

耐熱難燃絶縁電線材料の開発

Development of Heat-resistant and Flame-retardant Materials for Electric Insulated Wires

齊藤真利子
Mariko SAITO

藤田道朝
Michitomo FUJITA

光地伸明
Nobuaki KOCHI

岡下稔
Minoru Okashita

森下裕一
Yuichi MORISHITA

大根田進
Susumu OHNEDA

近年、多くの電気電子製品では高機能化により電気配線に高い耐熱性と安全性が要求されるようになってきている。家電分野では調理家電の機能向上に伴って、使用される電線に180℃級の耐熱性と垂直燃焼試験合格レベルの高い難燃性が要求されるようになってきている。この様な背景から、我々は180℃の耐熱性とUL 1581規格の垂直燃焼試験(VW-1)に合格する高い難燃性を有する絶縁電線用材料をフッ素ゴム系材料を使用して開発した。

Recently, electric wirings into many sophisticated electrical products have been required highly reliability and safety such as higher grade heat resistance. As cooking appliances were continuously upgraded, internal wires should comply with heat resistance class of 180℃ and flame retardance for vertical flame test. In these situations, we have developed insulation material by using fluoro-rubber based materials for the internal wires. The wires have been satisfied operating temperature rating of 180℃ and the VW-1 (vertical-specimen) flame test in UL 1581 standard.

1. はじめに

近年、家電、自動車など多くの産業分野で電気・電子デバイスによって新しい機能を付加し利便性を高める製品開発がなされており、新たな電線需要の源となりつつある。また、これら機器回路の小型化、集積化に伴い、使用される電線にはより高い耐熱性が要求され、さらに火災安全性など防災性能についても要求が高レベル化しつつある状況である。例えば、家電分野ではガス器具や電子レンジ等、調理家電の多機能化、高性能化はめざましく、これに伴って使用される電線には耐熱温度150℃を超える高い耐熱性と垂直燃焼試験合格レベルの高い難燃性が要求されるようになってきている。この様な背景から、我々は180℃の耐熱性とUL 1581規格の垂直燃焼試験(VW-1)に合格する高い難燃性を有する絶縁電線を目標として絶縁材料の開発を実施したので本報ではその概要を報告する。

2. 材料開発

材料開発のポイントは、①ベースポリマーの選定 ②難燃性の付与 ③充填剤の選定、であり、以下各項目について概要を述べる。

2.1 ベースポリマー選定

ベースポリマーの選定については、要求特性を満たす可

能性のあるポリマー材料を選定し、耐熱性・難燃性・機械特性・電気特性・加工性等の基本特性について調査を行った。可能性のある材料についてはモデル配合を作成して予備試験を行った。

検討の結果、すべての要求特性を満たす見込みのあるポリマー材料としてフッ素ゴムを選定した。選定したフッ素ゴムは、耐熱性・電気特性に優れるとともに、無機フィラー等の充填剤の高充填化が可能である。充填剤添加は補強効果など特性改善以外にもコスト抑制等二次的効果も大きい。今回選定したフッ素ゴムの場合、耐熱性にも十分な裕度があるため、フィラー充填による耐熱温度の低下を考え合わせても目標の耐熱特性とその他特性および適正な価格帯を維持できることが見込まれた。また、電子線照射による架橋が可能であり、特殊な製造工程を必要としない利点を持つ。

その他の検討材料では、高耐熱ポリオレフィン、耐熱性と難燃性の確保が難しく、アクリルゴムは、電気特性、機械特性が要求を満足しない結果となった。また、架橋EVA(エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂)は、機械特性が要求を満たさず、改善を試みた場合、加工性に難があった。さらに、水素化ニトリルゴムおよびエポキシクロロヒドリンゴムは、電気特性が要求を満足せず、塩素化ポリエチレンは、耐熱性が要求を満足しなかった。ポリエーテルイミド系樹

脂は、充填剤を配合した場合の加工性に難があった。

このように、予備検討の結果フッ素ゴム以外のポリマーは、要求特性のうちいずれかを満足しないか、すべての要求特性を両立することが難しかった。検討したポリマー材料と評価結果を表1にまとめた。

表1 ベースポリマー検討結果

| 候補材料 | 検討結果 | | | | |
|---------------|------|-----|------|------|-----|
| | 耐熱性 | 難燃性 | 電気特性 | 機械特性 | 加工性 |
| 高耐熱ポリオレフィン | × | × | ○ | ○ | ○ |
| アクリルゴム | ○ | ○ | × | × | ○ |
| 架橋EVA | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 水素化ニトリルゴム | ○ | ○ | × | × | ○ |
| エポキシクロロヒドリンゴム | ○ | ○ | × | ○ | ○ |
| 塩素化ポリエチレン | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ポリエーテルイミド系樹脂 | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| フッ素ゴム | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

