上した。

このような硫酸アルミニウムとの併用効果は, デンブシ系高分子による吸着と架橋作用とに加えて, 硫酸アルミニウムの併用によりカオリン懸濁粒子の表面荷電と反対符号のイオンが作用して粒子自身の持つ ζ -電位が著しく低下する結果であり, pH 3.0~

6.5 の範囲において形成される縮合アルミニウムイオン¹⁵⁾が相乗的に作用する結果と解釈できる。

終りに, 有益な御助言を賜った大阪大学工学部竹本喜一教授に深く感謝いたします。

15) E. Matijevic, *J. Phys. Chem.*, 57, 951 (1953).

リン酸セルロース, およびリン酸二水素アンモニウム添加セルロースの熱分解におよぼすリンの影響^{*1}

(昭和 44 年 5 月 8 日 受理)

稲垣 訓 宏・勝浦 嘉久次^{*2}

リン酸セルロース (A) およびリン酸二水素アンモニウムをセルロースに添加したもの (B) の熱重量曲線の検討から両処理法によるセルロースの熱分解反応の相違について考察を加えた。

A, B 試料ともセルロースに比べ減量開始温度 ($a^\circ\text{C}$) は低くなり, 400°C における残存重量 ($f\%$) も高くなるが, その程度はリン含有率の大きくなるほど大きい。さらに A, B 試料の間ではリン含有率が等しくても $a^\circ\text{C}$ は B 試料の方が低く, $f\%$ は A 試料が高い。種々の温度で処理した試料の分析結果から, A 試料は $a^\circ\text{C}$ 付近でリン酸基の離脱が起こり, さらに温度が上がるに再結合する。一方, B 試料では分解終了温度付近においてリン酸基が化学的結合を起こす。TGA 曲線を Freeman の式で解析した結果, 両試料とも熱分解反応は二段階で起こり, いずれの反応においても, 見掛けの活性化エネルギーは A 試料が高い値を示す。これらの結果より, 第 1 段階の反応では遊離のリン酸基が反応を促進し, 第 2 段階の反応では化学的結合したリン酸基が熱分解反応をおさえて高い $f\%$ となるものと結論づけられる。

1 緒 言

リン酸セルロースのアンモニウム塩が難燃性を示すことはよく知られているところである。また, リン酸アンモニウムをセルロースに物理的に添加することによっても難燃性があたえられることもよく知られている。これらリン酸塩はセルロースの熱分解時に (1) の反応のかわりに (2) の炭化反応を促進させることによって難燃性をあたえる効果を持つと考えられている¹⁾ が, 熱分解反応における両処理法の差異については立入った研究は行なわれていない。したがって耐洗たく性, 耐久性以外の基本的な両処理法の得失についてはまだ明らかでない。

著者らはこれらの処理法によって得られた試料の難燃性を熱天ビンによる熱重量曲線の検討によって比較し, 両処理法によるセルロースの熱分解反応の相違について考察を加えた。

2 実験方法

2.1 試料の調製

セルロース原料としては α -セルロース 92.0% の亜硫酸パルプを家庭用ミキサーで多量の水とともに 1 分間粉碎し, アセトンで水を置換した後, 60°C で真空乾燥したものを使用した。

リン酸セルロースは表 1 のような尿素, 正リン酸, ジメチルホルムアミド (DMF) 系反応浴で処理し, アンモニウム塩とした後

水洗によって精製したものである。また, 添加型の試料は所定濃度のリン酸二水素アンモニウム水溶液にセルロース原料を室温で一昼夜浸せし, 圧さく後 60°C で真空乾燥したものである。試料中のリンは, モリブデンブルーによる比色法によって定量したが, 分析結果を反応条件とともに示すと表 1, 2 のようになる。

表 1 リン酸セルロース試料

試料 番号	反 応 条 件						P%
	温度 ($^\circ\text{C}$)	時間 (hr)	セルロー ス (g)	尿素 (g)	正リン 酸 (g)	DMF (ml)	
A-1	150	0.5	4.9	7.2	4.4	200	1.05
A-3	"	1.0	"	"	"	300	2.00
A-3	"	0.5	16.2	24	14.7	0	2.27
A-4	140	"	4.9	180	13.2	"	3.75
A-5	150	0.25	9.2	360	26.4	"	4.64

