(平成5年4月28日受理)

脂肪族アルコール・スルホン酸型染料混合物の
空気／水界面における吸着^{*1}

福岡女子大学家政学部 原田 悠三・藤岡留美子・田中 肇子・八丸 哲子

Adsorption of Aliphatic Alcohol and Sulfonated Dye Mixture on Air/Water Interface^{*1}

Yuzo Harade, Rumiko Fujioka, Fudeko Tanaka, and Noriko Hachimaru

Faculty of Home Life Science, Fukuoka Women's University, Kasumigaoka, Higashi-ku, Fukuoka, 813 Japan

Abstract: The equilibrium surface tension of the aqueous solution of aliphatic alcohol and sulfonated dye mixture was measured as a function of the total molarity and mole fraction of dye of the mixture under atmospheric pressure at 298.15 K. The systems used were *n*-butanol (BuOH) and C.I. Direct Red 39 (DR-39), and *n*-pentanol (PeOH) and C.I. Acid Orange 7 (AO-7) mixtures. In the former, the surface-activity of the alcohol was lower than that of the mixed dye, but in the latter, that of the alcohol was higher. By applying Motomura's thermodynamic equation, the total surface density and composition of the mixed adsorbed film were evaluated numerically. In the BuOH and DR-39 mixture system, the mixed adsorbed film abounded in DR-39 over the whole composition range of solution, while in the PeOH and AO-7 mixture system, the mixed adsorbed film abounded in PeOH. The same phenomena were recognized for the benzyl alcohol and acid dye mixture system. These results showed that the composition of the mixed adsorbed film was predominant in the more surface-active component.

(Received April 28 1993)

1. 緒 言

著者らは前報[1]において、羊毛の溶剤添加染色における添加溶剤の作用機構を解明する基礎的資料を得るために、芳香族アルコールのベンジルアルコールと界面活性度の異なる二種の酸性染料との混合物の空気／水界面における吸着挙動、とくに混合吸着膜中の染料組成比が染料の界面活性度によってどのように変化するかを検討した。本報においては、羊毛の溶剤添加染色にも使用される脂肪族アルコール[2-4]とスルホン酸基をもつ染料とを混合した場合、混合吸着膜中の染料組成比がどのように変化するかを追求した。

溶剤として比較的水に易溶性・低界面活性の*n*-ブタノールと比較的水に難溶性・高界面活性の*n*-ペンタノールを、染料としては比較的水に難溶性・高界面活性のC.I.ダイレクト・レッド39と水に易溶性・低界面活性の

C.I.アシッド・オレンジ7を用いて、アルコール染料混合水溶液の平衡表面張力を測定し、空気／水界面における吸着挙動を熱力学的に検討した。さらに、その結果をベンジルアルコール酸性染料混合物のそれと比較検討した結果も併せて報告する。

2. 実 験

2.1 試料の精製

使用した*n*-ブタノール (BuOH) と *n*-ペンタノール (PeOH) はいずれも市販特級品を分留後使用した。また、C.I.アシッド・オレンジ7 (AO-7) と C.I.ダイレクト・レッド39 (DR-39) は、いずれも市販品を酢酸ナトリウムで2回塩析後、アルコール水混合液で4回再結晶し、十分に減圧乾燥したものを使用した。なお、染料は薄層クロマトグラフィーと元素分析によって純品であることを確認した。

2.2 表面張力の測定

表面張力は大気圧下、298.15 Kにおいて、アルコール染料混合水溶液の組成及び全濃度を変え、滴容法[5]によって測定した。測定誤差は、 $0.05 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以内

^{*1}この報文を「溶剤添加染色に関する基礎的研究(第3報), Fundamental Studies on Solvent Assisted Dyeing (Part 3)」とする。

Fig. 1 Structures of dyes used.

Fig. 2 Surface tension (γ) vs. molarity (m) curves for dyes and alcohols used: (1) C.I. Acid Orange 7; (2) n -Butanol; (3) n -Pentanol; (4) C.I. Direct Red 39.

