(昭和44年6月21日受理)

1:2型金属錯塩染料の二軸延伸 ナイロン6フィルムへの拡散挙動*

東レ株式会社繊維研究所 菅 野 勝 男

東京工業大学 飯 島 俊 郎

DIFFUSION BEHAVIOR OF 1:2 METAL COMPLEX DYES IN BIAXIALLY STRETCHING NYLON 6 FILM

*By Katsuo Kanno** and Toshirō Iijima****

** (Fibers and Textiles Laboratories, Toray Industries Inc.
Sonoyama, Ōtsu City, Shiga Prefecture, Japan)

*** (Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

The diffusion of 1:2 metal complex dyes into biaxially drawn nylon 6 film from an infinite dyebath has been studied by the film roll method. The concentration profiles of the dyes in nylon were found to be Fickian, i. e. the diffusion coefficient calculated was concentration independent. Furthermore, changes in dyebath concentration in a between 1.5×10^{-5} mol/l and 3.5×10^{-4} mol/l had no effect on both the shape of Fickian profile and the penetration distance at a given time. It is concluded that the dyes in the polymer do not interact solely with the terminal amin endgroups in the nylon.

Using the surface concentration (equal to equilibrium adsorption) calculated from the profiles, the adsorption isotherms was found to be curvature like Freundlich type. A possible explanation on the isotherm and the interaction between polymamide and the dye was made. The activation energy of diffusion in a temperature range from 75°C to 90°C was about 25 kcal/mol.

(Received June 21, 1969)

1. 緒 言

工業的染色において“染めむら”は重要な問題であり、とくに、ポリアミド系合成繊維を金属錯塩染料で染色するときに淡色においても良好な湿潤堅ろう度や耐光性を有する反面、“染めむら”が出やすい。金属錯塩染料のポリアミドに対する染着機構を調べることににより“染めむら”の解明の手がかりとしたい。

金属錯塩染料のポリアミドに対する染着機構についての研究は Back と Zollinger¹⁻⁶⁾ および Starikovich ら⁷⁻¹⁰⁾ 2, 3 のソ連における研究があるにすぎない。Back と Zollinger^{9) 6)} は等温吸着曲線を分離して Giles の分類による L (Langmuir) 型と C (constant partition) 型が混在した、いわゆる H (high affinity) 型の機構を

考えているのに対し、Starikovich ら⁷⁾ は末端アミノ基を封鎖したポリアミドでも、平衡吸着量が封鎖しないものと大差がないと報告している。

金属錯塩染料のポリアミドに対する拡散についての研究はなお少ない⁹⁾。

本報は金属錯塩染料のポリアミドに対する一般的拡散挙動を明らかにすることと、これらの結果から上記の異なる2つの染着機構の考え方に対し検討することを目的とする。

2. 実 験

2.1 供試染料

本研究用にとくに試作合成した10種の染料から本実験に都合のよい(フィルムへの良好な均一染色がえられ、その上1:2型金属錯塩染料を代表しうる染料)下記構造を有する1:2型のCr錯塩染料(Na塩)を用いた。いずれもエタノールから再結晶し精製した。元素分析結果によれば、ほぼ純品に近いものである。また、

* この報文を「金属錯塩染料のポリアミドに対する染着機構に関する研究(第1報)」[Studies of the dyeing mechanism of polyamide with metal complex dyes (Part 1)]とする。

Table 1. Dyes used

		Dye 1		Dye 2	
Chemical constitution
M. W.*		817.78		755.70	
(%)		Calcd.	Obsd.	Calcd.	Obsd.
	C	46.0	46.7	54.0	54.4
	H	4.1	4.3	3.2	3.6
	N	12.6	12.1	7.4	7.2
	H ₂ O	—	7.8	—	—
$\lambda_{\max}^{**}$ (m μ)		487		570	
$\epsilon_{\max}^{**} \times 10^{-4}$		2.45		2.60	

* 計算値 ** in 25% pyridine solution.

