

| | |
|-----------|--|
| 氏名 | こ りつきょう 顧 立 強 |
| 授与学位 | 博士 (工学) |
| 学位授与年月日 | 平成 29 年 3 月 22 日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 4 条第 1 項 |
| 研究科専攻 | 秋田県立大学大学院システム科学技術研究科 博士後期課程総合システム科学専攻 |
| 学位論文題目 | Synthesis of Phosphorus-Containing Flame Retardants and their Applications in Polymeric Materials (リン系難燃剤の合成および高分子材料への応用) |
| 指導教員 | 教授 <u>邱 建輝</u> |
| 論文審査委員 | 主査 教授 <u>邱 建輝</u> |
| | 副査 教授 <u>水野 衛</u> 教授 <u>渋谷 嗣</u> (秋田大学) |
| | 准教授 <u>金澤 伸浩</u> |

論文内容要旨

難燃材料は多様で特異な性質を有しているため、建築分野、輸送機器分野、電子・精密機器、船舶分野などへ応用されている。世界の難燃剤の需要量は、年間約 160 万トン、日本だけで約 16 万トンとされている。難燃剤は、大別してハロゲン系とハロゲンフリー系の二種類に分かれる。ハロゲン系難燃剤は、難燃効果の高い重要な難燃剤であるが、EU で始まったエコラベルの運用以来、環境安全問題が懸念され、世界的にアゲインストの風に曝されてきた。最近の環境対応型難燃剤の代表として、ハロゲンフリー系難燃剤と共に注目されているリン系難燃剤があり、最近需要が最も伸びている。しかしながら、リン系難燃剤を配合すると、樹脂の難燃性は向上するが、同時に機械的特性や熱変形温度が低下するという問題がある。近年の難燃剤開発の方向性は、従来から検討されてきたシリコーン、水和金属化合物およびホウ酸などの併用や、ナノコンポジットによる難燃材料の検討の二つに大別される。特に、ナノコンポジットの検討は、難燃性以外にも多くの物性向上が望まれるため、急速に研究開発が進行しているが、高い難燃性と力学特性を両立した例はほとんどない。

本論文は、優れた力学特性を有する難燃性高分子複合材料の創製を目的として、三種類の新規リン系難燃剤を作製し、熱硬化性エポキシ樹脂 (EP) 複合材料と熱可塑性ポリ乳酸 (PLA) 複合材料への応用について検討したものである。論文は全 7 章で構成されている。

第 1 章は緒論であり、これまでの高分子材料の難燃剤について、難燃剤の分類、難燃メカニズム、高分子難燃化の開発方針、高難燃のためのナノコンポジットについて概説し、リン系難燃剤の創製および高分子材料への応用に関する既存の研究報告から問題点を挙げ、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、材料、実験方法および評価方法について説明している。リン系難燃剤の合成に用いた試料は、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン 10-オキシド (DOPO)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DDE)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) である。汎用難燃剤として Aluminum diethylphosphinate (AlPi) と Aluminum hypophosphite (AHP) を用いて、高分子母材として EP と PLA を用いた。難燃剤は、Pudovik 反応とカーボンナノチューブのカルボン酸塩化反応により合成した。合成したリン系難燃剤は顕微フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、顕微レーザーラマン分光装置 (Raman)、核磁気共鳴分光計 (NMR)、元素分析装置、X 線光電子分光分析装置 (XPS) による分子構造および化学成分分析、透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造観察に供した。難燃 EP 複合材料はプレス成形により、難燃 PLA 複合材料は二軸混練と射出成形により作製した。PLA 複合材料については力学特性向上のために冷間圧延加工を施した。難燃性の評価として、UL 94 垂直直燃焼試験と臨界酸素指数 (LOI) 測定を実施した。力学特性の評価として、引張試験、動的粘弾性測定、衝撃試験を行った。

