(昭和48年7月6日受理)

ポリビニルアルコール繊維の反応性染料 による染色

名古屋工業大学繊維高分子工学科 後藤 共子・長野 正満*

DYEABILITY OF POLYVINYL ALCOHOL (PVA) FIBER WITH REACTIVE DYES

By Tomoko Goto and Masamitsu Nagano

(Nagoya Institute of Technology, Department of Fiber and
Polymer Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya)

In order to clarify the dyeing mechanism of PVA fiber with reactive dyes, the effect of the amorphous state on the dyeability of reactive dyes was studied. Two reactive dyes were synthesized and the experiments on the dyeabilities were carried out in the homogeneous (solution reaction I) and heterogeneous systems (solid state reaction II).

The results were as follow,

A) The effect of substituent of 1,3,5-triazine ring on the rate of the reaction of PVA with reactive dyes depended on its electron density.

B) The reaction rate of II was very slow comparing with I and it was considered that the diffusion of dyes into PVA fiber is determined by the reactivity of PVA fiber because of dye aggregation.

C) The dyeability of PVA fiber depended on the degree of the crystallinity and the orientation. The reaction did not occur at the degrees of crystallinity above 50% and this dyeability increased with the chemical and mechanical treatment of PVA fiber.

It was considered that the causes of this poor dyeability of PVA fiber is related to the surface structure of the fibers and the hydrogen bonding of PVA molecules.

(Received July 6, 1973)

1. 結 言

親水性繊維に対する反応性染料の染着反応機構の研究は数多くなされているが¹⁾、染色機構が不均一反応で行われるため、繊維の固体構造、染料の拡散、競争反応である染料の加水分解反応などが複雑に関与し、系統的な研究はあまりなされていない。さらに、実験的に一般の反応性染料の染色では反応性の尺度として固着率が使用されているが、この固着率は抽出溶剤の種類によって大きく異なり²⁾、未反応染料および染料加水分解物が完全に除去されているかが非常に疑わしい。

一般の高分子反応においても反応生成物の精製には再沈殿法をくり返して行うか、適当な溶剤が見当らない場合は、交互抽出法によって長期間抽出を行なっている³⁾。

反応性染料の染色で洗浄を十分に行う程度において固着率を求め、反応性を議論することには疑問がある。著者らは、先に染色の行われる高分子の非晶領域を、溶液状態に類似すると仮定して2級水酸基をもつポリビニルアルコール(以下PVAと記す)と2-置換-4-アミノ-6-クロル-1,3,5-トリアジンの均一系反応を行いその反応機構およびトリアジン環につく各種の置換基の影響について報告した⁴⁾。本研究は非晶領域の質的な変化が反応性染料との反応性に、いかに影響するかを検討するため、PVAの状態を溶液状態から固体状態および各種の固体構造を有するものと変化させ、合成トリアジン系反応染料と反応を行い染料の反応性と繊維の固体構造との関係を検討し親水性繊維に対する反応性染料の染着反応機構への固体構造の影響を類推することを目的とした。

2. 実 験

2.1. 試 料

2.1.1 PVA試料

*現在の所属：東京家政大学；東京都板橋区加賀町

1-18-1

Present address: College of Tokyo Kasei;
Kaga-cho 1-18-1, Itabashi Tokyo Japan.

溶液反応(以下均一系反応とする)に用いたPVA試料は前報と同様に処理した^{4),5)}。固体反応(以下不均一系反応とする)には湿式紡糸法による紡糸直後の1.5デニールの繊維を氷水およびメタノールで洗浄し、硫酸ナトリウムを除去して実験に用いた。

拡散係数測定のために次のようなPVAフィルムを用いた。すなわち均一系反応に用いたと同一PVAの0.5%水溶液をガラス板上に流出し、20℃、60% R.H.の恒温恒湿中で一昼夜放置して厚さ10μのフィルムとした。

PVAの固体構造を変化させるため繊維およびフィルムを真空乾燥器中140℃から180℃まで各温度で30分間熱処理を行った。さらにPVA繊維を150℃シリコン・オイル中にて熱延伸を行い配向度を変化させた。

