

## 染むらの防止方法に関する研究 (2)

誌名	蠶絲研究
ISSN	00364495
著者	粟林, 謙三
巻/号	108号
掲載ページ	p. 117-131
発行年月	1978年10月

## 染むらの防止方法に関する研究

### 2. 界面活性剤の均染効果について

栗 林 謙 三

酸性染料の均染性についてはさきに報告したり、それによるとミリング系染料，2：1型金属錯塩染料などは染むらになりやすいので均染剤の併用が必要である。

そこで本報では酸性染料に非イオン活性剤およびアニオン活性剤を併用した場合の均染効果について報告する。

なお、本文に入るに先だち、活性剤を供与された明成化学工業株式会社、ご助言およびご校閲をたまわった東京農工大学工学部西田健三教授、ご校閲をいただいた八木岡邦雄編織部部長、ご助言をいただいた関島稔室長、加藤弘技官にお礼申し上げます。

#### 実 験 方 法

1. 試料：36mm付羽二重を通常の方法で精練し、使用した。
2. 染料：酸性染料のなかで半均染性染料に属する Kayanol Cyanine Green G (C. I. Acid Green 25, Green G と記す、以下同じ)、ミリング染料に属する Kayanol Milling Blue 2RW (C. I. Acid Blue 140, Blue 2RW)、2：1型金属錯塩染料である Kayakalan Grey BL (C. I. Acid Black 112, Grey BL) の市販品をそのまま使用した。
3. 界面活性剤：使用した界面活性剤を第1～2表に示す。
4. 染法：染料濃度1%，酢酸1～3% (Green G 3%，その他1%)、界面活性剤0.1～5% (以上いずれも o. w. f)、浴比1：100、温度90℃で試料4枚 (おのおの0.5gに精秤した、以下同じ) を入れて染色を開始する。ついで2，4，8，16，32，64分ごとに各1枚を入れて染色を続け、試料投入後さらに56分染色する。  
 染色装置はインキュベータを使用し、100 r. p. m. で振とうした。
5. 染色濃度の測定：染色した試料は島津製マルチパーパス自記分光光度計 MPS-50L形を用い、反射法により測色し、下記の式より染色濃度を算出した。

$$\text{KubellKa-Munk の函数 } F = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R')^2}{2R'}$$

F 繊維上の染料の濃度に比例する値

R 染色後の反射率

R' 染色前の反射率

なお表示の図表の数値は下記の式より算出した。


$$\frac{\text{各染色濃度値}}{\text{各対照区(ブランク)の初期染色濃度値(0分)}} \times 100$$

第1表 非イオン活生剤

略号	成分	濃度(%)	C. M. C. 濃度(%)
R <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> H	100	0.025
R <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>13</sub> H	100	0.025
H <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ◁O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> H	100	0.025
F <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>16</sub> H 5% C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>16</sub> H 45% C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>16</sub> H 50%	100	0.025
C <sub>1</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> H 85~90% C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> H 15~10%	100	0.025
C <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>35</sub> H 85~90% C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>35</sub> H 15~10%	100	0.025
NF <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N $\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \end{array} \right.$ 80% C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> N $\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \end{array} \right.$ 20% m+n=20	100	0.025
K <sub>2</sub>	ヒマソ油にエチレンオキサイド280%付加したもの	100	0.0625
IL	ヘテロサイクリックポリビニルアルコールと ヘテロサイクリックアミンの混合物	—	—

第2表 アニオン活性剤

略号	成分	濃度(%)	C. M. C. 濃度(%)
TRO	低度硫酸化油	40	0.125
P	高度硫酸化油	62	0.125
DTO	ヒマソ油にエチレンオキサイド付加物(EO28) 20% ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物15%	30	7.5

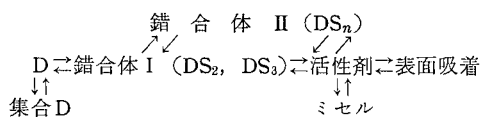
DAC	ヒマン油にエチレンオキサイド付加物(EO28) 40% ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物20%	75	—
RS <sub>1</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> Na	42~45	0.0625
RS <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> Na	42~45	0.025
HS <sub>1</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>  O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> Na	42~45	0.025
CS <sub>1</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> SO <sub>3</sub> Na 20% C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> SO <sub>3</sub> Na 80%	30	—
D <sub>1</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	45	—
D <sub>2</sub>	トリブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム	65	—

### 結果および考察

#### 1. 非イオン活性剤の均染作用

ある種の酸性染料の水溶液に非イオン活性剤を加えると、染料の吸収スペクトルは著しく長波長側に移行する。これは染料と活性剤が相互作用してもとの染料と違った吸収スペクトルを与える錯合体を形成するためとの報告<sup>5,6)</sup>がある。そしてその相互作用は非イオン活性剤の疎水基が大きく、エチレンオキサイドのモル数の多いものほど大きいと言われている。

