ナノ複合材料の車両用床材への適用性評価

伊藤　幹彌*　　坂本　達朗*
上原　元樹**　　鶴田　孝司**

Application of Nanocomposites to Floor Sheet for Railway Vehicle

Mikiya ITO　　Tatsuro SAKAMOTO
Motoki UEHARA　　Koji TSURUTA

Flame resistance is an important requirement for the products of railway vehicle. Heretofore, a halogen-based fire retardant has been mainly applied; however, halogen acid is known to generate a poisonous gas for human being under combustion state. Accordingly, a growing interest has been taken in halogen-free fire retardants. In recent years, the flame resistance of polymeric products has been improved remarkably by application of nanocomposites technology because nanocomposites improve their properties including flame resistance with small percent of additives. Therefore, the application of nanocomposites to the floor sheet of railway vehicle has been studied.

キーワード：ナノ複合材料，難燃性，車両用床材，燃焼試験，物性

１．はじめに

鉄道車両用の材料には火災時の乗客の安全性を確保する目的で一定以上の難燃性が要求される。一般的に高分子材料の難燃性を確保するには難燃剤として塩素，臭素などのハロゲンを含む化合物が添加される。これらの化合物は高分子材料に少量添加することで高い難燃性を得ることができるため広く使用されてきたが，燃焼時に有害ガスを発生する特徴がある[1)]。近年，車両用材料に関する欧州規格では材料燃焼時に発生するガスの安全性についても検討が進んでおり，高分子の難燃化対策としては脱ハロゲン化が求められる傾向にある。しかし，脱ハロゲン化と難燃化を両立させるためには無機系添加物の添加量を増加する必要があり，重量増加，柔軟性低下，脆性増加を招き，高分子材料の利点を損なう問題があった[2)]。少量の無機物添加で大幅な性能向上が得られる材料として，ナノ複合材料がある。ナノ複合材料はナノコンポジットとも呼ばれる新材料で難燃性向上に関する報告もあり上記の課題解決に期待される材料である[3)]。そこで，こうした特長を活かすべく，ナノ複合材料の車両用床材への適用を考えた。

現状の車両用床材はポリ塩化ビニル（PVC）を原材料としており比較的安価に得られる利点がある。一方，ナノ複合材料はPVCと比較して高価であり，PVCからの単なる材料代替では製品価格が大幅に上昇する。PVCと同等の価格帯にある材料としてポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン材料が挙げられるが，これらを車両用床材として用いる場合，難燃剤の使用量増加が問題であった。そこで，製品価格を抑制し，車両用床材に要求される難燃性の確保を目的としてナノ複合材料をオレフィン製床材に積層することを考えた。しかし，難燃性向上に向けたナノ複合材料の積層構造に関する検討例はない。そこで，ナノ複合材料単体の基礎特性，難燃性向上に向けたオレフィン製床材への積層構造の検討および規格に基づいた積層床材の機械的強度の評価を行った。

２．ナノ複合材料の特性

2.1　ナノ複合材料とは

ナノ複合材料とは図1に示すように高分子材料中にナノメートル（10^{-9}m）レベルの微粒子が分散した複合材料をいう。一般的な分類においては微粒子の種類は無機物，有機物の違いがあっても区別しない。このように超微細な粒子が分散した系では粒子の濃度が数%と低くても，粒子の全表面積は非常に大きくなり，粒子間距離は非常に短くなる。このため，粒子間の相互作用が増大する。このことがナノ複合材料の各種性能発現の基本的な要因となる[4)]。

