4
	15 部	67.5	62.7	68.9	70.9	779.8	720.4	756.4	862.5
	20 部	64.0	50.5	71.7	70.3	826.9	743.3	871.8	865.6
C 社	10 部	55.4	44.8	62.0	59.5	679.2	661.9	658.9	716.7
	20 部	59.8	52.9	61.6	64.8	671.0	660.7	623.2	729.2
	30 部	60.6	57.2	63.2	61.3	756.3	703.9	770.8	794.3

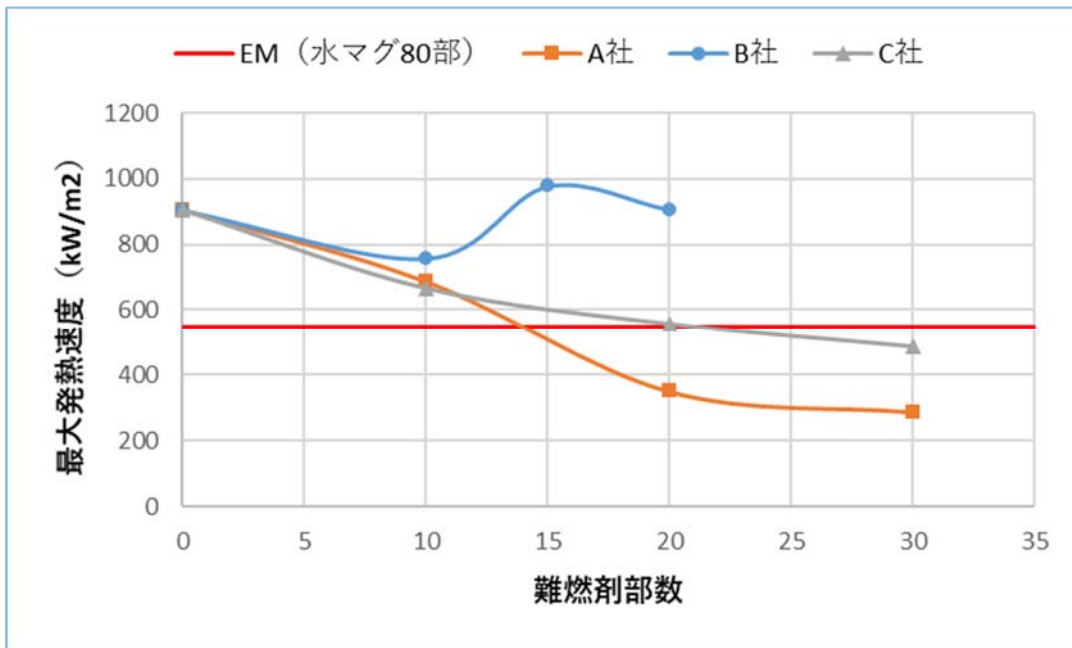


図 24 . コーンカロリメータ試験結果 (最大発熱速度)

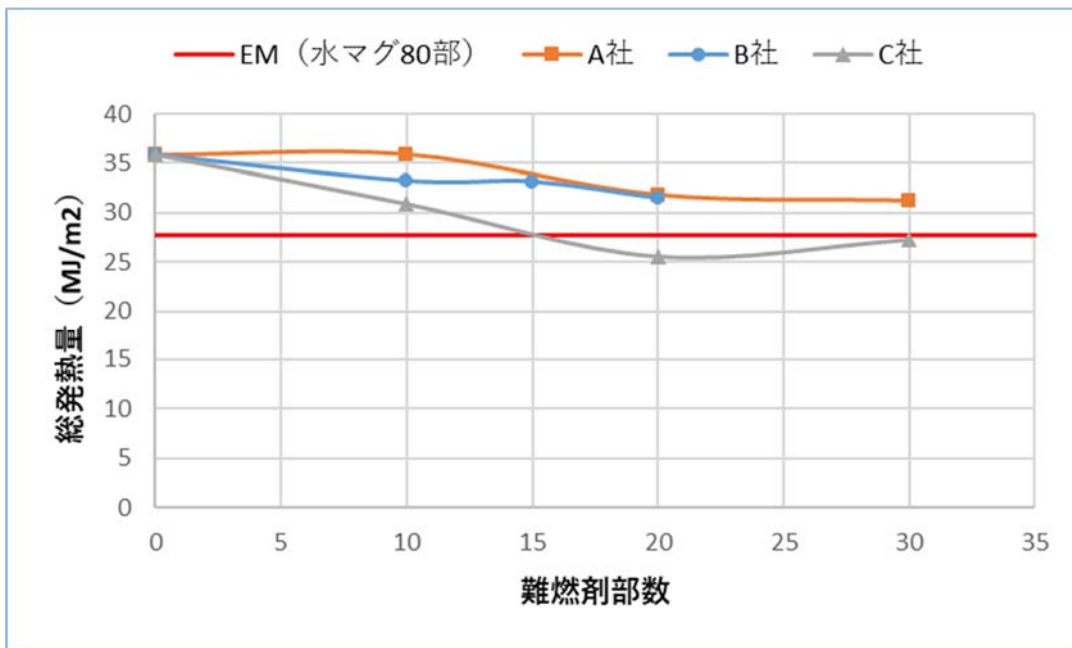


図 25 . コーンカロリメータ試験結果 (総発熱量)

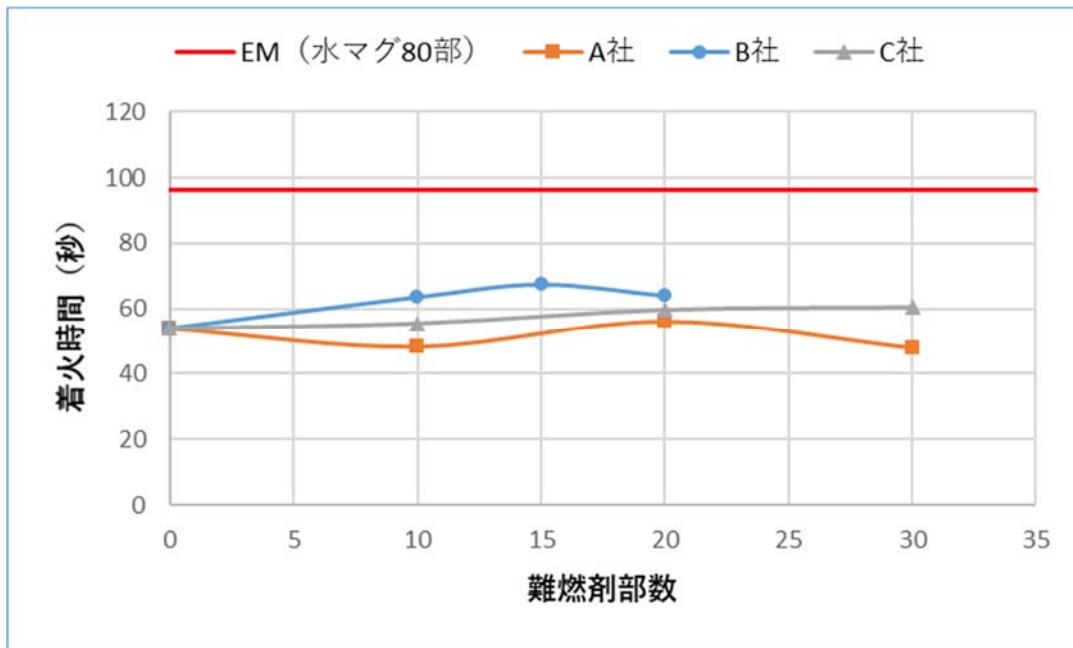


図 26 . コーンカロリメータ試験結果 (着火時間)

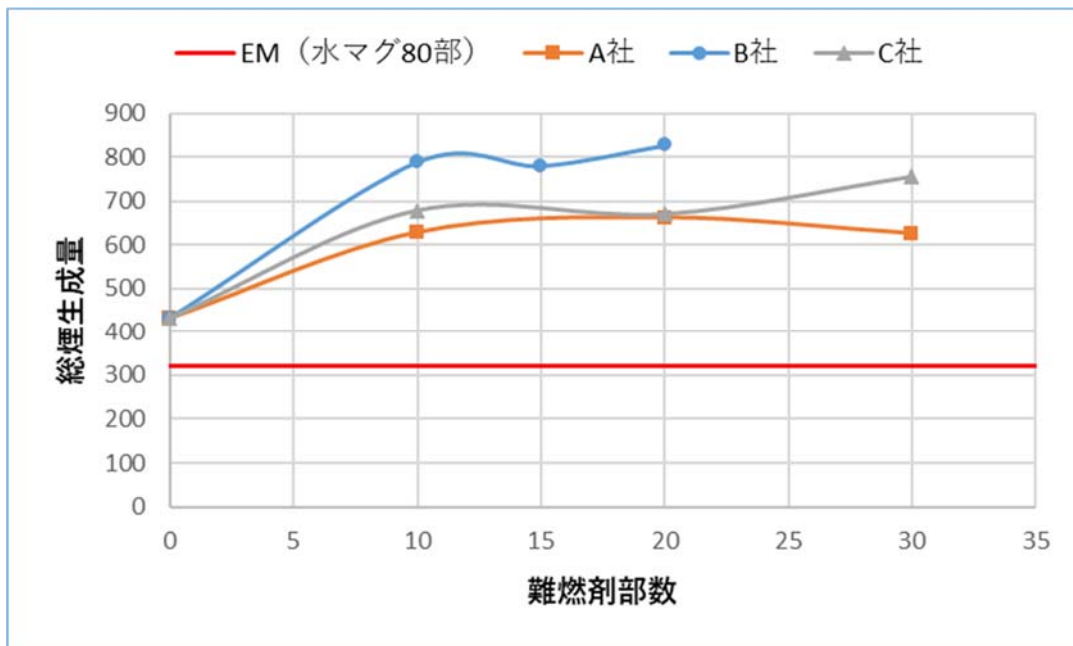








図 27 . コーンカロリメータ試験結果 (総発煙量)

表 19 . コーンカロリメータ試験後の試料

PE + EVA	EM
	
A 社 10 部	A 社 20 部
	
A 社 30 部	B 社 10 部
	





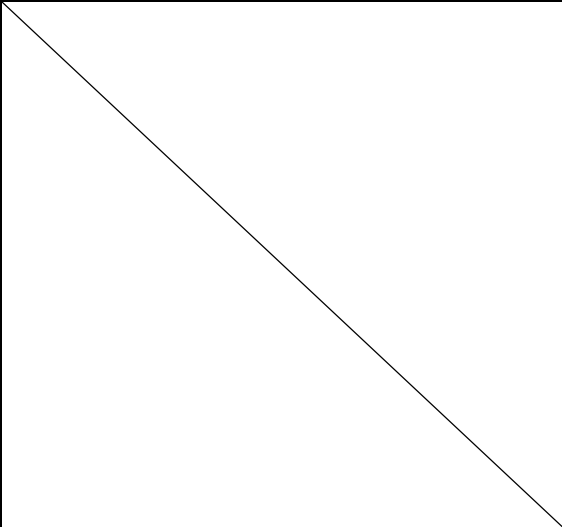
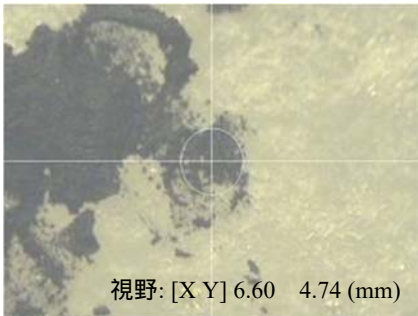
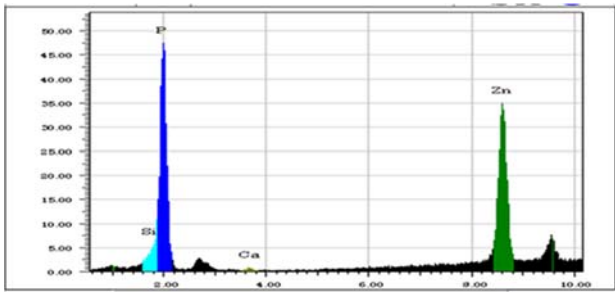
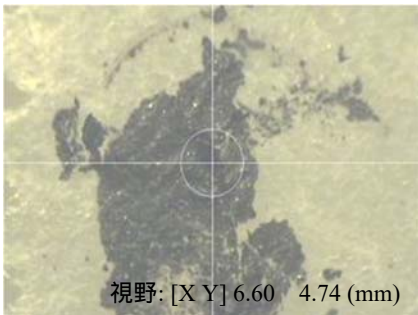
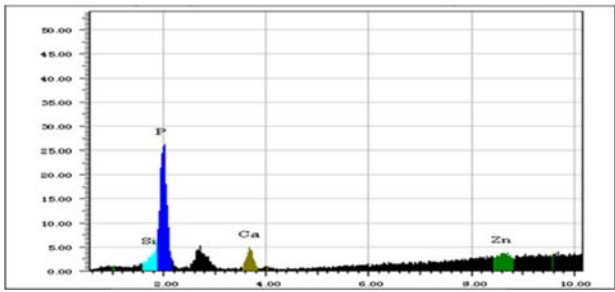
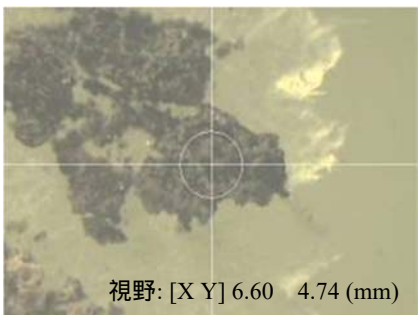
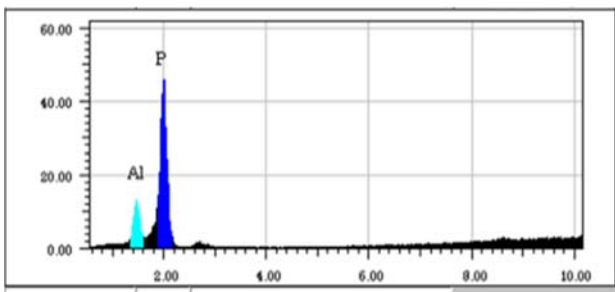
<p>B 社 15 部</p>	<p>B 社 20 部</p>
	
<p>C 社 10 部</p>	<p>C 社 20 部</p>
	
<p>C 社 30 部</p>	

表 20. 試験後残渣の EDX 分析結果

<p>A 社 30 部</p>	 <p>視野: [X Y] 6.60 4.74 (mm)</p>		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Z</th> <th>元素</th> <th>元素名</th> <th>A (cps)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>14</td> <td>Si</td> <td>ケイ素</td> <td>50.540</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>P</td> <td>リン</td> <td>372.827</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>Ca</td> <td>カルシウム</td> <td>6.910</td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>Zn</td> <td>亜鉛</td> <td>359.819</td> </tr> </tbody> </table>	Z	元素	元素名	A (cps)	14	Si	ケイ素	50.540	15	P	リン	372.827	20	Ca	カルシウム	6.910	30	Zn	亜鉛	359.819
Z	元素	元素名	A (cps)																				
14	Si	ケイ素	50.540																				
15	P	リン	372.827																				
20	Ca	カルシウム	6.910																				
30	Zn	亜鉛	359.819																				
<p>B 社 20 部</p>	 <p>視野: [X Y] 6.60 4.74 (mm)</p>		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Z</th> <th>元素</th> <th>元素名</th> <th>A (cps)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>14</td> <td>Si</td> <td>ケイ素</td> <td>35.328</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>P</td> <td>リン</td> <td>214.567</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>Ca</td> <td>カルシウム</td> <td>39.549</td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>Zn</td> <td>亜鉛</td> <td>60.199</td> </tr> </tbody> </table>	Z	元素	元素名	A (cps)	14	Si	ケイ素	35.328	15	P	リン	214.567	20	Ca	カルシウム	39.549	30	Zn	亜鉛	60.199
Z	元素	元素名	A (cps)																				
14	Si	ケイ素	35.328																				
15	P	リン	214.567																				
20	Ca	カルシウム	39.549																				
30	Zn	亜鉛	60.199																				
<p>C 社 30 部</p>	 <p>視野: [X Y] 6.60 4.74 (mm)</p>		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Z</th> <th>元素</th> <th>元素名</th> <th>A (cps)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>13</td> <td>Al</td> <td>アルミニウム</td> <td>102.739</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>P</td> <td>リン</td> <td>374.463</td> </tr> </tbody> </table>	Z	元素	元素名	A (cps)	13	Al	アルミニウム	102.739	15	P	リン	374.463								
Z	元素	元素名	A (cps)																				
13	Al	アルミニウム	102.739																				
15	P	リン	374.463																				

