染色化学と界面活性剤

片 山 明

京都女子大学家政学部
(京都市東山区今熊野北日吉町 35)

Dyeing Chemistry and Surface Active Agents

Akira KATAYAMA

College of Living Science, Kyoto Women's University
(Kitahiyoshi-cho, Imakumano, Higashiyama-ku, Kyoto)

はじめに

界面活性剤を分散染料の分散及び可溶化,あるいは各種染料の緩染及び均染を目的として染浴中に添加することは,実用染色に際しよく行われる。

界面活性剤は,染浴中で個々の染色過程と複雑にかわり合いながら上記の効果を発揮するが,その機構を明らかにすることは染色化学にとってきわめて重要な問題である。また,このような現象は,見方を変えれば生体内反応の一つのモデルとも考えられ,界面化学あるいは生物物理化学の立場からも興味のあるものと思われる。

本稿では,染色化学における界面活性剤の位置づけを緩染及び均染という観点から行ってみることにしたい。

なお,染色における界面活性剤の役割については三石¹⁾の,また染料と界面活性剤との相互作用については黒岩²⁾,三石³⁾の染色化学の立場からの総説があることを付記しておく。

1 界面活性剤を含む染色系

染色系に界面活性剤を添加すると,系中には多数の相互作用が共存し,これらが互に他に影響を及ぼし合う。Luck⁴⁾は,その様子を図-1のような模式図で示している。

染色現象で最も重要な役割を演じるのは,いうまでもなく染料の繊維表面への吸着(1)と染料の繊維表面から中心に向かっての拡散(2)である。しかし,これらの過程は(1)~(16)の他のすべての過程の影響下に進行する。

図-1 界面活性剤を含む染色系の模式図

(3)は染料の集合,(4)は染料と界面活性剤との相互作用,(5)は界面活性剤のミセル形成,(6)は界面活性剤の繊維表面への吸着,(7)は染料の水和,(8)は水の集合,(9)及び(10)はそれぞれ水の繊維表面への吸着及び繊維内部への拡散,(11)は界面活性剤の水和,(12)~(15)はプロントの関係する相互作用である。なお,Luck⁴⁾の模式図には欠けているが,図-1には界面活性剤の繊維内部への拡散(16)を加えておいた。

図-1には示していないが,無機電解質が存在する場合には系はもっと複雑なものとなるし,また繊維中においても染料と界面活性剤とが互に影響し合いながら拡散する場合もある。

これらの過程は,それぞれ他のすべての過程によって影響されるため系はきわめて複雑なものとなる。たとえば,界面活性剤の水和(11)は水の集合(8)に変化を与え,これが染料の水和(7),染料の集合(8)に影響し,さらに染料の繊維表面への吸着(1)にも関係するといった具合である。

現在のところ,界面活性剤の挙動を染色系全体としてとらえることは困難である。

本稿では,(1)及び(2)に界面活性剤がどのようにかわり合っているかを考える。

2 繊維親和性界面活性剤による均染機構

繊維親和性界面活性剤とは,繊維表面に吸着され,さらに内部へ拡散することのできる界面活性剤のことである。アクリルに対するカチオン界面活性剤,あるいはナイロン,羊毛に対するアニオン界面活性剤がその例である。

一般に,この種の界面活性剤は染料と同種の荷電を有し,無色染料と考えることもできる。

繊維親和性界面活性剤も染料と何らかの相互作用をするであろうが,同種荷電の両者間のそれは小さいものとし,ここでは,界面活性剤の(6)及び(16)の過程と染料の(1)及び(2)の過程との関連について考える。

