

# 染色と界面活性剤

染料と界面活性剤の相互作用を中心にして

根本嘉郎

## 1. 諸言

染色には、界面活性剤が、均染、緩染、染色促進、浸透、ぬれの促進、乳化、分散、可溶化、堅ろう度増進、媒染、脱色など多くの目的に使用される。

このように染料と界面活性剤は、多くの関わりを持ち、併用されるので、染色浴中で両者がどのように相互作用し、それが繊維への染料の吸着にどのように影響するかを知ることは、大層興味がある。

ここでは、その一端を解明するため、筆者らの研究成果を中心にして主として水溶性の染料と界面活性剤の相互作用について総合的に解説する。

染色に界面活性剤を用いる歴史は、そのまま界面活性剤の発展の年表になる。硫酸化油は、古くから染色に使われており、1916年には羊毛用の染色助剤としてベンジルナフタレンスルホン酸ナトリウムが、Leonils という商品名で Höchst 社から市販され、その1年後にジイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムとブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムが Nekal の名で、BASF 社から浸透剤として市販された。続いて 1 : 1 型含金属染料の染色助剤として、ポリエチレングリコールを水溶性基とする非イオン界面活性剤が1930年に BASF 社から市販された。これが今日の界面活性剤の礎である。

一方、染料は1856年にイギリスの W. H. Perkin が、アニリンの酸化によって塩基性染料モーブを発見してから今日に至るまで目ざましい発展を遂げた。その間にあって界面活性剤が染色助剤として卓効を発揮し、染料の用途を拡大し、さらに新しい染料を開発するきっかけを作った例は、枚挙にいとまがない。染色ばかりでなく染料、中間体の製造などにおいても界面活性剤は、不均一系の反応促進、塩析した反応物の口過助成、分散染料やバット染料の乾燥ケーキの微粉化などにいろいろ使用される。従って、染料商品中に界面活性剤が含まれるケースもきわめて多い。

## 2. 染料、界面活性剤の集合

界面活性剤の分子が図-1のように模式的に示されることは、良く知られている。親水基と疎水基とが対称的に離れて存在することが特徴である。一方、染料では簡単な酸性染料や絶縁型のカチオン染料のように親水基が偏在するものもあるが、むしろアンスラキノン系の分散染料やバット染料または、1 : 2 型含金属染料のように分子全体に親水基または親水性が分布するものの方が多い。それに疎水基も界面活性剤のように脂肪族炭化水素と異なり、極

性、親水性の寄与も含まれる芳香族炭化水素である。従って、染料を界面活性剤と同様に模式的に示すことについては、抵抗があるが、ともかく図-1のように書くことにする。

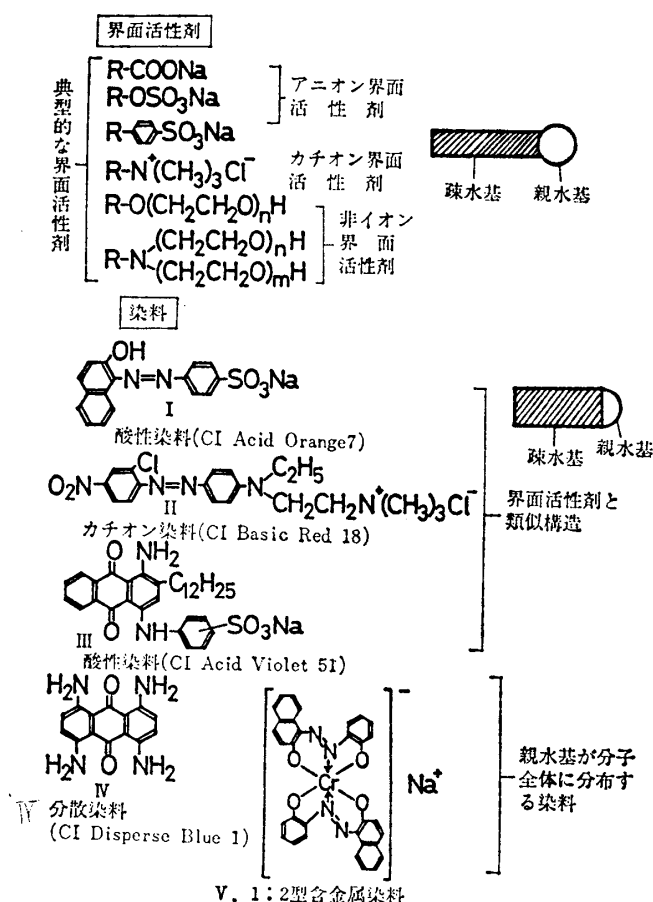


図-1 界面活性剤と染料の模式図

間に合わなくなり、水から炭化水素鎖が引き離され、界面活性剤分子は気/液界面に配列する。また、これとは別に界面活性剤分子間で疎水基間の相互作用して二量体、三量体を生じ、自由エネルギーの増大に抵抗する。気/液界面が界面活性剤分子でいっぱいになると、界面活性剤分子は大きな集合体、ミセルを作り安定化する。

