石油ベンゼン、エーテル、四鹽化炭素、トリクレン等は安全である。

(6) むすび

本邦における醋酸人絹は、製造法も使用技術も未だ充分發達していない。前述の数値も諸外國の資料に基くも

の多いことは遺憾である。最近ようやく勃興の氣運が見えて來た。身についた經驗と技術とによつて、醋酸人絹の眞價が認識される日を待望する。

(昭和 25 年 1 月 7 日受理) (新日本窒素水俣工場)

醋酸纖維素人造纖維の染色

The Dyeing of Cellulose Acetate Fiber

田 中 隆 吉

Ryukichi Tanaka

醋酸纖維素人造纖維は、その光澤が溫雅で、觸感も天然絹絲に酷似し、その比重も再生纖維人造纖維より小さく、又化學的にもその組成を異にして居るために、疎水性を持つて居るなど種々の特徴があるが、この纖維が市場に出て以來、その染色の困難であることが重大な難點で、實用價値を著しく減損している。尤も染色の困難があることを利用して、再生人絹に醋酸人絹を混織して、白上りの模様を出現する様な應用の途が採られているが、この纖維の染色には多大の關心が向けられ、この方面の特許の如きは枚擧の遑のない状態である。これらの特許の主なものを分類して見ると、大體次の様である。

1. 紡絲中に於ける染色。¹⁾
2. 纖維の表面鹼化による染色。²⁾
3. 纖維の膨潤度増大による染色。³⁾
 - a. 纖維の溶劑を使用するもの。⁴⁾
 - b. アミン又はフェノール類を使用するもの。⁵⁾
 - c. 無機酸又は酸性エステルを使用するもの。⁶⁾
 - d. スルホン酸又はカルボン酸或はその鹽類を使用するもの。⁷⁾
 - e. 濃厚鹽類溶液を使用するもの。⁸⁾
 - f. その他種々の前處理を行うもの。⁹⁾
4. 醋酸人絹用特殊染料による染色。

以上の中、膨潤劑、前處理劑の中には醋酸人絹の染色助劑、媒染劑などの特殊名稱で市販されたものもある。

醋酸人絹の染色に大きな貢獻をしたのは、Clavel 及び Stanis¹⁰⁾ の研究である。兩氏は極めて多數の染料に就いて、組織的に醋酸人絹に對する染着性を検討し、染着性と染料の構造との關係を明かにし、進んで醋酸人絹用の特殊染料合成の基礎を築いた。

兩氏の研究の結果は、從來の考えに反して可成り多く

の染料が、醋酸人絹に對して染着性を有することを明かにした。尙 Clavel 等は或る染料が醋酸人絹を染色するためには、その染料の分子中に或る特定の活性團を有し、もし非活性團が含まれている時には、非活性團の影響が活性團の影響より大きくないことが必要であり、この活性團が直接に染着性に關係を持つものであると考えた。Clavel は活性團として $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等のものを、非活性團としては $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等を挙げ、各種の染料について例證を示している。

醋酸人絹の染色現象の説明としては、Paneth¹¹⁾ が Methylene Blue を以て染色した場合に吸着説を唱えている。然しこれに對しては、染着時間が充分でないと云う抗議が提出されていて、一般に認容されていない。他の多くの研究者はすべて纖維中への染料の溶解現象と考えている。例えば Green¹²⁾ は、醋酸人絹に染着する染料が持つべき性質として、大體 Clavel と同様次の諸項を挙げている。

1. 染料は $-\text{NH}_2$ 或はその置換體、 $-\text{OH}$ 等の基を有し、 $-\text{SO}_3\text{H}$ を持つていないこと。
2. 染料が鹽基の鹽化物の様なものである場合には、水によつて容易に加水分解しなければならない。
3. 遊離鹽基は水に對して難溶性であること。
4. 染料分子は過大であつてはならない。

この様な性質を具備する染料として、第 1 級アミン又は第 2 級アミンの ω -Sulphonic acid を挙げ、これに Ionamine と云う名を付けている。 ω -Sulphonic acid は中性では安定であるが、弱酸性又は弱アルカリ性に於ては容易に加水分解を受けてアミンになる。今 Ionamine B ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$) の水溶液に、ベンゼンを添加して振盪しても、ベンゼンは着色しないが、

これを加熱振盪するとベンゼンは著しく着色し、水は殆んど無色となる。即ち冷温に於ては ω -Sulphonic acid は安定であるが、加熱されると加水分解し、ここに出来た鹽基が水よりベンゼンに溶解し易いために、色素は漸次ベンゼンの相に移るものと考えられる。醋酸人絨染色の場合にも、これと同様の現象が起つて¹³⁾いるものとして、染色に當つて溶解説を唱えた。Meyer は醋酸人絨が染色される道程を研究するために、最も簡単な鹽基 o-nitraniline を用い、これを種々の濃度に水と混じ、一定量の醋酸人絨をその中に浸漬し、液の濃度が平衡に達する迄(約 14 日間)時々振盪して放置し、後その液相中の o-nitraniline の量を比色法によつて決定し、その濃度を C_w とし、これから醋酸人絨 100g によつて取られた o-nitraniline の量を計算し、これを C_r とした。醋酸人絨の場合には、o-nitraniline の最初の濃度の如何に拘らず C_r/C_w の比は常に一定で、約 180 と云う値を與え、Henry の分配の法則に従うことを確め、従つて醋酸人絨の染色現象は溶解現象であると結論した。

