合成繊維の自動酸化性と染料の日光堅ロウ度との関係について

小 田 良 平*

Relation between the Autoxidability of Synthetic Fibers
and the Light Fastness of Dyestuffs.

Ryohei Oda*

最も代表的な合成繊維であるポリプロピレン (PP), ナイロン, テトロン, ポリアクリロニトリル (PAN) の四つについて, これらの合成繊維が空気中の酸素で酸化されロウ化する自動酸化性の順序を示すと次のようである。

PP>ナイロン>テトロン>PAN

この順序は別に学理的に決定されたものではなく定性的な経験上の順序である。

そしてこの四種の合成繊維を同一の染料 (たとえば分散染料) で染色したとき, これらの繊維上でのその同一染料の日光堅ロウ度は正に上の順序の逆になる。すなわち,

PP<ナイロン<テトロン<PAN

この順序も定性的な経験上のものであるが, 以上二種の順序は経験的とはいっても確実な経験から由来している間違いのない順序である。実用される繊維はこの外に多種類あるが, たとえば羊毛, 絹はナイロンと同列に, モメン, アセテートはテトロンと大体同列に位するものでなかろうかと考えられる。不思議であるのはビニロンであるが, これについては本文の最後に述べることにする。PAN は今日カチオン染料で多く染色されるが, カチオン染料 (塩基性染料) は古来絹, 羊毛の染色に用いられその日光堅ロウ度は悪いものとされていたが PAN 上ではその日光堅ロウ度がかなり良いのである。このように, 同一の染料でありながら, そのサブストレートの繊維が異なるにつれてその日光堅ロウ度が異なってくる原因なり, また, その順序が上述のようになることは経験上

験上周知であっても学理的な解明は今までにほとんどなされていない。本文の目的は多少なりとも以上の現象を学理的に説明しようとするものである。

まず, 上述の合成繊維の自動酸化性の大きいものの上では染料の日光堅ロウ度が低く現われることから, 繊維が自動酸化を受けるときラジカル反応によってまずヒドロペルオキシドが生成するものであり, 次いでこのヒドロペルオキシドが二次的に複雑な分裂反応を起してゆくものであるが, ヒドロペルオキシドは空気中の分子状酸素より酸化力の強いものであることは疑う余地のない処である。また, 自動酸化でヒドロペルオキシドから過酸化水素が生成する現象もよく認められていることで, これは過酸化水素の工業的製法にもなっている。このように自動酸化を受け易い有機化合物程, 空気中の酸素をより酸化力の強いヒドロペルオキシドや過酸化水素に変換するものであることから, そしてこれらの酸化剤は染料分子を酸化, 退色させる力があることは当然であるので, 自動酸化性の大きい合成繊維上での染料の日光堅ロウ度が低く現われるのもまた当然のことである。この簡単な理由から著者はこの現象を「繊維触媒性の染料光退色」と呼ぶことにする。これは昔から染料の光触媒性という現象が認められているが, これは正確に言えば「染料触媒性の繊維の光ロウ化」であり, この二現象は正に逆のものである。

さて, 低分子または高分子の有機化合物が空気中の酸素で自動酸化を受けるときのその自動酸化の起り易さ (Autoxidability, 安定性の逆) は次の二つの因子に比例するものといえることができる。

自動酸化性の $\left(\frac{\text{単位構造中の H 原子の数}}{\text{単位構造中の C, O, N の原子数の和}} \right) \cdot [\text{構造的因子}]$
(A 因子) (B 因子)

* 京都大学工学部合成化学教室 ()

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

染料の如き低分子化合物では単位構造でなく染料分子の化学構造そのものを考えればよいことはいうまでもないことである。

自動酸化性については特に高分子化合物については (B) 因子すなわち構造的因子の方がはるかに大きい影響を及ぼすものであるが、この因子の解説は次にゆずり、まず (A) 因子について若干の実例をあげて説明しよう。

