

# 博士論文

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

平成 27 年 7 月

名古屋大学大学院工学研究科

田中 健

## 目次

### 序論

1	高分子材料の燃焼とその制御	1
2	難燃規格と難燃化技術	6
2-1	繊維製品の難燃規格と難燃化技術	8
2-2	モダクリル繊維製品の難燃化技術	10
3	難燃化技術における問題点	11
4	本論文の目的と内容	12

### 第1章 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 代替材料の探索

1.1	緒言	13
1.2	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ 代替金属化合物の粒子径と難燃性の関係	15
1.2.1	実験	15
1.2.2	結果と考察	17
1.3	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ 代替金属化合物含有モダクリル繊維の熱分解挙動	24
1.3.1	実験	24
1.3.2	結果と考察	24
1.4	結言	29

### 第2章 微粒子化 $\text{MoO}_3$ の難燃機構解明

2.1	緒言	30
2.2	微粒子化 $\text{MoO}_3$ 含有モダクリル繊維および布帛の熱分解挙動解析	31
2.2.1	実験	31
2.2.2	結果と考察	34
2.2.3	小括	43
2.3	布帛の燃焼挙動解析	44
2.3.1	実験	45
2.3.2	結果と考察	46
2.3.3	小括	56

2.4	MoO <sub>3</sub> の反応機構解析	56
2.4.1	実験	56
2.4.2	結果と考察	58
2.4.3	小括	66
2.5	結言	66
第3章 新規難燃化技術の検討		
3.1	緒言	68
3.2	MoO <sub>3</sub> と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索	68
3.2.1	候補物質の選定	69
3.2.2	実験	72
3.2.3	結果と考察	73
3.2.4	小括	76
3.3	MoO <sub>3</sub> の難燃化作用を最大限高める技術検討	76
3.3.1	実験	78
3.3.2	結果と考察	80
3.3.3	小括	85
3.4	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	86
3.4.1	実験	86
3.4.2	結果と考察	87
3.4.3	小括	96
3.5	結言	97
総括		
		98
今後の展望		
		101
引用文献		
		102
本論文に関する発表論文および学会発表		
		107
謝辞		
		108

## 序論

### 1 高分子材料の燃焼とその制御

高分子材料は、金属やセラミック等の材料には無い数多くの特徴を持っており、電気電子機器、建築物、自動車、衣服等、様々な用途で利用されている。自動車を例にとると、座席シートや天井張り、ドアトリム、フロントトリム等の内装部材、ワイヤーハーネス部材、エンジン吸音材・制振材等に高分子材料が使われている。また、パソコン等の電子機器においては、本体フレーム以外にも、半導体封止材料や電池部材に高分子材料が使われている。このように高分子材料は今や日常生活において欠くことのできない存在であるが、一般的に炭素、水素元素を主成分としている為、燃え易い性質を持つものが多い。例えば、炭化水素が酸化反応を起こすと、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 及び水 (H<sub>2</sub>O) の生成と同時に、燃焼熱が発生することはよく知られている。高分子材料の燃焼サイクルを Fig. 1 に示す<sup>[1]</sup>。

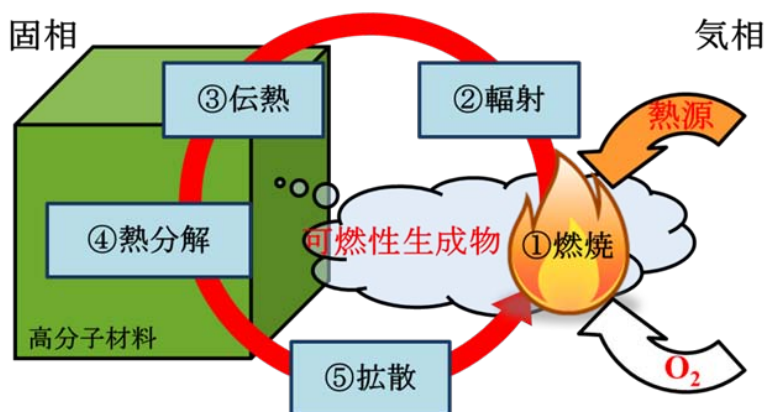


Fig. 1 高分子材料の燃焼サイクル

高分子材料の燃焼は、酸素、熱源の存在下において、以下に示す過程に従って進行する。

- ① 可燃性ガスの燃焼
- ② 燃焼による輻射熱の発生
- ③ 高分子材料中への熱伝導
- ④ 高分子材料の熱分解
- ⑤ 可燃性ガスの材料表面、燃焼場への拡散

高分子化合物（ポリマー）は、加熱されると熱分解を起こして分子量が低下し、可燃性分解ガスを発生する<sup>[2]</sup>。熱と酸素の共存下で可燃性ガスが着火すると、さらに温度を上昇させながら延焼、拡大していく。この燃焼過程において、重要な役割を果たすのが活性基＝ラジカルである。

ラジカルとは、燃焼反応の進行の主体をなす素反応に関与する化学種であり、何らかの過程（起鎖反応）で発生すると、分岐反応によりその数が増加し、連鎖的に反応が進行する（連鎖反応）<sup>[1]</sup>。ラジカルの増大とともに加速した燃焼反応は、可燃性ガスと酸素の消耗に伴うラジカルの停止反応や再結合によるラジカルの減少とともに減速する。この過程を Fig.2 に示す。

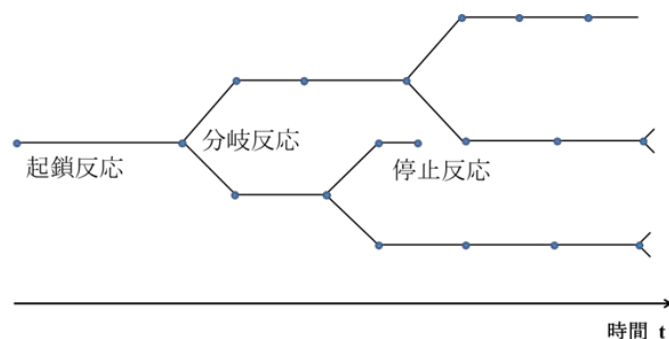
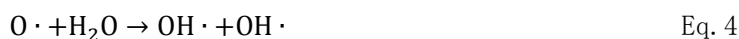
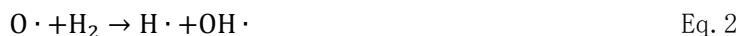
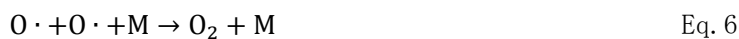


Fig. 2 ラジカルの連鎖反応<sup>[3]</sup>

例として、水素（H<sub>2</sub>）と酸素（O<sub>2</sub>）の燃焼反応における素反応を考える。主な素反応として、



Eq. 1～Eq. 4 の反応が考えられる<sup>[3-5]</sup>。この反応において、H $\cdot$ 、O $\cdot$ 、及び OH $\cdot$  はラジカルである。Eq. 1、Eq. 2、及び Eq. 4 の反応は、ラジカルの数が 1 から 2 に増える為、分岐反応である。ラジカルは次のような停止反応により失活する。



ここで、Mは第三体であり、安定な化学種がその役割を果たす。

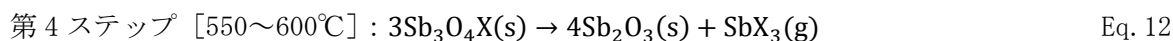
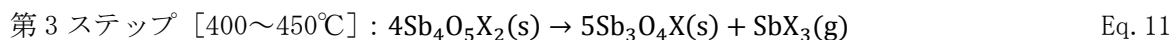
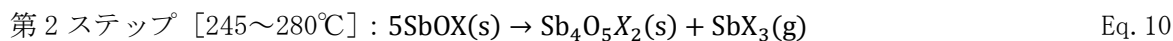
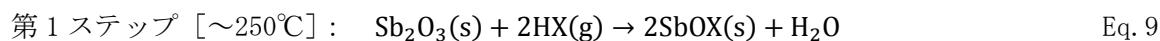
高分子材料の燃焼を制御する、即ち難燃化するということは、Fig.1 に示す燃焼サイクルの内、①～⑤の何れか1つ以上の工程に作用し燃焼サイクルを断ち切る、あるいは弱めることをいい、難燃剤とはそのような作用をする材料のことを指す。代表的な難燃剤と国内における(推定)需要量を Table1 に示す。

Table1 代表的な難燃剤と国内における(推定)需要量(2104年)※

※化学工業日報社調べ

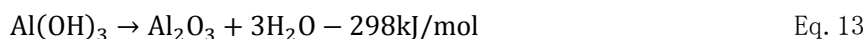
	品目	需要量 [t]
【臭素系】	テトラブロモビスフェノール A (TBBPA)	14,000
	デカブロモジフェニルエーテル (DBDPE)	800
	ヘキサブロモジフェニルエーテル (HBCD)	0
	トリブロモフェノール (TBP)	2,000
	エチレンビステトラブロモフタルイミド	900
	TBBPA ポリカーボネートオリゴマー	2,500
	臭素化ポリスチレン	6,500
	TBBPA エポキシオリゴマー	5,000
	TBBPA ビスジブロモプロピルエーテル	1,500
	エチレンビスペンタブロモジフェニル	6,000
	ペンタブロモベンジルアクリレート	1,100
	ヘキサブロモベンゼン	350
	臭素化芳香族トリアジン	1,200
	臭素化ブタジエンスチレン共重合体	2,000
【リン系】	リン酸エステル系	20,000
	含ハロゲンリン酸エステル系	2,500
	ポリリン酸アンモニウム (APP)	1,000
	APP 以外のイントメッセント系	500
	赤リン系	500
	ホスファフェナントレン系	3,000
	ホスファゼン系	1,500
【塩素系】	塩素化パラフィン	4,000
	パークロロシクロペンタデカン	600
【無機系】	三酸化アンチモン	9,137
	水酸化アルミニウム	42,000
	窒素化グアニジン	5,000
	五酸化アンチモン	700
	水酸化マグネシウム	11,000

一般に、難燃剤は気相系難燃剤と固相系難燃剤に大別される。気相難燃剤は主に Fig. 1 に示す①、②、⑤の工程に作用し、燃焼サイクルを断ち切る働きがある。代表的な気相系難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤や金属水酸化物、窒素含有化合物等が挙げられる。ハロゲン系難燃剤は気相中で燃焼を促進するラジカルを捕捉する働きがあると言われている<sup>[6]</sup>。また、ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモン（以降、 $Sb_2O_3$ と略す）を併用することで、ラジカルを捕捉するだけでなく、不活性ガスが燃焼場への酸素の供給を遮断する為、更にその難燃効果が高まる。Pitts らは、ハロゲン系ポリマー（ハロゲン系難燃剤）の難燃助剤である  $Sb_2O_3$  の難燃機構を以下のように説明している<sup>[7]</sup> (Eq. 9~Eq. 12)。まず、 $Sb_2O_3$  がハロゲン系ポリマー（あるいはハロゲン系難燃剤）の熱分解時に生成するハロゲン化水素と反応しハロゲン化アンチモン、並びにオキシハロゲン化アンチモンを高範囲の温度域で生成、次にこれらが a) ラジカルスカベンジャーとして燃焼反応を促進するラジカルを捕捉する、あるいは b) 不活性ガスであるハロゲン化アンチモンが試料表面を覆い酸素を遮断することで燃焼の継続を断ち切る結果、燃焼反応が抑制され高い難燃性能を発揮する。生成するオキシハロゲン化アンチモンが固相でポリマーの炭化を促進するという説もあるが、ハロゲン系難燃剤と  $Sb_2O_3$  の組み合わせによる難燃効果は、主に気相で難燃性能を発揮することが定説になっている<sup>[8-12]</sup>。



(X は Br や Cl 等のハロゲン元素を示す)

その他、気相系難燃剤の代表である金属水酸化物は、加熱によりポリマーの熱分解温度域で水を生成することで可燃性ガスや酸素を希釈する効果があるだけでなく、金属水酸化物が脱水反応する際、吸熱反応により高分子材料から熱を奪うことで、Fig. 1 に示す③、④の工程にも作用する為、固相系難燃剤としても機能する<sup>[13,14]</sup>。代表的な金属水酸化物として水酸化アルミニウムの脱水反応式を Eq. 13 に示す。水酸化アルミニウムの脱水反応は 250°C 付近で起こる為、250°C 付近に熱分解温度を持つポリマーの難燃剤として適している。水酸化アルミニウムは上記、気相難燃剤および固相難燃剤としての機能を持ち、且つ、安価で人体や環境への悪影響の無いクリーンな難燃剤として、近年、需要が高まっている。



一方、固相系難燃剤としては、リン化合物やリン-窒素含有化合物、硼酸亜鉛やヒドロキシ錫酸亜鉛等の亜鉛化合物、フィラー等の無機化合物が挙げられる。固相系難燃剤は、Fig. 1 に示す燃焼サイクルの③~④に作用する。例えば代表的なリン系難燃剤であるポリリン酸アンモニウムの場合、熱分解によりリン酸基を生成し、系の酸性度を増加させポリマーの炭化を促進すると共に、リン酸縮合反応によりポリリン酸が生成し、更に炭化を促進することで可燃性ガスの生成を抑制、難燃化する<sup>[1]</sup>。

リン-窒素含有化合物系難燃剤はイントメッセント系難燃剤と呼ばれ、リン酸による炭化層形成の際、分解ガスである窒素が炭化層を発泡させることで厚みのある断熱層が形成し、Fig. 1 に示す③伝熱、⑤拡散を抑制すると考えられている<sup>[15]</sup>。硼酸亜鉛やヒドロキシ錫酸亜鉛等の亜鉛化合物は、ハロゲン系ポリマー（主にポリ塩化ビニル）の難燃（助）剤として広く検討されている<sup>[16-20]</sup>。Zn化合物の難燃機構は、Zn化合物がポリマーからハロゲンを引き抜き、塩化亜鉛が生成、これがFig. 3に示すように脱ハロゲン化反応を促進しつつ、ルイス酸として作用し、ポリマーの架橋を促進することで炭化層を形成、可燃性ガスの発生を抑制することによるものと考えられている<sup>[14]</sup>。

高分子材料の燃焼を制御する方法として、難燃剤を添加する方法以外に、ポリマー自体を燃え難い構造に設計する方法がある。ポリマー自体燃え難い構造の代表例としては、上記ポリ塩化ビニルの他、フッ素系樹脂、液晶樹脂、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリフェニルスルホン、芳香族ポリアミド等の耐熱性の高い樹脂が、一般に燃え難い構造をとる場合が多い。難燃剤添加以外の方法で、高分子材料の難燃性を高める技術については、本論文の主旨から外れる為、詳細な説明を省略する。

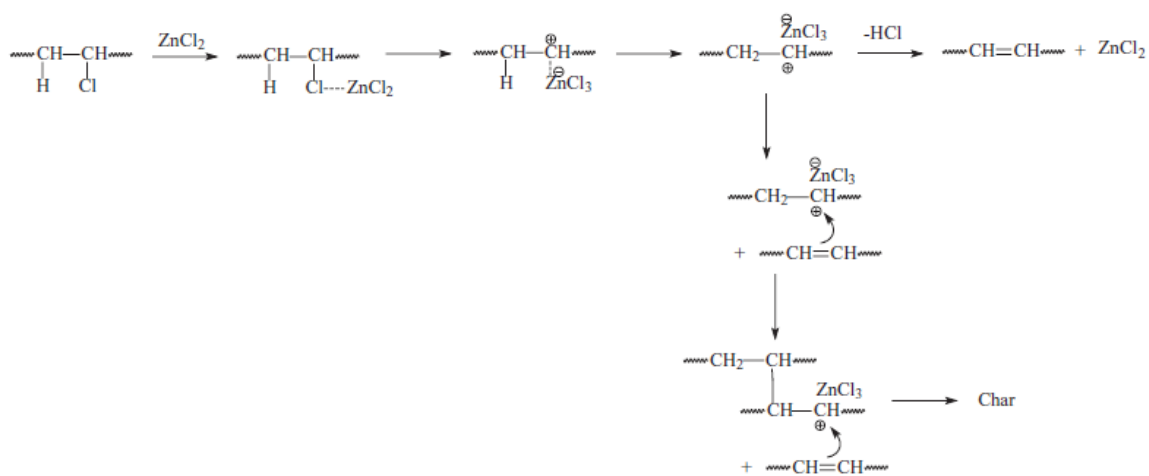


Fig. 3 亜鉛化合物含有ポリ塩化ビニルの難燃機構<sup>[13]</sup>



## 2 難燃規格と難燃化技術

高分子材料の利用用途の拡大と共に、火災事故対策として、工業製品（あるいは部材）への難燃規格適合の義務づけや自主的な規制が行われるようになった。例えば、上述の自動車内装部材においては、FMVSS（Federal Motor Vehicle Safety Standard）No. 302 が代表的な難燃規格である。また、自動車部材の中でも、電気系統や高熱に晒されるエンジン周辺の部材（吸音材や制振材）には、UL-94 の適合が要求される場合が多い。UL 規格は米国保険業者安全試験所（Underwriters Laboratory）が定める主に電化製品の安全性を認証する規格であり、UL-94 規格はプラスチック材料の燃焼試験に関する。難燃性能のレベルに応じて、V-0、V-1、V-2 等のグレードに分けられる。パソコン等の電気・電子機器に使用されるプラスチック部材には UL-94 の V-0 適合が要求される場合が多い。FMVSSNo. 302 や UL94 以外にも各国・用途別に様々な難燃規格がある。航空機には米国連邦航空局（FAA）が定める難燃規格を適用されることがあり、例えば、航空機用資材の難燃基準には FAA Part2 が採用されている。また、建築分野では、国内においては建築基準法に基づき、不燃・準不燃・難燃のランク付けがされている。

一方、工業製品に用いられる高分子部材には難燃規格以外にも要求される品質があり、また、加工性も重要な要素である為、用途に応じて使用されるポリマーの種類や安定剤等の助剤配合等が異なる。ポリマーの種類や配合が変われば、難燃化の方法も変わる為、用途、ポリマー種、助剤の種類・量、成型性に応じた難燃化技術の付与が必要となる。Table2 に主要難燃剤と添加対象樹脂の使用状況を示す。また、Table3 に各用途で用いられる高分子部材の代表的な難燃化技術を示す。

Table2 主要難燃剤と添加対象樹脂の使用状況※

(\*日本難燃剤工業会ホームページデータより)

		熱可塑性プラスチック				熱硬化性プラスチック						その他	
		ABS	PS	PC	PC/ABS	PA	PET	PVC	PS	PU	Epoxy	繊維	木材
臭素系	TBBA	◎									◎		
	DBDPE		○			○	○					○	
	HBCD								◎			○	
	Br化PS					◎	○						
	HBB									○	○		
リン系	TPP	○		○	◎					○			
	TCP							◎		○		○	
	CDP							○		○			
	芳香族リン酸エステル							◎		○	○	○	
	芳香族縮合リン酸エステル	◎	○	◎	◎					○	○	○	
	TCPP									◎			
	ポリリン酸塩類					○					○	○	○
無機系	赤燐			◎	◎	◎	○				◎		
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	◎	◎			◎	◎	◎		○	◎	◎	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					○	○	○			○	○	
	Al(OH) <sub>3</sub>							○			◎		
	Mg(OH) <sub>2</sub>					○	○	○			○	○	

◎現在主として使用

○使用量は多くないが現在も使用

Table3 各用途で用いられる高分子部材の代表的な難燃化技術※

(※富士マーケティング・レポート・CR (平成 23 年 3 月 25 日発行) より)

用途	高分子材料	難燃化技術
半導体封止材、積層板	Epoxy	臭素系難燃剤 (TBBPA 等)、(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
建築用発泡材	PS	臭素系難燃剤、(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
電線被覆材	PVC	リン酸エステル系難燃剤
断熱材、建築資材	PU	リン酸エステル系難燃剤
	PS	臭素系難燃剤、(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
配線コード (被覆材)	PVC	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	PO	Mg(OH) <sub>2</sub>
OA 機器内部材、自動車部材	ABS	臭素系難燃剤、(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	HIPS	臭素系難燃剤、(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	PA	臭素系難燃剤、(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	PBT	臭素系難燃剤
	PC/ABS	リン系難燃剤
	m-PPE	リン系難燃剤
OA 機器ハウジング材	HIPS	臭素系難燃剤、(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	PC/ABS	リン系難燃剤
衣料	Cellulose	リン系難燃剤 (リン酸アンモニウム等)
	Modacrylic	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	PET	リン系難燃剤

## 2-1 繊維製品の難燃規格と難燃化技術

衣料やインテリア、寝装品、産業資材等、我々の生活のあらゆる所で繊維製品が使われており、多くの場合、これら繊維製品にも難燃化が求められる。公共施設や交通機関で使用されるカーテンや椅子張り、カーペット等のインテリア部材や、工場等で火気を扱う特殊作業に使用される衣料、バグフィルター等の熱が発生あるいはこもる部位に用いられる工業用資材等に対してはもとより、近年、一般消費者向けの寝装部材やインテリア製品、衣料に対しても義務あるいは自主的に難燃規格を定めている場合がある。繊維製品に適用される難燃規格としては、例えば、FTMS 191 A-5903 (米国消防服を対象)、16CFR Part1615 (米国子供夜着を対象)、16CFR Part1633 (米国マットレスを対象)、NFPA-701 (米国カーテン類を対象)、BS5852 Part1 (英国椅子張り材 (家庭用) を対象)、ISO15025 (欧州作業服を対象)、NF P 92-503 (仏国建築内装材を対象)、等が挙げられる。このように、繊維製品の難燃規制は多岐に渡っており、それに対応して、多くの難燃繊維が開発されている。Table4 に各種繊維の LOI

(限界酸素指数<sup>\*</sup>)を示す。繊維の難燃化方法としては、繊維化の時点で難燃性を付与する素材難燃と、後加工により難燃化処理をする後加工難燃に大別される。本研究で対象とするモダクリル繊維は素材難燃に属する。後加工難燃の代表例としては、羊毛のザプロ加工がある。これは、羊毛を強酸性条件下、Ti や Zr 錯体で化学処理することで、羊毛の-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基と-COO<sup>-</sup>基に作用し、架橋構造を形成、燃焼時に炭化を促進する技術である<sup>[21]</sup>。また、綿布帛の難燃加工としてプロバン加工やピロバテックス加工がある。両技術共、リン系難燃剤を用いるのが特徴である。

※限界酸素指数…難燃性を測る尺度として用いられる数値で、「JIS K7201 限界酸素指数」で規定。窒素と酸素の混合気体において、物質の燃焼を持続させるのに必要な最少酸素量の容積百分率で表される。(LOI 値が高いほど燃え難い)

Table4 各種繊維の LOI<sup>[21,22]</sup>

分類	繊維名	LOI
不燃性	ガラス繊維	不燃
	アスベスト	不燃
耐熱性	ベクトラン (ポリアクリレート)	27-28
	コーネックス (メタ系アラミド)	29-30
	カイノール (ノボラック)	30-34
	ケルメル (ポリアミドイミド)	32
	PBI (ポリベンズイミダゾール)	41
	ザイロン (ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール)	64
	パイロメックス (部分酸化繊維)	55-62
	ピッチ系炭素繊維	>60
	テフロン繊維	95
	カネカロン (モダクリル)	27-29
	ハイム (難燃ポリエステル)	28-32
	スーパーエクスター (難燃ポリエステル)	30-34
	パイナール (難燃ビニロン)	30-35
	テビロン (塩化ビニル)	35-37
可燃性	羊毛	23.8
	絹	23.6
	木綿	18.4
	レーヨン	18.2
	ナイロン繊維	21.2
	ビニロン	19.0
	ポリエステル (PET) 繊維	20.8
	アクリル繊維	18.0

## 2-2 モダクリル繊維製品の難燃化技術

モダクリル繊維とは、アクリロニトリル 35～85wt%とその他共重合体からなるポリマーで構成される繊維の呼称である<sup>[24]</sup>。アクリル繊維の特徴であるしなやかさや染色性を維持しつつ、例えば塩化ビニルモノマーを共重合することで、難燃性能を付与することができる。現在、製造販売されているモダクリル繊維の多くは、アクリロニトリルと塩化ビニリデンの共重合体からなるポリマーを主成分としており、その比率は重量比で凡そ 1:1 である。塩化ビニリデンモノマーは 1 分子に 2 つの塩素を有している為、同重量比で塩化ビニルモノマーを共重合させるよりも高い難燃性能をモダクリル繊維に付与することができる。更に難燃助剤として  $Sb_2O_3$  を含有させることで難燃性能は高まり、自己消火性だけでなく、木綿やポリエステル繊維等の易燃性繊維と組み合わせても高い難燃性能を保持する為、快適性や着心地と難燃性能が求められる作業服等の衣料用途に広く使われている<sup>[25]</sup>。Fig. 4 に  $Sb_2O_3$  含有モダクリル繊維と木綿の混綿比率と LOI の関係を示す。この図より、木綿を 40～60wt%混紡することで、 $Sb_2O_3$  含有モダクリル繊維単独よりも難燃性能が向上することが判る。 $Sb_2O_3$  含有モダクリル繊維が、易燃性である木綿と混綿しても優れた難燃性能を維持する要因の一つとして、以下の仮説が考えられる。

- 1) 燃焼時、モダクリル繊維の熱分解により生じた HCl が  $Sb_2O_3$  と反応し  $SbCl_3$  ガスを生成、試料表面を覆うことで酸素を遮断する。
- 2) モダクリル繊維よりも高温（300～350℃）で熱分解を起こすセルロース系繊維が<sup>[26]</sup>、酸素不足雰囲気下で熱分解し、炭化層を形成する。
- 3) 形成された炭化層が炎や熱の伝わりを遮断することで、試料の熱分解が抑制される。

前述のように、モダクリル繊維はそれ自体がアクリル繊維の持つ風合いを有しており、更に吸水性や柔らかな風合いを持つ木綿と混紡しても高い難燃性能を維持する等、同じく高い難燃性能を有するアラミド繊維※からなる布帛には無い特徴を有している。更に、一般にモダクリル繊維は湿式紡糸法で製造され、難燃成分である塩素はポリマーに結合されており、難燃助剤である  $Sb_2O_3$  は繊維に練り込みされているので、難燃性能が求められる作業服用用途等で使われているリン系難燃剤で後加工された綿生地よりも繰り返し使用性、即ち、洗濯しても難燃性能が低下しない特徴を有する。

---

※アラミド繊維…芳香族アミド繊維の総称。布帛用途では DuPont 社のケブラーや Nomex が広く用いられる。

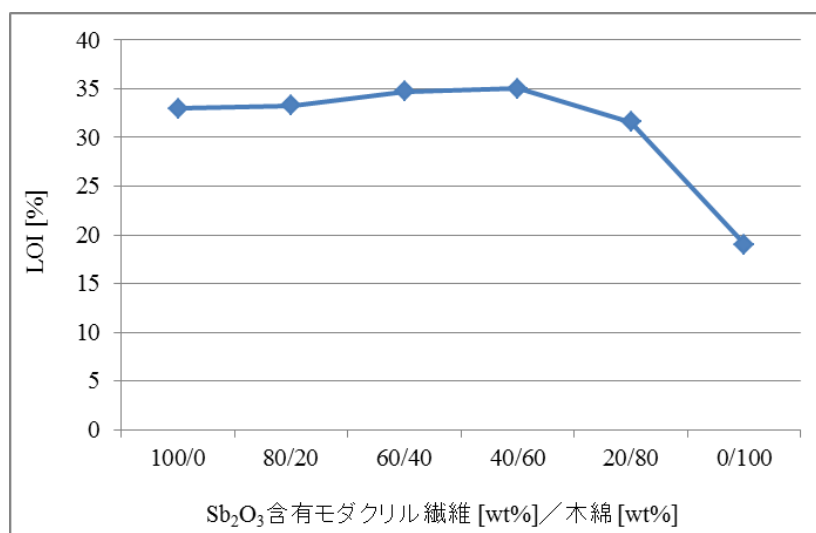


Fig. 4 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有モダクリル繊維と木綿の混綿比率と LOI の関係

### 3 難燃化技術における問題点

近年、環境や人体への安全性に対する意識の高まりと共に、一部の難燃（助）剤の使用を規制する動きが見られるようになった<sup>[2]</sup>。特に、RoHS（特定化学物質制限指令）や WEEE（電気電子機器廃棄物指令）等の環境規制により、電気・電子機器分野においてノンハロ（ハロゲン系難燃剤を不使用）のニーズが高まっている。また、電気・電子機器分野以外においても、例えば、建築用の難燃発泡ポリスチレン等に使用されるヘキサブロモシクロデカン（HBCD）は、POPs（残留性有機物汚染物質）の条約廃絶対象物質の対象に追加されたことを受け、日本国内における製造・輸入が2013年に禁止された。また、HBCDに続きデカブロモジフェニルエーテル（DBDPE）が規制対象候補に挙げられている。DBDPE（通称=デカブロ）は安価で高い難燃性能を有することから、様々な分野の工業製品に使用されているが、POPs条約の対象リストに加えられる可能性が高まっており、既に代替品への置換が検討されている。また、臭素系難燃剤やポリ塩化ビニル樹脂の難燃助剤として優れたパフォーマンスを示す Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関しても、有害性に対する懸念から、一部の分野で使用を制限する動きがある。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の有害性に関しては、国際アンチモン協会（IAOIA）がその使用安全性についてリスク評価をおこなっているが<sup>[27]</sup>、難燃剤使用規制に関するこのような環境下、ハロゲン系難燃剤と Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組み合わせに代わる難燃技術の開発が盛んに行われている。例えば、電線被覆材に関しては、ポリ塩化ビニル樹脂が汎用的に用い

られており、難燃助剤として  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が使用されていたが、前述のような社会動向から、オレフィン系の樹脂に難燃剤として水酸化マグネシウムを多量に添加する技術等が研究されている<sup>[2]</sup>。電気・電子機器の半導体封止材料や積層板に用いられるエポキシ樹脂の難燃化には臭素系難燃剤と  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の組み合わせが広く用いられているが、RoHS や WEEE 規制と共に、代替技術の開発がおこなわれている<sup>[2]</sup>。

繊維製品においても、ハロゲン系難燃剤の使用や  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の使用を制限する動きがある。繊維製品の用途によっては、欧州玩具安全規格 (EN71-part3) や繊維製品の国際的安全基準である Oekotex 規格の適用を義務付けられている。これらの規格は  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の使用を禁止してはいないものの、製品から溶出する Sb 濃度に関する基準が設けられており、実質的に  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の使用を制限している。

こうした流れを受け、モダクリル繊維に関しても、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  に代わる難燃化技術の開発をおこなっているが、現状、有効な代替技術を見出すには到っていない (詳細は第 1 章で述べることにする)。

#### 4 本論文の目的と内容

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する研究に関して、有害性が懸念される  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  代替技術の探索をおこない、 $\text{MoO}_3$  をサブミクロンサイズに微粒子することで  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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  $\text{MoO}_3$  微粒子化による難燃化技術に関して、熱分解生成物分析、燃焼挙動解析、および  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  微粒子化の難燃機構を足掛かりに、1)  $\text{MoO}_3$  と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索、2)  $\text{MoO}_3$  の難燃化作用を最大限高める技術検討をおこなった。更に、第 1 章で検証した  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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代替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。

## 第1章 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替材料の探索

### 1.1 緒言

モダクリル繊維あるいはモダクリル繊維で構成される繊維製品の難燃化研究は古くから行なわれており、難燃助剤である Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の物質に関しても、例えば、代表的な難燃剤である無機系、燐系、窒素系、珪素系等を繊維中に含有させることで、モダクリル繊維の難燃性能が向上することが知られている。松本らは、モダクリル繊維にポリ塩化ビニルの難燃助剤として知られるヒドロキシ錫酸亜鉛を含有させることで、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に匹敵する難燃性能が得られることを報告している<sup>[28]</sup>。また、我らは、モダクリル繊維に燐亜鉛系低融点ガラスを含有させることで、モダクリル繊維で構成される不織布に優れた炭化膜性能を付与できることを報告している<sup>[29]</sup>。また、松本らは、モダクリル繊維に赤リンを含有させることで、木綿と混紡しても LOI が低下せず高い難燃性を保持することを報告している<sup>[30]</sup>。Table1-1 に、各種難燃剤を含有するモダクリル繊維ならびにモダクリル繊維と木綿の混綿試料の LOI を示す。この結果より、モダクリル繊維単独の系に関しては、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同等あるいはそれ以上の LOI を示す物質は幾つか存在するが、易燃性繊維である木綿の混綿試料に関しては、唯一、ヒドロキシ錫酸亜鉛のみが Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 並の LOI 値になり、それ以外の物質は木綿と混綿することで LOI が低下することが判る。また、ヒドロキシ錫酸亜鉛に関しても、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べて添加量や布帛形状、布帛組成によって難燃性能が大きく変わり、例えば、モダクリル繊維と木綿からなる布帛において、木綿の混率を高めると急激に難燃性能が低下する為、実用化する上で適用範囲が限定されるという課題があった。本研究で対象とする“モダクリル繊維とセルロース系繊維で構成される布帛の難燃化”の難しさは、モダクリル繊維を難燃化させることで、複合化された易燃性繊維（本研究では木綿を取り上げた）の難燃化も同時に達成しなければならないところにあり、現状、その課題を達成する難燃技術は見出されていない。

本章では、金属酸化物および金属水酸化物（以降、併せて金属化合物と記載）であって、モダクリル繊維の熱分解時に発生する HCl ガスと反応し塩化物ガスを生成し、その塩化物の沸点が SbCl<sub>3</sub> (bp=220.3℃) に近い物質であれば Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同じ気相難燃性能を発現するという仮説の下、毒性や価格等、商業上の取り扱い性を考慮した上で Table1-2 に示す物質を Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替候補として選定、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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木綿からなる布帛を難燃化する効果について検証をおこなった。また、本検討においては、これまでモダクリル繊維の難燃化に関する研究では検証されていなかった、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評価した。



Table1-1 各種難燃剤を含有するモダクリル繊維ならびにモダクリル繊維と木綿の混綿試料のLOI<sup>[30]</sup>

検討物質	モダクリル繊維単独試料	混綿試料 (モダクリル繊維:木綿=1:1)
—	32.7	24.7
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.0	32.8
ZnSn(OH) <sub>6</sub>	42.8	31.7
赤燐	30.8	30.8
Al(OH) <sub>3</sub>	31.3	25.8
SnO	36.0	27.0
ZnO	34.7	26.3
ポリリン酸アンモニウム	31.8	27.5
ヘキサブロモシクロドデカン	33.8	27.2

Table1-2 本検討で用いた Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 代替候補物質一覧

検討物質	入手先	塩化物の沸点 [°C]*
—	—	—
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	日本精鋳株式会社	220
ZnSn(OH) <sub>6</sub>	水澤化学工業株式会社	114 (SnCl <sub>4</sub> )
H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>	日本化学産業株式会社	114 (SnCl <sub>4</sub> )
MoO <sub>3</sub>	日本無機化学工業	268 (MoCl <sub>5</sub> )
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	株式会社高純度化学研究所	315
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	シーアイ化成株式会社	447
SnO <sub>2</sub>	株式会社高純度化学研究所	114
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	株式会社高純度化学研究所	241

※1 気圧下

## 1.2 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>代替金属化合物の粒子径と難燃性の関係

### 1.2.1 実験

#### 1) モダクリル樹脂の作製

内容量 14L の耐圧重合機を用い、イオン交換水、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）、亜硫酸、連鎖移動剤（2メルカプトエタノール）、触媒（硫酸第一鉄）、開始剤（過硫酸アンモニウム）を仕込み、重合温度 54°C、重合時間 5 時間 40 分で乳化重合をおこなった。重合途中にアクリロニトリル、パラスチレンスルホン酸ナトリウム、塩化ビニリデン、過硫酸アンモニウムを追加した。得られたラテックスを塩化ナトリウム水溶液で塩析凝固し、次いで熱処理、脱水、乾燥することによりモダクリル樹脂を得た。得られた樹脂の分析は、元素分析測定器（(株)ヤナコ製 CHN コーダーMT-5）による N 原子含有量を AN 由来のものとし、重合体中の AN 成分含有量を求めた。また、重合体の平均分子量ならびに分子量分布の測定には、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ、東ソー株式会社製、「HLC-8120-GPC」）を用いた。

#### 2) 粒子径の異なる金属化合物分散液の作製

分散剤（アクリルースチレン共重合体、BASF ジャパン社製、品名「ジョンクリル 611」）を溶解したアセトン溶媒に、金属化合物を添加し、30 分間混合した。次に、粘度調整剤としてアセトンにモダクリル樹脂を溶解した樹脂溶液を混ぜ、更に 30 分間混合することで、金属化合物分散液を得た。次いで、金属化合物分散液を湿式ビーズミル（Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik 社製、「DYNO-MILL RL」）で粉砕することにより粒子径の異なる金属化合物分散液を得た。金属化合物分散液における金属化合物の粒子径測定には、各々の金属化合物分散液をアセトンにより希釈した試料を用いた。各々の試料における金属化合物のメジアン径を、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置（HORIBA 社製、「LA-920」）を用いて測定し、各種金属化合物の平均粒子径とした。このように測定した各種金属化合物分散液における金属化合物の平均粒子径は、紡糸原液中の金属化合物の平均粒子径と同じであり、ハロゲン含有繊維中の金属化合物の平均粒子径と同じであることを確認した。

#### 3) モダクリル繊維の作製

モダクリル樹脂を樹脂濃度が 28%になるようにアセトンに溶解させ樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液に粒子径の異なる金属化合物分散液を添加し、紡糸原液とした。この紡糸原液をノズル孔径 0.08mm 及び孔数 2000 ホールのノズルを用い、38%のアセトン水溶液中へ押し出し、延伸しつつ水洗す

ることで、水洗糸を得た。この水洗糸を 120℃で乾燥し、さらに 150℃で 3 倍に延伸し、180℃で 30 秒間、過飽和水蒸気中熱処理を行ない、繊度 2dtex のハロゲン含有繊維を得た。得られたハロゲン含有繊維に紡績用仕上げ油剤（竹本油脂（株）製）を塗布し、クリンプを付け、長さ 38mm にカットした。

