

Feb. 1972

RIIS-RR-20-3

UDC 662.612

678.742

産業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RR-20-3

照射ポリエチレンの燃焼性に関する研究(第1報)
—軟化及び示差熱重量分析について—

森 崎 繁

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

照射ポリエチレンの燃焼性に関する研究 (第1報)*

—軟化及び示差熱重量分析について—

森 崎 繁**

Some Studies on Combustion of Irradiated Polyethylene

by S. MORISAKI*

Vicat softening point determination, differential thermal analyses and thermogravimetric analyses were carried out for the purpose of investigating the thermal stability of polyethylenes irradiated with electron beams up to 100 Mrad. The softening temperatures for the irradiated low density polyethylenes much more increased with increase of radiation dose than those for the irradiated high density polyethylenes. From the results of thermogravimetry, the irradiated polyethylenes decompose in three stages in air but in one stage in a nitrogen atmosphere. Those irradiated polyethylenes decompose easily in nitrogen as it has also been shown by the calculation for activation energies, and begin to decompose at relatively low temperature in air with increasing radiation dose. The irradiated polyethylenes, however, are less combustible than the unirradiated polyethylenes, since the initial temperature for the second stage degradation, which probably shows an ignition point, and the residue after the degradation increase with increase of radiation dose. In addition, the differential thermal analysis was also carried out to investigate the mechanism of thermal decomposition of the irradiated polyethylenes.

* 同趣旨のものが "Thermochimica ACTA" で印刷中である.

** 化学研究部 Research Division of Chemical Engineering

1. 緒 言

プラスチック材料は、工場、建設現場などにおいて、ケーブル、シートなどとして広範囲に使用されているが、プラスチックがいったん燃焼すると有害なガスを発生したりして、しばしば重大な災害の発生原因となっている。また、プラスチックは、建設現場の潜函内や高圧酸素治療室など高気圧環境下または酸素過剰雰囲気中のような、火災が発生する危険性が大きい場所においても使用されており、プラスチックの使用に伴う災害の防止について大きな関心が持たれている。

このようなプラスチックの燃焼性を軽減することを目的として、近年難燃性のプラスチックの研究開発が盛んに行なわれており、そのうち目新しいもので、最近工業製品として市場に出回っているものに照射ポリエチレンがある。

電子線などの放射線を照射して架橋させたポリエチレン、いわゆる照射ポリエチレンは、その耐熱性、電気的性質、機械的性質などが改善されることに基づき、最近従来のものにかわって、ケーブル、シート、フィルムなどとして、一般に使用され始めている。このような照射ポリエチレンは、前記のような危険な場所においても使用されようとしているが、その燃焼性に関するデータはあまり見あたらない。したがって、火災等の災害防止の観点から照射ポリエチレンの発火、燃焼等の危険性をあらかじめ把握しておくことは意義のあることと思われる。

この報告は、照射ポリエチレンの燃焼に関する研究の一環として、常圧における照射ポリエチレンの軟化および示差熱重量分析について研究を行なったものである。

通常のポリエチレンの熱天秤を用いた示差熱重量分析についての研究報告¹⁾は数多くあるが、照射ポリエチレンの同様な研究は少ししか行なわれていない。ポリエチレンを電子線やγ線などの放射線で照射したときに生ずる主な効果としては、架橋の生成、不飽和結合の増加、結晶の破壊、酸素存在下における表面酸化などであるが、このような分子構造上の物理的、化学的変化が、軟化や熱分解などに大きな影響を与えるものと考えられる。Wall 等²⁾は、γ線で照射した高密度ポリエチレンと、未照射のポリエチレンとの熱分解の状態を比較し、架橋が熱分解の割合にほとんど影響

を与えないことを結論している。また、Igarashi 等³⁾は、高密度ポリエチレンをγ線で 55Mrad まで照射して、窒素中および空気中で熱重量分析を行なった結果、両雰囲気中とも照射ポリエチレンが未照射のものより分解しやすいことを報告している。しかし、照射ポリエチレンの示差熱分析、燃焼等については言及されていない。

そこで筆者は、電子線により 100Mrad まで照射した低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンについて、Vicat 軟化点測定装置および示差熱重量分析計を用いて、それらの軟化の状態、ならびに空気中および窒素中における分解温度、発火温度、燃焼残渣、活性化エネルギー等を調べ未照射のポリエチレンと照射したポリエチレンの熱安定性の相違について比較検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 試 料

低密度ポリエチレンは、日本ユニカー(株)の DFDJ-5505 (密度0.92, 数平均分子量約10,000と報告されている。)を、高密度ポリエチレンは、日本オレフィン(株)の Sholex 6050 (密度0.96, 数平均分子量10,000と報告されている。)を用いた。いずれの試料も Fig. 1 に示すような鋳型用真空プレスを用いて低密度ポリエチレンは 140°C で約45分間、高密度ポリエチレンは 165°C で約45分間融解し、その後冷水を通して冷却し、厚さ 3mm の板状ポリエチレンとした。

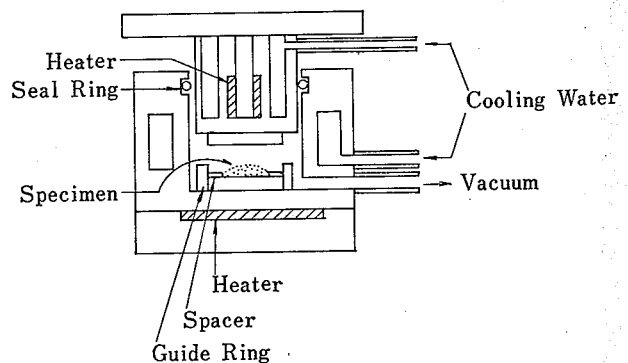


Fig. 1 Molding vacuum press
鋳型用真空プレス

2.2 電 子 線

電子線の照射には、東京都立アイソトープ総合研究

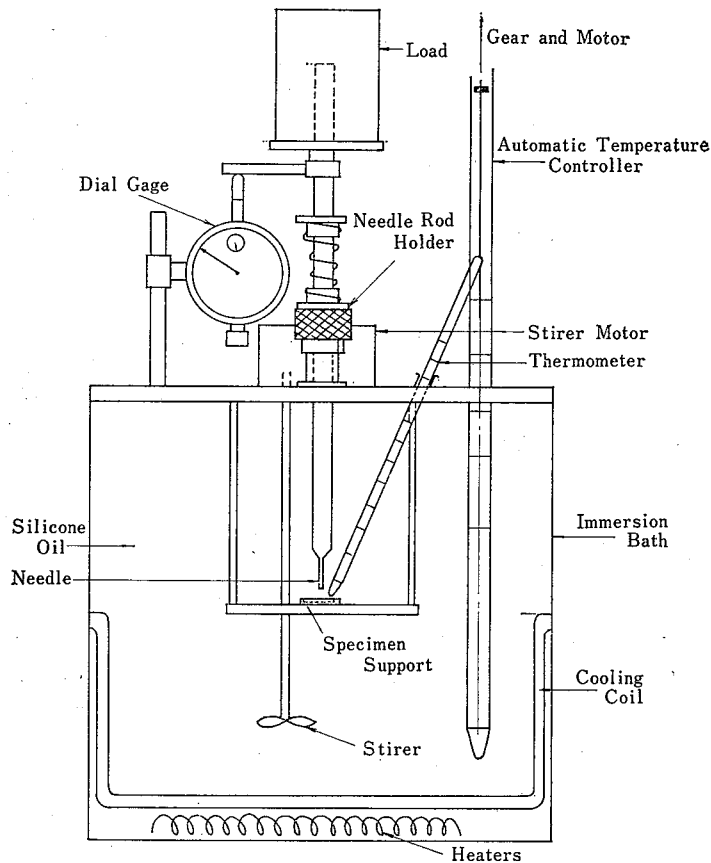


Fig. 2 Apparatus for softening point determination
Vicac 軟化点測定装置

所のヴァン・デ・グラーフ型電子加速器を用いた。照射条件は、電子線電流 $10\mu\text{A}$ 、加速エネルギー、 1.5MeV 、電子線走査幅 $32 \times 3.5\text{cm}$ 、線量率 $1.9 \times 10^4\text{rad/sec}$ であった。

