

合成高分子材の熱分解生成ガスについて(第1報)

ポリアクリルニトリル繊維(青酸の発生)

加藤 勝文* 金坂 武雄*
内田 稔* 山口 正弘*

1 はしがき

最近合成繊維あるいは合成樹脂などの合成高分子物質は、熱分解により有害なガスを発生するということがいろいろ問題視されているが、これが人体にどの程度有害であるかという実際問題については、あまり研究されていない。このことは火災時などにおけるガス中毒、あるいは消防活動上からもゆるがせにできない問題を含んでいるので、その分解機構と同時に、発生するガスについてもしらべ、かかる問題に対する基礎的知見をうるために当研究室においても実験を計画した。

今回はその第一報として、ポリアクリルニトリル繊維(PAN)の熱分解により発生する青酸についての実験結果を報告する。

ポリアクリルニトリル繊維は、ウールに勝る優秀な繊維として広く利用されていることはよく知られている。これはその熱分解により青酸、アンモニアなどの有害な物質を発生する障害もあるといわれている。それに関してはいくつかの報文^{1,2,3}もあるが、データの的にいずれもまちまちである。もちろん実験試料

の調整、その他実験条件により同一な結果を得ることは不可能であるが、例えば高山氏⁴らは250~310°Cの間では青酸の発生が多いと述べているが、長尾氏⁵らは加熱温度の高いほど青酸発生量は多いと述べている状況である。このように各研究者によって異なった結果が発表されており、これが実験試料をみても実際的でない面があるので、当研究室においては現在市販されている製品について独自の目的で実験を行なった。

2 試料

本報告に使用したポリアクリルニトリル繊維は、国内3社で製品として市販している布団綿を用いた。なを綿や絹、あるいは羊毛などの天然繊維も熱分解により青酸を発生するといわれているので、ポリアクリルニトリルとの比較のため、天然絹糸についても同一条件で熱分解を行なった。

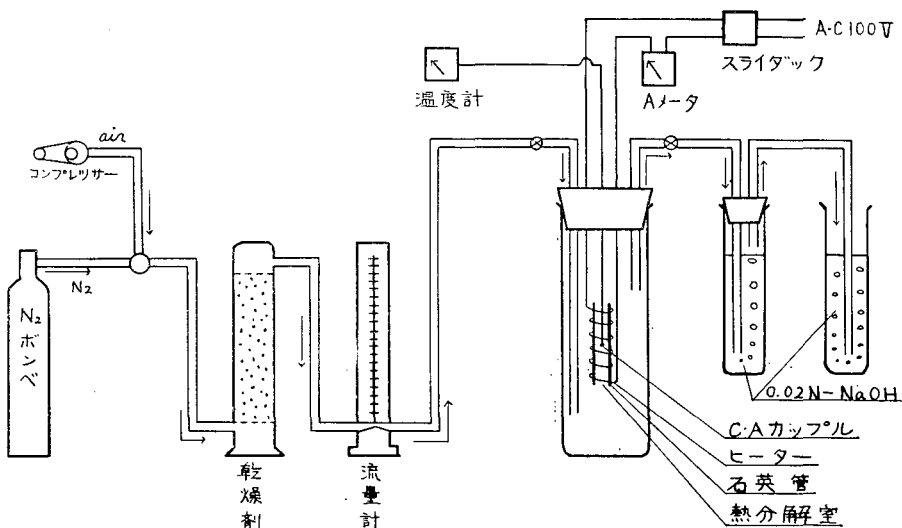
各試料は熱分解を行なう前にデシケーター中で24時間以上乾燥して用いた。

3 実験方法

1 繊維の加熱減量

島津式熱天秤を用いて、各繊維の加熱温度に対する

第1図 熱分解試験装置



*第二研究室

減量を測定した。

すなわち繊維 200mg を精秤して熱天秤に装てんし、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の割合で温度上昇して、温度と減量の関係を測定する。

2 青酸の発生

熱分解は試料 500mg を精秤して第 1 図の熱分解室(石英管 $10 \times 100\text{mm}$) に装てんし、 $120\text{ml}/\text{min}$ の空気あるいは窒素を流しながら、ヒーターで一定温度で 1 時間加熱する。

