(昭和42年3月6日受理)

2-アミノ-4,6-ジクロル-s-トリアジンによる 繊維素繊維のアミン化について

石川 俱通*・石井 東一郎*
竹内 正博*・加納 楯夫*

Amination of Cellulose Fiber by 2-Amino-4,6-dichloro-s-triazine.

Tomomichi ISHIKAWA*, Toichiro ISHII*,
Masahiro TAKEUCHI* and Tateo KANO*

Studies have been made to improve dyeing properties of cotton by introducing amino groups. The hydrolysis of an aminating agent, 2-amino-4,6-dichloro-s-triazine (ADC), and the most suitable conditions for its treatment in an acetone-water mixture in the presence of sodium carbonate have been established.

It was noted that the hydrolysis of ADC was accelerated by the hydrogen chloride formed in the reaction. The hydrolysis in a sodium carbonate solution agreed with a second order reaction and the activation energy was calculated to be 19.5 kcal/mol.

When cotton was treated with ADC under the conditions of ADC 0.08 mol/l, sodium carbonate 0.16 mol/l, bath ratio 1:50, at 20°C for 24 hr, aminized cotton containing 0.43% nitrogen was obtained. It was found that the cotton so treated could be dyed with acid dyes and its wash-fastness improved.

概 要

セルロース繊維にアミノ基を導入し繊維に塩基性を付与することにより染色性を改善することを目的とした。繊維のアミン化剤として2-アミノ-4,6-ジクロル-s-トリアジン(ADC)を用い、まずADCの加水分解について詳細に検討し、ついで炭酸ナトリウムを含むアセトン-水混合溶媒中でのモメン布との反応の最適条件を求めた。

ADCの加水分解は反応により生成する塩化水素により触媒作用を受けることが認められた。炭酸ナトリウム

を含む水溶液中での加水分解では二次速度式に従い、活性化エネルギーは19.5 kcal/molであることがわかった。モメンとの反応ではADC濃度0.08 mol/l、炭酸ナトリウム濃度0.16 mol/l、浴比1:50、20°C、24 hrの条件でアミノ窒素0.43%を含むものが得られた。このものは酸性染料によって染色可能となり、洗たく堅牢度が向上することが認められた。

I. 緒 言

セルロース繊維の染色性の改善を目的として近年いろいろな反応性染料が発表され、それぞれ実用の段階にある。これに対して既存の染料による染色性の向上を目的とし、セルロース繊維上にある種の置換基を導入して、これと染料との結合を容易にすることによって染色堅牢度を高めるための研究も古くから行われている¹⁾。そ

* 東京都立大学工学部(東京都世田谷区深沢町1-950)

* Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University (950, 1-Chome, Fukazawacho, Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

の一例としてアミノエチル硫酸またはエチレンイミンとモメンとの反応によって得られるアミン化モメンは商業的価値を認められている²⁾。こうして得られる置換基を導入したセルロース繊維は染色性が改良されるばかりでなく、防水、Wash-Wear などの永久加工さらに羊毛との混紡布の一浴染色が可能になる³⁾。

本報では 2-アミノ-4,6-ジクロル-s-トリアジン (ADC) とモメン布とを反応させ、モメン布中にアミノ基を導入し、その染色性についてしらべることを目的とした。ADC はプロシオン型反応性染料と基本的には同じで、水浴中でのモメンとの反応では繊維と ADC との反応と ADC の加水分解との競争反応となる。松井ら⁴⁾は ADC とアルコールとの反応を脱酸剤の存在下におこない、反応は非常に起りにくいことを認めており、モメンとの反応は一層困難であろうと推定される。そこで加水分解反応をできるだけ抑制し、繊維との反応が起こりやすい様な条件を見出すために、はじめに ADC の加水分解についてくわしく検討し、ついでモメンとの反応の最適条件を求め、得られたアミン化モメンの酸性染料による染色性および染色物の洗たく堅口ウ度をしらべ、いくつかの知見を得たので報告する。

II. 実 験

1. 試薬類 実験に供した試薬は市販一級品を使用した。ADC との反応にもちいたモメン布は JIS 規格のカナキン 3 号を使用した。アミン化モメンの染色には次の染料をもちいた。

Acid Fast Yellow MR (C.I. Acid Yellow 42)

