

エチレン-酢酸ビニル共重合体の難燃化

古 田 和 美
渡 辺 修 三
江 村 徳 昭

Studies on Flammability of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers

Kazumi FURUTA
Shuzoh WATANABE
Noriaki EMURA

Flammability of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) treated with fire retardants has been investigated. The fire retardants used in this study are aliphatic and aromatic halides, inorganic fillers such as calcium carbonate, calcium sulfite and aluminum hydroxide, chlorinated synthetic rubbers and antimony trioxide. The results are summarized as follows;

- 1) The halogen-containing fire retardants are capable of retarding the burning of EVA. Some combinations of organic halides and antimony trioxide exhibit a considerable synergism as flame retardants.
- 2) The fire-retardant efficiency decreases in the order; bromides > chlorides > phosphates.
- 3) Flammability of EVA is related to melt index and vinyl acetate (VAc) content. Increase in melt index and VAc content lowers flammability. However, resins of high melt index and high VAc content tend to melt and drip easily while burning.
- 4) The addition of aluminum hydroxide increases flame resistance and prevents smoking. Chloroprene rubber (CR) prevents effectively dripping of the melt.
- 5) Compounding of EVA with CR, aluminum hydroxide, aromatic bromide and antimony trioxide is found to produce fire retardancy superior to a V-O level by the UL-94 standard.

1. はじめに

エチレン-酢酸ビニル共重合体 (以下 EVA と略称) は柔軟性、透明性、耐衝撃性など優れた特性をもっており、フィルムをはじめ各種成形品としてその需要は広い分野にわたり伸びている。最近では建築材料、電気部品分野での新しい用途も開発されつつある。一般に新しい用途開発には必然的に、より高度な性能が要求される。その一つに難燃性の付与がある。

特に最近、カラーテレビの火災事故対策、建築用内装材の防火性についてさげられており、建材をはじめ電気製品など各分野において防火性能および難燃化が取り上げられ、そして規制されるようになった。アメリカにお

いても UL 規格承認取得が法律で義務づけられており、例えば、テレビの部品一つにしても UL-94 の難燃性規格に合格したものでなければ輸出することはできないことになっている。

そこで本報では EVA の用途拡大の一環として難燃化についてその可能性をさぐるため、一般的な配合を中心に検討した。

2. 実 験

[1] 試料

(1) 樹脂

樹脂は当社の PE および EVA を用いた。各樹脂のメルトインデックスおよび酢酸ビニル含量を Table 1 に

示す。

(2) 難燃剤および無機物

使用した難燃剤および無機物の組成を Table 2 に示す。

〔2〕 試験片

樹脂への難燃剤の混練は4インチロール機を用いてフロントロール温度140°C、バックロール温度110°Cで5分要して行なった。次に油圧成型機を用いて温度150°C、樹脂圧 100 kg/cm²、成型時間予熱3分、加圧3分でプレスし、後5分冷却して3mm厚さの 160 mm×160 mmの板状とした。

これを 127 mm×12.5 mm×3 mm に切断して UL-

94, ASTM D 635 の燃焼試験片とし、100 mm×6.5 mm×3 mm に切断して ASTM D 2863 酸素指数方式用燃焼試験片とし、そして 38 mm×12.5 mm×3 mm に切断して ASTM D 1043 の振り剛性率用試験片とした。

〔3〕 難燃性試験法

試験法としては ASTM D 2863 ASTM D 635 および UL-94 を採用した。

(1) ASTM D 2863

この試験法は酸素指数を測定する方法である。試験器としてスガ試験機KK製(旧東洋理化工業KK)ON-1型を用いた。

この方法は酸素と窒素を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約 21 vol.% である。従って21 vol.% より小さいほど燃焼しやすく、大きいほど燃えにくい材料であるということが出来る。この方法の特長は燃焼特性を数値化出来る。再現性がよい、試験法が簡単等である。

あらかじめ機器の測定精度を確認する為に次のようにして検定した。メタクリル標準板試験片(酸素指数公称値17.6%)を購入し、酸素指数を測定した。その結果は17.5%であり、燃焼機器の精度が優れていることを確認した。

