綿 特 集 II

綿 の 架 橋 の 化 学

砺 波 宏 明

1. は じ め に

セルロース繊維の架橋による改質は綿よりむしろレーヨンにはじまった。1906 年 Eschaler¹⁾ は当時のレーヨンに対し酸性下のホルムアルデヒド処理によって耐水強度の向上をはかり、Sthenosage 法として知られたが、乾強度の低下や処理の不均一のため実用的にはあまり伸びなかった。ビスコースの発明者 Cross, Bevan²⁾ もこの方法の改善を研究し、乾強度の低下がなく耐水強度の向上を得ているが、伸度の低下や染色性の低下などで実用化に発展しなかった。

綿に対するホルムアルデヒド処理もこれと同様の考え方で、強度低下の補強を目的とした研究が行なわれた。たとえば 1923 年 Barrett, Foulds³⁾ は硫酸によるパーチメント加工においてホルムアルデヒド添加によって安全処理時間の増大をうる特許、あるいは 1928 年 Heberlein 社⁴⁾ は綿の酢化における強度低下をホルムアルデヒド添加によって低減しようとの特許を出している。

Barrett⁵⁾ はその頃またホルムアルデヒドを用い、パッドドライヤーキュア法によって綿の防しわ性向上の研究も行なっている。しかし強度低下が大きく実用化に成功しなかった。

しかし Barrett の属するイギリスの Tootal Broadhurst Lee Co. (TBL 社) では、すぐそのあと 1926 年に樹脂加工の世界最初の特許を発表した。これは尿素ホルムアルデヒド初期縮合物を用い、強度低下をおさえてすぐれた防しわ効果をうるもので、今日までの樹脂加工発展の基礎を開いた点でまさに大きな発見であった。これははじめレーヨンを対象として発展し、わが国でも昭和 13 年 (1938 年) ごろから工業化の研究がはじめられたが、工業的に大きく発展したのは第二次大戦後のスフ織物全盛時代を迎えてからである。樹脂剤は当初 TBL 社の方法にならい尿素とホルマリンの自家縮合の樹脂液が

用いられたが、その後ジメチロール尿素 (DMU)、トリメチロールメラミン (TMM)、そのメチルエーテル (メチル化メチロールメラミン, MMM) なども用いられるようになった。

綿の樹脂加工がはじまったのは樹脂剤としてジメチロールエチレン尿素 (DMEU) がつくられるようになってからである。これは 1952 年ごろからアメリカの Rohm & Haas 社で “Rhonite R-1” として市販され、上記の樹脂剤はいずれも三次元樹脂を生成するのに対し、これは単に鎖状の架橋のみを生成し、ホモポリマーは水溶性で水洗により容易に除去できること、環状尿素誘導体の構造により窒素に結合した水素が封鎖されることにより塩素漂白において塩素吸着がほとんどおこらないことにより綿の樹脂加工に好適とされたためである。また 1955 年ごろからアメリカで綿のロールバック運動が活発となり、綿の化学的改質加工の研究が盛んに行なわれ、その主点は綿の架橋に基づく樹脂加工に向けられた。

DMEU のようにセルロースに反応して鎖状の架橋を与えるものはセルロースリアクタント型樹脂剤とよばれ、DMEU のほかにも、ジメチロールウロン (DMUr)、ジメチロールエチルトリアゾン (DMET)、ジメチロールプロピレン尿素 (DMPU)、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素 (DMDHEU) などつぎつぎと出現した。これら樹脂剤は、いわゆる樹脂加工剤というよりセルロース架橋剤として認識されており、加工目的はいずれも乾

Chemistry of Crosslinking in Cotton

HIROAKI TONAMI

東京工業大学工学部教授・工博

防しわ性の向上を得る目的で用いられている。

架橋に基づく樹脂加工の研究が進むとともに、樹脂加工の基本的問題、すなわち防しわ性向上に逆比例しておこる強度低下（とくに摩耗強度と引裂強度の低下）の改善、および耐塩素性の向上が研究の対象となってきた。強度低下の改善には、アフターマーセライゼーション⁷⁾、スチームペーキング⁸⁾、あるいは後に片面加工⁹⁾などの方法があらわれ、一部実用化にも進んだが、これらはいずれもいわば架橋効果の減殺によるもので、本質的な改善とはいえず、研究の方向は主としてある程度の膨潤状態を保たせたまま架橋を生成させる方法に向けられた。また耐塩素性の向上に対しては、この段階では主として窒素を含まない架橋剤、たとえばアセタール化合物やジエポキシ化合物などの開発が行なわれた。

乾防しわ加工が一般的な樹脂加工工程として広く工業化されるとともに、1960 年ごろからウォッシュ アンド ウェア (W & W) 加工が新しく登場した。これは湿潤架橋によって湿防しわ性の向上をうるのが目的であり、実用的には一般樹脂加工と併用し乾湿防しわ性の向上をうる加工が行なわれ、研究面では綿の膨潤状態の架橋とそれにとまう乾湿防しわ性の関係が詳細に研究された。

ついで 1964 年ごろから、さらに衣服の状態でのより完全な W & W 性をうる目的でパーマナント プレス (PP) 加工がおこった。これは防しわ性と同時にひだや縫い目などの形態固定をも得る加工であり、大別して後キュア法 (Post Cure, Delayed Cure, Deferred Cure) と前キュア法 (Pre Cure, Re-Cure) が実用的に行なわれている。後キュア法は樹脂剤（もしくは架橋剤）を未架橋の状態で繊維に含ませ、縫製後加熱キュアによって架橋を形成させる方法であり、前キュア法は一たんキュアまで終えた樹脂加工繊維を、縫製後に高温高压プレスにかけると、あるいは酸性触媒液などを加えて高温プレスにかけ架橋の再編成を行なうことによって形態固定を得る方法である。

PP 加工においては上記のように、架橋剤の未架橋状態から架橋化への二段加工、あるいは架橋状態の可逆的な再編成がひだつけの前後に必要であり、これにとまう種々の架橋剤や架橋方式が研究された。また、後キュア法では樹脂剤前処理から縫製後のキュアまでの経時的な貯蔵安定性のよい樹脂剤、また同時にこの工程ではソ

ービングを行なわないため耐加水分解性のすぐれた、すなわちホルムアルデヒドを遊離しにくい樹脂剤が要求され、耐塩素性もあわせてそれらに適合するものとして DMDHEU（前出）やジメチロールエチルカルバメート (DMEC) が用いられ、最近ではジメチロール-4-メトキシ-5,5-ジメチルプロピレン尿素 (4MO-5DM-PU)¹⁰⁾ が BASF 社で開発された。

PP 加工の出現によって種々の新しい架橋反応の研究が活発になるとともに、形態固定性をよくするためには樹脂付着量を大にする必要性から強度低下の改善に関する研究も一そう盛んとなり、また電子顕微鏡の発達によって綿の微細構造と架橋の関係が形態学的にも詳細に研究されるようになったが、乾防しわ性と湿防しわ性の発現に対する架橋の役割が必ずしも単純でないことから最近では防しわ性と架橋の関係が新しく考え直されてきた¹¹⁾。

以上、綿の架橋に関する従来の研究の道程を、樹脂加工という実用面の発展の歴史からみて概説したが、綿の架橋については過去に膨大な研究が行なわれており、これについての総説¹²⁻¹⁴⁾や著書¹⁵⁻¹⁷⁾もあるので、ここには綿の架橋に関する研究の最近の動向を中心に述べたい。