染料(D)と非イオン活性剤(S)の共存溶液中の平衡は下記のようなものである。

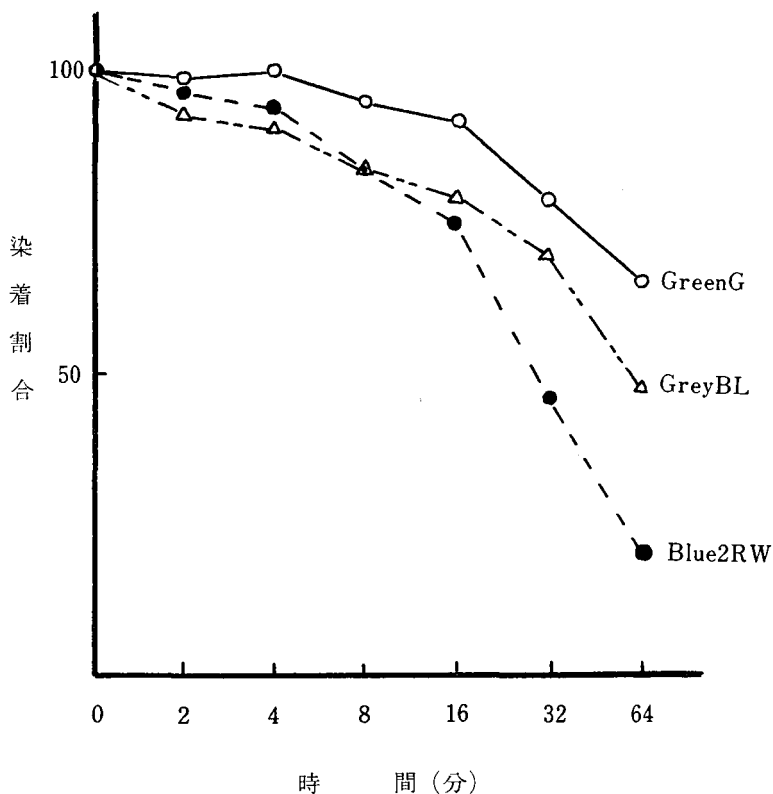


一定濃度の染料溶液中に非イオン活性剤を加えると、まずDS<sub>2</sub>、DS<sub>3</sub>の小さな錯合体が形成され、さらに活性剤を増すと、DS<sub>n</sub>の大きな錯合体ができる。これができるのと活性剤の表面吸着は完全に押えられる<sup>7)</sup>。

錯合体はいずれも繊維に吸着されない。染色がすすむにしたがって染浴中の遊離状の染料が消費されると錯合体は分解して染料を遊離させ染色にあづかる。錯合体は染色温度の上昇とともに分解が促進される。このようにして均染作用を行う。

#### 2. アニオン活性剤の均染作用

アニオン活性剤は繊維表面に吸着され、さらに内部に拡散することのできる活性剤である。酸性染料と同じアニオン性をもつため繊維の染色座席を染料と競合して均染の働きをする。活性剤による染着低下の程度は染料アニオンと活性剤アニオンとの繊維に対する相対的な親和力と、それぞれの染浴における濃度に支配される。活性剤アニオンの相対的



第1図 染料の均染性

親和力が高いほど、また染浴中の濃度が高いほど低下の程度は著しくなる<sup>2)</sup>。

羊毛、絹、ナイロンなどの染着座席は酸性染料による染色ではアミノ基である。染料と染着座席を競合して均染作用するアニオン活性剤は、均染効果を十分に発揮するには繊維のアミノ基の数が影響する。アミノ基の数が 800~900 meq/kg の羊毛の場合はアミノ基の数が多すぎるので効果が小さく、40 meq/kg のナイロン66では顕著な効果を示す<sup>7)</sup>。また絹は116~126meq/kg<sup>8)</sup>のアミノ基を有するので相当な均染効果があるものと思われる。

### 3. 使用染料の均染性

第1図に使用した染料の均染性を示す。0~64分における各染着割合の直線が横軸に平行に近くなるほど均染性がよいとみなされる<sup>4)</sup>。半均染性染料である Green G は染色時間の経過とともになだらかな染着低下を示し、最終染着も初期染着濃度割合(0分)の65%を示している。Blue 2RW はミリング系染料のため Green G に比し直線的に染着割合を低下し、とくに16分以下における低下は大きく最終染着割合は20%ときわめて小さくなっている。Grey BL は2:1型金属錯塩染料であるが、2~4分における低下は前2

第3表 活性剤併用の場合の染色時間ごとの染着割合（全染料平均）

活性剤	染色時間(分)							
	0	2	4	8	16	32	64	平均
—	100.0000	96.6400	95.0700	87.5833	82.1033	65.1433	44.5033	81.5776
非イオン	92.3594	89.2720	87.6811	83.1405	74.4076	61.9391	42.4002	75.8857
アニオン	89.2717	86.2016	83.4161	79.2664	65.9026	60.8427	43.0818	72.5689
平均	90.6142	87.5365	85.2704	80.9508	69.6004	61.3194	42.7854	74.0110