日光堅牢度の優れている染料、顔料はたとえば銅フタロシアニンやインダンスレン染料のようにその分子中に含まれている水素原子の数が少ない。合成高分子化合物でもその単位構造中に含まれている水素原子の数が少ない程空气中での熱安定性が良い。この意味において S. Stephan¹⁾ は構造中に全く水素を含まないポリイミド

樹脂を合成し、これで普通のポリイミドよりも、400°C

の空气中で 25 時間加熱したテストにおいて、ずっと安定であることを認めている。

また、P.M. Hergenrother²⁾ は次の単位構造の点線円が囲んだ水素を有するポリキノキサリンは TGA テスト (空气中) で 371°C まで安定であるに対し、

この水素をフェニル基で置換したポリキノキサリンは TGA-テスト (空气中) で 520~530°C まで安定であることを認めている。

初めに示した四種の合成繊維についてこの (A) 因子の値を示すと

PP=2, ナイロン 6=1.57, テトロン=0.67,

PAN=1.0

となっていて、あまり大きい数字上の差はないことがわかる。しかし、これらの四種の合成繊維の自動酸化性は (A) 因子よりも、(B) 因子によって大きい影響を受けるものと考えられる。

然らば (B) 因子の本質は何であるか、これは RH なる有機化合物がラジカルによって水素が引き抜かれて

となる反応の起り易さ、これが R の化学構造によって異なるものであるから、構造的因子と呼ぶわけであるが、(B) 因子はこの反応の起り易さを指すものである。自動酸化の第一段階も、活性化酸素分子により、または系中に存在するペルオキシドの分解によって生成したラジカルによって、または紫外線の照射作用によって R $\cdot$ ができる反応であり、さらに

と反応が連鎖的に起るものであることは今日疑う余地のない事実となっているので、自動酸化が $RH \longrightarrow R\cdot$ なる反応の起り易さに左右されることは明かなことである。実例を示してこの因子をもっと明かにしよう。D. Elad³⁾ が、 γ -ブチロラクトンと α -オクテンとの紫外線照射のラジカル反応 (テロメリゼーション) を研究して次の結果を得ている。

この結果から γ -ブチロラクトンの (3) 位置の水素が

60) : (1~3) と見てよいことになる。ここでこれを 30:1 と見なすことにする。

また、J. Sinnreich⁴⁾ はピロリドンについて全く同じ研究を行なって次の結果を得ている。

この生成物比をピロリドンの (5) の位置と (3) の位置がラジカルになり易さの相対比と見なすことができるであろう。そして α -ブチロラクトンの (5) 位置はテトロンのエチレングリコールのメチレン基に対応する位置と考え、またピロリドンの (5) 位置はナイロン6のアミノ基の α -位置に対応するものと考え、さらには α -ブチロラクトンとピロリドンとの (3) の位置はおたがいに等しいものと仮定して、これらのことからナイロンとポリエステル自動酸化の起り易さの相対比をほぼ 60 : 1 と見ることができる。

かなりの仮定の下ではあるが、今まで定性的に知られていた傾向が、Elad の研究と Sinnreich の研究とを関連づけることによって大変荒い数字ではあるが一応相対的数値で現わされることになる。

次に PAN がなぜに酸化安定性が高いか、その上で染料の日光堅牢度が高くであるかという理由を考察する必要がある。一般に

の順に C-H 結合エネルギーが大であり、したがってこれらから水素がラジカルで引き抜かれ易さは $\text{tert.} > \text{sec.} > \text{prim.}$ の順になることはよくいわれることであるがラジカルは一般にラジカルであっても吸電子的の性質をほとんど例外なく有しているので、水素の引き抜かれ易さはボンド切斷エネルギーよりも、むしろ $\text{R}-\dot{\text{C}}^\oplus\text{H}$ ($\oplus\text{Radical}$) なる中間遷移状態において $\text{R}-\dot{\text{C}}^\oplus$ なるカルボニウムイオンの共鳴安定化に R の寄与が大きい程、水素が引き抜かれ易いというのがいろいろの事実から定説

