

n-Alkyl-dimethyl-3-chloro-2-hydroxypropylammonium chlorides により カチオン化されたセルロース繊維の直接染料による染色

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

Dyeing the cationized cellulosic fibers with n-alkyl-dimethyl 3-chloro-2-hydroxypropyl ammonium chlorides with direct dyes

Yuko Sawa, Seiko Hanaoka and Masanobu Hoten

*Department of Human Environmental Sciences,
School of Human Environmental Sciences,
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558, Japan*

n-Alkyl-dimethyl-3-chloro-2-hydroxypropylammonium chlorides having an alkyl group of different chain lengths 1, 8 and 16, were applied as cationizing agents for preparing the cationized cellulosic fibers. The cationized fibers having alkyl chain length of 1 and 8 displayed the high level of the dye-exhaustion in dyeing with direct dyes, C.I. Direct Black 22, without the addition of electrolyte. The dyed fibers were superior in color fastness to the dyed original cellulosic fiber, whereas the dyed fiber having alkyl chain length of 16 was considerably inferior. And the dyed fiber having alkyl length of C16 with C.I. Direct Black 22 showed a dark wine color, which was much different from the black color of the dyed fibers having alkyl chain length of 1 and 8, the original. The dyeing properties and mechanism of the cationized fibers having different alkyl chain length with direct dye were discussed.

1. 緒言

木綿などのセルロース繊維の水酸基にアミノ基やアンモニウムイオンを含む置換基を結合させてセルロース繊維をカチオン化して、セルロース繊維の染色性を改質しようとする研究は古くから行われてきた¹⁾⁵⁾。たとえば、セルロースにエピクロロヒドリンのような塩素原子をもつエポキシサイドを反応させた後、アミン類など窒素化合物との反応でセルロース繊維にアンモニウムカチオンを導入するものである。その研究の狙いは直接染料や反応染料の吸着を促進させることであり、その成果は工業染色における染料や薬剤の高効率活用と排水公害負荷の軽減のために利用しようとして試みられた。また、近年 Seong らはアンモニウムカチオンが抗菌活性を有す

ることに着目して、種々のアルキルアミンとエピクロロヒドリンとから合成したカチオン化剤によりカチオン化木綿を調製し、それらの酸性染料による染色性と抗菌活性についてアルキル基の効果を主体に研究した⁵⁾。一般に、抗菌材料に用いられるアンモニウムカチオンに繋がるアルキル鎖の鎖長は 12 から 18 が有効とされているが、ここで用いられたアルキル鎖長は 5 までの鎖長の短いものであったので、著者らは前報⁶⁾においてアルキル鎖長を 1-18 に設定したカチオン化セルロース繊維の抗菌活性について研究を行った。

本研究では、前報⁶⁾に用いたアルキル化剤の中から、鎖長が 1, 8 および 16 の 3 種類のカチオン化剤を選んでセルロース繊維に付加反応させて試料を調製した。これらのカチオン化セルロース繊維 CI,

C8, C16 を用い、直接染料による染色における第4級アンモニウム塩に付加されたアルキル鎖長の染色性への影響について調べた。

2. 実験

2.1 試料および試薬

2.1.1 繊維試料

カチオン化反応に供するセルロース繊維にはポリノジック「タフセル」およびその織物を選び、前報⁶⁾と同様に精練した。

2.1.2 試薬

セルロース繊維のカチオン化処理には、以下の3種の第4級アンモニウム塩(*n*-Alkyl-dimethyl-3-chloro-2-hydroxypropylammonium chloride)を用いた。これらのカチオン化剤は前報⁶⁾で合成されたものである。

