綿繊維の液体アンモニア処理 —実用機での各種処理条件に於ける綿繊維の構造変化—

信州大学繊維学部 柳内雄一・濱田州博・清水義雄

The Liquid Ammonia Treatment of Cotton Fibers - The Structural Changes of Cotton Fibers under Various Treatment Conditions in Practical Units

Yuichi Yanai, Kunihiro Hamada, and Yoshio Shimizu

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda, Nagano 386-8567, Japan

Abstract: The structural changes of cotton fibers by practical liquid ammonia treatment under four different conditions were investigated. Two liquid ammonia units were used, one of which had one drying cylinder and the other had two cylinders. The running speed of each unit was set at high or low. In each unit, the lattice type I did not decrease even after long ammonia wetting, and as the drying time increased, the lattice type III increased, the amorphous region also decreased. Therefore, regarding practical liquid ammonia treatment, the changes in the crystal structure are thought to occur as follows: Almost all cellulose changes to ammonia cellulose after short ammonia wetting, and along with the removal of the ammonia, the lattice type III increases, the amorphous region decreases and the residual ammonia cellulose converts to the lattice type I. It was found that after liquid ammonia treatment the pore volume corresponding to the PEG radius over 1.1nm and the water retention decrease, the dry and wet crease recovery angle, the tear strength, the tensile strength and the dye uptake increase. The degree of decrease or increase depends on the degree of drying respectively.

(Received 31 March, 2005; Accepted 14 July, 2005)

1. 緒 言

液体アンモニア加工は綿を主体とするセルロース繊維の加工に現在広く使われている。液体アンモニア加工に関する研究は Barry らの報告 [1] 以降多数あり、それらは Wakida, Herick, Greenwood, Hasegawa らの総説 [2-5] に紹介されている。Bredereck らの論文 [6] の引用も参考になる。しかし、殆どの研究は実験室規模での処理に関するものであり、実用機での処理条件を扱ったものは少ない。その中でいくつかの例を挙げると、Bredereck ら [7] はドイツの Martini 社のアンモニアドライ方式 [6] による液安加工機を使用した検討を行った。薄地は 20m/min. と 30m/min., 厚地は 14m/min. と 22m/min. の運転速度で処理し、運転速度の影響は少なかったとしている。また短時間で効果を示す液体アンモニアの作用は結晶領域の変化によるものではないと推定し、繊維構造変化にとって、液体アンモニアの作用時間は蒸発除去の程度ほど重要ではないとした。

しかしその後 Bredereck ら [6] は上述の Martini 社とベルギーの Veramtex 社（アンモニアウェット方式）での液体アンモニア処理された織物の結晶構造や細孔分布を調べ、加工時期の異なる織物は異なる結果を示し、樹脂加工効果にばらつきが出ることを報告した。即ち、加工条件によって液

体アンモニアの作用効果に差のあることを示唆した。また Abe ら [8,9] は実用機による繰返し液体アンモニア処理を検討し、2 回繰返し処理の場合 III 型が多いデータを報告した。

本報では乾燥シリンダーの数が 1 基または 2 基である 2 台の液体アンモニア処理装置を使い、高速と低速の二つの条件で処理して加工結果との関係を検討する。

2. 実 験

2.1 使用生地

経緯 50 番手単糸 (11.8tex), 打込み 2.54cm 当り経 148 本緯 80 本の綿 100% 生地を糊抜き、精練、漂白したものを使用した。

2.2 液体アンモニア処理

液体アンモニア処理は日清紡績 (株) 美合工場の実用機によって行った。実用機では Fig. 1 の様にアンモニアへの浸漬と約 130℃ のシリンダーによる乾燥及びスチーミングが連続して行われる。機台は複数あり、各部の構成、仕様は同じであるが、乾燥シリンダーについては 1 基のものと 2 基のものがある。本実験では乾燥シリンダー 1 基の 2 号機 (LA2) と乾燥シリンダー 2 基の 4 号機 (LA4) を使用した。

Fig. 1 Practical liquid ammonia unit.

