

JUNE 1977

RIIS-RR-26-1

UDC 546.212 : 542.943 : 678.742

# 産業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF  
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RR-26-1

可燃物の酸化に及ぼす水蒸気の効果

琴 寄 崇

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

# 可燃物の酸化に及ぼす水蒸気の効果\*

琴 寄 崇\*\*

## High Temperature IR on Autoxidation of iso-Polypropylene in Wet Oxygen\*

Takashi Kotoyori\*

High temperature infrared techniques were applied to examine the influence of water vapour on the rate of thermal autoxidation of isotactic polypropylene film in pure oxygen of normal pressure at 97°C. For this purpose a Hitachi Model 285 grating (5,000 line per mm) infrared spectrophotometer was used together with an oxidation cell and an oxygen humidifier (Fig. 1, 2). The unstabilized, purified isotactic polypropylene (PP) powder employed in this work was furnished from Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd. ; mol. wt.  $1.7 \times 10^5$  ; isotactic index 96% ; ash content less than 0.003%.

The powder was pressed to give a 0.2 mm thick film by means of a vacuum press, under a pressure of about  $10^{-5}$  mmHg at 198°C for 2min, between polyethylene terephthalate sheets 0.025mm thick, together with a Teflon spacer 0.2mm thick with an inside diameter of 30 mm. Owing to the crystallizing nature of PP, the preparation of specimens of reproducible oxidation behaviour requires the strict control of press conditions. The film was mounted on a horizontal KBr disc. The temperature of the disc itself was 97°C at the center. Thus this temperature was assumed to be the reaction temperature throughout this study. A close contact between the film and the disc was always minded to get reproducible results. Moreover precautions were always taken in handling the powder and films to minimize exposure to light, air and skin.

The humidifier was thermostated at 35°C. Therefore a partial pressure of water vapour, which corresponds to the saturated vapour pressure of water at 35°C, can be added to the oxygen stream when it passes through the humidifier. The interfering water vapour absorptions were essentially eliminated by virtue of the double beam feature of the instrument. Further the condensation of water vapour on the KBr windows or on the inner wall of the cell happened to be avoided due to the hot state of the cell.

Infrared spectra of a 0.2 mm PP film before and after oxidation is shown in Fig. 3. Major changes in the infrared absorption spectra upon oxidation are indicated to occur in the hydroxyl (-OH) region between 3,600 and 3,200  $\text{cm}^{-1}$ , and in the carbonyl (CO) region between 1,800 and 1,600  $\text{cm}^{-1}$ . Thus the measurements were undertaken in an attempt to detect any difference in the rates of formation of the -OH and CO groups during the thermal oxidation of PP films in dry and wet oxygen (Fig. 6, 7 and 8). Subtle, but significant differences were observed in these runs. Films in wet oxygen were found

\* 第10回酸化反応討論会 (Nov.1976) にて一部発表

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

to undergo slower thermal degradation reactions than those in dry atmosphere. In further detail, the intensity of the -OH bands in wet oxygen shows a slightly faster increasing rate during the first 3 hrs, then it begins to level off, and eventually it becomes weaker, compared to that in dry atmosphere; whereas that of the CO bands in wet oxygen continues to increase slower in the whole course of oxidation than the counterpart in dry atmosphere.

These phenomena are thought to mean that the decomposition of hydroperoxides in the polymer matrix, attended with the evolution of water, is suppressed by the existence of water vapour in the gas phase in terms of chemical equilibrium. The initial slight increase of -OH concentration in wet oxygen can be attributed to a little accumulation of hydroperoxides as a result of the suppression of its decomposition. But, as the oxidation progresses, the concentrations of products containing a variety of -OH groups become gradually higher in dry oxygen, in which the decomposition of hydroperoxides is naturally faster than in wet atmosphere.

However, the thermal oxidation of actual polymers in the market may undoubtedly be complicated by the presence of trace impurities such as metal components. Therefore there would be certain cases in which oxidation reactions are rather enhanced by the coexistence of moisture.

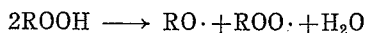
## 1. はじめに

可燃物が酸化する際、特に自然発火現象などの場合ある程度の水分が共存すると当然酸化が抑制されるであろうとする考え方と、むしろかえって酸化が促進されることがあるという報告とが従来存在して来た。しかし水分または水蒸気の影響が可燃物の（自動）酸化に対しどの様に影響を及ぼすかについて明確な目的意識をもって研究した例はほとんど聞かない。

この点を明らかにすることは酸化反応に関する認識を深める面から学理的に有意義であるばかりでなく、一般に湿潤雰囲気下に存在する可燃物の酸化劣化防止技術に対し一つの目安を与えることに役立つ、ひいては潜函工法における掘削現場や海洋開発における海中作業基地等湿潤雰囲気の存在し得る空間内での可燃材料の酸化・燃焼性に関する認識を深める上にも役立つこととなろう。

そもそも可燃物特に炭化水素の酸化反応に及ぼす水蒸気の効果についてはいろいろに考えることができる。

1) まづ第一に、前駆的酸化生成物たるヒドロパーオキシド（以下 HPO）が分解する際、その一般式はポリプロピレン（PP）の場合次のように書けるであろうが<sup>1)</sup>、主要な分解生成物として H<sub>2</sub>O に注目するこ



とができる。この時気相に前以って水蒸気が存在していると、それは当然化学平衡的にこの分解反応の進行を抑え、従って中間生成物たるカルボニル（以下 CO）基、ヒドロキシル（以下 OH）基の生成速度を低下させ全体として酸化速度を遅らせる効果をもつであろう。

2) 水蒸気は不活性ガスとしての希釈効果（酸素に対する拡散障壁）のみを示すにすぎず、従って酸素分圧が同一であっても水蒸気が共存すれば酸化速度を低下させる方向に作用するであろう。

3) 水は誘電率が大きいので、 $k_p$ （HPO の生成速度定数）を増加させると共に  $k_t$ （自動酸化の停止反応速度定数）をも減少させ、従って酸化を促進させる効果をもつであろう。

