(1997年10月24日受付・1997年12月25日受理)

綿セルロースの熱分解におよぼすビニルホスホナートオリゴマー およびN-メチロールアクリルアミドのグラフト共重合の影響

日本女子大学 増子富美・美谷千鶴
上越教育大学 坂本宗仙

Effect of Graft-Copolymerization of Vinyl Phosphonate Oligomers and/or N-Methylolacrylamide on Pyrolysis of Cotton Cellulose

Fumi Masuko^{*1}, Chizu Mitani^{*1}, and Munenori Sakamoto^{*2}

^{*1}Department of Clothing, Faculty of Home Economics, Japan Women's University, Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo, 112-8681 Japan

^{*2}College of Education, Joetsu University of Education, Yamayashiki-machi, Joetsu-shi, Niigata Pref, 943-8512, Japan

Abstract : Thermal decomposition behaviour of cotton fabrics graft-copolymerized with vinyl phosphonate oligomers (Fyrol 76®) (FYR) or N-methylolacrylamide (NMA) or with combination of FYR and NMA was studied in relation to P or N contents of the treated cotton samples by Curie-point pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) and Py-GC-mass spectrometry (Py-GC-MS). The total peak areas and most of the individual peak areas of decomposition products in Py-GC chromatograms decreased by any of three types of the treatments. The peak area of hydroxyacetaldehyde decreased most drastically to 2% of that of untreated cotton by the introduction of the lowest level of FYR. The peak area did not change further with increasing P content of the FYR-treated samples while limiting oxygen index (LOI) increased with increasing P content. In the case of NMA treatment, the peak area decreased gradually with increasing N content as well as LOI of the samples. The FYR-treated sample with the lowest P content and the NMA-treated sample with the highest N content gave the same LOI value but the peak area of the FYR-treated sample was much lower than that of the NMA-treated sample. The peak area of acrolein was found to decrease with increasing LOI, regardless of the three types of the treatments. Decomposition products formed from cellulose fractions of the samples whose peak areas increased by the treatment with FYR include furan, 2-methylfuran, and 2-furaldehyde. FYR fractions of the samples graft-copolymerized with FYR alone or combined with NMA contributed to the increase in the production of methanol. Nitrogen-containing samples yielded hydrogen cyanide, acetonitrile, and acrylonitrile. The peak areas of the latter two increased in the presence of P.

(Received 24 October, 1997 ; Accepted 25 December, 1997)

1. 緒 言

我々は先に、綿織物をビニルホスホナートオリゴマー (Fyrol 76®, Stauffer Chemical社) (以下、FYRと略記) あ

るいはN-メチロールアクリルアミド (以下、NMAと略記) と単独グラフト共重合処理、あるいはFYRとNMA (以下、F/Nと略記) との混合処理を試み、難燃性におよぼす処理効果について検討し、混合処理するとPとNの相乗効果

により限界酸素指数(以下, LOIと略記)の向上が著しいことを示した〔1〕. また, 熱分解ガスクロマトグラフィー(以下, Py-GCと略記)および熱分解ガスクロマトグラフィー=質量分析(以下, Py-GC-MSと略記)により, これらの揮発性熱分解生成物について定性的に検討し, 未処理綿セルロースの熱分解生成物として38種の構造を決定したほか, 処理により新たに生成する特徴的な熱分解生成物についても明らかにした〔2〕. これまでにも難燃加工綿セルロースの熱分解について研究し, 難燃効果との関連を検討している報告〔3-10〕は多いが, 用いた難燃剤によりまちまちの結果が得られるなど, なお, 検討の余地が大きい. 本研究は, これまでの実験で得た3種の処理試料について熱分解生成物をPy-GCにより分析し, これらの処理による熱分解生成物の生成量の変化を明らかにし, 難燃効果との関連について検討することを目的としている.

2. 実験

実験に用いた試料, Py-GCおよびPy-GC-MSの実験条件に関しては前報〔2〕で述べた通りである.

3. 結果

3.1 データの取扱法

本研究で用いた試料は前報〔2〕で用いた未処理綿, FYR処理およびNMA処理試料各4種および混合処理試料3種

Table 1 Cotton Cellulose Samples Graft-copolymerized with FYR and/or NMA

Sample code	Composition of treating solution ^{a)}		Add-on wt/wt %	P wt/wt %	N wt/wt %	LOI
	FYR	NMA				
	wt/wt %	wt/wt %				
Untreated	—	—	—	—	—	18.6
FYR-1	5.0	—	1.5	0.13	—	21.4
FYR-2	12.5	—	6.2	0.98	—	24.4
FYR-3	20.0	—	12.0	2.25	—	24.8
FYR-4	25.0	—	13.8	2.38	—	26.4
NMA-1	—	5.0	2.9	—	0.62	19.3
NMA-2	—	12.5	9.6	—	1.25	19.6
NMA-3	—	20.0	18.2	—	1.85	20.3
NMA-4	—	25.0	20.0	—	2.41	21.4
F/N-1	5.0	20.0	18.4	0.14	1.93	24.9
F/N-2	12.5	12.5	17.2	0.92	1.14	27.6
F/N-3	20.0	5.0	14.8	1.54	0.48	27.2

^{a)}Ammonium persulfate (10 wt/wt% of monomer) was used as an initiator.

である(表1). Py-GCにおける熱分解にはキューリーポイントパイロライザーを用い, 窒素雰囲気中, 590℃で4秒間, 試料を加熱分解させた. 未処理あるいは処理試料から生成する熱分解生成物〔2〕のうち, 本論文で検討するものを表2に示す. この表のコード番号は前報〔2〕で用いた番号と同じであり, したがって, 表の番号はとびとびになっている. このコード番号は生成物を示す番号として用いるほか, クロマトグラムのピークを示す場合にも用いる. ただし, 生成物が重なり分離していないピークの場合は, 例えば, 18/19のようにコード番号を重ねてピーク番号とし, 18と19のピークが重なった複合ピークであることを示すこととする.

得られたクロマトグラムの各ピーク面積は電圧×時間(V・sec)単位で求めた後, まず, 試料重量当たりのピーク面積(V・sec/g sample: これをyで示す)を求めた. 測定はFYR-2および3, NMA-2および3の4試料については3回, その他の試料については2回行い, その平均($\bar{y}$)を求めた. この値は, 熱分解生成物の生成量と燃焼性の尺度であるLOI値の関係を議論するときに用いる.