Kartaschoff は溶解説を立證する極めて興味のある觀察を行つた。濕つた醋酸人絨を顯微鏡下において、これに 1,4-Aminoxyanthraquinone の懸濁液を滴下して檢鏡すると、染料は先ず纖維の周圍に蟄集する。これは單に荷電其他の原因によつて極めて緩かに集積されたものであることは、纖維を僅かに振動させることによつて、染料粒子が容易に離脱することによつても知られる。これを 60°C 位に保つと、漸次纖維の中に溶入して一樣な染色が出来る。この場合水は染料の單なる分散媒で、染色の目的には主要な役割を演ずるものではない。この見地から極微粒子に粉細した 1,4-Aminoxyanthraquinone と醋酸人絨とを混じて染色の目的を達し、Meyer の場合と同様に C_r/C_w を計算し、濃度の如何に拘らず一定であることを確めている。この外にも醋酸人絨の染色が、溶解現象によつて説明される例證は多々あるが、各種染料による染色に関連して述べることにする。

醋酸人絨の染色に直接染料、酸性染料、媒染染料が使用されることは、極めて稀で殆んど問題にならない。鹽基性染料は醋酸人絨に對して、相當の染着性を持つている。殊に膨潤劑で纖維を一應膨潤させる場合には、Knövenagel が Methylene Blue について實驗した様に優れた結果が得られる。又可溶性のロダン鹽類を添加した場合にも染着力が増大する。この際には鹽基性染料の染料鹽基は、ロダン鹽と或る種の化合物を造り、このものが纖維に對して、より大きな溶解性を有するためと考へられる。その證查として、鹽基性染料の水溶液に醋酸

エチルを加え、これにロダン鹽を添加すると、醋酸エチルが一層濃厚に着色される。即ちロダン鹽添加によつて、醋酸エチルに溶解し易いものが出来たことは明瞭で、従つて醋酸エチルと類似の構造を持つ醋酸人絨に染め付き易くなることが當然考えられる。

ナフトール染料は、ナフトール類の溶解に相當強いアルカリを必要とするから、醋酸人絨が鹼化を受ける懼れがある。従つてナフトール染料を使用する場合には、アルカリ濃度を低下する工夫が必要である。例えば Wall-work¹⁵⁾ は、纖維を先ずベースの石鹼溶液中に浸漬し、次にジアゾ化を行い、直ちにナフトールの石鹼水懸濁液中で比較的高温で顯色させる方法、或は纖維を先ずナフトールとベースの混合物の石鹼水懸濁液中で處理し、後これをジアゾ化し同時に顯色させる方法を推賞している。Metzer 及び Röbling¹⁶⁾ は、醋酸人絨の染色堅牢度と云う立場から、ナフトールによる染色を論じ、纖維の鹼化を顧慮するため、その懼れない程度の最小アルカリ量を使用し、或は過當な懸濁液の状態で染色を實行するために、發色の不充分、堅牢度の低下を招來することがあり、又ナフトール染料の堅牢度については、木綿を染色した場合の結果を以て、直ちに醋酸人絨を染色した場合の堅牢度を類推することが出来ない¹⁷⁾と報告している。更に Röbling はナフトール染料による改良染法を提示し、種々のナフトール染料を使用した場合の堅牢度を併記して居る。

ナフトール染料による染色が、果して溶解現象によつて説明されるべきものであるか否かを判定する方法として、筆者は次の様な實驗を行つた。 β -Naphthol の様な木綿に直接着染性の無いものでも、バラ赤の様な染色が出来るのであるから、醋酸人絨をナフトール染料で染色する場合、纖維の表面に不溶解の色素が潤着することは當然考えられる。然し β -Naphthol 溶液で處理した木綿を顯色する前に徹底的に洗滌すれば、 β -Naphthol は直接着染性が無いから、全く洗い去られて顯色劑中に漬しても發色しない。ところが醋酸人絨の場合には同様な