また、図 28 ~ 35 に一酸化炭素 CO、二酸化炭素 CO₂ 濃度変化を示す。

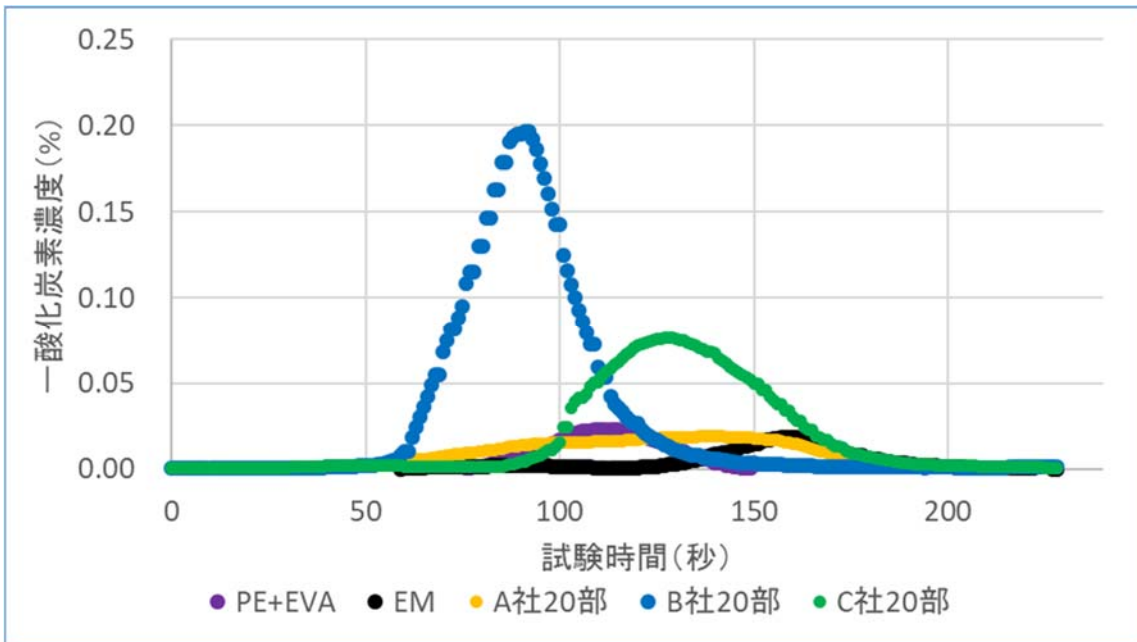


図 28. 一酸化炭素濃度変化 (各社難燃剤は 20 部のみ)

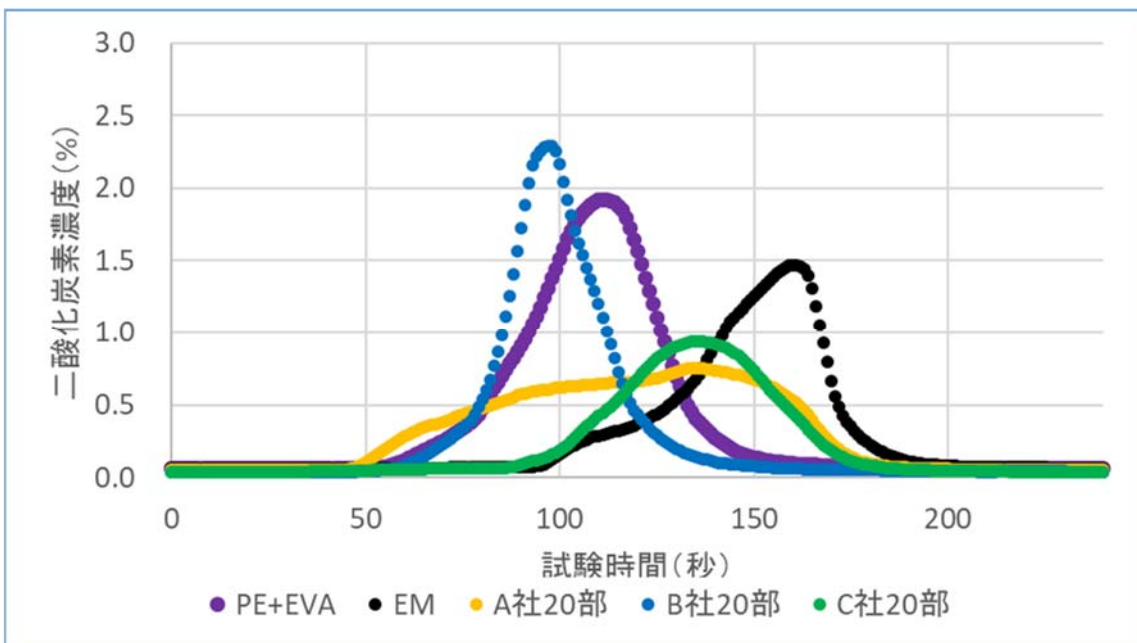


図 29. 二酸化炭素濃度 (各社難燃剤は 20 部のみ)

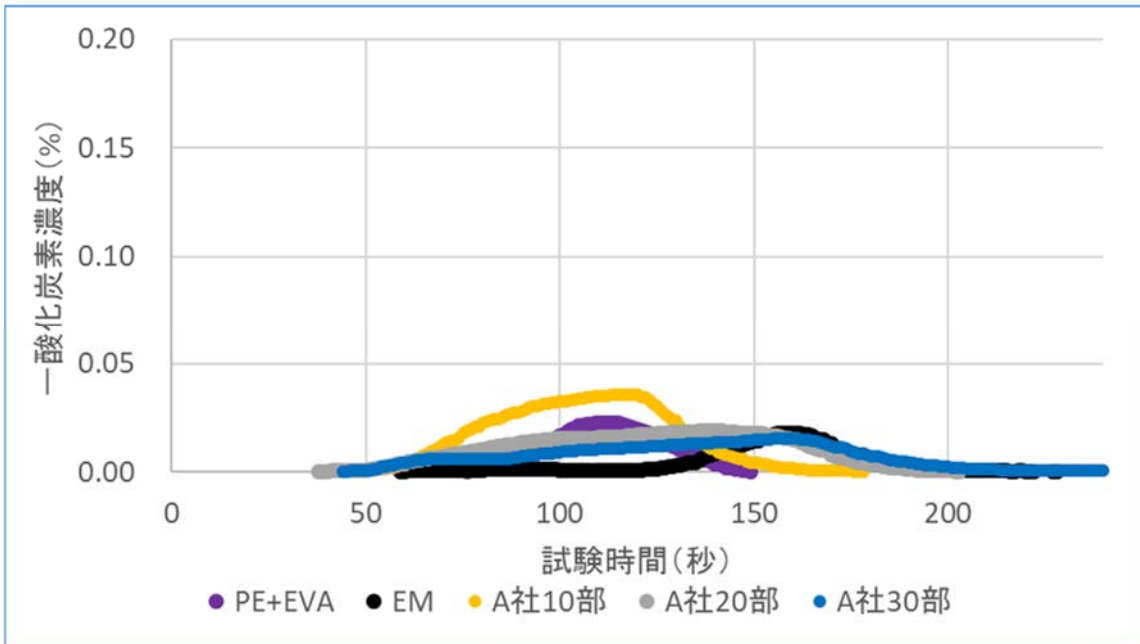


図 30. 一酸化炭素濃度 (A 社)

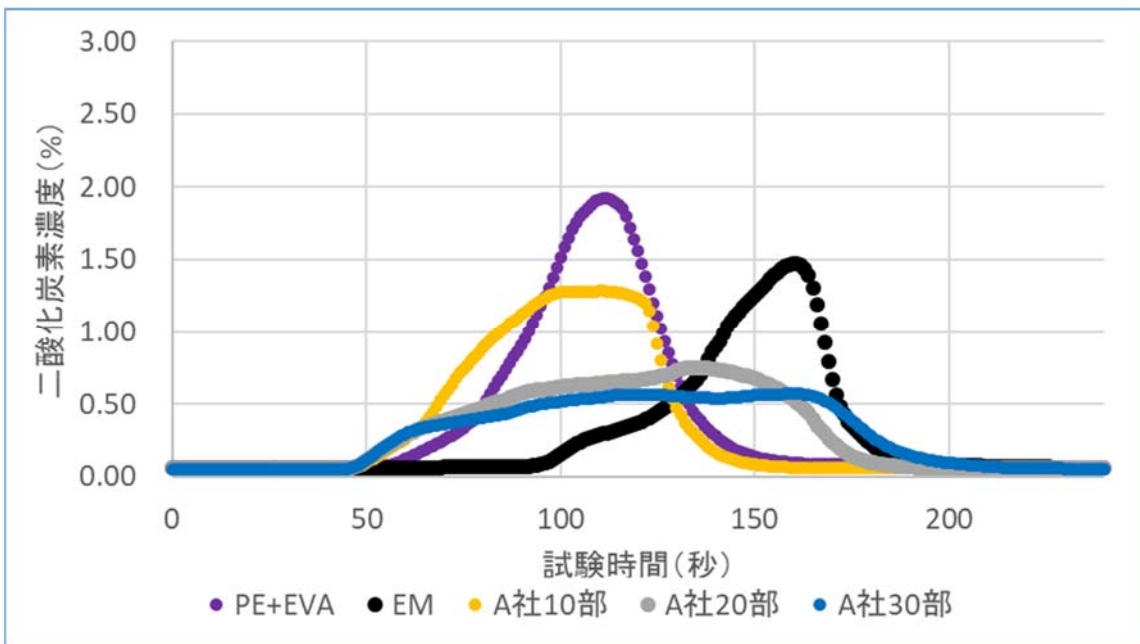


図 31. 二酸化炭素濃度 (A 社)

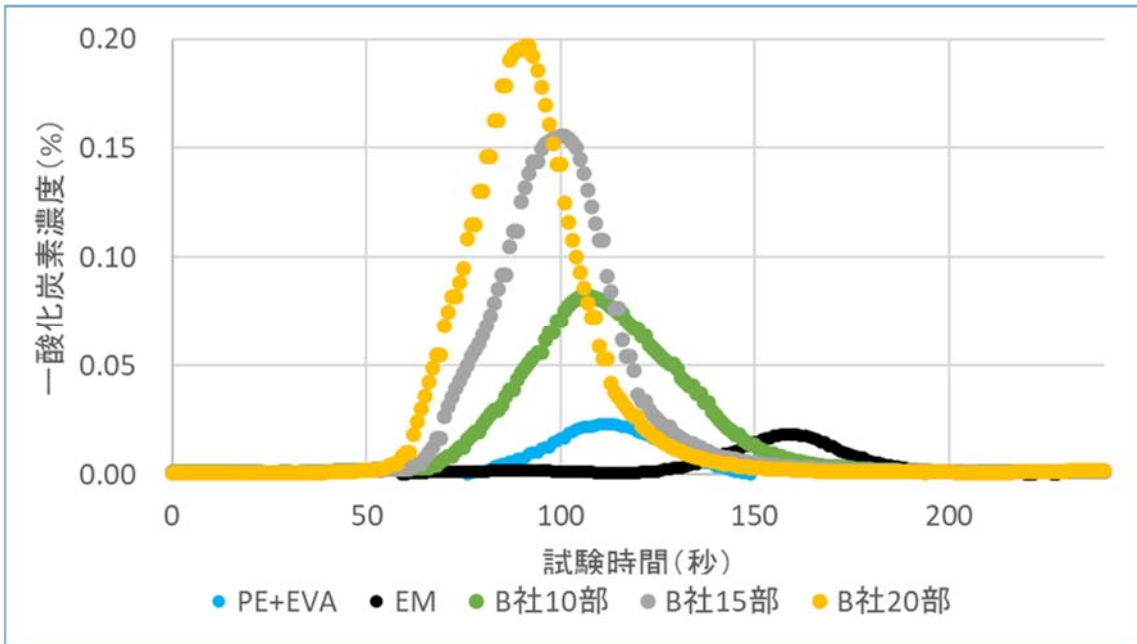


图 32. 一酸化炭素濃度 (B 社)

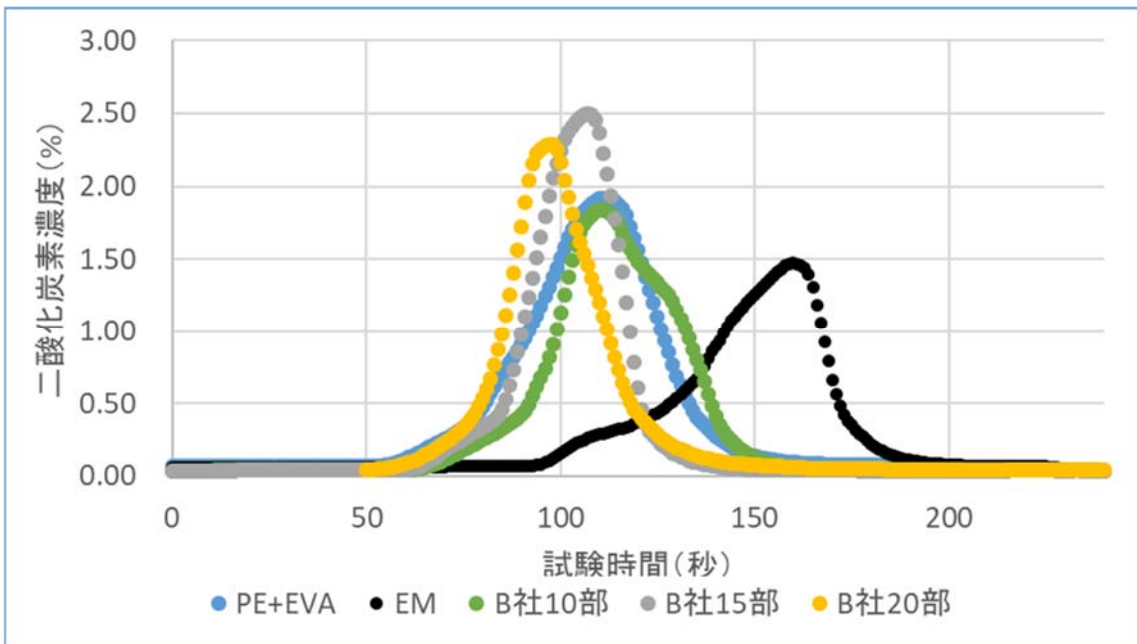


图 33 . 二酸化炭素濃度 (B 社)

