

# 有機ハロゲン系難燃剤による低密度ポリエチレンの難燃化

田 中 洋 三 郎  
三 原 信 一  
藤 木 時 男

## Flame Retardation of Low Density Polyethylene by Organic Halogen Compounds

Yozaburo TANAKA  
Shinichi MIHARA  
Tokio FUJIKI

Flame retardation of polyethylene has been studied using commercial organic halogen compounds as retardant. Although most of organic halogen compounds lack heat stability, weatherability, and/or compatibility with resins, halogen derivatives of phthalimide, phenoxyethane, and cycloalkanes are found to behave favorably. Addition of small amounts of organic halogen compounds leads to an increase in oxygen index value but it attains an equilibrium at 10 phr or above. Those behaviors are independent of the types of flame retardants. Level V-0 of UL-94 Regulation can be achieved by the addition of relatively small amount of brominated compounds, but in no way by chlorinated ones. When used in combination with organic halogeno flame retardants, antimonyl trioxide raises the flame retardancy of resins and its effect becomes maximum where a ratio of antimony to halogen in the compounds is 1 to 3. Dripping property of polyethylene on flame seems to be dependent on the melt index.

### 1. はじめに

低密度ポリエチレン (以下 LD-PE と略す), エチレン-酢酸ビニル共重合体 (以下 EVA と略す) は, その優れた特性のため, フィルム, ラミネート加工, 射出成形物の形で, 自動車用, 建材用, 電気用品など各分野に使われている。

昨今, これらの分野では難燃規制が行なわれ, また従来より規制されていたものは, より厳しい難燃性が要求されるようになってきた。

PE, EVA は耐水性, 電気特性, 柔軟性, 耐衝撃性などには優れた特性をもっているが, その易燃性が樹脂中でも最も高い部類に入り, その難燃化は極めて困難なものとされている。

近年, 無機難燃剤がその無害性の由に多く使用されるようになってきたが, 難燃効果が弱いため多量の添加を必要とする<sup>1)</sup>。そのため, PE, EVA の優れた特性も

失なわれがちになる。事実, 無機難燃剤だけの配合では高い難燃性は附与出来ない。一方, 有機ハロゲン系難燃剤は少量の添加で効果があらわれるため上記特性への影響は少ないと思われるものの, 有機ハロゲン化合物特有の性質, 即ち耐候性, 相溶性, 熱安定性に欠けるという問題がある。しかし数年前よりこれらの欠点を改良したと称する有機ハロゲン系難燃剤も開発されつつあり, 実際に上市されたものもある<sup>2,3)</sup>。

本報では, これら新たな難燃剤を含め市販のもの14種類を難燃性, 耐候性, 相溶性及び熱安定性について総合的に評価し, PE, EVA に使用出来る難燃剤を選択した。又現在最も厳しい難燃性の一つである UL-94 の非滴下性 V-0 配合を検討した。

### 2. 実 験

#### [1] 試料

##### (1) 樹脂

Table 1 Properties of PE and EVA

Grade	Vac. content (%)	M. I. (g/10 min)	Density (g/ml)	Grade	Vac. content (%)	M. I. (g/10 min)	Density (g/ml)
PE* 202	0	23	0.916	UE 540	10	3	0.927
// 203	0	8	0.917	625	15	14	0.934
// 205	0	3	0.924	3151	15	3	0.935
// 170	0	1	0.919	630	15	1.5	0.936
// 173	0	0.3	0.923	633	20	20	0.939
UE* 536	6	7	0.925	631	20	1.5	0.941
515F	5.5	2.5	0.925	627	20	0.8	0.941
541	10	9	0.927	—			

(PE : Petrothene  
UE : Ultrathene)

Table 2 General properties of flame retardant

F. R. Agent	Chemical structure	Halogen* content (%)	Molecule* weight	Melting** point (°C)	I. T. L.** (°C)
A	Brominated diphenylether	82.6	959	301	274
B	"	74.5	620	150	210
C	Brominated bisphenol A	58.8	544	181	221
D	Aromatic bromide	(ab. 62)	{491 598}	noncrystal	265
E	"	67.7	784	110	222
F	Brominated benzene	86.9	552	sublimate	216
G	Brominated cycloalkane	74.7	642	188	203
H	Chlorinated Paraffine	(ab. 70)	1062	68	188
I	Brominated isocyanurate	65.8	729	110	264
J	Brominated phthalicimido	67.2	952	460	423
K	Brominated cycloalkylimido	49.3	648	303	231
L	Brominated phenoxyethane	79.7	1007	328	296
M	Brominated Polystyrene	(ab 68)	—	noncrystal	329
N	Chlorendo cycloalkane	65.5	563	293	270

\* Calculated values.

