一般報文

(平成 5 年 8 月 27 日受理)

水溶性色素の次亜塩素酸ナトリウムによる酸化分解に及ぼす界面活性剤の効果

武庫川女子大学 生活環境学部 田中 聡子・瀬口 和義

Effects of Surfactants on Decomposition of Water-Soluble Dyes by Sodium Hypochlorite

Satoko Tanaka and Kazuyoshi Seguchi

Faculty of Human Life & Environmental Science, Mukogawa Women's University, Ikebiraki, Nishinomiya, 663 Japan

Abstract: The oxidative decomposition of seven water-soluble dyes with sodium hypochlorite at 20 °C under various pHs was investigated in the presence and absence of surfactants, such as sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS), sodium dodecylsulfate (SDS), hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), and polyoxyethylene (23) dodecyl ether (B-35). On the basis of pH-profiles of the apparent decomposition-rate constants of the dyes obtained from their half-life periods, the dyes were classified into two categories in the absence of surfactants. The origin was inferred mainly from oxidation mechanism of functional groups (amino or hydroxyl group) in the dyes. The effects of surfactants on the decomposition-rate were also investigated for typical two dyes, which showed contractive pH-profiles. As results, the cationic CTAB over the cmc enhanced oxidative decomposition remarkably, and on the contrary, the anionic DBS and SDS micelles and the non-ionic B-35 micelle rather slightly retarded the decomposition. These phenomena were interpreted in terms both of binding of the dyes with the micelle due to ionic interactions, and of solubilization of oxidation species (ClO^- , HOCl , and Cl_2) into the micelles. The measurements of partition coefficient of sodium hypochlorite to organic and water layers at 20 °C supported the enhanced decomposition mechanism for the cationic micelle.

(Received August 27, 1993)

1. 緒 言

次亜塩素酸ナトリウムによる漂白は古くから行われており、各種繊維に対する作用をはじめ、水溶液中での性質、自己分解などかなりの知見が蓄積され、優れた総説も報告されている[1-3]。しかしながら、この漂白剤による漂白を短時間、あるいは低温で可能にする方法、いかにすれば漂白剤を活性化させるといった報告は極めて少ないように思える。関連する活性化手段はおそらく漂白浴を加温すること[3]、または金属触媒による次亜塩素酸ナトリウムの自己分解を促進させることであろう[4]。しかし、これらの方法は熱エネルギー消費の問題に加え、活性化したことによる被漂白物の損傷など問題点も少なくない。将来的には被漂白物の損傷を軽減し、

しかも低温での短時間漂白が求められる時代になると予想される。この点で、漂白剤として過酸化水素を用いた場合のさまざまな活性化剤の提案は興味深い[5]。著者らは次亜塩素酸ナトリウムによるナフトール染料の酸化分解生成物について検討しているが[6]、その一環として、本研究は漂白剤の活性化の一手法として界面活性剤を選び、水溶性色素を用いた溶液中での次亜塩素酸ナトリウムによる酸化分解から、この漂白剤の活性化の可能性について主にミセル効果から検討した。

2. 実験方法

2.1 試 料

水溶性色素として Table 1 に示す 7 種について、いずれもエタノールから再結晶により精製して用いた。

Table 1 Structure of the dyes.

No.1, No.2はそれぞれスルファニル酸と2-ナフトール、*m*-アミノベンゼンスルホン酸と2-ナフトールとの組み合わせによるジアゾ化、カップリング反応により得たものである[7]。No.3, No.4, No.6は和光純薬製, No.5, No.7は住友化学(株)から供試されたものである。いずれもペーパークロマトグラフィー(アドバンテック社のクロマト用口紙, No.50; 20×2 cm, 展開剤; エタノール: 水=4:1)により単一スポットであることを確認して用いた。各色素の R_f 値を以下に示す。No.1 (0.77), No.2 (0.83), No.3 (0.80), No.4 (0.36), No.5 (0.73), No.6 (0.11), No.7 (0.74)。

