(昭和35年6月17日・7月5日受理)

アクリロニトリル繊維の染色に関する研究

第9報 酸性染料の精製および定量に関する2,3の知見

岐阜大学工学部 高 瀬 福 巳

第10報 アゾイック染料におけるカップリング成分の適用条件

岐阜大学工学部 高瀬福巳・小川利彦

STUDIES ON THE DYEING OF ACRYLONITRILE FIBRE (PART IX) (PART X)
PART IX. ON THE PURIFICATION AND THE ESTIMATION OF ACID DYE*By Yoshimi Takase*

(Faculty of Engineering, Gifu University, Naka-machi, Gifu Prefecture, Japan)

In the scientific investigation, pure dye is required, first of all, to secure accurate results, but the purification of dyes is a process difficult and troublesome. Concerning acid azo dyes, most attention was directed toward the preparation of separating electrolytes in the dye. Two methods of general application were studied with this intention. One is to salt out the dye from aqueous solution by the addition of sodium acetate, and the other is to employ weak base type ion exchange resin to remove inorganic impurities and intermediates. The standard analytical method to decide, when purification is carried out sufficiently or to estimate the concentration of pure dye in a sample, is the wellknown reduction process using titanous chloride solution. With the object of establishing these methods and searching the relationship between purification and estimation of dyes, experiments were carried out with old and new commercial acid dyes, and those prepared at laboratory making their materials from which the following general conclusions are reached.

By titanous salt analysis, satisfactory results were obtained for both acid azo dye and nitro dye, but it needs to provide annoying apparatus and tedious procedure. Salting out by sodium acetate is adequate to purify the acid dye, and by repeating this process several times, better results are obtained. Many dyes have some solubility in alcohol, hence loss occurs in the process, and there is the disadvantage of giving a poor yield. The method of ash contents, in which acid dye is burned with sulphuric acid to convert it into sodium sulphate, and then weighted, is apt to be overestimated due to the presence of the electrolyte in acid dye. During the calculation of purity from ash contents analytical data, an interesting result was found that molecular weight of impurities containing salt out dye is nearly equal to that of sodium acetate. (Received June 17, 1960)

PART X. CONDITIONS IN APPLYING THE COUPLING COMPONENTS OF AZOIC DYE TO ACRYLONITRILE FIBRE

By Yoshimi Takase and Toshihiko Ogawa

(Faculty of Engineering, Gifu University, Naka-machi, Gifu Prefecture, Japan)

The method of applying coupling components to polyacrylonitrile fibre and determining the quantity absorbed was studied. Coupling components employed are β -naphthol, 2:3-hydroxynaphthoic acid, naphthol AS and naphthol AS-BO. As those in the alkali solution absorb strongly the ultra-violet radiation (320~400 m μ), the amounts of coupling components absorbed into the fibre can be

determined by measuring at selected wavelength the optical density of remaining liquids applied. Using this method of measurement, factors which affect the exhaustion of coupling components when they are applied, were investigated. The results are as follows.

Comparatively low molecular weight compound such as β -naphthol or 2:3-hydroxynaphthoic acid must be employed as the coupling component, while coupling components of higher molecules are unsuitable to apply because of their lower rate of diffusion. The absorption of 2:3-hydroxynaphthoic acid is very sensitive to pH in the bath, and β -naphthol is also affected by pH but in less degree. These absorptions fall as pH rises. This is because alkalimetal salts of acid are produced. When β -naphthol or 2:3-hydroxynaphthoic acid is employed, it was found that the suitable conditions of the absorption are: temperature 98°C, liquor ratio 1:50, pH in the bath <3~4, time 60~90 min.

