

AUG. 1975

RIIS-RR-24-2

UDC 662.613:678.742

# 産業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF  
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RR-24-2

電子線照射ポリエチレンの燃焼性

に関する研究

(第2報)

—熱(酸化)分解ガスクロマトグラフィー—

森 崎 繁

労働省産業安全研究所

MINISTRY OF LABOUR

THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

# 電子線照射ポリエチレンの燃焼性 に関する研究 (第2報)\*

—熱(酸化)分解ガスクロマトグラフィー—

森 崎 繁\*\*

by S. MORISAKI

Oxidative thermal degradation products of polyethylenes at various temperatures crosslinked with electron beams have been analyzed with gas chromatography and mass spectrometry techniques. Carbon monoxide and carbon dioxide are determined at a temperature range of 200–340°C, and the activation energies of the unirradiated and the irradiated polyethylene (at 100 Mrad) are 13.5 and 11.4 Kcal/mole, respectively. C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> hydrocarbons produced in air and in nitrogen are determined at temperatures from 400 to 540°C for the polyethylenes. The irradiated polyethylene produces less hydrocarbons in air than the unirradiated polyethylene, contrary to the fact that the crosslinked polymer evolves more hydrocarbons than the unirradiated polymer in a nitrogen atmosphere. Aldehydes and ketones are observed in the volatile oxidative degradation products, and these carbonyl compounds increase quantitatively with increase of temperature up to about 460°C. It is concluded that irradiated polyethylene is thermally more unstable in the absence of oxygen and more easily oxidable at low degradation temperatures in air than unirradiated polyethylene. Irradiated polyethylene, however, is more heat-stable than unirradiated polyethylene from the standpoint of the ignition process.

\* *Thermochimica Acta*, 9 (1974) 157 にすでに報告されたものをまとめたものである。

\*\* 化学研究部 Research Division of Chemical Engineering

## 1. 緒 言

前報<sup>(1)</sup>において、電子線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。示差熱重量分析の結果、照射ポリエチレンおよび未照射ポリエチレンとも空気中においては、三段階で酸化分解が生じることが明らかとなった。これを燃焼危険性の面からみれば、照射ポリエチレンは、燃焼残渣が多く、また発火温度も上がり燃焼が抑制されると考えられる。一方電子線を照射したポリエチレンは空気中においては、未照射のものとは比べ、分解開始温度が下がるとともに、分解ガスの発生量が多くなることが判明したので、照射ポリエチレンの分解時には中毒等の危険性が增大するものと推測された。

本報においては、前報の結果を確認するため電子線照射ポリエチレンが酸化分解または燃焼した際にどのような種類の危険性ガスを発生するかを定量的に調べた。電子線照射ポリエチレンにかぎらず、一般に高分子が低温度領域において酸化分解した際に発生するガスおよび燃焼した際に発生するガスを同定、定量することは、高分子を使用した材料の発火、燃焼、中毒等の危険性を判断する上で主要な要素となるものである。

通常のポリエチレンの窒素中または真空中における熱分解ガスクロマトグラフィーまたはマススペクトロメトリーは、比較的数量多く報告されているが、空気中における熱分解による生成物の同定、定量については、あまり報告されていない。また放射線を照射したポリエチレンの酸化分解ガスの分析報告はみあたらない。

M. Chaigneau 等は<sup>(2)</sup>、酸素存在下において、300°C と 500°C においてポリエチレンを分解し、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> のほか、アルカン族、アルケン族、芳香族および環状炭化水素を確認している。75~200°C においてポリエチレンを酸化分解させ、15種の脂肪族炭化水素と9種の酸化された有機化合物を同定したという報告があり<sup>(3)</sup>、また棒状に成型したポリエチレンを燃焼させ、燃焼温度 450°C の個所において CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O のほか、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> までの炭化水素が同定、定量されている<sup>(4)</sup>。高圧法および低圧法のポリエチレンを 150°C で酸素吸収を行なわせ、発生する揮発性生成物を分析し、酸、ペルオキシド化合物、およびアルデヒド類の有機

酸化化合物も検出されている<sup>(5)</sup>。

この報告では、前報と同じ方法で電子線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を試料として、空気中において 200~340°C の酸化分解の温度範囲で加熱し、発生する一酸化炭素および二酸化炭素をガスクロマトグラフで定量するとともに、CO および CO<sub>2</sub> を生成するのに必要な活性化エネルギーを求めた。次に同試料について、400~500°C の燃焼温度範囲において発生する炭化水素および酸化された有機化合物をガスクロマトグラフおよび質量分析計により、同定、定量した。なお、窒素中における熱分解を 460~540°C の温度で行ない、ガスクロマトグラフで調べることにより、ポリエチレンからの炭化水素の発生に与える酸素の影響についても調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 試 料

実験に使用した低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンは、前報で報告したものと同一ものを使用し、電子線の照射方法も前報の場合と変わっていない。実験に用いた試料は、厚さ約 0.2mm のプレート状フィルムを内径 1.3mm のポンチで打ち抜いたものであり、重量は、約 0.35mg のものと約 0.39mg の二種類とした。

### 2.2 熱分解装置

熱分解装置は、島津製 PYR-IA 型を使用した。この装置は、分解部、流路操作部、電力制御部および温度検出部から成り立っているが、分解部の温度制御は、熱電対型の連続比例制御式自動温度調節器 Thermalcon : 三陽理化学器械製) を付加することによって行ない、温度検出は、クロメル・アルメルを使用してパイロメータによって読み取った。測定の温度誤差は、400°C において約 ±1°C である。