4) 水はパーオキシラジカルとコンプレックスを作って  $k_p$  を低下させると共に  $k_t$  をも低下させ、反応速度に対し正負の効果を示すとも考えられる<sup>2)</sup>。

5) 金属触媒が共存する場合水の存在により金属触媒の溶解度が高められ酸化が促進される事態があり得よう。

6) また逆に触媒と水とが会合して金属-HPO コンプレックスの形成を妨げ触媒活性を減少させるような状況もありうる。

その他さらに多くの機構が考えられようが、いずれにせよ特に纏った定説はないと考えられる。

少し状況は異なるけれども筆者は以前 DTA を用いてポリエチレン（PE）の乾燥および湿潤試料の熱酸化における差を調べ、湿潤試料の方が 230°C 付近の発熱ピーク温度も、またそれに基づく活性化エネルギーも低下することを報告したことがあるが<sup>3)</sup>、その際の条件は極めて厳密なものではなかった。

そこで今回は一定分圧の水蒸気をあらかじめ含ませた常圧酸素気流中で酸化に脆弱な純粋 PP フィルムを熱処理することにより、金属触媒の効果を前以って除いて状況を単純化すると共に、できるだけ低温での酸化を実現させ、100°C 前後の緩慢な自動酸化反応におよぼす水蒸気の効果を高温度赤外技術を用いて明らかにしようと試みたのである。

## 2. 実験

### 2.1 装置の構成

日立製作所製赤外分光光度計 IR-285 型に同じく日立製加熱水平セル IRH-22 型を取り付け、さらに雰囲気給湿装置を付置させたものである。

IR-285 型 波数精度  $+0.1 \sim +0.8 \text{ cm}^{-1}$  (1,700  $\text{cm}^{-1}$  および 3,400  $\text{cm}^{-1}$  付近)、スリット幅 200  $\mu$ 、ゲイン=2。

加熱水平セル (Fig. 1) 別に細いガス吐出口のついたアルミ製小函を用意して、これを本体に取り付けることにより完全に密閉して使用する。試料フィルムは KBr 板に密着して加熱されるのであるが、この板の中心部の実測温度は 97°C である。本実験においてはこの温度をもって反応温度とした。加熱水平セルにはさらに電子冷却式冷接点および電源電圧の変動を防ぐため定電圧装置と電圧ショックアブソーバを付置させる。

雰囲気給湿装置 (Fig. 2) 加熱水平セルに隣接しておかれた恒温槽内に蒸留水の入ったガス洗滌瓶を 3 本

で、恒温槽出口までには十分に気液平衡が達せられ、酸素ガスは当該温度における飽和水蒸気圧に相当する水蒸気分圧を含むに至るものと判定した。

## 2.2 供試試料およびフィルム作成法

三菱油化製未添加 iso-PP (商品名ノーブレン) ; 平均分子量=17 万 ; MI=24 ; isotactic index=96%。乾燥窒素雰囲気中で粒度 30 メッシュ以下に篩別後、真空デシケータに入れ拡散ポンプで吸引した後暗所に保存する。使用の都度乾燥窒素で常圧に戻し少量づつ取り出す。

0.2mm 厚 PP フィルムプレス法 (株)柴山製真空プレスを用い、スペーサとして 0.2mm 厚のテフロンフィルムを内径 30 mm に輪切にしたものを使い、その上下を 0.025mm 厚のテロンフィルム (東レ製、商品名ルミラー) ではさみ、その中に出来上りフィルム比重=0.96 となるような量の PP 粉末をおき、ヒックマン油拡散ポンプにより  $10^{-5}$  mmHg 以下の真空下室温にて 1 時間吸引後、引続き 198°C まで加熱し同温にて 2 分間プレスした後、直ちに室温まで水冷冷却し乾燥窒素で常圧に戻してから取り出し、あらためて内径 29 mm の型抜き器で打ち抜いた後真空デシケータ中暗所に保存する。作成から供試までの保存期間は 24 時間以内である。実験直前、乾燥窒素で常圧に戻してから取り出し加熱セルにセットする。

PP の場合プレス温度および時間の微小の差が出来上りフィルム性状に大きく影響するので常にプレス条件を一定に保つよう努めた。その他 PP 粉末およびフ

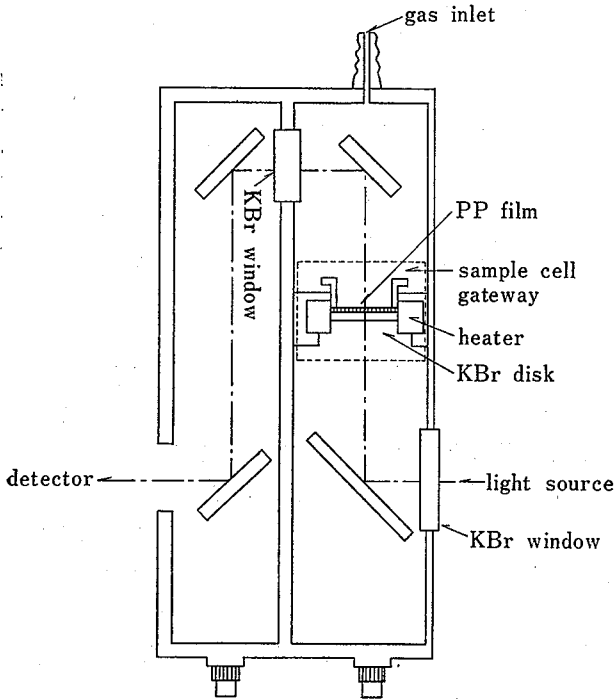


Fig. 1 Oxidation cell  
加熱水平セル

最後に空瓶を 1 本おき、これらを PE 管で直列につなぎ 25~40°C の間で一定温度に保つ。この流路の中を一定流量 (各セル当り 100ml/min 室温) の乾燥酸素ガスを通す。槽-セル間のシリコンゴム製連結管は保温して水蒸気の凝結を防ぐ。ガス洗滌瓶内の水面低下は長期使用後においても第 1 瓶においてのみ著しく、第 2・3 瓶にあってはほとんど変化が認められないの

