(昭和 39 年 6 月 10 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 13 報 酸性染料染色におけるラウリル硫酸ナトリウムの作用について

信州大学繊維学部 三石 賢・会田 源作
小菅 永子

第 14 報 Methyl Orange の溶解度および染色性に及ぼす無機陰イオンの影響について

信州大学繊維学部 三石 賢・会田 源作

STUDIES ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF DYE SOLUTION
AND THE ADSORPTION OF DYES ON THE FIBERS. (XIII), (XIV)

(XIII) EFFECTS OF SODIUM LAURYL SULFATE IN ACID DYEING

By Masaru Mitsuishi, Gensaku Aida and Eiko Kosuge

(Faculty of Fiber Science and Technology, Shinshu University, Ueda
City, Nagano Prefecture, Japan)

The effects of sodium lauryl sulfate on the adsorption of monosulfonated acid dyes (Metanil Yellow, Orange II, Roccelline and Alizarine Saphirol SE) on Nylon-6 are studied. The adsorption of dye acids of four acid dyes and lauryl sulfate on Nylon-6 are examined respectively, and the affinities for Nylon-6 are determined.

The affinities of Metanil Yellow, Orange II, Roccelline and Alizarine Saphirol and lauryl sulfate are -16.6, -15.0, -19.0, -14.9 and -16.3 kcal/mol respectively.

In dyeing of Nylon-6 with dye acid of four dyes in presence of SLS, the difference $-(\Delta\mu_D^\circ - \Delta\mu_S^\circ)$ between affinities of dye acid ($-\Delta\mu_D^\circ$) and lauryl sulfate ($-\Delta\mu_S^\circ$) are determined, where that lauryl sulfate competes with dye ion for the positive sites on the fiber, and the differences coincide to the results of dyeing with single dye acids except Roccelline.

In order to suggest the effect of SLS in acid dyeing, the reciprocal of adsorbed amounts of dye on Nylon-6 ($1/[D]_\phi$) are plotted to the concentration of SLS in dyebath ($[S]\sigma$).

It is found that $1/[D]_\phi$ is proportional to $[S]\sigma$, theoretically and experimentally. The slope of line plotted $1/[D]_\phi$ to $[S]\sigma$ corresponds to the retarding effects of SLS, and the slope is found to increase according to the decrease of affinity of dye acid on Nylon-6.

(XIV) ON THE EFFECTS OF SOME I-I ELECTROLYTES ON THE SOLUBILITIES
AND DYEING PROPERTIES OF METHYL ORANGE

By Masaru Mitsuishi and Gensaku Aida

(Faculty of Fiber Science and Technology, Shinshu University, Ueda City,
Nagano Prefecture, Japan)

The effects of some I-I electrolytes (potassium chloride, potassium bromide, potassium nitrate, potassium thiocyanate, sodium chloride, sodium bromide, sodium nitrate, and sodium thiocyanate) on the solubilities and the dyeing properties of Methyl Orange are examined.

The solubilities of Methyl Orange in presence of some of electrolytes at 50 °C are determined.

The solubilities of Methyl Orange in potassium salt solutions decrease with increase of electrolyte concentration owing to salting out effects.

The solubilities of Methyl Orange in sodium salt solutions decrease with increase of electrolyte concentration owing to salting out effects and common ion effects.

The effect of inorganic anion on the solubilities of Methyl Orange is in the order of chloride ion, bromide ion, nitrate ion and thiocyanate ion, and this order coincides with lyotropic series of anion, that is, the solubility is smallest in chloride solutions and largest in thiocyanate solution.

The effects of electrolyte ions on the solubilities are considered to be that the hydrated water around Methyl Orange dye ion is removed by the electrolyte ion, and dye ions become unstable, and precipitate. So, the solubilities is less in presence of upper electrolyte ions in lyotropic series than in presence of lower electrolyte ions.

The effects of I-I electrolytes on the adsorption of Methyl Orange on cellophane are examined.

