

低煙害難燃性ビニル ケーブルの開発

Development of Low Smoke Harmful Flame Resistant Vinyl Cables

従来、電線、ケーブル材料として広く使用されているビニルは、燃焼時、多量の黒煙や有害な塩化水素ガスを発生する欠点があった。

日立電線株式会社は、このたび高度の難燃性をもち、燃焼しても塩化水素ガスや煙発生量が少なく、一般特性もバランスのとれた種々の低煙害難燃性ビニルを開発した。特に煙の減少、難燃性付与に新しい配慮を加え、また絶縁用や耐熱用のものも開発した。これらは、通常の電線、ケーブルにそのまま適用でき、特に多条布設や過密配線されるような場所で、災害防止に大きな効果が期待できる。

高 畑 紀 雄* Norio Takahata
川和田七郎* Shichirô Kawawata
石 下 力** Tsutomu Ishioroshi

1 緒 言

電線、ケーブルの絶縁、あるいはシース材料として種々のプラスチックが使用されているが、その中でもビニルはバランスのとれた特性をもち、比較的安価で、しかも燃えにくい。ため極めて広い分野で使用されている（なお以下本稿では、ポリ塩化ビニル コンパウンドを単にビニルと略す）。

しかしこれらは、万一火災などで燃焼すると、黒煙と有害な塩化水素ガスを多量に発生し、例えば、ビル、発・変電所、工場、車両、トンネル内など多くのケーブルが布設されている場所では、避難や消火活動を妨害して中毒、窒息などの人身災害を起こしたり、また塩化水素ガスは、このほかに直接延焼しない機器などを腐食、損傷し、その被害を増大させることがある。更にこれらのケーブルが火災の伝搬延焼路に変わる危険性もある。

このため高度の難燃性をもち、燃焼しても煙及び有害な塩化水素ガスの発生が少なく、一般特性、取扱い性などは通常のビニル ケーブルと変わらないような低煙害難燃性ビニルケーブルの開発が強く要望されている。

ここでは、こうした要求に適合したケーブル材料の開発とこれらを用いたケーブルの特性について述べる。

2 低煙害難燃性ビニルの開発

2.1 ビニルの有毒ガスと黒煙

ビニルの燃焼生成物は燃焼条件によって著しく異なるが、E. A. Boettnerらの結果⁽¹⁾が参考になるため表1に示す。

ビニルからの発生ガスは炭酸ガス、塩化水素及び一酸化炭素がその大部分を占める。このうち塩化水素は、ビニル レジン及びコンパウンドのいずれにおいても、ほぼ含まれる塩素量から求めた理論量が発生している。塩化水素の人体への影響⁽²⁾を表2に示したが、かなり低濃度でも刺激臭があり、毒性も強い。また、吸湿した塩化水素は金属に対して極めて強い腐食性を示す。このため、全く火災を浴びない場所の金属、特に電気機器の接点などを腐食させ、直接炎によるケーブル被害の何倍もの損害を被る例が少なくない。

一方、ビニルは煙発生の大いプラスチックである⁽³⁾。一般に黒煙は酸素の供給が不十分な状態とか、炭素原子に対する水素、酸素原子の比率の低い有機物、あるいはハロゲンなどの脱水素反応を促すような原子を含む組成物のとき多く発生する。

表1 各種ビニル レジン及びコンパウンドの燃焼生成物 レジン、コンパウンドとも塩化水素、炭酸ガス及び一酸化炭素がその大部分を占める。塩化水素はレジン、コンパウンドに含まれる塩素量から求めた理論量がほぼ出ている。

燃 焼 生 成 物	レジンA*	コンパウンドA**	レジンB*	コンパウンドB***
塩 化 水 素	583	273	584	333
炭 酸 ガ ス	729	616	730	1,182
一 酸 化 炭 素	442	67	403	90
メ タ ン	4.6	6.6	5.8	6.8
エ タ ン	2.2	3.0	2.5	2.9
エ チ レ ン	0.58	2.3	0.33	2.0
プ ロ パ ン	0.84	1.7	1.1	1.4
プ ロ ピ レ ン	0.47	2.0	0.56	"
ブ タ ン	0.28	1.1	0.39	0.74
塩 化 ビ ニ ル	0.60	3.3	0.52	2.6
ベ ン ゼ ン	36	10	29	11
ト ル エ ン	1.3	0.94	1.1	1.0
その他の有機物	0.83	3.35	1.74	1.93
無 機 残 存 物	—	159	—	61

注：* ホモポリマ
** レジンAを51%含む電線グレードのコンパウンド
*** レジンBを57%含む電線グレードのコンパウンド
単位 mg/g試料

表2 塩化水素濃度と作用の例示 塩化水素は低濃度でも強い作用があり、気管や肺胞の刺激、浮腫を起こして、ついに窒息に至る。

塩化水素濃度(ppm)	作 用
0.5～1	軽い刺激を感じる。
5	鼻に刺激あり、不快感を伴う。
10	鼻の刺激が強く、30分以上は耐えられない。
35	短時間で気管が刺激される。
50	短時間耐え得る限界。
1,000	生命危険となる。

