染色特集

分散剤共存下での染料の分散状態と染色性

黒 岩 茂 隆

1. はじめに

水に不溶性の染料を、水中に微粒子状に分散した状態で用いる分散染色が注目されるようになったのは、アセテート繊維の出現以来である。その後この染色法は、ポリアミド、ポリエステルなどの疎水性合成繊維にもきわめて有用であることがみとめられ、実際面では非常な発展をとげた。

いうまでもなく分散染色では、どのようにして均一でしかも安定な染浴をうるかが最大のポイントである。そのために分散染料は適当な分散剤(界面活性剤)と混和し、分散しやすい状態で市販されているが、使用に当っては、さらに種々の分散剤を添加して安定性、染色性の向上をはかる。したがって分散染色では、分散剤共存下での染料の溶解状態ないしは分散状態、染料と分散剤との相互挙動といったようなことが、染色性との関連においていつも問題になる^{1,2)}。そこで本稿では、これらの問題につき、これまで多くの研究者によって得られた研究成果をまとめ概見してみることにする。

2. 分散染料の水溶性と溶解状態

2.1 水溶性

分散染料は水に不溶性といっても、わずかながら溶解する。したがって実際の染浴内では、染料は種々の状態で存在することになる^{1,2)}。しかし染色には分子状に溶解した染料のみが関係し、浴中の染料濃度は常に飽和濃度にあるというのが一般のみとめるところである³⁾。したがって分散染料の水溶性については、染色性との関係においての研究が多く、熱力学的な検討もなされている。

まず古くは計 40 種以上におよぶ各種分散染料をとりあげ、溶解度と化学構造、とくに置換基の種類と位置との関係について検討した Bird⁴⁾の勢力的な研究をあげる

Dispersed States of Dyes in the Presence of Dispersing Agents and Their Dyeing Properties
SHIGETAKA KUROIWA

Faculty of Textile, Shinshu University, Tokida,
Ueda City, Nagano Pref., Japan
信州大学繊維学部 教授(工博)

ことができる。彼によって明らかにされた主なものを記すと、

1) 4-アミノアゾベンゼンの溶解度は比較的大であるが、4'-位にニトロ基を導入すると溶解度は非常に低下する。

2) 2 の位置へのメトキシまたはニトロ基の導入は溶解度を増大するが、クロロ置換では低下する。

3) アンスラキノ系では、ヒドロキシアルキルアミン基を有するものは溶解度は最大であるが、アルキル或いはアリル置換アミノ基を有するものは低い。

などである。

Pattersonら⁵⁾は同じく分散染料 16 種を選び、60～90℃における溶解度の測定結果より、溶解熱について検討し、溶解熱はすべての場合正であるが、とくに分子中に OH 基のような水素結合形成基を有するものは、分子間結合をしまうので、溶解熱が高いことを明らかにした。

分散染料の水への溶解過程は、染料の側からみると、(1)染料の結晶がその温度における過冷却液体に融解して(吸熱)、(2)個々の分子に分割され(吸熱)、(3)水と混和或いは水和する(発熱)三つの過程に分けて考えることができる。したがって、分散染料の水への溶解熱がすべて正であるという Pattersonらの結果は、(1)と(2)の過程に要するエネルギーが、(3)の過程によって得られるエネルギーよりも常に大きく、そのために分散染料が水に難溶性であることを示すものとみることができる。

一方片山、高岸らはアゾ系分散染料のモデル化合物数種を実験の試料とし、これらが水に溶解すると、分子の疎水部のまわりに水の規則性構造が形成されることを実験的に確かめた^{6,7,8)}。そしてさらにそれによる寄与(発熱)を考慮にいれたうえで、染料が過冷却液体状態から水に溶解するときの熱力学的諸量を求めて、細詳な検討を行なった⁹⁾。それによると、自由エネルギー変化がすべて正で、この過程自体(上述の(2)+(3)の過程)も熱力学的には不利な過程ということである。図 1 および図 2 はそれぞれ、得られたエンタルピーおよびエントロピー変化の温度依存性であるが、ともに水に溶解した染料分子の周辺に水の規則性構造が形成されることを示して

図1 種々の温度における過冷却液体状アゾベンゼン誘導体の水に対する溶解熱

図2 種々の温度における過冷却液体状アゾベンゼン誘導体の水に対する溶解のエントロピー変化

いる。なお彼らは個々の置換基の影響についても種々考察している。

その後渋沢¹⁰⁾は、分散染料の溶解過程を、結晶の融解と、水との混合の二つ(上述の(1)と(2)+(3))の過程に分け、モデル化合物を含む各種分散染料につき、水に対する溶解度の温度変化、融解熱および固体状態と融解状態における比熱の差を測定し、分散染料の溶解性に対する二つの過程の寄与について熱力学的検討を試みた。その結果、一般に分散染料が水に溶けにくいのは、前者

よりも後者の過程の方が困難なためであることを明らかにした。換言すれば分散染料は、融解過程によって過冷却液体状になっても、なお分子間には強い分子間力が働いていて、それを個々の分子に分割する過程が、次の水和水によるエネルギーの獲得があっても、なおエネルギー的に不利なため水に溶けにくいというのである。

これに関連して彼らは、共役双極子型の分散染料、例えば4'-ニトロ-4-アミノアゾベンゼン、1・4-ジアミノアンスラキノン誘導体では、とくに

のような分子内電荷移動による双極子構造の寄与が大きく、水には有利であっても、反面分子間力が強く働くことになり、それが水溶性を低下する原因になると推論している。

分散染料の水溶性を二つの過程に分けて論ずる場合、留意したいのは、過冷却液体状にある染料が個々の分子に分割されるエネルギーを、始めの過程に含めているか、後の過程に含めているかによって議論の筋道が異なってくることである。例えば上述の Patterson らは前者、片山、高岸らおよび渋沢らは後者である。過冷却液体状にある染料の分割エネルギーのパラメーターとしては蒸発熱があるが、染料の化学構造と分子間力の検討などによく登場する昇華熱^{11,12,13,14)}は、結晶状態にある染料が個々の分子に分割されるまでのエネルギーに相当するので、これを取り扱う場合は前者の立場に立つことになる。昇華熱はまた、染料の昇華堅ろう度、気相染色などの解明に有用な知識を提供してくれるので、染色性と関連させての測定例^{15,16,17)}も多いが、ここでは省略する。

2.2 溶解状態

分散染料の水溶液中における溶解状態については、吸着等温線が直線的であること、染色速度が溶液濃度に関係なく一定であることなどから、Schuler ら¹⁸⁾および Patterson ら³⁾は飽和濃度までは単分子状であるとしている。しかし何れもその根拠はうすい。これに対し McDowell ら¹⁹⁾は、基質(ポリエステル)と水に対する溶解熱の差と、実際の染色熱は概して等しくなく、後者の方が数 kcal 大であること、与えられた濃度の水溶液のスペクトルを温度を変えて測定すると、染料によっては明らかに等吸収点を示すものがあること、さらに吸着等温

線が直線から背達するものが多いことなどから、飽和濃度に近くなると染料は一部会合すると推定している。ちなみに分散染料のうちには、蒸気相において2分子会合体として存在するものがあるという報告¹²⁾もある。

