(昭和43年1月8日受理)

尿素, リン酸, ジメチルホルムアミドによる ポリビニルアルコール繊維のリン酸化反応

静岡大学工学部 勝浦嘉久次・山根 兵

PHOSPHORYLATION OF POLY(VINYL ALCOHOL) WITH UREA, PHOSPHORIC ACID AND DIMETHYLFORMAMIDE

By Kakuji Katsuura and Takeshi Yamane(Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu City,
Shizuoka Prefecture, Japan)

The phosphorylation of formalized poly(vinyl alcohol) (PVA) fibers with the mixture of urea, phosphoric acid, and dimethylformamide (DMF) were studied. The results are summarized as follows:

(1) In this reaction system the degree of phosphorylation was closely related with the degree of swelling of formalized PVA in mixed solvent of urea and DMF, and both their phosphorus content and degree of swelling showed the maximum value at the same degree of formalization of PVA fiber.

(2) The reaction proceed as an intracellular heterogeneous reaction, and the data obtained was fitted for the Sakurada's equation $\alpha = kt^m$. Moreover, it was observed from X-ray diffraction study that the degree of formalization had an important effects on the decrystallization phenomena of PVA fibers accompanied with the phosphorylation reaction.

(3) From the potentiometric titration and electrophoretic behavior, it was observed that the crosslinking monobasic polyvinyl phosphate in addition to the dibasic polyvinyl phosphate was produced from the reaction, which was not observed in the case of cellulose phosphorylation.

(4) The changes of TGA and DTA thermograms of PVA fiber accompanied with phosphorylation was characteristically different from those of cellulose, which suggests that the features of pyrolysis are to be more complicated.

(Received January 8, 1968)

1. 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) のリン酸化反応は生成物の難燃性, イオン交換性などの面で工業的に興味のある反応である。PVA のリン酸化方法としてはセルロースの場合の尿素—リン酸法¹⁾, オキシ塩化リン—ピリジン法²⁾ などの応用が考えられるが, いずれも工業的に広く利用されるまでには至っていない。著者らはセルロースのリン酸化において反応が均一に進行し, かつ重合度低下が比較的少ないことをみとめた尿素—正リン酸—ジメチルホルムアミド (DMF) 法³⁾ を PVA に応用した場合の基礎研究を行なうことを目的とし, 本報においては PVA 繊維を試料とした場合のリン酸化反応に及ぼす試料の結晶化度, ホルマル化度の影響を種々の角度から

追求し, また生成物の耐熱性を熱天秤によって検討した。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

(a) PVA 繊維; 倉敷レーヨン製 PVA ステープル (ホルマル化度 0) 1.4 d×35mm (X線法によると結晶化度 40%)

(b) PVA フィルム; 倉敷レーヨン製, 厚さ 0.075 mm。

(c) 尿素; 東洋高圧製 1 級相当品を再結晶により精製したもの。

(d) 正リン酸; 市販 1 級品 (85% 濃度) を使用, 100% 正リン酸は 85% のもの 100 g に無水リン酸 39.4

g をとくとして調製。

(e) DMF: 日東化学製 1 級品をカ性カリで脱水精製したもの。

2.2 ホルマール化

桜田らの方法⁴⁾にしたがい、つぎの反応浴組成のものをつかい、3.1 に示すような条件で反応させて種々のホルマール化度のものをえた。

硫酸ナトリウム 300 g/l, 硫酸 170 g/l, ホルマリン (HCHO 37% のもの) 50 g/l, 浴比 40 倍

またホルマール化度は試料を硫酸で分解し、水蒸気蒸留でホルムアルデヒドを捕集し、それをヨード法で定量して算出した。

2.3 リン酸化方法

予備実験の結果を参考とし、つぎのような反応浴組成で温度計、カキマゼ器、冷却管をつけた三口フラスコを用い、油浴上で加熱しながら一定温度で所定時間反応させた。

PVA 繊維 5g, 100% 正リン酸, 3g, 尿素 10g

DMF 100g (モル比 1:0.27:1.5:12.1)

PVA は浴温が反応温度に達してから投入し、反応後試料は水でよく洗い、洗液がモリブデンブルーの発色を呈しなくなったらエタノールで水を置換し、50°C で真空乾燥した。結合リンは試料を濃硝酸で完全に分解したのち、モリブデック法により定量した。

