

球状高分子材料の点火と燃焼

岡島, 敏 / OKAJIMA, Satoshi / 山口, 修次 / 阿部, 和利 /
ABE, Kazutoshi / YAMAGUCHI, Shuji

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

17

(開始ページ / Start Page)

87

(終了ページ / End Page)

95

(発行年 / Year)

1981-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004114>

球状高分子材料の点火と燃焼

岡 島 敏・山 口 修 次・阿 部 和 利*

Ignition and Combustion of Polymer-Spheres in High Temperature Atmosphere

Satoshi OKAJIMA, Shuji YAMAGUCHI and Kazutoshi ABE

Abstract

The experiment was carried out, using spherically shaped polymers in ranging from 3 to 10 mm in diameter and using method to expose suddenly the polymers to high temperature environment. The behavior of the polymers until they are ignited was observed by taking direct photographs with a 16-mm movie camera, and their mass reductions with time during combustion were measured by the physical balance.

Their results were analyzed to examine the fundamental properties of polymers such as mean ignition delay and mass reduction rate.

Consequently, we can recognize following facts;

(1) Increases in ambient temperature and/or polymer diameter continue to decrease the mean ignition delay. (2) The mean ignition delay can be represented by Arrhenius' formula and apparent activation energies are obtained from these conditions. (3) The change of mass reduction of polymer against time from ignition holds the linear relationship during combustion, it is possible to obtain the value of the mean mass burning rate.

§ 1. 序 論

高分子材料（ポリマー）は、近年、機械部品および建築材料から家庭電気用品等にまで広範囲にわたって使用されており、機械工学の分野においてもその機械的性質は多くの研究者によってかなり明らかにされている¹⁾。しかし、それらの火災および廃棄処理における有害性が最近とくに大きな社会問題になってきていることは記憶に新しいところであり、その燃焼時における諸性質を明らかにする必要性は大きい、現状では十分に解明するには至っていない。

そこで本研究は、試料の対称性を考慮し、液滴燃焼との類似性をみいだすためにポリマーの形状は球状をもちい、かつ明確な試験条件を設定して、その点火おくれおよび燃焼に関する実験を

* 機械工学科

行い、最初に、雰囲気温度が $550\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲において、点火おくれおよびそれにおよぼす初期直径の影響を解明し、ついで燃焼中のポリマーの質量燃焼速度などを決定してその基本的性質を調べた。

§ 2. 実験装置および方法

図1は、ポリマーの点火おくれおよび燃焼の挙動を観察するための実験装置である。試料にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリ塩化ビニール、6,6ナイロン、6ナイロンおよびポリメタクリル酸エステル7種類がもちいられ、それらの直径は $3\sim 9\text{ mm}$ 程度である。電気炉は重力によって一定の距離だけ移動し、炉のほぼ中央に試料がくるようにしてある。炉内の形状は内直径 150 mm 、長さ 200 mm の円筒形であり、図2にはその詳細図と温度分布の一例が示されている。この図から炉内温度分布は炉壁付近を除けばほぼ均一であることがわかる。