界面活性剤は陰イオン系として、ドデシル硫酸ナトリウム(以下 SDS と略)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下 DBS と略)、陽イオン系としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(以下 CTAB と略)、非イオン系としてポリオキシエチレン(23)ドデシルエーテル(以下 B-35 と略)を用い、DBS, SDS(ナカライテスク製)はエタノール, CTAB(ナカライ

テスク製)はアセトンから再結晶法により精製して使用した。B-35(和光純薬製)は市販品をそのまま使用した。漂白剤の次亜塩素酸ナトリウムは市販品(和光純薬製)をヨードメトリーで標定して用いた。pH緩衝液は次のものを用いた。pH3.8~4.8(M/5- CH_3COOH -M/5- CH_3COONa), pH5.29~8.04(M/15- KH_2PO_4 -M/15- Na_2HPO_4), pH9.35~11.04(M/5- Na_3BO_3 -M/10- $NaOH$)[8]。

二層系酸化(2.3)に用いる試料は、アゾ系として4-*N*, *N*-ジメチルアミノアゾベンゼン(8a)、アントラキノン系として、1-アミノアントラキノン(9a)及び1-アセチルアミノアントラキノン(10a)を用いた。8aはジメチルアニリンとアニリンとのカップリングにより合成し、ベンゼン-ヘキサン混合溶媒から再結晶した。9aは市販品をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開剤: ベンゼン-ジクロロメタン混合溶媒)により精製後、エタノールから再結晶した。10aは9aを硫酸触媒で無水酢酸によりアセチル化し、エタノールから再結晶した。いずれも薄層クロマトグラフィー(TLC)で

単一スポットであることを確認して用いた。

2.2 速度の測定

色素及び次亜塩素酸ナトリウム溶液を各 pH 緩衝液で所定濃度に希釈し、20℃の恒温槽中に30分放置する。2液を混合して、その一部をすばやく共栓付ガラスセルに移し、分光光度計(島津 UV-202 または 島津 UV-260)を用いて、あらかじめ各 pH で求めている各色素の $\lambda_{\max}$ での吸光度の減少を記録計に自記させた。酸分解中は分光光度計のセルジャケットには恒温槽からポンプにより、20℃水を循環させた。各色素の pH6.98 での $\lambda_{\max}$ (nm) を示す。No.1 (481), No.2 (481), No.3 (462), No.4 (503), No.5 (503), No.6 (521), No.7 (648)。色素濃度は初期吸光度がほぼ1.00になるように調製した ($10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/L)。用いた次亜塩素酸ナトリウム濃度は一般に 1.71×10^{-4} , 5.18×10^{-4} , 8.63×10^{-4} , 1.04×10^{-3} mol/L の4種であり、分解速度が大きいものについては (No.3), 5.18×10^{-5} , 8.63×10^{-5} mol/L の2種を用いた。ただし、保存中に有効塩素濃度の減少がみられるので適宜濃度標定を行った。界面活性剤濃度は $0 \sim 10^{-2}$ mol/L になるように調製した。特に CTAB を用いた場合は分解速度が著しく速く、上記の方法では速度の追跡が困難であったため、界面活性剤と次亜塩素酸ナトリウムとを予め所定濃度に調製混合し20℃に恒温後、これを3cm³測定用セルに採り、これに色素水溶液50μLをマイクロシリンジですばやく注入する方法により測定精度を上げる工夫をした。

2.3 二層系酸分解

pH5.8で前法記載の方法により[6], 8a, 9a, 10a を次亜塩素酸ナトリウムにより酸分解した。8a については GCMS (島津 GC-MS QP2000A) による分析, 9a, 10a については TLC により反応を追跡した。9a, 10a の分解物は遠心分離クロマトロン (Harrison) を用いて早く分離し、直接導入法により質量分析を行った。