次に, 処理による重量増加率を用いて試料のセルロース分の重量を求め, これを使って試料のセルロース成分重量当たりのピーク面積(V・sec/g cell)の値(これをxで示す)を計算した. この場合, 処理により付加したFYRあるいはNMA成分よりセルロースと同一熱分解生成物が生成する場合には, ピーク面積にはその分が加わった値となる. このような値を使うのは, 熱分解への処理の影響を検討するのに都合がよい. 以後, 特に断らない限り,

Table 2 Selected Thermal Decomposition Products of Untreated and Graft-copolymerized Cotton Samples

Code No.	Chemical name	Code No.	Chemical name
1	methane	19	acetone
3	ethylene	20	ethyl methyl ketone
4	ethane	21	acrylonitrile
8	hydrogen cyanide	22	allyl alcohol
9	propylene	23	3-pentene-1-yne
10	not identified	24	hydroxyacetaldehyde
11	methanol	28	methyl vinyl ketone
12	acetaldehyde	29	diacetyl
13	2-butene	30	2-methylfuran
14	1,3-butadiene	34	acetol
16	acetonitrile	40	methyl pyruvate
17	acrolein	42	2-furaldehyde
18	furan	43	2,4-pentadienal

セルロース成分当たりのピーク面積を単純にピーク面積または生成量と呼ぶことにする。

この研究ではGC検出器として水素炎イオン化検出器を用いているが、個々の熱分解生成物の感度を求めておらず、生成物の絶対量は求められない。この研究では単にピーク面積から生成量を議論しているの、個々の生成物について処理による生成量の変化を相対的に議論する場合には問題ないが、異なる生成物間の生成量の比較をする場合には厳密性を欠いている。ただし、第一近似的には、炭化水素など多くの場合、ピーク面積比は二つの物質のおおよその重量比とみなしてよい。

3.2 総生成量

始めに揮発性熱分解生成物の総ピーク面積について検討する。Py-GCクロマトグラムを調べると、保持時間40分以降になるとベースラインのドリフトが著しくなることがわかったので、40分までに現れるピーク(52まで)の面積の総和をもって総ピーク面積とすることにした。検出器にFIDを用いているので炭酸ガスなどのピークは現れず、ピークとして現れるのは可燃性の揮発性生成物だけである。前述のように生成物の絶対量は求めていないので厳密な議論はできないが、ピーク面積が揮発性の可燃性生成物の重量におおよそ比例するものとして考え、以下、このピーク面積の総和を総生成量として検討する。

表3に、総ピーク面積に関するデータを示す。総ピーク面積の測定値の変動係数の平均は11%であり、最も高い場合はFYR-1の22%である。

表からわかるように、処理によるLOI値への影響の最も少ないNMA処理の場合、NMA-1からNMA-3までの3試料の総生成量はいずれも未処理の場合の70%に減少している。NMA-4では明らかにさらに減少し、未処理の場合の48%しか生成しない。FYR処理では少量のPの導入(試料FYR-1)により総生成量は未処理の場合の53%まで大幅に減少する。Pの含有量が1%を越した試料では、やや生成量が増える傾向が見られるが、測定値のばらつきを考えると、このような減少傾向があるのかどうか明確でない。4試料の総生成量は未処理の場合の53~61%の範囲に納まっている。LOI値に対する影響の最も大きい混合処理の場合、その総生成量は3試料とも未処理の場合の41~45%の範囲に大きく減少している。Pの効果にNの効果加わって、このような結果になったといえよう。ただし、防災効果でいわれているPとNとの相乗効果がこの場合にも認められるかどうかまでは議論できない。以上のように、3種の処理の種類によって総生成量はNMA処理<FYR処理<混合処理の順に減少量が大きくなることわかる。

図1に、試料のPあるいはN含有量と総生成量との関係

Table 3 Total Peak Areas with Retention Times upto 40 min. in Py-GC Chromatograms of Untreated and Graft-copolymerized Cotton Samples^{a)}

Sample code	$\Sigma \bar{x}$	σ	$\sigma/\Sigma \bar{x}$ %	$\Sigma \bar{x}/\Sigma \bar{x}_u$ %	$\Sigma \bar{y}$
Untreated	624	96.4	15	100.0	624
FYR-1	330	71.0	21	53.0	326
FYR-2	329	42.0	13	52.7	310
FYR-3	380	48.7	13	61.0	340
FYR-4	368	49.8	14	59.0	324
NMA-1	437	47.5	11	70.0	425
NMA-2	437	67.0	15	70.0	399
NMA-3	443	33.1	7	70.9	374
NMA-4	298	13.5	5	47.7	248
F/N-1	276	24.5	9	44.2	233
F/N-2	253	29.0	11	40.5	216
F/N-3	280	44.2	16	44.9	244

^{a)} $\Sigma \bar{x}$, average total peak areas (in V sec) of peaks with retention times upto 40 min in Py-GC chromatograms per weight of cellulose fractions of samples in g.

σ , standard deviation for $\Sigma \bar{x}$.

$\sigma/\Sigma \bar{x}$, coefficient of variation.

$\Sigma \bar{x}/\Sigma \bar{x}_u$, average total peak areas of treated samples per weight of cellulose fraction of samples relative to that of untreated cotton cellulose.

$\Sigma \bar{y}$, average total areas (in V sec) per weight of samples in g.

を示した。前述のように、測定値の標準偏差を考慮すると総生成量に対する含有量の影響は不明確である。

Fig. 1 Total peak areas in Py-GC chromatograms versus phosphorus or nitrogen contents of cotton samples graft-copolymerized with FYR (a), FYR and NMA (b), and NMA (c).

3.3 主なセルロース熱分解生成物におよぼす処理の影響

3.3.1 セルロース由来の熱分解生成物

ここで取り上げるのは、単独ピーク成分あるいは複合ピークの主成分として検出され、構造の確認されているセルロース由来の熱分解生成物である。ただし、ピーク13/14(2-ブテン/1,3-ブタジエン)の場合は、構成成分がいずれも不飽和脂肪族炭化水素であり、シングルイオンモニタリング(SIM)法で調べたピークの構成成分の分子イオンの生成量の比が処理により大きくは変動しないので、例外的にここで一緒に検討することにした。

再現性が良いとされるキューリーポイントパイロライザーを用いたPy-GCといえども、生成量の再現性は必ずしも高くなく、以下、便宜的に全12試料中、変動係数が前述の総生成量の場合の最高値の22%を越える試料の数が2を越えない、比較的ばらつきの影響を受けないで試料を比較できる場合だけを検討対象とすることにする。その結果、3.3で検討するピーク数は14となった。これらのピークについてのデータをコード番号順に並べ表4に示した。

Table 4 Single-component Peaks or Combined Peaks in Which One Component is Dominant, in Py-GC Chromatograms of Untreated and Graft-copolymerized Cotton Samples^{a)}

