(昭和40年3月1日受理)

酸性水溶液中におけるメチロール化 2-メトキシ-S-トリアジンと尿素との反応 (その 1)

田 代 辰 夫*

Reactions between Hydroxymethylated 2-Methoxy-4,6-diamino-S-triazine and Urea in an Acidic Aqueous Solution. (Part 1)

Tatsuo TASHIRO*

Alkaline condensation of 2-methoxy-4,6-diamino-S-triazine (MAT) with formaldehyde (F) gives hydroxymethylated products (MMT) usually as a mixture of mono-, di-, tri-, and tetra-methylol derivatives. If the reaction velocities between each of the hydroxymethyl groups in MMT and the amino group of urea are equal, the mixture MMT would behave as a single compound containing the averaged "n" moles of F.

In order to confirm this assumption, the reaction velocities between MMT and urea in an acidic aqueous solution containing $1.25 \times 10^{-3} \sim 2.08 \times 10^{-2} N$ hydrochloric acid have been measured at 25, 30, 35, and 40°C by iodometric method. The concentration of MMT ($n=2.13$) in the solution was 0.025 mol/l, and that of urea, 1.5 mol/l.

The following results were obtained:

- (1) The above assumption holds true until 20% of the total methylol groups have been reacted.
- (2) The velocity constant was approximately proportional to the acid concentration over the range $1.25 \times 10^{-3} \sim 5.02 \times 10^{-3} N$ at a given temperature.
- (3) The velocity constants at 25, 30, 35, and 40°C were in good agreement with the Arrhenius' equation, and the activation energy was calculated to be 20.7 kcal/mol.

I. 結 言

繊維素織物のいわゆる樹脂加工には尿素、エチレン尿素、メラミンあるいはアクリルアミド等とホルムアルデヒド (F) との化合物、エポキシ化合物、アセタール類、ポリ (1-アジリジニル) 化合物などが使用^{1b)}されている。

これらの物質で繊維素系織物を加工すると、一般に防しむ性が得られるが、引裂強度、引張強度を低下する欠点^{1a, 1b)}がある。特にアミン-F のようないわゆる熱硬化性加工剤はこの欠点を持ち、モメン織物に加工した場合、この強度の低下は大きい。

筆者は熱硬化性樹脂加工におけるこの欠点を改良する

* 繊維工業試験所 (横浜市神奈川区沢渡4)

* The Textile Research Institute of Japanese Government (4 Sawatari, Kanagawa-ku, Yokohama, Japan)

一つの試みとして、つぎのような方法を考えた。すなわちメラミンのアミノ基 1 個を脂肪族アミン、アルコールで置換した 2-X-4,6-ジアミノ-S-トリアジン (XT) と F との反応化合物 (MXT) を調製する。これを綿布に加工したとき、置換基の緩衝作用によって加工布の強度低下を防止し、綿布の硬化を抑制することができるであろうと想定した。そして、MXT による綿布の加工効果ならびに XT と F との反応における置換基の影響などを検討してきた。

樹脂加工における繊維素の水酸基とメチロール基との反応はいろいろの形式が考えられている²⁾が、その一つはメチロール基と水酸基のメチレン化反応である。MXT による繊維素加工の際の一知見を得る目的で、MXT の一つ、メチロール化 2-メトキシ-S-トリアジン (MMT) のメチレン化反応の挙動を検討しようと考えた。この目的のためには MMT とアルコールとの反応が当を得ていると思われるが、反応量測定のさいアルコールでは不都合の点がある¹²⁾。アミノ基は酸触媒によりメチロール基と反応する。メチロール基と繊維素の水酸基との反応を推論する上では水酸基、アミンのいずれでも、反応機構はほぼ同様であろうと考えられる。

MMT の反応の相手に尿素を選んだ理由は、尿素は水溶性が非常に大きいからである。MAT (2-メトキシ-4,6-ジアミノ-S-トリアジン) の水に対する溶解度は小 (30°C で約 10 g/l 以下) であるから、MMT と反応する場合この濃度以下で行なわなければならない。すなわち MMT と MAT との反応モル比を 1:1 程度にしなければならない。この場合 MMT 中に含まれているであろうアミノ基 (後述) およびメチロール基間の反応を考慮に入れなければならないであろう。その結果反応の機構が複雑になる。反応の相手が多量であれば上述の副反応は無視することができ、反応機構を単純化することができるであろうと考えたからである。

