Table-10 Changes of A.V. and P.O.V. of separated fat from margarine and butter after 6 month.

Sample No.	Stored temp. (°C)	A.V.		P.O.V.	
		Initial	After 6 month	Initial	After 6 month
1	5 30	0.80	0.91 0.97	1.30	1.80 4.32
2	5 30	0.36	0.38 0.48	1.95	2.48 3.87
3	5 30	0.31	0.40 0.54	1.43	1.88 3.90
4	5 30	0.42	0.48 0.49	3.87	4.92 12.77
5	5 30	0.40	0.57 0.59	0.80	1.32 1.34

ると予想したが酸化は **Table-9, 10** に示すようにいずれも 30°C 貯蔵試料の方が幾分高い値を示し No. 4 が 30°C でかなり激しく上昇した。回収油についてはほとんど差がなかった。過酸化価も **Table-9, 10** に示すようにいずれも 30°C 貯蔵のものの方が高かった。

ショートニングより変化しやすいと考えられるマーガリンにあってもかなり多量のヤシ油を使用しても前述のような結果が得られずヤシ油を全然含まぬ No. 5 と同様の傾向を示した。マーガリン原料油脂に配合されるヤシ油の量が少ないことや、ヤシ油以外のソフトオイルとの関係のためと考えられる。

以上の試験結果によりヤシ油の低温貯蔵中における変質現象ことに硬化油に著しく現われることを認めたので

これの原因要素について追求するべくさらに純ヤシ油について調査検討を進めている。

4 総 括

市販ヤシ油系 ショートニング についてそれぞれ -20°C, 30°C に分けて 12 カ月にわたり保存試験したところ -20°C や 30°C 貯蔵したものは 12 カ月間変化しなかったのに対し 5°C 貯蔵のものは 2~3 カ月より異臭を発生し、酸価も上昇した。

- 1) 5°C 貯蔵したものは 2 カ月よりヤシ油独特の変質臭を発生し酸価も上昇した。しかも変質はヤシ油の多いほど、硬化度の高いほど激しかった。
- 2) 過酸化価は全期間ほとんど変化をみなかった。カルボニル価は 30°C 貯蔵の方が高かった。
- 3) 水蒸気蒸留の留出液の酸度は 30°C 貯蔵のものでは原試料とほとんど変わらないが、5°C のものは明らかに高く、しかも油状のものがみられないところから低級酸と考えられ、さらに 5°C 貯蔵のものガスクロマトグラフィーにより検討の結果 C₄, C₆, C₈, C₁₀ 酸が検出されことに C₄ 酸が圧倒的に多かった。臭気の原因はこれらの酸によるものと考えられる。

本報の要旨は第 4 回油化学研究発表会 (昭和 40 年 10 月 15 日, 東京) 発表。 (昭和 41 年 9 月 5 日受理)

文 献

- 1) マーガリン工業会 “マーガリン, ショートニング, ラード統計年報”, 昭和 40 年度
- 2) 新谷, 山本, 食衛誌, **5**, 130 (1964)
- 3) 光永, 島村, 油化学, **7**, 275 (1958)

グリシジルおよびグリセリルエーテルを中間体とする界面活性剤の研究 (第 10 報)

グリセリルジエーテル系非イオン界面活性剤による 1,4-ジアミノアントラキノンの可溶化と分散

桑 村 常 彦・笹 原 幸 治・飛 川 一 久・亀 山 栄 一

群馬大学工学部 (桐生市天神町 1 丁目)

Studies on Surface Active Derivatives from Glycidyl and Glyceryl-Ethers. X.
Solubilization and Dispersion of 1,4-Diaminoanthraquinone by Nonionic
Surfactants Derived from Glyceryl Higher Diethers

Tsunehiko KUWAMURA, Kōji SASAHARA, Kazuhisa TOBIKAWA and Eiichi KAMEYAMA
Faculty of Engineering, Gunma University (Tenjin-chō 1-Chōme, Kiryū-shi)

Solubilization power of nonionics of a new type $(\text{ROCH}_2)_2\text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (I) [as for their preparations, see T. Kuwamura, Kogyo Kagaku Zasshi, **64**, 1958, 1965 (1961)] and a common type $\text{R}'\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (II) with various contents of ethylene oxide ($\text{R}:\text{C}_5, \text{C}_8, \text{C}_9, \text{C}_{10}, \text{C}_{12}, \alpha\text{-Naphthyl}; \text{R}':n\text{-C}_{12}, n\text{-C}_{16}$), and their effects on the disperse dyeing of acetate rayon were examined using 1, 4-diaminoanthraquinone (III) as solubilize or dye.

