ポリアクリロニトリル繊維その他二、三の繊維を加熱するさいに発生するガスの分析

(昭和45年11月13日受理)

進藤 昭男・中西 洋一郎^{*1}

ポリアクリロニトリル (PAN) 繊維, 羊毛, 絹, ユリロン繊維, 6-ナイロン, 木綿を, 窒素気流中あるいは空気気流中で, 一定速度で昇温 (2°C/min) しながら, 900°C 付近の温度まで加熱し, その間に発生するシアン化水素, アンモニア, 水素, メタン, 一酸化炭素, 炭酸ガスの量を, 加熱温度の関数として測定した。PAN 繊維では 250°C と 300°C の間の温度で, シアン化水素とアンモニアの急激な発生がみられた。全温度領域で発生したガス量を比較すると, シアン化水素は PAN 繊維から, アンモニアは羊毛, 絹から最も多く発生した。また, 空気気流中では窒素気流中におけるよりもアンモニアの発生が減少し, シアン化水素のそれは増大した。また羊毛と絹から窒素気流中で発生する一酸化炭素と炭酸ガスは木綿からのそれらに比較して著しく多かった。

1 緒 言

プラスチックと同様に, 合成繊維が日常生活に多く使用されるようになった現在, 廃棄物の焼却処理や火災のさいにそれらから発生するガスの毒性如何が, 防災の面から注目されてきているが, この点でまず問題になるのは, 加熱中の繊維からどのような種類のガスがどの程度発生するかということであろう。著者らは, この問題に関連して, 数年前アクリル繊維を中心として数種の繊維について熱分解を行ない, 発生するガスの分析を行なったが, ここにそのときに得られていた結果を報告する。

火災の場合では, 可燃性材料が受ける温度, 昇温速度, 雰囲気その他の加熱条件は非常に多様であって, そのために, 実際に即した実験条件を設定し, その上で再現性のある資料を得るということは非常に困難である。しかしながら雰囲気に関しては, 空気の供給が充分な場合, 不十分な場合, そしてまったく供給されない場合に大別することができる。空気の供給が不十分な場合は, 他の二つの場合の結果から類推することも可能なので, ここでは, 燃焼を伴わないが空気を充分に供給しながら加熱する場合と, 空気をまったく供給しないで, 不活性雰囲気の中で加熱する場合について, 熱分解発生ガスの分析を行なった。有機物あるいは高分子材料の熱分解ガスの発生については, 従来から研究が行なわれているが, それらは多く, 所定の温度に加熱した容器に試料を投入するとか, 試料を加熱して, 所定温度に到達する間に発生するガスを定量している¹⁾。ここでは発生ガス量を加熱温度の関数として観察するために, 試料の温度を一定の速度で連続的に上昇させながら, 所定の温度間隔で, 発生するガスを捕捉して定量した。

2 実 験

2-1 試 料

ポリアクリロニトリル (PAN) 繊維 (市販品ではない), 羊毛, 絹, ユリロン, 6-ナイロン, 木綿を用いた。いずれもブライトで, 羊毛, 木綿は脱脂したものであった。

2-2 熱分解方法

80°C の空気中に数時間保持して乾燥した試料約 0.5 g を, 秤量してから直径 15 mm の石英管内に, 約 30 mm の長さに充填し, 窒素ガスあるいは空気を 50 ml/min の流速で流しながら, 2°C/min の昇温速度で加熱した。上記の流速は, 空気中の場合, 試料の熱分解速度あるいは燃焼速度が流速によって変化を受けないだけの充分の大きさに選ばれたものであるが, これは, 空気の流速を二, 三変えて PAN 繊維から発生するシアン化水素を測定することによって決定された。窒素ガスは加熱銅網を通して混在する酸素を除去した後石英燃焼管に導き, 空気は元素分析装置のキャリアーガス精製装置を通して, 混在する水蒸気, 炭酸ガス, 有機物などを除去してから, 流量計を経て燃焼管に導いた。

