ロビュレットにて滴加した。滴定曲線の一例を示すと第1図の如くである。

結果に明らかな如く第1, 第2当量の滴定数はよく一致し架橋結合の存在しないことが確認できる。しかし例えば繊維素グリコール酸がエーテル化度0.2程度で既にN-苛性ソーダに可溶性であるのに対し、リン酸繊維素の場合エステル化度0.707でかつ架橋結合を有しないことが明らかであるにもかかわらず苛性ソーダに不溶解であることは著者等の説明に苦しむところである。分子内における電解基の不均一性等に原因があるかも知れないが、この問題は将来更に検討を加えたいと考えている。なお繊維素をオキシ塩化リンとピリジンでリン酸化したものに架橋結合の存在することはReid等²⁾が確認しているところであるが、更にポリビニルアルコールを同一試薬で処理したものにも一部架橋結合の存在することが最近発表されている¹⁰⁾。

また滴定曲線の形は硫酸基、カルボキシル基の共存する紅藻類粘質物の場合⁹⁾と類似し、第1当量点まで電流の減少すなわち電導度の低下することはリン酸基の第1段解離が強電解質であることを意味し、中和による解離度増加は起らず水素イオンとナトリウムイオンの交換による電導度低下に原因するものと考えられる。すなわちリン酸繊維素は強弱両電解基が一對宛多数に存在する結合様式をなすものであり、強弱両電解基が乱雑に存在する紅藻類粘質物とはまたちがった挙動が期待される。ここにも興味のある問題が残されている。

5. 総 括

(1) 尿素、リン酸によるリン酸繊維素の製造において尿素及びリン酸量、圧搾度、反応温度、乾燥時間等の製品のエステル化度に及ぼす影響を検討し、反応

浴中の尿素、リン酸の割合には最適条件が存在し、また同一組成では高温短時間の反応が重合度低下少なく、反応率も高いことを認めた。また全般に副反応がさかんで例えば3回の反覆反応によってようやくリン結合量9.03%に達する程度である。

(2) 得られた製品はすべて水、稀アルカリ不溶性の繊維状を呈するが、高周波滴定の結果によるとリン酸基はすべて二塩基性のエステルとして存在し、架橋結合は認められない。

(付記)

御鞭撻を賜った名大香川教授、リントーを御恵与下さった旭化成 K.K. に厚く感謝の意を表する。

なお以上の要旨は昭和31年4月4日 日本化学会第9年会で講演した。

文 献

- 1) 荒木綱男著 繊維素化学, 産業図書, 370 (1952); J. D. Reid et. al.; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2828 (1949)
- 2) J. D. Reid et. al.; *ibid*, 41, 2831 (1949)
- 3) J. D. Guthrie; *ibid*, 44, 2187 (1952)
- 4) S. Coppick, W. P. Hall; "Flameproofing Textile Fabrics" by R. W. Little., Reinhold Publishing Corp., New York, 179 (1947)
- 5) 木村健二郎著; 無機定量分析, 共立出版 306 (1952)
- 6) 柴田, 梁山; 分析化学, 1, 197 (1952)
- 7) A. Mohamad et. al.; *J. Agr. & Food Chem.*, 2, 136 (1954)
- 8) 勝浦, 斎藤, 香川; 織学誌, 6, 268 (1950)
- 9) 勝浦; 工化, 57, 382 (1954)
- 10) 本里, 江川, 前垣, 国武; 工化, 59, 482 (1956)

第2報 リン酸繊維素の熱安定性

1. 緒 言

リン酸繊維素のアンモニウム塩が難燃性を示すことは既に工業的にも注目されており興味のある現象であるが、この難燃性の大小は単なる燃焼試験では非常に識別しにくく化学組成との関係等についても余り立入った検討は行なわれておらない。一方高分子物質

の熱的性質を熱天秤によって検討する研究は鶴田氏等²⁾の一連の報告があり、繊維素の熱分解について荒木氏³⁾も研究を行なっている。

著者はこの難燃性が熱天秤による減量曲線に如何に現われるか、またリン酸結合量、重合度、塩の種類等によってその曲線が如何に変化するかを追求する目的で、前報⁴⁾の尿素—リン酸法によって得た各種リン酸

繊維素を使用して以下の如き実験を行なった。これらについて報告する。

2. 実験方法

熱天秤は本多式のものを使用し、同一デシケーター中に長時日貯蔵した各試料約 0.20g について電気炉の温度を常温より 5 分毎に 10°C の割合で上昇させ、その重量減をカセットメーターを使用して測定した。試料は前報⁶⁾において報告したもののアンモニウム塩型であるが、製造条件、リン酸化度を一括表示すると第 1 表の如くである。

第 1 表 供 試 試 料

(圧搾後の反応浴モル比

繊維素:リン酸:尿素=1.0:1.5:4.0)

