一般報文

(昭和 61 年 7 月 18 日受理)

濃度分布からの反応染料の染色速度
パラメータの決定

第 1 報 理論及び計算法

東京農工大学工学部 本村洋美・森田全三

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS FOR
REACTIVE DYEING FROM CONCENTRATION PROFILES
I. THEORY AND CALCULATION METHOD

By Hiromi Motomura and Zenzo Morita

(School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and
Technology, Koganei, Tokyo 184, Japan)

The reaction/diffusion behavior of active species of reactive dyes in cellulose was assumed to be described by a diffusion equation accompanied by the pseudofirst-order chemical reaction with cellulose and water in cellulose. Applying the diffusion equation to the reactive dyeing system of cellulose, a method of least mean squares for finding the fittest values of the constant diffusion coefficient, D , the rate constants, k_c and k_w , of the reaction with cellulose and water in cellulose, the surface concentration, C_0 , of the active species of a reactive dye from the concentration profiles of the active and fixed species, which were obtained by using the cylindrical film roll method, was presented. The initial value of D was estimated by the diffusion from the neutral dyebath, that of C_0 by the extrapolation of the profile of active species to the surface and that of k_c was calculated from the surface concentration of fixed and active species. Using these initial values and minimizing the variance defined by the weighted residual sum of squares between the experimental and theoretical concentrations for each layer, the fittest values of parameters were calculated. There are some strong interactions between parameters, especially between D and k_w or C_0 and k_c , depending on the value of k_c and time. The value of k_w is difficult to be determined due to the insensibility to the concentration profiles and the interaction with D . A method for testing the validity of model with the variance was also presented.

(Received July 18, 1986)

1. 緒 言

反応染料は ICI 社による Procion 染料の発表以来 30 年を経過したが、この間の激しい淘汰にもかかわらず完成された染料部属とは言えない現状にあり、現在も活発な開発研究が続けられている^{1~4)}。また、反応染料の染色性評価については、主として染色堅牢度の面から行われており、反応速度とか拡散速度とかいうような染色過程における染色性の評価は多数の研究が行われたが、ま

だその方法が確立しているとは言い難い状況にある⁵⁾。

セルロースの反応染色における反応速度論の研究にも多くの報告があるが、セルロースとの反応速度を求めたものは多くない。Sumner らは、一次反応を伴う拡散方程式から導かれた Danckwerts の式を応用し⁶⁾、いくつかの仮定のもとに、総染着量からセルロースと反応染料との反応速度を求め⁷⁾、Preston らもこの方法を用いてジクロロトリアジン系反応染料についてセルロースとの反応速度を求めた⁸⁾。唐沢らはセロハン巻層法における

平均濃度分布に対する一次反応を伴う活性染料の濃度分布を表わす式を導き、拡散係数と反応速度定数を求めた⁹⁾。著者らは、多数の反応染料のセルロースとの反応速度定数、基質中の拡散係数及び表面濃度などのパラメータを種々の条件下で求め、その化学構造と染色性との関係を詳細に報告してきた^{10~16)}。これらのパラメータの評価は、セロハン巻層法によって反応染料の固着成分及び活性成分の濃度分布を求めることによって行ったが、その計算方法の詳細や問題点などは報告してこなかった。

一方、著者らは、直接染料や中性の条件下における反応染料について、フィルム巻層法によって求めたセルロース中の濃度分布曲線から拡散係数 D と表面濃度 C_0 を決定する方法について報告した¹⁷⁾。フィルム巻層法における測定誤差を考慮して誤差分散を規準化し、最小二乗法によりこれらのパラメータの最適値を決定し、 D 一定という仮定の妥当性について検討した。

本研究では、この方法を多変量系に拡張し、セロハン巻層法で求めた反応染料の濃度分布曲線から、反応染色速度パラメータを決定する方法を述べる。また、実際のデータを用いると個々の反応染料や染色条件に依存した種々の因子が入ってくるので、ここでは仮想的な理論分布曲線を用いて、パラメータ評価の際の問題点を検討する。

