(昭和46年10月6日受理)

界面活性剤水溶液中における, 1-4 ジアミノ アンスラキノンの光退色について*

信州大学繊維学部 黒岩茂隆・小笠原真次

PHOTO-FADING OF 1,4-DIAMINOANTHRAQUINONE IN THE AQUEOUS SOLUTIONS OF SURFACTANTS

By Shigetaka Kuroiwa and Shinji Ogasawara

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

In order to investigate the effects of the surfactants on photo-fading of the aminoanthraquinone disperse dyes, the aqueous solutions of 1, 4-diaminoanthraquinone containing anionic surfactants, nonionic surfactants and polyoxyethylene glycol were exposed to light of the 400-watt high-pressure mercury-vapour lamp (Toshiba H 400 P) and rates of photo-fading of the dye were examined. The experimental results suggested the following:

(1) The photo-fading reaction of 1, 4-diaminoanthraquinone in the aqueous solutions is of the first order in the initial stage.

(2) Among the samples used in present work, sodium dodecyl sulfate, polyoxyethylene glycol and polyoxyethylene dodecylether accelerate the photo-fading reaction of the dye, while the other four retards the reaction more effectively in the order of sodium dodecylbenzene sulfonate < polyoxyethylene nonylphenylether < sodium butylnaphthalene sulfonate < sodium β -naphthalene sulfonate-formaldehyde condensate. This retardation effect may be attributed to the aromatic ring in these molecules and the naphthalene ring is more effective than benzene ring.

(3) The surfactants having aromatic ring exhibit twofold retardation effects on photo-fading reaction of the dye i. e., the roles as the filter and as the inactivating agent for the activated dye by interacting with the dye.

(4) The retardation effect of sodium β -naphthalene sulfonate-formaldehyde condensate, especially exerted by interacting with the dye, is the largest of all the samples used. This may be due to the polymeric feature of the condensate.

(Received October 6, 1971)

1. 緒 言

染料の光退色は実用上重要な問題であるが、その反応機構は複雑である。そのうえ繊維基質、または共存する助剤、後処理剤などと染料との相互作用は問題を一そう複雑にする。矢部¹⁾は、染色あるいは洗浄の際には、一般にかなりの量の界面活性剤が繊維中に残留することをまとめているが、この残留した界面活性剤が、同じ繊維基質上の染料の光退色に、何らかの影響をおよぼすことは想像に難くない。

著者ら²⁾はこれまで、染浴中におけるアミノアンスラ

キノン系分散染料と界面活性剤との相互作用について、種々の角度から検討を行ってきた。本研究ではこの相互作用が、染浴中における分散染料の光退色にどのような影響を与えるかを知るために、分散染料として1,4-ジアミノアンスラキノンを選り、数種の陰イオン性および非イオン性界面活性剤、ならびに非イオン性界面活性剤の親水基部分に相当するポリオキシエチレングリコールを用い、水溶液中での分散染料の光退色に対するこれら物質の共存効果を比較検討した。

2. 実験試料

2.1 分散染料

1,4-ジアミノアンスラキノ

* この報文を「染料の分散状態と染色性に関する研究 (第7報) Study on the dispersed state of dyes and their dyeing properties (VII)」とする。

Table 1. Surfactants

Formula	Abbreviation	Mol/l	C. M. C. Temperature (°C)	Method
$C_{12}H_{25}-O-SO_3Na$	SDS	7.2×10^{-8}	20	Electro-conductivity ¹⁶⁾
$HO-(C_2H_4O)_{10}-H$	POEG	—	—	—
$C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_{10}-H$	$C_{12}-10$	9.6×10^{-6}	—	$I_2^{16)}$
$C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$	SDBS	$1.19 \pm 0.01 \times 10^{-3}$	75	Dye ¹⁶⁾
$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O-(C_2H_4O)_{10}-H$	C_9Ph-10	$7.8 \sim 9.2 \times 10^{-6}$	25	Surface tension ¹⁶⁾
$C_4H_9-\text{C}_{10}\text{H}_6-SO_3Na$	SBNS	6.8×10^{-3}	30	Electro-conductivity
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3Na-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3Na$	NaNsf	—	—	—

mp 275°C
文献値⁹⁾ 276~7°C

三菱化成工業株式会社研究部から提供されたものを、アセトンからの再結晶を繰り返した後、さらにアルミナカラムからクロロホルムで溶出する溶出クロマトグラフ法によって精製し、実験に使用した。