最小有意差 3.3938

第4表 活性剤併用の場合の染色時間ごとの染着割合

染料	活性剤	染色時間(分)							
		0	2	4	8	16	32	64	平均
Green G	—	100.0000	99.1100	100.0100	95.1100	92.2900	79.5100	65.2800	90.1871
	非イオン	93.1776	91.8196	91.4098	88.8134	84.5444	76.6300	61.0636	83.9226
	アニオン	83.9584	83.0696	82.1687	81.7523	78.4455	73.8858	62.1672	77.9211
	平均	87.9667	86.8740	86.1866	84.8223	81.0972	75.0789	61.6873	80.5304
Blue 2RW	—	100.0000	97.3200	93.7700	83.8300	74.9700	46.2200	20.3000	73.7729
	非イオン	91.5206	87.5434	84.6070	77.8630	66.6478	49.2076	24.9494	68.9055
	アニオン	92.7052	87.2144	82.6184	74.7355	62.4940	45.0998	21.4033	66.6101
	平均	92.1901	87.3574	83.4830	76.0953	64.3000	46.8858	22.9451	67.6081
Grey BL	—	100.0000	93.4900	91.4300	83.8100	79.0500	69.7000	47.9300	80.7729
	非イオン	92.3802	88.4530	87.0266	82.7452	72.0308	59.9798	41.1876	74.8290
	アニオン	91.1515	88.3207	85.4610	81.3115	73.8709	63.5426	45.6747	75.6190
	平均	91.6857	88.3782	86.1417	81.9348	73.0708	61.9935	43.7238	75.2755

最小有意差 5.8752

者より大きい、その後の低下はゆるやかで最終染着割合はほぼ50%を示し、この系の染料としては均染性がよい。

以上均染性の点より比較すると、Blue 2RW はもっとも染むらになりやすく、ついで Grey BL、Green G の順となる。

#### 4. 活性剤併用染色の場合の染色時間と染着割合

第3表に活性剤を0.1～5%併用したときの染着割合を示す。0～32分における染着割合はすべてブランクより小さく、5%水準で最小有意差以上であることから、使用した活性剤はこれらの染料に明らかに均染効果を示している。しかし64分における染着割合がブランクと変わらないのは、温度上昇による染料—活性剤錯体の分解あるいは染着座席への競合が失われ、結果として均染効果が小さくなったためである。

非イオン活性剤とアニオン活性剤を比較すると、初期の低下の割合はほぼ同じである

が、4～16分における低下の割合はアニオン活性剤のほうが大きい。これは両活性剤の均染作用の差異によるものである。染料と錯合体をつくる非イオン活性剤は、その錯合体が高温では時間の経過とともに分解されやすいのに反し、アニオン活性剤は染着座席を染料と競合しあい、その作用が高温でも持続するため均染効果が大きい。しかし32～64分においては染着が平衡に近づくために両者の差はなくなる。

第4表に染料別の染着割合を示す。いずれの染料の場合も非イオン活性剤、アニオン活性剤ともに0～16分までの染色時間における染着割合はブランクに比し5%水準で有意差を示している。とくに平均染色染料であるGreenGに対しアニオン活性剤がすぐれた効果を示している。このことから絹染色にアニオン活性剤を併用することが望ましいと推察される。

#### 5. 活性剤の濃度と染着割合

染浴に加える活性剤の濃度を0.1～5%とかえたときの染着割合を第5表に示す。活性

第5表 活性剤の濃度と染着割合（全染料平均）

活性剤	濃度(%)						
	0	0.1	0.5	1.0	2.5	5.0	平均
—	81.5776	—	—	—	—	—	81.5776
非イオン	—	78.9180	77.5307	77.8398	75.1646	69.9753	75.8856
アニオン	—	80.0232	76.7982	75.4280	70.1643	64.5031	73.3833
平均	—	79.5427	77.1167	76.4766	72.3383	66.8823	74.4713

最小有意差 2.8683

第6表 活性剤の濃度と染着割合

染料	濃度(%)							
	活性剤	0	0.1	0.5	1.0	2.5	5.0	平均
Green G	—	90.1871	—	—	—	—	—	90.1871
	非イオン	—	87.8755	85.5957	85.1531	82.2707	78.7180	83.9226
	アニオン	—	87.7757	84.5226	81.1138	72.7146	63.4787	77.9211
	平均	—	87.8191	84.9891	82.8700	76.8694	70.1045	80.5304
Blue 2RW	—	73.7729	—	—	—	—	—	73.7729
	非イオン	—	73.8300	72.4309	72.0485	67.3851	58.8330	68.9055
	アニオン	—	71.0212	67.8386	67.7329	64.6678	61.7899	66.6101
	平均	—	72.2424	69.8353	69.6093	65.8492	60.5043	67.6081
Grey BL	—	80.7729	—	—	—	—	—	80.7729
	非イオン	—	75.0487	74.5657	76.3177	75.8379	72.3749	74.8290
	アニオン	—	81.2723	78.0335	77.4374	73.1106	68.2406	75.6190
	平均	—	78.5664	76.5257	76.9506	74.2964	70.0382	75.2755