2.1.2 反応性染料の合成

次に示す染料を山瀬ら⁶⁾の方法にて合成した。すなわち等モルの2-アミノ-4,6-ジクロール-1,3,5-トリアジンと

-フェニルアゾアニリンあるいは

-4-ニトロフェニルアゾアニリンをアセトン40℃中にて4時間反応させた。

得られた下記の染料(1)は反応後ジオキサンに溶解し水に沈殿させて精製をくり返した。染料(2)はアセトンに溶解し、水に沈殿させて精製した。得られた精製物のIRスペクトルは染料の吸収の外に1,650 cm⁻¹, 810 cm⁻¹にトリアジン環にもとづく新しい吸収が見出された。差動熱量計による融点は染料(1)は231℃, 染料(2)は212℃である。

ここで $\lambda_{\max}$ は最大吸収波長、 ϵ は分子吸光係数でいずれもジメチルスルホキシド(以下DMSOと記す)中の値である。

Dye 1 $\lambda_{\max}$ 376 mμ
 $\epsilon = 1.60 \times 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$

Dye 2 $\lambda_{\max}$ 470 mμ
 $\epsilon = 1.56 \times 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$

2.2 PVAと反応性染料の反応

2.2.1 均一系反応

0.5 gのPVAを溶解したDMSO溶液110 mlに5 N-水酸化ナトリウム水溶液10 mlを加え、さらに10 gの染料を溶かしたDMSO溶液80 mlを加え、窒素気流中で

各温度、時間で反応させたのち、ジオキサン-アセトン混合液中に投じて沈殿させ、なお沈殿物を水洗したのち、DMSOとアセトンで再沈殿をくり返して精製した。

2.2.2 不均一系反応

0.0125 gのPVA繊維をDMSO-ジオキサン(1:1)の混合液5.5 ml中に入れ、5 N-NaOH水溶液0.5 mlを加え、0.5 gの染料のDMSO-ジオキサン(1:1)混合溶液4 ccを追加し、減圧封管したのち、各種温度で各時間反応させ、前項と同様に精製した。

2.2.3 反応率の測定

従来PVAと反応性染料との結合量を可視吸収スペクトルから求める方法が行われているが⁷⁾、著者らは反応後のポリビニルアルコール反応生成物を錠剤法により赤外吸収スペクトルによってFig.1のように求めた。すな

Fig. 1 IR spectrum of a PVA derivative

わち前報²⁾と同様にメチル基にもとづく2,900 cm⁻¹とトリアジン環の吸収810 cm⁻¹の吸光度比をとり、光学密度を $\log(I/I_0)/\log(I/I_0)$ として、この光学密度と炭素、窒素の元素分析値から算出した置換度との関係曲線²⁾を求め、この検量線から反応率を測定した。ここで I' , I_0' , I , I_0 をFig.1のごとく引いた。反応生成物を直接取り出して反応率を測定しているため、初期反応においては、染料の加水分解反応は考慮にいれずに取り扱った。

2.3 拡散係数の測定

関戸⁸⁾らの方法に準じてフィルム巻層法によって拡散係数を測定した。巻層は20℃、60% RH中でガラス板上にあるフィルムを直径1 cmのガラス棒で巻き取り、60℃、4時間減圧乾燥して作製した。染色は染料(2)の約0.135 mol/lのDMSO-ジオキサン(1:1)の混合溶液中で浴比4,000倍(上記(2.2.2)と同一浴比)にて一定温度、一定時間行なった。染色後巻層を開いてフィルムを乾燥し、各層から2×3 cmの切片をとり、DM SO溶液に溶解させて吸光度を測定した。濃度分布曲線はセルロースに対する直接染料の拡散と同様な曲線を示し、みかけの拡散係数の計算は関戸、松井⁸⁾らの方法で

行った。

NaOHを含まないこの拡散実験の系では、染料の加水分解物が染色後含まないことを染色後の染料のIRスペクトルから確認したので、この拡散実験では染料の加水分解を無視して扱った。