熱分解により発生した青酸ガスは通過する流入ガスで追いだして、直列に連結した 2 本の試験管中の 0.02N —カセイソーダ各 20cc に吸収させる。1 時間経過後カセイソーダ液をビーカーにあげ、 6N —アンモニヤ水 10cc 、 20% ヨウ化カリ液 2cc を加えて蒸留水で 150cc に稀釈し、 0.1N —硝酸銀水溶液で滴定する。ヨウ化銀の白色沈澱を終点として滴定量より発生青酸量を算出した。

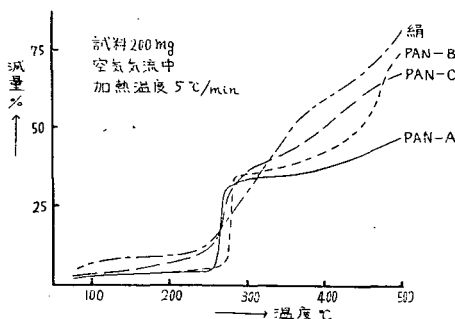
熱分解温度は空気気流中、窒素気流中において、各繊維共 150°C から 500°C まで 50°C 間隔でおこなった。

4 実験結果および考察

ポリアクリルニトリル繊維の加熱減量を熱天秤で測定すると、第 2 図のとおりになる。すなわち最初低温において脱水が起こり、分解はわずかで安定であるが、 250°C 以上になると急に分解量が多くなって、ほとんど瞬間的に減量し、以後は温度上昇にともなって減量している。以上のことから考察して、ポリアクリルニトリル繊維の分解点は 250°C 近傍にあり、それ以下では比較的安定であるといえる。

一方絹の加熱減量は、低温においてはポリアクリルニトリル繊維に比較して大差はないが、 250°C 以上においても、ポリアクリルニトリルほど急激に分解しないではほぼ直線的に減量し、 350°C 以上ではポリアクリルニトリル繊維よりも減量は多くなって、 500°C では 83% になる。

第 2 図 熱天びんによる加熱温度と加熱減量



次に熱分解における脱青酸反応では、ポリアクリルニトリル繊維 3 種、および絹を、空気気流中および窒素気流中で 1 時間加熱した場合に発生する青酸量を、それぞれ第 3. 4. 5. 6 図に示す。これらの図より明らかにように、空気気流中の場合、ポリアクリルニトリルは 3 種類とも 150°C では青酸を発生しないが、 200°C 以上では黄、赤、褐色、青黒色に変化し、その際青酸を発生する。すなわち 200°C で $0.2 \sim 0.3\%$ 、さらに高温において熱分解をおこなうと、例えば 400°C の場合、ポリアクリルニトリル繊維 A は 3.45% 、B は 4.7% 、C は 2.5% と繊維の種類によって発生量は異なるが、各繊維共通の現象としては 400°C までは温度上昇にともなって青酸の発生量は増大する。長尾氏⁵ らもこのてんにはふれ 180°C から青酸が発生するとのべている。さらに高温の 450°C 、 500°C でおこなうと、 400°C を最高にして青酸の発生量は減少する。

同じ条件で比較におこなった絹は、ポリアクリルニトリルが 200°C から青酸を発生して 400°C が最大であったのにたいし、 250°C から青酸を 0.15% 発生して、 450°C が最大で 1.84% 、 500°C では発生量は少なくなり、脱青酸反応の傾向としてはポリアクリルニトリル繊維の場合より 50°C 高い。又全般的にポリアクリルニトリルより青酸の発生量は少ない。

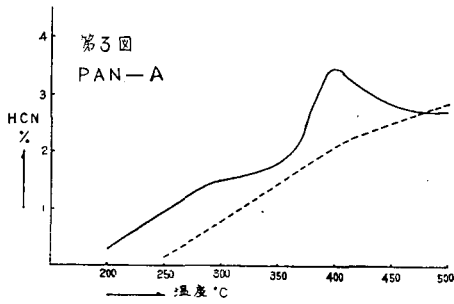
次に窒素気流中で熱分解をおこなった場合、空気気流中の場合同様ポリアクリルニトリル繊維の種類によって脱青酸量に差があり、発生量は、絹よりポリアクリルニトリル繊維の方が多いが、両者とも青酸は 250°C から発生し、さらに加熱温度が高くなるほど多くなっている。したがって、青酸の発生量は 500°C においては空気中の場合より多くなっている。その原因として考えられることは、空気中で 450°C 、 500°C と高温に加熱すると、脱青酸反応より酸化反応による燃焼で炭酸ガスの発生が多くなるためではないかと思われる。これにたいして、不活性ガスの窒素気中であれば燃焼がありえないため、高温における熱分解ほど脱青酸量は多くなるものと思われる。

