(昭和39年4月6日受理)

染料溶液の物理化学的性質と染料の吸着に関する研究

第7報 酸性染料とラウリル硫酸ナトリウムとの相互作用に関する一考察

第8報 直接染料と非イオン性界面活性剤との相互作用に関する分光学的考察

第9報 直接染料の配合染色における非イオン性界面活性剤の作用について

信州大学繊維学部 三 石 賢

STUDIES ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF DYE SOLUTION
AND THE ADSORPTION OF DYES. (7), (8), (9)

By Masaru Mitsuishi

(Faculty of Fiber Science and Technology, Shinshu University, Ueda City,
Nagano Prefecture, Japan)(7) NOTE ON THE INTERACTIONS BETWEEN ACID DYES AND SODIUM
LAURYL SULFATE

In this paper, the interactions of ten acid dyes of naphthalene-azo-naphthalene, naphthalene-azo-benzene and benzene-azo-benzene series with sodium lauryl sulfate (SLS) in aqueous solution are examined spectrometrically, and the properties of dyes which interact with SLS are considered from a viewpoint of Fujita's conceptional diagram of organic compounds.

In presence of SLS, the shifts of absorption spectra due to the formation of dye-SLS complex are found in only monosulfonated dyes. But no shifts of absorption spectra of disulfonated and trisulfonated dyes are observed in presence of SLS.

It is interesting to consider on the relations between the interactions of dyes with SLS and Fujita's conceptional diagram of organic compounds, and it is found that relatively less hydrophilic dyes and monosulfonated dyes interact with SLS and form a complex, but relatively more hydrophilic dyes, disulfonated and trisulfonated appear to form no complex from absorption spectra of dyes in the presence of SLS.

(8) SPECTROSCOPIC STUDIES ON THE INTERACTIONS BETWEEN DIRECT
DYES AND NONIONIC SURFACE ACTIVE AGENTS IN SOLUTIONS

In this paper, the interactions between direct dyes (Benzopurpurine 4B—C.I. Direct Red 2, Direct Sky Blue 6B—C.I. Direct Blue 1 and Chrysophenine G—C.I. Direct Yellow 12) and nonionic surface active agents (polyethylene glycol cetyl ether—20 ethylene oxide, and polyethylene glycol nonyl-phenol ether—17 ethylene oxide) are examined spectroscopically.

As the nonionics is increased, it is found that the absorption peak shifts to longer wave-lengths and also optical density at maximum absorption wave-lengths varies. And the isosbestic points are found in absorption spectra, so the complexes of direct dyes and nonionics are formed in the solution.

And it is found that the complex is formed from one part of dye and four parts of nonionics, and the equilibrium constant of interaction between Benzopurpurine and the nonionics is the largest, that of Sky Blue comes next and that of Chrysophenine the smallest.

(9) THE EFFECTS OF NONIONIC SURFACE ACTIVE AGENTS ON THE
ADSORPTION OF MIXTURES OF DIRECT DYES

1. The absorption spectra of the mixtures of direct dyes in presence of sodium chloride and nonionic surface active agent.

It is observed that the absorption spectra of the mixtures of two direct dyes (for example, the mixture of Chrysophenine G and Direct Sky Blue 6 B, the mixture of Benzopurpurine 4 B and Direct Sky Blue 6 B, and the mixture of Benzopurpurine 4 B and Chrysophenine G) in absence and presence of sodium chloride are not additive respectively. In general, the component absorbing at shorter wave-lengths shows an enhanced light absorption in the mixture, while that absorbing at longer wave-lengths shows a less intense absorption and the shift of the absorption maximum towards still longer wave-lengths.

In 1.0×10^{-3} mol/l polyethylene glycol cetyl ether (20 mol ethylene oxide) solution, however, the spectra are additive in mixtures, and the absorption peak for dye is shifted towards longer wave-lengths as compared with water.

From the above phenomena, it is suggested that by the addition of the nonionics the complexes of dyes in mixture deflocculate and each component dye in the mixture solution forms the other complexes with nonionics, and the spectra are additive in mixtures even in presence of sodium chloride.

2. The effects of nonionic surface active agent on the adsorption of the mixture of direct dyes.

When the mixture of direct dyes (for example, the mixture of Benzopurpurine 4 B and Direct Sky Blue 6 B) are dyed on cellophane, the adsorption of Benzopurpurine which forms more stable complex with nonionics than Sky Blue does decreases sharply, and the adsorption of Sky Blue increases, but decreases as the nonionics is increased in solution. The above phenomena suggest that the cause of the sharp decrease of the adsorption of Benzopurpurine, as the nonionics is increased is the decrease of available concentration of Benzopurpurine due to formation of the complexes with nonionics, and the increase of the adsorption of Sky Blue is anticipated from the competition with Benzopurpurine for the available surface on cellophane, and the decrease of adsorption, however, is anticipated according to formation of complexes with nonionics as the nonionics is increased more.

(Received April 6, 1964)

第7報 酸性染料とラウリル硫酸ナトリウムとの相互作用に関する一考察

緒 言

染料分子と界面活性剤とが溶液中で相互作用すれば、その吸収スペクトルに変化が認められる。多くの場合は吸収極大波長は長波長側へ移動する。その移動に相当するエネルギーが相互作用に消費されていると考えられている¹⁾。

しかし、この相互作用が染料と界面活性剤との組合わせいかんにかかわらずみられるものであるかどうかは疑問である。

本報ではとくに溶液中において染料と界面活性剤の両者がともに負に荷電しているような場合の相互作用について検討するために 10 種の benzene-azo-benzene, naphthalene-azo-benzene および naphthalene-azo-naphthalene 系染料を用いて、これらとラウリル硫酸ナト

リウムとが溶液中で果して相互作用するか否かを分光学的に実験し、さらにこれらの染料のうち、相互作用する染料はいかなる性質をもっているものであるかについて考察した。

I. 実 験

1. 染 料

本実験に使用した染料はつぎの 10 種である。市販品の精製は Robinson-Mills²⁾ の方法でおこない、合成品はイオン交換樹脂を用いて精製した。

a) sulfanilic acid- β -naphthol (Orange II, 市販品)

- b) sulfanilic acid→Schaeffer's acid (合成品)

- c) sulfanilic acid→R-acid (合成品)

- d) sulfanilic acid→N,N-dimethylaniline (Methyl Orange, 市販品)

- e) naphthionic acid→β-naphthol (Fast Red A, 合成品)

- f) naphthionic acid→Schaeffer's acid (合成品)

- g) naphthionic acid→R-acid (合成品)

- h) aniline→R-acid (Acid Orange R, 市販品)

- i) aniline→H-acid (合成品)

- j) aniline→J-acid (合成品)

