

ハロゲン系難燃化剤の用途試験

井 上 実
岡 山 克 成
藤 井 一

Organic Halogeno Compounds as Flame-retardant

Minoru Inoue
Katsunari Okayama
Hajime Fujii

Flame-retardancy of some organic chloro and bromo compounds for ABS resins has been investigated by measuring oxygen index, izod impact strength and tensile strength. Aliphatic and alicyclic halogeno compounds were found to possess higher oxygen indices than aromatic ones. The flame-proofing effect was usually observed when more than 15 parts of halogeno compounds were blended with 100 parts of ABS resins. With the increase in amount of the additives, however, mechanical properties of the resins tend to deteriorate. Fire-retardants for ABS resins could be used safely as effective additives for polyethylene and polypropylene.

1. ま え が き

プラスチックの需要が拡大し、新規材料として普及するにつれて、各々の用途に適した材料にするための質的向上が望まれ、さらに社会的問題点も考慮して、材質への規準が、次第にきびしさを加えてきた。

電気部品、自動車、車輛、船舶および建築物などにおけるプラスチック利用のあらゆる部門にわたって、国内外を問わず、何らかの形で難燃化の要求が、増加しつつある。

難燃化には、元素としてハロゲン、リン、窒素および硼素などが、主として用いられており、臭素の主メーカーの当社としては、臭素誘導体の中から、より良い難燃化剤を見出すべく研究を続けている¹⁾。一般に臭化物は、熱安定性がよくない。それは、臭素の結合エネルギーが小さいので切れやすいためであるが、この性質が、難燃効果をより大きくしているし、自然への還元が、比較的容易で蓄積による公害を起こさない理由であるとも言われている。

しかし一方、加工時には、これが欠点となり熱分解着

色などを引き起こし、加工条件が制限される。

ゆえに、加工時に耐える化合物を見出すために、比較的高温加工（約200°C前後）のABS樹脂を選び、15種の臭素誘導体とその他、塩素誘導体を合成あるいは入手して、難燃効果と物性への影響を測定した。ABS樹脂に対し、適用される難燃化剤は、ハロゲン化合物が主体であり、リン化合物は効果が少ないものとされている。ABS樹脂のように加工時の処理温度すなわち、軟化点の比較的高い樹脂に適用できる臭素系難燃化剤であれば広く、他の熱可塑性樹脂にも応用されるであろう。

2. 実 験

〔1〕試料

(1) 難燃化剤

測定に用いた難燃化剤は、ほとんど合成したもので一部購入して使用した。

(2) 樹脂

使用した樹脂は、主として超耐衝撃性ABS樹脂でありその他高耐衝撃性ABS樹脂および中耐衝撃性ABS樹脂も用いた。

Table 1 Flame-retardants

Compounds	Melting point (°C)	Br (%)
Pentabromochloro-cyclohexane	203.5	Br 77.9 Cl 6.9
Brominated chloroprene rubber	150d.	60.0
Hexabromobenzene	316	86.9
Pentabromophenol	225~6	81.7
Tetrabromo-bisphenol-A	181~2	58.7
Bis(tetrabromobisphenol-A) carbonate	204~9	57.4
Decahalogenobiphenyl	340~	Br 69.1 Cl 13.1
2, 3-Dibromobutane-1, 4-diol	89.5~90.5	64.4
2, 4, 6-Tribromo-m-cresyl phosphate	260~4	66.6
Ammonium bromide	542s.	81.6
Ethylenediamine dihydrobromide	355d.	72.0
Hexabromocyclododecane	199~204 151~3	74.7
Pentabromotoluene	282	82.1
2, 4, 6-Tribromoaniline	119~20	72.6
Tetrabromophthalic anhydride	275~80	68.9
Chlorinated paraffine	95~100	Cl 70.0
Dechlorane plus	485	Cl 78.3

d. decomposes; s. sublimes

[2] 試験片

ミキシングロール機を用いて、樹脂と難燃化剤を 150°C で 10~25 min. を要して練り込みを行ない、次に油圧成型機を用いて温度 170°C、210 kg/cm² の圧力で 10 min. プレスし、後、冷却して 3 mm 厚さの 210 mm × 120 mm の板状とした。これを 152 mm × 13 mm × 3 mm の ASTM D635 の燃焼試験片とし、150 mm × 6.5 mm × 3 mm の酸素指数方式用燃焼試験片とした。