分解部は、電気炉、分解管および操作棒から成っており、Fig. 1 にその略図を示す。分解管は内径 6mm、長さ 170mm の石英ガラス製で、分解管前後の空間を含めて全容積は、約 6ml である。操作棒は、その先端にステンレス鋼線を使用し、またストップがついているため常に同一位置に試料を捜入できるようになっている。なお、分解管をある温度(400°C 前後)

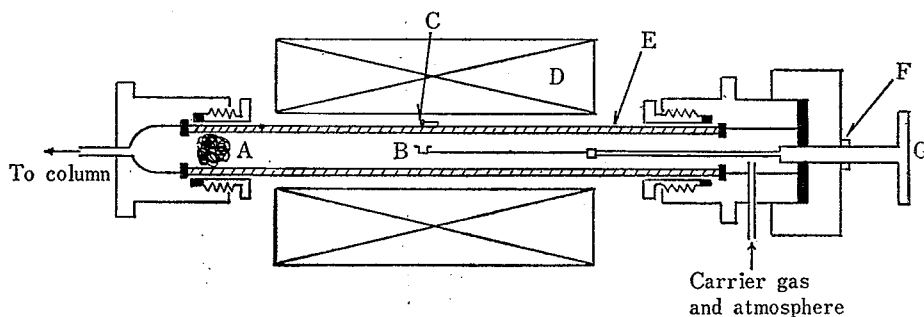


Fig.1 Degradation system. A=Glass wool; B=sample cell; C=thermocouple; D=furnace; E=quartz tube; F=stopper; G=sample rod. 分解管

に保ったのち、操作棒を挿入すると、分解管の表面温度が約 $5^{\circ}\text{C}$ 低下するが、約10秒で所定の温度に達する。

試料セルは、内径2mm、深1mmのアルミニウム製のカップで、1回の実験ごとに新しいカップと取り換えた。

分解管の流路系統は、切換コックにより、分解管内にキャリアガスを流せるほか、空気、窒素等の雰囲気ガスも静的に充填できるようになっている。各連続パイプ、コックおよびフィルタは、分解生成物の凝縮

をさけるため、約 $150^{\circ}\text{C}$ に保温した。

### 2.3 ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフは、島津製GC-5 A型(デュアル方式)を用い、熱分解装置と連結して用いた。CO、CO<sub>2</sub>および炭化水素等の分析は、別々に行なった。

Table 1 および 2 にそれらの分析条件を示す。

Table 1 Analytical conditions of gas chromatography for the determination of CO and CO<sub>2</sub>

CO 及び CO<sub>2</sub> 測定のためのガスクロマトグラフ及び熱分解装置の分析条件

|                      |                                                                                                   |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Apparatus            | Shimadzu gas chromatograph GC-5 A<br>Shimadzu Pyrolyzer PYR 1 A                                   |
| Detector             | TCD                                                                                               |
| Column               | Stainless steel, 2m×3 mm i. d.<br>CO: Molecular Sieve 5 A<br>CO <sub>2</sub> : Activated charcoal |
| Temp. of detector    | 80°C                                                                                              |
| Temp. of column oven | 50°C                                                                                              |
| Carrier              | He, 50 ml/min                                                                                     |
| Pyrolysis temp.      | 200~340°C                                                                                         |
| Pyrolysis time       | 20 mins.                                                                                          |
| Atmosphere           | Dried air                                                                                         |
| Quantity of sample   | ~0.35 mg                                                                                          |

Table 2 Analytical conditions of gas chromatography for the determination of hydrocarbons

炭化水素等測定のためのガスクロマトグラフ及び熱分解装置の分析条件

|                      |                                                                 |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Apparatus            | Shimadzu gas chromatograph GC-5 A<br>Shimadzu pyrolyzer PYR 1 A |
| Detector             | FID                                                             |
| Column               | Stainless steel, 2m×3 mm i. d.<br>Porapak Q 50/80               |
| Temp. of column oven | 40~240°C, 11°C/min                                              |
| Carrier              | N <sub>2</sub> , 40 ml/min                                      |
| H <sub>2</sub>       | 50 ml/min                                                       |
| Air                  | 1 l/min                                                         |
| Pyrolysis temp.      | 400~500°C (in air)<br>460~540°C (in N <sub>2</sub> )            |
| Pyrolysis time       | 30 sec.                                                         |
| Atmosphere           | Dried air or N <sub>2</sub>                                     |
| Quantity of sample   | ~0.39 mg                                                        |

### 2.4 GC-MS 同時分析 (ガスクロ-質量分析)

ポリエチレンを空气中で酸化分解した際に発生する有機化合物を同定するため、島津製 GC-MS (Shimadzu-LKB 9000) を用いた。分解炉は、同じく島津 PYR-1 A を用い、マススペクトルは、20-70 eV で記録し、Stenhagen ら<sup>(6)</sup> が編集したデータ値から同定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 熱分解生成物の同定, 定量

CO および CO<sub>2</sub> は、各々の標準ガスをマイクロシリンジによりガスクロマトグラフの試料注入口から一定量導入して、絶対検量線を作成した上、半値幅法により定量を行なった。

ポラパック Q による分析は、炭素数が 1 から 8 までの炭化水素の他アルデヒド類等の分析が可能であった。各ピークは、推定される標準物質を熱分解装置から導入して保持時間から推定し、定量は、切り抜き法によって重量を測定して求めた。

### 3.2 水素炎イオン化検出器の相対感度

水素炎イオン化検出器では、CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> 等の無機ガスは水素炎の温度ではイオン化されないため検出されない一方、ほとんどの有機化合物を高感度で検出するため、空气中の燃焼ガスに含まれる有機物を測定するのに適している。