＊　材料技術研究部（防振材料）
＊＊　材料技術研究部（コンクリート材料）

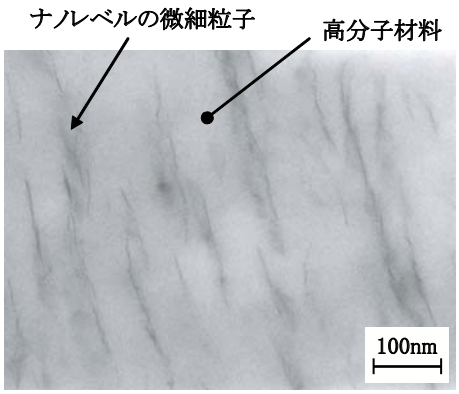


図１　ナノ複合材料の電子顕微鏡写真

2.2　ナノ複合材料の基礎特性

ナノ複合材料の鉄道車両用床材への適用に向けて，ナノ複合材料単体の基礎特性を把握した。ナノ複合材料としてはナイロンをベースとした材料が最も先行しており，製品として流通した段階にある。そこで，本研究では，ナイロン-6に表面を有機化処理したモンモリロナイト（以下，MMT とする）を配合したナノ複合材料を用意し，基礎特性を評価した。ここで，有機化処理とはナイロン中での分散性を向上させる目的でMMTの表面に施される処理であり，通常は界面活性剤を用いて行われる。MMT は粘土化合物（クレー）の一種であり，ナノ複合材料に添加される無機系微粒子として多くの適用実績を有している[5)]。試験片形状は床材への積層を考慮して押出成形によって作製した厚さ 200μm のフィルム状とし，旧JRS[6)]および国土交通省令に定められた規格値に基づいて基礎特性の評価を行った。

その結果，表1に示すように単体フィルム状のナノ複合材料は車両用床材の規格値と比較して高い機械的強度を有していることが明らかとなった。また，国土交通省令に基づく鉄道車両用材料燃焼試験[7)]においても「難燃性」の評価が得られ，鉄道車両用材料として使用できる性能を有することが明らかとなった。

表１　ナノ複合材料の基礎特性

項目		ナノ複合材料（MMT 2.3%）	床材の規格値
機械的強度	引張強さ[1]（MPa）	99MPa	5.88MPa 以上（旧 JRS）
	破断時伸び[1]（%）	380%	100% 以上（旧 JRS）
耐摩耗性	摩耗減量[2]（g）	0.22g	0.50g 以下（旧 JRS）
耐加熱老化性[3]		-11%	± 30% 以下（旧 JRS）
燃焼性[4]		難燃性	「難燃性」以上（省令）

1: JIS K 6251
2: テーバー式摩耗試験（1000 回）
3: 引張強さ変化率（100℃48 時間加熱老化試験後）
4: 国土交通省令第 151 号第 8 章第 5 節第 83 条解釈基準

３．床材試験品の燃焼試験

3.1　床材試験品

前章に述べたように，ナイロンにMMTを配合したナノ複合材料は単体として車両用床材の規格値を満足した。しかし，ナノ複合材料単体で車両用床材を構成することはコスト面で困難である。そこで，ナノ複合材料をオレフィン製床材へ積層した床材試験品を作製した。ナノ複合材料としては，先に示したナイロン-6にMMTを配合したフィルムに加え，クレー種類による燃焼特性の違いを比較する目的でナイロン-6にセリサイトを配合したフィルム（(独）物質・材料研究機構提供）も併せて用いた。いずれのナノ複合材料においてもクレー配合量を変化させたものを用意した。さらに，クレー配合の効果を評価することを目的とするため，ナノ複合材料には老化防止剤や熱安定剤などの配合剤は添加しないものとした。

ここで，MMTとセリサイトは粒子のアスペクト比（縦横比）が異なるクレーであり，それぞれのナノ複合材料中における分散時のアスペクト比はMMTで76，セリサイトで 150 である[8)，9)]。一般的には分散時のアスペクト比が大きく，ガス透過性が低い粒子が高分子材料中に含まれていると高分子材料のガス透過性は低下する。高分子材料の燃焼時には分解ガスのガス透過といったプロセスも含まれており，ガス透過性は燃焼性にも影響を与えている[10)]。

以上示したフィルム状のナノ複合材料を既存のオレ

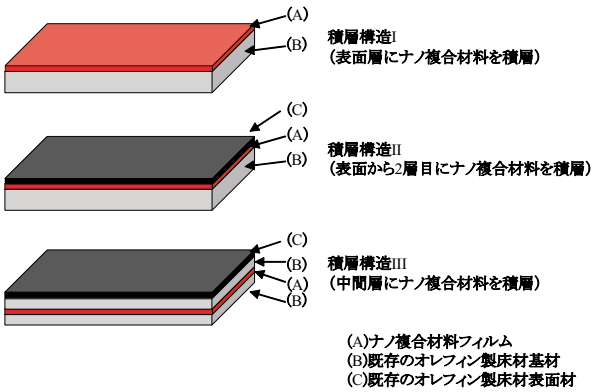


図２　床材試験品の積層構造

表２　床材試験品

積層構造	試験品番号	クレー種類	クレー配合量（wt%）	フィルム厚さ（μm）
I	1	－	－	200
I	2	MMT	1.15	200
I	3	MMT	2.3	200
II	4	－	－	200
II	5	MMT	1.15	200
II	5	MMT	2.3	200
III	7	－	－	200
III	8	MMT	1.15	200
III	8	MMT	2.3	200
I	10	－	－	300
I	11	セリサイト	3	300
I	12	セリサイト	5	300

