

燃焼性からみた自然界の高分子構造

武田邦彦, 中島江梨香*, 行本正雄, 山内睦文

Structure of Natural Macromolecule from the Viewpoint of Flammability

Kunihiko Takeda, Erika Nakashima*, Masao Yukumoto and Chikabumi Yamauchi

Abstract: Almost 70% of materials in living bodies are made from various macromolecules because the DNA, the muscle and other organisms should be have numerous functions. In nature, the living bodies can be classified into plants, animals and other lower species. Plants consist chiefly of cellulose, and animals consist chiefly of paraffin (fat) and polyamide (muscle). This study focuses on the macromolecule structures of natural organic materials from the viewpoint of flammability. In the first place, the structure of macromolecules and the flammability was classified by Oxygen Index which was proposed by Fenimore et al. Secondary, the dependency on the flammability of man-made macromolecules by the molecular weight and the effect of the surface structure, especially the carbon layer which was synthesized during combustion, have been researched. The reason why the bodies of animals are consisted with flammable materials more easily compared to those of plants is the oxygen concentration in the air and the mobility of animals and plants.

Keywords : *Macromolecule, Flammability, Plant, Animal, Molecular Weight, Carbon Layer*

1. はじめに

高分子材料は自然界でも工業製品の中にもきわめて多く使用されており、生物の使用する材料の 75% が高分子材料と言われている。また 21 世紀初頭の日本の材料の消費量では、金属材料の 90% を占める鉄鋼材料が年間 6700 万トン、プラスチックが 1400 万トンであり、鉄の比重(7.8)とプラスチックの平均比重(1.0)で換算すると、鉄が 860 万 m³、プラスチックが 1400 万 m³ となり、体積としては高分子材料の方が多い¹⁾。高分子材料が大量に自然界および工業製品に利用されるのは、材料が軽量であること、炭素を基本骨格として原料が容易に得られること、触媒などが存在すれば 25℃あるいはその近傍の温度で合成することが可能であることなどがあげられる。また炭素を骨格にして、側鎖の構造を変えることによって多種多様の材料を作り出すことができ、さらに DNA のように高分子の中に高度な情報を組み込むことすら可能であることが理由と考えられる。

しかし、高分子材料は一般に熱、光、化学物質によって変質し、さらに空気中の酸素で燃焼することから、生物のように生死を繰り返す機能体には使用し得ても工業製品の基幹材料としては敬遠される傾向にある。

* 工学研究科機械工学専攻

高分子材料の燃焼性については、古くエジプト時代から始まり、19世紀にはフランスを中心として科学的な研究も行われた。しかし、本格的な高分子材料の燃焼研究は1924年の Staudinger の高分子の概念の確立、第二次世界大戦中のアメリカ空軍の難燃服の研究などを待たなければならなかった。その後、1963年には Fenimore と Martin によって定量的な燃焼性指標（臨界酸素指数）が提案され²⁾、さらに高分子材料の構造と燃焼性についての総合的な研究が van Krevelen によって行われた³⁾。また、工業的にはハロゲン、リン化合物、無機水酸化物、さらには高度な処理による高分子材料の燃焼抑制の研究が行われている⁴⁻⁷⁾。

筆者らは、高分子の燃焼性について従来の構造的分類に加えて、1) 分子量の影響、2) 表面構造の寄与、について研究を進めてきた⁸⁾。特に、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネートのような人工的に合成された代表的な高分子材料の分子量と熱分解および燃焼性の研究^{9,10)}、ポリカーボートの表面に形成される炭化層の形成量と電子顕微鏡を用いた表面形状の観察を行ってきた^{11,12)}。

本研究ではこれまでの知見を総合的に整理し、自然界の高分子の構造が燃焼性という視点から見て一定の傾向性を有していると考えられたので、整理して報告する¹³⁾。

2. 実験に使用した合成された高分子と実験方法

本研究で実験に供した合成された高分子を Table 1 に示した。なお、ポリエチレン (PE) については、高分子の参考物性として主鎖の炭素数(n)、数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw) を記載した。またポリカーボネート(PC)は主鎖構造が複雑で主鎖の炭素数と本研究で示す現象とは関係が薄いので、高分子の分子量を代表する指標である Mw を示した。また添加物では TPP は有機リン系の難燃剤として一般的に使用される化合物であり、PnFBS と ZnO は本研究者が見いだして研究を続けている燃焼抑制効果のある化合物である。

Table 1 Polymer and additives.