試料 番号	反応温度	反応時間	P %	P エステル化度 Mol/C ₆ H ₁₀ O ₅
A ₁	150	1.0	3.67	0.221
A ₂	150	2.0	4.43	0.277
B	140	3.0	4.00	0.245
C	133	4.0	4.06	0.249
D	115	1.0	1.33	0.073

試料 A₁ の一部は 5% 食塩水で数回イオン交換をさせてナトリウム塩とし、アンモニウム塩試料と比較して塩の種類による影響をしらべることとした。また比較のため原料リンターについても同様の実験を行なった。

3. 測定結果及び考察

Fig. 1 Weight loss-temp. curves by thermal balance

各測定値より減量%を算出し加熱温度に対して図示すると第 1 図の如くなる。ただし各試料によって常温における水分含有量に差があると考えられるので、前項の如くなるべくその差を小さくするとともに減量%の基準としては 100°C の時の値を採ることとした。

(1) エステル化度の影響

リン酸繊維素の難燃性の機構としては加熱によって脱水が起り同時にリン酸が遊離して不燃性物質を生じ、炭素の骨格構造が残存して灰化現象が起らなくなるものと考えられている⁵⁾。事実燃焼試験を行なって見てもリン酸繊維素は全体は炭化するが容積の収縮はほとんど認められず、リンターの場合とは著しく様子を異にする。

第 1 図でリンターと試料 A₁ の曲線を比較して見ると、リンターは 320°C 程度で急激な分解が起りさかんに煙を出して全重量の 80% までが気化後に灰分が残留する。しかし A₁ では約 220°C で分解速度が増加するが 40% 程度の重量減の後は極めて徐々に分解が進行し、最初と余り変らぬ容積の炭化物が残存して煙の発生もほとんど認められない。またリン酸化度の非常に小さい試料 D の場合はちょうどリンターと A₁ の中間の変化を示し、リン酸化度の増大とともに耐熱性の大となることが明らかである。A₁, A₂ ではエステル化度の差が少なく曲線の差異も小さいが、やはり同一の傾向が認められ、エステル化度と減量曲線の関係は相当鋭敏であることが立証される。

(2) 反応温度の影響

同一エステル化度の場合高温で短時間反応させたものほど重合度低下の少ないことは前報の抗張力試験の結果より明らかである。従って第 1 図の A₂, B, C 特に B, C 曲線を比較することは反応温度による試料の重合度低下と耐熱性との関係を観察することとなる。各曲線は 200° 位まではほとんど同一変化を示すが第 1 段階の急激な分解における重量減少度に多少の差が生じ、以後の分解でもその差が徐々に大きくなる。この傾向はエステル化度同一の場合反応温度の高いほどすなわち重合度低下の少ないほど熱的に安定であることを示すものである。鶴田氏等⁶⁾の研究によるとポリ塩化ビニルの場合は上記の如き方法による熱分解曲線では重合度の影響は明らかに認められず、高温で一定温度に保った時の重量減少速度を比較するとはじめて重合度の差が現われることを述べている。しかし同氏等によって得られた結果の傾向と上述の著者の傾向

とはよく一致しており、重合度の高いほど熱分解曲線の傾斜はゆるやかである。これを要するにリン酸繊維素の難燃性は明らかに重合度の大小にも関係する。

(3) 塩の種類による影響

リン酸繊維素の難燃性はそれがアンモニウム塩のときに特に顕著であることが知られているが、塩の種類によって耐熱性、分解曲線が如何に変化するかを次に考察して見る。第1図の A_1 及び $A_1\text{-Na}$ は同一試料のアンモニウム塩とナトリウム塩の結果を示したものである。 $A_1\text{-Na}$ の場合分解速度の急変温度は A_1 のときよりはるかに高温であり、リンターの温度に近くなっている。しかし第一段の分解による重量減少は 60%に止まり、その後の減少曲線は極めてゆるやかである。すなわちナトリウム塩の曲線はアンモニウム塩ともリンターとも異なる特異な変化を示すが、特に難燃性と関係すると思われる初期の変化はリンターの場合に近似する。またこの両曲線の差異より前述の難燃性の機構で考えられた不燃性物質の生成には特にリン酸のアンモニウム塩が重要な役割をすることが再確認できる。

なお以上の結果よりリン酸繊維素は 105°C で十分安定であり、乾燥には同温度を使用してよいことが確認できる。

以上要するに難燃性という定量化しにくい現象が熱天秤による減量曲線によって相当明瞭に比較でき、リン酸化度、重合度更に塩の種類によって顕著な差異を示すことが明らかとなったことは工業上からも興味のあることと考える。