Code No.	Sample code	$\bar{x}$	$\sigma/\bar{x}$ %	$\bar{x}/\Sigma\bar{x}$ %
1	Untr.	13	20	2.1
	FYR-1	6	14	1.9
	FYR-2	8	11	2.4
	FYR-3	10	10	2.6
	FYR-4	8	19	2.2
	NMA-1	13	10	3.1
	NMA-2	13	10	2.9
	NMA-3	13	5	2.9
	NMA-4	12	16	4.0
	F/N-1	10	17	3.6
	F/N-2	9	2	3.4
	F/N-3	8	10	2.8
3	Untr.	19	28	3.0
	FYR-1	10	8	3.0
	FYR-2	13	12	4.0
	FYR-3	17	9	4.4
	FYR-4	14	23	3.8

Code No.	Sample code	$\bar{x}$	$\sigma/\bar{x}$ %	$\bar{x}/\Sigma\bar{x}$ %
	NMA-1	19	10	4.3
	NMA-2	16	11	3.6
	NMA-3	15	7	3.4
	NMA-4	12	15	4.0
	F/N-1	10	22	3.7
	F/N-2	10	1	3.9
	F/N-3	12	8	4.2
4	Untr.	3	33	0.4
	FYR-1	1	4	0.4
	FYR-2	2	10	0.6
	FYR-3	3	9	0.7
	FYR-4	2	15	0.6
	NMA-1	3	12	0.6
	NMA-2	3	12	0.8
	NMA-3	4	4	0.9
	NMA-4	4	13	1.4
	F/N-1	3	21	1.1
	F/N-2	3	8	1.0
	F/N-3	2	16	0.7
9	Untr.	12	31	1.9
	FYR-1	8	9	2.5
	FYR-2	11	15	3.3
	FYR-3	12	11	3.3
	FYR-4	9	22	1.4
	NMA-1	12	13	2.7
	NMA-2	11	8	2.6
	NMA-3	11	8	2.4
	NMA-4	9	18	3.1
	F/N-1	9	21	3.3
	F/N-2	8	7	3.4
	F/N-3	9	2	3.2
10/11	Untr.	6	23	0.9
	FYR-1	4	5	1.3
	FYR-2	11	17	3.2
	FYR-3	21	6	5.6
	FYR-4	15	12	4.2
	NMA-1	5	7	1.2
	NMA-2	4	17	1.0
	NMA-3	5	6	1.0
	NMA-4	4	5	1.3
	F/N-1	6	15	2.2
	F/N-2	8	5	3.1
	F/N-3	13	27	4.5

(Table 4 continued)

Code No.	Sample code	$\bar{x}$	$\sigma/\bar{x}$ %	$\bar{x}/\Sigma\bar{x}$ %
12	Untr.	26	18	4.2
	FYR-1	15	5	4.5
	FYR-2	23	14	7.1
	FYR-3	40	11	10.4
	FYR-4	34	17	9.2
	NMA-1	25	6	5.7
	NMA-2	20	12	4.6
	NMA-3	18	8	4.1
	NMA-4	15	13	5.1
	F/N-1	11	22	3.9
	F/N-2	12	1	4.7
	F/N-3	20	21	7.1
13/14	Untr.	7	22	1.1
	FYR-1	5	3	1.6
	FYR-2	7	15	2.2
	FYR-3	9	14	2.3
	FYR-4	7	23	1.9
	NMA-1	6	11	1.4
	NMA-2	5	9	1.3
	NMA-3	5	7	1.2
	NMA-4	5	12	1.6
	F/N-1	5	21	1.9
	F/N-2	5	0	2.1
	F/N-3	6	26	2.0
17	Untr.	26	22	4.1
	FYR-1	11	7	3.4
	FYR-2	12	18	3.5
	FYR-3	10	10	2.7
	FYR-4	8	29	2.2
	NMA-1	24	3	5.4
	NMA-2	21	13	4.9
	NMA-3	20	13	4.5
	NMA-4	17	10	5.6
	F/N-1	11	15	4.0
	F/N-2	9	4	3.4
	F/N-3	9	1	3.1
20	Untr.	28	19	4.5
	FYR-1	6	25	1.9
	FYR-2	5	18	1.4
	FYR-3	5	5	1.2
	FYR-4	4	1	1.0
	NMA-1	22	0	5.1
	NMA-2	27	12	6.3
	NMA-3	22	19	5.0
	NMA-4	21	10	6.9
	F/N-1	6	5	2.0
	F/N-2	4	0	1.6
	F/N-3	3	15	1.2

Code No.	Sample code	$\bar{x}$	$\sigma/\bar{x}$ %	$\bar{x}/\Sigma\bar{x}$ %
22	Untr.	9	64	1.5
	NMA-1	13	13	2.9
	NMA-2	11	29	2.4
	NMA-3	10	14	2.2
	NMA-4	7	7	2.5
23/24	Untr.	166	18	26.6
	FYR-1	4	6	1.1
	FYR-2	5	20	1.6
	FYR-3	6	13	1.5
	FYR-4	5	36	1.3
	NMA-1	102	2	23.4
	NMA-2	96	14	21.9
	NMA-3	73	15	16.5
	NMA-4	39	18	13.1
	F/N-1	5	20	1.9
28	Untr.	5	27	0.7
	FYR-1	9	2	2.6
	FYR-2	11	17	3.3
	FYR-3	12	12	3.1
	FYR-4	12	18	3.2
	NMA-1	5	12	1.2
	NMA-2	5	26	1.2
	NMA-3	6	17	1.3
	NMA-4	5	13	1.5
	F/N-1	7	2	2.4
34	Untr.	55	28	8.8
	FYR-1	5	15	1.5
	FYR-2	5	21	1.6
	FYR-3	5	8	1.3
	FYR-4	6	11	1.5
	NMA-1	30	27	6.9
	NMA-2	31	22	7.1
	NMA-3	31	19	7.0
	NMA-4	20	4	6.6
	F/N-1	7	12	2.5
40	Untr.	32	7	5.1
	NMA-1	15	8	3.3
	NMA-2	18	23	4.2
	NMA-3	20	13	4.5
	NMA-4	6	45	2.0

^{a)} $\bar{x}$, average peak areas (in V sec) per weight of cellulose fractions of samples in g.

$\sigma/\bar{x}$, coefficient of variation where σ is standard deviation for $\bar{x}$.

