

染料溶液から高分子材料中のソフトセグメント内への
染料分子の移動挙動に関する研究

**The Study on the Behavior of Dye Transfer from Dye Solution
into Soft Segments of Polymeric Materials**

2023 年 1 月

文化学園大学大学院

生活環境学研究科

小川 裕耶

OGAWA Yuka

The Study on the Behavior of Dye Transfer from Dye Solution into Soft Segments of Polymeric Materials

Abstract

A white synthetic leather sofa may be stained by the colour of jeans transferred to it, or a vinyl bag may be stained by the colour transferred from other clothing during storage. The phenomenon of dye transfer from other fabrics to resin products is thought to be influenced by temperature, humidity, and water exposure during storage and use. This phenomenon is called "colour migration", and is a difficult-to-remove stain in which the dye has seeped into the synthetic resin. Such colour migration is thought to be caused by the transfer of dyes from clothes to the resin when the resin comes into contact with clothes in the air. This phenomenon is similar to dyeing, in which the resin is dyed.

In this study, the effects of various factors such as temperature, humidity, and molecular structure on "colour migration" were examined. As a result, the following points became clear.

(1) Amount of dye adhered to the surface of polymer materials using several types of polymer materials of different hardness were measured. The effects of the type of polymer material, the contact time between the dye and the polymer material, and the temperature and humidity at the time of testing on the dye deposition phenomenon were examined. As a result, it was found that colour transfer was more likely to occur when humidity was high and when temperature was applied than when room temperature was applied.

It was also found that when the contact time is long, the dye adheres more intensely. It was found that the dye tended to dye more easily when the viscoelasticity of the polymeric material was high. The ease of colour migration was found to be related to the amount of soft segments.

(2) Dye penetration into the amorphous parts of plastics was investigated by contacting agar gel with dye solution. Agar gel was used as a model for the soft segments of the polymeric material. The colour 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. colour 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.

(3) 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 colour difference (ΔE^*_{ab}) which is calculated by colour value (a^* , b^* and L^*) of the agar gel penetrated.

The solubility parameter was used to study the relationship between penetration into agar gels and chemical structure. The results show that the amount of penetration correlates with the SP value. It was also found that not only the molecular weight and size of the dye molecules, but also the number of hydrophilic groups they have affect the ease of penetration.

(4) The influence of surfactant on the dye transfer into the agar gel was examined when surfactant coexists in the agar gel. Two conditions were examined a case in which the dye solution contacted the gel after the surfactant solution contacted the gel in advance, and another case in which a mixed solution of dye and surfactant contacted the gel.

It was found that the surfactant that penetrated into the agar gel beforehand prevented the dye from migrating into the gel when the concentration of the surfactant was high. When a mixed solution of surfactant and dye was brought into contact with the gel, it was found that the hydrophilic groups of the surfactant are thought to increase the SP value of the dye, making it easier to penetrate.

From this study, it was clarified that the phenomenon of "colour migration" to polymeric materials is more likely to occur when the target polymeric material has high viscoelasticity and is soft, when the temperature and humidity are high, and when the contact time between the dyed material and the polymeric material is long.

By using agar gel as a model for the amorphous part in the polymeric material, we were able to quantitatively determine the amount of dye migration not only to the surface of the polymeric material but also to its interior.

Investigations using agar gels as a model for the soft segment of polymeric materials show that colour migration can be regarded as a dissolution phenomenon. It was then revealed that the SP value, which represents solubility, plays a major role.

The factors involved in this phenomenon were ascertained to be viscoelasticity, which represents the soft segment of the polymeric material, humidity, temperature, which is related to molecular motion, and time for physical transfer.

染料溶液から高分子材料中のソフトセグメント内への染料分子の移動挙動に関する研究

要旨

白い合成皮革製のソファにジーンズの色が移ることや、ビニール製のバッグの保管中に他の衣類から色が移ることにより発生する汚れがある。このように樹脂製品に対して他の染色された布地から色素が移る現象は、製品の保管や使用時の温度や湿度、水濡れの影響を受けていると考えられる。この現象は「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する極めて落としにくい汚れである。

この「色移り」は気相中で衣服などの染色されたものと合成樹脂が接触している場合において、衣服上の染料が合成樹脂へ物質移動している現象であると考えられることができる。これは合成樹脂を染料で染める「染色」と似た現象であるといえる。

この現象について、「色移り」に温度や湿度、分子構造など様々な要因が与える影響について検討し、そのメカニズムを解析することを目的に研究を行った。その結果、以下の点が明らかになった。

(1) 硬さの異なる複数種類の高分子材料を用いて、色彩値の測定結果から高分子材料表面への染着量の比較を行った。高分子材料の種類、染料と高分子材料の接触時間、試験時の温度・湿度を変化させることで、それぞれが染着現象に与える影響を検討した。

その結果、湿度が高い場合に色移りが発生しやすく、常温の場合よりも温度をかけた場合に色移りが発生しやすいということがわかった。また、接触時間が長くなるにつれ、より濃く色素が染着するということがわかった。高分子材料それぞれの粘弾性を比較すると、粘弾性が高い材料の場合に色素が染着しやすい傾向があり、非晶質部分（ソフトセグメント）との関係があることがわかった。

(2) 高分子材料中の非晶質部分の空隙のモデルとして、水を含み、網目構造を持つ寒天ゲルを使用した。寒天ゲルを染料溶液と接触させた状態で静置して色移りを発生させる。ゲルと染料溶液の界面からある一定の距離毎にゲルを切断し、染料が浸透した寒天ゲルの色彩値 (a^* , b^*) を分光色彩計で測定することで、高分子材料内部に入り込んだ染料の定量を試みた。

寒天ゲルと染料溶液の界面からゲル内への染料の移動について、寒天ゲルに含まれる染料の mol 濃度を、予め作成した染料濃度 vs 色彩値の関係を示すグラフから求めた。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検討を行った結果、染料濃度は界面から近いほど高い値を示し、界面から離れるにつれて、その値は低くなるとわかった。また、染料溶液の濃度が高いほど多くの染料がゲル内へ移動し、静置後のゲル内の染料濃度は高い値を示した。反対にゲルを構成する寒天の濃度が高い場合には、染料はゲル内へ浸透しにくいという結果が得られ、寒天ゲルを高分子材料の非晶質部分のモデルとして用いて合成樹脂の非結晶部分への染料の着色現象を定量的に把握することができた。

(3) 寒天ゲル内への色素移動に染料分子の構造が与える影響について、分子サイズ及び、置換基の異なる 3 種類の染料を使い、寒天ゲルを高分子材料中の非晶質部分の空隙のモデルとして用いて実験を行った。その結果、寒天ゲル内の染料濃度について、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に色彩値 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔL^* から算出される色差 ΔE^*_{ab} を用いることが適していることがわかった。

寒天ゲル内への浸透と染料の化学構造との関係について、溶解度パラメータの算出を試み比較をした結果、浸透量は SP 値と相関することがわかった。また、寒天ゲルの網目構造内に染料が移動する現象には、染料分子の分子量や大きさが関与するだけでなく、その染料の持つ親水基の数が影響し、その数が多いほどゲル内への浸透が起りやすいということがわかった。

(4) 寒天ゲル内への色素移動の際に界面活性剤が共存した場合に界面活性剤が与える影響について、ゲルに予め界面活性剤溶液を接触させ、その後に染料溶液を接触させた場合、染料と界面活性剤の混合溶液をゲルに接触させた場合の 2 つの条件で検討を行った。

その結果、予め寒天ゲル内へ界面活性剤を接触させた場合は、その濃度が高濃度であるほどゲル内への染料の移動を妨げた。一方、界面活性剤と染料の混合溶液をゲルに接触させる場合には、界面活性剤と染料の分子が互いに作用し合い、染料の浸透が促進されるということがわかった。これは、界面活性剤が持つ親水基が染料の SP 値を増加させて浸透しやすくなるためと考えられた。その結果、染料分子の構造や溶解度が色移りの起りやすさに影響を与える因子であるということがわかった。

以上、高分子材料中の非晶質部分（ソフトセグメント）のモデルとして寒天ゲルを用いた検討により、染料が高分子材料に色移りする（浸透する）ことは、溶解現象として捉えることができ、溶解性を示す溶解度パラメータ（SP 値）が大きく関与することが明らかとなった。そして、この現象に関わる因子は、高分子材料のソフトセグメントを表す粘弾性、水分（湿度）、分子運動に関与する温度、そして物理移動のための時間であることが把握できた。

目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究の背景及び目的	1
<参考・引用文献>.....	1
1.2 本論文の構成.....	2
第2章 理論.....	3
2.1 高分子材料について	3
2.1.1 塩化ビニル	4
2.1.2 ポリウレタン.....	4
2.2 ゲルについて.....	5
2.2.1 ゼラチン	6
2.2.2 寒天	6
2.3 測定原理について.....	7
2.3.1 測色	7
2.3.2 表色	8
2.3.3 吸光光度分析.....	8
2.3.4 Lambert の法則.....	9
2.3.5 Beer の法則	10
2.3.6 Lambert-Beer の法則.....	10
2.4 界面活性剤について	11
2.4.1 界面活性剤の分類	11
1) アニオン界面活性剤.....	11
2) カチオン界面活性剤.....	12
3) 両性界面活性剤	12
4) ノニオン界面活性剤（非イオン界面活性剤）	13
<参考・引用文献>	13
第3章 高分子材料への染料の移動現象.....	15
3.1 目的.....	15
3.2 実験試料	15
3.3 実験方法	16
3.4 結果及び考察.....	17

3.4.1	空気中における染色布から高分子材料表面への染着.....	17
3.4.2	染料溶液中における高分子材料表面への染料の染着.....	18
3.4.3	染料溶液中における高分子材料表面への染料の染着.....	19
3.4.4	染着後の染料溶液の吸光スペクトル.....	20
3.5	まとめ.....	22
	<参考・引用文献>.....	23
第4章	寒天ゲル内への色素移動.....	24
4.1	目的.....	24
4.2	実験試料.....	24
4.3	実験.....	25
4.3.1	寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係（検量線の作成）.....	25
4.3.2	浸透に及ぼす寒天ゲルの濃度の影響.....	25
4.3.3	浸透に及ぼす染料濃度の影響.....	26
4.3.4	浸透に及ぼす時間の影響.....	27
4.4	結果及び考察.....	27
4.4.1	寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係（検量線の作成）.....	27
4.4.2	浸透に及ぼす寒天ゲルの濃度の影響.....	28
4.4.3	浸透に及ぼす染料濃度の影響.....	31
4.4.4	浸透に及ぼす時間の影響.....	33
4.4.5	Δb^* に基づく濃度ピークの出現原因.....	34
	<参考・引用文献>.....	36
第5章	寒天ゲル内への色素移動に染料分子の構造が与える影響... ..	37
5.1	目的.....	37
5.2	実験試料.....	37
5.3	実験.....	38
5.3.1	寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係（検量線の作成）.....	38
5.3.2	染料溶液から寒天ゲル内への浸透.....	39
5.4	結果及び考察.....	39
5.4.1	寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係.....	39
5.4.2	染料溶液から寒天ゲル内への浸透.....	41
5.5	結論.....	47
	<参考・引用文献>.....	48

第 6 章 寒天ゲル内への色素移動に及ぼす界面活性剤の影響	49
6.1 目的.....	49
6.2 実験試料	49
6.3 実験.....	49
6.3.1 界面活性剤共存条件における色素移動.....	49
6.4 結果及び考察.....	50
6.4.1 寒天ゲル内への色素移動に及ぼす界面活性剤の影響.....	50
第 7 章 寒天ゲル内への染料の浸透メカニズム	54
7.1 SP 値と浸透量が相関することについて	54
7.2 寒天ゲル濃度が高くなると染料の浸透量が減少することについて..	58
7.3 界面活性剤が染料と共存すると浸透量が増加することについて.....	59
7.4 寒天ゲルの網目における染料分子の存在数についての推算	60
第 8 章 結論.....	62

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 研究の背景及び目的¹⁾

白い合成皮革製のソファにジーンズの色が移ることや、ビニール製のバッグの保管中に他の衣類から色が移ることにより、汚れが発生することがある。

この樹脂製品に対して他の染色された布地から色素が移る現象は、製品の保管時や使用時の湿度や湿度、水濡れの影響を受けて発生すると考えられる。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、極めて落としにくい汚れとなる。こうした色移りの現象は気相中で衣服などの染色されたものと合成樹脂が接触している場合において、衣服上の染料が合成樹脂へ物質移動しているものと考えられることができる。この現象は合成樹脂を染料で染める「染色」と似ている。

いずれの繊維の場合も繊維の内部の鎖状分子は大まかには繊維の方向に配列しているが、比較的規則正しく分子が配列した結晶領域と、配列の乱れた非結晶領域と呼ばれる部分から成っている。これらの領域には明確な区別はなく、配列が規則正しい部分から徐々に配列が乱れた部分に移り変わる。

染料分子の大きさは、繊維を構成する分子と比較すると大きいいため、染料分子が分子鎖が密に詰まった結晶領域に入り込むことは考えづらい。よって、染料が入り得るのは非結晶領域であると想像される。染料が繊維に入り込むためには、染料が入り込むための間隙の大きさが重要な要素となる。この間隙の大きさが染料の分子より大きい際に、染料は非結晶領域に入ることができる。この際に、非晶質部分内の官能基との間に、イオン結合、水素結合、またはファンデルワールス結合など、なんらかの結合が形成されることで染色が起こる。

例えば、染色点の少ない高分子材料であるポリエステルを染色する場合には、分子量の小さい分散染料を使用する必要がある。また、高分子は常に熱運動をおこなっているため間隙の大きさは一定ではなく、温度を上げた時、その運動が一層激しくなり、染料分子が入り込む間隙の大きさが大きくなる確率が上昇する。そのため、染色は高温高圧の条件下で行う必要があるなど、染色を行うには、ある一定の条件が必要である。従って、同様に合成樹脂への色移りの現象は衣服などの染料が、その保存環境や使用環境の影響により合成樹脂の非結晶領域へ移動する現象であると考えられることができる。本検討では、この現象について、そのメカニズムを検討することを目的として研究を行った。

<参考・引用文献>

- 1)黒木宣彦 解説 染色の化学, 槇書店, 1987 p.26

1.2 本論文の構成

第1章 序論

本研究の目的と背景、及び先行研究について紹介し「色移り」と「染色」は似た現象であるという視点で研究を行うことを述べる。

第2章 理論

本論文中で扱う高分子材料または界面活性剤、測定のために使用する理論について述べる。

第3章 高分子材料への染料の移動現象

気相系・液相系の条件下で、染色布または染料溶液から複数種類の高分子材料に対して色移りを発生させ、高分子材料の表面に発生する色移りの程度について、分光式色彩計を用いた色彩値の測定結果から時間と温度、湿度の影響を検討する。

第4章 寒天ゲル内への色素移動

高分子材料の非晶質部分のモデルとして寒天ゲルを試料として用い、寒天ゲルの内部に浸透した染料の量を、予め作成した染料濃度 vs 色彩値の検量線から定量することを試みる。これにより、寒天ゲルと染料溶液の界面からゲル内に移動する際のゲルの濃度、静置時間の与える影響について検討する。

第5章 寒天ゲル内への色素移動に染料分子の構造が与える影響

類似構造を持つ染料で分子量の異なるものを複数用いて、染料分子の構造や大きさが寒天ゲルへの浸透に与える影響を検討する。

第6章 寒天ゲル内への色素移動に及ぼす界面活性剤の影響

染料が寒天ゲルへ浸透する際に界面活性剤が染料溶液に共存した場合、及び界面活性剤が先に浸透し、後から染料が浸透した場合に、界面活性剤が与える影響について検討する。

第7章 寒天ゲル内への染料の浸透メカニズム

第4章から第6章までの結果から、寒天ゲルへ染料の移動挙動について、そのメカニズムを図解して解析を行う。

第8章 結論

本論文で得られた知見から、染料溶液から高分子材料中のソフトセグメント内への染料の移動挙動について結論を述べる。

第 2 章

理論

第2章 理論

2.1 高分子材料について^{1), 2)}

高分子物質とは、一般的に分子量が一万以上ある物質のことを示す。被服材料としてよく用いられるポリエステルやポリウレタンなどの化学繊維だけでなく、木綿や麻などの植物性繊維や、絹や毛のような動物性繊維など、天然由来のものも高分子材料である。

人工の高分子材料は、低分子物質をひとつのモノマーとして、それを鎖のように繋ぎ合わせることで作られる。繋ぎ合わされ分子量が大きくなるにつれ、物質は気体から液体、固体へと状態が変化する。分子量の増加に伴い、力学的性質や耐熱性、電気的性質などが向上し、日常生活に多く用いられる高分子材料となる。

また、一般に「プラスチック」とは合成樹脂と同じ意味として用いられる。JIS K6900 1994、ISO 472 (1988)では、プラスチックを「必須の構成成分として高重合体を含みかつ完成製品への加工のある段階で流れによって形を与え得る材料」「同様に流れによって形を与え得る弾性材料はプラスチックとしては考えない」³⁾と定義している。

生産された最初のプラスチックは、1870年に米国のJohn Wesley Hyattによって実用化・商標登録⁴⁾されたセルロイドである。これは天然の高分子である綿花のリンターや木材のパルプを原料とし、硝酸繊維素と可塑剤としての樟脳とを捏和、圧延して作られたもので、熱で溶解しての成形はできない。非常に燃えやすいため現在はほぼ使われていない。

工業生産された最初の合成樹脂は1907年に米国のLeo Hendrik Baekelandによるフェノール樹脂（ベークライト）であった。これが重合された高分子物質の外観が松脂に似ていたために樹脂と命名されたと言われている。このフェノール樹脂は熱で三次元的に硬化する熱硬化性樹脂であった。

1921年にはユリア樹脂、1939年にはメラミン樹脂などの様々な熱硬化性樹脂が発明された。続いて、加熱により溶融し冷却により固化する熱可塑性樹脂も開発され、1927年にはアクリル樹脂やポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどが生産された。

現在は、ポリ塩化ビニル・ポリスチレン・ポリプロピレン・ポリエチレンが四大プラスチックと呼ばれ、世界の生産量の60%を占めている。

本論文では、主に被服材料や身近な製品に用いられる高分子材料を試料として取り上げた。

2.1.1 塩化ビニル⁵⁾

一般的な合成樹脂のひとつで、塩化ビニルを重合したものである。可塑剤を添加することで樹脂の硬さを変えることができるため、幅広い用途に使用されている。硬質・軟質のいずれの場合においても強度が高く、軟質プラスチックとして使用された場合も高い耐候性と強度を持つ。耐食性能にも優れ、錆びたり腐食したりすることがないため、水道管などの建設設備にも使用される。

