

羊毛繊維のスルフヒドリール s- トリアジン誘導体の合成とその金 属イオン結合性能について

山 本 晃

緒 言

天然羊毛は種々の金属カチオン特に Hg^{2+} に対してすぐれた吸着性能をもつが、この場合金属カチオンの主たる結合 sites は amino・imidazol・guanidino 基であり、特に微量含まれる sulfhydryl 基が重要な役割を果たしており、同時にその他の側鎖も多少ながら寄与することが報告されている¹⁾。天然羊毛中の SH 基の金属カチオンに対する吸着作用をさらに明らかにするために、羊毛シスチンを還元して還元羊毛 W-SH を、さらに -SH 基に種々の官能基を導入して s- β -2-pyridylethyl 羊毛・s-p-nitrophenyl 羊毛・s-nitrotyrosyl 羊毛・s-aminotyrosyl 羊毛等を合成し、水溶液から種々の金属カチオンの結合について立入った研究が行われた。その結果天然羊毛における -s-s-基は、金属との相互作用は小さく、これに対し還元羊毛における -SH 基は金属カチオンと速い速度で安定な covalent metal mercaptides を形成する。しかも多種の金属カチオンに対して SH 基 1 当り金属カチオン 1 と高い割合で吸着することが報告されている²⁾。

一方セルロースの iminodiacetic acid 並びに、anthranilic acid 誘導体とセルロースの N-carboxyl-alkyl (aryl) aminotriazine 誘導体を合成し、 Zn^{2+} ・ Cu^{2+} ・ Ni^{2+} ・ Ca^{2+} ・ Fe^{3+} 等に対する吸着能を調べその結果 triazine 環を含むセルロース誘導体の方が吸着能が高いことを認め、これは triazine 環中の N 原子が金属カチオンに対し配位子として寄与するためであることを示

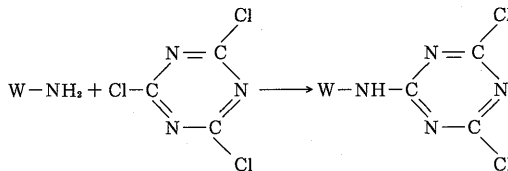
唆している^{3), 4)}。

以上の事実より、本研究は羊毛において金属カチオンに強い吸着能をもつ SH 基を、配位子として有効な N 原子を含む s-triazine 環に結合させた羊毛の sulfhydryl s-triazine 誘導体を合成し、これが種々の金属カチオンに対する吸着性に与える効果について検討することを目的として行ったものである。

I Chlor s-Triazine 誘導体羊毛繊維の合成

塩化シアヌール（以下 CC と略す）にアミン類を室温で反応させると容易に 2-クロル-4・6-ジアミノ型化合物を与え、モノアミノ型を作るには 0°C 付近の低温を必要とし、メラミン型にするにはほぼ 100°C 程度の温度を必要とする。また CC の Cl 原子 1 個が R-NH- で置換された場合、RNH 基の電子吸引性が Cl より小さいため残る 2 個の Cl 原子は、CC におけるよりも反応性が減退するとの報告がある^{5), 6)}。

一方羊毛 chain 中には Arginine・Histidine・Lysine・Tryptphan 等の含アミノ基アミノ酸が合計羊毛 1 kg 当り 0.945 モル含まれている^{7), 8), 9)}。そこで上述の CC についての反応性から羊毛を CC と接触することによって羊毛アミノ基部分への反応による羊毛の chlor s-triazine（以下 CT と略す）誘導体を合成できるはずである。



ここで残る 2 個の Cl 原子のうち 1 個は、低分子アミノ化 CT の場合においては室温付近でアミン類と容易に置換反応を起こすが、羊毛 chain 内においては分子運動の拘束性や相手アミン濃度等における制約等からそれ以上の反応は容易でなく、上の dichlor s-triazine 型として得られることが期待される。

1. 実 験

1.1 試料および試薬

(1) 繊維試料

カード上り羊毛(東洋紡製)をベンゼンソックスレー抽出・精製・乾燥した。

(2) 試 薬

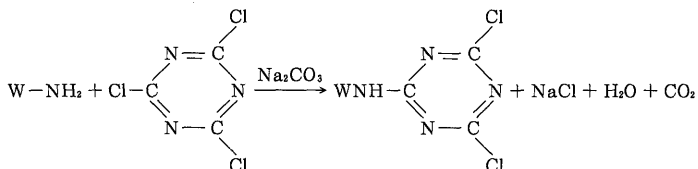
CC; ベンゼンから再結精製した。

1.2 羊毛のCT化

羊毛をCCアセトン溶液とともに所定の温度・時間前処理して, CCを羊毛中に含浸させた後所定量の水と縮合剤として所定量の Na_2CO_3 その他を加え, 所定の温度・時間処理した。その後処理繊維を 0°C 水ついでアセトン洗浄後, アセトンでソックスレー抽出後乾燥した。

1.3 羊毛の遊離アミノ基へのCT導入率(CT化率)の測定

反応繊維のCl含有率をフラスコ燃焼法で測定した値をCとし, 次の反応式に従って算出した。



ただし W-NH_2 は羊毛分子を示す。

$$\text{CT化率 (モル\%)} = \frac{C}{35.457 \times 2 \times 0.0945} \times 100 = \frac{C}{6.70} \times 100$$