図3は著者ら²⁰⁾が、分散染料の水に対する溶解度を分光学的な方法によって求めるために、染料分散液の吸光度の濃度変化を測定した結果の一例である。図3をみると、濃度の増大につれ、吸光度ははじめ直線的に増大するが(Lambert-Beer 則)、次第に直線関係からはずれ、さらに濃度の高いところで再び直線関係を与えることがわかる。これは、分散染料は濃度の低いところでは単分子(モノマー)状に溶解するが、濃度の増大につれて次第に会合体を形成しはじめ、モノマーの濃度が一定の飽和濃度に達すると、会合体の濃度も一定の値に達し、以後染料は結晶微粒子状に分散するようになることに対応する現象とみることができる。

著者らはこれを逆に利用し、モノマーの飽和濃度(溶解度)および会合状態にある染料の全濃度を分光学的に

図3 DO3の25℃(○)、40℃(△)および50℃(□)における吸光度と濃度との関係

図4 1-NH₂ (○)、1,4-(NH₂)₂ (●)およびDO3 (○)の水に対する溶解度と温度との関係

求めうる方法を提案した²⁰⁾。表1はそれによって得た結果をまとめたものである。また溶解度曲線の一例を図4に示した。表1および図4より、分散染料の溶解度は温度とともに指数関数的に増大することがわかる。また本方法で得られた溶解度は、これまでいわれて来た値より概して低いことが注目される。例えば1,4-ジアミノアンスラキノンの25℃における溶解度は、Birdの測定⁴⁾では 1.2×10^{-6} mol/l、本法では 5.6×10^{-7} mol/l という値になる。

この違いは、これまでの分散染料の水に対する溶解度の測定が、一、二の例を除けば、けっきょくは濾過法によっていたことによるものである。即ちこの場合、微粒子状にある染料がフィルターを通過して濾液中に入り込む可能性が大いにある。したがって、濾液が染料の完全な分子状溶解溶液であるという保証がない限り、得られた値が真の溶解度を与えていたかどうか甚だ疑問である。ましてや飽和濃度付近では染料の会合体も存在するとしたら、それをどう取り扱ったか明確にしておく必要がある。つまりモノマーのみの飽和濃度を溶解度とするか、

表1 各種分散染料の水に対する溶解度と標準溶解熱 ΔH°

染料	溶解度 (mol/l) × 10 ⁶						ΔH° (kcal/mol)
	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃	50℃	
アンスラキノノン系							
1-NH ₂	1.29	2.16	2.40	3.41	4.48	5.82	11.0
1,4-(NH ₂) ₂	0.560	0.820	1.38	2.26	3.52	5.58	17.9
1,4,5,8-(NH ₂) ₄	0.102	0.210	0.340	0.500	0.430	0.680	13.5
2-NH ₂	0.730	1.02	1.36	1.83	2.30	3.15	11.0
1-NH ₂ -4-OH	1.23	1.74	2.20	3.14	3.54	4.77	10.2
1,4-(NHCH ₃) ₂	0.139	0.196	0.303	0.369	0.580	0.788	13.3
アゾ系							
DO1	—	—	0.0028	0.0038	0.0049	0.0069	11.7
DO3	1.06	1.49	2.05	3.16	4.08	5.66	13.0
DR1	0.440	0.650	1.01	1.44	1.92	2.88	14.2

会合体を含めたものまでを溶解度とする(モノマーと会合体との間に熱力学的な平衡関係が成立しているとするれば、この定義も根拠を持つことになる)かによって、差異を生ずる。溶解度の温度変化からは溶解熱、その他の熱力学的諸量を求めることができるが、これらの値が従来研究者により必ずしも一致していなかった理由はここにある。この点著者らの分光学的方法は、モノマーの飽和濃度(溶解度)と会合体の全濃度が同時に求まるので好都合である。

2.3 染色性との関係

分散染料の吸着等温線は一般に分配型であるので、分散染色は染料の繊維基質への溶解現象とみることができる。したがって染料の水および繊維基質への溶解性は、分散染料の染色性に影響を与える主要因子の一つでもある。このような考えに基づいてBirdら²¹⁾は、アセテート繊維に対する各種分散染料の染色性について広汎な検討を試みた。その結果アセテート繊維の分散染色では、低水溶性のものは半染時間が長く、概して染色速度がおそいという結果を得た(ただし、低染色速度必ずしも低水溶性を意味しない)。また分配係数は水溶性の高いものほど低く、とくにアンスラキノン系分散染料は染着平衡に長時間を要し、同じ水溶性のアゾ系分散染料よりも低い分配係数を示した。

分散染料の水に対する溶解度はきわめて小さいので、これらが混合された状態で適用されても、浴中では相互作用はなく、個々の染料の吸着量にも影響がないものと思われる勝である。ところがHoffmannら²²⁾は、同じような化学構造の染料を混合した場合、水と基質(ポリエステル)間の分配には影響はないが、各染料の水に対する溶解度は減少し、したがって吸着量も低下することを明らかにした。この傾向は、例えば1,4-ジヒドロキシアンスラキノンと1-アミノ-4-ヒドロキシアンスラキノンのように、相互作用する(共融点を示さない²³⁾)系ではとくに著しいようである。

染料の繊維内での拡散は、染色速度を律する因子として等閑視できない。上述のBirdらの結果は、分散染料の染色性を単に水溶性の面だけから見たものであるので、染色速度を論ずる根拠に欠けるが、一応の実験事実として受けとるべきである。ところが渋谷²⁴⁾は最近、分散染料の染色速度は、染料の繊維内拡散だけでなく、染浴と繊維間の分配の大小にも依存することを見出し、したがって拡散係数とならんで、分配係数も染色速度を支配する重要な因子として考慮すべきことを指摘している。このことは上述のBirdらの得た結果と考え合せ興味深い。

また渋谷¹⁰⁾は分散染料の水溶性と染色性との関係について、分子内電荷移動による双極子構造の寄与の大き

図5 アゾ系分散染料の水に対する溶解度とナイロン6およびアセテートに対する親和力との関係

No.	R	X	Y	Z
5	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H
6	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	H	H
7	CH ₂ CH ₃	H	H	H
9	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	Cl	H
10	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	NO ₂	H
17	CH ₂ CH ₂ OH	H	Cl	Cl
18	CH ₂ CH ₂ OH	H	OCH ₃	H
19	CH ₂ CH ₂ OH	H	NO ₂	H
20	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	Cl	Cl
21	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	NO ₂	Cl
22	CH ₂ CH ₃	H	Cl	H
23	CH ₂ CH ₃	H	Cl	Cl
24	CH ₂ CH ₃	H	NO ₂	H

○ : Nylon 6, R=CH₂CH₂OH, □ : Nylon 6, R=CH₂CH₃

● : Secondary acetate, R=CH₂CH₂OH

■ : Secondary acetate, R=CH₂CH₃

な染料は、上述したように分子間力が強く働らくので、低水溶性であるが、それが加えて極性基を有する疎水性繊維の染色に有効であることをみとめている。図5は、各染料のナイロン6フィルムおよびアセテート繊維²¹⁾に対する親和力と水溶性との関係を示したもので、両者の間に明確な相関関係があることがわかる。

はじめにも述べたように、分散染色は染料の繊維基質内への溶解現象とみることができる。このことから、溶解パラメーターの概念を分散染色に応用しようとした試みもある^{25,26)}。結果は、極性の小さいポリプロピレンのような場合は、染着量との間に比較的良好な相関性を見出すことができるが、極性の大きな繊維の場合は、必ずしもはっきりした相関性はみとめられなかった。