最小有意差 4.9680

剤の濃度が0.1%では均染効果がない。0.5~1%では効果はあるが、ほぼ同じである。しかし2.5%、5%と活性剤の量を増すと均染効果は大きくなる。とくにアニオン活性剤の量を多く用いると非イオン活性剤を用いたときよりも均染効果は大きくなる。染料と競合作用によるアニオン活性剤の効果と非イオン活性剤の集合体生成による効果と比較したとき、高濃度ではアニオン活性剤の競合による均染作用が大きい。これは繊維の染着座席であるアミノ基に活性剤が結合し染着速度を妨害するためである。このことは染料の絹に対する速度よりもアニオン活性剤の速度の方が大きいことを示していて興味深い。

第6表に染料別の均染効果を示す。GreenG は活性剤 0.1%を染浴に加えても効果を示さない。0.1~1%では効果があり、その効果はほぼ同じである。2.5%以上では効果が大きくなる。

非イオン活性剤とアニオン活性剤を比較すると、0.1~1%までは差がなく、2.5%以上ではアニオン活性剤の効果が大きい。

Blue 2RW についてみると、0.1~1%までは均染効果はほとんどないかあっても小さく、2.5%以上になると大きくなる。

非イオン活性剤とアニオン活性剤を比較すると、0.5~1%では非イオン活性剤は効果がないが、アニオン活性剤はこの濃度範囲でも均染作用を示している。このことはアニオン活性剤の絹に対する吸着速度がこの濃度で Blue 2RW の染色速度よりまさっているためである。さらにアニオン活性剤の濃度を増すことにより活性剤の吸着量は染料の染着量より一層大きくなる。いうまでもなくアニオン活性剤の吸着量は染浴中の活性剤濃度に比例するためと考えられる。

この結果は第5表の結果と一致する。

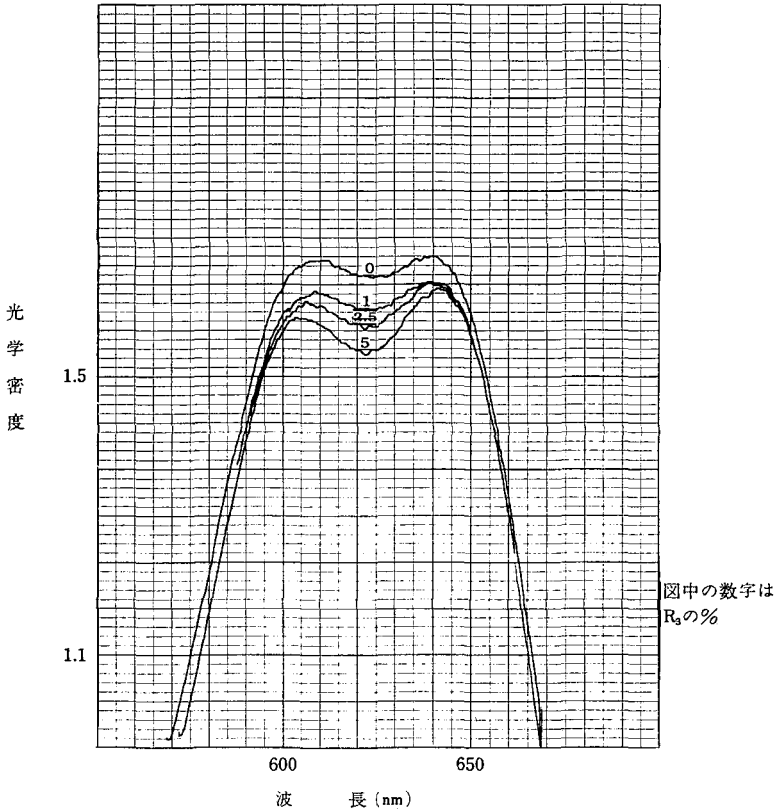
非イオン活性剤は染浴中で染料と錯合体をつくり均染作用をするのであるが、使用したすべての活性剤は Green G および Blue 2RW とは錯合体をつくらない。錯合体をつくらない染料に活性剤を併用したときは逆に速染作用をすることが羊毛について報告されている<sup>1)</sup>。第7表に示すようにある活性剤では低濃度で blanks の初期染着濃度割合より大きいのはこの作用のためと考えられる。

一方非イオン活性剤を加えた染液の可視吸収スペクトルを測定すると、Green G およ

第7表 活性剤の初期染着濃度割合

活性剤 濃度(%)	Green G			Blue 2RW			Grey BL		
	ブラン ク	R <sub>3</sub>	H <sub>3</sub>	ブラン ク	NF <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	ブラン ク	IL	F <sub>3</sub>
0	100	—	—	100	—	—	100	—	—
0.1	—	96.50	102.47	—	108.92	100.64	—	91.41	94.42
0.5	—	91.09	92.13	—	112.66	97.51	—	54.78	92.15
1.0	—	92.13	91.09	—	113.61	95.12	—	35.43	92.15
2.5	—	91.09	88.08	—	67.87	92.80	—	26.15	85.19
5.0	—	88.08	75.15	—	39.28	81.67	—	21.91	78.97



