

ポリエチレンおよびエチレン-酢酸ビニル 共重合体の難燃化

中 谷 和 彦
渡 辺 修 三
兼 重 洋 右

Flame Retardant Compositions of Polyethylene and Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer

Kazuhiko NAKATANI
Shuzo WATANABE
Yohsuke KANESHIGE

The formulation studies have been made to increase the fire-resistant effectiveness of the title compositions used for electric insulations. The flame retardants which include chlorinated paraffins, aromatic bromides, and antimony trioxide are examined. Aluminum hydroxide is also used to improve some electric properties, especially tracking resistance.

The results are summarized as follows:

- 1) The flame retardation of polyethylene (PE) and ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) is attained by the addition of halogenated flame retardants and antimony trioxide.
- 2) To maintain the mechanical properties, the flame retardants should possess good compatibility with PE and EVA.
- 3) Chlorinated paraffins showed better effect on the flame retardation than the brominated aromatics.
- 4) Aging resistance of the PE compositions at high temperatures is improved by blending them with small amounts of EVA.
- 5) Added aluminum hydroxide plays a key role for the elongation of the compositions after aging at high temperatures, while the elongation is largely affected by the vinyl acetate content in the base resins.
- 6) From the mechanical point of view, the smaller the particle size of aluminum hydroxide showed the better the aging resistance and flame retardation of the compositions.

1. はじめに

ポリエチレン (以下 PE と略称), エチレン-酢酸ビニル共重合体 (以下 EVA と略称) は, 耐水性, 電気絶縁性, 柔軟性, 透明性, 耐衝撃性など優れた特性をもち, 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。

これら高分子材料の発達は我々の生活レベルの向上に多大な貢献を果たす一方, 色々の問題を提供している。

最近の火災事故において, 一部の高分子材料は極めて燃え易く, しかも燃焼時に有害ガスを発生することから従来にみられなかった火災事故を生み出している。すなわち急激な火災の拡大, 煙や有害ガスによる人身事故の多発など, 現実にくつつかの火災事故を経験してきている。

ここ数年来, これら可燃性物質の難燃化の問題が社会的な要求としてクローズアップされている。日本国内のみならず諸外国においてもくつつかの難燃化の規制が発

表されており、年々規制の見直しが進み、次第に厳しい内容となってきた。建設省の建材についての難燃性の規制、国鉄の車両用材料の難燃性の規制をはじめ、電気機器、自動車製品等の規制がなされている。諸外国においてもテレビ、ラジオ製品、電線、ケーブル類、各種電気機器などの難燃性の規格が定められており、規格に合格することが義務づけられている。

このような情勢のもとで各製品メーカーでは、高分子材料をいかにして難燃化するかの問題に取り組んでおり今後の需要拡大の上からも切実な問題として鋭意検討が進められている。

本報では PE, EVA の特性を保持しつつ、難燃性、耐熱老化性および電気的特性を有する、電力、電気部品用難燃配合物の配合検討を行った。

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 (以下 MI と略称) および酢酸ビニル (以下 VAc と略称) 含量を Table 1 に示す。

Table 1 Resins

Resin	MI (g/10分)	VAc (%)
PE 203	8	0
UE 535	4	5
" 631	1.5	20
" 710	18	28
" 760	75	42

(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〕 試料の調整

(1) 混練

樹脂への難燃剤および無機物の混練は、4インチ電熱ロール機を用いてロール温度 130~135°C で全添加剤投入後5分を行った。

(2) 成形

圧縮成形機を用いて成形温度 150°C, 予熱成形時間5分, 成形加圧時間3分, 成形樹脂圧力 100 kg/cm², 冷却時間5分で成形した。2mm 板より引張試験, 耐熱老化試験, 熱変形試験, 3mm 板より酸素指数, UL-94等の難燃性試験に用いた。MI の測定はロール混練物を使用した。

