

寒天ゲル内への染料の浸透に及ぼす寒天濃度，染料濃度 および時間の影響

小川裕耶¹⁾，米山雄二²⁾

¹⁾ 文化学園大学大学院 生活環境学研究科(〒151-8523 東京都渋谷区代々木 3-22-1)

²⁾ 文化学園大学 服装学部(〒151-8523 東京都渋谷区代々木 3-22-1)

Effect of the Concentration of Agar gel and Dye solution, and Contacting Time on Dye Penetration into the Agar gel

Yuka Ogawa¹, Yuji Yoneyama²

Abstract

Dye penetration into the amorphous parts of plastics was investigated by contacting agar gel with dye solution. The color values, a^* and b^* , of the agar gel that were penetrated by the dye solution were measured using a spectrophotometer. The concentration of dye in the agar gel was determined from the relationship of dye concentration vs. color values. The penetration amount of dye decreased with increasing concentration of the agar gel, and increased with increasing concentration of the dye solution. In addition, the penetration depth of dye increased with increasing contact time between the agar gel and dye solution. In conclusion, the factors affecting dye penetration in plastics were determined via spectrophotometry using agar gel as a model for the amorphous parts of polymers.

Keywords : Dye, Penetration, Agar, Gel, Color Value

Received July 6, 2022; accepted September 12, 2022

¹⁾Bunka Gakuen University Graduate School of Fashion and Living Environment Studies (〒151-8523 3-22-1 Yoyogi, Shibuya-ku, Tokyo)

²⁾Bunka Gakuen University Faculty of Fashion Science (〒151-8523 3-22-1 Yoyogi, Shibuya-ku, Tokyo)

1 緒言

白い合成皮革製のソファにジーンズの色が移ることや、ビニール製バッグの保管中に他の衣類から色が移り汚れてしまうことがある。このような現象は「色移り」と呼ばれ、染料が合成樹脂内部に染み込むことにより発生し、極めて落とすににくい汚れとなる。染色とは繊維の中に染料が浸透していく現象であり、「色移り」と似た現象であるといえる。繊維の内部には、高分子の結晶部分と非結晶部分があり、染料は高分子の非結晶部分に浸透していくと考えられている。

我々は先の検討¹⁾において、染料が高分子材料の非結晶部分に浸透していく現象について種々の高分子材料を染料溶液に浸漬し、染料分子が樹脂へ移動する様子を表面反射率の測定から検討した。その結果、高分子材料への染着のしやすさは高分子材料の硬さと関係し、「色移り」が高分子材料中の非結晶部分へ移動する現象であることを把握した。しかし、この検討においては表面反射率の測定による高分子材料の表面における染料の存在が確認できるのみで、染料が高分子材料の内部に浸透した量を把握することができなかった。

そこで我々は寒天ゲルを高分子材料の非結晶部分のモデルとして用い、その内部への染料の浸透現象の測定を試みた。

寒天は、海藻から抽出した多糖を原料としている。その主成分はアガロースであり、化学構造はセルロースのような多糖類構造である。寒天は85~95℃で溶解し、40~52℃でゲルを形成する性質を持つ。これらの温度は濃度や分子量、温度変化の速度などの条件により変動する²⁾。寒天の状態は、溶液の場合ではFig. 1のように、アガロース鎖が拡散した状態で存在してお

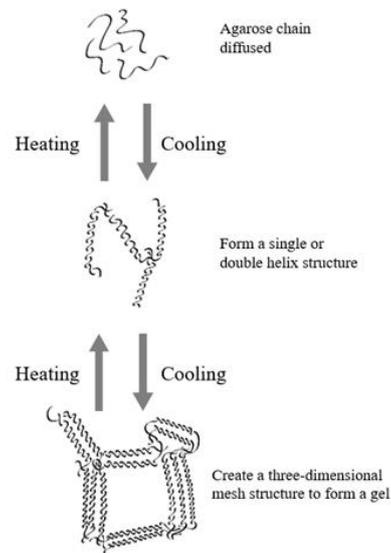


Fig. 1 Agar gelation

り、冷却されると一重または二重のヘリックス構造を形成し、これらが互いに平行に多重ヘリックス状に集合する。そして、この集合体が繋ぎ合わさり、直径50 nm~200 nm以上の空洞を持つ繊維が三次元網目構造を作り、ゲルが形成される。これらは水素結合で相互作用しているため、加熱すると再び液状になる³⁾。

