

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月1日現在

機関番号：13101
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560711
 研究課題名（和文） シリカナノ粒子のアンカー効果を利用した安全で安心な難燃剤と光安定剤の創製
 研究課題名（英文） Novel flame-retardant-immobilized and ultraviolet-absorber-immobilized silica nanoparticles
 研究代表者
 坪川 紀夫（TSUBOKAWA NORIO）
 新潟大学・自然科学系・教授
 研究者番号：20018675

研究成果の概要（和文）：シリカナノ粒子表面へ難燃剤や紫外線吸収剤などの高分子添加剤の固定化について検討した。その結果、シリカ表面へハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤が固定化できることを見出した。また、これらの難燃剤を固定化したシリカはエポキシ樹脂の難燃剤として作用することが分かった。また、シリカ表面への光安定剤が固定化にも成功した。さらに、遊離の難燃剤や光安定剤を添加したエポキシ樹脂からは、これらの添加剤が容易に溶出するのに対して、難燃剤や光安定剤を固定化したシリカを添加したエポキシ樹脂からの添加剤の溶出はほとんど認められなかった。

研究成果の概要（英文）：The immobilization of bromine flame retardant and phosphorous flame-retardant was successfully achieved. The limiting oxygen index value of epoxy filled with these flame retardant-immobilized silica was higher than that of epoxy resin filled with untreated silica and free flame retardants. Photostabilizer was also immobilized onto silica surface. The composites filled with the photostabilizer-immobilized silica has an ability to absorb UV light. The elimination of additives from polymer matrices filled with these flame retardant- and photostabilizer-silica into boiling water was hardly observed. The results clearly show the anchor effect of silica nanoparticle for the immobilization of flame retardant and photostabilizer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、複合材料・物性

キーワード：複合粒子、難燃剤、光安定剤

1. 研究開始当初の背景

高分子材料には、紫外線吸収剤、難燃剤、可塑剤、抗菌剤、さらには硬化剤などの多彩

な添加剤が使用されている。しかし、これらの添加剤は、可塑化効果により、高分子材料のガラス転移温度を低下させる他、高分子材

料中への相溶性（溶解性）が無い場合は、材料の著しい物性低下をもたらし、使用することができない。そのため、高分子により適当な添加剤を選択する煩雑な作業が必要である。

また、これらの添加剤は、使用中にマトリックス中でのブルーミング（移動）や溶出を避けることができないため、大きな問題点となっている。本研究では、我々の今までの研究成果をベースに、この様な問題を一挙に解決できる安全で安心な新規添加方法の開拓を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、高分子材料に不可欠な各種添加剤の安全で安心な新規添加方法の開拓を目指す。すなわち、シリカナノ粒子表面へ難燃剤や紫外線吸収剤などの高分子添加剤の固定化について検討する。この様な添加剤固定化シリカはマトリックス樹脂との相溶性を考慮することなく、多彩な繊維、ゴム、プラスチックに使用可能になる。さらに、添加剤の直接添加による材料のガラス転移温度の低下を防止できる他、シリカ表面へのアンカー効果により、使用中における添加剤のブルーミングや、溶出が完全に抑制できる。したがって、この様な添加剤固定化シリカの創製は、安全で安心な医療材料、食品分野、さらには化粧品分野での使用を可能にし、新しい概念に基づく高分子への配合剤の新規配合方法の開拓へと展開する可能性を秘めている。

3. 研究の方法

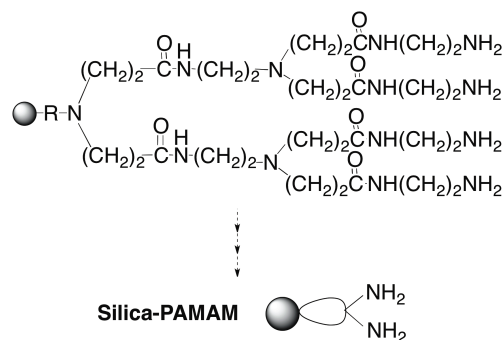
- (1) 超多官能性シリカナノ粒子表面への、難燃剤と光安定剤の固定化方法の確立
- (2) 難燃剤や光安定剤を固定化したシリカとゴム、プラスチックへとのナノコンポジット合成方法の確立
- (3) 難燃剤や光安定剤を固定化したシリカを充填した高分子材料からの添加剤の非溶出制の実証
- (4) 難燃剤や光安定剤を固定化したシリカを充填した高分子材料の物性（機械強度、物性）低下防止実証