硬質のものは一般に塩化ビニル、塩ビ、ビニルと呼ばれ、軟質のものはソフトビニルやソフビと呼ばれている。

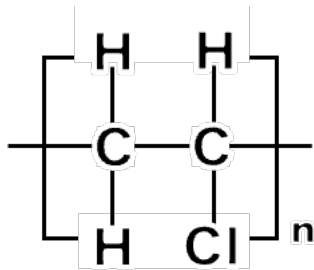


Fig. 2.1 Structural formula of vinyl chloride

2.1.2 ポリウレタン⁶⁾

ハードセグメントとソフトセグメントの混在に由来するゴムの様な伸縮性が特徴で、引っ張ると元の長さの5~7倍にまで伸び、元へ戻る場合はゴムと比べて緩やかに縮むという特徴がある。ポリウレタンはゴムと異なり細デニールの糸を製造することができる。ゴムに比べると紫外線や熱には強いが、塩素に触れると黄変や繊維の脆化を引き起こす。

製造は乾式紡糸または湿式紡糸で行われる。主原料は種々のイソシアネートあるいはジイソシアネートで、アルコールと反応してウレタン結合を形成する。これにヒドラジン、エチレンジアミン等の鎖延長剤を添加し、ポリウレタンフィラメントとなる。

日本の家庭用品品質表示法では「ポリウレタン」が用いられるが、ライクラ[®]（デュポン社登録商標）や、スパンデックス、エラストンとも呼ばれる場合もある。

ポリウレタンはあらゆる染色が可能な材料であるが、湿熱状態で放置した場合に、色落ちや他繊維に対する色移りや色泣き等が発生することがある。

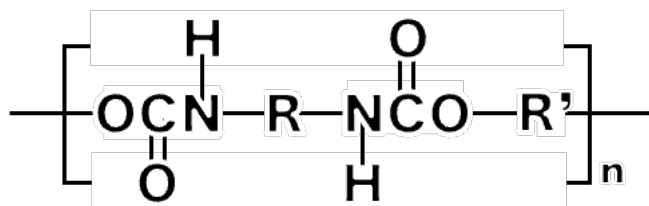


Fig. 2.2 Structural formula of polyurethane

2.2 ゲルについて^{7),8)}

「ゲル(gel)」とは、コロイド化学の創始者として知られるスコットランドの科学者 Thomas Graham が 1861 年に「ゼラチン(gelatin)」という言葉に短縮して作った言葉である。彼の研究では、ゲルとはゼリーのような固体材料であり、柔らかいものから硬いものまで、弱いものから強靱なものまで、その性質を変化することができる」と述べられている。

「ゲル」に対して「ゾル」があるが、これらは 2 種類のコロイドを区別するために用いられたものである。彼の論文では「ゾルは液体としての性質を有する。すなわち流動する。それに対し、ゲルは個体としてのいくつかの性質を有している。すなわち容易く流動することはない」と述べられている。当時「ゲル」を科学的に定義することが困難であったために、ゾルの定義については「いくつかの性質」と表現されている。

現在では、高分子ゲルとは架橋した高分子網目の空間に液体（流体）が満たされた状態の物質であると定義される。高分子網目は液体と強く相互作用をしており、液体を保持したまま流出させることはない。液体を保持した高分子網目は膨潤し、その液体によって得られる架橋網目の動的性質に由来する粘弾的性質を有する。そのため、ゲルの粘弾性は取り込まれた液体の量に大きく影響され、高分子と網目の架橋密度と密接に関係している。ゲルは形を持ち荷重を支えることができ、巨視的には固体として振る舞うが、微視的には液体として振る舞うという特徴を持つ。

2.2.1 ゼラチン⁹⁾

ゼラチンはタンパク質から作られるコラーゲンを熱変性させ、その高次機能を壊し水溶性にしたものである。ヒドロキシプロリン残基のNHと別のヒドロキシプロリン残基のCOとの間に水素結合が形成されることによって、ヘリックス構造が生じ、これが架橋領域となりゲルを形成する。ゼラチンの水溶液は25°Cでゾル-ゲル転移をする。その様子を以下の Fig. 2.3 に示す。

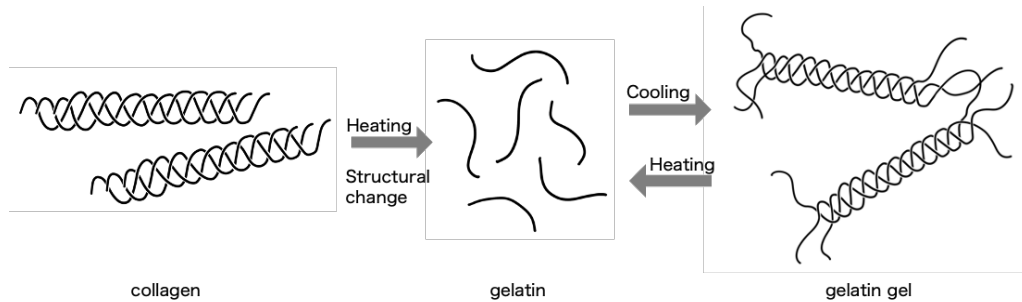


Fig. 2.3 The Structure of gelatin

2.2.2 寒天⁹⁾

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°Cで溶解し、40~52°C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。

寒天は、溶液の場合では Fig. 2.4 のようにアガロース鎖が拡散した状態で存在しているが、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、この集合体がさらに繋ぎ合わさり、直径 50nm~200nm 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。

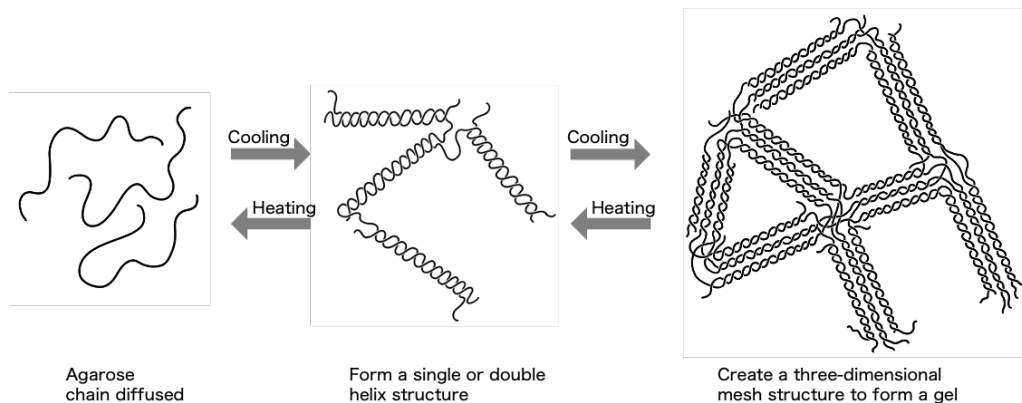


Fig. 2.4 The Structure of agar gelation

本研究では、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ゲル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¹¹⁾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内部への染料の移動の観察を行うため、以下の5つの条件に当てはまる材料である寒天を試料として用いることとした。

1. 調整が容易
2. 非晶質構造を持つ
3. 染料の移動に関係する水を含む
4. 界面からの距離毎の色彩測定のために切断することができる
5. 色彩測定に影響しない無色透明な材料である

2.3 測定原理について

2.3.1 測色^{12), 13), 14)}

測色は、蛍光を発する試料が含まれない場合には JIS Z 8722 に定められた2種類の方法のいずれかを用いて行われる。

ひとつ目は JIS Z 8722 の5.に規定される分光測光器を用いて測定される分光測色方法である。分光測色方法は、分光測光器を用いて測定した分光反射率係数または分光透過率係数を測定により、物体色の三刺激値 X, Y, Z、x, y または x10, y10 を求める。

ふたつ目は、JIS Z 8722 の6.に規定される光電色彩計を用いて測定される刺激値直読方法である。これは、光電色彩計を用いて、「XYZ 表色系」の三刺激値 X, Y, Z、及び色度座標 x, y または、「X₁₀Y₁₀Z₁₀ 表色系」の三刺激値 X₁₀, Y₁₀, Z₁₀ 及び、色度座標 x₁₀, y₁₀ を求める方法である。

いずれの測色方法の場合にも、測色用の標準の光の分光分布は JIS Z 8720 に規定される標準の光である D65 の分光分布の値が用いられる。

本研究では、高分子材料表面の色彩値の測定方法として、より高精度な測定ができる分光測色方法を用いた。

2.3.2 表色¹³⁾

物体色とは、対象の物体に属しているように知覚される色のことを指す。光を反射する物体の色を表す場合は「反射物体色」、透過する物体の色を表す場合は「透過物体色」という。

表色系は JIS Z 8730 において「L*a*b*表色系」と「L*u*v*表色系」の2種類が規定されている。本研究では染色領域で主に用いられている「L*a*b*表色系」を用いた。¹⁵⁾

色差とは、ふたつの色の間に知覚される色の隔たり、またはそれを数値化した値を示すものである。以下の色差式を用いて、2つの色の間の差（色差） ΔE^* を求める。

1) L*a*b*表色系による色差

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

CIE が 1976 年に推奨した近似的な均等色空間のひとつであり、物体の色評価が重視される染色や塗色産業でよく用いられる¹⁵⁾。

2) L*u*v*表色系による色差

$$\Delta E^*_{uv} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta u^*)^2 + (\Delta v^*)^2}$$

CIE が 1976 年に推奨した近似的な均等色空間のひとつであり、光の色評価が重視される光源やテレビなどの産業でよく使用される¹⁵⁾。

2.3.3 吸光光度分析

呈色の程度を視覚による判断で比較して分析していた比色分析が基礎となっている。第二次大戦の頃に光電光度計が開発されたことで、光電的に光の吸収が測定できるようになり、加えて呈色試薬の研究と相まって比色分析は著しく発展し、吸光光度分析が行われるようになった。

呈色溶液または、定量成分との呈色化合物を含む溶液に光を照射し、分子軌道電子の励起に基づく呈色化学種の吸収の測定から得られた、吸収度合いから定量分析ができる。また、吸収スペクトルの吸収極大位置や形、あるいは特異的、選択的な呈色反応の観察により定性分析ができる。

吸光光度分析は、定量操作や機器の使用が比較的簡単で、感度が良く精度も高いため、微量無機有機成分の定量に適している。また、呈色反応を利用した無機成分や有機官能基のスポットテストによる検出は簡便で鋭敏である。一般に試料の分解、妨害成分の分離やマスキング、呈色反応などの操作を行う必要があり、呈色しないものやアルカリ元素など適当な呈色試薬のないものには適さない。

使用する光の波長範囲は可視領域を中心に約 350~800nm である。紫外領域や赤外領域を使用する分析とは原理はほぼ同じだが区別されている。紫外から赤外にわたる波長領域を使用する分析法では、主にその吸収や発光現象が主に利用されている。この他に分散、屈折、干渉、旋光などの現象、マイクロ波や極紫外領域の電磁波も用いられる。

光は光粒子と呼ばれるエネルギー粒子の流れであり、白色光が物質中を通過すると吸収、散乱、反射により減少する。ある物質に白色光が入射したときに現れる吸収スペクトルは、分子軌道電子の励起に基づく呈色化学種によるものであり、物質的に一定となるため、吸収スペクトルを定性分析に利用することができる。

吸光光度分析による定量分析を用いると、可視領域において最大の吸収を示す波長（吸収極大）における呈色溶液の吸光度が Lambert-Beer（ランベルト・ベール）の法則に従い溶液濃度に比例することから、予め求めた呈色溶液の吸光度と溶液濃度の検量線を用いて、未知の濃度を求めることができる。

2.3.4 Lambert の法則¹⁶⁾

Lambert の法則は、媒質の厚さと光の吸収との関係を表すものである。Fig. 2.5 に示すように、濃度 (c) の呈色溶液を厚み (b) のセルに入れ、の試料に単色光が透過したときの入射光束 (incident beam) の強さを I_0 、透過した後の透過光束 (transmitted beam) の強さを I とする。数式中の k は吸光係数である。

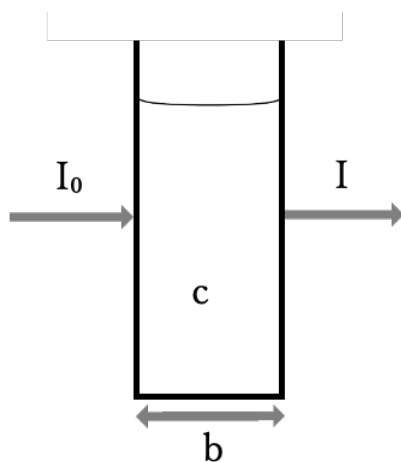


Fig. 2.5 Incident and reflected light

ここで、液層 (b) を同じ厚さのいくつかの仮想的な層に分けて考えると、溶液が均一であるならば、光が透過した時に各層で同じ割合だけ光の強さが減少すると考えることができる。つまり、第 1 層で光が $1/2$ に減じたとすると、第 2 層ではさらにその $1/2$ となり、初めの光の $1/4$ となる。以下、同様に第 3 層では $1/8$ 、第 4 層では $1/16$ となる。これを式に表すと、次の①式と表すことができる。

$$I = I_0 e^{-k_1/b} \quad \text{または、} \quad \log(I_0/I) = k_1 b \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

即ち、透過光の強さは媒質の厚さが増加するに従って指数関数的に減少するといえる。

2.3.5 Beer の法則 ¹⁶⁾

Beer の法則は、溶液濃度と光吸収の関係を表わすものである。光束の単位断面積における溶質分子の数 n は液層の厚さに比例するので、2.3.4 の①式は

「 $\log(I_0/I) = k_2 n$ 」と表すことができる。吸収セルの厚さ (b) は一定なため、溶質分子の数 n は溶液濃度 (c) に比例する。よって以下の②式と表すことができる。

$$\log(I_0/I) = k_2 c \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

即ち、透過光の強さは溶液濃度が増加するにつれて指数関数的に減少する。

2.3.6 Lambert-Beer の法則 ¹⁶⁾

2.3.4 に示した Lambert の法則と、2.3.5 に示した Beer の法則を合わせると、 $\log(I_0/I)$ は媒質の厚さ (b) にも溶液濃度 (c) にも比例する。そのことを以下の③式に示す。

$$\log(I_0/I) = \epsilon bc \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

ϵ は溶液濃度 (c) をモル吸光係数(molar absorptivity)mol/l で表す。 $\log(I_0/I)$ は吸光度(absorbance, extinction)、また I_0/I は透過度(transmittance)、百分率で表す透過率は $T\%$ と表す。従って、④式となる。

$$-\log T = \log(I_0/I) = \epsilon bc \quad \dots \dots \textcircled{4}$$

この法則は、Lambert-Beer の法則と呼ばれ、以下の条件を満たすとき、光の吸収を定量分析に利用するための基礎原理が成り立つ。

- ・ 入射光が単色光であること
- ・ 溶液界面における反射、光度計内部の迷光などが無いこと
- ・ 溶質または溶媒分子による散乱、懸濁物による乱反射が無いこと
(真溶液であること)
- ・ 溶液濃度が増加しても溶質の化学種の溶存状態が一定で、濃度変化に伴って分子の融合や会合の平衡が移動しないこと

2.4 界面活性剤について

界面活性剤は分子構造の中に水に馴染みやすい親水基と油に馴染みやすい親油基という全く異なる性質の部分を持つという特徴がある。そのため、水と油の界面に吸着することで界面張力を低下させ、水と油の混合を容易にし、湿樹、乳化、分散、可溶化を促す。

本研究では、洗剤に含まれる界面活性剤を、高分子材料に対する染料分子の浸透に与える影響を検討するために使用した。¹⁷⁾

2.4.1 界面活性剤の分類

1) アニオン界面活性剤¹⁸⁾

水に溶解した際に疎水基を持つ部分がマイナスイオンに電離する界面活性剤である。石鹼をはじめとして、古くから多くの種類が開発された。

現在でも衣料用洗剤やシャンプー、ボディソープなどに用いられており、使用量は全界面活性剤の約 1/3 を占める。乳化性、分散性に優れ、泡立ちが良い。

代表的なアニオン界面活性剤として、カルボン酸塩(石鹼など)、スルホン酸塩(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、脂肪酸メチルエステルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩など)、硫酸エステル塩(アルキル硫酸塩、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩など)があげられる。

・直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)

LAS とは Liner ABS の略称である。

石油原料から得られるベンゼンをアルキル化して直鎖アルキルベンゼンとし、これをスルホン化したものを中和して得られ、合成洗剤の主要界面活性剤である。

酸・アルカリに比較的安定性があり、石鹼やアルキル硫酸エステルナトリウム(AS)よりも耐硬水性が良い。脱脂力が強く、油脂汚れの洗浄に効果があるため、洗濯用洗剤の界面活性剤として最も多く使用されている。また、石油原料から製造できるため安価に生産が可能である。^{19), 20)}

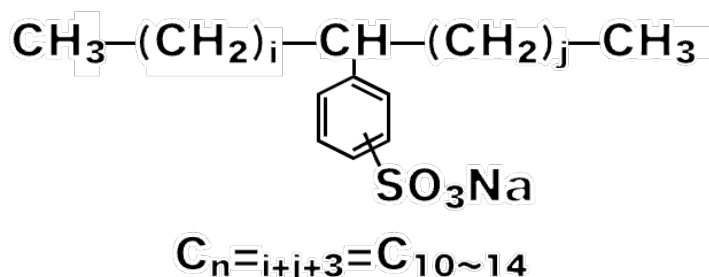


Fig. 2.6 The Structure of sodium linear alkyl benzene sulfonate

・ラウリル硫酸ナトリウム(SLS)

炭素鎖長 $C_{12\sim 18}$ のアルコールに硫酸・無水硫酸を反応させて硫酸エステルとし、アルカリで中和することで得られる。原料はヤシ油の高還元などから得られる炭素鎖 C_{12} のラウリルアルコールや、石油からの合成アルコールが用いられる。

合成方法が簡単であり、合成洗剤が登場した初期の頃から現在に至るまで使用されている。

石鹼と比較して溶解性が良好であり、耐硬水性が石鹼より優れており、軟水中で洗浄力が高い。また、直鎖のアルキル基を持つため、生分解性が良好である。

硫酸と水酸化ナトリウムによる強酸・強塩基による塩であり、水に溶解した時に中性を示す。脱脂力が強くないため、洗浄後の風合いへの影響が少なく、ウールなどのデリケートな衣料向け洗剤の主成分として適している。また、洗浄力がマイルドであるため、歯磨き粉の発泡剤としても用いられる。²¹⁾

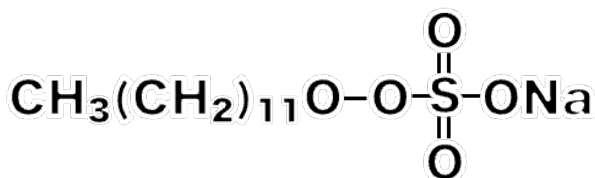


Fig. 2.7 The Structure of sodium lauryl sulfate

2) カチオン界面活性剤¹⁸⁾

繊維や毛髪などのマイナスに帯電している固体の表面に強く吸着し、柔軟性、帯電防止性、殺菌性などを付与する。構造からアミン塩型と第4級アンモニウム塩型に分類され、第4級アンモニウム塩型は繊維の柔軟剤、ヘアリンス基剤や殺菌剤として広く使用される。