	Chemicals	Abbreviated symbol	C_nH_{2n+2}	Mn	Mw	Manufacturer	Density	Viscosity	mp
			n	$g \cdot mol^{-1}$	$g \cdot mol^{-1}$		$g/mL, 25^\circ C$	poise(150°C, Brookfield Thermosel)(L)	$^\circ C$ acid number <0.05mg
Polymer	Polyethylene	PE	121	1700	4000	Aldrich	0.92	1.5	92
			393	5500	15000	Aldrich	0.93	37.2	112
			550	7700	35000	Aldrich	0.906	78	90
			786	11000	76000	Tosoh Co.	0.964	—	—
	Polycarbonate	PC	$2 \sim 4 \times 10^5$	—	$3 \sim 6 \times 10^6$	Aldrich	—	—	—
Additive	Potassium nonafluoro-1-butanedisulfonate	PnFBS	—	—	—	Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.	—	—	—
	Triphenyl phosphate	TPP	—	—	—	Daihachi Chemical Industry Co.,Ltd	—	—	—
	Zinc oxide	ZnO	—	—	—	Toho Zinc Co.,Ltd.	—	—	—

また、熱重量減少測定はティー・エイ・インスツルメント製 Q500、縦型燃焼実験は東洋精機製作所製 MCM-1 で行った。

3. 天然高分子と合成された高分子の臨界酸素指数

天然および人工的に合成された高分子材料の燃焼について、初めて定量的な指標を用いたのは Fenimore と Martin であり、彼等が測定した高分子材料の限界酸素濃度を Table 2 に示した。この表で「OI」としてあるのは、Fenimore らが定義した指数で、高分子の小さい断片をチャンバーの中において徐々に

酸素濃度を高めていき、ある酸素濃度で燃焼が開始された時の濃度を vol% で示したものを Oxygen Index(OI)としたものである。

Table 2 Oxygen Indexes measured by Fenimore and Martin.

Material	OI(%)
Polyoxymethylene	15
Candle	16
Polymethylmethacrylate	17
Polypropylene	17
Polystyrene	18
Chlorinated Polyether	23
Polycarbonate	27
Polyphenylene Oxide	29
Polyvinyl Chloride (No Plasticizer)	45
Polyvinylidene Chloride	60
Carbon	65
Polytetrafluoroethylene	95

この実験では最も低い酸素濃度で燃焼するのは人工的に造られ、電気器具の回転部分に多く使用されるポリオキシメチレンで、OI=15%であった。その次にキャンドルが 16%、メチルメタクリレート 17%、ポリプロピレン 17%となっている。現在の空気中の酸素濃度は 21%であり、このように 21%以下の酸素濃度で燃焼する高分子は「燃えやすい」と認識されている。

この実験で注目されたのは、燃焼性を定量的に示したという他、“Carbon”つまり炭素が燃えにくいということが判ったことだった。表を見ると Carbon は下から 2 番目にリストされていて、OI=65%である。つまり酸素濃度が 65%無いと燃えないのだから、空気中で炭素は燃えないということが判った。人類は石炭や炭のような炭素を燃料として使ってきたので、炭素は燃えると思っていたが、それは正確な表現ではない。炭素に不純物が含まれていて、より低温と低酸素で燃える条件になっているときだけ燃焼することが判ってきた。日常生活で「炭素が燃えにくい」ことが判るのは、火事の時に炎の中を「スス」が通り抜けてくることを多くの人が見ている。ススというのは燃焼の途中で精製した炭素の薄膜であり、化学的には非常に活性であり、たとえば脱臭剤などにも使われる。しかし、ススは火炎の中を通過してくるけれど、なぜススが火炎の中で燃え尽きてしまわないかということ、炭素は燃えにくいという Fenimore の測定と一致しているのである。

Fenimore らの測定の後、産業としては「炭素を使って燃えない材料にしよう」という研究が始まり、また自然の材料も酸素指数で評価することになった。樹木に関する測定データを Table 3 に示す¹⁴⁾。

Table 3 Oxygen Index of Woods.