(2) ASTM D 635

この試験法は試験片を水平方向より45°傾斜させ、ブンゼンバーナーで30秒間試験片に接炎し離炎後の燃焼時間を測定する方法である。

判定は試験片が全部燃焼すれば燃焼(記号 B: Burning)。燃焼時間は試験片が3インチ間燃える時の時間とする。試験片が途中で消火すれば自己消火性(記号 SE: Self-Extinguishing)、燃えない時を不燃性(記号 NB: Non-Burning)とする。

(3) UL-94

UL (Underwriters' Laboratories, Inc.) はアメリカの火災保険業界によって1894年に設立された非営利の試験機関で事故から人命、財産を守ることを目的として種々の材料および製品の安全規格作製、承認または登録業務を行なっている。

高分子材料に対するULの規格にはUL-94とUL-746があり、UL-94は高分子材料の燃焼性を分類するための試験法である。

UL-94は試験片を垂直にとりつけ、炎を10秒間接炎

Table 1 Resin

Resin	Melt index	V.Ac(%)
U E 625	14	15
" 630	1.5	15
" 631	1.5	19
" 633	19	19
" 680	150	19
" 710	19	27
P E 202	23	0
" 286	1.5	0

Table 2 Flame retardants, and inorganic fillers

Code	Compound	Halogen (%)
A	Chlorinated paraffine	Cl 70
B	Halogenated phosphate	Cl 11.6 Br 52.6 (P 5.1)
C	Alkyl bromide	X 70
D	Aromatic bromide	Br 61
E	Aromatic bromide	Br 67
F	Aromatic bromide	Br 83
G	Aliphatic bromide	Br 85
H	Normal Sb ₂ O ₃	(particle size) 200 mμ
I	Colloidal Sb ₂ O ₃	(particle size) 15 mμ
J	Al(OH) ₃	
K	CaCO ₃	
L	CaSO ₃ ·1/2H ₂ O	
M	Chlorinated Polyethylene	Cl 40
N	Chloroprene	Cl 40

する。離炎後、試験片の燃焼を観察し、炎が消えたら直ちに2回目の接炎を10秒間行なう。離炎後の試験片の燃え方、滴下物の有無、脱脂綿の燃焼の有無、グローイング等を観察し、材料の難燃性を分類する。難燃化の程度は94V-0が一番厳しく、次いで94V-1、V-2、HBの順となっている。

[4] 物性試験

(1) 振り剛性率

EVA樹脂は柔軟性の良いことが特長の一つである。難燃配合物の柔軟性の目安として振り剛性率を測定した。測定方法はASTM D 1043の試験法に準拠した。

3. 結果と考察

難燃化効果の評価は主として酸素指数および燃焼時間によって行なった。その他火ダレ、発煙性については定性的につけ加えた。また難燃化配合による柔軟性の変化については振り剛性率で評価した。

難燃性試験としてはASTM D 2863, ASTM D 635およびUL-94の三通りの燃焼試験で行なった。特にUL-94は最近、脚光をあげている方法であり、94V-0に合格する方向で検討した。

[1] 各種難燃剤による各種EVAの難燃化

難燃配合はEVA樹脂100重量部、各種難燃剤15重量部、三酸化アンチモン5重量部とした。

Table 3にメルトインデックス、酢酸ビニル含量の異なるEVA樹脂と各種難燃剤配合物の難燃性試験結果を示す。

Table 3のBlankに示すようにEVA樹脂のみの酸素指数は20~22%である。この値は他のポリオレフィン類とほぼ同じである。しかしUE 680の酸素指数は25%と大きな値を示した。これはメルトインデックスが大きく、溶融滴下が大きいと考えられる。また同じ理由によりASTM D 635による燃焼試験は不可能であった。

難燃配合は周知のように各種ハロゲン化難燃剤のみでは難燃効果は低く、三酸化アンチモンとの併用が一般的である。EVA樹脂も同様、三酸化アンチモンとの併用により、相乗効果が起こり難燃性は向上する。