不純物が存在しないことをペーパクロマトグラフィーにより確認した。なお、染料1は、カールフィッシャー試薬による水分定量は7.8%である。これは水分子量に換算すると約3.8モルであり、Levedeva ら¹⁰⁾のモル数にほぼ一致する。

2.2 供試フィルム

平均の厚さが27.7 μ の二軸延伸ナイロン6フィルムを95°C の水中で16時間予処理して用いた。この条件で結晶化度が実験中に変化しないことは比重および赤外スペクトルの950 cm^{-1} の結晶化バンドの強度変化から確認してある²²⁾。フィルムの末端アミノ基量はm-クレゾールとメタノールの混合溶媒に溶解して塩酸水溶液で滴定して求めた。また、カルボキシル末端基量はベンジルアルコールを溶媒にして160°C でカ性ソーダ水溶液で滴定して求めた。測定3回の平均値は各々 6.01×10^{-5} eq/g と 5.16×10^{-5} eq/g であった。

2.3 染色

上記ナイロンフィルムを幅3cm (低濃度については1.5cm)、長さ60cmに切り(約1g)、40°C の温水中に約1時間浸しておく。ついでこれを直径1cm のガラス管に巻きつけてフィルム巻層を作りこれを所定の濃度、時間および温度で2l の浴中で染色する。各実験で無限浴が成りたつことは染色前後の濃度差から確認した(濃度差が5%以下)。染色後巻層を開いて各層ごとに一定

の大きさに切り取り、25% ピリジン水溶液でナイロン中の染料を抽出し、日立分光光度計 EPB-V を用いて濃度を求め、フィルム中の染料濃度を決定した。

2.4 フィルムの厚さの測定

フィルムの厚さは差動トランス型膜厚計(東京精密(株)製)を用い測定した。染色後の各層の厚さを5箇所測定して平均値を求め、各層の平均値をフィルムの厚さとした。これらの標準偏差は0.84 μ (n=30) であった。

3. 結果

染料1および染料2について種々の染浴濃度から時間を変えて、基質内の拡散濃度分布を求めた。まず、染料1の 2.0×10^{-4} mol/l の染浴からの分布曲線を例示する(図1)。横軸は巻層の最外層からの数えた層数、縦軸は基質中の染料濃度を mol/g の単位で示したものである。たて軸との切片である表面濃度 C_s は、1層目を除外して後述の方法により分布曲線から計算した値の平均値である。1層目を除外した理由は後で触れる。染料2についても同じ染浴濃度では、基質中の染料濃度はやや増大しているが同様の曲線であった。実験中の無限浴の成立は染浴濃度を直接測定して確認したが、これら分布曲線を $C - x/2\sqrt{t}$ プロットしても、図2に示すとおりほぼ一つの曲線で示されることから確認できる。また、浴濃度が5%以内の低下ならば、無限浴が成立している

Fig. 1. Diffusion profiles of Dye into nylon 6 as a function of dyeing time.

Dyeing condition : 2.0×10^{-4} mol/l,
pH 6.00, temperature 90.0°C .

Fig. 2. Diffusion profiles of Dye 1 in nylon 6 (90°C)

Dyeing condition : same as in Fig. 1.

としても問題がないことがわかる。これらの濃度分布曲線は一見して、狭義の Fick 型であることが推測され拡散係数を関戸、松井¹¹⁾の方法により算出する。すなわち (1) 式の関係を示す線図から ζ を読み取り、この値を (2) 式に代入して求めた。

$$\frac{\bar{C}_{i+1}}{\bar{C}_i} = \frac{\text{ierfc } i\zeta - \text{ierfc } (i+1)\zeta}{\text{ierfc } (i-1)\zeta - \text{ierfc } i\zeta} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

ここで

$$\text{ierfc } x = \int_x^\infty \text{erfc } \zeta d\zeta$$

$$\zeta = \frac{\varepsilon}{2\sqrt{Dt}}$$

ε はフィルムの厚さ (cm)

D は拡散係数 (cm^2/min)

t は染色時間 (min)

Table 2. Independence of diffusion coefficients ($D \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{min}$) on concentration in substrate. Dyeing conditions : same as in Fig. 1.

No. of layer	1	2	3	4	5	6	av.
Time							
48 hrs	(2.14)	2.86	3.12	3.06	3.06	—	3.02
72 hrs	(1.70)	3.68	3.68	3.61	4.02	3.37	3.67

Table 3. Effect of dye bath concentration and dyeing time on diffusion coefficients ($D \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{min}$) in nylon at 90°C .