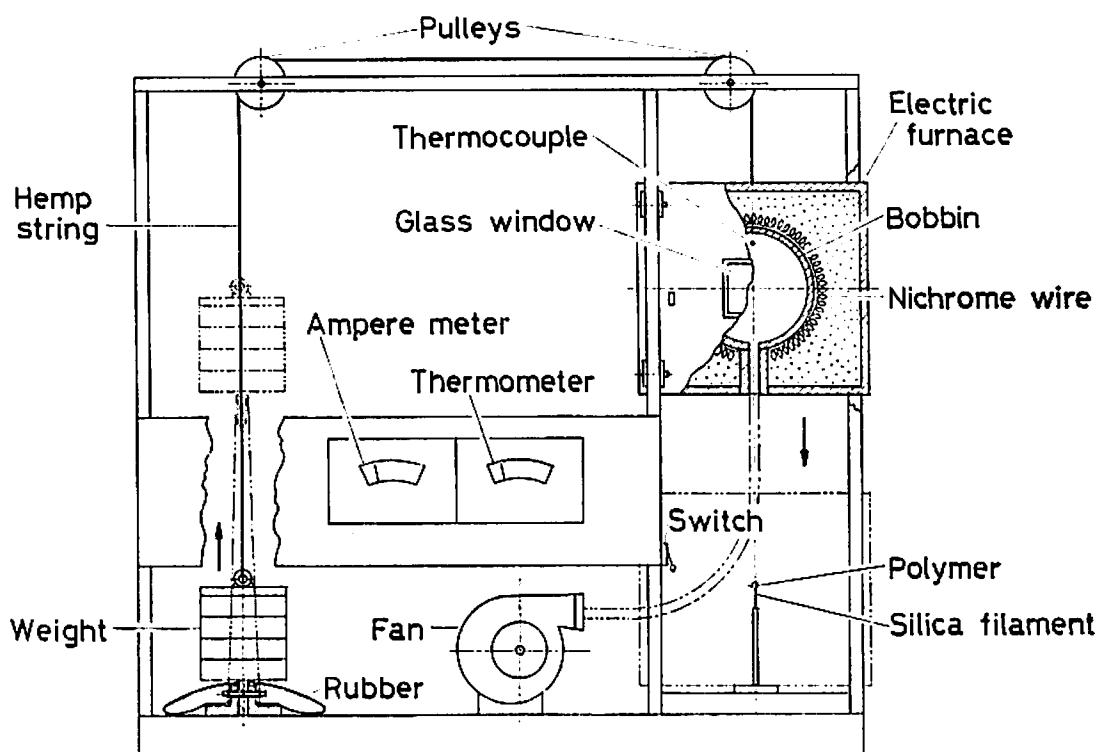


Fig. 1 Sketch of the experimental apparatus.

試料の観察は、電気炉の側面のガラス窓を通して行われ、点火おくれの測定は試料が炉内に入った瞬間にサイクル・カウンターを作動させ、その後点火を肉眼で確認してから手動スイッチでサイクル・カウンターを停止させることによって行われる。この方法でも点火おくれが数十秒程度あるので十分正確である。

ポリマーの中心温度の測定は、試料の中心まで高速ドリルによって直径約 0.3 mm の穴がけられ、そこに素線直径約 0.12 mm のC-C熱電対が差し込まれることによって行われるが、その