一般に難燃剤として望ましい条件は添加量が少なく、難燃効果の大きいこと、プラスチックとの相溶性が良好なこと、物性が低下しないこと、耐候性がよいこと、安価なこと等があげられる。相溶性の悪かったものはリン系のハロゲン化ホスヘートB、臭素化脂肪族Hであった。相溶性が悪いと難燃効果も悪く、難燃剤B、Hの難燃効果は小さい。EVA樹脂において難燃剤の難燃効果

Table 3 Effect of various additives (EVA/Flame retardants/Sb₂O₃=100/15/5)

Resin Item	UE 625		UE 630		UE 631		UE 633		UE 680		UE 710	
	ASTM D635 (SEC)	Oxygen index (%)	ASTM D635 (SEC)	Oxygen index (%)	ASTM D635 (SEC)	Oxygen index (%)	ASTM D635 (SEC)	Oxygen index (%)	ASTM D635 (SEC)	Oxygen index (%)	ASTM D635 (SEC)	Oxygen index (%)
Blank	190B	20.6	290B	20.2	273B	20.2	217B	21.9	—	25.0	180B	21.9
A	2SE	25.9	29SE	25.9	22SE	25.4	<1SE	25.9	—	29.4	2SE	25.9
B	9SE	24.1	237B	22.8	11SE	24.1	10SE	24.1	—	29.8	<1SE	25.0
C	<1SE	28.1	2SE	26.8	<1SE	27.2	<1SE	28.5	—	33.8	<1SE	28.1
D	<1SE	26.3	15SE	25.4	15SE	25.4	<1SE	26.3	—	29.8	<1SE	26.8
E	<1SE	28.5	<1SE	27.2	<1SE	27.6	<1SE	28.5	—	32.5	2.5SE	28.5
F	<1SE	27.2	<1SE	26.8	1.4SE	27.2	<1SE	28.1	—	29.8	3.3SE	28.1
G	8.6SE	28.1	12.3SE	26.3	15.4SE	27.2	6.9SE	28.1	—	31.6	8.9SE	28.1
Sb ₂ O ₃	—	—	310B	21.1	—	—	290B	21.9	—	—	—	—
				201				126				

* Apparent modulus of rigidity

は臭素系>塩素系>リン系の順に大きく、特に難燃剤C、Eが良好であった。以上の結果から UE 633 樹脂100重量部に難燃剤 C、または E を各々15重量部、三酸化アンチモン5重量部を配合すれば、酸素指数28.5%、燃焼試験は1秒以下の自消性を持ち、しかも柔軟性を失うことなく優れた難燃配合物が得られることがわかった。

樹脂のメルトインデックス、酢酸ビニル含量と燃焼性の関係を各々 Table 4 および Table 5 に示す。その結果によると EVA 樹脂のメルトインデックス、酢酸ビニル含量が高い程、燃焼時に溶融物が早く滴下する現象を起こす。溶融物の滴下が早く起きるほうが消えやすく、その結果メルトインデックス、酢酸ビニル含量の高い程、酸素指数が高く、ASTM D 635 の燃焼結果も良好となる。しかし最近燃焼条件が厳しくなっており、特にUL規格の 94V-0、V-1に合格する為には溶融物の滴下を防止しなくてはならない。溶融物の滴下防止方法としては後述するように無機物の大量添加、他のポリマーとのブレンドによる方法などが考えられる。

[2] 難燃剤と三酸化アンチモンの配合比

難燃配合する場合の難燃剤と三酸化アンチモンの配合

比を塩素系難燃剤、臭素系難燃剤について検討した。UE 633 樹脂 100 重量部、三酸化アンチモン5重量部、ハロゲン化難燃剤A、Eを各々10、15、20、30重量部変量した時の酸素指数の結果を Fig. 1 に示す。このグラフからわかるように同程度の難燃効果をもたせようとするれば、塩素系難燃剤のほうが添加量を多くしなければならないことがわかった。また、臭素系難燃剤を15重量部

