一般報文

(平成5年7月15日受理)

一連のアルキル基を有するジアルキルアミノフェニル
アゾナフタレン染料の水中における分散状態新潟青陵女子短期大学 山口 雄三
信州大学繊維学部 濱田 州博・石渡 勉・三石 賢

Dispersion State of Dialkylaminophenylazonaphthalene Dyes in Water

Yuzoh Yamaguchi^{*1}, Kunihiro Hamada^{*2}, Tsutomu Ishiwatari^{*2}, and Masaru Mitsuishi^{*2}^{*1} Niigata Seiryō Women's Junior College, Suidou-cho, Niigata, 951 Japan^{*2} Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Tokida, Ueda, 386 Japan

Abstract: The mean activity coefficients ($\gamma_{\pm}$) of sodium 4-(*p*-dialkylaminophenylazo) naphthalene-1-sulfonates [MN dyes, alkyl = methyl (MN), ethyl (EN), and *n*-butyl (BN)] in water were determined by means of vapor pressure osmometry (VPO). The $\gamma_{\pm}$ values for the dyes were much smaller than unity and decreased with increases in the concentration of dye and in the alkyl chain length of the molecule (MN > EN > BN). The $\gamma_{\pm}$ values for MN dyes over a wide range of the concentration were smaller than those for the methyl orange series with corresponding alkyl substituents. These results suggested that the $\gamma_{\pm}$ values for MN dyes were also affected by the naphthalene nucleus. The aggregation numbers (*n*) for the dyes were predicated by the relation between the mean activities and concentrations, and furthermore by the analysis of visible absorption spectra. At 50 °C, MN dye existed in aqueous solutions as nearly a trimer (*n*=3) and EN dye as a tetramer (*n*=4), while BN dye formed much larger aggregates than the others. The formation of large BN aggregates was confirmed by the solubilization of a hydrophobic cationic dye (methylene blue) - BN complex into a concentrated BN aqueous solution.

(Received July 15, 1993)

1. 緒 言

染色系を熱力学的に取り扱う場合、溶液相、繊維相における染料の活量に関する情報は非常に重要である〔1〕。しかし、それらの情報は極めて乏しく、水溶液相における染料の活量でさえ、クロラゾールスカイブルー FF、オレンジ II、オレンジ 8、およびメチルオレンジ同族体など数種の染料について研究されているのみである〔2-5〕。これらの染料の水溶液中における平均活量係数は、いずれも 1 より小さいことが報告されている。

一般に電解質水溶液の理想性からのずれの原因としては、イオン間およびイオンと水分子との相互作用があげられるが〔6〕、染料水溶液については染料分子間の会合にその一因があると考えられ、染料分子の会合状態に関する数多くの研究が行われている〔7〕。

先に我々は、蒸気圧浸透法 (Vapor Pressure

Osmometry : VPO 法) によって一連のアルキル基を有するメチルオレンジ同族体 (MO 系染料) および 1-アミノ-4-アルキルアミノアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムの水溶液中における平均活量係数を求め、その分散状態について検討した〔4,5,8〕。その結果、分子中のアルキル基が大きい染料の水溶液ほど理想性からのずれが大きく、より大きな会合体として存在していることを明らかにした。また、溶液中の平均活量係数が明らかな MO 系染料のセロハンへの吸着実験から、平均活量係数と吸着量の関係について検討し、会合数および平均活量係数が吸着量と密接に関係していることを示した〔9〕。

一般にアゾ染料のベンゼン核の一つをナフタレン核に置き換えた場合、両者の分散状態および吸着挙動などにかなりの相違がみられることが知られている〔10-12〕。しかし、これら両者の水溶液中の分散状態について、平

均活量係数にもとづく検討を行った報告はみられない。

そこで本報告では、一連のアルキルナフタレン核を有するモノアゾ染料を合成し、VPO法によってそれらの水中における平均活量係数を求め、アルキルナフタレン核を有する染料の水中の分散状態について、MO系のそれらと比較検討した結果を報告する。さらに、それらの可視吸収スペクトルの染料濃度による変化を測定して推定した染料の分散状態についても報告する。

2. 実験

2.1 試料

本実験では図1に示すような一連のアルキル基を有す

Fig. 1 Dyes used.

