講 義

キレート反応の繊維工業への応用

北 条 舒 正

1. は じ め に

1893年 Werner が配位説を発表して錯体化学を創立して以来この方面の基礎的問題については古くよりすぐれた研究が行われてきた。近年各種の触媒反応、立体規則性との関連性、生体反応等、化学、生物学、医学等広範囲の分野における反応を錯体化学の立場より考究されるようになった。またこの分野の総説や学術書¹⁾の数もおびただしいものがある。ここでは高分子化学への応用の問題点や実例について私のところで行なってきた研究を中心に述べる。

キレート chelate というのはギリシャ語の “khēlē” かにのはさみというのが語源である。化学の分野では金属原子等をはさんで環状化合物になったものを普通意味する。この際金属原子Mとの結合はイオン結合、配位ないし共有結合である。コンプレックス complex は配位結合で出来た化合物でキレートと混同して用いられる場合も多いようであるが環の形成という点では必ずしも同一ではない。さらに環が2コ以上存在する場合でもキレートと呼んでいる。

このようにして出来上ったキレート化合物は元の有機化合物や金属等とは全く異なった新しい性質をもつことが多いためユニークな化学の分野を占めている。かかるキレート反応を繊維工業へ応用する場合に繊維本体との反応と染色等の二通りの適用法が考えられる。染色についての応用は本誌に黒木の総説²⁾がある。したがってここではキレート反応を繊維等のポリマーに適用した場合に限って考えることにする。

2. キレート反応の繊維等へおおよす効果

一般に complex または chelate を形成するとそれに含まれる化合物の性質は変化する。繊維や高分子へ導入

された場合の効果を大別すると次のように考えられる。

1. 架橋効果
2. 化学的、物理的性質の変化
3. 一定立体構造物の形成、一定構造の維持および変化

以上の各項について少し説明してみよう。

1. a) 金属の配位数に応じた多重結合の生成：金属が配位結合を形成する時にイオン結合や共有結合の場合と異なって金属の配位数に応じて 4, 6 コといった数の結合能力をもっている。架橋剤として考えると普通の有機化合物でこのような多官能性をもたせるためには必然的に大きい分子にならざるをえない。一方金属では溶媒和を考へても分子形は小さくまた安定性も有機化合物に比して極めて大きいといえる。またそのため有機化合物に比して分子内部に入り易い(例 V-5 PVA 等)。

1. b) 金属イオンの電荷による影響³⁾：樹脂中におけるキレート生成を考える場合に i) 溶液中の金属イオンが樹脂の表面に衝突する。ii) 金属イオンが樹脂を拡散してキレート基に到達する。iii) キレート基との反応。の三つの段階が考えられる。ポリマー中での反応ではii)が律速段階であることが明白になり、分子中のキレート基とキレート形成能のある金属イオンのみが低エネルギーで内部に引き入れられることが認められている。またイオン交換樹脂に見られるようにポリマー中の電荷が、金属イオンの電荷に作用して引き込む働きをする場合も考えられる。

1. c) 立体特異的方向の結合生成：金属イオンは配位結合の方向が決まっているのでポリマーの中のこれと一致した立体構造を有する部分のみに結合がおり、それ以外のところとは全く関係しない(もちろんこれ以外に配位元素、電子密度、原子半径等の条件も加わるのは当然である)。また金属が変わるとこれに対応する構造部分も変る等選択性が高い。

2. 化学反応は電子の授受、共有、静電的相互作用等電子に基づく反応であるといわれる。したがってある化合物が不安定であるということはこのような電子が

Application of Chelate Reactions to Textile Industry

NOBUMASA HÔJÔ

信州大学繊維学部

多すぎたり少なすぎたりしていることを意味する場合が多い。一方金属イオンでは外側に空の軌道を余分に持っていて不安定の原因になっている電子を収容して安定化を行なう。またこのようにしてその化合物の電子状態が異なると当然物理的、化学的性質に変化がおこる。例えば溶媒に対する溶解性、色相、電気伝導性、光学活性、熱安定性等に变化が認められる。その外環状構造をもつため芳香族化合物と同様な安定化が期待出来る（羊毛の耐アルカリ性、毛織物の性質、フェノール樹脂等）。また、ポリエステル繊維に加圧下でCrを導入⁴⁾すると媒染染料に対する親和性が增大するが、このような利用法