注：許容濃度 5 ppm

* 日立電線株式会社研究所 ** 日立電線株式会社日高工場

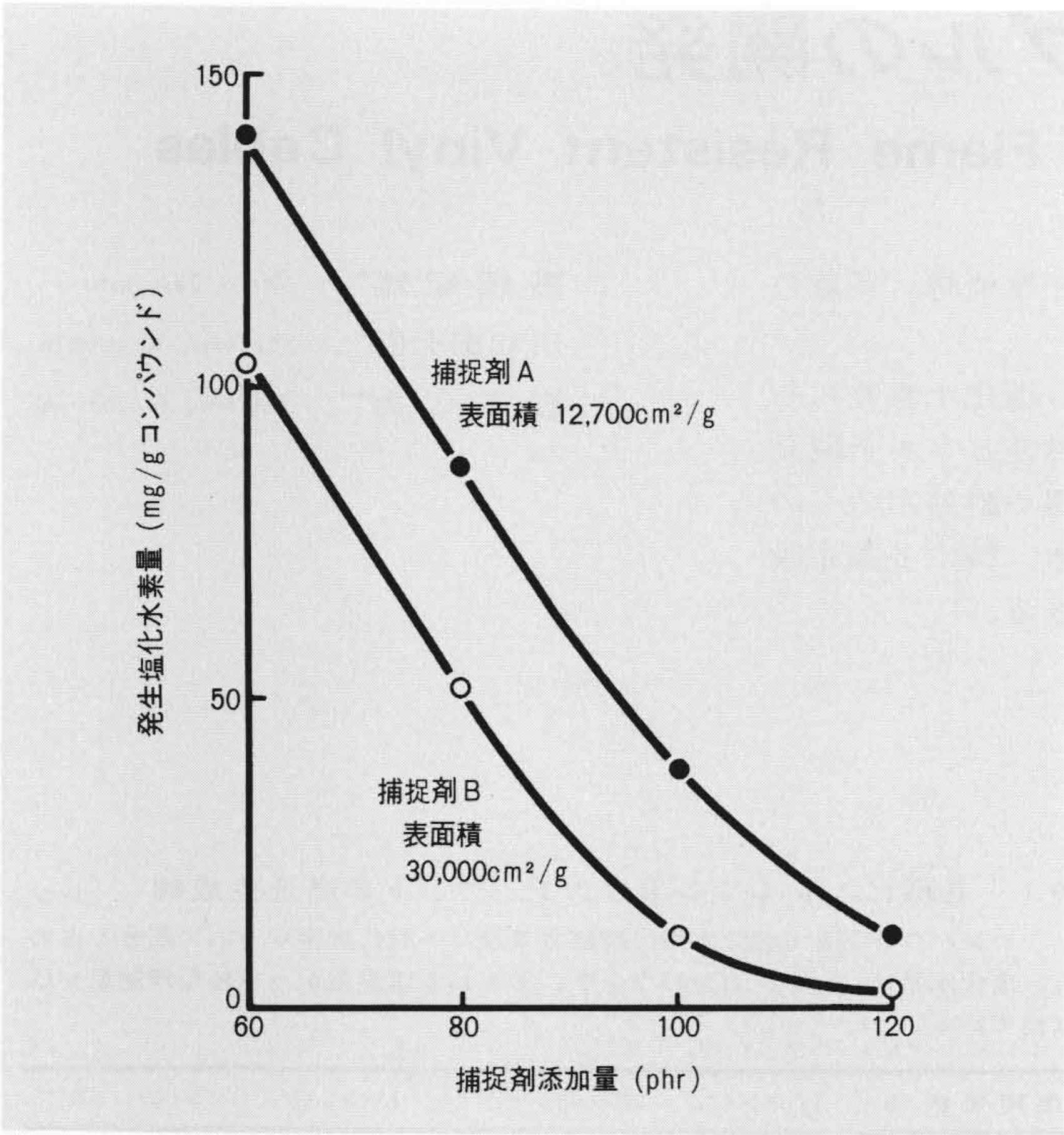


図1 発生塩化水素量に対する捕捉剤の表面積と添加量の効果
燃焼時発生する塩化水素は、表面積の大きい、すなわち粒子径の小さい捕捉剤を多く用いることにより、そのほとんどを捕捉固定することができる。

ビニルは発生する塩化水素によって、酸素の供給が不足になりやすいし、またその組成から最も黒煙を生じやすい。一般の可塑剤も黒煙を生じやすい。

火災時、これらの煙は視野をさえぎり、避難や消火活動を妨害するばかりでなく、フラッシュオーバーを起こして火災を一気に大きくしたりする。最近の火災では、煙の危険性が大きく取り上げられている。

2.2 発生塩化水素の減少

ビニル レジンは100g当たり58gの塩化水素ガスを放出する。この有毒、腐食性の塩化水素放出を減少させるために、ここではビニル中に捕捉剤を加えて、灰の中に安定な物質として固定するようにした。図1は適当な捕捉剤の選定により塩化水素をほぼ完全に捕捉できることを示している。この反応はビニル中での捕捉剤粒子表面におけるものであり、表面積が大きく、また量の多いほど効率が高く、発生する塩化水素量を少なくできる。

しかし、このように多量の捕捉剤を加えるとビニル本来の特性を低下させる。図2はなるべく特性低下のないような組成にしたときの塩化水素発生量と代表的な特性の関係を求めたものであるが、塩化水素発生量を少なくしていくほど各特性とも悪くなる傾向がある。この発生塩化水素量と各特性とをどのようにバランスさせるかが大きなポイントである。

2.3 煙の低減

煙の発生を抑えるには、材料より気相、あるいは液相として揮発してから燃焼炭化する部分を少なくしたり、煙となる微粒子炭化部分を固形炭として残存させてやればよい。

ビニルの燃焼成分はレジンと可塑剤と考えてよいが、これらの煙の減少についてはほとんど検討されていない。煙濃度及び量の測定は光の透過度の減衰から減光係数を求め、これが煙濃度と比例するものとして算出した。

まずレジンからの煙発生を減少させるには、図3に示すように炭化を促進する添加剤をごく少量加えることで、未添加のものに比べて約35%減少できることを確認した。これは燃焼後の炭化物残渣が未添加物に比べて多くなっており、レジンの主鎖切断を抑え、脱塩化水素反応を優先させることにより、揮発性の低分子量炭化水素の生成を抑制し、炭化させることにより煙量を減少させるものと考えている。なお同図の曲線の高さは煙濃度を表わし、その面積は煙量を示している。