Feichtmayr ら⁵⁾はイオン性の染色座席を有する繊維

中をそれと反対荷電の染料が拡散して行く様子を、ポテンシャル曲線の模式図として 図-2 のように示している。

図-2 染料カチオンの繊維中の拡散の模式図

図-2 中、Aはイオン性染色座席の位置を、またEはポテンシャルエネルギーを表している。

染料分子は、ひとつのポテンシャルの谷から隣の谷へ飛躍することにより繊維中を拡散して行くが、このためにはあるポテンシャルの山を越すことが必要である。すなわち、染料分子は活性化エネルギー ΔE あるいは $\Delta E'$ 以上のエネルギーを獲得したときにのみ隣の谷へ飛躍することができる。 $\Delta E'$ は、染色染料分子をその染色座席から引き離すに要するエネルギーと、繊維中に染料分子が拡散するに十分な大きさの空孔を形成するに必要なエネルギーとの和、また ΔE は主として後者からなると考えられる。

A点での谷の深さは繊維-染料の組み合わせによって異なるが、羊毛-酸性染料系では $20\sim 30 \text{ kcal/mol}^{6)}$ アクリル-カチオン染料系では $70\sim 80 \text{ kcal/mol}^{7)}$ といわれている。アクリルの場合活性化エネルギーが非常に大となっているが、これは空孔を形成するに必要なエネルギーが大きいと推定される。

いずれにしても、A点の深い谷に落ち込んだ染料分子は高いポテンシャルの山を越えるに十分なエネルギーを獲得する機会が少なく、長時間その谷にとどまることになり、拡散が阻害される。

このような系で、染色初期に、“染めむら”が生じると実用染色時間中に濃色部分から淡色部分に染料分子が移行することは困難で得られる染色物は不均染となる。

つぎに、繊維親和性界面活性剤の存在によって染料の繊維表面への吸着(1)がどのように影響されるかをみてみよう。

三石ら⁸⁾は、硫酸ドデシルナトリウムのナイロン6に対する親和力を決定し、酸性染料のそれと比較して 表-1 のような結果を得ている。

表-1 から明らかなように、硫酸ドデシルナトリウムは、ナイロン6に対して酸性染料とほぼ同程度の親和力を有する。したがって、染浴中にこのような界面活性剤を添加すると、界面活性剤アニオンは染料アニオンとナイロン上の染色座席を争奪し、繊維表面染料濃度は界面活性剤の存在しないときに比べて低下する。すなわち、

表-1 硫酸ドデシル及び染料酸のナイロンに対する親和力

染料及び界面活性剤	ナイロンに対する親和力
硫酸ドデシル (DS)	16.3 kcal/mol
Metanil Yellow (C.I. Acid Yellow 36)	16.6
Orange II (C.I. Acid Orange 7)	15.0
Roccelline (C.I. Acid Red 88)	19.0
Alizarine Saphirol SE (C.I. Acid Blue 43)	14.9

緩染効果が表れる。

低下の程度は、染料アニオンと界面活性剤アニオンとの繊維に対する相対的な親和力と、それぞれの染浴中における濃度に支配され、界面活性剤アニオンの相対的親和力が高いほど、また染浴中の濃度が高いほど低下の程度は著しい。たとえば、三石ら⁸⁾は、酸性染料のナイロン6に対する染着量に及ぼす硫酸ドデシルナトリウム添加の影響として 表-2 のような結果を得ている。

表-2 染料酸の吸着に及ぼす硫酸ドデシルナトリウムの影響 (90℃)

硫酸ドデシルナトリウム添加量 (mol/l)	Metanil Yellow (mol/g)	Orange II (mol/g)	Roccelline (mol/g)	Alizarine Saphirol SE (mol/g)
0	3.24×10^{-5}	3.08×10^{-5}	4.79×10^{-5}	2.85×10^{-5}
1.0×10^{-4}	2.82	1.77	4.47	1.03
2.0	2.36	1.28	3.97	6.20×10^{-6}
3.0	2.14	9.12×10^{-6}	3.76	4.34
4.0	1.84	7.40	3.59	3.55
5.0	1.87	6.22	3.51	2.78

高岡、関⁷⁾は、アクリル-カチオン染料系について、カチオン界面活性剤、アルキルピリジニウム塩及びアルキルアンモニウム塩の挙動を検討し、これら界面活性剤がカシミロンに対してカチオン染料と同程度の親和力を有すること、及びカチオン染料の染着量を低下させる効果のあることを認め、三石ら⁸⁾と同様な結論を得ている。

