づける基礎を見出すことは困難である。

最後に本実験においてはその水溶液の表面張力、浸透能力など基本的な諸恒数を測定していない。これはこれらの恒数が染色の問題に直接関係をもたないと考えられるからである。

なお染色率と染色時間の平方根とが直線関係にあるという Speakman ら⁴⁾の報告と本実験の結果とはいずれも合致しなかった。

結 論

以上の実験の結果つぎの結論を得た。

(1) ポリオキシエチレンアルキルエーテル、N, N-ジポリオキシエチレンアルキルアミンおよび N-アルキル-N, N-ジポリオキシエチレン- α -ベタインを比較した結果、その緩染効果はこれら化合物の使用量が大きであるとき N, N-ジポリオキシエチレンアルキルアミンおよび N-アルキル-N, N-ジポリオキシエチレン- α -ベタインはポリオキシエチレンアルキルエーテルより大きい。しかしその使用量が小さいときはこれら三つの化合物はほぼ等しい。これと同じ関係は移染効果においても成立する。

(2) そのアルキル基を比較したところその緩染効果は三つの化合物においてともに C_{18} が C_{12} より大きく、移染効果もまた C_{18} が C_{12} より大きい。

(3) エチレンオキシドの付加モル数については同一の使用濃度に対して C_{18} を例にとると、その緩染効果はポリオキシエチレンアルキルエーテルの場合は 10 モル、N, N-ジポリオキシエチレンアルキルアミンの場合は 10

～15 モル、N-アルキル-N, N-ジポリオキシエチレン- α -ベタインの場合は 5～10 モルが最も大きい。しかしその移染効果の大きい点はそれぞれ 15～20 モル、10～15 モルおよび 15～25 モルの点にある。

(4) 最適の使用濃度は目的によって異なる。十分の均染を得ようとするときは、N, N-ジポリオキシエチレンアルキルアミンまたは N-アルキル-N, N-ジポリオキシエチレン- α -ベタインを対繊維少なくとも 3～5% を用いるべきである。しかしこの場合は最終染色濃度を犠牲にしなければならない。最も実用的な効果を得ようとするときには、ポリオキシエチレンアルキルエーテルを対繊維 1% 用いるのが適当である。この場合には均染の目的を達した上ほとんど初期の染色濃度が得られる。

(5) 以上の結果から 1:1 型含クロム錯塩染料に対しては特別のケースを除いてポリオキシエチレンアルキルエーテルを使用するのが適当と思われる。かつまたそのアルキル基は C_{18} 、エチレンオキシドの付加モル数は 15～20 モルが適当である。

最後に本研究に終始御援助賜った大阪大学小森三郎教授に厚く感謝の意を表する次第である。

(昭和 33 年 4 月 17 日受理)

献 辞

- 1) 水野, 根本, 永田, 多治見, 本誌, **5**, 271 (1956)
- 2) 根本, 水野, 永田, 本誌, **6**, 260 (1957)
- 3) 小森, 榊原, 藤原, 工化, **60**, 908 (1957)
- 4) Speakman, Smith, J. Soc. Dyers Colourists, **52**, 121 (1936)

非イオン活性剤の染色助剤としての効果に関する研究 (第2報)

羊毛染色の場合の 2:1 型含クロム錯塩染料染色における界面活性剤の効果

寺 島 治 良*・吉 川 清 兵 衛**・芳 崎 徳 蔵*

Studies on the Nonionic Surface Active Agents as Dyeing Assistants. II.

On the Effects of Surface Active Agents by Using 2:1 Chrome Complex Dyestuff in Dyeing Wool.