図1のアイゾット衝撃試験片 63.5 mm × 10.4 mm × 63.5 mm と図2の引っ張り強度試験片 120 mm × 12.75 mm × 3 mm は、樹脂と難燃化剤を上記の方法と同じ練り込みを行なったものを射出成形条件が、シリンダー温度 180~200°C、金型温度 50°C、射出圧力 50 kg/cm²、射出時間 5 sec. および冷却時間 40 sec. (アイゾット用)、30 sec. (引っ張り強度用) でもって、射出成形して作製した。

[3] 難燃性試験法^{2~11)}

試験法に ASTM D2863 (酸素指数方式) と ASTM D635 を採用した。^{2~7)}

(1) ASTM D2863

難燃性試験法は燃焼性試験器 (東洋理化学工業 K K 製 ON-1 型) による酸素指数方式である。

これは、酸素と窒素のあらかじめ調整された混合気体中で、試料を燃焼させ、ろうそく状の炎をあげて燃える時点での限界酸素濃度を測定し、その数値を指数として表示する方法である。

空気中の酸素濃度は 21 Vol % である。したがって 21 Vol % より小さいほど燃焼しやすく、大きいほど燃え難い材料であるといえることができる。特長は、燃焼性を数値化できる、再現性がよい、試験法が簡単であるなどである。

(2) ASTM D635^{3,5,8)}

試験片 152 mm × 13 mm × 3 mm の縦軸は水平に横軸水平に対して 45 度になるように傾斜させて 20 メッシュのブンゼンバーナー金網を 6.4 mm 下に取り付け、試験片の端は金網の端より、約 12.5 mm 出して、試験片が 127 mm 燃焼するに要した時間を測定する。

焰で試験片の自由端の下から 30 秒あて、点火の後、燃焼を続けなければ焰の消えた直後、更にバーナーを 30 秒間自由端の下に置いて第 2 回の点火後、127 mm の端まで燃え続けない時は、自己消火性であるとす。

[4] 物性試験法

機械的強度の測定法として代表的なアイゾット衝撃試験、引っ張り強度試験についての測定法を示す。

(1) アイゾット衝撃試験

試験機は万能衝撃試験機 (東洋精機製作所) を用い、衝撃強さは、測定値を断面積で割って求める。

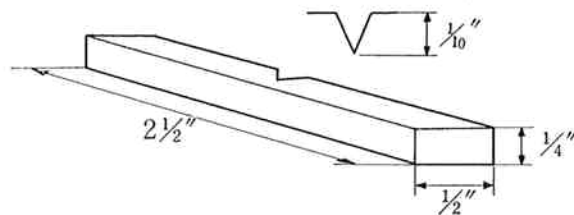


Fig. 1 Dimensions of test specimen for izod impact strength.

(2) 引っ張り強度試験

試験機には、オートグラフ IS5000 (島製作所) を用い、引っ張り強度 50 mm/min. として、引っ張り強さを記録計に記録し、求める。

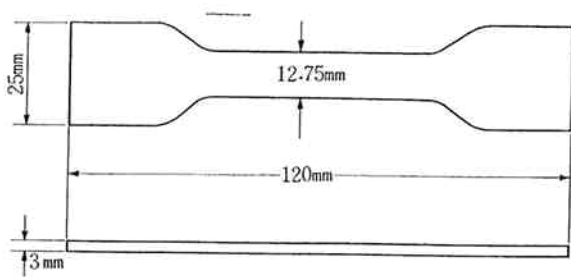


Fig. 2 Dimensions of test specimen for tensile strength.

