この値は前報¹⁰⁾の理由により10~20分を選んでよいのではないと思われる。実験の上からは試料を1枚ずつ2~3箇取出し、時間を変えて賦皺してみれば、標準皺角の近くになる時間を略々見当つけることができるので、その上下になるような2つの時間の測定値をくわしく測定して、その2点間では賦皺時間と皺角との間に直線的関係があるものと考えて、計算により算出することができるであろう。

又上記の場合に賦皺時間を一定にしておいて賦皺圧力を変えてもよいのであるが、そのためには賦皺圧力用の錘りを種々用意しておかねばならないので、賦皺時間を変える方が有利と思われる。

総 括

1. 樹脂加工を行って耐皺性を改善する場合に、その効果が樹脂のためか、加工条件(水分、温度、pH等)のためかを知るためには、供試織物の糸密度に関する耐皺性の変化を知る必要のあることを強調した。
2. 耐皺加工効果の比較法としては、加工前後における値を、その儘比較する第1種のものと、同一糸密度の未加工布と比較する第2種のもののあることを述べ、中小工場においては前者を、大工場においては後者を用い、各加工法の優劣を検討することの適

正なることを述べた。

3. 従来の表現法を検討し、表現値が直接耐皺能力に比例するような表現法について一試案を述べた。

文 献

- 1) 池田、岡島；織学誌，11，397 (1955)
- 2) 鈴木、長谷川、池田、岡島；電気学会誌 74，789，715 (1954)
- 3) D.D. Gagliardi, Greentest; *Text. Res. J.* 20, 180 (1950)
- 4) 岡島、池田；織学誌，10，564 (1954)
- 5) 例えば G.S. Buck Jr., A. McCord; *Text. Res. J.*, 19, 239 (1949)
- 6) 例えば H.F. Schiefer; *Am. Dyestuff Rept.*, 27, 22 (1938)
- 7) 例えば日本織物樹脂加工同業会及び C. Amik; *Am. Dyestuff Rept.*, 24, 553 (1935)
- 8) 例えば帝国人絹 K.K.
- 9) A.T. Bruggencate; *Melliand Textilb.*, 21, 127 (1940)
- 10) 岡島、池田；織学誌，10，570 (1954)

附記 本研究は山形県の委託研究の一部である。

(昭和30年5月23日受理)

尿素樹脂による織物の防皺加工に関する研究

第6報 未縮合処理液に対する触媒について(4) 防皺性及び強伸度に対する影響について

山形大学工学部 飛 田 昌 雄
繊維工学科

STUDIES ON THE CREASE RESISTANT FINISH WITH UREA FORMALDEHYDE RESIN (6). THE EFFECTS OF THE CATALYSTS ON CREASE RESISTANCY, STRENGTH AND ELONGATION OF THE FABRICS.

By Masao Hida

The relation between pH of uncondensed urea formaldehyde solution for the crease resistant finish or resin contents of the treated fabrics and its crease resistancy, tensile strength and elongation; and the effects of the catalysts (hydrochloric acid, buffer, basic aluminium chloride, dimethyl aniline hydrochloride, pyridine hydrochloride, picoline betaine hydrochloride) on the relations described

above were studied, and obtained the following results. (1) Crease resistancy increases with the increase of the resin contents of the treated fabric and the decrease of pH value of the solution for the treatment. This relation could be applied to one catalyst, but it differs by the kind of the catalysts. (2) The effects of the catalysts on the increase of crease resistancy of the fabrics treated with solution of same pH value or contained same amount of resin were studied, and it was found that the latent catalyst had the better effect on this property. Especially, picoline betaine hydrochloride catalyst (Nippon Patent No. 201708. 1953) shows the best result on this property. (3) The fabric obtained the maximum increase of strength by the treatment of resin solution having pH value of 4.4. This maximum increase of strength has same value for each catalysts and has no relation to the kind of the catalysts. (4) The resin contents of the treated fabric which give the maximum increase of strength is not the same to the each catalysts, and the latent catalyst had the maximum point at the higher resin contents of the fabric. (5) Elongation of the treated fabric is related to the resin contents of the fabric, and not to the kind of the catalyst. (6) Imbibition value is also related to the resin contents of fabric, and the formation of the linkage between cellulose molecular chain by the resin treatment is not deduced with the decrease of imbibition value.