4. 研究成果

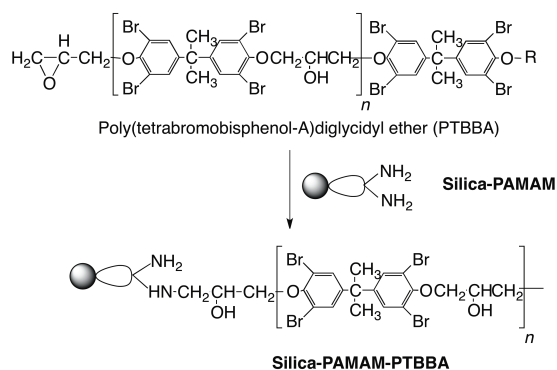
- (1) ハロゲン系難燃剤の固定化
 - ① ハロゲン系難燃剤のシリカナノ粒子表面への固定化

シリカナノ粒子表面へのハロゲン系難燃剤、ポリ（テトラプロモビスフェノールA）ジグリシジルエーテル（PTBBA）の固定化は、多分岐 PAMAM グラフトシリカ（Silica-PAMAM）（式1）の末端アミノ基と PTBBA のエポキシ基との反応（式2）により行った。

すなわち、まず、PTBBA の固定点を粒子



式1 多分岐 PAMAM グラフトシリカ



式2 Silica-PAMAM への PTBBA の固定化

表面へ導入する目的で、シリカナノ粒子表面へ多くの末端アミノ基を持つ多分岐ポリアミドアミン（PAMAM）をグラフトした。なお、シリカ表面への多分岐 PAMAM のグラフトは、溶媒を用いない乾式系において合成した。

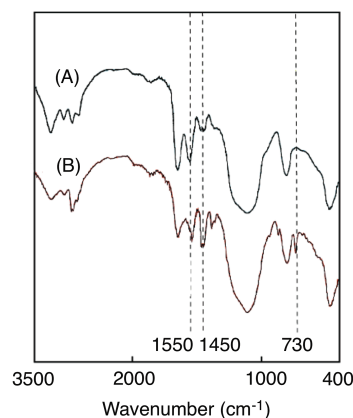


図1 (A)Silica-PAMAM、および (B)Silica-PAMAM-PTBBA の FT-IR

図1には、PTBBA を固定化したシリカナノ粒子（Silica-PAMAM-PTBBA）の FT-IR スペクトルを示した。これから分かるように、

Silica-PAMAM-PTBBA には Silica-PAMAM には認められない PTBBA の特性吸収 (1450 cm^{-1} 、 730 cm^{-1}) が認められた。また、Silica-PAMAM 由来のアミノ基の吸収 (1550 cm^{-1}) 強度が減少した。したがって、Silica-PAMAM 末端のアミノ基と PTBBA のエポキシ基との反応により、Silica-PAMAM 表面へ PTBBA が固定化されたことが分かった。

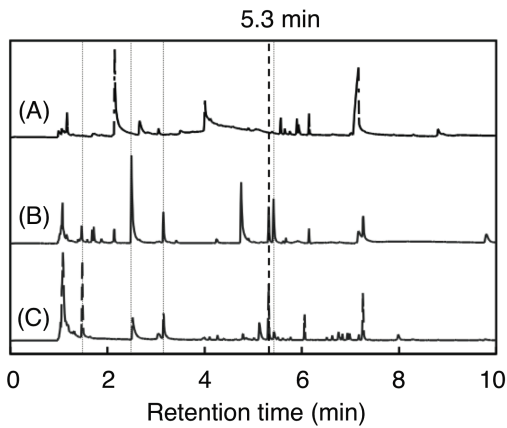


図2 (A) Silica-PAMAM、(B) Silica-PAMAM-PTBBA、(C) PTBBA の熱分解ガスクロマトグラム

図2には、Silica-PAMAM、Silica-PAMAM-PTBBA、および PTBBA の熱分解ガスクロマトグラムを示した。PTBBA と Silica-PAMAM-PTBBA の熱分解ガスの保持時間 5.3 分において同様の熱分解ガスが検出された。さらに、この保持時間 5.3 分における両者のマススペクトルはよく一致した。このことから Silica-PAMAM 表面に PTBBA が固定化されたことが分かった。

