

焼損残さ物中の合成樹脂及び助燃剤の識別手法の検証

木田 清春*, 黒田 裕司*, 鳥谷 淳*

概 要

火災鑑定業務において、ガソリン、灯油等の助燃剤を分析する際に、焼損残さ物中に合成樹脂の分解生成物が含まれていると、検出された成分がいずれに由来するかを判断することは困難である。このことから、助燃剤と合成樹脂を迅速に識別する手法の確立を目的とし、市場に流通している合成樹脂と助燃剤を同時に燃焼・焼損させ、焼損残さ物中に含まれる成分について分析した。

その結果、合成樹脂に由来する熱分解生成物の特性を把握し、助燃剤との識別手法を確立することができた。

1 はじめに

火災鑑定業務において、火災現場で採取した焼損残さ物から放火に使用された助燃剤や延焼の要因となった油類を検出する火災鑑定依頼は全体の半数を占めている(図1)。

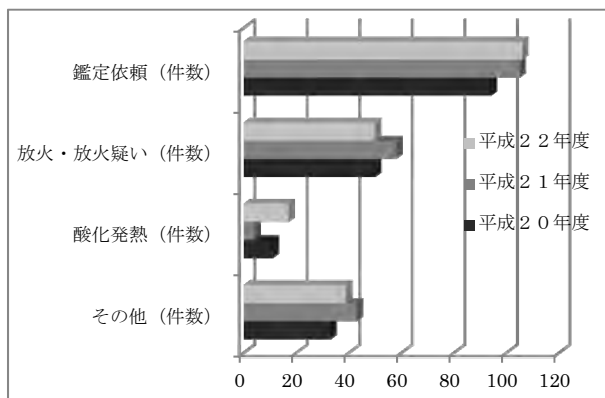


図1 火災鑑定依頼

助燃剤として使用される油類の多くは、原油から蒸留・精製されたガソリン・灯油等の鉱物油である。また、現在身近にある様々な製品等に合成樹脂が使用されており、それらは原料の原油から精製・反応等のプロセスを経て製造されている。

合成樹脂は火災の熱によって、原油から精製される鉱物油と同様の成分に分解する。このため焼損残さ物中にこれらの分解生成物が含まれている場合、分析装置により検出された成分が合成樹脂由来のものかガソリン・灯油等の鉱物油由来のものか判別困難な事例が多々発生している。

*危険物質検証課

そこで、市場に流通している合成樹脂の標品を使用して、加熱によって生成する分解生成物を分析し、収集した合成樹脂の分解生成物のデータを活用することによって、測定結果から迅速に助燃剤・合成樹脂の有無及びこれらを識別できることを目的として検証を行った。

2 検証方法

実験方法は、助燃剤の火災鑑定手法と同様の方法で、加熱した合成樹脂をジエチルエーテルで抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析装置(以下「GC-MS」という)で測定した。実験方法の詳細を以下に示す。

(1) 加熱方法

当初、電気炉で加熱した試料を検討したが、火災鑑定で依頼のある物件のほとんどが炭化物であるため、火災により燃焼させ、炭化若しくは溶融した試料を検証試料とした。

一定量の火炎を一定時間試料に接触させ、試料を燃焼させることを想定したため、危険物の試験及び性状に関する省令(平成元年2月17日自治省令第1号)第二条第一項に定める小ガス炎着火試験の試験方法を参考とし、表1の条件で点火器具により加熱した。

表1 点火器具による加熱条件

条件	小ガス炎着火試験
火炎長	約 9 cm
火炎接触角度	約 30 度
炎と試料の接触面積	1 cm ² から 2 cm ²
火炎接触時間	60 秒及び 120 秒

(2) 灯油との燃焼

放火の疑いがある火災の鑑定で、検出される助燃剤として最も多いのは灯油である。そこで本検証では灯油を助燃剤とし各合成樹脂と一緒に燃焼させるため、予備実験として灯油の量と燃焼時間について検証した。

