繊維化学加工

礪波 宏明*・坂本 宗仙**

はじめに

繊維の化学加工に関して過去5年間を振り返ってみると、木綿のパーマネントプレス加工、羊毛のセット加工や防縮加工あるいは合成繊維の防汚加工の場合にみられるように、工業的にもおおきく発展し、学問的にも進歩が著しい。本稿では、注目される若干の問題について重点的に紹介する。

1. 木綿のパーマネントプレス加工と架橋化反応

レーヨンの樹脂加工から木綿の Wash and Wear (W & W) 加工に発展してきたセルロースの架橋化防シワ加工は、1964年、米国で Koratron 法¹⁾ が工業化されて以来、Permanent Press (PP) 加工† (総説²⁻⁷⁾) の時代に入った。

W & W 加工は、綿織物の防シワ性改善の面ではある程度成功したが、逆に、縫製後にブリーツなど型付けすることが困難であるという欠点を生んだ。縫製した製品にプレスをもちて W & W 性のある型付けをすることを目的として開発されたものが PP 加工である。加工法を大別すると、厚手織物に適する後キュア法 (Post Cure, Delayed Cure, Deferred Cure) および薄手織物に適する前キュア法 (Pre Cure, Re-Cure) になる (表1)。

Textile Chemical Finishing

* HIROAKI TONAMI 東京工業大学 工学部助教授 (工博)

** MUNENORI SAKAMOTO 東京工業大学 工学部 (理博)

† 米国では Durable Press (DP) 加工と呼ばれることがおおい。

後キュア法では、前処理繊維 (Sensitized Fabric) の縫製するまでの貯蔵安定性が重要であるが、DMEU、DMDHEU 等⁸⁾ や DMEC⁹⁾ を使用できることが報告された。

もし、樹脂の二つの反応基の反応性に差があれば、前処理時に一方の反応基がセルロース水酸基と反応して側鎖を形成し、後キュア時に、残りの反応基が反応してはじめて架橋を形成して防シワ性を与えることになり、前処理繊維を洗浄して、保存できるなどの利点がある。異種反応基を有する架橋剤による、この二段架橋化の報告¹⁰⁾がある。また、対称スルホン系架橋剤 ($\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$, $\text{X} : -\text{OSO}_3\text{Na}$ など) をもちい、膨潤状態で前処理し、弱アルカリの存在で後キュアする二段架橋化¹¹⁾も可能である。ジメチロール系樹脂をもちいる場合、予備乾燥のあと短時間キュアすると樹脂が固定され、縫製後の後キュアにより架橋化される (Short Cure 法)¹²⁾ といわれる。また、高沸点非反応性添加剤とともに綿布を処理し、一次キュアにより湿防シワ性を改善し、後キュアをより高温で行なうと、添加剤の蒸発とともに乾防シワ性が改善される (Double Cure 法)¹³⁾。

表1 後キュア法と前キュア法

	加工工場		縫製業者			
後キュア法	原反	⇒ 樹脂液浸漬→予備乾燥	⇒	裁断→縫製→プレス型付け	⇒	キュアリング⇒製品
前キュア法	原反	⇒ 樹脂液浸漬→乾燥	⇒	キュアリング→洗浄	⇒	裁断→縫製→熱プレス ⇒⇒ 製品

前キュア法では、縫製後、高温高压プレスにより永久型付けするが、このプレス時に、架橋の切断と再架橋化が起り、架橋位置が再編されることが望ましい。この意味で、前キュア法により適した架橋剤の開発が待たれる。現在 PP 加工にもちいられている布は、綿と合織の混紡品であるが、プレス時の、熱可塑性繊維の熱固定の役割もおおきい¹⁴⁾。ベンゾイル化¹⁵⁾グラフト化¹⁶⁾などによるセルロースの熱可塑性も、この意味で注目される。

PP 加工においては、従来の W & W 加工と単に架橋化の時点が異なるばかりでなく、より高度の W & W 性が要求されている。その結果、樹脂をおおく使用するために、加工布の強度低下が著しい。この欠点を補うために合成繊維、特にポリエステル繊維が混紡されている。この現状に対し、100% 綿布の PP 加工実現のため、強度（引張、引裂、屈曲、摩耗）低下を伴わない加工法の開発研究が盛んに行なわれている。適当な手段により布の裏側にのみ架橋処理を施す（Preferential Crosslinking）と摩耗強度の低下が抑えられると報告され^{17,18)}、注目されている。架橋を繊維のスキン部またはコア部に集中させた場合の効果についても検討された¹⁹⁾。

膨潤状態で架橋を導入することにより強度の低下が抑えられる。DMPU²⁰⁾、DMDHEU²¹⁾、4 MO-5 DM-EU²²⁾

を触媒とともに布に含浸させ、一定湿度で放置し、膨潤状態で架橋化させる Moist Cure 法や、酸性触媒を含む樹脂加工液²³⁾あるいは重合性および非重合性樹脂混合液^{24,25)}による処理で繊維内に膨潤状態でポリマーを沈着させたあと後キュアにより架橋化させる Wet Fixation 法によっても強度低下が改善される。Wet Fixation 法における樹脂の反応について検討された^{26,27)}。パッド・ドライ キュア法の場合も、架橋化による強度低下をポリマー生成により改善できる^{28,29)}。ジメチロール系樹脂に酢酸ジルコニウムのような重合触媒をもちいて一次キュアして重合させ、次に通常の架橋化触媒により二次キュアして、残存メチロール基とセルロースとの反応を行なわせる方法（Poly Set 法）³⁰⁾もある。

膨潤状態における架橋化の際に、側鎖を同時に導入しても強度が改善される。ジクロロプロパノールによる架橋化に、長鎖アルキル基を有する反応性助剤を併用する

効果（Internal Lubrication³¹⁾）や、膨潤（Swelling）、側鎖（Side Chain）の導入、架橋化よりなる三段加工法（SSX 法）について報告がある。モノあるいはジメチロールカルバメートなどが膨潤剤としても作用し得ることが見出された³²⁾。適当な加工剤の組合せによれば一段加工によっても同様な原理で強度を改善できる³³⁾。膨潤・メチル化³⁴⁾やグラフト反応^{35,36)}の前処理としての効果についても検討された。Double Cure 法の場合にも反応性助剤を使用して強度を改善できる³⁷⁾。