となっているところである。純炭化水素で prim. C-H , sec. C-H , tert. C-H の結合切斷エネルギーの順序とカルボニウムイオンの安定性の順位が一致しているのであるが、水素のラジカルによる引き抜かれ易さに対してはカルボニウムイオンの安定化に寄与する構造的因子の方が大きいのである。一般に R が電子供与性の基であれば水素は引き抜かれ易く、逆に R が電子吸引性の基であれば水素が引き抜かれにくいといえることができる。水素の引き抜かれ易さはその外ラジカルの種類によってもかなり異なるものであるが、ラジカル種を一定にしていろいろの RH からの水素引き抜きの相対反応速度比が多くの場合について求められている。たとえばビニルモノマーのラジカル触媒による溶液重合において、生長ラジカルと溶剤分子との間のラジカル転移の起り易さが多く溶剤について相対的に求められている。しかし、ここではポリアクリロニトリルの単位構造について考察する必要があるので、C. Walling⁹⁾ の研究を引用するより外にデータが無い。Walling は α -ブチルペルオキシドからの t -ブトキシラジカルによるいろいろの $\text{R}-\dot{\text{C}}-\text{H}$ からの水素引き抜きの相対反応速度を求めて次の結果を得ている。

R	RCH ₂ -H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
アルキル	1.00	12.8	68
フェニル	6.4	45	77
アルコキシ	21	78	91
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COO}- \\ \\ \text{NC}- \end{array}$	0.19	0.67	—
ケト基	0.55	3.8	—

このデータを借りると (もっと精密なデータが必要であるが) CH_3-COOH , $\text{CH}_3-\text{COOCH}_3$, CH_3-CN の α -メチルの水素引き抜きはパラフィンの末端メチルの約 1/5 の相対速度となっている。確かにニトリル基やカルボキシル基の電子吸引性の作用がここに寄与していることがわかる。プロパン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) の中央の sec. C-H と $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CN}$ の中央の sec. C-H の t -ブトキシラジカルによる水素引き抜きの相対速度比は 12.8 :

C-H の水素引き抜きはポリプロピレンと PAN の自動酸化性の容易さの相対比を求める上に重要になるが残念ながら Walling の結果からは求められない。しかし、 prim. および sec. の場合の 5 : 1, 19 : 1 の比から連想して 20 ~ 30 : 1 程度かと思われる。この比はしかし意外

に開きが小さいように思われる。何となれば前述したように PAN は四種の合成繊維の中で最も自動酸化安定性が良いものであるからである。

一方、相対的速度比はわからないが簡単な脂肪族系ニトリルについてラジカル反応を行なった実例が二つばかりある。その一つは D.C. Coffman⁹⁾ の研究であって、彼はプロピオニトリルに Fenton 試薬を作用させて次のラジカルカップリングの生成物が割合により収率で得られることを認めている。

また、S.I. Sadykh-Zade⁷⁾ は一、二のニトリルと α -オレフィンとの間にジ-*t*-ブチルペルオキシドをラジカル源に用いて次に示す普通のラジカル反応の起ることを認めている。

これらの研究からニトリルの α -メチレンさらには β -メチルも決してラジカルによって絶対的に水素が引き抜かれられないものではないことがわかる。したがって、自動酸化も絶対起らないということはいえない。

一方、ニトリル基はかなり強い電子吸引性基であるからその α -メチレンをいわゆる C-H 酸性にする傾向がある。C-H 酸性化合物はアルカリ性メジウム中では $\text{C}^\ominus$ カルバニオンを生成し、カルバニオンはまた自動酸化を受け易いものであること、特にメジウムに (DMSO-*t*-BuOH-*t*-BuOK) を用いると弱い C-H 酸性化合物も比較的容易にカルバニオンを経由して自動酸化を受け易いものであることが近年多くの例で知られている。するとニトリルもアルカリ性メジウム中ではさらに容易に自動酸化を受けるであろうと予期できる。事実 H.G. Aurich⁹⁾ はニトリルがアルコール中、アルコラートの存在下に次のように自動酸化を受けることを確めている。