#### 4) 布帛の作製

モダクリル繊維と木綿を 1:1 の質量割合で混綿し、Micro Dust Trash Analyzer（ウスター社製、「MDTA3」）でスライバーを作製した。次に、このスライバーを用いてクイックスピンシステム（ウスター社製、「クイックスピンシステム」）により、20/1 番手のオープンエンド糸を作製した。このオープンエンド糸を用い、1 口編機（16 ゲージ）により、ニット布帛を作製した。得られたニット布帛を難燃性評価用布帛とした。

#### 5) モダクリル繊維中の金属化合物の分散状態観察

EDS (Bruker Corp. 社製、「QUANTAX XFlash5010」) 付属の FE-SEM (Carl Zeiss Inc. 社製、「ULTRA-plus」) を用いてモダクリル繊維断面観察をおこない、繊維中の金属化合物の分散状態および粒子径を測定した。尚、モダクリル繊維断面は、繊維を熱硬化性樹脂で包埋し、ブロードイオンビームミリング法により繊維軸に対し垂直方向に面出しをおこなうことで得た。

#### 6) 難燃性評価

##### 6-1) 布帛燃焼試験による評価

モダクリル繊維および木綿繊維からなる布帛の難燃性の評価は、ISO15025 (Procedure1) 燃焼試験に従い実施した。ISO15025 は防災製品に対する燃焼試験方法の一つであり、例えば防護服に関しては、ISO15025 試験方法で製品の難燃試験を実施した際、ISO11612 難燃規格に準拠することが求められる。ISO11612 難燃規格は Fig. 1-1 に示すように、200×160mm の布帛に対して垂直にガスバーナーを 10 秒間晒した際、布帛が 2 秒以上燃え続けるかどうかで合否が決まる。本研究においては、布帛が燃え続ける時間を難燃性の指標とした。即ち、燃え続ける時間が短い程難燃性が高いと判断した。



Fig. 1-1 ISO15025 燃焼試験の様子 (左;接炎 1 秒後、中;6 秒後、右;9 秒後)

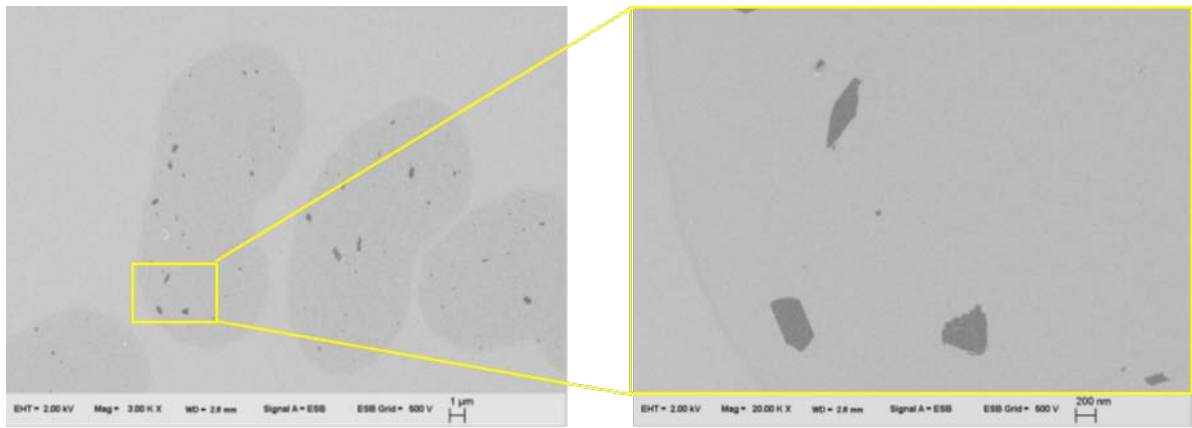
## 6-2) LOI による評価

モダクリル繊維および木綿を所定の割合で混綿した綿を 2g 取り、これを 8 等分して約 6cm のコヨリを 8 本作って酸素指数試験器のホルダーに直立させ、この試料が 5cm 燃え続けるのに必要な最小酸素濃度を測定し、これを LOI 値とした。LOI 値が大きい程燃えにくく、難燃性が高い。

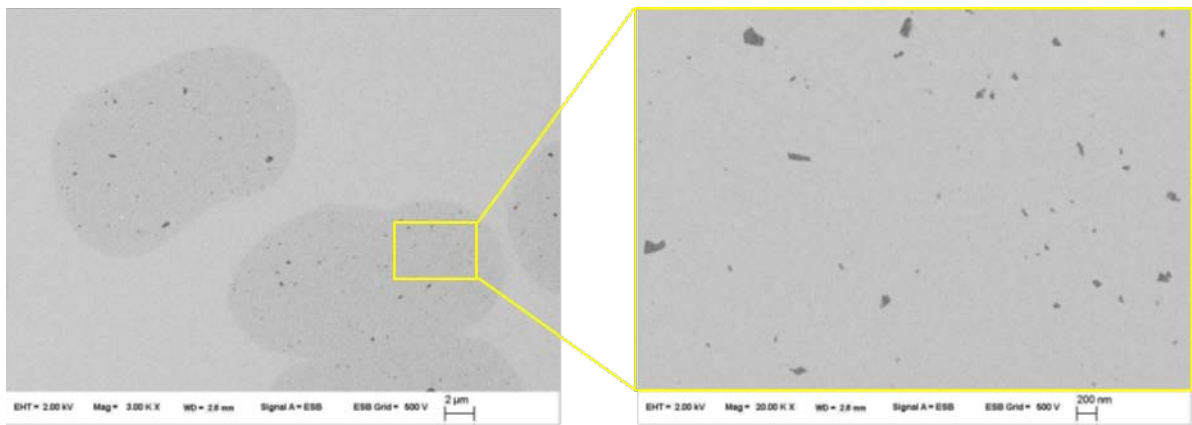
### 1.2.2 結果と考察

#### 1) 金属化合物含有モダクリル繊維断面の SEM 像

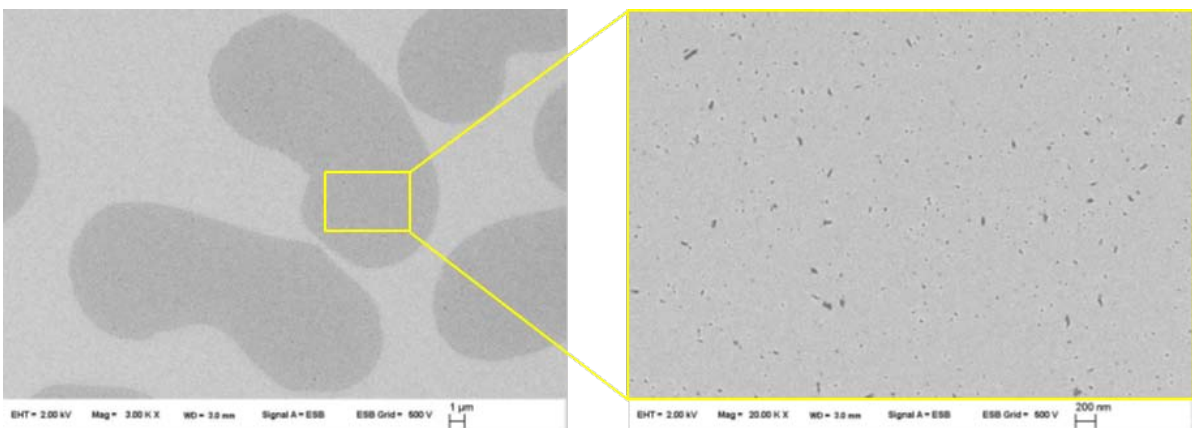
Fig. 1-2 に粒子径の異なる  $\text{MoO}_3$  を 4 質量部含有するモダクリル繊維の断面 SEM 像を示す。Fig. 1-3 に (a)  $\text{SnO}_2$ 、(b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および (c)  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  をそれぞれ 4 質量部含有するモダクリル繊維の断面 SEM 像を示す。また、Fig. 1-4 に  $\text{MoO}_3$  を 4 質量部含有するモダクリル繊維の EDS による断面 SEM 像の元素マッピングを示す。この結果より、各種金属化合物はモダクリル繊維中に凝集することなく分散していることが判る。また、金属化合物種によって多少の違いは見られるものの、モダクリル繊維中に分散している金属化合物の粒子径は、レーザー回折散乱式粒子径分布測定器で測定した金属化合物分散液中の金属化合物のメジアン径に近いサイズであることが明らかになった。



(a) (Magnification x 3000(left), x 20000(right))



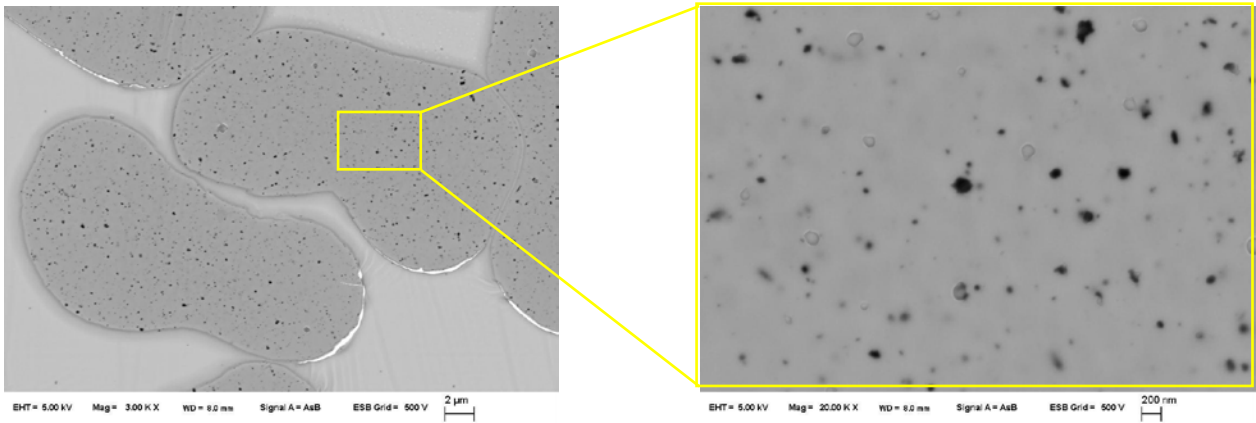
(b) (Magnification x 3000(left), x 20000(right))



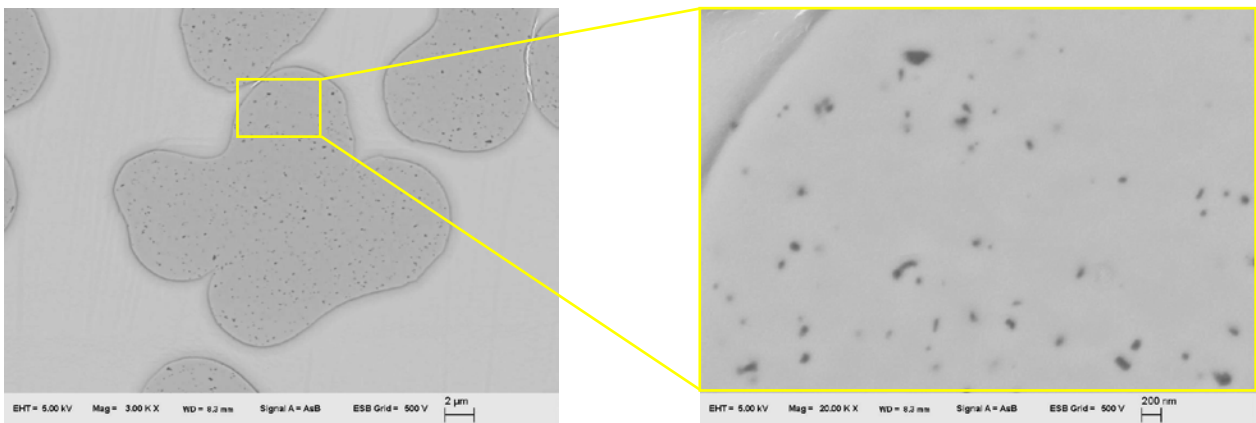
(c) (Magnification x 3000(left), x 20000(right))

Fig. 1-2 粒子径<sup>\*</sup>の異なる MoO<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維の断面写真 (a)0.77μm、(b)0.31μm、(c)0.10μm

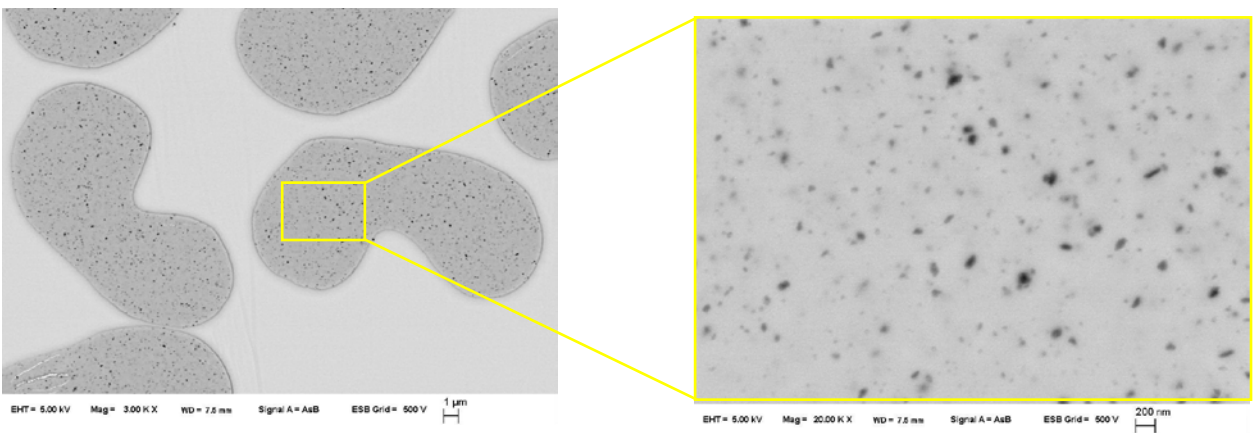
<sup>\*</sup>レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定した MoO<sub>3</sub> 分散液におけるメジアン径



(a) (Magnification x 3000(left), x 20000(right))

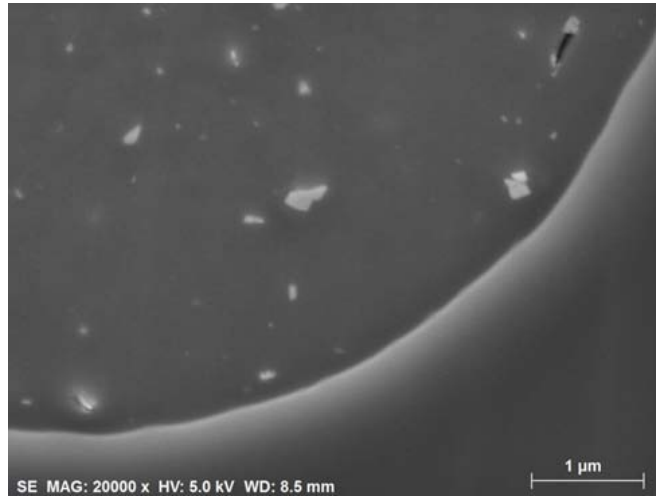


(b) (Magnification x 3000(left), x 20000(right))

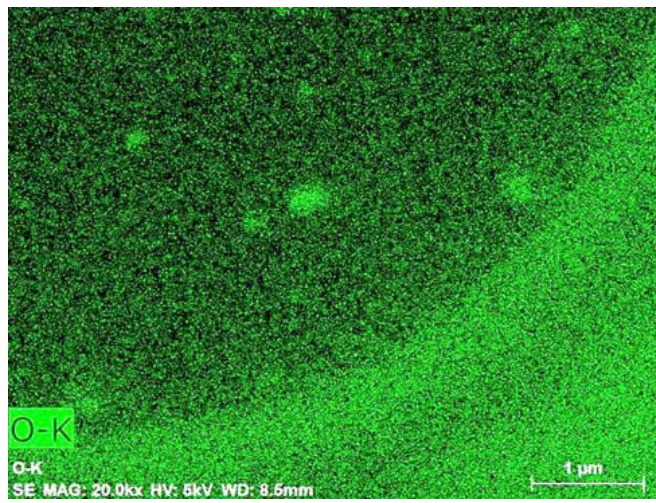


(c) (Magnification x 3000(left), x 20000(right))

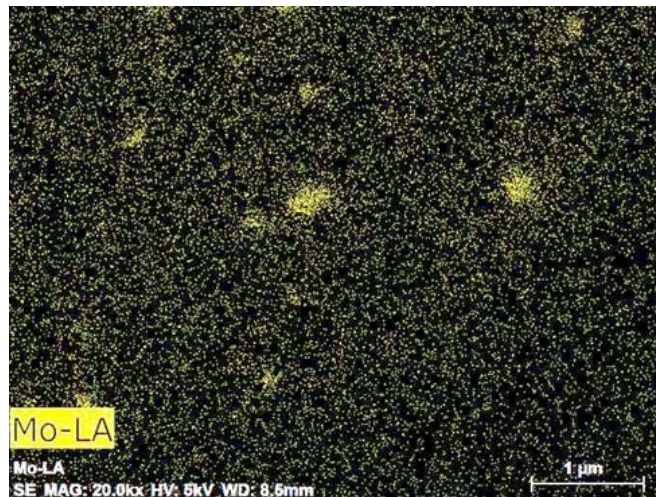
Fig. 1-3 各種金属化合物含有モダクリル繊維の断面写真  
 (a)  $\text{SnO}_2$  (0.15  $\mu\text{m}$ )、(b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.31  $\mu\text{m}$ )、(c)  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  (0.15  $\mu\text{m}$ )



(a)



(b)



(c)

Fig. 1-4 MoO<sub>3</sub>\_4 質量部含有モダクリル繊維の(a)断面 SEM 像、(b)O 元素分布、および(c)Mo 元素分布

## 2) 布帛燃焼試験における難燃性

Table1-3 に粒子径の異なる各種金属化合物 4 質量部含有布帛および金属化合物無添加布帛の IS015025 (Procedure1) 燃焼試験結果を示す。また、Fig. 1-5 に各種金属化合物の添加量と燃焼時間の関係を示す。本研究で対象とした金属化合物の内、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  および  $\text{MoO}_3$  はポリ塩化ビニル樹脂の難燃助剤あるいは減煙剤として研究されてきた物質であり<sup>[16-18, 31-39]</sup>、モダクリル繊維に含有させることで、布帛の難燃性は向上する傾向が示された。しかしながら、 $\text{MoO}_3$  を除く他の金属化合物に関しては、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  並の難燃性能を付与する為に 2 倍以上の添加量が必要になることが明らかになった。一方、 $\text{MoO}_3$  に関しては、粒子径が小さくなるにつれ難燃性能が向上し、 $0.14\mu\text{m}$  迄微粒子化することで、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  並の難燃性能が得られることが明らかになった。このような微粒子化による難燃性能の向上は、 $\text{MoO}_3$  以外の金属化合物に関しては見られなかった。

Table1-3 粒子径の異なる各種金属化合物 4 質量部含有布帛および金属化合物無添加布帛の IS015025 (Procedure1) 燃焼試験結果

各種金属化合物	粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	燃焼時間 [s]
無添加	—	145
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0.80	0
$\text{MoO}_3$	1.35	47.5
	0.54	28.4
	0.14	0
	0.10	0
$\text{H}_2\text{SnO}_3$	0.24	45.0
$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	1.44	37.0
	0.25	40.0
	0.15	47.0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.31	52.0
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.15	37.5
$\text{SnO}_2$	2.00	49.0
	0.15	46.0
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0.15	160



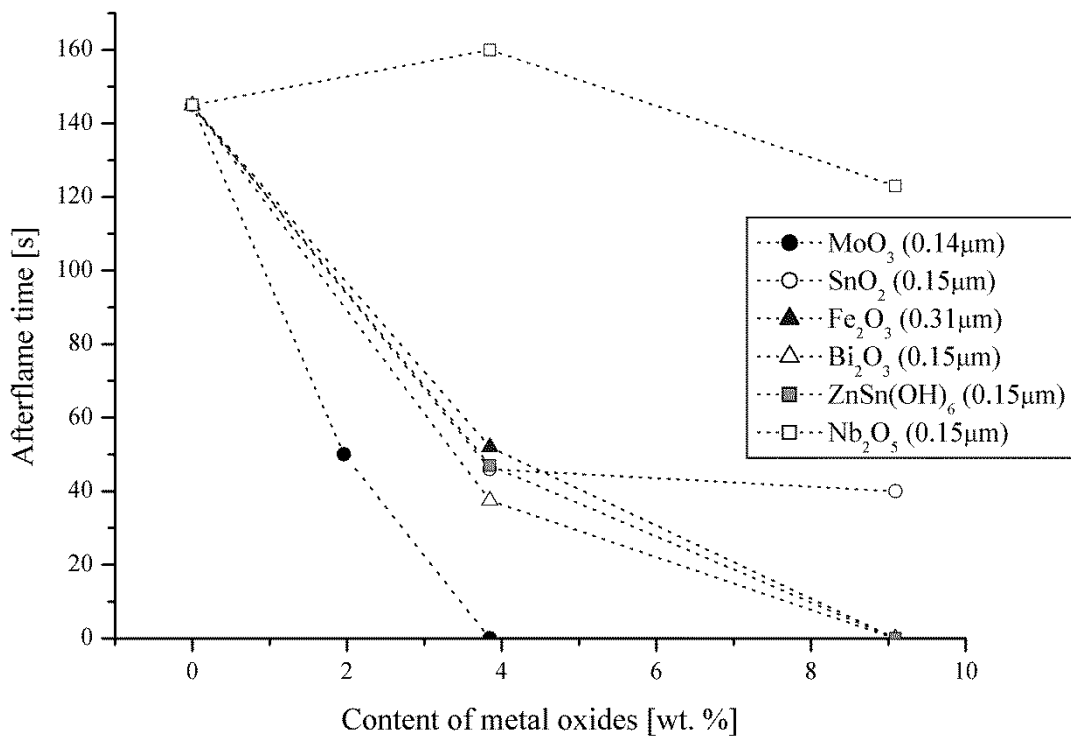


Fig. 1-5 各種金属化合物の添加量と IS015025 燃焼試験における布帛の燃焼時間の関係

(図中の数値は粒子径 (メジアン径) を示す)

### 3) LOI 試験における難燃性

Table1-4 に粒子径の異なる各種金属化合物 4 質量部含有コヨリ試料および金属化合物無添加コヨリ試料の LOI 燃焼試験結果を示す。布帛燃焼試験結果と同様、本研究で対象とした金属化合物をモダクル繊維に含有させることで LOI 値も高くなる傾向が示された。特に、MoO<sub>3</sub> に関しては、微粒子化することで LOI が高くなることが明らかになった (Fig. 1-6)。一方、ZnSn(OH)<sub>6</sub> に関しては、微粒子化による LOI の向上は見られなかった。

Table1-4 各種金属化合物 4 質量部含有モダクリル繊維及び木綿からなるコヨリ試料の LOI 試験結果

各種金属化合物	粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	LOI [%]
無添加	—	24.5
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0.80	32.1
$\text{MoO}_3$	1.35	27.2
	0.54	29.2
	0.14	30.1
	0.10	31.0
$\text{H}_2\text{SnO}_3$	0.24	28.5
$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	1.44	29.0
	0.25	28.5
	0.15	29.2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.31	27.5
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.15	26.5
$\text{SnO}_2$	2.00	—
	0.15	28.0
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0.15	25.3

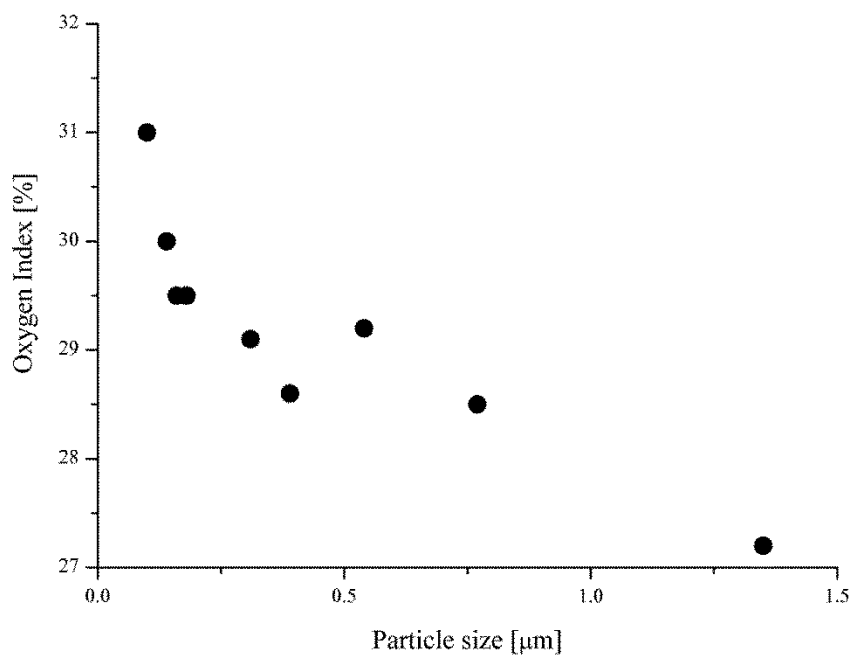
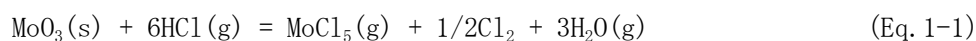


Fig. 1-6  $\text{MoO}_3$  4 質量部含有モダクリル繊維及び木綿からなるコヨリ試料の LOI と  $\text{MoO}_3$  粒子径の関係

### 1.3 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>代替金属化合物含有モダクリル繊維の熱分解挙動

布帛を用いた燃焼試験結果およびLOI試験をおこない、MoO<sub>3</sub>を微粒子化することでSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>並の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できることを明らかにしたが、本節では、その難燃機構（Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じ気相で難燃性能を発揮するのか、あるいはポリマー（固相）で作用するのか）を明らかにする為、微粒子化MoO<sub>3</sub>含有モダクリル繊維を一定の昇温速度で熱分解した時に発生する気体生成物の分析を実施した。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様、ポリマーの分解に伴い生成するHClと反応し、金属塩化物ガスが生成するのであれば、MoO<sub>3</sub>の場合、Eq. 1-1で示される反応式に基づきMoCl<sub>5</sub>が生成する<sup>[40]</sup>、あるいは中間体としてモリブデンオキシ塩化物（MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>等）が生成すると考えられる。



#### 1.3.1 実験

熱重量・質量同時分析装置（TG-DTA：リガク社製、「ThermoPlus」、MS：Agilent Technologies 製、「5973inert」）（TG-MS）を用いて、各種金属化合物10質量部含有モダクリル繊維および金属化合物無添加モダクリル繊維の熱分解生成ガス（m/z=0-320）測定をおこなった。測定条件を以下に示す。

試料量：約1mg， 容器材質：プラチナ

キャリアガス：ヘリウム：酸素=80wt%:20wt%（流量；250ml/min）

昇温速度：10°C/min， 測定温度範囲：室温～650°C

#### 1.3.2 結果と考察

Fig. 1-7に金属化合物無添加モダクリル繊維のMSスペクトルを示す。モダクリル繊維を熱分解することで、HCl、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>OおよびFeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oが生成することが判った。この内、FeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oに関しては、加熱条件下においてステンレスカラムが腐食したことにより検出されたものと考えられる。Figs. 1-8～1-11に、各種金属化合物含有モダクリル繊維のMSクロマトグラムを示す。Fig. 1-8より、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有モダクリル繊維に関しては、SbCl<sub>3</sub>、HCl、Cl<sub>2</sub>、およびH<sub>2</sub>Oが227～257°Cで検出され、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oが517～577°Cで検出された。それに対し、MoO<sub>3</sub>を含め、その他の金属化合物含有モダクリル繊維に関しては、金属塩化物由来のスペクトルは観測されなかった。このことから、（微粒子化）MoO<sub>3</sub>の難燃機構はSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じように、Moの塩化物ガス発生に伴う気相難燃効果によるものではなく、別の機構によるものであることが明らかになった。

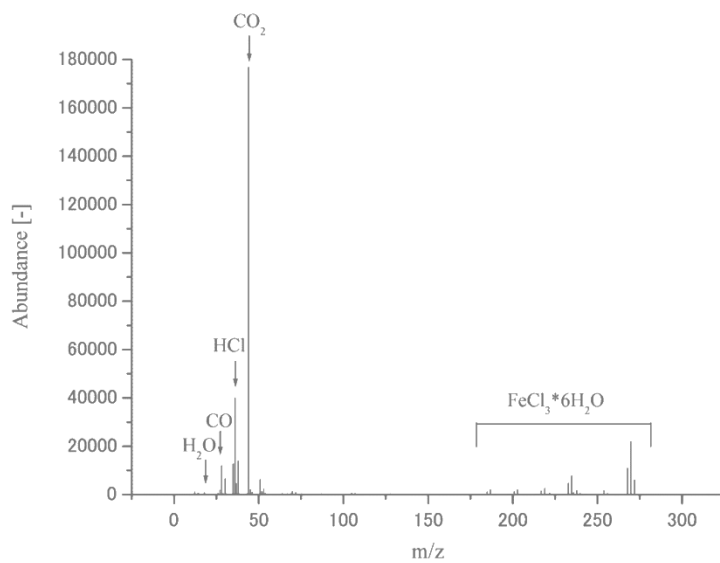


Fig. 1-7 金属化合物無添加モダクリル繊維のMS スペクトル

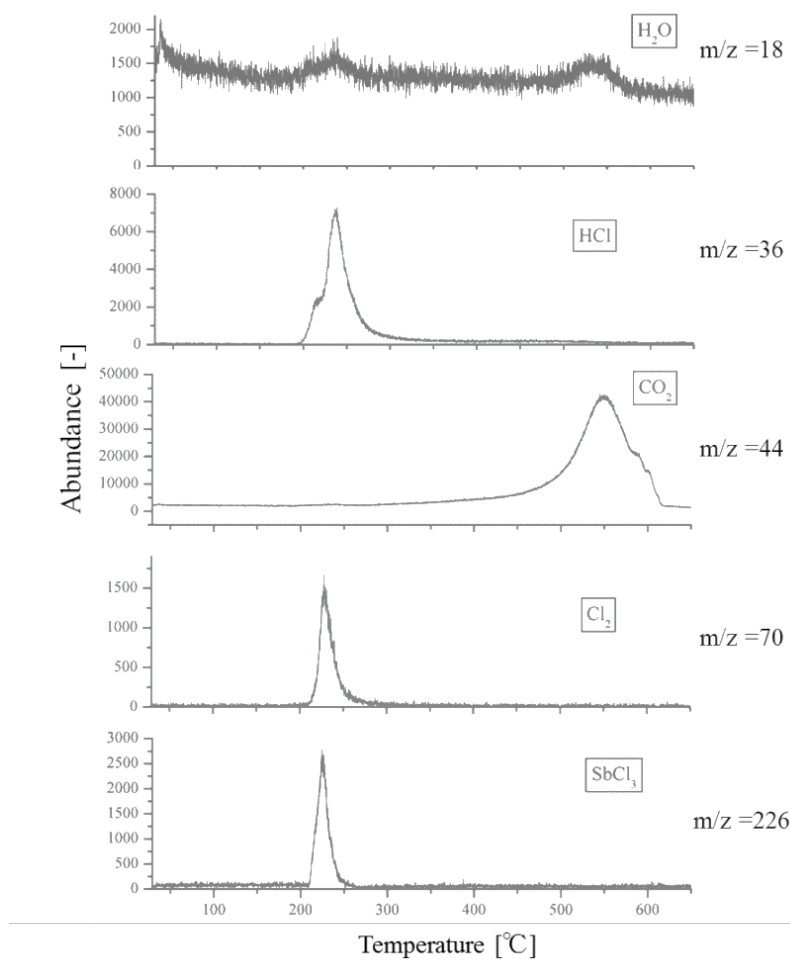


Fig. 1-8 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維のMS クロマトグラム

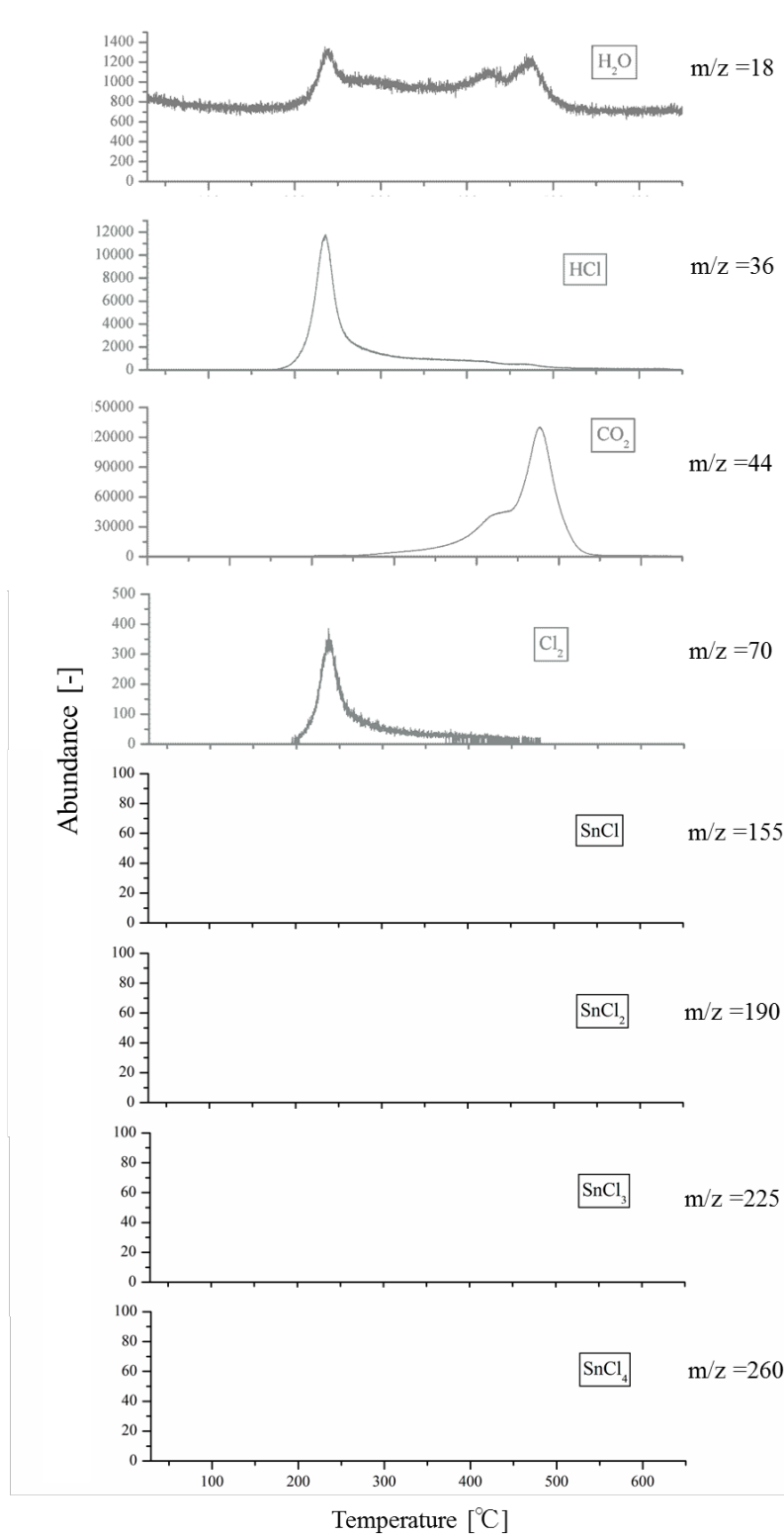


Fig. 1-9 SnO<sub>2</sub> 含有モダクリル繊維の MS クロマトグラム

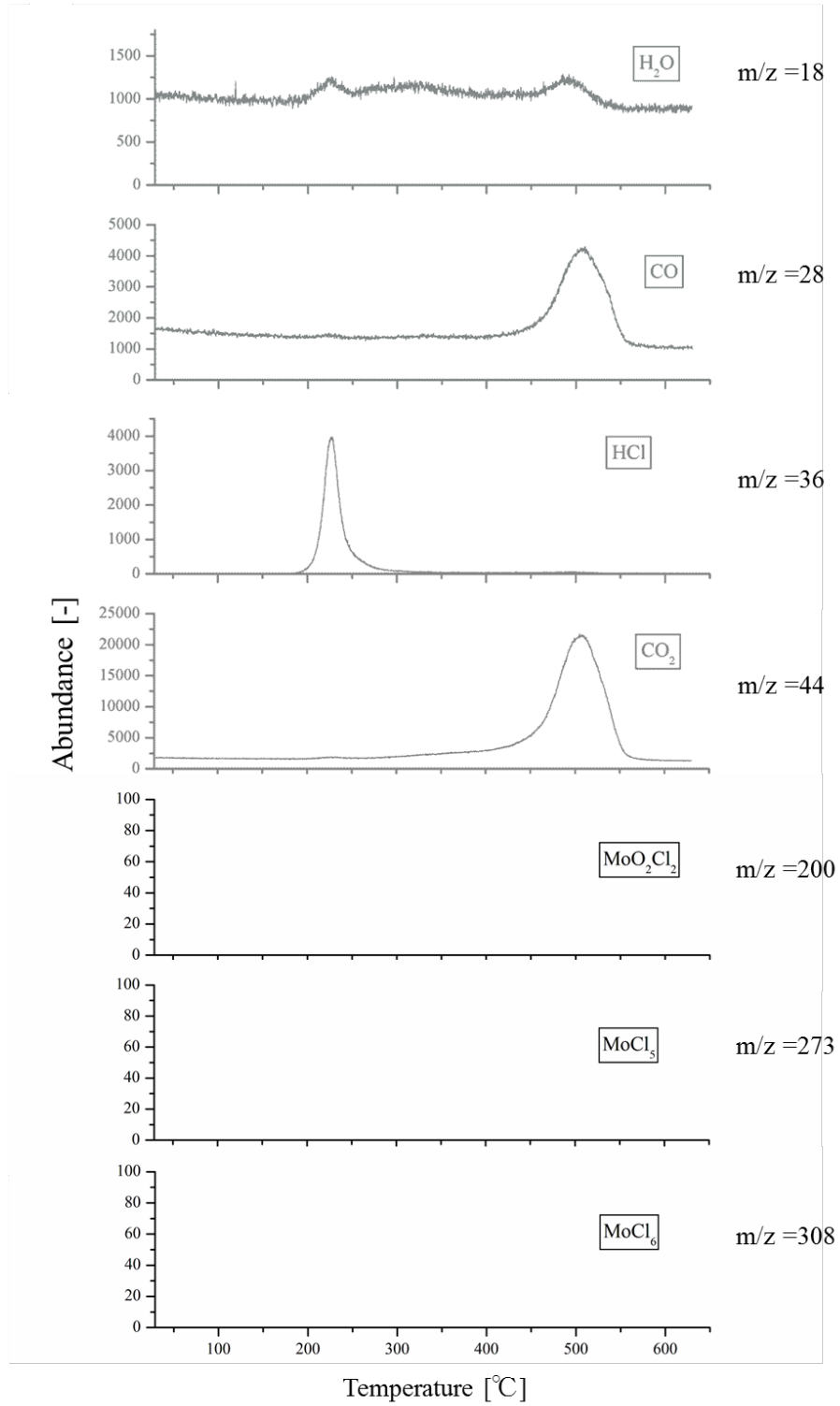


Fig. 1-10 MoO<sub>3</sub>含有モダクリル繊維のMSクロマトグラム

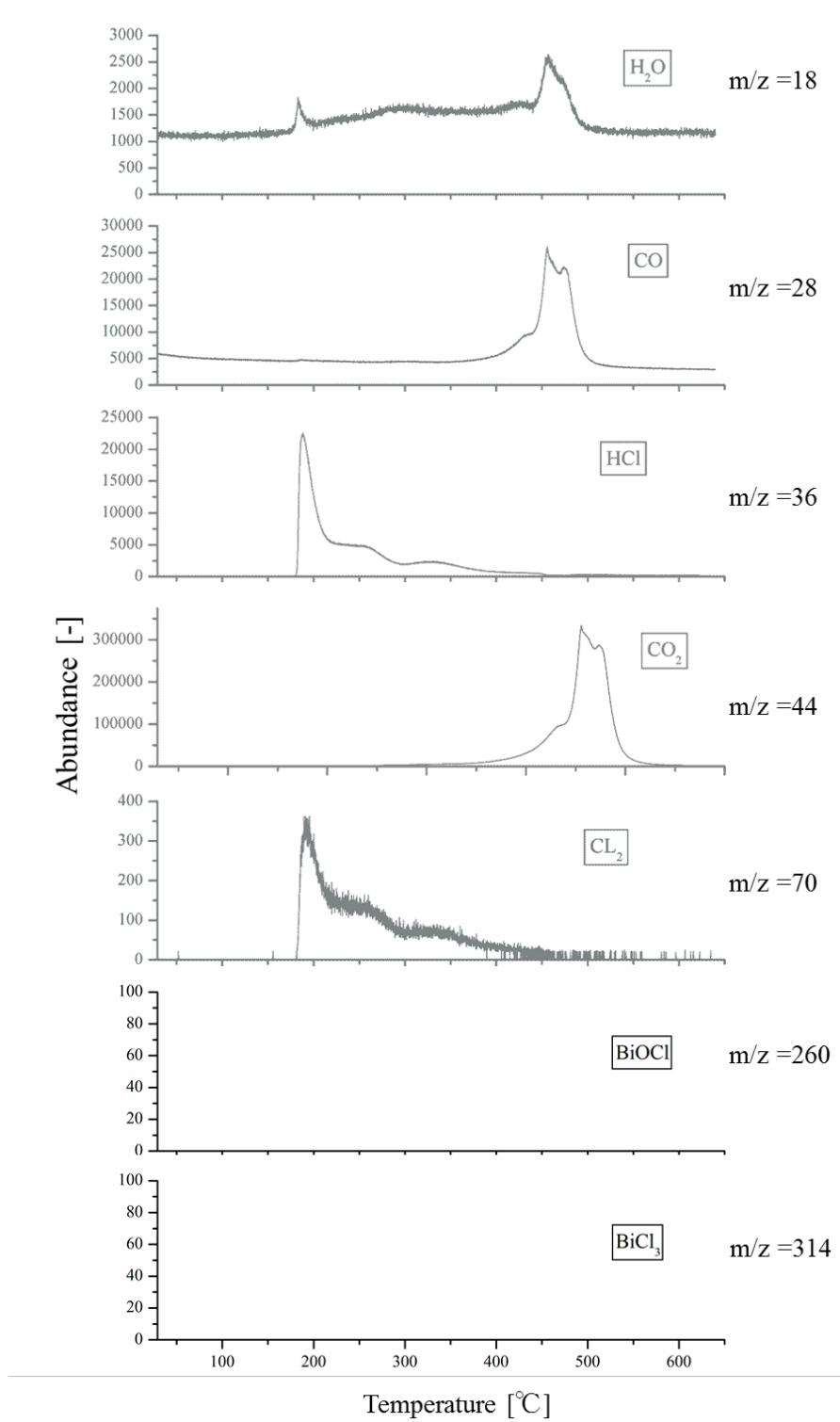


Fig. 1-11 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有モダクリル繊維のMSクロマトグラム