2. 綿繊維の乾湿状態下の架橋反応

綿の架橋加工は、綿布の乾防しわ性、湿防しわ性、寸法安定性、形態安定性などの付与の目的で行なわれ、普通は種々の架橋剤や架橋方式を用い、pad-dry-cure 法（乾キュア法）や wet-cure 法（湿キュア法）によって加工が行なわれる。

綿セルロースに対する架橋反応自体は、主としてセルロースの OH 基と架橋剤官能基との間のエーテル化やエステル化反応によって行なわれる。そのほかセルロースの OH 基を他の官能基に改変したり、別の官能性側鎖を導入して二次的に架橋を生成させるなどの方法もあるが、これらは後述することとして、綿の架橋の化学としては、反応自体よりむしろ上記の物性改質の上から考えて綿繊維の乾燥状態や膨潤状態下でどのような架橋が生成されるかが重要である。とくに重合性架橋剤の場合には生成される架橋鎖の長さ、また繊維の膨潤状態の変化に対する架橋位置の分布、架橋剤の種類や反応条件に対するセルロースの反応性（グルコース残基の 3 ヲの OH 基に対する反応のおこり易さ）などが乾湿防しわ性に関

連して重要な因子として研究が行なわれている。

尿素系、変性尿素系、メラミン系の樹脂加工は一般に乾キュア法によって行なわれており、したがってこれは綿の乾燥状態の構造を固定するものである。しかし乾燥状態を固定するといっても繊維の微細構造内のあらゆる間隙を架橋によって固定するものではない。むしろ1926年 TBL 社によって尿素ホルムアルデヒド樹脂加工が発明され、それまで強度低下になやんだホルムアルデヒド加工に代つて、強度低下をある程度抑制することによって実用化に成功したことは、適当な細隙が残されて架橋が生成されていることによるものであろう。すなわちセルロース繊維のラテラルオーダー (RO) 分布において、ホルムアルデヒド (CH_2O) 分子は水の侵入領域にほぼ対応する領域に架橋を生成し、水の吸湿によって分子間のすべりが許されないため応力集中を生じ見掛けの強度が低下するもので、その点 DMU は分子のかたがた大きくもっと低い RO 領域にしか架橋を生成せず、水によって分子間のすべりがある程度許されるため強度低下が抑制されるのである。

このような考え方に基ずけば、ホルムアルデヒド加工もある程度重合して架橋されればよいわけである。1つの方法として、触媒に多量の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い重合した $(\text{CH}_2\text{O})_n$ と可逆的のアダクトを生成させることによって繊維に低重合度のポリオキソメチレン架橋を与える“Prestwick”加工¹⁸⁻²⁰⁾がある。また最近わが国では環状4量体ホルムアルデヒドのテトラオキサン²¹⁾が綿の架橋剤として開発された。これは常法の樹脂加工方式 (乾キュア法) によって加工ができ、あとで遊離ホルムアルデヒドを生成しない点で従来の樹脂加工剤にかわるものとして注目されている。

従来の尿素系、メラミン系の N-メチロール型樹脂加工剤ももちろん重合性を有している。Steele ら²²⁾は DMU 樹脂加工に対し、窒素と CH_2O の化学分析による定量から架橋鎖長は尿素残基 2 コの長さとし、また Reid ら²³⁾は DMEU に対し 1.4~1.5 コの長さという結果をえている。しかしこれは樹脂剤の種類、樹脂付着率、触媒、キュア条件などによって異なるものと考えられる。たとえば Mehta ら²⁴⁾は DMEU に対し架橋鎖長は 2~5 コとし、強酸性触媒ほど大になると報告しており、また Willard ら²⁵⁾はメラミン樹脂加工 (TMM, MMM) において、その分解生成物のガスクロマトグラフィの結果からセルロースの置換度 (DS) を求め、一例としてはじめの樹脂付着率 TMM 12%, MMM 9% に対し DS 0.13, 0.05 であり、DS の値が過少なことからかなり多くの樹脂重合体が生成しているものと考えた。またこのときのセルロース OH 基の反応性は、低 DS のものは $\text{C6} > \text{C2}$

$> \text{C3}$, 高 DS のものは $\text{C2} > \text{C6} > \text{C3}$ であった。

最近 Rowland ら²⁶⁾は Sodium N-methyl-bis (2-sulfatoethyl) amine (I) を乾キュア法で、N-methyl-bis (2-chloroethyl) amine (II) を湿キュア法によって

綿に架橋を与え、これを 72% 濃硫酸でグルコース、置換グルコース、架橋グルコースに分解し、濾紙電気泳動法とガスクロマトグラフィによって1分子置換体、1分子架橋体、多分子複雑体の分離定量を行なった。また同時にセルロースの反応性も求めた。結果を表1に示したが、予想される1分子架橋体は 11~26% であり、意外に低い値であった。このような値はもちろん架橋剤の種類や反応条件によって異なるであろうが、架橋反応の様相を知る上に参考になると思われる。

一般樹脂加工のような乾キュア法では綿繊維の乾燥状態の構造が固定され、乾防しわ性が得られるのに対し、湿潤状態で架橋反応を与えるいわゆる湿キュア法では膨潤状態の構造が固定され、湿防しわ性が得られる。

綿の湿潤架橋には、強酸存在下のホルムアルデヒド処理、アルカリ存在下のジクロロプロパノール、ジエポキシ化合物、ジビニル化合物の処理などがあり、W & W 加工として実用にも供されている。

ジクロロプロパノールは Belfast 加工²⁷⁾として知られ、1, 3-dichloro-2-propanol およびその異性体を用いアルカリの存在下で処理が行なわれる。エポキシ化合物としてはエビクロロヒドリン²⁸⁾、ブタジエンジエポキシド²⁹⁾、ビニルヘキセンジオキシド³⁰⁾のほか市販品として“Eponite 100”(グリセリンジグリシジルエーテル)がよく知られている。これらはホウフツ化亜鉛 $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ を触媒とし乾キュア法によっても架橋を生成する。このとき比較的低温 (85~125°C) ですでに反応がおこるため完全な乾燥以前の状態で構造が固定され乾湿両方の防しわ性が得られる³¹⁾。そのほか綿布をあらかじめアルカリ含浸させ、エビクロロヒドリンやブタジエンジエポキシドを用いて気相で処理 (気相キュア) しても湿防しわ性がえられる³²⁾。ジビニル化合物には代表的にジビニルスルホン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) があり、アルカリ存在下で湿潤架橋を与えるが有毒のため水溶性、不揮発性にする目的で普通は強酸や弱塩基の付加物 ($\text{X-CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X}$, $\text{X}=-\text{SSO}_3\text{Na}$, $-\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}$ など) として用いられる³³⁾。また両端の X を不対称 (たとえば $\text{X}=\text{C}_5\text{H}_5\text{NCl}-$, $\text{Y}=\text{CH}_3\text{O}-$) にするとセルロースとの反応性が異