る4-(*p*-ジアルキルアミノフェニルアゾ)ナフタレン-1-スルホン酸ナトリウム(MN系染料)を用いた。すなわち、メチル基(MN)、エチル基(EN)、および*n*-ブチル基(BN)を有する染料である。これらの染料は、ナフチオン酸のジアゾニウム塩を対応するジアルキルアニリンとカップリングして合成した[13]。活性アルミナカラムクロマトグラフィーを用いて反応生成物から不純物を分離し、エタノールで再結晶して精製し、さらに元素分析で純度を確認した。[MN: 分析値: C, 53.56; H, 4.19; N, 10.40%; 計算値(含水率6.5%): C, 53.53; H, 4.73; N, 10.40%; EN: 分析値: C, 57.27; H, 5.46; N, 10.00%; 計算値(含水率3.4%): C, 57.22; H, 5.18; N, 10.01%; BN: 分析値: C, 60.03; H, 6.17; N, 8.95%; 計算値(含水率2.8%): C, 60.71; H, 6.26; N, 8.85%] また、尿素およびメチレンブルー(MB)は市販特級品をそのまま使用した。

2.2 蒸気圧浸透法

VPO法による測定は、前報[4]と同様に行った。装置は日立115型分子量測定装置を用い、測定温度50, 60 ± 0.1 °C、染料濃度 1×10^{-3} - 1×10^{-2} mol·kg⁻¹で行った。

温度一定で溶媒蒸気で飽和された中にある特性の合った一対のサーミスタに、一方は溶液、他方は溶媒を滴下すると、溶液側の蒸気圧が低いため、溶媒が溶液側に凝

縮する。この凝縮による溶液側の温度上昇をサーミスタによって検知し、その温度差をサーミスタの抵抗値の変化量として読み取る。そして、この電気抵抗値差 ΔR と溶液組織との間には式1の関係が成立し、これから浸透係数 ϕ が求められる[14]。

$$\Delta Rk = -\ln(P/P_0) = \nu \phi m_2/m_1 \quad (1)$$

ここでPおよびP₀は溶液および純溶媒上の溶媒の分圧、m₁およびm₂はそれぞれ溶媒および溶質の重量モル濃度、 ν は溶質1モルが解離して生じるイオンのモル数である。kは溶液の温度および装置特性に依存する定数であり、理想溶液として取り扱うことのできる尿素水溶液($\nu = 1$, $\phi = 1$) [15]の ΔR を測定することによって求めた($k_{50^\circ\text{C}} = 8.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$, $k_{60^\circ\text{C}} = 1.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$)。φ値から平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ は式2によって求められる[16]。

$$\ln \gamma_{\pm} = (\phi - 1) + \int_0^{m_2} (\phi - 1) d \ln m_2 \quad (2)$$

ここで $\gamma_{\pm}$ 値は、 $(\phi - 1)/m_2$ を m_2 に対してプロットした曲線の図上積分によって求められる。

2.3 可視吸収スペクトル測定

MN系染料水溶液の吸収スペクトル測定は、温度50 °C、濃度 5×10^{-6} - 1×10^{-2} mol·dm⁻³の範囲で、島津分光光度計UV-2100Sを用いて行った。

あらかじめ染料溶液を所定の温度に保った恒温水槽に1時間入れた後、恒温セルホルダに装着して測定した。なお、測定には濃度によって10, 1, 0.1 mmの3種類のセルを用いた。得られた吸収スペクトルをもとに、各染料のモル吸光係数が染料濃度によって最も大きく変化する波長におけるモル吸光係数から会合数および会合定数を求めた。

