(昭和 45 年 9 月 29 日 受理)

反応染料とポリビニルアルコールとの反応

福井大学工学部繊維染料学科 大矢 精 治・山 岸 康 秀*

REACTION OF POLYVINYL ALCOHOL WITH REACTIVE DYES

By Seiji Ohya and Yasuhide Yamagishi

(Department of Fiber and Color Chemistry, Faculty of Engineering,
Fukui University, Fukui-City, Fukui Prefecture, Japan)

A study was made on the reactions between polyvinyl alcohol (PVA) and Cibacron dyes in alkaline aqueous solutions.

The reaction of PVA with Cibacron Brilliant Yellow 3G under various conditions (temperature, basicity, concentrations of dye and PVA) always stopped at a very low degree of bonding (of dye to PVA). This low degree of bonding may be attributed to: (1) the loss of dye due to hydrolysis, (2) the phase separation of PVA caused by a neutral salt, alkali and dye, and (3) low reactivities of both the dye and PVA.

The degree of bonding increased with repeated reactions for Brilliant-Yellow 3G, -Red 3B and -Red B, though the degree of bonding reached constant values after the given reaction times. The degree of bonding at balance between formation and rupture of the bond was taken as maximum. This maximum value became greater in the decreasing order of the molecular size of dye, suggesting that the steric hindrance of the dye molecule bonded to the neighboring hydroxyl groups influences apparently the maximum degree of bonding. These maximum values approximately coincided with values calculated on the assumption that two dye molecules on the chain are situated so far apart from each other that the distance does not exceed its molecular length. A balancing between the bonding and the hydrolysis, a mutual repulsion between sulfonic groups, the random coiling of PVA chain in the solution, etc. are considered to be responsible for the low degree of bonding.

(Received September 29, 1970)

1. 緒 言

高分子反応は繊維工業の各方面に応用されているが、反応染料の出現以来、染色工業においてその重要性を増してきた。高分子反応は反応論の立場から研究されることが多く、反応染色においても繊維への反応染料の反応機構について非常に多くの研究がなされている。しかし、反応染色物の性質、中でも繊維を構成する物質の分子オーダーでの研究は数少ないように思われる。

われわれはビニロンの原料であるポリビニルアルコール (PVA) と塩化シアヌル誘導体との反応生成物の溶解性その他溶液の性質について研究を行なっている。研究の性質上鎖には染料分子がランダムに結合していることが必要であるため、反応はすべて均一系 (水溶液) で行

なっているが、この反応系では非常に低い染料結合率の試料しか与えないことがわかった。このように結合率の低い原因の解明と最高どの程度まで結合率を増加させるかを調べるのが本研究の目的である。

反応を速度論的に見た場合、求核置換の難易はトリアジン環上の置換基の種類に依存するはずであり、事実染料母体構造 (有色部分) によって反応速度の異なることが示されている¹⁾。Zollinger^{2,3)}は反応基と有色部分の間に 0~2 個のメチレン基を導入したクロロ-S-トリアジン系染料を調べて、メチレン基数 (屈曲性) の増加により固着率が増大することを見出した。また Hildebrand⁴⁾はセルロース繊維の反応染色における飽和値の低さを繊維構造と染料分子の大きさの両面から考察している。一方 PVA のトリチル化の研究^{5,6)}に示されるように、PVA と染料との反応の限界は、未反応座席の反応が結合染料分子の立体障害によりどの程度妨げられるかによって決まることが予想される。

* 現在の所属：浦瀬染工株式会社 (福井市松本 2-10-1), Present address: Uruse Senko Co., Ltd.
(Matsumoto 2-10-1, Fukui-City, Japan)

Table 1. Chemical structure of dyes used.

Dye	Code	Structural formula
Procion Brilliant Yellow M-6 G	PBY M-6G	
Cibacron Brilliant Yellow 3 G	CBY 3 G	
Cibacron Brilliant Red 3 B	CBR 3 B	
Cibacron Brilliant Red B	CBR B	

本研究においては、2級の水酸基のみを有する PVA と数種の Cibacron 染料との均一反応を行なって、染料の結合率に対する染料分子の大きさの影響を調べることを主目的とした。実際には、分子長の異なる3種の Cibacron 染料と PVA とのくり返し反応により、えられた最高結合率を、結合染料分子による立体障害に基づく計算値と比較検討した。