表 1 化合物(I)および(II)による綿の架橋反応

架 橋 剤	結合量/ AGU	1 分子置換体(比)			1 分子架橋体(比)			構 成 (%)		
		C 2	C 3	C 6	C 2, 2'	C 2, 6'	C 6, 6'	1 分子 置換体	1 分子 架橋体	複 雑 体
(I)	0.051	1.03	0.43	1.00	0.50	1.60	1.00	20.3	12.6	67.6
	0.080	1.00	0.40	1.00	0.56	1.80	1.00	16.5	11.4	72.1
	0.112	0.93	0.43	1.00	0.60	1.80	1.00	20.2	11.1	68.7
(I)'	0.031	0.58	0.35	1.00	0.47	1.32	1.00	23.3	23.8	52.9
	0.050	0.56	0.33	1.00	0.50	1.53	1.00	17.3	18.8	63.9
	0.078	0.54	0.33	1.00	0.62	1.56	1.00	18.2	20.5	61.3
(II)	0.034	2.30	0.28	1.00	2.10	3.72	1.00	42.6	25.8	31.6
	0.054	2.34	0.27	1.00	2.00	3.54	1.00	36.6	19.0	44.5
	0.071	1.94	0.24	1.00	1.88	3.42	1.00	29.8	15.0	55.3
	0.113	1.96	0.22	1.00	1.80	3.38	1.00	28.9	13.7	57.4

注：(I) は 7.5% NaOH 下で dry-cure, (I)' は 21.5% NaOH 下で dry-cure, (II) は 6.9% NaOH 下で wet-cure

なので PP 加工における二段加工として利用できる³⁴⁾。

実用的には TBL 社の W & W 加工 “Teb-X-Cel” 法として tris-β-sulfatoethyl sulfonium inner salt のジ

ナトリウム塩 (“Sulfix A”)

が用いられ、アルカ

リ存在下で湿潤架橋が行なわれる。

以上に述べた種々の湿潤架橋剤については反応条件と湿防しわ性の関係のみで、あまり詳細な研究はないが、綿のホルムアルデヒド処理についてはかなり詳細に研究

が行なわれている。

綿の強酸下のホルムアルデヒド湿潤処理では、綿繊維の形態学的構造におけるラメラ内のマイクロフィブリル間に架橋が生成される。通常の樹脂加工（乾キュア）では図 1 (b)³⁵⁾ に示すようにラメラ間を架橋によって結合しこの図に用いられている Expansion 法³⁵⁾（膨潤状態をメタクリル樹脂の内部重合で固定させる）によってラメラは分離しないが、ホルムアルデヒド湿潤処理では図 2 (B)³⁶⁾ に示すように架橋後においてもラメラは分離していることがわかる。一般に乾防しわ性はラメラ間に、湿防しわ性はラメラ内に架橋が生成した場合にえられると

a 未処理綿

b 架橋綿

図 1 未処理綿と DMDHEU 架橋綿の Expansion 法による断面 (左 3,000× 右 27,000×)

図 2 Expansion 法による綿の断面

A : 未処理, B : ホルムアルデヒド, 湿キュア法
C : DMDHEU 乾キュア法, D : C へ PEG 添加

図 3 綿の HCl-ホルムアルデヒド処理における酢酸置換と乾湿防しわ度

されているが、ラメラ間架橋の場合普通は乾防しわ性と同時かなりの湿防しわ性も得られるのに対し、樹脂剤にポリエチレングリコールを添加して樹脂加工すると図 2 (D) に示すようにラメラの分離がなくてしかも湿防しわ性は消滅する。最近このような形態学的構造と防しわ性と架橋との関係の論議^{36, 36a)}が多い。

酸-ホルムアルデヒド湿潤架橋は、たとえば、19.5% HCl-7.5% CH₂O の浴に浸せき処理を行なうように³⁷⁾、かなり濃厚な強酸の存在下で行なわれる。この場合綿繊維はかなり強く膨潤しているが、この浴中の水分を他の非膨潤性溶媒に置きかえて処理を行なうと、繊維の膨潤が抑制された状態で架橋され、乾防しわ性も発現する。Reeves ら³⁸⁾は浴中の水を順次酢酸で置きかえて乾湿防しわ性の変化をしらべ、図 3 に示すように水含有率 9~18% ですぐれた乾湿防しわ性を得た。このように膨潤状態に応じて固定されるが、固定された膨潤状態（一種のポアサイズ）を最近 Gel-Permeation 法の応用によって求める方法が研究された³⁹⁾。すなわちここでは湿キュア（酸-CH₂O）と乾キュア（MgCl₂-CH₂O）で架橋された綿繊維を細断して GP カラムの充填剤ゲルとし、分子量の異なる一連の糖類の透過性を測定するもので、結果は表 2 に示すように湿キュアでは、ほぼ未処理に近く固定されていることがわかる。

綿のホルムアルデヒド処理は、乾キュア、湿キュアとともに気相キュアについても研究が行なわれている。気

表 2 ホルムアルデヒド架橋綿の Gel-Permeation 特性

試料	CH ₂ O (%)	Permeability Limit 分子量 (Mx)
未処理	0	2430
湿キュア	0.24	2210
"	0.39	2250
乾キュア	0.47	1280
"	2.20	1280

相キュアには CH₂O-HCl 系⁴⁰⁾や CH₂O-SO₂ 系⁴¹⁾があるが、乾湿防しわ性ととも耐摩耗性の増大もえられる。

Wagner ら⁴²⁾はすでに 1952 年セルロースのホルムアルデヒド気相処理を行ない、未反応 OH 基をメチル化して加水分解し、ペーパークロマトグラフィの結果から架橋は隣接分子鎖間の C2~C2', C2~C3' に生成しているものと推定した。荒木⁴³⁾も同じく気相処理で同様の方法を用い、反応にあずかるのは C2 : C3 : C6=14 : 2 : 43 で、6-モノ-O-メチルグルコースが他の 2 つのモノメチルグルコースより多量に生成されていることから C2~3 の分子内架橋の存在を推定した。Guthrie⁴⁴⁾は湿キュア、乾キュア、気相キュアの綿試料に対し、湿潤 HCl 蒸気の処理による CH₂O 損失量を求め乾燥重量の減少量から架橋鎖長を求め、湿キュア 2.7, 乾キュア 2.4, 気相キュア 1.7 を得た。また Zollinger ら⁴⁵⁾も重量法から架橋鎖長を求め、湿キュア（低 DS）1.3, 同（中 DS）1.4, 同（高 DS）2.3, 気相キュア（HCl 系）1.7, 乾キュア 1.9 を得た。同時にガスクロマトグラフィからセルロースの反応性を求め、湿キュア（低 DS）は C2 : C3 : C6=0.50 : 0.24 : 1.00, 湿キュア（高 DS）0.75 : 0.56 : 1.00, 乾キュア 0.55 : 0.38 : 1.00, 気相キュア 0.70 : 0.56 : 1.00 で、また分子内メチレン架橋の生成を推定している。これらの結果から架橋鎖長は処理条件が異なってもせいぜい 1~3 分子程度であること、セルロースの反応性は C6 位が最大で C2 位がこれに次ぐが、架橋剤の量が大になると C2 位の反応量が增大することがわかる。これらは N-メチロール型樹脂剤も同じ傾向をもつようである。

Rowland ら⁴⁶⁾は湿、乾、気相キュアホルムアルデヒド架橋綿に対し、過ヨウ素酸による非晶化から架橋の有効性を検討している。すなわち過ヨウ素酸はグルコース残基の C2, C3 位のみを選択的に酸化しその結合を切断するから、もしある非晶域の C2, C3 位の OH 基が架橋に関与していれば作用をうけずより深い領域に酸化が進むであろうと考え、各架橋綿の一定酸化度に対する非晶化度を比較したもので、その結果気相キュア>乾キュア>湿キュア>未処理の順に非晶化度が大きかった。このことから気相キュアが最もアクセシブルな領域に架橋が生成されており、最も有効な架橋と考えた。