(Received July 5, 1960)

第9報 酸性染料の精製および定量に関する 2,3 の知見

1. 緒 言

染料は多くの不純物を含有するので、正確な染色実験を行なうには精製するか、純度を決定しなければならない。しかし染料の構造は多岐で、いかなる染料でも適用しうる方法は現在まで確立されていない¹⁾。近年多数の酸性染料の染色を研究した著者は、その間に試みた染料の各種精製法および定量法の結果を報告し、相関性について検討する。

2. 実験方法および結果

2-1 3 塩化チタン法

本法による染料定量は3価のチタンの強力な還元性によつて染料中のアゾ基、ニトロ基などを分解する原理に基く²⁾。

すなわち染料の塩酸酸性溶液に過剰の3塩化チタン規定液を加え、炭酸ガス気流中で約10分間沸騰し、還元すれば完全に脱色する。つぎに残留する3塩化チタンをメチレンブルー溶液で逆滴定する。3塩化チタン溶液の標定にはピクリン酸を、還元促進剤にはクエン酸ナトリウムを使用する。

2-1-1 試薬の調整

3塩化チタン 0.03 N 溶液; 3塩化チタン (普通 15% 溶液) 60 ml に塩酸 (25%) 82 ml を加え、予め煮沸して酸素を除去した冷蒸留水で 2 L とする。

メチレンブルー 0.03 N 溶液; メタノールにて再結晶したメチレンブルー³⁾ 21 g を熱蒸留水 30 (ml) に溶解、冷却後に 2 L に希釈する。

ピクリン酸 0.03 N 溶液; 水で再結晶したピクリン酸 0.3818 g を溶解して 1 L とする。

2-1-2 3 塩化チタン溶液の標定

反応容器にクエン酸ナトリウム 5% 溶液 20 ml および塩酸 5% 溶液 8 ml を入れ、第1図のような装置に取りつけ 10 分間激しく炭酸ガスを通し、この間に 100°C に昇温する。つぎに炭酸ガスの速度を落してビューレット A より 3 塩化チタン 10 ml を注加、続いてメチレンブルーをビューレット B より滴下して、最後の1滴で淡青色を呈する点を終点とする。この時のメチレンブルーの量 b ml を読む。改めて反応容器にピクリン酸 0.03 N 溶液 20 ml, クエン酸ナトリウムと塩酸を加えて装置に取りつけ、3 塩化チタンで同様滴定する。最初ピクリン酸の黄色が濃くなるが還元進行に従つて淡色、無色になる。10 分後にメチレンブルーにて逆滴定する。3 塩化チタン c ml に対してメチレンブルー d ml を要するとすれば、前者の規定度は (3) 式で計算される。

$$3 \text{ 塩化チタンの規定度} = 0.03 \times \frac{20.00}{c-d \times 10/b} \quad (3)$$

3 塩化チタン溶液は極めて分解されやすいため、標定は実験に先立ち毎回行なう必要がある。

2-1-3 染料の定量

染料は約 0.03 N の溶液を調整し、20 ml を反応容器に入れ、前と同様に滴定する。この際 3 塩化チタン A ml にメチレンブルー B ml を要するならば、染料の純度は次式で示される。

$$\text{純度}(\%) = \frac{(A-B \times 10/b) \times N \times M/1000}{n \times S} \times 100 \quad (4)$$

ただし N; 3 塩化チタンの規定度, M; 染料の分子量, S; 滴定用の試料の秤取量 (g), n; 試料 1 モルを還元するに要する水素原子の数で (1) (2) よりアゾ基、ニトロ基ではそれぞれ 4 と 6 になる。

2-1-4 塩酸およびクエン酸ナトリウムの添加量

Fig. 1. Apparatus for titanous salt analysis

- A, C ; Titanous chloride solution
 B, D ; Methylene Blue solution
 E ; Carbone dioxide
 F ; Hydrogen
 G ; Gas cleaning solution (TiCl₃(20%) 1 : HCl (20%) 2 → sodium citrate (20%) 3 mixed)
 H ; Pyrogallol
 I ; Reaction flask
 J ; Water
 K ; Mercury
 L ; Thermometer
 1 ; Glass tube
 2 ; Acceptance for titanous chloride solution

実験操作におよぼす塩酸とクエン酸ナトリウムの影響について、それぞれの添加量を種々変えて第1表のような結果を得た。

表より明らかな通り、塩酸酸性ならば逆滴定のメチレンブルーの量は大体一致するが、終点の状態は必ずしも同じといえない。クエン酸ナトリウム 20 ml を使用する場合、塩酸の添加量を 4~8 ml (反応液の pH は 4.5~3.5) にすれば黄色沈殿やコロイドを生成しないので滴定終点を判別しやすい。よつて染料の定量には、この量を標準とした。なお上記の塩酸量におけるメチレンブルーの適量を決定することは重要な条件であるが、極めて難しい。その理由は 3 塩化チタンが反応容器に注加される前に幾分か分解し、かつ分解程度を異にするからである。還元は高温で完全を期さなければならないが、滴定装置に熱が伝わると 3 塩化チタンが酸化される。第1図