1.4 反応物における Dichloro s-triazine 環含有率(DCT%)の算出

$$\text{DCT(\%)} = \frac{C}{35.457} \times \frac{1}{2} \times 148.5 = 2.094 C$$

ただしCはCl含有率(%)。

2. 結果および考察

第 1 表は CC 化反応への反応温度の影響を簡単に調べた結果である。R-

第 1 表 CT 化反応に及ぼす温度の影響

No.	B	1	2
反応温度 (°C)	—	8	29
生成物 (%)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$	14.49	15.54
		0.00086	2.30
CT 化率 (モル%)	—	34.33	21.64
DCT (%)	—	4.82	3.04

共通条件:

羊毛 0.33 g ($-\text{NH}_2$ 0.000315モル), $-\text{NH}_2/\text{CC}/\text{NaOH}$ (モル比) = 1/2/1, 溶媒組成 アセトン/水 = 4/1 (v/v), 浴比 63倍
 前処理 50°C×60分
 CT 化反応 時間 60分, 温度変更

NH_2 と CC の反応において 2 個の Cl 原子は室温で容易に、特に第 1 番目の Cl 原子は 0 °C 付近で置換されることからみて、羊毛アミノ基と CC の反応においても 8 °C の方が 29 °C に比して CT 化率は高く、低温の方が望ましいことがわかる。

第 2 表は溶媒としてのアセトン/水の組成比が、CT 化反応に及ぼす影響を調べた結果である。水 70% までは水組成の増すとともに CC 化率は増大し

第 2 表 CT 化反応に及ぼす溶媒組成の影響

No.	1	2	3	4	5	6
溶媒組成 アセトン/水 (v/v)	90/10	80/20	60/40	40/60	30/70	20/80
生成物 (%)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$	14.77	15.16	15.66	15.88	—
		0.62	1.47	2.56	3.05	3.07
CT 化率 (モル%)	9.3	21.9	38.2	45.5	45.8	42.5
DCT (%)	1.30	3.08	5.36	6.39	6.43	5.97

共通条件:

羊毛 0.33 g, $-\text{NH}_2/\text{CC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (モル比) = 1/2/1, 溶媒組成変更, 浴比 63倍
 前処理 50°C×60分
 CT 化反応 8 °C×60分

たが、80%になると低下した。これは水組成の増大にともなって脱HCl剤としての Na_2CO_3 の溶解度が増し、反応を促進する結果であると考えられる。同時に水の羊毛への親和力によって微細構造中への試薬の拡散が促される効果にもよると考えられる。しかし水80%になるとCCの溶解性が減少するためにCT化率の低下を来したのであろう。

第3表は羊毛繊維の微細構造中へのCCの拡散を助ける目的で、羊毛の膨

第3表 CT化反応に及ぼすアセトン/水系溶媒へのアルコール添加の影響

No.	B	1	2	3	4
溶媒組成 アセトン/水/第3成分 (v/v/v)	40/60/0	40/50/ BenzOH 10	40/40/ BenzOH 20	40/40/ BuOH 10	40/40/ BuOH 20
生成物 Cl %	3.05	2.55	2.46	2.81	3.02
CT化率 (モル%)	45.52	38.06	36.72	41.94	45.07
DCT (%)	6.39	5.34	5.15	5.88	6.32

共通条件:

羊毛 0.33 g, $-\text{NH}_2/\text{CC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (モル比) = 1/2/1, 浴比 63倍, 溶媒組成変更

前処理 50°C×60分

CT化反応 8°C×60分

潤剤としてベンジルアルコール (BenzOH)・ブタノール (BuOH) の添加を試みた結果であるが効果はみられなかった。

CT化反応に及ぼす含アミノ基アミノ酸/CC (モル比) の影響を調べた結果を第4表に示したが、本条件下ではほとんど影響はみられず、CCは対ア

第4表 CT化反応に及ぼす含アミノ基
アミノ酸/CC (モル比) の影響

No.	1	2	3	4
CC/ $-\text{NH}_2$ (モル比)	2/1	3/1	5/1	7/1
生成物 Cl %	3.05	2.85	3.20	3.25
CT化率 (モル%)	45.52	42.54	47.76	48.50
DCT (%)	6.39	5.97	6.70	6.81

共通条件:

羊毛 0.33 g, Na_2CO_3 は CC の 0.5 倍モル, 浴比 63倍, 溶媒組成 アセトン/水 = 40/60 (v/v)

前処理 50 g×60分

CT化反応 8°C×60分

第5表 CT化反応に及ぼすNa₂CO₃量の影響

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-NH ₂ /CC/Na ₂ CO ₃ (モル比)	1/2/0.6	1/2/1	1/2/2	1/2/3	1/5/2.5	1/5/5	1/5/7.5	1/5/12.5	1/5/17.5
生成物 Cl %	2.79	2.84	1.61	2.83	3.20	1.49	1.25	0.77	0.72
CT化率(モル%)	41.64	42.39	24.03	42.24	47.76	22.24	18.66	11.49	10.75
DCT (%)	5.84	5.95	3.37	5.93	6.70	3.12	2.62	1.61	1.51

