

代替難燃剤検討のためのポリスチレンの分解生成ガス分析

日大生産工(院) ○北澤 龍之介

日大生産工 吉野 悟, 小森谷 友絵, 坂本 恵一

1. 緒言

ヘキサブロモシクロデカン(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⁾。

代替難燃剤の開発には難燃剤の毒性や環境影響だけでなく、火災などの事故において火災初期に難燃剤含有製品から生成されるガス中的一酸化炭素(CO)などが人体に及ぼす影響を考慮する必要がある。一方で、それらに関する報告例が少ないことが現状である。

本研究では代替難燃剤の開発に繋がる知見を得るために、難燃剤含有プラスチックの分解生成ガスを把握することが目的である。生成ガスに及ぼす影響要因のひとつに、難燃剤と基材に用いられるプラスチックの混合割合などに影響されることが考えられる。ポリスチレンビーズ(PS)に、HBCD およびその比較対象である代替難燃剤としてリン系難燃剤を混合し、火災初期の400 °C以下における難燃剤混合割合が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

試料は、和光純薬工業製のPS(重合度約2000)、HBCD および ADEKA 製のリン系難燃剤 FP-2200 を用いた。試料のPS/HBCD および PS/FP-2200 は難燃剤内割および外割の混合割合を1, 3, 10 質量%として調整した。

難燃剤の熱分解時の質量減少挙動および分解生成ガスを把握するために、試料約1 mg をアルミニウムパンに秤量し、ヘリウム流量 200 mL min⁻¹、昇温速度 10 °C min⁻¹、温度範囲は30-500 °C とした熱重量測定(TG)とイオン化電圧を70 eV としたEI法の質量分析(MS)を組み合わせたTG-MSを用いて測定した。

Fig.1 にセラミック電気管状炉を用いた熱分解生成ガス装置を示した。試料の熱分解は試料約1 g

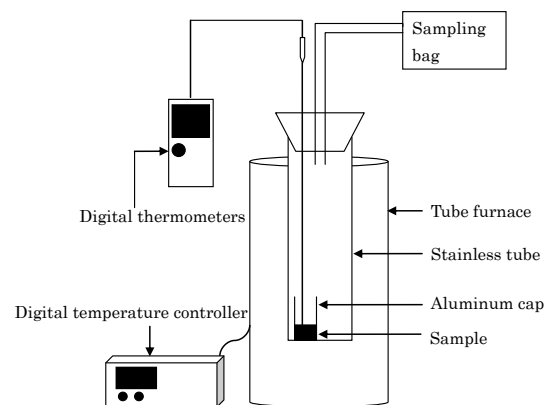


Fig. 1 Thermal decomposition apparatus

を空気雰囲気下 250, 300 および 400 °C に加熱することによって、生成ガスは SHINCABON ST 充填カラム付ガスクロマトグラフィ(GC)を用いて、CO および CO₂ 濃度を測定した。なお、CO および CO₂ は外部標準法で作成した検量線によって定量した。

3. 結果および考察

3.1 TG-MS の生成ガス分析

HBCD および FP-2200 のそれぞれの TG 曲線を Fig.2 に示し、平均マスペクトルを Fig.3 および Fig.4 に示した。

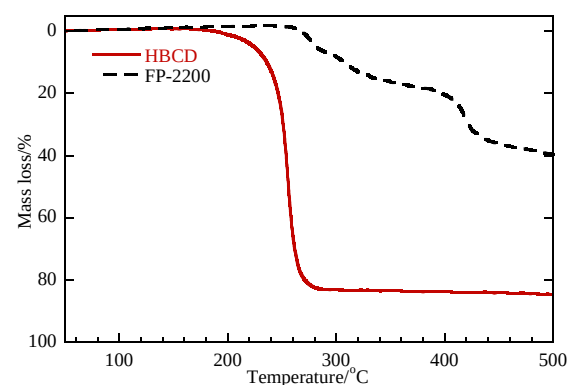


Fig. 2 TG curves of HBCD and FP-2200

HBCD は 230-250 °C において、分解温度に由来する急激な質量減少が確認され、エタン($m/z=30$), 臭化水素($m/z=80$)が確認された。臭化水素は臭素

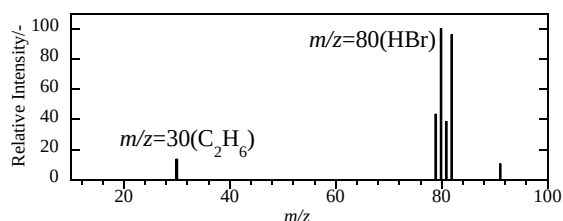


Fig. 3 Mass spectra of HBCD

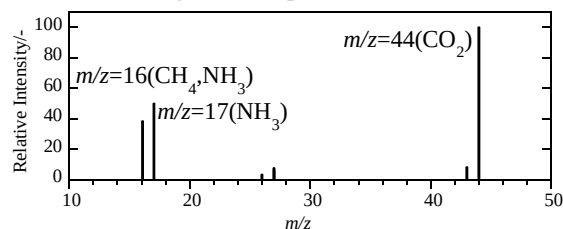


Fig. 4 Mass spectra of FP-2200

が脱離したことにより生成したと考えられる。

FP-2200 は 280℃ 付近から多段階の質量減少が確認された。リン系難燃剤の FP-2200 はリン酸膜などを形成することにより燃焼を抑制する作用があるため、多段階の質量減少は形成されたリン酸膜が昇温加熱による分解であると考えられる。

