

硫化染料에 관한 研究

金 殿 求

前大戰의 遺物인 「피크린」酸(以下 T.N.P 라고 略稱함), 「트리·니트로·페놀」(以下 T.N.T. 라고 略稱함)等을 利用할 目的으로, 硫化染料 製造實驗을 二三 實施하였기에 茲에 一括하여 報告코자 한다.

概 要

1) T.N.P. 만을 그대로 加硫하면 實用價値 是은 紫黑色染料가 되므로, 이로부터 容易하게 誘導할수 있는 「6-디아조 2-4-디니트로·페놀」(以下 D.D.N.P. 라고 稱稱함)을 原料로 하여 靑黑色染料를 얻고, 그 製造最適條件을 決定 하였다.

2) T.N.P. 와 「모노·니트로·페놀」(以下 M.N.P. 라고 略稱함)의 混合物를 加硫함으로써 靑黑色硫化染料를 얻었다.

3) T.N.T. 와 M.N.P. 의 混合物를 加硫하여 「오리·부」色 硫化染料를 얻었다.

(I) D.D.N.P.를 原料로 하는 黑色硫化染料

Katigen Black 2B라는 硫化染料가 「2-4-디 니트로 6-크롬·페놀」을 原料로 하는것은 周知 의 事實인데(A.P. 930,059) 이것을 多硫化「소-다」로 加硫할때 6位置의 「크롬」이 鹼化되어 「피크린」의 靑색은 明若觀火之事다. 그렇 다면 「2-4-디니트로·6-디아조·페놀」도 亦是 多硫化「소-다」溶液中에서 이와 類似한 經過 를 取할것은 容易하게 想像할수 있다. 이러한 見解에서 D.D.N.P.를 粉末狀으로 遊離하여 加硫한 結果 Katigen Black 2B 와 類似한 靑 黑色硫化染料를 얻었다.

D. D. N. P. 는 G. Peter Griess (A., 113, 205)가 「피크린」酸의 「알콜」溶液에 亞硝酸「제스」를

通하여 얻은 一種의 「디아조·옥시드」다.

1) D.D.N.P.의 合成

D.D.N.P. 의 純 不純은 加硫生成品의 色相 을 左右한다. 卽 「디아조」化 不充分해서 「피 크린」酸이 많이 殘留하면 그 色相이 그만큼 汚穢·된다. 그래서 純粹하고도 收率 좋게 D.D. N.P.를 合成하기 위하여 여러가지로 實驗한 結果 가장 良好한 條件은 다음과 같다.

卽 「피크린」酸「소-다」(T.N.P.를 二硫化 「소-다」로 部分遊離하여 얻은것을 再結晶한 것) 22g을 물 2200cc 에 一旦 煮沸溶解한 후, 10C로 急冷하여 微細한 結晶이 析出하므 록 하고, 여기서 亞硝酸「소-다」70g을 넣 서 完全히 溶解한 다음, 50% 硫酸 200g을 저 으면서 短時間에 分注하면 D.D.N.P.가 綠黃 色 微細粉末狀으로 析出하므로 濾過, 脫水하 여 染料製造에 就다.

2) 加硫及精製

合成條件을 달리함에 따라 그 製品의 性質 이 相違되므로, 深色하고도 鮮명한 靑黑色調 染料를 얻을 諸條件을 檢討하였다.

裝 置

加硫: 遠流冷却器及溫度計를 具備한 丸底 「후라스크」를 油浴中에 挿入한것.