3. 結果と考察

難燃化剤が、添加型の練り込みによる方法で、プラスチックに加工されるときには、熱安定性、相溶性および強度劣化が、懸念される。

前述したように、ABS樹脂は加工温度が比較的高く強度が特に考慮されるので、これらの条件を検討するのに好都合であるために選んだのである。

融点の低い難燃化剤は、練り込む際に溶けるが、さらに加熱されると、そのエネルギーは難燃化剤の分解などに消費されるために刺激性ガスが発生したり、着色したりしやすく、樹脂の軟化点と難燃化剤の融点の接近したものが、良い結果を示すことがある。

ABS樹脂は、耐衝撃性が良いという特長を持っている。これに難燃化剤を多量に練り込むことは、この特長を大きくそねるが、使用に耐えられる範囲で難燃性を付与させねばならない。

〔1〕超耐衝撃性ABS樹脂の測定値とそのバラッキ
ABS樹脂の物性測定において感じたことは、測定値

のバラッキである。それで、そのバラッキがどの程度であるかを示し、データの値を見る時にバラッキの点を考慮する必要がある。

超耐衝撃性ABS樹脂について、酸素指数、ASTM D635 燃焼試験、アイゾット衝撃強度および引っ張り強度を1日1回の測定を行ない、実験日を変えた場合の測定値のバラッキを求め、図3に示めす。1図の実験は5つのデータの平均値である。

図3(a)に示す酸素指数については、再現性が非常に良く、常に同じ値を示している。それにひきかえ、図3(b)のASTM D635の燃焼試験は、バラッキが、かなりはげしい。

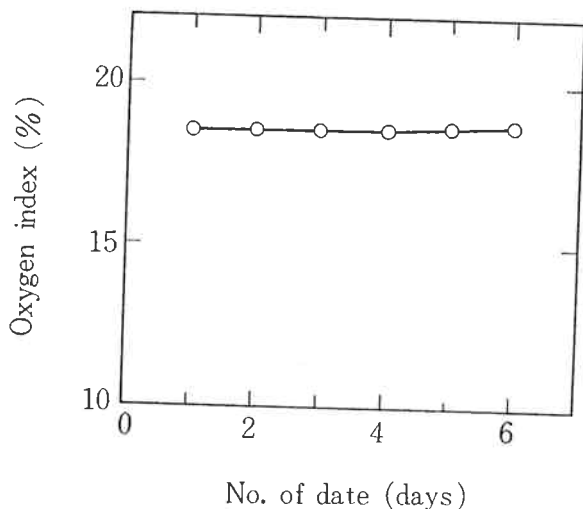


Fig. 3 (a) Oxygen index for super impactproof ABS resins.

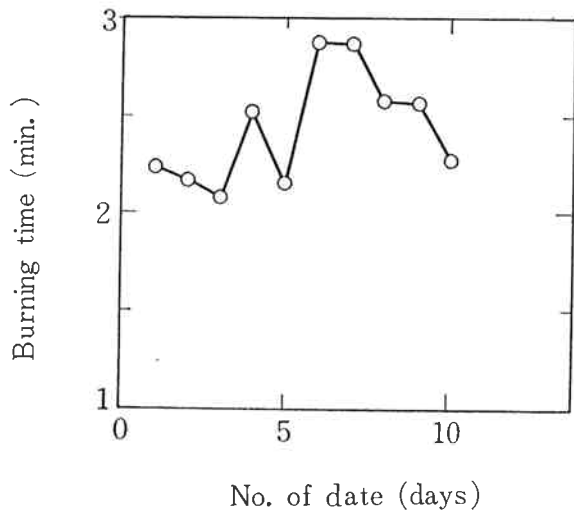


Fig. 3 (b) Burning time at ASTM D635 for super impactproof ABS resins.