気相架橋化によっても摩耗強度を改善できる³⁸⁾。たとえば尿素を含浸した綿布を気相で HCHO により架橋化させる³⁹⁾。アルコキシメチル化と架橋化を同時に行なう VP-3 法³⁹⁾の他、HCHO-HCl 系⁴⁰⁾や HCHO-SO₂ 系⁴¹⁾処理について報告がある。電子線の利用も注目される。メチロールアクリル酸アミドを酸性触媒により、メチロール基の反応で綿布に固定し縫製したのち、電子線を照射してビニル基を重合させる PP 加工において、引裂強度の低下が改善された⁴²⁾。

これらの他、加工時の張力⁴³⁾、マーセル化⁴⁴⁾、高分子柔軟剤^{45,46)}、原綿、織物組織⁴⁷⁾のおよぼす効果についても検討された。

防シワ機構の研究に新しい展開がみられ、注目される。McKelvey は、湿防シワ回復についての総説⁴⁸⁾のなかで、側鎖導入の効果などについて論じ、共有線合による架橋化以外の防シワ機構の存在する可能性を示唆し

防シワ機構の研究に新しい展開がみられ、注目される。McKelvey は、湿防シワ回復についての総説⁴⁸⁾のなかで、側鎖導入の効果などについて論じ、共有線合による架橋化以外の防シワ機構の存在する可能性を示唆し

た。DMU で綿布を処理した場合は、生成する尿素樹脂セルロース分子間の水素結合により防シワ性が向上するといわれる⁴⁹⁾。グラフト処理した綿布の防シワ性向上は、グラフト鎖のからみあい架橋効果によると考えられた⁵⁰⁾。McKelvey らは、各種長鎖カルボン酸クロリドによる側鎖の導入により乾防シワ性が向上することを確認し^{51,52)}、この処理によると、セルロースの結合水が除去され、再編された水素結合による新しい網状構造により防シワ性が向上するものと考えた。綿布を強度に乾燥すると防シワ性が向上する⁵³⁾。溶媒処理によっても防シワ性が変化する⁵⁴⁾。膨潤状態におけるブタジエンジエポキシド処理により乾湿防シワ性が向上する^{55,56)}。Benerito^{57,58)}は防シワ機構の再検討を行ない、水素結合の再編による構造変化の役割を重視した。この考え方は、今後の研究にきわめて有意義なものとなるであろう。低分子量ポリエチレングリコールと架橋剤によるパッド・ドライ・キュアで高い乾防シワ性と低い湿防シワ性を与えることができたが、この防シワ機構が、上の新しい機構を考慮し論じられた⁵⁹⁾。なお、Steele により、

レーヨンの防シワ加工の問題点が、防シワ機構と関連して論じられた⁶⁰⁾。防シワ機構に関連し、架橋の分布を知ること重要である。綿にジスルフィド架橋を導入したあと還元し、つぎに鉛メルカプチドに変え、鉛原子の分布を直接電子顕微鏡で観察した報告⁶¹⁾もある。

処理布の防シワ性におよぼす架橋鎖長の効果について若干の報告⁶²⁻⁶⁵⁾があるが、結論はまちまちである。

セルロースの架橋化反応に関連する化学の進歩も著しい。化学改質したセルロースを糖誘導体に導き、GCで分離定量することにより、セルロース水酸基の反応性を解明しようとする研究(総説⁶⁶⁾)が盛んになった。メチルビニルスルホンのミハエル付加では、 $C-6 \gg C-2 > C-3^{67,68)}$ 、ジエチルアミノエチルクロリドとの縮合では、 $C-2 > C-6 \gg C-3^{69)}$ 、アリル硫酸ナトリウムとの反応で $C-6 > C-2 \gg C-3^{70)}$ 、ギ酸によるホルミル化では $C-6$ の水酸基が反応する。架橋剤との反応についても検討されているが、新しい防シワ機構の発展とともに、加工後のセルロースの構造についてより高度の知見が必要となっており、注目される。荒木は種々の条件で $HCHO$ の反応について検討し、セルロース水酸基の反応性について $C-6 > C-2 > C-3$ という結果をえた⁷²⁾。Zollinger らは、さらに詳細に検討し、同様な結果をえたほか、2,3-メチレン結合の存在を認め、また、オキシメチレン橋の平均重合度を 1.3~2.0 とした⁷³⁻⁷⁵⁾。これは、全く別の手段で求めた値 (1.1~2.5)⁷⁶⁾ とほぼ一致している。TMM の場合にも GC をもちいた研究がある^{77,78)}。TMM とセルロースやモデル化合物

との反応が検討され、また処理物の TGA や DSC 測定により、TMM ポリトリメチロールメラミン (TMM) とセルロース水酸基の反応生成物を区別できることが報告された⁷⁹⁾。なお、セルロースの反応について考察する場合、セルロース結晶表面における水酸基の分布⁸⁰⁾を考慮することが重要になるであろう。

セルロースに、切断・再結合の容易な可逆的架橋を導入することに興味をもたれた。熱時可逆性があれば前キュー法による PP 加工に適するし、化学的に可逆ならば、羊毛の場合のように化学セットの対象となる。メチロールアクリル酸アミドにより二段階架橋化した結合の可逆性⁸¹⁾、セルロース⁸²⁻⁸⁴⁾ やジアレヒドセルロース^{85,86)} に対するジスルフィド架橋の導入とその可逆性、あるいは、*p*-アミノフェニルエーテル化、ジアゾ化、カップリングによる染料型架橋の導入とその可逆性⁸⁵⁾ について報告されている。最近、ポリカルボン酸(たとえば、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸)で架橋化し

