APR. 1971

RIIS-RR-19-4
UDC 662.612

産業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RR-19-4

プラスチックの熱酸化分解に要する活性化エネルギー

琴　寄　崇

労働省産業安全研究所
MINISTRY OF LABOUR
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

プラスチックの熱酸化分解に要する活性化エネルギー*

琴寄　崇**

Energy of Activation for Oxidative Pyrolysis of Several Plastics

Takashi KOTOYORI**

For the purpose of estimating the behavior of plastics for heat and oxidation, applying so-called Kissinger's method, which is well-known in DTA techniques on endothermic pyrolysis, to exothermic pyrolysis reaction, energies of activation for oxidative pyrolysis, besides frequency factors and specific reaction rates of Arrhenius equation were determined on 11 representative thermoplastic resins in oxygen, air and nitrogen at atmospheric pressure.

The instrument used was Thermoflex type 8021, a differential thermogravimetric analyser, developed by Rigaku Denki Co. Ltd. All samples were kept for more than 2 weeks in a desiccator, in which a saturated water solution of $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ were present. This solution is said to be in equilibrium with a relative humidity of about 40%. As combustibles must come into contact with oxygen current in the case of oxidative pyrolysis, samples were not mixed with reference substance, but only laid on it. α-Alumina was used as reference, being ignited for 30 min in a crucible before every run. About 500 runs of DTA procedures were carried out on 11 kinds of materials. Kissinger's plots obtained in each atmosphere are displayed in Fig. 7·1～7·3. Table 3 shows calculated values of energy of activation E, logarithm of frequency factor ln A and specific reaction rate k based on these plots.

Main conclusions gained are as follows : —

(1) Resins containing hydrogen as a constituent, in general, give rise to dehydrogenation(scorching) reaction and begin to decompose at a temperature little less than 200°C in the presence of oxygen. Their E values are mostly ranging from 10 to 20 kcal/mol.

(2) With regard to ln A, so-called compensation effect is observed that ln A increases with an increase in E. Furthermore, it is concluded owing to this effect that specific reaction rates of pyrolysis of most polymers are nearly equal at temperatures at which individual pyrolysis takes place.

(3) As factor which affects the rate of pyrolysis, one should mainly consider oxygen concentration rather than specific reaction rate.

(4) In the case of such materials having very low vapor pressures at elevated temperatures as plastics, it has been revealed that an occurrence of ignition is not due to the process that proceeds through stages of pyrolysis followed by evolution of combustible gas and explosion, namely, the general and conventional concept of ignition process, but due to an initiation of oxidation (behydrogenation) reaction and self-heating phenomena on the surface of molten polymer.

(5) with plastics, normally supposed to be highly hydrophobic, coexistence of trace amounts of water, contrary to usual sense, be able to play a part in lowering energy of activation for oxidative pyrolysis. However, specific reaction rate, the essential value, is evidently larger with drier than wetter sample.

(6) As it has definitely been indicated that the value of energy of activation expresses pertinently the relationship between molecular structures of the materials and their behaviors to heat (oxidative pyrolysis), there is no doubt that this value would become an important guide in the search for heat-registant polymers.

* 第1回安全工学国内シンポジウム (May 1970) において一部発表

** 化学研究部 Research Division of Chemical Engineering

1. 緒　　言

プラスチックなど可燃物の燃焼性状を論ずる場合，爆発限界の理論でも示されているように，燃焼熱Qとともに物質の熱（酸化）分解に要する活性化エネルギーEといわれる値も，とくに熱分解の容易さと関連して一つの重要な物性値となる．すなわち，燃焼現象といっても，けっきょく可燃物と主として酸素との化学反応である以上，酸素との反応に対する敏感さは，対象となる物質の化学構造，つまり原子的・分子的性質に左右されるはずであり，とくに発火の初期にあっては，そうであると考えられる．

したがって，表記の活性化エネルギーなる量が，燃焼のしやすさに大きくかかわりをもってくるのであるが，これについては，断片的に報告されるものを除き，系統的に測定してデータを得た仕事が見当たらないように思われる．

とくに，気体・液体と異なり，固体物質についてその燃焼性の判定基準を求めようとするとき，現時点においては燃焼速度にせよ，発火温度にせよ，ある程度の不確定さと不満足さは避けられず，かつデータの集積自体も貧弱な状況にあるわけであるが，その点活性化エネルギーについては，一定条件下において物質に特有な一定値として得られ，測定の容易さも相まって，固体物質の燃焼性ないし熱分解性についての有力な判定基準の一つとなりうるものと考えられる．

そこで本報告においては，示差熱分析でよく知られている吸熱的分解反応に関する Kissinger の手法を，発熱的熱酸化分解反応に適用し，11 種の代表的熱可塑性プラスチックについて，それぞれ酸素・空気・窒素の雰囲気中において，表記の活性化エネルギーを測定し，さらに (2·1)，(2·3) 両式に基づいて頻度因子，反応速度定数を求め，それらの間で定量的に比較検討し，ついでいくつかの考察を加えた結果について述べる．

2. 理　　論

2.1 活性化エネルギー

可燃物が酸素と反応して CO_2, H_2O その他の燃焼生成物に変化するとき，両者のエネルギーレベルの差が燃焼熱 ΔH になるのであるが，可燃物といえどたとえ酸素の共存下にある場合でもそのままでは燃えないわけで，最初なんらかの形でエネルギーを与えてやる必要がある．初め室温付近では基底状態にあったものが，温度の上昇とともに振動レベルを上方に遷移し，やがて山（エネルギー障壁）を越えてはじめて反応が自力で進行するようになる（**Fig.** 1）．

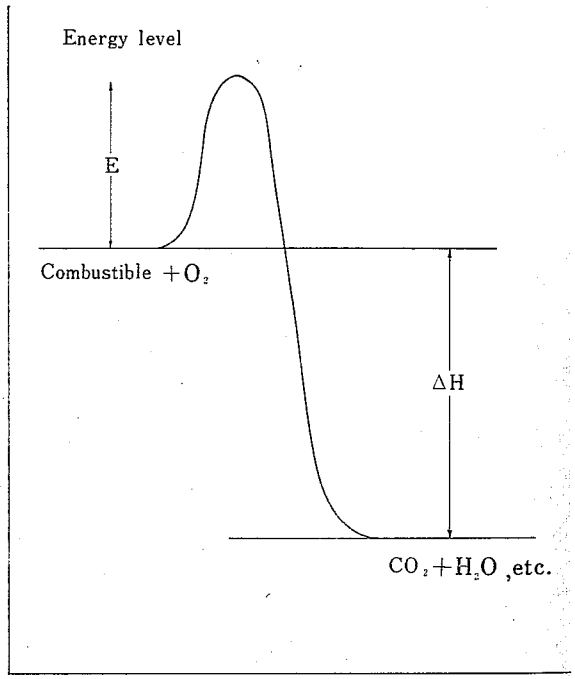


Fig. 1　Energy of activation
活性化エネルギーの概念図

この山の高さが，すなわち活性化エネルギーE（正確には Enthalpy of Reaction)といわれるものであって，もしこの山が低ければ，越えやすい，反応しやすい，燃えやすいし，山が高いと反対に燃えにくいということになる．その意味でこの値は，りっぱに物質の燃焼性の判定基準の一つになりうる筈である．一方，周知の最小発火エネルギーなる量は，分子レベルでなくマクロな物体の発火に要するエネルギーであって，活性化エネルギーのほかに，燃焼熱・爆発限界，さらには拡散・比熱・熱伝導度など分子の集合状態における性質にかかわってくる値である．

上述のように，活性化エネルギーとは，分子レベルで反応を開始するに必要なエネルギーとしてよいが，理論的には反応速度定数 k を表わす Arrhenius の式

$$k=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (2\cdot1)$$

にその根拠をおいている．ここに，Aはエントロピー頭または頻度因子，Eは活性化エネルギー，Rは気体定数，Tは絶対温度である．

2.2 Kissinger の関係式[1)2)]

Eを測定するには数多くの方法があるが，本研究においては，上述のように示差熱分析（以下 DTA）を用いる方法を採用したわけである．

一般に物質の分解の速度は，濃度項と速度定数の積である次式で表現されるものとする．

$$\frac{dx}{dt}=A(1-x)^n\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (2\cdot2)$$

熱酸化分解ならば熱の発生がみられる．熱容量の関係式

$$\Delta H=cM\Delta T$$

ここに，cM：熱容量，ΔH：発生熱量，ΔT：温度上昇

において，

$$\frac{dx}{dt}\simeq\Delta H\simeq\Delta T$$

が成り立つと考えられるから，試料の温度変化は反応速度に比例するとしてよい．この前提には批判もあるが（たとえば文献[3)]），本研究を通じての結果からみてこの仮定は十分成立しうるものと考えられる．

物質を酸化性雰囲気中において，時間とともに次第に温度を上げながら可燃物試料の温度上昇をみていくと，低温領域では反応が始まらないから，試料周辺の温度分布は平坦のまま推移する．やがてその物質に固有なある温度以上になると，表面で酸化が始まり，熱が発生してくる．周辺温度の上昇とともに反応速度は増し，それに応じて試料温度は上昇していく．ついにピークに達し，ついで物質が消尽されるにつれて再び試料周辺の温度分布は平坦に戻る．