以上に、綿繊維の乾湿状態あるいは気相キュアにおける架橋の生成反応について述べたが、ある程度の膨潤状態で架橋を行なうことは、湿防しわ性、あるいは乾湿同時防しわ性の向上に役立つほか強度低下の抑制の目的でも行なわれ、これはまた PP 加工に関連して研究が多く行なわれている。

表 3 N-メチロール化合物の耐塩素性¹⁰⁾

化合物
$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	1720	1699	1647	1646	1639
耐塩素性	不良	不良	良	良	良

M = -CH₂OCH₃

表 4 N-メチロール化合物の耐酸加水分解性¹⁰⁾

化合物
pH*	0.9	1.5	1.7	2.2	2.6	3.2

* 160°F の HCl 中で同じ加水分解速度で分解をはじめる pH. 左方ほど耐酸加水分解性が良い。

表 5 N-メチロール化合物の反応性の順序

>		>		>		>
>		>		>

M : -CH₂OH Mx : -CH₂OCH₃ R : アルキル

3. 各種架橋剤および架橋方式

従来の樹脂加工から PP 加工へ進むとともに、耐塩素性や耐加水分解性のすぐれた樹脂加工剤構造の検討、一方ではひだ固定の目的で二段工程架橋や可逆的架橋の方式が研究され、また耐久的防燃性と防しわを兼ねた多目的架橋加工などの研究も行なわれている。

3.1 N-メチロール型架橋剤の高度研究

N-メチロール型樹脂加工剤として、種々の環状尿素系ジメチロール化合物が最も実用的に有用であり、反応性、耐塩素性、耐加水分解性などの観点から、より高度の研究がなされている。

Gonzales らは、ジヒドロキシエチレン尿素 (DHEU) の OH 基も架橋反応を与えること⁴⁷⁾、また DMDHEU⁴⁸⁾ や DMPU⁴⁹⁾ と綿セルロースとの反応速度論を、触媒との関係で研究を行なっている。Enders ら⁵⁰⁾ は種々の環

DHEU

DM(OH)PU

状尿素系ジメチロール化合物の反応性や処理布の耐加水分解性を検討し、ジメチロールヒドロキシプロピレン尿素 (DM(OH)PU) が実用的にすぐれているとし、また Petersen ら¹⁰⁾ はこれらのより詳細な検討から 4 MO-5 DM-PU (前出) が耐塩素性 (表 3) および耐酸加水分解性 (表 4) の点で非常にすぐれた架橋剤であると発表している。すなわち表 3 では C=O 結合の赤外吸収の波数が小さいものほど -CO-NR- の共鳴において N の電子密度が小となり耐塩素性がよくなるとし、表 4 では左方のものほど加水分解をはじめる pH が低いため耐酸加水分

解性がすぐれているわけである。また、この順序は“tropical test” (50~70°C の飽和水蒸気下に 24 hr 放置) における分解も同様であった。これらの結果から 4 MO-5 DM-PU はすぐれているが、反応性は表 5 に示すように逆に共鳴性や立体障害のため最もわるく強い触媒を必要とする。

Stevens ら⁶¹⁾は次に示す水素結合能の異なる各種エチレン尿素誘導体を用い、水、DMF 溶媒下で綿セルロー

(II) の CH₂OH 基のないもの (VI)

スに対する架橋反応性を検討した。N, CH₂O の定量からグルコース当りの架橋度を求め、(V) は置換基が大きいので反応性は、低かったが他はいずれも同程度の架橋度であり、水と DMF で影響はなかった。架橋鎖長は DHEU を 1 とし他は 1.5~3.0 であった。いずれも架橋度は防しわ性に比例し、強度や伸度は逆比例的に低下した。架橋により IR スペクトルは 6.1 μ (吸着水) の吸収が減少し、6.99 μ (CH₂) は増大した。

アルキルカルバメートのジメチロール化合物 (DMAC)⁶²⁾ が架橋剤として PP 加工に用いられるが、最近 Petersen⁶³⁾ は N-メチロール化反応や架橋反応の詳細な速度論的研究を行ない、アセトアミド、β-メトキシプロピオン酸アミド、アクリルアミドなどのカルボン酸アミドのジメチロール化合物も、DMAC と同様に架橋剤として有効なことを示した。

Vail⁶⁴⁾ は N-メチロール化合物とセルロースの反応について、一般に反応性の大的ものは酸加水分解性も大であるとしたが、最近⁶⁵⁾酸加水分解性を NMR を用いてさらに詳細な研究が行なわれている。

3.2 各種架橋剤

綿セルロースの架橋剤として上記の N-メチロール化合物のほか、アセタール化合物⁶⁶⁾、ジ⁶⁷⁾またはポリカルボン酸⁶⁸⁾、ジカルボン酸クロリド⁶⁹⁾があり、また前述の湿潤架橋剤としてジハロゲン化合物、ジエポキシ化合物ジビニル化合物がある。そのほかエチレンイミン化合物が耐久的防燃加工をかねた架橋剤として用いられる。

エチレンイミン化合物には 1,1'-carbonylbisaziridine (I) があり、乾キュア法で防しわ性を与えるが、最もよ

く知られているのは tris(1-aziridinyl) phosphine oxide (APO) (II) であり防燃剤として有名である。Zn (BF₄)₂ を触媒として乾キュア法で加工されるが、最近セルロースとの反応性がガスクロマトグラフィによって研究⁶⁰⁾され、C 6 位に優先的に反応していることが示された。また APO 架橋綿の cuene 溶解でえられるゲルフラクションの膨潤度を求め、乾キュアの CH₂O 架橋綿にくらべて架橋度が低いことが知られた⁶¹⁾。Tris (2-chloroethyl) phosphoramidate もエチレンイミン環生成を経て架橋を与えるが、APO に比べてさらに反応度は低かった⁶²⁾。防燃架橋剤にはそのほか methyltrivinylphosphonium iodide および trivinylphosphine oxide があり、アルカリの存在で架橋し良好な乾湿防しわ性を与える⁶³⁾。

綿セルロースの架橋剤にはそのほかジイソシアネート化合物があり、磯波ら⁶⁴⁾は中間にジスルフィドを有するジイソシアネート化合物 bis-β-isocyanatoethyl disulfide を用い架橋を得た (後述)。特殊な架橋剤として dipotassium 1, 2-disulfatoethane (KOSO₂OCH₂-CH₂OSO₂OK) など種々のスルファート化合物がありアルカリの存在下で架橋し (Cell-OCH₂-CH₂OCeII) 湿防しわ性を与える⁶⁵⁾。

架橋の長さや防しわ性や強度との関係はあまり明確でないが、架橋の長さを変化させた架橋剤が種々研究されている。Hurwitz ら⁶⁶⁾は dimethylol ethylenbis (ethylene urea) (DMEBEU) と DMEU を比較し架橋長の

影響をみたが防しわ性と強度の関係に変化はみられなかった。ビスホルムアミド [HCONH (CH₂)_n NHCOH] のメチロール化合物も、n=1~4 の場合いずれも良好な防しわ性が得られ、これらは酸加水分解の抵抗性が大といわれる⁶⁷⁾。Valko ら⁶⁸⁾は, bis (N-methyl N-hydroxymethyl carbamate) で中間エステル基に ethylene glycol (EG), di EG, tetra EG をもつものを架橋剤としたが防しわ度と強度の関係にあまり差はみられなかった。Campbell ら⁶⁷⁾は C₃~C₂₂ のジカルボン酸を用い、無水三フッ化酢酸を含むベンゼン中で架橋反応を行ない、C₂~C₈ では C₃ (マロン酸) のみが反応したが C₆~C₂₂ はすべて容易に反応した。鎖長が大なるほど防しわ度が向上し抱水価は減少したが、これには側鎖反応の生成とそのからみ合い効果も考えられた。Jones ら⁶⁹⁾は次に示す