表 2 リン酸二水素アンモニウム添加セルロース試料

試料番号	P%	試料番号	P%
B-1	1.19	B-3	2.38
B-2	2.00	B-4	5.66

2.2 熱天ビン

熱天ビンはアグネ技術製, 高分子用自記記録式熱天秤 TG-3 型を用いた。試料は Arther H. Thomas 製微粉碎機にかけ, フルイで粒径を所定の大きさに調整した後, 振動を与えながら試料容器 (石英製, 直径 10 mm, 高さ 10 mm) に均一な厚さに充填した。また, 炉内の雰囲気は真空 ($1 \sim 2 \times 10^{-3}$ mmHg) としたが, 真空度の変化は試料の見かけの重量変化にかなり影響を与えることが予備実験で認められたので, 測定中は真空度が一定になるように常に注意した。試料中の水分も熱分解に影響²⁾するので測定は

表 3 チャート速度

昇温速度 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	チャート速度 (mm/hr)	昇温速度 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	チャート速度 (mm/hr)
5.0	300	1.25	150
2.5	150	0.625	50

2) H. G. Higgins, *J. Polymer Sci.*, 28, 645 (1958).

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

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

1) H. A. Schuyten, J. W. Weaver and J. D. Reid, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1433 (1955).

まず、100°C に保って重量変化が認められなくなってから昇温を開始した。また記録計のチャート速度は昇温速度に対してほぼ同じになるように表 3 のように定めた。

2・3 熱重量曲線の解析

熱天ビンによって求めた熱重量 (TGA) 曲線より熱分解反応を解析する方法は熱天ビンの精度の向上とともに最近著しい発達をとげているが、低分子物質についての研究が多く、高分子物質を対象とした研究は少ない。高分子物質の場合どの解析法が妥当であるかについてのくわしい検討は次の機会にゆずることとし、ここでは予備実験の結果を参考にし、また、Tang ら³⁾の採用した。Freeman の解析法⁴⁾にしたがって検討を加えることとした。

Freeman の解析法の詳細は文献にゆずるが、同法は次の (1)、(2) 式より出発した (3) 式について図上で $\Delta \ln (-dX/dt)$ 、 $\Delta \ln X$ の値を求め、さらにその関係図より反応次数 n 、活性化エネルギー E を求める方法である。

$$-dX/dt = kX^n \quad (1)$$

$$k = Ze^{-E/RT} \quad (2)$$

$$-(E/R) \Delta(1/T) = \Delta \ln (-dX/dt) - n \Delta \ln X \quad (3)$$

3 実験結果および考察

3・1 熱重量曲線測定条件の検討

一般に、熱天ビンで得られる TGA 曲線は測定条件の影響を受けやすく⁵⁾、正確な曲線を得るためにはまず目的とする試料に適した測定条件を確立しておく必要がある。したがって、本研究においてもまず予備実験として次の各項を検討した。

3・1・1 試料の粒径、および充てん状態の影響

まず、粒径の影響を調べるため、それぞれ 40、100 メッシュに粉碎したセルロース約 40 mg を石英容器にとり、昇温速度 5 °C/min で TGA 曲線を測定した。それぞれ 4 回ずつ測定した平均値を図 1 に示した。

図 1 粒径の影響

結果によると、100 メッシュの方が減量の始まる温度が低くなり、減量はゆっくり進行する。しかし、熱分解終了後の残存重量はほとんど差はない。これはメッシュの高い方が空げき率が小さ