2. 理 論

セルロース中におけるセルロース用染料の拡散係数は、塩濃度の低い場合には著しく濃度に依存するが、塩濃度の高い場合にはあまり濃度に依存しない¹⁸⁾。セルロースの反応座席は固着成分濃度に比べてずっと多いので、pHを一定に保った場合、cellulosate イオンの濃度は一定となり、セルロースと活性成分との反応は擬一次反応と見なすことができる。従って、活性成分の擬一次反応を伴う一次元拡散の方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - (k_c + k_w)C \quad (1)$$

となる。セルロース中における反応染料の反応はセルロースと水との競争反応であり、それぞれ独立に反応速度定数 k_c 、 k_w で反応が進行すると仮定している。表面濃度 C_0 が一定、基質が半無限体という条件で、(1)式を解くと活性成分の基質中における濃度分布を与える式が得られる⁹⁾。この式を x で積分して厚さ ε で平均すると、セロハン巻層法における活性染料の第 i 層における平均濃度 C_i が求められる⁹⁾。表面濃度 C_0 との比 Y_i として求めると次式となる。

$$Y_i = -\frac{1}{2\varepsilon\sqrt{\frac{D}{k}}} \left\{ \exp\left(-x\sqrt{\frac{k}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{kt}\right) - \exp\left(x\sqrt{\frac{k}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{kt}\right) \right\}_{\varepsilon(i-1)} \quad (2)$$

ここで、 $k = k_c + k_w$ 、余誤差関数は次のように定義される。

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\eta^2} d\eta \quad (3)$$

一方、セルロースと反応した第 i 層における固着成分の平均濃度 C_i^* は、 C_0 との比 Z_i として

$$Z_i = \frac{k_c}{2\varepsilon} \left\{ \left\{ \frac{x}{2k} - \sqrt{\frac{D}{k}} \left(t - \frac{1}{2k} \right) \right\} \exp\left(-x\sqrt{\frac{k}{D}}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{kt}\right) + \left\{ \frac{x}{2k} + \sqrt{\frac{D}{k}} \left(t - \frac{1}{2k} \right) \right\} \times \exp\left(x\sqrt{\frac{k}{D}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{kt}\right) - \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi k}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt} - kt\right) \right\}_{\varepsilon(i-1)} \quad (4)$$

で与えられる^{10,11)}。

(2)および(4)式によって示される活性成分と固着成分の濃度分布の各パラメータによる変化の詳細は、別に報告した¹⁰⁾。パラメータ D 、 C_0 および k_w によって2成分の濃度分布の相対的關係が著しく変化することはない、関数 Y_i と Z_i は k_c に最も敏感である。

3. 速度パラメータの決定法

パラメータ D 、 k_c 及び k_w に対する(2)及び(4)式の微分が簡単に計算できないので、初期値を求め、最小二乗法にもとづく逐次近似法によって各パラメータ値を決定した。

3.1 初期値の決定法

(2)及び(4)式と実験データを比較して、後述の反復法によって簡単にパラメータの最適値を決定するためには、できるだけ最適値に近い各パラメータの初期値を求める必要がある。初めに、各パラメータの初期値の推定法を述べる。

3.1.1 推定表面濃度 S_0 。

染浴中の加水分解成分の濃度が活性成分の濃度に比べて無視できる量に保たれていて、セルロース中では活性成分のセルロースとの反応速度の方が加水分解速度よりはるかに速いとすれば、活性成分の測定濃度分布($E_i \sim i$)の表面($i=0.5$)に外挿した値 S_0 は、活性成分の表面濃度 C_0 の初期値とすることができる。

3.1.2 セルロースとの反応速度定数 k_c の推定値
固着成分の濃度分布の表面濃度は、 $x=0$ における(4)

式の値, C_0, k_c, t に等しい。従って, 固着成分の測定濃度分布 ($G_i \sim i$) の表面 ($i=0.5$) への外挿値 S_0^* を求めると,

