(昭和52年10月28日受理)

スキン・コア型複合体中における染料の拡散*

山形大学工学部 丁子敬子・唐沢幹雄
長沢仁志・松浦 功

DIFFUSION OF DYE IN THE COMPOSITE MEDIA
OF SKIN-CORE TYPE

By Noriko Choji, Mikio Karasawa, Hitoshi Nagasawa,
and Isao Matsuura

(Faculty of Engineering, Yamagata University,
Yonezawa, 〒992, Japan)

Diffusion of dye in the composite media with skin and core is investigated in non-steady state. The composite membrane considered here is symmetric with respect to $x=h$, where h is the half thickness of the membrane. The region $0 \leq x \leq h_1$ is of substrate 1 (skin) and $h_1 \leq x \leq h$ is of substrate 2 (core). C_1 and D_1 denote the concentration and diffusion coefficient in substrate 1, and C_2 , D_2 are the corresponding quantities in substrate 2. C_{s1} , C_{s2} are the surface concentrations in substrates 1 and 2. In the case that D_i and C_{si} are constant, the differential equations to be solved are

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad (0 \leq x \leq h_1), \quad \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (h_1 \leq x \leq h).$$

The initial and boundary conditions are assumed as follows:

$$C_1 = 0 \quad (0 \leq x \leq h_1, \quad t = 0), \quad C_2 = 0 \quad (h_1 \leq x \leq h, \quad t = 0),$$

$$C_1 = C_{s1} \quad (x = 0, \quad t > 0), \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{C_{s1}}{C_{s2}} \quad (x = h_1, \quad t > 0),$$

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (x = h_1, \quad t > 0), \quad \frac{\partial C_2}{\partial x} = 0 \quad (x = h, \quad t > 0).$$

The final results are

$$\frac{C_1}{C_{s1}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \mu(1-A) \beta_n \cos(A-X) \beta_n - \sigma \sin \mu(1-A) \beta_n \sin(A-X) \beta_n}{g'(\beta_n)} \frac{\exp(-D_1 \beta_n^2 t / h^2)}{\beta_n} \quad (0 \leq X \leq A) \quad (1)$$

$$\frac{C_2}{C_{s2}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \mu(1-X) \beta_n}{g'(\beta_n)} \frac{\exp(-D_1 \beta_n^2 t / h^2)}{\beta_n} \quad (A \leq X \leq 1) \quad (2)$$

where $\mu = \sqrt{D_1/D_2}$, $\sigma = C_{s2}/C_{s1} \mu$, $A = h_1/h$, $X = x/h$, β_n are the positive roots of $g(\beta) = 0$, and $g'(\beta_n) = (dg(\beta)/d\beta)_{\beta=\beta_n}$.

$$g(\beta) = \cos \mu(1-A) \beta \cos A \beta - \sigma \sin \mu(1-A) \beta \sin A \beta$$

The amounts of dye M_{t1} , M_{t2} in the substrates 1, 2 are derived by integrating the equations (1) and (2) with respect to X .

*この報文を「複合体中における染料の拡散に関する研究(第2報), Studies on the diffusion of dye in composite media (Part 2)」とする。

$$\frac{M_{t1}}{M_{\infty 1}} = 1 + \frac{2}{A} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \mu(1-A)\beta_n \sin A\beta_n + \sigma \sin \mu(1-A)\beta_n (\cos A\beta_n - 1)}{g'(\beta_n)} \times \frac{\exp(-D_1 \beta_n^2 t/h^2)}{\beta_n^2} \quad (3)$$

$$\frac{M_{t2}}{M_{\infty 2}} = 1 + \frac{2}{\mu(1-A)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu(1-A)\beta_n}{g'(\beta_n)} \frac{\exp(-D_1 \beta_n^2 t/h^2)}{\beta_n^2} \quad (4)$$

where $M_{\infty 1} = C_{s1} h_1$, $M_{\infty 2} = C_{s2} (h - h_1)$

The total amount M_t^c in the composite is

$$\frac{M_t^c}{M_{\infty}^c} = \frac{M_{t1} + M_{t2}}{M_{\infty 1} + M_{\infty 2}} \quad (5)$$

where M_{∞}^c is the amount of dye in the composite at equilibrium.