3. 結果及び考察

3.1 均一系反応

DMSO溶液中60℃でPVAと染料との反応率時間曲線をFig.2に示す。前報ではPVAと2-置換-4-アミ

Fig. 2 Relation between conversion and time in the reaction of PVA with dyes

● dye I ○ dye II at 60℃

ノ-6-クロロ-1,3,5-トリアジン(SADT)とのDMSO中の均一反応速度はPVAとSADTの各濃度に比例し、NaOHの濃度がPVA濃度に近い濃度域ではNaOH濃度にも比例する。さらにPVAとSADTとの反応では近似的に、反応速度定数と $m-\rho$ との間にHammett則が適用され、 $\rho=+2.8$ と求められた。この場合の染料との反応性も同様に、反応は比較的容易に進み、最高反応量は染料(2)に対して50%、染料(1)に対して30%であり、さらに染料(2)が染料(1)よりも反応性が速い。この相違は染料(2)のニトロ基がフェニルアゾベンゼン環をかいてトリアジン環の電子密度を小さくし、活性クロール基を離れやすくしているためと考えられる。

最高反応量をさらに上げるため一度反応させたPVA誘導体を、同一条件でさらに反応を試みても反応は進行しなかった。これは未反応のPVAの水酸基と反応したPVAの置換基との間に平衡関係があること、さらに染料の加水分解、染料分子の隣接による立体障害、またHildebrand⁹⁾の指摘するように、一度反応した生成物が過剰の水酸基によって分解するという原因によるためと考えられる。反応初期における初速度 k_0 を各温度について求めArrheniusの式にあてはめるとFig.3の点線のごとくになり活性化エネルギー E を求めると染料(1)に

Fig. 3 Arrhenius plot for the reaction of dyes for PVA

● dye I ○ dye II
-----reaction in homogeneous system
——reaction in heterogeneous system

対しては10.5 kcal/mol、染料(2)に対しては8.3 kcal/molが得られ、前報の反応と同程度の値を示した。

以上均一溶解反応をPVAの非晶領域のモデルと考えてその反応性を検討してきたが、さらに非晶領域の中でPVAの水酸基が会合している場合は、どのようなかを検討するため、PVAのDMSC溶液中にPVAの非溶媒であるジオキサンを添加して反応を行った。反応は溶媒をジオキサン混合液として他の反応条件を2.2.1と同一で行い60℃での初速度をDMSC溶液へのジオキサンの混合量に対してプロットしたものをFig.4に示す。図か

Fig. 4 Effect of dioxane content in DMSO solution on initial reaction rate constant (k_0) at 60℃

● dye I ○ dye II

らジオキサンの添加によって初速度は低下し均一系の限界となるDMSO、ジオキサン(1:1)の場合の最高反応量は、染料(1)においては15%、染料(2)については28%となって反応性は低下する。これは反応系の溶媒効果の影響で特にPVAの水酸基が分子間水素結合等を起し、反応に活性な遊離の水酸基⁸⁾が少なくなったため加水分

解との競争反応で加水分解の方が速く起ると考えられる。比較のためイソプロピルアルコールと2-メトキシ-4-アミノ-6-クロル-1,3,5-トリアジンの反応をDMSO溶液中及びDMSO-ジオキサン(1:1)の混合溶液中でニュートラルレッドを指示薬として生成する塩酸を中和滴定し加水分解量をさし引いて反応速度を調べた結果、DMSO中で $k_0=2.5 \times 10^{-3}$ (1/sec)であり、DMSO-ジオキサン(1:1)中では $k_0=0.83 \times 10^{-3}$ (1/sec)でPVAの反応と同じようにイソプロピルアルコールの水酸基が分子間水素結合を起こし反応が遅くなったものと考えられる。

3.2 不均一系反応

実際の繊維のように非結晶領域が、結晶領域に囲まれた場合、非晶領域の反応はどのようになるかを調べるため繊維状を保った状態で反応を行った。前項の結果からDMSO-ジオキサン(1:1)の混合溶液を用いてPVA繊維と染料との反応を行った。60℃における反応率時間曲線を染料(1)との反応についてはFig.5、染料(2)に対してFig.6に示す。Fig.2の均一系反応に比較して反応性は非常に低い。最高反応率は染料(1)で3%、染料(2)で5%である。さらに反応時間を長くすると反応率は逆に低下した。均一系反応においても反応時間を10時間以上にすると反応率の低下が認められた。この原因はHi-

ldebrand⁹⁾の指摘しているように次の副反応が起こるためと考えられる。

ここでD、PVはそれぞれ染料、PVAの残基を表わす。不均一系反応においてもPVAの二次転移点(80℃)以下の75~45℃の範囲内で初速度 k_0 を求め、Arrheniusの式にあてはめるとFig.3の実験のようになり、これから活性化エネルギーを求めると、染料(1)では40 kcal/mol、染料(2)では38 kcal/molが得られた。不均一系反応においては染料の拡散性が反応の支配因子となるため^{11~16)}水酸化ナトリウムを除いて、他の染色条件を不均一反応と同一にして染料(2)のPVAフィルム中への拡散係数を求め、温度依存性から拡散の活性化エネルギーをFig.7より求めると $E=38$ kcal/molとなり、前記

Fig. 5 Relation between reaction time and conversion in the reaction of PVA fiber with dye I at 60°C.