2. ラウリル硫酸ナトリウム

ラウリル硫酸ナトリウム (SLS と略記する) としては, 小宗化学薬品株式会社製品 (100%) をそのまま用いた。

3. 吸収スペクトルの測定

染料溶液の可視部吸収スペクトルはいずれも 1.0×10^{-5} または 2.0×10^{-5} mol/l のものを 10 mm の液槽で島津製作所製分光光度計 QB-50 型により室温で測定した。この場合染料溶液の pH は Sørensen 緩衝溶液で調節した。

II. 実験結果

1. sulfanilic acid をジアゾ成分とする染料の吸収スペクトル

Fig. 1. Absorption spectra of sulfanilic acid→β-naphthol (1.0×10^{-5} mol/l) at pH 3.2.
 — in absence of sodium lauryl sulfate (SLS)
 - - - in presence of 0.3×10^{-1} mol/l SLS
 - · - · in presence of 1.0×10^{-1} mol/l SLS

Fig. 2. Absorption spectra of sulfanilic acid→Schaeffer's acid (2.0×10^{-5} mol/l) at pH 3.2.
 — in absence of sodium lauryl sulfate (SLS) and in presence of SLS

Fig. 3. Absorption spectra of sulfanilic acid → R-acid (2.0×10^{-5} mol/l) at pH 3.2.
 — in absence of sodium lauryl sulfate (SLS)
 - - - in presence of SLS

Fig. 6. Absorption spectra of naphthionic acid → Schaeffer's acid (1.0×10^{-5} mol/l) at pH 6.6.
 — in absence of sodium lauryl sulfate (SLS)
 in presence of SLS

Fig. 4. Absorption spectra of sulfanilic acid → N,N-dimethyl aniline (1.0×10^{-5} mol/l) at pH 3.2.
 — in absence of sodium lauryl sulfate (SLS)
 - - - in presence of 2.0×10^{-5} mol/l SLS
 - · - · in presence of 5.0×10^{-5} "

Fig. 7. Absorption spectra of naphthionic acid → R-acid (2.0×10^{-5} mol/l) at pH 6.6.
 — in absence of sodium lauryl sulfate (SLS)
 in presence of SLS

Fig. 5. Absorption spectra of naphthionic acid → β -naphthol (2.0×10^{-5} mol/l) at pH 6.6.
 — in absence of sodium lauryl sulfate (SLS)
 - - - in presence of 2.0×10^{-5} mol/l SLS
 - · - · in presence of 5.0×10^{-5} "

Fig. 1~4 は sulfanilic acid をジアゾ成分とし、それぞれ β -naphthol, Schaeffer's acid, R-acid および N,N-dimethyl aniline をカップリング成分とした染料の実験結果である。

Sulfanilic acid → β -naphthol および sulfanilic acid → N,N-dimethyl aniline の吸収スペクトルは SLS を加えることによって顕著な変化を示すが、sulfanilic acid → Schaeffer's acid および sulfanilic acid → R-acid の吸収スペクトルは SLS を加えても変化しない。

2. naphthionic acid をジアゾ成分とする染料の吸収スペクトル

Fig. 5~7 は naphthionic acid をジアゾ成分とし、それぞれ β -naphthol, Schaeffer's acid および R-acid をカップリング成分とした染料の実験結果である。

naphthionic acid → β -naphthol の吸収スペクトルは SLS を加えることによって顕著な変化を示すが、naphthionic acid → Schaeffer's acid および naphthionic acid → R-acid の吸収スペクトルは SLS を加えても変化しない。

Fig. 8. Absorption spectra of aniline→R-acid (2.0×10^{-5} mol/l) at pH 6.6.
 — in absence of sodium lauryl sulfate (SLS)
 - - - in presence of SLS

Fig. 9. Absorption spectra of aniline→H-acid (2.0×10^{-5} mol/l) at pH 6.6.
 — in presence of sodium lauryl sulfate (SLS)
 - - - in presence of SLS

Fig. 10. Absorption spectra of aniline→J-acid (1.0×10^{-5} mol/l) at pH 3.2.
 — in absence of sodium lauryl sulfate (SLS)
 - - - in presence of 1.0×10^{-2} mol/l SLS
 - · - " 5.0×10^{-2} " "

→R-acid の吸収スペクトルは SLS を加えても変化しない。

3. aniline をジアゾ成分とする染料の吸収スペクトル

Fig. 8~10 は aniline をジアゾ成分とし、それぞれ R-acid, H-acid および J-acid をカップリング成分とした染料の実験結果である。

aniline→J-acid の吸収スペクトルは SLS を加えることによって変化するが、aniline→R-acid および aniline→H-acid の吸収スペクトルは SLS を加えても変化しない。

III. 考 察

Fig. 1~10 から明らかなように染料と SLS との相互作用の結果、吸収スペクトルに変化の認められる染料はつぎの4種である。すなわち

- sulfanilic acid→β-naphthol
- sulfanilic acid→N,N-dimethyl aniline
- naphthionic acid→β-naphthol
- aniline→J-acid

である。

Fig. 1 の実験において、水溶液中および緩衝溶液中における sulfanilic acid→β-naphthol の吸収スペクトルは全く変化しないが、これに SLS を加えれば、 $\lambda_{\max}$ は長波長側へ移動し、やや光学密度は減少する。512mμ 付近に等吸収点が見られることから、明らかに sulfanilic acid→β-naphthol と SLS とは、complex を形成しているものと考えられる。

Fig. 4 の実験において、緩衝溶液中における sulfanilic acid→N,N-dimethyl aniline に SLS を加えれば、 $\lambda_{\max}$ は長波長側へ移動し、光学密度は著しく増大する。また 502mμ 付近に等吸収点が見られることから sulfanilic acid→N,N-dimethyl aniline と SLS とは complex を形成しているものと考えられる。

Fig. 5 の実験において、緩衝溶液中における naphthionic acid→β-naphthol に SLS を加えれば、 $\lambda_{\max}$ は長波長側へ移動し、光学密度は増大する。504 mμ 付近に等吸収点が見られることから naphthionic acid→β-naphthol と SLS とは complex を形成していると考えられる。

Fig. 10 において、緩衝溶液中における aniline→J-acid に SLS を加えれば $\lambda_{\max}$ はやや長波長側へ移動し、光学密度は減少する。また 560mμ 付近に等吸収点が見られることから aniline→J-acid と SLS とは complex を形成しているものと考えられる。

これら4種の染料はいずれもモノスルホン酸染料であ

第1表 モノスルホン酸染料の有機性および無機性の値と相互作用

染 料	有 機 性	無 機 性	有機性/ 無機性	相互作用
sulfanilic acid→ β -naphthol	320	955	0.335	有
sulfanilic acid→N,N-dimethyl aniline	280	880	0.318	有
naphthionic acid→ β -naphthol	400	1000	0.400	有
aniline→J-acid	320	1025	0.312	有