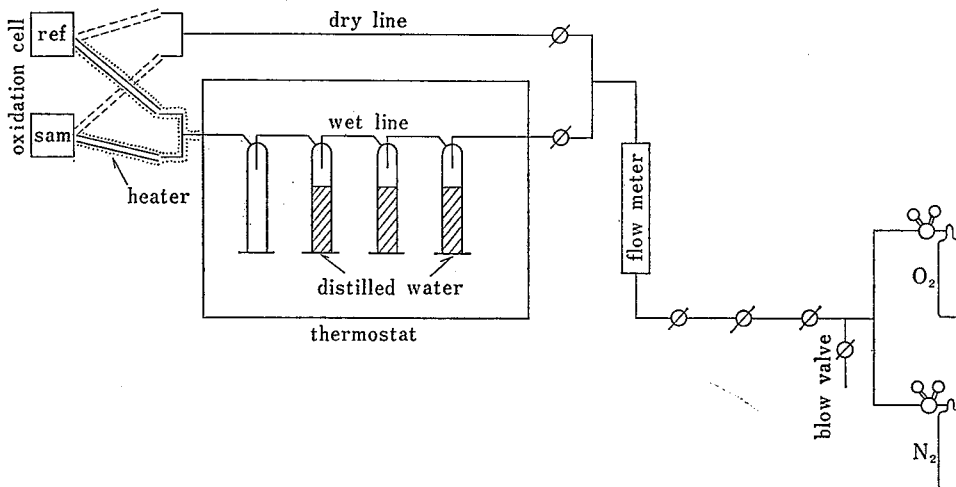
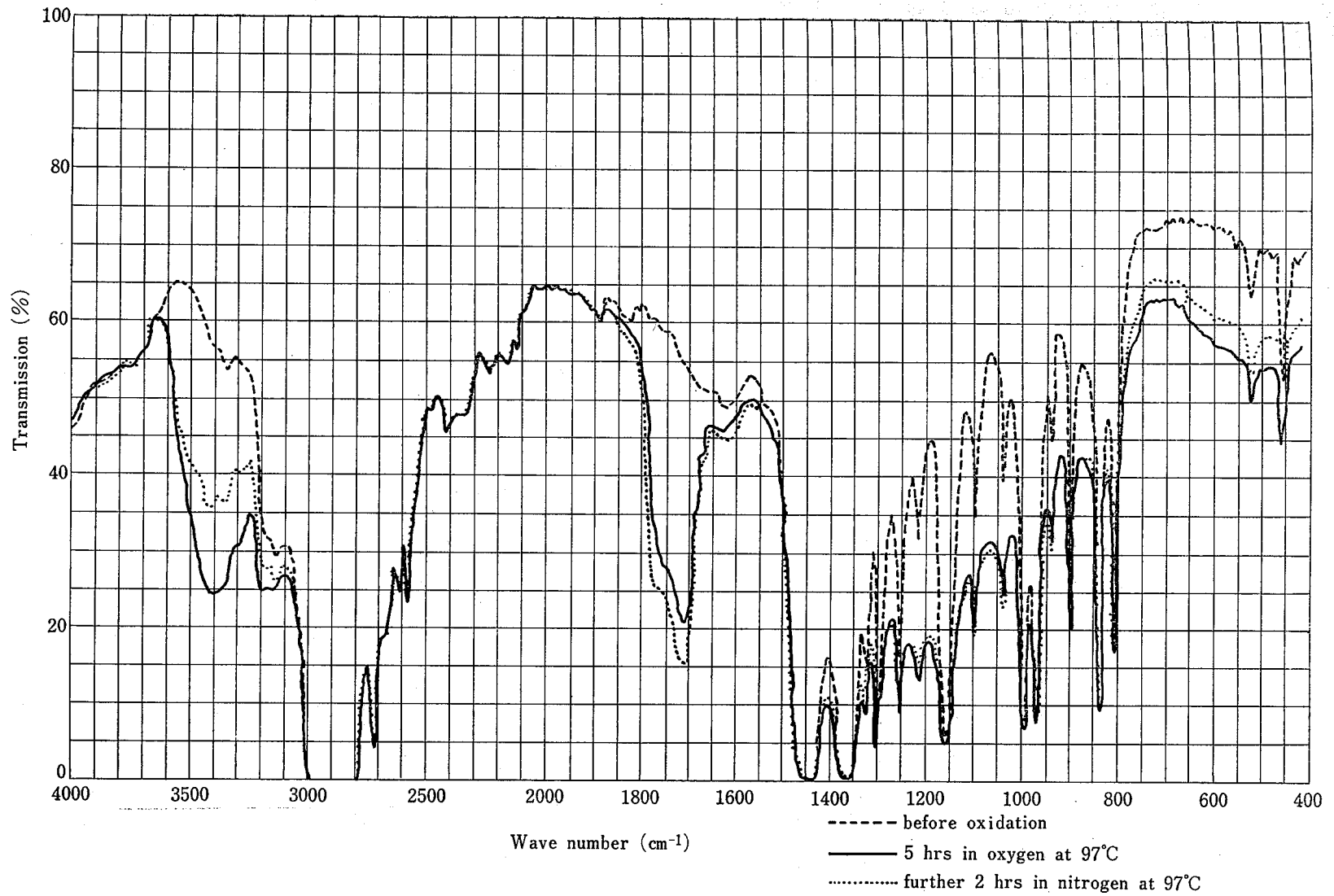


Fig. 2 Oxygen humidifier  
雰囲気給湿装置



**Fig. 3** Infrared spectra of a 0.2 mm iso-polypropylene film before and after oxidation at 97°C  
 97°C における PP フィルムの酸化前および 5 時間酸化後、次いで 2 時間窒素中で熱処理後の  
 全領域 IR スペクトル