フィン製床材に積層し，床材試験品を作製した。図2に床材試験品の積層構造を示す。ナノ複合材料は積層構造I～IIIのように積層位置を変化させたものを作製した。これは，難燃性向上の観点からナノ複合材料の適正な積層位置を把握するためである。

ナノ複合材料の床材への積層方法は加熱接着とし，積層した床材の厚さは約2mmとなるようにした。試験品の詳細を表2に示す。

3．2　燃焼試験方法

3．2．1　発熱速度

燃焼試験は図3に示すコーンカロリメータを用いて実施した。本試験は水平に配置した試験品が燃焼時に発生する熱量を測定する方法であり，試験品の燃焼性の差異を定量的な試験結果から判断できる特徴がある。そのため，ナノ複合材料積層による難燃性向上の効果を本試験によって把握することとした。

試験品に負荷する輻射熱量は装置性能にもよるが，通常0～100kW/m^{2}程度の範囲で変えられる。今回の試験では，輻射熱量を35kW/m^{2}と設定した。装置を設定後，熱量が安定したら，熱シールドを配置してシールド下部に試験品を設置する。試験品のサイズは長さ100mm×幅100mm×厚さ約2mmとした。

試験品を設置後，熱シールドを取り外し，加熱しながら，電気火花により着火する。試験は3回実施し，平均値を試験結果とした。

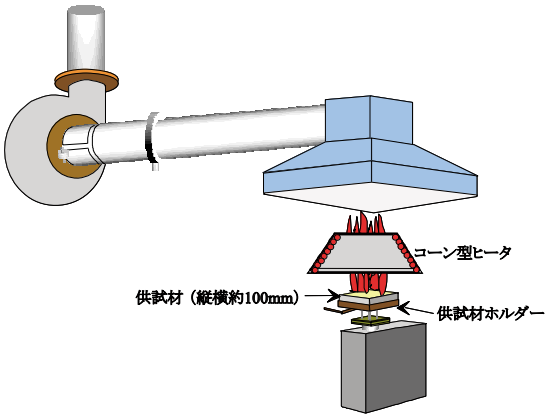


図３　コーンカロリメータ

3．2．2　煙の発生量

本試験は，先の発熱速度の測定と同様にコーンカロリメータを用いて測定する。試験は発熱速度との同時測定が可能であり，発熱速度の測定中，その排気ガスをレーザー光によりモニタリングし，その透過度の変化から煙の発生量を測定する。試験は3回実施し，平均値を試験結果とした。

4．結果と考察

4．1　発熱速度

発熱速度の測定結果のうち最大発熱速度を図4に示す。また，積層構造Iを例にして試験品の測定データを図5に示す。

発熱速度の測定項目としては着火時間や総発熱量，最大発熱速度，平均発熱速度といったものがあるが，ここでは難燃性向上の効果を把握することを目的として最大発熱速度を中心に述べる。最大発熱速度は試験品燃焼時の燃焼拡大挙動を反映しており，その値が低いほど難燃性が高く，燃焼拡大の抑制に効果があることを示している[3)]。

図4はそれぞれの積層構造ごとにクレー未配合の試験品番号1，4，7，10を100とし，それぞれの積層構造ごとのナノ複合材料積層品の最大発熱速度の相対値をグラフにしたものである。結果から，積層構造Iの場合，通常のナイロンを積層した試験品番号1と比較してナノ複合材料を積層した試験品番号2, 3では最大発熱速度の低下が見られた。また，最大発熱速度はMMT配合量が増加するにしたがって低下する傾向が認められ，試験品番号3では30%程度の低下が見られた。この結果から，ナノ複合材料を積層することで急激な燃焼拡大を抑制する効果があるものと考えられた。しかし，それぞれの試験品の総発熱量に大きな差異は見られず，いずれの試験品

