

難燃性高分子化合物の合成

Syntheses of Flame-Retardant Polymers

白石 振作*

Shinsaku SHIR AISHI

難燃性高分子材料開発のための基礎研究として含リン高分子化合物の合成を行った。ビニル重合系高分子として含リンビニルおよびアリルモノマーとスチレンとの共重合体、重縮合系高分子として含リンジアミン成分を共重合させたモディファイド 6.6 - ナイロンをそれぞれ合成すると共に自己消炎性の簡単な評価を行った。

汎用高分子、住宅用高分子資材、エンジニアリングプラスチック等、合成高分子物質が利用されるほとんどあらゆる分野において、当該資材の難燃化に対する要請が近年ますます高まってきている。難燃化剤の添加、含浸等により、必要最低限の難燃性を賦与することが多く行われてきているが、ある難燃化剤の難燃性賦与能は対象物質によりしばしば大きく異なり、時には、ある高分子物質に対してかなり有効なものが他の高分子物質に対しては全く無効である場合がある。また、添加剤型難燃化剤にあっては、溶出（あるいは浸出）の可能性が常に存在し、生体に対する安全性と経時的な難燃性の低下と材料特性の変化が常に問題となり、耐久性のある安全な難燃化剤の開発が期待されている。一方で、それらの問題を残さないためにも、無機固体との一種の複合化による難燃性材料の開発や、高分子化合物に対して安定な化学結合により難燃化賦与能のある原子団を結合せしめた高分子物質を開発しようとする方向にも努力が傾けられている。筆者らは、後者の一つとして、難燃化賦与能を有すると考えられる共重合用モノマーを合成し、それをできるだけ汎用高分子の合成過程に適合せしめ難燃性的高分子化合物を合成しようとする試みをここ数年来行っている。その手法と目的は、1) 汎用高分子の構造の一部を共重合によりモディファイすることにより、それ自体が難燃性的高分子材料として用い得るような高分子化合物を合成する、2) それらの共重合体と汎用高分子との相溶性（あるいは相互適合性）を調べ難燃性ポリマーブレンドの開発をめざす、すなわち、高分子難燃化剤の開発をめざす、3) 同時に、高分子構造と難燃性（難燃化機構）との関連を明らかにする、点にある。ここでは、上記の1)の点について含リン化合物を用いて検討した結果について簡単に解説する。

1. 含リン化合物による難燃化

有機、無機のリン化合物が天然ならびに合成高分子に対して難燃性を賦与する作用があり、また、含リン高分子化合物が一般には自燃性がないことは古くから知られており、今までに知られている多くの難燃化剤は大部分はリン化合物か多ハロゲン化合物である。さらにはリン-ハロゲンの組み合わせと、それらにある種の金属酸化物ないし金属ハロゲン化合物を組み合わせで難燃化能を高めることが行われてきた。有機多ハロゲン化合物の難燃化作用は大部分は気相での燃焼反応を禁止するものとして理解されているが、リン化合物の難燃化作用の化学的な機構については統一的な説明がなされているとは言い難い。気相燃焼と凝縮相燃焼のいずれに作用するのか、またそれぞれの相内での燃焼阻害はいかなる化学的、物理的効果にもとづくものかを明確にすることは今後の難燃性物質の開発にとり重要なことである。難燃性高分子の場合には気相燃焼過程の阻害は一見考えにくいことのように思えるが、熱分解生成物によっては気相での燃焼阻害をすることがあり得ると考えられ、したがって気相と凝縮相の両相で燃焼阻害を起こし得るような難燃性高分子ないし高分子難燃化剤を合成し得るであろうとの観点から、いくつかの含リン化合物を合成し、それらの燃焼性試験を行った。

2. 難燃性スチレン共重合体の合成

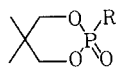
すでに数多くの含リンモノマーが合成され、それらの単独重合および共重合がなされているが、ここではリン酸およびホスホン酸エステルのうちでは比較的耐加水分解性が高いと考えられる2,2-ジメチルトリメチレン=リン酸エステルおよびホスホン酸エステルである図1に示した1~4のモノマーを用いてスチレンとの共重合を行った。その結果を表1に示した。このうち2のスチレン