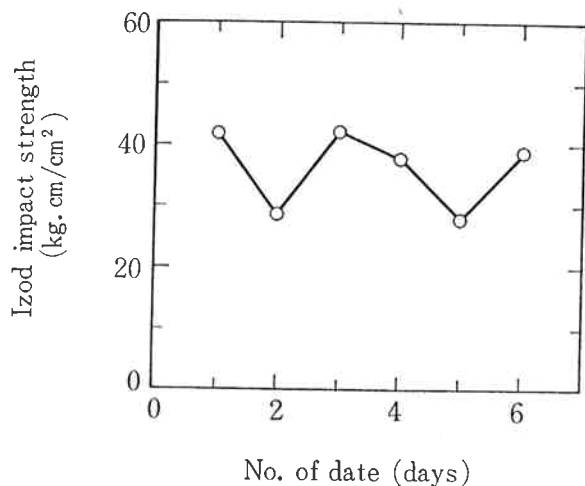


Fig. 3 (c) Izod impact strength for super impactproof ABS resins.

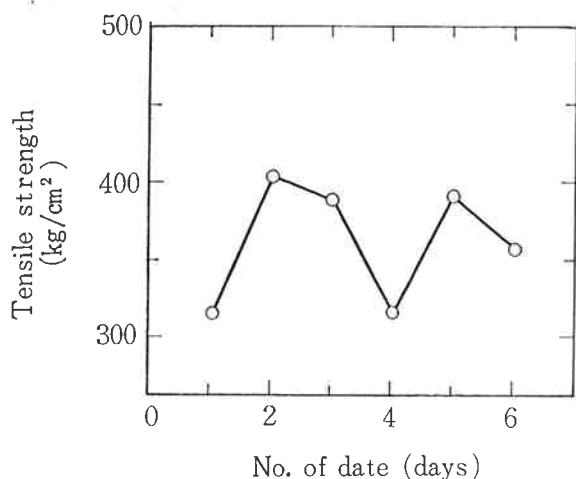


Fig. 3 (d) Tensile strength for super impactproof ABS resins.

アイゾット衝撃強度および引っ張り強度は、それぞれ図3(c), (d)に示したように、かなりバラッキがある。測定日により差が大きい。しかし、同じ日の実験データすなわち、同一のロットの試験片についてはバラッキの差は極めて小さい。

〔2〕添加物の粒度の影響

添加物の粒度が、物性に及ぼす影響を知るために熔融しないエチレンジアミンジハイドロブロマイドを用いて検討した。このものの分解温度は、355°Cで射出成形温度の200°Cでは安定であり、樹脂との相溶性も比較的小さく、粒子の大きさの影響が物性に対して、直接関係すると思われるので選んだ。

Table 2 Effect of various additives (ABS/Flame retardants/Sb₂O₃=100/15/7.5).

Compounds	Oxygen Index (%)	Izod (kg cm/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)	
			Yield point	Lower yield point
Pentabromo chlorocyclohexane	26.5	13.4	358.6	307.4
Ammonium bromide	26.5	12.0	313.2	305.0
Ethylenediamine dihydrobromide	26.0	7.0	294.2	275.0
Decahalogenobiphenyl	25.8	10.9	346.4	291.0
Hexabromocyclododecane	25.7	14.6	403.7	368.9
Chlorinated paraffine	25.5	14.2	314.7	259.3
Pentabromotoluene	25.3	18.2	358.6	301.6
Tetrabromophthalic anhydride	25.2	14.4	321.7	271.3
Hexabromobenzene	25.0	12.9	406.7	307.1
2, 3-Dibromobutane-1, 4-diol	24.8	13.3	325.3	275.9
Dechlorane plus	24.5	10.0	286.0	251.1
Tetrabromobisphenol-A	24.1	19.6	364.8	315.2
2, 4, 6-Tribromoaniline	22.2	12.4	326.3	255.3
2, 4, 6-Tribromo-m-cresyl phosphate	21.5	13.7	346.6	321.8
Bis(tetrabromobisphenol-A) carbonate	***	26.3	470.9	320.2
Brominated chloroprene rubber	**	24.0	379.9	—
Pentabromophenol	*	22.7	—	—

* ABS/Flame retardant/Sb₂O₃=100/10/5

** // =100/20/7

*** // =100/25/0

3

しかし、表 4 の結果のごとくに、粒度による影響がみられなかった。ASTM D635 燃焼試験の場合、全部自己消火性に至る時間が短いという結果が、得られたが、どちらが良いと決められない。