図4はもう一方の燃焼成分である可塑剤の中から、代表組成としてTCP(トリクレジルホスフェート)、DOP(ジ・2

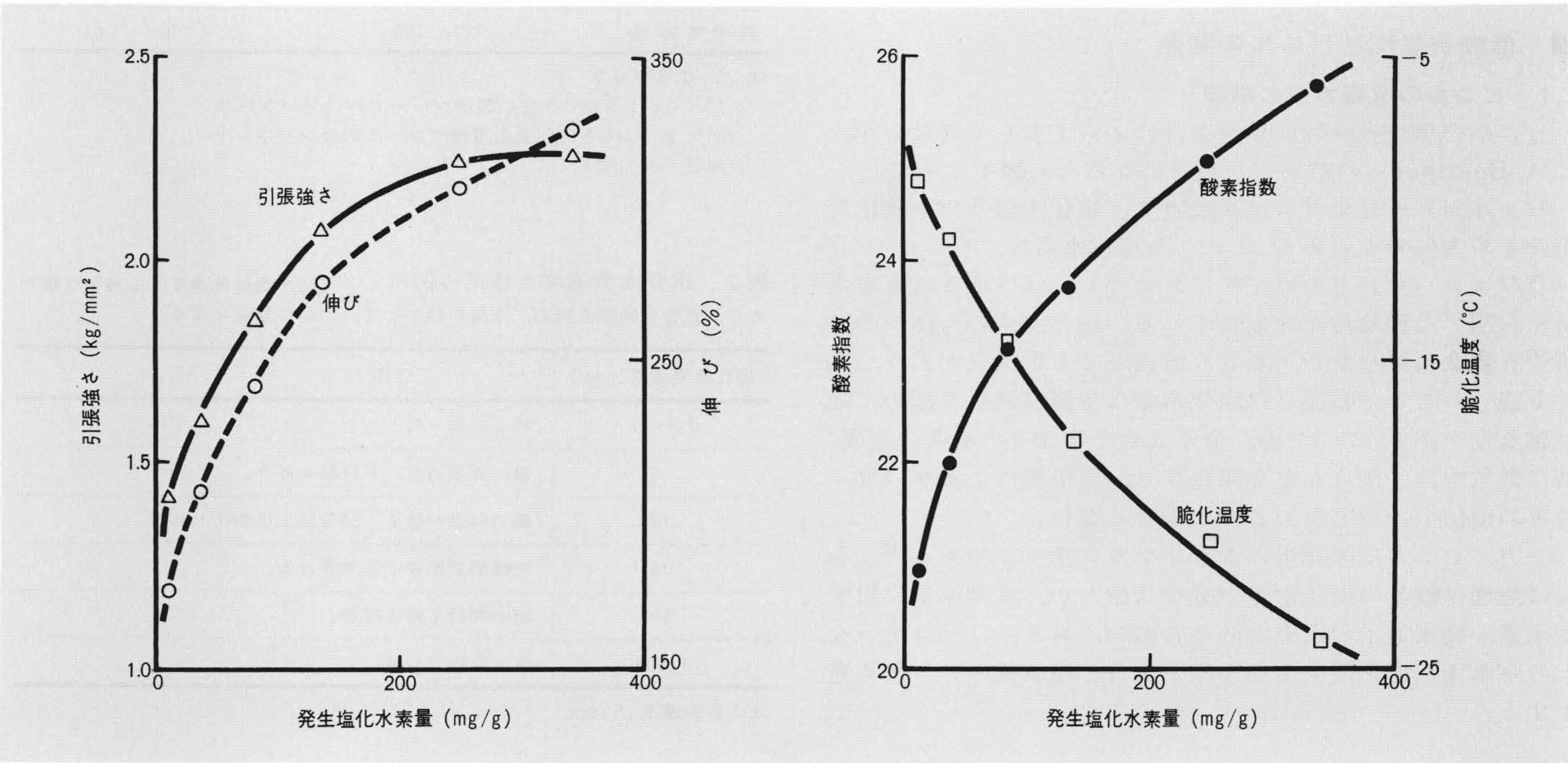


図2 発生塩化水素量と特性変化の関係 発生塩化水素量が少なくなるほど引張強さ、伸び酸素指数及び脆化温度が著しく悪くなってくるのが分かる。これらの特性以外のものも同様な傾向を示す。

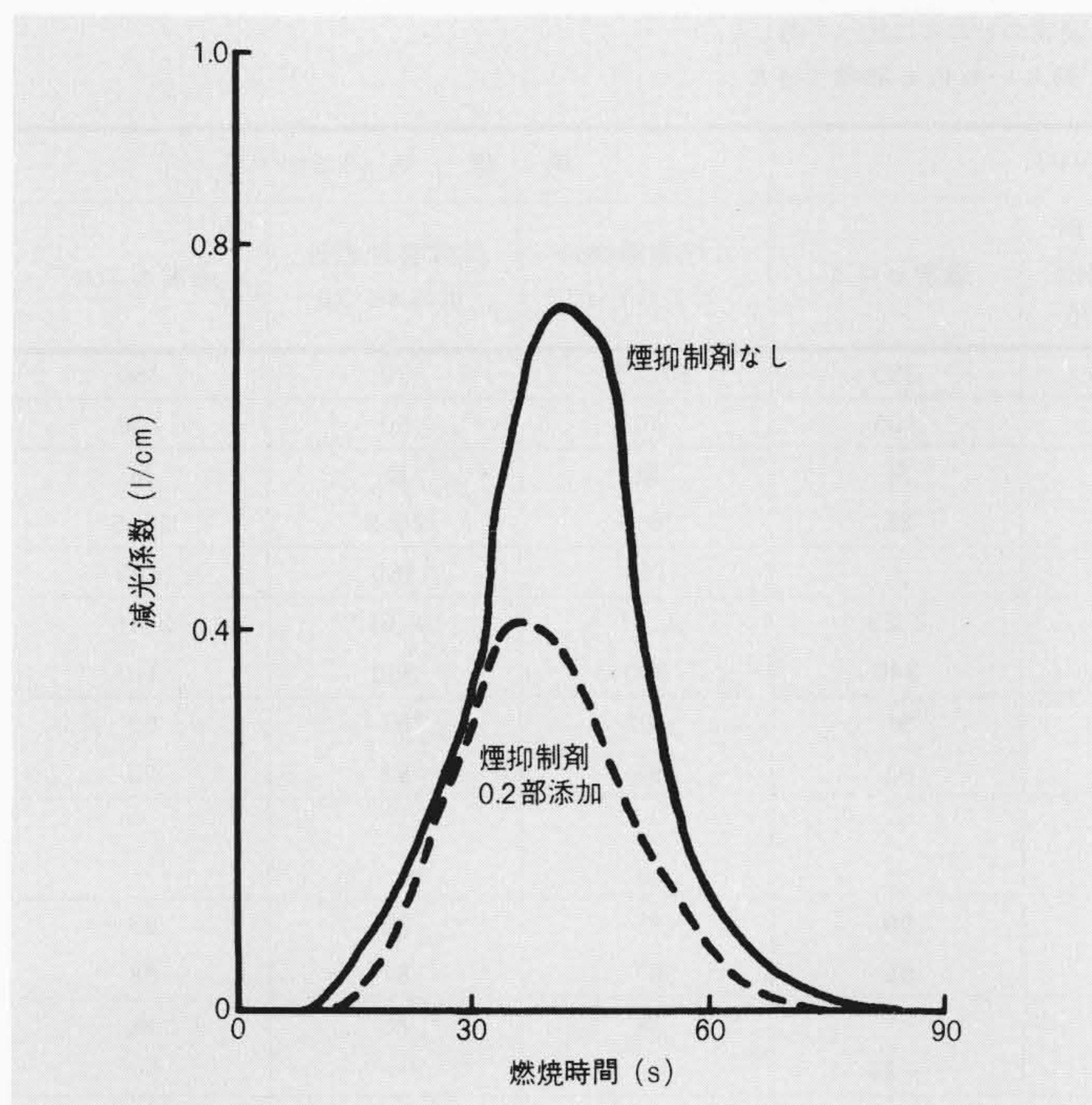


図3 ビニル レジンに対する煙抑制剤の効果 ビニル レジンにごく少量の添加剤を加えると、煙量が大幅に減少できるのが分かる。この曲線の高さは煙の濃度を、面積は煙量を示す。