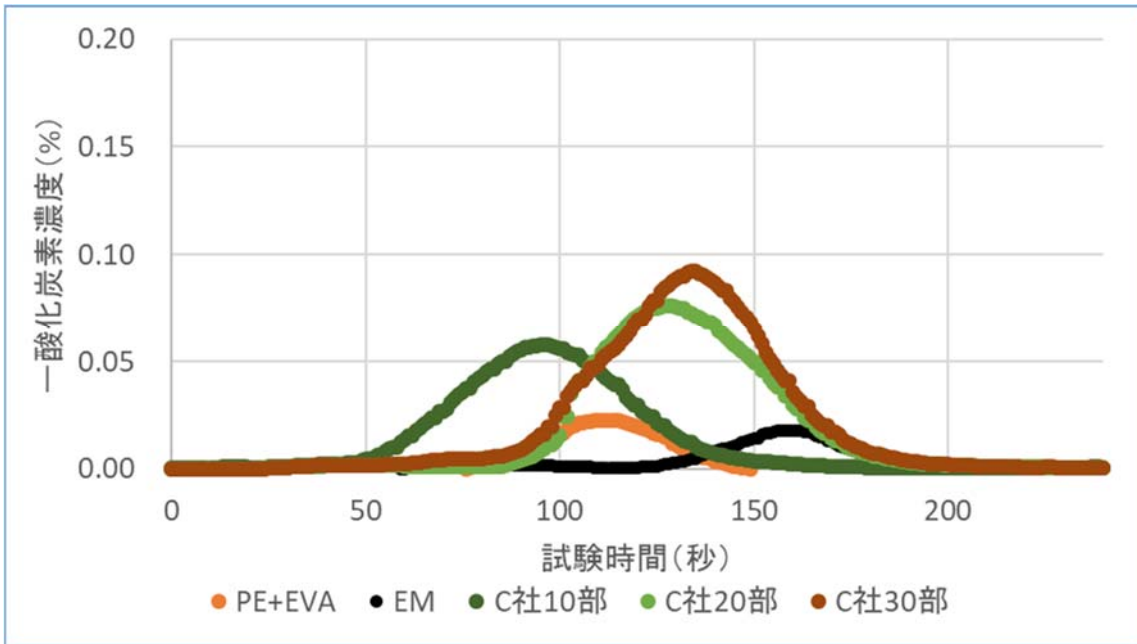


图 34.一酸化炭素濃度 (C 社)

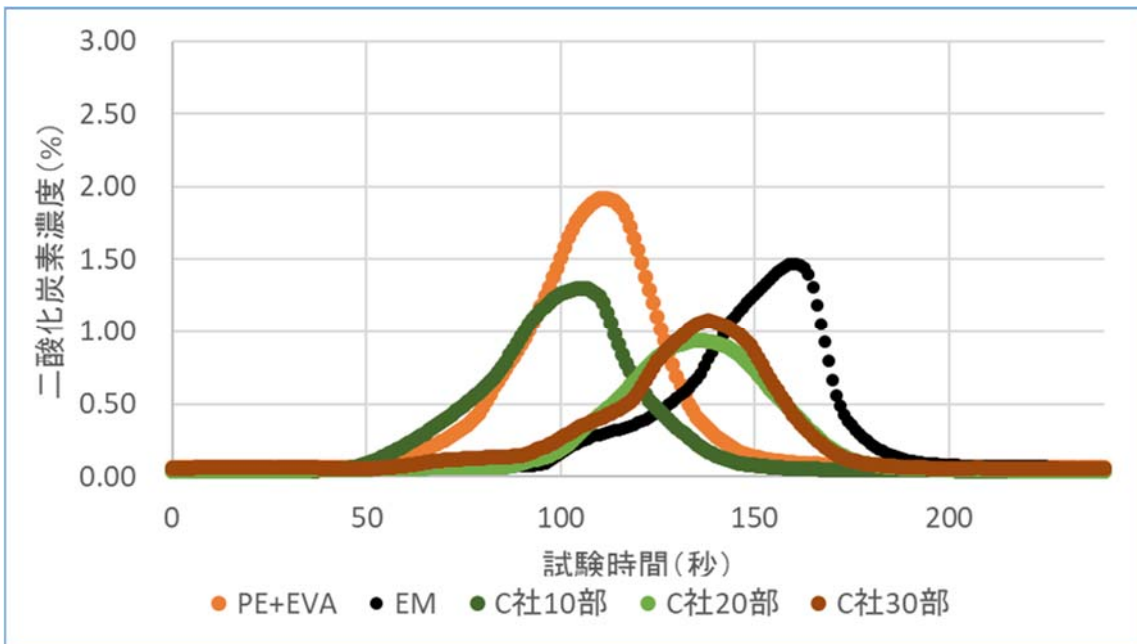


图 35.二酸化炭素濃度 (C 社)

最大発熱速度

A社、C社の難燃剤を配合したシートの最大発熱速度は難燃剤部数の増量に伴い低下したが、B社の難燃剤を配合したシートは難燃剤の配合部数を増やしても最大発熱速度に変化は見られなかった。A社難燃剤14部配合、C社難燃剤20部配合でEMと同等の最大発熱速度となると考えられ、EMと比べて少量の添加でもEMを上回る最大発熱速度の抑制効果が見られた。一方、B社の難燃剤を配合したシートの最大発熱速度は、本調査の配合部数の範囲ではEMよりも大きな値であった。

総発熱量

リン系難燃剤を配合したシートの総発熱量は配合部数に依らずEMよりも高く、リン系難燃剤の配合部数が多い方が総発熱量は低くなる傾向が見られた。これは、 $Mg(OH)_2$ を多く配合したEMや、リン系難燃剤の配合部数が多いシートは可燃性物質である樹脂成分が相対的に少なくなるためであると考えられる。なお、A社、B社と比べてC社の総発熱量が低い値となったのはシートの平滑性が良くなかった事によりシート重量が少なかったためであると考えられる。

着火時間

リン系難燃剤を配合したシートの着火時間はEMよりも早く難燃剤配合部数が増えても着火時間に変化はあまり見られなかった。これはリン系難燃剤の難燃機構がチャーが生成された後に発現する為、EMの難燃機構である吸熱反応と不燃性ガスによる希釈より相対的に遅い事が影響している可能性があると考えられる。

EMの難燃機構：水酸化マグネシウムの脱水吸熱反応と不燃性ガス（水分）による希釈

リン系難燃剤の難燃機構：チャー生成による断熱と酸素遮断

総煙生成量

リン系難燃剤を使用した配合の総煙生成量はEMと比べると多く、難燃剤配合部数の増量に伴って総煙生成量も増加した。これはリン系難燃剤の配合によって難燃性が向上し不完全燃焼した為と考えられる。これは図29～36に示すようにEMよりリン系難燃剤を配合したシートの燃焼ガス中の一酸化炭素濃度が高いことと一致している。

また、表20に示した燃焼試験後残渣の元素分析結果は各社難燃剤に含まれる元素の違いを示しているが、特に有害な物質は含まれていないと考えられる。

3.13 残渣

TG-DTA による残渣測定結果を表 21、図 36 に示す。残渣の測定は試験前の空の容器の重量と試験後の残渣を含んだ容器の重量の差を用いて算出した。

リン系難燃剤を配合したシ - トの残渣は EM と比べて少なく、サーマルリサイクル時に発生する焼却残渣の量を低減する事ができると考えられ、埋立処理される廃棄物削減に効果的であると考えられる。

表 21 . 残渣測定結果

		残渣 (%)
PE + EVA		0.3
EM		30.5
A 社	10 部	1.6
	20 部	5.8
	30 部	8.1
B 社	10 部	0.5
	15 部	0.5
	20 部	0.4
C 社	10 部	3.0
	20 部	4.3
	30 部	6.8

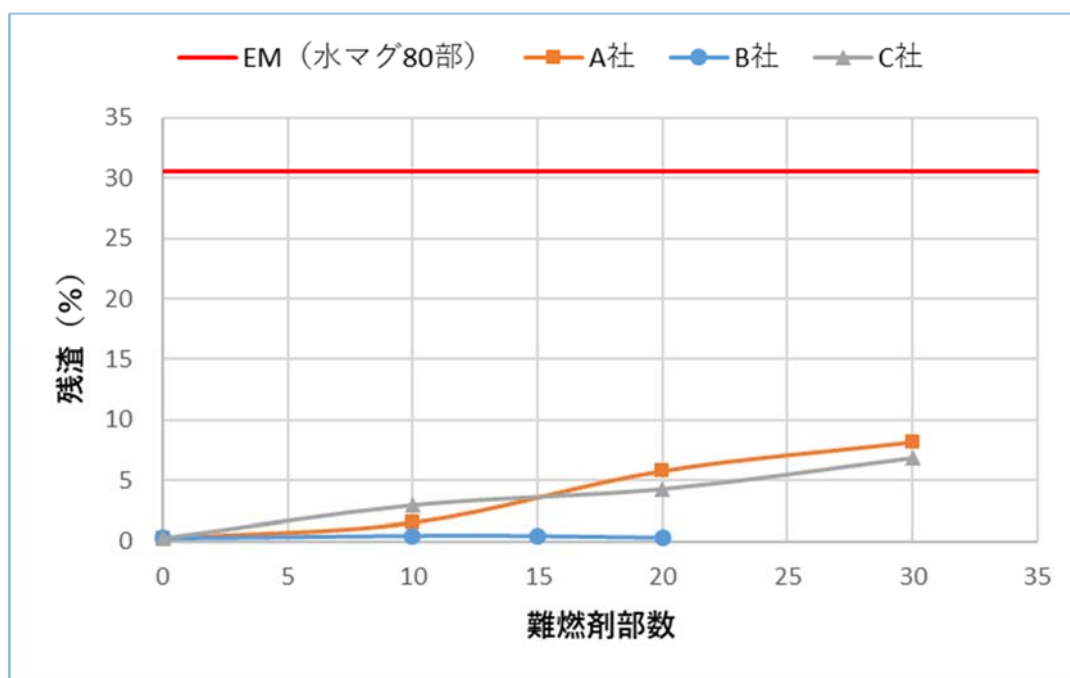


図 36. 残渣測定結果

3.14 燃焼時発生ガスの酸性度と導電率

燃焼時発生ガスの酸性度と導電率の測定結果を表 22 に示す。燃焼時発生ガスの酸性度と導電率は各社難燃剤配合 20 部数の測定を行ったが、A 社 20 部配合材の導電率が JCS4501 の規定値（10 μ S/mm 以下）に近かったため、10 部の測定も実施した。

B 社 20 部配合材の酸性度以外は JCS4501 の規格値を満足している。各社難燃剤配合材の特徴を以下に示す。

A 社：PVC + EVA や EM と比べて酸性度は低く、導電率は高い。

B 社：酸性度、導電率ともに PVC + EVA や EM より高い。難燃剤 20 部配合材の酸性度は JCS4501 の規格値を外れる。

C 社：酸性度、導電率ともに PVC + EVA や EM と同等であった。

この結果から、使用している難燃剤種類によって酸性度及び又は導電率が異なる事から燃焼時に発生しているガス成分に相違があると考えられる。

表 22. 燃焼時発生ガスの酸性度と導電率測定結果

		酸性度 (ph)				導電率 (μ S/mm)			
		平均	1	2	3	平均	1	2	3
	PE + EVA	5.20	5.17	5.20	5.22	0.24	0.25	0.25	0.23
	EM	5.31	5.30	5.30	5.32	0.20	0.20	0.20	0.20
A 社	10 部	6.66	6.64	6.67	6.67	3.43	3.52	3.40	3.36
	20 部	7.16	7.18	7.14	7.15	9.09	9.22	9.01	9.05
	30 部								
B 社	10 部								
	15 部								
	20 部	4.23	4.23	4.21	4.25	1.96	1.96	2.00	1.93
C 社	10 部								
	20 部	5.29	5.25	5.27	5.36	0.20	0.21	0.20	0.21
	30 部								

酸性度については 3.13 章コーンカロリメータ試験に於いて、B 社の燃焼ガス中の酸性ガス（CO、CO₂）の発生量が最も多かったことから酸性度がより高くなったと考えられる。A 社の酸性度が低かったのは酸性ガス量が減った影響ではなく、A 社イントメッセント系難燃剤は窒素系助剤を使用している為に塩基性のガス（アンモニア（NH₃）やアミン系）が発生したためと考えられる。

その為、燃焼ガスの成分分析を FTIR による燃焼ガスの成分分析 (ISO/DIS 19021) にて実施したところ、A 社難燃剤を配合したシートからのみ一酸化窒素 (NO) が検出されている事を確認した。また、A 社リン系難燃剤を配合したポリオレフィン系材料は燃焼ガスにアンモニアが含まれるとの情報を得た為、インドフェノール青吸光光度法 (JIS K 0102) にて燃焼ガスを溶解させた水中のアンモニウムイオンの定量分析を実施した。分析結果を表 23 に示す。A 社リン系難燃剤を配合した材料はアンモニウムイオン (燃焼ガス中のアンモニア) が多い事がわかる。

表 23. インドフェノール青吸光光度法による燃焼ガス分析結果

試料	アンモニウムイオン (mg/L)
PE + EVA	0.34
EM	0.51
A 社 30 部	12.3
B 社 20 部	0.53
C 社 30 部	0.32

3.15 温水浸漬後の特性（体積抵抗率）

温水浸漬（80 6日）後の体積抵抗率測定結果を表 24、図 37 に示す。特性低下は見られるものの EM と比べて高い値を維持している。

表 24 . 温水浸漬後の体積抵抗率測定結果

		体積抵抗率 (Ωcm)				
		初期値	温水浸漬後			
		平均	平均	1	2	3
PE + EVA		1.16×10^{16}	6.40×10^{15}	6.72×10^{15}	6.29×10^{15}	6.18×10^{15}
EM		3.25×10^{14}	1.30×10^{14}	1.30×10^{14}	1.32×10^{14}	1.29×10^{14}
A 社	10 部	8.40×10^{15}	1.16×10^{16}	1.28×10^{16}	1.13×10^{16}	1.07×10^{16}
	20 部	8.38×10^{15}	9.53×10^{15}	9.10×10^{15}	9.96×10^{15}	9.51×10^{15}
	30 部	4.13×10^{15}	2.91×10^{15}	2.82×10^{15}	2.72×10^{15}	3.20×10^{15}
B 社	10 部	1.79×10^{16}	9.81×10^{15}	9.23×10^{15}	1.06×10^{16}	9.65×10^{15}
	15 部	1.32×10^{16}	7.13×10^{15}	6.61×10^{15}	7.32×10^{15}	7.46×10^{15}
	20 部	9.61×10^{15}	6.36×10^{15}	6.10×10^{15}	6.57×10^{15}	6.41×10^{15}
C 社	10 部	1.64×10^{16}	5.66×10^{15}	5.74×10^{15}	5.88×10^{15}	5.37×10^{15}
	20 部	3.31×10^{16}	3.10×10^{15}	3.13×10^{15}	3.13×10^{15}	3.10×10^{15}
	30 部	3.47×10^{16}	2.29×10^{15}	2.29×10^{15}	2.32×10^{15}	2.27×10^{15}