Dye	Dye 1				Dye 2		
hr	24	48	72	av.	48	72	av.
Conc. mol/l							
1.5×10^{-5}	3.48	3.61	3.37	3.48	—	—	—
2.5	3.06	3.32	3.20	3.19	2.76	2.67	2.70
5.0	3.32	3.52	3.31	3.38	3.12	3.37	3.25
2.0×10^{-4}	3.51	3.01	3.29	3.37	2.78	3.18	2.98
3.5	3.34	3.29	3.36	3.33	—	—	—

Fig. 3. Diffusion profiles of Dye 1 in nylon 6 as a function of dye bath concentration ;

● : 3.5×10^{-4} , ○ : 2.0×10^{-4} , ○ : 5.0×10^{-5}
○ : 2.5×10^{-5} , ○ : 1.5×10^{-5} mol/l.

Dyeing time : 48 hr, temperature 90°C .

$$D = \frac{\varepsilon^2}{4} \cdot \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{\zeta^2} \quad (2)$$

これら拡散係数は表 2 に示すとおり、1 層目を除外すれば実験誤差の範囲で一致している。すなわち 1 : 2 型金属錯塩染料のポリアミド中への拡散は濃度に依存しない Fick 型拡散であることがわかる。

次に、染浴濃度を、表面濃度 C_s がナイロン中のアミノ末端基量に対応する量を中心に種々変化させたときの分布曲線を染料1について図3に示す。染浴の濃度が高いほど、表面濃度を含めた基質中の染料濃度は増大している。しかし、いずれの曲線もやはり Fick 型である。染浴濃度が高いほど1層目の曲線からのずれが大きい。これは後述の染色温度と拡散濃度分布曲線の関係においても観察され、低温になるほどこのずれが大きい。これは染料の会合による表面吸着に帰因するものと推測される。したがって、本報における拡散係数や表面濃度の計算には、ずれの大きい1層目のデータは除外してある。各濃度の分布曲線から上記と同様の方法により染浴濃度別の拡散係数を求めた。これらの結果をまとめると表3に示すとおりである。染料1および染料2ともに、拡散係数は染浴濃度および時間に依存せず一定である。表2の各層別の拡散係数は6層目までの値しか求めているが、ここで実験した最高の染浴濃度は最低濃度の約23倍以上である。このような大幅な濃度変化においても一定の拡散係数を示すことは、上記層別の拡散係数の一定性をさらに正当づけるものである。

上記の拡散濃度分布から(3)式¹¹⁾を用いて表面濃度 C_s を求めた。これは平衡吸着量 $[D]_f$ に対応する。したがって、表面濃度と染浴濃度をプロットすれば、見掛けの等温吸着曲線がえられる。これを図4に示す。曲線の比較から染料2が染料1よりもポリアミドに対し高親和力を示すことがわかる。等温線の形は曲線であり、Back と Zollinger^{2,3,9)} および Starikovich ら^{7,8)} の求めたものとほぼ同形である。

$$\frac{C_s}{C_b} = \frac{1}{\zeta} (\text{ierfc } i - 1 - \zeta - \text{ierfc } i \zeta) \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

次に、染料1および2で90、85、80および75°Cについて拡散係数を求め拡散の活性化エネルギーを求めた。拡散係数は2つの時間で求めたものの平均値であり、これを表4に示す。また図5にはこれらの値を用いた Arrhenius プロットを示す。直線の傾斜から求めた活性化エネルギーは染料1は25.0 kcal/mol、染料2は25.5 kcal/molであった。この値の他文献値との比較は考察の項で触れる。なお、表面濃度 C_s は温度が低下するにしたがって増大している。この現象は酸性染料よりはむしろ分散染料に近い挙動である。この事実からも1:2型金属錯塩染料の染着は一定数の特定座席にのみ関与するものでないことが推測される。

4. 考 察

ポリアミド基質中への種々の penetrant の拡散濃度分布が報告されている。たとえば、飯島ら¹²⁾は硫酸、

Fig. 4. Adsorption isotherms at 90°C for Dye 1 (○) and Dye 2 (●).