共通条件:

羊毛 0.33 g, -NH₂/CC/Na₂CO₃ (モル比) 変更, 浴比 63倍, 溶媒組成 アセトン/水 = 40/60 (v/v)

前処理 50°C×60分

CT化反応 8°C×60分

ミノ基2倍モルで足りることがわかった。

第5表にCCに対するNa₂CO₃モル比の反応に及ぼす影響を調べた結果を掲げた。アミノ基/CC(モル比), 1/2から1/5のいずれにおいてもNa₂CO₃量は対CC0.5倍モルの場合にCC化率は最大を与え, それ以上においてはNa₂CO₃量の増すとともにCT化率は低下した。これはNa₂CO₃が過剰になるとCCにおけるCl原子の加水分解が盛んになるためと考えられる。

反応温度・時間のCT化反応に及ぼす影響を調べた結果を第6表に示した。本条件下においては5°Cでは反応速度は小さく時間とともにCT化度は増した。8°Cで反応速度は最大で20分でCT化率51モル%に達した。反応温度が高くなるとともに到達する最高CT化率は低くなり, その後のCT化度の低下の度合も増す傾向がみられた。

脱HCl剤として種々のアミン類をNa₂CO₃と比較した結果を第7表に示した。脱HCl剤試薬はその中の脱HCl因子部がCCに対して当量となるような量とした。表より明らかなごとくNa₂CO₃が脱HCl剤として最もすぐれており, アミン類はいずれも反応促進の効果は小さかった。

第8表に前処理温度・時間のCT化反応に及ぼす影響を調べた結果を掲げた。No.1の前処理なしではCT化率42.54%と最も低かった。52°Cおよび80°Cではいずれにおいても時間とともに多少反応率は増したが, その程度は小さかった。100°C以上になると温度の上昇とともに明らかにCT化率は増大

第6表 CT化反応に及ぼす温度・時間の影響

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
温度 (°C)	5	〃	〃	〃	〃	〃	8	〃	〃
時間 (分)	10	20	30	60	90	120	20	40	60
生成物 (%)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$	14.49	14.97	—	—	15.83	—	16.06	—
		1.82	1.04	2.12	2.49	2.93	2.81	3.44	3.07
CT化率 (モル%)	27.16	15.52	31.64	37.16	43.73	41.94	51.34	45.82	46.42
DCT (%)	3.81	2.18	4.44	5.21	6.14	5.88	7.20	6.43	6.51

No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
温度 (°C)	8	14~16	〃	〃	〃	25~27	〃	〃	〃
時間 (分)	120	15	30	60	90	15	30	50	100
生成物 (%)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{Cl} \end{array} \right.$	—	—	—	—	—	—	—	—
		2.14	2.44	3.12	3.32	2.90	2.73	3.29	2.59
CT化率 (モル%)	31.94	36.42	46.57	49.55	43.28	40.75	49.10	38.21	27.16
DCT (%)	4.48	5.11	6.53	6.95	6.07	5.72	6.89	5.36	3.81




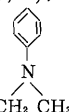

共通条件:

羊毛 0.33 g, $-\text{NH}_2/\text{CC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (モル比) = 1/2/1, 浴比 63倍, 溶媒組成 アセトン/水 = 40/60 (v/v)

前処理 50°C×60分

CT化反応 温度・時間変更

第7表 CT化反応に及ぼす脱 HCl 剤の種類の影響

No.	1	2	3	4	5	6	7
脱 HCl 剤の種類	炭酸ソーダ <chem>Na2CO3</chem>	ピリジン 	キノリン 	α -ピュリン 	トリエチルアミン <chem>(C2H5)3N</chem>	N,N-ジメチルアニリン 	ヘキサメチレンテトラミン 
添加量モル(対CC)	0.5	1	〃	〃	〃	〃	0.25
生成物 Cl %	3.32	2.13	2.84	2.58	2.51	1.45	1.85
CT化率 (モル%)	49.55	31.79	42.39	38.51	37.46	21.64	27.61
DCT (%)	6.95	4.46	5.95	5.40	5.26	3.04	3.87

共通条件:

羊毛 0.33 g, $-\text{NH}_2/\text{CC}/$ 脱 HCl 剤 (モル比) = 1/2/脱 HCl 剤変更, 浴比 63倍, 溶媒組成 アセトン/水 = 40/60 (v/v)

前処理 50°C×60分

CT化反応 14~15°C×60分

第 8 表 CT 化反応に及ぼす前処理温度・時間の影響

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
前処理	温度 (°C)	15	52	''	''	80	''	100	''	''
	時間 (hrs)	0	1	2.5	24	1	17	1	3	5
生成物 Cl %	2.85	3.29	3.33	3.55	3.06	3.46	3.55	4.26	4.01	
CT 化率 (モル%)	42.54	49.10	49.70	52.99	45.67	51.64	52.99	63.58	59.85	
DCT (%)	5.97	6.89	6.97	7.43	6.41	7.25	7.43	8.92	8.40	