酸性水溶液中におけるメチロール化合物、たとえばジメチロール尿素と尿素³⁾、メチロールアクリルアミドとアクリルアミドおよび尿素との反応⁴⁾の速度論的研究がすでに報告されている。また酸性水溶液中におけるメラミンと F との反応の機構に関しては小方、岡野の研究⁵⁾がある。これらはいづれも純粋な化合物を扱っている。

メラミンと同様な方法⁹⁾で MAT と F とを反応させてメチロール化すると、F/MAT モル比により組成は異なるが、MMT は通常モノ、ジ、トリあるいはテトラメチロール化合物の混合物として得られ、それらを単離することは不可能である⁷⁾ (しかしわずかではあるがモノメチロール MMT だけは単離することができた^{7,8)})。

したがって、普通の方法で調製した MMT を精製することなく、混合物として過剰の尿素と酸性水溶液中で反応するときどのような挙動を示すかを検討した。

II. 反応の速度式

酸触媒下における MMT のメチロール基と尿素のアミノ基とのメチレン化反応はつぎのように進行すると考えられる⁹⁾。(MMT を TCH_2OH で代表する。)

この反応で律速段階は [3] 式で、速度定数を k_3 とすれば速度 v は [4] 式で表わされる。

$$v = k_3 [\text{TCH}_2^+] [\text{H}_2\text{NCONH}_2^*] \cdots [4]$$

[1] 式の平衡定数を K_1 とすれば

$$[\text{TCH}_2^+] = \frac{K_1 [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 + K_1 [\text{H}_3\text{O}^+]} [\text{TCH}_2\text{OH}] \cdots [5]$$

[2] 式の平衡定数を K_2 とすれば、

$$\begin{aligned} [\text{NH}_2\text{CONH}_2^*] &= [\text{H}_2\text{NCONH}_2] - [\text{H}_2\text{NCONH}_2^+] \\ &= \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}] + K_2 [\text{H}_3\text{O}^+]} [\text{H}_2\text{NCONH}_2] \cdots [6] \end{aligned}$$

$$v = dx/dt$$

$$\begin{aligned} &= k_3 \frac{K_1 [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 + K_1 [\text{H}_3\text{O}^+]} [\text{TCH}_2\text{OH}] \\ &\quad \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}] + K_2 [\text{H}_3\text{O}^+]} [\text{H}_2\text{NCONH}_2] \\ &= k(a-x)(b-x) \cdots [7] \end{aligned}$$

ここで

$$k = \frac{k_3 K_1 [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 \left\{ 1 + \frac{K_1 [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \right\} \left\{ 1 + \frac{K_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right\}} \quad \dots\dots (8)$$

a , b は MMT, 尿素の初濃度, x は t 時間後の反応量 (mol/l) である。ここで

$$b \gg a \text{ とすれば}$$

$$b - x \approx b$$

$$dx/dt = kb(a - x) \quad \dots\dots [9]$$

[9] 式を積分して初期条件 $t=0$ のとき $x=0$ を代入すれば [10] 式が得られる。

$$kt = -\frac{1}{b} \ln \frac{(a-x)}{a}$$

$$k = -\frac{2.303}{t \cdot b} \log \frac{(a-x)}{a} \quad \dots\dots [10]$$

MMT は前述の混合物である。MMT の各メチロール基とアミノ基とのメチレン化反応において、それぞれのメチロール基の速度定数を等しいと仮定するとき、混合物 MMT は F 平均結合モル数 n なる化合物として扱うことができると考えられる。このように考えて良いならば MMT と尿素との反応は [10] 式を満足するであろう。

III. 試料と実験方法

MMT の調製はつぎのように行なった。2-メトキシ-4,6-ジアミノ-S-トリアジン (MAT) は J.R. Dudley⁹⁾ の方法で塩化シアヌルから合成し、水で 2 回、ジオキサンで 1 回再結晶¹⁰⁾した。mp 229~30°C。

メチロール化: メラミンとはほぼ同様⁹⁾に行なった。MAT 1 mol に対し、あらかじめカセイソーダ水溶液で pH 9.2~9.5 に調節したホルマリン (F として 2.3 mol 比) を常温で加え、かきまぜながら約 15 min. で 70°C に昇温した。この間 MAT は溶解 (60~64°C) し、70°C で約 15 min. かきまぜた。放冷後 0~5°C に一夜冷却、生じた結晶をろ別後エタノールで洗い、常温で減圧乾燥した。mp 117~9°C。

