

# 界面活性剤の c. m. c. と染料の 吸着との関係について\*

三 石 賢\*\*・会 田 源 作\*\*

Masaru MITSUISHI and Gensaku AIDA :

On the Relations between the c. m. c. of the Surface Active Agents  
added in the Dye Bath and the Amounts of the Dyes adsorbed by the Fiber.

(1960年9月1日受理)

染色には滲透剤、分散剤、均染剤あるいは堅牢度増進剤として多くの界面活性剤を用いるが、界面活性剤の効果については、多くのばあい経験的に優劣がつけられ、すぐれたものが用いられているのであつて、その助剤としての理論もすべてあきらかにされているとはいえない。

また繊維による染料の吸着は、染料溶液中の染料分子の会合と深い関係があることが知られている。染料分子の会合は界面活性剤の添加によつて、あるいは生じやすくなり、あるいは生じにくくなることはすでに発表したとおりである<sup>1)</sup>。したがつて界面活性剤を助剤として染浴に加えると、染料吸着量は必然的に変化すると考えられる。

たとえば、蛋白質系およびポリアマイド系繊維は染浴中では、プラスに荷電していると考えられており、これをアニオン界面活性剤を助剤として酸性染料染色するばあいには、染料とアニオン界面活性剤の間にはプラス荷電座席をめぐつて競合が生じる可能性があり、その結果染料の吸着は減少することが考えられる。

しかし界面活性剤のミセルの形そのものがまだ十分に解明されておらず、染料を加えたばあいの相互作用についても十分な知識はえられていないが、染料の吸着量と界面活性剤のc. m. c. (臨界ミセル形成濃度)との間には深い関係があると考えられる。

この報告では、界面活性剤を加えた染料溶液の c. m. c. と、繊維の染料吸着量との関係について考察した。

## I 実 験

### 1-1 試料

ナイロン6 : 東レナイロン (34f. 70d. Type 200) をエタノール、ベンゼン混合溶液で精製した。

絹糸 : 21d. の生糸を5%アムモニア水によつてくりかえし精製した。

セロファン紙 : 市販セロファン紙を0.5%モノゲンによつて精製した。

### 1-2 界面活性剤

アニオン界面活性剤 : ラウリル硫酸ナトリウム (SLSという) は関東化学会社製試薬1級品をそのまま用いた。

\* 染料溶液の物理化学的性質と染料の吸着に関する研究 第5報、本研究の一部は繊維学会春期研究発表会において講演した (1960)。

\*\* 信州大学繊維学部色染化学教室

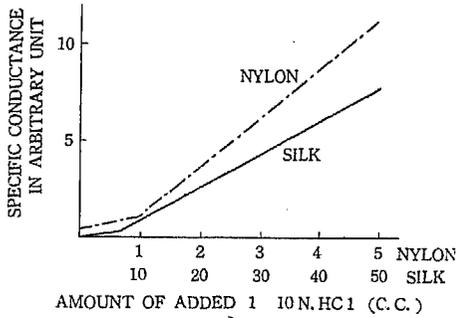


Fig. 1 Conductance titration of Nylon and Silk (2gr.) used.

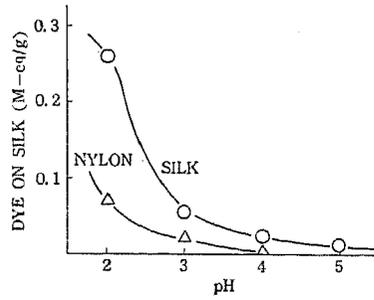


Fig. 2 Adsorption of Orange II at 20°C.

ノニオン界面活性剤：ノナオキシエチレン・デシルフェノールエーテル (NOPE という) を精製して用いた。

カチオン界面活性剤：レバソープ (サンヨウ油脂会社製) を精製して用いた。

### 1-3 染料

Orange II (C.I. Acid Red 7) :  $\beta$ -ナフトールにスルファニル酸をカップリングし、精製して用いた。

Direct Scarlet 3 B (C.I. Direct Red 39) : 日本化薬会社製品を醋酸ソーダ法で精製して用いた (Scarlet 3 B という)。