も行なわれる。

3. キレート生成に用いられる金属は d 電子を有する遷移元素が多く、これは空間的に特有の方向に結合性を有しているためポリマー中にその金属と安定なキレートを形成しうる構造部分が決まってい結合する相手を金属に適した形に変えたり、あるいは結合により特定の立体構造を維持する役目をする事が考えられる。さらにポリマー中の配位子は金属の d 軌道を分裂してそれに応じた結合の方向を生ぜしめ自らそれに適した立体構造をとる場合もあるだろう。このようなことを重合の触媒系に利用すると金属の有する結合の方向によってモノマー

第1図 d 軌道の分裂とキレートの立体構造

をある一定方向に配列させ生成ポリマーに立体規則性を付与せしめる場合がある。かかる研究は近年多く発表されている。この場合に配位結合との関連が考えられている。

以上の如き諸効果は単独に現われることはむしろ少なく組合わされた現象として出てくることが多いので区別して説明することは一般に困難である。

3. キレート生成におよぼす条件

繊維その他の高分子中におけるキレート生成の難易を考える時に大きい影響をおよぼすものとしては金属の側ではその種類、イオン半径と電荷の関係、電気陰性度、配位子との結合力、結合の方向性、配位子場の効果等があり一方配位子については電子供与体原子の種類、電子密度、置換基の電子供与原子の電子密度へおよぼす影響、エントロピー効果、キレート環の大きさ、立体障害等の外にポリマーとして全体の構造、粗密程度、非晶、結晶部分の存在割合、配向性、反応時における溶媒との相互作用、膨潤の問題、他の配位性化合物の共存による競合性、ポリマー同士の compatibility、ポリマーのガラス転移点以上の反応温度等を考えねばならない。繊維等ポリマー中で生成したキレートが安定であるためにはその結合エネルギーが大きいことが必要で、このためには金属の d 軌道の状態を知ることが大切である。ポリマーについて一般的な規則はもちろん判っていないが、低分子化合物について知られていることから、ある程度推定出来る。軌道には5つの軌道があり、普通のイオン状態においてはこれらの軌道間にエネルギー差はない。しかしこれに配位子が接近するとそれらの作用の仕方によって d 軌道がいろいろなタイプの分裂をしてエネルギーレベルの異なったいくつかの軌道に分かれる。このようにしてキレートの生成に違いが生じる。Fig. 1 に図式的に分裂軌道とキレートの形を分類した。以上の如くキレート等配位化合物の構造安定度、その他一般的性質等を説明するために次のような理論が今日まで展開されている。

- a) 静電場の理論 (結晶場の理論を含む)
- b) 原子価結合論
- c) 分子軌道論
- d) 配位子場の理論

もちろん以上の理論は単独ですべての現象を説明出来るものではない。またポリマーの場合に直接応用することは出来ないがポリマーの構造、キレートの生成条件、生成物の性質等の関係を理解するには十分役立つものと思う。

生成キレートに直接影響のある d 軌道の分裂をおこす

配位子の作用の強さの順序として次のものが知られている。

ポリマーの場合実際問題として構造の粗密程度が大きく影響をもち、反応全体の活性化エネルギーが金属イオンのポリマー中での拡散で支配されるケースが多いと考えられる^{8,9)}。金属と直接結合しているアニオンの影響も無視出来ない。前述の d 軌道分裂にも関係があるが、濃厚水溶液や特に水以外の溶剤中でイオンの解離が不十分の場合において金属に接近しているアニオンの効果がむしろ特有のキレート生成にこのまじい条件を作ることもある²⁰⁾。また金属イオンが溶媒と結合した形や溶媒による電子軌道の変化も考慮する必要がある。その他の pH の影響も無視出来ない。特に金属と結合する基が解離性の場合等では決定的である。繊維等のポリマーでは pH により分子がまるまったり、のびたりしてキレート生成に好都合な形をとることも考えられる。