ビスジアリアルカン (BDA) のエーテル溶液を用い触媒として水を少量加え湿キュアを行ない湿防しわ性を得た。 $(\text{CH}_2)_n$ にブタンとヘキサンを用いたがブタンの方が効果的であった。さらに応用として、BDA から N, N'-ジニトロソ-ジカルボキシ-ジアリアルカン $(\text{CH}_2)_n$ $[\text{CH}_2\text{N}(\text{NO})\text{COOR}]_2$ をつくり、綿に処理したあとアルカリで分解し再びもとの BDA にもどすと、前と同様に湿キュアができる。ジビニルエーテルで中間基の異なるもの、たとえば $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OCH}=\text{CH}_2$ も研究された⁷⁰⁾。中間基に $n=3\sim5$ のものやジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどが用いられ、いずれも DMF 中で HCl を触媒とし、湿キュアにより乾湿防しわ性の向上を得た。ポリメチレンジオールを中間基としたジスルホネートエステル $[\text{RSO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OSO}_2\text{R}]$; R は Me または MeC_6H_4 もアルカリの存在で加熱すると架橋を生成し $[\text{Cell-O}(\text{CH}_2)_n\text{O-Cell} + 2\text{NaOSO}_2\text{CH}_3]$ 湿防しわ性がえられる⁷¹⁾。Valko ら⁶⁸⁾は一連の長さのヒドロキシエチルスルホン化合物 $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ で、 $n=2\sim10$ のもの、あるいは $(\text{CH}_2)_n$ をエチレングリコールなどに変えたものについて、重炭酸カリウムを触媒として架橋を行ない乾湿防しわ性の向上を得たが架橋長の影響はあまり見られなかった。そのほか架橋長を変えた架橋剤にビスクロロメチルエーテルの第四級ビジニウム塩 $[\text{N}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{Cl})\text{N}]$ があり、 $n=2\sim10$ あるいはジエチレングリコールにかえ、酢酸ナトリウム触媒で乾キュア法によりいずれも良好な防しわ性が得られた⁷²⁾。

3.3 種々の架橋方式と可逆的架橋

PP 加工の出現にともなって縫製後のひだ固定を目的とした二段加工による架橋の導入や可逆的切断再生架橋の導入が研究された。二段加工にはセルロースの OH 基を他の官能基に改変したり、別の官能性側鎖を導入して二次的に架橋を完結させる方法などが含まれる。

PP 加工は前述のように、実用的にはポストキュア法とプレキュア法があるが、二段加工はポストキュアとして、可逆的架橋はプレキュアとして有用である。二段加工のおもな方法としてつぎの方法があり、ひだ固定と同時に耐摩耗性の向上も考慮されている。

(1) **Short Cure 法**⁷³⁾: 1 段加工で DMEU, DMDHEU, DMEC, ジビニルスルホン (DVS) 誘導体など (触媒は、DVS のアルカリ触媒のほかは酸性触媒) を用い、 $93\sim135^\circ\text{C}$ で $10\sim200$ 秒短時間キュアを行ない、水洗で脱着しない程度とし、触媒を再添加したあと縫製する。2 段目は $163\sim171^\circ\text{C}$, $3\sim5$ 分キュアを行なう方法である。

(2) **Double Cure 法**⁷⁴⁾: DMEU などに tetramethylene sulfone や tetraethylene glycol dimethylether のような水溶性の不活性、不揮発性物質を添加して 150°C で 1 段キュアを行ない、水洗で添加物を除いたあと 170°C で 2 段キュアを行なう方法。

(3) **Wet Fixation 法**⁷⁵⁾: DMDHEU, DMEC などに対しあらかじめ鉱酸を加えて熟成し、パッドのあと密閉器に入れ湿潤状態で 82°C , 15 分加熱して樹脂剤を固定する。あと中和、水洗して乾燥する。これに触媒 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, \text{MgCl}_2]$ など を再添加し、縫製後 150°C でキュアを行なう。強度低下が少ない。メラミン樹脂剤を用いると良好な防しわ性がえられる^{76,76)}。最近スチーム処理で行なう方法が実用的に研究されている^{77,78)}。

(4) **Poly-Set 法**⁷⁹⁾: DMU, MMM, DMEU, DMDHEU, DMEC などすべて有効で、1 段キュア (160°C) は触媒に酢酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、酢酸マグネシウムを用い樹脂の重合のみを与え、水洗で触媒を落し、通常の触媒 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, \text{MgCl}_2$ など) を再添加したあと縫製し、2 段キュア (160°C) を行なう方法である。

(5) **Ionizing Radiation 法**⁸⁰⁾: 1 段加工は、メチロールアクリルアミドを用い酸性触媒でキュアしメチロール基をセルロースの OH 基に結合させ、2 段目は電子線照射によって不飽和基を重合させることにより網状架橋を生成させる方法である。

以上が実用的にも有用な方法としてあげられているが二段加工に関する研究は数多く行なわれている。

(6) 異なる官能基を有する化合物の利用: 前述の不对称型ジビニルスルホン誘導体を用いる二段加工⁸¹⁾や、メチロールアクリルアミドについては(5)の方法のほか、酸性触媒によるメチロール基反応とアルカリ触媒による不飽和基の Michael 型付加反応を利用した二段加工の方法⁸²⁾もある。

(7) 反応性側鎖としてビニル基の導入による方法

メチロールアクリル (またはメタクリル) アミドを用い、酸性触媒を加えてキュアしメチロール基を反応させたあと、メタクリルアミド、エチルアクリレート、イソブレンなどのモノマーと重合触媒 (AIBN) を加えてラジカル重合を行ない、側鎖の不飽和基と添加モノマーとの共重合化による網状架橋の生成をう方法⁸³⁾がある。モノマー無添加に比べて架橋性は良好であり、とくにイソブレンの場合はゴム状のすぐれた触感を与える。アクリル酸クロリドまたはメタクリル酸クロリドを用いてセルロースにエステル結合させる方法⁸⁴⁾もある。側鎖の不飽和基を硫化水素ナトリウムで SH 基にかえて架橋を行なうか (I), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 触媒で乾キュアすることによって架橋が得られる (II)。

綿セルロースにアルカリ触媒下でアセチレンを反応させ、つぎに酸性キユアで架橋を生成させる方法⁸⁵⁾もある。

(8) アミノ基の導入：アクリルアミドをアルカリ触媒下で綿と反応させるとカルバモイルエチル化 ($\text{Cell-OCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$) によって側鎖にアミド基が導入され、ホルムアルデヒドで架橋が得られる⁸⁶⁾。メチロールアクリルアミドをグラフトしてキュアしてもよい⁸⁷⁾。アクリロニトリルをグラフトし、NaOH でアミド化し、メチロール化したものをキュアして架橋化させる方法もある⁸⁸⁾。

