 報 文

 一般報文

(昭和 57 年 8 月 30 日受理)

 ナイロン 6 繊維中の染料拡散における拡散係数
 および拡散の活性化体積の異方性*

京都工芸繊維大学工学部 勢田二郎・北口 保・伊藤泰輔

 ANISOTROPY OF DIFFUSION COEFFICIENT AND ACTIVATION VOLUME
 FOR THE DIFFUSION OF DYE IN NYLON 6 FILAMENT

By Jiro Seta, Tamotsu Kitaguchi and Taisuke Ito

(Faculty of Polytechnic Sciences, Kyoto Institute
of Technology, Matsugasaki, Kyoto 606, Japan)

Nylon 6 (Ny 6) monofilaments with various draw ratios were dyed in saturated aqueous solution of 1,4,5,8-tetraaminoanthraquinone (4AAQ) at 90°C under various hydrostatic pressures up to 2.5 kbar. Diffusion coefficient (D) of 4AAQ in Ny 6 and activation volume for the diffusion ($\Delta V^\ddagger$), both along the parallel ($\parallel$) and perpendicular ($\perp$) directions to the drawing axis, were obtained from the dye penetration distance vs. square root of diffusion time relationship and the pressure dependence of D . It was found that $D_{\parallel}$ decreases rapidly with increasing draw ratio, while $D_{\perp}$ shows a maximum near draw ratio of 1.9 and then decreases rapidly. In the course of drawing, $D_{\perp}$ persists in being larger than $D_{\parallel}$. In a striking contrast, however, for $\Delta V^\ddagger$, neither a significant change nor anisotropy for the two directions was obtained with increasing draw ratio. The reason for such an insensitive behavior of $\Delta V^\ddagger$ to the drawing was discussed.

(Received August 30, 1982)

1. 緒 言

筆者らは、既報において、数 kbar の高静水圧の下でポリエチレンテレフタレート (PET)、ナイロン 6 (Ny 6)、セロファン (CELL.) の各皮膜に対する *p*-nitro-aniline (PET の場合)、*p*-aminoazobenzene (Ny 6 の場合)、C.I. Direct Yellow 12 (CELL. の場合) の水系からの拡散実験を行い、拡散係数 (D) の圧力依存性から (1) 式を用いて得られる拡散の活性化体積 ($\Delta V^\ddagger$) と染料分子の容積 (V_{mc}) とを比較した^{1,2)}。

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

ここに、 R および T はそれぞれ気体定数および絶対温度であり、 P は圧力である。その結果、 $\Delta V^\ddagger/V_{mc}$ の値はいずれの場合も 1 より小さく、またこの比が原系 (高分子基質) の自由容積の影響を強く受けることを見出し、実験結果の議論も主として自由容積の効果を中心に論じて来た。さらに、 $\Delta V^\ddagger$ と結晶状態の容積を用いたところの V_{mc} との関係を検討し、 $\Delta V^\ddagger$ が V_{mc} の増加とともに増加することを見出した³⁾。

このように、高分子基質中のペネトラントの拡散の活性化体積は、原系の自由容積レベルおよびペネトラントの占有容積により強く影響される。

本報告では、 $\Delta V^\ddagger$ に対する高分子基質の微細構造の

* この報文を「高圧力下における染色の物理化学 (第 5 報), Studies on the Physical Chemistry of Dyeing under High Hydrostatic Pressure (Part 5)」とする。

影響を検討することにする。拡散係数に対する高分子基質の微細構造の影響に関しては現在までに多くの報告があり⁴⁾、延伸や熱処理に伴う D の減少、高温熱処理による D の異常増加などよく知られた事実である。高木⁵⁾は、Ny 6 に対する酸性染料の拡散に関し、延伸の効果だけでなく、延伸軸に平行方向($\parallel$)と直角方向($\perp$)とに対する D の異方性についても研究を行い、延伸とともに $D_{\parallel}$ は単調に、 $D_{\perp}$ はいったん増加した後単調に減少するが、常に $D_{\perp} > D_{\parallel}$ が得られることを示した。本報告では、この高木の報告を参考としながら、同様にNy 6 フィラメントを使用し、ただし、ペネトランドとしては分散染料を使用して実験を行うことにする。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 未延伸フィラメント