② PTBBA 固定化シリカの難燃性

表1には、エポキシ樹脂 (Sample A)、固定化していない PTBBA と Sb_2O_3 を配合したエポキシ樹脂 (Sample B)、Silica-NH₂ と固定化していない PTBBA と Sb_2O_3 を配合したエポキシ樹脂 (Sample C)、Silica-PAMAM-PTBBA を配合したエポキシ樹脂 (Sample D) の酸素指数を比較した結果を示した。なお、エポキシ樹脂中への PTBBA の配合量はいずれの試料も一定にしてある。

これから分かるように、PTBBA を固定化したシリカの酸素指数は固定化しないものと比較して大きいことが分かった。これは、PTBBA がシリカナノ粒子表面へ固定化された効果により、温度上昇による PTBBA の蒸発が抑制され、チャーの生成が効率良く進行したことによるものと考えられる。

③ PTBBA の溶出特性

固定化していない PTBBA を配合したエポキ

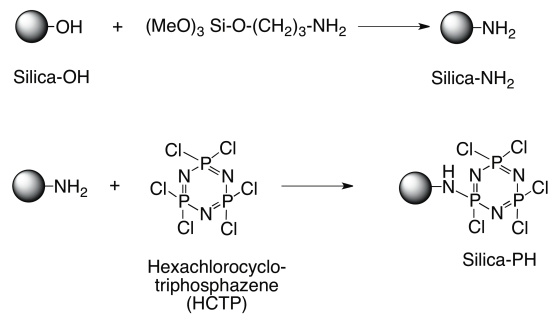
表1 Silica-PAMAM-PTBBA を添加したエポキシ樹脂の酸素指数

試料	組成 (phr)				LOI
	Silica-PAMAM-PTBBA	Silica	PTBBA	Sb_2O_3	
A	-	-	-	-	19.9
B	-	-	5	4	22.4
C	-	10	5	4	21.7
D	20	-	-	4	23.4

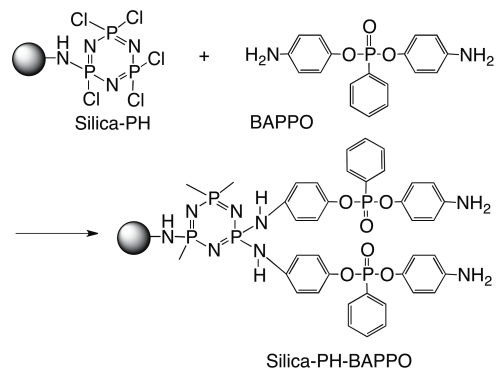
シ樹脂 (Sample C) と Silica-PAMAM-PTBBA を配合したエポキシ樹脂 (Sample D) を 100°C の水中で 24 時間放置したときの樹脂中からの PTBBA の溶出について検討した。その結果、固定化していない PTBBA を配合したエポキシ樹脂 (Sample C) から PTBBA の溶出が認められたのに対して、Silica-PAMAM-PTBBA を配合したエポキシ樹脂 (Sample D) からの PTBBA の溶出はほとんど認められなかった。

(2) リン系難燃剤の固定化

① リン系難燃剤のシリカナノ粒子表面への固定化



式3 アミノ基導入シリカ表面 (Silica-NH₂) への HCTP の固定化



式4 Silica-PH への BAPPO の固定化

シリカナノ粒子表面へのリン系難燃剤、ビ

ス(4-アミノフェノキシ)フェニルフォスフィンオキサイド (BAPPO) の固定化も可能である。シリカナノ粒子表面への BAPPO の固定化はシリカ表面へ導入したクロロシクロフォスファゼン (PH) 基と BAPPO との反応により行った (式 3, 4)。