The effects of inorganic anion on the adsorption of Methyl Orange are in the order of chloride ion, bromide ion, nitrate ion and thiocyanate ion, and this order coincides with the lyotropic series of anion, that is, the adsorption is largest in presence of chlorides, and the smallest in presence of thiocyanates.

(Received June 10, 1964)

第13報 酸性染料染色におけるラウリル硫酸ナトリウムの作用について

緒 言

酸性染料を用いて羊毛、絹およびナイロンなどを染色する場合、ラウリル硫酸ナトリウムを染浴に加えれば、繊維上の陽荷電座席に対して、染料と競合するために、染料の吸着を妨げる。

染色平衡における染料およびラウリル硫酸ナトリウムの吸着量は、それぞれの繊維に対する親和力の大きさによつて決まるものと考えられるから、ラウリル硫酸ナトリウムの染料の吸着に及ぼす効果は、親和力の小さい染料を用いて染色する場合ほど大きいのではないかと期待される。

そこで本報においては、この観点にたつて、ナイロンを対象とし、1塩基性酸性染料を用いて染色する際のラウリル硫酸ナトリウムの効果について検討したところ、若干の知見を得たので報告する。

1. 実験試料

1. 染料

本実験に用いたモノスルホン酸性染料はつぎの4種である。

Metanil Yellow (C.I. Acid Yellow 36)

Orange II (C.I. Acid Orange 7)

Roccelline (C.I. Acid Red 88)

Alizarine Saphirol SE (C.I. Acid Blue 43)

このうち、Roccellineは第7報に用いたものであり¹⁾、Metanil Yellow, Orange II および Alizarine Saphirol は前報²⁾において用いたものと同じである。

これらの染料を染色に用いる際には Amberlite IR 120

(強酸性陽イオン交換樹脂)で処理し、染料酸として用いた。

2. ラウリル硫酸ナトリウム

小宗化学薬品株式会社提供のものをそのまま使用した(SLSと略記する)。ナイロン-6に対する吸着量を求める実験に用いる際には、染料の場合と全く同様に Amberlite IR-120 で処理し、ラウリル硫酸エステル(ELSと略記する)として用いた。

3. ナイロン-6

本実験の染色に用いたナイロン-6は前報³⁾と同じものである。

2. 実験方法

1. 吸収スペクトルの測定

前報⁴⁾と同様に行なつたので省略する。

2. 染色方法

浴比 1:1000, 90°C において、SLS を 1.0×10^{-5} から 1.0×10^{-8} mol/l になるように加えた染料酸の染浴中で72時間、ナイロン-6を染色した。これらの染料酸溶液に、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-8}$ mol/l の SLS を加えても溶液の pH 変化は認められなかつた。染着量の測定は前報⁵⁾と同様に行なつた。

なお、染料のナイロン-6に対する親和力は、水素イオンおよび染料イオンの利用しうる繊維上の座席は、繊維上のアミノ基の数に等しいとして次の式を用いて求めた⁶⁾。すなわち、

$$-(\Delta\mu_D + \Delta\mu_H) = 2RT \ln \frac{\theta_D}{1 - \theta_D} - RT \ln [D^-]_{\sigma} [H^+]_{\sigma} \quad (1)$$

であつて、 $-\Delta\mu_D$ および $-\Delta\mu_H$ はそれぞれ、染料イオンおよび水素イオンのナイロン-6 に対する親和力である。 θ_D は染料イオンが染料座席を占める割合であり、 $[D]_0$ および $[H^+]_0$ はそれぞれ染液中の染料イオンおよび水素イオン濃度である。

3. ラウリル硫酸エステルの吸着実験

染料酸の場合と全く同様 ELS の吸着実験を行なつた。ELS の吸着量は、木村らの方法⁷⁾ に準じて、残液中の ELS を定量して求めた。すなわち、残液中の ELS を 0.1 N 水酸化ナトリウムで、島津製作所製導電率滴定装置 CT 2 型を用いて導電率滴定を行なうことによつて定量した。