Fig. 5. Arrhenius plots of diffusion coefficients of Dye 1 (○) and Dye 2 (●) in nylon 6. Bath concentration: Dye 1 2.0×10^{-4} mol/l, Dye 2 5.0×10^{-5} mol/l.

Table 4. Temperature dependence of diffusion coefficients and surface concentration. Bath concentration: Dye 1 2.0×10^{-4} mol/l, Dye 2 5.0×10^{-5} mol/l

Temp. °C	Dye 1		Dye 2	
	D cm ² /min	C_s mol/g	D cm ² /min	C_s mol/g
90	3.37×10^{-8}	6.74×10^{-5}	3.24×10^{-8}	6.48×10^{-5}
85	2.04×10^{-8}	6.78×10^{-5}	2.03×10^{-8}	6.72×10^{-5}
80	1.53×10^{-8}	7.24×10^{-5}	9.66×10^{-9}	7.25×10^{-5}
75	8.54×10^{-9}	7.52×10^{-5}	7.09×10^{-9}	7.73×10^{-5}

McGregor ら^{13,14)}, Luck¹⁵⁾, Sand¹⁶⁾, 関戸ら¹⁷⁾, Bell ら¹⁸⁾は酸性染料、森田ら¹⁹⁾は直接染料、Sand¹⁶⁾は分散染料などについて報告している。これらの結果によれば、拡散濃度分布は特定の限られた数の座席に吸着される硫酸や酸性染料は box 型、限られた座席に関与しない分散染料は Fick 型また疎水性部の大きい酸性染料や直接染料では両者が混合した型で表わされている。

ここで、1:2型金属錯塩染料の吸着機構を、Back と

Fig. 6. Diffusion profiles of Dye 1 into nylon 6 films of different amine endgroup contents; $\circ$: 9.22×10^{-5} , $\bullet$: 4.60×10^{-5} , $\bullet$: 7.0×10^{-6} mol/g. Diffusion coefficients are 5.85×10^{-8} , 3.22×10^{-8} and 4.75×10^{-8} cm²/min, respectively.

Zollinger が等温吸着曲線を分離して L 型と C 型が混在した機構を推定したように考えれば⁸⁾, 染浴の濃度を種々変化させ表面濃度 C_s がナイロン中のアミノ末端基量に対応するときの濃度分布は box 型を示し, さらにそれ以上の濃度に増大させて行くと徐々に Fick 型の分布曲線に近づくものと推定される。しかし, これら推測は本報の結果, すなわち (1) 基質内の各濃度における拡散係数は一定であること, (2) 染浴の濃度を, 表面濃度がポリアミドのアミノ末端基量に対応する量を中心にして約 23 倍以上変化させても, 拡散係数は一定であることから, 少なくともナイロン 6 については否定される。以上のことからナイロン 6 については 1:2 型金属錯塩染料の基質中への拡散はほぼ染料濃度に依存しない Fick 型拡散であると結論される。したがって, box 型濃度分布を示す酸性染料のポリアミド中への拡散と異なり, 特定の限られた座席に吸着される機構の寄与割合は非常に少ないことが推察できる。なお, 本報の結果, 図 4 の等温吸着曲線の形でも L 型と C 型に分離することは可能である。さらにこれら推測を証明するために, 重合度が一定でアミノ末端基量の異なるナイロンフィルムについて拡散濃度分布を求めた (図 6) がアミノ末端基量との一定の関係は認められなかった。これについては統報で報告する予定である。また, あらかじめ酸性染料 (C. I. Food Yellow 3) を飽和吸着させたナイロンフィルムに染料 2 を拡散させ, その拡散濃度分布曲線を求めたところ, 曲線は酸性染料を用いないブランクに一致した。この事実からも上記結論が正当づけられる。この結論は Back と Zollinger とは見掛上異なり^{8,9)}, Starikovitch ら⁷⁾ とは一致する。Back と Zollinger らはおもにナイロン 66 について実験した結論であるが, 他のナイロンたとえば