No.	10	11	12	13	14	15	16	17	
前処理	温度 (°C)	120	''	''	130	''	''	140	''
	時間 (hrs)	1	3	5	1	2	3	1	3
生成物 Cl %	3.52	4.60	3.74	4.47	4.71	4.37	4.44	3.18	
CT 化率 (モル%)	52.54	68.66	55.82	66.72	70.30	65.22	66.27	47.46	
DCT (%)	7.37	9.63	7.83	9.36	9.86	9.15	9.30	6.66	

共通条件:

羊毛 0.48 g, $-\text{NH}_2/\text{CC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (モル比) = 1/2/1, 溶媒組成 アセトン/水 = 40/60 (v/v), 浴比 62.8倍

前処理条件 変更

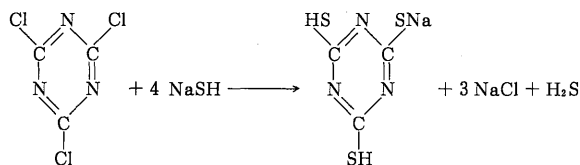
CT 化反応 13~15°C×50分

しており、しかも 2~3 時間までは時間とともに増しその後は低下した。前処理効果が低温で認められず、高温になって現われるのはアセトンによる羊毛繊維の膨潤作用並びに、 T_g に基づく羊毛分子の熱運動性が 100°C あたりを境として急に増大してゆく結果、羊毛の微細構造中への CC 分子の拡散が盛んになってくるためと考えられる。すなわち前処理としてはこの程度の高温加熱を必要とすることがわかる。130°C 2 hrs の前処理で CT 化率 70.30 モル %、DCT 9.86% と最高値を得た。

II Sulphydryl s-Triazine 誘導体羊毛繊維の合成

CC は水溶媒系において NaSH と加熱すると、次の反応によって Cl 原子は容易に $-\text{SH}$ によって置換され Sulphydryl s-triazine を生成する^{10), 11)}。

また CC の Cl 原子 1 個が RNH- で置換されることにより、ハメット則から残る Cl 原子の反応性は置換前よりも減退する¹²⁾。



上述の事実から羊毛の Dichloro s-triazine 誘導体を水溶媒において NaSH で処理することにより, Cl 原子を -SH ないし -SNa で置換して羊毛の sulfhydryl s-triazine 誘導体を合成することは容易であると考えられる。

1. 実 験

1.1 繊維試料

カード上り羊毛(東洋紡製)をベンゼンでソックスレー抽出精製乾燥した。

1.2 SH 化処理法

CT 化羊毛を NaSH 水溶液に浸漬し振とう下加熱反応した。処理繊維は水ついでアセトンで洗い, さらにソックスレーでアセトン抽出後乾燥した。

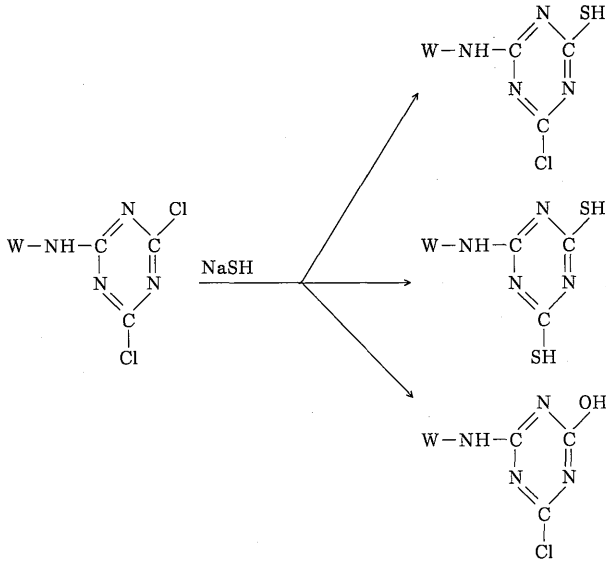
1.3 反応率の測定

処理繊維の Cl・S 含有率をそれぞれフラスコ燃焼法で測定した。原料 CT 化羊毛の Cl % を C_0 , 処理試料における S % から原料羊毛中のそれを差引いた値を S, Cl % を C とする。次式によって CT 化羊毛中の Cl の変化率を近似的に計算した。

$$\text{SH 化率}(\%) = \frac{S/32}{C_0/35.5} \times 100$$

$$\text{Cl 残存率}(\%) = \frac{C/35.5}{C_0/35.5} \times 100$$

$$\text{OH 化率}(\%) = 100 \left(1 - \frac{S/32 + C/35.5}{C_0/35.5} \right)$$



2. 結果および考察

第9表はSH化反応に及ぼすNaSH量および反応温度・時間の影響を調べた結果である。CCはNaSHと極めて反応し易く室温がわずかに加温するだけで3個のClはすべて置換される¹³⁾ことからみて、CT化羊毛のNaSHによるSH化反応も容易であることが予想される。No. 1～5は反応温度を8℃と30℃について比較したものであるが、30℃の方がややSH化度は高いが、8℃でもほぼそれに近い数値が得られており、予想通り羊毛s-triazine環のCl原子はNaSHによって低温で容易に置換されることがわかった。No. 3～5はClに対するNaSHモル比の影響を調べたものであるが、Clに対するNaSHモル比の増すとともにSH化度は増している。No. 6～9はNaSHの対Clモル比を1.4とし、No. 10～13は2.5、No. 14～17は3.0、No. 18～21は5.0と変えて、反応温度を30℃と一定にし、反応時間を変えて、S% (SH化度) への影響を調べた結果である。NaSHモル比1.4～2.5では60分までは時間とともにS% (SH化度) は増すが、120分になると低下した。NaSH 3