た綿布は、熱プレスにより耐久性のあるブリーツを与えられることが見出され⁸⁷⁾注目される。熱時、カルボン酸無水物を中間体として、架橋の切断・再生が可能となると考えられる。

樹脂加工剤に関する研究もより高度なものになる傾向にある。Gonzales らは、DHEU⁸⁸⁾、DMDHEU^{88,89)}、D-MPU⁹⁰⁾ と綿との反応の速度論的研究を行ない、架橋剤の反応性や触媒効果について検討した。Enders, Pusch は、種々の環状尿素ジメチロール化合物の反応性や処理した布の耐加水分解性などに対する置換基効果を検討し、DM(OH)PU が実用上、有用であることを明らかにした⁹¹⁾。Bille, Peterson

は種々のプロピレン尿素誘導体について検討し、新しい有用な架橋剤として 4 MO-5 DM-PU を発表した⁹²⁾。さらに、各種の尿素のメチロール化反応性、メチロール化合物のセルロースとの反応性、処理した布の耐加水分解性などを、反応機構と関連して議論した⁹²⁾。種々の樹脂とセルロースの反応性についての結果を紹介すると表 2 になる。エチレン尿素誘導体の合成、反応および繊維加工への応用に関する詳細な紹介も発表された⁹³⁾。

新しく開発された架橋剤としてアルキルカルバメートのジメチロール化物が注目される。酸性触媒により架橋を形成するが⁹⁴⁾、アルカリ触媒では加水分解され架橋とならない⁹⁴⁾。処理した布の耐塩素傷害性が検討され、特に、ジメチロールイソプロピルカルバメートが優れていることが示された⁹⁵⁾。ヒドロキシアルキルカルバメートのジメチロール化物による処理によると、染色の光堅ロウ性が低下しないと報告されている⁹⁶⁾。

中性塩存在下⁹⁷⁾、あるいは気相⁹⁸⁾のエピクロルヒドリン処理や、ブタジエンジエポキシドのジハロヒドリン誘導体との反応⁹⁹⁾についても検討された。トリス-β-スルファトエチルスルホニウム塩 (ICI, Sulfix A) とセルロースの反応機構について報告された¹⁰⁰⁾。ビス(ジアゾアルカン)¹⁰¹⁾ など、新しい架橋剤に関する研究もあるが、

省略する。
架橋剤に関する研究に
く
ら
べ、
触
媒
に
関
する
研
究
は
遅
れ
て
い
る。
Burkitt らは
相
分
離
型
触
媒
(た
と
え
ば
(MgH₂PO₄)₂) が
実
用
上
き
わ
め
て
有
効
で
あ
る
こ
と
を
見
出
し、
そ
の
作
用
機
構
を
論
じ
た¹⁰²⁾。
ス
ル
ホ
ニ
ウ
ム
塩
の
触
媒
作
用
も
見
出
さ
れ
た¹⁰²⁾。樹
脂
の
重
合
触
媒
と
し
て
酢
酸
ジ
ル
コ
ニ
ウ
ム
な
ど
が
注
目
さ
れ
た⁸⁰⁾。Mg

表 2 N-メチロール化合物の反応性

Cl₂·6H₂O の触媒効果¹⁰³⁾や、硝酸塩触媒のセルロースとの反応¹⁰⁴⁾について報告がある。ジエチルアミノエチル化前処理はセルロースとエポキシ化合物の反応に内部触媒として作用する^{105, 106)}。

2. 羊毛のセット加工

羊毛に対する化学的ブリーツ加工が広く工業的に実施されるようになった。一方、セット機構について、メルカプタン/ジスルフィド (SH/SS) 交換反応機構が提出され、また、セットに関連する化学も進歩した。

1955 年に Burley は、羊毛のクリープや、フェノール-水系中の過収縮に SH/SS 交換反応が関与していると報告し注目されたが、その後、Crewther らは、この考え方を 8 M LiBr 中の過収縮の説明に採用した^{107, 108)}。Caldwell らは、糸をもちい熱水によるセットについて検討し、羊毛中の微量の SH を化学封鎖や酸化により除去するとセット性が低下すること、セット前後で SH, SS 含有量が変化しないこと、また、セットした繊維の SH を封鎖すると熱水中でのセットからの回復が抑えられることなどから、SH/SS 交換による架橋の再編がセットの機構であると結論した¹⁰⁹⁾。同様に Rebenfeld もセットの SH/SS 交換機構を提唱し¹¹⁰⁾、化学緩和の測定から、交換反応の活性化エネルギーを求めた¹¹¹⁾。セットした羊毛の熱水中の回復の速度論的研究が行なわれ、羊毛の構造と、SH/SS 交換反応の役割が検討された¹¹²⁻¹¹⁴⁾。これらに対し、セットにおける羊毛の構造変化を重視し¹¹⁵⁾低伸長セットでは水素結合の再編が重要な因子であるという報告¹¹⁶⁾もある。冷水中のセットでは、SH/SS 交換は関与しないといわれる¹¹⁷⁾。

アルカリ溶液によるセットの場合、ランチオニン架橋の生成よりも、SH/SS 交換反応機構が重要であるという報告¹¹⁸⁾があるが、セット処理において、羊毛内部における真の pH¹¹⁹⁾を考慮することも重要である。アルカリ

処理によりランチオニン架橋が生成することは以前より知られているが、セットとこの新しい架橋の生成との関連については議論がわかれていた^{118, 120, 121)}。最近、アルカリ処理した羊毛の加水分解物より、リジノアラニン¹²²⁾や β-アミノアラニン¹²³⁾が見出され、アルカリ処理物中にはランチオニン以外にも新しい架橋が生成していることが明らかにされた。これらの生成機構として、NaOH 処理では β-脱離機構によるアミノアクリル酸を中間体としてランチオニンとリジノアラニンが生成し、KCN 処理では SS 架橋より直接 SN₂ 機構でランチオニンのみが生成するといわれる¹²⁴⁾。Na₂SO₃ 処理の場合についても検討されている¹²⁵⁾。