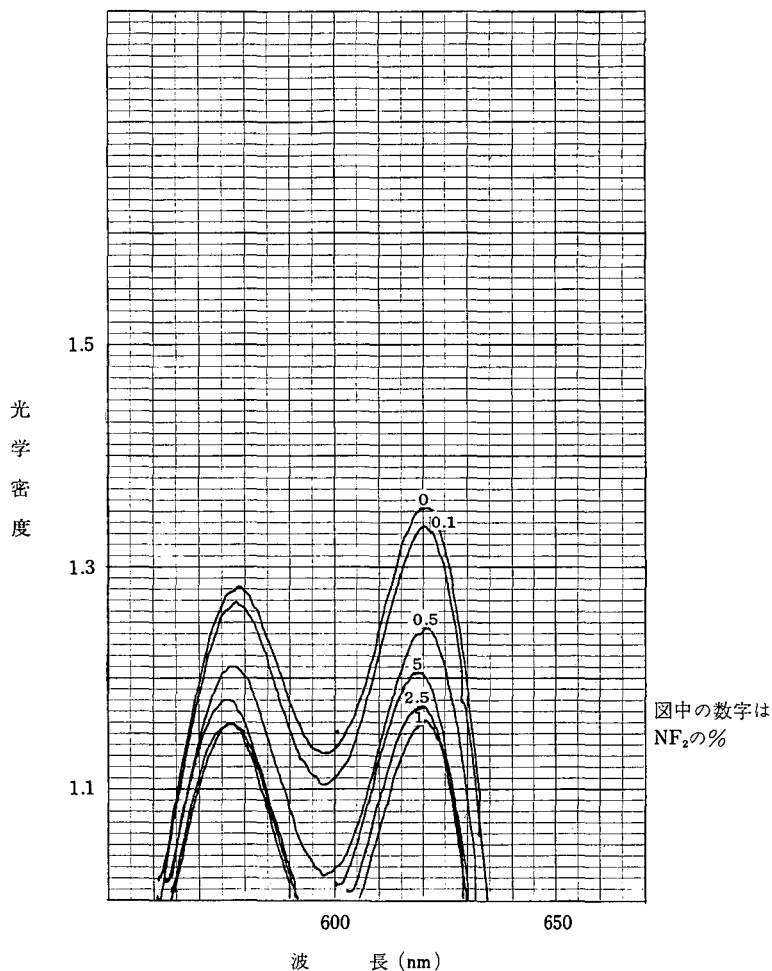


第2図  $R_3$  による波長の変化 (Green)

び Blue 2RW ではその最大吸収波長において、活性剤の濃度増加とともに光学密度を変化する。とくに Blue 2RW は活性剤の濃度増加とともに極大吸収波長をわずかに短波長側に移行する (第2～3図)

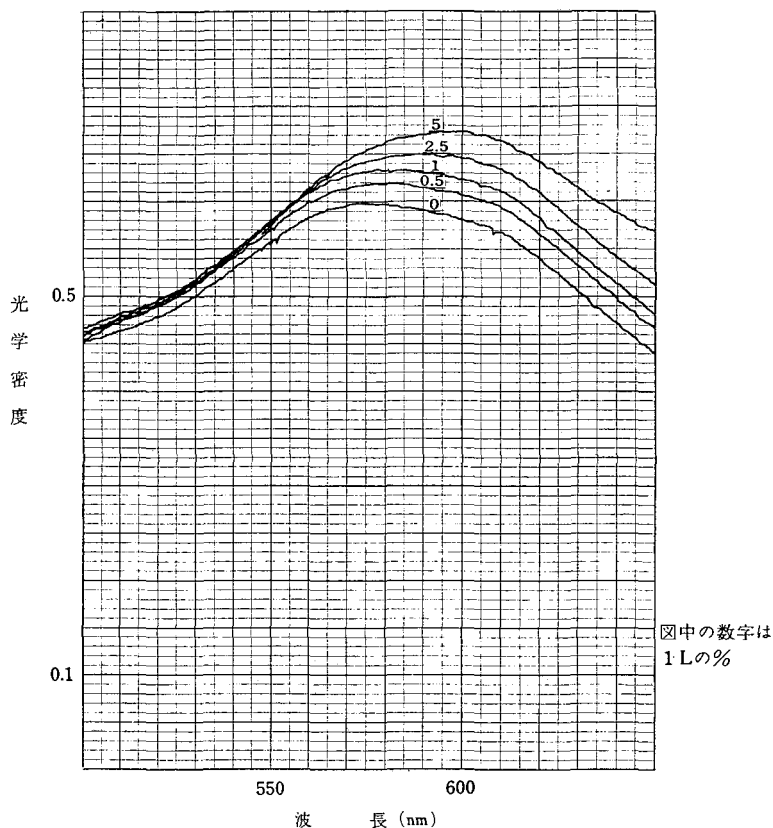
三石<sup>®</sup>は染料溶液に少量の高分子物質を入れると、染料は高分子物質表面において会合体を形成する。そのときスタッキング特有な吸収スペクトルを示し、高分子物質の量の増加とともに短波長側に移行するのは染料と高分子物質の相互作用によるものと予想している。

染料溶液に活性剤を加えた場合は染料と活性剤の少数が比較的規則正しくならんだ状態が考えられる。これが三石のスタッキングに近いと考えれば、特有のスペクトルを示すであろう。活性剤の量が一定濃度になると会合体の生成も多くなり、そのため均染作用を呈するものと考えられる。



