

難燃性ポリ乳酸コンポジットの開発

田中利幸*¹、佐藤嘉洋*¹、太田幸一*¹、三輪幸弘*²、西田雅一*³、深谷治彦*³、兼松渉*³、新澤英之*³、土本昭春*⁴、向山靖紀*⁴、野島和宏*⁴

Development of Fire-Retardant Polylactic acid composite

Toshiyuki TANAKA*¹, Yoshihiro SATO*¹, Kouichi OHTA*¹, Yukihiro MIWA*², Masakazu NISHIDA*³, Haruhiko FUKAYA*³, Wataru KANEMATSU*³, Hideyuki SHINZAWA*³, Akiharu TSUCHIMOTO*⁴, Yasunori MUKAIYAMA*⁴ and Kazuhiro NOJIMA*⁴

Mikawa Textile Research Center, AITEC*^{1,2}, AIST*³, TOYOJYUSHI CORPORATION*⁴

ポリ乳酸の難燃化を目的として、クレイ及びクレイ／リン併用系の難燃効果を検討した。ポリ乳酸にクレイ及びリン系難燃剤を添加したサンプルを製造し、その性能を測定・評価した。クレイの添加により燃焼時の残渣は強固な炭化層を形成した。また、クレイとリン・窒素系難燃剤を併用した場合には、他の難燃剤と併用した場合に比べて少量のクレイの添加で発熱速度が大きく減少した。また、燃焼残渣量も他に比べて増加した。これらの結果から、クレイとリン・窒素系難燃剤の間には何らかの相乗効果はたらくものと推測される。

1. はじめに

近年、石油資源枯渇や地球温暖化の防止対策として、植物を原料としたプラスチックの有効利用が注目されている^{1) 2)}。その中でもポリ乳酸(PLA)は、安定供給、低価格化などが期待されている材料である。

ポリ乳酸の用途を広げていくにあたって、難燃性の付与は大きな課題の一つとなっている。従来のハロゲン系難燃剤は環境に対する負荷が大きいことから、使用に対する規制が進んでおり、環境調和型材料であるポリ乳酸に適した手法とはいえない。また、無機系の難燃剤を添加する方法では、環境負荷を抑えることはできても、多量の添加が必要となるため、ポリ乳酸の物性を低下させるという問題があった。

近年注目を集めている高分子の難燃化技術として、モンモリロナイトなどのクレイを添加する方法がある³⁾。このポリマー／クレイコンポジットでは、僅かな添加量で難燃性の向上が期待されるため、樹脂の物性の低下を抑えつつ、難燃性を付与することが可能となる。しかしながら、現状までの研究では、クレイ単独の添加では実用化に十分な難燃性が得られにくく、従来系難燃剤との併用が検討されている。水和金属化合物、シリコン化合物、硫酸亜鉛等との併用に関する研究が行われているが、中でもリン系の難燃剤とクレイを併用した場合に、高い難燃性を示す例が報告されている^{4) 5)}。

本研究では、クレイとリン系難燃剤を併用することで、少量の非ハロゲン系難燃剤でポリ乳酸に難燃性を付与することを目的として研究を行った。

2. 実験方法

2.1 原料

ポリ乳酸は東洋樹脂株式会社の再生ポリ乳酸樹脂を使用した。

ポリ乳酸に添加するナノクレイとして、有機化剤の異なる3種類のモンモリロナイト(以下 MMT)を検討した(MMT-1、MMT-2、MMT-3)。

難燃剤としてリン酸エステル系難燃剤およびリン・窒素系難燃剤を検討した。リン酸エステル系難燃剤(以下 OP)にはトリフェニルホスフェート(以下 OP-1)及び縮合リン酸エステル2種(以下 OP-2、OP-3)、リン・窒素系難燃剤(以下 PN)には無機ポリリン酸塩2種(以下 PN-1、PN-2)及びリン酸グアニジン(以下 PN-3)を使用した。

2.2 混練試験

ポリ乳酸に各種難燃剤を添加し、ラボプラストミル(株東洋精機製作所)を用いて溶融混練を行った。混練は180℃で5分間行った。

得られた試料はホットプレス(株神藤金属工業所)を用いて5分間210℃で板状に成形を行った。また、簡易

*1 加工技術室(現産業資材開発室) *2 豊橋分場(現製品開発室) *3 産業技術総合研究所中部センター

*4 東洋樹脂株式会社

型射出成形機（榊井元製作所）を用いて 210℃でダンベル及び短冊状に成形した。

2.3 特性評価

2.3.1 分散性

得られた試料中のクレイの状態を調べるために、X線回折測定を行った。測定は RINT2200（榊リガク）を用いて、X線源 Cu-K α 、回折角 $2\theta = 2\sim 10^\circ$ の範囲で行った。