あらゆる場合に、単一の機構でセットを論ずることには無理があると考えられる。Crewther は、羊毛単繊維をもちいセットの研究を行い pH 5 の沸騰水中のセットにおいては SH/SS 交換反応が寄与し、還元前処理を行なった場合はおそらく β-ケラチンの生成が重要な因子であると考えた¹²⁶⁾。また pH 8.7 におけるセットは選択的 SH 封鎖剤によっては影響されず、2,4-ジニトロフルオロベンゼンのようにアミノ基とも反応しうるような封鎖剤で処理するとセット性が低下することを見出し、この条件ではリジノアラニン架橋の生成が重要な因子であると推定した¹²⁶⁾。

SS 架橋の還元についての研究も進歩した。毛髪中の SS と、種々のメルカプタンとの反応の平衡について検討された¹²⁷⁾。酸化されると安定な六員環ジスルフィドになる 1,4-ジチオスレイトールが、羊毛の SS の還元には有効であることが報告された^{128, 129)}。三価のリン化合物、特にトリブチルホスフィンがきわめて効果的な還元剤であることが見出された^{130, 131)}。また、電解還元も検討された¹³²⁾。

ホルムアルデヒドやベンゾキノンによる羊毛の架橋化反応について検討された¹³³⁾。ジブロムエタンによる還

元羊毛の架橋化について詳しく再検討され、最適反応条件下でも、架橋化は 50% 程度にとどまり、他は、末端臭素が水酸基に加水分解された形の側鎖になっていることが認められた¹³⁴⁾。

3. 羊毛の防縮加工

羊毛の防縮加工が普及し、家庭洗たくの対称となるメリヤス製品のおおぐが防縮加工される傾向にある。

米国 WRRL で開発され、パンクロフト社で工業化した界面重合を利用した防縮加工法 (IFP 法) では、ポリマーは薄膜状でスケールを被覆し¹³⁴⁾、末端は羊毛と化学結合していること¹³⁶⁾ が明らかにされた。防縮効果は点接着によるものでない。繊維の摩擦係数はスケールに対し両方向ともに増加するが、その差 (DFP) はほとんど低下しない¹³⁷⁾。WRRL では、その後、反応性ポリマーと架橋剤を IFP 法と同様に二液相の界面で反応させ、架橋化したポリマーで羊毛表面を被覆する界面架橋防縮加工法 (PBLC 法) の開発を行なっている¹³⁸⁻¹⁴²⁾。坂井、小森は、ウレタンプレポリマーを同様に羊毛に固定したあと、キュアリングを行い防縮性を検討した¹⁴³⁾。

Feldtman, McPhee は、樹脂で羊毛表面を被覆する場合の防縮加工性について検討し、樹脂を均一に羊毛表面に分布させるためには、羊毛の臨界面張力 (γ_c) が樹脂の γ_c よりも大きくなければならないことを明らかにした¹⁴⁴⁾。羊毛の軽度の酸クロリネーションにより γ_c が増加し、水溶性ポリアミド-エピクロロヒドリン系樹脂による防縮加工性が向上することが見出された¹⁴⁵⁾。また、樹脂の柔軟性が防縮効果に重要であることが指摘された¹⁴⁶⁾。カチオン系活性剤で前処理した羊毛をアニオン性樹脂で処理したり¹⁴⁷⁾、ポリエチレンで羊毛表面を被覆したあと架橋させる¹⁴⁸⁾と防縮性がえられる。また、カルボキシル化ポリブタジエンによる防縮加工においてジチオールを併用すると効果がおおきい¹⁴⁹⁾といわれる。これに関連し、飽和中性塩溶液中で短時間チオグリコール酸処理すると防縮効果がえられるという報告¹⁵⁰⁾も興味深い。

以上のポリマー被覆による防縮加工に対し、羊毛の酸化処理によりスケールを改質しても防縮性がえられ、工業的にも実施されている。新しい処理剤としては、ジクロロイソシアヌール酸塩¹⁵¹⁾が注目される。このような防縮加工法に関連し、羊毛に対する過硫酸^{152,153)}、過酸¹⁵⁴⁾、過ヨウ素酸¹⁵⁵⁾の作用が検討された。酸化による防縮効果は SS 架橋の切断によるものと考えられた¹⁵⁴⁾。種々の酸化処理におけるキュチクルの変化について比較された。¹⁵⁶⁾濃厚中性塩溶液中で反応を行なうと、スケール層のみが酸化されることが見出され¹⁵⁷⁾、工業的に注

目される。新しい除縮加工法として、オゾン処理法^{158,159)}およびコロナ放電法^{160,161)}が発表された。コロナ放電法では、100~140°C、2秒の処理でキュチクルのみの反応が起り、十分な防縮性がえられ、連続化可能で低コストといわれ、今後の発展が期待される。

羊毛内部に新しい架橋を導入したり、内部重合により樹脂を沈着させることによる防縮加工についても検討されている¹⁶²⁾が、実用的には期待されない。

4. その他の問題

4.1 防汚加工 (Soil Release 加工, SR 加工)

合成繊維では静電気の発生が従来より問題とされ、帯電防止加工に興味ももたれてきた。これに関連し、汚れやすいこと、洗たく効果が悪く、再汚染されやすいという問題もあった。PP 加工の普及により綿・ポリエステル混紡繊維が広く使用されるようになった結果、この問題の解決が急がれ、1967 年頃より SR 加工(総説^{163,164)})の名で市場に現われるようになった。油性汚染とその除去に関して基礎的研究も発表されるようになった¹⁶⁵⁻¹⁶⁸⁾。

なお、SR 加工ブームの発端となった Deering Milliken 社の VISA 法¹⁶⁹⁾で、電子線照射が化学加工に実用されることになったことは興味深い。

4.2 防災加工

災害予防に対して認識が深まり、織物の防災性に対する法規制が強化される方向にあり防災加工(総説^{170,171)})に対する関心が急速にふえている。最近の報告では、セルロースのハロアセトアミドメチル誘導体とホスフィンとの反応¹⁷²⁾、シアナミド-リン酸反応物¹⁷³⁾、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムヒドロキシド¹⁷⁴⁾や非反応型のトリス (2,3-ジブロモプロピル) ホスフェート¹⁷⁵⁾による綿布の防災加工が注目される。セルロース以外の繊維の防災加工や、繊維の燃焼および防災機構の解明など今後に残された問題がおおい。

