(昭和34年3月20日受理)

有限染浴で昇温しながら染色する場合の染色速度式について

繊維工業試験所 津 田 圭 四 郎

ON THE RATE-OF-DYEING EQUATION RAISING TEMPERATURE
IN THE FINITE DYE BATH

By Keishiro Tsuda

(The Textile Research Institute of Japanese Government, Yokohama, Japan)

In practical dyeing, the dyebath is not always maintained at a constant temperature for a whole period of dyeing, but the temperature of the dyebath is raised slowly from a low to a certain high temperature and is maintained at that temperature.

In this report, first the rate-of-dyeing equation raising temperature in the finite dyebath, is obtained theoretically on the restricted conditions by using the solution of the diffusion equation for the infinite dyebath obtained by Crank²⁾.

Secondly, the formula of calculation of the rate-of-dyeing raising temperature in the finite dyebath is derived from Vickerstaff's hyperbola equation. Then the calculated curves are compared with experimental values obtained by dyeing 6-nylon yarns with disperse dyes.

Thirdly, using Duhamel's theorem, the rate-of-dyeing equations for the finite dye-bath obtained by Wilson¹⁾ and Crank²⁾, are derived from those for the infinite dyebath obtained by Hill⁵⁾ and Crank²⁾.

(Received March 20, 1959)

緒 言

実際の染色は有限染浴で昇温しながら染色を行なうのが普通である。有限染浴で恒温で染色する場合の速度式に対し理論式が Wilson¹⁾ および Crank²⁾ により求められ、実験式が Vickerstaff³⁾ により求められた。

昇温しながら染色する場合の染色曲線は Vickerstaff³⁾ が図上で求め、吉田、西尾⁴⁾ が追試した。しかし式により求める方法は見られない。

本報告では、前半において Crank²⁾ の式を用いて理論的に昇温しながら染色する場合の染色速度式（以下昇温染色速度式と呼ぶ）を求め、後半において Vickerstaff の式を用いて計算式を導き実験と比較した。なお、前半に用いた方法により、恒温の場合無限染浴の染色速度式から有限染浴における染色速度式を導き得ることを示した。

1. 有限染浴中の無限円筒の場合

Wilson¹⁾ Crank²⁾ にならつて次の場合を考える。

半径 $a \geq r \geq 0$ の均質な無限長の染色し得る物質よりなる円筒が断面積 A （ただし円筒の占める空間を除く）の染浴中に浸つているとする。染浴中の染料濃度は十分か

くはんすることにより常に均一であり、初めの濃度は C_0 で円筒は初め染まつていず t 時間後に $y(t)$ の染色量を持つとする。円筒の界面では染料の蓄積はおこらず、染料は染浴と円筒との間で分配係数 $k(t)$ により分布しており、また円筒内では Fick の法則に従い拡散係数 $D(t)$ で拡散するものとし、その濃度を $c(r, t)$ とすると次の方程式が書ける。 $(k(t), D(t))$ は共に温度により変わり今の場合温度は時間と共に変わるから $k(t), D(t)$ は時間の函数である。

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D(t) \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$\text{初期条件は } c(r, 0) = 0 \quad (2)$$

$$\text{境界条件は } c(a, t) = (C_0 A - y(t)) \frac{k(t)}{A} \quad (3)$$

$$\text{ここに } y(t) = 2\pi \int_0^a c(r, t) r dr \quad (4)$$

$$\text{いま } T = \int_0^t D(t) dt \quad (5)$$

とおけば (1) (2) (3) (4) は

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (6)$$

$$C(r, 0) = 0 \quad (7)$$

$$C(a, T) = (C_0 A - Y(T)) \frac{K(T)}{A} \quad (8)$$

$$Y(T) = 2\pi \int_0^a C(r, T) r dr \quad (9)$$

となる。Duhamel の定理を用いて (6) (7) (8) を書き変えると

$$Y(T) = \int_0^T (C_0 A - Y(\tau)) \frac{K(\tau)}{A} \frac{\partial}{\partial T} P(T-\tau) d\tau \quad (10)$$