n=1: trimethyl-3-chloro-2-hydroxypropyl ammonium chloride カチオン化繊維の略称; C1

n=8: octyl-dimethyl-3-chloro-2-hydroxypropyl ammonium chloride 同繊維の略称; C8

n=16: hexadecyl-dimethyl-3-chloro-2-hydroxypropyl ammonium chloride 同繊維の略称; C16

また精練した未処理繊維を以下では C0 と称する。

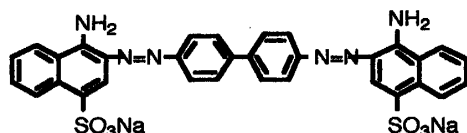
染色助剤として硫酸ナトリウム(和光純薬、以下では SS と記す)を使用した。

染色堅牢度試験には、マルセル石鹼、酢酸、L-ヒスチジン塩酸塩-1H₂O(和光純薬)、塩化ナトリウム(ナカライテスク)、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム(和光純薬)を使用した。

2.1.3 染料

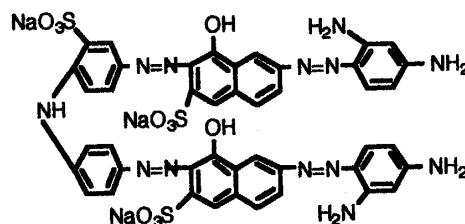
供試染料には典型的な直接染料として Cong Red (以下、CR と記す)および濃色化の究極として黒色単品染料 Direct Fast Black B 160% (以下、Bk-22 と記す)を用いた。いずれも試薬特級を入手し、そのまま用いた。

Congo Red(C.I.Direct Red 28): 略号 CR



Direct Fast Black B(C.I.Direct Black 22)

略号: Bk-22



2.2 実験方法

2.2.1 カチオン化セルロース繊維の調製

セルロース繊維のカチオン化は前報⁶⁾にしたがって浴比 1:50 で 80℃, 20 分の処理を行った。所定量のカチオン化剤を蒸留水に溶解させ、精秤した繊維試料とともに共栓付フラスコに入れ、均質な吸着を促すように 10 分間よく攪拌した。所定濃度(対カチオン化剤 30wt%)になるように水酸化ナトリウムを添加し、シェーキングバス(タイテック)を用いて 80℃で 20 分間の振盪反応を行った。反応終了後、蒸留水で十分に洗浄し、さらに、2-プロパノールで洗浄して未反応のカチオン化剤を除去し、乾燥させた。

2.2.2 カチオン化基量の染色法による定量

カチオン化処理によりセルロース繊維に結合したカチオン基(第4級アンモニウム塩)の量は染色法⁶⁾により定量した。

2.2.3 カチオン化繊維の吸水速度測定

長鎖アルキル基をもつ第4級アンモニウム塩によりカチオン化されたセルロース繊維の疎水化の度合いを吸水速度法(沈降法)によって測定した。

未処理繊維とカチオン化繊維をそれぞれ 0.1g 採取して繊維塊とした。これらの繊維塊を 20±2℃の水槽中に浮かべ、繊維塊が湿潤して水中に沈降し始めるまでに要する時間を測定した。

2.2.4 カチオン化セルロース繊維の染色

2.2.4.1 直接染料による染色

供試繊維 C0, C1, C8, C16 の染色には上下振盪染色機(上野山工機)を用いた。試料重量は 0.5g とし、浴比 1:100, SS 添加量 0-30% o.w.f., 80℃で 30 分間染色を行った。染料濃度は CR では 1% o.w.f., Bk-22 では 4% o.w.f. である。染着率は分光光度計 UV-2200(島津)を用いて常法により測定した染色残浴の吸光度から算定した。