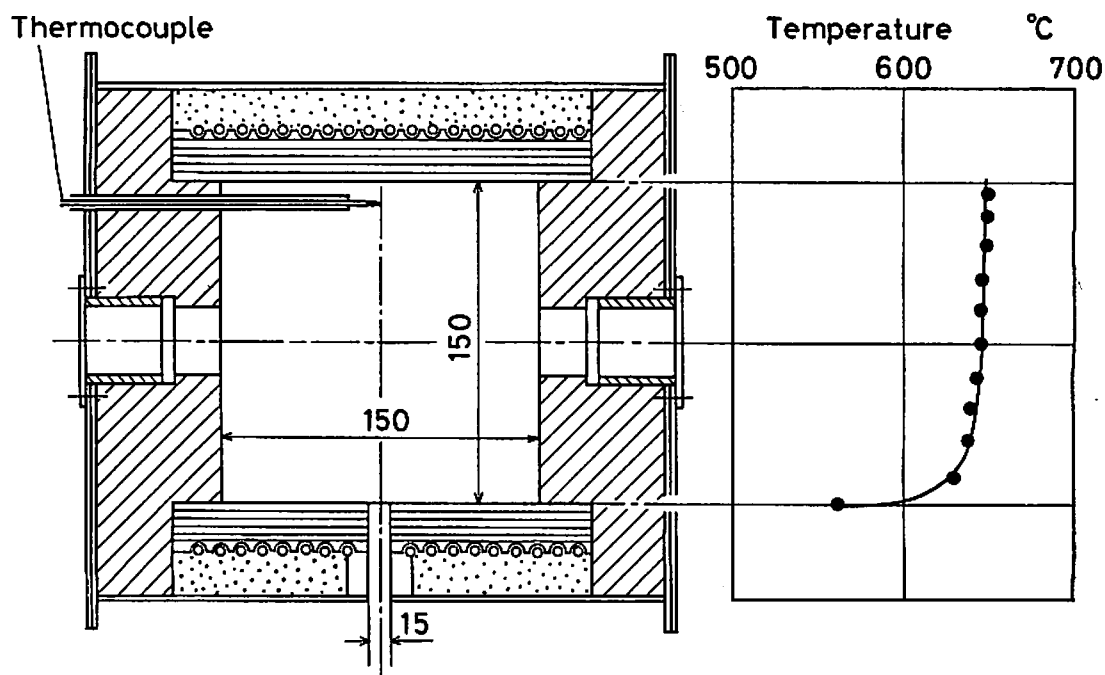


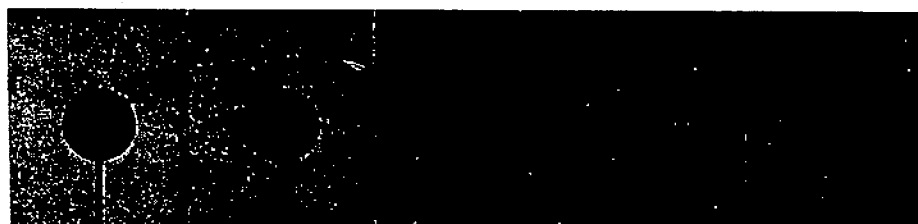
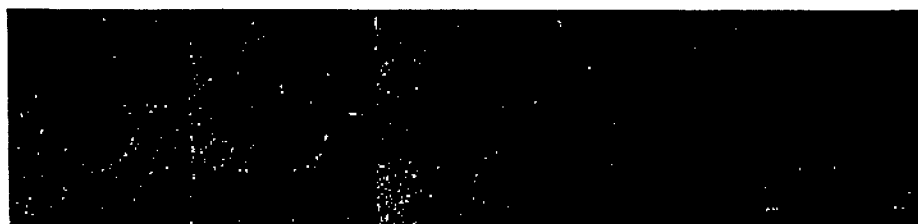
Fig. 2 Temperature profile over the vertical center axis of electric furnace.

際、熱電対に一定時間通電して穴の周囲のポリマーを加熱、溶解して穴をうずめてそこでの空気の流動による温度測定の影響を防止する。

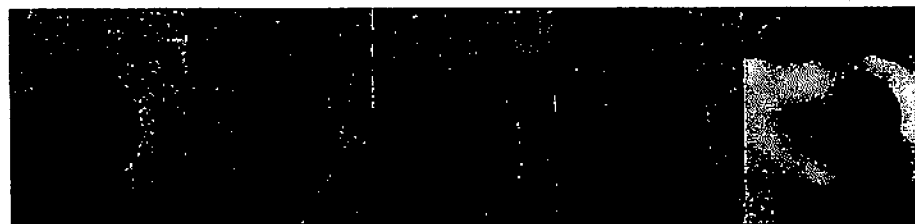
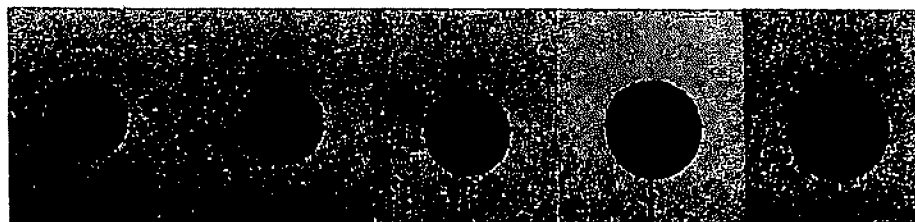
燃焼中のポリマーの質量 m の時間的变化は、燃焼による浮力の影響とか点火のときの攪乱によって直接測定することが著しく困難であるので、ここではポリマーの質量を最大でも0.4 mg以下の誤差の範囲内ではほぼ均一にそろえて個々のポリマーを電気炉内で燃焼させ、ある任意の時間にポリマーを急速に大気中に露出し、その瞬間に圧縮空気をノズルから噴出させて火炎を吹き消し、各時刻におけるポリマーの質量を天秤で測定して、その時間的变化を決定する。このとき点火から消炎までの時間は、その過程を16 mm映画用撮影機（毎秒23駒）で観察することによって算出される。消炎に要する時間は約0.2秒以下であり、その全体の燃焼時間から判断すれば無視できるほど微小である。図3には、一例としてポリアセタール、塩化ビニールおよび6.6ナイロンの場合において雰囲気温度が700°Cのときの炉に入った瞬間から点火するまでの状況が、図4には、6.6ナイロンおよびポリアセタールが雰囲気温度700°Cの炉内で燃焼している状況が示されている。