ナイロン 6, 8, 11 などについても等温吸着曲線を求め, その形がナイロン 66 と同形なことから, やはり L+C 型機構を推察している⁹⁾。彼らが通常のナイロン 66 とアセチル化してアミノ末端基量を低減させたナイロンについて求めた等温吸着曲線で一番アミノ末端基量に依存した染料⁴⁾は本報の染料 1 の非イオン性親水性基 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ が $-\text{SO}_2\text{NHCOCH}_3$ である以外はまったく同構造であるので, 少なくともナイロン 6 については彼らの結論は正しくないように思われる。とくに, 飽和吸着量 $[S]_f$ がナイロン中のアミノ末端基量に一致するような Langmuir 型は存在しない。ナイロン 66 の結論との差違は次のように考える。Back と Zollinger はナイロン 66 の延伸糸と未延伸糸の等温吸着曲線の比較から, 延伸糸のほうが C 型機構が少ないとしている³⁾。この理由として, 延伸によってアミド基が結晶領域中に閉じ込められ, 染着に寄与するアミド基が少なくなるためであるとしている。いまこの考え方を適用すればナイロン 6 は 66 に比べ主鎖同志の水素結合の可能性が小さく, C 型の染着に寄与する部分が多くなるためと考えることもできる。

このような特定の限られた座席に吸着されない場合, 見掛けの等温吸着曲線は, ポリアミド分散染料の例²⁰⁾のようにたいていの場合は直線で示される Nernst 型である。しかし, 本報の等温吸着曲線は図 6 に示したとおり, Back, Zollinger¹⁻⁶⁾ および Starikovitch^{7,8)} らの報告しているものと同様に曲線である。平衡吸着実験で直接求めた値は, 前述の図 3 の 1 層目に観察されるように, 染色濃度が高い場合や染色温度が低い場合には表面吸着によるものと思われる過剰染着の現象が見られる。本報の吸着曲線の値には, 1 層目のデータを除外して計算しているのでこれら誤差は含まれない。

溶解機構とされている次のような系においても, 本報の結果と同様の等温吸着曲線が観察されている。たとえば, (1) アセテート溶解度の高い分散染料²¹⁾, (2) アセテート溶媒中の分散染料²²⁾, (3) ビニロン—金属錯塩染料²³⁾, (4) ナイロン—直接染料²⁴⁾ などである。しかし, いずれの報告においても, どのような吸着機構によるかは論議していない。図 4 の等温吸着曲線は, 形式上は $[D]_f$, $[D]_s$ のそれぞれの対数のプロットは直線で示され, Freundlich 型としても説明できる。

特定の限られた座席に吸着されない場合においても, 見掛けの等温吸着が曲線になる理由を次の 2 つで考える。第 1 の理由はすべてを説明できるとは思われないが, 一部寄与していることは確かのようにである。すなわち, 染料の水溶液中の活量係数は 1 以下であり, しかも染浴濃度が増大するにつれて減少するために, 真の吸着等温線は直線であるものが, 見掛け上曲線になる。Giles

ら²⁶⁾は 1:2 型金属錯塩染料が水溶液中で室温で会合することを、単分子膜法で報告しているがこのような会合は 1:2 型金属錯塩染料について、染色温度でも存在する可能性が考えられる。つぎに吸着された染料は基質中の限られた数の座席に吸着されない場合でも、基質中の多数の特定座席に吸着されている可能性が多い。たとえばアセテート分散染料の例においては、Giles²⁶⁾は基質のカルボニル基と染料のアミノ基などと、須田²⁷⁾は基質の α -メチレン基と染料のカルボニル基(アントラキノン系染料)との水素結合、吉田²⁸⁾は基質のエステル基と染料のニトロ基との双極子-双極子相互作用を考えている。したがって、そのような場合真の等温吸着曲線はすべて、染浴濃度を広汎にとることができればLangmuir型となる。しかし、実際の平衡吸着実験は染料の溶解度により規制されるので見掛けの等温吸着曲線は、溶解度の低い分散染料はa領域しか測定できず直線となる。やや溶解度が增大すると、測定範囲はb領域まで拡大されFreundlich型となる。本報の結果はこれに当たると考えるわけである。等温吸着線が曲線になる前記の例においても、染料の溶解度が中位のものが多い。なお、これら推測の妥当性は今後検討して行く予定である。