第2表 ジスルホン酸およびトリスルホン酸染料の有機性および無機性の値と相互作用

染 料	スルホン 酸基の数	有 機 性	無 機 性	有機性/ 無機性	相互作用
sulfanilic acid→Schaeffer's acid	2	320	1705	0.188	無
naphthionic acid→Schaeffer's acid	2	400	1750	0.229	無
aniline→H-acid	2	320	1775	0.180	無
aniline→R-acid	2	320	1705	0.188	無
sulfanilic acid→R-acid	3	320	2455	0.130	無
naphthionic acid→R-acid	3	400	2500	0.160	無

つて、ジスルホン酸染料およびトリスルホン酸染料ではSLSを加えても吸収スペクトルは変化しない。すなわちスルホン酸基が1個の比較的親水性の小さい染料においてのみ、SLSとの相互作用による吸収スペクトル変化が認められる。

そこで、これらの染料とSLSとの相互作用の有無と、染料の親水性の大小との関係を見るために藤田の無機性・有機性の概念³⁾を用いて、それぞれの供試染料について、有機性/無機性の値を求めた。

第1表にはモノスルホン酸染料の有機性/無機性の値を示し、第2表にはジスルホン酸染料およびトリスルホン酸染料の有機性/無機性の値を示した。第1表において、モノスルホン酸染料の有機性/無機性の値は0.30以上である。第2表において、ジスルホン酸染料の有機性/無機性の値は0.18~0.23であり、トリスルホン酸染料の有機性/無機性の値は0.16以下である。SLSと相互作用して吸収スペクトルに変化が認められる染料の有機性/無機性の値はいずれも0.30以上であつて、親水性が比較的小さい染料であることがわかる。

IV. 総 括

10種のbenzene-azo-benzene, benzene-azo-naphthaleneおよびnaphthalene-azo-naphthalene系酸性染料とラウリル硫酸ナトリウム(SLS)とが溶液中で相互作用するか否かを分光学的に実験し、相互作用する染料

はいかなる性質をもっているものであるかについて考察した。

SLSを加えることによつて吸収スペクトルに変化が認められ、SLSとcomplexを形成していると推察される染料はいずれもモノスルホン酸染料であつて、ジスルホン酸染料およびトリスルホン酸染料は、SLSを加えても吸収スペクトルは変化しないので、complexを形成しないものと推察された。

藤田の有機性・無機性の概念を用いて、有機性/無機性の値を算出して吸収スペクトルの結果を考察した。有機性/無機性の値が0.3以上で親水性の比較的小さい染料では、SLSとの相互作用が認められるが、有機性/無機性の値が0.3以下の染料は吸収スペクトルからは、SLSとの相互作用は認められなかった。

付記

本報告をまとめるに当つて、終始ご指導いただいた東京工業大学関戸実教授、内容を検討して下さい信州大学会田源作教授、黒岩茂隆教授および東京工業大学飯島俊郎博士に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) たとえば W. Luck; *J. Soc. Dyer. Col.*, 74, 221 (1958)
- 2) Robinson, Mills; *Proc. Roy. Soc.*, 31, 254 (1935)
- 3) 藤田 穆; 化学の領域, 11, 719 (1957)

第8報 直接染料と非イオン性界面活性剤との相互作用に関する分光学的考察

緒 言

実際の染色においては、いろいろな目的で染浴に界面活性剤を加える。直接染料溶液に非イオン性界面活性剤溶液を加えて染色すれば、染料の吸着量および拡散係数はかなり変化することが認められている^{1), 2)}。これは直接染料が非イオン性界面活性剤と相互作用して complex を形成するためであると考えられる。

溶液中において、染料が非イオン性界面活性剤と相互作用して complex を形成することについては多くの報告がある。しかしこれらの研究に用いられている染料はいずれも酸性染料^{4), 5)}、バット染料⁶⁾および分散染料⁷⁾であつて、直接染料と非イオン性界面活性剤とが相互作用して complex を形成するかどうかについての報告は見当たらない。

本報告においては、直接染料として3種の染料をえらび、これらと非イオン性界面活性剤とが complex を形成するとすればどんな complex を形成するかについて検討した。

I. 実 験

1. 染 料

本実験に用いた染料は次のとおりである。

Benzopurpurine 4B (C.I. Direct Red 2)

Direct Sky Blue 6B (C.I. Direct Blue 1)

Chrysophenine G (C.I. Direct Yellow 12)

これらの染料はいずれも Robinson-Mills の方法⁸⁾で精製して用いた。

2. 非イオン性界面活性剤

本実験に用いた非イオン性界面活性剤はつぎのとおりである。

Polyethylene glycol cetyl ether (ethylene oxide 20 モル, PEG-C₁₆ ether と略記する)。

Polyethylene glycol nonylphenol ether (ethylene oxide 17 モル, PEG-C₉ ph. ether と略記する)。

これらの非イオン性界面活性剤はいずれも ミヨシ油脂株式会社提供のもので、常法によりベンゼンで精製して用いた。

3. 吸収スペクトルの測定

染料溶液の可視部吸収スペクトルは 10 mm の液槽を用いて島津製作所製分光光度計 QB-50 型により室温で測定した。

II. 実験結果および考察

Fig. 1 は 1.0×10^{-5} mol/l の Benzopurpurine に PEG-C₁₆ ether を加えた場合の吸収スペクトルである。

Fig. 1. Absorption spectra of 1.0×10^{-5} mol/l Benzopurpurine 4B (10 mm cell) in absence and presence of polyethylene glycol cetyl ether (20 mol ethylene oxide).

I in pure water

II in presence of 1.0×10^{-5} mol/l PEG-cetyl ether

III " 2.0×10^{-5} "

IV " 5.0×10^{-5} "

V " $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ "

Fig. 2. Absorption spectra of 1.0×10^{-5} mol/l Benzopurpurine 4B (10 mm cell) in absence and presence of polyethylene glycol nonylphenol ether (17 mol ethylene oxide).

I 1.0×10^{-5} mol/l Benzopurpurine in pure water.

