界面活性剤非水溶液における染料水溶液の溶存状態

今野紀二郎・松山隆夫・北原文雄

東京理科大学工学部工業化学教室（東京都新宿区神楽坂 1-3）

Solubility Behavior of Aqueous Dye Solutions in Nonaqueous Solutions of Oil-Soluble Surfactants

Kijirō KON-NO, Takao MATSUYAMA and Ayao KITAHARA

Department of Industrial Chemistry, Science University of Tokyo (Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo)

In order to obtain a fundamental information on the emulsion and solubilization dyeings of fibers, the solubility behavior of aqueous dye solutions in nonaqueous surfactant solutions was studied as a function of the temperature. The solubility behavior of dye solutions in surfactant solutions is essentially similar to that of water or aqueous electrolyte solutions as previously reported by Shinoda *et al.* and present authors, that is, the solubilization region of dye solutions in surfactant solutions rapidly increased in a narrow temperature range. The W/O and O/W emulsion of dyes in anionic surfactant solutions appeared at lower and higher temperature of the solubilization region, but that of dyes in cationic and nonionic surfactant solutions reversed at lower and higher temperature. Particularly, the solubilization region of water in anionic surfactant solutions extended at higher temperature by the presence of acidic dyes. This effect was explained by the Derjain-Landau-Verwey-Overbeek theory on the interaction of the double layers which were assumed to exist in the water-solubilizing lamellar micelle.

1 緒 言

さきに篠田ら^{1)~4)}および著者ら^{5)~7)}は、界面活性剤非水溶液における水および電解質水溶液の溶存状態の温度変化を測定し界面活性剤の分子構造との関連性を調べた。その結果水および電解質水溶液の可溶化はある狭い温度領域で急激に増加し、その領域を境にして低温側と高温側にコロイド的性質の異なる白濁領域が現れた。この白濁領域はカチオンおよび非イオン界面活性剤溶液の場合、低温および高温側はそれぞれ O/W および W/O エマルションであったのに反し、アニオン界面活性剤である Aerosol OT 溶液の場合は逆に低温側は W/O で、高温側は O/W 領域であった。とくに O/W エマルションはその温度領域で長時間に静置すると含水界面活性剤相と純溶媒相と分離した。

そこで著者らは、この界面活性剤-水-油（非水溶媒）系の温度依存性を観察された可溶化系、エマルションおよび分離相系が親水性および疎水性繊維の溶剤染色系として利用できるのではないかと考え、この三成分系で

得られたそれぞれの系が水溶性染料の存在下でどのようなかを調べることにした。またこの実験結果から既報の電解質水溶液の溶存状態の場合^{5), 6), 8)}と同様に界面活性剤-水-染料間の相互作用についても検討しようとした。

2 実 験

2.1 試 料

使用した界面活性剤は、アニオン界面活性剤としてスルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウム(AOT)、カチオン界面活性剤として酪酸ドデシルアンモニウム(DAP)、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（平均オキシエチレン基数：8）(NP=8)の三種類である。これらのうち AOT と NP=8 は市販品であり、それらの精製は既報の方法^{9), 10)}にしたがって行った。一方 DAP の調製および精製は既報の方法⁹⁾にしたがって行った。用いた染料の分子構造は次の通りである。

酸性染料として

商品名：サンセットエロー (C.I. 15985) 商品名：エオシン Y (C.I. 45380(768))

塩基性染料として

商品名：メチレンブルー (C.I. 52015(922)) 商品名：クリスタルバイオレット (C.I. 42555(681))

これらの染料の [2], [3], [4] の精製は、乾燥染料のエタノールへの不溶解物を除去した後、エタノール-トルエン (1:4) の混合溶媒から二回再結晶を繰り返して行った。[1] は水-エタノール混合溶媒から二回再結晶を繰り返して精製した。溶媒として用いた四塩化エチレンは市販特級品でとくに精製しないで用いた。

2.2 測定法

界面活性剤非水溶液における染料水溶液の溶存状態の測定は、既報の方法⁵⁾ にしたがって行った。すなわち一定濃度の染料の溶液の添加量を変えた界面活性剤非水溶液のアンフルを作成し、水そうまたは油そう中で充分溶解平衡に達させながら温度を上昇または低下させ、溶液の透明度を観察した。

3 結 果

3.1 アニオン界面活性剤非水溶液における溶存状態

Fig.-1 には AOT の四塩化エチレン溶液 (AOT 濃度: 0.10 重量モル濃度) におけるそれぞれの染料水溶液の溶存状態図を示した。図中の白丸および黒丸を通る曲線は、既報の場合⁷⁾ と同様に染料の溶解試験から判定した結果、それぞれ水および染料水溶液の可溶化曲線お

Fig.-1 Solubility behavior of dyes solution in tetrachloroethylene solution of anionic surfactant.