次に、1:2型金属錯塩染料はどのような理由によりナイロン中のアミノ末端基と相互作用しないかについて触れる。1:2型金属錯塩染料は化学構造的には1価のアニオンである。Schetty²⁹⁾によれば、1:2型金属錯塩染料の滴定曲線は塩酸のそれに一致し、解離度は鉱酸並であるとしている。Back, Zollinger³⁰⁾は、解離定数

の比較から、塩酸よりは弱い、酢酸よりは強いとしている。いずれにしても、1:2型金属錯塩染料は水中では酸として挙動している。一方最近、Marshall²⁶⁾は臭化水素酸によるナイロン66の滴定曲線から、ナイロン中のカルボキシル末端基のpKとして7.8という値をえている。ナイロン66のモノマーであるアジピン酸のpKは4.63である。この差異の理由として、彼は解離基の周囲の疎水性メチレン基の雰囲気、低い電媒定数であるので、末端基を解離するに必要なエネルギーは増大するためであると考えている。本報においても、この考え方をそのまま応用して考えることもできる。すなわち、疎水性の大きいナイロン基質中の金属錯塩染料は、染料のCr原子の周囲の芳香族環の疎水性とあいまって、水溶液中とは異なり、非常に解離しにくくなるためと考える。したがって、基質中の染料はアミノ基が荷電された状態にあっても、イオンの相互作用はできないわけである。また、Back, ZollingerはC型吸着機構に関与している染料は非解離の酸の状態で吸着されると推察している²⁾。著者らは1:2型金属錯塩染料は水中でカプロラクタムと強い相互作用をするがアミノカプロン酸とはほとんど相互作用をしないことを別に確かめているが、染料がナイロン中で解離していないためにアミノ末端基と作用しないのか、解離していても作用できないのかは現在のところ不明である。

つぎに拡散の活性化エネルギーを他染料と比較する。Levedevaら³¹⁾はナイロン6について1-カルボキシアニリン $\rightarrow$ 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンのCr型錯塩染料および2-ヒドロキシ-5-クロロアニリン $\rightarrow$ 6-クロロ-2-ナフトールの1:2型Co錯塩染料を用い80~100°Cの温度範囲で、各々30.1および31.0kcal/molという値をえている。これらの染料は非イオン性親水性基を有していないので、本報の染料よりはナイロンに対し高親和力を示すものと思われる。したがって本報の値より高い活性化エネルギーを示すものと思われる。一方本報と同一試料で、ナイロンに良好な均染染色を示す分散染料の拡散係数と活性化エネルギーが、沢沢ら³²⁾によって求められているのでこれらのデータとの比較を行う。沢沢らの測定によるとカ-アミノアゾベンゼンおよびDisperse Yellow 1の90°Cにおける拡散係数は 3.66×10^{-6} および $4.27 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ であり、活性化エネルギーは17.9および19.5kcal/molである。本報におけるデータを後者と比較すると、金属錯塩染料のほうは拡散係数は約10分の1であり、活性化エネルギーは約6kcal/mol程度大きい。一般に、1:2型金属錯塩染料は分散染料や酸性染料に比べ“染めむら”がおりやすい。上記現象は分散染料に比較して基質内の染料の

Fig. 7. Types of diffusion profiles.

Fig. 8. Adsorption isotherm.
a zone: Nernst type
b zone: Freundlich type
c zone: Langmuir type

移動は速度的にもエネルギー的にもおこりにくいことを示している。したがって、一度生じた濃度差は均一になりにくく“染めむら”のおこりやすさに対応している。しかし“染めむら”の現象はこれだけでは単純に説明できないので今後さらに明らかにしていきたい。

5. 結 語

1:2 型金属錯塩染料のナイロン 6 に対する拡散濃度分布を求め、分布曲線から拡散係数および平衡吸着量に相当する表面濃度を算出した。その結果つぎのことがわかった。