The films of nylon 6 (N_6) and cellulose diacetate (Ac) are used to make a composite film roll as a model with skin and core. One of the films is rolled 5 times around a glass rod (radius = 1 cm) and the other is also rolled same times on the film roll. The composite film rolls are represented by $5N_6$ -5Ac and 5Ac-5 N_6 depending on the sequence of the films. These film rolls are dyed at 60 °C in the aqueous solution of *p*-aminoazobenzene (PAAB).

The concentration distributions of PAAB in the composite film rolls agreed with the theoretical curves calculated by the equations (1) and (2). The dyeing rate of the composite $5N_6$ -5Ac was larger than that of 5Ac-5 N_6 , and those were in accordance with the theoretical values on the basis of the equations (3)~(5). Some of the properties for the dyeing curves of the composite membranes were described.

The analytical solutions of diffusion equations are also derived for a semi-infinite composite medium. Experimental results agreed with the solutions.

(Received October 28, 1977)

1. 緒 言

前報¹⁾において、2種のフィルムを重ねて巻いた反復型複合巻層の染色により、この巻層内部の染料濃度分布は拡散距離に対して単調減少とはならず、外層の基質1よりも内層の基質2の方が高濃度になる場合があることを見出した。

そこで本報においては、複合体の各基質における染料濃度分布と2種の基質の境界面における濃度の不連続性について検討する。本報で用いる複合体は2種の基質の境界面が1つで、内部と外部に分かれているものとする。このような複合体をここではスキン・コア型複合体と呼ぶこととする。

スキン・コア型複合体における拡散について、数学的な解を求め実測値と合せて考察することは、前報の反復型複合巻層中の染料濃度分布についての理論的な解析への手掛かりとなろう。また、このような複合体における染料の拡散挙動は、実際の染色上からも興味ある問題である。

2. スキン・コア型複合体における染料濃度分布

2.1 スキン・コア型半無限体中の染料濃度分布

図1aに示すような、一方は厚さ h_1 他方は半無限体

Fig. 1 Composite media of skin-core type.

(a) Semi-infinite medium, (b) Membrane

である2つの基質からなる複合体を考える。ただし、各基質においては、染料の拡散は濃度に依存しない Fick 型であるとする。この複合体中の拡散方程式は(1)および(2)式となる。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \quad (0 \leq x \leq h_1) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (h_1 \leq x) \quad (2)$$

ここで C は染料濃度, D は拡散係数, x は表面からの距離, t は拡散時間で, 添字 1, 2 はそれぞれ基質 1, 2 を示す。初期条件は (3) および (4) 式とする。

$$C_1 = 0 \quad (0 \leq x \leq h_1, \quad t = 0) \quad (3)$$

$$C_2 = 0 \quad (h_1 \leq x, \quad t = 0) \quad (4)$$

染色開始後, $x = 0$ では一定濃度 C_{s1} に保たれるものとする。

$$C_1 = C_{s1} \quad (x = 0, \quad t > 0) \quad (5)$$

熱伝導では図 1a のような半無限体において両基質の境界で両者の温度は等しいという条件で解を得ている^{2, 3)}。また物質の拡散についても, 微分方程式の設定は異なるが, 境界における濃度は等しいとして解を得たものや数値計算を行った例がある¹⁾。

しかし, 既に報告したように¹⁾, 反復型複合巻層の各基質中における染料濃度分布を見ると, 両基質境界での濃度は一致していない。更に, これらの濃度分布を外挿すると, 両基質中の境界における濃度比は各基質を単独で染色して得られる表面染料濃度 C_s の比となることが予想された。そこで $x = h_1$ において (6) 式を仮定する。

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_{s1}}{C_{s2}} \quad (x = h_1, \quad t > 0) \quad (6)$$

