

〈特別研究課題〉 高分子材料の構造制御による
住宅火災の根絶
助成研究者 中部大学 武田 邦彦



高分子材料の構造制御による住宅火災の根絶

武田 邦彦
(中部大学)

Eradication of house fire due to structural control of the polymeric material

Kunihiko TAKEDA
(Chubu University)

Abstract :

Combustion inhibition studies started around 200 years before. The technique of flame retardancy was very simple, in which phosphorus, boron and sulfur were blended with fiber as proposed. However, still now in flame retardancy techniques, nonflammable materials (flame retardants) such as halogen compounds, phosphorus compounds and magnesium hydroxide are blended with flammable materials. However, there are many problems to blend these flame retardants such as emit toxic gases and acidic fumes, chemical sensitivity and eutrophication, and material properties. The reason why we are making a composite material is due to the fact that it is difficult to improve the flammability of all the polymeric materials because they have been considered to be inherently flammable. On the other hand, candle has to have a wick to keep continuous burning and does not cause fire, and during lighting the liquid or molten paraffin increases the surface area, diffuse to the wick thereby continues to burn, but otherwise burning does not occur. However, paraffin of a candle is expected to burn without a wick if it is continuously heated for a long time as primary decomposition or volatile molecules of low molecular weight are generated. Phenomenon of burning candles inspired us and led us to an idea there may be also some polymeric materials that are inherently nonflammable. In this study, it is explored that polymeric materials are flammable only for specific structures and under certain conditions. Combustion can be inhibited by actively

changing the polymer matrix structure. The change in the polymer matrix structure may be affected by the molecular weight and the structure on the surface. The effect of molecular weight variation and formation of different structure on the surface of melted polymer during combustion is investigated for controlling the flammability.

1. はじめに

プラスチックや繊維などの合成高分子材料は一般的に「可燃性物質」に分類され、高分子材料製品は我々の生活に広く普及しており、それが原因とする火災事故の危険性が懸念されている。また、家屋等を建築する場合にも火災への懸念からその使用に制限が付けられる。申請者らは平成19年から23年度の5年間にわたる基礎的研究と応用材料研究によって高分子の燃焼の新しい知見(マトリックス構造と燃焼性)を得て^{1), 2)}「微量の触媒を添加することによって高分子のマトリックス構造を変化させ不燃性の高分子材料を合成する」³⁾ことに成功した。この結果は複数の海外学会⁴⁾、論文に発表し、共同研究者の博士論文として認められ、引き続き研究を継続することになった。

これまで可燃性であった高分子材料が不燃性になると、住宅火災を根絶することが可能となる。火元となっていた電化製品に使用されるプラスチック材料をはじめ、住宅建材自体の不燃化が実現する。それだけではなく、これまで不燃高分子材料は、多量の添加剤添加によるコンポジット材料であった為利用用途が制限されてきたが、微量の添加剤で高分子材料が不燃化できると、これまで使用できなかった分野での用途が期待できる。例えば、高層ビルの上層階の建設材、エレベーターの材料などに使用が可能となり、軽量化できるため、エネルギー、コストを削減できる。更には、今後使用が期待される大容量通信機器の基板への使用も期待できる⁵⁾。

すでにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートにおいて不燃性マトリックスの構造解析を終えている。これらについて、1)さらに有効な触媒の探索、2)実用的な強度などの特性を有する材料塑性などの決定を行う。またポリスチレン、ポリアミドなどの基礎研究が進んでおり、これらのプラスチック材料及びポリエステル系の繊維などに対象を拡大する。

不燃性有機物のマトリックス構造について、合成面では200°C付近で分解する構造物を不燃性分子量鎖の両末端に付加した高分子をモデル的に合成し成型時および使用時の熱分解および強度、剛性、衝撃強度などの性能との関係を調べる。また、より効果的に不燃性高分子鎖に導く複数の触媒を発見するために研究対象の高分子に主として金属酸化物の微粒子を添加し、熱分解挙動^{6), 7)}と不燃性について、コーンカルロリメーター⁸⁾⁻¹¹⁾およびマルチカルロリメーターで実験する。解析面では主として名古屋大学との共同研究で不燃性分子鎖の熱分解挙動、運動性など調べ、不燃性挙動の論理的な解説を試みた。

2. 実験に使用した材料と実験方法

2.1. 対象試料

本研究ではPC(ポリカーボネート)を主体に研究を行ったが、具体的には住化スタイルンポリカーボネート製のカリバー200-3、重量平均分子量(以下Mw) 36000、カリバー200-20、Mw 23000、カリバー200-80、Mw 17000、SD2000W、Mw 15000、Mw 14400と日本GEプラスチック製のLEXAN 121R、Mw 25000の6種類を用いた。本研究ではPCの他にPE(ポリエチレン)、PP(ポリプロ

ロピレン), PS(ポリスチレン)を用いた。PEは東ソー製のニポロンハード4010, Mw 76000, 数平均分子量(以下Mn)11000とAldrich社製のMw 35000, Mn 11000の2種類を用いた。またPPではAldrich製のMw 190000, Mn 50000とMw 14000, Mn 37000の2種類を用いた。PSでは東ソー製のMw 189000, Mn 181000とMw 37200, Mn 36900とMw 9490, Mn 9300の3種類を用いた。

2.2. 添加剤

本研究では、無機化合物にハロゲン系のFiremaster2100とDE83-Rの2種類、リン系のTPPとCR741の2種類、金属酸化物に酸化亜鉛、強酸触媒にはPPFBSとPPFBLiの2種類、塩化物にはKClとNH₄Clの2種類、有機化合物には1,6-ヘキサンジオール、アスコルビン酸、ペンタエリトリトール、クエン酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、テレフタル酸、トリメリット酸、2,4-ジアミノトルエンの9種類を用いた。

なお、報告紙面の関係から実験装置および方法(プラスチックの成形、熱分解実験、燃焼実験、分子量測定など)は定法に従ったのですべて割愛する。

3. 分子量と燃焼性に関する実験および考察

3.1. PEの燃焼実験結果と考察

重量平均分子量76000と35000の分子量の異なるPEの垂直燃焼実験を行った。Figure3-1の上図にMw 76000、下図にMw 35000の垂直燃焼実験中の燃焼状態を示す。

Mw 76000のPEは着火後試験片の下部に青白い小さな炎が見られ、徐々に炎が拡大していき、試験片に近い部分の炎は青白いが、熱によって溶融し、水滴のように落下する溶融物の周りは、黄色の炎が見られた。溶融物の周りを覆うように炎が拡大していたため、試験片の下方を中心に燃焼が継続し、全焼した。それに対して、Mw 35000のPEはバーナーによる接炎を継続したが、全く着火することなく、水滴のように溶融するのみだった。水滴のように垂れ続けていた溶融物にも着火することは無く、クランプ部まで溶融し続けた。着火時間と燃焼時間をFigure3-2に示す。

Mw 76000のPEは、9秒で着火し、激しく燃焼して122秒で全焼したのに対して、Mw 35000のPEは、140秒間接炎を継続したが、全く着火せず溶融し続け、すべてドリップした。発熱速度、総発熱量と残渣のグラフをFigure3-3に示す。

黒線はMw 76000のPE、灰色の線はMw 35000のPEを示しており、上図が発熱速度、中図が総発熱量、下図が残渣のグラフを示す。Mw 76000のPEは着火後燃焼が徐々に激しくなり、発熱速度が最大で1000Wに達して、その後試料が燃え尽きる過程で、発熱速度は低下していった。総発熱量は9秒後から徐々に増加し80kJに達した。それに対して、Mw 35000のPEは全く燃焼する事が