なおリン酸使用量が多くなると繊維の劣化がひどくなるため、その使用は上記のような少量にとどめた。生成物は DMF の併用により本実験の範囲では繊維状を保ち、また劣化にもとづく着色は全くないかまたはきわめて軽微であった。フィルム試料のリン酸化法も上と同様である。

2.4 X 線回折

桜田⁵⁾、岡島⁶⁾の方法にならない、繊維状試料をガラス板上に幅 20 mm, 長さ 15 mm, 厚さ約 0.1 mm にできるだけ平行にならべ、ポリ酢酸ビニルの酢酸エチル 5% 溶液で固定して測定に供した。

装置は理学電機製ガイガーフレックスを使用し、対陰極に銅を使いニッケルフィルターで単色 K_{α} 線をえた。また電圧は 35 kV, 電流は 15 mA で、計数管を回転目盛上に回転し 1° 間隔で測定して赤道干渉強度曲線をえた。

2.5 膨潤度

膨潤度は繊維状試料の場合は膨潤後 100 メッシュのステンレス製金網でつくった容器に入れ、3500 rpm で 15 分間遠心分離してその残存重量を求め次式から算出した。フィルム状試料のときは曽根ら⁷⁾の方法にしたがい膨潤平衡後濾紙で試料表面をぬぐったのちの重量増加よ

り算出した。

$$\text{膨潤度} = \frac{(\text{膨潤重量}) - (\text{膨潤後の乾燥重量})}{(\text{膨潤後の乾燥重量})}$$

また水に対する溶解度は次式から求めた。

$$\text{溶解度} = \frac{(\text{膨潤前の乾燥重量}) - (\text{膨潤後の乾燥重量})}{(\text{膨潤前の乾燥重量})}$$

2.9 滴定曲線

80 メッシュに粉碎したリン酸化 PVA 繊維 (Artherthomas 社粉碎器使用) を 1 N 塩酸で H 型とし洗淨乾燥後その一定量をビーカーにとり 50 ml の水を加え一昼夜浸せきする。つぎに 0.1 N 食塩溶液 10 ml を加え 0.1 N カセイソーダで滴定しながらその pH を測定した。

2.7 電気泳動

この場合は下記の水溶性リン酸化 PVA を試料とし、緩衝液としてはつぎの 2 種を用いた。

i) 0.008 M NaH_2PO_4 , 0.064 M Na_2HPO_4 (pH = 7.7)

ii) 0.1 M CH_3COOH , 0.1 M CH_3COONa (pH = 5.0)

装置は日立製ゼリウス電気泳動装置 HTB-2 型を用い、使用電流 10 mA, 測定温度 $15 \pm 0.01^\circ\text{C}$ である。移動度 u は常法により $u = \kappa h A / i t$ より算出した。ただし κ は溶媒の比電導度 (柳本製電導度測定装置 MY-7 型により測定), h は t 秒間のピークの移動距離 (cm) で、乾板に撮影した界面のシュリーレン図形の時間変化から求めた。 A はセルの断面積 (cm^2), i は電流の強さ (mA) である。

なお水溶性試料は粉末 PVA (重合度 1400, ホルマール化度 0) について前述と同様の条件でリン酸化し、エタノールで精製したものを使用した。また電気泳動にかける前に常法通り緩衝液を外液とし、セロハンチューブを使って 24 時間透析を行なった。

2.8 熱分析

熱重量 (TGA) 曲線および示差熱 (DTA) 曲線は 80 メッシュに粉碎した各種リン酸化 PVA 繊維についてそれぞれつぎの条件で測定した。

装置 アグネ TGD-C 3 型熱天秤使用

i) TGA 曲線

ふん囲気 空気中; 昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$

感度 フルスケール 100 mg

ii) DTA 曲線

ふん囲気 空気中; 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

感度 フルスケール $\pm 50 \mu\text{V}$

試料 粉碎試料に α -アルミナを混合して常法により測定

3. 結果および考察

3.1 リン酸化におよぼすホルマル化度の影響

まず試料のホルマル化度がリン酸化にどのように影響するかを見るためホルマル化度の異なる繊維状試料について2.3に記した浴組成で140°Cで所定時間リン酸

Table 1. Formalization* of PVA fiber and film

No.	Temp (°C)	Time (min.)	Degree of formalization (mol %)
1	60	10	5.0
2	60	40	13.2
3	60	50	14.9
4	60	120	27.3
5	65	180	36.0
6	65	300	39.5
100	65	300	0
51	50	5	7.1
52	50	10	12.4
53	50	15	22.1
54	50	25	32.3
55	50	50	36.7
56	50	150	38.9

