

日本女子大学 博士学位論文

# 難燃加工の基礎的研究

— 難燃化元素の繊維高分子への導入と

その熱分解への影響 —

増 子 富 美

## は し が き

これは、学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第2項により、平成12(2000)年7月24日に本学において博士(学術)の学位を授与した者の論文である。

日本女子大学博士学位論文

難燃加工の基礎的研究  
—難燃化元素の繊維高分子への導入と  
その熱分解への影響—

増 子 富 美

## 目 次

### 第1章 序論

1.1 難燃加工研究の意義 .....	1
1.2 燃焼の機構と難燃化の原理 .....	3
1.3 本研究の目的 .....	7
1.4 セルロースの熱分解 .....	8
1.5 熱分解の研究法 .....	9
1.6 本論文の構成 .....	11
引用文献 .....	13

### 第2章 含リン、含窒素モノマーを用いたパッドドライスチーム法による綿、ポリエステル及びポリエステル/綿混紡織物に対する難燃加工

2.1 緒言 .....	16
2.2 実験 .....	18
2.2.1 試料 .....	18
2.2.2 試薬 .....	18
2.2.3 化学開始法によるグラフト重合 .....	19
2.2.4 元素分析 .....	19
2.2.5 燃焼試験 .....	19
2.2.6 耐洗濯試験 .....	19
2.2.7 TG 及び DTA 同時測定 .....	20
2.3 結果と考察 .....	20
2.3.1 ポリエステル織物のグラフト共重合 .....	20
2.3.2 ポリエステル/綿混織物のグラフト共重合 .....	30
2.3.3 綿織物のグラフト共重合 .....	33
2.3.4 FYR、NMA 処理した綿セルロースの熱分解挙動 .....	36
2.4 まとめ .....	46
引用文献 .....	47

### 第3章 含リン、含窒素モノマーの綿セルロースの熱分解に及ぼすグラフト共重合の影響

3.1 緒言	50
3.2 実験	50
3.2.1 試料	50
3.2.2 Py-GC 分析	50
3.2.3 Py-GC-MS 分析	51
3.3 結果と考察	52
3.3.1 Py-GC 及び Py-GC-MS クロマトグラム	52
3.3.2 セルロースの熱分解	63
3.3.3 FYR 及び NMA をグラフト共重合したセルロースの揮発性熱分解生成物	66
3.3.4 セルロースの揮発性熱分解生成物の生成量に及ぼす処理の影響	67
3.3.5 熱分解挙動と燃焼性	86
3.4 まとめ	89
引用文献	93

### 第4章 セルロースの熱分解に及ぼすハロゲン化の影響

4.1 緒言	94
4.2 実験	95
4.2.1 試料	95
4.2.2 熱分解及び分析条件	97
4.2.3 Py-GC ピーク面積の取扱い	97
4.3 結果と考察	97
4.3.1 試料及び熱分解生成物の構造	97
4.3.2 590°Cにおける揮発性熱分解生成物の定性的分析	107
4.3.3 揮発性熱分解生成物の生成量に及ぼすハロゲン化の影響	117
4.3.3.1 塩素化の影響	117
4.3.3.2 臭素化の影響	127
4.3.4 熱分解に及ぼす温度の影響	134

4.4 まとめ	140
引用文献	143

## 第5章 絹及び羊毛繊維のハロゲン化

5.1 緒言	144
5.2 実験	145
5.2.1 試料	145
5.2.2 試薬	146
5.2.3 臭素化処理	146
5.2.4 アンモニア及びアルキルアミン処理	147
5.2.5 塩素化処理	147
5.2.6 元素分析	147
5.2.7 GC分析及びGC-MS分析	147
5.2.8 アミノ酸の定量分析	149
5.3 結果と考察	149
5.3.1 NBS/TPPによる絹及び羊毛の臭素化	149
5.3.1.1 セリン残基の臭素化	149
5.3.1.2 NBS/TPPのモル比の影響	156
5.3.2 メタンスルホニルクロリド/ジメチルホルム アミドによる絹の塩素化	163
5.3.3 塩素化絹に対するメルカプタン処理	167
5.4 まとめ	171
引用文献	172

## 第6章 総括

6.1 本研究の概要	174
6.2 今後の課題	178
発表論文	179
謝辞	181

# 第 1 章 序論

## 1.1 難燃加工研究の意義

1995 年の阪神大震災では、地震そのものによる被害が大きかったことはもちろんだが、二次的に発生した火災によっても多くの人命が失われている。ここ 10 年の火災動向をみると、出火件数は毎年ほぼ 6 万件とほとんど変わらないが、火災による死者の数は増加傾向にある[1]。平成 9 年度の火災動向を検討すると[1]、全火災件数の 55.8%が建物火災である。住宅(一般住宅、共同住宅及び併用住宅)の火災件数は建物火災の 56.6%と半数以上を占める。住宅火災による原因を着火物(発火源から最初に着火した物)別に表 1-1 に示す。着火源としてあげられた寝具類、衣類、繊維類、カーテン、じゅうたん類の繊維製品は 34%と全体の 1/3 強を占め、発火源としてはたばこがもっとも多く(22%)、以下、ストーブ、コンロと続く(表 1-2)。

Table 1-1 Initially Burned Materials and Rates of the Numbers of Victims in House Fires(1997)[1]

Initially Burned Materials	(%)
bedclothes	19.2
clothes	10.3
fibers	1.6
curtains, carpets	3.4
papers	3.5
interiors, fittins	2.3
furnitures	2.9
gases	0.3
wastes	5.1
gasoline, kerosene	4.9
Tempura oil	0.5
unknown	38.6
others	7.4

Table 1-2 Fire Sources in House Fire and Rates of the Numbers of Victims in the Fires(1997)[1]

Fire Sources	(%)
cigarettes	22.1
matches, lighter	7.6
heaters	14.1
portable cooking stoves	8.2
electric apparatus	3.6
candles	3.8
kotatsu	1.4
others	39.2

たばこの火により我々の周囲の繊維製品が燃え上がり、大きな災害を引き起こしているのが現状である。経済的な損失を防ぐためばかりでなく、人命尊重の立場からも繊維の難燃化が必要とされる。

人命尊重の立場から、子供、老人、病人などの寝衣、公共の場所におけるカーテン、じゅうたん、家具に使われる布などに対する難燃規制が各国で実施されている。この他にも航空機などの内装、カーレーサー、パイロット、消防士などの衣服など、難燃性が要求される場合が多い。

繊維は燃焼特性により下記の4種類に分類される[2]。

易燃性繊維	綿、麻、レーヨン、キュブラ、アセテート、 アクリル
可燃性繊維	羊毛、絹、ナイロン、ポリエステル
難燃性繊維	ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、 ポリクラルール、アクリル系、アラミド、ノボロイド
不燃性繊維	ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維

難燃性とは、“火災または加熱により燃焼する材料が、加熱源を取り去れば、燃焼が持続されず、自然に消炎する性質(自己消炎性)”と定義されている[2]。易燃性繊維、可燃性繊維には、用途に応じて難燃加工が必要とされる。ポリエステルのような化学繊維の場合は、原糸段階で難燃剤を繊維に含ませる練り込み法による難燃化も行われる。不燃性あるいは難燃性の新繊維が種々開発されたにもかかわらず、一方で既存の易燃性、可燃性繊維の難燃化が求められているのは、繊維性能、価格の点で、これらの不燃性、難燃性繊維に問題が残されているからである。さらに、需要の高い衣料用繊維は易燃性及び可燃性繊維であるが、人命尊重の立場からもこれらの繊維に対する難燃加工を研究する必要がある。

燃焼時の熱的挙動から次のように繊維を分類することもできる[3]。

非溶融・非収縮型	セルロース系、アラミド
溶融型	ナイロン、ポリエステル、

現在、被服用繊維として最も多量に使われているのは綿とポリエステルである。非熔融・非収縮型の綿は、着炎しやすく易燃性である。一方、熔融型のポリエステルは融解しながら燃えるというドリップ現象を伴うので、繊維自体は燃焼が継続しにくく、可燃性繊維に分類される。しかし、衣服として着用した場合、熔融した物質が皮膚に密着することにより火傷などの障害を及ぼす危険がある。

上述のように、ポリエステルと綿の両者の熱的挙動が異なるため、ポリエステル・綿混織物は各単独の場合よりも燃焼しやすくなる。布の温度上昇によりポリエステルが熔融し、炭化した綿糸に浸透することにより、いわば、綿糸がろうそくの芯の役割を果たし(scaffolding 現象)、その結果、混紡繊維は燃焼しやすいといわれている[4,5]。

## 1.2 燃焼の機構と難燃化の原理

難燃化について考える前にまず、有機物質の燃焼の機構[6-8]にふれる。有機物の燃焼は空気中の酸素による酸化反応である。燃焼が始まるためには、空気の下で、発火温度以上に加熱されなければならない。いったん着火すると、酸化による発熱により燃焼が維持される。

繊維など燃焼物が固体の高分子の場合(図 1-1)、火源からの熱により有機物は熱分解され、蒸発し、可燃性の熱分解ガスが生成する。この時、残渣が残される場合がある。この分解ガスが空気と混合し、着火し、炎をあげて燃焼する。炎の内部及び外縁ではラジカル連鎖的に複雑な反応が進み、完全燃焼すると二酸化炭素と水が生成する。この一連の反応で生成する熱は、残存する有機物に伝えられ、新たな熱分解を開始させる。以後、B-D-E-F の連鎖によって燃焼が継続することになる。なお、炭化残渣は燃焼しにくいが高温で、表面から酸化され、その発熱により高温を維持して、分解ガスが燃えつきた後でも無炎燃焼を続けることがある。この時、高温の残渣

は第2の火源となり、新たな燃焼を引き起こす危険がある。

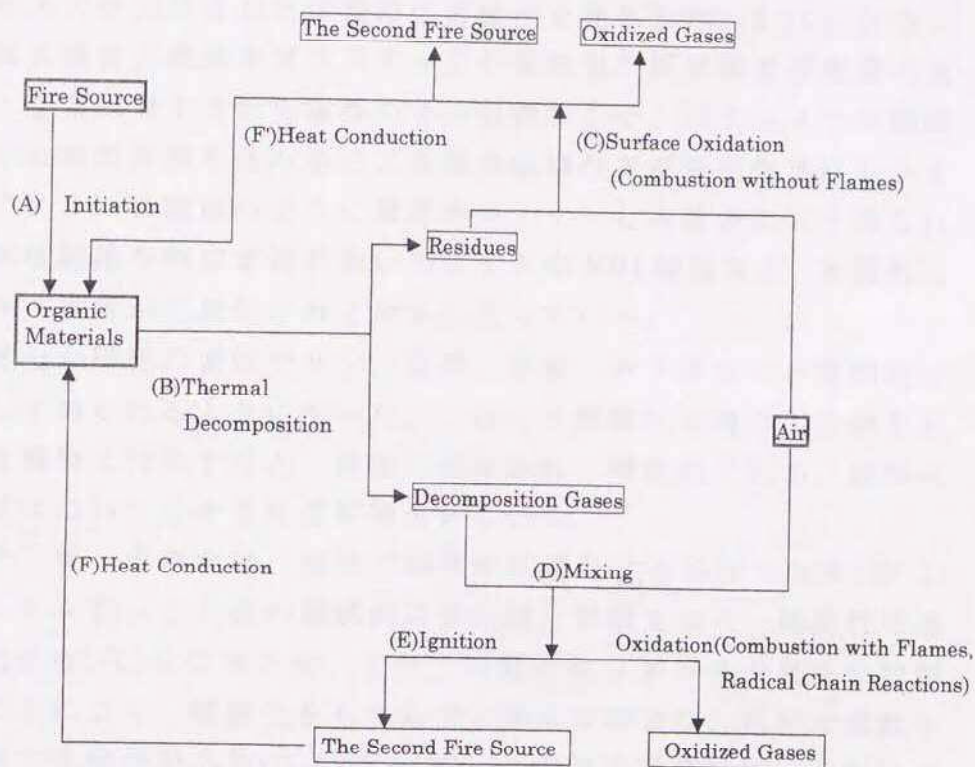


Fig. 1-1 Combustion cycle of organic materials

我々は、日常、火源になり得るものと可燃性の物体とを近くにおかないなどの注意を払って火災の発生を予防している。いったん火災が発生した時は、放水するなどの消火活動を行うが、これは空気との接触を防ぐことと、温度を下げることにより新たな熱分解の進行を止めることにより燃焼の連鎖を断ち切ろうとするものである。

可燃性の材料を難燃化しようという人類の努力は、酢を用いて木材を難燃化しようとした紀元前4世紀にさかのぼるといわれる[9]。その後、近代に入って、1735年、イギリスの Wyld[9,10]は、繊維や紙の難燃化に明ばん、硫酸第一鉄、ホウ砂の混合物が効果があることを見出し、特許を得た。その後、1786年 Montgolfier 兄弟[10]、

1821 年 Gay-Lussac[11]、1859 年 Versmann と Oppenheim[12]がリン、アンモニウム、タングステンなどの無機塩が麻などのセルロース繊維の難燃化に効果的であることを見出した。1912 年 Perkin は酸化スズを主体とした耐洗濯性難燃剤を発見した[13,14]。さらに第二次大戦後、繊維やプラスチックの難燃化の研究開発が急速に発展し、綿布に対する耐洗濯性のある難燃加工や、ポリエステル繊維に対する難燃剤練り込み法による難燃繊維などが実用化された。また、アクリル系繊維のように難燃性モノマーと共重合により得られる難燃性繊維や熱安定性の高いアラミドや PBI 繊維など、本質的に難燃性の素材が工業化されて今日に至っている。

難燃化の研究の過程でリン、塩素、臭素、ホウ素などが難燃化元素として知られるようになった。これらの難燃化元素の化合物を可燃性有機物に付与すると、程度の差はあれ、難燃化される。難燃化の原理についてもある程度解明されている。

まず、第一の場合は、固相で難燃化に寄与する場合である(図 1-1, プロセス B)。この種の難燃剤は熱分解に影響を与え、難燃性の残渣の生成(炭化)を促進させ、また、可燃性熱分解ガスの発生を抑制することにより、難燃化をもたらす。第二の場合は、気相で難燃化に寄与する場合である(プロセス E)。この種の難燃剤は、炎の中でラジカルスカベンジャーとして働き、酸化反応の連鎖を切断し、酸化熱の発生を抑制することにより難燃化をもたらす。難燃化元素の化合物が、一般に種類を問わず、同様の難燃効果を示す理由としては、固相で働くにせよ、気相で働くにせよ、いずれも、高温の状態で初めて作用するものであり、特別の場合を除くと、難燃化元素の化合物自身が熱分解を受け、同じ、あるいは類似の分子種になって、同じ難燃効果を示すものと考えられる。この他、熱によって難燃剤そのもの乃至、難燃剤から生成する不燃性の無機化合物が融解して繊維表面を被覆し、熱分解ガスの放出を妨害し、空気との接触を防ぐことにより(プロセス D を妨害)難燃化に寄与する場合がある。

結晶水をもつ無機化合物の場合、結晶水放出時の吸熱により繊維の温度上昇を防ぐことにより熱分解の進行(プロセス B)を妨害したり、熱分解ガスを不燃性の水蒸気で希釈することと温度上昇を防ぐ

ことにより発火や有炎燃焼(プロセス E)を妨害し、難燃化に寄与する場合がある。結晶水を持つ難燃剤以外にも、吸熱剤や不燃性ガス発生剤が難燃剤として用いられることがある。

Krevelen[15]は難燃化元素を主難燃化元素、副難燃化元素(単独では難燃効果が弱い、他の難燃化元素との組合せにより相乗効果を発揮するもの)及び補助的難燃化元素の3つのカテゴリーに分類した(図 1-2)。

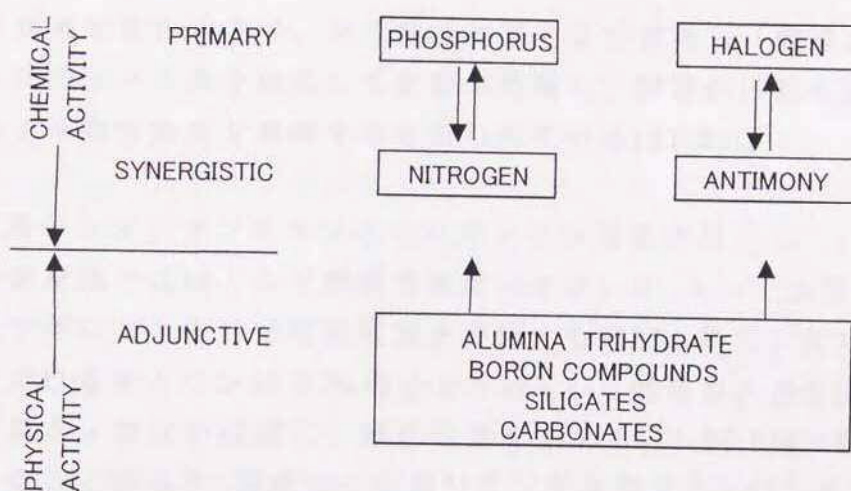


Fig. 1-2 Classification of flame retardants[15]

各々の元素の作用を簡単に以下にまとめると、

#### 1)リン化合物

リン化合物の存在により、セルロースの低温での脱水反応が優先して進行して、その結果、セルロースは難燃化する。リンによる脱水反応は、セルロースの水酸基のホスホリル化とそれに続く脱離反応(とホスホリル剤の再生)の2段反応の結果であると考えられている[13]。リンによるポリエステル難燃化では、セルロースの場合とは異なり、固相で働くのみではなく気相においてもラジカルスカベンジャーとして作用する[13,16-18]といわれている。

## 2) ハロゲン化合物

ハロゲン化合物は加熱によりハロゲンラジカルやハロゲン化水素を放出し、これらが燃焼ガス中のフリーラジカルと反応して燃焼の連鎖反応を妨げる働きをする[13,19]。ハロゲン化水素はセルロースに対しては酸触媒としても作用し、脱水・炭化を促進する[13]。ハロゲン化合物の効果は、 $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  の順といわれているが[20]、繊維の難燃化には実用的な塩素及び臭素が使われている。

## 3) ホウ素化合物

ホウ素を含むホウ砂、ホウ酸は加熱により熔融し、繊維表面にガラス状のフィルムを形成して表面を被覆し、酸素の供給を妨げることで難燃効果を発揮するといわれている[21,22]。

## 4) 窒素とリン、アンチモンとハロゲンとの相乗作用

窒素単独ではほとんど難燃性能は示さないが、リンと併用すると、相乗効果により優れた難燃性能を発揮する[15]。特に、セルロース繊維では窒素とリンは P-N 結合を生成し、可燃性ガスの生成を抑制し、脱水・炭化を促進し、難燃効果を与える[13,23,24]。窒素を併用することにより、難燃化に必要なリン含有量を 2% から 0.9% に減少させることができる[25]。リンと併用する窒素化合物であるが、アミンあるいはアミド化合物はホスホリル化の触媒として働くため相乗効果を示すが、触媒能のないニトリル化合物は相乗効果を示さないといわれている[26]。

ハロゲンとアンチモンの組合せも脱水効果を示すことが知られている。固相では脱水・炭化を促進し、気相ではフリーラジカルを捕捉して燃焼を妨げることで相乗的難燃効果を示す[13,18]。

## 1.3 本研究の目的

本研究は「難燃加工の基礎的研究－難燃化元素の繊維高分子へ導入とその熱分解への影響－」と題し、特に、セルロースに難燃化元素を導入して難燃化した場合に、燃焼挙動と密接にかかわる熱分解挙動がどのように影響を受けるのかについて検討することを主たる

目的としたものである。本研究の内容は次の3点に要約できる。

(1)ラジカル重合性を有する含リン化合物であるビニルホスホナートオリゴマー及び含窒素モノマーの *N*-メチロールアクリルアミドを用いて、綿、綿・ポリエステル混、及びポリエステル織物のグラフト共重合処理条件を検討し、いずれの場合も難燃化に効果があることを示した。処理条件にパッドドライスチーム法を採用し、これまで試みられているパッドドライキュア法と比較し、処理による風合の硬化が避けられることを示した。

(2)難燃化元素を導入したセルロース試料をキューリーポイントパイロライザーにより一定の条件で熱分解し、ガスクロマトグラフィー=質量分析法により熱分解生成物を分析し、難燃化元素の影響について検討した。用いた試料は、前項で述べたリン及び窒素を含む綿セルロースの他、塩素化及び臭素化した微結晶セルロースであり、それぞれ難燃元素の含有量の異なる試料を複数用意し、比較検討した。

(3)絹や羊毛繊維に対し、難燃化元素である塩素や臭素の導入を試みた。特に、*N*-ブロモスクシンイミド/トリフェニルホスフィンによる臭素化については反応サイトについて検討し、臭素がセリン残基の水酸基と置換することを明らかにした。

以下の項では、本研究に関連する事項として、セルロースの熱分解に関する現在までの研究、及び本研究で多用した熱分解の研究手法(特に、ガスクロマトグラフィー=質量分析法)について簡単に述べ、最後に、本論文の構成を示す。

#### 1.4 セルロースの熱分解

本研究の主たる対象になるセルロースの熱分解についての研究を要約する。セルロースの熱分解については多くの研究がある[27-29]。セルロースの熱分解には2つのルートが考えられている。

(1)通常条件ではセルロースは、アンヒドロ糖であるレボグルコサンに解重合し、これがさらに熱分解を繰り返して、フラン類、アルデヒド類などの複雑な組成の可燃性の熱分解ガスを生成する。最近、アンヒドロセロビオースの生成が確認されたことから、熱分解

初期にはグルコシル結合が切断され、反応が進むにつれ、次第にレボグルコサンなど揮発性の低分子アンヒドロ糖が分離し始めるのが熱分解の初期過程であると考えられる。

(2)もうひとつの熱分解ルートはより低温から起こる反応であり、脱水反応によりデヒドロセルロースになり、更に、一酸化炭素や二酸化炭素を生成しながらデヒドロセルロースの炭化が進むルートである。酸がこの反応の触媒になると考えられる。この反応が優先して起こる場合は、セルロースは難燃性を示すことになる。リンを付与したセルロースは、未処理のセルロースよりも低温で熱分解を始め、重量が減少するが、燃焼しにくい炭化物が残渣として残り、結果として、セルロースは難燃性となる。実際にはリンはセルロースの水酸基をまずホスホリル化し、これが脱離することにより結果的にデヒドロセルロースの生成を助長するとともに、ホスホリル化剤が再生される。

セルロースをはじめ、高分子の熱分解は一般に極めて複雑な反応であり、加熱方法、試料中の微量の不純物、試料の熱履歴などによって大きく結果が変動する。現時点では、まず、再現性のある熱分解条件における熱分解生成物についてのデータを蓄積することが熱分解挙動の完全解明のために必要であると考えられる。

### 1.5 熱分解の研究法

炎を伴う燃焼は、1.2 において述べたように、熱源からの加熱により、熱分解が起こり、生成した可燃性熱分解ガスが発火または空気と混合した酸化雰囲気中で着火することにより始まり、この燃焼時の酸化反応で発生する熱が隣接部分に伝わり、その熱分解をもたらしことにより継続する。したがって、燃焼性は熱分解性と密接に関係する[13]。

高分子の熱分析の方法には、示差熱(DTA)分析、熱重量(TGA)分析などがあげられる。DTA 及び TGA 分析により高分子の熱安定性、融解、軟化、分解などの高分子の熱的挙動に関するデータが得られるが、分解生成物に関しては十分な情報が得られない。熱分解生成物を赤外吸収スペクトル(IR)、ガスクロマトグラフィー(GC)、質量

分析(MS)などにより分析することによりはじめて高分子の熱分解挙動や熱分解生成物の化学構造を解析することができる。本研究で用いた熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)分析は、微量の試料を前処理をせずに簡単な操作で迅速にクロマトグラムを求めることができ、これを試料鑑別に利用できる[30-32]。また、Py-GC分析では、複雑な混合物である熱分解生成物の定性的、定量的分析を行うのにも適しているが、さらに、質量分析計と接続して用いることにより、分析の精度は格段に向上する。

本研究においては、不活性ガス中のキューリーポイント熱分解法を熱分解法として採用した。燃焼は酸素存在下でおきる現象であるが、Schwenker、Beck[33]によれば、通常の燃焼条件下では燃焼に先立つ熱分解はむしろ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よいとされる。Sakumaら[34]はセルロースのキューリーポイント熱分解を空気中と窒素中で行って比較し、熱分解生成物には大きな違いはないが、空気中の方がより低温で熱分解が起こると報告している。誘導加熱法であるキューリーポイント熱分解では、試料ホルダーは所定温度へ高速加熱される。熱分解は熱履歴によって左右される複雑な現象であり、高速加熱は必ずしも燃焼の前段階の熱分解のモデルとはならない。しかし、一般に熱分解実験は再現性に乏しいのに対し、キューリーポイント熱分解は再現性に優れた熱分解研究法の一つである。また、キューリーポイント熱分解装置は、GCあるいはGC-MS装置と接続できる点が有利な点であり、本研究でもGCあるいはGC-MSとオンラインで使用した。GCの検出器には、ほとんどの有機化合物を検出できる水素炎イオン化検出器(FID)を使用した。GC-MSにおけるイオン化法は主として電子イオン化(EI)法を用い、一部補助的に化学イオン化(CI)法を用いた。GC及びGC-MSのカラムには充てんカラムを用いた。キャピラリーカラムに比べると、ピークの分離効率は悪いが、GC-MSを併用することにより分離しない複合ピークの分析がある程度可能となる。

ここで、本研究で用いたGC-MS装置についてあらかじめ説明することとする。この装置では、一定の時間間隔で、決められた質量

範囲の質量スペクトルを繰り返し測定し、コンピューターに記憶させておく。それぞれのスペクトルごとに各イオンの強度をすべて積算し、これを時間に対してプロットすると、全イオン電流を連続的に測定した場合のトータルイオンカレント(TIC)クロマトグラムに対応する再構築イオンカレント(RIC)クロマトグラムが得られ、これから、ガスクロマトグラフィーで分離した各生成物の溶出位置を決めることができる。また、各、溶出位置の物質の質量スペクトルを引き出すことができる。この装置では、他に、ひとつまたは複数のイオンを選び、そのイオン強度の時間変化を示すクロマトグラムを書き出すことができる。これはマスクロマトグラフィー(MC)と呼ばれる方法である。ひとつのイオンを選んで書いたクロマトグラムは、ひとつのイオンを選んでその強度を連続的に測定するシングルイオンモニタリング(SIM)という手法で測定したクロマトグラムに対応するが、SIMでは特定のイオンを高感度で測定できるのに対し、測定した質量スペクトルから強度を引き出すMCの方法では、他よりも高感度の測定値が得られるわけではない。ただし、ひとつのイオンについてのMCクロマトグラムでも、RICクロマトグラムでは検出されないような微小成分のピークを検出するためには、極めて有効である。この論文では、MCクロマトグラムの内、ひとつのイオンについてだけのクロマトグラムを必要に応じてMC(SIM)クロマトグラムと呼ぶことにする。MC(SIM)クロマトグラムでは、イオン強度は、最も強いイオン強度で基準化して示しているが、複数イオンの強度を示したMCでは、すべてのイオンの中で最も強度が高い値を基準として示している。従って、全体的に強度の弱いイオンについては、MC(SIM)で示した場合と違ってピークが不鮮明になる場合がある。

## 1.6 本論文の構成

第1章は序論である。

第2章「含リン、含窒素モノマーを用いたパッドドライスチーム法による綿、ポリエステル及びポリエステル/綿混紡織物に対する難燃加工」では、ポリエステル100%、綿100%及びポリエステル・

綿混織物に対して、ビニルホスホナートオリゴマー、アクリルアミド及び *N*-メチロールアクリルアミドを用いて、パッドドライスチーム法による処理を行い、反応性及び難燃効果などについて検討した。さらに、綿 100% 織物に対しては、DTA/TGA 同時分析をすることにより、処理による熱的挙動の変化を明らかにし、燃焼性との関係について検討した。

第 3 章「含リン、含窒素モノマーの綿セルロースの熱分解に及ぼすグラフト共重合の影響」では、ビニルホスホナートオリゴマー及び *N*-メチロールアクリルアミドで処理した綿セルロースの揮発性熱分解生成物を GC あるいは GC-MS 分析により明らかにした。また、難燃性の指標の一つである酸素指数値と熱分解生成物の生成量との関係を明らかにした。

第 4 章「セルロースの熱分解に及ぼすハロゲン化の影響」では微結晶セルロースを均一系で塩素化あるいは臭素化して得られるクロロー及びブロモデオキシセルロースのキューリーポイント熱分解について GC 及び GC-MS により検討し、揮発性生成物を明らかにした。また、これらの熱分解に及ぼすハロゲン置換度の影響を検討した。

第 5 章「絹及び羊毛繊維のハロゲン化」ではたんぱく繊維である羊毛及び絹繊維を *N*-ブロモスクシンイミド/トリフェニルホスフィンを用いてブロム化し、GC 及び GC-MS により反応サイトについて検討した。メタンスルホニルクロリドを用いた絹繊維の塩素化についても検討した。

第 6 章「総括」では本研究で得られた結果を要約し、今後の課題について述べた。

なお、本論文の以下の各章では、以下にあげた略号を特に断らずに使用することにする。また、別に、各章で定める略号は、その章のなかだけで通用するものとする。

CI 法	化学イオン化法
DS	置換度

DTA	示差熱分析
EI 法	電子イオン化法
FID	水素炎イオン化検出器
GC	ガスクロマトグラフィー
GC-MS	ガスクロマトグラフィー=質量分析
LOI	酸素指数
MC	マスキロマトグラフィー
MC(SIM)	マスキロマトグラフィー(シングルのイオンモニタリング)
MS	質量分析
Py-GC	熱分解ガスクロマトグラフィー
Py-GC-MS	熱分解ガスクロマトグラフィー=質量分析
RIC	再構築トータルイオンカレント(クロマトグラム)
TIC	トータルイオンカレント(クロマトグラム)
TG	熱重量分析

#### 引用文献

1. 消防庁編,「消防白書」,大蔵省印刷局,東京,p.1(1998)
2. 繊維学会編,「第2版繊維便覧」,丸善,東京,p.214(1994)
3. 小阪義一,染色工業,30,11(1982)
4. M.Lewin,S.M.Atlas,E.M.Pearce,“Flame Retardant Polymeric Materials”Vol.2, Plenum Press, New York, p.133(1978)
5. A.R.Horrocks, *J.Soc.Dyers Color.*, 105, 346(1978)
6. R.H.Barker, M.J.Drews, “Final Report NBS-GCR-ETIP 76-22, NBS, Washington D.C., (1976)
7. 秋田一雄,「高分子の熱分解と耐熱性」,培風館,東京,p.252(1974)
8. 加藤康夫,「最新の衣料素材、基礎データと試料、化学繊維編」((社)繊維学会編),文化出版局,東京,p.59(1993)
9. F.Ward, “*J.Soc.Dyers Color.*”, 71, 569(1955)
10. J.W.Lyons, “*The Chemistry and Uses of Fire Retardants*”, Wiley Interscience, New York, p.165(1970)

11. J.L.Gay-Lussac, *Ann.Chem.Phys.*, **18**(2), 211(1821)
12. F.Versmann, A.Oppenheim, *J.Prakt. Chem.*, **80**, 433(1860)
13. M.Lewin, "Handbook of Fiber Science and Technology"Vol. II ;  
"Chemical Processing of Fibers and Fabrics,Functional Finishes  
Part B"(M.Lewin,S.B.Sello eds.), Marcel Dekker, New York, p.1  
(1984)
14. J.J.Pitts, "FlameRetardancy of Polymeric Materials"Vol.1,(W.C.  
Kuryla,A.J.Papa eds.), Marcel Dekker, New York, p.133(1973)
15. D.W.Van Krevelen, *J.Appl. Polym.Sci.Appl.Polym.Symp.*, **31**, 269  
(1977)
16. M.Day, T.Suprunchuk, D.M.Wiles, *J.Appl.Polym.Sci.*, **26**, 308(1981)
17. M.Day, V.Parfenov, D.M.Wiles, *J.Appl.Polym.Sci.*, **27**, 575(1982)
18. 久保田 静男, 染色工業, **32**, 74(1984)
19. M.Lewin, S.B.Sello, "Flame Retardant Polymeric Materials"Vol.1  
(M.Lewin,S.M.Atlas,E.M.Pearce eds.), Plenum Press, p.19(1975)
20. R.N.Butler, R.F.Simmons, *Combust.Flame*, **12**, 447(1968)
21. C.J.Hilado, "Flammability Handbook for Plastics",Fifth ed.  
Technomic Publishing Co., Lancaster and Basel, p.189(1998)
22. 田中武雄,「繊維と防災」((財)日本防災協会編), (財)日本防災  
協会, 東京, p.71(1983)
23. J.E.Hendrix, G.L.Drake Jr., R.H.Barker, *J.Appl. Polym. Sci.*, **16**,  
257(1972)
24. J.T.Langley, M.J.Drews, R.T.Baker, *J.Appl.Polym.Sci.*, **25**, 243  
(1974)
25. J.J.Willard, A.E.Woudra, *Text.Res.J.*, **40**, 203(1970)
26. W.A.Reeves, R.M.Perkins, B.Piccolo, G.L.Drake Jr., *Text.Res.J.*,  
**40**, 223(1970)
27. F.J.Kilzer, "Cellulose and Cellulose Derivatives"Part V  
(N.M.Bikales, C.Segal eds.), Wiley-Interscience, New York,p.1015  
(1970)
28. T.Elder, "Wood and Cellulosic Chemistry"(D.N.-S.Hon, N.Shiraishi  
eds.), Marcel Dekker, New York and Basel, p.665(1991)

29. A.M.Emsley, G.C.Stevens, *Cellulose*, **1**, 26(1994)
30. 全織連技術分科会 絹に関する技術研究会, 織消誌, **28**, 191 (1987)
31. 柘植新, 大谷肇編, 「高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集」, 関テクノシステム, 東京, p.1(1989)
32. 寒川喜三郎, 大栗直毅, 「熱分解ガスクロマトグラフィー入門」, 技報堂出版, 東京, p.1(1994)
33. R.F.Schwenker, L.R.Beck, *J.Polym.Sci.*, **2**, 331(1963)
34. H.Sakuma, S.Munakata, S.Sugawara, *Agr.Biol.Chem.*, **45**, 443(1981)

## 第2章 含リン、含窒素モノマーを用いたパッドドライスチーム法による綿、ポリエステル及びポリエステル/綿混紡織物に対する難燃加工

### 2.1 緒言

易燃性の綿セルロース繊維に何らかの形でリン化合物を付与したものを加熱すると、未処理繊維に比べ、より低温で熱分解がおこるようになるが、この時、可燃性熱分解ガスの生成が抑えられ、炭化残渣が生成する。従って、リンの導入により、綿セルロースは難燃性になる。この時、アミンまたはアミド型窒素が共存すると、多くの場合に相乗効果が現れる[1]。

ポリエステル繊維の場合にも、いわゆる難燃化元素であるハロゲンやリンを含む化合物が難燃効果を示す。リンの場合、難燃効果は含リン化合物のタイプに関係しており、例えば、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムクロリドはほとんど効果を示さないが、ビニルホスホナートオリゴマー(商品名 Fyrol 76<sup>®</sup>)(以下、FYRと略記)は効果を示すと報告されている[2,3]。

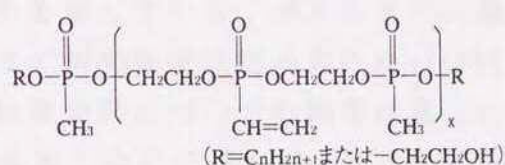


Fig. 2-1 Chemical structure of Fyrol 76<sup>®</sup>

ポリエステル/綿混紡織物では、ポリエステルと綿の両者の熱的挙動が異なり、各々単独の場合よりも燃焼しやすくなることが知られている。加熱時に綿は非溶融・非収縮性であるのに対し、ポリエステルは溶融性である。その結果、混紡織物では、燃焼時の温度上昇によりポリエステルが溶融し、炭化した綿糸に浸透する。いわば、綿糸がろうそくの芯の役割を果たし、その結果、混紡織物はより燃焼しやすくなる(scaffolding現象)といわれている[4,5]。

本章で取り扱う FYR は窒素を含んでいないので、綿繊維に対する *N*-メチロールアクリルアミド(以下、NMA と略記)との混合グラフト処理[6]や、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素などの含窒素繊維処理剤との併用処理[7-9]についても検討されている。また、ポリエステル/綿混織物に対する FYR と含窒素繊維処理剤との併用処理[7-9]や、FYR 及び NMA と含臭素難燃剤との併用処理[10]についても報告されている。

本章では、ポリエステル、ポリエステル/綿混及び綿織物に対しパッドドライスチーム法で FYR 単独あるいは FYR とアクリルアミド(以下、AA と略記)または NMA との混合処理を試み、反応性、難燃効果及びリンと窒素の難燃化に対する相乗効果がみられるか否かについて検討した。リンと窒素の難燃化に対する相乗効果について、Tesoro ら[11]はリンと窒素との相乗効果を綿繊維に対して *N*-ヒドロキシメチル-3-(ジエチルホスホノ)プロピオンアミドとトリ(ヒドロキシメチル)メラミンを用いて、燃焼試験の炭化距離により検討し、リンと窒素との相乗効果があることを示している。佐貫ら[12]は綿繊維に対して、FYR と NMA の混合処理によるリンと窒素との相乗効果について検討し、リン含有量の小さい領域で相乗効果が認められることを示している。ポリエステル繊維ではリンと窒素との難燃化に及ぼす相乗効果は認められない[13]といわれ、P/C 混繊維に関しては相乗効果についての報告は見られない。

また、樹脂加工などでパッドドライスチーム法を用いると、パッドドライキュア法を用いる場合よりも処理布の風合の劣化が避けられると報告されている[14-20]が、パッドドライスチーム法を用いた FYR 処理についての報告はみあたらない。そこで、本章では、このパッドドライスチーム法を用い、FYR 単独あるいは FYR と AA または NMA との混合処理を試み、反応性や難燃効果について検討する。

なお、綿織物を処理した試料については、さらに TG,DTA によってその熱的性質を検討した。FYR 単独あるいは FYR と NMA を混合処理したセルロースの熱的性質を検討した報告は過去に見られない。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料

日本規格協会より購入した綿 100%の添付白布カナキン及びポリエステル 100%の添付白布ポリエステルタフタ(JIS L 0803 準拠、染色堅ろう度試験用)(以下、Taf と略記)、色染社より購入したポリエステル 100%の添付白布ポリエステルトロピカル(以下、Tro と略記)及びポリエステル 65%綿 35%のブロード(以下、P/C 混と略記)を、0.2%陰イオン界面活性剤水溶液で洗浄し、さらにエタノール：ベンゼン(1:1 vol/vol)混合溶液でソックスレー抽出をおこなった後、自然乾燥させたものを試料として用いた。綿、Taf、Tro 及び P/C 混織物の諸元を表 2-1 に示す。

Table 2-1 Polyester, cotton and polyester/cotton blend fabrics used

Sample		Yarn count (number/cm)		Fineness		Thickness (mm)	Weight (g/m <sup>2</sup> )
		Warp	Filling	Warp	Filling		
Polyester	Tafta	210	191	75 D	75 D	0.10	70
	Tropical	72	64	230 D	248 D	0.31	134
Cotton	Shirting	28	27	30 S	36 S	0.22	100
Polyester 65%/ Cotton 35%	Broad	56	29	42 S	46 S	0.23	110

### 2.2.2 試薬

モノマーの FYR(商品名 Fyrol 76<sup>®</sup>, Staffer Chemical 社)、AA(市販一級)、NMA(市販一級)、また、開始剤の過硫酸アンモニウム(以下、APS と略記)(市販特級)、水溶性アゾビス化合物(2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド)(以下、V-50 と略記)(市販一級)、硝酸セリウムアンモニウム(以下、CAN と略記)(市販特級)は市販品をそのまま用いた。

### 2.2.3 化学開始法によるグラフト重合

#### (1) パッドドライスチーム法による加工

所定量のモノマーおよび開始剤を蒸留水に溶かし、モノマー溶液を調製した。この液に試料布を3片にわけ所定時間浸漬し、絞り率45-50%(綿及びP/C混の場合は80-90%)に絞り、空気中で自然乾燥させた後、スチーミング機(平野染工(株)製)を用い、温度100℃で所定時間スチーミングを行なった。その後、自然乾燥させ、重量を求め、処理による重量増加率を算出した。次いで、蒸留水で80℃30分間煮沸して湯洗いし、その後減圧乾燥した後、再び重量を求め、未処理布に対する重量増加率を算出し、みかけのグラフト率を求めた。試料はシリカゲルを入れたデシケーター中に保存し、測定に供した。

#### (2) パッドドライキュア法による加工

モノマー溶液は、2.2.3(1)の方法に準じて調製し、試料布を所定時間浸漬し、絞り率45-50%に絞り自然乾燥させた後、100℃で所定時間キュアを行なった。湯洗い前及び後の重量増加率は2.2.3(1)と同様に求めた。

### 2.2.4 元素分析

リン含有量は、燃焼フラスコ法+リンバナドモリブデン酸法[21]により、窒素含有量はマイクロケルダール法[22]により求めた。測定は3~6回行い、平均値を求めた。

### 2.2.5 燃焼試験

JIS L 7201に準じ、酸素指数式燃焼性試験機 ON-1 型(スガ試験機(株)製)により酸素指数(LOI)を測定した。また、JIS L 1091 D 型(接炎法)に準じ、45° 燃焼性試験機 FL-45M 型(スガ試験機(株)製)により接炎回数を求めた。

### 2.2.6 耐洗濯試験

JIS L 1042 に準じた方法で湿式洗濯(ランドリー)を行なった。すなわち、二槽式電気洗濯機を使用し、市販洗剤の濃度は表示濃度

(0.13%)とし、温度 40℃、浴比 1:25 の条件で 15 分間洗浄を行なった。5 回洗浄については、消防庁告知第 11 号「防災性能に係わる耐洗たく性能の基準」の水洗い試験法に準拠し、75 分間洗浄を行なうことにより、5 分間洗浄・5 回繰返し洗濯の代替とした。

### 2.2.7 TG 及び DTA 同時測定

TG 及び DTA 同時測定は、島津示差熱重量同時測定装置 DTG-50 型(島津製作所製)を用い、窒素気流(30mL/分)中で行った。室温から 100℃まで昇温速度 10℃/分で加熱し、20 分放置後、10 または 20℃/分で 600℃まで昇温した。風乾した試料(約 7mg)をはさみで約 2 mm 角に切り、測定試料とした。セルに白金セルを用い、白金のふたをのせて測定した。データ処理には島津熱分析システム TA-50WS(島津製作所製)を用いた。測定は 2 回行った。反応速度を解析するために、一部の試料を用いて窒素気流中で昇温速度を 2,4,8 及び 16℃/分に変化させて TG 分析を行った。

## 2.3 結果および考察

FYR 及び AA、NMA を用いて化学開始法によるポリエステル、P/C 混及び綿織物へのグラフト共重合を試み、処理試料について湯洗い前及び後の重量増加率、リン及び窒素含有量、LOI 値などを求めた。

### 2.3.1 ポリエステル織物のグラフト共重合

表 2-1 に示す諸元の異なる、タフタ(Taf)及びトロピカル(Tro)の 2 種の試料布を用いて、以下の検討を行なった。

#### (1) 処理条件の検討

モノマー溶液に試料を浸漬し、風乾させた後、スチーミング機で所定時間スチーミングを行なうというパッドドライスチーム法の加工条件について検討した。すなわち、Taf を試料とし、浸漬時間、スチーミング時間、モノマー濃度、開始剤濃度について検討した。

まず、モノマー FYR の濃度を 25wt/wt%、開始剤 APS の濃度をモノマー濃度の 10 wt/wt%とする処理液を作り、この浴の中へ Taf

を5分から30分間、時間を変えて浸漬し、絞液した後、風乾し、スチームキュアした。処理布の重量増加率に及ぼす浸漬時間の影響を検討した。浴比は1:100、スチーム時間は100℃で10分とした。処理後(湯洗い前)の試料の重量増加率には処理液への浸漬時間の影響はみられず、いずれも11-12wt/wt%程度の値であった。80℃で30分の湯洗いにより処理布の原布からの重量増加率は湯洗い前の値よりも若干低下するが、浸漬時間5-20分の範囲では8.3wt/wt%、30分でも9.2wt/wt%程度であり、湯洗い後の重量増加率(見かけのグラフト率)に対する浸漬時間の影響は少ない。以後の実験では浸漬時間をすべて20分とすることとした。

次に、同じ組成の処理液を用い、スチーミング時間を1分から20分の間で変化させ、処理布の重量増加率に与える影響を検討した。処理後の試料の重量増加率(湯洗い前)はいずれも12-13wt/wt%を示し、スチーミング時間の影響はみられない。湯洗い後の試料の重量増加率はスチーム時間10分までは8.9-9.5wt/wt%であるが、20分の場合では7.6wt/wt%とかえって低下した。この低下の原因は不明である。以後の実験では、スチーミング時間を10分とすることとした。

次に、処理液のFYR濃度を5-30 wt/wt%の間で変化させ、重量増加率に及ぼす影響を検討した。開始剤としてモノマー濃度の10 wt/wt%のAPSまたはV-50を用い、浴比は1:100とした。結果を図2-2に示す。処理後の重量増加率はモノマー濃度の上昇に伴い、ほぼ直線的に増加する。しかし、湯洗いによりこの重量増加率は著しく低下し、特にAPSを用いた場合、モノマー濃度が5-10wt/wt%の時、湯洗い後の重量増加率の値はマイナスの値を示す。この原因としては、試料に加熱処理などを行なうことにより重量減少を引き起こしたのではないかと考えられる。この湯洗い後の試料のリン含有量を測定すると、モノマー濃度5wt/wt%で処理した時は0wt/wt%であり、モノマー濃度10wt/wt%の場合でも0.2wt/wt%であった。別に行なった、FYRとNMAとのグラフト共重合処理の場合、モノマー濃度を30wt/wt%にすると、モノマー溶液の組成によっては処理液がゲル化することがあったので、以後、FYRとNMAなどとの

共重合処理の場合、両モノマーの濃度の合計を 25wt/wt% にすることにした。

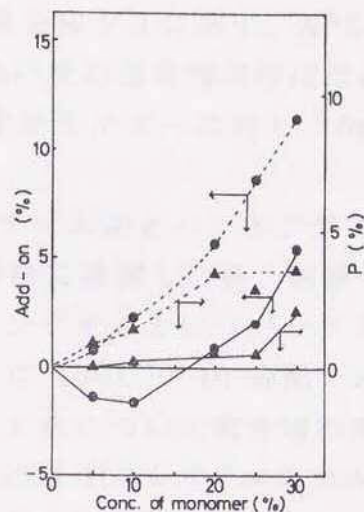


Fig. 2-2 Effect of monomer concentration in the treating bath on add-ons of treated polyester fabrics : (●), APS; (▲), V-50; (...), before rinsing; and (—), after rinsing.