〔3〕 試験項目および評価法

Table 2 Flame retardants and inorganic fillers

No	Compound	Halogen %
A	Chlorinated paraffin	Cl 70
B	Perchloropentacyclodecane	" 65~80
C	"	" "
D	Alkyl bromide	Br 70
E	Decabromodiphenyl ether	" 83
F	Hexabromobenzene	" 87
G	Aromatic bromide	" 58
H	"	" "
I	"	" "
J	"	" 67
K	"	" "
L	Tetrabromo bisphenol A	" 61
M	Nonabromodiphenyl	" "
N	Octabromodiphenyl ether	" "
O	Sb ₂ O ₃	
P	Al(OH) ₃	(Particle size 1 μ)
Q	"	(" surface treatment A)
R	"	(" 4 μ)
S	"	(" surface treatment A)
T	"	(" " B)
U	"	(" " C)
V	"	(" 20 μ)

(1) MI JIS K 7210 条件4

(2) 引張試験 試験片 JIS K 6301 3号ダンベル

引張速度 200 mm/min

(3) 耐熱老化性 (2)の試験片を、90°C のオーブン中で96hr 熱処理。引張伸び残率 (以下 E'/E と略称) で示す

(4) 難燃性

1) UL-94 3×160×160 mm の板より 3×12.5×127 mm に打抜き。

試験片を垂直に取りつけ高さ約 20 mm の青色炎を10秒間接炎する。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秒間行う。離炎後の試験片の燃焼時間、熔融滴下物の有無。試験片直下約 30 cm 下の脱脂綿の発火の有無、グローイング時間等を観察し材料の難燃性を分類する。難燃化の程度は V-0 が最も厳しく、次いで V-1, V-2, HB の順となっている。

2) 酸素指数 JIS K 7201

3) 耐トラッキング JIS C 3005

〔4〕 電力, 電気部品用難燃配合物の一般性能規格
電力, 電気部品用難燃配合物の一部品性能規格を
Table 3 に示す。

3. 結果と考察

〔1〕 難燃剤の選定

本検討を進めるにあたり, まず電力, 電気部品用難燃配合物に使用する主難燃剤を選定すべく, 14種の難燃剤を集め, ごく一般的な配合でもって PE, EVA の難燃剤による難燃効果を把握すると共に諸物性を評価した。

PE 203 100部に対し難燃剤15部, 三酸化アンチモン 5部の結果を Table 4 に示す。

Table 4 のブランクに示すように PE のみの酸素指数 (以下 OI と略称) は18%前後であり, UL-94 は HB 以下と著しく悪いが, 難燃配合をすることによって OI は一部の難燃剤を除いて25~27%, UL-94 も V-0

を示し, 著しい難燃効果を示した。難燃配合物の機械的性質をベースレジン並みに維持するためにもベースレジンと相溶性の良い, 例えば難燃剤コード No. A, D, H, I, J等を選定すべきであることが分かった。

〔2〕 難燃剤の添加量

Table 4 の結果より難燃剤の種類を限定し量の検討を行った。使用した難燃剤は塩素系として塩化パラフィン, 臭素系として芳香族臭素化合物コード No. "H" を用いた。三酸化アンチモンの量は5部と一定とした。レジンに PE 203, UE 535 を用いた難燃剤の添加量の結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 より塩素系難燃剤である塩化パラフィンは, PE, EVA に対し少量で著しい難燃効果を示した。それに比べ臭素系難燃剤は, 添加量の増加と共に効果はあるものの, 塩化パラフィンのように少量での難燃効果は乏しかった。このことから以降の検討には, 主に塩化パラ

Table 3 Specification

Test items	Conditions	Dimension	Specification
Melt index	190°C, 2,160 g	g/10 min	>5
Tensile strength	200 mm/min	kg/cm ²	>100
Elongation	"	%	>350
Heat aging resistance	90°C, 96 hrs	%	>80
UL-94			V-0 or V-1
Tracking resistance		times	>101

Table 4 Effect of various flame retardants (PE203/Flame retardants/Sb₂O₃=100/15/5)