3. 分散染料と分散剤との相互作用

3.1 コンプレックスの形成

前節では分散染料の水溶性, 溶解状態およびそれらと染色性との関係について, これまで多くの研究者によって得られた研究結果を概見した。これらはすべて分散剤が存在しない系についてのものである。しかし実際の分散染色では, 染料微粒子の分散をできるだけ安定に保つために, 分散剤として種々の界面活性剤が用いられる。ところで染料は, 界面活性剤と同様, 極性および無極性構造を有する。したがって界面活性剤が共存する場合は, 両者間で相互結合体(コンプレックス)を形成する可能性が大いにあるものとみななければならない。

これについては著者ら^{27, 28, 29)}, 渋沢ら^{30, 31, 32, 33)}およびDatyner³⁴⁾の研究があり, 分光学的および熱力学的検討がなされているが, イオン性染料にくらべればその数は少ない。これらの研究はそれぞれアゾ系, アンスラキノン系その他の分散染料とアニオン性界面活性剤, およびとくに優れた分散剤として有用視されている2-ナフトレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩(NaNSF)との間の分子間相互作用について, 詳細に検討されたものである。しかしいずれの場合も, 組成比1:1のコンプレックスを形成するというのが一致した見解のようである。

一般に分散染料は濃度の低いうちはモノマー状に溶解するが, 分散剤が共存する場合にはコンプレックスが形成される。そしてさらに染料濃度が増大すると, それにつれて染料自体の会合体はもちろんのこと, コンプレックスの会合体も形成されるものと考えられる。ところで, これら分子種間には互いに熱力学的な平衡関係があるとすれば, 染料濃度がさらに増大し, モノマーの濃度が一定の飽和濃度(溶解度)に達すると, これら分子種の濃度もそれぞれ一定の飽和値に達するので, 以後染料は結晶微粒状に分散するようになるものと思われる。著者ら²⁹⁾はこのように考えて, 先に提案した²⁰⁾分散染料の溶解度および会合体の全濃度を分光学的に求める方法を, 分散剤(CMC以下)が共存する系に拡張した。

表2は, 著者らがこれを分散剤としてNaNSFが共存する系に適用し, 分散染料4'-ニトロ-4-アミノアゾベンゼン(DO3), および1,4-ジアミノアンスラキノン(DAA)の溶解度 S_1 と, コンプレックスの生成量 S_c とを求めた結果である。表2をみると, まず S_1 は両染料とも, NaNSFの濃度 C_A (仕込量)増大につれてはじめはわずかに低下するが, 後はほとんど一定になることがうかがえる。また S_c は C_A とともに増大するが, どの温度においてもDAAよりDO3の方が大であることが注目される。これはい

表2 DO3およびDAAの S_1 および S_c ((mol/l)×10⁶)

温度 (°C)	C_A (mol/l)×10 ⁴	DO3		DAA	
		S_1	S_c	S_1	S_c
45	0	3.88	—	3.52	—
	1	3.61	1.50	3.41	0.36
	2	3.76	3.02	3.89	0.55
	4	3.17	5.10	3.12	1.31
	7	3.21	9.35	3.09	2.28
	10	3.20	12.8	2.99	3.14
40	0	2.97	—	2.43	—
	1	2.65	1.30	2.35	0.30
	2	2.53	2.50	2.33	0.60
	4	2.24	4.43	2.26	1.17
	7	1.93	6.68	2.20	1.99
	10	1.83	9.04	2.34	3.04
35	0	2.33	—	1.59	—
	1	2.04	1.30	1.44	0.23
	2	1.90	2.43	1.43	0.47
	4	1.73	4.42	1.41	0.92
	7	1.62	7.23	1.61	1.83
	10	1.54	9.84	1.39	2.26
30	0	1.42	—	(2.00) 0.82	—
	1	1.37	0.95	1.99	0.41
	2	1.26	2.08	2.01	0.82
	4	1.13	3.71	0.46	0.37
	7	1.00	5.79	0.49	0.71
	10	0.96	7.93	0.51	1.05

図6 S_1 および S_c 対 C_A (35°C)

○: S_1 (DO3), □: S_1 (DAA)
●: S_c (DO3), ■: S_c (DAA)

うまでもなく, 染料とNaNSFとの間の親和力の相違に基づくもので, NaNSFに対しては, DO3の方がはるかにコンプレックスを形成しやすいものといえる。図6は一例として両染料の35°Cにおける S_1 および S_c と C_A との関係を示したものである。

S_1 および S_c の温度依存性を示す図は省略するが, S_1 についてはいずれの場合も図4と類似の結果を得た。即ち表1からもわかるように, 溶解度はNaNSF共存の有

無に関係なく、温度の上昇とともに指数関数的に増大する。これに対しコンプレックス生成量は温度とともに増大するが、その増大率はしだいに低下する傾向を示した。これらのことは、温度上昇につれてコンプレックスがしだいに形成されにくくなることを示すものである。

図7はDO3およびDAAについて、会合状態にある染料およびコンプレックスの全濃度 ΣC_{ij} と C_A との関係を示したものである。図7をみると、DO3の場合には ΣC_{ij} はNaNSFの濃度増大につれて減少し、ついに0になるのに対し、DAAの場合には逆に増大することがわかる。したがってこれらのことと表2または図6の結果とを考え合わせると、分散剤としてのNaNSFの共存効果は染料によって異なり、DO3ではコンプレックスの形成が促進されるのに対し、DAAではむしろ会合体の生成が促進されるものであるという示唆に富んだ事実がうかがわれる。

図7 ΣC_{ij} 対 C_A

○: DO3 (35°C), ●: DAA (40°C)

3.2 相互作用機構

上述したように、染料液中に分子状に溶解した分散染料が、共存する分散剤と相互作用し、一般に組成比1:1のコンプレックスを形成することを示す多くの実験事実が得られている。しかしコンプレックスの形成機構ということになると、著者らおよび渋谷らの報告以外はほとんど見当らず、詳細は今後なお検討の余地がある。そこでここでは、これまでに得られた結論だけをまとめて略述するにとどめる。

分散剤としてアルキル硫酸エステル塩を用いた場合、染料と分散剤は疎水基間の相互作用によってコンプレックスを形成するが、アゾ系分散染料ではとくに、アゾ基窒素の対電子が関係する相互作用の寄与もある^{31,32)}。NaNSFを分散剤とする場合は、疎水基間の相互作用も考えられるが²⁸⁾、スペクトル変化(長波長側へのシフト・吸光度の低下)から、染料の分子内電荷移動(既述)に基づく相互作用の寄与もあると考えられる³³⁾。

なお非イオン性界面活性剤と分散染料との相互作用については、既に古いが、ポリオキシエチレン基の酸素原

子と染料のアミノ基との間の水素結合によるとした、Happeの総説³⁰⁾があることを付記しておく。

3.3 染色性との関係

分散染料と分散剤との間で形成されるコンプレックスが、実際の染色過程でどのような挙動をするか、直接染色に参加するのかどうかは興味ある問題であるが、これに関する研究は現在のところほとんど無に近いといわざるを得ない。それは一にかかって、実際の染浴中に存在する種々の分子種のうち、結晶微粒子状の染料以外は、すべて質量作用則に従って挙動することによる。したがってこれらの中から、例えばコンプレックスのみを単独に取り出した染浴をつくることは不可能であるので、単純には取り扱えないからである。

