

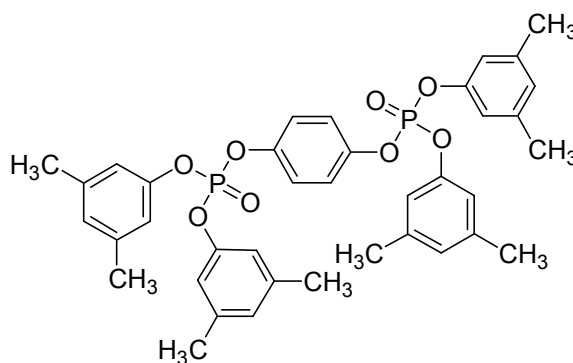
ポリ乳酸組成物のケミカルリサイクルにおけるリン酸系難燃剤の影響

(¹九工大院生命体・²近畿大分子研)

○大八木直子¹・白井義人¹・西田治男²

【概要】 近年、石油資源の枯渇問題からカーボンニュートラルな材料としてポリ乳酸が注目され、電子機器・自動車内装品等に使用されてきている。特に電子機器部品の場合、難燃性が要求されており、ポリ乳酸製部品の難燃化剤としては、ノンハロゲン難燃剤化の移行の中、現在、リン系化合物難燃剤や金属水酸化物系難燃剤が用いられている。リン系化合物難燃剤の中でも、有害なフォスフィンを発生しないリン酸エステル系難燃剤が使用されている。ポリ乳酸の優れたリサイクル特性に基づき、これまでリサイクルが検討されてこなかった難燃化プラスチック材料の資源循環を目的に、芳香族縮合リン酸エステル系難燃剤がポリ乳酸の熱分解特性に与える影響評価を行ったので報告する。

【実験】 オクタン酸スズを触媒として重合したポリ乳酸 (PLLA-ap、 $M_n=276,000$ 、残留 Sn 含量 612ppm) と、これを酸洗浄により、含有する Sn 残渣を取り除いた精製ポリ乳酸 (PLLA-H、残留 Sn 含量 14ppm) に対し、芳香族縮合リン酸エステル系難燃剤 (Scheme 1) (以下、PFR と略す) を 1,5,20wt% 添加し、クロロホルムを溶媒として均一に混合溶解して、キャストフィルム (PLLA-ap/PFR、PLLA-H/PFR) を作製した。同様に、参照フィルムとして PLLA-ap と PLLA-H も作製した。これらのフィルムを、熱分解-示差熱分析計 (TG/DTA) を用いて窒素気流 (100ml/min) 下、等速昇温法によって熱分解を行い、得られた結果から動力学シミュレーション解析法 (積分法および改良ランダム分解解析法) により熱分解の動力学パラメーターを求めた。さらに、熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (Py-GC/MS) を用いて、分解気化生成物の確認を行った。



Scheme 1. リン酸エステル系難燃剤 PFR

【結果及び考察】 PLLA の熱分解への難燃化剤：PFR の影響を確認するために、まず TG/DTA を用いて熱分解による重量減少挙動の変化を調べた。重合開始剤残渣としての Sn 成分を殆ど含まない PLLA-H/PFR (1,5,20wt%) のフィルムを $9^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温した時の TG 曲線を Fig. 1 に示した。PLLA-H に、PFR を添加した影響は殆ど見られず、PLLA-H 単独の場合と全く同様の TG 曲線を示した。また、PFR 単独の重量減少は PLLA-H と異なる挙動で進行す

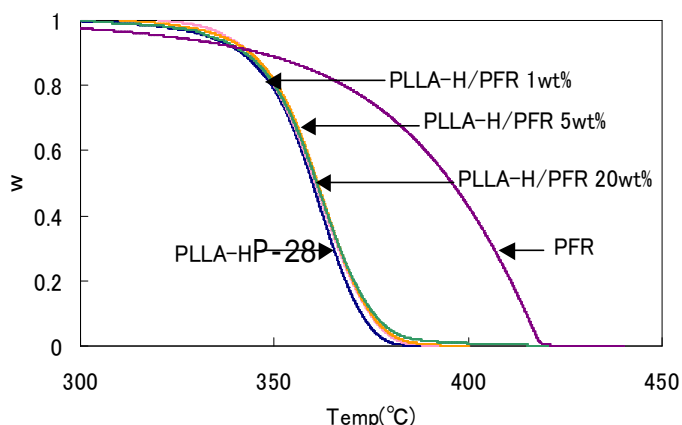


Fig. 1. TG curves of PLLA-H composites ($\phi=9^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

ることが認められた (Fig. 1) ところが、PLLA-H/PFR 混合系では、PFR 成分に基づく独立した重量減少は認められなかった。従って、以上の重量減少挙動からは、PLLA-H の熱分解挙動に対して、リン系難燃化剤 PFR は顕著な化学的作用を及ぼさないものの、PLLA 成分の分解は、PFR 成分の熱分解に著しい影響を及ぼすことが推測される。