Rhodamine 6 GCP (C.I. Basic Red 1) : 和光純薬会社製試薬 1 級品を用いた (Rhodamine という)。

### 1-4 実験方法

染色はすべて常法を用いた。液量は繊維の500倍で20°Cで10日間行つた。染着量の測定は、酸性染料、直接染料および塩基性染料で染色したものをそれぞれ10%アモニア水、25%ピリジン水溶液および10%醋酸によつて染料を溶出してK. A. K. 式光電管比色計によつて比色定量

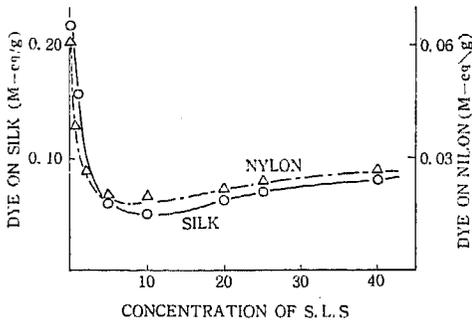


Fig. 3 Adsorption of Orange II at pH2, in sodium lauryl sulphate.

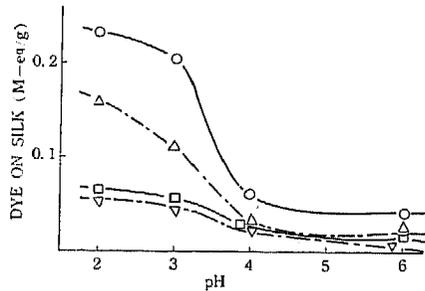


Fig. 4 Adsorption of Orange II in various concentrations of sodium lauryl sulphate  
 ○ : Sodium lauryl sulphate (without)  
 △ : // (1M. mole)  
 ▽ : // (5M. mole)  
 □ : // (20M. mole)

した。

また、電導度滴定および c. m. c. を知る目的に測定した電導度は第 2 報<sup>2)</sup>において使用したものをを用いた。

## II 実験結果とその考察

### II-1 ナイロン 6 および絹糸の酸吸着量

ナイロン 6 は水：エタノール：フェノールの混合比が 1：1：2 の溶液に溶解し、 $1/10$ N HCl を用いて電導度滴定した。絹糸は一定量の繊維にいろいろな量の  $1/10$ N HCl を加え、 $20^{\circ}\text{C}$  で 2 昼夜放置後、電導度滴定したもので、その結果は第 1 図にしめす。当量点は直線が屈折する点であつてナイロン 6 および絹糸の酸吸着量はそれぞれ 0.050 および 0.312M-eq/g である。

### II-2 ナイロン 6 および絹糸の Orange II 吸着量

pH 2, 3, 4 および 5 において染色した結果は第 2 図のとおりであつて、高温において染色するばあいと全く同形の曲線がえられる。pH 2 におけるナイロン 6 および絹糸の Orange II 吸着量はそれぞれ 0.072 および 0.260M-eq/g である。

### II-3 アニオン界面活性剤を加えたばあいの染料吸着量

アニオン界面活性剤、SLS を染浴へ加えたばあいの吸着量の変化をもとめるため Orange II のナイロン 6 および絹糸に対する吸着量および Scarlet 3B のセロファン紙に対する吸着量を実験した。pH 2 における Orange II のナイロン 6 および絹糸に対する吸着量は第 3 図にしめすとおりであつて、吸着量は SLS の濃度が大になるにしたがつて次第に減少する。絹糸では、SLS を加えないときに 0.260M-eq/g の吸着量をもつが、SLS 10 M. mole 付近では、0.0503 M-eq/g となつて最小値をしめし、さらに SLS 濃度が大きくなると吸着量も次第に大となつて SLS が 50 M. mole においては、0.0815 M-eq/g の Orange II が吸着する。ナイロン 6 でも全く同じ傾向であるが、SLS を加えると吸着量は小となる。