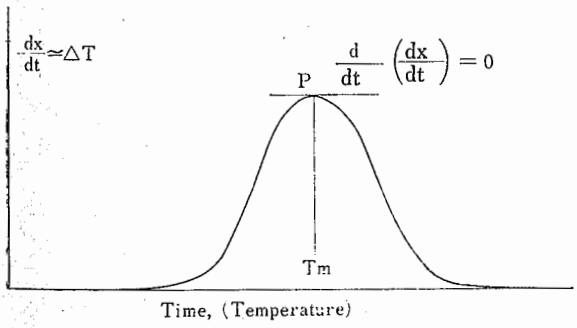


Fig. 2 Reaction rate and peak temperature (T_m)
反応速度とピーク温度

したがって，反応が最も激しかった点はどこかといえば，**Fig. 2** のP点がそれに相当する．ところで，このピーク温度 T_m は条件さえ一定なら各物質に固有な値として再現性よく得られてくるので，この点は，ある物理的意味をもっているにちがいない．ところで，この T_m を求めることは可能なわけで，それには微分の概念により関数 dx/dt の接線の勾配が0となるように温度を決めてやればよい．その計算式が H. E. Kissinger によって提出されており，以下のようになる．

$$P\equiv\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dt}\right)\equiv\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{dx}{dt}\right)\frac{dT}{dt}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{dx}{dt}\right)\frac{dx}{dt}\equiv0$$

$$=A(1-x)^n\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot\frac{E}{RT^2}\frac{dT}{dt}$$

$$-An(1-x)^{n-1}\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\frac{dx}{dt}$$

ここで dT/dt は温度の時間変化であって，実験技術によって一定に保つことができるから，これを昇温速度ϕとおく．

$$=\frac{dx}{dt}\left(\frac{E\phi}{RT^2}-An(1-x)^{n-1}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right)=0$$

$$\therefore\quad\frac{dx}{dt}=0$$

または $$\frac{E\phi}{RT_m{}^2}=An(1-x)_m{}^{n-1}\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right)$$

ここで実際には

$$n(1-x)_m{}^{n-1}\simeq1$$

とおくことができるので，

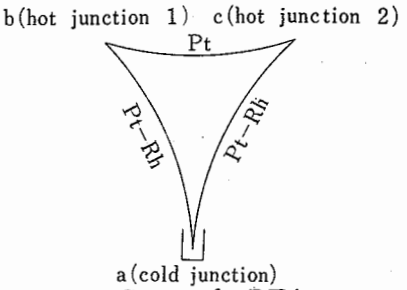
$$\frac{E\phi}{RT_m{}^2}=A\exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right)$$

$$\therefore\quad\frac{\partial ln\frac{\phi}{T_m{}^2}}{\partial\left(\frac{1}{T_m}\right)}=-\frac{E}{R} \qquad (2\cdot3)$$

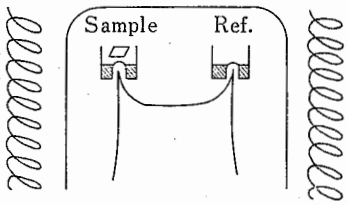
なる活性化エネルギーEと T_m との関係式が最終的に得られることになる．故にEを求めるには，物質を一定昇温速度で加熱していくときに得られる発熱ピークの温度 T_m を知ればよい．

2.3 DTA の原理

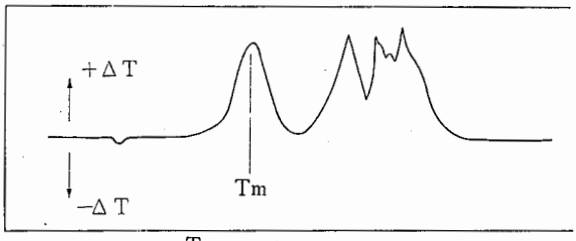
一般に異種の金属からなる針金を結線して両端を異なる温度差におけばこの回路内に熱起電力が生ずる……これが熱電対の原理であるが，DTA では **Fig.3-1** のように結線する．a点を冷接点に，b・c両点を熱接点にするが，b・c両点とも同一温度にある間は起



3-1 Circuit for DTA



3-2 Diagrammatic representation of DTA



3-3 A chart of DTA

Fig. 3 Principle of DTA
DTA の原理

電力が互いに拮抗して電流は流れないが，両者間にわずかでも温度差が生じれば回路内に正逆いずれかの方向に起電力が生ずる．より具体的に図示すると **Fig. 3-2** のようになって，reference 側のアンプルには熱的に安定な，つまり広い温度範囲にわたって発熱も吸熱もしない基準物質を詰め，sample 側のアンプルには同様に詰めた上にさらに可燃物を少量おいて，電気炉中で一定の昇温速度で加熱してゆき同時に熱電対からの出力をレコーダに導くと **Fig. 3-3** のような chart が得られる．かくして T_m を知ることができる．

そこで，代表的有機物であるポリエチレンを対象に Kissinger の関係式の成立いかんを検討してみた．**Fig. 4** にみるように T_m は ϕ とともに高温側にずれていく．これに基づき Kissinger's plot に必要な数値を **Table 1** のように計算して **Fig. 5** にプロットするときれいな直線が得られることがわかる．この

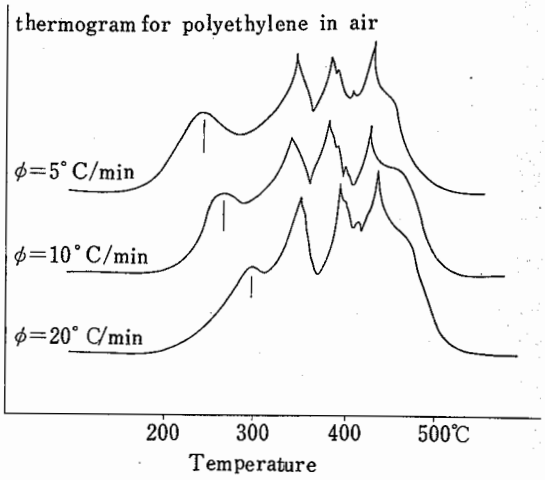


Fig. 4 ϕ (heating rate) and T_m
昇温速度とピーク温度との関係

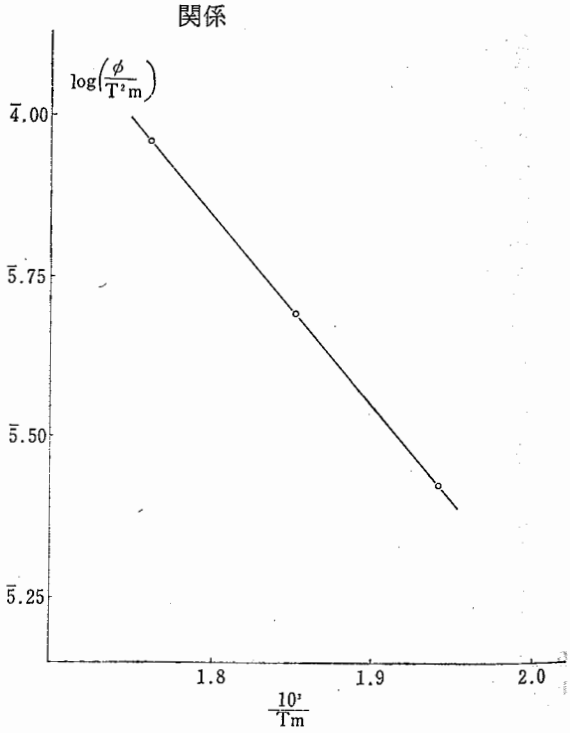


Fig. 5 K-plot for polyethylene in air
ポリエチレンに対するKプロット

Table 1 Calculation for K-plot, based on DTA results for polyethylene in air.
Kプロットのための計算例

heating rate (℃/min)	t_m (℃)	T_m (°K)	$10^3/T_m$	$\log\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right)$
31.4	303	576	1.736	$\bar{5}.976$
15.3	274	547	1.828	$\bar{5}.710$
7.5	248	521	1.919	$\bar{5}.441$

傾きから $E=14.7$kcal/mol と出すことができる．

以下これにならって他のプラスチックについても E を測定することができる．なお，たいていのプラスチックについて，最初に現われる発熱ピークのみ有意さをもち，これ以後の発熱ピークは任意なものである場合が多いことがわかった．

3. 実　　験

用いた装置は，理学電機製示差熱重量分析計 Thermoflex type 8021 である．

CA 熱電対は，信頼性が乏しく，とくに酸化性雰囲気中では劣化も激しいので，本研究においては，PR 熱電対を採用した．試料部の温度は reference 側でみている．測定に用いた昇温速度は3点であって，それぞれ，30℃/min，15℃/min．6℃/min 内外である．DTA range は酸素・空気中で 100 μV，窒素中で 50 μV，TGA range は 50mg 各 full scale とした．ϕ がゼロに近づくにつれて，T_m は一定値に収斂していく傾向にある．なお，融点はだいたいどのプラスチックについても ϕ に関係なく一定であった．

供試試料を **Table 2** に掲げる．

試料はすべて $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ の飽和水溶液の存在するデシケータ内に入れ，2週間以上放置して湿度調整を行なう（相対湿度～40%，なお5・4“湿度の効果”を参照のこと）．湿度履歴を一定にしないと E の値に非常な影響が見られる．

可燃物の熱酸化分解測定においては，酸素気流に触れさせる必要から，試料は基準物質と混和せずその上にのせて置く．また，反応熱も多いから，試料量は少なくてよい．酸素・空気中における熱分解測定の場合，試料量は 2～4mg，不活性ガス中の場合，10～15mg 程度で十分である．いずれの実験においても DTA 測定終了後，窒素・空気は酸素気流に切り換え試料部を 500℃ 以上に保って試料の熱分解残渣を完全に clean up して，つぎの実験に備えるようにす