\*\* Values from TGA curve (I. T. L. = Initial Temperature of Loss)

本研究に用いた樹脂は、LD-PE, EVA である。Table 1 にこれら樹脂のメルト・インデックス (M. I.), 密度, 酢酸ビニル含量を示す。

## (2) 難燃剤

一般に上市されているものを使用した。Table 2 に組成及び理論分子量, 融点, 減量開始温度を示す。

## [2] 試料の調整

### (1) 混練

8 インチ蒸気ロールを用い, ロール表面温度 130~150 °C にて樹脂を溶融させる。つぎにあらかじめ難燃剤と難燃助剤 (三酸化アンチモン) とを均一混合したものを加えていく。添加終了後 5 分間混練りを続け, その後そ

のまま又は若干冷却を行い, シートとして取り出す。

### (2) 成形

圧縮成形機を用いて成形した。成形条件は以下の通りである。

予熱	150°C	10分間	
成形加圧	150°C	10分間	100 kg/cm <sup>2</sup>
冷却	水温	5分間	100 kg/cm <sup>2</sup>

以上の方法にて成形したプレートより打抜きにて, それぞれの試料を作成した。

## 3. 試験方法

### [1] 熱安定性試験

空気置換状態の 200°C のギャーオープンに 2.0 mm 厚の試料を入れ、15, 30, 60分間加熱を行う。加熱後の変化状態を目視により評価した。

### 〔2〕 相溶性

以下の方法にて生じた PE の表面状態を目視により評価した。

A 法) 成形時、ポリエステルフィルムより剥離した時の表面状態

B 法) 70°C のギャーオープン中に120時間放置した後の表面状態

C 法) 23°C の恒温室内に約1年3ヶ月放置した後の表面状態

### 〔3〕 耐候性

サンシャインウエザオメーターにて促進試験を行い、目視判定及び測色色差計による色差 ( $\Delta E$ ) 及び明度 (wL) にて評価した。

### 〔4〕 燃焼性

酸素指数 (以下 O.I. と略す) 及び電気製品関係の米国での一般的規格となっている UL-94 の垂直法 (以下 UL-94/V と略す) にて評価した。

#### (1) O.I. 法

JIS K7201 に準じた。成形品より打抜いた 3.0×6.5×100 mm の試験片を用いた。試験片の燃焼時間が3分以上継続して燃焼するか、燃焼長さが 50 mm 以上燃え

続けるのに必要な最低の酸素濃度をその樹脂の O.I. とする。

#### (2) UL-94/V 法

0.8×12.7×127 mm の試験片を用いた。垂直に保持した試験片に下部より一定時間接炎を行い、試験片の残炎時間、残じん時間及び下部に置いた脱脂綿への着炎にて判定する。難燃性の高いものから V-0, V-1, V-2 となる。