2.2 界面活性剤およびポリオキシエチレングリコール

本実験に使用した界面活性剤およびポリオキシエチレングリコールと、その略記号を表1に示した。これらは明成化学工業株式会社、ミヨシ油脂株式会社および日本油脂株式会社から提供されたものである。これらのうち陰イオン性界面活性剤は、常法によりエタノールからの再結晶を繰り返して精製したが⁴⁾、NaNsfだけは提供された精製品をそのまま使用した。また非イオン性界面活性剤は、その1%水溶液が二重曇点を示さないことから、不純物が介在していないことを確かめた⁵⁾。実験に先立って、これら界面活性剤およびPOEGはいずれも、シリカゲルを用いた薄層クロマトグラフ法で純度を確認した⁶⁾上で使用した。なおこれら界面活性剤の(POEGは除く)CMCは表1に示したとおりであるが、NaNsfはミセルを形成しないものとされている^{7,8,9)}。またこのNaNsfについては、その濃度をナフタリン核体1個あたりのモル濃度であらわすこととした。

3. 実験方法

3.1 試料溶液の調製

1,4-ジアミノアンスラキノンが単分子状に溶解している水溶液を得るために、微結晶溶解法¹⁰⁾によって 5×10^{-7} mol/lの染料水溶液を調製した。

各界面活性剤およびPOEGをこの染料水溶液に添加するにあたっては、あらかじめ調製した濃度 1×10^{-3} mol/lの原液を、染料水溶液に対して容量比で1%添加し、 1×10^{-5} mol/lとした。この濃度は表1に示したCMCのいずれよりも十分に低いことから、これら界面活性剤およびPOEGはいずれもミセルを形成せず、すべて単分子状に溶解しているものと考えられる。ただし実際には、単分子状に溶解した染料と界面活性剤の他に、両者の相互作用によるコンプレックスも共存することは、著者らの既報⁹⁾の実験によって明らかである。

3.2 吸収スペクトルおよび吸光度の測定

島津製作所製QR-50型分光光度計により、セル両端に石英板の窓を有する光路長10 cmの円筒形長吸収管を使用し、室温で測定した。

3.3 光退色実験

光源には400W高圧水銀燈(東芝H400P)を使用し、図1に示すような装置を暗室内に組み立てた。セルには

Fig.1. Experimental assembly for exposure.
(unit : mm)

吸収スペクトル測定用の 10 cm 長吸光管をそのまま使用した。光源とセルとの間には、セルの窓と同じ直径 (24 mm) の円形の窓を持つシャッターがある。暗室内ではシャッター開放時、照射光路以外の光による染料の退色量は全く無視できることをあらかじめ確かめた。

試料溶液はセル中に密閉して、光源から 15 cm または 25 cm の位置で光照射した。ただしセル内での染料溶液の退色量は、光源からの距離に応じて異なるので、それが結果の再現性に与える影響を考慮して、照射を行なうごとに照射半ばでセルを反転させ、常にセルの両面から同じ時間照射を行なうように留意した。実験は 27°C 前後の室温で行なったが、反応速度定数を求める実験中の温度変化は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内であった。

4. 実験結果および考察

4.1 吸収スペクトルの変化および光退色曲線

はじめ染料だけの水溶液を、図 1 に示した光源に近いほうの 10 cm セル中に入れ、照射時間を種々変化させて吸収スペクトルを調べたところ、図 2 のような結果を得た。図から明らかなように、吸収スペクトルは照射時間の増加につれて、268 m μ および 470 m μ 付近に等吸収点を示しながら変化するが、255 m μ , 546 m μ および 585 m μ の 3 個のピークの位置はそれぞれ一定で、単に

Fig. 2. Absorption spectra of 5×10^{-7} mol/l 1, 4-diaminoanthraquinone aqueous solution exposed to high-pressure mercury vapor lamp.