II in presence of 2.0×10^{-5} mol/l PEG-nonylphenol ether

III 5.0×10^{-5} "

IV $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ "

また, Fig. 2 は 1.0×10^{-5} mol/l の Benzopurpurine に PEG-C₉ ph. ether を加えた場合のそれである。Fig. 1 および Fig. 2 を比較すると先ず Benzopurpurine に PEG-C₁₆ ether および PEG-C₉ ph. ether をそれぞれ加えた時の吸収スペクトルの変化が非常に類似していることが目につく。すなわち、非イオン性界面活性剤を加えることによつて $\lambda_{\max}$ は長波長側へ移動し、同時に $D_{\lambda_{\max}}$ (極大吸収波長における光学密度) も変化する。

Fig. 1 においては等吸収点が 506 および 569 m μ 付近に見られ、Fig. 2 においては 510 および 573 m μ 付近に見られることから、Benzopurpurine は PEG-C₁₆ ether および PEG-C₉ ph. ether とそれぞれ一定組成の complex を形成しているものと考えることができる。

Fig. 3 は 1.0×10^{-5} mol/l の Sky Blue に PEG-C₁₆ ether を加えた場合の吸収スペクトルである。また、Fig. 4 は 1.0×10^{-5} mol/l の Sky Blue に PEG-C₉ ph. ether を加えたときの吸収スペクトルである。Fig. 3 と Fig. 4 とは非常に類似しており、 $\lambda_{\max}$ は長波長側へ移動し、同時に $D_{\lambda_{\max}}$ は減少する。Fig. 3 においては等吸収点が 638 m μ 付近に見られ、Fig. 4 においては 641 m μ 付近に見られることから、Sky Blue は非イオン性界面活性剤と一定組成の complex を形成しているものと考えることができる。

Fig. 5 は 1.0×10^{-5} mol/l の Chrysophenine に PEG-C₁₆ ether を加えた場合の吸収スペクトルである。また Fig. 6 は 1.0×10^{-5} mol/l の Chrysophenine に PEG-C₉ ph. ether を加えた場合の吸収スペクトルである。Fig. 5 と Fig. 6 とは非常に類似しており、 $\lambda_{\max}$ はや

Fig. 3. Absorption spectra of 1.0×10^{-5} mol/l Direct Sky Blue 6B (10 mm cell) in absence and presence of polyethylene glycol cetyl ether (20 mol ethylene oxide).
I in pure water
II in presence of 5.0×10^{-5} mol/l PEG-cetyl ether
III 1.0×10^{-4} "
IV 1.0×10^{-3} "

Fig. 4. Absorption spectra of 1.0×10^{-5} mol/l Direct Sky Blue 6B (10 mm cell.) in absence and presence of polyethylene glycol nonylphenol ether (17 mol ethylene oxide).
I in pure water
II in presence of 1.0×10^{-4} mol/l PEG-nonylphenol ether
III " 1.0×10^{-3} "

Fig. 5. Absorption spectra of 1.0×10^{-5} mol/l Chrysophenine G (10 mm cell) in absence and presence of polyethylene glycol cetyl ether (20 mol ethylene oxide).
I in pure water
II in presence of 1.0×10^{-4} mol/l PEG-cetyl ether
III " 1.0×10^{-3} "

や長波長側へ移動し $D_{\lambda_{\max}}$ はかなり大となつてゐる。Fig. 5 では等吸収点が 375 m μ 付近に見られ、Fig. 6 では 390 m μ 付近に見られることから Chrysophenine は非イオン性界面活性剤と一定組成の complex を形成しているものと考えることができる。

Fig. 1~6 に見られるように Benzopurpurine, Sky Blue および Chrysophenine にそれぞれ PEG-C₁₆ ether および PEG-C₉ ph. ether を加えることによつて、一般に $\lambda_{\max}$ は長波長側へ移動し $D_{\lambda_{\max}}$ も変化するこ

Fig. 6. Absorption spectra of 1.0×10^{-5} mol/l Chrysophenine G (10 mm cell) in absence and presence of polyethylene glycol nonylphenol ether (17 mol ethylene oxide).

I in pure water

II in presence of 1.0×10^{-4} mol/l PEG-nonylphenol ether

III " 1.0×10^{-3} "

認められた。しかもいずれの場合にも等吸収点が見られることから染料と非イオン性界面活性剤とは一定組成の complex を形成しているものと考えられる。

これらの染料と非イオン性界面活性剤との相互作用は次の式で表わされるとする。

ここで D は染料, S は非イオン性界面活性剤, $D_m S_n$ は complex である。D, S および $D_m S_n$ の濃度をそれぞれ c_1 , c_2 および c_3 とすれば平衡定数 K は次の式で表わされる。

$$K = \frac{c_3}{c_1^m c_2^n} \quad (2)$$

(1) の反応の m と n との比 n/m を決定するために Y function の利用が考えられる。

すなわち, D と S とのモル濃度の和を一定 (M mol) に保ちながら D と S との比を変化させる。 α を D のモル分率とし, α を変化させた場合のその溶液の光学密度を測定し, その α に相当する染料の光学密度との差を Y とすれば, 次式が成り立つ。すなわち

$$Y = l(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_3 c_3 - \epsilon_1 M \alpha) \quad (3)$$

である。ここで l は液槽の長さであるが, 本実験の場合は $l = 1.0$ cm である。 ϵ_1 および ϵ_3 はそれぞれ D および $D_m S_n$ の分子吸光係数である。また, c_1 , c_2 および c_3 の間には次の関係がある。すなわち

$$c_1 = M\alpha - mc_3 \quad (4)$$

$$c_2 = M(1 - \alpha) - nc_3 \quad (5)$$

である。(3) 式は (4) 式の関係を用いて次のようになる。すなわち,

Fig. 7. Y-function of Benzopurpurine 4B and polyethylene glycol cetyl ether (20 mol ethylene oxide), (total concentration: 4.0×10^{-5} mol/l and 10 mm cell).

$$Y = c_3(\epsilon_3 - m\epsilon_1) \quad (6)$$

である。

α に対し Y をプロットし, Y が最大または最小になる α を見出せば n/m は次式から求めることができる。すなわち

$$n/m = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (7)$$

である。

また, complex の解離度 α は次式から求めることができる。すなわち

$$\alpha = \frac{c_1}{c_1 + c_3} \quad (8)$$

である。

Fig. 7 は Benzopurpurine と PEG- C_{16} ether との相互作用について検討するために, $M = 4.0 \times 10^{-5}$ mol/l の場合の Y を α に対してプロットしたものである。

Fig. 7 において $\alpha = 0.20$ において Y は最大となることが見出される。 $\alpha = 0.20$ における $Y = 0.0424$ であるから (7), (6), (4), (5) (2) および (8) 式を用いることによって, $n/m = 4$, $c_3 = 3.0 \times 10^{-6}$, $c_1 = 5.0 \times 10^{-6}$, $c_2 = 2.0 \times 10^{-6}$, $K = 3.75 \times 10^{18}$ および $\alpha = 0.625$ のそれぞれの値が得られた。

Fig. 7 に示した図と全く同様な方法によつて, 染料と非イオン性界面活性剤との相互作用における c_1 , c_2 , c_3 , K , および α を求めて, これらを第 1 表に示した。

第 1 表に見られるように, Benzopurpurine, Sky Blue および Chrysophenine のそれぞれは, PEG- C_{16} ether および PEG- C_9 ph ether と相互作用していずれも 1 対 4 の complex を形成する。また, 解離度は Benzopurpurine と非イオン性界面活性剤との complex が最小であり, つぎが Sky Blue の complex であり Chrysophenine の complex が最大であるから, 平衡定数は Benzopurpurine の相互作用において最大であり, 次が Sky Blue の相互作用であり, Chrysophenine の相互作用における平衡定数が最小である。

