

寒天ゲル内への染料の浸透に及ぼす染料分子構造の影響

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)

[†] 現所属機関: 実践女子大学 生活科学部 生活環境学科 アパレル管理研究室
(〒191-8510 東京都 日野市 大坂上 4-1-1)

Effects of the Molecular Structure of a Dye Solution on its Penetration into Agar Gel

Yuka Ogawa^{1,†}, Yuji Yoneyama²⁾

Abstract

Dye penetration into the amorphous parts of polymeric materials was investigated by contacting agar gel with a dye solution. Three dyes with similar chemical structures but different molecular sizes and substituents were used to evaluate the dye penetration into the agar gel. As a result, in order to determine the amount of dye penetration into the agar gel. It was better to use the color difference (ΔE^*_{ab}) which is calculated by color value (a^* , b^* and L^*) of the agar gel penetrated. The amount of penetration into the agar gel was correlated with the SP value relationship correlation was observed, suggesting that the amount of penetration depends on the solubility parameter based on the chemical structure of the dye.

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

Received November 21, 2022; accepted January 23, 2023

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

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

[†]Present address: Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University, 4-1-1 Osakaue, Hino, Tokyo 191-8510, Japan

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」と似ているといえる。繊維は内部に高分子の結晶部分と非結晶部分を持ち、染色の際に染料の分子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。

我々は前報¹⁾において、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、ゲル内部への染料の浸透量と界面からの浸透距離の測定を行った。Acid Orange7 という染料を用いて、その染料が寒天ゲル内へ浸透する現象を、染料・寒天それぞれの濃度が与える影響と時間が与える影響について検討した。その結果、界面から一定の距離毎に切り分けた寒天ゲルの色彩値の測定結果から染料濃度を求めることができたことがわかった。

染料の濃度が高い場合に染料の浸透が起りやすく、寒天ゲルの濃度が低いほど染料の浸透が起りやすいことがわかった。また、静置時間が長くなるに従い染料の浸透距離は長くなった。

本研究では、水溶性染料の中から類似構造を持ち分子量の異なるものを複数選び、それらの分子構造の違いや分子量の大きさが浸透挙動に与える影響について検討した。

2 実験

2.1 実験試料

寒天は前報と同じ試薬用(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%)とした。

染料は構造の類似性を持つ3種類の水溶性酸性染料(Acid Orange7, Acid Red18, Acid Blue92 東京化成工業)を使用した。それぞれの分子構造を以下のFig. 1, Fig. 2, Fig. 3に示す。

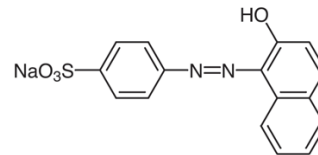


Fig. 1 Molecular structure of Acid Orange 7

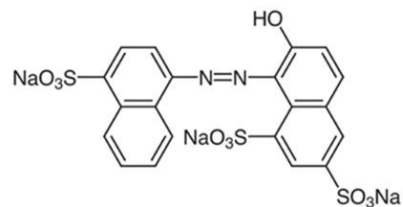
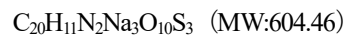


Fig. 2 Molecular structure of Acid Red 18

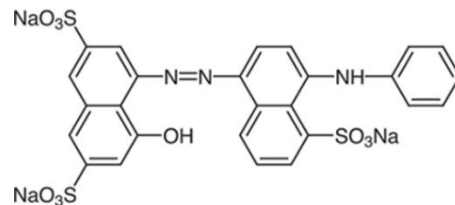
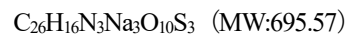


Fig. 3 Molecular structure of Acid Blue 92

これら3つの染料はジアゾ結合と、親水基である水酸基・スルホン酸基を持つという共通点がある。また、親水基のスルホン酸基の数は1個または3個である。

2.2 寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係

試料の色彩値と染料濃度との関係を対数グラフにプロットし、色彩値から寒天ゲル中の染料濃度を求めるための検量線を作成した。

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、Acid Orange7, Acid Red18, Acid Blue92をそれぞれ所定濃度(0.0~0.25mmol/L)溶解して均一に着色した。直径22mm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着色した溶液を20mL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プラスチック管から押し出し、厚さ5mmの輪切りにしたものを測定試料とした。赤・緑の色味を表す a^* 、黄・青の色味を表す b^* を分光色彩計(SE6000, 日本電色)で測定し、試料の色彩値 Δa^* 、 Δb^* を、染料を含まない寒天ゲルの色彩値 a^* 、 b^* と、染料で着色した試料の色彩値 a^* 、 b^* との差から求めた。