ここで C_{s1} , C_{s2} はそれぞれ基質 1, 2 を単独で染色したときの表面染料濃度である。また, $x = h_1$ の前後において拡散量は変わらないものとして次の条件を入れる。

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (x = h_1, \quad t > 0) \quad (7)$$

なお, $t > 0$ において $x \rightarrow \infty$ のとき $C_2 \rightarrow 0$ とする。

以上の各条件のもとに (1), (2) 式を解くと, それぞれ (8), (9) 式となる。

$$\frac{C_1}{C_{s1}} = 1 - \frac{2\sigma}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin \alpha x}{\cos^2 \alpha h_1 + \sigma^2 \sin^2 \alpha h_1} \frac{\exp(-D_1 \alpha^2 t)}{\alpha} d\alpha \quad (0 \leq x \leq h_1) \quad (8)$$

$$\frac{C_2}{C_{s2}} = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sigma \cos \mu \alpha (x - h_1) \sin \alpha h_1 + \sin \mu \alpha (x - h_1) \cos \alpha h_1}{\cos^2 \alpha h_1 + \sigma^2 \sin^2 \alpha h_1} \frac{\exp(-D_1 \alpha^2 t)}{\alpha} d\alpha \quad (h_1 \leq x) \quad (9)$$

ここで $\mu = \sqrt{D_1/D_2}$, $\sigma = C_{s2}/C_{s1} \mu$ である。

2.2 スキン・コア型平板中の染料濃度分布および染着量

図 1b のように全体の厚さが $2h$ で, $x = h$ に関して対称の複合平板を考える。染料は $x = 0$ および $2h$ の両側面から拡散するとし, ここでは $0 \leq x \leq h$ における濃度分布のみを考える。拡散方程式は, 基質 1 については (1) 式とし, 基質 2 については (2) 式の適用範囲のみを図 1b に合せて換え (2)' 式とする。

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} \quad (h_1 \leq x \leq h) \quad (2)'$$

初期条件は (3), (4)' 式とする。

$$C_2 = 0, \quad (h_1 \leq x \leq h, \quad t = 0) \quad (4)'$$

境界条件として (5), (6) および (7) 式のほかに, $x = h$ における条件 (10) 式をつけ加える。

$$\frac{\partial C_2}{\partial x} = 0 \quad (x = h, \quad t > 0) \quad (10)$$

これらの条件のもとに (1), (2)' 式を解くと, それぞれ (11), (12) 式となる。ただし, 距離を相対的に表わし, $A = h_1/h$, $X = x/h$ とした。

$$\frac{C_1}{C_{s1}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \mu(1-A)\beta_n \cos(A-X)\beta_n - \sigma \sin \mu(1-A)\beta_n \sin(A-X)\beta_n}{g'(\beta_n)} \frac{\exp(-D_1 \beta_n^2 t/h^2)}{\beta_n} \quad (0 \leq X \leq A) \quad (11)$$

$$\frac{C_2}{C_{s2}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \mu(1-X)\beta_n}{g'(\beta_n)} \frac{\exp(-D_1 \beta_n^2 t/h^2)}{\beta_n} \quad (A \leq X \leq 1) \quad (12)$$

ここで $g(\beta)$ は (13) 式で表わされ,

$$g(\beta) = \cos \mu(1-A)\beta \cos A\beta - \sigma \sin \mu(1-A) \sin A\beta \quad (13)$$

β_n は $g(\beta) = 0$ の正根列, $g'(\beta_n) = [dg(\beta)/d\beta]_{\beta=\beta_n}$ である。

次に (11), (12) 式を X について積分すると, 各基質における染色量を示す (14), (15) 式が得られる。

$$\frac{M_{t1}}{M_{\infty 1}} = 1 + \frac{2}{A} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \mu(1-A)\beta_n \sin A\beta_n + \sigma \sin \mu(1-A)\beta_n (\cos A\beta_n - 1)}{g'(\beta_n)} \times \frac{\exp(-D_1 \beta_n^2 t / h^2)}{\beta_n^2} \quad (14)$$

$$\frac{M_{t2}}{M_{\infty 2}} = 1 + \frac{2}{\mu(1-A)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu(1-A)\beta_n}{g'(\beta_n)} \times \frac{\exp(-D_1 \beta_n^2 t / h^2)}{\beta_n^2} \quad (15)$$