3.3.2 炭化水素

ここで取り上げる炭化水素は、メタン(1)、エタン(4)、エチレン(3)、プロピレン(9)、および1,3-ブタジエン+2-ブテン(13/14)である。ピーク面積と試料のPあるいはN含有量との関係を図2に示す。未処理セルロースの場合、最もピーク面積が大きいのはエチレンで総ピーク面積の3%を占める。また、最も面積が小さいのはエタンで総面積の0.4%を占める。

Fig. 2 Peak areas of aliphatic hydrocarbons in Py-GC chromatograms versus phosphorus or nitrogen contents of cotton fabrics graft-copolymerized with FYR (a), FYR and NMA (b), and NMA (c): (●), methane; (▲), ethylene; (○), ethane; (■), propylene; and (△), 2-butene/1,3-butadiene.

メタンの場合、NMA処理では生成量がほとんど変化しないが、FYR処理では少量のPの導入により生成量は未処理の場合の1/2へと顕著に低下する。この後、P含有量をさらに増加させても減少傾向は続かず、むしろ、FYR-3まで増加した後、再び減少する。4試料の生成量は未処理の48~74%の範囲に納まる。混合処理の場合、Pの導入により生成量は低下し、3試料の生成量は未処理の58~74%の範囲に納まる。

エタンの場合、NMA処理ではN含有量の増加と共に生成量が顕著に増加する傾向が認められ、処理試料のセルロース分からのみではなくNMA分からもエタンが生成することを示唆する。FYR処理では、少量のPの導入により生成量は未処理の場合の56%に低下するが、その後、FYR-3まで増加する傾向にあり、FYR-3における生成量は未処理の場合とほぼ同じである。混合処理の場合、FYR処理とNMA処理の相反する影響を受け、P含有量の増加(N含有量の減少)につれて生成量は減少するが、その変化は少なく、3試料の生成量は未処理の81~113%の範囲に納まる。

不飽和炭化水素のエチレンの場合、NMA処理ではN含有量の増加と共に穏やかに生成量が減少し、NMA-4の場

合の生成量は未処理の場合の2/3程度となる。FYR処理では少量のPの導入により生成量は未処理の場合の53%に低下するが、その後、メタンの場合と同様にFYR-3まで増加し、FYR-3では未処理の場合の90%に回復する。混合処理の場合は生成量は53~63%に減少するが、試料間の差は少ない。

プロピレンの場合、NMA処理ではN含有量の増加と共にやや生成量が低下する傾向を示すが、未処理の場合との差は少ない。FYR処理ではエチレンの場合と同じ傾向を示し、FYR-1では未処理の場合の70%に生成量が低下するが、FYR-3では未処理と変わらない生成量に戻る。混合処理ではエチレンの場合と同様に試料間の差は少なく、生成量は未処理の場合の72~76%に低下する。

2-ブテン+1,3-ブタジエンの場合、NMA処理ではN含有量の増加とともに生成量がやや減少する傾向を示す。FYR処理の場合、プロピレンの場合と似て、FYR-1では未処理の場合の80%に低下し、FYR-3では未処理の128%に増加する傾向が見られる。混合処理の場合、処理による生成量は試料間の差は少なく、未処理の場合の77~81%の範囲に納まり、未処理との違いが少ない。

3.3.3 アルコール

未処理セルロースの場合、ここでとりあげるピーク10/11のピーク面積は総ピーク面積の0.9%、アリルアルコール(22)の場合は1.5%を占める。

ピーク10/11の主成分はメタノール(11)である。NMA処理により10/11のピーク面積は漸減する。これに対して、FYR処理およびF/N混合処理ではP含有量と共にピーク面積は大幅に増加する傾向を示し、FYR-3では未処理の場合の3.8倍に達する。混合処理試料の方が相当するFYR単独処理試料よりも増加の割合が低く、F/N-3では未処理の場合の2.2倍である。このようなメタノール生成量の増加分はFYR成分に由来すると考えられる。

アリルアルコールの生成量の測定値は未処理試料ではばらつきが極めて大きい。NMA処理により生成量が漸減する傾向が見られる。含P試料(すなわちFYR処理および混合処理計7試料)では全く検出されない。

3.3.4 アルデヒド

ここで取り上げるアルデヒドはアセトアルデヒド(12)、アクロレイン(17)およびヒドロキシアセトアルデヒド(24)である。これらのピーク面積と試料のPあるいはN含有量との関係を図3に示す。

未処理試料ではアセトアルデヒドとアクロレインがほぼ同量(総ピーク面積の4.1~4.2%)生成する。NMA処理によりアセトアルデヒドおよびアクロレインの生成量はN含有量の増加と共に漸減する。同一試料の両者のピーク面積はほぼ等しい。これに対し、Pを含む試料では両者の

Fig. 3 Peak areas of aldehydes in Py-GC chromatograms versus phosphorus or nitrogen contents of cotton samples graft-copolymerized with FYR (a), FYR and NMA (b), and NMA (c); (○), acetaldehyde; (△), acrolein; and (●) hydroxyacetaldehyde/3-pentene-1-yne.

生成量は全く異なった傾向を示す。FYR処理試料では少量のPの導入によりアセトアルデヒドの生成量は未処理の1/2程度に減少するが、以後、P含有量の増加と共に増加し、FYR-3で未処理の場合の150%に達する。混合処理試料は、相当するFYR単独処理試料よりも生成量がかなり低い、ここでも、P含有量の増加と共に生成量が増加する傾向を示す。一方、アクロレインの生成に関しては、FYR処理および混合処理の場合、P含有量の増加と共に減少する傾向を示し、かつ、混合処理試料の方が、相当する単独処理試料よりも生成量が明らかに低い。Pの効果にNの効果が加算されていることがわかる。

ヒドロキシアセトアルデヒドは未処理セルロースで最も生成量の大きい熱分解生成物であり、そのピーク面積はピーク総面積の約1/4を占める。Hardin, Hsieh[7]およびHardin, Wang[8]は綿の難燃加工によりこのアルデヒドの生成量が減少すると報告している。FYR処理および混合処理した試料ではこのもののピーク(24)は3-ペンテン-1-イン(23)と重なるが、ヒドロキシアセトアルデヒドが主成分である。試料FYR-1、F/N-1のように、少量のPの導入によりこの生成量は劇的に減少し、未処理セルロースの場合の2~3%程度となる。ただし、それ以上P含有量が増えても生成量はほとんど変わらない。これに対して、NMA処理試料の場合はN含有量の増加と共に生成量は緩やかに減少を続け、N含有量の一番高い試料(NMA-4)で未処理の場合の1/4程度となる。総ピーク面積に占める割合はPを含む試料では2%以下である。NMA処理試料ではN含有量の増加と共にこの総ピーク面積に占める割合が漸減するが、NMA-4でも13%とFYR処理の場合と比べ高い。

3.3.5 ケトン

ここで取り上げるエチルメチルケトン(20)、メチルビニルケトン(28)およびアセトール(34)のピーク面積と試料のPあるいはN含有量との関係を図4に示す。

Fig. 4 Peak areas of ketones in Py-GC chromatograms versus phosphorus or nitrogen contents of cotton samples graft-copolymerized with FYR (a), FYR and NMA (b), and NMA (c); (●), ethyl methyl ketone; (▲), methyl vinyl ketone; and (□), acetol.