$P(T)$ は $C(a, T) = 1$ (無限染浴) の条件で (6) (7) を解いて得られる解で、いわゆる Hill⁵⁾ の式から

$$P(T) = \pi a^2 \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} e^{-\frac{\beta_n^2}{a^2} T} \right) \quad (11)$$

ただし β_n は $J_0(\beta_n) = 0$ (J_0 は 0 次の Bessel 函数) (12)

の根である。また時間の短かい場合は、近似式として Crank²⁾ の得たものから次の式を得る。

$$P(T) = 2\pi a^2 \left\{ \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{T}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \frac{T}{a^2} - \frac{1}{6\pi^{1/2}} \left(\frac{T}{a^2} \right)^{3/2} + \dots \right\} \quad (13)$$

$k(t)$, $D(t)$ が時間に関係しない場合は、(10) は (11)

(12) または (13) を用いて解けて無限染浴に対して Hill⁵⁾, および Crank²⁾ の式から有限染浴に対して Wilson¹⁾ および Crank²⁾ の得たものが得られる。(付記参照)

(11) (12) の条件で $k(t)$, $D(t)$ が時間の函数である場合 (10) を一般的に解くことは困難であるので次の制限をつけて解くことを試みた。

まず $P(T)$ としては (13) を用いる。

Θ を絶対温度とし 65~99°C の間で等速昇温するものとする、

$$\Theta = a_0 + b_0 t \quad \frac{b_0 t}{a_0} \leq \frac{1}{10} \left(\frac{1}{10} \text{以下としたのは少なくとも有効数字を二桁得たいため} \right)$$

$$\text{すなわち} \quad 0 \geq t \geq \frac{a_0}{10b_0} \quad (14)$$

$$\text{次に} \quad D(t) = D_0 e^{-E/R\Theta} \quad (15)$$

$$k(t) = H_0 e^{H/R\Theta} \quad (16)$$

と仮定する。 D_0 , H_0 , E , H は常数で (E , H は kcal/mol の単位をもつ) R は気体恒数 (kcal/mol·deg) である。従つて (5) は

$$\begin{aligned} T &= \int_0^t D(t) dt = \int_0^t D_0 \cdot e^{-E/R(a_0 + b_0 t)} dt \\ &= \int_0^t D_0 e^{-E/R \cdot 1/a_0 (1 - \frac{b_0 t}{a_0})} dt \\ &= L^{-1}(e^{E b_0 t / R a_0^2} - 1) \end{aligned} \quad (17)$$

$$\text{ここに} \quad L = \frac{D_0 R a_0^2}{E b_0} e^{-E/R a_0} \quad (18)$$

(18) を用いると、(16) は

$$K(T) = H_0 e^{H/R a_0} (L T + 1)^{-H/E} \quad (19)$$

$$\frac{H_0}{A} e^{H/R a_0} = M \quad (20)$$

とおけば

$$\frac{K(T)}{A} = M(L T + 1)^{-H/E} \quad (21)$$

次に (21) を最小 2 乗法を用いて n 次の多項式 $U(T)$ で近似する。すなわち

$$U(T) = S_0 + S_1 T + S_2 T^2 + \dots + S_n T^n \quad (22)$$

とすれば

$$I = \int_0^\sigma \left[\frac{K(T)}{A} - U(T) \right]^2 dT \quad (23)$$

$$\text{ここで} \quad \sigma = \frac{D_0 R a_0^2}{E b} e^{-E/R a_0} (e^{E/10 R a_0} - 1) \quad (24)$$

I を最小にするために

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{\partial I}{\partial S_i} &= \int_0^\sigma \left[\frac{K(T)}{A} - S_0 - S_1 T - \dots - S_n T^n \right] T^i dT = 0 \quad i=0, 1, \dots, n \end{aligned} \quad (25)$$

$$\int_0^\sigma T^i T^j dT = A_{ij} \quad (26)$$

$$\int_0^\sigma \frac{K(T)}{A} T^i = \int_0^\sigma M(L T + 1)^{-H/E} T^i dT \quad (27)$$

