

染料と助剤、繊維の構造を考慮した超分子染色法の開発

○濱田州博

信州大学 繊維学部 素材開発化学科

1. 緒言

繊維を染色する工程では、着色剤としての染料のみならず、染色を容易にしたり均染を達成したりするための助剤が重要な働きをする。助剤は、繊維親和性助剤と染料親和性助剤に大きく分類されるが、本研究では繊維にも染料にもある程度の親和性を持ち繊維中で染料、助剤、繊維の3者が超分子構造を形成する染色法の開発を目指している。

その目的のために、染色のモデル系として水溶性高分子、助剤、染料の3者混合水溶液に関して検討を行った。

本研究では、水溶性高分子としてポリスチレンスルホン酸ナトリウムを、助剤として両末端にピリジニウムカチオン基を有するボラ型電解質を、染料としてアニオン性染料（酸性染料）を使用し、可視吸収スペクトル測定により染料の微視的環境変化を調べた。また、水溶性高分子とボラ型電解質が形成する局所環境に関する知見をスピンプローブ法により得た。これらの結果より、水溶性高分子、ボラ型電解質、染料の3者間の相互作用について検討する。

2. 実験方法

Fig. 1 に示すポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSSNa)、両末端にピリジニウムカチオンを有するボラ型電解質 (DCPyn)、酸性染料 (AS)、スピンプローブ (HTB) を使用した。PSSNa 及び HTB は市販品をそのまま、AS は市販品を再結晶して使用した。また、DCPyn はジブロモアルカンとピリジンより合成し、精製したものを使用した。

様々な濃度の PSSNa のベースモル 5 モルに対して DCPyn を 1 モルの割合で添加した水溶液を調製し、その水溶液に一定濃度の AS ($3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) あるいは HTB ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) を添加した。AS を含む水溶液に関しては、島津 UV-160 を用いて可視吸収スペクトルを測定した。また、HTB を含む水溶液に関しては、日本電子 TE-200 電子スピン共鳴装置を用いて ESR スペクトルを測定した。

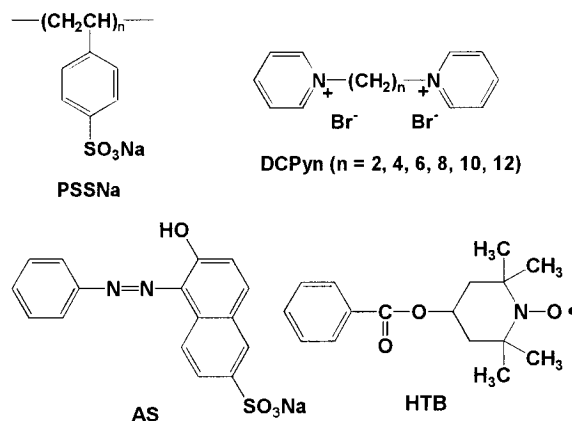


Fig. 1 Water-soluble polymer, bolaform electrolytes, acid (anionic) dye, and spin probe used.

3. 結果と考察

3.1. スピンプローブ

得られた ESR スペクトルよりスピンプローブの運動性の目安となる回転の相関時間 τ_R を計算した。回転の相関時間の PSSNa 濃度 C_P に対する変化を Fig. 2 に示す。回転の相関時間は高分子濃度の増加に伴いボラ型電解質を添加しているときも添加していないときもある濃度から次第に増大した。この結果は、高分子濃度の増加により溶液の粘度が増大するためと考えられる。しかし、この増大の仕

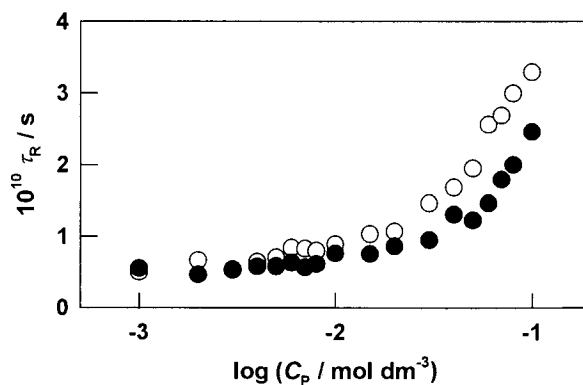


Fig. 2 Rotational correlation times vs. polymer concentration at 298 K. ○, PSSNa only; ●, PSSNa + DCPy6.