ここで M_{t1} , M_{t2} はそれぞれ基質 1, 2 における時間 t 後の染色量, $M_{\infty 1}$, $M_{\infty 2}$ はそれぞれ平衡染色量である。

なお, (8), (9) 式および (11), (12) 式において $C_{s1} = C_{s2}$ とし, それぞれ相当する定数に置きかえると, 熱伝導の場合に解かれている温度分布式^{2,3)}となる。

3. 実験

3.1 供試試料

前報¹⁾において用いたセルロースジアセテートフィルムおよびナイロン 6 フィルムを使用した。以降それぞれ Ac, N₆ と略す。

染料として水再結晶法により精製した *p*-アミノアゾベンゼン (PAAB と略す) を用いた。

3.2 スキン・コア型複合体の作製と染色

水中でガラス棒に一方のフィルムを所定層数巻き, 更にその上に他方のフィルムを巻き, これをスキン・コア型複合体とした。なお, これらの複合体中の染料濃度分布および染色量を半無限体あるいは平板中のそれらとして近似できるよう⁵⁾に, 巻層内部のガラス棒として直径 20mm の太いものを使用した。作製した複合体を 95℃ の水中で 1 時間処理してから, 60℃ の PAAB 水溶液 (15 mg/l) 中で所定時間染色した。なお, 無限染浴の条件を満たすため, 染色量に応じて染浴量を 2~4 l とした。染色後, 各層から染料をメタノールで抽出し, 抽出液の吸光度から染色量を求めた。

3.3 単独フィルム中の PAAB の拡散係数 D と表面染料濃度 C_s

N₆ および Ac の各単独のフィルム巻層を複合巻層の場合と同様, 95℃ で 1 時間熱水中で処理したのち, 60

Table 1 Diffusion coefficient D and surface concentration C_s of PAAB in each film.

	$D \times 10^8$ (cm ² /min)	C_s (mg/cm ³)	Dyeing time (min)
N ₆	231	4.04	240, 1440
Ac	0.116	11.9	2880, 7200

Concentration of PAAB; 15 mg/l, Volume of the solution; 4 l, Dyeing temp.; 60℃.

℃で染色し, PAAB の拡散係数 D および表面染料濃度 C_s を求めた。これを表 1 に示す。なお, D および C_s の算出には関戸・松井の方法⁶⁾および既報の方法⁷⁾を適用した。

4. 結果と考察

4.1 スキン・コア型半無限複合体における染料濃度分布

ガラス棒にはじめに Ac を 10 層巻き, その上に N₆ を 5 層巻いた複合巻層を染色し, 図 2 に示す濃度分布を得た。この図によると外側から第 5 層の N₆ 層よりも第 6 層の Ac 層が高濃度であり, 両基質の境界で濃度に大きな差を生じていることがわかる。この濃度分布を, 各基質ごとにその表面染料濃度 (表 1 参照) で割り還元型濃度分布にすると図 3 となる。この複合巻層の染色で, 最内部の数層は染色されていないので, 半無限体として (8), (9) 式による理論値と比較してみる。図 3 中の実線は各フィルムの単独巻層の染色で得た表 1 の D , C_s を (8) および (9) 式に代入して算出した理論濃度分布である。全体として実測値は理論曲線によく一致している。

Fig. 2 Concentration distributions of PAAB in the composite film roll (5N₆-10Ac) at 60℃.

○ dyed for 4320 min, ● dyed for 1440 min,
— theoretical curves calculated by (8) and (9)

Fig. 3 Reduced concentration distributions of Fig. 2.

