学位論文題名

クロム鞣製に関する研究

—クロム鞣液の組成および各種クロム錯体のコラーゲンとの反応性—

学位論文内容の要旨

動物の皮は古くから生活用品として、衣類や履物、袋物、敷物等に利用されてきた。皮の利用にあたっては、腐敗防止や理化学性質を高めるために鞣製を行う必要がある。種々の鞣剤の中で、クロムは工程管理の簡便さ、他の鞣剤では得られない高い耐熱性、微生物や薬品に対する強い抵抗性を製品革に付与できるため最も普及している鞣剤であり、その鞣液の性状もかなり明らかにされている。近年、クロムの有毒性が指摘され、クロムの排出を抑制するための様々な技術が検討されている。それら技術の開発にはクロム鞣製に関する詳細な研究、特に従来不十分であった個別クロム錯体の鞣皮性に関する知見の蓄積が必要である。本研究では、各種クロム溶液中に存在するクロム錯体をゲル濾過法とイオン交換法を用いて分離し、個別クロム錯体について、①錯体の大きさと電荷の関係、②赤外分光分析による配位子の同定、③配位子とクロムとの結合モル比の測定から個々のクロム錯体の構造を推定した。次いで、種々のクロム錯体の鞣皮性について、クロム結合量ならびに鞣製コラーゲンの示差熱分析から検討した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

1. クロム鞣液は構造の異なる種々のクロム錯体より成るが、ゲル濾過法とイオン交換法とによって個々のクロム錯体に分離できた。塩化クロム溶液はほとんどがヘキサアコクロム錯体であったが、これにアルカリを添加し、塩基度を高めると、粒子が大きく、かつ電荷の高い多核錯体が形成された。このことからクロム錯体のオール化は3個ではなく2個のオール基で鎖状に多核化することが判明した。33%塩基性塩化クロム溶液の錯体組成はヘキサアコクロム錯体とジ- μ -ヒドロキシニクロム錯体、テトラ- μ -ヒドロキシ三クロム錯体、ヘキサ- μ -ヒドロキシ四クロム錯体がそれぞれ約40%と10%、30%、20%であった。塩基度が50%では、電荷が+5~+7の三~五核程度程度のクロム錯体が大部分を占め、さらに塩基度を高め67%にす

ると、高度に多核化した高電荷の錯体が多量に形成された。

2. 硫酸クロム溶液には主にジ- μ -ヒドロキソ- μ -スルファトニクロム錯体とテトラ- μ -ヒドロキソ三クロム錯体、ヘキサアコクロム錯体が存在し、これらの錯体がそれぞれ約30%と20%、20%を占めた。この溶液にアルカリを添加すると、各種スルファトクロム錯体やヘキサアコクロム錯体が減少し、多核化したヒドロキソクロム錯体が増加した。しかし、塩基度46%以上では沈澱が生じ、塩化クロム溶液と比較すると、多核化の程度は低く、錯体の大きさや電荷の状態は均質であった。

3. 塩化クロム溶液にギ酸ナトリウムを添加すると、単核体のモノ、ジおよびトリホルマトクロム錯体と幾つかの二核体のホルマトクロム錯体が形成された。しかし、三核体以上の錯体の形成は認められなかった。酢酸塩添加の場合は、モノアセタトクロム錯体の形成が認められたが、ジあるいはトリアセタトクロム錯体の形成は認められなかった。多量に添加した場合、 $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{OCl}]$ 型の三核体や非常に粒子の大きいアニオン性の錯体が形成された。シュウ酸塩添加の場合は、モノオキサラトクロム錯体とジオキサラトクロム酸錯体が形成された。

4. 硫酸クロム溶液にマスクング剤を添加すると、スルファト基がオルガノ基と置換し、錯体内において、スルファト基とオルガノ基は共存しないことが判明した。ギ酸塩と酢酸塩の添加の場合は、添加量がクロムに対してモル比2.0、シュウ酸塩添加の場合は、1.0で、ほとんどまたは全ての錯体がホルマト、アセタトおよびオキサラトクロム錯体となった。

5. グルコース還元クロム溶液中には13種類のクロム錯体の形成が確認された。種々のスルファトおよびヒドロキソクロム錯体の他に、種々のホルマトクロム錯体とオキサラトクロム錯体の形成が確認された。

6. 33%塩基性塩化クロム溶液で鞣製を行うと、コラーゲンに対する反応性は多核化しているヒドロキソクロム錯体ほど高かった。ヘキサアコクロム錯体は反応しなかった。

7. 硫酸クロム溶液ならびにグルコース還元クロム溶液中での鞣製において、テトラ- μ -ヒドロキソ三クロム錯体は最も高い反応性を示した。ジ- μ -ヒドロキソ- μ -スルファトニクロム錯体は高いpHにおいて反応性が比較的高かった。グルコース還元クロム溶液中のカチオン性のホルマトクロム錯体も若干反応性があったが、オキサラトクロム錯体はほとんど反応性がなかった。

8. マスク化クロム錯体のコラーゲンに対する反応性はマスクン

グ剤の種類によって異なった。ホルマトクロム錯体は電荷の高い錯体ほど高い反応性を示すが、これらの錯体が存在しない場合には、総体的に低い電荷の錯体の反応性が高まった。アセタトクロム錯体はカチオン性の錯体が反応性を示したが、ホルマトクロム錯体と比較すると、やや低かった。非カチオン性のアセタトクロム錯体はほとんど反応しなかった。モノオキサトクロム錯体はカチオン性のアセタトクロム錯体と同程度の反応性を示したが、ジオキサトクロム酸錯体はほとんど反応しなかった。