2号機の乾燥シリンダーはシリンダーと共に回転するブランケットで処理布を抑えるパルマー方式である。4号機の乾燥シリンダー1基目はパルマー方式であるが、2基目はブランケットなしのシリンダーだけである。各々の機台について低速 (Low)、高速 (High) の2段階の運転速度を設定した。各部の滞留時間を計算するにあたって、液体アンモニア浸漬槽から乾燥シリンダー入口まではアンモニアで湿潤しているので、これを湿潤部とし、乾燥シリンダーからスチーミング室入口までを乾燥部とした。湿潤部、乾燥部及びスチーミング部の滞留時間は機台と運転速度毎に下記の通りである。

Table 1 The dwelling times for each treatment section under four different conditions.

Running speed of liquid ammonia units	Dwelling time (sec.)		
	Wetting section	Drying section	Steaming section
LA2 High	5.8	13	38
LA2 Low	69.6	156	456
LA4 High	5.4	30	51
LA4 Low	32.4	180	306

2.3 X線回折及びピーク分離

広角X線回折測定は理学電機(株)製X線発生装置 Rotor Flex RU200Bを用い、Ni フィルターで濾光した CuK α 線(出力 40kV, 150mA)を線源とした。波形のピーク分離には MDI 社の解析ソフト Jade (Ver. 5)を使用した。試料は 17.5mm $\times$ 19.5mmの布を5枚重ねてホルダーに取り付けた。

2.4 液体クロマトグラフィーによる細孔分析

Kasahara ら[10]の報告及び前報[11]に基づいて実施した。分析用試料は布から長さ約40cmの経糸約1000本(20 $^{\circ}$ C, 65%で4g弱)を採取し、平行に並べた。これを約12時間蒸留水に浸漬して膨潤させてから内径6mm、長さ30cmのステンレスカラムに引き込み、糸束の両端を強く引いて緩みを除いた後、両端を切り落とした。充填量は乾燥体積としてカラム体積の約30%である。

高速液体クロマトグラフィーは島津製作所 HPLC システム CLASS-LC10 (検出器 DID-10A, ポンプ LC-10AD, デガッサー DGU-12A, オープン CTO-10AC, バスモジュール CBM-10A)を使用した。プローブとして分子量 106 から 960,000 までのジーエルサイエンス社製ポリエチレングリコール (PEG) を用いた。PEG 溶液の濃度は 3wt% 溶液とした。注入量 20 μ l, 流速 0.5ml/min, 温度 30 $^{\circ}$ C で溶出曲線を採取し、ピーク溶出時間と流速の積からカラム接続部のデッドボリュームを除いて溶出量を算出した。測定の前に流速 0.5ml/min で一夜蒸留水を流して試料を安定させた。

溶出容積から次式 (1) により細孔容積 V_i を算出した。

$$V_i = (V_e - V_m) / W \quad (1)$$

ここで V_i はある分子量以上の PEG 分子が浸入できる単位重量当りの細孔容積, V_e はある分子量に対応する溶出容積, V_m は分子量が大きくて細孔に浸入できなくなった時点 (排除限界) での溶出量即ち移動層容積, W は試料の絶乾重量をそれぞれ意味する。PEG 分子の直径 D (nm) の算出には次式 (2) を用いた[12]。式中 M は PEG 分子量を示す。

$$D = 0.174M^{0.40} \quad (2)$$

2.5 水分保持率, 吸湿率

液体クロマトグラフィーでの細孔分析に使用した4g 弱の繊維束を内径24cmの遠心脱水機に入れ、3000rpmに達してから3分後に停止させて重量を測定し、絶乾重量に対する水分量を計算して水分保持率とした。同じ試料を20℃、65%RHまたは30℃、65%RHに設定した温湿度調整室内に24時間放置して重量を測定し、吸湿率を計算した。