2-3 発生ガスの定性分析

PAN 繊維を加熱すると, シアン化水素, アンモニアなどを発生することがこれまでの報告で知られているが, その他にどのようなガスが発生するかは明確ではないので, これをしらべるために, グリセロール, モレキュラーシーブ 5A, シリカゲルを用いてガスクロマトグラムを測定した。グリセロールの場合には, -78°C (ドライアイス-アセトン) のトラップに捕集した発生ガスについて測定した。発生ガスの確認には, 保持時間だけでなく, ガスクロマトグラムの個々のピークのガスをガスクロマトグラフを通過した後, 液体窒素トラップに捕集してからガスセルに入れて赤外吸収スペクトルをも測定した。またアンモニアについてはネスラー試薬による分析をもあわせ行なった。また, 水素をキャリアーガスにすることによって, ガスクロマトグラムからそのピークを消去し, 水素の存在を確認することもできた。シアン化水素とシアノゲンの標準ガスは, それぞれ次式に従って発生させたものを用い, 他の標準ガスは市販品を用いた。

2-4 発生ガスの定量分析

シアン化水素 発生ガスに含まれているシアン化水素は図1に

図1 吸 収 管

^{*1} Akio SHINDO, Yoichiro NAKANISHI 大阪工業技術試験所：池田市緑ヶ丘1丁目。

1) a) S. L. Madorsky, "Thermal Degradation of Organic Polymers", Interscience Pub. Inc., New York (1964).
b) J. B. Gilbert, J. J. Kipling, *Fuel*, 41, 249 (1962).
c) 長尾, 内田, 山口, 工化, 59, 698, 940 (1956).

示すように水平におかれた吸気管を用いて、0.1 N カセイカリ水溶液の中に完全に吸収させた。シアン化水素を吸収させたカセイカリ溶液は、6 N アンモニア水 10 ml および 20% ヨウ化カリウム溶液 2 ml を加えた後、蒸留水で 150 ml に希釈し、0.1 N の硝酸銀水溶液を用い、白色沈殿の生成し始める点を終点として滴定した。測定は 30°C あるいは 50°C の昇温ごとに吸気管を取りかえて行なった。

ただし、羊毛の場合には、シアン化水素とともに硫化水素が発生するために、シアン化水素を吸収させたアルカリ水溶液に、硝酸銀水溶液を滴下していくと、硫化銀の黒色沈殿を生成した。しかし、この硫化水素の発生は 270°C 以上では見られなかった。したがって、シアン化水素の測定値が硫化水素の発生による誤差を含んでいるのは 270°C 以下の温度においてのみである。

アンモニア シアン化水素の場合と同じ吸気管を用いて、0.1 N 硫酸水溶液に発生ガスを導き、アンモニアを吸収させた。吸収液を比色可能な濃度に希釈してから、発色条件 (pH, 時間, 温度) を一定にしてネスラー試薬を加え、424 mμ の波長で比色した。検量線は硫酸アンモニア水溶液を用いて作製し、またネスラー試薬は Thompson らの方法²⁾にしたがって調整した。

水素およびメタン 水素およびメタンの定量はガスクロマトグラフィーで行なった。試料から発生したガスは、シアン化水素、アンモニアその他の高沸点ガスを除くために 0°C と -78°C のトラップを通した後、5 ml のガスサンプラーに採取し、モレキュラーシーブ 5A のカラムを用いてガスクロマトグラムを測定した。窒素中の熱分解の場合の水素の定量では、ガス採取前に液体窒素トラップをも通した。得られたガスクロマトグラムのピークの高さから、図 2 の標準検量線を用いて水素あるいはメタンの量を決定した。なお検量線は図 3 の装置を使用して作製した。

炭酸ガス 0°C と -72°C (ドライアイス-エタノール) のトラップを通した発生ガスを、元素分析用粒状カセイソーダ (10~24 メッシュ) の吸気管に導き、20°C あるいは 30°C の昇温ごとにそ