4.3 グラフト加工

わが国においては、グラフト重合とその応用に関する研究が各方面できわめて盛んである。繊維学会誌にも過去 5 年間に 40 篇以上の関係報文が発表されている。工業的にも、カゼインにアクリロニトリルをグラフトさせた新繊維 K-6 (東洋紡) の企業化¹⁷⁶⁾や、絹のグラフト増量加工の試験的実施など注目される。レーヨンのグラフト重合による弾性糸¹⁷⁷⁾、繊維のシリコーン処理に放射線照射して耐久性を改善する研究¹⁷⁸⁾、反応性モノマーのグラフト重合による繊維の改質¹⁷⁹⁾、あるいは無触媒グラフト重合¹⁸⁰⁾など話題もおおい。放射線グラフト重合について総説^{181,182)}がある。

繊維加工の立場からみると、短いグラフト鎖を数多く

繊維に導入する手段の開発が望まれる。この意味でセルロースのアニオングラフト重合¹⁸³⁾が注目される。また、羊毛のグラフト重合の際に、テトラキス(ヒドロキシエチル)ホスホニウム塩を使用すると、酸素補償剤として作用するという報告¹⁸⁴⁾も、グラフト重合を繊維加工に容易に実施する一つの方向を示唆して興味深い。

4.4 その他

羊毛の熱や光による黄褐変に対する CSIRO における組織的研究に代表されるように、繊維の光、放射線あるいは熱による劣化機構の解明あるいは劣化防止加工に関する研究が活発に行なわれている。その他、特殊加工に関する研究も少なくないが、割愛する。

最 後 に

以上の紹介からも理解されるように、現在の繊維の化学加工研究の対象は主として木綿と羊毛である。木綿については米国 SRRL、羊毛についてはオーストラリア CSIRO における組織的研究が指導的役割を果たしている。最近では IIC や IWS を通じて、それぞれの分野の研究が、原料生産国をバックとして、国際的に組織化される方向にある。合成繊維は一般に化学加工性が少ないとしても、レーヨン、ビニロン、絹など、わが国でもっと研究の対象として取り上げられてよいように思われる。

文 献

- 1) R. Nirenberg ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 54, P755 (1965)
- 2) H. B. Goldstein, J. M. May ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 54, P738 (1965)
- 3) R. L. Stultz ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 54, P746 (1965), *ibid*, 55, P200 (1966)
- 4) J. D. Reid ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 56, P391 (1967)
- 5) 柴田, 繊維工学, 20, 504 (1967)
- 6) 長沢, 化学と工業, 20, 289 (1967)
- 7) 高谷, 繊維と工業, 1, 139 (1968)
- 8) H. B. Goldstein, M. May ; *Text. Res. J.*, 34, 325 (1964)
- 9) R. M. H. Kullman, R. M. Reinhardt, J. D. Reid ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 53, 167 (1964)
- 10) G. C. Tesoro, A. Orosian ; *Text. Res. J.*, 33, 93 (1963)
- 11) G. C. Tesoro, I. Pensa ; *Text. Res. J.*, 34, 960 (1964)
- 12) I. E. Pensa, G. C. Tesoro, R. O. Rau, P. H. Egrie ; *Text. Res. J.*, 36, 279 (1966)
- 13) H. Tovey, E. I. Valko ; *Text. Res. J.*, 36, 853 (1966)
- 14) C. M. Lee ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 55, P49 (1966)
- 15) J. Williard, R. F. Schwenker Jr. ; *Text. Res. J.*, 37, 316 (1967)
- 16) C. Hamalainen, H. H. St. Mard, A. S. Cooper Jr., G. F. Ruppenicker Jr., J. J. Brown ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 56, 203 (1967)
- 17) A. S. Cooper, W. A. Reeves, A. M. Walker, M. J. Hoffman, H. B. Moore ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 54, P749 (1965)
- 18) F. B. Shippee, D. D. Gagliardi ; *Text. Res. J.*, 36, 177 (1966)
- 19) C. J. Gogek, E. I. Valko ; *Textilveredlung*, 2, 423 (1967)
- 20) J. D. Reid, R. M. Reinhardt, J. S. Bruno ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 54, 485 (1965)
- 21) H. E. Bille, G. Schonroch ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 56, P153 (1967)
- 22) H. E. Bille, H. A. Peterson ; *Text. Res. J.*, 37, 264 (1967)
- 23) J. H. Margeson, J. H. Getchell ; *Text. Res. J.*, 34, 247 (1964)
- 24) N. R. S. Hollies, N. F. Getchell, *Text. Res. J.*, 37, 70 (1967)
- 25) W. F. Baitinger, W. Nakajima, G. DePaulo ; *Text. Res. J.*, 38, 432 (1968)
- 26) N. R. S. Hollies ; *Text. Res. J.*, 37, 277 (1967)
- 27) S. J. O'Brien, P. M. Hagan, W. N. Nakajima, P. B. Roth, D. White ; *Text. Res. J.*, 37, 288 (1967)
- 28) W. S. Tolgyesi, J. F. Krasny ; *Text. Res. J.*, 37, 298 (1967)
- 29) W. S. Tolgyesi ; *Text. Res. J.*, 38, 416 (1968)
- 30) W. A. Reeves, C. Hamalainen, H. H. St. Mard, A. S. Cooper Jr. ; *Text. Res. J.*, 37, 76 (1967)
- 31) V. B. Chipalkatti, N. B. Sattur, I. Husain, P. Bajaj ; *Text. Res. J.*, 37, 242 (1967)
- 32) D. D. Gagliardi, A. Wehner ; *Text. Res. J.*, 37, 118 (1967)
- 33) D. D. Gagliardi, A. Wehner, R. J. Cincione ; *Text. Res. J.*, 38, 426 (1968)
- 34) J. G. Frick Jr., R. M. H. Kullman, R. M. Reinhardt ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 2311 (1965)
- 35) M. Negishi, Y. Nakamura, T. Kakimura ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3721 (1965)
- 36) H. F. Prahl, H. Tovey, C. E. Underwood ; *Text. Res. J.*, 36, 246 (1966)
- 37) E. I. Valko, W. F. Olds, H. Tovey, *Text. Res. J.*, 37, 253 (1967)
- 38) D. D. Gagliardi, W. J. Jutras Jr., F. S. Shippee ; *Text. Res. J.*, 36, 168 (1966)
- 39) D. D. Gagliardi, W. J. Jutras Jr., V. S. Kenney ; *Textilveredlung*, 2, 450 (1967)
- 40) J. B. McKelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 191 (1965)
- 41) K. Wilson, J. Gamarra, R. Swindler ; *Text. Res. J.*, 38, 401 (1968)
- 42) W. K. Walsh, H. A. Rutherford ; *Text. Res. J.*, 37, 89 (1967)
- 43) R. S. Orr, J. J. Hebert, L. C. Weiss, J. N. Grant ; *Text. Res. J.*, 34, 192 (1964)