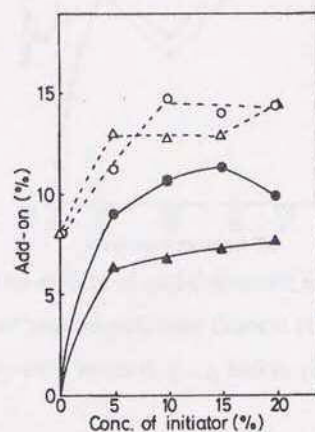


Fig. 2-3 Effect of initiator concentration in the treating bath on add-ons of treated polyester fabrics : (○, ●), APS; (△, ▲), V-50; (...), before rinsing; and (—), after rinsing.

FYR 濃度を 25wt/wt% に保ち、開始剤濃度をモノマー濃度の 0-20 wt/wt% の範囲で変化させた処理液を用いて処理し、湯洗い前及び後の重量増加率との関係を検討した。開始剤としては APS および V-50 を用いた。結果を図 2-3 に示す。APS では 10 wt/wt%、V-50 では 5wt/wt% で湯洗い後の重量増加率はほぼ一定値を示す。以後の実験では開始剤濃度をモノマーに対し 10wt/wt% とすることとした。

## (2) パッドドライスチーム法とパッドドライキュア法との比較

試料をモノマー溶液に浸漬した後、絞液し、風乾した後、100℃で 10 分間スチーミングするというパッドドライスチーム法と、スチーミングの代わりに 100℃で 10 分間キュアリングを行なうというパッドドライキュア法について重量増加率、難燃性などについて比較検討した。試料には 100% ポリエステル 100% 織物 Tro を用いた。重量増加率の結果を図 2-4 に示す。

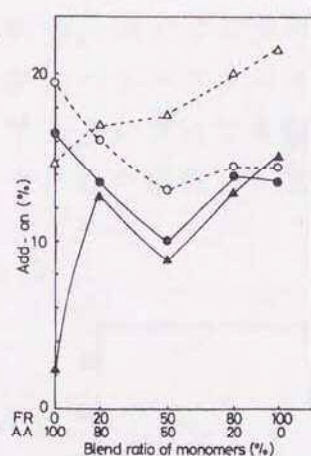


Fig. 2-4 Comparison of the effects of pad-dry-steam and pad-dry cure methods on the add-ons of treated polyester fabrics: (○, ●), pad-dry-steam method; (△, ▲), pad-dry-cure method; (...), before rinsing; and (—), after rinsing.

処理後(湯洗い前)の重量増加率はパッドドライキュア法の方が高い。処理液中の FYR:AA の混合比が 1/2 以上の場合、パッドドライキュア法では湯洗いによる処理布の重量低下が著しい。一方、パッドドライスチーム法では湯洗いによる重量低下は少なく、湯洗い後

の重量増加率はパッドドライキュア法と同程度を示した。これに対応し、湯洗い後のリン、窒素含有量についてはパッドドライスチーム法とパッドドライキュア法の両者に差がみられず、重量増加率の結果と符合している。パッドドライキュア法で処理した試料には水溶性の原料などが付着しているのに対し、パッドドライスチーム法では、これらの水溶性成分の一部はスチーム処理中にすでに洗い除かれているため、このような結果になったものと考えられる。

図 2-5 には湯洗いたした試料の LOI 値を示した。AA100%の場合以外は、パッドドライキュア法、パッドドライスチーム法ともほぼ同程度の LOI 値を示した。パッドドライスチーム法により得られる LOI 値への効果は、パッドドライキュア法とほとんど差がない。AA100%の場合、パッドドライスチーム法の LOI 値 21.8、パッドドライキュア法の LOI 値は 25.8 と異なる値が得られた。AA100%の場合は、パッドドライキュア法の重量増加率が 2%と少なく、溶融しながら燃えるというドリップ現象を伴うため、見かけ上 LOI 値が高く現れたと考えられる。パッドドライキュア法による処理では布は明らかに剛くなるが、パッドドライスチーム法では風合は損なわれない。これは、スチーミングにより繊維を膨潤させて均一に処理剤を繊維内に拡散でき、その結果として風合が損なわれないと考えられる。

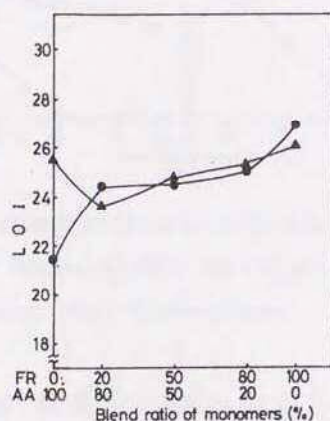


Fig. 2-5 Comparison of the effects of pad-dry-steam and pad-dry cure method on LOI values of treated polyester fabrics after rinsing:

(●), pad-dry-steam method; and (▲), pad-dry-cure method

### (3)FYR、AA の重量混合比と重量増加率

まず、FYR と AA とのグラフト共重合について検討した。すなわち、処理液中の FYR、AA の重量混合比と重量増加率との関係を 2.3.1 で述べた条件で検討した(図 2-6)。ただし、開始剤としては、APS、V-50 及び CAN の 3 種について検討した。また、試料として Taf と Tro を用いた。いずれもポリエステル 100% の織物であるが、表 2-1 に示すように、Tro の厚さ、単位面積当たりの織物重量は Taf の 3 倍、織密度は 1/3 であるという違いがある。この相違が難燃性に及ぼす影響についても検討することとした。

Taf では、処理後の湯洗い前の重量増加率は FYR、AA の混合比に関係なく開始剤 APS、V-50 を用いた場合は 14 wt/wt%、CAN の場合は 10-14 wt/wt% とほぼ一定値を示す。湯洗いにより一部の例外をのぞき、重量増加率は湯洗い前の値よりも 2-4 wt/wt% 低下する。AA 単独処理の場合は湯洗いによる低下が著しく、重量増加率は 0% である。これはモノマーの AA 及びポリアクリルアミド(ホモポリマー)が水溶性のため、グラフト化しない付着分が除去されたためと考えられる。

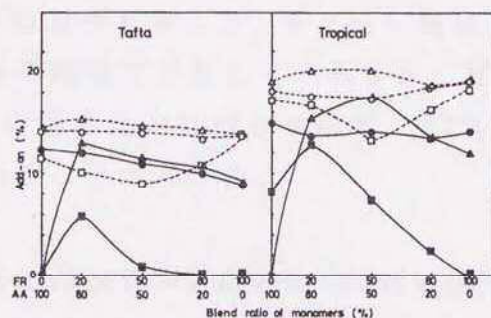


Fig. 2-6 Effect of weight ratio of comonomer in the treating bath on add-ons of treated polyester fabrics: (O, ●), APS; (Δ, ▲), V-50; (□, ■), CAN; (...), before rinsing; and (—), after rinsing.

また、開始剤に CAN を用いた場合の湯洗い後の重量増加率は、FYR:AA=1:1 の場合以外は 0% であり、ポリエステルに対し CAN は単独モノマーに対しては活性を示さないことがわかる。Tro の場合

もモノマー混合比と重量増加率との関係は Taf とほぼ同様の傾向を示した。処理浴の濃度(a%)と絞り率(b%)から計算される布へのモノマー付与率と処理後、湯洗い後の重量増加率(c%)の比率からモノマーの見かけのグラフト効率(d%)を次式から求めた。

$$d(\%) = (a \times b) / c \times 100$$

Taf、Tro とともに湯洗い後の試料は AA 単独の場合など一部の例外を除き、みかけのグラフト効率が 75-90%であり、効率的に布に結合していることがわかった。このことは FYR が多官能性モノマーであること、すなわち、架橋性モノマーであることと関係していると考えられる。

処理布のリン含有量は処理浴中の FYR の混合比の増加に伴い増加し、窒素含有量は AA の割合が増すほど増加する。湯洗いによりリン含有量は 1-5%低下する。一方、窒素含有量の低下は小さい。Taf と Tro のリン及び窒素含有量を比較すると、両者ともに Tro の方が 1-2%多い傾向にある。

繊維に付着している FYR 及び AA の量から両者の反応性を検討した。表 2-2 に Tro の場合を示した。モノマー溶液中の FYR と AA の混合比と湯洗い後の繊維に付着しているリン、窒素の含有量より求めた FYR と AA の混合比を比較した結果、FYR の方が反応・固着しやすい傾向にあることがわかる。

Table 2-2 Reactivities of FYR and comonomers in treated polyester fabrics

Sample	Monomer in Treating Solution	Catalyst	FYR/AA(NMA) in the Sample after Rinsing
Polyester 100% (Tropical)	FYR : AA = 1 : 4	APS	1 : 2.33
	FYR : AA = 1 : 1	APS	1 : 0.48
	FYR : AA = 1 : 0.25	APS	1 : 0.14
	FYR : AA = 1 : 4	V-50	1 : 3.74
	FYR : AA = 1 : 1	V-50	1 : 0.86
	FYR : AA = 1 : 0.25	V-50	1 : 0.17

#### (4) 難燃性の評価

湯洗い前後の各処理布について難燃性の指標である LOI 値を測定した(図 2-7)。未処理のポリエステル織物の LOI 値は、Taf では 19.8、Tro は 21.7 と Tro の LOI 値の方が高い。これは、同じ素材であれば、布の厚さや重量の大きい方が LOI 値は高いという Miller[23]の結果と一致する。処理液中の FYR の混合比が高くなる

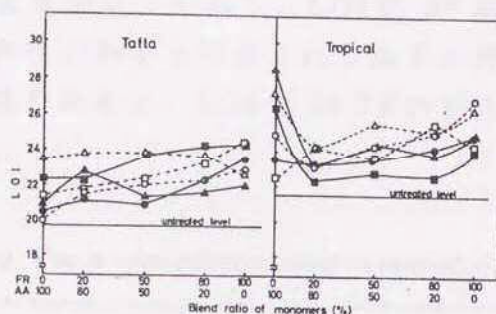


Fig. 2-7 Effect of weight ratio of comonomer in the treating bath on LOI values of treated polyester fabrics: (○,●), APS; (△,▲), V-50; (□,■), CAN; (—), before rinsing; and (---), after rinsing.

と、湯洗い前の LOI 値はやや高くなる傾向にある。湯洗い前の Taf では LOI 値は 20-24、湯洗い前の Tro では 22-27 の範囲内の値となる。特に、FYR 単独処理の場合、湯洗い前の試料の LOI 値は 27 を示した。これは、燃えにくくなったと一般に評価される限界 LOI 値 27-28 に相当する値である。しかし、AA のみで処理した試料でも湯洗い前の LOI 値は 28 を示している。この場合は実際には、燃えにくくなったわけではない。溶融を伴う試料の場合、LOI 値測定の際に試料へのガラス繊維の挿入の有無を比較すると、挿入しない方が LOI 値は高いといわれている [5]。これはポリエステル特有のドリッブ現象のためであると考えられている。本研究ではガラス繊維を使用せずに LOI 値の測定を行なったため、AA 単独処理布の LOI 値がみかけ上、高くでたものと考えられる。処理後の LOI 値は Tro の方が高い。同じ処理条件では厚地の Tro の方が、Taf の場合よりも付着率が高く、LOI 値も高い。これには試料の諸元の影響の影響が考えられる。

ポリエステル繊維のように燃焼時にドリップ現象を伴うような繊維では、LOI 値と実際の燃焼性とは必ずしも一致しない[24]。そこで、さらに 45° 燃焼試験機を用い、JIS L 1091 D 法(接炎法)で燃焼性を測定した。結果を表 2-3 に示す。この D 法では、接炎回数 3 回以上の場合を難燃性があると評価している。未処理の Taf、Tro の接炎回数は各々 1 回、2 回であった。これに対し、処理試料ではいずれも接炎回数 3 回以上であり、LOI 値 28 以下の試料でもこの方法によれば難燃性があると評価される結果が得られた。LOI 値と接炎回数との関係をみると、LOI 値 23-24 のものが難燃性があるということにある。

Table 2-3 Flame retardancy of treated polyester fabrics

Sample	Monomer	Catalyst	Treatment	Add-on(%)	LOI	Method D <sup>a)</sup>
Tropical	Untreated				21.7	2
	FYR	APS	before rinsing	19.1	27.0	4
			after rinsing	14.0	24.9	4
		CAN	before rinsing	18.2	24.4	4
			after rinsing	0.0	24.1	1
	FYR:AA=4:1	APS	before rinsing	18.3	25.2	4
			after rinsing	13.5	24.3	3
	FYR:AA=1:1	V-50	before rinsing	20.1	25.7	3
			after rinsing	17.3	25.0	3
	FYR:AA=1:4	APS	before rinsing	17.3	23.1	3
			after rinsing	13.5	23.3	3
Tafta	Untreated				19.9	1
	FYR	APS	before rinsing	13.7	23.0	3
			after rinsing	8.9	23.6	3
	FYR:AA=4:1	APS	before rinsing	13.4	22.3	4
			after rinsing	10.0	22.4	3

<sup>a)</sup>, JIS L 1041

FYR の付着量と対応するリン含有量と LOI 値の間には正の相関関係が認められる(図 2-8)。このことは難燃性に及ぼす影響は Taf

が Tro という試料の違いよりも、リン含有量の影響が大きいといえる。湯洗い前の試料と湯洗い後の試料間にもリン含有量と LOI 値との関係には差が認められない。湯洗いで脱離する未反応モノマーやホモポリマーでも、難燃性に対しては固着した成分と同じように貢献していることがわかる。Sello ら[25]は、FYR の場合、LOI 値が 26 以上のものを得るには 3.2% 以上のリン含有量が必要であると報告している。われわれの結果からも LOI 値 26 を得るには 5.5-6.0 wt/wt% 以上のリン含有量が必要といえる。しかし、LOI 値 23-24 以上のものが JIS L 1091 D 法(接炎試験)では難燃性と判定される。これに従えば、リン含有量は 2 wt/wt% 以上あればよいということになる。一方、窒素含有量と LOI 値との間には正の相関は認められず、AA 成分は単独では難燃性に寄与していない。一部の例外はあるもののリン含有量 2 wt/wt% 以上でしかも窒素含有量 0.55 wt/wt% 以上であれば、LOI 値は 23 以上となり難燃性であると評価される。リンと窒素との相乗作用があるかどうかについては本研究でははっきりしなかった。

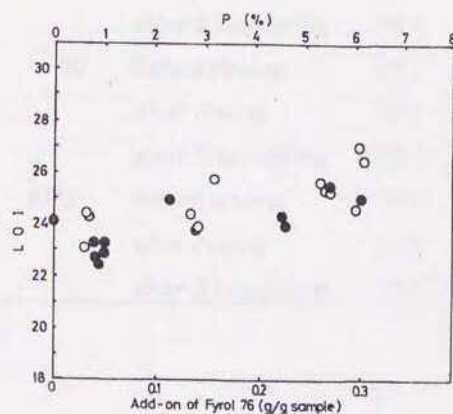


Fig. 2-8 Relation between LOI values and the contents fixed FYR in the treated polyester fabrics: (○), before rinsing; and (●), after rinsing.

#### (5)耐洗たく性

一部の試料について耐洗たく性を検討した。FYR 単独処理の場合は繰返し洗濯によるリン含有量の低下はほとんどみられない。しかし、AA とのグラフト共重合の場合はリン含有量は漸次低下するが、

5回洗濯後のリン含有量は 1wt/wt%にとどまり、繰り返し洗濯による LOI 値の変化はほとんどみられない。AA の混合比が高い場合はむしろ LOI 値はわずかに上昇する傾向がみられる。これは、リン含有量が減少するにもかかわらず、熔融により炎の伝播が阻止されるためみかけ上 LOI 値が高くなるものと考えられる。いずれの試料も接炎法によれば、洗濯 5 回行なった後でも接炎回数 3 回以上を示し、難燃性があると判定された(表 2-4)。

Table 2-4 Effect of laundering on flame retardancy of treated polyester fabrics

Monomer	Catalyst	Treatment	LOI	Method D <sup>a)</sup>
untreated			21.7	2
FYR	APS	before rinsing	27.0	4
		after rinsing	24.9	4
		after 5 laundering	25.2	3
FYR:AA=4:1	APS	before rinsing	25.2	4
		after rinsing	24.3	3
		after 5 laundering	24.1	3
FYR:AA=1:1	V-50	before rinsing	25.7	3
		after rinsing	25.0	3
		after 5 laundering	26.4	3
FYR:AA=1:4	APS	before rinsing	23.1	3
		after rinsing	23.3	3
		after 5 laundering	26.1	3

<sup>a)</sup>, JIS L 1091

### 2.3.2 ポリエステル/綿混織物のグラフト共重合

P/C 混織物に対しポリエステル繊維の場合と同様、パッドドライスチーム法によりグラフト共重合を行なった。モノマーとして FYR と AA あるいは NMA を用い、開始剤として APS を用いた。その他の処理条件はポリエステル繊維の場合と同様である。処理条件と重量増加率との関係を図 2-9 に示した。P/C 混の場合は、処理後(湯

洗い前)の重量増加率は処理浴のモノマーの混合比に関係なく、NMA 併用では 24 wt/wt%、AA 併用では 20wt/wt%であった。湯洗いにより、重量増加率は約 4 wt/wt%低下し、FYR の割合が大きいほど低下する傾向が認められた。NMA とのグラフト共重合の場合の方が湯洗い前及び後の重量増加率が高いのは、綿の水酸基と NMA のメチロール基が反応し固着されるためと考えられる。また、ポリエステル単独の場合と比較すると、P/C 混の方が高く、これは、ポリエステルの場合よりも絞り率が高かったことと綿の反応性が高いためと考えられる。

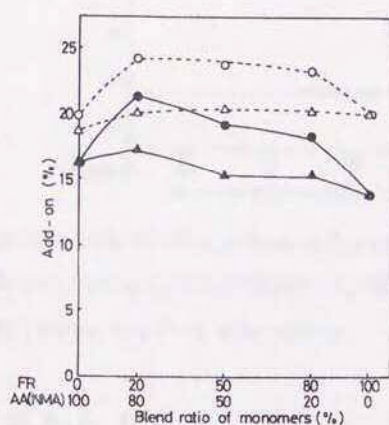


Fig. 2-9 Effect of weight ratio of comonomers in the treating bath on add-ons of treated polyester/cotton blended fabrics: (○,●), FYR/NMA; (△,▲), FYR/AA; (...), before rinsing; and (—), after rinsing.

リン及び窒素含有量はそれぞれ FYR 及び AA あるいは NMA の混合比の増加に伴って、直線的に増加する。LOI 値(図 2-10)は、未処理布は 17.5 であり、この値は文献値と一致する[2]。処理により LOI 値は上昇する。NMA あるいは AA 単独処理の場合でも LOI 値は 22-24 を示し、未処理布を上回る。処理液に FYR を混合させることにより、LOI 値は 2.7-5.0 上昇した。FYR:AA(NMA)=1:1(wt/wt)では 27-28 を示し、さらに FYR 成分を増加させても LOI 値には大きな変化はみられなかった。FYR 単独(湯洗い後)の場合 LOI 値は 26 を示し、この値は文献値と一致する[5,26]。NMA や AA を混合させると LOI 値は上昇し、27-28 となる。リン含有量が 2-3 wt/wt%でも窒

素が 1-1.5 wt/wt% 共存することにより LOI 値は 27 以上となり、難燃性を示す。このように P/C 混ではリンと窒素との相乗作用が認められる。リン含有量 2 wt/wt% 以上、窒素含有量 0.5 wt/wt% 以上であれば LOI 値は 27-28 を示し、高い難燃性を示すといえる。

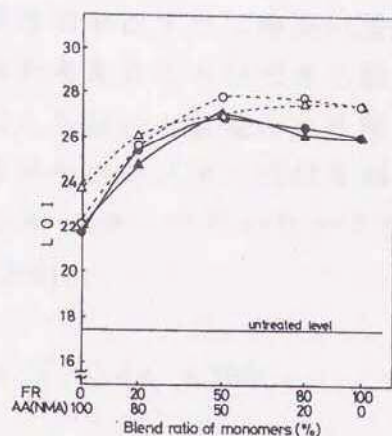


Fig. 2-10 Effect of weight ratio of comonomers in the treating bath on LOI values of treated polyester/cotton blended fabrics: (○, ●), FYR/NMA; (△, ▲), FYR/AA; (...), before rinsing; and (—), after rinsing.

リン、窒素含有量から P/C 混に固着している FYR 及び AA あるいは NMA の量を求め、反応性を比較した。表 2-5 から明らかなように P/C 混においても FYR の反応性の方が高い。

Table 2-5 Reactivities of FYR and comonomers in treated polyester/cotton blend fabrics

Sample	Monomer in Treating Solution	Catalyst	FYR/AA(NMA) in the Sample after Rinsing
Polyester 65%	FYR : AA = 1 : 4	APS	1 : 2.07
• Cotton 35%	FYR : AA = 1 : 1	APS	1 : 0.56
(Broad)	FYR : AA = 1 : 0.25	APS	1 : 0.21
	FYR : NMA = 1 : 4	APS	1 : 2.50
	FYR : NMA = 1 : 1	APS	1 : 0.35
	FYR : NMA = 1 : 0.25	APS	1 : 0.18

### 2.3.3 綿織物のグラフト共重合

#### (1) グラフト処理

FYR 及び NMA について、それぞれモノマーを 5-25wt/wt% の範囲で変えた 4 種の処理浴を用意し、パッドドライスチーム法で処理し、湯洗い後の重量増加率の異なる試料を得た(表 2-6)。以後、特に断らない限り、重量増加率はすべて湯洗い後の値を指す。これは、みかけのグラフト率と考えることができる値である。処理浴中で綿布への選択吸着が起こらないと仮定し、処理浴の濃度(a%)と絞り率(b%)から計算される布へのモノマーの付与率と、湯洗い後の重量増加率(c%)の比率からモノマーの見かけのグラフト効率(d%)を次式を使って求めた(表 2-6)。

$$d(\%) = (a \times b) / c \times 100$$

Table 2-6 Treatments of Cotton Fabrics with FYR and/or NMA

Sample Code	Composition of Treating Solution <sup>a)</sup>		Add-on wt/wt %	Apparent Grafting Efficiency <sup>c</sup>	Analysis		LOI	$\Delta$ LOI <sup>b)</sup>	
	FYR	NMA			%	P			N
	wt/wt %	wt/wt %				wt/wt %			wt/wt %
FYR-1	5.0	–	1.5	32	0.13	–	21.4	2.8	
FYR-2	12.5	–	6.2	56	0.98	–	24.4	5.9	
FYR-3	20.0	–	12.0	66	2.25	–	24.8	6.2	
FYR-4	25.0	–	13.8	69	2.38	–	26.4	7.8	
NMA-1	–	5.0	2.9	67	–	0.62	19.3	0.7	
NMA-2	–	12.5	9.6	84	–	1.25	19.6	1.0	
NMA-3	–	20.0	18.2	96	–	1.85	20.3	1.7	
NMA-4	–	25.0	20.0	100	–	2.41	21.4	2.8	
F/N-1	5.0	20.0	18.4	92	0.06	1.93	24.9	6.3	
F/N-2	12.5	12.5	17.2	86	0.92	1.14	27.6	9.0	
F/N-3	20.0	5.0	14.8	74	1.54	0.48	27.2	8.6	

<sup>a)</sup> Ammonium persulfate (10 wt/wt% of monomer) was used as an initiator.

<sup>b)</sup> The difference between LOI of the sample and that (18.6) of untreated cotton.

いずれのモノマーも処理浴濃度が高くなるほどグラフト効率が高くなる傾向を示すこと、NMAの方がFYRよりも効率がよく、処理浴濃度 25 wt/wt%の時、パッディングで布に付与されたNMAが処理後、ほぼ完全に布に結合していることがわかった(表 2-6)。

次に FYR と NMA(以下、FYR/NMA と略記)との混合処理について検討した。両モノマーの濃度の和が 25 wt/wt%になるような処理浴を 3 種類調整し、単独処理と同様にパッドドライスチーム法で処理した(表 2-6)。図 2-11 に処理浴の組成と重量増加率及び見かけのグラフト率との関係を示した。単独処理の場合の結果から予想されるように、NMA 組成の増加と共に重量増加率及び見かけのグラフト効率が增加する。混合処理における重量増加率は、混合浴中のそれぞれのモノマーの濃度と同じ濃度で行った単独処理の場合の重量増加率の和にほとんど等しい。Reaves ら[7]は、FYR と NMA の混合処理においては、それぞれの単独処理の場合の重量増加率の和よりも 4 wt/wt%ほど高い重量増加率が得られると報告している。今回の結果との違いは、処理法の違い(パッドドライスチーム法とパッドドライキュア法)によるものであろう。

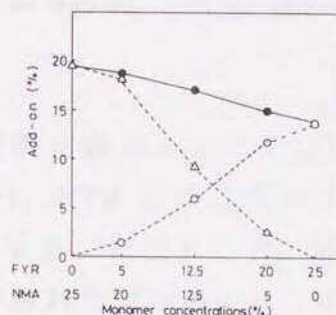


Fig. 2-11 Add-on versus monomer concentration for treatment of cotton fabrics with FYR and/or NMA by pad-dry-steam method : (○), treated with FYR ; (△), treated with NMA ; and (●), treated with FYR and NMA.

単独処理及び混合処理試料合計 11 種についてリン及び窒素分析を行った(表 2-6)。図 2-12 に示すように、FYR 及び NMA 単独処理試料の元素分析値は、重量増加率から計算される元素分析値とおおよそ一致している。混合処理の場合、付着率から見ると相当する単

独処理の場合の値の和になることを先に述べたが、元素分析の結果はこれと整合性がない。すなわち、混合処理試料の元素分析値、特にリンの分析値は、相当する単独処理の場合の値とかなり異なる場合がある(表 2-6 参照。例えば、試料 FYR-3 のリン含有量、2.25 wt/wt%に対して試料 F/N-3 では 1.54 wt/wt%)。重量増加率の測定と異なり、元素分析には試料から少量切り取った部分のみを用いるため、処理むらの影響を受けやすいが、これらの試料の分析ではこの処理むらの影響が大きかったものと思われる。

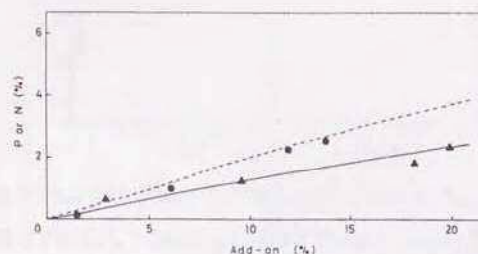


Fig. 2-12 Phosphorus and nitrogen contents versus add-on for cotton fabrics treated with FYR(●) and NMA(▲), respectively. Solid and Dotted lines give theoretical contents calculated from add-on for phosphorus and nitrogen, respectively.

## (2) 処理綿の難燃性

処理による難燃効果を評価するために未処理及び処理布の LOI 値を測定した(表 2-6)。FYR 単独処理布の場合、LOI 値はリン含有量の増加と共に増加する。ただし、リン酸あるいはリン酸水素ナトリウム[27,28]に認められたような、リン含有量に対して直線的に増加する傾向は認められなかった(図 2-13)。NMA は難燃モノマーではないが、単独処理布の LOI 値は窒素含有量の増加と共に直線的に増加する。ただし、増加の程度は低く、窒素含有量の最も高い試料 NMA-4 でも、その LOI 値は 21.5 に過ぎない。AA をグラフトした場合には LOI 値の増加は認められていない[27]。図 2-13 に混合処理布の LOI 値をリン含有量に対してプロットした。混合処理により LOI 値は大きく向上し、試料 F/N-2 および 3 は、リン含有量がより高い試料 F/N-4 よりも高い LOI 値(27-28)を示す。相乗効果をより

明確に示すために、各試料についてその LOI 値の差 ( $\Delta$ LOI) を求めた(表 2-6)。混合処理試料の  $\Delta$ LOI 値は、相当する単独処理試料の  $\Delta$ LOI 値の和よりも 1.7-2.2 以上大きく、明らかに相乗効果が認められた。

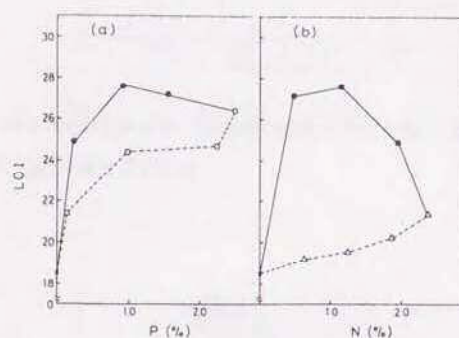


Fig. 2-13 LOI values versus phosphorus or nitrogen contents for cotton fabrics treated with FYR(○), NMA(△), and FYR and NMA(●).

#### 2.3.4 FYR, NMA 処理した綿セルロースの熱分解挙動

炎を伴う燃焼は、熱源からの(一時的)加熱により、熱分解が起こり、酸化雰囲気中で、生成する可燃性熱分解ガスが着火することにより始まり、この時の酸化反応で発生する熱が隣接部分に伝わり、その熱分解をもたらすことにより継続する。したがって、燃焼性は熱分解性と密接に関係する[3]。

本研究で得られた試料について、TG 及び DTA 同時測定を行い、熱分解挙動を検討した。窒素雰囲気中、100℃で 20 分放置後、10℃/分で 600℃まで昇温した時の TG 曲線を図 2-14~2-16 に、DTA 曲線を図 2-17~2-19 に示す。熱分解の特性値として、TG 曲線の微分曲線(DTG 曲線)から最大熱分解温度( $T_{max}$ )と最大熱分解速度( $R_{max}$ )を求め、また、Smith らの方法[29]により TG 曲線から、この主たる熱分解過程の熱分解開始温度( $T_0$ )及び熱分解終了温度( $T_f$ )を求めた。また、600℃における残渣( $R_{es}$ )を求めた。また、DTA 曲線にみられる主たる吸熱及び発熱ピークの温度を求めた。各処理試料についてのこれらの値を表 2-7 に示す。

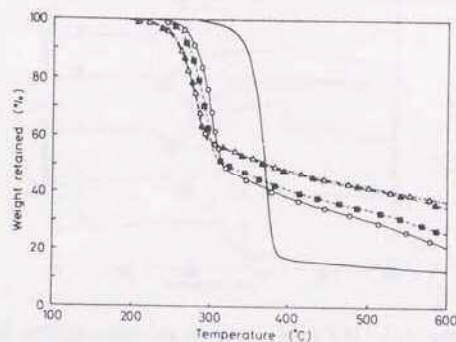


Fig. 2-14 TG curves of cotton samples treated with FYR : (○), FYR-1 ; (■), FYR-2 ; (△), FYR-3 ; and (▲), FYR-4.

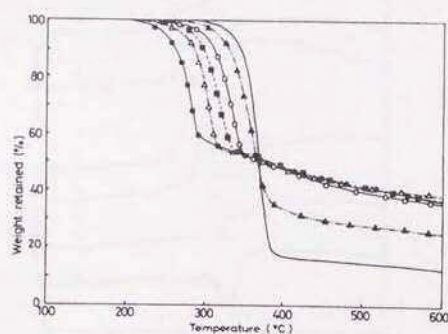


Fig. 2-15 TG curves of cotton samples treated with FYR and NMA : (▲), NMA-4 ; (○), F/N-1 ; (■), F/N-2 ; (△), F/N-3 ; and (●), FYR-4.

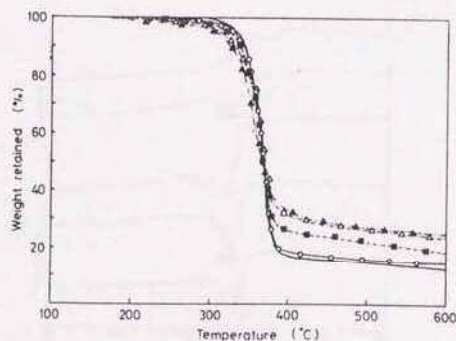


Fig. 2-16 TG curves of cotton samples treated with NMA : (○), NMA-1 ; (■), NMA-3 ; and (▲), NMA-4.

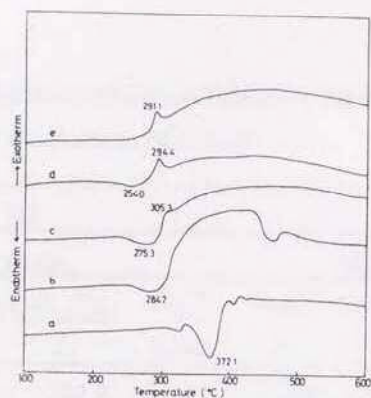


Fig. 2-17 DTA curves of cotton samples treated with FYR : (a), untreated ; (b), FYR-1 (c), FYR-2 ; (d), FYR-3 ; and (e), FYR-4.

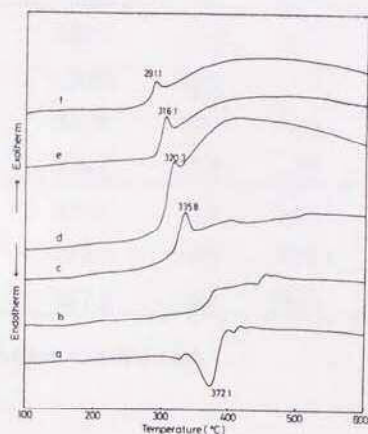


Fig. 2-18 TG curves of cotton samples treated with FYR and NMA : (a), untreated ; (b), NMA-4 ; (c), F/N-1 ; (d), F/N-2 ; (e), F/N-3 ; and (f), FYR-4.

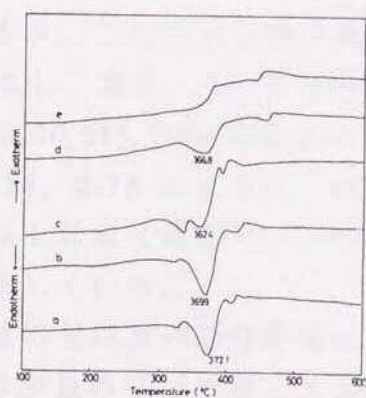


Fig. 2-19 TG curves of cotton samples treated with NMA : (a), untreated ; (b), NMA-1 (c), NMA-2 ; (d), NMA-3 ; and (e), NMA-4.

Table 2-7 TG and DTA Characteristics of Cotton Fabrics Treated with FYR and/or NMA  
(Rate of temperature programming, 10°C/min)

Sample Code	TG					DTA <sup>a)</sup>	
	Main Weight Loss Process					Main Peaks Discussed	
	Decomposition Temperature (°C)			R <sub>max</sub> <sup>b)</sup> %/min	Res <sup>c)</sup> %	Endotherm °C	Exotherm °C
	T <sub>0</sub>	T <sub>max</sub>	T <sub>f</sub>				
Untreated	347.6	368.6	382.9	18.1	12.8	372.1	
FYR-1	279.2	310.2	315.9	10.7	21.6	284.7	
FYR-2	267.7	295.8	302.3	10.6	29.5	275.3	305.3
FYR-3	253.2	289.3	296.7	8.0	39.1	254.0	294.4
FYR-4	254.1	284.1	290.6	8.5	37.8		291.1
NMA-1	340.0	367.7	382.9	16.0	15.1	368.4	
NMA-2	339.1	368.3	380.8	13.7	17.4	362.4	
NMA-3	340.9	372.6	382.6	12.1	23.4	366.8	
NMA-4	327.0	365.8	378.2	9.8	25	363.1	
F/N-1	295.7	324.8	338.6	8.7	34.4		335.8
F/N-2	280.8	307.3	322.5	8.5	32.1		320.3
F/N-3	267.3	296.3	307.2	8.5	36.4		316.1

a) DTA peaks of NMA-treated samples, see the text

b) Decomposition rate of T<sub>max</sub>

c) Residue at 600 °C

未処理セルロースの場合、370°C付近で急激な重量減少が見られ、減量速度も大きく、600°Cにおける残渣は極めて少ないが、含リン難燃剤で難燃加工したセルロースは、未処理セルロースよりずっと低温で重量減少を始めるが。この主たる熱分解減量過程終了時での重量保持率は大きく増加し、また、600°Cでの残渣量も大幅に増加すると報告されている[3,30,31]。FYR 単独あるいは FYR/NMA 混合処理した場合も、図 2-14、2-15 のように、急激な重量減少は未処理の場合に比べ、60°C以上低温で起こり、この段階での重量減少は未処理の場合に比べ半減している。

図 2-20a に FYR 単独処理試料の熱分解温度とリン含有量との関係を示す。0.13%という少量のリンの導入により、T<sub>0</sub>、T<sub>max</sub> 及び T<sub>f</sub> のいずれも大きく低下し、その後、リン含有量の増加とともに緩や

かに低温側にシフトする。 $R_{max}$  は未処理試料の場合の 1/2 に低下する(表 2-7)。残渣量は少量の導入により 20%以上に増加し、リン含有量の増加とともに大きく増加する傾向を示す。

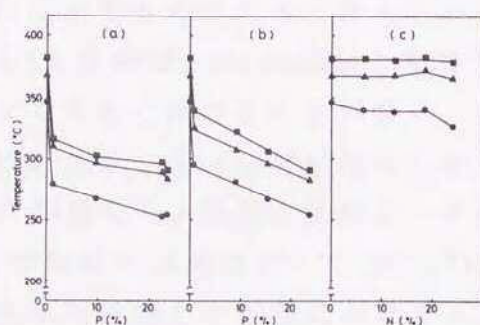


Fig. 2-20 Thermal weight loss temperatures versus phosphorus or nitrogen contents of cotton samples treated with FYR (a), FYR and NMA (b) or NMA (c): (●),  $T_0$ ; (▲),  $T_{max}$ ; and (■),  $T_f$ .

