(昭和 33 年 8 月 18 日受理)

尿素樹脂による織物の防しわ加工に関する研究

第 11 報 ホルムアルデヒド処理による防しわ機構について

山形大学工学部 繊維工学科 飛田 昌雄・新野 昭伍・太田 文郎*

STUDIES ON THE CREASE RESISTANT FINISH WITH UREA FORMALDEHYDE RESIN

(II) THE MECHANISM OF CREASE RESISTANT FINISH WITH THE FORMALDEHYDE TREATMENT

By Masao Hida, Shogo Niino and Fumio Ota

(Department of Textile Industry, Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Japan)

The mutuality of the physical properties such as the crease resistance, the imbibition value and the elasticity of the plain viscose rayon fabrics treated with the formaldehyde solution of various concentration and the effect of the amount of bound formaldehyde to these physical properties were examined. Then the effect of repeated soaping for these physical properties and for the formaldehyde content of the fabrics were observed. The following results were obtained.

(1) The change of the physical properties of the fabrics, due to the treatment with formaldehyde, was very remarkable up to 4% of bound formaldehyde, but over this point the change of these properties was scarcely observed inspite of the increase of bound formaldehyde.

(2) The improvement of the crease recovery and the decrease of the imbibition value of the fabrics were proportional to the increase of the elastic recovery of the fibers.

(3) The reduction of the amount of bound formaldehyde and the change of the physical properties by repeated soaping scarcely occurred.

(4) From these results, it was confirmed that in the case of the formaldehyde treatment, the improvement of crease resistance of the fabrics was caused, as reported by many workers previously, by the formation of the cross linkage between two hydroxyl groups of adjacent cellulose molecules.

(Received August 18, 1958)

[I] 緒 言

繊維素繊維のホルムアルデヒド処理による防しわ加工の機構については多数の報告が見られ、Cameron¹⁾、Gagliardi²⁾らは隣接する繊維素の水酸基間におけるメチレン架橋の生成によるものであることを示唆し、最近では R. Steel³⁾により赤外分光分析の結果その存在が確認されている。

本報においては後に報告する尿素樹脂による防しわ加工の機構を知るためのモデルとして、架橋形成の確認されているホルムアルデヒド処理をとり、加工織物の防しわ度、抱水価、弾性回復率間の関係及びそれらの関係におよぼすホルムアルデヒド結合量の影響、更にソービングの繰返しによるこれら諸性質の変化について実験した。

* 現在大同染工株式会社勤務

[II] 実験方法

(1) 使用織物：人絹平織物（ビスコース人絹糸 120 d, 密度；経 28 本/cm, 緯 23 本/cm）を糊抜きし精練して使用した。

(2) 使用薬品：ホルマリンは第 3 報と同一の市販品を、塩化アンモニウムは化学用一級品をそのまま使用した。

(3) 加工方法：処理浴としてホルムアルデヒド濃度を変化させ、塩化アンモニウム 0.5 g を触媒として加え、全量 100 cc としたものを用い、常温で 30 分織物を浸せきし、約 100% に絞り、125°C で 10 分間ベーキングを行つた後ソービングを行わず、E. M. Kärrholm⁴⁾の方法に従い、亜硫酸ソーダ処理を行い、繊維上のホルムアルデヒド重合物を除き、次いで水洗、乾燥した。

(4) 加工織物の試験法： 防しわ度は 500g の荷重を 5 分間掛け、除重 3 分後の回復角を一試料につき 20 枚宛測定し平均値を求めた。弾性回復率は加工織物から経糸方向の糸をはぐし取り、それにつき、5% 伸長時の弾性回復率を 50 本につき測定し、平均値を求めた。

防しわ度及び弾性回復率の測定は $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $65\% \pm 2\%$ の恒温恒湿室で行った。抱水価は遠心分離機により 2500 回/分の回転速度で 10 分間脱水し、付着液量の乾燥織物重量に対する比をもつて表わした。加工織物のソービング処理は、マルセル石鹼 0.2%、無水炭酸ソーダ 0.2% の混合液で、 90°C 、10 分間処理した後 90°C の熱水で洗浄 1 回、冷水洗浄 3 回をもつてソービング 1 回とし、以下各回数に従い、この操作を繰返す。酸による抽出は、R. F. Nickerson⁵⁾ の方法により、燐酸 1.5%、尿素 5% の混合溶液で、 80°C 、20 分間処理した後水洗し乾燥した。ホルムアルデヒド結合量の測定は、クロモトローブ酸による呈色を比色分析する、C. E. Bricker⁶⁾、H. K. Woo⁷⁾ の方法に準じ次の方法で行った。すなわち加工織物 0.05 g 付近を精秤し、12 規定硫酸の一定量に常温で 15 時間浸せき後、その 0.5cc にクロモトローブ酸 0.05 g 及び濃硫酸 5cc を加えて呈色せしめ、湯浴上に 30 分間加熱した後希釈冷却し全量を 50 cc とし、光電比色計で比色定量した。

[III] 実験結果及び考察

(A) ホルムアルデヒド結合量の影響

第 1 表のように処理浴中のホルムアルデヒドの濃度を变化させ、前記の実験法に従つて加工した場合、処理浴のホルムアルデヒド濃度と加工織物のホルムアルデヒド結合量は本実験で採用した濃度範囲においては第 1 図に示すように直線的に変化し、I. J. Grundfest⁸⁾、及び H. K. Woo⁷⁾ その他による従来の実験とも一致した結果がえられた。

処理浴の濃度変化による加工織物の性質の変化を第 1 表に示す。

上表の結果からホルムアルデヒド結合量の増加に伴う加工織物の物理的性質の変化を第 2 図に示す。

Fig. 1 Relation between formaldehyde concentration of dadding solution and bound formaldehyde of the fabric