A. J. Andreatch らは<sup>(7)</sup>、この型の検出器の相対感度を求め、相対モル感度は、ハロゲン化合物を除いてほしい炭素原子数に比例する、換言すれば炭化水素ではピーク面積比がほとんど重量比率に一致することを見出している。本報においては、このデータに基づき、炭化水素等の補正を行なってモルパーセントを求めた。

### 3.3 一酸化炭素及び二酸化炭素の定量

前報において行なった熱分析から、ポリエチレンは空气中では約 220°C から第一次の酸化分解が始まり、一定の分解過程を経て、約 360~380°C で燃焼と考えられる激しい酸化分解が生じているのを認めた。そこで第一次の酸化分解を調べるため、未照射のポリエチレンおよび 20 Mrad と 100 Mrad 照射したポリエチ

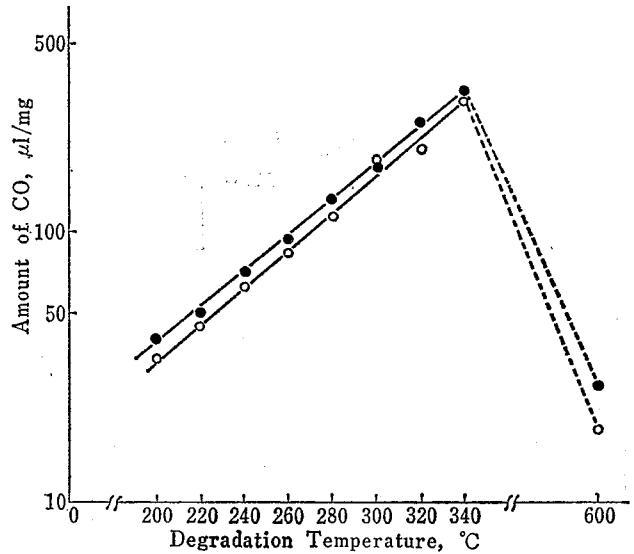


Fig. 2 Variation of the amount of carbon monoxide for polyethylenes irradiated at 100 Mrad with degradation temperature in air. (○) Low-density polyethylene; (●) high-density polyethylene.  
100 Mrad 電子線照射したポリエチレンの空气中での CO の発生量

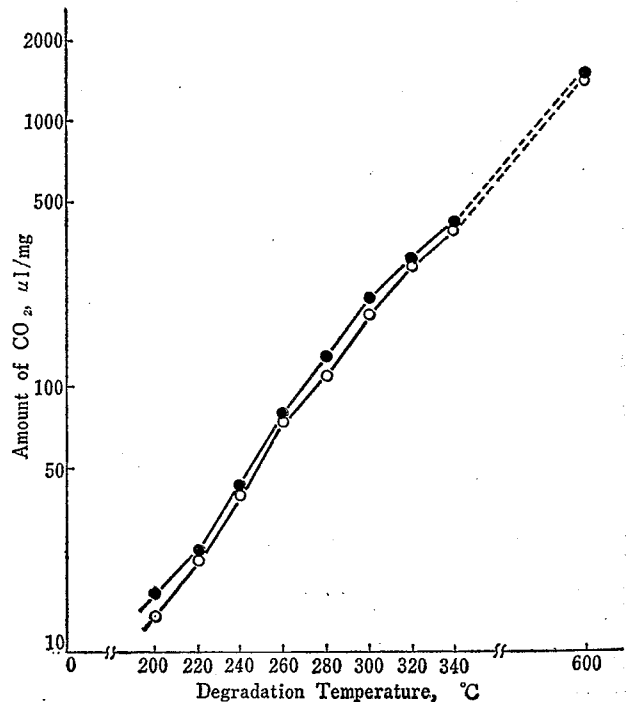


Fig. 3 Variation of the amount of carbon dioxide for unirradiated polyethylenes with degradation temperature in air. (○) Low-density polyethylene; (●) high-density polyethylene.  
未照射ポリエチレンの空气中での CO<sub>2</sub> の発生量

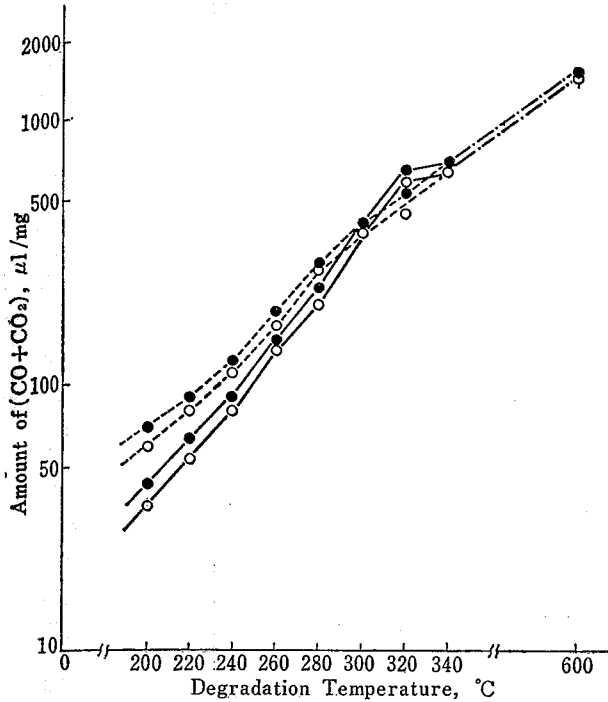


Fig. 4 Variation of the total amount of carbon monoxide and carbon dioxide for polyethylenes with degradation temperature in air. Straight line, unirradiated polyethylenes; dotted line, irradiated polyethylene at 100 Mrad. (○) Low-density polyethylene; (●) high-density polyethylene.