しかし現在まで、この問題に対してただの一度の挑戦も試みられなかったというわけではない。渋谷^{30,36)}は、4-アミノアゾベンゼンとSDS(ドデシル硫酸ナトリウム)またはSTS(テトラデシル硫酸ナトリウム)のコンプレックスが存在する水溶液と、それで染色したアセテートおよびナイロンフィルムの吸収スペクトルの比較から、また丁字、関戸ら³⁷⁾は、例えばNaNSF添加および無添加染浴から、C.I. Disperse Red 1で染色したナイロンフィルムの吸収スペクトルの比較から、それぞれコンプレックスの染色性について種々検討した。これらによれば、コンプレックスはそのままではアセテートには吸着されず、また基質内で形成されることもないと推定されるが、ナイロンではコンプレックスが吸着される場合とされない場合とがあるようである。

これらの結果は誠に示唆に富むものとして興味深いが、分散染料、分散剤それに被染物の種類からいって、それぞれその範囲は極く限られたものである。したがって得られた結果は、染料と分散剤の組合せによる相違なのか、被染物の種類や性質による差なのか、或いはまた染色温度によっては、染浴中に有意量のコンプレックスが存在するかどうかなど、詳細はなお不明の点が多い。さらに広汎な研究、総合的な検討を将来に期待したい。

4. 分散染料の界面活性剤ミセルへの可溶化

4.1 可溶化機構

分散剤としての界面活性剤の濃度が高く、CMCをこえるとミセルが形成される。したがってCMC以上では、染料がその中に分子状に溶解した^{38,39)}、いわゆる可溶化相があらわれる。界面活性剤の分散染料に対する可溶化能^{40,41,42)}および可溶化機構はまた、染色性との関係においてきわめて重要な問題であるが、その様式は、界面活性剤によることはもちろんのこと、界面活性剤が同じでも染料の種類や化学構造によって異なるものと思われる。

例えばMankowich⁽⁴¹⁾は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)およびポリオキシエチレン(POE)オクチルフェノールエーテルのミセルへのOrange OTの可溶化が、エントロピーの増大をとまなうことを見出し、それは染料分子の周辺に形成されていた水の規則性構造が、可溶化によって消失するためであるとして、可溶化にとまなう水の構造変化を示唆した。しかし彼は、染料の界面活性剤ミセルへの可溶化はパリセード型であると考えている。

これに対し高岸ら⁽⁴²⁾は、分散染料のモデル化合物として、分子の大きさおよび化学構造が類似するもので、極性の異なるビフェニール、アゾベンゼンおよび数種のアゾベンゼン誘導体をえらび、それぞれ SDS のミセル溶液に対する溶解度を測定して、熱力学的な検討を行なった。その結果ビフェニール、アゾベンゼンおよび4-クロロアゾベンゼンはミセル内部の疎水部に可溶化し、それが主としてエントロピー的(水の規則性構造の消失)に行なわれるのに対し、4-N, N-ジメチルアミノアゾベンゼン、4-アミノアゾベンゼンおよび4-ニトロアゾベンゼンはミセル表面近くへパリセード型に可溶化し、この場合可溶化はむしろ熱的に行なわれることを明らかにした。

また常盤⁽⁴³⁾はSDSその他の界面活性剤につき、これらにそれぞれ2種の染料、例えばYellow OBとSudan Blue GNを可溶化させる際、まず第1の染料で飽和させた後に第2の染料を可溶化させる、あるいはその順序を逆にする、という段階的なやり方で可溶化させ、各染料の飽和可溶化量を測定して比較した。結果は、各染料がそれぞれ単独で可溶化するときの飽和可溶化量にほとんど等しい値を得た。これは可溶化に当って染料同士は相互に影響し合わないこと、したがって各染料はそれぞれミセル内のある特定の位置に可溶化することを物語るものである。このことから常盤は、染料によっては界面活性剤ミセルの疎水部に可溶化するものと、親水部に可溶化するものとがあると推定した。

ところで最近 Swarbrickら⁽⁴⁵⁾は、アルキル($C_{12}\sim C_{16}$)ベタイン(両性)のミセル溶液に対するOrange OTの溶解度を測定して、可溶化について検討した。その結果彼らは、CMC以下では溶解度の増大がないこと、Orange OTの添加はCMCに影響を与えないこと、可溶化がpHおよびイオン強度の変化の影響を受けないことなどから、Orange OTはミセルの疎水部に可溶化するとした。そしてこれは界面活性剤の親水基の種類によらないと推論している。またGhanekarら⁽⁴⁶⁾も、C. I. Disperse Yellow 1の陰イオン性界面活性剤(Lissapol LS)の高濃度溶液への可溶化熱が、完全に疎水溶媒への溶解熱の値に近づ

くことから、分散染料はミセルの疎水部に可溶化すると見ている。

一方Birdiら^(47, 48)は、水不溶性染料の可溶化の熱力学的考察から、可溶化はミセルの表面で起るという立場をとっている。このように分散染料の界面活性剤ミセルへの可溶化機構については、まだ考えが統一されていないというのが現状のようである。

4.2 ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤の場合

以上は主としてイオン性界面活性剤についてのものであるが、同じ界面活性剤でもとくに非イオン性界面活性剤は、非イオン性というばかりでなく、親水基としてPOE基を有するので、ミセルの親水部は疎水部に匹敵するか、あるいはより以上の厚さを有し、ポリオキシエチレングリコール(POEG)の濃厚水溶液相とみることができる。したがって染料の可溶化機構も、イオン性界面活性剤の場合とはかなり趣を異にするものと思われる⁽⁴⁹⁾。

そこで著者らはまず、種々の分散染料が非イオン性界面活性剤ミセルのどの位置に可溶化するか知るために、ミセルの親水部および疎水部のモデル物質として、それぞれPOEGの高濃度水溶液、およびヘキサンまたはベンゼンを使用し、これらにそれぞれ各染料を溶解させた溶液の吸収スペクトルを測定して、可溶化系のそれと比較検討した^(50, 51)。染料としてはそれぞれアンスラキノン系およびアゾ系分散染料数種を用いたが、どの染料の場合も可溶化系の吸収スペクトルは、POEG水溶液に溶解した溶液のそれに類似し、これら染料はいずれもミセルの親水部に可溶化することが明らかにされた⁽⁵²⁾。一例としてDAAの場合について得られた結果を図8に示す。

また著者らは、POEGの分子量および濃度を種々変えて同様の実験を行ない⁽⁵²⁾、さらに可溶化染料については流動二色性による検討を行なった^(53, 54, 56)。それによると、

図8 DAA溶液(2×10^{-6} mol/l)の吸収スペクトル
(—): POE (93)ドデシルエーテル 4.2×10^{-3} mol/l,
(---): ヘキサン,
(- · -): POEG (M. W. 3180) 25%,
(---): POEG (M. W. 4890) 53%

アンスラキノ系分散染料の可溶化は一般に、アゾ系分散染料の場合にくらべれば、同じ親水部でもより深部に、換言すれば疎水部の近傍で行なわれ、しかもミセルに対し一定の方向をとって可溶化するのである。これは、ミセルを形成している非イオン性界面活性剤のPOE基のより密につまった部分がある構造を形成するか、ミセル全体が高分子的な挙動をする^{66, 67)}ことに関連する現象と思われるが、詳細は今後の研究にまたなければならぬ。

図8には、分子量のより大きい、しかもより高濃度のPOEG水溶液に溶解した染料の吸収スペクトルをも示した。この方が可溶化系の吸収スペクトル、および最大吸収波長との一致がより優れていることがわかる。図9は1, 4, 5, 8-テトラミノアンスラキノン(TAA)を例にとり、これをPOE(平均重合度9.3)ドデシルエーテルのミセルに可溶化させた溶液の流動二色性測定結果である。