4. キレート生成の判定法

低分子化合物については結晶等を単離、精製して分析することによりキレートの生成を知ることが出来る。単離出来ない場合においては溶液内で金属イオンの正常な化学反応が変ることによっても判定出来る。すなわち金属イオン濃度が極めて低くなる。キレート生成の判定法として吸収スペクトル、電気伝導率、pH 測定法、光学活性、溶解度、酸化電位、ポーラログラフィによる方法、反応速度法等がある。これらの方法はコンプレックスについても考えられるものであるので2つ以上の方法を併用したり測定値よりキレートを判別しなければならぬ。特に高分子の場合においては適用出来る方法は限られているのでそれぞれ工夫をこらす必要がある。

キレート化合物は特殊な色をしているので吸収スペクトル法やある場合には色によって判断することが出来る。また pH 測定法等がポリマーについては割合便利である。

キレートを考える時に重要になることは金属との結合の強さである。例えば金属イオンと配位子 (Ligand) との反応を次の平衡式で考えてみると

$$K = (\text{ML}_x) / (\text{M}) \cdot (\text{L})^x$$

() は活量をしめしている。M が安定に L と結合していると平衡時において (M) は極めて小さい値ということになる。したがって K の値で比較すると何れがより安定に結合しているか判る。配位子に M イオンが結合すると M イオンとイオン交換のような形で H^+ が放出される。平

衡時に放出された H^+ と M イオンの結合量が対応するので定性的に配位子を含んだ化合物とこれと重金属塩の混合物および金属塩単独の場合の pH 滴定曲線を描き同一滴定数における pH 値を比較してその H^+ 量よりキレート生成程度と安定度を知ることが出来る。

繊維等高分子化合物についても同様に行なうことが出来るが不均一系であることおよび金属イオンのポリマー中での拡散ならびに H^+ の液相への移動に時間がかかるため平衡に時間を要するから不連続法⁶⁾を適用することが望ましい。繊維の pH 滴定曲線においてもイオン交換樹脂の場合と同様に過剰の中性塩を添加して平衡をより完全にすると共に分子の変形による影響をなるべく押えて同一条件下⁷⁾で測定することが望ましい。空気中の CO_2 をさけることは何れの場合においても心掛けるべきである。

5. キレート反応の応用例

キレート反応を繊維等に適用した場合について述べてみよう。

(1) 絹繊維・キレート生成によって分子間に架橋がおけるとすればこの結合の分だけ強度が増加するはずである。Al, Fe, Cu キレート処理絹について測定すると何れもキレートを生成する pH 範囲において未処理糸に比して 10~15% 強度の増加が認められた⁹⁾。さらに Cu について最大吸着量を与える点はキレート生成条件の最適 pH 値であり、また強度が最大値となる点とも一致した⁹⁾。また絹を LiBr 水溶液で溶解してキレート化したのち余分の塩を透析除去し膜にして赤外吸収スペクトルをとり H 結合、アミドの吸収を調べると金属によりそれらへの結合比がことなる。またこれと溶解機構が検討された¹⁰⁾。さらに Cu と絹の反応を pH 5, 8.5 以上に分けて検討し絹の構造として興味あるものの生成が認められた¹⁰⁾。この場合絹中の CONH 基と Cu^{2+} 間のキレートないし架橋生成により分子が折りたたまれた形となって分子内 H 結合の生成が容易となり Cross β 構造の形成がいちじるしく促進されることが認められた¹¹⁾。以上の如くキレート生成によって絹に新しい性質を与えたり、異なった高次構造をとらせることが出来る点は興味ある問題である。

(2) 羊毛：羊毛の耐アルカリ性を向上させる目的で Hg, Cu キレート処理をして NaOH で加熱溶解させた結果未処理羊毛に比して溶解量が減少した¹²⁾。羊毛を延伸して Cu 吸着を行なうと吸着量が減少する。これは機械的に変形して配向性等の変化の外にキレート形成部分の変化にも原因があるのではないかと考えられる¹³⁾。毛繊維物に応用した場合¹⁴⁾には金属の種類によってかなり異な