しかしこれらの作用は染料および活性剤の種類によって異なる。Green G に活性剤を併用したときに両者が相互作用して会合体をつくると、光学密度は活性剤の種類により増減する。その増減がわずかでも Green G の絹に対する親和力が小さいため染着を抑制する効果がでてくる。Blue 2RW は疎水性で絹に本来高い親和力を持つ染料であるため、会合体が小さいときには染着を押える力は小さい。活性剤の濃度がある程度以上になってはじめて均染効果をあらわす。

このようなことから非イオン活性剤は染料と相互作用して会合体をつくる場合でも、染料の親和力および活性剤の成分により均染効果に差異があらわれても不思議ではない。





第4図 IL による波長の変化 (Grey BL)

染料2分子中にクロムなどの金属1分子を含む2:1型金属錯塩染料である Grey BLは上述した Green G, Blue 2RW と異なる挙動を示す。すなわち染料の疎水性が大きいため非イオン活性剤と低濃度において錯合体をつくり極大吸収波長を長波長側に移行する。第4図に1Lを加えたときの吸収スペクトルを示す。活性剤濃度が5%のとき600nmに最大を示し、濃度0%のときの575nmに比し光学密度の増大と長波長シフトを示している。この説明として錯合体の生成ピークが長波長に出現することで根本の結果<sup>8)</sup>に一致している。

一つの説明としてつぎのようにも考えられる。一般に錯合体生成ピークが明瞭に現われない染料の吸収スペクトルでは、染料のみの吸収スペクトルのピークと錯合体生成されたときのピークが重なり一つの比較的なだらかなピークとして現われることもある。従って活性剤を加えたときに見かけ上は一つのピークであっても染料のみのピークと錯合体生成

第 8 表 活性剤の主成分と染着割合

活性剤		疎水基の炭素数	エチレンオキシサイドのモル数	染着割合		
				Green G	Blue 2RW	Grey BL
非イオン	R <sub>2</sub>	C <sub>12</sub>	8	81.8754	76.2249	77.0566
	R <sub>3</sub>	C <sub>12</sub>	13	83.8017	75.4077	82.5354
	H <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> 	17	81.5500	78.3380	80.2586
	C <sub>1</sub>	C <sub>16</sub>	20	88.4303	71.2289	74.5123
	C <sub>2</sub>	C <sub>16</sub>	35	88.1337	66.3549	74.3789
アニオン	RS <sub>2</sub>	C <sub>12</sub>	13	81.6286	67.7551	78.8991
	HS <sub>1</sub>	C <sub>9</sub> 	17	81.0634	61.8700	75.9543
	TRO			73.0214	61.1960	79.1589
	P			61.8594	63.8806	74.4900
ブランク		—	—	90.1871	73.7729	80.7729

最小有意差 2.2218

のピークが重なり、活性剤の添加が増大するに従って錯合体生成によるピークが生長し、結果的に光学密度が増大し長波長シフトしているようにみかけ上みえているのかもしれない。

第 4 図および第 7 表より IL の吸収スペクトルが濃度増加とともに長波長側に移行すると、初期染着濃度割合が低下することが判る。このようにして非イオン活性剤の均染効果が行われる。

しかし染料と競合して染着を押えるアニオン活性剤は 0.1～1% では効果を示さず、2.5% 以上ではじめて効果を示す。これは Grey BL の絹に対する親和力が活性剤と比較して大きいためである。

#### 6. 活性剤の成分と均染効果

第 8 表に活性剤の主成分と染着割合の関係を示す。

非イオン活性剤の均染効果は疎水基の大きさとエチレンオキシサイドのモル数に影響されるといわれている。疎水基の炭素数が 12 でエチレンオキシサイドのモル数の小さな R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> に対して、主成分の炭素数が 16, エチレンオキシサイドのモル数が大きい C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> と比較する。絹に対し親和力の小さな Green G の場合は R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> が均染効果を示すが、C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> は効果は小さい。疎水基が大きく、繊維親和力の大きい Blue 2RW, Grey BL に対しては R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> は効果がなく、C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> はいずれの染料にも効果がある。とくにエチレンオキシサイドのモル数の大きな C<sub>2</sub> は Blue 2RW にも大きな均染効果を示す。

寺島ら<sup>9,10)</sup>によると羊毛染色においてエチレンオキシサイドのモル数が同じで、炭素数が C<sub>12</sub> と C<sub>18</sub> とを比較すると、炭素鎖の短い C<sub>12</sub> の方が炭素鎖の長い C<sub>18</sub> より繊維に吸着され難いから、C<sub>12</sub> が C<sub>18</sub> より均染効果は乏しい。またエチレンオキシサイドのモル数は 20

～30モル付近に均染効果があるとしている。絹繊維の場合も、炭素数が大きくエチレンオキシドのモル数の多い活性剤が染むらになりやすい染料の染色に有効であると考えられる。

つぎに  $RS_2$  は  $R_3$  をスルホン化したものであり、 $HS_1$  は  $H_3$  をスルホン化したいずれもアニオン活性剤である。 $RS_2$  と  $R_3$ 、 $HS_1$  と  $H_3$  を比較すると、Green G にはいずれの活性剤でも均染効果はあるが、しかし個々の活性剤の間には差はない。Blue 2RW, Grey BL はアニオン活性剤である  $RS_2$ 、 $HS_1$  の均染効果が大きい。

