OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	赤外吸収スペクトルによる高分子の熱分解および燃焼生成物組成に関する研究
Author(s)	森本, 孝克
Citation	大阪大学, 1975, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31462
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【13】

氏名・(本籍)	森本孝克
学位の種類	理学博士
学位記番号	第3433号
学位授与の日付	昭和50年6月16日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**赤外吸収スペクトルによる高分子の熱分解および燃焼生成物組成に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 田所宏行 (副査) 教授 野桜俊一　教授 池田重良 講師 小林雅通

論文内容の要旨

高分子の熱分解および燃焼生成物の組成は，高分子の熱分解機構の解明，熱硬化性樹脂の組成分析，生成物の有害性の評価などを目的として，従来数多くの研究者により，液状成分については主として赤外吸収スペクトル法，質量スペクトル法などを用い，ガス状成分については主としてガスクロマトグラフ法，質量スペクトル法などにより調べられてきた。

従来，高分子のガス状熱分解生成物中の各高分子に特有な少量成分を分析する場合，ほとんどの高分子に共通に生成されるメタンおよびエチレンにより特有成分が希釈されることが，赤外吸収スペクトル法による分析を非常に困難としていた。著者は，各高分子に特有な成分を高濃度で捕集（この場合，大部分のメタンおよびエチレンは除かれている）できる装置を考案試作し，特有成分の赤外吸収スペクトル法による詳細な分析を可能にした。また，赤外吸収スペクトル法は，検出感度がガスクロマトグラフ法および質量スペクトル法にくらべて著しく悪いと考えられていたことも，ガス成分の分析にほとんど用いられなかった原因であるが，本研究では10cmガスセルを用いて10ppm(HCN)から300ppm (CO)の範囲の検出感度が得られることを示した。

本方法を用いて従来明らかにされていなかったつぎの点について調べ，それぞれについて新しい知見を得た。1）硬化エポキシ樹脂および硬化ポリエステル樹脂の特有な熱分解成分の解明（第2章），2）高分子の燃焼生成ガス組成の解明，3）高分子の発火点と熱分解生成ガス組成との関係(第4章)。各章の内容を要約するとつぎのようになる。

第2章では硬化エポキシ樹脂および硬化ポリエステル樹脂（グリコール，飽和酸，不飽和酸およびビニル系単量体とから構成されている）の組成分析法の開発を目的として，これらの硬化樹脂を熱分

解（500～800℃，窒素ふん囲気）させた場合に生成される各樹脂に特有なガス状成分を調べた。1）硬化エポキシ樹脂の場合，それぞれの硬化樹脂に特有な成分を検出できた。たとえば，硬化剤が脂肪族第一アミン系および芳香族第一アミン系の場合にはアンモニアおよびシアン化水素が，Lewis塩基系の場合にはアセトアルデヒドが，酸無水物系の場合にはアクロレインがそれぞれ検出された。2）生成される特有成分の生成過程を考察した結果，アンモニアは第一アミン硬化エポキシ樹脂中に存在する第一アミンおよび第二アミンの部分の熱分解により生成され，第三アミンの部分からは生成されないことを見出した。また，アセトアルデヒドはLewis塩基硬化エポキシ樹脂中の$\text{-(CH}_2\text{CHRO)-}_n$の部部の熱分解により，アクロレインは酸無水物硬化エポキシ樹脂の熱分解初期に生成されるグリシジル基（$\text{-CH}_2\text{-CH(O)CH}_2$）の熱分解によりそれぞれ生成されることを明らかにした。3）硬化ポリエステル樹脂の場合，構成成分の1つであるグリコール部分の化学構造の違いにより，それぞれに特有な多くの種類の熱分解生成物（アルコール系，ケトン系，オレフィン系，アルデヒド系など）を見出した。

第3章では，従来ほとんど明らかにされていなかった高分子の燃焼生成ガスの組成を調べるため，従来報告されている燃焼ガス生成捕集装置の欠点（試料を一定の条件で燃焼しつづけることができないこと，生成されたガスが空気により大きく希釈されることなど）を改良した新たな装置を考案試作した。この装置で得られた合成高分子11種と木材1種の燃焼生成ガスの組成を調べた。1）高分子の燃焼により共通に生成される炭化水素および酸化炭素の種類と量を明らかにし，さらに含窒素高分子および含いおう高分子の場合にそれぞれ生成される窒素化合物およびいおう化合物の種類と量を明らかにした。2）高分子の燃焼で共通に生成されたアセチレンの生成過程を，主としてメタン炎およびエチレン炎成分を調べることにより，アセチレンは高分子の燃焼初期に生成される主としてメタンおよびエチレンがさらに燃焼することにより生成されることを明らかにした。とくに本実験により，炭素数1個のメタンの炎中に炭素数2個のアセチレンおよびエチレンが含まれているという興味ある事事を見出した。

第4章では，大気中とほぼ同じふん囲気中での発火点を調べるため新たな装置を考案試作し，代表的な合成高分子15種と木材2種の発火点を測定した。その結果，高分子の発火点は，その種類により412℃から700℃以上のきわめて広範囲にわたっていることを見出した。また，それぞれの高分子の熱分解生成ガスの組成を赤外吸収スペクトルで調べた結果，熱分解によるエチレン生成量の多い高分子ほど低い発火点を示す傾向にあることを見出した。これはエチレンの発火点が他の生成ガスにくらべて低いことに対応している。

論文の審査結果の要旨

高分子を熱分解または燃焼させると，温度，雰囲気，その他の条件に関係するが，その高分子に特有な生成物が生ずる。従来この分野の研究はガスクロマトグラフおよび質量分析によって行われてきたが，より直接的で有用であるべき赤外吸収はこれまでほとんど用いられていなかった。すなわち分

解の際，ほとんどの高分子に共通にメタンおよびエチレンが生成し，この両者が強い赤外吸収を生ずるために特定の高分子に特有な生成物を赤外吸収スペクトルを用いて分析することは従来困難なものとされていたのである。

森本君は共通成分を除くことにより，各分子に特有な成分を高濃度で迅速に捕集できる装置を考案試作し，特有生成物の赤外吸収スペクトル法による詳細な分析方法を新たに開発した。本方法を用い次のような新しい知見を得た。1）硬化エポキシ樹脂および硬化ポリエステル樹脂の化学構造と特有な熱分解成分の関係およびその生成過程の考察。2）高分子の燃焼生成ガス組成の系統的な解明。併せて高分子の燃焼で共通に生成されるアセチレンの生成過程の考察。更に上記と関連して，厳密な条件下における高分子の発火点測定装置を考案し，合成高分子および木材についての総合的な測定結果より，発火点の低いエチレンの生成量が多い高分子ほど，低い発火点を示す傾向のあることを見出した。

以上森本君の研究は赤外吸収スペクトルを高分子の熱分解および燃焼生成物組成の解明に利用する新しい方法を考察，開発し，これに基づいて多くの有用な知見を得たものであり，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。