図 2 検量線

○: 水素 (感度 8 mV), ●: メタン (感度 2 mV)

図 3 標準ガス定量用採取装置

A: ガスサンプラー, B: 標準ガス容器
C: 水銀マンネーター, D: 真空ポンプ

図 4 一酸化炭素吸収用反応管

炉中心部 150~180°C, 炉端 100°C 以上

A: 無水ヨウ素酸, B: 石英綿, C: シリコンゴム, D: 熱電対, E: ガラス管

の間の吸気管の重量増加を測定した。

一酸化炭素 Unterzaucher³⁾が一酸化炭素の定量に使用した無水ヨウ素酸を用いた。彼は無水ヨウ素酸が一酸化炭素と反応して発生するヨウ素を測定する、一酸化炭素の微量分析を行なっているが、著者らは次式にしたがって分解したときの無水ヨウ素酸の重量減少から一酸化炭素の定量を行なった。

測定は、図 4 のようにして、無水ヨウ素酸の分解生成物を吸気管から完全に系外に追い出すようにして、既知量の一酸化炭素標準ガスによる測定値と理論値との一致をみる事ができた。試料から発生したガスは、0°C および -72°C のトラップを順次通した後無水ヨウ素酸の吸気管に導き、50°C の昇温ごとに吸気管を取りかえてその間の吸収量を測定した。

3 結 果

PAN 繊維を空気気流中で 250°C まで昇温したときに発生したガスのクロマトグラムを図 5 に例示した。ピーク 2 は保持時間からみるとシアノゲンであるが、赤外吸収スペクトルはシアン化水素のそれと一致した。PAN からシアノゲンの極く微量の発生を認めている報告⁴⁾もあるが、著者らの実験ではこのガスクロマトグラムの保持時間と赤外吸収スペクトルの結論とが合致しなかった原因を明らかにすることはできなかった。

2) J. F. Thompson, G. R. Morison, *Anal. Chem.*, **23**, 1153 (1951).

3) J. Unterzaucher, *Mikrochim. Acta.*, 1956, p. 822.

4) A. R. Monahan, *J. Polymer Sci.*, A-1, **4**, 2391 (1966).

図5 PAN 熱分解発生ガスのガスクロマトグラム

熱分解温度 250℃, 空気気流中

カラム: グリセロール/セライト, 1m 50℃, H₂ 30 ml/min, 感度: 4 mV1: 空気, 3: HCN, 5: NH₃

定量分析で得られた結果は、試料 1g から 1℃ 昇温する間に発生したガス量を熱分解温度の関数として図 6~11 に示した。ガスクロマトグラフィーによって定量した水素およびメタンの発生量は、ガスサンプラーの容積と反応管中のキャリアガスの流速と昇温速度から、同じく試料 1g から 1℃ 昇温する間に発生する量に換算して、熱分解温度の関数として示した。

シアン化水素の発生

窒素気流中 PAN 繊維では、図 6a にみられるように 270℃ と 350℃ 付近にピークがある。270℃ におけるピークは特に鋭く、この繊維に特徴的である。また、700℃ 付近から 900℃ までシアン化水素の発生量が温度とともに増大している。200℃ の空気気流中で予備酸化処理した PAN 繊維を、窒素気流中で加熱した場合、900℃ にガス発生量のピークがみられるが、1000℃ においてもかなりの量のシアン化水素が発生するということが知られている⁵⁾。以上の事実はこれと一致するものといえよう。PAN が熱分解するときには、250℃ 付近で縮合したピリジンリングを形成することが知られているが^{4,6)}、270℃ のピークはこのリング形成に関連しているものと考えられる。

羊毛、絹では、200℃ から 850℃ の広い温度範囲にわたって概して一様にシアン化水素を発生しており、PAN と明らかな対照をなしている。ユリロンからの発生量は非常に少ない。

