

耐水性リン酸アンモニウム難燃剤

前 英雄*・野上 修*2

Ammonium Phosphate with Water Resistance as Fire Retardant Hideo Mae and Osamu Nogami

The powder with which dihydrogen phosphate ammonium and calcium carbonate were mixed is an excellent fire retardant, but the solubility in water is very high. To improve water-resistance, this mixture was covered with a toner of waste articles. As a result, the coated fire retardant had water resistance at 80°C.

1. 緒 言

リン酸二水素アンモニウムは、安価で安全な防炎剤として消火粉末の主材として用いられる他、木材やプラスチックの難燃剤として利用されている。この難燃剤を混合したプラスチックは、火災時に表面が炭化してチャーと呼ばれる断熱層を形成して、火災の延焼を抑える特徴を持っている¹⁾。さらに、炭酸カルシウムを同時に含有させた場合、高温で安定なリン酸カルシウムが生成し、プラスチックの形状変化を抑えることが可能となる。しかし、リン酸二水素アンモニウムは、水に対する溶解度が大きく湿気などに弱いため、耐水処理が施されることが一般的であり、シリコン樹脂やメラミン樹脂によりコーティングされている。耐水処理されたものは、水溶性の樹脂や発泡ポリウレタンなどの反応過程に水が存在する場合にも使用可能となる。

一方、コピー機やプリンターの印刷には、トナーと呼ばれる着色された微粉末が使用されている。通常、トナーカートリッジに充填され使用されているが、使用後のトナーカートリッジには、安定した印刷を維持するために全てのトナーを使い切らずに一定量残るように設計されている。そのため、リサイクルされるトナーカートリッジからは、未使用のトナーが回収され廃棄されている。

そこで本研究では、廃棄されるトナー(以下、廃トナー)の有効利用の方法として、リン酸二水素アンモニウムのための耐水被覆材としての応用について検討した。その中で、発泡ポリウレタンに対する難燃剤の特性を評価した。

2. 実験方法

2・1 原料および試薬

難燃剤の作製に使用した原料粉末の写真を図1に示す。リン酸二水素アンモニウムは、和光純薬一級の試薬を粉砕したものを用いた。炭酸カルシウムは、奥多摩工業製(タマパール TP-123)の粉末を用いた。廃トナーは、三笠産業で回収されたポリエステル系廃トナーを用いた。発泡ポリウレタンは、日新レジン製発泡ポリウレタン(発泡ポリウレタン6:水発泡タイプ)を用いた。

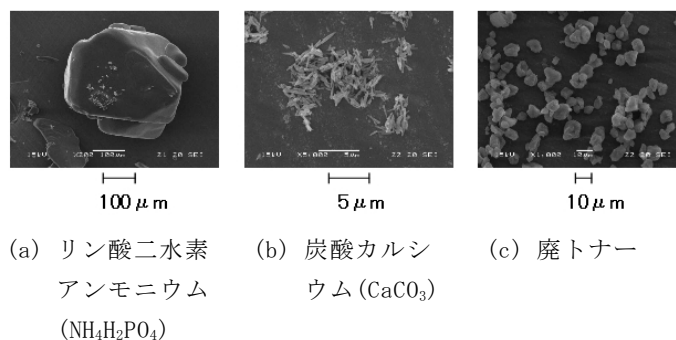


図1 原料粉末

2・2 難燃剤の作製

原料の粉砕および難燃剤の作製には、大阪ケミカル製ワウダークラッシャーWC-3を使用した。難燃剤の廃トナー含有率は、リン酸二水素アンモニウムと炭酸カルシウムを合わせた重量に対する重量比とした。リン酸二水素アンモニウム 10g を粉砕機(回転数:28,000rpm)で 30 秒間粉砕した後、炭酸カルシウム 5g と廃トナー 3g を追加し、30 秒間粉砕した。さらに、アセトン 3g 追加し、20 秒間粉砕した。得られた粉末を 300 μm のふるいで整粒し、110°C で乾燥した。