また ELS のナイロン-6 に対する親和力は染料酸の場合と同様に(1)式で求めた。

4. pH の測定

溶液の pH の測定は、東亜電波工業株式会社製ガラス電極 pH メーター HM-5 A 型を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

1. 酸性染料とラウリル硫酸ナトリウムとの相互作用について

染液中へ SLS を添加した場合、SLS と相互作用して complex を形成する染料があれば、それだけ染料の有効濃度が減少するために、染着量に影響があるはずである。

第7報⁸⁾において、モノスルホン酸性染料は SLS と相互作用して complex を形成するが、ジおよびトリスルホン酸性染料は SLS と相互作用を行なわないことを報告した。

Fig 1 Absorption spectra of 2.0×10^{-5} mol/l Metanil Yellow in absence and in presence of sodium lauryl sulfate (10 mm cell).

—— In absence and in presence of 1.0×10^{-3} mol/l SLS
 - - - In presence of 1.0×10^{-2} mol/l SLS
 - · - · In presence of 5.0×10^{-2} mol/l SLS

本報で用いている4種の酸性染料のうち、Orange II および Rocceline (naphthionic acid- β -naphthol) の溶液に SLS を加えた場合の吸収スペクトルの変化については、すでに第7報に報告したが、Metanil yellow および Alizarine Saphirol と同時に、新しく SLS が $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ mol/l になるように加えた場合の吸収スペクトルを Fig. 1~4 に示す。これらの図から明らかなように、いずれの染料の場合でも SLS 濃度が 1.0×10^{-2} mol/l 以上になれば、吸収スペクトルに顕著な変化が認められるので、相互作用が確認された。しかし、SLS が 1.0×10^{-3} mol/l の場合は、吸収スペクトルに変化はほとんど認められないので、染料と SLS との相互作用はほとんどないものと考えられる。

したがつて 90°C の染液中へ、 1.0×10^{-3} mol/l 以下の

Fig. 2. Absorption spectra of 1.0×10^{-5} mol/l Orange II in absence and in presence of sodium lauryl sulfate (10 mm cell).

—— In absence and in presence of 1.0×10^{-3} mol/l SLS
 - - - In presence of 3.0×10^{-2} mol/l SLS
 - · - · " 1.0×10^{-1} mol/l SLS

Fig. 3. Absorption spectra of $20. \times 10^{-5}$ mol/l Rocceline in absence and in presence of sodium lauryl sulfate (10 mm cell).

—— In absence and in presence of 1.0×10^{-3} mol/l SLS
 - - - In presence of 2.0×10^{-2} mol/l SLS
 - · - · " 5.0×10^{-2} mol/l SLS

Fig. 4. Absorption spectra of 3.2×10^{-5} mol/l Alizarine Saphirol SE in absence and in presence of sodium lauryl sulfate (10 mm cell).

— In absence and in presence of 1.0×10^{-3} mol/l SLS
 - - - - - In presence of 1.0×10^{-2} mol/l SLS
 ······· " 5.0×10^{-2} mol/l SLS

濃度 SLS のを加えても, complex 形成による染料の有効濃度の減少はほとんどないものとする。

2. 染料酸およびラウリル硫酸エステルの吸着

Metanil Yellow, Orange II, Roccelline および Alizarine Saphirol のそれぞれの染料酸によつて, SLS を添加しないでナイロン-6 を染色した結果は第 2, 3, 4 および 5 表のとおりである。

4 種の染料酸のナイロン-6 に対する親和力はそれぞれ -16.6 , -15.0 , -19.0 および -14.9 kcal/mol であつて, 親和力は, Roccelline > Metanil Yellow > Orange II > Alizarine Saphirol の順であることがわかる。

また, ELS のナイロン-6 に対する吸着実験の結果は第 1 表のとおりであつて, 親和力は, -16.3 kcal/mol である。

Table 1. Adsorption of lauryl sulfate on Nylon-6 at 90°C and affinities (kcal/mol).