ィルムの取扱い中出来るだけ空気、光線、湿気にさらすことを避け、また皮膚に触れぬよう留意した。なお回転ポンプ（真空度 1~2mmHg）のみの吸引下での作成フィルムの酸化性状は拡散ポンプ使用品に比して透過率が 1~2% 落ち、かつ酸化速度が僅かに早い。

### 2.3 実験操作

実験前 35% R. H. 以下の恒温恒湿室内で KBr 板およびセル窓板を研磨し、セル組立てを行った後、KBr 板に供試フィルムを、プレス時の平滑な下面を上面として、密着させて装着しセルに取り付け、IR 装置にセットし、直ちにセルに乾燥窒素を通す。30分経過して内部ガスを完全に窒素で置換した後セルを加熱開始し所定温度に設定する。そのまま 3 時間程放置しセル周辺の温度平衡が達せられた後、IR 装置のゼロバランスを十分確認してから酸素気流に切換え実験をスタートさせる。測定目的は 3,500~3,300cm<sup>-1</sup> 間の OH 領域および 1,750~1,650 cm<sup>-1</sup> 間の CO 領域にお

る透過率の時間変化である。実験終了後加熱セルは大量の乾燥剤の存在する密閉容器内に格納しておく。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 酸化 PP フィルムの IR 吸収スペクトル

97°C における PP フィルムの酸化前および乾燥酸素中で 5 時間酸化後の全領域 IR 吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。これによると緩慢な酸化に伴う主要なスペクトル変化は 3,400 cm<sup>-1</sup> 付近の OH 領域と 1,700 cm<sup>-1</sup> 付近の CO 領域においてのみ生ずることがわかる。低波数の指紋領域においては全般に吸収が深まって行くだけで特異なピークの出現はみられない。高度に酸化された後においても上述の状況は変わらない。

そこで予備的に 3,600~3,200cm<sup>-1</sup> および 1,800~1,600cm<sup>-1</sup> における酸化中の透過率の変化を詳細に調

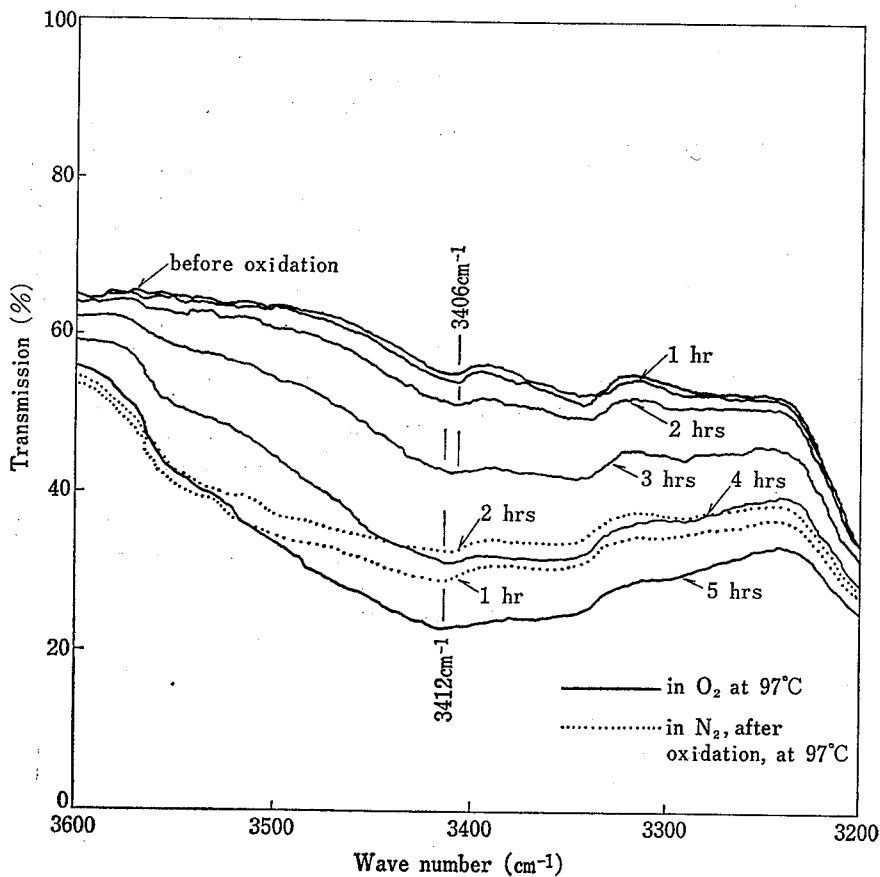


Fig. 4 Hydroxyl absorption change as a function of time at 97°C in oxygen for a 0.2mm iso-polypropylene film  
水酸基吸収領域における酸化中の透過率の時間変化