(9) ジエチルアミノエチル (DEAE) 化による方法：綿を β -chloroethyldiethylamine-HCl 塩で処理し、ついで NaOH で処理することにより DEAE 化綿 [$\text{Cell-OCH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] が得られる。この DEAE 基はアニオン交換性や built-in 触媒としてはたつき、HCl 塩化すれば無触媒で DMEU による架橋が得られ⁸⁹⁾、また 4 級化 (アルカリ型) すれば無触媒で DVS や DHES による架橋が得られる⁹⁰⁾。アジピン酸を作用させると塩結合の生成によって架橋が得られるが、アルカリで切断され、酸で再び結合される⁹¹⁾。DEAE 化によらないで、類似構造の 4 級アンモニウムをもつ側鎖を綿に直接導入し、DVS や DHES の架橋化に内部触媒として作用させる研究もある⁹²⁾。

(10) 可逆的架橋

切断・再生が可逆的に可能な架橋には種々のものがあるが、最もよく知られているものにジスルフィド (S-S) 架橋がある。これは羊毛のシスチン架橋と同様に還元剤で切断され、酸化によって再生される。

Schwenker ら^{93,94)} は綿セルロースの OH 基をトシル化、チオ酢酸カリウム、NaOH の処理によって SH 基 (C 6 位) に変え、ヨード酸化でジスルフィド架橋 (Cell-S-S-Cell) を得た。これは可逆的な切断再生が可能ばかりではなく、再生反応を各種膨潤下で行なうことによりそれに対応した乾湿の防しわ度が得られることも確められ、乾湿防しわ性と膨潤度との関係をみる上にも便利であった⁹⁴⁾。しかしセルロース側鎖の SH 基はランダムに生成され、架橋にあずからないものもあるはずで、礪波⁹⁵⁾によりポーラログラフイーによる SH, SS の定量の結果から、未架橋 SH の存在とそれはヨード酸化によ

りたとえばスルホン酸などに酸化されていることが研究された。Mack ら⁹⁶⁾は過ヨウ素酸でジアルデヒド化した綿を用い、これに対し acethydrazide disulfide ($\text{H}_2\text{NNHCOCH}_2\text{SSCH}_2\text{COHNNH}_2$) (ACHD) で架橋を、thioglycolic hydrazide ($\text{H}_2\text{NNHCOCH}_2\text{SH}$) (TGH) で側鎖を導入し、TGH の場合はランダム位置に側鎖があり、ACHD は切断後も半鎖はペアの位置にあるものとして、架橋の生成効率が検討された。予想どおりランダム位置では架橋がされにくくペア位置の場合は再生されやすい。同様のことが反応性染料を用いて検討された。

礪波⁹⁴⁾は bis- β -isocyanatoethyl disulfide ($\text{ONC-CH}_2\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$) (BIED) を用い、DMF 溶媒で綿に架橋化反応を行なったが、二官能性架橋剤であっても必ずしも架橋にあずからず、側鎖となったものがあり、これは還元剤によってその半鎖が切断脱離されることから架橋効率を求めた。架橋効率は未マーセル化綿で 54~64%、マーセル化綿で 63~68% であった。

可逆的架橋にはそのほか種々のものがあるが、かなり特殊の反応が利用されることが多い。

ポリカルボン酸 (たとえば 1, 2, 3, 4-シクロペンタテトラカルボン酸) をエチレングリコールとともに用い架橋化すると、あとで熱プレスにかけると熱によるエステル交換反応によって可逆的に架橋が変換される⁹⁷⁾。またアミノエチル化または DEAE 化綿にさらにカルボキシメチル化を行なったものは加熱と真空の同時処理によって架橋が生成するが、NaOH または NH_4OH によって容易に切断され、リン酸や酢酸に浸せきして加熱・真空処理を行なうと再び架橋が再生される⁹⁸⁾。N, N'-arylenedicarbamate 化綿も熱アイロンで可逆的なひだを得られる⁹⁹⁾。また dicyclopentadienedicarboxylate 化綿は熱アイロンによって次式のように可逆的に切断・再生する¹⁰⁰⁾。

4. 架橋に関連する諸問題

綿の架橋加工は実用的には樹脂加工、W & W 加工、PP 加工へと進展したが、架橋にともなう強度低下の基本的問題はほとんど解決していない。

強度低下を主体に考えるとき、強度低下を架橋反応自体によって解決しようとするに無理があり、むしろ強度低下と防しわ性との関係において考えなければなら

ないのである。したがって架橋と防しわ性の関係が重要となってくる。これには、(1)綿繊維の構造変化によって防しわ性を落さないで、一定の架橋度を与えることはできないか、(2)綿繊維の構造において、架橋剤の作用領域を考慮することによって強度低下を防ぐことはできないか、(3)防しわ性の向上は、はたして架橋が唯一の方法であるか——をあらためて考えてみる必要がある。

(1)に対しては、Gagliardi ら¹⁰¹⁾によって“SSX”(Swelling-Substitution-Crosslinking の略)なる興味深い考え方が発表されている。木綿を強く膨潤させ、側鎖置換によって膨潤状態を保たせて架橋を形成させることにより、架橋を繊維内部に広く分布させ応力の集中を除くという考え方である。側鎖変性と膨潤を同時に兼ねる薬剤を用いてもよい。DMEU も 30~40% の高濃度では膨潤剤としてはたらく。SSX 法の 1 例として、まず 50% 尿素で膨潤させ、あらかじめ触媒 CuCl_2 を加えておき加熱するとカルバミル化 ($\text{CellO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$) がおこる。これを 45% DMEU で加工すると防しわ性がすぐれ、しかも残留強度 85% といわれる。またプロピレン尿素を含浸させ、濃厚ギ酸蒸気とメタノールへミホルマーを用いてアルコキシメチル化することにより、膨潤-側鎖-架橋が同時に得られる。なおこの側鎖としてヒドロキシエチル化、アセチル化、ステアリル化、アクリルグラフトなど広範囲に考えられている。

また Moist 架橋¹⁰²⁾も強下低下防止の考え方の 1 つである。一例として、DMPU などの樹脂剤を酢酸で pH 1.3 としパッドしたあと一定の吸湿状態 (5.5~6%) に乾燥し、24 時間放置して架橋を生成させる方法である。

(2)に対しても Gagliardi ら^{103,104)}はホルムアルデヒドによる気相処理を考えた。ただし $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{MeOH}$ の共存下に触媒としてギ酸蒸気を加え、アルコキシメチル化と架橋化を同時に行なうもので、VP-3 法ともよばれている。SSX 法と共通点もあるが、またこの気相法では微細構造のかなり粗な部分から架橋がはじまるものと考えられる。

(3)に対してはアメリカの SRRL で、Reeves¹⁰⁵⁾や Benerito ら^{106,107)}が数年前から考えていることで、防しわに関する New Theory としてその真相が追求されつつある。防しわについては、Benerito ら¹⁰⁸⁾はモノカルボン酸エステル化によっても乾防しわ性の向上が得られることを見出しているが、乾防しわ性の向上の場合には架橋にしても、長鎖側鎖にしても IR スペクトルにおいて吸着水に帰属する 6.1μ (1640cm^{-1}) の吸収がほとんど消滅していることを見出されており^{106,107)}、天然セルロースにおける水の吸着機構にさかのぼって乾防しわ性の本質が検討されている。