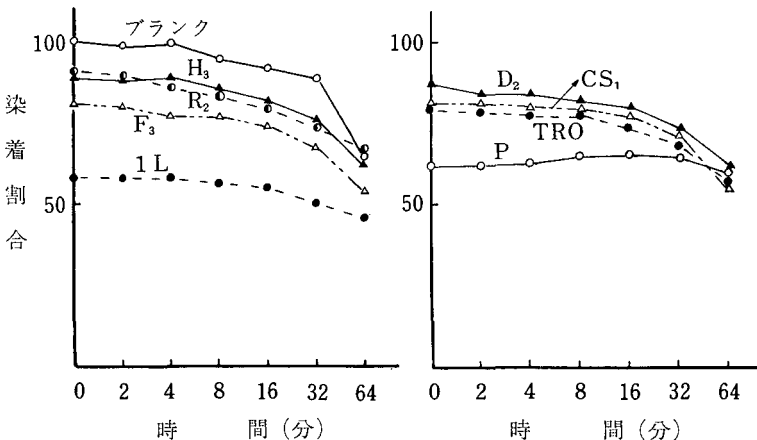
TRO はロート油と呼ばれるもので低度硫酸化油であり、P は高度硫酸化油で TRO よりアニオン性が強い活性剤である。いずれの染料の場合も P が TRO よりすぐれた均染効果を示している。このことは繊維に対する静電的結合がアニオン性の高い活性剤で強く起るため、アニオン活性剤の均染効果の良否はアニオン性の強さが一つのポイントになることを示唆している。

非イオン活性剤の IL はヘテロサイクリックポリビニル化合物とヘテロサイクリックアミンの混合物である。IL がすべての染料にすぐれた均染効果を示すのは成分である混合物の相乗効果による。すなわちヘテロサイクリック環をもつこの混合活性剤は染料および絹繊維に他の活性剤より強い作用を及ぼし合うためと推定される。

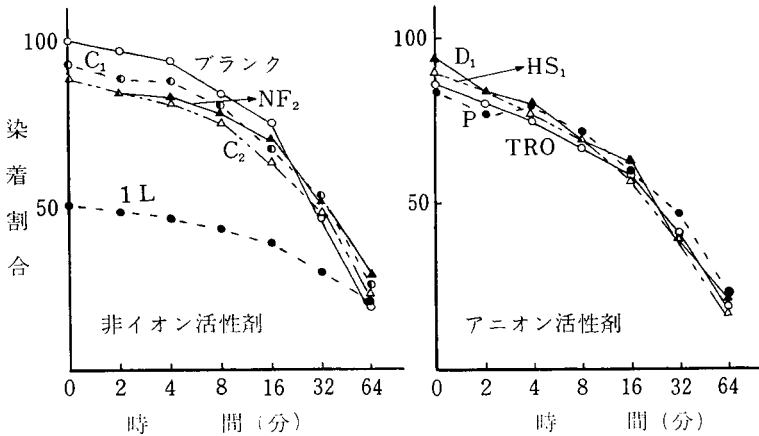
#### 7. 活性剤の C. M. C 濃度と均染効果

第1～2表に各活性剤の C. M. C 濃度を示した。多くの活性剤は 0.025% 液でミセルをつくる。すなわち本実験における 2.5% 濃度である。第5表に示すように各活性剤は、0.5～1% で均染効果を示しているので均染効果は C. M. C 濃度以下でもあらわれるとする根本<sup>8)</sup>と一致する。

#### 8. 各染料に対する活性剤の均染効果



第5図 Green G に対する活性剤の均染効果



第6図 Blue 2RW に対する活性剤の均染効果

第5～7図に均染効果の大きい活性剤の染色割合（活性剤を0.1, 0.5, 1, 2.5, 5%併用したときの染色割合の平均値）を示す。

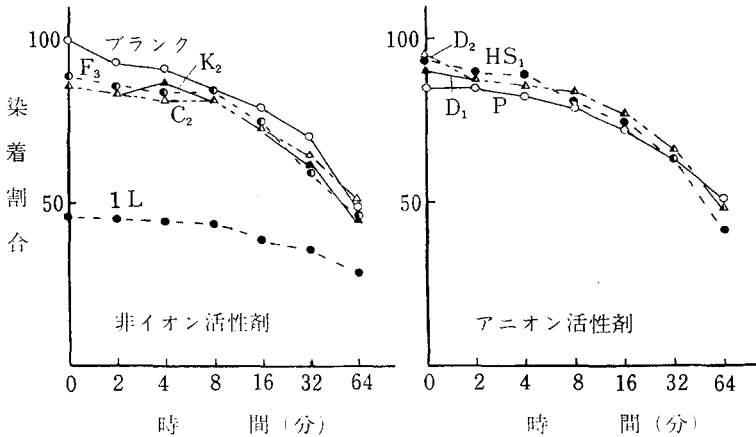
Green G では  $NF_2$ ,  $K_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  が均染効果がないかまたは小さいが、そのほかの活性剤はいずれも均染効果を示す。第5図に示すように IL, P がとくにその効果は大きい。IL, P,  $F_3$  は 0.1～0.5%, その他の活性剤は 0.5～1% で均染効果を示している。この結果は、平均染性染料である Green G は活性剤の使用で容易に均染効果が得られる染料であることを示している。