(Received 23. 5. 1955)

I. 緒 言

織物に防皺加工を施す時はその方法が適切であれば、強力及び防皺性は向上される。これに関し W.G. Cameron¹⁾ は加工により繊維素分子鎖間に架橋構造が形成されることによるとし、Quehl²⁾ は繊維に無定形部分を増加することによるとしているが、何れにしても D.D. Gagliardie³⁾ の認めるように繊維内部に樹脂を形成させることがこれらの性質の改善に必要な条件である。著者は前報⁴⁾ において樹脂処理溶液の温度上昇による pH の変化に対する縮合触媒の影響につき実験し触媒の種類により著しく異った挙動をすることを報告した。従って処理液に使用する触媒の種類を異にする時はそれによる加工織物の強力、伸度、防皺性に対する影響にも大きな差異があるものと考えられる。本報においては処理液の pH 及び加工織物の樹脂固着量とその織物の防皺性、強伸度との関係及びこれに及ぼす触媒の影響につき実験した結果を報告する。

II. 実験方法

(a) 使用薬品、織物及び加工法は第 3 報⁴⁾ に同じ。

(b) 防皺度：加工織物は第 3 報の如く 50°C の、酸ソーダ溶液にて処理し、水洗、風乾し、7 日間室温に放置した後、1 × 4 cm の試料をとり、亜硝酸ソーダ飽和溶液を入れたデシケーター中にて、25°C において 24 時間コンディショニングし、常法に従い 500 g の荷重を 5 分掛け、荷重を

除き 3 分間の回復角を求め 180° に対する百分率を以て防皺度とし、経方向に対し 20 回測定し、その平均値を求めた。測定は 25 ± 0.5°C、関係湿度 65 % ± 2 % の恒温恒湿室にて行った。

(c) 強伸度：防皺度測定試料と同様に処理した加工織物から経糸を取出し、その 20 本につき強伸度を求めた。測定は当工学部田中道一教授設計の傾斜式強伸度試験機を使用し、同上の恒温恒湿室にて測定した。

III. 実験結果及び考察

各種触媒につき未縮合処理液 100 cc. 中に次表の如き割合に添加し処理液の pH を調節し、処理した場合

第 1 表 塩 酸

実験番号	2 % 塩酸添加量(cc)	処理液の pH	防皺度 (%)	強力 (g)	伸度 (%)
2	0.67	5.0	55.3	460	18.9
3	1.33	4.55	57.0	460	17.8
4	2.00	4.3	57.6	464	17.4
5	2.66	4.05	58.5	426	13.2
原布	—	—	40.9	428	19.5

第 2 表 緩 衝 剤

実験番号	緩衝剤及び用量				処理液の pH	防皺度 (%)	強力 (g)	伸度 (%)
	薬品名	用 量 (cc)	薬品名	用 量 (cc)				
5		25.0	1.356 % 苛性ソーダ	2.22	4.7	51.0	450	15.3
6	0.2 N 酸性フタル酸加里	"	"	0	4.45	51.8	466	14.7
7	"	"	2 % 塩酸	2.0	4.2	52.8	454	14.4
8	"	"	"	3.5	3.9	54.2	425	13.5

の加工織物の防皺性及び強伸度を第1表～第6表に示す。各表中に記載の実験番号の試料は第3～第5報⁵⁾の同一番号の加工織物からとったものである。

第3表 塩基性塩化アルミニウム

実験 番号	塩化アル ミニウム 使用量 (g)	1.356% 苛性ソー ダ使用量 (cc)	処理液 の pH	防皺度 (%)	強 力 (g)	伸 度 (%)
2	0.25	7	5.15	55.0	446	14.5
3	"	5	4.8	56.4	453	13.9
4	"	3	4.5	57.1	465	13.9
5	"	1	4.35	57.9	458	13.5
9	1.0	25	4.5	55.5	—	—
10	"	20	4.35	58.4	—	—
11	"	10	4.15	63.2	—	—

第4表 ジメチルアニリン塩酸塩

実験 番号	DMA 使用量 (cc)	処理液 の pH	防皺度 (%)	強 力 (g)	伸 度 (%)
1	1	4.8	57.5	454	14.6
2	3	4.6	58.5	465	14.0
3	5	4.35	60.0	458	13.6
4	10	4.15	60.6	443	13.6
5	20	4.0	61.5	403	13.2