さらにMN系染料水溶液中におけるMBの吸収スペクトル測定を、温度60 °Cで電子冷却式セルホルダ付島津分光光度計UV-210を用いて行った。試料側には、MB濃度 2×10^{-5} mol·dm⁻³に種々の濃度(2×10^{-4} - 8×10^{-3} mol·dm⁻³)のMN系染料を加えた混合溶液を、対照側には同じ濃度のMN系染料水溶液をおき、それらの差スペクトルを求めた。

3. 結果および考察

3.1 電気抵抗値差 ΔR

図2には、50および60 °CにおけるMN系染料濃度と測定された電気抵抗値の差 ΔR の関係を示す。なお尿素の ΔR 値は破線で示した。この図から次のことが認められる。

1) 測定範囲において尿素水溶液では m_2 と ΔR は直線関係を示し、理想的に挙動していると考えられる。また、

Fig. 2 Difference in the electric resistance between a couple of thermistors in VPO measurements for MN, EN, and BN solutions at 50 °C (a) and 60 °C (b): MN (○), EN (△), BN (□), Urea (---).

全体に50 °Cの ΔR 値は60 °Cより大きい。

2) MN, ENの ΔR 値は尿素の ΔR 値より大きく、その2倍よりも小さくなった。(この図には示してはないが、塩化ナトリウムについても ΔR 値の測定を行い、尿素の2倍の値を得ている。) MNは測定温度範囲において直線的であるが、ENについては濃度 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上から ΔR 値の増加傾向は小さくなり、横軸に対してやや凹な曲線となっている。

3) BNは濃度 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ で尿素曲線と交差し、高濃度になるにしたがって尿素との ΔR 値の差は大きく

Table 1 Osmotic Coefficients of MN, EN, and BN at 50 and 60 °C

$10^3 m_2$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	MN		EN		BN	
	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C
1.0	0.89	0.93	0.87	0.88	0.62	0.68
2.0	0.87	0.90	0.81	0.85	0.45	0.54
3.0	0.82	0.88	0.79	0.83	0.37	0.42
4.0	0.81	0.88	0.77	0.79	0.35	0.37
5.0	0.80	0.85	0.73	0.76	0.32	0.34
6.0	0.82	0.84	0.68	0.74	0.30	0.33
7.0	0.80	0.83	0.64	0.69	0.30	0.30
8.0	—	—	0.60	0.67	0.29	0.29
9.0	—	—	0.57	0.66	0.27	0.29
10.0	—	—	0.55	0.62	0.26	0.27

Table 2 Mean Activity Coefficients of MN, EN, and BN at 50 and 60 °C

$10^3 m_2$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	MN		EN		BN	
	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C
1.0	0.79	0.86	0.75	0.77	0.44	0.51
2.0	0.71	0.79	0.64	0.67	0.27	0.33
3.0	0.63	0.74	0.57	0.61	0.19	0.24
4.0	0.60	0.71	0.52	0.56	0.16	0.19
5.0	0.57	0.67	0.48	0.52	0.13	0.16
6.0	0.56	0.65	0.43	0.49	0.11	0.14
7.0	0.53	0.63	0.39	0.45	0.10	0.12
8.0	—	—	0.36	0.42	0.092	0.11
9.0	—	—	0.33	0.40	0.083	0.10
10.0	—	—	0.31	0.37	0.076	0.093

なっている。この傾向は、三石ら[8]が行ったMO系染料のペンチルオレンジ (PeO) およびヘキシルオレンジ (HeO) の結果と類似している。

3.2 浸透係数 ϕ

MN系染料は50および60 °Cにおいては完全に解離していると考え($\nu=2$) [17], 式1を用いて浸透係数 ϕ の値を求め表1に示した。

これから明らかなように、分子中のアルキル基が大きいほど、また濃度が高いほど ϕ 値は小さくなり、溶液の理想性からのずれが大きくなっている。分子中に n -ブチル基を有するBNの ϕ 値は特に小さい。

