

ポリプロピレンの発熱性について

内 田 稔*
関 根 弘*

1. 目 的

新しい製品が開発されれば、その副産物として事故が発生するのは当然のような傾向にある。ここにその1つの現われと思われる事故が発生している。

従来、発熱、発火する事例としては油脂、油ボロ、樹脂の安定剤、セルロイド等が挙げられるが、最近化学繊維、特にポリプロピレン繊維が乾燥後に蓄熱発火し、火災となった事例が数件発生したので、その概要について紹介するとともに、繊維そのものの発熱性を調べたので報告する。

2. 事 例

事件 1

昭和45年1月13日21時54分ごろ、ある貸おむつを業とする会社の作業場において、120~130℃にて、約30分乾燥したおむつ、およびおむつカバーをそのまま乾燥機内に放置して置いたところ、約1時間54分後に乾燥機内から出火し、おむつ等約300点を焼損した。

事例 2

昭和45年3月24日23時26分ごろ、事例1と同一の作業場で発生したものであるが、前記乾燥機と同様に乾燥したおむつ、おむつカバーをワゴンいっぱいやや圧縮した状態で入れ、時間も遅かったため、従業員はそのまま帰宅した。約3時間経過後、このワゴンの中から出火し、ワゴン、おむつ、およびおむつカバー等を焼損した。このときの乾燥は通常と変わらない状態で行ない、乾燥機にも異状はなかったということである。

事例 3

昭和45年7月26日16時01分ごろ、或る男子独身寮で寮生の1人が1ヶ月分の衣類(下着類約30点)をまとめて洗濯し、シーズ線を熱源とする乾燥機に入れ、温度を150℃にセットして約40分間運転して乾燥したが、乾燥物をそのまままとめて敷布に包み、自室4.5帖間に放置しておいた。その後約1時間30分経過後、この乾燥物から出火し衣類と畳など若干焼損した。

3. 実 験 材 料

試験体としたものは第1表のとおりである。

第1表 実 験 材 料

試 料 名	備 考
綿 製 品 A	火災現場から採取
” B	”
” C	”
脱 脂 綿	比較材料
ポリプロピレン綿	”
ポリプロピレン・レーヨン混紡製品	火災現場より採取

4. 実 験 方 法

(1) 発熱試験

試料を径9cm、長さ10cm程度の大きさとし、自然発火現象試験装置の試料容器内に吊し、サーモカップルを試料の中心部、他2点に取りつけ、試料容器外周の油温を火災事例より150℃、130℃、120℃および事例より低い110℃として発熱性を求めた。

加熱時間は乾燥工程の実態を考慮して6時間を限度とした。

なお、試験装置の試料容器への空気送入量は2.1l/minである。

(2) 示差熱試験

試料を細分し10mgを試験体とし、卓上形示差熱天秤を用い、加熱による試験体の減量、吸熱、発熱の性状を求めたものである。昇温速度は5℃/minとした。

5. 実 験 結 果

(1) 発熱試験結果

発熱試験において比較的低温で発熱性を示したのは、ポリプロピレン・レーヨン混紡製品のみであった。その結果を第2表に示す。この混紡製品の加熱条件の違いによる発熱性を第1図に示す。

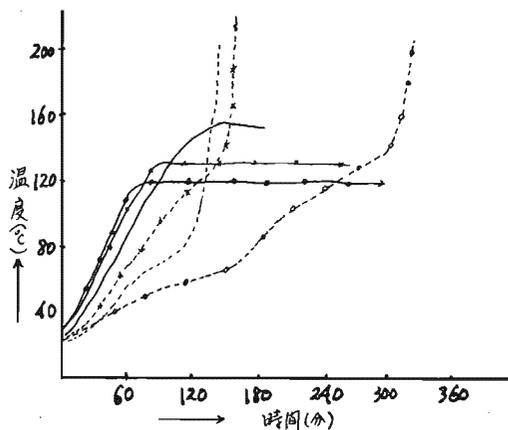
* 第二研究室

第2表 発熱試験結果

試料名	加熱温度(°C)	加熱時間(時・分)	発熱性の有無
綿製品A	150	6.0	無し
	130	6.0	無し
" B	150	6.0	無し
	130	6.0	無し
" C	150	6.0	無し
	130	6.0	無し
脱脂綿	150	6.0	無し
	130	6.0	無し
ポリプロピレン綿	130	6.0	無し
ポリプロピレン・レーヨン混紡製品	150	1.40	無し
	130	2.40	有り
	120	4.30	有り
	110	4.0	無し