Haruyoshi TERASHIMA, Seibei YOSHIKAWA, Tokuzō YOSHIZAKI

緒 言

第1報¹⁾に引き続き羊毛を対象とした場合の 2:1 型錯

* 一方社油脂工業株式会社(大阪市港区三先町3の102)

** 工業技術院大阪工業技術試験所(大阪市大淀区大仁西2丁目)

塩染料染色時の界面活性剤の効果について報告する。

2:1 型含クロム錯塩染料は中性染色用染料であり、その耐光性および耐洗浄性がきわめてすぐれた染料であるために近時羊毛およびナイロン染色に広く使用されている。2:1 型含クロム錯塩染料は 1:1 型含クロム錯塩

染料に比し不均染性染料であり、したがって均染剤としての界面活性剤の効果に期待せねばならぬ染料が多い。

検討は第 1 報¹⁾と同じ 42 種類の界面活性剤を用いて行った。検討に用いた装置および方法はすべて第 1 報に準じた。

実 験 の 部

2:1 型含クロム錯塩染料の染色においては 1:1 型含クロム錯塩染料の場合と異なり、いかなる非イオン界面活性剤も比較的低濃度できわめて明快な効果を示し、1% o.w.f. 以上の高濃度ではわずかししか染着しない。したがって本実験において用いた界面活性剤の使用量は第 1 報¹⁾のそれに比較して一般にはるかに小さい。

I. エチレンオキシドの付加モル数と染色効果の関係

前述したように界面活性剤としては第 1 報に用いたと同じ 42 種をそのまま使用し、染料としては Cibalan Blue BL を用いた。界面活性剤の使用濃度は 0.3% を選んだがその染色浴組成はつぎのとおりである。

染料	1% o.w.f.
硫酸ナトリウム	20% "
界面活性剤	0.3% "

染色時の浴比は 50 倍である。なお光电比色のフィルターは λ 480 m μ を使用した。

(a) 緩染効果の検討

Cibalan Blue BL は界面活性剤を加えると、主波長が移動し、また加熱するとさらに変化する界面活性剤もある。そこで染着率の測定には第 1 報¹⁾の $S_{NH_2}^n$, ZL^n などの場合に行ったと同様に、基準となる染料溶液にそれぞれの界面活性剤を加えて主波長を移動させ、各時間経過ごとの基準染料液の光学密度の変化を算出しておいて、それを基準として各時間ごとの染着率を算出した。

I_{OH}^n , S_{OH}^n , $L_{NH_2}^n$, $S_{NH_2}^n$, ZL^n および ZS^n の染着率の

図-1 L_{OH}^n を用いた場合の染着率曲線

図-2 S_{OH}^n を用いた場合の染着率曲線

図-3 $L_{NH_2}^n$ を用いた場合の染着率曲線

図-4 $S_{NH_2}^n$ を用いた場合の染着率曲線

図-5 ZLⁿを用いた場合の染色率曲線 図-6 ZSⁿを用いた場合の染色率曲線

時間経過をそれぞれ 図-1, 図-2, 図-3, 図-4, 図-5 および 図-6 に示す。ただし横軸は染色時間の平方根目盛である。

(b) 移染効果の検討

表-1 移 染 効 果

界 面 活 性 剤	染色布	試験布	添付白布	差
L ¹⁰ _{OH}	5.9	5.5	32.0	26.5
L ¹⁵ _{OH}	6.1	5.9	32.2	26.3
L ²⁰ _{OH}	6.3	6.6	25.4	18.8
L ²⁵ _{OH}	4.5	4.8	25.0	20.2
L ³⁰ _{OH}	5.7	6.0	22.6	16.6
L ³⁵ _{OH}	5.8	6.9	24.5	17.6