2.2.4.2 染色堅牢度試験

染色堅牢度試験には、2.2.1 に示す方法でカチオ

ン化したポリノジック織物を 2.2.4.1 と同様に染色して使用した。実施した試験項目は、

耐光堅牢度：JIS L-0842(1988)カーボアーク灯光に対する染色堅牢度試験方法 第3露光法

洗濯堅牢度：JIS L-0844(1986)洗濯に対する染色堅牢度試験方法 A-2法

汗堅牢度：JIS L-0848(1978)汗に対する染色堅牢度試験方法 A法

摩擦堅牢度：JIS L-0849(1971)摩擦に対する染色堅牢度試験方法 II法の4法である。

2.2.4.3 染色試料布の反射率スペクトルと染料溶液の吸収スペクトル測定

染色試料布の反射率スペクトルは分光測色機 CM-2002(ミノルタ)を用いて 400-700nm の範囲で測定した。反射率スペクトルに表れた特異な変化について調べるため、一定濃度の染料水溶液に添加するカチオン化剤の濃度を変えて、それらの吸収スペクトルを分光光度計 UV-2200 により測定した。

3. 結果と考察

3.1 カチオン化セルロース繊維の調製

カチオン化剤によってセルロース繊維のカチオン

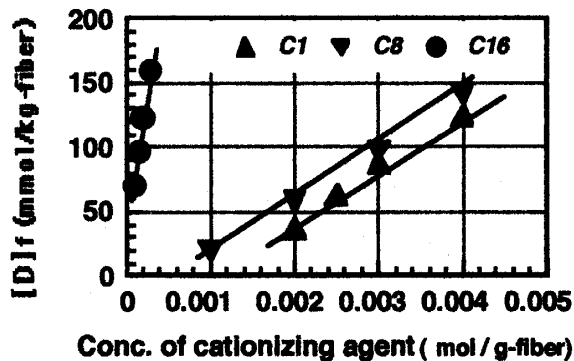


Fig. 1. Relations between the concentration of cationizing agents used in cationization and the equilibrium up-take $[D]_f$ of Acid Orange II.

Table 1. Relations between the concentration of the cationizing agents used and the equilibrium dye up-take of Acid Orange II.

Cationizing agent	C1	C8	C16
Conc. of cationizing agent (mol / g-fiber)	0.0034	0.0031	0.00016
Equilibrium dye up-take (mmol / kg-fiber)	105	89	93

化を行った。約 100mmol / kg-fiber のカチオン基をセルロースに導入することを目標としてカチオン化剤の仕込み量と繊維に結合したカチオン基量の関係を明らかにした。結合したカチオン基量は酸性染料 Acid Orange II の平衡染着量で表した。カチオン化剤 C16 は吸着能が高く、適正な仕込み濃度は C1 や C8 の約 1 / 10 であることを見出した。カチオン化剤の仕込み濃度と結合したカチオン基量の関係はほぼ直線で表された (Fig. 1.)。また、この関係から約 100 mmol / kg-fiber のカチオン基を導入するためのカチオン化剤仕込み濃度を求めてカチオン化を行ない、Table 1. に示す試料を調製した。

3.2 カチオン化セルロース繊維の吸水性

カチオン化セルロース繊維 C1, C8, C16 ではアルキル鎖長に応じてセルロース繊維本来の吸水性が失われると考えられる。ここでは沈降法による繊維塊の吸水速度を測定した。Table 2. に示すとおり沈降速度、すなわち水面に浮かべた繊維塊が水中に沈降し始めるまでの時間(sec)はアルキル鎖長の長いカチオン化剤で処理されたものほど長い。なかでも C16 はきわめて長時間を必要とし、アルキル鎖が長いほど疎水化が進むため沈降速度は格段に遅くなることを確認した。

Table 2. Water absorbency of the cationized celluloses having different length of alkyl chain.

	C0	C1	C8	C16
time(sec)	0	0	12	560

Water absorbency ; by determination of settle time.