空氣酸化: 小型 空氣壓縮機

乾燥: 電氣式恒溫乾燥器(常壓)

試 藥

D.D.N.P.: 一同에 合成한것을 絞은것 分割 하여 分析 使用함

硫化「소-다」: 塊狀으로 Na_2S 59%

硫黃: S 98.5%

操 作

80C로 加熱 調製한 多硫化「소-다」溶液을 50C로 식혀 D. D. N. P.를 絞은것, 조음액, 每

同 窒窒「게스」發生이 完了하므로 充分히 攪
 雜하면서 添加한 후 잠시 攪雜을 繼續하여 氣
 泡가 殆半 消失하면 徐々히 溫度를 上昇하여
 所定溫度에서 所定時間 加熱한다. 次에는
 「암모니아」게스가 많이 發生하고 이것이 그치
 면 硫化水素「게스」가 發生한다. 이때부터內
 容物은 漸々 綠黑色 粘稠하게 되므로 그 小
 部分은 물로 稀釋한것을 濾紙에 滴下되모아서
 赤色氣가 번지지 않으면 內容物을 多量의 水
 中에 注加하고 多量의 空氣를 通하여 沈澱하

는 色素를 濾過, 乾燥한다. 이때 加熱溫度의
 時間, 硫化「소-다」의 量과 碱黃의 量, 空氣酸
 化及乾燥溫度 등의 變化, 또 鹽類添加로 因한
 影響 등을 檢討한바 各合成品의 性質은 第一表
 와 같다. 但 合成品의 濃度와 色相은 試染한
 綿布를 內照으로 比較判斷한 結果일.

試染法은 可染物에 對하여 染料 10%, 硫化
 「소-다」(59%) 10%, 無水芒硝 50%를 可染
 物의 30倍의 물에 溶解해가게고, 湯浴中에서
 40分間 染色後, 水洗, 風乾하였다.

第 一 表

實驗 號	Na_2S (mol) D.D.N.P.의 1 mol 에 對 하여	S (mol) D.D.N.P.의 1 mol 에 對 하여	加熱溫度 °C	加熱時間 時	空氣酸化 溫度 °C	乾燥溫度	添加鹽類	合成品의 濃度, 色相, 其他
1	3.0	6.0	100~105	25.00	50~60	70~80	無	Katigen black 2B 發 青 色 鮮 明 하 나 2, 3, 4 보 다 靑 色
2	·	·	110~120 120~130	5.00 5.00	·	·	·	1보다 靑 色 少 하 나, 不 鮮 明
3	·	·	100~105 110~120 120~130	8.00 6.00 6.00	·	·	·	2와 같 이 靑 色 少 하 나 鮮 明
4	·	·	100~105 110~120 120~130	5.00 4.00 4.00	·	·	·	3보다 靑 色 淺 色
5	2.5	5.0	·	·	·	·	·	加熱 不 完 全, 內 容 物 綠 黑 色 으로 되 지 않 은 다
6	4.0	8.0	·	·	·	·	·	4 보다 靑 色 少 하 나 靑 色 氣 增 加 하 나 空 氣 酸 化 는 變 異 時 間
7	3.5	7.0	·	·	·	·	·	4와 大 差 없 음
8	3.0	9.0	·	·	·	·	·	遊 離 碱 黃 新 因 多 色 相 은 4와 같 다
9	·	3.0	·	·	·	·	·	加熱 不 完 全 靑 黑 色
10	·	6.0	·	·	80~90	·	·	變 異 時 間 變 異, 靑 色 氣 增 加 可 見 變 異 時 間
11	·	·	·	·	常 溫	·	·	4보다 靑 色 不 鮮 明, 靑 色 多, 變 異 時 間
12	·	·	·	·	50~60	100~110	·	變 異 4보다 靑 色 變 異 鮮 明 性 不 良
13	·	·	·	·	·	90~100	·	4와 大 差 없 으나 靑 色 不 良
14	·	·	·	·	·	70~80 沸 騰 50mm	·	4와 大 差 없 다
15	·	·	·	·	·	70~80	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ D.D.N.P.의 10%	4보다 靑 色 氣 增 加, 靑 色
16	·	·	·	·	·	·	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ D.D.N.P.의 10%	4보다 靑 色 氣 若 干 增 加 하 나, 靑 色 靑 色

要約

加硫溫도의 影響

合成品 1, 2, 3號를 檢討해 본데 100°C附近에서는 反應遲延하고 高度加硫가 困難하다. 120-130°C로 加硫하면 深色하나 最初부터 110°C以上으로 加熱하면 不規則하게 되므로 結局 3, 4號와 같이 100°C로부터 階段的으로 加熱하는 것이 좋다.