なお、測定値は、5回の試験の平均値で示した。

〔3〕難燃化剤と三酸化アンチモン併用時の結果

臭素率難燃化剤を主体として、塩素率、含臭素リン酸エステル系の難燃化剤を超耐衝撃性ABS樹脂に練り込んで、酸素指数(OI)、アイゾット衝撃強度および引っ張

り強度を測定し、主な特徴として相溶性、熱安定性、昇華性などを観察した。相溶性は、放置した場合に表面に粉を吹いたり、湿気を引いたりするような表面の変化で観察し、熱安定性は着色の有無で判定した。

プラスチック 100 重量部に対して難燃化剤、三酸化アンチモンの配合は主として、15重量部対7.5重量部とし、例外として、10重量部対5重量部、20重量部対7重量部および15重量部対零について測定した。

Table 3 Effect of particle size.

Particle size of ethylenediamine dihydrobromide (mesh)	Oxygen index (%)	ASTM D635 burning test	Izod impact strength (kg·cm/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)
250 down	22.9	self-extinguish (SE)	9.2	328.5
140~250	23.6	"	8.9	337.8
70~140	22.8	"	9.0	326.9
~70	23.2	"	9.4	327.6

2

表 4 には、各種難燃化剤と三酸化アンチモンを併用した場合の酸素指数、アイゾット衝撃強度および引っ張り強度と、おもな特徴を示した。そして、酸素指数の大きい順に並べた。

酸素指数は、臭素含有量の高い脂肪族、脂環族化合物や塩類が、上位に並び、ついで芳香族や臭素含有量の低い脂肪族、芳香族の順序で小さくなる傾向が、伺われる。

相溶性の悪かったのは、臭化アンモニウムで表面に水粒を付着させていた。熱安定性は、臭素化脂環族などが射出成形時に着色したが、加工時のみであるから製品が着色されるもので目立たなければ使用に耐える。たとえば、臭素化クロロブレンゴムを添加したABS樹脂は黄色に変色したが、白色のものを特に要求しなければ、物性はすぐれており、興味深いものとなる。

〔4〕配合比と測定値

前項17種の難燃化剤のうち、8種のものを選んで配合比を変えて、酸素指数、耐衝撃性および引っ張り強さの測定を行なった。配合は、超耐衝撃性ABS樹脂100重量部に対する添加化合物の比を種々変化して測定値を求めた。引っ張り強さは、降状強さで代表した。測定値はいずれも5回の試験の平均で示した。

参考のために、三酸化アンチモンのみを添加した測定値も示す。

表 4~11は、樹脂100重量部に対して難燃化剤、三酸

Table 4 Effect of ethylenediamine dihydrobromide on 100 phr. ABS resin.

Composition bromide/Sb ₂ O ₃ (phr.)	Oxygen index (%)	Izod impact strength (kg·cm/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)
15/7.5	25.8	7.2	320.8
15/0	22.4	7.8	302.3
10/5	23.9	8.6	301.3
5/2.5	21.0	12.5	319.0
0/0	18.5	35.5	362.1

化アンチモンの配合に応じて得られた酸素指数、ASTM D635による燃焼試験結果、アイゾット衝撃強度および引っ張り強度を示す。

一般に、難燃化剤および三酸化アンチモンの添加量を多くすれば、物性が低くなる傾向を示した。測定値間にバラッキがあっても、全体の傾向から推定すれば、大きな誤り無いと考えられる。

三酸化アンチモン併用効果は顕著であった。臭素化合物のみでは、酸素指数は上がらない。また、三酸化アンチモンのみでは、ほとんど効果はない。目標を仮に酸素指数25%以上、衝撃強度10kg/cm²以上、引っ張り強さ340kg/cm²以上を得る配合とした場合にエチレンジア

Table 5 Effect of decahalogenobiphenyl on 100 phr. ABS resin.