ヨーン法による F (CH₂O) % 31.15

リン酸分解法¹¹⁾による F % 30.78

N (実) % 33.75

N (計) % 34.15

(F % 31.15, F 平均結合モル数 2.13 としたときの計算値)

MMT 中にはメチレン化 F はほとんど存在しないとみてよいと思われる。

尿素: 市販特級品を精製せず用いた。特級品をメタノールで 2 回再結晶し、ブランク滴定したところ未精製とほとんど差異なかった。

反応の方法: 反応は内容 100 ml の三ツロフラスコに冷却管、かきまぜ器を付し、MMT はメチロール基濃度として 0.0533 (2.13 mol F 結合 MMT 0.025 mol/l), 尿素はアミノ基濃度として 3.0 mol/l (実濃度 1.5 mol/l) で行なった。反応溶液の調製はつぎのように行なう。MMT 0.5694 g を 100 ml のメスフラスコ中で約 60 ml の水を加えて加温 (50°C 以下) 溶解する。つぎにこれを常温に冷却後尿素 10.010 g を加えて溶解する。メスフラスコを反応温度に保ち正確に 100 ml とする。これからピペットで 10 ml 採取して 200 ml の三角フラスコに移し、これはメチロール基の確認に供する。メスフラスコ中の反応液を三ツロフラスコに移し、同温度の水をピペットで 5 ml 採取してメスフラスコ中に注ぎ、洗って三ツロフラスコ中に加える。三ツロフラスコを反応温度に保ち、塩酸 5 ml をピペットで滴下し反応を開始させる。塩酸の滴下開始時を反応開始時刻とした。このときの a の濃度は 0.0533 mol/l (0.5125 g/100 ml), b のアミノ基濃度 3.0 mol/l (9.009 g/100 ml) である。

反応量の分析: メチレン化量 x は初濃度メチロール基と残留メチロール基の差から算出した。

メチロール基の測定はヨウ素法¹²⁾で行なった。200 ml の三角フラスコに 10% カセイソーダ液 10 ml をあらかじめ入れておき、これに一定時間毎に反応液 10 ml を採取してただちに反応を停止させる。つぎに N/10 ヨウ素液 20 ml を加えて 30~35 min 後に 10% 塩酸を加えて酸性とし、N/10 チオ硫酸ソーダ液で残存ヨウ素を滴定した。この値は未反応メチロール基 (A-X)% (A は反応前のメチロール基%, X は反応したメチロール基すなわちメチレン化 F %) である。

IV. 実験結果と考察

1. 速度式の適応性 MMT と尿素の縮合反応が [1]~[3] にしたがう、そしてまた前述の仮定を設定できるとすれば、実験結果は [10] 式を満足するはずであ

表 1 メチレン化反応速度 (その 1)

反応温度 30 ± 0.5°C HCl 0.0208 N

No	反応時間 (min)	(A-X)%	(a-x)/a	$k \times 10^2$ [l mol ⁻¹ min ⁻¹]
1	2	28.35	0.9101	1.57
2	4	26.01	0.8349	1.50
3	6	24.05	0.7720	1.44
4	8	22.61	0.7258	1.34
5	10	21.35	0.6854	1.26

表 2 メチレン化反応速度 (その 2)

反応温度 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ HCl 0.0050 N

No	反応時間 (min)	(A-X)%	(a-x)/a	$k \times 10^3$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$]
1	5	29.86	0.9586	2.81
2	10	28.59	0.9178	2.86
3	15	27.63	0.8870	2.67
4	20	26.43	0.8485	2.74
5	25	25.56	0.8205	2.64
6	30	24.68	0.7923	2.59
7	35	23.80	0.7640	2.57
8	40	23.01	0.7387	2.52
9	45	22.31	0.7162	2.48
10	50	21.46	0.6889	2.49
11	55	20.67	0.6635	2.49
12	60	20.38	0.6542	2.36
13	75	18.71	0.6006	2.27
14	90	17.40	0.5586	2.16