空気気流中 PAN 繊維では、250℃ と 550℃ 付近にピークがみられる。250℃ のピークは窒素気流中の場合の 2 倍近い量である。550℃ におけるピークは窒素気流中のそれよりも高温側に移動しているが、このピークは PAN が燃焼してガス化していく過程で発生するシアン化水素とみられる。

羊毛、絹、ユリロンではいずれの場合も、500℃ 付近で最も多く発生しているが、前二者では 500℃ までかなりの量が発生し

図 6a シアン化水素の発生

試料: PAN

—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 6b シアン化水素の発生

試料: 羊毛

—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 6c シアン化水素の発生

試料: 絹

—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 6d シアン化水素の発生

試料: ユリロン

—: 窒素気流中,: 空気気流中

ている。700℃ 以上では、試料の燃焼ガス化が完了してしまうためガスの発生はいずれもみられない。

アンモニアの発生

窒素気流中 アンモニアは、250℃ あるいは 300℃ 付近の比較的低温で、PAN 繊維、羊毛、絹いずれの場合も最も多く発生し、特に羊毛と絹では、温度の上昇とともにその発生量を減少してい

5) 進藤, 大阪工業技術試験所報告, No. 317. (1961)

6) a) R. C. Houtz, *Text. Res. J.*, 20, 786 (1950). b) W. J. Burlant, J. L. Parsons, *J. Polymer Sci.*, 22, 249 (1956).c) N. Grassie, J. N. Hay, *J. Polymer Sci.*, 56, 189 (1962).

図 7 a アンモニアの発生
試料: PAN
—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 7 b アンモニアの発生
試料: 羊毛
—: 窒素気流中,: 空気気流中

る。PAN の場合の 260°C から 290°C の間のアンモニアの急激な発生は、他の試料に比較して特徴的である。これもシアン化水素の場合と同じく、PAN のビリジニリングの形成に関連しているものであろう。

ユリロンでは 350°C から 550°C の間で、アンモニアの発生がみられるが、そのピークは 425°C であって羊毛、絹などのそれよりも高い温度に位置している。

空気気流中 PAN では、250°C から 280°C の間で、アンモニアの発生のほとんどが起こっており、ピークを形成して、他の試料とは明らかに異なったようすを示している。羊毛と絹では、200°C と 450°C の間で比較的多く発生しており、275°C にピーク

図 7 c アンモニアの発生
試料: 絹
—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 7 d アンモニアの発生
試料: ユリロン, 窒素気流中

図 7 e アンモニアの発生
試料: 6-ナイロン, 空気気流中

がみられ、窒素中の場合に比較して、350°C 以下では発生量の明らかな減少を示している。

水素とメタン

窒素気流中 窒素気流中では 350°C 付近から水素の発生が、い

図 8a 水素の発生

試料: PAN

—○—: 窒素気流中, —●—: 空気気流中

図 8b 水素の発生

試料: 羊毛, —○—: 窒素気流中, 試料: 絹, —△—: 窒素気流中

図 8c 水素の発生

試料: 木綿, 空気気流中

図 8d 水素の発生

試料: ユリロン

—○—: 窒素気流中, —●—: 空気気流中

図 8e 水素の発生

試料: 6-ナイロン

—○—: 窒素気流中, —●—: 空気気流中

図 9a メタンの発生

試料: PAN

—○—: 窒素気流中, —●—: 空気気流中

図 9b メタンの発生

試料: 羊毛, —○—: 窒素気流中, 試料: 絹, —△—: 窒素気流中

図 9c メタンの発生

試料: 木綿, 窒素気流中

図 9d メタンの発生

試料: 6-ナイロン, —○—: 窒素気流中, 試料: ユリロン, —△—: 窒素気流中

ずれの試料でもみられる。PAN では 550°C から 570°C の間と 700°C から 720°C の間にピークが二つみられる。羊毛, 絹, 木綿ではブロードなピークを示している。ユリロンでは水素ガスの発生は特に少ない。