図 2-20b に FYR/NMA 混合処理試料の熱分解温度とリン含有量との関係を示す。混合処理試料の熱分解温度は、同じリン含有量の単独処理試料と比べ、 $10^{\circ}\text{C}$  以上高温である。 $R_{max}$  は 3 試料とも試料 FYR-4 と同じ低い値(8.5 wt/wt%/分)である。残渣量は 3 試料とも 32-36wt/wt%という高い値を示す。混合処理試料の場合は、試料 F/N-1 のようにリン含有量が低くても残渣量が大きく、LOI 値がリンと窒素の相乗効果で高い値を示すことに対応した結果となっている。

図 2-20c に NMA 単独処理試料の熱分解温度と窒素含有量との関係を示す。熱分解温度は試料 NMA-3 までほとんど変化しないが、試料 NMA-4 ではわずかに低温側へシフトする。試料 NMA-1 の  $R_{max}$  は未処理試料の値よりわずかに低い程度であるが、窒素含有量が増加するとかなり低下する。また、残渣量は窒素含有量の増加にともない増加する傾向を示す。この結果は、NMA 処理により LOI 値が若干増加することに対応するものであり、NMA 単独処理でもセルロースの炭化を促進する効果を持つことを示している。

次に、DTA の結果を TG の結果と比較してみる。セルロースは熱分解による減量にともない、TG 測定から求めた  $T_{max}$  付近の温度で、大きくはっきりとした吸熱ピークを示し、文献の結果と同様である [30]。この吸熱は、主として、セルロースの解重合によるレボグルコサンの生成と気化によるものであると考えられる。難燃剤で処理したセルロースの DTA 曲線は、TG の場合と異なり、処理剤ごとに、また、付着量によって大きく異なることが多く、吸熱ピークが消滅する場合や、発熱ピークが 1 ないし 2 本現れる場合などが知られている [30-32]。ピークが重なり、吸熱、発熱ピークの見分けが困難になる場合も多い。この報告では主なピーク(表 2-7)に限定して議論することにする。FYR 単独処理した試料においても、主な熱分解領域に吸熱ピークが観察される(図 2-17)。このピークの位置は  $T_0$  と  $T_{max}$  の中間である。リン含有量が増加するにつれ、この吸熱ピークは弱く、はっきりしなくなる。一方、リン含有量が増加すると、熱分解が終わる  $T_f$  付近にはっきりとした発熱ピークが認められるようになる。ピーク位置はリン含有量が増加するにつれ低温側にシフトする。発熱ピークがどのような物理的、化学的原因によるものであるかは現時点で不明であるが、主たる熱分解過程で生じた残渣の炭化に関係するものであると予想される。セルロースを FYR 処理することにより、セルロースの熱分解機構が変化することを DTA の結果は示している。FYR/NMA 混合処理した試料は、すべて吸熱ピークを示さない(図 2-18)。また、いずれの試料も  $T_f$  付近の温度に発熱ピークを示す。このピークの位置は、リン含有量が増加するとともに低温側にシフトする。以上の結果をまとめると、現象論的ではあるが、24.5 以上の LOI 値を示す試料は、加熱時、主たる熱分解過程が終了したところに発熱ピークを示す。同じ種類の処理の場合、発熱ピークが低温側に現れる試料ほど LOI 値が高い。ただし、同じ LOI 値であっても、FYR 単独処理よりも FYR/NMA 混合処理試料の方が、発熱ピークは高温側に現れる。

NMA 単独処理試料の DTA 曲線は試料ごとに変化し(図 2-19)、また、試料調製など測定条件の影響を受けやすい。NMA-1 から 3 までの試料は、ほとんど未処理セルロースと同じ位置に大きな吸熱ピ

ークを示すが、試料 NMA-4 にはこの吸熱ピークはほとんど認められない(昇温速度を上げて測定すると吸熱ピークがはっきりと認められる)。また、試料 NMA-1 と 2 は、この吸熱ピークの前後にセルロースと同様、二つの吸熱ピークを示す。これらのピークの位置は、セルロースの対応するピークの位置とずれているが、窒素含有量との関係は認められない。

Table 2-8 TG and DTA Characteristics of Cotton Fabrics Treated with FYR and/or NMA  
(Rate of temperature programming, 20°C/min)

Sample Code	TG					DTA <sup>a)</sup>	
	Main Weight Loss Process					Main Peaks Discussed	
	Decomposition Temperature (°C)			R <sub>max</sub> <sup>b)</sup> %/min	Res <sup>c)</sup> %	Endotherm °C	Exotherm °C
	T <sub>0</sub>	T <sub>max</sub>	T <sub>f</sub>				
Untreated	353.9	382.9	395.5	35.0	10.9	384.2	
FYR-1	289.9	317.6	327.3	22.4	22.9	317.6	
FYR-2	281.4	305.7	313.3	23.7	33.8	299.7	305.3
FYR-3	274.3	297.0	303.6	23.7	38.8	286.5	307.0
FYR-4	267.4	293.3	302.5	19.7	39.5	281.7	302.6
NMA-1	356.1	385.4	397.5	31.3	15.6	384.4	
NMA-2	351.6	384.2	399.1	27.2	20.6	385.8	
NMA-3	335.9	386.0	397.4	25.7	20.6	385.0	
NMA-4	339.9	378.4	393.2	20.1	24.0	364.2	
F/N-1	306.5	336.3	349.5	17.6	36.0		347.6
F/N-2	296.3	317.1	333.0	17.3	38.0	310.8	333.0
F/N-3	281.0	307.0	316.7	19.5	40.1	299.2	316.4

<sup>a)</sup> DTA peaks of NMA-treated samples, see the text

<sup>b)</sup> Decomposition rate of T<sub>max</sub>

<sup>c)</sup> Residue at 600 °C

DTA 測定で昇温速度を上げると、ピーク位置は高温側にシフトするが、ピークの形がシャープになると報告されている[30]。昇温速度を 20°C/分にあげて TG/DTA 同時測定した時のデータを表 2-8 に示す。一般に、熱分解温度(T<sub>max</sub>)は約 10°C 程度高温側にシフトし、残渣量が若干増加する。DTA 測定の結果では、昇温速度 10°C/分の

測定で認められた試料 FYR-2 の発熱ピークが消え、試料 F/N-2 及び 3 では、昇温側と 10℃/分の測定で認められなかった吸熱ピークが観察されたことの他は大きな変化はなかった。若干の例外を除き、発熱ピークは約 10℃ 高温側にシフトするが、吸熱ピークはより大きく高温側にシフトする。

最後に、熱分解反応の見かけの活性化エネルギーについて検討した。稲垣らは[33-35]はリン酸セルロース及びリン酸塩添加型セルロースの熱分解について検討し、見かけの活性化エネルギーを求め、結合型試料と添加型試料では熱分解反応が異なると推測している。本研究では、活性化エネルギーの算出に、簡便で、稲垣らを含め多くの研究者に使われている小沢の方法[36]を用いた。この方法は、熱分解反応が単一の過程で進行し、生成する熱分解生成物は速やかに揮発すると仮定して導かれたものである。小沢によれば、種々の昇温速度(a)で TG 測定を行ったとき、反応次数に関係なく、一定の重量減少率で次式(1)が成立する。

$$-\log a_1 - 0.4567(E/RT_1) = -\log a_2 - 0.4567(E/RT_2) = \cdots \quad (1)$$

ここで、R は気体定数、T はある特定の分解率に達した時の温度(K)である。従って、昇温速度の対数をこの温度の逆数に対してプロットし、得られる直線の傾斜から活性化エネルギーが求められる。実際には、種々の重量減少率についてこのプロットを行い、吟味する。

本研究では、未処理セルロース及び、リンの含有率がほぼ同じ FYR-2 及び F/N-2 の 2 試料について、昇温速度を 2-16℃/分まで色々変えて TG 測定を行った。これらの結果から、昇温速度の対数と温度の逆数をプロット(小沢プロット)した結果を図 2-21~2-23 に示す。未処理セルロースの場合は、重量減少率 70%まで、直線関係が得られ、また、その傾斜、従って見かけの活性化エネルギーはほぼ一定である(表 2-9、図 2-24)。平均値は 148 J/kmol であり、文献値[24]ともほぼ一致する。

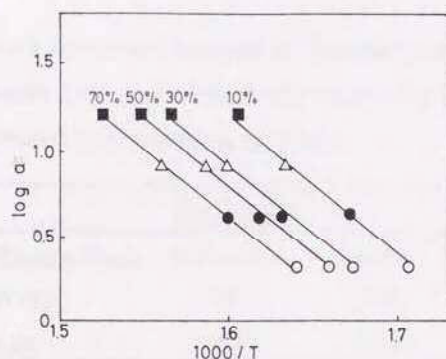


Fig. 2-21 Plots of logarithms of heating rate versus the reciprocal absolute temperature for indicated weight value of the decomposition of untreated cotton: (○), 2°C/min ; (●), 4°C/min ; (△), 8°C/min ; and (■), 16°C/min.

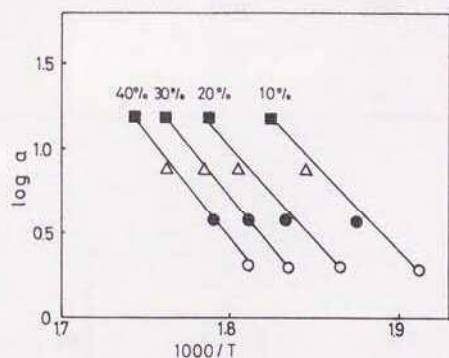


Fig. 2-22 Plots of logarithms of heating rate versus the reciprocal absolute temperature for indicated weight value of the decomposition of FYR-2 sample: (○), 2°C/min ; (●), 4°C/min ; (△), 8°C/min ; and (■), 16°C/min.

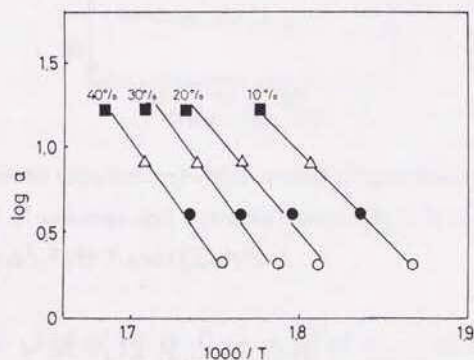


Fig. 2-23 Plots of logarithms of heating rate versus the reciprocal absolute temperature for indicated weight value of the decomposition of F/N-2 sample: (○), 2°C/min ; (●), 4°C/min ; (△), 8°C/min ; and (■), 16°C/min.

Table 2-9 Apparent Activation Energies of Thermal Decomposition of  
Untreated Cotton and Phosphorus-containing Cotton Samples  
Determined by the Method of Ozawa

Weight Loss (%)	E (J/kmol)			
	Sample Code	Untreated	FYR-2	F/N-2
	P (%)	0	0.98	0.92
	LOI	18.6	24.4	27.6
10		161	180	201
20		149	205	196
30		152	217	200
40		149	226	222
50		144	220	-
60		143	-	-
70		141	-	-

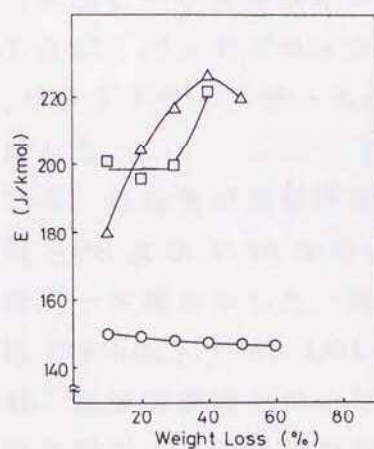


Fig. 2-24 Relationships between apparent activation energy(E) and weight loss of used  
for evaluation of E of cellulose and cellulose treated with FYR and with FYR and NMA:  
(O), untreated ; ( $\Delta$ ), FYR-2 and ( $\square$ ), F/N-2.

これに対し、含リン試料は見かけの活性化エネルギーが明らかに未処理セルロースの場合より高い値を示す。また、重量減少率が高くなると値がやや高くなる傾向を示す。熱分解を進むと、小沢プロ

ットは直線からはずれる。また、重量減少率が 10% のところで比較すると、リン含有率が同じでも、リンと窒素の相乗効果で LOI 値の高い F/N-2 の方が FYR-2 よりも見かけの活性化エネルギーが高い。以上の結果から、未処理セルロースと含リンセルロースでは重量減少の機構が異なること、また、特に含リン試料では、重量減少は単一の過程では進んでいないことが推測される。重量減少率 10% で求めた熱分解初期における見かけの活性化エネルギーは、LOI 値が高くなるほど大きな値となることを示している。

#### 2.4 まとめ

難燃化元素であるリンを含む化合物が綿及びポリエステル繊維の難燃効果を示す。そこで、FYR と NMA または AA を用いて、パッドドライスチーム法によりグラフト共重合を試み、重量増加率(見かけのグラフト率)、リン含有量、窒素含有量、酸素指数(LOI)値などを測定し、難燃効果について検討した。

パッドドライスチーム法とパッドドライキュア法を比較すると、同程度の難燃性を示したが、パッドドライスチーム法の方が処理布の風合が柔軟である。パッドドライスチーム法により加工を行ない、難燃効果について検討した。

ポリエステル織物では、処理後の重量増加率は FYR、AA の混合比に関係なく、開始剤 APS 及び V-50 を用いた場合は 14%、CAN の場合は 10-14% とほぼ一定値を示した。湯洗いにより一部の例外を除き、重量増加率は 2-4% 低下する。LOI 値は限界 LOI 値 27-28 に達しなかったが、45° 燃焼試験機を用いた JIS L 1091 D (接炎) 法によると、接炎回数 3 回以上と難燃性を示した。また、耐洗たく性も有する。

ポリエステル/綿混織物では、FYR の混合割合 50% 以上で LOI 値 28 以上という十分な難燃性を示す。LOI 値は FYR 単独よりも NMA あるいは AA を混合させると上昇し、リン含有量が 2-3% でも窒素が 1-1.5% 含まれることにより難燃性を示した。リンと窒素との相乗作用はポリエステル/綿混織物では認められたが、ポリエステルでは明瞭ではなかった。

綿織物では FYR あるいは NMA の各々単独処理及び、FYR 及び NMA 混合処理をし、難燃効果、熱分解性を検討した。処理布の LOI 値は、FYR 単独処理の場合、リン含有量の増加とともに増加する。NMA は難燃モノマーではないが、単独処理では窒素含有量の増加に伴ない、増加の程度は低い、LOI 値は増加する。混合処理すると、LOI 値は大きく向上し、難燃性にリンと窒素との相乗作用がはっきりと認められた。処理布の DTA/TG 同時分析を行なった。FYR 単独あるいは FYR/NMA 混合処理した場合は、未処理セルロースより 60℃ 以上低温で重量減少をはじめめるが、600℃ の残渣量は 20 wt/wt% 以上に増加する。24.5 以上の LOI 値を示した FYR 単独あるいは FYR/NMA 混合処理布では、主たる熱分解過程が終了したところに発熱ピークを示した。これらの試料の 600℃ の炭化残渣量は、32 wt/wt% 以上と未処理セルロースのそれより 3 倍、高い値であった。同じ LOI 値を示す FYR 単独処理試料と FYR/NMA 混合処理試料を比較すると、FYR/NMA 混合処理では熱分解温度や発熱ピークはより高温側に現れる。なお、一部の試料について、小沢の方法を使って熱分解反応の見かけの活性化エネルギーを求めた。重量減少初期反応の見かけの活性化エネルギーは、LOI 値が高い試料ほど大きな値を示した。また、含リン試料の重量減少過程が未処理セルロースと異なり、かつ、複数の過程からなることが示唆された。

#### 引用文献

1. M.Lewin, S.B.Sello, "Handbook of Fiber Science and Technology" Vol. II, "Chemical Processing of Fiber and Fabrics, Functional Finishes, Part B", Marcel Dekker, New York, p.1(1984)
2. A.Tai, H.L.Needers, *Text. Res. J.*, **49**, 43(1979)
3. U.Enisele, N.Weber, H.Herlinger, *Textilver.*, **14**, 192(1979)
4. M.Lewin, S.M.Atlas, E.M.Pearce, "Flame Retardant Polymeric Materials", Vol.2, Plenum Press, New York, p.133(1978)
5. A.R.Horrocks, *J.Soc.Dyers Color.*, **105**, 346(1989)
6. B.J.Eiesenberg, E.D.Weil, *Text.Chem.Color.*, **6**, 180(1974)
7. W.A.Reeves, Y.B.Marquette, *J.Fire Retard.Chem.*, **5**, 65(1978)

8. J.E.Smitheman, W.A.Reeves, *J.Fire Retard.Chem.*, **5**, 5(1978)
9. W.A.Reeves, Y.B.Marquette, *Tex.Res.J.*, **49**, 163(1979)
10. K.Masuda, M.Tomita, *J.Fire Retard.Chem.*, **3**, 164(1976)
11. G.C.Tesoro, S.B.Sello, J.J.Willard, *Text.Res.J.*, **39**, 180(1969)
12. H.Samuki, K.Ikeda, H.Someya, M.Onoyama, *Sen'i Gakkaishi*, **39**, T-299(1983)
13. (財)日本防災協会,「繊維と防災」,(財)日本防災協会編,東京, p.85(1983)
14. J.D.Reid, R.M.H.Kullman, R.M.Reinhardt, *Text.Chem.Color.*, **3**, 72(1971)
15. D.V.Parkin, J.G.Frick Jr., A.Iwata, *Am.Dyest.Rep.*, **60**(10), 58(1971)
16. R.M.Reinhardt, R.M.H.Kullman, *Text.Chem.Color.*, **3**, 273(1971)
17. R.M.Reinhardt, R.M.H.Kullman, J.D.Reid, W.A.Reeves, *Text.Chem.Color.*, **4**, 55(1972)
18. D.V.Parkin, J.G.Frick Jr., J.D.Reid, *Am.Dyest.Rep.*, **60**(2), 48(1971)
19. J.G.Frick Jr, G.A.Gautreaux, *Text.Chem.Color.*, **4**, 127(1972)
20. C.-C.Chem, *Text.Res.J.*, **70**, 118(1990)
21. 奈良明雄, 漆畑喜子, 大江直子, *分析化学*, **12**, 294(1963)
22. 有機微量分析研究懇談会編,「有機微量定量分析」, 南江堂, 東京, p.259(1969)
23. B.Miller, C.H.Meiser Jr., *Text.Chem.Color.*, **2**, 205(1970)
24. 小阪義一, *染色工業*, **30**, 11(1982)
25. S.B.Sello, C.V.Stevens, L.G.Roldan, P.Lindon, *Textilver.*, **12**, 305 (1977)
26. A.R.Horrocks, D.Price, M.Tune, *Textile Progress*, **18**, 1(1989)
27. N.Inagaki, T.Toyoshima, K.katsuura, *J.Fire Retard.Chem.*, **8**, 51 (1981)
28. D.Davies, A.R.Horrocks, *J.Appl.Polym.Sci.*, **31**, 1655(1986)
29. J.K.Smith, R.Rawls, M.S.Felder, E.Klen, *Text.Res.J.*, **40**, 211(1970)
30. R.M.Perkins, G.L.Drake, W.A.Reeves, *J.Appl.Polym.Sci.*, **10**, 1041 (1966)
31. L.E.A.Godfrey, *Text.Res.J.*, **40**, 116(1970)

32. R.Jain, K.Lai, H.L.Bhantnagar, *J.Appl.Polym.Sci.*, **30**, 897(1985)
33. 稲垣訓宏, 勝浦喜久次, 工業化学雑誌, **72**, 2303(1969)
34. 稲垣訓宏, 勝浦喜久次, 工業化学雑誌, **73**, 1434(1970)
35. 稲垣訓宏, 勝浦喜久次, 工業化学雑誌, **74**, 982(1971)
36. T.Ozawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **38**, 1881(1965)

## 第3章 含リン、含窒素モノマーの綿セルロースの熱分解に及ぼすグラフト共重合の影響

### 3.1 緒言

セルロースの難燃加工に関連し、リンやハロゲン系などの難燃剤で加工したセルロースの熱分解を Py-GC[1]、Py-GC-MS あるいは熱分解質量分析で検討した報告は多い[2-11]が、ビニルホスホナートオリゴマー(以下、FYR と略記)あるいは FYR/*N*-メチロールアクリルアミド(以下、NMA と略記)処理セルロースについては、Garn, Denson[5]が FYR 処理セルロースの熱分解生成物 7 種について生成量を検討しているのみで、ほとんど検討されていない。これまで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[4-9, 12]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。

そこで、本章では第2章で得た試料に対し Py-GC 及び Py-GC-MS 分析を試み、FYR や NMA の導入による新たな熱分解生成物について明らかにし、FYR や NMA 処理の熱分解に及ぼす影響について検討した。

### 3.2 実験

#### 3.2.1 試料

第2章で得た試料(表 3-1)を用いた。

#### 3.2.2 Py-GC 分析

FID を備えたガスクロマトグラフ 063 型(日立)に、キュリーポイントパイロライザー JHP-2 型(日本分析工業)及びデータ処理用としてクロマトパック C-R1B(島津)を接続して用いた。ハサミで細かく粉末状に切断した試料約 200-300  $\mu$ g を精秤した後、所定温度用のフェロマグネチックホイル(パイロホイル)に包んだものを、石英管に入れて、パイロライザーに装着した。熱分解温度は 590°C、加熱時間は 4 秒とした。GC 分析には、80-100 メッシュの Porapak Q

(Waters Co.)を充填した長さ 2 m、内径 3 mm のガラスカラムを用い、キャリアガス(窒素)の流速 40mL/分、温度 80℃ から 240℃ まで速度 5℃/分で昇温させた後、240℃ に約 60 分保持した。バックグラウンドのクロマトグラムは別に測定し、試料のクロマトグラムから差し引いた。

Table 3-1 Cotton Cellulose Samples Graft-copolymerized with FYR and/or NMA

Sample Code <sup>a)</sup>	Composition of Treating Solution <sup>†</sup>		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

<sup>a)</sup> See Chap. 2

<sup>b)</sup> Ammonium persulfate (10 wt/wt% of monomer) was used as an initiator.

### 3.2.3 Py-GC-MS 分析

Py-GC 分析に用いたパイロライザーをガスクロマトグラフ=マススペクトロメーター JMA DX300 (日本電子) に接続し、Py-GC と同一条件で熱分解した。GC カラムには Py-GC に用いたと同様のものを用いた。キャリアガスにはヘリウムを用い、流量 40mL/分と

し、温度 80℃から 240℃まで速度 4℃/分で昇温した後、恒温に保った。インジェクション、セパレーター及びイオン源の温度は、それぞれ、240、240、230℃である。EI 及び CI 法におけるイオン化電圧は 70 eV とし、CI 法における反応ガスにはイソブタンを用いた。通常の測定では 6 秒毎に  $m/z$  10-300 までを 1 秒でスキャンしてマススペクトルデータを取り込んだ。このデータから RIC クロマトグラムなどを再構築した。データ処理には JMA 3000 (日本電子) を用いた。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 Py-GC 及び Py-GC-MS クロマトグラム

本章では Py-GC 及び Py-GC-MS 分析により、未処理綿セルロース及び FYR および/または NMA 処理した綿セルロース(表 3-1)の熱分解挙動を検討した。セルロースの熱分解の研究に本研究で用いた Porapak Q の充填カラムを用いた例がいくつかみられる[5,9,10]。

得られた代表的な Py-GC クロマトグラム及び、Py-GC-MS における代表的な RIC クロマトグラムを図 3-1 及び 3-2 に示した。GC の検出器に FID を用いているので、二酸化炭素など若干の生成物は Py-GC クロマトグラムにピークとして現れない。

表 3-2 には検出された熱分解生成物を、構造未確認のものも含め溶出順に示した。図及び表のコード番号は熱分解生成物を示すと共に、クロマトグラムのピーク番号としても使っている。クロマトグラム上、熱分解生成物のピークが分離していない場合は、例えば 18/19 のようにコード番号を重ねてピークの番号とし、このピークが生成物 18 と 19 の重なった複合ピークであることを示す。生成物の構造は、Py-GC-MS における質量スペクトルの解析により検討した。表 3-3 には、各生成物の質量スペクトルにおける分子イオン及び主要フラグメントイオンの強度を文献値と比較して示した。測定値と文献値は全般に良く一致している。なお、Py-GC クロマトグラムで複合したピークになっている場合でも、Py-GC-MS において特徴的特定イオンについて MC(SIM)を比較すると、それぞれのピーク位置がわずかに異なることがわかる。その結果、例えば、表 3-3 に

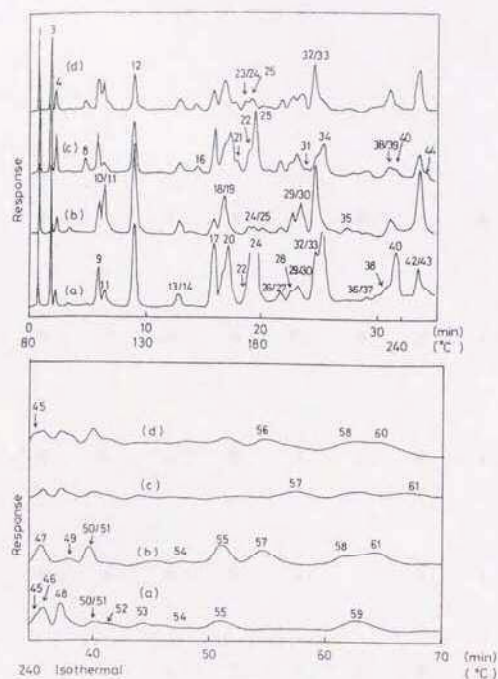


Fig. 3-1 Typical Py-GC chromatograms of untreated and graft-copolymerized cotton cellulose samples, (a) untreated cotton; (b) FYR-4; (c)NMA-4; and (d) F/N-2.

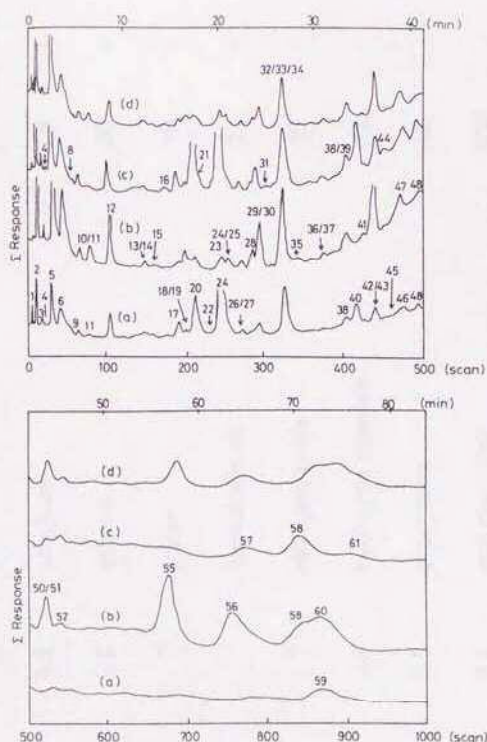


Fig. 3-2 Typical RIC chromatograms in Py-GC-MS of untreated and graft-copolymerized cotton cellulose samples, (a) untreated cotton; (b) FYR-4; (c)NMA-4; and (d) F/N-2.

Table 3-2 Thermal Decomposition Products of Untreated and Graft-copolymerized Cotton Cellulose Samples

Code No.	GC Retention Time(min)	Structural Assignment	Mol. wt.	Literature Search <sup>a</sup>				Samples <sup>b)</sup>			FYR/NMA-treated
				A	B	C	D	Un-treated	FYR-treated	NMA-treated	
1	0.8	methane	16	+	-	-	-	+	+	+	+
2	- <sup>c)</sup>	carbon dioxide	44	+	-	+	+	+	+	+	+
3	1.8	ethylene	28	+	-	-	-	+	+	+	+
4	2.3	ethane	30	+	-	-	-	+	+	+	+
5	- <sup>c)</sup>	water	18	+	-	-	+	+	+	+	+
6	- <sup>c)</sup>	formaldehyde	30	+	-	+	-	+	+	+	+
7	- <sup>c)</sup>	nitrogen oxide	30	-	-	-	-	-	-	?	?
8	4.6	hydrogen cyanide	27	-	-	-	-	-	-	+	+
9	5.8	propylene	42	-	-	-	+	+	+	+	+
10	6.4	not identified	50?	-	-	-	-	-	+	-	+
11	6.4	methanol	32	+	-	-	-	+	++	+	++
12	8.9	acetaldehyde	44	+	+	+	-	+	+	+	+
13	12.6	2-butene	56	-	-	-	+	+	+	+	+
14	12.6	1,3-butadiene	54	-	-	-	-	++	++	++	++
15	- <sup>c)</sup>	formic acid	46	+	-	+	-	+	?	?	?

(Table 3-2 continued)

16	14.1	acetonitrile	41	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
17	15.5	acrolein	56	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
18	16.4	furan	68	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19	16.4	acetone	58	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
20	16.8	ethyl methyl ketone	72	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
21	17.6	acrylonitrile	53	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
22	18.2	allyl alcohol	58	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-
23	18.5	3-penten-1-yne	66	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
24	18.5	hydroxyacetaldehyde	60	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
25	19.1	acetic acid	60	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
26	21.3	2-methylpropenal	70	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
27	21.3	not identified	73?	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
28	22.3	methyl vinyl ketone	70	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+
29	22.8	diacetyl	86	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
30	22.8	2-methylfuran	82	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
31	23.8	acrylamide	71	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
32	24.1	ethylene glycol	62	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
33	24.1	2-butenal	70	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

(Table 3-2 continued)

34	24.9	acetol	74	+	+	+	+	+	+	+
35	26.9	benzene	78	+	+	-	-	+	+	+
36	28.9	not identified	100?	-	-	-	-	+	+	+
37	28.9	2,5-dimethylfuran	96	+	+	+	+	++	++	++
38	30.5	(2H)-furan-3-one	84	-	-	+	-	+	+	+
39	30.5	propionamide	73	-	-	-	-	-	+	-
40	31.0	methyl pyruvate	102	-	-	+	-	+	+	-
41	31.5	toluene	92	+	+	-	-	?	+	+
42	32.9	2-furaldehyde	96	+	+	+	+	++	++	++
43	32.9	2,4-pentadienal	82	-	-	+	-	+	+	+
44	34.1	2-(hydroxymethyl)furan	98	+	+	+	+	+	+	-
45	35.2	not identified	98?	-	-	-	-	+	+	+
46	35.3	not identified	84?	-	-	-	-	+	+	-
47	35.3	not identified	110?	-	-	-	-	+	-	+
48	36.6	2,3-dihydro-5-methylfuran-2-one ( $\alpha$ -angelica lactone)	98	-	-	+	-	+	+	+
49	37.5	2-acetylfuran	110	-	+	+	+	+	+	+
50	39.2	phenol	94	+	+	+	-	++	+	+
51	39.2	5-methyl-2-furaldehyde	110	+	+	+	+	+	++	++

(Table 3-2 continued)

52	39.5	not identified	110?	-	-	-	-	+	+	+	+
53	43.5	not identified	112?	-	-	-	-	+	+	+	+
54	47.0	not identified	124?	-	-	-	-	+	+	+	+
55	50.5	levoglucosone	126	-	-	+	-	+	+	+	+
56	53.9	not identified	122?	-	-	-	-	+	+	+	+
57	55.1	3-methylsuccinimide	113	-	-	-	-	-	-	+	-
58	61.4	5-hydroxymethyl-2-furaldehyde	126	+	+	+	-	?	+	+	+
59	61.7	5-hydroxymethyl-2-tetrahydrofuraldehyde-3-one	144	-	-	+	-	+	-	-	-
60	63.1	1,4,3,6-dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose	144	-	+	+	-	-	+	-	+
61	65.9	not identified	125?	-	-	-	-	-	-	+	-

- a) +, Found ; -, not found ; as thermal decomposition product of cellulose in the literature : A, Ref. 8 ; B, Ref. 16 ; C, Ref. 17 ; and D, Ref. 9.  
 b) +, Detected ; -, undetected ; ?, uncertain ; +\*, detected and estimated as the major component of the overlapping peak by MS spectrometry  
 c) Found only in Py-GC-MS chromatograms.

Table 3-3 Mass Spectral Data of Thermal Decomposition Products of Untreated and Graft-copolymerized Cotton Cellulose Samples

Code Scan No.	Mol.wt.	Major EI Fragments m/z ( Rel. Abundance <sup>a</sup> )	Ref. Major EI-MS Ions m/z ( Rel. Abundance ) [ Source <sup>b</sup> ]	Supplementary <sup>c</sup> Confirmation
1	9	16 16(100), 14(93)	16(100), 15(85), 14(20) [A]	
2	12	44 44(100), 45(2)	44(100), 28(12) [A] 45(1), 44(100), 28(8) [B]	
3	19	28 28(n.d.), 27(100), 26(99)	28(100), 27(62), 26(58) [A]	
4	24	30 30(96), 29(30), 27(100), 26(61)	30(23), 29(23), 28(100), 27(38), 26(27) [A]	
5	30	18 18(100), 17(21)	18(100), 17(19) [A]	
6	42	30 30(86), 29(100), 28(n.d.)	30(85), 29(100), 28(31) [A] 30(80), 29(100), 28(30) [B]	
7	42	30 30(100)	30(100) [A]	
8	56	27 27(100), 26(12)	27(100), 26(15) [A]	
9	64	42 42(67), 41(100), 39(66)	42(69), 41(100), 40(23), 39(62) [A]	
10	74	50 50(2), 39(30), 38(11), 37(8), 31(100), 29(47)		
11	76	32 32(77), 31(100), 29(43)	32(77), 31(100), 29(43) [A]	
12	102	44 44(86), 43(49), 42(13), 29(100)	44(100), 43(58), 42(15), 29(85) [A] 44(60), 43(35), 29(100) [B]	
13	146	56 56(54), 55(26), 41(100), 39(99)	56(52), 55(23), 41(100), 39(38) [A]	
14	148	54 54(84), 53(51), 39(100), 29(44)	54(100), 53(65), 39(31), 27(35) [A]	

(Table 3-3 continued)

15	173	46	46(100), 45(79), 44(26), 29(44)	46(62), 45(46), 44(18), 29(100) [A] 46(70), 45(50), 44(20), 29(100) [B]	
16	174	41	41(100), 40(13), 39(15), 38(16)	41(100), 40(54), 39(22), 38(12) [A]	S
17	189	56	56(89), 55(65), 29(35), 27(100), 26(53)	56(65), 55(42), 29(38), 28(54), 27(100), 26(62) [A] 56(60), 55(40), 29(40), 27(100), 26(65) [B]	S
18	197	68	68(89), 40(3), 39(100), 38(12), 37(7), 29(15)	68(73), 40(13), 39(100), 38(16), 29(16) [A] 68(80), 40(15), 39(100), 38(20), 37(10), 29(12) [B]	S
19	201	58	58(17), 43(100), 42(45), 27(48)	58(25), 43(100) [A] 58(20), 43(100), 42(10), 27(5) [B]	S
20	209	72	72(7), 43(100), 42(8), 29(21)	72(22), 43(100), 29(17) [A] 72(25), 57(20), 43(100), 27(20) [B]	S
21	212	53	53(100), 52(80), 51(35), 26(91)	53(100), 52(77), 51(35), 29(100) [A]	
22	237	58	58(19), 57(100), 44(28), 39(19), 27(27), 26(19)	58(23), 57(100), 39(23), 31(31), 29(37), 27(19) [A]	
23	241	66	66(100), 65(60), 40(42), 39(39)	66(100), 65(46), 40(38), 39(54) [A]	
24	242	60	60(11), 32(52), 31(100), 29(66)	60(7), 32(50), 31(100), 29(40) [A] 60(7), 42(10), 31(100), 29(60) [B]	S
25	249	60	60(86), 45(100), 43(93), 42(15)	60(85), 45(100), 43(100) [A] 60(65), 45(100), 43(95), 42(20), 29(5) [B]	
26	268	70	70(80), 69(9), 42(16), 41(100), 39(63), 29(13)	70(85), 69(8), 42(15), 41(100), 39(69), 29(15) [A]	
27	270	73	73(100), 45(31), 44(46)		
28	282	70	70(43), 55(100), 43(79), 27(41)	70(27), 55(86), 43(88), 28(62), 27(100) [A]	

(Table 3-3 continued)

29	290	86	86(15), 44(2), 43(100), 42(4)	86(12), 43(100) [A] 86(20), 70(5), 44(5), 43(100), 42(10) [B]	S
30	292	82	82(100), 81(59), 53(68), 39(44), 27(28)	82(100), 81(62), 53(77), 52(8), 39(55), 27(42) [A] 82(100), 81(55), 53(60), 39(40), 27(25) [B]	S
31	303	71	71(36), 44(58), 42(100), 41(51), 29(21)	71(73), 55(62), 44(92), 43(31), 27(100) [A]	
32	321	62	62(4), 43(12), 33(35), 31(100), 29(16)	62(4), 43(7), 33(38), 31(100), 29(14) [A]	S
33	322	70	70(100), 69(76), 41(82), 39(72), 29(18)	70(69), 69(38), 41(100), 39(73), 29(22) [A] 70(100), 69(45), 41(95), 37(90), 29(55) [B]	
34	327	74	74(11), 43(100), 42(3), 32(6), 31(40), 29(18)	74(18), 43(100), 31(23) [A] 74(20), 43(100), 42(10), 32(8), 31(20), 29(12) [B]	S
35	341	78	78(100), 52(17), 51(16), 50(13)	78(100), 52(19), 51(20), 50(16) [A]	S
36	373	100	100(13), 80(17), 57(35), 45(26), 43(100), 29(26)		
37	374	96	96(100), 95(70), 81(48), 53(53), 43(87)	96(85), 95(69), 81(37), 53(54), 43(100) [A] 96(100), 95(80), 81(40), 53(55), 43(45) [B]	S
38	400	84	84(100), 55(25), 54(77), 29(17), 27(24), 26(55)	84(50), 55(100), 54(23), 53(45), 27(62), 26(42) [A] 84(100), 55(25), 54(80), 29(20), 27(15) [B]	
39	403	73	73(12), 43(100)	73(31), 57(13), 43(100), 29(35) [A]	
40	412	102	102(8), 58(7), 43(100), 31(16), 29(12)	102(6), 58(4), 43(100), 29(5) [A] 102(20), 43(100), 42(7), 31(20), 29(10), 27(5) [B]	
41	423	92	92(63), 91(100)	92(73), 91(100), 65(14), 39(19) [A]	S

(Table 3-3 continued)

42	434	96	96(100), 95(91), 67(10), 39(68), 29(14)	96(100), 95(92), 67(4), 39(92), 38(31), 29(31) 96(100), 95(85), 67(10), 39(45), 29(15) [B]	[A]	S, C
43	435	82	82(14), 54(4), 53(4), 39(100), 27(5)	82(8), 81(23), 54(15), 53(54), 39(100), 27(46) 82(100), 54(25), 53(30), 39(40), 27(20) [B]	[A]	
44	452	98	98(100), 97(68), 81(57), 70(38), 69(44), 53(66)	98(100), 97(54), 81(69), 70(38), 69(35), 53(69) 42(77), 41(98), 39(100) [A] 98(100), 97(50), 81(50), 70(30), 69(30), 53(40) [B]		
45	460	98	98(80), 96(30), 84(16), 68(24), 55(100), 44(29), 43(23), 27(30)			
46	471	84	84(23), 72(17), 55(41), 43(100)			
47	471	110	110(14), 96(100), 81(41), 68(46), 55(33), 54(45), 43(27), 42(63), 39(25)			C
48	490	98	98(100), 70(13), 69(29), 55(53), 43(20), 42(34)	98(92), 70(15), 69(12), 55(100), 43(85), 27(38) 98(100), 70(15), 69(25), 55(55), 43(20), 42(35) [B]	[A] [B]	C
49	496	110	110(48), 95(100), 68(6), 67(6), 43(18), 39(45)	110(46), 95(100), 68(6), 67(6), 43(18), 39(45) 110(35), 95(100), 68(5), 67(5), 43(15), 39(20) [B]	[A] [B]	S
50	520	94	94(100), 66(23), 65(17), 39(39)	94(100), 66(23), 65(19), 40(8), 39(14) [A] 94(100), 66(25), 65(20), 63(10), 40(15), 39(25) [B]		S, C
51	522	110	110(100), 109(91), 81(5), 53(48)	110(100), 109(88), 81(15), 53(77), 43(19), 39(22) 110(100), 109(90), 81(15), 53(60), 43(20) [B]	[A] [B]	S, C
52	540	110	110(100), 69(19), 68(28), 54(23), 51(31), 42(43), 39(38)			

(Table 3-3 continued)

53	578	112	112(52), 77(68), 69(56), 55(14), 50(37), 41(53), 39(100)		
54	632	124	124(70), 84(50), 56(95), 44(100), 42(43)		
55	676	126	98(99), 96(82), 68(90), 53(91), 42(57), 39(100), 29(46)	98(52), 96(43), 68(61), 53(58), 42(43), 39(100), 29(75) [B]	C
56	758	122	122(33), 121(24), 96(85), 92(100), 77(61), 62(67), 47(63), 44(62)		C
57	774	113	113(46), 70(38), 42(100), 41(10), 39(10)	113(46), 70(37), 42(100), 41(42), 39(15) [A]	
58	840	126	126(51), 97(83), 69(59), 53(18), 41(100), 39(40)	126(69), 97(100), 69(31), 53(15), 41(69), 39(35) [A] 126(70), 97(100), 69(35), 53(15), 41(80), 39(40) [B]	C
59	845	144	144(3), 85(23), 70(31), 69(65), 57(41), 43(96), 41(100), 29(42)	85(35), 70(53), 69(55), 57(45), 43(100), 41(85), 29(50) [B]	
60	863	144	144(7), 98(16), 69(100), 57(46), 41(35), 31(22)	144(15), 98(20), 69(100), 57(40), 41(35), 31(35) [B]	C
61	901	125	125(36), 82(24), 56(23), 54(32), 42(14), 39(12), 32(100)		

a) n.d.; not determined.

b) A, Ref. 18; and B, Ref. 17.

c) molecular weight confirmed by CI-MS; S, retention time compared with an authentic sample.

