

ポリメチン系カチオン染料で染色した アクリル繊維のハロクロミズム

澤 裕子, 大林 友香, 甫天 正靖
(武庫川女子大学生活環境学部生活環境学科)

Halochromism of acrylic fibers dyed with polymethine cationic dyes

Yuko Sawa, Yuka Ohbayashi, and Masanobu Hoten

*Department of Human Environmental Science
School of Human Environmental Sciences
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663, Japan*

Halochromic color changes have been observed when PAN-rH (the pre-treated acrylic fiber with hydrochloric acid) was dyed in neutral condition with polymethine cationic dyes. In this situation the sulphonic acid group of PAN polymer chain was present entirely in the acid form.

Spectral change of the dye in PAN-rH fiber resembles that in aqueous acidic solutions and can be explained on the basis of protonation by the sulphonic acid groups of the treated fiber which occurs in the chromogenic part of the dye molecule. The extent of spectral change is related to electron-attracting forces of the substituting group on the amino phenyl in the polymethine chromogen.

1. 緒言

色素分子への酸(プロトン)付加による色相の変化はハロクロミズム(造塩発色)と呼ばれている¹⁾。この現象は pH 指示薬として、また、マイクロカプセルに封じた色素をペンの加圧により破壊して酸性の顕色剤により造塩発色させるノーカーボン紙²⁾にも利用されている。

本題のポリアクリロニトリル繊維(以下、アクリル繊維)のカチオン染料による染色に関しては、アクリル繊維にはカチオン染料の染着活性点としてスルホン酸基のような強酸基が導入されており³⁾、染色に際して強酸基がプロトン供給源となると染着色素にハロクロミズムを誘発することが考えられる。実用染色において生じるハロクロミズムは染色物を所定の色相とは異なる色相を呈する事故につながる

恐れがあるので、通常は繊維の製造工程において強酸基を中性塩(ナトリウム塩)として安定化している⁴⁾。しかし、この繊維分子中の強酸基(中性塩)は染色およびその準備工程で酸性条件下に曝されたとき酸型化して、染着した色素分子にプロトン付加することにより異常な変色を呈することがある⁵⁾。アクリル繊維分子中の強酸基によって引き起こされる染色物のハロクロミズムに基づく異常染色現象について、著者のひとりはずでにアゾ系およびアントラキノン系色素分子からなる分散染料⁶⁾、またアゾ系色素分子からなるカチオン染料⁷⁾に関する報告を行っている。

本研究ではポリメチン系カチオン染料の染色物にみられるハロクロミズムを対象とするが、カチオン染料にはその化学構造からみて 2 種のタイプ;染料分子内の共役発色系とオニウム基とが絶縁基を介し

て結合している絶縁型と、オニウム基が発色系と共役している共役型があり⁸⁾、既報⁷⁾において絶縁型を代表するアゾ系カチオン染料の染着挙動について調べた。本報では既報と同様の方法により、共役型のカチオン染料であるポリメチン系染料について研究を進めた。すなわち、アクリル繊維分子中の強酸基を中性塩型とした繊維(以下、PAN-rNa と略す)および酸型とした繊維(以下、PAN-rH と略す)を調製して、5種のポリメチン系カチオン染料により染色して得た染色物の反射スペクトルを測定し、両型の繊維; PAN-rNa と PAN-rH との間に表れる差違およびそれらの染料溶液の吸収スペクトルを塩酸濃度を変化して測定した結果の対比をもとにして、繊維分子中の強酸基とカチオン染料との間に生じる特異な相互作用について明らかにしようと試みた。

2. 実験

2. 1 実験試料

2. 1. 1 アクリル繊維試料

アクリロニトリル/アクリル酸メチル共重合体の濃厚ロダン塩水溶液から紡糸した3. 3dtexのアクリル繊維を用いた。ここで用いた共重合体には強酸基の導入量を補足するため少量のメタアリルスルホン酸ソーダが共重合され、レドックス系重合開始剤から導入される重合体分子末端基のスルホン酸基⁹⁾と合わせて、繊維分子中のスルホン酸基量は40mmol/kg fiberに調節されている。スルホン酸基量の測定は既報⁶⁾のとおり、電導度滴定によった。