第3章では、合成した三種類 (モノマー (A系)、ポリマー (B系)、ナノコア-シェル (C系)) の新規リン系難燃剤の化学構造およびモルフォロジーについて、FT-IR、NMR、XPS 分析などの結果から論じている。FT-IR の結果において、DOPOに見られた P-H のピークが合成した難燃剤にはなくなっており、P-O-Ph のピークは全てのサンプルで見られたことから、DOPO から誘導されたリン系難燃剤の構造を確認できた。C系難燃剤では、XPS の結果において、カルボン酸塩化させた MWCNTs (中間体) には塩素 (Cl)、C系難燃剤にはリン (P) が見られたことより、MWCNTs の表面に DOPO をグラフトできたことが分かった。また、TEM 観察において、MWCNTs では直径が 10 nm 程度であったものが、DOPO をグラフトした後、直径が 20 nm に増えていることが認められた。したがって、5nm 程度の難燃剤をグラフトしていることが分かり、C系難燃剤のナノコア-シェル構造を確認できた。さらに、熱分析 TGA の結果から、DOPO 含有量は重量比で 40.4% であることが分かった。

第4章では、合成した難燃剤のエポキシ樹脂への応用を検討している。難燃性を調べた結果により、新規難燃剤を添加した EP 複合材料は、リン含有量 0.75% で UL 94 規格における難燃レベル V-0 を達成した。また、リン添加量を増大すると、臨界酸素指数が高くなることが分かった。また、汎用難燃剤 AlPi と C系難燃剤を併用した場合は、同じリン含有量でも、C系難燃剤を添加すると難燃レベルが高くなり、汎用難燃剤との相乗効果を示すことが分かった。熱物性の評価から、熱分解温度 ($T_{5\%}$) で水素燃焼制御機能を持つラジカルトラップを示すことが分かり、残炭率が上昇、ガラス転移温度 (T_g) が高くなることが分かった。力学特性を測定した結果、C系難燃剤添加によって耐衝撃性が改善され、リン含有量 0.75% で最大値を示した。この理由は、難燃剤とエポキシ樹脂の親和性向上と併用した難燃剤 AlPi の分散性の促進と考えられる。動的粘弾性の結果から、難燃剤の添加量が増えると、貯蔵弾性率 (E') およびガラス転移温度が向上し、特に C系難燃剤の添加はさらに高くなることが分かった。

第5章では、ポリ乳酸への応用について述べている。C系難燃剤は汎用難燃剤 AHP を併用することで、難燃レベル V-0 を達成した。また、難燃剤の添加量が増加すると、LOI が高くなることが分かった。同じ難燃剤添加量でも、C系難燃剤と併用した場合は難燃性が高くなり、汎用難燃剤と相乗効果を示した。さらに、SEM 観察結果により、UL94 燃焼試験後の炭化層に空孔が散見され、内部から難燃ガスの発生が示唆されたことから、この材料は吸熱・希釈による難燃化というメカニズムを持つことが分かった。また、C系難燃剤を添加した場合は炭化層の発泡体粒子がより細くなっており、PLA ナノコンポジットの難燃性を向上させたことが分かった。熱物性の分析により、すべての材料の熱分解温度が約 290°C で、残炭率が難燃剤の添加量の増加と共に上昇し、特に C系難燃剤の方がより多くなった。複合材料の力学特性の結果により、難燃剤の添加量が増えると、引張強さと破断ひずみが低下したが、C系

難燃剤を 15% 添加した場合には引張強度と衝撃強度とも最大値を示した。以上より、生分解性樹脂 PLA の難燃化を達成したが、難燃剤の添加により、力学特性が低下する問題点が残った。