水に溶解した際に疎水基を持つ部分がプラスイオンに電離するという石鹼とイオンの逆の構造を持っているため「逆性石鹼」と呼ばれることもある。

3) 両性界面活性剤¹⁸⁾

水に溶解した場合に、アルカリ性領域ではアニオン界面活性剤の性質、酸性領域ではカチオン界面活性剤の性質を示す。

カルボン酸塩型、アミノ酸型、ベタイン型に分類される。一般に使用されている殆どがカルボン酸塩型である。この内ベタイン型は皮膚や眼に対する刺激性が弱く、他の活性剤と組み合わせて洗浄性や起泡性を向上させる補助剤としてシャンプーやボディソープ、台所用洗剤として広く使用されている。

4) ノニオン界面活性剤（非イオン界面活性剤）¹⁸⁾

水に溶解してもイオン化しない親水基を持ち、水の硬度や電解質の影響を受けにくいいため、他の全ての界面活性剤と併用することができる。また、ノニオン界面活性剤は、その親水性と疎水性のバランスを容易に調整することが可能である。浸透性、乳化・分散性、洗浄性に優れており、近年ではアニオン界面活性剤と並ぶ主力の界面活性剤として衣料用洗剤や乳化・可溶化剤や分散剤として使用される。

ノニオン界面活性剤は分子内の主要な結合の仕方により、エステル型、エーテル型、エステル・エーテル型などに分類される。

<参考・引用文献>

- 1) 高野菊雄 トコトンやさしいプラスチック材料の本, 日刊工業, **2015** P.10
- 2) 日本大百科全書（ニッポニカ）, 小学館 ,プラスチックの項
- 3) 日本規格協会:JIS K6900(1994), ISO 420 (1988)(プラスチック-用語 Plastics -Vocabulary)
- 4) セルロイド - Wikipedia (最終閲覧日:2023/1/18)
<https://ja.wikipedia.org/wiki/セルロイド>
- 5) 塩ビ(ポリ塩化ビニル・PVC)の特徴 | 湯本電機株式会社
(最終閲覧日:2022/12/01)
<https://www.yumoto.jp/material-onepoint/plastic-pvc>
- 6) ポリウレタンについて - 一般財団法人ボーケン品質評価機構
(最終閲覧日:2022/12/01)
https://www.boken.or.jp/knowledge/fiber_information/chemical_fiber/1869/
- 7) 長田義仁, K. デュセック, 柴山充弘, 浦山健治 ゲルの科学, 講談社, **2020**
p.1
- 8) 長田義仁, K. デュセック, 柴山充弘, 浦山健治 ゲルの科学, 講談社, **2020**
p.7, 8
- 9) 長田義仁, K. デュセック, 柴山充弘, 浦山健治 ゲルの科学, 講談社, **2020**
p.79, 80
- 10) 長田義仁, K. デュセック, 柴山充弘, 浦山健治 ゲルの科学, 講談社, **2020**
p.81, 82
- 11) 中浜信子, 家政学雑誌, Vol. 17, No.4, **1966**
- 12) JIS Z 8715 色の表示方法-白色度 (1999)
- 13) JIS Z 8730 色の表示方法-物体色の色差 (2009)
- 14) JIS Z 8722 色の測定方法-反射及び透過物体色 (2009)
- 15) 高浜 幸太郎, 側垣 博明, 納谷 嘉信 照明学会誌, 64 卷 5 号 p. 223-229, **1980**

- 16) 田中誠之, 飯田芳男著, “機器分析 第4版”, p18-23, 裳華房, 1974
- 17) 増子富美, 齊藤晶子, 牛腸ヒロミ, 米山雄二, 小林政司, 藤居真理子, 後藤純子, 梅澤典子, 生野晴美 被服管理学, 朝倉書店, 2017 p.8
- 18) 界面活性剤の主な性質と種類 (最終閲覧日:2022/12/01)
<https://jp-surfactant.jp/surfactant/nature/index.html>
- 19) 安藤靖子, 卜部澄子, 小ノ沢治子, 越川寿一, 玉井健夫, 戸田玉子 新版染色加工学, 育英堂, 1996 p26
- 20) 安藤靖子, 卜部澄子, 小ノ沢治子, 越川寿一, 玉井健夫, 戸田玉子 新版染色加工学, 育英堂, 1996 p32
- 21) 増子富美, 齊藤晶子, 牛腸ヒロミ, 米山雄二, 小林政司, 藤居真理子, 後藤純子, 梅澤典子, 生野晴美 被服管理学, 朝倉書店, 2017 p.9

第 3 章

高分子材料への染料の移動現象

第3章 高分子材料への染料の移動現象

3.1 目的

染料の高分子材料への色移りの現象について、温度や湿度、及び時間が影響を与えることが考えられる。染色布上または、染料溶液中の染料から、ソフトセグメントの割合の異なる複数の樹脂製品（ABS、アクリル樹脂、ゴムなど）の表面への染着量を把握することで、時間と温度、湿度の影響を解析することを目的とした。

3.2 実験試料

本実験で使用した高分子材料を以下に示す。

Table 3.1 Samples used in this experiment

材料名	略号	備考
アクリル	Ac	購入先：東急ハンズ（現：ハンズ） 形状：シート状
ポリプロピレン	PP	
ABS樹脂	ABS	
ポリエチレン	PE	
シリコンゴム	SiR	
天然ゴム	NR	
硬質ポリ塩化ビニル	h-Vc	
軟質ポリ塩化ビニル	s-Vc	株式会社トンボ鉛筆『MONO』 成分：塩化ビニル、可塑剤、 研磨剤（炭酸カルシウム）

染料は一般に木綿の染色に使用される反応染料を選択し、色相は測定しやすい赤色の「リアックレッド 3G（田中直染料店）」ものを用いた。

染色布は以下の手順で作成した。

1. 綿白布を 5cm×5cm に裁断し、試料として用いる。
2. 水 500ml に染料 0.5g、硫酸ナトリウム 25g を溶かし、染色液を作成する。
3. 布地を浸漬し、20 分間攪拌する。
4. 布地を取り出した後、乾燥させる。

また、溶液として用いる際の染料溶液の濃度は 0.1%とした。

3.3 実験方法

3.3.1 空気中における染色布から高分子材料表面への染着

高分子材料と 3.2 で作成した染色布を重ね、高分子材料 (2.3×1.8×1.1cm, ポリ塩化ビニル) と染色布を密着させるために上から重さ約 350g の文鎮を乗せた状態でデシケーター内に 28 日間静置した。所定日数毎に色彩値を分光色彩計 (Spectrometer SE6000, 日本電色) で測定し、その値から色移りの程度を検討した。本実験では、色彩値は赤・緑の強さを表す Δa^* を使用した。

なお、デシケーター内の相対湿度は水と硫酸を用いて 75% または 100% に調整し、湿度 100% の条件下では布地は湿潤状態になるようにして実験を行った。

3.3.2 染料溶液中における高分子材料表面への染着

染料濃度 0.1% に調整した染料溶液をガラスボトルに 100ml 注ぎ入れ、そこに 5.0cm×2.0cm の大きさに切り分けた各種高分子材料 (アクリル、ポリプロピレン、ABS 樹脂、硬質ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、シリコンゴム、天然ゴム) を浸漬し、室温または 40°C、50°C に設定した空気恒温槽内で 7 日間静置し、高分子材料の色彩値を分光色彩計で測定した。

なお、透明な試験片は光を透過するため、測定値を安定させる目的で測定時に背景に濾紙を置いて測定した。

3.3.3 染料溶液中における高分子材料表面への染着

染料濃度 0.1% に調整した染料溶液をガラスボトルに注ぎ入れ、そこに 5.0cm×2.0cm に切り分けた高分子材料 (アクリル、ポリプロピレン、ABS 樹脂、硬質ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、シリコンゴム、天然ゴム) を浸漬し、室温で 28 日間静置した。所定日数経過する毎に分光色彩計で色彩値の測定を行った。

3.3.4 色素染着時の染料溶液の吸光スペクトル変化

高分子材料へ染料溶液から染料が移動した後の染料溶液の濃度の変化について、吸光度測定より把握することができるかについて検討した。

染料にリアクレッド 3G (田中直染料店) を用い、染料溶液 100ml に測定試料の高分子材料、軟質ポリ塩化ビニル (2.3cm×1.8cm×1.1cm) を浸漬し、25°C に設定した空気恒温層内に 14 日間静置した。静置期間後の溶液の吸光度について、紫外可視分光光度計 (SPECTROPHOTOMETER UV-2500PC, 島津製作所) を用いて測定を行なった。また、比較として水 100ml に高分子材料を浸漬した場合も同様に試験を行なった。

3.4 結果及び考察

3.4.1 空気中における染色布から高分子材料表面への染着

相対湿度を 75% または 100% 湿潤状態に調整したデシケーター内に、高分子材料の軟質ポリ塩化ビニルと染色布を重ね合わせて静置した。所定期間経過毎に軟質ポリ塩化ビニルの布地との接触面の表面反射率を測定した結果を以下の Fig. 3.1 に示す。

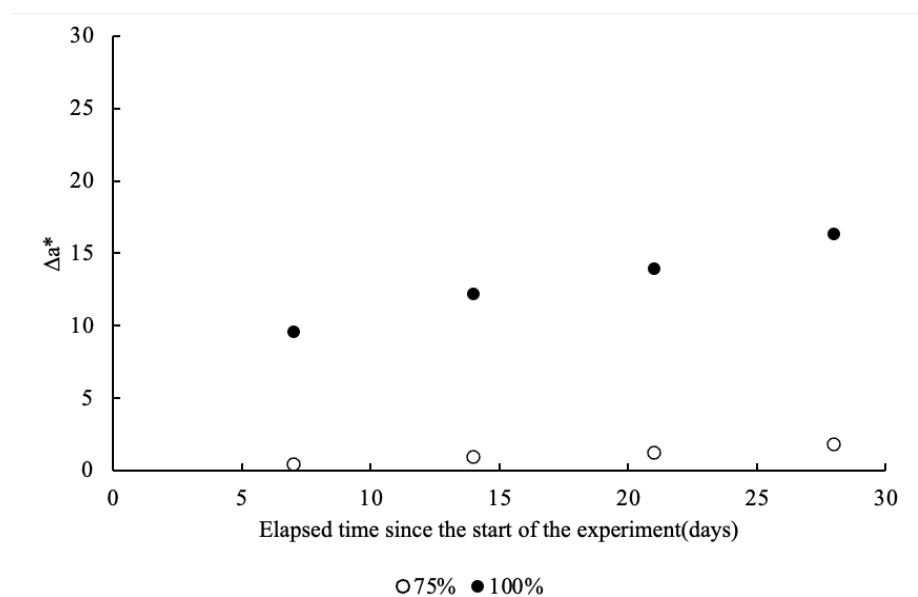


Fig. 3.1 Dye transfer from dyed fabric to polymeric material surface in air

湿度 100%の湿潤状態では、湿度 75%の場合と比較して測定値の Δa^* が低い値を示している。表面反射率の測定結果は、静置から 7 日間経過時の湿度 75%環境下では Δa^* が 0.46 だったのに対し、湿度 100%の場合には Δa^* が 9.6 まで上昇しており、湿度 100%の湿潤状態では湿度 75%の場合と比較して、染色布から高分子材料に強く色が移ったことがわかる。

また、グラフの傾きから湿度 100%環境下では湿度 75%の場合と比較して染色布から高分子材料表面に色が移る速さが速いことがわかった。

3.4.2 染料溶液中における高分子材料表面への染料の染着

染料濃度 0.1%に調整した染料溶液をガラスボトルに注ぎ入れ、各種高分子材料をそれぞれ浸漬し、室温で7日間静置した。その後に高分子材料の色彩値 Δa^* を測定し、その結果を Fig.3.2 に示した。

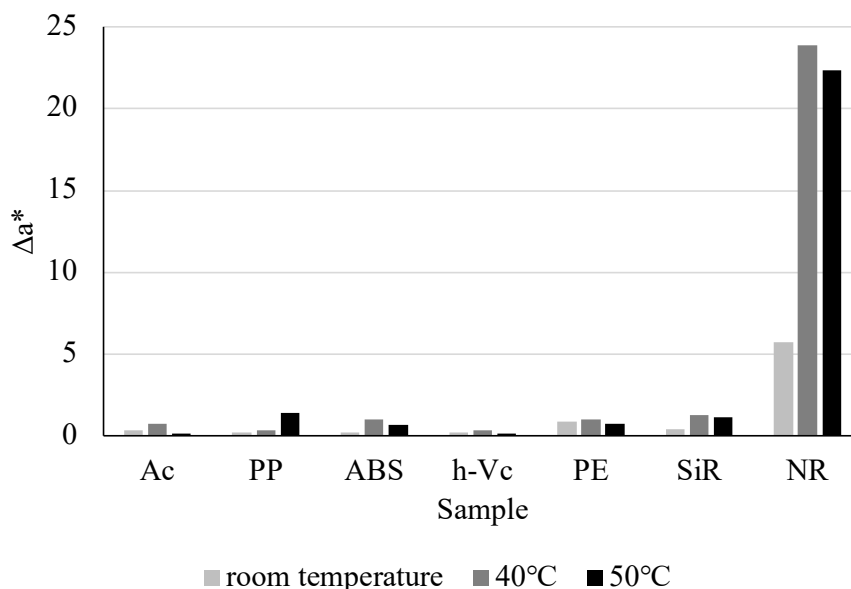


Fig. 3.2 Surface colour value of dye on polymeric material surface immersed in dye solution for 7days

室温に静置した場合と熱を加えた場合の色彩値を比較すると、熱を加えた時に試料の色彩値が高くなった。高分子材料同士で比較をすると、特に天然ゴムは他の材料と比較して非常に高い値を示した。アクリルや硬質の塩化ビニルなどの硬い高分子材料は試験前後の Δa^* の変化が小さく、殆ど染着は発生しなかった。

温度間で比較をした場合、温度が高い場合には分子運動が活発化するため、より濃く染まると考えられる。しかし、40°Cの場合と50°Cの場合を比較すると、ポリプロピレン以外の試料は50°Cよりも40°Cの場合に高い Δa^* の値を示した。

天然ゴムの試料表面を観察すると、内部に吸収されずに染料が表面に吸着する様子や、それらが剥がれ落ちる様子が観察された。このように材料内部に吸収されずに表面に吸着していた染料の一部が、温度の影響により剥がれ落ちやすくなるために、ポリプロピレン以外の試料では50°Cよりも40°Cの場合に高い Δa^* の値を示したと考えられる。

3.4.3 染料溶液中における高分子材料表面への染料の染着

濃度 0.1%の染料溶液をガラスボトルに注ぎ入れ、そこに各種高分子材料を浸漬し室温で 28 日間静置し、所定日数経過毎に各種高分子材料の色彩値を測定した。その結果を Fig. 3.3 に示す。

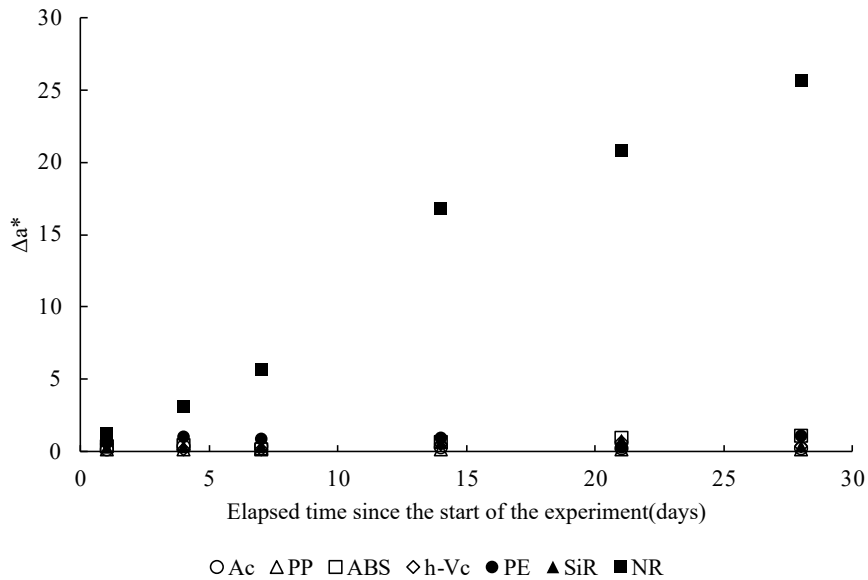


Fig. 3.3 Surface colour value of dye on polymeric material surface immersed in dye solution

静置時間が長くなるに従って天然ゴムの Δa^* は高くなった。しかし、それ以外の高分子材料の場合には、染料溶液に 28 日間浸漬した場合にも色移りは殆ど見られないという結果になった。

3.4.4 染色後の染料溶液の吸光スペクトル

水による影響について確認するため、水に高分子材料の塩化ビニル 1 片を浸漬させ、14 日静置した後の水の吸光度を測定した。その結果を Fig. 3.4 に示す。

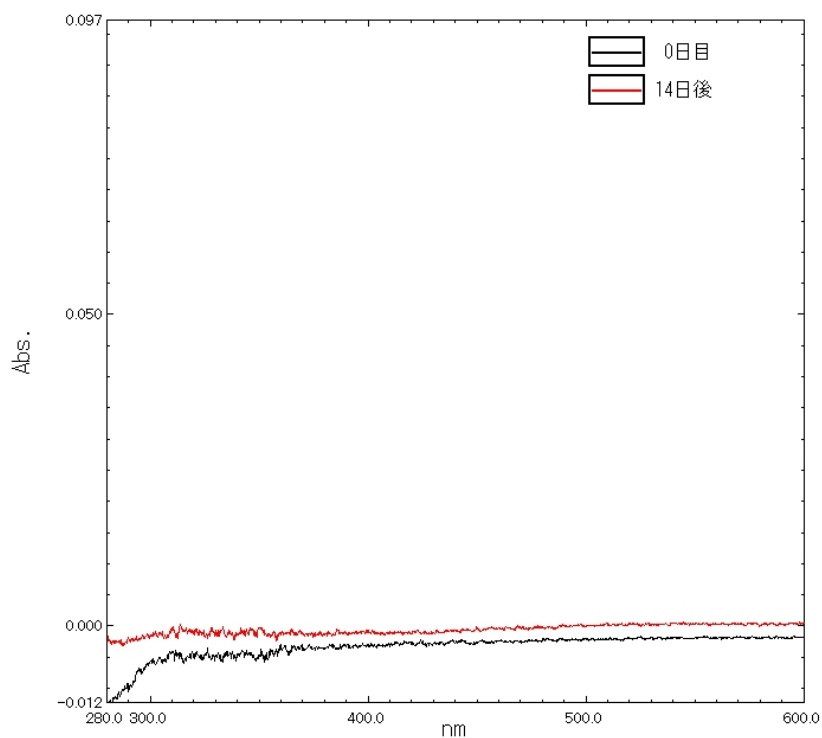


Fig. 3.4 Results of absorbance measurement (Water)