エチルヘキシルフタレート)及びDOA(ジ・2エチルヘキシルアジペート)の煙量を比較したものである。可塑剤の煙量は、その組成と密接に関係し、分子中の総原子数に占める炭素原子数の割合が小さい組成ほど少ない。可塑剤の選定は特性との兼ね合いもあるが、適切な選定を行えば煙量の少ないビニルが得られる。

2.4 難燃化

通常、ビニルは燃焼時、不燃性の塩化水素が多量に発生するために難燃性に富む材料であり、可燃性の可塑剤を含むときでも、酸化アンチモンを少量加えると高度の難燃性が付与できる。

しかし、低煙害化処理はこの不燃性の塩化水素の発生をできるだけ少なくするために燃えやすくなり、この場合、酸化アンチモンを多量加えても十分な効果がでない。りん酸エステルのような難燃性可塑剤を用いることも一つの方法⁽⁴⁾であるが、前述のTCPのように煙量が著しく大きくなり、また毒性⁽⁵⁾⁽⁶⁾の点でも好ましいものではない。このため幾つかの難燃助剤を組み合わせた独自の処法を用いて、通常のビニルと同等以上の難燃性を付与した。

3 低煙害難燃性ビニル ケーブルの特性

3.1 各種低煙害難燃性ビニル ケーブル

ビニル電線、ケーブルは極めて広い分野に使用されており、その要求特性も用途に応じて種々である。低煙害難燃性ビニルも当然通常のビニルと同様に種々の特性のものが必要である。この場合、既述したように、目的の塩化水素や煙の減少及び難燃性を付与しながら、バランスのとれた物理的・電気的特性をどのようにして持たせるかが最大のポイントとなる。

表3及び図5は、制御用ビニル絶縁ビニル シース ケーブル(10×3.5mm²CVV)及び600Vビニル絶縁電線(3.5mm²IV)に新しく開発した各種の低煙害難燃性ビニルの中から、主なものを示した。

同表から明らかなように、塩化水素及び煙発生量は通常の

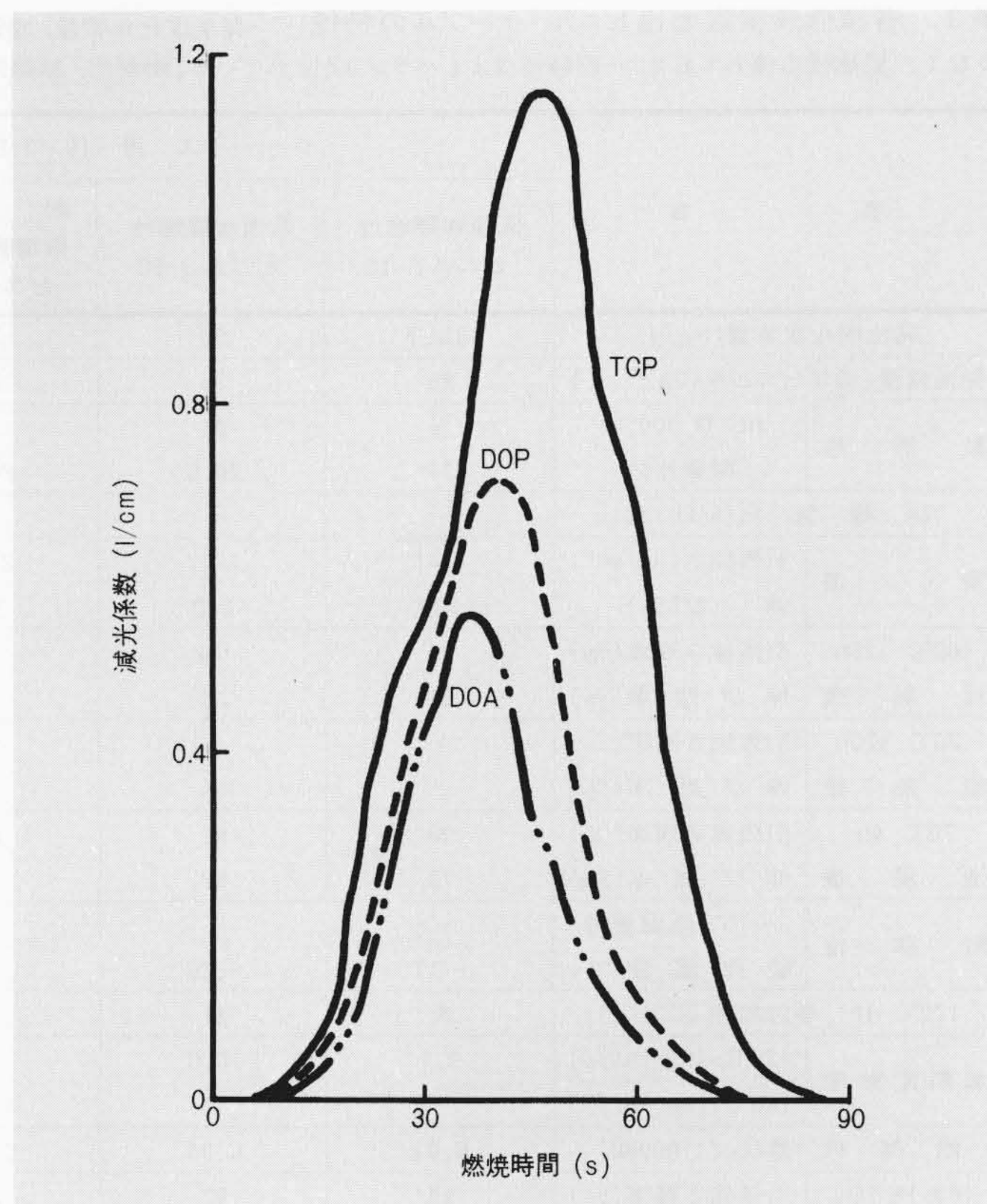


図4 可塑剤の組成と煙濃度 可塑剤の種類によって発生する煙量が著しく違ってくる。TCPはDOAの約3.5倍の煙量である。上手な選び方をすれば煙発生量の少ないビニルができる。