2.6 防皺性, 引裂強さ, 引張強さ, 剛軟度

防皺性(縦+緯)はJIS L-1096 B法(モンサント法), 引裂強さ(緯)はJIS L-1096 D法(ペンジュラム法), 引張強さ(緯)はJIS L-1096 A法(ラベルドストリップ法), 剛軟度(縦緯平均)はJIS L-1096 A法(ガーレ法)によってそれぞれ測定した。各試料の経糸本数は漂白上りが2.54cm当り153本前後, アンモニア処理品が163本前後, 緯糸本数は漂白上り品アンモニア処理品共に79本前後であった。

また, 各試料の性能の経時変化を平準化すると共に, 測定作業等の試料取り扱いで生ずるもみ効果の影響を少なくするため, 少量のシリコン系柔軟剤を含む溶液をパッド・ドライした後, 標準状態に数日放置してから測定した。

2.7 染料収着量

2cm×2cmの大きさの試料を吸尽方式で直接染料 C. I. Direct Blue 1で染色し, 染色した染料を25%ピリジン水溶液で抽出して吸光度を測り, 収着量を計算した。染料濃度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 浴比1:1000, 染色温度80℃, 染色時間24hrである。

Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

3. 結果及び考察

3.1 結晶構造の変化

異なる機台と運転速度で液体アンモニア処理した試料の結晶構造をX線回折により分析した。Fig. 2は各試料の結晶構造を示す図である。いずれもI型とⅢ型の混合形であるが, 2号機の高速運転, 低速運転, 4号機の高速運転, 低速運転の順にI型のピーク(14.6° 16.4° 22.6°)が弱くなり, Ⅲ型のピーク(11.7° 20.6°)が強くなった。

また, Fig. 3は各々の波形を分析して得られた結晶型の割合を示すが, 上記順序でⅢ型割合が増えている。また2号機と4号機の間には明らかな相違があり, 4号機の方がⅢ型が多く, 非晶割合がやや多い。液体アンモニア処理機の運転速度を変えると, 湿潤時間, 乾燥時間, スチーミング時間が同時に変化するため何がどの様に結晶構造変化と関係するか分りにくいので, 個々に考察する。

まず湿潤時間とI型の割合を各機台の高速と低速で比較すると, Fig. 3に示す様に2号機は高速が41%で低速が42%, 4号機は高速, 低速共に18%であり処理時間による差がない。湿潤時間が2号機で低速が高速の12倍, 4号機で6倍の差があるにも拘らずI型の割合が変わらないと云う現象は液体アンモニアの浸透の程度と関係するものとは考え難い。繊維への浸透及びアンモニアセルロースの形成は2号機, 4号機共に高速での湿潤時間5秒強で終了したと考える方が理解し易い。

Fig. 3 The ratio of the cellulose lattice types of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

この点を確認するため液体アンモニアの必要浸漬時間についての過去の検討結果を調べた。Skaathun[13]は液体アンモニア処理時の収縮の90%は10秒以内に起るとした。Lewinら[14]は実験室規模でのアンモニアドライ(室温乾燥)方式において, 液体アンモニア浸漬時間を2秒から5分まで変えて結晶の変化を観察し, 10秒浸漬でほぼⅢ型になったと報告している。Bredereckら[15]は厚み変化での測定で液体アンモニアによる膨潤は7.5秒で90%に達したと報告している。Heap[16]は液体アンモニアによる全ての膨潤は最初の15秒で起こるとした。これらの検討結果は浸漬10秒程度でアンモニアセルロースへの転換がほぼ終了することを示唆して居り, 本実験の結果と一致する。

またLewinら[14]は液体アンモニア処理によるセルロー

スの結晶変化の関係を整理し、アンモニアセルロースから水分の存在下でアンモニアを加熱除去するとセルロース I に戻ることを図解で示した。これによれば本実験でのアンモニア処理後の試料に存在する I 型は当初の I 型が残存したのではなく、残存したアンモニアセルロースが I 型に戻ったものと考えることができる。