2.4 分配率の測定

有効塩素の有機溶媒と水に対する分配を測定するにあたり、有機溶媒として予備実験で確認した対塩素安定性のある四塩化炭素を選んだ。四塩化炭素 (10cm³) 及び pH 緩衝液で希釈した次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (4.70×10^{-2} mol/L) (10cm³) とを共栓付き三角フラスコに入れ20℃で10分間マグネチックスターラーで激しくかくはんした。静置、分液後、水層側の有効塩素をヨードメトリー法により0.1 N-チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、水層の有効塩素濃度 (C_w) を求め、初期濃度との差から有機層の有効塩素濃度 (C_o) を求めた。得られた値から分配率を C_o/C_w とした。

3. 結果と考察

3.1 pH 効果

次亜塩素酸ナトリウムは pH によって溶液中に存在する化学種が異なり、色素の酸分解を考えるとき考慮しなければならない事項である。一般には弱酸性下では Cl₂, 中性付近では HOCl, 弱アルカリ下では ClO⁻とされている[2]。また、色素を用いて次亜塩素酸ナトリウムの活性化による酸分解を検討する際に、用いる水溶性色素としてどのような色素を選ぶのが妥当かという問題もある程度解決しておく必要がある。そこで、まず色素の分解に及ぼす pH 効果について検討した。

まず、No.1の色素を用いて、さまざまな pH での次亜塩素酸ナトリウムによる色素の退色を色素の $\lambda_{\max}$ での吸光度 (ABS) の減少から検討した (Fig.1)。pH の増加とともにほぼ色素の分解が促進されることがわかる。また図には示していないが、有効塩素濃度を増大させると、予想されるように濃度の増加にほぼ比例して分解は促進された。しかしながら、これらの吸光度の変化を速度論的に解析することは容易ではない。前報からも予想されるように[6]、色素の酸分解は多様で一次分解物が、さらに二次分解物に分解され、有効塩素がそれぞれの段階で消費される。各段階の塩素消費量が不明なまま通常反応速度式を適用することは問題を残すが、著者らも試みに、Fig.1のグラフを擬一次反応、または二次反応として速度式の適用を検討してみたが、反応初期においてもこれらの速度式は成立しにくいことがわかった。そこで、やむをえず速度論的取扱いを断念し、ここでは定性的になる恐れもあるが、吸光度が反応初期の半分になるまでの時間を求めるという Gregory らが用いた半減期法を利用して[9]、便宜上その逆数を各色素の見かけの分解速度定数 (k_{ap}) として比較検討することにした。

Fig.1に示すような各 pH での各色素の分解曲線から半減期 ($\tau_{1/2}$) を求め、各色素 (No.1~7) に対して k_{ap} と pH との関係を検討した。Fig.2に結果を示すが、pH は見かけの反応速度に著しい影響を及ぼすことがわかる。

このような pH 効果は、すでに矢部らが No.4 の色素について塩素化イソシアヌル酸系漂白剤を用いた漂白で報告している[10]。しかし、反応速度に対する pH 効果は、非水溶性ナフトール染料について二層系酸化法を用いた前報での結果[6]とは逆の傾向を示した。その理由は反応の追跡法の違いからきているのではないかと考えられる。後述するように (3.4節)、二層系酸化法で用いた有機層への次亜塩素酸ナトリウムの溶解性は pH によって大きく異なり、特にアルカリ下では溶解度が低

Fig. 1 Effect of pH on the decomposition of Dye-1.
 $[\text{NaClO}] = 5.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
 pH (1) 4.01 (2) 4.40 (3) 5.29 (4) 5.91
 (5) 6.81 (6) 7.73 (7) 8.04

Fig. 2 Effect of pH on k_{ap} of dyes.

