

難燃性プラスチックの燃焼評価

Characterization of combustibility for flame-retardant plastic

安藤 大輝¹・神原 信志¹
 ANDO, Taiki¹, KAMBARA, Shinji¹

¹ 岐阜大学 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1
 Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu, 501-1193, Japan

Abstract : Several flame-retardant plastics were assumed as materials for automobile battery cases, and its combustibility was evaluated. TG-DTA tests, generated gas composition, UL94V fire resistance test, ignition temperature and ignition calorie were measured to evaluate the combustibility of flame-retardant plastics. The temperatures of CH₄ generation, CO₂ generation, CO generation were different from the type of plastics. A strong correlation was found between the temperatures and the chemical structure of plastics.

Keywords : flame-retardant plastic, flame

1. 緒言

グローバル経済の進展とともに先進国が占有してきたエネルギー多消費型の社会構造が世界的に拡大している。これに伴い気候変動がさらに深刻な問題となってきた。多量なエネルギーの消費を前提とする現代社会を持続可能な社会に変換するには低エネルギー消費型の社会を構築するとともに化石燃料に替わる新エネルギーを創生することが必須となる[1]。そこで、気候変動に多大な影響を与えるガソリン車を減らし、環境に優しいFCV(燃料電池自動車), EV(電気自動車)の普及が望まれる。

現在の自動車用バッテリーであるリチウムイオン電池は高電圧を得ることができ、小型化出来る一方、筐体の変形によるショートや事故などによる火災により加熱され続けると発火する可能性がある[2]。そのため、耐火性のあるバッテリーケースの材質の決定が重要となってくる。

本研究では、リチウムイオンバッテリーケースとして、4種のsmcプレートの耐熱試験を行い、難燃性プラスチックの評価を行った。

2. 実験装置及び条件

4枚のsmcプレート(NO. 13 ~ NO. 16)を準備し、TG/DTA 6300を用いて熱重量分析をおこなった。サンプルパン(アルミナ)に10mgのsmcプレートを入れ、温度範囲(30-900°C)、昇温速度(10°C/min)、供給ガス(air)として測定を行った。

測定は重量変化に加えCO、CO₂、CH₄などの発生ガス挙動についても行なった。Fig.1はTG/DTAによる発生ガスの測定例である。この例ではCH₄、CO₂、COの発生温度は、それぞれ400、500、650°Cである[3]。

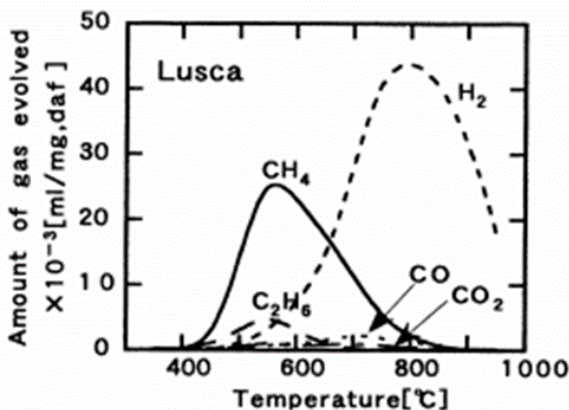


Fig.1 temperature – amount of gas evolved.[3]

Fig.2にプラスチック材料燃焼性試験装置を示す。4枚のサンプルプレート(125±5 × 13±0.5 × t mm)を装置にセットし、材料の燃えにくさの度合いを表す規格であるUL94V試験を行った。ガスバーナーによる10秒の接炎を2回行い、これにより試験片の難燃性をTable1に従い評価した。

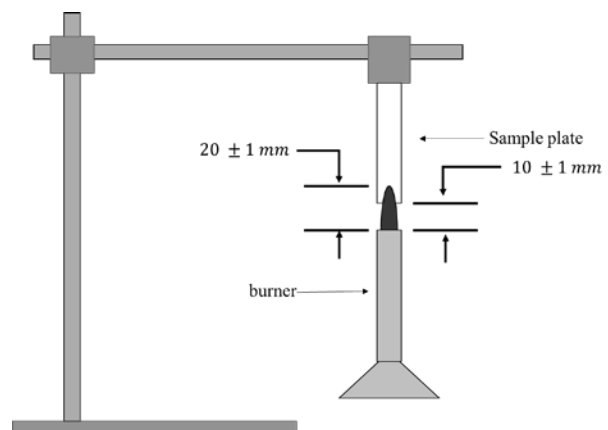


Fig.2 UL94V combustibility experiment

Table 1 Criteria of UL94V

Criteria	Flammability classification		
	V-0	V-1	v-2
Burn time of sample	less than 10 seconds	less than 30 seconds	less than 30 seconds
Total burn time of five	less than 50 seconds	less than 250 seconds	less than 250 seconds
Burn of sample + growing time	less than 30 seconds	less than 60 seconds	less than 60 seconds
Combustion to clamp	none	none	none
Cotton ignition by drops	none	none	○

3. 結果及び考察

TG/DTA試験結果をFig.3に示す。NO.13のプレートのみ650°C付近での質量減少が見られ、COが発生した。他の3種のプレートはCOの発生はみられなかった。すべてのプレートにおいて約40-50mg程度の質量減少が見られたが、NO. 13のプレートが他のプレートよりも質量減少する温度が高かった。これに伴いTG/DTA6300においては、NO.13>14>15>16の順において耐熱性が高いと評価することができる。