FP-2200 は 390-420℃ において、メタン($m/z=16$)、アンモニア($m/z=16, 17$)、 CO_2 ($m/z=44$)が確認された。リン系難燃剤は主にリン酸アンモニウムなどが利用されていることからアンモニアが生成したと考えられる。

難燃効果は PS の分解温度より低い温度であることと PS は空気雰囲気下において約 300℃ 付近から質量減少が開始している²⁾。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℃ の空気雰囲気下とした。

3.2 熱分解生成ガス装置による生成ガス分析

加熱温度 400℃ における PS/HBCD 生成ガス濃度と難燃剤内割および外割の混合割合の関係をそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

PS/HBCD 系では、難燃剤の混合割合の増加に伴い、生成ガス濃度は CO が増加傾向にあり、 CO_2 が減少傾向を示した。また、難燃剤内割および外割の混合割合の生成ガス濃度は同程度であることがわかった。HBCD の TG-MS の結果を踏まえると、PS/HBCD 系は臭素系難燃剤の難燃機構³⁾により、熱分解時に生成した臭化水素が脱離し、臭素によるトラップ効果により PS の分解が抑制されたため、CO 濃度が増加したと推測される。

PS/FP-2200 の生成ガス濃度と難燃剤内割の混合割合の関係を Fig. 7 に示した。

PS/FP-2200 系では難燃剤の混合割合の増加に伴

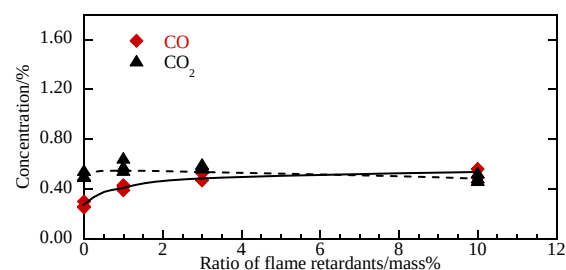


Fig. 5 Concentration of evolved gas from PS/HBCD in internal percentage

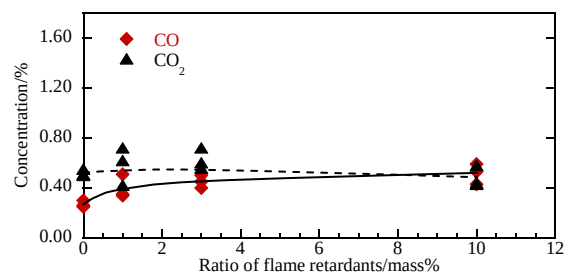


Fig. 6 Concentration of evolved gas from PS/HBCD in external percentage

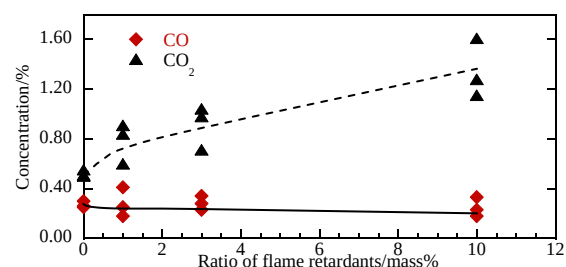


Fig. 7 Concentration of evolved gas from PS/FP-2200 in internal percentage

い、生成ガス濃度は CO が減少傾向にあり、 CO_2 が増加傾向を示した。また、難燃剤外割の混合割合の生成ガス濃度は内割の混合割合と同様な傾向を示した。PS/FP-2200 系は HBCD のようなトラップ効果による寄与が生じないと考えられるため、CO 濃度への影響が小さいと考えられる。

4. 結言

難燃剤は PS より低い温度で質量減少が開始し、HBCD の主な生成ガスはエタン、臭化水素が生成された。

PS/HBCD の難燃剤混合割合における熱分解生成ガスは CO 濃度が PS/FP-2200 より高くなると考えられることから、熱分解時における難燃効果の違いに由来すると推察される。

参考文献

- 1) B. Arlene, et al., *Dioxin2010*, (2010) p.1-6
- 2) 北澤 龍之介ら, 平成 25 年度日本大学生産工学部学術講演会, (2013) p.543-544
- 3) 西沢 仁, *Materials life*, **10**, 5, (1998) p.260-266