S ¹⁵ _{OH}	6.5	6.8	27.8	19.0
S ²⁰ _{OH}	6.2	7.7	26.4	18.7
S ²⁵ _{OH}	6.8	8.3	26.1	17.8
S ³⁰ _{OH}	5.7	7.0	24.0	17.0
S ³⁵ _{OH}	6.0	7.6	23.7	16.1
L ¹⁰ _{NH₂}	5.8	7.0	35.7	28.7
L ¹⁵ _{NH₂}	5.5	5.9	34.0	28.1
L ²⁰ _{OH}	5.3	6.5	33.5	27.0
L ²⁵ _{OH}	6.1	6.8	31.8	25.0
L ³⁰ _{NH₂}	6.0	6.5	34.5	28.0
L ³⁵ _{NH₂}	6.2	6.7	27.0	20.3
S ¹⁰ _{NH₂}	8.2	9.9	31.2	21.3
S ¹⁵ _{NH₂}	9.8	12.0	31.1	19.1
S ²⁰ _{NH₂}	6.0	7.5	26.7	19.2
S ²⁵ _{NH₂}	8.2	9.7	25.7	16.0
S ³⁰ _{NH₂}	7.5	11.3	27.1	15.8
S ³⁵ _{NH₂}	8.0	11.1	25.4	14.3
ZL ⁵	4.4	4.4	35.7	31.3
ZL ¹⁰	5.0	5.2	35.0	29.8
ZL ¹⁵	7.0	7.2	36.8	29.6
ZL ²⁰	7.1	8.1	37.4	29.3
ZL ²⁵	7.0	7.6	35.1	27.5
ZL ³⁰	7.4	8.0	37.1	29.1
ZL ³⁵	8.1	8.6	35.0	26.4
ZS ⁵	7.2	7.5	27.6	20.1
ZS ¹⁰	5.9	7.9	28.7	20.8
ZS ¹⁵	8.0	8.7	28.9	20.2
ZS ²⁰	6.8	9.7	29.9	20.2
ZS ²⁵	5.5	8.0	27.7	19.7
ZS ³⁰	6.0	8.1	25.4	17.3
ZS ³⁵	8.6	11.7	26.6	14.9
ブランク	4.9	4.9	36.3	31.4

その結果を 表-1 に示す。

参考までにこのとき得られた移染効果すなわち試験布と添付白布との反射率の差を各系列ごとの界面活性剤のエチレンオキシドのモル数ごとに図示すると 図-7 のようになる。

II. 界面活性剤の使用濃度と染色効果との関係

以上の界面活性剤のうちから S²⁰_{OH}, S²⁰_{NH₂} および ZS²⁰ の3種を選びその 0.5%, 0.1% (o.w.f.) を使用した場合の染色効果を検討した。

(a) 緩染効果の検討

実験結果をそれぞれ 図-8, 図-9 および 図-10 に示す。ただし染料濃度およびその他の処法は前述したものと同じである。

図-7 移染効果と界面活性剤のエチレンオキシド付加モル数との関係

図-8 S²⁰_{OH} 使用濃度別染色率曲線

図-9 S²⁰_{NH₂} 使用濃度別染色率曲線

図-10 ZS²⁰ 使用濃度別染色率曲線

(b) 移染効果の検討

同じく S²⁰_{OH}, S²⁰_{NH₂} および ZS²⁰ の 3 種を選びその 0.5%, 0.3%, 0.1% 使用した場合の移染効果を 表-2 に

表-2 界面活性剤使用濃度別移染効果

界面活性剤	濃度%	染色布	試験布	添付白布	差
S ²⁰ _{OH}	0.5	6.4	9.0	30.0	21.0
	0.3	6.2	7.7	26.4	18.7
	0.1	4.7	5.5	30.5	25.0
S ²⁰ _{NH₂}	0.5	6.9	8.2	30.2	22.0
	0.3	6.0	7.5	26.7	19.2
	0.1	4.9	5.7	29.0	23.3
ZS ²⁰	0.5	8.0	11.1	29.4	18.3
	0.3	6.8	9.7	29.9	20.2
	0.1	4.7	4.9	31.0	26.1
ブランク	—	4.9	4.9	36.3	31.4

図-11 界面活性剤使用濃度別移染効果

示す。ただし染料、染料濃度および硫酸ナトリウム濃度は前と同じである。

以上の結果の試験布と添付白布の反射率の差を界面活性剤の濃度別に図示すると 図-11 のようである。

III. 染料の種類と緩染効果の関係

以上の実験結果から界面活性剤の使用適量を 0.3% o.w.f. として、つぎの2種の 2:1 型含クロム 錯塩染料すなわち Cibalan Red 2GL および Cibalan Black BGL を用いて、 S_{OH}^{20} 、 $S_{NH_2}^{20}$ および ZS^{20} をそれぞれ 0.3% o.w.f. 使用し緩染効果の検討を行った。染色方法は前述したところに準ずる。その結果を 図-12 および 図-13 に示す。

