非イオン性界面活性剤による分散染料の可溶化

(昭和40年7月6日受理)

黒岩 茂隆・北村 稔*

非イオン性界面活性剤による分散染料の可溶化機構と、染料の化学構造との関係を知るために、数種のアントラキノン系分散染料につき、それぞれ非イオン性界面活性剤およびポリオキシエチレングリコールを分散剤とする分散液、ならびに *n*-ヘキサンおよびベンゼンをそれぞれ溶媒とする各染料溶液の可視吸収スペクトルを測定し、比較検討を行なった。また、これら各染料の同一分散媒または溶媒に対する溶解度よりそれぞれ親和力（溶解の際の標準自由エネルギー変化）を求め、比較検討した。その結果、

(1) 染料の非イオン性界面活性剤ミセルへの可溶化機構は、置換基の種類および数に依存し、例えばアミノ置換の多い誘導体は、ミセルの親水性部分に可溶化され、

(2) モノ置換体の場合は、溶液内に界面活性剤ミセルが形成されると、その内部の疎水性部分に入り込むことが明らかにされた。

(3) また 1,4-メチルアミノ誘導体はミセルの親水部と疎水部の両方に、あるいは両者の中間の位置に可溶化されることが明らかにされた。

1 緒 言

一般に合成繊維は疎水性であるので、これら繊維の染色には当然疎水性の分散染料を用いるのが合理的であろう。したがってこの場合、分散剤として用いた界面活性剤ミセルへ分散染料がどのように可溶化するかを知ることは、分散染色効果との関連において極めて重要なことである。そこで本報においては、染料の化学構造と界面活性剤ミセルへの可溶化機構との関係を明らかにするために、たがいに化学構造を異にするアントラキノン系分散染料4種をえらび、分散剤として非イオン性界面活性剤を用い、その含有量を種々変えた場合の染料分散液の可視吸収スペクトルの変化を詳細に調べた。また比較のために、非イオン性界面活性剤の代わりに、その親水基と同一の化学構造および性質を有するポリオキシエチレングリコールを分散剤とした各染料分散液、ならびに *n*-ヘキサンおよびベンゼンを、それぞれ溶媒とする各染料溶液の吸収スペクトルを測定して、種々検討を試みた。そしてさらに推論を明確にするために、これら各染料の同一分散媒または溶媒に対する溶解度より、それぞれ溶解の際の標準自由エネルギー変化量を求めて、比較検討を行ない、非イオン性界面活性剤によるアントラキノン系分散染料の可溶化機構と化学構造との関係を明らかにした。

2 実験試料および方法

2.1 分散染料

表1に示したアントラキノン系分散染料4種を本実験の試料とした。これらはいずれも三菱化成工業株式会社研究部より提供されたもので、アセトンにより再結晶をくりかえし精製して、恒融点になったものを用いた。

2.2 非イオン性界面活性剤

乳化分散剤としてはポリオキシエチレノニルフェノールエテル（酸化エチレン約 17 mol 付加体）を用いた。これを C₉Ph 17 と略記する。

2.3 ポリオキシエチレングリコール

比較のために用いたポリオキシエチレングリコールは平均分子

* Shigetaka KUROIWA, Minoru KITAMURA 信州大学繊維学部：上田市常入。

表1 分散染料

試料 番号	化学構造	mp (°C)	
		測定値	文献値
(1)		330~340	325~330 ¹⁾
(2)		257	261 ²⁾
(3)		218	220 ³⁾
(4)		172	165 ²⁾

量 1370 および 6360（いずれも粘度法^{3,4)}）のもので、以下これをそれぞれ POEG 14 および POEG 64 と略記する。

2.4 無極性有機溶媒

n-ヘキサン：市販の一級品を蒸留精製して実験に供した。

ベンゼン：市販の一級品をチオフエンを除去するために濃硫酸洗浄し、水、希アルカリ、水の順で洗い、塩化カルシウムで乾燥、蒸留して精製したものを用いた。

2.5 吸収スペクトルの測定

C₉Ph 17 および POEG 14 を分散剤とする場合の各染料の分散液の調製は、超音波工業株式会社 USH-150 N 型超音波ホモナイザーで行なった。使用周波数は約 25 kc/s である。これら分散液ならびに *n*-ヘキサンおよびベンゼン溶液の染料濃度は、ただ単に各吸収スペクトルの相互比較を容易にするために、それぞれ光学密度が適当な範囲内にくるようにきめたもので、それ以上

- 1) G. S. Egerton, A. G. Roach, *J. Soc. Dyers Colourists* 74, 401 (1958).
- 2) E. H. Daruwalla, V. R. Limaye, *ibid.* 74, 464 (1958).
- 3) 黒岩, 小宮山, 繊維誌 20, 183 (1964).
- 4) R. Fordyce, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1912 (1939).