第9表 SH化反応に及ぼす NaSH 量および反応温度・時間の影響

No.	1	2	3	4	5	6	7
CT 化羊毛 Cl %	3.46	3.44	3.29	3.22	3.33	3.79	—
NaSH モル (対 Cl)	1	2	1	1.5	2.0	1.4	—
反応 { 温度 (°C) 時間 (分)	8 60	— —	30 60	— —	— —	— 15	— 30
生成物 { S ΔS ¹⁾ Cl (%)	3.89 0.85 —	3.87 0.83 —	3.97 0.98 —	4.02 0.98 —	4.12 1.09 —	3.16 0.12 0.95	4.05 1.01 0.85
反応率 { SH 化率 OH 化率 Cl 未反応率 (%)	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	3.81 71.43 24.76	29.63 48.15 22.22

No.	8	9	10	11	12	13	14
CT 化羊毛 Cl %	3.79	—	3.52	—	3.51	3.74	—
NaSH モル (対 Cl)	1.4	—	2.5	—	—	—	3.0
反応 { 温度 (°C) 時間 (分)	30 63	— 120	— 15	— 30	— 60	— 120	— 15
生成物 { S ΔS Cl (%)	4.17 1.13 0.52	3.90 0.86 0.53	3.70 0.66 0.92	4.20 1.16 0.83	4.35 1.31 0.62	3.23 0.19 0.50	3.42 0.38 0.85
反応率 { SH 化率 OH 化率 Cl 未反応率 (%)	32.23 54.55 13.22	24.78 61.95 13.27	20.80 53.06 26.14	36.56 39.86 23.58	41.40 40.93 17.66	5.65 81.00 13.37	11.27 66.00 22.73

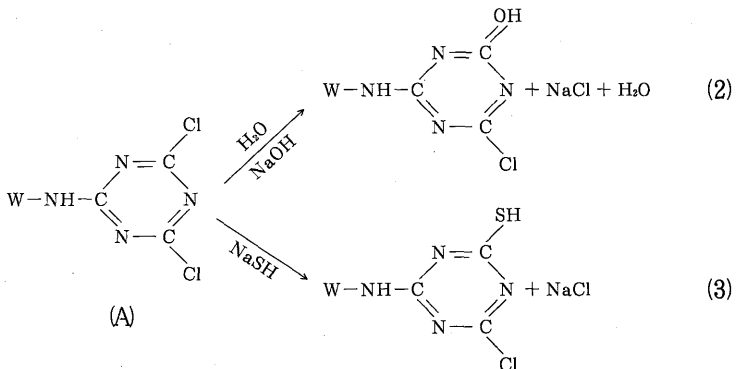
No.	15	16	17	18	19	20	21
CT 化羊毛 Cl %	3.74	4.26	—	4.37	—	4.44	—
NaSH モル (対 Cl)	3.0	—	—	5.0	—	—	—
反応 { 温度 (°C) 時間 (分)	30 30	— 60	— 120	— 15	— 30	— 60	— 120
生成物 { S ΔS Cl (%)	3.48 0.44 1.27	3.68 0.64 0.76	4.33 1.29 0.65	4.25 1.21 —	4.05 1.01 —	4.28 1.24 —	4.11 1.07 —
反応率 { SH 化率 OH 化率 Cl 未反応率 (%)	13.07 52.99 33.96	16.67 65.49 17.84	33.59 51.15 15.26	— — —	— — —	— — —	— — —

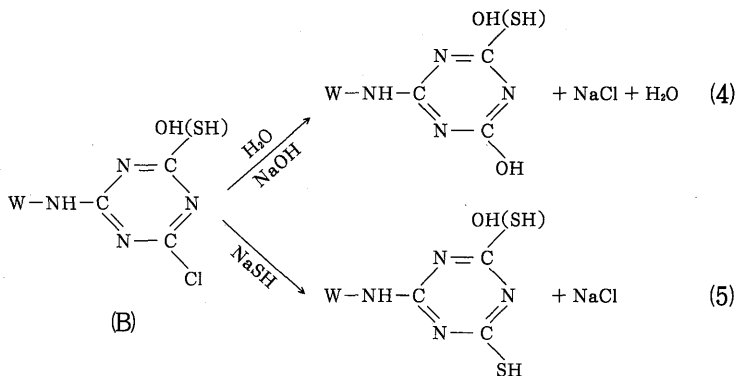
1) ΔS %は原料羊毛の S 3.03%を差引いた値, すなわち S の増加分
共通条件: 溶媒 水, 浴比 50倍, NaSH モル (対 Cl) 変更, 反応温度・時間 変更