Materials	OI (%)
Red oak	22.7
White pine	20.9
Sugar maple	21.2
Pine, France	22.4
Poplar, France	22.5
Oak, France	24.6
Plywood	19.7
Plywood, France	25.4

この測定によると、Plywood が 19.7%、White pine が $OI=20.9\%$ であり、Oak などは 24.6% と高い。つまり、樹木の燃焼に必要な酸素は、大気中の酸素濃度よりすこし高めであり、たとえば山火事などになると周囲の酸素が減少してくるので、樹木の燃焼が抑制されることを示している。

4. 高分子の分子量と燃焼性

高分子は炭素が共有結合で連結し長い鎖状になっている。日常的に使用されるポリエチレン、ポリスチレンなどの高分子はきわめて長い鎖状高分子である。この高分子材料を加熱すると高分子の骨格をなす主鎖を形成する炭素と炭素の結合が切れて、より小さな分子になり、その温度で揮発するまで小さくなると材料内部から気相に噴き出して酸素と結合し燃焼するとされている。一般的には成形された材料の強度を求められることから、十分に長い主鎖をもつ高分子が使われるので、揮発するに至るまでの切断回数はランダムに主鎖が切れる場合、数 1000 回は要する。従って、高分子材料の燃焼を抑制するためには、燃焼中に主鎖が切断されないような方向が良いとされている。しかしこのような試みは著者らの研究を含めて所期の目的を実現していない。また、自然界に存在する高分子材料の多くは燃焼抑制剤を含んでいない。

以上の知見から、本研究ではポリエチレンを例にとって産業では成形された材料の強度が不足するために使用されていない分子量も含めて、主鎖に含まれる炭素の数が 121 から 40 万に至る広い範囲の材料について燃焼実験を行ったところ、Figure 1 に示すようにある炭素数（分子量）以下ではまったく着火しないという現象が見いだされた。

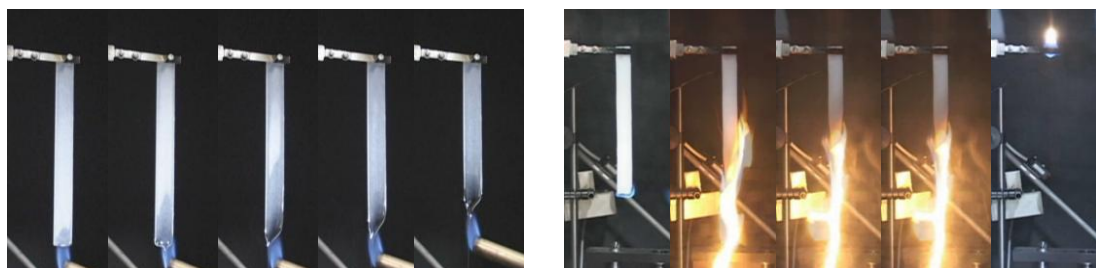


Figure 1 UL vertical test of Polyethylene (Left: $Mw=35000$, Right: $Mw=76000$).