- 44) A. L. Murphy, M. F. Margavio, A. S. Cooper Jr., C. M. Welch ; *Text. Res. J.*, 38, 544 (1968)
- 45) R. J. Harper Jr., E. J. E. J. Blanchard, J. T. Lofton, G. A. Gautreaux ; *Text. Res. J.*, 37, 233 (1967)
- 46) F. Chrums, L. Queem ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 56, P924 (1967)
- 47) J. N. Grant, F. R. Andrews, L. C. Weiss, C. B. Hassenboehler Jr. ; *Text. Res. J.*, 38, 217 (1968)
- 48) J. B. McKelvey ; *Text. Res. J.*, 34, 486 (1964)
- 49) K. Brederek ; *Melliand Textilber.*, 45, 1381 (1964)
- 50) M. Negishi, Y. Nakamura, T. Kakiyama ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 2227 (1965)
- 51) J. B. McKelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni ; *Text. Res. J.*, 35, 365 (1965)
- 52) J. B. McKelvey, R. J. Berni, R. R. Benerito, J. A. O'Connor ; *Text. Res. J.*, 36, 828 (1966)
- 53) C. H. Mack, C. P. Wade ; *Text. Res. J.*, 33, 958 (1963)
- 54) D. M. Wiles, J. D. Cooney, B. A. Gingras ; *Text. Res. J.*, 37, 476 (1967)
- 55) R. R. Benerito, R. J. Berni, J. B. McKelvey, B. G. Burgis ; *J. Polymer Sci.*, A1, 3407 (1963)
- 56) H. M. Ziifle, R. J. Berni, A. M. Cannizzaro, R. R. Benerito ; *Text. Res. J.*, 36, 389 (1966)
- 57) R. R. Benerito, J. B. McKelvey, R. J. Berni ; *Text. Res. J.*, 36, 251 (1966)
- 58) R. R. Benerito ; *Text. Res. J.*, 38, 279 (1968)
- 59) R. J. Harper Jr., J. S. Bruno, W. A. Reeves ; *Text. Res. J.*, 38, 292 (1968)
- 60) R. Steele ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 54, P6 (1965)
- 61) W. Saur, O. A. Stamm, H. Zollinger ; *Textilveredlung*, 1, 4 (1966)
- 62) E. I. Valko, B. Bitter, R. S. Perry ; *Text. Res. J.*, 34, 849 (1964)
- 63) H. J. Campbell, T. Francis ; *Text. Res. J.*, 35, 260 (1965)
- 64) A. L. Clingman, R. F. Schwenker Jr. ; *J. Polymer Sci.*, C11, 107 (1965)
- 65) J. G. Roberts ; *J. Text. Inst.*, 55, T 418 (1964)
- 66) S. P. Rowland, A. L. Bullock, V. O. Cirino, E. J. Roberts, D. E. Hoiness, C. P. Wade, M. A. F. Brannan, H. J. Janssen, P. F. Pittman ; *Text. Res. J.*, 37, 1020 (1967)
- 67) S. P. Rowland, V. O. Cirino, A. L. Bullock ; *Can. J. Chem.*, 44, 1051 (1966)
- 68) A. L. Bullock, V. O. Cirino, S. P. Rowland ; *Can. J. Chem.*, 45, 255 (1967)
- 69) E. J. Roberts, S. P. Rowland ; *Can. J. Chem.*, 45, 261 (1967)
- 70) D. E. Hoiness, C. P. Wade, S. P. Rowland ; *Can. J. Chem.*, 46, 667 (1968)
- 71) S. P. Rowland, M. A. F. Brannan, H. J. Janssen, P. F. Pittman ; *Carbohydrate Res.*, 3, 361 (1967)
- 72) 荒木 ; 木材研究, 33, 1, 8 (1964)
- 73) S. Patel, S. Ramanathan, J. Rivlin, T. Samuelson, O. A. Stamm, H. Zollinger ; *Textilveredlung*, 2, 712 (1967)
- 74) S. Patel, J. Rivlin, T. Samuelson, O. A. Stamm, H. Zollinger ; *Helv. Chim. Acta*, 51, 169 (1968)
- 75) S. Patel, J. Rivlin, T. Samuelson, O. A. Stamm, H. Zollinger ; *Text. Res. J.*, 38, 226 (1968)
- 76) J. D. Guthrie ; *Text. Res. J.*, 37, 40 (1967)
- 77) J. J. Willard, P. Turner, R. F. Schwenker Jr. ; *Text. Res. J.*, 35, 564 (1965)
- 78) J. J. Willard, P. Turner, R. F. Schwenker Jr. ; *Text. Res. J.*, 36, 1051 (1966)
- 79) B. Miller ; *Text. Res. J.*, 38, 1 (1968)
- 80) R. Jeffries, J. G. Roberts, R. N. Robinson ; *Text. Res. J.*, 38, 234 (1968)
- 81) S. R. Hobart ; *Text. Res. J.*, 37, 380 (1967)
- 82) W. A. Mueller, R. Swindler ; *Text. Res. J.*, 34, 656 (1964)
- 83) G. C. Tesoro, S. B. Sello, J. J. Willard ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 683 (1968)
- 84) 坂本, 武田, 山田, 磯波 ; 纖維学会昭和 43 年秋期研究発表会要旨集, P 179 (1968)
- 85) C. H. Mack, H. H. McGregor Jr., S. R. Hobart ; *Text. Res. J.*, 35, 353 (1965)
- 86) S. R. Hobart, C. H. Mack, C. P. Wade ; *Text. Res. J.*, 36, 30 (1966)
- 87) S. P. Rowland, M. A. F. Brannan ; *Text. Res. J.*, 38, 634 (1968)
- 88) E. J. Gonzales, R. R. Benerito ; *Text. Res. J.*, 35, 168 (1965)
- 89) E. J. Gonzales, R. R. Benerito, R. J. Berni, H. M. Zacharis ; *Text. Res. J.*, 36, 571 (1966)
- 90) E. J. Gonzales, H. M. Ziifle, R. J. Berni, R. R. Benerito ; *Text. Res. J.*, 37, 726 (1967)
- 91) H. Enders, G. Pusch ; *Text. Res. J.*, 36, 322 (1966)
- 92) H. Peterson ; *Text. Res. J.*, 38, 156 (1968)
- 93) P. K. Shenoy, J. W. Pearce ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 57, 352 (1968)
- 94) R. M. Reinhardt, J. S. Bruno, J. G. Frick Jr. ; *Text. Res. J.*, 36, 602 (1966)
- 95) A. H. Reine, J. D. Reid, R. M. Reinhardt, J. D. Reid ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 55, 711 (1966)
- 96) R. M. H. Kullman, J. G. Frick Jr., R. M. Reinhardt, J. D. Reid ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 55, P 290 (1966)
- 97) J. B. McKelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni, C. A. Hattox ; *Text. Res. J.*, 34, 759 (1964)
- 98) G. R. Ferrante ; *Text. Res. J.*, 35, 446 (1965)
- 99) J. B. McKelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 181 (1965)
- 100) F. H. Burkitt ; *Text. Res. J.*, 34, 336 (1964)
- 101) E. Jones, J. E. McKay ; *J. Soc. Colourists*, 81, 319 (1965)
- 102) F. H. Birkitt, J. J. Ryan, R. Tattersal, P. J.