§3. 実験結果および考察

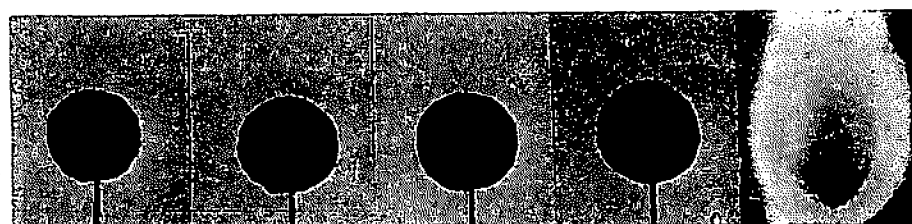
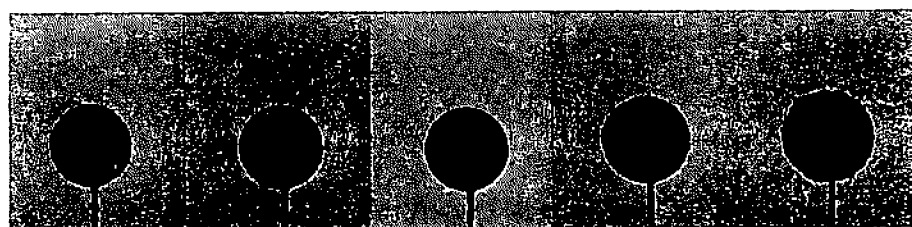
図5は、6種類のポリマーについて大気圧下で雰囲気温度を変化させた場合の点火おくれの測定例である。各測定点は約50回の平均値である。雰囲気温度が高くなると点火おくれは急激に短くなり、点火おくれの雰囲気温度に対する温度依存性の大きいことがわかる。図6は、横軸に雰囲気温度の逆数を取り縦軸には点火おくれの対数を取りアレニウス表示をしたもので、この図



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 Behavior of polymers before ignition in ambient temperature at 700°C.
(a) polyacetal, (b) polyvinylchloride; (c) 6,6 nylon, frame interval, 4.0 sec.

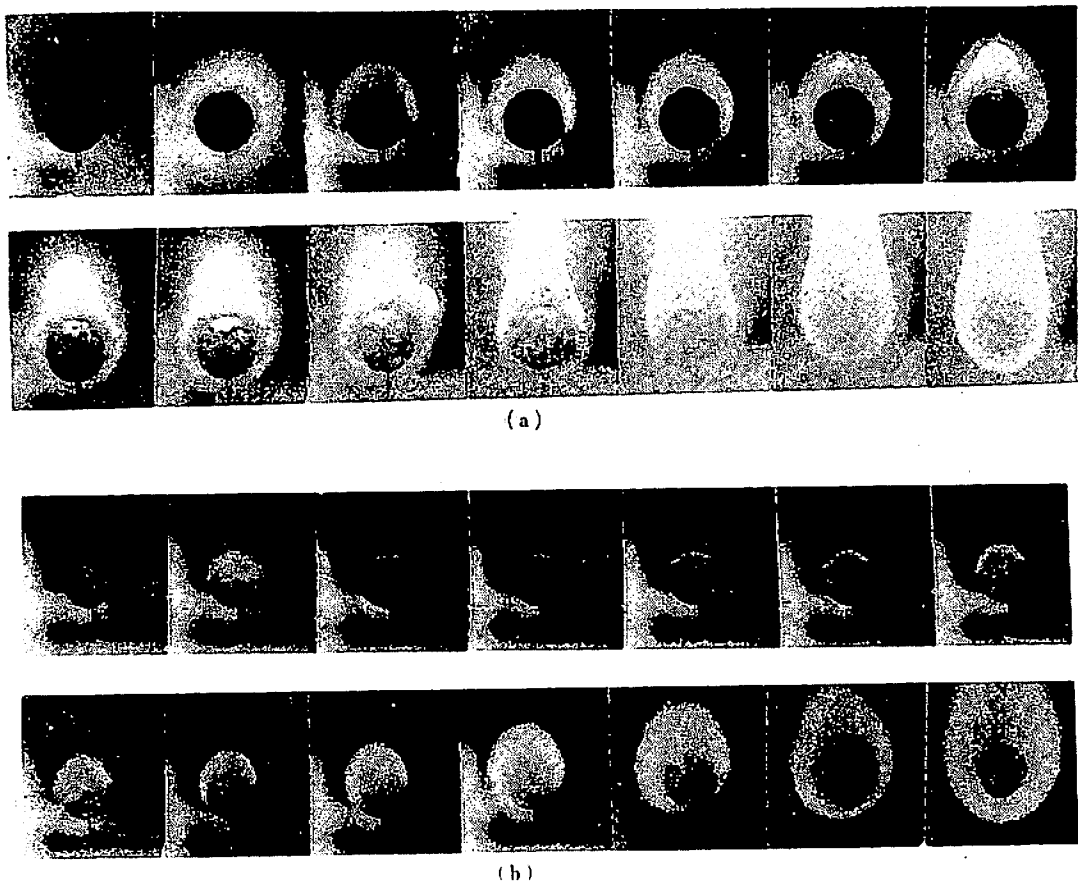


Fig. 4 Behavior of polymers burning in ambient temperature at 700°C.
(a) 6,6 nylon, (b) polyacetal, frame interval, 0.25 sec.