2. 実験

2.1 試料

染料は1官能型 (Cibacron) 3種と2官能型 (Procion M) 1種を用いた。PVA との反応には市販品を、結合量決定のための検量線の作成には下記のように精製した染料を用いた。市販品 (中性塩 30~50%) を少量のジメチルホルムアミドに冷時溶解し、ろ紙を通して約10倍量のアセトン中に注ぎ、かきまぜ下に沈殿した。沈殿を口別し、漏斗上でアセトン-石油エーテル、ついで石油エーテルで洗浄し、室温で減圧乾燥した。染料溶液の吸光係数の値が一定になるまでこの操作をくり返して (3回で充分である) 中性塩を除去した。各染料の構造式を Table 1 に示す。

PVA 試料には市販品 (クラシキボパール 117 および 124) を用いた。これを水溶液からアセトンで再沈殿したのち、PVA 25 g, Na_2CO_3 6.25 g, 水 1 l の組成の溶

Table 2. Molecular weight of PVA.

Sample	$[\eta]$ ^{a)}	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$
PVA 117	0.872	10.6 ^{b)} 10.2 ^{c)}	7.4 ^{d)}
PVA 124	0.987	12.7 ^{c)}	8.9 ^{d)}

a) Measured at 30°C. These values are rather higher than those of untreated samples.

b) Determined by light-scattering at 546 m μ and at 80°C.

c) Calculated from $[\eta] = 11.7 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.67}$; the equation obtained for 8 fractions ($\bar{M}_w = 4 \sim 18 \times 10^4$)

d) Calculated from $[\eta] = 6.7 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.64}$.

液をつくり 60°C で5時間処理した。この溶液をアセトン中に注いで再沈殿し、沈殿をメタノールで煮沸し、さらに透析にかけ、アセトン中に注いで PVA を回収する操作により精製した。それぞれの極限粘度数 $[\eta]$ と分子量を Table 2 に示した。

2.2 反応

染料との反応は常にアルカリ存在下で行なうため、PVA の重合度が低下する可能性がある。そこで各種濃度の炭酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの溶液中で PVA を処理し、その際の重合度変化から使用アルカリ濃度の限界を検討した。

Table 3. Change in degree of polymerization of PVA by alkali treatment.^{a)}

Na ₂ CO ₃			NaOH		
c (g/l)	[η]	$\bar{P}_n^{b)}$	c (g/l)	[η]	$\bar{P}_n^{b)}$
0	0.850	1610			
0.125	0.858	1630	0.013	0.840	1570
0.25	0.880	1700	0.04	0.840	1570
1.25	0.868	1660	0.13	0.840	1570
2.5	0.855	1620	0.40	0.860	1640
12.5	0.872	1670	1.28	0.850	1610
25.0	0.862	1640	4.01	0.850	1610

a) Condition: PVA 25 g/l, alkali X g/l, 60°C, 5 hrs.

b) Calculated from [η] = $6.7 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.64} \eta$.

Table 4. Reaction conditions (with CBY 3 G).^{a)}

Experimental No.	PVA (g/l)	Dye (g/l)	Na ₂ CO ₃ (g/l)	Tem. (°C)
C-1	25	12.5	2.5~25	60
C-2	25	12.5	6.25	50~80
C-3	12.5~150	12.5	6.25	60
C-4	25	0.25~50	6.25	60
C-5 ^{b)}	25	1.25~37.5	6.25	60
P-1 ^{c)}	25	0.13~6.25	6.25	60

a) Reaction was carried out for 5 hrs.

b) With purified dye.

c) With PBY M-6 G to compare with C-4. Reaction time: 30°C, 1 hr., 30° → 60°C, 1 hr. and then 60°C, 4 hrs.

PVA 1 g を水 20 ml に溶解し、所定アルカリ濃度になるように調製したアルカリ原液 20 ml を 50°C でかきまぜ下に添加した。1 時間後に 60°C に昇温し、同温度で 5 時間かきまぜたのちアセトン中に沈殿させ、2.1 にしたがって精製した試料の [η] と数平均重合度 $\bar{P}_n$ を Table 3 に示した。未処理試料の $\bar{P}_n$ との比較から、本実験範囲内でのアルカリ濃度では PVA の重合度低下は起らないとみなした。なお 6.25 g/l 炭酸ナトリウム溶液中での実験から、60~80°C の範囲では重合度に対する温度の影響は認められなかった。