3.1.1 で求めた S_0 を用いて, k_c の初期値 k_0 は

$$k_0 = S_0^*/S_0 t \quad (5)$$

と求められる。

3.1.3 拡散係数の初期値 D_0

反応染料の拡散係数の推定値は, 反応の殆ど起こらない中性染浴 (pH 6.8) でフィルム巻層法によって拡散係数を求め, 染浴の pH は異なっても, その値を拡散係数 D の初期値 D_0 とする。

3.2 curve-fitting によるパラメータの決定

3.2.1 平均表面濃度 A_0

(2) と (4) 式から C_0 は第 i 層における理論値と測定値の比, E_i/Y_i , G_i/Z_i として計算できる。測定された活性成分の濃度分布 ($E_i \sim i$ 分布) および固着成分の濃度分布 ($G_i \sim i$ 分布) のデータ数をそれぞれ m_a と m_f 選び (原則として, 3 桁以上の有効数字を持つデータを用いる)¹⁰⁾, それらの比の平均として表面濃度の平均値 A_0 を (6) 式で計算する。

$$A_0 = \frac{1}{m_a + m_f} \left(\sum_{i=1}^{m_a} \frac{E_i}{Y_i} + \sum_{i=1}^{m_f} \frac{G_i}{Z_i} \right) \quad (6)$$

3.2.2 誤差分散

セロハン巻層法によって測定された濃度分布における誤差は, i は層数であるから全て濃度の測定値に含まれる。活性成分の濃度分布 (2) 式と固着成分の濃度分布 (4) 式に対応する測定値, E_i と G_i の誤差分散は, A_0 を用いてそれぞれ V_a と V_f で定義される。

$$V_a = \frac{1}{n_a - 1} \sum_{i=1}^{n_a} w_i (E_i - A_0 Y_i)^2 \quad (7)$$

$$V_f = \frac{1}{n_f - 1} \sum_{i=1}^{n_f} v_i (G_i - A_0 Z_i)^2 \quad (8)$$

ここで, それぞれの重み v_i と w_i は誤差分散を規準化するためのものであり, データ数は n_a と n_f である。これらの重みは, 前報と全く同様に定めた¹⁷⁾。

しかし, 測定値 E_i , G_i は同一実験から得られたものであり, 一つの拡散方程式 (1) から誘導された理論式 (2) と (4) に対応するので, 一組のパラメータの最適値が対応するはずである。このような最適値を求める問題は, 測定値が 2 種類以上ある場合の最小二乗法に相当する。この最小二乗法は, 各々の種類の測定値の残差二乗和の総和を最小にすることである²⁰⁾。従って, 全体の誤差分散 V_t は

$$V_t = \frac{1}{n_a + n_f - 1} \left\{ \sum_{i=1}^{n_a} w_i (E_i - A_0 Y_i)^2 + \sum_{i=1}^{n_f} v_i (G_i - A_0 Z_i)^2 \right\} \quad (9)$$

となる。

V_t を最小にするようにパラメータ D , k_c 及び k_w を決めれば (非線形最小二乗法), その過程で A_0 も求まっている。この場合, (7) 及び (8) 式で与えられる両分散値 V_a 及び V_f が, 共に実験値と理論値が一致していることを示す範囲内の値であれば, 4 つのパラメータが定められたと結論できる。後述の理由 (4 の各項参照) 及び次報で述べるように¹⁰⁾, セルロース用低反応型反応染料の場合は, 初め $k_w=0$ と仮定して, D , k_c 及び A_0 を求めたが, その時の誤差分散が十分に小さかったので, 4 つのパラメータ値 (但し, $k_w=0$) が決定できたことになる。