総 括

第1表 直接染料と非イオン性界面活性剤との相互作用

3種の直接染料, すなわち Benzopurpurine 4B (C. I. Direct Red), Direct Sky Blue 6B (C. I. Direct Blue) および Chrysophenine G (C. I. Direct Yellow 14) の溶液に非イオン性界面活性剤, すなわち (polyethylene glycol cetyl ether (ethylene oxide 20 モル) および polyethylene glycol nonylphenol ether (ethylene oxide 17 モル) を加えた場合の吸収スペクトルを測定することによって, 直接染料と非イオン性界面活性剤とは相互作用して complex を形成することを認めた。すなわち, 染料溶液に非イオン性界面活性剤を加えたときの吸収スペクトルはいずれも, $\lambda_{\max}$ は長波長側へ移動し, 極大吸収波長における光学密度も変化する。また, 等吸収点があることが認められた。

染料	平衡における濃度・解離度・平衡定数など	Polyethylene glycol cetyl ether (ethylene oxide 20 mol)	Polyethylene glycol nonylphenol ether (ethylene oxide 17 mol)
Benzopurpurine 4B	染料濃度	5.00×10^{-6}	7.05×10^{-6}
	活性剤濃度	2.00×10^{-5}	2.82×10^{-5}
	コンプレックス濃度	3.00×10^{-6}	9.50×10^{-7}
	組成比(染料/活性剤)	1/4	1/4
	平衡定数	3.75×10^{18}	1.92×10^{17}
Direct Sky Blue 6B	解離度	0.625	0.882
	染料濃度	6.64×10^{-6}	7.44×10^{-6}
	活性剤濃度	2.66×10^{-5}	2.97×10^{-5}
	コンプレックス濃度	1.36×10^{-6}	5.60×10^{-7}
	組成比(染料/活性剤)	1/4	1/4
Chrysophenine G	平衡定数	4.12×10^{17}	9.68×10^{16}
	解離度	0.830	0.930
	染料濃度	6.73×10^{-6}	7.79×10^{-6}
	活性剤濃度	2.69×10^{-5}	3.12×10^{-5}
	コンプレックス濃度	1.27×10^{-6}	2.13×10^{-7}
	組成比(染料/活性剤)	1/4	1/4
	平衡定数	3.60×10^{17}	2.88×10^{16}
	解離度	0.841	0.973

3種の直接染料のそれぞれと非イオン性界面活性剤との complex の組成比はいずれも 1 (染料) 対 4 (活性剤) であり, 相互作用の平衡定数は Benzopurpurine の場合が最大で, つぎが Sky Blue, Chrysophenine が最小であることが認められた。

付 記

終始ご指導いただいた東京工業大学関戸実教授, 内容の検討をいただいた信州大学会田源作教授, 黒岩茂隆教授, 東京工業大学飯島俊郎博士に感謝します。

文 献

- 1) 関戸, 田中; 織学誌, 19, 833 (1963)

- 2) 関戸, 田中; 織学誌, 19, 974 (1963)
- 3) W. Luck; *J. Soc. Dyer. Col.*, 74, 221 (1958)
- 4) W. Luck; *Angew. Chemie*, 72, 581 (1960)
- 5) 根本, 今井; 工化, 62, 1286 (1957)
- 6) W. Wegmann; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 51, 276 (1962)
- 7) 黒岩, 堀口, 小宮山; 織学誌, 20, 52 (1964)
- 8) Robinson, Mills; *Proc. Roy. Soc.*, 31, 254 (1935)
- 9) Vosburgh, Cooper; *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 437 (1941)

第9報 直接染料の配合染色における非イオン性界面活性剤の作用について

緒 言

2種の直接染料の水溶液を混合すれば, 溶液中で2種の染料の complex が形成される場合があることについてはよく知られている^{1,2,3,4)}。また, 配合染色についても平衡論的および速度論的にかなり研究されている⁵⁾。

直接染料溶液に非イオン性界面活性剤を加えれば, 相互作用して complex を形成することについては吸収ス

ペクトルを測定することによって明らかにした⁶⁾。

2種の直接染料の混合溶液に非イオン性界面活性剤を加えれば, 染料間の complex は解コウして非イオン性界面活性剤との complex になることが期待される。また, 直接染料と非イオン性界面活性剤との相互作用における平衡定数を求めることによって, 染料の種類による差があることがわかったが⁶⁾, 平衡定数の異なる2種の染料を配合して染色する場合に非イオン性界面活性剤を加え

れば、平衡定数の大きい染料のほうが、活性剤の影響を受けやすいものと期待される。

本報告では、3種の直接染料を用い、それぞれ2種の直接染料の混合溶液に非イオン性界面活性剤を加えた場合の吸収スペクトルを測定することによって、混合溶液中における染料と界面活性剤との相互作用について考察し、つづいて配合染色における非イオン性界面活性剤の影響について考察する。

I. 実 験

1. 染 料

本実験に用いた直接染料は次の3種である。

Benzopurpurine 4B (C.I. Direct Red 2)

Direct Sky Blue 6B (C.I. Direct Blue 1)

Chrysophenine G (C.I. Direct Yellow 12)

これらの染料はいずれも Robinson-Mills の方法で精製して用いた。

2. 非イオン性界面活性剤

本実験に用いた非イオン性界面活性剤は polyethylene glycol cetyl ether (ethylene oxide 20 mol, PEG-cetyl ether と略記する) である。これはミヨシ油脂株式会社提供のものをベンゼンで常法により精製し、これを 100% として用いた。

3. 吸収スペクトルの測定

染料溶液の可視部吸収スペクトルは 10 mm の液槽で室温において島津製作所製光電分光光度計 QB-50 型を用いて測定した。

4. 染 色

セロハン紙を 35°C、浴比 1:2,000、NaCl 1.0×10^{-2} mol/l を含む染浴において平衡に達するまで染色した。染色量は染色したセロハンから 25% ビリジン溶液によって染料を溶出し、この液を島津製作所製光電分光光度計 QB-50 型によって比色定量した。

II. 結果および考察

1. 直接染料の混合溶液の吸収スペクトル

Sky Blue と Chrysophenine との混合溶液の吸収スペクトル、および Sky Blue と Benzopurpurine との混合溶液の吸収スペクトルはそれぞれ Derbyshire, Peters⁷⁾ および Neale, Stringfellow⁸⁾ らによつて研究されている。これらの染料の混合溶液の室温における吸収スペクトルは、成分染料の間に complex が形成されるために、成分染料の吸収スペクトルの和と等しくならないことが明らかにされている。

Fig. 1 は Sky Blue と Chrysophenine との混合溶液に NaCl を加えた場合、および NaCl のほかに PEG-

Fig. 1. Absorption spectra of the mixture of Chrysophenine G (5.0×10^{-6} mol/l) and Direct Sky Blue 6B (5.0×10^{-6} mol/l) in absence and presence of NaCl or/and polyethylene glycol cetyl ether (20 mol ethylene oxide), (10 mm cell).