った結果がえられた。原布、中性塩処理布（重金属塩と単なる塩処理による効果を区別するために使用する）、Cu, Hg, Zn, Ag チオグリコール酸処理布について各種の性能を調べた結果、収縮度は Cu, Zn 布が小さいことがわかった。強伸度は絹に比して織度むらがあるので精確な値はえられないが Cu, Zn, Hg の順に下って行く、柔軟度からは Hg, Zn, Cu 布は比較的こわい感じになり、Ag はやわらかい感じを与える。しわ回復は Cu, Zn 布では向上する。吸湿度は Zn 布が原布と同じ程度で他の処理布は何れも低下する。湿潤性では Hg 布が全く水分を吸い上げない点が目立っている。防虫性は Hg, Fe 処理布について検討したのがかなり有効である。保温性は Zn, Cu 布では向上するが Ag 布は最も悪く反対に熱伝導性が良くなる。石けん液処理による収縮は原布に比して処理布は少なくなるが Cu 布はタテ、横方向ともに収縮しない点が目立っている。羊毛の特長である S との反応性で以上の金属を分けると反応性の大きい Ag, Hg と比較的小さい Cu, Zn となるが前記の諸性能についての効果を比較すると結果は対照的である。さらに生成錯体の形にも差があるのでこれらの点を考え合わせると興味がある。

(3) フェノール樹脂¹⁵⁾：キレート環の導入される位置による熱安定性の変化について検討するためフェノールと共重合出来るチロシンを用いて実験を行なった¹⁶⁾。フェノールとチロシンの混合物に HCHO を用いて重合させた場合（キレート環は側鎖部にある）と、チロシン

チロシン・フェノール樹脂

チロシン銅キレート・フェノール樹脂

第2図 チロシン・キレート樹脂の構造

キレートを合成してこれとフェノール, HCHO とで重合させた場合 (キレート環は, 主鎖と架橋部にある) との熱安定性を比較した (Fig. 2 参照)。

キレート環が側鎖部にあつて樹脂全体の構造に大きい変化を与えない場合にはキレート環の数がまずと熱分解温度は上る。一方予め環を作ってそのままの形を保ちながら重合させると環の数が一定量までは分解温度は上るがそれ以上になると低下する。これは環の導入により熱安定性の向上がおこるがその数が増えると歪が増加して反対に安定性が押えられるようになるためと考えられる。同じ傾向がチロシンの代りに 2, 4-ジヒドロキ安息香酸を用いた場合にも認められる。以上の場合に加えたキレート化合物に樹脂化の促進作用がありそのために熱安定性が向上することも考えられたので付加, 縮合に分けて検討した結果促進作用は認められず, かえって重金属塩そのものは反応をいちじるしく押える働きをし, 樹脂はえられなかった¹⁶⁾。

このことはキレート化合物は樹脂化促進作用によって樹脂の熱安定性を向上しているのではなくキレート環の存在そのものが役立っていることをしめしている。

(4) ポリエステル・ポリエステル合成には各種の金属塩が用いられている。これらの作用機構についてはいろいろな研究がなされているが必ずしも明らかにされているとはいえない。また用いた金属は生成樹脂に入つたままで用いられているがこの微量の金属が樹脂の性質に何のような影響を与えているかについて全くといって良い程考慮が払われていない。ジメチルテレフタレート (DMT), エチレングリコール (EG), グリセリンを含んだ塗料用ポリエステルを PbO 等を触媒として常法で合成してこれを *m*-クレゾール・フェノール混合液に溶解後 *n*-ヘキサンを加えて白く静置させ ppt を分離してさらに *n*-ヘキサンを加える方法をくり返して分別し 15~18 の区分にする。分別物はメタノールで十分洗浄し重量を測定したのち分子量, 熱天秤による分解温度, 樹脂を酸で分解後原子吸光分析装置を用いての重金属量等を各区分について求める。ppt の析出順序は分子量の大きい順に並んでいる。さらに Fig. 3 に一例としてしめされているように熱分解温度と金属量が定性的である対応している。同様の実験を金属の種類や添加量のこがとなったポリエステル約 10 数種について行ない大体同じような傾向を (とくにある一定分子量範囲において) 認めた¹⁷⁾。このことからポリエステル中の金属と熱的性質の間に何らかの関係のあることが推定出来るが微量であるので結合状態や構造への影響は明確にされていない。触媒機構について考えるときに金属が先づ原料成分と錯体を形成しこの形で触媒作用をするものとすれ

