

ボラ型電解質の新規染色助剤として応用

濱田州博

信州大学 繊維学部 素材開発化学科

1. 緒言

2 個の荷電基を両末端に有する電解質は、ボラ型電解質と呼ばれ、1 つだけの荷電基しか持たない電解質とは異なる挙動をすることが知られている。

これまで我々は、水溶液中における染料と水溶性高分子（ポリビニルピロリドン）との相互作用に及ぼすボラ型電解質の効果を検討してきた。その結果、ボラ型電解質の構造により結合定数を増大させることも減少させることも可能であることが分かっている。

そこで、本研究では、ボラ型電解質を染色に添加した系で、酸性染料のナイロン6膜や絹糸への収着挙動を調べ、収着に及ぼすボラ型電解質の効果を検討した。その結果よりボラ型電解質の染色助剤としての適性を討論する。

2. 実験方法

図1に示す3系列のボラ型電解質 DCn-2、DCPyn、DCBzn を使用した。これらのボラ型電解質は、ジブromoアルカンとエチルジメチルアミン、ピリジン、あるいはベンジルジメチルアミンを反応させることにより合成した。

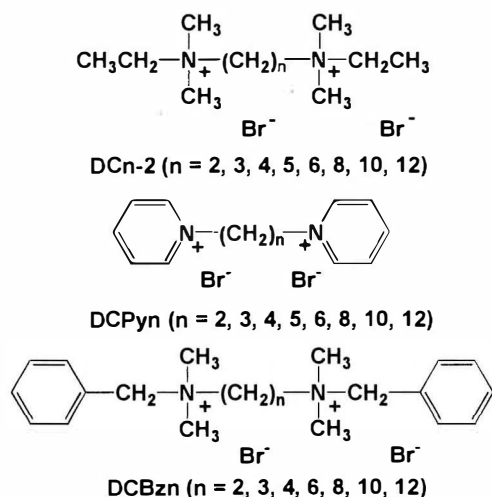


Fig. 1 Bolaform electrolytes used.

使用した酸性染料 AS を図2に示す。AS は東京化成工業から購入し、80 %エタノール水溶液より繰り返し再結晶することにより精製した。

塩酸で pH3 あるいは pH4 に調製した水溶液及び純水中に一定濃度の染料と様々な濃度のボラ型電解質を溶解し、ナイロン6膜あるいは絹糸を1日間浸して、収着に及ぼすボラ型電解質濃度の効果を調べた。染料の収着量は、ピリジン水溶液（ナイロン6膜の場合には25%、絹糸の場合には40%）で染料を抽出することにより決定した。また、一定濃度のボラ型電解質を添加した場合の収着等温線についても同様の方法で決定した。

3. 結果と考察

3.1. ナイロン6膜

3系列のボラ型電解質の添加濃度を変化させて染料収着量の変化を調べたところ、末端基の種類、荷電基間距離によりその変化は大きく異なった。例えば、荷電基間距離、すなわち炭素原子の数が2の場合には、末端基がピリジニウム基の場合のみ純水中での染料収着量は増加したが、他の末端基の場合にはほとんど変化しなかった。

より詳細に検討するため、下記のような二元収着式を用いてボラ型電解質添加系での収着等温線を解析した。

$$r = K_p C_{\text{free}} + \frac{n K_L C_{\text{free}}}{1 + K_L C_{\text{free}}} \quad (1)$$

ここで、 r はナイロン1g当たりの染料収着モル数 (mol g^{-1})、 K_p は分配係数 ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$)、 n はナイロン1g中の収着座席数 (mol g^{-1})、 K_L は Langmuir 型収着の固有結合定数 ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)、 C_{free} は自由染料濃度 (mol dm^{-3}) である。この式の第1項は分配型収着に、第2項は Langmuir 型収着に対応している。

収着座席数 n はほとんどのボラ型電解質で変化しなかったが、先述のように、純水中での DCPy2 の場合のみ大きくなった。

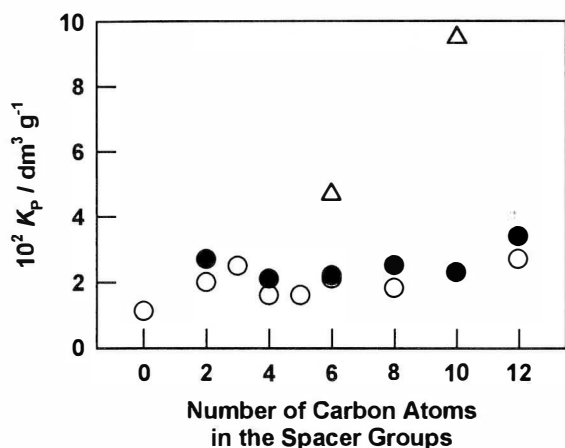


Fig. 2 Dependence of K_p on the number of carbon atoms in the spacer groups at pH4. ○, DCn-2; ●, DCPyn; △, DCBzn.

