総 説

染料親和性の染色助剤と関連する
種々の相互作用

根本 嘉郎・舟橋 弘幸

名古屋工業研究所 (名古屋市熱田区六番町 3-24)

Several Kinds of Interaction Connecting with the
Role of Dyeing Auxiliaries of Dye-Affinity Type

Yoshio NEMOTO and Hiroyuki FUNAHASHI

Nagoya Municipal Industrial Research Institute (3-24, Rokuban-cho, Atsuta-ku, Nagoya)

1 は し が き

染色における界面活性剤の役割を理解するためには、繊維、染料、界面活性剤などの間の相互作用を知ることが必要である。

このうちで、界面活性剤-繊維の相互作用は、繊維親和性の助剤に関するものであり、界面活性剤-染料の相互作用は、染料親和性の助剤に関するものである。ここでは、主として後者について最近 (大体 1970 年以降) の研究で得られた知見を述べる。

染料親和性の助剤は、主としてポリオキシエチレンアルキルエーテル、アルキルアミン系の非イオン界面活性剤であるので、非イオン界面活性剤と染料の相互作用が本稿の中心となるが、染料親和性の助剤の挙動を類推することに役立つと思われるイオン性界面活性剤の相互作用や界面活性剤とポリマーの相互作用なども含めて記述する。

Valkó は¹⁾、界面活性剤水溶液中で陰イオン染料の拡散係数を求めてその値が、陽イオン、非イオン、陰イオン界面活性剤の順に低下することから、陽イオン、非イオン界面活性剤溶液中では染料が著しく集合すると述べた。しかし、その後、Luck²⁾ および著者³⁾ によって、非イオン界面活性剤と染料が水中で相互作用してコンプレックスを作ることがスペクトル法で明らかにされたため、拡散係数の低下は、コンプレックスが形成されたことによるもので、染料が集合したためではないと考えられるようになった。

界面活性剤と染料の相互作用によるコンプレックスの形成は、水素結合^{4)~14)}、双極子間力、無極性ファン・デ

ル・ワールス力¹⁵⁾、疎水結合^{16)~19)}、イオン結合^{20)~22)}などの諸因子によるものであるが、実際の染色系ではこれらの相互作用が重複すると思われる。したがって、コンプレックス形成の定量的知見を得ることは難しい。しかし、最近いろいろな研究方法によって興味ある結果がいくつか得られている。

2 種々の結合力によるコンプレックスの形成

染色系でどの結合が主体となるかは、非イオン界面活性剤および染料の種類、濃度、溶液の pH などによる。

斎藤ら²³⁾は高分子化合物を用いた実験で、水素結合によるコンプレックス形成が、非イオン界面活性剤の疎水部の性質によって著しく影響を受けるという報告をしている。ポリアクリル酸 (PAA) とポリオキシエチレンアルキルエーテル ((EO)_nRE) またはポリエチレングリコール ((EO)_nH) 混合溶液と PAA 単独溶液の還元粘度の比 (R) を、(EO)_nRE または (EO)_nH の濃度 (C) を漸増して測定すると 図-1 が得られる。(EO)_nRE 系の R-C 曲線は (EO)_nH 系と比べて著しく異なり、