未処理試料のエチルメチルケトンのピーク面積は総面積の4.5%を占める。NMA処理試料では不規則ながら、N含有量の増加と共に生成量は緩やかに減少する傾向を示し、NMA-4で未処理の場合の3/4程度となる。一方、FYR処理による少量のPの導入によりその生成量は急激に大きく減少し、P含有量の増加と共に緩やかにさらに減少し、FYR-4の生成量は未処理試料の場合の14%となる。混合処理試料の減少量は対応するFYR単独処理試料よりも若干大きく、Pの効果にNの効果が加算されていると考えられる。

未処理試料のメチルビニルケトンの生成量は低く、そのピーク面積は総面積の0.7%を占めるに過ぎない。NMA処理試料のメチルビニルケトンの生成量は未処理試料とほぼ同等である。これに対し、FYR処理によるメチルビニルケトンの生成量はエチルメチルケトンの場合とは逆に、明らかに大きく増加する傾向を示し、FYR-4の場合の生成量は未処理の場合の2.6倍に達する。混合処理の場合もPの含有量の増加と共に生成量は増加するが、相当するFYR単独処理試料より増加量はかなり低い。NMA成分の共存はメチルビニルケトンの生成を抑制している。

アセトールはセルロースの主要な熱分解生成物の一つで、未処理試料のピーク面積は総面積の8.8%を占める。NMA処理の場合、NMA-1からNMA-3までの試料における生成量は未処理の場合の55~58%に低下する。NMA-4ではさらに減少し、未処理の場合の36%になる。

FYR処理の場合、低濃度のFYR処理により未処理の場合の10%以下に減少し、P含有量を増加させてもそれ以上顕著な減少は示さない。混合処理試料も相当するFYR処理試料とほぼ同等な生成量を示し、Nの効果の加算は認められない。

3.3.6 エステル

未処理試料のビルビン酸メチル(40)のピーク面積は総面積の5.1%を占める。アセトールの場合のように、NMA処理試料ではNMA-1からNMA-3までの3試料の生成量は未処理の場合の46~62%に低下するが、NMA-4ではさらに顕著に減少し未処理の場合の18%になる。含P処理試料では全く検出されない。

3.4 複合ピークとして現れるセルロース熱分解生成物への処理の影響

3.4.1 複合ピークの取扱法

複合ピークの中で3.2に述べた条件に合うピークの数はいずれも一方の成分がフランあるいはその誘導体である。これらの複合ピークに関しては、一部の試料についてPy-GC-MSの結果から、SIM法により構成2成分の分子イオンの生成量を求め、一方の非フラン系分子イオンの生成量に対するフランあるいはフラン誘導体の分子イオンの生成比(I_F/I)を計算し、処理の与える影響について考察することにした。検討する複合ピークについてのデータを表5に示す。

3.4.2 フラン/アセトン(18/19)

NMA処理では、処理によりピーク面積がわずかに減少する傾向が認められる。NMA-3についてのフランの分子イオン生成比は未処理試料(1.4)よりやや低下して1.0であった。これらのことから、NMA処理ではフランの生成量がやや低下するものと推定される。

FYR処理試料では、Pの導入により未処理の場合よりもピーク面積が上昇し、FYR-2で最高値1.5倍になった後、やや減少する傾向を示すが、FYR-4でも1.4倍である。FYR-4についてのフランの分子イオン生成比は、未処理の1.4から2.9へ倍増する。これらのことから、FYR処理によりフランの生成量が増加することが結論できる。

混合処理の場合ピーク面積は未処理とほとんど変わらない。F/N-2およびF/N-3についてのフランの分子イオン生成比は未処理よりやや増加して、2.1~2.2であった。これらのことから、混合処理では、NよりもPの影響を受けて、フランの生成量が増加すること、また、アセトンの生成量が減少することが推定される。

3.4.3 ジアセチル/2-メチルフラン(29/30)

NMA処理の場合、N含有量に関係なく、ピーク面積は未処理の場合の1.5~1.7倍の範囲に納まる。2-メチルフランの分子イオン生成比は0.5で未処理の場合(0.4)とあ

Table 5 Two-component Peaks in Py-GC Chromatograms of Untreated and Graft-copolymerized Cotton Samples^{a)}

Code No.	Sample	$\bar{x}$	$\sigma/\bar{x}$ %	$\bar{x}/\Sigma\bar{x}$ %	I_F/I
18/19	Untr.	15	13	2	1.4
	FYR-1	18	2	5	
	FYR-2	23	17	7	
	FYR-3	21	11	6	
	FYR-4	20	23	6	2.9
	NMA-1	15	14	3	
	NMA-2	12	17	3	
	NMA-3	13	6	3	1.0
	NMA-4	11	12	4	
	F/N-1	14	20	5	
29/30	F/N-2	14	6	5	2.2
	F/N-3	17	18	6	2.1
42/43	Untr.	8	18	1	0.4
	FYR-1	7	4	2	
	FYR-2	13	25	4	
	FYR-3	20	14	5	
	FYR-4	20	17	5	8.3
	NMA-1	13	22	3	
	NMA-2	13	36	3	
	NMA-3	13	14	3	0.5
	NMA-4	12	4	4	
	F/N-1	11	6	4	
42/43	F/N-2	12	2	5	4.9
	F/N-3	13	0	5	6.1
42/43	Untr.	29	2	5	4.9
	FYR-1	34	19	10	
	FYR-2	35	22	11	
	FYR-3	38	25	10	
	FYR-4	43	2	12	9.5
	NMA-1	11	17	3	5.5
	NMA-2	13	15	3	
	NMA-3	19	10	4	4.8
	NMA-4	13	21	5	
	F/N-1	23	8	8	
42/43	F/N-2	22	5	9	8.4
	F/N-3	31	15	11	11.0

^{a)} $\bar{x}$, average peak areas (in V sec) per weight of cellulose fractions of samples in g.

$\sigma/\bar{x}$, coefficient of variation where σ is standard deviation for $\bar{x}$.
 I_F/I , relative peak areas of molecular ion of furan component to those of non-furan component in Py-GC-MS ion chromatograms.