Decahalogenobiphenyl/Sb ₂ O ₃ (phr.)					
	21/7	21/10	21/12.6	21/14	
15/0	15/5	15/7.5	15/9	15/10.5	
		10/5	10/6	10/6.7	10/7.5
		5/2.5			
		0/0			
Oxygen index (%)					
	29.2	30.6	33.1	32.4	
21.2	25.1	25.8	28.5	30.7	
		23.0	24.0	23.0	23.7
		21.1			
		18.6			
ASTM D635 (min., sec.)					
	SE	SE	SE	SE	
	SE	SE	SE	SE	
		4'09"			
		2'07"			
		2'24"			
Izod impact strength (kg·cm/cm ²)					
	8.4	5.45	7.3	6.5	
18.0	9.3	10.9	6.6	7.8	
		22.9	12.5	11.6	10.9
		26.3			
		35.5			
Tensile strength (kg/cm ²)					
	303.8	334.1	309.6	313.6	
341.4	307.9	346.4	340.2	315.4	
		346.9	320.8	334.7	342.8
		356.6			
		382.5			

Table 6 Effect of pentabromotoluene on 100 phr. ABS resin.

Pentabromotoluene/Sb ₂ O ₃ (phr.)					
	15/0	15/2.5	15/5	15/7.5	
	10/0	10/2.5		10/5	10/7.5
	5/0			5/2.5	
				0/0	
Oxygen index (%)					
		23.3	23.7	24.8	
				18.5	
ASTM D635 (min., sec.)					
2'44"	SE	SE	SE		
2'40"	4'53"		3'24"	SE	
4'16"			3'51"		
			2'24"		
Izod. impact strength (kg·cm/cm ²)					
19.2	21.6	17.9	19.5		
26.8	22.9		22.7	20.1	
28.1			25.8		
			35.5		
Tensile strength (kg/cm ²)					
345.6	352.6	361.6	359.8		
355.5	354.9		366.0	341.2	
399.9			395.4		
			362.1		

Table 7 Effect of hexabromobenzene on 100 phr. ABS resin.

Hexabromobenzene/Sb ₂ O ₃ (phr.)				
15/0	15/2.5	15/5	15/7.5	
10/0	10/2.5		10/5	
5/0			5/2.5	5/7.5
			0/0	
Oxygen index (%)				
	23.0	25.7	24.9	
	22.0		22.9	
				22.7
			18.6	
ASTM D635 (min., sec.)				
4'30"	SE	SE	SE	
			SE	
			SE	SE
			2'24"	
Izod impact strength (kg·cm/cm ²)				
15.0	16.3	12.9	12.0	
21.9	18.8		18.0	
30.0			19.6	13.4
			35.5	
Tensile strength (kg/cm ²)				
395.8	391.5	411.1	365.1	
416.7	414.4		380.1	
451.0			417.7	396.9
			362.1	

Table 8 Effect of tetrabromobisphenol-A on 010 phr. ABS resin.

Tetrabromobisphenol-A/Sb ₂ O ₃ (phr.)				
	25/5.12	25/8.3	25/12.5	
	20/5	20/7	20/10	20/12
15/0		15/5.25	15/7.5	
			0/0	
Oxygen index (%)				
	26.5	27.8	29.3	
	25.2	25.9	25.8	26.3
22.0		23.9	24.1	
			18.5	
ASTM D635 (min., sec.)				
	SE	SE	SE	
	SE	SE	SE	SE
3'16"			SE	
			2'24"	
Izod impact strength (kg·cm/cm ²)				
	10.1	11.3	7.7	
	18.2	11.4	10.0	12.7
32.6		15.1	19.6	
			35.5	
Tensile strength (kg/cm ²)				
	380.3	382.5	377.7	
	385.5	388.3	389.3	
382.2		389.2	364.8	382.4
			362.1	

Table 9 Effect of tetrabromophthalic anhydride on 100 phr. ABS resin.

Composition (phr.)	Oxygen index (%)	ASTM D635 (min. sec.)	Izod impact strength (kg·cm/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)
15/7.5	25.2	SE	14.4	321.1
10/5	22.8	4'29"	18.3	323.6
5/2.5	20.8	3'16"	24.8	316.2
15/0	22.0	3'45"	24.9	324.9
0/0	18.5	2'24"	35.5	362.1

Table 10 Effect of tribromo-m-cresylphosphate on 100 phr. ABS resin.