すなわち、まず、シリカ表面へ BAPPO の固定点を導入する目的で、シリカ表面へ導入したアミノ基とヘキサクロシクロトリフォスファゼン (HCTP) との反応により、シリカ表面へ PH 基を導入した。

図 3 には、PH 固定化後 (Silica-PH) と固定化前 (Silica-NH₂) との FT-IR 差スペクトルと HCTP の FT-IR スペクトルを示した。これから、差スペクトルには HCTP の特性吸収が認められ、シリカ表面へ PH 基が固定化されたことが分かった。また、シリカ表面への PH 基の導入は熱分解 GC-MS の解析からも確認できた。

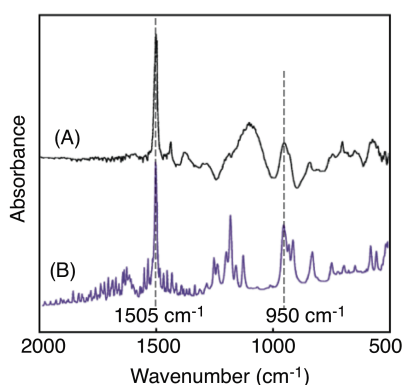


図 3 (A) Silica-PH-BAPPO と Silica-PH の FT-IR 差スペクトル、および (B) BAPPO の FT-IR スペクトル

Silica-PH、Silica-PH-BAPPO、および BAPPO の熱分解ガスクロマトグラムを検討した。

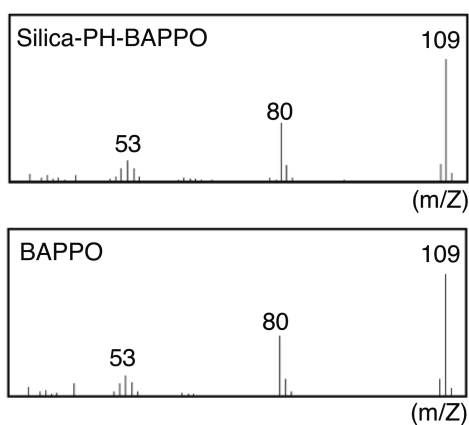


図 4 Silica-PH-BAPPO と BAPPO の保持時間 4.9 分における熱分解ガスのマススペクトル

その結果、保持時間 4.9 分において同様の熱分解ガスが検出された。この保持時間 4.9 分における両者のマススペクトルを図 4 に示した。これから分かるように、両者のマススペクトルはよく一致した。このことから Silica-PH に BAPPO が固定化されたことが分かった。

② BAPPO 固定化シリカの難燃性

Silica-PH-BAPPO 充填したエポキシ樹脂の酸素指数を固定化しない BAPPO を添加したものと比較検討した。試料の調製条件を表 2 に示した。エポキシ樹脂の硬化剤として、ヘキサメチレンジアミン (HMDA) とジアミノジフェニルメタン (DDM) を使用した。実験試料としては、難燃剤やシリカを添加しないエポキシ (Sample A)、固定化していない HCTP と BAPPO を添加したエポキシ樹脂 (Sample B)、Silica-NH₂、HCTP、及び BAPPO を添加したエポキシ樹脂 (Sample C)、Silica-PH-BAPPO を添加したエポキシ樹脂 (Sample D) を作製した。なお、これらの試料は硬化剤として HMDA を使用した。さらに、DDM を硬化剤として用いて、エポキシ樹脂単独 (Sample E) と Silica-PH-BAPPO を添加したエポキシ樹脂 (Sample F) も調製した。

表 2 Silica-PH-BAPPO を添加したエポキシ樹脂の調製条件

試料	組成(phr)			
	Silica-PH-BAPPO	Silica	HCTP	BAPPO
A	-	-	-	-
B	-	-	0.4	1.3
C	-	8.3	0.4	1.3
D	10	-	-	-
E	-	-	-	-
F	5	-	-	-

