染色特集 II. 染色化学最近の進歩

繊維内の染料拡散 — その統一的表现 —

堀 照 夫

1. はじめに

染色は主に水を媒体として行われているが、このような場合、染色がより速く終了するためには繊維の膨潤度を大きくしたり、繊維-染料間の親和力を小さくしたり、あるいは繊維のガラス転移温度を下げたりすると効果があることはよく知られており、また、それぞれの理由についても十分説明されている。すなわち、膨潤度、親和力、ガラス転移温度などはいずれも繊維内への染料の拡散速度をコントロールする因子であることはよく理解されている。しかし、このような因子全てを考慮に入れて拡散係数の意味を検討した報告は見当たらなかった。

主に染色系における繊維内の染料拡散はpore model^{1~6)}又はfree volume model^{6~11)}で説明されてきた。すなわちセルロース繊維などのように水中で大きく膨潤する系については染料は膨潤によって基質内部に生じた直径数10 Åのpore(又はcapillary)内を壁面と吸脱着を伴いながら拡散すると考える(pore model)のに対し、free volume modelではポリエステル繊維等のように水中でほとんど膨潤しない高分子基質中での染料拡散は基質の非晶領域を構成する高分子のセグメントの熱運動によって生ずる穴(hole)を飛躍することによって起こると考えられている。従って、pore modelでは拡散係数は基質の多孔度と繊維-染料間の親和力に支配され、free volume modelでは基質のガラス転移温度に直接関係する。

しかし、最近我々はpore modelとfree volume modelは拡散系の条件が極めて極端な場合のモデルであり、実際の染色系では両方のモデルに基づく拡散が混ざり合っておりと仮定し、両方を統一したモデルを考え、そのモデルに基づいて拡散係数の物理的意味を詳しく検討した¹²⁾。ここではこのモデルを中心に、繊維内の染料

拡散についての統一的表现について討論する。

2. 染色におけるこれまでの染料拡散モデル

2.1 pore model

繊維内の染料拡散のpore modelはセルロース繊維の染色に対してMorton, NealeおよびValkoら¹⁾によって考えられたものであり、これによるとセルロース基質は染浴中で著しく膨潤し、基質内部にはランダムに曲がりくねった直径数10 Åの毛細管が生じ、染料はこの内部溶液中を壁と吸脱着を伴いながら拡散すると考えられている。この様子を模式的に表わしたものが図1-aである¹²⁾。このようなモデルを用いると、染色速度から得られる染料の見かけの拡散係数 D_{app} は次式で表わせることが知られている^{3,4)}。

$$D_{app} = D_p \frac{n \cdot P}{\tau} \cdot \frac{[D_s]}{[D_F]} \quad (1)$$

ここで、 n は外浴の染料濃度に対するpore内部溶液中の染料濃度、 P は膨潤した基質の全体積に対するporeの占める体積(多孔度)、 τ は孔の曲がり具合を示す曲路率、 $[D_s]$ および $[D_F]$ は平衡における外浴の染料濃度および繊維に吸着した染料の濃度、 D_p はpore内部溶液中での拡散係数である。 n はDonnan係数に類似するもので、一般にセルロース-アニオン性染料系でも十分な量の電解質を添加すれば $n=1$ と近似できる¹³⁾。従って、pore modelを用いると、 D_{app} は主に膨潤した基質内部のporeの占める体積分率と吸着の強さに関係し、これらの補正を行うと、(1)式よりpore内部水溶液中での拡散係数 D_p が得られることになる。

しかし、(1)式によって求めた D_p はバルク水中での拡散係数 D_0 より必ず小さくなり、しかもporeの大きさが小さい基質程 D_p は小さくなる³⁾。これは(1)式がpoint diffusionとして導かれたためであり、poreの大きさと拡散分子の大きさを考慮して補正すれば、 D_p はほとんどporeの大きさ、拡散分子の大きさに関係なく等しくなることを最近我々が示した^{5,14)}。

これに対し、free volume modelはポリエステル繊維などのように染浴中でほとんど膨潤せず、基質内部に

Dye Diffusion in Fiber — Its Generalized Model —

TERUO HORI

Faculty of Engineering, Fukui University
福井大学工学部 講師(工博)