の厳密な意味はない。

可視吸収スペクトルの測定は島津製作所製 QR-50 型分光光度計により、1.0 cm のセルを用い、蒸留水を基準液としてそれぞれ各波長の光の透過率を測定、これより光学密度を求めた。なお測定波長範囲は 450~650 m μ である。

2.6 溶解度の測定⁵⁾

n-ヘキサンおよびベンゼンの場合 まず、染料の適当量をそれぞれ一定量の n-ヘキサンまたはベンゼン中にとり、測定温度より約 20°C の高温で 1 時間加熱溶解させ、後目的の温度の恒温水槽中に 2 昼夜放置して溶解平衡に達せしめる。ついでガラスフィルター No. 4 を用いて過剰の染料をろ過、ろ液は同一溶媒で適当に希釈して比色定量し、溶解度を決定した。比色定量は上記分光光度計により、それぞれの染料溶液が示す最大吸収波長で行なった。ただし α 帯および β 帯（後出）を有するものは β 帯をえらんだ。

POEG の場合 POEG 64 の 1:3 水溶液を調製し、上記超音波ホモジナイザーによってそれぞれ各分散染料を溶解分散せしめた以外は、n-ヘキサンまたはベンゼンの場合と全く同様である。

3 実験結果

C₉Ph 17 の種々の濃度の水溶液中に、表 1 にかかげた 4 種のアントラキノ系染料を、それぞれ上述のようにして分散させた分散液の可視吸収スペクトルを測定した結果を図 1~4 に示す。いずれの場合も染料濃度はそれぞれ一定とし、C₉Ph 17 の濃度を 10^{-2} ~ 10^{-4} mol/l の範囲にわたって変化させたときの吸収スペクトルの変化を図示したものである。これらの結果からわかるように、吸収曲線の形は置換基の性質および、数によって著しく相違し、例えば C₉Ph 17 の濃度の高いところでは、試料 (4) は測

図 1 C₉Ph 17 の濃度による試料 (1) 1,4,5,8-テトラアミノアントラキノンの吸収スペクトルの変化

C₉Ph 17 の濃度 + : 9.8×10^{-5} × : 1.96×10^{-4} □ : 3.91×10^{-4}
 ▲ : 7.82×10^{-4} △ : 1.56×10^{-3} ● : 3.12×10^{-3}
 ● : 6.25×10^{-3} ○ : 1.25×10^{-2} mol/l 以下同様

5) D. Patterson, R. P. Sheldon, J. Soc. Dyers Colourists 76, 178 (1960).

図 2 試料 (2) 1,4-ジアミノアントラキノ (4.20×10^{-4} mol/l)

図 3 試料 (3) 1,4-ビスメチルアミノアントラキノ (7.52×10^{-4} mol/l)

図 4 試料 (4) 1-メチルアミノアントラキノ (4.22×10^{-4} mol/l)

C₉Ph 17 濃度 ○ : 2.5×10^{-2} mol/l 以下図 1 の場合と同様

定波長領域内 (450~650 m μ) ではただ 1 個所に吸収帯を有するにすぎないのに対し、試料 (2) では 2 個所に比較的大きな吸収が起こる (これを、長波長側から α 帯および β 帯とよぶことにす

図5 試料(1) 1,4,5,8-テトラミノアントラキノン

○: POEG 15% 水溶液, 染料濃度 3.73×10^{-4} mol/l
 ◎: 7.46×10^{-5} mol/l ベンゼン溶液
 ●: 8.44×10^{-5} mol/l n-ヘキサン溶液

図6 試料(2) 1,4-ジアミノアントラキノン

○: POEG 25% 水溶液, 染料濃度 4.20×10^{-4} mol/l
 ◎: 8.40×10^{-5} mol/l ベンゼン溶液
 ●: 6.30×10^{-5} mol/l n-ヘキサン溶液

図7 試料(3) 1,4-ビスメチルアミノアントラキノン

○: POEG 30% 水溶液, 染料濃度 1.88×10^{-3} mol/l
 ◎: 7.52×10^{-5} mol/l ベンゼン溶液
 ●: 7.52×10^{-5} mol/l n-ヘキサン溶液

