

合成高分子材の熱分解生成ガスについて (第2報)

— ポリアクリルニトリル繊維および塩化ビニル共
重合繊維の長時間加熱による脱青酸反応について —

加 藤 勝 文*
内 田 稔*

1. はしがき

当研究室において各種合成高分子材の熱分解機構、あるいはそれにより発生するガスの問題について取りあげ、第一報でポリアクリルニトリル系繊維の分解点が250°C近傍にあること、さらにはポリアクリルニトリル繊維と絹の熱変化、あるいは空气中、窒素気中で1時間加熱した場合に発生する青酸ガスの量について明らかにしたが、今回はポリアクリルニトリル繊維およびポリアクリルニトリル・塩化ビニル共重合繊維を各種雰囲気温度で長時間加熱した場合に発生する青酸ガスの量について実験をおこなった。

2. 試料

本実験に使用したポリアクリルニトリル繊維(PAN)2種、およびポリアクリルニトリルと塩化ビニル(PVC)の共重合繊維1種は、国内で製造販売されている綿状のものである。

なおPAN・PVC共重合繊維はPAN40%、PVC60%の割合の共重合物である。

各繊維は実験をおこなう前にデシケーターで乾燥し、水分による影響をすくなくしておこなった。

3. 実験方法

熱分解は第1図に示した装置を用いておこなった。すなわち熱分解室(石英製枝付試験管200×15mm)に120ml/minの空気を流しながら所定の温度に加熱し、恒温になったのち、精秤した試料500mgを熱分解室に挿入する。熱分解により発生したガスは通過する空気で追い出して、直列に連結した2本の試験管中の0.02N・NaOH液各20CCに吸収させ、1時間ごとにこれを別の試験管と取り替える。NaOH液はビーカーにあげ、6N・NH₄OH・10CC、20%・KI・2CCを加えて蒸溜

水で150CCに稀釈し、0.1N・AgNO₃で滴定する。沃化銀の白色沈殿を終点として滴定量より発生した青酸ガスの量を算出する。

熱分解は各繊維共150°Cから500°C迄50°C間隔で各温度共各々連続6時間おこなった。

4. 実験結果および考察

PAN繊維の加熱による脱青酸反応が150°Cでは進行しないことは前回明らかにしたが、この点は連続6時間加熱した場合においてもかわりはない。

さらに各温度における脱青酸量については第2, 3, 4図に示す。これらの図より明らかなように、実験をおこなった各繊維共200°Cでは時間の経過と共に青酸ガスは徐々に発生し累積されていく。ところが250°CになるとPAN繊維は1~2時間で脱青酸反応は終了し、以後は平衡に達する。このことに関しては前回熱天秤でPAN繊維の分解点が250°C近傍であることを明らかにしており、その結果とも一致する。

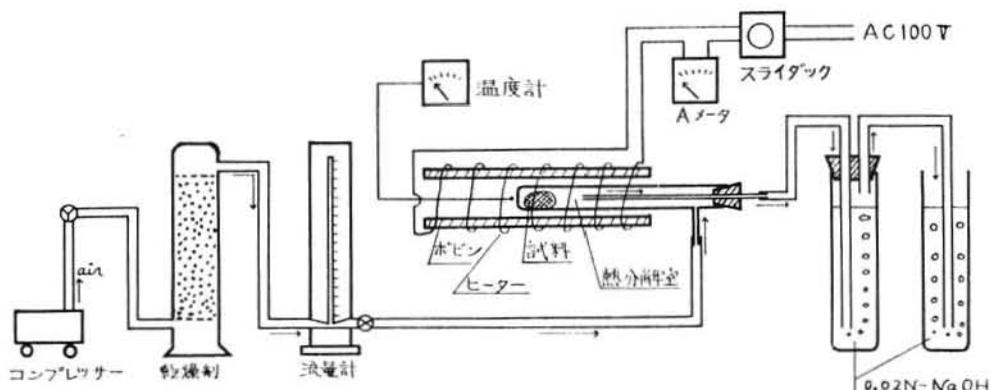
さらに高温の300, 350°Cでは発生量はより多くなるが、250°Cの場合同様1~2時間以内に脱青酸反応は終了し、繊維は完全に炭化してしまい、それ以上時間が経過しても青酸ガスは発生しなくなる。

ところが400°C以上になると、温度差による脱青酸量の変化は少なくなる反面、比較的長時間にわたって青酸ガスが発生する。その理由として考えられることは、高温のところで繊維を挿入するため、急激な分解によりタール状物質が生成し、壁面あるいは通気孔に付着して、その二次的な分解による青酸ガスが徐々に発生するものと思われる。なお短時間では200°C以上熱分解温度が高くなるにしたがって青酸ガスの発生量は多くなるが、6時間累計した場合の発生量の最も多い温度は450°Cで、500°Cでは少なくなる。