#### 1.4 結言

本章では、モダクリル繊維の熱分解で生成する HCl と反応して  $\text{SbCl}_3$  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、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  $\text{SbCl}_3$  の沸点に近い物質で、且つ、毒性や価格等、商業上取り扱い可能な金属化合物数種を選定し、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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探索をおこなった。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 6 種の金属化合物の内、唯一  $\text{MoO}_3$  のみが  $0.14\mu\text{m}$  以下迄微粒子化することで、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  に匹敵する難燃性能が得られることを明らかにした。しかしながら、TG-MS を用いた熱分解生成物分析の結果、微粒子化  $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維の難燃機構は、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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ではない可能性が高いことが示唆された。そこで第 2 章では、微粒子化  $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃機構について、1) 熱分解生成物分析、2) 布帛の燃焼挙動解析、3)  $\text{MoO}_3$  の反応機構解析、をおこなうことで機構解明を試みた。



## 第2章 微粒子化 MoO<sub>3</sub>の難燃機構解明

### 2.1 緒言

塩化物の沸点が SbCl<sub>3</sub>に近い金属化合物を対象に、それら金属化合物の粒子径に着目して、金属化合物含有モダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃性能を評価した結果、唯一、MoO<sub>3</sub>のみが粒子径を小さくすることにより難燃性能が向上し、サブミクロンサイズ（約0.14μm）迄微粒子化することで、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>並の難燃性能が得られることを見出した。しかしながら、TG-MSによる熱分解生成物の測定をおこなった結果、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有モダクリル繊維に関しては、塩化アンチモンガス由来のスペクトルが検出されたのに対し、MoO<sub>3</sub>含有モダクリル繊維に関しては、モリブデン塩化物あるいはオキシ塩化物ガス由来のスペクトルが検出されなかった。このことから、微粒子化 MoO<sub>3</sub>は Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とは異なる機構でモダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃化していると考えられる。

そこで本章では、（微粒子化）MoO<sub>3</sub>の難燃機構を解明するため、1) 微粒子化 MoO<sub>3</sub>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<sub>3</sub>の反応機構解析をおこなった。具体的な取り組み内容を Fig. 2-1 に示す。

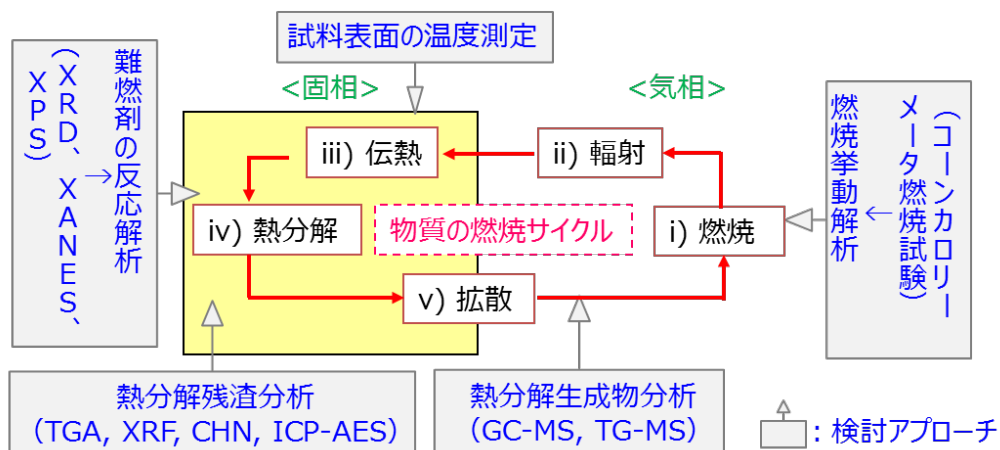


Fig. 2-1 微粒子化 MoO<sub>3</sub>の難燃機構解析に向けた検討アプローチ

## 2.2 微粒子化 MoO<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維および布帛の熱分解挙動解析

### 2.2.1 実験

#### 1) 燃焼試験後生地試料の XRF 分析

ISO15025 燃焼試験後布帛<sup>\*</sup>の燃焼残渣部分の各種元素分布・存在量に関して、XRF（堀場製作所製、「XGT-7000」）を用いて測定をおこなった。

---

※ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4 質量部含有モダクリル繊維および木綿からなる布帛（混率 1:1（重量比））

粒子径 0.14 $\mu$ m の MoO<sub>3</sub>-4 質量部含有モダクリル繊維および木綿からなる布帛（混率 1:1（重量比））

#### 2) TG-DTA 分析

各種モダクリル繊維および布帛に関して、TGA（SII Nano Technology 社製、「TG-DTA7200」）を用いて、異なる加熱条件下<sup>\*</sup>における重量減少挙動を評価した。試料量は 5mg、容器材質はアルミナ、キャリアガス流量は 100ml/min とした。

---

※ 雰囲気 ; N<sub>2</sub>、Air 昇温速度 ; 30、60、90°C/min

#### 3) 熱分解生成物の定性・定量分析

Fig. 2-2 に実験装置図を示す。熱分解実験は、所定温度に達した横型石英管（外径 32mm、内径 28mm、長さ 900mm）内に、試料を乗せた燃焼ポート（16mm×12mm×80mm）を挿入することにより開始する。石英管の加熱装置には電気炉を用いた。試料温度は、Fig. 2-3 に示すように、熱伝対を試料に差し込み、試料加熱時の起電力を測定、温度変換することにより求めた（Fig. 2-4）。また、KOFLOC 社製マスフローコントローラー（MFC）MODEL3660 によりキャリアガス（Ar）流量を制御した。キャリアガスとして不活性ガスである Ar を用いた理由は、燃焼時の材料表面近傍の酸素濃度は非常に低いこと及び可燃性ガスの放出挙動の検討という観点からである<sup>[3]</sup>。

以下、実験手順を示す。

1. 温度制御装置により、石英管の試料加熱部及び出口側を所定温度（試料加熱部 200～500°C）まで昇温させた。
2. 2本のトラップ容器にアセトン（和光純薬工業社）及びイオン交換水を 50ml ずつ注入し、石英管、トラップ、ガスバッグを TYGON チューブで接続した。その後、Ar ガスの流量を 100ml/min に制御し 15 分間流し込むことで、ガス流通経路内をキャリアガスで満たした。

3. 所定温度に到達した石英管加熱部に試料を乗せた燃焼ポートを導入することで、熱分解反応を開始させた。流量 100ml/min のキャリアガスにより、反応過程で発生した熱分解生成物をトラップ及びガスバッグまで搬送した。液体生成物はアセトントラップ、塩化水素ガス (HCl) は水トラップで捕集し、それらを通じた熱分解ガスは、末端に取り付けたガスバッグで捕集、気体生成物とした。
4. 反応終了後、石英管を電気炉から抜き取り常温まで冷却した後、アセトン 50ml 及びテトラヒドロフラン (和光純薬工業社) 25ml を用いて石英管内壁に付着した黒色成分を抽出した。溶媒に可溶性成分をタール、不溶性成分をワックスとした。

各試料の熱分解反応における生成物は、気体生成物、液体生成物、タール、ワックス、残渣の 5 成分で構成されているものとした。

気体生成物の定量には、ガスクロマトグラフ質量分析計 (Hewlett-Packard GC/MS 6890/5973) を使用した。定量対象物は CO (一酸化炭素)、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (エチレン)、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (アセチレン)、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (プロピレン) とした。ガスクロマトグラフィーのカラムとして、Agilent Technologies 社製 HP-PL0TQ を使用した。

定量値は、ガスバッグ中の体積濃度、 $C_g$ [ppm, V/V] として算出される。Eq. 2-1 を用いて、気体生成物中炭素量、 $m_g$  へと変換した。

$$m_g[\text{g}] = 12 \times n[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}] \times \frac{P[\text{Pa}]}{R[\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \times T[\text{K}]} \times C_g[\text{ppm}] \times V[\text{m}^3] \quad \text{Eq. 2-1}$$

ここで、 $n$  は炭素数、 $P$  は大気圧 ( $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ )、 $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ )、 $T$  は室温 (298K)、 $V$  はガスバッグ体積である。ガスバッグ体積は「キャリアガス流量×反応時間」から求めた。

#### 【液体生成物】

同様に、GC-MS を用いて液体生成物の定量分析を行った。定量対象物は、ベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)、トルエン (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) とした。

定量値は、アセトン中濃度、 $C_l$ [ppm, V/V] として算出される。Eq. 2-2 を用いて、液体生成物中炭素量、 $m_l$  へと変換した。

$$m_l[\text{g}] = C_l \times 50[\text{ml}] \times \rho[\text{g/ml}] \times c \quad \text{Eq. 2-2}$$

ここで、 $\rho$ は密度、 $c$ は炭素含有率である。 $\rho$ はベンゼン：0.877g/ml、トルエン：0.864g/ml とした。  
 また、 $c$ はベンゼン：0.923 (=72/78)、トルエン：0.913 (=84/92) とした。

【タール・ワックス・残渣】

石英管内壁に付着したタールをアセトン及び THF で捕集した後、1 日以上かけてドラフト内で溶媒を揮発させた。溶媒揮発後に残ったタールの重量を測定した後、元素分析 (YANACO 社製 MT-6) を行った。得られた元素分析結果 (CHN 比) から炭素含有率を算出し、「タール重量×炭素含有率」によりタール中炭素量を求めた。

回収した残渣に関しては、乳鉢で粉末化し、元素分析を行った。得られた CHN 比から炭素含有率を算出し、「残渣重量×炭素含有率」により残渣中炭素量を求めた。

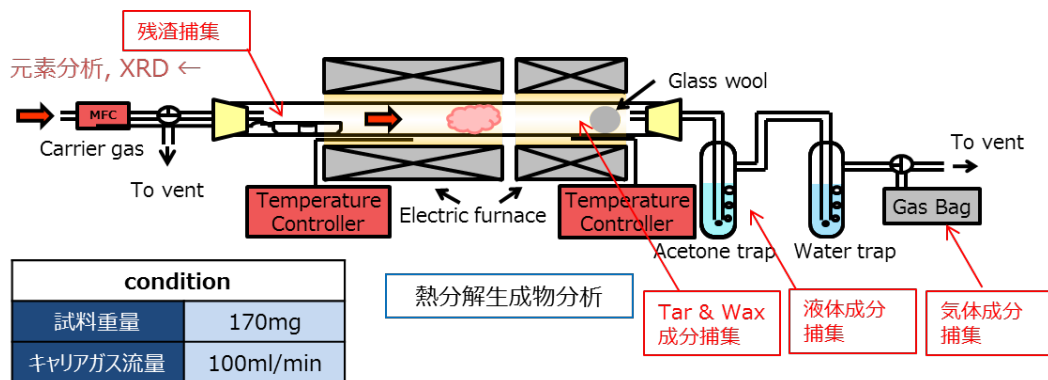


Fig. 2-2 熱分解実験装置図



Fig. 2-3 試料および温度測定用熱伝対の外観写真

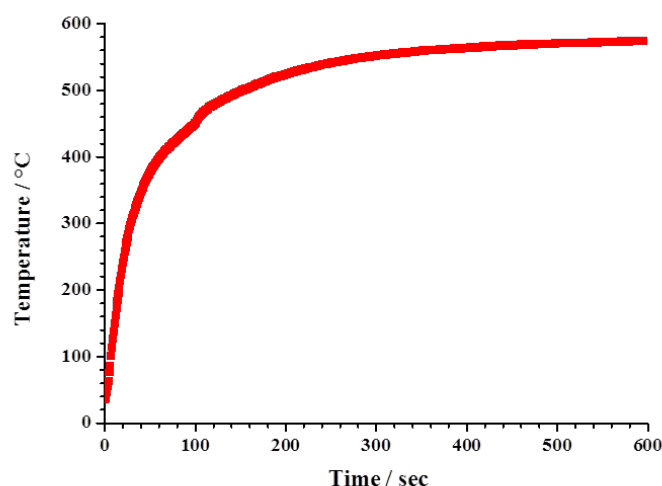


Fig. 2-4 試料表面の昇温挙動

## 2.2.2 結果と考察

### 1) XRF 分析結果

Fig. 2-5 に、粒子径  $0.1\mu\text{m}$  の  $\text{MoO}_3$  を含有するモダクリル繊維と木綿からなる布帛の ISO15025 燃焼試験後外観、Mo の元素マップ、Cl の元素マップを示す。また、Fig. 2-6 に、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  含有モダクリル繊維と木綿からなる布帛の燃焼試験後外観、Sb の元素マップ、Cl の元素マップをそれぞれ示す。これら元素マップにおいて、白色部分は対象とする元素が存在することを示しており、逆に、黒色部分には対象とする元素が存在しないことを示す。即ち、燃焼試験後の布帛残渣部分に Sb は殆ど存在しないのに対し、Mo は燃焼後も試料内に多く存在することが示唆される。第 1 章で示した TG-MS の結果、および XRF の結果より、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  が燃焼時にモダクリルポリマーの熱分解で生成する HCl と反応して  $\text{SbCl}_3$  ガスとなり気相で難燃性能を示すのに対して、 $\text{MoO}_3$  は燃焼時にファイバー内に留まり、ポリマーに何らかの作用をすることで難燃性能を発揮していると考えられる。このように、 $\text{MoO}_3$  が固相で難燃性能を発揮するという仮説は、 $\text{MoO}_3$  含有ポリ塩化ビニル樹脂の低煙・難燃化に関する過去の研究で報告されている  $\text{MoO}_3$  の効果、即ち、 $\text{MoO}_3$  のルイス酸としての作用あるいは還元カップリング剤としてポリ塩化ビニルの炭化を促進するという主張を支持するものである<sup>[41, 42]</sup>。一方、Cl 元素に着目すると、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  含有モダクリル繊維と木綿からなる布帛では、布帛試料接炎部より上面では、燃焼後も Cl が存在することが判る。第 1 章で示した TG-MS の結果より、 $\text{SbCl}_3$  は  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  の間にガスとして生成するのに対

し、Cl 由来ガス（即ち HCl）は 200-350°C の間にガスとして生成する。即ち、試料燃焼により生成した  $\text{SbCl}_3$  が布帛試料上方に拡散することで温度上昇を抑え HCl の発生温度域以下（350°C 未満）で布帛を消火し、燃焼の広がりを抑制した為、と考えられる。

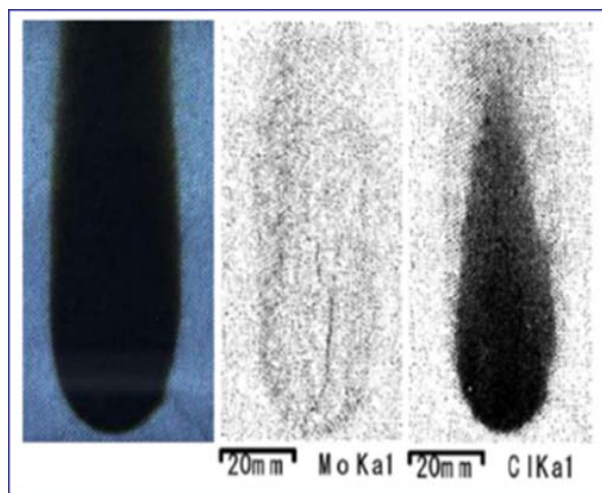


Fig. 2-5 粒子径  $0.1\mu\text{m}$  の  $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維と木綿からなる布帛の IS015025 燃焼試験後外観（写真左）、Mo の元素分布（写真中央）、Cl の元素分布（写真右）

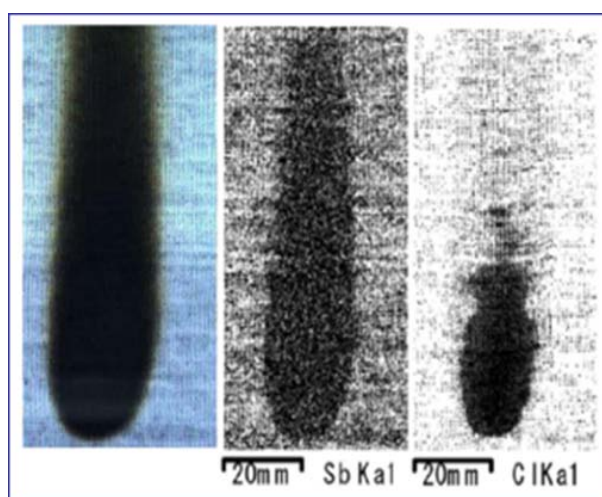


Fig. 2-6  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  含有モダクリル繊維と木綿からなる布帛の IS015025 燃焼試験後外観（写真左）、Sb の元素分布（写真中央）、Cl の元素分布（写真右）

## 2) TGA 分析結果

TG-MS および XRF の結果より、 $\text{MoO}_3$  が固相で難燃性能を発揮することが示唆された。そこで、 $\text{MoO}_3$  が固相でモダクリル繊維や木綿混布帛の熱分解にどのように作用するのかについて、TGA を用いて各種条件下における熱重量減少挙動を解析した。Fig. 2-7 および Fig. 2-8 に、空気雰囲気下および窒素雰囲気下における粒子径の異なる  $\text{MoO}_3$  4 質量部含有モダクリル繊維および金属化合物未含有モダクリル繊維の TG 曲線を示す。

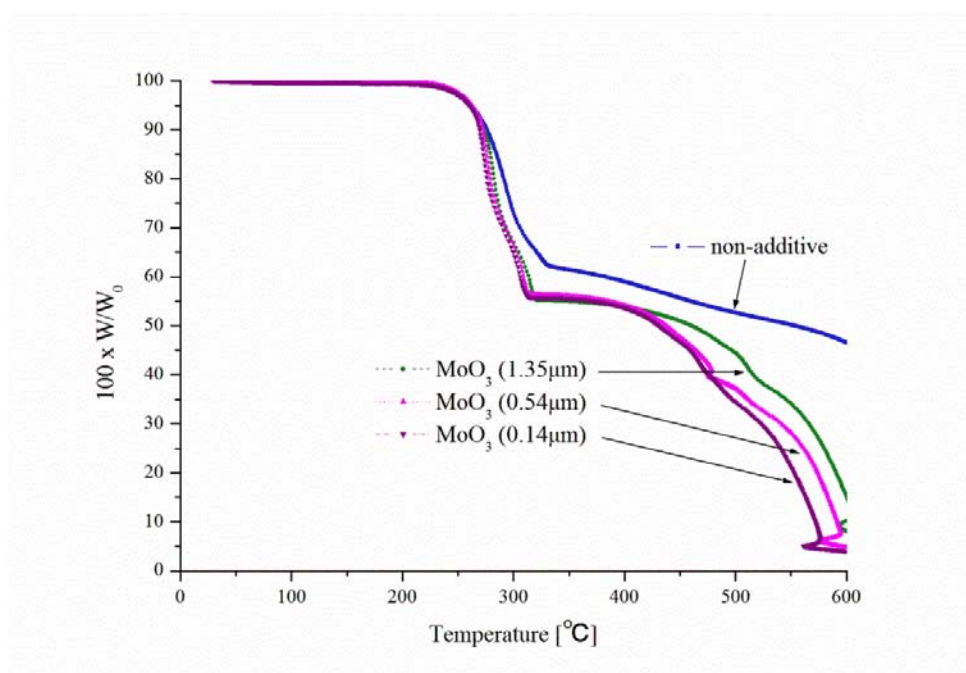


Fig. 2-7 粒子径の異なる  $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維および金属化合物未含有モダクリル繊維の TG 曲線  
(昇温速度:  $60^\circ\text{C}/\text{min}$ , 空気雰囲気)

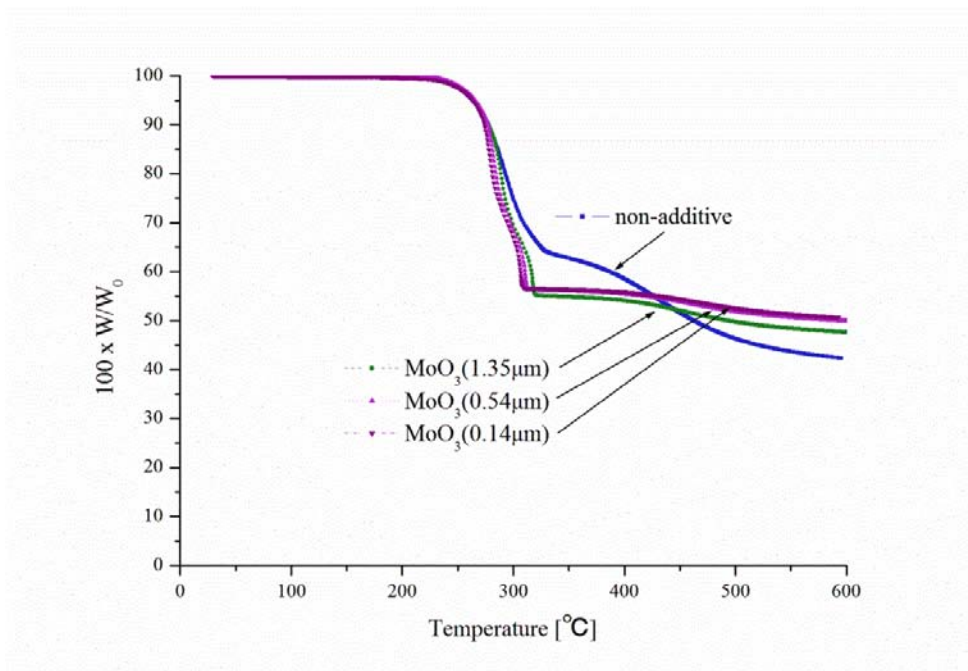


Fig. 2-8 粒子径の異なる MoO<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維および金属化合物未含有モダクリル繊維の TG 曲線  
(昇温速度;60°C/min, N<sub>2</sub> 雰囲気)

この結果より、以下の傾向が認められた。

1. MoO<sub>3</sub> 有無、MoO<sub>3</sub> の粒子径に関わらず全てのモダクリル繊維は 250°C 付近で分解が開始する。
2. 250°C 以降 300°C 未満の重量減少（この温度域では、主にモダクリルポリマーを構成する塩化ビニリデンから HCl が脱離する（前章；TG-MS の結果参照））に着目すると、空気雰囲気・窒素雰囲気に関わらず、MoO<sub>3</sub> の粒子径が小さいほど重量減少速度が高くなる。
3. MoO<sub>3</sub> の存在により、250°C 以降 300°C 未満の重量減少率が大きくなる（金属化合物未含有モダクリル繊維＝重量減少率：35%、MoO<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維＝重量減少率：45%）。
4. 430°C 以降では、空気雰囲気下においては、MoO<sub>3</sub> の存在で重量減少率が大きくなり、MoO<sub>3</sub> の粒子径が小さいほどその傾向が顕著になった。一方、窒素雰囲気下においては、MoO<sub>3</sub> の存在により重量減少は抑制され、その傾向は MoO<sub>3</sub> の粒子径が小さいほど顕著であった。尚、上記 1～4 の挙動に関しては、TGA の昇温速度を変えた測定（30～90°C/min）においても同様の傾向を示した。

上記 2 の挙動に関しては、Rodolfo らの研究において、MoO<sub>3</sub> がポリ塩化ビニルの脱 HCl を促進することが報告されており<sup>[37]</sup>、本研究の対象であるモダクリル繊維においても同じ傾向を示すことが判る。一方、上記 3 の挙動に関しては、MoO<sub>3</sub> 含有ポリ塩化ビニルの減煙・難燃に関して研究した Starnes や



Kroenke らの報告<sup>[41, 42]</sup>、即ち、 $\text{MoO}_3$  がルイス酸あるいは還元カップリング剤としてポリ塩化ビニルの炭化を促進するという主張と相反する結果であった。一般に、固相難燃剤の多くは、ポリマーの炭化を促進、分解を抑制することで熱分解可燃性ガスの生成を抑制する難燃機構である為、本研究における  $\text{MoO}_3$  の作用 ( $\text{MoO}_3$  がモダクリルポリマーの分解を促進) は興味深い結果である。

また、上記 4 に示す熱重量減少挙動、即ち、空気雰囲気と窒素雰囲気において、 $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維の熱重量減少の傾向が相反する結果については、理由は定かでないが、仮説として  $\text{MoO}_3$  が酸化剤としてチャー (熱分解残渣) の分解を促進、空気雰囲気下では、還元された  $\text{MoO}_2$  が再生されて再び酸化剤としてチャーの分解を促進した為と考えられる。

次に、上述の各種モダクリル繊維および木綿からなる布帛に関して、TGA による熱重量減少挙動を調査した。Fig. 2-9 に、空気雰囲気下・昇温速度  $60^\circ\text{C}/\text{min}$  における各種モダクリル繊維および木綿からなる布帛の TG 曲線を示す。各種モダクリル繊維単独の TGA の結果とは対照的に、 $330\text{--}460^\circ\text{C}$  の範囲において、 $\text{MoO}_3$  の存在により布帛の重量減少率が  $\text{MoO}_3$  未含有の系に比べて小さくなることが明らかになった。 $380^\circ\text{C}$  における残重量率は、 $\text{MoO}_3$  未含有布帛の場合、約  $40\text{wt}\%$  であるのに対し、 $\text{MoO}_3$  含有布帛では約  $50\text{wt}\%$  であった。このように、 $330\text{--}460^\circ\text{C}$  においてモダクリル繊維単独と木綿混布帛で異なる熱重量減少挙動を示した要因として、本検討で用いた木綿の熱分解が関与していると考えられる (木綿の熱分解温度範囲 ;  $350\text{--}450^\circ\text{C}$  (Fig. 2-9) 参照)。

Fig. 2-10 に窒素雰囲気下・昇温速度  $60^\circ\text{C}/\text{min}$  における布帛の TG 曲線を示す。その結果、 $330^\circ\text{C}$  以上において、 $\text{MoO}_3$  含有布帛の方が  $\text{MoO}_3$  未含有布帛よりも熱重量減少率が小さくなることが明らかになった。

以上の結果より、 $\text{MoO}_3$  はモダクリル繊維の分解を促進するものの、空気雰囲気下  $330\text{--}460^\circ\text{C}$  において、モダクリル繊維および木綿からなる布帛の熱分解を抑制する働きがあることが判った。このことから、 $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維の熱分解によって形成された炭化層が、木綿の熱分解温度域において木綿の分解を抑え、結果的に布帛の炭化を高めたと推察される。

布帛の熱重量減少に及ぼす  $\text{MoO}_3$  粒子径の影響については、やや複雑な挙動が見られた。空気雰囲気下においては、 $330\text{--}460^\circ\text{C}$  において粒子径と熱重量減少率の間に傾向は見られず、それ以上の温度域においては、 $\text{MoO}_3$  の粒子径を小さくすることで布帛の熱分解が促進される傾向が示された。一方、窒素雰囲気下においては、 $\text{MoO}_3$  の粒子径を小さくすることで、残重量率が僅かに増加する傾向が見られた。 $\text{MoO}_3$  の存在によるモダクリル繊維単体の熱分解促進、布帛における木綿の炭化、更には Mo の価数が複雑に TG 曲線に影響していると考えられる。

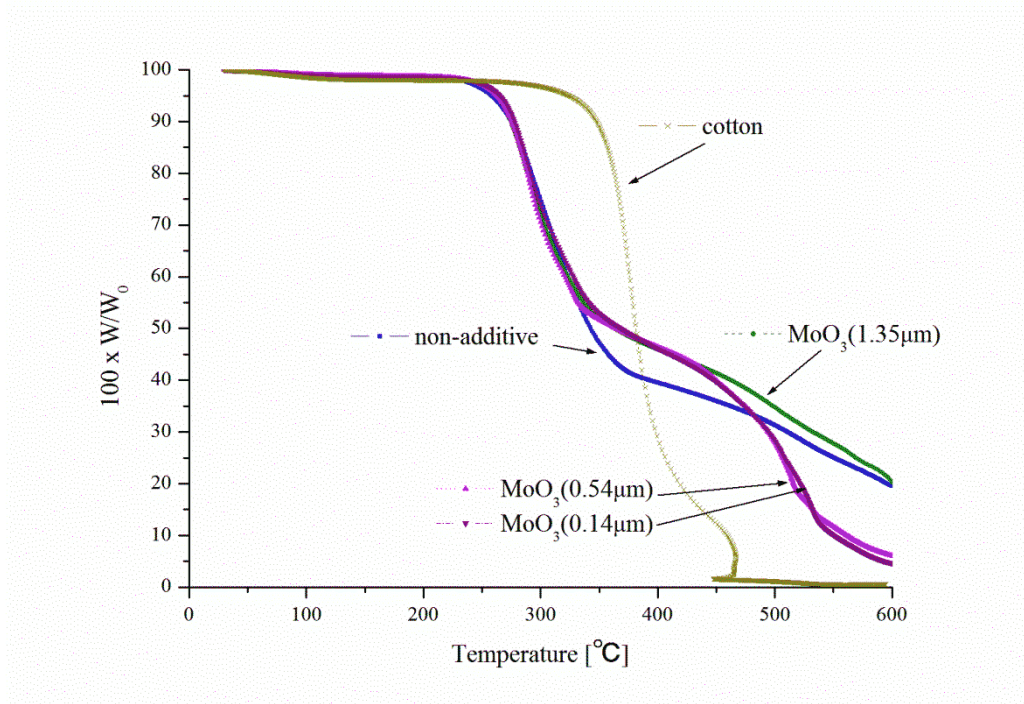


Fig. 2-9 各種モダクリル繊維および木綿からなる布帛の TG 曲線  
(昇温速度:60°C/min, 空気雰囲気)

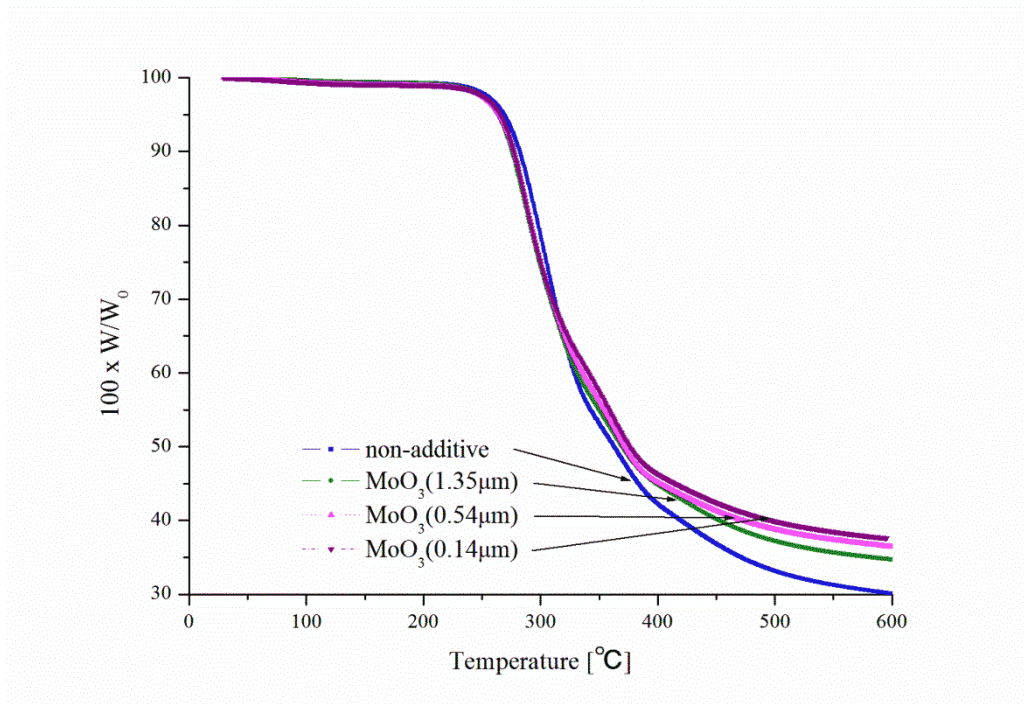


Fig. 2-10 各種モダクリル繊維および木綿からなる布帛の TG 曲線  
(昇温速度:60°C/min,  $\text{N}_2$  雰囲気)