A~D の硬化剤は HMDI、D~F の硬化剤は DDM

表 3 には、各試料の 5%、および 10% 熱重量減少温度とチャー収量をまとめて示した。Silica-PH-BAPPO を添加したエポキシ樹脂の熱分解温度が他の試料と比較して高温側へシフトすることが分かった。また、興味深いことに、等量のシリカ、HCTP、及び BAPPO を加えているにもかかわらず、シリカ表面へ HCTP と BAPPO を固定化することにより、チャー収量が非常に大きくなることが分かった。

さらに、各試料の酸素指数も示した。これから分かるように、チャー収量と同様、等量のシリカ、HCTP、及び BAPPO を加えているにもかかわらず、シリカ表面へ HCTP と BAPPO を固定化することにより、酸素指数が大きくなり、耐熱性が增大することが分

った。

これは、PTBBA の場合と同様、BAPPO がシリカナノ粒子表面へ固定化された効果により、温度上昇による BAPPO の蒸発が抑制され、チャーの生成が効率良く進行したことによるものと考えられる。

さらに、PTBBA の場合と同様、固定化していない BAPPO を添加したエポキシ樹脂 (Sample B、C) からは、熱湯への BAPPO の溶出が認められたのに対して、Silica-PAMAM-PTBBA を配合したエポキシ樹脂 (Sample D、F) からの BAPPO の溶出はほとんど認められなかった。これは、シリカナノ粒子によるアンカー効果のためと考えられる。

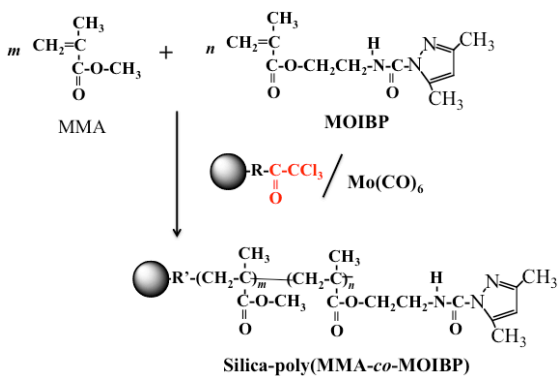
表 3 Silica-PH-BAPPO を添加したエポキシ樹脂の酸素指数

試料	熱重量減少温度 (°C)		灰分 (800°C)	LOI
	5%	10%		
A	329	352	0.9	19.9
B	320	340	2.0	23.4
C	321	342	8.0	22.4
D	337	356	15.2	25.9
E	366	373	1.8	23.3
F	373	380	7.4	27.5

(3) 光安定剤の固定化

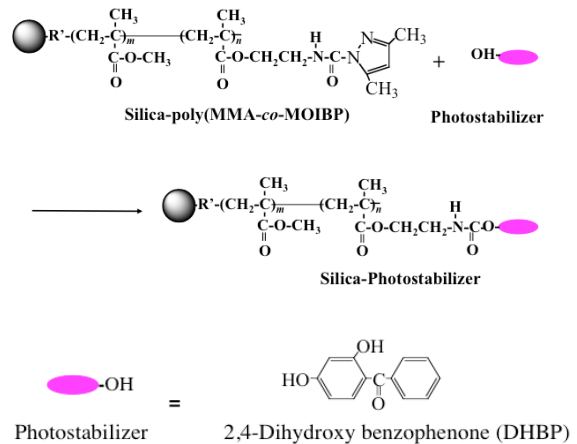
① シリカ表面への光安定剤の固定化

トリクロロアセチル基を導入したシリカナノ粒子と $\text{Mo}(\text{CO})_6$ とを組み合わせた系で、メタクリル酸メチル (MMA) と 2-[3,5-ジメチルピラゾリル]カルボキシアミノ]エチルメタクリレート (MOIBP) とのラジカルグラフト共重合を行うことで、シリカナノ粒子表面へ poly(MMA-co-MOIBP) をグラフトした (式 5)。



式 5 Silica-poly(MMA-co-MOIBP) の合成

シリカ表面のグラフト鎖への光安定剤 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン (DHBP) の固定化を行った。(式 6)。