図2の各実線は図3の理論曲線に、対応する C_s を掛けて得た理論曲線であり、この図においても実測とのよい一致が見られる。

したがって(1)、(2)式を解くために仮定した(6)式およびその他の境界条件が成立していると考えられる。

N_6 を内側にした複合巻層では、実験上、半無限複合体としての濃度分布を得にくいので、この場合は次項の複合平板としての解析で検討する。

4.2 スキン・コア型複合平板における染料濃度分布

外側をAc, 内側を N_6 とし、それぞれ5層からなる複合巻層を $5Ac-5N_6$ と表す。この巻層の染色により、図4の染料濃度分布を得た。やはり両基質の境界で著し

Fig. 4 Concentration distributions of PAAB in the composite film roll ($5Ac-5N_6$) at $60^\circ C$.

○ dyed for 7200 min, ● dyed for 5760 min,
— theoretical curves calculated by (11) and (12)

Fig. 5 Reduced concentration distributions of Fig. 4.

Fig. 6 Reduced concentration distributions of PAAB in the composite film roll ($5N_6-5Ac$) at $60^\circ C$.

○ dyed for 7200 min, ● dyed for 2880 min.
— theoretical curves calculated by (11) and (12)

い濃度差が見られ、この場合は先の図2とは逆に第6層の N_6 中の濃度が激減している。この図を図3と同様の方法で還元型にすると図5となる。実線は複合平板としての(11)、(12)式に表1のデータを入れて算出した理論濃度分布である。図4の各実線もそれぞれ理論濃度分布である。いずれも実測値は理論曲線とよく一致している。 N_6 を外側とした複合巻層($5N_6-5Ac$ と表す)についても、(11)、(12)式が成立することを確かめた。これを図6に示す。

以上の結果から、この場合も、境界条件として仮定した(6)式およびその他の条件式が成立していると見なされる。

4.3 スキン・コア型複合平板への染着曲線

複合平板中のスキン・コア各基質への染着量は(14), (15)式で与えられるから, 複合平板全体としての染着量 M_t^c は次式となる。

$$\frac{M_t^c}{M_{\infty}^c} = \frac{M_{t1} + M_{t2}}{M_{\infty 1} + M_{\infty 2}} \quad (16)$$

ここで M_{∞}^c は複合平板の平衡染着量である。

表1のデータを用いて(14), (15)および(16)式から, スキン・コア型複合平板中の染着曲線として図7の曲線1および2が得られた。曲線1は $5N_6-5Ac$, 曲線2は $5Ac-5N_6$ の染着曲線である。この図によれば, 基質の順序を入れ替えるだけで染着曲線が異なることがわかる。実測値(○, ●)もこの様子を示している。

図7において理論曲線を詳細に見ると, 曲線1は染着の初期からわずかに上に凸型である。一方, 曲線2は染着初期ではほとんど直線で, 均質な無限平板の染着曲線(McBain⁷⁾型)と類似している。もし, スキン・コア構造をもつフィルムの色で, 曲線1あるいは2のような結果を得た場合, 特にスキン・コア構造が意識されないならば, おそらく, 単純にMcBain型と見なして処理されてしまうであろう。曲線1は染着初期においても直線で近似することはできないが, 試みに $M_t^c/M_{\infty}^c = 0.5$ の点と原点を直線で結びその勾配 I から便宜的に $D_A = \pi I^2 h^2/4$ なる値を求めると, $285 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ となる。曲線2からは $217 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ が得られた。

今まで本実験における複合巻層 $5N_6-5Ac$ および $5Ac-5N_6$ をスキン・コア型複合平板の中心から片側の

Fig. 7 Dyeing rate of the composite film roll with PAAB at 60°C.

- , ● experimental (○ $5N_6-5Ac$, ● $5Ac-5N_6$)
- theoretical (Curve 1 $5N_6-5Ac$, Curve 2 $5Ac-5N_6$)
- dyeing rate curve calculated by McBain's equation for $D = 2.65 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ which is the value of D_{ov} in $5N_6-5Ac$.