実験をおこなったPAN繊維2種の間で脱青酸量に差があるのは、繊維の重合度のちがいが、あるいは可塑

* 第二研究室

第1図 熱分解試験装置



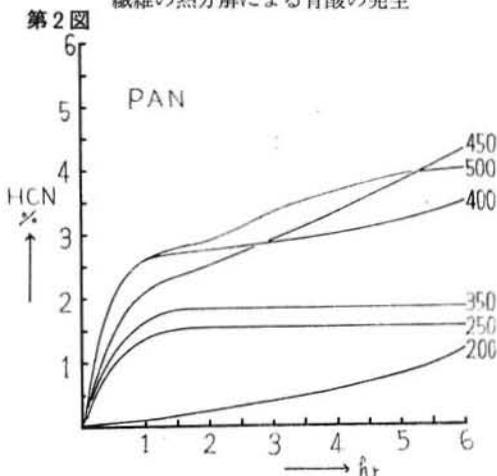
剤等添加物の種類の影響によるものと思われる。

PANとPVCの共重合繊維についてみると(第4図参照), 青酸ガスの発生は200°C以上400°C迄は加熱温度が高いほど多く, 又その量も時間の経過と共に累積されふえていくが, 400°Cを最高にして450°C 500°Cでは急激に減少し, 短時間で平衡に達する。これは共重合繊維が空気気流中の高温部へ挿入されると瞬間的に燃焼分解してしまうためで, 熱分解による分解残査も, PAN繊維では炭化物やタール状物質が生成するが, 共重合繊維はわずかに白い灰が残る程度で完全に分解してしまい, PVCの共重合が比較的熱に弱いことを示している。

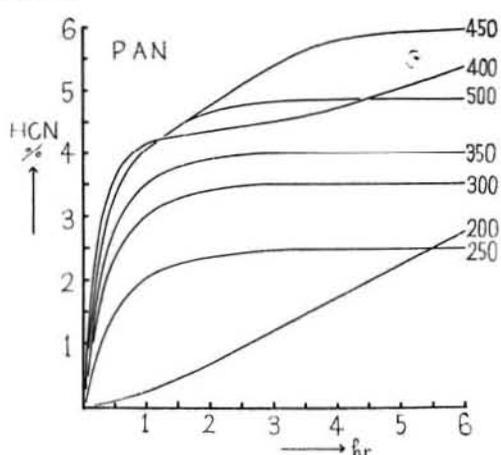
又青酸ガスの発生量も全般的にPAN単独の繊維に比較して少ないが, この点はPANが40%であるため当然の結果と思われる。

なお各グラフに示した青酸ガスの発生量は試料重量に対する重量パーセントで算出しているので, これの容積について参考までに記すると,

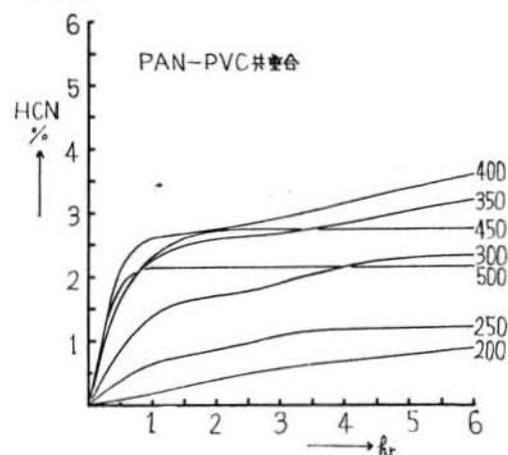
図 PAN繊維、PAN・PVC共重合繊維の熱分解による青酸の発生



第3図



第4図



例えば実験に用いた500mgの試験体から5%の青酸ガスが発生したとすると,

500mgの5%は25mg=HCNの重量

HCN 1 gr分子 (mol) = 27gr

$$\therefore \frac{25\text{mg}}{27\text{gr}} \doteq \frac{1}{1,000} \text{ (mol)}$$

H₂CN₂ 27grが気化して22.4ℓになるから (0°C
1気圧)

$$22.4\ell \text{ の } \frac{1}{1,000} = 22.4\text{cc}$$

∴ 500mgのPAN系繊維が熱分解して22.4ccの
青酸ガスが発生する。

すなわちPAN繊維1kgでは約44ℓとなる。

5. 結 論

PAN繊維2種、およびPAN・PVC共重合繊維
を空気気流中で各種温度に加熱した場合に発生する青
酸ガスの量、あるいはその発生状況について結果をま
とめると、

1. PAN繊維、共重合繊維共150°Cでは長時間加熱

しても青酸ガスは発生しないが、200°Cになると発
生する。その発生状況も長時間徐々に継続する。

2. PAN繊維は250°Cから350°Cの間では短時間に
脱青酸反応は終了し、それ以上時間が経過しても変
化はない。しかし400°C以上の高温では脱青酸が不
均一になり、温度による変化も少なくなる。
3. 200°C以上400°C近辺までは熱分解温度が高くな
るにしたがって青酸ガスの発生量は多くなるが、6
時間加熱後の脱青酸量の最も多い温度は450°Cで
ある。
4. PAN・PVC共重合繊維は200°C以上400°C迄
の温度では時間の経過と共に脱青酸量も多くなるが
400°Cを最高にさらに高温になると減少する。
5. 青酸ガスの発生量はPAN単独繊維に比較して全
般的に少ない。