燃焼させた灯油をジエチルエーテルで抽出し GC-MS で測定した結果を図 2 に示す。

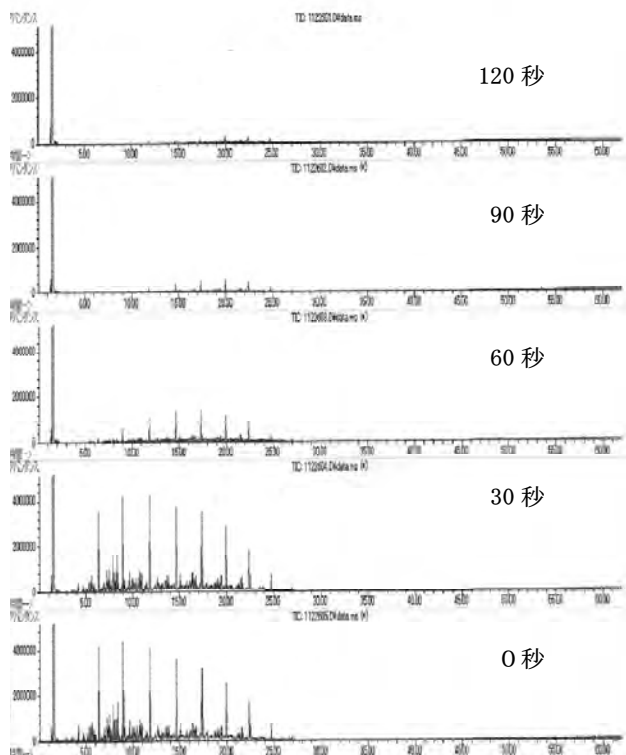


図 2 燃焼させた灯油の GC-MS 測定結果

灯油は、4 cm×6 cm の燃焼皿に 500 μ L 入れ、30 秒、60 秒、90 秒、120 秒と点火器具により燃焼させた。燃焼時間が長くなるほど、クロマトグラムの前半部分の灯油由来の信号が焼失していることが確認できる。

そこで本検証では灯油由来の信号の大半が焼失している 120 秒、やや焼失している 60 秒を、燃焼時間の基準とした。灯油の量は 300、500、800、1000、1500 μ L と 5 通り検証したが、量を増やしても灯油の燃焼継続時間にそれ程差がなく、燃焼の安定性や合成樹脂との量の調整等から勘案し、500 μ L を本検証の灯油の量として定めた。

表 2 実験パターン

1	合成樹脂のみ	60 秒燃焼
2	合成樹脂のみ	120 秒燃焼
3	合成樹脂+灯油	60 秒燃焼
4	合成樹脂+灯油	120 秒燃焼

以上のことから、一つの合成樹脂に対し、試料は表 2 のとおり 4 パターンとした。

(3) 試料 (合成樹脂) の選定

合成樹脂は各分野で一般的に使用されているものを選定した。表 3 のとおり合計 11 試料を使用した。なお、本報告書で使用する略号については、表 3 のとおりである。

表 3 測定合成樹脂

	分類	合成樹脂名	略号
1	熱可塑性樹脂	ポリ塩化ビニル	PVC
2		ポリエチレン	PE
3		ポリプロピレン	PP
4		汎用プラスチック アクリロニトリル ブタジエンス チレン共重合体	ABS
5		アクリル	PMMA
6		エンジニアリング プラスチック	ポリアミド
7	ポリエチレンテ レフタレート		PET
8	ポリカーボネー ト		PC
9	熱硬化性樹脂	フェノール樹脂	PF
10		シリコーン	SI
11		ポリウレタン	PUR

(4) 試料のサイズ及び設置

試料となる合成樹脂は厚さを 2 mm (ベークライトのみ 3 mm)、縦 10 mm、横 20 mm として切り取り図 3 のとおり 5 枚重ね合わせた。

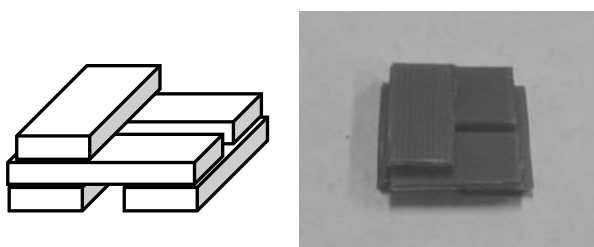


図 3 試料 (合成樹脂)