2・3 難燃剤の評価

粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製 LA-300)により測定した。測定時の分散溶媒には、2-プロパノールを使用した。組成分析のためのX線回折測定(XRD)には、リガク製 RINT2500HF を使用した。熱分析には、リガク製 Thermo Plus EV02(窒素ガス気流 50ml/min, 昇温速度 10°C/min)を使用した。

難燃剤の耐水性は、粉末試料 0.5g と水 1ml を 1.5ml のプラスチック製容器に入れてスラリーを作製し、80°C に加熱後に組成分析と熱重分析により評価した。

2・4 難燃性の評価

難燃剤と発泡ポリウレタンを重量比 1:1 で混合し、シリコン型に注入して燃焼試験 UL-94 規格に準拠した試料を成形した。バーナーによる燃焼試験では、垂直に吊るした試料にバーナーの炎を10秒間所定の位置に当て燃焼状態を観察した。また、難燃剤を含有した発泡ポリウレタンの燃焼

* 企業支援部材料技術グループ

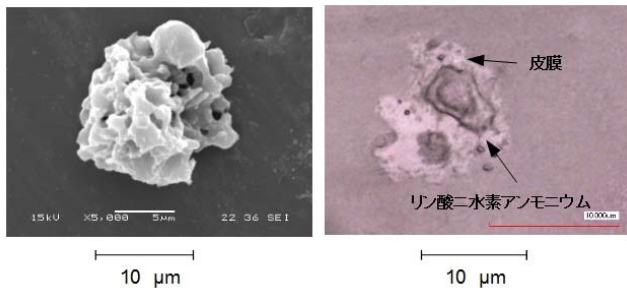
*2 三笠産業株式会社

時の形状維持特性を調べるため、800℃に加熱した電気炉に試料を入れ、着火後に取り出して形状変化を観察した。

3. 実験結果

3・1 難燃剤の特性

図2に廃トナーによってコーティングした難燃剤のSEM写真と断面のカラーレーザー顕微鏡写真を示す。難燃剤粒子の表面には、大きな凹凸が見られ、断面観察の写真からは、リン酸二水素アンモニウムの粒子がトナー成分でコーティングされていることが確認された。図3に示すように、粒度分布の中心粒子径は約10 μm であった。



(a) SEM 写真

(b) 断面写真

図2 難燃剤のSEMと断面写真

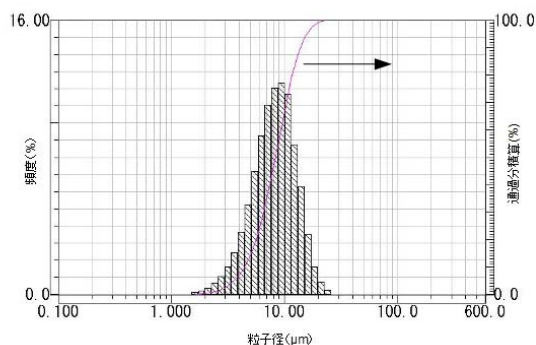


図3 難燃剤の粒度分布

3・2 耐水性の評価

耐水試験による組成変化を観察するため、XRD測定を行った。その結果を図4に示す。(a)は、廃トナーを20%含有した試料の耐水試験前のものである。(b)は、廃トナーを20%含有した試料の耐水試験後のものである。リン酸カルシウム水和物が見られるが、リン酸二水素アンモニウムの大部分が反応せずに残っていると確認された。(c)は、廃トナーを10%含有した試料の耐水試験後のものである。リン酸二水素アンモニウムが水に溶解し、炭酸カルシウムとの反応が起こりリン酸カルシウム水和物を生成した。これらの試料の熱分析の結果を図5に示す。(a)は、耐水試験前の試料である。200℃付近にリン酸二水素アンモニウムの分解に伴う重量減少と吸熱ピークが見られた。200℃からリン酸

と炭酸カルシウムの反応が起こると推察される。(b)は、廃トナーを10%含有したものである。140℃と190℃付近に吸熱ピークが見られた。これは、リン酸カルシウム水和物の脱水に関連すると推察される。XRDの結果から予想されるように、リン酸二水素アンモニウムの吸熱ピークは見られなかった。(c)は、20%含有した耐水試験後の試料である。リン酸カルシウム水和物に相当する吸熱ピークは見られなかったが、190℃までに微量であるが重量減少が起こっており、水和物が含まれていることが推察される。この結果、廃トナーを20%以上含有したとき、実用的な耐水性があると考えられる