3.2.3 反復法¹⁷⁾

各層の測定値 E_i と G_i が, 理論値 Y_i と Z_i に一致するように, パラメータ A_0 , D , k_c 及び k_w を決める curve-fitting において, 初めは, $k_w=0$, $D=D_0$ とする。(1) k_w と D を変えずに, k_c による V_t の最小化を行う。即ち, k_c の初期値を k_0 , k_c の刻み幅の初期値を Δk と置いて k_c を変化させ, A_0 と V_t を計算する。ある k_c 値に対する V_t 値が, $k_c \pm \Delta k$ に対する V_t 値よりも小さくなるような k_c 値を求める (挟み打ち法)。この手段を Δk のある値から始めて, 順次刻み幅を小さくして繰り返すと, $k_w=0$, $D=D_0$ とした場合の最適値 k_c と A_0 が定まる。

次に, (2) $k_w=0$ はそのままにして, D の刻み幅 ΔD を与えて D を変化させる。 D を変える毎に, 上述の過程 (1) を繰り返し, 新しい D 値に対する V_t の最小化を行い, その場合の k_c と A_0 の最適値を決める。ある D 値に対する V_t 値が, $D \pm \Delta D$ の V_t 値よりも小さくなるように挟み打ちを行う。過程 (1) と同様に, ΔD を順次小さくしながら, D について V_t の最小化を行うと, $k_w=0$ とした場合の最適値 D , k_c 及び A_0 が求まる。

ここでの打ち切り条件は, D または k_c の刻み幅が挟み打ちされた D または k_c の 5% 以下になり, その時の刻み幅に相当する V_t の差が 0.1 以下であることとした。

実際には, k_w については後述するように D との交互作用が大きく, D と k_w のいずれかを決めてやらないと他方が決まらないという特性のために, k_w については反復法を行わなかった。

4. 結果及び考察

理論の項で導入した反応染料の反応を伴う拡散過程を記述するパラメータは, 2 成分の濃度分布曲線に対し, それぞれ異なった寄与率を示すだけでなく, 各パラメータ間に強い交互性が存在し, それが更にパラメータ値の大きさにも依存する。従って, ここではこれらの交互性などを考慮して, 各パラメータの最適値を計算する際の

問題点を検討する。

4.1 誤差分散 V_t に対する各パラメータの影響

活性及び固着成分の濃度分布に対し、 C_o は両者の係数として、 k_c は後者の係数として掛かっているために、 C_o と k_c は濃度の値の大きさに直接関係し、誤差分散に対し敏感である。 D 、 k_c 及び k_w は濃度分布の形を与えるが、 D と k_w は指数関数項にある k/D のために交互性強く現れる。次に、それを具体的に示す。

図 1a, b 及び c) は、(2) 及び (4) 式に $D=1.5 \times 10^{-6}$ cm^2/min 、 $k_c=0.020$ min^{-1} 、 $k_w=0.002$ min^{-1} 、 $A_o=1.00$ (吸光度)、 $t=60$ min (pH 10.5 付近、75~80℃におけるモノクロルトリアジン系染料の値に匹敵する。但し、 k_w は大きく見積っている。) を代入した理論分布曲線に対して、誤差分散 V_t を最小にする条件のもとで、それぞれ D 、 k_c 、及び k_w の値を変化させた時の、誤差分散(各図、最小段)と各パラメータ値の変動する様子を示したものである。図 1 a) に見られるように、 V_t は D の理論値より小さくなると急勾配で変化し、 D の小さい方からの V_t の最小値への収束は容易であるが、 D が大きくなると k_w が大きくなることによって V_t の変化は緩和され、 D の大きい方からの V_t の最小値への収束は悪い。図 1 b) では、 k_c の変化量に対する V_t の変化は大きく、他のパラメータの値に関係なく V_t の最小値が決定し易いことが示されている。図 1 c) には、 k_w が大きく変化しても D との交互性 (k_w と共に D が非常に大きく

なる)のために V_t の変化は小さく、 k_w による V_t の収束が悪いことが示されている。この例の場合、 k_w の値は $0 \sim 0.02$ min^{-1} の間は誤差範囲内であり(このような仮想的濃度分布曲線に対しては、 V_t の最小値が求められるが)、実際には測定値のばらつきが入るので、3 パラメータによる多変量解析から k_w の最適値の決定は不可能である。また、非線形多変量解析のため、パラメータ毎の信頼限界は求められないが、 D と k_c に比べて、 k_w の誤差が大きいことは明らかである。