であった。また、用いた水はすべて三次蒸留水である。

3. 結果および考察

3.1 試料水溶液の表面張力

使用したアルコール及び染料水溶液の表面張力 (γ) - 濃度 (m) 曲線を図2に示した。

PeOHは4.3 mmolkg⁻¹付近に明白な折れ曲がり点をもち、それ以後の表面張力は濃度の増加と共に低下する。これに対し、BuOHは6.4 mmolkg⁻¹付近で不明瞭な折れ曲がり点を示し、それ以後の表面張力の低下も小さく、殆ど直線的である。また、直接染料DR-39は0.8 mmolkg⁻¹

付近で明白な折れ曲がり点をもち、それ以後の表面張力の低下はきわめて急激であるが、酸性染料AO-7には折れ曲がり点は認められず、表面張力の低下も僅かである。図に示していないが、AO-7は更に高い27.5 mmolkg⁻¹付近に折れ曲がり点をもっている。

以上のように、使用した二種のアルコールおよび染料はいずれも界面活性を示すが、その界面活性能にはかなりの違いがあることは明らかである。

3.2 アルコール・染料混合水溶液の表面張力-全濃度曲線

大気圧下、一定温度における非イオン性活性剤とイオン性活性剤混合水溶液の空気/水界面における混合吸着膜組成あるいはミセル組成を記述するには、熱力学変数として混合溶液の全濃度と組成を選び、全濃度を非解離分子濃度と全イオン濃度の和として表わすのが適切とされている[6-8]。従って、使用した染料AO-7は1:1型、DR-39は1:2型の強電解質と考えられるため、アルコールとの混合水溶液の全濃度 ($\hat{m}$) 及び染料組成比 ($\hat{X}_2$) は次式のように表わされる。

PeOH・AO-7混合系の場合

$$\hat{m} = m_1 + m_2 + m_2 = m_1 + 2m_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\hat{X}_2 = 2m_2 / \hat{m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

BuOH・DR-39 混合系の場合

$$\hat{m} = m_1 + 2m_2 + m_2 = m_1 + 3m_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\hat{X}_2 = 3m_2 / \hat{m}$$

ここに1, 2はそれぞれ使用アルコールと染料を、2-, 2+はそれぞれ染料イオンとナトリウムイオンを表わす。

低界面活性のBuOHと高界面活性のDR-39混合系について、溶液組成比一定下で濃度を変えて測定した表面張力 (γ) - 全濃度 ($\hat{m}$) 曲線および高界面活性のPeOH低界面活性のAO-7混合系のそれをそれぞれ図3 aおよびbに示した。図3 aをみると、BuOH・DR-39混合系の組成比一定下で得られた表面張力は、いずれの組成比の場合も全濃度の増加と共に低下する。また、全濃度一定下で組成比の影響をみると、DR-39組成比が大きい程低いことがわかる。さらに、全組成比にわたって表面張力-全濃度曲線は折れ曲がり点をもち、吸着膜で相転移の起ることが予想される。これに対し、PeOH・AO-7混合系の結果を示した図3 bを見ると、BuOH・DR-39混合系と同様に組成比一定下では全濃度の増加と共に表面張力は低下するが、全濃度一定下ではAO-7組成比が大きい程表面張力は増加することがわかる。しかしながら、表面張力-全濃度曲線はすべて折り曲がり点をもっている。

両混合系の折れ曲がり点における表面張力 (γ^{eq}) および全濃度 ($\hat{m}^{\text{eq}}$) の染料組成比 ($\hat{x}_2$) に対するプロッ

Fig. 3 Surface tension (γ) vs. total molarity ($\hat{m}$) curves at a given bulk composition ($\hat{X}_2$): (a) BuOH·DR-39 system, (1) $\hat{X}_2=0$, (2) 0.250, (3) 0.396, (4) 0.557, (5) 0.727, (6) 0.916, (7) 0.963, (8) 1; (b) PeOH·AO-7 system, (1) $\hat{X}_2=0$, (2) 0.322, (3) 0.521, (4) 0.670, (5) 0.747, (6) 0.873, (7) 0.947, (8) 1.