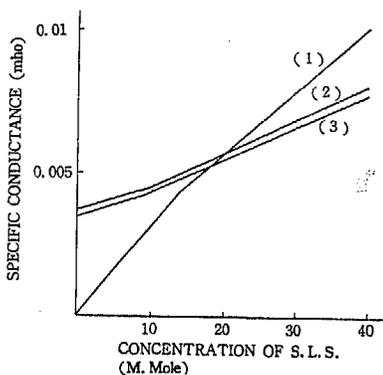


Fig. 5 Conductance-Concentration curve of sodium lauryl sulphate.  
 (1) Sodium lauryl sulphate  
 (2) Sodium lauryl sulphate in  $10^{-2}$  mole-HCl  
 (3) Sodium lauryl sulphate in  $10^{-2}$  mole-HCl and  $2.5 \times 10^{-3}$  mole of Orange II

pH 2, 3, 4 および 6 における Orange II の吸着におよぼす SLS の影響は第 4 図にしめすとおりであつて、SLS が 5 M-mole におけるよりも 20 M. mole における方が吸着量は大である。これは第 3 図にしめす pH 2 のばあいと同様である。SLS のかわりに NaCl を用いたばあい<sup>3)</sup>には pH 3 を臨界としてそれよりも pH の小さい酸性側の領域では NaCl の濃度が大きいと染着量は小となるが、臨界点よりもアルカリ性側では NaCl 濃度が大きいと染着量は大きくなることがみとめられている。これらのことから、SLS と NaCl の Orange II の吸着におよぼす機構はことなると考えられる。

第 3 図にしめすような現象は、染料と SLS のミセルとの相互作用によるものと考えられる。溶液中にミセルの生成を知る方法に電導度法がある。これは第 5 図にしめすように、溶液の比電導度 ( $K$ ) を濃度 ( $C$ ) に対してプロットする——以下 ( $K-C$ ) 曲線という——と溶液の c. m. c. に相当するところで曲線は屈折する<sup>4)</sup>。第 5 図は

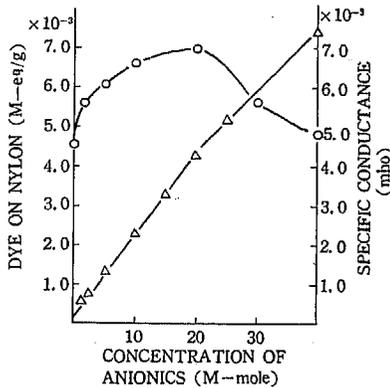


Fig. 6 Adsorption of Direct Scarlet 3B in sodium lauryl sulphate and conductance-concentration curve.

○ : amount of adsorption.  
△ : ( $\kappa$ -c) curve.

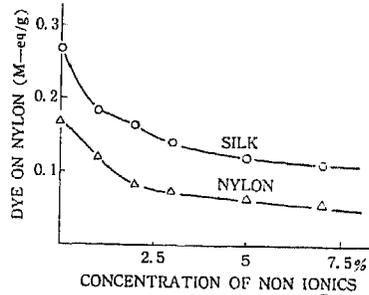


Fig. 7 Adsorption of Orange II at pH2 in nonionic surface active agent.

SLS溶液の( $K-C$ )曲線であつて、(1)曲線は15Mmole付近で屈折するが、 $10^{-2}$  mole HClを加えれば、10 M mole 付近で屈折する。すなわち HClを加えることによつてc. m. c.が変化したのである。

第3図の染料吸着の最小点は、大体 SLS の $10^{-2}$  mole HCl と0.0025 mole Orangeを加えたばあいの CMC と一致するつまり SLS を加えたばあいの Orange II吸着量は CMC で極小値をとると考えられる。

A. FAVAと H. EYRING<sup>9)</sup> はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS という)の水溶液から木綿が吸着する DBSの量はc. m. c. 付近で最大になるという。G. ANIANSSON<sup>6)</sup>はドデシル硫酸ナトリウム(SDS という)とヘキサデシル硫酸ナトリウム(SHS という)の混合溶液からSHSの吸着量は SDS のc. m. c.に近い濃度までは SHSの吸着量は増大していくが、それ以上では吸着量は減少するという。Orange IIを含む SLSの水溶液において、SLSがc. m. c. 付近で絹糸およびナイロン6に対して吸着量が最大になるとすれば、Orange IIの染着現象は次のように説明できる。すなわち、SLSは繊維に対して特異な吸着をして、染料のプラス荷電座席への吸着を妨げるため、SLSの吸着が最大である点すなわち、SLSのc. m. c.では染料の吸着は最小となる。

あるいはまた、繊維上のプラス荷電座席に対して Orange II分子と SLS分子との競合が生じるとすれば、SLS濃度が大きくなるにしたがつて、Orange IIの吸着量の減少することが考えられ、SLSのミセルの吸着は不可能であるとすれば、c. m. c. 以上では染料の吸着量は次第に大となる。