Flame retardant	Compatibility	M I	Tensile strength	Elongation	*1	*2	UL-94
					H. A. R	O I	
A	Good	12	125	580	64	25.9	V-0
B	Bad	9	90	460	54	23.2	V-0
C	"		85	290		23.2	
D	Good	16	110	540	72	25.9	V-0
E	Poor	8	95	470	35	26.3	V-0
F	"	10	95	500	58	26.8	V-0
G	Bad		95	145		24.6	
H	Good	13	95	530	100	26.3	V-0
I	"	12	115	560	71	25.9	V-0
J	"	15	130	620	50	25.7	V-0
K	Bad		85	55		20.6	
L	"	16	85	125		25.0	
M	"		85	270		26.0	
N	"		85	310		25.4	
Blank	—	8	130	550	100	18	<HB

*1 Heat aging resistance

*2 Oxygen index

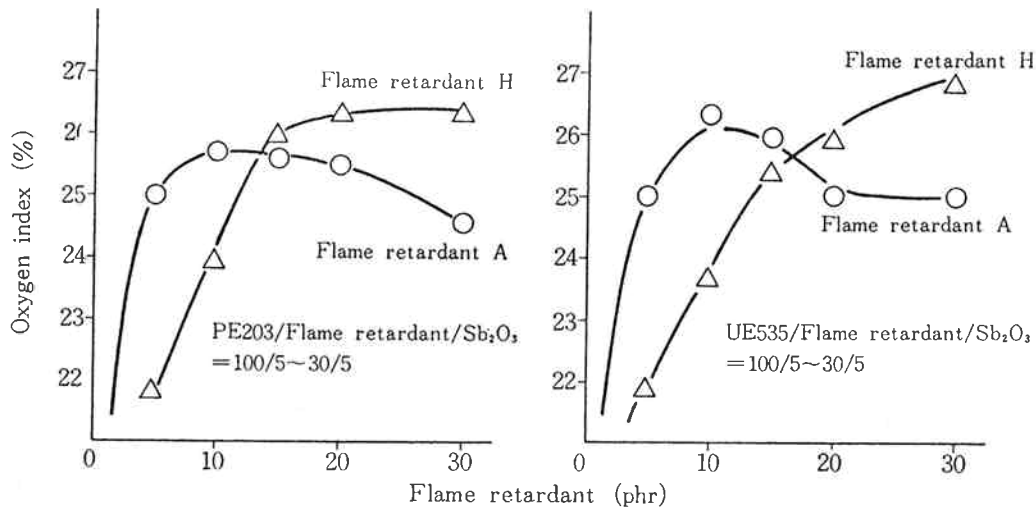


Fig. 1 Effect of flame retardants on oxygen index.

Table 5 Effect of Al(OH)₃ amounts

Compound	PE203	Flame* ¹ retardant	Sb ₂ O ₃	Al(OH) ₃ * ²	MI	T.S	E	E'/E	O I	UL-94
1	100	5	5	0	9.6	129	580	100	25.0	V-0~V-2
2	"	"	"	5	9.3	127	510	100	22.8	V-2
3	"	"	"	10	8.6	111	520	35	21.9	V-0~V-2
4	"	"	"	20	7.8	89	275		22.4	"

*¹ Flame retardant A*² Al(OH)₃ P

フィンを使用した。

〔3〕耐トラッキング性改良剤の添加

用途が電力、電気部品用であることから電気的特性の一つである耐トラッキング性を重視する必要がある。

耐トラッキング性の改良剤として古くから水酸化アルミニウム（以下 ATH と略称）の添加が用いられている。ATH の改良機構は明確ではないが、脱水反応によって生成した水蒸気が炭素を炭酸ガス、一酸化炭素に変えることによりポリマー表面に生成したカーボントラックを気化させると考えられている。PE 100部、塩化パラフィン5部、三酸化アンチモン5部の系に ATH を添加しての物性変化を Table 5 に示す。

無機物である ATH の添加を増大することにより、MI および機械的性質が大きく低下した。特に電力部品用として、重要な特性の一つである、耐熱老化性が ATH 10部の添加で大きく低下した。