文 献

- 1) X. Eschaliere ; B. P. 25, 647 (1906)
- 2) C. F. Cross, E. J. Bevan ; *J. Soc. Chem. Ind.*, 27, 1187 (1908)
- 3) F. L. Barret, R. P. Foulds (Tootal Broadhurst Lee Co.) ; B. P. 200, 881 (1923)
- 4) Heberlein & Do. A. G. ; B. P. 312, 280 (1928)
- 5) J. T. Marsh ; “Introduction to Textile Finishing”, p. 143 (1950) を参照
- 6) R. P. Foulds, J. T. Marsh et al. (Tootal Broadhurst Lee Co.) ; B. P. 291, 473 (1926)
- 7) L. W. Mazzeno, Jr., R. M. Reinhardt, A. R. Markezich, J. D. Reid ; *Am. Dyest. Rept.*, 46 719 (1957)
- 8) Tootal Broadhurst Lee Co. ; B. P. 704, 143; 713, 001; 713, 002
- 9) F. B. Shippee, D. D. Gagliardi ; *Text. Res. J.*, 36, 177 (1966)
- 10) H. E. Bille, H. A. Petersen ; *Text. Res. J.*, 37, 264 (1967)
- 11) R. R. Benerito ; *Text. Res. J.*, 38, 279 (1968)
- 12) H. Tovey ; *Text. Res. J.*, 31, 185 (1961)
- 13) 黒木宣彦 ; 繊維誌(繊維と工業), 23, S 309 (1967)
- 14) 砺波宏明, 坂本宗仙 ; 繊維と工業, 2, 171 (1969)
- 15) J. T. Marsh ; “Self-Smoothing Fabrics”, Chapman and Hall (1962)
- 16) 辻和一郎, 砺波宏明監修 ; “繊維加工便覧”(改訂版), p. 47, p. 65, 高分子刊行会 (1970)
- 17) M. W. Ranney ; “Creaseproofing Textiles”, No yes Data Corp. (1970)
- 18) R. A. Fujimoto, R. M. Reinhardt, J. D. Reid ; *Am. Dyest. Rept.*, 52, 329 (1963)
- 19) K. H. Tause ; *Am. Dyest. Rept.*, 53, 191 (1964)
- 20) E. Klein, B. E. M. Bingham ; *Text. Res. J.*, 34, 585 (1964)
- 21) 三宅康彦 ; 高分子, 20, 11 (1971)
- 22) R. Steele, L. E. Giddings, Jr. ; *Ind. Eng. Chem.*, 48, 110 (1956)
- 23) J. G. Frick, Jr., B. A. Kottes, J. D. Reid ; *Text. Res. J.*, 29, 314 (1959)
- 24) P. C. Mehta, J. R. Mody ; *Text. Res. J.*, 30, 532 (1960)
- 25) J. J. Willard, R. Turner, R. F. Schwenker, Jr. ; *Text. Res. J.*, 35, 564 (1965); *ibid.*, 36, 1051 (1966)
- 26) E. J. Roberts, M. A. F. Brannan, S. P. Rowland ; *Text. Res. J.*, 40, 237 (1970)
- 27) Deering Milliken Res. Corp. ; Belg. P. 556, 279; 特公昭 34-5250
- 28) R. J. Berni, R. R. Benerito et al. ; *Am. Dyest. Rept.*, 54, 426 (1965)
- 29) J. B. McKelvey, R. R. Benerito et al. ; *J. Polymer Sci.*, 51, 209 (1961)
- 30) J. Galligan, et al. ; *Text. Res. J.*, 30, 208 (1960)
- 31) R. R. Benerito, B. G. Webre, J. B. McKelvey ; *Text. Res. J.*, 31, 757 (1961)

- 32) T. Francis, M. L. Staples ; *Text. Res. J.*, 33, 583 (1963)
- 33) G. C. Tesoro, P. Linden, S. B. Sello ; *Text. Res. J.*, 31, 283 (1961)
- 34) G. C. Tesoro, A. Oroszlan ; *Text. Res. J.*, 33, 93 (1963)
- 35) M. L. Rollins, J. H. Carra, E. J. Gonzales, R. J. Berni ; *Text. Res. J.*, 36, 185 (1966)
- 36) R. J. Harper, Jr., J. S. Bruno, W. A. Reeves ; *Text. Res. J.*, 38, 292 (1968)
- 36a) A. M. Cannizzaro, W. A. Goynes, M. L. Rollins, E. J. Keating ; *Text. Res. J.*, 40, 1087 (1970)
- 37) W. A. Reeves, R. M. Perkins, L. H. Chance ; *Am. Dyest. Reprtr.*, 49, 639 (1960)
- 38) W. A. Reeves, R. M. Perkins, L. H. Chance ; *Text. Res. J.*, 30, 179 (1960)
- 39) F. A. Blouin, L. F. Martin, S. P. Rowland ; *Text. Res. J.*, 40, 959 (1970)
- 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) R. E. Wagner, E. Pascu ; *Text. Res. J.*, 22, 12 (1952)
- 43) 荒木幹夫 ; 木材研究 (京大木材研報告) No. 33, 1, 8 (Sept. 1964)
- 44) J. D. Guthrie ; *Text. Res. J.*, 37, 40 (1967)
- 45) S. Patel, J. Rivlin, T. Samuelson, O. A. Stamm, H. Zollinger ; *Text. Res. J.*, 38, 226 (1968)
- 46) S. P. Rowland et al. ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 3867 (1966)
- 47) E. J. Gonzales, R. R. Benerito ; *Text. Res. J.*, 35, 168 (1965)
- 48) E. J. Gonzales, R. R. Benerito, R. J. Berni, H. M. Zacharis ; *Text. Res. J.*, 36, 571 (1966)
- 49) E. J. Gonzales, H. M. Ziifle, R. J. Berni, R. R. Benerito ; *Text. Res. J.*, 37, 726 (1967)
- 50) H. Enders, G. Pusch ; *Text. Res. J.*, 36, 322 (1966)
- 51) C. V. Stevens, B. F. Smith ; *Text. Res. J.*, 40, 749 (1970)
- 52) J. D. Reid, R. M. Reinhardt, J. S. Bruno ; *Am. Dyest. Reprtr.*, 54, 485 (1965)
- 53) H. Petersen ; *Text. Res. J.*, 40, 335 (1970)
- 54) S. L. Vail ; *Text. Res. J.*, 39, 774 (1969)
- 55) S. L. Vail, R. M. H. Kullman, W. A. Reeves ; *Text. Res. J.*, 40, 355 (1970)
- 56) J. B. Irvine, B. H. Kress ; *Text. Res. J.*, 28, 148 (1958)
- 57) H. J. Campbell, T. Francis ; *Text. Res. J.*, 35, 260 (1965)
- 58) D. D. Gagliardi, F. B. Shippee ; *Am. Dyest. Reprtr.*, 52, 300 (1963)
- 59) K. Matschat ; *Textil-Rundschau*, 16, 580 (1961)
- 60) E. J. Roberts, S. P. Rowland ; *Text. Res. J.*, 40, 401 (1970)
- 61) S. P. Rowland, E. J. Roberts, S. M. Stark, Jr. ; *Text. Res. J.*, 40, 405 (1970)
- 62) E. J. Roberts, M. A. F. Brannan, S. P. Rowland ; *Text. Res. J.*, 40, 699 (1970)
- 63) W. J. Vullo ; *Text. Res. J.*, 40, 197 (1970)
- 64) M. Sakamoto, J. Takeda, Y. Yamada, H. Tonami ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 865 (1970)
- 65) L. F. Roper, G. Sumrell, C. M. Welch ; *Text. Res. J.*, 39, 603 (1969)
- 66) M. D. Hurwitz, L. E. Conlon ; *Text. Res. J.*, 28, 257 (1958)
- 67) U. S. Secretary of Agriculture ; U. S. P. 3, 198, 660 (1962)
- 68) E. I. Valko, B. Bitter, R. S. Perry ; *Text. Res. J.*, 34, 849 (1964)
- 69) E. Jones, J. E. McKay ; *J. Soc. Dyers & Col.*, 81, 319 (1965)
- 70) D. M. Jones, R. N. Robinson, N. F. Wood ; *J. Soc. Dyers & Col.*, 81, 106 (1965)
- 71) E. Jones, J. E. McKay ; *J. Soc. Dyers & Col.*, 81, 359 (1965)
- 72) G. C. Tesoro ; *Text. Res. J.*, 30, 192 (1960)
- 73) I. E. Pensa, G. C. Tesoro, R. O. Rau, P. H. Egrie ; *Text. Res. J.*, 36, 279 (1966)
- 74) H. Tovey, E. I. Valko ; *Text. Res. J.*, 36, 853 (1966)
- 75) N. R. S. Hollies, N. F. Getchell ; *Text. Res. J.*, 37, 70 (1967)
- 76) R. L. Colbran, M. G. Corless, C. C. Maitland ; *Text. Res. J.*, 39, 521 (1969)
- 77) S. L. Vail, G. B. Verburg, A. H. P. Young, D. V. Parikh ; *Text. Res. J.*, 39, 505 (1969)
- 78) R. L. Colbran, C. C. Maitland, W. J. Roff ; *Text. Res. J.*, 39, 512 (1969)
- 79) W. A. Reeves, C. Hamalainen, H. H. St. Mard, A. S. Cooper, Jr. ; *Text. Res. J.*, 37, 76 (1967)
- 80) W. K. Walsh, H. A. Rutherford ; *Text. Res. J.*, 37, 89 (1967)
- 81) G. C. Tesoro, I. Pensa ; *Text. Res. Res. J.*, 34, 960 (1964)
- 82) S. R. Hobert ; *Text. Res. J.*, 37, 380 (1967)
- 83) H. Åsnes, C. Edén, R. Larking ; *Text. Res. J.*, 39, 1110 (1969)
- 84) G. Sumrell, M. F. Margavio, C. M. Welch ; *Text. Res. J.*, 39, 78 (1969)
- 85) M. E. Chiddix, S. A. Glickman, O. F. Hecht ; *Text. Res. J.*, 35, 942 (1965)
- 86) M. Negishi, N. Aida ; *Text. Res. J.*, 29, 982 (1959)
- 87) W. K. Walsh, A. A. Armstrong ; *Text. Res. J.*, 35, 648 (1965)
- 88) A. Y. Kulkarni, P. C. Mehta ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, S 35 (1962)
- 89) D. M. Soignet, R. R. Benerito ; *Text. Res. J.*, 38, 1143 (1968)
- 90) S. P. Rowland, M. A. F. Brannan ; *Text. Res. J.*, 39, 173 (1969)
- 91) S. P. Rowland, M. A. F. Brannan ; *Text. Res.*

