繊維学会誌

(昭和45年2月 第26巻 第2号 通巻第290号)

熱測定特集号

一般報文

(昭和44年9月8日受理)

スズ(Ⅳ)錯体で処理した絹の熱分解挙動

静岡大学教育学部 小 出 直 人

PIROLYTIC BEHAVIOR OF SILK TREATED WITH Sn-COMPLEX

By Naoto Koide

(Faculty of Education, Shizuoka University, Ōiwa, Shizuoka City,
Shizuoka Prefecture, Japan)

In order to examine the pyrolytic behavior of the silk samples treated with an aqueous solution of Sn (IV)-complex, ammonium (A-salt) or potassium (K-salt) hexachlorostannate, thermogravimetric analysis (TGA) was carried out in vacuum, and high-resolution mass spectra (MS) of pyrolysis products of the silk treated with A-salt or treated with K-salt were also measured, and the results were compared with those of the silk untreated, treated with SnCl_4 solution or with 0.1 N HCl.

In order to clarify the bonding mechanism between A or K-salt and silk fibroin, TGA of the mixed samples of silk and Sn-complex by a ratio of 10:1 was also measured.

Mass spectrometry was carried out according to the storage method on the pyrolyzed gas ($300 \pm 10^\circ\text{C}$) and molecular ions were determined. The results obtained were as follows:

1. The peaks of velocity (dw/dt)-temperature curve of treated silks obtained from TGA measurements were somewhat shifted to higher temperature than those of untreated silk.
2. From the results of TGA, A-salt seemed to suppress the thermal degradation of silk due to NH_3 -gas generated from itself. But K-salt showed the different effect, so weak bonding between silk and K-salt was expected.
3. Many parent and fragment ions appeared in MS in the m/e range of 31-131. For example, benzene, phenol, toluene, aniline as carbocyclic compounds, and also pyrrole, pyrazole, pyrazoline, γ -pyrone as heterocyclic compounds.

It was considered that these carbocyclic compounds were pyrolysis products of aromatic aminoacid residue, hence thermal degradation process of some aminoacids were easily clarified. On the other hand, some compounds such as pyrazole, pyrazoline and γ -pyrone were not pyrolysis products but rearranged ions. Further more, other ions such as hydrocarbons, aldehydes, lower alcohols, alkylamine and CO_2 were also detected. The peaks of C_2H_4 , N_2 at m/e 28 and NH_3 , OH at m/e 17 were also recognized from different MS.

4. Presence of these pyrolyzed products qualitatively indicates the degree of thermal degradation of silk. Especially in the case of silk treated with A-salt, the number of the components of pyrolyzed gas was small. Hence it is concluded in this experiment that A-salt suppress the thermal degradation of silk.

(Received September 8, 1969)

1. 緒 論

スズ錯体のうちヘキサクロルスズ(Ⅳ)酸のアンモニウム塩(A塩)ならびにカリウム塩(K塩)のそれぞれの水溶液で処理した絹布の物性変化について、すでに検討した結果を報告したが^{1,2)}、それと関連して本報では処理した絹の熱的特性について報告する。金属塩が繊維構造に付加した場合、熱安定性の向上をみることも一応指摘されている。たとえば、Gulledge³⁾らはセルロースに対してⅣ族bのTiが反応し、耐熱性の向上がみられる理由を機構的に解明している。またポリプロピレンにおいては、Cuの接触作用によりその熱分解が促進されることが、その熱分解の中間生成物の段階で研究され、あきらかにされている⁴⁾。このようにCu塩は一般に繊維の劣化を促進する金属塩であるとされているにもかかわらず、ポリアミド系に対してはそのアミド結合にCu配位することにより熱安定性の向上を示すことは金属塩処理として興味ある問題でもある⁵⁾。一方ポリアミド系繊維の熱分解に関してはナイロンについて多くの研究⁶⁾がみられるが、熱分解ないし分析条件がまちまちであり、その分解機構は一致した定説にまとめられていない。また絹に関してはいまだ知見も少なく^{7,8)}、とくに金属塩処理の効果と結びつけて行なわれた研究はみられない現状である。そこでスズ塩とくにスズ(Ⅳ)錯体のうちのA塩、K塩で処理した絹の熱分解挙動を詳細に検討し、その機構を究明する目的で熱重量分析に加えて、熱分解生成ガスについての質量分析を併行し、若干の興味ある結果が得られた。

