分子蒸留した非イオン活性剤と染料 (C.I. Acid Blue 120) の相互作用

(昭和40年6月30日受理)

根本 嘉郎*・今井 達郎**・寺田 仁計*

非イオン活性剤 (7.5 オキシエチレンノニルフェノール, 9.0 オキシエチレンドデシルエーテル, 7.0 オキシエチレンオレイルエーテル) の分子蒸留物と染料 (C.I. Acid Blue 120) の相互作用を光学的連続変化法で調べた。その結果、染料と非イオン活性剤の結合モル比 (n/m) が3のコンプレックスの生成が認められた。染料親和力はエチレンオキシド付加モル数が大であるほど大きく、疎水基がオレイル>ノニルフェノール>ドデシルの順に減少する。また分子蒸留した非イオン活性剤の2成分を配合したものと染料の相互作用は $n/m=3$ となり、親和力に加成性が認められた。

1 緒 言

非イオン活性剤が染色浴で染料と相互作用して結合体 (以下コンプレックスと略称) を作り染色速度を調節することは、染料親和性の助剤の働きとして良く知られており、非イオン活性剤の染色助剤としての挙動を知る重要な指針となるので、非イオン活性剤と染料の相互作用の研究は、すでに、いくつか報告されている¹⁻⁶⁾。著者らもこれまで、光学的連続変化法により非イオン活性剤と染料の多くの組合わせについて相互作用を調べ報告して来た⁷⁻¹³⁾。しかし、その報告に用いた非イオン活性剤の多くは、重量増加でエチレンオキシドの付加モル数をきめた平均分子量のもので、相互作用の結果も非イオン活性剤の分子量分布の平均値とみなされる。そこで今回は非イオン活性剤を分子蒸留し、蒸留各成分について染料との相互作用を調べ、相互作用の加成性を検討した。

いま、染料もコンプレックスも Lambert-Beer の法則に従うような実験条件の下で、染料と非イオン活性剤の共存する液の光学密度から始めに用いた染料溶液の光学密度を引き、それを Y とおき、染料と非イオン活性剤のモル濃度の和を一定にして種々のモル比で Y を連続的に求めると、 Y が極大または極小になるモル比が得られる。この値は、コンプレックスを形成する非イオン活性剤 (S) と染料 (D) の結合モル比 (n/m) である。 n, m がそれぞれ最小値をとると仮定すると、次式により、コンプレックス形成濃度 (x) が得られる。

$$Y = x(\epsilon' - m\epsilon)$$

ただし、 ϵ は染料の分子吸光係数

ϵ' はコンプレックスの分子吸光係数 (非イオン活性剤

* Yoshio NEMOTO, Yoshikazu TERADA 名古屋市工業研究所: 名古屋市熱田区六番町。

** Tatsuro IMAI 日東紡績株式会社: 大阪市東区高麗橋。

- 1) W. Luck, *J. Soc. Dyers & Colourists* 74, 221 (1958).
- 2) B. R. Craven & A. Dwyer, *ibid.* 77, 315 (1961).
- 3) B. R. Craven & A. Dwyer, *ibid.* 79, 515 (1963).
- 4) A. Dwyer, 第4回国際界面活性剤会議講演集 (1964).
- 5) 後藤, 吐山, 日化 84, 104, 943, 948 (1963).
- 6) 三石, 繊維誌 20, 662 (1964).
- 7) 根本, 名工研報 13, 33 (1956).
- 8) 根本, 工化 61, 316 (1958).
- 9) 根本, 工化 62, 542 (1959).
- 10) 根本, 今井, 工化 62, 1286 (1959).
- 11) 根本, 今井, 日口, 名工研報 24, 63 (1960).
- 12) 根本, 磯野, 舟橋, 三輪, 学振年次報告 15, 37 (1963).
- 13) 根本, 第4回国際界面活性剤会議講演集. (1964)