未照射ポリエチレンおよび 100 Mrad 照射したポリエチレンの空気中の CO および CO<sub>2</sub> の発生量

レンを 200~340°C の温度範囲において 20 分間分解させ、発生する CO および CO<sub>2</sub> を定量した。

Fig. 2 に 100 Mrad 照射した低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの CO の発生量を、又 Fig. 3 に未照射のポリエチレンの CO<sub>2</sub> の発生量を温度の変化とともに示めた。Fig. 4 に未照射のポリエチレンと照射したポリエチレンの CO および CO<sub>2</sub> の合計量の変化が示めされている。これらの発生量は、全て 2~3 回の測定の結果を平均して表示したものである。

これらの図から、いずれの試料の場合も 200~340°C の温度範囲では、CO と CO<sub>2</sub> はだいたい同じような割合で発生しており、温度とほぼ一定の関係を保ちながら酸化されていることがわかる。また電子線を照射した時もそうでない場合においても高密度ポリエチレンの方が低密度ポリエチレンより多量の CO および CO<sub>2</sub> 発生している。分解温度が 100°C 前後といっ

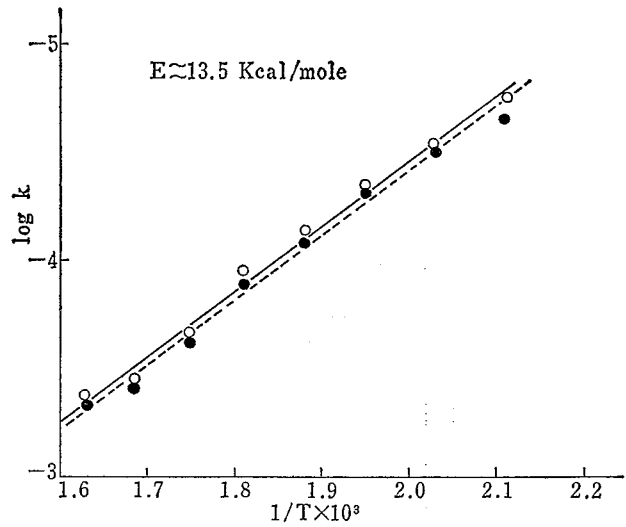


Fig. 5 Arrhenius plots for the production of carbon monoxide and carbon dioxide for unirradiated polyethylenes. (○) Low-density polyethylene; (●) high-density polyethylene.

未照射ポリエチレンの CO および CO<sub>2</sub> の生成に対するアレーニウスプロット

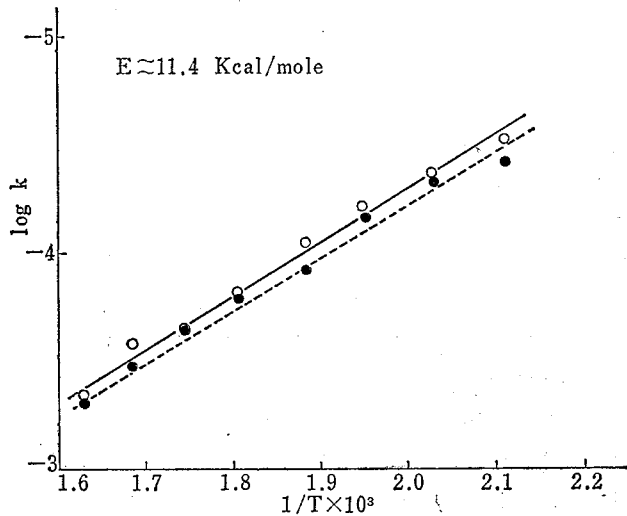


Fig. 6 Arrhenius plots for the production of carbon monoxide and carbon dioxide for irradiated polyethylenes at 100 Mrad. (○) Low-density polyethylene; (●) high-density polyethylene.

100 Mrad 照射したポリエチレンの CO および CO<sub>2</sub> の生成に対するアレーニウスプロット

たいわゆる自動酸化の温度領域においては、分岐の多い低密度ポリエチレンの方が高密度ポリエチレンより三級炭化水素が多いため酸化されやすいが、200°C をこえるような温度領域では、線状になっている高密度

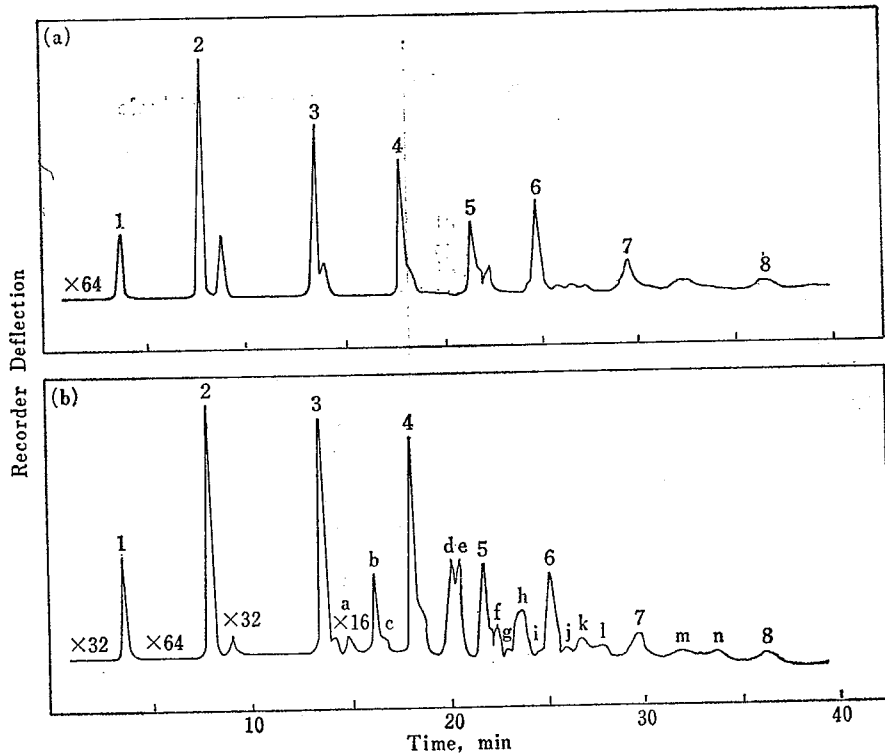


Fig.7 (a) Chromatogram of the degradation products of unirradiated low-density polyethylene in nitrogen at 540°C. (b) Chromatogram of the oxidative degradation products of polyethylene irradiated at 100 Mrad in air at 460°C.