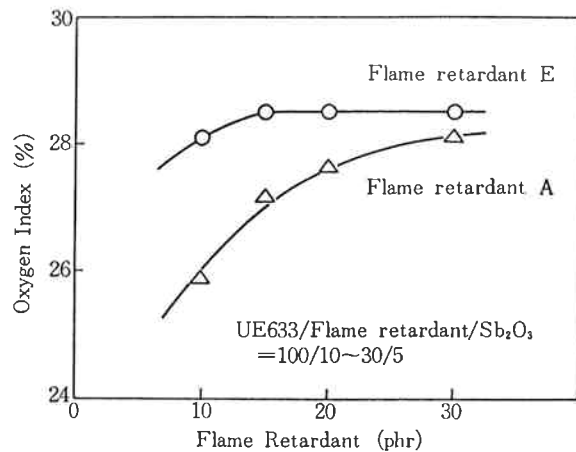


Fig. 1 Effect of flame retardants on oxygen index

Table 4 Dependence of flammability on melt index

Resin (Melt index, V.Ac (%))	*Compound A		**Compound B		***Compound C	
	Oxygen index (%)	ASTM D 635 (SEC)	Oxygen index (%)	ASTM D 635 (SEC)	Oxygen index (%)	ASTM D 635 (SEC)
UE 631 (1.5 , 19)	20.2	273B	25.4	22SE	27.6	<1SE
UE 633 (19 , 19)	21.9	217B ****	25.9	<1 SE	28.5	<1SE
UE 680 (150 , 19)	25.0	NP	29.4	NP	32.5	NP

*Resin/Flame retardant/Sb₂O₃=100/0/0
 **Resin/Flame retardant A/Sb₂O₃=100/15/5
 ***Resin/Flame retardant E/Sb₂O₃=100/15/5
 ****Not possible

Table 5 Dependence of flammability on V.Ac content

Resin (Melt index, V.Ac (%))	*Compound A		**Compound B		***Compound C	
	Oxygen index (%)	ASTM D 635 (SEC)	Oxygen index (%)	ASTM D 635 (SEC)	Oxygen index (%)	ASTM D 635 (SEC)
PE 286 (1.5 , 2)	18.9	218B	25.0	>100B	25.9	2.4SE
UE 630 (1.5 , 15)	20.2	290B	25.9	29SE	27.2	<1SE
UE 631 (1.5 , 19)	20.2	273B	25.4	22SE	27.6	<1SE

*Resin/Flame retardant/Sb₂O₃=100/0/0
 **Resin/Flame retardant A/Sb₂O₃=100/15/5
 ***Resin/Flame retardant E/Sb₂O₃=100/15/5

以上添加しても酸素指数はそれ以上向上しない。

一方これらの難燃剤を一定 (15重量部) にして三酸化アンチモンを変量した。結果を Fig. 2 に示す。この結果から三酸化アンチモンは10重量部以上添加しても酸素指数はそれ以上向上することは出来ないことを示している。これまで市販されてきた三酸化アンチモンの他に最近微粉化されたものが売り出された。通常の製品の平均粒径が 200 m μ であるのに比べ、微粉化されたものは平均粒径が 15 m μ と非常に小さい。三酸化アンチモンの粒径が酸素指数に及ぼす影響を Fig. 2 に示す。その結果、粒径の小さいものを使用したほうが酸素指数は大きく、また添加量を多くした場合添加量と共に酸素指数は向上した。これらの理由として粒径の小さいものは樹脂

との接触面積が大きく、添加効果が大いいためと考えられる。微粉化された三酸化アンチモンの粒子は光の波長より小さいので EVA 樹脂の特長の一つである透明性のある程度残した難燃性配合が可能である。UE 633/Sb₂O₃/難燃剤 E=100/2/15 難燃配合において粒径の大きい三酸化アンチモンを使用すればヘーズは83%であるのに比べ、粒径の小さいそれはヘーズが23%と大幅な向上を示した。