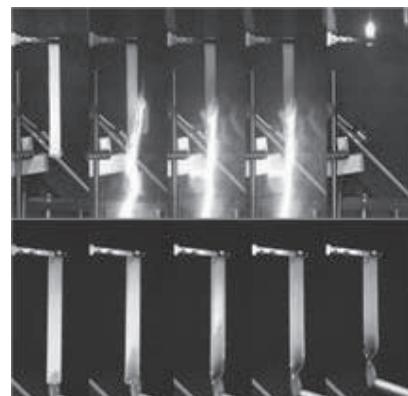


Figure3-1 分子量の異なるPEの燃焼状態
(上 : Mw 76000, 下 : Mw 35000)

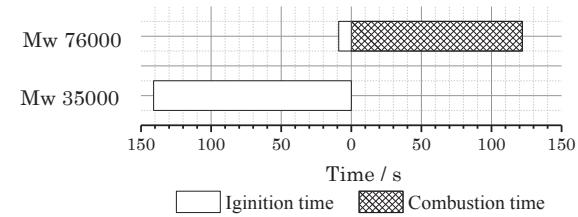


Figure3-2 分子量の異なるPEの着火時間と燃焼時間

なかったため、発熱速度と熱量の観測はされなかつた。残渣を比較してみると激しく燃焼したMw 76000のPEと燃焼せず溶融して垂れ続けたMw 35000のPEはほぼ同じ速度で重量減少がしている事が分かった。

分子量の異なるPEの熱重量測定結果をFigure3-4, 1%重量減少時の温度(以下1wlt), 5%重量減少温度(以下5wlt), 25%重量減少温度(以下25wlt), 50%重量減少温度(以下50wlt)をTable3-1に示す。

黒色はMw 76000のPE, 灰色はMw 35000のPEを示す。Mw 76000のPEは410°C程度, Mw 35000のPEは370°C程度から重量減少が開始し、両試料とともに残渣はほとんど見られなかった。表よりMw 76000のPEは1wltが417°C, 5wltが450°C, 25wltが469°C, 50wltが477°Cであり, Mw 35000のPEは1wltが374°C, 5wltが417°C, 25wltが447°C, 50wltが460°Cであった。この結果から分子量の低いPEの方が重量減少温度は低くなっている事が分かった。

Table3-1 分子量の異なるPEの1%, 5%, 25%, 50% 热重量減少温度

| Mw | 1wlt | 5wlt | 25wlt | 50wlt |
|-------|------|------|-------|-------|
| | [°C] | | | |
| 76000 | 417 | 450 | 469 | 477 |
| 35000 | 374 | 417 | 447 | 460 |

分子量の異なるPEの未加熱の試料(before treatment)と垂直燃焼試験時に溶融し、落下した試料(以下drip)の分子量測定結果をFigure3-5に示す。

上図はMw 76000のPE, 下図はMw 35000のPEであり、黒色はneat, 灰色はdripを示す。Mw 76000のPEはneatが分子量80000程度, dripが分子量4000程度と急激に分子量が低下している事が分かった。それに比べてMw 35000のPEはneatとdripともに分子量が40000程度とほとんど変化していない事が分かった。そのため、分子量の低いPEは熱分解が起こらず、ただ溶融しているだけである事が分かった。

TGAを使用し、任意の温度まで加熱を行った試料の分子量測定結果をFigure3-6に示す。

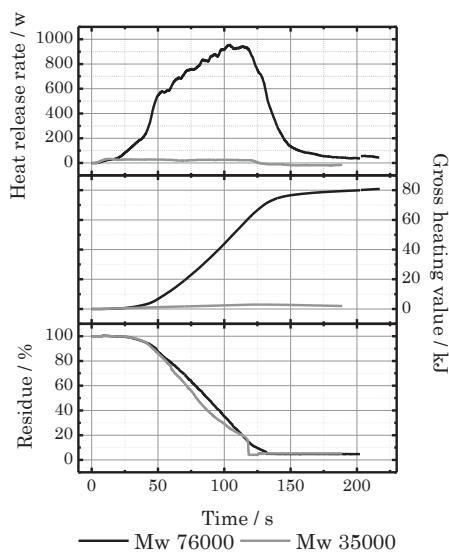


Figure3-3 分子量の異なるPEの着火時間
と燃焼時間

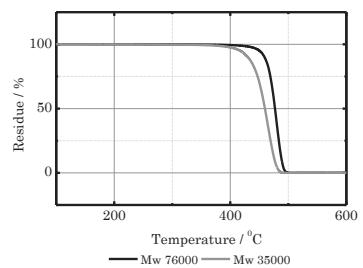


Figure3-4 分子量の異なるPEのTG曲線

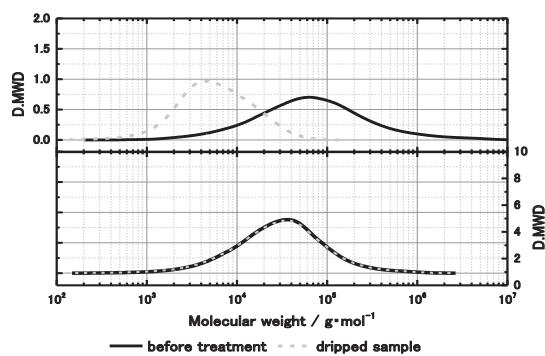


Figure3-5 分子量の異なるPEの未加熱と溶融物の分子量測定結果(上 : Mw 76000, 下 : Mw 35000)

上図はMw 76000のPE、下図はMw 35000のPEであり、黒線はneat、黒一点鎖線は1wlt、濃い灰色線は5wlt、灰色線25wlt、明るい灰色線は50wltを示す。Mw 76000のPEはneatが分子量80000程度、1wltが分子量35000程度、5wltが分子量8000程度、25wltが分子量3000程度、50wltが分子量2500程度であり、Mw 35000のPEはneatが分子量40000程度、1wltが分子量40000程度、5wltが分子量10000程度、25wlt

が分子量3000程度、50wltが分子量2500程度であった。分子量が異なっても分子量の変化の挙動がほぼ同等になっていることが分かった。25wlt、50wltの分子量がほぼ同等になっていた。分子量の異なるPEの重量減少率と分子量変化率の関係をFigure3-7示す。

黒色はMw76000のPE、灰色はMw 35000のPEを示す。Mw 76000のPEの分子量変化率は1wltが60%，5wltが12%，25wltが5%，50wltが4%であり、Mw 35000のPEは1wltが90%，5wltが25%，25wltが9%，50wltが7%であった。分子量が異なっても25wlt～50wltにかけて分子量変化率がほとんど変わっていないかった。分子量の低い試料の方が1wlt、5wlt時の分子量変化率が小さくなっていたことから熱分解の反応速度が遅くなっていることが分かった。

3.2. PPの燃焼実験結果と考察

重量平均分子量190000と14000の分子量の異なるPPの垂直燃焼実験を行った。Figure3-8の上図にMw 190000、下図にMw 14000の垂直燃焼実験中の燃焼状態を示す。

Mw 190000のPPは、バーナーの接炎直後下端に黄色い炎が見られた。試験片の下部が小さく燃焼し始め、燃焼が拡大していき、熱によって溶融し、水滴のように落下する溶融物を取り巻くように炎が上がる同時に試験片を包み込むように炎が拡大し、試料全体を覆うように燃焼していた。最終的にはクランプ部まで全焼した。それに対してMw 14000のPPは、Mw 35000のPEと同様にバーナーによる接炎を継続したが、全く着火することができなく、水滴のように溶融するのみだった。水滴のように垂れ続けていた溶融物にも着火することは無く、クランプ部まで溶融し続けた。横軸に接炎後