No. 1~No. 100 : fiber ; No. 51~No. 56 : film ;

No. 100 is blanktest without HCHO

* Formalization composition Na_2SO_4 : 300 g/l ; H_2SO_4 : 170 g/l ; HCHO (37% aq. solution) : 50 g/l ; Liquor ratio : 40 : 1

Table 2. Properties of phosphorylated PVA fiber

Degree of formalization (mol %)	0	5.0	14.9	27.3	36.0	39.5	0*
Combined P (%)	{ 0.3	0.4	1.7	2.4	1.6	1.1	0.2
	{ 0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
Degree of swelling ⁽¹⁾	{ 0.34	0.62	9.47	17.7	10.8	6.68	0.31
	{ 0.31	0.33	0.38	0.68	0.78	1.25	—
Solubility ⁽¹⁾	{ 0	0.01	0.09	0.15	—	0.05	—
	{ 0	0	0	0	—	—	—

Reaction temp : upper 140°C, lower 120°C

Reaction time : 60 min.

0* No. 100 sample

(1) After 24 hr in water at $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Table 3. Swelling of formalized PVA fiber

Degree of formalization	0	5.0	14.9	27.3	36.0	39.5
Degree of swelling in water ⁽¹⁾	0.30	0.28	0.28	0.27	0.26	0.24
Degree of swelling in DMF-urea (140°C) ⁽²⁾	0.25	1.25	5.36	11.7	8.2	5.2
" " " (120°C) ⁽³⁾	0.21	0.30	0.33	0.49	1.2	1.3

(1) $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ in water after 24 hr

(2) DMF : urea = 10 : 1 (wt) after 140°C, 60 min

(3) " " after 120°C, 60 min

Fig. 1. Influence of degree of formalization (F: mol %) and reaction time on combined P % of PVA fibers at 140°C.

Phosphorylation composition, PVA fibers: 5 g, 100% H_3PO_4 : 3 g, Urea : 10 g, DMF 100 g (mol ratio = 1.0 : 0.27 : 1.5 : 12.1) F values came from Table 1.

化を試みた。

ホルマル化度を異にする試料の調製条件およびそのホルマル化度の値はつぎのとおりである。

なお, No. 100 はホルマル化の際の加熱の影響を見るためのブランク試料であるが, 以下のいずれの実験においてもその影響はみとめられなかった。

つぎにリン酸化の結果を図示すると Fig. 1 のようになる。図によるとホルマル化度による反応性の差は明らかにみとめられ, しかもリン結合に関してホルマル化度に最適値が存在する。たとえば Fig. 1 から反応時間 60 分のときのリン%とホルマル化度の関係をえが

くと Fig. 2 のようになり, ホルマル化度 27.3% 程度で最もリン%は大きくなる。なお併記した膨潤度との関係については後でふれることとする。

一方 120°C および 140°C での反応でえられたリン酸化 PVA について水による膨潤度と溶解度を測定すると Table 2 のようになる。ただし各欄の上の列は 140°C での反応, 下の列は 120°C での反応の値である。

第2表に明らかなように, リン酸化 PVA 繊維の水に対する膨潤度および水による溶解性は 140°C での反応物については原試料のホルマル化度に関して Fig. 2 と一致した傾向がみとめられる。しかし 120°C での反応物の場合はいずれもリン%は非常に小さく, また膨潤度はホルマル化度とともに増大して 140°C の

Fig. 2. Effects of formalization of PVA fibers on P % and degree of swelling.

(Phosphorylation compositions are same as in Fig. 1, and the reactions are carried out at 140°C for 60 min. Swelling condition, 140°C for 60 min in DMF-urea solution)

Fig. 3. Effects of formalization of PVA films on P % and degree of swelling.