この網目構造を、ポリウレタンなどの高分子材料中の非晶質部分の空隙のモデルとして内部へ染料が浸透する様子の観察に用いた。

寒天ゲルは濃度に比例して硬さが変化する⁴⁾ことから、濃度の違いにより網目構造の密度を変化させることができると考える。

本研究では高分子材料中の非晶質部分の空隙のモデルとして寒天ゲルを使用し、網目構造の違いによる染料の浸透の程度の違いを比較検討した。染料の寒天ゲルとの界面からゲル内への移動を測定し、染料の浸透に及ぼす寒天ゲルの濃度、染料濃度及び、時間の影響について実験を行った。

2 実験

2.1 実験試料

寒天は試薬用（富士フィルム 和光純薬）のものを用い、濃度は食用の際の標準濃度（0.66 %）を参考に、その0.5倍（0.33 %）、1.5倍（0.99 %）の3段階とした。染料は水溶性酸性染料（Acid Orange7 東京化成工業）を使用した。分子構造を以下のFig. 2に示す。

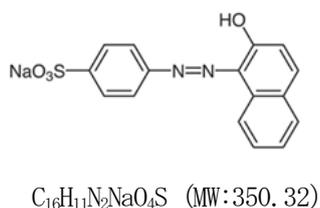


Fig. 2 Molecular structure of Acid Orange7

2.2 寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係

寒天を沸騰させた水に溶かし、0.66 %濃度の寒天溶液を調製した。この寒天溶液に、所定濃度（0.0~1.0 mmol）の染料を溶解して均一に着色した。直径22 mmのポリカーボネート製の管（以下プラスチック管）の下側をガラス栓で塞いだものに20 mL注ぎ入れ、上部にガラス栓をし、7 °Cの冷蔵庫内で24時間静置した。固まった寒天ゲルを静かに押し出し、厚さ5 mmの輪切りにしたものを測定試料とした。試料の色彩値は、赤・緑色を表す a^* 、黄・青色を表す b^* を分光色彩計（SE6000、日本電色）で測定した。染料

を含まない寒天ゲルの色彩値と、染料で着色した試料の色彩値 a^* 、 b^* を測定し、それぞれの差 Δa^* 、 Δb^* を求めた。 Δa^* 、 Δb^* の値と、染料濃度との関係に対数グラフにプロットして、色彩値から寒天ゲル中の染料濃度を把握するための検量線を作成した。

2.3 寒天ゲル濃度の影響

濃度0.33 %、0.66 %、0.99 %の寒天溶液を調製し、2.2と同様にそれぞれ20 mLプラスチック管に注ぎ入れ、上部にガラス栓をし、7 °Cの冷蔵庫で24時間静置して寒天ゲルを作成した。

Fig. 3に示すように、プラスチック管の中で固まった寒天ゲルの上に、2 mmol/Lの染料溶液10mLを静かに注ぎ入れ、25 °Cに設定した空気恒温槽（ヤマト科学 IK41）内に3日間静置し、寒天ゲル内に染料を浸透させた。

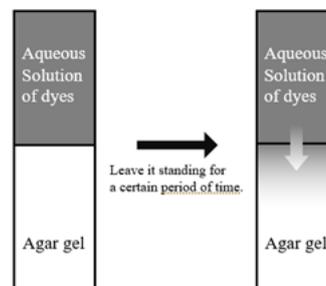


Fig. 3 Contacting agar gel with dye solution

所定時間後、上層の染料溶液を除去し、少量の水でゲル表面から余分な染料をすすぎ、プラ



Fig. 4 Agar gel cut into rings at 5mm intervals for measurement

スチック管からゲルを押し出した。染料溶液と接触していた界面を基点として、Fig. 4のように5 mm 間隔の輪切りにし、色彩値測定の試料を作成し、色彩値 (a^* , b^*) を分光色彩計で測定した。

染料が浸透した試料の色彩値と染料を含まない寒天ゲルの a^* , b^* との差 Δa^* , Δb^* から、2.2 で作成した検量線より、ゲル内に浸透した染料濃度 (mol/L) を求めた。

2.4 染料濃度の影響

濃度 0.66 % の寒天溶液を調製し、それぞれ 20 mL プラスチック管に注ぎ入れ、それらを 7 °C の冷蔵庫で 24 時間静置して寒天ゲルを作成した。プラスチック管の中で固まった寒天ゲルの上に、0.5, 1, 2, 4 mmol/L の染料溶液 10mL を静かに注ぎ入れ、25 °C に設定した空気恒温槽内に 3 日間静置し、寒天ゲル内に染料を浸透させた。