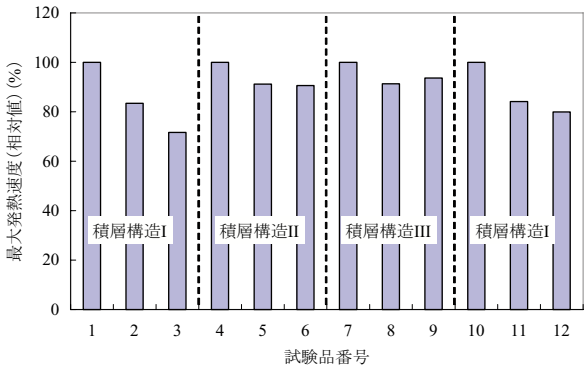


図４　最大発熱速度の測定結果

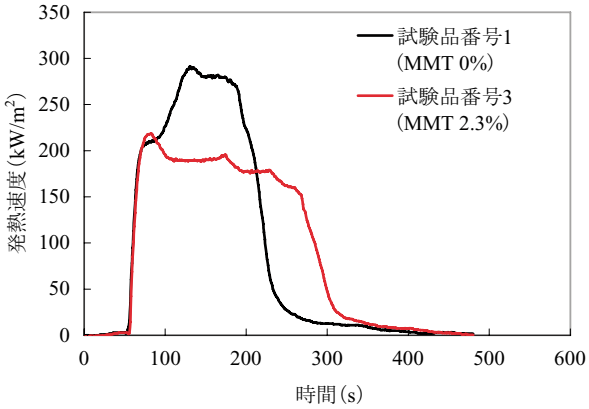


図５　発熱速度の測定データ例（積層構造 I）

も可燃成分量に大きな差異はなく，試験終了までに大部分が燃焼したことが明らかとなった。

積層構造II，IIIでは，積層構造Iと同様にナノ複合材料を積層した試験品番号5，6，8，9の最大発熱速度は通常のナイロンを積層した試験品番号4，7と比較して低下が見られた。しかし，低下の割合は積層構造Iと比較して小さく，最大で10%程度であった。この結果から，積層構造II，IIIでは積層構造Iと比較してナノ複合材料積層による難燃性向上の効果は低いと考えられた。

以上のことから，ナノ複合材料積層による難燃性向上の効果は積層構造Iが最も高く，積層構造II，IIIでは多少の効果は得られるが，積層構造Iと比較して効果が少ないと認められた。

セリサイト配合品では，MMT配合品と同様にナノ複合材料を積層した試験品番号11，12では通常のナイロンを積層した試験品番号10と比較して最大発熱速度の低下傾向が見られた。また，セリサイトの配合量増加に伴って最大発熱速度の低下割合も増加が認められた。しかし，セリサイトを5%配合した試験品番号12においても最大発熱速度は20%程度の低下に留まり，MMT以上の難燃性の向上効果は見られなかった。

セリサイトはMMTと比較してアスペクト比が大きくガス透過性の試験結果においてはガスバリア性が向上することが知られている[11]。しかし，燃焼試験の結果としてはMMT配合品以上の難燃性の向上効果は得られなかった。このことから，燃焼条件においては一定量のクレーがナノレベル分散していることによる難燃効果は一定範囲に留まる可能性が考えられた。

4.2　煙の発生量

煙の発生量の測定結果のうち最大煙発生速度を図6に示す。また，積層構造Iを例にして試験品の測定データを図7に示す。

煙発生量の測定項目として総煙発生量や最大煙発生速度といったものがあるが，発熱速度の場合と同様に難燃性向上の効果を把握することを目的として最大煙発生速度を中心に述べる。煙発生速度は材料の急激な燃焼拡大が生じると上昇する。これは急激な燃焼拡大によって不完全燃焼が悪化して煤の発生が増加することに起因する。最大煙発生速度はこうした燃焼挙動を反映した測定項目であり，その値が低いほど難燃性が高いことを示している。