(5) 抽出方法

一定の抽出とするために、50 mL のビーカーに 5 mL のジエチルエーテルと燃焼後の合成樹脂を入れ、超音波洗浄装置により 60 秒間振動を与えて抽出した。

(6) 分析装置

抽出液を表 4 に示す測定条件で GC-MS (Agilent Technologies 製 Agilent 7890A GC System 及び Agilent 5975C inert XL MSD) を用いて分析した。

表4 GC-MS 測定条件

カラム	HP-1 (長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 μm)
オープン温度範囲	40℃~300℃
昇温速度	5℃/分
注入口温度	300℃
検出器	MS (四重極型質量分析器)
四重極温度	150℃
イオン源温度	230℃
キャリアーガス	ヘリウム
スプリット比	20 : 1
注入量	2 μL

3 検証結果及び考察

(1) 各合成樹脂の耐薬品性 (ジエチルエーテル)

各合成樹脂のジエチルエーテルに対する耐薬品性について確認を行った。確認方法は、各合成樹脂をジエチルエーテルに浸漬して、超音波洗浄装置で 60 秒間抽出し、抽出後の合成樹脂の状態及び抽出液の状態を確認した。

確認の結果、抽出溶媒であるジエチルエーテルは熱を受けていない各合成樹脂にほとんど影響を与えなかった。しかし、S I だけは、ジエチルエーテルの作用を受け透明な状態から若干白い状態に変化した。

燃焼後の合成樹脂について同様に検討すると、ジエチルエーテルの作用を受けた合成樹脂がいくつかみられた。

ア PE 及び PP

ジエチルエーテルの作用を受け、抽出液は若干白濁した。

イ S I 及び PUR

ジエチルエーテルの作用を大きく受けたため、合成樹脂自体も若干変化し抽出液は白濁した。

これらのことから、熱を受けていない合成樹脂について、本検証若しくは火災鑑定による抽出方法だけでは、ジエチルエーテルによる作用はそれほど受けず、加熱等による炭化若しくは熔融により合成樹脂本来の分子構造が崩れた合成樹脂については、いくつかの合成樹脂がジエチルエーテルによる作用を受けることが確認できた。

(2) 各合成樹脂の燃焼

合成樹脂 (PVC) を加熱している状況を写真 1 に示す。本検証の燃焼方法で合成樹脂を燃焼させた結果、各合成樹脂の燃焼の様子は様々であったが、燃焼の有無、煙の有無、燃焼の継続及び合成樹脂の熔融度合の結果について表 5 に示す。

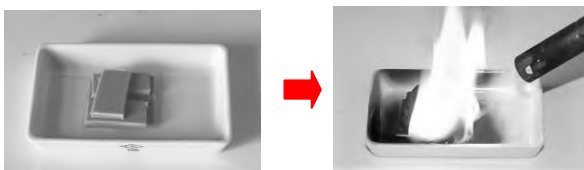


写真 1 合成樹脂 (PVC) の燃焼の状況

表5 各合成樹脂の燃焼性 (120 秒加熱)

合成樹脂 (略号)	燃焼の有無	煙の有無	燃焼の継続	燃焼による熔融
PVC	○	○	×	×
PE	○	×	△	○
PP	○	×	○	○
ABS	○	○	○	×
PMMA	△	×	○	△
PA	×	×	×	×
PET	×	×	×	○
PC	×	×	×	△
PF	△	×	△	×
SI	△	△	×	×
PUR	○	×	×	○