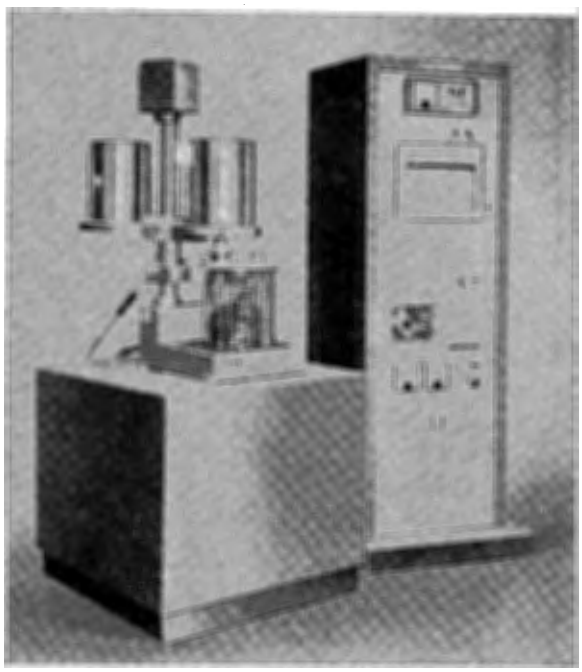


Fig. 6 Apparatus for DTA measurement
装　置　全　景

Table 2 List of samples
供 試 試 料 一 覧

Sample	Maker	Remarks
Polyethylene	古河化学工業	フィルム．厚さ 0.02 mm，商品名　スタフレン E-640
Polypropylene	三菱油化	粉末．Melt Index＝24
Polyisobutylene	古河化学工業	粘液状．商品名　古河ポリブテン HV-1900
Polyacrylonitrile	三井東圧	粉末
Polystyrene	三井東圧	シート．商品名　トーポレックスシート．分子量 14～15 万，厚さ 0.5 mm
Polyvinylchloride	タキロン化学	フィルム．厚さ 0.3 mm（硬質塩ビ）
Polyethyleneglycol-terephthalate	東レ	シート．商品名　テトロン
Polyamide PA 6	東レ	シート．(6-ナイロン)
Cellulose triacetate	富士フィルム	フィルム．厚さ 0.117 mm，商品名　フジタック“マット”
Polycarbonate	帝人	フィルム．商品名　パンライト
Polytetrafluoroethylene	日本バルカー工業	フィルム．厚さ 0.05 mm，商品名　バルフロンテープ7900