4.2 収束性と最適値 (k_c , D , C_o) の評価

D と k_c は誤差分散に対して交互性があるが、(4) 式には、 k_c が独立変数としても入っているので、 V_t を最小にするような D と k_c の組み合わせの値は必ず存在する。二変量解析の場合の統計的仮説検定の理論によると、ここで基準化した誤差分散 V_a と V_t が約 1 以下ならば理論との一致は非常に良く、3~4 以上になると理論分布との間に有意差があると評価される²¹⁾。 V_t の最小値によってパラメータの最適値は求められるが、理論との適合性の評価は活性及び固着成分のそれぞれの誤差分散値で行うべきであり、データ数に制限のあるフィルム巻層法では、分散値だけでなく分布の形を比較することも必要である。

D と k_c の (2) 及び (4) 式に対する寄与率が、 D と $k_c t$ の相対的な大きさに依存するため、多変量解析において D と k_c を同時に変化させた場合には、刻み幅の与え方

Fig. 1. Relationships among the variance V_t (lowest figure) and parameters, when the values of a) D , b) k_c and c) k_w were changed in the neighborhood of their theoretical value so as to minimize the variance between the theoretical profiles for $D=1.5 \times 10^{-6}$ cm^2/min , $C_o=1.00$, $k_c=0.02$ min^{-1} , $k_w=0.002$ min^{-1} , $t=60$ min and the profiles for parameter values shown in figures (—). Broken lines show the similar relationships among parameters minimizing the same variance under the condition of $k_w = k_c/20$.

によって最適値が得られないことがある。その解決のために、寄与率を計算しながら刻み幅を与えたり、 D や k_c に対する V_t の微係数を計算したりすると、大変な計算量となる。しかし、 D と k_c による V_t の最小化を段階的に行うと、反復回数が多くなるが、 D と k_c の刻み幅を適当に与えても容易に最適値が得られ、全体の演算時間も短くなる。

4.3 k_w の評価

4.1 で述べたように、基質中における加水分解速度比 k_w/k_c は反応染色における固着率の限界を与える重要なパラメータであるが、濃度分布からは精度よく求めることはできない。

Sumner らによれば、セルロース中における反応染料のセルロースとの反応速度と加水分解速度との比は、cellulosate イオンと水酸イオンとの濃度比に比例し、その値はイオン強度 0.1 以上で約 20 と求められ^{7, 22, 23}、この値の妥当性が確認されてきた^{24, 25}。従って、この系でも $k_w/k_c = 0.05$ の値が予測される。いま、 $k_w = k_c/20$ という関係を仮定し、図 1 a) には D を、b) には k_c を変化させた場合の V_t の最小値とその最小値を与える他のパラメータの値を破線で示している。 $V_t \leq 3$ の範囲は D および k_c ともに実線より狭くなり、その範囲では他のパラメータの変化もより小さくなる。従って、 D 、 k_c 、 A_0 と共に k_w の最適値も確定できるようになる。また、 $k_w = 0$ と仮定しても、同様に他のパラメータの最適値を決定することができる。しかし、この 2 つの仮定のもとで求めたこれらのパラメータの最適値に全く有意差が見いだせず、 k_c が 0.005 min^{-1} 以下では $V_t \leq 3$ で有意差がないことから(図 1 c))、予測した k_w/k_c 値の妥当性は確かめられなかった。

k_c がさらに大きい場合は図 2 で検討する。これは高アルカリ領域にあたるので、 D 値はその pH 依存性から決定できるとして、理論値に等しくとり、 V_t を最小にする条件で k_c と k_w を変化させた時の他のパラメータと V_t の変化を示した。 D を一定にして、 k_w との交互性を除いたので k_w による収束はよくなったが、 k_w について V_t の最小値(理論値で、かつ $k_c/k_w = 20$)と $k_w = 0$ の時の V_t の間に有意差が認められなかった。また、図 1 の場合と同様に、 k_w は k_c よりもはるかに精度が悪い。

