

HBCD 含有ポリスチレンの熱分解生成ガスに及ぼす加熱温度の影響

日大生産工(院) ○北澤 龍之介

日大生産工 吉野 悟, 坂本 恵一

1. 緒言

ヘキサブromシクロドデカン(HBCD)は臭素系難燃剤として実用化されているものの、環境中に残留しやすいことから、人および環境への影響が懸念されている¹⁾。近年 HBCD が化学物質審査規制法において第一種監視化学物質に指定されたことから、代替難燃剤を開発する必要性が生じている。

しかし、既存化学物質の使用量の減少または代替物質の開発などの有害性の軽減策により、新たなリスクが生じる可能性も示唆されている。そこで、適切な管理を行うことにより化学物質のリスクの大きさなどを把握する必要がある。難燃剤含有製品が火災初期に一酸化炭素(CO)を発生し、CO により急性毒性に至る可能性が考えられる。本研究ではポリスチレンビーズ(PS)にそれぞれ代替難燃剤としてリン系難燃剤、比較対象に HBCD を混合し、加熱温度および滞留時間が熱分解生成ガスに及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験

基質は積水化成工業製の PS, リン系難燃剤は ADEKA 製の FP-2200, 和光純薬工業製の HBCD を用いた。試料は質量比を 99 : 1 とした PS/FP-2200 を調整した。また比較のため質量比 99 : 1 の PS/HBCD を調整した。

熱分解時の質量減少挙動を把握するために、示差熱重量同時測定(TG-DTA)を用いて測定した。TG-DTA の測定は試料約 2 mg をアルミパンに秤量し、空気雰囲気下または 100 mL/min の窒素流通下とし、30 から 500 °C まで 20 °C /min で昇温させて行った。

試料の熱分解は Fig. 1 に示したセラミック電気管状炉を用いた熱分解生成ガス装置を用いて、空気雰囲気下試料約 1 g を 250, 300 および 400 °C に加熱し、熱分解生成ガスをステンレス管内に 0 または 60 min 滞留させることによる。生成ガスは SHINCABON ST 充填 4 m × φ 3 mm カラムを装着したガスクロマトグラフィ(GC)を用いて、CO および CO₂ を分析した。カラム温度は 40 °C で 10 min 保持したのち、200 °C まで 10 °C /min で昇温した。なお、CO および CO₂ 濃度は外部標準法で作成した検量線によって定量した。

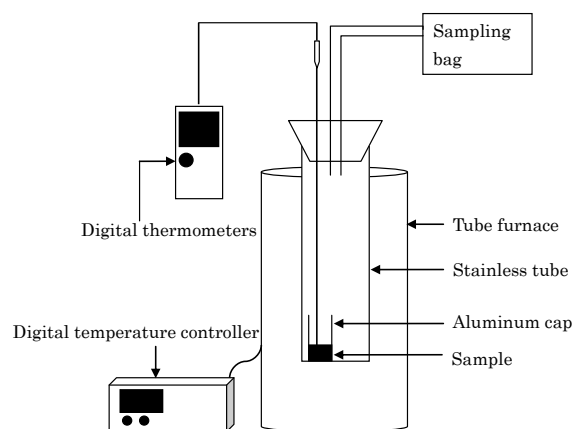


Fig. 1 Thermal decomposition apparatus

3. 結果および考察

3.1 熱分解時の質量減少挙動の検討

PS および PS/難燃剤の TG 曲線を Fig. 2 に示した。

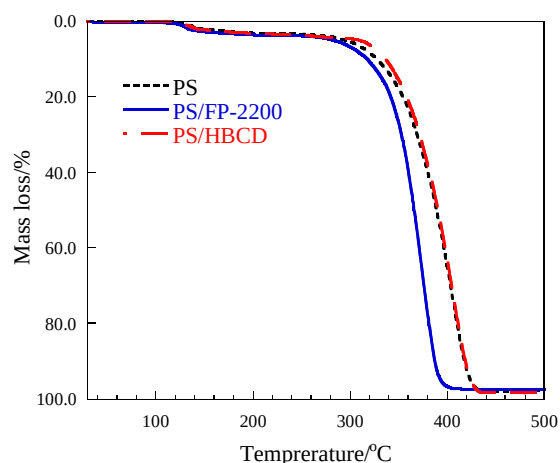


Fig. 2 TG curves of PS and PS/flame retardant under Air atmosphere

PS および PS/難燃剤は質量が 100 °C 付近から徐々に減少し、300 °C 付近から急激に減少した。300 °C 付近からの質量減少に関して、PS および PS/HBCD はほとんど同じ挙動で減少したのに対して、PS/FP-2200 は PS および PS/HBCD より急激な減少を示した。

各試料の空気および窒素雰囲気下における質量減少開始温度(T_{TG})を Table 1 にまとめた。

試料は窒素雰囲気下よりも空気雰囲気下で行った方が T_{TG} は低下した。空気雰囲気下において、熱分解だけでなく同時に酸素と反応して酸化分解も起きたことにより T_{TG} が低下したと考えられる。

Table 1 TG results of samples

Sample	$T_{TG}/^{\circ}\text{C}$	
	Air	N ₂
PS	294.2	340.9
FP-2200	286.1	285.8
HBCD	244.9	242.5
PS/FP-2200	289.3	368.1
PS/HBCD	307.4	372.0

PS と PS/難燃剤の T_{TG} を比較すると, PS/FP-2200 は変化が小さく, PS/HBCD は PS より約 10 °C 高くなった. PS/HBCD は臭素系難燃剤の作用²⁾により, 燃焼時に含ハロゲンガスが放出し, トラップ効果により PS の分解が抑制されたため T_{TG} が高くなったと考えられる. PS/FP-2200 は臭素系難燃剤のようなトラップ効果がないため, T_{TG} への影響は小さいと考えられる.