一方 Sueoka ら[17]はセルロースⅢを熱水処理して得たセルロース I について詳細に検討し、I 型に戻ったセルロースは天然セルロースとは別のものであると報告している。即ち天然セルロース（これをセルロース I とする）は (002) 干渉角度が $2\theta = 22.5^\circ$ 近辺 ($22.52 \pm 0.2^\circ$) に現れるのに対し、再生したセルロース（これをセルロース I' とする）は $2\theta = 22.1^\circ$ 近辺 ($22.10 \pm 0.04^\circ$) に現れ、その差が 0.4° であること、及びレベルオフ重合度がセルロース I の場合 200 であるのに対し、セルロース I' は 80 であることを報告している。本実験試料の (002) 干渉角度は下記の通りであり、Sueoka ら[17]の記述に近い値である。これは、液体アンモニア処理後のセルロース I はアンモニアセルロースを経てセルロース I に戻ったものとの考えを支持するものである。

Table 2 The 2θ angles of (002) diffraction.

Sample	2θ angles of (002) diffraction
Bleached	22.63
LA2 High	22.21
LA2 Low	22.44
LA4 High	22.35
LA4 Low	22.30

しかし、残存アンモニアセルロースが I 型に戻るとしても、2 号機、4 号機共に高速と低速で乾燥程度が大幅に異なるにも拘らず、I 型の割合が変わらないのはなぜであろうか。これについては、つぎの様に考えることができる。即ち、アンモニアの加熱除去工程では、アンモニアセルロース微結晶の外側から順次セルロースⅢに移行するので内部は次第に蒸発が遅くなり、ある時点で除去が頭打ちになることが考えられる。頭打ちの程度は乾燥条件の強さに関係するので、乾燥能力の違う 2 号機と 4 号機では頭打ちの程度が異なるのではなかろうか。

次にⅢ型の割合について機台ごとに比較すると 2 号機の高速が 17%、低速が 20%、4 号機の高速が 34%、低速が 43% となっていて低速の方のⅢ型が多い。これは低速の方がアンモニアセルロースからのアンモニア除去が進みⅢ型への転換が多くなったものと考えられる。Heap[18]によれば、残存アンモニアが 35% 以上であるとスチーミングで I 型に戻り、5% 以下であるとⅢ型になり、5% と 35% の間であると中間の状態になるとしている。本実験の結果はいずれも I 型とⅢ型の混合であるので、残存アンモニアが 5% と 35% の中間にあったものと思われる。

この様に乾燥程度即ちアンモニア除去程度によって結晶構造が変わると考えた場合、4 号機は乾燥能力が高いので、2

号機より I 型が減ってⅢ型が多くなり、非晶が少なくなることを期待される。しかし I 型が減ってⅢ型が多くなる点は予想通りであるが、非晶は逆に増えた。この現象の理由について考察する。

2 台の違いは乾燥シリンダーが 1 基と 2 基であるだけでなく、4 号機の 2 基のシリンダーのうち、1 基目のシリンダーはブランケットで覆われているが、2 基目は開放状態である点にある。シリンダーがブランケットで覆われている蒸発は抑制されるが、開放状態になるとアンモニアの蒸発が容易となり、一挙に大量の蒸発が起ると想定される。