Exposure (min) — 0 — — 4 — — — 12

Fig. 3. Fading-rate curves (semilogarithmic plots) for 5×10^{-7} mol/l 1, 4-diaminoanthraquinone aqueous solutions containing surfactants 1×10^{-5} mol/l. (585 m μ)

Addition to dye solution

- none
- SDBS
- + SDS
- ⊙ C₉Ph-10
- POEG
- ▲ SBNS
- × C₁₂-10
- △ NaNSF

吸光度が低下するだけである。これは固体状の 1, 4-ジアミノアンтраキノンが、水分の存在下で示す光退色に類似している¹¹⁾。表 1 に示した界面活性剤または POEG が共存する場合にも、これと全く同様の現象が観察された。これらの結果は、同じ染料について行なったエタノール中での光退色実験で、400~500 m μ に新吸収帯が出現した田中らの結果¹²⁾と明らかに異なっているが、この相違は使用した溶媒の水素供与性の差によるものと考えられる。

次に染料の単独水溶液、およびこれに各界面活性剤または POEG を添加した溶液について、光退色曲線を求めた結果を図 3 (縦軸には吸光度を対数目盛でとった) に示す。ただしスペクトル測定波長は、1, 4-ジアミノアンтраキノン水溶液の可視部における最大吸収波長 585 m μ (図 2) であるが、この波長の光に対する各界面活

Table 2. Results

Surfactant	SDS	POEG	C ₁₂ -10	SDBS	C ₉ Ph-10	SBNS	NaNSF
Ratio							
k_{MD}/k_{0D}	1.0	1.0	1.1	0.81	0.66	0.46	0.12
$I_{abs,MD}/I_{abs,0D}$	0.94	0.89	0.96	1.1	0.78	0.76	0.50
$(k_{MD}/k_{0D})/I_{abs,MD}/I_{abs,0D}$	1.2	1.1	1.2	0.77	0.85	0.61	0.23

性剤および POEG の分子吸光係数はきわめて小さく、したがって濃度 1×10^{-5} mol/l 水溶液の吸光度は、染料自体のそれに比べれば、ほとんど無視できる程度の値である。また界面活性剤との相互作用による染料の吸光度の変化もきわめて小さいので、混合溶液中の染料濃度は近似的に吸光度の実測値に比例するものとみなせる。

図3をみると、SDS, POEG, および C_{12} -10 添加の場合の光退色速度は、染料だけの水溶液のそれとほとんど変わらないのに対し、他の4者は明らかに染料の光退色速度を抑制する傾向にあることがわかる。またどの曲線も最初の部分はほぼ直線関係を示すものとみなしうるので、いずれの場合も、照射初期における染料の光退色反応は、みかけ上一次反応で次式に従うものとみることができる。

$$\ln C = -kt + \ln C_0 \quad (1)$$

C : 染料濃度

C_0 : 染料初濃度

k : 反応速度定数

t : 反応時間

したがって、図3の直線部分の勾配から求めた染料単独水溶液についての反応速度定数を k_{0D} とし、各界面活性剤あるいは POEG 共存下での反応速度定数を k_{MD} とすると、その比 k_{MD}/k_{0D} は染料の光退色に対する共存物質の影響の程度を定量的に示す尺度となる。表2の1行目には、こうして求めた k_{MD}/k_{0D} の値を示した。表から SDS, POEG, および C_{12} -10 添加の場合はいずれも1に近い値となり、染料の光退色に対しほとんど何の影響も認められないが、それ以外の界面活性剤ではいずれも1より小さく、したがって光退色抑制効果があり、しかもその効果は、 $SDBS < C_9Ph-10 < SBNS < NaNSF$ の順に大きくなることが明らかである。

これらの結果をそれぞれ化学構造と関連づけて比較してみると、このような光に対する保護効果の原因が、界面活性剤分子中の芳香族核によるものであること、および芳香族核の間では、ベンゼン核を持つものよりもナフタリン核を持つもののほうが、保護効果が大きいことがわかる。したがってこれは、芳香族核を有する界面活性剤分子が、励起状態にある染料分子と相互作用することによって、これを脱活することに基づく現象として¹⁰⁾一応は説明づけられる。しかし次のようなことも考慮に入れた上でなければ、明確なことはいえない。すなわち図2の実験結果によると、1,4-ジアミノアンスラキノンには $255m\mu$ の紫外部吸収が最も著しく、光退色にあたってはただ単に吸収スペクトルが低下するだけで、新吸収帯はあらわれず、とくに $400m\mu$ 付近の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収帯の励起による光分解¹⁴⁾がほとんどみられない。これは

Fig. 4. Absorption spectra of aqueous solution of 5×10^{-7} mol/l dye and 1×10^{-5} mol/l surfactants.