Composition (phr.)	Oxygen index (%)	ASTM D635 (min. sec.)	Izod impact strength (kg·cm/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)
15/7.5	21.5	4'41"	13.1	346.6
15/5.6	23.0	SE	13.5	334.9
15/3.7	21.9	3'31"	13.7	327.9
15/0	21.4	4'13"	8.5	364.1

Table 11 Effect of dechlorane plus or Sb₂O₃ on 100 phr. ABS resin.

Composition (phr.)	Oxygen index (%)	Izod impact strength (kg·cm/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)
40/20	30.3	3.2	316.8
30/15	28.4	3.4	308.6
15/7.5	24.5	10.0	286.0
0/0	18.5	35.5	362.1
0/22.5	20.4	16.6	332.6
0/7.5	19.5	25.6	359.3

ミンジハイドロプロミドは物性が、わずかに下まわる。
デカハロゲンビフェニルは、配合比が10~15対7.5では、一応満足した値が得られているが、引っ張り強度が比較的低いようである。

ペンタプロモトルエンについては、物性に与える影響が、かなり小さく、添加量を多く出来るようであるが、製造中、目を刺激する副生物ができるという問題点があるので多く実験しなかった。

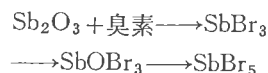
無水テトラプロモフタル酸は、15対7.5の配合で酸素指数は、25.2%以上、衝撃強度 14.4 kg cm/cm² に対して引っ張り強度が、やや低くめであった。

ヘキサプロモベンゼンは、昇華性のため、用いることに疑問があるが、15対5~7.5の配合で、酸素指数25%以上となり、物性の測定値も目標に達し満足される。

デクロランプラス 515 は、著名な難燃化剤で上市されているが⁹⁾、物性に与える影響は、かなり大きい。

テトラプロモビスフェノールAは、物性に対する影響は最も少なく、すぐれた難燃化剤である。臭素含有量がやや少ないので使用量が多くなる。

トリプロモメタクレジルホスフェートは臭素化有機リン化合物で、個体であり取り扱いやすい。しかし添加量のわりに酸素指数は低く、三酸化アンチモン併用の効果が表われていない。一般にハロゲン化合物と三酸化アンチモンを併用すると相乗作用があるといわれている。たとえば、臭化物は燃焼時に熱分解して、臭素ラジカルが生成して燃焼を継続する高エネルギーのラジカルの増殖を防いでおり、三酸化アンチモンの存在で



のごとくなり、その間炎の中に微粉体としても形成され、壁効果として防炎化が可能になると言われている。良好な難燃性を示すには、15重量部以上の添加が必要となる。しかも物性、特にABS樹脂の特質である耐衝撃性の低下率が大きい。それゆえに、物性低下の少ない難燃化剤および難燃化法が望まれるわけである。

[5] 各種ABS樹脂への添加比較

ABS樹脂には各種のグレードがある。そのうち一般グレードについて、難燃化剤の添加効果による酸素指数、衝撃強度および引っ張り強度の比較を行なった。使用したABS樹脂は、超耐衝撃性ABS樹脂、高耐衝撃性ABS樹脂および中耐衝撃性ABS樹脂などである。

難燃化剤にはテトラプロモビスフェノールA、デカハロゲンビフェニルの2種を選んだ。表12の(a), (b)に示すように類似構造の難燃化剤を選んだので、類似の測定値が得られたが、ABS樹脂のグレード別の結果、酸素指数はいずれも25%以上を示したときに耐衝撃性は、いちじるしく低下しているので、超耐衝撃性のものを難燃化して実用に供するのが、最も賢明である。表12の(c)は無添加時の結果である。これと較べ引っ張り強度は、あまり変化していない。

Table 12 (a) Results with some grades of ABS resins. ABS/Tetrabromobisphenol-A/Sb₂O₃=100/20/7.