## 4. 結果及び考察

### 〔1〕 難燃剤の選定

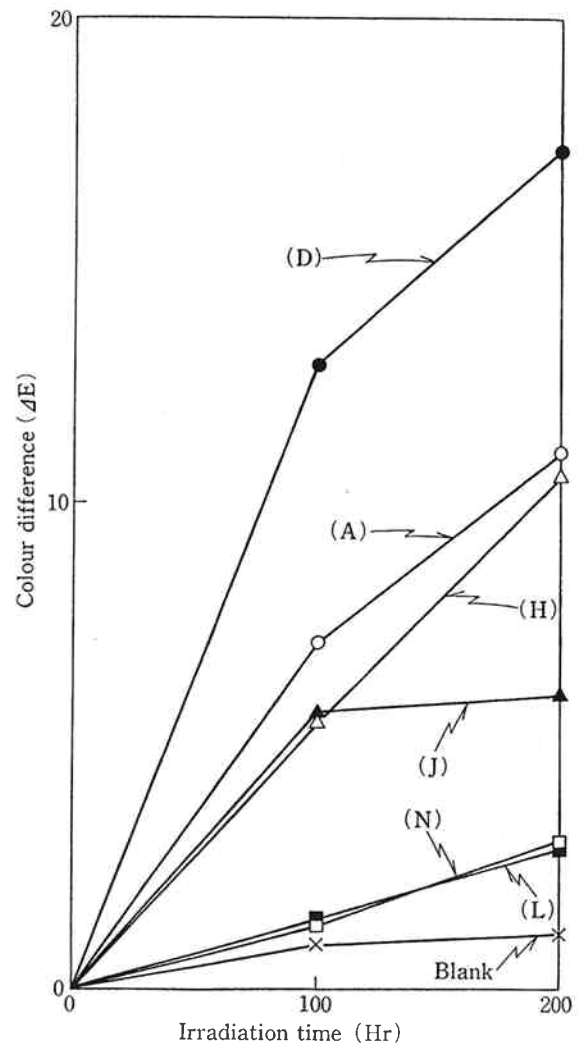
一般的な配合としてペトロセン203, 100重量部に難燃剤15部及び三酸化アンチモン5部添加したものについての上記試験結果を **Table 3** に示す。

難燃剤 No. A, D, H, J, L, N の6種が、上記試験の結果より、PE への使用が可能と思われる。これらの内、J, L 及び N は近年開発された新しい難燃剤であり、従来のものと比較して極めて良好である。

**Table 3** Effects of flame retardants on various properties

F. R. Agent	Compati- bility	Weather- ability	Heat Stability	O. T.	UL-94/V
A	△	△	○	28.6	V-2
B	××	×	○	28.3	V-2
C	△~×	×	×	27.2	V-2
D	△	△	○	27.4	V-0
E	×	××	×	27.4	V-2
F	××	△	○	29.5	V-2
G	△	××	×	27.4	V-2
H	○	△	△	26.1	V-2
I	×	△	×	26.5	V-2
J	○	○	○	27.4	V-0
K	○	○	△	23.5	V-2
L	○	○	○	29.0	V-2~V-0
M	○	×	○~△	26.5	V-2
N	○	○	○	23.9	V-2
Blank	—	○	○	17.7	B

