



## ハロゲン系ポリマー - 金属酸化物複合材料の化学状態分析

谷 春樹<sup>1</sup> 松岡 大貴<sup>1</sup> 竹見 直幸<sup>1</sup> 寺門 修<sup>2</sup> 平澤 政廣<sup>1</sup>

1 名古屋大学 2 函館工業高等専門学校

### 1. 背景と研究目的

ポリマー材料の難燃化は火災の防止・被害縮小の観点から重要である。当研究室では、ハロゲン系ポリマーに対する難燃助剤として、 $\text{MoO}_3$  について調査を行ってきた<sup>1)</sup>。 $\text{MoO}_3$  は、従来の難燃助剤とは異なる難燃作用を発揮することが示唆されているものの詳細は不明であり、その機構解明を目指している。ポリマーに添加した  $\text{Mo}$  の化学状態の変化を知ることは、難燃作用を解明する上で重要な手がかりとなる。本実験では、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合ポリマー(VDC-AN)と  $\text{MoO}_3$  の複合材料(VDC-AN/ $\text{MoO}_3$ )、および VDC-AN、 $\text{MoO}_3$ 、セルロース複合材料(VDC-AN/ $\text{MoO}_3$ /cell)を加熱しながら  $\text{Mo}$  の化学状態を連続的に追跡するために、in situ での XANES 測定を行った。

### 2. 実験内容

VDC-AN 粉末と  $\text{MoO}_3$  粉末、ならびに VDC-AN 粉末、 $\text{MoO}_3$  粉末、セルロース粉末を所定量秤量し、メノウ製の乳鉢、乳棒を用いて混合した。得られた混合粉末を、それぞれ圧縮器具を用いてセル内に充填し、XANES 分析の試料とした。試料を He 流通下にて、昇温速度  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で室温 $\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温しながら  $\text{Mo}$ -K edge 近傍の XANES スペクトルを測定した。また、同様に  $\text{Mo}$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_5$  粉末それぞれと BN 粉末の混合サンプルも作製してスペクトル測定を行い、 $\text{Mo}$  化合物の標準スペクトルとした。測定は、BL5S1 ラインにて透過法を用いた。

### 3. 結果および考察

VDC-AN/ $\text{MoO}_3$  の  $\text{Mo}$ -K edge 近傍の XANES スペクトルを測定した結果、 $260\text{ }^\circ\text{C}$  から  $320\text{ }^\circ\text{C}$  にかけてスペクトルの形状に大きな変化が生じ、その後  $650\text{ }^\circ\text{C}$  にかけては一定の形状となった。そこで、Fig. 1b には室温及び  $260\text{ }^\circ\text{C}$  から  $320\text{ }^\circ\text{C}$  の範囲のスペクトルを示した。Fig. 1a に示した、各  $\text{Mo}$  化合物のスペクトルとの比較から、 $260\text{ }^\circ\text{C}$  から  $310\text{ }^\circ\text{C}$  にかけて  $\text{Mo}$  は  $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_5$  といった形態で存在し、 $320\text{ }^\circ\text{C}$  以上では金属  $\text{Mo}$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoCl}_3$  といった形態で存在することが確認された。また、VDC-AN/ $\text{MoO}_3$ /cell(Fig. 1c)についても同様の比較を行ったところ、室温では  $\text{MoO}_3$  であったものが、 $300\text{ }^\circ\text{C}$  から  $400\text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で  $\text{MoCl}_5$  へと変化し、加熱終了直前の  $650\text{ }^\circ\text{C}$  では  $\text{MoO}_2$  となることが示された。

以上の結果から、 $\text{MoO}_3$  は  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以上の温度域で VDC-AN からの  $\text{Cl}$  を引き抜き、あるいは VDC-AN の熱分解により発生する  $\text{HCl}$  と反応することで  $\text{Mo}$  塩化物へと転換していることが示唆された。このような挙動が難燃性能の向上に寄与していると考えられるため、より詳細な検討を行う予定である。

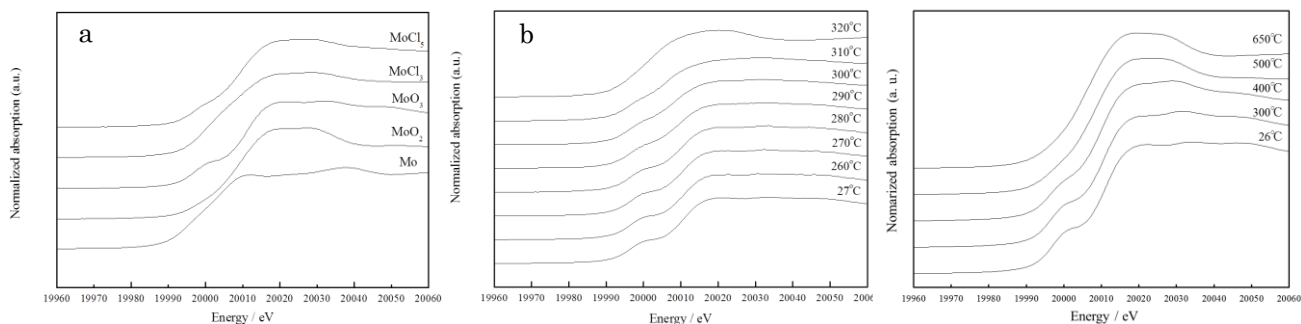


Fig. 1 Mo-K edge 近傍の XANES スペクトル (a: 各  $\text{Mo}$  化合物、b: VDC-AN/ $\text{MoO}_3$ 、c: VDC-AN/ $\text{MoO}_3$ /cell)

### 4. 参考文献

1. T. Tanaka, O. Terakado, M. Hirasawa, *Fire and Materials*, **40**, (2016), p. 612-621.