高分子材料を浸漬させ 14 日後の溶液と水 (0 日目) を比較すると、14 日後はいずれの波長でも吸光度が僅かに上がっており、特に紫外領域の 280nm において吸光度が上昇している。これは、塩化ビニルから紫外部に吸収を持つ物質、例えば可塑剤の溶出が起こったためと考えられる。

次に、染料を加えた溶液に塩化ビニル 1 片を浸漬し、静置した場合の染料溶液の吸光度を Fig. 3.5 に示す。

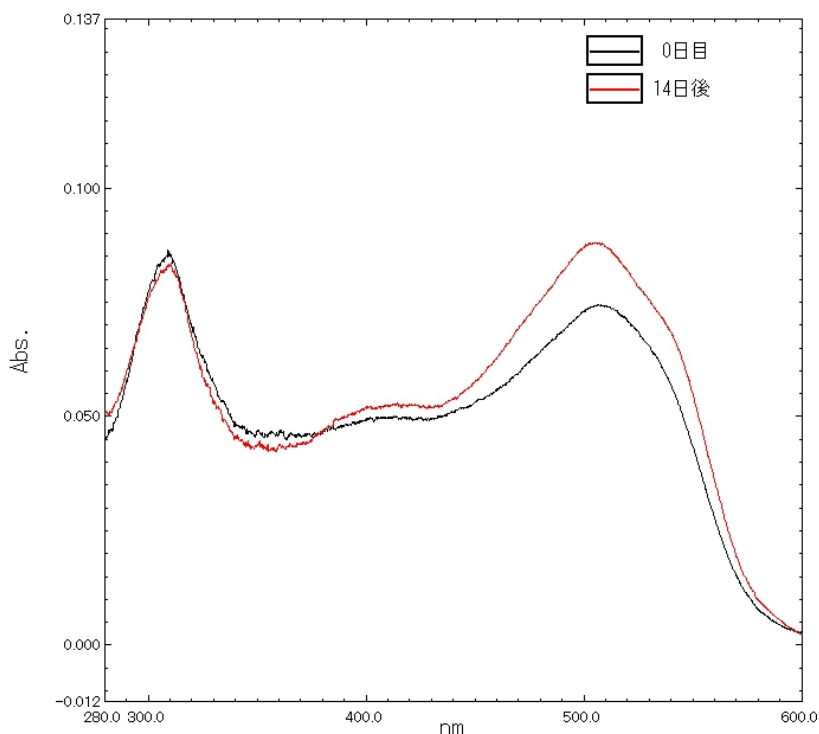


Fig. 3.5 Results of absorbance measurement (Dye solution)

染料溶液に浸漬した場合、14 日後は 400nm 以上では吸光度が増加したが、紫外領域の 300nm-380nm の間では染料溶液の吸光度が低下した。

仲川は、硬質ポリ塩化ビニルを水に浸漬したとき、水の浸透によってポリマーと可塑剤との相溶性が失われ、ポリマーがコロイド状に凝固析出することを報告している¹⁾。本実験では可塑剤が多く含まれる軟質ポリ塩化ビニルを使用していることから、同様に可塑剤が析出し吸光度測定に影響を与えたと考えられる。

これまでの検討結果より、軟質ポリ塩化ビニルが染着する事実から吸光度は減少すると考えていたが、Fig. 3.5 では逆に吸光度が増加している。この増加度合いは、水にポリ塩化ビニルを浸漬した時よりも大きい。即ち、この結果は染料の吸着・浸透が起こっているが、それによって可塑剤の溶出も多くなっていることを示している。従って、染料溶液に高分子材料を浸漬し、染料溶液の濃度変化（吸光度変化）から高分子材料への染料の浸透量を求めることは、溶出現象が起こるために難しいと判断した。

3.5 まとめ

本章で行った試験において、柔らかい材料である天然ゴムに対して色移りが発生しやすく、硬い材質である硬質塩化ビニルや ABS 樹脂に対して色移りが起こりにくかったことから、高分子材料表面への染料の色移りのしやすさには、試料の粘弾性が関わっていることが考えられた。

粘弾性とは、弾性変形と粘性による流動が重なって現れる現象、または粘性と弾性の両方の性質を併せ持つ性質のことである。このように粘性と弾性の両方の性質を併せ持つプラスチックなどの高分子材料は粘弾性体と呼ばれる。²⁾

本実験で使用した高分子材料それぞれの粘弾性の測定結果を、以下の Table 3.2 に示す。また、3.4.3 に結果を示した染料溶液中に 28 日間静置した高分子材料の色彩値 Δa^* との関係を図 3.6 に示す。粘弾性の測定はレオメータ (MCR102, アントンパール社) で行った。

Table 3.2 Viscoelasticity Measurement Results

試料	elastic modulus E'(MPa/25°C)	tan δ の極大温度 (°C)
ABS	972	-87 116
PE	565	
PP	546	-0.8
h-Vc	1393	75
SiR	2.4	-50
NR	13.8	-40

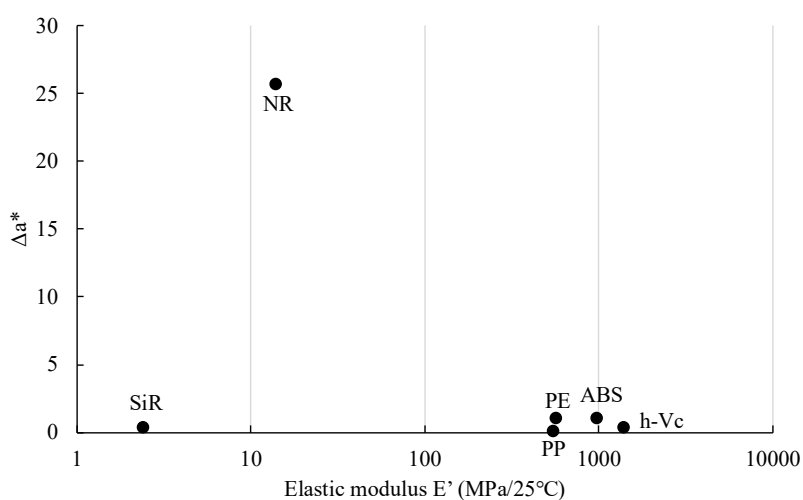


Fig. 3.6 Relationship between the colour value of samples and its viscoelasticity

粘弾性を測定すると、本実験で布地または染料溶液から強く色移りが発生した天然ゴムは、シリコン以外の色移りの発生が少なかった材料と比較して粘弾性が高かった。しかし、シリコンは高い粘弾性を示したにも関わらず、色移りは殆ど発生しなかった。これは、シリコンが疎水性の高い材料であるためと考えられる。

このことから、色移りの発生のしやすさは高分子材料の粘弾性と関係するということがわかった。高分子材料はソフトセグメントの量が多くなると粘弾性が高くなる性質を持つことから、色移りの発生のしやすさにはソフトセグメントの量が関係していると考えられる。

<参考・引用文献>

- 1) 仲川勤, 色材, 32(3), 1959 p102-106
- 2) 旺文社 物理辞典 粘弾性の項

第 4 章

寒天ゲル内への色素移動

第4章 寒天ゲル内への色素移動

4.1 目的

第3章までの検討においては種々の高分子材料を染料溶液に浸漬し、染料分子の樹脂への移動について、高分子材料表面の色彩値の測定結果から検討した。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粘弾性と関係し「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が把握できた。

しかし、この表面の色彩値の測定による検討では、高分子材料表面における染料の存在は確認できるが、高分子材料の内部に浸透した染料の量を把握することができなかった。

そこで、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て測定を行なった。染料とゲルを接触させ3日間静置し、その界面から一定の距離毎に切断したゲルの色彩値を測定することで、高分子材料内部に入り込んだ染料の測定を試みた。

本項目では寒天ゲルと染料溶液の界面からゲル内への染料の移動を定量し、染料の寒天ゲルへ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検討するための実験を行った。

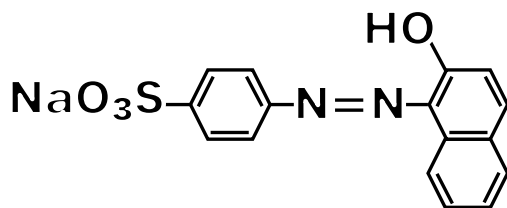
4.2 実験試料

(1) 寒天は試薬用（富士フィルム 和光純薬）のものを用いた。その濃度は食用の際の標準値（0.66%）を参考に、その0.5倍（0.33%）、1.5倍（0.99%）の3段階の濃度で寒天ゲルを作成した。

(2) 第3章で行なった実験の結果より、染料が高分子材料内部に移動するためには水が必要であると明らかになったことから、本実験では水溶性の酸性染料を試料として用いることとした。

酸性染料は、オキシ基・カルボキシル基・スルホン酸基などの酸性基を持ち、羊毛・絹などの動物繊維、ナイロンなどのポリアミド系合成繊維に染着する染料である。その化学構造は多岐に渡り、ニトロ染料、アゾ染料、アントラキノン系染料が含まれる。また、酸性染料は直接染料と比べ、分子量の小さいものから大きいものまである¹⁾。

本実験では、ベンゼン環（1）、ナフタレン環（1）、ジアゾ結合（1）、ヒドロキシル基（1）、スルホン酸基（1）の比較的少ないパーツで構成される Acid Orange7（東京化成工業）を使用した。その化学構造を次の Fig. 4.1 に示す。



$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ (MW:350.32)

Fig. 4.1 Molecular structure of Acid Orange7

4.3 実験

4.3.1 寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係（検量線の作成）

寒天を沸騰させた水に溶かし、濃度 0.66%の寒天溶液を調製した。この寒天溶液に、染料濃度が所定濃度（0.0~1.0mmol）となるよう染料を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寒天溶液を 20mL 注ぎ入れ、上部にガラス栓をし、7°C の冷蔵庫内で 24 時間以上静置してゲルを作成した。固まった寒天ゲルを静かに押し出し、厚さ 5mm の輪切りにしたものを測定試料とした。

試料の色彩値は、分光色彩計（Spectrophotometer SE6000, 日本電色）で赤・緑色を表す a^* 、黄・青色を表す b^* を測定した。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、それぞれの差である Δa^* 、 Δb^* を求めた。この時、測定試料である寒天ゲルは光を透過するため、測定時には背景に白いアクリル板を置き、分光色彩計の測定値が安定するようにした。

Δa^* 、 Δb^* の値と、染料濃度との関係を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。

4.3.2 浸透に及ぼす寒天ゲルの濃度の影響

濃度 0.33%、0.66%、0.99% に調製した寒天溶液 20mL を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 時間以上静置して寒天ゲルを作成した。

Fig. 4.2 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、染料濃度 2mmol/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。

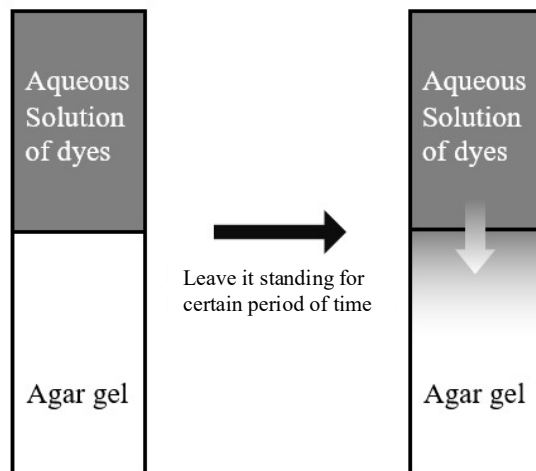


Fig. 4.2 Contacting agar gel with dye solution

所定時間経過後、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。

染料溶液とゲルの界面を基点として Fig. 4.3 のように 5mm 間隔の輪切りにしたものを色彩値測定の試料とし、色彩値 (a^* , b^*) を分光色彩計で測定した。



Fig. 4.3 Agar gel cut into rings at 5mm intervals for measurement

染料が浸透した寒天ゲルの色彩値と染料を含まない寒天ゲルの a^* , b^* との差である Δa^* , Δb^* から、4.3.1 で作成した検量線を用いてゲル内に浸透した染料濃度 (mol/L) を求めた。

4.3.3 浸透に及ぼす染料濃度の影響

濃度 0.66% の寒天ゲルを作成し、その上に濃度 0.5, 1, 2, 4mmol/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。

4.3.2 と同様に所定期間静置後、染料が浸透した寒天ゲル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 4.3.1 で作成した検量線を用いてゲル内に浸透した染料の濃度 (mmol/L) を求めた。

4.3.4 浸透に及ぼす時間の影響

濃度 0.66% の寒天ゲルを作成し、その上に 2mmol/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。

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、4.3.1 で作成した検量線を用いてゲル内に浸透した染料の濃度 (mmol/L) を求めた。

4.4 結果及び考察

4.4.1 寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係 (検量線の作成)

着色した寒天ゲルに含まれる染料の濃度と、その Δa^* , Δb^* との関係を以下の Fig. 4.4 に示す。

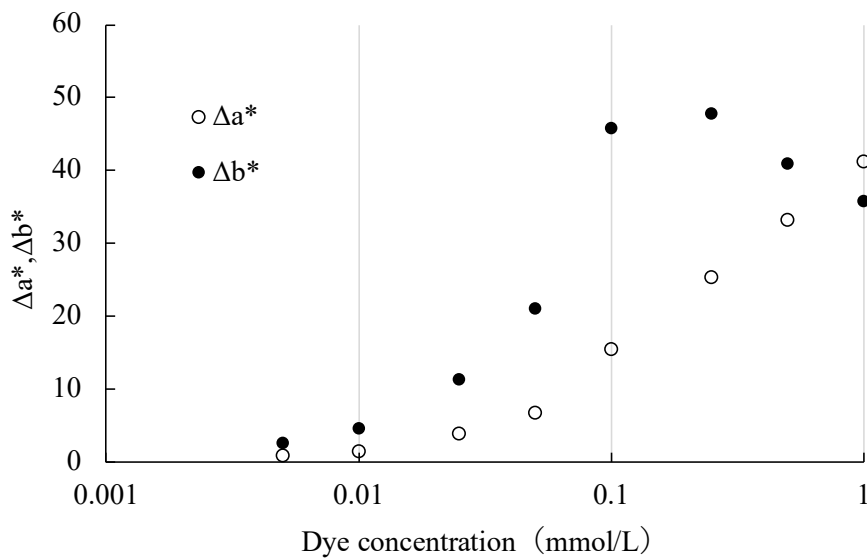


Fig. 4.4 Relationship between Δa^* , Δb^* and the concentration of Acid Orange7 in Ager Gel

寒天ゲルに含まれる染料の濃度が 0.1mmol/L までは Δa^* と Δb^* は増加を示している。それ以上の濃度では Δa^* はそのまま増加したが、 Δb^* は 0.1mmol/L を境に減少傾向が見られた。

測定結果から、寒天ゲルの色味を表す 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。これを検量線として用いて、以降の実験では Δa^* 、 Δb^* の値から染料濃度 (mmol/L) への換算を行った。

4.4.2 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 2mmol/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 Fig. 4.5 と Fig. 4.6 に示す。

なお、寒天ゲル 0.33%、及び 0.99% 濃度の場合においても 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ため、寒天ゲル 0.33%、及び 0.99% 濃度の場合も Fig. 4.4 の検量線を用いて色彩値からモル濃度を求めた。また、これ以降示す結果は検量線以上の数値となった測定値はプロットから外した。

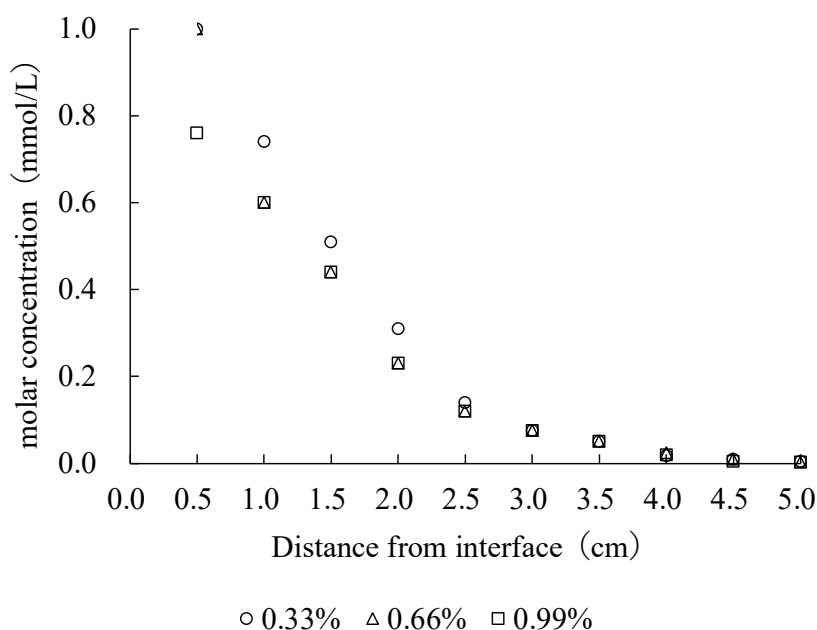


Fig. 4.5 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δa^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

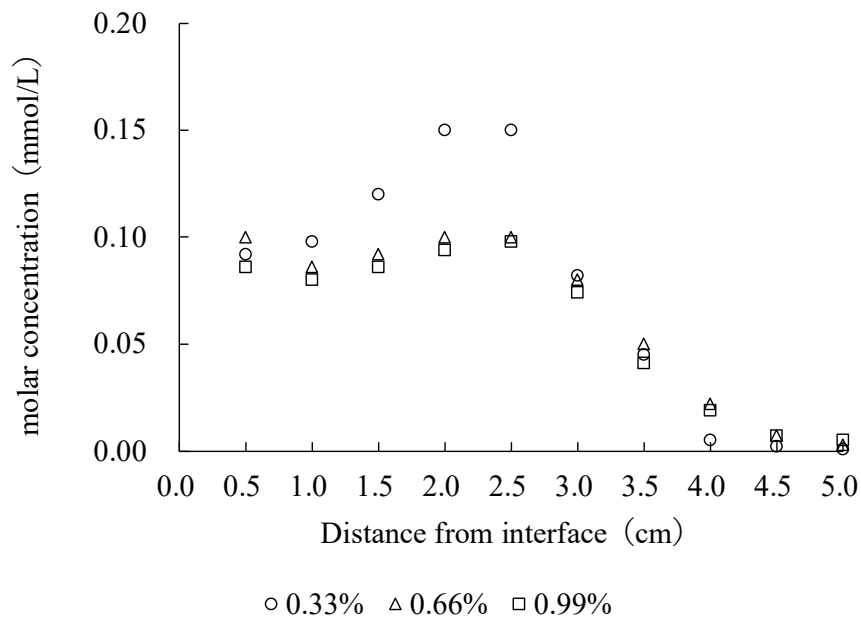


Fig. 4.6 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δb^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

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

一方、Fig. 4.6 の Δb^* においては界面から離れると染料濃度が上昇し、2.5cm 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、寒天濃度が低い 0.33% の場合に染料濃度が高いという結果になった。