示したように、生成物 18 のピークのスキヤニングナンバーが 197 であるのに対し、19 では 201 で、19 の方がわずかに遅く溶出することがわかる。また、このことを利用すると、RIC クロマトグラムで単一ピークに見える 18/19 の場合でも、各成分の質量スペクトルを表 3-3 に示したように分離することが可能である。また、表 3-2 に示したように、イオン面積強度比から、複合ピークの主成分を推定することが可能である。

### 3.3.2 セルロースの熱分解

セルロースの熱分解については、古くから、多くの研究が行われている [13,14]。

実験で検出されるセルロースの熱分解生成物の数が多いが、その種類や生成量はセルロース試料の種類、熱分解条件、分析方法により大きく変動し、一般に実験の再現性が低い傾向にある。Hardin、Hsieh[8]は、種々の手段を用いた過去の研究で報告されている揮発性熱分解生成物として 55 種を挙げている。

Sakuma ら [16] は、たばこの煙の分析との関連で、ろ紙セルロースの熱分解をキューリーポイントパイロライザー及びキャピラリーカラムを用いた Py-GC 及び Py-GC-MS により検討した。窒素雰囲気中 500℃ の熱分解では、炭化水素 4 種、フラン 12 種、アルデヒド及びケトン 26 種、ラクトン及びエステル 12 種、カルボン酸、フェノール及びアルコール 10 種、計 64 種の生成物を同定している。また、750℃ の熱分解では、このうちの 36 種が検出されず、その代わりに芳香族炭化水素など計 22 物質が新たに同定されている。この研究では、構造既知試料との比較により構造を確認したと述べられている。また、空気雰囲気中の熱分解を窒素雰囲気中の場合と比較している。

その後、Pouwels ら [17] は糖類の熱分解の研究の一環として、微結晶セルロースの窒素雰囲気中、510℃ の熱分解を同様の方法で検討している。この研究における Py-GC-MS では、EI 法で生成する主要イオンの精密質量測定を行い元素組成を決定している他、CI 法による測定から分子量を確認している。この研究では、熱分解生

成物として構造不明の 2 種を含め 96 種を見いだしており、このうち 25 種が従来の文献に報告されていない熱分解生成物である。構造決定した 94 種(一部、置換位置等が未確定)の内訳は、無機化合物 1 種、アルコール及びフェノール 5 種、アルデヒド及びケトン 34 種、酸及びメチルエステル 5 種、フラン及びその誘導体 31 種、ピラン誘導体 15 種、アンヒドロ糖 3 種である。Sakuma ら[16]と Pouwels ら[17]の結果を比較すると、32 種の分解生成物が両者に共通している。この他に、両者の提出した構造のなかには、構造の良く似ている組み合わせがいくつかあるが、Sakuma らの報告には MS のデータが記録されていないので、これ以上の比較検討はできない。

本研究では、図 3-1a 及び表 3-2 に示すように綿セルロースの熱分解による生成物として、構造未決定の 8 種を含め 46 種の熱分解生成物を見いだした。これらの熱分解生成物の MS フラグメンテーションは、表 3-3 に示すように文献値[17,18]とよく一致した。構造決定した 38 種の内訳は下記の通りである。すなわち、

無機化合物 (2 種) : 二酸化炭素(2), 水(5)

炭化水素 (7 種) : メタン(1), エチレン(3), エタン(4), プロピレン(9), 2-ブテン(13), 1,3-ブタジエン(14), ベンゼン(35)

アルコール及びフェノール (4 種) : メタノール(11),  
アリルアルコール(22), エチレングリコール(32),  
フェノール(50)

アルデヒド及びケトン (12 種) : ホルムアルデヒド(6),  
アセトアルデヒド(12), アクロレイン(17), アセトン(19),  
エチルメチルケトン(20), ヒドロキシアセトアルデヒド(24),  
2-メチルプロペナル(26), メチルビニルケトン(28), ジアセチル(29), 2-ブテナール(33), アセトール(34), 2,4-ペンタジエナール(43)

酸及びエステル (2 種) : ギ酸(15), ピルビン酸メチル(40)

フラン及びその誘導体 (11 種) : フラン(18), 2-メチルフラン(30),  
2,5-ジメチルフラン(37), (2H)-フラン-3-オン(38), 2-フルアルデヒド(42), 2-(ヒドロキシメチル)フラン(44), 2,3-ジヒドロ-5-

メチルフラン-2-オン(48), 2-アセチルフラン(49), 5-メチル-2-フルアルデヒド(51), 5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド(58), 5-ヒドロキシメチル-2-テトラヒドロフルアルデヒド-3-オン(59)

(内訳 フラン類 8 種、ジヒドロフラノン 2 種、テトラヒドロフラノン 1 種)

アンヒドロ糖 (1 種) : レボグルコセノン(55)

である。ただし、分類にあたっては、後の項目ほど優先して考慮する事とし、例えば 2-フルアルデヒドはアルデヒド及びケトンの項ではなく、フラン及びその誘導体として分類した。これらの内、Hardin, Hsieh[8]が紹介している揮発性熱分解生成物と一致するものは 26 種である。また、Sakuma らの報告[16]にあるのは 20 種、前述の Pouwels らの報告[17]にあるものは 25 種である(表 3-2 参照)。今回の結果を Pouwels らの報告と比較すると、彼らが報告していない低沸点の炭化水素等が検出されている一方、溶出時間の遅い微量の生成物はほとんど検出できていない。Hardin, Wang[9]は、本研究で用いたのと同じ Porapak Q の充填カラムを用いた Py-GC 及び Py-GC-MS により、綿セルロースの 800 °C の熱分解生成物を分析し、22 物質の構造を決定しているが、このうちの 14 種が今回の研究でも検出された。構造決定された生成物の数が彼らの報告よりも今回、大幅に増加した(22 に対して 38)理由のひとつは、Pouwels らの結果を参照して、MS のデータをより詳細に検討できたためである。しかし、当然ながら、キャピラリーカラムを用いた Pouwels らや Sakuma らの場合と比べると構造決定出来た生成物の数は少ない。分離が悪いので、他の生成物とピークが重なった微量の生成物の検出(例えば、後述のように酢酸)は、特徴のあるイオンが生成されない限り難しい。

本研究で見いだされた熱分解生成物の中で、上記の過去の文献[8,9,16,17]のいずれにも報告されていないものは、ブタジエン(14)及びエチレングリコール(32)のみである。ブタジエン(14)の生成については、中西ら[10]が報告している。エチレングリコール(32)については、既知試料と保持時間を比較して構造を確認した。

### 3.3.3 FYR 及び NMA をグラフト共重合したセルロースの揮発性熱分解生成物

FYR 処理、NMA 処理及び FYR と NMA をグラフト共重合処理したセルロースの代表的な Py-GC クロマトグラムをそれぞれ、図 3-1(b)~(d)に示した。また、Py-GC-MS における RIC クロマトグラムを各々図 3-2(b)~(d)に示した。表 3-2 に示す通り、FYR 処理により新たに生じた熱分解生成物は 3-ペンテン-1-イン(23)、酢酸(25)、構造不明の 47 及び 1,4:3,6-ジアンヒドロ- $\beta$ -D-グルコピラノース(60)の 4 種であり、これらはいずれも NMA との混合処理試料に認められるが、NMA 単独処理試料には酢酸以外は見いだされない。これらの内、酢酸と 1,4:3,6-ジアンヒドロ- $\beta$ -D-グルコピラノースは、セルロースの熱分解生成物としてしばしば報告されているものである。3-ペンテン-1-インは綿セルロースでは生成が認められなかったが、微結晶セルロースではその生成が認められた(第 4 章)。従って構造不明の 47 が FYR のマーカー生成物である。

NMA 単独処理セルロースに見いだされた熱分解生成物は、シアン化水素(8)、アセトニトリル(16)、アクリロニトリル(21)、酢酸(25)、アクリルアミド(31)、プロピオアミド(39) (39 は窒素含有量 1.0% 以上の試料のみ検出)、3-メチルスクシンイミド(57)及び構造不明の 61 である。酢酸は前述のようにセルロースの分解生成物としてしばしば観察されるものであるが、今回、未処理のセルロースでは大量に生成するヒドロキシアセトアルデヒド(24)のピークと重なったため、検出出来なかったものである。酢酸および構造不明の 61 を除いた 6 種の生成物はいずれも含窒素化合物である。これらのうちシアン化水素、アセトニトリル、アクリロニトリル及び構造不明の 61 は FYR との混合処理試料にも見いだされている。Garn, Denson[4]は、種々の含窒素防炎加工剤で処理したセルロースの熱分解生成物を分析し、多くの場合にアセトニトリル及び本研究で検出されていないアンモニア、プロピオニトリル及びトリメチルアミンが生成することを報告している。NMA 処理のマーカー生成物として可能性があるのは、アクリルアミド、プロピオアミド、3-メチルスクシンイミド及び構造不明の 61 である。

ひとつのピークに2種の生成物が重なった複合ピークの主生成物について、Py-GC-MSにおいてMC法を使って検討した。7種の複合ピークのうちの5種は、一方の成分がフラン化合物である。複合ピークとなる18/19(フラン/アセトン)において、未処理試料では、わずかにフランが多い程度であるが、処理試料、特にFYR単独あるいは混合処理した試料では、アセトンの生成量が減少することもあり、フランが圧倒的な主生成物になる。複合ピーク36/37(構造不明の36/2,5-ジメチルフラン)及び42/43(2-フルアルデヒド/2,4-ペンタジエナール)においては、いずれの試料でも、それぞれ、2,5-ジメチルフラン及び2-フルアルデヒドが主生成物である。また、複合ピーク50/51(フェノール/5-メチル-2-フルアルデヒド)の場合、未処理ではフェノールが主生成物であるが、処理試料ではいずれも5-メチル-2-フルアルデヒドが主生成物になる。処理試料のこれらの複合ピークでは、いずれもフラン化合物が主生成物である。これに対し、複合ピーク29/30(ジアセチル/2-メチルフラン)ではFYR単独及び混合処理試料の場合は2-メチルフランが主生成物であるが、NMA単独処理試料では、未処理試料と同様にジアセチルが主生成物である。また、フラン化合物の関与しない複合ピーク32/33(エチレングリコール/2-ブテナール)の場合も、FYR単独及び混合処理試料の場合は2-ブテナールが、NMA処理及び未処理試料の場合はエチレングリコールが主生成物となり、試料がリンを含むか否かで熱分解挙動が変わる。

### 3.3.4 セルロースの揮発性熱分解生成物の生成量に及ぼす処理の影響

#### (1) データの取扱法

未処理あるいは処理試料から生成する熱分解生成物のうち、本論文で検討するものを表3-4に示す。

得られたクロマトグラムの各ピーク面積は電圧×時間( $V \cdot \text{sec}$ )単位で求めた後、まず、試料重量当たりのピーク面積( $V \cdot \text{sec/g sample}$ :これを $y$ で示す)を求めた。FYR-2及び3、NMA-2及び3の4試料については3回、その他の試料については2回測定を行い、

その平均( $\langle y \rangle$ )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

Table 3-4 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

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( $V \cdot \text{sec/g cell}$ )の値(これを $\langle x \rangle$ 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と、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、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 FID 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てない。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で、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。

## (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る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。

総ピーク面積に関するデータを表 3-5 に示す。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 では明らかに更に減少し、未処理の場合の 48% しか生成しない。FYR 処理では少量のリンの導入(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。リンの含有量が 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。リンの効果に窒素の効果が加わって、このような結果になったといえよう。ただし、難燃効果で言われているリンと窒素との相乗効果がこの場合にも認められるかどうかまで議論できない。

Table 3-5 Total Peak Areas with Retention Time upto 40 min in Py-GC Chromatograms of Untreated and Graft-copolymerized Cotton Samples<sup>a)</sup>

Sample code	$\Sigma \langle x \rangle$	$\sigma$	$\sigma / \Sigma \langle x \rangle$ %	$\Sigma \langle x \rangle / \Sigma \langle x_u \rangle$ %	$\Sigma \langle y \rangle$
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

- <sup>a)</sup>  $\Sigma \langle x \rangle$ , 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.  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\Sigma \langle x \rangle$ .  
 $\sigma / \Sigma \langle x \rangle$ , Coefficient of variation.  
 $\Sigma \langle x \rangle / \Sigma \langle x_u \rangle$ , Average total peak areas of treated samples per weight of cellulose fraction of samples relative to that of untreated cotton cellulose.  
 $\Sigma \langle y \rangle$ , Average total areas (in V sec) per weight of samples in g.

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がわかる。図 3-3 に、試料のリンあるいは窒素含有量と総生成量との関係を示した。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。

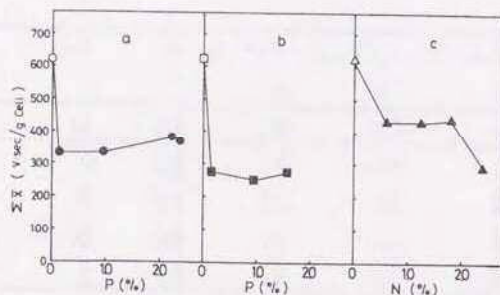


Fig. 3-3 Total peak areas in Py-GC chromatograms versus phosphorus or nitrogen contents of cotton samples graft-copolymerized with FYR (a), FYR and NMA (b), and NMA (c).

### (3) 主なセルロース熱分解生成物に及ぼす処理の影響

#### (3a)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、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、MC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い。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、3.3.4(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 3-6 に示した。

Table 3-6 Single-component Peaks or Combined Peaks in Which One Component is Dominant, in Py-GC Chromatograms of Untreated and Graft-copolymerized Cotton Samples <sup>a)</sup>

Code No.	Sample code	$\langle x \rangle$	$\sigma$	$\sigma / \langle x \rangle$	$\langle x \rangle / \langle x_u \rangle$	$\langle x \rangle / \sum \langle x \rangle$	$\langle y \rangle$
				%	%	%	
1	Untreated	13	2.6	20	100	2.1	13
	FYR-1	6	0.9	14	48	1.9	6
	FYR-2	8	0.9	11	60	2.4	8
	FYR-3	10	0.9	10	74	2.6	9
	FYR-4	8	1.6	19	61	2.2	7
	NMA-1	13	1.4	10	101	3.1	13
	NMA-2	13	1.2	10	95	2.9	12
	NMA-3	13	0.7	5	97	2.9	11
	NMA-4	12	1.9	16	88	4.0	10
	F/N-1	10	1.7	17	74	3.6	8
	F/N-2	9	0.2	2	64	3.4	7
	F/N-3	8	0.8	10	58	2.8	7
3	Untreated	19	5.3	28	100	3.0	19
	FYR-1	10	0.8	8	53	3.0	10
	FYR-2	13	1.6	12	70	4.0	12
	FYR-3	17	1.6	9	90	4.4	15
	FYR-4	14	3.2	23	74	3.8	12
	NMA-1	19	1.8	10	99	4.3	18
	NMA-2	16	1.8	11	84	3.6	14
	NMA-3	15	1.1	7	80	3.4	13
	NMA-4	12	1.8	15	64	4.0	10
	F/N-1	10	2.3	22	54	3.7	9
	F/N-2	10	0.1	1	52	3.9	8
	F/N-3	12	0.9	8	62	4.2	10
4	Untreated	3	0.8	33	100	0.4	3
	FYR-1	1	0.1	4	56	0.4	1
	FYR-2	2	0.2	10	74	0.6	2
	FYR-3	3	0.3	9	105	0.7	2
	FYR-4	2	0.3	15	87	0.6	2
	NMA-1	3	0.3	12	108	0.6	3
	NMA-2	3	0.4	12	136	0.8	3
	NMA-3	4	0.2	4	156	0.9	3
	NMA-4	4	0.5	13	162	1.4	3
	F/N-1	3	0.6	21	113	1.1	2
	F/N-2	3	0.2	8	97	1.0	2
	F/N-3	2	0.3	16	81	0.7	2

(Table 3-6 continued)

9	Untreated	12	3.7	31	100	1.9	12
	FYR-1	8	0.8	9	70	2.5	7
	FYR-2	11	1.6	15	91	3.3	10
	FYR-3	12	1.4	11	106	3.3	11
	FYR-4	9	2.0	22	78	1.4	8
	NMA-1	12	1.5	13	100	2.7	11
	NMA-2	11	0.9	8	94	2.6	10
	NMA-3	11	0.8	8	92	2.4	9
	NMA-4	9	1.7	18	79	3.1	8
	F/N-1	9	1.9	21	76	3.3	8
	F/N-2	8	0.6	7	72	3.4	7
	F/N-3	9	0.1	2	75	3.2	8
10/11	Untreated	6	1.3	23	100	0.9	6
	FYR-1	4	0.2	5	77	1.3	4
	FYR-2	11	1.8	17	188	3.2	10
	FYR-3	21	1.3	6	380	5.6	19
	FYR-4	15	1.9	12	274	4.2	14
	NMA-1	5	0.4	7	95	1.2	5
	NMA-2	4	0.8	17	80	1.0	4
	NMA-3	5	0.3	6	80	1.0	4
	NMA-4	4	0.2	5	68	1.3	3
	F/N-1	6	0.9	15	106	2.2	5
	F/N-2	8	0.4	5	137	3.1	7
	F/N-3	13	3.3	27	222	4.5	11
12	Untreated	26	4.8	18	100	4.2	26
	FYR-1	15	0.8	5	56	4.5	15
	FYR-2	23	3.3	14	89	7.1	22
	FYR-3	40	4.3	11	151	10.4	35
	FYR-4	34	5.7	17	129	9.2	30
	NMA-1	25	1.5	6	95	5.7	24
	NMA-2	20	2.4	12	76	4.6	18
	NMA-3	18	1.5	8	70	4.1	15
	NMA-4	15	2.0	13	58	5.1	13
	F/N-1	11	2.4	22	41	3.9	9
	F/N-2	12	0.1	1	45	4.7	10
	F/N-3	20	4.2	21	76	7.1	17
13/14	Untreated	7	1.5	22	100	1.1	7
	FYR-1	5	0.2	3	80	1.6	5
	FYR-2	7	1.1	15	108	2.2	7
	FYR-3	9	1.2	14	128	2.3	8
	FYR-4	7	1.6	23	104	1.9	6

(Table 3-6 continued)

	NMA-1	6	0.6	11	87	1.4	5
	NMA-2	5	0.5	9	81	1.3	5
	NMA-3	5	0.4	7	78	1.2	4
	NMA-4	5	0.6	12	69	1.6	4
	F/N-1	5	1.1	21	77	1.9	4
	F/N-2	5	0.0	0	77	2.1	4
	F/N-3	6	1.4	26	81	2.0	5
17	Untreated	26	5.6	22	100	4.1	26
	FYR-1	11	0.8	7	44	3.4	11
	FYR-2	12	2.1	18	45	3.5	11
	FYR-3	10	1.1	10	41	2.7	9
	FYR-4	8	2.3	29	31	2.2	7
	NMA-1	24	0.8	3	93	5.4	23
	NMA-2	21	2.8	13	83	4.9	19
	NMA-3	20	2.5	13	77	4.5	17
	NMA-4	17	1.6	10	66	5.6	14
	F/N-1	11	1.7	15	43	4.0	9
	F/N-2	9	0.3	4	34	3.4	7
	F/N-3	9	0.1	1	34	3.1	8
20	Untreated	28	5.2	19	100	4.5	28
	FYR-1	6	1.6	25	23	1.9	6
	FYR-2	5	0.8	18	17	1.4	4
	FYR-3	5	0.2	5	16	1.2	4
	FYR-4	4	0.0	1	14	1.0	3
	NMA-1	22	0.1	0	80	5.1	22
	NMA-2	27	3.4	12	99	6.3	25
	NMA-3	22	4.2	19	79	5.0	19
	NMA-4	21	2.0	10	74	6.9	17
	F/N-1	6	0.3	5	20	2.0	5
	F/N-2	4	0.0	0	14	1.6	3
	F/N-3	3	0.5	15	12	1.2	3
22	Untreated	9	6.0	64	100	1.5	9
	NMA-1	13	1.6	13	135	2.9	12
	NMA-2	11	3.0	29	114	2.4	10
	NMA-3	10	1.4	14	104	2.2	8
	NMA-4	7	0.5	7	80	2.5	6
23/24	Untreated	166	30.3	18	100	26.6	166
	FYR-1	4	0.2	6	2	1.1	3
	FYR-2	5	1.0	20	3	1.6	5
	FYR-3	6	0.8	13	3	1.5	5
	FYR-4	5	1.7	36	3	1.3	4

(Table 3-6 continued)

	NMA-1	102	2.3	2	62	23.4	99
	NMA-2	96	13.6	14	58	21.9	87
	NMA-3	73	11.3	15	44	16.5	62
	NMA-4	39	7.2	18	23	13.1	32
	F/N-1	5	1.0	20	3	1.9	4
	F/N-2	4	0.0	1	3	1.7	4
	F/N-3	4	0.6	15	2	1.4	3
28	Untreated	5	1.2	27	100	0.7	5
	FYR-1	9	0.2	2	191	2.6	9
	FYR-2	11	1.9	17	241	3.3	10
	FYR-3	12	1.4	12	261	3.1	11
	FYR-4	12	2.2	18	258	3.2	10
	NMA-1	5	0.6	12	111	1.2	5
	NMA-2	5	1.4	26	117	1.2	5
	NMA-3	6	1.0	17	124	1.3	5
	NMA-4	5	0.6	13	101	1.5	4
	F/N-1	7	0.1	2	145	2.4	6
	F/N-2	8	0.6	8	169	3.1	7
	F/N-3	9	0.3	3	201	3.3	8
34	Untreated	55	15.6	28	100	8.8	55
	FYR-1	5	0.7	15	9	1.5	5
	FYR-2	5	1.1	21	10	1.6	5
	FYR-3	5	0.4	8	9	1.3	4
	FYR-4	6	0.6	11	10	1.5	5
	NMA-1	30	8.1	27	55	6.9	29
	NMA-2	31	6.8	22	57	7.1	28
	NMA-3	31	5.8	19	57	7.0	26
	NMA-4	20	0.8	4	36	6.6	16
	F/N-1	7	0.8	12	13	2.5	6
	F/N-2	6	0.2	3	11	2.4	5
	F/N-3	5	0.5	11	9	1.7	4
40	Untreated	32	2.3	7	100	5.1	32
	FYR-1	0	0.0	0	0	0.0	0
	FYR-2	0	0.0	0	0	0.0	0
	FYR-3	0	0.0	0	0	0.0	0
	FYR-4	0	0.0	0	0	0.0	0
	NMA-1	15	1.2	8	46	3.3	14
	NMA-2	18	4.1	23	57	4.2	17
	NMA-3	20	2.5	13	62	4.5	17
	NMA-4	6	2.7	45	18	2.0	5
	F/N-1	0	0.0	0	0	0.0	0
	F/N-2	0	0.0	0	0	0.0	0
	F/N-3	0	0.0	0	0	0.0	0

- a)  $\langle x \rangle$ , Average peak areas (in V sec) per weight of cellulose fractions of samples in g  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\langle x \rangle$ .  
 $\sigma/\langle x \rangle$ , Coefficient of variation.  
 $\langle x \rangle/\langle x_0 \rangle$ , Average peak areas per weight of cellulose fraction of samples relative to that of untreated cotton cellulose.

### (3b) 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)、及び 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リンあるいは窒素含有量との関係を図 3-4 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。

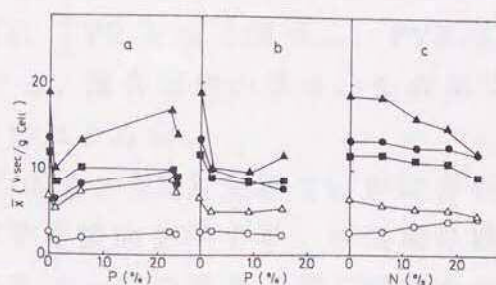


Fig. 3-4 Peak areas of aliphatic hydrocarbons in Py-GC chromatograms versus phosphorus nitrogen contents of cotton samples graft-copolymerized with FYR (a), FYR and NMA (b), and NMA (c): (●), methane; (▲), ethylene; (○), ethane; (■), propylene; and (△), 2-butene/1,3-butadiene.

メタン(1)の場合、NMA 処理では生成量がほとんど変化しないが、FYR 処理では少量のリン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、リン含有量を更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、リン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(4)の場合、NMA 処理では窒素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、少量のリン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、リン含有量の増加(窒素含有量の減少)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(3)の場合、NMA 処理では窒素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 処理では少量のリン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(9)の場合、NMA 処理では窒素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(13/14)の場合、NMA 処理では窒素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% に低下するが、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で差は少なく、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。

### (3c) アルコール

未処理セルロースの場合、ここでとりあげる構造不明の 10/メタノール(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。

構造不明の 10/メタノール(10/11)の主成分はメタノール(11)である。NMA 処理により構造不明の 10/メタノール(10/11)のピーク面積は漸減する。これに対して、FYR 処理及び FYR/NMA 混合処理ではリン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(22)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。含リン試料(すなわち FYR 処理及び混合処理計 7 試料)では全く検出されない。

### (3d) 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)及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リンあるいは窒素含有量との関係を図 3-5 に示す。

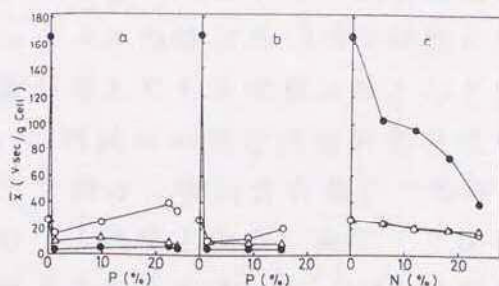


Fig. 3-5 Peak areas of aldehydes in Py-GC chromatograms versus phosphorus or nitrogen contents of cotton samples graft-copolymerized with FYR (a), FYR and NMA (b) and NMA (c): (○), acetaldehyde; (△), acrolein; and (●), hydroxyacetaldehyde/3-pentene-1-yne.

未処理試料ではアセトアルデヒド(12)とアクロレイン(17)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(12)及びアクロレイン(17)の生成量は窒素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、リンを含む試料では両者の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リン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、リン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、リン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 処理及び混合処理の場合、リン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。リンの効果に窒素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(24)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[8]及び Hardin, Wang[9]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 処理及び混合処理した試料ではこのヒドロキシアセトアルデヒドのピークは 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、少量のリンの導入によりこの生成量はきわめて顕著に減少し、未処理セルロースの場合の 2-3% 程度となる。ただし、それ以上リン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 処理試料の場合は窒素含有量の増加と共に生成量は緩やかに減少を続け、窒素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リンを含む試料では 2% 以下である。NMA 処理試料では窒素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。

### (3e) 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)及びアセトール(34)のピーク面積と試料のリンあるいは窒素含有量との関係を図 3-6 に示す。

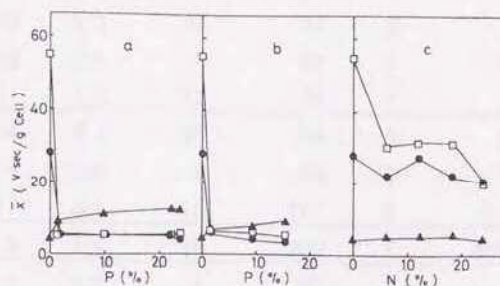


Fig. 3-6 Peak areas of ketones in Py-GC chromatograms versus phosphorus or nitrogen contents of cotton samples graft-copolymerized with FYR (a), FYR and NMA (b), and NMA (c): (●), ethyl methyl ketone; (▲), methyl vinyl ketone; and (□), acetone

未処理試料のエチルメチルケトン(20)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、窒素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 処理による少量のリンの導入によりその生成量は急激に大きく減少し、リン含有量の増加と共に緩やかに更に減少し、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、リンの効果に窒素の効果が付加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(28)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。混合処理の場合もリンの含有量の増加と共に生成量は増加するが、

Table 3-7 Two-component Peaks in Py-GC Chromatograms of Untreated and Graft-copolymerized Cotton Samples <sup>a)</sup>

Code No.	Sample	$\langle x \rangle$	$\sigma$	$\sigma / \langle x \rangle$	$\langle x \rangle / \langle x_0 \rangle$	$\langle x \rangle / \Sigma \langle x \rangle$	$I_F / I$	$\langle y \rangle$
				%	%	%		
18/19	Untreated	15	1.9	13	100	2	1.4	15
	FYR-1	18	0.4	2	122	5		16
	FYR-2	23	3.7	17	154	7		21
	FYR-3	21	2.4	11	147	6		19
	FYR-4	20	4.6	23	139	6	2.9	18
	NMA-1	15	2.1	14	104	3		15
	NMA-2	12	2.0	17	84	3		11
	NMA-3	13	0.8	6	91	3	1.0	11
	NMA-4	11	1.3	12	74	4		9
	F/N-1	14	2.7	20	94	5		12
	F/N-2	14	0.8	6	93	5	2.2	12
	F/N-3	17	3.1	18	117	6	2.1	15
29/30	Untreated	8	1.4	18	100	1	0.4	8
	FYR-1	7	0.3	4	96	2		7
	FYR-2	13	3.3	25	167	4		12
	FYR-3	20	2.8	14	258	5		18
	FYR-4	20	3.4	17	257	5	8.3	17
	NMA-1	13	2.7	22	163	3		12
	NMA-2	13	4.6	36	169	3		12
	NMA-3	13	1.8	14	165	3	0.5	11
	NMA-4	12	0.5	4	153	4		10
	F/N-1	11	0.7	6	148	4		10
	F/N-2	12	0.2	2	155	5	4.9	10
	F/N-3	13	0.0	0	168	5	6.1	11
42/43	Untreated	29	0.5	2	100	5	4.9	29
	FYR-1	34	6.5	19	117	10		34
	FYR-2	35	7.7	22	120	11		33
	FYR-3	38	9.3	25	128	10		34
	FYR-4	43	0.9	2	145	12	9.5	37
	NMA-1	11	1.9	17	37	3	5.5	11
	NMA-2	13	2.1	15	46	3		12
	NMA-3	19	2.0	10	66	4	4.8	16
	NMA-4	13	2.8	21	46	5		11
	F/N-1	23	1.7	8	77	8		19
	F/N-2	22	1.0	5	74	9	8.4	18
	F/N-3	31	4.7	15	105	11	11.0	27

- <sup>a)</sup>  $\langle x \rangle$ , Average peak areas (in V sec) per weight of cellulose fractions of samples in g.  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\langle x \rangle$ .  
 $\sigma / \langle x \rangle$ , Coefficient of variation.  
 $\langle x \rangle / \langle x_0 \rangle$ , Average peak areas per weight of cellulose fraction of samples relative to that of untreated cotton cellulose.  
 $I_F / I$ , Relative peak areas of molecular ion of furan component to those of non-furan component in Py-GC-MS ion chromatograms.  
 $\langle y \rangle$ , Average peak areas (in V sec) per weight of samples in g.

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(34)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 では更に減少し、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、リン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、窒素の効果の加算は認められない。

#### (3j) エステル

未処理試料のピルビン酸メチル(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 では更に顕著に減少し未処理の場合の 18% になる。含リン処理試料では全く検出されない。

### (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

#### (4a) 複合ピークの取扱法

複合ピークの中で 3.3.4(3)に述べた条件に合うピークの数 は 3 であり、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、MC 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 3-7 に示す。

#### (4b) 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(18)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、リンの導入により未処理の場合よりも GC 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 及び 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、窒素よりもリンの影響を受けて、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。  
(4c) ジアセチル/2-メチルフラン(29/30)

NMA 処理の場合、窒素含有量に関係なく、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(30)の分子イオン生成比は 0.5 で未処理の場合(0.4)とあまり変わらない。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、リン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 処理によるリン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、リン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。

(4d) 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、少量の窒素の導入により GC ピーク面積は未処理の場合の 1/3 程度に減少するが、その後の窒素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(42)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、リン含有量の増加と共に GC 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(42)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 及び 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、リンの導入による 2-フルアルデヒドの生成量が増加する一方、窒素の導入により 2,4-ペンタジェナールの生成量が減少しているものと推定される。

#### (5) NMA 処理により生成する熱分解生成物

NMA 単独及び混合処理試料の熱分解で生成する含窒素生成物のうち、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)及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ので、ここでは試料重量当りの GC ピーク面積  $\langle y \rangle$  で考察することにする(表 3-8)。図 3-7 にこれらの含窒素生成物の GC ピーク面積と試料の窒素含有量との関係を示した。シアン化水素の場合、NMA 単独及び混合処理試料のいずれも、窒素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)。この曲線の傾斜は窒素含有量の増加と共に漸減する。アセトニトリル(16)の場合、NMA 単独及び混合処理試料のいずれも窒素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、生成量は窒素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

Table 3-8 Nitrogenous Peaks in Py-GC Chromatograms of Cotton Samples Graft-copolymerized with NMA or FYR and NMA <sup>a)</sup>

Code No.	Sample	$\langle y \rangle$	$\sigma$	$\sigma / \langle y \rangle$	$\langle y \rangle / \Sigma \langle y \rangle$	$\langle x \rangle$
				(%)	(%)	
8	NMA-1	1.4	0.1	4.7	0.3	1.4
	NMA-2	2.2	0.2	9.6	0.5	2.4
	NMA-3	2.6	0.2	8.2	0.7	3.0
	NMA-4	2.9	0.3	7.7	1.2	3.5
	F/N-1	2.4	0.2	7.0	1.0	2.8
	F/N-2	1.6	0.6	31.8	0.8	1.9
	F/N-3	0.7	0.1	16.2	0.3	0.8
16	NMA-1	1.0	0.1	8.4	0.2	1.1
	NMA-2	1.6	0.1	4.6	0.4	1.8
	NMA-3	2.2	0.2	7.6	0.6	2.6
	NMA-4	2.7	0.0	0.6	1.1	3.3
	F/N-1	3.2	0.3	7.6	1.4	3.8
	F/N-2	2.3	0.3	11.1	1.1	2.7
	F/N-3	1.3	0.1	3.8	0.5	1.5
21	NMA-1	1.8	0.2	8.4	0.4	1.9
	NMA-2	2.2	0.7	30.3	0.6	2.4
	NMA-3	3.2	0.6	16.7	0.8	3.7
	NMA-4	5.3	1.5	22.7	2.1	6.4
	F/N-1	5.9	0.1	1.6	2.5	7.0
	F/N-2	2.8	0.6	19.3	1.3	3.3
	F/N-3	1.3	0.2	15.2	0.5	1.5

<sup>a)</sup>  $\langle y \rangle$ , Average peak areas (in V sec) per weight of samples in  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\langle y \rangle$ .  
 $\sigma / \langle y \rangle$ , Coefficient of variation.  
 $\langle x \rangle$ , Average peak areas (in V sec) per weight of cellulose fractions of samples in g.

原点をはずれている。Garn, Denson[4]は、アセトニトリルはラジカルスキベンジャー(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(21)の場合、NMA単独及び混合処理試料のいずれも窒素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 及び F/N-3 については窒素含有量に比例して生成量が増加するが、窒素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窒素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。

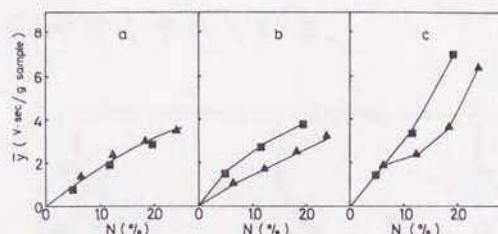


Fig. 3-7 Peak areas of nitrogenous decomposition products in Py-GC chromatograms versus nitrogen contents of cotton samples graft-copolymerized with NMA (▲) or combined with FYR and NMA (■): (a), hydrogen cyanide; (b), acetonitrile; and (c), acrylonitrile.

### 3.3.5 熱分解挙動と燃焼性

第2章で述べたように、FYR 処理によりリンを導入すると、リン含有量に応じてセルロースの LOI 値が増加する。NMA 処理によっても窒素含有量に応じて LOI 値が増加するが、その程度は低く、窒素含有量の最も高い NMA-4 の LOI 値が、リン含有量の最も低い 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リン含有量の 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、いわゆるリンと窒素との相乗効果を示す。

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 [10,19]。

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 3-8a 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、リン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。

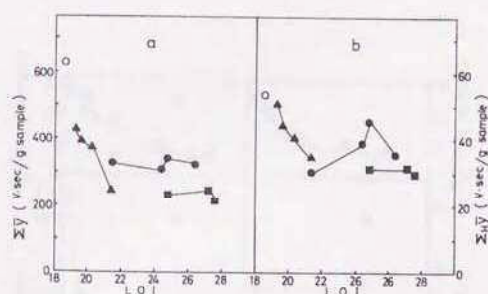


Fig. 3-8 Total peak areas of peaks with retention times upto 40min (a) and total areas of aliphatic hydrocarbon peaks (b) versus LOI values of untreated (○) and cotton samples grafted-copolymerized with FYR (●), FYR and NMA (▲).

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 3-8b 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 3-8a 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。

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(17)、アリルアルコール(22)、エチルメチルケトン(20)、ヒドロキシアセトアルデヒド(24)、アセトール(34)及びピルビン酸メチル(40)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及びアセトールは  $\alpha$ -

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。

アリルアルコール及びピルビン酸メチルは、リン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 3-9a 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 単独処理及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。

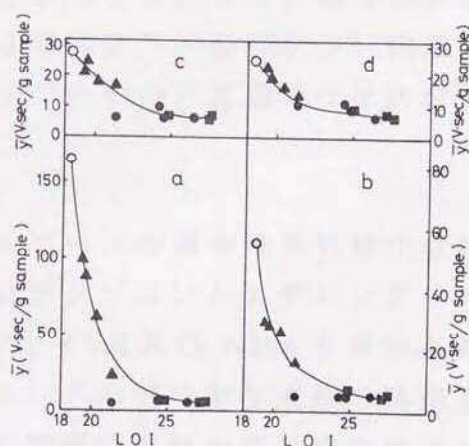


Fig. 3-9 Peak areas of hydroxyacetaldehyde/3-pentene-1-yne (a), acetol (b), ethyl methyl ketone (c), and acrolein (d) versus LOI values of untreated (○), and cotton sample graft-copolymerized with FYR (●), FYR and NMA (■), and NMA (▲).

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 3-9b)。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 3-9c)。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[5]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 3-9d 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。

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(11)、フラン(18)、メチルビニルメトン(28)、2-メチルフラン(30)及び 2-フルアルデヒド(42)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窒素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 種はフラン及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。

### 3.4 まとめ

本章では、セルロースの揮発性熱分解生成物として、これまで報告されていないブタジエンとエチレングリコールを含む 38 種を同定し、さらに、FYR 及び NMA を単独あるいは混合グラフト処理した綿セルロースの熱分解生成物の構造を決定した。リン含有処理試料からの特徴的な熱分解生成物は 3-ペンテン-1-イン、窒素含有処理試料からの特徴的な熱分解生成物は、シアン化水素、アセトニトリル、アクリロニトリルであった。NMA 単独処理試料から生成する他の熱分解生成物には、アクリルアミド、プロピオンアミド、3-メチルスクシンイミドがあげられる。このうちプロピオンアミドは窒素含有率が 1 wt/wt %以上の試料からのみ生成した。

表 3-5 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是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 3-6 に示し

た複合ピーク、表 3-7 の含窒素ピークを含め、比較的ばらつきの少ない 20 ピークを検討対象とした。

FYR 単独及び混合処理の場合に共通して、リン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及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。この他、複合ピークのため定性的検討に留まるが、FYR 単独及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-メチルフラン及び 2-フルアルデヒドである。

NMA 処理の場合、エタンの生成量は窒素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が加わるが、F/N-3 から F/N-1 まで窒素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 単独及び混合処理試料の場合、含窒素熱分解生成物 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窒素含有率によって決まることがわかった。これに対しアセトニトリル及びアクリロニトリルの場合は、同じ窒素含有量で比較すると混合処理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、アクロレイン及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-メチルフラン及び 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、LOI 値が高い試料ほど FYR 処理、NMA 処理、FYR/NMA 処理試料の区別なくその生成量が低くなるという結果を得た。

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[6]は、水酸化テトラキスヒドロキシエチルホスホニウム(THPOH)-NH<sub>3</sub>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H<sub>2</sub>Oの生成量が処理剤の付加量の増加、従って、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[7]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H<sub>2</sub>O及びCO<sub>2</sub>の生成量が広い範囲で付加量の増加と共に増加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FIDを用いているので不燃性生成物の分析はできないので、ここでは比較できない。

Garn, Denson[5]は種々の有機及び無機の難燃剤(約70種)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)リン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及び(3)窒素の付与によりアンモニアが生成し、その生成が含窒素試料の難燃性に寄与していると報告している。しかし、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。本研究で使用した難燃剤の違いによることも考えられる。

Hardin, Hsieh[8]は5種の無機塩(塩化物及び炭酸塩)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 [10] はリンあるいはリンと窒素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、及び、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、アセトアルデヒド及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 [12]。Nakanishi ら [10] の結果と比べると、本研究では、より多くの熱分解生成物を同定し、また、アクロレインなどの生成量が試料の LOI 値と相関していることを明確に示すことができた。

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、熱分解に及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 値といくつかの熱分解生成物（特にアクロレイン）の生成量の間に相関関係があることを示した。すなわち、LOI 値が高い、つまり、難燃性が高い試料ほど、アクロレインなどのアルデヒドの生成量が減少する傾向があることが明らかとなった。

引用文献

1. 土橋均, 「熱分解ガスクロマトグラフィー入門」(寒川喜三郎, 大栗直毅編), 技報堂出版, p.69(1994)
2. J.F.Cope, *Anal.Chem.*, **45**, 562(1973)
3. P.D.Garn, C.L.Denson, *Text.Res.J.*, **47**, 485(1977)
4. P.D.Garn, C.L.Denson, *Text.Res.J.*, **47**, 535(1977)
5. P.D.Garn, C.L.Denson, *Text.Res.J.*, **47**, 591(1977)
6. W.E.Franklin, S.P.Rowland, *Text.Res.J.*, **49**, 170(1979)
7. W.E.Franklin, *J.Macromol.Sci.-Chem.*, **A21**, 377(1984)
8. I.R.Hardin, Y.-L.Hsieh, *Text.Chem.Color.*, **17**, 41(1985)
9. I.R.Hardin, X.Q.Wang, *Text.Chem.Color.*, **21**, 29(1989)
10. S.Nakanishi, F.ohkouchi, F.Masuko, I.Nishimoto, *Sen'i Gakkaishi*, **47**, 492(1991)
11. F.Shafizadeh, Y.Z.Lai, C.R.McIntyre, *J.Appl.Polym.Sci.*, **22**, 1183 (1978)
12. S.Nakanishi, M.Fukui, F.Masuko, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 473(1992)
13. F.J.kilzer, "Cellulose and Cellulose Derivatives", Part V (N.M.Brikales, C.S.Segal ed.), Wiley-Interscience, New York, p.1015(1970)
14. T.Elder, "Wood and Cellulosic Chemistry", (D.N.-S.Hon, N.Shairaishi ed.), Marcel Dekker, New York and Basel, p.665 (1991)
15. D.St.A.G.Radlein, A.Grinsphum, J.Pikorz, S.Scott, *J.Anal.Appl. Pyrolysis*, **12**, 39(1987)
16. H.Sakuma, S.Munakata, S.Sugawara, *Agric.Biol.Chem.*, **45**, 443 (1981)
17. A.D.Pouwels, G.B.Eijkel, J.J.Boon, *J.Anal.Appl.pyrolysis*, **14**, 237 (1989)
18. F.W.McLafferty, D.B.Stauffer, "The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data", Vol.1, John Wiley & Sons, New York, p.1(1989)
19. Unpublished data

## 第4章セルロースの熱分解に及ぼすハロゲン化の影響

### 4.1 緒言

セルロースの水酸基の一部をハロゲンで置換すると、セルロースが難燃性になることは広く知られている[1]が、ハロデオキシセルロースの熱分解についての研究は少ない。セルロースを塩素で置換したクロデオキシセルロース(以下、Cell-Clと略記)の熱分解については、Shafizadehら[2]及びIshiiら[3]が報告しているだけである。Shafizadehらはジメチルホルムアミド(DMF)中、不均一系でメタンスルホンクロリドとの反応で得られた置換度(DS)の低い Cell-Cl (DS, 0.02-0.27) について、また、Ishiiらは同じ試薬を用い、DMF/クロラール中、均一系の反応で得られた高置換度の Cell-Cl (DS, 0.47-1.30) について、それぞれ、種々の方法、条件で熱分解を検討し、熱分解の初期に塩化水素が脱離すること、塩化水素はセルロース及びその熱分解生成物の脱水反応などの触媒として働くことなどの知見を得ているが、塩化水素以外の塩素を含む熱分解生成物は検出していない。

一方、セルロースを臭素で置換したブロデオキシセルロース(以下、Cell-Brと略記)の熱分解に関する研究はこれまで報告されていない。

ハロゲンを何らかの形でセルロースに含ませることによってセルロースは難燃性となる。塩素や臭素を含む種々の難燃加工剤が開発されており、これらとの処理で塩素や臭素を導入することにより難燃性が得られる。無機塩化物あるいは無機臭化物を含ませたセルロースの熱分解については、Hardin、Hsieh[4]及びNakanishiら[5]の研究があり、セルロース由来の熱分解生成物の生成量について検討されているが、塩素あるいは臭素を含む熱分解生成物は検出されていない。また、有機含ハロゲン難燃加工剤で処理した綿セルロースの熱分解についてはGarn、Denson[6]の研究があり、ここでは加工剤に応じ、種々の低分子量のハロゲン化合物が生成することが報告されている。有機含塩素難燃加工剤で処理した綿セルロースの熱分解については、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェートで処理し

た綿布の熱分解で難燃加工剤由来のクロロメタンを含む種々の低分子量塩素化合物が、同様に、トリス(2-クロロエチル)ホスフェートで処理した場合では塩化ビニルを含む種々の塩素化合物が生成することが報告されている[6]。有機含臭素難燃加工剤で処理した綿セルロースの熱分解については、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェートという難燃剤で処理した綿布の熱分解で、難燃加工剤由来のプロモメタンとブロモプロペンが生成すること、また、他の難燃剤との併用処理したときに炭素数3以下の種々の臭化物が生成することが報告されている[6]。

本章では、LiCl/ジメチルアセトアミド(DMA)系中で微結晶セルロースをトリフェニルホスフィン(TPP)/*N*-クロロスクシンイミド(NCS)により均一系で塩素化することにより得た Cell-Cl(DS, 0.33-1.59)[7,8]の熱分解について、キューリーポイントパイロライザーを用いた Py-GC 及び Py-GC-MS により検討した。同様に、LiBr/ジメチルアセトアミド(DMA)系で微結晶セルロースをトリフェニルホスフィン(TPP)/*N*-ブロモスクシンイミド(NBS)[9]あるいはトリブロモイミダゾール(Br<sub>3</sub>Im)/TPP(場合によってはイミダゾール(Im)の共存下)[10]により均一系で臭素化することにより得た DS 0.29-1.57 の Cell-Br の熱分解について、Py-GC 及び Py-GC-MS により検討した。Cell-Cl の熱分解によりクロロアセトアルデヒドなど5種の有機塩素化合物の生成を、Cell-Br の熱分解によりブロモアセトアルデヒドなど6種の有機臭素化合物の生成を確認するなどの新たな知見を得た。また、置換度と熱分解生成物の生成量との関係を明らかにした。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試料

過去の研究[7-10]で微結晶セルロース(メルク社 Art.2331 Cellulose mikrokristallin)を LiCl/DMA 系に溶解し、TPP/NCS と反応させて得られた Cell-Cl(表 4-1)及び、微結晶セルロースを LiBr/DMA 系に溶解し、TPP/NBS あるいは Br<sub>3</sub>Im/TPP または Br<sub>3</sub>Im/TPP/Im と反応させて得られた Cell-Br(表 4-2)を試料として

Table 4-1 Chlorinated Microcrystalline Cellulose Samples[7,8]

Sample code	DS <sup>a)</sup>	Treating conditions				Cl (%)
		Reagent ratio		Temp. (°C)	Time (min.)	
		NCS	TPP			
A	0.33	1	1	30	6	7.02
B	0.52	2	2	50	2	10.70
C	0.81	2	2	50	6	16.18
D	1.01	5	5	70	6	19.76
E	1.24	5	5	120	6	23.81
F	1.59	10	15	50	6	29.42

<sup>a)</sup> Degree of substitution.