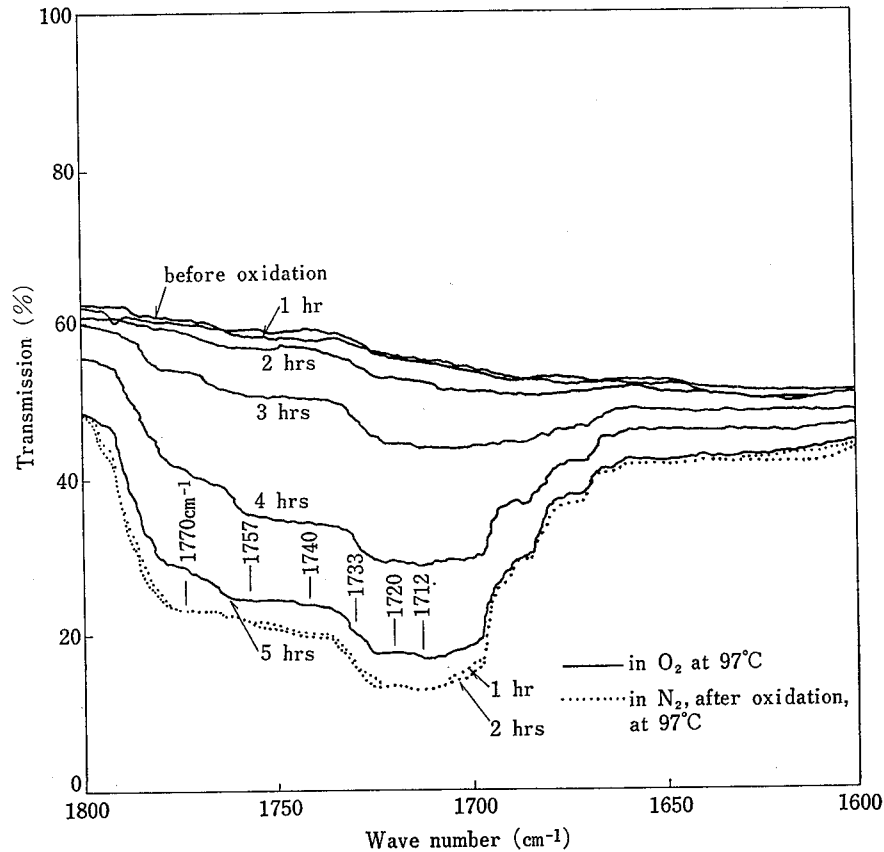


Fig. 5 Carbonyl absorption change as a function of time at 97°C in oxygen for a 0.2mm iso-polypropylene film

カルボニル基吸収領域における酸化中の透過率の時間変化

べてみた(Fig. 4, 5)。まづ第一に観察されることは、酸化開始後まもなく OH 領域で吸収が始まるにも拘らず CO 領域では 1 時間後ようやくスペクトルに変化がみられるようになることであり、これは HPO を酸化前駆体とする自動酸化反応に関する理論を完全に裏付けるものである。

Rugg らの報告によると  $1,712\text{ cm}^{-1}$  および  $1,720\text{ cm}^{-1}$  における吸収はそれぞれ酸カルボニルおよびケトンのそれでなければならない<sup>4)</sup>。エステル ( $1,740\text{ cm}^{-1}$  付近)、酸無水物 ( $1,757\text{ cm}^{-1}$  付近)、アルデヒド ( $1,733\text{ cm}^{-1}$  付近) 等もある比率で生ずることは無論であるが、それらは二次的な濃度におけるものでしかない。一方 PE の場合、酸やケトンの他エステルも主要な CO 基含有生成物の一つとして現われることが知られている<sup>4)</sup>。これらのことは酸化後のポリマー媒質中の高分子鎖の存在様式に関係すると考えられる。すなわち PP の分解様式としては分子鎖切断が主であり、従ってエステル・酸無水物等分子間結合に寄与で

きる結合が割合少ないことが理解できる。このことは次節で述べる酸化フィルムの窒素中における熱処理の際の生成物分布からも支持される。これに反し PE においては網状結合が生成する傾向があり、例えばその酸化に伴う cross linking はエステル結合であるとの報告がある<sup>5)</sup>。

PE にあつては HPO の OH 基による吸収は他の生成物の OH 基のそれからはっきり分れることがいくつかの報告によって知られているが (例えば 6) や 7)、PP の場合それは種々の酸化生成物に含まれる OH 基の吸収と重なるので時間が経過するにつれ後者の濃度の増大と共に不明瞭となり単独に測定できない<sup>6)</sup>。しかし酸化開始直後におけるスペクトル変化を注意してみると酸化前試料中に既存の OH 基の吸収ピーク頭が  $3,410\text{ cm}^{-1}$  付近にみえるが、酸化が始まるや直ちに  $3,406\text{ cm}^{-1}$  付近にピーク頭が移動する。やがて酸化が進むにつれ生成物の OH 基が卓越してくるため高度酸化後のフィルムは  $3,412\text{ cm}^{-1}$  付近に幅広い吸収を示



すようになる。この時(次節で述べるように)窒素雰囲気中に切り替え引き続き熱処理すると  $3,412\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク頭を残しそれより低波数側の吸収が減少するので  $3,406\text{ cm}^{-1}$  付近に PP の HPO の OH 基に基づく吸収が存在するものと考えられる。

### 3.2 酸化 PP フィルムの窒素中での熱処理効果

PP フィルムを一定温度において高度に酸化した後同温のまま雰囲気から窒素に切り替え引き続き熱処理すると吸収スペクトルはどのように変化するであろうか。97°C において PP フィルムを 5 時間酸化した後、続いて窒素中で 2 時間熱処理後の全領域赤外吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。これを見ると OH 領域で吸収が減少すること、さらに  $3,100\text{ cm}^{-1}$  付近の結合 OH 基によると考えられる吸収も減少すること、一方 CO 領域の吸収が増加すること、 $1,620\text{ cm}^{-1}$  付近の共役二重結合による吸収も若干増加すること等がわかる。そこで  $3600\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 、および  $1,800\sim 1,600\text{ cm}^{-1}$  において窒素雰囲気中に切り替えた後の透過率の時間変化を調べてみた (Fig. 4, 5)。これらの図において、OH 領域の濃度は 2 時間後になってもなお減少し続けること、一方 CO 領域の濃度は速やかに増加した後 1 時間以内にほとんど一定となることなどが示される。これらの事実から、HPO が CO 基等の前駆体であることの一層の証明がなされたこと、HPO の崩壊速度はその分解が 1 時間以内に終了する程速やかなこと、窒素中で酸化フィルムを加熱し続けても CO 領域のスペクトルの形状が、いったん増加した後においては、変化しないことから、この程度の温度において一度生成したカルボキシル基が脱炭酸(酸 CO 基の減少)、エステル化(エステル型 CO 基の増加)等の反応を新たにおこさないことなどがわかる。ただ  $1,770\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が窒素中で加熱することにより深まることが注目される。Luongo<sup>9)</sup> によればこの付近は過酸  $1,785\text{ cm}^{-1}$  や過エステル  $1,763\text{ cm}^{-1}$  等の吸収に相当するけれども、これらを含めて一般に CO 基と不飽和結合とが共役しているような構造が増えることによって高波数側の吸収が増加するのだと考える方がより妥当であろうと思われる。CO 濃度が一定となるにも拘らず OH 領域が窒素中でさらにゆるやかに減少を続ける現象は、それが  $1,620\text{ cm}^{-1}$  付近の共役二重結合の吸収増加に対応するので、HPO の消滅後