As to the solubilization power (S) per mole of surfactant, I or II containing the higher alkyl and the longer polyoxyethylene (POE) chains were the better solubilizer, and I containing $n\text{-C}_8 \sim n\text{-C}_{12}$ alkyl chains was somewhat better than those of II with the same contents of ethylene oxide as I.

As compared with the solubilized amount ($S/\bar{n}$) per oxyethylene unit, however, II gave high value rather than I. Also, it was found that in both type of nonionics, the $S/\bar{n}$ value does not increase always with increase in the length of R or POE chain.

These results were discussed from the view of the micelle forming ability, the micelle structure of each surfactant and Kuroiwa's proposal [Kogyo Kagaku Zasshi, **68**, 2148 (1965)] that anthraquinone dyes polysubstituted by polar groups as III are solubilized almost into the POE region of the micelle. It seemed that the density and the order of orientation of POE chain on the micelle of I were less higher than those of II, owing to the larger area in adsorption film of I.

From some dyeing tests with addition of I or II to dye bath, it was found that in the lower concentration (0.01~0.1 wt % against dye bath), I containing $\alpha\text{-naphthyl}$ group allows the level dyeing without any retarding effect, and in the higher concentration (0.3~1 wt %), II containing $n\text{-C}_{12}$ alkyl enhances the sorption amount of dye far more than I. These effects were discussed in relation with the solubilizing and dispersing character of I and II.

1 緒 言

ポリオキシエチレングリコールアルキルまたはアルキルフェニルモノエーテルのような一般の非イオン界面活性剤（以下S型Nと略記する）は、すでに分散染色の分散剤として実用されているが、その著しい緩染効果やそのほか問題になる点が多いようである。

黒岩らは一定のS型Nを用いて数種のアミノアントラキノン系分散染料の可溶化分散を調べ、界面活性剤ミセルへの可溶化挙動が染料の構造により異なることを報告している^{1),2)}。しかし非イオン界面活性剤の構造（とくに疎水基構造）の可溶化に及ぼす影響については報告が見当たらない。

一方、 α, α' -グリセリルジエーテル $(\text{ROCH}_2)_2\text{CHOH}$ を疎水部とするポリオキシエチレングリコールモノエーテル（以下GDE型Nと略記する）は、非イオン界面活性剤として種々の特徴をもつことが示され（第6報³⁾）、炭酸カルシウム、カーボンブラックに対する分散力（第7報⁴⁾）、炭化水素、エステル類に対する可溶化力（第9報⁵⁾）の良好なことが知られている。

そこで、GDE型Nの分散特性を調べあわせて非イオン界面活性剤の疎水基構造と染料分散効果の関係を明らかにす

る目的で、まず一定の分散染料、ここでは1,4-ジアミノアントラキノンのGDE型NおよびS型Nによる可溶化、さらに染色時の添加効果の比較を試みた。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 非イオン界面活性剤 S型Nとしては直鎖ドデカノール、ヘキサデカノールのエチレンオキシド付加物、またGDE型Nには数種の疎水基構造の異なるものを選んで用いた（Table-1を参照）。

このうちS-12についてはエチレンオキシド付加度

Table-1 Nonionic surfactants used for solubilization and dyeing tests.

Sample No.	Structure formula	R and R'	Ethylene oxide contents		Cloud point (°C)
			wt %	$\bar{n}$	
S-12(61)	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	$n\text{-Dodecyl}$	61	6.8	48>
S-12(70)			70	9.8	86
S-12(78)			78	15.1	100<
S-16(79)		$n\text{-Hexadecyl}$	79	20.5	100<
5-8-2(74)	$\begin{array}{c} \text{ROCH}_2 \\ \\ \text{CCHO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\ \\ \text{R}'\text{OCH}_2 \end{array}$	$iso\text{-Amyl}$ and 2-Ethylhexyl	74	17.5	93
9-9-6(72)		$3,5,5\text{-Trimethylhexyl}$	72	20.0	88
8-8(70)		$n\text{-Octyl}$	70	16.7	90
10-10(75)		$n\text{-Decyl}$	75	20.4	100<
12-12(74)		$n\text{-Dodecyl}$	74	29.0	90
N-N(70)		$\alpha\text{-Naphthyl}$	70	19.0	—