Blue 2RW に対する均染効果は第6図のようである。非イオン活性剤は図に示した IL,  $C_2$ ,  $NF_2$ ,  $C_1$  以外の活性剤は効果は小さい。これは Blue 2RW が非イオン活性剤と相互作用して錯体をつくることがなく、単に活性剤の表面に染料が会合して染浴に存在しているため 90°C の高温染色時には会合が離れやすい。そのため均染効果が小さいのであろう。IL が 0.1～0.5% で効果がある特例を除いて  $C_2$ ,  $NF_2$ ,  $C_1$  はいずれも 2.5～5% 使用してはじめて効果があらわれるのも染料と活性剤の相互作用が小さいことによると推定される。

非イオン活性剤と均染作用の異なるアニオン活性剤はすべて Blue 2RW に均染効果がある。Blue 2RW が繊維親和性の大きい染料のために、P および TRO は 0.1～0.5% で効果があるが、その他の活性剤は 1～5% で均染効果を示している。

いずれにしても Blue 2RW は活性剤を併用しても IL を除いて均染効果の得にくい染料である。

第7図に Grey BL に対する活性剤の均染効果を示す。Grey BL と相互作用して錯体をつくる非イオン活性剤は 0.1～0.5% で効果を示し、0分における初期染色濃度の低下の割合もアニオン活性剤よりすぐれている。 $NF_2$ ,  $H_3$ ,  $R_3$ ,  $R_2$  は均染効果は小さい。



第7図 Grey BL に対する活性剤の均染効果

アニオン活性剤は絹に親和力の大きい Grey BL には均染効果は小さく、2.5~5%の使用が必要である。DTO, TRO, RS<sub>2</sub>, DAC は効果が小さい。

以上述べたように活性剤の均染効果は同じ酸性染料のなかでも平均染色染料, ミリング染料, 2:1型金属錯塩染料などの部属の違いにより著しくその効果を異にしている。

とくに非イオン活性剤は含有する成分により各染料に対する均染効果がまちまちである。IL は2種の活性剤を混合して均染効果を発揮しているので、その他の活性剤もそれぞれの染料に効果の大きい活性剤を適宜混合すれば相乗効果をあげることが期待できるので、これらの製品の出現が望ましい。

アニオン活性剤の均染効果は絹の染着座席であるアミノ基の数に影響受けるが、その数が羊毛に比し極めて少ないので、実験結果からもわかるように均染効果が大きい。繊維親和力の小さな Green G のような染料には少量で効果があるが、繊維親和力の大きな疎水性の染料である Blue 2RW, Grey BL などにはある程度の量を使用しないと効果が期待できない。

実際の染色においては、染料を少なくとも2~3種類、多い場合には6~7種類も配合して染色するのが普通である。染むらを防止するために活性剤を併用する場合には同一部属の染料を配合して染色することが必要な条件となる。

## 摘 要

染むらを防止するため酸性染料に非イオン活性剤およびアニオン活性剤を併用し検討したところ下記の結果を得た。

1. 非イオン活性剤は染料と相互作用して錯合体をつくるときには均染効果は大きい、錯合体をつくらなるときには染料の親和力の大きいものほど均染効果は小さい。

2. アニオン活性剤は相当な効果を示す。特に半均染性染料に対する効果は大きいが、親和力の大きなミリング染料および2 : 1型金属錯塩染料にはある濃度以上使用しないと均染効果は得られない。
3. 界面活性剤の均染効果はC. M. C濃度とは関係なく、低濃度でも効果を示す。

付記：計算には、農林共同利用電子計算機 HITAC-8450 を使用した。

## 文 献

- 1) B. R. Craven and A. Datyner 1961 The Interaction between some Acid Wood Dyes and Nonyl phenol-Ethylene Oxide Derivatives, J. S. D. C., 77 : 304
- 2) 片山明 1977 染色化学と界面活性剤 油化学, 29 : 669
- 3) 加藤弘 1971 塩酸吸着の熱力学的解析, 蚕糸研究, 78 : 98
- 4) 栗林謙三 1973 酸性染料の均染性について, 蚕糸研究, 88 : 155
- 5) 黒木宣彦 1966 染料一助剤の相互作用, 染色理論化学, 槇書店 : 50
- 6) 三石賢 1975 染料溶液の性質, 染料と薬品, 20 : 614
- 7) 根本嘉郎 1969 染色工業における応用, 油化学, 18 : 614
- 8) 根本嘉郎 1959 非イオン活性剤と染料の相互作用, 工業化学雑誌, 62 : 1286
- 9) 寺島, 吉川, 芳崎 1958 羊毛染色の場合の1 : 1型含クロム錯塩染料染色に対する効果, 油化学, 7 : 357
- 10) 寺島, 吉川, 芳崎 1958 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, 油化学, 7 : 362