

報告番号	甲 第 11174 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 モダクリル繊維およびセルロース系繊維からなる布帛の難燃化に関する研究

氏名 田中 健

論文内容の要旨

本論文は、モダクリル繊維およびセルロース系繊維からなる布帛の難燃化に関して、有害性が懸念される Sb_2O_3 添加に代わる難燃化技術を見出し、難燃機構を明らかにすること、更にはその難燃機構に基づき、産業上利用可能な新たな難燃化技術発掘の足掛かりを得ることを研究の目的とした。

本論文の第1章では、 Sb_2O_3 代替材料の探索をおこない、 MoO_3 をサブミクロンサイズに微粒子することで Sb_2O_3 に匹敵する難燃性能をモダクリル繊維および木綿からなる布帛に付与する技術を見出した。第2章では、第1章で見出した MoO_3 微粒子化による難燃化技術に関して、ポリマーの熱分解生成物分析、燃焼挙動解析、および MoO_3 の反応解析をおこなうことで、その難燃機構を解明した。第3章では、産業上幅広く利用可能な難燃化技術発掘の足掛かりを得ることを目的として、第2章で見出した MoO_3 微粒子化の難燃機構を足掛かりに、1) MoO_3 と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索、2) MoO_3 の難燃化作用を最大限高めるための技術の検討をおこなった。更に、第1章で検証した Sb_2O_3 代替材料の探索に関して、既往の研究とは異なる、熱化学的アプローチによる気相難燃作用を示す材料の探索をおこなった。これらの検討により、新規難燃化技術の方向性を見出した。

まず第1章では、モダクリル繊維の熱分解で生成する HCl と反応して SbCl_3 の沸点に近い温度で金属塩化物ガスを発生することができる金属化合物は、酸化アンチモン代替物質になる可能性があるという仮説の下、塩化物の沸点が SbCl_3 に近い物質で、且つ、毒性や価格等の因子において、商業上取り扱い可能な金属化合物数種を選定した。選んだ物質について実験を行い、 Sb_2O_3 と同様の難燃作用、即ち気相難燃によりモダクリル繊維とセルロース系繊維からなる布帛を難燃化する物質の絞り込みをおこなった。また、その際、金属

化合物の粒子径が難燃性能に及ぼす影響についても併せて検証した。その結果、検討した7種の金属化合物の内、唯一 MoO_3 のみが $0.14\mu\text{m}$ 以下迄微粒子化することで、 Sb_2O_3 に匹敵する難燃性能を示すことを明らかにした。しかしながら、TG-MS を用いたポリマー熱分解生成物分析の結果、微粒子化 MoO_3 含有モダクリル繊維の難燃機構は、 Sb_2O_3 含有繊維のそれとは異なる機構、即ち、金属塩化物ガスが発生することによる気相難燃効果にもとづくものではない可能性が高いことが示唆された。尚、難燃剤やフィラーの粒子サイズがポリマーの難燃性能に影響を及ぼす知見は、既往の研究においても報告されているが、本研究の対象である、モダクリル繊維、ならびにモダクリル繊維と易燃性の木綿からなる布帛の難燃性能への難燃(助)剤の粒子サイズの影響に関して研究された事例は無く、更に、 MoO_3 が唯一、微粒子化により難燃性能が著しく向上することは、本研究において初めて明らかにされた知見である。

続いて第2章では、(微粒子化) MoO_3 含有ポリマーにおける難燃機構を解明するため、1) 微粒子化 MoO_3 含有モダクリル繊維および布帛の熱分解挙動解析、2) 布帛の燃焼挙動解析、3) MoO_3 の反応機構解析をおこない、以下に示す難燃機構が有力であるとの結論に至った。即ち、 MoO_3 は固相でモダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃化に作用するが、その作用は、燃焼の強さ(発熱速度)に寄与する木綿の熱分解よりも低温域で MoO_3 の一部がモダクリルポリマーの(酸化)分解を促進し、布帛の着火を早める一方、自らは還元されて MoO_{3-x} となり、これがポリマーの還元カップリング反応によるポリマーの架橋、炭化を促進する(…反応機構①)、還元された MoO_{3-x} がモダクリルポリマーの熱分解で生成する HCl と反応し MoCl_3 , MoCl_4 , あるいは MoCl_5 となり、これがルイス酸触媒としてモダクリルポリマーの架橋、炭化を促進する(…反応機構②)、あるいは MoO_3 自体がルイス酸触媒として前述と同じ作用をする(…反応機構③)、のいずれかあるいはその組み合わせによる効果と考えられる。また、前述に示した①~③の反応機構により生成したモダクリルポリマー由来の炭化層によって、モダクリル繊維の熱分解よりも高温で起こる木綿の分解とそれに伴う可燃性成分の発生が抑制され、燃焼の継続・燃え広がりに影響する燃焼時の発熱速度を抑えることで高い難燃性能を発現すると考えられる。 MoO_3 の布帛の難燃化に対するこのような作用は、 MoO_3 を微粒子化することでさらに強化される。すなわち、微粒子化によりポリマーと MoO_3 の接触界面積が増え、前述の MoO_3 の反応機構①~③によって反応速度が増大と推定される。第2章の研究で得られた難燃機構は、モダクリル繊維と木綿という2種類の材料を複合化させた試料特有のものではあるが、既往の MoO_3 に関する研究やモダクリル繊維の難燃化に関する研究だけでは説明できない新たな難燃機構であり、モダクリル繊維と木綿繊維からなる複合材料の難燃化手法に関する新たな知見であると考えられる。