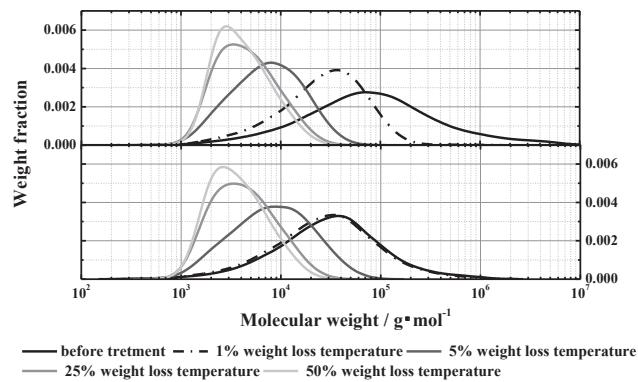


Figure 3-6 任意の温度まで加熱を行った分子量の異なるPEの分子量測定結果(上 : Mw 76000, 下 : Mw 35000)

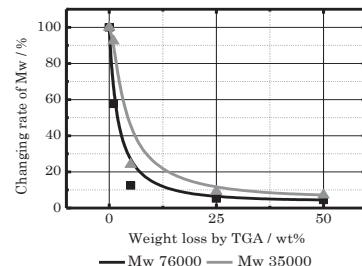


Figure 3-7 分子量の異なるPEの重量減少率と分子量変化率の関係

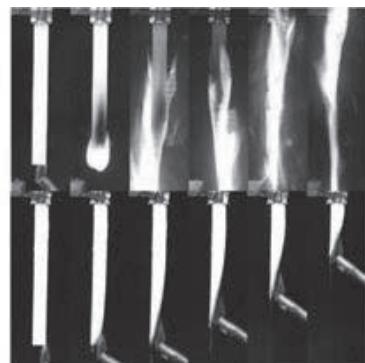


Figure 3-8 分子量の異なるPPの燃焼状態
(上 : Mw 190000, 下 : Mw 14000)

の時間の経過をとり、着火時間と燃焼時間をFigure3-9に示す。

Mw 190000のPPは、5秒で着火し、激しく燃焼して85秒で全焼したのにに対して、Mw 14000のPPは、140秒間接炎を継続したが、全く着火せず溶融し続け、すべてドリップした。発熱速度、総発熱量と残渣のグラフをFigure3-10に示す。

黒線はMw 190000のPP、灰色の線はMw 14000のPPを示しており、上図は発熱速度、中図は総発熱量、下図は残渣を示す。Mw 190000のPPは着火後燃焼が徐々に激しくなり、発熱速度が最大で900Wに達して、その後試料が燃え尽きる過程で発熱速度は低下していく。総発熱量は10秒後から徐々に増加し55kJに達した。それに対して、Mw 14000のPPは全く燃焼する事がなかつたため、発熱速度と熱量の計測はされなかつた。全く燃焼する事がなかつたMw 14000のPPの方がMw 190000のPPに比べて、重量減少の開始は早くなつていて、溶融しきるまでの時間は長くなつていてることが分かつた。

分子量の異なるPPのneatとdripの分子量測定結果をFigure3-11に示す。

上図はMw 190000のPP、下図はMw 14000のPPであり、黒色はneat、灰色はdripを示す。Mw 190000のPPはneatが分子量180000程度、dripが分子量100000程度と分子量が半分まで低下している事が分かつた。それに比べてMw 14000のPPはneatとdripとともに分子量が20000程度とほとんど変化していない事が分かつた。そのため、分子量の低いPPは分子量の低いPEと同様に熱分解が起こらず、ただ溶融しているだけである事が分かつた。TGAを使用し、任意の温度まで加熱を行つた試料の分子量測定結果をFigure3-12に示す。

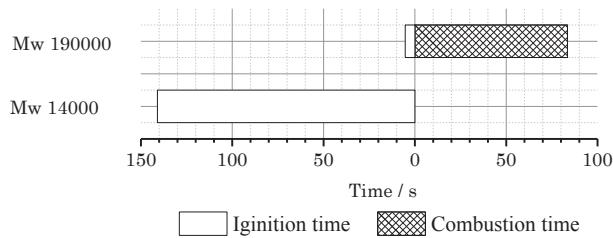


Figure 3-9 分子量の異なるPPの着火時間と燃焼時間

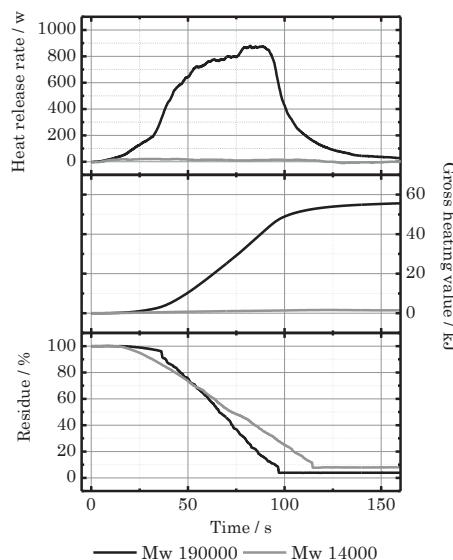


Figure 3-10 分子量の異なるPPの発熱速度、総発熱量、残渣

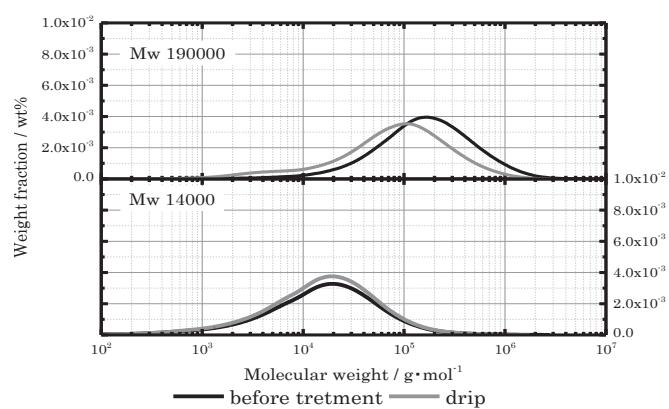


Figure 3-11 分子量の異なるPPの未加熱と溶融物の分子量測定結果(上：Mw 190000、下：Mw 14000)

上図はMw 190000のPP、下図はMw 14000のPPであり、黒線はneat、黒一点鎖線は1wlt、濃い灰色線は5wlt、灰色線25wlt、明るい灰色線は50wltを示す。Mw 190000のPPはneatが分子量180000程度、1wltが分子量150000程度、5wltが分子量20000程度、25wltが分子量8500程度、50wltが分子量3000程度であり、Mw 14000のPPはneatが分子量20000程度、1wltが分子量20000程度、5wltが分子量15000程度、25wltが分子量6000程度、50wltが分子量3000程度であった。分子量が異なっても50wltの分子量がほぼ同等になっている事が分かった。分子量の異なるPPの重量減少率と分子量変化率の関係をFigure3-13に示す。

図の黒色はMw190000のPP、灰色はMw 14000のPPを示す。Mw 190000のPPの分子量変化率は1wltが85%，5wltが12%，25wltが5%，50wltが2%であった。Mw 14000のPPは1wltが100%，5wltが75%，25wltが30%，50wltが15%であった。分子量の低い試料の方が全体的に分子量変化率は小さくなっている事から、熱分解の反応速度が遅くなっている事が分かった。