○ ; excellent  
△ ; good  
× ; poor



**Fig. 1** Effect of irradiation on colour difference

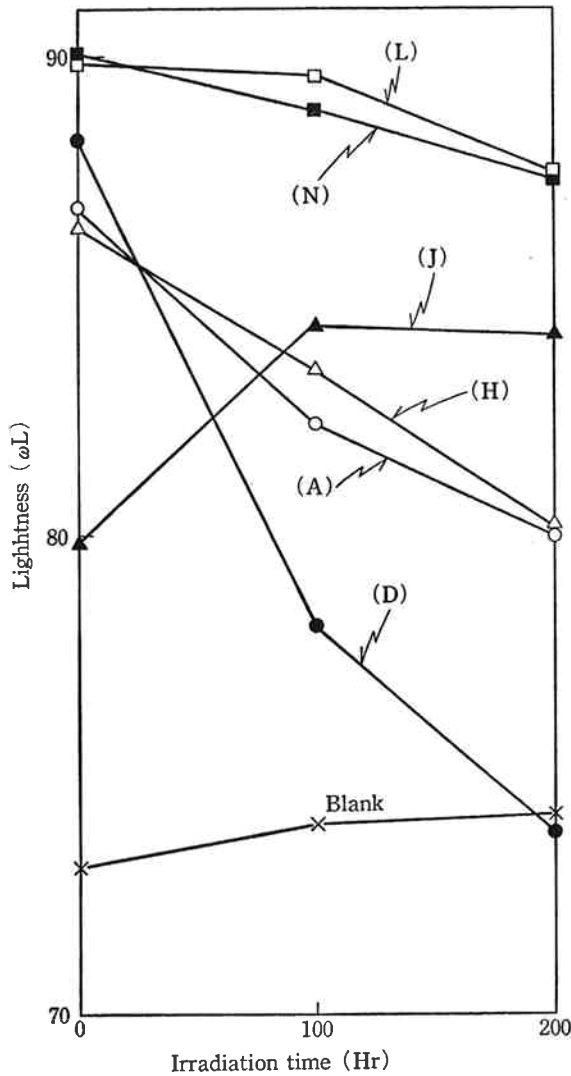


Fig.2 Effect of irradiation on lightness

Table 4 Effect by methods on blooming of flame retardant

F. R. Agent	A-method	B-method	C-method
A	△	△	△
D	△	△~×	×
H	○	○	○
J	○	○	○
L	○	○	○~△
N	○	○	○~△

○ ; Excellent  
 △ ; Good  
 × ; Poor

(1) 耐候性

Fig.1, Fig.2 に測色色差計にて測定した色差及び明度の経時変化を示す。

L, Nは色も白く、変色も殆んどみられない。次に良

好なのはJであるが、難燃剤自体の色が白くないため、使用範囲が限定される。A, D及びHは厳しい耐候性が必要とされる所では使用出来ない。

(2) 相溶性

Table 4 に標準配合での評価方法での差を、Table 5 には添加量の影響を加熱方法で行った結果を示す。

Table 5 Effect of flame retardants content on blooming of flame retardant

F. R. Agent	PHR			
	7.5	15.0	22.5	30.0
A	△	△	○	○
D	△	△~×	×	×
H	○	○	○	○
J	○	○	○	○
L	○	○	○	○
N	○	○	○	○

○ ; Excellent  
 △ ; Good  
 × ; Poor

Table 6 Effect of flame retardant on heat-stability

F. R. Agent	15 min	30 min	60 min
A	○	△	×
D	△	△~×	×
H	○	△~×	×
J	○	○~△	×
L	○	○~△	×
N	○	○~△	×
Blank	○	○~△	△

○ ; Excellent △ ; Good × ; Poor)

三つの方法の間には、ほぼ相関がみられるが、加熱方法でプレートアウトが発生しなくても、長期放置で発生するものもある (L, N)。

添加量の影響については、Aのように多く添加する事によりプレートアウトが抑えられるものもあり、添加量を少なくすれば、必ずプレートアウトが抑えられるとは限らない。

(3) 熱安定性

Table 6 に示す。

J, L, N 等の新しい難燃剤は、極めて熱安定性は良好で、無添加の PE と大差はない。難燃剤単味の熱天秤での減量開始温度との相関は認めがたい。これは、多くの難燃剤が単味では熱分解はしないで、昇華又は蒸発揮散するためである。