(Phosphorylation compositions are same as in Fig. 1, and the reactions are carried out at 140°C for 60 min. Swelling condition, 140°C for 60 min in DMF-urea solution)

場合とは異なる傾向を示す。

反応温度におけるこのような差異はその温度差によるリン酸化反応の進行状態と直接関係し、リン酸化によるPVA繊維の物理的、化学的变化が140°Cでは120°Cに比べて著しく異なることに原因するものである。つぎにこの点をさらに検討してみることにする。

まずPVAの尿素、DMF混合液中での膨潤度がその測定温度およびPVAのホルマル化度によってどのように影響されるかをしらべてみた。重量比としてDMF/尿素=10の割合の混合液中に各種ホルマル化度のPVA試料を120°Cおよび140°Cで1時間浸せきしたのち膨潤度を測定し、その値を30°Cの水に24時間浸せきしたときの膨潤度と比較するとTable 3のようになる。

PVA試料の水に対する膨潤度はホルマル化度の増

加とともに減少し、120°CでのDMF、尿素混合液による膨潤度は逆に増大するが、その程度はいずれも小さい。しかし140°CでのDMF、尿素混合液による膨潤度はホルマル化度による変動が大きく、かつこの場合も27.3%付近に極大値が存在する(Fig. 2)。

これらの傾向は前のTable 2のリン酸化PVA試料の水に対する膨潤度の変化ともよく一致し、リン酸化反応はDMF、尿素をふくむ反応浴によるPVA試料の膨潤現象に関係することを示している。

つぎにフィルム状PVAについて同様の関係を求めた。結果はFig. 3に示すとおりで、DMF-尿素混合液に140°C、1時間浸せき後のPVAの膨潤度とリン酸化PVAのリン%とはホルマル化度に対してFig. 2と非常によく似た変化を示している。しかし極大値の位置はより低ホルマル化度のほうに移動している。この点については次節でもう一度ふれることにする。

3.2 反応速度およびX線回折図によるリン酸化機構の検討

セルロースが関係する固液不均一反応において試薬のセルロースへの拡散現象が律速段階となるミセル内不均一反応の式として桜田⁹⁾は次式を提出している。

Fig. 4. P % as a function of reaction time.

$$\alpha = kt^m$$

ここに α は反応度、 t 反応時間、 m, k は定数である。またこの式はセルロースの酢酸化反応⁹⁾、シアノエチル化反応¹⁰⁾の場合にもよくあてはまることが報告されてい

Fig. 5. Effects of the phosphorylation on X-ray diffraction patterns of various formalized PVA fibers.

Fig. 6. Dependence of the diffraction patterns on the reaction temperature.

る。

いま2種のホルマル化 PVA について2・3で述べた組成の尿素、リン酸、DMFの系でリン酸化した場合の時間変化を求め、この結果を上式にあてはめるとFig. 4のようになる。すなわちいずれの場合もよい適合性を示し、かつほぼ一定のリン%のところに屈折点の存在することがみとめられる。したがってこのリン酸化反応も試薬の拡散が反応速度を支配し、適当なリン%のところで拡散速度が変化するものと考えられる。屈折点に至るまでの時間は反応温度一定の場合は膨潤度の大きいホルマル化度27.3%のほうが早く、同じホルマル化度では反応温度が高いほど早くなっている。

一方ホルマル化度0, 5.0, 36.0%のPVA繊維をそれぞれ140°Cで60分リン酸化したときのX線干渉図の変化を求めると、Fig. 5のようになる。またホルマル化度27.3%の試料について反応温度を変えてそれぞれ60分間反応させたときのX線干渉図の変化はFig. 6に示すようになる。

これらの結果によるとリン酸化前のPVA繊維はホルマル化度に関係なく類似のパターンを示し、いずれも $2\theta \approx 19.4^\circ$ につよい回折ピークがみとめられるが、リン酸化によって漸次結晶性は低下する。ホルマル化度27.3% (Fig. 6), 36.0% (Fig. 5)のときともに非晶化の傾向がつよいが、両者間では前者がその傾向がよりつよく、非晶化に関してもホルマル化度に極大点の存在することが明らかである。

このようなリン酸化によるX線干渉図形の変化はホルマル化PVAのDMF、尿素混合液による膨潤度の変化や、リン酸化PVAの水に対する膨潤度、溶解性の変化とよく一致した傾向であり、極大値の存在はDMF、尿素による水素結合の切断や、ホルマル化、リン酸化による影響が重なり合ったためであるとして理解することが