3.3 平均活量係数 $\gamma_{\pm}$

50および60 °Cにおける平均活量係数 $\gamma_{\pm}$ を式2から計算し、濃度との関係を表2に示した。いずれの温度においても、 $\gamma_{\pm}$ 値は濃度が高くなるにしたがって、またア

ルキル基が大きいほど小さくなっている ($MN > EN > BN$)。特にBNの $\gamma_{\pm}$ 値は1よりかなり小さい。また、全体に50℃の $\gamma_{\pm}$ 値は60℃に比べて小さく、温度が高い方が $\gamma_{\pm}$ 値は大きくなっている。

このように分子中のアルキル基が $\gamma_{\pm}$ 値に大きく影響する傾向は、先のMO系染料と同様である[4,8]。しかし、ベンゼン核に換えてナフタレン核を導入したMN系の $\gamma_{\pm}$ 値は、対応するアルキル基を有するMO系に比べて小さく、ナフタレン核による影響を強く受ける傾向がみられる。特にBNの $\gamma_{\pm}$ 値は、同じn-ブチル基を有するブチルオレンジ (BO) に比べ、かなり小さい $\gamma_{\pm}$ 値となっている。

3.4 平均活量と濃度の関係

一般に染料分子中の疎水基が大きいほど染料分子は会合しやすくなることが知られており[10,18]、このような $\gamma_{\pm}$ 値の変化の原因の一つとして溶液中における染料イオンの自己会合が考えられる[3]。そこで次に得られた $\gamma_{\pm}$ 値をもとに、水溶液中における染料イオンの会合について検討した。

希薄溶液中における染料イオンの平均活量 $a_{\pm}$ と会合数 n との間には式3の関係がある[3]。

$$\log a_{\pm} = \log m_2 - (\log n) / (n+1) - A n m_2 ((n+1)/2)^{1/2} \quad (3)$$

ここでAはDebye-Hückelの定数である。

図3には、あらかじめ式3を用いて種々の会合数 n に対する $\log a_{\pm}$ と $\log m_2$ との関係の理論線を示し、さらに実験結果をプロットしたものを示す。

この図から、理論線は m_2 が高くなるにしたがって $a_{\pm}$ が大きくなり、また染料イオンの会合数が大きいほど m_2 に対する $a_{\pm}$ は小さくなる傾向を示している。各染料の実験点から、近似的に50℃において会合数は、およそMNは3、ENは4、BNは9、60℃では、およそMNは2、ENは3、BNは8となる。60℃の会合数は50℃より小さい。

3.5 MN系染料の可視吸収スペクトル測定

図4および5には、ENおよびBNの濃度変化による可視吸収スペクトル変化を示す。

いずれの染料も濃度 C_0 が高くなると極大吸収波長が短波長側に移り、モル吸光係数 ϵ が低下している。ENについては等吸収点はみられないが、BNについては445 nm付近で等吸収点がみられるようなスペクトルが得られた。

また、ここでは示していないが、MNについても同様に測定を行った。その結果、あまり明確ではないが、ENおよびBNと同様に C_0 が高くなると極大吸収波長は短波長側に移り、 ϵ が低下する傾向がみられた。

Fig. 3 Concentration dependence of mean activity for MN, EN, and BN at 50 °C (a) and 60 °C (b): MN (○), EN (△), BN (□).

Fig. 4 Absorption spectra of EN in water at 50 °C at different concentration: 1, 8×10^{-5} ; 2, 1×10^{-3} ; 3, 2×10^{-3} ; 4, 3×10^{-3} ; 5, 5×10^{-3} ; 6, 1×10^{-2} mol·dm $^{-3}$.

Fig. 5 Absorption spectra of BN in water at 50 °C at different concentration: 1, 2×10^{-5} ; 2, 5×10^{-4} ; 3, 8×10^{-4} ; 4, 1.5×10^{-3} ; 5, 3×10^{-3} ; 6, $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Fig. 6 Relation between dye concentration in water and ϵ for MN, EN, and BN at 50 °C: ○, MN (495 nm); △, EN (500 nm); □, BN (502 nm).