窒素中および空気中におけるポリエチレンの分解時のガスクロマトグラム

ポリエチレンの方が早く酸化されることがわかる。

しかし、電子線照射により橋かけした場合は、橋かけ構造物の方がより酸化されやすい。100 Mrad 照射したポリエチレンと照射していないポリエチレンの CO と CO<sub>2</sub> の量を比べてみると、低い温度において橋かけの影響が大きく、橋かけの進んだものほど酸化分解を受けやすいことがわかる。これは橋かけにより形成された三級炭素原子とビニレン不飽和結合が酸化に大きく作用するためであると思われる。これらの結果は、熱重量分析の結果と一致しているが、20 Mrad 照射したポリエチレンは、未照射しものと比べてあまり差は認められなかった。

一方、温度を 300°C 以上にあげた場合は、CO と CO<sub>2</sub> の発生量について、照射ポリエチレンと未照射ポリエチレンの差はほとんどなくなり、橋かけの影響は認められなくなると考えられる。

### 3.4 活性化エネルギーの測定

200~340°C の温度領域において発生する CO と CO<sub>2</sub> の合計量から、Fig.5 および 6 に示すようなアーレン

ウスプロットを行なった。この計算に際して、酸化分解は、一次反応式に従って進行するものとし、また 1 mg のポリエチレンが完全に酸化したときの CO<sub>2</sub> の発生量を 1600 μl として計算を行なった。これらの計算の結果、未照射のポリエチレン、20 Mrad 照射したポリエチレン、100 Mrad 照射したポリエチレンの活性化エネルギーは、それぞれ 13.5 Kcal/mol、13.1 Kcal/mol および 11.4 Kcal/mol となった。なお、この酸化反応が二次反応式に従うとして計算すると約 10% 程活性化エネルギーの値が増加する。

CO および CO<sub>2</sub> の量から求めた活性化エネルギーの値から、当然ながら電子線照射したポリエチレンは、未照射のものより酸化分解しやすいことがいえる。また図からもわかるように、いずれの場合も低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンのあいだに、活性化エネルギーの値の差がほとんどないと思われる。

燃焼前の酸化分解時の活性化エネルギーの測定は、数多く報告されているが、そのほとんどが 15~33 Kcal/mol である。Grievson らは<sup>(8)</sup>、高密度ポリエチレンの酸化速度におよぼす温度の影響を研究し、80~120

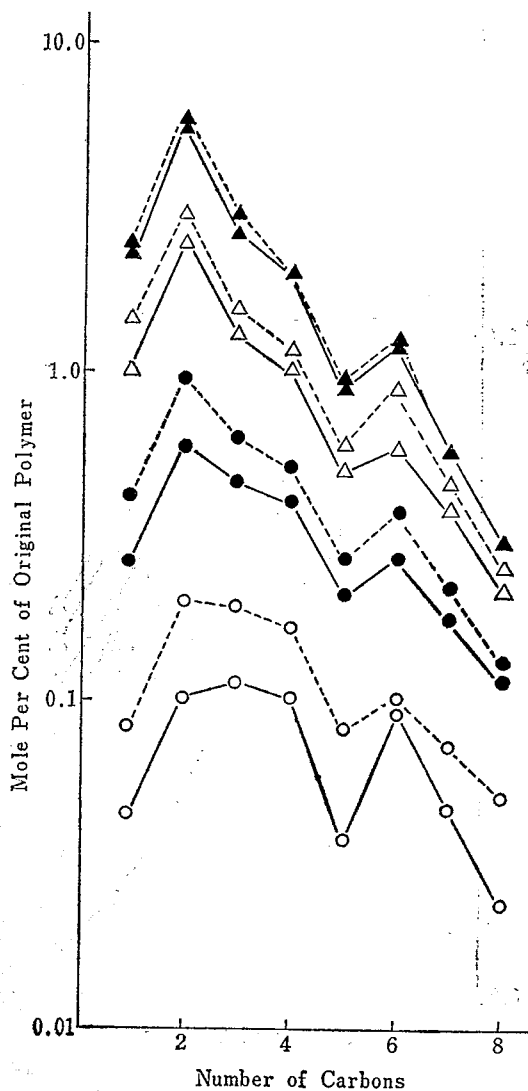


Fig.8 Degradation products of polyethylenes in nitrogen. Straight line, unirradiated low-density polyethylene; dotted line, irradiated low-density polyethylene at 100 Mrad. (○) 460°C; (●) 480°C; (△) 500°C; (▲) 520°C.