〔3〕 EVA樹脂の溶融滴下防止

EVA 樹脂の難燃配合としてハロゲン化合物と三酸化アンチモンの併用系について考察してきたが、この配合物は燃焼時にハロゲン化水素やハロゲン化アンチモン等の有害ガスを発生すること、溶融物の滴下が大いことなどの欠点がある。

これらの欠点を改良する方法として無機物の添加あるいは他のポリマーとのブレンドなどが考えられる。特に UL-94 規格 V-0, V-1 に合格する為には EVA 樹脂の場合、これらのブレンド以外に方法はない。

本実験においては無機物として三種類選び、10, 20, 30, 50重量部と変量して難燃効果および滴下防止効果を調べた。Table 6 に結果を示す。その結果炭酸カルシウム、亜硫酸カルシウムを添加すると添加量を増すと共に難燃効果は劣ってくる。一方水酸化アルミニウムの添加は添加量を増すと共に難燃効果は向上した。このことから炭酸カルシウムや亜硫酸カルシウムの如く、単に増量による稀釈の効果は期待出来ないことがわかった。これに対して水酸化アルミニウムのように燃焼の際に吸熱分解する含水無機化合物の添加は大きな難燃効果を示した。しかもこの場合、燃焼時のすすの発生も非常に少なく有効な配合剤であることが確認出来た。しかし無機物

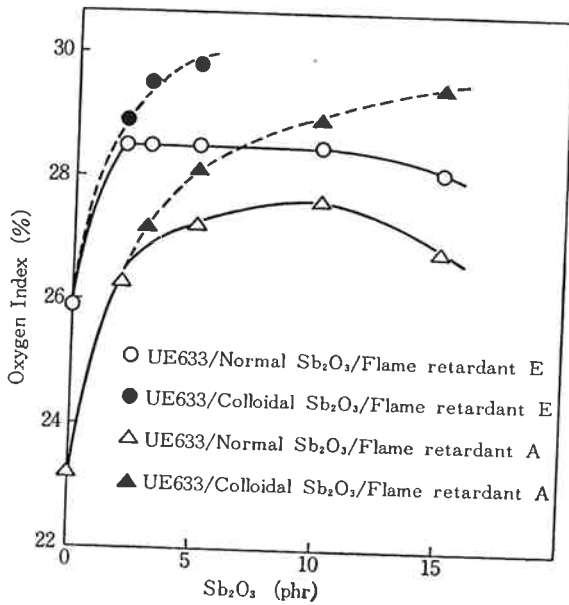


Fig. 2 Effect of Sb₂O₃ on oxygen index

Table 6 Effect of inorganic fillers

Item	CaCO ₃				CaSO ₃ ·1/2H ₂ O				Al(OH) ₃					
	100	15	5		10	20	30	50	10	20	30	50	70	150
U E 633	100													
Flame retardant E	15													
Sb ₂ O ₃	5													
CaCO ₃	10	20	30	50										
CaSO ₃ ·1/2H ₂ O					10	20	30	50						
Al(OH) ₃									10	20	30	50	70	150
Apparent modulus of rigidity (kg/cm ²)	124	139	161	204	120	140	158	200	123	140	165	195	223	434
Oxygen index (%)	28.1	24.1	23.7	21.1	26.8	25.0	23.7	21.1	30.7	32.9	33.8	35.1	35.5	35.5
ASTM D635 (SEC)	20 _{SE}	35 _{SE}	>100 _B	>100 _B	7 _{SE}	17.6 _{SE}	21 _{SE}	>100 _B	<1 _{SE}	<1 _{SE}	<1 _{SE}	<1 _{SE}	<1 _{SE}	26.4 _{SE}
UL-94 Class	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	HB

Table 7 Effect of blend ratio of CPE on flammability of EVA/CPE blends

Item \ No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
U E 633	100	95	90	80	70	60	50	20	0
Chlorinated polyethylene	0	5	10	20	30	40	50	80	100
Flame retardant E	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Sb ₂ O ₃	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Apparent modulus of rigidity (kg/cm ²)	112	97	86	81	69	62	50	<12	<12
Oxygen index (%)	28.5	28.1	27.6	27.6	25.9	26.8	26.8	30.7	37.2
ASTM D635 (SEC)	<1 _{SE}	6.8 _{SE}	8.6 _{SE}	10 _{SE}	>100 _B	>100 _B	8.6 _{SE}	<1 _{SE}	<1 _{SE}
UL-94 Class	V-2	V-2	V-2	V-2	HB	HB	V-1	V-0	V-0