2.3 と同様に、染料が浸透した試料の色彩値と染料を含まない寒天ゲルの a^* , b^* との差 Δa^* , Δb^* から、2.2 で作成した検量線より、ゲル内に浸透した染料濃度 (mol/L) を求めた。

2.5 静置時間の影響

濃度 0.66% の寒天ゲルを作成し、その上に、2 mmol/L の染料溶液 10mL を静かに注ぎ入れ、25 °C に設定した空気恒温槽内に 1, 3, 7 日間静置し、寒天ゲル内に染料を浸透させた。

2.3 と同様に、所定期間静置後、染料が浸透した試料の色彩値と染料を含まない寒天ゲルの a^* , b^* との差 Δa^* , Δb^* から、2.2 で作成した検量線より、ゲル内に浸透した染料の濃度 (mol/L) を求めた。

3 結果および考察

3.1 寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係

寒天ゲルを着色した染料の濃度と Δa^* , Δb^* との関係を図 5 に示す。ゲル作成時の寒天濃度は 0.66 % とした。

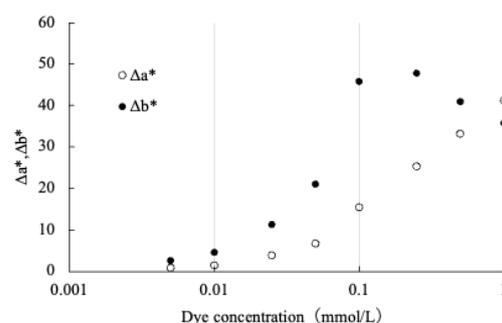


Fig. 5 Relationship between Δa^* , Δb^* and the concentration of Acid Orange 7 in Ager Gel.

Fig. 5 より、寒天ゲルに含まれる染料の濃度が 0.1 mmol/L までは Δa^* と Δb^* は増加を示し、それ以上の濃度では Δa^* はそのまま増加したが、一方 Δb^* は 0.1 mmol/L を境に減少傾向が見られた。この結果から、寒天ゲルの Δa^* と Δb^* と、そこに含まれる染料濃度の関係を把握することができた。これを検量線に用いて、以下の実験では Δa^* , Δb^* の値から染料濃度 (mmol/L) への換算を行った。

3.2 浸透に及ぼす寒天ゲルの濃度の影響

プラスチック管の中に 0.33 %, 0.66 %, 0.99 % の 3 種類の濃度の寒天ゲルを作成し、その上に濃度 2 mmol/L の染料溶液を注ぎ入れ 3 日間静置した。染料が浸透した寒天ゲルをプラスチック管から押し出し、輪切りにした試料の色彩値 (Δa^* , Δb^*) を分光式色彩計で測定した。

輪切りにした各試料に含まれる染料濃度を色彩値から求め、ゲルの界面からの距離と、色彩値 Δa^* 及び Δb^* から求めた染料濃度との関係を図 6 と Fig. 7 に示す。

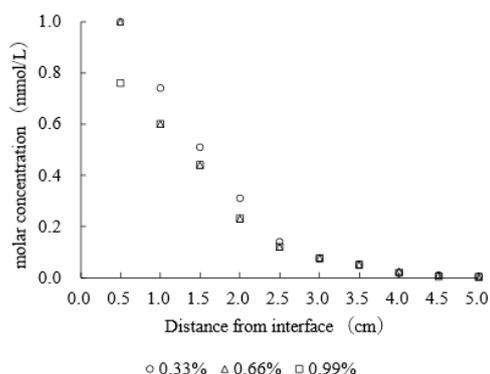


Fig. 6 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δa^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

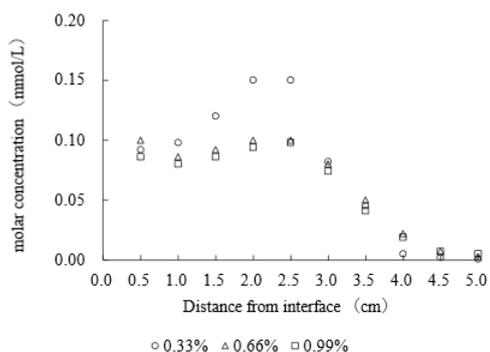


Fig. 7 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δb^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

なお、寒天ゲル0.33%及び0.99%濃度でも0.66%濃度の場合とほぼ同じ検量線であることが確認できたことから、寒天ゲル0.33%および、0.99%濃度の場合もFig.5の検量線を用い、色彩値からモル濃度を求めることとした。