又、空気、窒素気流中とも高温における熱分解ほど青酸以外の分解生成物が多く、水に不溶の油状のものがでてくる。又空気を通じた場合に水滴の発生も認められた。

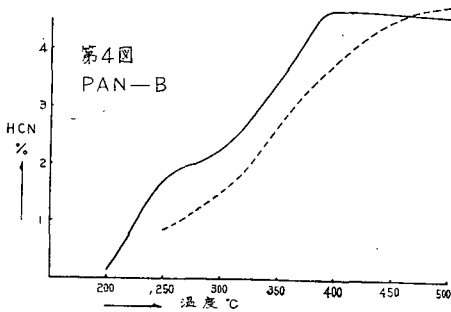
なお熱分解による脱青酸量が 3 社のポリアクリルニトリル繊維の間に相当開きがあるが、これはメーカーによる重合率の差によるものと思われる。長尾氏⁵ らによると、重合率の高いほど青酸の発生量は多いとされている。

ポリアクリルニトリル繊維、絹の各雰囲気における青酸の発生、

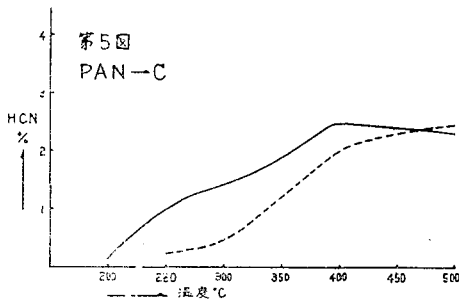
第3図



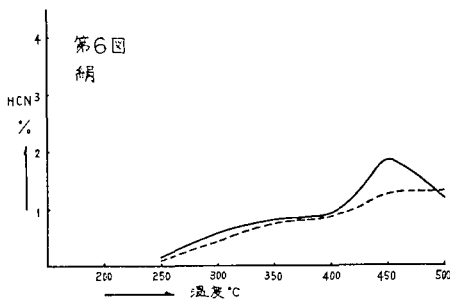
第4図



第5図



第6図



— 空気気流中
 窒素 " } 各グラフ共通
 空気窒素流量120ml/min

5 結 論

ポリアクリルニトリル繊維A・B・C三種、および絹を空気気流中、および窒素気流中で加熱した際の熱分解についてその結果をまとめると、

- 1 サーマノバランス（熱天びん）で分解温度および減量を測定すると、ポリアクリルニトリル繊維、絹ともに250°C以上で急に分解量は多くなる。したがってポリアクリルニトリルの分解点は250°C近傍にあることが推察される。
- 2 空気気流中における熱分解で、ポリアクリルニトリル繊維は200°C、絹は250°Cから青酸の発生が認められ、前者は400°C、後者は450°Cで最大となり、それ以上の温度では減少する。
- 3 窒素気流中ではポリアクリルニトリル繊維、絹ともに250°Cから青酸の発生が認められ、加熱温度が高くなるほど脱青酸量は多くなる。
- 4 空気気流中と窒素気流中で熱分解した場合、発生する青酸量を比較すると、ポリアクリルニトリル繊維、絹ともに450°C以下では空気気流中の方が多いが、500°Cでは窒素気流中の方が多。
- 5 発生する青酸の量は、空気・窒素気流中とも、ポリアクリルニトリル繊維の方が絹よりも多。

6 あとがき

以上現在までの実験結果について報告したが、これだけで危険性を論ずることはできない。特に火災現場等において、どの程度危険性があるかということは、将来さらに実験をかさねていかなければならない。

参考文献

- 1 S. L. Madorsky, S. Straus; J. Res. NBS, 63A, 261 (1959)
- 2 S. Straus, S. L. Madorsky; J. Res. NBS, 61, 77 (1958)
- 3 H. Zahn, P. Schufer; Makromol Chem, 30, 236 (1959)
- 4 高山雄三; 工業化学誌第61巻8号 (1958)
- 5 長尾英夫; 工業化学誌第59巻6号 (1956)