とおけば (25) は次のようになる。

$$\sum_{j=1}^n A_{ij} S_j = B_i \quad (i=0, 1, \dots, n) \quad (28)$$

A_{ij} , B_i は積分できるから (28) から S_i が求められる。 n を大きくとれば積分範囲 ($0 \leq T \leq \sigma$, $0 \leq t \leq a_0/10b_0$) においていくらかでも $U(T)$ を $K(T)/A$ に近づけることができる。

(3) (22) を (10) に代入すると

$$\begin{aligned} Y(T) &= \int_0^T (C_0 A - Y(\tau)) (S_0 + S_1 \tau + S_2 \tau^2 + \dots \\ &\quad + S_n \tau^n) \left[2\pi \left\{ \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{T-\tau}{a^2} \right)^{-1/2} - \frac{1}{2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{4\pi^{1/2}} \left(\frac{T-\tau}{a^2} \right)^{1/2} + \dots \right\} \right] d\tau \quad (29) \\ Q(T, \tau) &= (S_0 + S_1 \tau + S_2 \tau^2 + \dots + S_n \tau^n) \times \\ &\quad \left[2\pi \left\{ \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{T-\tau}{a^2} \right)^{-1/2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{4\pi^{1/2}} \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left(\frac{T-\tau}{a^2} \right)^{1/2} + \dots \right\} \right] = 2\pi^{1/2} S_0 \left(\frac{T-\tau}{a^2} \right)^{-1/2} \\ &\quad - \pi S_0 - \frac{\pi^{1/2} S_0}{2} \left(\frac{T-\tau}{a^2} \right)^{1/2} + 2\pi^{1/2} S_1 \left(\frac{T-\tau}{a^2} \right)^{-1/2} \tau + \dots \quad (30) \end{aligned}$$

とおけば (29) は

$$Y(T) = \int_0^T C_0 A Q(T, \tau) d\tau - \int_0^T Y(\tau) Q(T, \tau) d\tau \quad (31)$$

これは Volterra 型の第2種積分方程式で逐次近似の方法で解くと

$$\begin{aligned} Y(T) = & C_0 A \int_0^T Q(T, \tau) d\tau - C_0 A \int_0^T \int_0^{\tau_1} \\ & Q(T, \tau_1) Q(\tau_1, \tau_2) d\tau_2 d\tau_1 \\ & + C_0 A \int_0^T \int_0^{\tau_1} \int_0^{\tau_2} Q(T, \tau_1) Q(\tau_1, \tau_2) Q(\tau_2, \tau_3) \\ & d\tau_3 d\tau_2 d\tau_1 + \dots = C_0 A \left[4\pi^{1/2} S_0 a T^{1/2} + (4\pi^2 S_0 a^2 \right. \\ & - \pi S_0) T + \left\{ \frac{8a\pi^{1/2} S_1}{3} - \frac{\pi^{1/2} S_0}{3a} - \frac{16\pi^{3/2} S_0^2 a}{3} \right. \\ & \left. \left. + \frac{32\pi^{5/2} S_0^3 a^3}{3} \right\} T^{3/2} + \dots \right] \quad (32) \end{aligned}$$

(17) を用いると

$$\begin{aligned} y(t) = & C_0 A \left[4\pi^{1/2} S_0 a \left\{ L^{-1} \left(e^{E_{b0} t / R a_0^2} - 1 \right) \right\}^{1/2} \right. \\ & + (4\pi^2 S_0 a^2 - \pi S_0) \left\{ L^{-1} \left(e^{E_{b0} t / R a_0^2} - 1 \right) \right\} \\ & + \left(\frac{8a\pi^{1/2} S_1}{3} - \frac{\pi^{1/2} S_0}{3a} - \frac{16\pi^{3/2} S_0^2 a}{3} \right. \\ & \left. \left. + \frac{32\pi^{5/2} S_0^3 a^3}{3} \right) \left\{ L^{-1} \left(e^{E_{b0} t / R a_0^2} - 1 \right) \right\}^{3/2} + \dots \right] \quad (33) \end{aligned}$$