(1) 拡散係数は基質内の濃度に依存しない。

(2) 染浴濃度を表面濃度がアミノ末端基に対応する量を中心に約 23 倍変化させても拡散係数は一定である。

(3) 上記のことから 1:2 型金属錯塩染料のナイロン 6 に対する拡散は濃度に依存しない Fick 型拡散である。

(4) したがって、ナイロン中のアミノ末端基との相互作用の可能性は少ない。

(5) これは Back, Zollinger が推定した飽和吸着量がアミノ末端基量に対応する L 型と C 型の和であるような機構は少なくともナイロン 6 については正しくない。

(6) このときの見掛けの等温吸着曲線は Freundlich 型に近く、Back, Zollinger が推定したように L + C 型によっても見掛け上は説明がつく。

(7) 拡散の活性化エネルギーは分散染料より大きく約 25 kcal/mol である。

(付記) 本研究の染料合成を引き受けていただいた日本化薬(株)に感謝の意を表する。なお、本研究の概要は繊維学会昭和 44 年年次大会(4 月 13 日, 東京)において講演した。

文 献

- 1) G. Back, H. Zollinger; *Melliand Textilber.*, 37, 1316 (1957)
- 2) Idem.; *Helv. Chim. Acta*, 41, 2242 (1958)
- 3) Idem.; *ibid.*, 42, 1526 (1959)
- 4) Idem.; *ibid.*, 42, 1539 (1959)
- 5) H. Zollinger; *Textil-Rund.*, 13, 217 (1958)

- 6) H. Zollinger, G. Back, B. Milicevic, A. N. Roseria; *Melliand Textilber.*, 42, 73 (1961)
- 7) E. E. Starikovitch, A. A. Kharkharov; *Tekstil. Prom.*, 24, 64 (1964)
- 8) Idem.; *ibid.*, 25, 58 (1965)
- 9) N. P. Levedeva, M. B. Koligian; *ibid.*, 26, 47 (1966)
- 10) Idem.; *Technol Textil. Prom.*, 26, 102 (1966)
- 11) 関戸実, 松井健一; 繊維学誌, 20, 778 (1964)
- 12) 飯島俊郎, 池田朔次; 第16回高分子討論会予講集 p. 528 (1967)
- 13) R. McGregor, R. H. Peters, J. H. Petropoulos; *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1054 (1962)
- 14) R. H. Peters, J. H. Petropoulos, R. McGregor; *J. Soc. Dyers Colourists*, 77, 704 (1961)
- 15) W. Lück; *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 69, 255 (1965)
- 16) H. Sand; *ibid.*, 69, 333 (1965)
- 17) 関戸 実, 飯島俊郎, 高橋 晨; 工化, 68, 524 (1965)
- 18) J. P. Bell, W. G. Carter, D. G. Felty; *Textile Res. J.*, 37, 513 (1967)
- 19) 森田全三, 飯島俊郎, 吉田維夫, 関戸実; 工化, 70, 180 (1967)
- 20) 西尾稔; 日本化学会第9年会講演予講集 (1957)
- 21) たとえば, C. L. Bird, F. Manchester; *J. Soc. Dyers Colourists*, 71, 604 (1955)
- 22) C. Heit; *Textile Res. J.*, 29, 6 (1959)
- 23) 吉武春男, 橋本 勇; 学振第 120 委員会年報, p. 58 (1958), p. 113 (1959), p. 25 (1960)
- 24) 飯島俊郎, 金在汝; 未発表
- 25) C. H. Giles, T. M. MacEwan; *J. Chem. Soc.*, 1791 (1959)
- 26) C. H. Giles; *Textile Res. J.*, 31, 141 (1961)
- 27) 須田昌男; 繊維学誌, 21, 223 (1965)
- 28) 吉田善一, 田尻弘水, 小田良平; 工化, 65, 1064 (1965)
- 29) G. Schetty; *J. Soc. Dyers Colourists*, 71, 705 (1955)
- 30) G. Back, H. Zollinger; *Textil-Rund.*, 13, 218 (1958)
- 31) J. Marshall; *J. Polymer Sci.*, A-1, 9, 1583 (1968)
- 32) 渋谷崇男, 飯島俊郎; 第18回高分子学会年次大会講演要旨集, p. 370 (1969); *J. Appl. Polymer Sci.*, 印刷中