〔4〕耐熱老化性の改良

(1) 酸化防止剤の添加

一つの方法として酸化防止剤の添加を試みた。酸化防止剤としては、BHT、ノクラック224、エポキシ化大豆油、マークC、三塩基性硫酸鉛等を単独または併用して

みたものの決定的な改良には到らなかった。

(2) EVA の添加

配合物の伸び率が500ないし600%あるのにもかかわらず、熱老化後の伸び残率が異常に低くなったということは、熱履歴を受けたことで無機物とポリマー界面の結合力が低下してしまったという推定をし、PE より無機物とのなじみやすさがあると考えられる EVA を、ベースレジン中に添加して改良を試みた。

ATH を10部とし PE 203 に EVA を加えていった時の耐熱老化性の変化を観察した。PE にブレンドした EVA は UE 535 (VAc 5%) である。難燃剤は塩化パラフィン5部、三酸化アンチモン5部とした。

PE 203 のベースレジン中に、EVA をブレンドした結果を Fig. 2 に示す。

ベースレジン中に EVA が存在することで耐熱老化性は著しく向上することが判明した。また、幸いにも配合物の破断強度、伸び率、難燃性の変化は殆ど見られなかった。ATH 10部の添加量で耐熱老化性を規格の80%にキープする EVA (この場合 UE 535) の添加量はほぼ20%であった。これをベースレジン中の VAc に換算すると1%である。いいかえるならば、ベースレジン中

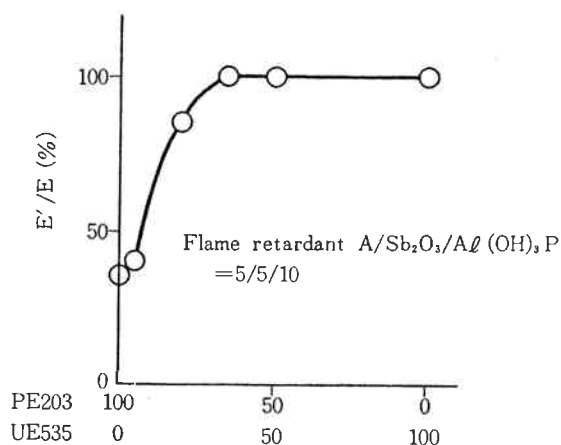


Fig. 2 Effect of EVA content on heat aging resistance.

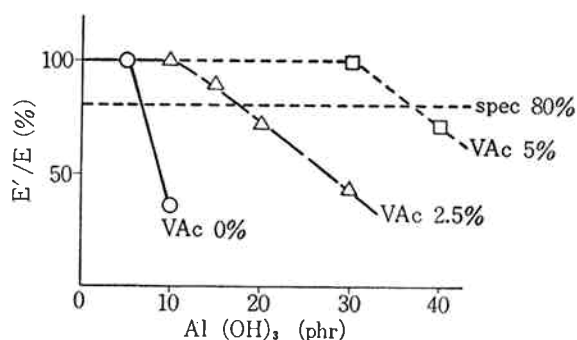


Fig. 3 Effect of VAc content on heat aging resistance.

に1%の VAc があるなら ATH 10部の添加は可能であるといえる。

1) ベースレジン中の VAc 含量の影響

次にベースレジン中の VAc 含量と耐熱老化性80%をキープする ATH の添加量について検討した。ベースレジン中の VAc 含量の変量は PE 203 と UE 535 で行った。ベースレジン中の VAc 含量と ATH の添加量の関係を Table 6 および Fig. 3 に示す。

ベースレジン中の VAc 含量にかかわらず、やはり無機物の増量による諸物性の低下は避けられない。当然のことながら難燃性の低下は見られない。

Fig. 3 に示すように、耐熱老化性の規格である伸び残率80%をキープする ATH の添加量は、ベースレジン中の VAc 0%で約7部、2.5%で約18部、更に5%で約37部と大幅な増量が可能となった。

この結果から一応の目標としていた ATH の添加量20部はベースレジン中に約3%の VAc を含有するベースレジンを用いれば達成することができた。Fig. 4 に耐熱老化性80%をキープする時のベースレジン中の VAc 含量と ATH の限界添加量の関係を示す。