倍モルと増すとS% (SH化度) は120分まで時間とともに増大し, 5.0倍モルでは15分でSH化度は最高に達しその後は一定を示した。NaSHの対Clモル比1.4から5.0倍モルまでの全部にわたって, 加水分解によるOH化は時間的に終始SH化を大きく上回る高い値を与えた。NaSH 2.5モル (対Cl)・30°C・60分の反応でS 4.35%・SH化率41.40%と最高値が得られた。

NaSH 1.4ないし3倍モルのNo. 6~17からわかるように, SH化率よりも加水分解によるOH化率の方が大きく, しかも30分程度の短時間で高いOH化率を与えている。これらの事情は以下のような反応機構によって理解できると考えられる。

まずNaSHの弱い加水分解反応(1)が起きる⁹⁾。次に第1段階として(A)における2個のCl原子のうち, 反応性の大きい一方のCl原子に対して(2)・(3)の反応が競合して起きる。続いて第2段階として(B)における反応性のより小さい第2 Cl原子に(4)・(5)の反応が競争的に起きる。NaOHによる加水分解反応とNaSHによる置換の反応速度では, 前者が後者に比して格段に大きいと考えられる。したがって第1段階および第2段階反応ともにOH化の方がSH化に優先するために高いOH化率を与え, SH化を低下させる結果になったものと考えられる。さらに(A)における2個のCl原子は反応性に差があり,





第1 Cl原子は第2 Cl原子に比してかなり反応性に富むので、まず第1段階の反応が速い速度で進みその後第2段階の反応が緩やかな速度で進むことが考えられる。30分程度の短時間でいずれにおいてもOH化・SH化率が高い値に達し、その後の増加のペースが緩やかになっているのは上のような反応機構から納得し得ることである。

III Sulphydryl s-Triazine 誘導体羊毛繊維の金属イオン結合性能について

1. 実 験

1.1 試料繊維

羊毛をCT化ついでSH化によって得たものを用いた。

1.2 金属カチオン吸着性能の試験法

(1) 金属カチオン吸着方法

塩0.05 mol/lまたは0.2 mol/l濃度の水溶液を用い、浴比50倍または100倍において試料繊維を室温下に3 hrs振とうした。その後 Buchner 濾斗で濾過し、蒸留水でついでメタノールで完全に洗い風乾した。

(2) 吸着金属の分析

硝酸分解後原子吸光法(島津原子吸光/フレイム分光光度計 AA-610型)によった。ただし専用ランプの関係でCd²⁺・Pb²⁺・Cr²⁺は広島県地区衛生連

合会に、 $\text{Ag}^{1+} \cdot \text{Au}^{3+}$ は東洋紡績(株)総合研究所分析センターに外注した。

2. 結果および考察

2.1 Zn^{2+} に対する吸着性能

SH 含量の異なる SH 化羊毛を用いて Zn^{2+} に対する吸着性を調べた結果を第10表に掲げた。SH 化羊毛の Zn^{2+} 吸着量は無処理羊毛 No. B に比して明ら

第10表 Zn^{2+} の吸着に及ぼす SH 化羊毛における SH 含量の影響

No.	B	1	2	3	4	平均
試料 S %	3.04	3.68	3.99	4.33	4.44	—
CT - SH モル / 100 g *)	—	0.01998	0.02965	0.04026	0.04369	—
吸着 Zn モル / 100 g	0.00113	0.00508	0.00572	0.00765	0.00794	—
吸着 Zn^{2+} モル / CT-SH / 100 g **)	—	0.00396	0.00459	0.00652	0.00681	—
SH 基当り吸着量 (モル / SH モル)	—	0.1981	0.1548	0.1620	0.1559	0.1677
SH 化による吸着量変化率 (倍)	—	4.52	5.08	5.79	6.05	—

*) SH 化羊毛 100 g 当りの triazine 環-SH モル数

***) SH 化羊毛 100 g 当りの triazine 環-SH 部への吸着量

共通条件:

溶液濃度 ZnCl_2 : 0.2 mol/l, 浴比100倍, 室温, 3 hrs.

かに増加しており、しかも S % したがって SH 量の増すとともにほぼ比例的な増加を示した。SH 基 1 当りの Zn^{2+} 吸着数は 0.15 ないし 0.20 の間でほぼ一定を示し、平均 0.17 を与えた。

2.2 Hg^{2+} に対する吸着性能

Hg^{2+} の吸着に及ぼす SH 化羊毛における SH 含量の影響を調べた結果を第11表に示した。SH 化羊毛の Hg^{2+} 吸着量は無処理羊毛 No. B に比して増加しており、しかも S % したがって SH 量の増加にほぼ比例して増大し、SH 基当りの吸着数は平均 1.15 であった。この傾向は第10表 Zn^{2+} におけると同様であり、これは導入した sulfhydryl s-triazine における SH 基がこれら金属カチオンに対する吸着 sites として有効に働いていることを物語っている。この場合吸着金属カチオンは -SH と安定な mercaptide を形成すると同時に、triazine 環の N 原子が配位子として関与しキレート形成に寄与して