の異なる三種の試料を用いたが、それ以外は可溶化挙動の検討に重点をおくため、一般に付加エチレンオキシド wt% 70 以上でほぼ同一の HLB 値の試料を用いることにした。

これら非イオン界面活性剤試料の合成については、大部分のものは既報^{3),6)} に詳述しており、また N-N(70) については従来まったく報告されていないが、まとめて別の機会に報告することとしてここでは省略する。

2.1.2 1,4-ジアミノアントラキノ 市販染料セリトファーストレッドバイオレット RN をアセトン抽出し抽出分のアルコール再結晶およびアセトン再結晶を繰り返して精製品を得た。その融点 266°C, N% 11.4 (計算値 11.7) で、なおペーパークロマトグラフィーにより単一成分であると認められた。

2.2 可 溶 化

2.2.1 可溶化量の測定 1,4-ジアミノアントラキノ (以下Dと略称) のアセトン溶液およびCMC以上の各種濃度の非イオン界面活性剤水溶液にDを溶化した溶液の可視部吸収スペクトルを比較したところ、(1) 二つの $\lambda_{\max}$ (550 m μ , 590 m μ) が両者で一致すること、(2) 短波長の $\lambda_{\max}$ (以下 β 帯と称する) の光学密度とD濃度の関係はアセトン溶液の場合に比べ界面活性剤を含む水溶液では直線性がやや劣るが、D量 0.5 mg/100 ml ないし 20 mg/100 ml の範囲では $\pm 3\%$ の誤差内で前者の検量線に乗ることがわかった (Fig.-1, Fig.-2 参照)。(2) の事項は S-12(78), 8-8(70), 10-10(75) の三種の界面活性剤について確かめただけであるが、他の同類界面活性剤についても Fig.-2 の検量線に乗るものとして、すべてこれに基づきDを溶化した界面活性剤水

Fig.-1 Absorption curves of solubilized 1,4-diaminoanthraquinone.

Fig.-2 Calibration curve.

溶液の β 帯の光学密度から見掛けの可溶化量を求めた。吸収スペクトル測定には日立製 EPS-2 型自記分光光度計を使用した。

2.2.2 可溶化の方法 以下のように二つの方法を用いた。

1) Dの1~2% アセトン溶液を作り、これを所定濃度の界面活性剤水溶液にD濃度 0.02% となるよう (飽和可溶量の10倍以上に相当する量) 加える。この系を15°Cの恒温振とう装置中に置き4hr振りまぜ一夜同温度に静置したのち、ガラスろ過器でろ過してろ液の光学密度を測定し、これと界面活性剤濃度の関係をプロットして得られる直線の傾きから見掛けの可溶化能 (Dg/

Fig.-3 Solubilization by aqueous solutions of nonionics under presence of excess amounts of 1,4-diaminoanthraquinone (200 mg/l).

Fig.-4 Solubilization by aqueous solution of nonionics under presence of limited amounts of 1,4-diaminoanthraquinone (25 mg/l).

界面活性剤 mol) を求めた。二、三の例を **Fig.-3** に示す。どの場合も CMC 以上の濃度範囲でよい直線性を示した。

2) 上記と同様のことを飽和可溶化量以下の D (溶媒に対し 0.002 ないし 0.0025%) を用いて行なうと、光学密度-界面活性剤濃度のプロットは **Fig.-4** のような屈折点をもつ曲線となり、屈折点の濃度と光学密度から可溶化量が求まる。

2.3 染色と染着量の測定

二、三の予備実験の結果つぎの方法を用いた。染色試験用繊維としてアセテート (三菱レーヨン製, プライト 300 デニール, 60 フィラメント, 80S) を使用した。D の 2% アセトン溶液 1g を所定濃度の界面活性剤水溶液 200g 中に 50°C で一定のかきまぜの下に加え分散させ、ここへ一端を綿糸で軽くくくった 0.1g のアセテート繊維束 20 個を一度に浸せきし 50°C に保ってときおりかきまぜる。