3.3. PSの燃焼実験結果と考察

重量平均分子量189000、37200と9490の分子量の異なるPSの垂直燃焼実験を行った。Figure3-14の上図にMw 189000、中図にMw 37200、下図にMw 9490の垂直燃焼実験中の燃焼状態を示す。

Mw 189000のPSはバーナー接炎後、試験片の下部に黄色の炎が見られ、試験片の側面を這うように炎が拡大し、溶融物と共に炎が落下したため、消火した。その際の溶融物は塊状になっていた。Mw 37200のPSはバーナー接炎後、試験片下部に小さな黄色の炎が見られ、ほとんど炎は拡大することなく、溶融物と共に炎が落下して消火した。試料の燃焼部分には煤が確認された。

Mw 9490のPSはPE、PPと同様にバーナー接炎後、着火することなく、溶融して垂れ続けるだけで全く燃焼することなかった。

Mw 189000のPSは380°C程度、Mw 37200のPSは360°C程度、Mw 9490のPSは360°C程度から

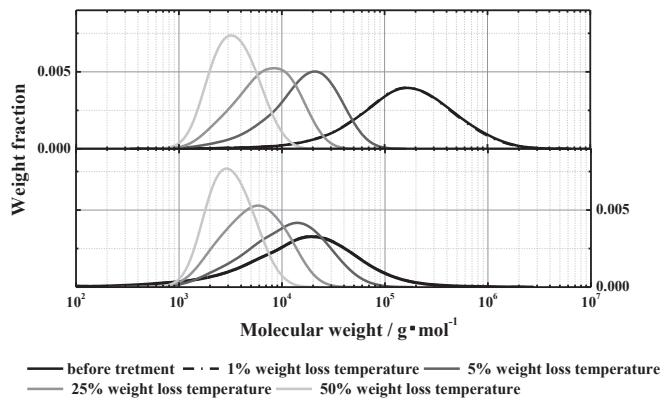


Figure 3-12 任意の温度まで加熱を行った分子量の異なるPPの分子量測定結果(上 : Mw 190000, 下 : Mw 14000)

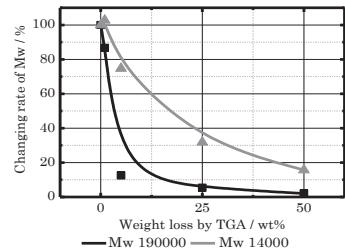


Figure 3-13 分子量の異なるPPの熱重量減少率と分子量変化率の関係

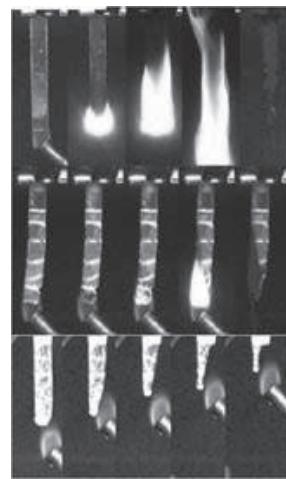


Figure 3-14 分子量の異なるPSの燃焼状態
(上 : Mw 189000, 中 : Mw 37200, 下 : Mw 9490)

重量減少が開始し、全ての試料で残渣はほとんど見られなかった。Mw 189000のPSは1wltが394°C, 5wltが406°C, 25wltが422°C, 50wltが432°Cであり、Mw 37200のPSは1wltが387°C, 5wltが402°C, 25wltが421°C, 50wltが431°C, Mw 9490のPSは1wltが377°C, 5wltが398°C, 25wltが418°C, 50wltが430°Cであった。この結果から分子量の低いPSの重量減少開始温度が低くなっているが、25wltと50wltではほとんど差がない事が分かった。

TGAを使用し、任意の温度まで加熱を行った分子量の異なるPSの分子量測定結果をFigure3-15に示す。

上図はMw 189000のPS、中図はMw 37200のPS、下図はMw 9490のPSであり、黒線はneat、黒一点鎖線は1wlt、濃い灰色線は5wlt、灰色線25wlt、明るい灰色線は50wltを示す。Mw 189000のPSはneatが分子量190000程度、1wltが分子量180000程度、5wltが分子量70000程度、25wltが分子量25000程度、50wltが分子量15000程度であった。Mw 37200のPSはneatが分子量40000程度、1wltが分子量35000程度、5wltが分子量40000程度、25wltが分子量20000程度、50wltが分子量15000程度であった。Mw 9490のPSはneatが9500程度、1wltが9000程度、5wltが9000程度、25wltが9000程度、50wltが9000程度であった。Mw 37200のPSは5wltまで分子量が変化しておらず、Mw 9490のPSは重量減少が進行してもほとんど分子量が変化していない事が分かった。分子量の異なるPSの重量減少率と分子量変化率の関係をFigure3-16に示す。

薄い灰色はMw189000のPS、灰色はMw 37200のPS、黒色はMw 9490のPSを示す。Mw 189000のPSの分子量変化率は1wltが88%, 5wltが37%, 25wltが13%, 50wltが8%であり、Mw 37200のPSは1wltが97%, 5wltが100%, 25wltが52%, 50wltが35%であり、Mw 9490のPSは1wltが98%, 5wltが96%, 25wltが96%, 50wltが96%であった。分子量の低い試料の方が全体的に分子量変化率は小さくなっているため、熱分解の反応速度が遅くなっていることが分かった。

3.4. PCの燃焼実験結果と考察

重量平均分子量23000と14400の分子量の異なるPCの垂直燃焼実験を行った。Figure3-17の上図にMw 23000、下図にMw 14400の垂直燃焼実験中の燃焼状態を示す。

Mw 23000のPCはバーナー接炎後下部に小さな黄色の炎が見られ、炎はほとんど拡大することなく、溶融物とともに炎も落下して消火した。試料の表面には煤が見られた。それに対してMw 14400のPCは、バーナーによる接炎を継続したが、全く着火することがなく、水滴のように溶融

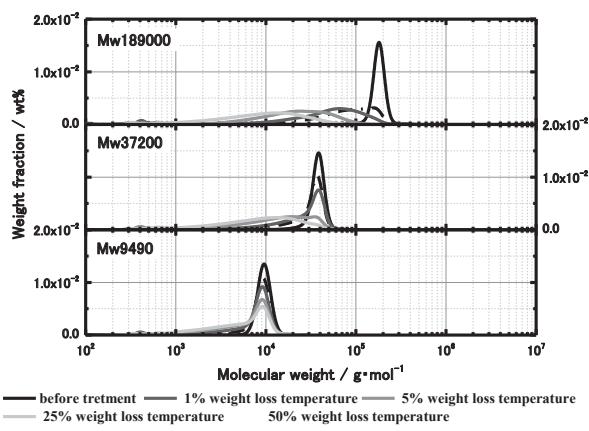


Figure 3-15 任意の温度まで加熱を行った分子量の異なるPSの分子量測定結果(上 : Mw 189000, 中 : Mw 37200, 下 : Mw 9490)

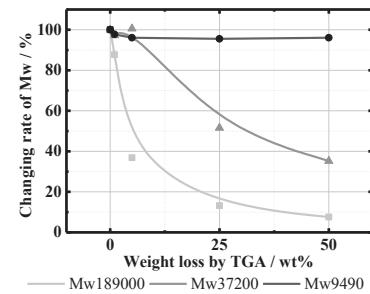


Figure 3-16 分子量の異なるPSの熱重量減少率と分子量変化率の関係

するのみだった。水滴のように垂れ続けていた溶融物にも着火することは無く、クランプ部まで溶融し続けた。横軸に接炎後の時間の経過をとり、着火時間と燃焼時間をFigure3-18に示す。