染料との反応は PVA 水溶液についてすべて均一相で行なった。反応と精製の経路は下記のようなものである。

PVA $\xrightarrow[80^\circ\text{C}]{\text{溶解}}$ $\xrightarrow[50^\circ\text{C}, 1\text{ hr}]{\text{染料添加}}$ $\xrightarrow[50^\circ\text{C}, 1\text{ hr}]{\text{アルカリ添加}}$ $\xrightarrow[60^\circ\text{C}, 5\text{ hrs}]{\text{反応}}$ 反応混合物 $\xrightarrow{\text{ろ過}}$ 再沈殿 $\xrightarrow{\text{アセトン}}$ 抽出 $\xrightarrow{\text{メタノール}}$ 透析 $\xrightarrow{3\sim 5\text{ days}}$ 再沈

殿 $\xrightarrow{\text{抽出}}$ 乾燥 $\xrightarrow{\text{精製物 (D-PVA)}}$
 トン メタノール 減圧, 60°C

なお PBY M-6 G は低温反応型であるため、染料とアルカリの添加は 20°C で行ない、30°C で 1 時間かきまぜたのち徐々に昇温 (約 1 時間) し、さらに 60°C で 4 時間かきまぜた。メタノール抽出は沸点で 30 分間ずつ各 3 回行なった。透析膜にはゲルセロハンを用い、透析槽には絶えずイオン交換水を流した。数時間ごとに槽中の液の pH と最大吸収波長での光学密度を測定し、pH 約 6.5、光学密度 0 になるまでこの操作を継続した。

実際の反応はまず CBY 3 G について Table 4 の条件下で行なった。なお PBY M-6 G についても P-1 の条件で反応を行なって C-4 の結果と比較した。ついで PV A 25 g/l, Na₂CO₃ 6.25 g/l, CBY 3 G 12.5 g/l, 60°C, 5 hr の処方によりく返し反応を行なった。PVA 3 g について反応を開始し、得られた反応混合物からアセトンで再沈殿して回収した反応物をメタノールで抽出したのち減圧乾燥した。乾燥試料の一部 (約 0.5 g) を精製して比色定量し、残部は再び溶解して反応を行ない、この操作を 5 回くり返した。最後に CBY 3 G, CBR B および CBR 3 B を用いて最大結含量に達するまでくり返し反応を行なった。PVA 8 g について反応を開始し、処方は PVA 100 g/l, 染料 12.5 g/l, NaOH 0.4 g/l, 60°C, 5 hr である。なお本実験において、特に CBY 3 G では、反応中に不溶性ゲル (染料中に含まれる微量の 2 官能性染料によるのであろう) を生ずることがあったので、反応に用いる半量の水酸化ナトリウムを用いて、60

Fig. 1. Absorption spectra of hydrolyzed dye and of dyed PVA. Both reactions were carried out for CBY 3 G at 60°C for 5 hrs.

Table 5. Effect of alkali concentration on the amount of dye bonded to PVA. (CBY 3 G 0.5 g/g·PVA, PVA 25 g/l, 60°C, 5 hrs.)

Na ₂ CO ₃ (g/l)	pH _{aq.} ^{a)}	pH _{init.} ^{b)}	pH _{fin.} ^{c)}	Dye bonded	
				$\times 10^2$ (g/g·PVA)	(mol %)
2.5	11.08	10.3	10.0	1.54	0.08
6.25	11.15	10.7	10.4	3.98	0.21
10	11.18	10.8	10.6	5.35	0.28
12.5	11.21	10.9	10.7	5.66	0.30
15		11.0	10.7	7.17	0.38
20		11.0	10.9	8.35	0.44
25	11.31	11.1	10.9	8.98	0.47

a) pH values for aqueous sodium carbonate solution.

b) Measured after additions of dye and sodium carbonate.

c) Measured at the end of reaction. pH values for columns b) and c) are somewhat doubtful because of high viscosity of the reaction mixtures.