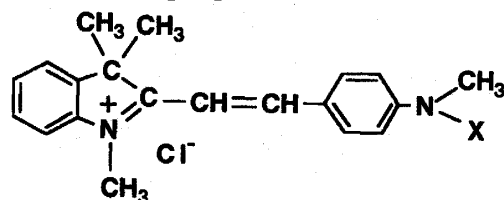
酸型の強酸基を有する繊維試料 PAN-rH および塩型の強酸基を有する繊維試料 PAN-rNa は、既報と同様に原試料繊維 PAN-r を、それぞれ 0.01mol/l の塩酸水溶液および 1.0mol/l の塩化ナトリウム水溶液中で 100℃ で 15 分間処理したのち、脱酸および脱塩のためイオン交換水による洗浄を繰り返した。強酸基の酸型および塩型への変換度合は既報に従い繊維強酸基のもつ水素イオンを電導度滴定して確認したが、酸型では各繊維試料の強酸基と当量の水素イオンが検定され、塩型では水素イオンが検出されなかった。

2. 1. 2 カチオン染料

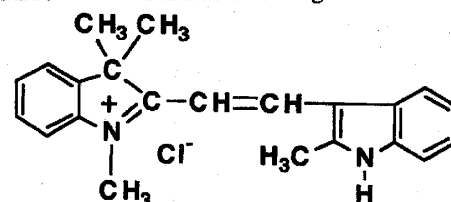
Table 1 に示す 5 種のポリメチン系カチオン染料はコンクケーキとして保土ヶ谷化学(株)より提供された。これらをエタノールにより再結晶を繰り返して精製して用いた。

Table 1. Cationic dyes used in the present study

	substituted grp.-X	C.I.Name
DYE6	-CH ₃	
DYE7	-CH ₂ CH ₂ OH	
DYE8	-CH ₂ CH ₂ CN	C.I.Basic Red 14
DYE9	-CH ₂ CH ₂ Cl	C.I.Basic Red 13



DYE10 C.I.Basic Orange 21



2. 2 実験方法

2. 2. 1 染色速度測定

既報^{6, 7)}の方法により、PAN-rH および PAN-rNa について所定時間毎に染着率を測定して染色速度曲線を作成した。

2. 2. 2 測色用染色繊維試料の調製

染色された PAN-rH および PAN-rNa の色相についてその差違が最も顕著になる条件を選んで染色試料を調製した。既報において染浴中にある所定濃度の染料をまず均斉に繊維(表面)に吸着させたのち、染料の繊維内部への拡散と染着(顔色)を速やかにするため沸騰染色に移行する染法を用い、これを加速染法と呼んだ。すなわち、染料 10.0mg/l 水溶液 150ml を染色ビーカーにとり、1.50g の PAN-rH および PAN-rNa (浴比 1/100) をそれぞれ投入して染色を開始するが、80~85℃ で染浴中の染料をよく攪拌してほぼ完全に吸尽させたのち、引き続いて 100℃ で染色を行う。既報で得られた知見と同様に、100℃ での染色時間 10~15 分間で PAN-rH および PAN-rNa の色相の差違は最大に達することがわかり、ここでは 85℃ で 20 分間の染料吸着後、15 分間の 100℃ での処理を継続した。

2. 2. 3 染色繊維の測色

繊維の配列を一定に保つように特製の用具を装着した日立 Spectrophotometer 228 を使用して染色した PAN-rH および PAN-rNa 繊維の反射率スペクトルを測定した。

また両繊維間の色差について、CIELAB 表色法により評価を行った¹⁰⁾。ミノルタ測色分光計 CM-500 を用い、それぞれの表色値 L^* , a^* , b^* を測定して PAN-rNa を基準にして PAN-rH との差 ΔL^* , Δa^* , Δb^* を求め、CIELAB 表色系色度図にプロットして色相変化を評価するとともに次式により、色差 ΔE を算定した。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

2. 2. 4 染料溶液の吸収スペクトル測定

染料水溶液の吸収スペクトルを島津 UV-VIS Recording Spectrophotometer UV-2200 を使用して測定した。

3. 実験結果

3. 1 PAN-rH, PAN-rNa への染料吸着

PAN-rH および PAN-rNa 繊維の DYE10 による染色速度曲線を Fig. 1 に示した。80℃ での両繊維の速度曲線は重なり一致したことから、DYE10 は PAN-rH および PAN-rNa 繊維に対してほぼ同じ速度で吸着することが示された。また DYE6~DYE9 についても同様の結果であった。これは次項の染色繊維の反射スペクトルにおいて変化が顕著であった既報のアゾ系染料の場合に示された結果とも同様であり、PAN-rH および PAN-rNa 繊維への染料吸着の速度をみる限り、いずれの供試のカチオン染料も両繊維への吸着速度はほぼ同じである。