2. 実験方法

2-1 試料

A塩、K塩は $\text{SnCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ から調製し^{1,2)}、その10%水溶液で処理した絹布(15モンメ羽二重)を試料とし[以下(A),(K)]、無処理原布(Se)、 SnCl_4 処理布(Sn)必要に応じて0.1N-HCl処理布(H)を以下の諸分析に供した。これらの処理による絹布の重量増加率はなるべく低くしたが、A塩区で7.4%、K塩7.7%、 SnCl_4 5.2%であった。

2-2 熱重量分析

熱天秤はアグネ社のTGD-C₃ Modelを使用した。試料は5×10mmの布片としてガラスセルに円筒状にして充填した。粉末(100メッシュ)試料も用いて比較したが両者に有意差はなかった。測定開始にあたり100℃近くで昇温がプログラム通りにすすむことを確かめておき、昇温は大体700℃までとした。

2-3 質量分析

装置はCEC-21-110 B Modelの高分解能質量分析計を用いた。分解能は20000。熱分解管は内測にニッケル管の試料容器をおき、その外側に長さ20mmのニクロム線ヒータを設けたものを使用した。分解温度は300±10℃とし、この温度まで昇温させるのに60secを要した。分解ガスをガスピットボンベに一たん通ずるStorage方式により試験した。電子加速電圧は70Vとし、質量31~131と別途に以下の必要な部分についてのマススペクトル(MS)を写真乾板にとり、これをマイクロフォトメータにより強度をよみとり、N₂、O₂以上を除く分子イオンをC、H、O、Nからコンピュータにより求め分子式検索を行なった。

3. 結 果

3-1 熱重量分析(TGA)

真空中におけるThermogramをFig.1に示す。

Fig.1から既報⁹⁾と同様未処理Seに比べA区は最終的には加熱減量が少ない。SnはKよりも少なくAに近い値を示した。

スズ塩ならびにスズ錯体が付加したために減量率がまた減少するのは、処理による重量増加率からみて減量率がそれだけ低くなるので率の多少では大した意味はない。

つぎにFig.1から減量速度(dw/dt)を各温度に対して作図によって求めFig.2に示す。

dw/dt のピークに相当する温度を図上で求めて空気下のTGAの場合の $dw/dt-T$ におけるピーク温度と比較するとTable1となる。

Fig.1. Thermogram of silk treated with Sn-salt.
○: Untreated, ●: SnCl_4 treated,
△: A-salt treated, □: K-salt treated.
Conditions of TGA; Heat rate: 2.5°/min,
Sample weighed: 50mg, atmosphere: vacuum.

Fig. 2. $dw/dt-T$.

Table 1. Peak in velocity of pyrolysis of silk treated with Sn-salt.

	Temperature (°C)	
	Vacuum*	Air*
Untreated	295, 330	300
SnCl_4	315	300
A-salt	330	310
K-salt	325	320

* Atmosphere

そこでは空気下で Sc のピークが単一であったものが真空中では二つのピークにわかれることが認められた。このような相違をみたのは主として既報⁹⁾ の場合より昇温速度を低くしたためと考えられ、ふん囲気の相違とは思われない。また Sn 区を除く A 区、K 区も Sc 区にみられるようなくさび形のダブルピークがあらわれる。今回はとくにピークがわかれる理由の追究をしなかったが、絹フィブロインの熱分解は結局二段階ですすむとも一応考えられる。一方四試料間では明らかな相違が認められる。とくに Sc の二つのピークのうち低温側のピーク (295°C) に相当する部分がスズ塩とくに A 塩、K 塩処理区において高温側に若干移動することが再確認された。

○ : Untreated ● : SnCl_4 Treated
 △ : A-Salt treated, □ : K-Salt treated

Fig. 3. $\log k-1/T$.