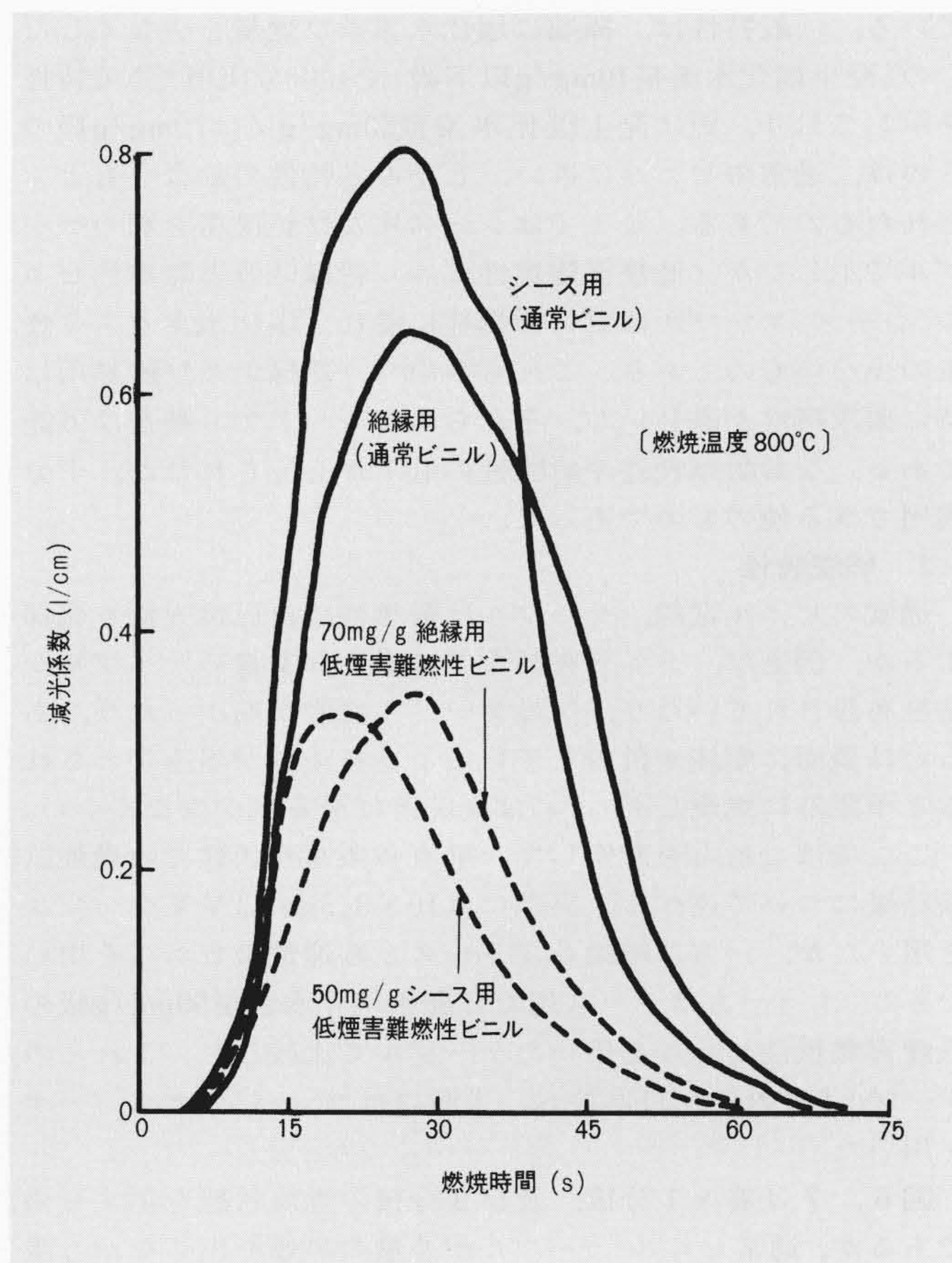


図5 低煙害難燃性ビニルと通常ビニルの煙量比較 シース用及び絶縁用とも通常のビニルに比べて著しく煙発生量が少なくなっている。これらを使用したケーブルの煙による害はかなり少なくなると考えられる。

表 3 各種低煙害難燃性ビニル ケーブルの特性 発生塩化水素量、煙量とも通常のビニルに比べて著しく少なく、難燃性も優れており、一般特性はよくバランスがとれている。耐熱用、絶縁用など新しいものも開発できた。

項 目		シ ー ス 用 (10×3.5mm ² CVV)				絶 縁 用 (3.5mm ² IV)		
		低煙害難燃性 ビニルS-10	低煙害難燃性 ビニルS-50	耐 熱 用 低煙害難燃性 ビニルS-70	通常ビニル	低煙害難燃性 ビニルI-10	低煙害難燃性 ビニルI-70	通常ビニル
発生塩化水素量(mg/g)		10以下	50	70	350	10以下	70	350
発生煙量(通常ビニルを100として)		25	35	50	100	40	50	100
難 燃 性	JIS C 3005法	良	良	良	良	良	良	良
	酸素指数	27	26.5	26.5	25	26.5	26.5	25.5
絶 縁 抵 抗(MΩ/km)		—	—	—	—	150	160	400
常 温	引張強さ(kg/mm ²)	1.41	1.67	2.02	2.20	1.31	1.61	2.15
	伸 び(%)	230	280	310	340	300	300	310
100°C-120h 加 熱 後	引張強さ残率(%)	95	102	—	91	102	97	99
	伸 び 残 率(%)	91	93	—	93	96	97	96
120°C-120h 加 熱 後	引張強さ残率(%)	—	—	98	—	—	—	—
	伸 び 残 率(%)	—	—	94	—	—	—	—
70°C-4h 油 浸 後	引張強さ残率(%)	98	97	86	96	96	96	93
	伸 び 残 率(%)	73	82	75	85	87	87	88
耐 寒 性	-15°C低温巻付	—	—	—	—	良	良	良
	脆 化 温 度(°C)	-17	-26	-20	-24	—	—	—
120°C-1h 巻付加熱(D×3)		良	良	良	良	良	良	良
加 熱 変 形 率	120°C-1kg-1h(%)	9.1	10.0	—	10.1	11.6	12.5	10.7
	140°C-1kg-1h(%)	—	—	15.4	—	—	—	—
耐 摩 耗 性(cc/1,000回)		0.07	0.04	0.04	0.02	0.05	0.04	0.04
10% H ₂ SO ₄ 120h浸せき後	引張強さ残率(%)	90	92	92	98	90	91	100
	伸 び 残 率(%)	90	91	91	97	90	92	99