図1 拡散の pore model (a) と free volume model (b) の模式図

大きな pore の存在が考えられない系に対して適用できる。このモデルによると染料の拡散は基質の非晶領域を形成している高分子のセグメントの熱運動によって生ずる穴 (hole) を次々と飛び移りながら起こると考えられている (図 1-b)。高分子のセグメント運動はガラス転移温度 (T_g) 以上で急激に活発になるため、このモデルは T_g と関係づけられ、次の WLF 式によって説明されている^{7~11)}。

$$-\log \frac{D}{D_g} = \frac{A(T-T_g)}{B+(T-T_g)} \quad (2)$$

ここで、 D および D_g はそれぞれ T_g 以上での任意の温度 T における拡散係数、 T_g における拡散係数で、 A および B は定数である。この式は Williams, Landell および Ferry より半経験的に導かれたものであり^{6,7)}、本来は free volume を非晶性ポリマーの粘弾性性質の温度変化と関係づけたものである。種々の染色系についてこの式の適用性が証明されている^{8~11)}。

2.2 pore model および free volume model の問題点

最近、Zollinger ら¹⁰⁾ は多孔性ポリアクリルニトリル繊維内のカチオン染料の拡散について研究し、pore model によって説明したが、この中で、彼らが以前¹¹⁾ に行ったように全ての染色系を pore model のみで説明することは問題が多いことを認め、多孔性基質であってもセグメントの熱運動に基づく拡散の寄与も無視してはならないことを強調している。すなわち、pore model には拡散基質を構成する高分子の熱運動に基づく拡散への寄与は全く考慮されておらず、従って真にこのモデルが適用できる系としては Weisz らが行ったように拡散条件下で基質が完全に rigid な多孔性無機触媒内への拡散¹⁾ 又はガラス転移温度以下での高分子基質内への拡散のみが対象となるにすぎない。

これに対し、pore の存在が考えられないような緻密な基質であっても、部分的には void 等の存在も考えられ、また一方、適当な溶剤を選べば、基質をかなりの程度に膨潤させることもでき、pore model 的な拡散の寄与も考えられるようになってくる。

我々はこのような考えに立って、これまでの二つの拡散モデルは拡散系の両極端を示すものであって、実際の系はこの両者のモデルが組み合わさったものであると考えて、次のような一般化したモデルを提案した。

3. 染色系における拡散の統一的表现¹²⁾

3.1 pore model と free volume model の統合

上述したように pore model と free volume model はそれぞれ、系の条件が極めて極端な場合のモデルであり、実際の系では両方のモデルがある割合ずつ寄与していると考えられる。すなわち、拡散は基質内部に満たされた液中を通して起こるものもあり、非晶領域を構成する分子の熱運動によって起こるものもあると考えるのが妥当のようである。そこで、我々は Peters ら⁷⁾ が両方のモデルのメリットについて論じた場合の拡散に対する取り扱いを参考にし、次のような関係式を導いた。まず、拡散の確率 ϕ は次式のように与えられるので、

$$\phi = \phi_0 \times (\text{拡散分子がその位置を去る確率}) \\ \times (\text{拡散するための穴ができる確率}) \quad (3)$$

拡散係数 D は (4) 式のように表わせる。

$$D = \text{const} \times \delta^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_H}{RT}\right) \quad (4)$$

ここで、 δ は 1 回の飛躍距離、 ΔG_D は繊維高分子-染料間結合の自由エネルギー変化、 ΔG_H は穴形成のために必要な自由エネルギー変化、 R はガス定数、 T は温度である。この式にさらに拡散できる領域の体積分率 θ を考慮し、 ΔG_D 項を分配係数 K を用いて書き換え、さらに ΔG_H 項をエンタルピー項とエントロピー項に分け、WLF 定数 A 、 B を用いて整理すると次式を得る。

$$\ln D = \ln \frac{\phi_0 \delta^2}{6} + \ln \frac{\theta}{\tau} - \ln K - \frac{\Delta H_H}{RT} - \frac{AB}{B+(T-T_g)} \quad (5)$$