### 3) 熱分解生成物の定性・定量分析結果

TG-MS および XRF の結果より、 $\text{MoO}_3$  が固相で難燃性能を発揮することが示唆され、TGA の結果より、 $\text{MoO}_3$  がモダクリル繊維の熱分解を促進する一方、モダクリル繊維と木綿からなる布帛に対しては、木綿の熱分解温度である  $330\text{--}460^\circ\text{C}$  において熱分解を抑制することを明らかにした。本項では、 $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維および木綿からなる布帛試料を加熱分解した際に生成する物質を定性・定量分析することで、布帛試料の熱分解挙動に及ぼす  $\text{MoO}_3$  の作用を評価、難燃化要素の抽出を試みた。尚、熱分解実験は、実際の燃焼試験を想定した種々加熱温度-時間条件下において検討をおこなったが、本報では、次節に示すコーンカロリーメータ燃焼試験の輻射熱  $25\text{kW}$  (約  $570^\circ\text{C}$ ) 加熱条件を想定した、試料温度  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  における熱分解生成物の結果について詳細を記述する。測定温度範囲を  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  とした理由は、①TGA による熱重量減少率測定において、 $\text{MoO}_3$  添加によりモダクリル繊維単体および布帛の熱重量減少挙動に大きな違いが見られた温度範囲であること、②ISO15025 燃焼試験時の布帛裏面温度測定 (測定方法 ; Fig. 2-11~2-12 参照、測定結果 ; Fig. 2-13 参照) より、着火・燃焼時の試料温度が上記温度範囲である (と推定される) こと、による。

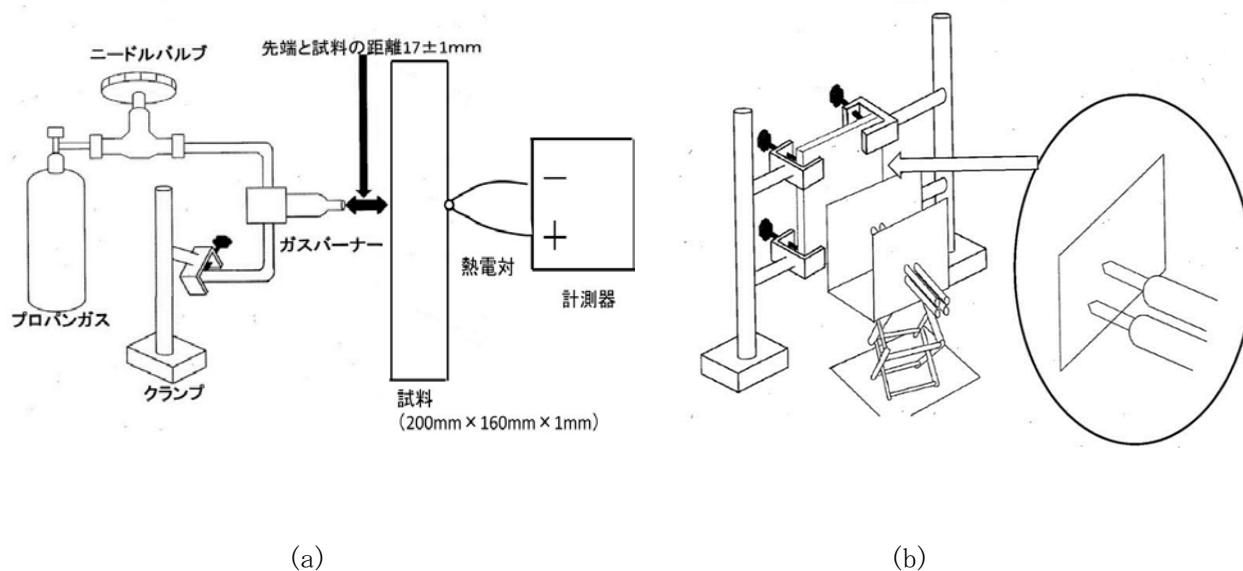


Fig. 2-11 ISO15025 燃焼試験時の布帛裏面温度測定装置概略図

(a) 装置全体図、(b) 熱電対側図

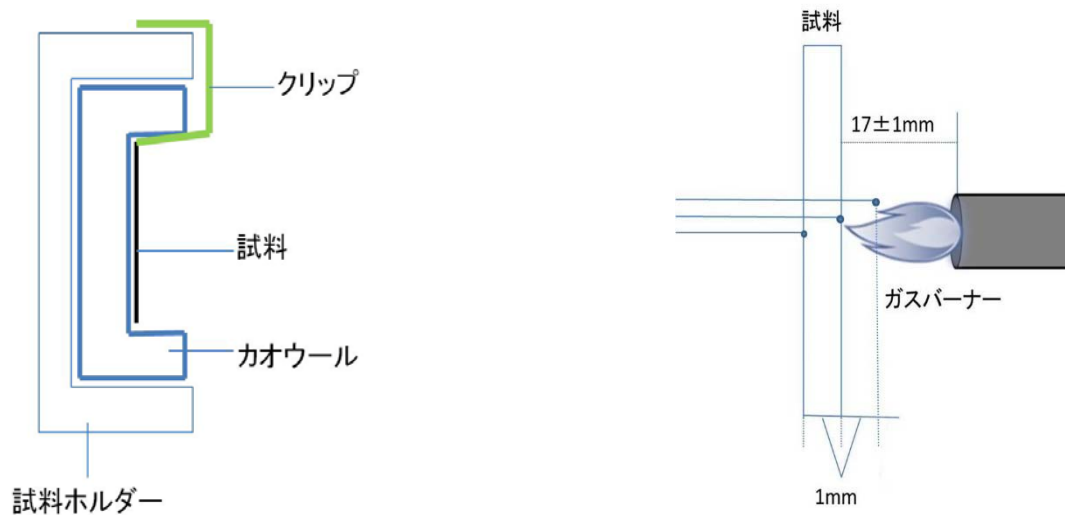


Fig. 2-12 (a) 布帛試料ホルダーおよび(b) 試料、熱電対、ガスバーナーの位置関係

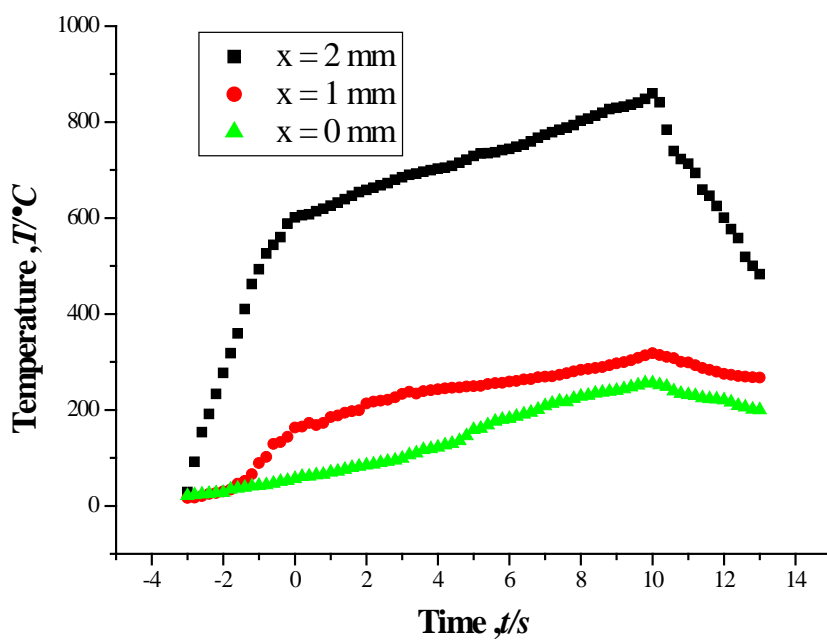


Fig. 2-13 IS015025 燃焼試験時の布帛裏面温度測定

( $x=0\text{mm}$  は試料裏面、 $x=1\text{mm}$  は試料表面、 $x=2\text{mm}$  は試料表面から熱電対を  $1\text{mm}$  突き出した位置)

Fig. 2-14 および Fig. 2-15 に、それぞれ  $\text{MoO}_3$  未含有および  $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維と木綿からなる布帛の熱分解実験における生成物炭素収支を示す (昇温速度 : a)  $500^\circ\text{C}/152\text{s}$ , b)  $400^\circ\text{C}/62\text{s}$ , c)  $300^\circ\text{C}/29\text{s}$ )。まず、熱分解残渣に着目すると、木綿の分解温度よりも低い反応温度 ( $300^\circ\text{C}$ ) では、 $\text{MoO}_3$  有無で残渣量に差は見られないが、反応温度を木綿の分解温度 ( $350\text{--}450^\circ\text{C}$ ) 以上にすると、 $\text{MoO}_3$  未含有の系では、残渣量が急激に低下するのに対し、 $\text{MoO}_3$  を含有した系では残渣量の変動が小さく、その結果、TGA の結果と同様、 $\text{MoO}_3$  を含有した系の方が、残渣量が大きくなることが明らかになった。次に、熱分解生成物のうち、タール・ワックス成分に着目すると、 $\text{MoO}_3$  の添加によりタール生成量が大幅に減少することが判明した。特に、 $400^\circ\text{C}$  において、生成量の差が顕著に現れ、 $\text{MoO}_3$  未含有の系ではタール成分の生成量が 17% であるのに対し、 $\text{MoO}_3$  を含有した系では 10% に抑えられることが明らかになった。原因として、 $\text{MoO}_3$  により生成促進された Char が急速な熱分解反応を抑制し、残渣として留めたと考えられる。タール成分は可燃性を持つ為、タールの生成抑制は燃焼場への可燃性物質の放出を軽減することを意味する。最後に、熱分解生成物のうち、気体成分に着目すると、特に、 $\text{MoO}_3$  を含有した系において、熱分解温度が高くなるに従い、 $\text{CO}$  および  $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$  炭化水素の生成量が増加する傾向が示された。これは、 $\text{MoO}_3$  によるチャーの酸化 ( $\text{MoO}_3$  自身は還元) により  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  の生成が促進された為と推定される (後述するが、熱分解残渣に含まれる  $\text{Mo}$  の状態として、 $\text{MoO}_2$  が X 線回折により確認された)。ただ、熱分解生成物における気体生成物の割合は炭素収支で 3% 未満であり、難燃に寄与する主要因子ではないと考えられる。また、熱分解生成物のうち、液体成分に関しても、炭素収支で 3% 未満であること、 $\text{MoO}_3$  の存在有無や熱分解温度条件による生成物種・量に大きな違いが見られなかったことから、液体成分に関しても難燃に寄与する主要因子ではないと考えられる。

以上の結果より、熱分解残渣に関しては TGA と同様、木綿の熱分解温度 ( $350\text{--}450^\circ\text{C}$ ) よりも高い反応温度条件下において、 $\text{MoO}_3$  の存在により熱分解残渣が多くなる傾向となり、可燃性物質であるタール成分の生成が抑制されることが明らかになった。

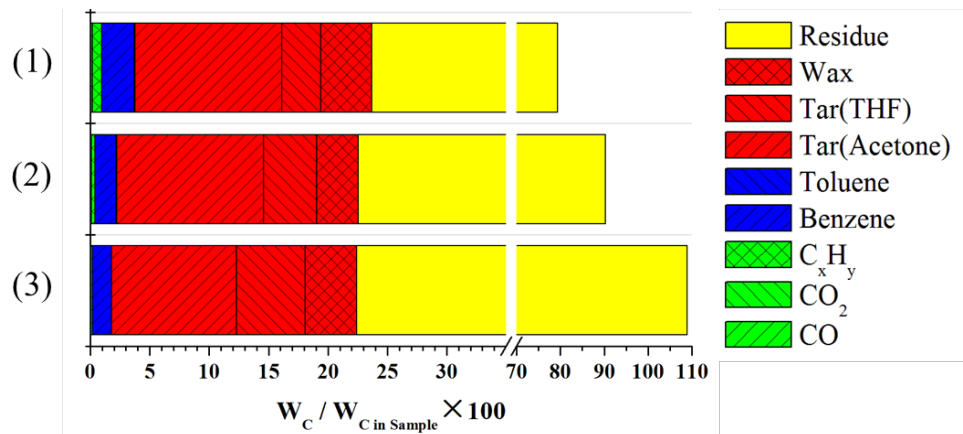


Fig. 2-14 MoO<sub>3</sub> 未含有モダクリル繊維と木綿からなる布帛の熱分解実験における生成物炭素収支  
(昇温速度：(1) 773K/152s、(2) 673K/62s、(3) 573K/29s)

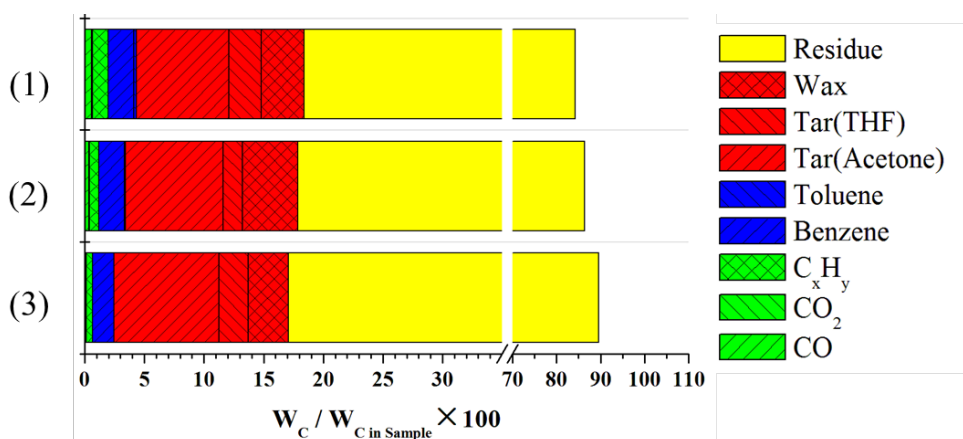


Fig. 2-15 MoO<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維と木綿からなる布帛の熱分解実験における生成物炭素収支  
(昇温速度：(1) 773K/152s、(2) 673K/62s、(3) 573K/29s)

### 2.2.3 小括

本節では、微粒子化 MoO<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維および布帛の熱分解挙動を解析するため、1) 燃焼試験後生地試料の XRF 分析、2) モダクリル繊維単体およびモダクリル繊維と木綿からなる布帛の TG-DTA 分析、および 3) 熱分解実験による布帛の熱分解生成物定性・定量分析をおこなった。また、その結果を元に微粒子化 MoO<sub>3</sub> の難燃機構を以下のように推定した。

・MoO<sub>3</sub>は固相 (Fig. 2-1 iii) 伝熱、iv) 熱分解、v) 拡散の何れかのステップ) 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、着火・燃焼に寄与する木綿の熱分解よりも低温域でモダクリルポリマーの分解を促進する一方、(仮説ではあるが) モダクリルポリマー炭化を促進することで、木綿の熱分解温度に達した際、木綿の分解が抑制され布帛全体としての熱分解も抑制され、可燃性物質であるタール成分の生成、燃焼場への拡散が抑制されたことが主要因と推定される (即ち、Fig. 2-1 iv) 熱分解～v) 拡散で難燃作用)。また、MoO<sub>3</sub>の微粒子化することでその作用は強まると考えられる。

### 2.3 布帛の燃焼挙動解析

MoO<sub>3</sub>を微粒子化することで高い難燃性能を示す機構について、燃焼試験後布帛に残存する難燃剤由来の元素量測定 (XRF) や TGA を用いた熱分解解析をおこない、MoO<sub>3</sub>がモダクリルポリマーの炭化を促進し、綿の熱分解を抑える結果、可燃性物質の燃焼場への供給を抑制するという難燃機構を提唱した。しかしながら、発熱速度や着火温度、燃焼時の試料重量減少等、難燃性を議論する上で必須となる燃焼特性に関わる情報については未だ得られていない。

コーンカロリメータは燃焼性を評価する為のベンチスケールの装置であり、広く用いられている。コーンカロリメータの装置図を Fig. 2-16 に示す。コーンヒーターにより所定熱量を試料に照射し発生した熱分解ガスを電気スパークで点火させサンプリングした燃焼ガスを、酸素分析計を用いて酸素濃度を測定し、有機材料燃焼時の発熱量と消費酸素量の関係 (酸素 1kg あたり 13.1MJ) を基に、着火時間[s]や発熱速度[kW/m<sup>2</sup>]、総発熱量[kW/m<sup>2</sup>]など、燃焼に関わる物性値を取得することができる<sup>[2]</sup>。コーンカロリメータを用いた研究事例は多数報告されているが、布帛の燃焼性に関する研究は少ない。Tata らは、独自の支持枠を用いてコーンカロリメータによる布帛の評価を行なっている<sup>[43]</sup>。しかしながら、Tata らが提案した支持枠では、モダクリル繊維および木綿の混綿布帛のような収縮しやすい生地 of 燃焼性評価への適用は不十分である。

本研究では、収縮しやすい布帛試料のコーンカロリメータ試験に適したアタッチメントを開発し、開発した試料固定アタッチメントを用いて、MoO<sub>3</sub>含有布帛のコーンカロリメータ試験をおこない、燃焼に関わる物性値を取得、布帛の難燃性に及ぼす燃焼の主要因子を見出すことを目的とした。

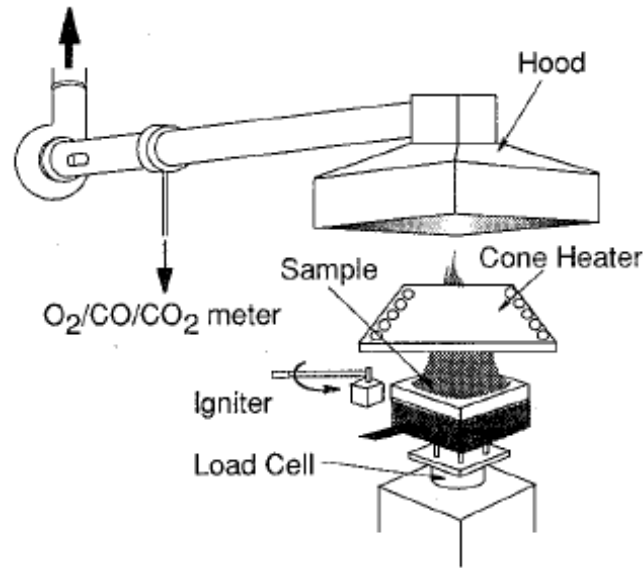


Fig. 2-16 コーンカロリメータの装置図<sup>[44]</sup>

### 2.3.1 実験

実験には、ISO15025 燃焼試験時に用いた布帛と同じ、モダクリル繊維と木綿の構成比率が 1:1 (重量比)、目付：約 340g/m<sup>2</sup>の布帛試料を用いた。布帛の物性を Table2-1 に示す。布帛の比熱 ( $C_p$ ) 測定には DSC (SII Nano Technology 社製、「DSC6100」) を用いた。その際、サファイア ( $C_p=419\text{J/kg/K}$ ) を標準試料として用いた。生地熱伝導率 ( $\lambda$ ) は Eq. 2-3 を用いて算出した。

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad \text{Eq. 2-3}$$

ここで、 $\alpha$ は熱拡散率、 $\rho$ は密度である。熱拡散率はフラッシュアナライザー (NETZSCH 社製、「LFA467HyperFlash」) を用いたフラッシュ法により求めた。熱吸収率 $\epsilon$ は放射熱測定器 (ジャパンセンサー株式会社製、「TSS-5X」) を用いて測定した。ここで、キルヒホッフの法則 (熱吸収率=熱放射率) が成り立つと仮定した。



Table2-1 布帛試料の物性

Properties	Symbol	
Absorptivity [-]	$\varepsilon$	0.81 - 0.83
Density [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho$	440 - 460
Thermal Conductivity [kW/m/K]	$\lambda$	$7.5 \times 10^{-5}$
Specific heat [kJ/kg/K]	$C_p$	0.928

生地 of 燃焼性評価はコーンカロリメータ（株東洋精機製作所社製）を用いておこなった。生地試料を 100 x 100 mm にカットし、Fig.2-17 に示す手順でアタッチメントに固定した。次に、コーンヒーターを用いて生地表面を 10-50 kW/m<sup>2</sup> の輻射熱に晒した。生成した分解ガスは電気スパークを用いて着火させた。本研究で開発したアタッチメントを用いることで、燃焼試験中に生地が縮んだり、壊れたりすることはなかった。



Fig.2-17 生地試料固定アタッチメントへの試料固定手順

### 2.3.2 結果と考察

コーンカロリメータ燃焼試験時の、着火性（着火温度（TTI）、限界輻射熱（ $I_{cr}$ ））および最大発熱速度（pkHRR）を測定した。また、燃焼試験時の生地試料の重量減少率も測定した。この内、TTI と pkHRR は材料の燃焼性を評価する上で最も重要なパラメータであると考えられている。これらのデー

タから、生地試料の燃え広がり速度パラメータを求め、 $\text{MoO}_3$  含有布帛の難燃性能に及ぼす TTI と pkHRR の寄与度を予想した。

### 1) 最大発熱速度 (pkHRR)

Fig. 2-18 に輻射熱  $25\text{kW}/\text{m}^2$  における各布帛試料の経時における発熱速度カーブを示す。モダクリル繊維に  $\text{MoO}_3$  を含有させることで、発熱開始時間は短くなり、pkHRR は小さくなる傾向が示された。特に、 $\text{MoO}_3$  の粒子径を小さくすることで pkHRR も小さくなる傾向が示された。

モダクリル繊維と綿の混綿布帛試料の輻射熱と pkHRR の関係を Fig. 2-19 に示す。綿 100% 生地の結果も併せて示す。 $\text{MoO}_3$  を含有することで、輻射熱  $15\text{--}50\text{ kW}/\text{m}^2$  の範囲において、pkHRR が小さくなる傾向が示された。輻射熱  $40\text{--}50\text{ W}/\text{m}^2$  の範囲において、粒子径  $0.1\mu\text{m}$  の  $\text{MoO}_3$  を含有する生地の pkHRR は、綿 100% 生地の pkHRR の約半分の値であった。一方、限界輻射熱  $I_{cr}$  (着火するのに必要な輻射熱の最小値) は、 $\text{MoO}_3$  を含有することで小さくなることが明らかになった。

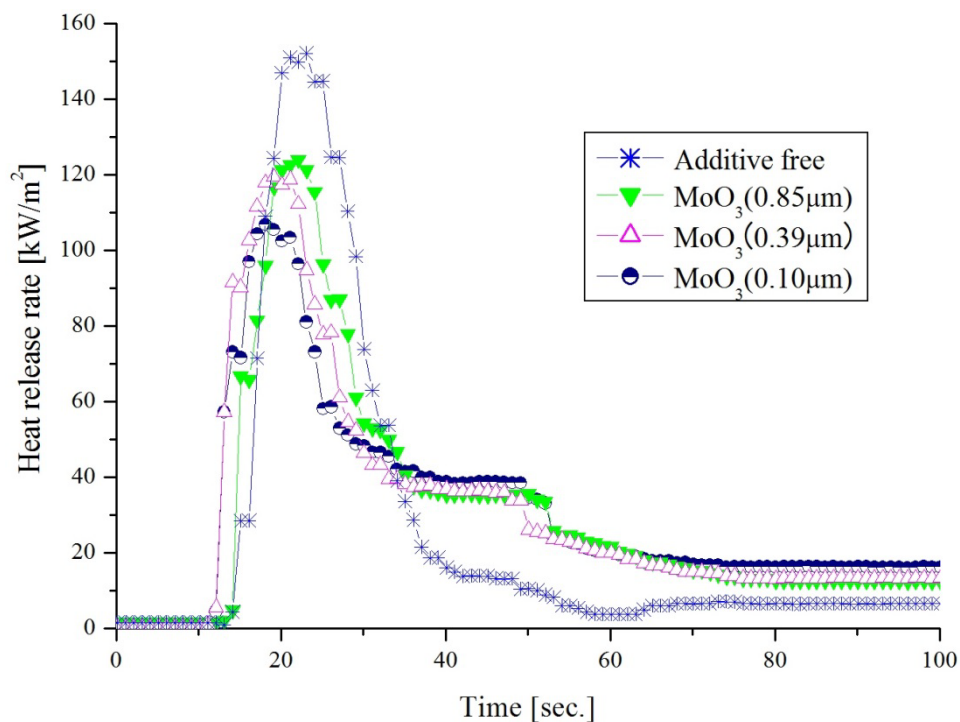


Fig. 2-18 輻射熱  $25\text{kW}/\text{m}^2$  における各布帛試料の経時における発熱速度カーブ

(図中の数値は、布帛試料を構成するモダクリル繊維に含まれる  $\text{MoO}_3$  の平均粒子径を示す。

Additive-free は難燃剤無添加布帛を示す)

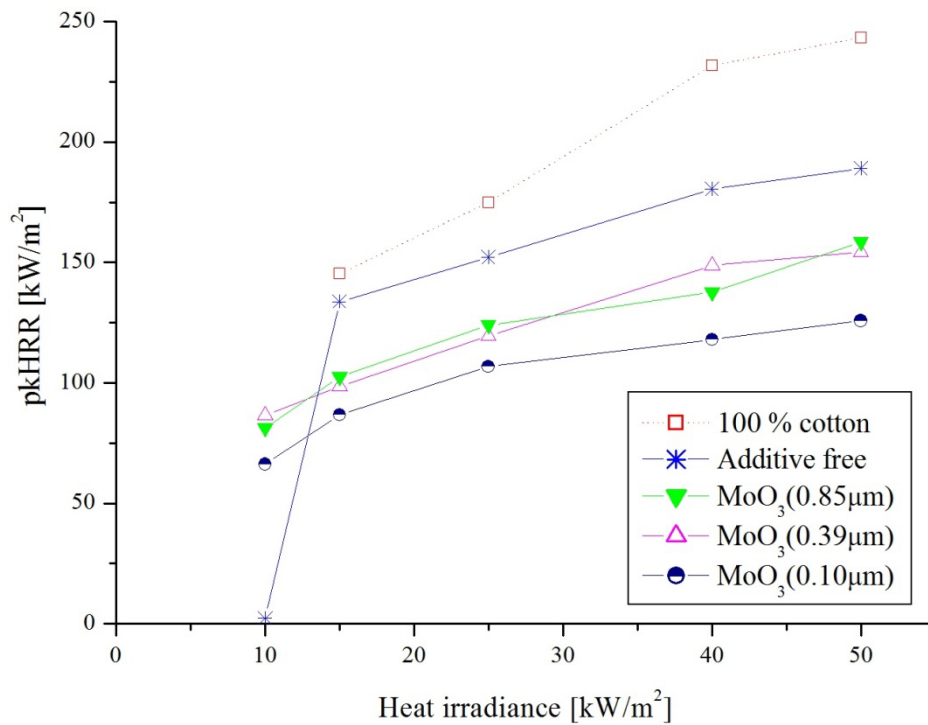


Fig. 2-19 モダクリル繊維と綿の混綿布帛試料の輻射熱量と pkHRR の関係

## 2) 着火時間 (TTI)

Fig. 2-20 に各輻射熱と TTI の関係を示す。図から判るように、布帛中にモダクリル繊維を含有することで TTI が小さくなることが明らかである。この結果は、モダクリル繊維の熱分解で生成する分解物が布帛の着火に関係していることを示している。また、MoO<sub>3</sub> を含有することで TTI が小さくなる傾向が示された。更に、輻射熱 10-25kW/m<sup>2</sup> の範囲において、MoO<sub>3</sub> の粒子径が小さくなるにつれ、TTI も小さくなる傾向が示された。一方で、輻射熱が 40-50 kW/m<sup>2</sup> の範囲においては、TTI は MoO<sub>3</sub> の粒子径に依存しないことがわかった。これらの結果は、コーンカロリーメータ燃焼試験時の布帛の分解挙動と相関があると考えており、詳細については次項で説明する。

一般に、着火温度 (TTI) と輻射熱  $I$  との間には Eq. 2-4 に示す関係式が成り立つとされている<sup>[45]</sup>。

$$I = a \cdot TTI^b \quad \text{Eq. 2-4}$$

ここで、 $a$  および  $b$  は定数であり、 $I$  は輻射熱である。半無限固体の熱伝導式から導かれる式より、式 Eq. 2-4 は Eq. 2-5 のように書き換えることができる<sup>[46]</sup>。

$$TTI = \pi\lambda\rho C \left( \frac{T_{ig} - T_0}{2\varepsilon l} \right)^2 \quad \text{Eq. 2-5}$$

ここで、 $\lambda$ は生地試料の熱伝導率であり、 $\rho$ は密度、 $C$ は比熱である。また、 $T_{ig}$ は着火温度であり、 $T_0$ は室温、 $\varepsilon$ は生地表面の放射吸収率である。Eq. 2-5に基づき、Hallmanはプラスチック板に対してEq. 2-6の適用を提唱している<sup>[47]</sup>。

$$TTI = 1035 \frac{(T_{ig} - T_0)^{1.04} (\lambda\rho C)^{0.75}}{(\varepsilon l)^2} \quad \text{Eq. 2-6}$$

Eq. 2-6は垂直試料にベンゼン炎やタングステンランプの輻射熱を与えた試験結果を元にして導き出した式であるが、Babrauskas<sup>[48]</sup>はコーンカロリメータ試験においても、Hallmanが導き出した式が適用できることを確認した。また、須川らは、コーンカロリメータを用いてシリコンオイルの燃焼性を調査し、TTIと輻射熱に関して以下の式を導き出した<sup>[49]</sup>。

$$\frac{1}{\sqrt{TTI}} = \frac{1.128\varepsilon}{\sqrt{\lambda\rho C}(T_{ig} - T_0)} I - \frac{1.128h}{\sqrt{\lambda\rho C}} \quad \text{Eq. 2-7}$$

ここで、 $h$ は熱伝達係数である。Eq. 2-7は輻射熱に晒された可燃性材料に適用できる。

一方、Schartelらは、布帛等、厚みの薄い試料に関しては、試料の熱伝導率よりも寧ろ試料の厚み $l$ が支配因子になり、TTIと輻射熱の関係は以下の式で表わされると提唱している<sup>[50]</sup>。

$$TTI = l\rho C \frac{(T_{ig} - T_0)}{I - I_{cr}} \quad \text{Eq. 2-8}$$

$l$ は試料の厚み、 $I_{cr}$ は限界輻射熱である。

上記、過去の知見を元に、本報で用いた生地試料についてもTTIと輻射熱の関係を調査した。Fig. 2-21に生地試料および参照試料としてPMMA板のTTIと輻射熱の両対数プロットを示す。この図より、得られたデータが“べき乗則”に従うことが判る。本報で用いた生地試料のTTIは凡そ全て輻射熱 $I$ の-1.5乗に比例する結果となった。これは、Eq. 2-5～Eq. 2-7で示される-2.0乗の関係よりも

大きな値であり、Eq. 2-8 で示される-1.0 乗の関係より小さな値であった。一方で、低輻射熱範囲（10～25kW/m<sup>2</sup>）においては、TTI は凡そ輻射熱  $I$  の-1.9 乗に比例することが明らかになった。尚、参照試料として広く用いられる厚さ 10mm の PMMA 板に関しては、本試験条件において、-2.0 乗の関係が成り立つことが判った。現時点で、本研究で用いた布帛試料の TTI と輻射熱  $I$  の関係が、半無限固体の熱伝導式から導かれる-2.0 乗の関係や、布帛試料等、厚みの小さい試料に適用される-1.0 乗の関係式からずれる理由は定かでないが、高輻射熱域（40～50kW/m<sup>2</sup>）ではコーンヒーターによる加熱後 10 秒以内に試料の分解と着火がほぼ同時に起こり、燃焼後には試料形態を維持していないことから、熱伝導式の適用は相応しくないと考えられる。一方で、低輻射熱域（10～25kW/m<sup>2</sup>）においては、コーンヒーターによる加熱後、次第に試料表面が焦げていく様子が目視で確認され、輻射熱  $I$  が 10kW/m<sup>2</sup> の条件下では、試料にもよるが約 70 秒後に着火が起こる。また、燃焼後も試料形態（即ち布帛の形状）を維持しており、この輻射熱域では熱伝導式から導かれる Eq. 2-5～2.7 の式が適用できると考えられる。

今、仮に、本研究の布帛試料に関して輻射熱  $I=10\sim 25\text{kW/m}^2$  条件下、Eq. 2-7 式が成り立つとして、Table2-1 に示す布帛の物性値と輻射熱  $I=10\sim 25\text{kW/m}^2$  における各布帛試料の TTI より、着火温度  $T_{ig}$  を算出すると、Table2-2 に示す結果が得られる。この結果は、TTI が輻射熱  $I$  の-2.0 乗に比例するという前提を元に算出した値であるが、少なくとも  $\text{MoO}_3$  を含有することにより、 $T_{ig}$  は低下し、更に  $\text{MoO}_3$  の粒子径が小さくなると共に、 $T_{ig}$  も小さくなる傾向が示された。

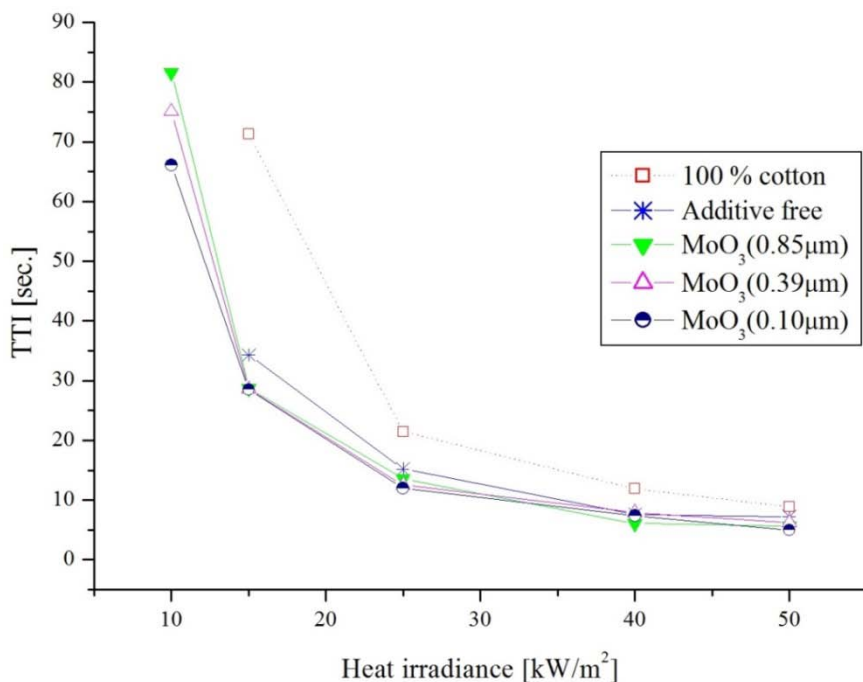


Fig. 2-20 各輻射熱と TTI の関係

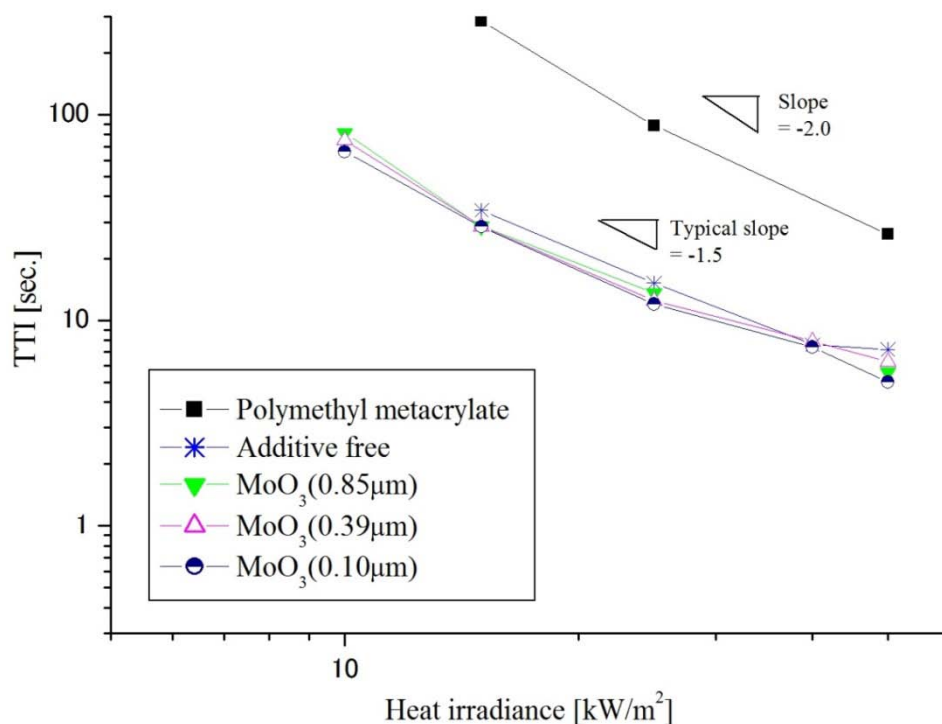


Fig. 2-21 生地試料および参照試料として PMMA 板の TTI と輻射熱の両対数プロット

Table 2-2 各試料の  $T_{ig}$  推定値

試料	Additive-free	MoO <sub>3</sub> (0.85 μm)	MoO <sub>3</sub> (0.39 μm)	MoO <sub>3</sub> (0.10 μm)
$T_{ig}$ (推定値)	292°C	210°C	205°C	202°C

### 3) 熱分解

MoO<sub>3</sub> が布帛試料の pkHRR や TTI にどのように影響しているのかについて、コーンカロリーメータ試験時の試料重量減少率を測定することで評価した。Fig. 2-22 および Fig. 2-23 に輻射熱 10 kW/m<sup>2</sup> および 50 kW/m<sup>2</sup> で生地試料を加熱した際の重量減少率を示す。Fig. 2-22 から、MoO<sub>3</sub> の存在により布帛の分解開始時間が早まることが判る。この傾向は、MoO<sub>3</sub> の粒子径を小さくすることで顕著になった。発熱開始時間や TTI、推定着火温度 ( $T_{ig}$ )、および分解開始時間のデータを考慮すると、MoO<sub>3</sub> がモダクリルポリマーの分解を促進し、生地着火時間を早めていると結論づけることができる。一方で、Fig. 2-23 に示されるように、上記のような MoO<sub>3</sub> の分解促進挙動は輻射熱 50 kW/m<sup>2</sup> の条件下では見られなかった。