Table 4-2 Brominated Microcrystalline Cellulose Samples[9,10]

Sample code	DS <sup>a)</sup>	Treating conditions					Br (%)
		Reagent ratio			Temp. (°C)	Time (min.)	
		NBS or Br <sub>3</sub> Im <sup>b)</sup>	TPP	Im			
A	0.29	5	5	—	50	5	12.9
B	0.47	5	5	—	50	10	20.0
C	0.83	5	5	—	70	240	27.3
D	1.13	5	5	—	70	480	38.0
E	1.30	20	40	20	70	360	42.7
F	1.57	5	5	5	70	360	48.1

<sup>a)</sup> Degree of substitution

<sup>b)</sup> Sample A,B,and C treated with NBS and Sample D,E,and F treated with Br<sub>3</sub>Im

用いた。DS は各々塩素含有量及び臭素含有量から計算で求めた。Cell-C1 試料に残存する DMA についての補正は行っていない。

#### 4.2.2 熱分解及び分析条件

一部の試料に対し、温度を 590℃ の他、235、385、445 及び 764℃ で熱分解させた他は、熱分解条件は、すべて第 3 章の条件と同じである。Py-GC 及び Py-GC-MS で用いるカラムには Porapak Q を用いた。GC 検出器には FID 検出器を用い、80℃ から 240℃ まで昇温分析を行った。MS については EI 法その他、必要に応じてイソブタンによる CI 法で測定した。

#### 4.2.3 Py-GC ピーク面積の取り扱い

Py-GC クロマトグラムのピーク面積を第 3 章と同様に、電圧×時間 ( $V \cdot \text{sec}$ ) 単位で求めた後、試料重量当たりのピーク面積 ( $V \cdot \text{sec/g sample}$ ; これを  $y$  とする) を計算した。次に、試料の DS から試料の平均繰返し単位の式量 (PRU) を求め、次に、PRU モル当たりのピーク面積 ( $V \cdot \text{sec} / [\text{PRU}]$ ; これを  $x$  とする) を計算した。以後、ピーク面積と称するのはこの値である。なお、ピーク面積としては 2 回～3 回の測定の平均値 ( $\bar{x}$ ) を用いた。

### 4.3. 結果と考察

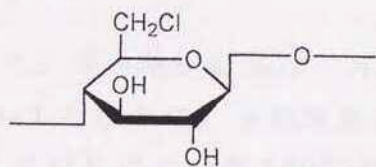
#### 4.3.1 試料及び熱分解生成物の構造

本研究の試料として用いた Cell-C1 及び Cell-Br は、過去の研究 [7-10] で微結晶セルロースから合成された各々 6 試料 (表 4-1, 表 4-2) であり、本章では DS の高くなる順に試料コードを A から F までとしている。熱分解の実験の結果、Cell-C1 の試料に反応溶媒として用いた DMA が混入していることが分かった。特に、試料 A、B、E には、1.5 wt/wt% 以上の DMA が混入しており、これらの Py-GC クロマトグラムには、DMA の他、DMA の窒素に由来する熱分解生成物であるアセトニトリルのピークが確認された。Ishii ら [3] の DMF/クロラル系中にセルロースを溶解させて塩素化することにより得られた Cell-C1 の熱分解ガスクロマトグラムにも、相対的に

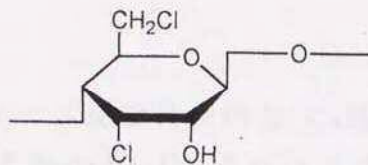
かなり大きな DMF のピークが観察されているので、これらの非プロトン性極性溶媒を含む溶媒系を用いた均一系反応で得られた Cell-Cl から溶媒を完全に除去するのが極めて難しいことが分かる。

一方、Cell-Br の場合には、DMA の混入は認められなかった。これは臭素化処理後、試料をアルカリ水溶液で十分精製した [9,10] ことによると考えられる。

Shafizadeh ら [2] の DS の低い Cell-Cl は選択的にピラノース環の 6 位の水酸基が塩素で置換されたものである。また、Ishii ら [3] の試料でも DS が 1.0 を超えるまでは 6 位が選択的に置換され、それ以降の反応では 3 位がワルデン反転をとめない選択的に置換されたものであるといわれる。今回、我々が用いた試料も、本質的には Ishii らの試料と同様である [7]。従っておよそそのところ、試料 C では 2 割がグルコース単位、8 割が 6-クロロデオキシグルコース単位 (I) からなり、試料 F では 4 割が 6-クロロデオキシグルコース単位、6 割が 3,6-ジクロロ-3,6-ジデオキシアロース単位 (II) からなっている。



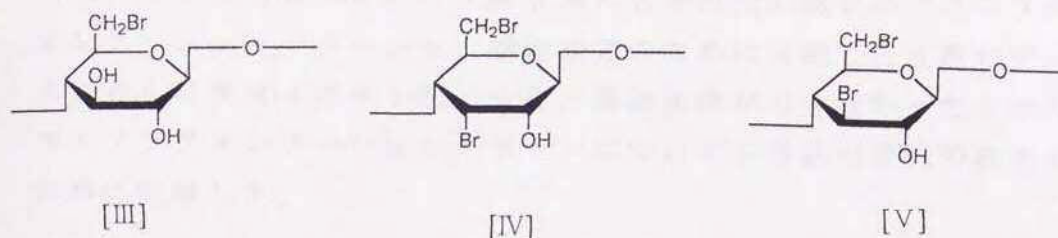
[I]



[II]

Cell-Br の場合は、DS 1.0 以下のもの (A-C) は TPP/NBS との反応で得たものである。この場合は、グルコピラノース環の 6 位の水酸基が選択的に置換される [9]。従って試料 C では、2 割がグルコース単位、8 割が 6-ブロモデオキシグルコース単位 (III) からなる。DS 1.0 以上の試料 (D-F) は TPP/Br<sub>3</sub>Im あるいは TPP/Br<sub>3</sub>Im/Im との反応で得たものであり、6 位の水酸基が置換された後、3 位の水酸基の置換が進むと考えられる [11]。NMR 分析などの結果、3,6-ジブロ

モ-3,6-ジデオキシアロース単位(IV)の他に、3,6-ジブロモ-3,6-ジデオキシグルコース単位(V)も含まれ、その比率が 2:1 であることが明らかとなっている[10]。試料Fでは、おおよそ4割が6-ブロモデオキシグルコース単位(III)、4割が3,6-ジブロモ-3,6-ジデオキシアロース単位(IV)、2割が3,6-ジブロモ-3,6-ジデオキシグルコース単位(V)からなっている。DSの高いCell-C1では、3,6-ジクロロ-3,6-ジデオキシアロース単位(II)はできても3,6-ジクロロ-3,6-ジデオキシグルコース単位はできない[11]。



#### (1) クロロデオキシセルロース

図 4-1 及び 2 に、未処理微結晶セルロース及び代表的な Cell-C1 試料C及びFについて590℃で熱分解した時のPy-GCクロマトグラム及びPy-GC-MS RICクロマトグラムを示す。DSが1より小さいCと、1より大きいFの間には熱分解生成物の種類に若干の違いが見られる。

表 4-3 には本研究で調べた各種試料から得られた熱分解生成物を溶出順に並べて示した。塩素含有化合物は、C1-C6のコード番号で示した。第3章と同様、表及び図のコード番号は熱分解生成物を示すと同時に、クロマトグラムのピーク番号としても使っている。生成物が重複したGCピークの場合の取り扱いも、第3章の場合と同様である。

前述のように、実験条件は第3章の場合と同一であるが、GCカ

ラムの状態等、細かい点では、実際には若干の違いがある。その結果、酢酸、ヒドロキシアセトアルデヒドの溶出順序が逆転し、さらに、3-ペンテン-1-インの溶出が第3章の結果より遅くなりヒドロキシアセトアルデヒドの後に溶出することになったという違いがみられた。また、酢酸とヒドロキシアセトアルデヒドと3-ペンテン-1-インの分離、及び2-ブテナールとアセトールのピークの分離が第3章の結果よりも悪くなった。

表4-3に示した物質の構造はMSスペクトルにより決定した。そのほとんどは、すでに第3章で検討したもので、それらのマスフラグメンテーションパターンは第3章に記載している。今回、塩素含有化合物及び33、49という第3章に含まれない物質のマスフラグメンテーションパターンを、構造決定のために比較した文献のデータとともに表4-4に示した。また、構造決定ができなかったもののマスフラグメンテーションパターンについても将来の研究の参考のために記録した。

## (2) プロモデオキシセルロース

図4-3及び4-4に、未処理微結晶セルロース及び代表的なCell-Br試料としてDSが1.0より小さいCと、1.0より大きいFについて590°Cで熱分解した時のPy-GCクロマトグラム及びPy-GC-MS RICクロマトグラムを示す。CとFとの間には熱分解生成物に若干の違いが見られる。

表4-5には本研究で調べた各種試料から得られた熱分解生成物を溶出順に並べて示した。臭素含有化合物は、B1-B6のコード番号で示した。表4-6に示した物質の構造はMSスペクトルにより決定した。Cell-Brの熱分解で生成することが確認された物質のうち、第3章及びCell-C1で扱われていない6種の臭素化合物及び3種の臭素を含まない化合物のマスフラグメンテーションパターンを文献値とともに表4-6に示す。また、構造を推定できなかった3種の生成物のデータも表に記録した。この表のB4(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br)の構造は、3種のブロモプロペン(1-、2-、及び3-ブロモ体)のいずれかであるが、MSのデータだけでは特定できない。

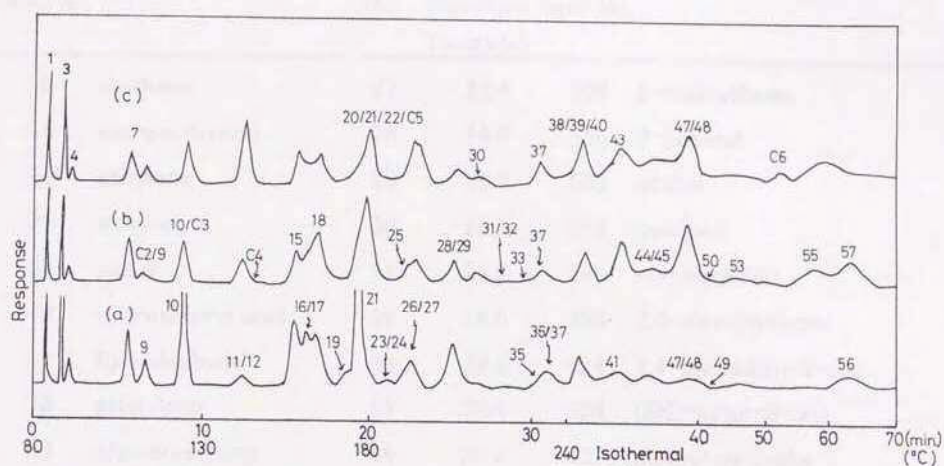


Fig. 4-1 Typical Py-GC chromatograms of untreated and chlorinated microcrystalline cellulose samples; (a), untreated; (b), sample C and (c), and sample F.

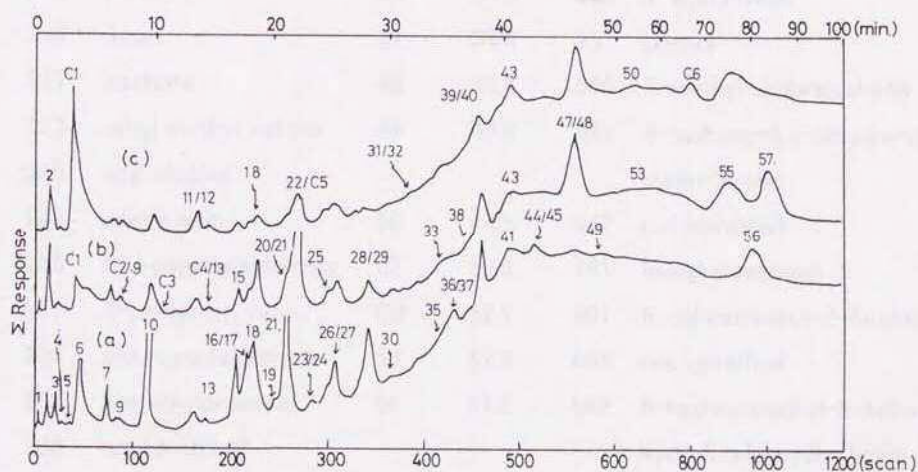


Fig. 4-2 Typical RIC chromatograms in Py-GC-MS of untreated and chlorinated microcrystalline cellulose samples; (a), untreated; (b), sample C and (c), sample F.

Table 4-3 Thermal Decomposition Products of Untreated and Chlorinated Microcrystalline Cellulose Samples

Code GC			GC-MS			Structural Assignment			Code GC			GC-MS			Structural Assignment		
No.	Retention Time(min)	Scan No.	No.	Retention Time(min)	Scan No.	No.	Retention Time(min)	Scan No.	No.	Retention Time(min)	Scan No.	No.	Retention Time(min)	Scan No.	No.	Retention Time(min)	Scan No.
1	0.7	9	methane	27	22.4	309	2-methylfuran										
2	- <sup>a)</sup>	16	carbon dioxide	28	24.6	336	2-butenal										
3	1.6	24	ethylene	29	24.6	338	acetol										
4	2.0	31	ethane	30	26.1	364	benzene										
5	- <sup>a)</sup>	35	water	31	28.0	398	not identified										
C1	- <sup>a)</sup>	40	hydrochloric acid	32	28.0	396	2,5-dimethylfuran										
6	- <sup>a)</sup>	47	formaldehyde	33	29.8	424	1,4-pentadien-3-one										
7	5.4	76	propylene	35	30.4	424	(2H)-furan-3-one										
C2	6.2	88	chloromethane	36	30.8	431	methyl pyruvate										
9	6.2	90	methanol	37	30.9	438	not identified										
10	8.6	116	acetaldehyde	38	(31.8)	449	toluene										
C3	8.6	128	vinyl chloride	39	32.9	459	2-furaldehyde										
11	12.0	161	2-butene	40	32.9	461	2,4-pentadienal										
12	12.0	163	1,3-butadiene	41	34.7	490	not identified										
C4	12.0	176	chloroethane	43	34.7	500	dimethylacetamide										
13	- <sup>a)</sup>	178	formic acid	44	36.6	515	2,3-dihydro-5-methylfuran-2-one ( $\alpha$ -angelica lactone)										
14	13.9	191	acetonitrile														
15	15.2	205	acrolein	45	36.6	526	2-acetylfuran										
16	16.1	215	furan	47	38.6	551	phenol										
17	16.1	217	acetone	48	38.6	556	5-methyl-2-furaldehyde										
18	16.5	223	ethyl methyl ketone	49	40.0	583	4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one										
19	18.5	246	allyl alcohol														
20	19.3	249	acetic acid	50	43.1	647	not identified										
21	19.3	255	hydroxyacetaldehyde	53	50.5	761	levoglucosenone										
22	19.3	261	3-pentene-1-yne	C6	52.1	801	5-chloromethyl-2-furaldehyde										
C5	19.3	269	chloroacetaldehyde	55	57.9	896	not identified										
23	20.9	285	2-methylpropenal	56	61.5	962	5-hydroxymethyl-2-tetrahydrofuraldehyde-3-one										
24	20.9	288	not identified														
25	22.0	299	methyl vinyl ketone	57	64.1	1003	1,4:3,6-dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose										
26	22.4	305	diacetyl														

<sup>a)</sup> Found only in Py-GC-MS chromatograms.

Table 4-4 Mass Spectral Data of Selected Thermal Decomposition Products of Chlorodeoxycellulose Samples

Code No.	Mol.Wt.	Major EI Fragments $m/z$ (Rel. Abundance)	Ref. Major EI-MS Ions $m/z$ (Rel. Abundance) [Source <sup>a)</sup> ]	Supplementary <sup>b)</sup> Confirmation
C1	36	36(100), 38(34), 35(14), 37(6)	36(100), 38(35), 35(14), 37(4) [A]	
C2	50	50(100), 52(35), 49(7), 51(4), 47(6)	50(100), 52(35), 49(12), 51(4), 47(7) [A]	
C3	62	62(100), 64(33), 27(39)	62(100), 64(35), 27(69) [A]	
C3	64	64(100), 66(43), 29(81)	64(100), 66(32), 49(27), 51(9), 29(77), 28(100) [A]	
C4	78	78(50), 80(16), 50(100), 52(33), 49(23), 42(11), 29(27)	78(39), 80(14), 50(100), 52(33), 49(35), 42(22), 29(46) [A]	
33	82	82(99), 81(53), 55(16), 53(100), 43(62), 39(53), 29(14), 27(70)	82(65), 81(25), 55(100), 53(45), 39(30), 27(75) [B]	
41	96?	96(100), 55(84)		
49	114	114(100), 58(68), 57(57), 43(16), 30(51), 29(57), 27(18)	114(100), 58(60), 57(30), 43(10), 29(25), 27(10) [B]	
50	116	116(10), 56(35), 43(100), 27(9)		
C6	144	144(88), 146(13), 143(100), 145(32), 87(27), 89(7), 51(33), 53(11), 50(11), 43(11)		C
55	132	132(58), 117(100), 105(9), 85(32), 51(7), 29(5), 27(4)		C

a) A, ref. 15 and B, ref. 14.

b) C, molecular weight confirmed by CI-MS.

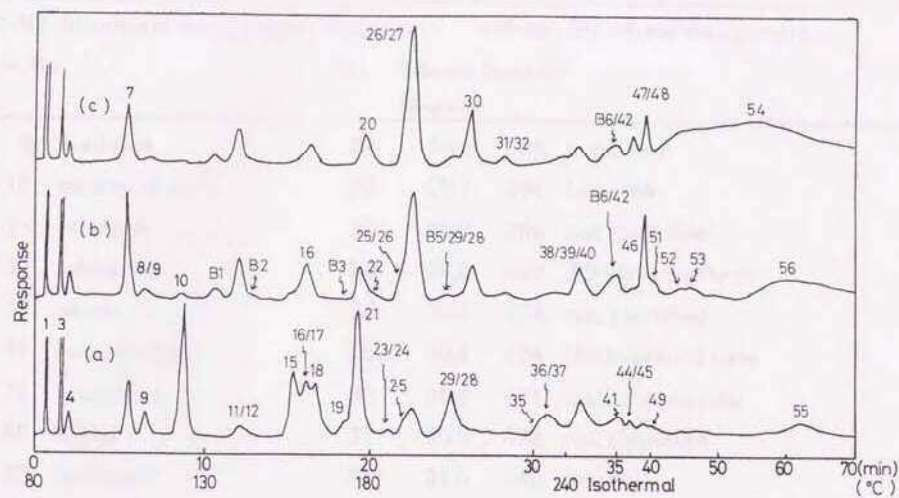


Fig. 4-3 Typical Py-GC chromatograms of untreated and brominated microcrystalline cellulose samples; (a), untreated; (b), sample C and (c), and sample F.

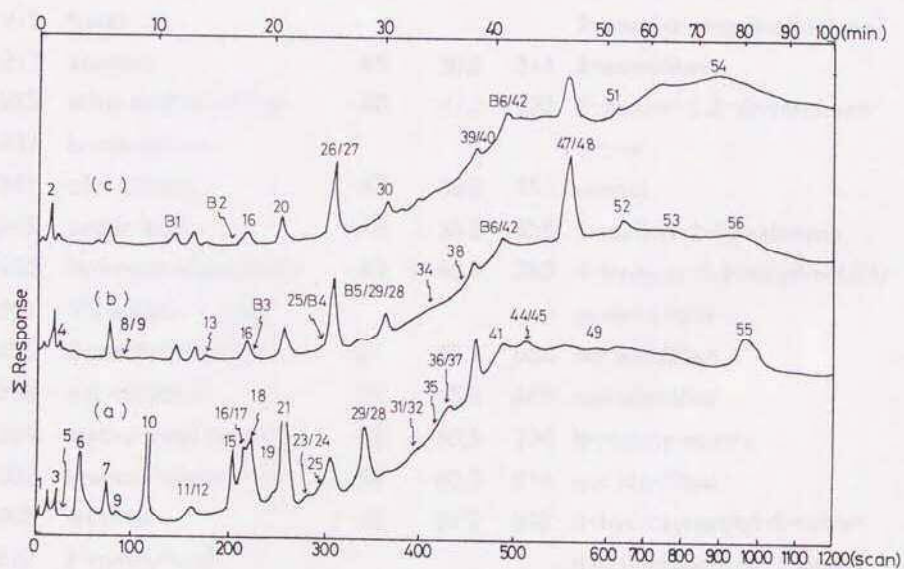


Fig. 4-4 Typical RIC chromatograms in Py-GC-MS of untreated and brominated microcrystalline cellulose samples; (a), untreated; (b), sample C and (c), and sample F.

Table 4-5 Thermal Decomposition Products of Untreated and Brominated Microcrystalline Cellulose Samples

Code GC			GC-MS Structural Assignment			Code GC			GC-MS Structural Assignment		
No.	Retention Time(min)	Scan No				No.	Retention Time(min)	Scan No			
1	0.7	9	methane			28	24.6	338	2-butenal		
2	- <sup>a)</sup>	16	carbon dioxide			30	26.1	364	benzene		
3	1.6	26	ethylene			31	28.0	398	not identified		
4	2.0	32	ethane			32	28.0	399	2,5-dimethylfuran		
5	- <sup>a)</sup>	38	water			34	30.4	424	not identified		
6	- <sup>a)</sup>	47	formaldehyde			35	30.4	424	(2H)-furan-3-one		
7	5.4	78	propylene			36	30.8	431	methyl pyruvate		
8	6.2	40	allene			37	30.9	438	not identified		
9	6.2	88	methanol			38	31.8	449	toluene		
10	8.6	116	acetaldehyde			39	32.9	459	2-furaldehyde		
B1	10.6	144	bromomethane			40	32.9	461	2,4-pentadienal		
11	12.0	166	2-butene			B6	34.7	487	6-bromo-2-hexyne		
12	12.0	168	1,3-butadiene			41	34.7	490	not identified		
13	- <sup>a)</sup>	178	formic acid			42	34.7	491	(4)-methyltetrahydrofuran-3-one		
B2	13.9	186	vinyl bromide			44	36.6	513	2,3-dihydro-5-methylfuran-2-one ( $\alpha$ -angelica lactone)		
15	15.2	205	acrolein			45	36.6	514	2-acetylfuran		
16	16.1	215	furan			46	37.2	533	2-methyl-2,3-dihydrofuran-3-one		
17	16.1	217	acetone			47	38.6	551	phenol		
18	16.5	223	ethyl methyl ketone			48	38.6	556	5-methyl-2-furaldehyde		
B3	17.5	237	bromoethane			49	40.0	583	4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one		
19	18.5	246	allyl alcohol			51	43.7	636	not identified		
20	19.3	249	acetic acid			52	45.6	669	not identified		
21	19.3	255	hydroxyacetaldehyde			53	50.5	734	levoglucosenone		
22	19.3	261	3-pentene-1-yne			54	60.0	914	not identified		
23	20.9	285	2-methylpropenal			55	61.5	962	5-hydroxymethyl-2-tetrahydrofuraldehyde-3-one		
24	20.9	288	not identified			56	64.1	1003	1,4:3,6-dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose		
25	22.0	299	methyl vinyl ketone								
B4	22.0	302	bromopropene								
26	22.4	305	diacetyl								
27	22.4	312	2-methylfuran								
B5	24.6	333	bromoacetaldehyde								
29	24.6	336	acetol								

<sup>a)</sup> Found only in Py-GC-MS chromatograms.

Table 4-6 Mass Spectral Data of Selected Thermal Decomposition Products of Bromodeoxycellulose Samples

Code No.	Major EI Fragments		Ref. major EI-MS Ions		Supplementary <sup>b)</sup> Confirmation
	$m/z$	(Rel. Abundance)	$m/z$	(Rel. Abundance) [Source <sup>a)</sup> ]	
8	40	39(100), 38(38), 37(32), 36(15), 29(22)	40(100), 39(92), 38(38), 37(27), 36(8)	[A]	
B1	94	96(96), 94(100), 81(6), 79(5)	96(88), 94(92), 81(12), 79(12), 15(100)	[A]	
B2	106	108(62), 106(59), 27(100), 26(14), 25(7)	108(75), 106(65), 81(9), 79(9), 27(100), 26(27)	[A]	
B3	108	110(100), 108(98), 29(14), 27(71)	110(98), 108(100), 95(5), 93(8), 29(65), 27(54)	[A]	
B4	120	122(100), 120(82)	122(23), 120(23), 81(3), 79(3), 41(100), 39(52), [A]		
B5	122	124(49), 122(46), 96(93), 94(100), 43(21)			
34	86?	86(17), 84(21), 69(71), 60(21), 41(70), 39(100)			
B6	160	162(32), 160(29), 81(70), 79(8), 53(100), 52(12), 51(19), 50(10), 41(3), 27(32)	162(29), 160(29), 81(100), 79(29), 53(81), 41(35), 39(23)	[A]	
42	100	72(28), 57(9), 43(100), 39(25), 29(16), 27(13)	72(40), 57(15), 43(100), 29(15), 27(10)	[B]	
46	98	98(51), 83(41), 55(100), 43(62), 29(10), 27(33), 26(19)	98(60), 83(55), 55(40), 43(100), 29(20), 27(45)	[B]	
51	100?	110(7), 98(5), 56(34), 55(19), 43(100)			
52	126	126(100), 109(46), 80(31), 53(27), 52(20), 51(19), 27(12)			C

<sup>a)</sup> A, ref. 15 and B, ref. 14.<sup>b)</sup> C, molecular weight confirmed by CI-MS.

#### 4.3.2 590°Cにおける揮発性熱分解生成物の定性的分析

##### (1) 微結晶セルロース

同じ熱分解条件(590°C、4秒)、同じ分析条件で行った綿セルロースの熱分解の結果(第3章)と比較すると、微結晶セルロースの熱分解でも当然ながらほぼ同じ結果が得られた(図4-1、4-2及び表4-7)。綿セルロースでは、38種の熱分解生成物の構造を決定したが、微結晶セルロースでは、このうち、エチレングリコール及び2-ヒドロキシメチルフランを除く36種の生成が確認された。一方、綿セルロースでは検出されなかった3-ペンテン-1-イン(22)、トルエン(38)及び4-ヒドロキシ-5,6-ジヒドロ-(2*H*)-ピラン-2-オン(49)が生成していることが今回、確認された。

第3章では、未処理の綿セルロースから3-ペンテン-1-インは生成せず、ビニルホスホナートオリゴマー(以下、FYRと略記)をグラフト共重合させた含リン試料からのみ生成するという結果を得た。なお、従来のセルロースの熱分解に関する多くの先行研究[4,12-14]で3-ペンテン-1-インの生成は報告されていない。今回の実験では未処理微結晶セルロースの他、後述のハロデオキシセルロース試料の熱分解においてもその生成が確認された。

綿セルロースの熱分解生成物中にトルエンは検出できなかった(第3章参照)が、このものがセルロースの熱分解で生成するということはこれまでしばしば報告されている[4,13]。また、4-ヒドロキシ-5,6-ジヒドロ-(2*H*)-ピラン-2-オンについては綿セルロース及びFYR処理綿の熱分解生成物では検出できなかった(第3章参照)、セルロースから4-ヒドロキシ-5,6-ジヒドロ-(2*H*)-ピラン-2-オンが生成することは、微結晶セルロースの熱分解を510°Cで詳細に検討したPouwelsら[14]の研究でも報告されている。

この他、微結晶セルロースの熱分解生成物として、綿セルロースの熱分解生成物で認められた8種の構造不明物質のうち24及び31の2種の構造不明物質が今回も検出された。また、新たな2種の構造不明物質(37,41)が生成している。以上、本研究では微結晶セルロースの熱分解により生成する43種の物質のうち39種の構造を確認した。

## (2) クロロデオキシセルロース

Cell-CI 試料(C 及び F)の熱分解(図 4-1、2 及び表 4-7)では、セルロースの熱分解では見られない塩素含有化合物として塩化水素(C1)、クロロメタン(C2)、クロロエタン(C4)、塩化ビニル(C3)、クロロアセトアルデヒド(C5)、C6 及び 55 の 7 種が生成することが認められた。このうち、C6、55 は DS の高い試料 E、F だけに検出されたもので、残りの 6 種は A-F のすべての試料に検出された。C6、55 を除く 5 種の構造は、その MS スペクトルを報告されているスペクトルと比較することにより決定した(表 4-7)。

高置換度の試料 E 及び F からだけ生成する C6 は、分子量 144 の塩素化合物であることが CI 法による MS スペクトルから確認された。Van der Kaaden, Harverkamp[16]は塩酸をマトリックスとしてアミロースを熱分解させた時に分子量 144 の塩素化合物が生成することを見出し、その MS スペクトルからこのものの構造を 5-クロロメチル-2-フルアルデヒドであると推定しているが、マスフラグメンテーションパターンの詳細は論文に示していない。C6 の MS スペクトルには、C6 のヒドロキシル置換体に相当する 5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド[14]と同様に、 $[M^+](m/z, 144, \text{r.a.}, 88\%)$ 、 $[M-CHO](m/z, 115; \text{r.a.}, 2\%)$  及び  $[M-CHOCO](m/z, 87; \text{r.a.}, 27\%)$  の各イオンが認められる。また、アルデヒドに特徴的な  $[M-H]$  は、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドでは生成量が少ないが、C6 では基準ピーク ( $m/z, 125$ ) になっている。以上にあげた C6 の各イオンには、塩素の同位体に基づくイオンが確認されている。このことに加え、セルロースの熱分解で 5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒドが生成する[4,13,14]ということも考慮に入れ、C6 の構造を 5-クロロメチル-2-フルアルデヒドであると結論した。55 の構造は不明である。

表 4-3 に示すように、クロロメタン(C2)はメタノール(9)、クロロアセトアルデヒド(C5)はヒドロキシアセトアルデヒド(21)という、それぞれ、対応する塩素が水酸基で置換されたヒドロキシル化合物と GC ピークが重なる。また、塩化ビニル(C3)は実在しないビニルアルコールの互変異性体に相当するアセトアルデヒド(10)のピークと重なる。塩素化合物で独立した GC ピークを与えるものは、DS

の高い試料にのみにみられる C6 及び構造不明の 55 の 2 種だけである。

Cell-CI からの塩化水素の生成はこれまでも報告されている [2,3]。塩素化合物の難燃性は、熱分解で生成する塩化水素が、炎の中でラジカルスキャベンジャーとして働くためであると考えられている [17]。また、セルロースに対しては酸触媒として作用し、炭化を促進することも難燃化に寄与していると考えられている [2,3]。

次に、Cell-CI 試料 C 及び F の熱分解で生じる塩素を含まない生成物を微結晶セルロースの場合と比較することにする。微結晶セルロースの場合に生成しないが、試料 C、F からの生成が認められるのは酢酸 (20)、1,4-ペンタジエン-3-オン (33) 及び構造不明の 50 である<sup>#1</sup>。

1,4-ペンタジエン-3-オン (33) がセルロースの熱分解で生成することは Pouwels ら [14] が報告している。酢酸はセルロースの熱分解物にしばしば検出されている [4,12-14]。綿セルロースの熱分解の場合には検出されていない<sup>#2</sup>が、セルロースに FYR をグラフト重合させることによりリンを導入した難燃化試料の場合には検出されている。この他、アリルアルコール (19)、2-メチルプロペナール (23)、(2H)-フラン-3-オン (35)、ピルビン酸メチル (36)、5-ヒドロキシメチル-2-テトラヒドロ-2-フルアルデヒド-3-オン (56) 及び構造不明の 24 及び 41 の生成が試料 C 及び F では確認されず、また、試料 F からはホルムアルデヒド (6) 及び 49 の他、構造不明の 31 及び 37 が検出されなくなった。試料 C の熱分解では 39 種中 36 種の、また、試料 F では 38 種中 36 種の構造が確認された。

<sup>#1</sup> 表 4-3 及び 4-7 に示した熱分解生成物は、Py-GC-MS のピークの質量スペクトルを検討し、その存在が確認できたものである。感度を上げて SIM を調べることにより、例えば後述のように未処理試料からかすかに酢酸が生成していることを確認できるが、全ての場合にこのように徹底して検討しているわけでないので、このように感度を上げて特別な方法で調べてはじめて生成を確認できる場合はこれらの表に生成しているとは示していない。

<sup>#2</sup> MC(SIM)を用いると、酢酸の生成が確認される。

Table 4-7 Thermal Decomposition Products of Untreated and Chlorinated Microcrystalline Cellulose Samples.

Code No.	Structural Assignment	M+ m/z	Base Peak r.a. (%) m/z	Decomposition Temperature and Samples <sup>a)</sup>									
				385 °C		445 °C		590 °C		764 °C		Sample C	Sample F
				Untr.	Sample C	Untr.	Sample C	Untr.	Sample C	Untr.	Sample C		
1	methane	16	100	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
2	carbon dioxide	44	100	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	ethylene	28	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
4	ethane	30	100	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
5	water	18	100	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
C1	hydrochloric acid	36	100	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-
6	formaldehyde	30	88	-	-	+	-	+	+	+	+	+	-
7	propylene	42	68	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
C2	chloromethane	50	100	-	-	-	+	+	+	-	+	-	+
9	methanol	32	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-
10	acetaldehyde	44	100	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C3	vinyl chloride	62	100	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
11	2-butene	56	45	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
12	1,3-butadiene	54	86	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
C3	chloroethane	64	100	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
13	formic acid	46	100	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
14	acetonitrile	41	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	acrolein	56	83	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
16	furan	68	98	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

(Table 4-7 continued)

[illegible]

(Table 4-7 continued)

[illegible]

a) +, Detected; -, undetected; ?, uncertain; and \*, detected and estimated as the major component of the overlapping peaks judged by MS spectrometry.

### (3) ブロモデオキシセルロース

Cell-Br 試料(B, C 及び F)の Py-GC-MS により検出された熱分解生成物を表 4-8 に示す。Cell-Cl の場合と比較する。Cell-Br 試料から生成する臭素化合物は 6 種である。すべての試料から生成が確認されたのは、ブロモメタン(B1)、ブロモアセトアルデヒド(B5)及び 6-ブロモ-2-ヘキシシン(B6)である。このうち、ブロモメタン及びブロモアセトアルデヒドに対応する塩素化合物はすべての Cell-Cl 試料の熱分解において検出されているが、6-ブロモ-2-ヘキシシンに対応する塩素化合物はいずれの試料からも検出されていない。この他、ブロモエタン(B3)は試料 B、C、F、ブロモプロペン(B4)は B-D、F、臭化ビニル(B2)は D、F の熱分解ではっきりと検出された。臭化ビニルに対応する塩素化合物は臭化ビニルの場合とは逆に、DS の低い Cell-Cl 試料から検出されるが、高い DS の試料からは検出されていない。ブロモプロペンに対応する塩素化合物は Cell-Cl 試料の熱分解では検出されていない。一方、Cell-Cl の熱分解で生成が認められている塩化水素及び 5-クロロメチル-2-フルアルデヒドに対応する臭素化合物は、どの Cell-Br 試料からも検出できなかった。

未処理セルロースや Cell-Cl の熱分解では検出されないが、Cell-Br 試料の熱分解で検出された臭素を含まない構造既知の物質はアレン(8)、(4)-メチルテトラヒドロフラン-3-オン(42)及び 2-メチル-2,3-ジヒドロフラン-3-オン(46)の 3 種である。このうち、(4)-メチルテトラヒドロフラン-3-オン(試料 A-C, F から)及び 2-メチル-2,3-ジヒドロフラン-3-オン(試料 A-F から)は、未処理セルロースの熱分解で検出されていない(第 3 章参照)が、Pouwels ら[14]の研究では未処理セルロースの熱分解で検出されているものである。アレンは Cell-Br 試料(A-D)の熱分解で検出されたものであるが、これまで、未処理セルロースの熱分解で検出されたという報告はない。これらのほか、構造不明の 4 種(34,51,52,54)が Cell-Br のすべてあるいは一部から検出された。54 を除く 3 種は Cell-Cl の熱分解では検出されない。

未処理セルロースの熱分解では検出されないが、Cell-Cl の場合には検出された熱分解生成物で、Cell-Br の全試料の熱分解で検出

Table 4-8 Thermal Decomposition Products of Untreated and Brominated Microcrystalline Cellulose Samples

Code No.	Structural Assignment	m/z	M+ r.a. (%)	Base Peak m/z	Decomposition Temperature and Samples <sup>a)</sup>									
					235 °C		445 °C		590 °C		764 °C			
					Untr.	Sample C	Untr.	Sample C	Untr.	Sample B	Sample C	Sample F	Untr.	Sample C
1	methane	16	100	16	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	carbon dioxide	44	100	44	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	ethylene	28	-	31	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
4	ethane	30	100	30	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
5	water	18	100	18	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	formaldehyde	30	88	29	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+
7	propylene	42	68	41	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8	allene	39	100	39	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-
9	methanol	32	-	31	-	+	+	+	+	+	+	-	+	?
10	acetaldehyde	44	100	44	-	+	+	+	+	+	+	-	+	+
B1	bromomethane	94	100	94	-	+	-	+	-	+	+	+	-	+
11	2-butene	56	45	41	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
12	1,3-butadiene	54	86	39	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
13	formic acid	46	100	46	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
B2	vinyl bormide	106	59	27	-	-	-	-	-	-	-	+	-	?
15	acrolein	56	83	27	-	-	+	+	+	+	+	-	+	+
16	furan	68	98	39	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
17	acetone	58	100	58	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
18	ethyl methyl ketone	72	22	43	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+
B3	bromoethane	108	98	110	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-

(Table 4-8 continued)

[illegible]

( Table 4-8 continued )

B6	6-bromo-2-hexyne	160	28	53	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
----	------------------	-----	----	----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	--

a) +, clearly detected; -, undetected; ?, uncertain and +\*, detected and estimated as the major component of the overlapping peaks by MS spectrometry.

される物質は酢酸(20)である。この他、3-ペンテン-1-イン(22)は試料 B, C, F から、1,4:3,6-ジアニヒドロ- $\alpha$ -D-グルコピラノース(56)は試料 A, B の熱分解で検出された。Cell-CI の場合、3-ペンテン-1-インは一部の試料から、また、酢酸及び 1,4:3,6-ジアニヒドロ- $\alpha$ -D-グルコピラノースは全ての試料から検出されている。

Cell-CI の熱分解の場合と同様に、未処理セルロースの熱分解で生成するアリルアルコール(19)、2-メチルプロペナル(23)、(2H)-フラン-3-オン(35)、ピルビン酸メチル(36)、5-ヒドロキシメチル-2-テトラヒドロフルアルデヒド-3-オン(55)は Cell-Br 全試料から検出されなくなる。この他、アクロレイン(15)は未処理セルロースや Cell-CI の場合は検出されたが、臭素化によりその生成量は大きく減少し、DS 0.8 以上の試料では全く検出されなくなる。また、ヒドロキシアセトアルデヒド(21)は未処理セルロースの主要な熱分解生成物のひとつであるが、臭素化により全く生成されなくなる。

#### 4.3.3 揮発性熱分解生成物の生成量に及ぼすハロゲン化の影響

##### 4.3.3.1 塩素化の影響

###### (1) 総ピーク面積

第 3 章の場合と同様に保持時間 40 分まで(ピーク 49 まで)の総ピーク面積( $\Sigma \langle x \rangle$ )を求めた(表 4-9)。ただし、DMA(43)の影響を除くために 41/43 のピーク面積は加えていない。変動係数の平均値は 12%で、この値は綿セルロースの場合とほぼ同じであるが、総ピーク面積自体は、綿セルロースの場合より大幅に低い値である。

綿セルロースの FYR 処理では、セルロース分重量当たりの総ピーク面積は処理により大幅に減少し、揮発性熱分解生成物の生成量が燃焼性と関連することが示された。しかし、塩素化の場合は、DS の最も低い試料 A ではむしろ総ピーク面積は増加し、以後、DS の増加とともに緩やかに減少する傾向を示している。ただ、塩素化の場合には燃焼を阻害する塩素化合物が熱分解生成物の中に含まれるので、FYR 処理の場合と単純に比較して議論することはできない。

Table 4-9 Total Peak Areas with Retention Times upto 40 min in Py-GC Chromatograms of Untreated and Chlorinated Microcrystalline Celluloses<sup>a)</sup>

Sample code	$\Sigma \langle x \rangle$ $\times 10^{-2}$	$\sigma$	$\sigma / \Sigma \langle x \rangle$ %	$\Sigma \langle x \rangle / \Sigma \langle x_u \rangle$ %	$\Sigma \langle y \rangle$
Untr.	182	4.3	2.4	100	295
A	242	6.3	2.6	118	408
B	204	14.1	6.9	100	351
C	171	9.1	5.3	83	302
D	183	30.2	16.4	89	332
E	180	3.6	2.0	87	332
F	142	40.8	28.7	69	272

- <sup>a)</sup>  $\Sigma \langle x \rangle$ , Average total peak area (in V sec) of peaks with retention times upto 40 min in Py-GC chromatograms per [PRU] mole of samples.  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\langle x \rangle$ .  
 $\sigma / \Sigma \langle x \rangle$ , Coefficient of variation.  
 $\Sigma \langle x \rangle / \Sigma \langle x_u \rangle$ , Average total peak areas of treated samples per [PRU] mole of samples relative to that of untreated samples.  
 $\Sigma \langle y \rangle$ , Average total peak areas (in V sec) per weight of samples in

## (2) 塩素を含まない熱分解生成物

Py-GC においてシングルピークになる場合及び複合ピークになる場合の各ピークの面積をそれぞれ表 4-10 及び 4-11 に示した。複合ピークになる場合は、Py-GC-MS においてそれぞれの成分の分子イオンまたは特徴的な生成イオンの強度比を求め、合わせて表に示した。なお、DMA 含有量の大きい試料 B 及び F についてのデータはこれらの表から省いた。表 4-10 に示した炭化水素のうち、メタン(1)は塩素化により試料 A では生成量が明らかに増加するが、DS がこれよりも大きい試料は未処理よりも生成量が減少する。エタン(4)の場合も試料 A では生成量が増加しているが、その他の Cell-Cl 試料の場合の生成量は未処理試料と変わらない。エチレン(3)の場合は塩素化により生成量が減少し、DS の増加と共に減少し続ける。プロピレン(7)の場合は DS の高い試料 F では明らかに未処理よりも

生成量が低い。ベンゼン(30)の生成量は塩素化によりやや増加しているが、DSの影響は見られない。

表 4-10 に示したカルボニル化合物のうち、エチルメチルケトン(18)の生成量は Cell-Cl 試料 A では明らかに増加しているが、その後は DS が増加するにしたがって生成量が減少する傾向を示し、試料 F では未処理とほぼ同じ生成量となる。メチルビニルケトン(25)の生成量は塩素化により増加し、DS の増加と共に生成量が増加する傾向を示す。この傾向は FYR 処理の場合のリンの効果(第 3 章参照)と同様である。アクロレイン(15)の生成量はばらついた値になるが、未処理試料の場合より大きくなることはない。

Table 4-10 Single-component Peaks Found in Py-GC Chromatograms of Untreated and Chlorinated Microcrystalline Samples <sup>a)</sup>.

Code No.	Sample Code	$\langle x \rangle \times 10^{-2}$	$\sigma$	$\sigma / \langle x \rangle$ %	$\langle x \rangle / \langle x_U \rangle$ %	$\langle x \rangle / \sum \langle x \rangle$ %
1	Untr.	11	0.4	3	100	5.3
	A	17	2.8	16	159	5.1
	C	6	0.1	1	56	2.6
	D	8	1.6	19	77	3.9
	F	6	0.5	8	59	3.1
3	Untr.	10	0.0	0	100	5.1
	A	8	1.0	13	73	2.2
	C	5	0.1	2	46	2.0
	D	6	1.5	24	60	2.9
	F	4	0.7	16	41	2.1
4	Untr.	1	0.1	6	100	0.6
	A	2	0.2	12	148	0.5
	C	1	0.0	3	81	0.4
	D	1	0.3	21	109	0.6
	F	1	0.1	6	64	0.4

(Table 4-10 continued)

7	Untr.	6	0.1	1	100	2.8
	A	8	0.5	6	131	2.2
	C	5	0.0	0	92	2.2
	D	7	1.5	20	125	3.3
	F	3	0.6	19	58	1.6
C4	Untr.	-	-	-		-
	A	1	0.2	16.0		0.35
	C	1	0.1	9.5		0.36
	D	1	0.4	34.2		0.50
	F	1	0.1	13.8		0.41
15	Untr.	11	1.0	9.6	100	5.2
	A	11	1.8	17.2	100	3.1
	C	7	0.2	3.4	68	3.0
	D	11	2.9	26.3	103	5.1
	F	6	2.0	32.0	57	2.9
18	Untr.	9	2.9	31.7	100	4.5
	A	17	3.0	18.0	182	4.9
	C	14	0.5	4.0	149	5.7
	D	15	3.6	23.2	152	7.1
	F	8	1.4	18.0	83	3.7
19	Untr.	2	0.2	9.8		0.9
25	Untr.	2	0.9	55.5	100	0.8
	A	5	0.4	7.8	293	1.4
	C	3	0.3	9.2	195	1.3
	D	7	1.5	22.7	400	3.0
	F	7	0.5	7.0	445	3.5
30	Untr.	2	0.6	33.8	100	0.9
	A	3	0.3	10.4	165	0.9
	C	3	0.3	10.5	171	1.3
	D	2	0.6	26.5	124	1.1
	F	3	1.6	53.9	163	1.5

(Table 4-10 continued)

35	Untr.	2	0.1	6.3		1.1
36	Untr.	7	0.3	4.3		3.2
C6	F	12	4.9	40	-	5.9

- a)  $\langle x \rangle$ , Average peak areas(in V sec) per [PRU] of mole samples.  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\langle x \rangle$ .  
 $\sigma/\langle x \rangle$ , Coefficient of variation  
 $\langle x \rangle/\langle x_0 \rangle$ , Average peak areas of treated samples per [PRU] mole of samples rela  
that of untreated sample.