ここで、 τ は曲率率、 ΔH_H は穴形式に必要なエンタルピー変化である。

(5) 式から明らかなように、吸着速度から得られる拡散係数 D の対数値は 5 つの項の和で表わせる。第 1 項は拡散現象を分子論的に見た場合の 1 回の飛躍距離 δ とその飛躍の頻度 ϕ_0 に関した項、第 2 項は全基質に対する拡散できる領域 θ とその幾何学的形に関した項、第 3 項は拡散に必要な穴形成のエンタルピー項、そして、第 5 項

は拡散質を構成する高分子の熱運動のし易さを表わす項で、拡散係数の対数値が、これらの項の和で与えられることになる。

もし、ガラス転移温度が十分低く、高分子のセグメント運動に基づく拡散が無視できる時は第4項と第5項は0となり¹⁶⁾、次式を得る。

$$D = \frac{\phi_0 \delta^2}{6} \frac{\theta}{\tau} \frac{1}{K} \quad (6)$$

この場合、 $\phi_0 \delta^2/6$ はpore内溶液中での値を示すことになり、 D_p に相当することになる。また θ は P に置き換えられ、 $1/K$ は近似的に $[D_s]/[D_p]$ に等しいので、(6)式は明らかにpore modelを示す式(1)と同じ意味を表わすことになる。

一方、 T_g 以上の任意の温度における拡散係数を D とし、 T_g における拡散係数を D_g として(5)式を用いて、 $\ln(D/D_g)$ を求めるとWLF式と類似な(7)式を得る。

$$\ln \frac{D}{D_g} = \frac{\Delta H_D + \Delta H_H}{R} \frac{T - T_g}{T \cdot T_g} - \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)} \quad (7)$$

ただし、ここで ΔH_D は染色のエンタルピー変化である。

(6)式および(7)式が(5)式から導かれたということは(5)式がpore modelとfree volume modelの両方のモデルを説明できるということを示している。

(5)式の妥当性は実際の染色系について D を実測し(これを D_M とする)、一方、右辺の各項を別々の実験から求めて(5)式を用いて D を算出し(これを D_{cal} とする)、 D_M と D_{cal} が一致することを示すことによって確かめられる。これをポリエーテル分散染料系およびナイロン6-分散染料系について調べた。結果は次節に示す。

3.2 (5)式の適合性の確認

ポリエステル分散染料(1,4-ジアミノアントラキノン)系については染色媒体としてパークレン(PER)、ブタノール(BuOH)、パークレン/ブタノール共沸混合液(PER-BuOH)および水を用い¹²⁾、ナイロン6-分散染料(*p*-ニトロアニリン、C.I. Disperse Orange 1, C.I. Disperse Orange 3)系には*n*-ヘプタン/*n*-ブタノール(94/6 wt%)混合液、トリクレン(TRI)および水を用いた¹⁷⁾。

所定時間染色した繊維の横断切片を作製し、各試料についてミクロスペクトロホトメーターを用いて染料の拡散プロファイルを描き、Matanoの方法により拡散係数を算出した。

(5)式における δ 値はPattersonら¹⁸⁾の推定値又はMearesの式¹⁹⁾により求めた。 ϕ_0 値は拡散に対するBucheの式¹⁹⁾とEyringの式²⁰⁾の比較により $\phi_0 = kT/h$ (ここで k および h はそれぞれボルツマン定数とプラン

ク定数である)として求めた。第2項に含まれる因子 θ は拡散できる全領域の体積分率という定義に従い、体積膨潤度と非晶の体積分率を用いて算出した。また曲率率 τ は膨潤前の質が等方性であったとし、この時の τ を $\sqrt{3}$ とし、これを繊維軸方向の膨潤度と繊維の直径方向の膨潤度で補正して用いた。

分配係数 K は各染色系での吸着等温線より得られる見かけの分配係数 $K' = [D_p]/[D_s]$ を染色有効体積 V で補正して $K = K'/V$ より求めた。

穴形成に必要なエンタルピー変化 ΔH_H は直接求めることが困難なため、平衡膨潤度のアレニウスプロットから得られる活性化エネルギーが ΔH_H に相当すると仮定し、この値を代用した。