第1表 塩酸とクエン酸ナトリウムの添加量の関係

塩酸 5 % 溶液添加 量 (ml)	クエン酸ナト リウム 5 % 溶 液添加量 (5 ml)	3 塩化チタン 10 ml に対す るメチレンブ ルーの量 (ml)	滴定終点の状態 (淡青色)
0	0	6.87	濁りを生ずる
0	20	6.76	黄色沈殿を生ずる
2	20	6.97	僅かに黄色沈殿
4	20	7.04	沈殿なし
4	40	7.01	沈殿あり
8	20	7.05	沈殿なし
8	40	7.01	沈殿あり
12	20	7.01	沈殿なし
12	40	7.01	沈殿なし

においてビューレットより長いガラス管を継いで反応容器に入れ、ガラス管に滴下受器を付けたのは、これらの防止方法を示す。

2.1.5 粗製染料およびイオン交換染料

酸性染料は構造上、アゾ染料が過半数を占め、それ以外はほとんどトリフェニルメタン染料およびアントラキノン染料である。まず後 2 者の代表的染料として C.I. Acid Violet 17, 42650 と Acid Blue 43, 63000 を選び、市販染料の 3 塩化チタン定量を行なった。両染料はともに還元されて無色を呈する。しかし Acid Violet 17 は紫色より無色への変色が著しく緩やかで 3 塩化チタンの添加速度にも支配される。また Acid Blue 13 は青色、深紅、褐色と変色し、その間淡色にもなり反応終点が不明瞭で、要するに両染料は正確に定量しえない。これらに対し、構造の簡単なニトロ染料およびアゾ染料の反応終点は容易に判定された。第2表は酸性染料の定量結果をまとめた表である。染料はいずれも 95°C にて恒量になるまで乾燥した後に試料とする。またイオン交換染料とは弱アニオン交換樹脂のコラム法で不純物を吸着した染料である⁴⁾。染料溶液は 3 塩化チタンの添加量が増加するとともに淡色、無色となるが、染料によつては加熱時間が短いと放冷の際に複色するので、加熱は永くするに越したことはない。第2表より明かなようにイオン交換によつて染料の純度は相当増大するが、その程度は染料によつて異なる。モノアゾ染料では Acid Red 88, ジスアゾ染料では Acid Red 70, 90 などは精製され難いと判定される。この事実よりスルホン基の少ない染料は溶解度が低く、コロイド化しやすいために不純物の吸着に支障をきたすものと想像される。一方染料純度を検討するに、ニトロ染料は別として、アゾ染料では構造が複雑で合成困難な染料程、純度は落ちている。表の中には同染料で関戸、飯島⁶⁾および Arshid ら⁶⁾が粗製染料で実験された結果を参考までに並記した。これらは多くが実験

