表面改質 MWCNT 配合による EVA ナノコンポジットの難燃性向上に関する研究

(第 27 巻第 5 号掲載)

狩野 真貴子^{*1}・近藤 寛朗^{*1}・大武 義人^{*1}

近年、化学物質の安全性が問われ、高分子材料のノンハロゲン化の要求が高まっている。その中でも、エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) は耐候性や電気特性などに優れているため、ポリ塩化ビニル (PVC) からの代替が進められている。しかし、PVC の特性のひとつである難燃性を EVA に付与するためには難燃剤の添加が必須である。難燃剤の中でも水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) は環境安全性に優れているが、難燃剤としての効果を十分に発揮するためには、ポリマーの物性低下を伴う程の多量配合を要する。そこで、フィラーの一種である多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を添加することで、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ との相乗効果により物性低下を抑制し、EVA の難燃性を向上させた報告ある¹⁾が十分な効果を得られていない。また、MWCNT 単体では凝集構造を形成することが懸念されており、ポリマーの混練にはいかに微分散させるかが課題であった。我々は、オゾン水の極めて高い酸化力²⁾に着目し、MWCNT の表面改質を試み、EVA と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に添加することによる EVA の機械的特性や難燃性に与える影響について検討した。以降、得られた結果をまとめる。

オゾン水処理前後の水中における MWCNT の挙動を比較した結果、オゾン水処理前は、MWCNT が水中で浮遊したのに対し、オゾン水処理後は、MWCNT が懸濁状態を呈していた。この結果からオゾン水処理により MWCNT 表面の構造変化が予想されたため、ラマン分光法および XPS 測定により MWCNT のキャラクタゼーションを行い、オゾン水処理により MWCNT 表面に OH 基が修飾されたことを確認した。次に、EVA および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に添加した際の表面改質 MWCNT の挙動について示す。まず、試料作製時の成形時間 (混練時間) が顕著に短縮されたことから、MWCNT の表面濡れ性が向上したことが示唆された。そこで、動的粘弾性測定を行い、ポリマー-フィラー間の相互作用評価方法のひとつである Ziegler 法により、相互作用の大きさ (α) を算出した結果、未処理 MWCNT

配合では $\alpha = 3.3$ であるのに対し、表面改質 MWCNT 配合では $\alpha = 4.9$ とより高い値を示し、表面改質により EVA-MWCNT 間の相互作用が大きくなった。これは EVA 中の酢酸ビニルと表面改質によって MWCNT 表面に修飾された OH 基との間に生じた水素結合によるもので、EVA-表面改質 MWCNT 間で十分な親和性を発現したと推察される。また、体積抵抗率測定から、オゾン水による表面改質による EVA 中における MWCNT の分散性向上を確認し、その結果、引張試験では MWCNT が本来有する補強効果を大きく発揮する結果が得られた。難燃性評価のための燃焼試験では、MWCNT の表面改質による EVA の難燃性向上を確認した。難燃性向上のメカニズムを明らかにするため、熱重量測定 (TG) を行った結果、表面改質 MWCNT 配合による EVA の熱酸化安定性の向上が示された。さらに、燃焼試験後に得られる炭化残渣の外観比較において、未処理 MWCNT 配合では表面に大きなクラックを生じていた一方、表面改質 MWCNT 配合では表面構造の欠陥は見られなかった。また、FE-SEM により炭化残渣内部の微細構造観察では、表面改質することで MWCNT が炭化残渣の骨格となり緻密な残渣を形成したことが明らかとなった。

以上の結果より、オゾン水による表面改質 MWCNT を配合した EVA は、熱酸化安定性が向上し、試料表面から内部への輻射熱の伝熱や気相への分解ガスの拡散を遮断する強固で緻密な炭化層を形成し、燃焼を物理的に停止させることで更なる難燃化に成功した。

参考文献

- 1) Ye, L., Wu, Q. and Qu, B.: *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 751 (2009)
- 2) 三輪怜史, 菊地貴子, 大武義人, 田中敬二: 日本ゴム協会誌, **83**, 324 (2010)

^{*1} (一般財団法人)化学物質評価研究機構

* Kano, Makiko

* Kondo, Hiroaki

* Ohtake, Yoshito