3.3 カチオン化セルロース繊維の染色

古くからセルロース繊維の染色には直接染料が使用されてきた。直接染料は水に易溶性であり、染色の第1段階の染料吸着過程では吸着力は弱く、通常は多くの塩が染色系に添加されて染着を促進させる。しかし、多量に添加された塩は加工コストや染色排水処理の負荷を大きくする難点がある。本報ではカチオン化セルロース繊維を直接染料によって染色する場合、SS を使用して染色する標準処方比べてどの程度の濃染化効果があるのか、またアルキル鎖長の違いが濃染化効果にどのように影響するのかについて検討した。

直接染料として代表的な2品種を選び、標準処方による染色ではSSの添加やカチオン化により染着率がどのように変化するかを調べた。Fig. 2. に示

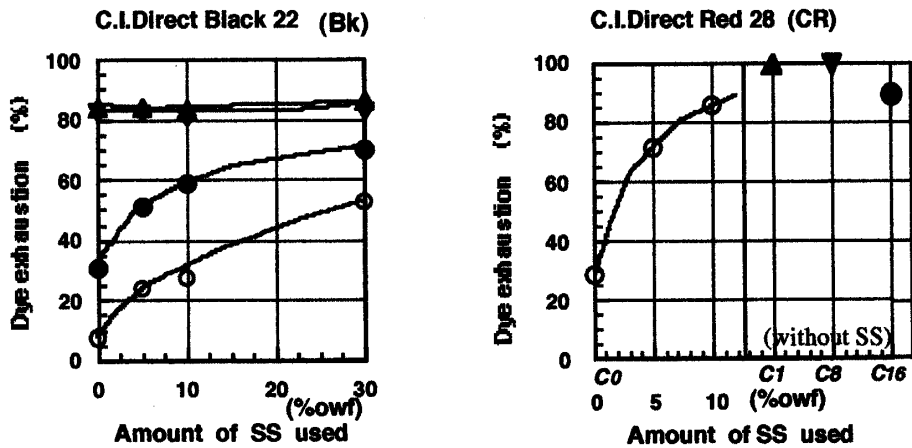


Fig. 2. Effect of alkyl chain length in cationizing agents on dye exhaustion in dyeing the cationized cellulosic fibers of C1(▲), C8(▼) and C16(●) with direct dyes and the influences of amount of sodium sulfate (SS) in the dyebath to the dye exhaustion in dyeing C0(○).

すようにカチオン化による染着率の向上は C1 および C8 において著しく、C16 の染着率は C0 に比べて約 20% 増加した。Bk-22 による染色の場合、C0 の染着率は SS の添加により増加し、添加量 30% o.w.f. では無添加の場合の 6.5 倍に達し、十分に満足な黒色が得られた。これを基準にしてカチオン化繊維の染着率から濃染効果を評価した。C1 および C8 では SS 無添加でも 30% o.w.f. 添加時の C0 の約 1.6 倍の染着率を示し、カチオン化による濃染効果は顕著であった。しかし、この場合には C0 にみられた塩添加効果は認められず、塩の添加による染着率向上は 2-3% 程度であった。一方、C16 の染着性は C1 や C8 とは様相が異なった。染着率は SS 無添加でも C0 に比べて約 20% 増加してカチオン化の効果が認められ、添加量 30% o.w.f. に至るまで染着率は増加した。このことは、C16 の染着率の向上には C0 と同様の添加塩効果だけでなく、C1 や C8 よりも弱いカチオン化効果も係わることを示している。染色後の残浴中の染料濃度という視点でみると、30% o.w.f. の SS を添加して十分な黒色を得た場合でも、C0 は約半分の染料を染浴に残していることになる。しかし、C1 や C8 の残浴染料濃度は C0 の場合の 1/3-1/2 に相当し、さらに濃い黒色を得ることができた。このようにカチオン化されたセルロース繊維では染色廃液中に含まれる SS 濃度を減らすことができ、明らかな排水負荷の軽減効果を示した。

CR による染色の場合、C1, C8, C16 の染着率は SS 無添加でも 10% o.w.f. の SS を添加して染色した C0 の染着率を越えた。本実験では染料濃度が低い

ためほぼ完全に吸尽したが、さらに染料濃度を増せば未処理繊維との格差は一層明確になると考えられる。

3.4 直接染料による染色布の色相

直接染料の染色において C1 や C8 に比べて C16 は染着性だけでなく染色繊維の色相も異なることを見出した。そこで、原綿と同条件でカチオン化処理を施したポリノジック織物 C0 布と C1 布、C8 布および C16 布を既述の条件で染色した試料布を調製し、測色および染色堅牢度試験に供した。

Bk-22 による染色布の反射率スペクトルを Fig.