繊維表面に吸着された染料は、ついで繊維中心に向かって拡散(2)して行く。染料の繊維表面への吸着(1)はほぼ瞬間的に起こると考えられるが、(2)の過程は非常にゆっくりと起こり、染色の律速段階となる。図-2 で説明したように、高いポテンシャルの山を越えなければならないからである。

繊維親和性界面活性剤は染料と同様繊維内部へ拡散可能であるので、過程(2)に重要な影響を与える。

高岡、関⁷⁾は、アルキルピリジニウム塩及びアルキルアンモニウム塩のカシミロン中の拡散の活性化エネルギーを決定し、 $42\sim 68 \text{ kcal/mol}$ という値を得ている。この値は、カチオン染料のそれ $66\sim 86 \text{ kcal/mol}^{7)}$ に比べて 20 kcal/mol 程度小さい。

先に述べたように、両者の繊維に対する親和力はほぼ等しいので、この差は界面活性剤の分子量、すなわち分子容が染料のそれに比べて小さいため、繊維中に形成す

べき空孔の大きさが小さくてすむためと考えられる。

また界面活性剤の繊維内拡散開始温度は 60~70℃ であり、染料のそれ 80~85℃ に比べて 10~15℃ 低いことが知られている⁷⁾。

このような事実から考えると、界面活性剤と染料とが共存する場合には、まず界面活性剤分子が繊維中に拡散し、ついで染料分子が遅れて拡散して行くと考えられる。従って、染料分子が図-2 の A 点に到達したときには、染色座席はすでに界面活性剤アニオンによって占有されており、深いポテンシャルの谷は埋められてしまっている確率が高い。この場合、染料分子は A 点の谷に落ち込むことなく通過するので拡散はより速やかとなる。

このように、繊維親和性界面活性剤は、染料の繊維表への吸着を抑制すると同時に、染料分子の繊維内拡散を積極的に促進する。このため、染料分子の移染性は大きく、均染効果が発揮されるものと考えられる。

3 染料親和性界面活性剤による均染機構

非イオンあるいはイオン性界面活性剤が種々の染料と相互作用し、錯合体を形成することはよく知られている。このような界面活性剤を染料親和性界面活性剤という。

染浴中で、界面活性剤と染料とが相互作用する場合、両者の間には一般に次のような平衡関係が成立する。

$$D + mS \rightleftharpoons DS_m \quad (1)$$

D は染料分子、S は界面活性剤分子、m は染料 1 分子と相互作用する界面活性剤のモル数である。

Luck⁴⁾は、染色に関与するのは遊離の染料分子 D のみであり、錯合体 DS_m は染色に関与しないとして、染料親和性界面活性剤による緩染機構を説明した。すなわち、染料親和性界面活性剤の添加により、染浴中の染色に有効な遊離の染料濃度は低下するので染料の繊維表面への吸着は抑制される。

関戸⁹⁾は、硫酸=ドデシルベンゼン=ナトリウム (SDBS)、2-ナフトレンスルホン酸 ホルマリン 縮合物ナトリウム塩 (Disol) 及びドデシル=ポリオキシエチレン=エーテル (エチレンオキシド平均付加モル数 20) (LT-20)

が種々の分散染料のナイロン 6 及びポリエステルフィルム中への拡散及び表面濃度に及ぼす影響をフィルム巻層法を用いて検討した。

彼ら⁹⁾の得た結果の一部を図-3 及び表-3 に示した。他の染料についてもまったく同様な結果が得られている。

彼ら⁹⁾の用いた界面活性剤濃度は、SDBS 及び LT-20 については cmc 以上であるが、図-3 及び表-3 から明らかのように、いずれのフィルムにおいても表面染料濃度 C_s は界面活性剤に添和によって明らかに減少している。