2.3 染料溶液から寒天ゲル内への浸透

0.66%濃度の寒天溶液を調製し、プラスチック管の下側をガラス栓で塞いだものに寒天溶液を20mL注ぎ入れ、寒天ゲルを作成した。

Fig. 4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濃度を0.5mmol/Lに調整した各染料溶液をそれぞれ10mL静かに注ぎ入れ、25°Cの空気恒温槽(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。

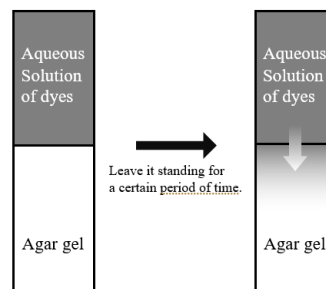


Fig. 4 Contacting agar gel with dye solution

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濯ぎ、プラ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. 5のようにゲルを5mm間隔の輪切りにして測定のための試料を作成し、色彩値(a^* , b^*)を分光色彩計で測定した。



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

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色彩値との差の Δa^* 、 Δb^* から、2.2で作成した検量線を用いてゲル内に浸透した染料濃度(nmol/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色彩値 Δa^* 、 Δb^* との関係をFig. 6, Fig. 7, Fig. 8に示す。

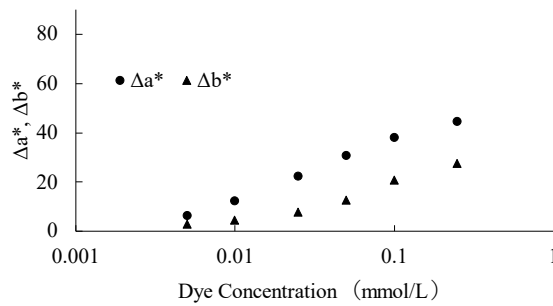


Fig. 6 Relationship between Δa^* , Δb^* and the concentration of Acid Orange7 in 0.66% Ager Gel

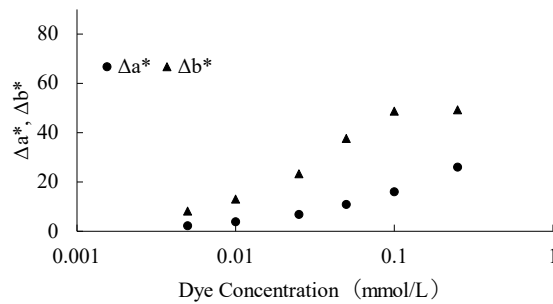


Fig. 7 Relationship between Δa^* , Δb^* and the concentration of Acid Red18 in 0.66% Ager Gel

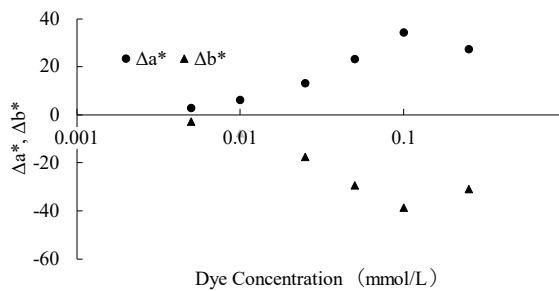


Fig. 8 Relationship between Δa^* , Δb^* and the concentration of Acid Blue92 in 0.66% Ager Gel

Acid Orange7の場合には染料濃度が高くなるに従い Δa^* , Δb^* の値も高くなったとわかる。Acid Red18の場合には Δa^* 値はAcid Orange7と同様に染料濃度が濃くなるに従って高くなったが、 Δb^* 値は0.1mmol/L以上で均衡になった。これは前報で明らかになったように、 Δa^* の値