1,4-ジアミノアンスラキノンに対しては、 $255m\mu$ 付近の紫外部光が主な励起光であることを意味するものである。また図4には上記4種の界面活性剤の紫外部吸収スペクトルを示した。これをみると、芳香族核を持つこれら界面活性剤は、いずれも紫外部にかなりの吸収があり、しかもその吸収スペクトルと、染料の吸収スペクトルとの重なる程度が大きいものほど、光に対する保護効果も大きいことがわかる(表2)。したがって、染料溶液中に共存する界面活性剤分子自身が光を吸収する、いわゆる内部ろ光効果も、当然染料の光退色を保護する方向に作用することになる。そこでこのことを考慮に入れて検討するために、今度は染料の光退色の反応速度定数が、この内部ろ光効果によってどのように変わるかを求め、その値を上述の実験によって得た表2の k_{MD}/k_{0D} の値と比較して、相互作用に基づく脱活効果について、さらに詳細に考察することにした。

4.2 染料の光退色に対する界面活性剤の内部ろ光効果および染料との相互作用による脱活効果

染料の光退色反応の励起光が単色光で、反応量がこの励起光の吸収量に比例する場合、その反応速度定数 k と入射励起光量 I_0 との間には

$$k = \kappa \Phi I_0 \quad (2)$$

κ : 定数

Φ : 量子収率

なる関係が成り立つ。さらに染料水溶液の励起光に対する吸光度が、1よりも十分に小さな値であるならば、その反応は近似的に一次反応とみなせる¹⁵⁾。いま、濃度 C_D mol/l の染料と、濃度 C_S mol/l の界面活性剤からなる混合溶液に吸収される全励起光量を $I_{abs. (total)}$ とする。染料と界面活性剤の間には相互作用がなく、し

かも励起光を単色光に近似することによって、この系ではランバート・ベール則が成り立つとみなすならば、 $I_{abs.}$ (total) は次のようにあらわされる。

$$I_{abs.} (total) = I_0 \{1 - 10^{-(\epsilon_D C_D + \epsilon_S C_S)l}\} \quad (3)$$

ϵ_D : 染料の分子吸光係数

ϵ_S : 界面活性剤の分子吸光係数

l : セルの長さ

さらに、 $I_{abs.} (total)$ のうち染料だけに吸収される励起光の量を $I_{abs. MD}$ とすると、これは

$$I_{abs. MD} = I_{abs.} (total) \times \frac{\epsilon_D C_D}{\epsilon_D C_D + \epsilon_S C_S} \quad (4)$$

で与えられる¹⁵⁾。したがって C_D , C_S および l は実験条件によってきまるから、 ϵ_D および ϵ_S がわかれば $I_{abs. MD}$ の I_0 に対する相対値が、(3)および(4)式から計算される。

本実験の場合を考えると、まず図3の結果からみて反応初期では一次反応であり、そのうえ染料の紫外部での最大吸収波長 $255m\mu$ の光に対する吸光度は0.2以下で(図2)、1よりもかなり小さな値である。しかも上述したように、染料の光退色に有効な光は、紫外部における最大吸収波長 $255m\mu$ を中心とする限られた波長範囲の光であって、少なくとも一次反応とみなしうる反応初期では、近似的に単色光同様の取り扱いが許されるものと判断される。また本実験の場合実際には染料と界面活性剤との間に相互作用があり、両者の可視部吸収スペクトル間の加減性は厳密な意味では成立しないが⁹⁾、励起光の主成分とみられる $255m\mu$ 付近の紫外部光では、この加減性からの背違が小さいため、励起光の吸収に関する限り近似的に(3)および(4)式の使用が可能となる。

さて(3)および(4)式の ϵ_D および ϵ_S についてであるが、これらの値は図5のような実験によって求めた。まず図5の1)では、 I_0 なる光がセルAに入射してその一部が吸収され、 I なる光が透過した後、セルB内の濃度 C_D なる染料水溶液に入射するものとする。ここで、セルA中に水を入れた場合の透過光量 I を I_0 と定義し直

Fig. 5. k_0 : Apparent fading-rate constant of dye solution in cell B of 1)

k_D : " 2)
 k_S : " 3)