Figure 1 は分子量の異なるポリエチレンの燃焼実験をした写真であり、分子量が 76000 のポリエチレンは着火後、激しく燃焼するのに対して、分子量が 35000 のポリエチレンはまったく着火しなかった。このように構造が同一の高分子でも、分子量によって着火する場合と着火しない場合があること、この現象がポリエチレンに止まらず、ポリスチレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂などでも見られることがわかった。またポリカーボネートなどでは実用的とされる高分子より若干、分子量が低い領域にも燃焼が抑制されることが判った。

5. 材料表面の形状と燃焼性

Fenimore によって炭素の燃焼性が低いことがわかり、その後の研究で van Krevelen らが高分子の構造と炭素化合物の生成についての基本的な関係を整理した。それによると高分子の構造と炭化物の形成の間には明確な関係があり、構造指標によって炭化物生成量を計算しうるまでになっている。しかし、著者らの研究によれば、燃焼の際に高分子内部に生成する炭化物が粒状の場合には化学量論に従って、炭化物の生成量が多い方が燃焼性が抑制されるが、炭化物が層状に発生する場合には、炭化物の量とは関係なく燃焼が抑制されることが判った¹²⁾。燃焼中に発生する炭化物は融解した高分子には溶解しないと考えられる。高分子の溶解は低分子化合物の相互溶解とは異なりエントロピー支配になるので、特別な立体的な配列をとる場合以外には相溶性がない。炭化物はその構造自体が溶融した高分子と異なるので、

分子間の相互親和性という点でも溶解しにくい方向である。従って、炭化物生成過程で分相すると考えられるが、Figure 2 に示したように分相の状態は滴状分相と層状分相が考えられる。

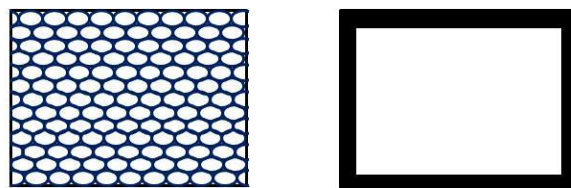


Figure 2 Two types of phase separation; (left) small particle of carbon in melt polymer, (right) carbon layer on the surface of polymer.

人工的に合成された高分子に分相状態が異なる添加物を探索的に見いだして添加したところ、滴状に分相するものと、層状に分相するものが見られ、層状に分相した高分子は表面の炭化物が燃焼を阻害してほとんど燃焼しなかった。Figure 3 は電子顕微鏡で観察した表面状態は、縦型燃焼実験結果である。

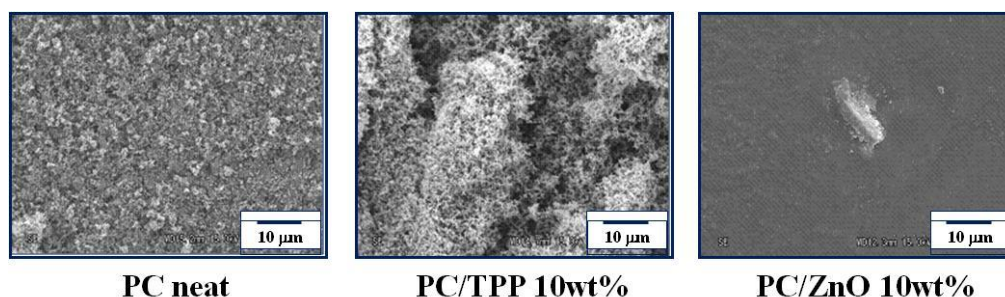


Figure 3 Surface of Polycarbonate (PC), PC/TPP complex and PC/ZnO. (×2000)

ポリカーボネート (PC) を燃焼させて、燃焼後のその表面を観察すると、微細な粒状の炭化物が観測される。電子顕微鏡で 2000 倍の倍率で写真を撮ると表面に小さな微粒子が生成している。また燃焼時にポリカーボネートの炭化物の生成を加速する触媒として知られている有機リン系難燃剤の一つである Triphenyl phosphate (TPP) を添加すると、燃焼後の表面はさらに微粒子が明確に観測される。PC/TPP の燃焼後の表面はきわめてざらざらしていて、粒状に分相していることは明らかである。つまり Figure 2 に示したように滴状分相が見られるが、このように滴状分相するのは、分相が進むと組成に対する ΔG が小さくなるので、一部溶融しながら分相すると考えられている。