トを図4に示した。BuOH·DR-39混合系においては、折れ曲がり点における表面張力及び全濃度はいずれも溶液の染料組成比の増加に従って低下するのに対し、

Fig. 4 Surface tension (γ^{eq}) at phase transition point vs. bulk composition ($\hat{X}_2$) curves: (a) BuOH·DR-39 system; (b) PeOH·AO-7 system.

(a) BuOH·DR-39 (b) PeOH·AO-7

PeOH·AO-7混合系においては逆の傾向を示すことがわかる。

以上の結果は、脂肪族アルコール-染料混合系も界面活性剤混合系(9-12)と同様に、相対的に高い界面活性を示す混合成分が優勢に吸着することによるものと考えられる。

3.3 アルコール・染料混合水溶液の全表面密度-全濃度曲線

図5に BuOH·DR-39及び PeOH·AO-7混合系の全表面密度 ($\hat{\Gamma}^H$) - 全濃度 ($\hat{m}$) 曲線を示した。なお、全表面密度 ($\hat{\Gamma}^H$) と吸着膜の染料組成比 ($\hat{X}_2^H$) はそれぞれ次のように定義した。

$$\hat{\Gamma}^H = \hat{\Gamma}_1^H + \hat{\Gamma}_2^H = \hat{\Gamma}_1^H + 2 \hat{\Gamma}_2^H \dots (3)$$

$$\hat{X}_2^H = 2 \hat{\Gamma}_2^H / \hat{\Gamma}^H \dots (4)$$

また、全表面密度および吸着膜の染料組成比の算出にはそれぞれ式(5)と(6)[6-8]を使用した。

$$\hat{\Gamma}^H = (\hat{m}/RT) (\partial \gamma / \partial \hat{m})_{T,P,\hat{X}_2} \dots (5)$$

$$\hat{X}_2^H = \hat{X}_2 - (\hat{X}_1 \hat{X}_2 / \hat{m}) (\partial \hat{m} / \partial \hat{X}_2)_{T,P,\gamma} \dots (6)$$

BuOH·DR-39混合系の場合、いずれの溶液組成においても、全表面密度は表面張力-全濃度曲線の折れ曲がり点に相当する濃度までは全濃度の増加と共に直線的に

(a)

(b)

Fig. 5 Total surface density ($\hat{\Gamma}^H$) vs total molarity ($\hat{m}$) curves at a given bulk composition ($\hat{X}_2$): (a) BuOH·DR-39 system, (1) $\hat{X}_2=0$, (2) 0.250, (3) 0.396, (4) 0.557, (5) 0.727, (6) 0.916, (7) 0.963, (8) 1; (b) PeOH·AO-7 system, (1) $\hat{X}_2=0$, (2) 0.322, (3) 0.521, (4) 0.670, (5) 0.747, (6) 0.873, (7) 0.947, (8) 1.

増加し、不連続に変化した後さらに増加している。染料や界面活性剤の表面圧-面積曲線から吸着膜の相転移を検討した文献[13,14]と不連続点における全表面密度の値からみて、この不連続な変化は気体膜から膨脹膜への一次の相転移と考えられる。また、これらの曲線の形状は染料組成比の増加に伴って一様に染料単独溶液のそれに近付くことから、BuOHとDR-39は吸着膜においても

(a)

(b)

Fig. 6 Total molarity ($\hat{m}$) vs. composition of bulk ($\hat{X}_2$: solid line) or surface ($\hat{X}_2^H$: dotted line) curves at a given surface tension: (a) BuOH·DR-39 system; (b) PeOH·AO-7 system.

均一に混合しているものと考えられる。PeOH·AO-7混合系においても、染料組成比の減少に伴って一様にPeOH単独溶液の曲線の形状に近付くことから、この混合系においても両者は吸着膜において均一に混合しているものと思われる。

3.4 一定表面張力下における全濃度と溶液組成および吸着膜組成との関係

一定表面張力下におけるBuOH·DR-39混合系の全濃度と溶液組成および吸着膜組成との関係およびPeOH·

Fig. 7 Difference between bulk and surface composition ($\hat{X}_2 - \hat{X}_2^H$) vs. bulk composition ($\hat{X}_2$) curves.

