(1997年5月20日受付・1997年8月13日受理)

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
グラフト共重合した綿セルロースの揮発性熱分解生成物日本女子大学 増子富美・美谷千鶴・許斐毅志
上越教育大学 坂本宗仙Volatile Products Formed by Thermal Decomposition of
Cotton Cellulose Graft-copolymerized with Vinyl
Phosphonate Oligomers and/or N-MethylolacrylamideFumi Masuko^{*1}, Chizu Mitani^{*1}, Tsuyoshi Konomi^{*1} and Munenori Sakamoto^{*2}^{*1}Department of Clothing, Faculty of Home Economics, Japan Women's University, Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo, 112, Japan^{*2}College of Education, Joetsu University of Education, Yamayashiki-machi, Joetsu-shi, Niigata Pref., 943, Japan

Abstract : Cotton cellulose samples graft-copolymerized with vinyl phosphonate oligomers (FYR) and/or N-methylolacrylamide (NMA) were subjected to pyrolysis gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry with a Curie point pyrolyzer at 590°C for 4 seconds for pyrolysis and with a packed column of Porapak Q for chromatographic separation. Thirty eight volatile pyrolysis products were identified which included previously unreported butadiene and ethylene glycol as pyrolysis products of cellulose. Characteristic pyrolysis products from all the phosphorus-containing samples include 3-penten-1-yne and those from all the nitrogen-containing samples were hydrogen cyanide, acetonitrile, and acrylonitrile. Other products formed from the cellulose samples treated only with NMA included acrylamide, propionamide, and 3-methylsuccinimide. The succinimide was found only from the samples with nitrogen contents higher than 1.0 wt/wt %.

(Received 20 May, 1997 ; Accepted 13 August, 1997)

1. 緒 言

前報〔1〕において、過硫酸塩を開始剤に用いたパッドスチーム法により綿織物をビニルホスホナートオリゴマー (Fyrol 76®, Stauffer Chemical社) (以下, FYRと略記) あるいはN-メチロールアクリルアミド (以下, NMAと略記) と単独グラフト共重合処理, あるいはFYRとNMA (以下, FYR/NMAと略記) との混合処理を行い, 反応性, 防炎効果および熱的挙動について検討した結果を報告した。セルロースの防炎加工に関連し, リンやハロゲン系な

どの防炎剤で加工したセルロースの熱分解を熱分解ガスクロマトグラフィー (以下, Py-GCと略記)〔2〕, 熱分解ガスクロマトグラフィー=質量分析 (以下, Py-GC-MSと略記) あるいは熱分解質量分析で検討した報告は多い〔3~12〕が, FYRあるいはFYR/NMA処理セルロースについてはほとんど検討されていない。そこで今回は前報〔1〕で得た試料に対しPy-GCおよび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分離カラムに高分離能のキャピラリーカラムではなく分離能に劣る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38種の構造を決定することができた。また、FYRやNMAの導入による新たな熱分解生成物についても明らかにした。

2. 実験

2.1 試料

前報〔1〕で得た試料(表1)を用いた。

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

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

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

2.2 熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)

水素炎検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフ063型(日立)に、キューリーポイントパイロライザーJHP-2型(日本分析工業)およ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 μ 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ Cから240 $^{\circ}$ Cまで速度5 $^{\circ}$ C/分で昇温させた後、240 $^{\circ}$ C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。

2.3 熱分解ガスクロマトグラフィー=マスマススペクトロメトリー(Py-GC-MS)

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が、キャリアガスにはヘリウムを用い、流量40mL/分とし、温度80 $^{\circ}$ Cから240 $^{\circ}$ Cまで速度4 $^{\circ}$ C/分昇温した後、恒温に保った。インジェクション、セパレーターおよびイオン源の温度は、それぞれ、240、240、230 $^{\circ}$ Cである。電子イオン化(EI)および化学イオン化(CI)法におけるイオン化電圧は70eV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マススペクトルデータを取り込んだ。このデータからトータルイオンクロマトグラム(TIC)を求めた。データ処理にはJMA3000(日本電子)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 Py-GCおよびPy-GC-MSクロマトグラム

本研究ではPy-GCおよびPy-GC-MS分析により、未処理綿セルロースおよびFYRおよび/またはNMA処理した綿セルロース(表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て研究した例がいくつか報告されている〔6, 11, 12〕。本研究で得られた代表的なPy-GCクロマトグラムおよび、Py-GC-MSにおける代表的なトータルイオンクロマトグラムを図1および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2には本研究で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。図および表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には、各生成物の質量スペクトルにおける分子イオンおよ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よく一致している。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シングルイオンモニタリング(SIM)を試みると、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に示

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

したように、生成物18のスキニングナンバーが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、Py-GC-MSトータルイオン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に示したように分離することが可能である。また、表2に示したように、イオン強度から、複合ピークの主成分を推定することが可能である。