〔注〕 DMA はジメチルアニリン塩酸塩を示す

第5表 ビリジン塩酸塩

実験 番号	2%塩 酸使用 量(cc)	2%ビリ ジン使 用量(cc)	処理液 の pH	防皺度 (%)	強 力 (g)	伸 度 (%)
1	5	11	4.95	50.5	454	15.5
2	"	10	4.85	51.6	454	14.4
3	"	9	4.7	56.6	456	13.6
4	"	8	4.55	60.6	460	13.6
5	"	7	4.45	63.8	462	13.3

第6表 ビリジンベタイン塩酸塩

実験 番号	モノクロ 酢酸 (g)	ビリジン (g)	処理液 の pH	防皺度 (%)	強 力 (g)	伸 度 (%)
9	1.00	4.80	6.1	62.0	445	13.5
10	"	2.40	5.55	62.5	452	13.2
11	"	1.04	5.1	63.0	452	13.2
12	"	0.96	4.95	63.0	464	13.1
13	"	0.88	4.65	64.0	468	12.7
14	"	0.80	4.4	64.5	468	12.7
15	"	0.72	4.2	65.5	462	12.5

以上の実験結果から処理液の pH とそれによる加工織物の防皺性との関係及びこれに及ぼす触媒の影響を第1図に示す。

第1図から処理液の pH と加工織物の防皺性の関係はある一種の触媒については従来の報告にみられるように、pH の降下と共に防皺性は増加するが、著者の実験によるとその傾向は触媒の種類を異にする時は著るしく差異があることが認められた。図中、塩酸と緩衝剤とを触媒として使用した同一 pH の処理液を以て加工した織物の防皺性増加につき比較する時は塩酸の方が顕著であることを知る。このことは防皺加工のように短時間の加熱により織物上に不溶性樹脂を形成させることが必要な場合には緩衝作用と逆の作用が樹脂の硬化に必要であることを知る。即ち塩酸は非潜在触媒の代表的のものであり、織物における処理液の pH の降下及びそれに伴う樹脂に対する縮合促進の作用は主として、織物の乾燥行程において処理液が濃縮される際に起るものと考えられる。従って緩衝剤と塩酸とを触媒として使用した場合に得られた結果から、塩酸にみられる斯る pH の降下即ち緩衝作用の逆の作用が樹脂の硬化、ひいては防皺性にある程度有効であるが、潜在触媒（ピコリンベタイン塩酸塩）につき得られた結果と比較する時はその効果はさして大きなものでないことが認められる。特に塩酸は pH の降下による樹脂の縮合促進の作用と共に pH が一定値以下に降下すると解重合の逆反応を呈するため、他の触媒に比較して、同一 pH の処理液を使用した場合防皺性の向上が少い。これに関してはジメチロール尿素に対する触媒の作用として別に報告する。塩化アルミニウムを使用し、これに苛性ソーダを併用して、pH を調節し触媒とした場合は塩酸と同様潜在性触媒としての作用を欠くため防皺性に及ぼす影響は塩酸に類似する。1%の塩化アルミニウムを触媒とした場合はその0.25%を使用した場合及び塩酸に比較して処理液の pH の上昇による加工織物の防皺性の低下直線の傾斜が著るしい。これは塩化アルミニウムの濃度が高い程、同一 pH の処理液を得る場合、塩基性塩化アルミニウムの塩基度は大となり、而も潜在性触媒としての特性を欠くため、処理液の pH を高める時はそれを用いて加工した織物の防皺性の低下が急激となる。斯る性質はビリジン塩酸塩を触媒とした場合、ビリジンと塩酸の等量より、ビリジンに対し塩酸を過剰に使用した触媒にもみられる。逆に等量以上にビリジンを使用した触媒を添加す

Fig1 Relation between pH of Resin Sol. and Crease Recovery of Treated Fabric.
(Effect of Catalyst)

ると処理液の pH は上昇し、而もピリジンが揮発性であるため、加工織物の防皺性の変化直線の傾斜は緩かになり、等量点附近に屈曲点を生ず。唯ピリジン塩酸塩も潜在性触媒としての特性に欠けるため、等量以上のピリジンを用いた pH の高い処理液で加工した場合、加工織物の防皺性の増加はピリジンベタイン塩酸塩に比較して著しく少い。ピリジンベタイン塩酸塩はモノクロル酢酸とピリジンとの等量より過剰のモノクロル酢酸を使用しても、ピリジン塩酸塩のように、処理液の pH と加工織物の防皺性との関係直線の傾斜は急激にならない。これは潜在性触媒の特徴と考えられる。即ち第 5 報に述べたようにモノクロル酢酸とピリジンは加熱により、織物上において、より酸性の強いピリジンベタイン塩酸塩を生成する。従って等量点より過剰モノクロル酢酸を使用した触媒においてピリジンの添加モル比を増加したために起る処理液の pH の上昇、それに因る触媒の樹脂に対する縮合促進の作用の低減より、ピリジンベタイン塩酸塩の生成に伴う織物上における pH の降下に起因する縮合促進作用が顕著であるため、即ち潜在性触媒としての特性が大きいため、ピリジン塩酸塩と異った上記のように挙動を示すものと考えられる。而も同一 pH の処理液を使用した場合につき、加工織