3.2 アレニウスの関係

TGA における熱分解が絹フィブロインのアミド結合についての一次反応であると仮定するとつぎの反応速度式が成立し、それから k が求められる。

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

 a : 初濃度 (重量) x : 反応量 (減量) t : 時間 (min)

— : Untreated, ○ : Silk treated with A-salt,
 □ : silk treated with K-salt, ● : mixture of
 Silk and A-salt (10 : 1), ■ : mixture of Silk
 and K-salt (10 : 1)

Conditions of TGA ; ~ Heat rate : 5°C/min,
 Sample weighed : 100 mg, atmosphere : air.

Fig. 4. Thermogram of silk treated Sn-complex.

a : mixed with A-salt,
b : absorbed A-salt,
c : mixed with K-salt,
d : absorbed K-salt.

Fig. 5. Test of chemical binding of Sn-complex to silk ($dw/dt-T$).

これから $\log k-1/T$ を求めると Fig. 3 が得られ、280~340 の間で直線関係が得られアレニウスの式が成立する。

これから各試料間の熱安定性が A, K 塩では Sc, Sn 塩に比べてやや有利であることが示される。

3.3 スズ錯体の絹に対する

化学反応性の検討

絹フィブロインに対して A, K 塩が果して化学的に結合しているかどうかを吟味するため A, K 塩をそれぞれ絹フィブロインに対し重量比 1:10 で TGA のガラスセル中に混合充填したものを試料として、普通の処理布と全く同一条件で TGA の測定を行ない比較した。空気下における加熱減量曲線、 $dw/dt-T$ 曲線を求めて一括して Fig. 4, 5 に示す。

Fig. 4 では、A 区、K 区に比べて物理的混合の試料はやや異質であることが明らかである。

Fig. 5 では予想外の結果があらわれた。すなわち、A 区のピークは混合、処理区とも同一であった。しかし K 区の場合は混合区が処理区に比べピーク温度で約 20°C も下まわった。つまり A 塩による処理が熱分解挙動に影響を与えないということで、K 塩ではその処理効果が顕著にあらわれる。

以上から、A 塩処理で加熱減量率がもっとも少なくなったのは、A 塩分子中の $(\text{NH}_3)_2$ が熱分解で NH_3 ガスとなり、これが絹フィブロインの熱分解を抑制する一つの要因になったものと考えられる。このことは A 塩が処理により絹に付加され結合していたとしても、あるいは絹と物理的に共存していてもその存在態形のいかんを問わず A 塩の熱分解抑制効果には変りがないことからそのように考えられる。また 3・4 に示すように絹フィブロインの熱分解による NH_3 ガスの発生は Fig. 7 の m/e 17 の項にみるように量的にはむしろ熱分解のはげしいものほど大きいことから、これが絹フィブロイン自体の熱分解を抑制する理由に関係付けられるとは考えられない。

一方 K 塩の場合は A 塩のようにそれ自体のガス発生による理由は考えられない。この場合むしろ絹フィブロインと K 塩との化学結合によるのではないかと考えられるが、これに関しては処理布についての赤外吸収スペクトルから一応アミド結合に対する弱い結合に由来することが推定されている¹⁰⁾。

3・4 熱分解生成ガスの質量分析

質量分析を行なった目的は、熱分析の諸結果にみるようなスズ錯体の熱分解抑制作用が少しでもみられるならば、絹フィブロインの熱分解生成物におのずから成分的な相違があらわれるはずであろうとの推定のもとに定性的な成分検出を行なうことにある。熱分解において CO-NH が容易に最も早い時期に分解する^{11,12)}。ことからアミノ酸残基などは分解速度からみて遊離したアルキル基、フェノール、ベンゼンなどがイオン化して親イオンやフラグメントイオンさらに分解度のすすんだ低質量成分の再結合による再配列イオンなどの検出も可能と考えられる。この場合 TGA の結果から熱分解がもっとも加速される 300~320°C に分解温度を規制して TGA との対応を図った。これよりも高温部においては分解が進行しさらに多くの低質量成分が多数 MS にでてくるので、分解挙動を考察するのが困難になることも明らかであるから Archhammer¹³⁾ らがナイロンについて行なった 400°C より低く、また Hassellstrom¹³⁾ がナイロンについて行なった 280°C 付近の条件にむしろ近くした。