Fig. 7 Plots of $(\Delta \epsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$ against $\Delta \epsilon$ for BN in water at 502 nm and 50 °C: ○, $n=4$; ●, $n=6$; △, $n=8$; ▲, $n=10$; □, $n=15$; ■, $n=20$.

これらの結果は、10 mm セルを基準として補正を行っているが、測定には 0.1 mm のような非常に薄いセルも使用しており、誤差を生じている可能性も考えられる。

図 6 には、各染料について染料濃度による ϵ の変化が最も大きい波長 (MN: 495 nm, EN: 500 nm, BN: 502 nm) における ϵ の濃度依存性を示した。分子中のアルキル基が大きいほど、より低濃度から ϵ の減少傾向がみられた。

染料水溶液の濃度によるスペクトル変化は会合によると考えられる [19, 20] ことから、このスペクトル変化から会合数 n と会合定数 K を求める。本来ならば、等吸収点が不明確なことから多段平衡を仮定しなければならないが、ここでは $1 : n$ 平衡だけであると仮定し、濱田らの方法 [20] によって解析を試みた。

いま水溶液中で n 個の染料分子 D が会合して会合体 D_n を形成し、式 4 の平衡のみが存在すると仮定する。

この仮定から、式 5 が成立する。

$$(\Delta \epsilon / C_0^{n-1})^{1/n} = -(n K / \Delta \epsilon D_n^{n-1})^{1/n} \Delta \epsilon + (n K \Delta \epsilon D_n)^{1/n} \quad (5)$$

ここで $\Delta \epsilon = |\epsilon - \epsilon_D|$, $\Delta \epsilon D_n = |\epsilon D_n - \epsilon_D|$, ϵ はある波長において測定された見かけのモル吸光係数, ϵ_D および ϵD_n は染料単量体および染料 n 量体のモル吸光係数, C_0 は全染料濃度である。

式 5 は $\Delta \epsilon$ に対する $(\Delta \epsilon / C_0^{n-1})^{1/n}$ のプロットが直線になることを示している。この式に適当な会合数 n を与えて、 $\Delta \epsilon$ と式 5 の左辺をプロットすれば直線になり、その勾配の絶対値と切片を $(n-1)$ 乗した値の積を n で割れば k が求められる。

図 7 には、図 6 で示した結果をもとに、BN について n を変化させたときの式 5 のプロットを示す。

なお、 ϵ_D は図 6 中の各染料の低濃度における ϵ から外挿した値を用い、最小二乗法による直線回帰分析により、最も相関係数が高い値を n として求めた。

その結果、EN は $n=4$ と求められたが、BN は $n \geq 5$ ではよい相関が得られ、一義的には会合数は決められなかった。また、MN については ϵ の変化が少なく会合数は求められなかった。会合定数は、EN が $K_{EN} = 1.47 \times 10^7 \text{ dm}^9 \cdot \text{mol}^{-3}$ ($n=4$), BN は $K_{BN} = 1.41 \times 10^{22} \text{ dm}^{22} \cdot \text{mol}^{-7}$ ($n=8$) となった。図 6 にはこの値を用いて計算した理論曲線を実線で示した。実験点は理論線をよく再現している。また、これらの値は 50 °C において平均活量から推測した会合数とはほぼ一致している。

得られた会合数の妥当性についてはさらに検討が必要であるが、分子中のアルキル鎖長の短い MN および EN の会合数は小さく、長い BN はより大きい会合数である

といえる。

このように分子中のアルキル基が長いほど会合数が大きくなる傾向は、先に平均活量から求めた MO 系染料の会合数と同様である[4,7]。しかし、ナフタレン核をもつ MN 系染料の方が、対応するアルキル基をもつ MO 系染料の会合数 [50 °C においてメチルオレンジおよびエチルオレンジは 2, ブチルオレンジ(BO)は 4] より大きい。特に *n*-ブチル基を有する BO と BN とでは会合数に大きな違いがみられる。フェニルアゾナフタレン構造の MN 系染料の $\gamma_{\pm}$ 値がフェニルアゾベンゼン構造の MO 系染料のそれと比較して小さい傾向にあるのは、ベンゼン核をナフタレン核に置き換えることによって疎水性部分が大きくなり、会合が促進されることにその一因があると推察される。