宇都興産K.K.より恵与された直径3 mmの未延伸Ny 6 試料を用いた。これは、Ube Nylon 6 1022B ($\bar{M}_n = 22000$, ステアリン酸カルシウム 300 ppm)を原料とし、30 mm押出機、口金直径6 mm, air gap 37 mm, 冷却水温度14°C, 巻取速度10 m/minの条件により1981. 4. 17 に作製された。四塩化炭素-ベンゼン系浮沈法による試料の密度は1.124 g/cm³(30°C)で、また密度法結晶度は20.2%である。ただし、結晶密度 $\rho_c = 1.23$, 非晶密度 $\rho_a = 1.10$ を用いた⁶⁾。

2.1.2 延伸フィラメント

未延伸試料を沸騰水中で40 min間自由長下に前処理後、手動延伸器により30 minを要してゆっくり延伸し、そのまま40 min間定長下に熱固定の後、沸騰水中より試料を取出し、定長下に一晚風乾した。その後、自由長下において90°C水中・21 hrの条件で熱処理を行い、染色用試料とした。試料の延伸倍率、実測密度、密度法結晶度の結果を表1に示した。表1から明らかなように、試料の密度は延伸初期にやや増加するが、その後延伸によりあまり変化せず、ほぼ一定の値となった⁷⁾。次に各試料の平面カメラおよびCuK α 線を用いたX線図を図1に

示す。図1(a)の繊維図より、熱水処理に際して、試料の結晶構造が十分に α 型に転移していることがわかる。また、微結晶の厚さの測定を、200および002の2個の赤道反射についてX線回折計を用いて行った。すなわち、まず、図2のごとく、等角傾斜法により得られた $2\theta = 14^\circ$ から 32° の範囲の実測赤道強度から空気散乱ならびに吸収・偏光に対する補正を行って補正実測値(図2の○印)を得、これを、京都大学・末店の作成したプログラム⁸⁾により、200, 002 および202の3個の成分ピークおよび無定形ハローに分離した。無定形ハローの形は、熔融Ny 6 薄片をドライアイス・メタノール中に急冷して得た無定形試料(写真法により無定形ハロー1個のみを与える試料)を実測することにより得た。無定形ハローの位置および形は不変とした。また、他の3個の反射ピークに対する単一波形の形としては、Gauss分布とCauchy分布とをそれぞれ分率 f と $(1-f)$ とで線形結合したものをを用いた。次にHindelehr⁹⁾に従い、(2)式により純積分幅 β を求めた。

$$\beta = f(B^2 - b^2)^{0.5} + (1-f)(B-b) \quad (2)$$

ここに、 B は成分ピークの実測積分幅、 b はhexamethylenetetramine結晶粉末を使用して求めた装置幅(積分幅)である^{9,10)}。この β の値から次のScherrer式により微結晶の厚さを計算した。

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

ここに、 L_{hkl} は (hkl) 面に垂直方向の微結晶の厚さであり、 K は形状因子(ここでは $K=1$ とした)、 λ はX線の波長($\lambda=1.5418\text{\AA}$)および θ はBragg角である。

表1に明らかなごとく、延伸により、 L_{200} (水素結合による分子シートに対して 22.5° の傾きをなす方向の厚さ)は明瞭に減少し、これに対し L_{002} (分子シートに対し垂直方向の厚さ)は増加後はほぼ一定となった。

2.1.3 染 料

1, 4, 5, 8-tetraaminoanthraquinone(三菱化成工業社製)(4AAQ)をアセトン溶液から再結晶により精製した。精製試料については、TLCにより1点スポットが得られることを確認した。4AAQは、作図法によるvdW接触容積 $V_w^{9)}$ として182 cm³/molを与える。本報では、前述の V_{mc} の値として、この V_w の値を用いることにする³⁾。

2.2 高圧下における染色

片刃のかみそり刃により長さ数mmに鋭利に切断した各延伸倍率の試料を、各試料を識別できるように印を付した後、ステンレス金網製の1個の小さなかごの中に入れ、既報¹⁾の高圧シリンダー中において、シーソー攪拌の下に、90°C, 各圧力下、一定時間の染色を行った。染

Table 1 Changes of density, degree of crystallinity and crystallite size on drawing of nylon 6 monofilament.