そこで得られた MS のうちから親イオンならびにフラグメントイオンのわかる主要なものについての強度と、

○ : Background+perfluorokerosene, ● : Silk treated with K-salt, + : Untreated silk, silk treated with HCl, SnCl_4 and A-salt.

$$\ln\left(\frac{I}{256-I}\right) \equiv \ln\left(\frac{1}{T}-1\right)$$

T : Transmittance of mass spectrum,
 I : Intensity, P.C : pattern coefficient.

Fig. 6. $\ln\left(\frac{1}{T}-1\right) - \log(P.C.)$.

イオン分子式を化合物ごとに分類し一括して Table 2 に示した。

また試料ごとに $\ln(1/T-1) - \log P.C$ をプロットすると予想通りの Fig. 6 となる。+で示した Sc, H, Sn Aなどは完全に一致するが、●で示したのみは分離する。back ground+pfk は○で示してある。このことから K の分解生成物は他と異なった熱分解を示したものと判断される。

Table 2 では強度が 30 以下のものは除外した。これによるとまず目立つことは、ベンゼン、アニリン、トルエン、フェノール、クレゾール、などの Carbocyclic 系のものがフラグメントイオンとともによくあらわれており、TGA の結果に対応して大体 A 区が発生イオンが少ないことが明らかである。いいかえると MS のイオン数を試料間で比較すると、逆に TGA の結果を予想することも可能なほどかなり明白な差がみられた。b) の Heterocyclic 系でも同様のことが認められる。a), b) の Cyclic 系イオンは前述のように絹フィブロインの一次構造組成の残基がほとんど遊離した状態で捕えられることが理解される。ただこれらのうちに例外的なものとして b) (8) の $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2$ と (9) の $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ があげられる。これらは残基の中にみられない。また $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2$ のピ

Samples: Sc, H, Sn, A and K are same as those in Table each weighed 100 μ g. BG: Background+perfluorokerosene.

Fig. 7. Detection of parent ion at lower mass number in high-resolution mass spectrum of pyrolysis products of silktreated with Sn-salt.

ラゾール、ピラゾリンなどは Sc のみにみられることから一部の熱分解で生成したガス成分の再結合による生成物であると判断される。

つぎに c) の Acyclic 系で 9 成分が検出される。d) では CH_4O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, CHN_3O_4 , $\text{C}_2\text{HN}_3\text{O}_4$ が単独イオンとして含まれる。このほか無機成分として c)-(17) の CO_2 , d)-(23) Ar (アルゴン) が検出される。 CO_2 は強度から各試料とも強く出ていて熱分解生成物の一つの主たるものであることが本実験でも明らかである。Ar はいうまでもなく、分解生成物でなく background にもかなり強く検出されるもので熱分解そのものに直接の関係はない。

つぎに質量 31 以下のもののうちとくに 28, 17 について一括して Fig. 7 に示す。

図から、質量 28 の MS では、まず Sc に C_2H_4 , N_2 など予想されたものの一部が検出されるが、 CH_2N , CO などの未確認のショルダーがわずかにみられる。Sc と比べて A では N_2 と C_2H_4 のピークはみられるが CO は消失している。

つぎの 17 の MS では、Sc に NH_3 と OH の 2 本のピークが明確にあらわれ、A, K を除いてはこの両ピークがシャープに分離していることから前述してきたような熱分解性の相違がこのような低質量成分の面にもあらわ

