

合成繊維用染料の研究 (第1報)

Purpurogallin の染色性について
(Pyrogallol の酸化生成物の染色性)

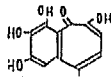
遠藤 恒久・清水 澁・會田 源作

(昭和27年9月5日受理)

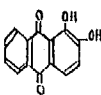
Tunehisa ENDO, Fukashi SHIMIZU AND Gensaku AIDA, : STUDIES ON THE DYESTUFFS
OF THE SYNTHETIC FIBERS. (I). DYEING PROPERTIES OF PURPUROGALLIN.

合成繊維に於て窒素を polyamid の形で分子内に含む繊維として nylon, amylan 系の絹, 羊毛のような染色的性質を多少もつているものと, 窒素を含まない繊維として polyvinyl 系の vinylon がある。著者等は染色性に乏しい vinylon の染色について研究を進めた。vinylon は OH 基と OH 基のホルマル化された基をもつているので木綿と醋酸人絹と両方の染色的性質をもつものと考えられる。そこで醋酸人絹と比較的に実験を進めた。

本研究に用いた purpurogallin は pyrogallol の酸化によつて生じ、自然界には樺樹のグリコシッド Dryophantin のアグリコンとして存在する。BARLTROP 等は本物質に tropolon 誘導体である次の如き構造式を提言した。(1)



(I) 上記構造式に示す如く七員環を有する新しい型を有すること。

(II) purpurogallin は alizarin  と類似の性質を有している。alizarin 系の染料は媒

染染料として幾多の染料がある。例えば下に示す如し。

	alizarin	purpurogallin
Al レーキ	赤色	褐赤色
Fe レーキ	黒紫色	濃黒色
Cr レーキ	チョコレート褐色	赤味のチョコレート褐色

(III) pyrogallol を coupling 成分とする azo 色素が vinylon に対して染着性あるを見出した。(2)

以上の理由により著者等は pyrogallol の酸化生成物なる purpurogallin の合成繊維に対する染色性を研究し、可成りの染着性あるを認めた。

実験方法

(1) purpurogallin はその製法に種々あるが、著者等は pyrogallol を Na-iodate (NaIO₃) で酸化する方法(3)によつて製り、氷醋酸で再結晶して用いた。このものは橙色の m. p. 275° の結晶である。

(2) 試料；醋酸人絹は大日本セルロイド株式会社製の 122.4d の総糸, ビニロンは倉敷レーヨン株式会社製の 80.2d の総糸, アミランは 105.6d の東洋レーヨン株式会社製の総糸を用いた。

(3) 染料は水に難溶性なるため浴中に分散せしめて染色を行つた。その処法は次の如くである。

染料	sample の重量に対して	2%
	マルセル石鹼	1%
	Na ₂ SO ₄	10%~50%
	液量	25倍量

こゝに於て Na₂SO₄ の量を10%, 20%, 30%, 40%, 50%と五段階に分ちて染液を作り, その染色に及ぼす影響をしらべた。

少量の熱湯に溶解した石鹼液に所要の染料をよく練り混ぜ, 更に熱湯を加えて攪拌しながら染液に加え, 懸濁液を造り, 次に Na₂SO₄ を加え染液を仕立てる。

染色温度70°C, 染色時間60分として恒温槽中にて処理した, 染色前後の糸の強力, 伸度を測定し, 糸に対する purpurogallin の影響, 染色前後の糸の重量の変化をしらべた。

(4) ビニロンの媒染方法は吉武⁽⁴⁾の方法を参考として行つた。その結果は下表の如くである。

	Conc. of bath	Conc. of H ₂ SO ₄
Fe (SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ 12 H ₂ O	0.5%	0.1%
Cu SO ₄	1.0%	0.1%
Al ₂ (SO ₄) ₃	1.0%	0.1%
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.2%	1% (use H ₃ PO ₄)

浴比1:50, 浴温80°C, 処理時間60分, で前処理を行い, 試料に対して1%の purpurogallin を用いた(3)法と同様に染色助剤として Na₂SO₄ を30%使用した。

糸の強力, 伸度の変化を観察した。

(5) 各染色糸の横断面を作り, 顕微鏡にてその染色状況を観察した。

実験結果及考察

醋酸人絹に対する染色前後に於ける糸の重量の増加, 強力, 伸度の変化は下表の如くである。

acetate rayon % of Na ₂ SO ₄	strength g/122.4d	elongation %	% of increasing wt.
non treatment	127.0	23.87	
10	124.4	22.55	1.92
20	126.7	19.53	2.52
30	119.4	17.40	4.23
40	122.2	19.60	3.76
50	118.3	17.28	3.22