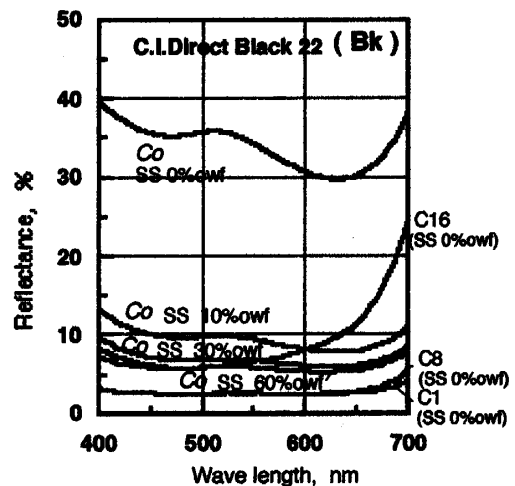


Fig. 3. Reflectance spectra of the dyed fabrics of C1, C8 and C16 with C.I. Direct Black 22 (4% o.w.f.) without sodium sulfate (SS), comparing to those of the dyed fabrics of C0 by adding SS of different concentrations.

3. に示した. SS 無添加で染色した C0 布の反射率スペクトルは短波長域の反射率が相対的に高い青味の灰色を呈し, 500nm での反射率は 35%であった. SS の添加量増加にともない反射率スペクトルは相対的な形状を保ちながら圧縮され, 濃色化が進んで暗い灰色を経て黒色になった. 500nm での反射率は SS 添加量が 10% o.w.f. では 10%, 30% o.w.f. では 7%, 60% o.w.f. では 6% まで低下した. SS 無添加で染色した C1 布と C8 布では反射率が 3% まで低下し, C8 布では 650nm より長波長域で 2-3% の反射率の上昇がみられた. さらに C16 布では C1 布や C8 布に比べて短波長域の反射率が約 5%, 長波長域ではより顕著に上昇し, 700nm では 25% を示す暗赤色の反射率スペクトルを呈した.

Fig. 4. では反射率スペクトルの変化 (Fig. 3.) を色変化の推移として明らかにするため, SS 添加量の増加にともなう C0 布の色変化とアルキル鎖長増大にともなう C1 布, C8 布, C16 布の色変化を $L^*a^*b^*$ 表色系の CIELAB 色空間に表した. 色空間は直交軸 a^*b^* による色度平面に垂直軸として明度 L^* を定めた 3 次元立体図として表される. C0 布の a^*b^* 色度平面における座標 (a^*, b^*) 値は (-2, -4) から (0.6, -4) のきわめて低彩度域の変化で, 青-緑象限で青色味の暗灰色から黒色へと色相が変化している. また, 色度平面における変化は小さいが明度軸上での変化は大きく, L^* 値は約 40 も変化した.

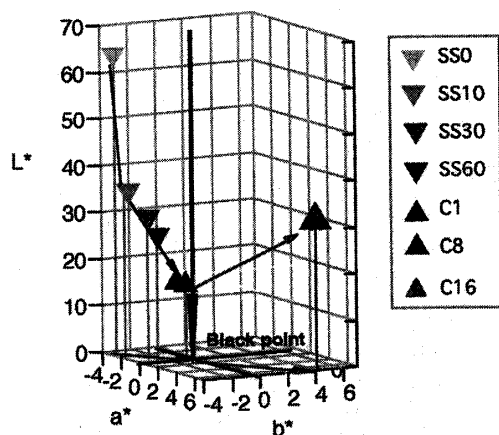


Fig. 4. Display of color changes in the dyed fabrics of C1, C8 and C16 with C.I. Direct Black 22 without SS and C0 by changing concentration of SS on CIELAB color space ($L^*a^*b^*$ labels), showing approximate relative locations of gray, black and very dark red colors of the dyed fabrics.