- J.*, 37, 230 (1969)
- 92) S. P. Rowland, M. A. F. Brannan; *Text. Res. J.*, 40, 101 (1970)
- 93) R. F. Schwenker, Jr., L. Lifland, E. Pascu; *Text. Res. J.*, 32, 797 (1962)
- 94) R. F. Schwenker, Jr., L. Lifland; *Text. Res. J.*, 33, 107 (1963)
- 95) M. Sakamoto, Y. Yamada, H. Tonami; *J. Appl. Polymer Sci.*, 13, 1845 (1969)
- 96) C. H. Mack, H. H. McGregor, Jr., S. R. Hobert; *Text. Res. J.*, 35, 353 (1965)
- 97) S. P. Rowland, M. A. F. Brannan; *Text. Res. J.*, 38, 634 (1968)
- 98) D. M. Soignet, R. R. Benerito, M. W. Pilkington; *Text. Res. J.*, 39, 485 (1969)
- 99) S. R. Hobart, C. H. Mack; *Text. Res. J.*, 39, 317 (1969)
- 100) W. E. Franklin, C. H. Mack, S. P. Rowland; *Text. Res. J.*, 39, 943 (1969)
- 101) D. D. Gagliardi, A. Wehner; *Text. Res. J.*, 37, 118 (1967)
- 102) H. Bille, G. Schonrock; *Am. Dyest. Rept.*, 56, p. 153 (1966)
- 103) D. D. Gagliardi, W. J. Jutras, Jr., F. B. Shippee; *Text. Res. J.*, 36, 168 (1966)
- 104) D. D. Gagliardi, W. J. Jutras, Jr., V. S. Kenney; *Textilveredlung*, 2, 450 (1967)
- 105) R. J. Harper, Jr., J. S. Bruno, W. A. Reeves; *Text. Res. J.*, 38, 292 (1968)
- 106) R. R. Benerito, J. B. McKelvey, R. J. Berni; *Text. Res. J.*, 36, 251 (1966)
- 107) R. R. Benerito; *Tex. Res. J.*, 38, 279 (1968)
- 108) J. B. McKelvey, R. J. Berni, R. R. Benerito; *Text. Res. J.*, 34, 1102 (1964)
- (昭和46年6月7日受理)

硬質ウレタンフォームパネルの迅速安価な評価法

実験室規模の高上昇型（表面/容積比の高い）で、人手混合のフォームを使い「2回つぎ（two-pour）」冷間き裂現象を検討する方法が開発された。従来のたて型高上昇パネル用ウレタンフォーム系の評価法は、少なくとも1人の作業員と材料 30 gal, 各系に1日当たり1台のフォーム機（40 lb/min 能力）が必要であった。

人手混合法で2回つぎした試験型（2×10in×8ft）は、機械混合で2回つぎした通常評価型（3×15³/₄×8）と同じ冷間き裂性能を示した。試験型の表面は、一方は1/4in厚合板、他は20ゲージアルミニウムシートである。底に近く1³/₄in径の穴が、第一つぎ込みのためあいている。型を満たすのに約1,300gのフォーム材料が必要である。

回転できるジグの両側に試験型をクランプし、型の内部が、110°Fになるように空気循環炉で加熱する。はじめの液状フォーム原料を、6ftの高さまでフォームが満たすよう計算して、予備調整した型につぎ込む。たて位置に回し、第一つぎ込みの混合開始後15分して、型にややあふれるように計算した、第二つぎ込みを頂上部から入れる。第二つぎ込みの混合開始後15分で、パネル型を回転ジグからはずし、室温で一晩放置硬化させる。次の日、あふれたフォームを切り取り、パネルを半分に切り、底の半分（第一つぎ込みの4ft分）は捨てる。上の半分（第一と第二つぎ込みの2ftずつ）は-20°Cで24時間の冷却老化試験にかけられる。

冷却老化したフォームから、アルミニウム表面を取去り、二つのつぎ込みの境界近くの、フォームの状態を観察する。パネルをたて位置で二つに切り、フォームをアルミニウム表面バックから合板表面まで露出する。き裂の程度は最も広い点でフォーム面間の距離を計ってきめる。もしフォームが型の側面から離れていたら、このき裂の長さは二つのフォームつぎ込み界面から下方に計る。

D 110 Mod Plastics 47 [12] 60~62 (1970) (『海外技術ハイライト』Vol. 5, No. 1 から転載)