接着剤の熱分解によるシアン化水素の発生

原 登*, 松 村 芳 美*

GENERATION OF HYDROGEN CYANIDE BY THERMAL DEGRADATION OF BINDING AGENTS

Noboru HARA* and Yoshimi MATSUMURA*

When binding agents are used at high temperatures, workers often suffer from the poisoning by hydrogen cyanide generated by their decomposition.

The authors investigated the relation between the heating temperature and the amount of produced hydrogen cyanide on thermal degradation of binding agents which contain nitrogen atoms in their original compositions.

Hydrogen cyanide was not recognized from any binding agents tested below 250°C, while its

considerable amounts were generated from nitril rubber and urea resin above 350°C.

The mechanisms of production of hydrogen cyanide from these binding agents were considered. In the case of nitril rubber, acid amide would be produced by its hydrolysis at first, and this acid amide may then turn to hydrogen cyanide. In heating urea resin, cyanuric acid may be an intermediate product which turns to hydrogen cyanide gradually.

1. 序 言

近年、多種多様の接着剤が製造せられ、その使用量もますます増大しつつある。接着作業のうち、これを高温で扱う作業も数を増し、この際に接着剤が熱変化を受けて有毒ガスを生じ、作業者の健康をそこねる事例も現われている。また、火災に当たっても、合成樹脂類から有毒ガスの発生するおそれもあると考えられるので、今回は、接着剤の加熱によって生ずる熱分解生成物の中で、最も危険性が大きいと思われるシアン化水素について、接着剤の種類と分解温度及びシアン化水素の発生量の関係を調べてみた。

2. 分 類

現在使用されている接着剤を、つぎのように33種に分類した²³⁾。

1. 尿素樹脂接着剤 2. メラミン系接着剤
3. フェノール系接着剤
4. レゾルシノール系接着剤

5. エポキシ接着剤 6. ポリエステル系接着剤
7. イソシアネート系接着剤 8. フラン系接着剤
9. 酢酸ビニルエマルジョン
10. ポリアクリル酸エステルエマルジョン接着剤
11. ポリビニルアルコール
12. 溶液型ビニル系接着剤
13. ポリビニルアセタール 14. セルローズ系接着剤
15. シアノアクリレート接着剤 16. ポリアミド
17. 天然及び変性ゴム 18. 再生ゴム接着剤
19. ニトリルゴム系接着剤
20. ポリクロロブレン接着剤
21. ブタジエン-スチレン接着剤
22. ポリサルファイド系接着剤 23. ブトン樹脂
24. ブチルゴム, ポリイソブチレン
25. カゼイン, 大豆蛋白 26. 膠 27. 血液蛋白
28. 澱粉及びデキストリン接着剤 29. 無機接着剤
30. 瀝青系接着剤 31. 天然樹脂 32. 漆
33. ウレタン系接着剤

これらの中で、シアン化水素の発生原因になると思われる窒素(N)を含む物質は、下記の7種である。

(除 25, 26, 27, 30, 31)

- ① 尿素系 $\text{-HNCO}_2\text{NH-}$
- ② メラミン系

* 労働省労働衛生研究所労働環境部, 昭和40年6月15日受付, 普通掲載
* From the Dept. of Environmental Hygiene,
National Institute of Industrial Health. Received for
publication, June 15, 1965.

- ③ イソシアネート系 R-NCO
 ④ シアノアクリレート系 $\text{-(CH}_2\text{-C(CN)-COOCH}_3\text{)}_n$
 ⑤ ポリアミド系 $\text{-HN(CH}_2\text{)}_6\text{NH-}$
 ⑥ ニトリルゴム系
 ⑦ ウレタン系 $\text{-HNCOOC}_2\text{H}_5$

これらの7種類に属する市販接着剤の中で、大量に使用されていると考えられるもの数品目ずつを用い、加熱温度と、発生するシアン化水素の量との関係をみた。

3. 実験方法

図1の如き装置において、接着剤を管径15mmの石英管中の石英燃焼ボート中におき、所定温度に加熱し、発生するシアン化水素を20mlの2.5%水酸化カリ水溶液の入ったインピンジャー中に捕集した。インピンジャーはボールフィルターの付いた長形のものを使用した。

Fig. 1 Diagram of apparatus for generation

捕集を終った水酸化カリ溶液はビーカーに移し、5mlの1%硫酸第一鉄水溶液を加えて3分煮沸してから、2時間放置し、シアン基をフェロシアン基にする。

この液を汙過して、水酸化物を除き、汙液を(1:10)塩酸で中和してさらに幾分酸性となし、1滴の1%塩化第二鉄水溶液を加えると、プルシアンブルーの青色を呈する。この呈色濃度はベールの法則に従うので、比色分析により定量を行なった^{1~9)}(図2)。

Fig. 2 Absorption spectrum of prussian blue

の如く比色定量する事が出来る。比色には690mμの波長を使用した(図3)。

4. 実験結果

接着剤1.000gを100°, 200°, 250°, 300°, 350°,

Fig. 3 Calibration curve for determination of CN^- with prussian blue method

400°Cに空气中で加熱した場合、発生したシアン化水素の量を種類別に平均値をとると、図4のようになる。

これによると、どの種類の接着剤も250°C以下ではシアン化水素を発生していないが、300°Cを越えるとニトリルゴム系と尿素系で発生が始まり、温度の上昇とともに

にますます増加する事と、イソシアネート系及びシアノアクリレート系でも、400°Cでは幾分発生するという結果を得た。

Fig. 4 Relation between amounts of generated HCN and heating temperatures

5. 考 察

以上の結果から、主としてニトリルゴム系と尿素系の接着剤が比較的多量のシアン化水素を発生する事がわかる。両系の接着剤がシアン化水素を発生する機構は、つぎのように考えてよいであろう。