3.2 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]。セルロースは高温で熱分解され、まず、レボグルコサンに解重合し、これがさらに熱分解して種々の可燃性ガスとなり、セルロースの有炎燃焼の原因となると考えられている。最近、レボグルコサンのほかに、熱分解の初期にセロビオサンも生成することが報告されている[14, 15]。一般的にいて、セルロースの熱による解重合によりグリコシル結合が切断され、分子末端にアンヒドロ糖残基が生成することが熱分解の初期過程であると考えられる。なお、熱分解挙動は雰囲気にも影響をうけるが、燃焼に伴う熱分解の雰囲気は嫌

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

気性であるといわれ、燃焼に関連して熱分解を検討する際には、不活性ガス雰囲気中での熱分解実験でよいとされている[16]。

実験で検出されるセルロースの熱分解生成物の数は多いが、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がある。Hardin, Hsieh[10]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。

オンラインPy-GCは揮発性熱分解生成物を容易に分離分析できる優れた方法である。また、Py-GC-MSを併用することにより、生成物の構造決定が可能となる。初期の研究では熱分解に昇温加熱炉を用いていたが、昇温に時間がかかり、その間、熱分解物の二次的な反応が起こりやすく、実験の再現性に問題がある。熱分解に誘導加熱法のキューリーポイントパイロライザーを用いると、試料を瞬間的に一定温度に加熱することができ、熱分解の再現性が向上する。また、GCの分離カラムにキャピラ

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

Code No.	GC retention time (min)	Structural assignment	Mol. wt.	Literature search ^{a)}				Samples ^{b)}			
				A	B	C	D	Un-treated	FYR-treated	NMA-treated	FYR/NMA-treated
1	0.8	methane	16	+	—	—	—	+	+	+	+
2	— ^{c)}	carbon dioxide	44	+	—	+	+	+	+	+	+
3	1.8	ethylene	28	+	—	—	—	+	+	+	+
4	2.3	ethane	30	+	—	—	—	+	+	+	+
5	— ^{c)}	water	18	+	—	—	+	+	+	+	+
6	— ^{c)}	formaldehyde	30	+	—	+	—	+	+	+	+
7	— ^{c)}	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	— ^{c)}	formic acid	46	+	—	+	—	+	?	?	?
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	+	+	+	—	+	+	+	+
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(α -angelica lactone)	98	-	-	+	-	+	+	+	+
49	37.5	2-acetylfuran	110	-	+	+	+	+	+	+	+
50	39.2	phenol	94	+	+	+	-	+ *	+	+	+
51	39.2	5-methyl-2-furaldehyde	110	+	+	+	+	+	+ *	+ *	+ *
52	39.5	not identified	110 ?	-	-	-	-	+	+	+	+
53	43.5	not identified	112 ?	-	-	-	-	+	+	+	+
54	47.0	not identified	124 ?	-	-	-	-	+	+	+	+
55	50.5	levoglucosenone	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-tetrahydroxyfuraldehyde-3-one	144	-	-	+	-	+	-	-	-
60	63.1	1,4:3,6-dianhydro- α -D-glucopyranose	144	-	+	+	-	-	+	-	+
61	65.9	not identified	125 ?	-	-	-	-	-	-	+	-

^{a)} +, Found; -, not found; as thermal decomposition product of cellulose in the literature; A, Ref. 10; B, Ref. 17; C, Ref. 18; D, Ref. 11.

^{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.

リーカラムを用いると分離能が飛躍的に向上する。

Sakumaら[17]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およびキャピラリーカラムを用いたPy-GCおよび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、アルデヒドおよびケトン26種、ラクトンおよびエステル12種、カルボン酸、フェノールおよびアルコール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[18]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、電子イオン化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ほか、化学イオン化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、アルコールおよびフェノール5種、アルデヒドおよびケトン34種、酸およびメチルエステル5種、フランおよびその誘導体31種、ピラン誘導体15種、アンヒドロ糖3種である。Sakumaら[17]とPouwelsら[18]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見いだされている。このほかに、両者の提出した構造のなかには、構造のよ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。

キャピラリーカラムはGC分離能が高いという点で有用であるが、試料量を少なく抑えなければならない(Pouwelsらはセルロース60 μ gを熱分解に供している)など、使用に

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

Code No.	Scan No.	Mol.wt.	Major EI fragments m/z (rel. abundance ^{a)})	Ref. major EI-MS ions m/z (rel. abundance) [source ^{b)}]	Supplementary ^{c)} 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]	
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]	
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
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) [A] 96(100), 95(85), 67(10), 39(45), 29(15) [B]	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) [A] 82(100), 54(25), 53(30), 39(40), 27(20) [B]	
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) [A] 98(100), 70(15), 69(25), 55(55), 43(20), 42(35) [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) [A] 110(35), 95(100), 68(5), 67(5), 43(15), 39(20) [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) [A] 110(100), 109(90), 81(15), 53(60), 43(20) [B]	S, C
52	540	110	110(100), 69(19), 68(28), 54(23), 51(31), 42(43), 39(38)		
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)		
57	774	113	113(46), 70(38), 42(100), 41(10), 39(10)	113(46), 70(37), 42(100), 41(42), 39(15) [A]	C
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. 19; B, Ref. 18.

