(昭和 38 年 7 月 29 日 受理)

染料の分散状態と染色性に関する研究

第 2 報 非イオン性界面活性剤と 1, 4-ジアミノア
ンスラキノンの分散

信州大学 繊維学部 黒岩茂隆・小宮山博子

STUDIES ON THE DISPERSED STATE OF DYES AND THEIR DYEING
PROPERTIES (II) NON-IONIC SURFACTANT AND DISPERSION OF
1,4-DIAMINOANTHRAQUINONE

By Shigetaka Kuroiwa and Hiroko Komiyama

(Faculty of Textile, Shinshu University, Ueda-City, Nagano Prefecture, Japan)

Visible light absorption of the solution of 1,4-diaminoanthraquinone (Cibacet Violet 2R) was measured, varying content of the non-ionic surfactant added as dispersing agent, to explain the connection of solubilization with the dispersed state of the dye. In further experiment the non-ionic surfactant had been succeeded by polyoxyethylene glycol as dispersing agent, the chemical structure and properties of which were just the same as the hydrophilic group of the former, and the absorption spectra obtained in the same way as the above were investigated for comparison. The dye solution provided the absorption spectrum corresponding to almost molecular dispersion only when content of the non-ionic surfactant was over its CMC. The similar spectrum was observed also in the dye solution that was higher concentrated of polyoxyethylene glycol. The experimental results suggest that the dye solubilized molecularly and stoichiometrically into the hydrophilic region of the surfactant micelle.

(Received July 29, 1963)

1. 緒 言

前報¹⁾においては分散染料として 1,4-ジアミノアンスラキノン (Cibacet Violet 2R) を使用し、繊維の代りに各種高分子フィルムを染色して、それぞれ染浴ならびに被染色物の可視部吸収スペクトルを測定、染料の浴内および被染色物内における分散状態について検討を行なった。そして分散剤として非イオン性界面活性剤を使用すると、染浴は 600m μ (α 帯) および 560m μ (β 帯) 付近に最大吸収を示すことから、非イオン性界面活性剤が共存する場合には、上記染料は浴内においてもすでに分子状分散に近い状態にあつて、この点アニオン性界面活性剤の場合と相違することを指摘した。そこで本報においては、この現象が用いた非イオン性界面活性剤のミセル形成ないしは可溶性現象と、どのような関係にあるかを明らかにするために、前報と同一の非イオン性界面活性剤、および、とくに比較のためにその親水基と同一の化学構造をもつポリオキシエチレングリコールを用いて、これらの濃度変化による染料の可視部吸収スペクトルの変化を調べ、比較検討を行なった。

2. 実験試料および方法

2.1 分散染料

Cibacet Violet 2R を使用。

61100 C. I. Disperse Violet 1 (Bright Violet)

2.2 非イオン性界面活性剤

酸化エチレン約 17 モル付加のノニルフェノールエーテル。以下これを C₉Ph 17 と略記する。

CMC を求めるための粘度測定は、表面張力による誤差をさけるため、同一内径の上球と下球を有するオストワルド改良型粘度計^{2),3)}を使用し、40 $\pm$ 0.02°C の恒温水槽内で行なった。

2.3 ポリオキシエチレングリコール

比較のため用いたポリオキシエチレングリコールは、平均分子量 396, 1370 および 6180 の 3 種で、以下これ

Fig. 1. Light absorption of the dye solution containing non-ionic surfactant, C_9Ph 17.

らをそれぞれ POEG 4, 14 および 62 と略記する。分子量はそれぞれこれらのジオキサン溶液(濃度 1 ground mol/l, 温度 40°C)の粘度測定より求めた^{4),5)}ものである。