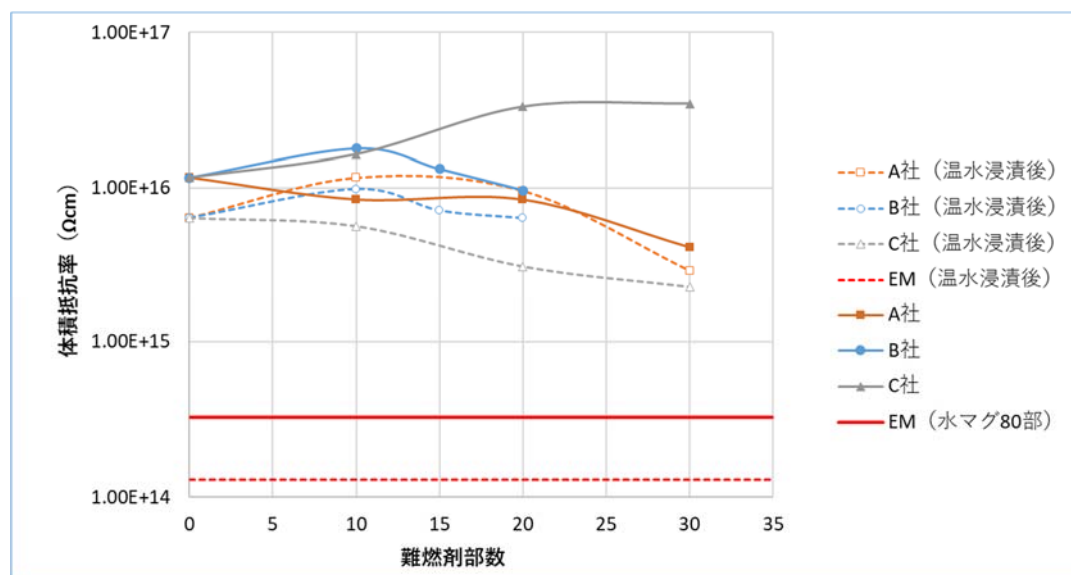


図 37 . 温水浸漬後の体積抵抗率測定結果

3.16 温水浸漬後の特性（酸素指数）

温水浸漬（80 6日）後の酸素指数測定結果を表 25、図 38 に示す。酸素指数は低下傾向にあり、難燃剤配合部数が多いほど低下が大きい。A 社難燃剤配合材の低下は大きめであった。

表 25 . 温水浸漬後の酸素指数測定結果

		酸素指数 (%)		
		初期値	温水浸漬後	変化
PE + EVA		20.8	20.6	-0.2
EM		23.8	22.0	-1.8
A 社	10 部	22.3	21.9	-0.4
	20 部	26.9	25.3	-1.6
	30 部	31.2	27.1	-4.1
B 社	10 部	23.8	23.3	-0.5
	15 部	24.4	23.8	-0.6
	20 部	24.2	24.0	-0.2
C 社	10 部	20.7	21.6	+0.9
	20 部	27.4	26.4	-1.0
	30 部	31.4	29.5	-1.9

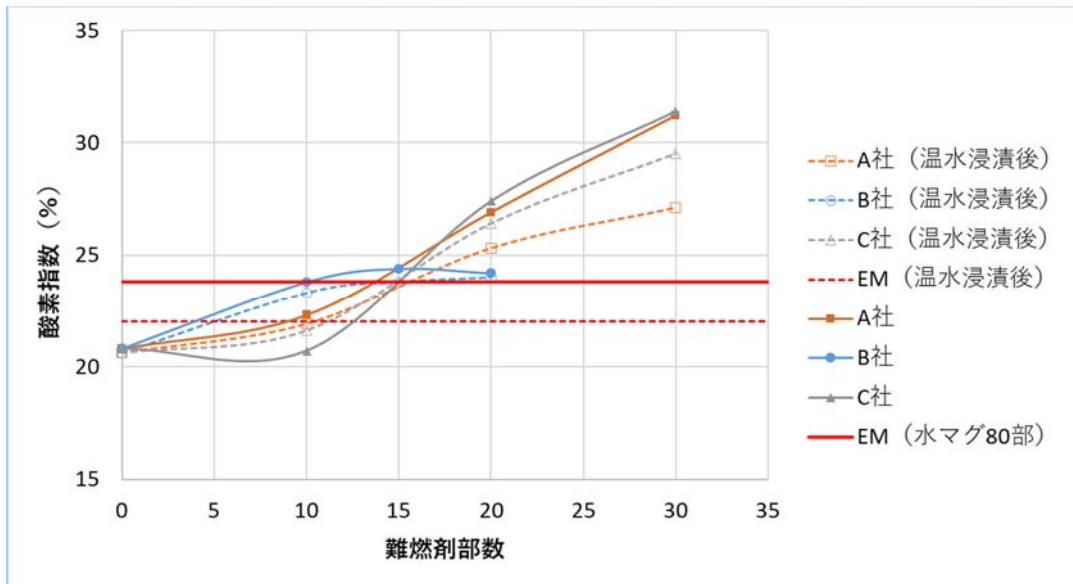


図 38 . 温水浸漬後の酸素指数測定結果

また、3.15章 温水浸漬後の特性（体積抵抗率）及び3.16章 温水浸漬後の特性（酸素指数）で用いた各シートの温水浸漬前と温水から取り出して表面の水滴を拭き取った後のシート重量変化率を表26に示す。リン系難燃剤を配合シートの重量変化率は難燃剤の配合部数に依らずベース樹脂（PE + EVA）やEMより大きく、吸水しやすい傾向があった。特にA社のリン系難燃剤を配合したシートは顕著であった。

表 26. 温水から取り出した直後の重量変化率

		重量変化率（％）	
		体積抵抗率 厚さ 1mm	酸素指数 厚さ 3mm
PE + EVA		0.6	0.4
EM		2.0	1.0
A 社	10 部	12.6	10.0
	20 部	17.1	10.3
	30 部	20.7	10.2
B 社	10 部	3.8	1.3
	15 部	3.9	1.3
	20 部	3.3	1.3
C 社	10 部	5.7	2.1
	20 部	6.6	2.3
	30 部	5.8	2.0

3.17 高温高湿履歴後のリン析出量

高温高湿履歴に暴露した後のリン析出量測定を行った結果を表 27 に示す。リン析出量は各社難燃剤を 20 部配合したシートのみを測定を実施した。

A 社難燃剤を使用した配合のリン析出量が多い特徴がある。

表 27 . 高温高湿履歴によるリン析出量測定結果

		リン析出量 (mg/L)
PE + EVA		0.5 未満
EM		1.5
A 社	10 部	
	20 部	22
	30 部	
B 社	10 部	
	15 部	
	20 部	1.1
C 社	10 部	
	20 部	0.5 未満
	30 部	

3.18 まとめ

シート評価結果においてリン系難燃剤配合材の比重は 1 前後と低比重であることから PVC と比重分別が可能であると考えられる。また、燃焼残差は EM と比べて少ない為、サーマルリサイクル後の産廃(埋立ごみ)を削減できると考えられる。以上の 2 点からリン系難燃剤を配合した電線被覆材料は環境にやさしいと言えると考えられる。

酸素指数及びコーンカロリメータの結果では水酸化マグネシウムを 80 部配合した EM 材と同等の難燃性が得られる事を確認した。また、EM と同等の難燃性を得るために必要な難燃剤配合部数を確認した。

また、全体としては B 社のリン系難燃剤 20 部の配合以外は JCS4501 の規格値を満足する結果が得られたことから電線被覆材料として使用できる可能性がある事を確認した。

ただし、4.15~17 章の結果からリン系難燃剤を使用した配合は吸水及び水に溶出しやすい特徴がある場合が見られる為、使用する環境によっては注意が必要かも知れない。

これらのシート形状での評価結果一覧を巻末の付属資料 1、EM との比較を付属資料 2 に示した。なお、参考の為に JCS4501「耐燃性ポリエチレンコード」の規格値も併記した。

4. 電線試作

4.1 電線試作用配合

4章の結果から EM と同等の難燃性能となる難燃剤部数を酸素指数及びコーンカロリメータの最大発熱速度から求めた結果を表 28 に示す。

A 社：酸素指数、最大発熱速度ともに難燃剤部数が増すにつれて特性が向上し、EM と同等の特性となる部数は双方ともに 14 部程度であった。

B 社：酸素指数は難燃剤 15 部程度までは難燃剤部数と共に向上するが、それ以上では頭打ちになり、最大発熱速度はいずれの部数でも EM より劣る結果であった。EM と同等となる難燃剤部数は酸素指数が 10 部程度であった。

C 社：酸素指数、最大発熱速度ともに難燃剤部数が増すにつれて特性が向上し、EM と同等となる部数は酸素指数が 15 部、最大発熱速度は 20 部程度であった。

表 28 . EM と同等の難燃性能となる難燃剤部数

	A 社 (イソメット系)	B 社 (有機リン系)	C 社 (叔フリン酸金属塩)
酸素指数	14 部	10 部	15 部
最大発熱速度	14 部	-	20 部

この結果から、表 29 に示す配合で電線試作用コンパウンドの作製を行った。コンパウンド作成に使用した装置はシート評価用と同一のものを使用した。

表 29. 電線試作用配合

材 料		部 数					
		PE+EVA	EM	A 社	B 社	C 社	
LLDPE		50	50	50	50	50	
EVA		50	50	50	50	50	
難燃剤	Mg(OH) ₂	-	80	-	-	-	
	リン系 難燃剤	イソメット系	-	15	-	-	
		有機リン系	-	-	-	20	-
		叔フリン酸金属塩	-	-	-	-	20
酸化防止剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
滑剤		1	1	1	1	1	

4.2 電線試作結果

表 30、図 39 に示す JECTEC の押出機を使用して表 29 に示す 5 種類の配合それぞれ 300m ずつ電線を試作した。押出条件及び結果を表 31 に示す。

表 30 . 押出機諸元

項目		仕様
スクリー径	mm	40
スクリー有効長	L/D	24
スクリー回転数	rpm	10 ~ 100
温度制御区分		6



図 39. 押出機

表 31. 押出条件及び結果

	制御温度 ()						樹脂温 ()	樹脂圧 (MPa)	スクリー回転数 (rpm)	線速 (m/分)
	C1	C2	C3	ネック	ヘッド	ダイ				
PVC + EVA	140	165	190	190	190	185	182.0	5.9	39.3	10.2
EM	140	170	190	190	190	185	180.4	7.3	40.4	10.1
A 社 15 部	140	170	190	190	190	185	180.3	6.7	39.1	10.0
B 社 20 部	140	170	190	190	190	185	183.2	5.1	30.6	7.5
C 社 20 部	140	150	170	170	170	160	165.0	4.5	18.7	5.0

5. 評価結果（電線）

5.1 引張

引張試験は 300m 作成した先端付近と後端付近の双方について実施した。引張試験結果を表 32～35、図 40～41 に示す。全て JCS4501 の規定値を満足している。

表 32. 引張試験結果（引張強度_先端）

		引張強度 (MPa)					
		平均	1	2	3	4	5
PE + EVA		22.5	22.8	22.5	22.0	23.4	22.0
EM		18.1	19.0	16.8	18.0	18.4	18.2
A 社	15 部	23.8	23.5	24.0	23.7	23.1	24.6
B 社	20 部	22.4	22.5	22.2	22.9	22.8	21.6
C 社	20 部	17.9	17.8	18.1	18.1	18.0	17.5

表 33. 引張試験結果（引張強度_後端）

		引張強度 (MPa)					
		平均	1	2	3	4	5
PE + EVA		23.0	22.4	23.7	22.7	23.8	22.3
EM		19.0	19.0	19.4	19.2	18.6	18.9
A 社	15 部	22.2	21.7	22.5	22.9	21.7	22.0
B 社	20 部	21.4	21.2	21.5	21.1	21.5	21.7
C 社	20 部	18.1	18.3	17.9	17.8	18.2	18.2

表 34 . 引張試験結果（伸び_先端）

		伸び (%)					
		平均	1	2	3	4	5
PE + EVA		683	667	689	667	704	688
EM		657	676	640	679	641	651
A 社	15 部	662	663	670	654	657	668
B 社	20 部	666	676	663	664	674	652
C 社	20 部	638	628	639	635	636	648

表 35 . 引張試験結果（伸び_後端）

		伸び (%)					
		平均	1	2	3	4	5
PE + EVA		693	685	725	677	700	676
EM		661	654	676	653	665	657
A 社	15 部	658	675	666	653	646	648
B 社	20 部	661	661	657	662	659	667
C 社	20 部	627	633	626	630	624	623

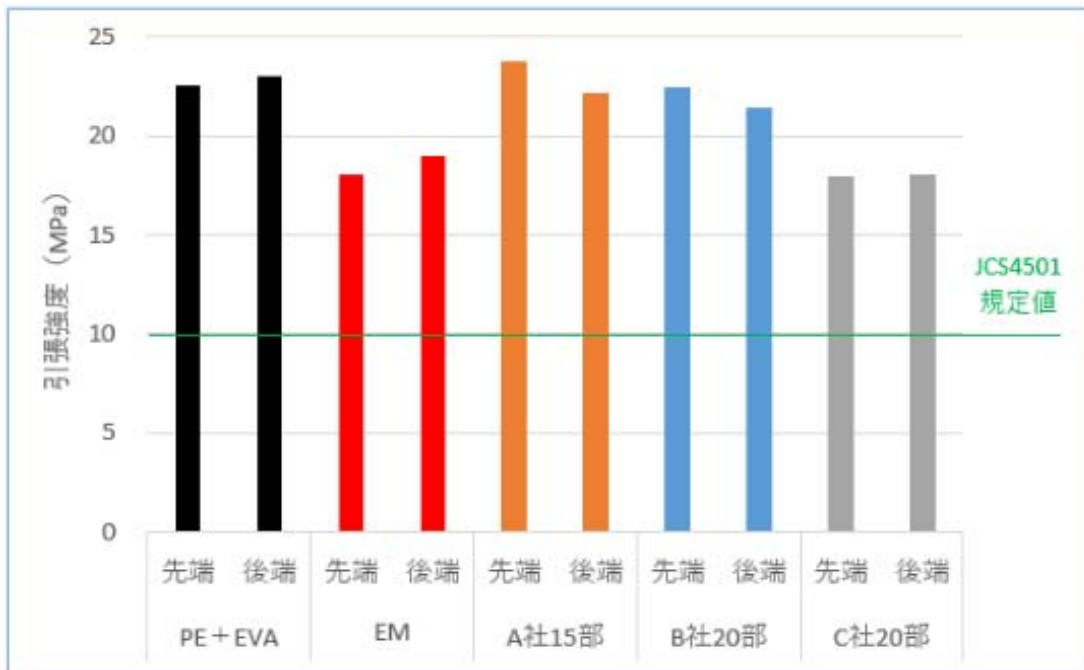


図 40 . 引張試験結果 (引張強度)

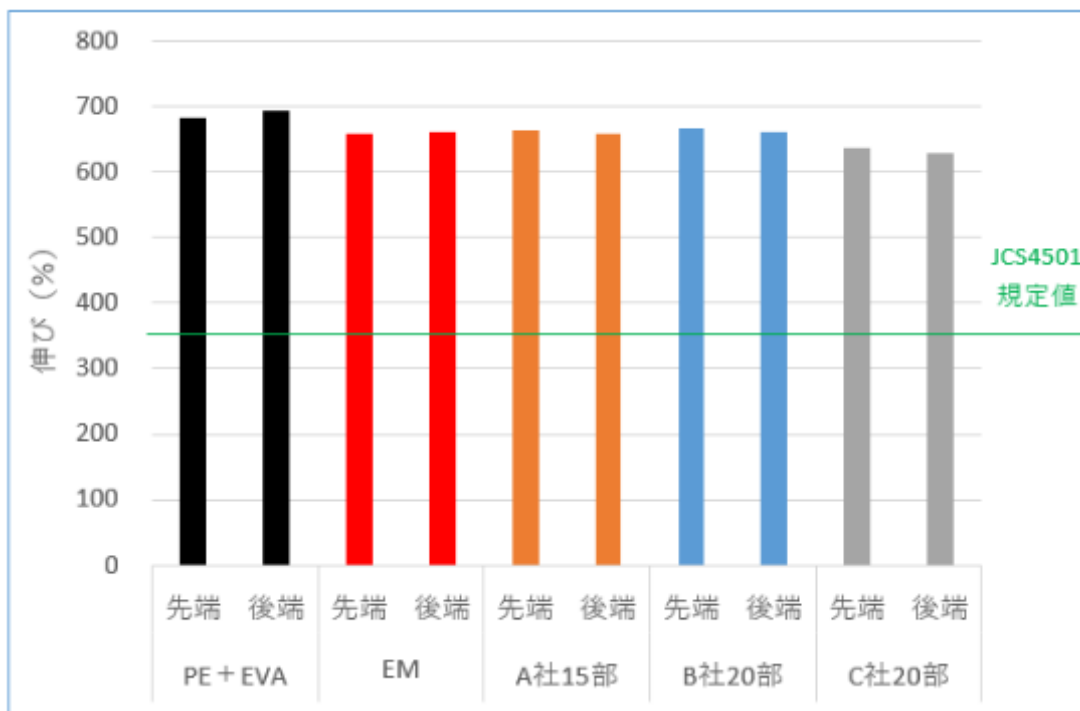


図 41 . 引張試験結果 (伸び)