空気気流中 空気気流中では、燃焼のために、水素ガスの発生は認められないと考えられたが PAN, ユリロン, 6-ナイロンで 500°C 以上というかなり高温までその発生を認めることができた。PAN, ユリロン, 6-ナイロンでは水素と同様に 400°C と 500°C との間でメタンの発生がみられた。

表 2 に熱分解の間に発生した各種のガスの全量を示した。表 3 に示したものは、繊維の構成元素が熱分解によってガス化した割合を、発生ガスの全量から計算したものである。PAN 繊維, 羊毛, 絹を比較すると、表 2, 3 から明らかなように、まず、窒素

図 10 a 一酸化炭素の発生

試料: PAN, 空気気流中

図 10 b 一酸化炭素の発生

試料: 羊毛

—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 10 c 一酸化炭素の発生

試料: 絹

—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 10 d 一酸化炭素の発生

試料: 木綿

—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 10 e 一酸化炭素の発生

試料: ユリロン繊維, 空気気流中

図 11 a 炭酸ガスの発生

試料: PAN, 空気気流中

図 11 b 炭酸ガスの発生

試料: 羊毛

—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 11 c 炭酸ガスの発生

試料: 絹

—: 窒素気流中,: 空気気流中

図 11d 炭酸ガスの発生

試料：木綿

—：窒素気流中，……：空気気流中

図 11e 炭酸ガスの発生

試料：ユリロン，空気気流中

気流中ではシアン化水素は PAN から最も多く発生し、アンモニアは PAN からよりもむしろ羊毛、絹から、より多く発生している。空気気流中でも同じ傾向を示した。空気気流中では窒素気流中に比較して、いずれの試料でもシアン化水素発生量、ガス化の割合が増大し、アンモニアの発生量とガス化の割合が著しく低下している。窒素気流中で、シアン化水素が PAN 繊維から最も多く発生し、そのガス化の割合が最も高いことは、窒素原子が PAN ではニトリル基の形で、羊毛と絹ではペプチドの形で入っていることから当然予想されることである。空気気流中でアンモニアの発生量が窒素気流中のそれよりも減少して、シアン化水素の発生量が増大しているのは、空気気流中では酸化によって水素がかなり除かれたためであろう¹⁰⁾。またユリロン繊維のシアン化水素とアンモニアのガス化の割合が、PAN 繊維、羊毛、絹のそれらと比較して著しく低いのも、ユリロンの分子構造によるものであろう。

窒素気流中で、窒素原子がシアン化水素とアンモニアの形でガス化する割合は、合わせて PAN 繊維では約 1/3、羊毛と絹では約 1/2 であった。残りの窒素原子はシアン化水素、アンモニアとは異なる種類のガス、モノマー^{1a, 4)}などの解重合生成物、あるいはタール状残留物に含まれて逸出するか、固体残渣の中に残留する。有機物を熱分解する場合、窒素原子は、一般に酸素原子より

表 1 繊維の構造

表 2 試料 1 g から発生した全ガス量 (ml)

	HCN	NH ₃	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
窒素気流中						
PAN 繊維	36.9	82.8	92.0	24.2	—	—
羊毛	20.4	114.0	62.9	29.7	43.6	50.9
絹	19.6	102.9	58.4	33.3	46.9	56.0
木綿	—	—	49.9	26.3	4.0	25.4
ユリロン繊維	3.5	26.7	13.8	0	—	—
6-ナイロン	—	—	19.7	0	—	—
空気気流中						
PAN 繊維	56.0	24.6	8.1	7.7	3.9 ₀	717.6
羊毛	34.4	41.4	0	0	31.1	636.2
絹	31.9	47.2	0	0	4.7 ₂	620.9
木綿	—	—	0	0	13.3 ₀	407.2
ユリロン繊維	16.0	—	4.8	15.4	11.2 ₁	524.2
6-ナイロン	—	32.2	4.3	9.7	—	—

表 3 構成元素 C, N, O のガス化の割合 (%)