加硫時間의 影響

3, 4號를 比較해보면 3號가 僅微深色한것 하나 大差는 없으며 一定時間 經過後는 溫도의 變化처럼 큰 影響은 없다.

Na₂S의 量

5號는 Na₂S 過少로 加硫 不完全하고, 6號는 深色하고 綠色氣가 增加되었으나, 精製가 困難하다. 그러므로 D.D.N.P. 1「물」에 對하여 3.0-3.5「물」程度가 適當하다.

S의 量

4, 8, 9號를 比較判斷하면 4號가 最適하다.

空氣酸化에 對하여

溫度는 4, 10, 11號의 結果를 보아 4號가 最善하다.

乾燥溫度

4, 12, 13, 14號를 對照해 본즉 14號가 良好하나 4號도 無妨하다.

塩類添加의 影響

Cu Fe 共히 綠色氣는 增大하나 淺色하게 된다.

(I) T.N.P.와 M.N.P.의 混合物로 黑色 硫化染料

T.N.P.를 單獨 加硫하면 紫黑色染料가 되어 實用價値가 적고, M.N.P.는 o-, p-共히 綠色이 되므로(大正工研 2.97) 兩者를 混合加硫함으로써 靑黑色硫化染料를 合成코자 若干 實驗하였다.

實驗

裝置는 I 과 同一함

M.N.P.(o-約40%, p-約60%의 混合物)16.5g

T.N.P.(97%) 25g

硫化「소-다」(Na₂S 59%塊狀) 75g

硫黃(S 98.5%)

45g

上記 分量의 藥品을 I과 同一한 方法으로 하여 이번에는 窒素「가스」發生이 없고, 또 o-N.P.는 加硫가 困難하므로 100-105°C 5時間, 110-120°C 10時間 120-130°C 10時間 加熱하여 o-N.P.의 黃氣가 없어진 I과 같은 方法으로 精製한다. 이리하여 만든 染料는 물에 全然 可溶하고 그 外觀, 硫化「소-다」로 還元된 溶液의 色相, 染色物의 色相等은 T.N.P.와 M.N.P.의 混合比에 따라 틀리며 이에 對한 實驗結果는 第二表와 같다.

第二表

實驗 番號	1	1,	3	5
T.N.P. g	10	25	38	45
M.N.P. g	10	16.5	16.5	15
T.N.P.:M.N.P. mol比	1:1.65	1:1.08	1:0.826	1:0.55
外觀	靑黑色 粉末	靑黑色 粉末	靑黑色 粉末	靑黑色 粉末
還元溶液의 色相	靑黑色	靑黑色	靑黑色	靑黑色
染色物의 色相	靑色氣 弱한 洋靑黑色	靑黑色	1보다 若干 靑色氣	靑色紅 靑色氣 多黑色

要約

T.N.P.와 M.N.P.를 1:1.08「물」此로 混合 加硫함으로써 靑黑色硫化染料를 얻었다.

(II) T.N.T.와 M.N.P.와의 混合物로 「오리-부」色硫化染料製造

T.N.T.를 多量의 硫化「소-다」로 180°附近에서 加熱하여 濃靑色 硫化染料를 合成한것은 이미 오려다. (D.R.P. 121,122) 그런데 著者의 經驗에 依하면 T.N.T.는 比較的 少量의 硫化「소-다」로 100°C附近에서 活潑히 加硫되어 亦是 濃靑色이 된다.(이것은 T.N.T.의 比較的 不安定한 「니트로」基가 硫化「알카리」로 因하여 一部 鹼化되어 「니트로」치오「그메줄」이 되는 結果 容易하게 加硫되는것으로 推測됨) 그래서 T. N, T.를 M. N. P. 와 混合加硫함으로써 昨今 需要가 激增加한 「오리-부」色硫化染料를 合成코자 若干 實驗을 하였다.