2.3.2 物理特性

引張強度の測定は、混練した試料をダンベル JIS K7162 1BA 型に射出成形した試験片で行った。テンシロン RTG-1310（榊エー・アンド・デイ）を用いて、引張速度 25mm/min で行った。

2.3.3 難燃性

難燃性能評価のために、酸素指数(LOI)、発熱速度、熱重量分析の測定を行った。酸素指数の測定は 100×10×3mm に射出成形した試験片を用いて、キャンドル型燃焼試験機（榊東洋精機製作所）で行った。発熱速度の測定は 100×100×2.5mm にプレス成型した試験片を用いて、コーンカロリメーター（榊東洋精機製作所）で行った。熱重量分析は TG-DTA（榊リガク）を用いて、昇温速度 10℃/min で 800℃まで測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 クレイの難燃効果の検討

PLA に各 MMT を 2%～20%添加したサンプルを製造し、性能評価を行った。原料とした各 MMT 及び各 MMT を 5%添加した PLA の X線回折測定の結果を図 1 に示す。

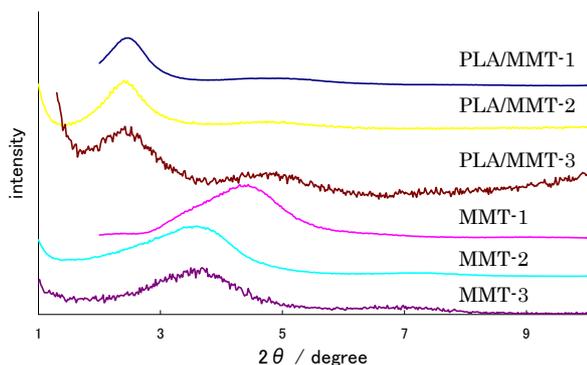


図 1 PLA/MMT の X線回折スペクトル

いずれも PLA との混練によってピークが低角にシフトしている。このピークは MMT の層間距離に由来しており、低角にシフトするほど層間距離が広がることを示すことから、クレイの層間に PLA 分子鎖が挿入された構造となっているものと推測される。また、MMT の添加量を変更した場合でも、ピーク位置に変化は見られなかった。なお、ピーク位置から計算した PLA/MMT の層間距離は 3.6nm であった。

各サンプルの引張応力および酸素指数を図 2 に示す。

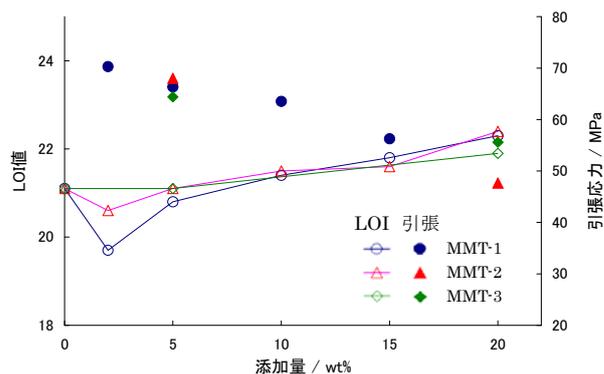


図 2 PLA/MMT の酸素指数及び引張強度

MMT の添加量が増えるにつれて引張応力には低下が見られた。酸素指数に関しては、MMT2%添加で低下し、その後、添加量を増やすにつれて若干向上した。図 3 に燃焼試験後のサンプルを示す。少量の MMT の添加で燃焼後サンプルは強固な炭化層を形成した。このことから、クレイの添加は燃焼時の溶融物のドロップの低減に有効であるものと考えられる。