適当な時間ごとに染浴中から繊維束を一個ずつとり出し、まず 0.2% のマルセルセッケン水で、つぎに 50°C 温水で軽く洗浄してから風乾する。最終的に染浴には 10 個の繊維束を残す。風乾した繊維束はくくられた一端を切りすて、均一染色部分を二分して RH65% のデシケーター中で一昼夜調湿ののち、それぞれヒョウ量してから 20 ないし 50 ml のアセトンに溶解する。これを分光光度計にかけて β 帯の光学密度を求め、二部分の測定値を繊維 1g 当たりの吸光度に換算 (ただしアセトン 100 ml 当たりとして) し平均する。一方 0.2% のアセテートを含む D のアセトン溶液についての β 帯における D 濃度-光学密度関係は 2.2 記述の **Fig.-2** に示すようにアセテートを含まない場合とやや異なるが少なくとも直線関係にある。したがって染色繊維のアセトン溶液の光学密度をもって相対染着量を示すものとみなしうる。このようにして求めた染着曲線の例を **Fig.-5** に示す。

Fig.-5 Sorption curves of acetate fibre with 1,4-diaminoanthraquinone dispersions containing 1% nonionics at 50°C.

3 実験結果と考察

3.1 1,4-ジアミノアントラキノンの可溶化と非イオン界面活性剤の構造

二つの実験方法から得た可溶化量の値は **Table-2** に示すとおり条件が異なるために一致しないが、界面活性剤の疎水基構造との関係においてだいたい平行した傾向を示している。界面活性剤 1 mol 当たりの D の可溶化量 (S_1 または S_2) を比較して見掛けの上でつぎのことがいえる。

- 1) 疎水基が同一の界面活性剤についてはエチレンオキシド平均付加度 ($\bar{n}$) の大きいものほど大。
- 2) S 型, GDE 型それぞれにおいて, エチレンオキシド付加度の近似した界面活性剤ではアルキル鎖長 (R) の大きいものほど大。
- 3) R が等しくエチレンオキシド付加度の近似した場合は S 型より GDE 型の方が大。
- 4) GDE 型で R に分枝のあるもの, またはナフチル基を持つものは小。

Table-2 Solubilization of 1,4-diaminoanthraquinone in aqueous solution of non-ionics at 15°C.

Sample No.	Surfactant Ethylene oxide contents ($\bar{n}$)	Grams dye/mol surfactant		$S_2/\bar{n}$
		Method (1) S_1	Method (2) S_2	
S-12(61)	6.8	0.5	1.8	0.26
S-12(70)	9.8	1.6	4.2	0.33
S-12(78)	15.1	2.4	4.5	0.30
S-16(79)	20.5	4.4	5.0	0.25
5-8-2(74)	17.5	0.9	1.7	0.09
9-9-6(72)	20.0	—	3.6	0.18
8-8(70)	16.7	1.6	4.0	0.24
10-10(75)	20.4	3.0	4.9	0.24
12-12(74)	29.0	3.4	5.2	0.18
N-N(70)	19.0	1.5	3.2	0.17

一方黒岩らの研究^{1),2)}によれば, 1,4-ジアミノアントラキノンのような極性置換基数の多い分散染料は, 非イオン界面活性剤水溶液中ではそのミセルのポリオキシエチレン (PEG) 部分に可溶化するものとされている。著者らの実験でも CMC 以上の濃度の界面活性剤水溶液では可視部吸収スペクトル図型の検討からして, D の可溶化は主としてミセル PEG 部に行なわれていると思われる。

そこで実測された S_1 または S_2 を $\bar{n}$ で割ると, 各非イオン界面活性剤中の PEG 部に可溶化されたとしたときのオキシエチレン鎖 1 個当たりの可溶化量が比較できる。ただし, 各非イオン試料のエチレンオキシド付加モル分布に大差なく, 副生ポリグリコール含有量も $\bar{n}$ のとくに大きい場合を除いては同程度でかつ少ないと見なして, これらの影響はおおかた無視できるものとする。

Table-2 には $S_2/\bar{n}$ を示してある。予測されるようにこの値は非イオン界面活性剤の種類によりさほど著しく変わるものでないが, 疎水基構造との関係に着目してながめるとつぎの傾向が明らかに認められる。

1) R のとくに小さいもの、分枝したもの、ナフチル基の場合などは一般に $S_2/\bar{n}$ 値が低い。

2) S 型, GDE 型それぞれの系列で、直鎖の R が C₈ 以上の場合 R の大きさに対する依存性は少ないようであるが、R の大きい方 ($\bar{n}$ 値も大) がやや低い $S_2/\bar{n}$ 値を示す。