2. ADC の合成 Thurston ら⁵⁾の方法によって合成した。すなわち塩化シアヌル 20.0 g (0.109 モル) をアセトン 120 cc に溶解し、0~5°C でかくはんしながら 28% アンモニア水 16 cc を 3 hr にゆっくりと滴下し、さらに 0°C で 30 min かくはんしたのち、氷水 400 cc 中にあげ、ろ過水洗して粗 ADC 16.0 g (mp 229~235°C) を得た。収率 89.5%。これをジオキサンから再結晶し、無色針状結晶 (mp 234~235°C) を得、れをモメン布との反応にもちいた。(ADC の文献値は mp 235~236°C)

3. ADC の加水分解 ADC 0.330 g (0.002 mol) をアセトン 10 cc に溶解し、あらかじめ恒温にしておいた水または 0.042 N-炭酸ナトリウムまたはカセイソーダ水溶液 190 cc を加え、一定温度でかくはんし、一定時間毎に反応液 10 cc を採取急冷したのち、ただちに 0.01 N-炭酸ナトリウムまたは塩酸で滴定し、反応によって生成する塩化水素を定量した。この際 ADC の塩基

性は空試験の結果滴定に影響を及ぼさないことを確かめた。

4. ADC とモメン布との反応および分析方法

ADC 0.13~1.27 g をアセトン 5~30 cc に溶解し、これに水を加えて全量を 50 cc とし、この中にモメン布 1.0 g を 1 hr 浸セキして十分に吸着させたのち、反応によって生成する塩化水素を中和するのに必要な理論量の 1~4 倍量の炭酸ナトリウムまたはカセイソーダの濃溶液を加え、20~40°C で所定時間反応させた。反応終了後試料を流水中で 1 hr 洗浄し、さらに試料を 50 倍量の沸とう水中で 30 分煮沸する操作を数回くりかえしたのち、ふたたび流水中で 1 hr 洗浄した。これを約 80°C の乾燥機中で 1 hr 乾燥した。試料中に結合したアミノ窒素は試料を細断し、キエールダール法によって定量した。以上の反応の条件と窒素分析結果を表 1 に示した。

表 1 ADC とモメンとの反応条件およびアミノ窒素分析結果

実験 No.	ADC (g)	アセ トン (cc)	水 (cc)	反応条件		アルカリ		アミノ 窒素量 (%)
				温度 (°C)	時間 (hr)	種 類	添加量 (g)	
1	0.13	5	45	20	24	Na ₂ CO ₃	0.16	0.07
2	0.26	10	40	20	24	Na ₂ CO ₃	0.32	0.14
3	0.46	15	35	20	24	Na ₂ CO ₃	0.56	0.28
4	0.65	20	30	20	24	Na ₂ CO ₃	0.40	0.32
5	0.65	20	30	20	24	Na ₂ CO ₃	0.80	0.43
6	0.65	20	30	20	24	Na ₂ CO ₃	1.60	0.39
7	0.65	20	30	20	10	Na ₂ CO ₃	0.80	0.27
8	0.65	20	30	20	1	Na ₂ CO ₃	0.80	0.11
9	0.65	20	30	40	1	Na ₂ CO ₃	0.80	0.29
10	0.98	25	25	20	24	Na ₂ CO ₃	1.20	0.42
11	1.27	30	20	30	24	Na ₂ CO ₃	1.60	0.25
12	0.13	5	45	30	0.5	NaOH	0.06	0.05
13	0.13	5	45	30	1	NaOH	0.06	0.05
14	0.13	5	45	30	2.5	NaOH	0.06	0.04
15	1.27	30	20	24	24	NaOH	0.63	0.16

脚注) 試料モメン布は 1.0g を使用した。

5. 染色および洗たく堅口ウ度試験方法 染色は羊毛の染色法に準じておこなった。すなわち染料濃度 5%, ボウ硝 15%, 酢酸 5% からなる染浴 (浴比 30:1) に 50°C で試験布 1.0g をくり入れ、45 分で沸とう温度まで昇温し、煮沸 15~20 分後に 10% 酢酸水溶液 0.2 cc を追加した。1 時間煮染後試験片をとりだし、流水中で 1 時間洗浄したのち脱水し、60°C の乾燥機中で乾燥した。洗たく試験は JIS K 4005 乙法 HW-2 号に準じておこなった。