C1 布と C8 布では L^* 値が 18 まで低下し, 色度は SS を 60% 添加した C0 布の低彩度の青系暗灰色よりもさらに彩度を下げ, 明度中心軸近傍の無彩色黒色になった. C16 布では明度値が大きく明るくなり, 色度座標 (7, 4) に位置する低彩度域の暗赤色であった.

この異常な染色色相を惹起した染着様式について

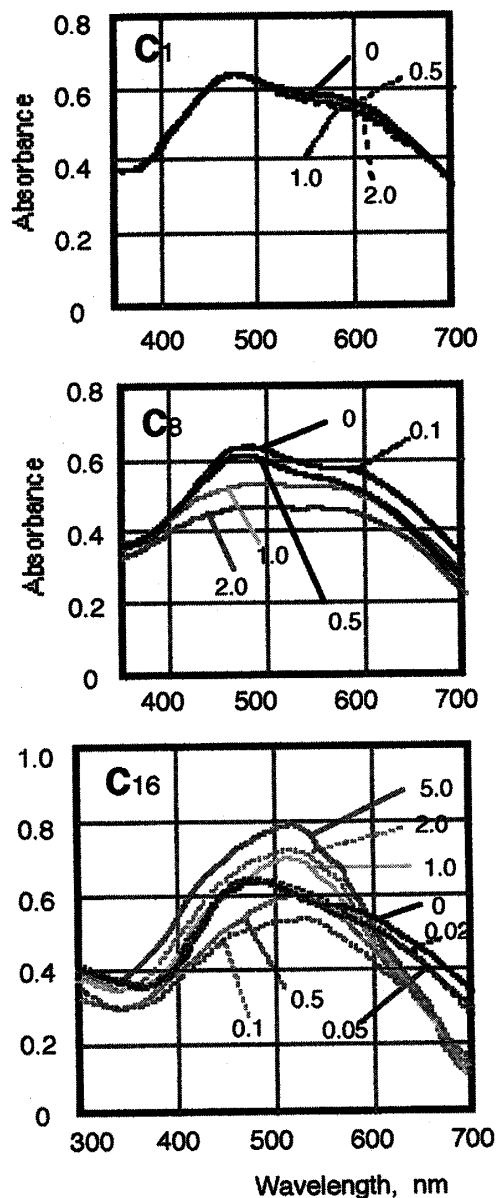


Fig. 5. Absorbance spectra of aqueous solutions of C.I. Direct Black 22, which were contained with different concentrations of cationizing agent, C1, C8 and C16. Numbers in Figure show the concentrations of cationizer in molar ratio to dye.

Dye concentration : 2.0×10^{-4} mol / L.

考察するため、カチオン化剤を添加した系での Bk-22 水溶液 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) の吸収スペクトルを測定し、その結果を Fig. 5. に示した。鎖長の短い C1 ではモル比が 1 以上のカチオン化剤 C1 を染料に添加すると 580nm 付近の吸収強度がわずかに下がる傾向がみられた。C8 ではモル比が 0.5 の場合に全般にわたり吸収強度が低下し、等モル比を越えると明らかな吸収強度低下と 580nm の吸収強度増加による赤色化現象が現れた。470nm 付近と 580nm 付近にピークをもち可視域全般に広がる吸収スペクトルは染料本来の黒色によるもので、短鎖のカチオン化剤の添加にともなう吸収強度の低下は溶液中の染料の凝集や沈殿による吸光係数の低下により現れると解釈できる。C16 布ではさらに変化が大きい。580nm 付近の吸収強度はモル比 0.05 以下でわずかに低下し、0.1 を越えるとさらに低下して 520-530nm にシングルピークをもつ吸収スペクトルにかわった。さらにモル比が増すと 520-530nm の吸収強度が増大する方向に転じる。このような吸収スペクトルの変化は水溶液の色が暗黒色から暗赤色に変化することを表し、C16 布の色相は Fig. 4. に示すとおりであった。また、Fig. 3. の反射スペクトルに見られた長波長側での顕著な上昇(赤みを帯びる動向)は吸収スペクトルの変化動向とも合致した。この結果から、長鎖アルキルアンモニウムと大きな共役構造を有する色素分子との間には特異な相互作用が存在し、その作用により吸収スペクトル