第2表 酸性染料の精製と定量結果

Colour Index No.	ベ	化	学	構	造	試	料	3 塩化チタン法		区分定量法	
								粗製	イオン交換	粗製	塩析法
Acid Orange 7 (15510)	スルハニル酸				β ナフトール	Solar Orange		80.1	88.5	—	—
Acid Orange 7 (15510)*	スルハニル酸				β ナフトール	L.P.		61	—	—	—
Acid Orange 10 (16230)	アニリン				G 酸	Solar Light Orange		73.1	92.7	95.3	109.8
Acid Red 88 (15620)	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				β ナフトール	Roccelline		66.3	69.6	78.0	161.8
Acid Red 88 (15620)	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				β ナフトール	L.P.		88.4	—	93.7	—
Acid Red 88 (15620)*	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				β ナフトール	Naphthalene Red J (再結晶)		100	—	—	—
—	α ナフトラミン				2-ナフトール-6-スルホン酸	L.P.		84.1	—	86.3	—
Acid Red 13 (16045)	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				ジェフアール酸	Acilan Red E		41.7	79.4	64.0	243.5
Acid Red 13 (16045)*	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				ジェフアール酸	Naphthalene Red EAS		48	—	—	—
Acid Red 25 (16050)	5-クロロ-0-ア ニンジン				ジェフアール酸	Acilan Ponceau 3 RO		53.4	78.2	79.6	—
Acid Red 25 (16050)**	5-クロロ-0-ア ニンジン				ジェフアール酸	L.P.		72.2	—	—	—
Acid Red 17 (16050)	1-ナフトラミン				R 酸	Naphthalene Bordeaux B		46.9	84.8	—	—
Acid Red 8 (16180)	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				G 酸	Brilliant Scarlet 3 R		49.0	85.9	69.1	119.1
Acid Red 18 (16255)	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				G 酸	Naphthalene Scarlet 4 R		53.8	86.6	—	—
Acid Red 18 (16255)*	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				G 酸	Naphthalene Red 4 R(再結晶)		85	—	—	—
Acid Red 18 (16255)**	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				G 酸	L.P.		86.3	—	—	—
Acid Red 27 (16185)	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				R 酸	Amalance S		45.0	73.2	—	119.9
Acid Red 41 (16290)	1-ナフトラミン-4-スルホン酸				2-ナフトール-3,6,8-トリスルホン酸	Acilan Ponceau 6 R		68.2	82.3	82.6	138.4
Acid Red 73 (27290)	p-フェニルアゾアニリン				G 酸	Brilliant Scarlet R double conc		68.5	81.7	79.8	137.6
Acid Red 70 (27155)	{p-(p-フェニルアゾフェニルアゾ) ベンゼンスルホン酸				クロセイン酸	Acilan Crocein 3 B		24.0	34.0	43.5	267.1
Acid Red 99 (23285)	メタトルイジン				{(1) 1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸	Suminol Red RS		46.5	55.4	80.4	212.0
Acid Yellow 1 (10316)	—				{(2) 2-ナフトール	Solar Yellow NY conc		92.8	95.2	—	—

L.P. ; 実験室で合成

* Arshid, Desai, Giles, McIntock ; J. Soc. Dyers & Col., 69, 11 (1953)

** 関戸, 飯島 ; 繊維誌, 14, 47 (1958)

室にて合成された染料であり、かつ表に記したように本研究のため精製した中間物より合成した染料が、構造が同一または類似した市販染料と比較した場合、純度が高い点は大いに注目される。

2.2 灰分定量法

有機化合物のスルホン酸塩は反応性にとぼしいので、定量は非常に困難とされる。その可能の唯一の方法は、少量の硫酸を加えて試料を加熱して硫酸塩の灰分とする分析法に過ぎない⁷⁾。

2.2.1 方法

約 2g の染料を精秤して磁性ルツボに入れ、試料が浸る程度に極めて少しずつ濃硫酸を加え（急速に多量に添加すると染料が浮いて泥状化せず、加熱すると飛び散る）、緩やかに加熱する。無水硫酸の蒸気が見えなくなるまで加熱を続け、さらにマッフルで十分強熱する。冷却後に再度繰返えて秤量した。

2.2.2 実験結果

本法による粗製染料、特に市販染料の純度は第 2 表のように 120~250% という驚くべき数値となるが、染料の不純物の大部分が無機ナトリウム塩で硫酸ナトリウムとなつて同時に定量されるからである。

灰分定量法はスルホン基の数と染料分子量の比率に左右され、スルホン基が多く分子量の低い染料程、実験誤差は理論的に少くなる。アゾ染料の分子量は大体 400~800 で、その差はスルホン基の 1~4 に比べて低いので、染料のスルホン基の数によつては精度上で注意を要する。

2.3 塩析法

Robinson, Mills⁸⁾ の提示した酢酸ナトリウムによる染料の塩析法は広く応用されている。この方法で精製した染料を 3 塩化チタンで分析して 100% を示せば、同法が極めて精度が高いとみなしうる。

2.3.1 方法

染料を完全に溶解しうる少量の熱湯に溶解、濾過、濾液にこれと同量の酢酸ナトリウムの飽和溶液を添加して 30 分沸騰する。冷却した後、無水エタノールを加えて十分かきまぜ、放置、塩析する⁹⁾。沈殿を吸引濾過し、少量の熱エタノールにて繰返えし洗浄して、酢酸ナトリウムを完全に除去する。