2.4 吸収スペクトルの測定

前報¹⁾と全く同様であるので説明を省略する。

3. 実験結果および考察

上述したように、分散染料 Cibacet Violet 2 R は、分散剤として非イオン性界面活性剤を用いると、すでに浴内で分子状分散に近い状態になるが、果してこの現象は界面活性剤のミセル形成と直接関係があるか否かを知るために、本実験においてはまず染料の濃度を常に一定(0.03%)とし、 C_9Ph 17 の添加量を種々かえて溶液を調製し、それぞれ可視部吸収スペクトルを測定した。その結果をまとめて第1図に示す。図より明らかなように、 C_9Ph 17 の添加量がきわめて低いときは、吸収曲線には α 帯があらわれず、その形は分散剤無添加の場合(前報第1図参照)とかわらないが、 C_9Ph 17 の濃度が $8.00 \times 10^{-4} \sim 1.60 \times 10^{-3}$ 以上になると、曲線はその形を急に変化して、600mμ および 550 mμ のところにそれぞれ α 帯および β 帯を明瞭に示すようになる。この吸収曲線の形が急に変わる C_9Ph 17 の濃度を求めるために、各溶液が示す最大吸収波長 λ_{max} (β 帯)と C_9Ph 17 の濃度 C (mol/l) の対数との関係をプロットしたところ、第2図を得た。図よりその限界濃度として 1.16×10^{-3} mol/l をうるが、 C_9Ph 17 の濃度がこの値をこえると、はじめて λ_{max} が一定になることが明らかである。第2図には C_9Ph 17 水溶液の比粘度 η_{sp} と、同じく濃度 C の対

Fig. 2. Maximum wave length of absorption (β -band) of the dye solution ($\circ$) and specific viscosity of the aqueous solution of the surfactant (Δ) plotted against logarithmic concentration (mol/l) of the surfactant.

Fig. 3. Variation of the optical density for α - and β -band with the micelle concentration of the surfactant.

数との関係をもあわせ図示したが(Δ 印)、これより上記限界濃度は粘度法によつて求めた C_9Ph 17 の CMC とほぼ一致することがわかる。このことは、この分散染料が非イオン性界面活性剤の存在下で、分子分散に近い状態になるためには、界面活性剤分子が集合して、ミセル状態になることを前提としていることを意味するものである。

そこで第2図の曲線の屈折点より得た限界濃度 C_0 を、 C_9Ph 17 の CMC とみなし、 C をその全濃度とすると、 $C - C_0$

は C_9Ph 17 のミセル濃度と考えることができる。これと各吸収曲線の最大吸収波長における $\log I_0/I$ の値をプロットすると、第3図のようになる。本実験における染料溶液がいずれも Lambert-Beer の法則に適合するな

Fig. 4. Light absorption of the dye solution containing polyoxyethylene glycol of M. W. 396.

Fig. 6. Light absorption of the dye solution containing polyoxyethylene glycol of M. W. 6180.

Fig. 5. Light absorption of the dye solution containing polyoxyethylene glycol of M. W. 1370.

らば、このいわゆる光学密度 $\log I_0/I$ の値は当然染料濃度に比例することになる。したがって、 α 帯および β 帯の $(C-C_0)$ 対 $\log I_0/I$ の関係がいずれも直線となり、しかも両者互に平行関係にあるという第 3 図の結果は、染料のミセルへのとらえられ方が、化学量論的に行なわれていることを暗示するものとみることができよう。

さて非イオン性界面活性剤はイオン性のそれと異なり、親水基の大きさは疎水基に匹敵するか、あるいはよ

り大きく、広く空間を占有する。しかもエーテル結合を有しているので、水素結合によつてその中に染料をとらえることも可能である。したがって本実験のような分散染料が非イオン性界面活性剤ミセルに可溶化されるときは、染料分子はミセル内部の疎水性部分に入り込むというよりは、むしろ親水性部分に抱き込まれやすいものと思われる。

このことを実験的にたしかめるために、こんどは非イオン性界面活性剤の親水基そのものである POEG を $C_9Ph 17$ の代りに使用し、上と同様の実験を行なつた。その結果を第 4~6 図に示す。いずれの場合も染料濃度は一定 (0.028%) として、それぞれ POEG の添加量相違による吸収曲線の変化を図示したものである。

これらの図から、いずれも POEG の濃度がある程度以上になると、吸収スペクトルは 600 mμ および 550 mμ 付近に、それぞれ α 帯および β 帯を明瞭に示すようになり、第 1 図 $C_9Ph 17$ の場合のそれに酷似してることがよくわかる。このことは、本実験のような分散染料が非イオン性界面活性剤ミセルに可溶化するとき、明らかにその親水性部分に入り込むものであることを物語るものである。

次にこの POEG 使用の場合、染料がほとんど分子状分散に近い状態になつて、吸収スペクトルが α 帯および β 帯を明瞭に示すようになる濃度を求めるために、 $C_9Ph 17$ の場合と同様にして、それぞれ第 4~6 図より得た λ_{max} (β 帯) と $\log C$ (mol/l) との関係をプロットしたのが第 7 図である。界面活性剤の場合と異なり、低濃度