第3図ポリエステルの分別区分の MP と Pb の含量

ば予めかかる錯化合物を合成しておいて金属塩の代りに用いても当然反応は起るはずである。ポリエステル反応をエステル交換反応と縮合反応に分けて EG-M, DMT-M を金属塩の代りに用いてしらべると金属塩と同程度であるいは多少上まわる程度に反応は進行する。しかし反応の中間体と考えられるものを用いることによる反応のすすみ易さの点からすれば期待はずれといえる¹⁸⁾。EG-M を DMT-M と比較すれば前者の方が促進作用が大きい。これは生成錯体の形にも関係があるが EG と DMT の分子量のちがいがから DMT では金属を多量に反応系に入れるためには DMT-M の絶対量を多くしなければならない点と溶解性に関係があると思う。次にポリエステル生成反応の活性化エネルギーを触媒の種類によって比較してみると金属塩では金属の種類により, また同一金属ではアニオンの種類によって異なる。金属塩の代りに EG 錯体, テレフタル酸塩を用いるとそれと対応する金属塩に比してエステル交換の活性化エネルギーはわずかであるが大きくなっている¹⁹⁾。このことは前記の EG 錯体を通じてエステル交換が促進されるという仮定とは矛盾している。EG 錯体として取り出すときには当然安定化したものになっているのでこれが反応促進するようになるためにはもう一度活性状態にもって行く必

EG+CoAc₂ 可視スペクトル

第4図 エチレングリコール錯体の吸収スペクトル

要がありそのために余分のエネルギーが要すると考えた。そこで金属塩とEGを反応させppt物として取り出す前の段階でエステル交換反応に大きい触媒作用を有するものがあると考えて常温から170°Cまで反応させその可視紫外部の吸収スペクトルをとれば、491 mμ付近に別の吸収の山が見られるようになった (Fig. 4)。この部分をとってエステル交換反応の触媒として用いれば金属塩よりも活性化エネルギーが低下することが判った²⁰⁾。このように金属はEG等と錯体を作りこの形で触媒作用をしているのではないかということが次第に明らかになりつつある。その外ピロメリットイミドの各種キレートと同様にして触媒として用いると金属の種類により活性化エネルギーに差がありキレートの安定度や金属が取り込まれている形、立体構造等によりこのようなエネルギー差が生ずると考えられる。

5) PVA: PVAのOHは各種の金属と結合することがみとめられる。Fig. 5 にしめされる如くこれらのうちでCuが特異的でまた色調により錯生成を容易に判定出来る点も便利であるのでCuについて検討した²¹⁾。PVAの水溶液にCu塩を

第5図 PVA キレートの安定度

作用させると640 mμに最大吸収の山が現われる。この点をキレート生成にもとづくものとして比較して行くと各種のCu塩の中硝酸塩が最も安定なキレートを生成することが認められた。分子量についてはPVAフィルムや繊維としての強度を考えると1350程度のものがキレート生成にこのまじいことが判った。キレート生成に最も大きい影響をおよぼすものにはpHがある。これはPVAのみならず金属塩にも影響をあたえる。PVAとCu

第6図 PVA-Cu キレートの PVA: Cu の結合比

のコンプレックスあるいはキレート中の金属の結合比を $640\text{ m}\mu$ の吸収で連続変化法により求めてみると Fig. 6 の如くなり pH 6.5 では $\text{OH}:\text{Cu}$ が 1:1 pH 7.0 では 2:1 pH 7.5~11.5 では 4:1 になることが判る。溶液中でこの反応を行なうと濃度により分子内あるいは分子間の架橋がおこりその挙動に差異が生ずるはずである。粘度はキレート化により急減するので分子はまるまった形をとっていると考えられる。さらに溶解度もキレート生成のおこり易い条件下で減少する²²⁾。このような現象は何れも Cu とのキレート生成によるもので何らかの方法で Cu を取り除けば元の状態に容易にもどることは当然である。丁度ホルマール化反応に似ているがキレート反応では室温、開放下で速やかに行ないうる点に特長があり各方面への利用も考えられ近年特に注目されている。PVA のホルマール化がすすむと Cu キレートの生成が困難になることは容易に理解される。PVA の場合でもキレート以外の形で物理的に混合されている金属が存在すると品質をいじめるしく悪くすることが認められている。