ポリエチレンの窒素中における熱分解生成物

°C の間の活性化エネルギーは 21 Kcal/mol であり、170°C 以上になると徐々に低下し、200°C で約 15 Kcal/mol になることを見出している。

上に求めた活性化エネルギーの値は、CO と CO<sub>2</sub> の発生量から求めたものであるが、酸化分解時に発生する H<sub>2</sub>O のほか少量の炭化水素等についても考慮すればこの温度領域における活性化エネルギーは、もう少し大きな値をとるものと思われる。

### 3.5 窒素中における分解生成物

ポリエチレンが窒素雰囲気中で熱分解させたときに発生する分解生成物をガスクロを用いて分析したところ Fig.7 (a) の如きクロマトグラムを得た。図中に示めす数字は、分解生物中の炭化水素の炭素数を表わしており、それらのピークにはアルカン、アルケンおよびアルカジエンが含まれているものと思われる。Fig.8 は、未照射の低密度ポリエチレンと 100 Mrad 照射した低密度ポリエチレンを 460~520°C の温度範囲で窒素中で分解させ、定量したものであり、ポリエチレンをモノマ (エチレン) として考え、そのモルパーセントで表わした。

480°C を超えるような高い温度でポリエチレンを熱分解させるとエチレンが最も多く発生することがわかる。ポリエチレンは、ランダム分解であって、エチレンがモノマーとして生成する量は少ないと考えられるが、これらの温度領域においては、高分子の主鎖切断が容易に起こり、二次反応を通じて低分子量の分子に分解するものと思われる。しかし、分解温度をだんだんと低くしてゆくと、プロピレンを主とする C<sub>3</sub> とベキセンを主とする C<sub>6</sub> の炭化水素が他の炭化水素より多量に発生する。この結果は、Tsuchiya ら<sup>(9)</sup> の結果と一致しており、彼らはこの現象を分子内水素転位に基づいて説明している。低温の熱分解では、主鎖の切断点はまだ少ないため、熱分解の第1段階では、高分子量の生成物が多く、これらのガス化していない生成物はセグメントの回転自由度が大きく、6員環遷移構造を取りやすくなると推定されている<sup>(10)</sup>。

電子線を照射したポリエチレンの熱分解機構は、同様なガスクロマトグラムが得られることから考えて、未照射のポリエチレンのそれと同じであることが推定される。Fig.8 からわかるように、電子線を照射したポリエチレンは、低温度においては明らかに分解しやすく熱的に不安定であることが理解できるが、高温域においては、未照射のポリエチレンとの差はほとんど認められなくなる。

### 3.6 空気中における分解生成物

ポリエチレンは、空気中では 370~500°C の温度領域で最も激しい酸化分解を生じる。400~500°C のポリエチレンの燃焼温度領域で長時間試料を空気中に放置すると、分解ガスのほとんどは CO, CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O



**Table 3** Analysis of oxidized organic products of polyethylene by gas chromatography and mass spectrometry  
 ポリエチレンの空気中における分解ガス中の有機酸化化合物

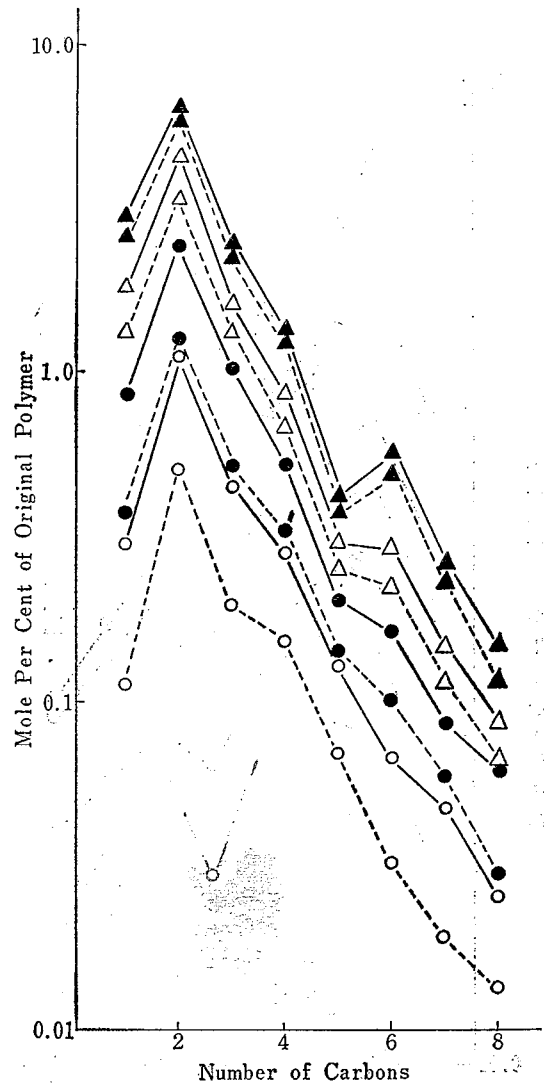
| Peak | Oxidized organic products | b. p. (°C) |
|------|---------------------------|------------|
| a    | Formaldehyde              | -21        |
| b    | Acetaldehyde              | 21         |
| c    | Not identified            |            |
| d    | Acrolein                  | 52.5       |
| e    | Propionaldehyde           | 49         |
| g    | Not identified            |            |
| h    | Methyl ethyl ketone       | 79.6       |
|      | Methyl vinyl ketone       | 79-80      |
| i    | Chrotonaldehyde           | 104        |
| k    | Valeraldehyde             | 120        |
| l    | Not identified            |            |
| n    | Heptaldehyde              | 152.8      |

になると考えられるが、30秒という比較的短い酸化分解の時間では、相当量の炭化水素、有機酸化物等が発生し、ポリエチレンの発火直前の状況が推定できると思われる。

Fig.7 (b) に 100 Mrad 照射したポリエチレンの空気中における酸化分解ガスのガスクロマトグラムが示めされている。このクロマトグラムにおいて 26 のピークが認められたが、全てのピークは、GC-MC で分析され、炭素数 1~8 の炭化水素のほか、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類、ケトン等の有機酸化物が発生していることが認められた。これらの有機酸化化合物は、Table 3 に掲げられている。