図-1 非イオン界面活性剤が共存するポリアクリル酸水溶液の還元粘度比

図-2 非イオン界面活性剤が共存するポリアクリル酸水溶液の pH

(EO)_nRE のアルキル鎖 (R は H=C₁₆, D=C₁₂, O=C₈) が長いほど、R の極小値 ($R_{\min}$) が低濃度に移る。一方、(EO)₇H では R に変化が見られない。このときの PAA 溶液 (0.173%) の pH は、(EO)_nDE または (EO)_nH を加えることによって 図-2 のようになる。(EO)_nDE の添加により pH は増加し、その増加率は (EO)_nDE の EO 鎖が長いほど大きい。(EO)₉₁H を加えた場合の pH 変化は (EO)₆DE より小さく、(EO)₇H では 図-1 と同様に全く変化しない。また 図-1 の $R_{\min}$ のときの pH は n に無関係で大体一定である (図-2 の矢印)。以上の実験結果から、斎藤らは次のように推論した。 $R_{\min}$ までの非イオン界面活性剤濃度では、PAA のカルボン酸と (EO)_nRE のエーテル酸素原子との間で、水素結合によるコンプレックスが形成され、そのために pH が増大する。また、 n が大きいほど pH 変化が大きくなる。しかし、 $R_{\min}$ 以下の相互作用が非イオン界面活性剤のアルキル鎖によって著しく影響されること、および、(EO)₇H では全く水素結合しないこと、などから、この場合のコンプレックス形成は、“疎水結合の寄与を伴った水素結合”と考えられる。さらに、 $R_{\min}$ を越える濃度では疎水結合によるコンプレックスが形成され、その結果、R が増大すると述べている。この傾向は、アルキル鎖が長いほど、また、 n が大きいほど顕著である。たとえば、(EO)₅₀DE では、 $R_{\min}$ 濃度以上で R が急増し、非イオン界面活性剤無添加の R より大きくなる。これは高濃度の非イオン界面活性剤水溶液中では、ポリマーに対して非イオン界面活性剤が疎水結合によって密に結合するので、 n が大きい非イオン界面活性剤では、EO 鎖の末端部が水溶液中に突き出て、ポリマーから離れた状態になる。このような結合状態では、コンプレックスは親水性となり、水溶液中で広がる。したがって、R が増大すると推論している。

P. Connor ら²⁴⁾はラテックス表面への陽イオン界面活性剤の相互作用を調べた。一定量のラテックスに対し、各種アルキル鎖長をもつ陽イオン界面活性剤を漸増したときの陽イオン界面活性剤の吸着等温線は 図-3 のようになり、陽イオン界面活性剤の低濃度で曲線が折れ

曲がる部分 (knee) が存在し、その曲折点濃度はアルキル鎖が長くなるほど低いことを認めた。また、イオン結合が起こるため、曲折濃度でラテックス表面上の負電荷が中和されることを電気泳動によって見いだした。pH が低下すると曲折点での吸着量が減少し、pH 4.6 のときの陽イオン界面活性剤に対する有効座席数が pH 8.0 のときの約半分になる。また、陽イオン界面活性剤の飽和吸着量はアルキル鎖が長いほど多い。この実験から、曲折点以下の濃度では“疎水結合の寄与を伴ったイオン結合”によってラテックス表面に陽イオン界面活性剤の吸着が起こり、曲折点を越えると疎水結合による吸着になるという推論ができる。これは斎藤の結果と類似する。また、これらのことは界面活性剤と染料の相互作用でも見られる。Quadrifoglio ら²⁵⁾は、メチルオレンジ (MO) とドデシルアミン塩酸塩 (DAHCl) 混合溶液の吸収スペクトルを測定し、図-4 を得た。MO 単独の最大吸収波長

図-3 ラテックスに対する陽イオン界面活性剤の吸着

曲 線	$C_{MO} \times 10^5 (M)$	$C_{DAHCl} \times 10^5 (M)$
1	2.92	0.4
2	2.90	0.8
3	2.88	1.2
4	2.87	1.6
5	2.85	2.3
6	2.79	4.6
7	2.74	6.0
8	2.65	9.1
9	2.38	18.3
10	2.92	0

図-4 ドデシルアミン塩酸塩が共存する場合のメチルオレンジの吸収スペクトル

図-5 酸性染料が共存するアミン型非イオン界面活性剤水溶液の表面張力

($\lambda_{\max}$) は、わずかな DAHCl の添加により、いちじるしく短波長側に移行する。これは MO のスルホンアニオンと DAHCl がイオン結合し、アゾ基の吸収波長が変化したとみられる。しかし、DAHCl の添加量をさらに増すと、 $\lambda_{\max}$ は再び MO 単独の $\lambda_{\max}$ に近づく。これは疎水結合によるコンプレックス量が増大（イオン結合によるコンプレックス量が減少）したことによると述べている。

著者ら²⁶⁾は、酸性染料とアミン型非イオン界面活性剤の共存系の表面張力を測定して図-5を得た。ここでは、イオン結合と疎水結合の競合がみられる。すなわち、アミン型非イオン界面活性剤の窒素原子は水溶液中で水とされ、アンモニウムカチオンとなるため、酸性染料のスルホンアニオンとイオン結合したコンプレックスが形成される。一般に、長鎖アルキル基をもった第四アンモニ