物の防皺性を比較すると従来の触媒では得られない優れた結果を示す。特にモノクロル酢酸に対し、等量以上のピリジンを使用し、処理液の pH を高めても、それにより得られる加工織物が優れた防皺性を持つことは従来の触媒にみられない大きな特徴と考えられる。ジメチルアニリン塩酸塩はジメチルアニリンを塩酸にに対し等量以上に使用し、処理液の pH を高めることは不可能であるので、pH を上昇させるためにはその使用量を減少せしめる外なく、そのため塩酸に類似の傾向を示すが、前報にも述べたように、この触媒は潜在性触媒としての特性を持つことが考えられるので、塩酸に比較すると、同一 pH の処理液にて加工した場合防皺性の向上が顕著であるが、この場合も処理液の安定性が少いきらいがある。加工織物の樹脂固着量と防皺性との関係及びこれに及ぼす触媒の影響を第 2 図に

Fig2 Relation between Resin Content and Crease Recovery of Treated Fabric.
(Effect of Catalyst)

示す。

第 2 図から織物上の樹脂固着量と防皺性との関係については、従来多数の実験から、樹脂固着量の増加に伴い、防皺性が向上することが認められているが、著者の実験によると或る種類の触媒については上記の事実は認められるが、触媒を異にする時は著しく異なり、同一樹脂固着量の織物につき比較する時は、潜在

性触媒としての作用の強いもの程、防皺性の優れた加工効果を与えることが認められる。前報(第3～5報)の実験結果によると、同一樹脂固着量を与える処理液の pH は、処理液に加える触媒が潜在性触媒としての特性の大きいものほど高いことが認められた。従って処理液中には潜在性触媒として作用の強いもの程、樹脂の縮合反応は緩和であり、繊維内部への滲透性が大きく、而も織物上において強い縮合促進の作用を呈し、高度に縮合した耐水性の優れた樹脂を形成することから上述の事実は理解されよう。

処理液の pH と加工織物の強伸度との関係及びこれに及ぼす触媒の影響を第3図に示す。

図から pH 4.4 附近の処理液を使用した場合、加工織物の強力増加は最大であり、pH がそれより大又は小となっても増加の割合は減少するが、その減少の傾向は pH が小さい側において顕著であり、pH 4.0 以下においては加工により原布より強力が減少する。このことは触媒の種類に関係なく、いずれの触媒についても適合する。

今掲掲の各表と前報(第3～5報)の結果から加工織物の最大強力とそれを与える処理液の pH 及び加

工織物の樹脂固着量との関係を第7表に示す。

Fig.3 Relation between pH of Resin Sol. and Strength and Elongation of Treated Fabric.

(Effect of Catalyst)

Strength Curve: $\square$ HCl, $\circ$ Buffer, $\triangle$ $AlCl_3$ 0.25%

Elongation Curve: $\blacksquare$ Dimethylamino Hydrochloride, $\diamond$ Pyridine Hydrochloride, $\boxtimes$ Pyridine-betaine Hydrochloride

Elongation Curve: - - - - - id. broken line.

第 7 表

触 媒 の 種 類	緩 衝 剤	塩 酸	塩 化 アルミニウム (0.25%)	ピ リ ジ ン 塩 酸 塩	ピ リ ジ ン ベ タ イ ン 塩 酸 塩	ジ メ チ ル ア ニ リ ン 塩 酸 塩
処 理 液 pH	4.45	4.3	4.5	4.45	4.4	4.6
樹 脂 固 着 量 (%)	10.6	8.5	14.2	13.7	14.9	12.0
内 部 樹 脂 (%)	8.0	6.5	12.9	12.5	14.0	10.9
表 面 樹 脂 (%)	2.6	2.0	1.3	1.2	0.9	1.1
表面樹脂 / 内部樹脂 (%)	32.8	30.8	10.1	8.0	6.4	10.0
最 大 強 力 (g)	466	464	465	464	468	465
抱 水 価	48.0	55.5	40.7	42.0	40.3	42.5

