

氏 名	福 井 義 明 ふく い よし あき
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 8 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	クロム鞣におけるマスキング効果の機構に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 小野寺幸之進 教 授 館 勇 教 授 三井哲夫
--------	--------------------------------------

論 文 内 容 の 要 旨

クロム鞣製工業では、近年、クロム鞣液に有機酸塩を添加して鞣皮性を改善する方法が行なわれていて、このマスキング塩のあらわす作用をマスキング効果とよんでいる。マスキング効果の研究は純学術的のみならず実用的見地からも重要性をもっているが、その機構の統一的な解明はいまだなされていなかった。

著者はマスキング効果を理論的に明らかにするため、クロム鞣液にあたえるマスキング塩の効果を系統的に追求し、鞣皮性との関係をしらべてマスキング効果の過程を明らかにした。本論文はその成果を5章にわたって論述したものである。

(1) 未処理および modified collagen を用いてマスク化クロム液によるなめし試験を行なったところ、modified collagen では結合クロムの量は減少した。しかしメチルエステル化コラーゲンではマスキング塩の種類によって結合クロム量が増大する場合と減少する場合とがある。前者の効果をもつものは phthalate, sulfite, nitrite, succinate, adipate などであるが、結合クロム量の著しい増加にもかかわらず熱縮温度は上昇しない。また結合クロム量を減少させるものは formate, acetate, tartrate, citrate などである。これらの事実はマスキング塩はクロム錯基のオーレイションに影響し、その種類によってクロム錯基の粒子を大きくかあるいは小さくする効果をもっていることを示す。

(2) クロム鞣液にマスキング塩を添加するとクロム錯基と反応して種々の変化をおこす。このときまず観察される現象は pH の変化である。pH は最初急上昇し、熟成するにつれて再び低下した。pH 上昇の程度は添加酸の pKa と大体同じ順序である。このことからマスキング塩の添加は OH⁻ イオンを導入するのと同様の効果を生ずることが推定される。つぎに熟成による pH の低下はマスキングアニオンがクロム錯基に貫入し、SO₄²⁻ と置換するのに基づく。このようにマスク化クロム液は緩衝能が低下しているので鞣製工程で実施する場合には pH の調整を慎重に行なう必要がある。

亜硫酸還元クロム鞣液にマスキング塩を添加すると沈殿を生ずる場合がある。この現象と結合クロム量との間には密接な関係がある。Succinate および adipate では添加が少量のときは沈殿を生じないが、ク

ロム 1 原子当り 3 ～ 5 当量添加するとクロム化合物の沈殿が生ずる。これはジカルボン酸が 2 個の異なったクロム原子に配位し、これが連続的に起こって高分子となり膠質化するのに基づくと推定される。このクロム液の膠質性の増大による結合クロム量の増加はマスクング効果の一つである。

このようにマスクング塩のクロム錯基に対する配位効果が明らかとなったので、種々の有機酸塩についてポーラログラフ法を用いて追求した。マスクングアニオンが配位したクロム錯塩の安定性は $\text{formate} < \text{phthalate} < \text{tartrate} < \text{oxalate} < \text{succinate} < \text{citrate}$ の順に増大する。したがって結合クロム量増大効果はこれと逆の順序であることを明らかにした。

マスクング塩とクロム液との反応時間はクロム鞣の実施面から重要な意義をもっている。マスクング塩添加後の熟成中の変化を追求した結果によると、両者の反応はおそく、平衡状態に達するには長時間を必要とする。これはクロム中間活性錯合体 ($d^2 \ d^1 \ D^3 \ S \ P^3$) のエネルギーレベルによって説明できる。

マスクングアニオンがクロム錯基に配位した場合の荷電分布をろ紙電気泳動法によって追求したところ、ヘキサアコ過塩素酸クロム—acetate の場合には 0, -1, -2 の荷電のものが混在し、succinate および adipate の場合には非荷電の錯塩が形成されることが明らかとなった。これはマスクング塩がクロム化合物の高分子化をおこすという推定を支持する。

(3) クロム鞣液の鞣皮性をあらわす指標として塩基度が用いられている。著者はマスクング塩を添加する近代のクロム鞣ではこの指度は理論的にも実用的にも意義がないものとし、塩基度にかわって次の要因によって鞣皮性をあらわすべきであると主張している。(1) クロム液の pH 値, (2) 膠質性, (3) 配位アニオン効果。この 3 要因によって結合クロム量すなわち鞣皮性が支配される。

マスクング塩をその主効果にしたがって分類すると次のごとくである。(1) pH への影響の比較的大きいもの (結合クロム量の変化は小さい) ……formate, acetate。(2) 膠質性への影響の大きいもの (結合クロム量は増大する) ……succinate, adipate, phthalate。(3) 配位アニオン効果の大きいもの (結合クロム量は減少する) ……oxalate, tartrate, citrate。

総合的な作用としてクロム鞣液にあたえるマスクング効果は次のごとくである。マスクング塩が添加されるとまず生成する OH^- はクロム液の pH を上昇させる。つぎに配位性の強弱にしたがってマスクングアニオンのクロム錯基への配位が進行する。そして熟成によって平衡状態に達する。それに伴って再び pH は低下し、膠質性に変化がおこる。配位性の強いものでは鞣皮性を低下させる。配位性のあまり強くないものでは結合クロムの減少は著しくない。Adipate および phthalate では膠質性を増大させ、結合クロム量は増加する。この 3 種類の要因によって発現する鞣皮性はマスクング塩の種類、添加量および添加後の時間によって変動する。

(4) 亜硫酸パルプ廃液を還元剤としてクロム鞣液を調製し、鞣製試験を行ない、この鞣液が十分実用できることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

クロム鞣において鞣作用の主体となるものは 3 価の塩基性クロム化合物であるが、調製法によって必ずしも一定組成の鞣液がえられない。近代のクロム鞣工業では一定組成の鞣液がえられる亜硫酸還元クロム鞣液に有機酸塩を添加して鞣皮性を改善する方法が経験的に行なわれて来ている。

このようなマスクング塩のもつマスクング効果は実用的に重要性をもっているので、実用的見地からの研究は少なくはないが、理論的な考察はほとんどなされていなかった。

著者はクロム鞣液にマスクング塩を添加した場合におこる変化を種々の観点から系統的に追求し、マスク化クロム液が鞣皮性に関与する要因として三種類あることを明らかにするとともに、各種のマスクング塩のもつ主効果はそれぞれ三種類のうちの一つに当ることを証明した。こうしてマスクング効果は (1) クロム液の pH 変化, (2) クロム液の膠質性の変化, (3) マスクングアニオンのクロム錯基への配位の三種類の変化の総合結果としてコラーゲンに対する結合クロム量の変化がおこり、鞣皮度が左右される作用であることを明らかにした。

このように本研究は経験的知識にすぎなかったマスクング効果を系統的に究明してその機構を理論的に明らかにし、クロム鞣液の鞣皮性の改善の方途に指針を与えたもので、皮革化学ならびに製造面に貢献するところが大きい。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。