ビニル ケーブルに比べて著しく減少しており、難燃性も優れている。一般特性は、極端に塩化水素及び煙量を少なくしたもの(発生塩化水素量10mg/g以下級)でも十分実用できる特性を示しており、更に発生塩化水素量50mg/g又は70mg/g級のものは、通常のビニルに近い、しかも各特性の釣合いもよくとれたものである。ここではシース用及び絶縁用を別のケーブルで示したが、低煙害難燃性ビニル絶縁低煙害難燃性ビニル シース ケーブルは更に難燃性に優れ、塩化水素ガスや煙量の少ないものである。これらの中で、絶縁用及び耐熱用は特に要求特性が厳しいが、それらのグレードでも製造は可能である。なお耐摩耗性や耐酸性の低下が心配されたが、十分実用できる値のものであった。

3.2 燃焼特性

通常のビニル電線、ケーブルは難燃性で自己消火性を発揮するが、例えば、トレー布設などのように多量のケーブルが垂直布設されていたり、又はケーブル温度が高かったり、あるいは表面に塵埃が付着しているような条件が組み合わされると予想外に燃焼し、しばしば大災害に至る例が少なくない。

ここではこれらを想定して、垂直多条布設状態での燃焼試験結果について述べる。実験には10×3.5mm² C V V ケーブルを用いたが、一方は絶縁及びシースとも通常のビニルを用いたもの、もう一方はシース用だけ発生塩化水素量50mg/g級の低煙害難燃性ビニルを用いたケーブルで比較した。これらのケーブルをそれぞれ11本並べ、火源にはプロパン ガスバーナを用いた。

図 6、7 は着火 1 分後、及び 3 分後の燃焼状態を示すものであるが、通常ビニル ケーブルが多量の黒煙を出しながら激しく燃焼しているのに比べ、低煙害難燃性ビニル シースを用いたケーブルは、煙量及び炎ともはるかに小さい。

図 8 は両ケーブルの炎の状況を示したものであるが、通常

のビニル ケーブルに比べ低煙害難燃性ビニル ケーブルのほうがはるかに難燃性に優れていることがよく分かる。

また燃焼の最盛期に、これらのケーブルから発生している煙中の塩化水素量を検知管法で測定したところ、通常のビニル ケーブルの場合約500ppmであったが、低煙害難燃性ビニル ケーブルのほうは約40～50ppmで約1/10であった。

図 9 は燃焼後の両ケーブルの状態を示したものであるが、通常のビニル ケーブルは絶縁体まで損傷しているのに対し、低煙害難燃性ビニル ケーブルは強固な炭化物層を形成しており、これが絶縁体を保護しほとんど損傷していなかった。以上述べたように、この低煙害難燃性ビニル ケーブルは火災時に優れた効果を発揮できる。