本表によると Na₂SO₄ の使用量30%の処が最大重量増加を示し, 強力伸度も低下を来しているが, 本染色に於いては強力で6.9%伸度で6.59%の低下を示している。色相も Na₂SO₄ を30%用いたものが一番よく染色されて居り, 顕微鏡観察に依り内部・表面共々一様に染色されているのが見られた。かゝる見地より purpurogallin は醋酸人絹に対して可成りの染色性があることが観察された。

同様にビニロンは対しては下表の如くである。

% of Na ₂ SO ₄	strength g/80.2d	elongation %	% of increasing wt.
non treatment	197.41	17.32	—
10	167.9	12.85	1.74
20	177.0	13.99	2.01
30	176.6	13.40	2.51
40	169.6	12.54	2.36
50	195.3	12.11	2.82

強力は14.9%, 伸度は5.21%の低下が最大であつた。Na₂SO₄ の使用量50%に於いて一応重量増加

を示しているが、醋酸人絹と同じように30%の処が最大染色性を示すように思われる。顕微鏡の観察によると、内部・表面共に一様に染色されてはいるが、多少内部が濃色となつて居るようである。

醋酸人絹とビロンを比較すると、染色後の重量増加の関係から見れば醋酸人絹の方が染色され易く、強力、伸度も低下率が幾分低いようである。又色相は醋酸人絹は黄金色、ビロンは褐色味を帯びた黄色である。前述せる如くアミランに應用すると、色相も一層醋酸人絹よりも濃色が得られ、染色し易いことを示した。

次に媒染を施しての染色は醋酸人絹に余り見られぬ故、ビロンに就いてのみ実験して見た結果は次の如くである。

	strength. g/80. 2d	elongation. %	colour shade.
non-treatment	197.4	17.32	
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	192.5	14.35	greyish brown
CuSO_4	176.1	13.38	yellowish brown
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	189.0	14.14	reddish brown
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	180.2	16.15	dark orange

染色状態を顕微鏡で観察すると、内部・表面共に一様に染色されて居るのが見られた。上表によると伸度で最大4%、強力10.8%の低下を見ているに過ぎない。

以上の事より purpurogallin によりビロンは、醋酸人絹より染色され難い。強力、伸度共に幾分低下を來した。

併し可成りの染着性を示し、媒染法により夫々異つた色相を發色することを認めた。染色助剤として Na_2SO_4 を用いたのであるが、その30%前後の使用量に於いて最も有効なることが分る。一般にビロンは他の多くの既成染料に対して Na_2SO_4 の使用量の増加に比例して、その色相は濃厚になるが、本染料に於いてもかかる傾向がある。尚日光堅牢度、水洗堅牢度は良好であるが、洗濯堅牢度は低い。

この染料の誘導體に就いて引續き研究中である。

文 献

- (1) BARLTROP and NICHOLSON., J. chem. Soc., 116, (1948)
- (2) 遠藤 恒久；未発表
- (3) THEODORE W. EVANS and WILLIAM M. SEHN DEHN., J. Am., Chem., Soc., 3649 (1930)
- (4) 古武 春男；ビロンの染色，加工 94,

S u m m a r y

We chiefly studied on vinylon (polyvinyl synthetic fibers in Japan) which has little dyeing properties. Purpurogallin (oxidation product of pyrogallol) is (1) one of tropolon derivatives of 7-membered rings, and (2) has properties similar to alizarin. (3) we found that azo dye-stuffs which have the coupling components of pyrogallol had dyeing properties to vinylon. So we studied on dyeing properties of purpurogallin. Though purpurogallin had less affinity for vinylon than acetate rayon, it had fairly dyeing properties for vinylon and yellowish colour was obtained when dyeing vinylon with it. When it dispersed into a soap solution and sodium-sulphate about 30% of the weight of the sample was used as dyeing assistant agents, the condition was thought to be very fit for the dyeing. For purpurogallin is insoluble in water. After mordanting by iron alum 0.5%, copper sulphate 1.0%, aluminium sulphate 1.0%, and potassium Bichromate 0.2%, the vinylon fibers dyed with purpurogallin presented respectively greyish brown, yellowish brown, reddish brown and dark orange colour shade.

Authors are now studying on the derivatives of this dyestuff.

(Laboratory of Dyeing Chemistry, The Faculty of Textile and Sericulture,
Shinshu University, Ueda, Japan)