これが求める解である。

2. Vickerstaff の式に従う場合

Vickerstaff³⁾⁶⁾⁷⁾ は有限染浴において、恒温の場合次の実験式がよく染色速度曲線に合うことを見出した。

$$\rho t = \frac{1}{A_\infty - x} - \frac{1}{A_\infty} \quad (34)$$

ρ : 染色速度恒数

A_∞ : 平衡吸尽率

x : t 分後における吸尽率

この式は分散染料によるアセテート繊維⁸⁾ およびナイロン⁹⁾⁴⁾ の染色、直接染料による木綿の染色⁷⁾ に適用できる。またアセテートフィルムを捺染で分散染料により染める場合⁸⁾、ビニロンを分散染料で染める場合にも使われている。利用範囲の広いこと、実験式であることを考え、この式から昇温染色速度式を導くことを試みた。

2.1 計算式の誘導

いま $A_\infty(t)$, $\rho(t)$ を時間 t のときの染浴の温度における (34) 式に従う染色速度曲線の平衡吸尽率染色速度恒数として (34) を書き変えると次の式が得られる。

$$x = \frac{A_\infty^2(t) \rho(t) t}{A_\infty(t) \rho(t) t + 1} \quad (35)$$

Vickerstaff は図上で昇温染色速度曲線を求めたがこれは昇温しない場合、すなわち恒温のとき、その染色速度曲線が (34) 式に従うことを前提としていない。いま恒温のとき (34) 式に従うものとする、その方法は大略次の通りになる。

$$x = \frac{A_\infty^2(t-2.5) \rho(t-2.5) t}{A_\infty(t-2.5) \rho(t-2.5) t + 1} \quad (36)$$

(36) は極限の場合に一致し、昇温の際種々の温度の履歴を経るわけであるが、これを 2.5 分の時間の遅れと考えたものである。

温度の履歴を更に合理的に考え次の仮定により計算式を導いた。すなわち可染物が $T^\circ\text{C}$ にあると、そのときの染料吸尽の速さは $T^\circ\text{C}$ の染色速度曲線上で、それまでの時間に (すなわち $T^\circ\text{C}$ 以下で) 可染物が吸尽している染料の量と等しい染着量を表わす点での速さに等しいとする。

例えば時間 t で染浴の温度が $T^\circ\text{C}$ であるとする、恒温 T° で (34) 式に従う曲線上での速さは

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\rho}{\left(\rho t + \frac{1}{A_\infty} \right)^2} \quad (37)$$

いま種々の温度を経てその時間までに染着量 x をもつていとする。同じ量 x を恒温 T° で (34) 式に従う染色で得る時間は、

$$t = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{A_\infty - x} - \frac{1}{A_\infty} \right) \quad (38)$$

(38) を (37) に代入し、 ρ , A_∞ を時間の函数と考えて次式を得る。

$$\frac{dx}{dt} = \rho(t) (A_\infty(t) - x(t))^2 \quad (39)$$

これを次のように書き変えて計算を行なった。

$$x = \int_0^t \rho(\lambda) (A_\infty(\lambda) - x(\lambda))^2 d\lambda \quad (40)$$

すなわち

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^n \Delta x_r &= \sum_{r=1}^n \rho(\lambda) (A_\infty(\lambda) - x(\lambda))^2 \Delta \lambda \\ x_1 &= \Delta x_1 = \rho(\Delta \lambda) (A_\infty(\lambda) - x(0))^2 \Delta \lambda \\ x_2 &= x_1 + \Delta x_2 = x_1 + \rho(2\Delta \lambda) (A_\infty(2\Delta \lambda) - x_1)^2 \Delta \lambda \\ &\dots\dots\dots \\ x_r &= x_{r-1} + \rho(r\Delta \lambda) (A_\infty(r\Delta \lambda) - x_{r-1})^2 \Delta \lambda \quad (41) \end{aligned}$$