須藤らは[21]、可視吸収スペクトル測定によってアルキル鎖長の異なるモノアゾジスルホン酸型の染料の水溶液中における会合状態を検討し、アルキル鎖炭素数 1-6 については 2 量体を、炭素数 8 および 12 では会合は多段平衡であり、ある濃度までは炭素数 8 のものは 2 量体を、炭素数 12 は 3 量体を形成することを報告している。

また、三石および Dwyer[22]は、細孔板法による拡散実験から一連のアルキル基を有する MO 系染料の $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 水溶液中における会合数を求め、特に *n*-ブチル基を有する BO の会合数が 3 程度であることを報告している。

Dwyerら[10]は、いくつかのスルホン酸および異なるアルキル鎖長を有するナフチルアゾナフタレンおよびフェニルアゾナフタレン構造の染料について、光散乱法により水溶液中における会合数を求めている。その中で、フェニルアゾナフタレン構造を有するジスルホン酸型の会合数と、Duffら[23]がポーログラフ法で同様の構造を有するモノスルホン酸型染料について求めた会合数とを比較し、スルホン酸基の減少が会合数をより大きくすることを指摘している。また、アルキル鎖長の異なるフェニルアゾナフタレン構造の染料間の比較から、アルキル基が大きくなるにしたがい、会合数およびその濃度依存性が非常に大きくなることを示しており、本研究で得られた結果の傾向と一致している。

さらに Burdett[24]は、Dwyer らの結果から、ナフタレン核は *n*-ブチル基を導入したベンゼン核と等しいか、それ以上の会合を促進する効果があることを指摘している。

表 2 において、50 °C における EN の濃度増加による $\gamma_{\pm}$ 値の減少は MN および BN より大きくなった。これは、図 6 において EN の ϵ が急激に変化して会合体形成が予想される濃度範囲 (1×10^{-3} – $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Fig. 8 Difference spectra of MB in water in the presence of various concentration of BN at 60 °C: 1, MB ($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) in the absence of BN; 2, in the presence of $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BN; 3, $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BN; 4, $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BN; 5, $8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BN; 6, $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BN; 7, $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BN; 8, $8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BN.

と一致し、染料イオンの会合挙動と $\gamma_{\pm}$ 値の変化とが対応していると考えられる。

3.6 MN 系染料水溶液中における MB の可視吸収スペクトル測定

MB のような陽イオン色素を陰イオン活性剤で滴定すれば、陰イオン活性剤の cmc 付近で MB の吸収スペクトルに著しい変化が起こる。これは、陰イオン活性剤と MB とから生成した水に難溶な錯体が、活性剤ミセルに可溶化されるためである[25]。このことを利用して、三石ら[8]は、PeO あるいは HeO と MB とで生成する難溶性錯体が、PeO および HeO のミセルのそれぞれに可溶化される現象を確認することによって、PeO および HeO がミセルを形成することを証明した。

図 8 には、三石らと同じ見地から、60 °C における種々の濃度の BN 水溶液と MB-BN 混合水溶液の差スペクトルを求めた結果を示す。すなわち、BN 濃度 2×10^{-4} および $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のスペクトル 2 および 3 では、MB の吸光度が低下する異常なスペクトル変化となっているが、これは MB と BN による水に難溶な錯体の形成を示している。

一方、BN 濃度が高くなると徐々に MB の吸光度が増加し、スペクトル 4-8 では 640 nm 付近で明確な等吸収点がみられる。これらのスペクトルの BN の濃度範囲