簡単なイオン性染料についても、濃度増大に伴って界面活性剤と同様に表面張力が低下するという報告がある。Giles の図-2に示す実験である。I はモノスルホン酸、VI はトリルホン酸、VII はテトラスルホン酸の染料である。最も疎水性の I は、ミセルを形成しているようである。VI、VII も明らかに表面吸着がみられる。

ただし、染料の場合には、界面活性剤のように集合体、ミセルを作り、溶解が良くなることは、あまりない。たとえば、Methylene Blue の吸収スペクトルは、図-3に示すように成り、水溶液の濃度増大に伴って吸光度が減り、極大吸収波長の短波長側へのシフトがみられる。

従って、この場合は、後述する疎水性相互作用による親水性錯体形成のようにはならない。むしろ疎水化がおこる。染料の集合については、染料の平面的な構造が重なり、丁度、トラ

イオン性の界面活性剤水溶液は、塩化ナトリウムのような一般の電解質水溶液と異なり、界面活性剤の疎水性炭化水素鎖と水との間に大きな界面自由エネルギーが存在する（たとえば、デカンと水の界面張力は50 dyne/cm ほどある）。この大きな界面自由エネルギーをできるだけ小さくしようとして界面活性剤分子は、水中でアルキル鎖を収縮してカールする（水中でC<sub>12</sub>のアルキル鎖は、十分伸びた時の長さの約70%になる）。界面活性剤の濃度が増大すると自由エネルギーは、さらに増大するので分子を収縮したぐらいでは

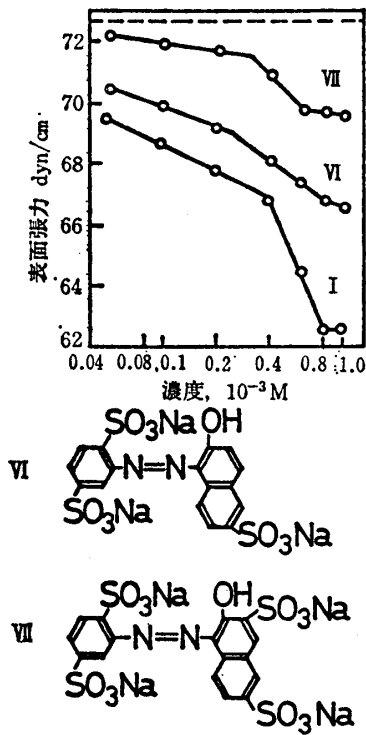


図-2 染料の表面張力

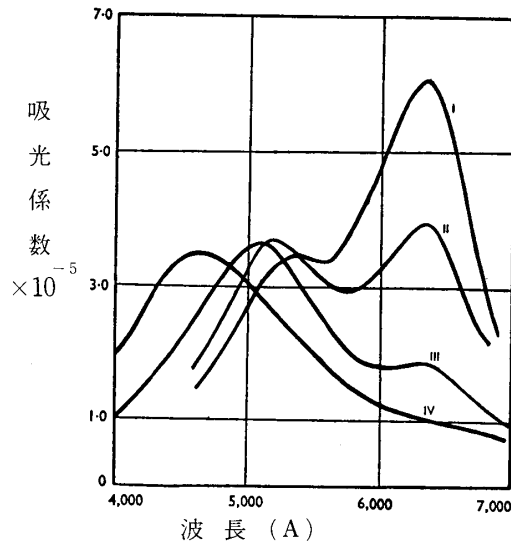
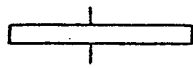
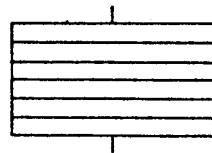


図-3 Methylene Blue 2 B 水溶液の吸収スペクトル

- I  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
- II  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
- III  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
- IV  $3.13 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$



単分子溶解した染料の模式図



カード状に累積集合した染料の模式図

図-4 染料集合の模式図

ンプのカードを積み重ねたような構造が考えられている。図-4にそれを示す。<sup>5)</sup>

この場合、イオン性染料では、高分子電解質的な挙動となり、水溶性基の表面に対イオンの電気2重層を生じ、覆われるので集合体は、溶解度が減少すると解せられる。

界面活性剤および染料の二量体形成、ミセル形成については、下記のように理論的に説明される。すなわち、図-5に示すように単量体溶解分子がミセル中に移行するとき生ずる変化は次のようになる。<sup>4)</sup>