アリルアルコール(19) 及びピルビン酸メチル(36) は前述のよう  
に、Cell-Cl 試料全てから検出されない。FYR 処理の場合も(第 3 章  
参照)、リンを導入した試料の熱分解でアリルアルコール及びピルビ  
ン酸メチルは全く生成しなくなっている。

表 4-11 に示した複合ピークのうち、フラン(16)/アセトン(17)の  
GC ピーク面積は DS の増加に従い減少する。GC-MS における両者  
のイオン強度比は DS により大きくは変化しないので、フラン、ア  
セトンのいずれも塩素化により生成量が減少すると考えられる。ジ  
アセチル(26)/2-メチルフラン(27)の GC ピーク面積は、未処理試料  
よりも大きな値を示す試料 A を除くと、未処理の場合と変わらない。  
しかし、塩素化試料のジアセチルに対する 2-メチルフランのイオン  
強度比は未処理の場合に比べ、Cell-Cl では 5-8 倍になっている。こ  
のことから考えて、塩素化によりジアセチルの生成量が減少し、2-  
メチルフランの生成量が増加していると考えられる。

2-ブテナール(28)/アセトール(29)の GC ピーク面積は DS の増加  
と共に減少する傾向を示す。2-ブテナールに対するアセトールのイ  
オン強度比は DS の増加と共に大きく減少する。このことから塩素  
化が進むと少なくともアセトールの生成量が減少すると考えられる。  
塩素化試料のフェノール(47)/5-メチル-2-メチルフルアルデヒド  
(48)の GC ピーク面積は未処理の値よりいずれも大きい、試料 A  
の場合が最も大きく、以後、DS の増加と共に減少する傾向を示す。  
フェノールに対する 5-メチル-2-フルアルデヒドのイオン強度比は、  
塩素化により 6-10 倍に増加することから、塩素化により少なくと

も 5-メチル-2-フルアルデヒドの生成量は増加すると考えられる。

トルエン(38)/2-フルアルデヒド(39)/2,4-ペンタジエナール(40)の GC ピーク面積は、未処理試料よりも大きな値を与える試料 A を除くと、塩素化によりほとんど変化しない。2-フルアルデヒドに対するトルエンのイオン強度比は低く、また、塩素化によっても大きくは変化しない。これに対し、2-フルアルデヒドに対する 2,4-ペンタジエナールのイオン強度比は未処理では 0.14 と低い、Cell-C1 試料では 3-5 倍に増加する。塩素化により少なくとも 2,4-ペンタジエナールの生成量が増加するものと考えられる。

塩素含有生成物と GC ピークが重なるものについては、次の項で検討する。

Table 4-11 Multi-component Peaks Found in Py-GC chromatograms of Untreated and Chlorinated Microcrystalline Cellulose Samlpes <sup>a)</sup>

Code No.	Sample Code	x $\times 10^{-2}$	$\sigma$	$\sigma/\langle x \rangle$ %	$\langle x \rangle/\langle x_u \rangle$ %	$\langle x \rangle/\sum \langle x \rangle$ %	Rel. Ion Peak Area <sup>b)</sup>
C2/9	Untr.	3	0.0	1	100	1.5	- /1.00 <sup>c)</sup>
	A	5	0.6	11	167	1.5	13.3/1.00
	C	2	0.2	7	70	0.9	6.4/1.00
	D	3	0.9	29	105	1.5	8.1/1.00
	F	2	0.5	24	65	1.0	12.4/1.00
10/C3	Untr.	17	0.3	2	100	8.5	1.00/ -
	A	9	0.1	1	53	2.7	1.00/0.11
	C	7	0.2	3	40	2.9	1.00/0.08
	D	8	1.5	19	48	3.8	1.00/0.08
	F	6	1.0	17	34	2.8	1.00/0.11
11/12/C4	Untr.	11	3.7	34	100	5.5	0.39/1.00/ -
	A	11	0.7	6	100	3.2	0.25/1.00/0.09
	C	6	0.4	6	55	2.6	0.28/1.00/0.11
	D	9	2.6	29	82	4.3	0.22/1.00/0.08
	F	11	1.9	17	100	5.3	0.12/1.00/0.01

(Table 4-11 continued)

16/17	Untr.	10	0.9	9	100	4.9	1.00/0.54
	A	7	2.2	33	65	1.9	1.00/0.69
	C	6	0.3	6	56	2.3	1.00/0.64
	D	5	0.8	15	50	2.3	1.00/0.60
	F	3	0.6	23	25	1.2	1.00/0.52
20/21/22/C5	Untr.						- /1.00/ - / - <sup>d)</sup>
	A	39	4.2	11		11.2	0.57/0.79/0.27/1.00
	C	32	1.5	5		13.1	0.24/0.57/0.18/1.00
	D	34	3.7	11		15.7	0.39/0.52/0.15/1.00
	F	16	4.7	30		7.6	0.68/0.16/0.63/1.00
26/27	Untr.	7	1.0	15	100	3.3	1.00/0.52
	A	11	1.1	10	156	3.1	1.00/3.09
	C	7	0.2	3	99	2.8	1.00/2.64
	D	8	2.0	26	111	3.5	1.00/2.94
	F	8	3.1	38	118	3.9	1.00/4.22
28/29	Untr.	12	4.5	38	100	5.8	1.00/1.36
	A	12	1.3	11	102	3.5	1.00/1.27
	C	7	0.5	7	59	2.9	1.00/0.60
	D	9	2.0	21	79	4.3	1.00/0.68
	F	5	1.6	33	42	2.4	1.00/0.50
38/39/40	Untr.	10	0.7	7	100	4.9	0.11/1.00/0.14
	A	17	0.5	3	164	4.8	0.14/1.00/0.55
	C	9	0.7	8	89	3.7	0.09/1.00/0.42
	D	10	1.7	16	103	4.8	0.12/1.00/0.40
	F	12	4.5	37	121	5.9	0.20/1.00/0.73
47/48	Untr.	5	1.2	22	100	2.7	1.00/0.68
	A	29	4.5	16	533	8.4	1.00/6.76
	C	18	0.3	1	327	7.4	1.00/5.81
	D	14	2.3	16	255	6.4	1.00/6.09
	F	15	5.4	36	270	7.1	1.00/4.48

(Table 4-11 continued)

- a)  $\langle x \rangle$ , Average peak areas(in V sec) per [PRU] of mole samples.  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\langle x \rangle$ .  
 $\sigma/\langle x \rangle$ , Coefficient of variation  
 $\langle x \rangle/\langle x_0 \rangle$ , Average peak areas of treated samples per [PRU] mole of samples relative to that of untreated sample.
- b) Unless otherwise noted, relative peak areas of molecular ions are given in the order of the compound code numbers.
- c) For 9, peak area of fragment ions of  $m/z$  31 are used for comparison.
- d) For 20 and 21, peak areas of fragment ions of  $m/z$  45 and 31, respectively, are used for comparison.

### (3) 塩素を含有する熱分解生成物

塩素含有生成物は、DS の高い Cell-C1 試料で生成する 5-クロロメチル-2-フルアルデヒドを除き、すべての場合、1 種あるいは 2 種の生成物と GC ピークが重なる。そのため、生成量と試料の DS との関係を議論することは難しい。クロロメタン(C2)の GC ピークはメタノール(9)と重なり、そのピーク面積は塩素化により大きくは変化しない(表 4-11)。メタノールに対するクロロメタンのイオン強度比は試料 A 及び F で極めて高く、中間の DS を持つ試料は低い。クロロメタン、メタノールの生成量に及ぼす DS の影響は単純でない。

クロロエタン(C4)の GC ピークは 2-ブテン(11)/1,3-ブタジエン(12)のピークの裾野に現れる。クロロエタンのピーク面積を求めると、Cell-C1 試料間では DS にかかわらず一定である(表 4-10)。2-ブテン/1,3-ブタジエンのピーク面積を加えた値を表 4-11 に示す。Cell-C1 試料 A の 2-ブテン/1,3-ブタジエン/クロロエタンのピーク面積が未処理よりも著しく大きいことを無視して考えると、DS が増加するに従いピーク面積が次第に増加する傾向が見られる。Cell-C1 試料の 1,3-ブタジエンに対するクロロエタンのイオン強度比は DS1.0 まではほとんど変わらないが、試料 F では大きく減少する。また、1,3-ブタジエンに対する 2-ブテンのイオン強度比は塩素化が進むにつれ微減し、試料 F では未処理の場合の 1/3 程度になる。これらの結果から、DS が高い試料ではクロロエタンの生成量が減少し、塩素化により 1,3-ブタジエンの生成量が DS の増加と共に増加

する傾向があると考えられる。

塩化ビニル(C3)のGCピークはアセトアルデヒド(10)と重なる。塩素化によりピーク面積は大きく減少し、DSの増加と共に減少し続ける傾向を示す。アセトアルデヒドに対する塩化ビニルのイオン強度比は低く、また、DSによって大きくは変化しない。このことから、塩素化によりアセトアルデヒドの生成量が減少すると考えられる。

クロロアセトアルデヒド(C5)のGCピークは酢酸(20)、ヒドロキシアセトアルデヒド(21)及び3-ペンテン-1-イン(22)と重なる。GCピーク面積は塩素化により明らかに増加する(試料A)が、以後、DSの増加と共に減少し、試料Fでは未処理の場合よりも小さくなる。図4-5に未処理及びCell-Cl試料のPy-GC-MSにおけるMCクロマトグラムを示す。調べたイオンは3-ペンテン-1-イン及びクロロアセトアルデヒドの分子イオン(それぞれ、 $m/z$ , 66及び78)及び分子量の等しい酢酸とヒドロキシアセトアルデヒドに対しては、それぞれの特徴的イオンである $[M-CH_3]$ ( $m/z$ , 45)及び $[M-CHO]$ ( $m/z$ , 31)である。MC(SIM)の場合と異なり、試料ごとに、それぞれ4種のイオンの強度は最も強度の大きいイオンの強度を基準に取って示している。ただし、未処理試料のヒドロキシアセトアルデヒドの生成量はスケールオーバーしている。この場合、感度を上げて調べると酢酸及び3-ペンテン-1-インのイオンの生成が認められるが、量的には無視できる。ヒドロキシアセトアルデヒドは未処理セルロースの主要な揮発性生成物である。塩素化した試料Aでは、イオン強度比から考えて、クロロアセトアルデヒド及び酢酸がかなりの量、生成するものと推定される。Cell-Cl試料について、ヒドロキシアセトアルデヒドに対する酢酸のイオン強度比を見ると、試料Aで0.7であるが試料Fで急増して1.3になる。また、この時、ヒドロキシアセトアルデヒドに対する3-ペンテン-1-インのイオン強度比も急増する。FYR処理の場合は、少量のリンの導入によりヒドロキシアセトアルデヒドの生成量が急減するが、塩素化の場合は、DSがかなり増加しないとヒドロキシアセトアルデヒドの生成量の減少が明瞭にならない。イオン強度比の値だけではクロロアセトアルデヒドの生成量に対す

る試料の DS の影響ははっきりと議論できないが、DS の高い Cell-C1 試料では酢酸あるいは 3-ペンテン-1-インに対するクロロアセトアルデヒドのイオン強度比が低くなることを考えると、DS が高くなるとクロロアセトアルデヒドの生成量が減少していると考えてよいだろう。その代わりに 5-クロロ-2-フルアルデヒド(C6) 及び構造不明の塩素化合物(55)が生成するようになるものと考えられる。

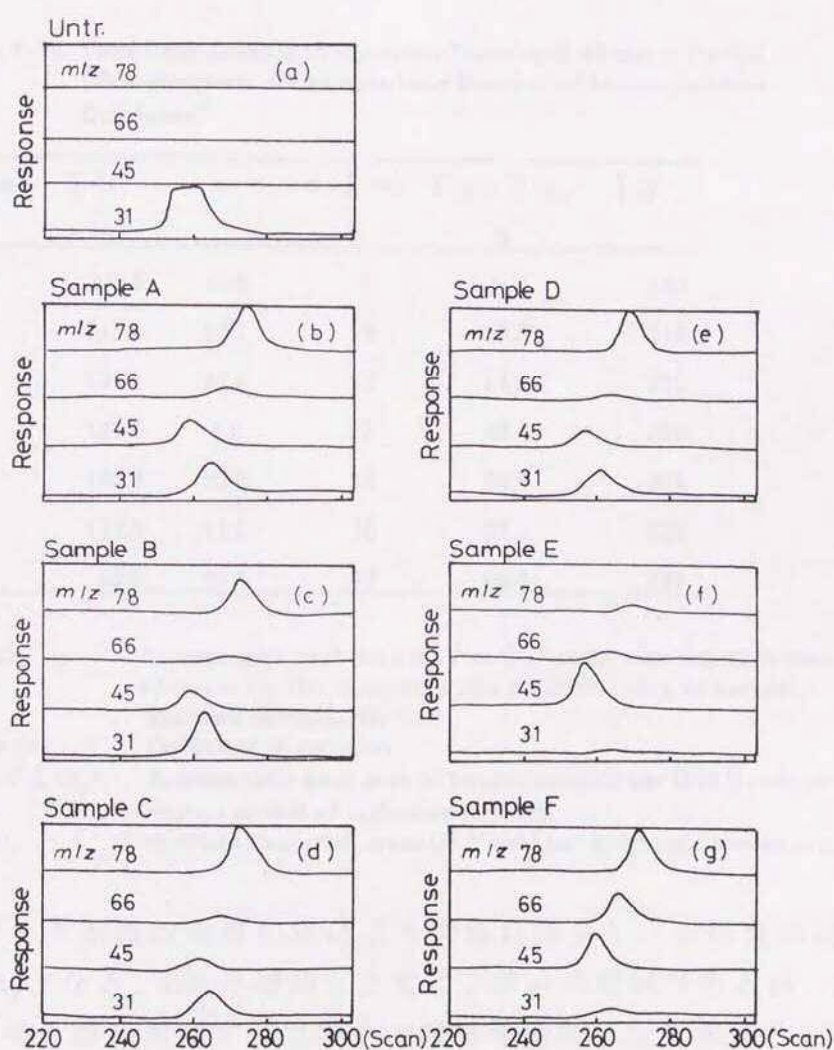


Fig. 4-5 MC diagrams Py-GC-MS chromatograms of acetic acid(23), hydroxyacetaldehyde(24), 3-pentene-1-yne(25) and chloroacetaldehyde(26) : (a), untreated; (b), sample A; (c), sample B; (d), sample C; (e), sample D; (f), sample E and (g), sample F.

#### 4.3.3.2 臭素化の影響

##### (1) GC 総ピーク面積

第 3 章の場合と同様に保持時間 40 分まで(ピーク 52 まで)の総ピーク面積( $\Sigma \langle x \rangle$ )を求めた(表 4-12)。変動係数の平均値は 17%と前章の場合よりも大きい、変動係数が 46.6%と、特に大きい試料 Fを除いて平均値を求めると 13%となり、この値は Cell-C1 の場合とほぼ同じである。

Table 4-12 Total Peak Areas with Retention Times upto 40 min in Py-GC Chromatograms of Untreated and Brominated Microcrystalline Celluloses<sup>a)</sup>

Sample code	$\Sigma \langle x \rangle$ $\times 10^{-2}$	$\sigma$	$\sigma / \Sigma \langle x \rangle$ %	$\Sigma \langle x \rangle / \Sigma \langle x_u \rangle$ %	$\Sigma \langle y \rangle$
Untr.	205.5	11.5	6	100.0	333
A	119.8	23.1	19	58.3	216
B	131.5	22.4	17	64.0	252
C	130.9	9.6	7	63.7	280
D	143.4	23.6	16	69.8	334
E	117.3	12.0	10	57.1	289
F	95.3	44.4	47	46.4	249

- <sup>a)</sup>  $\Sigma \langle x \rangle$ , Average total peak area (in V sec) of peaks with retention times upto 40 min in Py-GC chromatograms per [PRU] mole of samples.  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\langle x \rangle$ .  
 $\sigma / \Sigma \langle x \rangle$ , Coefficient of variation.  
 $\Sigma \langle x \rangle / \Sigma \langle x_u \rangle$ , Average total peak area of treated samples per [PRU] mole of samples relative to that of untreated samples.  
 $\Sigma \langle y \rangle$ , Average total peak areas (in V sec) per weight of samples in g.

総ピーク面積は臭素処理により大幅に減少し、未処理の約 60% (試料 A)となる。DS の増加とともに、多少の増減はあるが、緩やかに減少する傾向を示す。塩素化では処理試料に反応溶媒として使用した DMA が残留していることから構造不明の物質と DMA のピーク面積を総ピーク面積から除いて検討したので、単純に比較することは難しいが、臭素化の方が処理によるピーク面積の減少が大きい。

Py-GC においてシングルピークになる場合及び複合ピークになる場合の主な GC ピークの面積をそれぞれ表 4-13 及び 14 に示した。複合ピークになる場合は、Py-GC-MS RIC クロマトグラムにおいてそれぞれの成分の分子イオンまたは特徴的な生成イオンの強度比を MC クロマトグラムから求め、合わせて表に示した。

## (2) 臭素を含有しない熱分解生成物

表 4-13 に示した炭化水素のうち、メタン(1)及びエチレン(3)は置換度の増加と共に生成量が減少する。エタン(4)は、置換度が高い領域で顕著に減少する。プロピレン(7)は置換度の低い領域では置換度の増加とともに増加する傾向を示すが、置換度の高い領域では顕著に減少し、未処理の値の 40% 以下になる。エチレンの挙動は Cell-CI の場合とよく似ている。

アセトアルデヒド(10)の生成量は Cell-CI の場合と同様に、臭素の導入により大きく減少し、置換度の増加と共にさらに減少を続ける。

表 4-14 に示した複合ピークのうち、炭化水素である 2-ブテン(11)/1,3-ブタジエン(12)の場合、GC ピーク面積は臭素化により試料 C までは徐々に増加し、それ以降は減少する。ただし、試料 F のピーク面積は未処理よりも大きい。GC-MS における両者からの生成イオン強度比は未処理の場合の 1/5 程度になる。これらのことから、1,3-ブタジエンの生成量は臭素化により置換度とともに増加するものと考えられる。

フラン(16)/アセトン(17)の GC ピーク面積は臭素化により減少し、特に、高置換度領域では顕著である。GC-MS におけるアセトンに対するフランのイオン強度比は試料 B までは未処理とほぼ同じであり、フランの強度が大きい、試料 C では急に強度比が大きく変わりアセトンの方がやや強くなる。さらに置換度の増加とともにアセトンの強度比が増加を続ける。このことから、臭素化によりフランの生成量は減少すると考えられる。塩素化の場合もフランが減少すると考えられているが、イオン強度比の大きな変化は認められていない。

Table 4-13 Single-component Peaks Found in Py-GC Chromatograms  
of Untreated and Brominated Microcrystalline Sample<sup>a)</sup>

Code	Sample	$\langle x \rangle$	$\sigma$	$\sigma / \langle x \rangle$	$\langle x \rangle / \langle x_u \rangle$	$\langle x \rangle / \Sigma \langle x \rangle$
No.	Code					%
1	Untr.	11.0	0.4	3.3		5.3
	A	7.1	1.4	19.1	89.9	5.9
	B	7.2	0.5	6.6	91.8	5.5
	C	7.2	0.1	1.8	91.1	5.5
	D	5.9	1.0	17.5	75.2	4.1
	E	4.9	0.1	1.7	62.8	4.2
	F	3.7	1.0	26.8	46.5	3.8
3	Untr.	10.5	0.0	0.2		5.1
	A	4.8	0.9	18.4	45.9	4.0
	B	4.7	0.5	10.4	45.2	3.6
	C	4.9	0.3	5.2	46.4	3.7
	D	3.9	1.0	25.0	37.3	2.7
	E	3.0	0.0	0.6	28.4	2.5
	F	2.1	0.5	22.2	20.5	2.2
4	Untr.	1.3	0.1	5.5		0.6
	A	1.5	0.4	27.5	117.6	1.2
	B	1.2	0.0	0.9	98.4	0.9
	C	1.0	0.1	5.4	82.4	0.8
	D	0.6	0.1	13.6	49.7	0.4
	E	0.5	0.0	0.6	36.9	0.4
	F	0.5	0.1	15.2	36.8	0.5
7	Untr.	5.8	0.1	1.0		2.8
	A	6.4	2.1	32.0	110.4	5.4
	B	7.7	0.9	11.2	132.3	5.9
	C	8.9	1.4	15.9	152.5	6.8
	D	8.6	1.0	12.0	147.1	6.0
	E	1.8	0.1	2.9	30.1	1.5
	F	2.1	0.5	22.9	35.5	2.2

(Table 4-13 continued)

10 Untr.	17.4	0.3	1.5		8.5
A	1.2	0.0	1.0	7.0	1.0
B	1.1	0.0	3.2	6.6	0.9
C	0.6	0.2	30.8	3.3	0.4
D	0.3	0.1	20.2	1.9	0.2
E	0.1	0.1	54.1	0.8	0.1
F	0.2	0.1	63.7	1.0	0.2
B1 Untr.	-	-	-		-
A	0.7	0.0	4.7		0.6
B	1.0	0.1	10.5		0.7
C	2.18	0.1	6.8		1.66
D	1.24	0.1	7.6		0.86
E	1.17	0.0	0.0		1.00
F	0.94	0.2	23.6		0.99
15 Untr.	10.7	1.0	9.6		5.2
A	3.8	3.3	85.8	35.9	3.2
B	3.7	3.7	100.3	34.4	2.8
18 Untr.	9.2	2.9	31.7		4.5
19 Untr.	1.9	0.2	9.8		0.9
30 Untr.	1.9	0.6	33.8		0.9
A	2.2	0.2	8.0	119.2	1.8
B	2.2	0.1	3.0	119.3	1.7
C	7.9	1.0	13.0	423.3	6.0
D	9.4	0.4	4.2	503.9	6.5
E	25.3	0.3	1.4	1361.7	21.6
F	8.7	3.9	44.2	469.8	9.2
36 Untr.	6.5	0.3	4.3		3.2

- <sup>a)</sup>  $\langle x \rangle$ , Average peak area (in V sec) of peaks per PRU mole of samples.  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\langle x \rangle$ .  
 $\sigma / \Sigma \langle x \rangle$ , Coefficient of variation.  
 $\langle x \rangle / \langle x_u \rangle$ , Average peak area of treated samples per PRU mole of samples relative to that of untreated samples.

Table 4-14 Multi-component Peaks Found in Py-GC Chromatograms of Untreated and Brominated Microcrystalline Cellulose Samples <sup>a)</sup>

Code No.	Sample Code	$\langle x \rangle$	$\sigma$	$\sigma / \langle x \rangle$	$\langle x \rangle / \langle x_u \rangle$	$\langle x \rangle / \sum \langle x \rangle$	Rel. Ion Peaks Area <sup>b)</sup>
						%	
11/12	Untr.	3	0.0	1	100	1.3	0.39/1.00
	A	6	1.5	26	209	4.8	0.32/1.00
	B	6	0.7	13	202	4.2	0.19/1.00
	C	6	0.1	2	219	4.6	0.15/1.00
	D	5	1.5	32	168	3.2	0.09/1.00
	E	4	0.1	2	141	3.3	0.08/1.00
	F	4	0.8	20	144	4.2	0.08/1.00
16/17	Untr.	10	0.9	9	100	4.9	1.00/0.55
	A	7	4.4	62	70	5.9	1.00/0.49
	B	7	1.7	24	70	5.4	1.00/0.57
	C	8	0.9	12	76	5.8	1.00/1.26
	D	4	1.1	25	44	3.1	1.00/1.43
	E	2	0.2	8	24	2.1	1.00/1.84
	F	3	0.8	28	28	3.0	1.00/2.12
20/21/22	Untr.	24	5.9	25		11.8	- /1.00/ -
	A	7	0.8	11		5.6	1.00/ - /0.06
	B	9	1.5	16		7.1	1.00/ - /0.03
	C	7	1.0	15		5.3	1.00/ - / -
	D	11	0.0	0		7.7	1.00/ - / -
	E	5	0.2	4		4.6	1.00/ - / -
	F	4	1.1	26		4.5	1.00/ - / -
25/B4	Untr.	2	0.9	55	100	0.8	1.00/ -
	A	3	0.4	11	198	2.7	1.00/0.07
	B	4	1.2	30	239	3.0	1.00/0.11
	C	4	1.7	42	238	3.0	1.00/0.70
	D	2	1.0	43	144	1.7	1.00/0.57
	E	1	0.4	28	88	1.2	1.00/ -
	F	2	1.9	82	141	2.4	1.00/0.72
26/27	Untr.	7	1.0	15	100	3.3	1.00/0.52
	A	11	2.3	21	159	9.1	1.00/25.7
	B	15	2.6	17	219	11.4	1.00/12.9
	C	19	1.7	9	277	14.6	1.00/14.4
	D	20	5.1	25	291	14.0	1.00/ -

(Table 4-14 continued)

E	19	0.6	3	276	16.2	1.00/12.9
F	10	2.8	30	140	10.1	1.00/17.00
B5/29/28 Untr.	12	4.5	38	100	5.8	- /1.00/1.36
A	2	1.0	62	14	1.3	0.84/1.00/0.56
B	2	0.5	18	21	1.9	1.00/1.00/0.81
C	2	0.3	14	17	1.6	1.10/1.00/0.59
D	3	0.7	26	25	2.0	1.18/1.00/0.75
E	1	0.5	95	8	0.5	5.54/1.00/0.62
F	1	0.9	89	8	1.0	2.55/1.00/2.71
38/39/40 Untr.	10	0.7	7	100	4.9	0.11/1.00/0.14
A	10	0.0	0	94	8.0	0.09/1.00/0.19
B	10	2.6	26	97	7.4	0.12/1.00/0.31
C	6	0.5	9	57	4.4	0.59/1.00/1.39
D	9	4.5	52	85	6.0	0.39/1.00/2.95
E	6	0.9	15	58	5.0	1.24/1.00/3.32
F	7	4.9	73	66	7.1	0.67/1.00/2.66
B6/42 Untr.	-	-	-	-	-	-
A	10	5.1	50		8.5	0.22/1.00
B	8	1.1	14		6.1	2.16/1.00
C	9	3.8	42		4.1	4.38/1.00
D	10	5.1	51		6.9	12.39/1.00
E	6	2.5	40		5.4	2.42/1.00
F	9	3.1	34		9.3	8.35/1.00
45/46 Untr.	5	1.2	22	100	2.7	1.00/0.68
A	22	1.0	5	411	18.7	1.00/13.95
B	27	5.8	22	486	20.2	1.00/23.74
C	23	1.6	7	426	17.8	1.00/27.20
D	27	10.4	39	488	18.6	1.00/33.31
E	29	9.5	33	534	24.9	1.00/22.47
F	31	25.3	81	310	32.9	1.00/11.92

- a)  $\langle x \rangle$ , Average peak area (in V sec) of peaks per [PRU] mole of samples.  
 $\sigma$ , Standard deviation for  $\langle x \rangle$ .  
 $\sigma / \sum \langle x \rangle$ , Coefficient of variation.  
 $\langle x \rangle / \langle x_u \rangle$ , Average peak area of treated samples per [PRU] mole of samples relative to that of untreated samples.

b) Unless otherwise noted, relative peak areas of molecular ions are given in the order of the compound code numbers.

c) For 22 and 23, peak areas of fragment ions of  $m/z$  45 and 31, respectively are used for comparison.

ジアセチル(26)/2-メチルフラン(27)の GC ピーク面積は臭素化により増加し、試料 D までは置換度の増加とともにさらに増加するが、それ以降は減少する。ジアセチルに対する 2-メチルフランのイオン強度比は、未処理では 0.52 であるが、Cell-Br 試料では 2-メチルフランのイオン強度比が 13 以上に大きく変化する。これらのことから、臭素化により 2-メチルフランの生成量が増加すると考えられる。

トルエン(38)/2-フルアルデヒド(39)/2,4-ペンタジエナール(40)のピーク面積は臭素化により減少する傾向を示す。2-フルアルデヒドに対するトルエンのイオン強度比は試料 A、B は未処理と変わらないが、試料 C 以降、大きな値になる。2-フルアルデヒドに対する 2,4-ペンタジエナールのイオン強度比は置換度の増加とともに試料 E まで大幅に増加する。これらのことから、2-フルアルデヒドの生成量は臭素化により減少し、2,4-ペンタジエナールの生成量は増加すると考えられる。

### (3)臭素を含有する熱分解生成物

ブロモプロペン(B4)はメチルビニルケトン(25)のピークと重なる。ピーク面積は臭素化により増加し、試料 C までは置換度の増加とともに増加するが、その後、減少する傾向を示す。メチルビニルケトンに対するブロモプロペンのイオン強度比は、試料 C までは増加を続ける。試料 E ではブロモプロペンの分子イオンが検出されなかった。置換度が 1 以下の領域ではブロモプロペンの生成量は置換度の増加とともに増加すると考えられる。

ブロモアセトアルデヒド(B5)は、アセトール(29)及び 2-ブテナール(28)のピークと重なる。ブロモアセトアルデヒド/アセトール/2-ブテナールの GC ピーク面積は臭素の導入により大きく減少するが、その後の変化は少ない。2-ブテナールに対するブロモアセトアルデヒドのイオン強度比は置換度の増加とともに増加する傾向を示す。2-ブテナールに対するアセトールのイオン強度比は臭素化により大きく低下するが、試料 F を除くと、Cell-Br の種類によって大きく変化しない。このアセトールのイオン強度比に関する傾向は塩素化の場合とは異なった傾向を示した。

6-ブロモ-2-ヘキシン(B6)は(4)-メチルテトラヒドロフラン-3-オン(42)のピークと重なる。未処理試料のピークは構造不明のピークであるが、Cell-Br 試料にはこの物質は含まれない。試料 D まで、置換度の増加とともに(4)-メチルテトラヒドロフラン-3-オンに対する 6-ブロモ-2-ヘキシンのイオン強度比は大きく増加を続けるが、6-ブロモ-2-ヘキシンの生成量は増加を続け、(4)-メチルテトラヒドロフラン-3-オンの生成量は減少を続けると考えられる。

#### 4.3.4 熱分解に及ぼす温度の影響

Sakuma ら[13]はろ紙セルロースのキューリーポイント熱分解生成物のうちの 30 種について生成量に及ぼす熱分解温度の影響を検討し、400℃では 30 種のうち 15 種だけが検出されること、550-650℃では 30 種すべてが検出されるが、800℃で検出されるのは 14 種に減少すること、生成量が最大になる分解温度は個々の生成物によって異なるが、アセトアルデヒドなどの 12 種のカルボニル化合物は 600-650℃、フランなどのフラン誘導体 8 種は 2 種の例外を除き同じく 600-650℃、フェノール類 2 種は 750℃、シクロペンタジエン、ベンゼンなど 3 種の炭化水素は 800℃であると報告している。Nakanishi ら[18]は綿セルロースのキューリーポイント熱分解を 450-764℃の範囲で検討し、Sakuma らの報告に含まれていないエタン、プロピレンという低沸点の炭化水素の場合もこの温度範囲では分解温度が高いほど生成量が増加することを報告している。

##### (1) 熱分解温度と熱分解生成物

Cell-Cl 及び Cell-Br の熱分解に及ぼす熱分解温度の影響を同じ程度の DS(0.81-0.83)をもつ試料を使い、235℃から 764℃の範囲の温度で調べた(表 4-7, 8)。Cell-Cl(試料 C)の場合は 385℃、445℃、590℃、764℃、Cell-Br(試料 C)の場合は、235℃、445℃、590℃、764℃の 4 点で検討した。

微結晶セルロースの 385℃での熱分解では二酸化炭素と 2-フルア

ルデヒドの 2 種の分解生成物が検出されたが、Cell-Cl 試料 C の場合(表 4-7)、385℃で検出される熱分解生成物はレボグルコセノン及び塩素化合物のクロロアセトアルデヒドを含む構造既知の化合物 13 種であり、微結晶セルロースの場合よりも生成物の種類は明らかに多い。445℃では、新たに塩化水素など構造既知化合物 19 種、構造不明物質 1 種が検出されるようになる。たまたまこの温度の実験においてのみ、2,5-ジメチルフランが検出されなかったのもので、この温度では構造既知の化合物 31 種、構造不明の化合物 1 種、合計 32 種の熱分解生成物が検出される。590℃では、検出される生成物の数は更に増加し、前述のように構造既知化合物 41 種、構造不明の化合物 4 種、合計 45 種が検出されている。764℃では、塩素化合物である塩化水素、塩化ビニル、クロロエタン、クロロアセトアルデヒドを含め構造既知化合物 14 種及び構造不明化合物 4 種、計 18 種が検出されなくなり、この温度での熱分解生成物の総数は 27 となる。

Cell-Br 試料 C からは、235℃でプロモメタン(B1)、プロモアセトアルデヒド(B5)、レボグルコセノン(53)を含む構造既知 19 種の他、構造不明の 2 種、合計 21 種が検出され、Cell-Cl 試料を 385℃で分解した時に生成する 13 種よりはるかに種類が多い。微結晶セルロースの 235℃の熱分解では分解生成物は全く検出できなかった。445℃の分解では、385℃で検出されたもののうち 1 種が検出されなくなるが、新たに 18 種が検出されるようになり、結局、プロモエタン(B3)、6-プロモ-2-ヘキシン(B6)等の構造既知物質 35 種、構造不明物質 3 種、合計 38 種が検出された。また、590℃では、445℃で検出されたもののうち 4 種が検出されなくなるが、新たに 6 種が検出されるようになり、結局、構造既知物質 37 種及び構造不明物質 3 種、計 40 種が検出された。764℃における熱分解では 590℃の場合に検出されない 3 種が検出される一方、15 種が検出されなくなり、検出される構造既知物質は 28 種に減少する。この温度では、構造不明物質は全く検出されなかった。検出される熱分解生成物の種類が 590℃で最も多いということは Cell-Cl の場合と同じ結果である。また、セルロースの場合にも同様な結果が報告されている [13]。

次に、Cell-Br 試料の個々の熱分解生成物を生成温度範囲によって分類すると、

- (1) すべての温度(4点)ではっきり検出されるもの：二酸化炭素、水、アセトアルデヒド、ブロモメタン、フラン、アセトン、酢酸、ジアセチル、2-メチルフラン、2-フルアルデヒド、5-メチル-2-フルアルデヒドの11種。4種のフラン化合物が含まれている。
- (2) 最低温度以外の温度3点ではっきり検出されるもの：メタン、エチレン、エタン、ホルムアルデヒド、プロピレン、2-ブテン、1,3-ブタジエン、メチルビニルケトン、ベンゼン、2,5-ジメチルフラン、2,4-ペンタジエナールの11種。6種の脂肪族炭化水素が含まれている。
- (3) 最高温度以外の温度3点ではっきり検出されるもの：ギ酸、ブロモアセトアルデヒド、(4)-メチルテトラヒドロフラン、2,3-ジヒドロ-5-メチルフラン-2-オン( $\alpha$ -アングリカラクトン)、2-メチル-2,3-ジヒドロフラン-3-オン、構造不明物質 53、構造不明物質 54、レボグルコセノンの8種
- (4) 高温 2点だけではっきり検出されたもの：3-ペンテン-1-イン、トルエンの2種
- (5) 低温(235°C, 445°C)2点だけではっきり検出されたもの：メタノール
- (6) 中間温度 2点(445°C, 590°C)だけではっきり検出されたもの：アレン、プロモエタン、アセトール、6-プロモ-2-ヘキシンの4種
- (7) 590°Cだけではっきり検出されるもの：ブロモプロペン、2-ブテナール、構造不明物質 37の3種。
- (8) その他：アクロレイン、2-アセチルフラン、フェノール、構造不明物質 56の4種

に分かれる。(1)-(3)の分類に入る30種のうち、Cell-Cl 試料 C の場合も同じ分類に入るものは脂肪族炭化水素(メタン、エチレン、エタン、プロピレン、2-ブテン、1,3-ブタジエン)、アセトアルデヒド、ギ酸、アセトン、酢酸、2-メチルフラン、クロロアセトアルデヒド、2-フルアルデヒド、5-メチル-2-フルアルデヒド、レボグルコセノンの16種、また、はっきり検出できる温度範囲が Cell-Br の場合よりも狭

くなるのは、水、ホルムアルデヒド、クロロメタン、フラン、メチルビニルケトン、ジアセチル、ベンゼン、2,5-ジメチルフラン、2,3-ジヒドロ-5-メチルフラン-2-オン( $\alpha$ -アンゲリカラクトン)の9種である。逆に、温度範囲が広がるのは2,4-ペンタジエナールの1種だけであった。なお、残りの4種、すなわち、(4)-メチルテトラヒドロフラン、2-メチル-2,3-ジヒドロフラン-3-オン、構造不明物質51、構造不明物質52はCell-Clでは検出されていない。

## (2)生成量に対する影響

Cell-Cl及びCell-Brの試料C及びFを用い、GC総ピーク面積( $\Sigma x$ )に及ぼす熱分解温度の影響を調べた。図4-6にCell-Cl、図4-7にCell-Brの場合を示した。未処理試料では温度の上昇にほぼ比例して総ピーク面積が増加する。Cell-Cl試料の場合は590°C以上では微増するだけである。Cell-Br試料の場合は、445°Cでは試料Cの総ピーク面積も未処理の総ピーク面積と同じとなり、また、試料Fの場合はこれを下回る。試料Cの場合はさらに温度を上げると未処理を下回って増加を続けるが、試料Fの場合は590°Cから減少し始める。どの分解温度でも試料Cの総ピーク面積は試料Fの総面積を上回る。Cell-Clの場合も同じような結果であったが、未処理の総ピーク面積を下回る温度は高温側にずれ、590°Cであった。

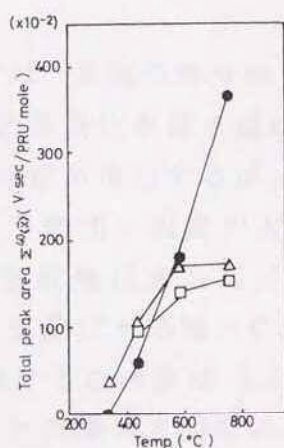


Fig. 4-6 Total peak areas with retention times upto 40 min in Py-GC chromatograms of untreated and chlorinated microcrystalline cellulose samples; (●), untreated; (△), sample C and (□), sample F.

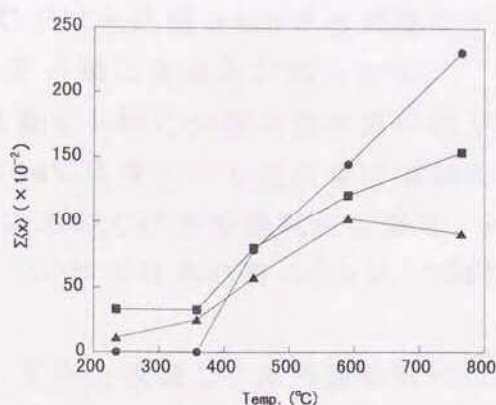


Fig. 4-7 Total peak areas with retention times upto 40 min in Py-GC chromatograms of untreated and brominated microcrystalline cellulose samples; (●), untreated; (■), sample C and (▲), sample F.

次に、Py-GC において未処理及びハロゲン化試料 C 及び F について単一ピークを与える若干の熱分解生成物について、熱分解温度の影響を調べた。未処理及び塩素化試料 C 及び F では、メタン、エタン、エチレン、プロピレン、ベンゼン及びアセトアルデヒドの生成量はいずれの試料の場合でも、分解温度が高いほど生成量が増加するが、増加の程度は未処理 > C > F の順に低下することがわかった。また、エチルメチルケトンの場合には未処理では分解温度は高いほど生成量が増加するが、塩素化試料では 590°C で生成量は最大となる。

臭素化試料 C 及び F では、8 種の熱分解生成物について、熱分解温度の影響を調べた。脂肪族炭化水素 4 種は、いずれの試料でも、熱分解温度が高いほど生成量が増加するが、増加の程度は試料によって異なり、未処理の方が増加の程度が大きい。メタンの場合、445°C の熱分解ではその生成量は未処理 < C < F の順に多いが、590°C 以上の温度では、生成量は未処理 > C > F の順に逆に減少する。エタンの場合、445°C における生成量は 3 試料、ほとんど同じ値であり、590°C 以上ではメタンの場合と同様に未処理 > C > F の順で減少する。エチレンの場合もエタンとほぼ同じような傾向を示す。プロピレンの場合は 445°C ではメタンの場合と同様、未処理 < C < F

の順になり、765°Cでは未処理>C>Fとの順になる。しかし、590°CではC>未処理>Fの順に生成量が低下する。

ベンゼンの生成量も一般に分解温度が高いほど増加するが、Fの場合は590から764°Cに変えても生成量は増加せず、むしろ減少傾向を示す。445°Cにおいては未処理試料の場合、ベンゼンのピークは観察されない。590°Cでは未処理<C≒F、764°CではC>F≒未処理の順になる。

アセトアルデヒドの生成量は、未処理試料では温度が高いほど大きく増加する。Cell-Br試料の場合は、生成量が温度の影響をほとんど受けず、445°Cにおける生成量自体が未処理よりも少なく、全ての温度で生成量は未処理>C>Fの順になる。

アクロレインの生成量は未処理試料では590°Cで最も大きくなる。Cell-Br試料の場合は、590°C以上ではアクロレインは検出されない。445°Cでは未処理>C>Fの順に生成量は減少する。235°CでもGCピークが認められる。

ブロモメタンの生成量は590°Cで最も多くなる。全ての温度で臭素含有量の低いCの方がFよりも生成量が多い。CのGCピークは235°Cから認められる。

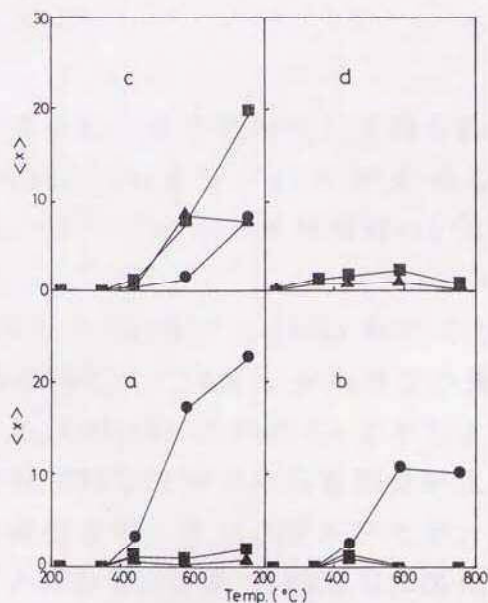


Fig. 4-8-1 Peak areas of methane (a), ethane (b), ethylene (c), and propylene (d) in Py-GC chromatograms of untreated and brominated microcrystalline cellulose samples ; (●), untreated ; (■), sample C and (▲), sample F.

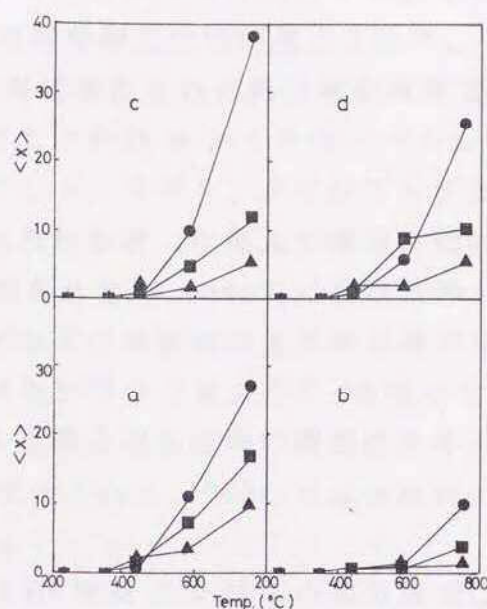


Fig. 4-8-2 Peak areas of acetaldehyde (a), acrolein (b), benzene (c), and bromomethane (d) in Py-GC chromatograms of untreated and brominated microcrystalline cellulose samples ; (●), untreated ; (■), sample C and (▲), sample F.