2) 各種 EVA の添加

ATH を含有する難燃配合物の耐熱老化性の改良は、ベースレジン中に EVA をブレンドすることにより著しく改良することができた。またベースレジン中の VAc の存在が ATH の添加量を大きく左右することも判明した。

Table 6 Effect of VAc contents on properties of compounds

Compound	PE203	UE535	Al(OH) ₃	VAc	MI	T.S	E	E'/E	O I	UL-94
1	100	0	0	0	9.6	129	580	100	25.0	V-0~V-2
2	"	"	5	"	9.3	127	510	100	22.8	V-2
3	"	"	10	"	8.6	111	520	35	21.9	V-0~V-2
4	"	"	20	"	7.8	89	275		22.4	"
5	50	50	10	2.5	6.3	122	550	100	23.2	V-0
6	"	"	15	"	5.8	114	540	89	22.4	V-0~V-2
7	"	"	20	"	5.5	96	550	73	23.2	V-0
8	"	"	30	"	4.9	86	360	43	23.7	V-0~V-2
9	"	"	50	"	3.8	87	125		23.7	V-0
10	0	100	10	5	5.0	132	640	100	22.4	V-0
11	"	"	20	"	3.8	122	520	100	24.1	"
12	"	"	30	"	3.4	98	550	100	24.6	"
13	"	"	40	"	3.0	95	450	71		
14	"	"	50	"	2.6	85	180		24.6	V-0~V-2

Flame retardant A 5 phr
Sb₂O₃ 5 "

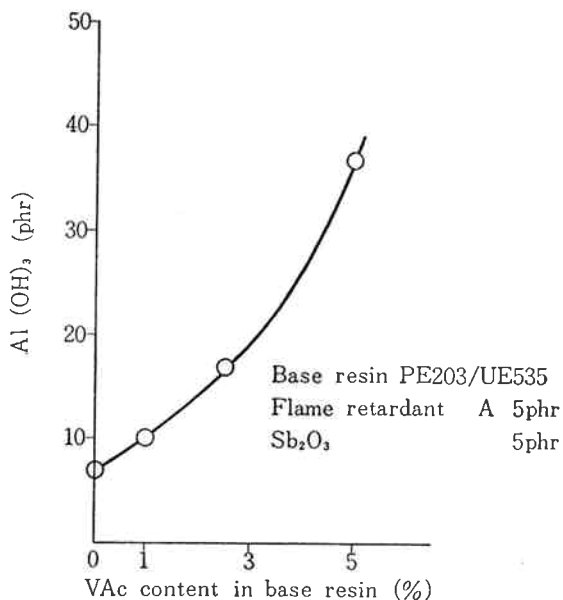


Fig. 4 Maximum allowance of Al(OH)₃ addition.

次に一定の VAc 含量とした場合、低酢酸ビニル含量の EVA を多量に添加した時と、高酢酸ビニル含量の EVA を少量添加した時の特性の差を調べた。

VAc 含量の変量に用いた EVA は UE 535 (VAc 5%), UE 631 (VAc 20%), UE 710 (VAc 28%), UE 760 (VAc 42%) の4種である。

添加する ATH が10部、20部、30部の時に必要とするベースレジジン中の VAc 含量をそれぞれ、Fig. 4 から2, 3.5および5%とし、各種 EVA について物性変化を調べた。難燃剤は塩化パラフィン5部、三酸化アンチモン5部とした。

VAc 含量の異なる EVA を使用しての検討結果を Table 7, Fig. 5-1 および Fig. 5-2 に示す。

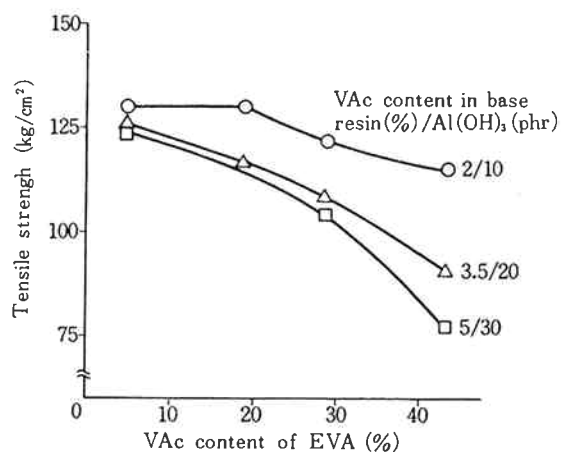


Fig. 5-1 Tensile strength vs. VAc content of base resin.