5.2 常温絶縁抵抗

常温絶縁抵抗についても先端後端付近の双方について測定を行った。常温絶縁抵抗測定結果を表 36、図 42 に示す。全て JCS4501 の規定値を満足している。

表 36 . 常温絶縁抵抗測定結果

		常温絶縁抵抗 (M km)							
		先端				後端			
		平均	1	2	3	平均	1	2	3
PE + EVA		8370	7785	8685	8640	8115	7965	8640	7740
EM		141	135	140	146	125	124	125	124
A 社	15 部	2759	2300	2822	3155	4665	4635	4635	4725
B 社	20 部	13320	13230	13365	13365	13080	11700	13725	13815
C 社	20 部	11550	11385	11565	11700	10680	9900	10980	11160

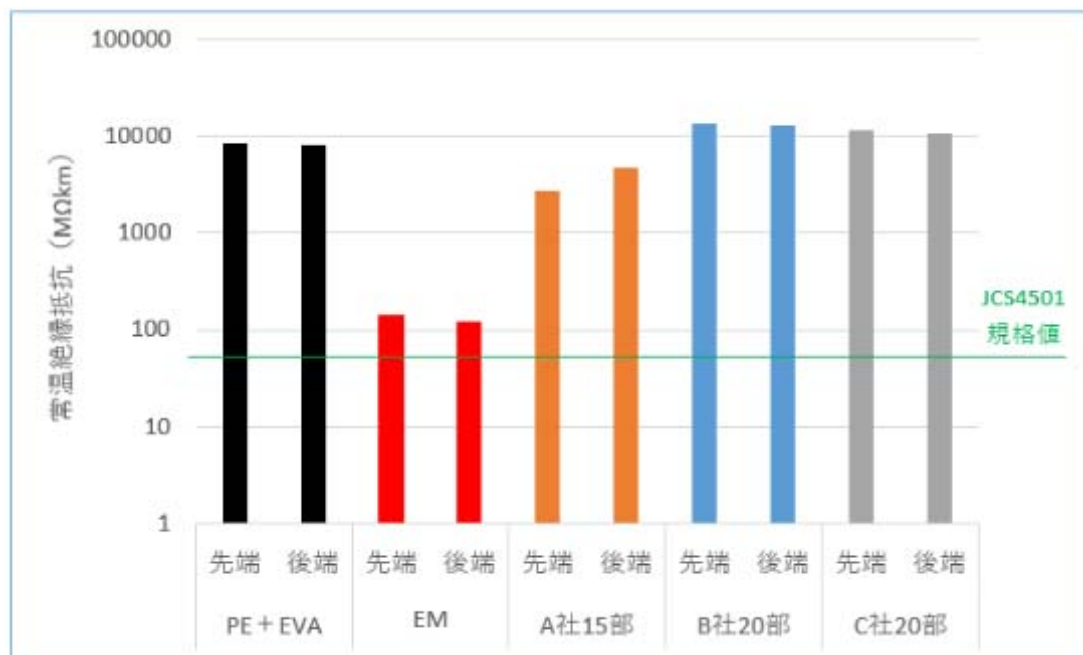


図 42 . 常温絶縁抵抗測定結果

5.3 耐電圧

耐電圧についても先端後端付近の双方について試験を行った。試験結果を表 37 に示す。全て破壊せず、JIS C 3612「600V 耐燃性ポリエチレン絶縁電線」の規定を満足する結果であった。

表 37 . 耐電圧試験結果

		耐電圧 (1500V 1分間：水中)					
		先端			後端		
		1	2	3	1	2	3
PE + EVA		破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない
EM		破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない
A社	15部	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない
B社	20部	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない
C社	20部	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない	破壊しない

5.4 絶縁強度

絶縁強度測定結果を表 38、図 43 に示す。リン系難燃剤配合材は PE + EVA や EM と比べて低い値であった。

表 38 . 絶縁強度測定結果

		絶縁破壊電圧 (kV)							
		商用周波 (60Hz)				雷インパルス			
		平均	1	2	3	平均	1	2	3
PE + EVA		33.6	30.9	37.2	32.7	170	180kV1 回目	170kV1 回目	160kV3 回目
EM		30.9	31.3	35.4	26.1	170	180kV2 回目	170kV2 回目	160kV1 回目
A社	15部	22.2	21.2	22.5	22.8	137	150kV1 回目	140kV2 回目	120kV1 回目
B社	20部	21.9	21.9	22.3	21.4	140	150kV2 回目	140kV1 回目	130kV1 回目
C社	20部	18.3	18.6	17.9	18.4	140	120kV1 回目	140kV1 回目	160kV1 回目

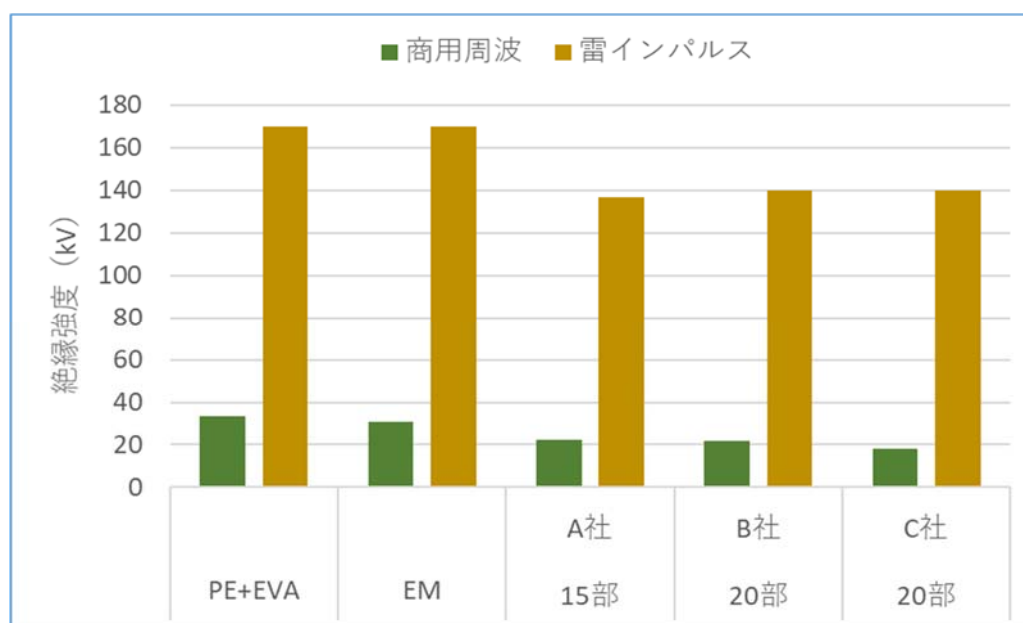


図 43 . 絶縁強度測定結果

5.5 静電容量

電線長さ 5m にて静電容量を測定した結果を表 39、図 44 に示す。PE + EVA と比べて EM と A 社 15 部はやや大きい値であったが、B 社及び C 社リン系難燃剤配合材は同等の結果であった。

表 39 . 静電容量 (5m) 測定結果

		静電容量 (nF)
PE + EVA		1.04
EM		1.22
A 社	15 部	1.14
B 社	20 部	1.05
C 社	20 部	1.03

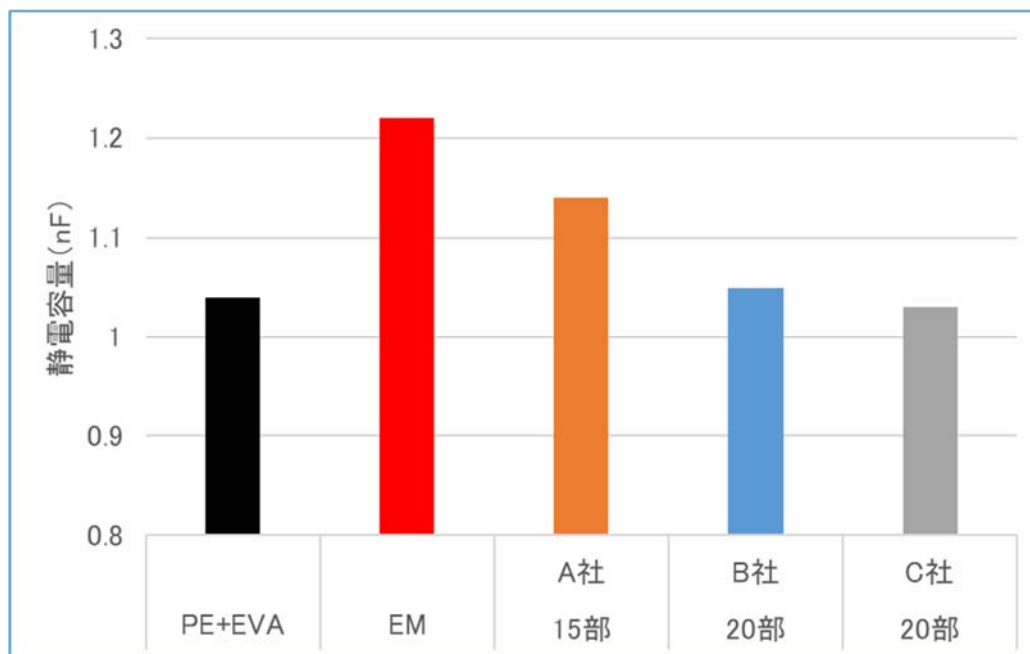


図 44 . 静電容量測定結果

5.6 誘電正接

誘電正接測定結果を表 40、図 45 に示す。EM と比べて A 社 15 部は高い値であり、誘電損失が大きい。B 社及び C 社リン系難燃剤配合材は EM より小さい結果であった。

表 40 . 誘電正接測定結果

		誘電正接 (60Hz)
PE + EVA		0.271
EM		0.815
A 社	15 部	1.306
B 社	20 部	0.538
C 社	20 部	0.612

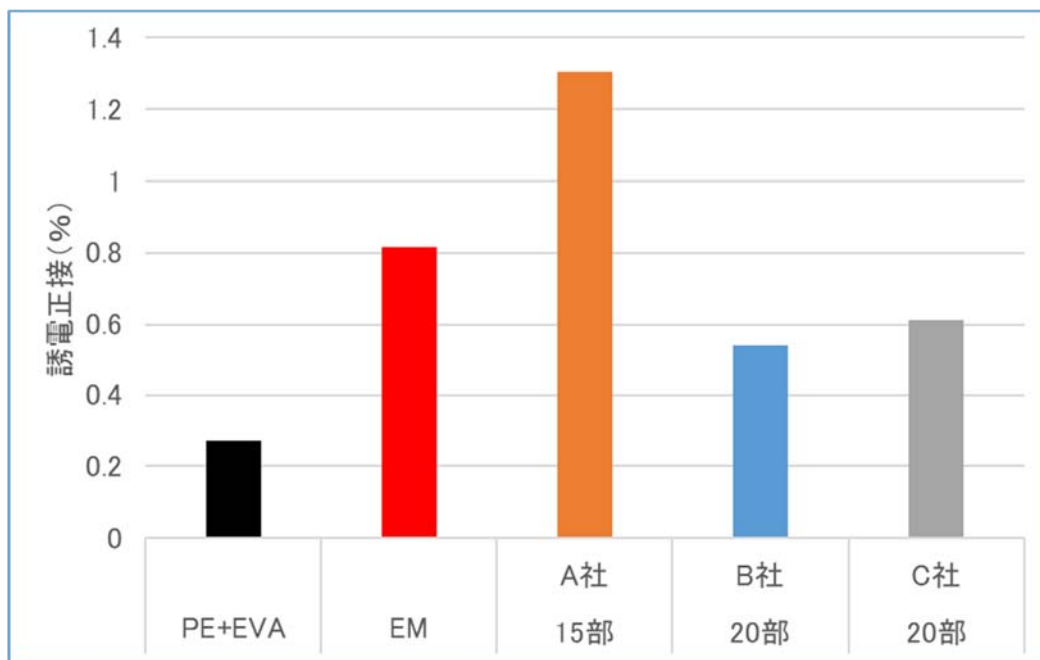


図 45 . 誘電正接測定結果

5.7 燃焼（傾斜試験）

燃焼試験（60°傾斜）結果を表41に示す。また、試験状況を図46、試験後の試料外観を表42に示す。

全ての試料において着火後にバーナーを外すと直ぐに消火して燃焼せず、JCS4501の規格を満たす結果であった。規格通りの方法では、ベース樹脂を含むすべての電線が合格し、難燃剤の効果の違いが確認できなかったため、接炎時間を変更して残炎時間を測定した。その結果を表43、図47に示す。その結果、ベース樹脂単独では20秒間接炎時に60秒間以上、炎が残ったが、EMとリン系難燃剤配合電線は30秒間接炎しても60秒間以内に消火し、リン系難燃剤配合電線はEMと同等以上の自己消火性があることが確認できた。

表41．燃焼試験（60°傾斜）結果

		燃焼試験（60°傾斜）								
		合否			着火時間（秒）			消火時間（秒）		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
PE + EVA		○	○	○	6	6	5	0	0	0
EM		○	○	○	5	5	4	0	0	0
A社	15部	○	○	○	5	4	3	0	0	0
B社	20部	○	○	○	1	1	1	0	0	0
C社	20部	○	○	○	1	1	1	0	0	0



図46. 試験状況

表 42 . 試験後の試料外観 (N=3 の内の 1 個)


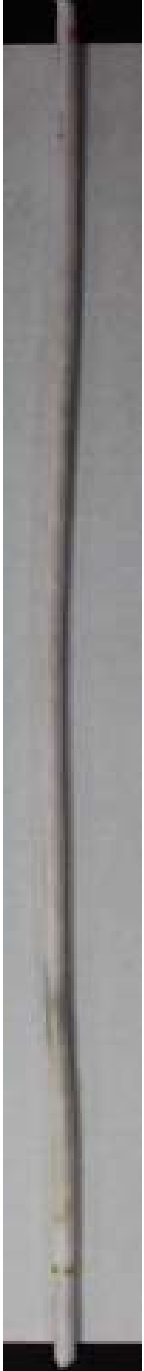

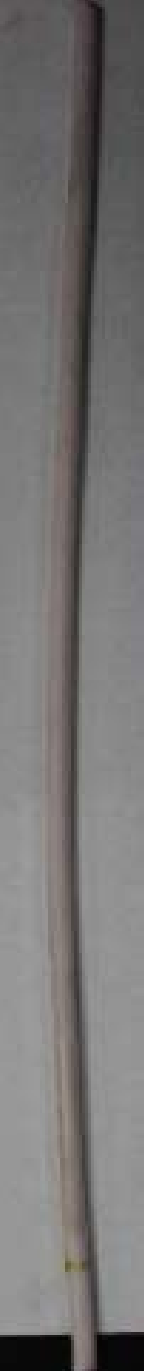

	PE + EVA	EM	A 社 15 部	B 社 20 部	C 社 20 部
外観写真					

表 43 . 接炎時間を変更した燃焼試験 (60° 傾斜) 結果

		接炎時間を変更した燃焼試験 (60° 傾斜)						
		接炎時間 (秒)	5	10	15	20	25	30
PE + EVA		残炎時間 (秒)	0	1	36	60 超	-	-
EM			0	0	1	3	29	41
A 社	15 部		0	1	1	1	23	26
B 社	20 部		0	1	2	2	2	6
C 社			0	2	4	4	19	27