Fig. 6 Relation between reaction time and conversion in the reaction of PVA fiber with dye II at 60°C.

Fig. 7 Arrhenius plot of diffusion coefficient (D) of dye II in neutral medium.

の活性化エネルギーとよく一致する。

一般の拡散の活性化エネルギーに比較し、この値は非常に大きい。これは通常の拡散の実験で用いられる染料濃度はせいぜい2 g/l程度である。この場合には、反応性を検討している条件は染料濃度が50 g/lと非常に大きく、染料が凝集して、非常に拡散が起こりにくいためであろうと考えられる。G. E. Krichevskii¹⁴⁾の実験において、染料濃度の増大とともに拡散定数は低下すること

が示されている。この染色系はDMSO-ジオキサン系(非水溶媒中)でありテトラクロロエチレンからのポリエステル分散染色において、ガラス転移点以下の温度領域で約70 kcal/molの拡散の活性化エネルギーが報告されている²³⁾ことなどから、本報告で、染料の拡散が非常に遅いと考えることはさしつかえないであろう。NaOHを含まない系での染料の拡散挙動が、NaOHを含んだ系においても同様に拡散を行うと仮定する¹⁶⁾と、均一系と不均一系の反応性の差は固体繊維中の非晶領域への染料の拡散が反応速度よりも遅いためと思われるこの染色系において不均一反応では染料の拡散が反応に重要な要素となっている。

PVA繊維を熱処理して結晶化度を変えて染料(2)との反応を検討した結果をTable 1に示す。表中の結晶化度はX線法¹⁷⁾によるものであり、結晶化度がわずかに増加すれば、反応速度および最高反応量は低下する。これらはPVAのホルマール化反応の場合と同様であり¹⁷⁻¹⁹⁾、拡散係数も結晶化度の上昇にしたがって急激に低下する。

初速度 k_0 、拡散係数(D)、最高反応率(M)と結晶化度の関係を図示するとFig. 8のようになった。この曲線を延長すると結晶化度約52%の点で横軸と交差し、この程度結晶化したものは染料の反応がほとんど認められなくなる。なお非晶部として40%以上存在しているにもかかわらず反応が起らないことは、PVA繊維が湿式紡糸法によるため繊維表面が角質化して染料の拡散が起りにくいこと²⁰⁾と、水素結合のため¹⁰⁾と考えられる。また熱延伸により結晶の配向度を上げて同様であって、配向度の上昇にともなって k_0 および最高反応率とも低下した。

以上の諸結果から、表面角質化、水素結合の増大が染料の拡散を阻害することの主要原因と思われるから、これらの表面構造を破壊するため濃硫酸処理²¹⁾と機械的破壊を行なって実験をした。前記試料No. 4を50%硫酸で水

Fig. 8 Effect of crystallinity on max. amount of dye bonded (M), initial reaction rate constant (k_0) and diffusion coefficient (D)

- initial rate constant (k_0)
- Diffusion coefficient (D)
- Max. amount of dye bonded (M) at 60°C.

水中(0°C)で30秒処理した物と、フィブリル化装置²²⁾を100回通した後の試料について、不均一系反応と同様の反応条件で染料(2)についての結果、初期反応速度定数、最高反応率はTable 2に示すように、反応速度は2.5~3.0倍となり反応率は25%上昇した。これらの結

Table 2 Effects of chemical and mechanical treatments on dye bonded of PVA fiber at 60°C

Sample	$k_0 \times 10^5$ (1/sec)	Max. dye bonded (mol %)
4	0.4	2.0
8	1.3	2.5
9	1.0	2.5

Sample 8; Treated with 50% H₂SO₄ (Temp. 0°C, Time, 30 sec)

Sample 9; Treated with fibrillating apparatus 100 times

Table 1 Effect of crystallinity and orientation of PVA chains on the maximum amount of dye bonded (M), initial reaction rate constant (k_0) and diffusion coefficient (D) at 60°C.