寒天ゲル中の網目構造の隙間は $50\sim 200\text{nm}^2$ 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原因として、以下の Fig. 4.7 の模式的なモデルで示すような寒天濃度による隙間の大きさの違いが考えられる。

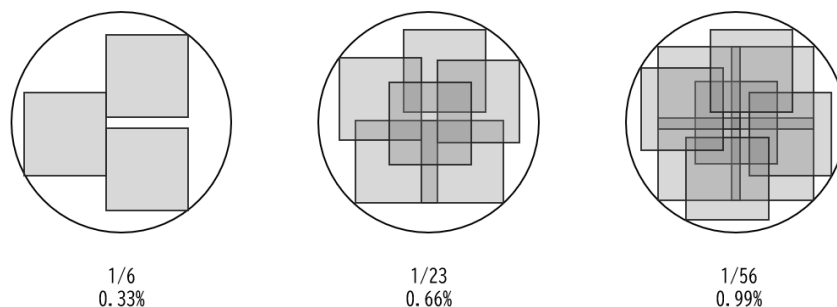


Fig. 4.7 Schematic diagram of the gel

円全体を寒天ゲル、それを構成する網目構造を模式的に正方形として表した。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 個として円の中にランダムに平面配置した。

このとき、円の大きさを 1 とすると、各隙間の面積の平均は濃度 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、隙間の平均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. 4.5, Fig. 4.6 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、次の Table 4.1 のようになった。

Table 4.1 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	0.00543mmol	0.00142mmol	1/6
0.66% Agar gel	0.00485mmol	0.00122mmol	1/23
0.99% Agar gel	0.00438mmol	0.00112mmol	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。

4.4.3 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, 4mmol/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. 4.8 と Fig. 4.9 に示す。

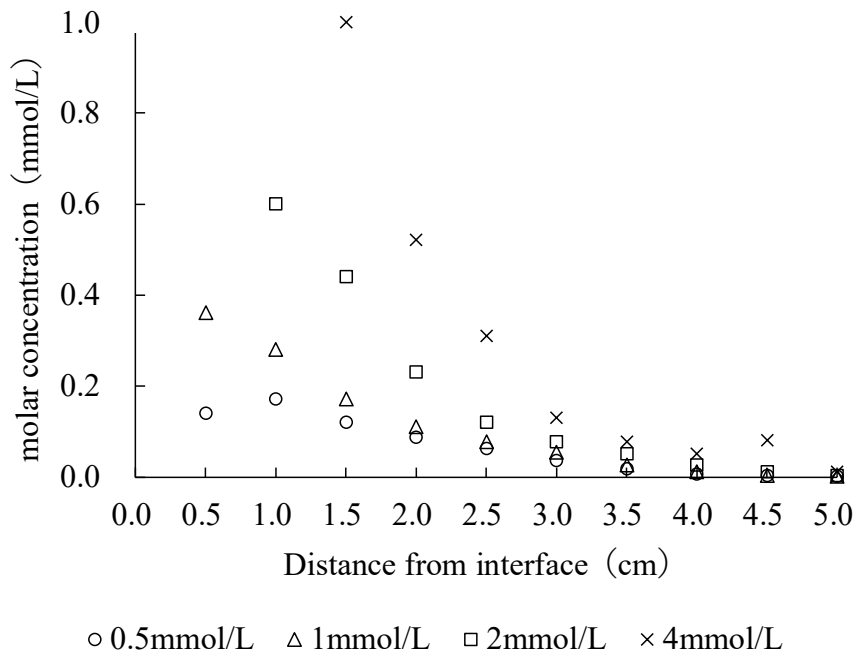


Fig. 4.8 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δa^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

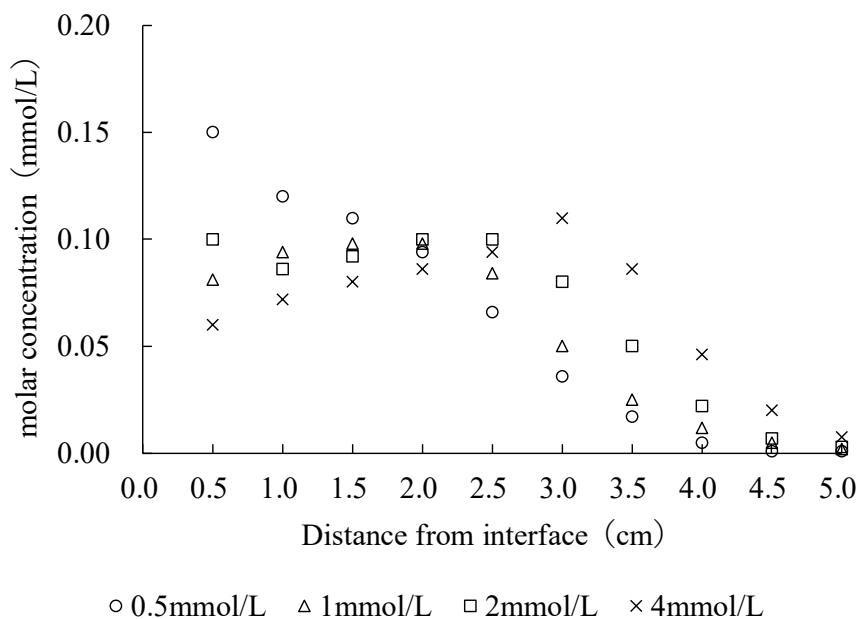


Fig. 4.9 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δb^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution.

Fig. 4.8 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 0.5mmol/L の場合に寒天ゲル内の染料濃度は 0.1mmol/L 程度、溶液濃度が 1mmol/L の場合にはゲル内濃度 0.4mmol/L、溶液濃度が 2mmol/L または 4mmol/L の場合では、ゲル内濃度は 1mmol/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 4.5cm で染料濃度ほぼ 0 となった。

一方、Fig. 4.9 に示す Δb^* に基づく結果においては、溶液濃度 0.5mmol/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。

Δb^* に基づくゲル内濃度のピークの発生位置は、溶液濃度 1mmol/L の時、界面から 1cm、2mmol/L では 2.5cm、4mmol/L では 3cm 離れた位置で観察された。つまり、ピークの発生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こっている様子が観察できた。

4.4.4 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が長くなる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、4.4.3 と同様の試験を行った。

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 2mmol/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. 4.10、及び Fig. 4.11 に表す。

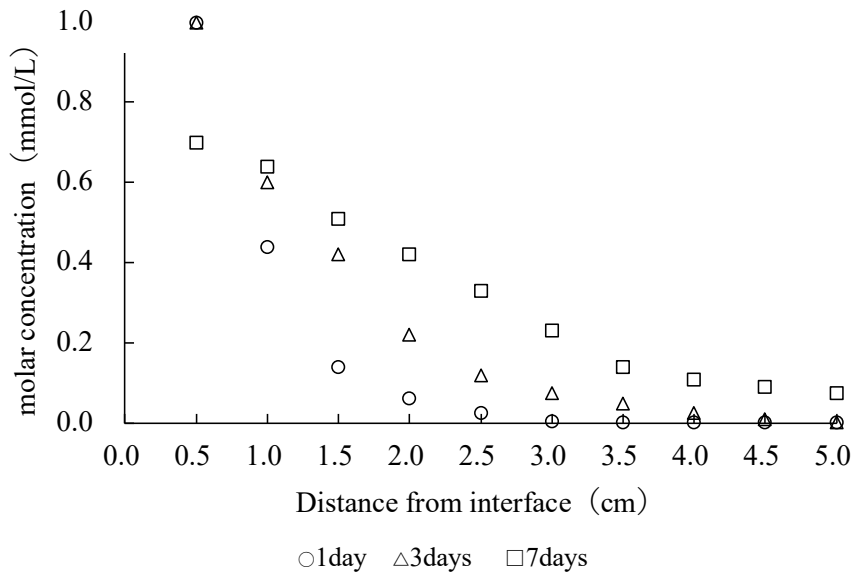


Fig. 4.10 Effect of the standing time on the concentration of Acid Orange 7 estimated from Δa^*

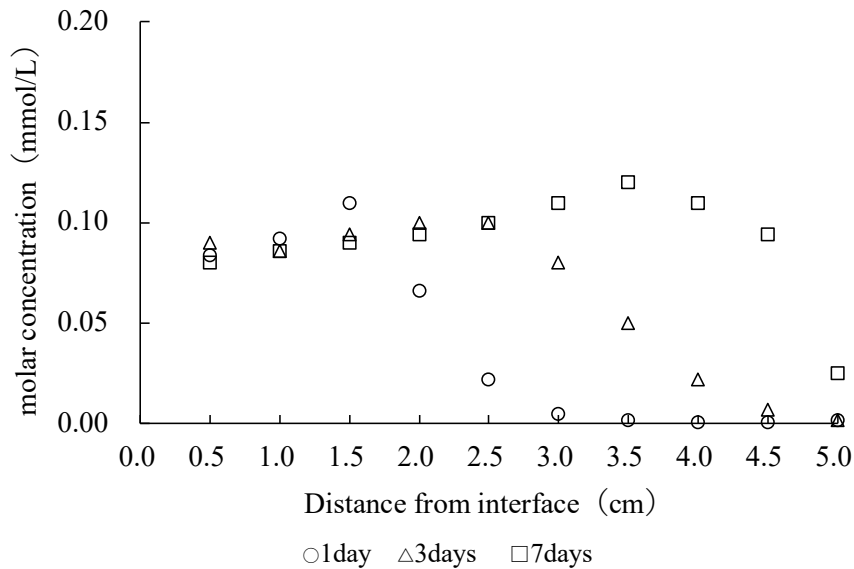


Fig. 4.11 Effect of the standing time on the concentration of Acid Orange 7 estimated from Δb^*

Fig. 4.10 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. 4.11 に示した Δb^* のピークの位置は静置時間が1日では1.5cm、3日では2.0cm、7日では3.5cm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。

4.4.5 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い。そのため、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検討するため、染料溶液の濃度範囲をさらに広げて実験を行った。

Fig. 4.8, Fig. 4.9 の結果に、染料濃度が0.05, 0.1, 0.2mmol/Lと低い場合、半対に染料濃度8mmol/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て実験を行った。その結果を Fig. 4.12, Fig. 4.13 に示す。

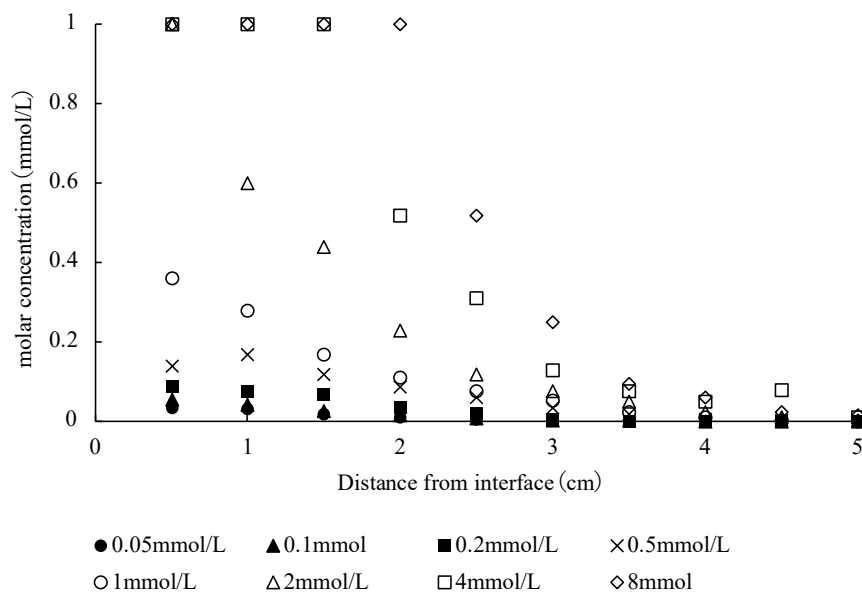


Fig. 4.12 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δa^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution

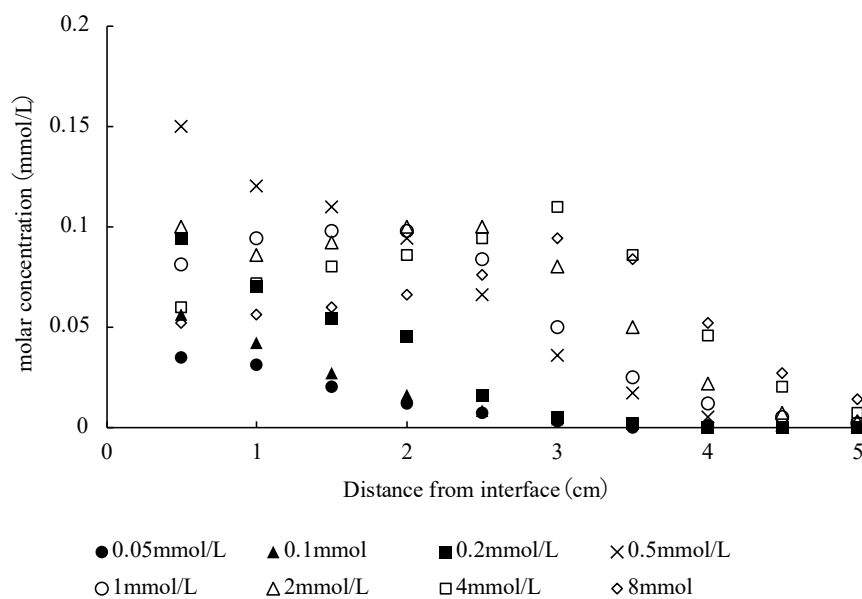


Fig. 4.13 Concentration of Acid Orange 7 in agar gel estimated from Δb^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution

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て、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 1.0mmol/L 以上の場合にピークが見られ、0.5mmol/L 以下の場合にはピークを示さなかった。測定値が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特性的影響ではないかと考えた。

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。

この a^* , b^* について、ゲル内の染料濃度が高くなると Δa^* が示す赤味が強くなる。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り、濃度変化のグラフにピークが見られたと考えられる。

つまり、 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要因は、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^* が抑えられたためと考えられる。

<参考・引用文献>

- 1) 林雅子 被服管理学及び実験, 文化出版局, 2013 被服管理学及び実験 p.70
- 2) 長田義仁, K. デュセック, 柴山充弘, 浦山健治 ゲルの科学, 講談社, 2020 p.81, 82

第 5 章

寒天ゲル内への色素移動に 染料分子の構造が与える影響

第5章 寒天ゲル内への色素移動に染料分子の構造が与える影響

5.1 目的

第4章では、Acid Orange7 という染料に対し、その染料が寒天ゲル内へ浸透する現象について染料・寒天それぞれの濃度の与える影響、また時間の与える影響について検討した。

その結果、染料の濃度が高い場合に染料の移動が起りやすく、寒天ゲルの寒天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ることがわかった。

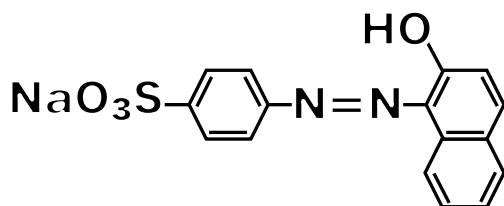
本章では、類似構造を持つ染料で分子量の異なるものを複数選び、染料の分子量の大きさや、分子構造の違いが浸透挙動に与える影響について検討した。

5.2 実験試料

- (1) 寒天は試薬用（富士フィルム 和光純薬）のものを用い、その濃度は食用の際の標準濃度（0.66%）とした。
- (2) 染料は本実験では、第4章で使用した水溶性酸性染料 Acid Orange7 に加え、分子量の異なる Acid Red18, Acid Blue92 の合計3種類の染料を使用した。

それぞれの分子構造を以下の Fig.5.1, Fig.5.2, Fig.5.3 に示す。この3種類の染料はジアゾ結合・水酸基・スルホン酸基を持つという共通点がある。

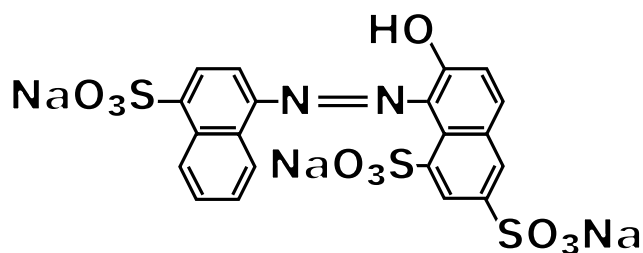
Acid Orange7（東京化成工業）



$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ (MW:350.32)

Fig. 5.1 Molecular structure of Acid Orange7

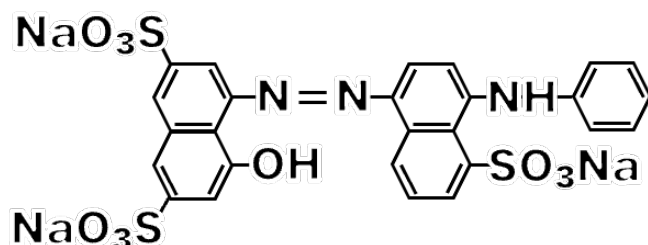
Acid Red18 (東京化成工業)



C₂₀H₁₁N₂Na₃O₁₀S₃ (MW:604.46)

Fig. 5.2 Molecular structure of Acid Red18

Acid Blue92 (東京化成工業)



C₂₆H₁₆N₃Na₃O₁₀S₃ (MW:695.57)

Fig. 5.3 Molecular structure of Acid Blue92

5.3 実験

5.3.1 寒天ゲル中の染料濃度と色彩値との関係 (検量線の作成)

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 (0.0~1.0mmol) の染料それぞれを溶解して均一に着色した。

直径22mmのプラスチック管の下側をガラス栓で塞いだものに20mL注ぎ入れ、上部にガラス栓をし、7°Cの冷蔵庫内で24時間以上静置し、ゲルを作成した。固まった寒天ゲルを静かに押し出し、厚さ5mm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・緑の強さを表す a*、黄・青の強さを表す b*を分光色彩計 (Spectrophotometer SE6000)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、染料濃度との関係を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。

5.3.2 染料溶液から寒天ゲル内への浸透

濃度 0.66% の寒天溶液を調製し、5.3.1 と同様にそれぞれ 20mL プラスチック管に注ぎ入れ、それらを 7°C の冷蔵庫で 24 時間以上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、0.5mmol/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。

3 日間静置後に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 5.3.1 と同様にゲルを厚さ 5mm 間隔の輪切りにした測定試料を作成し、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色彩値との差である Δa^* 、 Δb^* から、5.3.1 で作成した検量線を用いてゲル内に浸透した染料濃度 (mmol/L) を求めた。

5.4 結果及び考察

5.4.1 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^* との関係について、Acid Orange7 を Fig. 5.4、Acid Red18 を Fig. 5.5、Acid Blue92 を Fig. 5.6 に示した。