く、熱伝導がよくなったことに原因するためと考えられる。また、反復測定による誤差はいずれも 5% 程度であるが、100 メッシュの方が多少優れている。

次に、さらに試料内の温度分布の均一化をはかり、再現性を向上させようとして示差熱分析でよく用いられる熱的中性物質の粉末を併用する充填法のなかからボトム法⁶⁾を試みた。すなわち、100 メッシュセルロース約 40 mg を容器に振動を加えながらつめ、その上を 100 メッシュのアルミナ約 40 mg でおおって昇温速度 5 °C/min でくり返し TGA 曲線を測定した。TGA 曲線を示すことは省略するが、その結果によると、減量開始温度を含む全曲線の形、および再現性は試料のみを充填した場合とほとんど変わらず、セルロース分解物中の高沸点タール分が一部 α -アルミナに吸着されて各温度における残存重量が多少高くなるに止まる。したがって、特にボトム法を採用する必要は認められず、以下の実験では 100 メッシュの粉末試料のみを充填する方法を採用することとした。

3・1・2 試料充てん量、および昇温速度の影響

100 メッシュに粉碎したリン酸セルロース (A-3) のそれぞれ約 80、40 mg の試料について昇温速度 1.25、2.5、5.0 °C/min で TGA 曲線を求めた。いずれの場合も傾向は同じであるので昇温速度 5 °C/min についての結果を図 2 に示した。

図 2 試料量の影響

図 2 から明らかなように、同一昇温速度では試料量が少ないと TGA 曲線にははっきりした屈折が現われ、屈折点を境にして熱分解反応が異なることを示している。一方、試料量が多くなると TGA 曲線はなだらかとなって屈折点が不明確となり、熱分解反応の段階の分離が悪くなる。また、TGA 曲線の全体の形も試料量によって異なっており、試料の量をできるだけ等しくすることが再現性のよい結果を得るために必要である。しかし、減量開始温度、および 400 °C 付近での残存重量には試料量による差はほとんど認められない。一方、昇温速度を変化した場合、昇温速度が遅くなるにつれ TGA 曲線の屈折は鋭さを失ってくるが、試料量による TGA 曲線の変化は少なくなる。

したがって、TGA 曲線を求めるにはできるだけ少量でかつ一定量の試料を用い遅い昇温速度で実験することが望ましいこととなる。以下の実験では試料量として約 40 mg、昇温速度 1.25 °C/min の条件を採用することとする。

- 3) W.K.Tang, *J. Polymer Sci.*, C 6, 65 (1964).
- 4) E.S.Freeman, B. Carrol, *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958).
- 5) Wesley Wm. Wendland "Thermal Method of Analysis" p. 4 (1964), Interscience (New York).

- 6) 高嶋, 安積, 前田, 日化, 85, 776 (1964); 前田, 安積, 高嶋, 日化, 85, 863 (1964).

3.2 TGA 曲線

まず, 前節で定めた測定条件にしたがってリン含有率を異にする各種リン酸セルロース(以下, 反応型試料と記す), およびリン酸二水素アンモニウム添加セルロース(添加型試料)の TGA 曲線を測定した。結果は図 3, 4 に示した。

図 3 リン酸セルロースの TGA 曲線

a: セルロース, b: A-1, c: A-2, d: A-4, e: A-5

図 4 リン酸二水素アンモニウム添加セルロースの TGA 曲線

a: セルロース, f: B-1, g: B-2, h: B-3, i: B-4

いずれの場合も未処理セルロースに比べ減量開始温度が低くなり, 残存重量が増加していることが明らかであるが, さらに詳しくこれらの曲線を比較するため次のような値を考えてみた。すなわち, 図 5 に模式的に示したように, (i) 減量開始温度 $a^{\circ}\text{C}$, (ii) 主要熱分解反応終了温度 $b^{\circ}\text{C}$, (iii) b 温度における残存重量 $c\%$, (iv) 最大減量速度を示す温度 $d^{\circ}\text{C}$, (v) 温度 d における減量速度 $e\%/min$, (vi) 残存重量が平衡となると考えられる 400°C における残存重量 $f\%$ について各曲線を比較してみることにした。