残留した OH 基含有生成物のうち多分アルコール性 OH 基が脱水反応をゆっくり続けて行くためであるとして解釈できよう。

### 3.3 PP フィルムの酸化に及ぼす水蒸気の効果

水蒸気の共存効果を示すため乾燥酸素中および湿潤酸素中における  $3,500\sim 3,300\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,750\sim 1,650\text{ cm}^{-1}$  両領域の透過率の時間変化を Fig. 6, 7 に、また OH 基、CO 基の酸化に伴う生成速度の指標として、それぞれの領域のピーク位置である  $3,412$ 、 $1,712\text{ cm}^{-1}$  における吸光度(=  $\log I_0/I$ , スタート時の透過率を  $I_0$  とする)の時間変化を Fig. 8 に示す。ここで湿潤酸素とは乾燥酸素に  $35^\circ\text{C}$  における飽和水蒸気圧に相当する水蒸気分圧を添加したものである。

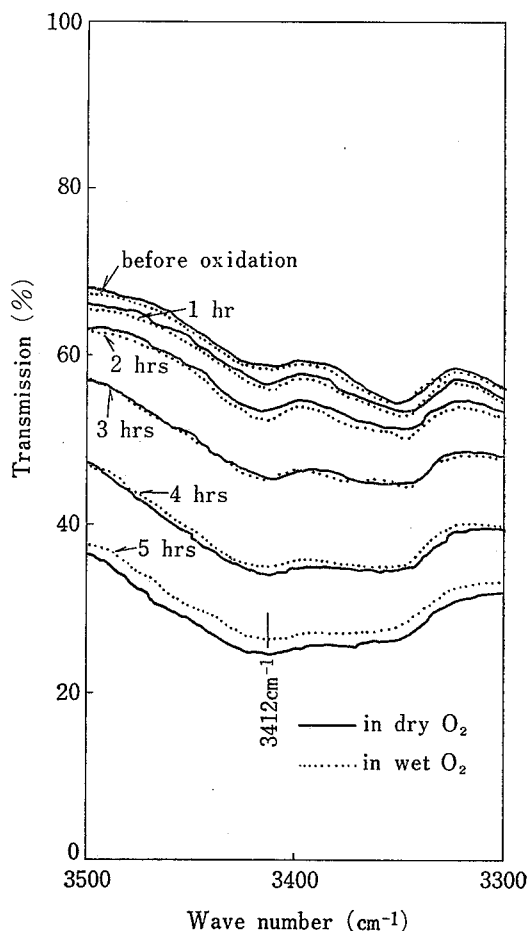


Fig. 6 Hydroxyl absorption change as a function of time at 97°C in dry and wet oxygen for a 0.2 mm iso-polypropylene film

乾湿両酸素中での水酸基吸収領域における酸化中の透過率の時間変化

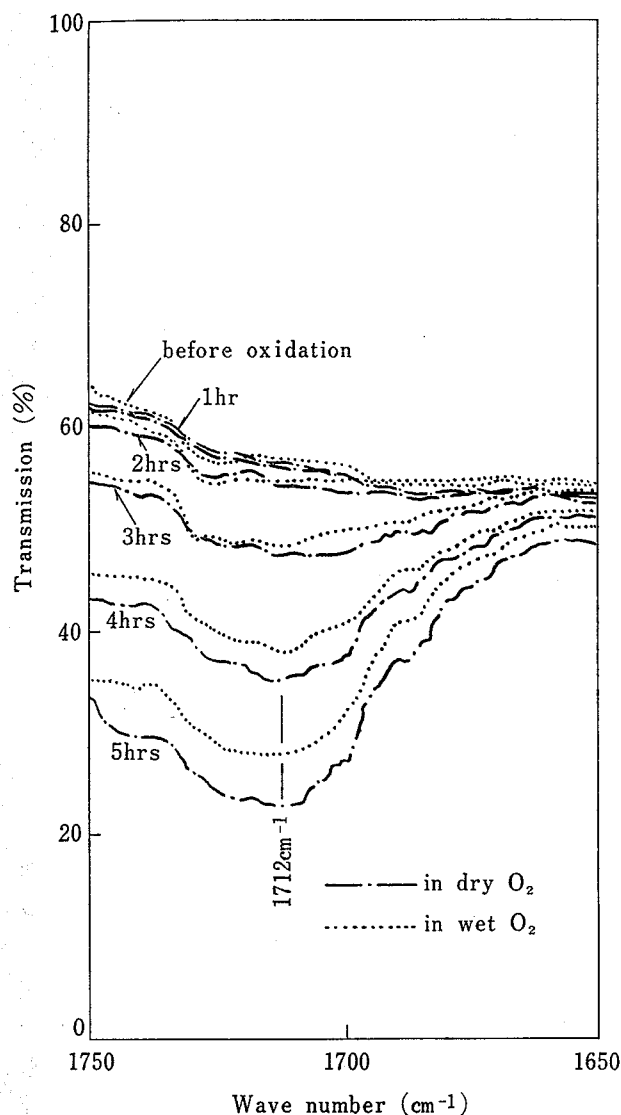


Fig. 7 Carbonyl absorption change as a function of time at 97°C in dry and wet oxygen for a 0.2 mm iso-polypropylene film

乾湿両酸素中でのカルボニル基吸収領域における酸化中の透過率の時間変化

これらを見ると、OH 領域では酸化開始から3時間程は湿潤酸素中における方が生成速度が僅かに大きい、その後は次第に乾燥酸素中のそれの方が大きくなること、一方 CO 領域では乾燥酸素中における生成速度の方が最初から大きいことがわかる。