Final pH	θ	Affinities
3.87	0.899	-15.8 kcal/mol
3.90	0.873	-15.5
3.97	0.861	-15.6
4.07	0.847	-15.8
4.19	0.839	-16.4
4.38	0.847	-17.1
4.60	0.761	-17.0
4.70	0.634	-16.8
5.10	0.446	-17.0

Mean affinity -16.3
 Standard deviation 0.6

Table 2. Affinities of Metanil Yellow dye acid for Nylon-6 (kcal/mol).

Final pH	θ_D	Affinity
4.61	0.875	-16.3
4.85	0.850	-16.5
5.11	0.813	-16.7
5.15	0.799	-17.0
5.45	0.668	-16.7
5.65	0.511	-16.7
5.99	0.411	-16.4

Mean affinity -16.6
 Standard deviation 0.2

Table 3. Affinities of Orange II dye acid for Nylon-6 (kcal/mol).

Final pH	θ_D	Affinity
3.95	0.817	-14.7
4.07	0.797	-14.7
4.20	0.767	-14.7
4.28	0.736	-15.0
4.49	0.672	-15.1
4.63	0.633	-15.3
4.72	0.558	-15.2

Mean affinity -15.0
 Standard deviation 0.2

Table 4. Affinities of Roccelline dye acid for Nylon-6 (kcal/mol).

Final pH	θ_D	Affinity
4.89	0.917	-19.1
5.16	0.866	-19.2
5.41	0.776	-18.9
5.62	0.688	-18.9
5.80	0.608	-19.0

Mean affinity -19.0
 Standard deviation 0.1

これら 4 種のモノスルホン酸染料およびラウリル硫酸ナトリウムは, ナイロン-6 に対して, イオン結合のほか, 繊維の疎水面に対して, 非イオン性結合によつて吸着するものと考えられるが, 本報告においては, イオン結合が支配的であるとして取り扱う。

Gilbert と Rideal⁹⁾ は染料イオンの繊維に対する親和力を求めるために, 繊維上の陽荷電座席に対して染料イオンと無機電解質の陰イオンとが競合することを利用して次の式を導いた。

$$-(\Delta\mu_D^\circ - \Delta\mu_S^\circ) = RT \ln \frac{[D^-]_\phi}{[D^-]_\sigma} - RT \ln \frac{[S]_\phi}{[S]_\sigma} \quad (2)$$

Table 5. Affinities of Alizarine Saphirol SE dye⁺ acid for Nylon-6 (kcal/mol).

Final pH	θ_D	Affinity
4.90	0.612	-14.3
5.03	0.580	-14.7
5.15	0.545	-14.8
5.28	0.496	-14.6
5.49	0.434	-15.1
5.63	0.300	-15.0
5.75	0.147	-15.3
Mean affinity		-14.9
Standard deviation		0.2

$$\text{または } [D^-]_\phi/[D^-]_\sigma \cdot [S]_\sigma/[S]_\phi = e^{-\frac{(\Delta\mu^\circ_D - \Delta\mu^\circ_S)}{RT}} = k \text{ (一定)} \quad (3)$$

ただし、(2)式はモノスルホン酸染料イオンと1価の陰イオンとが競合する場合であつて、 $-\Delta\mu^\circ_S$ は無機陰イオンについての両相における標準化学ポテンシャルの差であるが、これを本実験の場合に適用すれば、 $-(\Delta\mu^\circ_D - \Delta\mu^\circ_S)$ は染料イオンとELSイオンのナイロン-6に対する親和力の差ということである。

第6, 7, 8および9表はMetanil Yellow, Orange II, Roccelline および Alizarine Saphirol の染料酸にSLSを加えて染色した場合の $[D^-]_\sigma$, $[D^-]_\phi$, $[S]_\sigma$ および $[S]_\phi$ を示すが、 $[S]_\sigma$ および $[S]_\phi$ はそれぞれ染浴中および繊維上のELS濃度である。

Table 6. Dyeing of Nylon-6 with Metanil Yellow dye acid in absence and presence of sodium lauryl sulfate at 90°C.