(4) 難燃性

Fig. 3 に添加量と O.I. 値の関係を又 Table 7 に UL-94 との関係を示す。

塩素系難燃剤である H 及び N では、高い難燃性は得ら

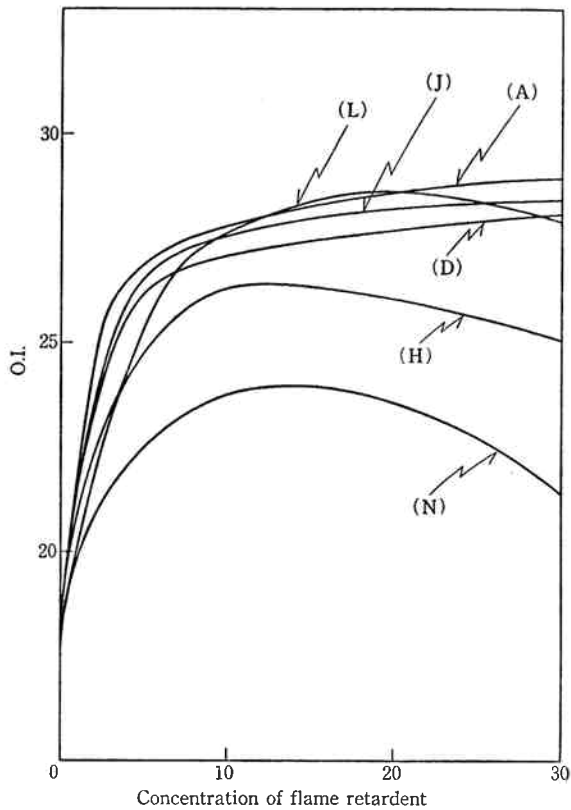


Fig. 3 Oxygen index curves for flame retardancy polyethylenes

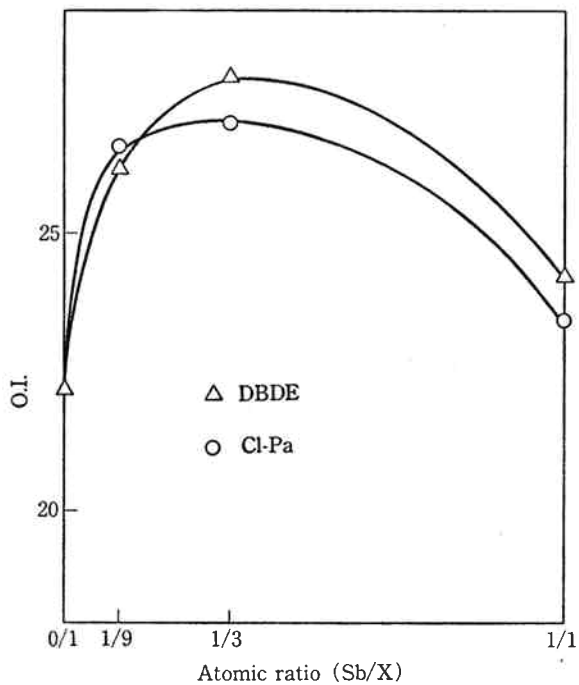


Fig. 4 Plots of Oxygen Index vs ratio of Antimony and halogen atoms.

れない。これらは10部以上添加する事により、逆に O.I. 値の低下がみられる。多く添加しても V-0 グレードは達成されない。一方臭素系難燃剤では10部以上添加しても O.I. 値の上昇は見られないものの、V-0 グレードも達成可能である。

〔2〕 三酸化アンチモンの効果

三酸化アンチモンとハロゲン化合物の相乗効果については、アンチモンがハロゲンと反応し  $SbX_3$  を作り、これが HX よりも効果が高いためでありとされている<sup>4)</sup>。効果を最もよく発現させるためにはアンチモンとハロゲンの原子数比を 1/3 に配合すればよいとされている。これを確認するため、デカブロモジフェニルエーテル (DBDE と略す) と塩化パラフィン (CP-70 と略す) を用いて検討した。結果を Fig. 4 に示す。

O.I. 値は DBDE, CP-70 とも原子数比が1/3の所にて極大を示した。しかし原子数比の広い範囲で大きな差は認められず、特に CP-70 の場合にはアンチモン添加

Table 7 Effect of flame retardant on UL value

F. R. Agent	Content phr			
	7.5	15.0	22.5	30.0
A	V-2	V-2	V-2~V-0	V-0
D	V-2	V-0	V-0	V-0
H	V-2	V-2	V-2	V-2
J	V-2	V-0	V-0	V-0
L	V-2	V-2~V-0	V-0	V-0
N	B	V-2	V-2	V-2

Table 8 Effect of additives on

- (a) Chlorinated compounds
- (b) Inorganic hydroxide
- (c) Glassy state compounds

(a)

Content phr	Content phr			
	0	25	50	75
Dechloran	V-0	V-2	V-0	V-0 (n-d)
Cl-PE	V-0	V-2	V-2	V-2

(b)

Content phr	Content phr			
	0	25	50	75
Mg(OH) <sub>2</sub>	V-0	V-2	V-2	V-2
Al(OH) <sub>3</sub>	V-0	V-2	V-2	V-2

(c)

Content phr	Content phr			
	0	10	20	30
Silica	V-0	V-2	B	B
ZnBO <sub>4</sub>	V-0	V-2	V-2	V-2