文献にはアンモニアを室温で蒸発除去した場合、結晶化度の低いⅢ型が生成する例が Lewin ら[14]、Calamari ら[19]、Jung ら[20]、Bredereck ら[7]、Saafan ら[21] によって報告されている。Warwicker[22]は完全な非晶が急速な蒸発で生成される可能性のあることを述べているが、前記文献を含め乾燥時間の記載はない。一方 Yatsu ら[23]は加圧下 140°C の液体アンモニアで処理し 132.5°C 以上で乾燥させた場合、結晶性が高く、且つ熱水にも安定なⅢ型ができることを報告した。Isogai ら[24]は -33°C で浸漬後室温蒸発させると低結晶性のⅢ型ができ、加圧下 140°C にて浸漬後 100°C で蒸発させると高結晶性のⅢ型ができたことを報告している。Yatsu ら[23]や Isogai ら[24]の結果をみると高温で浸漬したことが結晶性を上げたとも解釈できるが、所要乾燥時間の記載がなく、乾燥条件に関する記述がないので判然としない。一方、Hayasi ら[25]は -80°C の液体アンモニア中に 20 時間浸漬後 -15°C で徐々にアンモニアを飛散させて結晶性の高いⅢ型を得ている。即ち、浸漬温度のみが結晶化の程度を左右するものではないことを示している。（なお、Hayasi ら[25]の場合も乾燥時間の記載はない。）これらの結果から、Ⅲ型結晶の生成には時間がかかり、ゆっくり乾燥する程且つ乾燥温度が高い程、結晶化が促進されるとの仮説を提案したい。この考え方に立てば、乾燥が高温で行われる液体アンモニア実用機で処理した場合、室温乾燥に比べて比較的結晶性の高い I 型Ⅲ型混合形が生成することと、2 基目の開放型シリンダーを持つ 4 号機の場合に、急速な蒸発によって、残存アンモニアが減ってⅢ型が多くなり、同時に結晶化度がそれほど高くない結晶構造になったことが説明できる。

更に 2 号機低速と 4 号機高速を比べると、4 号機高速の乾燥時間が 30 秒で 2 号機低速の 156 秒より短いにも拘らず 4 号機高速の I 型が少なく、Ⅲ型が多い。これも上述の考え方に基けば、乾燥時間が短くても開放型のシリンダーを持つ 4 号機高速の乾燥能力の方が 2 号機低速の乾燥能力より高いためと考えられる。

なお、Abe ら[8]の実験でアンモニア実用機を 2 回通すとⅢ型が多くなったとのデータが報告されている。この場合、1 回目の液体アンモニア処理でセルロース I の割合が減ってⅢ型が増えているので、2 回目の処理で 1 回目と同様の変化が起り、1 回目よりも更にセルロース I が減りⅢ型が増えることはあり得る。それに加え 1 回目の処理後に存在するセルロース I がアンモニアセルロースから戻ったセルロース I' であるとすれば、レベルオフ重合度が 200 から 80

に低下していることなどの変化により、2 回目の処理における結晶変化の状況は 1 回目とは異なり、その結果一層Ⅲ型の割合が増える可能性がある。

一方本実験での処理においては、一旦生成したⅢ型がスチーミング部で一部Ⅰ型に戻る可能性もある。2 号機、4 号機共に、低速と高速で乾燥時間が大巾に違うにも拘らず、Ⅲ型がそれほど増えないのは、スチーミング時間も同様に増えてⅠ型への戻りが増え、Ⅲ型の増大を相殺したためと考えることもできるが明らかではない。

3.2 液体クロマトグラフィーによる細孔分析

異なる条件で液体アンモニア処理した 4 種の試料について液体クロマトグラフィーによる細孔分析を行った。Fig. 4 に 2 号機及び 4 号機で処理した試料の分析結果を示す。

2 号機、4 号機共に液体アンモニア処理によって測定した範囲の PEG 分子直径に相当する細孔容積が減少しており、Bredereck ら [6, 10] の報告と一致している。ただし Bredereck らの報告では排除限界を明確にしていなかったため、溶質分子直径 10nm 以上にも細孔が分布しているが、本報では前報 [11] に基づき、排除限界を溶出曲線の変曲点としたため、PEG 分子直径 5.8nm 以下の分布となった。

4 種の試料の中で、2 号機高速以外の 3 条件の細孔容積の分布がほぼ同一となった。結晶構造は 4 試料が段階的に変化しているが、非晶構造の変化は結晶構造の変化とは別に進行していると思われる、乾燥程度と細孔分布の関係はある点で頭打ちになる様である。