合成繊維である以上アルカリ性でいろいろと処理されることが多いはずである。すると PAN もアルカリ性ではかなり容易に自動酸化を受けるはずであると考えられる。

すると PAN の対自動酸化安定性なり、その上での染料の日光堅ロウ度の良い事実はニトリル基が電子吸引性であるために PAN のニトリル基の *t*-C-H の水素引き抜きが比較的起りにくい (中性条件下で) ことのみでは説明することがむづかしくなる。

その理由の一つとして考えられる点は上述の Aurich のニトリルのアルカリ性の自動酸化において、その分解生成物に酸化剤として作用する分裂生成物が無いことである。上示のように、R-COCN, R₂CO, HNCO が自動酸化の生成物であって、これらは酸化剤ではない。有機化合物の自動酸化でヒドロペルオキシドを経由して過酸化水素を生成する例が多く認められている。イソプロピルアルコールやアントラヒドロキノンの自動酸化でケトンと共に H₂O₂ がこれと当量生成するものであって、これは過酸化水素の工業的製造法となっている。シクロヘキサノールの酸素による酸化によってシクロヘキサノンやアジピン酸を製造するときも H₂O₂ が生成することはよく知られている事実である。その他アセタールの場合も同じである。そして副生した H₂O₂ が二次的にさらに母体の酸化を進めるものである。合成繊維や天然繊維の自動酸化においてもヒドロペルオキシドを経由して過酸化水素が副生する可能性も考えられ、これによってその繊維を染着している染料分子が酸化分解されて退色現象を起すことも十分考えられるところであり、私がさきに述べた「繊維触媒性の染料光退色」の一つの原因が副生する過酸化水素にあるものと考えられる。

ところが PAN は自動酸化の結果過酸化水素を生成しないのである。したがって PAN の上では染料の日光堅ロウが高くなるものと考えられる。過酸化水素が自動酸化の結果生成する場合としない場合の例を次の A. Rieche⁹⁾ の研究についても見出すことができる。即ち Rieche はアルデヒドのエチレングリコールの環状アセタールの自動酸化において中間のヒドロペルオキシドを単離確認し、このヒドロペルオキシド二分子からペルオキシドと過酸化水素が当量ずつ生成することを認めている。

ところがクロラールの場合には同じ中間のヒドロペルオキシドが次の方向に分解して過酸化水素を生成しないのである。

と類似している。ニトリル基と CCl_3 基は共に近似した原子団であり、共に自動酸化の分解生成物に過酸化水素を副生しないのである。同じような例すなわち

$\text{R} \begin{array}{l} \nearrow \text{Z} \\ \searrow \text{OOH} \end{array} \text{C}$ なる構造のヒドロペルオキシドの分解で Z が電子吸引性基のときは $\text{R}_2\text{CO} + \text{HOZ}$ に分解し H_2O_2 を副生しない例はほかにも相当あるがここではこれ以上例をあげることは省略する。

以上で PAN の対酸化安定性や、その上に着色した染料の日光堅牢度が高くなることの原因の一部が明らかになったと考えられるが、その全体が決して明確になったわけではなく、今後の研究にまたねばならないところが多い。

さらに特異的で、しかも實際上重要なことが認められる。その一つは H. Friedlich¹⁰⁾ の研究で見られる実例でアクリロニトリルでシアノエチル化されたモメンが熱酸化に対して抵抗性が強いという事実である。Friedrich はシアノエチル化の程度を若干変えたモメンを 150°C のオープン中で加熱して 1 日後、7 日後のモメンの抗張力の保持率を求めて次の結果を得ている。

シアノエチル化度 N(%)	抗張力保持率(%)	
	1 日後	7 日後
0	83	31
2.6	95	89
4.1	110	99
6.2	88	37

高度にシアノエチル化されたものがそう良くないのは原因不明であるが、上の数値からセルローズが適度にシアノエチル化されると空气中で長時間加熱されても抗張力があまり減少しないことがわかる。