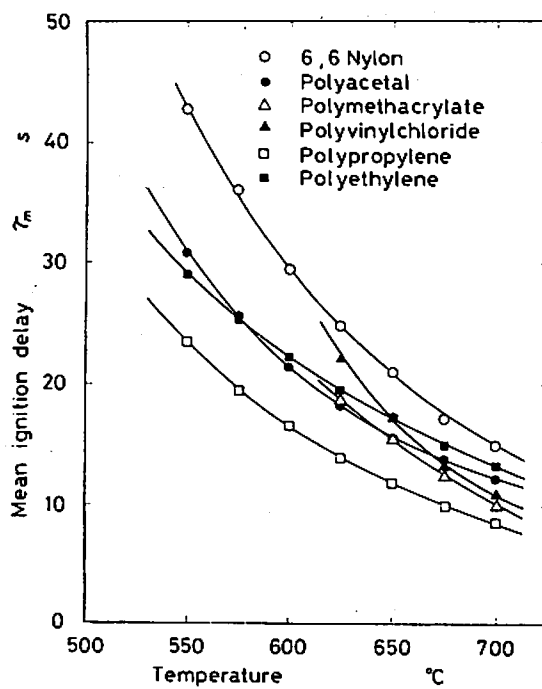


Fig. 5 Mean ignition delay vs ambient temperature.

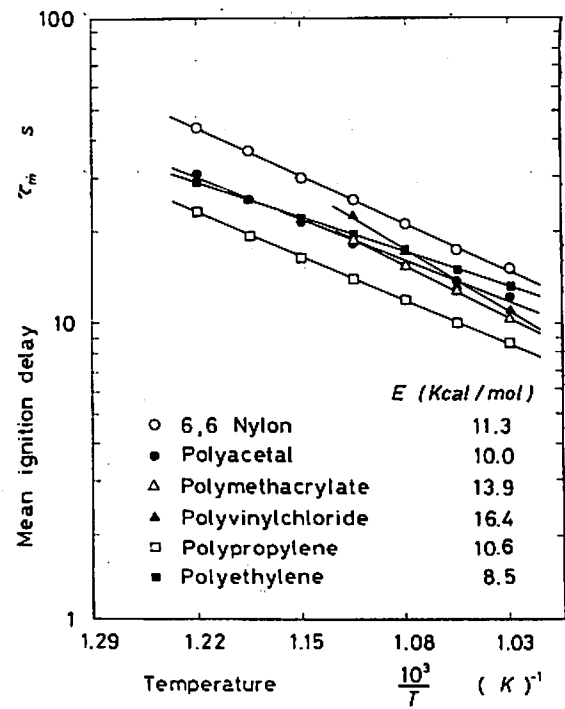


Fig. 6 Mean ignition delay vs reciprocal ambient temperature.