操作を行つても尙或る程度の呈色を示し、木棉繊維の場合と根本的な相異を示す。然もこの場合の顯色は、普通のナフトール染色とは異つて、相當長時間を経過してはじめて顯色の目的を達することが出来る。もし β -Naphthol が醋酸人絹に對して吸着的な直接着染性があるものとすれば、顯色反應も表面反應であるから、普通のナフトール染色の様に瞬間的に行はれなければならない筈である。 β -Naphthol は醋酸エチルに對して大きな溶解度(34.8g/100cc, 25°C)を示すものであるから、醋酸人絹に對しても相當な溶解度を持つて居るであろうことは推測に難くなく、従つて β -Naphthol 溶液に浸漬して置くと、繊維の表面から漸次内部に溶解侵入する。故に流水で完全に洗滌して、表面に附着した β -Naphthol を洗い落しても、尙内部には相當量の β -Naphthol が存在する譯である。これを顯色劑で處理して見れば、繊維表面には β -Naphthol が無いから、瞬間的には發色しないが、顯色劑が繊維内部に浸入して來ると、 β -Naphthol に作用して顯色されることになる。従つて顯色に比較的時間を要する現象が説明出来る。故に本來の意味に於ける醋酸人絹の染色現象は、ナフトール染料の場合にも、染料の繊維中への溶解侵入によつて起るものと考えなければならない。事實染色された繊維の断面を検して見ても、相當内部まで染色されて居ることが認められる。

建染染料、硫化染料については、これらの染料の溶解に強いアルカリを要するから、普通の染法によつては醋酸人絹を染色することは出来ない。然し建染染料に關しては、Clavel,¹⁰⁾ Kartaschoff¹⁴⁾ が報告している様に、Leuco型で醋酸人絹を染色することが出来る。この場合に於ても、染色は繊維中への溶解現象として説明されているが、尙この事實を裏書すると思われる筆者の小實驗を附記して見よう。普通のハイドロサルファイト法によつてインヂゴ・バットを造りバット中の總アルカリを、夫々 $1/4$ 量、 $1/2$ 量、 $3/4$ 量、全量、中和するだけの醋酸を添加した染浴をつくる。勿論染料の濃度及び醋酸ソーダの濃度が、各染浴同一になる様に調節し、その各浴に夫々醋酸人絹と再生人絹とを同時に浸漬して、得られる染着色調を観察して見ると、醋酸人絹は醋酸添加量が増加するに従つて濃厚になり、再生人絹は逆に淡色となる。染浴に醋酸が添加されるに従つて、Leuco化合物の溶液中の安定度は低下する。従つて再生人絹には染着度が悪くなることは當然である。醋酸人絹に對しては、溶液中の安定度が悪くなれば、相對的に繊維に對する溶解度が増大することになり、濃色染色が得られる理であつて、この場合にも相對的な溶解現象として説明すべきである。

醋酸人絹用特殊染料については、Brandenburger¹⁹⁾ が各種染料について Meyer と同様の實驗を行い、 C_t/C_w の値を求め、これが各染料について夫々一定になり、この場合にも明瞭に染色過程を溶解現象として説明すべき事を證明している。

以上醋酸纖維素人造繊維の染色に關する考え方の極めて概略を述べたが、要するに各種染料によるこの繊維の染色は、繊維中への染料の溶解と解釋するのが至當であると思惟せられる。

(昭和 24 年 12 月 5 日受理)

(京都工芸纖維大學 教授)

文 献

- (1) BP 227416 ; DRP 237210 ; FP 597394
- (2) Haller and Ruperti, *Leip. Monatschr. f. Textilind.*, **49**, 353, 399, (1925) ; BP 209849, 563785
- (3) AP 1610786 ; DRP 193135, 199559, 228867 ; Knoevenagel, *Koll. Beih.*, **13**, 192, 233 (1921)
- (4) BP 258699 ; DRP 439004, 441327
- (5) BP 215783, 415631
- (6) BP 219349, 267695, 433144 ; SP 111269 ; DRP 355533
- (7) BP 179334, 240293 ; DRP 444691
- (8) BP 261793 ; FP 570264
- (9) 特殊染料に關する特許は非常に多く、代表的なものを記載することも困難であるから省略する。
- (10) Clavel and Stanis, *Rev. gen. d. Mat. Col.*, **28**, 145, 167 (1923)
- (11) Paneth, *Ber.*, **57**, 1221 (1924)
- (12) Green, Saunders, *J. Soc. Dyers Col.*, **39**, 10 (1923)
- (13) Meyer, *Mell. Textilber.*, **6**, 737 (1925)
- (14) Kartaschoff, *Helv. Chim. Acta*, **8**, 928 (1925) ; **9**, 152 (1926) ; **11**, 813 (1928)
- (15) Wallwork, *J. Soc. Dyers Col.*, **51**, 415 (1935)
- (16) Metzger and Röhling, *Mell. Textilber.*, **18**, 644 (1937)
- (17) Röhling, *Mell. Textilber.*, **20**, 63 (1939)
- (18) 田中隆吉, 京都高等工芸學校紀元 2600 年記念論文集, 213 (昭和15)
- (19) Brandenburger, *Kunstseide*, **11**, 338 (1929)