第11表 Hg²⁺の吸着に及ぼすSH 化羊毛におけるSH 含量の影響

No.	B	1	2	3	平均
試料のS %	3.04	3.70	4.28	5.74	—
CT - SH モル / 100 g	—	0.02061	0.03870	0.08424	—
吸着 Hg ²⁺ モル / 100 g	0.01628	0.03425	0.07233	0.11234	—
吸着 Hg ²⁺ モル / CT - SH / 100 g	—	0.01793	0.05605	0.09606	—
SH 基当りの吸着量 (モル / SH モル)	—	0.8700	1.4483	1.1404	1.1530
SH 化による吸着量変化率 (倍)	—	2.10	4.44	6.90	—

共通条件:

溶液濃度 HgCl₂ 0.2 mol/l, 浴比100倍, 室温, 3 hrs.

いると考えられる^{3),4)}。

2.3 その他の金属カチオンに対する吸着性能

第12表にはその他の金属カチオンに対する吸着性を調べた結果を示した。無処理羊毛は Pb²⁺・Cd²⁺・Cu²⁺ に対して0かそれに近い小さい吸着値しか与えないのに対して, SH 化羊毛におけるそれはいずれも大きく, SH 基1当りの吸着数はそれぞれ0.2610・0.2132・0.0615を与えた。Fe³⁺ に対してはSH 化により吸着量は却って減少した。

第12表 その他の金属カチオンに対する吸着性

No.	B ₁	1	B ₂	2	B ₃	3	B ₄	4
金属塩の種類	CdCl ₂ 2½H ₂ O	''	CuCl ₂ 2H ₂ O	''	FeCl ₃ 6H ₂ O	''	Pb(NO ₃) ₂	''
試料のS %	3.04	3.61	3.04	3.66	3.04	3.54	3.04	3.47
CT-SHモル/100g	—	0.01778	—	0.01934	—	0.15596	—	0.01341
吸着金属モル/100g	0.00002	0.00381	0.00011	0.00130	0.00444	0.00321	0.00000	0.00350
吸着金属モル / CT-SH / 100 g	—	0.00379	—	0.00119	—	(-)	—	0.00350
SH 基当りの吸着量 (モル / SH モル)	—	0.2132	—	0.0615	—	—	—	0.2610
SH 化による吸着量変化率 (倍)	—	∞	—	12.38	—	0.72	—	∞

共通条件:

溶液濃度 塩0.2 mol/l, 浴比 100倍, 室温, 3 hrs.

第13表 低濃度塩溶液における種々の金属カチオンに対する吸着性能*

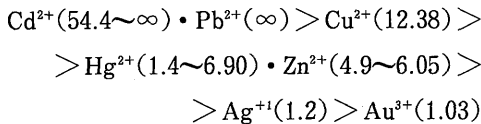
No.	塩の種類	SH化羊毛		金属吸着量			SH化による吸着量変化率(倍)	SH基当りの吸着量(モル/SHモル)
		S%	CT-SHモル/100g	mg/kg	モル/100g	モル/CT-SH/100g		
B ₁ 1	ZnCl ₂	3.04	—	140	0.00021	—	—	—
	"	3.88	0.02620	690	0.00106	0.00084	4.9	0.0321
B ₂ 2	HgCl ₂	3.04	—	49,000	0.02443	—	—	—
	"	4.02	0.03057	67,000	0.03340	0.00897	1.4	0.2935
B ₃ 3	AgNO ₃	3.04	—	31,000	0.02874	—	—	—
	"	4.05	0.03150	87,000	0.03430	0.00557	1.2	0.1768
B ₄ 4	CdCl ₂ ·2½H ₂ O	3.04	—	110	0.00010	—	—	—
	"	3.87	0.02590	6,000	0.00534	0.00524	54.5	0.2023
B ₅ 5	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	3.04	—	160	0.00031	—	—	—
	"	4.00	0.02994	110	0.00021	-0.00010	0.69	—
B ₆ 6	HAuCl ₄ ·4H ₂ O	3.04	—	124,000	0.06288	—	—	—
	"	4.00	0.02994	128,000	0.06491	0.00203	1.03	0.0678
B ₇ 7	FeCl ₃ ·6H ₂ O	3.04	—	690	0.00124	—	—	—
	"	4.13	0.03400	280	0.00050	-0.00073	0.41	—

*) AgNO₃・HAuCl₄は東洋紡績株式会社総合研究所分析センターに、その他はすべて広島県地区衛生組織連合会への外託による。

共通条件:

溶液濃度 塩0.05mol/ℓ, 浴比 50倍, 室温, 3 hrs.