すと、これによって以後セルAおよびセルA中の水、その他本装置に付随する一切の光吸収の影響を消去することができる。こうしてセルB中の染料の光退色速度定数を実験的に求めて、これを k_0 とすれば、(2)式から k_0 はセルBへの入射光(セルAからの透過光) I_0 に比例する。次に図5の2)のように、セルAおよびセルB中にそれぞれ濃度 C_D なる染料水溶液を入れて1)と同様に操作し、セルB中での染料の光退色速度定数を求めてこれを k_D とする。このときセルAの透過光、すなわちセルBへの入射光を I_D とすれば、(2)式の関係から直ちに

$$k_D/k_0 = I_D/I_0$$

が得られる。これから

$$\epsilon_D C_D l = -\log(I_D/I_0)$$

の関係をを用いて $\epsilon_D C_D l$ を求めれば、 C_D と l とは既知であるから、 ϵ_D の値を求めることができる。同様にして図5の3)に示すように、セルAには濃度 C_S なる界面活性剤水溶液を、またセルBには濃度 C_D なる染料水溶液を入れて実験を行えば、その結果から

$$k_S/k_0 = I_S/I_0$$

k_S : セルB中の染料の退色速度定数

I_S : セルAの透過光(セルBへの入射光)

が得られ、これと

$$\epsilon_S C_S l = -\log(I_S/I_0)$$

から $\epsilon_S C_S l$ 、したがって ϵ_S が求められる。

こうして染料水溶液の入ったセルBを一種の光量計として、それぞれセルA中の溶質の分子吸光係数を測定できるが、そのためにはセルA中の溶質による励起光の吸収量が、照射時間中一定でなければならない。それを確かめるために、それぞれ各界面活性剤および染料の紫外部における最大吸収波長の光を用いて、吸光度の時間

Fig. 6. Optical density vs. time for 1×10^{-5} mol/l aqueous solution of surfactants.

Surfactant

● SDBS ▲ SBNS
 ◎ C₉Ph-10 △ NaNSF

Fig. 7. Optical density ratio vs. time for 5×10^{-7} mol/l 1, 4-diaminoanthraquinone aqueous solution.

変化を調べた。各界面活性剤についての結果を図6に、染料についての結果を図7に示した。上述の光退色の実験では、結局各試料ごとにそれぞれ6分間の光照射を行なっているが、この間各界面活性剤による励起光の吸収量がほぼ一定とみなせることは、図6から明らかである。染料についても同様で、図7から、可視部の585 mμの光に対する吸光度変化に比較すれば、紫外部の255 mμでの吸光度変化は小さく、したがって光退色の実験中、染料による励起光の吸収も近似的に一定とみることができる。

以上のようにして、染料および界面活性剤の分子吸光係数 ϵ_D および ϵ_S は、図5に示した実験によって求めることができるが、得られた値を(3)および(4)式に代入すれば、混合溶液および染料単独溶液において、それぞれ染料だけによって吸収される励起光量の入射光量に対する相対値、 $I_{abs,MD}/I_0$ および $I_{abs,0D}/I_0$ が得られる。この両者の比 $I_{abs,MD}/I_{abs,0D}$ は、混合溶液中真に染料だけによって吸収される(光退色の原因になる)励起光量の相対値を示すことになる。各界面活性剤および POEG 共存混合溶液について得られた結果を表2の2行目に示した。また表2の3行目に示した $(k_{MD}/k_{0D})/(I_{abs,MD}/I_{abs,0D})$ は、説明するまでもなく、界面活性剤と染料との相互作用に基づく界面活性剤の共存効果を表わす尺度となり、この値が1よりも大であれば相互作用が光退色を促進し、1よりも小であれば相互作用が光退色を抑制することを示す。またこの値が1に等しい場合は、相互作用が全くないか、あるいはあったとしてもそれは光退色に対し促進も抑制もせず、内部ろ光効果だけによって染料を保護することを意味するものである。

表2について $(k_{MD}/k_{0D})/(I_{abs,MD}/I_{abs,0D})$ の値を比較してみると、SDS, $C_{12}-10$ および POEG ではいずれも1よりわずかに大きく、これら物質の存在は染料の光退色をむしろ促進する傾向にあることがわかる。これに対して、分子中にベンゼン核を有する SDBS および C_9