表 4 は, それらの値とリン含有率との関係を示したものであるが, C 試料については後述する。

表 4 の結果によると, 反応型, 添加型いずれの場合もセルロースの場合に比べ, 上記 a, b, d 点, および d 点における減量速度 $e\%/min$ はいずれも低下し, その程度は, 若干の例外もあるが, リン含有率が大きくなるほど大きい。また, b 点における残存重量 $c\%$, 400°C の残存重量 $f\%$ はともにリン含有率とともに大きくなる傾向が認められる。このようにこれらの値はいずれもリン含有率に比例した変化を示し, TGA 曲線を比較する上で

図 5 $a(^{\circ}\text{C})$, $b(^{\circ}\text{C})$, $c(\%)$, $d(^{\circ}\text{C})$, $f(\%)$ の決定方法

表 4 リン含有率による TGA 曲線の変化

試料番号	P%	$a(^{\circ}\text{C})$	$b(^{\circ}\text{C})$	$c(\%)$	$d(^{\circ}\text{C})$	$e(\%/min)$	$f\%$
セルロース	0	280	370	12	340	9.4	10
A-1	1.05	200	270	56	260	2.9	48
A-2	2.00	190	270	57	250	6.6	53
A-4	3.75	190	250	63	240	4.1	57
A-5	4.64	170	240	61	225	3.2	58
B-1	1.19	170	280	50	250	2.1	46
B-2	2.00	180	300	56	280	1.7	49
B-3	2.38	170	270	57	240	2.2	54
B-4	5.66	140	250	59	230	1.5	54
C-1	2.00	180	280	56	260	3.2	50

いずれの値をとっても導かれる結論は同じである。しかし, 前節で考察したように, a 温度と $f\%$ が試料量による誤差が少ないことから以下 TGA 曲線の検討は主に a 温度と $f\%$ の二つの値を使って比較することとする。したがって (2) の反応によって難燃効果が表われると考えると, a 温度が低いほど, また $f\%$ が高いほど難燃効果が大きいことになる。

次に, 反応型, 添加型相互間を比較するため, A-2, B-2 の TGA 曲線をえがくと図 6 となる。また, A-1 にリン酸二水素アンモニウムを添加し, 試料内の反応型, 添加型リン酸量をほぼ 1:1 とし, かつ総リン含有率を A-2 に近くした試料 C-1 (以下, 混合型と記す) についての TGA 曲線を測定し, A-1, A-2 のそれと比較すると図 7 となる。

図 6, 7 の結果によると添加型, 反応型, 混合型の TGA 曲線には次のような差が認められる。すなわち, A-1 にリン酸塩を添加することによって難燃性の増加することは明らかであるが, 同じリン含有率の A-2, B-2, C-1 試料の間では a 温度は, B-2

図 6 TGA 曲線 (A-2, B-2 の比較)

図 7 TGA 曲線 (A-1, A-2, C-1 の比較)

$C-1 < A-2$ の順に高くなり、リン含有率が等しくても添加型は反応型よりも低温で分解が始まることが明らかである。また、混合型は添加型と反応型の中間となる。一方、 $f\%$ は α 温度ほど添加型、反応型、混合型三者の間の差は大きくないが、 $A-2 > C-1 > B-2$ となり難燃効果の順位は α 温度の結果と逆となる。以上の結果、TGA 曲線の形はリン含有率が等しくとも、リンの結合状態によって変化し、 α 温度は添加型試料が一番低温となり、逆に $f\%$ は反応型試料が最も高い値を示すことが結論される。

しかし、セルロースとリン酸二水素アンモニウムの混合物を 150°C 以上に加熱するとセルロースのリン酸化が起こり、物理的結合より化学的結合へ変化する可能性もあり、また、高温においてリン酸エステルが離脱し、化学的結合より物理的結合に変化することも十分考えられる。

そこで、A-3、B-2 を TGA 測定と同じ条件下で昇温し、それぞれ所定温度に達するとすぐ急冷 (B-2, 220°C の時のみ同温度で 30 分間放置後急冷) して水洗した後、結合リンを分析して試料中の化学的結合と物理的結合との相互変化の状態を調べることとした。結果は表 5 に示した。ただし、A 試料中の $P'\%$ として表わした値はエステル基がまったく離脱しないと仮定して残存重量より計算によって求めたリン含有率である。したがって、 $(P' - P)$ の値は化学的結合していたものが物理的結合に変化した割合を示すことになる。