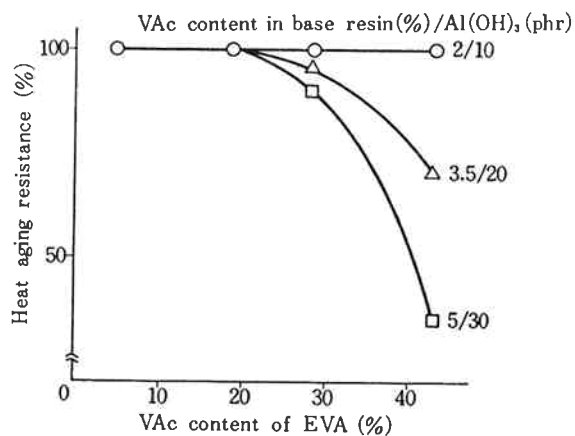


Fig. 5-2 Heat aging resistance vs. VAc content of base resin.

Table 7 Effect of various EVA

Resin VAc Compound	PE203	UE535	UE631	UE710	UE760	Al(OH) ₃	Base resin VAc (%)	MI g/10 min	T.S kg/cm ²	E %	E'/E %
	0	5.0	18.7	28.5	43.4						
1	60.0	40.0				10	2	6.1	130	530	100
2	89.3		10.7			"	"	6.9	130	530	100
3	92.7			7.3		"	"	8.5	122	520	100
4	95.4				4.6	"	"	8.5	115	520	100
5	30.0	70.0				20	3.5	4.7	126	540	100
6	81.3		18.7			"	"	5.7	117	510	100
7	87.3			12.7		"	"	8.1	108	530	96
8	92.0				8.0	"	"	8.1	91	510	71
9	0	100				30	5.0	3.4	124	550	100
10	82.5			17.5		"	"	9.1	104	520	90
11	88.6				11.4	"	"	7.3	77	520	35

ベースレジン中の VAc 含量を一定として破断強度 (Fig. 5-1) および耐熱老化性 (Fig. 5-2) を見た場合、使用する EVA の VAc 含量が多くなるにつれて両者共低下の傾向を示した。また ATH の添加量の多いもの程低下の傾向は大きかった。このことから少量の VAc 含量を含むベースレジンの PE と EVA のブレンド体より、共重合体品を用いる方が有利といえる。しかし、プラスチックの環境応力亀裂を考えた時、共重合体とブレンド体では明らかに後者の方が良好である。例えば

VAc 5% の共重合体品をベースポリマーとして配合したもののそれは23時間であるのに対し、PE 203 に UE 631, UE 710, UE 760 をブレンドしたものは、48時間以上と著しく良好であった。以上のことから機械的性質、耐熱老化性および環境応力亀裂等、総合的に考えた場合ベースレジンとしては PE に EVA を添加したブレンド系を用いるのが有効であるといえる。