注) ○ : 有 △ : やや認められる × : 無

(3) 燃焼後の試料 (合成樹脂のみ) の GC-MS 測定結果¹⁾

合成樹脂のみを燃焼させ抽出し、GC-MS で測定した結果を以下に示す。

ア PVC

図 4 に PVC の GC-MS 測定結果を示す。

表 6 に測定結果の成分の一部を示す。

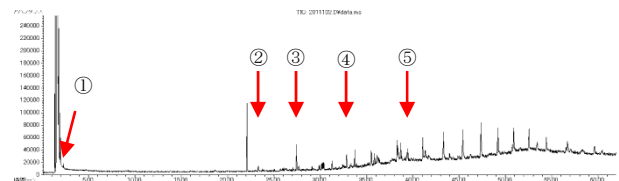


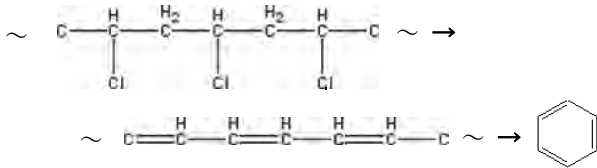
図 4 PVC の GC-MS 測定結果

表 6 測定結果の成分

	物質名	化学構造式
①	ベンゼン	<chem>c1ccccc1</chem>
②	フルオレン	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3ccccc23</chem>
③	アントラセン	<chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1</chem>
④	フルオランテン	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc4ccccc34</chem>

	物質名	化学構造式
⑤	トリフェニレン	

抽出液には、PVC由来の燃焼分解生成物と考えられる種々の芳香族化合物が検出された。芳香族化合物は以下に示すように形成するとされている。



PVCは、分解の起点になる結合の弱い部分があり、脱塩化水素が起これ、ポリエンが生成する。そして、分解は連鎖的に広がる。すなわち、燃焼によりPVCはまずポリエン構造を形成し、その後の環化反応によりベンゼンを主体とした種々の芳香族化合物を形成する。

過去の火災鑑定事例でも焼損残さ物の抽出液にナフタレン、フルオレン、アントラセン、トリフェニレン等の芳香族化合物が検出されている。

このように実際の焼損残さ物から芳香族化合物が検出されることがあるが、今回の結果のように、PVCの燃焼による抽出液からは、数多くの芳香族化合物が検出されたため、今回の結果（PVCの燃焼分解生成物と考えられる芳香族化合物）と比較することで焼損残さ物をPVC由来の燃焼分解生成物、また、PVCを含有する試料と考えることが可能と思われる。

イ PE

図5にPEのGC-MS測定結果を示す。

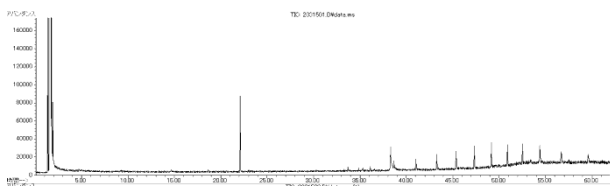


図5 PEのGC-MS測定結果

抽出液には、PE由来の燃焼分解生成物は検出されなかった。

PEやPPはランダムな分解を主体として熱分解する典型的な高分子として知られている。主鎖のランダム開裂により種々の炭素数の炭化水素が生成され検出されるものと考えていたが、実際はPE由来の燃焼分解生成物はまったく検出されなかった。

熱分解ガスクロマトグラフィー（以下「PyGC」と

いう）による分析では、PE由来の燃焼分解生成物は検出されるが、本検証では測定方法や合成樹脂の特性等によりPE由来の燃焼分解生成物を検出することは困難と考えられる。

ウ PP

図6にPPのGC-MS測定結果を示す。

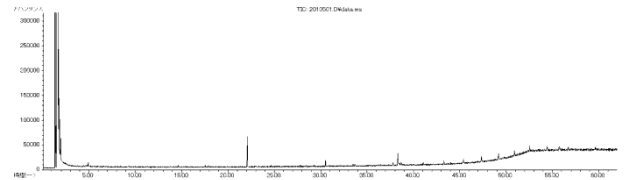


図6 PPのGC-MS測定結果

PEの場合と同様に、抽出液には、PPの主鎖の開裂により種々の炭素数の炭化水素が生成され検出されるものと考えていたが、実際はPP由来の燃焼分解生成物はまったく検出されなかった。

PyGCによる分析では、PP由来の燃焼分解生成物が確認される。しかし、本検証では測定方法や合成樹脂の特性等によりPP由来の燃焼分解生成物を検出することは困難と考えられる。