れている。

4. 考 察

4.1

絹の熱分解過程を主としてマススペクトルから検出されるイオンの有無と強度の大小から定性的に絹フィブリン構成のアミノ酸残基の分解過程を追跡した。ただしイオンがフラグメントイオンより常に高い強度を示す芳香族系はとくに検出が容易であるので次の 7 成分についてとりあげた。たとえば $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ のインドールが殆んど強度がなく関連成分の $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ が強くでていることから

1) トリプトファン→インドール→ピロール

のように本報条件下での熱分解が一挙にすすむことが明らかである。同様にして他の Cycli 系ではつぎのように比較的容易に解釈がつけられる。

2) チロシン→チラミン→クレゾール
フェノール

3) フェニールアラニン→フェニールニチルアミン
→トルエン

4) ヒスチジン→イミダゾール
ヒスタミン (検出されない)

5) トリプトファン→インドール→ピロール
キノリン*

6) プロリン→ピロール

7) アルギニン→クレアチン*→グアニジン*

(* 印は Direct introduction 方式¹⁵⁾ による場合かなりはっきり検出されるが、本報の場合検出できなかったものでその方からの情報をとりいれた)。

このほかピロリン ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) は絹からも予想されたが検出されなかった。ところがやはり Direct 方式ではかなりの強度を示しその f-イオンも数個見出されている。

そのほかの Acyclic 系のイオンは種々雑多存在し解析するには Direct 方式の結果とあいまって整理がつくはずであるので今回はふれなかった。

4.2 再配列イオン

Table 3 の d) (19) にみる CH_2O , CH_4O は r-イオンの典形であるが、これも数は多いはずであるのに確認できたものは少なく、b) の (8) のピラゾール ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$), (9) の γ -ピロン ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$) などがあげられる。ピラゾールはピラゾリンの酸化したもので、ピラゾリンはアセチルアセトンとヒドランジとから再生されることが予想される。また CHO , アセトン, CO_2 などからケドリン酸 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6$), さらに熱分解して γ -ピロンとなることも十分考えられる。

4.3 熱分解抑制作用

A, K 塩処理の効果として熱分解が程度の差はあれ抑制効果を示す理由は、3.3 の実験で一つ明らかにされた

ことで、A塩の保有するガス成分によることが考えられる。またK塩の作用効果の発現はA塩の例とはまったく異なりIRスペクトル測定結果と併考してアミド基に対する金属(スズ)配位によることと推定されるが確認していない。このほかにA、K塩および SnCl_4 に含まれるハロゲン(Cl)の影響も無視できない。すなわちハロゲン導入により物質の熱安定性が増加することが Srivastava ら¹⁶⁾により熱分析で確かめられている。ハロゲンの導入を図ると近隣のOH基の分離が増大し水素結合に対しハロゲンは OH^- を追放する形となる。また比較試験区として SnCl_4 、A、K塩などと同程度のpHをもつHCl処理区を併用してみたが、HCl区は熱分解がかなりはげしいことがMS表を通覧してわかる。同じ程度のpHであっても SnCl_4 区のほうが単なるHCl処理区よりもずっと熱分解が緩和な結果となるのは他の金属塩と比較してSnの場合とくにハロゲン効果の発揮に寄与しているためである。このようにスズ塩、スズ錯体による処理効果には注目できる特異性を有するものと評価できる。とくにA塩の場合はハロゲン効果と NH_3 効果とが相乗して熱分解抑制効果を示したものと結論される。

5. 総 括

ヘキサクロルスズ(IV)酸のアンモニウム塩(A塩)とカリウム塩(K塩)をそれぞれ水溶液で処理吸収させた絹の熱分解性について検討するため、熱重量分析ならびに熱分解生成ガスの質量分析を行ない、つぎのような結果が得られた。

1. 真空下での Thermogram から求めた減量速度(dw/dt)を T に対しプロットし、そのピークの温度を無処理区、 SnCl_4 処理区と比較したところ、無処理区にあらわれた 295°C と 330°C の二つのピークのうち低温側のピークがA、K塩ではやや高温側に移動する。またこの二つのピークは空気下ではみられないが、絹の分解が二段階にすすむことが推定される。