Mw 36000のPCは1次と2次の総着火時間が15秒、総燃焼時間が23秒であった。Mw 25000のPCは総着火時間が19秒、総燃焼時間が21秒であった。Mw 23000のPCは総着火時間が19秒、総燃焼時間が17秒であった。Mw 17000のPCは総着火時間が18秒、総燃焼時間が5秒であった。

Mw 15000のPCは総着火時間が15秒、総燃焼時間が3秒と分子量が低下していくにつれて燃焼時間が短くなっており、Mw 17000で急激に燃焼時間が短くなっている事が分かった。Mw 14400のPCは250秒間接炎を継続したが、全く着火せず溶融し続け、すべてドリップした。

分子量の異なるPCの熱重量測定結果をFigure3-19、1%, 5%, 25%, 50%重量減少時の温度をTable3-2に示す。

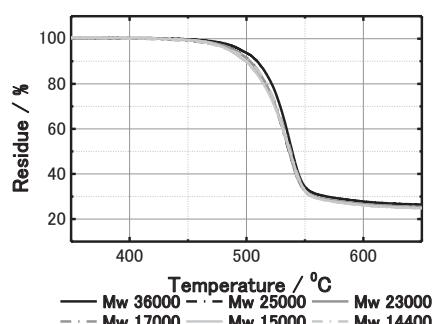


Figure 3-19 分子量の異なるPCのTG曲線



Figure 3-17 分子量の異なるPCの燃焼状態
(上 : Mw 23000, 下 : Mw 14400)

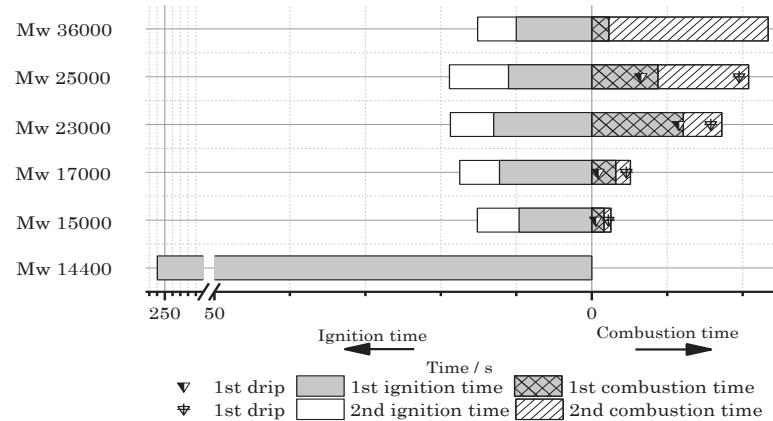


Figure 3-18 分子量の異なるPCの着火時間と燃焼時間

Table 3-2 分子量の異なるPEの1%, 5%, 25%, 50%熱重量減少温度

| Mw | 1wlt | 5wlt | 25wlt | 50wlt |
|-------|------|------|-------|-------|
| | [°C] | | | |
| 36000 | 463 | 492 | 520 | 535 |
| 25000 | 453 | 488 | 520 | 537 |
| 23000 | 459 | 489 | 521 | 536 |
| 17000 | 449 | 487 | 521 | 538 |
| 15000 | 460 | 485 | 520 | 537 |
| 14400 | 453 | 485 | 521 | 537 |

黒色がMw 36000、黒い一点鎖線がMw 25000、灰色がMw 23000、灰色一点鎖線がMw 17000、薄い灰色がMw 15000、薄い灰色一点鎖線がMw 14400を示す。分子量が異なっても曲線にほとんど差は見られず、Mw 25000以下の試料の重量減少開始温度が450°C、Mw 36000の重量減少開始温

度が460°Cと若干Mw 36000の重量減少開始温度が高くなっていた。

未加熱の試料(neat)と垂直燃焼試験時に回収した溶融物(drip)の分子量測定結果をFigure3-20に示す。

上図はMw 23000のPC、下図はMw 14400のPCであり、黒色がneat、灰色がdripを示す。Mw 23000のPCはneatが50000、dripが15000と分子量が大幅に低下しており、Mw 14400のPCはneatが20000、dripが22000と分子量がほとんど変わっていないことが分かった。

TGAにて任意の温度まで加熱を行った試料の分子量測定結果をFigure3-21に示す。

上からMw 36000、Mw 25000、Mw 23000、Mw 17000、Mw 15000、Mw 14400の順に並んでおり、黒線はneat、黒い破線は1wlt、黒い短い破線は5wlt、灰色線10wlt、灰色破線は15wlt、灰色短い破線は25wlt、明るい灰色線は50wltを示す。Mw 17000以上のPCは重量減少が進行するにつれて除々に分子量が低下している事が分かったが、Mw 15000以下のPCは重量減少の初期段階で分子量が増加している事が分かり、増加後は徐々に低下している事が分かった。

重量減少率と分子量変化率のグラフをFigure3-22に示す。

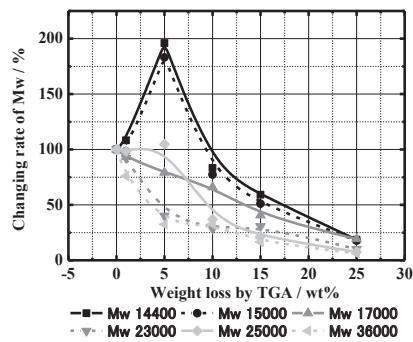


Figure3-22 分子量の異なるPCの重量減少率と分子量変化率の関係

黒色がMw 36000、灰色がMw 25000、紫色がMw 23000、紺色がMw 17000、青色がMw 15000、空色がMw 14400を示す。Mw 25000のPCを除いて分子量高くなるにつれて分子量の減少率が高くなっている。重量減少が進行していくにつれて変化率の幅が狭くなっている。

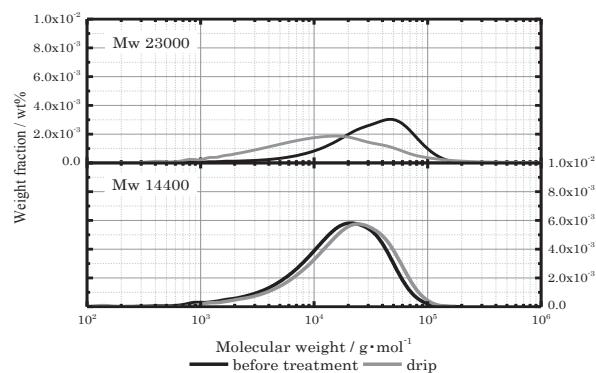


Figure3-20 分子量の異なるPCの未加熱と溶融物の分子量測定結果(上 : Mw 23000, 下 : Mw 14400)