エ ABS

図7にABSのGC-MS測定結果を示す。

表7に測定結果の成分の一部を示す。

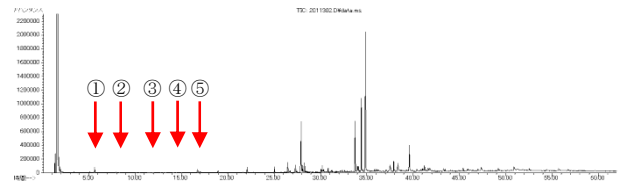
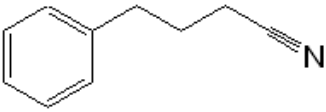


図7 ABSのGC-MS測定結果

表7 測定結果の成分

	物質名	化学構造式
①	スチレン	
②	α-メチルスチレン	
③	ベンジルニトリル	
④	ベンゼンプロパンニトリル	

	物質名	化学構造式
⑤	ベンゼンブタンニトリル	

抽出液にはABS由来の燃焼分解生成物と考えられる成分が検出された。

ポリマー中の共重合成分であるアクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸エステルなどは熱分解によってモノマーを生成するので、これをGC-MSで検出できると考えられる。実際に表7のとおり抽出液にはスチレンやベンゼン環をもつニトリル等のABS由来の燃焼分解生成物と考えられる成分が検出された。

過去の火災鑑定事例でも、燃焼残さ物にスチレンが検出される場合がある。その場合ポリスチレン樹脂由来の燃焼分解生成物の存在も考えられるが、ベンゼン環をもつニトリル化合物が検出された場合、今回の結果と比較することでABSを含有する試料と考えることが可能と思われる。

オ PMMA

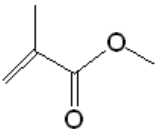
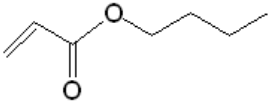
図8にPMMAのGC-MS測定結果を示す。

表8に測定結果の成分の一部を示す。



図8 PMMAのGC-MS測定結果

表8 測定結果の成分

	物質名	化学構造式
①	2-メチル-2-プロペン酸メチル (メタクリル酸メチル)	
②	2-プロペン酸ブチル (アクリル酸ブチル)	

抽出液には今回使用したPMMAのモノマーであるメタクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルが検出された。

PMMAは熱により解重合して、もとのモノマーに戻りやすいことが知られており、今回のPMMAは、メタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルの共重合体であったため、各々に由来する成分が検出された。現在、PMMAは、アクリル酸エステルの単独ポリマーから、アクリル

ル酸モノマーと他のモノマーとの共重合体によりPMMAをベースとした種々の合成樹脂が発明されているため、その共重合する他のモノマー（アクリロニトリル、スチレン、ビニルモノマー等）もGC-MSで検出が可能であると考えられる。

また、エステル基の種類によっては、側鎖分解を起こし、特に3級アルコールのメタクリル酸エステル系ポリマーは、側鎖分解を起こしやすいと考えられており、それに対応するオレフィンなどが生成することも考えられる。

カ PA

図9にPAのGC-MS測定結果を示す。

表9に測定結果の成分の一部を示す。

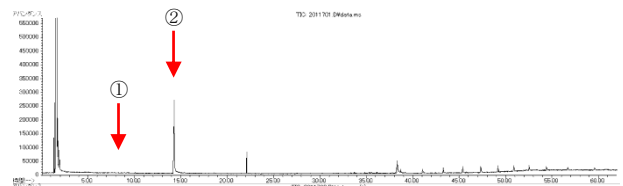
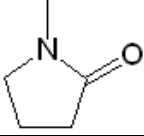
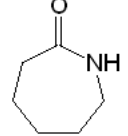


図9 PAのGC-MS測定結果

表9 測定結果の成分

	物質名	化学構造式
①	1-メチル-2-ピロリドン	
②	カプロラクタム	

今回使用したPAは、カプロラクタムが原料の「ナイロン6」（「ナイロン」はデュポン社の商標）であるため、カプロラクタムが抽出液から検出された。また、PA合成材料の溶媒として利用されている1-メチル-2-ピロリドンも検出された。