Grades of ABS resin	Oxygen index (%)	ASTM D635	Izod impact strength (kg·cm/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)
Super impactproof.	25.9	SE	10.5	381.6
High "	27.7	"	8.1	417.5
Middle "	26.0	"	2.9	482.4

Table 12 (b) ABS/Decahalogenobiphenyl/Sb₂O₃=100/15/7.5.

Grades of ABS resin	Oxygen index (%)	ASTM D635	Izod impact strength (kg·cm/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)
Super impactproof	25.8	SE	10.9	346.4
High "	26.6	"	8.3	417.4
Middle "	25.6	"	3.1	482.1

Table 12 (c)

Grades of ABS resin	Oxygen index (%)	ASTM D635 (min. sec.)	Izod impact strength (kg·cm/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)
Super impactproof	18.5	2'24"	35.5	362.1
High "	19.0	2'25"	22.6	438.6
Middle "	19.0	2'31"	15.2	492.9

4. 難燃化剤の最適配合

[1] 数式化

長所の多いテトラブロモビスフェノールAおよびデカハロゲンビフェニールの各々のABS樹脂への最適配合を数式化して検討した。そのために、表5と表8の測定値から樹脂に対するハロゲン化合物、三酸化アンチモン の添加量と各種測定値の関係を表わす実験式を電子計算機を用いて求めた。ハロゲン化合物と三酸化アンチモンを併用した場合、酸素指数には相乗効果が考えられるので、互いの積の項を入れて考え、物性については一次式とした。

すなわち、ABS樹脂に難燃化剤 X_i%, 三酸化アンチモン Y_i%を混入し、得られた各種測定値を Z_i とするときの関係式(1)の係数 $\bar{C}_1, \bar{C}_2, \bar{C}_3$ および \bar{C}_4 を次の

ように表わした。

$$Z_i = \bar{C}_1 X_i + \bar{C}_2 Y_i + \bar{C}_3 X_i Y_i + \bar{C}_4 \dots \dots \dots (1)$$

これを最少自乗法により求めた。式中の一つは、曲線としたので非線型であるが、線型計画法の考え方を応用することは、できるので試みた。その結果、テトラブロモビスフェノールAについての酸素指数を表わす(2)式、アイゾット衝撃強度を示す(3)および引っ張り強さの(4)式が求めた。

$$\text{酸素指数 (\%)} = 18.360 + 0.299X + 0.0963Y + 0.0276XY \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{アイゾット衝撃強度} = 38.251 - 1.005X - 1.312Y \dots (3) \text{ (kg cm/cm}^2\text{)}$$

$$\text{引っ張り強さ} = 364.540 + 2.590X - 1.482Y \dots \dots \dots (4) \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

また、デカハロゲンビフェニールについての酸素指数は(5)式、アイゾット衝撃強度は(6)式および引っ張り強さは(7)式となった。

$$\text{酸素指数} = 17.905 + 0.244X + 0.310Y + 0.054XY \text{ (\%)} \dots \dots \dots (5)$$

$$\text{アイゾット衝撃強度} = 32.601 - 1.269X - 0.960Y \dots (6) \text{ (kg cm/cm}^2\text{)}$$

$$\text{引っ張り強さ} = 374.398 - 2.714X - 2.131Y \dots \dots \dots (7) \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

式中の符号の正は、効果を高めることを示し、負は効果を低めることを表わすものであり、積の二次項(XY)の正の符号は相乗作用のあることを示しており、係数の大きさはその寄与の大きさを表わしている。

[2] 図式化

前項で求めた関係式(2), (3), (4), (5), (6), および(7)において、目標とする酸素指数、物性を満足させる範囲内の X, Y の値を求めることができるが、さらに図4, 図5のように三角座標にとり三成分系配合として表わした。

図4にテトラブロモビスフェノールA (TBA) と三酸化アンチモンの配合比による酸素指数およびアイゾット衝撃強度を示した。引っ張り強度については(4)式および表8に示されたように問題点はないので略した。

図5にデカハロゲンビフェニール (DHBP) と三酸化アンチモンの配合比による(5), (6)および(7)式から図型化した。

両図共に斜線で示した範囲は、その面積を含む曲線と直線の条件を満足する配合比を示している。