III. 実験結果および考察

1. ADC の加水分解について

i. アルカリをもちいない場合 アルカリを加えず水だけで加水分解した場合、反応温度 50°C 以下ではほとんど加水分解はおこらず 5 hr 以上経過してもわずかに 1~2% しか反応しなかった。70°C でもあまり分解速度は速くなく反応時間 5 hr での分解率は 10% にすぎなかった。これにたいして 90°C になると分解はかなり速く進むようになり、反応時間 3.5 hr 位で分解率 50% に達し、さらに時間の経過と共に分解は進むが分解曲線は分解率 50% の点がクニックとなることが認められた。これは ADC の 2 個の塩素が反応式〔1〕および〔2〕に従って段階的に反応するためであると考えられる。なおこの反応では約 20 分間の誘導期があることが認められた。

そこで分解率 50% までは反応式〔1〕に従うものとして実測値を一次反応速度式にあてはめて速度定数 k_1 を求めた結果時間と共に k_1 の値が大きくなることが認められた。これは反応によって生成する塩化水素が触媒として作用するためであると考えられる。そこで自触媒反応の速度式〔3〕の積分式〔4〕より時間と $\log x/(a-x)$ との関係を 図 1 に示した。

図 1 ADC の自触媒加水分解

$$\frac{dx}{dt} = kx(a-x) \quad \dots\dots\dots [3]$$

$$k = \frac{2.303}{a \cdot t} \log \frac{x}{a-x} \quad \dots\dots\dots [4]$$

ただし a : ADC の初濃度, x : 時間 t での反応量,

したがって図 1 の勾配は 1.28×10^{-2} であり、この反応の速度定数は $k = 4.90 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であることがわかった。

ii. アルカリとして炭酸ナトリウムを使用した場合 炭酸ナトリウムを加えて加水分解した場合の経時変化を 図 2 に示した。この場合温度を上げても加水分解率は 50% 以上とはならず、この条件では ADC の第一の塩素が加水分解されるだけで反応はそれ以上進行しないことがわかった。

図 2 炭酸ナトリウムを用いた場合の加水分解

図 3 ADC の炭酸ナトリウムによる加水分解

そこでこの反応を二次反応速度式〔5〕にあてはめ、時間と $\log (v_0 - v_\infty)v_t / v_0(v_t - v_\infty)$ との関係をプロットして 図 3 に示した。

$$k_2 = \frac{2.303}{v_\infty t} \cdot \frac{2V}{n} \log \frac{v_t(v_0 - v_\infty)}{(v_t - v_\infty)v_0} \quad \dots\dots\dots [5]$$

ただし V : 採取した反応液量 (cc)
 n : 滴定に使用した塩酸濃度 (mol/l)
 v_0, v_∞ : $t=0$ および $t=\infty$ での滴定量 (cc)
 v_t : 時間 t における滴定量 (cc)

この図 3 の直線の勾配より各温度における二次反応速度定数 k_2 を求めた結果を表 2 に示した。またこの $\log k_2$ と $1/T$ との関係を 図 4 に示した。図 4 の直線の勾配は -4.26×10^3 となり、この反応の活性化エネルギー

一は 19.5 kcal/mol であることがわかった。

図 4 アレニウスプロット

表 2 反応温度と二次速度定数

反応温度 (°C)	図 3 における勾配	k_2 ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
60	4.83×10^{-2}	1.21×10^{-1}
50	2.01×10^{-2}	5.13×10^{-2}
40	7.50×10^{-3}	1.91×10^{-2}
30	2.45×10^{-3}	6.36×10^{-3}

iv. アルカリとしてカセイソーダを使用した場合
図 5 にカセイソーダを加えて 30°C で加水分解したときの経時変化を示した。この場合には短時間に加水分解率 100% に達し、炭酸ナトリウム添加またはアルカリを加えないでの加水分解とちがって ADC の二個の塩素が一挙に置換されることが認められた。

図 5 カセイソーダによる ADC の加水分解

2. ADC とモメン布との反応 ADC とモメン布との反応は加水分解と競争反応となるため、できるだけ

加水分解のおこりにくい条件をえらぶ必要がある。前項で述べた様に ADC の加水分解は炭酸ナトリウムを添加して、比較的低い温度の場合加水分解速度が小さいことがわかった。そこでこの様な条件下でモメン布との反応が十分な速度で進行する場合、最も良い結果が得られるはずである。