2.3 照射方法

成型されたポリエチレンを幅 2cm 、長さ 6cm ぐらいに切断し、そのまま空气中（室温）で照射した。

2.4 軟化温度の測定

軟化温度の測定にあたっては、Fig. 2 に示すような Vicac 軟化点測定装置⁴⁾を用いた。

Vicat 軟化点とは、プラスチック

クの試料を一定の昇温速度で加熱していったときに、 1mm^2 の平らな円断面積を有する針が約 1kg の荷重により、試料の中に 1mm 侵入する時の温度と定義されている。今回の実験においては、軟化点のみならず針入距離が 0.1mm から 1.0mm までにおけるそれぞれの軟化温度も測定した。

この測定においては、熱溶媒としてシリコンオイルを使用し、温度上昇は自動制御して上昇速度を 50°C/hr とした。加熱の開始は冷却管によりオイルの温度をいったん室温まで下げてから行ない、軟化温度の読み取りはダイヤルゲージで行なった。試料にかかる荷重は、 $1,020\text{g}$ であった。実験は各試料ごとに2回ずつ行ない、それぞれの針入距離における2回の軟化温度の差を 1°C 以内とし、 1°C 以上の誤差が生じた場合にはもう1回測定をしない。軟化温度の決定は、2回の測定値の平均をとって行なった。なお試料の大きさは、幅約 5mm 、長さ約 10mm 、厚さ 3mm のものとし、照射されたものをそのまま用いた。

2.5 示差熱重量分析

示差熱重量分析には、理学電機製の示差熱重量分析計 Thermoplex type 8021 を使用した。

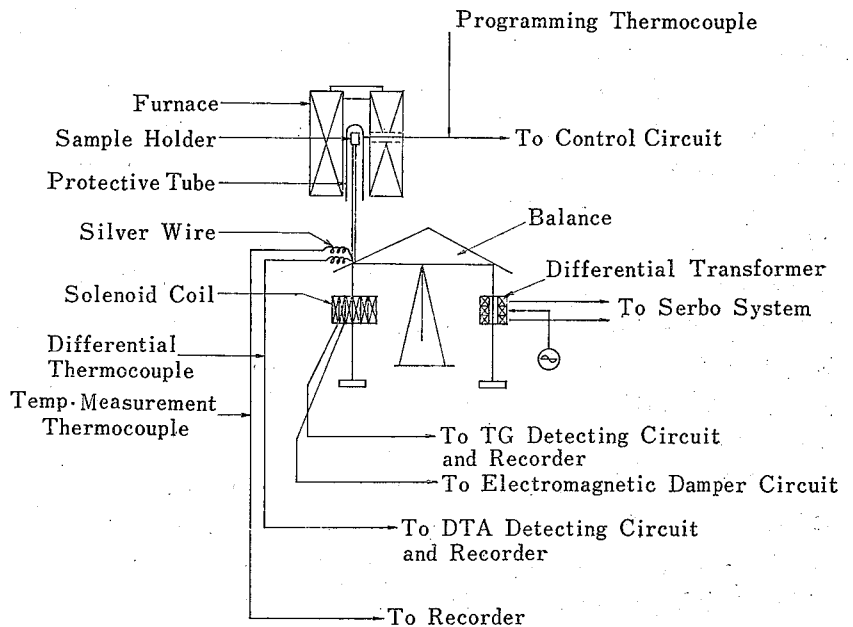


Fig. 3 Block diagram of the Thermobalance
熱天秤のブロックダイアグラム

Fig. 3 にそのブロックダイアグラムを示めた。

この分析計では重量検出と示差熱検出とを同時に行なうことができる。重量検出は化学天秤によって行なっており、重量変化が生じるとこの化学天秤の不均衡状態を差動トランスにより電氣的に検出し、重量検出回路で増幅してパラランシングモータを回転させる。それによりソレノイドコイルへ流す電流を変化させ、ソレノイドコイルに発生する電磁力により天秤を平衡状態に戻すようになっている。したがって、化学天秤を平衡状態に戻すのに必要なソレノイドコイルに流れる電流値を記録すれば、天秤の不均衡の方向およびその大きさを知ることができる。示差熱検出は、試料と同じ条件で加熱される不活性な基準物質と試料との温度をそれぞれ熱電対で検出し、熱電対の起電力の差を直流増幅器により増幅することによって行なっている。

試料および基準物質は、石英ガラス製のセル（内径 6mm、深さ 19mm）の中に入れ、支持棒の上に置く。熱電対は、セル下側の凸部に入れ、それぞれの温度を検出する。また、試料および基準物質の入った 2 個のセルは、ベリリア製のホルダの内部に入れ、保護管（内径 33mm、深さ 290mm）をかぶせるようになっている。この保護管の周囲から電気炉によって加熱を行ない、雰囲気ガスは、この保護管の内部を流通することができるようになっている。

本研究においては、示差熱検出用の熱電対には、白金・白金ロジウムを、また温度検出にはクロメル・アルメルを使用した。また、測定に用いた昇温速度は 5.6°C/min であった。示差熱検出感度は、空気中で 250 μV、窒素中で 100 μV とし、フルスケールを 10 mV とした。重量検出感度は、いずれの場合も 50mg をフルスケールとした。基準物質にはアルミナを使用し、各測定ごとに実験前約 30 分間つぼで灼熱した。試料は板状の照射ポリエチレンをプラスチック用カンナで約 0.2mm の厚さに削り取り、照射の際、空気に触れていた表面の部分を 0.5mm ほど切り落とし、照射中に表面酸化した部分を除いた。その後このポリエチレンフィルムを約 1mm 角に細かく切断し、測定試料とした。未照射のポリエチレンも同様に行なった。これらの試料は、湿気の影響を考え、3 日以上室内に放置した。試料量はできるだけばらつきのないように約 32mg とし、基準物質と混和せずにその上に置いた。また、この実験では、雰囲気流通法を採用し、空気または窒素を、それぞれ 0.7l/min の流量で保護管

の下部から送し、同じく保護管の下部の 2 個所の出口から分解ガスを外部へ放出した。空気および窒素は市販されているボンベ入りのもの（窒素は純度 99.98% 以上）をそのまま用いた。実験は 2 回以上再現性が得られるまで行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 ゲル分率等の測定

熱的な分析に先立って、電子線照射により架橋させたポリエチレンの架橋の状況を調べるため、ゲル分率および数平均架橋度を調べた。

板状の照射ポリエチレンから作られた幅約 3mm、厚さ約 0.2mm の各種のフィルムをステンレスバッグ（150メッシュ）に入れ、これらを酸化防止剤 di-β-naphthyl-*o*-phenylenediamine の 0.1% キシレン溶液（キシレンは 1 回蒸留した。）の中に浸漬し、約 30 時間加熱沸とうさせ照射ポリエチレンの可溶成分を抽出した。その後メタノールで約 30 分間沸とうさせたのち真空乾燥し秤量した。

照射ポリエチレンの重量減少量から Table 1 及び Fig. 4 のとおりゲル分率が求められた。数平均分子あたりの架橋単位の数を表わす数平均架橋度 \bar{r} は、ゾル分率 S から次の 2 式を用いて計算することができる⁵⁾。

$$\bar{r} = \alpha u_1 R$$

および

$$S + \sqrt{S} = \beta/\alpha + 1/\alpha u_1 R$$

ここで α および β は、架橋と主鎖切断に関する定数であり、 β/α はその比率を表わす。また R は照射線量を、 u_1 は高分子の最初の数平均重合度を表わしている。DFDJ-5505 と Sholex 6050 の β/α は、それぞれ 0.37 と 0.57 となったが、このようにして求めた架橋度の値は、同じく Table 1 にあげた。この表から明らかのように、低密度ポリエチレンのほうが高密度ポリエチレンより架橋構造物が生成しやすいことがわかる。また、厚い板状のポリエチレンを空気中で照射した場合とは、真空中など酸素のない状態で照射した場合と比較して、ゲル分率などに大きな差はないと考えられる⁶⁾。Igarashi 等⁷⁾ は、0.027mm の厚さのポリエチレンフィルムを空気中で γ 線照射した場合のゲル分率が 0 になることを認めている。