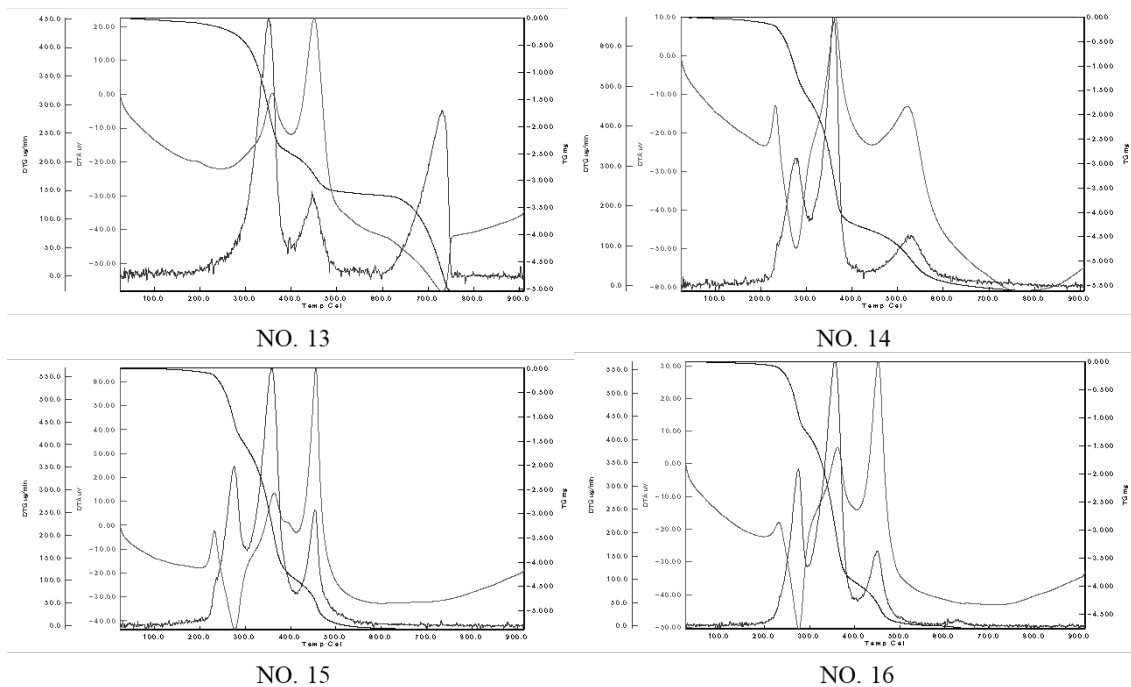


Fig.3 TG/DTA results

次に UL94V 試験を行った。結果を Table.2 に示す。

TG/DTA 分析結果から NO.13 のプレートが最も耐熱性があると予測したが、結果は逆で NO.13 においては測定範囲外となってしまう、耐熱性がないという結果になった。NO.15, 16 においては、10 秒間の接炎を 2 度行ったあとでも火は直ちに消炎した。

TG/DTA から得られた各サンプルの CH₄, CO₂, CO の発生割合を Table3 に示す。このデータと UL94V の結果を比較し考察する。

NO.13 においては、燃焼試験の際サンプル自体が燃料となり燃え続ける印象を得た。注目点としては CH₄ の発生割合が関係するように考えた。CH₄ はこの 3 種の発生ガスにおいて一番低温で 400°C で発生する (Fig.1)。この割合が 40% 前後であるとき、Table2 でわかるように試験結果は V-0 を得ていた。これは他のガス発生温度に達する前に直ちに CH₄ ガスが多量に放出されることにより、微量に混在する燃料部分が消費しきるためではないかと考えた。その理由として、接炎後にほとんど燃焼していなかった NO.15 と 16 においても焦げた跡は観察できたためである。また、NO.13 では CO の発生が見られるため、酸素と化合する温度が 650°C 以上でも存在してしまうことがプレート自体燃料となって燃え続けるように観察される原因であり、試験の範囲外になってしまうのではないかと考えた。

UL94V 試験結果からの難燃性の順位は、NO.15 ≒ NO.16 > NO.14 > NO.13 と TG/DTA の評価結果とは異なる結果となった。

Table3 Weight fraction

sample NO.	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	CO [%]
13	25	5	15
14	43	10	
15	40	5	
16	38	5	

4. 結言

バッテリーケース材料の難燃性評価を TG/DTA と UL94V で行なった。両者で得られた評価結果は一致しなかった。TG/DTA では CH₄ の発生率が 40% 前後の時、難燃性が高いという知見を得た。この時、UL94V 燃焼試験より、判定基準が一番良い V-0 の結果を得ることができた。

サンプルプレートの難燃性の順位は、NO.15 ≒ NO.16 > NO.14 > NO.13 である。

5. 参考文献

1. 自然エネルギー導入の現状と課題 神本武征 (2012)
2. 自動車用リチウム電池の熱暴走発生方法の調査 JARI research journal 2014
3. 石炭熱分解時のガス発生挙動に対する昇温速度及び炭種の影響 宝田 恭之 (1996)

Table 2 Criteria of UL94V (results)

Criteria	sample NO.			
	13	14	15	16
Burn time of sample [sec]	194.62	4.68	0.1	0.77
Total burn time of five [sec]		23.4	0.5	3.85
Burn of same + growing time [sec]		23.4	0.5	3.85
Combustion to clamp	○	none	none	none
Cotton ignition by drops	none	none	none	none
Flammability classification		V-0	V-0	V-0