Draw ratio	1.0	1.86	2.72	3.39	4.15
Density (g/cm ³)	1.142	1.147	1.148	1.149	1.148
Degree of crystallinity (%)	34.8	38.8	39.6	40.3	39.6
Size of crystallite ($\text{\AA}$)					
L_{200}	240	215	183	161	155
L_{002}	74	106	106	104	95

Fig. 1 X-ray diagrams of Ny 6 sample heat-treated in hot water, with the incident beam in the (a) perpendicular ($\perp$) and (b) parallel ($\parallel$) directions to the drawing axis. Data for the original sample were also given. Ni-filtered Cu-K α radiation was used.

Fig. 2 Resolution of X-ray diffraction curve into 200, 002, 202 and amorphous (AMOR) peaks.
○: Experimental values, ●: Calculated values,
—: Calculated curves.

浴には4 AAQを0.5 g/lの条件において加え、この条件下に無限染浴濃度条件が維持されることを確認した。

2.3 染料浸透距離の測定

染色試料につき、延伸軸に平行および垂直に、厚さ約0.1 mmの試料をマイクロトーム(日本電子Ultra-Microtome JUM 5A型)を用いてかみそり刃によりスライスした。次にこのスライス試料を用いて、ニコン投影鏡(V16型、拡大倍率×50)により、延伸軸に平行および垂直方向の染料浸透距離(x)を測定した。この方法によって得られる浸透距離は、スライス試料をマイクロデンストメーター(サクラPDM-5型)により走査して得られた吸光度曲線から求めた浸透距離と10%内でよく一致することがわかっている¹¹⁾。また本実験における4 AAQを用いた染色による濃青色の場合、同一試料に関する x の測定値(投影鏡のマイクロメーターの読み)の再現性は、非常に良好であった。なお、染料のマイグレーションによる浸透距離 x の変化を防ぐため、実験実施中以外は、染色試料を市販冷凍庫中に保存した。

2.4 D の決定

染色初期において、時間 t におけるペネトランの浸透距離 x と拡散係数 D の間には、Fick型拡散に対しては次式が成立する¹²⁾。

$$D = k \frac{x^2}{t} \quad (4)$$

時間 t を変えて染色し、 x と $\sqrt{t}$ との間に直線関係が得られれば、(4)式を用いて D を評価することについての妥当性が支持できるものと考えられる。さらに(4)式に

おける比例定数 k の値自体は、本報告の解析結果((1)式の適用による ΔV^*)には影響しないが、仮に $k=1/2$ を用いることにする*¹。

3. 結果と考察

実験の項において述べたごとく、本報告において使用した種々の延伸倍率のNy6フィルムは、沸騰水中熱延伸後、自由長水中熱処理(90℃, 21 hr)によって得た試料である。まず図1(a)から明らかなように試料における微結晶の配向が延伸倍率の増加とともに向上し、また同図(b)の結果から、延伸軸に垂直方向の微結晶の配向は認められない。次に表1の結果を見ると、延伸倍率1倍(未延伸)から1.86倍へかけて、他の延伸領域に比較してより顕著な構造の変化が認められ、結晶度が増加するとともに、 L_{200} の10%の減少、 L_{002} の43%の増加が起きている。この延伸領域は球晶構造の破壊過程に対応する。延伸倍率が1.86

を越えると、 L_{200} は依然減少をつづけるが、結晶度および L_{002} はほぼ一定となる。表1の L_{200} および L_{002} によって示される、Ny6微結晶の水素結合方向に長いリボン状断面については多くの研究者の認めるところ¹³⁾であるが、しかし、これらの結果は、回折ピークの幅に対する結晶構造の乱れの効果を考慮していないので、仮に逆に後者のみを考慮するとすれば、上述の L 値は、乱れ度によって置き換えられて議論できる。また、本報告では、非晶鎖の配向係数を求める実験および長周期の測定は行わなかった。図1および表1の結果は、延伸に伴う微細構造の変化を示す実験事実としては十分であるが、しかし、これらの結果を D や ΔV^* と幾分でも定量的に関係づけることはむずかしく、本報告では、図1および表1の結果を用いてさらに議論を進展させることはできなかった。