また、PEG 分子直径が 1nm に近くなると、曲線の傾斜が急になっているため、1nm 以下の範囲では未処理品と液体アンモニア処理品との相対的位置が変わる可能性がある。

Fig. 4 The pore volume of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

3.3 水分保持率, 吸湿率

前述の 4 種の試料について水分保持率と吸湿率を測定した。Fig. 5 は水分保持率の測定結果を、Fig. 6 は吸湿率の測定結果を示す。

液体アンモニア加工品の水分保持率はいずれも漂白上りに比べて小さく、且つグラフの左から右にかけて、即ち乾

燥が十分に行われる程小さい。これに対し吸湿率は液体アンモニア処理品の方がいずれも漂白上りより大きい。ただしアンモニア処理品のみを比べると乾燥が十分に行われるほど小さい。水分保持率の減少は PEG 分子直径 1.1nm 以上に相当する細孔の減少と符合しており、液体アンモニア処理で比較的大きな細孔が減少したことを示している。これとは反対に吸湿率は液体アンモニア処理で増加している。これは非晶部において気体の水分を吸着する領域が増えたことを意味する。しかし非晶割合との直接の関係は認められない。

Fig. 5 The water retention of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

Fig. 6 The moisture absorbency of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

3.4 防皺性, 剛軟度

Fig. 7 は防皺性の測定結果である。乾燥が十分に行われる程、防皺性が高くなったのは細孔分布の変化と関係があると思われる。即ち大きな細孔が減少することによって非晶部分の配列がよくなり、水素結合の生成が促されて防皺性の向上に至ったものであろう。Bertoniere ら [26] はこの現象を水素結合の生成によるものとし、液体アンモニア処理特有の「自然に生成した架橋結合」と表現している。

またこれは Fig. 9 の剛軟度が乾燥程度に対応して高くなったこととも関係していると思われる。4 号機低速の場合は特にその傾向が強いが、これは結晶構造の変化の程度からは予測できない変化であり、細孔分布の場合と同様、非

晶構造の変化が結晶構造の変化とは別に進行していることを示したものと考える。

Fig. 7 The crease recovery angle of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

Fig. 8 The tear strength and the tensile strength of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

Fig. 9 The stiffness of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

3.5 引裂強さ、引張強さ、剛軟度

Fig. 8 に引裂強さと引張強さの測定結果を示す。各試料の緯糸本数は 2.54cm 当り 79 本前後であり、実質的な差はない。引裂強さは 2 号機の場合二つの条件共に漂白上りより大きい。4 号機では状況が異なり、低速運転において漂

白上りより小さくなった。これは Fig. 9 の剛軟度の値が 4 号機の低速の場合、他の条件に比べて著しく大きいことに対応していると思われる。一方、引張強さは乾燥が十分に行われる程徐々に増大した。

Fig. 10 The dye uptake of cotton fabrics treated with liquid ammonia under four different conditions.

3.6 染料収着率

Fig. 10 に綿織物の加工において重要な性質である染料収着率の測定結果を示す。染料収着率は他の何らかの測定値と直接関連しているものと予想したが、実際には細孔容積、水分保持率、吸湿率、防皺性、引裂強さ、引張強さ、剛軟度のいずれとも異なる挙動を示した。これは染料がアニオン性であることに関係している可能性があるため、次報にても引き続き検討する。なお Brederick ら[27]は液体アンモニア処理で、吸湿性と染料収着率が增大したとのデータを報告したが、詳しい考察は示していない。

4. 結論

構成と仕様が同一で、乾燥シリンダーの数が 1 基または 2 基の液体アンモニア実用機を使い、運転速度を変えて同一の生地を処理した。その結果、それぞれの機台でアンモニア湿潤時間が大巾に変わってもセルロース I 型の割合は変わらず、一方乾燥時間が長いほどⅢ型の割合が多くなり、非晶の割合が少なくなった。このことから、液体アンモニア実用機での処理においては、短時間のアンモニア湿潤によってほぼ全てのセルロースがアンモニアセルロースとなり、その後のアンモニア除去の進行に応じてⅢ型へ転換する割合が増え、非晶が減り、残存アンモニアセルロースが I 型に戻ると考えられる。