Dye in solution [D] $_\sigma$	Dye on fiber [D] $_\phi$	SLS in solution [S] $_\sigma$	SLS on fiber [S] $_\phi$	k
mol/l 3.48×10^{-4}	mol/g 5.24×10^{-5}	mol/l 1.85×10^{-4}	mol/g 1.50×10^{-5}	
3.63	3.74	3.78	2.22	1.27
3.70	3.03	3.78	2.22	1.39
3.75	2.51	5.73	2.73	1.40
3.78	2.25	7.70	3.00	1.38
3.82	1.81	9.66	3.43	1.34
1.64	3.55			
1.79	2.11	1.86	1.45	1.60
1.86	1.42	3.79	2.13	1.36
1.89	1.11	5.76	2.44	1.39
1.91	8.80×10^{-6}	7.73	2.67	1.33
1.92	7.70	9.72	2.78	1.39
Mean value for k				1.38
Standard deviation				0.08

Table 7. Dyeing of Nylon-6 with Orange II dye acid in absence and presence of sodium lauryl sulfate at 90°C.

Dye in solution [D] $_\sigma$	Dye on fiber [D] $_\phi$	SLS in solution [S] $_\sigma$	SLS on fiber [S] $_\phi$	k
mol/l 3.56×10^{-4}	mol/g 4.45×10^{-5}	mol/l 1.76×10^{-4}	mol/g 2.36×10^{-5}	
3.79	2.10	3.69	3.13	0.41
3.87	1.23	3.69	3.13	0.40
3.90	9.64×10^{-6}	5.65	3.49	0.40
3.93	7.40	7.63	3.71	0.39
3.94	6.14	9.61	3.84	0.39
1.57	4.28×10^{-5}			
1.86	1.36	1.71	2.92	0.43
1.93	7.25×10^{-6}	3.64	3.56	0.39
1.95	5.01	5.62	3.78	0.38
1.96	4.02	7.61	3.88	0.40
1.97	3.43	9.61	3.94	0.43
Mean value of k				0.40
Standard deviation				0.02

Table 8. Dyeing of Nylon-6 with Roccelline dye acid in absence and presence of sodium lauryl sulfate at 90°C.

Dye in solution [D] $_\sigma$	Dye on fiber [D] $_\phi$	SLS in solution [S] $_\sigma$	SLS on fiber [S] $_\phi$	k
mol/l 2.57×10^{-4}	mol/g 5.60×10^{-5}	mol/l 1.91×10^{-4}	mol/g 8.64×10^{-6}	
2.65	4.74	3.84	1.59×10^{-5}	3.96
2.73	4.01	3.84	1.59×10^{-5}	3.56
2.78	3.50	5.79	2.10	3.47
2.82	3.08	7.75	2.52	3.37
2.83	2.99	9.74	2.61	3.94
1.15	4.16			
1.25	3.09	1.89	1.07	3.77
1.33	2.32	3.82	1.84	3.60
1.38	1.80	5.77	2.36	3.19
1.41	1.50	7.63	2.66	3.06
1.43	1.30	9.71	2.86	3.32
Mean value of k				3.52
Standard deviation				0.28

第6~9表に示したように、一つの実験においては、 $[D^-]_\sigma$ はあまり変化しないので、染浴のpHの変動は少なく、したがって、その染浴中にあるナイロン-6上の染料座席数も変化しないものとみなし、 $[S]_\phi$ は、SLSを添加した場合の染料イオン吸着量の減少量に等しいものとした。

Table 9. Dyeing of Nylon-6 with Alizarine Saphirol SE dye acid in absence and in presence of sodium lauryl sulfate at 90°C.