Fig.6に示した Δa^* に基づく染料濃度の変化を見ると、界面(0.5cm)付近では寒天濃度0.33%、0.66%の場合に染料濃度で1.0 mmol/L、0.99%の場合には0.8 mmol/L程度を示した。そして、界面から離れるに従い、緩やかに低下し、界面から4.5 cmで染料濃度はほぼ0となった。

一方、Fig.7の Δb^* においては界面から離れると染料濃度が上昇し、界面からの距離が2.5

cm付近でピークを示した。その後再びモル濃度は低下し、 Δa^* と同様に界面から4.5cm離れた地点で染料濃度はほぼ0となった。

次に寒天ゲル濃度の違いによる影響を同じ界面からの距離で比較すると、寒天濃度が高いほど染料濃度は低いという結果になった。また、寒天ゲル内へ染料が浸透する距離は僅かに短くなった。

寒天ゲル中の網目構造の隙間は50~200 nm³)であり、染料分子と比べると十分に大きい。しかし、ゲル濃度によって染料の浸透に違いが表れたことは以下のFig.8のモデルで示すように、寒天濃度による隙間の大きさの違いが考えられる。

網目構造を模式的に正方形として表すと、寒天濃度0.33%の場合に正方形3個とし、0.66%は6個、0.99%を9個として円内に平面配置した。

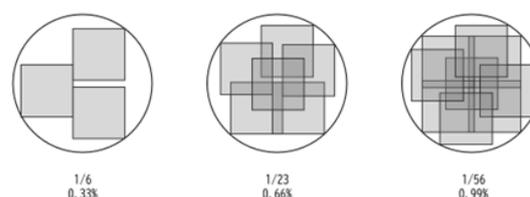


Fig. 8 Schematic diagram of the gel

すると、円の大きさを1とすると、各隙間の面積の平均を求めると濃度0.33%の場合に1/6、0.66%の場合に1/23、0.99%では1/56となり、隙間面積は寒天ゲル濃度が高くなるに従って、減少することがわかる。次にFig.6、7において、0.33%、0.66%、0.99%の濃度の寒天ゲルそれぞれに浸透した染料の総量を求めると、以下のTable 1のようになった。

Table 1 Penetration amount of dye and gap size in agar gel

	Penetration amount		Gap size in structure of agar gel
	Δa^*	Δb^*	
0.33 % Agar gel	0.00543 mmol	0.00142 mmol	1/6
0.66 % Agar gel	0.00485 mmol	0.00122 mmol	1/23
0.99 % Agar gel	0.00438 mmol	0.00112 mmol	1/56

模式的に求めた隙間の大きさの変化と染料の移動総量の変化を見ると、ゲル濃度の増加によって隙間が小さくなり、染料の移動量は減少したといえる。しかし、その関係は比例関係ではなく、他の因子を含む何らかの関数になると思われる。今後、分子の大きさの異なる染料を用いて検討することで、この点を明らかにしていきたい。

3.3 浸透に及ぼす染料濃度の影響

プラスチック管の中に濃度0.66%の寒天ゲルを作成し、その上に濃度0.5, 1, 2, 4 mmol/Lの染料溶液を注ぎ入れ3日間静置した。染料が浸透した寒天ゲルをプラスチック管から押し出し、輪切りにした試料の色彩値 (Δa^* , Δb^*) を分光式色彩計で測定した。その時の染料の浸透状況について、染料溶液とゲルの界面からの距離と、色彩値 Δa^* 及び Δb^* から求めた染料濃度との関係をそれぞれ Fig. 9 と Fig. 10 に示す。

Fig. 9 に示した Δa^* に基づく染料濃度の変化を見ると、界面付近で染料の溶液濃度 0.5 mmol/L の場合に、寒天ゲル内の染料濃度は 0.1 mmol/L 程度、溶液濃度 1 mmol/L ではゲル内濃度 0.4 mmol/L、溶液濃度が 2, 4 mmol/L の場合

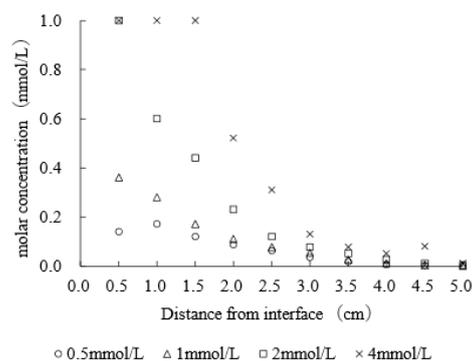


Fig. 9 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δa^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