Table 8 Effect of blend ratio of CR on flammability of EVA/CR blends

Item \ No.	1	2	3	4	5
U E 633	100	95	90	80	70
Chloroprene	0	5	10	20	30
Flame retardant E	15	15	15	15	15
Sb ₂ O ₃	5	5	5	5	5
Apparent modulus of rigidity (kg/cm ²)	112	101	95	76	60
Oxygen index (%)	28.5	28.1	28.5	28.1	25.4
ASTM D635 (SEC)	<1 _{SE}	3.8 _{SE}	7.2 _{SE}	16 _{SE}	3.8 _{SE}
UL-94 Class	V-2	V-2	V-2	HB	V-1

の添加は EVA 樹脂の柔軟性を低下すること、また無機物の添加による溶融滴下防止の効果は非常に小さいことなどの問題点が示された。

次にポリマーブレンドによる燃焼性を検討した。結果を Table 7 および Table 8 に示す。ブレンドポリマーとしては塩素化ポリエチレン (CPE) およびクロロプレン (CR) を選んだ。その結果両者共ブレンド量を増すと共に難燃性は一旦低下してくる。そして燃焼時の溶融物の滴下がなくなった後はじめて難燃配合の効果が現われ始めた。これはベース EVA 樹脂においてメルトインデックスが高いものが溶融物の滴下がはげしくそのため難燃性評価が良くなるのと同じ理由に考えられる。塩素化ポリエチレンとのブレンド比=50/50、クロロプレンとのブレンド比=70/30において溶融物の滴下が防止出来た。

このようにポリマーをブレンドすることにより溶融滴

下を小さくすることは出来たが一方ポリマーブレンドの場合、その酸素指数、燃焼時間の短縮など難燃性の向上効果はあまり期待出来ないことがわかった。また振り剛性率はポリマーブレンドの場合低下した。

以上無機物の添加、ポリマーブレンドの効果について調べたがそれぞれ異なった効果を示した。従ってこれら二つの添加剤の効果を加え合わせるにより優れた難燃配合が出来ると予想される。検討の結果、EVA/クロロプレンゴム/水酸化アルミニウム/臭素系難燃剤 E/三酸化アンチモンの70/30/10/15/5の場合、酸素指数25.0、UL規格 V-0 に合格する難燃配合物が出来た。なおこの配合物の振り剛性率は 65 kg/cm² であり、ベース EVA より低くなった。

本報では難燃配合物の決定を酸素指数、燃焼時間を中心とした方法で検討したが、発煙性、毒性問題、各物性などについても考慮する必要があると考える。

4. ま と め

1) EVA 樹脂は含ハロゲン難燃剤で難燃化することが出来る。その場合、三酸化アンチモンを併用することにより相乗効果があらわれ、難燃性は著しく向上する。

2) 難燃剤の難燃効果は臭素系>塩素系>リン系の順に効果があり、本実験において臭素系難燃剤 C、E が最も効果的であった。

3) 燃焼特性は EVA 樹脂のメルトインデックス、酢酸ビニル含量と相関がありメルトインデックス、酢酸ビニル含量が高い程燃えにくい。しかし、メルトインデックス、酢酸ビニル含量の高いものは燃焼時の溶融物の滴下が激しい。

4) 水酸化アルミニウムの添加は難燃性を向上し、か

つ発煙を抑制する効果をもつ。またクロロプレンゴムのブレンドは溶融滴下の防止に有効である。

5) EVA/クロロプレンゴム/水酸化アルミニウム/

臭素系難燃剤/三酸化アンチモンの配合により UL-94 規格の V-0 合格品をつくることが出来た。