さて一般に非イオン性界面活性剤の可溶化能は、同じ疎水基のイオン性界面活性剤のそれよりはるかに大であ

図9 POE (9.3) ドデシルエーテル 25% 水溶液に可溶化したTAAの流動二色性スペクトル

実線: ϵ_a , 点線: ϵ_u , 速度勾配: 2120 sec^{-1}

図10 Yellow OBに対するPOEドデシルエーテル(●), POEドデシル硫酸ナトリウム(○: NaCl無添加, ●: 0.1 M NaCl添加)およびアルキル硫酸ナトリウム(●)の可溶化能とオキシエチレン基またはメチレン基の数との関係

る。このことを示すために、常盤⁶⁸⁾が染料としてYellow OBを用い、POEドデシルエーテル、POEドデシル硫酸塩およびアルキル硫酸塩の可溶化能を測定した結果を図10に示す。図10より、POEドデシルエーテル(非イオン性)の可溶化能は後二者(陰イオン性)のそれよりはるかに大きく、同じ陰イオン性界面活性剤では、POE基を有するPODドデシル硫酸塩の方が可溶化能が大きいことがわかる。これより常盤は、Yellow OBは主としてミセルのPOE領域に可溶化し、POE基を有しない界面活性剤の場合は、ミセルの疎水部に可溶化するものと考え、図8と同様なスペクトルの比較からこのことを確めた。

また図10をみると、POEドデシルエーテルの場合、OE基の数が増大しても可溶化能はほとんど一定であるのに対し、POEドデシル硫酸塩の場合はそれが増大することが注目される。彼はこの現象を次のように説明している。

即ち前者では、ミセル中のPOE鎖は比較的密な状態にあって、染料の可溶化に有利であり、OE基がある数だけあると、それ以上増大しても可溶化にそれ以上効果をもたない。これに対し後者では、POE鎖の端に電荷を有するので、その反発によってPOE鎖はひろがった状態になり、染料の可溶化に不利である。しかしOE基の数が増大すると、それが次第に緩和されるので、可溶化能も次第に増大する。またこのことは、図10からも明らかにように、NaClを添加することによって電荷の反発を減少させると、可溶化能が増大することからも推論されるというのである。これらのことは、上述の著者らの結果と考え合せ興味深い。

4.3 染色性との関係

染料が界面活性剤ミセル中へ溶解した可溶化相は、染料の会合体および染料と界面活性剤とのコンプレックスをも含む分子状溶解相と、染料が微粒子状に懸濁分散した相との中間に位置する。この可溶化相が染色過程においていかなる挙動をするかについては、Birdら⁶⁹⁾がアセテート繊維の染色における分散剤としての界面活性剤の効果を検討し、分散染料は繊維に吸着される前に水溶液を通過する、したがってミセルは染料の貯蔵庫の役を果すにすぎないとしたのを契機に、多くの興味を引いた。

しかし実際の分散染色は種々の分子種が混在する複雑な系であるのに加え、可溶化現象の把握、可溶化領域の位置づけに明確さを欠いたため、しばしば議論が混乱した。そのため著者は、分散染料と界面活性剤の混合割合によって、染浴中にいかなる相が形成されるかを示す状態図を提示した^{1, 2)}。以来可溶化染料の染色性については、定義が明らかにされた立場での明快な研究が行なわれるようになった。

いうまでもなく可溶化は一種の溶解現象であるので、この領域までの各相は熱力学的平衡系ないしは質量作用系である。可溶化相もコンプレックスその他の相と同様、それだけを他に無関係に独立に取り出すことは不可能である。そこで森田ら⁸⁰⁾は、界面活性剤としてSDBSを、染料として4-ジメチルアミノアゾベンゼンを用い、SDBSの濃度を種々変化させてアセテートおよびナイロン繊維を染色し(60℃)、その影響を調べた。結果は、SDBSの濃度がCMCを越えても、染色量には急激な変化はみとめられず、SDBSの濃度をさらに増大すると、むしろ染色量の低下さえみられた。これより彼らは、ミセル中に取り込まれた染料は直接染色には関与しないとした。

また福田ら^{81,82)}は、界面活性剤としてSDSを、染料として2,3のアンスラキノ系分散染料を、被染物としてナイロン6,6フィルムを使用し、浴比を無限大にすることによって、染浴中の濃度や溶解状態を一定に保った上で、分散染色における可溶性染料の役割について検討した(25, 50℃)。それによると染色速度は低温では低下し、高温では増大するが、SDSの濃度にはあまり依存しない。また染料濃度を水に対する溶解度以下の一定濃度に保って、SDSを種々の濃度に添加したところ、SDSの添加量がCMC以上になると、平衡染色量は著しく低下した(図12参照)。これは、染料が界面活性剤ミセルへ可溶化されると、染色平衡が染浴側に移り、基質への分配が低下することを意味する。

しかし彼らは、染料の溶解度は可溶化によって著しく増大するので、実際の平衡染色量は、界面活性剤の有効染料濃度を増加させる効果と、平衡を染浴側へ移動させる効果の兼ね合いによってきまる。そしてこの可溶化による染料の溶解度の増加割合は、温度が低いほど、また水に対する溶解度の小さい染料ほど大きく、したがってこういう場合ほど、可溶性染料の果す役割が重要となるとしている。これは、とくに低温染色、低溶解性染料の場合、ミセル中に可溶化した染料も何らかの機構によって、直接染色に寄与するという考え方である。

図11⁸¹⁾は、0.03 MのSDSを含むDAAの可溶液からの25℃における染色速度曲線を示したものである。これを見ると、平衡染色量は染料濃度増大とともに増大して、SDSを含まないDAAの飽和水溶液の場合(○印)よりはるかに大となることがわかる。実験は無限浴で行なっているので、この結果は、可溶性染料も直接染色に参加すると考えなければ理解できない。

染料濃度を一定に保ち、界面活性剤をCMC以上に添加すると、平衡染色量は著しく低下する。これは、染料が界面活性剤ミセルへ可溶化すると、その分は直接染色に有効でなくなることの証拠である。山西、矢部ら⁸³⁾は、

図11 25℃におけるDAAの水溶液(○)および0.03 MのSDSを含む可溶液(●)からの染色速度曲線
(図中の数字はDAAの濃度)

上記福田らの結果をこのようにみて、平衡染色量は染浴中の染料濃度に比例するが、界面活性剤のミセル濃度に逆比例すると仮定して、平衡染色量におよぼすCMC以上の濃度の界面活性剤の影響について検討した。それによると、浴中の染料濃度を一定とした場合、界面活性剤の濃度を増加させると、CMC以上では平衡染色量は直角双極線的に低下することになる。また界面活性剤の濃度がさらに高くなると、平衡染色量は一定になることが予測される。

彼らは福田らと同じ試料を用い、やはり浴比無限大という条件下でナイロン6,6フィルムについて実験を行ない(25~60℃)、図12のような結果を得た。平衡染色量は予想通りほぼ直角双極線的に低下した。このことから彼らは、上の仮定はおおよそ妥当なものであるとしている。

また染色速度については福田らと同様、低温では界面

図12 一定染料濃度におけるDAAの平衡染色量とSDSの濃度との関係(25℃, ナイロン6,6フィルム)

活性剤の添加効果はあまりみられず、むしろ低下する傾向があるが、高温では若干染色速度を増大した。そこで McBain の式を用いて見掛けの拡散係数を求めた結果、界面活性剤の共存は拡散係数を顕著に増大することをみとめた(表4)。