が高くなると Δb^* 値に影響を与えるという色彩測定の特性によるものと考えられる。一方、色合いが青色である Acid Blue92 の場合は染料濃度が0.1mmol/Lを超えると Δa^* 値が減少し、 Δb^* 値もマイナス値が減少した。これは Acid Blue92の色が他の染料に比べて濃色であるため、測定光量が減少したためと考えられる。

以上で示された寒天ゲルの Δa^* , Δb^* の値と染料濃度 (mmol/L) の関係を検量線に用いた。

3. 2 染料溶液から寒天ゲル内への浸透

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Acid Orange7, Acid Red18, Acid Blue92のそれぞれ0.5mmol/Lの染料溶液を注ぎ入れ、25°Cで3日間静置した後、寒天ゲル内に浸透した染料濃度を測定した。

その結果を、染料溶液とゲル界面からの距離と染料濃度との関係として Fig. 9 と Fig. 10 に示す。Fig. 9は Δa^* 値を用いた場合、Fig. 10は Δb^* 値を用いた場合である。

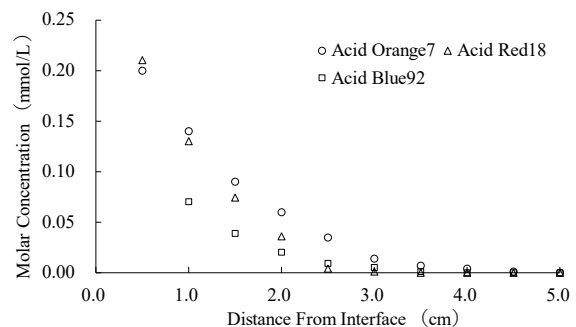


Fig. 9 Concentration of dye in agar gel estimated from Δa^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution

Fig. 9 に示した Δa^* に基づく染料濃度の変化を見ると、界面近傍での染料の浸透量は Acid Orange7 が3種類の染料の中で最も多く、次に Acid Red18, Acid Blue92の順に少なくなり、分子量の大きさに従って浸透量が減少している。

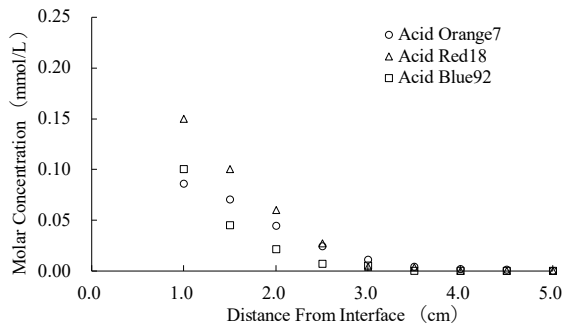


Fig. 10 Concentration of dye in agar gel estimated from Δb^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution

しかし、Fig. 10に示した Δb^* に基づく染料濃度の変化を見ると、界面から 1.0cm の距離において Acid Orange7 の濃度は 0.10mmol/L、Acid Red18 の濃度は 0.15mmol/L であり、分子量の大きい Acid Red18 の浸透量の方が多くなり、 Δa^* に基づく結果の場合とは逆になった。これは前報において、色の 3 刺激値から算出される色彩値 Δa^* 、 Δb^* は、 Δa^* の値が高い場合に Δb^* の値に影響することがわかっており、この影響が今回の結果でも表れているためと考える。

従って、赤・緑の強さを表す a^* 値および黄・青の程度を表す b^* 値は相互に影響しあうために染料濃度の定量に用いるには適さず、また、本研究で用いたように染料の色味が橙、赤、青と異なる場合、染料の濃度比較において色味の影響を強く受けてしまい、 a^* 値および b^* 値を用いての定量は適さないと考えられる。

そこで、色味の異なる 3 種類の染料を比較するために、 a^* 値 b^* 値に明るさを示す L^* 値を加え、(1)式で示される色差²⁾ ΔE^*_{ab} を用いた。色差は 2 つの色の違いを a^* 値 b^* 値 L^* 値のそれぞれの差の二乗平均で色の違いを表すものである。

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{ \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \} } \quad \dots \dots (1)$$

前項 2.2 で得られた a^* 値、 b^* 値、 L^* 値から寒

天ゲルだけの色彩値を基準に、染料が浸透したゲルとの色差 ΔE^*_{ab} を算出した。その結果得られた色差 ΔE^*_{ab} と染料濃度との関係を Fig. 11 に示す。