* 東京大学生産技術研究所 第4部

Table 1 Copolymerization of P-Monomers 1~4 with Styrene

Initial P-monomer mole% in monomer mixture	Reaction time(hr)	Conv. (%)	P-monomer mole% in copolymer	\overline{M}_w	\overline{M}_n	Flame* ¹ test
P-Monomer 1. Bulk polymerization with 0.2 mole% BPO at 100°C.						
20	0.5	12.0	5.88	7.8×10^4	3.0×10^4	NSE
40	1.0	10.7	12.3	1.3×10^4	1.8×10^3	SE
60	2.0	9.4	20.5	3.2×10^3	9.0×10^2	SE
80	2.5	10.3	25.0	1.5×10^3	7.1×10^2	SE
P-Monomer 2. Total monomer concentration was 1 mole/l in benzene. Polymerized with 0.2 mole% BPO at 80°C.						
20	8	10.3	1.44	1.8×10^4	1.1×10^4	NSE
40	8	5.3	3.99	1.2×10^4	7.7×10^3	SE
60	10	2.1	6.90	8.6×10^3	6.2×10^3	SE
P-Monomer 2. Bulk Polymerization with 0.2 mole% BPO at 120°C.						
20	8	60.0	3.05	5.8×10^4	3.7×10^4	SE
40	8	34.3	6.38	3.7×10^4	2.1×10^4	SE
60	8	18.2	10.6	2.3×10^4	1.5×10^4	SE
80	8	2.1	12.6	1.0×10^4	0.7×10^4	SE
P-Monomer 3. Solution polymerization under the same condition as for the monomer 2.						
20	8	12.9	0.57	2.4×10^4	1.6×10^4	NSE
40	10	9.5	1.53	1.6×10^4	1.1×10^4	NSE
60	10	4.8	3.21	1.5×10^4	1.1×10^4	NSE
80	13	1.0	7.35	1.0×10^4	0.8×10^4	SE
P-Monomer 4. Solution polymerization under the same condition as for the monomer 2.						
20	8	12.8	0.24	2.3×10^4	1.2×10^4	NSE
40	8	7.8	0.57	1.6×10^4	9.0×10^3	NSE
60	10	4.3	2.34	1.4×10^4	8.3×10^3	NSE
80	13	0.9	5.20	1.3×10^4	7.8×10^3	SE

*¹ SE and NSE designate self-extinguishing and not self-extinguishing, respectively.



	M_p (°C)
R = 1 CH ₂ =CH-	111~113
2 CCl ₂ =CH-O-	33~35
3 CH ₂ =CH-CH ₂ -	30~31
4 CH ₂ =CH-CH ₂ -O-	84~86

図 1

との塊状共重合以外はいずれも共重合反応性比を求めるために行ったものであるが、いずれも含リンモノマー量を増すにつれて大幅な重合度の低下がみられ特に1でその傾向が著しい。ここで用いた含リンモノマーは元来その構造からかなりの連鎖移動が予測され、それ程高重合度の共重合体ができるとは期待されないものであり、また重合反応性も高いものとは考えられないものではあったが、含リンモノマー量を増すにつれ重合度のみならず重合体生成量にも大幅な低下が認められた。しかし、重合体中の含リンモノマー単位の増加につれて明らかに難燃

Table 2 Monomer reactivity ratios (mrr) of the P-monomers (M_2) in the copolymerization with styrene (M_1)

P-Monomer	r_1	r_2
1	4.0	0.2
2	17	0.0
3	43	0.0
4	111	0.2

性は高まり、重合体中のリン含量として、1, 3, 4の共重合体では約2%, 塩素を含む2の共重合体で約1%以上になると自己消炎性を示すことが認められた。

表1の結果から各モノマーの共重合反応性比を Fineman-Ross 法により算出すると表2に示す結果を与えた。アリル型モノマーである3および4では別途共重合体合成の実験においてもアリルモノマーに特徴的な退化的連鎖移動が起こっていることを示唆する結果を得、また表1ならびに表2の結果からも、ある程度の含リン量を確保して共重合体を合成するためには、ビニル型モノ

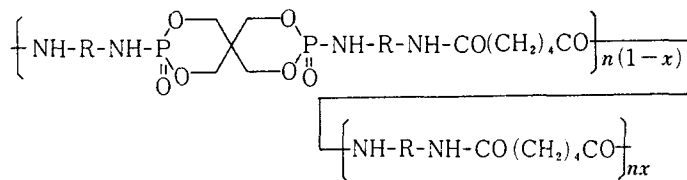
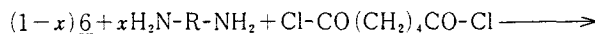
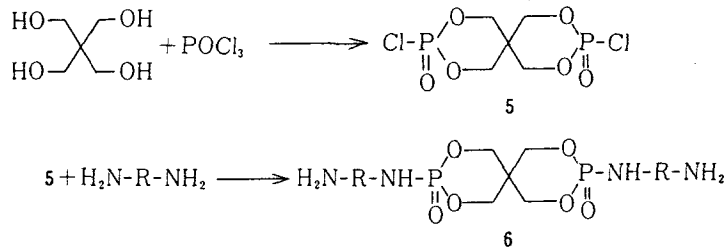
マーの方が好ましく、かつビニル基とリン原子との直接的相互作用を切断する必要があると考えられる。これらのモノマーも含めてさらに多くの共重合用含リンモノマーについても高収率で高重合度の高分子化合物を得る重合方法を探索しており、また生成重合体を高分子難燃化剤として用いた場合にどの程度の難燃性を賦与できるかについても検討中であるが、2の共重合体と通常のポリスチレンとを混合した場合に単独重合体の結果の場合とはほぼ同様に含リン量として1%以上になるポリマーブレンドでは自己消炎性を示すようになることを認めている。