Table 1 Variation of Crosslinking Index and Softening Points of Irradiated Polyethylenes
照射ポリエチレンのゲル分率, 数平均架橋度及び軟化点の変化

Sample	Radiation dose, Mrad	Gel fraction, %	Crosslinking index	Softening point, °C
DFDJ-5505	Unirradiated	—	—	93.4
	2	0.5	0.6	96.5
	5	41.5	1.0	98.0
	10	58.8	1.5	98.6
	20	75.1	2.7	99.6
	50	83.1	4.9	101.8
	100	90.1	23.3	108.0
Sholex 6050	Unirradiated	—	—	127.7
	2	0.1	0.7	129.3
	5	9.3	0.8	129.8
	10	38.3	1.2	130.1
	20	52.1	1.6	129.9
	50	65.8	2.8	132.4
	100	80.4	14.7	133.2

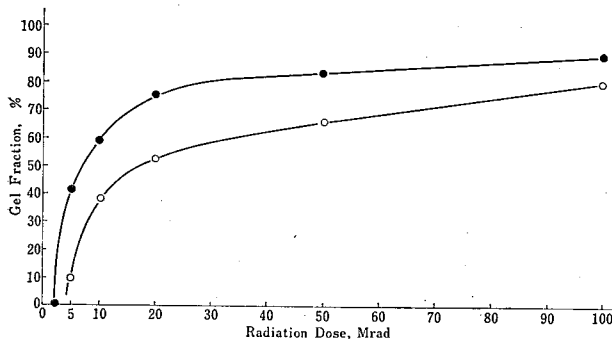


Fig. 4 Variation of gel fraction of polyethylene with radiation dose; (○) high density polyethylene, (●) low density polyethylene 照射ポリエチレンのゲル分率の変化

3.2 軟化温度の測定

照射された低密度ポリエチレンの軟化の状況は, Fig. 5 に示めしてあるが, 照射線量の増加に応じて各針入距離における軟化温度が高密度ポリエチレンのそれに比べてかな上昇しており, 放射線の効果が明白に出ている。殊に 50 Mrad, 100 Mrad のものの温度上昇率が大きい。50 Mrad および 100 Mrad のものの軟化温度の上昇は, 低密度ポリエチレンの無定形領域において三次元網状構造が著しく進んだ結果と考えられる。未照射のポリエチレンと照射されたポリエチレン

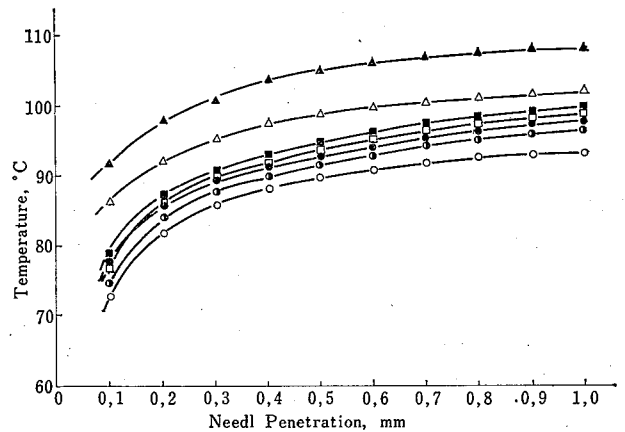


Fig. 5 Softening curves of irradiated low density polyethylenes by Vicat method; (○) unirradiated, (●) at 2 Mrad, (■) at 5 Mrad, (□) at 10 Mrad, (▣) at 20 Mrad, (△) at 50 Mrad, (▲) at 100 Mrad
Vicat 法による照射低密度ポリエチレンの軟化曲線

の各針入距離に対する軟化温度の差は, だいたい一定しており, たとえば, 未照射のものと 100 Mrad のものの温度差は 15~19°C である。

照射された高密度ポリエチレンの場合は, Fig. 6 のようになっており, 低密度ポリエチレンと同様に線量の増加に応じて軟化温度が高くなっているが, その影

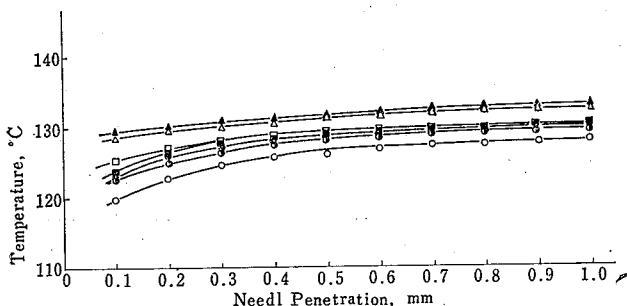


Fig. 6 Softening curves of irradiated high density polyethylenes by Vicat method; (○) unirradiated, (◐) at 2 Mrad, (◑) at 5 Mrad, (◒) at 10 Mrad, (◓) at 20 Mrad, (◔) at 50 Mrad, (◕) at 100 Mrad

Vicat 法による照射高密度ポリエチレンの軟化曲線

響は顕著ではない。針入距離が 0.1mm から 1.0mm までの間において、軟化温度の範囲が 120°C から 130°C ぐらいに限定されている。殊に 50Mrad と 100 Mrad のものにおける針入距離が 0.1mm から 1.0 mm になるまでの温度差は、約 2°C となっており、低密度ポリエチレンの場合における約 16°C に比べて大きな差異が認められる。このことは、照射高密度ポリエチレンにおいては、照射線量が大きくなるにつれてエロンゲーション（延長）が生じにくくなることを意味している。

針入距離が 1.0mm になる時の温度、すなわち軟化点は、Table 1 及び Fig. 7 に示すとおりである。低密度ポリエチレンの場合、未照射のものと 100Mrad のものとの軟化点の差は 14.6°C であるが、一方高密

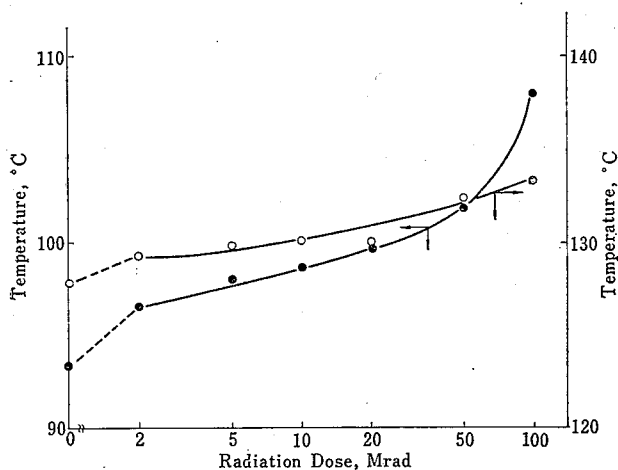


Fig. 7 Variation of Vicat softening points of irradiated polyethylenes, (○) high density polyethylene, (●) low density polyethylene
照射ポリエチレンの軟化点の変化

度ポリエチレンの場合はその差が 5.5°C となり、放射線による効果の差がよく出ている。

軟化温度については、長鎖状の高分子では分子鎖の屈曲性の小さいものほど軟化温度が高く耐熱性が大きいと考えられ、いいかえれば C-C 結合のまわりの内部回転に対する障害が大きいものほど分子鎖は屈曲しにくく軟化温度が高いと考えられている⁸⁾。したがって、照射により三次元構造の生成が進むにつれ、C-C 結合のまわりの内部回転が生じにくくなり軟化温度が高くなる。これが無定形領域の多い低密度ポリエチレンのほうが、結晶化度の大きい高密度ポリエチレンより電子線照射により軟化温度の上昇率が大きくなる理由であろう。

3.3 空気中における熱重量分析 (TG)