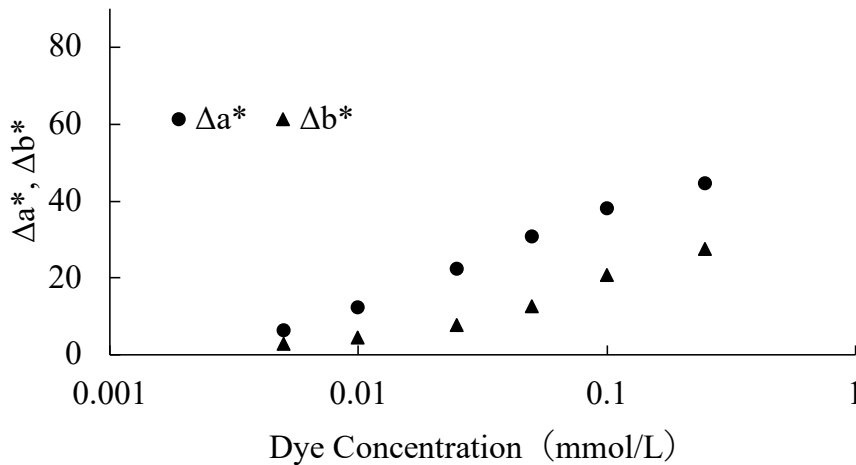


Fig. 5.4 Relationship between Δa^* 、 Δb^* and the concentration of Acid Orange7 in 0.66% Ager Gel

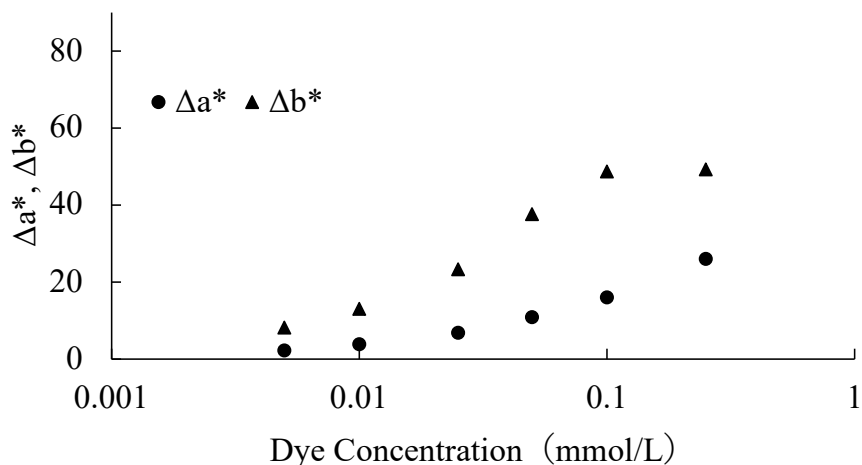


Fig. 5.5 Relationship between Δa^* , Δb^* and the concentration of Acid Red18 in 0.66% Ager Gel

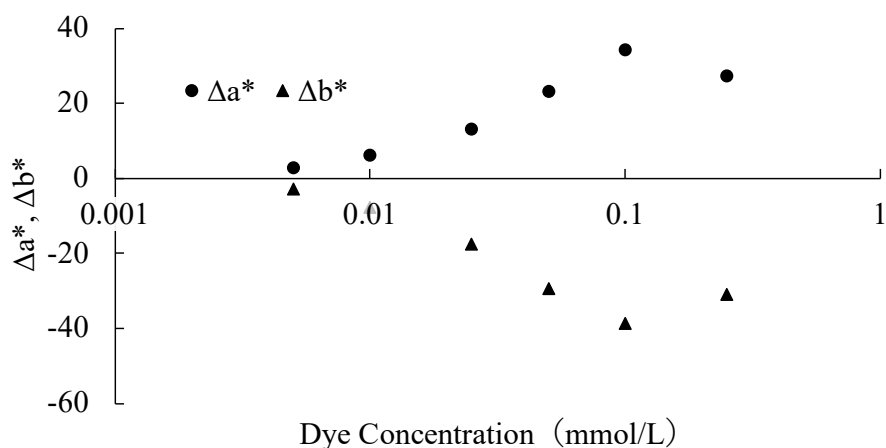


Fig. 5.6 Relationship between Δa^* , Δb^* and the concentration of Acid Blue92 in 0.66% Ager Gel

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 0.1 mmol/L 以上で均衡になった。これは前章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 0.1 mmol/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、明るさ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。

5.4.2 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. 5.7 と Fig. 5.8 に示す。Fig. 5.7 は Δa^* 値を用いた場合、Fig. 5.8 は Δb^* 値を用いた場合である。

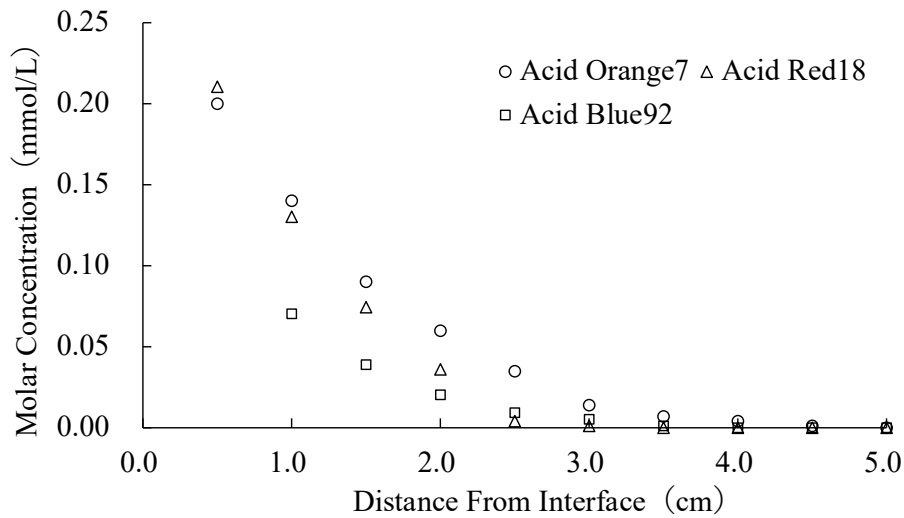


Fig. 5.7 Concentration of dye in agar gel estimated from Δa^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution

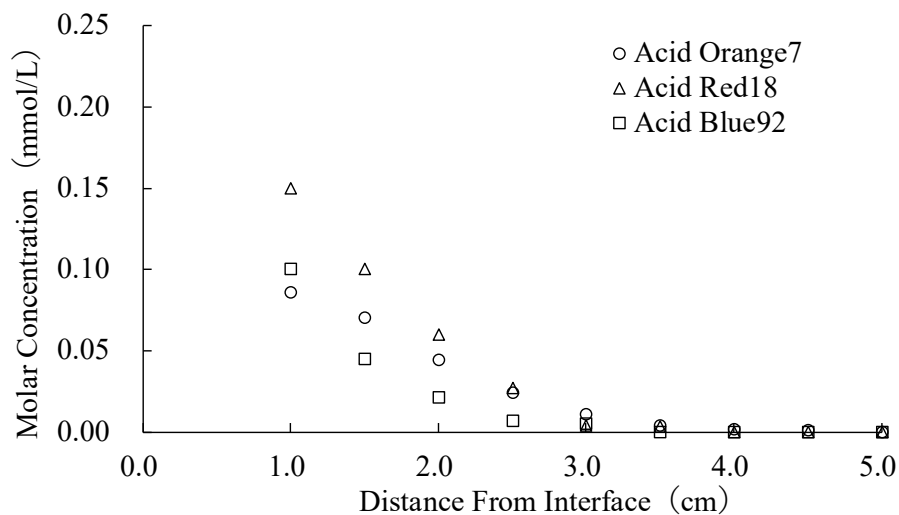


Fig. 5.8 Concentration of dye in agar gel estimated from Δb^* at the distance from the interface of agar/dye stuff solution

Fig. 5.7 に示した Δa^* を基準に求めた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、分子量の大きさが大きくなるに従って浸透量が減少した。

しかし、Fig. 5.8 に示した Δb^* に基づく染料濃度の変化は、界面から 1.0cm の距離では 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 Acid Orange18 より多くなり、 Δa^* を基準に求めた結果とは逆になった。これは前章で明らかとなった色の 3 刺激値から算出される色彩値 (Δa^* , Δb^*) の Δa^* の値が高い場合に Δb^* の値に影響することの影響が今回の結果でも表れていると考える。

従って、赤・緑の強さを表す a^* 値、及び黄・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、青と異なる場合は染料の濃度比較において色味の影響を強く受けてしまうことから、 a^* 値、及び 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¹⁾ ΔE^*_{ab} を用いた。色差 ΔE^*_{ab} 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 5.4.1 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. 5.9 に示す。

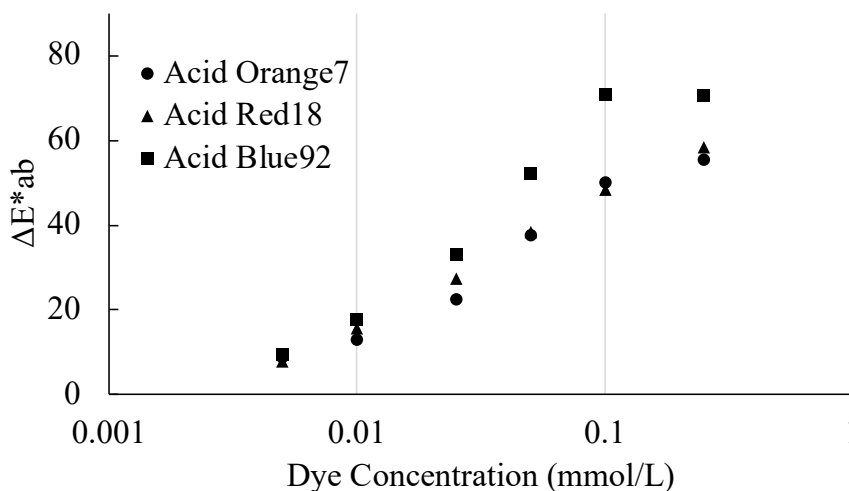


Fig. 5.9 Relationship between ΔE^*_{ab} and the concentration of dye in Ager Gel

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。但し、Acid Blue92については0.1mmol/L以上では ΔE^*_{ab} の値が測定できなかったため、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. 5.9で得られた関係を検量線として用い、各料の寒天ゲル内へ浸透した量を求めた。その結果をFig. 5.10に示す。

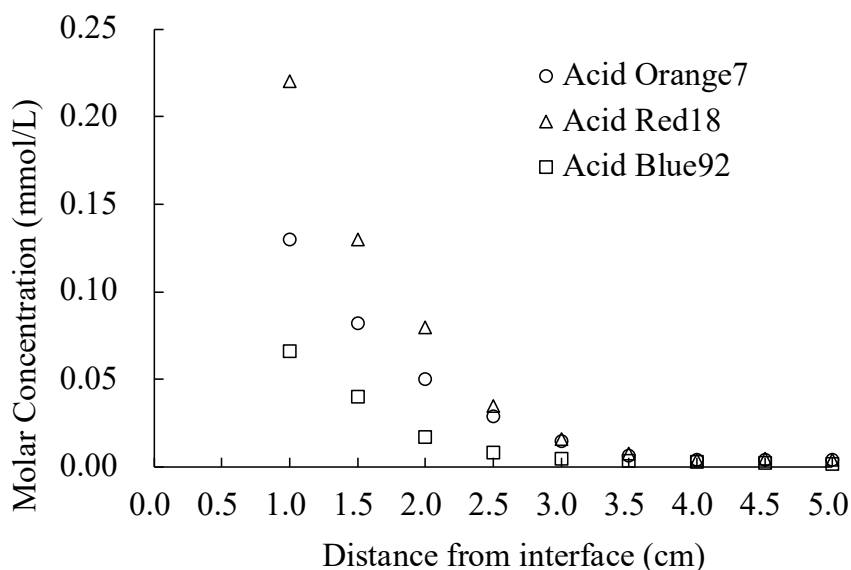


Fig. 5.10 Concentration of dye in agar gel estimated from ΔE^*_{ab} at the distance from the interface of agar/dye stuff solution

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 5.1で示す各結合距離^{2), 3)}から分子の長辺方向の大きさを算出し、その結果をTable 5.2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に単純に長さを積算した。また、Table 5.2には寒天ゲル内に浸透した染料の総量も併記した。

Table 5.1 Bond distance (pm)^{2), 3)}

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 5.2 Amount of penetrated dye and molecular size

	Penetration amount (μmol)	Molecular Weight	Molecular Length (pm)
Acid Orange7	0.0006181	350.32	1301.5
Acid Red18	0.0009549	604.46	1626.2
Acid Blue92	0.0002795	695.57	1875.5



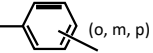
Table 5.2 で示すように、染料分子の長さは Acid Orange7, Acid Red18, Acid Blue92 の順となり、寒天ゲル内への染料の浸透量において Acid Orange7 よりも Acid Red18 の方が多いこととは関係がなかった。

寒天は 2.2.2 で示したように、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、さらに平行に重なり合って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⁴⁾。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、99%以上が水分から成る寒天ゲルへの染料の浸透は溶解現象であると考え、溶解度パラメータの算出を試みた。溶解度パラメータは van Krevelen and Hoftyzer 法⁵⁾を用いて、Table 5.3 に示した Hansen の溶解度パラメータ⁶⁾の各項を算出して求めた。

その結果を求めた結果を以下の Table 5.4 に示す。また、浸透量と SP 値の関係を Fig. 5.11 に示す。

Table 5.3 Group parameters of van Krevelen and Hoftyzer for estimation of Hansen solubility parameter⁶⁾

Structural group	F_{di} (Mj/m^3) ^{1/2} · mol ⁻¹	F_{pi} (Mj/m^3) ^{1/2} · mol ⁻¹	E_{hj} j/mol
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>CH-	80	0	0
>C<	-70	0	0
=CH ₂	400	0	0
=CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-F	(220)	-	-
-Cl	450	550	400
-Br	(550)	-	-
-CN	430	1,100	2,500
-OH	210	500	20,000
-O-	100	400	3,000
-COH	470	800	4,500
-CO-	290	770	2,000
-COOH	530	420	10,000
-COO-	390	490	7,000
HCOO-	530	-	-
-NH ₂	280	-	8,400
-NH-	160	210	3,100
>N-	20	800	5,000
-NO ₂	500	1,070	1,500
-S-	440	-	-
=PO ₄	740	1,890	13,000

Ring	190	–	–
One plane of symmetry	–	0.50×	–
Two planes of symmetry	–	0.25×	–
More planes of symmetry	–	0×	0×

Table 5.4 Relationship between penetration volume (nmol) and SP value⁵⁾

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

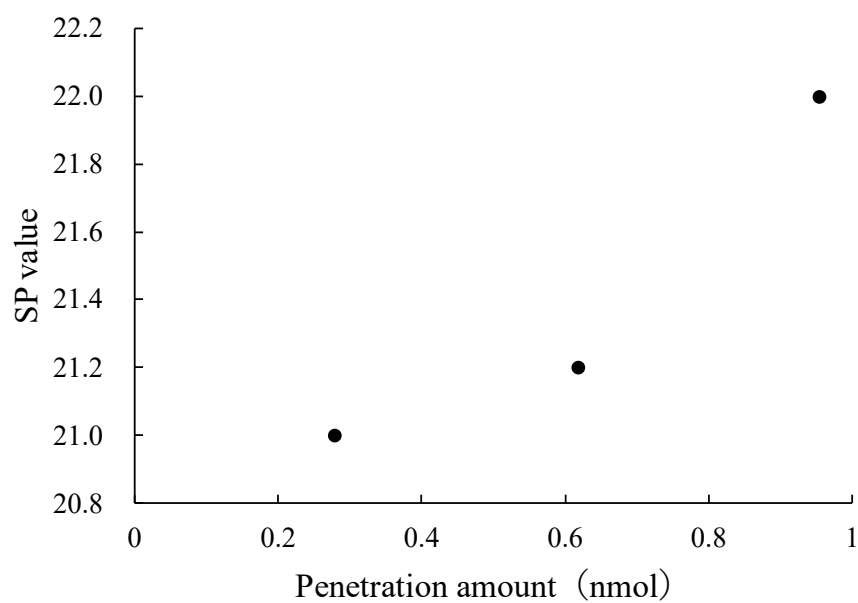


Fig. 5.11 Relationship between penetration volume (nmol) and SP value

染料分子はベンゼン環、ナフタレン環、アゾ結合、OH 基と SO₃Na 基で構成されている。それらの分散力成分 δd 、極性成分 δp 、水素結合成分 δh は、表の値を用いて、以下のように求めた。

ベンゼン環はオルト位に置換機のある値を用いた。ナフタレン環はベンゼン環の値を 2 倍にして用いた。OH 基は表の値をそのまま用い、スルホン酸基は近い構造を持つリン酸基の値を用いた。なお、Acid Red18 と Acid Blue92 のスルホン酸基はナフタレン環上で対照を取る位置にあるため、極性成分項の値を 1/2 とした。

求めたハンセン溶解パラメータ、 δd 、 δp 、 δh を下式のように二乗平均して、溶解パラメータを求めた。

$$SP = \sqrt{(\delta d)^2 + (\delta p)^2 + (\delta h)^2}$$

求めた SP 値から、浸透量はモル体積とは関係が見られず、溶解パラメータ (SP 値) と相関が見られるということがわかった。溶解パラメータの中で水素結合成分との相関が良く見られ、分散力成分や極性成分との関係は見られなかった。

グラフから浸透量は SP 値と相関が見られ、染料の寒天ゲル内の水への溶解性が浸透量と深く関わっているということかわかった。この結果から、寒天ゲル内への染料の浸透は寒天ゲル内のアガロース鎖のネットワーク内に大量に存在する水への溶解の現象であり、その浸透量の変化には染料の化学構造に基づく溶解パラメータ (SP 値) が大きな因子となることがわかった。

5.5 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、寒天ゲル内の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には、染料の溶解度が影響することが明らかとなった。

<参考・引用文献>

- 1) ト部澄子, “新版 染色加工学”, 東京都私立短期大学協会, 1985, p.32
- 2) 社団法人 日本化学会, “化学便覧基礎編” 改訂 4 版, 1993, p.651-662
- 3) 株式会社 東京化学同人, “化学大辞典”, 第一版, 1989, p.704
- 4) 長田義仁, デュセック, 柴山充弘, 浦山健治 “ゲルの科学”, 講談社, 2020 p.82
- 5) D. W. van K. te Nijenhuis, Properties of Polymers 4th edition, p.213-216 Elsevier B. V. (2009)
- 6) Hansen CM, The Three Dimensional Solubility parameter-Key to paint Component Affinities, J. paint technol., 39(505), 104-117 (1967)

第 6 章

寒天ゲル内への色素移動に及ぼす 界面活性剤の影響

第 6 章 寒天ゲル内への色素移動に及ぼす界面活性剤の影響

6.1 目的

前章までの結果から、染料溶液は寒天ゲルの界面から内部に浸透する際、溶解パラメータが関係し、染料分子の有するスルホン酸基の数が影響することがわかった。界面活性剤が共存した場合に溶解性が変わると考えられることから、第 6 章では、ゲル内への染料の浸透挙動に界面活性剤が染料溶液に共存した場合、及び先に寒天ゲル内に界面活性剤が存在していた場合について検討した。