続いて第3章では、第2章で得られた MoO_3 微粒子化の難燃機構を参考に、1) MoO_3 と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索、2) MoO_3 の難燃化作用を最大限高めるための技術の検討をおこなった。更に、第1章で検証した Sb_2O_3 代替材料の探索に関して、既往

の研究とは異なる技術アプローチ、具体的には、3) 熱化学的アプローチによる気相難燃作用を示す代替材料の探索をおこなった。

まず、1) MoO_3 と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索に関しては、 MoO_3 の“ルイス酸”および“酸化剤”としての機能に着目し、 MoO_3 と同様の効果あるいはそれ以上の効果が期待できる代替材料の難燃剤としての効果検証をおこなった。その結果、ルイス酸としての機能を期待した WO_3 、酸化剤としての機能を期待した MnO_2 、 CuO 、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 、いずれにおいても MoO_3 に比べ難燃性能は劣る結果となった。

また、2) MoO_3 の難燃化作用を最大限高める技術の検討に関しては、a) 酸化モリブデンの価数制御、b) 造粒による MoO_3 ナノ粒子の創製、に着目し検討をおこなった。その結果、a) の検討に関しては、湿式ビーズミルにより微粒化した MoO_3 を空気中で焼成することで、期待した難燃性能の向上は無かったものの、難燃性能を維持しつつ、特に意匠性が要求される繊維製品分野において本研究技術の商業上適用範囲の限定要因となっていた着色の課題、即ち MoO_3 を湿式微粒化することで灰白色から青色に変色し、それを添加したモダクリル繊維も青味を持つという課題に対して、商業上問題の無いレベル迄着色を抑えられることを見出した。一方、b) の検討に関しては、アスコルビン酸やナトリウムアンモニア溶液中の溶媒和電子を還元剤とした液相還元法により、 Mo 酸化物ナノ粒子を作製することができたが、不純物や価数の低い Mo の存在、あるいは粒子の凝集等の課題が、現時点では十分解決されず、ナノ粒子化が難燃性能に及ぼす効果を見極めるには、これらの課題を解決する作製方法の改良が必要であることが明らかになった。

3) 熱化学的アプローチによる気相難燃作用を示す代替材料の探索に関しては、熱化学安定相の計算結果から Sb_2O_3 のように金属塩化物ガスを生じやすい物質を予測したところ、唯一 GeO_2 のみが、 Sb_2O_3 と同じように 300°C において GeCl_4 (気体) として熱力学的安定相になることを確認した。また、TG-MS による GeO_2 含有モダクリル繊維の熱分解生成ガス分析の結果、脱 HCl が起こる $200\text{-}250^\circ\text{C}$ 付近において塩化ゲルマニウムガスが発生することを明らかにした。しかしながら、ICP-AES を用いた熱分解残渣中のゲルマニウム定量分析より、熱分解時に気相に放出される塩化ゲルマニウムガスの量は、塩化アンチモンに比べて、半分未満であった。次に、 GeO_2 含有モダクリル繊維および木綿からなる試料の難燃性能を ISO15025 燃焼試験および LOI で評価した結果、 GeO_2 含有により難燃性能の向上は見られるものの、 Sb_2O_3 や(微粒化) MoO_3 に比べ、難燃性能が劣る結果となった。

第3章の研究において、 Sb_2O_3 や微粒化 MoO_3 に変わる新たな難燃化技術を見出すことはできなかったが、気相難燃作用を示す代替材料の探索の際適用した、熱化学安定相の計算により金属酸化物の安定相を予測する手法に関しては、ポリマーの熱分解プロセスにおける含有金属酸化物の状態を計算によって予測することができることを示唆しており、難燃剤のスクリーニングや難燃性を向上させるポリマーを設計する際に有効な手法となり得ることを本研究によって明らかにした。