第1図 ポリプロピレン・レーヨン混紡製品の発熱性

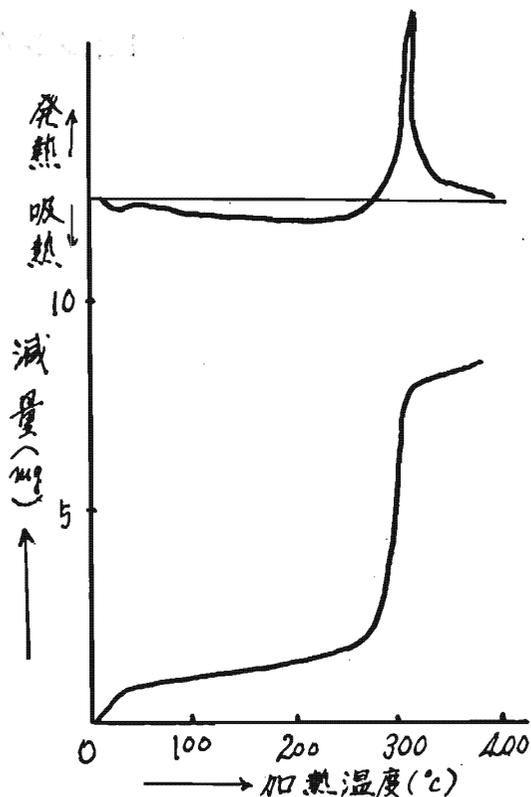
凡例 加熱曲線——150°C
 * * * 130°C
 ○ ○ ○ 120°C
 発熱曲線——150°C
 * * * 130°C
 ○ ○ ○ 120°C



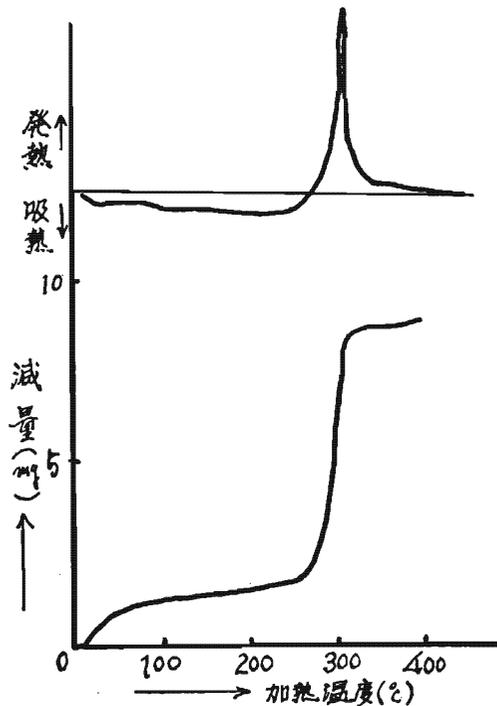
この結果から加熱温度が高ければ発熱までの時間が短かく、加熱温度が低いと発熱までの時間が長くなる。