6.2 実験試料

- (1) 寒天は第 4 章と同様に寒天は試薬用（富士フィルム 和光純薬）を用い、濃度 0.66%とした。
- (2) 染料は Acid Orange7 を使用し、その濃度は 0.5mmol/L とした。
- (3) 界面活性剤は、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 Na (LAS)、ラウリル硫酸ナトリウム (SLS) を用いた。濃度は 0.5mmol/L, 5mmol/L, 50mmol/L の 3 段階とした。
- (4) 測定機器は、前章までと同様に分光色彩計 (Spectrophotometer SE6000, 日本電色) を用いた。

6.3 実験

6.3.1 界面活性剤共存条件における色素移動

0.66%で調製した寒天溶液をプラスチック管に 20mL 注ぎ入れ、冷蔵庫で 24 時間以上静置してゲルを作成した。このゲルの上に次の 2 つの条件で染料、及び界面活性剤の溶液 10mL を注いでゲルと接触させ、25°Cの空気恒温槽内で静置した。

条件 1：染料 0.5mmol/L に対して、界面活性剤 0.5mmol/L, 5mmol/L, 50mmol/L を混合した溶液を寒天ゲルに接触させた。

条件 2：界面活性剤溶液 0.5mmol/L, 5mmol/L, 50mmol/L のそれぞれの単独溶液を寒天ゲルに接触させ、3 日間静置後に界面活性剤溶液を除去し、次いで染料溶液 0.5mmol/L を接触させた。

6.4 結果及び考察

6.4.1 寒天ゲル内への色素移動に及ぼす界面活性剤の影響

LASを用いた条件1、及び条件2（○, △, □）における寒天ゲル内へ浸透した染料の濃度を Fig. 6.1 及び Fig. 6.2 に示す。また、同様に SLS の場合を Fig. 6.3 及び Fig. 6.4 に示した。また、それぞれのグラフには界面活性剤を用いない場合の試験結果を「×」で示した。

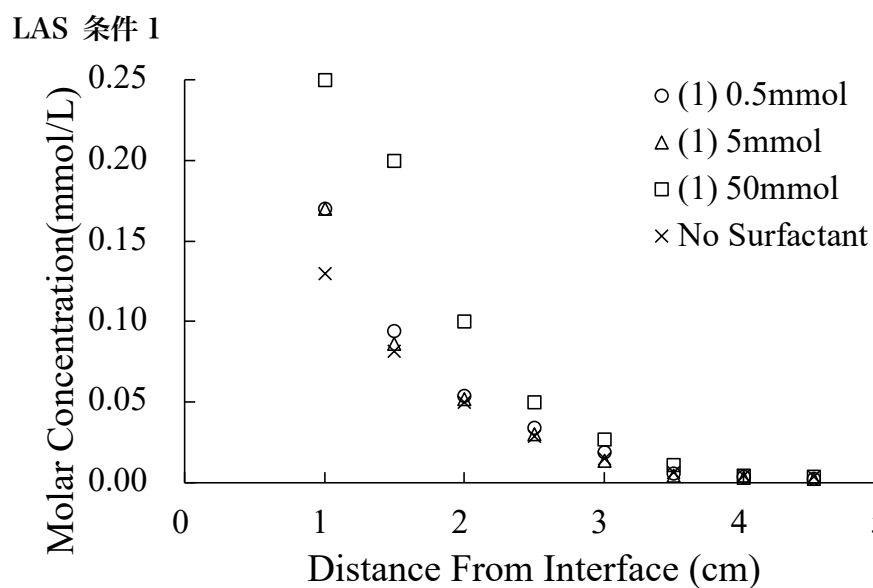


Fig. 6.1 Concentration of dye in agar gel estimated from ΔE^*_{ab} at the distance from the interface of agar/dye stuff solution (Condition 1)

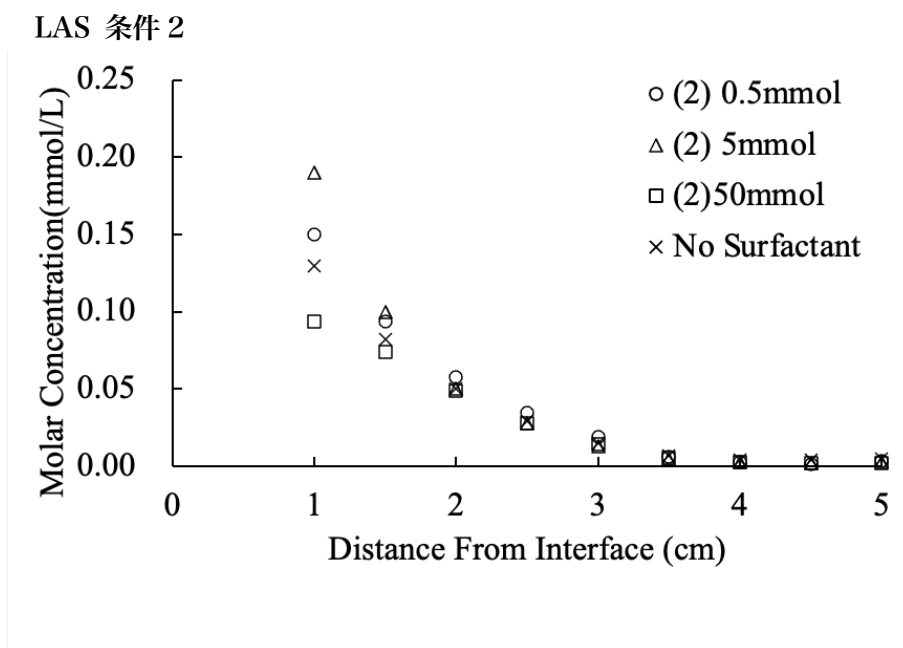


Fig. 6.2 Concentration of dye in agar gel estimated from ΔE^*_{ab} at the distance from the interface of agar/dye stuff solution (Condition 2)

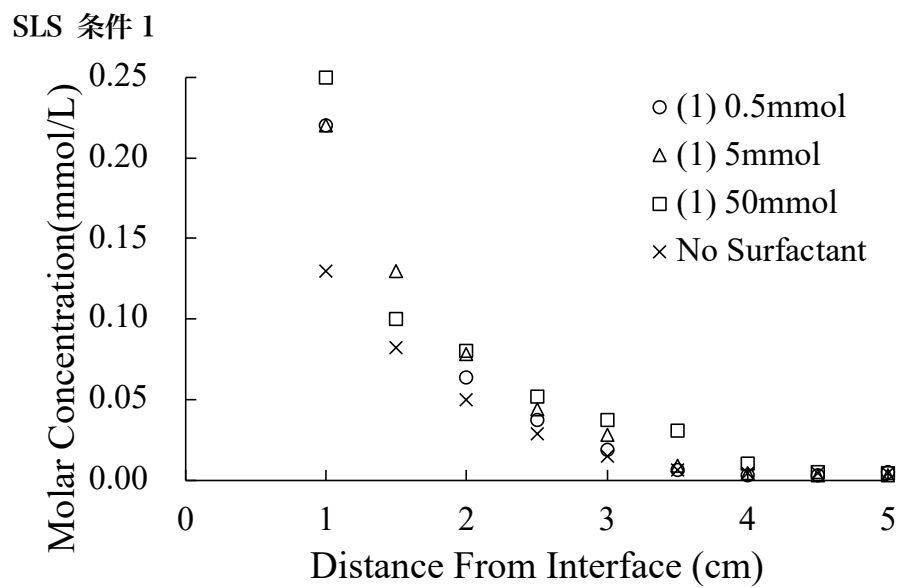


Fig. 6.3 Concentration of dye in agar gel estimated from ΔE^*_{ab} at the distance from the interface of agar/dye stuff solution (Condition 1)

SLS 条件 2

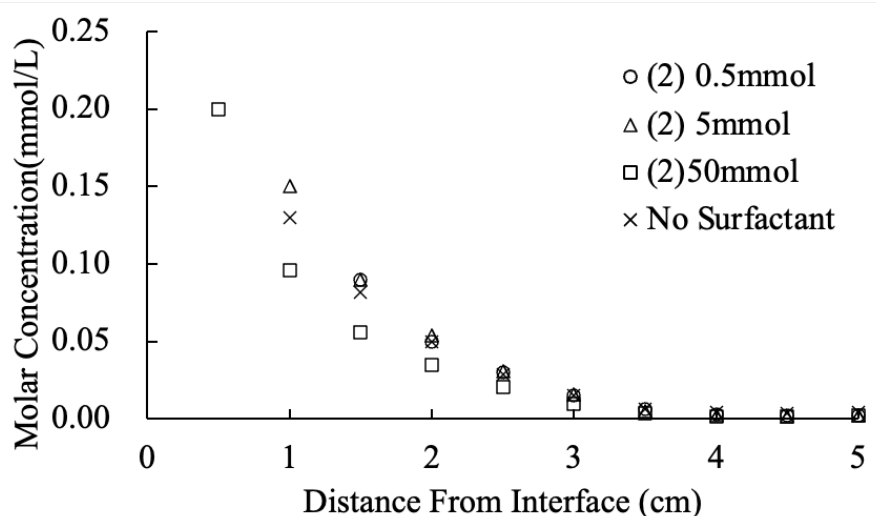


Fig. 6.4 Concentration of dye in agar gel estimated from ΔE^*_{ab} at the distance from the interface of agar/dye stuff solution (Condition 2)

Fig. 6.2 及び Fig. 6.4 に示す条件 2 に注目すると、LAS、SLS のいずれの場合においても、50mmol/L 濃度の界面活性剤を先に寒天ゲル内に浸透させた場合には、界面活性剤を含まない染料溶液をゲルに接触させた場合と比較して、浸透量が少なくなるという結果になった。つまり、高濃度の界面活性剤溶液を接触させることで既に界面活性剤が浸透した寒天ゲルには、その後に接触させた染料が浸透しにくくなっていた。

また、界面活性剤の濃度による違いを見ると、条件 2 の場合、界面活性剤が先に浸透していると LAS の場合は 5mmol/L の場合が最も浸透量が多い。SLS の場合、界面付近では界面活性剤濃度が 0.5mmol/L の条件の浸透量が多いものの、界面からの距離が 1.5cm 以上離れると 0.5mmol/L と 5mmol/L の場合には大きな違いは現れなかった。

このことから、寒天ゲル内へ多く浸透した界面活性剤はゲル内へ染料が移動することを妨げていると考えられる。

一方、Fig. 6.1 及び Fig. 6.3 に示す条件 1 の染料溶液と界面活性剤が共存している混合溶液を寒天ゲルに接触させた場合には、いずれの条件においても界面活性剤が存在しない場合と比べてゲル内へ浸透した染料の濃度は高くなり、界面活性剤の濃度が最も高い 50mmol/L の場合に特に染料の浸透量が多くなった。

即ち、界面活性剤と染料を混合溶液とした場合は、界面活性剤が染料の浸透を促進していることが考えられる。ここで、界面活性剤の違いに注目すると、SLS よりも LAS の方が共存した時の浸透量が多くなっている。

これは、界面活性剤と染料の分子が相互作用し合い、染料の SP 値が擬似的に増加したためであると考えられる。この場合、LAS はベンゼン環を有する化学構造であることから、染料との相互作用が大きく、SLS よりも LAS の場合に浸透量が多く現れたと考える。

第 7 章
寒天ゲル内への染料の
浸透メカニズム

第7章 寒天ゲル内への染料の浸透メカニズム

本論文の第4章から第6章までで検討を行った寒天ゲルに対する染料の浸透現象について、明らかになった以下の点について図を用いて解析した。

- ① SP 値と相関すること
- ② ゲル濃度によって浸透しにくくなること
- ③ 界面活性剤によって浸透量が増加すること

7.1 SP 値と浸透量が相関することについて

寒天ゲルの網目構造は、fig. 7.1 に示すように一辺の長さは 50,000pm～200,000pm である。これは本論文中で使用した 3 つの染料分子の長辺の長さ（1301pm, 1626pm, 1875pm）と比較すると約 25 倍～150 倍の長さであり、分子の大きさよりも網目は十分に大きい間隙を持っている。

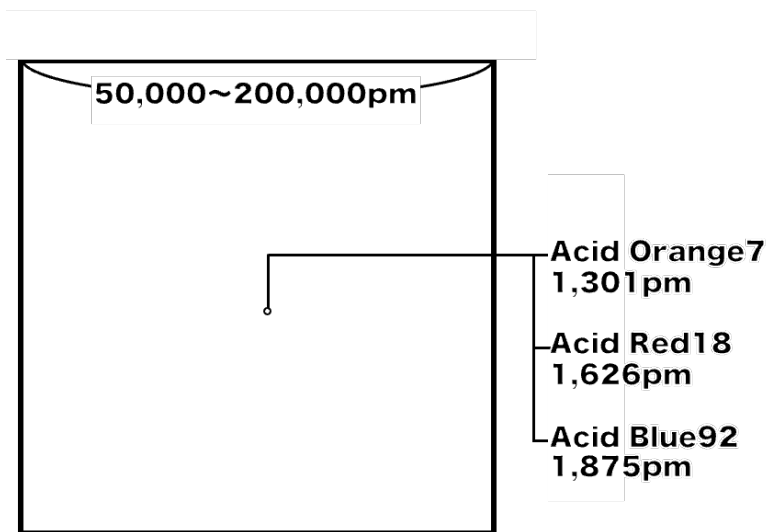


Fig. 7.1 Comparison of the mesh structure of agar gels and the size of dye molecules

そして、本研究で使用した寒天ゲルは 0.33%～0.99%の寒天と 99.01～99.67%の水でできている。つまり、Fig. 7.2 に示すように寒天ゲルは大きな網目構造の中に多量の水を保持している構造である。この多量の水の中に染料分子が浸透していくことは、大きくみると染料が水に溶解・拡散していく現象と考えることができる。

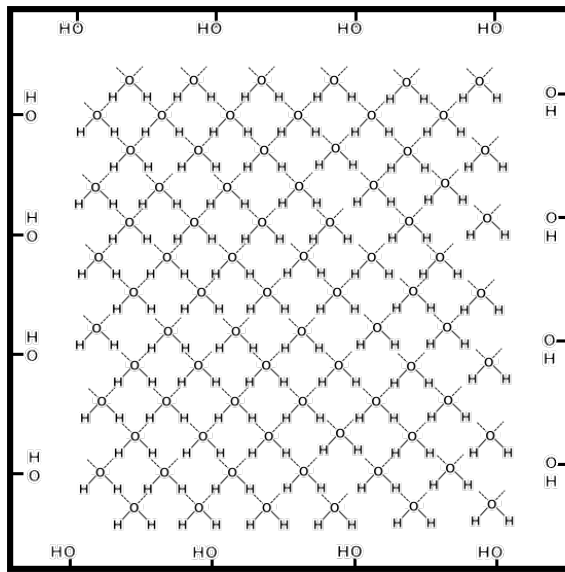


Fig. 7.2 Model of the agarose chains and water molecules in agar gels

従って、求めた SP 値から、ゲル内への染料の浸透量はモル体積や染料の長辺方向のサイズとは関係が見られず、SP 値と相関が見られ、染料の寒天ゲル内の水への溶解性が浸透量と深く関わっていると考えられる。

即ち、寒天ゲル内への染料の浸透は寒天ゲル内のアガロース鎖の網目内に大量に存在する水への溶解の現象であり、その浸透量は染料の化学構造（ベンゼン環、ナフタレン環、ジアゾ基、スルホン酸基）に基づく溶解パラメータ（SP 値）が大きな因子であることがわかった。

では、どの様に染料が溶解しているのかについて考える。水分子は以下の Fig. 7.3 のように分極しており、酸素原子はマイナスの電荷、水素原子はプラスの電荷を帯びている。そのため、隣り合う水分子同士は水素結合を形成している。結合は非常に弱いため、水分子は熱運動しながら自由に動くことができる。

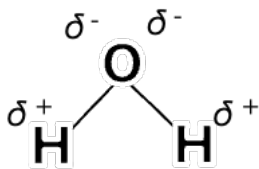


Fig. 7.3 Water molecules and electric charge

Acid Orange7 を例にとると、染料は水中で Fig. 7.4 のようにイオン解離している。

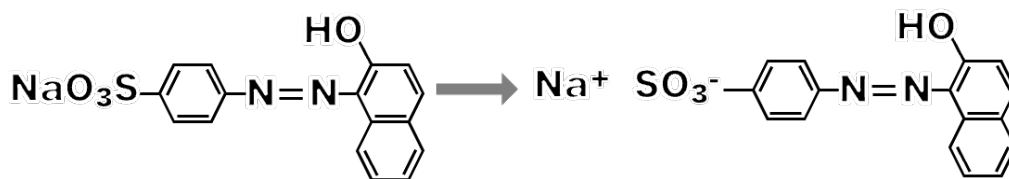


Fig. 7.4 Ion dissociation (Acid Orange7)

水分子のマイナスの電荷を帯びた O^\ominus が Fig. 7.5 のようにナトリウムイオンの周りに引き寄せられ、 Na^+ は水和している。

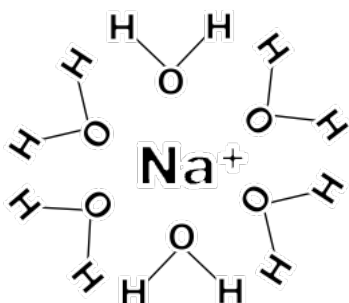


Fig. 7.5 Water molecules attracted to sodium ions

一方、解離していたスルホン酸はマイナスイオンとなり、プラスの電荷を帯びた H^\oplus が Fig. 7.6 のようにスルホン酸イオンの周りに引き寄せられ水和している。

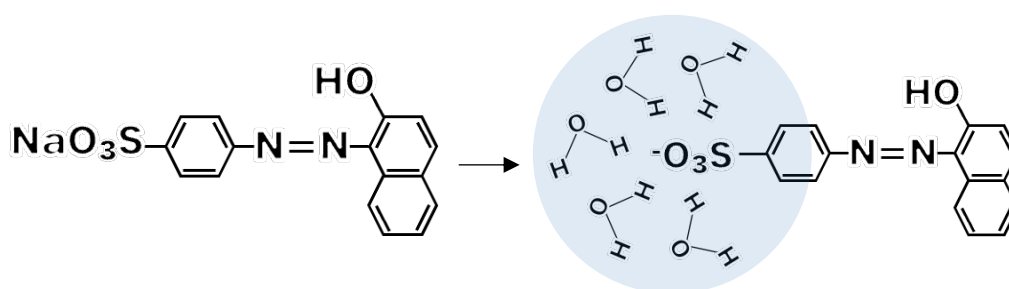


Fig. 7.6 Water molecules attracted to Acid Orange7

この様に水和は染料と水との親和性を表すものであるから、Acid Red18, Acid Blue92 の場合は 3 ヶ所のスルホン酸基を有するため、それらの周りには水分子が集まり、以下の Fig. 7.7, Fig. 7.8 に示したようになると考えられる。