Concentration of NaClO ;
 $5.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ [(1), (2), (4), (5), (6)]
 $8.63 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ [(3)]
 $8.63 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ [(7)]

いため次亜塩素酸ナトリウムによる反応速度を正確に捕らえていない嫌いがある。また、前報では高速液体クロマトグラフを用いて色素の残存量から pH 効果を検討したため、酸性下で特に起きやすい色素芳香核への塩素置換速度も加味されている。これに対し、本報で用いた吸光度測定からの反応の追跡は、色素自身と色素の塩素置換体の両者の吸収スペクトルが酷似するため、塩素置換速度は捕らえられていない（もっとも、強い電子吸引性のスルホン酸基により塩素化は極端に遅くなる）。したがって、厳密に言えば、本報での速度は酸性下では HOCl または Cl_2 による塩素化脱ジアゾニウム反応[6]、アルカリ下ではおそらく ClO^- による酸化を観測していることになろう。

また、No.3やNo.7のようにアミノ基を有する色素は

酸性が高くなるとアミノ基に対するプロトン付加が起きる可能性があるが、用いた pH 領域では吸収スペクトルの変化は認められないこと、及び No.3 は変色域が pH 3.1~4.4[11]であることから、プロトン付加については考慮する必要がないであろう。

このような pH 効果は次亜塩素酸ナトリウムの酸化の化学種が異なることから定性的には理解できよう[10]。例えば、No.1, No.4の色素では弱アルカリ下での速度が著しく大きいことから、主に ClO^- により分解を受けるものと考えられる。しかしながら、 k_{ap} と pH との関係は様ではなく、色素のタイプによっておよそ次の2つに分類されることがわかる。

(1) pH の上昇に伴い、速度が増大するもの（酸性側でわずかに速度が増加する）。(No.1, 2, 4, 5, 6)。

(2) pH の上昇に伴い、速度が減少するもの。

(No.3, 7)。

限られた数の色素での結果であるため結論的なことは言えないが、化学構造的にみると分類(1)に属する色素は水酸基を、分類(2)に属する色素はアミノ基を有しているのが特徴で、それぞれ酸化分解機構が異なることが推定される。特に pH による次亜塩素酸ナトリウムの化学種が異なることを考えると、分類(1)の色素に対しては ClO^- 、分類(2)の色素に対しては Cl_2 または HOCl が酸化分解の主な化学種と考えられよう。(1)は水酸基の酸化、(2)はクロラミンの生成が分解の初期反応ではないかと考えられる。

3.2 分解機構の推定

塩素による有機化合物の酸化は有機化合物の性質により多様で複雑である[12]。本報告及びこれまでの報告から本研究で用いた色素の分解機構について考えてみる。

水酸基を有する色素の塩素による分解については著者らの前報[6]、Gregory ら[9]、矢部らの研究[10]が報告されている。特に Gregory らは 1-ナフトールとスルファニル酸との反応で得られる Orange I について pH 効果を検討し、酸性下で分解の促進がみられること、及び生成物の同定からアゾ型の互変異性体であるヒドラゾン型の塩素化を経由する機構を提案している。著者らはナフトール染料について、酸性下では求電子置換反応及び塩素化脱ジアゾニウム反応を分解機構として提案した。しかし、2-ナフトールをカップリング成分とする水溶性色素では、先に述べたように酸性下に比べ弱アルカリ下での分解が早く、pH 効果は矢部らの報告とは合致するものの、他の報告とは異なっている。これはこの種の色素が11または12のような分子内水素結合をしているため[13]、塩素との反応が起きにくいということに原因があるように思える。例えば、ヒドラゾン型の 4-フェニ

ルアゾ-1-ナフトールとその異性体である分子内水素結合型の2-フェニルアゾ-1-ナフトールを用いて次亜塩素酸ナトリウムによる二層系分解 (pH5.8) を行うと、前者が500倍以上も早く分解することからもわかる[14]。したがって、このような分子内水素結合型の色素では、水素結合の切断が酸化分解の律速になっているものと推定される。著者らは現在 ClO^- , OH^- が絡んだ協奏的機構による13のような中間体を経て、アゾ基が塩素化される機構を推定している。しかし、その中間体を含めた明確な反応機構を提案するには特にアルカリ下での分解物の同定が必要であり、今後の課題としたい。