PS および PS/難燃剤は空気雰囲気下において約 300 °C 付近から質量減少が開始した. そこで, 熱分解生成ガス装置の加熱条件は, 加熱温度 250, 300 および 400 °C の空気雰囲気下とした.

3.2 熱分解生成ガス分析

各加熱温度において, 0 または 60 min 滞留し, 採取した各試料の熱分解生成ガス CO, CO₂ 濃度を Table 2 に示した.

Table 2 Concentration of evolved gas

Sample	CO concentration/%					
	0 min			60 min		
	250 °C	300 °C	400 °C	250 °C	300 °C	400 °C
PS	ND	ND	0.11	0.11	0.24	1.10
FP-2200	ND	0.01	0.04	ND	0.02	0.57
HBCD	ND	0.01	0.06	0.20	0.55	1.54
PS/FP-2200	ND	ND	0.13	0.09	0.38	1.02
PS/HBCD	ND	ND	0.28	0.05	0.34	2.04

Sample	CO ₂ concentration/%					
	0 min			60 min		
	250 °C	300 °C	400 °C	250 °C	300 °C	400 °C
PS	0.03	0.09	0.24	0.23	0.49	2.26
FP-2200	0.02	0.09	0.37	0.13	1.19	6.56
HBCD	0.07	0.07	0.14	0.30	0.80	3.54
PS/FP-2200	0.02	0.07	0.22	0.27	0.73	2.36
PS/HBCD	0.03	0.09	0.31	0.14	0.76	3.06

加熱温度の上昇に伴い, 各試料において生成ガス濃度が増加した. またそれぞれの加熱温度において滞留時間 60 min の方が生成ガス濃度は増加した. 生成ガス濃度は, 加熱温度を上昇し, 滞留時間を長くすることにより酸化反応が進行し, CO, CO₂ 濃度が増加したと考えられる. 滞留時間 60 min, 加熱温度 400 °C における PS および PS/難燃剤の熱分解生

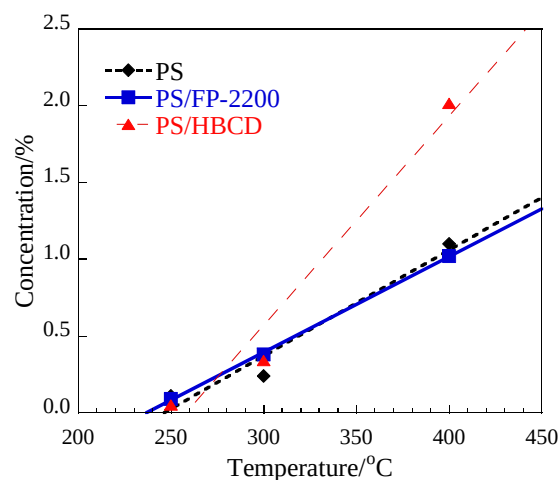


Fig. 3 Concentration of evolved gas from PS and PS/flame retardant (Residence time: 60 min)

成ガス濃度において, PS/HBCD の CO, CO₂ 濃度は PS より高く, PS/FP-2200 は PS と同程度になった.

Fig. 3 に滞留時間 60 min における PS および PS/難燃剤の CO 濃度を示した.

加熱温度 300 °C から CO 濃度の違いが顕著にあらわれた. 加熱温度 300 °C における PS の CO 濃度と比較して, 加熱温度 400 °C では PS および PS/FP-2200 は約 5 倍, PS/HBCD は約 10 倍増加した. 空気雰囲気下において, PS は約 300 °C 付近から酸化反応が促進されて, CO 濃度が増加したと考えられる. PS/HBCD は, 臭素系難燃剤の難燃機構により, CO 濃度が増加したと考えられる. PS/FP-2200 の CO 濃度は HBCD のようなトラップ効果による寄与がないため CO 濃度への影響は小さく, PS の CO 濃度と同程度であったと考えられる.

4. 結言

熱分解時の質量減少挙動は, 空気雰囲気下の方が T_{TG} は低くなり, PS/HBCD の T_{TG} は臭素系難燃剤の難燃効果により高温側にシフトすることがわかった.

CO および CO₂ 濃度は加熱温度を上昇し, 滞留時間を長くすると増加したことがわかった. 質量比 99 : 1 の PS/FP-2200 は PS/HBCD より CO 濃度が低くなっており, 熱分解時における難燃効果の違いに由来すると考えられる.

参考文献

- 1) B. Arlene, et al., *Dioxin2010*, pp.1-6, (2010)
- 2) 西沢 仁, *Materials life*, **10**, 5, pp.260-266, (1998)