照射ポリエチレンの空気中における酸化分解を調べるため、空気流量 0.7l/min の雰囲気中において熱重量分析を行なった。Fig. 8 に照射低密度ポリエチレンと未照射の低密度ポリエチレンを比較した TG 曲線を Fig. 9 に高密度ポリエチレンに対する TG 曲線を示した。空気中においては未照射のポリエチレンも照射されたポリエチレンも三段階にわたって酸化分解が生じており、照射線量が増加するにつれてそれらの分解開始温度、分解終了温度、分解ガス発生量などが変化していることがわかる。これらの TG 曲線からの結果は、Table 2 にまとめられている。

空気中における第一次の分解は、ゆるやかな酸化分解と考えられる。この分解過程において発生するガスの成分を調べるため、320°C で 5 分間分解させたガスをガスクロマトグラフィーにより分析したところ、多量の CO₂ が検出され、また 100Mrad 照射した低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンについて比較してみると、後者のほうが前者より多量の CO₂ が発生していることを確認した。

照射されたポリエチレンの空気中における酸化分解の開始温度は、照射線量が増加するにつれて低温側にずれており、照射ポリエチレンが比較的低温において熱安定性のないことを表わしている。たとえば、100 Mrad 照射したポリエチレンの分解開始温度は、未照射のものに比べ低密度ポリエチレンで 26°C、高密度ポリエチレンで 30°C の低下をみている。その様子は Fig. 10 に示めされている。一方、Fig. 8 および Fig. 9 から明らかなように 220°C から 400°C ぐらいま

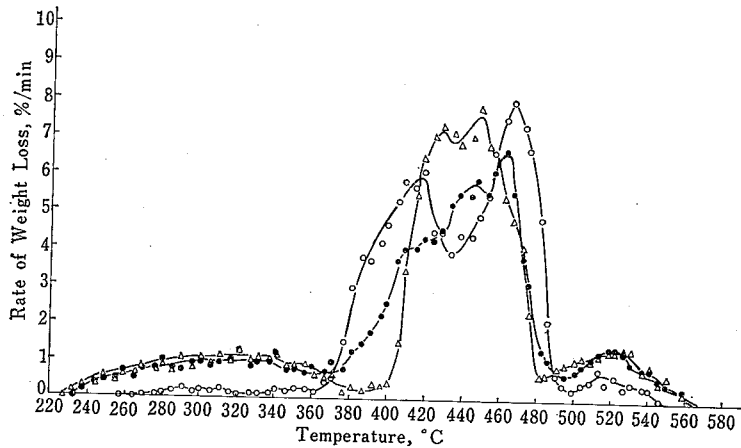


Fig. 8 TG curves of irradiated low density polyethylenes in air ;
 (○) unirradiated, (●) at 20Mrad, (△) at 100 Mrad
 空気中における照射低密度ポリエチレンの TG 曲線

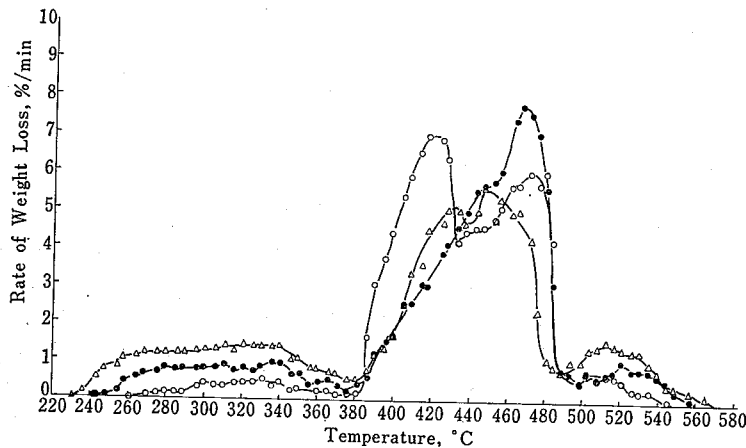


Fig. 9 TG curves of irradiated high density polyethylenes in air ;
 (○) unirradiated, (●) at 20Mrad, (△) at 100 Mrad
 空気中における照射高密度ポリエチレンの TG 曲線

Table 2 Thermogravimetry of irradiated polyethylenes in air
 空気中における照射ポリエチレンの熱重量分析

Sample	Radiation dose, Mrad	Initi. temp. for 1st stage decomp., °C	Initi. temp. for 2nd stage decomp., °C	Termi. temp. for decomp., °C	Weight loss, %		Residue, %
					first stage	third stage	
DFDJ-5505	Unirradiated	254	373	554	2.9	3.9	0
	5	242	375	557	12.9	10.0	0
	10	239	376	559	16.2	12.0	0
	20	232	390	563	19.4	13.2	0
	50	230	400	559	17.6	12.4	0
	100	228	408	561	18.2	13.0	0
Sholex 6050	Unirradiated	261	393	537	5.6	5.0	0
	5	259	388	545	5.2	5.1	0
	10	248	387	552	11.0	8.1	0
	20	242	390	560	14.5	9.9	0
	50	236	397	563	21.9	12.7	0
	100	231	400	567	25.8	15.1	0

(注) 分解温度は、2回または3回実施したTG曲線から読み取り、それらの平均値をとった。

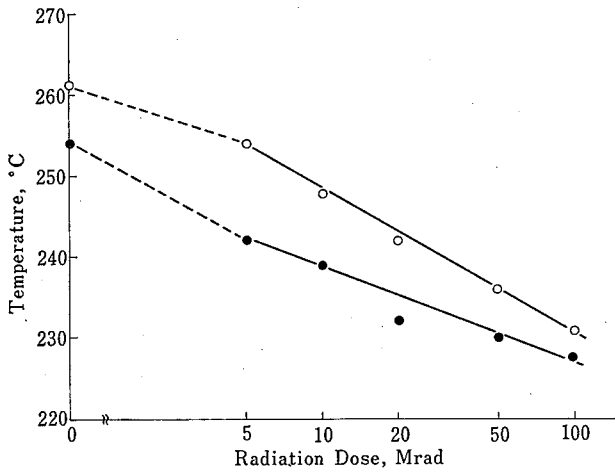


Fig. 10 Initiation temperature for 1st stage degradation of irradiated polyethylenes in air ; (○) high density polyethylene, (●) low density polyethylene
 空気中における照射ポリエチレンの分解開始温度

での第一次分解において発生するガスの量も、線量の増加に応じて増大している。たとえば、100Mradの照射線量のポリエチレンの第一次分解の発生ガス量は未照射のものに比べて、低密度ポリエチレンで約6倍、高密度ポリエチレンで約5倍となっており、燃焼が始まる以前において多量の分解物が発生していることになる。第一次分解における重量減少量の変化の傾向は、

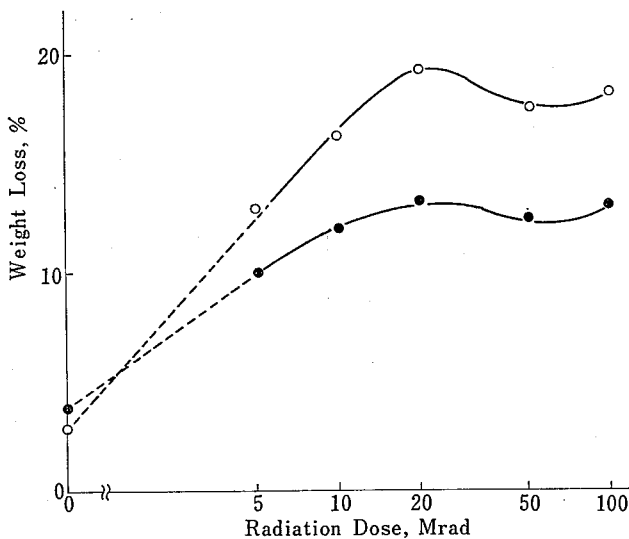


Fig. 11 Variation of weight losses with radiation dose at each stage of degradation for irradiated low density polyethylenes in air ; (○) first stage, (●) third stage
 空気中の照射低密度ポリエチレンの各分解段階における重量減少の変化