これらの現象は、水蒸気が共存すると HPO の分解が抑制されるのであると考えると説明がつく(緒言で述べた1)の仮説)。つまり、湿潤酸素中では共存水蒸気により HPO の分解が抑えられる一方、その生成は

継続するため酸化初期には乾燥酸素中より OH 基蓄積速度が若干早いのであるが、酸化が進むにつれ HPO 自体の濃度に加えるに OH 基を含有する酸化生成物が蓄積して行くため、本来 HPO の分解の盛んな、ひいては酸化速度の大きい乾燥酸素中の方が OH 基濃度上昇曲線が次第に上向きとなるのである。一方 CO 領域においては上述の理由により乾燥酸素中の方が CO 基出現時期が早いし、その後の CO 基濃度増加曲線も湿潤酸素中のそれに比して終始上向きである。

なお共存水蒸気は酸素に対する拡散障壁としてのみ作用するとの前提では酸化初期の OH 基濃度増加傾向を説明できないので、単なる拡散障壁効果のみが支配しているのではないことがわかる。また触媒作用を有する金属等第三物質が存在していると、可燃物の酸化に及ぼす共存水分の効果が複雑になることは明らかである。その点筆者の以前の実験<sup>3)</sup>に用いた PE には合成触媒である Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や MoO<sub>2</sub> が微量残存していたことは事実なので、酸化に及ぼす共存水分の効果が促進的となって現われたのであろう。

### 3.4 PP フィルム酸化の不均一反応的性格

OH 基、CO 基の生成状況を Fig. 8 にみると、両者共それらの濃度増加速度が時間と共に加速して行く自己触媒型反応であることがわかる。この結果は Baum<sup>7)</sup> や Tarbet<sup>10)</sup> の実験結果と一致し、Beachell<sup>11)</sup> の報告した直線的濃度増加傾向とははっきり異なる。

さて、元来自動酸化なるものは、特に化学反応論的見地からは、HPO の生成・分解をめぐる連鎖反応を中心にラジカル・分子レベルで論じられそれで終わる傾向にあったが、固相-気相間の不均一系反応の立場に立てば、それは自己触媒型反応である筈である。

すなわち、固体の不均一系熱分解反応にあってはいったん生成した物質が未反応物の反応を促進する自触媒型のものが多い。そしてこのような反応においては気相と固相との反応が二つの固相(生成系と未反応の原系)間の界面で進行すると考えられている。

そのような場合、生成物濃度  $x$  と時間  $t$  との間に

$$x = kt^l \quad (k, l \text{ は定数})$$

なる関係が成立することが知られている<sup>12)</sup>。そこで、Fig. 8 に示された濃度変化につき  $\log abs. : \log t$  の関係を Fig. 9 に再プロットしてみた。その結果、乾湿両試料につき、また OH 基・CO 基両者につき、酸

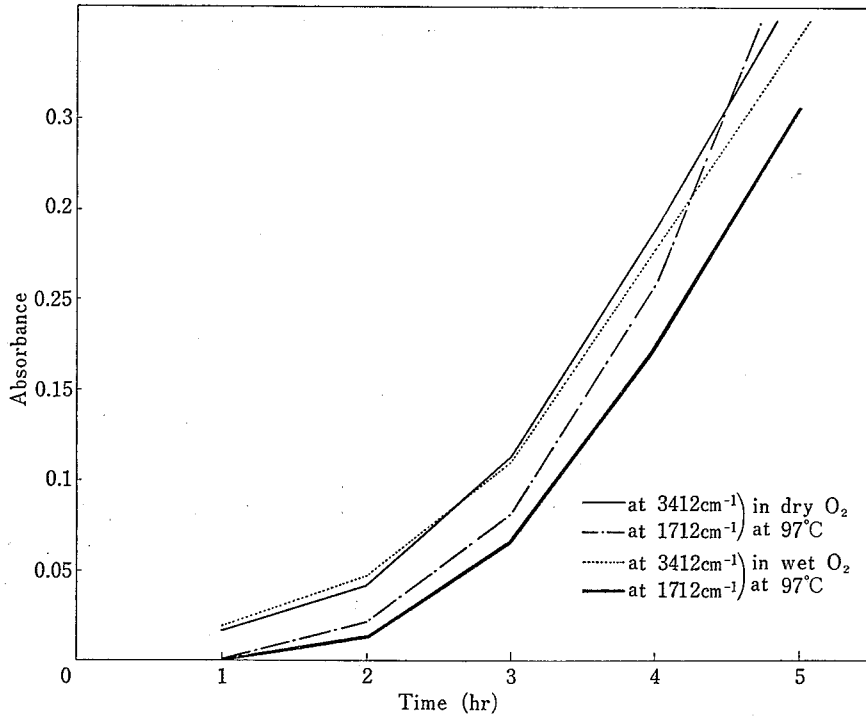


Fig. 8 Hydroxyl and carbonyl absorbances vs. time for results obtained in Fig. 6 and 7