2. 熱分解反応をアミド基についての一次反応とみなして反応速度 k を求め、 $\log k-1/T$ をプロットすると各試料とも直線関係が成立し、アレニウスの式を満足させた。A、K塩は熱分解を抑制するがA塩より顕著である。

3. AおよびK塩と絹を1:10に混合してそのTGAの結果をそれぞれの処理試料と比較した。これからA塩はそれ自体から発生したアンモニアガスによる熱分解抑制効果を示し、K塩ではそれとは異なった理由として絹との化学的結合により若干の抑制効果を示す。

4. $300 \pm 10^\circ\text{C}$ での熱分解生成ガスを間接方式により高分解能質量分析計に付した。 m/e 31~131, と31以下に分けて31以上の強度を示すイオンの分子式検索

を行なった。その結果、ベンゾール、フェノール、クレゾール、ピリジン、ピロールの親イオンやピラゾール、 γ -ピロンなどの再配列イオンがCyclic系のうちから検出される。試料間の比較を全体にわたって行なってみるとA塩区がもっともイオン数が少ないことから、熱分解への抑制効果が大いことが明らかである。K塩区はA塩区より一段イオン数が多いのでSnとも対比してみるとそれよりはやや抑制効果を示す程度と評価できる。Heterocyclic, Acyclic系でもA、K塩区の順にイオン数が少ない。全体を通して親イオンの検出されたなかからCyclic系のアミノ酸残基の分解過程が二、三明らかにされた。

$m/e-28$ では C_2H_4 、 N_2 が、 $m/e-17$ には NH_3 、OHの2本のピークがそれぞれ検出され、とくに無処理区よりもA塩処理区にシャープにあわられた。

5. A塩の顕著な熱分解抑制効果は同分子内の NH_4^+ とハロゲンとの相乗効果によって寄与されたと考えても妥当であろう。

終りにのぞみ、熱天秤で格別の便宜を頂いた静岡大学工学部の勝浦教授と稲垣訓宏氏に深く感謝します。

また研究中種々ご助言を頂いた九州大学農学部阿久根了教授ならびに渡辺忠雄教授に深く感謝します。

本研究の一部は日化、化学協連合大会(名古屋—1969—10)口頭発表。

文 献

- 1) 小出直人; 日蚕雑, 36, 362 (1967)
- 2) 小出直人; 日蚕雑, 36, 367 (1967)
- 3) H. G. Gullledge, G. R. Seidel; *Ind. Eng. Chem.*, 42, 400 (1950)
- 4) 松崎啓, 大沢善次郎, 今井千裕; 工化, 70, 2360 (1967)
大沢善次郎, 松崎啓; 工化, 70, 2364 (1967)
- 5) Rhodiaceta; Brit. Pat. 719, 489 (1954), I. C. I: Brit. Pat. 689, 629 (1953)
- 6) 総説として服部宏; 高分子, 11, 431 (1962)
- 7) H. Morita, H. M. Rice; *Anal. Chem.*, 27, 336 (1955)
- 8) R. F. Schwenker, J. H. Dusenbury; *Textile Res. J.*, 30, 800 (1960)
- 9) 小出直人~日蚕雑, 38, 301 (1969)
- 10) 小出直人, 渡辺忠雄; 日蚕 39 年会(東京4月) (1969)
- 11) 久世勝朗, 三輪慎治; 工化, 71, 443 (1968)
- 12) W. H. Carothers; *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 5043 (1933)
- 13) D. C. Archhimer, F. Reinkart; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 46, 391 (1951)
- 14) T. Hasselstrom et. al., *Textile Res. J.*, 22, 742 (1952)
- 15) 小出直人; 未発表
- 16) O. K. Srivastava, E. A. Seeco; *Canad. J. Chem.*, 45, 579, 1375 (1967)