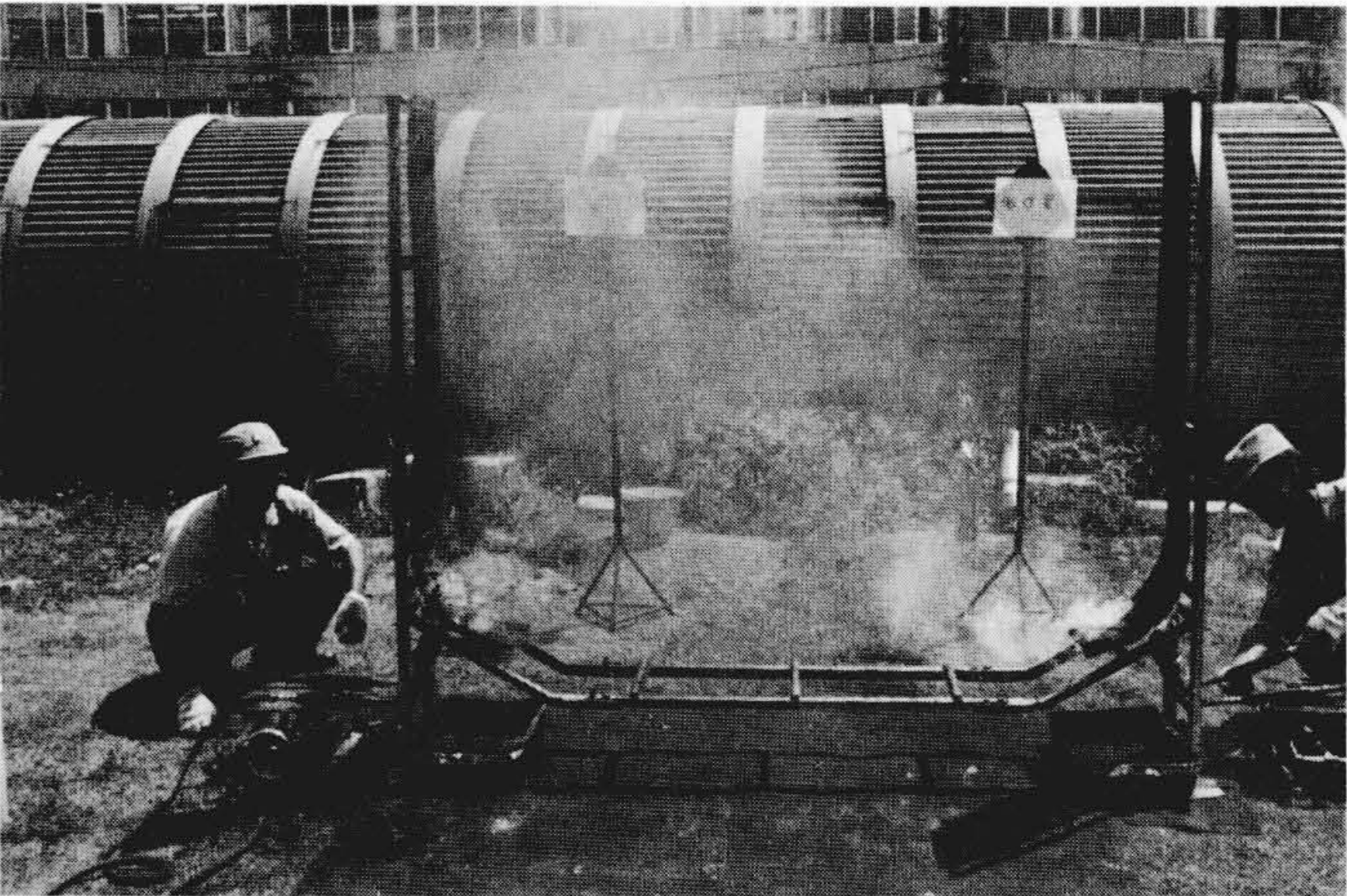


図 6 着火 1 分後の燃焼状況(左：通常品、右：低煙害品) 通常品は既に多量の黒煙を発生しながらかなりよく燃え始めているが、低煙害品はまだ炎、煙ともごくわずかであり、優れた効果がよく分かる。

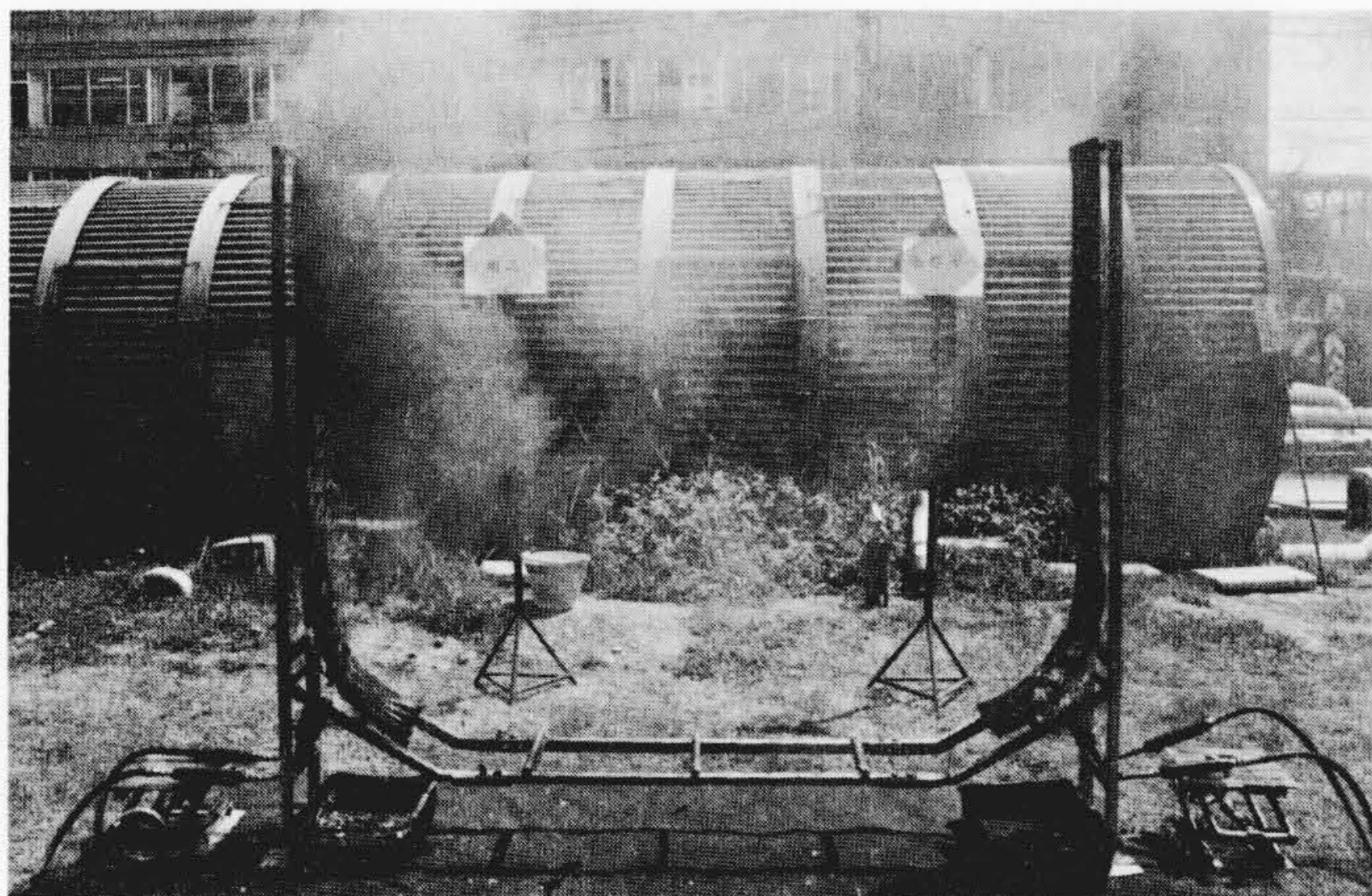


図7 着火3分後の燃焼状況(左：通常品，右：低煙害品)

通常のケーブルは炎の勢いが強く、ほぼ先端まで達し黒煙の発生が激しい。低煙害品はこれに比べてはるかに炎、煙量が少ない。



図9 燃焼後ケーブルの損傷状況(左：通常品，右：低煙害品)

通常のケーブルは、シースはもちろん絶縁体まで損傷を受け、一部導体露出が見られる。低煙害難燃性ビニル ケーブルは、強固な炭化層ができ、絶縁体はほとんど損傷していない。