る。表 1, 2 にその一例をあげる。

表 1, 2 からわかるように k は一定値をとることなく反応が進むにつれて k は減少して行く。実験誤差を考慮に入れて反応率約 20% まで k はほぼ一定値をとるとみてよいと考えられる。

この点をさらに検討するために、塩酸量をもっと変化してみた。図 1 は反応温度 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 一定にし触媒塩酸量を変化して反応を行なった場合の $kt \sim t$ 関係図である。

図 1 塩酸濃度 (N) を変化したときの k の変化
反応温度 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$

また図 2 は塩酸濃度 0.00251 N 一定にし、反応温度 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ に変化して反応した図である。

これらの結果からメチロール基の総量の約 20% が反応する間 [10] 式が成立することが認められる。

図 2 温度変化したときの k の変化
塩酸濃度 $2.51 \times 10^{-3}\text{ N}$

2. 活性化エネルギー 酸濃度 0.00251 N 一定、 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ で得た k と反応温度について、 $\log k$ と $1/T$ とをプロットすると図 3 に示したように直線が得られ、Arrhenius の式を非常によく満足する。これより活性化エネルギーを計算し、 20.7 kcal/mol を得た。

図 3 $\log k \sim 1/T$ のプロット

ジメチロール尿素と尿素との反応のそれは 18.0^3 kcal/mol 、メチロールアクリルアミドと尿素のそれは 18.4^4 kcal/mol と報告されている。MMT はこれらよりやや大きな値である。なお、メチロールアクリルアミドとアクリルアミドのそれは 24.6^4 kcal/mol と報告さ

れている。

3. 酸濃度と速度定数との関係 温度一定にし、酸濃度を変化した場合の速度定数 k を求めた。酸濃度と k の対数をプロットすると図4が得られる。

図4 塩酸濃度 $[N]$ の対数と速度定数 $[l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}]$ の対数とのプロット

酸濃度 $1.25 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} N$ の範囲で直線関係が成立する。

反応(1), (2)の平衡定数は小さいと考えられる。そして本実験では水が多量に存在するので、酸濃度が比較的小さいとき、[8]式の分母は

$$K_1[H_3\ddot{O}^+]/[H_2O]^2 \ll 1 \quad K_2[H_3\ddot{O}^+]/[H_2O] \ll 1 \quad \dots\dots\dots [11]$$

が成立すると考えられる。このとき[8]式は

$$k = k_3 k_1 [H_3\ddot{O}^+]/[H_2O]^2 \quad \dots\dots\dots [12]$$

で表わされる。すなわち速度定数は酸濃度に比例する。

図4の直線の勾配は 45° より大きいことが認められる。ジメチロール尿素と過剰の尿素との反応においては、尿素 1.6 mol/l 、ジメチロール尿素 0.06 mol/l 、反応温度 20°C 、硝酸 $0.0015 \sim 0.006 \text{ mol/l}$ の範囲の酸濃度と速度定数の数値はつぎのように報告⁹⁾されている(速度定数 $[l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}]$ /酸濃度 $[mol \cdot l^{-1}]$)。

$0.0126/0.0015=8.40$, $0.0182/0.002=9.10$, $0.0270/0.003=9.00$, $0.0351/0.004=8.78$, $0.0462/0.005=9.24$, $0.0562/0.006=9.33$

この結果はかなりな恒定値を示している。が酸濃度が大きくなると、速度定数は正比例以上に大きくなることが認められる。

メチロールアクリルアミドと過剰の尿素の反応⁹⁾においては、数値の記載がないので詳細は不明であるが、両者の対数をプロットした直線の勾配は 45° より大きいことが認められる。

本実験結果は両報告と同様の傾向が認められた。直線の勾配が前者報告よりやや大きくなった理由の一つは、反応の範囲を全メチロール基の約20%という比較的せまい範囲に限定したため、実験誤差および後述の副反応が k におよぼす影響は比較的大きくなるのでであろうと解される。モノメチロール MMT が大部分であると推定される MMT ($\text{CH}_2\text{O} \%$ 17.31) は約80%反応する間[10]式が成立した。この MMT の酸濃度と速度定数とをプロットした直線の勾配は 45° にかなり接近している(後報参照)。