部分であるとして考察してきた。したがって, もし, 複合平板全体を表わすとすればそれぞれ $5N_6-10Ac-5N_6$ および $5Ac-10N_6-5Ac$ となる。このように一方の基質が他方の基質を挟んでいる場合, この平板を通過する透過量の time lag L は(17)式で表わされる⁸⁾。

$$L = \left\{ \frac{A}{D_1} + \frac{k(1-A)}{D_2} \right\}^{-1} \left\{ \frac{A^2}{D_1} \left\{ \frac{2kA+3(1-A)}{3kD_1} \right. \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{k(1-A)}{D_2} \right\} + \frac{2(1-A)^2}{D_2} \left\{ \frac{A}{D_1} + \frac{k(1-A)}{3D_2} \right\} \right\} h^2 \quad (17)$$

ここで $k = C_{s1}/C_{s2}$ である。

Ashra⁹⁾は複合平板の over-all の拡散係数の1つとして $D_{ov} = (2h)^2/6L$ を用いて拡散性の評価を行っている。

そこで表1のデータを用いて $5N_6-10Ac-5N_6$ および $5Ac-10N_6-5Ac$ の D_{ov} を算出すると, それぞれ $265 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ および $229 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ となった。これらの D_{ov} を非定常状態の拡散に拡張して考えるために, 均質で厚さ $2h$ の平板において, D_{ov} と同じ値を拡散係数とする染料の染着曲線を描いてみる。すなわち, D_{ov} の値をMcBainの式⁷⁾の D に代入し染着曲線を計算する。 $D = 265 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ の場合, 図7の曲線1' となる。一方, $D = 229 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ の場合は曲線2' とほとんど重なった。

各基質の D , C_s に様々な値を与えて複合平板の染着曲線とその場合の D_{ov} を比べてみる。図8および9は, それぞれ基質の並ぶ順序のみを替えてできる複合体における染着曲線の一例である。両図において, 曲線1と2は基質の順序が互いに逆のものである。曲線1' および2' はそれぞれ曲線1および2を与える複合体の D_{ov} を非定常状態における均質平板への染着に当てはめたもので, 図7の曲線1' と同様にして得たものである。図8は, 複合体を構成する基質1と2において, D , C_s の両者とも異なる場合である。実線1と2との差も, また実線と対応する1点鎖線との差も大である。図9は両基質の C_s は等しく, D のみが異なる場合である。この場合でも曲線1と2はかなり異なるし, また, 実線と対応する1点鎖線との差も大きい。図8の曲線2' および図9の曲線1, 2については, 便宜的な D_A を用いて各スキン・コア型複合体の染着曲線に類似した曲線を表わすことができるが, 図8の曲線1については D_A により類似の曲線は得られない。したがって, スキン・コア型複合体の場合, D_{ov} は非定常状態の拡散についてのラフな目安としかならず, D_A も一般性のある拡散性の指標にならないであろう。

図8の曲線1はシグモイド型であり, スキン・コア型

Fig. 8 Variation of dyeing rate curves calculated by (14)~(16) with the sequence of two substrates.

	substrate 1		substrate 2		A	D_{ov}
	D_1	C_{s1}	D_2	C_{s2}		calc. using L
Curve 1	4	1	1	10	0.5	0.742
Curve 2	1	10	4	1	0.5	2.23

--- dyeing rate curves calculated by McBain's equation for $D=0.742$ (Curve 1'), for $D=2.23$ (Curve 2')

Fig. 9 Variation of dyeing rate curves calculated by (14)~(16) with the sequence of two substrates.

	substrate 1		substrate 2		A	D_{ov}
	D_1	C_{s1}	D_2	C_{s2}		calc. using L
Curve 1	4	1	1	1	0.5	2.19
Curve 2	1	1	4	1	0.5	1.35

--- dyeing rate curves calculated by McBain's equation for $D=2.19$ (Curve 1'), for $D=1.35$ (Curve 2')