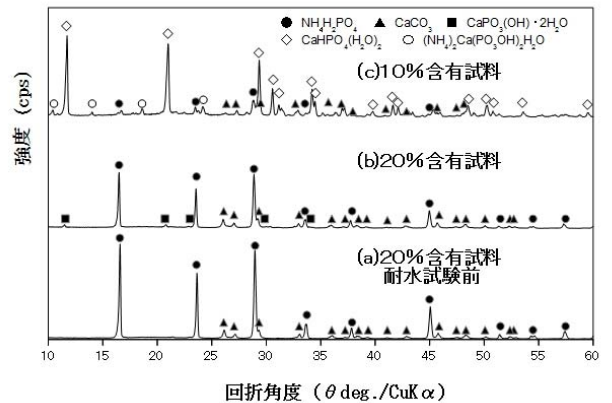


図4 難燃剤のXRD測定結果

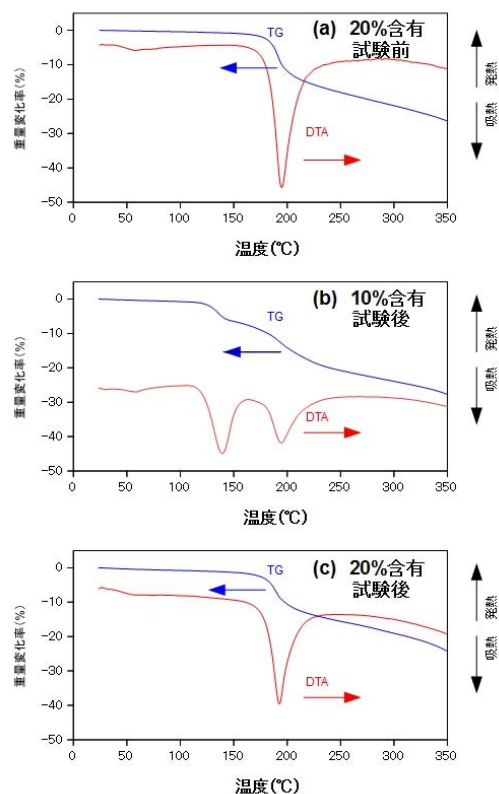
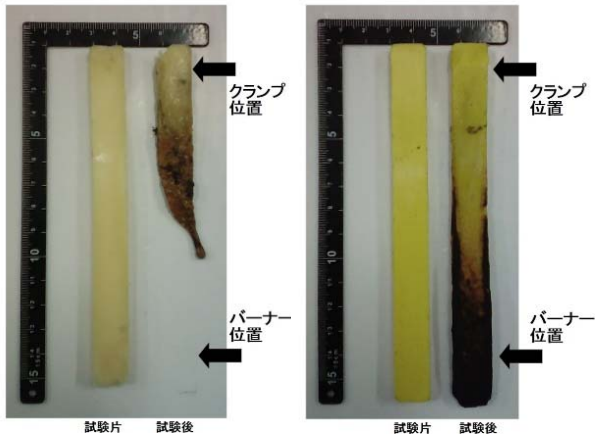


図5 難燃剤のTg-DTA測定結果

3・3 難燃性の評価

10%と20%の廃トナーを含有した難燃剤を用いて発泡ポリウレタン成形体の作製を試みた。20%の場合、試験体を得ることができたが、10%の場合、混合過程において異常な発泡が起こり固まることがなく成形体を得ることが出来なかった。この原因は、ウレタン溶液と難燃剤が反応し、ウレタン形成反応が阻害されたためと考えられる。したがって、試験体を得られた20%を含む試験体のバーナーを用いた燃焼試験を行った。図6(a)は、発泡ポリウレタンの燃焼試験の結果である。バーナーの炎に接すると燃焼し、融解が始まり、クランプした位置まで炎が広がった。(b)は、難燃剤を50%含む試料の燃焼試験の結果である。バーナーの炎を取り去るとすぐに炎は消えた。同様の操作を10回繰り返した場合も燃焼は継続しなかった。また、発泡ポリウレタンのような融解物の落下は見られず、表面が炭化していた。難燃剤を添加することにより、発泡ポリウレタンを難燃化することが可能であった。