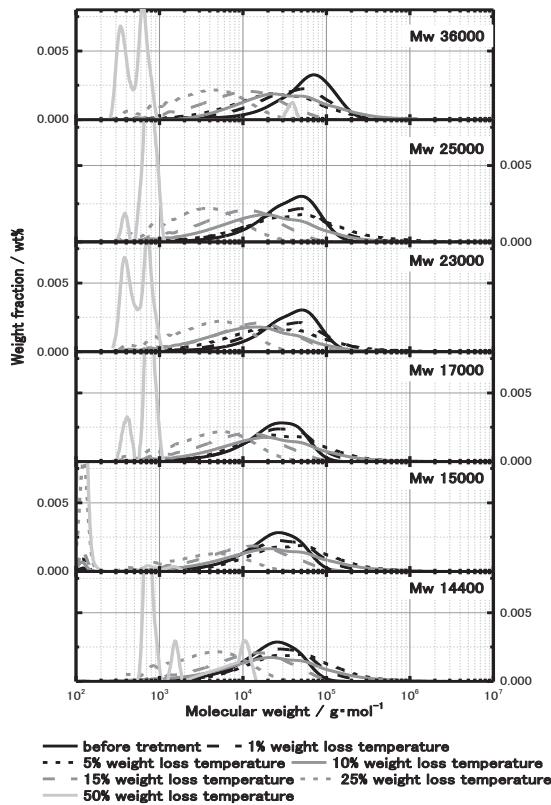


Figure3-21 任意の温度まで加熱を行った分子量の異なるPCの分子量測定結果

3.5. 分子量と燃焼性に関する考察

PEの垂直燃焼時の重量変化に関しては激しく燃焼したMw 76000と全く燃焼しなかったMw 35000で減少の挙動にほとんど違いが見られなかったことから、Mw 76000のPEは一度溶融し、溶融物でさらに分解が起こる事によって燃焼が起こっており、Mw 35000のPEは溶融し垂れていることから同じような減少挙動になっていると考えられる。この考えから激しく燃焼したMw 190000のPPは溶融物と試料の周りで燃焼が起こっており、Mw 14000のPPは溶融し垂れているだけであるため、分子量の高い試料の方が重量減少の傾きが急になっている。

従来のPEの熱分解であれば、ランダムに熱分解が進行するため、分子量が異なる場合でも同じような切断が進行していくと考えられるが、任意の温度に加熱をした試料の分子量測定では分子量が異なっても5wlt, 25wlt, 50wlt時の分子量にほとんど差がないことから相似形に切断されていない事が分かり、熱分解の仕方に違いがあると考えられる。その他には初期の切断開始が遅くなり、切断が進行すると分子量の高い試料と同様の切断をすると考えられる。PPとPSでも同様の結果が得られ、PSにおいては分子量が低下した試料の50wltの分子量よりも元の分子量が低い試料においては全く変化していなかったことから、熱エネルギーが分子の運動エネルギーにも使用されたため、熱分解に必要なエネルギーに達しなかったことから分子量の変化が起らなかったと考えられる。

PCは分子量が異なっても50wlt時の測定では大きな検出ピークが見られず、ベースが安定していないような状態になっていたのは、TGAの50wltとはほぼ熱分解が終了した状態であり、その際には試料大半は炭化物になってしまっているため、炭化物ではなく、揮発せずに内部に残った少量のポリマーが検出されていると考えられる。

分子量が低いPCは揮発の初期段階において分子量が未加熱の試料に比べて2倍程度まで上昇していたことから、末端の官能基同士が反応し、架橋しているためだと考えられる。分子量が低い試料ほど末端の反応速度が速い要因としては、末端の数が多くなっているからである。

徐々に分子量が低下したPCも一度分子量が増加したPCにおいても25wltの分子量にほとんど差がないことから、分子量5000程度になると絡み合いの数が少なくなり、これまで熱エネルギーによる振動によって分子鎖が切断してきたが、自由に動き回る事ができる分子量になったため、切断にはより多くのエネルギーが必要となり、収束したのではないかと考えられる。

水平燃焼実験では分子量の低いPCが最も着火時間が長くなっていた要因としては、末端での架橋反応によって分子量が増加し、燃焼ガスの生成が少なくなったことが考えられる。これは、燃焼ガスの生成量に対する酸素の量が過剰になったため、燃焼に至らなかった事がFigure3-23から分かる。さらに末端同士の反応が弱くなると試料が爆発限界に達し、一気に燃焼するため発熱速度も最も高くなっていると考えられる。これは、末端の反応が少なくなってきたため、熱分解による燃焼ガスの生成量が増加し、燃焼ガスと酸素量のバランスがよくなったからである。

末端の異なる汎用プラスチックとエンジニアリングプラスチックのいずれにおいても垂直燃焼実験においては分子量の低い試料ではUL規格において、V-0であった。燃焼抑制の

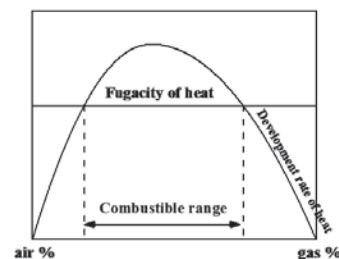


Figure 3-23 热の発生と逃散の関係と燃焼範囲

要因として、汎用プラスチックは熱分解の反応速度が遅くなつたことによつて、燃焼に至る前に試料が溶融し、落下したためであると考えられ、エンジニアリングプラスチックは末端の反応が促進され、反応中の分解生成物が少なくなり、燃焼に至る前に試料が溶融し、落下したためであると考えられる。そのため、いずれの試料も燃焼に至る前に落下した事が燃焼抑制の大きな要因である事が分かつたことから、マトリックス構造の絡み合いの数が大きく影響しているという事が明らかになつた。

全く燃焼する事がなかつた試料は、未加熱の試料と溶融物の分子量が変化していなかつた事から、燃えない分子量同士を成型温度以上、燃焼温度未満で揮発、切斷するような添加剤またはポリマーで接続する事によって機械的特性を維持したまま燃焼しない試料を重合によって作成する事が可能であると考えられる。

水平燃焼実験においては末端での反応が大きく着火時間に影響していることが分かつたため、汎用プラスチックは末端に官能基を有しておらず、燃焼抑制を行うのは困難だが、エンジニアリングプラスチックにおいては末端の反応を促進させ、同時に適度な熱分解を起こさせることで爆発限界への到達をさける事ができれば、本来的に燃焼しない材料を作りだす事が可能であると考えられる。

4. 触媒による燃焼抑制

4.1. 実験結果

電子材料の難燃性評価を行うために、PCに触媒を添加する事によって、分子量を変化させマトリックス構造を変化させる。または、燃焼温度までに表面のマトリックス構造を変化させることに着目して、PCに従来の難燃剤であるハロゲン系添加剤とリン系添加剤と強酸触媒、金属酸化物、塩化物、有機化合物とを添加した際の燃焼性について解析を行つた。分子量と燃焼性の結果より、不燃性の評価試験において、PCは末端の反応を促進させる事によって、反応中は爆発限界に到達せず、燃焼に至らないという事が分かつた。そのため、末端の反応を促進させる添加剤として多官能基を有する有機化合物を用いた。