ガラス転移温度 T_g は各溶剤中でのヤング率の逆数又は緩和弾性率の温度依存性が急激に変化する温度として求めた。

WLF定数 A および B は(7)式を用いて、実験で得た $\ln(D/D_g)$ を $T - T_g$ に対してプロットすることによりグラフの切片と傾きから求めた。この場合必要な ΔH_D は吸着等温線から得られる染色熱を用いた。

表1および2にはそれぞれポリエステルおよびナイロン6に対して実験で得られた拡散係数の対数値 $\ln D_M$ の他に、別々の実験又は計算から求めた拡散に関する緒因子 $\ln \phi_0 \delta^2/6$ 、 $\ln \theta/\tau$ 、 $-\ln K$ 、 $-\Delta H_H/RT$ および $-AB/(B + T - T_g)$ の値、さらに(5)式を用いて算出された拡散係数の対数値 $\ln D_{cal}$ を示した。また各項が $\ln D_{cal}$ に対してどの程度寄与しているかを示すため、各項の $\ln D_{cal}$ に対する百分率も合わせて示した。

表から明らかのように、 $\ln D_M$ と $\ln D_{cal}$ はいずれの系についても比較的良好に一致している。これは(5)式がこのような系について妥当なモデルであることを示すとともに、各項の見積りにも大きな問題がなかったことを意味していると思われる。

ポリエステル分散染料系では特に水からの染色の場合の $\ln K$ 項の寄与が大きく、また T_g が高いため $AB/(B + T - T_g)$ 項の寄与もかなり大きい。この両方の項の寄与が水から染色での拡散係数が小さい主な理由となっている。これに対し、有機溶剤を用いる系では $\ln K$ 項および $AB/(B + T - T_g)$ 項が小さく、拡散係数を大きくしている。

ナイロン分散染料系では $\ln \phi_0 \delta^2/6$ の項が水系で一番大きいのが目立つ。これは水系でのナイロンの膨潤度が他の系より大きく、小さい水分子を介する場合の δ が小さいためである(ポリエステル系では膨潤度が小さいため、 δ はほとんどポリマー鎖の直径によって決まってしまう)。

表1 拡散係数の実測値と(5)式による計算値および拡散に関する諸因子の寄与
(ナイロン6-*p*-ニトロアニリン又はC.I. ディスパーズオレンジ3の場合)

Solvent	Temp. (°C)	$\ln D_M$	$\ln D_{cal}$ r%	$\ln \frac{\delta^2 \phi_0}{6}$ r%	$\ln \frac{\theta}{\tau}$ r%	$-\ln K$ r%	$-\frac{\Delta H_H}{RT}$ r%	$-\frac{AB}{B+(T-T_g)}$ r%
H ₂ O	40	-20.08	-20.52 102	-4.43 22.1	-1.06 5.3	-3.88 19.3	-2.93 14.6	-8.22 40.9
	50	-19.32	-19.85 103	-4.55 23.6	-1.06 5.5	-3.60 18.6	-2.84 14.7	-7.80 40.3
	60	-18.61	-19.36 104	-4.68 25.1	-1.06 5.7	-3.45 18.5	-2.75 14.8	-7.42 39.9
	70	-18.40	-18.88 105	-4.82 26.7	-1.05 5.8	-3.27 18.1	-2.67 14.8	-7.07 39.2
	80	-17.51	-18.46 105	-4.99 28.5	-1.04 5.9	-3.08 17.6	-2.59 14.8	-6.76 38.6
TRI	60	-22.14	-20.39 92	-3.42 15.4	-1.07 4.8	-2.65 12.0	-4.11 18.6	-9.10 41.1
	70	-21.44	-19.91 93	-3.82 17.8	-1.06 4.9	-2.46 11.5	-3.99 18.6	-8.59 40.1
	80	-20.69	-19.36 94	-4.03 19.5	-1.05 5.1	-2.27 11.0	-3.88 18.8	-8.13 39.3
HB (<i>p</i> -NA)	60	-23.19	-23.24 100	-3.33 14.4	-1.14 4.9	-4.71 22.3	-4.44 19.1	-9.63 41.5
	70	-22.30	-22.74 102	-3.80 16.7	-1.14 5.1	-4.45 20.0	-4.31 19.3	-9.04 40.5
	80	-21.63	-22.01 102	-3.88 17.9	-1.14 5.3	-4.26 19.7	-4.19 19.4	-8.54 39.5
HB (OR-3)	60	-24.08	-23.40 97	-3.51 14.6	-1.14 4.7	-4.69 19.5	-4.44 18.4	-9.62 40.0
	80	-22.38	-22.83 102	-4.61 20.6	-1.14 5.1	-4.35 19.4	-4.19 18.7	-8.54 44.7