図-12 Cibalan Red 2GL 染色曲線

図-13 Cibalan Black BGL 染色曲線

IV. 染色浴比と最終染着率の関係

L_{OH}^{20} 、 S_{OH}^{20} 、 $L_{NH_2}^{20}$ 、 $S_{NH_2}^{20}$ 、 ZL^{20} および ZS^{20} を選び、Cibalan Blue BL 1%, 界面活性剤 0.3%, 硫酸ナトリウム 20% (o.w.f.), $90 \pm 1^\circ C$, 120 min 染色の、浴比 33 倍, 50 倍および 100 倍の場合について行った染色の最終染着率を 表-3 に示す。

表-3 Cibalan Clue BL 浴比別最終染着率(%)

浴比 界面活性剤	33 倍	50 倍	100 倍
L_{OH}^{20}	94.7	93.5	90.9
S_{OH}^{20}	91.6	86.5	78.3
$L_{NH_2}^{20}$	83.5	81.0	75.7
$S_{NH_2}^{20}$	70.0	65.4	61.3
ZL^{20}	66.5	67.2	72.6
ZS^{20}	85.5	74.7	76.0
ブランク	94.5	92.5	86.6

実験結果の考察および結論

L_{OH}^n の場合はいずれもある程度の緩染効果を示し、90 min 以上の染色ではブランクよりも吸尽率は高い。また L_{OH}^{20} が最もよく緩染性を示して、これに続いて L_{OH}^{25} と L_{OH}^{15} と L_{OH}^{30} はほぼ同じ、ついで L_{OH}^{35} 、 L_{OH}^{10} となっている。しかし S_{OH}^n の場合を見ると、 S_{OH}^{30} および S_{OH}^{25} がほぼ同じ緩染性を与え、ついで S_{OH}^{20} 、 S_{OH}^{15} 、効果の最も少ないものが S_{OH}^{35} となっている。 L_{OH}^n 、 S_{OH}^n の両系統を比較して見ると、緩染性とエチレンオキシド結合モル数とは系統立った関連性が見られず、その作用機構には今のところ触れることはできないが、この種界面活性剤すなわち高級アルコール系のもものではエチレンオキシド 20~30 モル付近に緩染効果が最良と見られる点のあるのは注目し、市販の均染用助剤がエチレンオキシド結合モル数 20~25 モルと考えられている点とほぼ一致して興味がある。殊に S_{OH}^n の場合、20 モル、15 モルのものが 30 モル、25 モルより緩染性がやや劣るように見えるが、染色終期の吸尽率低下がブランクに比してさほどの変化を与えないことは、この事実をさらに裏付けているものようである。つぎの $L_{NH_2}^n$ の場合、 $L_{NH_2}^{20}$ が最良、 $L_{NH_2}^{25}$ 、 $L_{NH_2}^{15}$ がこれにつき、 $L_{NH_2}^{30}$ 、 $L_{NH_2}^{35}$ と続き $L_{NH_2}^{10}$ が最も効果が少ない。また $S_{NH_2}^n$ の場合は、 $S_{NH_2}^{15}$ 、 $S_{NH_2}^{10}$ 、 $S_{NH_2}^{20}$ が比較的良く、 $S_{NH_2}^{35}$ 、 $S_{NH_2}^{30}$ と続き $S_{NH_2}^{25}$ が劣るが、 $L_{NH_2}^n$ の場合に比べると、いずれも緩染効果は全般的にこの方が大きい。なお $L_{NH_2}^n$ と $S_{NH_2}^n$ とでは、さき的高级アルコール系のときと同じようにエチレンオキシド結合モル数との関連性は両者では明らかなものはない。両性界面活性剤においては ZL^n 、 ZS^n の両

者とも染色の初期では、35モルを最大とし、5モルを最小としてモル数の大なるものより小なるものへとこの順に効果が低下するようであるが、ただ両者ともに 25～35 モルのものが、初期の染着速度を抑える割に長時間にわたる染色（たとえば 60 min 以上）では吸尽率に低下を与えない点はやはり注目され、緩染性としても、また実際の染色性としても有効なものではないかと考えられる。このことはエチレンオキシド結合モル数の比較的高いものは、一面アニオン性界面活性剤の挙動をも示すものと思われる。