- Taylor ; *Text. Res. J.*, 37, 311 (1967)
- 103) H. A. Wannow ; *Textilveredlung*, 2, 331 (1967)
- 104) B. Miller, *Text. Res. J.*, 38, 395 (1968)
- 105) D. M. Soignet, R. R. Benerito ; *Text. Res. J.*, 37, 1001 (1967)
- 106) D. M. Soignet, R. R. Benerito, J. B. McKelvey ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 1155 (1967)
- 107) W. G. Crewther, L. M. Dowling ; *Text. Res. J.*, 31, 31 (1961) ; 32, 834 (1962)
- 108) W. G. Crewther ; *J. Polymer Sci.*, A2, 131 (1964)
- 109) J. B. Caldwell, S. J. Leach, A. Meschers, B. Milligan ; *Text. Res. J.*, 34, 627 (1964)
- 110) L. Rebenfeld ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 54, P 469 (1965)
- 111) H.-D. Weigmann, L. Rebenfeld, C. Dansizer ; *Text. Res. J.*, 36, 535 (1965)
- 112) M. Feughelman, A. R. Haly, J. W. Snaith ; *Text. Res. J.*, 32, 913 (1962)
- 113) M. Feughelman, Proc. Internat. Wool Text. Res. Conf., Paris, Sec. II, 187 (1965)
- 114) J. B. Caldwell, S. J. Leach, B. Milligan ; *Text. Res. J.*, 35, 245 (1965)
- 115) A. D. Jenkins, L. J. Wolfram ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 80, 65 (1964)
- 116) R. L. Orwell, A. Datyner, C. H. Nicholls ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 80, 422 (1964)
- 117) A. R. Haly ; *Text. Res. J.*, 36, 460 (1966)
- 118) J. B. Caldwell, L. M. Dowling, S. J. Leach, B. Milligan ; *Text. Res. J.*, 34, 933 (1964)
- 119) W. G. Crewther ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 81, 156 (1965)
- 120) B. Milligan, J. B. Caldwell, S. J. Leach, Proc. Internat. Wool Text. Res. Conf., Paris, Sec. II, 238 (1965)
- 121) K. Lees, Proc. Internat. Wool Text. Res. Conf., Paris, Sec. II, 223 (1965)
- 122) K. Ziegler ; *J. Biol. Chem.*, 239, 2717 (1964)
- 123) R. S. Asquith, J. J. Garcia-Dominguez ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 84, 155, 211 (1968)
- 124) P. Miró, J. J. Garcia-Dominguez ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 83, 91 (1967)
- 125) P. Miró, J. J. Garcia-Dominguez, *J. Soc. Dyers Colourists*, 84, 310 (1968)
- 126) W. G. Crewther ; *J. Soc. Dyers Colourists*, 82, 54 (1966)
- 127) L. J. Wolfram, D. L. Underwood ; *Text. Res. J.*, 36, 947 (1966)
- 128) H.-D. Weigmann, L. Rebenfeld ; *Text. Res. J.*, 36, 202 (1966)
- 129) H.-D. Weigmann ; *J. Polymer Sci.*, A-1, 6, 2237 (1968)
- 130) J. A. Maclaren, B. J. Sweetman ; *Aust. J. Chem.*, 19, 2355 (1966)
- 131) B. J. Sweetman, J. A. Maclaren, *Aust. J. Chem.*, 19, 2347 (1966)
- 132) S. J. Leach, A. Meschers, O. A. Swanepoel ; *Biochemistry*, 4, 23 (1965)
- 133) R. S. Asquith, D. C. Parkinson ; *J. Text. Inst.*, T58, 83 (1967)
- 134) W. G. Crewther, L. M. Dowling, A. S. Inglis, J. A. Maclaren ; *J. Text. Res. J.*, 37, 736 (1967)
- 135) R. E. Whitfield, L. A. Miller, W. L. Wasley ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 3, 1607 (1964)
- 136) R. E. Whitfield ; *Text. Res. J.*, 35, 237 (1965)
- 137) R. E. Whitfield, W. L. Wasley, R. A. O'Connell, W. Fong ; *Text. Res. J.*, 35, 575 (1965)
- 138) R. E. Whitfield, A. G. Pittman, W. L. Wasley, D. E. Remy ; *Text. Res. J.*, 34, 1105 (1964)
- 139) W. L. Wasley, A. G. Pittman, R. E. Whitfield, D. E. Remy, Proc. Internat. Wool Text. Res. Conf. Paris, Sec. III, 397 (1965)
- 140) A. G. Pittman, W. L. Wasley, R. E. Whitfield, D. E. Remy, Proc. Internat. Wool Res. Conf., Paris, Sec. III, 407 (1965)
- 141) R. E. Whitfield, D. E. Remy, A. G. Pittman, W. L. Wasley ; *Text. Res. J.*, 36, 401 (1966)
- 142) R. E. Whitfield, D. E. Remy, A. G. Pittman ; *Text. Res. J.*, 37, 635 (1967)
- 143) 坂井, 小森 ; 繊維誌, 22, 466, 473, 497 (1966)
- 144) H. D. Feldtman, J. R. McPhee ; *Text. Res. J.*, 34, 634 (1964)
- 145) H. D. Feldtman, J. R. McPhee ; *Text. Res. J.*, 34, 925 (1964)
- 146) H. D. Feldtman, J. R. McPhee ; *Text. Res. J.*, 35, 150 (1965)
- 147) H. D. Feldtman, J. R. McPhee ; *Text. Res. J.*, 36, 935 (1966)
- 148) H. D. Feldtman, J. R. McPhee ; *Text. Res. J.*, 37, 46 (1967)
- 149) E. W. Duck, A. R. Friedl ; *Text. Res. J.*, 36, 724 (1966)
- 150) M. Lipson, *Text. Res. J.*, 36, 715 (1966)
- 151) B. K. Easton, R. F. Villiers ; *Am. Dyestuff Reprtr.*, 57, P 523 (1968)
- 152) H. L. Needles ; *Text. Res. J.*, 35, 298 (1965)
- 153) A. Kantouch, A. Bendak ; *Text. Res. J.*, 37, 483 (1967)
- 154) B. J. Sweetman, J. A. Maclaren ; *Text. Res. J.*, 35, 415 (1965)
- 155) A. Kantouch, A. Bendak ; *Text. Res. J.*, 37, 772 (1967)
- 156) M. W. Andrews, A. S. Inglis, V. A. Williams ; *Text. Res. J.*, 36, 407 (1966)
- 157) V. A. Williams ; *Text. Res. J.*, 32, 977 (1963)
- 158) W. J. Thorsen ; *Text. Res. J.*, 35, 638 (1967)
- 159) W. J. Thorsen, R. Y. Kodani ; *Text. Res. J.*, 37, 975 (1967)
- 160) W. J. Thorsen, R. Y. Kodani ; *Text. Res. J.*, 36, 651 (1966)
- 161) W. J. Thorsen, R. Y. Kodani ; *Text. Res. J.*, 38, 644 (1968)