4. 副反応について MMT を水に溶解するさい、常温ではかなりの時間を要するので、約 50°C 以下で加温溶解した。このさいメチロール基が解離して遊離Fを生ずる。この量は一定しないが4%前後である。(メチロールアクリルアミドは水によく溶解するが、このときFを遊離し、その量は約7%であると報告⁹⁾されている。) また反応中 MMT は酸により加水分解されてFを遊離する。したがって MMT と尿素との反応の副反応として考えられる反応は A) 遊離Fと尿素とから生成されるメチロール尿素と尿素との反応 B) MMT の自己縮合が考えられる。

図5は MMT 単独および MMT と尿素共存中におけるメチレン化F、遊離F生成状態図である。MMT 自己縮合速度は、MMT と尿素との反応に比較して非常に小さく、かつ尿素共存中の MMT 自己縮合はさらに小になるであろう。それ故、本実験ではB反応は無視できるであろう。またA反応はメチロール基の90%近くが反応する範囲を対象にした場合、無視して差支えないと思

反応温度 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$
 ○ MMT : 尿素 = 0.0533 : 3.0 (mol/l) HCl 0.0050 N
 × MMT : 単独 (0.0533 mol/l) HCl 0.0050 N
 □ MMT : 同上 HCl 0.0276 N
 実線 ヨウ素法測定値 点線 塩化アンモン法測定値

図 5 MMT と尿素, MMT 単独縮合におけるメチロール基, メチレン基, 遊離 F の濃度変化

われる。しかし本実験の約 20% が反応する間を対象にした場合, 特に酸濃度を 0.01 N 以上添加した反応は数分で 20% 以上反応するので, 反応前に共存する遊離 F の副反応は無視し得なくなると考えられる。

V. 総 括

モノ, ジ, トリおよびテトラメチロール化合物の混合物である MMT と尿素との反応を酸性水溶液中で起こないつぎのことが判明した。

- 1) メチロール基の総量の約 20% が反応する間擬一

次反応式が成立する。

- 2) 反応温度一定のとき, 擬一次式の成立する範囲内で, 酸濃度 $1.25 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ N}$ の間で速度定数は酸濃度にはほぼ比例する。
- 3) 酸濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ N}$ 以上では副反応の影響は大きくなるようである。
- 4) 活性化エネルギーは 20.7 kcal/mol であった。

(本報の大意は昭和 38 年 10 月, 化学関係学会連合秋期研究発表会で発表した。)

文 献

- 1a) たとえば D.D. Gagliardi, A.C. Nuessle, *Am. Dyestuff Repr.* **40** 409 (1951)
- 1b) Fred S. Perkerson, Wilson A. Reeves, *Textile Research J.* **30** 944 (1960)
- 2) たとえば J.G. Frick, B.A. Kottes Andrews, *ibid.* **30** 495 (1960)
- 3) 浜田, 栗山ら, 工化 **55** 38 (1952)
- 4) 鴨川, 織工試イ報 **42** 92 (1957)
- 5) Y. Ogata, M. Okano, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 5728 (1952)
- 6) たとえば高分子実験学講座 **11** p. 291 (1958) 共立出版
- 7) 田代, 村瀬, 織工試報告 **56** 67 (1961)
- 8) 田代, 村瀬, *ibid.* **60** 65 (1962)
- 9) J. Thurston, J.R. Dudley et al., *J. Am. Chem. Soc.* **73** 2983, 2986 (1951)
- 10) J. Controulis, C.K. Banks, *ibid.* **67** 1947 (1945)
- 11) 門脇, 大工試報告 **13** 3 (1932); 小枝, 日化 **75** 571 (1954)
- 12) Walker, *Formaldehyde* p. 385 (1953), Reinhold. 高分子実験学講座 **11** p. 89 (1958) 共立出版

報 文 投 稿 募 集

本会では秀れた研究成果を広く, より早く, 一般に発表致すよう微力ながら努力しております。つきましては会員各位でオリジナリティーのある研究論文をお纏めの方はこの際奮って本会へご投稿下さるようお願い致します。

ご投稿の際は下記事項にご留意下さい

○本会投稿規定は必らず一読して下さい

○主題, 副題の, 英文, ご芳名のローマ綴のほか所属機関の公称英文名, 同所在地のローマ綴を記して下さい

○要旨 (和文・出来れば英文も) は得られた知見だけを簡潔明瞭に記して下さい

なおその他詳細は事務局へご照会願います

以 上