L と S の比較においては、アルコール系およびアミン系非イオン活性剤では、S の方が L に比べて一般に効果がよいようである。また両性活性剤でも S は L に比べて緩染性が良好であり、この場合は S の方の吸尽率は L のそれに比し長時間染色でもその低下の少ないことは 図-6 および 図-7 よりもうかがえるところであり、実際使用面でも考慮すべき点であると思われる。

移染効果については、一般に L のものは効果が少なく、S の方はきわめて効果的である。また一般的にエチレンオキシドのモル数が増加するほど効果も増大しており、 S_{OH}^{20} , $S_{NH_2}^{20}$, ZS^{20} の 25 モル以上のものが良好な移染効果を示している。界面活性剤の使用濃度を 0.1%, 0.3%, 0.5% (o.w.f.) と変えた場合、緩染効果は使用濃度と比例しているが、移染効果は ZS^{20} を除いて 0.3% o.w.f. が最良の効果を示す。

Cibalan Blue BL よりもやや易染性の Cibalan Red 2 GL および Cibalan Black BGL の染色に使用した場合の緩染性を見ると、Red の場合ごく初期の緩染性は

ZS^{20} , S_{OH}^{20} , $S_{NH_2}^{20}$ の順で、途中から最終までは $S_{NH_2}^{20}$, ZS^{20} , S_{OH}^{20} の順となっており、Black の場合、初期緩染性は S_{OH}^{20} , $S_{NH_2}^{20}$, ZS^{20} の順で途中からは $S_{NH_2}^{20}$, ZS^{20} , S_{OH}^{20} の順となっている。

以上実験の結果を記述したが、2:1 型 含クロム 錯塩染料の羊毛に対する染色機構が今のところ十分に判明していない点、また界面活性剤がこの 2:1 型 含クロム 錯塩染料とどのような結合状態をとるかも明らかには断言しえないところから、このような実験結果を理論的に裏付けることは困難であり、特に両性活性剤にあっては、活性剤そのものも羊毛繊維と一部結合することも考慮すべきことと思われるので、事情はさらに複雑となり今後の研究にまたねばならないところであるが、実際問題としてこの種界面活性剤の使用の立場から以下一応の結論を述べておく。

以上の結果から 2:1 型 含クロム 錯塩染料の均染用界面活性剤としては S_{OH}^{30} , $S_{NH_2}^{25}$, $S_{NH_2}^{30}$, $S_{NH_2}^{35}$, ZS^{30} および ZS^{35} が比較的良好な結果を示す。特に不均染性染料には $S_{NH_2}^{30}$, $S_{NH_2}^{35}$ が良好な効果を示し、比較的均染性染料には S_{OH}^{30} が良く、 ZS^{30} , ZS^{35} は染色均染性はもちろん、両性活性剤としての長所も含めて、またすぐれた染色助剤としての資格を備えている。

本研究に終始御援助賜った大阪大学小森三郎教授に厚く感謝の意を表する次第である。

(昭和 33 年 4 月 3 日受理)

文 献

- 1) 寺島, 吉川, 芳崎, 本誌, 7, (1958)

展 望

1955~1957 年本邦油脂研究業績の概要 (その 2)

小 森 三 郎*

3. 油脂物理化学

界面活性剤の物理的性質を試験したものが多く報告されている。黒岩^{(154), (155), (156), (157)} は非イオン性界面活性剤の水溶液の性質を明らかにした。ポリオキシエチレングリコール (POE) 系非イオン活性剤水溶液へのベンゼンの溶解度は水溶液の活性剤濃度が増すと急に増し、ほぼ一定となりさらに濃度が増すと再度急上昇して以後は濃

度とともに増す⁽¹⁵⁴⁾。H.L.B. 9~11 のものでは濃度変化による粘度増加割合が大きく、2~4 g/dl 以上では非ニュートン性流動を示しやすい。またラウリン酸エステル型<オレイン酸エステル型<オレイルエーテル型の順に低濃度で非ニュートン性流動を示す⁽¹⁵⁵⁾。オレイルエーテル型活性剤水溶液の粘度と温度との関係では濃度 0.4 g/dl 以上では 20°C までは温度上昇とともに粘度が増し、それ以後は減少するという異常性がある。この異常

* 大阪大学工学部応用化学教室