(a) 基材の発泡ポリウレタン (b) 難燃剤含有

図6 バーナーを用いた燃焼試験の結果

図7は、800℃の電気炉を用いた着火試験の結果である。

(a)は、基材となる発泡ポリウレタンである。着火後に電気炉から取り出した後も燃え続けたため、ガラス容器で蓋をして消火した。(b)は、難燃剤を含有した発泡ポリウレタンである。電気炉から取り出した時点では燃えているが、数分後には自然に鎮火し、形状が維持されていた。燃焼による難燃剤の組成変化を観察するため、XRD測定を行った。(a)は、燃焼前の結果であり、原料成分が確認された。(b)は、燃焼残渣の測定結果である。加熱によりリン酸カルシウムが生成していた。この結果、廃トナー含有難燃剤には、チャーの形成による難燃化とリン酸カルシウム生成による形状維持の特性があると推察される。20%の廃トナーを含有した難燃剤は、発泡ポリウレタンの成形に影響を及ぼすことが無く、難燃性を付与できた。

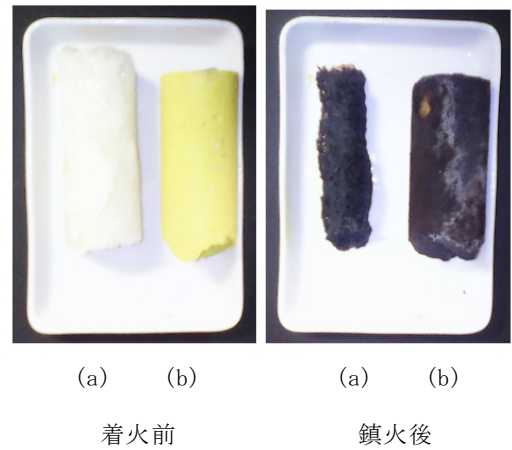


図7 電気炉による着火試験の結果
(a) 基材の発泡ポリウレタン
(b) 難燃剤を含有した発泡ポリウレタン

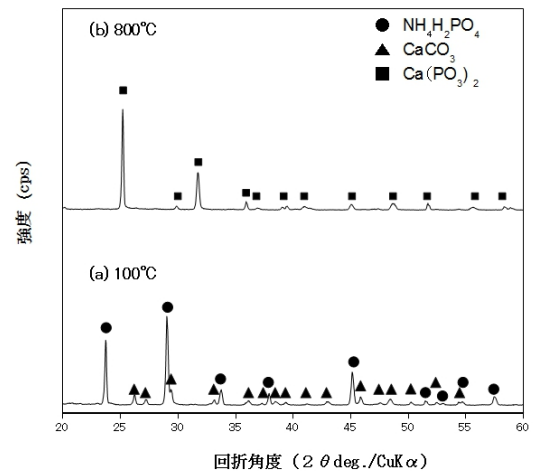


図8 燃焼試験によるXRDの変化

4. 結 言

廃トナーで被覆したリン酸二水素アンモニウムと炭酸カルシウムを原料とする難燃剤を作製した。20%の被覆量の難燃剤は、粒子径 $10\mu\text{m}$ 、80℃において耐水性を有しており、発泡ポリウレタンの難燃化に使用できることが確認できた。色ごとに分別した廃トナーを用いると任意の色の難燃剤が作製可能であり、カラフルな難燃性発泡ポリウレタンへの応用が期待される。

本研究は、平成27年度JSTマッチングプランナープログラム「廃棄される印刷用トナーを用いたリン酸系難燃剤開発」によって実施したものである。

参考文献

- 1) 白石振作: 高分子物質の難燃化, 生産研究, 32(3), p. 142-146 (1980).