即ち、SO₃基 1 個よりも 3 個持つ場合に溶解性が高くなる。このため SO₃を 3 個持つ Acid Red18 の寒天ゲルへ浸透量が多くなっている。

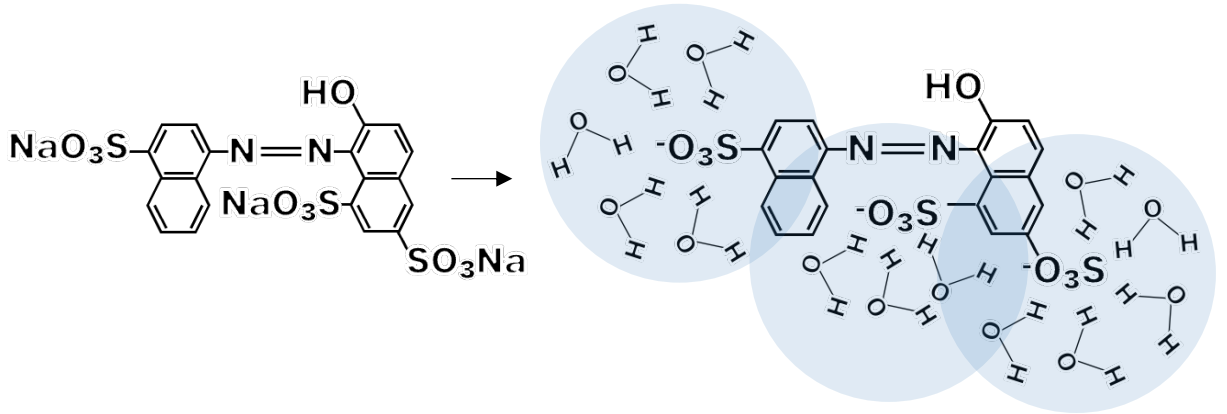


Fig. 7.7 Water molecules attracted to Acid Red18

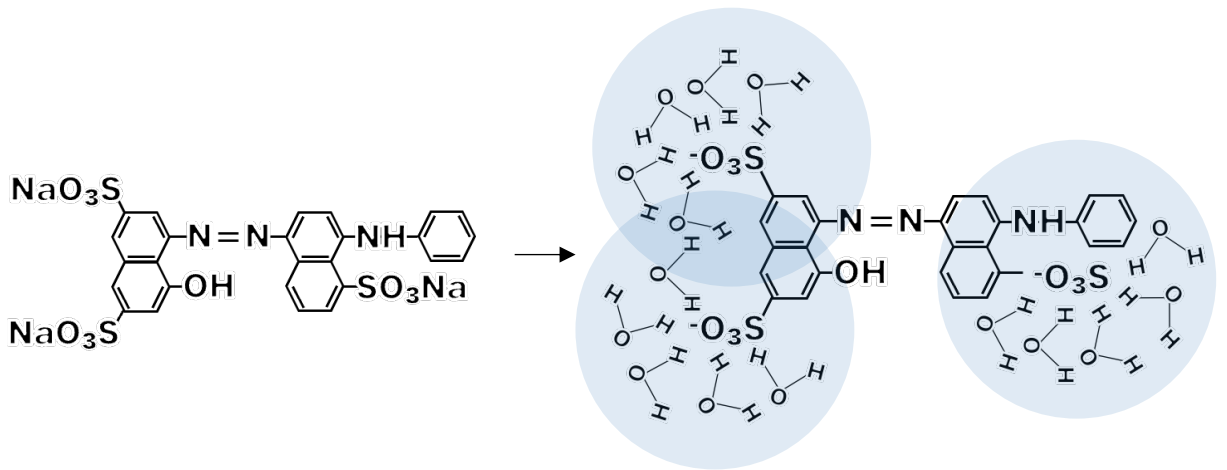


Fig. 7.8 Water molecules attracted to Acid Blue92

それならば、Acid Blue92 は Acid Orange7 より浸透量が多くなるはずであるが、結果は Acid Orange7 の方が多くなっている。即ち、SP 値からわかるように化学構造に基づく溶解性としては Acid Orange7 の浸透量が多くなるといえる。

7.2 寒天ゲル濃度が高くなると染料の浸透量が減少することについて

アガロース鎖には OH 基が多く存在しており、それらは水和している。このことを考えると、寒天ゲルの濃度が高い時、Fig. 7.9 に示すように網目構造は小さくなる。アガロースに水和している水分子が多くなり、染料と水和できる水分子の量は相対的に減少する。そのため、寒天ゲル内への染料の浸透量が減少すると考えることができる。

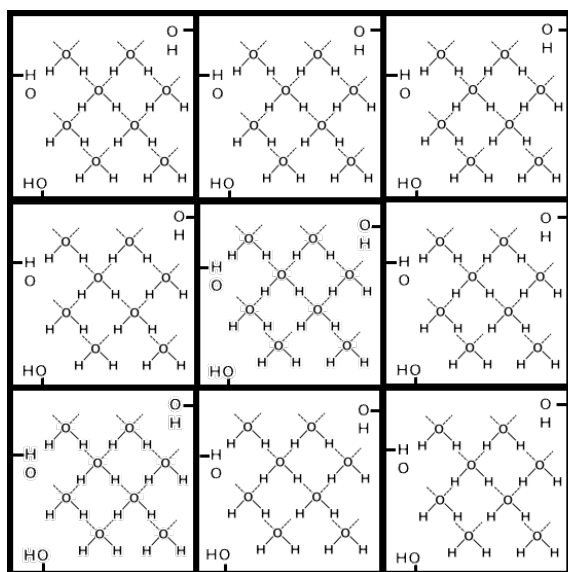


Fig. 7.9 When agar gel concentration is high

即ち、寒天ゲルの水はアガロース鎖との水和によって束縛された状態であり、網目構造の内部に含まれる水は通常の水の様に自由度があり、染料と水和できるものとする。

7.3 界面活性剤が染料と共存すると浸透量が増加することについて

染料と界面活性剤が混合した溶液の場合に寒天ゲルへの浸透量が増加し、界面活性剤の濃度が高くなると浸透量が増加した。そして、SLS と LAS を比較すると、SLS よりも LAS と混合した場合の浸透量が多くなった。

これは Fig. 7.10、及び Fig. 7.11 に示す様にベンゼン環を持つ LAS が、より染料の分子と引き合いやすく、染料分子と界面活性剤が引き合うことで擬似的に染料の SP 値が増加するために起こった現象と考えられる。

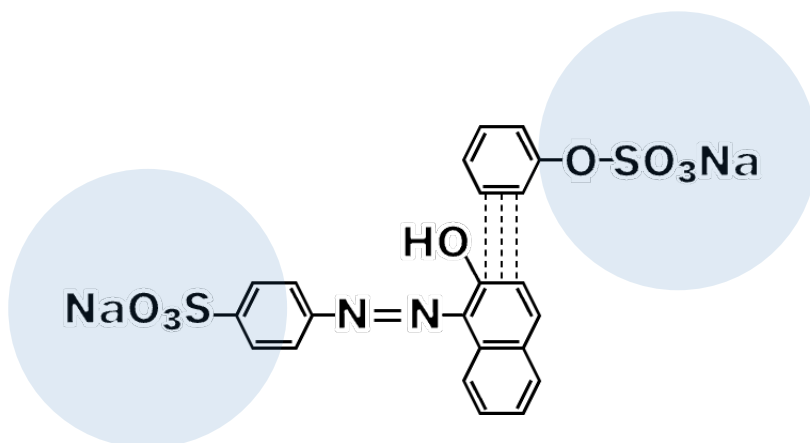


Fig. 7.10 LAS attracted to Acid Orange7

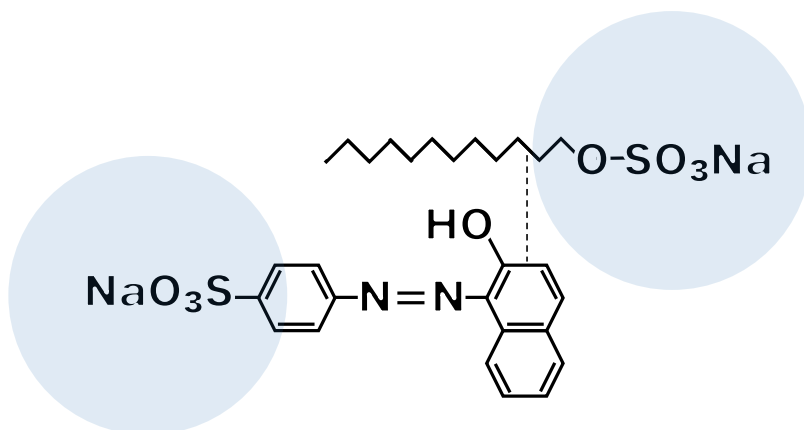


Fig. 7.11 SLS attracted to Acid Orange7

7.4 寒天ゲルの網目における染料分子の存在数についての推算

染料濃度 1.0mmol/L の溶液が下図の様に寒天ゲルと接した場合を考える。この場合、接触面積は $10\text{cm} \times 10\text{cm} = 100\text{cm}^2$ である。

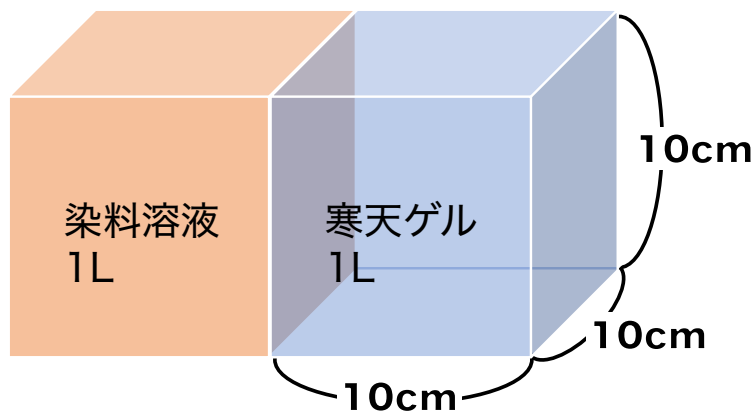


Fig. 7.12 Dye solution and agar gel in contact

1.0mmol/L の染料溶液において、接触面にある染料の分子数を求めると以下のようになる。

まず、1mol 中に染料分子はアボガドロ数 (6×10^{23} 個) だけ存在するので、1.0mmol/L 中には 6×10^{20} 個が存在する。接触面においては、この数の $1/3$ 乗個となるので $(6 \times 10^{20})^{1/3} = 8.3 \times 10^6$ 個となる。接触面は 100cm^2 であるから、 1cm^2 あたり、 8.3×10^4 個の染料分子が存在している。

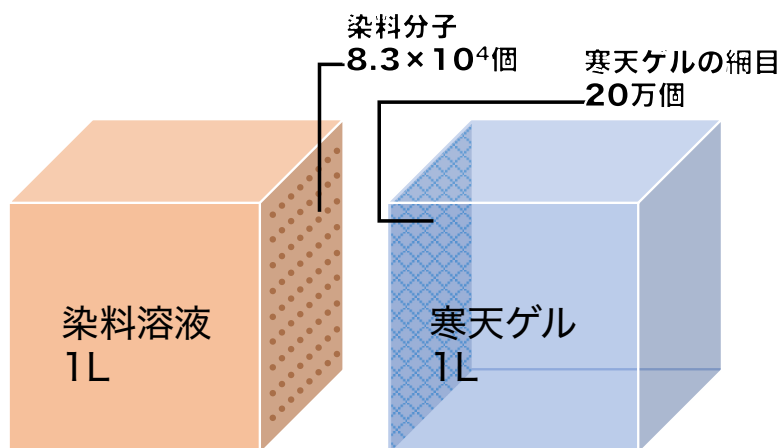


Fig. 7.13 Number of dye molecules and number of meshes in the agar gel

一方、寒天ゲルの網目の数を求めると以下のようなになる。寒天ゲルの網目の一辺を 50nm とすると、1cm (1×10^7 nm) の長さに 1×10^7 nm/50nm= 2×10^5 個。つまり、接触面積 1cm²あたり (2×10^5)²= 4×10^{10} 個の網目がある。染料分子よりも網目の数の方が多いことがわかる。

$$\begin{aligned} \text{染料分子/網目の数} &= 8.3 \times 10^4 / 4 \times 10^{10} \\ &= 1/480000 \quad \text{の比率となる。} \end{aligned}$$

網目の数 480,000 個に対して染料分子 1 個となるので、染料分子の動きを網目が束縛するとは考えにくい。やはり、染料分子の浸透は化学構造から決定される溶解度パラメータ、SP 値が主たる因子といえる。

第 8 章

結論

第8章 結論

白い合成皮革製のソファにジーンズの色が移ることや、ビニール製のバッグの保管中に他の衣類から色が移り汚れてしまうという、樹脂製品に対して他の染色された布地から色素が移る現象は、製品の保管や使用時の温度や湿度、水濡れの影響を受けていると考えられる。この現象は「色移り」と呼ばれ、この汚れは染料が合成樹脂内部に染み込むことにより発生するため、極めて落としにくい。こうした色移りの現象は、気相中で衣服などの染色されたものと合成樹脂が接触している場合に発生した衣服上の染料の合成樹脂へ物質移動と考えることができる。この現象は合成樹脂を染料で染める「染色」と似ている。

この「色移り」について、そのメカニズムを検討することを目的に研究を行った。

本研究では、この「色移り」という現象は高分子材料へ色素が浸透する現象であると捉えて実験を行った。まず、温度や湿度が色素の移動に与える影響や、高分子材料の種類の違いによる色移りのしやすさの違いについて検討した。

次に、寒天ゲルを高分子材料のモデルとして用い、高分子材料の内部への色素の浸透現象について検討した。

最後に、界面活性剤が共存した際に界面活性剤が高分子材料の色素の浸透に与える影響について検討を行った。

第1章「序論」では「色移り」による汚れは極めて落としにくい汚れとして問題であること、「色移り」という現象が染色と似た現象であることを示した。また、本論文の構成について記した。

第2章「緒言」では、実際に色移りが発生する高分子材料という物質について、どのような構造・性質を持つ物質であるかについて述べた。また、測定方法について、本研究で使用した「吸光光度分析」「表面反射率測定」のメカニズムについて述べた。

第3章「高分子材料への染料の移動現象」では、硬さの異なる複数種類の高分子材料を用いて、高分子材料表面への染着量の測定を行った。染料と高分子の接触時間、試験時の温度湿度を変えることで、それぞれが染着現象に与える影響を解析することを目的とした。

本章の結果から、湿度が高い場合により色移りが発生しやすく、常温の場合よりも温度をかけた場合に色移りが発生しやすいということがわかった。また、接触時間が長くなるにつれ、より濃く色素が染着するということがわかった。

高分子材料へ染料溶液から染料が移動した後の染料溶液の変化を吸光度測定から把握できるかどうかについて、染料溶液に塩化ビニルを浸漬させ一定期間静置し、静置前後の溶液の色彩の変化について、染料溶液の吸光スペクトル変化から検討を行った。

また、吸光度の測定から、軟質ポリ塩化ビニルから溶出が起きているということが確認された。その影響は染料の浸透とも関係することから染料の浸透量を溶液の吸光度の変化から把握するのは難しいとわかった。

第4章「寒天ゲル内への色素移動」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、染料と高分子材料の界面からある一定の距離毎に切断しながら、それぞれの表面反射率を測定することで、高分子材料内部に入り込んだ染料の測定を試みた。寒天ゲルと染料溶液を接触させ界面からゲル内への染料の移動を測定し、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、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。

本章の結果から、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るとわかった。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。

第5章「寒天ゲル内への色素移動に染料分子の構造が与える影響」では、似た構造を持つが分子の大きさが異なる3種類の染料を取り上げ、第5章と同様に寒天ゲルを高分子材料中の非晶質部分の空隙のモデルとして用いた実験を行った。

本章の結果から、寒天ゲル内の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に色彩値 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。寒天ゲルの網目構造内に染料が浸透する現象には、その染料の溶解度パラメータの値が影響することが明らかとなった。

第6章「寒天ゲル内への色素移動に界面活性剤が与える影響」では、第5章で行った実験の寒天ゲル内への色素移動の際に、界面活性剤が共存した場合に界面活性剤が与える影響について、ゲルに予め界面活性剤溶液が接触しており、その後に染料溶液が接触した場合、染料と界面活性剤の混合溶液を作成し、それをゲルに接触させた場合の2つの条件で検討を行った。

本章の結果から、予め寒天ゲル内へ浸透した界面活性剤はゲル内へ染料が移動することを妨げるとわかった。また、界面活性剤と染料の混合溶液の場合には、界面

活性剤と染料の分子が互いに作用し合い、界面活性剤が持つ親水基が染料をより浸透しやすくし、界面活性剤が染料の浸透を促進していることがわかった。

第7章「寒天ゲル内への染料の浸透メカニズム」では、本研究で明らかとなった「SP 値と相関すること」「ゲル濃度によって浸透しにくくなること」「界面活性剤によって浸透量が増加すること」について図解し、寒天ゲルに染料が浸透するメカニズムを解析した。

以上、高分子材料中の非晶質部分のモデルとして寒天ゲルを用いた検討により、染料が高分子材料に色移りする（浸透する）ことは、溶解現象として捉えることができ、溶解性を示す溶解度パラメータ（SP 値）が大きく関与することが明らかとなった。そして、この現象に関わる因子は、高分子材料の非晶質部分（ソフトセグメント）を表す粘弾性、染料と親和性のある水分（湿度）、分子運動に関与する温度、そして物理移動のための時間であることが把握できた。

本研究の知見は、被服管理上において色移りの発生を最小限に防ぐには、染色された繊維製品を取り扱う際、染色されたものと淡色の樹脂製品が接触する場合に、水気を避けること、気温や摩擦などにより高温になることを避けること、また、繊維製品の表面に界面活性剤の残留が無いよう、洗濯時によく濯ぐことが重要であることを示すことができた。

今後、こうした要因について研究を進めていくことで、色移りを防ぐ方法、または処理剤の開発に繋がると考える。

本論文に使用した研究論文

第4章

小川裕耶、米山雄二、「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」、材料技術、40巻2号 p.7-14 (2022)

第5章

小川裕耶、米山雄二、「寒天ゲル内への染料の浸透に及ぼす染料の分子構造の影響」材料技術、40巻4号 p.31-37 (2022)

謝辞

本論文は、文化学園大学大学院 生活環境学研究科 博士後期課程 被覆管理学専攻において行った研究成果をまとめたものです。

本研究を進め、本論文をまとめるにあたり、終始丁寧なご指導、ご鞭撻をいただきました文化学園大学大学院 生活環境学研究科 米山雄二教授に心より感謝と御礼を申し上げます。

日頃ご助言やご指導をいただきました文化学園大学テキスタイル研究室の先生方に感謝いたします。

また、文化学園大学入学より9年間に渡る長い間、文化学園大学の先生方、職員の皆様には様々な場面で大変お世話になり、大学院進学後も研究活動を支えてくださり、暖かな応援の声をかけてくださりました。ここに深謝の意を表します。

支えてくださった皆様に感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。