* rは各項の $\ln D_M$ に対する寄与割合を百分率で示したものである。

表2 拡散係数の実測値と(5)式による計算値および拡散に関する諸因子の寄与
(ポリエステル-1,4-ジアミノアントラキノンの場合)

Solvent	Temp. (°C)	$\ln D_M$	$\ln D_{cal}$ r%	$\ln \frac{\delta^2 \phi_0}{6}$ r%	$\ln \frac{\theta}{\tau}$ r%	$-\ln K$ r%	$-\frac{\Delta H_H}{RT}$ r%	$-\frac{AB}{B+(T-T_g)}$ r%
PER	70	-23.27	-24.15 103	-1.83 7.9	-1.30 5.6	-5.29 22.7	-3.84 16.5	-11.89 51.1
	90	-21.57	-21.94 101	-1.77 8.2	-1.28 5.9	-4.60 21.3	-3.63 16.8	-10.66 49.4
	110	-18.90	-20.14 106	-1.72 9.1	-1.27 6.7	-4.05 21.4	-3.44 18.2	-9.66 51.1
BuOH	70	-23.03	-22.03 96	-1.83 7.9	-1.20 5.2	-3.59 15.6	-3.87 16.8	-11.75 51.0
	90	-20.92	-20.11 96	-1.77 8.5	-1.19 5.7	-2.94 14.1	-3.66 17.5	-10.55 50.4
	110	-18.85	-18.20 96	-1.72 9.1	-1.17 6.2	-2.27 12.0	-3.47 18.4	-9.57 50.8
PER- BuOH	70	-21.12	-19.47 92	-1.83 8.7	-1.23 5.8	-2.67 13.1	-3.10 14.7	-10.55 50.0
	90	-19.69	-17.87 90	-1.77 9.0	-1.22 6.2	-2.29 11.6	-2.93 14.8	-9.57 48.6
	110	-17.39	-15.95 92	-1.72 9.9	-1.21 7.0	-1.49 8.6	-2.77 12.9	-8.76 50.4
H ₂ O	110	-21.13	—	-1.72 8.1	-1.31 6.2	-8.83 41.8	—	-11.62 55.0

* rは各項の $\ln D_M$ に対する寄与割合を百分率で示したものである。

また、ポリエステルとナイロンを比較すると、ナイロンの方が T_g に関する項 $AB/(B+T-T_g)$ の寄与が小さい。これはナイロンを用いた系の方が基質構造が疎で、pore model 的拡散の寄与が大きいことに基づくと考えられる。また基質を構成する高分子の分子幅はナイロンの方が小さく、これにさらに分子幅の小さい溶剤分子が加われば δ 値はもっと小さくなるため、 $\ln \phi_0 \delta^2/6$ の項はナイロンの方が大きくなる。

ナイロン系については T_g 以下での拡散挙動についても調べた¹⁷⁾。その結果、拡散プロファイルはいずれもフィック型となり、また得られた拡散係数の温度依存性は図2のようになった。 T_d (染色速度が急激に速くなる温度で T_g より5~12°高い)以下での $\ln D-1/T$ プロットは直線を示し、従って拡散は pore model に基づいて起こっていると考えられる。これに対し T_d 以上でのプロットは上に凸の曲線となり、いわゆるWLF的な関係となっている。しかし、もっと興味あることにこの曲線の曲がり方は緻密なナイロン基質の方が大きく、また大きい染料