Dye in solution — [D] _σ	Dye on fiber [D] _φ	SLS in solution [S] _σ	SLS on fiber [S] _φ	k
mol/l 1.63×10 ⁻⁴	mol/g 3.72×10 ⁻⁵	mol/l 1.30×10 ⁻⁵	mol/g 7.05×10 ⁻⁶	
1.70	3.01			0.33
1.75	2.48	2.77	1.23×10 ⁻⁵	0.32
1.79	2.13	4.41	1.59	0.32
1.82	1.85	6.14	1.86	0.34
1.84	1.63	7.91	2.09	0.34
7.65×10 ⁻⁵	2.35			
8.39	1.61	1.26	7.36×10 ⁻⁶	0.33
8.81	1.19	2.85	1.15×10 ⁻⁵	0.33
9.09	9.10×10 ⁻⁶	4.56	1.44	0.32
9.25	7.52	6.41	1.50	0.33
9.35	6.49	8.30	1.70	0.34
Mean value of k				0.33
Standard deviation				0.002

Table 10. Relative affinity of dye acid to Nylon-6 in presence of sodium lauryl sulfate at 90°C, $-(\Delta\mu_D - \Delta\mu_S)$.

Dye acids	Relative affinity
Metanil Yellow	0.23 kcal/mol
Orange II	-0.67
Roccelline	0.91
Alizarine Saphirol SE	-0.81

Table 11. Relation between adsorbed amounts of dye acids on Nylon-6 and sodium lauryl sulfate in dyebath, relation between $1/[D]_\phi$ to $[S]_\sigma$.

Dye acids	Initial dye acid concentration in dyebath	Slope of graphs, $1/[D]_\phi$ plotted to $[S]_\sigma$
Metanil Yellow	mol/l 4.0×10 ⁻⁴	3.4×10 ⁷
	2.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁸
Orange II	4.0×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁸
	2.0×10 ⁻⁴	2.7×10 ⁸
Roccelline	3.14×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁷
	1.57×10 ⁻⁴	5.8×10 ⁷
Alizarine Saphirol SE	2.0×10 ⁻⁴	3.9×10 ⁸
	1.0×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁹

第6～9表において、 k の値はほぼ等しくそれを用いて $-(\Delta\mu_D - \Delta\mu_S)$ の値を求めれば第10表のとおりである。

第10表は、それぞれの染料イオンと ELS イオンとの親和力の差であつて、Metanil Yellow および Roccelline のナイロン-6 に対する親和力 ELS はのそれよりも、それぞれ 0.23 および 0.91 kcal/mol 大であり、Orange II および、Alizarine Saphirol の親和力は ELS のそれよりもそれぞれ 0.67 および 0.81 kcal/mol 小さいことを示す。 $-\Delta\mu_S$ は常に一定であるとすれば、親和力の大きさは、Roccelline > Metanil Yellow > Orange II > Alizarine Saphirol の順であつて、第1～4表の結果と一致する。また、ELS の親和力の実測値と比較しても、Roccelline を除いては、大体一致しているとみてよいだろう。

(3)式において、第6～9表の $[D]_\sigma$ の変化が小さい範囲についてみれば次のように考えることができよう。

染浴に SLS を加えない場合の染料イオン吸着量を c とし、SLS を加えたときの染料イオンおよび ELS イオンの吸着量をそれぞれ $[D]_\phi$ および $[S]_\phi$ として次の式が成り立つとする。

$$[D]_\phi + [S]_\phi = c \quad (\text{一定}) \quad (4)$$

(3)式と(4)式とから次式が得られる。

$$\frac{1}{[D]_\phi} = \frac{1}{c} + \frac{1}{kc} \frac{1}{([D]_\sigma)} [S]_\sigma \quad (5)$$

ここで $[D]_\sigma$ は $[D]_\sigma$ が一定であることを意味して用いた。

(5)式においては、右辺第2項の分母の k , c および $[D]_\sigma$ はいずれも一定の値であるから、 $1/[D]_\phi$ を $[S]_\sigma$ に対してプロットすれば、勾配が $1/kc([D]_\sigma)$ の直線が得られるはずである。

第6～9表の実測値について、 $1/[D]_\phi$ を $[D]_\sigma$ に

Fig. 5. Relation between adsorbed amount of Metanil Yellow on Nylon-6 and sodium lauryl sulfate concentration in dyebath. Initial dye concentration in dyebath:

● 4.0×10⁻⁴ mol/l ▲ 2.0×10⁻⁴ mol/l

Fig. 6. Relation between adsorbed amount of Orange II on Nylon-6 and sodium lauryl sulfate concentration in dyebath.
Initial dye concentration in dyebath:
● 4.0×10^{-4} mol/l ▲ 2.0×10^{-4} mol/l

Fig. 7. Relation between adsorbed amount of Roccelline on Nylon-6 and sodium lauryl sulfate in dyebath.
Initial dye concentration in dyebath:
● 3.14×10^{-4} ▲ 1.57×10^{-4} mol/l

Fig. 8. Relation between adsorbed amount of Alizarine Saphirol SE on Nylon-6 and sodium lauryl sulfate in dyebath.
Initial dye concentration in dyebath:
● 2.0×10^{-4} ▲ 1.0×10^{-4} mol/l

対してプロットすれば、それぞれの染料酸によって染色する場合の SLS の緩染効果を示すはずであつて、それは Fig. 5~8 のとおりである。何れも直線関係を示す

が、その勾配の大きさは SLS の緩染効果の大きさに対応するものと考えられる。

Fig. 5~8 の勾配を図から求めれば、第 11 表に示すとおりである。

第 11 表において、それぞれの直線の勾配は Alizarine Saphirol の場合が最大であり、Orange II, Metanil Yellow および Roccelline の順に小となることが認められ、この順序は、ナイロン-6 に対する親和力の大きさの正反対である。

これらの直線勾配について、(5)式の右辺第 2 項について検討をしてみる。まず k は $e^{-(\Delta\mu^0_D - \Delta\mu^0_S)/RT}$ であるから、 $-(\Delta\mu^0_D - \Delta\mu^0_S)$ の値が小であるほど小さくなり、したがって直線の勾配は大となる。また親和力の小さい染料ほど、一般には c は小であるから、直線の勾配は大となる。また $[D]_0$ は染浴中の染料イオン濃度であるから、染料イオン濃度が小であつて、ELS イオンの競合による緩染効果を大きくうけるような状態では $[D]_0$ は相対的に小となる。したがって、 $1/[D]_0$ 対 $[S]_0$ 直線の勾配 $1/kc([D]_0)$ は、ナイロン-6 に対する親和力の小さい染料ほど大であると考えられるから、理論的にも、直線の勾配の大きい場合ほど SLS の緩染効果は大であるといえる。

第 10 表の親和力の相対的な大きさと、第 11 表の勾配とを比較してみれば、親和力の小さい染料によつて染色する場合ほど、直線の勾配は大きいことがわかる。すなわち、親和力の小さい染料を用いて染色する場合ほど、SLS の緩染作用をうけやすいという結論に達する。

4. 総 括

酸性染料 (Metanil Yellow, Orange II, Roccelline および Alizarine Saphirol SE) によるナイロン-6 の染色の際、染浴にウラリル硫酸ナトリウムを加えれば、染料の吸着にどんな影響があるかについて検討した。

Metanil Yellow, Orange II, Roccelline および Alizarine Saphirol のそれぞれの染料酸と、ラウリル硫酸エステル体のナイロン-6 に対する染色の結果、それぞれの親和力は -16.6 , -15.0 , -19.0 , -14.9 および -16.3 kcal/mol であつた。

4 種の染料酸のそれぞれに、SLS を加えて染色し、染料イオンとラウリル硫酸イオンとが、繊維上の陽荷電座席に対して競合するとして、染料イオンの親和力 $-\Delta\mu^0_D$ とラウリル硫酸イオンの親和力 $-\Delta\mu^0_S$ との差 $-(\Delta\mu^0_D - \Delta\mu^0_S)$ を求めたところ、Roccelline の場合を除いては、単一吸着の場合の実測値の差とかなり似た値を示した。

また、SLS の緩染効果を示すために、染着量の逆数

を、染浴中の SLS 濃度に対してプロットしたところ、直線となった。この勾配の大きい方が緩染効果が大きいことになるが、勾配は、親和力が小さい染料のほうが、大きいことが認められた。