一方、 k_c が大きくなった場合($k_f \gg 1$ の時)、活性及び固着成分の分布は、漸近線

$$Y_i = \frac{C_i}{C_0} = -\frac{1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{D}{k}} \left(\exp(-x \sqrt{\frac{k}{D}}) \right)_{\varepsilon(i-1)}^{i\varepsilon} \quad (10)$$

$$Z_i = \frac{C_i^*}{C_0^*} = -\frac{k_c t}{\varepsilon} \sqrt{\frac{D}{k}} \left(\exp(-x \sqrt{\frac{k}{D}}) \right)_{\varepsilon(i-1)}^{i\varepsilon} \quad (11)$$

を持つ¹⁰。従って、 $k_w = 0$ の条件下で求められた拡散

Fig. 2. Relationships among the variance V_t (lowest figure) and parameters, at the constant D -value. The values of a) k_c and b) k_w were changed so as to minimize the variance between the theoretical profiles for $D = 1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$, $k_c = 0.05 \text{ min}^{-1}$, $k_w = 0.003 \text{ min}^{-1}$ and $C_0 = 1.0$ and the profiles for the parameter values shown in figures.

係数 D は、 $k_w \rightarrow 0$ の時の拡散係数を D' とすれば、

$$D' = D / (1 + k_w / k_c) \quad (12)$$

という関係を持ち、 k_w が拡散係数のいずれかを決めないと、他方も決まらない¹¹⁾。実際は、 $k_c t \geq 3$ の場合にこの傾向が顕著になる(図 2 には $k_c t = 3$ の場合が示されている)。従って、実際の数値計算では、 $k_w = 0$ の条件下で、 $V_t < 3$ を与えるパラメータの組が求められれば、計算を打ち切ることにした。即ち、理論濃度分布が、それぞれの実測の濃度分布と良く一致すれば、 k_w はかなり小さな値であり、数値としては 0 と見なした。

また、この方法で求めた D の値は、中性条件下で求めた活性成分の D 値や、加水分解物の種々の pH 条件下で求めた D 値とも、よく一致する^{14, 15)}。これらの事実は、 k_w を含めて、上述のパラメータ決定法が妥当なものであることを裏付けている。 k_w の値は確定できないが、 $k_w = 0$ と仮定して他の最適値を決定し、その時の誤差分散が十分に小さければ、その最適値を採用してよいことが結論できる。

5. 総 括

(1) セロハン巻層法などで求められる反応染料の固着成分および未固着成分の濃度分布に、擬一次反応を伴う拡散方程式の理論を適用して、反応染料の速度パラメータを決定する方法を示した。

(2) パラメータの間の交互性を検討し、誤差分散によって実測値と理論との適合性を評価する方法を述べた。

(3) 拡散係数 D 、セルロースとの反応速度定数 k_c 、活性成分の表面濃度 C_0 の3つのパラメータのうち、 C_0 を平均値として計算させることによって、 D と k_c の非線形二変量解析によって3パラメータの値を求めた。

(4) セルロース中を拡散しながら加水分解する速度がセルロースと反応する速度に比べて無視できれば、固着および活性成分の濃度分布が理論分布と一致するような速度パラメータを決定することができる。

6. 記 号

A_0 : (6)式によって計算される活性成分の表面濃度

C : 時間 t 、距離 x における活性成分の濃度の理論値(吸光度)

C_0 : 無限染浴からの拡散における活性成分の表面濃度の理論値(吸光度)

C_i : 第 i 層目の平均活性成分濃度の理論値(吸光度)

C_i^* : 第 i 層目の平均固着成分濃度の理論値(吸光度)

D : 拡散係数($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)

E_i : 第 i 層目の平均活性成分濃度の測定値(吸光度)