垂直燃焼試験において、一次燃焼後消火したPC neat, TPPを1wt%, 10wt%添加した試料の表面観察結果をFigure4-1に示す。

低倍率では、PC neatの燃焼表面はフラットであったが、TPPを添加した試料では、燃焼表面に凸凹が激しく、大きな亀裂がみられ

た。高倍率では、PC neatは粒状の炭化物がみられ、TPPを添加した試料でも、同様に粒状の炭化物が見られた。

垂直燃焼試験において、一次燃焼後消火したCR741を1wt%, 10wt%添加した試料の表面観察結果をFigure4-2に示す。

低倍率ではCR741を添加した試料では、燃焼表面に凸凹が激しく、大

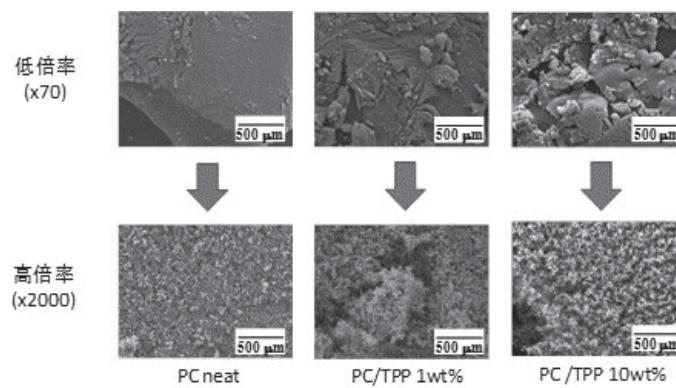


Figure 4-1 TPPを添加した試料の垂直燃焼後の試料表面

きな亀裂がみられた。また、TPPを添加した試料と異なり、炭化物が積層しているように見られ、高倍率ではCR741を添加した試料で、同様に粒状の炭化物が見られた。

垂直燃焼試験において、一次燃焼後消火したZnOを1wt%, 10wt%添加した試料の表面観察結果をFigure4-3に示す。

PCにZnOを1wt%添加した試料は低倍率では残渣表面がneatに比べ凸凹で、高倍率では残渣表面にPC neatと同様に粒状の試料がみられたが、PCにZnOを10wt%添加した試料は低倍率、高倍率ともに残渣表面が滑らかであり、粒状の炭化物は見られなかった。

垂直燃焼試験において、一次燃焼後消火したPPFBSを1wt%添加した試料の表面観察結果をFigure4-4に示す

PCにPPFBSを1wt%添加した試料は低倍率では大きな亀裂は見られなかった。高倍率では表面に粒状の炭化物は見つからず、滑らかなになっていた。

4.2. 考察

ハロゲン系の添加剤を加えた試料は、垂直燃焼実験において1次燃焼と2次燃焼で大きな違いが確認できなかったため、内部構造と表面構造には大きな変化が起こっていないと考えられる。このことから、従来の通り気相でのラジカルトラップによって燃焼抑制していると考えられる。DE83-Rを10wt%添加した試料が3wt%添加した試料より燃焼性が高くなった要因としてはクロム化合物を入れているため、加水分解が起りやすくなり、燃焼性が上がったと考えられる。熱重量測定においてDE83-Rを添加した試料は補正を行った場合、残渣が100%を超えていた。それは、親和性等によって添加剤単体ではすでに揮発している温度でも樹脂と反応して試料内に添加剤が残っている事を示している。

リン系の添加剤を加えた試料は、垂直燃焼実験においてTPPを添加した試料は添加量が増加するにつれて燃焼時間が長くなっている、表面の状態として炭化層は比較的粒状で弱いと推測される。そのため、内部までは炭化が進行しておらず、内部が熱分解するとそこからの分解生成物が可燃物として空気中に放出されるので、燃焼が継続したと考えられる。CR741を添加した試料は添

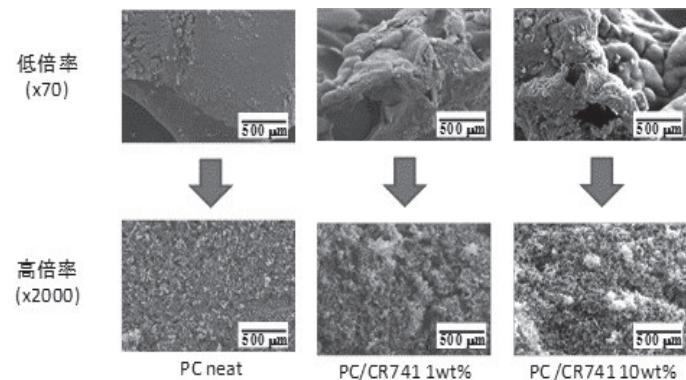


Figure 4-2 CR741を添加した試料の垂直燃焼後の試料表面

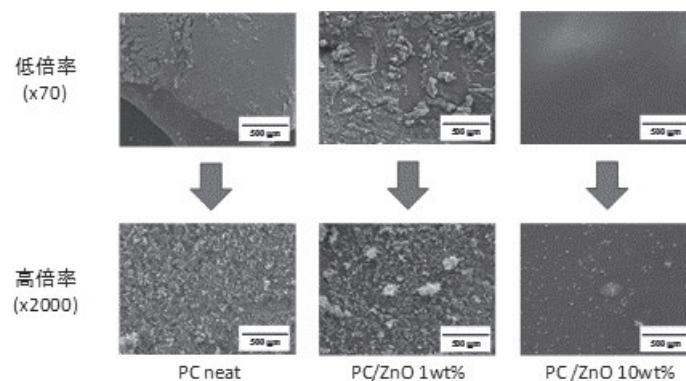


Figure 4-3 ZnOを添加した試料の垂直燃焼後の試料表面

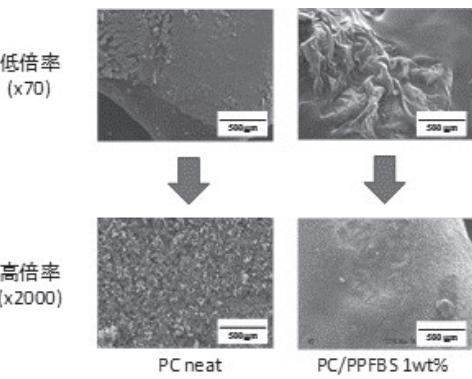


Figure 4-4 PPFBSを添加した試料の垂直燃焼後の試料表面

加量が増加するにつれて着火時間が長くなり、燃焼時間が短くなっている。表面の状態がTPPと同様に炭化層は粒状ではあるが比較的厚く強いと推測される。有機リン化合物をPCに添加した場合の反応は、ベンゼン環に置換しているリン酸エステルが分解するときにPCの分子内の水素と酸素を引き抜き、脱水反応を起こすことによって炭化の進行が促進したと考えられている。水平燃焼実験においてTPPとCR741を添加した試料は添加量が増加するにつれて最大発熱速度が低くなっているのは、炭化物の生成速度が速く、表面に炭化粒子が生成することと炭化まで行かない分解生成物が発生し、それが揮発しないので、熱量が不足することが考えられる。熱重量測定においてTPPを添加した試料は補正を行った場合、残渣が100%を超えていた。それは、親和性等によって添加剤単体ではすでに揮発している温度でも樹脂と反応して試料内に添加剤が残っている事を示している。

東邦ZnOを添加した試料は、垂直燃焼実験において添加量を増加するにつれて燃焼時間が短くなっている。1wt%と少量の添加で表面の炭化も抑制されていると考えられる。熱重量測定においてもneatに比べて全体が左側に大きくシフトしていることから触媒的に作用していると考えられる。分子量測定結果において東邦ZnOを10wt%添加した試料は未加熱の分量がneatの未加熱の分子量に比べて低下していることから、混練または成型時に加水分解が起きたのではないかと考えられる。加水分解によって分子量が低下しており、加熱時の分子量変化率も大きくなっていることから分子間の結合力が弱くなり、垂直燃焼において燃焼が継続する前に溶融物が下に垂れたため、燃焼が抑制されたと考えられる。