°C, 20 分間前処理した染料を使用した。

染料の結合率は D-PVA の水溶液について、吸光度測定によって決定した。Fig. 1 から、反応による染料の吸収スペクトルの変化が認められるが、染料加水分解物 D-OH と D-PVA の間にはほとんど差違のないことがわかった。したがって PVA との反応と同一の条件下で加水分解し、2-1 のように再沈殿法によって精製した D-OH を用いてそれぞれ検量線を作成し、これに基づいて D-PVA の染料結合率を計算した。

3. 結 果

3.1 各種条件下における PVA と CBY 3 G の反応

炭酸ナトリウムの濃度を変えて反応におよぼすアルカリ濃度の影響を調べ、その結果を Table 5 および Fig. 2 (○印) に示した。表中 pH_{aq.}, pH_{init.}, pH_{fin.} はそれぞれ炭酸ナトリウム水溶液および反応前後の pH 値である。反応溶液が粘稠であるため、その pH 値は幾分不正確であるが、アルカリ濃度が増すにつれて染料の結合量が增大することは明らかである。なお炭酸ナトリウム濃度 25 g/l 以上で反応した場合は D-PVA の吸収スペクトルが僅かずつ短波長側へずれるので、正確な結合量は求められなかった。

ついで反応溶液の温度を変えて反応におよぼす温度の影響を調べ、その結果を Fig. 2 (△印) に示した。図の横軸は上から順に炭酸ナトリウム濃度、温度、PVA 濃度を表わす。反応温度 70°C までは温度の上昇につれて

Fig. 2. Effect of bath conditions on degree of bonding. Each series of reaction was made on CBY 3 G (applied 0.5 g/g·PVA)

Fig. 3. Relation between applied and bonded amount of dye. Reactions were carried out under the bath condition (PVA 25 g/l, Na₂CO₃ 6.25 g/l, 60°C) for 5 hrs. for CBY 3 G and for 4 hrs. for PBY M-6 G. The amount of dye applied was converted to a purified basis.

結合率はほぼ直線的に増大するが、70°C 以上ではその増加はほとんど認められない。

つぎに反応溶液中の PVA 濃度を上げて水の量の低下による結合率の増大を検討し、その結果を Fig. 2(口印)に示した。溶液中の PVA 濃度が増すと結合率は最初急激に増大するが、50 g/l 以上になると増加の割合は低下する。さらに 125 g/l 以上では溶液から PVA の相分離が起り、かきまぜが困難になるなどの理由で均一な反応は望めないため、150 g/l 以上での反応は行なわなかった。

最後に市販および精製染料を用いて、PVA 1 g に対する使用染料の割合を 0.01 g~2 g に変えて反応を行ない、その結果を Fig. 3 に示した。図の横軸は使用染料の量を精製物の量に換算し、さらに PVA に対する mol % で表わしてある。使用染料の量が増すにつれて結合率は最初比例的に増加するが、その割合が 2 mol % を越すとほぼ一定値に達し、この条件下では最高 0.25 mol % しか結合しないことがわかる。この結果はまた染料の純度が反応に無関係であり、精製物を用いた場合は少量で最大値に達するにすぎないことを示している。

一方 2 官能性の PB Y M-6 G についても同様に反応を行ない、その結果を CBY 3 G の結果とともに Fig. 3 に示した。同一条件下での PB Y M-6 G と CBY 3 G の反応性の間には著しい差違があり、前者では純染料の約 50% が常に PVA と結合しうのに対して、後者では最大 20% にすぎない。PB Y M-6 G では結合率は使用染料量の増加につれて直線的に増大するが、結合率が 0.28 mol % 程度に達すると反応生成物はゲル化して水に全く不溶性となるために、それ以上の結合率は求められなかった。

3.2 最大結合率

CBY 3 G, CBR 3 B および B の 3 種の染料について一定条件下で反応をくり返すことによって、これらの系における最大結合率を見出そうと試みた。

まず CBY 3 G について

a) PVA 25 g/l, Na_2CO_3 6.25 g/l,

染料 0.5 g/g. PVA

b) PVA 100 g/l, NaOH 0.4 g/l,

染料 0.5 g/g. PVA

の処方により 60°C, 5 時間の反応を 5 回くり返し、結合率の増加を比較した。Fig. 4 から反応回数に比例して結合率は増加するが、塩基度の高い (b) のほうがその増加率が著しく大きいことがわかる。

ついで反応回数 1 回の試料 (条件 (a), CBY 3 G の結合率は 0.24 mol %) について、炭酸ナトリウム 6.25 g/l, 15.0 g/l および水酸化ナトリウム 0.4 g/l で 60°C 5 時間処理して結合染料の脱落の可能性を検討し、その結果を Table 6 に示した。アルカリの種類による最大吸

Fig. 4. Increase in degree of bonding with repeating the reaction. The unitary operations were made at 60°C for 5 hrs. on CBY 3 G (0.5 g/g. PVA) in the solutions of ● (PVA 25 g/l, Na_2CO_3 6.25 g/l) and of ○ (PVA 100 g/l, NaOH 0.4 g/l).