ウム塩は酸性染料とイオン結合したコンプレックスを形成し、沈殿を生ずるが、アミン型非イオン界面活性剤によるイオン結合型コンプレックスは沈殿しない。しかし、このコンプレックスは溶剤に抽出されるなど強い疎水性を示す。したがって、図-5 において共存系の表面張力が単独系より低下することが見られるが、これはコンプレックスが溶液表面に吸着する²⁷⁾ことによると考えられる。この場合のイオン結合も長鎖アルキル基の寄与を受ける。

Datyner ら²⁷⁾は、非イオン界面活性剤の曇り点が酸性染料の共存により上昇することを見だした(表-1)。相互作用が非イオン界面活性剤の EO と染料スルホン酸の水素結合であるとする、非イオン界面活性剤の水和点が減少して曇り点は低下するから、相互作用に対して水素結合が関与するのではなくて、むしろ、染料が疎水性であるほど曇り点が高いことから、非イオン界面活性剤と染料の疎水部で相互作用が起こり、非イオン界面活性剤の親水性が増大したと推論している。著者は酸性染料と非イオン界面活性剤の相互作用のエントロピー変化が正であることから、疎水結合の寄与を述べている³⁾。

疎水結合による相互作用の場合、これまでの多くの実験結果は、いずれも EO 数が大きい方が相互作用に有利であることを示している^{2), 3), 27)}。疎水結合によって相互作用が起こるとすると、EO 数が多いほど相互作用が起こりやすいということは矛盾するようだが、これは次のように解釈することができる。すなわち、染料 (D) と非イオン界面活性剤 (S) 水溶液系では、S の EO 鎖が

表-1 非イオン界面活性剤と染料の相互作用

A : 相互作用なし, 速染

B : 低温で相互作用あり緩染, 高温になると相互作用なく速染

C : 相互作用あり, 緩染

染料	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	C.I. No.	相互作用と染色挙動		曇り点 [°C]	
						NP 10*	NP 30*	NP 10*	NP 30**
I	H	H	SO ₃ Na	SO ₃ Na	Acid Blue 56	—	—	65	110
II			H	H	Acid Green 25	B	B	88	111
III	H		SO ₃ Na	H	Acid Blue 41	B	B	98	113
IV	H		SO ₃ Na	H	—	A	C	98	113
V			SO ₃ Na	H	Acid Blue 25	A	C	105	114
VI			H	H	Acid Green 27	B	C	106	117
VII	H		SO ₃ Na	H	Acid Blue 138	B	C	115	121
VIII	H	[C ₆ H ₅] ₃ SO ₃ Na	OC ₁₂ H ₂₅	H	Acid Violet 51	C	C	118	119

* NP 10 ノニルフエノール 10 EO, ** NP 30 ノニルフエノール 30 EO

短いと、S 単独のミセル形成がコンプレックス形成より先に起こる。

コンプレックス形成とミセル形成は競合するので、ミセルが先にできるような非イオン界面活性剤はコンプレックスを作り難いと考えられる。

そのほか、常盤ら²⁸⁾は、陰イオン界面活性剤、オクテルベンゼンスルホン酸ナトリウム (OBS)、と非イオン界面活性剤の相互作用を PMR で調べ、非イオン界面活性剤のポリオキシエチレン鎖のシグナルの高磁場シフト量から、パリセード型混合ミセル中において、OBS のベンゼン環は非イオン界面活性剤の炭化水素基に近い EO 鎖 9 mol 付近まで影響を与える相互作用をすると報告している。

3 コンプレックス形成のスキーム

酸性染料と非イオン界面活性剤共存溶液の表面張力は図-6 のようになる²⁹⁾。共存系の表面張力曲線には三つの曲折点 (a, b, c) が存在し、a と b の間では表面張力は大体一定 (plateau) となる。c 以上の濃度では、表面張力は単独系の γ_{cmc} と一致し、それ以下の濃度では、共存系の表面張力が単独系より大きい。染料が共存すると疎水結合によるコンプレックスが形成されるので、溶液内の非イオン界面活性剤濃度が減少し、表面張力が増大する。a 以下では、DS、DS₂、DS₃ という組成の小コンプレックスが形成されることがスペクトル法³⁾ で知られている。また、表面張力法からも、これらの組成および熱力学的パラメーターを求めることができる。図-6 の溶液を用い、一定波長でコンプレックス形成量 (Y 値)³⁾ を調べると、a を越えると Y 値は急増し、c で一定となることが認められる。したがって、c でコンプレックス形成が完結し、同時に非イオン界面活性剤単独ミセルができると考えられる。a 以上での Y 値の急増は大コンプレックス (DS₁₀~DS₃₀) の形成によることが、図-6 の共存系と単独系の cmc の差から知ることができる。したがって、平衡定数のきわめて大きい、安定な大コンプレックスが形成される初期段階では、非イオン界