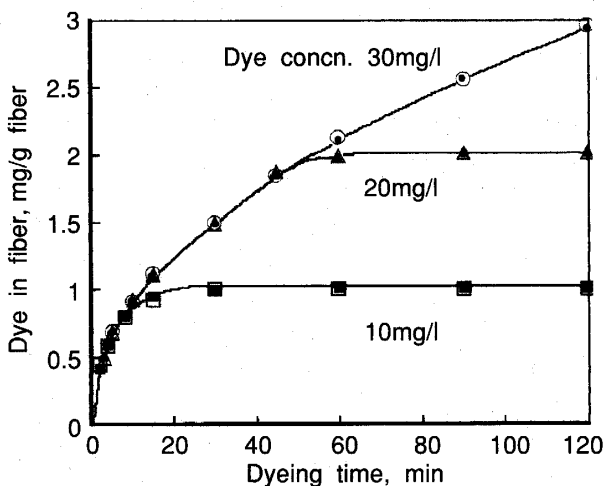


Fig. 1. Dyeing rate curves of PAN-rH and PAN-rNa dyed with various concentrations of DYE10 at 80°C.

□, △, ○ = PAN-rH, ■, ▲, ● = PAN-rNa

3. 2 染色 PAN-rH, PAN-rNa の反射率スペクトル

DYE10 により 80℃ で染色した場合における PAN-rH および PAN-rNa の色相の経時的な変化をそれぞれの繊維ごとに反射率スペクトルの変化として Fig. 2 に示す。Fig. 2 では PAN-rH および PAN-rNa 繊維とも Fig. 1 の染料吸着速度曲線に見合うように染料吸着量の増加にともない反射率の低下がみられる。しかし、DYE10 では既報のアゾ系染料の反射率スペクトルにおいて観察された波長シフトは認められない。

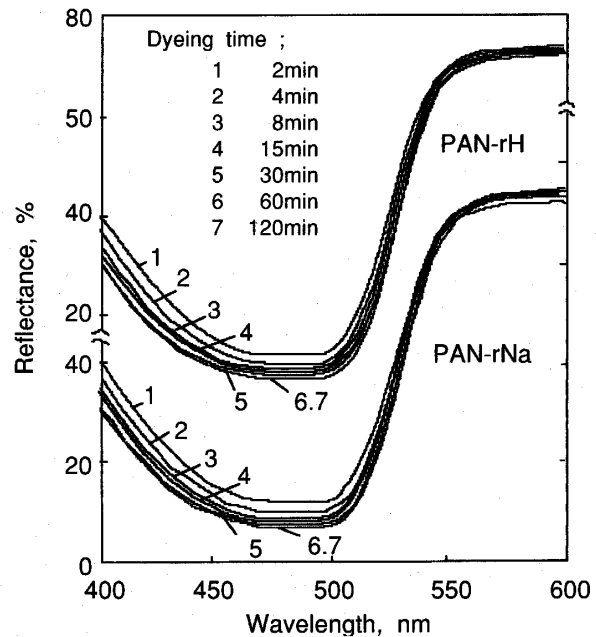


Fig. 2. Reflectance changes of PAN-rH and PAN-rNa dyed with DYE10 (10 mg/l) at 80°C for various dyeing times.

つぎにアゾ系染料による両繊維反射率スペクトル間の差違が明確であった加速染法で調製したポリメチン系染料 DYE6~9 および DYE10 による染色繊維についての反射率スペクトルを Fig. 3 および Fig. 4 に示す。Fig. 3 のうち、DYE6 により染色された繊維の反射率スペクトルの場合、PAN-rH では λ_{max} が 500~550nm 付近にある幅広い吸収が PAN-rNa に比べて低くなり、逆に 400nm 以下に λ_{max} がある短波長域の吸収帯は PAN-rNa に比べて吸収が大きいことが示された。