○：適合見込みあり ×：適合見込みなし

2.2 難燃処方の検討

フッ素ゴムは、難燃処方を施さない状態では要求される難燃特性であるVW-1を満足しないため、難燃性を付与する必要がある。ただし、難燃剤の種類によっては、多量の添加が必要となり、機械特性や加工性の低下が懸念される。本開発では異なるタイプの難燃処方について、それぞれ処方量を変量し評価を行った。その結果、ハロゲン系難燃剤と難燃助剤の併用系を採用することで、耐熱性以外の特性を低下させることなく、目的の難燃性を得ることができた。

2.3 充填剤の選定

フッ素ゴムは一般的に高価な材料であるが、選定したフッ素ゴムは無機充填剤が高充填可能であり、充填剤を配合することでコストを抑えられる。この場合、フッ素ゴムの比率が低下するため、耐熱性が低下する懸念があった。また、補強効果により引張強さは向上するものの伸びが低下する傾向にあるため、注意が必要である。そこで、耐熱性や機械特性に対する影響の小さい充填剤を選定することを念頭に検討を行った。

表2 検討した充填剤の種類

| No. | 種類 |
|-----|-----------|
| A | 炭酸カルシウム A |
| B | 炭酸カルシウム B |
| C | クレー |
| D | シリカ |
| E | タルク |

検討した無機充填剤の種類を表2に示す。各充填剤の充填量を変量した試料を作製し、初期引張強さ、伸び、および200℃×96時間加熱老化後の引張強さ、伸びを求めた。充填剤を配合しなかった場合に対する各特性の変化率を図1～4に示す。

図1は各種充填剤による初期引張強さの変化率であるが、充填剤Dの補強効果が大きく、その他充填剤では変化が小

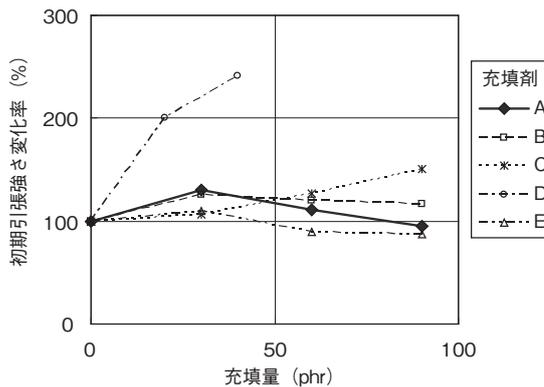


図1 初期引張強さ変化率

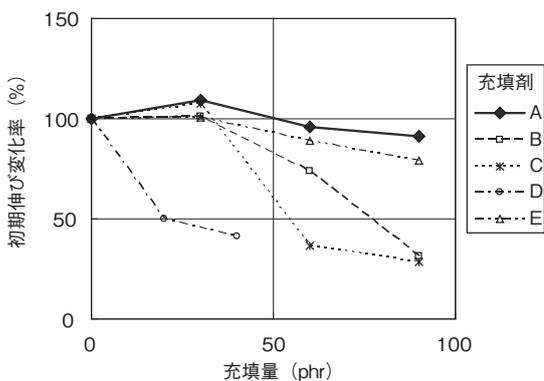


図2 初期伸び変化率

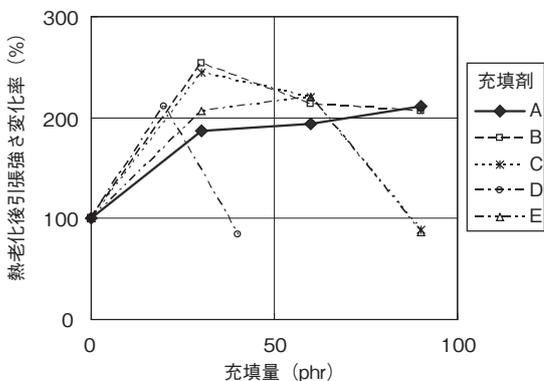


図3 熱老化後引張強さ変化率

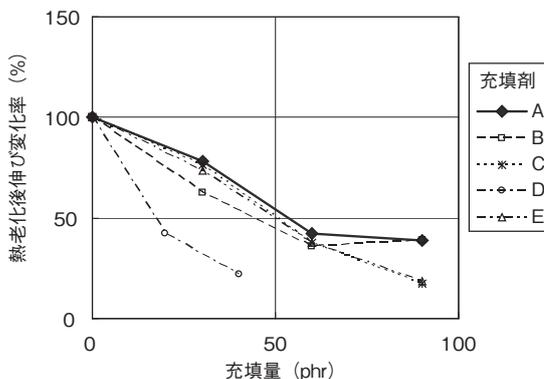


図4 熱老化後伸び変化率

さいことがわかる。図2は初期伸びの変化率であるが、充填剤Aが最も変化が小さく、補強効果の大きい充填剤Dは伸びの低下が大きいことがわかる。充填剤Aは引張強さ、伸びともに変化が小さいことがわかった。