#### 4.4 まとめ

微結晶セルロースを均一系で塩素化して得られるクロロデオキシセルロース (DS, 0.33-1.59) 及びブロモデオキシセルロース (DS, 0.29-1.57) のキューリーポイント熱分解について、GC 及び GC-MS によって検討した。

Cell-Cl 試料 C (DS, 0.81) 及び Cell-Br 試料 C (DS, 0.83) の熱分解を 4 点の温度 (235-764°C) で行ない、分解温度の影響を GC-MS により定性的に検討した。Cell-Br は Cell-Cl よりもより低温で熱分解を始める。Cell-Cl では 385°C で検出される熱分解生成物はクロロアセトアルデヒドの塩素化合物、アセトアルデヒド、メチルビニルケトン、レボグルコセノンなど 13 種、445°C では塩化水素など構造既知化合物 31 種及び構造不明の化合物 1 種、合計 32 種の熱分解生成物が検出される。590°C では構造既知化合物 41 種、構造不明の化合物

4 種、合計 45 種、764°C では塩素化合物である塩化水素、塩化ビニル、クロロエタン、クロロアセトアルデヒドを含む 18 種が検出されなくなり、27 種の熱分解生成物が検出された。一方、Cell-Br の 235°C における熱分解で検出された熱分解生成物は、ブロモメタン、ブロモアセトアルデヒド及び 6-ブロモ-2-ヘキシンの 3 種の臭素化合物、アセトアルデヒド、フラン、2-フルアルデヒド、レボグルコセノンなどの酸素含有化合物 16 種及び構造不明物質 2 種であり、炭化水素は全く検出されない。445°C における熱分解では Cell-Cl の場合と同様メタンなどの脂肪族炭化水素 6 種が検出され、検出される生成物の数は構造不明の 3 種を含め 38 種となる。590°C における熱分解で検出される熱分解生成物の種類は最多となり、構造不明 3 種を含め 40 種が検出される。765°C では生成物の種類は構造既知の 28 種に減少する。

Cell-Cl 及び Cell-Br 試料 C 及び F の熱分解 GC で単独ピークを与える熱分解生成物について生成量に及ぼす分解温度の影響を調べた。揮発性熱分解生成物の GC 総ピーク面積(平均ポリマー繰り返し単位当り)は熱分解温度が高いほど増加するが、DS の高い試料 F では 590°C を境に総ピーク面積は減少し始める。高温では未処理セルロースの総ピーク面積が Cell-Cl 及び Cell-Br の値よりも大きくなる。生成量と分解温度との関係は個々の生成物によって異なる。メタンなどの炭化水素の生成量は温度が高いほど生成量が増加するが、未処理セルロースと比べると Cell-Cl 及び Cell-Br では増加の程度は緩やかであり、764°C の場合には、いずれの炭化水素の場合も未処理セルロースからの生成量が最も多い。ブロモメタンの生成量は、いずれの Cell-Br 試料でも 590°C で最大となり、764°C では減少する。

590°C での熱分解ですべての塩素化試料から塩化水素、クロロメタン、クロロエタン、塩化ビニル、クロロアセトアルデヒドが、また、DS の値が 1.2 以上の試料から 5-クロロメチル-2-フルアルデヒドが生成することが確認された。クロロでオキシセルロースの熱分解生成物として有機塩素化合物の生成が確認されたのは今回の研究が初めてである。Cell-Br の熱分解において全ての試料から生成する臭素化合物はブロモメタン、ブロモアセトアルデヒド及び 6-ブロモ

-2-ヘキシンである。このうち、6-ブロモ-2-ヘキシンに対応する塩素化合物は Cell-Cl のどの試料からも検出されなかったが、他の 2 種に対応する塩素化合物は Cell-Cl の全ての試料から検出されている。その他、一部の Cell-Br から検出された臭素化合物は、ブロモエタン、臭化ビニル及びブロモプロペンである。ブロモプロペンに対応する塩素化合物は Cell-Cl の熱分解では検出されないが、他の 2 種に対応する塩素化合物は一部の Cell-Cl 試料から検出されている。

未処理セルロースでは生成しないが、Cell-Cl の全試料の熱分解で検出された熱分解生成物は酢酸、3-ペンテン-1-イン、1,4-ペンタジエン-3-オン、1,4:3,6-ジヒドロ- $\alpha$ -D-グルコピラノースであり、Cell-Br の場合は酢酸、アレン、(4)-メチルテトラヒドロフラン-3-オン及び 2-メチル-2,3-ジヒドロフラン-3-オンである。このうち、アレンを除く 3 種はセルロースの熱分解で生成するという他からの報告があるものである。

未処理セルロースの熱分解で生成するアリルアルコール、ピルビン酸メチル、5-ヒドロキシメチル-2-テトラヒドロフルアルデヒド-3-オンは Cell-Cl 及び Cell-Br 全試料から検出されなくなる。この結果はセルロースにリンを導入して難燃化させた場合と同様である。アクロレインは臭素化によりその生成量は大きく減少し、DS 0.8 以上の試料では全く検出されなくなる。また、ヒドロキシアセトアルデヒドは未処理セルロースの主要な熱分解生成物のひとつであるが、臭素化により全く生成されなくなり、代わりに異性体の酢酸と臭素置換体であるブロモアセトアルデヒドが生成する。セルロースにリンを導入し難燃化した場合にも、アクロレインの生成量はリン含有量の増加とともに大きく減少するとともに、ヒドロキシアセトアルデヒドの生成量が極端に低下し、酢酸が生成する。アクロレイン及びヒドロキシアセトアルデヒドの生成量の減少は難燃性と深く関わっていると考えられる。Cell-Br の場合と同様に、Cell-Cl 試料から酢酸及びクロロアセトアルデヒドが生成するが、塩素化の場合、アクロレインの生成量の減少は明確ではない。また、ヒドロキシアセトアルデヒドの生成量の減少量は Cell-Br や含リンセルロースの場合よりも低い。

#### 引用文献

1. I.I.Ziderman, *Text.Res.J.*, **51**, 777(1981)
2. F.Shafizadeh, Y.Z.Lai, C.R.McIntyre, *J.Appl.Polym.Sci.*, **24**, 1183 (1978)
3. T.Ishii, A.Ishizu, J.Nakano, *Sen'i Gakkaishi*, **34**, T-505(1978)
4. I.R.Hardin, Y.-L.Hsieh, *Text.Chem.Color.*, **17**, 41(1985)
5. S.Nakanishi, M.Fukui, F.Masuko, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 473(1992)
6. P.D.Garn, C.L.Denson, *Text.Res.J.*, **47**, 485(1977)
7. K.Furuhata, H.-S.Chang, N.Aoki, M.Sakamoto, *Carboydr.Res.*, **230**, 151(1992)
8. H.Abe, *Master thesis*, Tokyo Inst. Tecnol., March, (1992)
9. K.Furuhata, K.Koganei, H.-S.Chang, N.Aoki, M.Sakamoto, *Carbohydr.Res.*, **203**, 165(1992)
10. K.Furuhata, N.Aoki, S.Suzuki, M.Sakamoto, Y.Saegusa, S.Nakamura, *Carbohydr.Polym.*, **26**, 25(1995)
11. K.Furuhata, H.-S.Chang, N.Aoki, M.Sakamoto, *Carbohydr.Res.*, **203**, 165(1992)
12. I.R.Hardin, X.Q.Wang, *Text.Chem.Color.*, **21**, 29(1989)
13. H.Sakuma, S.Munakata, S.Sugawara, *Agric.Biol.Chem.*, **45**, 443 (1981)
14. A.D.Pouwels, G.B.Eijkel, J.J.Boon, *J.Anal.Appl.Pyrolysis*, **14**, 237(1989)
15. M.Stauffer, "The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data", Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, p.1(1989)
16. V.D.Kaaden, J.Harverkamp, *J.Anal.Appl.Pyrolysis*, **5**, 199(1983)
17. R.V.Petrella, "Flame Retardant polymeric Materials", Vol.2, (M.Lewin, S.M.Atlas, E.M.Pearce, eds.), Plenum Press, New York, P.30(1978)
18. S.Nakanshi, F.Ohkouchi, F.Masuko, I.Nishimoto, *Sen'i Gakkaishi*, **47**, 492(1991)

## 第5章 絹及び羊毛繊維のハロゲン化

### 5.1 緒言

繊維のハロゲン化は難燃性を改良する手段として多くの研究者によって研究されている。また、ハロゲン化繊維には、さらに化学的に修飾することによって機能性を導入する反応性中間体としての利用も考えられる。Ziderman[1]は、ジメチルホルムアミド(以下、DMFと略記)中で*N*-ブロモスクシンイミド(NBS)/トリフェニルホスフィン(TPP)を用いた羊毛繊維のブロム化について研究し、処理により難燃性が向上すると報告している。この試薬は、炭水化物の一級水酸基を選択的に臭素化すると報告されている[2]ものである。Ziderman は臭素含有量から、最も臭素化された羊毛試料ではセリン(Ser)残基の94%が臭素で置換されていると報告している。また、処理した羊毛を洗濯すると臭素が容易に脱落すると述べている。しかし、実際にブromoアラニン(以下、BrAla と略記)残基が生成しているという直接の証拠は示していないし、脱落の機構についても検討していない。

本章では、まず、NBS/TPP 処理により Ser 残基から BrAla 残基が生成することの確認を試みた。たんなるアミノ酸分析では、通常、前処理として酸加水分解処理を行うことが必要である。BrAla がこの酸加水分解に不安定であるとする、アミノ酸分析で直接分析することは不可能である。そこで、臭素化処理試料をアンモニアあるいはアルキルアミンで後処理し、BrAla 残基を酸加水分解に安定な $\beta$ -アミノ(以下、AAla と略記)あるいは $\beta$ -アルキルアミノアラニン(以下、RAAla と略記)残基に変えた後、酸加水分解してアミノ酸分析を行うことが考えられる。しかし、羊毛の場合はアンモニア、あるいはアルキルアミン処理により、羊毛に多量に存在するシスチン(Cys)残基から AAla あるいは RAAla 残基が生成することが知られている[3-5]ので、この方法を適用できない。そこで、Cys 残基をほとんど含まない絹について NBS/TPP 処理を行い、臭素が導入されたことを確認した上で、アンモニアあるいはアミンで処理し、酸加水分解後、アミノ酸の GC-MS 分析を行い、BrAla 由来の AAla

あるいは RAAla の生成を確認することができた(5.3.1)。

この時、クロマトグラムに 3-ブロムチロシン(以下、MBrTyr と略記)のピークが現れることがわかった。羊毛をヨウ素で処理すると、チロシン(Tyr)残基がヨード化され 3-ヨードチロシン及び 3,5-ジヨードチロシン残基が生成するが、これらは酸加水分解に不安定で、アミノ酸分析では検出できないと報告されている[6]。また、チロシン化合物と NBS との反応で 3, 5 位が臭素化されることが報告されている[7]。Ser 残基の臭素化は求核反応によるものであるのに対し、Tyr 残基の臭素化は求電子反応によるものであり、反応の機構がまったく異なる。絹の NBS/TPP 処理で MBrTyr が生成する理由として考えられるのは、反応系に遊離の NBS が存在し、これが求電子反応を引き起こすということである。このことを検討するために、NBS と TPP のモル比を変えて絹及び羊毛の臭素化を検討した(5.3.2)。その結果、NBS の比率の高い反応条件の時は、Tyr 残基の臭素化が起きやすく、MBrTyr だけでなく 3,5-ジブロモチロシン(以下、DBrTyr と略記)も検出されること、また、リジン(Lys)残基の酸化により  $\alpha$ -アミノアジピン酸(AAA)が生成すること等の知見を得た。

NBS/TPP による絹の臭素化は Ser 残基の 13%程度にとどまる。そこで、DMF 中で炭水化物の一級水酸基を塩素化すると報告されている[8]メタンスルホニルクロリド(以下、MSC と略記)による塩素化を試み、Ser 残基の約 30%を塩素化することができた(5.3.2)。また、アミノ基などの官能基を有する種々のメルカプタンで塩素化絹を処理し、絹にアミノ基やカルボキシル基を導入できることを示した(5.3.3)。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試料

絹及び羊毛織物(染色堅ろう度試験用添付白布、JIS L 0803)は、エタノール溶液でソックスレー抽出した後、蒸留水で洗浄後、風乾し、デシケーター( $P_2O_5$ )中で保存した。

## 5.2.2 試薬

5.3.1.1 で用いた NBS 及び TPP は、市販品をそのまま用いた。

5.3.1.2 で用いた NBS 及び TPP は各々、蒸留水とエタノールから再結晶させ、真空中( $P_2O_5$  上)で保存した。DMF は減圧蒸留し、Linde タイプ 5 A のモレキュラーシーブ中に保存した。3,5-ジブロモチロシン(試薬特級、東京化成工業(株)製)には、NMR 測定により 5 mol% の 3-ブロモチロシンが含まれていることが、明らかとなった。

$\beta$ -メチルー、エチルー、プロピルー、及びブチルアミノアラニン は Asquith ら [9] の方法により合成した。

メタンスルホニルクロリド、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、 $\beta$ -メルカプトエチルアミン塩酸塩及びシステイン(東京化成工業(株)製)は、市販品をそのまま使用した。*S*-カルボキシメチルシステインは Armstrong ら [10] の方法に準じ、*S*-2-カルボキシエチルシステインは Schöberl [11] らの方法に準じ合成した。*S*-2-アミノエチルシステイン塩酸塩(Sigma ケミカル(株)製)は、市販品をそのまま使用した。 $\beta$ -クロロアラニンは Baganz ら [12] の方法に準じ合成した。 $\beta$ -プロモアラニン臭酸塩は Dang ら [13] に準じ、 $\beta$ -クロロアラニンメチルエステル塩酸塩より調製した。

## 5.2.3 臭素化処理

はじめ、開放系(空气中)で臭素処理を行った。Ziderman の方法 [1] に準じ、NBS と TPP(モル比 1:1)混合溶液で羊毛及び絹織物の臭素処理を行った。所定量の NBS を冷やしながらか DMF に溶かした。絶乾した羊毛及び絹織物をこの溶液に浸漬した後、TPP の DMF 溶液を加えた。浴比は 1:12-1:190 に変化させた。はじめ 15°C で 18 時間反応させた後、温度を 50°C に上昇させ、3 時間処理した。処理試料は、DMF で 2 回洗浄後、2 回エタノールで洗い、デシケータ( $P_2O_5$ )中に保存した。一部の臭素処理試料についてはさらに蒸留水、エタノールに各々 1 日浸漬した。その後、風乾し、上記の方法で保存した。

臭素化率に及ぼす NBS と TPP とのモル比の影響(5.3.1.2 の項)を検討するため以下の条件で実験を行った。この NBS/TPP 処理は精

製した NBS 及び TPP を用い窒素中で行った。すなわち、絶乾した絹及び羊毛織物を DMF 溶液に浸漬し、室温に 2 日間保った。その後、0℃に冷やし、DMF に溶かした NBS を加えた。NBS の試料中の Ser 含有量に対するモル比はすべての実験で 9 とした。その後、DMF に所定量溶かした TPP を加えた。浴比は 1:40 と一定にした。反応フラスコをインキュベータにセットし、室温で 18 時間反応させた後、50℃で 3 時間処理した。臭素化試料は DMF で 2 時間、メタノールで 24 時間洗浄した後、2 日間絶乾( $P_2O_5$ 上)させた。

#### 5.2.4 アンモニア及びアルキルアミン処理

臭素処理試料を 0.1 N アンモニアあるいはアルキルアミン水溶液中 50℃で 3 時間処理した(浴比 1:100)。処理試料は蒸留水で完全に洗い、風乾後、デシケータ( $P_2O_5$ )中に保存した。

#### 5.2.5 塩素化処理

すべての塩素化反応は窒素気流中で行った。絶乾した絹織物をフラスコに入れ、所定量の DMF と MSC を加えた。フラスコをインキュベータにセットし、60℃で所定時間振盪させた。塩素化試料は室温で DMF で 2 時間、メタノールで 24 時間洗い、真空( $P_2O_5$ )中で 2 日間乾燥させた。

#### 5.2.6 元素分析

臭素化試料の臭素含有量及び塩素化試料の塩素含有量は燃焼フラスコ法[14]で測定した。

#### 5.2.7 GC 分析及び GC-MS 分析

##### 5.2.7.1 加水分解

試料約 5mg を精秤し、5mL の 6N 塩酸で羊毛繊維の場合は 110℃、絹繊維の場合は 100℃で 24 時間、窒素気流中で Pierce の真空反応管を用いて加水分解した。

#### 5.2.7.2 アミノ酸の揮発性誘導体化

加水分解した試料は Kaiser らの方法[15]に準じ、*N*(*O*)-ヘプタフルオロイソブチルエステル(IBHFB)、あるいは MacKenzie らの方法[16,17]に準じ、*N*(*O*)-トリフルオロアセチルブチルエステル(BTFA)誘導体とした。

#### 5.2.7.3 GC 分析

GC 分析は FID を備えた島津 GC-4BMPF デュアルカラムガスクロマトグラフを使用し、データ処理は島津クロマトパック C-E1B を用いて行った。アミノ酸 BTFA 誘導体の GC 分析には Chromosorb GHP 80-100 メッシュを担体として OV-17 あるいは Deksil 300 GC を 1.5 wt/wt% 含浸させたものを充填した長さ 1m、内径 3mm のガラスカラムを用いた[16]。キャリアーガスは窒素を用い、流量は 70mL/min とした。GC 分析は昇温法で行い、初期温度 100°C、昇温速度 8°C/min、最終温度 250°C とした。

#### 5.2.7.4 GC-MS 分析

GC-MS 分析は EI 法と CI 法により分析した。GC-MS 装置は日本電子データ処理装置 JMA 3000 型を接続させた日本電子ガスクロマトグラフ=マススペクトル装置 DX 300 を用いた。キャリアーガス(ヘリウム)の流量は、40 mL/min とした。イオン化電圧は 70 eV で行った。インジェクション、セパレーター、イオン源の温度は各々 260°C、260°C、230°C とした。測定は 6 秒ごとに *m/z* 50-1000 までを 1 秒でスキャンしてスペクトルデータを取り込んだ。このデータから RIC クロマトグラムなどを再構築した。GC-CI-MS 分析では反応ガスとしてイソブタンを使い、イオン化電圧 70 eV で行なった。イオン源の圧力は  $2 \times 10^{-5}$  torr である。温度プログラムは GC 分析の場合と同じである。ガラスカラムは Gas Chrom Q (80-100 メッシュ)に OV-17 を 2 wt/wt% 含浸させたものを充填した長さ 1m、内径 0.26 cm のガラスカラムあるいは Chromosorb GHP(80-100 メッシュ)に Deksil 300 GC 1.5wt/wt% を充填した内径 0.3 cm、長さ 1 m のガラスカラムを使用した。キャピラリー GC-MS 分析には、ピュー

レーパカード社製の内径 0.02cm 長さ 25m のヒューズドシリカキヤピラリカラムを使い、スプリット比 30:1 で行った。

#### 5.2.7.5 $\beta$ -ハロゲノアラニンの塩酸中の安定性

6*N* 塩酸中での  $\beta$ -ハロゲノアラニンの安定性を検討するために、以下の実験を行った。0.2 mg の  $\beta$ -クロロアラニンと 0.2 mg の L-グルタミン酸を 6 *N* 塩酸 200  $\mu$ L に溶かし、所定時間 110°C に保った。その溶液を蒸発乾固させ、アミノ酸を BTFA 誘導体化し、GC で定量分析した。内部標準物質としてグルタミン酸を使用した。 $\beta$ -プロモアラニンの安定性も同様に調べた。

#### 5.2.8 アミノ酸の定量分析

加水分解物中のアミノ酸濃度は、島津データ分析装置クロマトパック C-R3A を接続させた島津高速液体クロマトグラフ LC4A を用いて測定した。カチオン交換樹脂 ISC-07(リチウムタイプ)のカラムを用い、アミノ酸の定量分析を行った。アミノ酸の分離は、2 液の緩衝液を用い、濃度グラジュエントシステムを基礎とし、*O*-フタルアルデヒドと *N*-アセチルシステインを用いた蛍光法で測定した。処理試料のアミノ酸含有量は、内部標準としてバリンを用い、未処理絹あるいは羊毛織物の絶乾重量に対する量として求めた。

### 5.3 結果及び考察

#### 5.3.1 NBS/TPP による絹及び羊毛の臭素化

##### 5.3.1.1 セリン残基の臭素化

羊毛繊維を Ziderman の方法[1]に準じ、DMF 中で NBS/TPP で処理した。多くの臭素化処理羊毛の臭素含有量は、羊毛中の Ser 残基が完全に選択的に臭素化された場合の理論含有量よりも同程度かあるいは多い(表 5-1)。臭素化羊毛を加水分解し、IBHFB 誘導体とし、GC 分析をしたが、臭素化羊毛と未処理羊毛のガスクロマトグラムはほぼ同じで、Ser のピークの相対的な高さに変化は認められなかった。また、BrAla のピークも検出されなかった。この結果は、Ziderman の場合[1]とほぼ同じ結果であった。ここでは臭素化羊毛

に存在するはずの BrAla は非常に不安定で、たんぱくの酸加水分解中に分解するものと仮定し、これを検証することとした。

BrAla 残基の生成を確認するには2つの方法が考えられる。すなわち、臭素化羊毛を酵素分解し、BrAla を検出する方法と、BrAla 残基を化学修飾により酸加水分解条件下でも安定な側鎖を有するアミノ酸残基に置換させる方法である。本研究では後者により検討した。

BrAla 残基は、アルキルアミン処理時に直接縮合あるいは、デヒドロアラニン(以下、DHA と略記)残基の生成を経て RAAla 残基に変換すると考えられる。羊毛をアルキルアミン水溶液で処理すると、DHA 残基が羊毛の Cys 残基から生成し、アルキルアミンと反応して RAAla 残基となる[3-5]。従って、臭素化後にアミン処理した羊毛の加水分解物中に RAAla を検出しても BrAla 残基が生成したことの証拠とはならない。

絹繊維は羊毛繊維よりかなり多くの Ser 残基を含むが、Cys 残基はほとんど含まない。DHA 残基はアルカリ条件下で Ser 残基からも生成する[18]が、Cys 残基から生成するほど容易には生成しない。従って、アルキルアミン処理後の臭素化絹に RAAla が検出されれば、臭素化絹に BrAla 残基が存在していると結論づけることができる。

絹繊維を NBS/TPP で臭素化した(表 5-1)。絹の Ser 含有量は羊毛の場合よりもやや多いが、臭素化絹の A 及び E と臭素化羊毛の W 及び Z の臭素含有量を比較すると、絹は羊毛よりも臭素化されにくいことがわかる。たぶん絹の結晶性が高いこと、すなわち、アクセシブルな非晶領域が絹の方が少ないため、その結果、反応度が低かったものと考えられる。

臭素化試料 G、H、I は臭素処理後 DMF とエタノールで洗浄したものであるが、その臭素含有量は他の側鎖と反応せずに絹の Ser 残基のみが完全に臭素化された場合の臭素含有量の理論値よりも多い。なお、水とエタノールで洗浄した臭素化絹 G'、H'、I' の臭素含有量は洗浄前の値よりも大きく減少している。

臭素化処理によりどのようなアミノ酸が生成するかを調べるために、未処理及び臭素化絹試料のアミノ酸を BTFA 誘導体化し、1m

の OV-17 のカラムを用いて GC 分析を行い比較した。OV-17 は多くの化学修飾アミノ酸の分離に用いられている [18-22]。

Table 5-1 Bromination of Silk and Wool Fabrics with NBS/TPP in DMF

Sample Code	Substrate	[NBS]/ [Ser]	Liquor Ratio	Washing <sup>a)</sup>	Br, %	DS <sup>b)</sup>
A	silk	4	135	A	2.7	0.32
B	silk	4	50	A	1.5	0.17
C	silk	9	190	A	1.3	0.15
D	silk	9	49	A	4.1	0.48
E	silk	9	25	A	2.9	0.34
F	silk	9	20	A	7.3	0.85
G	silk	9	17	A	9.5	1.11
G'	silk	9	17	B	1.3	0.15
H	silk	9	15	A	15.0	1.75
H'	silk	9	15	B	1.9	0.21
I	silk	9	12	A	9.0	1.05
I'	silk	9	12	B	2.8	0.33
W	wool	4	190	A	7.5	1.04
X	wool	4	52	A	6.8	0.94
Y	wool	9	157	A	9.1	1.26
Z	wool	9	25	A	20.1	2.78

<sup>a)</sup> A, washed with DMF and ethanol;

B, further extracted with water and ethanol.

<sup>b)</sup> Degree of substitution of serine residues by bromine, calculated assuming that only serine residues are brominated.

図 5-1 に処理絹と臭素化絹の BTFA アミノ酸の GC-MS RIC クロマトグラム (EI モード) を示す。臭素化絹ではアルギニン (Arg, 11) の後に新しいピークが認められた。このピーク物質はマススペクトルからモノブロムチロシン (MBrTyr) と推定した。このピークの溶出時間とマススペクトルは、市販の DBrTyr に微量に存在する MBrTyr のものと一致した。

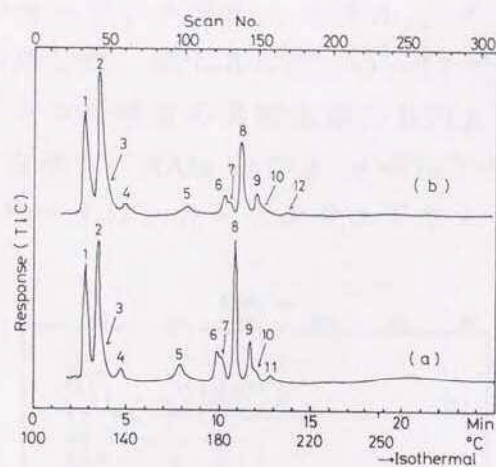


Fig. 5-1 RIC chromatograms (EI mode) of BTFA amino acids from the untreated silk (a) and the brominated silk H (b) on OV-17: (1) Ala + Thr, (2) Gly + Ser, (3) Val, (4) Leu + Ileu, (5) Pro, (6) Asp, (7) Phe, (8) Tyr, (9) Glu, (10) Lys, (11) Arg, and (12) MBrTyr.

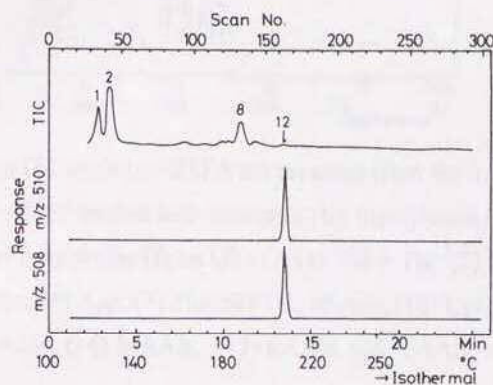


Fig. 5-2 RIC chromatograms (CI mode, reagent gas, isobutane) of BTFA amino acids from the brominated silk H on OV-17: (1) Ala + Thr, (2) Gly + Ser, (8) Tyr, and (12) MBrTyr.

臭素化絹の BTFA アミノ酸の CI モードの RIC クロマトグラム (反応ガス: イソブタン) を図 5-2 に示す。BTFA MBrTyr のプロトン化した分子イオン ( $MH^+$ ,  $m/z = 508$ ) と同位体イオン ( $A+2$ ) ( $m/z = 510$ ) の SIM クロマトグラムは、明瞭に試料中の MBrTyr の存在を示している。

臭素化絹をアンモニア、メチル-、エチル-、プロピル-及びブチルアミン水溶液で処理した。図 5-3 には、OV-17 で分析したアンモニア及びアルキルアミン処理後の臭素化絹の BTFA アミノ酸の RIC クロマトグラム (EI) を示す。AAAla 及び  $\beta$ -メチルアミノアラニン (以下、MAAla と略記) のピークは、各々アンモニアやメチルアミンで処理

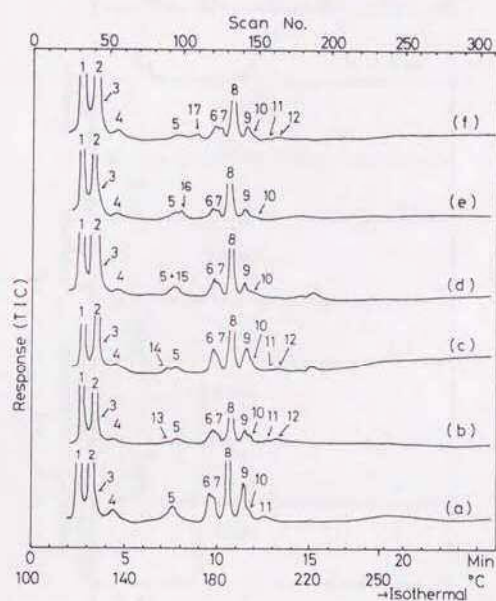


Fig. 5-3 RIC chromatograms (EI mode) of BTFA amino acids from the untreated silk (a) and the brominated silk H' treated with ammonia (b), methylamine (c), ethylamine (d), propylamine (e), and butylamine (f) on OV-17: (1) Ala + Thr, (2) Gly + Ser, (3) Val, (4) Leu + Ileu, (5) Pro, (6) Asp, (7) Phe, (8) Tyr, (9) Glu, (10) Lys, (11) Arg, (12) MBrTyr, (13) AAAla, (14) MAAla, (15) EAAla, (16) PAAla, and (17) BAAla.

した臭素化絹のプロリン (Pro) のピークの前に検出される。 $\beta$ -エチルアミノアラニン (以下、EAAla と略記) のピークは Pro のピークと重なるが、EAAla のピークは Dexsil 300 GC を使用すると Pro のピークと分離する。 $\beta$ -プロピルアミノアラニン (以下、PAAla と略記) のピークと  $\beta$ -ブチルアミノアラニン (以下、BAAla と略記) のピークはプロピルアミンあるいはブチルアミン処理した絹の Pro のピークの後に検出される。MBrTyr のピークも臭素化後アンモニアあるいはアルキルアミン処理した絹試料に検出された。以上のことは、

GC-CI-MS によっても確認した。

GC-CI-MS により AAla, MAAla, EAAla, PAAla, BAAla の  $MH^+$  イオンとその溶出位置について検討したが、いずれの場合も EI-MS クロマトグラム上のピークの同定結果と一致した(図 5-4)。

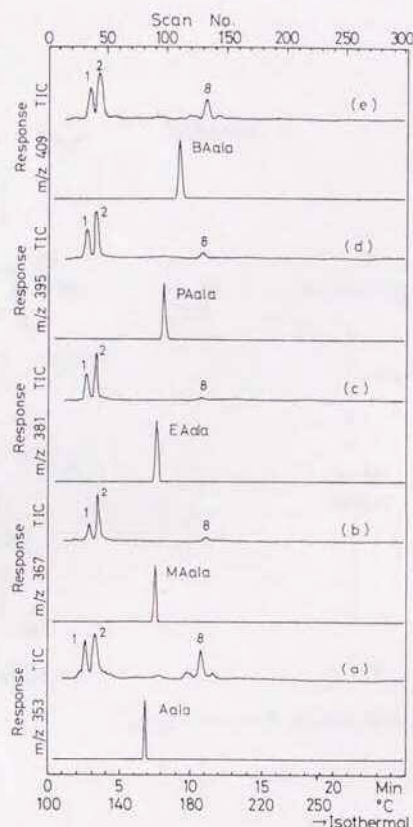
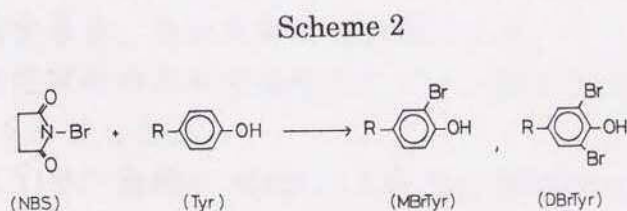
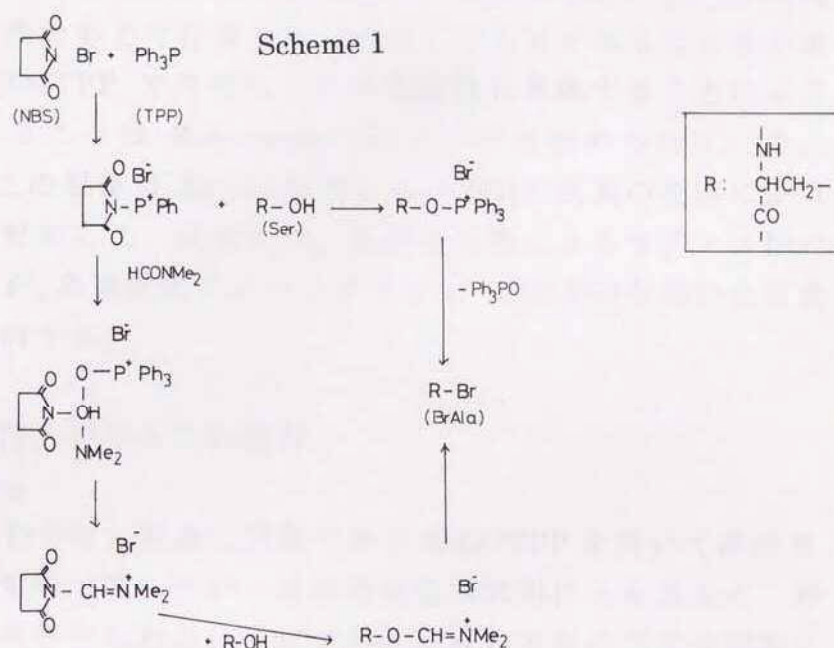


Fig. 5-4 RIC chromatograms (CI mode, reagent gas, isobutane) of BTFA amino acids from the brominated silk H' treated with ammonia (a), methylamine (b), ethylamine (c), propylamine (d), and butylamine (e) on OV-17: (1) Ala + Thr, (2) Gly + Ser, and (8) Tyr.

次に、同様の方法で未処理絹をアンモニアあるいはアルキルアミンで処理した。アンモニアあるいはアルキルアミン処理した未処理絹の GC-MS 分析から AAla や RAAla はこの反応条件下では生成しないことを確認した。

以上の結果から、絹では NBS/TPP で処理すると、Ser や Tyr 残

基が臭素化されると結論づけた。Ser 残基の臭素化はスキーム 1 に示す機構によりすすみ、一方、Tyr 残基の臭素化は遊離の NBS によって求電子反応的に進むと考えられる(スキーム 2)。NBS/TPP によるアルコールの臭素化に関して Hodosi ら[23]による詳細な研究が発表されている。



ここでは定量的なアミノ酸分析は行なわなかったが、MBrTyr 及び RAAla のピーク面積は臭素化絹の高い臭素含有量に比較するとかなり小さい。この結果には2つの可能性が考えられる。すなわち、臭素化絹の BrAla への置換が低いか、あるいは、酸に不安定な未同定の臭素化生成物が反応中に生成していることが考えられる。

臭素化試料の水洗により臭素含有量は著しく減少する。臭素化後アルキルアミン処理した試料を半定量的に分析すると、BrAla 残基が強い洗浄条件のもとでは取り除かれることもあり得ることを示唆している。NBS/TPP で臭素化した羊毛繊維を水洗することにより臭素が失われることは Zideman[1]によっても認められている。Zideman はこの脱落は BrAla 残基からの DHA 残基の生成によるものであると提案した。次節では、臭素化処理による各アミノ酸の生成量の変化を、高速液体クロマトグラフィー(HLPC)を用いた定量分析により検討する。

#### 5.3.1.2 NBS/TPP のモル比の影響

##### (1) 絹の臭素化

前項(5.3.1.1)では、臭素化試薬である NBS/TPP を用いて絹の臭素化処理を空气中で試みたが、臭素含有量は試料により異なり、再現性の悪い結果が得られた。臭素含有量の高い試料の加水分解物に含まれるはずの DBrTyr が 5.3.1.1 に述べた実験では検出されなかった。

再結晶した NBS と TPP を使用し、窒素中で絶乾 DMF を使用して臭素化処理すると、かなり再現性が向上する。プロピルアミン処理前後の臭素化試料の加水分解物中のアミノ酸を BTFA 誘導体化し、GC-MS により分析した。

前項(5.3.1.1)で、遊離の NBS により Tyr 残基が臭素化されるという仮説を述べた。そこで、ここでは NBS と TPP のモル比を変えて臭素化を行ない、その影響について検討し、この仮説を検証した。

図 5-5 に NBS に対する TPP のモル比に対する臭素化絹試料の重量増加率と臭素含有量との関係を示す。臭素含有量と重量増加率は同じ傾向を示す。臭素含有量と重量増加率は、TPP/NBS 0.2 の時に

最大になり、TPP/NBS の比が増加するに伴って減少する。TPP/NBS 1.0 における臭素含有量は7%で、このモル比においてSer 残基にのみ臭素化がおきると仮定すると、Ser 残基の63%が置換されたことになる。しかし、このモル比ではSer 残基含有量の減少は、かなり小さい。臭素化絹試料におけるBrAla 残基含有量を測定するために、臭素化試料をプロピルアミンで処理し、その後、HPLC でアミノ酸分析を行った。多くのBrAla 残基はPAAla 残基に変わることが予想される。結果を表5-2に示す。

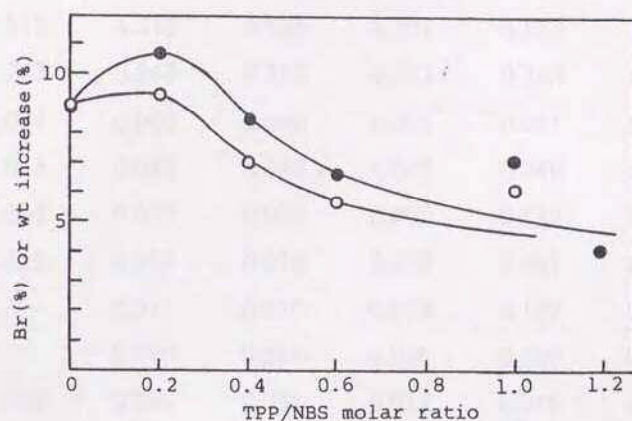


Fig. 5-5 Bromine content and weight increase (both based on the weight of treated sample) as a function of ○, Br(%) and ●, wt increase (%).

TPP/NBS 1.2 ではSer 残基のみが反応する、すなわち、多くのNBS 分子がTPP とコンプレックスを作り、この系では絹のSer 残基への臭素の選択的な置換のみがおきる。臭素化絹試料をプロピルアミンで処理した後に生成したPAAla の含有量は、Ser の減少量の50%に相当する。

一方、遊離のNBS は主としてTyr、Lys、His 残基と反応し、Ser 残基とは反応しない。検出された反応生成物はMBrTyr、DBrTyr、AAA である。DBrTyr 及びAAA は前項のGC-MS を使った実験では検出できなかったものである。NBS によりチロシン化合物の3,5 位が臭素化されることはすでに知られている[7]。

Table 5-2 Amino Acid Contents in Brominated Silk Samples Treated with Propylamine

Amino Acid	Original Silk	TPP/NBS Molar Ratio					
		0.0	0.2	0.4	0.6	1.0	1.2
Asp	0.200	0.167	0.161	0.171	0.186	0.156	0.191
Thr	0.109	0.108	0.102	0.107	0.111	0.100	0.111
Ser	1.397	1.508	1.331	1.358	1.449	1.301	1.228
Glu	0.149	0.129	0.134	0.138	0.152	0.124	0.150
AAA <sup>a)</sup>	---	0.026	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000
Pro	0.054	0.048	0.048	0.049	0.053	0.050	0.054
Gly	5.758	6.422	6.548	6.882	6.564	5.829	5.757
Ala	3.818	4.315	4.128	4.237	4.123	3.906	3.855
Val	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243
Ile	0.064	0.060	0.060	0.055	0.061	0.055	0.066
Leu	0.048	0.047	0.046	0.047	0.049	0.045	0.058
Tyr	0.609	0.017	0.000	0.000	0.142	0.431	0.587
Phe	0.082	0.082	0.076	0.076	0.081	0.079	0.082
MBrTyr <sup>b)</sup>	---	0.011	0.020	0.093	0.122	0.049	0.000
DBrTyr <sup>c)</sup>	---	0.110	0.264	0.240	0.230	0.117	0.000
His	0.023	0.001	0.001	0.012	0.016	0.013	0.027
PAAIa <sup>d)</sup>	---	0.000	0.028	0.008	0.006	0.048	0.052
Lys	0.03	0.003	0.011	0.037	0.038	0.029	0.040
NH <sub>3</sub>	0.196	0.547	0.375	1.225	0.417	0.414	0.463
Arg	0.051	0.041	0.042	0.048	0.053	0.048	0.053

Values are in mmol/g of original silk. Val was used as an internal standard.

Amino acids are listed in the elution order. Cys and Met were detected.

<sup>a)</sup>,  $\alpha$ -aminoadipic acid; <sup>b)</sup>, bromotyrosine; <sup>c)</sup>, dibromotyrosine;

<sup>d)</sup>,  $\beta$ -propylaminoalanine.

図 5-6 には、TPP/NBS モル比に対するアミノ酸の含有量を示す。DBrTyr 含有量は、TPP/NBS 0.2 で最大に達する。臭素化絹試料の臭素含有量はこのモル比で最大に達する。Tyr 含有量は TPP/NBS 比が 0.2-0.4 の時、ゼロになり、その後、TPP の比率が高くなるにつれ増加する。NBS 単独処理の時も Tyr 含有量は極めて低く、Tyr 含有量の減少分に対する MBrTyr と DBrTyr 含有量の総和の割合は

20%である。この割合は NBS に対する TPP のモル比が増加するにつれて増加し、TPP/NBS が 1.0 の時に 93%に達する。このことは、遊離の NBS の反応では、Tyr 残基の臭素化による MBrTyr, DBrTyr の生成以外に、Tyr 残基を変性させる反応がおきていることを示しているが、その構造は決定できなかった。上で述べたように、NBS 単独処理後、プロピルアミンで後処理した試料からは少量の Tyr が

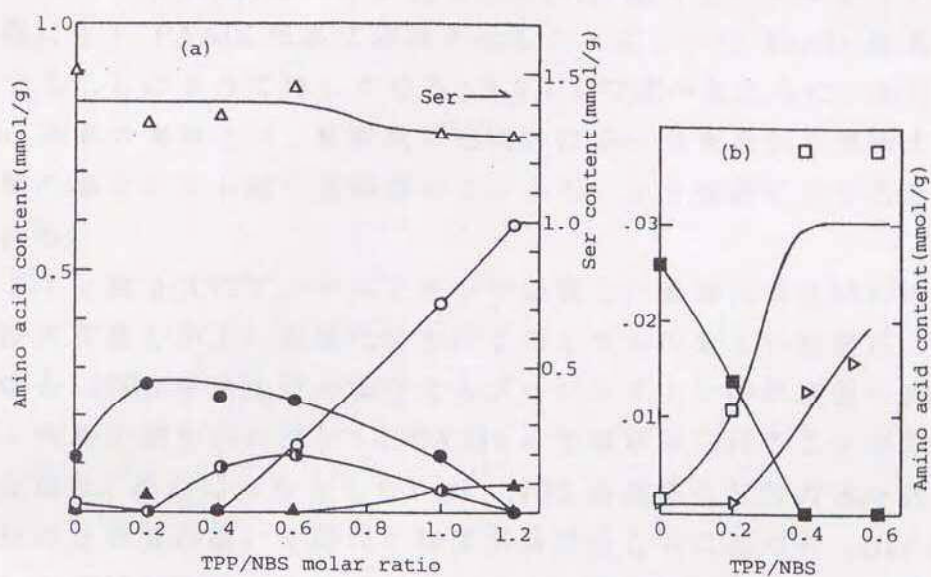


Fig. 5-6 Amino acid contents (mmol/g of original silk) as a function of the molar ratio of TPP to NBS:  $\Delta$ , Ser;  $\blacktriangle$ , PAAIa;  $\circ$ , Tyr;  $\odot$ , MBrTyr;  $\bullet$ , DBrTyr;  $\square$ , Lys;  $\blacksquare$ , AAA and  $\triangleright$ , His.