また、粒子径 $0.1\mu\text{m}$ の $\text{MoO}_3$ を含有する系において、燃焼時に布帛の分解が抑えられる傾向が示された。消炎直後の残渣量が、 $0.1\mu\text{m}$ の $\text{MoO}_3$ を含有する系においては39 wt%であるのに対し、 $\text{MoO}_3$ 未含有の系では31 wt%であった。上記、コーンカロリメータ試験時における布帛の熱分解挙動は、前節(2.2)のTGAや熱分解生成物定性・定量分析結果と同様の傾向であった。即ち、コーンカロリメータ試験時においても、 $\text{MoO}_3$ がモダクリルポリマーの分解を促進する一方、生成した炭化層が木綿の熱分解を抑制することで布帛全体の熱分解を抑制、可燃性物質であるタール成分の発生を抑制したと考えられる。

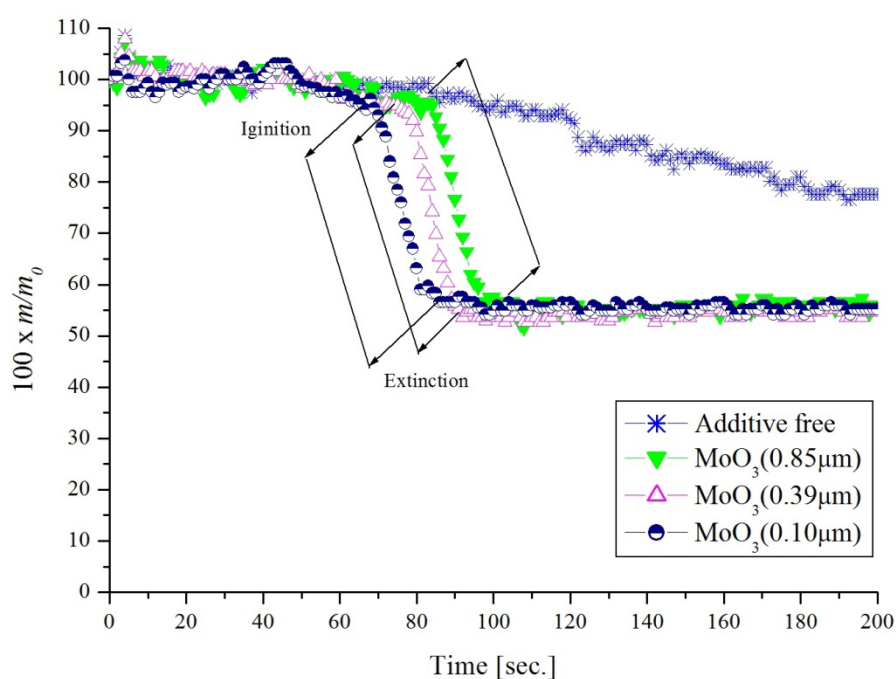


Fig. 2-22 輻射熱  $10\text{ kW/m}^2$  で生地試料を加熱した際の重量減少率

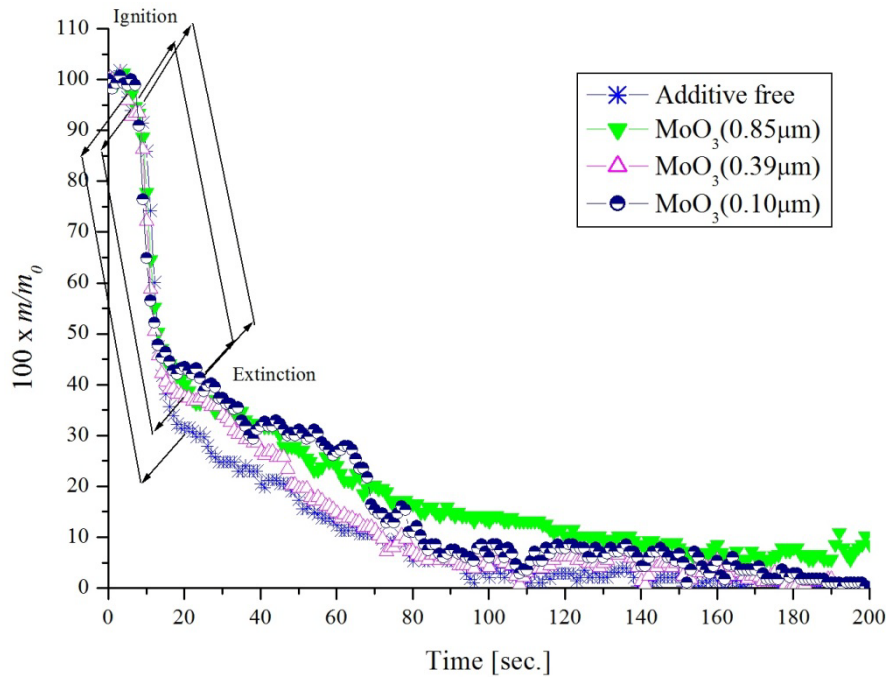


Fig. 2-23 輻射熱 50 kW/m<sup>2</sup> で生地試料を加熱した際の重量減少率

#### 4) 燃え広がり速度

上述の通り、TTI と pkHRR が材料の難燃性を評価する上で重要な指標であると考えられる。しかしながら、MoO<sub>3</sub> は着火を促進する一方、生地の発熱速度を下げる働きがあり、どちらが支配因子なのか判断ができない。

TTI や pkHRR は、燃え広がり速度に関するパラメータであり、また、燃え広がり速度は試料の燃焼性を評価する上で主要な指標である考えられている。燃え広がり速度は試料厚みや測定条件に影響を受け易いため、正確に評価することは難しい。そこで多くの研究者らが燃焼理論や燃焼時発熱速度測定データを元に燃え広がり速度の式を考案、実試験における燃焼性との相関を評価している。

Meisters は表面燃え広がり速度を以下の式で定義した<sup>[51]</sup>。

$$V_{f,cross} = \frac{4\delta(I+q)^2}{\pi\lambda\rho C(T_{ig} - T_0)^2} \quad \text{Eq. 2-9}$$

ここで、 $\delta$  は試料表面が着火温度に達した範囲（面積）であり、 $I$  は輻射熱、 $q$  は材料の発熱速度である。Eq. 2-9 は燃え広がり速度が発熱速度の 2 乗に比例し、着火温度の 2 乗に反比例することを表わしている。但し Eq. 2-9 は半無限固体の熱伝導方程式の解から導かれる式である為、Eq. 2-9 の本研究で



用いた布帛試料への適用は相応しくないと考えられる。

Mang は Delichatsios によって提案された、以下に示す燃え拡がり速度 ( $U_s$ ) と垂直燃焼速度の相関性を明らかにしている<sup>[52, 53]</sup>。

$$U_s \propto \frac{pkHRR^2}{TTI} \quad \text{Eq. 2-10}$$

ここで、pkHRR および TTI はコーンカロリメータによって得られる値である。

また、Petrella はコーンカロリメータによって得られた pkHRR および TTI を用いて試料の燃焼性に関する包括的な指標 (Fire growth index (FGI)) として以下の式を提案している<sup>[54]</sup>。

$$FGI \propto \frac{pkHRR}{TTI} \quad \text{Eq. 2-11}$$

Eq. 2-10 は燃え拡がり速度における pkHRR の寄与が Eq. 2-11 よりも大きい。Eq. 2-10 および Eq. 2-11 は燃え拡がり速度の絶対値を表わすものではないが、試料間の燃焼性の優劣に関してコーンカロリメータを用いて評価する際によく用いられる指標である。対象とする燃焼試験方法や試料形態によって燃え拡がり速度は異なる為、Eq. 2-10 と Eq. 2-11 のどちらが適しているかについては、実際の燃焼試験結果、あるいは燃焼試験時の燃え拡がり速度の実測値と比較することで評価できる。Fig. 2-24 に Eq. 2-10 より求めた各生地試料の燃え拡がり速度を示す。また、Fig. 2-25 に Eq. 2-11 より求めた各生地試料の燃え拡がり速度を示す。これらの結果より、Eq. 2-10 で示される燃え拡がり速度の指標の方が Eq. 2-11 式で示される指標よりも MoO<sub>3</sub> 含有布帛の難燃試験結果に近い相関性があることが明らかになった。即ち、微粒子化 MoO<sub>3</sub> の難燃性能の主要因は pkHRR を抑える働きがあることによると結論づけることができる。このことは、Hischler の提唱、即ち、難燃性能の主要因子は pkHRR を抑えることによるという考えを支持するものである<sup>[55]</sup>。

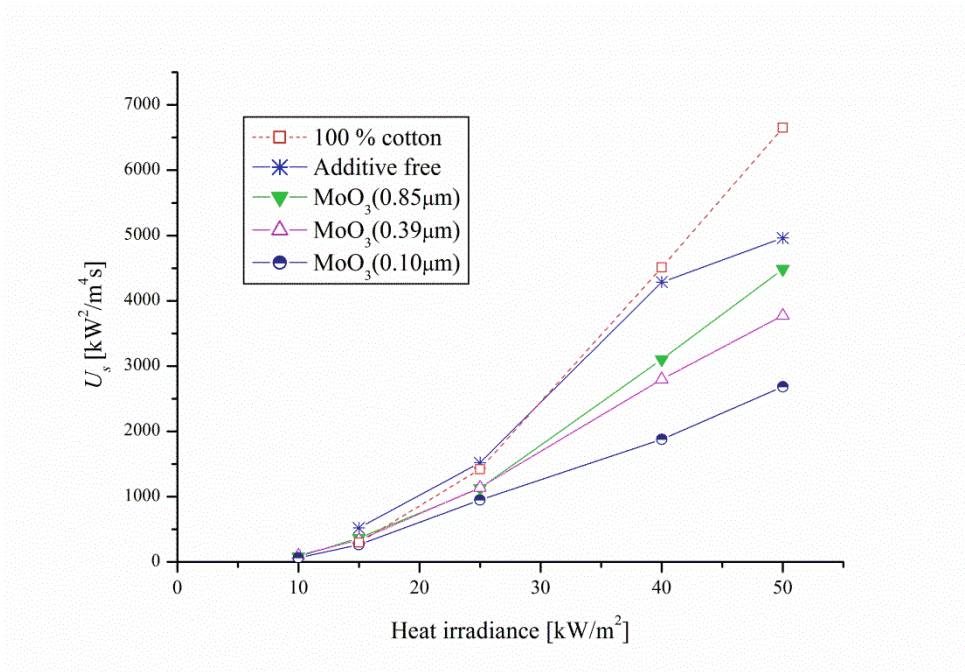


Fig. 2-24 各生地試料の燃え拡がり速度 ( $U_s = pkHRR^2/TTI$ )

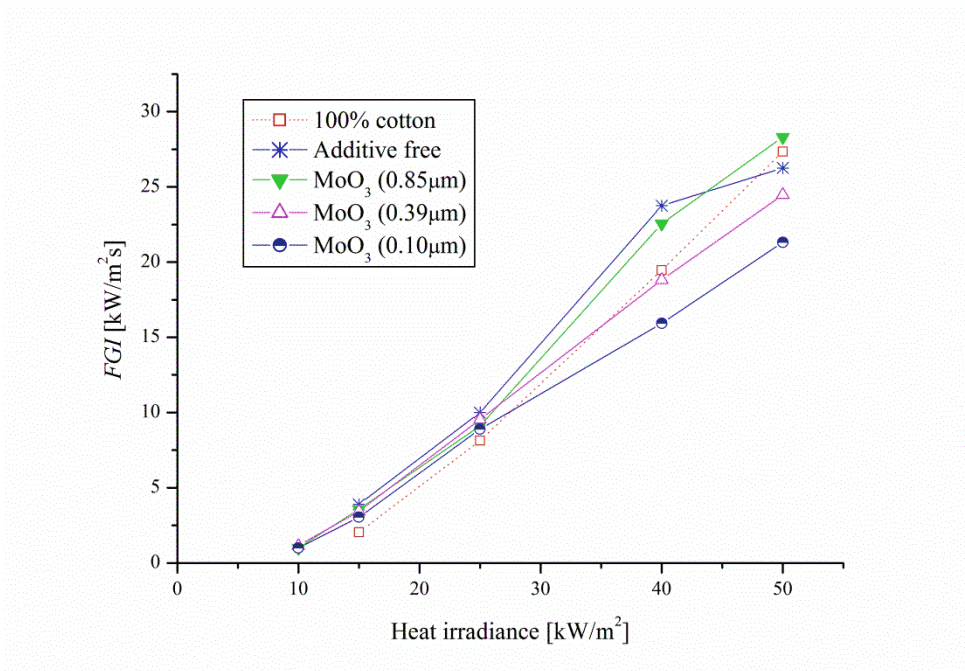


Fig. 2-25 各生地試料の燃え拡がり速度 ( $FGI = pkHRR/TTI$ )

### 2.3.3 小括

MoO<sub>3</sub>含有モダクリル繊維と綿を混綿した生地 of 難燃性をコーンカロリメータで評価した。その結果、MoO<sub>3</sub>が生地 of 着火を促進する一方で、生地 of 発熱速度を抑制する働きがあることが判った。その効果は、MoO<sub>3</sub>の粒子径を小さくすることで顕著になった。MoO<sub>3</sub>が生地 of pkHRR や TTI にどのように影響しているのかを調査するため、燃焼時 of 生地試料 of 分解挙動を測定し、MoO<sub>3</sub>が燃焼時に生地 of 熱分解を抑制することを明らかにした。このような MoO<sub>3</sub>の燃焼性に対する対照的な効果 of 影響度を検証する為、燃え広がり速度パラメータを用いて pkHRR と TTI の燃焼性に及ぼす寄与度を推察し、一時的な結論、即ち、発熱速度 of 抑制により燃え広がり速度を遅くすることが微粒子化 MoO<sub>3</sub>の難燃性 of 主要因であることを突き止めた。

## 2.4 MoO<sub>3</sub>の反応機構解析

微粒子化 MoO<sub>3</sub>含有モダクリル繊維および布帛 of 熱分解挙動、燃焼挙動を解析することで、MoO<sub>3</sub>がモダクリルポリマー of 炭化を促進、易燃性であるセルロース系繊維 of 熱分解を抑制し、燃焼成分 of 発生を抑え発熱速度を低下させた結果、高い難燃性能を発現する機構を導き出した。また、MoO<sub>3</sub>を微粒子化することでその効果が高まることを明らかにした。しかしながら、MoO<sub>3</sub>が難燃（助）剤としてどのようにポリマーに対して作用するのかについては未だ明らかになっていない。本節では、（燃焼）加熱条件下における MoO<sub>3</sub>の化学状態を分光学的解析および構造解析することで、MoO<sub>3</sub>の反応機構を推定、難燃機構解析を試みた。

### 2.4.1 実験

#### 1) XPS 分析

モダクリルポリマー粉体 100 質量部に対して、MoO<sub>3</sub>（高純度化学研究所製、メジアン径：3μm）10 質量部をアセトン（和光純薬工業株式会社製、純度 99.5%）に添加、60℃で 6min 間、湯煎しながら 6min 間攪拌することで MoO<sub>3</sub>含有モダクリルポリマー溶液を得た。これをシリコーンゴムシート上でバーコーターを用いて引き伸ばし、大気中、室温で 12h 乾燥させた後、15 x 20mm に切り取ってフィルム状試料とした。このフィルム状試料を前節（2.2）で用いた Fig. 2-2 に示す熱分解実験装置に挿入し、Ar 雰囲気下、所定の温度（300～600℃）で 10min 間加熱した。フィルム状試料を加熱する際には、試料を上下からスライドガラスで挟んだ状態で燃焼ボードに乗せ、反応管内に導入した。加熱後のフィル

ム状試料はメノー鉢で粉末状にすり潰した。この粉末状試料を XPS (ULVAC-PHI 株式会社製、「PHI 5000 Versa Probe」) を用いて Mo の 3d 軌道について測定をおこなった。

## 2) XANES 分析

モダクリルポリマー粉体 100 質量部に対して、 $\text{MoO}_3$  (高純度化学研究所製、メジアン径： $3\mu\text{m}$  あるいは Aldrich 社製、メジアン径： $0.1\mu\text{m}$ ) 4 質量部をメノー鉢で混合後、ペレット成形機を用いて直径 8mm のペレットを得た。このペレット試料を Fig. 2-2 に示す熱分解実験装置に挿入し、Ar 雰囲気下、所定の温度 (加熱無し、 $200\sim 600^\circ\text{C}$ ) で 10min 加熱した。この際、 $300^\circ\text{C}$  以上で加熱した試料に関しては、加熱後ペレットが変形した為、ペレットをすり潰して粉末状にした後、窒化ホウ素粉末と混合し、圧縮器具を用いて金属リング (内径 7mm) 内で圧縮して (Fig. 2-25)、そのまま測定に用いた。加熱無し、および  $200^\circ\text{C}$  加熱後のペレット試料に関しては、それぞれ直径 8mm のペレットのまま測定に用いた。また、 $\text{MoO}_2$  (Strem Chemicals, Inc 製)、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoCl}_3$  (Alfa Aesar 社製)、 $\text{MoCl}_5$  (和光純薬工業株式会社) および  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (Sigma-Aldrich 社製) を窒化ホウ素粉体と混合・ペレット化し、XANES 分析の参照試料とした。加熱前後の KL ペレット及び参照試料ペレットに対して、あいちシンクロトロン光センターの BL5S2 を用いて、No-K edge (約 20,002eV) 近傍の XANES スペクトルを透過法により測定した。測定データは XAFS 解析ソフト Athena (ver. 0.9.20) を用いて解析した。

## 3) XRD 分析

モダクリルポリマー粉体 100 質量部に対して、 $\text{MoO}_3$  (高純度化学研究所製、メジアン径： $3\mu\text{m}$ ) 20 質量部をメノー鉢で混合後、ペレット成形機を用いて直径 8mm のペレットを得た。このペレット試料を Fig. 2-2 に示す熱分解実験装置に挿入し、Ar 雰囲気下、所定の温度 (加熱無し、 $200\sim 600^\circ\text{C}$ ) で 10min 加熱した。加熱分解後のペレットを粉砕し、粉末状にした後 XRD 分析をおこなった (XRD 測定範囲： $10\sim 90^\circ$ 、測定速度： $4^\circ/\text{min}$ 、積算回数：10 回)



Fig. 2-25 XANES 分析用試料の外観

## 2.4.2 結果と考察

### 1) XPS 分析結果

Fig. 2-26 に  $\text{MoO}_3$  参照試料（高純度化学研究所製）および  $300^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  加熱  $\text{MoO}_3$  含有試料の  $\text{Mo } 3d_{5/2}$  ピーク付近のスペクトルをそれぞれ示す。尚、参照試料である  $\text{MoO}_3$  の強度は、スケールを  $1/10$  倍にした。また、Table 2-2 に各種モリブデン化合物の  $3d_{5/2}$  軌道における結合エネルギーを示す<sup>[56]</sup>。スペクトル解析の結果、加熱温度に関わらず全ての試料において  $232\text{eV}$  付近に  $\text{MoO}_3$  の  $3d_{5/2}$  由来と見られるピークが確認された。次に、 $300^\circ\text{C}$  加熱後のスペクトルに着目すると、 $232\text{eV}$  の他、 $230.5\text{eV}$  付近にも弱いピークの存在が確認された。Table 2-2 より、このピークは  $\text{Mo}$  塩化物 ( $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$ ) に由来するものと推定される。更に  $500^\circ\text{C}$  加熱後のスペクトルでは、 $232\text{eV}$  および  $230.5\text{eV}$  付近のピークの外、 $229\text{eV}$  付近にもピークが確認された。このピークは  $\text{MoO}_2$  に由来するものと推定される。一方、 $600^\circ\text{C}$  加熱後試料に関しては、 $230.5\text{eV}$  付近のピークが消失し、 $231\text{eV}$  付近に弱いピークが確認された。このピークは  $\text{MoCl}_5$  に由来するものと推定される。

前節 (2-2、2-3) の結果より、 $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃化において、 $\text{MoO}_3$  が木綿の分解温度 ( $300\text{--}350^\circ\text{C}$  付近) よりも低温でモダクリルポリマーの分解を促進、且つ炭化層を形成することで、木綿の分解を抑え、布帛全体の熱分解が抑えられるという仮説を立てた。即ち、 $300\text{--}350^\circ\text{C}$  付近における  $\text{MoO}_3$  の作用が重要であると考えられ、その温度域におけるモリブデンの化学状態、即ち、 $\text{MoO}_3$  および  $\text{Mo}$  塩化物 ( $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$ ) が重要な役割を担っていると考えられる。

Starnes ら<sup>[41]</sup>は、 $\text{MoO}_3$  が PVC の難燃化・減煙化に寄与する機構として、 $\text{MoO}_3$  あるいはその化合物の

ルイス酸としての機能に着目し、 $\text{MoO}_3$ がルイス酸として cis-アルケン（環化により煙の原因となるベンゼンを生成）の trans-アルケンへの異性化（架橋による炭化物形成に有利な構造）、あるいは Diels-Alder 反応や Friedel-Crafts 反応によるポリエン化→炭化物形成を提唱している。一方、Kroenke ら<sup>[42]</sup>は、 $\text{MoO}_3$ がルイス酸として PVC の難燃化・減煙化に寄与する機構に異論を唱えている。その理由の一つとして、ルイス酸の強さと難燃剤・減煙剤としての効果に相関が見られないことを挙げている。 $\text{MoO}_3$ の固体酸としての強さについては、次章で詳細を述べる。Kroenke らは、ルイス酸に代わる  $\text{MoO}_3$ の難燃化・減煙化機構として、還元カップリング反応による架橋説を提唱している。

XPS 分析の結果からは、ルイス酸説、還元カップリング反応説、あるいはその他機構に関して、断定するには至らない。ただ、還元カップリング反応の可能性について議論する場合、試料加熱時の Mo の価数について把握しておく必要がある。そこで、次項において、物質の価数や化合物種の断定に有効な分析手段である XANES を用いた分析結果について詳細を述べる。

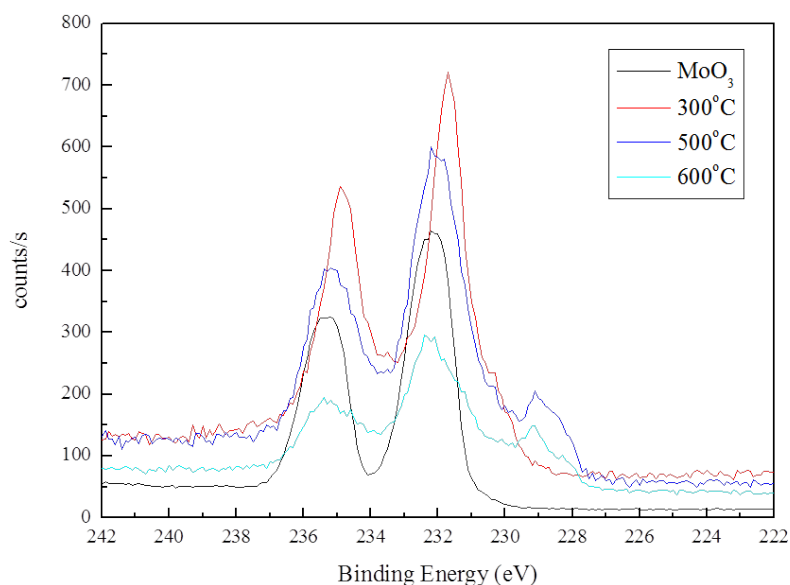


Fig. 2-26  $\text{MoO}_3$  参照試料および 300~600°C加熱  $\text{MoO}_3$  含有試料の XPS スペクトル

Table2-2 各種モリブデン化合物の  $3d_{5/2}$  軌道における結合エネルギー

化合物 ( $3d_{5/2}$ )	$\text{MoO}_2$	$\text{MoCl}_3$	$\text{MoCl}_4$	$\text{MoCl}_5$	$\text{MoO}_3$
B. E. [eV]	229.4	230.0	230.6	231.0	232.6

## 2) XANES 分析結果

加熱温度の異なる  $\text{MoO}_3$  含有モダクリルポリマー試料および参照試料の Mo の K-edge 近傍の XANES スペクトルを Fig. 2-27 および Fig. 2-28 に示す。また、Fig. 2-27 および Fig. 2-28 の結果から、吸収端エネルギーと Mo 価数の関係をプロットした結果を Fig. 2-29 に示す。未加熱試料および  $200^\circ\text{C}$  加熱試料のスペクトルは、 $\text{MoO}_3$  に特徴的なスペクトル ( $20004\text{--}20015\text{eV}$  付近のスペクトルのへこみと  $20020\text{--}20040\text{ eV}$  のへこみ) の形を示した。一方、 $300^\circ\text{C}$  で加熱した試料のスペクトルは、 $\text{MoO}_3$  に特徴的なスペクトルがなくなり、 $\text{MoCl}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、および  $\text{MoCl}_5$  の各スペクトルを合わせたような形になっていた。しかしながら、 $400^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  と加熱温度を高くするにつれて、再び  $20004\text{--}20015\text{eV}$  付近のスペクトルのへこみが大きくなる傾向が示された。この要因として、 $\text{MoCl}_3$  の存在割合が減り  $\text{MoO}_2$  あるいは  $\text{MoCl}_5$  の割合が高まったと考えられるが、XANES 分析結果からは、それ以上の解析はできなかった。また、Fig. 2-29 に示す吸収端エネルギーと Mo 価数の関係より、Mo の価数の加熱温度推移に関しては、 $300^\circ\text{C}$  加熱により  $\text{Mo}^{4.2+}$ 、 $400^\circ\text{C}$  加熱により  $\text{Mo}^{4.8+}$ 、 $500^\circ\text{C}$  加熱により  $\text{Mo}^{4.5+}$ 、 $600^\circ\text{C}$  加熱により  $\text{Mo}^{5.3+}$  に推移することが判った。

以上の結果より、モダクリルポリマーに含有された  $\text{MoO}_3$  は昇温に伴う価数のばらつきは見られるものの、 $300^\circ\text{C}$  まで加熱すると  $\text{MoO}_3$  が還元され、更に高温になると Mo の価数が増加する傾向となることが判明した。特に、難燃に寄与すると考えられる  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  付近において、Mo が還元されていることは注目すべき点である。試料加熱時に発生する還元性ガス ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  等) や炭素、不飽和炭化水素等により  $\text{MoO}_3$  が  $\text{MoO}_2$  等に還元されたと考えられる。また、XANES の結果より、還元された Mo 酸化物の一部は、ポリマーの熱分解により生成する  $\text{HCl}$  と反応し  $\text{MoCl}_3$  や  $\text{MoCl}_5$  を生成したと考えられる。 $300^\circ\text{C}$  加熱試料における Mo 塩化物 ( $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$ ) の存在に関しては、前項 XPS 分析においても確認されている。更に高温 ( $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ) においては、XANES の解析では  $\text{MoO}_2$  や  $\text{MoCl}_5$  の割合が高くなる可能性を示しており、一方、XPS の解析では、 $\text{MoO}_3$  以外では  $\text{MoO}_2$  が支配的に生成することを示唆している。 $400^\circ\text{C}$  以上における Mo の化学状態については更なる検証が必要であるが、 $\text{MoO}_3$  含有モダクリルポリマー熱分解時の  $\text{MoO}_3$  のこのような化学状態変化が、Kroenke らが提唱する“低原子価の Mo が、ポリマーから塩素を引き抜き、ポリマー鎖同士の架橋反応を促進する”反応機構、即ち還元カップリング反応機構<sup>[42]</sup> (Fig. 2-30) に近い挙動であることは興味深い点である。

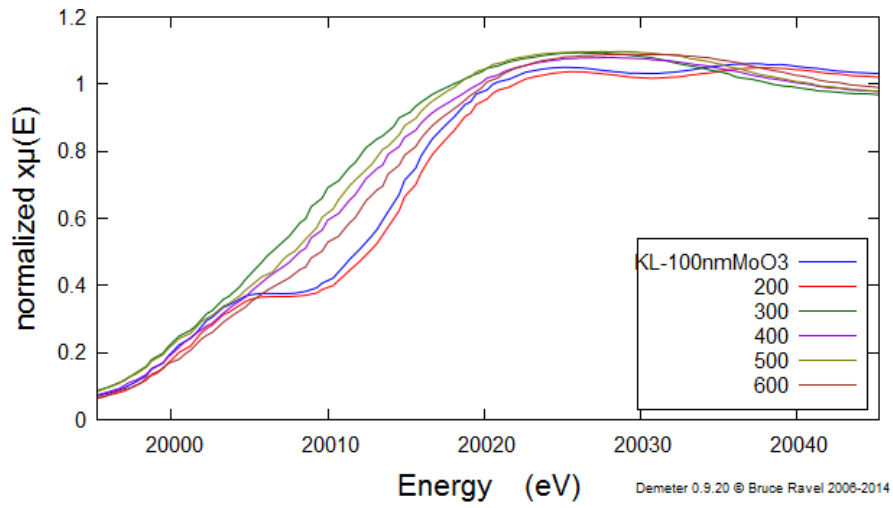


Fig. 2-27 加熱温度の異なる MoO<sub>3</sub> 含有モダクリルポリマーの Mo\_K-edge 近傍の XANES スペクトル  
 (図中の数字 (200-600) は加熱温度を示す。青線は未加熱試料のスペクトルを示す。)

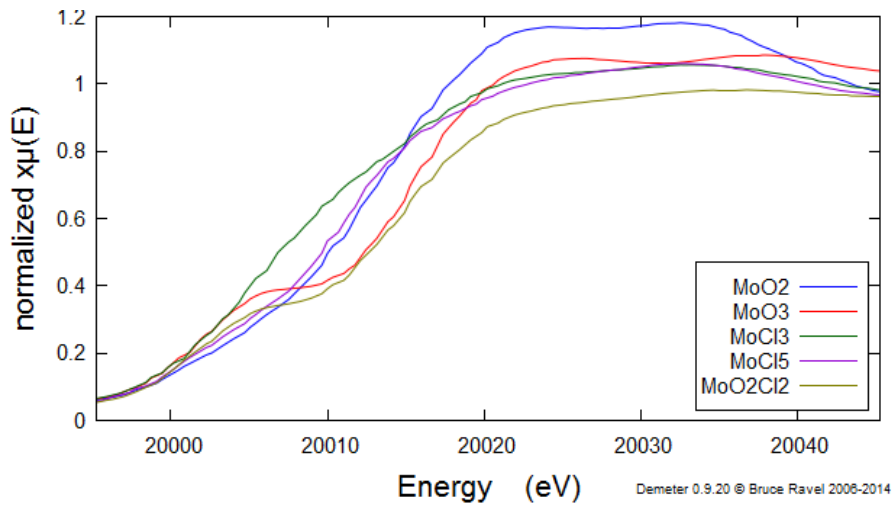


Fig. 2-28 参照試料の Mo の K-edge 近傍の XANES スペクトル



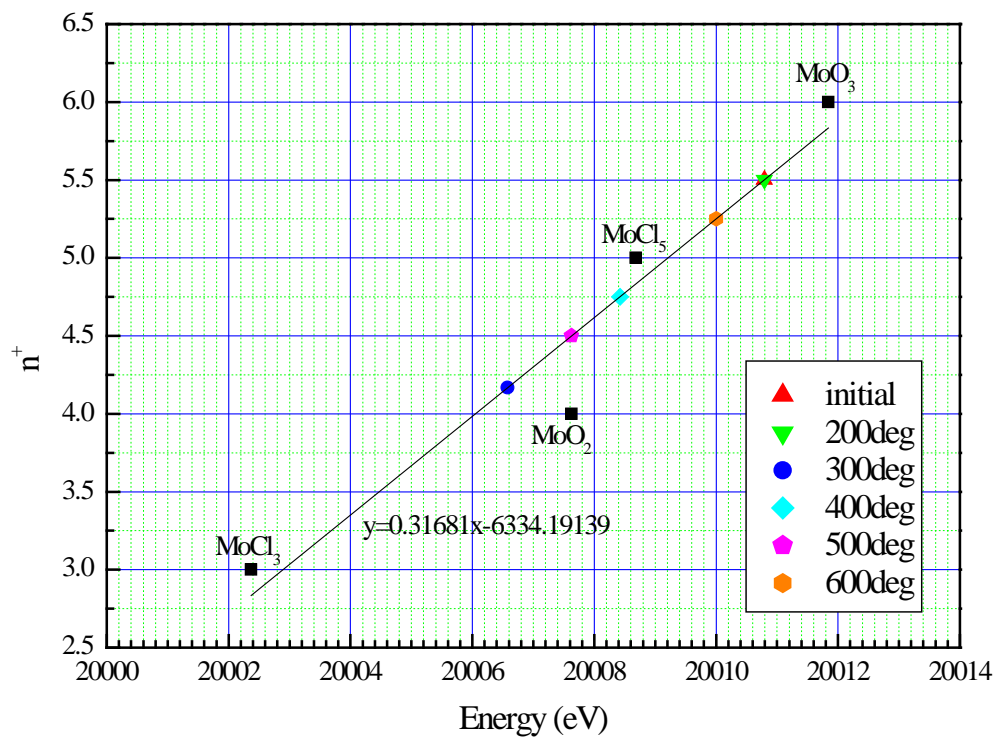


Fig. 2-29 XANES スペクトルにおける各試料の吸収端エネルギーと Mo 価数の関係  
(図中の数字 (200-600) は加熱温度を示す。)

Fig. 2-30 Mo の還元的カップリング反応機構<sup>[42]</sup>

### 3) XRD 分析結果

加熱温度の異なる  $\text{MoO}_3$  含有モダクリルポリマー試料および未加熱試料の XRD スペクトルを Figs. 2-31~2-35 に示す。未加熱試料においては、 $\text{MoO}_3$  由来のピークのみ検出されたのに対し、 $300^\circ\text{C}$  加熱試料においては  $\text{MoO}_3$  由来のピークが大きく減少し、代わりに  $\text{MoO}_2$  由来のピークが検出された。更に高温加熱した試料 ( $500^\circ\text{C}$  加熱、 $600^\circ\text{C}$  加熱試料) においては、 $\text{MoO}_3$  由来のピークが完全に消失し、 $\text{MoO}_2$  のみピークが確認された。以上、XRD 分析の結果より、 $300^\circ\text{C}$  加熱でモダクリルポリマー中の  $\text{MoO}_3$  は還元され  $\text{MoO}_2$  に転換することが明らかになった。このことは、前項 XANES の結果から推察される挙動を支持する内容である。一方で、更に高温加熱した試料では XANES 分析結果と相反する結果となった。即ち XANES 分析では  $300^\circ\text{C}$  以降、加熱温度の増大で Mo の価数も増大 (酸化) する傾向となったが、XRD 分析では逆に  $\text{MoO}_2$  の存在割合が増す (還元が進む) 傾向になった。また、加熱温度に関わらず XANES の結果から推定された Mo 塩化物の存在については XRD 分析において確認できなかった。