今回の検討では有機化剤の違いによる差がほとんど見られなかったため、以後の試験では MMT-1 を使用することとした。

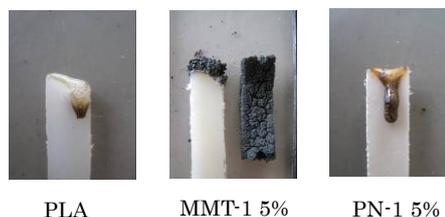


図 3 燃焼試験後サンプルの外観

3.2 リン系難燃剤の選定

PLA に OP、PN を 5～15%添加した試料を作成した。いずれの場合も混練時に溶融粘度の低下が見られた。

PLA/PN の引張応力および酸素指数を図 4 に示す。少量の PN の添加で難燃性は大きく向上するが、強度の低下も大きい。特に PN-3 は混練時の溶融粘度の低下が大きく、成型体も脆化が激しかったため、物性測定を行う

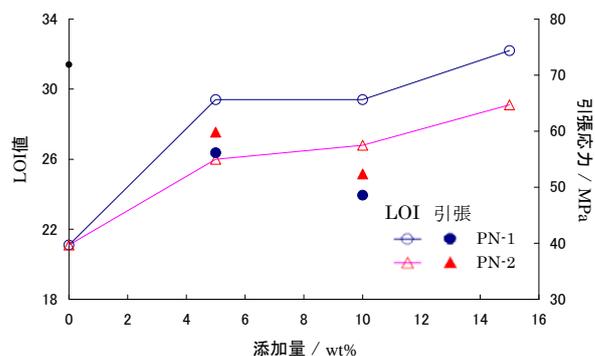


図 4 PLA/PN の酸素指数及び引張強度

ことができなかつた。これらの強度低下の原因として、リン酸基によるポリ乳酸のエステル結合の分解が考えられる。特に低分子である PN-3 でその影響が大きかつたものと推測される。

PLA/ OP の引張応力および酸素指数を図 5 に示す。OP は PN に比べて酸素指数の上昇は小さかつたが、強度の低下幅も小さくなつた。また、OP-2 および OP-3 は添加量が増えるにつれて難燃性が向上しているが、OP-1 は添加量が増えても難燃性に変化が見られなかつた。OP-1 であるトリフェニルホスフェートは難燃剤として用いられるほかに、一般的に可塑剤としても用いられていることから、ポリ乳酸が可塑化されることにより、難燃性が低下し、難燃剤の添加による難燃性の向上効果を相殺したのではないかと考えられる。

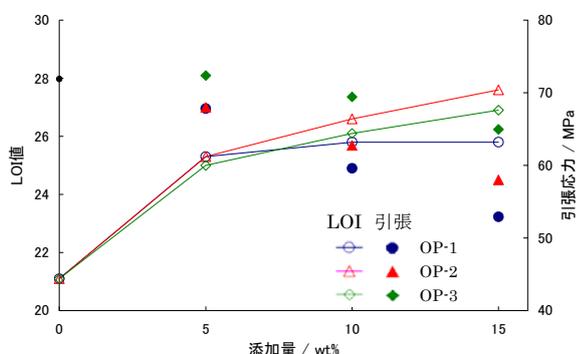


図 5 PLA/OP の酸素指数及び引張強度

以後の試験では PN は難燃性の高かつた PN-1 を、OP は難燃性と強度保持率のバランスの良かつた OP-3 を使用することとした。

3.3 クレイ／リン併用系の難燃効果

PLA に MMT-1 及び PN-1、OP-3 を添加したサンプルの物性を表 1 に示す。MMT-1 の層間距離にはリン系難燃剤との併用による影響は見られず、分散状態は MMT-1

のみと比べて変化していないものと考えられる。また、リン系難燃剤のみの場合と比べて、MMT-1 を併用したことによる強度の変化はほとんどなかつたが、酸素指数には低下が見られた。これは MMT-1 の凝集部が燃焼時に芯の役割を果たしたものと考えられる。今回作成した試料では MMT の層間にポリ乳酸が挿入されているものの、層の剥離にまでは至っていない。MMT の層が完全分散したナノコンポジットを作成できれば、この問題は解決される可能性があると考えている。

次に、コーンカロリメーターによる発熱速度の測定を行った。MMT 及び PN を使用した場合の測定結果を図 6 に、MMT 及び OP を使用した場合の測定結果を図 7 に示す。また、最大発熱速度 (HRR) の値を表 1 に示した。PLA 単独に比べて、MMT2% 添加では最大発熱速