つぎに DYE7 においても、DYE6 に類似の変化が見られるが、PAN-rH の PAN-rNa に対する反射率スペクトル変化の度合いが小さく見えた。

DYE8 による染色繊維の反射率スペクトルは PAN-rH, PAN-rNa ともに幅広い吸収帯をもち、

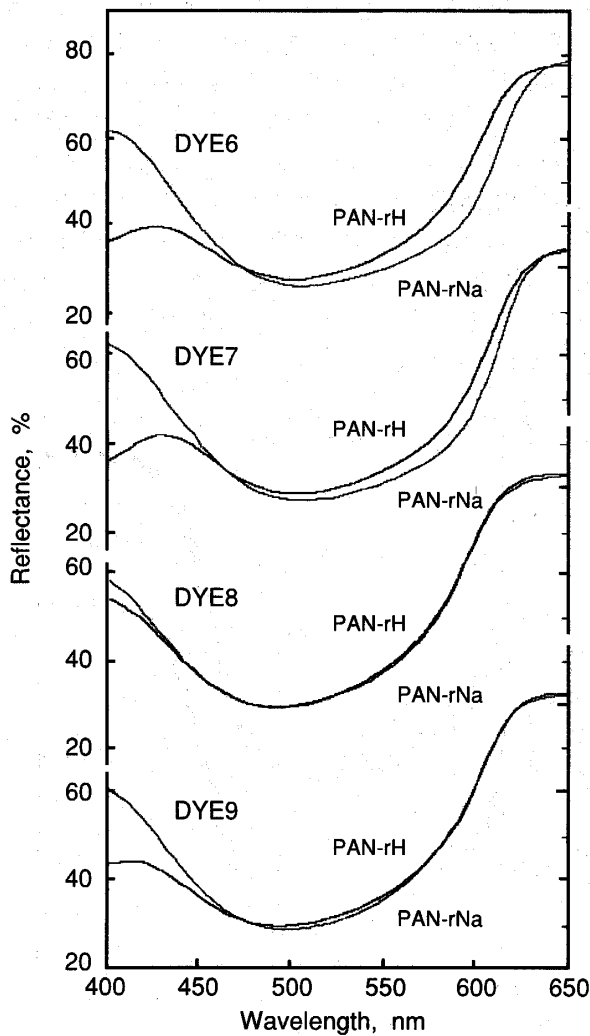


Fig. 3. Reflectance spectra of PAN-rH and PAN-rNa dyed with DYE6~9(10 mg/l).

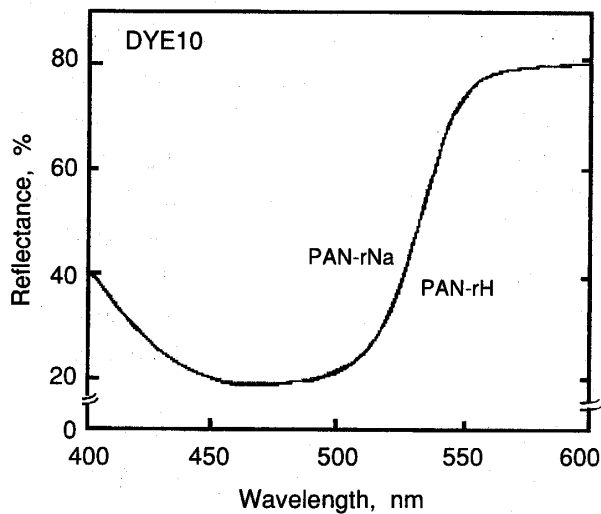


Fig. 4. Reflectance spectra of PAN-rH and PAN-rNa dyed with DYE10(10 mg/l).

DYE6, 7 に比べ少し短波長側にずれているが, PAN-rH が PAN-rNa に極めて接近しており, 短波長域での反射率差も小さい. DYE6~9 のなかでは PAN-rH と PAN-rNa との差異が最小の反射率スペクトルが示された.

DYE9 では, 染色繊維の反射率スペクトルに差異が現れている. PAN-rH が PAN-rNa に比べ主吸収帯での吸収が僅かに減少しており, 一方短波長域での差異は拡大して PAN-rH の吸収が大きくなった.

染色繊維の反射率スペクトルにおける PAN-rNa と PAN-rH との差違の大きさを DYE6~DYE9 間で, 順位を付けると, 大きい順に DYE6>DYE7>DYE9>DYE8 であった.

DYE10 についての染色繊維の反射率スペクトルを Fig. 4 に示した. DYE10 では PAN-rH の反射率スペクトルは PAN-rNa に重なっており, 両者に差がみられない.

3. 3 染色 PAN-rH, PAN-rNa の色相差

DYE6~DYE10 により染色した PAN-rNa と相当の染色 PAN-rH との間の色相差について, ミノルタ測色分光計 CM-500 により測定した CIELAB 表色値 L^* , a^* , b^* と色差 ΔE を Table 2 に示した. DYE6~DYE9 の場合, 色差 ΔE は DYE6 が最大で DYE7, DYE9, DYE8 の順に小さくなり, DYE10 の場合 ΔE は最小値が示され, Fig. 3~4 の反射率スペクトルにおいて見られる吸収帯の増減の大きさにおおむね対応している.

つぎに PAN-rNa を基準にして PAN-rH との差 ΔL^* , Δa^* , Δb^* を求め, CIELAB 表色系色度図

Table 2. Color differences in CIELAB system of PAN-rH from PAN-rNa dyed with DYE6~10.