ができる。また結晶化度の低いフィルム試料のほうが繊維状のものより極大点

Fig. 7. Titration curve of phosphorylated PVA fiber. (P=7.4%)

ー化度のところにあるのもよくこの考え方と一致している。なお DMF, 尿素がともに水素結合を切断する作用のつよいことはよく知られているところであり^{11,12)}, セルロースのリン酸化反応においても膨潤剤として有効であることがみとめられている¹¹⁾。

3.3 リン酸化 PVA 繊維の滴定曲線—橋かけ結合の存在について

尿素, 正リン酸, DMF によって生成するリン酸セルロースは二塩基酸型のエステル $\text{Cell}-\text{P}(\text{OH})_2$ (I) であ

り, 橋かけ結合 $\text{Cell}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2-\text{Cell}$ (II) を有しないこ

とが明らかになっているが¹³⁾, PVA の場合どのような結合となっているかはまだ明らかにされていない。

Fig. 7 はリン酸化 PVA (P=7.4%, ホルマル化度=13.2モル%) についての電位差滴定の結果を示しているが, その微分値から図上で求めた第1当量点は第2当量点の1/2より大きく, 橋かけ結合の存在することが明らかである¹³⁾。また橋かけの割合を2つの当量点の値から計算すると橋かけ型(II)は全体の30%存在することになり, 70%が(I)の結合型である。なおこの試料の全イオン交換容量は3.91 meq/gと算出される。

オキシ塩化リンによる PVA のリン酸化反応ではセルロースの場合と同様に橋かけ結合の存在がみとめられているが¹⁴⁾, 以上のような尿素, 正リン酸反応系で PVA とセルロースとでエステル結合の型に差があるという結果ははじめてみとめられたものであり注目に値する。つぎに橋かけ結合の存在を電気泳動現象によってさらに確めることにする。

3.4 リン酸化 PVA の電気泳動現象

3種の水溶性試料 (P=1.1, 5.1, 6.5%) についての電気泳動測定結果は Fig. 8 のようになる。図によるとリン%の小さい1.1%のときは長時間の泳動によってもピークは1つに止まるが, 結合リンの多い5.1%, 6.5

Fig. 8. Electrophoretic patterns from phosphorylated PVA.

%のものは約1時間の泳動でピークが2つに分れ, これらの試料は化学構造の異なる成分の混合物であることが明らかである。いま, 上の結果より移動度を計算すると Table 4 のようになる。

酢酸系緩衝液の場合 P=6.5% 試料のb成分は P=1.1% 試料の成分と同じ二塩基酸型であり, 前者のa成分は橋かけ構造のためより小さい移動度を示すものと考えられる。リン酸系緩衝液の場合は pH の関係で全般に移動度は大きくなっているが, 現象的には酢酸系の場合と同様である。これらの結果から反応はまず二塩基酸型の生成からはじまり, つぎに漸次橋かけ型のものが生じていくものと考えられる。

3.5 熱分析

リン酸化 PVA が難燃性を示すことは定性的にはかんたんなマッチテストによってもみとめることができるが, ここではさらにくわしい熱分解挙動をしらべるため TGA 曲線, DTA 曲線を求めた。

Table 4. Electrophoretic mobility data (at 15°C)

Buffer Solution	pH	Ionic Strength	κ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹	$u \times 10^7$ cm ² /V·sec			
				Ascending		Descending	
(0.1 M HAc 0.1 M NaAc)	5.0	0.1	1.06×10^{-4}	P=1.1%	P=6.5%	P=1.1%	P=6.5%
				2.2	1.9 (a) 2.4 (b)	1.3	1.03 (a) 1.53 (b)
(0.008 M NaH ₂ PO ₄ 0.064 M Na ₂ HPO ₄)	7.7	0.2	1.00×10^{-4}	P=5.1%		P=5.1%	
				4.3 (a) 5.9 (b)		3.6 (a) 5.0 (b)

Fig. 9a. Thermogram of PVA fiber.