同様に、「ナイロン11」や「ナイロン12」を試料とした場合、その抽出液から原料であるウンデカンラクタムやラウリルラクタムが検出されることが予想される。

また、「ナイロン66」等の「n,m-ナイロン」を試料とした場合は、ヘキサメチレンジアミンが原料であるため、その部分から生成されるアミン類、ニトリル類及びアミド結合を有する種々の化合物が検出されることが予想される。

また、今回は溶媒として使用されたとされる1-メチル-2-ピロリドンが検出されたが、PA合成材料の溶媒として、「 γ -ブチロラクタン」や「エチレングリコールモノブチルエーテル」などもあるため、それらの溶媒も検出されることが考えられる。

キ PET

図 10 にPETのGC-MS測定結果を示す。

抽出液には、PET由来の燃焼分解生成物は検出されなかった。

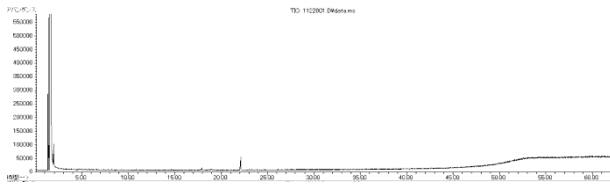
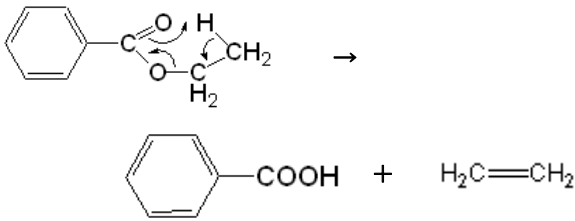


図 10 PETのGC-MS測定結果

PETを燃焼させることで、以下に示すエステル基の分解反応及び脱炭酸反応による燃焼分解生成物（ベンゼン、安息香酸及びテレフタル酸等）が微量なりとも検出されると考えられたがPET由来の燃焼分解生成物はまったく検出されなかった。



ク PC

図 11 にPCのGC-MS測定結果を示す。

表 10 に測定結果の成分の一部を示す。

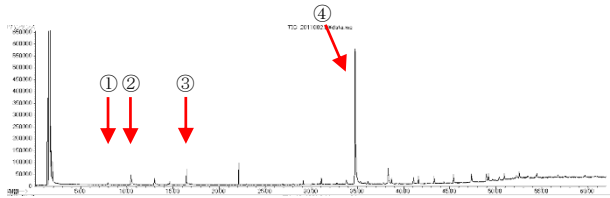


図 11 PCのGC-MS測定結果

表 10 測定結果の成分

	物質名	化学構造式
①	フェノール	
②	4-メチルフェノール (p-クレゾール)	
③	p-tert-ブチルフェノール	

	物質名	化学構造式
④	4, 4' - (1-メチルエチリデン) ジフェノール (ビスフェノールA)	

抽出液はPC由来の燃焼分解生成物と考えられるビスフェノールAが検出された。また、ビスフェノールA骨格に特徴的な種々のフェノール類も検出された。

過去の火災鑑定の焼損残さ物の抽出液にも、ビスフェノールA及びビスフェノールAの燃焼分解生成物と考えられる成分も検出されている。

実際の焼損残さ物と今回の結果と比較することで焼損残さ物をPCの燃焼分解生成物、また、PCを含有する試料と考えることが可能と思われる。

ケ PF

図 12 にPFのGC-MS測定結果を示す。

表 11 に測定結果の成分の一部を示す。

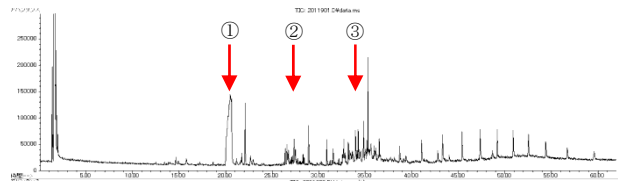


図 12 PFのGC-MS測定結果

表 11 測定結果の成分

	物質名	化学構造式
①	D-アロース ※	
②	4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール	
③	2, 2'-メチレンビス(4-メチルフェノール)	