を染料に比し大過剰にとり、染料が全部コンプレックスとなる条件を選び求める)。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 染料 C.I. Acid Blue 120 市販 Suminol Cyanine 5 R を3回塩化ナトリウム (試薬1級) で塩析し、真空乾燥した。純度 92.0%, $\epsilon=1.84 \times 10^4$ 。

2.1.2 非イオン活性剤 非イオン活性剤は日本サーファクタント工業から提供されたもので、7.5 オキシエチレンノニルフェノールエーテル (以下 NP 7.5 と略称), 9.0 オキシエチレンドデシルエーテル (以下 DA 9.0 と略称), 7.0 オキシエチレンオレイルエーテル (以下 OA 7.0 と略称) を Consolidated Electrodynamic Co. 製 Centrifugal Molecular Still Type CMS-5 で分子蒸留したものである。表1, 表2, 表3に分子蒸留の条件と留分の水酸基価, および水酸基価から求めた分子量とエチレンオキシド付加モル数を示す。

表1 NP 7.5 を分子蒸留して得た非イオン活性剤

No.	減 圧 度 ($\times 10^{-3}$ mmHg)	温 度 ($^{\circ}$ C)	水酸基価	分子量	エチレンオキシド付加モル数
1	12	120~130	117.0	478.6	5.88
2	12	140~142	108.0	518.5	6.78
3	12	145~150	102.5	546.3	7.42
4	12	152~155	97.3	575.5	8.08
5	12~16	160~170	90.3	620.2	9.09

表2 DA 9.0 を分子蒸留して得た非イオン活性剤

No.	減 圧 度 ($\times 10^{-3}$ mmHg)	温 度 ($^{\circ}$ C)	水酸基価	分子量	エチレンオキシド付加モル数
1	13	163	85.5	654.9	10.66
2	12	168~175	80.5	695.7	11.58
3	12	178~180	78.0	717.9	12.09
4	12	185~191	71.7	781.0	13.52
5	12~13	195~198	69.2	809.3	14.16

表3 OA 7.0 を分子蒸留して得た非イオン活性剤

No.	減 圧 度 ($\times 10^{-3}$ mmHg)	温 度 ($^{\circ}$ C)	水酸基価	分子量	エチレンオキシド付加モル数
1	12~12.5	158~160	101.5	551.7	6.45
2	12	165	98.0	571.4	6.90
3	12.5~13	168~170	92.6	604.8	7.65
4	13~16	185~195	86.5	647.4	8.62
5	13	200~210	73.6	760.8	11.20

2.2 実験方法

規定濃度の染料溶液中へ規定容積の種々の試料溶液を加え、染料と非イオン活性剤の濃度の和を 4×10^{-5} mol/l とし、分光光度計で波長 640 m μ の透過率を測定した。

3 実験結果および考察

図1は NP 7.5 の分子蒸留物, NP 5.88, NP 6.78, NP 7.42, NP 8.08, NP 9.09 と染料の相互作用, 図2は DA 9.0 の分子蒸留物 DA 10.66, DA 11.58, DA 12.09, DA 13.52, DA 14.16 と染料の相互作用, 図3は OA 7.0 の分子蒸留物, OA 6.45, OA 6.90, OA 7.65, OA 8.62, OA 11.20 と染料の相互作用を Y の変化で示している。図1, 図2, 図3の Y の極大の組成から $n/m=3$, すなわち DS_3 のコンプレックスができることがわかる。 Y の値から, コンプレックス濃度を求めることにより, 平衡定数 (K) が次式より求められる。