図6はそれぞれの積層構造ごとにクレー未配合の試験品番号1，4，7，10を100とし，それぞれの積層構造ごとのナノ複合材料積層品の最大煙発生速度の相対値をグラフにしたものである。結果から，積層構造Iの場合，通常のナイロンを積層した試験品番号1と比較してナノ複合材料を積層した試験品番号2，3では最大煙発生速度の

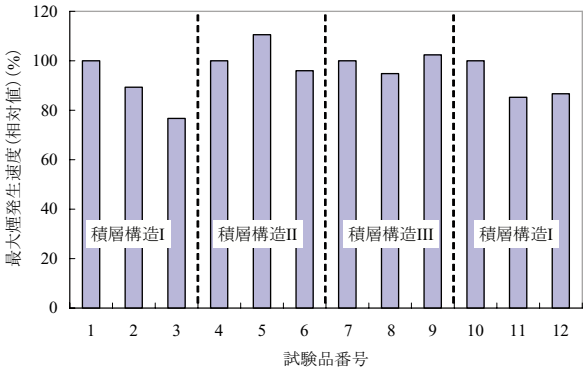


図6　最大煙発生速度の測定結果

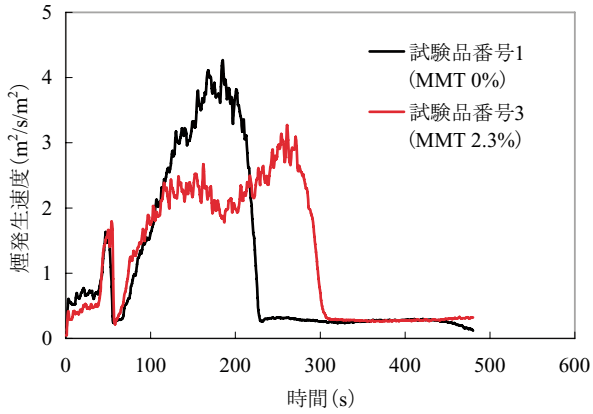


図7　煙発生速度の測定データ例（積層構造 I）

低下が見られた。また，最大煙発生速度はMMT配合量が増加するにしたがって低下する傾向が認められ，試験品番号3では30%程度の低下が見られた。この結果から，ナノ複合材料を表面積層することにより最大煙発生速度の抑制に効果が認められた。これは発熱速度の結果と同様に急激な燃焼拡大を抑制した効果によるものと考えられる。急激な燃焼拡大は十分に酸素を取り込むことが出来ずに不完全燃焼を引き起こし，黒煙の発生を増加させる。しかし，急激な燃焼拡大が抑制されることで不完全燃焼が改善され，結果として煙の発生速度が低下したものと考えられる[12]。

積層構造II，IIIでは，ナノ複合材料を積層した試験品番号5，6，8，9においても通常のナイロンを積層した試験品番号4，7と比較して最大煙発生速度に有意な低下は認められなかった。先の発熱速度の結果でも見られたように積層構造I以外の積層構造ではナノ複合材料積層による最大発熱速度低下の効果は低い。よって，両者の燃焼状態の差異が少なく，煙の発生量についても通常のナイロンを積層した試験品とナノ複合材料を積層した試験品との差異が見られなくなったと考えられる。

セリサイト配合品では，最大煙発生速度は通常のナイロンを積層した試験品番号10と比較してナノ複合材料を積層した試験品番号11，12では最大で15%程度の最

大煙発生速度の低下が見られ，積層構造Iの試験品番号1~3の測定結果と同様にナノ複合材料を表面に積層することにより最大煙発生速度を低下させる効果が認められた。しかし，低下の割合はMMTと比較して小さかった。また，セリサイト添加量の違いによる最大煙発生速度の差異は見られなかった。

以上示した発熱速度，煙の発生量の結果を基に難燃性向上の観点からナノ複合材料の適用を考えると，試験品番号3に示す構成が最適と判断された。

5．鉄道車両用材料燃焼試験の実施と床材への適用性評価

前章までに示したコーンカロリメータの結果から，難燃性向上の観点から試験品番号3の構成が最適であることが明らかとなった。しかし，車両用床材として実際に鉄道車両に適用する上では省令に定める燃焼性のほか旧JRSに定める機械的特性を満足する必要がある。そこで，これらの特性を評価するため，試験品番号3の構成を基にして新たな床材試験品（試験品番号13～15，試験品番号14は試験品番号3と同等品）を作製した。試験品はナノ複合材料積層による難燃性向上の効果により，オレフィン製床材に配合する難燃剤（無機系）の配合量削減の可能性が期待される。そこで，無機系難燃剤の適正量を把握するため，難燃剤配合量を変化させたものを作製した。