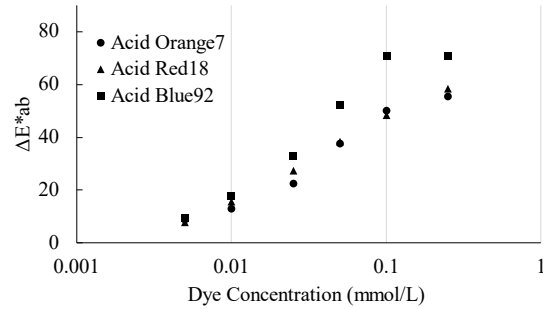


Fig. 11 Relationship between ΔE^*_{ab} and the concentration of dye in Ager Gel

染料濃度の増加に従って ΔE_{ab} は増加し、緩やかな曲線関係を示した。この曲線を検量線として用い、寒天ゲルの ΔE_{ab} 値から寒天ゲル内の染料濃度を求めた。ただし、Acid Blue92 については 0.1mmol/L 以上で ΔE_{ab} が頭打ちとなったため、染料濃度は、0.1mmol/L 以下の曲線部分を用いて求めた。この Fig. 11 で得られた関係を検量線として用い、各染料の寒天ゲル内へ浸透した量を求めた。その結果を Fig. 12 に示す。

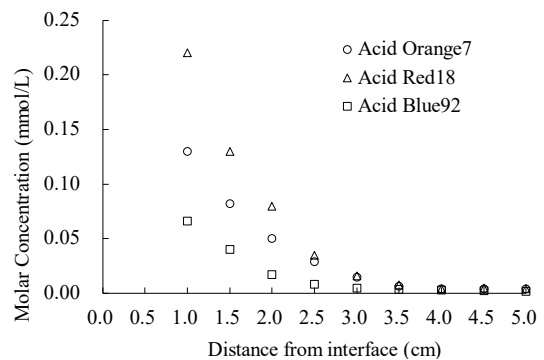


Fig. 12 Concentration of dye in agar gel estimated from ΔE^*_{ab} at the distance from the interface of agar/dye stuff solution

寒天ゲルへの浸透量は、Acid Red18が最も多く、次いでAcid Orange7, Acid Blue92の順となった。これは分子量の大きさの順とは異なっており、Acid Orange7とAcid Red18が逆転している。このことから、寒天ゲルへの浸透に分子量の大きさ以外に影響を与えている因子があると考えられる。

3種類の化学構造を比較すると、分子の長辺方向の大きさが異なっている。そこでTable 1で示す各結合距離^{3),4)}から分子の長辺方向の大きさを算出し、その結果をTable 2に示す。なお、算出においてベンゼン環以外の結合角度については考慮せず単純に長さを積算した。また、Table 2には寒天ゲル内に浸透した染料の総量も併記した。

Table 1 Bond distance (pm)^{3),4)}

C-S	182.0
C-N	147.0
N=N	122.8
O=S	142.7
ベンゼン環の C-C	140.0

Table 2 Amount of penetrated dye and molecular size

	Penetration amount (nmol)	Molecular Weight	Molecular Length (pm)
Acid Orange7	0.6181	350.3	1301
Acid Red18	0.9549	604.5	1626
Acid Blue92	0.2795	695.6	1875

Table 2で示すように、染料分子の長さはAcid Orange7, Acid Red18, Acid Blue92の順となり、寒天ゲル内への染料の浸透量において