超強酸触媒であるPPFBS(ノナフルオロ-1-ブタンスルホン酸カリウム塩)をポリカーボネート(PC)に対して添加したところ、0.1wt%と少量の添加量にも関わらず、燃焼抑制効果が見られた。この添加剤は、室温から成型温度250°C以下では反応せず、燃焼温度400°C程度までに上昇するまでの温度範囲で反応し、燃焼抑制した。また、添加量が0.1wt%と添加量が極めて少量であること、選択的にベンゼン環とイソプロピル基の間で開裂が起こっていることから触媒的な作用を起こしていると考えられる。さらに表面の炭化層が滑らかであったことから炭化が進行していないか、反応の早期に層状に分相したと考えられる。

従来、PCなど燃焼中に炭化物を形成するような高分子材料については、炭化物の量が多いほど燃焼が抑制されるとされてきた。それは、温度を上げる過程でより高温でPCと異なった構造体が生成する場合、生成した構造体は溶融PCのマトリックス中で粒子状に分相するので、生成した粒子の間から内部で分解した分解ガスが噴出し、それが燃焼を継続する。これによって、炭化物の量が増加すると、それに伴って燃焼しない成分が増えるので、炭化物の量が多いほど燃焼が阻害されると考えられる。

しかし、温度を上げる過程でより低温でPCと異なる反応物が形成されるか、もしくは反応の経路が異なってあまり炭化が進行していない構造体が生成することによって、より低温で分相が始まる。これによって溶融高分子中で異なる構造の高分子がPC表面で層状に分相して、不燃性の膜を形成する。

表面の形成された膜は滑らかで亀裂がないので、内部で分解したガスが気相への噴出を防いでいる為、燃焼が抑制されていると考えられ、従来の概念と異なる。

PPFB Liを添加した試料も、垂直燃焼実験において1wt%の少量添加で燃焼時間が短くなった。熱

重量測定結果において少量添加でもneatに比べ全体が左側に大きくシフトしていたことからPPFBLiも触媒的に作用していると考えられる。分子量の変化率がPPFBSを添加する事によって大きくなっているので加水分解が影響していると考えられる。

塩化物であるKClとNH₄Clは垂直燃焼試験において1wt%以上で燃焼抑制効果が得られた。熱重量減少測定においてもneatに比べて全体的に左にシフトしていることからこれらの添加剤は触媒的に作用していると考えられる。分子量の変化率は10wt以上から大きくなっていることから塩による加水分解が要因だと考えられる。水平燃焼実験においてNH₄Clを添加した試料は、試料が膨らみ、スパークに接触する直前で一度着火し、自己消火する試料がいくつかあった。これはアンモニアによって不燃性の分解生成物が生成したために燃焼が止ったと考えられる。

有機化合物を添加した試料は混練時に粘性が低くなり、水のようになってしまふもの、白色の添加剤が黒変するものがあったことから反応性が高い事を示している。垂直燃焼実験ではすべての添加剤において2次燃焼の時間がneatに比べ短くなっていることから内部構造か表面構造に変化が起こったためであると考えられる。少量添加することで燃焼抑制効果を得られたことから触媒的に作用していたことを示している。添加量を増加させることで試料の強度が低下し、燃焼抑制効果が上昇したことから分子量の低下によるものだと考えられる。水平燃焼実験では全ての試料でneatに比べ燃焼前に多量の気泡が発生しており、添加剤によって気泡の大きさが異なっていた。全体的にneatに比べ着火時間が速くなったが、燃焼時間も短くなっていたことから着火前に分解し、揮発する量が増えているためであると考えられる。アスコルビン酸を添加した試料は、neatに比べて気泡の生成が多くなっていたにもかかわらず、着火時間にほとんど差がなかったことから、末端で再結合反応が起こったためであると考えられる。分子量測定結果からクエン酸を添加した試料では分子量の増加傾向は見られなかったが、未加熱の試料の分子量が下がっていたことから、混練時に反応して分子量が低下したのだと考えられる。

電子材料の難燃性評価を行うために、PCに触媒を添加する事によって、マトリックス構造を変化させた際の燃焼性について解析を行った。また、建設材料としての不燃評価を行うために、末端の反応を促進させる添加剤を加え、燃焼性の解析を行った。少量の添加によって燃焼抑制効果の得られた添加剤は、酸化亜鉛、強酸触媒のPPFBSとPPFBLi、塩化物のKClとNH₄Cl、有機化合物でポリオール類の1,6-ヘキサンジオール、アスコルビン酸とペンタエリトリトール、アミン類の2,4-ジアミノトルエンの合計9種類であった。強酸触媒は燃焼温度までに表面のマトリックス構造が変化した事によって、燃焼抑制されたと考えられる。有機化合物は、混練後の試料強度の低下や溶融物が水滴のように落下していた事から、分子量が変化した事によってマトリックス構造が変化し、燃焼抑制に至ったと考えられる。

不燃性評価試験において、アスコルビン酸を添加した試料では、試料に大きな気泡が多数見られたが、着火時間はneatと同程度になっていたことから、末端で再結合反応が起こったと考えられる。今回使用した有機化合物は混練時に反応してしまう物が多数あり、全体的に反応性が高く、着火時間が短くなつたため、反応性の低い化合物を添加することで不燃規格を達成する事が可能であると考えられる。

謝辞

本研究は評価試験を行った中部大学博士特別研究員中島江梨香氏との共同研究によるものであり、ここに感謝の意を示します。また、名古屋大学エコトピア研究所市野良一教授、名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター上野智永助教には多大なるご協力を頂き、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Erika Nakashima, Tomonaga Ueno, Masao Yukumoto and Kunihiko Takeda, "Effect of Molecular weight of Polyethylene on its Flammability", Journal of Applied Polymer Science, No.122, p436-443 (2011).
- 2) 中島江梨香, 伊藤雅俊, 上野智永, 市野良一, 武田邦彦, “ポリエチレンの熱分解と分子量変化が及ぼす燃焼性”, 高分子論文集, Vol. 69, No.11, pp.631-638, (2012).
- 3) 中島江梨香, 上野智永, 行本正雄, 武田邦彦, “触媒による加熱過程における高分子構造制御”, 高分子論文集, Vol. 68, No.7, pp.464-472 (2011).
- 4) Erika Nakashima, Masatoshi Ito, Tomonaga Ueno and Kunihiko Takeda, "Effect of polymer matrix structures on its degradation and flammability", 『7th International Conference on Modification, Degradation and Stabilisation of Polymers』, Prague, Czech Republic, (September 2012).
- 5) 武田邦彦, 中島江梨香, “弱者を救う技術者の社会的責任”, Polyfile Information of Polymer Technology, Vol.47, No.555, pp.50-52 (2010).
- 6) 小澤 丈夫, 吉田 博久, “熱分析”, 講談社 (1992).
- 7) Keatch, Cyril J, "Kotaro Honda-his thermobalance and his achievements." Netsu Sokutei Japan, 17, pp.101-106 (1990).
- 8) V. Babrauskas, "Development of the Cone Calorimeter—a Benchscale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption", Fire Mater, 8, 81-95 (1984)
- 9) C. Hugget, "Estimation of the rate of heat release by means of oxygen consumption", Fire Materials, 4, 61-65 (1980)
- 10) J. Parker, "An Investigation of the Fire Environment in the ASTM E 84 Tunnel Test", NBS Technical Note 945, National Bureau of Standards, Washington, DC, August 1977.
- 11) W.J. Parker, "Calculations of the heat release rate by oxygen consumption for various applications", Journal of Fire and Science, 2, 380-395 (1984).
- 12) K. Kosa, H. Namiki, H. Katsuki, M. Yukumoto, K. Mizuno, T. Ishikawa and K. Takeda, "Effect of Size and Shape of Polymers on Spreading a Fire", Kobunshi Ronbunshu, 63, 4, 225-233 (2006).