乾湿両酸素中での水酸基および  
カルボニル基濃度の時間変化

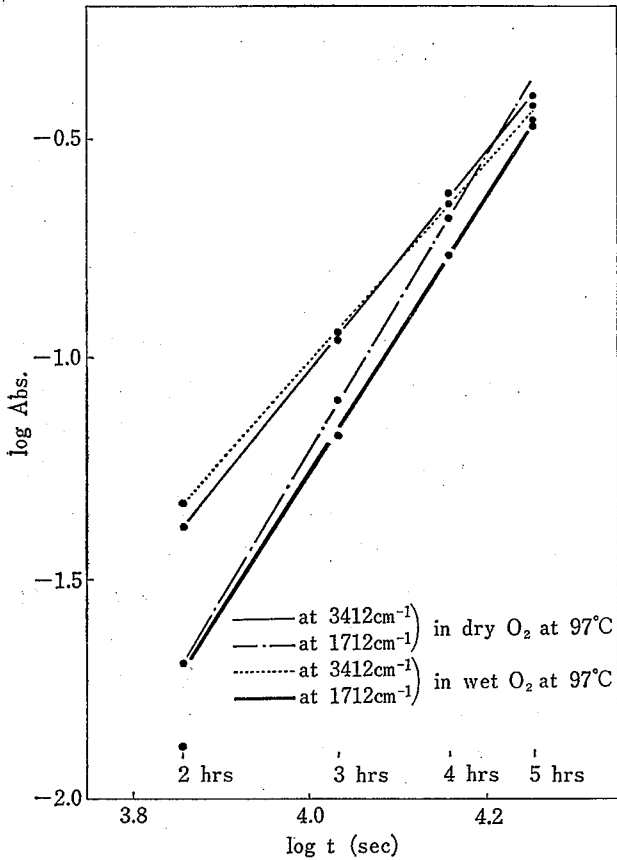


Fig. 9 Log absorbance vs. log time for results obtained in Fig. 8

吸光度の時間変化に関する対数プロット

化初期および高度酸化後を除き、酸化時間 2~5 時間の範囲においてはほぼ直線関係が示され、従って上述の推論は相当に的を射ていることになる。

そのような訳で、PP 媒質内においていったん生成した CO 基等が不均一反応に特有な活性センターとなり、その周囲で酸化反応が継続して行く状況が考えられる。もしそうならば、あらかじめカルボキシル基等を共存させておけば PP の酸化反応は非常に促進される筈である。この点に関し、脂肪酸溶媒中で iso-PP の酸化が促進される事実<sup>13)</sup>、また PP に添加したプロパノン誘導体の酸化促進効果<sup>14)</sup>が報告されていることは注目に値すると考えられる。

### 結 論

1) 本研究で設定された程度の条件の許で、かつ金属触媒が存在しないならば、湿潤酸化性雰囲気中での炭化水素の緩慢な酸化は乾燥雰囲気中でのそれに比して抑制される。気相に存在する水蒸気はヒドロパーオキシドの生成反応にはほとんど影響せず、水の発生を伴うその分解過程を化学平衡的に抑え、全体として酸化速度を低下させる効果をもつと考えられる。

2) 湿潤酸化性雰囲気中におかれた炭化水素は一定条件下で乾燥雰囲気中より高濃度のヒドロパーオキシライドを蓄積することができる。その意味でのみ湿潤雰囲気は酸化に対し促進的に働くといえるが、全般的にみて湿潤雰囲気は酸化にとって有利でない。ただし金属等触媒効果を有する第三物質が存在しているならば微量の水分子の存在がかえって酸化を促進する事態も十分生じ得るであろう。本研究でこれを追究することは割愛せざるを得なかったが、将来の課題として期待し得る。

### 謝 辞

本研究に用いた赤外分光光度計は昭和 47 年度科学技術庁特別研究促進調整費によって購入したものであるが、以来事情が幾つか重なり一応の実験目的を達するまでに予期せぬ長期を費やしてしまい各方面に御迷惑をかける結果となった。

本研究を遂行するに当り PP 試料を快く提供して下さった三菱油化の平野・津野の両氏、およびテフロンフィルム入手方につき御配慮戴いた大宝産業の内山氏にそれぞれ御礼申し上げます。

(昭和 52 年 5 月 24 日受理)

### 文 献

- 1) N. V. Zolotova and E. T. Denisov, J. Polymer Sci. A-1, 9, 3311 (1971)
- 2) G. E. Zaikov and Z. K. Maizus, "Oxidation of Organic Compounds", Vol. 1, p.150 (1968) Amer. Chem. Soc.
- 3) 琴寄, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-19-4
- 4) F. M. Rugg et al., J. Polymer Sci., 13, 535 (1954)
- 5) F. Grafmüller and E. Husemann, Makromol. Chem., 40, 172 (1960)
- 6) J. D. Burnett et al., J. Polymer Sci., 15, 592 (1955)
- 7) B. Baum, J. Appl. Polymer Sci., 2, 281 (1959)
- 8) Y. Kato et al., J. Appl. Polymer Sci., 13, 1447 (1969)
- 9) J. P. Luongo, J. Polymer Sci., 42, 139 (1960)
- 10) G. W. Tarbet et al., J. Polymer Sci., 45, 451 (1960)
- 11) H. C. Beachell et al., J. Polymer Sci. A, 3, 457 (1965)
- 12) 鍵谷, "化学反応の速度論的研究法" 上, p.410, 化学同人 (1974)
- 13) Y. Kamiya, J. Polymer Sci. A-1, 6, 2561 (1968)
- 14) I. Abu-Isa, J. Polymer Sci. A-1, 8, 961 (1970)

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-26-1

---

昭和52年7月15日 発行

発行所 労働省産業安全研究所

〒108 東京都港区芝5丁目35番1号  
電話 (03) 453-3441(代)

印刷所 新日本印刷株式会社

---

UDC 546.212 : 542.943 : 678.742

可燃物の酸化に及ぼす水蒸気の効果

琴寄 崇

産業安全研究報告 RIIS-RR-26-1, 1~11 (1977)

未添加ポリプロピレンフィルムの自動酸化に及ぼす雰囲気中の水蒸気の効果を高熱赤外の手法を用いて調べたところ、湿潤雰囲気中では酸化が抑制されることが示された。この効果は、ヒドロペーオキシドの水の生成を伴う分解反応が気相に存在する水蒸気によって化学平衡的に抑えられること、によるものと考えられる。

(図9, 参14)



UDC 546.212 : 542.943 : 678.742

High Temperature IR on Autoxidation of iso-Polypropylene in Wet Oxygen  
by T. Kotoyori

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety

RIIS-RR-26-1, 1~11 (1977)

High temperature infrared techniques were applied to examine the effect of water vapour on the rate of thermal autoxidation of isotactic polypropylene film in pure oxygen of normal pressure at 97°C. Film in wet oxygen was found to undergo slower oxidation than that in dry atmosphere. This effect is thought to mean that the decomposition of hydroperoxides in the polymer matrix, attended with the evolution of water, is suppressed by the existence of water vapour in the gas phase in terms of chemical equilibrium.

(9 Figures, 14 References)