3) GDE 型は一般に S 型に比べて $S_2/\bar{n}$ 値が低い。

ここで $S_2/\bar{n}$ 値を規制する主因子は、非イオン界面活性剤のミセル形成能とミセルの形態とくにミセル面での PEG 基の密度および配列であり、D は PEG 鎖の密に集合配列した場所に溶化しやすいと考えれば **Table-2** の結果をつぎのように説明できる。

1) の傾向の非イオン界面活性剤は直鎖長鎖アルキルを疎水部に持つものに比べて、一般にミセル形成能が低いことから、また GDE 型は S 型に比べ CMC が多少低い³⁾にもかかわらず **Fig.-6** のミセルモデル図型で示されるようにミセル面での PEG 密度と配列度が低いと考えられる^{注1)}ので、それぞれ相対的に低い $S_2/\bar{n}$ 値を示すものであろう。

Fig.-6 Micelle models of GDE and S type nonionics as solubilizer.

なお、GDE 型系列で 12-12(74) のような R のとくに大きいものがやや低い $S_2/\bar{n}$ 値を示す原因についても、球状ミセルを考えれば前述と同様な事情が推測されるのであるが、これらの試料では見掛けの $\bar{n}$ 値がきわめて大きいから副生ポリグリコールの含有量も問題にすべきであろう。疎水基をもたないポリグリコール (PG) 中への 1,4-ジアミノアントラキノンの溶解度データはないが、黒岩らによる PG (平均分子量 6364) 濃厚水溶液への溶解度 (28, 32°C) データ²⁾から推定すると、PG の $S_2/\bar{n}$ 値は 15°C で 0.07 以下と見積もられ、これは **Table-2** の非イオン試料のどれよりも低い。

以上のことから 1,4-ジアミノアントラキノンの $S/\bar{n}$ 値はポリグリコール系非イオン界面活性剤水溶液中の PEG 基の集合状態をかなり明確に反映するものとみなされ、このような可溶化に及ぼす界面活性剤疎水部の構造とポリオキシエチレン鎖長の効果をみるには S と

もに $S/\bar{n}$ 値を考慮すべきものと思われる。

3.2 染色効果

HLB 値の等しい三種の非イオン界面活性剤 (S-12, 8-8, N-N) を用い、一定量の D を含む染液中でこれらの濃度をそれぞれ 0.003% から 3% まで変えて、アセテートの染色に及ぼす効果を調べた。**Fig.-5** のような染着曲線が各濃度の界面活性剤添加染浴について得られたが、結果を総括するために初期染着相対速度 (RIV とする) および一定染色時間での相対染着量 (RS とする) と染浴中の界面活性剤濃度との関係をプロットするとそれぞれ **Fig.-7, 8** のようになる。ただし RIV として染着曲線の 5 min までの傾斜をとり RS には曲線上の 130 min の値 (これは飽和染着量に近い値とみなされる) をとっている。また比較のため界面活性剤を含まない場合および市販染料^{注2)}を用いた場合も図に加えてある。

分散染色での界面活性剤の作用については Bird および共同研究者らが代表的研究^{7), 8)}を行なっているが、主として染料に対する可溶化力だけを取り上げて説明して

●: without adding any surfactants.
△: used only commercial dye (Celliton Fast Red Violet RN).

Fig.-7 Relation between initial sorption velocity and concentration of nonionics in dyeing bath.

●: without adding any surfactants.
△: used only commercial dye (Cetoin Fast Red Violet RN).

Fig.-8 Relation between degree of dyeing power and concentration of nonionics in dyeing bath.

注 1) 既報³⁾により GDE 型の水表面吸着分子の占有面積は S 型の 3 倍前後であることが知られている。

注 2) 分析の結果 D 純分約 40% と見積もり、染浴中の D 濃度が他の場合と同一になるよう利用した。

おり、なお不明の点が少なくない。本実験の結果についても Bird らの考え方だけでは説明の困難な点が少なくとも二つある。

一つは 3・1 の結果からして可溶化力、したがって抑染性の最も大きいと思われる S-12(70) の RS が、濃度 0.1% 以上で濃度とともに増加しとくに Table-2 から推算した全 D 量を完全に溶化しきるに要する濃度つまり完全溶化濃度 (2%) よりもわずかに低い濃度において異常に高いピークを示すことである。この傾向は 8-8 (70) についてもみられる。ただしこの場合の推算される完全溶化濃度は 2.5~3% である。