Fig. 9b. Thermogram of phosphorylated PVA fiber. (P=2.3%)

Fig. 9c. Thermogram of phosphorylated PVA fiber (P=5.2%)

まずリン結合量の異なるホルマル化 PVA 繊維 (ホルマル化度 27.3 モル%) の TGA, DTA 各曲線を示すと Fig. 9a~9c のようになる。また TGA についてリン結合量のちがいを比較すると Fig. 10 のようになる。なお Fig. 10 には比較のためリン酸セルロースの TGA の曲線をも併記した¹⁸⁾。

TGA 曲線では PVA のリン酸化による変化はセルロースがリン酸セルロースになったときの曲線変化とは明らかに傾向を異にし、PVA の場合その変化はより複雑である。ただリン酸化によって分解開始温度が早くなる点は両試料共通している。セルロースの場合リン酸化に

Fig. 10. TGA curves of PV-phosphate and cellulose phosphate.

A : cellulose

B : cellulose phosphate (P=2.0%)

C : PVA

D : PV-phosphate (P=2.3%)

E : PV-phosphate (P=5.2%)

Fig. 11. First derivative of TGA curve. (from Fig. 9a and 9c)

よって残分重量が相当増加し、また屈曲点が1つであるのに対し、リン酸化 PVA では残分重量はリン酸化とともに増加するがその程度は前者に比べるとはるかに少なく、また変曲点が2ヶ存在する。この現象は DTA 曲線の変化や TGA 曲線からの dW/dt と $1/T$ の関係 (Fig. 11) によっても明らかで、リン酸化 PVA は PVA とちがって分解が2段で起こり、またその内容も非常にふくざつであることを示唆している。これらの現象はたとえば Freeman ら¹⁸⁾の解析法を応用すればさらに立入った検討が可能であるが、真空による分解生成物の除去、昇温速度など測定方法のくわしい検討とともに次の機会に

報告することとする。

4. 総 括

1. 尿素, 正リン酸, DMF による PVA 繊維のリン酸化反応は尿素, DMF 混合液中での PVA 繊維の膨潤度とよく対応し, ともに PVA のあるホルマル化度で極大を示す。

2. リン酸化反応はミセル内不均一反応として進行し桜田の式 $x = kt^m$ がよく適合する。また X 線回折の結果によるとリン酸化に伴う結晶化度の低下も試料のホルマル化度に影響されることが明らかである。

3. セルロースの場合と異なり反応生成物として二塩基酸型エステル結合のほか橋かけ型の一塩基酸型結合のふくまれることが電位差滴定および電気泳動現象よりみとめられる。

4. PVA のリン酸化による TGA, DTA 両曲線の変化はセルロースのリン酸化の場合の変化とは明らかに傾向を異にし, 熱分解反応のよりふくざつであることを示唆している。

付記 貴重な試料を御恵与賜った倉敷レーヨン, 東洋高圧, 日東化学の各社の御厚意に感謝します。また本研究の要旨は昭和 42 年 5 月 30 日繊維学会春期大会 (東京) において発表した。

文 献

- 1) たとえば, 勝浦嘉久次, 野中茂男; 織学誌, 13, 24 (1957)
- 2) たとえば J.D.Reid et al; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 2828, 2831 (1949)
- 3) 勝浦嘉久次, 水野博光; 織学誌, 22, 510 (1966)
- 4) 桜田一郎, 中村尚文; 高分子化学, 8, 476(1951)
- 5) 桜田一郎, 温品恭彦; 高分子化学, 12, 302(1955)
- 6) S.Okajima, K.Inoue; *J. Polymer Sci.*, A2, 461 (1960)
- 7) 曾根康夫, 平林 清, 桜田一郎; 高分子化学, 10, 277 (1953)
- 8) 桜田一郎; 工化, 35, 751 (1932)
- 9) C.M. Conrad, P. Harbrink, A. L. Murphy; *Textile. Res. J.*, 33, 784 (1963)
- 10) P.K. Chatterjee, C. M. Conrad; *J. Polymer Sci.*, A4, 459 (1966)
- 11) R.C.Blume, F.H.Swezey; *TAPPI.*, 37, 431 (1954)
- 12) A.N. Nuessle et. al.; *Text. Res. J.*, 26, 32 (1956)
- 13) 勝浦嘉久次; 高分子, 6, 572 (1957)
- 14) L.A. Tseitlina, A.I. Meos, L.A. Vol'f; *Khim. Volokna*, 1963 (5) 23
- 15) 稲垣訓宏, 勝浦嘉久次; 日化東海支部大会講演, 42.10.17 (要旨集 p. 22)
- 16) E.S.Freeman, B.Carroll; *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958)