一方、染料の拡散係数は、いずれのフィルムにおいても界面活性剤添加の影響を受けていない。

ここで興味があるのは、ナイロンに対して親和性を有すると思われる SDBS を添加しても染料の拡散係数が変化しないことである。

一方、矢部¹⁰⁾は、硫酸ドデシルナトリウムを添加した場合、分散染料のナイロン中の拡散係数はわずかなが

図-3 C.I. Disperse Red 1 のナイロン中の拡散プロ
フィルに及ぼす LT-20 の影響 (90℃, 50min,
染料濃度: 20mg/l)

表-3 C.I. Disperse Red 1 のナイロン中の拡散係数 D 及び表面濃度 C_s に及ぼす
界面活性剤の影響 (90℃, 染料濃度: 20 mg/l)

Surfactant		Nylon 6		PET	
Code	Concentration g/l (mol/l × 10 ³)	C_s (mg/cm ²)	D (cm ² /min) × 10 ⁷	C_s (mg/cm ²)	D (cm ² /min) × 10 ¹⁰
—	0 (0)	4.3	1.5	34.5	0.59
SDBS	1.05 (3.0)	4.6	1.5	36.6	0.62
	3.48 (10.0)	3.2	1.5	13.5	0.59
Disol	1.10	3.2	1.4	13.3	0.55
	2.20	2.3	1.5	7.1	0.57
LT-20	1.07 (1.0)	3.1	1.5	12.5	0.46
	3.20 (3.0)	1.3	1.5		

ら増加することを報告している。しかし、その増加は大きなものではない。

したがって、特定の染着座席をもたない分散染料に対しては、繊維親和性界面活性剤もその拡散に大きな影響を与えることはないようである。

また、関戸、松井¹¹⁾は、アルキル=ポリオキシエチレン=エーテル型界面活性剤が種々のバット染料のセロファン中の拡散及び表面濃度に及ぼす影響について検討している。界面活性剤の添加により表面染料濃度が低下することは前報⁹⁾と同様であるが、この場合拡散係数はわずかに減少する。しかし、界面活性剤無添加の場合、染浴染料濃度が小となると、拡散係数がわずかに減少することが知られている¹²⁾。そこで、彼ら¹¹⁾は、界面活性剤添加による拡散係数の減少は、染浴中の有効染料濃度の減少に基づくもので、拡散性そのものが変化したのではないとしている。

高岡、関は¹³⁾、カチオン染料親和性アニオン界面活性剤のモデルとして酸性モノアゾ染料を用い、カシミロンに対するカチオン染料の染着量及び拡散に及ぼす影響を検討した。彼ら¹³⁾は、モデル界面活性剤と染料とが染浴中で錯合体を形成することを分光学的方法で確かめ、さらに染色繊維をジメチルホルムアミドに溶解してその吸収スペクトルを測定したが、モデル界面活性剤の吸収は認められなかった。そこで、繊維中を拡散するのは遊離染料のみであり、錯合体は拡散しないと結論している。

この場合、界面活性剤の添加によって染着量は予期されるように低下する。一方、Hill の式によって求めた染料の拡散係数も見掛け上低下するが、これは染着量の低下によって拡散係数の濃度依存性が強く現れるためと説明されている。拡散の活性化エネルギーは、界面活性剤添加の有無にかかわらず一定となるので、界面活性剤の添加は染料の拡散性そのものには影響しないものと考えられる。

染料の集合体形成(3)の傾向が強い場合には、染料親和性界面活性剤はこの過程に影響を与えるため、染着、拡散係数は複雑に変化する。Datyner ら¹⁴⁾は、そのような例について報告している。

彼ら¹⁴⁾は、ノニルフェニルポリオキシエチレン縮合物(エチレンオキシド 9 mol 付加体) NP 9 が、酸性染料(染料-I 及び-II)のナイロン中の拡散及び表面濃度に及ぼす影響をフィルム巻層法によって検討した。