Dye	Dyed PAN-r	L^*	a^*	b^*	ΔE
DYE6	Na	60.8	75.7	-5.3	23.2
	H	64.6	69.0	16.7	
DYE7	Na	58.3	78.0	-3.2	15.9
	H	65.8	69.8	8.2	
DYE8	Na	67.0	75.4	20.0	3.5
	H	67.7	73.0	22.4	
DYE9	Na	64.9	77.8	11.0	6.7
	H	64.9	74.4	16.9	
DYE10	Na	83.2	15.6	71.6	1.1
	H	82.4	15.4	70.7	

にプロットして色相変化について評価する¹⁰⁾。Fig. 5は Δa^* 、 Δb^* をそれぞれ横軸、縦軸にとった色度図で、 Δa^* 軸のプラス方向は赤(R)、マイナス方向は緑(G)、 Δb^* のプラス方向は黄(Y)、マイナス方向は青(B)色の増分を表す。また ΔL^* は明度の変化を表し、プラス方向の差は明度が増し淡くみえることを示す。

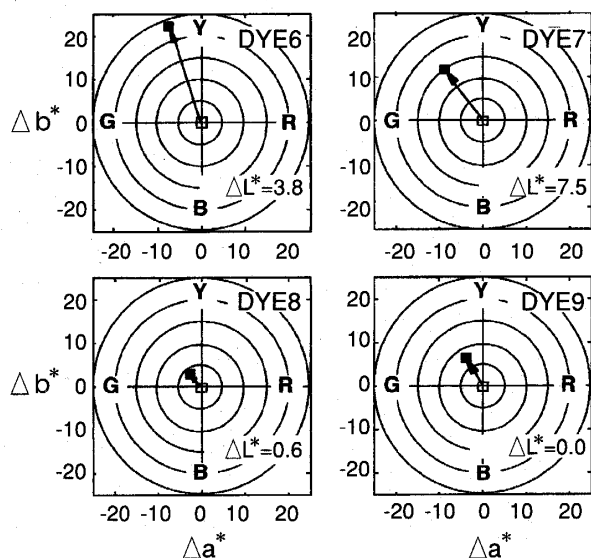


Fig. 5. Color difference of PAN-rH(■) from PAN-rNa(□) dyed with DYE6,7,8 and 9, respectively, shown in the chromatic charts of CIELAB system.

Fig. 5に示す色度図において、DYE6~DYE9のPAN-rHはいずれもPAN-rNaを基準とすると座標上マイナス Δa^* 、プラス Δb^* の象限にある。この象限は青色、赤色の反対にあたり基準のPAN-rNaに対して黄色、緑色味が増す方向、PAN-rNaの基準色である青色味の赤色から青色味が消え、赤色が淡くなったことを表す。そしてそれぞれのベクトルの長さは色相変化の大きさを表すが、DYE6>DYE7>DYE9>DYE8の順にベクトル長は大であった。DYE7では相対的に明度差 ΔL^* が大きく、色差値は約16unitであった。DYE10について両繊維間の色差は1.1unitで僅少であった。

4. 考察

5種のポリメチン系染料の塩酸水溶液中の吸収スペクトルをFig. 6およびFig. 7に図示した。DYE10の吸収スペクトル(Fig. 6)は0~1mol/lの塩酸濃度ではほとんど変化は認められない。Fig. 4

においてこの染料によるPAN-rHおよびPAN-rNaの各染色繊維の反射率スペクトルには差は認められないことと対応する。

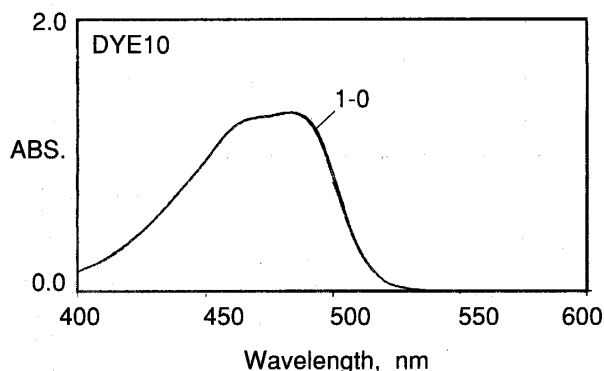


Fig. 6. Absorption spectra of DYE10 (0.025 mmol/l) in aqueous solution at various concentrations of hydrochloric acid (0 to 1mol/l)