次に、重合開始剤残渣として Sn を含有する PLLA-ap/PFR (1,5,20wt%) のフィルムを $9^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温熱分解した時の TG 曲線を Fig. 2 に示した。PFR を 1wt% 添加したものは、PLLA-ap の熱分解温度を約 100°C 程度も上昇させ、PLLA-H に近い温度範囲にシフトさせた。この結果は、リン系難燃化剤 PFR が重合開始剤残渣成分としての Sn の分解触媒作用を抑制していることを意味している。さらに PFR の添加量を 5、20wt% と増大させると、TG 曲線は 2 段階に分かれることが見出された。1 段階目の分解は低温側にシフトし、一方、2 段階目は 1wt% の場合と同様に PLLA-H の TG 曲線に重なった。これらの結果から、Sn 誘導体が触媒的に PFR 成分を分解し、生成した PFR 成分が PLLA と反応し、その分解を促進していることが予測される。

以上の検討から、少量のリン系難燃化剤 PFR は PLLA-ap 中の Sn 成分に作用し、Sn 成分の熱分解触媒作用を効果的に抑制し、PLLA の熱分解温度を著しく上昇させてこれを安定化するものの、過剰の PFR の存在下では、PFR そのものが Sn によって分解促進され、結果的に PLLA の分解促進に至ることが推測される。

続いて、熱分解生成物を確認するため、Py-GC/MS を用いて分析を行った。パイロライザーの昇温速度は TG 分析と同じ $9^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で行い、 60°C から所定温度まで行った。PLLA-ap/PFR 20wt% ($60\sim 320^{\circ}\text{C}$) と PLLA-ap ($60\sim 390^{\circ}\text{C}$) の熱分解生成物のスペクトルを Fig. 3 に示した。PLLA-ap/PFR 20wt% の熱分解生成物は PLLA-ap の分解生成物と同様に L,L-ラクチド選択的であった。さらに、PFR 由来の分解生成物も確認された。これらの結果は、PLLA と PFR が同時に分解するものの、PFR の分解は、PLLA から L,L-ラクチドへの変換には結果的に影響を与えないことを示している。反応機構などについては、現在、検討中である。

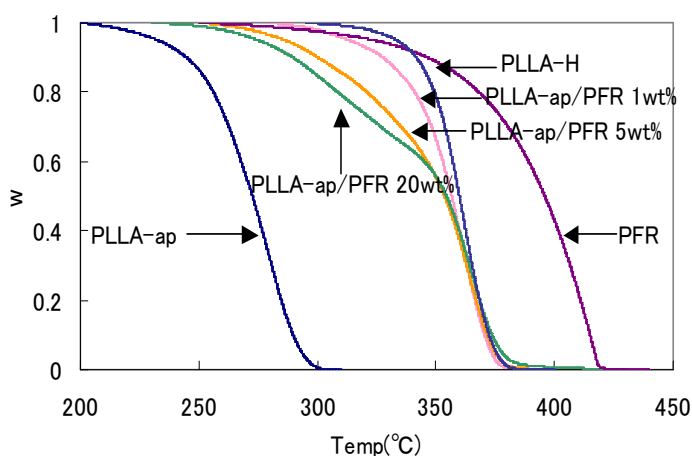


Fig. 2. TG curves of PLLA-H composites ($\phi = 9^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

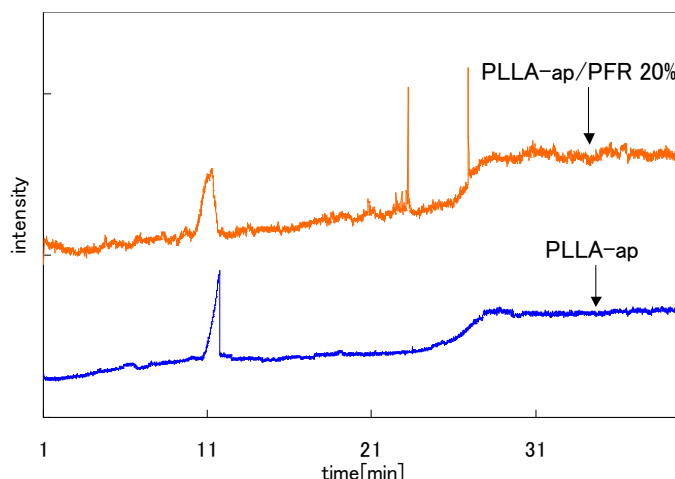


Fig. 3. Py-GS/MS spectra of PLLA-ap ($60\sim 320^{\circ}\text{C}$) and PLLA-ap/PFR 20% ($60\sim 390^{\circ}\text{C}$).