$$K = \frac{[DS_3]}{[D][S]^3}$$

ただし, $[DS_3]$, $[D]$, $[S]$ はそれぞれ, コンプレックス, 染料, 非イオン活性剤の濃度を示す。

平衡定数から標準親和力 ($\Delta\mu^\circ$) が計算される。

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln K$$

表4 分子蒸留した非イオン活性剤と染料の相互作用

	エチレンオキシド付加 モル数	測定温度 ($^{\circ}\text{C}$)	n/m	平衡定数 K	親和力 $\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)
NP	5.88	32.2	3	2.85×10^{12}	17.5
	6.78	32.2	"	3.15 "	17.6
	7.42	32.4	"	4.28 "	17.7
	8.08	31.6	"	5.01 "	17.8
	9.09	30.9	"	5.73 "	17.8
DA	10.66	28.2	"	3.28 "	17.3
	11.58	28.0	"	4.14 "	17.5
	12.09	25.6	"	4.49 "	17.4
	13.52	26.0	"	5.25 "	17.5
	14.16	26.5	"	5.57 "	17.6
OA	6.45	33.0	"	6.94 "	18.1
	6.90	33.0	"	1.72×10^{13}	18.6
	7.65	33.0	"	2.87 "	18.9
	8.62	32.4	"	4.93 "	19.2
	11.20	28.5	"	8.47 "	19.3

表4に n/m , K , $-\Delta\mu^\circ$ の値をまとめて示した。測定温度が少し違うが, 親和力はエチレンオキシド付加モル数の多いものの方が一般に大きい。また疎水基がオレイルアルコール>ノニルフェノール>ドデシルアルコールの順に親和力が減少するのがみられ

図1 NP 7.5 を分子蒸留した各成分の Y function

Δ : NP 5.88 $\times$: NP 6.78 $\square$: NP 7.42
 $\bullet$: NP 8.08 $\circ$: NP 9.09

図2 DA 9.0 を分子蒸留した各成分の Y function

Δ : DA 10.66 $\times$: DA 11.58 $\square$: DA 12.09
 $\bullet$: DA 13.52 $\circ$: DA 14.16

図3 OA 7.0 を分子蒸留した各成分の Y function

Δ : OA 6.45 $\times$: OA 6.90
 $\square$: OA 7.65 $\bullet$: OA 8.62
 $\circ$: OA 11.20

図4 OA 6.45-OA 11.20 配合系の Y function

配合比率 $\bullet$: 2/8 $\times$: 5/5 $\circ$: 8/2

図5 DA 14.16-OA 11.20 配合系の Y function

配合比率 $\bullet$: 2/8 $\times$: 5/5 $\circ$: 8/2

図6 NP 9.09-OA 11.20 配合系の Y function

配合比率 $\bullet$: 2/8 $\times$: 5/5 $\circ$: 8/2

る。従って、OA 11.20 の親和力が最大となる。これらの結果は前報^{10,12,13)}と一致する。

次に非イオン活性剤を2成分混合して染料との相互作用を調べた。配合は次の3組を選んだ。

1) エチレンオキシド付加モル数の離れたものの配合

OA 6.45-OA 11.20

2) 疎水基を異にする配合

OA 11.20-NP 9.09 OA 11.20-DA 14.16

結果を図4、図5、図6に示す。図4、図5、図6のYの極大から、 $n/m=3$ が得られる。この値は図1、図2、図3の結果と一致する。従って、2成分混合してもコンプレックスの組成は変

表5 2成分配合した非イオン活性剤と染料の相互作用

2成分配合比率				測定温度 (°C)	n/m	平衡定数 K	親和力 $-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)
OA 11.20	OA 6.45	DA 14.16	NP 9.09				
100	—	—	—	28.5	3	8.47×10^{13}	19.3
—	100	—	—	33.0	—	6.94×10^{12}	18.1
20	80	—	—	28.1	—	1.86×10^{13}	18.4
50	50	—	—	28.7	—	2.82	18.7
80	20	—	—	28.5	—	5.25	19.0
—	—	100	—	26.5	—	5.57×10^{12}	17.6
20	—	80	—	27.0	—	1.18×10^{13}	18.0
50	—	50	—	27.0	—	2.69	18.5
80	—	20	—	26.7	—	5.07	18.9
—	—	—	100	30.9	—	5.73×10^{12}	17.8
20	—	—	80	27.7	—	1.18×10^{13}	18.1
50	—	—	50	28.0	—	2.78	18.6
80	—	—	20	28.7	—	4.80	19.0