次に図3に一例として未延伸(×1)試料に対する繊維軸に垂直方向の染料浸透距離 vs. $\sqrt{t}$ のプロットを2500 barまでの各圧力下について示した。図2より明らかなように、 x と $\sqrt{t}$ との間には原点を通る直線関係がほぼ成立する。プロットを最小2乗法により直線で近似し、この直線の勾配より、(3)式を用いて D を計算した。

図4に各圧力下における $D_{\perp}$ および $D_{\parallel}$ の延伸倍率に対する結果を示す。図4より、まず、延伸倍率の増加と

*¹ $k=1/2$ は、 $t=0$, $x=0$ にあった粒子が t 時間後に移動距離 x に存在する確率から D を求めるEinstein式において、移動距離の2乗平均値 $\bar{x}^2$ に対して成立するところの $D=\bar{x}^2/2t$ にみられる比例定数に相当する。

Fig. 3 Plots of penetration distance x vs. square root of time of dyeing (t) under various pressures.

Fig. 4 Change of $D_{\perp}$ and $D_{\parallel}$ with draw ratio of Ny 6 monofilament. $D_{\perp}$ and $D_{\parallel}$ are referred to the text.

もに、 $D_{\parallel}$ の場合には単調に、また $D_{\perp}$ の場合には延伸倍率 $\times 1.8$ 付近にいったん極大が現われた後単調に、いずれも減少することが明らかである。高分子試料の延伸に伴う染料の拡散係数の減少は、前述の高木をはじめとし

て、既に多くの研究者の認めるところであり^{4,14,16)}、無定形領域における分子鎖の延伸による配向および充填の向上の結果、ペネトラントの拡散に必要な高分子鎖の segmental motion による Eyring の孔 (EH) の生成のための自由エネルギーが増加することによるものと考えられる。また $\perp$ 方向における極大の出現⁵⁾は、延伸初期の球晶構造の破壊に伴い、構造が一時的に粗くなること (たとえば、ラメラ間隔の拡張¹⁶⁾) によるものと考えられるが、 $\parallel$ 方向には極大が生じない理由などを含めて詳細な説明はまだわかっていない。

次に、各延伸倍率につき、 $\parallel$ 方向と $\perp$ 方向とで D の値に明確な異方性が認められ、常に $D_{\perp} > D_{\parallel}$ である。また $D_{\perp} - D_{\parallel}$ は、延伸倍率 $\times 2$ 付近で極大を示し、その後、延伸倍率の増加とともに、 $D_{\perp} - D_{\parallel}$ は減少する。Ny 6 延伸フィラメントに対するこのような $D_{\parallel}$ と $D_{\perp}$ との異方性は、高木の報告⁵⁾によく一致し、またその後 Prevorsek ら¹⁴⁾によっても確認されている。このようなペネトラントの拡散係数の異方性は、Peterlin によれば¹⁶⁾、マイクロフィブリルにおける積層ラメラ構造 (Bonart-Hosemann の繊維構造模型¹⁷⁾)において、微結晶をペネトラントに対する不透部分として、曲率の差として説明される。

以上のごとく、本研究において得られた染料分子の拡散係数の延伸 (による微細構造の変化) に伴う顕著な挙動は、高木の既知の結果によく一致するところである。

次に圧力の効果について述べる。まず、図 4 のごとく D は圧力の増加とともに減少する。この圧力の効果は (1) 式によれば正の活性化体積を意味し、拡散の活性化状態において、ペネトラントを包む微視容積が、原系に比較して $\Delta V^{\ddagger}$ だけ膨らみ、この膨らみは、ペネトラントを収容するための EH の寄与によるものと解釈される³⁾。 $\Delta V^{\ddagger}$ を求めるために、図 4 の結果より、 $\ln D$ vs. P のプロットを図 5 に示す。このように $\ln D$ vs. P の関係は、負の勾配の直線を与える¹⁻³⁾。図 5 の各直線の勾配より、(1) 式により得られた $\Delta V^{\ddagger}$ の値を $\parallel$ および $\perp$ 方向につき、延伸倍率に対して目盛ると図 6 が得られる。図 6 から明らかなように、まず、 $\Delta V^{\ddagger}$ の値は $31 \sim 37 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であって、この値は V_w の $17 \sim 20\%$ に相当する ($\Delta V^{\ddagger}/V_w = 0.17 \sim 0.20$)。既報¹⁾での Ny 6 フィラメントに対する p -aminoazobenzene の水溶液からの拡散の場合には、 80°C において、 $\Delta V^{\ddagger} = 20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 、 $\Delta V^{\ddagger}/V_w = 0.12$ であった (p -aminoazobenzene に対し $V_w = 159 \text{ cm}^3/\text{mol}$)。本報では、 $\Delta V^{\ddagger}/V_w$ の値は、前報の結果に比べてやや大きい。