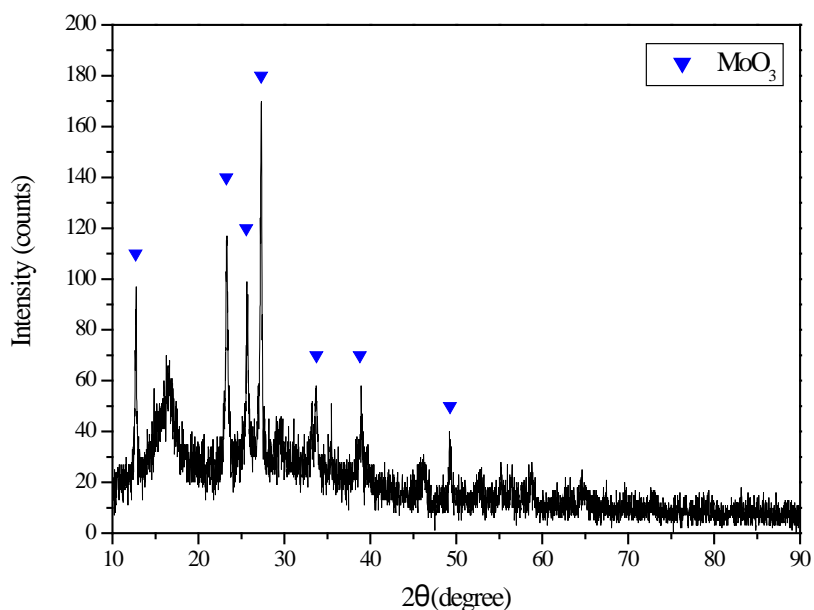


Fig. 2-31 加熱前  $\text{MoO}_3$  含有モダクリルポリマーの XRD 回折パターン

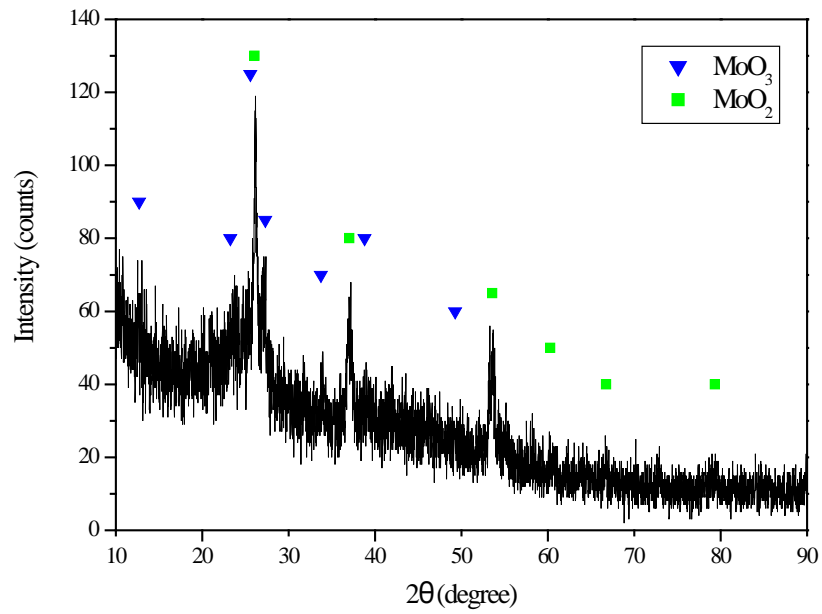


Fig. 2-32 300°C加熱後 MoO<sub>3</sub> 含有モダクリルポリマーの XRD 回折パターン

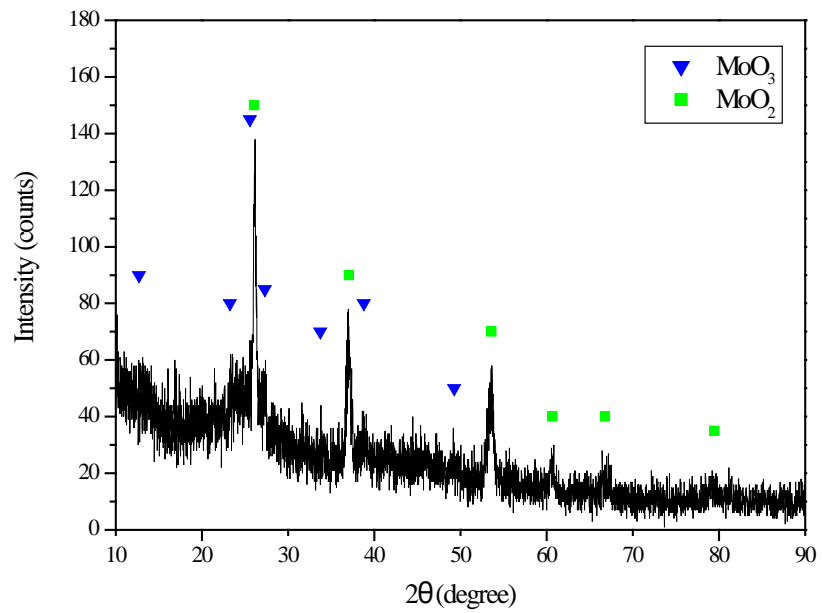


Fig. 2-33 400°C加熱後 MoO<sub>3</sub> 含有モダクリルポリマーの XRD 回折パターン

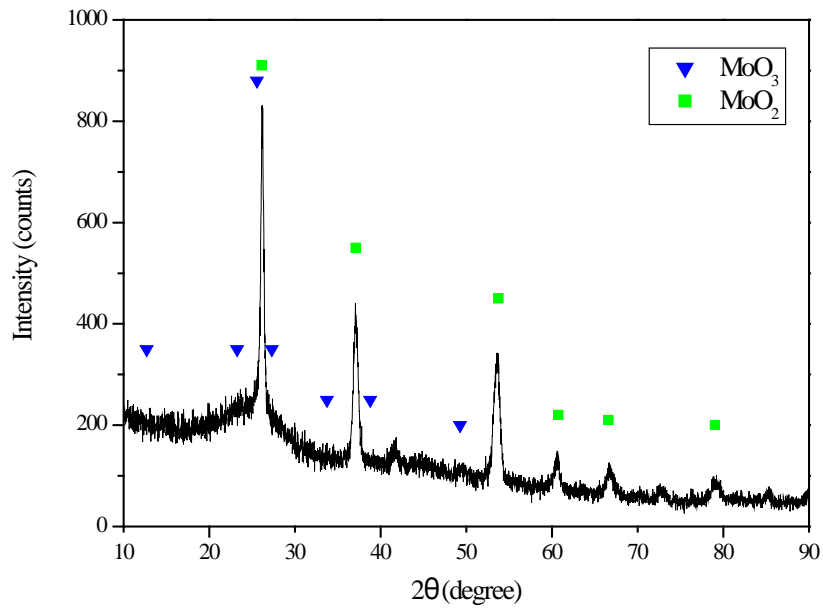


Fig. 2-34 500°C加熱後 MoO<sub>3</sub> 含有モダクリルポリマーの XRD 回折パターン

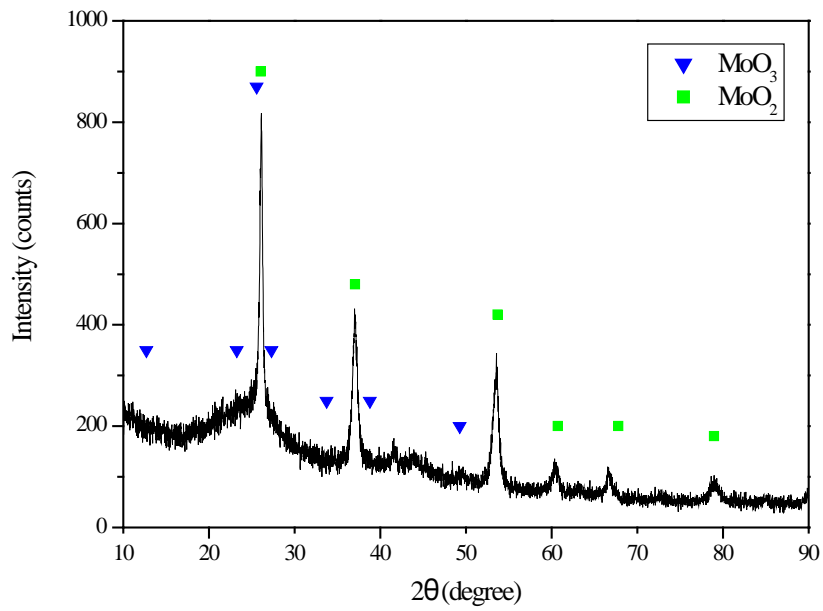


Fig. 2-35 600°C加熱後 MoO<sub>3</sub> 含有モダクリルポリマーの XRD 回折パターン

### 2.4.3 小括

本節では、加熱条件下におけるモダクリル繊維中の  $\text{MoO}_3$  の化学状態に関して、分光学的解析 (XPS および XANES) および構造解析 (XRD) 手法を用いて評価することで  $\text{MoO}_3$  の反応機構を推定、難燃機構解析を試みた。その結果、難燃化に大きく寄与すると考えられるモダクリルポリマーの分解温度～木綿の分解開始温度 (300–350°C) 付近において、 $\text{MoO}_3$  の一部が還元されて Mo 塩化物 ( $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$ ) や  $\text{MoO}_2$  の化学状態をとることを、各種分析により明らかにした。一方で、更に高温で加熱した試料中の Mo の化学状態については、各分析により異なる結果が得られた。XPS 分析においては  $\text{MoO}_3$  以外に  $\text{MoO}_2$  の存在が確認され、 $\text{MoCl}_5$  と推定されるピークも 600°C 加熱試料において確認された。一方、XRD 分析においては  $\text{MoO}_2$  が、XANES 分析においては  $\text{MoO}_2$  および  $\text{MoCl}_5$  が、 $\text{MoO}_3$  以外の成分として生成する可能性があることを確認した。これらの結果から、(微粒子化)  $\text{MoO}_3$  の難燃機構として、1)  $\text{MoO}_3$  がルイス酸触媒としてポリマーの架橋、炭化層の形成を促進する、あるいは 2) 酸化剤としてポリマーの酸化分解を促進する一方で、還元された  $\text{MoO}_{3-x}$  の一部が還元カップリング反応によりポリマーを架橋、炭化層の形成を促進することにより、優れた難燃性能を発揮したと考えられる。今後、試料の *in situ* 加熱による各種分析等の研究が展開されれば、モダクリル繊維加熱分解及ぼす  $\text{MoO}_3$  の作用をより詳細に解明することが可能となる。

### 2.5 結言

本章では、(微粒子化)  $\text{MoO}_3$  の難燃機構を解明するため、1) 微粒子化  $\text{MoO}_3$  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)  $\text{MoO}_3$  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、 $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_{3-x}$  となり、これがポリマーの還元的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  $\text{MoO}_{3-x}$  がモダクリルポリマーの熱分解で生成する HCl と反応し  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$ , あるいは  $\text{MoCl}_5$  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  $\text{MoO}_3$  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<sub>3</sub>の布帛の難燃化に対するこのような作用は、MoO<sub>3</sub>を微粒子化することでその作用は強まる。その機構は、微粒子化することでポリマーとの接触界面積が増え、前述のMoO<sub>3</sub>の反応機構①～③に関して反応速度が向上する為と推定される。

## 第3章 新規難燃化技術の検討

### 3.1 緒言

本報第1章において、モダクリル繊維の熱分解で生成するHClと反応して金属塩化物ガスを発生することができる金属化合物は、アンチモン代替難燃（助）剤になる可能性があるという仮説の下、塩化物の沸点がSbCl<sub>3</sub>に近い物質で、且つ、毒性や価格等、商業上取り扱い可能な金属化合物数種に関して、モダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃性評価をおこない、検討した7種の金属化合物の内、唯一MoO<sub>3</sub>のみが0.14μm以下迄微粒子化することで、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に匹敵する難燃性能が得られることを明らかにした。また、その難燃機構はSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とは異なり、固相でモダクリルポリマーに作用することで難燃性能を発現することを第2章で明らかにした。

MoO<sub>3</sub>はSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも人体や環境への悪影響が小さく、アンチモン代替技術として有効な技術シーズであるものの、MoO<sub>3</sub>微粒子化難燃化技術を産業上幅広く活用するには、原料コスト、微粒化に伴う色相の変化（MoO<sub>3</sub>を湿式粉砕することで青味が強くなる）、耐薬品性（MoO<sub>3</sub>は酸やアルカリに対して僅かに溶解）等に関して、課題解決が必要である。

本章では、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、MoO<sub>3</sub>微粒子化の難燃機構を参考に、1) MoO<sub>3</sub>と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索、2) MoO<sub>3</sub>の難燃化作用を最大限高める技術検討をおこなった。更に、第1章で検証したSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

### 3.2 MoO<sub>3</sub>と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索

第2章において、微粒子化MoO<sub>3</sub>含有モダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃機構として、木綿の熱分解が始まる350°C未満で、MoO<sub>3</sub>がモダクリルポリマーの熱分解とそれに伴う炭化層形成を促進することで、木綿の熱分解を抑制し、可燃性成分の燃焼場への供給を抑制する機構を提唱した。また、上記機構におけるMoO<sub>3</sub>の作用として、a) MoO<sub>3</sub>がルイス酸としてモダクリルポリマーの炭化を促進、b) MoO<sub>3</sub>が酸化剤としてモダクリルポリマーの分解を促進、c) 還元されたMoO<sub>3-x</sub>が還元的カップリング反応によりポリマーの炭化を促進、d) 還元されたMoO<sub>3-x</sub>の一部がHClと反応しMo塩化物を形成、これがルイス酸としてモダクリルポリマーの炭化を促進、上記a)～d)のいずれか、あるいはその

組み合わせの作用と考察した。

そこで本研究では、MoO<sub>3</sub>の“ルイス酸”および“酸化剤”としての機能に着目し、MoO<sub>3</sub>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。

### 3.2.1 候補物質の選定

#### 1) ルイス酸の強さに着目した金属酸化物の選定

光学的塩基度を尺度として、各種金属酸化物の固体酸の強さを評価した。光学的塩基度はDuffyとIngramによって提案された、紫外光吸収スペクトルの変化から酸化物イオンの電子対供与能力（ルイス塩基としての能力）の違いを導き出した尺度である<sup>[57]</sup>。最大の利点は、光学的塩基度がポーリングの電気陰性度を利用することにより、以下の計算式から理論値を計算できることにある。

$$A = \sum \frac{Zr}{2\sigma} \quad \text{Eq. 3-1}$$

$$\sigma = 1.36(x - 0.26)$$

ここで、 $A$ は光学的塩基度、 $Z$ はカチオンの原子価、 $r$ はカチオンと酸素のモル比（カチオン／酸素）、 $\sigma$ は塩基度調整パラメータ、 $x$ はポーリングの電気陰性度を表わす。

Table3-1に、各種金属酸化物の光学塩基度を示す。PtやAu等の貴金属を除き、MoO<sub>3</sub>よりも光学塩基度が低い（即ち固体酸としての能力が高い）金属酸化物として唯一WO<sub>3</sub>が候補物質として挙げられることが判った。

Table3-1 各種金属酸化物の光学塩基度

金属酸化物	WO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
光学塩基度	0.35	0.39	0.41	0.42	0.43	0.45	0.47	0.53	0.55	0.55	0.57



## 2) 酸化剤としての機能に着目した金属酸化物の選定

Fig. 3-1 に各物質の酸化反応における標準生成ギブズエネルギー-温度線図（エリンガムダイアグラム）を示す。この図より、 $\text{MoO}_3$  よりも還元されやすい物質（即ち酸化能に優れる物質）として、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  および  $\text{CuO}$  が挙げられることが判った。この内、 $\text{V}_2\text{O}_5$  は取り扱い上の問題（人体への毒性）が懸念される為、上記 3 物質の内、 $\text{MnO}_2$  および  $\text{CuO}$  を候補物質として選定した。

上記酸化剤以外にも、安価原料で構成され、且つ高温下で活性酸素を放出する酸化触媒として、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  を選定した。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  は Fig. 3-2 に示す結晶構造を有する物質であり、結晶格子内に空隙（ケージ）を有する。このケージ内にはフリー酸素 ( $\text{O}^{2-}$ ) が包接された状態で存在しており、 $300\sim 850^\circ\text{C}$  で雰囲気中の酸素と反応し、酸素イオンラジカルを生成する ( $\text{O}^{2-} + \text{O}_2 = \text{O}^- + \text{O}_2^-$ )。固体表面における酸化反応は  $300^\circ\text{C}$  よりも低温でも起こると言われている。細野らは、Ca 源として  $\text{CaCO}_3$ 、Al 源として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用い、それらを高酸素濃度雰囲気下で固相反応させる事により、酸素イオンラジカルを高濃度で内接した  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  の作製に成功している<sup>[59]</sup>。原料は安価であり、且つ白色物質である為、意匠性が求められる繊維製品の難燃剤として用いることができれば、適用範囲の拡がり期待できる。一方、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$  は黄～黄土色の物質で、加熱時に  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に変態する際、粒子表面の Fe-O 結合の弱い部位（活性点）から活性酸素を生じることで酸化触媒活性を発現する。本検討においては、ナノ粒子  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ （戸田工業株式会社製、「活性フェロキサイド TIC」）を用いた<sup>[60]</sup>。Fig. 3-3 に、ナノ粒子  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  の外観を示す。

以上、 $\text{MoO}_3$  の“固体酸”および“酸化剤”としての機能に着目した代替候補物質として、a)  $\text{WO}_3$ 、b)  $\text{MnO}_2$ 、c)  $\text{CuO}$ 、d)  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および e)  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  を選定、モダクリル繊維に含有させることで、モダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃性能を評価した。

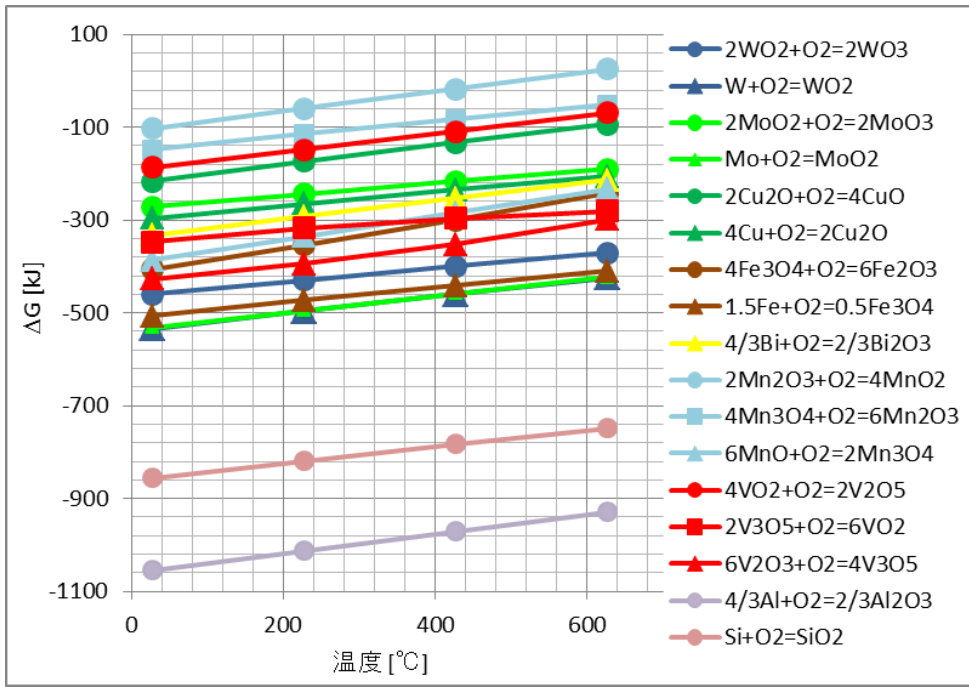


Fig. 3-1 各種酸化物のエリンガムダイアグラム<sup>[58]</sup>

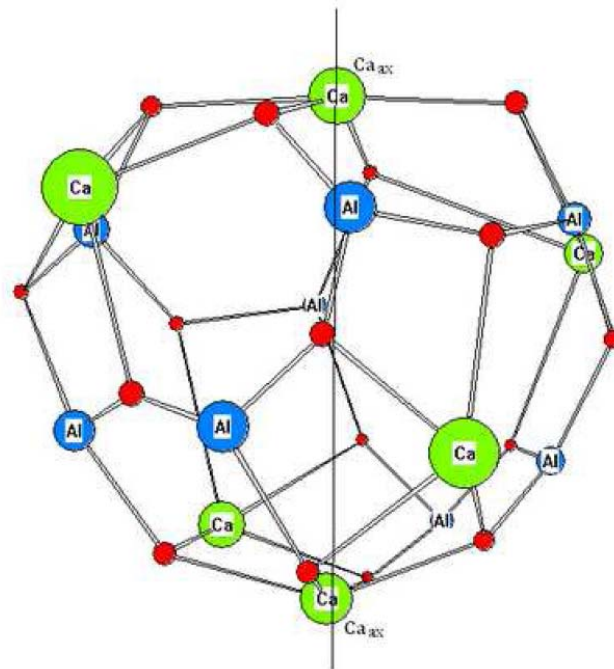


Fig. 3-2  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶構造<sup>[61]</sup>

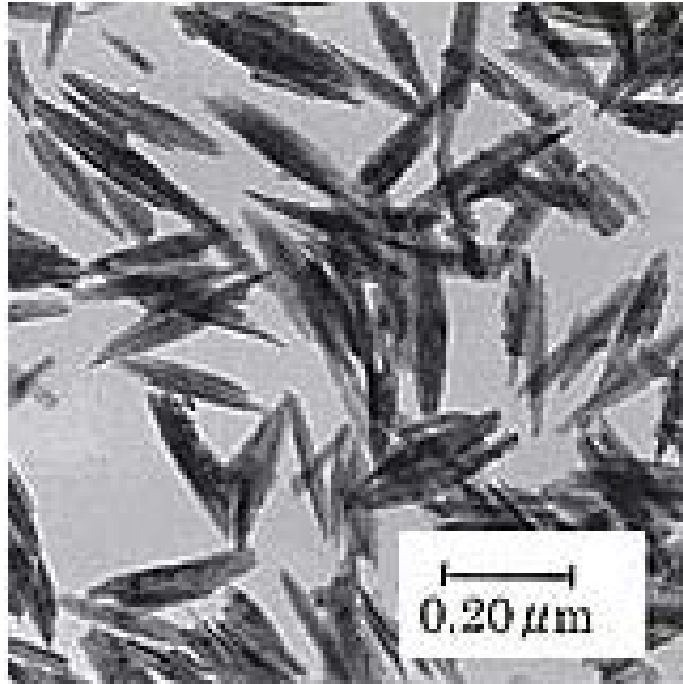


Fig. 3-3 ナノ粒子 $\alpha$ -FeO(OH)のSEM像※

※出典：戸田工業株式会社ホームページより

### 3.2.2 実験

本検討で用いた  $\text{MoO}_3$  代替候補物質の詳細を Table3-2 に示す。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  以外の物質は全て、市販のものを使用した。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  に関しては、細野らの手法<sup>[59]</sup>を用いて作製した。

Table3-2  $\text{MoO}_3$  代替候補物質一覧

物質名	入手先
$\text{WO}_3$	日本無機化学工業株式会社
$\text{MnO}_2$	Sigma-Aldrich Japan
$\text{CuO}$	Sigma-Aldrich Japan
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	—
$\alpha$ -FeO(OH)	戸田工業株式会社

#### <12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の作製方法>

・Ca 源として CaCO<sub>3</sub> (白石工業㈱製、「Brilliant1500」, 粒径 0.15μm)、Al 源として γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (㈱高純度化学研究所製, 粒径 2μm) を用い、モル比で 12:7 となるように測量、乳鉢で混合した後、圧縮成型機でペレット状に加工した。

・アルミナるつぼに入れた試料をシリコニット炉にセットし、純酸素流通下 (150ml/min)、1300°C で 2 時間固相反応を行なった (昇温速度 ; 10°C/min)。

本検討に用いたモダクリル樹脂の作製、対象物質の粉碎分散液調整、対象物質含有モダクリル繊維の作製、ならびに木綿混布帛の作製は、第 1 章 (1.2.1) に準じた。難燃性能の評価方法は、ISO15025 (Procedure 1) に従い実施した。

### 3.2.3 結果と考察

#### 1) TPD-MS (昇温脱離-質量分析) を用いた WO<sub>3</sub> の酸強度測定

光学塩基度の算出により WO<sub>3</sub> が MoO<sub>3</sub> よりも強い酸性を示す金属酸化物として候補に挙げたが、実際に TPD-MS を用いて塩基性ガスの吸着力を測定することにより、WO<sub>3</sub> の酸としてのポテンシャルを評価した。以下に前処理条件および分析条件を示す。

#### <前処理条件>

1. 試料を He 雰囲気下、500°C×110min 加熱処理した。
2. 試料に NH<sub>3</sub> ガスを吸着させた (NH<sub>3</sub> 雰囲気下、100°C×30min 処理)。
3. NH<sub>3</sub> ガス吸着後、試料セット部を He 雰囲気にした (100°C×15min 処理)。

#### <分析条件>

昇温速度 : 10°C/min、測定温度 : 100 - 800°C、雰囲気 : He (流量 30sccm)

Fig. 3-4 に WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、および Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の TPD-MS 測定結果を示す (図中、縦軸の TCD (μV) は試料から脱離した NH<sub>3</sub> ガス濃度に比例する)。一般に、強酸である程、塩基性ガスである NH<sub>3</sub> を高温で脱着する性質がある為、WO<sub>3</sub> は MoO<sub>3</sub> よりも強酸であることが判る。また、酸の強さは WO<sub>3</sub> > MoO<sub>3</sub> > Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、光学塩基度の弱さと同じ順列であった。以上の結果より、WO<sub>3</sub> が MoO<sub>3</sub> よりも酸として高いポテンシャルを示す可能性があることが確認された。

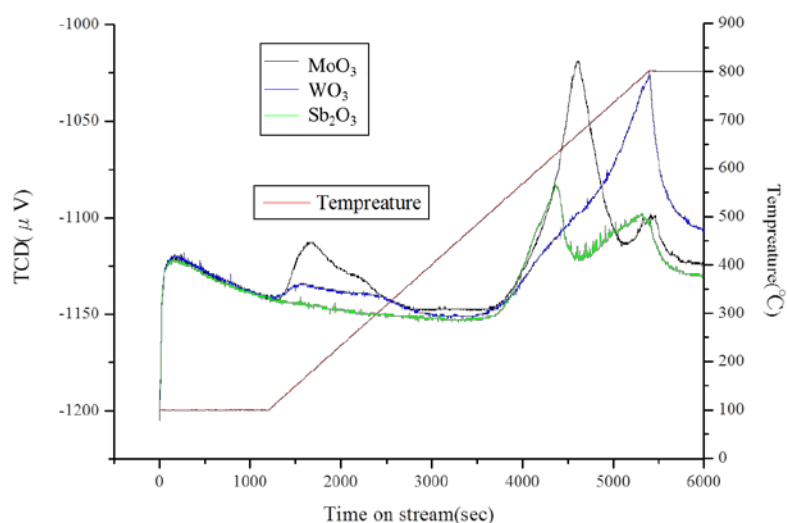


Fig. 3-4 各種金属酸化物の TPD-MS 測定結果 (吸脱着ガス:  $\text{NH}_3$ )

#### 1) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の構造解析

Fig. 3-5 に  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  の作製方法で作製した試料の XRD 回折を示す。解析の結果、主に  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成しており、一部、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  及び  $\text{CaO}$  由来のピークが確認された。

次にラマン分光分析により、酸素イオンラジカル ( $\text{O}_2^-$ ) の有無を評価した。その結果、細野らの研究報告<sup>[59]</sup>と同様、 $1129\text{cm}^{-1}$  に  $\text{O}_2^-$  ラジカル由来と考えられるピークが検出された (Fig. 3-6)。XRD およびラマン分光分析の結果より、目的とする物質 (酸化能を有する  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を作製することができたと判断した。

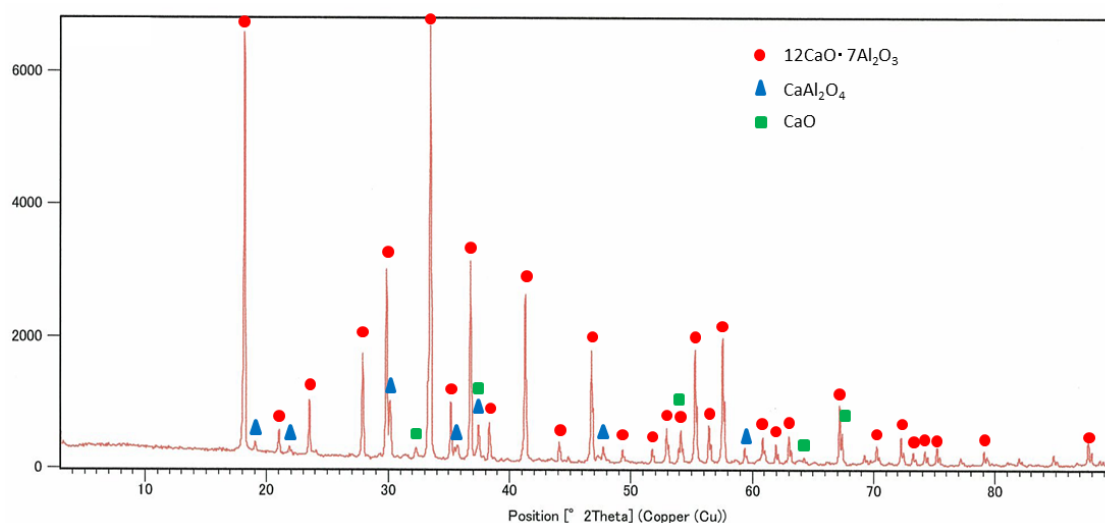


Fig. 3-5 本検討で作製した  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  試料の XRD 回折

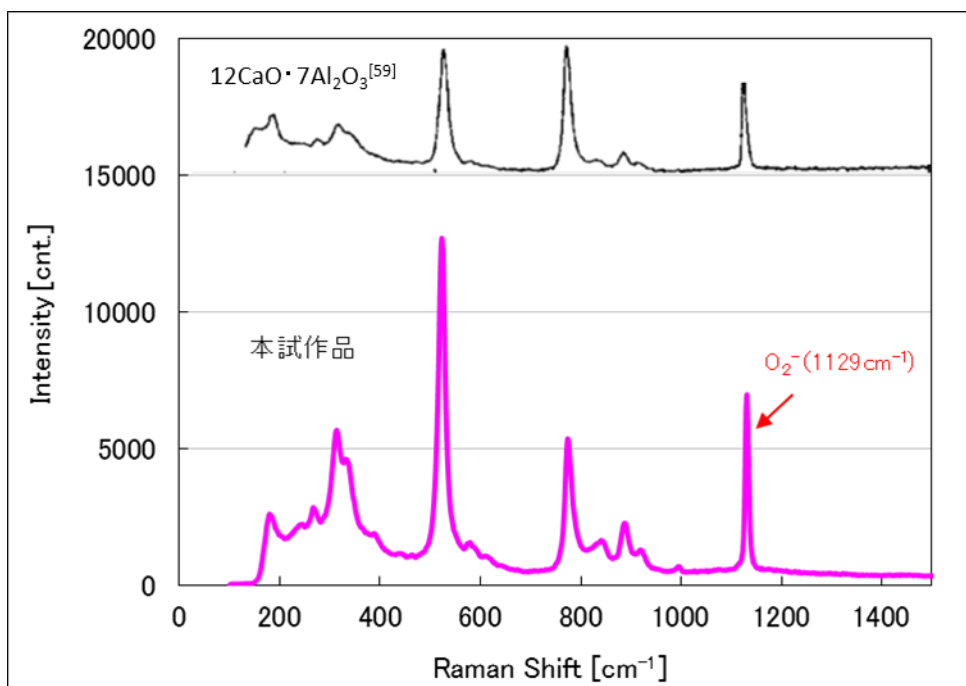


Fig. 3-6 本検討で作製した  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  試料のラマンスペクトル

## 2) 布帛燃焼試験における難燃性

Fig. 3-7 に各種候補物質の添加量と燃焼時間の関係を示す。また、比較として  $\text{MoO}_3$  の結果も併せて示す。検討した候補物質全てにおいて、モダクリル繊維に添加することで難燃性能は向上するものの、 $\text{MoO}_3$  と比較すると難燃性能は劣る結果となった。ルイス酸としての効果を期待した  $\text{WO}_3$  に関しては、酸化剤としての効果を期待した  $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  よりも燃焼時間が長く、難燃性能が劣る結果であった。また、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  に関しては、残炎時間に差は見られるものの、難燃性能に大きな差異はみられなかった。推定ではあるが、 $\text{CuO}$  や  $\text{MnO}_2$  は酸化剤として作用する一方、 $\text{HCl}$  との反応性が  $\text{MoO}_3$  あるいは  $\text{MoO}_2$  よりも高く、熱力学平衡条件下においては、熱分解温度付近 ( $300\text{--}400^\circ\text{C}$ ) で  $\text{CuCl}_2$  (solid) あるいは  $\text{MnCl}_2$  (solid) になり易い為、酸化剤としての機能が十分に発揮できなかつたと考えられる。また、気相難燃作用を示す  $\text{HCl}$  との反応により、燃焼場へ供給される  $\text{HCl}$  量が減り、難燃性能が低下したことも一因と考えられる。また、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$  に関しては、残燼を伴う火力の弱い炎がバーナー炎を遠ざけた後も布帛全域に広がる特異な現象が見られた。これは、 $\alpha\text{-FeO(OH)}$  の強力な酸化力により加熱分解により生じた炭化層が酸化され、その際燃焼を伴う酸化反応が生じた為と推定される。

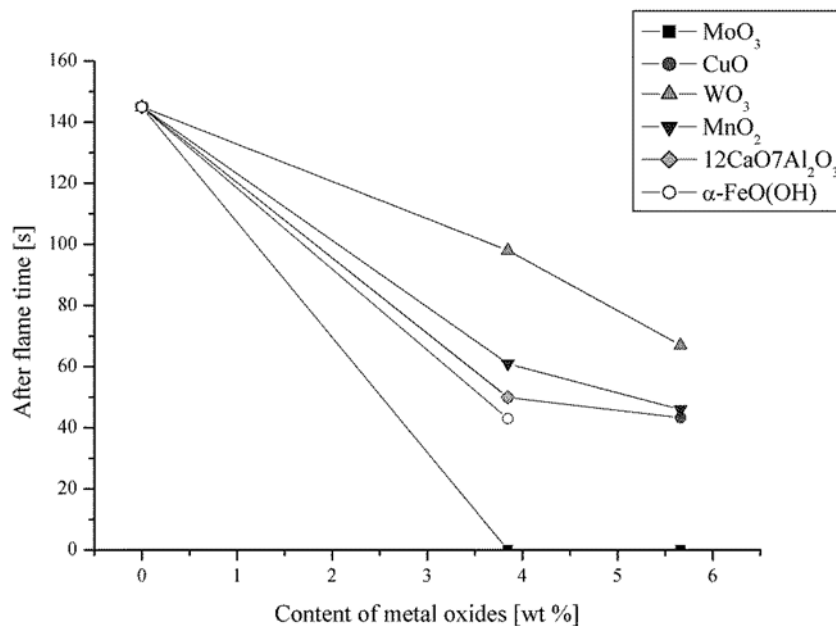


Fig. 3-7 各種候補物質の添加量と IS015025 燃焼試験における布帛燃焼時間の関係

### 3.2.4 小括

本節では、MoO<sub>3</sub> の“ルイス酸”および“酸化剤”としての機能に着目し、MoO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>、酸化剤としての機能を期待した MnO<sub>2</sub>、CuO、12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および α-FeO(OH)、いずれにおいても MoO<sub>3</sub> に比べ難燃性能は劣る結果となった。

以上、MoO<sub>3</sub> の固体酸および酸化剤としての機能に着目した代替候補物質の検討に関しては、有力な代替物質を見出すことができなかった為、検討を中止することにした。

### 3.3 MoO<sub>3</sub> の難燃化作用を最大限高める技術検討

MoO<sub>3</sub> の難燃化作用を高める技術として、湿式ビーズミルを用いた微粒子化をこれまで検討してきたが、本節では、更に MoO<sub>3</sub> の難燃化作用を高める可能性のある技術として、1) 酸化モリブデンの価数

制御、2) 造粒による MoO<sub>3</sub> ナノ粒子の創製、に着目した検討をおこなった。

#### 1) 酸化モリブデンの価数制御について

湿式ビーズミルを用いてアセトン溶媒中で MoO<sub>3</sub> を微粒子化すると、灰白色の MoO<sub>3</sub> 粉体が青色を呈するようになる。Fig. 3-8 に湿式ビーズミルで粉砕した各種粒子径の MoO<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維の外観を示す。MoO<sub>3</sub> の粒子径が小さくなるにつれ、モダクリル繊維の色が青色になっていくことが判る。MoO<sub>3</sub> の微粒子化で青色を呈する理由は定かではないが、粉砕時に MoO<sub>3</sub> の一部が還元された、あるいは本研究で使用した MoO<sub>3</sub> 粉体内部構造に元々酸素欠陥があり、粉砕により MoO<sub>3</sub> 構造を形成する表面が削られ、内部構造が現れた結果、青色を呈するようになった等が考えられる。本節では、MoO<sub>3</sub> 微粒子化による難燃性能向上が、微粒子化による比表面積の増加によるものなのか、(表面) 化学構造の変化によるものなのかを検証することで、MoO<sub>3</sub> の難燃作用を最大限高める技術検討の足掛かりを得ることを目的とした。



Fig. 3-8 湿式ビーズミルで粉砕した各種粒子径の MoO<sub>3</sub> 4 質量部含有モダクリル繊維の外観

(左から 1.35 $\mu$ m、0.54 $\mu$ m、0.14 $\mu$ m の MoO<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維)



## 2) 造粒による MoO<sub>3</sub> ナノ粒子の創製

MoO<sub>3</sub>の微粒子化に伴い難燃性能が向上し、粒径 0.14 $\mu$ m 迄微粒化することで Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に匹敵する難燃性能を発現することを見出した。よって、更に粒径を小さくすることで Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を超える難燃性能が得られる可能性がある。一方で、前述の通り、湿式ビーズミルによる MoO<sub>3</sub> の微粒子化方法は（化学）構造変化を伴い、微粒子化によって青色を呈するようになる為、意匠性の要求される衣料用途においては適用範囲が限定される。また、湿式ビーズミルを用いた粉碎による微粒子化製造技術では、現状、100nm 未満の MoO<sub>3</sub> 粒子を高純度（シャープな粒度分布）で作製することは難しい。

微粒子を作製するには、粉碎のようなダウンサイジングによる微粒子化以外にも、ビルドアップ（造粒）による微粒子作成技術がある。本節では、金属化合物ナノ粒子の合成に関する過去の研究例を参考にナノ酸化モリブデンの合成を試みた。

### 3.3.1 実験

#### 1) 酸化モリブデンの価数制御

循環式の湿式ビーズミル（Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik 社製、「DYN0-MILL RL」）にアセトン（和光純薬工業社）を予め所定量入れ、循環しつつ MoO<sub>3</sub>（日本無機化学工業株式会社製）を追加することで、分散剤添加無しで沈降や詰まりを発生させずに MoO<sub>3</sub> を 0.1 $\mu$ m 迄粉碎した。その後、アスピレーターを用いて粉碎後の MoO<sub>3</sub> 分散アセトン液から MoO<sub>3</sub> を分離し、40 $^{\circ}$ C で 12 時間乾燥することで粉体を得た。次に、粉碎後の MoO<sub>3</sub> 粉体を石英ボートに入れ、空気雰囲気下、350 $^{\circ}$ C で 24 時間焼成処理をおこなった。粉碎前後の MoO<sub>3</sub> 粉体の構造解析には XRD（PANalytical 社製、「X' Pert PRO MPD」）を用いた。XRD 分析条件を Table3-3 に示す。また、粉碎によるモリブデン酸化物の価数変化に関しては、XPS（アルバック・ファイ製、「Quantum2000」）を用いて解析をおこなった。分析条件を Table3-4 に示す。

粉碎後の MoO<sub>3</sub> 粉体および焼成後の MoO<sub>3</sub> 粉体は、第 1 章(1-2)に記載の金属化合物分散液の作製方法に従い分散液を作製した。その際、ビーズミルの回転数を（粉碎ではなく、）凝集体の分散に適した回転数迄下げることで湿式ビーズミルによる化学構造変化<sup>\*</sup>を抑制しつつ 0.1 $\mu$ m の MoO<sub>3</sub> 分散液を得た。モダクリル繊維の作製方法および布帛の作製方法は第 1 章(1-2)に準拠し、上述の MoO<sub>3</sub>\_4 質量部含有モダクリル繊維を木綿と 1:1(重量比)で混綿した布帛を作製した。難燃性能は IS015025(Procedure1) 試験方法に基づき布帛の燃焼試験をおこない、燃焼時間により難燃性能の優劣を評価した。

(\*ここでは色味の変化を化学構造変化と仮定した。)

Table3-3 XRD 分析条件

XRD 分析条件	
検出器	X' Celerator (1次検出器)
使用 X 線	Cu・K $\alpha$ 線 (白色化: Ni フィルター)
X 線強度	45kV・40mA
測定範囲	2 $\theta$ =3~90°
走査速度	0.25° /s (ステップ:0.017° )

