

難燃化ポリ乳酸のケミカルリサイクルにおける難燃剤の影響

(九工大院・生命体) (学) 山田泰之、(九工大・ETC) 附木貴行
(九工大・ETC)(正) 西田治男*、(九工大院・生命体) 白井義人

緒言

バイオマスから合成されるポリ-L-乳酸(PLLA)は、資源循環型材料として注目を集めている。近年、PLLAの電気・電子機器分野への応用が広がり始めているが、その場合、難燃化が要求される。これまでの検討から、難燃剤として金属水酸化物系難燃剤 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含有した難燃化 PLLA 組成物を熱分解すると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が解重合触媒としても作用するため、PLLAの原料である L,L-ラクチドを高純度に得ることが可能であることが報告された。

今回、ハロゲンフリー難燃剤の需要増加傾向の中で特に使用量が増加しているリン酸エステル系難燃剤のケミカルリサイクルへの影響を明らかにする必要があると考え検討を行った。本研究では、リン酸エステル系難燃剤を含んだ PLLA 組成物のケミカルリサイクルの確立を目指して、PLLAの選択的解重合触媒として報告されている MgO の触媒活性へのリン酸エステル系難燃剤の影響を検討した。

実験方法

PLLAは三井化学製 LACEA を精製して用いた ($M_n=142,000$, $M_w=286,000$)。リン酸エステル系難燃剤として芳香族縮合リン酸エステル(PX-200:大八化学工業)(Fig.1)およびトリフェニルフォスフェート(TPP:和光純薬工業)(Fig.2)を用いた。リン酸エステル系難燃剤を含んだポリ乳酸に解重合触媒 MgO (粒径: $50 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$, 和光純薬工業)を添加して、 $\text{PLLA/PX-200} = 80:20$ [wt/wt], $\text{PLLA/PX-200/MgO} = (80:20):5$ [(wt/wt)/wt], $\text{PLLA/TPP} = 80:20$ [wt/wt], $\text{PLLA/TPP/MgO} = (80:20):5$ [(wt/wt)/wt]をクロロホルムに溶解・分散し、キャスト法によりフィルムサンプルを作製した。各サンプルの熱分解は熱天秤(TG、セイコーインスツルメンツ製 EXSTAR 6000 TG/DTA 6200)および熱分解クロマトグラフ/質量分析計(Py-GC/MS、島津製作所製 QP-5050A)を用いて行い、重量減少挙動の解析および熱分解生成物の分析を行った。

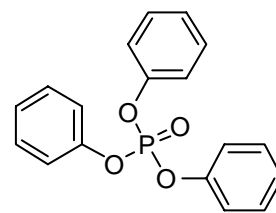
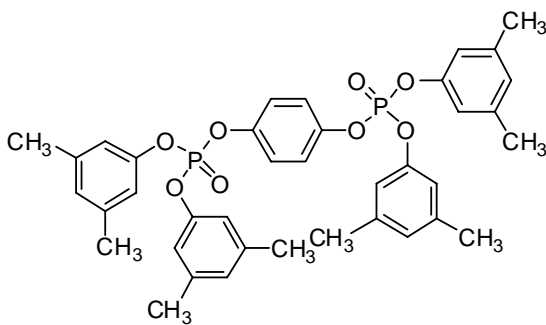


Fig.1 芳香族縮合リン酸エステル系難燃化剤

Fig.2 トリフェニルフォスフェート

実験結果および考察

PLLA, PLLA, PX-200, PLLA/PX-200, PLLA/ MgO および PLLA/PX-200/ MgO の重量減少挙動を Fig.3 に示す。PLLA と PX-200 は異なる TG 曲線を示したのに対して、PLLA/PX-200 の TG 曲線はほとんど PLLA 単独の場合と同じ温度領域で同様の重量減少挙動を示した。一方、PLLA/PX-200/ MgO は第 1 段階に PLLA, 第 2 段階に PX-200 に由来した 2 段階の重量減少挙動を示した。明らかに解重合触媒 MgO を添加することによ