次に、拡散の活性化体積 $\Delta V^{\ddagger}$ に対しては、拡散係数に関する結果とは対照的に、延伸方向 ($\Delta V_{\parallel}^{\ddagger}$) と、これに垂直方向 ($\Delta V_{\perp}^{\ddagger}$) とで、その差はほとんど認められず、

Fig. 5 Plots of $\ln D$ vs. pressure for the diffusion of 4AAQ in Ny 6 at 90°C.

さらに延伸倍率とともに、 $\Delta V_{\perp}^*$ も $\Delta V_{\parallel}^*$ もあまり変化せず、ほぼ一定である($\Delta V_{\perp}^*$ は延伸倍率とともにやや増加する)。この ΔV^* に関する結果は図4の D に関する結果とは極めて対照的である。筆者らは、同じポリマー-ペネトラント系において図6と同様の結果を、マイクロデンストメーター走査による拡散プロファイルを用いてMartano式および浸透距離の両方から D を得る方法によっても既に確認している¹¹⁾。また、Ny 6延伸フィルムに対して、C.I. Acid Blue 25を用いることにより、同様の結果を認めている¹⁸⁾。このように図6の再現性は良好であり、したがって、上述の結論—1. $\Delta V_{\perp}^* \approx \Delta V_{\parallel}^*$, 2. ΔV^* は延伸倍率とともに顕著には変化しない—は、Ny

Fig. 6 Relationship between ΔV^* and draw ratio.

6に対して誤りのない結果である。

以上の結果は次のように説明づけることができる。すなわち、まず ΔV^* に異方性がないことについては、 ΔV^* は本来熱力学的考察¹⁹⁾に基づく体積の効果のみで成立しており、原理的に、ペネトラントの容積の直接の支配を受けるけれども、ペネトラントが移動(拡散)する方向の影響は受けないはずであり、速度論的因子である拡散係数には影響を与えたところの曲率(前述)も、ここでは影響しないであろう。一方、延伸倍率の ΔV^* に対する効果については、次のように考えた。 ΔV^* は遷移状態と原状態との体積の差の効果であるから、この効果に微細構造が影響するとすれば、まず原状態に対する自由容積分率(f)を通してであろう。仮に藤田の理論²⁰⁾($\ln D_2/D_1 = 1/f_1 - 1/f_2$ 、ここに D_1 , D_2 ; f_1 , f_2 は、それぞれ基質1および2に対するペネトラントの拡散係数および自由容積分率)を援用すれば、モデル的に計算を試みるとして、上式に $f_1 = 0.025$, $f_2 = 0.024$ を代入すると、 $D_2/D_1 = 0.2$ が得られる。すなわち自由容積分率 f の D に対する影響は鋭敏であり、その値がわずかに0.001減少することにより、 D の値は80%減少することがわかる。次に f の0.001の減少を、原状態の自由容積の変化に直すために、まず、 ΔV^* を定義するのに必要な局所容積²¹⁾の値を求めねばならないが、前報より、Ny 6一分散染料系に対してはペネトラントのmol当りおよそ2000 mlと評価²¹⁾してよい。したがって、 f の0.001の減少は、原状態自由容積の2 cm³の減少に相当し、これは ΔV^* の2 cm³の増加により相殺されなくてはならないから、 ΔV^* の2 cm³/molの増加を意味する。つまり D に対して80%の変化をもたらした微細構造の変化も、 ΔV^* に対しては2 cm³/molの増加を与えるに過ぎないことがこれで説明づけられ、実験の結果もまたこの説明と矛盾しない。ただし以上の説明においてことわりたのは、拡散の活性化理論と藤田の拡散理論とは互いに質を異にする独立した理論であるから、本報告において得られた延伸による高分子基質の構造変化が ΔV^* に対しては微効果を D に対しては大きな効果を生じた実験事実を、自由容積分率という共通項を用い、それぞれの理論の範囲において説明づけられることを述べたわけである。