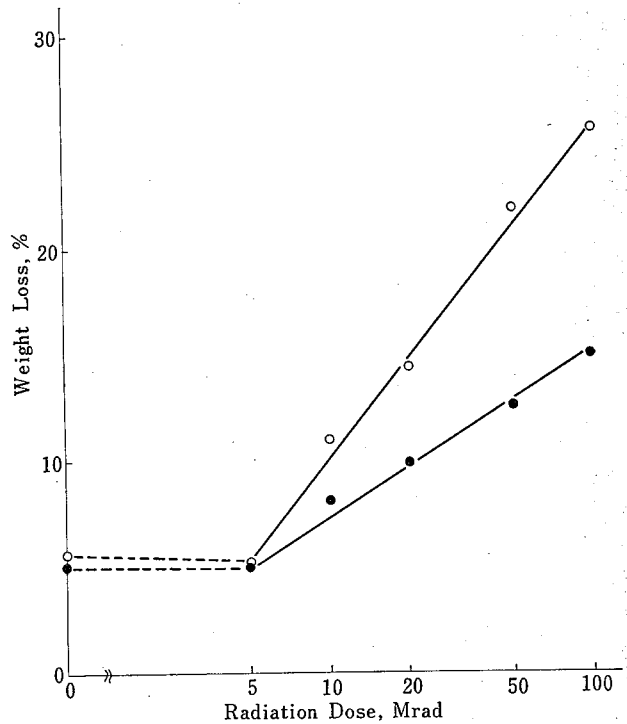


Fig. 12 Variation of weight losses with radiation dose at each stage of degradation for irradiated high density polyethylenes in air ; (○) first stage, (●) third stage
 空気中の照射高密度ポリエチレンの各分解段階における重量減少の変化

Fig. 11 および **Fig. 12** のとおりであるが、照射高密度ポリエチレンの場合は、線量の増加に応じて増大しているのに対して、照射低密度ポリエチレンの場合には、20Mrad 付近で極大値をとる傾向にある。

以上のように初期の段階において照射ポリエチレンが熱分解しやすい理由として、架橋によって生成した三級炭素原子の増加とビニレン不飽和結合の存在によるものと考えられる⁹⁾。照射線量の増加に伴う酸化分解の増加が20Mrad以上照射した低密度ポリエチレンで見られないのは、照射中に側鎖が破壊されていることに起因していると思われる。

第二次の分解が開始する温度は、おそらく発火温度に対応すると思われるが、**Fig. 13** に示すように低密度ポリエチレンの場合には明らかに線量が増加するにつれて高温側にずれており、発火しにくくなっていると思われる。一方、照射高密度ポリエチレンの場合は、反対に20Mradぐらまではかえって未照射のものより低くなる傾向を示し、50Mradぐらい以上の線量になって未照射のものより発火しにくくなっている。

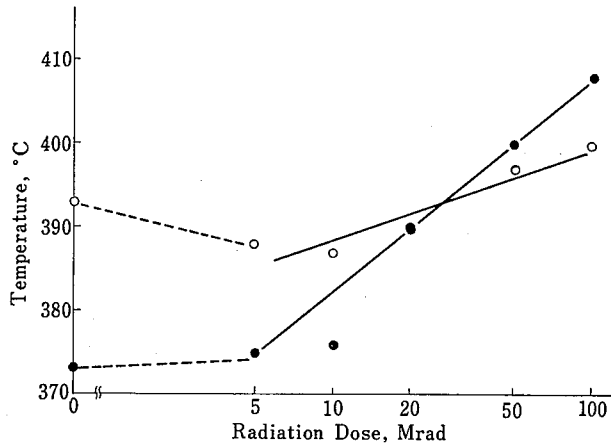


Fig. 13 Initiation temperature for 2nd stage degradation of irradiated polyethylenes in air; (○) high density polyethylene, (●) low density polyethylene
 空气中における照射ポリエチレンの第二次分解開始温度

また、第二次分解の開始温度は、20 Mrad ぐらいまでは高密度ポリエチレンのほうが低密度ポリエチレンより高く、それ以上の線量になると反対に低密度ポリエチレンのほうが高くなって発火しにくくなっていると考えられる。

第二次分解の開始から第三次の分解が始まるまでの温度範囲、すなわち、燃焼の温度範囲は、低密度ポリエチレンで 370~500°C、高密度ポリエチレンで 390~500°C であり、その燃焼の状況は、Fig. 8 と Fig. 9 からわかるように未照射のものと照射されたものとで相異なった様子を示している。すなわち未照射のポリエチレンでは、はっきりと二つのピークを有して、燃焼過程において二つの異なる酸化分解の仕方を表わしているのに対して、20 Mrad のものではピークの形が崩れており、100 Mrad のものになると一つのゆるやかなピークになっていて定常的な燃焼形態を表わしている。一方、発火温度から 380~430°C ぐらいまでの初期の燃焼範囲において、未照射のポリエチレンが照射されたポリエチレンより重量減少率が大きく、いいかえれば未照射のポリエチレンのほうがより激しく燃焼することが推定できる。

第二次分解が終了する温度は、窒素中での熱分解が終了する温度、500°C にほぼ等しくなっており、空气中で照射ポリエチレンを熱分解させたときには、500°C 以上になってもなお酸化分解を起こす燃焼残渣がある。この残渣が分解する第三次分解温度は、いずれの場合も 480~500°C であり、また第三次分解の終了温度は、

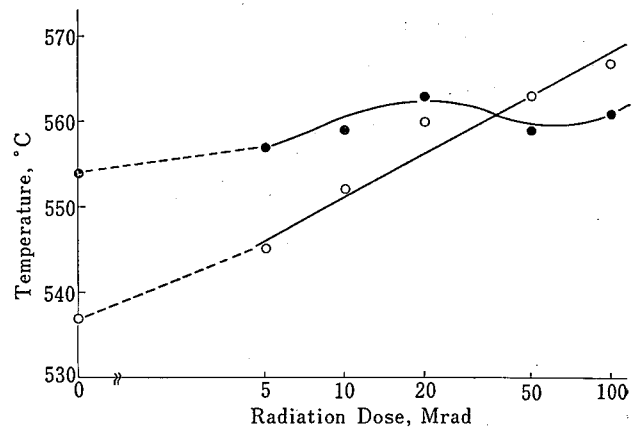


Fig. 14 Termination temperature for degradation of irradiated polyethylenes in air; (○) high density polyethylene, (●) low density polyethylene
 空气中における照射ポリエチレンの分解終了温度

この残渣の量にも関連して、低密度ポリエチレンの 50 Mrad と 100 Mrad のものは別とすると、Fig. 14 のとおり照射線量の増加に応じて分解終了温度が高くなっており、炭化状になったものが 550~570°C 付近までくすぶって分解していることになる。第二次分解後の残渣の量は、Table 2, Fig. 11, Fig. 12 からわかるように照射線量が多いポリエチレンほど多くなる傾向を示しており、第三次の分解における分解ガスが多くなっている。第三次の分解は燃焼ではなくて多分炭状の炭化物が徐々に酸化分解しているものと思われる。燃焼終了後の残渣の量が多いことは、燃焼の継続が困難なことを意味しており、いいかえれば、自己消炎性をもっていると考えてよい。したがって、照射ポリエチレンについて、高密度ポリエチレンの場合は、線量が多いほど、また低密度ポリエチレンでは 20 Mrad 以上で大きな自己消炎性をもっていることになる。

以上の空气中における TG の結果からいえることは、第一次の分解においては、いずれの照射ポリエチレンも未照射のものより分解しやすいが、発火燃焼の面からは高密度ポリエチレンの場合には 50 Mrad ぐらい以上の照射線量のもので大きな難燃性の傾向を示し、また低密度ポリエチレンの場合には 20 Mrad ぐらい以上照射したものがより難燃化されることが期待される。

3.4 空気中における示差熱分析 (DTA)

空気中における照射ポリエチレンの熱酸化分解の DTA 曲線は、Fig. 15 および Fig. 16 にあげてある。TG 曲線の 3 段階の分解に応じて三個所に発熱ピークがある。すなわち、第 1 の発熱は分解する直前の酸化によるもの、第 2 の発熱は多分発火によるもの第 3 の発熱は燃焼残渣の酸化分解によるものであると考えられる。