は、図6においてBNの会合体形成によって ϵ が急激に減少し始める濃度範囲とはほぼ一致し、BNの会合体が形成されるとMBのスペクトルが変化することを示している。これは、BNが形成するミセル内へ、難溶性のMB-BN錯体が可溶化したことを示唆する。このようなBNのミセル形成は、吸収スペクトル測定から推測されたBNの約8量体といった大きい会合体形成を予測させる。

この程度の会合数でミセルを形成する可能性についてはさらに詳細な検討が必要であるが、Malliarisら[26]は蛍光分析法により、会合数が10程度の非イオン性界面活性剤のミセル形成を報告している。

また、ここでは示していないが、MNおよびENについても同様な条件でMBとの混合水溶液のスペクトル測定を行った。しかし、これらについては難溶性錯体の可溶化を示唆するような結果は得られず、ミセルを形成しない、会合数の小さな会合体であると推察した。

文 献

1. T. Vickerstaff, 「染色の物理化学」(高島直一, 生源寺治雄, 根本嘉郎訳), 丸善, p.93 (1966).
2. C. S. Chadwick and S. M. Neale, *J. Polym. Sci.*, **28**, 355 (1958).
3. B. Miličević and G. Eigenmann, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1039 (1964).
4. M. Mitsuishi and Y. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3496 (1979).
5. M. Mitsuishi and Y. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 654 (1981).
6. W. J. Moore, "Physical Chemistry, 3rd Ed.", 丸善, p. 350, 351 (1972).
7. H. H. Sumner, "Theory of coloration of textiles" (A. Johnson, Ed.), Society of Dyers and Colourists, Bradford, p. 267, 268 (1989).
8. M. Mitsuishi, I. Hirose, T. Izumi, T. Yagi, and T. Ishiwatari, *Sen'i Gakkaishi*, **40**, T-37 (1984).
9. 山口雄三, 濱田州博, 石渡 勉, 三石 賢, 織学誌, **48**, 163 (1992).
10. A. Datyner, A. G. Flowers, and M. T. Pailthorpe, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 71 (1980).
11. 黒木宣彦, 「染色理論化学」, 横書店, p. 313 (1976).
12. 三石 賢, 八木敏之, 石渡 勉, 日蚕誌, **55**, 314 (1986).
13. L. F. Fieser, 「有機化学実験」(平田義正, 中西香爾訳), 丸善, p. 183-185 (1974).
14. I. Paligorić and I. J. Gal, *Trans. Faraday Soc.*, **68**, 1093 (1972).
15. W. I. Higuchi, M. A. Schwartz, E. G. Rippie, and T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 996 (1959).
16. 藤代亮一, 和田悟朗, 玉虫怜太, 「溶液の性質 II」, 東京化学同人, p. 31 (1968).
17. 飯島俊郎, 「新染色加工講座 3」(浅原照三ほか編), 共立出版, p. 160, 161 (1973).
18. S. R. S. Iyer and G. S. Singh, *J. Soc. Dyers Colour.*, **89**, 128 (1973).
19. D. R. Lemm and T. Vickerstaff, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 491 (1947).
20. K. Hamada, S. Take, T. Iijima, and S. Amiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 3141 (1986).
21. 須藤幸恵, 飯島俊郎, 織学誌, **48**, 481 (1992).
22. 三石 賢, A. Datyner, 織学誌, **36**, T-175 (1980).
23. D. G. Duff, D. J. Kirkwood, and D. M. Stevenson, *J. Soc. Dyers Colour.*, **93**, 303 (1977).
24. B. C. Burdett, "Aggregation Processes in Solution" (E. Wyn-Jones and J. Gormally, Ed.), Elsevier, Amsterdam, p. 265 (1983).
25. P. Becher, "Emulsion: Theory and Practice", Reinhold, New York, p. 38 (1957).
26. A. Malliaris, J. L. Moigne, J. Sturn, and R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2709 (1985).