ところがその後界面活性剤として SDBS, NaNSF および POE ドデシルエーテルを選び、数種のアゾ系およびアンスラキノ系分散染料で、ナイロン6 およびポリエステルフィルムを、フィルム巻層法で染色して(90℃)検討した丁字、関戸ら²⁷⁾によると、いずれの染料の場合も、染料濃度一定の染浴で界面活性剤の添加量を増大すると、表面染着量および濃度分布はともに低下する。この場合表面染着量は平衡染着量に相当する²⁴⁾ので、この点上記福田ら、および山西、矢部らの結果と一致するが、各染料のフィルム中の拡散係数は、界面活性剤添加による影響をほとんどうけず、無添加の場合と同じ値を得た。図13および表3は彼らによって得た実験結果の一例で

図13 ポリエステルフィルム中の4-アミノアゾベンゼンの拡散プロファイル(90℃, 50時間)

浴中の染料濃度: 20 mg/l, SDBSの濃度: 0 g/l (○), 1.01 g/l (●), 3.55 g/l (■)

ある。

以上可溶性染料の染色性について、現在までに得られた研究成果の主なものをまとめた。しかしこうして概観してみると、いまなお界面活性剤と染料、それに被染物との組合せにより、或いはまた染色温度、浴比などの染色条件により、結果に多少のずれがあるという感はずいぶん強い。上述したように、可溶化相はそれだけが独立に形成されることはないで、用いられた染浴は他のいろいろな分子種が混在する系である。しかし複雑なため、それらは一応無視して論じられている。したがってこれら分子種のうち例えばコンプレックスの挙動など、さらにはミセル濃度の増大による染料の溶解性、溶解状態の変化など、まだまだ多くの問題が残されたままであるといわざるを得ない。

5. 懸濁分散系の染色性と界面活性剤

5.1 結晶微粒子状分散染料の染色性と界面活性剤

界面活性剤の共存量に対し染料の量が多いと、染料が結晶微粒子状に分散したいわゆる懸濁相が出現する。前節の可溶性領域までは、いずれも熱力学的に安定な相であるが、さらに染料含有量の多い懸濁相は熱力学的には不安定系である。したがってこの領域では、界面活性剤は懸濁粒子の安定剤としての役を果すことになるが、実際の染色に用いられる分散染浴は、これらのすべての相を含有する混合系であることはいうまでもない。

さてこの微粒子状に懸濁分散した染料が、染色過程において如何なる役割を果すかという問題は、分散染色機構の本質をつくものとして、早くから多くの研究者の興味を引き、実験的証拠を得ようとする努力もいろいろなされた。しかし結局は、「2. 分散染料の水溶性と溶解状態」のはじめにも記述したように、分散染色では直接染色に関係するのは分子状に溶解した染料のみである、というややあっけない結末に終わったようである。ここで

表3 4-AABおよびDAAのナイロン6およびポリエステルフィルム中における拡散係数(90℃, 染料濃度: 20 mg/l)

染料	SDBS濃度 (mol/l) × 10³	ナイロン6		ポリエステル	
		表面染着量 mg/cm³	拡散係数 (cm²/min) × 10⁷	表面染着量 mg/cm³	拡散係数 (cm²/min) × 10¹⁰
4-AAB	0	1.8	9.7	8.4	4.8
	2.9			6.7	4.6
	3.1	1.7	9.5		
	10.1	1.3	9.3		
	10.2			4.7	4.9
DAA	0	4.3	4.0	10.3	1.0
	3.0	3.2	4.1	8.0	1.1
	10.0	2.1	3.9	5.8	0.92

は、直接この問題に取り組んだ主なものを紹介することにしよう。

まず最初に Patterson⁸⁾の結果があげられる。彼らは被染物としてポリエステル繊維を、染料として C. I. Disperse Red 1, その他のアゾ系およびアンスラキノ系分散染料数種を用い、繊維によって染料が吸着されても、染浴濃度があまり変化しないような条件下で染色し(100℃)、飽和溶解度までの種々の濃度における染色速度の検討を行なった。またさらに、染料の飽和溶液に固体染料(大きさ 1μ)を加えて同様の実験を行なった。その結果、染浴濃度に対するアゾ系およびアンスラキノ系分散染料数種の比は染色時間の 1/2 乗に比例することを見出したが、染色速度は染料の固体粒子が存在する系において急激に変化するような、明確な傾向はみとめられなかった。

これより彼らは、染料の固体粒子は染色速度に何の影響も与えないと結論し、分散染料の水に対する溶解度は小さいが、染色に関与するのは分子状溶解染料のみである。そして繊維が染料を吸着する結果として染浴濃度が飽和以下になると、固体微粒子状にある染料が溶解することによって補給される。したがって染浴中の染料微粒子はいわば貯蔵庫の役を果すもので、染浴は常に飽和濃度に保たれているとした。

この Patterson らの結果は、分散剤としての界面活性剤が存在しない系についてのものである。これより先 Bird⁹⁾は、アセテート繊維の染色における分散剤(Lissapol LS)の影響について検討した(80℃)。それによると、染料によって染色速度を増大するものと、しないものとある。例えば Duranol 2G(CIC)では染色速度を増大するが、Dispersol Fast Scarlet B(CIC), Serisol Fast Red 2RD(YDC)では低下する。彼らによると、分散剤の添加は結晶微粒子状染料の溶解速度を増大するが、それより染料分子が繊維に吸着される速度の方がより大である場合は、分散剤の添加量とともに染色速度は増大する。しかし染料粒子の溶解速度がはじめから十分な場合は、分散剤の添加による染色速度の増大

はみられないということである。

しかし Bird らの染色系は当然可溶性相をも含まれるものであるが、彼らはそれをとくに区別していない。したがって彼らの結果は、微粒子状にある染料の染色性、およびそれに対する分散剤の共存効果を直接示しているとはいえない。彼らはまた、分散剤の染色速度を増大する効果は、分散剤の可溶性能に比例するとしているが、彼らがいう可溶性とはどこまでの領域をさしているのか明らかでない。

この点山西、矢部¹⁰⁾は明確な見地から、前述の可溶性染料の染色性に引きつづき、同一試料を用いて、さらに過剰染料が存在する懸濁系の染色性について検討した(50℃、無限浴)。その結果、平衡染着量は過剰染料のない可溶性相からのそれと変わりなく、染料粒子は平衡論的にはまったく系外にあるとみなされることを明らかにした。

基質中の染料の拡散係数については、表 4 に示すような結果を得た。表 4 をみると、懸濁液においても可溶性系におけると同様、SDS の濃度増大とともに拡散係数は増大し、界面活性剤の添加は染色速度を増大することがわかる。しかしこの場合も、懸濁系はすでに可溶性染料を含有していることについては例外ではあり得ないので、それは可溶性染料の挙動がそのまま結果に反映しているとも受け取れる。また SDS のそれぞれの濃度における懸濁系と可溶性系の拡散係数を比較すると、いずれも前者の方が後者より僅かに大という結果を得ている。しかし、これが果して有意の差であるか疑問である。したがって彼らも指摘しているように、これらのことから直ちに懸濁粒子の速度論的有意性を云々することはできない。

その後この方面の研究はほとんど行なわれていない。それは、すべてが解決されたというわけではないが、大勢はあらかたきまったの感が深いからであろう。

5.2 高温分散安定性ならびに染色性と界面活性剤

分散染色は実際には比較的高い温度で行なわれること

表 4 DAA のナイロン 6 フィルム中における拡散係数
(50℃, 浴比 1:10⁶)