試験中、ポリプロピレンレーヨン混紡製品は、加熱温度100°C程度より刺激の強い臭気を伴った発煙が認められ、内部の温度上昇とともに発煙量は多くなる。

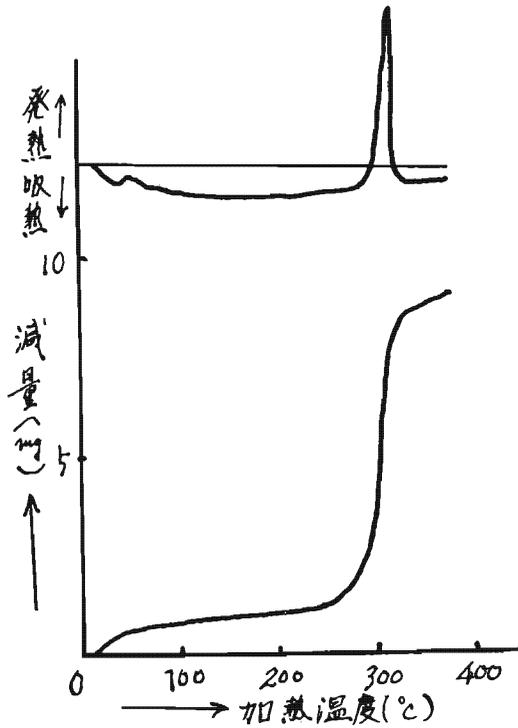
第2図 綿製品A



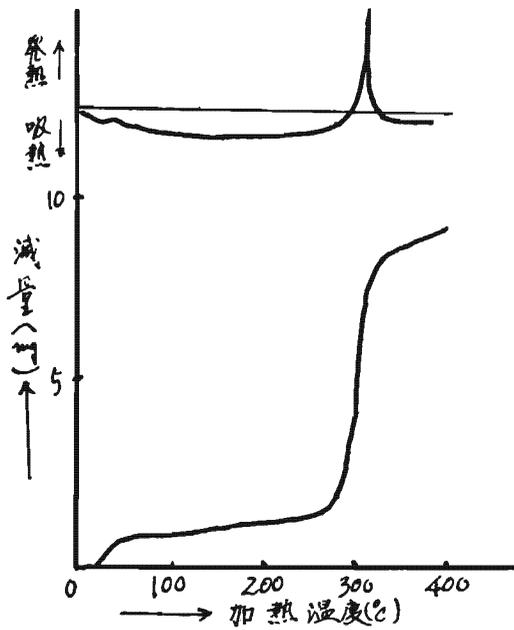
第3図 綿製品B



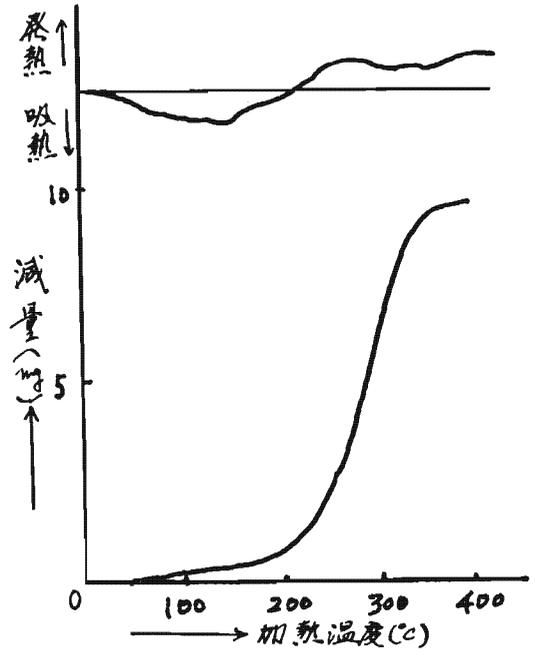
第4図 綿製品C



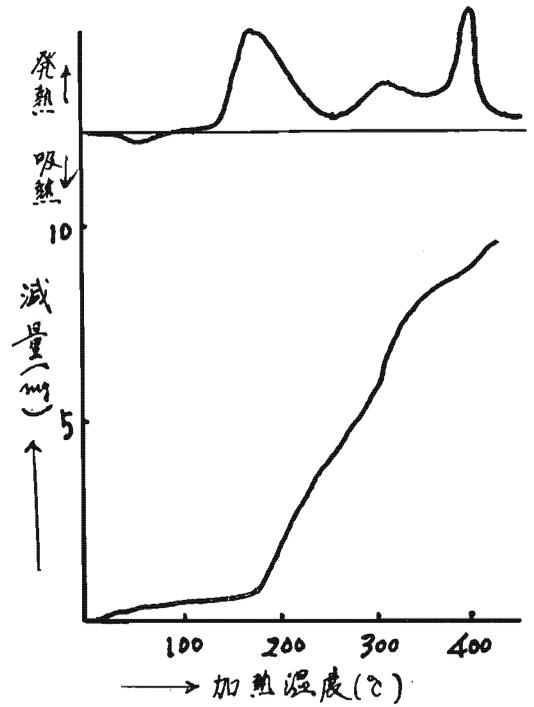
第5図 脱脂綿



第6図 ポリプロピレン綿



第7図 ポリプロピレン・レーヨン混紡製品



る。

加熱温度より試験体の温度が高くなった時点で実験を中止し、試験体を取り出すと中心部が炭化し無炎着

火の状態を示していた。

(2) 示差熱試験結果

綿製品はいずれもで280~300°C 急激な発熱を示す

とともに急激な減量を示すが、この時点で発火に至ったものと考えられる。(第2図～第5図)

ポリプロピレン綿では157°Cで発熱し、徐々に発熱する状態であり、減量は200°Cより始まった。(第6図)