ただし式の誘導をした仮定から考えて、 $\rho(t)$, $A_\infty(t)$ が簡単な単調増加または減少函数であることが望ましい。

2.2 分散染料でナイロンを染色する場合の昇温染色速度曲線について

2.2.1 $\rho(t)$, $A_\infty(t)$ の計算

Vickerstaff³⁾ 吉田、西尾⁴⁾ は分散染料によりナイロンを染色した際染色速度恒数 ρ につき

$\rho = ae^{-E/RT}$ (42) a : 常数, E : 染色過程の活性化エネルギー (kcal/mol)

R : 気体恒数 (kcal/mol·deg)

Θ : 絶対温度

の関係の成立を認めている。いま Θ は時間の函数とすると2つ以上の時間における ρ の値が知れば、その間のすべての時間の ρ が知れる。

($100 - A_\infty/A_\infty = \phi$ は平衡時の浴と繊維との間の染料の比率であるが、Vickerstaff のデータ³⁾ について $\log \phi$ を $1/\Theta$ に対してプロットすると、若干の場合を除いて直線になる (Fig 1 参照)。すなわち次の関係がある。

Fig. 1

$$\phi = \phi_0 e^{H/RT} \quad \phi_0, H, R, \text{ 常数} \quad (43)$$

これより同様に各時間における ϕ 従つて A_∞ が求められる。

(42)(43) は一般には常に成り立つと限らず例えば繊維の二次転位点を境として ρ , A_∞ の変化も考えられ、また染料の溶解度の温度依存性による影響もあるであろう。

2.2.2. 実験

2.2.2.1 目的 ナイロンを分散染料で染色し、数種の温度の恒温染色実験を行ない、(34) により ρ , A_∞ を求

め、(42) (43) の関係から各温度における ρ , A_∞ を計算し (41) を用いて昇温染色速度曲線を求め実験と比較する。

2.2.2.2. 試料 ナイロンフィラメントヤーン(4.1デニール)

市販染料 Perliton Red 3B(BASF) (500m μ)
Perliton Red Violet FFB (BASF) (535m μ) Diacelliton Fast Scarlet BF (三菱化成) (500m μ)

() 内は比色の際の測定波長、波長幅はすべて 10 m μ 。

2.2.2.3. 実験および結果 ナイロンフィラメントヤーン 8 g を染液 (染料 0.5 g/l ペレテックス 1 g/l) 400 cc 中で 45°C, 70°C, 95°C で恒温染色, また 45°C から 95°C 迄それぞれ 30 分, 50 分, 80 分間で等速昇温して染色する。その間所定の時間に染液を 0.80 cc づつ取り出して、薄め日立分光光度計で比色し吸尽率を求めた。

恒温染色の結果は (34) 式に従い (42)(43) の関係も成立する (Fig. 2, Fig. 3)。これより各温度における ρ ,

Fig. 2

A_∞ を求め (Table 1), (41) により昇温染色速度曲線を求めた。 $\Delta t = 1$ 分とした結果を Fig 4 に示した。実測値と比較すると大略の一致が見られた。

Fig. 3

総 括

i) $bot/a_0 \leq 1/10$ の範囲で (65~99°C と限らず $bot/a_0 \leq 1/10$ が成立すればよい) 等速昇温し

$$D(t) = D_0 e^{-E/RT}, \quad k(t) = H_0 e^{U/RT}$$

が成立する場合の昇温染色速度式を求めた。

Table 1

Dye	Dyeing Temp.	Velocity Coeff. $P \times 15^5$	Equil. Exhaust $A_{\infty}(\%)$
Perliton Red 3B	45	19	93
	70	340	89
	95	2200	81
Perliton Red Violet FFB	45	21	90
	70	175	85
	95	1700	80
Diacelliton Fast Scarlet BF	45	10.4	88
	70	175	85
	95	2010	82