2.3.2 結果

塩析した試料の分析結果を第 2 表に示す。第 3 表には塩析を繰返えし、塩析回数と 3 塩化チタンの定量値との関係を表わした。第 2 表の精製および定量について考察するに、まず塩析法がかなり優れた効果をあげている。特にイオン交換樹脂であまり精製できない Acid Red 88 とジスアゾ染料には顕著である。しかし塩析法は酢酸ナ

第 3 表 塩析回数と染料純度

塩 析 回 数	1	2	3	4
Acid Orange 10	95.3	95.5	95.5	—
Acid Red 88	78.0	96.9	100.7	100.3
Acid Red 13	64.0	77.4	80.1	87.2
Acid Red 73	79.8	85.8	85.7	85.6
Acid Red 90	80.4	84.1	85.9	87.1

トリウムと染料のエタノールに対する溶解度の差を利用する以上、この差の少ない染料での適用は難しい。多量のエタノールと酢酸ナトリウムを消費することはもちろん、最後のエタノール洗浄によつて染料も溶解して、精製染料の収量は非常に悪くなる。従つて塩析法には多量の染料を準備しなければならない。

第 3 表において塩析回数が増加すると純度が著しく向上することが認められる。この数値を詳しく検討すると 2 回の塩析で効果が十分な染料、たとえば Acid Red 73 や Acid Orange 10 と塩析を繰返えす程、純度の高くなる Acid Red 13 とがある。いずれにしても塩析法の反復によつて精製される点はアゾ染料の共通性と考えられ、優れた方法で推奨に値する。

3. 相 関 的 考 察

各種の精製および定量法について、その間の関係を考察するに、まず粗製染料の灰分定量による純度の高いのが一番着目される。無機塩の同時定量に起因することは、精製染料に比較して後者の純度が低いという矛盾からも容易に推察される。不純物のナトリウム塩の分子量が大抵、染料の分子量よりも低く、灰分定量の染料純度を次式によつて計算するから当然に 100% 以上となる。

$$Q = \frac{a \times A/n}{w \times s} \times 100 \quad (5)$$

ここで Q : 染料純度 (スルホン酸塩) (%), w : 試料 (g), s : 硫酸ナトリウムの分子量/2, a : 強熱灰分, A : 染料の分子量, n : 染料の塩基数 (染料のスルホン基の数) を表わす。

しかるに 3 塩化チタン法による染料分析が正確な純度を示すと仮定すれば、(5) 式で計算される染料純度 Q の実質は次の式のように解析される。

$$Q = \left\{ p \times \frac{s}{A/n} + \frac{(1-p) \times s}{x} \right\} \times \frac{A/n}{s} \times 100 \\ = \left\{ \frac{p}{A/n} + \frac{(1-p)}{x} \right\} \times \frac{100A}{n} \quad (6)$$

ただし p : 3 塩化チタン法による定量値, x : 不純物の分子量とする。従つて (6) 式に各染料の分析値を代入すればナトリウム塩の形をとる不純物の分子量は計算できる。第 2 表の塩析を行なつた染料のうち (6) 式の条

件、すなわち灰分定量値、3 塩化チタン定量値などを具える染料 7 種を計算した結果、不純物の分子量 x は 60 ~ 100 となり、平均分子量は 87 であった。粗製染料の不純物は種類が非常に多いが、酢酸ナトリウムの塩析によつて精製され、各種無機塩は著しく減少する。それでも若干は残留するから灰分定量では 100% 以上となる。酢酸ナトリウムの分子量は 82 で、染料に含有される無機塩、有機中間物などの多くのナトリウム塩の中で、不純物の平均分子量に最も近い化合物である。しかし分子量の近似だけによつて不純物を酢酸ナトリウムと決定することは早計と考えられる。その理由の一つは 3 塩化チタンの結果を基準にするが、この方法といえども絶対に正確ではない。3 塩化チタンはアゾ基を十分還元するから染料構造に類似したアゾ基を有する不純物にも反応して誤差を生じる。第 2 表の Acid Red 70, Acid Red 90 のようなジスアゾ染料が精製のいかんを問わず、純度が異常に低いのは染料の 2 個のアゾ基の 1 個に 3 塩化チタンに反応して変色して、誤差を大きくしたけねがあるゆえ、染料の構造もアゾ染料の定量誤差に関係するであろう。ベンゼンアゾジフェニルアミンのような簡単なアゾ化合物では酸素による 3 塩化チタンの分解さえ注意すれば $\pm 1\%$ の誤差とされるが⁷⁾、試料の合成上の不純物は構造が複雑になるとともに当然増大するから、染料においてこの精度は期待しえない。また染料、不純物共に灰分定量で硫酸ナトリウムを残留灰分とするが、他の陽イオンも硫酸塩として残留する。よつて硫酸ナトリウムを計算の基準とすれば、もちろん誤差の一因をなす。