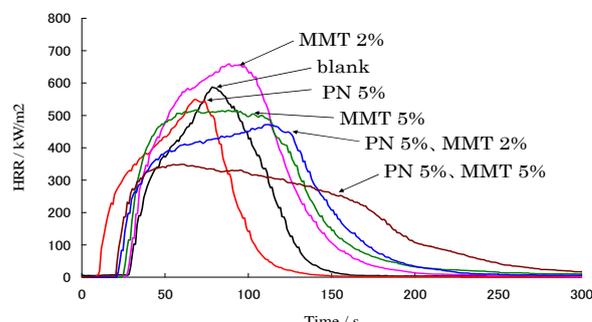


図 6 PLA/MMT/PN の発熱曲線

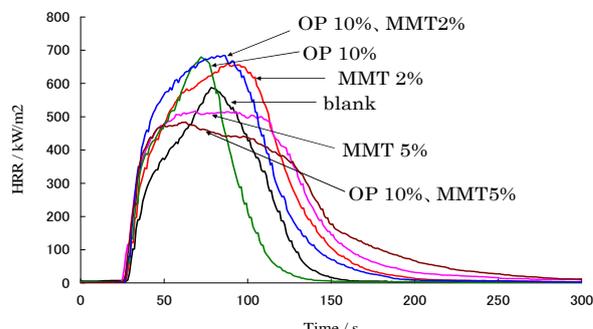


図 7 PLA/MMT/OP の発熱曲線

表 1 PLA/MMT/PN・OP の物性

	MMT 層間 (nm)	引張応力 (MPa)	LOI 値	最大 HRR (kW/m ²)	800°C 残渣 (%)
PLA blank	-	71.9	21.1	588	-
MMT-1 2%	3.6	70.3	19.7	659	-
MMT-1 5%	3.6	66.4	20.8	517	-
PN-1 5%	-	56.1	29.4	549	0.8
PN-1 5%+MMT-1 2%	3.6	59.2	24.6	472	2.4
PN-1 5%+MMT-1 5%	3.6	55.5	24.4	349	4.6
OP-3 10%	-	69.4	26.1	680	0.3
OP-3 10%+MMT-1 2%	3.5	66.1	23.2	684	1.1
OP-3 10%+MMT-1 5%	3.5	60.8	21.9	484	2.3

度は上昇したが、5%まで添加量を増やすことにより減少に転じた。このことは、酸素指数が MMT2%添加で一旦低下した結果と一致する。また、リン系難燃剤には発熱速度の減少効果は見られず、PN5%の添加では変化がなく、OP10%では逆に若干上昇した。しかしながら、PN と MMT を併用した場合には、発熱速度に大きな減少が見られた。PN5%に対して、そこに MMT2%を加えた場合には約 15%、MMT5%では約 40%最大発熱速度が低下した。一方で、OP と MMT を併用した系では最大発熱速度は MMT のみの場合とほぼ一致し、併用による効果は見られなかった。

これらのサンプルで熱重量分析を行ったところ、MMT と PN を併用した場合には、MMT と OP を併用した場合に比べて、800℃での残渣量が大きくなることが分かった(表1)。これらのことから、PN と MMT の間に何らかの相乗効果ははたらし、残渣が発生しやすくなることで、発熱量が抑制されたものと考えられる。

4. 結び

ポリ乳酸に難燃性を付与することを目的として、ポリ乳酸とクレイおよびクレイ/リン系難燃剤併用系のコンポジットを製造した。

製造したサンプルはクレイの添加量やリン系難燃剤の有無に関わらず、クレイの層間にポリ乳酸の挿入された構造を有していた。クレイの添加によりポリ乳酸は燃焼

後に強固な炭化層を形成した。また、リン・窒素系難燃剤とクレイを併用した場合には、少量のクレイの添加で燃焼残渣量が増加し、発熱速度を減少させる効果があること明らかとなった。両者の間に何らかの相乗効果が働くものと考えられるが、その原因については、より詳細な調査が必要である。

今後、実用化のためには酸素指数・UL94 などの試験における難燃性能を向上させる手法を検討していく必要がある。

付記

本研究の一部は内藤科学技術振興財団の平成 22 年度研究助成金により行った。

文献

- 1) 川島ほか：高分子論文集, **62**(6), 233 (2005)
- 2) 猪股勲：工業材料, **56**(2), 18 (2008)
- 3) 西沢仁：プラスチックエージ, **51**(4), 110 (2008)
- 4) Xiaoxia Zheng et al : Polym. Degrad. Stab, **81**(3), 539 (2003)
- 5) Zhang, K et al : Plastics, Rubber and Composites, **37**, 210(2008)