が変化したと推測した。

3.5 直接染料による染色布の染色堅牢度

3.4 でカチオン化されたポリノジック織物では添加塩を要することなく、直接染料により実用的な濃色が得られることがわかった。それらの染色布について以下の 4 項目の染色堅牢度試験を JIS 法にしたがって実施し、試験結果を Table 3. にまとめた。

耐光堅牢度は 3 級以上 6 級まで、各級毎の標準時間に近い 3 級;4 時間, 4 級;9 時間, 5 級;17 時間, 6 級;33 時間のカーボンアーク灯の露光を行った。ブルースケールの変退色が 4 級に達したことを確かめた上で、試料染色布の各級における色差(4 級未満または 4 級)を判定した。4 級以上のときは引き続き上級の露光を続けた。C0 の通常の添加塩染色布の耐光堅牢度では 5 級であったが、C1 布では 1 級相当向上し 6 級と判定された。また C8 布では 1 級相当低下し、変色現象の見られた C16 布では 3 級未満と著しい劣化が認められた。上述のように長鎖アルキルアンモニウムカチオンは染料に対して色相変化を生じる特異な相互作用力をもち、染色に係わる染料分子は安定性を欠いた状態にあると推察した。

洗濯堅牢度の結果、C16 布は変退色が大きく、脱落した染料による汚染も著しいことがわかった。C0 布の添加塩染色では SS の添加量増加により濃色化が進むが、染料の結合力の弱さから脱着による退色が進むため脱着染料による白布汚染も悪化して

Table 3. Color Fastness of the dyed cationized cellulosic fabrics with C.I. Direct Black 22.

Fastness test method	Untreated, C0				Cationized			
	SS used (% o.w.f.)				C1	C8	C16	
	0	10	30	60				
Light ^{a)}				5	6	4	<3	
Washing ^{b)}	Change	4-5	3-4	3-4	3	4	4-5	1-2
<Method A-2>	Staining to cotton	5	2-3	2-3	2	5	3	1-2
	to wool	5	5	5	5	5	5	5
Perspiration ^{c)}	<Acid> Change	5	5	5	5	4-5	4-5	5
<Method A>	Staining	4-5	5	5	5	4-5	4-5	5
	<Alkali> Change	4-5	5	5	5	5	5	3
	Staining	5	5	4-5	4-5	4	4-5	5
Rubbing ^{d)}	Staining Dry	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4
<Method II>	Wet	4-5	4	3-4	3-4	2-3	2-3	1-2

a) by Testing methods for Color fastness to carbon arc lamp light; JIS L0842(1988)

b) by Testing methods for Color fastness to washing and laundering; JIS L0844(1986)

c) by Testing methods for Color fastness to perspiration; JIS L0848(1978)

d) by Testing methods for Color fastness to rubbing; JIS L0849(1971)

SS 60%添加では変退色/汚染級数は3級/2級となった。カチオン化は染料アニオンの強固な結合を促すため、C0布に比べてカチオン化された布の堅牢度は明らかに改善された。ただし、C8布では綿汚染が3級であった。また、C16布では変退色/汚染ともに1-2級で、染色色相の異変を引起こした異常染色がその原因と考えられる。