第 6 章では、難燃 PLA ナノ複合材料の力学特性の向上を目的として、圧延加工を検討している。前章で作製した難燃 PLA ナノコンポジットを圧延率 0%、10%、30%、50%、70% で圧延加工した。結果として、圧延率 50% まで加工することにより、PLA 複合材料の引張強度は約 70MPa となり、破断ひずみも約 40% まで向上し、難燃性と優れた力学特性を兼備する特性を示した。また、その引張破断面の微細構造を観察した結果、圧延加工によって、脆性破壊から延性破壊の形態に推移している様子が認められた。動的粘弾性測定の結果から、圧延率が上昇すると、複合材料の貯蔵弾性率 E' が増大し、圧延率 70% で T_g が大きく上昇することが分かった。以上の結果より、難燃 PLA ナノ複合材料を冷間圧延加工することで、力学特性とガラス転移温度を向上させることができた。

第 7 章では結論として、本研究で得られた知見について主に次のようにまとめた。本研究は、優れた力学特性を有する難燃性高分子複合材料の創製を目的として、三種類の新規リン系難燃剤を作製し、これを添加した熱硬化性エポキシ樹脂複合材料と熱可塑性ポリ乳酸複合材料の難燃性と力学特性を検討した。ナノコア-シェル構造を持つカーボンナノチューブ系難燃剤と汎用難燃剤を併用して添加したナノ複合材料において、難燃レベル V-0 を達成している。さらに、作製した難燃性熱可塑性 PLA ナノ複合材料では圧延率 50% まで圧延加工することで、難燃性と優れた力学特性を兼備する特性を示した。今後、難燃ナノコンポジットの実用化に関する研究は更に詳細に検討する必要がある。

| | |
|---------|--|
| 論文提出者氏名 | 顧 立強 |
| 論文題目 | Synthesis of Phosphorus-Containing Flame Retardants and their Applications in Polymeric Materials (リン系難燃剤の合成および高分子材料への応用) |
| 指導教員 | 邱 建輝 |
| 論文審査委員 | 主査 教授 <u>邱 建輝</u> ㊦ 副査 教授 <u>水野 衛</u> ㊦ 准教授 <u>金澤 伸浩</u> ㊦ 教授 <u>渋谷 嗣</u> ㊦ (秋田大学) |

論文審査結果要旨

本論文は、優れた力学特性を有する難燃性高分子複合材料の創製を目的として、三種類の新規リン系難燃剤を作製し、熱硬化性エポキシ樹脂 (EP) 複合材料と熱可塑性ポリ乳酸 (PLA) 複合材料への応用について検討したものである。論文は全7章で構成されている。

第1章は緒論であり、これまでの高分子材料におけるリン系難燃剤について、既存の研究報告から問題点を挙げ、本研究の目的を述べている。第2章では、材料および実験方法を説明している。三種類の新規リン系難燃剤の合成に用いた材料の特徴、ならびに EP と PLA の諸特性を示し、この難燃剤合成方法の特徴、原理、反応条件を説明している。さらに、難燃複合材料の作製方法を示し、その性能評価方法と評価基準について説明している。第3章では、三種類 (モノマー、ポリマー、ナノコア-シェル) の新規リン系難燃剤の性能について論じており、FTIR、NMR、XPS 分析などの結果から、提案した新規難燃剤の構造を明らかにした。第4章では、合成した難燃剤の EP への応用を検討している。結果として、新規難燃剤の添加により、リン含有量 0.75% で UL 94 規格における難燃レベル V-0 を達成した。第5章では、PLA への応用について述べている。結果として、ナノコア-シェル構造を持つカーボンナノチューブ系難燃剤と汎用難燃剤を併用することで、難燃レベル V-0 を達成した。第6章では、難燃 PLA ナノ複合材料の力学特性向上を目的として、圧延加工の効果を検討している。結果として、圧延率 50% まで加工することにより、難燃性熱可塑性 PLA ナノ複合材料の引張強度が約 70MPa、破断ひずみが約 40% まで向上し、難燃性と優れた力学特性を兼備する特性を示した。第7章は、全体の結論であり、本研究で得られた結果および知見をまとめている。

本論文は学術的、工学的価値が高く、その研究成果は、難燃高分子材料の応用面を広げることができると考えられる。また、研究業績として、査読付国際学術論文 3 編、国際会議発表 2 件、国内学会発表 3 件を公表している。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。