図-6 酸性染料が共存するアルコール型非イオン界面活性剤水溶液の表面張力

面活性剤の表面吸着が抑制され、表面張力曲線は “plateau” となる。

酸性染料と非イオン界面活性剤共存溶液中での平衡を考察すると次のようになる。

“plateau” は、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) とポリエチレングリコール³⁰⁾、SDS とゼラチンの共存系 (図-7)³¹⁾ などでも見だされており、いずれも “plateau” 領域で界面活性剤の吸着が急増すると報告されている。

図-7 ゼラチンが共存する SDS 水溶液の表面張力

なお、図-7 では、図-5 と同様にイオン結合型コンプレックスの生成が見られ、コンプレックスの表面吸着が SDS 単独分子と競合して起こると説明されている。

ポリマーと界面活性剤の相互作用は、界面活性剤濃度を漸増することによって、吸着量が急増する点がみられる。K.E. Lewis ら³²⁾は、ポリビニルアルコール (PVA) およびポリビニルアルコール-アセテート共重合体 (PVA-Ac) に対する SDS の吸着等温線を透析法で求め図-8 を得た。図-8 から、ポリマーに対する SDS の吸着は、臨界濃度から始まることわかる。Lewis は、

図-8 ポリマーに対する SDS の吸着等温線

臨界濃度が存在する理由を、界面活性剤の単独水溶液に cmc が存在することと同じで、疎水結合と関係があると説明している。すなわち、界面活性剤の気/液表面吸着と、ポリマー吸着（コンプレックス形成）が競合することを示している。また、PVA-Ac では吸着等温線上に、ある濃度を越えると吸着量が急増する“step”点（A）が存在する。この A の存在は次のように推論される。吸着の初期段階ではポリマーの会合体に $\text{DS}^\ominus$ イオンが吸着する。吸着量が増大するとイオン反発を生じ、ポリマーの会合体は広がった状態となり、会合体がこわれて単分散ポリマーとなる。その結果、ポリマー表面が増大し、吸着量が A で急増すると考えられる。疎水部を持たない PVA では会合が起こらないので、A が存在しないとしている。さらに、Lewis は、メチルセルロース (MC) に対する SDS の吸着を調べて、図-8 の PVA-Ac と同様に A を認め、A での SDS 吸着量はポリマー単位 mol 当たり 0.65 mol であることを見いだしている。吸着が飽和に達した極大 (B) では 1.6 mol となる。このことから、A を会合体ポリマーの吸着飽和点とし、B を単分散ポリマーの吸着飽和点と考え、MC の始めの会合数は 2 (dimer) であると述べている。（ただし、この考えでは、ポリマーの吸着座席が単分散と会合体で変わらないということになる）。

水に不溶性の分散染料と非イオン界面活性剤の分散不均一系では、非イオン界面活性剤の特定濃度で急に結晶が小粒子化される点が見られる³³⁾。これは、ポリマーに対する界面活性剤の吸着量のいちじるしい増加と対応する。

荒井ら³⁴⁾は、ポリビニルピロリドン (PVP) とアルキル硫酸ナトリウム (SAS) 混合溶液の表面張力を測定して図-9 を得た。表面張力曲線に二つの曲折点 (T_1 , T_2) が存在し、SAS 単独系の cmc とは、 $T_1 < \text{cmc} < T_2$ の関係にある。 T_1 は PVP 濃度に依存しないで一定値をとるが、 T_2 は PVP 濃度で著しく変化する。 T_2 は図-6 の c に対応すると考えられる。PVP に対する SAS の吸着等温線は図-10 のようになる。実線は透析法、点線は表面張力法による結果である。図-10 で吸着が始まる濃度は T_1 と一致する。Yellow-OB の可溶化は、 T_1 以下では起こらない。 T_2 以上での可溶化は SAS 単独の cmc 以上での可溶化と類似する。以上のことから、PVP と SAS の相互作用は T_1 で始まり、 T_2 で完結すると述べている。 T_2 についてはすでに説明したが、コンプレックス形成が始まる T_1 については次のように説明される。