表 1 にモメン布との反応の条件とその結果モメン布と結合したアミノ窒素量の分析結果を示した。

ADC がモメンに単なる付着または吸着によって保持されている場合でもアミノ基は見かけ上導入されたことになり染色効果は向上する。そこでこの種のを完全に除去する必要がある。付着物は水洗によって簡単に除去できるが、吸着物は水洗だけでは除去は困難である。しかし前述のように ADC は水と煮沸すれば加水分解ししかも生成物は熱水に可溶であるので水との煮沸洗浄操作をくり返すことによって除去することができることを窒素分析値が一定になることから確かめた。また ADC が果して化学結合をしたかどうかとも問題であるが、実験によって得られた処理木綿は銅アンモニア溶液に溶解しないことから、化学結合されたと判断した⁶⁾。

ADC は水に難溶性なので反応にはアセトンと水との混合溶媒を使用し、この場合アセトンは ADC を溶かすのに必要な最少量とし、全量はいつも一定量になるようにした。

アルカリはカセイソーダより炭酸ナトリウムを使用した方がアミノ基の結合量は多くなることが認められた。これはカセイソーダでは ADC の加水分解速度が図 5 に示した様に速いからであると考えられる。また炭酸ナトリウムを使用した場合、添加量は加えた ADC が全部反応するものとして生成する塩化水素を中和するのに必要な理論量の 2 倍を使用した場合に最もよい結果を得た。

反応温度は 40°C の場合、12 hr 反応してもアミノ基の導入量は 1 hr 反応させた場合とかわらなかった。これにたいして 20°C では時間と共にアミノ基の導入量は大きくなることが認められた。このことは ADC の加水分解が高温度程はやい速度で進行することと関連があるものと考えられる。

結局この反応でアミノ基としての窒素含有量 0.43% のアミン化モメンが得られた。

3. 染色および洗たく試験結果について 染色には前項の反応によって得たアミノ窒素 0.43% を含有する処理モメン布をもちいた。表 3 に染色性および洗たく堅ろう度試験結果を示した。染色性の判定は羊毛布を同条件で染色した場合の染着の程度を標準にして同等のものを 5 として肉眼で視覚判定した。

表3 試験結果

試料	染料	染着性	洗たく堅 ロウ度
未処理モメン布	Acid Fast	汚染	脱落
処理モメン布	Yellow MR	4	3級
羊毛布	(C.I. Acid Yellow 42)	5	4級

ADC と反応したモメン布にはアミノ基が導入されるから、酸性染料による染色は動物性繊維の場合と同様な染色機構を示すものと考えられる。Rath⁷⁾によればアミノ基の窒素としてモメン中に 0.5~1.0% 導入されたものは酸性染料に対して実用的な染色性を示すといわれている。本実験ではアミノ窒素として 0.43% 導入されたものが最高であり、このものを染色試料としたが、酸性染料によって染色が可能となり洗たく堅ロウ度も3級とすることがわかった。しかし ADC のアミノ基の塩基性はあまり強くはなく、羊毛に比べると染着性、洗たく堅ロウ度ともやや劣ることが認められた。

終りに本実験に際し染色用の標準木綿布を提供された東京都立繊維工業試験所に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) M. Hartman, *USP* 1, 777, 970 (1930); J.D. Guthrie, *Text. Res. Journ.* **1947** 625
- 2) S.P. Koltun, K.M. Decossas, G.L. Drake, J.R. E.P. Pollard, E.L. Patton, *Am. Dyest. Rep.* **1961** 241
- 3) P.E. Robbins, H.H. Perkins, *Am. Dyest. Rep.* **1963** 915
- 4) 松井弘次, 荻原喜久代, 林敦夫, 有合化 **18** 97 (1960)
- 5) J.T. Thurston, J.R. Dudley, D.W. Kaiser, I. Hechenbleikner, F.C. Schaefer, D. Holm-Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 2982 (1951)
- 6) T. Vickerstaff, *Melliand Textilber.* **39** 905 (1958)
- 7) H. Rath, *Melliand Textilber.* **45** 641 (1964)

会費未払いの正会員、学生会員にお願い

会員各位にはますますご清栄のこと慶賀に存じます。

さて昭和42年度会費をいまだ未払いの方は至急下記会費をご送金下さいます様お願い致します。

正 会 員 2,200 円 (年 額)

学生会員 1,400 円 (")