一方、アミノ基を含有する色素についてはその初期反応はクロラミンの生成にあると考えているが、クロラミンは不安定な化合物であるため、一般に単離することは困難である。特に水溶性色素を用いた本報告では検出は容易ではない。分析の容易さとも考え合わせ、アミノ基を含有する非水溶性アゾ化合物 (8a) 及びアントラキノン系化合物 (9a, 10a) を用いて、pH 5.8で二層系酸化分解法によりクロラミンまたはそれから誘導される化合物の検出を試みた。その結果、8aではGC-MS分析により脱メチル化物3-クロロ-4-(N-メチルアミノ)アゾベンゼン (8b: MS; m/e (%) 247 ($M^+ + 2$, 23%), 245 (M^+ , 71%)) の生成を確認した。脱メチル化はハロゲンによるアミノの酸化で一般にみられる反応で、その中間体としてクロラミンが想定されていることから[15]、本系でもその可能性は大きい。またアントラキノン系の9a, 10aで同様な試みを行うと、9aでは塩素核置換体の2, 4-ジクロロ-1-アミノアントラキノン (9b: MS; m/e (%) 295 ($M^+ + 4$, 12%), 293 ($M^+ + 2$, 66%), 291 (M^+ , 100%)) の生成が確認されたが、10aでは比較的安定なクロラミンとみられる化合物 (10b) を TLC 上ではあるが、淡黄色のスポットとして検出することができた (このスポットは数時間内に分解し、またチオ硫酸ナトリウムによる還元的脱塩素により予想されるように元の黄色の10aに戻る。また、10bをクロマトグラフィーにより単離し、MS分析により確認した (MS; m/e (%) 259 ($M^+ + 2 - \text{CH}_2\text{CO}$, 21%), 257 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CO}$, 58%))。このような結果から、No. 3, 7においてもクロラミンが分解の初期過程に関与していることは疑いない。

3.3 界面活性剤の効果

次亜塩素酸ナトリウムを活性化することによる速度追跡上の問題があるため分類(1)及び(2)に属する比較的分解の遅い色素 (No. 4, No. 7) を選び、界面活性剤による次亜塩素酸ナトリウムの活性化の可能性について検討した。まず分類(2)に属する色素 (No. 7) に対して、pH 7.38, 8.04でカチオン界面活性剤 CTAB を漂白浴中

に添加すると Fig. 3 (pH 8.04) に示すように色素の吸光度は短時間に低下し、著しい分解の加速効果が認められた。たとえば、pH 8.04で CTAB 無添加では $\tau_{1/2} = 47\text{min}$ であるのに対し、CTAB $2.36 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の添加により $\tau_{1/2} = 9\text{s}$ となり、この加速は無添加に比べ約300倍にも達する。 k_{ap} と CTAB 濃度との関係から (Fig. 4), CTAB の cmc と見られる濃度から (文献値は [16] 25 °C で $9.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)、分解速度は急激に増大することがわかる。図には示していないが、pH 6.98においても同様な加速現象は観測され、さらに pH を下げると、cmc 以上の CTAB 添加により分解が瞬時に起き、現在の測定方法では測定できない程の速度に達する。一方、SDS, B-35では、その cmc とみられる濃度から (文献値は [16] 25 °C で SDS は $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, B-35 は $6.0 - 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 1/3 ~ 1/10程度に低下するといった現象が観測された。

一方、タイプの異なった分類(1)に属する色素 No. 4に対しても同様な界面活性剤の添加効果を検討すると (Fig. 5), SDS に比べ cmc の小さい DBS (文献値は [16] $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) や B-35の添加ではほとんど分解速度は影響を受けないが、cmc 以上の CTAB を添加すると速度は著しく増大し、その加速は無添加に比べ100倍程度にも達する。また塩素濃度を上げると当然のことではあるが、分解速度も増大することがわかる。Fig. 5は pH 6.00での結果を示したものであるが、pH を増大させても CTAB の加速効果は同様に観測され、特に cmc を超えた辺りから速度は著しく高くなり、瞬時に退色し現在の測定法では実際上測定できない状態となる。