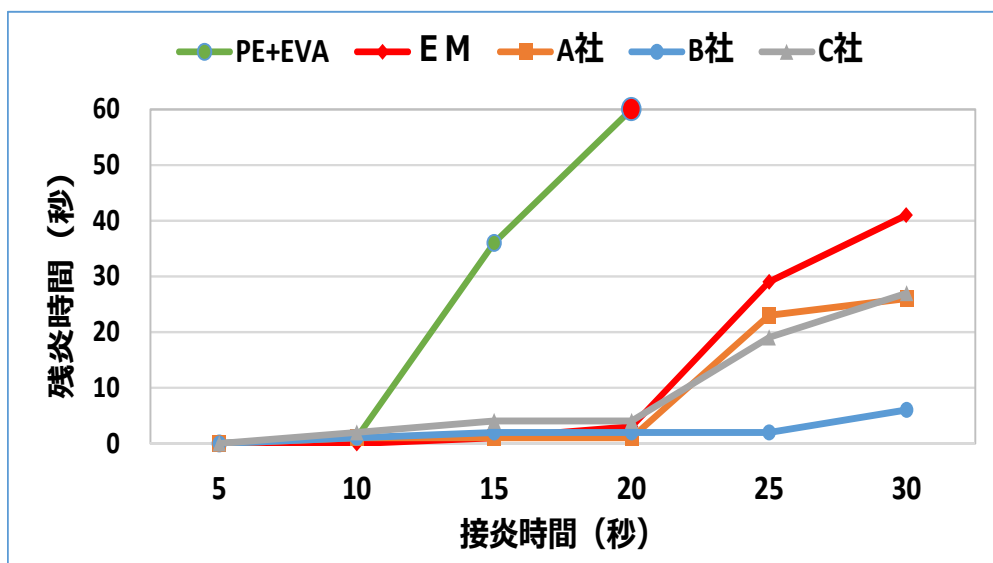


図 47 . 接炎時間を変更した燃焼試験 (60° 傾斜) 結果

5.8 燃焼 (UL1581 VW-1)

燃焼試験 (UL1581 VW-1) 結果を表 44、試験状況を図 48、試験後の試料外観を表 45 に示す。

表 44 . 燃焼試験 (UL1581 VW-1) 結果

		燃焼試験 (UL1581 VW-1)											
		合否			最長残炎時間 (秒)			脱脂綿の着火			表示旗燃焼割合 (%)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PE + EVA		×	×	×	60 超	60 超	60 超	-	-	-	-	-	-
EM		×	×	×	-	60 超	-	有	-	有	-	-	-
A 社	15 部	×	×	×	60 超	-	-	-	有	有	-	-	-
B 社	20 部	×	×	○	60 超	60 超	1	-	-	無	-	-	0
C 社	20 部	○	○	×	31	23	60 超	無	無	-	0	0	-

燃焼試験 (UL1581 VW-1) の結果、PE + EVA、EM、A 社 15 部は全て不合格となったが、B 社 20 部は 3 本中 1 本、C 社 20 部は 3 本中 2 本が合格となり、他と比べて高い難燃性を示した。A 社リン系難燃剤配合材はコーンカロリメータ燃焼試験の最大発熱速度においては高い難燃性を示したが UL1581 VW-1 試験においては着火、燃焼時の材料の垂れ落ちにより発泡膨張層による難燃機構が充分には機能しなかったと考えられる。

そこで、この垂れ落ちの程度を評価するため、キャピログラフによる 240 での樹脂の熔融粘度測定を行った。その結果を図 49 に示す。

VW-1 燃焼試験時に被覆材の熔融、垂れ落ちが見られた EM と A 社リン系難燃剤配合材は、他と比較して熔融粘度が低い傾向がみられた。

なお本研究では、EM 電線と同等レベルの難燃性 (JIS C 3005 の傾斜燃焼試験に合格する) を付与するリン系難燃剤の添加量を決定した。そのため VW-1 試験に合格するためには、別途、リン系難燃剤の最適添加量を検討する必要がある。



図 48 . 試験状況

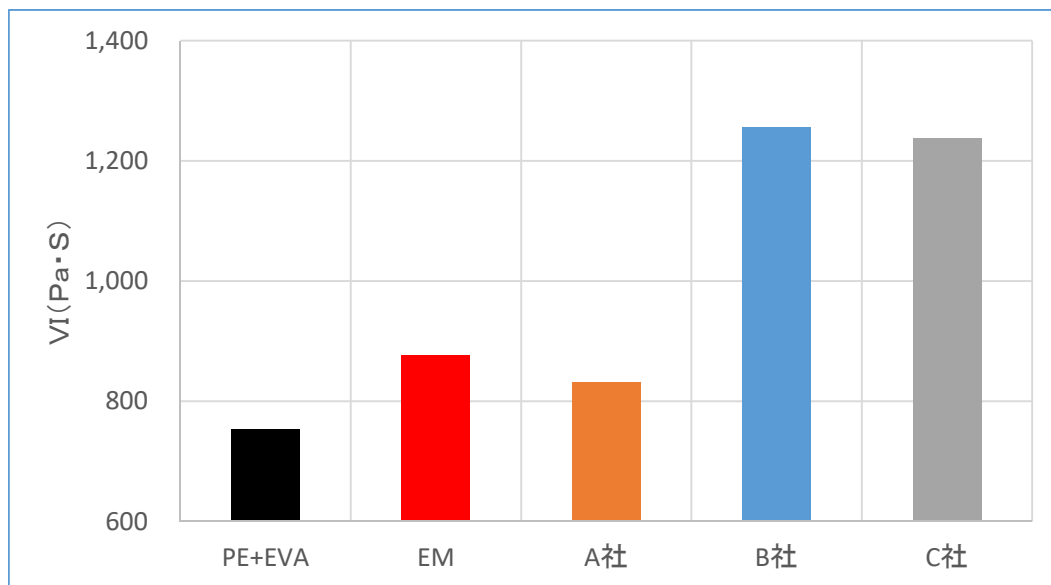



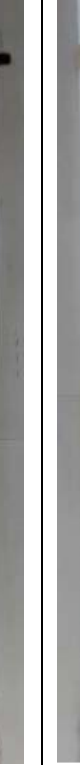













図 49 . 熔融粘度測定結果 (試験温度 : 240 、せん断速度 : 12.2sec⁻¹)

表 45. 燃焼試験 (UL1581 VW-1) 後試料外観

	PE + EVA			EM			A 社 15 部		
外観写真									
	B 社 20 部			C 社 20 部					
外観写真									

5.9 垂直トレイ燃焼試験

垂直トレイ燃焼試験結果を表 46、試験経過を表 47、試験後の試料外観を表 48 に示す。

表 46 . 垂直トレイ燃焼試験結果

		垂直トレイ燃焼試験		
		合否	燃焼距離	全焼時間
PE + EVA		×	全焼	3 分 40 秒
EM		×	全焼	9 分
A 社	15 部	×	全焼	2 分 20 秒
B 社	20 部	×	全焼	3 分
C 社	20 部	×	全焼	3 分

垂直トレイ燃焼試験では全ての試料が不合格であり、リン系難燃剤配合材を被覆した電線は難燃剤を配合していない PE + EVA と比べて難燃性の向上を確認できなかった。その理由としては上記 5 種類全ての材料で燃焼時の材料の垂れ落ちが見られたが、リン系難燃剤配合材の難燃機構は炭化層（A 社はさらに発泡膨張層を形成する）による断熱及び酸素遮断であるが、炭化層を形成する前に被覆材が溶融して垂れ落ちたために難燃機構が十分に機能しなかった影響が考えられる。特に発泡膨張層を形成する A 社イントメッセント系難燃剤においては酸素指数やコーンカロリメータ燃焼試験の様な試料の垂れ落ちが生じにくい試験では高い難燃性を示したが、垂直トレイ燃焼試験の様な被覆材の垂れ落ちが生じ易い場合は B 社や C 社のリン系難燃剤配合材と比べて難燃機構をより発揮し辛く全焼に至る時間が一番短かった可能性が考えられる。また、水酸化マグネシウムを配合した EM 材は不合格となったものの、リン系難燃剤配合材と比べると燃焼時の材料の垂れ落ちが比較的少なかったことでリン系難燃剤配合材と比べると高い難燃性を示したと考えられる。

表 47 . 試験経過


































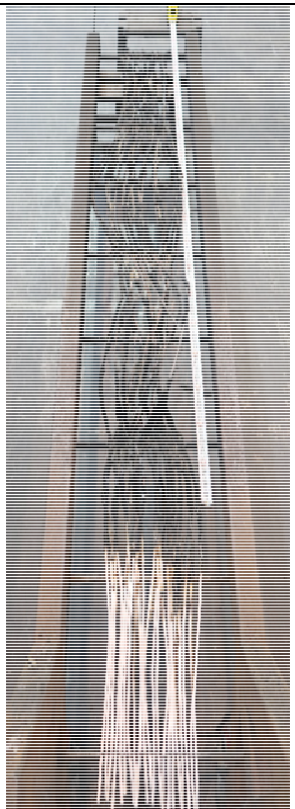
		試験前	1 分後	2 分後	3 分後	4 分後	6 分後	8 分後	10 分後	試験後
PE + EVA							-	-	-	
EM										
A 社	15 部					-	-	-	-	
B 社	20 部					-	-	-	-	
C 社	20 部					-	-	-	-	-

表 48 . 試験後の試料外観

	PE + EVA	EM	A 社 15 部
外観写真			
	B 社 20 部	C 社 20 部	
外観写真			




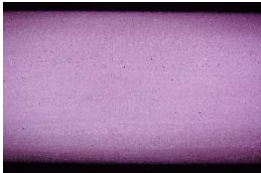
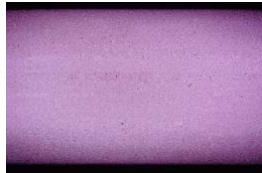
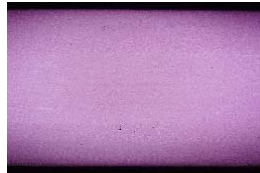

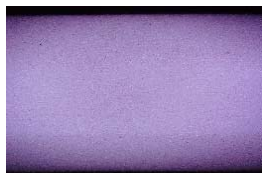
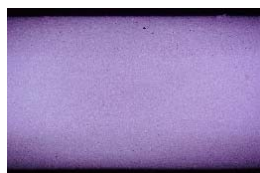
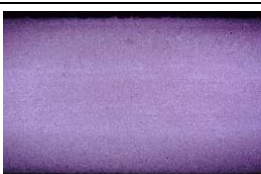

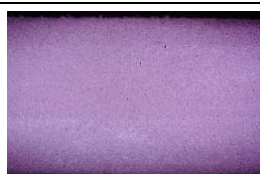
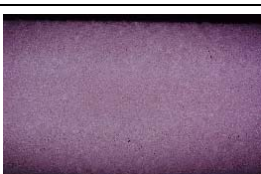


5.10 耐引き摺り

耐引き摺り試験結果を表 49、試験後の試料外観を表 50 に示す。試験条件は JCS4522 「電気自動車等用可とうケーブル」の条件で実施した。電線重量が軽い為、重量減少(削れた量)が少なく試料毎の差は見られなかった。

表 49 . 耐引き摺り試験結果

		重量減少 (g)				初期重量 (g)		
		平均	1	2	3	1	2	3
PE + EVA		0.008	0.007	0.011	0.006	13.028	13.013	12.995
EM		0.015	0.016	0.011	0.018	13.928	13.912	14.022
A 社	15 部	0.009	0.010	0.011	0.007	13.331	13.347	13.359
B 社	20 部	0.013	0.015	0.015	0.010	13.254	13.231	13.261
C 社	20 部	0.011	0.012	0.013	0.008	13.198	13.196	13.201

表 50 . 試験後の試料外観

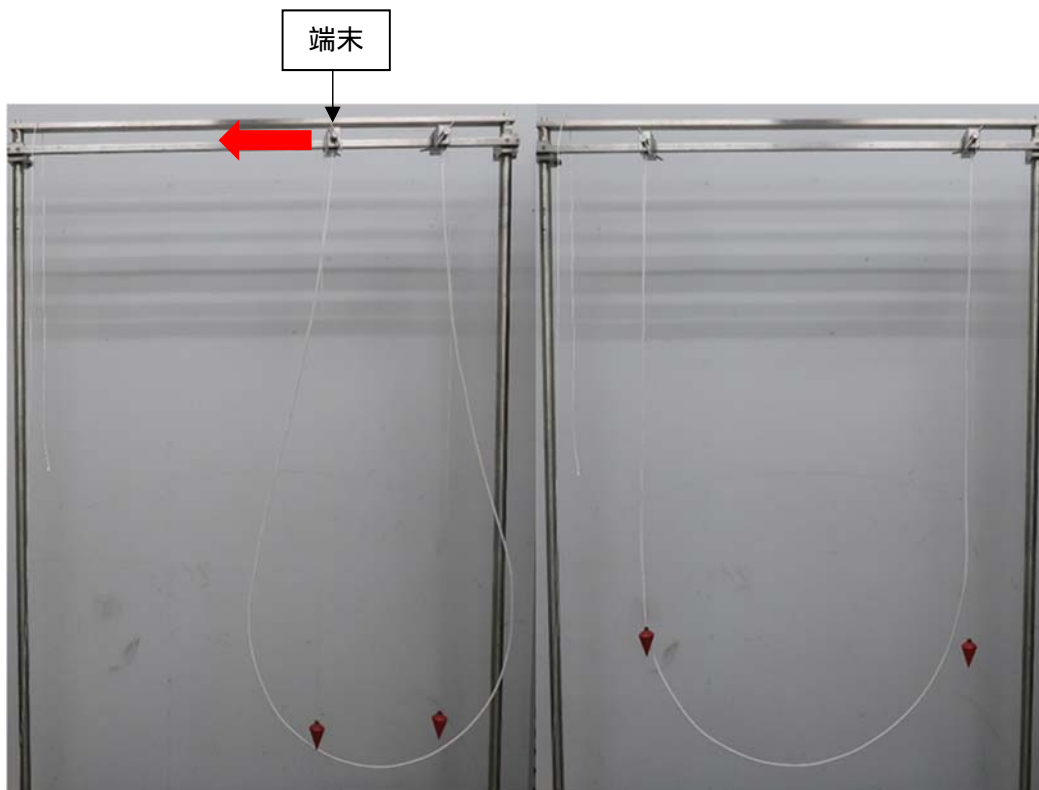
		1	2	3
PE + EVA				
EM				
A 社	15 部			
B 社	20 部			
C 社	20 部			

5.11 静的可とう性試験

静的可とう性試験結果を表 51、試験状況を図 50、試験結果を図 51 に示す。各材料間に顕著な違いは見られなかった。被覆材の厚さに対して導体径が太い電線であったために、導体が可とう性に及ぼす影響が大きかったと考えられる。

表 51. 静的可とう性試験結果

		平行になる距離 (cm)			
		平均	1	2	3
PE + EVA		75.7	76	76	75
EM		75.0	75	74	76
A 社	15 部	75.3	76	75	75
B 社	20 部	76.7	77	77	76
C 社	20 部	74.3	75	74	74
導体		68.3	71	66	68