表 5 熱処理によるリン結合率の変化

温度 ($^\circ\text{C}$)	A-3		B-2 $P\%$
	$P\%$	$P'\%$	
200	1.68	2.30	—
220	2.00	2.34	0.01
235	2.15	2.36	0.32
240	—	—	0.57
260	2.30	2.58	1.08

表 5 によると、始めすべてが化学的結合であった A-3 は減量開始の α 温度付近 (200°C) で多量の物理的結合のリン酸基に変化することが明らかである。さらに温度が上がると P の値は P' に近づき、一度離脱したリン酸基が加熱処理によってエステル化が起こり、再び化学的結合となることを示している。 260°C では P と P' の差は相当縮小している。この変化は始めすべてが物理的結合であった B-2 の変化でも認められる。 200°C 付近で存在しなかった化学的結合が温度上昇とともに増加し、減量が平衡となる 260°C 付近では化学的結合が著しく増大する。

以上のように、反応型、添加型両試料は熱分解挙動を若干異にしているのでこの点を TGA 曲線の解析からさらに詳しく検討

した。

3.3 TGA 曲線の解析

3.2 で求めた TGA 曲線を Freeman の方法によって解析し、熱分解反応における見掛けの活性化エネルギーを求め、その結果を表 6 に示した。

表 6 TGA 曲線の解析

試料	$P\%$	活性化エネルギー (kcal/mol)	
		第 1 段	第 2 段
A-1	1.05	20.1	37.1
A-2	2.00	15.7	59.1
A-5	4.64	—	42.2
B-1	1.19	15.2	32.0
B-2	2.00	12.3	32.6
B-3	2.38	—	32.9
C-1	2.00	12.0	35.2

添加、反応、混合型試料の熱分解反応はいずれも添加型について Tang⁷⁾ の報告していると同じように二段階で起こる。いずれの場合も同じであるので A-2 の試料についての解析結果を、図 8, 9 に示した。

図 8 Freeman 解析 (A-2, 第 1 段階反応)

図 9 Freeman 解析 (A-2, 第 2 段階反応)

第 1 段の反応は減量の始まった $200 \sim 230^\circ\text{C}$ で、第 2 段の反応は主熱分解反応の終了する $230 \sim 270^\circ\text{C}$ で成立するが、その温度範囲はそれぞれ前節で考察したリン酸基が化学的結合から物理的結合に変わる範囲、物理的結合から化学的結合に変化する温度範囲に相当している。なお、反応次数は反応型試料では第 1 段階

7) W.K. Tang, J. Polymer Sci., C, 6, 65 (1964).

は0次、第2段反応で0.5~1.3次となる。一方、添加型試料はいずれも0次となり、Tangの報告している第2段反応が1次であるとの結果と一致しない。反応次数は同一試料を用いても、粒径、試料のつめ方、昇温速度等によって変化し、特に試料のつめ方による影響が大であるようである。しかし、活性化エネルギーは昇温速度以外には影響を受けにくく、その他の実験条件で反応次数が変わる場合でも活性化エネルギーはほとんど変わらない。

また、上記のような反応次数の0~1.3次の差異は活性化エネルギーの相互比較には無視することができる。したがって、ここでは表6の活性化エネルギーについてのみ検討することにする。

第1段の反応の見掛けの活性化エネルギーは試料の種類によらずリン含有率の増加につれて減少し、熱分解を受けやすいことを示している。さらに、試料の種類によっても差が認められ、添加型は反応型よりも低い値を示している。また、混合型は添加型とはほぼ同じ値を持つ。したがって、活性化エネルギーからみてもリン含有率が高くなるほど熱分解されやすく、さらに、添加型は反応型よりも熱分解されやすいことを表わしている。この傾向はa