図3、図4は熱老化後の引張強さおよび伸びの変化であるが、いずれの充填剤においても、熱老化後の引張強さは硬化して上昇傾向にあることがわかった。充填剤DやEにおいて、高充填時に引張強さの変化が小さいのは、伸びが著しく低下していることから、材料の脆化が進行したためと考えられる。充填剤Aでは充填量を適切に設定すれば、引張強さの変化や伸びの低下を比較的小さく抑えられることがわかった。

検討の結果、充填剤Aが高充填でも耐熱性や機械特性に対する影響が小さく、バランスに優れることがわかった。

以上の配合検討の結果を踏まえ、基本的な配合を確立した。

3. 電線評価

開発した材料を用いて電線の試作評価を実施した。試作電線の仕様を表3に示す。試作電線外観を図5に示す。試作した電線は、加工性・外観が良好であり、機器用電線に必要な機械特性・耐電圧特性・絶縁抵抗特性・耐加熱変形特性を満足するものであった。難燃性についても全ての試作サイズでUL規格の垂直燃焼試験(VW-1)に合格することを確認した。

表3 試作電線の仕様

| 導体サイズ mm ² | 電線外径 mm | 被覆厚さ mm | 架橋方法 |
|--------------------------|------------|------------|-------|
| 0.18 | 1.20 | 0.33 | 電子線照射 |
| 0.75 | 1.84 | 0.35 | |
| 1.25 | 2.17 | 0.35 | |
| 2.0 | 2.53 | 0.35 | |

3.1 耐熱性評価

耐熱性評価は、電気用品の技術上の基準を定める省令(通商産業省令第85号)に規定される絶縁物の使用温度の上限値試験に基づいて行った。本評価では電線の被覆厚さの影響を考慮し、評価試料として被覆厚さ0.26 mmおよび0.33 mmの2種類の電線を用いて評価を行った。引張強さ、伸び、絶縁破壊電圧について、各暴露温度の間差が10~25℃離れる3点以上の温度条件で測定し、各特性が終点に到達する時間(寿命)を求め、これのアレニウスプロットから使用温度の上限値を算出した。技術基準に規定された各評価項目の試験片と終点を表4に示す。伸びのアレニウスプロットを図6に、絶縁破壊電圧の残率のアレニウスプロットを図7に示す。

表4 耐熱性評価の試験片と終点

| 評価項目 | 試験片 | 終点 |
|--------|---------------|--------|
| 引張強さ | 電線より導体を除去したもの | 残率50% |
| 伸び | | 絶対値50% |
| 絶縁破壊電圧 | 電線をそのまま使用 | 残率50% |

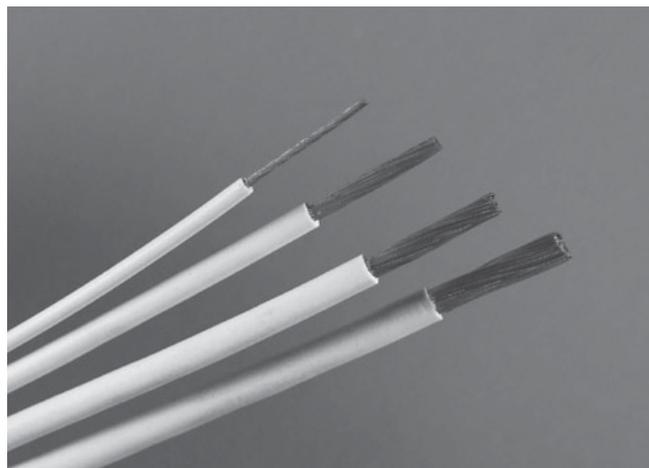


図5 試作電線の外観

伸びと絶縁破壊電圧は比較的同じような劣化傾向を示したが、伸びでは被覆厚さによらず同程度の耐熱性を示したのに対し、絶縁破壊電圧では被覆が厚いほうがわずかに高い耐熱性を示した。なお、引張強さについては、伸びと絶縁破壊電圧が終点に到達した時点では、終点に対して十分な裕度を持っていた。従って、引張強さから得られる使用温度の上限値は、伸びや絶縁破壊電圧から得られるそれと比較し、より高い温度を示すことが予想される。