ポリプロピレン・レーヨン混紡製品は140°Cで大きな発熱を示し、170°C程度から急激な減量を示す、これは140～170°Cで酸素を吸収し、発熱し、170°C以後分解を始めたものと考えられる。(第7図)

ポリプロピレン綿は、ポリプロピレン・レーヨン混紡製品より発熱において17°C、減量において30°Cのずれが見られた。

6. 考 察

ポリプロピレンは加熱温度が高いほど酸化反応は促進される、これを第3表に示す。

第3表 ポリプロピレンの酸化誘導期間、および酸素吸収速度

加熱温度(°C)	130	140	150
酸化誘導期間(min)	—	35	17
酸素吸収速度(ma/g・min)	0.150	0.265	0.625

一般の油脂の発熱は自動酸化によるものであり、ポリプロピレンも同じで機構は空気中の酸素を吸収し不安定なヒドロペーオキシド(-C(O)-O-O-O-C(O)-)を生じ、これが分解し遊離基を作る、これが連鎖的に反応をおこし発熱するのである。また酸化反応と表面積との関係をもと次の式で表わされる。

$$\text{酸化反応速度} = (Co/l\sqrt{KD})$$

Co: 酸素濃度 D: 拡散係数
l: 試料の厚さ K: 酸素とラジカルとの反応速度

試料の厚さと表面積は反比例の関係にあるため、繊維のような表面積の大きいものは反応速度が速い。

ポリプロピレンは吸水性が非常に小さく、水に接触して膨潤したり、化学変化をおこすことはほとんどないが、添加されている酸化防止剤が溶出し、耐熱、耐候性が劣化することが知られている。これを第4表に示す。

また酸化防止剤は熱により揮散しやすいものが多く、例えばオキサリドは120°C以上の熱処理により80%以上消失する。

これらのことと火災事例、実験結果を合せ考えると、ポリプロピレン・レーヨン混紡製品は、洗濯、乾燥を繰り返し行なわれるものであるため、水、熱の経

第4表 長期耐熱老化性ポリプロピレンの安定性
数値はAの水中浸漬前を100とした比較値

樹脂メーカー	水中浸漬前	100°C水中浸漬14日間
A	100	88
B	67	52
C	54	33
D	52	14
E	54	1
F	21	1

歴を多く受け、酸化防止剤の効果が希薄となっていたものと考えられ、同時に分子中に多くの酸素を含む遊離基が存在した状態のものであったと考えられる。すなわち発熱試験の結果は、ポリプロピレン綿が比較的安定であったのに対し、混紡製品が発熱性を示したのは、混紡製品の酸化防止剤が劣化し、酸化誘導期間が短くなっていったものと思われ、このことは示差熱試験の結果からもいえる。

混紡製品が140°Cより大きな発熱を示したのに対し、ポリプロピレン綿は発熱が小さく、温度上昇とともに発熱も上昇する状態を示し酸化防止剤の効果があることを示したものと考えられる、これらのことより混紡製品は、温度、その他の条件によっては充分発炎するものである。

ポリプロピレンは酸素の存在で熱分解すると酢酸、ギ酸、エステル・水・アセトン・ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド・炭酸ガス・一酸化炭素に分解するといわれており、発熱試験の際、強い刺激臭はこれらの混合したガスと考えられる。

7. ま と め

火災事例では、洗濯、乾燥を繰り返し行なう品物で、さらに洗濯の際漂白剤として次亜塩素酸等を用いるため酸化防止剤の効果の劣化をまねいたものと考えられた。

また乾燥物が放熱され難い状態であったために蓄熱し出火に至ったもので、自然乾燥や乾燥後の放熱処理が正しく行なわれていたならば出火には至らなかったと考えられる。

今後乾燥機は洗濯業界のみでなく、コンパクトな乾燥機は事業所や寮、その他にも普及するものと思われるので、化学繊維の乾燥や熱処理の設定温度には十分留意するとともに、乾燥後は十分に放冷することを周知させることが必要である。

参考文献

- 長期耐熱老化性ポリプロピレンの安定性
J・P Forsman; Mod・Plast 155 Jan
 - ポリプロピレン酸化の誘導期間・酸素吸収速度
林 etal, 工化70 740(1967)
 - 酸化分解
- 松崎 東京大学工学部 紀要A No3 54(昭40)
- 酸化反応速度
C・R Boss etal; J Polym Sci A-1, 4, 1543
(1966)
 - ポリプロピレン樹脂プラスチック材料講座 7
高木・佐々木 (昭44)