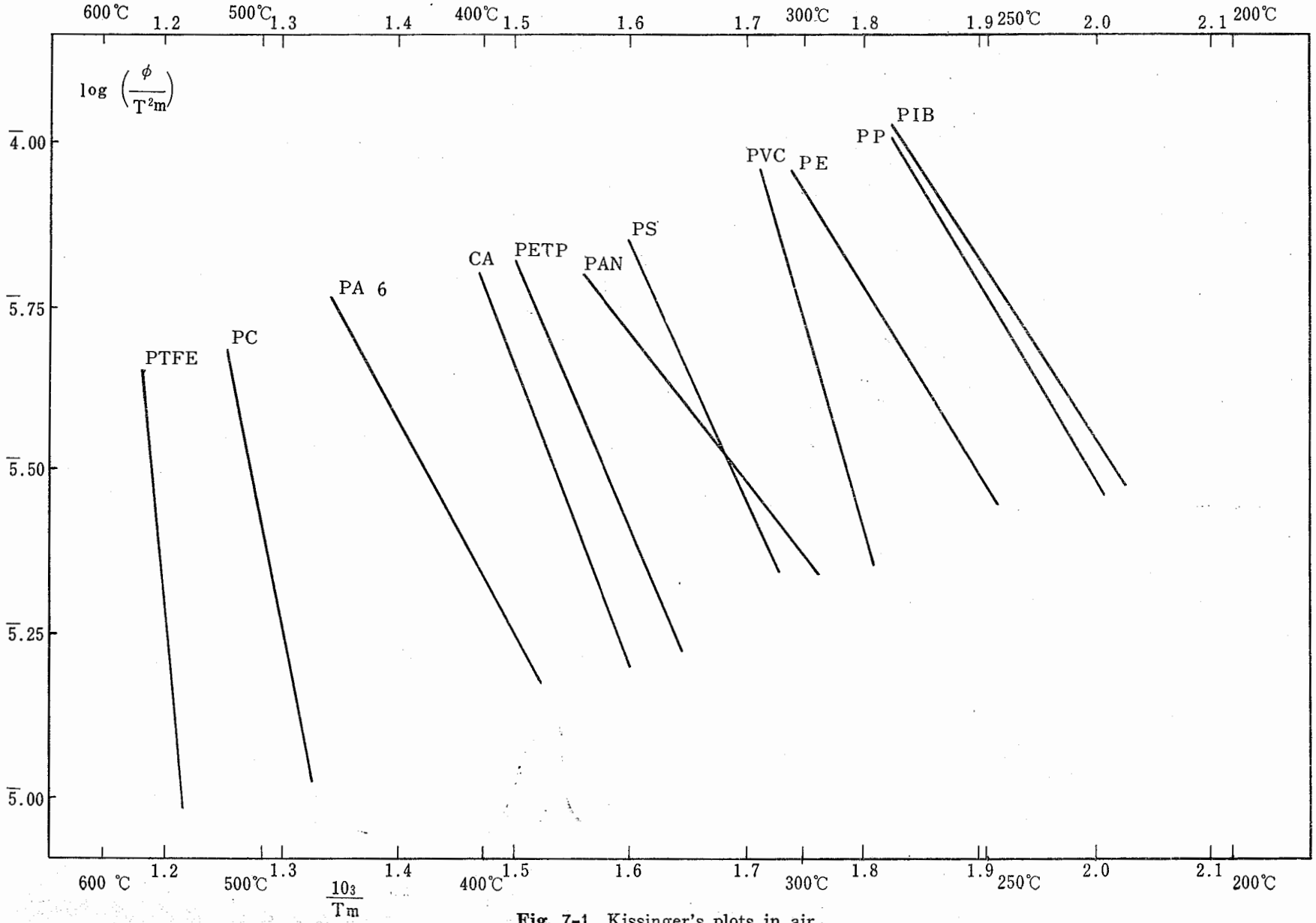


Fig. 7-1 Kissinger's plots in air
空気中におけるKプロット一覧

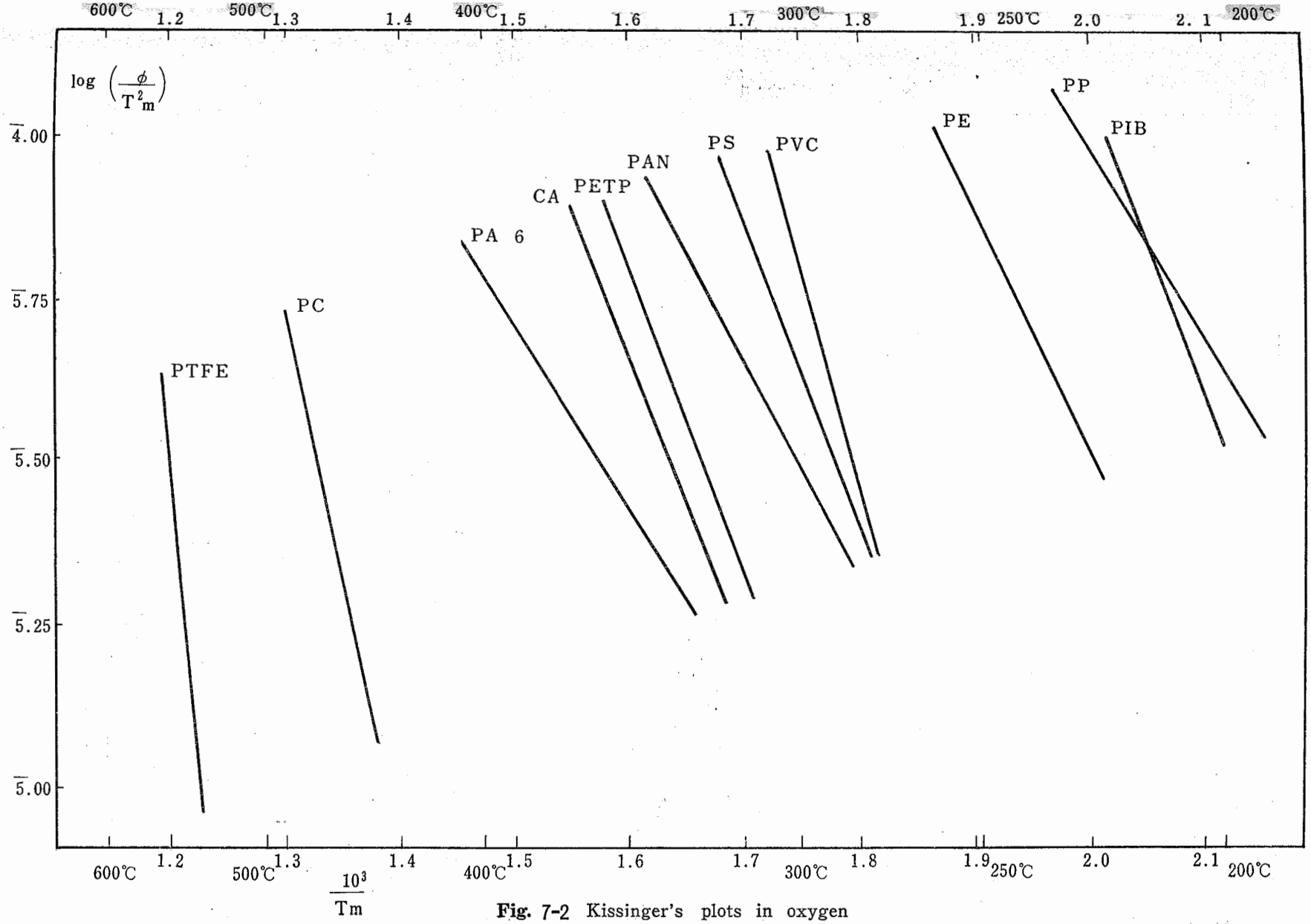


Fig. 7-2 Kissinger's plots in oxygen
酸素中におけるKプロット一覧

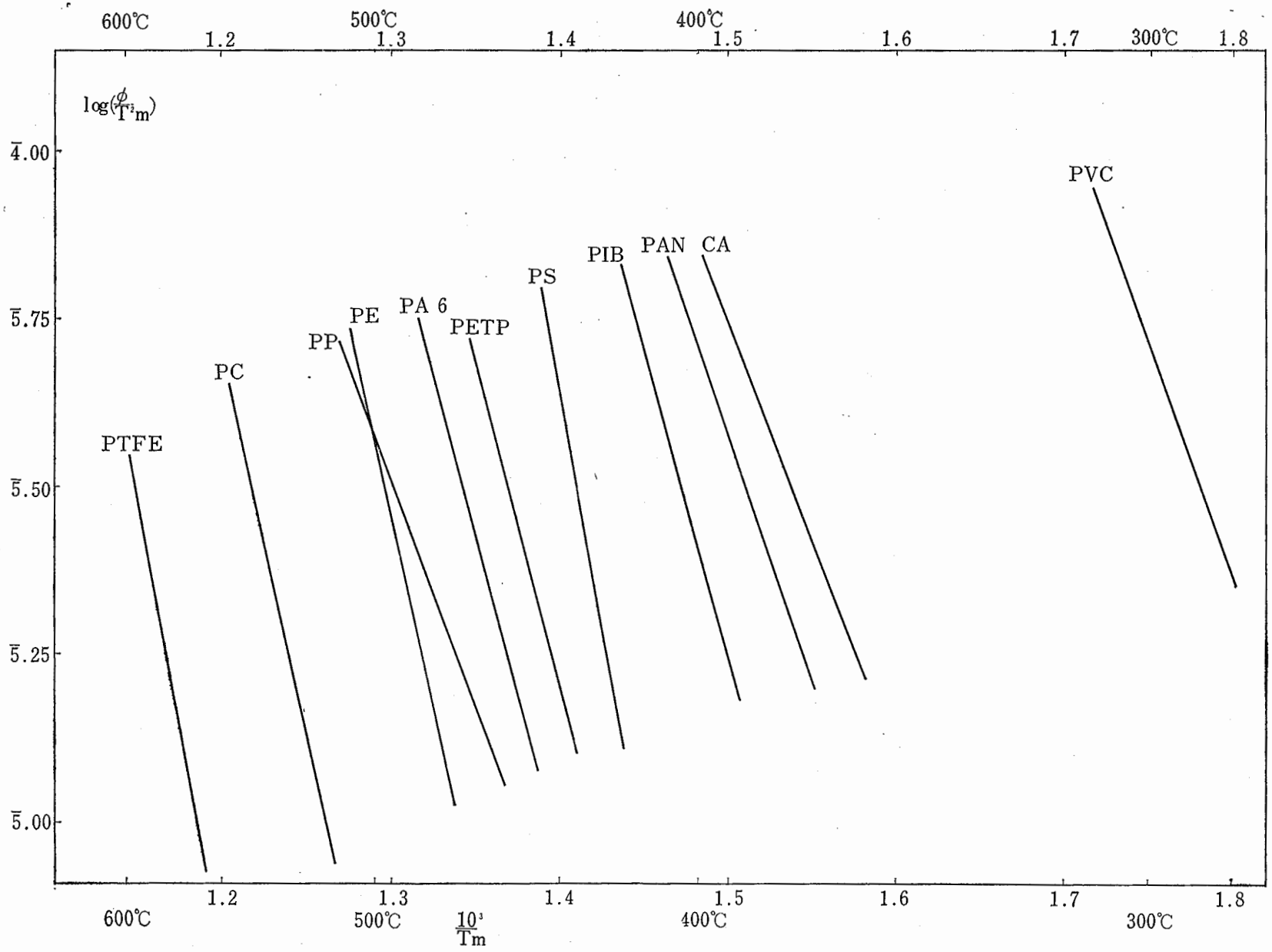


Fig. 7-3 Kissinger's plots in nitrogen
窒素中におけるKプロット一覧

Table 3 Kinetic Results for Oxidative Pyrolysis of Several Plastics by DTGA Techniques
DTGA 法による代表的熱可塑性樹脂の熱酸化分解反応に関する動力学的結果

	mp (℃)	*t*max. ℃ (at 5℃/min)			Act. Energy (kcal/mol)			ln A			k (min^{-1})		
		air	O_2	N_2	air	O_2	N_2	air	O_2	N_2	air	O_2	N_2
Polyethylene	120	248	226	473	14.7	17.1	53.6	12.6	15.9	34.8	0.20	0.20	0.30
Polypropylene	obscure 143 ?	226	193	456	13.6	14.0	35.8	12.1	13.7	22.8	0.15	0.25	0.27
Polyisobutylene	—	221	199	389	12.4	22.7	41.8	11.1	25.2	30.8	0.21	0.41	0.37
Polyacrylonitrile	obscure	293w*	284w	369	11.2w	13.8w	32.1	7.83w	10.6w	23.8	0.12w	0.15w	0.25
Polystyrene	obscure	302	279	422	20.8	20.8	62.0	16.7	17.5	44.3	0.22	0.25	0.74
Polyvinylchloride	124 ?	282	280	282	34.2	34.2	34.2	30.4	30.4	30.2	0.50	0.50	0.45
Polyethyleneglycolterephthalate	229	337	313	435	20.6	21.7	42.8	15.3	17.2	29.2	0.19	0.25	0.30
Polyamide PA 6	215	387	329	447	14.8	13.1	42·0	9.14	8.82	28.6	0.12	0.12	0.30
Cellulose triacetate	157	353	317	358w	22.8	18.7	29.4w	16.7	14.3	22.0w	0.20	0.18	0.25w
Polycarbonate	220	477	452	526w	34.6	37.0	49.0w	21.4	24.3	29.8w	0.17	0.25	0.25w
Polytetrafluoroethylene	325	551	544	566w	73.0	124.0	60.0w	43.4	75.4	39.2w	0.30	0.37	24.6w

*w indicates the case in which K-plot is based on the mid-points of weight loss curves.
Atmospheres are under normal pressure.

る．

基準物質としては，α-Al_2O_3 を各測定ごとに実験前30 分間るつぼで灼熱して用いた．アルミナは毎回とり換えないと，この中に残留するプラスチックからの金属酸化物等が酸化反応に影響を及ぼすようである．また，α-Al_2O_3 を Silica に換えてみたが，ポリエチの場合，同一の結果が得られた．

本研究では，雰囲気流通法を採用し，酸素・空気・窒素をおのおの流量 0.5l/min で実験中試料部に流通させた．熱酸化分解（ガス発生）→可燃性ガス濃度上昇→発火・爆発というプロセスに基づけば，動的流通法では可燃性ガス濃度は高まらないから，発炎は生じない．しかし，発熱反応であるから DTA curve で示される．また分解ガスは，常に運び去られ，熔融ポリマーと気体との反応についていつも一定条件が確保されることになる．ボンベから DTA 装置までの配管には，8mm$^{\phi}$ の銅管を，空気を通じながらバーナーで焼いてから用いた．そのほか実験休止期間中は，系内を外気としゃ断するなど装置内への水分侵入防止に留意した．3種の気体は市販されているボンベ入りのものをそのまま用いた．

各点は最低2回，または再現性に確信が得られるまで数回繰り返し測定した．

4. 実 験 結 果

はじめに

計 11 種の代表的熱可塑性プラスチックについて，約 500 回の DTA 測定を行なった結果，得られた Kissinger's plot を雰囲気別にそれぞれ **Fig. 7-1, 7-2, 7-3** に示す．

さらにこれらから得られる DTA データおよび (2·1), (2·3) 式に基づいて計算した $E, \ln A, k$ の値を一括して **Table** 3 に掲げる．

後2者の単位は，一般に時間の逆数であって，相対値的性格をもつものである．

つけ加えるならば，窒素ガス中においては Kissinger's plot は熱分解・揮発による吸熱ピークに基づいて行なわれた．またいずれの雰囲気中においても，明瞭な発熱・吸熱ピークを示さないものについては，TGA によって得られる減量曲線の変曲点に基づいてプロットを行なった．しかし，この場合にも直線性・再現性ともに良好であった．これらは Table 3 の雰囲気欄に w を付して示されている．

これらの結果について，いろいろな観点から考察を加えることは後節にゆずって，この節では DTA 測定時にみられる現象を中心に，各物質の熱分解性状についてより詳細に述べることにする．

4.1 ポリエチレン PE[4]

PE は基礎的な有機物であり，熱酸化分解に要する活性化エネルギーに及ぼす酸素濃度の影響・相対湿度の影響など，いくつかの研究はこの物質を対象に行なわれたので，ここでは一般的事項を述べる．

PE の場合，酸化性雰囲気中においては 180℃ 付近から発熱が始まり，250℃ 前後に最初の再現性ある発熱ピークがみられ，370℃ 以上で第2の複雑な発熱ピークが現われ，500℃ 前後で分解を終了する．

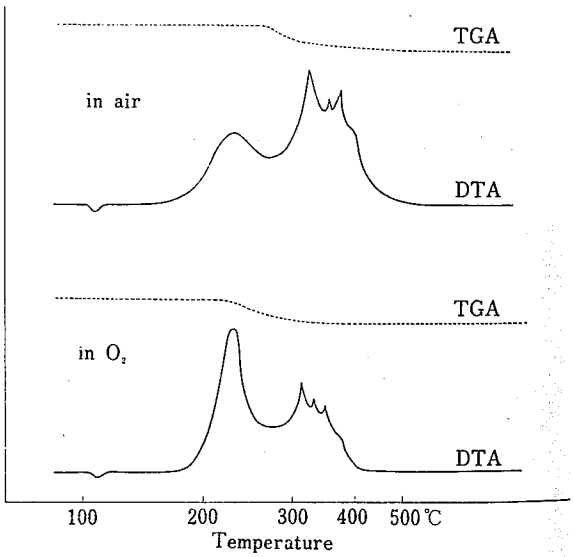


Fig. 8　DTGA curves for polyethylene in air and in O_2
空気中および酸素中におけるポリエチレン DTGA の曲線の比較