温度での結果と一致する。

一方、第2段の反応においては、反応型試料は添加型よりも高い見掛けの活性化エネルギーを持ち、熱分解されにくいことを表わしており、これはf%の結果とも一致する。

以上の結果と前節の結果とを考えあわせると熱分解の第1段では物理的結合のリン酸基の方が熱分解を促進しやすく、第2段の反応では化学的結合したリン酸基が熱分解を抑えて高い残存重量となる傾向が強いものと考えられる。

これらの結果を総合すると、リン酸セルロースとリン酸二水素アンモニウム添加セルロースとは単に耐洗たく性や耐久性に差があるのみではなく、程度は大きくないが、難燃効果ないし熱分解反応における挙動にも、異なる影響をおよぼすことが明らかとなった。

(本研究の要旨は昭和42年5月30日、繊維学会春期大会、および、昭和43年5月22日、第17回高分子学会年次大会において発表した)

回転粘度計による磁性塗料のレオロジー特性の解析

(昭和44年1月29日受理)

渡辺 昭太郎^{*1}

水酸化第一鉄コロイド溶液を空気酸化して得られるレピドクロサイド(γ -FeOOH)を、加熱脱水して生成した γ -酸化第二鉄を含有する磁性塗料のレオロジー特性の時間的変化を回転粘度計を用いて追跡し、構造形成および構造破壊の解析を行ないさらに流動の活性化エネルギーについて検討した。

1) 磁性塗料をボールミルで混合したのち、各静置時間における見かけ粘度を求め、 $\log \eta_a - \log t$ プロットすると3本の直線部分を有する関係が得られる。このことは磁性粒子の集合過程が3段階から成ることを示す。Casson および Asbeck の理論を援用すれば、直線の傾斜は構造形成速度定数に比例すると考えられる。また、Casson のプロットから得られる平衡降伏値 S_0' についても η_a の場合と同様に $\log S_0' - \log t$ プロットは3本の直線部分を有する関係となり、直線の傾斜はやはり構造形成速度定数に比例すると考えられる。両者のアレニウスプロットは第1段階の場合に直線を示し、これから求めた構造形成の活性化エネルギーは

$\log \eta_a - \log t$ プロットの場合 5.1 kcal/mol

$\log S_0' - \log t$ プロットの場合 8.0 kcal/mol

であった。

2) 一定回転数でローターを回転しながら磁性塗料の見かけ粘度を求め、 $\log \eta_a - \log t$ プロットすると直線が得られる。この場合に、1) の構造形成が逆に進むものと考えたと直線の傾斜は構造破壊速度定数に比例すると考えられる。構造破壊速度定数は、磁性塗料の静置時間が長いほどまた温度が高いほど大きいことが認められた。

3) 磁性塗料の流動の活性化エネルギーは、磁性粉を含まないバインダー溶液の場合より小さく、その溶剤の場合に近い。

1 緒 言

磁性塗料は磁気記録テープなどの製造の際にプラスチックベースに塗布して使用されるもので、 γ -酸化第二鉄などの磁性粉をバインダー溶液中に均一に混合分散して作られる。バインダーは磁性粉を支持体に保持するための結着剤で通常合成高分子物質が用いられ、これを混合溶剤に溶解してバインダー溶液が作られる。磁性塗料は磁性粉濃度が大きいこと、および種々の添加剤が加えられることなどから、複雑なレオロジー特性を示し、これが塗布工程および磁性塗布層の電磁変換特性に大きな影響を与える。

著者は、すでに、磁性塗料の各種条件におけるレオロジー特性について検討し、Casson の式への適合性を論じて報告した¹⁾。本報告では、レピドクロサイドを加熱脱水して得た γ -酸化第二鉄を使用した磁性塗料について、回転粘度計により、レオロジー特性の時間的変化を追跡し、構造形成および構造破壊の解析を行ない、さらに、流動の活性化エネルギーについて検討したものである。

2 実 験

2.1 試 料

磁性粉は、前報¹⁾と同じく、レピドクロサイド(γ -FeOOH)を加

1) 渡辺昭太郎, 工化, 71, 1806 (1968).

*1 Syotaro WATANABE 小西六写真工業株式会社開発研究所：東京都日野市さくら町。