従来の知見によると、防皺加工を施す時は織物は樹脂固着量が一定値以上になるまで強力は増加し、それ以上樹脂固着量が増加する時は反って強力が減少するとせられている。著者の実験についても各触媒個々については同様なことが結論づけられるが、第7表から加工織物の最大強力及びこれを与える処理液の pH は各触媒について略々一定であるが、樹脂固着量は触媒の種類により著しく異り、潜在性触媒としての特性の大きいもの程、それによる加工織物は樹脂固着量の高い点において最大強力を得ている。一方加工織物の防皺性は前述の如く樹脂固着量が大なるほど増加する

故、潜在性触媒は強力を減少させることなく、防皺性の優れた加工織物を得る特徴を持つことが認められる。

従来防皺加工により抱水価が低下するのは繊維素分子鎖間に架橋構造を形成するためと考えたが、第8表及び前報の結果から抱水価は樹脂固着量に関係するもので、抱水価を以て架橋構造の形成及びその程度を推測するのは適当でない。又尿素とホルマリンの縮合はその溶液の pH が同一であれば、両者の縮合速度、縮合物の分子量は略々同一である。従って処理液の pH が同一であれば、繊維内部への樹脂の滲透は各触媒につき同一と考えられる。即ち内部樹脂、表面樹脂の割

合は各触媒とも同一であるべきであるが、第8表の結果触媒作用の強いもの程、所謂表面樹脂の割合が少くなっている。従って従来85°C附近のソーピングに耐えるものを内部樹脂、脱落する部分を表面樹脂として表現してきたが、これは適切な表現とは考えられず、単に織物上の樹脂の縮合の良否を示すものと考えるべきであろう。加工織物の樹脂固着量とその伸度との関係及びこれに及ぼす触媒の影響を第4図に示す。

処理液の pH と加工織物の伸度との関係は第3図から明らかのように処理液の pH が低下する程、それによる加工織物の伸度は減少するがその傾向は各触媒につき区々であり、その間に共通的な一般則は認められない。加工織物の伸度は第4図に示すようにその樹脂固着量に関係し、樹脂固着量の増加と共に伸度は低下し、樹脂固着量9.7%附近に屈曲点が認められた。以上加工織物の防皺性、及び強伸度、抱水価に関する実験結果から、織物に防皺加工を施した場合、樹脂は繊維素分子鎖間に架橋構造を形成するか或いは単に繊維の非結晶部分を満しているにすぎないかを適確に知ることはできないが、後者の形で存在する樹脂が防皺加

工効果を生ずる大きな因子となつているということは言い得よう。この点についてはなお実験中である。

IV. 総 括

処理液の pH 及び加工織物の樹脂固着量とその織物の防皺性、強伸度との関係及びこれに及ぼす触媒の影響につき実験し、(1)ある一種の触媒については処理液の pH の降下及び樹脂固着量の増加に伴い、防皺性は増加するが、その傾向は触媒の種類を異にする時は著しく差異がある。(2)同一 pH の処理液にて加工した場合或は同一樹脂固着量の織物につき比較すると潜在性触媒ほど防皺性の増加は顕著であり、特にピコリンベタイン塩酸塩は優れた結果を示した。(3)加工織物の強力増加は、触媒の種類に関係なく、pH 4.4 附近の処理液にて加工した場合、略々一定の最大強力を示す。(4)この最大強力を与える加工織物の樹脂固着量は触媒の種類により異り、潜在性触媒は樹脂固着量の高い点において最大強力を得ている。(5)加工織物の伸度は樹脂固着量に関係し、触媒の種類には無関係である。(6)抱水価は樹脂固着量に関係するものであり、これを以て繊維素分子鎖間への架橋構造の形成を推論するのは適當でない。

(附記) 本研究は山形県委託研究費による。終始熱心に実験に当られた川合英一氏、伊藤文雄氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) W.G. Cameron; *J. Soc. Dyers & Col.*, 64, 329 (1948)
- (2) Quehl; *Textilber.*, 20, 76 (1939)
- (3) D.D. Gagliardie; *Ind. Eng. Chem.*, 41, 700 (1949)
- (4) 筆者, 第3～第4報, 織学誌, 9, 1, 28 (昭28)
- (5) 同上, 第5報, 織学誌, 9, 2, 81 (昭28)