まり変わらない。この場合はいずれの生成量も増加していると推定される。

FYR処理の場合、P含有量の増加と共にピーク面積は大きく増加する。2-メチルフランの分子イオン生成比は、FYR-4では8.3と大きな値となる。これらのことから考えて、2-メチルフランの生成量はFYR処理によるP含有量の増加と共に大きく増加すると推定できる。

混合処理の場合、ピーク面積は未処理の1.5～1.7倍の範囲である。2-メチルフランの分子イオン生成比は5～6である。混合処理の場合も、Pの含有量の増加と共に2-メチルフランの生成量が大きく増加すると考えられる。

3.4.4 2-フルアルデヒド/2, 4-ペンタジエナール (42/43)

NMA処理の場合、少量のNの導入によりピーク面積は未処理の場合の1/3程度に減少するが、その後のN含有量の増加により逆に増加する傾向を示し、NMA-3では未処理の場合の2/3程度になる。2-フルアルデヒドの分子イオン生成比は未処理試料(4.9)とほぼ同じで、4.8～5.5の範囲である。これらのことから、処理によりどちらの生成物も生成量が減少していると推定できる。

FYR処理の場合、P含有量の増加と共にピーク面積が増加し、FYR-4で未処理の場合の1.5倍になる。2-フルアルデヒドの分子イオン生成比は9.5と、未処理に比べ倍増している。このことから、FYR処理により2-フルアルデヒドの生成量が大きく増加していることが推定できる。

混合処理の場合、F/N-1およびF/N-2試料のピーク面積は未処理の場合の3/4に減少しているが、F/N-3ではほぼ未処理試料と同程度の生成量となる。2-フルアルデヒドの分子イオン生成比は9.5～11.0であり、FYR単独処理の場合と同様に未処理の場合より倍増している。混合処理の場合、Pの導入による2-フルアルデヒドの生成量が増加する一方、Nの導入により2, 4-ペンタジエナールの生成量が減少しているものと推定される。

3.5 NMA処理により生成する熱分解生成物

NMA単独および混合処理試料の熱分解で生成する含N生成物のうち、ここで定量的議論のできるものはシアン化水素(8)、アセトニトリル(16)およびアクリロニトリル(21)の3種である。これらはセルロース由来の生成物でないで、ここでは試料重量当りのピーク面積($\bar{y}$)で考察することにする(表6)。

図5にこれらの含N生成物のピーク面積と試料のN含有量との関係を示した。シアン化水素の場合、NMA単独および混合処理試料のいずれも、N含有量の増加と共に同じ曲線上に沿って単独に生成量が増加する(厳密には、混合処理試料の方がやや生成量が低い)。この曲線の傾斜はN含有量の増加と共に漸減する。

Table 6 Nitrogenous Peaks in Py-GC Chromatograms of Cotton Samples Graft-copolymerized with NMA or FYR and NMA^{a)}

Code No.	Sample	$\bar{y}$ (%)	$\sigma/\bar{y}$	$\bar{x}$
8	NMA-1	1.4	4.7	1.4
	NMA-2	2.2	9.6	2.4
	NMA-3	2.6	8.2	3.0
	NMA-4	2.9	7.7	3.5
	F/N-1	2.4	7.0	2.8
	F/N-2	1.6	31.8	1.9
	F/N-3	0.7	16.2	0.8
16	NMA-1	1.0	8.4	1.1
	NMA-2	1.6	4.6	1.8
	NMA-3	2.2	7.6	2.6
	NMA-4	2.7	0.6	3.3
	F/N-1	3.2	7.6	3.8
	F/N-2	2.3	11.1	2.7
	F/N-3	1.3	3.8	1.5
21	NMA-1	1.8	8.4	1.9
	NMA-2	2.2	30.3	2.4
	NMA-3	3.2	16.7	3.7
	NMA-4	5.3	22.7	6.4
	F/N-1	5.9	1.6	7.0
	F/N-2	2.8	19.3	3.3
	F/N-3	1.3	15.2	1.5

^{a)} $\bar{y}$, average peak areas (in V sec) per weight of samples in g.
 $\sigma/\bar{y}$, coefficient of variation where σ is standard deviation for $\bar{y}$.
 $\bar{x}$, average peak areas (in V sec) per weight of cellulose fractions of samples in g.

Fig. 5 Peak areas of nitrogenous decomposition products in Py-GC chromatograms versus nitrogen contents of cotton samples graft-copolymerized with NMA ($\blacktriangle$) or combined with FYR and NMA ($\blacksquare$): (a), hydrogen cyanide; (b), acetonitrile; and, (c), acrylonitrile.

アセトニトリルの場合, NMA単独および混合処理試料のいずれもN含有量の増加と共に生成量がそれぞれ単調に増加するが, NMA単独処理の場合の方が生成量が明らかに低い. この時, 生成量はN含有量の増加に対し直線的に増加するが, この直線の外挿は原点をはずれている. Garn, Denson[3]はアセトニトリルはラジカルスキャベンジャー(酸化窒素)の前駆体となることで難燃化に寄与すると推定している.

アクリロニトリルの場合, NMA単独および混合処理試料のいずれもN含有量の増加と共に生成量がそれぞれ単調に増加するが, NMA-1を除き, NMA単独処理の場合の方が混合処理の場合よりも生成量が明らかに低い. 混合処理の場合, F/N-2およびF/N-3についてはN含有量に比例して生成量が増加するが, N含有量が一番大きいF/N-1はこの比例関係から予想される量よりも多く生成する. 単独処理の場合, NMA-1からNMA-4まで, 生成物の増加割合はN含有量の増加と共に増加する. ただし, この曲線を外挿しても原点をはずれている.

3.6 熱分解挙動と燃焼性

既報[1](表1に再録)で述べたように, FYR処理によりPを導入すると, P含有量に応じてセルロースのLOI値が増加する. NMA処理によってもN含有量に応じてLOI値が増加するが, その程度は低く, N含有量の最も高いNMA-4のLOI値が, P含有量の最も低いFYR-1と同程度になるに過ぎない. これに対し, 混合処理すると同じP含有量のFYR単独処理試料よりもLOI値が明らかに高いものが得られ, いわゆるPとNとの相乗効果を示す.