Lewis は、前述したように、 T_1 は界面活性剤単独水溶液で cmc が存在することと同じ理由で起こるとした。単独系の cmc は溶液表面が界面活性剤分子で飽和吸着されて生ずるが、 T_1 は cmc より低濃度にあり、

図-9 PVP が共存するドデシル硫酸ナトリウム水溶液の表面張力

図-10 PVP に対するアルキル硫酸ナトリウムの吸着等温線

表面は飽和吸着されていない。ポリマー (P) 溶液に添加された界面活性剤 (S) は気/液表面とポリマー表面に吸着し、互いに競合する。

P と S の相互作用力が弱い場合には、(1) に優先して (2) のみが起こる。S の添加量を増し (2) の S_{surface} が増大すると溶液中の S 量も増加するので (1) の吸着が起こり得るようになる。そのときの濃度が T_1 である。(1) が疎水結合によって支配される場合には、 T_1 は S のアルキル鎖が長いほど低濃度に移ると考えられる。それを図-11、表-2 に示す。なお、表-2 の表面張力法による結果は、透析法との比較のため、0.1 N-塩化ナトリウム溶液中で求めた値である。一方、 T_1 における表面張力は鎖長に依存しないで大体一定値 (41~42 dyne/cm) をとる (図-11)。これは、ある一定の気/液表面濃度 (mol/cm²) に達するまでは (1) が起こらないことを示唆する。このような現象は、非イオン性の水溶性ポリペプ

(1) $\text{R}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$; (2) $\text{PVP}-\text{R}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$;
(3) $\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{Na}$; (4) $\text{PVP}-\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{Na}$;
(5) $\text{R}_{10}\text{SO}_4\text{Na}$; (6) $\text{PVP}-\text{R}_{10}\text{SO}_4\text{Na}$.

図-11 PVP が共存するアルキル硫酸ナトリウム水溶液の表面張力-鎖長の影響

表-2 アルキルサルフェートの T_1 濃度

SAS	T_1 濃度 (mmol/l)	
	表面張力法	透析法
$\text{R}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$	0.90	0.82
$\text{R}_{11}\text{SO}_4\text{Na}$	2.6	2.1
$\text{R}_{10}\text{SO}_4\text{Na}$	8.0	5.8

チドに対する SDS の吸着でも見られ、Murai ら³⁵⁾はナトリウムイオンの活量係数を求めて図-12を得た。曲線上に二つの変曲点 (C_1 , C_2) が存在する。Yellow-OB の可溶化を調べると、SDS 単独の cmc より低い臨界濃度 (C_m) で可溶化が始まり、 C_1 と C_m は大体一致する。 C_1 , C_2 は表面張力法の T_1 , T_2 に対応すると考えられる。ただし、前述した図-6 のように、 T_1 以前に小コンプレックスができる場合もある。水素結合、イオン結合を伴う相互作用で、特に、アルキル鎖が長い界面活性剤では、 T_1 以前に小コンプレックスの形成がみられる。一方、相互作用力が極めて弱い系、たとえば、酸性染料とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) では、DBS の cmc 以下ではコンプレックスの形成が見られず、cmc を越えると急に始まる³⁶⁾。この場合は、染料と DBS ミセルの相互作用であり、ミックスドミセルが形成される³⁷⁾。

4 相互作用に対する系の温度, pH, 添加塩の効果

実際の染色系において、相互作用に及ぼす因子としては、pH, 温度, 添加塩などが考えられる。pH は、すでに述べたように、水素結合、イオン結合による相互作用に直接影響を与える。

Datynier²⁷⁾は 20~80°C で相互作用を調べて、温度上

(1) 0.1% PDLA-SDS (2) 0.2% PEEG-SDS
(3) 0.2% PHPG-SDS (4) 0.2% PHEG-SDS
(5) SDS

たて軸は曲線 1 に対するもので、2~5 はそれぞれ 1, 2, 3, 4 に対し、0.2 ずつ下げたものである。

PDLA: poly-DL-alanine

PEEG: poly- γ -N-2-(2'-hydroxyethoxy)-ethyl-L-glutamine

PHPG: poly- γ -N-(3-hydroxypropyl)-L-glutamine

PHEG: poly- γ -N-(2-hydroxyethyl)-L-glutamine

図-12 ポリマーが共存する SDS 水溶液のナトリウムイオンの活量係数

昇によりコンプレックス形成量が減少すると報告している。また、著者^{31), 29)}は、スペクトル法および表面張力法により熱力学的考察を行って、相互作用が発熱 (-2.6~11.4 kcal/mol) であることを報告した。