Fig.9 は、未照射のポリエチレンと電子線照射したポリエチレンの空気中での酸化分解時に発生した炭化水素の量を示している。いずれの温度またはいずれの試料においてもエチレンが最も多く発生しているが、これは酸素存在下では、高分子の主鎖切断が容易におこり、低分子量のポリマラジカルまたはモノマラジカルがペルオキシラジカルから分離して生成するためであると思われる。酸化分解の温度が 470°C を超えると C<sub>6</sub> の炭化水素の量が増加していることが注目される。

Fig.10 に空気中または窒素中でポリエチレンを分解させたときに発生する C<sub>2</sub> と C<sub>3</sub> の炭化水素の量を温度とともに示している。この図から、低級な炭化



**Fig.9** Hydrocarbons produced by the oxidative degradation of polyethylenes in air. Straight line, unirradiated low-density polyethylene; dotted line, irradiated low-density polyethylene at 100 Mrad. (○) 410°C; (●) 430°C; (△) 450°C; (▲) 470°C.

空気中におけるポリエチレンの炭化水素の発生

水素は、空気中の方が窒素中よりも低い温度で容易に発生してくることがわかる。また低い分解温度においては、照射されたポリエチレンの炭化水素の発生量は未照射のそれに比べて少ないが、これは、熱酸化分解の初期において照射されたポリエチレンの方が CO および CO<sub>2</sub> を多量に発生するためであると思われる。これを発火過程からながめると、電子線照射されたポリエチレンの方が未照射のものより発火燃焼しにくいと考えられる。

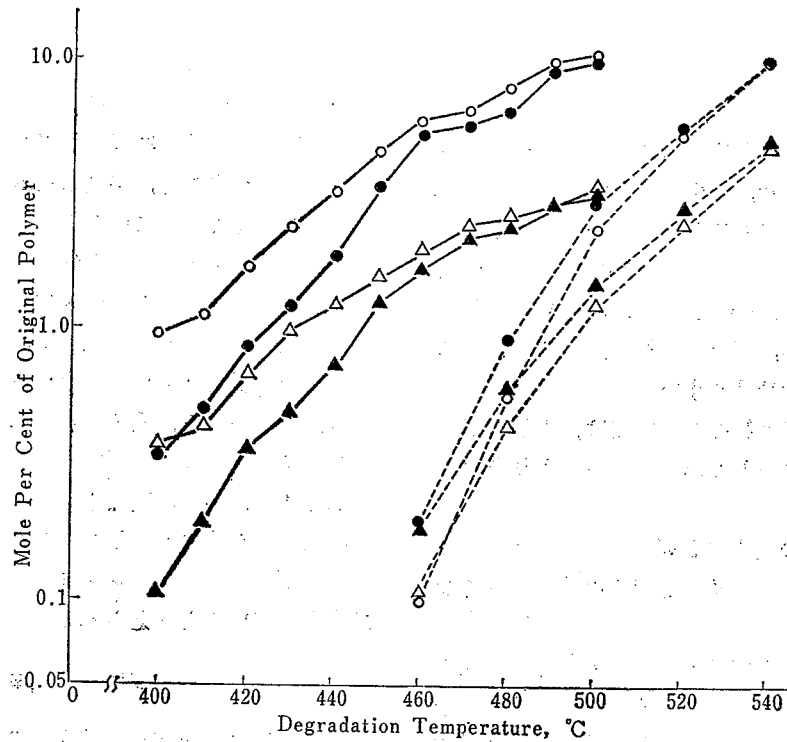


Fig. 10  $C_2$  and  $C_3$  hydrocarbons produced by the degradation of polyethylenes in air and in nitrogen. Straight line, in air; dotted line, in nitrogen. (○)  $C_2$  for unirradiated low-density polyethylene; (●)  $C_2$  for irradiated low-density polyethylene at 100 Mrad; (△)  $C_3$  for unirradiated low-density polyethylene; (▲)  $C_3$  for irradiated low-density polyethylene at 100 Mrad.  
ポリエチレンの空气中または窒素中における  $C_2$  および  $C_3$  の発生

ポリエチレンの空气中における酸化分解において、カルボニル化合物以外の酸化された有機化合物が認められなかったが、これらのカルボニル化合物はヒドロパーオキシドの分解によって生成される。カルボニル化合物以外の有機酸化物としては、アルコールと酸が考えられる。アルコールは酸素と非常に早く反応してカルボニル化合物になるため検出されないと思われるが、自動酸化において検出される酸は、この酸化分解の実験においては検出することができなかった。アセトアルデヒド、アクロレインおよびプロピオンアルデヒドの生成状況が Fig. 11 に分解温度とともに示めされている。ポリエチレンの空气中の分解においては、このようにアルデヒドが相当量に発生することから考えて、ポリエチレンの発火過程においては、発火温度の低いアルデヒド類が発火の引金になっているものと推定される。

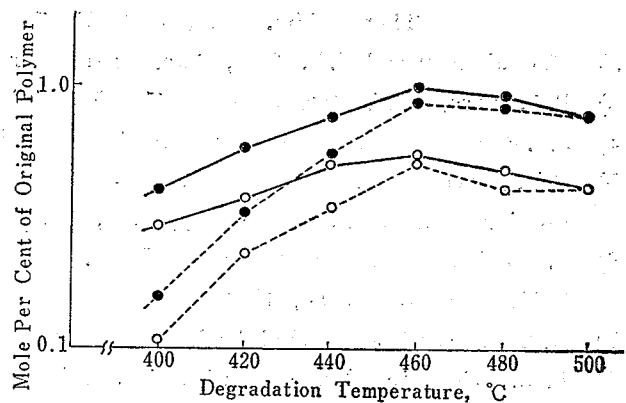


Fig. 11 Aldehydes produced by the oxidative degradation of polyethylenes in air. Straight line, unirradiated polyethylene; dotted line, irradiated polyethylene at 100 Mrad. (○) Acetaldehyde; (●) acrolein and propionaldehyde.  
ポリエチレンの空气中の分解におけるアルデヒドの発生

