

Molecular Weight Effect on Combustion of Polyethylene

Keisuke IKEDA, Tomonaga UENO, Kohshiroh MIZUNO, Tomoyuki ISHIKAWA and Kunihiko TAKEDA

1 緒 言

高分子材料は軽量化や加工性から用途が拡大してきているが、材料の信頼性という点で耐疲労性や可燃性という問題から使い捨て材料としての用途を脱していないのが現状である。特に、可燃性については日本で年間2000人以上の死亡者数を出している火災事故の問題から着火源や延焼の原因として高分子の難燃化に関する研究が盛んに行われてきている^{1),2)}。高分子に難燃性を付与する研究は1940年代より開始され³⁾、ハロゲン化合物と臭化アンチモン⁴⁾、有機リン化合物、さらに無機酸化物⁵⁾などが優れた難燃性を付与する化合物として認められてきた。しかしながら、ハロゲン化合物や有機リン化合物の環境への影響が指摘されて以来、火災時の犠牲者を減少させる燃焼抑制技術の進展は困難な状態が続いている。中でもポリエチレン(PE)は単純な構造の炭化水素繰り返し単位を有していること、分解生成物の種類が多く、分子量が比較的大きな分解生成物が大きな熱量を持つことから燃焼の抑制が極めて困難な高分子材料であることが知られている。発表者らは高分子の燃焼に化学構造ばかりではなく、分子量が影響を及ぼすデータが見られることに注目し、分子量の異なる数種のPEおよび飽和炭化水素を用いて難燃性評価に関する世界的な基準の一つであるUL-94V燃焼実験および分解生成物の同定と定量を行い、燃焼と分子量の関係を研究したので、その結果を報告する。

2 実験試料および実験方法

2.1 実験試料 実験試料として飽和炭化水素およびPEを用いた。炭素数の小さい20の化合物であるエイコサンからある程度の分子量分布を持つが沸点が異なるパラフィン系を2種、PEの内、分子量の小さいものから重量平均分子量(M_w)で4000, 15000, 35000, 89600, 106000のPEと更に分子量の大きい超高分子量PEとして M_w が $3\sim6\times10^6$ のものを用い、Table1にまとめた。

Table.1 Materials used in the present study

Chemicals	C_nH_{2n+2}	M_w	Manufacturer
	n	$g\cdot mol^{-1}$	
Eicosane	20	282	Kishida Chemical Co., Ltd.
Paraffin	27	373	Kishida Chemical Co., Ltd.
	34	472	Kishida Chemical Co., Ltd.
PE	256	4000	Ardrich
	1070	15000	Ardrich
	2500	35000	Ardrich
	6400	89600	Japan Polyethylene Co.
	7570	106000	Tosoh Co.
	$2\times10^5\sim4\times10^5$	$3\times10^6\sim6\times10^6$	Ardrich

2.2 垂直燃焼実験 燃焼実験はアメリカの Underwriters Laboratories Inc. 社が制定し認可されている電気機器に関する安全性の規格の一つであるUL-94に準じた手法で行った。試験片寸法 $127\times12.7\times3.2$ mmの短冊型試験片を用いて評価するとともに、着火時間を測定するために試験片着火直後に離炎し、試験片の着火時間および燃焼時間を測定した。また燃焼時間と併せてDripと呼ばれる溶融高分子のたれる時間についても測定を行った。

2.3 熱重量分析 熱重量分析にはTGA(島津製作所製:DTG-60)を用い、試料量5mg、 N_2 流量 $50mL\cdot min^{-1}$ 、昇温速度 $90^\circ C\cdot min^{-1}$ の条件で行った。

2.4 熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析 熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析計(Py-GC/MS:島津製作所製、加熱炉には島津製作所製:PYR-4A型)を用い、試料量を50 μg 、キャリアガスとしてHeを流し、熱分解生成物の測定を行った。加熱炉の温度は熱重量測定における50%重量減少温度に約70 $^\circ C$ 加算した値を設定した。

3 結果および考察

垂直燃焼実験を行ったところ、 M_w が282(エイコサン)から35000のものまでが溶融するのみで着火しないという結果を得た。分子量の小さい、ある領域においては全く着火燃焼せず“不燃物”であるといえる。一方、 M_w が89600以上のPEは従来の認識同様に激しく燃焼し、超高分子量PEも同様に激しく燃焼した。そのため、燃えるPEと燃えないPEの違いはいったいどこにあるのかを探るため、燃焼時に生成したDripの解析を行った。垂直燃焼実験時に生成したDripの生成量(M_d)と試験片の初期質量(M_s)からガス化質量(M_g)を算出して、Fig.1に示した。ガス化質量は式(1)より算出した。

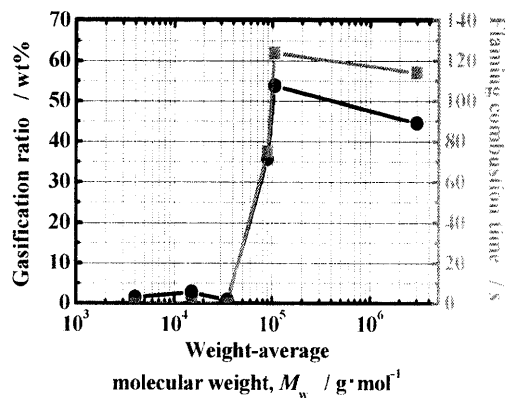


Fig.1 Gasification ratio and flaming combustion time as a function of weight-average molecular weight

$$M_g = M_s - M_d \quad (1)$$

Fig.1 の結果から、 M_w が 35000 以下の PE はバーナーで加熱してもほとんど揮発ガス成分を生成することなく溶融しているということがわかる。つまり、 M_w が 35000 以下の場合には揮発ガス成分がほとんど生成していないために、全く火が着かない油のような挙動を示していることがわかる。