末端距離が近く膨らんだ状態
 末端をスライドして平行になった状態
 図 50. 試験状況

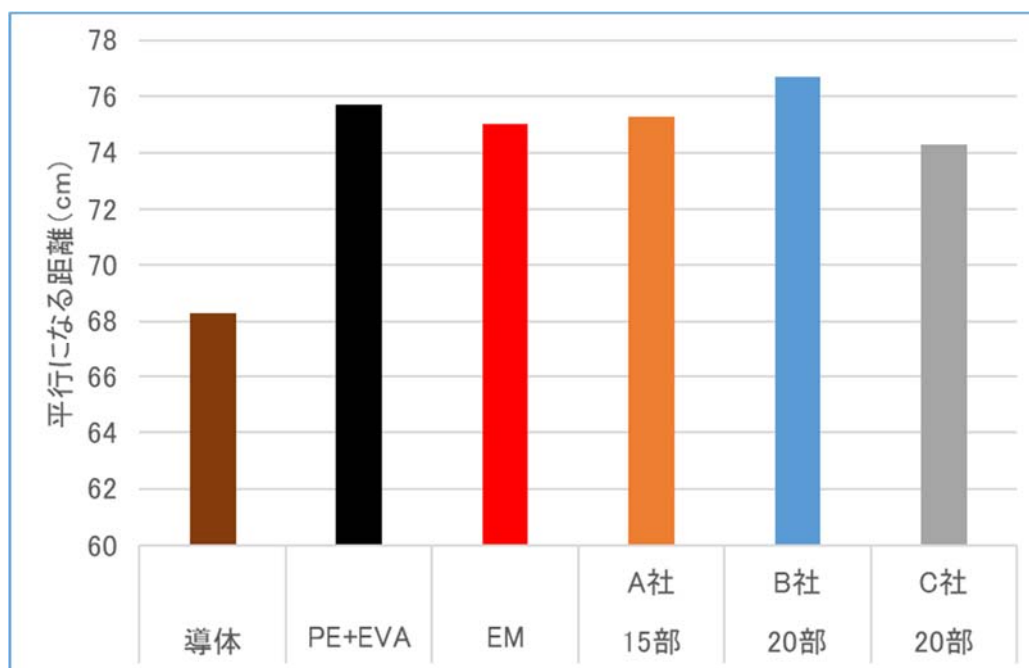


図 51 . 静的可とう性試験結果

6. まとめ

環境にやさしい新規リン系難燃剤をポリオレフィンに配合した電線被覆材料及び前記電線被覆材料を使用した電線の物性、機械特性、電気特性、難燃特性などの評価を行った結果、以下の事を確認した。

- ・ JCS4501「耐燃性ポリエチレンコード」や JIS C 3612「600V 耐燃性ポリエチレン絶縁電線」の規格値を満足する事から電線被覆用耐燃性ポリエチレン材料として使用できる可能性があることを確認した。
- ・ 比重が 1 前後と PVC や EM 材と比べて低比重であることから PVC と比重分別しやすいことと、燃焼後の残渣が少ない事からサーマルリサイクル時に発生する産廃(埋立ゴミ)を削減できることから環境にやさしい電線被覆材料と言えると考えられる。
- ・ シート材料の酸素指数とコーンカロリメータ燃焼試験の最大発熱速度は EM 材と同等であり、リン系難燃剤配合被覆電線は JIS C 3005 傾斜燃焼試験に合格するを確認した。

また、EM 材と比較して以下の項目は劣っており、実用上、問題になるかを別途検討する必要がある。

コーンカロリメータ燃焼試験に於いて、

- ・ 有炎燃焼時の発煙量が多い
- ・ 一酸化炭素発生量が多い
- ・ 着火時間が短い
- ・ A 社製リン製リン系難燃剤は燃焼時発生ガスの酸性度、導電率が高く、高温高湿環境使用時に難燃剤が析出する恐れがある
- ・ EM と比較して絶縁強度が 30 ~ 40% 低い

- ・リン系難燃剤に依るが、誘電正接が大きいものがある

シートの難燃性評価（酸素指数、コーンカロリメータの最大発熱速度）結果を元に、電線の燃焼試験 JIS C 3005 傾斜燃焼試験に合格する難燃剤部数を設定した。JIS C 3005 傾斜試験における規格通りの方法では、ベース樹脂を含むすべての電線が合格し、難燃剤の効果の違いを確認できなかったが、図 47 に示したように接炎時間を変更して残炎時間を測定した結果、EM とリン系難燃剤配合電線は 30 秒間接炎しても 60 秒間以内に消火し、また、リン系難燃剤配合電線は EM よりも短時間で消火したことから、EM と同等以上の自己消火性があり、難燃剤の配合部数に妥当性があることが確認できた。

JIS C 3005 傾斜試験より厳しい UL1581 VW-1 燃焼試験においては難燃剤種類による特性の違いが確認できたが、シートでの難燃性評価（酸素指数、コーンカロリメータの最大発熱速度）結果と電線での燃焼試験結果に明瞭な相関がない結果となった。ただし、リン系難燃剤配合材を使用した電線は使用した難燃剤の種類にも依るが燃焼時の材料の垂れ落ちが EM と比べて大きかった為、炭化層による断熱と酸素遮断の効果が十分に発揮できなかった可能性が考えられる。本研究では、JIS C 3005 の傾斜燃焼試験に合格する EM 電線と同等レベルの難燃性を付与することを目標としてリン系難燃剤の添加量を決定した。そのため、VW-1 試験に合格するためには、別途、リン系難燃剤の最適添加量を検討する必要があり、併せて、材料の垂れ落ちを抑制するような処方と考慮する必要があると考えられる。

（燃焼残渣量削減による埋め立て費用削減効果金額の試算結果）

付属資料 3 に難燃剤変更による燃焼残渣削減量と埋め立て費用削減効果金額の試算結果を示す。EM 電線の出荷銅量が 3,000ton/月の場合、燃焼残渣削減量は約 92ton/月、埋め立て費用効果金額は 920 千円/月程度が見込まれる。（埋め立て費用：10 円/Kg）

（難燃剤変更によるコスト試算結果）

付属資料 4 に現用の EM 電線とリン系難燃剤を配合した電線被覆材の材料費試算結果を示す。リン系難燃剤を 15～20 部、リン系難燃剤の価格が 1,500～1,750 円/Kg 程度であれば、材料費は水酸化マグネシウム 80 部配合材とほぼ同程度となりそうである。

（特許検索結果）

リン系難燃剤を用いた電線被覆材に関係する国内特許の出願状況を知るために、下記検索式を用いて特許検索を行った。

- ・国内特許検索式：(検索対象：要約/抄録)

(電線 AND 被覆材) AND (りん OR リン OR 燐) AND 難燃剤

31 件（登録特許：9 件）がヒットしたが、電線・ケーブル用被覆材の難燃剤としてリン系難燃剤を使用する際に障害と考えられる先行特許は見つからなかった。

付 属 資 料

付属試料 1

			JCS4501 規格値		PE + EVA	EM	A 社 (イントメッセント系)				B 社 (有機リン系)			C 社 (ホスフィン酸金属塩)		
							10 部	15 部	20 部	30 部	10 部	15 部	20 部	10 部	20 部	30 部
引張	引張強度	MPa	10 以上	1	31.0	18.6	28.2	22.3	26.0	21.0	32.3	30.9	26.2	21.7	17.3	13.7
				2	30.6	18.4	28.7	22.1	24.7	23.7	33.8	30.8	27.8	22.5	17.1	13.3
				3	32.2	18.7	28.5	21.8	26.9	23.2	31.7	30.6	28.1	22.9	17.2	12.6
				4	33.9	19.3	27.7	21.6	25.2	23.3	31.1	29.1	27.2	21.7	18.1	13.1
				5	35.0	20.9	28.9	22.4	25.7	23.7	33.3	29.9	28.6	22.3	16.7	12.5
				平均	32.6	19.2	28.4	22.0	25.7	23.0	32.4	30.3	27.6	22.2	17.3	13.0
	伸び	%	350 以上	1	837	720	789	767	749	718	866	878	805	735	697	689
				2	802	720	786	779	746	767	892	854	834	808	691	665
				3	794	778	763	772	770	728	870	865	844	798	675	644
				4	811	714	772	774	753	738	817	878	861	765	803	671
				5	790	751	777	771	779	728	877	811	836	760	733	669
平均				807	737	777	773	759	736	864	857	836	773	720	668	
加熱 (90 4日)	引張強度残率	%	80 以上	1	118.2	105.5	105.8		101.9	99.7	97.8	85.1	92.8	98.0	89.7	99.4
				2	120.9	101.7	106.8		100.7	100.5	95.8	88.3	92.5	95.5	95.1	99.5
				3	100.2	103.3	106.3		99.3	100.9	95.1	82.0	100.9	96.1	85.5	96.6
				4	113.0	103.8	106.0		101.5	99.2	86.7	86.1	103.9	92.2	86.1	94.0
				5	117.6	102.8	104.8		94.1	100.9	95.6	89.7	105.6	93.3	91.3	92.2
				平均	113.8	103.1	106.0		99.2	100.0	94.4	86.1	99.3	95.0	89.6	96.9
	伸び残率	%	65 以上	1	117.2	105.0	111.3		113.8	111.2	106.0	98.4	101.8	106.3	101.2	105.1
				2	116.8	102.2	116.7		111.7	106.0	105.0	100.8	98.5	104.8	101.6	100.2
				3	106.9	106.5	110.1		111.9	111.6	104.6	102.1	100.3	106.7	-	104.3
				4	111.8	109.7	109.3		110.0	110.3	102.6	104.2	104.6	99.9	100.0	105.1
				5	113.4	101.9	109.2		106.6	113.4	105.8	103.3	102.8	98.9	99.9	101.4
平均				113.1	99.3	111.3		110.8	110.5	104.9	101.8	101.6	103.4	100.6	103.1	
加熱 (90 8日)	引張強度残率	%		1	103.3	102.5	108.8		100.4	104.2	104.6	102.9	104.5	105.4	94.8	105.1
				2	92.1	104.1	108.4		102.0	103.7	100.0	108.2	98.4	103.4	91.3	106.4
				3	100.9	104.0	109.2		106.1	99.9	100.0	99.9	100.5	103.2	95.9	96.1
				4	89.7	98.8	102.5		102.7	102.0	105.2	104.4	103.3	106.8	86.7	105.9
				5	109.3	106.0	102.7		101.8	103.5	98.9	100.8	104.6	99.4	94.9	101.6
				平均	99.1	103.1	106.3		102.3	102.6	101.9	103.0	102.2	103.6	92.5	103.1
	伸び残率	%		1	103.2	103.1	105.8		108.8	110.4	101.1	104.4	101.2	100.5	99.3	99.1
				2	102.4	106.5	108.0		108.6	105.0	105.0	102.9	100.3	100.0	96.4	98.2
				3	102.0	101.1	106.2		107.6	107.8	96.8	97.8	103.3	101.1	94.6	92.0
				4	99.2	100.9	106.0		107.4	108.9	103.2	100.7	103.0	100.3	92.4	101.0
				5	106.6	103.0	106.3		107.2	105.6	94.8	97.7	101.3	100.7	95.3	99.1
平均				102.7	97.9	106.4		108.0	107.5	100.2	100.7	101.8	100.5	95.6	97.8	
加熱 (90 16日)	引張強度残率	%		1	108.6	106.3	104.7		107.6	101.8	101.8	100.3	105.3	99.4	100.7	93.0
				2	97.4	103.5	105.7		106.0	102.7	105.8	102.4	101.4	106.6	88.5	101.2
				3	97.7	99.1	106.3		106.0	106.2	103.6	100.3	94.4	104.5	83.1	94.3
				4	104.5	105.5	103.0		107.5	101.1	106.0	99.5	104.1	97.4	99.2	97.9
				5	94.4	91.2	95.1		104.6	103.2	101.4	106.5	95.2	101.7	95.8	104.8
				平均	100.4	101.0	102.9		106.3	102.9	103.8	101.6	100.0	101.9	93.4	98.4
	伸び残率	%		1	99.6	101.1	100.9		106.3	103.3	94.7	92.5	96.4	93.7	93.5	99.3
				2	95.2	100.3	100.9		103.2	105.0	95.0	92.2	94.2	93.8	96.7	91.9
				3	95.3	98.4	98.0		104.4	103.2	95.8	93.7	94.3	95.7	93.1	93.2
				4	99.1	99.9	98.9		103.9	102.3	97.1	92.9	94.6	93.7	92.1	100.3
				5	94.2	96.2	97.8		102.7	104.9	93.2	95.4	92.6	95.6	93.8	95.3
平均				96.6	96.4	99.3		104.1	103.7	95.2	93.3	94.4	94.5	93.8	95.9	
耐油	引張強度残率	%		1	81.6	84.3	85.2		80.4	82.9	77.4	77.3	86.7	80.1	75.9	75.6