作製した試験品番号13～15の床材試験品を用いて図8に示す鉄道車両用材料燃焼試験を実施し，鉄道車両用材料として必要とされる燃焼性評価を実施した。その結果，　表3に示すように全ての試験品で「難燃性」の評価が得られた。このことから，ナノ複合材料を表面に積層した試験品は鉄道車両用床材として要求される難燃性が確保されることが明らかとなった。

また，図9に示すように鉄道車両用材料燃焼試験後の床材試験品は外観上，特に異なる状況は見られなかった。このことから，ナノ複合材料適用によってオレフィン製床材に含有する無機系難燃剤の配合量削減の可能性が得られた。

さらに，車両用床材の規格値[6)]を基に床材試験品（試験品番号14）の特性評価をしたところ，表4に示す結果が得られた。試験品の引張強さは規格値の3倍以上を示し，また，所定時間の加熱老化試験後の物性変化も規格値を満足した。加えて，試験品はハロゲン系難燃剤を使

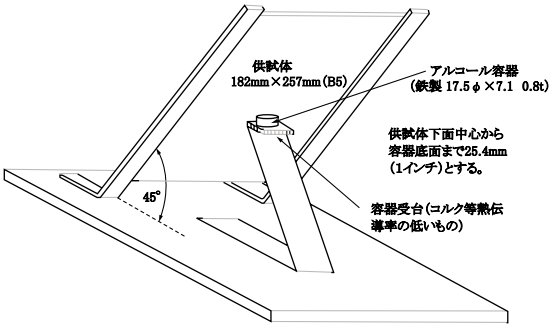


図８　鉄道車両用材料燃焼試験

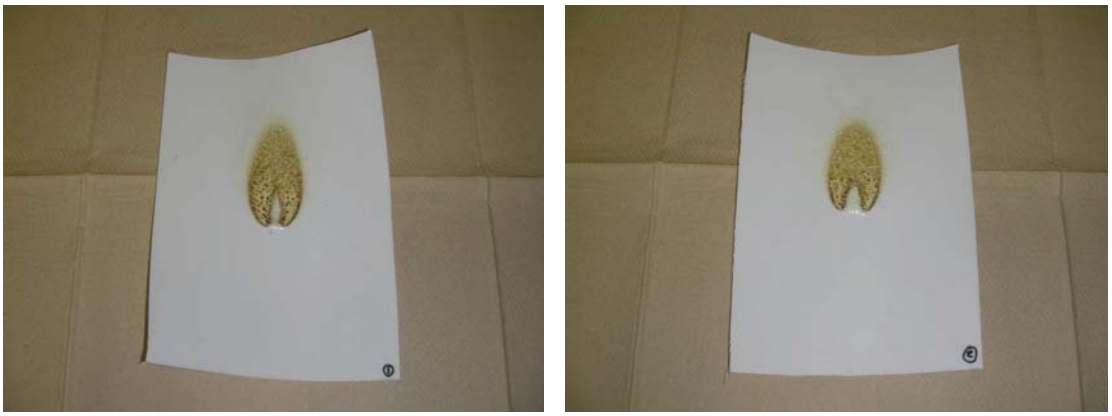
表３　鉄道車両用材料燃焼試験結果

積層構造	試験品番号	基材の難燃剤量（phr）	鉄道車両用材料燃焼試験結果
I	13	60	難燃性
I	14（3）	80	難燃性
I	5	100	難燃性

表４　床材試験品の特性

項目		試験品番号14（3）	床材の規格値
機械的強度	引張強さ[1]（MPa）	27MPa	5.88MPa以上（旧JRS）
	破断時伸び[1]（%）	125%	100%以上（旧JRS）
耐加熱老化性[2]		-17%	±30%以下（旧JRS）
燃焼性[3]		難燃性	難燃性以上（省令）