ii) Vickerstaff の式に従う場合の昇温染色速度曲線の計算式を導き、分散染料でナイロンを染色して実験値と比較した。

iii) i) の速度式を求める方法を使つて無限染浴の染色速度式から有限染浴の染色速度式を求め得ることを示した。

なお, i) iii) の方法は¹⁴⁾有限染浴中の無限平板の場合にも全く同様に適用できる¹²⁾。

終りにのぞみ, 本研究に対し御激励いただいた東京工業大学前田弘邦教授, 分散染料について御教示を受けた三菱化成 KK 相田武夫氏, 東京工業大学内木光博士, 御指導頂きました当所第2部長近藤一夫氏, 第2部第1課長中村宏氏, 種々討論していただいた上平恒氏, 金網久明氏, 実験に御協力されました対木フジエ氏に対し深く感謝致します。

Fig. 4 の 1

Time required for raising Temperature from 45°C to 95°C.	Calculated Curves	Experimental Values
30 min	(1)	○
50 min	(2)	△
80 min	(3)	□

Fig. 4 の 2

文 献

- 1) A. H. Wilson ; *Phil. Mag.*, 39, 48 (1948)
- 2) J. Crank ; *Phil. Mag.*, 39, 362 (1948)
- 3) T. Vickerstaff ; *J. Soc. Dyer. & Col.*, 59, 92 (1943)
- 4) 吉田皆蔵, 西尾稔 ; 織学誌, 12, 652 (1956)
- 5) A. V. Hill. ; *Proc. Roy. Soc.*, 104 B, 65 (1928)
- 6) T. Vickerstaff ; *Physical. Chemistry of Dyeing* (1954)
- 7) D. R. Lemin, E. J. Vickers, T. Vickerstaff ; *J. Soc. Dyer. & Col.*, 62, 132 (1946)
- 8) E. H. Duruwalla, V. R. Limaye ; *J. Soc. Dyer. & Col.*, 74, 464 (1958)
- 9) 染色加工講座 2, 235 (吉武春男担当)(昭和33年, 共立出版 KK)
- 10) T. H. Havelock ; *Phil. Mag.*, 42, 628 (1921)
- 11) P. V. Churchill ; *Modern Operational Mathematics in Engineering* (McGraw-Hill New York) (洪四方次訳)
- 12) 著者 ; 織工試研究報告 No. 50 (1959)

付 記

$D(t)$, $k(t)$ が時間の函数でない場合 (10) 式を t を用いて書き変えると,

$$y(t) = \int_0^t (C_0 A - y(\tau)) \frac{k}{A} \frac{\partial}{\partial t} p(t-\tau) d\tau \quad (44)$$

ここに (11), (13) は

$$p(t) = \pi a^2 \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} e^{-\frac{D_0 \beta_n^2 t}{a^2}} \right) \quad (45)$$

$$\beta_n \text{ は } J_0(\beta_n) = 0 \quad (12)$$

の根であり,

$$p(t) = 2\pi a^2 \left\{ \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_0 t}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \frac{D_0 t}{a^2} - \frac{1}{6\pi^{1/2}} \left(\frac{D_0 t}{a^2} \right)^{3/2} + \dots \right\} \quad (46)$$

となる。

(i) $p(t) = \pi a^2 \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{D_0 \beta_n^2 t}{a^2}} \right)$ の場合

(44) は次の通りになる。

$$y(t) = \frac{4\pi D_0 k}{A} \int_0^t (C_0 A - y(\tau)) \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{D_0 \beta_n^2}{a^2}(t-\tau)} d\tau \quad (47)$$

$$C_0 A - y = Y \quad (48)$$

とおくと (47) は

$$Y(t) = C_0 A - \frac{4\pi D_0 k}{A} \int_0^t Y(\tau) \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{D_0 \beta_n^2}{a^2}(t-\tau)} d\tau \quad (49)$$