式 6 Silica-poly(MMA-co-MOIBP) への DHBP の固定化

シリカナノ粒子表面のグラフト鎖へ DHBP、が固定化されたことを FT-IR を用いて確認した。

図 5 に Silica-poly(MMA-co-MOIBP)、及び Silica-DHBP の FT-IR スペクトルを示した。Silica-DHBP の FT-IR スペクトルには、 3500 cm^{-1} 付近に DHBP のヒドロキシル基に由来する特性吸収が、 1650 cm^{-1} 付近に Silica-poly(MMA-co-MOIBP) にはないウレタン結合に由来する特性吸収が認められた。

以上の結果から、シリカナノ粒子表面のグラフト鎖へ DHBP がウレタン結合を介して結合していることが分かった。

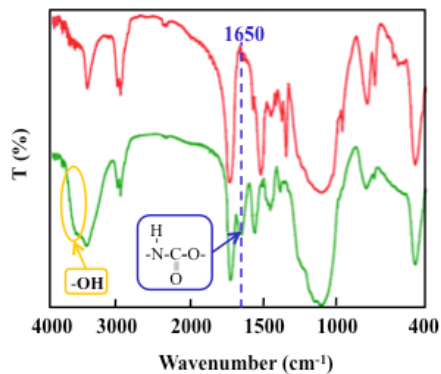


図 5 Silica-poly(MMA-co-MOIBP) と Silica-DHBP の FT-IR

図 6 に Silica-NH₂、Silica-poly(MMA-co-MOIBP)、及び Silica-DHBP、及び DHBP の UV-vis スペクトルを示した。Silica-poly(MMA-co-MOIBP) には波長 250 nm 付近に強い吸収が認められた。また、Silica-DHBP には図中に点線で示したベースラインとは異なる特徴

的な吸収が認められた。

以上の結果から、Silica-DHBP は Silica-NH₂ 及び Silica-poly(MMA-co-MOIBP)に比べ、地上に到達する紫外線の波長 280~400 nm を吸収することが分かった。

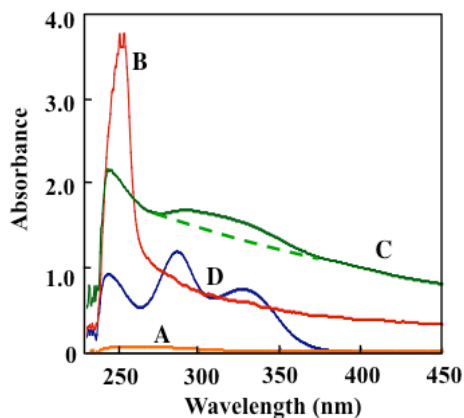


図7 (A) Silica-NH₂, (B) Silica-poly(MMA-co-MOIBP), (C) Silica-DHBP, (D)DHBP の UV-vis スペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

①河原崇史、坪川紀夫、表面グラフト化による抗菌性、難燃性、生物忌避性を付与した無機粒子の合成色材協会誌、査読有、84 巻、2011, pp. 415-420.

②坪川紀夫、グラフト化によるナノ粒子表面への機能付与と応用展開、プラスチックスエー、査読有、57 巻、2011, pp. 70-77.

〔学会発表〕(計5件)

①T.Kawahara, K. Konno, T. Yamamuchi, N. Tsubokawa, Immobilization of flame retardant onto silica nanoparticle surface and their properties, The 12th Pacific Polymer Conference, Korea (Jeju). 平成23年12月15日

②坪川紀夫、難燃剤固定化フィラーを用いる難燃化技術、第20回難燃材料シンポジウム、東京(発明会館)、平成23年12月7日.

③N. Tsubokawa, Immobilization of Flame Retardant onto Silica Nanoparticle, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), U.S.A (Hawaii). 平成22年12月16日.

〔図書〕(計1件)

①坪川紀夫、他、技術情報協会、難燃剤の最

適処方と燃焼試験、2011、171-185 担当.

6. 研究組織

(1)研究代表者

坪川 紀夫 (TSUBOKAWA NORIO)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：20018675