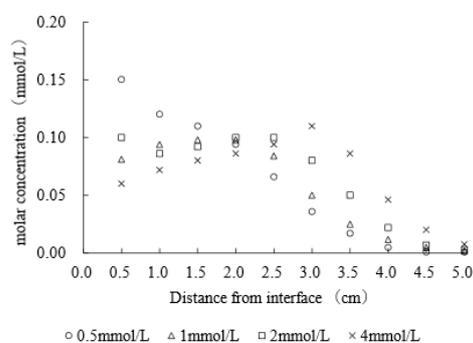


Fig. 10 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δb^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

ではゲル内濃度は 1 mmol/L 以上という結果を示した。寒天ゲル中の染料濃度は界面から離れるに従い低下し、界面から 4.5 cm で染料濃度ほぼ 0 となった。

一方、Fig10 に示す Δb^* に基づく結果においては、溶液濃度 0.5 mmol/L の場合では界面からの距離が離れるに従ってゲル内濃度は緩やかに低下した。

溶液濃度 1 mmol/L では界面から 1 cm, 2 mmol/L では 2.5 cm, 4 mmol/L では 3 cm 離れた位置でそれぞれ Δb^* に基づくゲル内濃度のピークが観察された。そのピークの位置は、溶液濃度が濃くなるに従って界面から離れるという結果になった。また、 Δb^* に基づく結果では、溶

液濃度が濃いほど、より離れた地点までゲル内部へ染料の浸透が起きている様子が観察できた。

3.4 浸透に及ぼす時間の影響

寒天ゲル内に浸透した染料は、 Δa^* に基づく濃度は界面からの距離に従い減少したのに対し、 Δb^* に基づく濃度は界面から 2.5cm 離れた位置でピークを示した。このピークの位置が静置時間によって移動することを確かめるために、静置時間を 1, 3, 7 日間とし、2, 3 と同様の試験を行った。

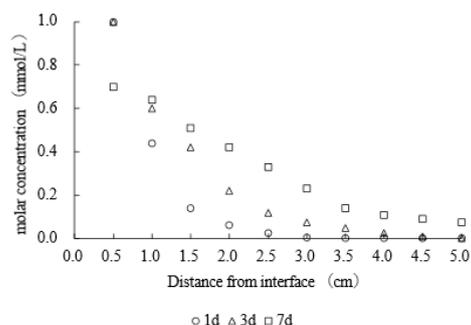


Fig. 11 Effect of the standing time on the concentration of Acid Orange 7 estimated from Δa^*

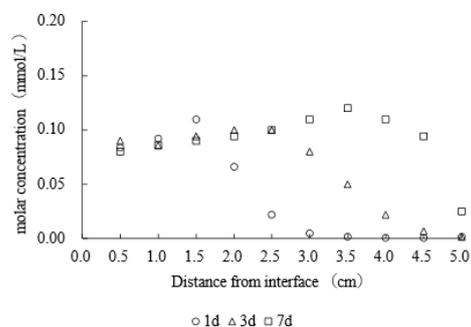


Fig. 12 Effect of the standing time on the concentration of Acid Orange 7 estimated from Δb^*

プラスチック管の中に濃度 0.66 %の寒天ゲルを作成し、その上に濃度 2 mmol/Lの染料溶液を注ぎ入れ所定期間静置した。染料が浸透した寒天ゲルをプラスチック管から押し出し、輪切りにした試料の色彩値 (Δa^* , Δb^* 値)を分光式色彩計で測定した。

その時の染料の浸透状況について、染料溶液とゲルの界面からの距離と、色彩値 Δa^* 及び Δb^* から求めたゲル内濃度との関係を Fig. 11 及び、Fig. 12 に表す。

Fig. 11に示した Δa^* に基づく濃度変化では、静置時間が長くなることによって、減少曲線の傾きは緩やかになり、染料の浸透が時間とともに多くなっていることがわかる。

Fig. 12に示した Δb^* のピークの位置は静置時間が 1日では 1.5 cm, 3日では 2.0 cm, 7日では 3.5 cmとなり、時間と共に界面から離れた位置に移動することがわかった。