AO-7混合系のそれをそれぞれ図6 a および b に示した。これらの関係図は一種の相図と考えられる。

BuOH・DR-39混合系の場合、いずれの相図も葉巻型をしており、吸着膜中でそれらが理想混合していることを示している。また、いずれの場合も、すべての組成比にわたって、吸着膜中の方が溶液中よりも染料に富むことが明らかである。PeOH・AO-7混合系も、それらの組成比に対する全濃度の変化はBuOH・DR-39混合系とは逆の傾向を示しているものの、葉巻型の図となって類似の挙動を示し、全組成比にわたって吸着膜は溶液よりもPeOHに富む組成になっていることが明らかである。

以上の結果から、いずれの混合系においても吸着膜は溶液中よりも高い界面活性の成分に富むことが明白である。従って、界面活性剤混合系の場合[5]と同様に、脂肪族アルコール-染料混合系においても、混合成分間の相互作用が小さい場合、気/液界面に優先的に吸着するのは相対的に高い界面活性を示す成分であると考えられる。

更に、この点を明白にするため、表面張力一定下における各混合系の吸着膜と溶液間の染料組成差($\hat{X}_2^H - \hat{X}_2$)と溶液の染料組成比($\hat{X}_2$)の関係を図7に示した。

すべての溶液組成にわたって、吸着膜と溶液間の染料組成差はBuOH・DR-39混合系においては正の、PeOH・AO-7混合系においては負の変化を示している。また、

この傾向は、ベンジルアルコール-酸性染料混合系の場合と同様である。従って、両者とも界面活性物質である脂肪族アルコール-染料混合系においても、混合成分の種類とは無関係に染料より低い界面活性度のアルコールと混合した場合は、染料が気/液界面へ濃縮されるのに対し、高い界面活性度のアルコールと混合した場合は、逆に排除される傾向を示すことがわかる。空気/水界面におけるこのような吸着挙動の傾向は、恐らく固/液界面系である羊毛/染浴界面においても染色初期には現れるものと思われる。ただし、本研究で得られた結果が一般的に成立するかどうかについては、さらに多くの混合系について同様の研究を行うことが必要と思われる。

文 献

1. 原田悠三, 藤岡留美子, 田中筆子, 織学誌, **49**, 232 (1993).
2. C. B. Stevens and L. Peters: *J. Soc. Dyers Colour.*, **72**, 100 (1956).
3. L. Peters, C. B. Stevens, J. Budding, B. C. Burdett, and J. A. W. Sykes, *J. Soc. Dyers Colour.*, **76**, 543 (1960).
4. 出口和光, 安藤正好, 飯沼保彦, 野田栄造, 繊維, **35**, 116 (1983).
5. K. Motomura, S. Iwanaga, Y. Hayami, S. Uryu, and R. Matuura, *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 32 (1981).
6. K. Motomura, M. Yamanaka, and M. Aratono, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 833 (1984).
7. K. Abe, H. Matsukiyo, N. Ikeda, M. Aratono, and K. Motomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2882 (1991).
8. K. Motomura, N. Ando, H. Matsuki, and M. Aratono, *J. Colloid Interface Sci.*, **139**, 188 (1990).
9. M. Aratono, T. Kanda, and K. Motomura, *Langmuir*, **6**, 843 (1990).
10. H. Matsuki, T. Kanda, M. Aratono, and K. Motomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2159 (1990).
11. N. Ikeda, E. Shiota, M. Aratono, and K. Motomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 410 (1989).
12. K. Motomura, H. Matsukiyo, and M. Aratono, *ACS Symp. Ser.*, **311**, 163 (1986).
13. M. Aratono, S. Uryu, Y. Hayami, K. Motomura, and R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 162 (1983).
14. Y. Uchizono, E. Shimada, Y. Okayama, Y. Harada, M. Aratono, and K. Motomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2005 (1984).