- 162) G. C. Tesoro, S. B. Sello ; *Text. Res. J.*, 34, 523 (1964)
- 163) E. M. Perry ; *Am. Dyestuff Repr.*, 57, P 405 (1968)
- 164) 標葉 ; 繊維と工業, 1, 276 (1968)
- 165) C. B. Brown, S. H. Thompson, G. Stewart ; *Text. Res. J.*, 38, 735 (1968)
- 166) H. M. Lewis ; *Am. Dyestuff Repr.*, 57, 132 (1968)
- 167) S. Shimauchi, H. Mizushima ; *Am. Dyestuff Repr.*, 57, 462 (1968)
- 168) R. Tsuzuki, N. Yabuuchi ; *Am. Dyestuff Repr.*, 57, 472 (1968)
- 169) A. S. Hoffman, G. R. Berbeco, R. Gomes-Casseres ; *Textilveredlung*, 2, 327 (1967)
- 170) L. L. Heffner ; *Am. Dyestuff Repr.*, 57, 140 (1968)
- 171) 福田 ; 繊維と工業, 1, 257, 332 (1968)
- 172) G. C. Tesoro, S. B. Sello, J. J. Willard ; *Text. Res. J.*, 38, 245 (1968)
- 173) S. J. O'Brien ; *Text. Res. J.*, 38, 256 (1968)
- 174) J. V. Beninate, E. K. Boylston, G. L. Drake Jr., W. A. Reeves ; *Text. Res. J.*, 38, 267 (1968)
- 175) T. D. Miles, A. C. Delasanta ; *Text. Res. J.*, 38, 273 (1968)
- 176) 山内, 峯村 ; 化学と工業, 21, 1458 (1968)
- 177) 中村 ; 織学誌, 23, S14 (1967)
- 178) 飯塚, 清水 ; 高分子, 17, 922 (1968)
- 179) 岩倉 ; 染料と薬品, 13, 6 (1968)
- 180) 井本 ; 高分子, 16, 1267 (1967) ; 有合化, 26, 182 (1968)
- 181) 小田 ; 高分子, 16, 807 (1967)
- 182) 岡田 ; 繊維と工業, 2, 15 (1969)
- 183) Y. Avny, L. Rebenfeld ; *Text. Res. J.*, 38, 684 (1968)
- 184) L. J. Wolfram, J. Menkart ; *Am. Dyestuff Repr.*, 56, P 110 (1967)
-