- curve I 5.0×10^{-6} mol Chrysophenine
 II 5.0×10^{-6} mol Sky Blue
 III 5.0×10^{-6} mol Chrysophenine + 5.0×10^{-6} mol Sky Blue
 IV 5.0×10^{-6} mol Chrysophenine + 1.0×10^{-2} mol NaCl
 V 5.0×10^{-6} mol Sky Blue + 1.0×10^{-2} mol NaCl
 VI 5.0×10^{-6} mol Chrysophenine + 5.0×10^{-6} mol Sky Blue + 2.0×10^{-2} mol NaCl
 VII 5.0×10^{-6} mol Chrysophenine + 1.0×10^{-3} mol PEG-cetyl ether = 5.0×10^{-6} mol Chrysophenine + 1.0×10^{-2} mol NaCl + 1.0×10^{-3} mol PEG-cetyl ether
 VIII 5.0×10^{-6} mol Sky Blue + 1.0×10^{-3} mol PEG-cetyl ether = 5.0×10^{-6} mol Sky Blue + 1.0×10^{-2} mol NaCl + 1.0×10^{-3} mol PEG-cetyl ether
 IX 5.0×10^{-6} mol Chrysophenine + 5.0×10^{-6} mol Sky Blue + 1.0×10^{-3} mol PEG-cetyl ether = 5.0×10^{-6} mol Chrysophenine + 5.0×10^{-6} mol Sky Blue + 2.0×10^{-2} mol NaCl + 1.0×10^{-3} mol PEG-cetyl ether

cetyl ether を加えた場合の吸収スペクトルである。すなわち、Fig. 1 の I 曲線および II 曲線は、それぞれ 5.0×10^{-6} mol/l の Chrysophenine および Sky Blue であり、III 曲線は Sky Blue と Chrysophenine との混合溶液の吸収スペクトルである。III 曲線は I 曲線と II 曲線との和に等しくない。すなわち、Chrysophenine と Sky Blue との混合溶液の吸収スペクトルには加成性が認められない。

IV 曲線および V 曲線はそれぞれ 5.0×10^{-6} mol/l の Chrysophenine および Sky Blue に 1.0×10^{-2} mol/l NaCl を加えた場合の吸収スペクトルであり、VI 曲線は 5.0×10^{-6} mol/l Chrysophenine と 5.0×10^{-6} mol/l Sky Blue との混合溶液に 2.0×10^{-2} mol/l NaCl を加えた場合の吸収スペクトルであつて、これは IV 曲線と V 曲線

との和に等しくはない。すなわち、NaCl を加えた場合にも、Chrysophenine と Sky Blue との混合溶液の吸収スペクトルには加成性は認められない。

また、Ⅶ 曲線およびⅧ 曲線は、それぞれ 5.0×10^{-6} mol/l Chrysophenine および 5.0×10^{-6} mol/l Sky Blue に 1.0×10^{-3} mol/l PEG-cetyl ether を加えた場合の吸収スペクトルであるが、これらの両曲線は Chrysophenine および Sky Blue にそれぞれ 1.0×10^{-2} mol/l NaCl と 1.0×10^{-3} mol/l PEG-cetyl ether を加えた場合の吸収スペクトルと全く一致している。Ⅸ 曲線はそれぞれ 5.0×10^{-6} mol/l の Chrysophenine と Sky Blue との混合溶液に 1.0×10^{-3} mol/l PEG-cetyl ether を加えた場合の吸収スペクトルであるが、この曲線は Chrysophenine と Sky Blue との混合溶液に 2.0×10^{-2} mol/l NaCl と 1.0×10^{-3} mol/l PEG-cetyl ether を加えた場合の吸収スペクトルと全く一致している。また、Ⅸ 曲線はⅦ 曲線とⅧ 曲線との和に等しいから、Chrysophenine と Sky Blue との混合溶液に PEG-cetyl ether を加えれば、NaCl を加えても、吸収スペクトルに加成性が成り立つことが認められる。

同様に Chrysophenine と Benzopurpurine との混合溶液、および Benzopurpurine と Sky Blue との混合溶液の場合にも PEG-cetyl ether を加えれば、NaCl を加えても、吸収スペクトルに加成性が成り立つことが認められた。

これらの直接染料の混合溶液内における相互作用について考察すれば、つぎのように考えられる。すなわち、2種の直接染料をそれぞれ R および B で表わすと、R と B との混合溶液では R と B とは相互作用して complex (RB) を形成している。すなわち、

(1) 式に示すように混合溶液中には RB という complex が共存するために混合溶液の吸収スペクトルは加成性を示さない。その混合溶液に PEG-cetyl ether を加えた場合には次式の反応が生じるものと考えられる。すなわち、

ここで S は PEG-cetyl ether である。

多量の S を加えた場合には、Fig. 1 の場合のように吸収スペクトルに加成性が成り立つことから、RB は全く共存しないか、きわめて少量に減少するものと考えられ、溶液中の染料は RS と BS、すなわち、PEG-cetyl ether との complex として存在するものと考えられる。すなわち、混合溶液中の complex, RB は PEG-cetyl ether を加えることによつて解コウして、RS および BS という、別々の complex を形成するものと考えられる。

2種の染料の混合溶液に NaCl を加えた場合にも、PEG-cetyl ether を加えれば吸収スペクトルに加成性が認められることから、混合溶液中のほとんど全ての染料は PEG-cetyl ether と complex を形成しているものと考えることができよう。同様なことは、Benzopurpurine と Sky Blue、および Chrysophenine と Benzopurpurine との混合溶液の場合にも見出された。

2. 配合染料の吸着におよぼす非イオン性界面活性剤の影響

Benzopurpurine, Sky Blue および Chrysophenine のそれぞれと PEG-cetyl ether と相互作用について研究した結果、それぞれの染料と PEG-cetyl ether とは相互作用して complex を形成することが認められた⁶⁾。これらの相互作用における平衡定数は室温において、 3.75×10^{18} (Benzopurpurine), 4.12×10^{17} (Sky Blue) および 3.60×10^{17} (Chrysophenine) であることが決定された。したがって、Benzopurpurine と PEG-cetyl ether との complex は最も安定でありつぎが Sky Blue と PEG-cetyl ether との complex であり、Chrysophenine と PEG-cetyl ether との complex がもっとも安定が小さいと考えることができる。

いま、2種の直接染料の配合染色の場合に PEG-cetyl ether を加えれば、Benzopurpurine が最も定安定な complex を形成するが、Chrysophenine は最も不安定な complex を形成するものと考えられる。PEG-cetyl ether と complex を形成している染料は繊維には吸着されないものと考えられるから、配合染色の際に PEG-cetyl ether を加えれば、配合した染料のそれぞれの吸着に特異な現象が見られるものと期待される。

Fig. 2 はそれぞれ 5.0×10^{-6} mol/l の Benzopurpurine と Sky Blue との混合溶液に 1.0×10^{-2} mol/l NaCl

Fig. 2. Absorption spectra of dyes in 25% pyridine solution extracted from cellophane dyed in mixture binary of Benzopurpurine and Direct Sky Blue 6B (in presence of PEG-cetyl ether).