Table3-4 XPS 分析条件

XPS 分析条件	
X 線強度	AlK $\alpha$ /15kV・25W
測定範囲	100 $\mu$ m $\phi$
パスエネルギー	187.85eV (ワイド)、58.70eV (ナロー)

## 2) 造粒による MoO<sub>3</sub> ナノ粒子の創製

造粒によるナノ粒子の製造方法は数多く知られているが、本研究では、アスコルビン酸あるいはナトリウム-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る MoO<sub>3</sub> ナノ粒子の作製を試みた。

### ・アスコルビン酸を用いた MoO<sub>3</sub> ゼルの作製

川端ら<sup>[62]</sup>の手法を用いて、MoO<sub>3</sub> ナノゼルを作製した。以下に作製手順を示す。

- モリブデン酸(和光純薬工業(株)製試薬)6g に 30%過酸化水素水 18.6g とイオン交換水 20g を加え、95°C で 2 時間攪拌後することで黄色透明溶液を得た。
- 次に、アスコルビン酸水溶液 (25wt%aq.) を上記 a) で調整した液に加え、1 時間攪拌することで、青色のゼルを得た。

MoO<sub>3</sub> ゼルの粒子径は、動的光散乱式粒径分布測定装置 (HORIBA 社製、「LB-500」) を用いてメジアン

径を測定した。モダクリル繊維の作製方法は、紡糸原液および凝固浴に用いる溶剤をアセトンではなくジメチルスルフォキシドとした以外は第1章に準拠した。また、難燃性評価にはLOIを用いた。LOIの評価に用いた試料構成は第1章と同じ、モダクリル繊維：木綿=6：4（重量比）とした。

#### ・ナトリウム-アンモニア溶液中の溶媒和電子を用いた $\text{MoO}_3$ ナノ粉体の作製

平澤らは、ナトリウム-アンモニア溶液中の溶媒和電子を用いて  $\text{InCl}_3$  の液相還元反応をおこない、In 微粒子の製造に成功している<sup>[63]</sup>。そこで本研究では、 $\text{MoCl}_5$  をナトリウム-アンモニア溶液中で液相還元させることで、Mo 金属ナノ粒子を作製し、その後、空気酸化することで  $\text{MoO}_3$  ナノ粒子の作製を試みた。以下に作製手順を示す。

- a) 反応容器に  $\text{MoCl}_5$  を所定量入れ、真空ラインに接続し、電気炉で加熱することにより脱水をおこなった。
- b) 反応容器を液体窒素温度に保持した後、反応容器内にアンモニアを投入した。
- c) この溶液にナトリウムを投入して、 $\text{MoCl}_5$  の液相還元反応をおこなった。
- d) 反応後、アンモニアを蒸発させて容器を大気中に開放することで Mo の空気酸化をおこなった。
- e) その後、メタノールを用いて反応生成物を洗浄、孔径  $0.1\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて濾過することで、未反応のナトリウムと水溶性の塩を除去、反応生成物を回収した。
- f) 反応生成物はデシケーター内で乾燥させた。

反応生成物の粒子径および組成分析は SEM-EDS により評価した。

### 3.3.2 結果と考察

#### 1) 酸化モリブデンの化学構造の違いが難燃性能に及ぼす影響

Fig. 3-9 に、粉碎前、ビーズミル粉碎後、およびビーズミル粉碎後空気雰囲気下で焼成した  $\text{MoO}_3$  粉体の外観を示す。粉碎前試料は灰白色であるのに対し、湿式ビーズミルで粉碎することにより、青色を呈することが明らかになった。更に焼成処理することで青色が薄れ、粉碎前の色に近い粉体が得られた。次に、粉碎後および焼成後試料の SEM 写真を Fig. 3-10 に示す。粉碎により約  $0.1\mu\text{m}$  の1次粒子ができており、焼成処理後もその粒子径に大きな変化は見られなかった。Fig. 3-11 に粉碎前後の  $\text{MoO}_3$  粉体の XRD 分析結果を示す。また、Fig. 3-12 および Fig. 3-13 に粉碎前後の XPS 分析結果を示す。XRD の結果より、粉碎後のピーク強度は全体的に小さくなっており、ピーク幅が若干広がっていることから、粉碎の効果により結晶子サイズが小さくなっている可能性が示唆されるものの、ピーク位置に変化は見られなかったことから、モリブデンの価数に変化は無いことが確認された。また、XPS 解析の結果より、5 価の Mo の存在比率が高まれば、 $\text{Mo}3d$  由来のピークは低エネルギー側にシフトする

筈であり、Mo/O 比にも違いが生じる筈であるが、今回の結果からは大きな違いは確認できなかった。MoO<sub>3</sub>は本来可視光に吸収をもたない、即ち白色結晶であるが、一部5価のMoが存在するだけで青～濃青色を呈する性質がある。即ちXPSでは検出されない微量の化学構造変化が、粉碎による色の変化をもたらした可能性がある。その微量の化学構造変化がモダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃性能にどの程度影響するのか、ISO15025 燃焼試験により評価した結果をTable3-5に示す。この結果より、粉碎後空気雰囲気下で焼成したMoO<sub>3</sub>は、粉碎によって青色に呈色したMoO<sub>3</sub>に比べ、モダクリル繊維と木綿からなる布帛の難燃性能を向上させる働きがあることが判った。今後、再現性の確認が必要ではあるが、今回の結果より、MoO<sub>3</sub>を湿式微粒子化することで難燃性能が向上する理由は、MoO<sub>3</sub>の比表面積が大きくなることが主因と考えられ、粉碎による（僅かな）化学構造の変化は、少なくとも難燃性能を向上させる要因ではないと推定される。化学構造を変化させることなく微粒子のMoO<sub>3</sub>を作製する方法、例えば次項に示す“造粒によるMoO<sub>3</sub>ナノ粒子”の作製等が、酸化モリブデンの難燃性能を最大限高める技術になる可能性があることを本検討で確認することができた。



Fig. 3-9 左から、粉碎前、粉碎後、粉碎後→空気雰囲気下焼成後のMoO<sub>3</sub>粉体の外観写真

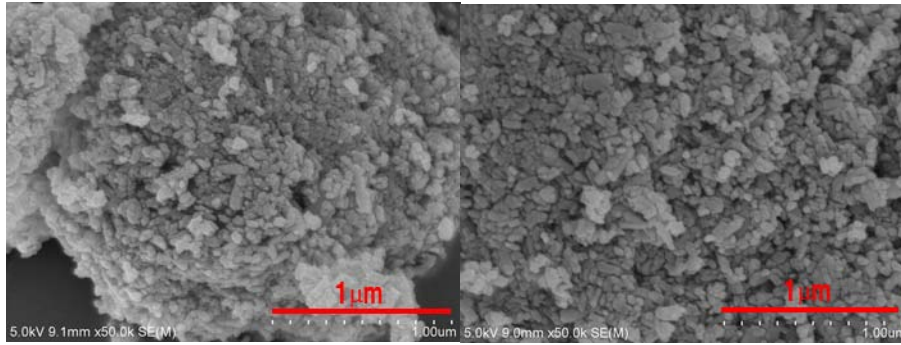


Fig. 3-10 粉碎後（左）および焼成後（右） $\text{MoO}_3$  試料の SEM 写真

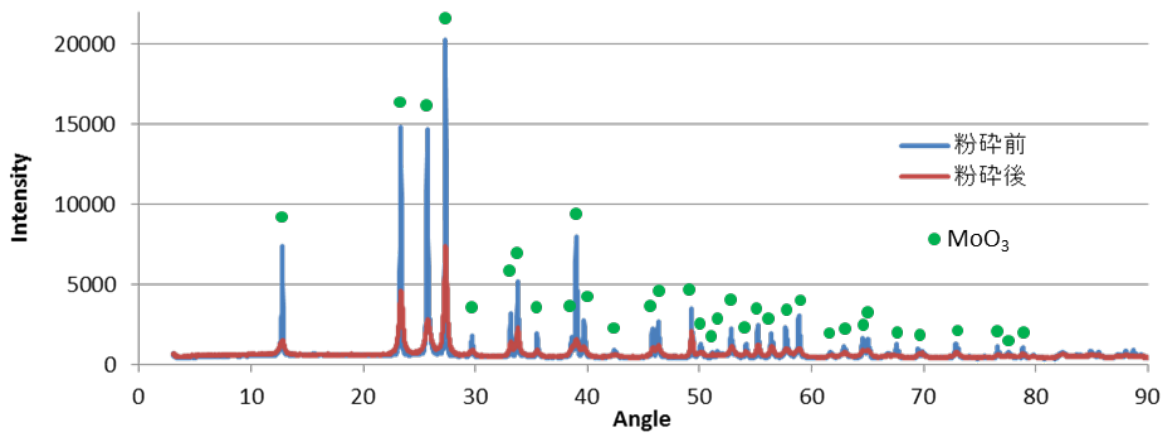


Fig. 3-11 粉碎前後における  $\text{MoO}_3$  粉体の XRD 分析結果

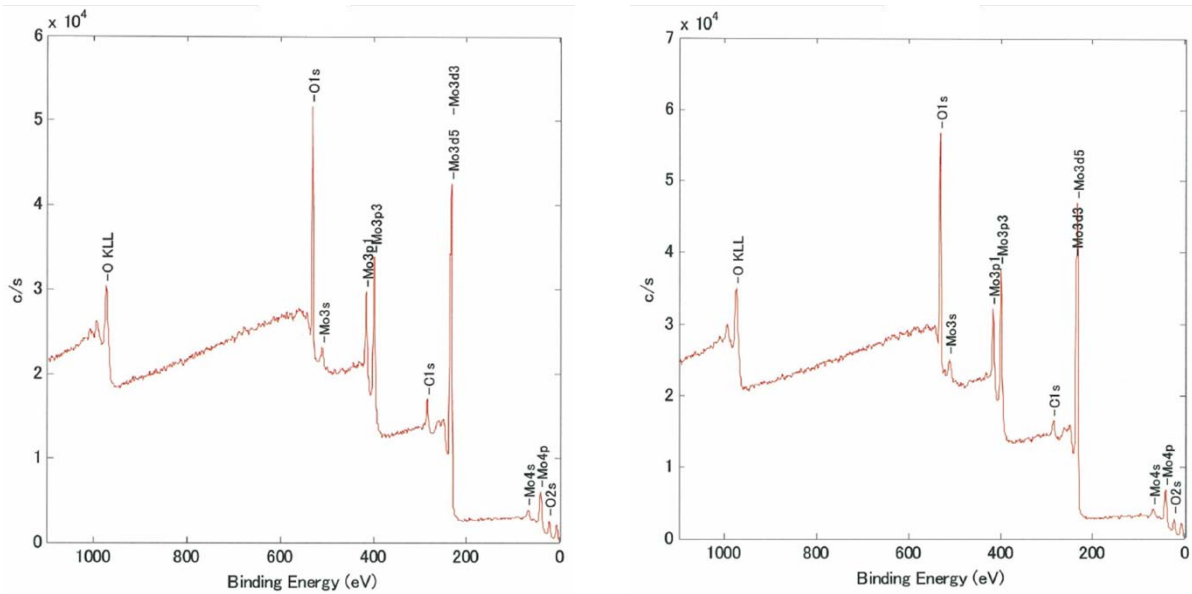


Fig. 3-12 粉砕前後における MoO<sub>3</sub> 粉体の XPS ワイドスペクトル (左 ; 粉砕前、右 ; 粉砕後)

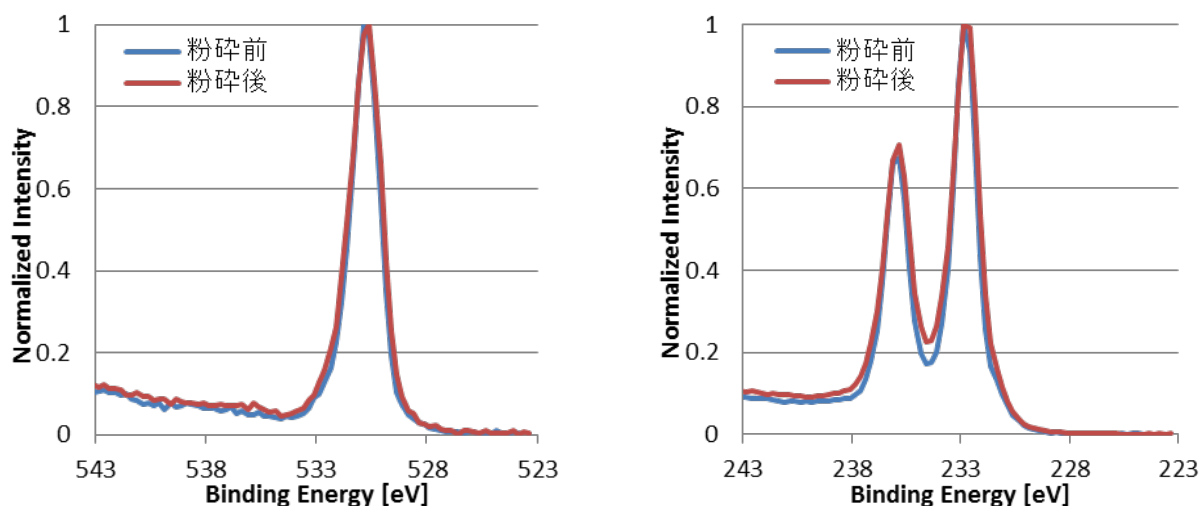


Fig. 3-13 粉砕前後における MoO<sub>3</sub> 粉体の XPS ナROWSPEクトル (左 ; O<sub>1s</sub>、右 ; Mo<sub>3d</sub>)

Table3-5 焼成前後の MoO<sub>3</sub>\_4 質量部含有モダクリル繊維および木綿からなる布帛の

ISO15025 燃焼試験結果

MoO <sub>3</sub> 種	Afterflame time [s]
粉砕→焼成前	42.0
粉砕→焼成後	0.0

## 2) 造粒により作製した MoO<sub>3</sub> ナノ粒子の難燃性能評価

液相還元法により作製した MoO<sub>3</sub> 粒子の内、ナトリウムアンモニア溶液還元法を用いて作製した MoO<sub>3</sub> 粒子に関しては、SEM-EDS 分析の結果 (Fig. 3-14)、約 0.1 $\mu$ m の Mo 酸化物が得られることが判った。しかしながら、生成物は青く着色しており、EDS 分析において Cl が検出されたことから、未反応の MoCl<sub>5</sub> あるいは NaCl 等の塩化物が混在していると考えられる。また、得られた粒子は凝集していること、難燃性能を評価するのに必要な量を確保することがフラスコスケールでは困難であること等の

理由から、難燃評価の対象として外すことにした。一方、アスコルビン酸を還元剤として用いて作製した Mo 酸化物ゾルに関しては、動的光散乱式粒径分布測定の結果、メジアン径は水溶媒中では 10nm、ジメチルスルフォキシド/水溶媒中では 12nm となり、良分散性を示す一方で、アセトン/水溶媒に対しては 0.29 $\mu$ m となり凝集することが明らかになった。そこで、ジメチルスルフォキシドを紡糸溶剤として、Mo 酸化物ゾルを添加したモダクリル繊維を作製した。しかしながら、DMSO/水凝固浴槽において Mo 酸化物ゾルの溶出が大きく、仕込み部数 2 重量%および 4 重量%に対して、作製した繊維中の Mo 含有量は MoO<sub>3</sub> 換算でそれぞれ 1.2 および 1.8 重量%であった。これら繊維と木綿からなるコヨリ試料の LOI 評価結果を Fig. 3-15 に示す。その結果、湿式ビーズミルにより 0.14 $\mu$ m に微粒化した MoO<sub>3</sub> と比較して、添加量対比で同等の LOI となることが明らかになった。本検討で作製した粒径 12nm の MoO<sub>3</sub> が、湿式微粒化によって作製した 0.14 $\mu$ m の MoO<sub>3</sub> と同等の難燃性能しか得られなかった理由は定かでないが、作製した MoO<sub>3</sub> ゾルが濃色を呈しており、一部 5 価の Mo が存在していると考えられること、あるいは還元剤として用いたアスコルビン酸が紡糸水洗工程で完全には除去されず、残存した結果、難燃性能を低下させたこと等が考えられる。今後、作製した MoO<sub>3</sub> ゾルや MoO<sub>3</sub> ゾルを含む繊維の組成分析をおこない、要因を明らかにする予定である。

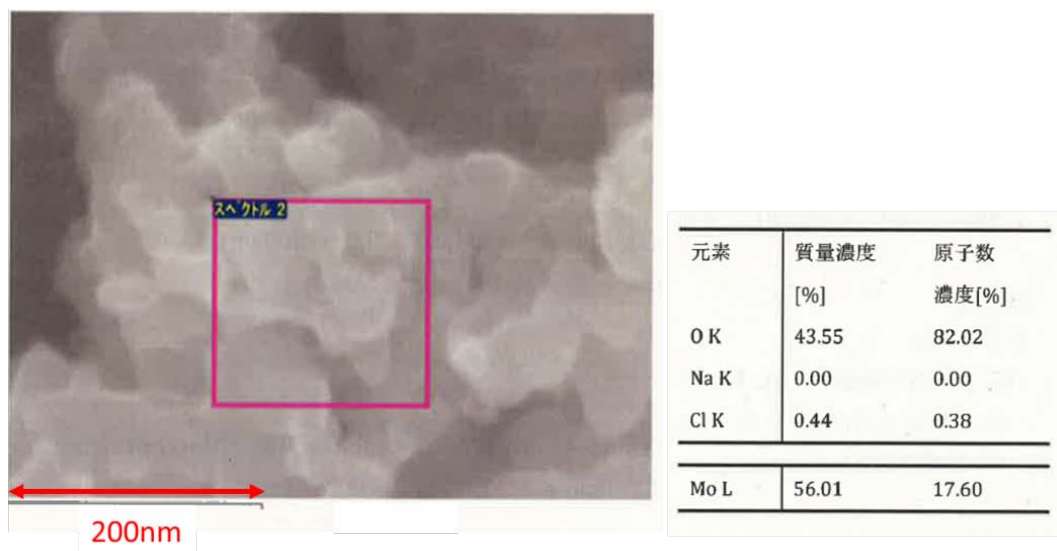


Fig. 3-14 ナトリウム-アンモニア溶液還元法を用いて作製した MoO<sub>3</sub> 粒子の SEM-EDS 分析結果

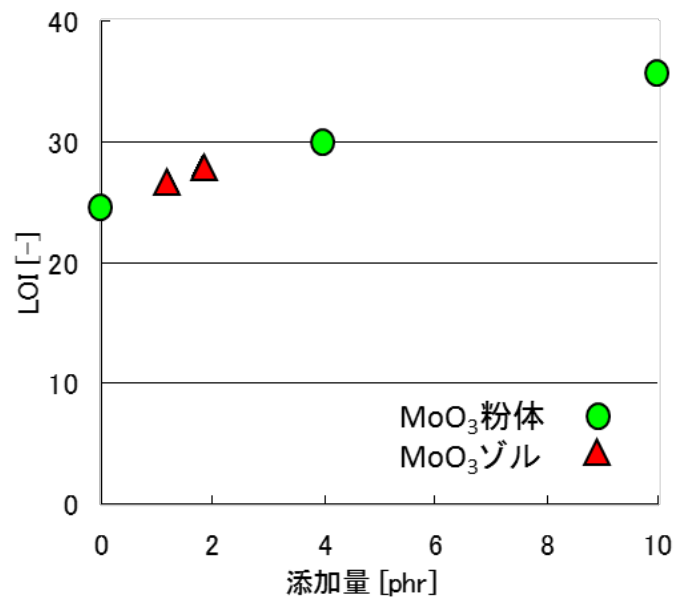


Fig. 3-15 微粒子作製方法の異なる MoO<sub>3</sub> 含有モダクリル繊維の LOI 評価結果

(●;湿式ビーズミルで微粒化した MoO<sub>3</sub>(0.14μm)、▲;アスコルビン酸を用いた液相還元法により作製した MoO<sub>3</sub>(12nm))

### 3.3.3 小括

本節では、MoO<sub>3</sub>の難燃化作用を更に高める可能性のある技術として、1) 酸化モリブデンの価数制御、2) 造粒による MoO<sub>3</sub> ナノ粒子の創製、に着目し検討をおこなった。その結果、1)の検討に関しては、湿式ビーズミルにより微粒化した MoO<sub>3</sub>を空气中で焼成することで、難燃性能を維持しつつ商業上適用範囲の限定要因となる青味を薄める技術を見出した。一方、2)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、ナノ粒子化が難燃性能に及ぼす効果を見極めるには、前述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。



### 3.4 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

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の難燃機構に関する研究、あるいはSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じ気相難燃作用を示す代替材料に関する研究は古くから行なわれており、その研究内容としては、熱分解挙動解析や熱分解残渣の分析に関する内容が殆どである<sup>[2]</sup>。一方、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とハロゲン含有化合物によるハロゲン化反応の熱力学に着目した研究報告例はあまり知られていない。平澤らは、PVCの熱分解時に発生するハロゲン化物と酸化物の反応について熱力学的解析をおこない、高温下における各種酸化物のハロゲンに対する反応性を評価した<sup>[64,65]</sup>。燃焼反応場を熱力学的に表現することは容易ではないと考えられるが、本研究では、難燃機構解明および代替材料スクリーニングに関する新たな手法として、『金属酸化物とハロゲンの高温反応に関する熱力学的解析手法』を取り入れ、その解析手法の妥当性を評価した。また、熱力学的解析手法を基に、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に代わる気相難燃性能を示す代替材料の発掘を試みた。

#### 3.4.1 実験

##### 1) 熱化学計算によるSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>代替物質のスクリーニング

モダクリルポリマーの熱分解開始温度（HClが生成する温度）を300℃とし、300℃においてモダクリル繊維内に含有されている金属酸化物の塩素-酸素分圧下における熱化学的安定相を熱力学平衡計算により推定することで、モダクリルポリマーから生成するHClと金属酸化物の反応性を評価した。金属酸化物の熱化学安定相の計算には、FactSage Ver. 6.4 (Thermfact and GTT-Technologies社製)を用いた。また、初期組成をアクリロニトリル：塩化ビニリデン：金属酸化物=50：50：10 (wt%)として、1気圧・300℃条件下、初期組成から想定される各化合物の全平衡反応を求め、トータルのギブスエネルギーが最小となる時の塩素分圧および酸素分圧を系の塩素-酸素分圧とした。

##### 2) 熱分解生成ガスの定性分析 (TG-MS)

熱化学計算によるスクリーニングの結果、候補として挙げられた物質を含有するモダクリル繊維に関して、TG-MSを用いて熱分解生成ガスの分析をおこない、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様、金属塩化物ガスの生成有無を調査した。分析条件は第1章(1-3)と同じ条件とした。

##### 3) 熱分解残渣中の残存金属定量分析 (ICP-AES)

熱化学計算によるスクリーニングの結果、候補として挙げられた物質を含有するモダクリル繊維をTG-MSと同条件下で熱分解した際、残渣に含まれる金属元素の定量を、ICP-AES(島津製作所製、

「ICPS-7510」)を用いておこなった。

### 3.4.2 結果と考察

Figs. 3-16～28 に Sb-Cl-O、Sn-Cl-O、Bi-Cl-O、Mo-Cl-O、Nb-Cl-O、W-Cl-O、Cu-Cl-O、Mn-Cl-O、Ge-Cl-O、Si-Cl-O、Al-Cl-O、Ti-Cl-O および Zr-Cl-O の 300°Cにおけるポテンシャル相図を示す。また、それぞれの系における塩素分圧および酸素分圧を図中赤丸で示す。Fig. 3-16 より、 $Sb_2O_3$  は 300°Cにおいて  $SbCl_3_{gas}$  が熱力学的安定相になることが判る。この結果は、 $Sb_2O_3$  がモダクリルポリマーの熱分解過程で HCl と反応して  $SbCl_3_{gas}$  を生成し易いことを示唆する。それに対して、第 1 章 2 節の TG-MS 分析で、金属塩化物ガス由来のピークが確認されなかった  $SnO_2$  および  $Bi_2O_3$  に関しては、Fig. 3-17 および Fig. 3-18 に示すように、それぞれ  $SnCl_2_{liquid}$  および  $Bi_{liquid}$  が熱力学的に安定であることが判った。また、微粒子化によって難燃性能が著しく向上した  $MoO_3$  に関しては、300°Cにおいて  $MoO_2_{solid}$  が安定相になることが判った。この結果は、第 2 章（微粒子化  $MoO_3$  の難燃機構解析）で検証した  $MoO_3$  の反応機構、即ち、加熱により 300°C付近で  $MoO_3$  が  $MoO_2$  に還元される機構と一致する。 $MoO_3$  よりも酸化能が強く、代替物質として検討した CuO および  $MnO_2$  に関しては、それぞれ  $CuCl_{solid}$  および  $MnCl_2_{solid}$  が安定相であった。安価原料である  $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$  に関しては、300°C加熱条件下においても安定相の変化は見られなかった（即ち  $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$  が安定相であった）。一方、本研究で対象とした金属酸化物の内、唯一  $GeO_2$  のみが、 $Sb_2O_3$  と同じように、300°Cにおいて  $GeCl_4_{gas}$  が熱力学的安定相になることが明らかになった (Fig. 3-24)。この結果は、モダクリル繊維の熱分解過程において、 $GeO_2$  が塩化物 (HCl) と反応し金属塩化物ガスを生成する可能性があることを示唆する。そこで、 $GeO_2$  含有モダクリル繊維に関して、TG-MS による熱分解ガス生成物分析をおこなった。Fig. 3-29 に MS クロマトグラムを示す。その結果、 $GeO_2$  含有モダクリル繊維の熱分解により、 $GeCl_4$  (およびそのフラグメントである  $GeCl_3$ )、HCl、 $Cl_2$ 、および  $H_2O$  が 200～290°Cにおいて検出されることが明らかになった。次に、ポリマーの熱分解過程でどの程度  $GeCl_4$  が気相部に発生するのかについて理解するために、熱分解前後における繊維中の Ge 残存量を ICP-AES を用いて定量した。 $Sb_2O_3$  の結果と併せて Table 3-6 に示す。分析の結果、アンチモンは熱分解時、95%が ( $SbCl_3$ ) ガスとして系外に放出されるのに対して、ゲルマニウムは熱分解により 42%のみ ( $GeCl_4$ ) ガスとして系外に放出されることが判った。本検討で用いた  $GeO_2$  粉体の粒子径は  $Sb_2O_3$  よりも小さく、HCl との接触界面に関しては、 $GeO_2$  の方が  $Sb_2O_3$  よりも大きいにも拘らず、HCl との反応性が小さい理由としては、 $GeO_2$  が HCl と反応する際の活性化エネルギーが  $Sb_2O_3$  よりも高い為であると推定される。一方で、 $GeCl_4$  の発生モル量は  $SbCl_3$  の発生モ

ル量よりも多いことが Table3-6 に示す ICP-AES の結果から判る。このことは、 $\text{GeO}_2$  が酸素遮断ガス効果を示す気相難燃剤としての候補になる可能性があることを示している。

そこで、ISO15025 (Procedure1) 難燃試験により、 $\text{GeO}_2$  含有モダクリル繊維および木綿からなる布帛の難燃性能を評価した。LOI 試験の結果と併せて Table3-7 に示す。 $\text{GeO}_2$  を添加することで難燃性能は向上するものの、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  や (粒子径:  $0.14\mu\text{m}$ ) の  $\text{MoO}_3$  に比べて劣る結果となった。この原因を調べる為、燃焼試験後の生地試料に関して、XRF 分析をおこない、 $\text{GeO}_2$  が燃焼時にモダクリルポリマーから放出される  $\text{HCl}$  と反応して  $\text{GeCl}_4$  ガスを生成しているのか評価した。Fig. 3-30 に  $\text{GeO}_2$  含有布帛の外観、元素マップを示す。この元素マップにおいて、白塗りの箇所は対象元素の存在を示し、黒塗りの箇所は対象元素の不在を表わす。この結果より、 $\text{Ge}$  元素が試料内に多数残存していることがわかる。この結果より、 $\text{GeO}_2$  の気相難燃剤としての性能は  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  に比べて劣ることが明らかになった。

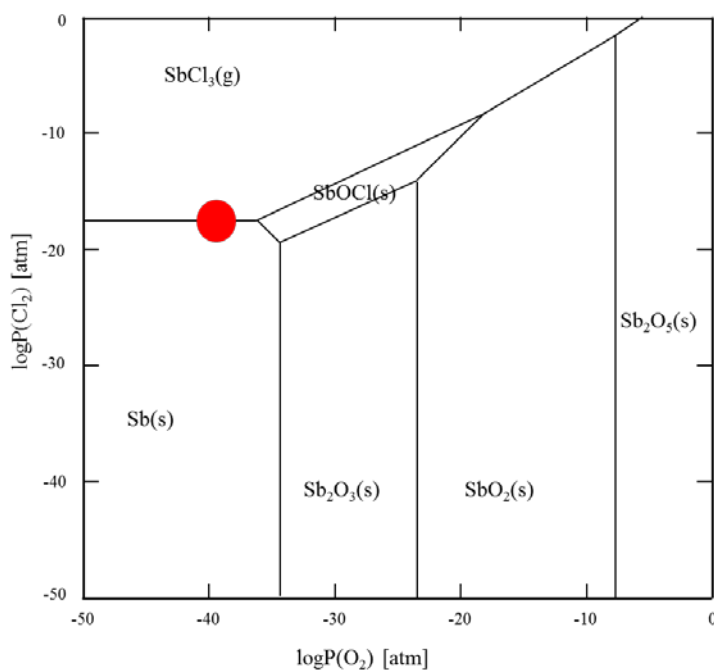


Fig. 3-16 300°C・1気圧における Sb-Cl-O のポテンシャル相図 (図中赤印は系の  $\text{Cl}_2$ - $\text{O}_2$  分圧を示す)