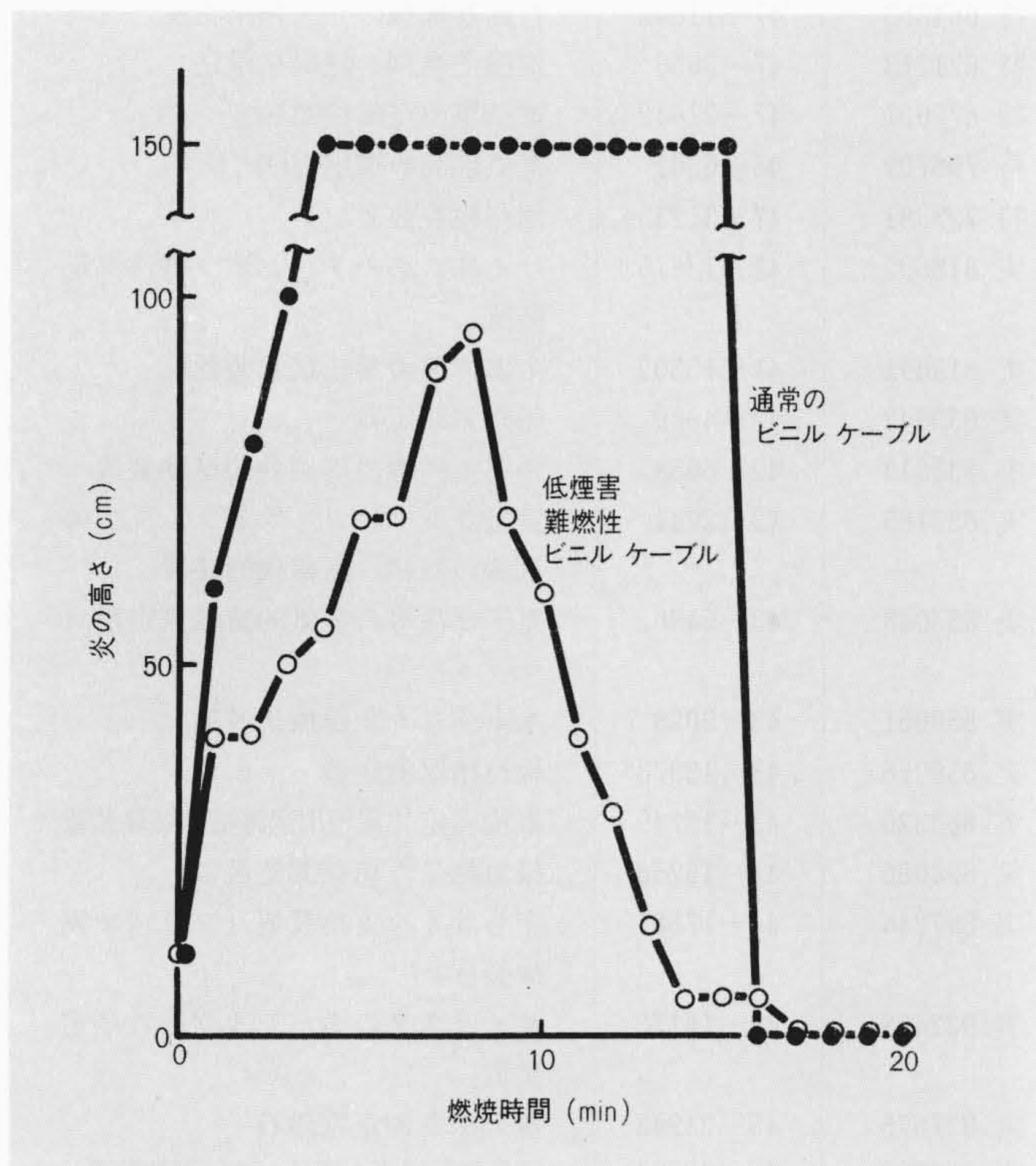


図8 垂直多条布設ケーブルの燃焼時の炎の高さ比較 通常のビニル ケーブルは、着火3分で炎の高さがケーブル先端まで達し、激しい燃焼を示している。低煙害難燃性ケーブルは、これに比べてはるかに難燃性に優れていることが分かる。

4 応用分野

低煙害難燃性ビニルは、これまで述べてきたように一般特性は通常のビニルと変わらず、万一火災などで燃焼した場合、有害な塩化水素ガスや煙発生量をできるだけ少なくした、高度の難燃性をもつものである。これらは、通常のビニルと同様に押出加工でき、外観も全く変わらない。また配線、布設作業、取扱い性なども全く区別しなくてもよい。従って、通常ビニルを絶縁体、あるいはシースとして使用している電線、ケーブルにそのまま応用できる。

例えば、600Vビニル絶縁電線、600Vビニル絶縁ビニル シース ケーブル、制御用ビニル ケーブル、機器配線用ビニル

電線などである。

特にこれらは、ビル、発・変電所、工場、車両、トンネル内、及び地下街といった多量の電線、ケーブルが使用され、また重要な電気、あるいは機械設備、電子計算機などが設置されているような場所などに用いる電線、ケーブルに応用したときに特に効力を発揮するものと思われる。

なお電線、ケーブル類の完全な延焼防止に極めて有効な延焼防止剤(日立電線株式会社商品名：フレイムマシック)は、更に火災時の安全性を増し⁽⁷⁾、ケーブルの火災やその被害を大幅に減少できる。

5 結 言

ビニルのもつ特長を失わずに、欠点の一つとされてきた火災時の有毒、腐食性の塩化水素ガスと煙発生量を少なくした種々の低煙害難燃性ビニル ケーブルを開発した。特に煙量の減少、難燃性付与の点で新しい配慮を加え、また要求特性の点で今まで難しいとされてきた絶縁用や耐熱用も開発できた。

これらの低煙害難燃性ビニルを用いた電線、ケーブルは、通常ビニル ケーブルが用いられている用途に使用できるが、特に多条布設されたり、過密配線が行なわれているような場所に使用したとき、災害の防止に多大の効果を挙げるものと考えられる。

終わりに、開発に際して種々の御援助、御指導をいただいた日立電線株式会社の関係各位に対し、厚くお礼申し上げます。

参考文献

- (1) E. A. Boettner et al: "Analysis of the Volatile Combustion Products of Vinyl Plastics", J'l of Appl. Polym. Sci., 13, 377 (Feb. 1969)
- (2) 労働省衛生部監修:「危険、有害物質便覧」(中央労働災害防止協会 1972)
- (3) J. R. Gaskill: "How Plastics Smoke" SPE J'l 28, 43 (Oct. 1972)
- (4) 特公昭48—6168: (カーベルウインドメタルウェルケ)
- (5) 沖:「プラスチック添加剤の衛生性」, 工業材料, 17, 6, 111 (Jun. 1964)
- (6) 塩ビ食品衛生協議会編:「プラスチック添加剤の衛生性」(幸書房, 1970)
- (7) 高畑ほか:「塗布材料によるケーブルの難燃処理」, 電学全国大会論文集 6, 334 (昭47-3)