一方、ポリカーボネートに Zinc Oxide (ZnO) を添加したものは燃焼後に平滑な表面になっていた。これはすでに著者らが研究したポリカーボネートに Potassium nonafluoro-1-butanesulfonate (PnFBS) を添加した場合と同様であり、層状に分相したと考えられる。 ΔG で説明すると分相が進むにつれて組成との関係で ΔG が大きくなっていることを意味している。つまり添加物の種類によって炭化物の形状が変化することがわかる。この変化によって燃焼状態がどのように変化したかを Figure 4 に示した。

ポリカーボネートという高分子は高分子材料のなかでは燃焼速度が遅い材料であるが、それでもある程度の速度で燃焼する。これに対して、工業的にもすでに利用されている TPP を添加した試料の燃焼も抑制されているが、粒状に炭化物が生成するために、炭化物と炭化物の間に存在する分解する高分子からの揮発性成分が爆発限界以下になるまで燃焼が継続する。それに対して ZnO を添加した試料は加熱の途中で表面の脱水素が起こり、炭化層が形成された結果、肉眼では着火が認められなかった。一般的に、本研究のように垂直方向に試料をおいて着火を試みた場合、一旦着火しても 5 秒以内に消災すれば着火した付近の材料のみが燃焼し、装置全体やある地域へ延焼しないとされている。このことから、材料表面に燃焼を阻害する構造物ができると、実質的に火災などにならないと考えられる。

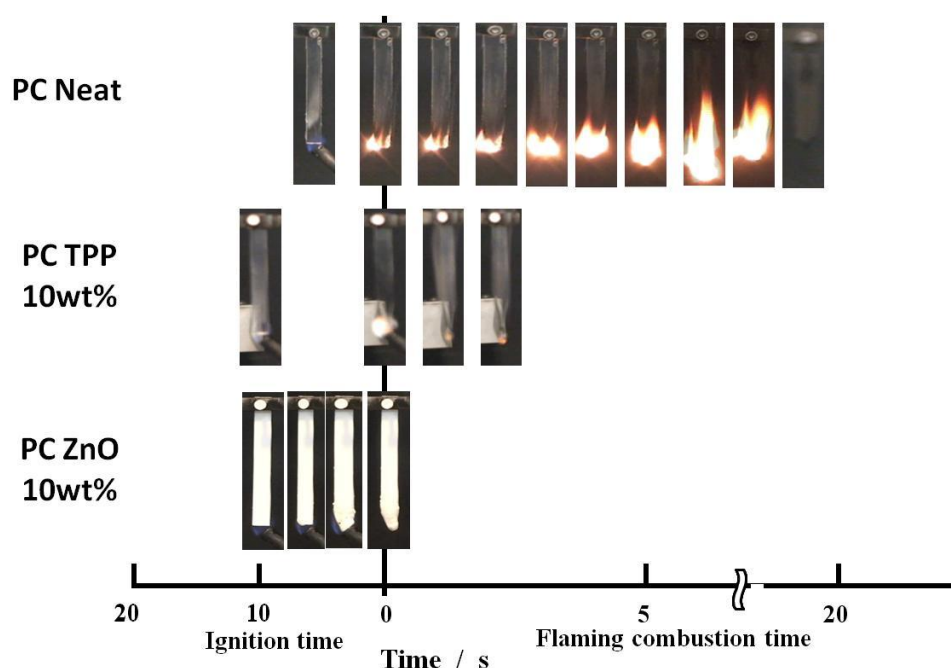


Figure 4 Combustion of PC and PC/additives composites (Left; ignition time, Right; flaming combustion time).