添加塩については、荒井ら³⁸⁾は、PVAc に対する SDS の吸着で、塩化ナトリウムの添加によって吸着量が増大することを表面張力法で見だしている。また、還元粘度は塩化ナトリウムの添加によって減少する。これは PVAc に吸着した SDS の電気的反発力 (電気粘性効果) が塩によって弱められたことによると述べている。Murai ら³⁵⁾もこれと同様な見解を示した。ドデシルサルフェートが存在するときのポリペプチドの還元粘度は図-13 のようになり、極大値が存在する。これは、極大値付近で SDS が飽和吸着し、それ以上添加された SDS は、還元粘度に対しては添加塩と同じ挙動することによると述べている。一方、Kragh³⁹⁾, Knox³¹⁾らは、ゼラチンとジオクチルナトリウムスルホサクシネート (AOT) の相互作用を検討し、AOT は無機塩と同じ結果を与えると報告している。

添加塩の相互作用に及ぼす効果は無機塩の種類によっても著しく異なる。斎藤⁴⁰⁾は、PVA-Ac 溶液の曇り点に及ぼす各種無機塩の効果を調べ、その効果が離液順列に従うことを見だした。添加塩によって曇り点に変化する理由は、ポリマーの周りの水の構造が変化するためと考えられる。たとえば水の構造を破壊する塩 (NH_4SCN ,

NaSCN, NH_4I) では曇り点が高くなり、逆に、水の構造の規則性を増す塩 (NaF , KIO_3) では低下する。疎水部のまわりの水の構造と相互作用力とは密接な関係があることが知られており³⁾、添加塩の挙動を追求することは相互作用の本質を理解する上に重要である。

15 コМПЛЕКС形成が染色に与える影響

Datyner ら²⁷⁾は、非イオン界面活性剤の存在下での酸性染料の染色に、コンプレックス形成が密接な関係があることを表-1 のように示した。染料が疎水性であるほど、また、非イオン界面活性剤の EO 数が多い方が緩染になり、相互作用も著しい。

また、Datyner ら⁴¹⁾は、酸性染料によるナイロンの染色を NP 9 の存在下で行い、ナイロンフィルムへの染料の拡散を調べて図-14 を得た。疎水基 ($n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) を有する酸性染料単独では、ナイロンフィルム拡散膜の染料濃度 (C_s) はナイロンの末端アミノ基数、 $4.01 \times 10^{-5} \text{ eq/g}$ を越える。NP 9 を添加するとコンプレックスが形成されるため、 C_s は減少する。

6 お わ り に

界面活性剤と染料の相互作用に関する研究はなおいくつかあり、たとえば黒岩ら⁴²⁾は、アントラキノン系分散染料と非イオン界面活性剤の相互作用、洪沢ら⁴³⁾は、水溶解度の比較的大きい分散染料と陰イオン界面活性剤の相互作用をそれぞれ報告している。これらの相互作用

も、本稿で述べた推論により大体説明することができ。しかし、非イオン界面活性剤の場合には、EO 数が異なる混合物であるので、それを用いた染色浴は極めて複雑な系となる。したがって、非イオン界面活性剤による相互作用の研究をさらに定量化するためには、単 1 種 EO 体の非イオン界面活性剤を用いて検討する必要がある。このような意味で、著者ら⁴⁴⁾は、単 1 種 EO 体の非イオン界面活性剤を好収率で合成する方法を検討している。

(昭和 48 年 12 月 17 日受理)