酸素中と空気中とで，熱分解性状の異なる点は，酸素中ではピーク温度がもちろん空気中における値より 20℃ ぐらい低温側にずれることと同時に空気中では第1のピークは高温側のピークに比してずっと小さい．これに対し，酸素中では第1のピークは第2のものに比して圧倒的に大きいことがみられ，減量曲線についてみても酸素中では第1の発熱ピークに達すると同時に重量減少を開始するのに対し，空気中では第のピークに到達してもさほど減量はみられず，これを

越えて第2のピークにさしかかるとともに減量していく様子がみられる．一方，窒素中では，450℃ 近辺まで重量減少はみられない．この付近の温度こそ，PE の引火点・発火点として，従来報告されている値であることは興味深い．

以上の事実は，PE が酸素の存在のもとで 200℃ 以上で脱水素して分解を開始する（つまり焦げの反応を行なう）ことを示しているとしてよい．第1の発熱ピークで全量が分解してしまうのでなく，500℃ 前後までだらだら分解を続行することから，初めの発熱は水素引き抜き反応によるものと推定される．200℃ 代で脱水素して残るのは carbon のみ，これがあと 500℃ 台までゆっくり燃えてゆく．

すなわち，空気中では一たんおきができ，これがじわじわ発熱分解するので，あとの炭素燃焼熱が大きく出る．つまり脱水素段階と炭素燃焼段階とがはっきり分けられるのに対し，酸素中ではおき燃焼がはっきり分かれるほど緩慢でなく，脱水素反応が先としてもほとんど同時に炭素の酸化が始まる．空気中と酸素中とで E の値が異なるのは，このことに原因するのではないかと考えられる．なお，ϕ をゼロに外挿したときのピーク温度の位置は

$$\lim_{\phi\to 0} t_m(\text{in air or } O_2) \simeq 180℃$$

となり，DTA curve 上の発熱開始点に一致する．

また，窒素中では

$$\lim_{\phi\to 0} t_m(\text{in } N_2) \simeq 440℃$$

であった．

文献 1) には次の式も与えられている．

$$n = 1.26\, S^{1/2}$$

ここに　S：ピークの形状に基づく係数

n：反応次数

これにより，PE について反応次数を求めると，酸化性雰囲気中で 1.8～1.9 であって，2分子反応に近いことを示している．

最後に，空気中において PE について得られた活性化エネルギーの値 14.7 kcal/mol は一般に受け入れられている酸化開始機構

$$RH \xrightarrow{O_2} ROO$$

に基づき，結合エネルギーとして D(C—H)＝87.3, D(C—O)＝70 kcal/mol[5] を仮定すると，両者の差が E の値に近いことに言及しておく．また，$E(\text{in}N_2)$＝53 kcal/mol は，D(C—C)＝58 kcal/mol[5] に近い．

4.2　ポリプロピレン PP[6]

鋭い融点を示さず半融する．測定した試料中でもっとも E の小さなプラスチックであった．このものはポリイソブチレンとともに唯一の発熱ピークを示すのみで，分解してしまうことが PE と異なっている点である．PP の酸化は PE の酸化とは比較にならないくらい早く進行することが見出されている[7]．さらに酸化の際，PE の場合には立体構造化の方向に，PP の場合には低分子生成物まで分解する方向に主として反応が進行することが知られている[8]．分解中，アルデヒド様の刺戟臭の強い，こげくさいガスを発生する．窒素中における分解の場合，減量開始前に発熱現象がみられた．

4.3　ポリイソブチレン PIB

PP に似て分解反応は一段でほぼ終了する．全体に分解温度が低く，PIB は熱に対して比較的脆弱であることを示している．

以上，PP, PE, PIB の三者については 5.5 において熱分解に及ぼす分子構造の寄与として考察することにする．なお，これら3者の窒素中における分解温度は酸素共存下における場合よりはるかに高く，これらの物質の酸素に対する脆弱さを如実に表わしている．

4.4　ポリスチレン PS

測定試料の中で PS とポリアクリロニトリルはビニル系プラスチックのうちメチル基以外の側鎖を持つものである．これらは PE 系の3者より高い熱分解温度をもっている．酸素共存下の DTA ではらくだの背状の2つの連続した発熱ピークがみられ，ついで残渣が燃焼していく．これは PS にはベンゼン核上の水素および主鎖上の水素という2種類の水素原子が存在するためと考えられる．また，PS の α-プロトンは，PP，PIB の場合よりも酸化されにくく，これはフェニル基の立体効果と共鳴安定化エネルギーによる，と説明されている．

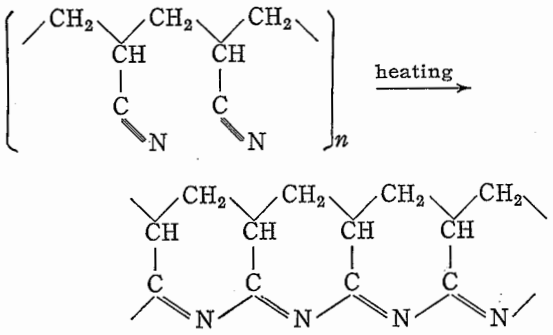
窒素中では PS はきれいな熱分解ピークを示す．k＝0.74 と分解速度も大きい．E の値が大きいのは，ベンゼン核を含むことによると考えられる．

4.5　ポリアクリロニトリル PAN[9]

酸素存在下で，PAN は明瞭な発熱ピークを示さないので Kissinger's plot は TGA の減量曲線の中点

に基づいて行なわれた．窒素中では分解前に大きな発熱ピークがみられ，かつその頂上付近に小さな吸熱ピーク（～280℃，ϕに無関係）があり，これとともに分解が始まる．

以上の現象は，周知のようにPANが加熱によって一種の分子内（または分子間）反応を起こす事実に基づいている．



すなわち，主鎖構造が本来のものとはまるっきり異なったものに変化し，全体として分解しにくくなるが，それにもかかわらずEの値がPEやPPの場合に近似して小さいのは，一部の水素原子などがかなり容易に脱離することを反映しているものとみられる．

つまり，環化反応は脱水素反応より先に起こると考えられる．

4.6　ポリ塩化ビニル樹脂 PVC[10)11)]

PVCについては，熱酸化分解に先立って脱塩化水素反応が起こることから，この反応の活性化エネルギーを測定した．その結果，窒素・空気・酸素のいずれの雰囲気中にあっても$E \simeq$const であって，PVCの脱HCl反応そのものは酸素の共存いかんにかかわらないことが明らかとなった．ただし酸化性雰囲気中では，脱HCl反応に基づく吸熱ピークに続いて，炭化水素残基による発熱ピークが始まるため，吸熱ピークが見かけ上低温側にずれるが，これは本質的なものではない．このように酸素は，脱HCl反応そのものには関与しないが，PVCの熱分解を全体としてみた場合，酸素の存在によって引き続き発熱分解が起こるため，反応が促進されることは論を俟たない．

上述のように，PVCの場合280℃近辺で明確な脱HCl反応が起こり，残基は450℃ぐらいまでそのまま存在し，ついで熱分解を再び始めるというはっきりした二段階分解様式を示す．この最初の重量減少は，脱HCl反応によるものとして計算した値と実測の重量減とはほとんど一致することがわかった．

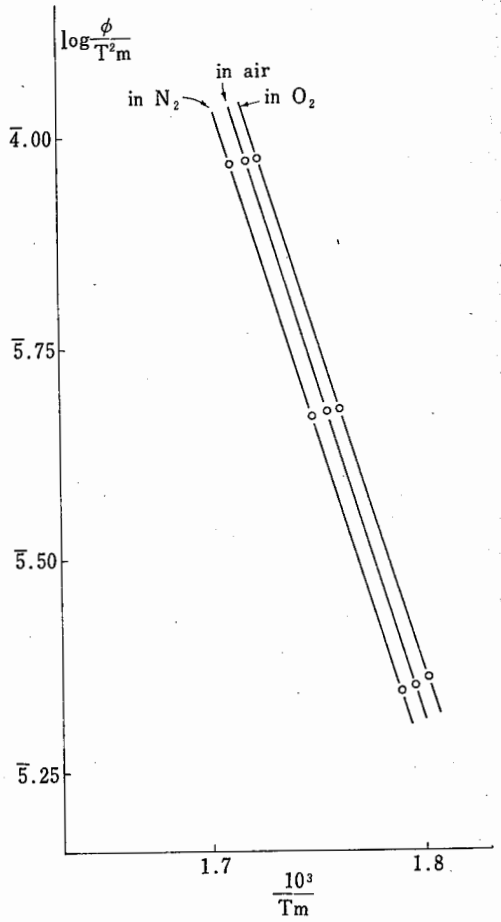


Fig. 9　Energy of activation for -HCl from PVC
塩ビの脱塩化水素反応に関するKプロット

4.7　ポリエチレングリコールテレフタレート PETP

PETPはポリアミドのアミド結合と同様に水素結合をつくることのできるエステル結合を有し，かつベンゼン核のようなrigidな構造を含むため，結晶性が強く，融点が高い．また，周知のようにPETPはポリアミド類などとともに常用の衣類用繊維素材として用いられるだけに，これらは比較的高い熱分解温度をもつグループに属している．しかしPETPは，熱分解温度ではポリアミドに劣る．PETPは酸素の存在のもとで2つの発熱ピークを示して（2段階に分かれて）分解する．その点PEなど炭化水素プラスチックの熱酸化分解性状とよく似ており，最初のピークが主として脱水素反応に基づくものであることは容易