前報[2]で紹介したように, セルロースの熱分解と燃焼性の関係を検討した研究は多いが, なお, 検討の余地が残されている. Schwenker, Beck[11]によれば, 通常の燃焼条件下では熱分解は嫌気性条件下で起こるので, 不活性ガス中での熱分解を検討すれば良いとされる. その後, 試料の形状などに依存しにくい燃焼性の評価法としてLOI測定法が普及したが, この方法では燃焼は炎から試料の下方に向かって進行し, 燃焼に先立つ熱分解は酸素の存在下で起こることになる. Sakumaら[12]はキューリーポイントパイロライザーを用いた紙セルロースの熱分解を雰囲気および熱分解温度を変えて検討し, 窒素中でも空気中でも熱分解生成物組成には本質的な違いがないこと, ただし, 空気中では窒素中よりもより低温で熱分解が進むことを示した. LOI測定においては試料の燃焼性に応じて雰囲気酸素濃度が異なることになるし, 熱分解部の温度条件も複雑で, キューリーポイントパイロライザーを用いた時の, 迅速昇温, 短時間の加熱という条件とは異なる. しかし, 現状で最も再現性の高い熱分解を与える装置のひとつであるキューリーポイントパ

イロライザーを用いた熱分解の結果と燃焼性の尺度として用いられているLOI値との間の相関性を探ることは興味を持たれ, 後で, 4章「考察」で紹介するようにこれまでもいくつかの試みが行なわれている. 以下, 本研究で得た熱分解生成物の生成量と試料のLOI値との関係を検討した結果について述べる. なお, この研究で用いた熱分解温度は, セルロースの熱分解生成物の種類が最も多く検出される温度であり, 多くの生成物が最も多く生成する温度域にある[9,13].

始めに述べたように, ここでは試料重量当りのピーク面積を用いる. 試料のLOI値と総ピーク面積の関係を図6aに示す. NMA処理試料についてはLOI値の高い試料ほど, 総ピーク面積が単調に減少することが示されている. FYR処理試料では総ピーク面積がNMA-4よりも比較的大きいFYR-1でも高いLOI値を示し, その後の総ピーク面積のわずかな変化と無関係に, P含有量の増加と共にLOI値は大幅に増加し続ける. 混合処理の場合, 同じLOI値の試料でも総ピーク面積はFYR処理試料よりも少ない. 図において, 少なくともFYR処理試料のプロットはNMA処理試料のプロットから大きくずれている.

炭化水素の総ピーク面積は, 総ピーク面積の約10%前後の値となる. 図6bはLOI値と炭化水素の総ピーク面積との関係を示す. 結果は, 図6aと同様であり, FYR処理試料のプロットはNMA処理試料のプロットから大きくずれている.

Fig. 6 Total peak areas of peaks with retention times upto 40 min. (a) and total peak areas of aliphatic hydrocarbon peaks (b) versus LOI values of untreated cotton (O) and cotton samples graft-copolymerized with FYR (●), FYR and NMA (■), and NMA (▲).

炭化水素以外でFYR処理により明らかに生成量が減少する熱分解生成物は, アクロレイン, アリルアルコール, メチルエチルケトン, ヒドロキシアセトアルデヒド, アセトールおよびピルビン酸メチルである. これらはアル

コールあるいはカルボニル化合物である。また、これらのうちのアリルアルコール、ヒドロキシアセトアルデヒドおよびアセトールは α -不飽和メチロール化合物であるという共通構造を持つことが興味深い。

アリルアルコールおよびビルビン酸メチルは、P含有試料では全く検出されない。残りの化合物の中で未処理試料で最もピーク面積が大きいヒドロキシアセトアルデヒドについて、その生成量とLOI値の関係を見たものが図7aである。未処理試料とNMA処理試料では生成量の減少に対応してLOI値が上昇することが示されている。これに対し生成量の低いFYR単独処理および混合処理試料では、生成量のわずかな違いと無関係にLOI値が試料によって大きく変化することがわかる。

未処理の場合にピーク面積が比較的大きい、アセトールの生成量とLOI値の関係を調べたが、この場合もヒドロキシアセトアルデヒドと同様な結果が得られた(図7b)。また、LOI値の等しいNMA-4とFYR-1試料の生成量がかなり異なる。エチルメチルケトンの生成量とLOI値の関係も同様であった(図7c)。種々の加工剤を用いて難燃処理した綿布の熱分解を研究したGarn, Denson[4]の論文にはエチルメチルケトンの生成量が示されているが、未処理の場合に比べ減少している場合だけでなく、逆に増加している場合もあることが示されている。

最後に、アクロレインの生成量とLOI値の関係を検討したところ、図7dに示されているように、すべての試料に

関して、生成量が減少するほどLOI値が増加することが最も明瞭に示された。この結果は、偶然得られた結果である可能性を否定できないが、この結果を頭において今後、さらに多くの試料で検討を続ける価値があろう。

FYR処理により明らかに生成量が増加する熱分解生成物は、メタノール、フラン、メチルビニルメトン、2-メチルフランおよび2-フルアルデヒドである。この内、メタノールはFYR成分から生成するものと考えられる。処理によるメチルビニルケトンの生成量は、混合処理試料の方が相当するFYR単独処理試料よりも低く、また、NMA処理試料の生成量はN含有量によってほとんど変化しないので、LOI値との関連を検討するに値しない。残る3種はフランおよびフラン誘導体であるが、すべて複合ピークとなっているので定量的な検討ができない。

4. 考 察

表4に示したピーク20までの生成物の場合、ピーク面積の測定値のばらつきは比較的少なく、12試料、9ピーク、合計108の測定値の内、変動係数が22%を越えたのはわずかに10である。この後に現れるピークの場合は一般にばらつきが大きく、変動係数が50%を越える場合もまれではない。本研究では表5に示した複合ピーク、表6の含Nピークを含め、比較的ばらつきの少ない20ピークを検討対象とした。

FYR単独および混合処理の場合に共通して、P含有量の増加と共に単調に生成量が増加するものはメタノールおよびメチルビニルケトンである。後者に関しては、NMAと混合処理した試料ではNMA成分が生成量の増加を若干抑制している。両者のうち少なくともメタノールについては、試料中のセルロース成分からだけでなくFYR成分からも生成するものと考えられる。その他、複合ピークのため定性的検討に留まるが、FYR単独および混合処理により明らかに生成量が増加すると判断されるものはフラン、2-メチルフランおよび2-フルアルデヒドである。

NMA処理の場合、エタンの生成量はN含有量の増加と共に単調に生成量が増加する。混合処理の場合はFYR成分がエタンの生成を阻害する効果に加わるが、F/N-3からF/N-1までN含有量が増加するにつれエタンの生成量が増加する。エタンは処理試料中のNMA成分からも生成するものと考えられる。その他の多くのセルロース由来の熱分解生成物は、いずれの処理によっても生成量が減少する。

NMA単独および混合処理試料の場合、含N熱分解生成物3種についても検討した。シアン化水素の生成量(試料重量当りのピーク面積)は、単独処理、混合処理の区別なくN含有率によって決まることがわかった。これに対しア

Fig. 7 Peak areas of hydroxyacetaldehyde/3-pentene-1-yne (a), acetol (b), ethyl methyl ketone (c), and acrolein (d) versus LOI values of untreated (○) and cotton samples grafted-copolymerized with FYR (●), FYR and NMA (■), and NMA (▲).