Table 6. Hydrolysis of CBY 3 G bonded to PVA (60°C, 5 hrs.).

No. of treating times	Alkali* (g/l)	Remaining dye unstripped ($\times 10^2$ g/g. PVA)	$\lambda_{\max}$ (m μ)
0	(a)	4.64	400
1	6.25	4.61	400
2	6.25	4.64	400
3	6.25	4.60	400
5	6.25	4.60	400
1	15.0	3.91	400
1	0.4(b)	4.00	380

*) Na_2CO_3 (a) and NaOH (b) were used as alkali, respectively.

収波長 $\lambda_{\max}$ の違い (Fig. 1 参照) の原因は明らかではないが、アルカリの種類や濃度を変えて反応を 10 回以上くり返しても、各系列の D-PVA のスペクトルにほとんど変化がみられないことから、染料分子 (色素母体) の破壊は起らないと思われる。一方低濃度の炭酸ナトリウム溶液中では 5 回まで処理をくり返しても結合染料の脱落は起らないのに対して、高濃度の炭酸ナトリウム溶液中や水酸化ナトリウム溶液中では 1 回の処理で明らかに染料の脱落が観察される。

以上の結果を考慮しても、(a) の条件では最高結合率に達するまでに 30 回程度のくり返しが必要であるため、

Fig. 5. Variation of degree of bonding for three Cibacron dyes with repeating the reaction. An operation was made on 100 g/l solution of PVA (dye 0.5 g/g·PVA, NaOH 0.4 g/l) at 60 °C for 5 hrs.

脱落は伴うけれども、(b) の条件でくり返し反応を行なうことに決定した。前記 3 種の染料について反応を行なった結果を、その回数と結合率との関係で Fig. 5 に示した。どの染料についても、反応回数 10 回程度までは回数とともに結合率は増大するが、それ以後はほぼ一定値に達するか幾分減少する。この増加の割合や最大値を比較すると、PVA に対する染料の反応性は CBR B > CBR 3B > CBY 3G の順となり、それぞれの反応による原 PVA の重量増加率は約 100% に達する。

4. 考 察

Cibacron Brill. Yellow 3G (CBY 3G) について各種条件下で反応を行なった結果、ただ 1 回の反応で得られる結合率は最高 0.47 mol % (PVA 鎖当り染料分子 11 個) にすぎなかった。このように低い結合率で反応が停止してしまうことに関してはいくつかの原因が考えられる。

(1) 市販染料に含まれる中性塩 (約 40%) による染料分子の凝集や、中性塩と染料自体の作用による PVA の相分離の傾向は PVA 相への染料の侵入を妨げ、それにとまって未反応染料の加水分解の機会も多くなる。このことは PVA に対する染料の割合を非常に大きくしても、あるいは水の割合を非常に小さくしても結合率があまり増加しないことから支持される。

(2) 反応中の染料の加水分解 (水との反応および結合染料の脱落) は結合率を低めるであろう。ケン化反応による結合染料の脱落に関しては若干の報告があるが⁸⁾、

アルカリに炭酸ナトリウムを用いた場合は 70 °C 以上の高温時以外はその可能性は低い。一方反応溶液から回収した染料のペーパークロマトグラフィーにより、未反応染料の大部分が加水分解物であることがわかった。クロル-s-トリアジンと PVA の反応は S_N 2 型であり、PVA アニオン (PV-O⁻) による塩素の置換反応を起す⁹⁾。

PVA はアルカリ存在下でイオン化し、弱酸として挙動する。高 pH では PVA の水酸基は大部分イオン化しているので染料の結合率は pH の増大とともに増加することが予想され、実際もそうである (Table 5; セルロースについては Vickerstaff の報告¹⁰⁾がある) が、水との反応も著しく増すために結合率の増加には限界がある。

(3) PVA の水酸基は 2 級であり、染料自体の反応性もまた低いために低い結合率しか得られない。クロル-s-トリアジン誘導体が 1 級と 2 級の両水酸基に反応することはすでに認められている¹¹⁾が、染料の反応性が大きいほど 2 級水酸基に対する反応性が大きくなり^{1,12)}、このことは PB Y M-6 G と CBY 3 G との比較 (Fig. 3) から明らかである。