DYE8の吸収スペクトル(Fig. 7)は0~0.1mol/lの塩酸濃度ではほとんど変化は認められないが、1mol/lの塩酸濃度では主吸収帯($\lambda_{max}=515nm$)の吸収が減少する。DYE10およびDYE8においてはそれぞれ1mol/l、0.1mol/l以下の濃度の酸性溶液中では染料との相互作用を示すスペクトル変化は表れていない。

DYE9、DYE7およびDYE6の塩酸水溶液中の吸収スペクトル(Fig. 7)では酸濃度の増加に伴い、それぞれの λ_{max} 525nm、535nmおよび540nmの吸収が減少するが、3種の染料間で酸濃度に対する吸収減少の割合が異なっている。0.01mol/lから0.1mol/lの酸濃度変化によって、それぞれの λ_{max} の吸収減少の最も大きいのはDYE6であり、DYE7、DYE9の順に小さい。この結果は3染料の酸性溶液中でのプロトンとの相互作用の強弱と関連があると考えられる。

酸濃度変化にともなう吸収スペクトルの変化の最も大きいDYE6について、Fig. 6ではその λ_{max} 540nmの吸光度は酸濃度0.01mol/lから約20%の減少がみられ、0.1mol/lでは75%に低下、1mol/lでは吸収ピークは消失することが示された。代わって400nm付近から紫外域の吸収帯が現れ、増加する。これはいわゆる短波長側へのシフトであり、他の2染料にも同様の挙動が現われている。ここに示された酸濃度にもなう吸収スペクトルの変化において、DYE6では427nmに明確な等吸収点が現れていてこの吸収スペクトルの変化はプロトン付加の平衡によることを示唆している。DYE7、DYE9およびDYE8においても、それぞれ430nm、425nm、423nmに等吸収点が現れている。

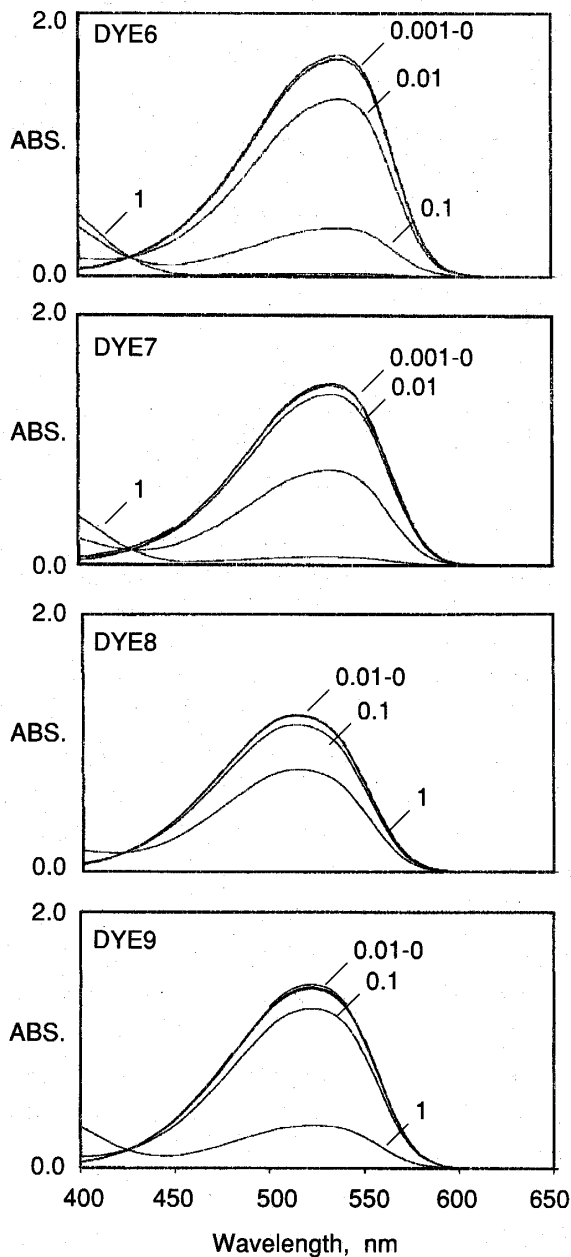


Fig. 7. Changes in absorbance spectra of DYE6~9 (0.025mmol/l) in aqueous solution at various concentrations of hydrochloric acid.