G_i : 第 i 層目の平均固着成分濃度の測定値(吸光度)

i : フィルム巻層の表面からの層数

$k = k_c + k_w$

k_0 : (5)式で計算されるセルロースとの反応速度定数の初期値(min^{-1})

k_c : 反応染料のセルロースとの反応の擬一次反応速度定数(min^{-1})

k_w : 反応染料のセルロース中の水との反応の擬一次反応速度定数(min^{-1})

$m = m_a + m_f$

m_a, m_f : (6)式で用いるデータ数

$n = n_a + n_f$

n_a, n_f : (7), (8)及び(9)式で用いるデータ数

S_0 : 活性成分の測定濃度分布の表面($i=0.5$)へ外挿して求めた活性成分の表面濃度(吸光度)

S_0^* : 固着成分の測定濃度分布の表面($i=0.5$)へ外挿して求めた固着成分の表面濃度(吸光度)

t : 時間(min)

$$v_i = \begin{cases} (100/aG_i)^2 & (G_i \geq 100b/a \text{の時}) \\ (1/b)^2 & (G_i < 100b/a \text{の時}) \end{cases}$$

($a=1.0\%$, $b=0.002$ (吸光度)と置いた。)

V_a, V_f, V_t : (7), (8)及び(9)式で与えられる誤差分散

$$w_i = \begin{cases} (100/aE_i)^2 & (E_i \geq 100b/a \text{の時}) \\ (1/b)^2 & (E_i < 100b/a \text{の時}) \end{cases}$$

($a=1.0\%$, $b=0.002$ (吸光度)と置いた。)

x : 表面からの距離(cm)

Y_i : (2)式で示される理論値 C_i/C_0

Z_i : (4)式で示される理論値 C_i^*/C_0

Δ : 刻み幅を示す記号

文 献

- 1) W. F. Beech, "Fibre-Reactive Dyes," Logos Press London, 1970.
- 2) 森田, 染料と薬品, **25**, 64 (1980).
- 3) 森田, 織学誌, **38**, P-307 (1982).
- 4) 安部田, 染料と薬品, **31**, 39 (1986).
- 5) M. Haelters, *Melliand Textilber.*, **61**, 1016 (1980).
- 6) P. V. Danckwerts, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 300 (1950).
- 7) H. H. Sumner, T. Vickerstaff, *Melliand Textilber.*, **42**, 1161 (1961).
- 8) C. Preston, A. S. Fern, *Chimia*, **15**, 177 (1961).
- 9) 唐沢, 丁子, 佐々木, 関戸, 織学誌, **29**, T-14 (1973).
- 10) H. Motomura, Z. Morita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 487 (1977).
- 11) H. Motomura, Z. Morita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1747 (1979).
- 12) H. Motomura, Z. Morita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1332 (1978).
- 13) Z. Morita, I. Nishikawa, H. Motomura, *Sen-i Gakkaishi*, **39**, T-485 (1983).
- 14) Z. Morita, G. Kawamura, H. Motomura, *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T-92 (1986).
- 15) Z. Morita, H. Motomura, *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T-626 (1986).
- 16) Z. Morita, K. Tanaka, H. Motomura, in preparation.
- 17) 本村, 森田, 織学誌, **41**, T-390 (1985).
- 18) R. McGregor, R. H. Peters, J. H. Petropoulos, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1045 (1962).
- 19) 本村, 森田, 織学誌, **43**, 204 (1987).
- 20) 本間 仁, 春日屋伸昌, 「次元解析・最小2乗法と実験式」(応用数学講座5), コロナ社, p.255 (1956).
- 21) 田口玄一郎, 「実験計画法」(上), (第3版), 丸善, p.330 (1976).
- 22) H. H. Sumner, *J. Soc. Dyers Colour.*, **76**, 672 (1960).
- 23) W. J. Marshall, *Am. Dyest. Rep.*, **58** (17), 19 (1969).
- 24) J. P. Luttringer, P. Dussy, *Melliand Textilber.*, **62**, 84 (1981).
- 25) Z. Morita, T. Saito, H. Motomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3929 (1986).