#### 4. ま と め

電子線で照射して架橋させたポリエチレンを空气中または窒素中で分解させ、発生する分解生成物を同定、定量した結果をまとめてみると次のとおりである。

- (1) 空气中 200~340°C の温度範囲において発生してくる CO 及び CO<sub>2</sub> の量は、分解温度と一定の関係を有し、架橋構造物は、より酸化されやすく熱劣化を受けやすい。
- (2) 上記の分解温度範囲においては、線状のポリエチレンは、分岐したポリエチレンより酸化されやすい。
- (3) CO と CO<sub>2</sub> の発生に必要な活性化エネルギーは、照射線量が大きくなる程その値が小さくなる。
- (4) 窒素中で発生してくる炭化水素の分解生成物は、電子線照射したものの程その量が多く、電子線照射ポリエチレンは、より熱分解を受けやすい。
- (5) 空气中 410~470°C の温度範囲でポリエチレンを分解させると、いずれの試料も炭化水素の

他アルデヒドとケトンを主とする有機酸化物が検出された。

- (6) 電子線照射したポリエチレンは、空气中の燃焼温度範囲では炭化水素およびアルデヒド類の発生が少なく、架橋したポリエチレンは、発火しにくくなっていると考えられる。
- (7) ポリエチレンから分解発生してくるエチレン、プロピレン等の軽い炭化水素は、450°C 前後の比較的低い温度領域では、窒素中よりも空气中の方がより多量に発生する。

以上の結果から、電子線照射して架橋させたポリエチレンは、不活性ガス雰囲気中では熱的に不安定で分解しやすく、かつ、空气中においても低温領域で容易に酸化分解を受ける。しかしながら、発火過程の面からみれば架橋ポリエチレンは、着火しにくく、より難燃化されていると考えられる。

#### 謝 辞

この研究は、一部科学技術庁の原子力研究費によったことを付記するとともに、GC-MS の使用に便宜を計っていただいた島津製作所分析センターに謝意を表したい。(50. 6. 6.)

#### 参 考 文 献

- 1) 森崎繁 産業安全研究所報告 RS-RR-20-3  
S. Morisaki, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 57
- 2) M. Chaigneau and G. L. Moan, *Ann. Pharm. Fr.*, 28 (1970) 29
- 3) R. L. Spore, *Prod. Res. Develop.*, 11 (1) (1972) 36
- 4) S. J. Burge and C. F. H. Tipper., *Chemistry and Industry* 4 (1967) 36
- 5) E. N. Matveeva, S. S. Khinkis, A. I. Tsvetkova and V. A. Balandina, *Plastmassy Mashmostr. Mosk. Dom' Nauch. Tekh. Propagandy*, 1963, p.2
- 6) E. Stenhagen, S. Abrahamson and F. W. McLafferty, *Atlas of Mass Spectral Data*, Interscience Publishers, New York, 1969
- 7) A. J. Andreatch and R. Feinland, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1021
- 8) B. M. Grieveson, R. L. Haward and B. Wright, *Thermal Degradation of Polymers*, SCI Monograph 13, Society of Chemical Industry, London. 1961, p.420
- 9) Y. Tsuchiya and K. Sumi, *J. Polym. Sci.*, 6 (1968) 415
- 10) 安保敏夫, 渡辺禎三 *工業化学雑誌* 74 (1971) 885

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-24-2

---

昭和50年8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 (03) 453-8441 (代)

印刷所 新日本印刷株式会社

---

郵便番号 108

UDC 662.613:678.742

電子線照射ポリエチレンの燃焼性に関する研究 (第2報)

森 崎 繁

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-24-2, 1~9 (1975)

電子線で架橋させたポリエチレンを空气中又は窒素中で分解させ、発生してくるガスをガスクロマトグラフ及び質量分析計で同定、定量した。空气中で酸化分解させて発生したCO及びCO<sub>2</sub>の量から、低温領域における活性化エネルギーを求め、電子線照射したポリエチレンは、その値が低くなることを認めた。空气中又は窒素中において、高温領域で発生してくる炭化水素及びカルボニル化合物の量から、電子線照射ポリエチレンは、未照射のものより不安定であるが、燃焼の面からみれば、発火しにくく難燃化されていると考えられる。

(図 11, 表 1, 参 10)



UDC 662.613:678.742

Some Studies on Combustion of Irradiated Polyethylene

S. MORISAKI

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety. RIIS-RR-24-2, 1~9 (1975)

Oxidative thermal degradation products of polyethylenes at various temperatures crosslinked with electron beams have been analyzed with gas chromatography and mass spectrometry techniques. Carbon monoxide and carbon dioxide are determined at a temperature range of 200-340°C, and the activation energies of the unirradiated and the irradiated polyethylene (at 100 Mrad) are 13.5 and 11.4 Kcal/mole, respectively. C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> hydrocarbons produced in air and in nitrogen are determined at temperatures from 400 to 540°C for the polyethylenes. The irradiated polyethylene produces less hydrocarbons in air than the unirradiated polyethylene, contrary to the fact that the crosslinked polymer evolves more hydrocarbons than the unirradiated polymer in a nitrogen atmosphere. Aldehydes and ketones are observed in the volatile oxidative degradation products, and these carbonyl compounds increase quantitatively with increase of temperature up to about 460°C.

(Figures 11, Table 1, References 10)