第13表は塩濃度0.05 mol/ℓ浴比50倍において種々の金属カチオンに対する吸着性を調べた結果である。Zn²⁺・Hg²⁺・Cd²⁺のSH基1個当りの吸着数は0.2 mol/ℓの場合に比していずれも小さく、これは接触溶液における濃度の違いによる吸着平衡値の変化によって理解し得る。無処理羊毛に対してのSH化による吸着量変化率は、0.2 mol/ℓにおけると大略同じ傾向を示し総合して順位は次のようであった。



またSH基1当りの金属カチオン吸着数の大きさ順位は次のようであった。溶液濃度0.2 mol/ℓでは、Hg²⁺(1.1530) > Pb²⁺(0.2610) > Cd²⁺(0.2130) >

$Zn^{2+}(0.1677) > Cu^{2+}(0.0616)$ 。0.05 mol/l では、 $Hg^{2+}(0.2935) > Cd^{2+}(0.2024) > Ag^{+}(0.1768) > Au^{3+}(0.0678) > Zn^{2+}(0.0321)$ 。

総 括

1. 羊毛の CT 化に関して

- (1) 反応温度は、8℃程度の低温が好適であった。
- (2) 溶媒をアセトン/水混合系とした場合、30/70 (vol. 比) が最適であった。
- (3) 羊毛中のアミノ基に対する CC モル比の影響は 2 から 7 倍の範囲内では、ほとんど認められなかった。
- (4) 脱 HCl 剤として Na_2CO_3 他各種アミン類について調べたが、 Na_2CO_3 が最適であり、添加量は CC に対し 0.5 モルにおいて最高の反応率を与えた。
- (5) 羊毛を前処理として CC のアセトン溶液とともに 120℃ないし 140℃に加熱することは、後の CT 化反応を著しく高める効果を与えた。130℃・2 hrs の前処理の結果最高 CT 化率 70.30 モル%を得た。

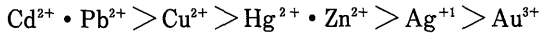
2. CT 化羊毛の SH 化反応に関して

- (1) 反応温度は 30℃当りが最適であった。
- (2) NaSH 量については CT 化羊毛の Cl に対する NaSH モル比、1 から 5 倍モルの範囲内では NaSH 量の増すとともに S% (SH 化率) は増大した。
- (3) Cl 原子の加水分解による OH 化率並びに SH 化率のいずれも、30分程度の短時間で最高値に近い値に達し、その後は緩やかな増加を示した。特に OH 化率は終始大きく優先し、このため充分大きい SH 化率を得ることは困難であった。

3. SH 化羊毛の金属カチオンに対する結合性能について

- (1) 無処理羊毛に対して SH 化羊毛の $Hg^{2+} \cdot Zn^{2+}$ に対する吸着量は大きく、しかも SH 量の増加にほぼ比例して増大しており、SH 基 1 当りの金属カチオン吸着数はそれぞれ 1.15・0.16 であった。
- (2) 無処理羊毛に対しての SH 化羊毛の各種金属カチオンの吸着量変化率

順位は、大略次のようであった。



(3) SH基1当りの金属カチオン吸着数、および順位は次のようであった。
 溶液濃度0.2 mal/ℓ ; $\text{Hg}^{2+}(1.1530) > \text{Pb}^{2+}(0.2610) > \text{Cd}^{2+}(0.2130) > \text{Zn}^{2+}(0.1677) > \text{Cu}^{2+}(0.0616)$ 。
 0.05mol/ℓ : $\text{Hg}^{2+}(0.2935) > \text{Cd}^{2+}(0.2024) > \text{Ag}^{+1}(0.1768) > \text{Au}^{3+}(0.0678) > \text{Zn}^{2+}(0.0321)$ 。

付記 本論文は著者が1975年4月から1983年3月まで、県立広島女子大学家政学部被服学科に在職中に同研究室において行った研究の一部であり、その後未整理のままになっていたものを最近になってまとめたものである。このたび、本紙上において発表の運びとなった次第である。

尚原料羊毛の提供を頂いた東洋紡織、並びに塩化シアヌールに関する貴重な文献を提供頂いた日東化学工業(株)化成部品村上祐輔氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Mendel Friedman and Merle Sid Masri : JAPS., Vol. 17, pp. 2189 (1973).
- 2) M. Sid Masri and Mendel Friedman : JAPS., Vol. 18, PP. 2373 (1974).
- 3) Ye, A. Chaikina, L. S. Gal'braikh and Z. A. Rogovin : Polymer Science USSR., [A] P 1306 (1967).
- 4) V. N. Tolmachev, L. V. Mirochnik, Ye, A. Chaikina and L. S. Gal'braikh : Polymer Science USSR., [A] 10, 2099 (1968).
- 5) 松井弘治 : 有機合成化学., 17, 529-530 (1959).
- 6) Bunnett, Zahler : Chem. Rev., 49, 308.
- 7) 大有機化学, 21, 543 朝倉書店 (1910).
- 8) 蛋白質化学 3, (共立出版社).

1990年12月 山本 晃:羊毛繊維のスルフヒドリール s-トリアジン誘導体の合成とその金属イオン結合性能について

- 9) W. B. Geiger : Text. Res. J., **14**, 82 (1944).
- 10) s-TRIAZINES and DERIVATIVES, Edwin M. Smolin and Lorence Raport, Interscience Publishers INC., Newyork, Interscience Publishers LTD., London (1959). p. 58.
- 11) A. Hofmann : Ber., **18**, 2196 (1885).
- 12) *ibid.*
- 13) Klason : J. Prakt. Chem., [2] **33**, 290.