に推察できる．Eの値もそれを裏づける．

PETP はポリアミドとともに吸湿に大きく影響され，室内放置試料（おそらく R.H. ≃70%）では，空気中・酸素中のいずれにおいても Kissinger's plot は不能であった．～40% R.H. に調湿した試料についてきれいなプロットが得られた．

なお，窒素中では分解前わずかな発熱がみられた．

4.8 ポリアミド PA 6[12]

PA 6 は窒素中・酸素中・空気中のいずれにおいてもほぼ同一温度範囲で分解する．この事実からみてPA 6 は全体として耐熱酸化性が強いといえる．

PA 6 はポリアミド類中ではもっとも吸湿性が強いことが知られているが[13]，室内放置試料については，複雑で再現性のない発熱ピークがみられ，活性化エネルギーの測定は不能であった．

酸素が存在すると 180℃ 近辺で発熱反応が始まり，この付近の温度で試料が赤褐色に帯色する現象がみられ，その後2段階に分かれて熱分解する．

ポリアミド類においては，分解過程とともに架橋構造化過程も進行することが知られているが，分解温度が高いのにEの値が小さいのは，熱分解前に分子内・分子間反応が起こって構造が分解しにくいものに変化し，酸化を受けやすい水素原子がより高温に達して初めて酸素と反応できる空間配置を取りうるようになる状況にあるからだと考えることもできよう．この点同じ含窒素プラスチックの PAN に似ている．

窒素中では熱分解前発熱ピークがみられる．このこともポリアミドの熱分解の際，単なる解重合のみが起こっているのではないことを示唆している．アミド結合が分裂するには，53kcal/mol のエネルギーを要するが，これに対応する窒素中でのEは 42kcal/mol であって，この値に近いといえる[14]．

4.9 セルロースアセテート CA

酸素存在下では 260℃ ぐらいから酢酸が遊離してき，それに続いて発熱が始まり，以後2つの発熱ピークを示して熱分解する．第2のピークは 420℃ 以上で始まり炭化反応が生ずることを示している．

窒素中では酢酸の発生は 320℃ ぐらいから始まり，急速減量を開始するのは 330℃ ぐらいからであり，急速減量曲線の中点は 360℃ 付近にある．酢酸ガス発生時と急速減量時の2回吸熱ピークがみられる．後者はセルロース残基自身の分解によるものと考えられる．なお，窒素雰囲気下での減量中発熱現象がみられた．これは PA 6・ポリカーボネートなどについてもみられ，分子内にOを含むプラスチックに共通な現象と考えられる．一方，PETP の場合には，分解前にわずかにこの現象がみられる点がこれらのプラスチックと異なるところである．

4・10 ポリカーボネート PC

PTFE（テフロン）を除いて PC は最も高い熱分解温度を持ち，窒素・酸素・空気のいかんを問わずほとんど同一温度範囲で分解する．すなわち，O_2 の共存による分解温度の低下があまりみられないという耐酸化性の強い樹脂である．

酸素存在下では，330℃ ぐらいから発熱開始がみられ，第1の発熱ピークに到達するとともに重量減少が始まる．ただし，PE などと異なり，PC の場合純酸素中でも第1ピークに比して第2のピークのほうが圧倒的に大きい．

窒素中では，PC は全量の約 1/3 にものぼる多量の残渣を残すが，このものは，窒素中では 650℃ 以上になっても分解しない．減量開始に先立ち吸熱現象が生ずる．これはちょうど融点がそうであるようにϕのいかんによらず，一定温度で生ずる．この点は PAN・PA 6・PTFE に共通なものである．減量中はむしろ普通の樹脂とは逆に発熱的挙動を示す（酸素原子の存在によるものか）．

4.11 四フッ化エチレン樹脂 PTFE[15]

いずれの雰囲気中においても，PTFE のEは他のいずれのプラスチックのそれより明らかに，はるかに大きく，その熱安定性の高さを如実に表わしている．もちろん熱分解温度範囲も，3種の雰囲気において大差はない．

PTFE が他のプラスチックと異なるもう一つの点は，窒素中におけるEが酸素共存下における場合に比べてもっとも小さいことである．

この事実は，結合エネルギーを基にして考察すると説明がつくように思われる．つまり，一般的な結合エネルギーとして D(C—F)＝107，D(C—C)＝58 kcal/mol を採り，対応するEの測定値を捜すと，窒素中での熱分解の基本的反応様式は C-C 結合が切れる解重合反応であり，酸素中でのそれは，C-F 結合の切断

が主たる律速段階であると推論できる．空気中の場合は，一部脱フッ素反応が寄与した中間的性格のものであることになる．以上の推論は酸素存在下でのPTFE は炭化する事実によっても裏づけられると考えられる．

5. 考　　察

5.1 測定結果についての総括的考察

初めに，K-plot による活性化エネルギー測定は，もちろん熱分解温度測定をも兼ねているので，これによって物質の種類，すなわち化学構造の差に基づく耐熱性のクラス分けが可能である．**Table** 4 に明らかなように，測定対象となった 11 種のプラスチックはそれらの酸化性雰囲気中における熱分解温度範囲により 4 つのグループに分けられる．

Table 4　Temperature range of oxidative pyrolysis of plastics tested
プラスチックの熱酸化分解温度範囲

	Plastics	Pyrolysis temp. (℃)	Remarks ; Use
First group	PTFE PC	450～550	heat-resistant plastics
Second group	PA 6 CA PETP	300～400	textile fiber in common use and safety film
Third group	PS PAN	～300	molding plastics
Fourth group	PE PIB PP	200～250	packing film

耐熱性を売りものにする PC, PTFE は別格として，付加重合物は縮合重合物より熱酸化分解に弱い．付加重合物中でも PAN, PS のように，側鎖に立体障害となり，かつ共鳴安定化構造をとりうる基を含むものはオレフィン系プラスチックより強い．上述のように縮合重合物である PA 6, PETP などは，常用の繊維素材となるだけに，比較的高い熱酸化分解温度をもっている．Table 4 によって，各雰囲気中で E の小さいものから大きいものへ並べてみると，以下のようになる（PVC は除く）．

a）in air. PAN, PIB, PP, PE, PA 6, PETP, PS, CA, PC, PTFE

b）in O_2. PA 6, PAN, PP, PE, CA, PS, PETP, PIB, PC, PTFE

c）in N_2. CA, PAN, PP, PIB, PA 6, PETP, PC, PE, PTFE

ここで比較のため，プラスチックの燃焼性に関する他の 2 つの指標についての順列も，**Table** 5 に掲げておく．これら，3 つの指標について示された順列は，互いによく似ていることがわかる．

Table 5　Other data on thermal characteristics of plastics
プラスチックの熱的性質に関するその他のデータ

Material	Oxygen Index[17]	Minimum ignition energy[16] [mJ]
Polyethylene	19　～23	10～30
Polypropylene	17.4～20.2	25～30
Polyacrylonitrile	21.4	20～30
Polystyrene	17.8～19.5	40
Polyvinylchloride	31.5～45	NI
Polyethyleneglycol-terephthalate	22　～26	35
Polyamide PA 6	24　～28	20
Cellulose triacetate	18.1～21.9	15～30
Polycarbonate	25　～42	25
Polytetrafluoro-ethylene	95	NI

NI means no ignition of material.

さて，まず酸素存在下での熱分解の容易さをみてみると，PC, PTFE は別格として他の 8 種のプラスチックは E の値として全て 10～20 kcal/mol の間に散らばっている．水素を含有する有機物の場合，脱水素してハイドロパーオキサイドを形成することが酸化反応の開始形式であることはすでに証明されているとしてよいから[18]，これらの 8 種のプラスチック（おそらく PC も）の熱酸化分解の第一歩は，すべてこの段階を経るものと予想され，したがって物質によって水素の結合の仕方に多少のちがいはあるとしても，それらがほとんど似たような E の値を持っていることは，容易にうなずける．それでも，E の値は PAN, PA など一部の例外を除いて熱分解の起こる温度上昇の順序とだいたい一致して，増加している．PAN, PA など含窒素プラスチックの場合，T_m が高いにもかかわらず E の値が小さいことについては，5.5 で考察し

ている．空気中と酸素中とでEの値が若干異なることについては，5.3 で考察する．なお，窒素中での活性化エネルギーの値は，そのプラスチック中に存在するうちで最も弱い結合エネルギーを反映しているものとしてよかろう．

頻度因子 ln A は，Eに対しそれぞれほぼ比例して変化することがみられる．すなわち，Eが大きければ ln A も大きくなるという，いわゆる補償効果 compensation effect がみられることは，k の値とからみ興味深い．また，酸素共存下の ln A の値は PTFE を除いてほとんど 10～20 の間にあり，熔融プラスチックと気相の酸素との反応の場合，表面反応 (5.2) とも関連し，プラスチックの種類のいかんによらずエントロピー関係はだいたい一定と考えられることも，興味ある事実である．

さらに，補償効果によって熱分解の反応速度定数 k は，Table 3 の最終欄にみるように，それぞれ熱分解の起こる温度で比較した場合，すべての物質についてほぼ等しいことが導びかれる．さらにいい換えるならば，一般に熱分解開始温度とは，物質のいかんによらず熱分解速度定数がある一定値に達するような温度である，ということになる．しかし，物質の種類によってわずかな差がみられ，PAN, PA などの場合，Eが小さく T_m が高いにもかかわらず脱水素の反応速度定数は他のプラスチックの場合に比して小さいことが推論できる．特筆すべきことは，窒素中における PTFE が一たんその分解を始めるや異常に大きな分解速度定数を示すことである．

5.2 プラスチックの発火機構と表面酸化反応[4]

本研究の主題とは少しずれるが，研究を進める過程において，プラスチックなど高分子量物の発火機構について一つの考察が得られたので報告する．

すなわち，プラスチックのように，蒸気圧の低い物質の発火の初期においては，従来の一般的概念である気化—燃焼（爆発）という単純な図式は成り立たず，表面での酸化反応が燃焼反応開始の契機となることが明らかとなった．このことは，窒素雰囲気中の DTGA と酸化性雰囲気中での DTGA とを比較すればはっきりする．