1: JIS K 6251
2: 引張強さ変化率（100℃48時間加熱老化試験後）
3: 国土交通省令第151号第8章第5節第83条解釈基準



(a)試験品番号13　　(b) 試験品番号14

図９　鉄道車両用材料燃焼試験後の状況

用せずに規格に定める難燃性を得ることができ，車両用床材としての適用可能性が確認された。

6．結　論

ナノ複合材料の鉄道車両用床材への適用に向けて，ナノ複合材料の床材への積層位置やその燃焼性等について検討した。その結果，以下の事項が明らかとなった。

1） コーンカロリメータを用いて燃焼試験を実施した結果，積層構造Ⅰの場合，ナノ複合材料は通常のナイロンと比較して，急激な燃焼拡大を抑制する効果を有するため，発熱速度，煙の発生速度ともに顕著に低下することが明らかとなった。一方，積層構造II, IIIの場合，ナノ複合材料積層によって多少の発熱速度の低下は見られたが，煙の発生速度は低減効果が顕著でなかった。以上のことから，ナノ複合材料積層による難燃性向上の効果は積層構造Ⅰが最も高いことが分かった。

2） モンモリロナイト（MMT）と比較してアスペクト比の大きいセリサイトを配合したナノ複合材料を積層した試験品では，MMT配合の場合と同様に発熱速度，煙の発生速度ともに低下した。しかし，低下割合はMMTと比較して劣っており，難燃性向上の観点からナノ複合材料の適用を考えると，クレー種類はMMTが優れることが明らかとなった。1）の結果と合わせると，試験品番号3の構成が難燃性向上の観点から最適と考えられた。

3） 試験品番号3の構成の床材試験品について，オレフィン製床材の無機系難燃剤配合量を変化させて，鉄道車両用材料燃焼試験を実施した。その結果，全ての試験品で「難燃性」の評価が得られ，いずれの試験品も燃焼後の外観に異なる状況は見られなかった。以上のことから，ナノ複合材料積層によってオレフィン製床材に配合する無機系難燃剤の配合量削減の可能性が得られた。

4） 3)に示した床材試験品の物性を床材の規格値を基に評価したところ，引張強さは規格値の3倍以上を示し，また，所定時間の加熱老化試験後の物性変化も規格値を満足した。

以上の結果から，同試験品は鉄道車両用床材としての適用可能性が確認された。

謝　辞

本研究実施にあたり，試験に用いたナノ複合材料を作製・提供頂いた宇部興産㈱，（独）物質・材料研究機構に感謝の意を表する。また，床材試験品作製に協力頂いたロンシール工業㈱および燃料試験に協力頂いた（社）日本鉄道車両機械技術協会に謝意を表する。

文　献

1）伊藤幹彌：高分子材料の難燃性評価，日本ゴム協会誌，Vol.83, No.1, pp.6-10, 2010

2）皆川源信：プラスチック添加剤活用ノート , pp.93, 工業調査会 , 1996

3）J.W.Gilman et. al, “Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites,” *Chemistry of Materials*, Vol.12, pp.1866-1873, 2000.

4）中條澄:ナノコンポジットの世界, pp.13, 工業調査会, 2000

5）臼杵有光：ナイロン6-粘土ハイブリッド, 豊田中央研究所R&Dレビュー , Vol.30, No.4, pp.47-55, 1995

6）旧JRS17425-1G-15AR8A 車両用塩化ビニル樹脂床仕上材

7）国土交通省令第151号第8章第5節第83条 , 平成16年12月

8）H.Uno et al, “Preparation and mechanical properties of exfoliated mica-polyamide 6 nanocomposites using sericite mica,” *Applied Clay Science*, Vol.46, pp.81-87, 2009.

9）K.Tamura et al, “Layered silicate-polyamide-6 nanocomposites: Influence of silicate species on morphology and properties,” *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, Vol.47, pp.583-595, 2009.

10）西沢仁：高分子の難燃化技術, pp.113, シーエムシー, 1996

11）宇野光 , 田村堅志 , 山田裕久 , 守吉祐介：天然マイカ / ポリアミド6ナノコンポジットのガス透過性， *Polymer Preprints*, Vol.55, No.2, pp.5165-5166, 2006

12）M.Ito et al, “Combustion behavior and application of polyolefin-based floor sheet laminated with Nylon-6/clay nanocomposites film,” *Fire and Materials*, in press. DOI:10.1002/fam.1046.