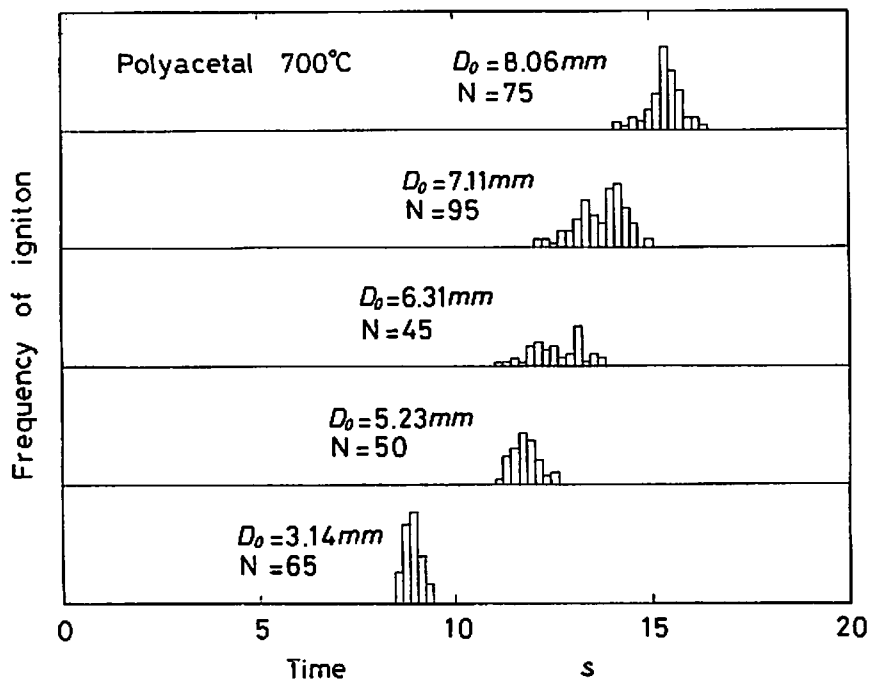


Fig. 7 Frequency of ignition of polyacetal in ambient temperature at 700°C.

から、平均点火おくれを τ_m 、絶対温度を T 、ガス定数を $R(1.986 \text{ kcal/kmol K})$ 、みかけの活性化エネルギーを E とすれば

$$\tau_m \propto \exp(-E/RT) \quad (1)$$

の関係が成立するといえる。そこで、これらの直線の傾きから各試料の E の値をもとめることができる。図7には、横軸には点火するまでの時間、縦軸には点火の回数を取り、一例として雰囲気温度が700°Cの場合にポリアセタールについて45~95回測定された結果が示されている。この図からポリマーの点火おくれは、この実験範囲内ではその大部分が物理おくれで占められていて化学おくれは極めて小さく、この傾向は雰囲気温度が高くなるにしたがって一段と顕著になるこ

Table 1 Average, standard deviation and coefficient of variation of polyethylene ranging from 550 to 700°C in ambient temperature.

temperature t °C	average $\bar{x}$ sec	standard deviation σ sec	coefficient of variation C_x %
550	29.3	0.6486	2.21
600	22.2	0.3314	1.50
650	17.2	0.3044	1.77
700	13.2	0.1844	1.44

とがわかる。ここで、物理おくれとは、周囲からの伝熱、膨張、溶融、泡立ち、可燃性蒸気の発生および空気との拡散に要する時間に相当するもので、化学おくれとは点火の条件が揃ってから実際に点火するまでの時間である。また、ポリエチレンについて平均値 $\bar{x}$ 、標準偏差 σ および変動係数 C_x を雰囲気温度に対してもとめてみると表1のようになり、この表から雰囲気温度の上昇は、 $\bar{x}$ 、 σ 、および C_x の

値の相対的なばらつきを著しく減少させることがわかる。

つぎに、ポリマーの点火おくれに関して、(1)ポリマーの内部には温度傾斜がなく全体が一様な温度になっていて、(2)その温度がある点火温度 T_{ig} に達すると直ちに点火し、(3)ヌッセルト数

$Nu(hD_0/k) \approx 2$ という単純化した定常モデルのもとで点火おくれを求めてみよう。

まず、理論点火おくれ τ_{th} は、ポリマーを T_{ig} まで加熱するに要する時間 τ_1 と、ポリマー気化のための時間 τ_2 とから構成されていると考えられるので、

$$\tau_{th} = \tau_1 + \tau_2 \quad (2)$$

ポリマーの熱収支を考えると

$$(\pi/6)D_0^3\rho c \frac{dT_p}{d\tau_1} = \pi D_0^2 h (T_a - T_p) \quad (3)$$

$$\left(\frac{\pi}{6}\right)D_0^3\rho L = \pi D_0^2 h (T_a - T_m)\tau_2 \quad (4)$$

ここで、 ρ はポリマーの密度、 c はポリマーの比熱、 D_0 はポリマーの初期直径、 h はポリマー表面の熱伝達係数、 k は空気の熱伝導率、 T_a は雰囲気温度、 T_p はポリマーの温度、 T_m はポリマーの沸点および L はポリマーの蒸発熱である。

いま、(3)式をポリマーの初期温度 T_0 から T_{ig} まで積分して τ_1 を、(4)式を整理して τ_2 を求めると、

$$\tau_1 = \frac{D_0^2 \rho c}{12k} \ln \frac{T_a - T_0}{T_a - T_{ig}} \quad (5)$$

$$\tau_2 = \frac{D_0^2 \rho}{12k} \frac{L}{T_a - T_m} \quad (6)$$

故に、(2)式より τ_{th} は下記のように表わすことができる。

$$\tau_{th} = \frac{\rho D_0^2}{12k} \left[c \ln \frac{T_a - T_0}{T_a - T_{ig}} + \frac{L}{T_a - T_m} \right] \quad (7)$$