文 献

- 1) E. Valkó, *J. Soc. Dyers Colourists*, **55**, 173 (1939); *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 230 (1935)
- 2) W. Luck, *J. Soc. Dyers Colourists*, **74**, 221 (1958); *Angew. Chem.*, **72**, 57 (1960); *Melliand Textilber.*, **41**, 315 (1960)
- 3) 根本, 工化, **61**, 316 (1958); **62**, 542 (1959); “高分子活性剤と染色助剤の界面化学” p. 101, 誠堂新光社; 染料と薬品, **14**, 329 (1969)
- 4) W. Happe, *Melliand Textilber.*, **35**, 871 (1954)
- 5) W. Scholtan, *Makromol. Chem.*, **11**, 131 (1953)
- 6) H.C. Olpin, *J. Soc. Dyers Colourists*, **69**, 361 (1953)
- 7) I.D. Rattee, *J. Soc. Dyers Colourists*, **69**, 288 (1953)
- 8) C.H. Giles, T.I. Rose, D.G.M. Vallance, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3799
- 9) F.M. Arshid, C.H. Giles, E.C. McLure, A. Ogilvie, T.J. Rose, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 67
- 10) F.M. Arshid, C.H. Giles, S.K. Jain, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 72, 559, 1272
- 11) D.S.E. Campbell, D. Cathcart, C.H. Giles, *J. Soc. Dyers Colourists*, **73**, 546 (1957)
- 12) M.S.C. Flett, *J. Soc. Dyers Colourists*, **68**, 59 (1952)

- 13) 須田, 織学誌, **19**, 563 (1963); **20**, 176, 324, 619, 731, 791 (1964)
- 14) 吉田, 織学誌, **17**, 836 (1961)
- 15) A.N. Derbyshire, R.H. Peters, *J. Soc. Dyers Colourists*, **71**, 530 (1955)
- 16) 根本, 今井, 工化, **62**, 1286 (1959)
- 17) 根本, 三輪, 工化, **68**, 2173 (1965)
- 18) A.N. Derbyshire, R.H. Peters, *J. Soc. Dyers Colourists*, **72**, 268 (1956)
- 19) 新沢, 谷崎, 安藤, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 638 (1963)
- 20) W. Happe, *Melliand Textilber.*, **35**, 871 (1954)
- 21) Geigy, 特公昭 31-3348
- 22) 高橋, 上条, 山中, “界面活性剤の分析 (下)” P 101, 日刊工業 (1963)
- 23) S. Saito, T. Taniguchi, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **44**, 114 (1973)
- 24) P. Connor, R.H. Ottewill, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **37**, 642 (1971)
- 25) F. Quadrifoglio, V. Crescenzi, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **35**, 447 (1971)
- 26) 根本, 舟橋, 日本学術振興会染色加工第 120 委員会, **22**, 59 (1970)
- 27) B.R. Craven, A. Dwyer, *J. Soc. Dyers Colourists*, **77**, 304 (1961); **79**, 515 (1963); **83**, 41 (1967)
- 28) F. Tokiwa, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3560 (1971); *J. Colloid Interfac. Sci.*, **41**, 343 (1972)
- 29) 根本, 舟橋, 日本学術振興会染色加工第 120 委員会, **19**, 93 (1967); *J. Appl. Polymer Sci.*, No. 18, 429 (1971)
- 30) M.N. Jones, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **23**, 36 (1967)
- 31) W.J. Knox, Jr., and T.O. Parshall, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **33**, 16 (1970); **40**, 290 (1972)
- 32) K.E. Lewis, C.P. Robinson, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 539 (1970)
- 33) 根本, 間瀬, 渡辺, 舟橋, 奥田, 日本学術振興会染色加工第 120 委員会, **23**, 127 (1971)
- 34) H. Arai, M. Murata, K. Shinoda, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **37**, 223 (1971)
- 35) N. Murai, S. Makino, S. Sugai, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **41**, 399 (1972)
- 36) 根本, 舟橋, 第 22 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, p. 107
- 37) F. Tokiwa, N. Moriyama, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **30**, 338 (1969)
- 38) S. Horin, H. Arai, *J. Colloid Interfac. Sci.*, **32**, 547 (1970)
- 39) A.M. Kragh, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 225 (1964)
- 40) S. Saito, *J. Polym. Sci.*, Part A-1 **7**, 1789 (1969)
- 41) A. Dwyer, M.J. Delaney, T. Iijima, *Textile Res. J.*, **43**, 48 (1973)
- 42) 黒岩, 中村, 織学誌, **21**, 386 (1965)
- 43) 洪沢, 細井, 織学誌, **28**, 403 (1972)
- 44) 根本, 間瀬, 舟橋, 中部化学関係学会支部連合秋期大会講演予稿集 p. 173 (1973)