付記 本研究をまとめるにあたり、有益な助言をいただいた、東京工業大学関戸 実教授、飯島俊郎氏に感謝します。

文 献

- 1) 三石；織学誌投稿中，20，657 (1967)

- 2) 三石；織学誌，20，724 (1964)
- 3) 三石；" 20，724 (1964)
- 4) 三石；" 20，656 (1964)
- 5) 三石；" 20，667 (1964)
- 6) T. Vickerstaff；The physical chemistry of dyeing 2nd ed. p.348 (1954)
- 7) 日本学術振興会染色加工第 120 委員会；染色加工講座 第 3 巻 91 頁（共立出版株式会社）昭和 33 年
- 8) 三石；1) に同じ
- 9) Gilbert, Rideal；Proc. Roy. Soc., A 183, 167 (1944)

第 14 報 Methyl Orange の溶解度および染色性に及ぼす無機陰イオンの影響について

緒 言

溶液中における染料イオンの安定性は染料イオンの水和性と荷電性との二因子によって定まるものと考えることが出来る。

染料溶液に電解質を加えた場合、その電解質イオンが強い脱水と作用をもっているときには、染料イオン周囲の水和水が取り除かれるために染料イオンは溶液中で不安定となつて、染料の溶解度は減少することがありうるものと考えられる。

また、染料イオンが繊維に吸着される現象を考えると、水和している表面に対して、水和している状態から染料イオンが吸着されるものであるから、繊維表面と染料イオンとが同時に脱水とされれば、吸着が容易になるために、染着量は増大するものと考えられる。

本報告においては、塩化カリウム、臭化カリウム、硝酸カリウムおよび硫シアン酸カリウムなどの 4 種のカリウム塩と、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、硝酸ナトリウムおよび硫シアン酸ナトリウムなどの 4 種のナトリウム塩溶液中における Methyl Orange の溶解度に及ぼす 1-1 電解質の影響について検討し、次にこれらの電解質を染浴に加えた場合の Methyl Orange のセロハンに対する吸着量を測定することによって、Methyl Orange の吸着に及ぼす I-I 電解質の効果について検討した。

1. 実 験

1. 染 料

本実験に用いた Methyl Orange は第 3 報¹⁾において用いたものと同じである。

2. 無機電解質

本実験に用いた次の 8 種の無機電解質はいずれも市販の試薬特級品をそのまま用いた。すなわち

塩化カリウム
臭化カリウム

硝酸カリウム

硫シアン酸カリウム

塩化ナトリウム

臭化ナトリウム

硝酸ナトリウム

硫シアン酸ナトリウム

である。

3. 溶解度の測定および染色法

溶解度は 50°C において、第 3 報と同様な方法で行なつた。

染色は、セロファンを染料濃度 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ 、浴比 1:2000 の染浴において、50°C、240 時間染色した。染着量の測定は染色したセロファンを 25% ビリジン溶液によって染料を脱着し、これを島津製作所製 A. K. A. 式光電管比色計によって比色定量した。

2. 実験結果および考察

1. Methyl Orange の I-I の電解質溶液中における溶解度

Methyl Orange の塩化カリウム、臭化カリウム、硝酸カリウムおよび硫シアン酸カリウム溶液中における溶解度はそれぞれ第 1 表に示すとおりである。

Methyl Orange の塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、硝酸ナトリウムおよび硫シアン酸ナトリウム溶液中における溶解度はそれぞれ第 2 表に示すとおりである。

第 1 および第 2 表において、無機電解質溶液における Methyl Orange の溶解度は無機電解質の濃度が大になるにしたがつて減少することが認められる。

4 種のカリウム塩溶液中における Methyl Orange の溶解度の減少は、カリウム塩の塩析効果によるものと考えられる。

4 種のナトリウム塩溶液中における Methyl Orange の溶解度の減少は、ナトリウム塩の塩析効果のほかにナトリウムイオンの共通イオン効果が働くものと考えらるこ