Bird らの実験^{7), 8)} ではこのような高濃度の界面活性剤添加条件での検討を詳しく行っていないが、RS は可溶化剤である界面活性剤の濃度増加とともに減少するだけでこの実験のような RS のピークを見いだしていない。

この現象の考察には繊維と非イオン界面活性剤間の相互作用そのほか多くの検討を要する因子があると思われるが、ここでは特定の (D の完全溶化にわずか不足する) 濃度範囲において、可溶化力の高い非イオン界面活性剤ほど一種の過飽和な D 溶化状態をとりやすいまたは D を高度に分散しやすいことにより染着をかえって促進するのではないかと推測される。

第二の問題点は非イオン三者のうちで可溶化力の最も低い N-N(70) の RIV 曲線および RS 曲線を見ると、濃度 0.06~0.1% の範囲に他者よりも高いピークがあり、さらに RIV のピークが界面活性剤無添加の場合よりもかなり高い値を示すことである。

Bird らによれば、比較的不溶性の分散染料の場合の RIV 曲線は界面活性剤 (ただし陰イオン界面活性剤を用いている) 濃度のごく低いところで最小点を示し、それより濃度とともに高くなる。また可溶化力の高い界面活性剤ほど曲線の位置が高い。Bird らはこれを染料に対する界面活性剤の吸着と可溶化力で説明している⁸⁾。

ところで、N-N(70) 水溶液に溶化された D の可視部吸収スペクトルは、Fig.-9 に示すように界面活性剤濃度 0.1% 付近を境としてスペクトル図型が著しく変化する。すなわち、濃度 0.1% 以下では 515 m μ の吸収帯が他の吸収帯 (550 m μ , 590 m μ) よりも大きい吸光度を示し、それ以上の濃度ではアセトン溶液中でのスペクトル図型に近くなる。この傾向は N-N(70) $\gg$ 8-8(70) $>$ S-12(78) の順で他の非イオン界面活性剤にもみられ、しかもスペクトル変化の境界濃度もだいたい上記の順に減少している。

スペクトル挙動に関する以上の事実およびこれら非イオン界面活性剤自体の CMC 値は 0.02% 前後であるが D 粒子への吸着に界面活性剤が費やされることなどを考慮すると、界面活性剤濃度 0.03~0.1% における

Fig.-9 Absorption curves of 1,4-diaminoanthraquinone solubilized by aqueous solutions of N-N(70) with various concentrations.

D の見掛け溶化液中には、いわゆるミセルによって溶化されている D のほかに界面活性剤との錯合体を形成した D あるいは特定の方式で界面活性剤と結合した D 会合体が含まれているように思われる。また後者の機構による溶化現象はむしろ可溶化力の高いミセルを形成しにくい非イオンにおいて起こりやすいと推測される。Fig.-7 の N-N(70), 8-8(70) の RIV 曲線は上述のような一種の D-非イオン錯合体が、染色の速度と平衡に影響していることを示すものと考えられる。

いずれにしても、この実験の範囲においては、界面活性剤濃度の低い場合に GDE 型の方がいくぶん染色速度および染着量を高め、濃度の高い場合にある濃度範囲で S 型が染着量を著しく高める効果が認められる。

終わりに分散染色に関して有益な助言を与えられた群馬大学工学部石井美治教授に深謝致します。本研究は昭和 38 年度、39 年度総合研究(染料の分散度と染色効果)の分担研究として行なわれ文部省科学研究費の補助を受けた。研究の機会を与えられた東京大学 浅原照三教授および当局に感謝致します。本研究の一部は昭和 39 年 4 月 1 日日本化学会年会において発表した。

(昭和 41 年 8 月 5 日受理)

文 献

- 1) 黒岩, 小宮山, 織学誌, **20**, 183 (1964)
- 2) 黒岩, 北村, 工化, **68**, 2148 (1965)
- 3) 桑村, 工化, **64**, 1965 (1961)
- 4) 桑村, 亀山, 工化, **65**, 1266 (1962)
- 5) 亀山, 工化, **67**, 922 (1964)
- 6) 桑村, 工化, **64**, 1958 (1961)
- 7) C.L. Bird, *J. Soc. Dyers Colourists*, **70**, 68 (1954)
- 8) C.L. Bird, P. Harris, F. Manchester, *J. Soc. Dyers Colourists*, **71**, 139 (1955)