セトニトリルおよびアクリロニトリルの場合は、同じN含有量で比較すると混合処理の場合の方が生成量が多いことがわかった。

この研究で取り上げた難燃処理により、セルロース分だけに由来する可燃性熱分解生成物であるヒドロキシアセトアルデヒド、アセトール、エチルメチルケトン、アクロレインおよびメタンなどの脂肪族炭化水素の生成量が減少し、芳香族のフラン、2-メチルフランおよび2-フルアルデヒドの生成量が増加することが確認された。LOI値と最も対応性の良い生成物はアクロレインで、生成量が減少するほどFYR処理、NMA処理、F/N処理試料の区別なくLOI値が上昇した。

最後に、難燃効果と熱分解との関係に関するこれまでの研究の結果と今回の結果とを比較することにする。

Franklin, Rowland[5]は、水酸化テトラキスヒドロキシエチルホスホニウム(THPOH)-NH₃で処理した綿布の熱分解(定速加熱法)と試料のLOI値との関連性についてPy-MS法で検討し、(1)広い範囲にわたり不燃性のH₂Oの生成量が処理剤の付加量の増加、したがって、試料のLOI値の上昇に伴い増加すること、(2)一方、レボグルコサンなどのアンヒドロ糖の生成量は、ある付加量までは付加量の増加と共に減少するが、その後は付加量が増加してLOI値が増加しても、ほとんど変化を示さないこと、また、(3)フラン類は付加量の増加に対して初め生成量が増加するが、その後減少するようになることを報告している。また、Franklin[6]は硫酸テトラキスヒドロキシエチルホスホニウム(THPS)-尿素-リン酸二水素ナトリウムによる綿布の難燃加工についても同様な検討を行い、不燃性ガスのH₂OおよびCO₂の生成量が広い範囲で付加量の増加と共に減少することを報告している。なお、今回の我々の研究では、GCの検出器として水素炎検出器を用いているので不燃性生成物の分析はできない。

Garn, Denson[4]は種々の有機および無機の難燃剤で処理した綿布の熱分解(急速加熱法)について検討し、(1)処理によりセルロース成分由来の揮発性熱分解生成物の総量が減少する傾向がみられること、(2)Pの付与によりエチルメチルケトンの生成量が増加する傾向があることおよび(3)Nの付与によりアンモニアが生成し、その生成が含N試料の難燃性に寄与していると報告している。今回の研究ではFYR処理によりエチルメチルケトンの生成量が逆に減少し、また、NMA処理試料の熱分解でアンモニアは検出できなかった。

Hardin, Hsieh[7]は5種の無機塩(塩化物および炭酸塩)で処理した綿布の熱分解(急速加熱法)の生成物を分析し、(1)2-フルアルデヒドの生成量が試料のLOI値の上昇と共に増加すること、これに対し、(2)メタンなどの脂肪族

炭化水素、アセトアルデヒド、ヒドロキシアセトアルデヒドなど多くの熱分解生成物の生成量は処理により減少する傾向を示すが、個々の生成物の生成量の減少量はLOI値の上昇と対応しないこと、(3)揮発性熱分解生成物の総量は試料のLOI値の上昇と対応して減少することを述べている。この報告には具体的な生成量についての記載がない。

Nakanishiら[9]はPあるいはPとNを含む無機塩ないし尿素を用いた綿布の難燃加工を濃度2レベルで行い、本研究と類似の条件で試料の熱分解について検討し、LOI値の高い試料ほど可燃性熱分解ガスの総ピーク面積が減少する傾向、および、難燃効果を示す試料は未処理試料に比べヒドロキシアセトアルデヒド、アセトール、アセトアルデヒドおよびアクロレインの生成量が減少する傾向が認められるが、総ピーク面積や上記の特定の熱分解生成物とLOI値との間には、加工剤の種類に依存しない一般的な相関関係は成立していないということを報告している。また、ハロゲン含有無機塩で処理した試料の場合にも類似の結果を得ている[10]。

従来の研究では、セルロースの低分子熱分解生成物が難燃剤成分からも生成する場合があることに言及していないが、本研究では試料のセルロース成分重量当たりの生成量で比較することにより、難燃剤成分からも生成する場合を指摘することができた。難燃加工には難燃剤を比較的多量に用いる場合が多いので、熱分解におよぼす処理の影響を検討する場合には難燃剤の使用量に配慮する必要がある。

本研究では試料のLOI値と熱分解生成物(特にアクロレイン)生成量の間に関連関係があることを示したが、この関係の一般性ないし適用範囲を検証するためには、FYRやNMAと異なる有機含P、含N難燃剤による処理について検討を進める必要がある。

引用文献

1. F. Masuko, C. Mitani, T. Konomi, M. Sakamoto, *Sen'I Seihin Shohi Kagaku*, **48**, 271(1997).
2. F. Masuko, C. Mitani, T. Konomi, M. Sakamoto, *Sen'I Gakkaishi*, **54**, 1(1998).
3. P. D. Garn and C. L. Denson, *Text. Res J.* **47**, 535(1997).
4. P. D. Garn and C. L. Denson, *Text. Res J.* **47**, 591(1997).
5. W. E. Franklin and S. P. Rowland, *Text. Res J.* **49**, 170(1979).
6. W. E. Franklin, *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A21**, 337(1984).

7. I. R. Hardin and Y. -L. Hsieh, *Text. Chem. Color.*, **17** 41 (1985).
8. I. R. Hardin and X. Q. Wang, *Text. Chem. Color.*, **1**, 29 (1989).
9. S. Nakanishi, F. Ohkouchi, F. Masuko, and I. Nishimoto, *Sen'I Gakkaishi*, **47**, 492 (1991).
10. S. Nakanishi, M. Fukui, and F. Masuko, *Sen'I Gakkaishi*, **48**, 473 (1992).
11. R. F. Schwenker, Jr. and L. R. Beck, Jr, *J. Polym. Sci.*, **2**, 331 (1963).
12. H. Sakuma, S. Munakata, and S. Sugawara, *Agric. Biol. Chem.*, **45**, 443 (1981).
13. 未発表