図7 2成分配合非イオン活性剤の配合率と相互作用の親和力

A: OA 6.45~OA 11.20 B: OA 11.20~DA 14.16
C: OA 11.20~NP 9.09

らないことを示している。表5は表4と同様にして求めた n/m K 、 $-\Delta\mu^\circ$ の値である。

図7は非イオン活性剤の2成分混合比率と相互作用の親和力の関係を示している。結果はほとんど直線的で加成性がみられる。

結局、非イオン活性剤と染料の相互作用は、本研究の範囲では全く加成的で、非イオン活性剤と染料は相互作用するが、希薄液中では非イオン活性剤間の相互作用はないと推論される。

(昭和36年11月8日、油化学討論会講演)

この研究に試料を提供いただいた日本サーファクタント工業株式会社、ならびに住友化学工業株式会社に謝意を表する。

アルキルグリシジルアンモニウム塩の反応性†

(昭和40年7月2日受理)

桑村 常彦・亀山 栄一・高橋 秀男*

主として長鎖アルキルグリシジルアンモニウム塩(I)の各種繊維に対する付加反応性と、加アルコールおよび加水反応速度を調べた。塩基性末端基をもつ羊毛、ナイロン(膨潤条件下)およびアルカリ存在下のセルロース繊維に対して、(I)は一般の反応性界面活性剤よりも高い付加量を与えた。一方、塩基接触加アルコール反応では、(I)、グリシジルエーテル、グリシジリアミンの反応性比175:5:1となり、塩基接触加水反応でも酸化エチレンと同等以上の高反応性を示した。加水反応のうち、無触媒下の(I)の反応性は酸化エチレンよりやや低く、酸存在下では非常に低い。このような塩基存在下の(I)のグリシジル基の高い反応性は、(I)の4級アンモニウム基の静電効果および電子吸引性に基ついて説明される。

1 緒 言

アルキルグリシジルアンモニウム塩 $\text{RNR}'_{2-1}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_{1-2}\text{X}^-$

(以下 AGAS と略称する)の合成、反応性界面活性剤としての利用性に関する考察、および二、三の性質について前報で報告した¹⁾。その際特にセルロース繊維(アルカリ存在下)、羊毛、ナイロンに対し AGAS が注目すべき高付加反応性を示すことを指摘したが、本報で AGAS による各種繊維の処理結果を詳しく報

告する。一方、中性エポキシドの開環反応性については多くの詳細な研究^{2~4)}あるいは総説^{5,6)}があり、また反応性染料についてグリシジル基を反応基として用いた報告⁷⁾もあるが、エポキシ化合物にイオン基を導入した場合のエポキシ反応性におよぼす効果については報告が見当たらない。この問題と AGAS の反応性をより

- 1) C. G. Swain, C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 141 (1953).
- 2) F. A. Long, J. G. Pritchard, *ibid.* 78, 2663, 2667, 6008 (1956); 79, 2362, 2365 (1957).
- 3) 石井ら, 工化 63, 1387 (1960); 64, 1583 (1961); 65, 360 (1962).
- 4) R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.* 59, 737 (1959).
- 5) 石井, 化学と工業 15, 833 (1962).
- 6) 北尾, 高木, 黒木, 小西, 工化 63, 141 (1960).

† 本報を「エビクロルヒドリン誘導体に関する研究(第2報)」とする。

* Tsunehiko KUWAMURA, Eiichi KAMEYAMA, Hideo TAKAHASHI 群馬大学工学部: 桐生市天神町。

1) 桑村, 亀山, 工化 67, 592 (1964).