図2 多孔性ナイロン(---)と緻密ナイロン(—)に対する各種染料の拡散係数の温度依存性

1.水-*p*-NA, 2.水-OR-3, 3.Hept/BuOH-*p*-NA
4.TRI-*p*-NA, 5.Hept/BuOH-*p*-NA, 6.Hept/BuOH-OR-3,
7.Hept/BuOH-OR-3, 8.Hept/BuOH-OR-1

図3 多孔性ナイロン(---○---)と緻密ナイロン(—●—)に対する p -NA の拡散係数の温度依存性

(図2の3と5を T_g で一致するようにシフトしたグラフ)

図4 緻密ナイロンに対する p -NA (—●—), OR-3 (---●---) および OR-1 (---○---) の拡散係数の温度依存性

(図2の5, 7, 8を T_g で一致するようにシフトしたグラフ)

程大きい。図2ではこの様子が明確でないで、図3および4にアレニウスプロットの結果を T_g で重なるようにシフトして示した。図3の●印は市販のナイロンフィルムを染色媒体である n -ヘプタン/ n -ブタノール(94/6 wt%)の混合液で十分処理した後、 p -ニトロアニリンで染色した場合であり、○印は同じ試料をあらかじめ100℃水中で10日間煮沸処理し、多孔性にした後、同様に染色した場合の結果である。 T_g 以上では多孔性フィルムの方が pore model 的拡散の寄与が増すため曲線はゆるやかになっていると考えられる。 T_g 以下では両方とも直線であるが、多孔性基質の方が傾きが小さく、拡散の活性化エネルギーは小さい。

染料の大きさを変えた時の同様なシフトを行った結果は図4に示した。染料分子が大きくなる程(p -NA < OR-3 < OR-1) T_g 以上の曲線の曲率は大きくなり、 T_g 以下の直線の傾きは大きくなる。

以上の図3, 4の結果は高分子内での拡散には pore model 的なものと free volume model 的なものの両方が寄与していることを示すよい実例であろう。すなわち、基質があまり緻密でなく、拡散分子が小さければ、その基質を構成する分子(又はセグメント)の熱運動に関係なく分子が通過できる“孔”があることになり、いわゆる pore model 的な拡散が主に起こると考えられる。一方、基質が緻密な場合は基質内に“孔”はなく、セグメントの熱運動によって瞬間的に生ずる“穴”(hole)を分子が飛躍しながら拡散するという free volume model 的拡散が支配的となるだろう。

最近、McGregorらは free volume model に pore model が加わった別の考えを提出している²⁰⁾。この考えは T_g 以上においてもポリマー内には free volume 以外のあらかじめ存在した空隙(pore)があり、セグメント運動によってポリマーマトリックスの free volume が加わることによって拡散が促進されるというものである。従って、 T_g 以下での拡散はあらかじめ存在した空隙の中にだけ起こるという rigid pore model 機構を考えている。 T_g 以上の温度に対しては pore model 機構による拡散の寄与を Frisch-Rogers のパラメーター²¹⁾ K_F を用いて論議している。 K_F は次のように定義されている。

$$\log \frac{D/T}{D_g/T_g} = -K_F \log \frac{\eta}{\eta_g} \quad (8)$$

$$K_F = B_D/B_\eta \quad (9)$$

ここで、 B_η および B_D はそれぞれ Doolittle による粘度式²²⁾、 $\eta = A_\eta \exp(B_\eta/f)$ および Fujita らによるポリマー内のペネトラントの移動度 M_D を表わす式²³⁾、 $M_D = A_D \exp(-B_D/f)$ における定数である(ただし A_η 、 A_D は定数で、 f は free volume の体積分率である)。従って、パラメーター K_F は momentum transfer process における free volume が mass transfer process にどの程度利用されるかを表わす尺度である。McGregor らは種々のエラストマーに対する気体分子の拡散に対してこの関係を適用し、ペネトラントが小さい時は K_F は1より小さく、大きくなるにつれて1に近づくことを示し、また rigid pore が少ない程 K_F が1に近づくことを予測している²⁰⁾。

しかし、McGregor らの取り扱いには高分子とペネトラントの2成分系についてのものであり、一般の染色の場合のように高分子(繊維)-溶剤(水)-ペネトラント(染料)から成る3成分系についても通用できるかどうかは問題がある。