4. 総 括

リン酸繊維素の難燃性現象を本多式熱天秤によって解析し次の如き結果を得た。

(1) リン酸繊維素アンモニウム塩の高温加熱による重量減少曲線はリンターの場合とは著しく異なり、試料の分解は前者の方がより低温で始まるが、その程度は小さくまたその後の減少曲線の上昇は極めてゆるやかである。リンターの如く急速に気化消失して少量の灰分を残すといった変化は示さない。またエステル化度の大きいほど熱安定性の大きいことが明瞭に認められる。

(2) 耐熱性は試料の重合度に関係し、同一エステル化度の場合高温短時間で反応させた重合度の高いものの方が熱安定性は大きい。

(3) アンモニウム塩とナトリウム塩とでは減量曲線に相当の差異があり、難燃性は特にアンモニウム塩において顕著であることが確認できる。

また以上の熱天秤試験によって単なる燃焼試験では認められない種々の耐熱性乃至難燃性の差異が検出できる点甚だ興味が深い。

(付記)

御鞭撻を賜った名大香川教授に深謝する。また実験に協力した鈴木昭三郎氏に感謝する。なお要旨は昭和31年4月日本化学会第9年会にて発表した。

文 献

- 1) R. W. Little 編 “Flameproofing Textile Fabrics”. Reinhold Publishing Corp. New York. 179 (1947)
- 2) 鶴田 他; 工化, 54, 524, 525, 577 (1951), 55, 397 (1952) その他
- 3) 荒木, 飯田; 織学誌, 8, 277 (1952)
- 4) 勝浦, 野中; 同上, 13, 24 (1957)
- 5) S. Coppick, W. P. Hall; 文献 1) p 186
- 6) 鶴田, 宇佐美, 井上; 工化, 55, 397 (1952)

原 稿 の 送 り 方 に つ い て

説苑, 報文, 技術報文, 資料, 講義, 文献等の原稿を本学会宛にお送りになる場合, 送料は開封で100瓦まで8円, 200瓦まで16円, 300瓦まで24円というようになっております(第5種)。これを書状としてお出しになりますと20瓦ごとに10円という割合になります(第1種)。従って第5種としてお送り下さった方が送料が割安になりますのでこれをおすすめいたします。会員の下には書状としてお出しになり高い送料をお払いになっておられる方が相当ありますので御注意申上げておきます。

勿論書留の場合は上記送料の他に35円, 速達の場合は25円を要します。

(昭和31年4月23日受理)

リン酸繊維素の研究(第1報)(第2報)

第1報 尿素, リン酸によるリン酸繊維素の製造

静岡大学工学部 勝浦嘉久次・野中茂男

第2報 リン酸繊維素の熱安定性

静岡大学工学部 勝浦嘉久次

STUDIES ON THE CELLULOSE PHOSPHATE (PART I) PREPARATION OF CELLULOSE PHOSPHATE BY THE UREA-PHOSPHORIC ACID METHOD.

By Kakuji Katsuura and Shigeo Nonaka

(Faculty of Technology, Shizuoka University, Hamamatsu, Japan)

The brief procedure for preparation of cellulose phosphate by the urea-phosphoric acid had been described by S. Coppick, but no detailed report had been published. The influence of the molar ratio of urea and phosphoric acid, the degree of compression, temperature and duration of preliminary drying on the phosphorylation of cellulose were studied. There were optimum molar ratio between them for obtaining highly phosphorylated cellulose. When the molar ratio is constant, the sample prepared under the condition of higher temperature and shorter duration of reaction showed less degradation and higher reactivity. As a whole, the rate of main reaction occurred was very small, and by repeating the reaction 3 times the sample containing only 9.03% phosphorous could be obtained. All samples obtained were insoluble in water and dil. NaOH aq., and were fibrous. As a result of high frequency titration, all phosphate radicals were known to be in the form of two basic ester and the existence of bridge linkage could not be recognized.

(PART II) THERMAL STABILITY OF CELLULOSE PHOSPHATE.

By Kakuji Katsuura

(Faculty of Technology, Shizuoka University, Hamamatsu, Japan)

The flameproofing phenomena of cellulose phosphate were analyzed by the thermal balance and the results obtained were as follows:

(I) The curves plotting weight loss vs. heating temperature about ammonium cellulose phosphate (1) were very different from the case of cellulose linter (2). The decomposition of (1) began at lower temperature than (2), but the continued decomposition curve of (1) increased more slowly than (2). It was almost impossible to prevent charring of cellulose fibre when it was directly exposed to flame, but the presence of phosphate radicals could prevent further burning after the fibre was withdrawn from the flame. It was recognized that the larger the degree of esterification, the larger the thermal stability.

(II) The thermal stability of cellulose phosphates depends upon their polymerization degree. When the degree of esterification is nearly equal, the sample possessed higher molecular weight is superior in thermal stability, and this state is obtainable at higher temperature and shorter duration of reaction.

(III) The ammonium salt and sodium salt of cellulose phosphates were very different from each other in weight loss curve, and it could be concluded that the former is better flameproofing than the latter.

(Received 23. 4. 1956)