pH4 の場合に、Langmuir 型収着の固有結合定数 K_L は、ボラ型電解質の添加に伴い著しく低下した。これは、収着に及ぼす電解質の効果（一般に塩化ナトリウムなどの単純塩を添加すると K_L は低下する）だけではなく、染浴中で酸性染料とボラ型電解質が静電的に結合してコンプレックスを形成し、自由染料濃度が低下したためと考えられる。純水中では、 K_L は複雑な変化を示し、様々な効果が複合した結果となった。

pH4 の時の K_p 値は、荷電基間距離及び末端基の種類に依存することが図 2 より分かる。純水中においても同様な結果となり、DCBzn の場合のみ連結鎖長の増加に伴い著しい増加を示した。この結果は、長鎖連結基と末端ベンジル基を有するボラ型電解質が分配型収着を飛躍的に増大させることを示しており、連結基の長さだけでなく、末端基の構造も収着において重要な役割を演じていると結論できる。

3.2. 絹糸

pH3 において絹糸に対する酸性染料 AS の収着等温線は、ナイロン 6 膜の場合と同様に二元収着機構により説明できたが、純水中の場合には、カチオン性の収着座席がほとんど形成されないためか染料収着量は非常に小さく、しかもほとんどが分配型収着によるものであった。

pH3 の場合には、ボラ型電解質の添加による染料収着量増加はそれほど大きくなかったが、純水中の場合には著しい増加が見られた。DCPyn に関する結果を図 3 に示す。連結鎖の炭素数の変化とともに染料収着量

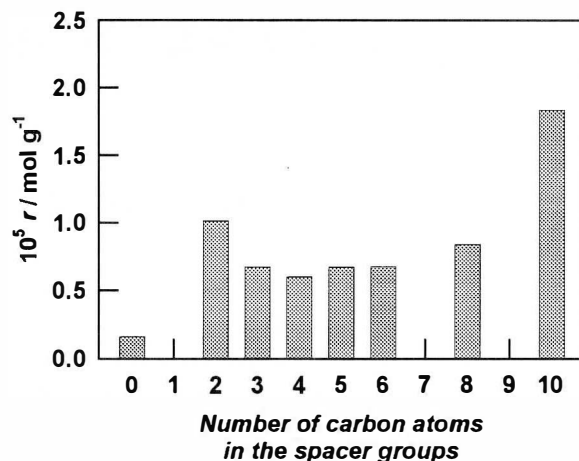


Fig. 3 Dependence of dye sorbed by the silk fiber on the number of carbon atoms in the spacer groups of the bolaform electrolytes ($5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) in pure water at 323 K.

は変化した。特に、炭素数が 10 の場合には添加しない場合の 10 倍以上になり pH3 の時の飽和染料収着量よりも大きくなった。このように、ボラ型電解質の添加は、染浴を酸性にすることなく絹糸への酸性染料の収着を可能にすると言える。

絹糸の場合にも二元収着式を用いて収着等温線を解析した（先述のように純水でボラ型電解質を添加した系では、分配型のみで解析した）。その結果、純水中における分配係数は以下ようになった。未添加：0.57、DCPy3：3.22、DCPy6：4.55、DCPy10：13.6 $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。また、pH3 においても分配係数は以下のように添加により著しく増大した。未添加：4.14、DCPy3：4.80、DCPy6：2.70、DCPy10：22.7 $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。いずれの場合にも連結鎖が長くなるほどその効果は大きかった。以上のように、ボラ型電解質は、絹糸への酸性染料収着に対して著しい影響を及ぼすが、その機構は分配型収着の増加をとおしてであると結論できる。

4. 結論

ボラ型電解質を染色助剤として応用する場合には、連結鎖だけでなく末端基の構造も重要な要素であることが分かった。今後さらに様々な構造を有するボラ型電解質を設計、合成し、それを用いた染料の収着への添加効果を研究することにより、実用上問題のないボラ型電解質染色助剤の開発が可能であると結論できる。