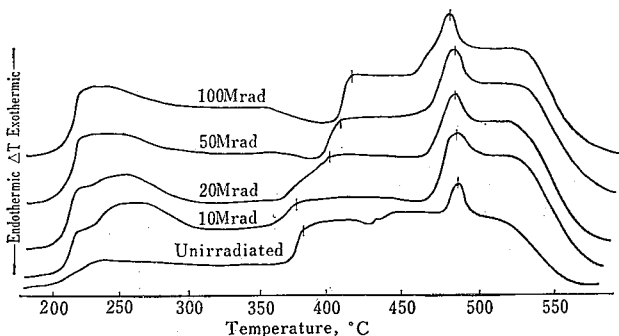


Fig. 15 DTA curves of irradiated low density polyethylenes in air.
空気中における照射低密度ポリエチレンの DTA 曲線

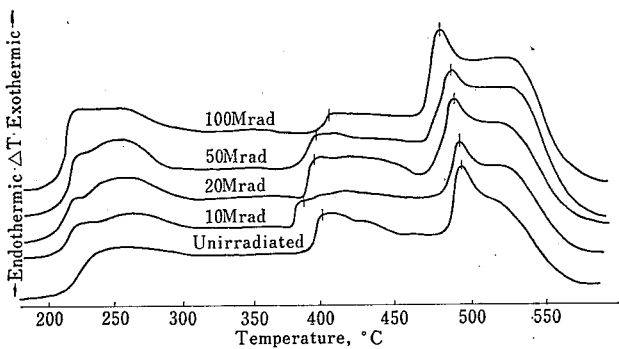


Fig. 16 DTA curves of irradiated high density polyethylenes in air.
空気中における照射高密度ポリエチレンの DTA 曲線

これらの発熱曲線の傾向としては、第 1 番目の発熱ピークは照射線量の増加につれて低温側にずれており、第 2 番目の発熱ピークは反対に高温側に、また第 3 番目の発熱ピークは低温側にずれている。これらのことは TG の結果に一致している。

3.5 窒素中における TG

低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンについて、未照射のもの、照射線量が 20Mrad および 100Mrad のものの単位時間あたりの重量減少率 (%) と温度との関係を Fig. 17 と Fig. 18 に示めされている。これらからの図から明らかなように、いずれの分解も第 1 段階で完了しており、低密度ポリエチレンの場合は、分解開始温度が Table 3 のとおり未照射のもので 396°C、20Mrad のもので 390°C、100Mrad のもので 385°C と線量の増加につれて低温側にずれている。また、465°C ぐらいまでは、一定温度における重量減少率も線量の大きいものほど高くなっており、照射ポリエチレンが窒素中では未照射ポリエチレンより分解しやすいことを意味している。475°C 付近で重量減少率はいずれの試料でも最大となっており、未照

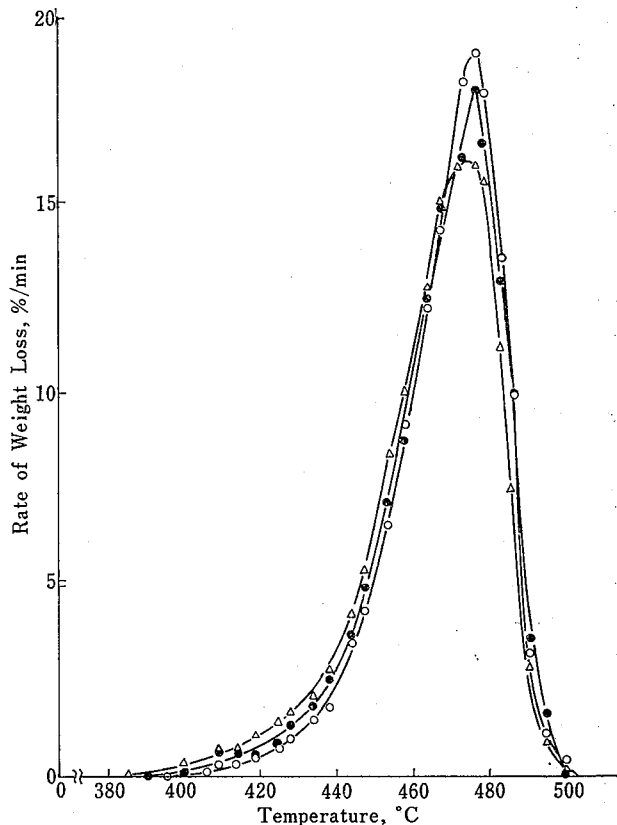


Fig. 17 TG curves of irradiated low density polyethylenes in a nitrogen atmosphere: (○) unirradiated; (●) at 20 Mrad; (△) at 100 Mrad.
窒素中における照射低密度ポリエチレンの TG 曲線

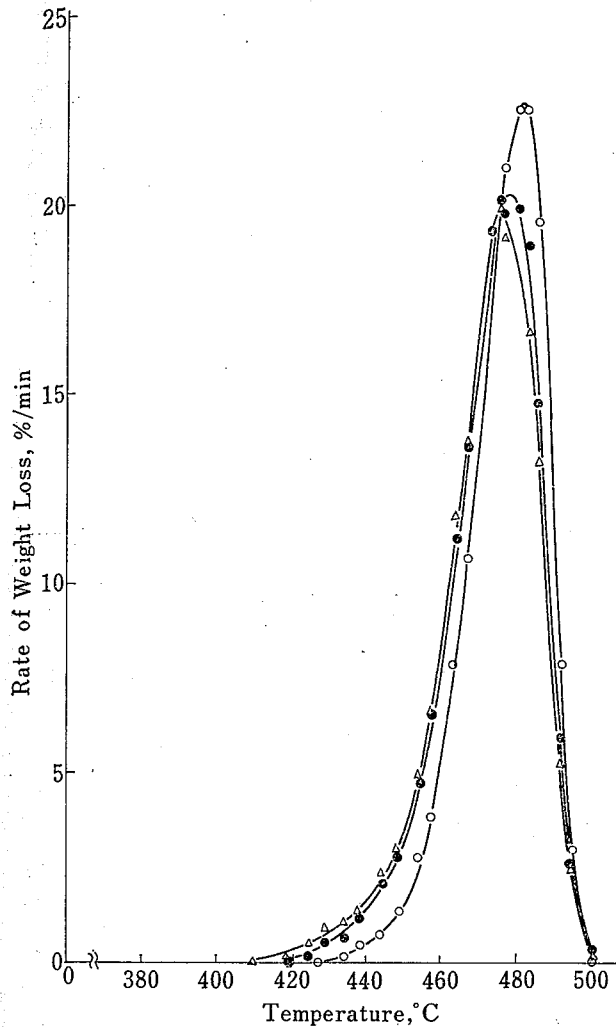


Fig. 18 TG curves of irradiated high density polyethylenes in a nitrogen atmosphere : (○) unirradiated ; (●) at 20 Mrad ; (△) at 100 Mrad.
窒素中における照射高密度ポリエチレンのTG 曲線

射のもので 18.7%/min, 20Mrad のもので 18.0%/min, 100Mrad のもので 16.0%/min となっている。

高密度ポリエチレンの場合も同様なことが認められ、分解開始温度がそれぞれ 428°C, 419°C, 410°C と低温側に移行しているが、低密度ポリエチレンよりはるかに分解しにくいことがいえる。一定温度における重量減少率の傾向は、低密度ポリエチレンの場合とほぼ同じであるが、最大の重量減少率およびその時の温度はいずれも高くなっており、未照射のもので 22.5%/min, 480°C, 20Mrad のもので 20.1%/min, 477°C, 100Mrad のもので 19.8%/min, 475°C となっている。しかし、いずれの場合も分解の終了温度は約 500°C となっている。このような結果から照射されたポリエチレンは、分解開始温度が未照射のポリエチレンに比べて低いこと、重量減少率が大きいことおよび最大の重量減少率を示す温度が低いことから未照射のものより窒素中では分解しやすいことがわかる。