- a) 炭化水素/水 界面エネルギーの減少。
- b) 炭化水素を取り巻く水分子の構造破壊によるエントロピー増大。
- c) イオン性化合物では、ミセル表面荷電による単量体のイオン反発。自由エネルギーの増大。
- d) 単量体がミセルに取り込まれることによる自由度の減少。エントロピーの減少。

単量体のミセル形成平衡において a) b) は、ミセル形成要因であり、c) d) は、ミセル破壊要因である。(a + b) - (c + d) の自由エネルギー変化が負で十分大きな場合、単量

体は、ミセル中に安定に移行する。

### 3. 染料と界面活性剤の相互作用

染料と界面活性剤が、水中に共存する場合には、染料、界面活性剤の単独の集合体、ミセルの他に混合錯体、混合ミセルが形成される。すなわち、染料と界面活性剤とが相互作用するのである。図-6にそれを示した。

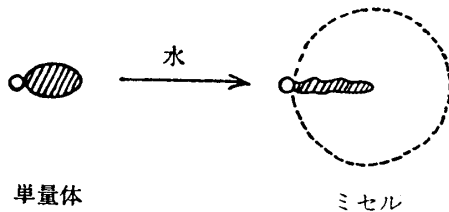


図-5 イオン性界面活性剤単量体ミセル移行

- a) 単量体周辺の炭化水素 / 水界面エネルギー減少
- b) 単量体疎水基周辺の水のice berg の破壊。エントロピー増大
- c) ミセル表面荷電による単量体のイオン反発
- d) 単量体のミセル移行による自由度減少。エントロピー減少。

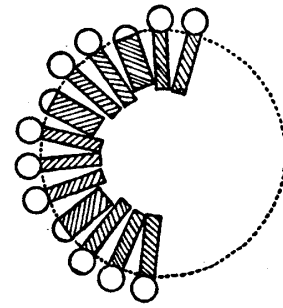
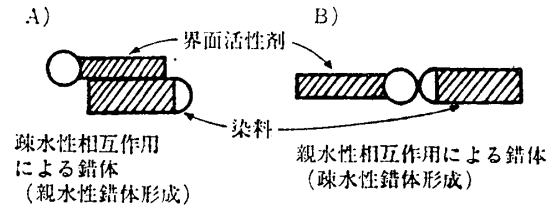


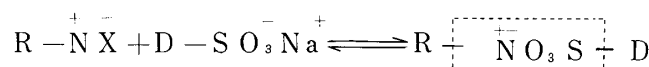
図-6 混合錯体、混合ミセル

この場合、染料および界面活性剤の集合体形成が相互作用による錯体形成と競合する。

イオン性が共通する染料と界面活性剤とを水中に共存させた場合、すなわち、アニオン染料とアニオン界面活性剤、または、カチオン染料とカチオン界面活性剤の組み合わせでは、疎水性の染料と界面活性剤の間で錯体形成の可能性がある。それによって図-6A) の錯体ができる。界面活性剤のミセル形成と同様に、染料の疎水部分が界面活性剤のアルキル基と相互作用してマスクされ溶解度が上昇する。

イオン性が異なる染料と界面活性剤の場合には、水中で陽イオン基と陰イオン基とが結合し、互いに水和を失なって沈殿する。アニオン染料とカチオン界面活性剤、または、カチオン染料とアニオン界面活性剤の組み合わせである。これは、図-6B) に示したイオン性の極性基、親水性基間の相互作用であって、染料と界面活性剤の1:1結合錯体を生じ、疎水性になり、溶剤可溶の顔料として使用される。また染色物の堅ろう度向上に役立つ。

たとえば、酸性染料とカチオン界面活性剤の相互作用は、次のようになる。



カチオン界  
面活性剤

酸性染料

親水性相互作用  
(疎水性錯体形成)

この場合、図-5に示したミセル形成の a) b) c) d) の要因のうち、イオン効果の c) が反発でなくて吸引であるため、錯体形成による自由エネルギーの減少がいちじるしく、相互作用の最大要因となる。ただし、イオン結合による錯体形成においても a) b) の相互作用形成要因が一部駆動力になることも知られている。また、界面活性剤が過剰に存在すると疎水化した錯体は、ミセル中に可溶化されて図-6に示した混合ミセルになる。