染料-I, X=H

染料-II, X=n-C₈H₁₇

染料-I は集合性の小さな染料であり、染料-II は大きな染料である。

染料-I 及び-II について得られた拡散プロファイルを図-4 及び-5 に示した。

図-4 染料-I の拡散プロファイル (染料濃度: 2.5×10^{-4} M)

図-5 染料-II の拡散プロファイル (染料濃度: 2.5×10^{-4} M)

染料-I については拡散プロファイルに異常性は認められないが、染料-II のそれは表面層近傍で明らかに異常性を示し、染料のフィルム中への拡散は一定表面濃度から起こっていないことを示している。また、染料-II の表面濃度はナイロン中の末端アミノ基含量よりも大となっている。このような拡散プロファイルは、拡散速度の大きい、単分子状染料と速度の小さな集合体染料とが同時に吸着、拡散に関与していることを示すものである。

また、NP 9 の添加割合が大となるに従って、表面濃度は低下するとともに、表面層近くの異常性は減少し、染料の拡散係数は減少する。

このような事実は、次のような平衡関係を想定することによって説明することができる。

以上述べたように、染料親和性界面活性剤は、染料の繊維表面への吸着を抑制する効果を有するが、染料の拡散には影響せず、これを積極的に促進する効果はない。

このような界面活性剤が均染効果を発揮する理由を Luck¹⁾ は次のようなモデル実験によって示している。

いま、図-6 上部に示すような、繊維をつめた円筒を考え、円筒左端から右端に向かって染液を流すものとする。

図-6 染色モデル

円筒の左端においては染液濃度は高く、繊維は濃色に染色される。

ここで染液が円筒の区画 O-X を通過する間に、染液初濃度 C_0 の $1/2$ が繊維に吸着されると仮定すると区画 O-X, X-2X, 2X-3X……で吸着される染料量は $1/2 (C_0)$, $1/2^2 (C_0)$, $1/2^3 (C_0)$,……となる。

したがって、円筒各区画で吸着される染料量は図-6 下部に示した曲線-1 によって表される。この曲線から円筒左端はきわめて濃色に染色されるが、右端はごく淡色にしか染色されず、不均染となることが了解されるであろう。

つぎに、染料親和性界面活性剤を加えて式(1)のような平衡関係に従って錯合体が形成され、全染料の $1/2$ が遊離の状態 で存在する場合を考える。染料が吸着される割合は変化しないものとしておく。

この場合、区画 O-X では $(0.5 \times 0.5) C_0 = 0.25 C_0$ の染料が吸着されるので、点 X における染液濃度は $0.75 C_0$ である。ついで、区画 X-2X では $0.75 (0.5 \times 0.5) C_0 = 0.186 C_0$ の染料が吸着されることになり、円筒各区画での染料濃度は曲線-2 で表される。

さらに、錯合体が安定で全染料の $1/10$ が遊離の状態 で存在する場合には、各区画の染料濃度は曲線-3 で表される。曲線-3 の場合、隣接区画間の染料濃度の差はわずかに 5% であり、円筒左端と右端における濃度差は小さく、すぐれた均染効果が発揮されることがわかる。

4 界面活性剤と染料との相互作用

界面活性剤と染料との相互作用(4)については多くの報告があり、この過程に、染料の水和(7)、界面活性剤の水和(11)、水の集合(8)が重要な意味をもっている

ことが指摘されている。しかし、これらの詳細は黒岩²⁾、三石³⁾の総説にゆずることとし、ここではそれ以後の1, 2の報告を紹介するにとどめる。

黒岩ら¹³⁾は、アミノアントラキノン系分散染料が、非イオン界面活性剤ミセル中へどのような状態で可溶化するかを知るため、ポリオキシエチレン基の平均重合度約 9.3 のドデシルエーテル ($C_{12}-9.3$) 25% 水溶液を用い、これに数種のアミノアントラキノン系分散染料をそれぞれ可溶化した溶液 ($1.2 \times 10^{-4} M$) の流動二色性を測定し、興味ある結果を得ている。