図8 試料(4) 1-メチルアミノアントラキノン

○: POEG 25% 水溶液, 染料濃度 4.22×10^{-4} mol/l
 ◎: 8.44×10^{-5} mol/l ベンゼン溶液
 ●: 8.44×10^{-5} mol/l n-ヘキサン溶液

われる(あまりはっきりしないが, 試料(1)の場合も同様であろうと思われる)。

図5~8は比較のために, 非イオン性界面活性剤の親水基と同一の化学構造および性質を有するポリオキシエチレングリコール(POEG 14)を $C_9Ph 17$ の代りに使用し, その濃厚溶液にそれぞれ同一染料を分散せしめて吸収スペクトルを測定し, さらに無極性有機溶媒として *n*-ヘキサンおよびベンゼンを使用した場合の測定結果をまとめて図示したものである。またこれら染料の各温度における *n*-ヘキサン, ベンゼンならびにポリオキシエチレングリコール(POEG 64)水溶液に対する溶解度をそれぞれ測定し, これより次式

$$\Delta F_s^0 = -RT \ln D$$

によって溶解の際の標準自由エネルギー変化 ΔF_s^0 を求めた結果を表2に示した。ここに *D* は各染料の溶解度 (mol/mol) である。ただし POEG 64 水溶液の場合は, 測定された溶解度の実測値より水に対するそれを差引き, その差を POEG 自身に対する溶解度と考えて上式をそのまま用いた。

表2 各溶媒に対する溶解度 (mol/mol) および ΔF_s^0 (kcal/mol)

試料 番号	温度 (°C)	<i>n</i> -ヘキサン		ベンゼン		POEG	
		溶解度 $\times 10^5$	ΔF_s^0	溶解度 $\times 10^3$	ΔF_s^0	溶解度 $\times 10^3$	ΔF_s^0
(1)	28			0.10	5.56	4.38	3.25
	32	不	溶	0.13	5.44	7.52	2.96
(2)	28	1.87	6.51	0.59	4.45	2.48	3.59
	32	2.67	6.38	0.74	4.37	4.62	3.26
(3)	28	4.23	6.02	1.09	4.08	0.79	4.27
	32	4.42	6.08	1.28	4.04	1.23	4.06
(4)	28	26.0	4.94	3.92	3.32	0.22	5.03
	32	27.5	4.97	5.72	3.13	0.26	5.01

ΔF_s^0 はいずれも正であるが, これは分散染料の溶解性を考えれば当然のことである。ところで ΔF_s^0 は各染料のこれら溶媒に対する親和力の尺度に相当するので, 表2ではその値の小さなものほど親和性大とみることができる。

4 実験結果の考察

図1~4において, $C_9Ph 17$ の濃度に対する吸収曲線の形の変化をみると, 各染料について共通にいえることは, 一般に $C_9Ph 17$ の濃度が $7.82 \times 10^{-4} \sim 1.56 \times 10^{-3}$ 以上になると, 曲線はその形を急に变化してそれぞれの染料に特有な吸収スペクトルを示すようになることである。これは当然界面活性剤のミセル形成と密接な関係があると思われる。そこでこの吸収曲線の形が急に変わ

る。また試料(3)は 606 mμ 付近に β 帯があり, 測定されていないが曲線の形より, さらに長波長側に α 帯を有するものと思

図9 各染料の $\lambda_{\max}$ および η_{sp} 対 $\log C$

る $C_9Ph 17$ の濃度を知るために、それぞれ各染料分散液が示す最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ (α 帯および β 帯を有するものでは、 $C_9Ph 17$ の濃度の低いところでもより明瞭にあらわれているという理由から、 β 帯をえらんだ)に着目し、これと $C_9Ph 17$ の濃度 C (mol/l) の対数との関係をプロットしたところ図9を得た。図には $C_9Ph 17$ 水溶液の比粘度 η_{sp} と、同じく濃度 C の対数との関係をもあわせ示した。図9において、 $C_9Ph 17$ 水溶液の η_{sp} が急に増大する濃度は $C_9Ph 17$ の CMC とみなすことが出来るが、各染料分散液の $\lambda_{\max}$ 対 $\log C$ 曲線の屈折点は、いずれもこの濃度とほぼ一致することが明らかである。このことは、これら各分散染料が非イオン性界面活性剤の存在下で分子分散に近い状態になって、それぞれに特有な吸収スペクトルを示すようになるには、まず界面活性剤分子が集合して、ミセル状態になることを前提としていることを物語るものである。