Sample	crystallinity (%)	$k_0 \times 10^5$ (1/sec)	$D \times 10^9$ (cm ² /sec)	M (mol.%)	annealing temp. (°C)
1	40.3	1.7	33	5.0	—
2	44.8	1.4	6.0	4.0	140
3	47.0	0.9	2.6	3.0	160
4	49.3	0.4	1.5	2.0	180
orientation (%)					draw ratio
5	82	1.1	—	3.0	0
6	93	0.8	—	3.0	200
7	95	0.6	—	2.0	400

果から PVA 繊維に対する反応性染料の結合において繊維表面の角質化、水素結合が反応を阻害する大きい因子と考えられる。

3. 結 言

PVA 繊維に対する反応性染料の反応性を検討するため、PVA の溶液反応を PVA の非晶領域のモデル反応と考え、反応系を均一反応から不均一反応へと変化させて、非晶領域の状態の変化にしたがって反応性がいかに異なるかを研究した。そのため二種類の染料を合成し、この染料と PVA の均一系および不均一系反応を検討しつぎの結果を得た。

- a) トリアジン基に電子吸収性の大きい基が存在すれば反応率は上昇する。
- b) PVA の不均一系反応は均一系反応に比較して非常に反応性が悪い。染料濃度の非常に大きな系であるため、染料の拡散係数が染料の凝集したため非常に大きく、反応は染料の拡散が重要な要素である。長時間反応させると反応生成物が分離するため反応率は極大値をもつ。
- c) PVA の不均一反応は染料の PVA 中での拡散が重要な要素になっており、結晶化度 52% 以上では反応が起こらない。これは繊維表面の角質化、分子間の水素結合が主な原因と考えられる。これらを破壊すれば反応率を向上させることができる。

文 献

- 1) Beech, Walter F.: "Fiber-Reactive Dyes" Logoes: London, Engl. (1971)
- 2) K.R.F.Cockett, I.D.Rattee, C.B.Stevens; *J. Soc. Dyers Colour.*, **85**, 113 (1969)
- 3) 筏 義人, 河原共栄, 桜田一郎; 高分子学会年次大会講演要旨集, p.186, 187 (1971)
- 4) 後藤共子, 長野正満; 日化会誌, 1514 (1972)
- 5) 後藤共子, 長野正満; 高分子化学, **29**, 515 (1972)
- 6) 山瀬威郎, 田中 健, 黒木宣彦, 小西鎌三; 工化, **67**, 110 (1964)
- 7) 大矢精治, 山岸康秀; 織学誌, **28**, 29 (1972)
- 8) 関戸 実, 森田全三; 染色工業, **13**, 103 (1965)
- 9) D.Hildebrand; *Textil-Praxis*, **26**, 564 (1971)
- 10) S.P.Rowland, E.J.Roberts; *J. Polym.Sci., A-1*, **10**, 867 (1972)
- 11) P.V.Danckwerts; *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 300 (1950)
- 12) H.H.Summer, T.Vickerstaff; *Melliand Textilber.*, **42**, 1161 (1961)
- 13) T.Vickerstaff; *J. Soc. Dyers Colour.*, **73**, 237 (1957)
- 14) G.E.Krichevskii, I.M.Movshovich; *Text. Res. J.*, **40**, 793 (1970)
- 15) J.Shore; *J. Soc. Dyers Colour.*, **85**, 14 (1969)
- 16) J.M.Goppel; *Appl. Sci. Res.*, **A1**, 18 (1947)
- 17) 桜田一郎, 中村尚史; 高分子化学, **8**, 539 (1951)
- 18) 吉岡義英, 長野正満; 高分子化学, **9**, 36 (1952)
- 19) 川瀬裕司; 織学誌, **28**, 69 (1972)
- 20) 川上 博, 川嶋憲治, 三好 明; 織学誌, **24**, 543 (1968)
- 21) 曾根健夫, 山崎 隆, 相宅省吾; 織学誌, **28**, 318 (1972)
- 22) 長野正満, 矢野 勉; 高分子化学, **27**, 770 (1970)
- 23) 小林立子, 本村洋美, 森田全三; 第15回染色化学討論会, p.40 (1973)