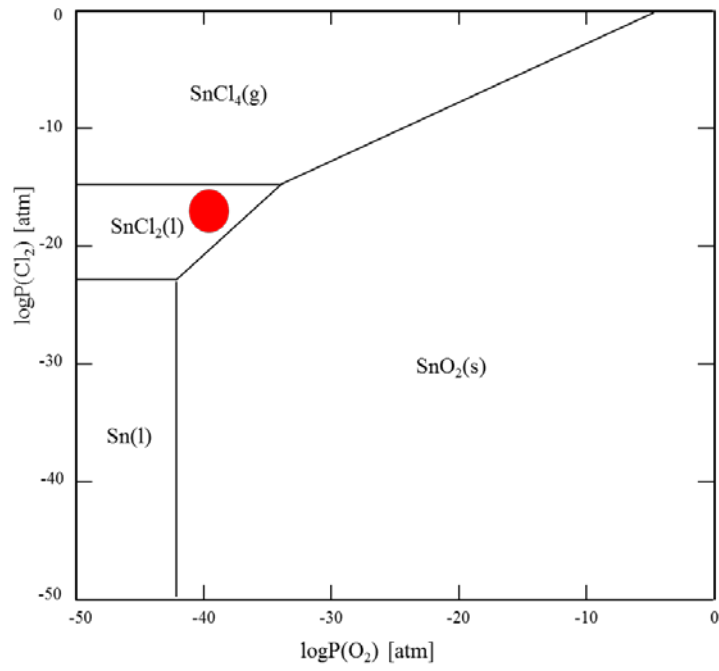


Fig. 3-17 300°C・1気圧におけるSn-Cl-Oのポテンシャル相図

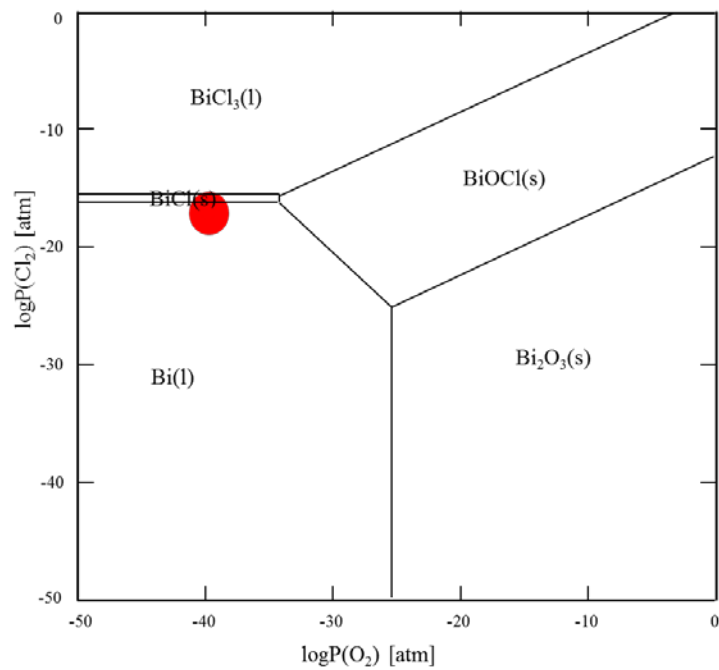


Fig. 3-18 300°C・1気圧におけるBi-Cl-Oのポテンシャル相図

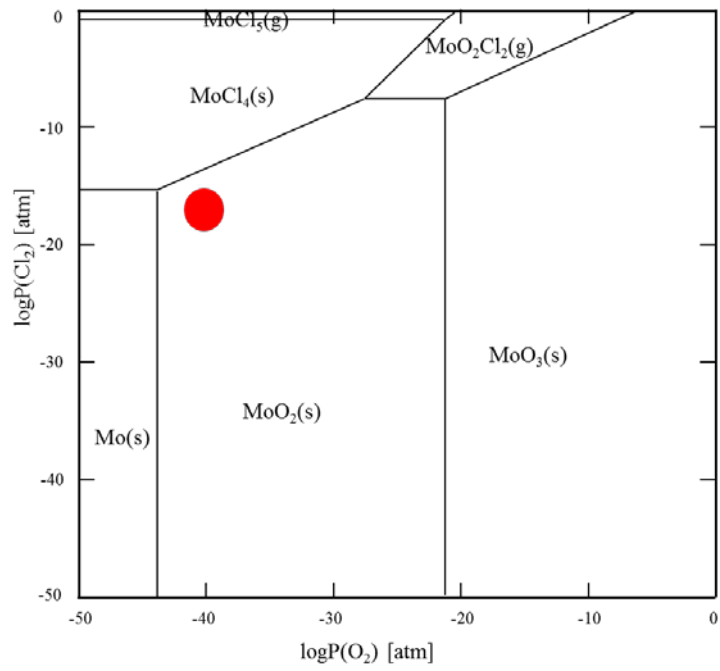


Fig. 3-19 300°C・1気圧における Mo-Cl-O のポテンシャル相図

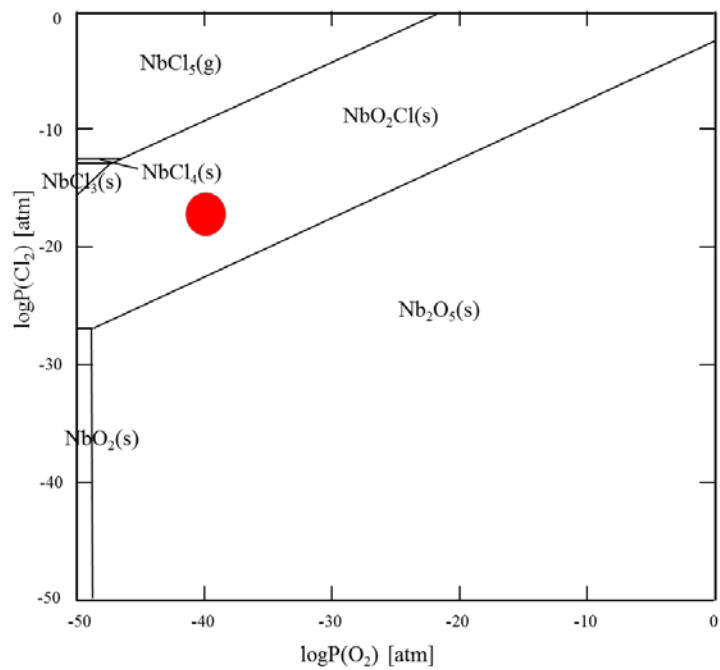


Fig. 3-20 300°C・1気圧における Nb-Cl-O のポテンシャル相図

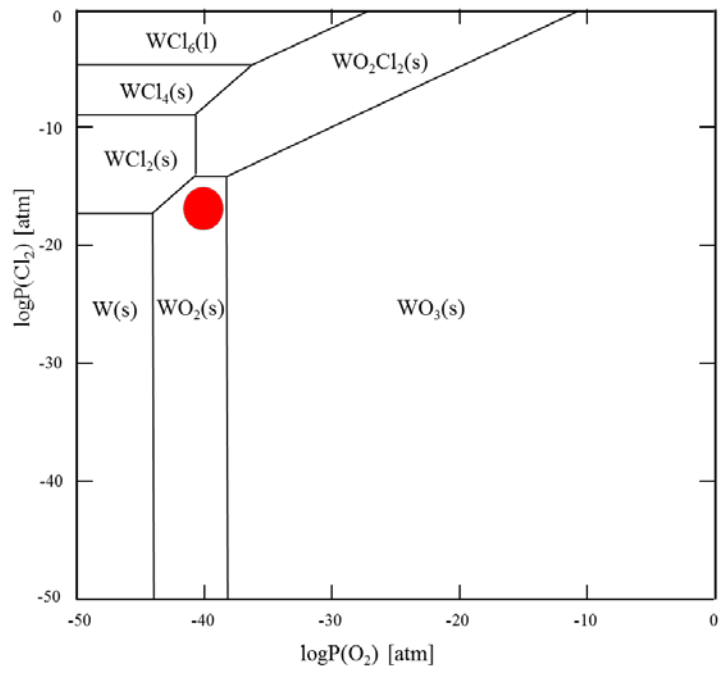


Fig. 3-21 300°C・1気圧における W-Cl-O のポテンシャル相図

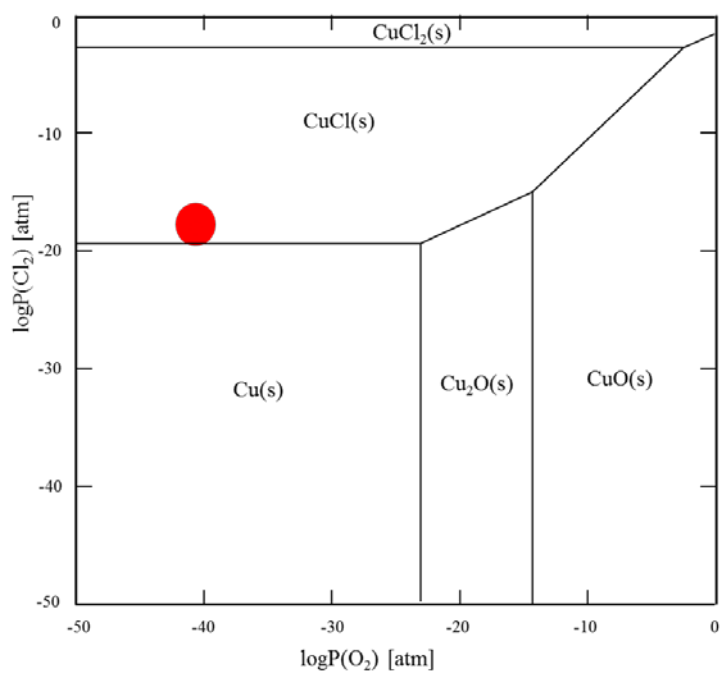


Fig. 3-22 300°C・1気圧における Cu-Cl-O のポテンシャル相図

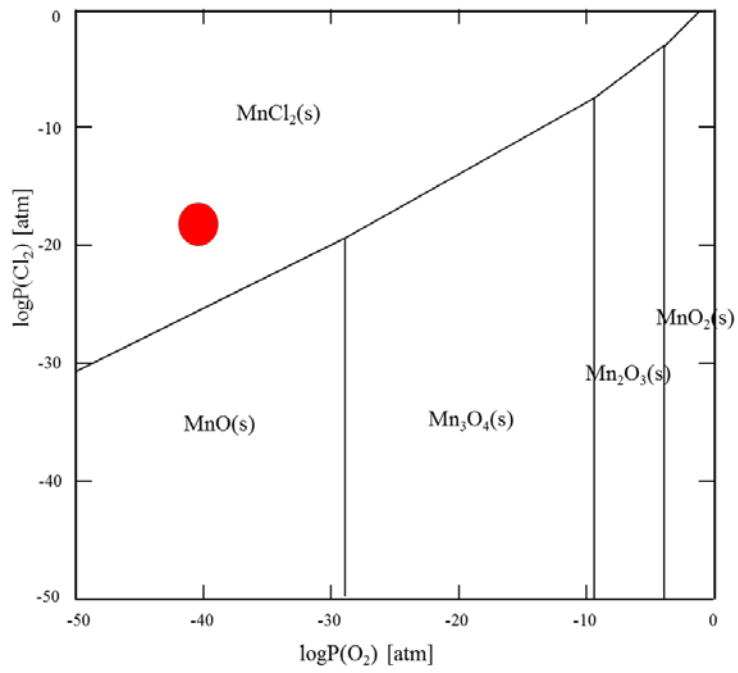


Fig. 3-23 300°C・1気圧における Mn-Cl-O のポテンシャル相図

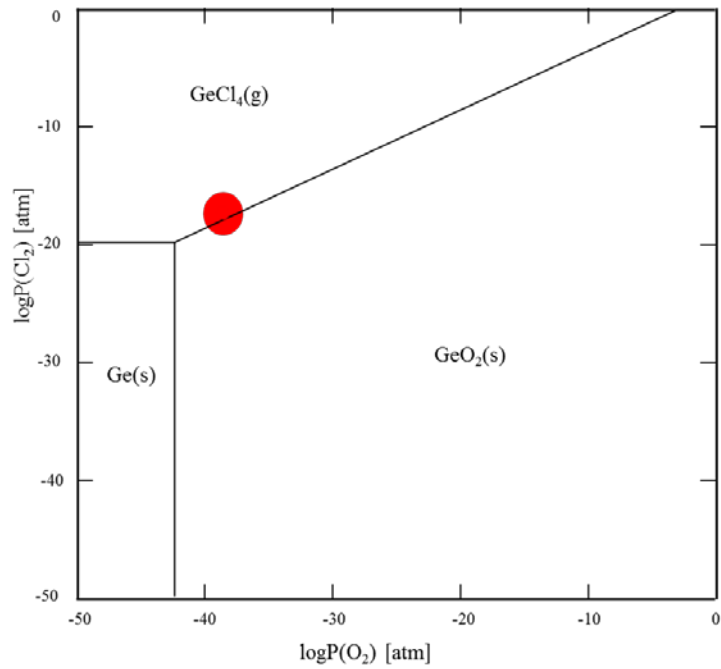


Fig. 3-24 300°C・1気圧における Ge-Cl-O のポテンシャル相図

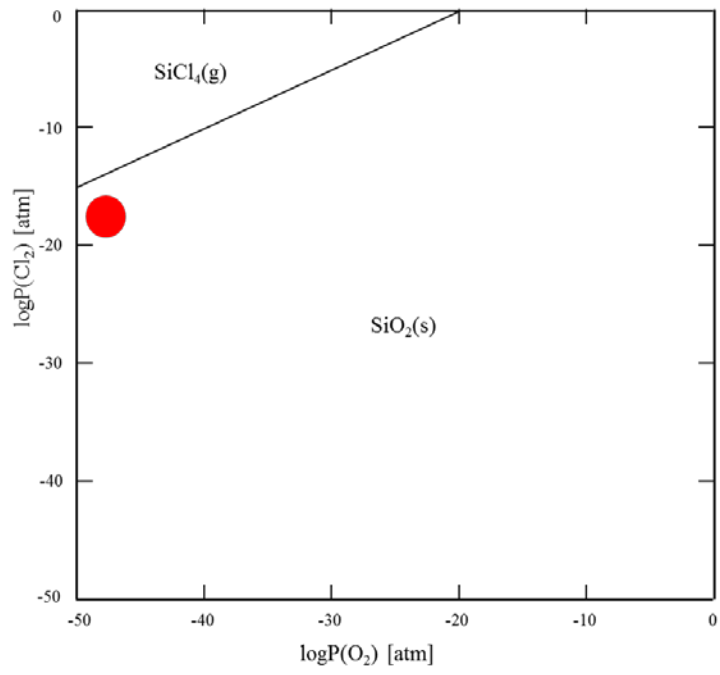


Fig. 3-25 300°C・1気圧における Si-Cl-O のポテンシャル相図

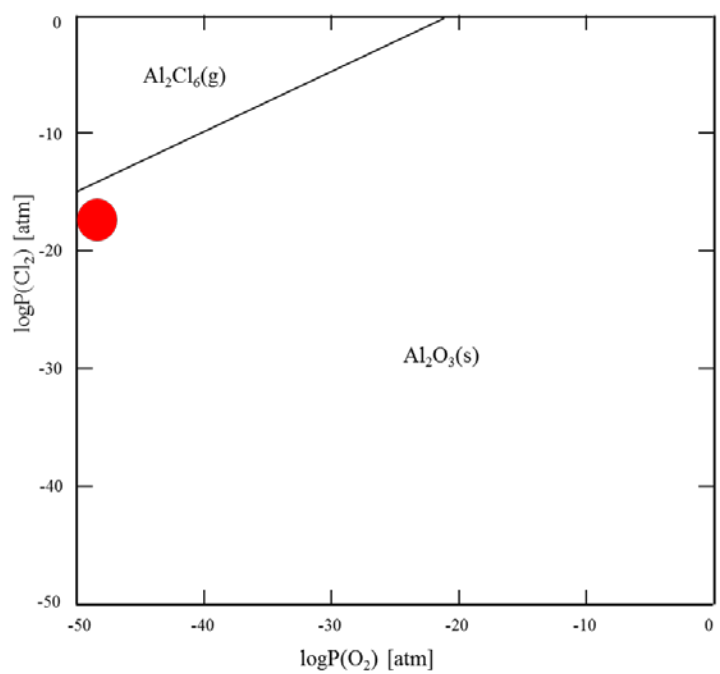


Fig. 3-26 300°C・1気圧における Al-Cl-O のポテンシャル相図



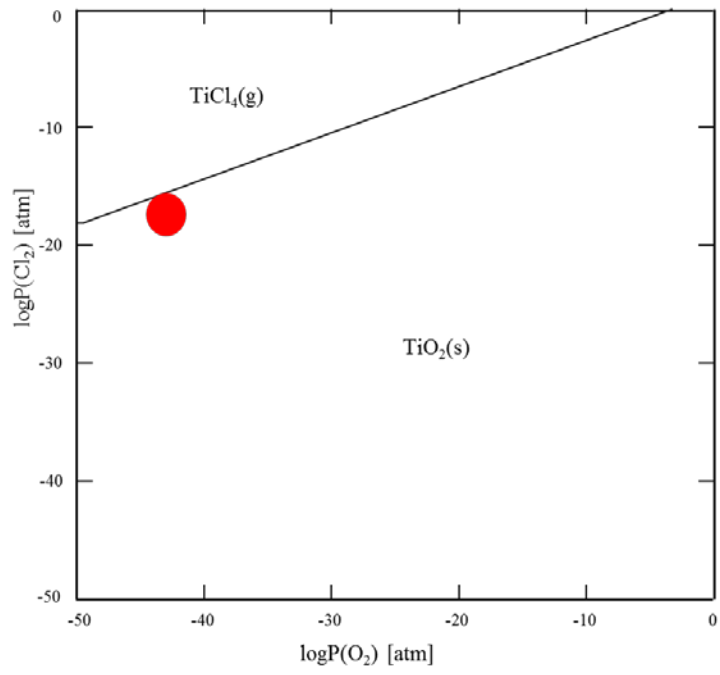


Fig. 3-27 300°C・1気圧におけるTi-Cl-Oのポテンシャル相図

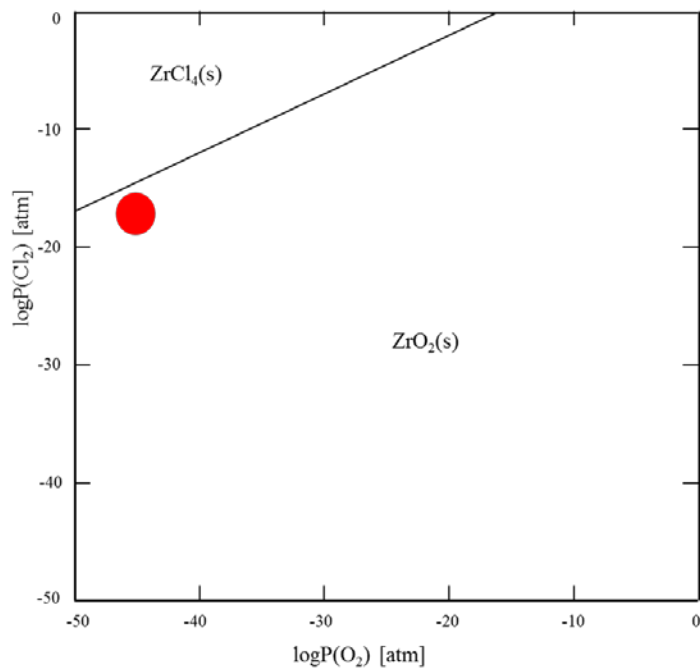


Fig. 3-28 300°C・1気圧におけるZr-Cl-Oのポテンシャル相図

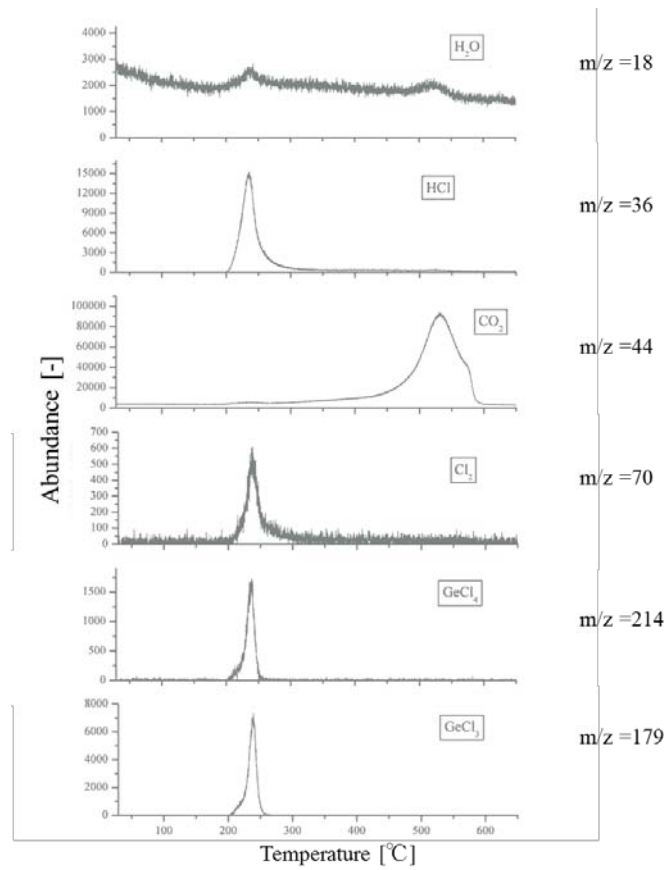


Fig. 3-29 GeO<sub>2</sub>含有モダクリル繊維のMSクロマトグラム

Table3-6 ICP-AES 分析による熱分解前後における繊維中の Ge, Sb 残存量

サンプル	Ge content (wt%)	Sb content (wt%)
熱分解前のモダクリル繊維	6.2	7.4
熱分解後のモダクリル繊維	3.6	0.4

Table3-7 各種金属酸化物 4 質量部含有モダクリル繊維および木綿混布帛の

ISO15025 燃焼試験結果および LOI

金属酸化物種	Afterflame time [s]	LOI [%]
無添加	145	24.5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	32.7
MoO <sub>3</sub> (粒子径;0.14μm)	0	35.7
GeO <sub>2</sub>	53.5	28.2

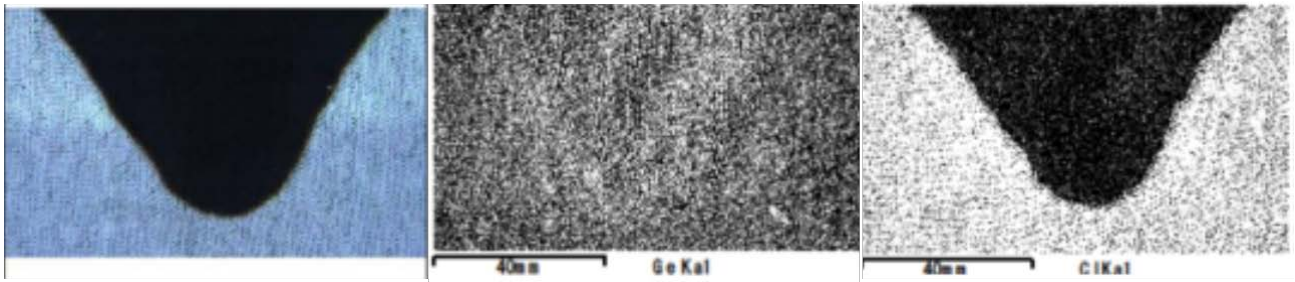


Fig. 3-30 GeO<sub>2</sub>含有モダクリル繊維と木綿からなる布帛の IS15025 燃焼試験後外観（写真左）、Ge の元素分布（写真中央）、Cl の元素分布（写真右）

### 3.4.3 小括

本節では、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じ気相難燃作用を示す難燃材料に関する研究に関して、難燃機構解明および代替材料スクリーニングの新たな手法として、『金属酸化物とハロゲンの高温反応に関する熱力学的解析手法』を取り入れ、その解析手法の妥当性を評価した。また、熱力学的解析手法を基に、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に代わる気相難燃性能を示す代替材料の発掘を試みた。その結果、本研究で対象とした金属酸化物の内、唯一 GeO<sub>2</sub>のみが、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じように 300°Cにおいて GeCl<sub>4</sub>ガスが熱力学的安定相になることを金属酸化物の熱化学安定相の計算によって明らかにした。また、TG-MS による GeO<sub>2</sub>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 200-250°C付近において塩化ゲルマニウムガスが発生することが明らかになった。これまでの検討において、TG-MS による熱分解生成ガス分析で、金属塩化物ガスのピークが確認された金属酸化物は Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と GeO<sub>2</sub>のみであり、熱化学安定相の計算結果の妥当性が認められた。一方、ICP-AES を用いた熱分解残渣中のゲルマニウムを定量することにより熱分解時に気相に放出される GeCl<sub>4</sub>ガスを試算した結果、アンチモンは熱分解時、95%が (SbCl<sub>3</sub>) ガスとして系外に放出されるのに対して、ゲルマニウムは熱分解により 42%のみ (GeCl<sub>4</sub>) ガスとして系外に放出されることが判った。また、GeO<sub>2</sub>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 IS15025 燃焼試験および LOI で評価した結果、GeO<sub>2</sub>含有により難燃性能の向上は見られるものの、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や(微粒子化)MoO<sub>3</sub>に比べ、難燃性能が劣る結果となった。この要因として、モダクリル繊維の熱分解時に、GeO<sub>2</sub>は Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様、金属塩化物ガスが熱力学的に安定ではあるが、反応速度が Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べ小さく、気相難燃剤として十分に作用しなかったことが考えられる。

### 3.5 結言

本章では、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、 $\text{MoO}_3$  微粒子化の難燃機構を参考に、1)  $\text{MoO}_3$  と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索、2)  $\text{MoO}_3$  の難燃化作用を最大限高める技術検討をおこなった。更に、第1章で検証した  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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。

1)  $\text{MoO}_3$  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、 $\text{MoO}_3$  の“ルイス酸”および“酸化剤”としての機能に着目し、 $\text{MoO}_3$  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  $\text{WO}_3$ 、酸化剤としての機能を期待した  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 、いずれにおいても  $\text{MoO}_3$  に比べ難燃性能は劣る結果となった。

2)  $\text{MoO}_3$  の難燃化作用を最大限高める技術検討に関しては、a) 酸化モリブデンの価数制御、b) 造粒による  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  を空気中で焼成することで、難燃性能を維持しつつ商業上適用範囲の限定要因となる着色を抑制することができた。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における溶媒和電子を還元剤とした液相還元法により、 $\text{Mo}$  酸化物ナノ粒子を作製することができたが、不純物や低価数  $\text{Mo}$  の存在、あるいは粒子の凝集等、ナノ粒子化が難燃性能に及ぼす効果を見極めるには、前述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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  のように金属塩化物ガスを生じやすい物質を予測し、唯一  $\text{GeO}_2$  のみが、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  と同じように  $300^\circ\text{C}$  において  $\text{GeCl}_4\text{-gas}$  が熱力学的安定相になることを確認した。また、TG-MS による  $\text{GeO}_2$  含有モダクリル繊維の熱分解生成ガス分析の結果、脱  $\text{HCl}$  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  $\text{Ge}$  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ることが判明した。また、 $\text{GeO}_2$  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  $\text{ISO1525}$  燃焼試験および  $\text{LOI}$  で評価した結果、 $\text{GeO}_2$  含有により難燃性能の向上は見られるものの、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  や(微粒子化) $\text{MoO}_3$  に比べ、難燃性能が劣る結果となった。

新規難燃化技術に関しては、今後、難燃剤の開発だけでなく、難燃剤の組み合わせやモダクリルポリマーの組成変更等、別の視点からも取り組む必要があると考えられる。

## 総括

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する研究に関して、有害性が懸念される  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  代替技術の探索をおこない、 $\text{MoO}_3$  をサブミクロンサイズに微粒子化することで  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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  $\text{MoO}_3$  微粒子化による難燃化技術に関して、熱分解生成物分析、燃焼挙動解析、および  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  微粒子化の難燃機構を足掛かりに、1)  $\text{MoO}_3$  と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索、2)  $\text{MoO}_3$  の難燃化作用を最大限高める技術検討をおこなった。更に、第1章で検証した  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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代替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  $\text{HCl}$  と反応して  $\text{SbCl}_3$  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、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  $\text{SbCl}_3$  に近い物質で、且つ、毒性や価格等、商業上取り扱い可能な金属化合物数種を選定し、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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探索をおこなった。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  $\text{MoO}_3$  のみが  $0.14\mu\text{m}$  以下迄微粒子化することで、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  に匹敵する難燃性能が得られることを明らかにした。しかしながら、TG-MS を用いた熱分解生成物分析の結果、微粒子化  $\text{MoO}_3$  含有モダクリル繊維の難燃機構は、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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、 $\text{MoO}_3$  が唯一、微粒子化により難燃性能が著しく向上することを見出したことは驚くべき成果と考えられる。本論文では紹介しなかったが、商業上の課題である耐薬品性（特に耐アルカリ性）や、モダクリル繊維の製造上の課題である紡糸原液の増粘については、 $\text{MoO}_3$  粒子径制御やアミン系薬剤添加等により解決の目処を得ており、更に、微粒子化  $\text{MoO}_3$  含有モダクリル織

維が布帛の難燃性のみならず、燃焼時に煙の発生を抑制する機能を有することを見出し、第 1 章の研究で得られた成果を産業上利用可能な難燃化技術として、現在、新規モダクリル繊維の開発に取り入れている。

続いて第 2 章では、(微粒子化)  $\text{MoO}_3$  の難燃機構を解明するため、1) 微粒子化  $\text{MoO}_3$  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)  $\text{MoO}_3$  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、 $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_{3-x}$  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  $\text{MoO}_{3-x}$  がモダクリルポリマーの熱分解で生成する  $\text{HCl}$  と反応し  $\text{MoCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_4$ , あるいは  $\text{MoCl}_5$  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  $\text{MoO}_3$  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。 $\text{MoO}_3$  の布帛の難燃化に対するこのような作用は、 $\text{MoO}_3$  を微粒子化することでその作用は強まる。その機構は、微粒子化することでポリマーとの接触界面が増え、前述の  $\text{MoO}_3$  の反応機構①～③に関して反応速度が向上する為と推定される。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  $\text{MoO}_3$  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、複合材料における難燃化手法に新たな知見を加えることができたと考える。

続いて第 3 章では、第 2 章で得られた  $\text{MoO}_3$  微粒子化の難燃機構を参考に、1)  $\text{MoO}_3$  と同じ難燃化作用が期待される代替材料の探索、2)  $\text{MoO}_3$  の難燃化作用を最大限高める技術検討をおこなった。更に、第 1 章で検証した  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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)  $\text{MoO}_3$  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、 $\text{MoO}_3$  の“ルイス酸”および“酸化剤”としての機能に着目し、 $\text{MoO}_3$  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  $\text{WO}_3$ 、酸化剤としての機能を期待した  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、および  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 、いずれにおいても  $\text{MoO}_3$  に比

べ難燃性能は劣る結果となった。

また、2)  $\text{MoO}_3$  の難燃化作用を最大限高める技術検討に関しては、a) 酸化モリブデンの価数制御、b) 造粒による  $\text{MoO}_3$  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  $\text{MoO}_3$  を空気中で焼成することで、難燃性能を維持しつつ商業上適用範囲の限定要因となる青味が薄める技術を見出した。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、ナノ粒子化が難燃性能に及ぼす効果を見極めるには、前述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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  のように金属塩化物ガスを生じやすい物質を予測し、唯一  $\text{GeO}_2$  のみが、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  と同じように  $300^\circ\text{C}$  において  $\text{GeCl}_4$  gas が熱力学的安定相になることを確認した。また、TG-MS による  $\text{GeO}_2$  含有モダクリル繊維の熱分解生成ガス分析の結果、脱  $\text{HCl}$  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、 $\text{GeO}_2$  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、 $\text{GeO}_2$  含有により難燃性能の向上は見られるものの、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  や(微粒化)  $\text{MoO}_3$  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、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  や微粒化  $\text{MoO}_3$  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、これは難燃剤をスクリーニングするだけでなく、難燃性を向上させるポリマー組成を設計する上においても適用できる為、産業的にみても極めて有効な手法となる研究成果であると考えられる。

## 今後の展望

本論文では、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おいて、 $\text{MoO}_3$  をサブミクロンサイズに微粒子化することで  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  に匹敵する難燃性能を布帛に付与する技術を見出し、その難燃機構を解明した。現在、実用化に向けた開発を進めているが、今後、本研究成果を基に更に改良を加え、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を越える難燃化技術を見出すことで、産業的にも学術的にもインパクトのある成果を見出したいと考える。本論文では、各種金属化合物の難燃剤としての性能を調べ、その機構を明らかにする為、各種金属化合物単体の評価をおこなったが、今後、金属化合物の複合化や他の難燃剤（燐系、窒素系、フィラー等）との組み合わせによる難燃性能の相乗効果についても検証していく予定である。更に、難燃剤だけではなく、基質であるモダクリルポリマーの改質についても本研究で適用した熱化学的手法を用いて検証していく予定である。具体的には、燃焼条件下においてハロゲン分圧を高め、金属塩化物ガスの生成を促進し、難燃性能を高めるポリマーを設計する予定である。



## 引用文献

- [1] 日本難燃剤協会 <http://www.frcj.jp/>
- [2] 西澤仁, 「これでわかる難燃化技術」, 株式会社工業調査会 (2003)
- [3] 平野敏右, 「燃焼学—燃焼現象とその制御—」, 海文堂出版株式会社 (1986)
- [4] 新岡嵩, 「燃焼現象の基礎」, 株式会社オーム社 (2001)
- [5] 三好明, 日本燃焼学会誌, 51, 157 (2009) 175-181
- [6] 英太一, 「プラスチックの難燃化—低発煙化と有害性燃焼ガス対策—」, 日刊工業新聞社 (1978)
- [7] J. J Pitts, P. H. Scott, D. G. Powell. Thermal Decomposition of Antimony Oxychloride and Mode in Flame Retardancy. *J. Cell. Plast.* 1970; 35-37.
- [8] L. Costa, P. Goberti, G. Paganetto, G. Camino, P. Sgarzi. Thermal Behaviour of Chlorine-Antimony Fire-Retardant Systems. *Poly. Deg. and Stab.* 1990; 30: 13-28.
- [9] J. W. Lyons. Ed. *The Chemistry & Uses of Fire Retardants*; 209-218 (1970), John Wiley & Sons, Inc.
- [10] J. Troitzsch. *International Plastics Flamemability Handbook* 2nd edition; 46-47 (1990), Carl Hanser Verlag.
- [11] M. Rzyman, M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, E. Shibata, T. Nakamura. Studies on bromination and evaporation of antimony oxide during thermal treatment of tetrabromobisphenol A (TBBPA). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2010; 88: 14-21.
- [12] C. F. Cullis, M. M. Hirschler. *The combustion of organic polymers.* Oxford, Clarendon Press (1981).
- [13] A. F. Grand, C. A. Wilkie. Ed. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*; 312-315 (2000), Marcel Dekker, Inc.
- [14] S. V. Levchik, E. D. Weil. Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC. *Polym. Adv. Technol.* 2005; 16: 707-716.
- [15] 武田邦彦, 第10回難燃材料研究会 (2002)
- [16] N. L. Thomas, C. R. J. Harvey. Formulating Rigid PVC to optimize Flame Retardancy and Smoke Suppression. *Polym. Polym. Comp.* 1999; 7: 545-553.

- [17] A. R. Horrocks, G. Smart, D. Price, B. Kandola. Zinc Stannates as Alternative Synergists in Selected Flame Retardant Systems. *J. Fire Sci.* 2009; 27: 495-521.
- [18] J. Xu, C. Zhang, H. Qu, C. Tian. Zinc hydroxystannate and zinc stannate as flame-retardant agents for flexible poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science* 2005; 98: 1469-1475, DOI: 10.1002/app.22282.
- [19] 五十嵐宏, 日本ゴム協会誌, 75, 8 (2002) 336-338.
- [20] K. K. Shen, S. Kochesfahani, F. Joouffret. Zinc borates as multifunctional polymer additives. *Polym. Adv. Technol.* 2008; 19: 469-474.
- [21] 木下博史, 繊維製品消費科学会誌 22(4), 126-130 (1981)
- [22] 田中豊, 繊維機械学会誌, 46 (10), 386 (1993)
- [23] 古屋匡蔵, 繊維紡高分子材料研究所研究発表会概要集 (1979)
- [24] 「新繊維用語辞典」, 日本繊維機械学会 (1975)
- [25] W. Mio, M. Mihoichi. WO200600890A1, 2006.
- [26] 「繊維と防災」, 公益財団法人日本防災協会 (1983)
- [27] 国際アンチモン協会 <http://www.iaioia.org>
- [28] T. Matsumoto, M. Adachi, T. Ogawa. JP3531358B2, 2004
- [29] T. Ebisu, M. Tamura, M. Mihoichi, W. Mio, Y. Matsumoto, S. Maruyama, JP4346566B2, 2009.
- [30] Y. Matsumoto, JP2007-177369, 2007.
- [31] F. W. Moore, T. R. Weber, G. A. Tsigdinos. Advances in the use of Molybdenum Compounds as Smoke Suppressants for PVC. *J. Vinyl. Technol.* 1981; 3: 139-142.
- [32] F. J. Fletcher, A. Docherty. Flame Retardants and Smoke Suppressants for PVC. *PVC Primer* 1985; 199-212.
- [33] G. A. Skinner, P. J. Haines. Molybdenum Compounds as Flame-retardants and Smoke-suppressants in Halogenated Polymers. *Fire and Materials* 1986; 10: 63-69.

- [34] P. Carty, S. White. A Review of the Role of Basic Iron(III) Oxide Acting as a Char Forming/Smoke Suppressing/Flame Retarding Additive in Halogenated Polymers and Halogenated Polymer Blends. *Polymers and Polymer Composites* 1998; 6: 33-38.
- [35] A. Michel, M. Bert, T. V. Hoang, P. Bussiere, A. Guyot. Main Functions of Iron Compounds as Smoke Suppressant in Poly(vinyl Chloride) Combustion. *Journal of Applied Polymer Science* 1983; 28: 1573-1584.
- [36] L. Costa, G. Camino, M. P. Luda di Cortemiglia. Mechanism of Condensed Phase Action in Fire Retardant Bismuth Compound-Chloroparaffin-Polypropylene Mixtures: Part I-The Role of Bismuth Trichloride and Oxychloride. *Polym. Degrad. Stab.* 1986; 14: 159-164.
- [37] A. Rodolfo Jr., L. H. I. Mei. Metallic Oxides as Fire Retardants and Smoke Suppressants in Flexible Poly(Vinyl Chloride). *Journal of Applied Polymer Science* 2010; 118: 2613-2623, DOI: 10.1002/app.32596.
- [38] H. Wang, H. Wang, Z. Guo, S. Qi, C. Tian. Flame Retardant Property of  $Sb_2O_3/SnO_2$  and their Synergism in Flexible PVC. *J. Fire Sci.* 2006; 24: 195-209.
- [39] B. Li. A study of the thermal decomposition and smoke suppression of poly(vinyl chloride) treated with metal oxides using a cone calorimeter at a high incident heat flux. *Polym. Degrad. Stab.* 2002; 78: 349-356.
- [40] J. Simon, M. S. Szitanyl, T. Kantor. Analysis of various metal oxide/organohalide-based flame retardants. *J. Thermal. Anal.* 1987; 32: 1915-1922.
- [41] W. H. Starnes Jr., D. Edelson. Mechanistic Aspects of the Behavior of Molybdenum(VI) Oxide as a Fire-Retardant Additive for Poly(vinyl chloride). An Interpretive Review. *Macromolecules* 1979; 12: 797-802.
- [42] R. P. Lattimer, W. J. Kroenke. The Functional Role of Molybdenum Trioxide as a Smoke Retarder Additive in Rigid Poly(vinyl Chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* 1981; 26: 1191-1210.
- [43] J. Tata, J. Alongi, F. Carosio, A. Frache. Optimization of the procedure to burn textile fabrics by cone calorimeter: Part I. Combustion behavior of polyester. *Fire Mater.* 2011; 35: 397-409.
- [44] 工藤祐嗣, 早坂洋史, 日本機械学会論文集, 66 (648), 295-301 (2000)

- [45] T. Harada. Study on combustion of wood and fire resistance. Ph. D. dissertation, Kyoto University (1997).
- [46] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger. Conduction of Heat in Solids. Clarendon, Oxford (1959).
- [47] J. R. Hallman. Ignition characteristics of Plastics and rubber. Ph. D. dissertation, University of Oklahoma, Norman (1971).
- [48] V. Babrauskas, W. J. Parker. Ignitability Measurements with the Cone Calorimeter. Fire Mater. 1987; 11: 31-43.
- [49] K. Suzuki, O. Sugawa. Experimental Study on Ignition and Combustion Behaviors of Insulation Fluids for Transformer using Cone Calorimeter. IEE Japan Trans. PE. 2007; 127: 797-802.
- [50] B. Scharrel, T. R. Hull. Development of fire-retarded materials – Interpretation of cone calorimeter data. Fire Mater. 2007; 31: 327-354.
- [51] M. Meisters. Modern Plastics. 1975; 52 (9):76.
- [52] J. Mangs, S. Hostikka. Vertical flame spread on charring materials at different ambient temperatures. Fire Mater. 2013; 37: 230-245.
- [53] M. A. Delichatsios. Application of upward flame spread for the prediction of SBI and ISO room corner (and parallel wall) experiments and classification. Thermal Science 2007; 11: 7-22.
- [54] R. V. Petrella. The assessment of full-scale fire hazards from cone calorimeter data. Journal of Fire Sciences 1994; 12: 14-43.
- [55] M. M. Hirschler. Flame retardants and heat release: review of traditional studies on products and on groups of polymers. Fire Mater. DOI: 10.1002/fam.2243.
- [56] 「XPS (X線光電子分光) データベース」, <http://techdb.podzzone.net/>
- [57] J. A. Duffy, M. D. Ingram. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. J. Non - Cryst. Solids. 1976; 21: 373-412.
- [58] I. Barin. Thermochemical Data of Pure Substances (Third Edition). VCH Publishers, Inc. 1995.
- [59] H. Hosono, M. Hirano, K. Hayashi. JP3560580B2, 2004.

- [60] 今井知之, 藤井泰彦, 松井敏樹, 中井資 「間欠運転ごみ焼却炉における酸化鉄触媒を用いたダ  
イオキシン類抑制実証試験」, 廃棄物学会論文誌, 2000; 11: 67-73.
- [61] M. Zahedi. Novel Binary Calcia-Alumina Systems for Device Applications. Ph. D. dissertation,  
University of London (2009).
- [62] K. Kawabata, H. Izutu. JP4002497B2, 2007.
- [63] 大石, 寺門, 平澤, 日本金属学会 2010 年秋季大会概要集 (2010) 363.
- [64] B. Zhang, X.Y. Yan, K. Shibata, M. Tada, M. Hirasawa. Thermogravimetric-Mass Spectrometric  
Analysis of the Reaction between Oxide ( $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  or  $ZnFe_2O_4$ ) and Polyvinyl Chloride under Inert  
Atmosphere. High Temp. Mater. Processes, 1999; 18. 197-211.
- [65] Y. Masuda, T. Uda, O. Terakado, M. Hirasawa. Pyrolysis study of poly(vinyl chloride)-metal oxide  
mixtures: Quantitative product analysis and the chlorine fixing ability of metal oxides. J. Anal. Appl.  
Pyrolysis. 2006; 77, 159-168.

本論文に関する発表論文

- [1] T. Tanaka, O. Terakado, M. Hirasawa. Flame retardancy in fabric consisting of cellulosic fiber and modacrylic fiber containing fine-grained  $\text{MoO}_3$  particles. *Fire and Materials*, in press. DOI: 10.1002/fam.2314 (2015).

→ 本論文 1-2, 2-2 に関する

- [2] T. Tanaka, O. Terakado, M. Hirasawa. A study of flame retardancy in fabric consisting of cellulosic fiber and modacrylic fiber containing fine-grained  $\text{MoO}_3$  particles using a cone calorimeter. *Fire and Materials*, submitted.

→ 本論文 2-3 に関する

- [3] T. Tanaka, O. Terakado, M. Hirasawa. Thermochemical approach for screening of alternative metal oxides as a flame retardant of modacrylic fiber. *High Temperature Materials and Processes*, submitted.

→ 本論文 3-4 に関する

本論文に関する学会発表

1. “Flame retardancy in fabric consisting of cellulosic fiber and modacrylic fiber containing fine-grained  $\text{MoO}_3$  particles” 11<sup>th</sup> International Symposium on Fire Safety Science (11<sup>th</sup> ISFSS), University of Canterbury, New Zealand (2014).
2. “微粒子化酸化モリブデン含有ハロゲン系繊維及びその複合体の熱分解挙動解析: 難燃剤機能解明を主として” プラスチックリサイクル化学研究会第 17 回研究討論会, 名古屋大学 (2014) .

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、適切なお指導を賜わり本論文のまとめに導いて頂きました名古屋大学大学院工学研究科 平澤政廣教授に心から感謝致します。

本論文の作成にあたり、ご助言とお指導を頂きました函館工業高等専門学校物質環境工学科 寺門修准教授に深く御礼申し上げます。

本論文の審査にあたり、多くの助言を頂きました名古屋大学大学院工学研究科 入山恭寿教授、北英紀教授、棚橋満講師、名古屋大学大学院エコトピア科学研究所 市野良一教授に深く感謝致します。

また、本研究の機会を与えて頂きました株式会社カネカ R&D企画部長 鷺見康弘博士、株式会社カネカ生産技術研究所R&D第一グループリーダー 吉見智之博士、本研究を進めるにあたり、多大なる支援を頂きました株式会社カネカカネカロン事業部技術統括部 三歩一真彦技術統括部長、株式会社カネカ技術統括部カネカロン研究グループ 古川満グループリーダーに深く感謝致します。

最後に、自分の思う道を進むことに対し、温かく見守り支援してくれた妻 沙織には心より感謝の意を表して謝辞と致します。

2015年7月 田中健