9. コラーゲンの熱変性温度はクロム鞣製によって顕著に上昇した。同一クロム含量の場合、硫酸クロムやグルコース還元クロムで鞣製したコラーゲンは塩化クロムで鞣製したものより耐熱性が明らかに高かった。このことはジ- μ -ヒドロキソ- μ -スルファトニクロム錯体が種々のヒドロキソクロム錯体よりコラーゲンの熱安定性に効果的に作用することによるものであり、スルファト基がクロム原子間に架橋結合していることによると考察した。

10. ホルマトクロム錯体は皮粉に対し上記のスルファトクロム錯体と同程度の耐熱性をもたらしたが、アセタトクロム錯体やオキサトクロム錯体はホルマトクロム錯体より耐熱性への寄与が低かった。

以上の結果から、クロム鞣液中には種々のクロム錯体が存在し、それらとコラーゲンとの結合は選択的に行われることが明らかになった。多核化したヒドロキソクロム錯体がコラーゲンと最も反応し、次いでジ- μ -ヒドロキソ- μ -スルファトニクロム錯体やホルマトクロム錯体が比較的高い反応性を示した。しかし、コラーゲンの熱安定性への寄与は上記のスルファトおよびホルマトクロム錯体が高かった。このことから、鞣皮性の高い新たなクロム鞣剤の開発の可能性が示された。

をて、
 剤い塩シュ、
 グお酸シト、
 ンにギホル、
 キ内比が証
 ス体た。2.0、
 マ錯しル体実
 に、明モ錯を
 液し、判ての
 溶換がしてと
 ム置と対全こ
 口とこにはなる
 ク基いムとな
 酸ノな口ま
 硫ガしクど
 方、ル存が
 一がは加ほ
 。基基添、
 た。トノ、
 れアガは1.0
 さフル場合は
 成ルオ場合キ
 形ストの場合
 が、基添加の
 体とト添加お
 錯するアの添
 酸すフ塩塩タ
 ム加ル酸酸セ
 口添ス酢ウア

3. ヒトる。
 びうい
 よおキし
 おオ認
 トオ確
 アと確
 フ体を
 ル錯と
 スムこ
 の口る
 ヲクれ
 種トさ
 は、マ成
 にホが
 中の体
 液々錯
 溶種ム
 ム他、ク
 口のク
 クのク
 元種類
 還錯種
 スム13
 一口等
 コク体
 ルソ錯
 グキム
 口口

4. す硫てし、反体し③ルラの
 対。い示て錯在。ホサ度
 にたおをいい存と。キ程
 ンっに性お高がこが、才同
 ゲか製応にの体るたノと
 一高鞣反pH荷錯ましモ体
 ラどのいい電の高応④錯
 コほで高高はらが反。ム
 と、錯溶最体錯そ応ン低ク
 うムムが錯ム、反ゲやト
 行口口体ム口が、のーやタ
 をクク錯口クす体ラがせい
 製ソ元ムクト示錯コ性アて
 鞣キ還口ニマをのも応てし
 で口スクトル性荷体反しに
 液ド一三アホ応電錯、対か
 溶ヒコソフ②反いムと、なら
 ムるルキル。い低口るン明
 口いグロスと。高にクすぐを
 クてにド-こし的ト較ーど
 化しびヒ-い対体タ比うな
 塩化ら-ム-ソかに総セとコと
 性核な-ム-ソかに総セとコと
 基多液ラ口的ゲは、の錯体す
 塩は溶トド較-に性ム錯示
 %性ムテヒ比う場合ン口性を
 33応口①-がコ場合ン口性を
 反ク-μ-性どいチトク応
 る酸は、ジ応ほなカマト反

5. 一たに、さキク
 同し主りらオト
 製はあたびア
 し、鞣れでもよフ
 昇でこのておル
 上ム。もつトス
 に口たるよタの
 著クつよにセ記
 顕元かにとア上
 て還高体こは
 っすり錯る体くる。
 よーよムす錯高い
 にコの口合ムがて
 製ルもク結口与し
 鞣グた二橋ク寄認
 ムやしト架トの確
 ロム製アにマへを
 ク口鞣フ間ル性と
 はクでル子ホ熱こ
 性酸ムス原、耐る
 熱硫口-ム-たりあ
 耐、ク-口-まよ
 の合化ソク。体度
 ン場塩キがる。錯程
 ゲのが口基いム同
 一量ンドトて口と
 ラ含ゲヒアしく体
 コム-μ-フとト錯
 口口
 クコジスれサ口

ととま学
 るこて、
 するて、
 になしし
 か異とと
 らがのの
 明性もも
 を応るる
 成反すえ
 組る与与
 体す寄を
 錯対にり
 のに明か
 液ン解が
 鞣ゲの手
 ム一構に
 ロラ機発
 クコ製開る。
 はて鞣剤れ別一認
 究つム鞣さは内と
 研よ口ム価同との
 本にク口評一竹も
 に、類、クく員
 うの、種り、な高査者あ
 うのお的、上審査者あ
 よ体て理用、提格
 の錯し合応ての資
 上、証り、つ文な
 以に、実よ上よ論分
 共をた術本十