合成樹脂製品はすぐれた点も多く益々多方面に利用されるだろうが不用になった時の処分方法が問題である。家庭生活の合理化がすすむと不用時に簡単な処理で水溶性にもどして下水に流せることは絶対必要な条件になるだろう。この点からも PVA にキレートを適用したものは他の樹脂に比して大きい利点を持っているといえないだろうか。

キレート反応を繊維等のポリマーへ以上の如き考え方で応用する研究は外ではやられていない。したがって現段階においてはこのような場合の問題点を十分明らかにすることは出来ない。以上のべた例から判断して頂くより仕方ないが出来るだけ広い範囲の処理条件と効果を調べることににより真にキレート反応によるものかどうかを区別しなければならない。低分子キレート反応はもちろん他のポリマー中での反応²⁴⁾を比較検討することによりその特異性を知ることは高分子の研究手段としても重要と思う。

む す び

高分子化合物へキレート反応を応用するに際しての問題点は未だ十分明らかにされていない。キレート処理の効果は多方面にわたるので目的とした分野における利点のみならず他の分野における不利の点も良く調べてから

適用する必要がある。さらにキレート生成は微妙な条件の変化によって重大な影響をうけるのである限られた条件で行なわれた結果でキレート処理の効果を判断することは危険である。導入された金属がイオン結合や物理的に混合していると樹脂の耐熱性は低下し、金属は分解促進剂的な働きをする。またキレート環の導入によりポリマー中に歪を生じたり高次構造の変化も起るのでこれらの点も総合的に考慮した上でキレート反応を適用しなければならない。

文 献

- 1) A. M. Martell, M. Calvin; Chemistry of the Metal Chelate Compounds, 1952
上野, 坂口; 金属キレート, I~III, 南江堂
上田訳; 配位化学化学 (モノガラス) 化学同人, 1968
柴田, 村治; 錯体化学入門, 共立社
黒谷等訳; 配位化合物の化学, 化学同人, 1963
妻木; 錯化合物, 岩波, 1956
- 2) 黒木; 繊維と工業, 1, 227 (1968)
- 3) 北条; 工化, 62, 1145 (1959)
- 4) 北条, 峯村; 織学誌, 16, 120, 177, 296 (1960)
- 5) 北条; 工化, 61, 1514 (1958)
- 6) 北条; 絹糸の構造, 千曲会出版部, p. 198 (1957)
- 7) 北条(舒), 北条(博); 織学誌, 14, 657 (1958)
- 8) 北条, 尾崎; 織学誌, 18, 102 (1957)
- 9) 北条, 久保; 織学誌, 15, 199 (1959)
- 10) 北条, 白井; 織学誌, 22, 527 (1966)
- 11) 北条, 白井外; 工化, 72, 470 (1969)
- 12) 北条, 小林; 織学誌, 14, 828 (1958)
- 13) 北条, 菅原; 織学誌, 14, 826 (1958)
- 14) 小林(尚), 北条 外; 織学誌, 22, 521 (1966)
- 15) 北条, 漆戸 外; 織学誌, 22, 316 (1966)
- 16) 北条, 漆戸; 日化 20 年会講演, 昭 42. 4 (予稿集 IV p. 160)
- 17) 北条, 鈴木, 夏目; 日化上田地方大会講演, 昭 42. 9. 2 (予稿集, p. 58)
- 18) 鈴木, 北条; 高化, 22, 734 (1965)
- 19) 北条, 鈴木, 夏目; 日化上田地方大会講演, 昭和 42. 9. 29 (予稿集, p. 59)
- 20) 北条, 鈴木, 夏目; 日化 21 年会講演, 昭 43. 4 (予稿集, p. 2757)
- 21) 北条, 白井, 亀山; 日化 20 年会講演, 昭 42. 4 (予稿集 IV, p. 26)
- 22) 北条, 福田; 日化 20 年会講演, 昭 42. 4 (予稿集 IV, p. 28)
- 23) 北条, 白井, 鈴木; 工化, 69, 253 (1966)
- 24) 北条; 高分子加工, 17, 766, 813 (1968), 18, 145 (1969)