また、Ⅲ型の割合は乾燥シリンダー 1 基の機台よりもシリンダー 2 基の機台の方が格段に多かったが、これは 2 基目のシリンダーがブランケットなしの開放型であるため、乾燥効率が高いことによると考えられる。

PEG 直径 1.1nm 以上に相当する細孔容積と水分保持率は、液体アンモニア処理によって減少する一方、吸湿率、乾湿防皺性、引裂強さ、引張強さ、剛軟度、染料収着率は増大した。減少又は増大の程度は乾燥程度に応じてそれぞれ変化した。

謝 辞

液体アンモニア処理と性能試験の一部を行って頂いた日清紡績（株）美合工場，X線分析についてご指導頂いた信州大学の後藤助手，及び染色実験を行って頂いた信州大学COE 研究員山田竜二氏に感謝します。

文 献

1. A. J. Barry, F. C. Peterson, A. J. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 333 (1936).
2. T. Wakida, *Senshoku Kogyo*, **24**, No. 8, 376 (1976).
3. F. W. Herrick, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **37**, 993 (1983).
4. P. F. Greenwood, *J. Soc. Dyers Colour.*, **103**, 342 (1987).
5. O. Hasegawa, S. Takenishi, *Cell. Commun.* **1**, 28 (1994).
6. K. Bredereck, A. Blueher, *Melliand Textilber.*, **72**, 446 (1991).
7. K. Bredereck, A. Saafan, *Melliand Textilber.*, **63**, 510 (1982).
8. S. Abe, S. Ohta, A. Yamanaka, A. Nagara, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **49**, 46, T290 (1996).
9. S. Abe, S. Ohta, M. Yoshikawa, M. Tsutsumi, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **50**, 61, T139 (1997).
10. K. Kasahara, H. Sasaki, N. Donkai, H. Ito, T. Takagisi, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 332 (2002).
11. Y. Yanai, Y. Shimizu, H. Sasaki, N. Donkai, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 124 (2005).
12. K. Bredereck, A. Blueher, *Melliand Textilber.*, **73**, 652 (1992).
13. O. Skaathun, *Conference at Shirley Institute*, 34 (1970).
14. M. Lewin, L. Roldan, *J. Polym. Sci., Part C*, **36**, 213 (1971).
15. K. Bredereck, S. A. Heap, *Textilveredlung*, **9**, 251 (1974).
16. S. A. Heap, *Textile and Paper Chem. and Tech.*, **No. 49**, 63 (1977).
17. A. Sueoka, J. Hayashi, S. Watanabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, 594 (1973).
18. S. A. Heap, *Text. Inst. Ind.*, **16**, 387 (1978).
19. T. A. Calamari Jr., S. P. Schreiber, A. S. Cooper Jr., W. A. Reeves, *Text. Chem. Color.*, **3**, Oct. 234 (1971).
20. H. Z. Jung, R. J. Berni, R. R. Benerito, J. H. Carra, *Text. Res. J.*, **45**, 681 (1975).
21. A. A. Saafan, S. H. Kandil, A. M. Habibi, *Text. Res. J.*, **54**, 863 (1984).
22. J. O. Warwicker, *Cell. Chem. Technol.*, **6**, 85 (1972).
23. L. Y. Yatsu, T. A. Calamari Jr. R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, **56**, 419 (1986).
24. A. Isogai, M. Usuda, *Mokuzai Gakkaishi*, **38**, 562 (1992).
25. J. Hayasi, A. Sueoka, J. Ookita, S. Watanabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, **No. 1**, 146 (1973).
26. N. R. Bertoniere, W. D. King, *Text. Res. J.*, **59**, 114 (1989).
27. K. Bredereck, G. Buschle-Diller, *Melliand Textilber.*, **70**, 116 (1989).