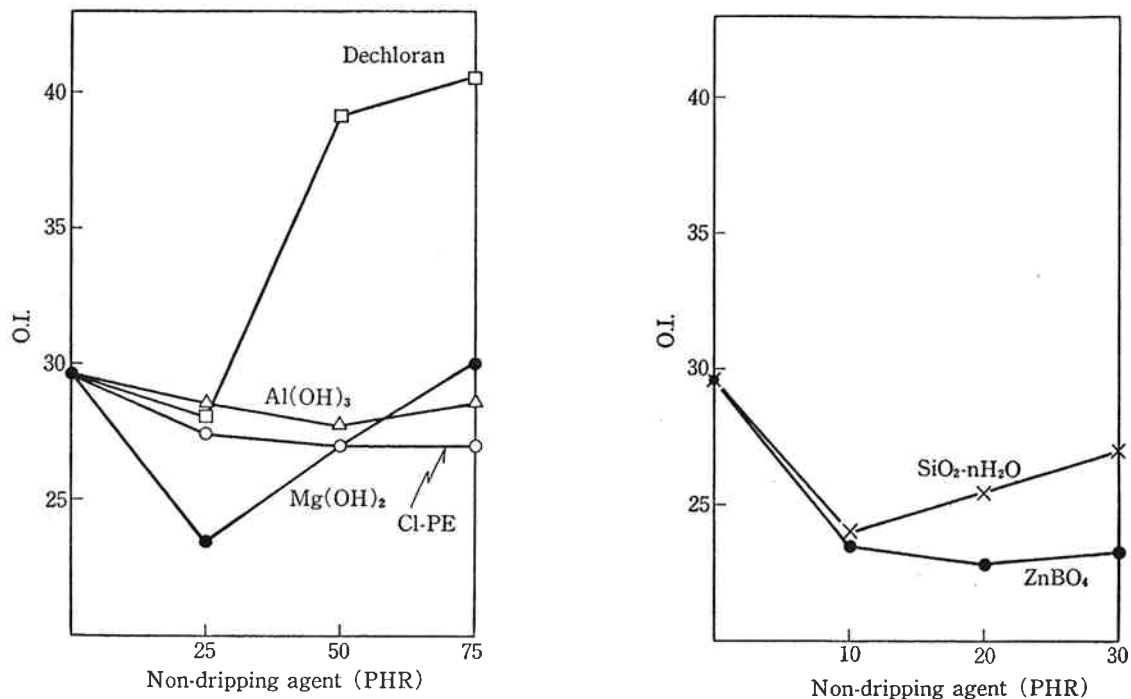


Fig.5 Plots of oxygen index value vs non-dripping agents contraction in polyethylene.

Table 9 Effect of Additives on UL-94/V value

Compound	DBDE	Dechloran	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -nH <sub>2</sub> O	UL-94/V			
	PHR	PHR	PHR	PHR	PHR	Elaming	Glowing	Dripping	Judgement
1	22.5	25.0	7.5	0	0	×	○	×	V-2
2	"	"	15.0	"	"	△	○	△	V-1
3	"	"	20.0	"	"	△	○	△	V-1
4	"	"	32.5	"	"	△	△	△	V-0
5	"	50.0	7.5	"	"	△	○	△	V-0
6	"	"	20.0	"	"	△	△	△	V-0
7	"	"	32.5	"	"	○	△	△	V-0
8	"	"	"	25	"	○	○	×	V-0~V-2
9	"	"	"	50	"	○	△	△	V-0
10	"	"	"	75	"	○	△	△	V-0
11	"	"	"	0	5	△	×	×	V-2
12	"	"	"	"	10	△	×	△	V-1
13	"	"	"	"	20	×	×	○	V-1

( × ; Spec out  
 △ ; Spec in  
 ○ ; No flaming or no glowing or no dripping

量が極めて少ない所でも (原子数比1/9) 相乗効果があらわれている。

### 〔3〕非滴下性 UL-94/V-0 配合の検討

Table 7 に示すように、臭素系難燃剤を多量に添加することにより V-0 配合は出来る。しかしこの配合で出来たものは、燃焼時に溶融物が滴下する。我々は溶融

物の滴下のない V-0 配合 (n-d/V-0 と略す) を DBDE を用いて検討した。

#### (1) 非滴下性附与剤の検討

非滴下性附与剤として、デクロランプラス、塩素化ポリエチレン、Al(OH)<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、不定形シリカ、及びホウ酸塩を用いた。結果を Table 8 に、O.I. 値を Fig.