[5] 水酸化アルミニウムの種類と添加量

今まで使用してきた ATH は平均粒径 1.0 μ の未表

Table 8 Type and amount of Al(OH)₃

UE535	Al(OH) ₃		MI	T.S	E	E'/E	O I
	Coad No.	Phr					
100	P (1 μ)	10	5.0	132	640	100	22.4
"		20	3.8	122	520	100	24.1
"		30	3.4	98	550	100	24.6
"		40	3.0	95	450	71	
"		50	2.6	85	180		24.6
"	Q (1 μ S.T)	40	3.7	84	440	58	25.0
"		50	3.5	75	310		24.6
"		60	3.4	71	135		24.6
"	R (4 μ)	20	4.1	120	520	100	
"		40	3.3	84	430	35	
"		60	2.7	76	80		24.1
"	S (4 μ S.T)	20		121	570	72	
"		40	3.6	98	590	43	
"		60	3.4	79	430	22	
"		80	2.7	64	195		
"	T (4 μ S.T)	20	4.0	113	550	95	21.5
"		40	3.5	90	450	42	21.5
"		50	3.2	82	410		
"		60	3.0	72	350	23	
"		70	2.9	66	220		24.6
"		80	2.6	64	180		24.1
"	U (4 μ S.T)	20		123	570	44	
"		40	3.5	91	450	16	24.1
"		50	3.3	78	350		
"		60	2.9	70	165		24.6
"		80	2.5	69	70		25.9
"	V (20 μ)	20	4.1	61	125		
"		40	3.7	79	420	25	
"		60	2.8	71	70		23.2

Flame retardant A 5 phr
Sb₂O₃ 5 phr
S.T = Surface treatment

面処理物であったが、ここで平均粒径の異なるもの、あるいは平均粒径が同一であっても粒子表面に何らかの表面処理が施してあるもの等について検討した。

ベースレジンは VAc 含量 5% の UE 535 とし難燃剤は塩パラ 5 部、三酸化アンチモン 5 部とした。用いた ATH は、平均粒径 1.0μ の未処理品 (コード No. P) と、その表面処理品 (コード No. Q)、平均粒径 4.0μ の未処理品と (コード No. R)、その表面処理品 3 種 (コード No. S, T, U)、そして平均粒径 20μ の未処理品 (コード No. V) の 7 種である。添加量は 10~80 部までとした。

ATH の種類と添加量の関係を Table 8 に示す。

その結果同一添加量で見た場合、MI については平均粒径の大きい方が高い値を示し、また引張破断強さについては平均粒径の小さい方が大きい値を示した。

伸び率については、350%の伸びを示す ATH の量で見た場合、ATH の平均粒径には左右されず 45 部程度であった。しかし、表面処理したものは未処理品に比べ "U" で 50 部、特に "T" では 60 部と大幅な増量が可能であった。

耐熱老化性については、伸び率において著しい効果を示した表面処理物が、耐熱老化性においては悪い結果となった。

ATH の多量添加が可能となる場合のメリットはまず安価であること、ついで耐トラッキング等電気的特性の向上、低発煙性、低有害ガス化等が考えられたものの、前述のごとく、平均粒径の大きいものへの表面処理品の使用は耐熱老化性の点から好ましくないとの判断をした。

Table 9 に伸び率 350% を得る ATH の量また耐熱老化性 80% をキープする量を示した。

すでに一般的な EVA に対する難燃性の効果につい

Table 9 Amount of $\text{Al}(\text{OH})_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3$ type	P	Q	R	S	T	U	V
E = 350%	44	47	45	47	60	50	44
E'/E = 80%	37	32	26	18	26	12	

phr

ては、当誌第 22 巻第 2 号に報告されているが、本報は一つの目標値を設定して合目的な配合検討を行った。目標値が変わる場合には当然のことながら検討手法を変えてゆかねばならない。

また本報の中では、毒性、発煙性については検討を加えていない。

4. ま と め

PE, EVA の難燃化および電力部品用難燃配合の検討結果をまとめると以下の通りである。

- (1) PE, EVA の難燃化は、ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンの併用系で可能である。
- (2) 機械的性質の良好な、難燃配合物を得るには、PE, EVA と相溶性の良い難燃剤を選定する必要がある。
- (3) 塩素系難燃剤である塩化パラフィン、臭素系に比べ少量で良好な難燃効果を示した。
- (4) PE をベースレジンとした電力部品用難燃配合物の耐熱老化性の改良は、EVA の添加で可能となった。
- (5) 耐熱老化性の合否は、水酸化アルミニウムの添加量で左右されるが、その程度はベースレジン中の酢酸ビニル含量に大きく依存する。
- (6) 水酸化アルミニウムの平均粒径は、機械的性質、耐熱老化性、難燃性の点から、加工性を考慮の上、可能な限り平均粒径の小さいものを使用する方が望ましい。