3.5 Δb^* に基づく濃度ピークの出現原因

Δa^* と Δb^* に基づく濃度変化が異なった原因について、ひとつは赤味と黄味を示す 2つの物質が存在する、すなわち幾何異性体の存在が考えられる。しかし、幾何異性体はシス体に比べてトランス体の方が安定であり、また本実験の条件ではアゾ結合が回転してシス体を形成すること考えにくく、染料の殆どはトランス体であると考えられる。従って、幾何異性体の存在は原因ではないと考える。

そこで、 Δb^* に基づく濃度変化にピークが存在することについては、染料溶液の濃度範囲をさらに広げて実験を行った。Fig. 9, Fig. 10の結果に染料濃度が 0.05, 0.1, 0.2 mmol/Lと低い場合、逆に染料濃度 8 mmol/Lと高い場合の条件を追加し、各濃度の染料溶液を作成し、実験を行った。その結果を Fig. 13, Fig. 14に示す。

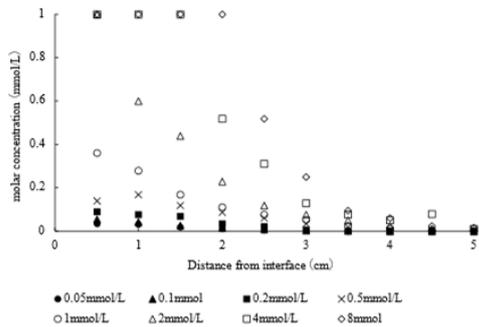


Fig. 13 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δa^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

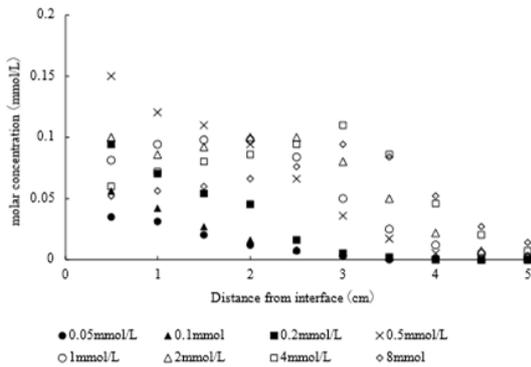


Fig. 14 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δb^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

Δa^* はピークを示さず、染料濃度は界面から近いほど高い濃度を示し、界面から離れるにつれその値は低くなった。また、染料濃度が高濃度であるほど多くの染料が浸透し、ゲル内の染料濃度は高い値を示した。一方、 Δb^* の場合は染料濃度が1.0 mmol/L 以上の場合にピークが見られ、0.5 mmol/L 以下の場合にはピークを示さなかった。一定の色彩値以上の場合に Δb^* の結果がピークを示すことから、この現象は色彩測定の影響ではないかと考えた。

つまり、ゲル内の染料濃度が高くなると Δa^* が

示す赤味が強くなり、その結果 Δb^* が示す黄味が測定されにくくなり Δb^* 値が減少するという測定の性質によるものと考えられる。

色彩値 a^* 及び b^* は人の色覚に合う3刺激値を用いて計算されており、その3刺激値は分光分布を積算して求められたものである⁵⁾。このため、界面近傍からピークまでの染料が高濃度である場合に赤味の影響で Δb^* が抑えられ、 Δb^* に基づく染料の濃度変化のグラフにおいてピークが見られたと考えられる。

4 結論

高分子の非晶質部分への色素の浸透について、寒天ゲルをモデルに用いて検討した。その結果、染料の移動を界面からの距離毎にゲルを分割し、界面からの距離と色彩値 (Δa^* , Δb^*) からゲル内を移動した染料濃度が把握でき、それにより、界面からの移動距離と濃度の関係を示すことができた。但し、色彩値の特性から検量線の適応範囲があることがわかった。

寒天ゲルが形成する網目構造の内部に染料が浸透するには、染料溶液の濃度及び、染料の分子の大きさと寒天ゲルの濃度、すなわち網目の立体構造が関与するとわかった。

参考文献

- 1) 小川裕耶, 米山雄二, 山縣義文, 材料技術研究協会討論会要旨集, p. 109-110 (2019).
- 2) 長田義仁, K. デュセック, 柴山充弘, 浦山健治, “ゲルの科学”, p. 81, 講談社(2020).
- 3) 長田義仁, K. デュセック, 柴山充弘, 浦山健治, “ゲルの科学”, p. 82, 講談社(2020).
- 4) 中浜信子, 家政学雑誌, 17, 4, p. 5-10 (1966).
- 5) 小林信治, “色彩化学入門”, 日本色研事業 p. 66 (2003).