以上の点から、低結合率で反応が停止する主たる原因は、反応中の染料の加水分解による損失にあると考えられる。したがって、均一系において高い結合率を得るには、反応をくり返し行なう必要があると結論できよう。

CBY 3G, CBR 3B および B について同一条件下でくり返し反応を行なった結果、どの系についても結合率は反応回数とともに増大するが、10 回を越えるとはほぼ一定値に達することが明らかになった。このときの値をそれぞれの系の最高結合率とみなし、このような値の存在する理由を主に立体障害の面から考察する。

ここで、(1) 反応は鎖に沿ってまったくランダムに起る、(2) PVA 鎖に分岐がない、(3) PVA 鎖は引伸ばされたジグザグ鎖である、と仮定する。

染料分子の平面構造を仮定して、活性塩素を中心とする両端までの距離を HGS 分子構造模型 B 型 (丸善製) で求めると、CBY 3G 31.7 Å, CBR 3B 29.6 Å, CBR B 18.3 Å となった。炭素原子間距離 1.54 Å とその結合角 109.5° から計算した PVA 分子の水酸基間距離は 2.66 Å であり、これより 1 個の染料分子が結合したために反応できなくなる水酸基数を計算できる。この数を m とし、PVA の重合度を n とすれば簡単な確率計算から、反応しうる水酸基数は n/m となる。これは染料分子が最も密に結合した場合に相当するが、実際には第 3 の染料分子が侵入しえない程度に最大限離れた位置で結

Table 7. Comparison between calculated and observed degree of bonding.

Dye	Molecular length of dye (A)	Number of OH screened ^{a)} <i>m</i>	Dye bonded (mol %)		
			Calculated ^{b)}		Observed
			Max.	Min.	
CBY 3 G	31.7	12	8.88	4.35	3.9
CBR 3 B	29.6	11	9.09	4.76	4.2
CBR B	18.3	7	14.29	7.69	7.2
Triphenylmethyl chloride	8.9	3	33.33 43.24 ^{c)}	20.00	42.4 ^{c)}

- a) $m = \frac{\text{Molecular length of dye}}{\text{Distance between neighboring OHs}}$
 b) Max. and Min. bonding = $1/m$ and $1/(2m-1)$, respectively.
 c) Quoted from reference (5). Assuming that two hydroxyl groups adjacent to the etherified one are not etherified under the influence of the steric hindrance of triphenylmethyl group, the theoretical degree of etherification is 43.24 mol %.

合することも可能であり、この場合の結合率は $n/(2m-1)$ となる。したがって立体障害のみで決まる理論結合率は n/mn と $n/(2m-1)n$ の間にある、すなわち

$$\frac{1}{m} \geq \text{理論結合率} \geq \frac{1}{(2m-1)} \quad (2)$$

となる。このようにして求めた結合率の計算値と実測値の比較を Table 7 に示した。なお参考のために、表には野間らの実験結果を引用した。

前記 3 種の染料の最高結合率は予想よりもかなり低く最も離れて位置するとして計算した値にほぼ一致する。さらに表から明らかかなもう一つの事実は、染料の分子長の小さいものほど結合率が高いことである。これらの事実を解明する手がかりとして考れるのは、まず加水分解反応である。

PVA と染料の反応は (1) のように進行するが、系中に過剰の水酸化ナトリウムが存在するために逆反応は考えられない。しかし (3) で示される加水分解が常に競争

反応として存在するので反応の停止が起る。ところがこの問題は反応のくり返しによって解決できるので、(4) による結合染料の脱落反応との間の関係が問題になる。すなわち、Fig. 5 に現われる曲線の屈曲は染料の結合と脱落のつり合いにより生ずるものであり、このみかけ上の平衡関係の存在が最高結合率を低くするのであろう。

さらに、染料分子中のスルホン基間の静電的反発により、染料分子は互にできるだけ離れた位置に結合しようとするであろう。その上、PVA 鎖は溶液中ではランダ

ムコイルの状態にあるため、反応しえない座席は計算よりも多いはずである。同時に PVA 末端基の種類、主鎖中のカルボニル基 (1,2-グリコール結合、鎖の立体配置 (シス、トランス) などの問題もあるが、10 個程度の水酸基をおおってしまう染料分子の長さから考えて、局部的反応の障害は統計的には少なくとも無視できよう。