本研究の熱分解に使用したポリエチレンの試料は、照射中に空気に触れていた表面を切り取ったものであるから、照射により生成したカルボニル基などの影響は少ないものと思われるが、ポリエチレンを真空中で照射した場合にでもカルボニル基が生成していることは、Schmacher¹⁰⁾ によって報告されている。窒素中における熱分解に際しては、架橋および主鎖切断によって生成した三級炭素原子およびビニレン不飽和結合の増加、ならびにポリエチレンに溶存していた酸素により生成したカルボニル基または過酸化物の存在により、照射ポリエチレンが未照射のポリエチレンより分解しやすくなるものと考えられる。

3.6 窒素中における熱分解の活性化エネルギーの測定

窒素中における熱分解の活性化エネルギーは、TG 曲線から Freeman と Carroll の式¹¹⁾ を用いて計算した。

Table 3 Thermogravimetry of Irradiated Polyethylenes in Nitrogen Atmosphere
窒素中における照射ポリエチレンの熱重量分析

Sample	Radiation dose, Mrad	Decomp. temp., °C	Activation energy, kcal/mole	Residue, %
DFDJ-5505	Unirradiated	396~496	84	<2
	20	390~494	69	//
	100	385~500	64	//
Sholex 6050	Unirradiated	427~499	125	//
	20	420~497	96	//
	100	410~496	88	//

彼らは Arrhenius の式、 $k = Ze^{-E/RT}$ (k : 反応速度定数, Z : 頻度因子, E : 活性化エネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度) およびある反応物質 A の消失割合を表わす式、 $-dX/dT = kX^x$ (X : 反応物質 A の量, x : 反応次数) から

$\Delta \log(dw/dt) / \Delta \log W_r = x - E/2.3R \times \Delta(1/T) / \Delta \log W_r$ を導き出した。ここに dw/dt は重量変化率, W_r は温度 T における反応物質の重量を表わしている。

この式から $\Delta(1/T) / \Delta \log W_r$ に対して $\Delta \log(dw/dt) / \Delta \log W_r$ をプロットして直線が得られれば, 切片が反応次数 x を示めし, その勾配 $-E/2.3R$ から活性化エネルギー E が求められる。

この計算にあたって試料の重量変化率は, TG 曲線の一点から左右に 2 分の間隔のある位置をとり, その位置から垂直に TG 曲線に線を引き, 1 分あたりの重量減少量を求めた。このようにしてプロットして得た照射ポリエチレンに対する直線は, Fig. 19 及び Fig. 20 のようになり, 反応次数はいずれの場合も約 1 である。これらの Freeman のプロットから求めた活性化エネルギーの値は, Table 3 に示した。

窒素中における熱分解の活性化エネルギーの値は, 低密度ポリエチレンも高密度ポリエチレンも照射線量の増加に応じて減少する傾向にあり, この結果からも照

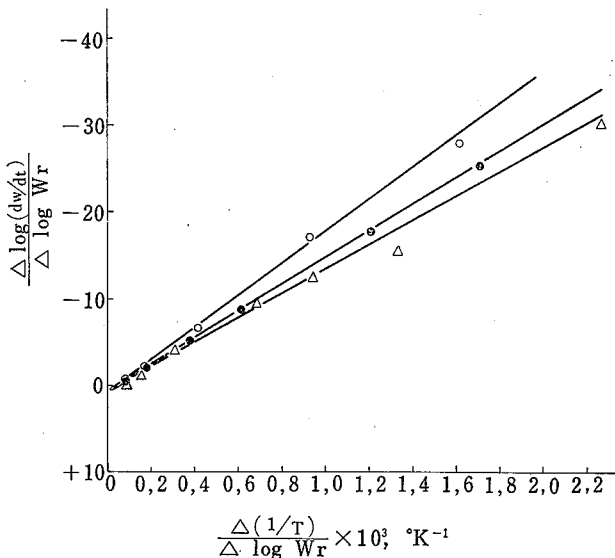


Fig. 19 Freeman's plots for thermal decomposition of irradiated low density polyethylenes in nitrogen; (○) unirradiated, (●) at 20 Mrad, (△) at 100 Mrad.

窒素中における照射低密度ポリエチレンのフリーマンプロット

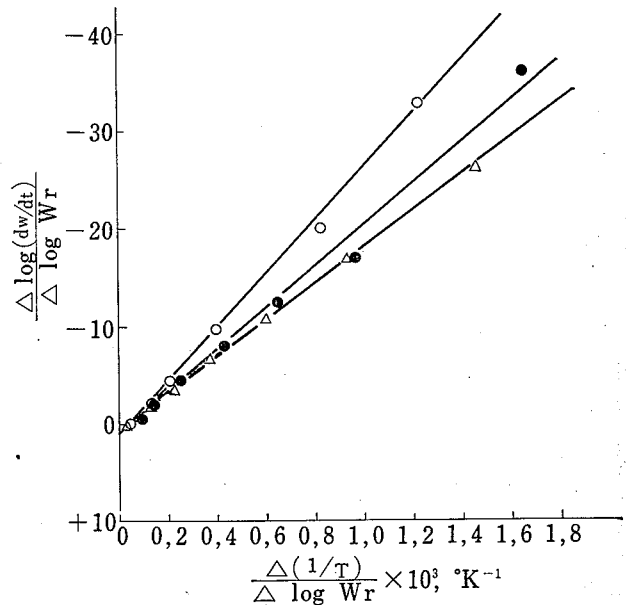


Fig. 20 Freeman's plots for thermal decomposition of irradiated high density polyethylenes in nitrogen; (○) unirradiated, (●) at 20 Mrad, (△) at 100 Mrad.

窒素中における照射高密度ポリエチレンのフリーマンプロット

射ポリエチレンは窒素中で分解しやすいことがいえる。また, 照射低密度ポリエチレンと照射高密度ポリエチレンとを比べると前者のほうがかなり後者より分解しやすいことがわかる。

未照射の高密度ポリエチレンの活性化エネルギーの値, 125 kcal/mole は, Igarashi ら¹²⁾が低圧法によってつくられたポリエチレン (Hizex 7000) について同じ手法で求めた値, 73.6 kcal/mole に比べて相当大きなものになっている。この原因は, 試料セルの形状, 昇温速度などの相異に基づいており, 活性化エネルギーの値は, これらの要因によって大きく支配されることが考えられる。

3.7 窒素中における DTA

Fig. 21 および Fig. 22 は, 窒素中における TG 曲線を同時に得られた照射低密度ポリエチレンと照射高密度ポリエチレンの未照射のものと比較した DTA 曲線を示めしている。すべてのポリエチレンの DTA 曲線は発熱ピークと吸熱ピークからなっているが, 照射されたポリエチレンについては, 線量が増加するにつれて発熱の初まる温度が高温側にずれていることおよび発熱ピーク面積に比例すると考えられる発熱エネル

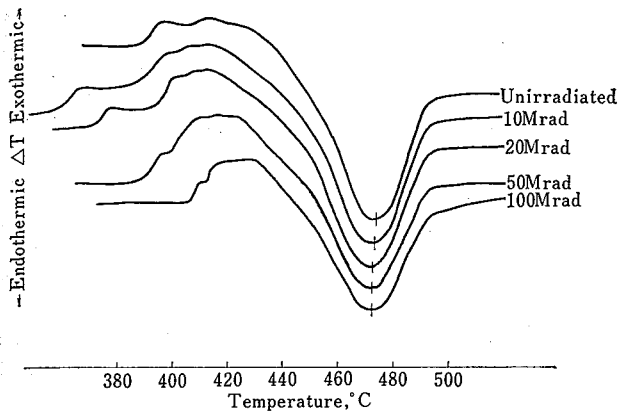


Fig. 21 Thermograms of irradiated low density polyethylenes in nitrogen
窒素中における照射低密度ポリエチレンの D T A 曲線