次に、各試料の熱重量分析結果を Fig.2 に示した。

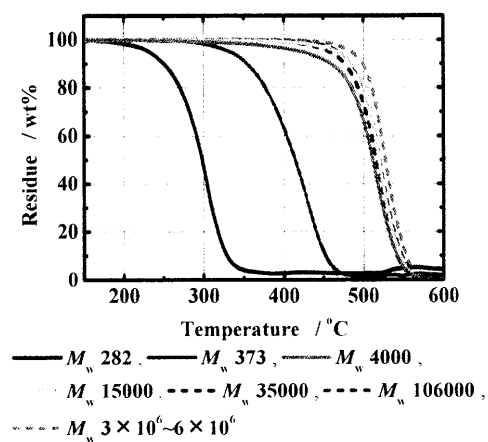


Fig.2 TGA curves of each sample

Fig.2 から M_w が 4000 以上の PE の場合は熱重量曲線にほとんど変化が見られないにもかかわらず、分子量の小さなエイコサンやパラフィンの飽和炭化水素は大きく低温で重量減少が生じていることがわかる。50%重量減少温度が 530°C であり、炭素-炭素間の結合が急激に切れ始める温度は 530°C であるために、どれほど高分子量の PE でも熱重量曲線の変化が小さかったと考えられる。また 530°C 以下の温度で重量減少した M_w 282 と 373 の場合、構造中の炭素-炭素間の結合は結合エネルギーがほぼ同一であるとする、構造中の結合が切れることなく揮発したと考えられる。しかしながら、燃える PE である M_w 106000 と燃えない PE である M_w 35000 に明確な違いは見られなかった。

そこで全く同じ 590°C における Py-GC/MS の熱分解生成物の解析を行ったところ、Fig.3 となった。

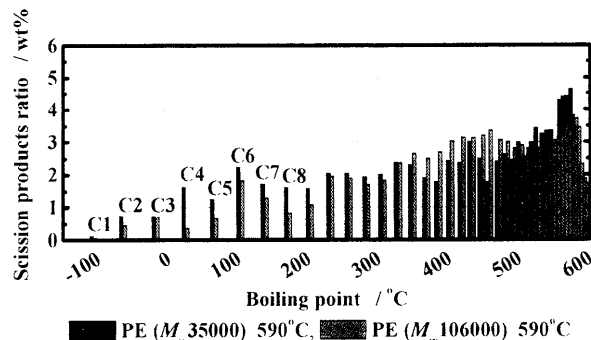


Fig.3 Scission products ratio of M_w 35000 and 106000

Fig.3 は縦軸を分解生成物の重量比率で示しているの
で燃焼熱で整理した場合と全体の分布は同一である。
 M_w 35000 と 106000 では 35000 の方が若干低分子量化合物の生成量が大きかった。同一温度で低分子量の可燃性のガスが多く生成するのであれば燃焼性が高くなると考えられるものの、実際はまったく逆で燃焼しない。これは熱分解実験の条件が、高分子材料を炉の中で完全に熱分解させているのに対して、実際の垂直燃焼時には高分子量の生成物が溶融して Drip し、燃焼場から逃げているという違いによって生じているものと考えられる。

次に PE を粘度の観点で整理すると、PE の重量平均分子量と粘度の関係は Fig.4 で示され、 M_w に 3.6 乗で比例すると報告されている⁶⁾。

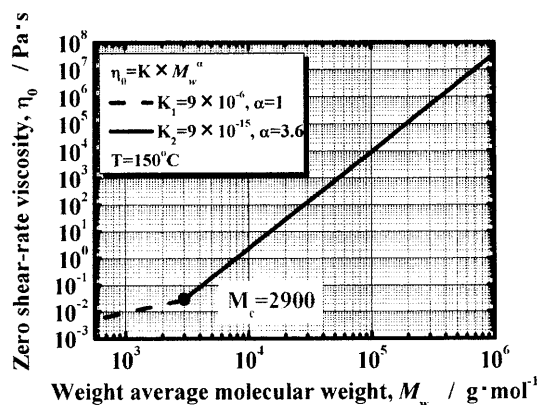


Fig.4 Viscosity of PE as a function of weight-average molecular weight

Fig.4 から M_w 35000 の PE は 150°C の粘度が 7.8 Pa·s と粘度が低く、ちょうど油のように溶融する PE であった。従って、加熱時に樹脂温度が熱分解温度まで達することなく溶融して全く燃えなかったと考えられる。

4 まとめ

PE では垂直燃焼実験のような短時間加熱の場合には着火もしない不燃の分子量領域があることが分かった。また PE の場合、粘度の分子量依存性が大きい、融点 130°C から分解開始温度である 400°C までの比較的広い温度帯で液体として存在しうる、ということが燃焼に影響していると考えられる。

参考文献

- 1) 総務省消防庁、平成 16 年版消防白書、ぎょうせい、東京 (2004)。
- 2) Office of the Deputy Prime Minister . Fire Statistics, United Kingdom 2003
- 3) Takeda K. ,Sanpei T. . Polymer Application 2001. **50** (6), 26(2001)。
- 4) K. Takeda, T. Sanpei, *Polymer Application*, **50**, 26(2001)。
- 5) S. Bourbigot, M. L. Bras, R. Leeuwenda, K. K. Shen, D. Schubert, *Polymer Degradation and Stability*, **64**, 419(1999)。
- 6) F. J. Stadler, C. Piel, J. Kaschta, S. Rulhoff, W. Kaminsky, H. Munstedt, *Rheologica Acta*, Vol.45, No.5, pp.755-764 (2006)