前述の説明によって (セルローズ)-O-CH₂CH₂CN の -CH₂CN の部分が対自動酸化安定性を示すことは一部理解できるわけであるが、抗張力を保持するのはセルローズの母体である。するとかなり離れて導入されたシアノエチル基のニトリル基のためにその母体のセルローズ分子が自動酸化に対して保護されるということになる。もちろんこれは分子間の保護作用であるかも知れない。

同じようなことは分散染料の日光堅牢度においても認められる。すなわちアクリロニトリルでシアノエチル化されたアミノ基を有する分散染料がニトリル基を有しない染料よりも日光堅牢度が若干高いという事実である。例はあまりたくさん知られていないし、また、その差もそう顕著でないが若干の例を示すと次のようである。

染料	日光堅牢度	
	アセテート上	ナイロン上
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ Celliton fast scarlet RN	5~6	4
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Celliton scarlet B	5	2~3
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Celliton fast red GG	5	3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOC}_4\text{H}_9$ Celliton yellow 6G	5~6	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$ Celliton yellow 7G	7	1~2

アセテート上での日光堅牢度は皆かなり良いためにその差が判然とはしないがナイロン上では本文の初めに示したように日光堅牢度がかなり低くなること、ニトリル基があると若干日光堅牢度が良い傾向と見ることができよう。しかし、決定的に断言することは早計である。

以上のように PAN のニトリル基は自動酸化の観点から見るとかなり特異的な作用を呈することは間違いの無いことである。

最後に理解しにくい例が一つある。それは合成繊維ビニロンの自動酸化性である。ビニロンはポリビニルアル

コールがホルマル化されたもので遊離のヒドロキシル基も残存しているものである。

遊離ヒドロキシル基の残っている部はイソプロピルアルコール構造であり、ホルマル化されている部分と共に低分子モデル化合物では自動酸化がかなり容易に起るものである。するとビニロンは自動酸化の起り易い構造部分の連続であり、最も容易に、おそらくポリプロピレンよりもっと容易に自動酸化が起るべき筈の合成繊維と考えられる。ところが事実はそうでなくビニロンが容易に自動酸化を受けて実用しにくい合成繊維であるとは聞いたことがないし、また実際にカーテン類にビニロンの布を用いても決してそう容易には劣化しない。低分子の自動酸化と高分子の自動酸化と何か根本的に異なるところがあるのか、全く理解しにくい事実である。

以上いろいろと未解決の問題点を残した解説文であるが、今後の進歩の一参考に役立てば幸である。

(昭和43年10月30日受理)

文 献

- 1) S. Stephan, *Chem. Eng. News*, **1967** 9月25日号 p. 48
- 2) P.M. Hergenrother, *J. Polym. Sci.* (A-1) **5** 1453 (1967)
- 3) E. Elad, *J. Chem. Soc. (C)* 870 (1968)
- 4) J. Sinnreich, *Tetrahedron* **24** 4509 (1968)
- 5) C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1515 (1967)
- 6) D.C. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 2864-2882 (1958)
- 7) S.I. Sadykh-Zade, *C.A.* **68** 10979 (1968)
- 8) H.G. Aurich, *Tetrahedron Letters* 657 (1964)
- 9) A. Rieche, *Chem. Ber.* **101** 623 (1968)
- 10) H. Friedlich, *Melliand Textilber.* **42** 657 (1961)

会 費 に つ き お 願 い

昭和44年度会費未納の方は至急ご納入下さい。

定款により会費は前納制となっております故ご協力下さい。

維持会員会費 特級会費 100,000円 (年額)

一級 " 70,000円 (")

二級 " 50,000円 (")

三級 " 30,000円 (")

団体会員会費 10,000円 (")

正会員会費 2,200円 (")

学生会員会費 1,400円 (")

付記 定款 (細則第4条) 会員は会費として毎年1年分を前納するものとする。

◎ご送金は本誌綴込みの振替用紙または小為替等をご利用下さい。