ニトリルゴム系：ニトリル化合物がまず水分と反応して酸アミド化合物を生じ¹⁰⁾、これが中間体となり、熱による脱水反応を受けてシアン化物 (HCN) を生ずる¹¹⁾。酸アミドはこのほかに、下記のような変化を繰返してシアン化水素を生じているものと考えられる。

尿素系：尿素が加熱されてシアヌール酸を生じ^{12,13)}、それがシアン酸に変化し、さらに還元作用を受けてシアン化水素を生ずる^{14,15)}。

尿素には、このほかの反応として、分解の過程において酸が生成されると、残っている尿素がこれと反応して酸

アミドになり、シアン化水素を発生することも考えられる¹⁶⁾。

イソシアネート系：イソシアネート系接着剤が少量のシアン化水素を発生するのは、尿素の如く生成した酸との反応で酸アミドを作る事、あるいは加水分解によって生じたアミン類と反応して尿素を生成する変化によるのであろう。

その他：これらのほかにも、シアン化水素の生因と考えられる反応に、下の如きものがある。

① 空気中の窒素との直接反応

② 発生するアンモニアと炭素化合物との反応

③ イソシアネート基の分子内転位

しかし、これらの反応は何れも非常に高温を要するか、あるいは適当な触媒の存在を必要とするので、今回の試験では無視してよいと考える。

高分子化合物より成る接着剤の熱分解によって発生する気体はシアン化水素のみではなく、一酸化炭素、二酸

Column : triacetin 20% on celite (2m x 4.3 mm)

Temperature: 46°C

Carrier gas: He 60 ml/min

Identified peaks : ① air ② HCN ③ unknown ④ H₂O

Fig. 5 Gas chromatogram of a certain binding agent

化炭素，酸化窒素，二酸化窒素等の無機化合物をはじめ，各種低級炭化水素，アルコール，アルデヒド，有機酸，エステル等が考えられ，その種類は極めて多い。

例えば，一つの尿素系接着剤を約400°Cで分解して発生した気体をガスクロマトグラフにかけてみると，図5のようになり，シアン化水素以外に相当量の気体が発生しており，人体に有害な物質も含まれていると考えられる。

6. 結 語

化学組成中に窒素原子を含む接着剤について熱分解を行い，シアン化水素の発生量をみると，実験した範囲内では，つぎのような事が認められた。

1. 250°C以下では，どの接着剤もシアン化水素の発生はなかった。

2. さらに高温になると，ニトリルゴム系と尿素系において徐々に発生が始まり，発生量は温度の上昇と共に増加し，400°Cにおいて，前者で1000 γ /g，後者で200 γ /gを越えた。

3. 400°C近くなると，イソシアネート系及びシアノアクリレート系にも，若干の発生がみとめられた。

4. 400°C以下では，メラミン系，ポリアミド系，ウレタン系では，発生は認められなかった。

終りに当り，試料を提供して下さいの方々に，深い感謝を表します。

参 考 文 献

- 1) Jacobs, M. B.: The Analytical Chemistry of Ind. Poisons, Hazards and Solvents, p. 452
- 2) Lunge, G. & Ambler, H. R.: Technical Gas Analysis, Van Nostrand, New York.
- 3) Lander, G. D. & Walden, A. E.: Analyst 36; 266 (1911)
- 4) Snell: Colorimetric Determination of Analy-
- sis, Vol. II; 865
- 5) Berl, E. & Delpy, M.: Ber. 43; 1430 (1910)
- 6) Raines, M. M. & Krupkin, A. L.: J. Applied Chem. U. S. S. R. 10; 960 (1937)
- 7) Getter, A. O. & Goldman, L.: Anal. Chem. 19; 270 (1947)
- 8) Fulton, R. A. & Van Dyke, M. J.: ibid. 19; 922 (1947)
- 9) Leinboff, S. L. & Kahn, B. S.: J. Biol. Chem. 83; 347 (1929)
- 10) Farben, I. G.: D. P. 551; 869
- 11) von Brown, J. & Rundolph, W.: Ber. 67; 1762 (1934)
- 12) Schestakov, P.: J. Russ. Phys. Chem. Soc. 35; 858 (1905)
- 13) Chattaway, F. D.: Chem. News 98; 166 (1908)
- 14) Basarrow, H.: Ber. 4; 409 (1871)
- 15) Hofmann, K. A. & Hofmann, U.: Ber. 59; 2441 (1926)
- 16) Cherbulietz, E. & Landolt, F.: Helv. Chem. Acta 29; 1438 (1946)
- 17) Grassie, N.: "Chemistry of High Polymer Degradation Process" Interscience, New York (1956)
- 18) Lehman, F. A. & Bauer, G. M.: Anal. Chem. 33; 673 (1961)
- 19) Randell, E. A. & Strutz, H. C.: ibid. 31; 1890 (1959)
- 20) Strassburger, J., Bauer, G. M., Tyron, M. & Farziati, A. F.: ibid. 32; 454 (1960)
- 21) Janák, J.: Nature 185; 684 (1960)
- 22) Ettre, K. & Varadi, P. F.: Anal. Chem. 34; 752 (1962)
- 23) 日刊工業新聞社: 接着技術便覧