このように不純物の平均分子量のみをもつて不純物の推定はできないが、塩析してもなお残留する不純物が酢酸ナトリウムの分子量に近似することは、少くとも酢酸ナトリウムと有力な関係を有すると考えられる。

塩析を繰り返すと第 3 表のように染料の純度は上昇する。しかし染料によつては 3 塩化チタン定量が 100% を僅かに越えている。この明白な誤差は 3 塩化チタン法に起因するか、染料合成に帰するかは不明である。換言すれば染料の定量値を分子量より求める場合、アゾ基を有する分子量の低い不純物が含まれていると結果的には 100% を超過し、一方前記のように分析法にも誤差は必然的にともない、いずれかの決定はできない。その他、十分乾燥した染料、特に精製すると吸湿性のはなほだし、秤量を手早く行なわないと誤差を生ずる。

有機化合物の成分はしばしば透析法で分離される。無機イオンは粒子の径が小さいので半透膜を通過するに対し、大きい粒子の染料は通過不能ゆえ染料精製に応用しう。第 2 表の各種染料の水溶液をセロファン膜で実験したが、染料はいずれも隔膜を非常に速く通過して分離

できないことも付言する。

4. 総 括

市販酸性染料を中心に精製および定量について実験、その結果の相関性を検討して次の諸点を明確にした。

- 1) 3 塩化チタン法は操作が面倒であるが、酸性アゾ染料には大体適する。
- 2) 塩析法は 1 回のみでも染料は相当精製できるが、反復によつてさらに純度は上昇する。ただし染料もエタノールに多少にかかわらず溶解するので、多量の染料を準備することが必要である。
- 3) 灰分定量法は染料不純物が無機ナトリウム塩が大部分を占めるので過大値となる。しかし精製染料では 3 塩化チタン法との併用によつて純度確定には必要と考えられる。
- 4) 塩析して精製した染料の 3 塩化チタン法と灰分定量の結果を検討したところ、染料になお若干含有される不純物の平均分子量が、塩析に用いた酢酸ナトリウムの分子量に近似するという極めて興味ある事実が発見された。

相関性を論じる際、実験の複雑性と結果の精度などから一層複雑化して難しい障害は認められ簡単な結論は出されなかつたが、酸性染料の精製および定量について一つの解明を与えたと考える。終わりに臨み終始御鞭撻を賜つた名大木村和三郎教授に厚く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 総説としてたとえば
飯島；有合協，13，179 (1955)
Vickerstaff；Physical Chemistry of Dyeing 2nd Ed. (1954)
- 2) Knecht, Hibbert；New Reduction Methods in Volumetric Analysis 2nd Ed. (1925)
- 3) Rabinowitch, Epstein；J. Am. Chem. Soc., 63, 69 (1941)
- 4) 高瀬；繊維学会誌，16，51 (1960)
- 5) 関戸，飯島；繊維学会誌，14，46 (1958)
- 6) Arshid, Desai, Giles, McLintock；J. Soc. Dyers & Col., 69, 11 (1953)
- 7) Siggia；Quantitative Organic Analysis via Functional Groups 2nd Ed. (1954) (桑田訳；官能基による有機定量分析)
- 8) Robinson, Mills；Proc. Roy. Soc., 131A, 596 (1931)
- 9) Jackson, Turner；J. Soc. Dyers. & Col., 68, 345 (1952)