この(7)式より、 $\tau_{th} \propto D_0^2$ 、すなわち点火おくれの理論値 τ_{th} は、ポリマーの初期直径 D_0 の2乗に比例するという結果が導き出される。

図8は、ポリアセタールの初期直径の変化に対する点火おくれの測定例を示す。この図から、初期直径の2乗、 D_0^2 、すなわち表面積が増大するにつれて点火おくれは増加する傾向をたどるけれどもその増加の割合は初期直径の2乗に比例することではなく、その増大とともに一定値に漸近するような傾向をたどる。これは図9に示すように同種のポリマーであっても燃料液滴の場合とは異なり、点火後の中心温度は初期直径に大きく左右され、またその内部の温度傾斜も極めて大きいので、上述の単純化した定常理論ではこれらの実験事実は説明できないことがわかる。

図10および11は、ポリアセタール(初期質量 $m_0 = 0.246$ g)および6,6ナイロン($m_0 = 0.281$ g)の試料が雰囲気温度 700°C において点火時を基準とし燃焼時間に対する質量変化を示したものである。これらの図において、各測定点には5%位のばつぎが存在するが燃焼初期の加熱期間においては比較的小さな質量減少割合を示し、その後、それは時間の経過とともにほぼ直線的に減少していることがわかる。また、 700°C におけるポリアセタールおよび6,6ナイロンの平均質量燃焼速度は、それぞれ 7.2 mg/s および 15.0 mg/s であり、これは両者とも室温におけるそれらの

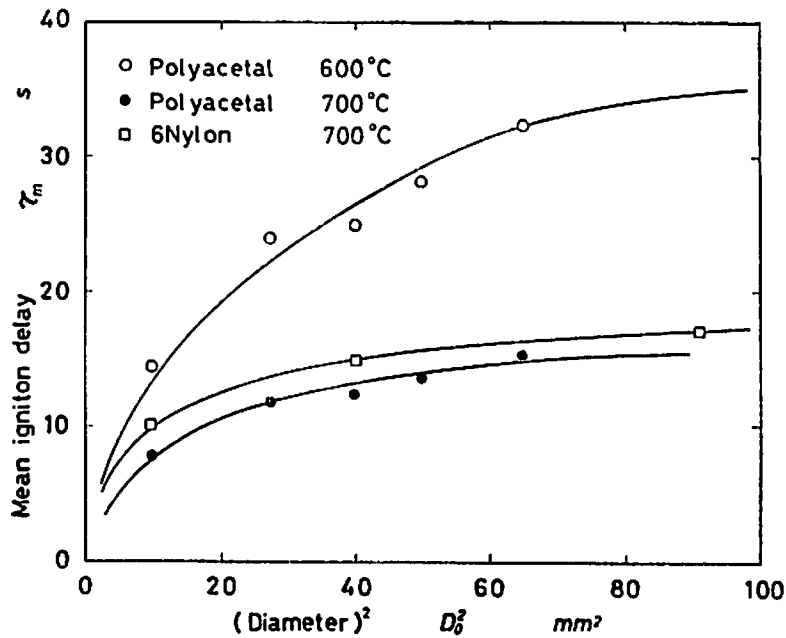


Fig. 8 Relationship between squared initial diameter and ignition delay.

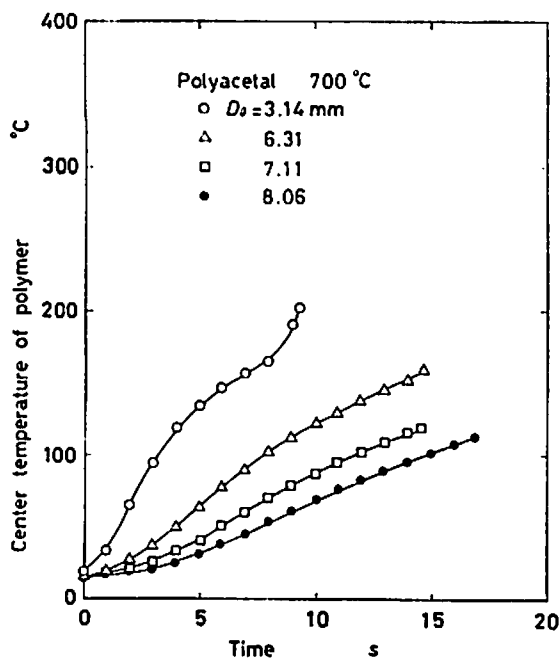


Fig. 9 Center temperature of polyacetal before ignition.