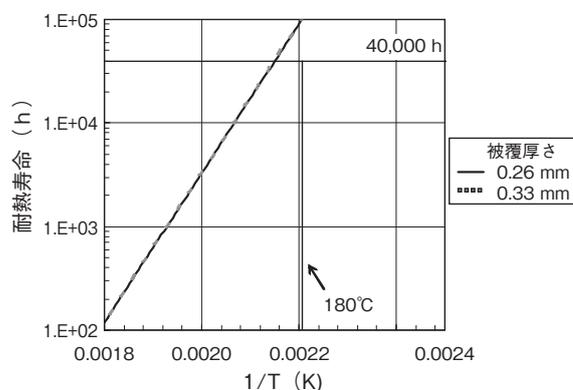


図6 伸びのアレニウスプロット

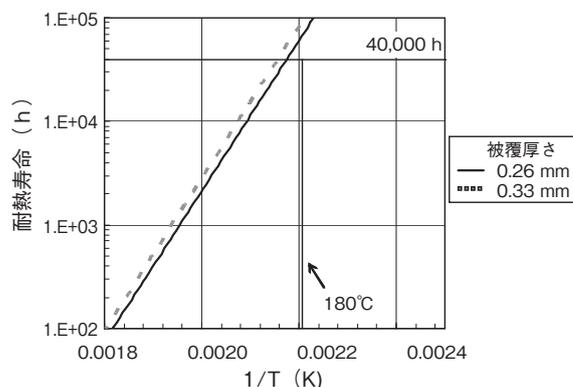


図7 絶縁破壊電圧の残率のアレニウスプロット

得られたアレニウスプロットから、伸びおよび絶縁破壊電圧の残率が 40,000 時間で終点に到達すると推定される温度を算出した結果、使用温度の上限値は、いずれの被覆厚さでも目標とする 180°C を上回ることを確認した。

3.2 耐環境性評価

調理家電製品を想定した場合の配線材の使用環境として考えられる耐寒性、耐液性、耐湿性、耐温水性について評価を行った。評価結果を表 5 に示す。いずれの評価項目においても、絶縁体に劣化や異常は見られず、良好な耐環境性を有することが確認された。

表 5 環境評価

| 項目 | 試験条件 | 評価項目 | 評価結果 |
|------|--------------------------|-----------------|-------------------------|
| 耐寒性 | -40°C, 1 h | 自己径巻き付け | ヒビ, 割れなし |
| 耐液性 | 耐油性 (IRM 902, サラダ油) | 常温, 24 h | 外観変化 重量変化 体積変化 |
| | 耐酸性 (5% 酢酸) | | |
| | 耐アルカリ性 (2% 炭酸ナトリウム溶液) | | |
| | 耐中性洗剤 | | |
| 耐湿性 | 85°C ×85%rh, 21 日 | 絶縁抵抗, 耐電圧 | 絶縁抵抗の 低下なし, 耐電圧合格 |
| 耐温水性 | 3% 塩水, 85°C, 10 日 | (AC1.5 kV, 1 分) | |

3.3 端末加工性評価

電線を圧着コネクタ等と接続させる際、電線の絶縁体を剥離 (ストリップ) させる必要がある。この時、導体と絶縁体が剥離しやすく、端面で絶縁体の伸びや亀裂がなく、ストリップ屑が導体に残留しないことが要求される。切り残しやストリップ屑があると、コネクタと導体間に絶縁体が挟まり導通不良の原因となる。また、ストリップ後に絶縁体の収縮があると、うまく端末加工ができない。

開発品の端末加工性の評価結果を表 6 に示す。開発品はストリップ性、熱収縮性とも良好な結果であり、優れた二次加工性を有することを確認した。

表 6 二次加工性

| 項目 | 試験条件 | 判定基準 | 判定 |
|--------|-------------------------|---|----|
| ストリップ性 | ストリッパーでの皮むき | 端面で伸び, 亀裂のないこと ストリップ屑の 残留がないこと | 合格 |
| 熱収縮性 | 180°C, 1 hr 加熱前後での寸法の変化 | 0.5% 以下 | 合格 |

4. ま と め

近年、需要が高まっている高耐熱用機器電線に適用可能なフッ素系耐熱難燃絶縁材料を開発した。本材料を用いた電線は 180°C を超える耐熱性と UL VW-1 相当の難燃性を有する。また良好な端末加工性および耐環境性を備えているので、家電製品をはじめとして、耐熱難燃を要求される広範な電気・電子製品分野においてその特長が発揮されるものと期待される。

昭和電線ケーブルシステム(株)
齊藤 真利子 (さいとう まりこ)
技術開発センター 有機材料開発グループ 主任
高分子材料の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
藤田 道朝 (ふじた みちとも)
技術開発センター 有機材料開発グループ長
高分子材料の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
光地 伸明 (こうち のぶあき)
技術開発センター 有機材料開発グループ 主査
高分子材料の研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
岡下 稔 (おかしたみのる)
エネルギーシステムユニット 電線技術部長
被覆線および銅合金線の開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
森下 裕一 (もりした ゆういち)
博士 (工学)
通信システムユニット 技術開発部 次長
電子ワイヤの開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
大根田 進 (おおねだ すずむ)
産業機器電線事業開発プロジェクト長
産業機器電線の開発に従事