よび染料-水-界面活性剤からなる析出物の純溶媒中への溶解度曲線である。すなわち白丸を示す温度以下では染料水溶液の可溶化溶液から過剰の染料水溶液が析出する。したがって可溶化曲線以下の温度領域は界面活性剤非水溶液中に染料水溶液が析出分散した W/O エマルション系である。一方黒丸を示す温度以上では純溶媒から析出物が分離する。したがってその温度以上では溶媒中に析出物が分散した系と考えられるが、染料水溶液の添加量が多いところでは析出物の示す容積が溶媒の量よりも多いため、見かけ上は析出物の中へ溶媒が分散した O/W エマルション系となる。そしてエマルションの転相は両曲線の延長したほぼ中間の温度で起こり、両曲線で囲まれた左側の領域が可溶化領域である。この可溶化領域は、Fig.-1 にみられるように、塩基性染料である [3] によって低温側へ移行する傾向がみられたが、可溶化の最大量 (点 A) はほとんど変化を受けなかった^{注)}。一方酸性染料の [1], [2] によっては可溶化領域が高温側へ移行し、同時に可溶化の最大量も増加した。これらの効果はいずれの場合も [1] の方が [2] よりも大きかった。

注) ここで用いた染料濃度以上、また [4] の 0.005(mole/l) では溶液の透明度が明確に判定できなかった。

3.2 カチオン および 非イオン界面活性剤非水溶液における溶存状態

Fig.-2, 3 には、それぞれ DAP, NP=8 の四塩化エチレン溶液 (DAP 濃度: 0.10 重量モル濃度), NP=8 濃度: 0.15 重量モル濃度) における溶存状態を示した。これらの界面活性剤溶液における染料水溶液の溶存状態は、いずれの場合もアニオン界面活性剤溶液 (Fig.-1) の場合と異なった。すなわち高温側に可溶化曲線 (白丸を通る曲線)、低温側に溶解度曲線 (黒丸を通る曲線) が現れ、エマルションの型も異なった。したがってエマルション染色または分離した相中で染色する場合は

Fig.-2 Solubility behavior of dye solutions in tetrachloroethylene solution of cationic surfactant.

Fig-3 Solubility behavior of dye solutions in tetrachloroethylene solution of nonionic surfactant.

注意する必要がある。

カチオン界面活性剤溶液による水の可溶化におよぼす染料の効果 (Fig.-2) は、アニオン界面活性剤 (Fig.-1) の場合とは異なり、酸性および塩基性染料の違いが多少みられるが、明確には現れなかった。また水の可溶化の最大量も酸性染料でわずかに増加する傾向を示すだけであつた。一方非イオン界面活性剤溶液 (Fig.-3) の場合は、水の可溶化領域が酸性染料 [1], [2] によって高温側にわずかに移行するが、塩基性染料によってはほとんど変化をうけなかった。また水の可溶化の最大量はいずれの染料によってもほとんど影響をうけなかった。

4 考 察

アニオン界面活性剤溶液 (Fig.-1) による水の可溶化領域は酸性染料によって高温側に移行しながら増大した。そしてその効果は [1] の方が [2] よりも大きかった。一方塩基性染料によってはむしろ低温側へ移行する傾向がみられた。この酸性染料による効果は、既報の電解質水溶液の場合⁹⁾と同様に、ミセル内部に形成する電気二重層の性質によって説明されるものと考えられる。すなわち Fig.-1 にみられるように、アニオン界面活性剤溶液は多量の水を可溶化するためにミセルの形状は層状^{9), 10)}となり、その内部には界面活性剤イオンによる負の内部壁と Na^+ による正の対イオンからなる電気二重層が形成されると考えられる。この電気二重層間の反発のポテンシャルエネルギー V_R は式 (1) で表される¹¹⁾。

$$V_R = \frac{64nkT}{\kappa} \gamma^2 e^{-2\kappa d} \quad (1)$$

ただし

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 n Z^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (1)'$$

ここで n はイオン濃度, k ; ボルツマン定数, T ; 絶

対温度, r ; 表面電位の関数, $2d$; 壁間距離, ϵ ; 誘電率, e ; 電気素量, Z ; イオン原子価である。式 (1)' からイオン濃度 (n) が増すと κ が増して V_R を減らすことになるため、可溶化量は減少し実験事実を説明できなくなる。しかし Fig.-1 中の狭い可溶化領域では層状ミセル間の距離, すなわち二重層間距離 d がかなり小さいものと考えられるため, n が増すとむしろ V_R は増大する。また温度の上昇とともに増大することがわかる。したがって酸性染料をミセル相内に吸着しない無関係電解質とみると、その添加によってまた温度の上昇によって V_R は増すため、染料水溶液の可溶化領域がより高温側で増大したものと考えられる。

一方カチオン界面活性剤溶液 (Fig.-2) の場合は、水の可溶化量が少なく二重層モデルは適応できなかった。しかし非イオン界面活性剤溶液 (Fig.-3) の場合は、イオン界面活性剤のように染料とのイオン反応など考えられないため、染料の効果を電解質の場合⁶⁾のように界面活性剤-水-染料間の酸-塩基相互作用によって説明することができるのではないかと考えられるが、染料分子構造の複雑さのためか単純な電解質水溶液のようには説明できなかった。

本研究に用いたスルホコハク酸ジ(2-エチルヘキシル)ナトリウムを提供していただいた日本サーファクタント(株)会社、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを提供していただいたライオン油脂(株)会社に厚く感謝いたします。

(昭和49年2月5日受理)

文 献

- 1) K. Shinoda, T. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 56 (1967)
- 2) K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 70 (1968)
- 3) K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 4 (1967)
- 4) K. Shinoda, H. Takeda, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 624 (1970)
- 5) K. Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 124 (1970)
- 6) K. Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 221 (1970)
- 7) K. Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 469 (1971); 今野, 上野, 石井, 北原, 日化, **92**, 381 (1971)
- 8) K. Kon-no, A. Kitahara, *J. Colloid Interface Sci.*, **41**, 47 (1972)
- 9) W. Philippoff, *J. Colloid Sci.*, **5**, 169 (1950)
- 10) P. Ekwall, L. Mandell, K. Fontell, *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 215 (1970)
- 11) E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloid" (1948) Elsevier, Amsterdam and New York