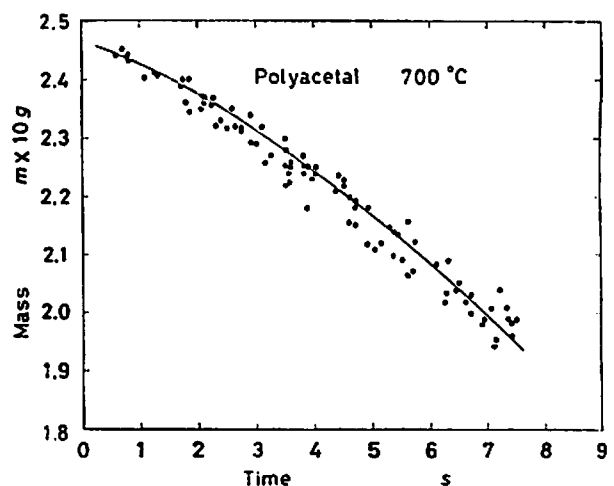


Fig. 10 Mass reduction rate of polyacetal vs time from ignition in ambient temperature at 700°C.

値よりも約2倍大きい値を示す。また、この場合の燃焼時における試料の形状変化は図4の写真からも推定できるように燃料液滴で観測されるような2乗法則は存在せず³⁾、蒸発、膨張、溶解および対流による抗力などがそれを支配するために雰囲気温度および初期直径によって異なった挙動を示し、火炎形状はこの実験範囲内の雰囲気温度でほぼ卵形であり、それは時間の経過とともにまず徐々に増大し、ついで減少することなどもわかる。

§4. 結 論

本実験は、種々の球状ポリマーについて、大気圧下、雰囲気温度が550～700°Cの範囲において、点火おくれおよびそれにおよぼす初期直径の影響、ポリマー内部の温度分布および質量燃焼速度などを調べて、次の事実を明らかにした。

1) ポリマーの点火おくれの雰囲気温度に対する依存性は雰囲気温度が増大するにしたがって増加し、その大部分は物理おくれによって構成されている。

2) ポリマーの初期直径の2乗、すなわち表面積が増大するにつれて点火おくれは増大するが、その増加の割合は比較的小さく、終局的にはある一定値に漸近する傾向をたどる。このポリマーの点火に至るまでの過程は複雑で単純な理論的予想によっては説明されず、ポリマーからのガスの発生、拡散等を考慮しなければならない。

3) ポリマーの燃焼中における時間に対する質量変化はほぼ直線的な傾向をたどり、平均質量燃焼速度を決定することができる。700°Cにおける6,6ナイロンおよびポリアセタールの平均質量燃焼速度はそれぞれ15 mg/s および7.2 mg/s 程度である。

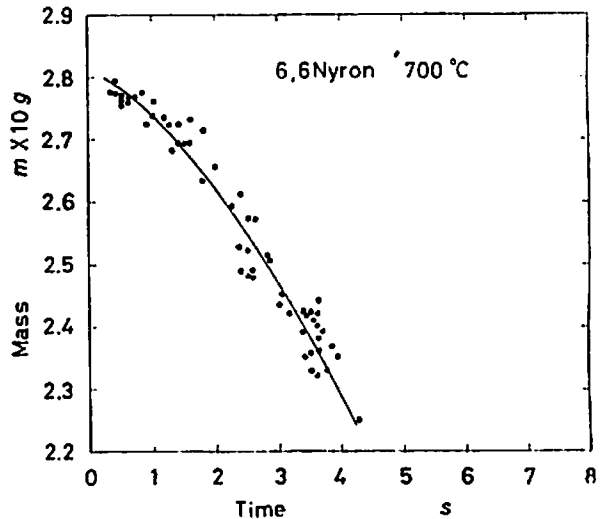


Fig. 11 Mass reduction rate of 6,6 nylon vs time from ignition in ambient temperature at 700°C.

文 献

- 1) Kawata, M., Stumbar, J.P. and Essenhigh, R.H., Twelfth Symposium on Combustion, Combustion institute p. 663, 1936.
- 2) Basaranahalli, N. Raghumandan and S. Mukunda, *Fuel*, 56, 271 (1977).
- 3) S. Okajima and S. Kumagai, Fifteenth Symposium on Combustion, Combustion Institute, p. 401, 1974.