3. 難燃性モディファイド 6.6-ナイロンの合成

汎用ポリアミドである6-ナイロンや6.6-ナイロンはその用途形態と熔融特性から、現状の難燃性に対する規制の範囲では難燃化に対する要請はなく、またより厳しい耐炎性を要求される用途に対してはこれらを難燃処理するよりも全く構造の異なる耐熱性材料として開発された

芳香族ポリアミド等を用いる方向にある。とは云え、6-ナイロンや6.6-ナイロンが燃えにくい材料であるからではなく、たとえばナイロンの繊維製品の場合、着火ないし着火以前に融解して、融解部分が落下し火炎の伝播が起こらないためであり、混紡、混織、裏打処理、何らかの硬化加工等が行われればもはや通常の易燃性材料でなくなるものである。現在までのところ、これらのナイロンに対しては有効な耐久性のある難燃化処理法は存在しないと思われ、またこれらの燃焼過程に及ぼすリン化合物の作用を明らかにする上でも重要なものと考え難燃性モディファイド 6.6-ナイロンの合成を試みた。

ペンタエリスリトールとオキシ塩化リンより容易に合成されるビス(ホスホクロリデート) 5を出発原料として各種のポリアミドを合成した。この種のホスホクロリデートを利用して種々の縮合系高分子の難燃化を行うことができ、筆者らも種々検討を行っているが、ここではポリアミド合成についてのみ解説する。基本的な合成反応スキームを示すと次の通りである。



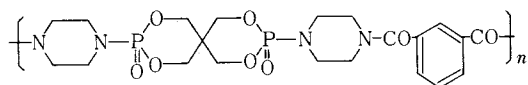
R = -(CH₂)₆- : modified 6,6-nylon

Table 3 Syntheses of Modified 6.6-Nylon

P-Monomer ratio (mole %)	Polymer yield (%)	[η] 30°C HCOOH	P-Anal. (%)		Flame test
			obsd.	calcd.*)	
0	68	0.78	—	—	—
5	62	0.62	0.3	1.3	SE
10	50	0.21	0.9	2.4	SE
30	41	0.13	2.1	5.6	SE
100	50	0.11	9.8	10.9	SE

*) Calculated on the assumption that the initial P-monomer ratio may be retained in the resultant polymer.

ここで**5**に対しては種々のジアミンを反応させることができる。エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ピペラジン等でもいずれも両末端にアミノ基を有するビス(ホスホロアミデート)**6**を得た。現状では**6**の精製に困難さを残しているため、精製収率は満足なものとは云い難いがいずれも重合反応によりある程度の重合度のポリアミドを与える。これらのジアミンはp-フェニレンジアミンからのものを除き水溶性であるので界面重合によりポリアミドに誘導することができる。たとえば、ピペラジンと**5**との反応により得られた**6**とイソフタル酸クロリドとから得られた下記の構造を有するポリマーは合成条件により $[\eta]$ (ギ酸中30°C)で0.13~0.55を与え、約0.5以上の粘度を有するものはフィルム形成能を有し、かつ良好な自己消炎性を示した。しかし、分解温度はそれ程高くなく、300°Cまでで炭化を示した。



ヘキサメチレンジアミンから得られる**6**を部分的にヘキサメチレンジアミンと共にジアミン成分として用い、アジピン酸クロリドと共重縮合を行うことにより、主鎖にホスホロアミデート部分を有するモディファイド6.6-ナイロンを合成することができる。水酸化ナトリウムを

脱塩酸剤として用いる通常の界面重合により合成した結果を表3に示した。含リンジアミン成分の割合が5%程度の時には曳糸性のあるポリマーを与えかつそのポリマーは十分な自己消炎性を示している。しかしながら含リンモノマー量が増すと重合度が大幅に低下する傾向がみられ、かつ生成重合体中の含リン量も初期のモノマー比から計算した値にくらべて小さく、アミンの反応性に差があるようにもみられる。モノマー純度の点も含めてさらに検討を要する点である。なお、含リンモノマー量が増えるに従い、ポリマーの融点は徐々に低下する傾向が認められ、P-モノマーを10%用いて得られたものの融点は約240°、P-モノマーのみを用いたもので約225°であった。

以上、筆者らの研究室で行った難燃性高分子合成のいわば予備的検討段階という程度の結果について簡単に解説した。実用材料が今後の研究から生み出されるかどうかはより一層の検討の後にはじめて明らかになるであろうが、少なくともこのようにして合成された含リンポリマーの熱分解、燃焼過程を少しでも明らかにし、難燃化におけるリン原子の化学的役割を明確にしてゆくべく引き続き検討を加えてゆきたいと考えている。

(1981年3月30日受理)