一方, 4種の染料における酸濃度変化にともなう吸収スペクトルの変化およびその変化の度合は染色された PAN-rNa から PAN-rH の反射率スペクトルの変化とその変化の度合がよく対応していることから, PAN-rNa に対する PAN-rH の色相変化は PAN-rH 中の強酸基スルホン酸基のプロトンの付加により引き起こされるハロクロミズム(造塩発色)と考えられる。また試料繊維に含有する強酸基は 40mmol/kg fiber であり, 単純に容積換算すると

約 0.034mol/l に相当するが, この強酸基量は異常な色相を呈した PAN-rH の反射率スペクトルに対応した吸収スペクトルの変化を示した染料水溶液の酸濃度 0.01~0.1mol/l のレベルに相当した。

Table 1 に記載した置換基 -X の異なる染料 DYE6, 7, 8, 9 における酸濃度変化にともなう吸収スペクトル変化の度合は大きい順に並べると, DYE6 > DYE7 > DYE9 > DYE8 であった。そしてその置換基は -CH₃, -OH, -Cl, -CN で電子供与基から電子吸引基にわたっている。電子供与性の -CH₃ 基で吸収スペクトル変化の度合が大きく, 一方電子吸引性の -CN 基では吸収スペクトル変化はほとんどみられないことから, その変化の度合はその近傍のアミノフェニル基のアミノ基窒素上の電子密度と密接に関連すると考えられ, プロトン付加の難易に係わっていると推定される。

色素分子に対するプロトン付加反応についていえば, 代表的なアゾベンゼン色素分子については多くの研究がなされている^{1, 8, 11~12}。この場合, アミノアゾベンゼンではプロトン付加によって吸収スペクトルは長波長シフトをもたらすが, プロトンはアゾ基のβ位の窒素に付加するとされている。このことは分子軌道法(molecular Orbital; MO 法)による全電荷密度の計算結果がアゾ基のα位窒素上よりもβ位窒素上において高いことから支持されている¹²。

ポリメチン系染料へのプロトン付加についての報告は見当たらないが, 古後¹³の分子軌道(MO)法による計算および解釈を基にしてつぎのような説明が考えられる。つぎに示すポリメチン色素分子の共鳴構造式(A)からプロトン付加が考えられる位置はまずアミノ基窒素であり, また別の構造式(B)についてみるとヘテロ環内窒素へのプロトン付加も考えられる。なお, さらに可能性を含めて -CH=CH- へのプロトン付加も考慮の余地がある。

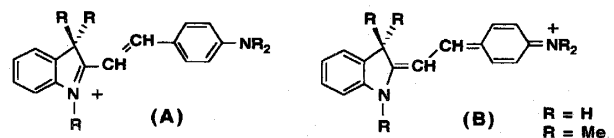


Table 3 にはポリメチンの構造式においてプロトン付加にとって着目すべき原子上の Net atomic charge(NAC)を分子軌道(MO)法によって求められた計算値として示す。仮に -CH=CH- へのプロトン付加が起こるとすれば, 大きな負値が示された Cβ であると推定される。ヘテロ環窒素とアミノ基

窒素に対する NAC 計算値, AM-1(Austin Model-1)法計算値, INDO(Intermediate Neglect of Differential Overlap)法計算値および CNDO(Complete Neglect of Differential Overlap)法計算値はいずれも負値であるが, アミノ基窒素における値がはるかに大きいので, これらの計算値はプロトン付加はアミノ基窒素で起こり易いことを示唆している。

以上の説明を基にすると, ポリメチン系染料 DYE8 および DYE6 の塩酸水溶液中において示さ

れた短波長シフトはアミノフェニル基のアミノ基窒素へのプロトン付加に起因するとした既述の推定が支持される。この場合, DYE8 においてスペクトル変化が小さく得られた理由は CN 基の電子吸引性によりアミノ基窒素上の電子密度が減少してプロトン付加が起こり難くなったためか, シアノエチル基の CN 基窒素へのプロトン付加が起こったためか, いずれの理由によるかはなお十分には明らかではないが恐らく前者によるのであらうと考えられる。

Table 3. "Net atomic charge"(x 1000) calculated on several atoms in polymethine dye molecule by various MO methods¹³⁾

Case 1 R=H				Case 2 R=R			
Atoms in dye	MO methods			Atoms in dye	MO methods		
	AM-1	INDO/S	CNDO/S		AM-1	INDO/S	CNDO/S
N(ring)	-166	-91	-178	N(ring)	-117	-54	-145
C(ring)	200	230	258	C(ring)	198	223	247
C β	-326	-97	-105	C β	-317	-103	-111
C α	128	115	122	C α	120	104	111
NH ₂	-337	-216	-257	NH ₂	-242	-150	-197