第1表 $\lambda_{\max}$ (β 帯) が一定となる POEG の濃度

POEG	分子量	重合度	mol/l	ground mol/l
4	396	9.0	0.363	3.27
14	1370	31.1	0.105	3.26
62	6180	140.5	0.023	3.23

における $\lambda_{\max}$ 対 $\log C$ は直線関係を与えないが, $\lambda_{\max}$ が一定となる POEG の濃度を図から求めると, 第1表のようになる。すなわち POEG 4, 14 および 62 に対し, それぞれ 0.363, 0.105 および 0.023 mol/l をうるが, これに重合度を乗じて, 濃度の単位を ground mol/l (1 ground mol/l = 44 g/l) に換算すると, ほぼ一定の値をうる (第1表最右欄)。ただここで注意するのは, 本実験においては染料の濃度を常に一定としていることで, 染料の濃度が異なればこの値もそれに応じて当然異なってくるものと思われる。したがって第1表の値は, 溶液中 0.028 % (0.00118 mol/l) の染料が, 分子状分散するに必要なエチレングリコール単量体の最少モル濃度と解すべきである。しかしいずれにしても, それが POEG の重合度に関係なく, 一定の値を与えるという事実は, 第3図の結果と考え合わせ興味深く, これは染料の非イオン性界面活性剤ミセル親水部へのとらえられ方が, 化学量論的に行なわれるという上述の明確な証左とみることができよう。

$C_9Ph 17$ を分散剤とした場合の吸収スペクトル変化の実験では, 染料の濃度を 0.03 % (0.00126 mol/l) としているので, 第1表の結果を利用して (染料1モル当りのエチレングリコール単量体の必要最少モル数を一定と仮定して), これだけの染料が分子状分散するに要する $C_9Ph 17$ の最低濃度を計算すると, 0.204 mol/l をうる。しかし実際には第2図が示すように, 1.16×10^{-3} mol/l ですでに同等の効果があらわれている。これはいうまでもなく, $C_9Ph 17$ がこの濃度からミセルを形成し, 従つてミセル外側の親水性部はあたかも POEG の濃縮帯となるがためで, 染料はこの濃縮部に可溶化するのである。

以上, 非イオン性界面活性剤による Cibacet Violet 2R の可溶化と, 分散状態との関係について考察してきたが, これが染色性に与える効果を知るため, $C_9Ph 17$ および POEG 4 を分散剤として, 前報と同様, 繊維の代りに二, 三の高分子フィルムを染色し, 被染色物の可視部吸収スペクトルを測定してみた。得られた結果を要約すると, 分散剤の添加量を多くして染料を分子分散に近い状態にすると, 全染色量は減少するが, 表面染色されやすいものでも内部拡散が行なわれて, それに相当した吸収スペクトルを与えやすくなること, および高温染色は傾向としては一般に, 内部拡散をそこねないで, 染

Fig. 7. Maximum wave length of absorption (β -band) of the dye solution containing polyoxyethylene glycol plotted against logarithmic concentration (mol/l) of glycol.

着量を増大する方向に働くことなどがわかった。しかしこれらの詳細は目下検討中で, その多くはむしろ今後の研究にまたなければならないので, 本報では現段階までに得られたおよその傾向を記すにとどめておく。

4. 総 括

本実験においては, 分散染料として 1, 4-ジアミノアンスラキノン (Cibacet Violet 2R) を使用し, 染浴の可視部吸収スペクトルを測定することによつて, 非イオン性界面活性剤を分散剤としたときの染料の分散状態に関する検討を試みた。

その結果

- (1) 染料は, 非イオン性界面活性剤の濃度が CMC 以上に達し, 溶液内にミセルが形成されることによつてはじめて分子状に可溶化され, それに相当する吸収スペクトルを与えること。
- (2) しかもその可溶化はミセルの親水性部に起こり,
- (3) 非イオン性界面活性剤のミセル濃度とともに化学量論的なとらえられ方をすること。

が明らかにされた。

試料の件でお世話頂いた長瀬産業株式会社ならびに日本油脂株式会社研究所に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 黒岩茂隆, 堀口明子, 小宮山博子; 繊維誌, 20, 52 (1964)
- 2) G. Jones, H. J. Fornwald; *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1683 (1938)
- 3) 後藤廉平, 菅野竹雄; 実験化学講座 7, 界面化学 p. 138 (1956)
- 4) R. Fordyce, H. Hibbert; *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1912 (1939)
- 5) Meyer, v. der Wyk; *Helv. Chim. Acta*, 18, 1067 (1935)