り、PLLA 成分の熱分解は促進され、その温度域は PLLA/PX-200 の TG 曲線より約 70 低温側に移動した。

PLLA, PLLA/PX-200, PLLA/PX-200/MgO および PLLA/MgO の Py-GC/MS による熱分解生成物の分析結果から求めた熱分解生成物の割合を Fig.4 に示す。Fig.3 より、PLLA/PX-200 は PLLA と同様な分解挙動を示し、PLLA よりも重量減少温度範囲がわずかながら高温側に移動した。そのため、熱分解生成物がより高温での分解物組成を示しただけでなく、共存する PX-200 が同時に熱分解し、分解生成物が混合して回収され、結果として L,L-ラクチドの割合が極端に低下した(Fig.4)。その一方で、解重合触媒 MgO を共存させた PLLA/PX-200/MgO は、第 1 段階の重量減少(Fig.3)時に高選択的に L,L-ラクチドが得られることが明らかとなった。この PX-200 存在下での分解結果は、PLLA/MgO の結果と比べても L,L-ラクチドの割合に大きな差は見られなかった。

以上の結果から、PX-200 を含んだ PLLA/PX-200 組成物は、さらに解重合触媒 MgO を添加することで、低温で PLLA が分解し、L,L-ラクチドが高選択的に得られることが明らかとなり、PX-200 は PLLA のケミカルリサイクルに影響を与えないことが見出された。

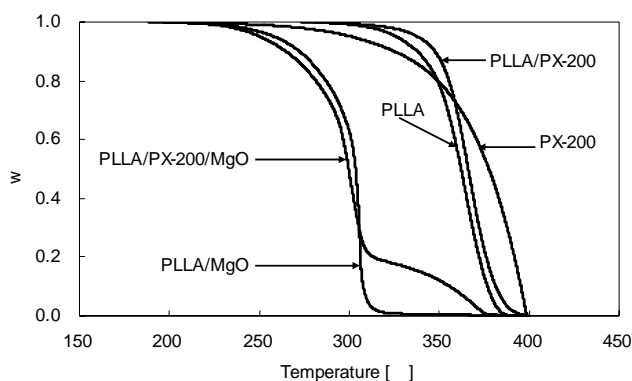


Fig.3 PLLA/PX-200 各組成物の TG 曲線

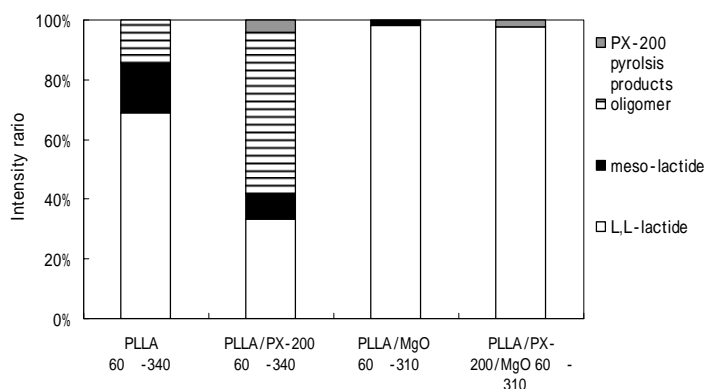


Fig.4 Py-GC/MS による熱分解生成物の割合

一方、低分子難燃剤である TPP を含有した PLLA/TPP および PLLA/TPP/MgO、さらに TPP 単独の重量減少挙動を Fig.5 に示す。図の結果から、PLLA/TPP 組成物は複数段階で重量減少が進行し、TPP が PLLA の分解温度よりも低温で揮発し、熱分解生成物中に含まれることが Py-GC/MS 分析からも確認された。このことから、PLLA/TPP のケミカルリサイクルは、熱分解生成物からの TPP の分離が必要であることが明らかとなった。

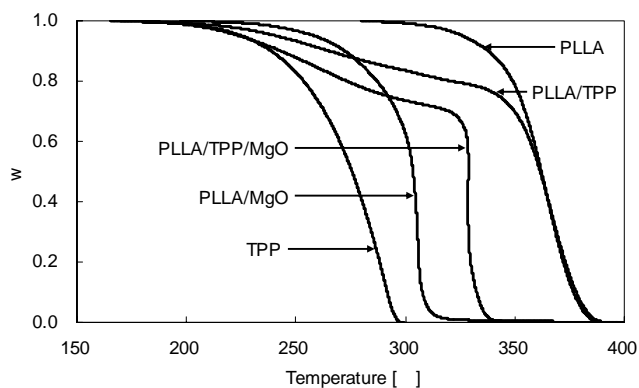


Fig.5 PLLA/TPP 組成物の TG 曲線

今後の展望

PLLA の解重合触媒として特殊な反応挙動が報告されている CaO を用いて、CaO とリン酸エステル系難燃剤との相互作用、および PLLA の解重合への影響を評価し、MgO 触媒で観察された反応特性との比較検討を行う。