複合平板の染着曲線はその他様々の形をとるものと思われる。そこで、つぎに、一方の基質の D および C_s を系統的に変えることにより、染着曲線の変化を調べた。その一例を図10に示す。この図では、いずれも基質1の

Fig. 10 Variation of dyeing rate curves calculated by (14)~(16) with D_2 and C_{s2} .

	substrate 1		substrate 2		A
	D_1	C_{s1}	D_2	C_{s2}	
Curve 1	1	1	4	0.1	0.1
Curve 2	1	1	4	1	0.1
Curve 3	1	1	4	10	0.1
Curve 4	1	1	1	1	0.1
Curve 5	1	1	0.25	1	0.1

Fig. 11 Variation of dyeing rate curves calculated by (14)~(16) with A .

$D_1 = 1$, $C_{s1} = 1$, $D_2 = 0.25$, $C_{s2} = 0.1$, the numbers on the curves are the values of A .

厚さ分率 A を0.1, $D_1=1$, $C_{s2}=1$ とし, D_2 , C_{s2} のみをそれぞれ変えたものである。

また, D_1 , C_{s1} , D_2 , C_{s2} がそれぞれ一定の値でも, 各基質の厚さが変われば染着曲線が変化する。これを図11に示した。図10および11の各曲線についても, D_A , D_w を求めてみたが, これらはやはり非定常状態の拡散性を端的に示すものではない。

一般に, キャスト法によって製膜されたフィルムは溶媒の蒸発する面ともう一方の面で構造が異なるといわれ¹⁰⁾。湿式製膜ではスキン・コア構造となること, 更に

スキン層とコア層で染色性が異なることも知られている¹¹⁾。また射出成形膜においても表面から内部まで層状に異なる構造をとること¹²⁾も報告されている。したがって、繊維あるいはフィルムを均質なものとして、染着曲線から拡散係数を求めようとする場合、以前から指摘されているとおり、試料の拡散方向についての均質性にも十分注意が払われるべきであろう。

ま と め

スキン・コア型複合巻層の染色により、複合体内部における染料濃度分布を測定した。

両基質の境界で、各基質中の濃度比は、各基質を単独で染色したときに得られる表面染料濃度の比となることを仮定し、染料濃度分布式を導いた。この理論濃度分布と実測値とはよく一致し、仮定した境界条件が成立することがわかった。

更に、濃度分布式から染着量の式を導き、スキン・コア型複合体では、基質の並ぶ順序によって染着曲線が異なることを示した。

また、2種の基質における拡散係数、表面染料濃度、各基質の厚さ分率による染着曲線の変化を系統的に図示した。

本報の一部は第19回染色化学討論会(昭和52年6月

東京)において発表したものである。

文 献

- 1) 丁子, 唐沢; 織学誌, **34**, T-207, (1978)
- 2) Carslaw, Jaeger; "Conduction of Heat in Solids" 2nd ed., Oxford Univ. Press (1959) p.319
- 3) 川下研介; 「熱伝導論」, オーム社(1966), P.84
- 4) J. Crank; "The Mathematics of Diffusion" 2nd ed., Oxford Univ. Press (1975) p.149, 197
- 5) 丁子, 唐沢, 長沢; 織学誌, **32**, T-540(1976)
- 6) 関戸, 松井; 織学誌, **20**, 778(1964)
- 7) R.H. Peters; "Textile Chemistry III", Elsevier, Amsterdam, (1975), p.159
- 8) R.M. Barrer; "Diffusion in Polymers" Chap. 6, (ed. by J. Crank and G.S. Park), Academic Press, London (1968)
- 9) R. Ash, R. M. Barrer, J. H. Petropoulos; *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, 854 (1963)
- 10) たとえば, 中村孝一; 「化学繊維の紡糸とフィルム成形(Ⅱ)」(高分子学会編), 地人書館(1970), P.342
- 11) たとえば, 繊維学会編; 「繊維物理学」, 丸善(1962), P.103
- 12) Z. Mencik, D. R. Fitchmun; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, **11**, 973 (1973)