彼ら¹⁵⁾は、分散染料として 1,4-ジアミノ-, 1,4-ビス(メチルアミノ)-, 1-アミノ-及び 1-メチルアミノアントラキノンを用い、まず分光学的方法によって前2者は $C_{12}-9.3$ ミセルの親水部に、また後2者は疎水部に可溶化されることを確かめ、得られた各可溶化染料の流動二色性スペクトルを検討した結果、1,4-ジアミノ-及び1-アミノアントラキノンの可溶化機構を図-7のよう に推定している。なお、これらの染料の可視及び紫外吸収帯の帰属は井上¹⁶⁾、によってすでに明らかにされている。

図-7 に示すように、1,4-ジアミノアントラキノンは、 $C_{12}-9.3$ のポリオキシエチレン基が相互に結合したミセル間の親水部に、分子軸をミセルの円筒軸方向に向け、速度こう配の増大とともに、分子面がしだいに水平に傾くような状態で可溶化している。

一方、1-アミノアントラキノンは、ミセル疎水部に、分子軸がミセルの円筒軸と直角に近い角度をとって可溶化している。

また、1,4-ビス(メチルアミノ)-及び 1-メチルアミノアントラキノンについては吸収帯の帰属が明らかでないが、流動二色性に関してそれぞれ 1,4-ジアミノ-及び1-アミノアントラキノンとまったく同様な結果が得られた。したがって、これらの染料は、各吸収帯の遷移モーメントの方向及び可溶化の様式は、それぞれ 1,4-ジアミノ-及び 1-アミノアントラキノンと同様であろうと思わ

図-7 1,4-ジアミノ-及び 1-アミノアントラキノンの可溶化の模式図

れる。

筆者ら¹⁷⁾は、種々のアルコール、アルキルアミン塩酸塩及びテトラアルキルアンモニウム=ブロミド (TAA-Br) と 2,7-ナフタレンジスルホン酸 (NDS) との水溶液中における相互作用を核磁気共鳴スペクトルを利用して検討した。その結果は、界面活性剤と染料との相互作用についてある示唆を与えらると思われる。

アルコール、アミン、TAABr のアルキル鎖が水溶液中で NDS のナフタレン環の上下に近接して存在すると、そのアルキルプロトンの化学シフトはナフタレン環の磁気的異方性のために高磁場側にシフトする。

表-4 に測定結果の一部を示した。

表-4 中、 $\Delta\delta = \delta_0 - \delta$ であり、 δ_0 は水中におけるアルキルプロトンの化学シフト、 δ は NDS が共存する場合のそれである。

表-4 によれば、いずれの場合も、アルキルプロトンの化学シフトは、NDS の共存によってわずかではあるが明らかに高磁場側にシフトしている。したがって、アルコール、アミン及び TAABr のアルキル鎖は、水溶液中で NDS のナフタレン環の上下に近接して存在していることがわかる。

脂肪族アルコールの結果は、アルキル鎖長の増加とともに $\Delta\delta$ が大となることを示しており、鎖長の増加によって相互作用はより有効となると推定される。また、メチルプロトンとメチレンプロトンの $\Delta\delta$ の間に大きな差異は認められず、両者はほぼ等しい。このことは、メチ

表-4 NDS 水溶液中における脂肪族アルコール、アルキルアミン塩酸塩及びテトラアルキルアンモニウム=ブロミドのアルキルプロトン化学シフト

	NDS (1M)		NDS (1.5M)	
	$\Delta\delta$ (ppm)		$\Delta\delta$ (ppm)	
	a	b	a	b
A. 脂肪族アルコール				
CH ₃ CH ₂ OH a b	0.11	0.09		
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH a b	0.14	0.15		
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH a b	0.19	0.17		
B. アルキルアミン塩酸塩				
CH ₃ NH ₂ HCl a	0.11	—	0.12	—
CH ₃ CH ₂ NH ₂ HCl a b	0.14	0.08	0.21	0.09
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂ HCl a b	0.22	0.18	0.29	0.24
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ HCl a b	0.26	0.21	0.35	0.25
C. テトラアルキルアンモニウム=ブロミド				
(CH ₃ CH ₂) ₄ NBr a b	0.35	0.46	0.46	0.58
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₄ NBr a b	0.20	0.43	0.29	0.57
(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ NBr a b	0.19	0.43	0.24	0.51