I	in absence of PEG-cetyl ether
II	in presence of 5.0×10^{-6} mol PEG-cetyl ether
III	2.0×10^{-4} "
IV	1.0×10^{-3} "

いろいろな濃度の PEG-cetyl ether を加えた染浴において、35℃で平衡に達するまで配合染色したセロハンから25%ビリジン溶液によって染料を抽出した溶液の吸収スペクトルである。Fig 2 においてI曲線はPEG-cetyl etherを加えない場合であり、II、III およびIV曲線はそれぞれ 5.0×10^{-5} 、 2.0×10^{-4} および 1.0×10^{-3} mol/l の PEG-cetyl ether を加えた場合で、PEG-cetyl ether の添加量が大になるにしたがつて、515 m μ の極大値は次第に小となるが、一方、630 m μ の極大値は逆に次第に大になる。しかし、 1.0×10^{-3} mol/l PEG-cetyl ether を加えた場合は、吸収スペクトルはほとんど平坦となり、しかも光学密度は極めて小となる。

Fig. 2 の吸収スペクトルからも明らかなように、PEG-cetyl ether を加えない場合の染色物は赤味が強いが、PEG-cetyl ether の添加量が大になるにしたがつて青味のほうが強くなる。これは、PEG-cetyl ether の量が小である場合は、Benzopurpurine のほうが Sky Blue よりも多量にセロハンに吸着されるが、PEG-cetyl ether の量が大になるにしたがつて Sky Blue のほうが Benzopurpurine よりも多く吸着されるためである。

第1表は、染浴に PEG-cetyl ether を添加した場合の Benzopurpurine, Sky Blue および Chrysophenine のセロハンに対する吸着量を示す。第1表において、いずれの染料の場合も、PEG-cetyl ether を染浴に加えると、吸着量が、かなり減少していることが認められる。

第2表および Fig. 3 は Fig. 2 の Benzopurpurine と Sky Blue との2色配合染色において、染浴に PEG-cetyl ether を添加したときの、それぞれの染料の吸着量である。

Benzopurpurine と Sky Blue との配合染色においては、それぞれの染料の吸着量は、単独の染料による染色

における吸着量より減少しているが、Sky Blue の減少のほうが Benzopurpurine の減少よりもはるかに大きい。

Fig. 3 において、明らかなように、2色配合染色の場合に染浴へ PEG-cetyl ether を加えれば、Benzopurpurine の吸着量は PEG-cetyl ether の添加量が増大するにしたがつて急に減少するが、Sky Blue の吸着量は、PEG-cetyl ether の添加量が増大するにしたがつて、いつたんやや大となり、つづいて減少することが認められる。

第3表および Fig. 4 は、 5.0×10^{-6} mol/l Benzopurpurine と 5.0×10^{-6} mol/l Chrysophenine との2色配合染色において PEG-cetyl ether を添加した時の Benzopurpurine および Chrysophenine の吸着量をそれぞれ示す。

Fig. 3. Adsorption of Benzopurpurine (●) and Sky Blue (▲) respectively in binary mixture dyeing in presence of various amounts of PEG-cetyl ether.

Fig. 4. Adsorption of Benzopurpurine (●) and Chrysophenine (▼) respectively in binary mixture dyeing in presence of various amounts of PEG-cetyl ether.

Table 1. Adsorption of dyes on cellophane in presence of PEG-cetyl ether

Concentration of nonionics in bath	Adsorption of dye		
	Benzopur- purine	Sky Blue	Chryso- phenine
mol/l	mol/g	mol/g	mol/g
0	9.81×10^{-6}	2.83×10^{-6}	7.56×10^{-7}
1.0×10^{-5}	8.21	2.81	7.81
5.0	6.23	2.37	6.80
1.0×10^{-4}	4.23	1.93	5.86
2.0	2.26	1.68	3.62
4.0	1.03	8.30×10^{-7}	2.24
6.0	6.23×10^{-7}	3.70	1.02
8.0	4.59	1.82	8.38×10^{-8}
1.0×10^{-3}	4.01	1.31	6.78

Table 2. Adsorption of Benzopurpurine 4B and Direct Sky Blue 6B respectively in binary mixture dyeing, in presence of various amounts of PEG-cetyl ether.

Concentration of PEG-cetyl ether in dyebath	Adsorption of dye	
	Benzopurpurine	Sky Blue
mol/l	mol/g	mol/g
0	8.44×10^{-6}	9.74×10^{-7}
1.0×10^{-5}	7.90	1.17×10^{-6}
2.0	6.97	—
5.0	5.12	1.40
8.0	3.85	1.52
1.0×10^{-4}	3.34	1.53
2.0	1.86	1.55
4.0	8.36×10^{-7}	9.67×10^{-7}
6.0	5.67	6.39
8.0	3.77	4.38
1.0×10^{-3}	3.28	3.98

Table 3. Adsorption of Benzopurpurine 4B and Chrysophenine G respectively in binary mixture dyeing, in presence of various amounts of PEG-cetyl ether.

Concentration of PEG-cetyl ether in dyebath	Adsorption of dye	
	Chrysophenine	Benzopurpurine
mol/l		
0	3.23×10^{-8}	9.11×10^{-6}
1.0×10^{-5}	4.10	8.49
2.0	4.56	6.71
5.0	6.60	5.84
8.0	1.44×10^{-7}	4.36
1.0×10^{-4}	1.35	4.32
2.0	1.85	2.21
4.0	2.22	1.05
6.0	2.30	5.50×10^{-7}
8.0	1.63	4.70
1.0×10^{-3}	1.23	3.30

2色配合染色をおこなえば、単独の染料による染色におけるよりも吸着量は減少していることが認められるが、Benzopurpurine と Chrysophenine の組合わせでは、Chrysophenine の吸着量の減少が大きい。

Fig. 5 から明らかなように、Benzopurpurine の吸着量は、PEG-cetyl ether の添加量が大になるにしたがつて、急に減少しているが、第3表から認められるように、Chrysophenine の吸着量は、PEG-cetyl ether の添加量が大になるにしたがつて、いつたんは大となるが、つづいて減少することが認められる。