元 素	N		C		O	
発生ガス	HCN	NH ₃	CO	CO ₂	CO	CO ₂
窒素気流中						
PAN 繊維	9.0 ₅	20.3	—	—	—	—
羊毛*	7.7	43.2	4.8	5.6	13.2	30.8
絹†	7.0	36.8	4.9	5.8	13.4	31.9
ユリロン繊維	1.5	11.0	—	—	—	—
木綿	—	—	0.5	3.1	0.6	7.4
空気気流中						
PAN 繊維	13.6 ₇	6.5 ₃	0.3 ₄	60.2	—	—
羊毛*	13.0	15.8	3.4	68.2	—	—
絹†	11.4	16.9	0.5	64.5	—	—
ユリロン繊維	6.6	—	0.9	43.1	—	—
木綿	—	—	1.6	49.1	—	—

* 羊毛の元素組成は、Simmonds ら⁷⁾のケラチンの構成アミノ酸の分析値(合計 92.0%)から計算した。

† 絹の元素組成は、Lucas ら⁸⁾の絹フィブロインの構成アミノ酸の分析値(合計 96.6%)から計算した。

もかなり高温まで固体残渣の中に残留する⁹⁾。たとえば、著者らの実験室で得た結果では、PAN 繊維を窒素中で 800°C まで加熱した場合、固体残渣の収率と元素組成から計算した窒素原子の残留率は約 20% であった。またこれを完全に除去するには 1500°C 以上に加熱しなければならなかった⁵⁾。これらのことから PAN だけでなく、羊毛、絹を 800°C 付近まで加熱して得られる固体残渣の中にも、かなりの量の窒素原子が残留しているものと推察できる。ただし、PAN を窒素気流中で 800°C まで加熱した時の残渣の収率は 46% であったが、羊毛と絹のそれは、それぞれ 25、29% であった。

羊毛、絹の窒素気流中一酸化炭素および炭酸ガスの発生量を、

7) D. H. Simmonds, *Aust. J. Biol. Sci.*, 7, 98 (1954).

8) F. Lucas, J. T. B. Shaw, S. G. Smith, *J. Mol. Biol.*, 2, 339 (1960).

9) C. J. J. Baraniecki, M. L. Riley, "Proceedings of the Third Conference on Carbon", Pergamon Press, London (1959), p. 69.

木綿のそれらと比較すると、木綿が他に比して著しく低い。酸素原子が一酸化炭素にガス化する割合は、木綿では羊毛と絹の約 1/20 であり、炭酸ガスのそれは約 1/4 である。木綿では酸素は水の形で多くガス化することが知られている。たとえば Mador-sky^{1a)}によれば、木綿セルロースを窒素中で 280°C の温度で 44% の重量減少を起こすまで加熱したとき、タール質の留出分をも加えた全留出物の重量の 71% が水であった。酸素原子の一酸化炭素および炭酸ガスへのガス化の割合が、木綿で著しく低いのは、

以上の事実から、酸素原子の多くが水の形で逸出するためと見られる。また羊毛、絹からの窒素気流中一酸化炭素の発生がすべてポリペプチド結合をしているカルボニル基のガス化によるものと仮定して計算すると、そのガス化の割合はそれぞれ 25.6, 17.9% であった。

本研究の実験に多大の御協力をいただいた森田富夫氏ならびに種々御援助いただいた現福井大学教授大江秀雄博士に厚くお礼申し上げます。

含リン酸セルロースの熱分解反応の解析^{*1,*2}

(昭和 45 年 10 月 16 日 受理)

稲垣 訓宏・勝浦 嘉久次^{*3}

リン酸セルロース (反応型試料), およびリン酸二水素アンモニウム添加セルロース (添加型試料) の熱分解反応を示差熱分析による反応熱変化, および分解残さの赤外線吸収スペクトル, X線回折の変化より追求し, 両試料の分解過程の差異を明らかにせんとした。