いつぼう、直接染料 Scarlet 3Bのセロファン紙に対する吸着現象は第6図にしめすとおりであつて、Orange IIのばあいとはことなる。また5 M moleの Scarlet 3Bを SLSに加えたばあいの( $K-C$ )曲線は第6図のとおりであつて CMCはほぼ20M. moleである。Scarlet 3Bの吸着量が最大をしめすのは、20M. mole 付近であつて、一致している。Orange IIと Scarlet 3Bの染着現象のちがうのは分子の大きさや会合のしやすさがことなり、Scarlet

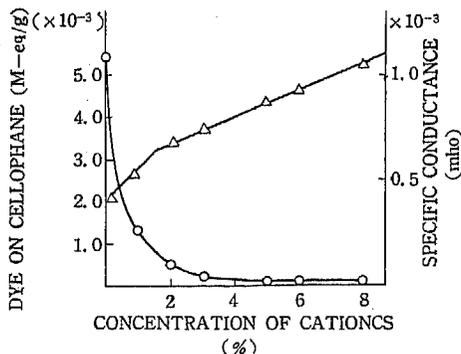


Fig. 8 Adsorption of Direct Scarlet 3B in the nonionic surface active agent and conductance-concentration curve.

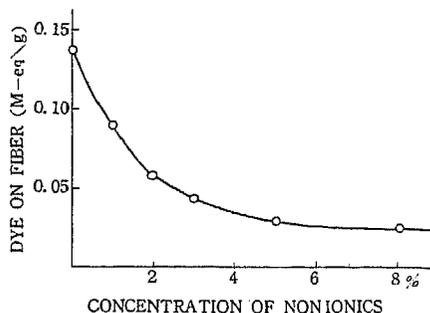


Fig. 9 Adsorption of Rhodamine 6GCP in nonionic active agent.

3 Bはすでに会合しており\*, このような点から, ANIANSOON<sup>6)</sup> のばあいと同様に考えていいのではないか。

#### II-4 ノニオン界面活性剤を加えたばあいの染料吸着量

ノニオン界面活性剤を助剤として染色に用いるとすぐれた均染効果があることはよく知られており, 根本ら<sup>7)</sup> はすでに光学的にノニオン界面活性剤と染料とがコムプレックスを生じることを見とめているが, 著者らは c. m. c. と染料の吸着との関係について考察した。

ノニオン界面活性剤を加えたばあいの Orange II, Scarlet 3 B および Rhodamine の吸着量はそれぞれ第7, 8 および 9 図にしめすとおりであり, 第8図の (K-C) 曲線は Scarlet 3 B を 5 M. mole 加えたばあいであり, 第10図は NOPE の水溶液および pH 2 の NOPE 水溶液の (K-C) 曲線であつて, 前者では c. m. c. はほぼ 3% 位であるが後者では明らかでない。第7, 8 および 9 図にみられるとおり Orange II, Scarlet 3 B および Rhodamine はそれぞれ NOPE の濃度が増大するにしたがつて吸着量は減少し, c. m. c. との関係についてはあきら

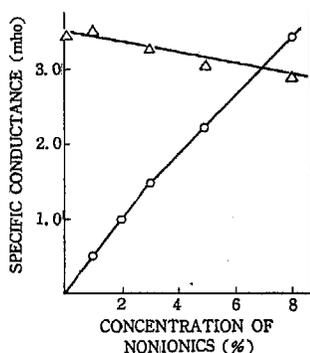


Fig. 10 Conductance-concentration curve of nonaoxyethylene decyl phenol ether.  
○ aqueous solution ( $\times 10^4$ )  
△ at pH2 ( $\times 10^3$ )

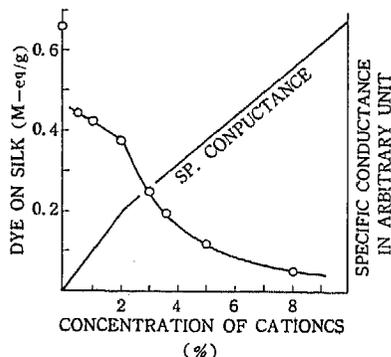


Fig. 11 Adsorption of Rhodamine 6GCP in the cationic surface active agent.