※セルロース繊維が分解したものであり、D-アロース等が考えられる

抽出液にはPF由来の燃焼分解生成物と考えられる成分が検出された。D-アロースは今回使用した試料の

成分であるリントー紙及びクラフト紙に由来すると考えられ、セルロース繊維が分解したものである。D-アロース等が考えられるが、特定することはできなかった。

PFはフェノール類とアルデヒド類との反応によりつくられるため、フェノールが検出され、そして、PFの主鎖の開裂と水素の引抜により生成する種々のフェノール類が検出されると考えられる。そして、実際には、表に示すとおりフェノール類が検出されたが、フェノール自体は検出されなかった。

PyGCでPFを測定すると、フェノールが検出されるため、今回の点火器具の燃焼方法以外の加熱の方法であればフェノールが検出できるものと考えられる。

過去の火災鑑定でも焼損残さの抽出液からフェノールが検出されることはある。しかし、フェノールやフェノール類が検出されたとしても、それがPF由来であるとは断定できず、PCのビスフェノールA等の他の樹脂由来の可能性もあるので断定するには、詳細な調査・分析が必要であると考えられる。

コ S I

図13にS IのGC-MS測定結果を示す。

表12に測定結果の成分の一部を示す。

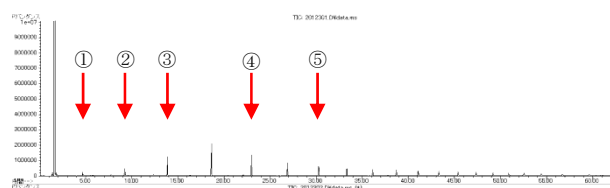


図13 S IのGC-MS測定結果

表12 測定結果の成分

	物質名	化学構造式
①	ヘキサメチルシクロトリシロキサン	
②	オクタメチルシクロテトラシロキサン	
③	デカメチルシクロペンタシロキサン	

	物質名	化学構造式
④	テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン	
⑤	オクタデカメチルシクロノナシロキサン	

抽出液にはS Iの基本構造であるシロキサン結合(Si-O-Si)をもつ化合物が検出された。

GC-MS測定開始40分以降のシロキサン結合を持つ化合物は、今回の検証でもよく確認された化合物であるが、何らかの試料を抽出した場合、どの抽出液からも確認できるものであり、カラムの固定相の成分に由来するものである。しかし、今回のように約5分から約40分までに検出されたシロキサン結合を持つ化合物は、信号の強度も大であり、フラグメントイオンからもはっきりと化合物が確認でき、S I由来の燃焼分解生成物であると考えられる。

サ PUR

図14にPURのGC-MS測定結果を示す。

表13に測定結果の成分の一部を示す。

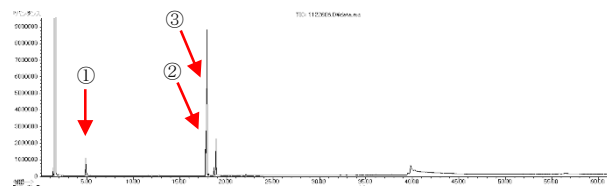


図14 PURのGC-MS測定結果

表13 測定結果の成分

	物質名	化学構造式
①	1, 3-ブタンジオール	
②	1, 3-ジイソシアネート-2-メチルベンゼン	
③	2, 4-ジイソシアネート-1-メチルベンゼン	

抽出液にはウレタン結合の開裂により生成したと考えられるイソシアネート類及びポリヒドロキシ化合物として1, 3-ブタンジオールが検出された。

PURは極めて用途が広く、樹脂原料の選択によって広範囲な性状のものが得られる。そのため、多数の樹脂原料が存在し、物件（試料・炭化物）によっては様々な燃焼分解生成物が検出されることが予想される。

過去の火災鑑定で、燃焼残さ物の抽出液からイソシアネート基を含む化合物が検出されているが、この抽出液からは硬化剤であるジオールまたはトリオールといったポリオールが検出されなかったため、この燃焼残さ物にPURが含有されていたとは断定しがたい。

しかし、今回の結果にもあるように、その試料にPURが含有されているとするならば、1, 3-ジイソシアネート-2-メチルベンゼンといったイソシアネート基を含む化合物及び硬化剤であるジオールまたはトリオールといったポリオール（硬い製品の作成の際に硬化剤としてアミンを用いることもある）が検出されると考えられる。