染浴	SDS 濃度 (mol/l) × 10 ³	染料濃度 (mol/l) × 10 ⁵	平衡染着量 (mol/g) × 10 ⁶	拡散係数 (cm ² /min) × 10 ⁸
可溶性系	0	2.22	9.65	4.53
	1.74	2.22	9.13	7.07
	17.4	10.07	9.55	8.95
	34.7	21.50	9.44	12.20
懸濁液	0	6.66	10.07	4.90
	1.74	6.66	9.13	7.18
	17.4	30.21	9.44	9.60
	34.7	64.50	9.44	12.50

が多い。とくにポリエステル繊維の場合はそうである。したがって高温における界面活性剤の性能と、分散染浴の安定性との関係は、実的な面からも非常に重要な課題の一つである。

森山ら⁶⁶⁾は90種におよぶ各種界面活性剤を選び、それらの化学構造と、分散染料(粒子径0.2~4 μ)の高温(130℃)における分散安定性との関係を丹念に調べた。彼らの得た結果を要約すると次のようである。

1) 陰イオン性界面活性剤: まず多環構造であって、その上フェノール性水酸基を有する界面活性剤がよい分散安定性を示した。それは、分散染料も一般に多環構造であるので、多環構造を有する界面活性剤は染料に対する親和力が大きく、吸着しやすくなるためであると考えられる。さらにフェノール性水酸基を有するものでは、それと染料の官能基との間のイオンの力が吸着に関与することになるので、より大きな効果を発揮することができるのであろう。

例をあげると、ナフタレン環を有するスルホン酸塩(SANS)、クレオソート油スルホン酸ナトリウム・ホルマリン縮合物(NaCreoSF)、クレゾールスルホン酸ナトリウム・NW酸ホルマリン縮合物(NaCrNWSF)、トリベンジル-0-フェニルフェノールスルホン酸ナトリウムなどである。

またPOEドデシル硫酸塩の分散効果は小さいが、POEスチレン化-0-フェニルフェノール硫酸塩のそれは比較的大である。NaNSFでは縮合度が大きくなると分散効果は低下する。

2) 陽イオン性界面活性剤: 一般に分散効果は小さい。

3) 両性界面活性剤: 一般に分散効果は小さい。

4) 非イオン性界面活性剤: POE基を親水基とする非イオン性界面活性剤は、温度を上昇すると水溶性を低下する。即ちHLBは小さくなる⁶⁷⁾。このことは、非イオン性界面活性剤の溶解状態、分散質(相)に対する親和性は温度に依存し、分散質によって最適分散温度(HLB)があることを意味する。またその温度は、極性の大きな分散質に対しては低く(HLB大)、極性が小さい場合は高い(HLB小)^{68,69,70)}。与えられた温度において最も分散効果のよい非イオン性界面活性剤を選ぶ場合も、このようことが基礎になる。

森山らは非イオン性界面活性剤のHLBの代りに曇点に着目し検討したところ、実験に使用したアゾ染料に対しては曇点が20℃付近に、アンスラキノン染料に対しては曇点が40℃付近にある非イオン性界面活性剤が最も良好な分散効果を示した。また曇点と同じ(40℃)ものでは、やはり環状構造をもつものほどよいという結果を得た。

彼らはまた、染料の分散安定性に対する2種の界面活

性剤の混合効果(130℃)について検討した。そのうちとくに相乗作用、および相殺作用の著しいものをあげると次のようである。

相乗作用を示すもの;

1) NaNSFにNaCrNWSF、NaCreoSFまたはフェノールスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩(NaPhSF)を混合。

2) NaNSF、NaCrNWSFまたはNaPhSFにそれぞれ α -オレフィン(C₈)・マレイン酸共重合体ナトリウム塩を混合。

しかし1)の場合、得られた結果をよくみると、後3者はいずれもNaNSFより優れた分散安定性を有するので、これらを逆に後者にそれぞれ前者を混合した系とみると、いずれの場合も、混合物の分散効果は単独の場合のそれよりむしろ低下することになる。2)ではそういうことはない(著者註)。

相殺作用を示すもの;

1) NaCreoSFまたはNaPhSFにそれぞれ酢酸ビニル・マレイン酸共重合体ナトリウム塩(NaVacMA)、スチレン・マレイン酸共重合体ナトリウム塩(NaStMA)を混合。

2) NaNSF、NaCrNWSFまたはNaCreoSFにSDS、SANSまたは非イオン性界面活性剤を混合。

3) NaStMAまたはNaVacMAに非イオン性界面活性剤を混合。

などである。

ただし森山らは、染料としてアゾ系およびアンスラキノン系分散染料をそれぞれ1種用いているに過ぎないので、染料が異なればこれらとはいくらか異なった結果をうる可能性もある。

以上は染浴の分散安定性のみに着目して、各種界面活性剤の適応性を調べたものである。しかし染色過程全体を考えると、界面活性剤はさらに染色速度、染色性、均染性などを向上するものでなくてはならないので、その役割は多岐に渡る。高温染色における界面活性剤の効果については、実的な面から必要に応じてなされた研究が多い。

例えばCarbonell⁷¹⁾は、分散染料によるポリエステル繊維の高温染色(130℃)における染色速度、染色率、マイグレーションによって得られる均染性、堅牢度などに対する界面活性剤の添加効果につき、界面活性剤の添加量、染色時間、浴比などと関連させて検討している。また永田ら⁷²⁾は、同じくポリエステル繊維の高温染色における界面活性剤の効果について検討し、高温染色助剤としては、染色率、マイグレーション、被染物の色の冴え、光沢などからみて、アルキルスルホン酸塩が最適で

あること、とくに α -スルホパルミチン酸塩は、さらにスポット生成を完全に防止出来るので最も優れていることを認めている。ここでは紙数の関係もあって、これらを一々取り上げて記述するわけにはいかないので省略するが、詳細は原報を参照されたい。

なおBirdら⁵⁹⁾によれば、例えばアルキル硫酸塩は、高温に長時間おくと分解して染料と塩を形成し、そのため染着量が低下することがある。またその分解速度は浴のpHの変化に敏感で、pH 2~3では温度20℃上昇する毎に約10倍に増大するということである。このことは実際面ばかりでなく、研究面にしても“界面活性剤共存下での高温染色”に取り組む際、留意すべき点であるので付記しておく。

6. あとがき

はじめにも述べたように、分散染色は合成繊維の出現以来現場的には大いに発展したが、基礎研究の方はいまなお立ちおけているといった感が深い。そこでこれをどういう方向から取りあげるか。染料と基質間の分子間力、基質内での染料の拡散挙動など、観点を被染物の側におき、分散染色の本質を知ろうとするか、染料や染色条件を主体にして、なるべく実際に即した取りあげ方をするか、それはそれぞれの目的、立場によって異なる。

本稿では観点を染浴の側におき、そこから分散染色の問題を見直してみようという考え方に立って、これまで多くの研究者により得られた研究の成果をまとめてみた。それは、分散染色は従来の水溶性の染色系と異なり、染浴がすでに多相系であって、ある意味では特異な系であるといわざるを得ないからである。文献はごく古いものは省略し、最近に至るものなるべく多く引用しようと心掛けたが、完全を期することはなかなか至難な業である。それで数多い文献の中からの取捨選択は、“染浴の側からの見方”をなるべく忠実に守ることによって行ない、整理したつもりである。御気付きのことがあったら、何なりと忌憚のない御意見をお寄せ頂ければ幸である。