すなわち，従来の熱分解（可燃性ガス発生）→可燃性ガス濃度が爆発限界内にはいり→発火（爆発）というプロセスなら発火に先立ち必ずガス発生（つまり試料重量の減少）が伴わなければならない．

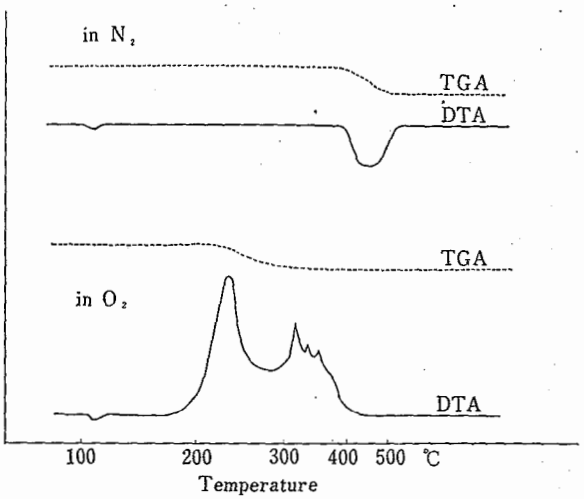


Fig. 10 DTGA curves for polyethylene in N_2 and in O_2
窒素中および酸素中におけるポリエチレンの DTGA 曲線の比較

Fig. 10 にみるように，窒素中と酸化性雰囲中とを比べてみた場合，同一温度領域で減量は始まらない．もしも，単に，いわゆる組成条件がまず満たされ，ついでエネルギー条件が満たされることが発火の必要条件であるならば，可燃性ガスの発生段階そのものは酸素の存在の有無とは無関係であって，プラスチックの熱分解は温度のみによって決まってくることになり，したがって窒素中であろうと酸素が存在しようとほとんど同一温度範囲で減量の開始がみられてよいはずである．

事実は PE の場合，Fig. 10 にみるように，窒素中では 450℃ 以上にならないと重量減少が始まらない．一方，酸素が存在すると，減量が始まる以前の 180℃ 前後から発熱を始め，第1の発熱ピーク（230～250 とともに減量を開始する．

プラスチックなど蒸気圧の低い物質は，水素を含む場合，PC などを除き，だいたい 200℃ 以下の温度で発熱を始める．これらの事実は，酸素が存在する場合，脱ガスしてのち暫くしてから発熱（発火）するのではなく，熔融物表面における酸化反応（a sort of heterogeneous reaction）が，組成条件とともに発火の重要な criterion となることを示すものとしてよい．発火にあたっては，まず表面で酸化反応（脱水素反応）が起こり，その結果熱発生が生じ，温度上昇と

ともにこれは加速され (self-heating)，遂には表面付近の熱酸化分解反応をひき起こし可燃性ガスの発生がみられるに至る（組成条件の完結）．このように可燃性ガスの発生にあたっては，まず表面酸化に基づく self-heating が不可欠な過程であると推論できる．エネルギー条件についても，引火の場合のように他に高い熱源が存在しない場合には，自己加熱した融体表面に接してまず発火が生ずることは明らかである．普通の発火点測定においても試料表面で発火が生ずることは，日常よく観察されることである．また，高い熱源から輻射熱を受ける場合でも，その表面をはさむ温度勾配は決してなだらかなものにはならず，発火に近づくにつれて表面で立ち上った curve を描くことは，十分予想される事態である[19]．

「木材の着火には，H_2, CO よりも（これらは火炎形成後に主要な役割を演ずる）炭化水素が重要である[20]」「引火時間は木材から生じた可燃性ガスの濃度が，ある一定値に達するまでの時間であるが，着火時間は，熱分解には関係なく，木材の表面温度が一定値に達するまでの時間として表現できる[21]」などの知見も，発火の初期には表面反応と表面温度が大きく関与する事実を示唆しているとしてよい．もちろん，数100℃ の温度範囲で凝縮相として存在していられない低分子量物はこの限りでないし，また燃焼経続の段階にあっては，未燃部分の熱(酸化)分解→可燃性ガス発生の過程が主要な役割を演ずることは当然であろう．

5.3　酸素濃度の影響

酸素中における燃焼の激しさを形容するのに，『酸素中にあっては，衣類等はあたかも空気中におけるセルロイドのように，激しく燃える』などとよく表現される．

燃焼の速度を一般に

$$v = A \cdot C_{\text{oxygen}}^{n} \cdot C_{\text{combustible}}^{n'} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (5\cdot1)$$

のように表わしたとき，の酸素濃度（分圧）が大きいほど，また活性化エネルギーEが小さいほど，燃焼速度が大きくなることが示される．果たして同一物質について，酸素中では空気中と比較して濃度効果ばかりでなく，熱酸化のための活性化エネルギーも変化するのであろうか．この点を明らかにすることは，過剰酸素雰囲気中における燃焼の性質の認識のための一助となりうるものと考えられる．

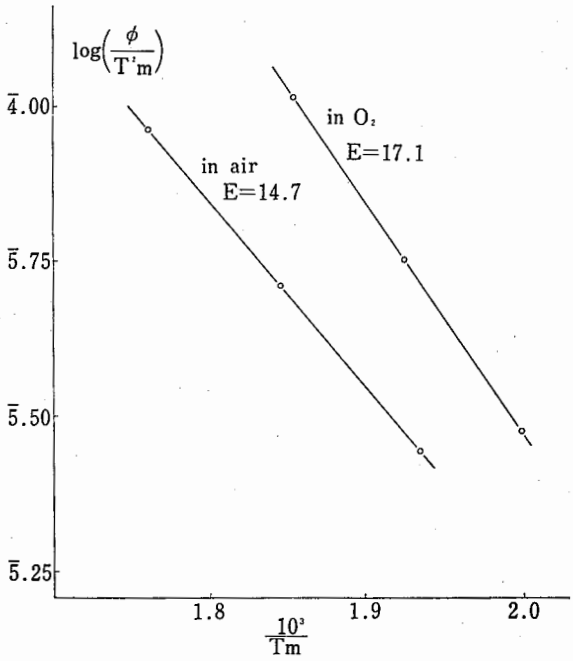


Fig. 11　K-plots for polyethylene in air and in O_2
空気中および酸素中におけるポリエチレンのKプロット

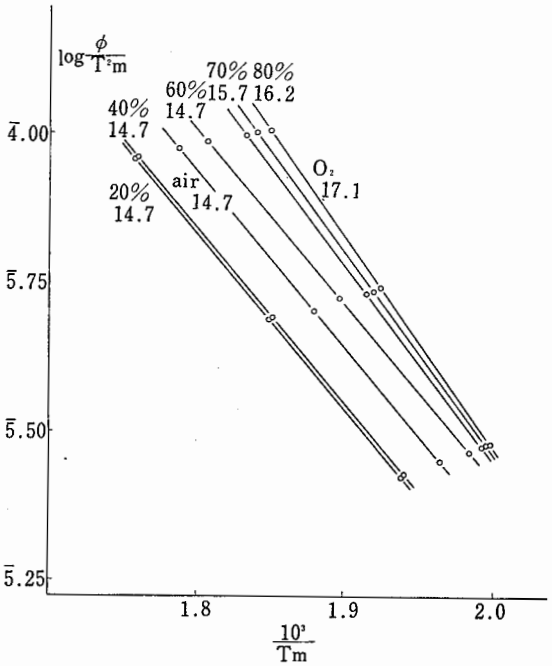


Fig. 12　Effect of oxygen concentration on oxidative pyrolysis of polyethylene
ポリエチレンの熱酸化分解に及ぼす酸素濃度の影響

すでに与えられているように，空気中-酸素中における値は同一であるものは少なく，両者はいずれのプラスチックについても少しずつ異なっているが，ここでは代表的な有機物であるポリエチレンを対象に酸素濃度の効果を調べてみた．空気中での K-plot と酸素中での K-plot をみると，酸素中でのほうが右側によっている——ということは，酸素中ではより低温側で反応が起こっていることを示すもので，なんら不思議ではないが酸素中でのEのほうが若干大きくなっている——酸素分圧に伴ってEが変化するようにみえた．そこで100% 酸素と空気との間で酸素濃度を変えてEがどう変化するかみようとした．**Fig. 12** によると，酸素濃度 60% までは空気中における場合と同じ傾きであるが，これを越えると少しずつ傾きがきつくなるという，予想通りの様子がみられた．

なお，100% 酸素濃度以上，つまり酸素分圧 1atm 以上についての測定は，現在の装置では不可能であるが，近い将来高圧 DTA 装置を開発してこれに着手すべく現在準備中である．

一方，DTGA curve をみると，各論ですでに述べたように，酸素中では大きな第1ピークとともに減量を開始し，このピークで大部分熱分解してしまうのに反し，空気中では第1のピークは小さくピークを過ぎてもほとんど減量せず，第2ピークの始まりとともに重量減少を始める．この両者の転移点は，酸素濃度60% 前後であって，これより酸素濃度が高まるとともに第1ピークは次第に大きくなる．

以上の事実から，空気中では最初脱水素反応（焦げ）のみ生ずるが，酸素中では脱水素反応こそ先であるとしても熱の発生・蓄積速度が大きいために，ほとんど同時に炭素の熱分解をも誘発する反応形式が考えられる．

事実他のプラスチックについてみても，酸素中のEのほうが空気中のそれよりたいてい大きい．ただし，前述の ln A とEとの補償効果により，たとえば PE について 250°C で k (in air) と k (in O_2) とを比較すると，両者はほとんど等価であることがみられる．しかしながら，Table 3 によると，たいていのプラスチックについて k の値はわずかながら，酸素中における値のほうが大きいことがみられる．