方は、ボラ型電解質の添加により変化した。すなわち、ボラ型電解質を添加することにより回転相関時間の増大の程度は減少した。この結果は、ボラ型電解質が高分子のアニオン基と結合し、架橋を形成し、高分子電解質の広がりや粘度を低下させることを示唆している。あるいは、PSSNaとDCPynが何らかのマイクロドメインを形成し、その中にスピンプローブを取り込み、運動性を変化させたのかもしれない。いずれにしてもボラ型電解質の添加により局所環境が変化することが明確となった。

3.2. 酸性染料

可視吸収スペクトルは、高分子濃度とともに等吸収点を示しながら変化した。この結果よりPSSNa、ボラ型電解質、酸性染料の系では一つの平衡が存在すると推定される。最も変化の大きかった波長(484 nm)における分子吸光係数の変化をFig. 3に示す。どの温度の場合にも分子吸光係数 ϵ は高分子濃度の増加に伴って減少した。

今、高分子電解質とボラ型電解質が形成するマイクロドメインに染料が取り込まれると仮定し、しかもマイクロドメインがスピンプローブ法で測定した回転の相関時間が増大する濃度以上で形成されると仮定すると、通常ミセルに染料が取り込まれるときと同様に染料のマイクロドメインに対する結合定数 K_{bind} を計算することができる。ただし、ここではマイクロドメインを形成する高分子のモノマーユニット数を1とした(ミセルの場合の会合数に相当する)。

このようにして計算した298 Kにおける結合定数をFig. 4に示す。他の温度においても

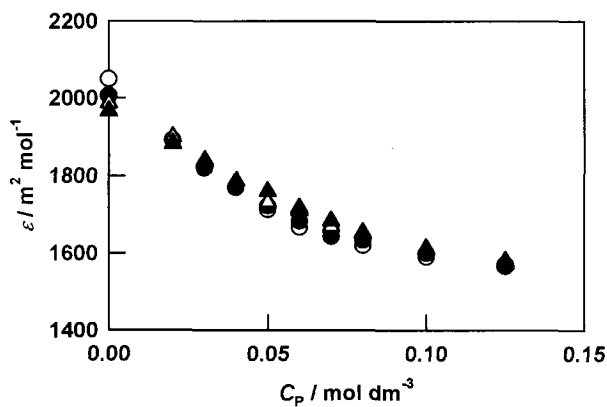


Fig. 3 Extinction coefficients at 484 nm vs. polymer concentration for PSSNa / DCPy6 system. ○, 288 K; ●, 298 K; △, 308 K; ▲, 318 K.

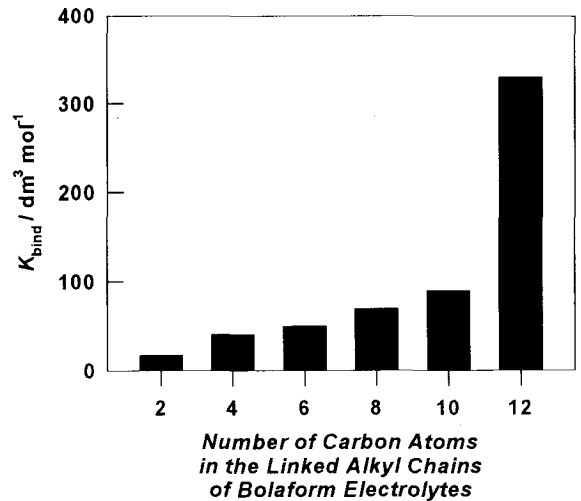


Fig. 4 Binding constants of the acid dye with PSSNa / DCPyn complex at 298 K.

同様の挙動が観測された。すなわち、どの温度においても結合定数はボラ型電解質中の連結鎖長の増大に伴って著しく増大した。この結果は以下のように説明されるかもしれない。高分子電解質とボラ型電解質が形成するマイクロドメインの構造がボラ型電解質の連結鎖長により影響を受け、染料が存在する局所環境が変化するとともに、ボラ型電解質のカチオン基と染料のアニオン基との間の静電的相互作用の起こりやすさが変化したために結合定数が変化したと考えられる。

より詳細に検討するために結合定数の温度依存より結合に関するエンタルピー変化とエントロピー変化を求めた。エンタルピー変化は、すべてのボラ型電解質に関して負の値を示し、この結合過程が発熱反応であることが分かった。また、発熱量(エンタルピー変化の絶対値)は、連結鎖が長くなるに従って大きくなった。これに対して、エントロピー変化は、DCPy2を除いてすべての負の値となり、連結鎖が長くなるに従ってより大きな負値となった。この結果は、連結鎖が長くなるにつれてエンタルピー的には有利に、エントロピー的には不利になることを示している。連結鎖が長くなるとマイクロドメイン空間が大きくなり空間中に水が進入するなどして疎水性相互作用が作用しなくなったためであろう。

4. 結論

ここで調べたモデル系より繊維の超分子染色への展開がある程度計られるであろう。