となる。これは Poisson 型で Whittaker の方法¹⁰⁾により解ける。核 K は

$$K(t-\tau) = \frac{4\pi D_0 k}{A} \left(e^{-\frac{D_0 \beta_1^2}{a^2}(t-\tau)} + e^{-\frac{D_0 \beta_2^2}{a^2}(t-\tau)} + \dots \right) \quad (50)$$

であるから, 相反函数の指数を与える方程式は

$$\frac{4\pi D_0 k}{A} \left(\frac{1}{x + \frac{D_0 \beta_1^2}{a^2}} + \frac{1}{x + \frac{D_0 \beta_2^2}{a^2}} + \dots \right) + 1 = 0 \quad (51)$$

$$x = -\frac{D_0 \lambda^2}{a^2} \quad (52)$$

とおけば (51) は次の通りである。

$$\frac{4\pi a^2 k}{A} \left(\frac{1}{\beta_1^2 - \lambda^2} + \frac{1}{\beta_2^2 - \lambda^2} + \dots \right) + 1 = 0 \quad (53)$$

Dini の展開を用いると, β_n が $J_0(\beta_n) = 0$ の根で J_1 を 1 次の Bessel 函数とすると

$$F(x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1(\beta_n x)}{[J_1(\beta_n)]^2} \int_0^1 F(t) J_1(\beta_n t) t dt \quad (54)$$

$F(x) = J_1(\lambda x)$ として展開後 $x=1$ とすると, (12)

を用いて,

$$J_1(\lambda) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda J_0(\lambda)}{\beta_n^2 - \lambda^2} \quad (55)$$

これより (53) は次のように書き換えられる。

$$hJ_1(\lambda) + \lambda J_0(\lambda) = 0 \quad (56)$$

$$\text{ここで } h = \frac{2\pi a^2 k}{A} > 0 \quad (57)$$

であり, λ_n を (56) の正根とすると λ_n は相反函数の指数となる。

次に相反函数の係数を与える方程式は

$$\frac{A_1}{\lambda_1^2 - \beta_1^2} + \frac{A_2}{\lambda_2^2 - \beta_1^2} + \frac{A_3}{\lambda_3^2 - \beta_1^2} + \dots - \frac{D_0}{a^2} = 0 \quad (58)$$

$$\frac{A_1}{\lambda_1^2 - \beta_2^2} + \frac{A_2}{\lambda_2^2 - \beta_2^2} + \frac{A}{\lambda_3^2 - \beta_2^2} + \dots - \frac{D_0}{a^2} = 0$$

.....

であり, 再び Dini の展開を用いると, (57) すなわち λ_n が $hJ_1(\lambda_n) + \lambda_n J_0(\lambda_n) = 0$ の n 番目の正根であるとき

$$F(x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n^2 J_1(\lambda_n x)}{\{h(2+h) + \lambda_n^2\} [J_1(\lambda_n)]^2} \int_0^1 F(t) J_1(\lambda_n t) t dt \quad (59)$$

上式において $F(x) = J_1(\beta_1 x)$ として展開を行ない $x=1$ として後 (12) を用いると,

$$1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2h\lambda_n^2}{\{h(2+h) + \lambda_n^2\} \beta_1^2 - \lambda_n^2} \quad (60)$$

(58) と (60) を比較すると

$$A_s = \frac{2hD_0\lambda_n^2}{a^2\{\lambda_n^2 + h(2+h)\}} \quad (61)$$

が得られるので, 結局相反函数は

$$k(t-\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2hD_0\lambda_n^2}{a^2\{\lambda_n^2 + h(2+h)\}} e^{-\frac{D_0\lambda_n^2}{a^2}(t-\tau)} \quad (62)$$

これを用いて解けば

$$\begin{aligned} Y(t) &= C_0 A - \frac{2C_0 A h D_0}{a^2} \int_0^t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda_n^2 e^{-\frac{D_0\lambda_n^2}{a^2}(t-\tau)}}{\lambda_n^2 + h(2+h)} d\tau \\ &= C_0 A + 2C_0 A h \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{D_0\lambda_n^2}{a^2}t}}{\lambda_n^2 + h(2+h)} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2 + h(2+h)} \right\} \end{aligned} \quad (63)$$