ル基及びメチレン基がナフタレン環上でほぼ同様な磁気的ふん囲気中存在することを意味し、アルキル鎖は固定されることなく、ナフタレン環上を自由にすべり回っていると考えられる。

アルキルアミンの場合も、アルキル鎖長の増加とともに $\Delta\delta$ が大となり、鎖長とともに相互作用はより有効となる。しかし、アルコールの場合と異なり、メチルプロトンの $\Delta\delta$ はメチレンプロトンのそれに比べて常に大となっており、アルキル鎖末端のメチル基は、カチオンに隣接するメチレン基に比べて NDS ナフタレン環上で反磁性しやへい効果をより強く受ける位置にある。したがって、アルキルアミンはナフタレン環上で束縛された状態にあり、環上に固定されていると考えられる。この束縛の原因は、両者の静電的相互作用によると思われる。

TAABr の $\Delta\delta$ は、アルコール及びアミンの場合と異なり、アルキル鎖長の増加とともに小となっている。また、メチルプロトンの $\Delta\delta$ はメチレンプロトンのそれに比べて常に小である。

前者は、TAA⁺ がナフタレン環上で窒素原子を中心に回転運動を行っており、アルキル鎖のメチル及びメチレン基は時間平均として中心窒素原子の位置での磁気的影響を受けていると考えたと説明することができる。

また、後者は、TAA⁺ は、中心窒素原子がナフタレン環の中心付近に位置するような形で環に近接するため、環中心に近いメチレン基は強いしゃへいを受け、末端メチル基は弱いしゃへいを受けるためと推定される。

(昭和52年5月11日受理)

文 献

- 1) 三石 賢, 繊維加工, **28**, 63 (1976)
- 2) 黒岩茂隆, “新染色加工講座” **3**, 共立 (1972), p. 187
- 3) 三石 賢, 繊維加工, **24**, 219, 359 (1972); 染料と薬品, **20**, 209 (1975)
- 4) W. Luck, *J.S.D.C.*, **74**, 221 (1958)
- 5) F. Feichtmayr, A. Würz, *J. Soc. Dyers & Colorists*, **77**, 626 (1961)
- 6) 柳瀬敏郎, 安芸元幸, “新染色加工講座” **4**, 共立 (1971), p. 199
- 7) 高岡 昭, 関 淳次, 繊維学誌, **21**, 18 (1965)
- 8) 三石 賢, 小菅水子, 会田源作, 繊維学誌, **21**, 23 (1965)
- 9) 丁子敬子, 唐沢幹雄, 寒河江敏彦, 関戸 実, 繊維学誌, **29**, T-301 (1973)
- 10) 矢部章彦, 林 雅子, 山西典子, 福田清成, 第12回染色化学討論会要旨集, 59 (1970)
- 11) 関戸 実, 松井 健, 繊維学誌, **20**, 786 (1964)
- 12) 関戸 実, 松井 健, 繊維学誌, **20**, 783 (1964)
- 13) 高岡 昭, 関 淳次, 繊維学誌, **21**, 10 (1965)
- 14) A. Dwyer, M.J. Delaney, T. Iijima, *Textile Res. J.*, **43**, 48 (1973)
- 15) 黒岩茂隆, 小笠原真次, 高橋泰信, 藤升広子, 日化, **1977**, 4
- 16) H. Inoue, T. Hoshi, J. Yoshino, Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1018 (1972); **46**, 380 (1973)
- 17) 南後 守, 堀江幹彦, 片山 明, 黒木宣彦, 繊維学誌, **30**, T-541 (1974)