界面活性剤ミセルによる速度への影響は、加溶媒分解

Fig. 3 Effect of CTAB on the decomposition of Dye. pH 8.04, $[\text{NaClO}] = 8.63 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
Concentration of CTAB (mol/L);
(1) 2.14×10^{-4} (2) 4.29×10^{-4} (3) 8.57×10^{-4} (4) 1.50×10^{-3} (5) 2.36×10^{-3}

Fig. 4 Micellar effect on k_{ap} of Dye-7.

- (1) pH 7.38 $[\text{NaClO}] = 8.63 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- (2) pH 8.04 $[\text{NaClO}] = 8.63 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- (3) pH 5.91 $[\text{NaClO}] = 8.63 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- (4) pH 8.04 $[\text{NaClO}] = 8.63 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- (5) pH 8.04 $[\text{NaClO}] = 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

反応や求核置換反応などで見いだされているが、単純ミセルでは加速または抑制効果は一般には1/10~10倍程度で[17]、本研究でみられるように100倍を超えるような例は極めて珍しい。

このようなミセルによる顕著な色素分解の加速、または抑制現象についてミセル効果とpH効果から考察してみる。CTABは陰イオン性の色素と1:1のコンプレックスを形成する。これは疎水性のコンプレックスでクロロホルムに容易に溶解することから[18]、これらのコンプレックスはcmc以上のミセル中に可溶化されることはまちがいない。また、CTABミセル表面近傍（Stern層）は陽イオン性であるため弱アルカリ性下では OH^- および主な酸化の化学種である ClO^- をStern層に強く吸着し、ミセルが色素の酸化分解の“場”となる。言い換えれば、ミセル中に色素、水酸化物イオン及び漂白剤の三者が濃縮（局所濃縮）されると考えれば、13のような三分子的反応速度は増大するはずである（このような濃縮効果は多くの加水分解反応や[17]平衡系でも[19]観測されている）。これが ClO^- により分解しやすいNo.4の色

Fig. 5 Micellar effect on k_{ap} of Dye-4.

pH 6.00

- (1) $[\text{NaClO}] = 4.89 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
- (2) $[\text{NaClO}] = 8.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- (3) $[\text{NaClO}] = 7.59 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
- (4) $[\text{NaClO}] = 7.59 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

素を用いたときのCTABの加速効果をもたらすものと考えられる。

一方、浴が弱酸性になると次亜塩素酸ナトリウムの酸化分解の化学種は HClO または Cl_2 に変わる。これらの化学種はイオン性でないためエタノール程度の極性といわれる[20]ミセル内部に取り込まれることになるであろう（3.4節参照）。これが Cl_2 または HOCl により分解を受け易いNo.7の色素を用いた場合のCTABミセルによる加速効果に関係すると考えられる。この場合、CTABミセルに局所濃縮された色素とミセルに可溶化された HOCl （ Cl_2 ）との二分子的反応でクロラミンを生成し色素分解を加速するものと考えられる。

これに対し、陰イオン系のSDSやDBSミセルには本研究で用いたような陰イオン系の色素はイオン的に取り込まれにくい。したがって、弱酸性下では酸化の化学種はミセルに可溶化されるものの、色素はミセル外に留まることになり、No.7の色素を用いた場合に見られるように（Fig.4）、そのcmcから分解速度のわずかな低下

につながる。同じように、弱アルカリ下ではDBSミセルにはイオンのみで ClO^- も色素も取り込まれにくい。ため、No.4の色素を用いた場合にみられるように (Fig.5), 界面活性剤の添加効果は小さいと考えることができる。B-35は非イオン性であるため、そのミセルには、ある程度色素の取り込みが起きると考えられるが、分解のわずかな抑制がみられることを考えると、色素の局所濃縮の程度は小さいものと推定される。