(4) 燃焼後の試料（合成樹脂と灯油）のGC-MS測定結果

合成樹脂と助燃剤（灯油）を組み合わせた試料を燃焼させ、その燃焼残さ物を抽出しGC-MSで測定した。代表的な試料（S I及びPUR）の測定結果を図15に示す。

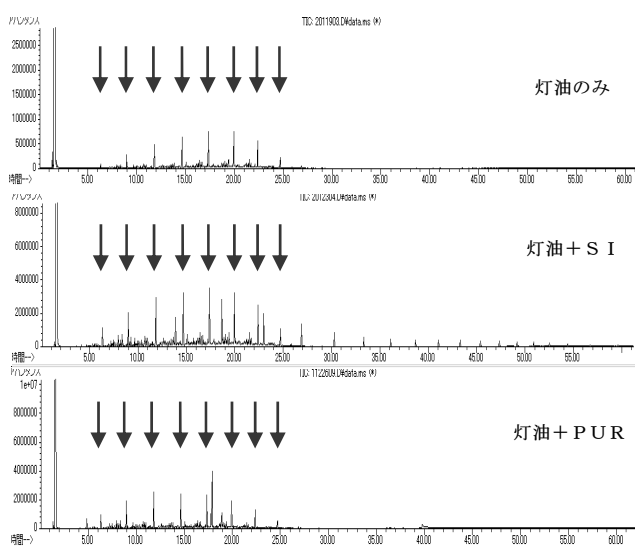


図15 合成樹脂+灯油のGC-MS測定結果

図15のとおり、S I及びPURのように合成樹脂の燃焼分解生成物に由来する信号が検出されても、灯油の存在（灯油に由来する直鎖の炭化水素化合物の信号を矢印で示す）がはっきりと確認できた。

ABS、PMMA及びPFについても、S I及びPURの場合と同様に灯油の存在がはっきりと確認できた。

しかし、今回の検証方法では、PVC、PE、PP、PA、PET及びPCについては、合成樹脂の燃焼分解

生成物に由来する信号が検出されず、灯油の信号のみ検出された。

いずれにしても、合成樹脂と助燃剤が組み合わせられた状態の試料でも、検出された成分が、合成樹脂若しくは助燃剤のいずれに由来する成分なのか、はっきりと識別が可能であることが確認できた。

(5) 燃焼時間の検討

本検証の燃焼方法は、点火器具で60秒及び120秒の間、試料に火炎を接触させる方法であった。11試料の合成樹脂を燃焼し、分析を行った結果、同じ火炎（同じ加熱の度合）にもかかわらず燃焼時間が異なると、検出される成分に変化がある（増減）ことが確認できた。しかも、合成樹脂を燃焼させれば検出されるべき成分が燃焼時間によっては検出されない場合があった。燃焼時間が長い分、合成樹脂の熱分解が進み、検出される成分は増加されるものと考えていたが、必ずしもそうとは限らず、燃焼時間が長いために検出されなくなった成分もあることが明らかになった。

4 まとめ

(1) 11種類の合成樹脂を燃焼させ、その燃焼残さ物を抽出しGC-MSで測定した結果、ほとんどの合成樹脂でその合成樹脂由来の燃焼分解生成物が検出された。

(2) 合成樹脂と助燃剤（灯油）を組み合わせた試料を燃焼させ、その燃焼残さ物を抽出しGC-MSで測定した結果、灯油に由来する直鎖の炭化水素化合物の信号ははっきりと確認でき、合成樹脂に由来する燃焼分解生成物の信号が検出されても、灯油の存在が識別できた。

5 おわりに

今回行った検証方法では、GC-MSにより検出された成分が何に由来する成分なのかを判別することができ、助燃剤（灯油）の存在もはっきりと確認できた。また、今回主要な合成樹脂の燃焼分解生成物のデータを収集したことで、今後の合成樹脂に関連した分析及び助燃剤検出の火災鑑定等に対し、活かすことが可能と考える。

[参考文献]

1) 拓殖新・大谷肇：高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集、(株)テクノシステム、1989