第4表および Fig. 5 は、 5.0×10^{-6} mol/l Chrysoph-

Fig. 5. Adsorption of Sky Blue ($\blacktriangle$) and Chrysophenine ($\blacktriangledown$) respectively in binary mixture dyeing in presence of various amounts of PEG-cetyl ether.

neine と、 5.0×10^{-6} mol/l Sky Blue との2色配合染色において、PEG-cetyl ether を加えたときの、Chrysophenine および Sky Blue の吸着量をそれぞれ示す。Fig. 6 において、Sky Blue の吸着量は PEG-cetyl ether の添加量が大になるにしたがつて、急に減少するが、Chrysophenine の吸着量は PEG-cetyl ether の添加量が大になるにしたがつて、いつたんわずかに大となり、つづいて減少することが認められる。

Fig. 4, 5 および 6 と第2, 3 および 4 表における実験では、2色配合染色に用いている染料の組み合わせはそれぞれ異なるが、同じ傾向が認められる。すなわち、2成分の染料のうち、その1成分の吸着量は PEG-cetyl ether の添加量が大になるにしたがつて急に減少するが、他の成分の吸着量は一たん大となり、つづいて減少することが認められる。

Table 4. Adsorption of Chrysophenine G and Direct Sky Blue 6B respectively in binary mixture dyeing, in presence of various amounts of PEG-cetyl ether.

Concentration of PEG-cetyl ether in dyebath	Adsorption of dye	
	Chrysophenine	Sky Blue 6B
mol/l	mol/g	mol/g
0	3.23×10^{-7}	1.30×10^{-6}
1.0×10^{-5}	4.07	1.19
2.0	4.18	1.32
5.0	3.89	9.78×10^{-7}
8.0	4.13	9.20
2.0×10^{-4}	4.36	8.16
4.0	3.87	6.16
6.0	2.45	3.55
8.0	1.82	2.32
1.0×10^{-3}	1.71	1.54

配合染料の吸着する因子としては次の3因子が考えられる。すなわち、

1. それぞれの染料アニオンが吸着出来る面を求めてする競争
2. それぞれの染料が表面電荷と繊維中の Na^+ の濃度へ与える効果
3. 溶液中におけるそれぞれの染料間の相互作用

であるが、配合染色において PEG-cetyl ether を加えたばあいの、それぞれの染料の挙動についてはつぎのように解釈できる。すなわち、Benzopurpurine と Sky Blue との2色配合染色を例にとれば、Benzopurpurine のほうが Sky Blue よりも PEG-cetyl ether と相互作用して complex を形成しやすいことは、すでに報告したとおりである。したがって PEG-cetyl ether の添加量が比較的小であるうちは、Benzopurpurine は PEG-cetyl ether との complex 形成のために消費され、溶液中の Benzopurpurine の有効濃度が減少するために、Benzopurpurine の吸着量は減少する。したがって、溶液中では Benzopurpurine の有効濃度が減少するために、Benzopurpurine と complex を形成していない Sky Blue の濃度が大きくなり、吸着量は増大する。しかし、PEG-cetyl ether の添加量がさらに大になれば Sky Blue と PEG-cetyl ether とは相互作用して、complex を形成するために Sky Blue の有効濃度は減少し、吸着量は小となるものと考えられる。したがって、上の3因子のうち、溶液中における染料間の相互作用および染料と PEG-cetyl ether との相互作用を考慮することによって、2色配合染色におけるそれぞれの染料の吸着挙動を説明することができる。

Benzopurpurine と Chrysophenine、および Chrysophenine と Sky Blue との2色配合染色の場合にも、それぞれ Benzopurpurine および Sky Blue のほうが Chrysophenine よりも PEG-cetyl ether と complex を作りやすいので、Fig. 5 および 6 の結果について、上と同様に解釈できる。

総 括

1. 直接染料の混合溶液の吸収スペクトル

Direct Sky Blue 6B (C.I. Direct Blue 1) と Chrysophenine G (C.I. Direct Yellow 12) との濃合溶液を例として混合溶液内における諸成分の相互作用について考察した。すなわち、溶液中では Sky Blue と Chrysophenine とは complex を形成するため混合溶液の吸収スペクトルには加成性が認められない。また NaCl を加えた場合にも混合溶液の吸収スペクトルには加成性が成り立たないが、非イオン性界面活性剤 (polyethylene

glycol cetyl ether, 20 mol ethylene oxide) を多量加えれば、NaCl を加えても吸収スペクトルに加成性が成り立つことが認められた。これは次のように説明できる。すなわち、PEG-cetyl ether を加えれば、染料間の complex は解コウして、染料と PEG-cetyl ether との complex となるため、加成性が成り立つようになると考えられる。

2. 配合染料の吸着に及ぼす非イオン性界面活性剤の影響

Benzopurpurine 4B (C.I. Direct Red 2), Sky Blue および Chrysophenine の3種の染料を2種ずつ配合して染色を行なう際に PEG-cetyl ether を加えて、それぞれの染料の染着現象を考察した。3種の染料のうち、Benzopurpurine は PEG-cetyl ether ともつとも安定な complex を形成し、次に Sky Blue が安定な complex を形成する。一方、Chrysophenine と PEG-cetyl ether との complex は3種の染料のうち最も不安定であると考えられる。たとえば、Benzopurpurine と Sky Blue との配合染色にいろいろな濃度の PEG-cetyl ether を加えた場合には、Benzopurpurine の吸着量は PEG-cetyl ether の添加量が多くなれば、急激に減少するが、Sky Blue の吸着量は PEG-cetyl ether の添加量が多くなるにしたがつて一旦大となりつづいて減少することが認められた。この現象は次のように解釈できる。すなわち、Benzopurpurine の一部は complex を形成するために染浴中の有効濃度が減少し、吸着量は減少するが、Sky Blue は Benzopurpurine の吸着量が減少したためにできた染料の空座席に吸着するために一旦吸着量は増大するが、PEG-cetyl ether の添加量がさらに増加すれば、complex 形成のために消費されるため吸着量は減少することが認められる。

付記 本研究をまとめるにあたって、終始ご指導いただいた東京工業大学関戸実先生、内容の検討をいただいた東京工業大学飯島俊郎先生、森田全三氏および信州大学会田源作先生、黒岩茂隆先生に感謝します。

文 献

- 1) Derbyshire, Peters; *J. Soc. Dyer. Col.*, 72, 268 (1956)
- 2) Lemin, Vickerstaff; *Trans. Faraday Soc.*, 43, 491 (1947)
- 3) Neale, Stringfellow; *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 241 (1943)
- 4) Shinzawa, Tanizaki, Ando; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 638 (1963)
- 5) たとえば Sekido, Morita; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1375 (1962); 36, 1602 (1963)
- 6) 三石; 織学誌投稿中
- 7) Derbyshire, Petero; 前掲
- 8) Neale, Stringfellow; 前掲