5. 要 約

本研究では染料カチオンを呈するオニウム基が発色系と共役している共役型のポリメチン系染料について, 既報⁷⁾の絶縁型を代表するアゾ系カチオン染料との対比において染着挙動を調べた。

1) ポリメチン系染料においても PAN-rH に対する染色速度は PAN-rNa に対する染色速度とほぼ同じで, 既報したように同様の機構, 通常のアクリル繊維(PAN-rNa に相当)が染料カチオンを異種の電荷として吸引し合う機構で吸着すると考えられる。すなわち, 染色の初期過程においては染料カチオンは PAN-rH に対して, PAN-rNa と同様で, 従来からの染着機構で吸着している。

2) PAN-rH および PAN-rNa にはほぼ同量の染料カチオンが吸着されているが, PAN-rH と PAN-rNa との染色繊維の色相に差違がみられる。PAN-rNa の染色繊維がその染料本来の色相であるのに対して PAN-rH の染色繊維には異常な色相を呈する染料が見出され, 染色繊維の反射率スペクトルと染料の 0.01~0.1mol/l の塩酸水溶液の吸収スペクトルとが対応することから, PAN-rH の強酸基においてこの染料とプロトンとが相互作用することが示唆された。すなわち, PAN-rH の染色繊維ではそ

れぞれの染料の色素分子へのプロトン付加平衡によって表れるハロクロミズムに相当する色相変化が現れており, 染料カチオンとして PAN-rH に吸着した染料はその色素分子部分が繊維分子中において強酸基上のプロトンとの相互作用を受けて色相が変化したと考えられる。

3) また 0.01~0.1mol/l の酸濃度は繊維分子中の強酸基上のプロトン濃度 0.04mol/kg fiber に相当する。

4) 染色繊維の色相変化はプロトン付加平衡によって表れる造塩発色に相当する。既報のアゾ系染料ではその色素分子部分アミノアゾベンゼン誘導体が示す長波長シフトであり, 本報のポリメチン系染料ではポリメチン分子へのプロトン付加による主吸収帯の吸収の減退(400nm 以下紫外域の吸収帯の吸収増をともなうので短波長シフトとも云える)が示され, 造塩発色はそれぞれの染料の系種ごとに, 色素分子部分へのプロトン付加の状態によるので, 異なると考えられる。

5) ポリメチン色素分子における主吸収帯の吸収の減退はアミノフェニル基のアミノ基窒素へのプロトン付加に起因すると考えられる。この場合, 電子供与性の CH₃ 基を有する DYE6 のスペクトル変化が大きく, 一方電子吸引性の CN 基をもつ DYE8

のスペクトル変化が小さく得られた理由はアミノ基窒素上の電子密度が増減してプロトン付加の易, 難に関係しているためと考えた. また, MO法によるNACの計算値からもプロトン付加はアミノフェニル基のアミノ基窒素に起り易いことが示唆された.

謝 辞

本研究にあたり, 日本化薬(株)総合研究所システムセンター古後義也氏からメチン系色素のプロトン付加に対する有益なご教示を賜りました. また保土ヶ谷化学(株)から染料原体の提供を受けました. 併せて厚くお礼を申し上げます.

文 献

- 1) Griffiths J., *Colour and constitution of organic molecules*, Academic Press, New York, pp177-195(1976)
- 2) 西 久夫, 色素の化学, 共立出版, 東京, pp89~94(1985)
- 3) Nogai A., *Chemiefasern*, **36/38** 908-911(1986)
- 4) 日本エクスラン工業 日本特許 第 873, 112 号
- 5) 日本エクスラン工業 日本特許 第 613, 892 号
- 6) Hoten M., Kojima Y. and Ito, T., *J. Soc. Dyers and Colourists*, **108** 21-28 (1992)
- 7) Hoten, M., *J. Soc. Dyers and Colourists*, **112** 123-126(1996)
- 8) Zollinger, H., *Color Chemistry*, VCH, Weinheim New York; pp117-128(1987).
- 9) Shibukawa, T., Sone M., Uchida A. and Iwahori, K., *J. Polym. Sci. A-1*, **5** 2857-2865(1967)
- 10) JIS Z 8729-8730-1980, JIS ハンドブック-33 色彩, 日本規格協会, 東京, pp193-220(1994)
- 11) Fabian J. and Hartmann H., *Light absorption of organic colorants*, Spriger, Berlin, pp74-85(1980)
- 12) 時田澄男, 松岡賢, 古後義也, 木原寛, 機能性色素の分子設計 PPP 分子軌道法とその活用, 丸善, 東京, pp102-108(1989)
- 13) 古後義也, 未発表 私信(1991/8/7)