^{c)}Molecular weight confirmed by CI-MS; S, retention time compared with an authentic sample.

不便な点もある。本研究では前述のように充填カラムを用いたが、Py-GC-MSを活用することで、どの程度の数の熱分解生成物を検出できるか、興味があるところである。

図1aおよび表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。本研究で得られた熱分解生成物のMSフラグメンテーションは、表3に示すように文献値[21, 22]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): 2, 5

炭化水素(7種): 1, 3, 4, 9, 13, 14, 35

アルコールおよびフェノール(4種): 11, 22, 32, 50

アルデヒドおよびケトン(12種): 6, 12, 17, 19, 20, 24, 26, 28, 29, 33, 34, 43

酸およびエステル(2種): 15, 40

フランおよびその誘導体(10種): 18, 30, 37, 38, 42, 44, 48, 49, 51, 59(内訳 フラン類 7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): 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およびケトンの項ではなく、フランおよびその誘導体として分類した。これらの内、Hardin, Hsieh[10]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[17]にあるのは20種、前述のPouwelsらの報告[18]にあるものは25種である(表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[11]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および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。彼らの報告よりも構造決定された生成物の数が今回、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、ほかの生成物と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[10, 11, 17, 18]のいずれにも報告されていないものは、ブタジエン(14)およびエチレングリコール(32)の

みである。14の生成については、中西ら[12]が報告している。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 FYRおよびNMAをグラフト共重合したセルロースの熱分解生成物

FYR処理、NMA処理および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2(b)-(d)に示した。また、Py-GC-MSトータルイオンクロマトグラムを各々図3(b)-(d)に示した。表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および1,4:3,6-ジアンヒドロ-β-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25以外は見いだされない。これらの内、25と60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。従って、23および構造不明の47がFYRのマーカーク生成物である。

NMA単独処理セルロースに新た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)、プロピオンアミド(39)(39はN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)および構造不明の61である。25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。25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8, 16, 21および61はFYRとの混合処理試料にも見いだされている。Garn, Denson[5]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16および本研究で検出されていないアンモニア、プロピオニトリルおよびトリメチルアミンが生成することを報告している。NMA処理のマーカーク生成物として可能性があるのは、31, 39, 57および構造不明の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SIM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18/19において、未処理試料では、わずかにフラン(18)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、19の生成量が減少することもあり、18が圧倒的な主生成物になる。複合ピーク36/37および42/43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(37)および2-フルアルデヒド(42)が主生成物である。また、複

合ピーク50/51では、未処理では50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(51)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ではFYR単独および混合処理試料の場合は2-メチルフラン(30)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(29)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の場合も、FYR単独および混合処理試料の場合は2-ブテナール(33)が、NMA処理および未処理試料の場合はエチレングリコール(32)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。

4. 結 論

本報では、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および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ほか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。このうちスクシンイミドは窒素含有率が1wt/wt%以上の試料からのみ生成した。セルロースの熱分解に及ぼすこれらの処理の影響の定量的な検討については次の機会に報告する予定である。

引用文献

1. 増子富美, 美谷千鶴, 許斐毅志, 坂本宗仙, 織消誌, **38**, 271(1997).
2. 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).
3. J. F. Cope, *Anal. Chem.*, **45**, 562(1973).

4. P. D. Garn and C. L. Denson, *Text. Res. J.*, **47**, 485 (1977).
5. P. D. Garn and C. L. Denson, *Text. Res. J.*, **47**, 535 (1977).
6. P. D. Garn and C. L. Denson, *Text. Res. J.*, **47**, 591 (1977).
7. F. Shafizadeh, Y. Z. Lai and C. R. McIntyre, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1183(1978).
8. W. E. Franklin and S. P. Rowland, *Text. Res. J.*, **49**, 170(1979).
9. W. E. Franklin, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A21**, 377 (1984).
10. I. R. Hardin and Y.-L. Hsieh, *Text. Chem. Color.*, **17**, 41(1985).
11. I. R. Hardin and X. Q. Wang, *Text. Chem. Color.*, **21**, 29(1989).
12. S. Nakanishi, F. Ohkouchi, F. Masuko and I. Nishimoto, *Sen'i Gakkaishi*, **47**, 492(1991).
13. F. J. Kilzer, "Cellulose and Cellulose Derivatives", Part .V (N. M. Bikales and C. Segal Ed.), Wiley-Interscience, New York p.1015(1970).
14. T. Elder, "Wood and Cellulosic Chemistry", (D. N. -S. Hon and N. Shiraishi Ed.), Marcel Dekker, New York and Basel, p.665(1991).
15. D. St. A. G. Radlein, A. Grinsphum, J. Pikorz and S. Scott, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **12**, 39(1987).
16. R. F. Schwenker and L. R. Beck, *J. Polym. Sci.*, **2**, 331 (1963).
17. H. Sakuma, S. Munakata and S. Sugawara, *Agr. Biol. Chem.*, **45**, 443(1981).
18. A. D. Pouwels, G. B. Eijkel and J. J. Boon, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **14**, 237(1989).
19. F. W. McLafferty and D. B. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, p.1(1989).