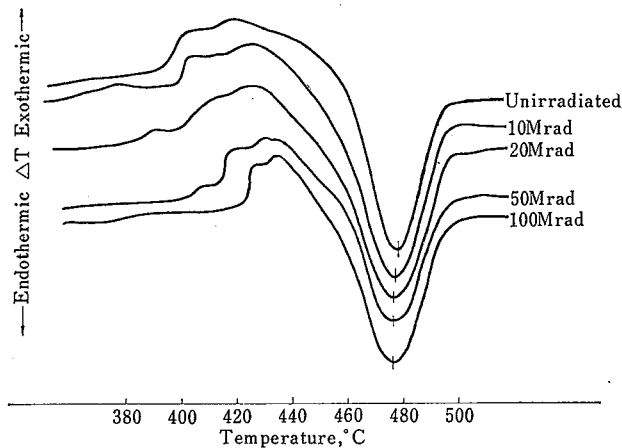


Fig. 22 Thermograms of irradiated high density polyethylenes in nitrogen
窒素中における照射高密度ポリエチレンの D T A 曲線

ギが小さくなっていることが注目される。熱分解の直前に発熱が生じる理由は、分解の前に分子の再配列が起きるためであると考えられる。したがって、照射ポリエチレンの架橋度が増加するにつれ、すなわち三次元網状構造が進むにつれ分子の再配列が困難になり、その結果、発熱エネルギーと照射線量の増加に応じて減少していくものと考えられる。

D T A 曲線の発熱ピークの温度から分解が始まるとすれば、照射線量が増加するにつれて分解開始温度が高くなるはずである。しかし、前記したように、T G 曲線から求められた分解開始温度は、照射線量の増加に応じて低くなっている。すなわち、D T A 曲線の発熱ピークにおける温度において、T G 曲線上ではすでに重量減少が認められる。たとえば 100Mrad

照射した低密度ポリエチレンでは、発熱ピーク温度で約 5% が分解しており、同じく高密度ポリエチレンでは約 2% の重量減少が生じている。この原因は、32 mg といった比較的多量の試料量を D T A に使用したため、初期のゆるやかな分解において吸熱ピークが検出できなかったことによるものと思われる。

D T A 曲線の吸熱ピークの温度は、T G 曲線における最大の重量減少を示めず温度に対応しており、また吸熱ピークが照射線量の増加に応じて低温側にずれているが、これらの結果は T G の結果と一臨している。

4. 結 語

照射ポリエチレンの熱安定性を調べるため、軟化温度の測定と示差熱重量分析を行なったが、その結果をまとめてみると次のとおりである。

- (1) 照射ポリエチレンは、照射線量の増加とともに軟化しにくくなるが、照射低密度ポリエチレンの方が照射高密度ポリエチレンより軟化温度の上昇率が大きく、たとえば軟化点についてみると、100Mrad 照射した低密度ポリエチレンの軟化点の上昇は、未照射のものに比べて 14.6 °C、一方、高密度ポリエチのそれは 5.5°C となっている。
- (2) 未照射のポリエチレンおよび照射されたポリエチレンともに空気中では三段階で熱酸化分解を起こすが、窒素中では 1 段階で分解を終了する。
- (3) 空気中および窒素中とも照射ポリエチレンの分解開始温度は、照射線量の増加とともに低くなり、また空気中における第一次分解の分解ガスの発生量も未照射のものよりはるかに多くなっている。
- (4) 発火点と推定される空気中における第二次の分解開始温度は低密度ポリエチレンの場合は数量の増加に応じて高くなる傾向に入る。
- (5) 未照射のポリエチレンの燃焼（第二次分解）は、二つの異なった酸化分解過程によって進行しているのに対して、100Mrad ほど照射したポリエチレンは、一定の酸化過程によって分解する傾向にある。
- (6) 第二次分解の終了後の残渣は、照射ポリエチレンのほうがはるかに多くなっており、照射ポ

リエチレンが難燃化されていると考えられる。

これからの結果からみて、照射ポリエチレンは、軟化および燃焼性の点からはより安全なものになっていると考えられるが、230~240°C といった比較的低温において分解が始まっていることからみて熱劣化が生じやすく、また多量の分解ガスが発生することから熱的に不安定な面も持っている。しかし、現段階においては、発火温度の正確な測定、第一次分解の発生ガスの分析、発火燃焼エネルギーの測定、燃焼残渣の分析等燃焼機構に関連して幾多の問題が残っており、また酸素過剰雰囲気中もしくは高気圧下における熱分解についても未知であるので、これらの問題について今後の研究を進めていく必要がある。

(謝辞)

本研究にあたってポリエチレンの電子線照射を引き受けてくださった東京都立アイソトープ総合研究所の方々、ポリエチレンの試料を提供してくださった日本オレフィン(株)および日本ユニカー(株)ならびに本研究について終始ご支援くださった当研究所員の各位殊に燃焼研究グループの方々に謝意を表します。

参 考 文 献

1) たとえば H.H. Jellinek, J. Polymer Sci., 4,

- 13 (1949),
D.A. Anderson and E.S. Freeman, J. Polymer Sci., 54, 253 (1961),
S. Igarashi and H. Kambe, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 176 (1964)
- 2) L.A. Wall, S.L. Madorsky, D.W. Brown, S. Straus and R. Simha, J. Am. Chem. Soc., 76, 3430 (1954)
 - 3) S. Igarashi, I. Mita and H. Kambe, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1455 (1964)
 - 4) ASTM Designation ; D 1525-65 T, Tentative Method of Test for Vicat Softening Point of Plastics
 - 5) A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, London, 1960, pp. 137, 172
 - 6) P. Alexander and D. Toms, J. Polymer Sci., 22, 343 (1956)
 - 7) S. Igarashi, I. Mita and H. Kambe, *ibid*
 - 8) 神戸博太郎 : 高分子, 17, 650 (1968)
 - 9) R.M. Black and A. Charlesby, Int. J. Radiation and Isotopes, 7, 134 (1959)
 - 10) K. Schmacher, Koll. Zeits., 157(1), 16 (1958)
 - 11) E.S. Freeman and B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394 (1958)
 - 12) S. Igarashi and H. Kambe, *ibid*

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-20-3

昭和 47 年 2 月 10 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 108

UDC 662.612 : 678.742

照射ポリエチレンの燃焼性に関する研究 (第1報)

森 崎 繁

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-20-3, 1 (1972)

照射低密度ポリエチレンの軟化温度は、照射線量の増加にともない照射高密度ポリエチレンのそれよりはるかに増加した。熱重量分析の結果からは、照射ポリエチレンは、空気中においては三段階で分解するが、窒素中では一段階で分解を終了する。これらの照射ポリエチレンは、活性化エネルギーの計算からも認められるように、窒素中では容易に分解し、また空気中においては、比較的低温において分解を開始する。しかしながら、照射ポリエチレンは、未照射のポリエチレンより難燃性になっている。なぜならば、発火温度と考えられる空気中における第二次の分解開始温度および第二次分解終了後の残渣が、照射線量の増加につれて増大するからである。加うるに、照射ポリエチレンの熱分解の機構を調べるため、示差熱分析もあわせて実施した。

(図22, 表3, 参12)



UDC 662.612 : 678.742

Some Studies on Combustion of Irradiated Polyethylenes

S. MORISAKI

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety

RIIS-RR-20-3 (1972)

The softening temperatures for the irradiated low density polyethylenes much more increased with increase of radiation dose than those for the irradiated high density polyethylenes. From the results of thermogravimetry, the irradiated polyethylenes decompose in three stages in air but in one stage in a nitrogen atmosphere. Those irradiated polyethylenes decompose easily in nitrogen as it has also been shown by the calculation for activation energies, and begin to decompose at relatively low temperature in air with increasing radiation dose. The irradiated polyethylenes, however, are less combustible than the unirradiated polyethylenes, since the initiation temperature for the second stage degradation, which probably shows an ignition point, and the residue after the degradation increase with increase of radiation dose. In addition, the differential thermal analysis was also carried out to investigate the mechanism of thermal decomposition for the irradiated polyethylenes.

(22 Figures, 3 Tables, 12 References)