以上により、筆者らの初期の予想に反し、 ΔV^* が、 D ほどには微細構造に対して大きさおよび異方性の両方において鋭敏でないことが明らかにされた。

4. 結 語

ナイロン6フィラメントに対する水系からの1,4,5,8-tetraaminoanthraquinoneの拡散の90°Cでの活性化体積を、延伸倍率を変化させて($\times 1 \sim \times 4.15$)、延伸軸に平

行および垂直の2方向について求め、 $\Delta V^{\ddagger}=31\sim 37$ cm^3/mol の値を得た。この値はペネトラントの容積の17~20%に相当する。拡散係数は延伸倍率の増加とともに顕著に減少し、延伸軸に平行および垂直の2方向に関して明確な異方性が実験圧力の範囲(大気圧から2500 barまで)において認められた。これに反し、 $\Delta V^{\ddagger}$ の値は、延伸倍率の増加とともに平行および垂直方向においてわずかに増加するか(//方向)またはほぼ一定($\perp$ 方向)であり、さらに両者に対し実験誤差内で異方性は認められなかった。

付記：ニコン投影鏡を使わせて頂いた、本学機械工学科井上友一教授に深謝する。また、Ny6未延伸フィラメントを試製頂いた宇部興産K.K.枚方樹脂研究所および染料を恵与された三菱化成工業K.K.に深謝する。

本研究は昭和57年度、第24回染色化学討論会(東京)において発表した。

文 献

- 1) T. Ito, J. Seta, H. Urakawa, S. Fujita, *Sen-i Gakkaishi*, **37**, T-119 (1981)
- 2) 勢田二郎, 伊藤泰輔, 織学誌, **38**, T-178 (1982)
- 3) J. Seta, T. Ito, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, T-214 (1982)
- 4) たとえば, B. C. Burdett, "The Theory of Coloration of Textiles" (Ed. by C. L. Bird, W. S. Boston), Dyers Co. Pub. Trust, West Yorkshire, Chap. 3 (1975)
- 5) Y. Takagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3887 (1965)
- 6) L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", p. 491, Interscience, New York, 1969
- 7) H. Hattori, Y. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 675 (1963)
- 8) 末広祥二(京都大学工学部高分子化学教室河合研究室), 私信
- 9) A. M. Hindleleh, D. J. Johnson, *Polymer*, **13**, 423 (1972)
- 10) J. O. Warwicker, *J. Soc. Dyers Colour.*, **86**, 303 (1970)
- 11) 勢田二郎, 北口 保, 伊藤泰輔, 第78回ポバル学会記録, p. 42 (1981)
- 12) W. Luck, *Melliand Textilber.*, **36**, 927 (1955)
- 13) たとえば, 文献 10)
- 14) D. C. Prevorsek, P. J. Harget, R. K. Sharma, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B-8**, 127 (1973)
- 15) J. L. Williams, A. Peterlin, *J. Polym. Sci., A-2*, **9**, 1483 (1971)
- 16) A. Peterlin, "Man-Made Fibers", Vol. 1 (Ed. H. F. Mark, S. M. Atlas, E. Cernia), Interscience Pub. (1967), p. 283
- 17) R. Bonart, R. Hosemann, *Z. Elektrochem.*, **64**, 314 (1960)
- 18) 勢田二郎, 伊藤泰輔, 未発表
- 19) D. Lazarus, N. H. Nachtrieb, "Solids under Pressure" (Ed. W. Paul, D. M. Warschauer), McGraw-Hill, New York, Chap. 3 (1963)
- 20) H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **3**, 1 (1961)
- 21) 伊藤泰輔, 勢田二郎, 浦川 宏, 繊維学会昭和55年度年次大会要旨集, p. 164 (1980)