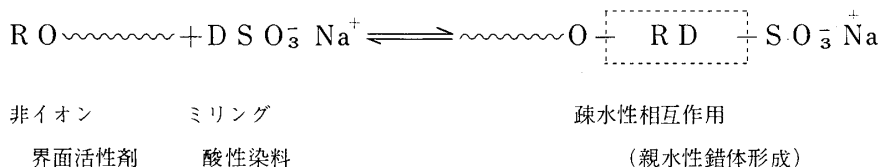
非イオン界面活性剤は、ポリエチレングリコール鎖の水和によって水に溶解するためイオン性の界面活性剤のミセル形成における c) のイオン反発要因がなくて臨界ミセル形成濃度 (cmc) が、イオン性界面活性剤より低く、ミセルを作りやすい。また染料と疎水性相互作用して図-6A) に示した親水性錯体を作る。

エーテル型の非イオン界面活性剤 (RO (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) nH) をある種のアニオン染料 (直接染料, 酸性染料) の水溶液中に加えると、染料の色が赤紫から青に変わることが認められた。これは、染料(D)と非イオン界面活性剤(S)とが相互作用して元の染料の赤紫色と異なる青色の錯体が形成されることによると考えられ、錯体形成は、次のような平衡になると推論される。



染料および非イオン界面活性剤分子は、それぞれの疎水性の部分で相互作用して親水性の小錯体 (D<sub>2</sub>S, DS, DS<sub>2</sub>, DS<sub>3</sub> など)、または、混合ミセルを作る。

たとえば、非イオン界面活性剤とミリング酸性染料とが錯体 DS を作る平衡は、次のようになる。



錯体形成は、図-7に示すようにおこる。疎水性の強いミリング酸性染料は、この錯体形成にあたって、非イオン界面活性剤のミセル形成に先立つ、気/液表面吸着と競合する。すなわち、cmc 以下の非イオン界面活性剤の表面張力は、ミリング酸性染料の共存によっていちじるしく増大する。親水性のレベリング酸性染料では、小錯体の形成は認められず、図-7に点線の平衡で示したようにミセルと相互作用する。いずれにしても非イオン界面活性剤の存在により染料の集合は解かれることになる。

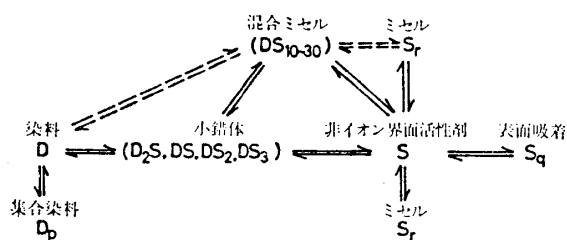


図-7 非イオン界面活性剤と染料の相互作用スキム

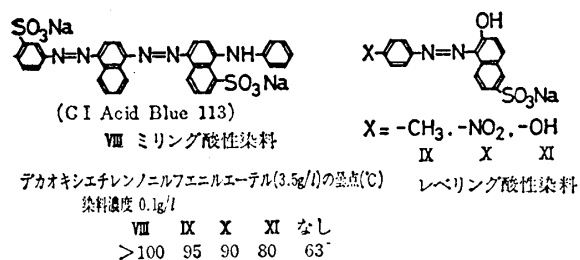


図-8 染料構造と相互作用

図-8に示したⅧは、典型的なミリング染料であり、Ⅸ、Ⅹ、Ⅺはレベリング酸性染料である。Ⅷは小錯体を経由して混合ミセルを作り、Ⅸ、Ⅹ、Ⅺはミセルとだけ相互作用することが実験的に認められている。

非イオン界面活性剤は、ポリエチレングリコール鎖の酸素に対する水和によって水に溶解するが、水溶液を加熱すると水和が破れ、非イオン界面活性剤分子全体の溶解度が低下し、析出がおこる。その濁りが始まる温度を曇点という。図-8にデカオキシニルフェノールエーテルの曇点が染料の存在によって上昇すること、特に相互作用力が大きいⅧは、100℃以上の曇点になることを示している。レベリング酸性染料でも置換基が疎水性であるほど曇点が高い。これは、染料と非イオン界面活性剤ミセルが、疎水性相互作用して親水性の混合ミセルを形成し、非イオン界面活性剤の溶解度が向上したことによるものであって、これまでの推論と一致する。