6. 燃焼性からみた自然の中の高分子の構造と生物

高分子材料の燃焼性について自然界に存在する高分子の構造を考えることを念頭において整理と実験を行ったところ、1) 空気中の酸素濃度に依存すること、2) 分子量がある特定の分子量以下では燃焼が抑制されることが判った。地球が誕生したときには酸素はほとんど大気中に存在しなかったが、海洋中に生物が発生し、 CO_2 を分解して炭素で体をつくり、酸素を放出するようになった。次第に酸素濃度が高くなり、一時は現在の大気中の酸素濃度である21%を超えたときもあるとされている。5億5千年前から爆発的に増えた多細胞生物の時代ではほぼ20%前後であったと考えられる。

植物、たとえば樹木を考えると、体はセルロースを主な構成材料とし、表面は角質化して樹皮をなしている。セルロースはTable 3に示したように、限界酸素濃度は20%を超えている。また、今後、測定する計画であるが、樹皮はその構造からさらに酸素濃度は高いと考えられる。

植物にとって、自然に発生する山火事は生存を保つ上できわめて重要であったと考えられる。小さな火がたちまち燃え広がるようなことがたびたび起こると、その植物はより燃焼性の低い植物より生存率が低いであろう。さらに樹木の外を樹皮によって保護することによって燃焼から逃れることが出来たと考えられる。つまり、植物がセルロースのような高分子を使用しているのは、合成過程の問題もあるが、材料選択にあたって燃焼性も一つの選択基準だったと考えられる。また樹木が生長するときに形成層で造られた細胞は、2つに分かれ中心部に進んだ細胞はまず辺材を形成し、さらに中央部になって心材となる。一方、外側に進んだ細胞はコルクを経て樹皮になる。このときの高分子構造の変化が燃焼性に依存している可能性がある。

動物は植物と違って容易に移動することが出来るので、何らかの原因で火源に接近したときに、危険を感じて逃げることができる。つまり植物は逃げることが出来ないが、動物は可能である。従って、動物の場合、燃焼性についての抑制は植物ほど強くなくても淘汰の過程で種が絶滅する可能性が小さいと考えられる。また、動物の体は脂肪や筋肉が多いけれど、それらの高分子材料の分子量は低い。本研究で実験した分子量から判断すると動物が使用している材料は、化学構造としては燃焼しやすいが、分子

量としては延焼しない領域にあると考えられる。

以上、これまで工業的に使用される材料の燃焼について研究してきたが、自然界との関係を整理すると、生物の用いている高分子材料の種類、分子量、そして全体の構造が燃焼性との関係で制約を受けている可能性があることが判った。

謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成 21 年度の第 6 部門 (C) の援助、および名古屋大学との共同研究『「エコトピア指標」の包括的な向上を目指した持続可能な社会・技術システムに関する学際融合研究 (プロジェクト No.2-7)』を受け遂行されたものであり、ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 武田邦彦：科学者が読み解く環境問題，シーエムシー (2009)。
- 2) C. P. Fenimore.; F. J. Martin. Combustion flame 1966, 10, 135-139.
- 3) D. W. van Krevelen. Polymer, 1975, 16, Aug, 615-620.
- 4) Takeda, K.; Amemiya, F.; Nanasawa, A. J Appl Polym Sci 1997, 64, 1175-1183.
- 5) Huggard, M. T. Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials 1992, 3, 192-207.
- 6) Marchal, A.; Delobel, R.; Bras, L. M.; Leroy, J. Polymer Degradation and Stability 1994, 44, 263-272.
- 7) Bourbigot, S.; Bras, M. L.; Leeuwendal, R.; Shen, K. K.; Schubert, D. Polymer Degradation and Stability 1999, 64, 419-425.
- 8) 山下武彦他：金属酸化物触媒を用いた PLA の燃焼抑制，高分子論文集，2008, Vol. 65, No. 4, 228-294.
- 9) 中島江梨香他：ポリエチレンの燃焼に及ぼす分解生成物と分子量の影響，材料，2009, No. 58, 35-40.
- 10) 中島江梨香他：ポリオレフィン類の熱分解経路の解析，中部大学工学部紀要 (2009)。
- 11) 中島江梨香他：高分子材料の表面燃焼と炭化構造の関係，第 17 回ポリマー材料フォーラム講演予稿集，2008, 191.
- 12) Nakashima, E. 11th Pacific Polymer Conference Abstracts (2009)
- 13) Nakashima, E. BMMP-10 and WaST-1 Abstracts, 2010, 46.
- 14) Robert H. White. Wood science, 1979, Vol. 12, No. 2, 113-121.