反応型試料の DTA 曲線には二つのピークが存在する。第 1 ピークは吸熱であり, 第 2 ピークはリン含有率 1.74% 以下では吸熱, 1.74% 以上では発熱とリン含有率によってピークの種類が変化する。さらに, 第 1, 第 2 ピークともピーク温度はリン含有率の増加とともに低温側に移動する。一方, 添加型試料の DTA 曲線には三つの吸熱ピークが認められる。各ピーク温度はリン含有率に無関係に一定である。

熱分解残さの IR 分析によると, リン含有率 1.74% 以下の反応型試料は第 1 段階反応でカルボニル基および, 炭素二重結合の生成, 第 2 段階反応でセルロースのはげしい分解をともなして, カルボニル基の増大および, 共役二重結合が生成する。また, リン含有率 1.74% 以上の反応型試料では第 1 段階反応で炭素二重結合および, フラノース環の生成, 第 2 段階反応で共役二重結合の生成および, フラノース環の増大がつづく。一方, 添加型試料はリン含有率 1.74% 以下の反応型試料と同じ分解過程を示す。X線回折によると, 反応型試料は加熱処理によって結晶構造が崩れやすく, 主熱分解反応が起こる温度までに結晶は消失する。したがって, 結晶構造および結晶化度の熱分解反応への影響はないと結論できる。

1 緒 言

前報¹⁾において, リン酸セルロース (反応型試料) とリン酸二水素アンモニウム添加セルロース (添加型試料) の熱分解反応を動力学的に比較検討し, リン酸基の結合様式と分解反応との関係について考察した。これによると, 反応型試料の分解は 2 段階で, また, 添加型試料は 3 段階で進むことが認められた。さらに, 両試料の活性化エネルギー等に大差のあることから, 分解反応機構が異なることを予想した。しかし, 両試料の熱分解反応がどのような分解過程で進むかについては未だ明らかではない。

そこで, 本報においては両試料の熱分解反応を DTA による反応熱変化, 赤外線吸収スペクトル, X線分析による分解残さの構造変化の検討より追求し, 両試料の分解過程の差異をさらに明らかにせんとした。

これらの結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

反応型および, 添加型試料は既報²⁾と同じようにして調製した

*1 この報文を「含リン高分子化合物の熱分解に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 稲垣, 勝浦, 工化, 73, 1433 (1970)。

*3 Norihiro INAGAKI, Kakuji KATSUURA 静岡大学工学部工業化学教室: 浜松市城北。

1) 稲垣, 勝浦, 工化, 73, 1433 (1970)。

ので詳細は省略するが, 反応型試料はリン酸, 尿素, ジメチルホルムアミド系反応浴中で反応させた後, アンモニウム塩として精製した。また, 添加型試料はリン酸二水素アンモニウム水溶液にセルロースをつけ, 真空乾燥したものである。表 1 に本実験に用いた反応型および, 添加型試料のリン含有率を示した。

2.2 DTA 曲線の測定

DTA 曲線の測定は前報¹⁾の方法に準じたので, 詳細は省略するが, 試料容器として前報¹⁾のステンレス製容器の代りに石英製容器 (直径 6 φmm, 高さ 10 mm) を用いた。測定装置はアグネ技術製, マイクロ DTA-1500 を使用した。

2.3 赤外線吸収スペクトルの測定

KBr 錠剤法によって測定した。測定装置は日本分光製 IR-S 型を使用した。

2.4 X線回折図の測定

粉末法によって Cu 対陰極, Ni フィルター, 15 kV, 15 mA

2) 稲垣, 勝浦, 工化, 72, 2303 (1969)。

表 1 反応型および添加型試料

試料の種類	試料番号	P %
反応型試料	A-11* (A-6)	0.93 _a
	A-12	1.74
	A-13* (A-3)	2.27
	A-14* (A-8)	3.80
	A-15*	4.64
	B-10	0.50
添加型試料	B-11* (B-1)	1.19
	B-13* (B-3)	2.38
	B-15	3.66
	B-16	4.50

* 前報¹⁾と同じ試料であるが, 試料番号は便宜上変更してある。表中の () 内は前報の試料番号である。