検出されるが、プロピルアミンで後処理しない試料では、GC-MS 及び HPLC 分析でも Tyr は全く検出されない。アミン処理による Tyr の再生のメカニズムは、現在のところ、はっきりしないが、遊離の NBS による臭素化ではアミン処理をしない試料の MBTyr 含有量はアミン処理した試料の場合の約 3 倍より多いことは事実である。このことは、アミン処理によって少なくとも MBrTyr 残基の含有量が減少することを示している。

Lys 残基から AAA 残基が生成することは臭素水中での羊毛の Allwörden 反応でも報告されている[24]。遊離の NBS による臭素化

で生成した AAA 量は、Lys 含有量の減少にほぼ相当する。His 残基は TPP/NBS の低いモル比の反応で大部分が消失するが、反応生成物は同定できなかった。

## (2) 羊毛の臭素化

羊毛にはアルカリ処理により DHA 残基に変わることのできる多くのシスチン(Cys)残基が含まれている[3]。従って、プロピルアミン処理により PAAla 残基に変換させることによって BrAla 残基を検出することはさらに難しくなる。5.3.1.1 で述べたように、羊毛中の Ser 残基の臭素化は、臭素化羊毛試料の Ser 含有量から判断すると、絹の場合よりも減少量が多いことから、より容易に生じると考えられる。

図 5-7 と表 5-3 にプロピルアミンで処理した臭素化羊毛試料のアミノ酸含有量を示す。臭素化における絹と羊毛の著しい相違は、後者の場合、NBS 単独処理の場合でもプロピルアミン後処理後の試料で Ser 残基が明らかに減少し、PAAla の生成がみられることである。この理由は、現在はっきりしないが、NBS 処理後の試料の Ser 残基の微視的な環境の違いや膨潤の程度が異なることに基づき、Ser 残基からの DHA 残基の生成が起こりやすいためではないかと考えられる。

絹の臭素化の場合と同じように、Ser 残基の臭素化は NBS/TPP コンプレックスにより、すなわち TPP/NBS 1.0 の時に生じる。Ser 残基の減少は 42% で、それは同じ TPP/NBS モル比での絹の場合よりもはるかに大きい。このモル比では、Cys 含有量の少量の減少が認められる。この減少は、アミン処理時に生ずるもので[3]、NBS/TPP コンプレックスによる反応のためではないと考えられる。Cys 含有量は、TPP/NBS モル比の減少とともに著しく減少し、NBS 単独処理では未処理試料の含有量の 7% 程度になる。

DBrTyr が最も生成するのは、TPP/NBS 0.5 の時であり、Tyr 含有量減少分に対するプロモチロシン生成量の割合は、このモル比では 87% である。プロモチロシンの全量は、TPP/NBS が 0.5 から減少するにつれ、減少する。TPP/NBS 0.5 では遊離の NBS により Tyr

Table 5-3 Amino Acid Contents in Brominated Wool Samples Treated with Propylamine

Amino Acid	Original Wool	TPP/NBS Molar Ratio				
		0.0	0.25	0.5	0.75	1.0
Asp	0.647	0.658	0.626	0.647	0.660	0.644
Thr	0.639	0.521	0.528	0.576	0.601	0.610
Ser	1.127	0.751	0.708	0.615	0.632	0.657
Glu	1.188	1.197	1.183	1.226	1.228	1.198
AAA	---	0.112	0.060	0.021	0.004	0.000
Pro	0.693	0.610	0.623	0.683	0.685	0.742
Gly	0.864	0.782	0.791	0.844	0.876	0.888
Ala	0.554	0.578	0.552	0.561	0.562	0.563
Val	0.520	0.520	0.520	0.520	0.520	0.520
Cys	0.502	0.037	0.096	0.345	0.411	0.458
Met	0.032	0.000	0.019	0.011	0.021	0.027
Ile	0.288	0.281	0.286	0.286	0.290	0.283
Leu	0.791	0.813	0.782	0.777	0.790	0.783
Tyr	0.385	0.000	0.000	0.025	0.152	0.391
Phe	0.279	0.276	0.266	0.274	0.281	0.293
MBrTyr	---	0.000	0.006	0.032	0.074	0.000
DBrTyr	---	0.123	0.242	0.281	0.097	0.000
His	0.079	0.004	0.004	0.034	0.055	0.089
PAAla	---	0.199	0.258	0.318	0.314	0.329
Lys	0.288	0.096	0.143	0.200	0.227	0.247
NH <sub>3</sub>	0.887	1.811	1.108	0.799	0.727	0.940
Arg	0.667	0.564	0.621	0.667	0.712	0.702

Values are in mmol/g of original wool.  
Val was used as an internal standard.

残基より未知物質ができる。NBS で臭素化した試料をアミン処理した場合に、Ser 減少量の 53%に相当し、TPP/NBS 1.0 で処理した時の PAAla 生成量の 65%に達する量の PAAla が生成する。これはアミン処理時に Cys 残基との反応で生じるものと考えられる。また、

遊離の NBS が Ser 残基の一部と反応している可能性を示している。少量のスレオニン(Thr)残基は TPP/NBS のモル比が低いときに反応する。

これらの結果は羊毛の場合は Ser, Tyr, Cys, Met, His 残基が遊離の NBS と反応することを示すが、これらとの反応生成物は同定できていない。

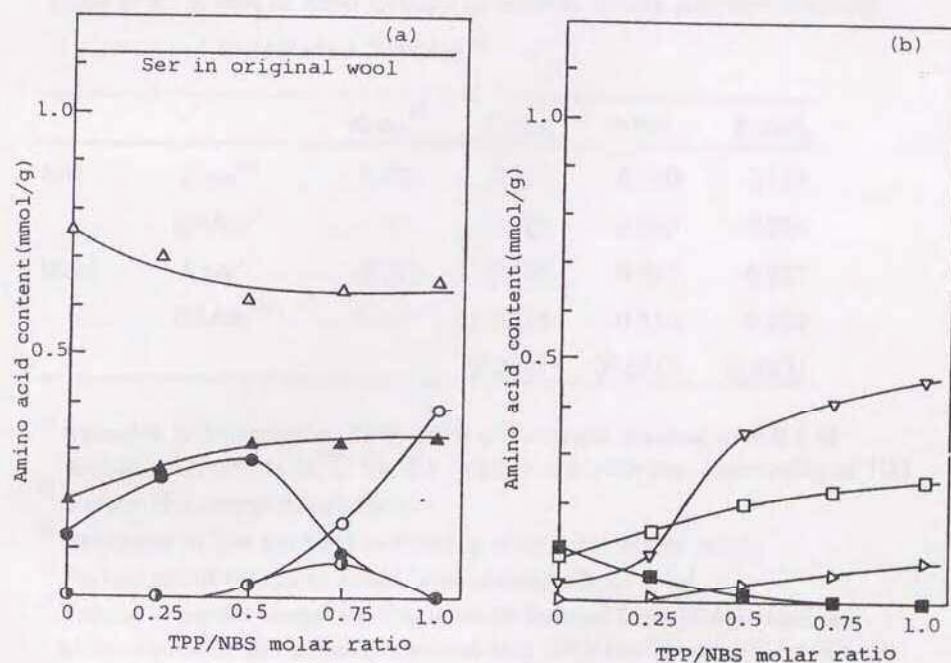


Fig. 5-7 Amino acid contents (mmol/g of original silk) as a function of the molar ratio of TPP to NBS:  $\Delta$ , Ser;  $\blacktriangle$ , PAAAla;  $\bigcirc$ , Tyr;  $\bullet$ , MBrTyr;  $\bullet$ , DBrTyr;  $\nabla$ , Cys;  $\square$ , Lys;  $\blacksquare$ , AAA and  $\triangleright$ , His.

### (3) $\beta$ -プロモアラニン残基の反応性

アルカリ条件下では、臭素化により生成した BrAla 残基は、加水分解中にピルビン酸に転化する DHA 残基に変換されると考えられる。プロピルアミン処理後の臭素化絹及び臭素化羊毛試料の加水分解中の Ser 含有量は、すべての場合、アミン処理をしない試料よりも少ないことがわかった。このことは、アミン処理により Ser 量が増加しないと考えると、BrAla 残基の一部は酸加水分解中に Ser 残基に戻る(見かけ上、Ser 量が多くなっている)ことを示唆している。

表 5-4 に典型的な結果と、BrAla 残基の反応性に対するアミンのアルキル基の効果を示した。RAAla 含有量と RAAla の生成効率、Ser 量の減少を基にすると、アルキル基の大きさに従いエチル<プロピル<ブチルの順に増加する。この結果は、Asquith ら [5] の報告と一致する。

Table 5-4 Effect of Alkyl Groups of Amines on the Amine-treatment of Brominated Samples <sup>a)</sup>

		None <sup>b)</sup>	EtNH <sub>2</sub>	PrNH <sub>2</sub>	BuNH <sub>2</sub>
Silk	$\Delta$ ser <sup>c)</sup>	0.091	0.137	0.130	0.112
	RAAla <sup>d)</sup>	---	0.082	0.083	0.096
Wool	$\Delta$ ser <sup>c)</sup>	0.086	0.366	0.381	0.333
	RAAla <sup>d),e)</sup>	---	0.274	0.313	0.363
			(0.220)	(0.251)	(0.297)

<sup>a)</sup> Samples brominated at TPP/NBS of 1.0 were treated with 0.1 M amine solutions at 45°C for 4 h (silk) or 3 h with the liquor ratio of 100.

<sup>b)</sup> Before the amine-treatment.

<sup>c)</sup> Decrease in Ser content in mmol/g of original silk or wool.

<sup>d)</sup> Formation of RAAla in mmol/g of original silk or wool.

<sup>e)</sup> Values in parentheses are the amount formed from BrAla residues estimated with the assumption that two DHA residues be formed from one consumed Cys residue <sup>12</sup>.

### 5.3.2 メタンスルホニルクロリド/ジメチルホルムアミドによる絹の塩素化

絹繊維を 60°C の DMF 中で MSC により塩素化した後、6 N 塩酸中 100°C で 24 時間加水分解し、加水分解物中のアミノ酸を BTFA 誘導体化し、GC 及び GC-MS により分析した。また、加水分解中のアミノ酸の定量分析は HPLC により行った。

図 5-8 に、キャピラリーカラム (Ultra 1) により得られた塩素化絹試料のアミノ酸 BTFA 誘導体の GC-MS クロマトグラムを示す。バリンとロイシンとの間のピークはマススペクトル (図 5-9) と、標準物質の保持時間から  $\beta$ -クロロアラニン (以下、ClAla と略記) と同定

した。塩素化絹試料の加水分解物中の ClAla の存在は、HPLC 分析においても確認した。図 5-10 に HPLC クロマトグラムを示したが、ClAla はアスパラギン酸とスレオニンのピーク間に溶出している。

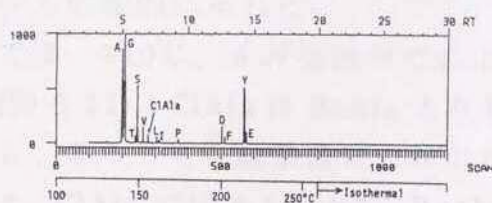


Fig. 5-8 RIC chromatogram in the EI mode for the hydrolyzate of a chlorinated silk sample on a capillary column. A silk sample was chlorinated at 60°C for 15 h (MSC/Ser, 10; liquor ratio, 200) and hydrolyzed in 6 N HCl at 100°C for 24 h. The amino acids in the hydrolyzate were converted into BTFA derivatives. The chromatogram was obtained on Ultra 1. The one-letter symbols are used for protein amino acids.

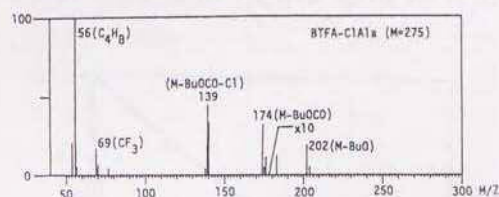


Fig. 5-9 Electron ionization mass spectrum of BTFA-ClAla.

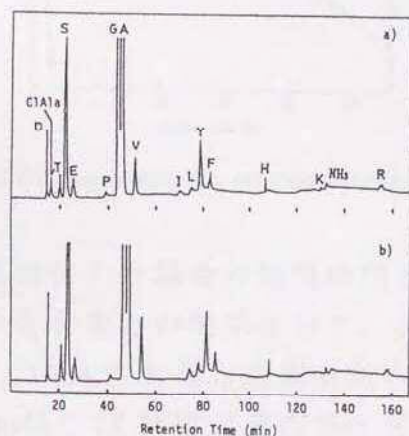


Fig. 5-10 HPLC chromatograms for the hydrolyzates of silk samples: (a) sample chlorinated at 60°C for 72 hours (MSC/Ser, 10; liquor ratio, 200) and (b) original silk.

BrAla 残基は、酸加水分解条件下では不安定で、臭素化絹試料の加水分解物の GC-MS、HPLC 分析では検出されなかったことを 5.1.3 で示した。BrAla 残基の生成は、臭素化後アルキルアミン処理した絹試料の加水分解物に  $\beta$ -アルキルアミノアラニンが存在することを示すことによって間接的に示した。

そこで、ここでは、110°C、6 N 塩酸中での BrAla と ClAla の安定性を比較した(図 5-11)。ClAla は BrAla よりもかなり安定である。いずれの分解でも、各々アミノ酸濃度に一次の反応となり、見かけの反応定数は各々 ClAla では  $8.1 \times 10^{-2}$ 、BrAla では  $1.6 \text{ h}^{-1}$  である。この BrAla の値から、臭素化絹試料の加水分解物には BrAla が存在しないことが納得できる。また、ClAla も酸加水分解条件下では不安定で、塩素化絹試料を加水分解後、HPLC で測定した ClAla 量は、加水分解前の値よりも小さいことは明らかである。別に、絹の加水分解条件(6N 塩酸、100°C 24 時間)で ClAla メチルエステルを加水分解したところ、その 39%が ClAla 以外のものへ分解した。

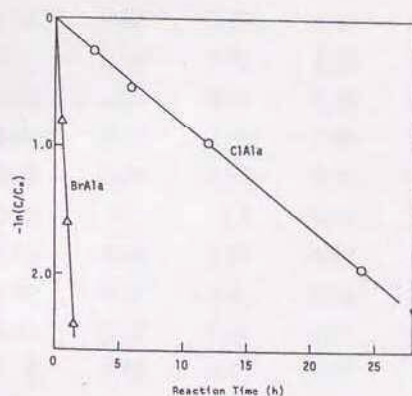


Fig. 5-11 Decomposition of  $\beta$ -halogenoalanines: reaction conditions in 6 N HCl at 110°C.

表 5-5 に 60°C で塩素化した場合の処理時間と塩素化絹試料のアミノ酸含有量及び塩素含有量との関係を示す。図 5-12 には塩素化時間と Ser、Thr 及び ClAla 含有量と処理時間との関係を示した。Ser 含有量の減少( $\Delta$  Ser)は、72 時間で元の Ser 含有量の 28%になる。一方、NBS/TPP 処理絹で得られた最も高い  $\Delta$  Ser 値は、10%以下であった。この結果は MSC による塩素化は絹の Ser 残基をハロゲン

化しやすい方法であることを示している。見かけの ClAla 含有量は、 $\Delta$ Ser の約 50% に相当する。前述のように、ClAla 残基は酸加水分解中に一部分解される可能性がある。

Thr 含有量もまた塩素化により減少し、元の量の 62% にまで達する。しかし、予想される塩素化生成物である 2-アミノ-3-クロロ酪酸 (以下、ClThr と略記) は、GC-MS 分析で検出されなかった。

Table 5-5 Amino Acid Compositions of Chlorinated Silk Samples<sup>a)</sup>

Amino Acid	Chlorination Time, h					
	-	3	7	24	48	72
Asp	0.21	0.21	0.20	0.18	0.19	0.18
ClAla	-	0.06	0.12	0.16	0.19	0.20
Thr	0.12	0.11	0.10	0.09	0.08	0.07
Ser	1.52	1.43	1.42	1.16	1.13	1.10
Glu	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Pro	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05
Gly	6.19	6.34	5.99	6.42	6.43	6.32
Ala	4.03	4.16	3.96	4.08	4.06	4.00
Val	0.25	0.26	0.17	0.25	0.25	0.25
Ile	0.06	0.05	0.04	0.06	0.06	0.06
Leu	0.05	0.06	0.09	0.05	0.05	0.04
Tyr	0.68	0.7	0.6	0.66	0.69	0.67
Phe	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08
His	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Lys	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
NH <sub>3</sub>	0.18	0.19	0.15	0.40	0.45	0.45
Arg	0.05	0.04	0.03	0.05	0.05	0.05
Cl% <sup>b)</sup>	-	0.69	0.9	1.78	2.03	2.04
ClAla <sup>c)</sup>	-	0.20	0.26	0.51	0.58	0.58

<sup>a)</sup> Silk samples were chlorinated at 60°C (MSC/Ser 10, liquor ratio 200). Values are in mmol/g original silk.

Amino acids are listed in the elution order.

Cystine and methionine were not detected.

<sup>b)</sup> Chlorine content in wt%/g chlorinated sample.

<sup>c)</sup> Content of ClAla calculated from Cl%.

すべての塩素が ClAla と仮定して塩素含有量から計算した ClAla 量は、Ser の減少量よりもはるかに大きい。試料中の塩基性アミノ酸残基 (0.10 mmol/g) のすべてが塩酸塩の形をとり、Thr 含有量の減少が ClThr 残基の生成に基づくとは仮定するならば、この差は小さくなる。この仮定に基づいて補正すると、ClAla 含有量は各々の試料で検出された  $\Delta$ Ser にほぼ相当する。

塩素後の絹織物の機械的性質に未処理との顕著な違いは認められなかった。

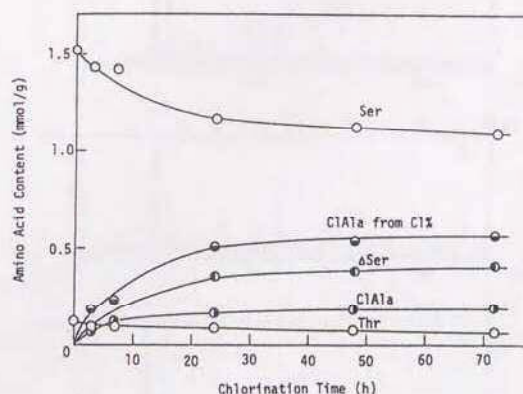


Fig. 5-12 Chlorination of silk as a function of chlorination time: samples were chlorinated at 60°C (MSC/Ser, 10 and liquor ratio, 200).

### 5.3.3 塩素化絹に対するメルカプタン処理

チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、 $\beta$ -メルカプトエチルアミン(MEA)及びシステインを含むメルカプタンと塩素化絹との反応を 45°C、3 時間 0.2N 水酸化ナトリウムの 0.1M メルカプタン溶液で検討した。新しく生成したアミノ酸を GC-MS により検出し、EI マススペクトル、CI マススペクトル及びリテンションタイムを測定した。これらアミノ酸は標準試料により同定した。チオグリコール酸及び 3-メルカプトプロピオン酸で処理すると、各々 S-カルボキシメチルシステイン(SCMC)、S-2-カルボキシメチルシステイン(SCEC)が生成する。MEA 処理では S-2-アミノエチルシステイン(SAEC)が生成する。メルカプト基はアミノ基よりも反応しやすいといわれているが、加水分解物中に N-2-メルカプトエチルアミノ

アラニンは検出されなかった。シスチニン処理では加水分解後ラン  
チオニン(Lan)が生成するが、これは、*S*-2-アミノ-2-カルボキシエ  
チルシスチニン残基から生成する。*S*-置換-2-アミノ-3-メルカプト  
酪酸が、ClThr から生成するのではないかと予想されたが、GC-MS  
では検出されなかった。

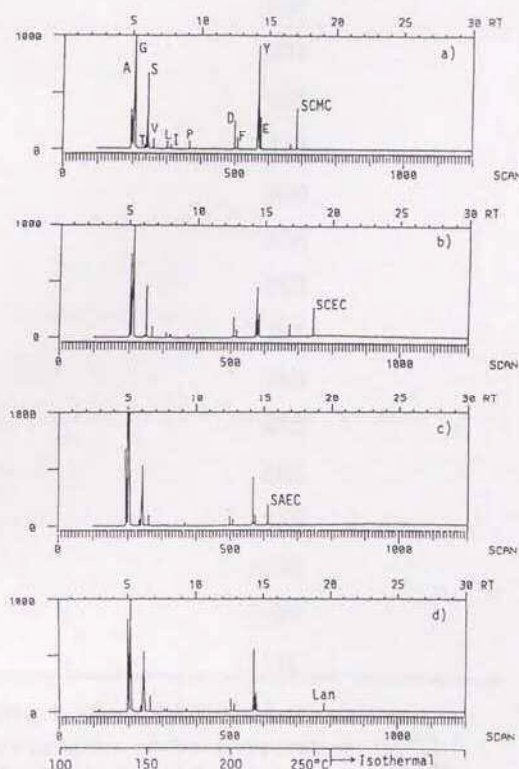


Fig. 5-13 RIC chromatograms in the EI mode for the hydrolyzates of mercaptan-treated samples on capillary column. Chlorinated samples were treated with (a) thioglycolic acid, (b) 3-mercaptopropionic acid, (c)  $\beta$ -mercaptoethylamine, and (d) cysteine. Chromatograms were obtained on Ultra 1.

図 5-13 にメルカプタン処理試料のキャピラリカラムによる RIC  
クロマトグラム(EI モード)を示す。*S*-置換シスチニンのピークは、  
他のピークとよく分離している。表 5-6 には、加水分解中に見出さ  
れた BTFA-アミノ酸のリテンションタイムを示す。各リテンション

タイムは再現性がよい。

Table 5-6 Retention Times of BTFA Amino Acids.<sup>a</sup>

Amino Acid	Retention Time, sec.
Ala	300
Gly	309
Thr	358
Ser	367
Val	393
ClAla	415
Leu	456
Ilu	466
Pro	553
Asp	751
Phe	765
Tyr	855
Glu	862
SAEC	919
SCMC	1028
SCEC	1126
Lan	1170

<sup>a</sup>Column : Ultra 1, 25m × 0.02cm(I.d.).

Temperature program : initial temperature, 100°C;  
program rate, 8°C/min and final temperature, 260°C.

Carrier gas : helium (40ml/min).

メルカプタン処理絹試料を HPLC により分析した。図 5-14 に示すように、SAEC はヒスチジンとリジンの間に溶離し、容易に定量分析できる。SCMC と SCEC のピークは、各々アスパラギン酸とセリンのピークに重なる。標準の Lan には 2 つの異性体のピークがあり、各々グリシンとアラニンのピークに重なる。HPLC によるこれらのアミノ酸を分離するための実験条件を検討することはしなかつ

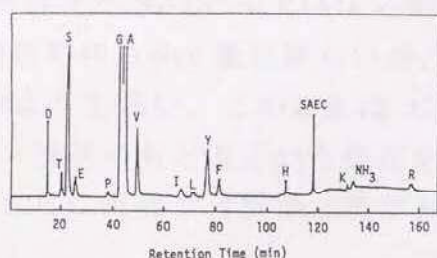


Fig. 5-14 HPLC chromatograms for the hydrolyzates of an MEA-treated samples.

A chlorinated sample was treated at 45°C for 3 hours with 0.1M MEA in 0.2 N NaOH (liquor ratio, 200).

MEA による塩素化絹の処理を定量的に検討した。図 5-15 には処理時間と SAEC の生成量との関係を示す。反応は 2 時間でほぼ完全に進み、最終的な SAEC 量は、0.42mmol/g である。このことは、元の絹のセリン残基の 28% が処理により SAEC に代わり、導入されたアミノ基の量は元の絹試料に存在するリジンと *N*-末端アミノ酸[25]の総量の 10 倍以上であることを意味している。セリン量は、臭素化絹のアミン処理の場合と同様、メルカプタン処理により減少する。△Ser は、処理時間 30 分まで増加し、その後変化しない。

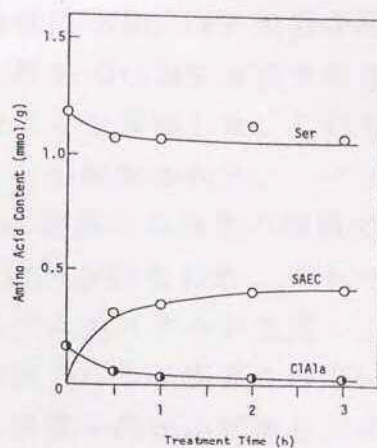


Fig. 5-15 Formation of SAEC as a Function of treatment time. Chlorinated samples were treated at 45°C with 0.1M MEA in 0.2 N NaOH (liquor ratio, 200).

処理3時間後の試料中の SAEC や ClAla の総量は  $0.45\text{mmol/g}$  で、それは、MEA 処理試料の  $\Delta\text{Ser}$  量に等しいが、処理前の塩素化試料のそれ ( $0.3\text{mmol/g}$ ) よりも高い。このことは ClAla 残基の一部が酸加水分解中にセリン残基にもどるといふ仮定を支持するが、確実な結論を得るには、さらに正確な分析が必要である。

#### 5.4 まとめ

本章では DMF 中、絹及び羊毛の NBS/TPP 処理及び絹の MSC 処理によるハロゲン化について検討した。

羊毛の NBS/TPP (モル比 1:1) 処理については Ziderman[1] の報告があり、セリン残基が選択的に臭素化したと考えているが、その証拠を示しているわけではない。本研究では、その方法に準じて羊毛を処理し、その酸加水分解物のアミノ酸の GC-MS 分析を行なったが、セリン残基の臭素化に由来して生じるはずの BrAla を検出することはできなかった。BrAla が酸加水分解時に不安定であると考えられるので、臭素化処理物をアミン処理によりアミノアラニン残基に変換し、その上で酸加水分解し、アミノアラニンを検出することにした。しかし、羊毛の場合は、シスチン残基を多量に含み、アミン処理するとこのものからアミノアラニンが生成することが知られているので、羊毛の代わりに、シスチン残基をほとんど含まない絹について、羊毛と同様に NBS/TPP 処理を行ない、これをアミン処理し、その酸加水分解を GC-MS 分析することにより、アミノアラニンが生成していることを確認した。この時、3-ブロモチロシンが若干生成していることが確認された。

NBS/TPP による水酸基の臭素化の機構については最近、Hodosi ら[23]により詳しい検討が行なわれ、スキーム 1 に示すように、トリフェニルホスホニウムエステルが生成し、この活性エステルへの求核置換により臭素化されると提案されている。これに対し、チロシン残基の臭素化は求電子的反応であり、反応機構が異なる。チロシン化合物の NBS 単独処理により、3 位及び 5 位が臭素化されるという報告[7]がある。そこで、今回、MBrTyr が検出されたのは、反応系中に存在する微量の遊離の NBS の反応によりチロシン残基の

臭素化が起こったものと推定し、そのことを検討するために、NBS、TPP のモル比を変えて絹及び羊毛を処理し、アミン処理後、酸加水分解物中のアミノ酸を HPLC により定量的に検討した。その結果、TPP のモル比が低い、つまり、遊離の NBS の存在量が多いと考えられる反応条件では、チロシン含有量が大きく減少し、一部は MBrTyr と DBrTyr に変換され、残りは、不明物質に分解することを確かめた。また、リジン残基が酸化され、酸加水分解物中に  $\alpha$ -アミノアジピン酸が認められた。

MSC/DMF は水酸基の塩素化試薬として良く用いられる。絹のセリン残基は羊毛よりも反応性が低い。そこで、絹を DMF 中、MSC で処理し、置換度の高い塩素化絹を得ることができた。ClAla は BrAla に比べ安定であり、塩素化絹の加水分解物中に ClAla を検出することができた。また、アミノ基などの官能基を有する種々のメルカプタンで塩素化絹を処理し、絹にアミノ基やカルボキシル基を導入できることを示した。

#### 引用文献

1. I.I.Ziderman, *Text.Res.J.*, **51**, 777(1981)
2. S.Hanessian, M.M.Ponpipom, P.Lavalle, *Carbohydr.Res.*, **24**, 45 (1972)
3. R.S.Asquith, P.Carthew, *Biochim.Biophys.Acta*, **278**, 8(1972)
4. R.S.Asquith, P.Carthew, H.D.Hanna, M.S.Otterburn, *J.Soc.Dyers Colour.*, **90**, 357(1974)
5. R.S.Asquith, H.Diarmair, H.D.Hanna, M.S.Otterburn, *J.Soc.Dyers Colour.*, **91**, 143(1975)
6. H.R.Richard, J.B.Speakman, *J.Soc.Dyers Colour.*, **71**, 539(1955)
7. R.Filler, *Chem.Rev.*, **63**, 21(1963)
8. M.E.Evans, L.Long Jr., F.W.Parrish, *J.Org.Chem.*, **33**, 1074(1968)
9. R.S.Asquith, P.Carthew, *Tetrahedron*, **28**, 4769(1972)
10. M.D.Armstrong, J.D.Lewis, *J.Org.Chem.*, **16**, 749(1951)
11. A. Schöberl, *Chem.Ber.*, **80**, 379(1947)
12. H.Baganz, G.Dransch, *Chem.Ber.*, **93**, 782(1960)

12. H.Baganz, G.Dransch, *Chem.Ber.*, **93**, 782(1960)
13. T.-Y.Dang, Y.-F.Cheung, C.Walsh, *Biochem.Biophys.Res.Comm.*, **72**, 960(1976)
14. 木下盛雄,穂積啓一郎, *分析化学*, **14**, 352(1965)
15. F.E.Kaiser, C.W.Gehrke, R.W.Zumwalt, K.C.Kuo, *J.Chromatogr.*, **94**, 113(1974)
16. S.L.MacKenzie, D.Tenaschuk, *J.Chromatogr.*, **171**, 195(1979)
17. S.L.MacKenzie, D.Tenaschuk, *J.Chromatogr.*, **173**, 53(1979)
18. P.Mellet, D.F.Louw, *Chem.Comm.*, 396(1965)
19. 坂本宗仙,小原奈津子,若林宗宏,西本信, *繊維学誌*, **40**, T-113(1984)
20. 坂本宗仙,小原奈津子,若林宗宏,中山文孝, *日化*, 1207(1983)
21. 坂本宗仙,小原奈津子,若林宗宏,中山文孝, *日化*, 1442(1984)
22. 坂本宗仙,若林宗宏,小原奈津子, *繊維学誌*, **41**, T-156(1985)
23. G.Hodosi, B.Podanyl, J.Kusamann, *Carbohydr.Res.*, **230**, 327(1992)
24. A.J.Ultee, *J.Text.Inst.*, **64**, 547(1973)
25. S.Yamamoto, Y.Morkawa, M.Sakamoto, *Sen'i Gakkaishi*, **41**, T-78 (1985)

## 第 6 章 総括

### 6.1 本研究の概要

繊維は火源から熱によって熱分解し、生成した可燃性の熱分解ガスと空気が混合し、この混合ガスが引火または発火して燃焼を始める。この時発生する反応熱が、繊維の次の未分解部分に伝わり、その熱分解を促す。この過程の繰り返しにより燃焼が継続する。従って、燃焼を始め、燃焼が継続するか否かは、熱分解ガスの組成、発生する反応熱に大きく影響される。本研究は、このように燃焼性と大きく関係する繊維の熱分解挙動について検討し、次の 3 点の知見が得られた。

- 1) 本研究は、セルロースを対象とし、難燃化元素リン、窒素、塩素、臭素の及ぼす影響を検討することを主たる目的としたものである。リン、窒素化合物に関しては、ビニルホスホナートオリゴマー及び *N*-メチロールアクリルアミドのグラフト共重合処理による難燃化について検討した。塩素、臭素化合物では、セルロースをハロゲン化したハロデオキシセルロースについて熱分解挙動に及ぼす塩素及び臭素の影響について検討した。いずれの場合においても難燃性に深く関わっている熱分解生成物はアクロレイン及びヒドロキシアセトアルデヒドというアルデヒドであり、難燃性が上昇すると、これらの生成物の生成量が減少する傾向が認められることを明らかにした。
- 2) また、このことと関連して、綿、ポリエステル・綿混及びポリエステル繊維物に対し、ビニルホスホナートオリゴマー及び *N*-メチロールアクリルアミドのグラフト共重合処理をパッドドライスチーム法で試み、いずれの場合も、難燃化できることを示した。
- 3) たんぱく繊維の塩素化及び臭素化についても検討し、従来、確認されていない反応サイトがセリン残基であることを明らかにした。

以下、各章の概要を述べる。

第 2 章では、ポリエステル、綿及びポリエステル・綿混紡織物に

対して難燃性モノマー ビニルホスホナートオリゴマー Fyrol 76(FYR)、及び *N*-メチロールアクリルアミド(NMA)あるいはアクリルアミド(AA)を用いてパッドドライスチーム法によりグラフト共重合させ、反応性、難燃効果、リンと窒素との相乗効果などについて検討した。ポリエステル 100%織物では、リンを導入することにより酸素指数(LOI)値は上昇したが、難燃性の限界 LOI 値 27-28 には達しなかった。しかし、実際の燃焼状態により対応する試験方法とされる接炎試験法により試験すると、十分な難燃性があると評価され、かつ、耐洗たく性も示した。ポリエステル 100%織物ではリンと窒素の相乗効果は認められなかったが、ポリエステル・綿混織物では、リン含有量 2wt/wt%以上、窒素含有量 0.5wt/wt%以上であれば、LOI 値は 27-28 を示し、リンと窒素との相乗作用が認められるという知見が得られた。綿 100%織物では難燃性にリンと窒素との相乗作用がはっきりと認められた。綿 100%織物では、DTA/TG 同時分析を行い、熱分解挙動を検討した。24.5 以上の LOI 値を示した、FYR 単独あるいは FYR/NMA 混合処理試料では主たる熱分解減量過程が終了したところに発熱ピークを示した。これらの試料の 600°C の炭化残渣量は未処理試料の約 3 倍以上の値を示した。同じ LOI 値を示す FYR 単独処理試料と FYR/NMA 混合試料を比較すると、FYR/NMA 混合処理では熱分解減量温度や発熱ピークはより高温側に現れる傾向にあった。一部の試料について小沢の方法を使って熱分解反応の見かけの活性化エネルギーを求めた。重量減少初期反応の見かけの活性化エネルギーは、LOI 値が高い試料ほど大きな値を示した。また、含リン試料の重量減少過程が未処理セルロースと異なり、かつ、複数の過程からなることが示唆された。

第 3 章では、第 2 章で得た FYR あるいは NMA 単独処理あるいは FYR/NMA 混合処理綿セルロースに対し、Py-GC 及び Py-GC-MS 分析を試み、FYR や NMA 処理の熱分解に及ぼす影響について検討した。GC 分離カラムに充填カラムを用いたにもかかわらず、Py-GC-MS を活用することにより、セルロースの熱分解生成物としてこれまでに報告されていないエチレングリコールとブタジエンを含む 38 種の構造を同定することができた。また、窒素含有処理試料から

生成する特徴的な窒素含有熱分解生成物には、シアン化水素、アセトニトリル、アクリロニトリル、アクリルアミド、プロピオンアミド(試料の窒素含有量 1wt/wt% 以上の場合)、3-メチルスクシンイミドがあげられる。熱分解生成物の総 GC ピーク面積は処理により減少した。また、FYR あるいは NMA 単独処理あるいは FYR/NMA 混合処理によりアセトール、ヒドロキシアセトアルデヒドなどのカルボニル化合物の生成量が減少し、特に、アクロレインの生成量は LOI 値の増加に伴い、一様に減少する。アクロレインの生成量と LOI 値との間には相関関係があることを示した。FYR 処理によりピーク面積が増加するのはフラン、2-メチルフラン、及び 2-フルアルデヒドである。アセトニトリル、アクリロニトリルのピーク面積はリンの存在により増加する。

第 4 章では、微結晶セルロースを均一系でハロゲン化したハロデオキシセルロースのキューリーポイント熱分解を GC 及び GC-MS 分析で検討した。ハロゲン元素として塩素、臭素を用い、DS 0.33-1.59 のクロロデオキシセルロース(Cell-Cl)及び DS 0.29-1.57 のブロモデオキシセルロース(Cell-Br)を得た。DS 0.33-1.59 の Cell-Cl を 590℃で熱分解することにより得られる塩素含有生成物は塩化水素、クロロメタン、クロロエタン、塩化ビニル、クロロアセトアルデヒドであり、また、DS 1.2 以上の Cell-Cl 試料からのみ 5-クロロメチル-2-フルアルデヒドが得られた。Cell-Cl の熱分解生成物として有機塩素化合物の生成を確認したのはこの研究がはじめてである。Cell-Br 試料からの熱分解により生成する臭素含有生成物はブロモメタン、ブロモエタン、ブロモプロペン、6-ブromo-2-ヘキシン、ブromoアセトアルデヒドであり、高置換度 Cell-Br からは臭化ビニルも生成する。未処理セルロースとハロデオキシセルロースの熱分解挙動に及ぼす熱分解温度の影響を 235℃から 764℃の間で検討した。Cell-Br 試料は Cell-Cl 試料よりも低温で分解する。未処理セルロースの総 GC ピーク面積は熱分解温度の上昇に伴って直線的に増加するが、ハロデオキシセルロースの場合は 590℃でほぼ最大に達することが明らかとなった。未処理セルロースとハロデオキシセルロースの総 GC ピーク面積を比較すると、いずれの温度においてもハロ

デオキシセルロースの方が小さく、難燃化により熱分解生成物の生成量が減少することが明らかとなった。

第 5 章では、ジメチルホルムアミド(DMF)中、絹及び羊毛の *N*-ブロモスクシンイミド(NBS)/トリフェニルホスフィン(TPP)処理によりハロゲン化を行い、GC 及び GC-MS 分析により反応サイトについて検討した。NBS/TPP 処理によるセリン残基の臭素化により生成するブromoアラニン(BrAla)残基は GC-MS 分析では検出できなかった。そこで、BrAla 残基の生成を確認するために、絹を NBS/TPP 処理した後さらにアミン処理を行った上で酸加水分解し、GC-MS 分析によりアミノアラニンの生成を確認した。このことから、間接的に、絹のセリン残基が NBS/TPP 処理で BrAla 残基に変化していることを証明できた。この時、チロシン残基も臭素化され、3-ブromoチロシン及び 3,5-ジブromoチロシン残基が生成することを確認し、また、リジン残基が酸化され、酸加水分解中に  $\alpha$ -アミノアジピン酸が生成することが認められた。クロロアラニンはブromoアラニンに比較し酸加水分解条件で安定であることを確認した。メタンスルホニルクロリドによる塩素化についても検討し得られる塩素化絹絹の加水分解物中にクロロアラニンが検出されるという臭素化の場合との違いの原因を明らかにした。

熱分解について、本研究では 2 つの点で従来の研究と異なる方法を用いた。従来の化学修飾あるいは難燃加工処理したセルロースの熱分解の研究では、試料重量当たりの熱分解生成物の生成量で議論している。難燃加工では難燃剤の使用量が比較的多量に及ぶので、この方法ではセルロースの熱分解に及ぼす処理効果を議論することが不正確になる。本研究では、セルロース成分重量当たり(第 3 章)あるいは平均ポリマー繰り返し単位モル当たり(第 4 章)の GC ピーク面積を評価基準に用いることにより、セルロースの熱分解に及ぼす導入した難燃化元素の影響の評価を明確にした。この点に本研究の特徴がある。また、従来の報告では、実験の再現性についての記述がない。本研究では少なくとも 2 回の測定を行い、個々の生成物について測定値の変動係数を求め、議論を進める上での参考とした。

## 6.2 今後の課題

熱分解実験は一般に再現性が低いといわれるが、キューリーポイント熱分解をさせることにより、再現性の高い結果(測定値の変動係数、12%)が得られた。しかし、さらに、再現性の向上と分解能の向上を計るために、キャピラリカラムによる Py-GC 及び Py-GC-MS 分析を検討する必要がある。また、キューリーポイント熱分解装置の死容量をできるだけ小さくしたオンカラム導入方式の装置を用い、GC 分析条件を検討し、より再現性の高いデータの蓄積が必要であると考えられる。

第3章の FYR あるいは NMA 単独処理あるいは FYR/NMA 混合処理綿セルロースの熱分解生成物中、アクロレイン、ヒドロキシアセトアルデヒドなどのカルボニル化合物、特に、アクロレインの生成量(GC ピーク面積)は LOI 値が増加するほど、減少するという相関関係が認められた。

繊維の難燃性が上昇すると、熱分解生成物の総生成量(総 GC ピーク面積)は未処理よりも減少するが、試料の LOI 値と総生成量との間には相関関係がみられない。しかし、ヒドロキシアセトアルデヒド、アクロレイン、及びアセトールの3種のカルボニル化合物の生成量は、特に、リン及び/または窒素の導入による場合 LOI 値の増加とともに減少するという相関関係が認められた。繊維の難燃化は、今後の高齢社会に向けて、人命尊重の立場からも益々重要な意味を持つと考えられ、その意味でも、効果的かつ具体的な難燃化技術の早急な確立が望まれているところである。GC-MS を用いた熱分解生成物の正確で詳細な解析を通して、難燃化と分解生成物のより定量的な関係を明確にすることは、難燃化機構の解明、難燃加工の開発、さらに難燃性高分子の分子設計に役立つと期待される。

## 発 表 論 文

本論文に関係した研究発表論文は以下の通りである。

第2章「含りん、含窒素モノマーを用いたパッドドライスチーム法による綿、ポリエステル、綿及びポリエステル/綿混紡織物に対する難燃加工」

- (1) “ポリエステル及びポリエステル/綿織物に対するパッド・スチーム法による難燃モノマーグラフト共重合”

増子富美, 美谷千鶴, 坂本宗仙 日本女子大学紀要 家政学部, 43, 103(1995)

- (2) “ビニルホスホナートオリゴマー及び *N*-メチロールアクリルアミドを用いた綿布のパッド・スチーム法による処理と処理布の熱的挙動”

増子富美, 美谷千鶴, 許斐毅志, 坂本宗仙 繊維製品消費科学, 38, 271(1997)

第3章「含リン、含窒素モノマーの綿セルロースの熱分解にグラフト共重合の影響」

- (1) “ビニルホスホナートオリゴマー及び *N*-メチロールアクリルアミドをグラフト共重合させた綿セルロースの揮発性熱分解生成物”

増子富美, 美谷千鶴, 許斐毅志, 坂本宗仙 繊維学会誌, 54, 1(1998)

- (2) “綿セルロースに及ぼすビニルホスホナートオリゴマー及び *N*-メチロールアクリルアミドのグラフト共重合の影響”

増子富美, 美谷千鶴, 坂本宗仙 繊維学会誌, 54, 185(1998)

#### 第4章「セルロースの熱分解に及ぼすハロゲンの影響」

- (1) “クロロデオキシセルロースのキューリーポイント熱分解における揮発性生成物”

増子富美, 坂本宗仙, 繊維学会誌, **54**, 597(1998)

#### 第5章「たんぱく繊維のハロゲン化」

- (1) “Bromination of Silk and Wool with *N*-bromosuccinimide/Triphenylphosphine”

M.Sakamoto, F.Masuko, M.Nishimoto, Y.Kumeno, M.Igarashi, K.Furuhata, *Proceedings of 7<sup>th</sup> International Wool Textile Research Conference*, IV, 431(1985)

- (2) “Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Study of the Bromination of Protein Fibers with *N*-bromosuccinimide/Triphenylphosphine”

M.Sakamoto, F.Masuko, S.Nakanishi, *Text.Res.J.*, **56**, 424 (1986)

- (3) “Chlorinating Silk with Methanesulfonyl Chloride in Dimethylformamide and Treating Chlorinated Silk with Mercaptans”

M.Sakamoto, Y.Kumeno, S.Deno, T.Yamaguchi, M.Nishimoto, K.Furuhata, F.Masuko, *Text.Res.J.*, **58**, 689(1988)

## 謝 辞

本研究は、日本女子大学ならびに東京工業大学でおこなわれたものです。本研究を進めるにあたり、ご懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました本学家政学部被服学科教授 許斐毅志先生に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

昭和 57 年の国内研修以来今日まで、直接ご懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました東京工業大学名誉教授 上越教育大学学校教育学部教授 坂本宗仙先生に深く感謝し、心より御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、御指導と御助言を賜りました本学家政学部食物学科教授 森田牧朗先生、本学家政学部被服学科教授 島崎恒蔵先生に心より感謝申し上げます。

今日まで御指導いただきました日本女子大学名誉教授 故戸野村操先生、前日本女子大学教授 中西茂子先生、東京工業大学名誉教授、前日本女子大学教授 故砺波宏明先生に厚く御礼申し上げます。本研究を進めるにあたり、御助言をいただきました東京工業大学工学部有機材料工学科助教授 古畑研一先生、神奈川産業技術総合研究所研究員 青木信義博士に感謝申し上げます。共同研究者として多大なご協力をいただきました本学助手 美谷千鶴氏に深く感謝いたします。

なお、本研究をまとめるにあたり、本学被服学科の先生方に御鞭撻をいただきましたことを厚く御礼申し上げます。

平成 12 年 7 月

増子富美

辛論製本  
ヤマザキ  
☎ (03) 3958-1681