これに反して、塩化トリチルとピリジンによる PVA のトリチル化では逆反応は考え難いから、一度結合したトリチル基の移動や脱落は考えなくてよい。またフェニル基間の反発は考えられず、くり返し反応によるトリチル化度の増加もない⁵⁾ とこ

ろからこの場合の反応率の低さは立体障害によってのみ説明できる。塩化トリチルは染料と異なって四面体構造をとるので、これを平面に直すと分子の最大長は 8.9 Å (Table 7) となる。したがって最高結合率は 29~17mol % あるが、エーテル結合の回りの回転が容易なところから、計算上立体障害は両隣りの水酸基にのみおよぶとすれば最高結合率は 43.24 mol % となり、理論値と実測値がよく一致する。

5. 総 括

Cibacron Brilliant Yellow 3 G と PVA との均一反応系において、反応条件 (温度、塩基度、PVA 濃度および染料濃度) を変化させてもただ 1 回の反応で得られる染料の結合率は非常に低かった。この原因としては、(1) 中性塩、アルカリおよび染料による PVA の相分離のために染料分子が PVA 相へ侵入し難いこと、(2) 反応中の染料の加水分解 (水との反応および結合染料の脱落) および (3) PVA の水酸基が 2 級であるのと染料がモノクロル-s-トリアジン誘導体であるため、両者とも反応性が低いことなどが考えられるが、未反応染料の加水分解による損失が最大の原因と思われる。

Cibacron Brilliant-Yellow 3 G, -Red B および -Red 3 B について一定条件下でくり返し反応を行なった結果、どの系でも反応回数が 10 回程度になると結合率はほぼ一定値に達した。このときの値を各系の最高結合率とすると、それは 2 個の染料分子が第 3 の分子の侵入しえない程度に最大限離れて位置するとして計算した値にほぼ一致する。このような結合率の低さは PVA のトリチル化の場合とは異なって、立体障害のみでは説明でき

ない。すなわち、染料の場合は PVA との反応において結合と脱落の間にみかけ上平衡関係があること、染料分子中のスルホン基間に静電的反発があること、溶液中の PVA 鎖がランダムコイル状であるために、巨大な分子に対しては実際上反応座席が少なくなることなどが最高結合率を低くする原因と考えられる。もちろん、染料分子の立体障害が最高結合率を左右する最大因子であることは、染料の分子長と結合率の関係から明らかである。

本研究にあたって、種々の援助を賜った本学の清水融教授、および適切な助言と討論をいただいた松尾斗伍郎教授に深く感謝の意を表する。PVA 試料を恵与下さった倉敷レイヨン株式会社に対して厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) T. L. Dawson, A. S. Fern, C. Preston; *J. Soc. Dyers Colourists*, 76, 210 (1960)
- 2) H. Zollinger; *Angew. Chem.*, 73, 125 (1961)
- 3) H. Zollinger; *Am. Dyest. Repr.*, 49, 142 (1960)
- 4) D. Hildebrand; *Melliand Textilber.*, 49, 936 (1968)
- 5) 野間夫之, 沢頭長之; 高化, 4, 46 (1947)
- 6) 野間夫之; 同志社工学会誌, 6, 143 (1955)
- 7) 中島章夫, 古館勝正; 高化, 6, 460 (1949)
- 8) J. P. Nevell; *J. Soc. Dyers Colourists*, 77, 158 (1961) など
- 9) E. M. Fettes 編; *Chemical Reactions of Polymers*, Interscience Publishers, p. 1141 (1964)
- 10) T. Vickerstaff; *Am. Dyest. Repr.*, 47, 33 (1958)
- 11) E. H. Daruwalla, P. Subramaniam; *J. Soc. Dyers Colourists*, 74, 296 (1958)
- 12) T. L. Dawson; *J. Soc. Dyers Colourists*, 74, 584 (1958)

織布の能率品位を保証する

ソルビ"ル"ワックス

経糸糊付用油剤

ソルカ"ル"

経糸糊付用合成糊剤

ユシロ化学工業株式会社

本社営業所
東京営業所
名古屋営業所

大阪府枚方市大字中宮 2798 電話 枚方 41-5781
東京都大田区調布千鳥町 23 電話 (751) 代表 6101
名古屋市中村区笹島町 1-221 (豊田ビル 564) 電話 (582) 代 8881