Table 10 Effect of M. I. of PE on UL-94

Resin		Flaming time	Glowing time	Dripping particles	Cotton ignition
Grade	M. I.	sec	sec	n	n
PE 203	8	7	7	5	0
205	3	13	16	4	0
170	1	19	43	2	0
173	0.3	7	79	0	0

PE ; 100 PHR  
DBDE ; 22.5  
Dechloran ; 50.0  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 32.5

5 に示す。

n-d/V-0 は、デクロランプラスを75部添加する事により可能である。しかしその他の添加剤を用いた場合は V-2 又はこれ以下になる。O. I. 値もこれらのものを添加する事により極端に低下する。デクロランプラスの場合には、添加量を増加する事により O. I. 値を高める事が出来るが、他の添加剤では O. I. 値の上昇はわずかである。

上述の系で、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、デクロランプラスの量的変化及び第4成分を添加して検討を行った。結果を Table 9 に示す。

デクロランプラスの量は50部以下で行ったが、この系では n-d/V-0 は達成出来ない。

#### (2) 滴下性に及ぼす M. I. の影響

滴下性と樹脂の M. I. との関係を調べた。配合は Table 9 の No. 6 配合にて行った。結果を Table 10 に示す。

PE の M. I. が小さい程、滴下を抑える傾向にある事が分かる。M. I. =0.3 の場合には、滴下はおこらない。

しかし残じんが大きくなるという別の問題が発生する。

我々は最も易燃性樹脂の一つである PE に最も高度の難燃である非滴下性の V-0 を付与する事を目標に検討を行ったのが、これらの配合では、非滴下性 V-0 で要求される全ての性質を付与する事は、極めて難しい事がわかった。特に滴下性と残じん性とは相関があり、両立させる事は極めて困難である。最後に代表的な PE 及び EVA に No. 6 配合を行った結果を Table 11 に示す。

## 5. ま と め

PE の難燃化、特に高度の難燃性である UL-94/V-0 (非滴下性) が得られる配合を目標に検討を進めてきたが、以下にその結果を要約する。

i) 多くの有機ハロゲン系化合物は、耐候性、熱安定性及び樹脂との相溶性に欠けるが、今回使用したものの内、フタルイミド系、フェノキシエタン系、シクロアルカン系のものでは、これらの欠点はみられなかった。

ii) 有機ハロゲン系化合物は、少量の添加で高い酸素指数を示す。しかし10部程度の添加で飽和値となる。

iii) 臭素系難燃剤では V-0 配合が可能であるが、塩素系では V-0 は出来ない。

iv) 三酸化アンチモンとの相乗効果は原子数比1/3で酸素指数の極大を示すが、少量の添加で効果はみられる。

v) 樹脂のメルトインデックスは、滴下性に影響を与える。

## 文 献

- 1) I. Sobolev & E. A. Woycheshin; *J. Fire and Flamability/Fire Retardant Chemistry*, 1, 13, (Feb. 1974).

Table 11 General properties of PE and EVA treated with flame retardants

Resine	Vinyl Acetate (%)	T. S (kg/cm <sup>2</sup> )	E (%)	M. I. (g/10 min)	O. I.	UL-94/V
PE 202	0	94	70	24.0	27.6	V-2~V-0
203	0	100	85	8.3	26.8	V-0
UE 536	6	74	315	8.8	28.3	V-0
515F	5.5	89	480	2.9	28.3	V-0
541	10	79	525	9.8	29.0	V-0
540	10	95	540	3.6	29.0	V-0
625	15	79	625	14.8	30.3	V-0
3151	15	117	675	3.4	29.1	V-0
630	15	126	650	1.8	29.1	V-0
633	20	70	645	22.0	31.1	V-2~V-0
631	20	132	695	1.8	29.5	V-0
627	20	143	675	0.9	28.9	n-d V-0

- 2) 谷口; ポリマーの友, 19〔6〕, 378 (1979).  
3) 桜井, 梅田, 中本; スペシャルティケミカルズ, 6  
〔8〕, 1 (1982).  
4) Sharon K. Brauman & Archibald S. Brolly, *J. Fire Retardant Chemistry*, 3, 66 (1976).