摩擦堅牢度ではC1布とC8布の湿摩擦堅牢度が低かったことから、過剰で不安定に染着した染料の存在が予想される。このため濃色染色において実施されるソーピングなどの後処理を行い、堅牢度改善の処置をとることも必要となる。C0布の添加塩増加による湿摩擦の低下は濃色化が進むと、不安定に染着した染料が増加することによるもので、C1布やC8布と同様の現象であると考えられる。C16布は他に比べて堅牢度が低いが、これは長鎖アルキルをもつカチオン基と染料との間の相互作用力による染色がきわめて不安定であることを示している。

汗堅牢度は全般に安定な結果を示した。

4. 総括

本研究ではアルキル鎖長が1, 8, 16と異なる3種類のカチオン化剤をセルロース繊維に結合させた繊維試料を調製して、直接染料による染色性への影響を調べた。とくに、カチオン化効果とアルキル鎖長の違いの2点から染色性への影響について考察を行った。

- 1) セルロース繊維のカチオン化においてカチオン化剤の仕込量と繊維に結合したカチオン基量との間に比例関係を見出した。この関係から約100mmol/kg-fiberのカチオン基を導入したカチオン化セルロース繊維C1, C8, C16を調製した。
- 2) アルキル鎖長の長いカチオン基を導入するとセルロース繊維本来の性質が大きく変化した。とりわけ染色において影響を及ぼす繊維の吸水性について、 $C1 < C8 < C16$ の順に疎水性が強くなり、吸水性が低い傾向があった。
- 3) 一般に、直接染料による染色では染色率向上のために多量に塩を添加することが必須である。しかし、カチオン化セルロース繊維では添加塩なしでも、通常の染色処方に使用される量のSSを添加した未処理繊維C0に比べて顕著に濃く染まった。C.I. Direct Black 22(Bk-22)では染色率がC0の1.6倍以上に及び、カチオン化により明らかな濃色化効果を示した。

- 4) テトラキスアゾ系の大きな分子構造をもつBk-22の染着挙動にはC1とC16とで著しい差があった。C1, C8に対する染着は明らかに染料アニオンとしての吸着に類すると推察された。一方、C16では添加塩による染着増進効果がみられ、C0への吸着挙動との類似が観察された。また、C0よりも染着量が格段に高いので染料アニオンとしての吸着も兼ね備えていると推察した。
- 5) C16の色相は他に比べて異常で、染色堅牢度特性にもいくつかの項目に劣化が見られた。このことから通常の直接染料の染着あるいは染料アニオンとしての染着とは異なる染着機構が想定された。
- 6) C16におけるBk-22の異常な染着現象について考察するため、染色布の反射率スペクトルとカチオン化剤を添加した染料水溶液の吸収スペクトルとを対比した。反射スペクトルに見られた長波長側での顕著な上昇(赤みを帯びる動向)は吸収スペクトルの変化動向に合致した。この結果から長鎖アルキルアンモニウムと大きな共役構造を有する色素分子の間には特異な相互作用が存在し、その作用により吸収スペクトルが変化したと解釈した。
- 7) 直接染料では繊維のカチオン化により染料アニオンの強固な結合を促すため未処理布に比べ堅牢度は明らかに改善された。しかし、過剰で不安定に染着した染料の存在に起因すると推察される堅牢度低下が認められた。この場合、濃色染色においては十分なソーピングなどの後処理を行い、堅牢度改善の処置を取ることが必要であると考えた。

文献

- 1) Evans, G.E., Shore, J. and Stead, C.V., *J.S.D.C.*, **100**, 304-315(1984)
- 2) D.M. Lewis and X. Lei, *Text. Chem. Colorist*, **21**, 23-28(1989)
- 3) T.S. Wu and K.M. Chen, *J.S.D.C.*, **108**, 388-394(1992)
- 4) M. Kamel, M.M. Kamel, B.M. Youssef and G.M. Shokry, *J.S.D.C.*, **114**, 101-104(1998)
- 5) H.S. Seong and S.W. Ko, *J.S.D.C.*, **114**, 124-129(1998)
- 6) 澤裕子, 山林智映, 甫天正靖, 武庫川女子大紀要(自然科学), **48**, 19-26(2000)