文 献

- 1) 黒岩茂隆, 染料と薬品, **10**, 470 (1965)
- 2) 黒岩茂隆, 染色工業, **17**, 641 (1969), **27**, 322 (1979)
- 3) D. Patterson, R. P. Sheldon, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1254 (1959)
- 4) C. L. Bird, *J. Soc. Dyers Colour.*, **70**, 68 (1954)
- 5) D. Patterson, R. P. Sheldon, *J. Soc. Dyers Colour.*, **76**, 178 (1960)
- 6) 片山 明, 黒木宣彦, 小西謙三, 織学誌, **20**, 256 (1964)
- 7) A. Katayama, T. Matsuura, K. Konishi, N. Kuroki, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **202**, 157 (1965)
- 8) A. Katayama, T. Takagishi, K. Konishi, N. Kuroki, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **206**, 162 (1965)
- 9) T. Takagishi, A. Katayama, K. Konishi, N. Kuroki, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **232**, 693 (1969)
- 10) 渋谷崇男, 大矢由雄, 浜寄卓哉, 日化, **1977**, 1536
- 11) R. S. Bradley, C. L. Bird, F. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 23 (1960)
- 12) H. S. Green, F. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1612 (1967)
- 13) 鶴岡信三, 小島 弘, 織学誌, **24**, 27 (1968)
- 14) K. Nishida, E. Ishihara, T. Osaka, M. Koukitu, *J. Soc. Dyers Colour.*, **93**, 52 (1977)
- 15) T. G. Majury, *J. Soc. Dyers Colour.*, **72**, 41 (1965)
- 16) F. Jones, J. Kraska, *J. Soc. Dyers Colour.*, **82**, 333 (1966)
- 17) 清水 融, 片山恒禎, 小島正雄, 学振120委員会年次報告, **17**, 60 (1965)
- 18) M. J. Schuler, W. R. Remington, *Discuss. Faraday Soc.*, **16**, 201 (1954)
- 19) W. McDowell, R. Weingarten, *J. Soc. Dyers Colour.*, **85**, 589 (1969)
- 20) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 日化, **1973**, 1738
- 21) C. L. Bird, Miss P. Harris, *J. Soc. Dyers Colour.*, **73**, 199 (1957)
- 22) K. Hoffmann, W. McDowell, R. Weingarten, *J. Soc. Dyers Colour.*, **84**, 306 (1968)
- 23) A. Johnson, R. H. Peters, A. S. Ramadan, *J. Soc. Dyers Colour.*, **80**, 129 (1964)
- 24) 渋谷崇男, 浜寄卓哉, 日化, **1975**, 1800
- 25) E. C. Ibe, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 837 (1970)
- 26) F. O. Harris, T. H. Guion, *Textile Res. J.*, **42**, 626 (1972)
- 27) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 織学誌, **24**, 536 (1968)
- 28) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 平野莊二, 渋谷さち子, 織学誌, **27**, 401 (1971)
- 29) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 日化, **1976**, 790
- 30) 渋谷崇男, 織学誌, **25**, 107 (1969)
- 31) 渋谷崇男, 細井健作, 織学誌, **28**, 403 (1972)
- 32) 渋谷崇男, 広瀬芳夫, 織学誌, **29**, T-1 (1973)
- 33) 渋谷崇男, 五十嵐福治, 日化, **1974**, 1544
- 34) A. Datyner, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 527 (1978)
- 35) W. Happe, *Melliand Textilber.*, **35**, 871 (1954)
- 36) 渋谷崇男, 学位論文(東京工業大学) (1976)
- 37) 丁字敬子, 唐沢幹雄, 寒河江敏彦, 関戸 実, 織学誌, **29**, T-301 (1973)

- 38) 黒岩茂隆, 堀口明子, 小宮山博子, 織学誌, **20**, 52 (1964)
- 39) 黒岩茂隆, 小宮山博子, 織学誌, **20**, 183 (1964)
- 40) A. M. Mankowich, *J. Colloid Sci.*, **14**, 131 (1959)
- 41) A. M. Mankowich, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 185 (1965)
- 42) A. Datyner, *J. Soc. Dyers Colour.*, **94**, 256 (1978)
- 43) T. Takagishi, A. Katayama, K. Konishi, N. Kuroki, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **232**, 687 (1969)
- 44) F. Tokiwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 939 (1970)
- 45) J. Swarbrick, J. Galownia, T. R. Bates, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 609 (1972)
- 46) A. S. Ghanekar, F. Jones, *J. Soc. Dyers Colour.*, **92**, 445 (1976)
- 47) K. S. Birdi, *Colloid & Polymer Sci.*, **252**, 551 (1974)
- 48) K. S. Birdi, T. Magnusson, *Colloid & Polymer Sci.*, **254**, 1059 (1976)
- 49) M. J. Schwuger, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **240**, 872 (1970)
- 50) 黒岩茂隆, 中村洋子, 織学誌, **21**, 386 (1965)
- 51) 黒岩茂隆, 北村 稔, 工化, **68**, 2148 (1965)
- 52) S. Kuroiwa, S. Ogasawara, ACS/CSJ Chemical Congress, Apr., 1979 (Hawaii)
- 53) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 川崎利治, 山崎正司, 油化学, **23**, 567 (1974)
- 54) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 高橋泰信, 藤升広子, 日化, **1977**, 4
- 55) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 高橋泰信, 日化, **1977**, 1257
- 56) 黒岩茂隆, 松田英臣, 藤松 仁, 第32回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 268 (1979)
- 57) S. Saito, Y. Matsui, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 483 (1978)
- 58) F. Tokiwa, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1214, 4331 (1968)
- 59) C. L. Bird, F. Manchester, *J. Soc. Dyers Colour.*, **71**, 604 (1955)
- 60) 森田全三, 飯島俊郎, 日本化学会第20年会講演予稿集Ⅳ, 509 (1967)
- 61) 福田清成, 細谷和子, 加藤貞二, 染色加工第120委員会年次報告, **17**, 166 (1965)
- 62) 福田清成, 細谷和子, 中原弘雄, 染色加工第120委員会年次報告, **19**, 102 (1967)
- 63) 山西典子, 林 雅子, 矢部章彦, 福田清成, 第12回染色化学討論会要旨集, 59 (1970)
- 64) 関戸 実, 小島 弘, 織学誌, **21**, 644 (1965)
- 65) C. L. Bird, Miss P. Harris, F. Manchester, *J. Soc. Dyers Colour.*, **71**, 139 (1955)
- 66) 森山 登, 常盤文克, 油化学, **20**, 41 (1971), **21**, 275 (1972)
- 67) K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1967)
- 68) 服部健一, 森山 登, 篠田耕三, 日化, **88**, 1030 (1967)
- 69) 森山 登, 服部健一, 篠田耕三, 日化, **90**, 35 (1969)
- 70) K. Shinoda, N. Moriyama, K. Hattori, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 270 (1969)
- 71) J. Carbonell, *Am. Dyestuff Repr.*, **51**, 83 (1962)
- 72) 永田 章, 水野通雄, 今堀精一, 木村和三郎, 織学誌, **18**, 361, 366 (1962)
- (昭和54年9月18日受理)

覚 誉 会 賞 募 集

財団法人覚誉会では、昨年に引き続き、蚕糸、絹糸の研究業績に対して、
覚誉会賞(副賞25万円)を贈呈することになりました。

申込締切は8月末日

詳細は、京都市中京区室町通御池南入

財団法人 覚誉会 (電話 075-211-4171)へ