4. おわりに

いずれのモデルを取るにしても、実際の染色系での染

料拡散は rigid poreを通して起こるものとポリマーセグメントの熱運動によって生ずる穴を通して起こるものの両方が混ざり合っていることは疑う余地がない。このような場合(5)式が適用できることも明らかとなったが、我々はこれをもっとよく理解し、実際の染色にどのように応用されるかを考える必要がある。(5)式から判断する限り、拡散係数を大きくするためには $\ln \phi_0 \delta^2/6$ および $\ln \theta/\tau$ の項をできるだけ大きくし、 $\ln K$ 、 $\Delta H_H/RT$ および $AB/(B+T-T_g)$ の各項をできるだけ小さくするのがよいことになるが、各項はそれぞれ関連し合っていて、一つの項を独立してコントロールすることは大変困難である。たとえば、ポリエステル繊維等の染色において有機溶剤を用いて繊維の T_g を下げようとすれば、膨潤度も大きくなって θ が大きくなり、また ΔH_H は小さくなるだろうし、一方、 K は小さくなって濃色が得にくくなる。このように各項をいかにバランスよくコントロールするかが重要となってくる。

Schuler は最近の染色の物理化学の総説²⁴⁾の中で、(5)式の誘導とその適用例を示した我々の報告¹²⁾を取り上げて評価しながらも、依然、ポリマー中の拡散については不明な点が多く、“enigma”であると述べている。

文 献

- 1) T. H. Morton; *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 262 (1935), S. M. Neale; *ibid.*, **31**, 282 (1935), E. Valko; *ibid.*, **31**, 278 (1935)
- 2) T. H. Morton; *J. Soc. Dyers Col.*, **62**, 272 (1947), H. A. Standing, J. O. Warwicker, H. F. Willis; *J. Text. Inst.*, **38**, T335 (1947), J. Crank; *J. Soc. Dyers Col.*, **64**, 416 (1947)
- 3) P. B. Weisz, H. Zollinger; *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1815 (1967)
- 4) P. B. Weisz, H. Zollinger; *ibid.*, **64**, 1963 (1968)
- 5) T. Hori, M. Mizuno, T. Shimizu; *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 1070 (1980)
- 6) M. L. Williams, R. F. Landell, I. D. Ferry; *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
- 7) R. H. Peters, W. Ingamells; *J. Soc. Dyers Col.*, **89**, 397 (1973)
- 8) S. Rosenbaum; *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1949 (1965)
- 9) J. P. Bell; *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 627 (1968)
- 10) T. M. A. Hossein, T. Iijima, Z. Morita, H. Maeda; *ibid.*, **13**, 541 (1969)
- 11) J. H. Dumbleton, J. P. Bell, T. Murayama; *ibid.*, **12**, 2491 (1968)
- 12) T. Hori, Y. Sato, T. Shimizu; *J. Soc. Dyers Col.*, **97**, 6 (1981)
- 13) たとえば、堀 昭夫, 林 忠明, 関口雅人, 清水融; 繊維誌, **35**, T245 (1979)
- 14) T. Hori, S. Ikeoh, T. Shimizu; *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T38 (1982)
- 15) G. Aviv, S.-L. Chen, S. Fisichella, U. Meyer, H. Zollinger, J. Zürcher; *Textilveredlung*, **16**, 89 (1981)
- 16) ΔH_H が pore 溶液中で hole を形成するエネルギーも含むと考えれば、第4項は残るが、この場合、これは D_p の中に含まれることになる。
- 17) T. Hori, I. Fujita, T. Shimizu; 準備中
- 18) D. Patterson, R. P. Sheldon; *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1254 (1959)
- 19) P. Meares; *ibid.*, **53**, 101 (1957)
- 20) R. Kosiyanon, R. McGregor; *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 626 (1981)
- 21) H. L. Frisch, C. E. Rogers; *J. Polym. Sci.*, **C12**, 297 (1966)
- 22) A. K. Doolittle; *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951)
- 23) H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto; *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 424 (1960)
- 24) M. J. Schuler; *Text. Chem. Col.*, **14**, 13 (1982)

(昭和57年3月30日受理)