ただここで注目すべきは図9をみてもわかるように、 $\lambda_{\max}$ の $C_9Ph 17$ の濃度 C による変化は、染料の種類、化学構造によって全くその様相を異にすることで、水素結合力のある置換基の多い試料(1)(テトラアミノ)および(2)(1,4-ジアミノ)では、 $C_9Ph 17$ の濃度が CMC に近づくにつれて、 $\lambda_{\max}$ は長波長側へ移動してついに一定になるのに対し、試料(4)(1-メチルアミノ)では逆に、 $C_9Ph 17$ の濃度が CMC 以上になると、 $\lambda_{\max}$ は急に短波長側へ移動しはじめ次第に一定になろうとする傾向をみせる。試料(3)(1,4-ビスメチルアミノ)はちょうど両者の中間にあって、 $\lambda_{\max}$ は $C_9Ph 17$ の濃度によってあまり変化しないようである。この置換基の数および種類によって異なる一連の現象はおそらく、これら分散染料が、化学構造を異にすることによって、それぞれ界面活性剤ミセルへ可溶化するときの機構を異にすることに起因するものと考えられる。

図5~8は n -ヘキサン、ベンゼンおよび POEG 水溶液にそれぞれ各染料を溶解、または分散せしめたときの吸収スペクトルであるが、いずれの場合も、POEG を分散剤としたときの吸収帯は

長波長側に、 n -ヘキサン溶液(試料(1)は不溶解)のそれは短波長側にあって、ベンゼン溶液は両者の中間にある。これは溶媒の極性の差異による現象と推定されるが、各染料について、3者の吸収曲線をそれぞれ図1~4 $C_9Ph 17$ の場合のそれと比較すると、次のようなことがわかる。すなわち $C_9Ph 17$ の濃度が CMC 以上になって、ミセル形成領域内にはいると、試料(1)および(2)では吸収曲線は POEG の場合のそれと酷似し、一方、試料(4)では、CMC を境にしてそれ以下の濃度においては POEG の場合の吸収曲線に近いが、それ以上になると、曲線の形も $\lambda_{\max}$ もベンゼン溶液または n -ヘキサン溶液のそれに類似してくる。また表2において、 ΔF_s^0 の値の相互比較から次のようなことがいえる。すなわち、試料(1)および(2)のようにアミノ置換の多い試料では、親和力は POEG の場合が最大で、ついでベンゼン、 n -ヘキサンの順に減少し、とくにテトラアミノ置換体である試料(1)は n -ヘキサンには不溶である。これに対しモノ置換体で、しかもアミノ基の水素の一部がメチル基におきかわった試料(4)では、3者のうちベンゼンに対する親和力が最も大きく、試料(1)および(2)にくらべれば、 n -ヘキサンに対する親和力もかなり増大し、POEG に対するそれは逆に小さくなる。

これらの事実は明らかに、アントラキノン系分散染料の非イオン性界面活性剤ミセルへの可溶化機構は、置換基の種類、性質および数によって左右され、試料(1)および(2)のように NH_2 置換の多いものは、ミセルの親水性部分にとらえられるが、試料(4)のようなモノ置換体は、ミセルが形成されると、その内部の疎水性部分に引き込まれるものであることを暗示しているものとみることができよう。

同じ2置換体でもメチルアミノ置換である試料(3)については、各溶媒に対する親和性はそれぞれ試料(2)と(4)のちょうど中間にあって、POEG に対する親和力はベンゼンに対するそれに匹敵するようになることも表2よりうかがえる。また図7において POEG 使用の場合の $\lambda_{\max}$ とベンゼン溶液のそれとがよく一致していることをみると、図3 $C_9Ph 17$ の場合の吸収曲線は、その形からいってこの両者のスペクトルの合成されたものとみることが出来る。したがってその意味では、試料(3)は非イオン性界面活性剤ミセルの親水基と疎水基、とくに本実験試料のように疎水基にフェノール基がある場合にはその両方に、あるいは両者の中間の位置に可溶化されるものと推論される。そしてこれらのことは図9に示された結果を説明するものとして興味深い。なお表2より、 ΔF_s^0 の値は一般に温度の上昇とともに小さくなる傾向にあることがわかるが、これは温度の上昇によって各染料の溶解度がそれぞれ増大することを意味するものであることはいうまでもない。

(本研究の一部は、昭和40年4月、日化第18年会にて講演)

試料を提供していただいた三菱化成工業株式会社、ならびに日本油脂株式会社に深謝する。なお本実験の一部は当研究室中村洋子氏が担当した。