3.4 分配率

次亜塩素酸ナトリウムはpHによって異なる化学種をもつことからミセル効果は複雑であるが、ミセル内への局所濃縮が各pHでどの程度起こるかおよそ見積もる必要がある。しかし界面活性剤ミセル中の塩素濃度を直接求めることは困難である。そこでミセル内部の状態を弱極性の四塩化炭素で置き換え、いくつかのpHで有機層—水層への有効塩素の分配率 C_o/C_w から、ミセル内への次亜塩素酸ナトリウムの溶解について推測することにした。結果をFig.6に示す。アルカリ下では次亜塩素酸ナトリウムは ClO^- が主成分となるために、予想されるように C_o/C_w は1よりかなり小さく、塩素は主に水層に溶解しているのに対し、中性から弱酸性に近づくにつれ、 HOCl 、 Cl_2 濃度が増加するためと考えられるが、 C_o/C_w は1に近づき、有機層にも充分溶解していることがわかる。このことは先に推定したように、四塩化炭素よりも極性の高いとみられるミセル内部に弱酸性や中性下では有効塩素がかなり可溶化することを示唆するものであろう。

付記：本研究の一部は平成4年度科学研究費補助金総合

Fig. 6 Effect of pH on the partition of available chlorine between carbon tetrachloride (C_o) and water (C_w).

研究 (A) (課題番号04303011) 及び公益信託家政学研究助成金により行った。本研究の遂行に際し、山崎香、森川櫻子、小笹明子の援助を得た。ここに謝意を表します。

文 献

1. G. Holst, *Chem. Rev.*, **102**, 169 (1954).
2. 学振染色加工第120委編, 「染色加工講座4 精練・漂白」, 共立出版 (1958); 「新染色加工講座5 精練・漂白」, 共立出版 (1972).
3. M. Lewin and S. B. Sello, "Chemical Processing of Fibers and Fabrics", Marcel Dekker, Inc., New York, p.91 (1984).
4. たとえば, a) V. A. Shenai and K. D. Shah, *Text. Res. J.*, **44**, 214 (1974). b) M. W. Lister, *Can. J. Chem.*, **34**, 479 (1956).
5. 総説として, 佐藤孝逸, 染色工業, **30**, 115 (1982).
6. 瀬口和義, 中納佐知子, 田中聰子, 織消誌, **34**, 41 (1993); 田中聰子, 瀬口和義, 織消誌, 印刷中.
7. 日本化学会編, 「実験化学講座20」, 丸善, p.347 (1965).
8. 日本化学会編, 「実験化学講座24」, 丸善, p.201 (1965).
9. P. Gregory and C. V. Stead, *J. Soc. Dyers Colour*, **94**, 402 (1978).
10. 堀口明子, 加藤淑子, 林雅子, 矢部章彦, 家政学会誌, **20**, 43, 46 (1969).
11. 日本化学会編, 「化学便覧 基礎編Ⅱ」, 丸善, p.1305 (1966).
12. 小方芳郎編, 「有機化合物の酸化と還元」, 南江堂, p.350 (1963).
13. 例えば, 斎藤イホ, 番匠吉衛, 角田昭夫, 工化, **70**, 1715 (1967).
14. 田中聰子, 瀬口和義, 末永記久乃; 未発表結果.
15. N. C. Deno and R. E. Fruit, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3502 (1968); A. J. Ellis and F. G. Soper, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1950.
16. J. H. Fendler and E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, pp. 20-21 (1975).
17. 文献16, Chaps. 5-6.
18. 界面活性剤分析研究会編, 「界面活性剤分析法」, 幸書房, p.301 (1975); 宮嶋孝一郎, 油化学, **24**, 322 (1975).
19. 瀬口和義, 油化学, **28**, 20 (1979).
20. 文献16, p.56.