討 論

本研究は繊維学会染色化学討論会(昭和 35 年)で発表したが、その時に討論された要旨は次のようである。
アニオン染料をメチレンブルーと共沈殿させて精製す

る方法がある。染料の Colour Index No. は記憶ないが、市販名コンゴレッド、ダイレクトブルー 2B などが認められている。酸性染料の精製法としてこの方法をいかに考えられるか。

もちろん特殊なアニオン染料には有効であろう。しかし全部の酸性染料に適用できるかは疑わしい。カチオン染料とアニオン染料の関係は精製以外、合成繊維の羊毛混紡の染色の一浴法として本学会にも発表されたが、染料の同一挙動は得難く研究の余地が多い。

染色実験を行なう場合の染料の一般の精製を知りたい。

本研究で明かなように、染料がアルコールに溶解するため浪費するが、酢酸ナトリウムの塩析を 2 回繰り返すと相当精製される。

3 塩化チタン法で塩酸添加量の影響は還元速度、還元力いずれにあるか。

塩酸酸性とすれば滴定誤差は少く、かつ適量の塩酸は

滴定終点の判定が容易になる。

3 塩化チタンは還元性は強いが、簡単なモノアゾ染料と金属のキレート結合を実験した際、それ以上の還元力を有する化合物を発見した。ただし染料定量に応用できるかはわからない。

染料の純度は溶液の吸光度を測定して、吸光度が一定になった試料と 3 塩化チタン法の結果を比較検討するのの一法と考える。この場合、比色も誤差をとまなうので簡単に結論は出せないであろう。

不純物の分子量は 87 と計算されたが当量分子量を意味するか。

その通り、平均値に注意されたい。

結晶水を有する染料が、市販品には若干あるが、本実験の試料の選択はいかにされたか。

含有水分については特別の実験はしなかつたが、結晶水の判明している染料、たとえば Acid Red 44(16250)などは試料に避けた。

第 10 報 アゾイック染料におけるカップリング成分の適用条件

1. 緒 言

従来セルロース、ナイロン、アセテート、ポリエステル繊維など各種繊維について、アゾイック染料の研究は多く行なわれているが¹⁻⁵⁾、アクリロニトリル系合成繊維に対する染色効果は 2, 3 の紹介に止まり⁵⁻⁷⁾、定量的に実験された例はほとんど見ない。従つて著者らは“カネカロン”ポリアクリロニトリル系合成繊維につき、アゾイック染料の染色処理条件を確立しようと考えた。本報では、まず下づけ処理のみに限定し、下づけ剤の吸収量の測定方法ならびに下づけ処理条件の検討結果を述べる。

2. 試料と実験方法

繊維試料はカネカロンスライバ (3 デニール, 3 インチ) をアルコール、エーテルで精製後風乾して使用した。下づけ剤は次の 4 種について行なつた。処理は三角フラスコ中に繊維および下づけ剤調製液を入れ、空気冷却器を立て、温度、pH、時間などを条件とした。

またカップリング成分の吸収量の測定には島津製作所 QB-50 型分光光度計を使用して行なつた。

下づけ剤

β-ナフトール

2:3-ヒドロキシナフトイックアシッド

3. 実験結果および考察

1) 下づけ剤吸収量の測定方法

下づけ剤の定量方法として、一般にジアゾニウム化合物とカップリング反応を行ない、反応終点を濾紙上で展開発色させて求める方法と分光光度計による方法とが考えられる。前者での標準ジアゾニウム化合物の安定性ならびに反応の終点をうるに要する手数などからみて、分光光度計による測定で正確性をうるならば、実際の適用に当り遙かに簡易である。従つて分光光度計を用いた場合について下記の検討をした。

I) 下づけ剤の吸光度曲線

下づけ剤をアルカリでナフトレート溶液とし、その吸光度を分光光度計で測定した。第 1 図のように最大吸収波長は、それぞれ 320~400 mμ の範囲にあり、この近紫外部における吸光度と濃度の関係はランバート・ベールの法則に従つたので、少くとも繊維に対して未処理の状態では、最大吸収波長の吸光度を測定することにより下づけ剤を定量できると考えられる。

II) 下づけ処理で受ける吸光度への影響

さらに下づけ処理した場合、浴によつて受ける時間的