\* Direct Scarlet 3B は電導度的には  $3 \times 10^{-4}$  mole でミセルを生成している

かでないが、Scarlet 3 Bはとくに顕著で、NOPEが2%以上になるとほとんどセロファン紙に吸着されなくなる。

NOPEの添加によつて顕著に生じる現象は可溶化作用であつて、いずれの染料もNOPEを加えることによつて溶解度は大となる。Scarlet 3 Bの吸着量の減少の一因は溶解度が増大して、染料の分散状態が変化することであるが、一般には、NOPEのミセルと染料分子がどんなふうな溶液内に分散しているかということが、吸着に影響すると考えられる。たとえば、E.ハッチソン<sup>8)</sup>のように染料がミセル内部にはいりこんでいるとすれば、染料は繊維への接近が阻害されて吸着されがたい。

#### II-5 カチオン界面活性剤を加えたばあいの染料吸着量

カチオン界面活性剤(レバソープ)を染浴に加えたばあいの塩基性染料(Rhodamine 6 G CP)の絹糸に対する吸着量の変化およびレバソープの(K-C)曲線は第11図にしめすとおりである。レバソープのc. m. c. はほぼ2%位である。

Rhodamineの吸着量はc. m. c. において急激に減少していることがわかる。

### III 結 論

染浴に加えた界面活性剤のc. m. c. と染料の吸着量との関係について考察し、次の結論をえた

1 酸性染料(Orange II)の酸性染色において、アニオン界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウム)を加えるとラウリル硫酸ナトリウムのc. m. c. 付近の濃度で染料の吸着量は極小となる。直接染料(Direct Scarlet 3 B)はラウリル硫酸ナトリウムを加えると吸着量は増大し、c. m. c. 付近で極大値をとる。

2 ノニオン界面活性剤(ノナオキシエチレン・デミルフェノールエーテル)を加えたばあい、酸性染料(Orange II)、直接染料(Direct Scarlet 3 B)および塩基性染料(Rhodamine 6 GCP)の吸着は、ノニオン界面活性剤の濃度にもなつて減少するが、とくにc. m. c. との関係はあきらかでない。Direct Scarlet 3 Bの吸着量の減少はとくに顕著である。

3 カチオン界面活性剤(レバソープ)を染浴に加えて塩基性染料(Rhodamine 6 GCP)で染色したばあいには、界面活性剤の濃度の増大にもなつて吸着量は減少するが、c. m. c. 付近で急激に減少することがみとめられる。

### 参 考 文 献

- 1) 会田・三石：繊維学会染色化学討論会(1960)
- 2) 会田・三石：信大織報第9号, 171(1959)
- 3) 会田・三石：繊維学会春期研究発表会講演要旨(1959)
- 4) 会田・三石：繊維学会染色化学討論会(1960)
- 5) A. FAVA, H. EYRING: J. Phys. Chem. 60, 890(1956)
- 6) G. ANIANSSON: J. Phys. Chem. 55, 1286(1951)
- 7) 根本・今井・日口：繊維学会染色化学部門討論会(1959)
- 8) E. ハッチソン：化学と工業 13, 654(1960)

### Summary

In this paper the relations between the c. m. c. of surface active agent added in the dye bath as the dyeing auxiliaries and the amounts of dyes adsorbed by the fiber have been studied, and the following conclusions have been obtained.

I. In the case of acid dyeing of silk and nylon 6 with Orange II (C.I. acid orange 7), the amounts of the dye adsorbed by the fibers are minimum at the c. m. c. of sodium lauryl sulphate (anionic surface active agent) in the dye bath. But the maximum amount of Direct Scarlet 3B (C.I. Direct Red 39) is adsorbed by a cellophane sheet at the c. m. c. of sodium lauryl sulphate in the dye bath.

II By the addition of the nonionic surface active agent (nonaoxyethylene decyl phenol ether) the amounts of Orange II, Direct Scarlet 3B, and Rhodamine 6GCP (C. I. Basic Red 1) adsorbed by the fibers decrease independently of the c. m. c. of nonionics. Above all, adsorbed amount of Direct scarlet 3B decreases sharply when nonionics is added in the bath.

III. The amount of Rhodamine 6GCP adsorbed by the silk sharply decreases at the c. m. c. of the cationic surface active agent in the dye bath.