また, (59) において $F(x) = x$ とおき展開して, $x=1$ とし (56) を用いれば

$$1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(2+h)}{h(2+h) + \lambda_n^2} \quad (64)$$

(64) を用いれば, (63) は

$$Y(t) = C_0 A + 2C_0 A h \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{D_0\lambda_n^2}{a^2}t}}{\lambda_n^2 + h(2+h)} - \frac{1}{2(2+h)} \right\} \quad (65)$$

となる。 y_{∞} を平衡時の染着量とし

$$\alpha = \frac{A}{k\pi a^2} \quad (66)$$

とすれば

$$\frac{y_{\infty}}{\pi a^2} = k \frac{C_0 A - y_{\infty}}{A} \quad \text{から} \quad C_0 A = y_{\infty}(1 + \alpha) \quad (67)$$

$$h = \frac{2\pi a^2 k}{A} = \frac{2}{\alpha} \quad (68)$$

となり (48), (67), (68) を用いると (65) は

$$\frac{y(t)}{y_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(\alpha+1)}{\lambda_n^2 \alpha^2 + 4\alpha + 1} e^{-D_0\lambda_n^2 t / a^2} \quad (69)$$

となる。この式は Wilson の得た結果¹⁾ と同じである。

$$(ii) \quad p(t) = 2\pi a^2 \left\{ \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_0(t-\tau)}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \frac{D_0(t-\tau)}{a^2} - \frac{1}{6\pi^{1/2}} \left(\frac{D_0(t-\tau)}{a^2} \right)^{3/2} + \dots \right\} \quad \text{の場合}$$

(44) 式は

$$\begin{aligned} y(t) &= \int_0^t (C_0 A - y(\tau)) \frac{k}{A} \frac{2}{\partial t} \left[2\pi a^2 \left\{ \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_0(t-\tau)}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \frac{D_0(t-\tau)}{a^2} - \frac{1}{6\pi^{1/2}} \left(\frac{D_0(t-\tau)}{a^2} \right)^{3/2} + \dots \right\} \right] d\tau \end{aligned} \quad (70)$$

となる。Volterra 型の合成型で Laplace 変換により解ける。Laplace 変換すると (70) は

$$Y(s) = \left[C_0 A \frac{1}{s} - Y(s) \right] \frac{k s}{A} \left[2\pi a^2 \left\{ \left(\frac{D_0}{a^2} \right)^{1/2} s^{-3/2} - \frac{1}{2} \frac{D_0}{a^2} s^{-5/2} - \frac{1}{8} \left(\frac{D_0}{a^2} \right)^{3/2} s^{-7/2} + \dots \right\} \right] \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \therefore Y(s) &= 2\pi a^2 C_0 k \left[\left(\frac{D_0}{a^2} \right)^{1/2} s^{-3/2} - \left(\frac{D_0}{a^2} \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{2\pi a^2 k}{A} \right) s^{-5/2} + \left(\frac{D_0}{a^2} \right)^{3/2} \left(\frac{4\pi^2 a^4 k^2}{A^2} + \frac{2\pi a^2 k}{A} - \frac{1}{8} \right) s^{-7/2} + \dots \right] \end{aligned} \quad (72)$$

逆変換して元に戻して (66), (67) を用いると,

$$\begin{aligned} \frac{y(t)}{y_{\infty}} &= \frac{2}{\alpha} (1 + \alpha) \left\{ \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_0 t}{a^2} \right)^{1/2} - \left(\frac{2}{\alpha} + \frac{2}{\alpha} \right) \frac{D_0 t}{a^2} - \frac{4}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{4}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha} - \frac{1}{8} \right) \left(\frac{D_0 t}{a^2} \right)^{3/2} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (73)$$

この式は Crank が得た結果³⁾ と同じである。