(70 4hr)				2	85.1	77.7	83.8		85.3	80.7	77.4	75.8	83.4	78.7	72.9	75.2	
				3	84.5	80.2	82.8		85.8	75.1	80.0	78.9	80.7	83.8	75.9	77.9	
				4	79.6	82.3	81.8		86.3	78.4	77.4	81.1	80.6	81.7	75.1	73.2	
				5	81.9	78.1	83.1		82.3	79.0	76.6	81.9	82.0	76.2	74.9	71.1	
				平均	82.5	80.5	83.4		84.0	79.2	77.8	79.0	82.7	80.1	74.9	74.6	
	伸び残率	%			1	104.4	97.8	103.9		101.7	103.6	96.4	94.4	95.3	99.6	99.2	93.4
					2	106.1	97.6	95.7		102.9	104.9	100.3	92.5	99.2	97.9	96.8	100.6
					3	101.0	99.2	104.0		102.5	100.9	99.9	95.1	98.6	102.8	97.5	98.2
					4	99.6	100.3	104.8		103.2	103.8	97.6	96.9	98.2	96.9	99.5	103.4
					5	103.7	96.5	104.0		102.3	100.4	93.8	94.4	97.3	96.4	96.4	95.2
					平均	103.0	98.3	102.5		102.5	102.7	97.6	94.7	97.7	98.7	97.9	98.2
	耐油 (70 8hr)	引張強度残率	%		1	76.6	64.6	72.2		69.6	66.8	64.3	69.0	67.6	64.7	64.1	64.6
					2	77.9	66.1	71.8		69.3	67.8	66.4	65.8	67.7	72.1	57.1	61.5
					3	77.3	62.8	70.1		70.5	69.0	68.8	66.6	68.4	70.1	59.8	66.7
4					71.1	66.5	71.7		71.2	67.4	64.7	65.9	67.3	67.9	59.0	59.5	
5					71.5	67.9	72.4		69.6	67.6	63.9	65.7	65.9	67.3	56.3	54.8	
平均					74.9	65.6	71.6		70.0	67.7	65.6	66.6	67.4	68.4	59.3	61.4	
伸び残率		%			1	106.0	97.5	97.2		105.3	104.7	96.5	95.1	97.7	97.3	97.7	98.0
					2	108.8	95.2	99.4		100.8	101.8	95.5	97.7	99.1	100.6	94.6	94.7
					3	105.5	96.2	99.7		102.7	100.5	97.3	95.0	98.5	99.0	93.9	99.0
					4	104.6	98.8	103.5		100.1	101.6	94.7	94.4	96.3	97.0	94.0	94.7
					5	102.5	96.8	102.8		99.8	102.2	95.6	95.4	94.0	97.7	93.1	98.3
					平均	105.5	96.9	100.5		101.7	102.2	95.9	95.5	97.1	98.3	94.6	96.9
耐油 (70 16hr)		引張強度残率	%		1	66.0	60.0	64.1		61.5	62.6	61.4	58.3	62.1	67.1	55.3	55.1
					2	71.4	60.6	64.6		65.2	63.8	59.4	62.9	63.5	63.6	48.9	64.2
	3				66.5	56.2	63.6		65.6	61.1	58.3	63.7	61.9	60.2	52.8	57.6	
	4				72.3	60.6	65.6		64.2	61.6	57.5	64.5	59.0	59.8	56.6	54.0	
	5				66.2	60.4	63.1		65.8	63.0	59.7	60.9	55.6	62.8	57.3	60.5	
	平均				68.5	59.6	64.2		64.4	62.4	59.3	62.1	60.4	62.7	54.2	58.3	
	伸び残率	%			1	102.1	96.8	99.5		97.1	98.2	94.3	90.7	91.8		93.9	95.0
					2	100.0	97.4	99.2		95.2	99.7	92.9	92.3	93.3	96.8	91.1	96.8
					3	103.4	92.4	98.6		96.6	98.4	92.6	92.2	93.3	97.2	94.6	100.6
					4	109.2	96.5	101.4		97.3	99.1	90.9	92.2	92.0	97.5	90.5	94.1
					5	105.0	94.3	97.1		97.8	99.9	93.9	90.8	87.7	101.9	94.3	102.2
					平均	103.9	95.5	99.2		96.8	99.1	92.9	91.6	91.6	98.4	92.9	97.7
	耐寒 (-50)	破壊本数	本	-15 で破壊しないこと		0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	
	耐寒 (-60)		本			0	0	0		0	2	0	0	0	0	2	
耐寒 (-65)	本				0	0	0		0	4	0	0	0	0	5		
加熱変形率 (75 ,10N)		%	10 以下	1	0.9	1.0	0.5		0.5	1.0	0.5	1.5	1.0	2.1	2.2	3.0	
2	1.8			1.5	1.5		0.5	1.0	1.0	1.0	1.6	2.1	2.8	2.5			
3	0.5			1.4	1.5		1.0	1.0	1.0	0.9	2.1	1.5	2.2	2.9			
平均	1.1			1.3	1.2		0.7	1.0	0.8	1.1	1.6	1.9	2.4	2.8			
体積抵抗率 (23)		cm		1	1.29 × 10 ¹⁶	3.23 × 10 ¹⁴	8.38 × 10 ¹⁵	8.38 × 10 ¹⁵	1.00 × 10 ¹⁶	4.16 × 10 ¹⁵	1.68 × 10 ¹⁶	1.18 × 10 ¹⁶	9.26 × 10 ¹⁵	1.67 × 10 ¹⁶	3.19 × 10 ¹⁶	3.60 × 10 ¹⁶	
2	1.05 × 10 ¹⁶			3.34 × 10 ¹⁴	8.47 × 10 ¹⁵	8.47 × 10 ¹⁵	9.43 × 10 ¹⁵	3.71 × 10 ¹⁵	1.92 × 10 ¹⁶	1.51 × 10 ¹⁶	9.86 × 10 ¹⁵	1.75 × 10 ¹⁶	3.18 × 10 ¹⁶	3.31 × 10 ¹⁶			
3	1.14 × 10 ¹⁶			3.18 × 10 ¹⁴	8.36 × 10 ¹⁵	8.36 × 10 ¹⁵	9.62 × 10 ¹⁵	4.52 × 10 ¹⁵	1.76 × 10 ¹⁶	1.28 × 10 ¹⁶	9.70 × 10 ¹⁵	1.51 × 10 ¹⁶	3.56 × 10 ¹⁶	3.49 × 10 ¹⁶			
平均	1.16 × 10 ¹⁶			3.25 × 10 ¹⁴	8.40 × 10 ¹⁵	9.68 × 10 ¹⁵	8.38 × 10 ¹⁵	4.13 × 10 ¹⁵	1.79 × 10 ¹⁶	1.32 × 10 ¹⁶	9.61 × 10 ¹⁵	1.64 × 10 ¹⁶	3.31 × 10 ¹⁶	3.47 × 10 ¹⁶			
比重					0.932	1.253	0.973	0.998	1.012	1.045	0.960	0.975	0.988	0.962	0.989	1.014	
硬度	初期値	ShoreD			44	47	42		44	43	43	44	45	43	44	44	

15 秒値		ShoreD		35	39	34		37	37	37	38	39	37	39	39
弾性率 (0.5-1.5%)	MPa		1	60.3	108.2	65.0		73.2	83.3	79.6	86.3	117.5	80.6	63.3	71.1
			2	58.5	98.6	71.3		71.0	79.5	75.8	79.6	124.6	88.1	65.2	68.9
			3	61.5	100.0	71.4		76.9	69.6	83.3	97.8	104.2	80.3	61.4	70.0
			平均	60.1	102.3	69.2		73.7	77.5	79.6	87.9	115.4	83.0	63.3	70.0
残渣	%		0.3	30.5	1.6	2.9	5.8	8.1	0.5	0.5	0.4	3.0	4.3	6.8	
酸素指数	%		20.8	23.8	22.3	24.5	26.9	31.2	23.8	24.4	24.2	20.7	27.4	31.4	
最大特定光学密度		150 以下		20.0	19.0	10.8		16.1	23.6	23.8	36.6	33.5	13.0	8.6	10.8
コーンカロリメータ	総発熱量	MJ/m2	1	35.6	27.7	35.3	32.1	31.7	31.3	33.2	33.4	32.5	30.7	25.2	27.2
			2	36.5	27.5	36.1	30.7	31.3	30.6	32.6	33.7	30.9	31.2	25.7	28.6
			3	35.4	28.2	36.3	32.8	32.4	31.7	33.2	32.4	31.0	30.9	25.9	26.1
			平均	35.8	27.8	35.9	31.9	31.8	31.2	33.2	33.2	31.5	30.9	25.6	27.3
	最大発熱速度	kW/m2	1	824	661.3	596.5	436.5	362.1	282	827	1082	1095	662.7	524.7	588
			2	924.5	466.6	742.5	411.7	330.8	254.7	849.8	792.1	855.3	665.4	547.1	320
			3	965.2	518.1	742.5	392.0	330.8	254.7	849.8	792.1	855.3	665.4	547.1	320
			平均	904.6	548.6	686.2	413.4	349.7	287.1	756.7	977.6	905.9	665.4	556.2	485.6
	着火時間	秒	1	54	96.4	51.1	73.2	49.7	49.2	62.1	62.7	50.5	44.8	52.9	57.2
			2	55.7	99.3	48	54.0	51.6	46.3	67	68.9	71.7	62	61.6	63.2
			3	51.9	93.3	45.5	46.3	67	47.8	61.6	70.9	70.3	59.5	64.8	61.3
			平均	53.9	96.3	48.2	57.8	56.1	47.8	63.6	67.5	64.0	55.4	59.8	60.6
	総煙生成量	m2/m2	1	450.3	294.4	623	790.9	582.7	616.6	749.2	720.4	743.3	661.9	660.7	703.9
			2	425.3	322.8	618.2	624.8	654.5	693.4	801.8	756.4	871.8	658.9	623.2	770.8
			3	421.7	348.1	644	838.4	750.6	569.3	814.4	862.5	865.6	716.7	729.2	794.3
			平均	432.4	321.7	628.4	751.4	662.6	626.4	788.5	779.8	826.9	679.2	671.0	756.3
燃焼時発生ガス	酸性度	ph	N=3 のいずれも 4.3 以上	1	5.17	5.30	6.64		7.18			4.23		5.25	
				2	5.20	5.30	6.67		7.14			4.21		5.27	
				3	5.22	5.32	6.67		7.15			4.25		5.36	
				平均	5.20	5.31	6.66		7.16			4.23		5.29	
	導電率	μ S/mm	10 以下	1	0.25	0.20	3.52		9.22			1.96		0.21	
				2	0.25	0.20	3.40		9.01			2.00		0.20	
				3	0.23	0.20	3.36		9.05			1.93		0.21	
				平均	0.24	0.20	3.43		9.09			1.96		0.20	
温水浸漬後の特性	体積抵抗率	cm	1	6.72 × 10 ¹⁵	1.30 × 10 ¹⁴	1.28 × 10 ¹⁶		9.10 × 10 ¹⁵	2.82 × 10 ¹⁵	9.23 × 10 ¹⁵	6.61 × 10 ¹⁵	6.10 × 10 ¹⁵	5.74 × 10 ¹⁵	3.13 × 10 ¹⁵	2.29 × 10 ¹⁵
			2	6.29 × 10 ¹⁵	1.32 × 10 ¹⁴	1.13 × 10 ¹⁶		9.96 × 10 ¹⁵	2.72 × 10 ¹⁵	1.06 × 10 ¹⁶	7.32 × 10 ¹⁵	6.57 × 10 ¹⁵	5.88 × 10 ¹⁵	3.13 × 10 ¹⁵	2.32 × 10 ¹⁵
			3	6.18 × 10 ¹⁵	1.29 × 10 ¹⁴	1.07 × 10 ¹⁶		9.51 × 10 ¹⁵	3.20 × 10 ¹⁵	9.65 × 10 ¹⁵	7.46 × 10 ¹⁵	6.41 × 10 ¹⁵	5.37 × 10 ¹⁵	3.04 × 10 ¹⁵	2.27 × 10 ¹⁵
			平均	6.40 × 10 ¹⁵	1.30 × 10 ¹⁴	1.16 × 10 ¹⁶		9.53 × 10 ¹⁵	2.91 × 10 ¹⁵	9.81 × 10 ¹⁵	7.13 × 10 ¹⁵	6.36 × 10 ¹⁵	5.66 × 10 ¹⁵	3.10 × 10 ¹⁵	2.29 × 10 ¹⁵
	酸素指数	%		20.6	22.0	21.9		25.3	27.1	23.3	23.8	24.0	21.6	26.4	29.5
高温高湿後のリン析出量	mg/L		0.5 未満	1.5			22				1.1		0.5 未満		

付属資料 2

		コメント	A社 (イントメッセント系)			B社 (有機リン系)			C社 (ホスフィン酸金属塩)		
			10部	20部	30部	10部	15部	20部	10部	20部	30部
引張試験	引張強度	難燃剤部数が増えるにつれて低下する。C社は低下傾向が大きい。	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
	伸び		◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	×	×
加熱 (90 4日)	引張強度残率	EMと同等であり、時間を長くしても目立った低下傾向は見られない。	◎	×	×	×	×	×	×	×	×
	伸び残率		◎	◎	◎	○	×	×	×	×	×
耐油 (70 4hr)	引張強度残率	EMと同等であり、時間を長くしても目立った低下傾向は見られない。	◎	◎	×	×	×	◎	×	×	×
	伸び残率		◎	◎	◎	○	×	○	◎	○	○
耐寒性		EMと同等であるが難燃剤部数が30部程度に増やすとやや劣る。	○	○	×	○	○	○	○	○	×
加熱変形		EMと同等の変形率である。	○	○	○	○	○	×	×	×	×
体積抵抗率		EMより顕著に高い。難燃剤部数増加による顕著な低下傾向も見られない。	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比重		EMと比べると小さい。	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
硬度(15秒値)		EMより低いがB社、C社は難燃剤が20部になると同程度になる。	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○
弾性率(0.5-1.5%)		EMより低い。	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎
残渣		EMと比べると少なく、特にB社はベース樹脂と同程度と殆ど残渣が無い。	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
酸素指数		難燃剤部数が増えるにつれて向上している。B社は15部程度で頭打ちになっているがEMと同程度である。	×	◎	◎	○	◎	◎	×	◎	◎
NBS Smoke Chart 発煙量	最大特定光学密度	EMと同等である。	◎	◎	×	×	×	×	◎	◎	◎
コーンカロリメータ	最大発熱速度	A社、C社は難燃剤部数が増えるにつれて低下しているが、B社は顕著な効果が見られずEMより劣る。	×	◎	◎	×	×	×	×	◎	◎
燃焼時発生ガス	酸性度	難燃剤種類により異なる為、燃焼時に発生しているガス成分に相違があると考えられる。	-	◎	-	-	-	×	-	×	-
	導電率		-	×	-	-	-	×	-	○	-
温水浸漬	体積抵抗率	全般的に低下しているがEMより高く、目立った低下は見られない。	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	酸素指数	全般的に低下しているが目立った低下は見られない。A社の低下は大きい。	×	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
	吸水	EMより吸水しやすいので使用環境によっては注意が必要かも知れない。特にA社は大きい。	×	×	×	×	×	×	×	×	×
高温高湿履歴後のリン析出量		A社の析出量が目立って大きい。	-	×	-	-	-	×	-	○	-

付属資料 3

リン系難燃剤適用による燃焼残渣の埋め立て処理費用削減効果試算結果

代表的な 3 サイズの E M 電線について、難燃剤を Mg(OH)₂ からリン系にした場合の燃焼残渣削減量と、それによる埋め立て費用低減効果を試算した。

<前提条件>

導体公称断面積(mm ²)		100	60	14
導体外径(mm)	d	13	10	4.8
絶縁体厚さ(mm)	t	2	1.5	1
仕上がり外径(mm)	D	17	13	6.8
E M 電線・ケーブル出荷銅量 (ton/月)	K	3,000	3,000	3,000
導体単位長さ当りの重量 (g/cm)				
	m	1185.3	701.3	161.6
被覆材単位長さ当りの重量 (g/cm)				
・ Mg(OH) ₂	M _{Mg(OH)₂}	122.5	70.4	23.7
・ リン	M _P	94.2	54.2	18.2
被覆材重量 (ton/月)				
・ Mg(OH) ₂ 比重：1.3	K _{Mg(OH)₂}	310.1	301.3	439.8
・ リン 比重：1.0	K _P	238.5	231.8	338.3
燃焼残渣重量(ton/月)				
・ Mg(OH) ₂ 残渣率：30%	k _{Mg(OH)₂}	93.0	90.4	131.9
・ リン 残渣率：5%	k _P	11.9	11.6	16.9
燃焼残渣埋め立て費用 (千円/月)				
・ Mg(OH) ₂	10円/kg	930.3	904.0	1319.3
・ リン		119.3	115.9	169.1
現用 E M 電線との差額 (千円/月)		811.0	788.1	1150.1

付属資料4. 材料費試算結果

		原料単価 (円/kg)	部数	重量あたりの価格(円/kg)				体積あたりの価格(円/L)			
				EM	リン系1	リン系2	リン系3	EM	リン系1	リン系2	リン系3
樹脂	LLDPE	350	50	96.6	150.7	144.5	150.7	121.1	148.1	144.0	148.1
	EVA	350	50	96.6	150.7	144.5	150.7	121.1	148.1	144.0	148.1
難燃剤	水酸化マグネシウム	500	80	220.9				276.8			
	リン系難燃剤	1,500	15		193.8				190.4		
		1,500	20			247.7				246.8	
		1,750	15				226.1				222.2
酸化防止剤	ヒンダードフェノール系	1,500	0.1	0.8	1.3	1.2	1.3	1.0	1.3	1.2	1.3
滑剤	ステアリン酸カルシウム	500	1	2.8	4.3	4.1	4.3	3.5	4.2	4.1	4.2
合計				417.7	500.9	542.1	533.2	523.4	492.2	540.1	523.9

実測比重		
EM	リン1,3	リン2
1.253	0.983	0.996

禁無断転載

自主研究

「環境にやさしい新規リン系難燃剤に関する調査」

(研究期間: 平成 30 年 4 月 ~ 平成 31 年 3 月)

報 告 書

平成 31 年 3 月

一般社団法人 電線総合技術センター

〒431-2103

静岡県浜松市北区新都田一丁目 4 番 4 号

TEL: 053-428-4684

(免責事項)

記載している情報もしくは内容に関連して直接・間接的に生じた
いかなる損失に関し、当センターは一切責任を負いません。