Ph-10では、ともに1より小さく、しかも0.8前後の同程度の値を示している。これは励起した染料分子に対する界面活性剤の脱活機構が互に類似していること、したがって両界面活性剤分子中に共通に存在するベンゼン核が、脱活作用に重要な役割を果していることを意味するものと考えられる。また同じ芳香族核でも分子中にナフタリン核を有する SBNS および NaNSF では、 $(k_{MD}/k_{0D})/(I_{abs,MD}/I_{abs,0D})$ の値はさらに小さく、したがって染料との相互作用による保護効果は、ベンゼン核を有するものよりさらに大きく、これは明らかにナフタリン核の寄与によるものと思われる。とくに NaNSF の場合の保護効果はきわめて著しい。

著者ら⁹⁾の既報によれば、1,4-ジアミノアンスラキノンは、NaNSF とコンプレックスを形成することが認められているが(他の界面活性剤に対してもコンプレックスを形成する可能性がある)、本実験において、光退色抑制効果が芳香族核を有する界面活性剤にのみ観察された点から推察すると、それはおそらく染料分子と界面活性剤分子との芳香族核の間で行なわれる、エネルギー移動による脱活ではないかと考えられる。とくに NaNSF の場合保護効果がきわめて顕著なのは、NaNSF の高分子的な特性⁹⁾に基づく現象として注目される。

5. 総 括

アミノアンスラキノ系分散染料の光退色に対する各種界面活性剤の影響を比較するため、陰イオン性および非イオン性界面活性剤数種、および POEG を用い、それぞれの水溶液中で分散染料 1, 4-ジアミノアンスラキノが光退色(高圧水銀灯を使用)する反応速度を検討した。その結果次のようなことがわかった。

(1) 1,4-ジアミノアンスラキノの水溶液中における光退色反応は、少なくとも初期においては見かけ上一次反応である。

(2) 使用した界面活性剤のうち SDS, POEG および $C_{12}-10$ は 1,4-ジアミノアンスラキノの光退色をむしろ促進する傾向を示すが、他は $SDBS < C_9\text{Ph}-10 < SBNS < NaNSF$ の順に大きな保護効果を示す。この効果は界面活性剤分子中の芳香族核によるものとみられ、ベンゼン核よりもナフタレン核によるほうが効果が大きい。

(3) 芳香族核を有する界面活性剤は、それ自身がフィルター役を果す保護効果(内部ろ光効果)と、染料との相互作用によってこれを失活させる保護効果との2つの効果を示す。

(4) NaNSF による保護効果は供試試料中最大で、特に染料との相互作用による効果が大きい。これは NaNSF の高分子的な特性による現象と考えられる。

終りに試料を提供して下さった、三菱化成工業株式会社、明成化学工業株式会社、ミヨシ油脂株式会社、および日本油脂株式会社に感謝する。この研究は昭和45年、第12回染色化学討論会で講演した。

文 献

- 1) 市原栄子, 松本芳枝, 矢部章彦; 油化学, 5, 155 (1956)
- 2) 黒岩茂隆, 小笠原真次; 織学誌, 24, 536 (1968)
- 3) 五十嵐良一; 織学誌, 27, 267 (1971)
- 4) 日本化学会編; 実験化学講座, 7, 界面化学 (丸善) p. 130 (1956)
- 5) 同書; p. 124
- 6) 山中樹好; 油化学, 18, 161 (1969)
- 7) 根来健二, 小泉久則, 須沢利郎; 日本化学会第18年会講演要旨集, p. 145 (1965)
- 8) 服部健一, 谷野幸雄; 工化, 67, 1576 (1964)
- 9) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 平野荘二, 沓沢さち子; 織学誌, 27, 401 (1971)
- 10) 黒岩茂隆, 小笠原真次; 工化, 72, 2031 (1969)
- 11) G. S. Egerton, A. G. Roach; *J. Soc. Dyers Colourists*, 74, 415 (1958)
- 12) 田中祥恵, 大木恭正, 石井美治; 織学誌, 24, 132 (1968)
- 13) 平島恒亮, 松田匡司, 真鍋修, 檜山八郎; 工化, 66, 703 (1963)
- 14) N. K. Bridge; *J. Soc. Dyers Colourists*, 76, 484 (1960)
- 15) 日本化学会編; 実験化学講座 (続) 11, 電子スペクトル (丸善) p. 552 (1965)
- 16) 西 一郎, 今井怡知郎, 笠井正威; 界面活性剤便覧 p. 124 (産業図書) (1960)