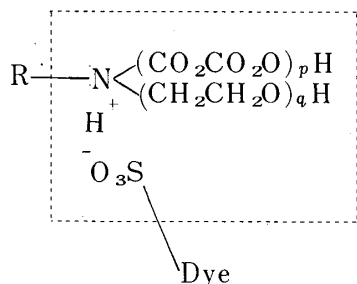
アニオン染料と非イオン界面活性剤の相互作用は、上述したように疎水基間でおこるため、染料と非イオン界面活性剤の何れも疎水性の大きい構造を持つ方が有利である。さらに非イオン界面活性剤では、ポリエチレングリコール鎖が長い方が小錯体を形成しやすい。これは、ポリエチレングリコール鎖の短い非イオン界面活性剤ほどミセルを形成しやすく、染料との小錯体形成を妨げるためと考えられる。表-1は、C. I. Acid Blue 120とcmc以下での非イオン界面活性剤との相互作用を吸収スペクトルの変化によって定量的に検討し、熱力学的パラメータを求めた値である。

表-1の結果は、類似構造の他の多くのアニオン染料についても同様の傾向になることが知られており、相互作用の中心が図-5のb)に示したエントロピーの増大によることが明にされている。

表-1 C, I, Acid Blue 120とcmc以下での非イオン界面活性剤との相互作用

非イオン界面活性剤	測定温度 (℃)	標準親和力 $-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	標準反応熱 $-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	標準 エントロピー $\Delta S^\circ$ (e. u)
9.0オキシエチレンニルフェノール	16	17.4	12.1	18
	25	17.4		
	31	17.8		
8.2オキシエチレンオクタテシルエーテル	19	17.7	11.4	22
	25	17.7		
	39	18.1		
21.6オキシエチレンオクタテシルエーテル	18	18.8	10.0	30
	25	19.0		
	41	19.5		
29.0オキシエチレンオクタテシルエーテル	18	18.6	7.0	40
	26	18.8		
	41	19.5		
29.8オキシエチレンオクタテシルアミド	17	19.0	7.0	41
	26	19.2		
	41	20.0		

これに対してアミン型の非イオン界面活性剤は、水中で窒素にプロトン化がおり、アニオン染料とイオン相互作用して図-6B)の錯体形成になる。従って、この場合にはcmc以下のアミン型界面活性剤の表面張力が、アニオン染料の存在によっていちじるしく減少する。これは、生じた疎水性の錯体が表面吸着することによる。ただし、アミン型の非イオン界面活性剤の濃度が増大すると、エーテル型の非イオン界面活性剤と同様に、図-6A)の親水性錯体を生ずるようになる。



アニオン染料と非イオン界面活性剤(エーテル型, アミン型, 共通)の混合ミセルは、図-9)のようになる。これは、図-5, 図-6に示したアニオン界面活性剤ミセルと同様に表面に負荷電を有する。

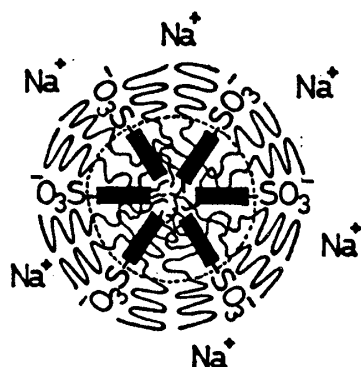


図-9 アニオン染料と非イオン界面活性剤との混合ミセル

ミセル表面のアニオン染料による負荷電は、対イオンのナトリウムカチオンを引きつけ電気二重層を作る。過剰のカチオンは、混合ミセル表面から拡散的な分布をとる。この表面電位およびミセル形成による極性基の水和状態の変化は、ミセルの安定性と性質を支配する重要な要素である。またこの表面荷電の議論は、染料集合体にも適用される。

#### 4. むすび

実際の染色においては、繊維に対する染料および界面活性剤の吸着、染色温度による相互作用の変化などが、相互作用に影響を与え、さらに複雑になる。しかし、この場合でも、これまで述べた相互作用の機構が、染色における界面活性剤(染色助剤)の挙動の解明、均染の機構を知るうえに十分役立つものである。

また染料と界面活性剤の相互作用の研究は、染色に限らず、顔料、カラフィルム、液晶、生化学などの広い分野に亘って応用される問題である。

#### 参 考 文 献

- 1) 根本嘉郎：油化学, 28, 809 (1979)
- 2) C, H, Giles, A, H, Soutar : J, Soc. Dyers Colourists, 87, 301 (1971) .
- 3) T, Vickerstaff, "The Physical Chemistrey of Dyeing" p 39 (Oliver & Boyd) 1954

4) P, H, Elworthy, A. T. Florence, C. B. Macfalane, "Solubilization by Surface Active Agents"  
p 18, (Chapman Hall) 1968

5) D, Pugh, C, H, Giles, D. G. Duff, Trans Faraday Soc., **67**, 563 (1971)

註) 本稿は、既報(根本嘉郎, 色材, **53**, 488 (1980))を中心とし、これに加筆補訂したものである。