したがって，燃焼速度 v に及ぼす因子としては，物質一定の場合反応速度定数は一定としてよく，酸素濃度のみを考慮すればよいことになり，このことから，たとえば 5atm の空気と 1atm の酸素がおのおの燃焼速度に及ぼす影響は，ほぼ等価であるという予言が可能であって，いままで実測された気相での火炎伝播速度がこのことを支持するのは興味深い．ただし，不均一相での燃焼については，表面付近の窒素濃度勾配の増大と表面への酸素の拡散供給効果により，酸素中でのほうが空気中におけるより有利であることは，十分予想される事態である．

5.4 湿度の効果

すでに述べたように，高い疎水性を有するとみなされているプラスチックの場合でも，その熱酸化分解に要する活性化エネルギーの値は，水分の共存によって鋭敏に変化することがわかったので，やはり PE を対象に活性化エネルギーに及ぼす相対湿度（R.H.）の効果を 100，～80，～40，～20 各 % において調べた．

結果は **Table 6** に示すように，PE の場合，水分の存在のもとでEは低い値をとる傾向にあることが明らかである．さらに，PP についても同様に吸湿するとEは小さくなり，発熱ピーク温度もわずかに下がる傾向がみられた．このことは，水酸基を有するセルロースなど，パーセント order で吸湿する本来の吸湿性物質の場合，水分の存在によって燃えにくくなることは自明のことに属する事情にあるに反し，プラスチックの場合，痕跡程度の水分の共存がかえって熱酸化分解に要する活性化エネルギーの値を低下させるに役立つことを示している．ただし，肝心の反応速度定数 k の値については，明らかに吸湿の少ないほうが大きいということは特記しておきたい．

Table 6 Effect of relative humidity on oxidative pyrolysis of polyethylene
ポリエチレンの熱酸化分解に及ぼす相対湿度の影響

Saturated aqueous solution of salts (at about 20°C)	Relative humidity	t_m°C at 5°C /min	Act. Energy kcal/mol	ln A	k [min^{-1}]
—	100	241	10.9	8.83	0.16
NH_4Cl	80	245	12.6	10.5	0.18
$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	43	250	14.7	12.7	0.21
CH_3COOK	20	252	19.3	16.8	0.25

5.5 分子構造と耐熱性

以下，各級水素原子の効果について述べる．オレフィン系プラスチックである PP, PE, PIB に注目すると，酸素中での活性化エネルギーはこの順に大きく，この順に熱酸化に強いことが示されている．炭素-水素間の結合エネルギーは，$CH_3 > CH_2 > CH$ の順序で低下[22]し，分岐点の第3級炭素上の水素は，第2級，第1級水素に比べて引き抜かれやすく，酸化反応を受けやすい．PP には第3級水素があり，PIB にはこれがなく，PE には第2級水素しかないことから，これら3者の示す熱酸化分解性状がよく説明されよう．

ちなみに，最近の耐熱性高分子の向かうところは[23]，

① 構造の rigid なはしご型高分子

② 水素を主鎖に含まない高分子

(graphite 構造をもつ炭素繊維などは，これら両者の特徴を兼ねている)

にあるという事実は，以上の考察を裏書きしているものといえよう．

基本的な耐熱性を反映すると考えられる窒素中におけるEについて比較すると，PE の C-C 結合の強さは，第1グループの PC や PTFE などに匹敵することがわかる．ビニル系でも側鎖のついた PAN ではかえって C-C 結合は PE より弱い．PIB, PP も PE より弱い．しかし，窒素中におけるEと酸素存在下におけるEとは比例せず，逆転することがある．このことから酸素に対して脆弱な物質，また逆に強じんな物質を見出すことができる．

PAN, PA などは高温で分解するのに，Eは小さい．このことは，各論で述べたように，熱分解にゆくまえに主鎖構造が分子内（間）反応により変化し，その立体効果により本来Eの小さな水素原子の酸素との反応が妨げられるが，やがてより高温になってこの酸化反応が始まる，と考えると説明がつく．

6. 結　　語

活性化エネルギー測定のために，DTA に基づく Kissinger's plot は十分適用しうることが明らかとなった．さらに，熱酸化分解の起こる温度範囲での蒸気圧が，ほとんど無視できるほど小さいプラスチックなど高分子量物の熱酸化分解に要する活性化エネルギーの測定に，DTGA は測定の容易さも相まち最も適していることがわかった．かつこの値は，燃焼熱，熱分解温度など他の基礎的データとともに，固体物質の燃焼性の判定資料に有力な寄与をなしうることが明確にされたと考える．とくにEの値は物質の分子構造とその熱に対する挙動との関連を適確に表現してくれる値であることが相当はっきりしたので，耐熱性高分子の探求に当り，重要な指標となるであろうことは疑うべくもない．

(謝　辞)

各種のプラスチック試料を提供して下さった各社の方々，とくに（株）東永産業坂田氏，（株）三井東圧の林 孝正氏に感謝する．本研究を通じ終始ご支援下さった産業安全研究所 化学研究部の各位，とくに燃焼研究グループの駒宮主任研究官に深く感謝の意を表したい．

参 考 文 献

1) H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Diffential Thermal Analysis", Anal. Chem., 29 (11), 1702～1706 (1957)
2) 神戸博太郎, "熱重量分析による高分子の耐熱性の評価", プラスチックス, 18 (11), 8～16 (1967)
3) R. L. Reed et al., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 4, 38 (1965)
4) M. R. Stevens et al., "investigation of Materials Combustibility, Fire, and Explosion Suppression in a Variety of Atmospheres", Technical Report AFAPL-TR-68-35, May (1968)
5) L. F. Fieser & M. Fieser, "Textbook of Organic Chemistry", Maruzen, p. 740 (1952)
6) Y. Tsuchiya, K. Sumi, "Thermal Decomposition Products of Polypropylene". J. Polymer Science, 7, 1599～1607 (1969)
7) 稲葉, 飯山訳, "高分子の劣化", 産業図書, p. 96 (1968)
8) ibid. p. 96
9) W. Watt, "Pyrolysis of Polyacrylonitrile", Nature, 222. APRIL 19, 265～266 (1969)
10) Y. Tsuchiya, K. Sumi, "Thermal Decomposition Products of Polyvinyl Chloride", J. appl. Chem., 17, 364～366 (1967)
11) G. le Moan, M. Chaigneau, "Etude de la Pyrolyse de Materiaux en Matieres Plastiques. I—— Polychlorure de vinyle", Annales Pharmaceutiques Francaises, 27, 97～101 (1969)
12) T. Hasselstrom et al., "The Behavior of Nylon Oxford Cloth "41" on Pyrolysis", Textile Research Journal, November, 742～748 (1952)
13) 化学大辞典編集委員会編, "化学大辞典 (第8巻)", 共立出版, p. 751 (1969)
14) loc. cit. "高分子の劣化", p. 225
15) C. P. Fenimore, G. W. Jones, "Decomposition of Burning Polytetrafluoroethylene", J. appl. Polymer Science, 13, 285～294 (1969)
16) 内藤道夫, 梅津　実, "粉じんの最小発火エネルギー", 安全工学, 8, 107 (1969)
17) 須賀　蕡, "高分子材料の酸素指数方式による燃焼性試験について", プラスチックス, 21 (9), 7 (1970)
18) loc. cit. "高分子の劣化", p. 225
19) 秋田一雄, "有機材料の燃焼性", 新らしい防火耐熱材料 (第4章), 日本火災学会, p. 30 (1970)
20) ibid. p. 30
21) 秋田一雄, "木材の着火性", 工化誌, 60, 123～127 (1957)
22) 大沢善次郎, "高分子の熱酸化", 高分子の耐熱性 (第5章), 神戸博太郎編, 培風館, pp. 295～312 (1970)
23) 大河原信, "化学者および化学技術者のための高分子化学 (X)—高分子反応—" 化学と工業, 23, 18～24 (1970)
24) 栗原福次, "プラスチックの劣化", 日刊工業新聞社 (1970)
25) 笛木知雄ら訳, "熱的分析法", 産業図書 (1967)

〔7), 25) などは全般的な参考文献として役立つ〕

(昭和 46 年 1 月 7 日受付)

産業安全研究所研究報告　RIIS-RR-19-4

昭和46年4月30日　発行

発行所　労働省産業安全研究所
東京都港区芝5丁目35番1号
電　話　453—8441（代）

印刷所　新日本印刷株式会社

郵便番号 180

UDC 662.612

プラスチックの熱酸化分解に要する活性化エネルギー

琴寄 崇

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-19-4, 1～19 (1971)

プラスチックの熱に対する性質を評価するために，示差熱分析でよく知られている吸熱的分解反応に関する Kissinger の手法を発熱的熱酸化分解反応に適用し，11 種の代表的熱可塑性樹脂について，おのおの常圧の酸素・空気・窒素の雰囲気中において表記の活性化エネルギーおよび Arrhenius 式における頻度因子，反応速度定数を求め，それらの間で定量的に比較検討し，さらにいくつかの条件の及ぼす影響について考察を加えた結果を述べている．

(表 6，図 12，参 25)

UDC 662.612

Energy of Activation for Oxidative Pyrolysis of Several Plastics

T. Kotoyori

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety
RIIS-RR-19-4, 1～19 (1971)

For the purpose of estimating the behavior of plastics for heat and oxidation, applying so-called Kissinger's method, which is well-known in DTA techniques on endothermic pyrolysis, to exothermic pyrolysis reaction, energies of activation for oxidative pyrolysis, besides frequency factors and specific reaction rates of Arrhenius equation were determined on 11 representative thermoplastic resins in oxygen, air and nitrogen at atmospheric pressure.

The detail of discussions will be described which comprise quantitative comparisons among these values and considerations of effects of various conditions to them.

(6 Tables, 12 Figures, 25 References)