實驗

裝設: I와 同一樣

試藥: M.N.P.(II에서 使用한것과 같음) 3.5g

T.N.T.(結晶狀 mp.80°C) 6.5g

硫化「소-다」(Na₂S50%工業用) 18.0g

硫黃(98.5%) 9.0g

물 50cc

加熱한 多硫化液溶液中에서 T.N.T.가 溶解沈下하여 器底에 蓄積되거 않도록 잘 흔들면서 T.N.T.와 M.N.P.의 混合物를 添加後, o-N.P.의 黃氣가 溢이지도록 100-105°C 5時間, 100-120°C 10時間, 120-130°C 約 10時間 加熱後 I과 같은 方法으로 精製하였다.

이 染料는 물에 全然 녹지 않는 褐色粉末로 硫化「소-다」溶液에 帶綠黃褐色으로 溶解되어 綿布에 濃「오리-부」色으로 染着된다.

染色物의 色相은 M.N.P.와 T.N.T.의 混合比例에 따라 轉리며 이에 對한 實驗結果는 第三表와 같다.

第三表

實驗 番 號	1	2	4	6
T.N.T.의 量 g	5	7	6	6.5
M.N.P.의 量 g	5	3	4	3.5
T.N.T.:M.N.P. mol比	1:1.6	1:0.7	1:1.06	1:1.03
染色物의 色相	綠色氣過多	褐色氣過多	綠色氣若干多	帶黃「오리-부」

要約

T.N.T.와 M.N.P.를 1:1.03「몰」比로 混合加硫함으로써 優秀한 帶黃「오리-부」色 染料를 얻었다.

(關西서울大學校 工科大学 纖維工學科研究室) (禮記4282年8月30日受理)

纖維狀三醋酸纖維素에關한研究 (第1~3報)

金 東 一

(第一報) 纖維狀三醋酸纖維素의 安定性에對한 醋酸化浴中の 無水醋酸및 醋酸化溫度의影響

(1) 總 括

三醋酸纖維素는 一般으로 不安定하므로 그 安定性의 如何는 工業上 重要한 問題에 屬하며 또 一般醋酸纖維素에對하여 各種의 安定化方法이 提案되어 있다(Cailler, Chem. et Ind., 13, 11, (1925); 25, 276 (1931); Sakurada, 日本工化 42, 520, (1939); Araki, 同上, 44, 16 (1941))

本研究는 水醋酸으로 前處理한 纖維素原料를 水醋酸, 無水醋酸, 醋酸及 非溶劑인 Benzol로 構成된 醋酸化浴을 使用하여, 各種의 條件下에서 纖維狀으로 醋酸化하여 얻은 纖維狀三醋酸纖維素의 炭化溫度를 測定比較하고 또 그 比粘度와 醋酸化速度를 檢討하는 同時에 그 安定化及 醋酸

化의 機構에關하여 考察을 加한것인데 그 結果 適切한 醋酸化條件을 採擇하므로써 從來提案된 各種의 安定化方法을 經由함이없이 直接 安定性이 높은 纖維狀三醋酸纖維素를 만들수있고 또 그 比粘度와 醋酸化速度에 있어서도 充分의 工業的으로 利用할수있는 範圍內에 있음을 闡明하였다. 本報告는 于先 醋酸化浴中の 無水醋酸의 使用量과 醋酸化溫度가 미치는 影響을 檢討한 것이다. 그 結果는 다음과 같다.

1. 無水醋酸의 增加는 安定性을 向上하고 比粘度를 增加함
2. 溫度의 上昇은 安定性을 向上하고 比粘度를 減少함

(2) 實驗及試驗方法

1. 前處理 原料纖維素 1kg을 90-95°C에서 含有水分 1%以下로 乾燥한것을 99.5%工業