Acid Orange7よりもAcid Red18の方が多いこととは関係がなかった。

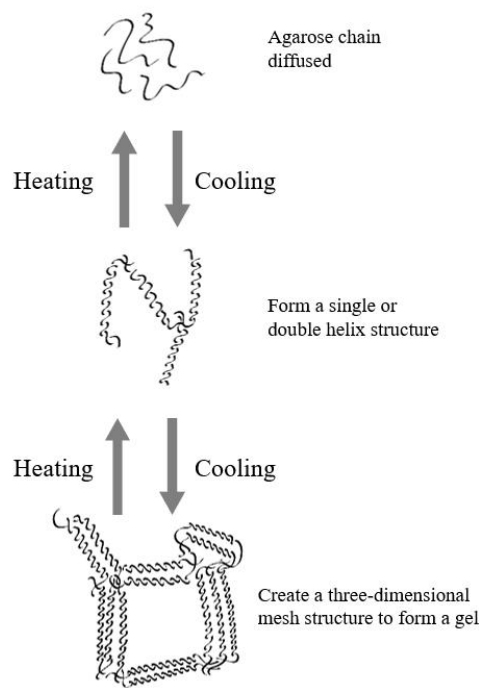


Fig. 13 Agar gelation

寒天はFig. 13に示すように、溶液の状態から冷却によりゲル化する際に、アガロース鎖が一重または二重のヘリックス構造を形成し、更に平行に重なり合い多重ヘリックスの集合状態となる。この時、寒天ゲルは網目の直径が50nm~200nmの三次元構造を持つ⁵⁾。この網目の大きさは染料分子の大きさと比較すると20数倍以上大きいものであり、染料分子の大きさが染料分子の浸透量に直接影響するとは考えにくい。

そこで、約99%の水分を保持する寒天ゲルへの染料の浸透は溶解現象であると考え、溶解度パラメータ (SP値)の算出を試みた。溶解度パラメータはvan Krevelen and Hoftyzer法⁶⁾を用いてHansenの溶解度パラメータ⁷⁾の各項を算出して求めた。その結果をTable 3に示す。また、浸透量とSP値の関係をFig. 14に示す。

Table 3 Relationship between penetration volume (nmol) and SP value.⁶⁾

	Penetration amount (nmol)	SP value
Acid Orange7	0.6181	21.2
Acid Red18	0.9549	22.0
Acid Blue92	0.2795	21.0

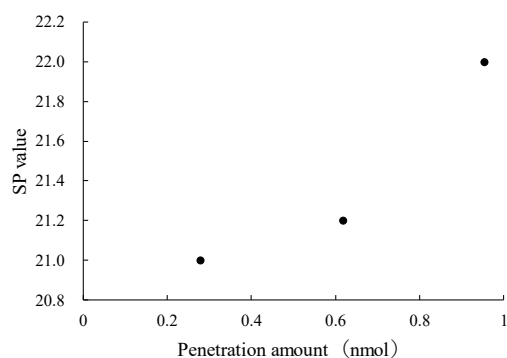


Fig.14 Relationship between penetration volume (nmol) and SP value.

この結果、浸透量は SP 値と相関が見られ、寒天ゲル内への染料の浸透は寒天ゲルのアガロース鎖の網目構造内に大量に存在する水への溶解現象であり、その浸透量は染料の化学構造に基づく溶解パラメータ (SP 値) に影響することがわかった。

4 結論

高分子の非晶質部分への色素の浸透について、寒天ゲルと染料溶液をモデルに用い、浸透に及ぼす染料分子構造の影響を検討した。その結果、寒天ゲル内に含まれる染料濃度を把握する際に、複数の色味の異なる染料同士を比較する場合には、個々の染料の持つ色味が色彩値に与える影響を取り除くため、色彩値 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔL^* から算出される色差 ΔE^*_{ab} を用いることが染料濃度との関係を把握するのに適しているとわかった。また、寒天ゲルの網目構造内に染料が浸透する現象は、染料の溶解度パラメータに依存することが示唆された。

参考文献

- 1) 小川裕耶, 米山雄二, 材料技術, 40, 7 (2022).
- 2) 卜部澄子, “新版 染色加工学”, p. 32, 東京都私立短期大学協会 (1985).
- 3) 日本化学会編, “化学便覧 基礎編 改訂 4 版”, p. 651, 社団法人 日本化学会 (1993).
- 4) 化学大辞典編集委員会編, “化学大辞典 第 1 版”, p. 704, 東京化学同人 (1989).
- 5) 長田義仁, K. デュセック, 柴山充弘, 浦山健治, “ゲルの科学”, p. 81-82, 講談社 (2020).
- 6) D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis, “Properties of Polymers 4th ed.”, p. 213, Amsterdam, Elsevier (2009).
- 7) C. M. Hansen, J. Paint Technol., 39, 104 (1967).