Fig. 2 Change of physical properties due to bound formaldehyde of treated fabric

その結果、加工織物の物理的諸性質はいずれも 4% 付近までの比較的少量のホルムアルデヒド結合量で顕著な変化を示し、抱水価は急激に減少し、防しわ度、弾性回復率は急激に増加するが、それ以後は結合量の変化に伴う諸性質の変化は僅少である。この際繊維素とホルム

第 1 表

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
処理浴濃度 (CH ₂ O g/100cc)	—	1.0	2.5	5.0	7.0	10.0	15.0	20.0	30.0
ホルムアルデヒド結合量 (%)	—	0.1078	0.7957	2.5718	3.007	3.7810	6.0477	7.7206	11.2546
防しわ度 (%)	35.3	38.5	53.1	72.0	77.2	82.9	84.8	85.7	88.8
抱水価 (%)	84.6	67.2	50.18	38.9	31.1	27.8	22.6	23.5	19.5
弾性回復率 (%)	36.3	40.3	54.4	74.6	80.6	80.4	85.0	85.4	85.7

註： No. 1 の試料は未処理織物（ベーキングだけ行つたもの）

アルデヒドの反応をR. E. Wagner⁹⁾,あるいはR. Steel³⁾らの報告のように,ホルムアルデヒドが単分子的に入つたメチレン架橋の形成のみでポリオキシメチレンの形を取らないと考え,かつホルムアルデヒドの浸入可能なビスコース人絹の非晶領域量を60%と仮定すると,結合可能なホルムアルデヒド量は約15%であり,またR. E. Wagner⁹⁾の主張するようにホルムアルデヒドの結合は第2級アルコールに選択的に起きるものとしても10%程度となる。架橋構造の形成により防しわ加工の特性がもたらされるとしたら,ホルムアルデヒド結合量の増加に比例して,これらの特性も変化するように考えられるが,実験の結果は反応しうる水酸基が飽和されていると考えられない程度のホルムアルデヒド結合量4%付近において,加工織物の物理的性質の変化はほぼ平衡に達し,一見架橋構造の形成を否定するような結果がえられた。加工織物の諸性質が変化せずに,そのホルムアルデヒド含有量が増加する場合としては,加工により織物上にてホルムアルデヒドが重合し,付着した場合及びホルムアルデヒドが分子内の水酸基間に反応しメチレン結合を形成する場合が考えられる(ただしこの場合は抱水価のみは低下する)。本実験においては加工織物は亜硫酸ソーダ処理を施し,繊維上の重合物を除去したので,第2図の加工織物のホルムアルデヒド結合量が増加するにもかかわらず,その物理的性質の殆ど変化しない原因として,重合物の存在を考慮する必要はない。更に分子内メチレン結合を起こす場合は,ホルムアルデヒド結合量の増加により防しわ度,弾性回復率は変化しないが,抱水価は低下する筈であり,また分子内結合の起こる条件では当然分子間架橋も起きることとて,前記の現象の原因としてこれのみをとり説明することは当をえない。これらを考えるとなおその原因は明らかでないので,この点については検討中である。

したがってホルムアルデヒド結合量と防しわ加工の特性の関係を見ることも必要であるが,更にこれら性質相互間の関係を検討する方がより適切であり,重要であろう。繊維素分子鎖間に架橋構造が形成されることにより単糸の弾性回復率が増加し,この単糸の性質が織物の防しわ性を規定する主たる原因になるような場合は,各性質相互の間に直線的関係の成立が予想される。第1表の結果から,この関係を第3~5図に示した。

第3,第4,第5図から防しわ度と弾性回復率との関係及び抱水価と弾性回復率,防しわ度との関係を見ると共に直線関係にて示され,その傾斜はほぼ1を示す。抱水価の低下は繊維素分子鎖間の架橋結合の生成の外に,分子内の水酸基間のメチレン結合の生成,及び繊維素の水酸基と強く配位結合をとる高分子物質のミセル表面の

Fig. 3 Relation between elastic recovery of the fiber and crease recovery of the fabric

Fig. 4 Relation between crease recovery and imbibition value of the fabric

Fig. 5 Relation between elastic recovery of the fiber and imbibition value of the fabric

被覆, 間隙への充填によつてももたらされるであろう。

これらの原因の中, ミセル間隙に固着されると考えられる, ホルムアルデヒド重合物は, 亜硫酸ソーダ処理により, 諸性質の測定前に除去しているゆえ, これは考慮の必要がなく, また分子内のメチレン結合の生成によ

抱水価が減少する場合は、前述の如くそれに伴う防しわ度、弾性回復率の増加は起きない筈である。したがって、第4、5図の結果から、繊維素とホルムアルデヒドの反応においては、抱水価の低下は分子間の架橋結合の形成が主たる原因であり（分子内結合を否定するものでないが）、それによつて単繊維の弾性回復率が増加し、この単糸の性質の向上が織物の防しわ性を決定すると考えられる。

(B) ソービングによる加工織物の性質の変化

ホルムアルデヒド処理で繊維素分子鎖間に形成されるメチレン架橋は、pH 4.5 程度の酸性、及びアルカリ性の加水分解に対して安定なことが知られており¹⁾、上述のようにホルムアルデヒド処理の防しわ性付与の原因が、メチレン架橋による弾性回復の増加によるものであれば、加工織物をアルカリ性の浴で処理しても、架橋の分解切断は起きず、従つて単糸の弾性回復率、織物の抱水価、防しわ度はソービングにより変化しない筈である。

かような見地から、ホルムアルデヒド結合量の異なる3種の加工織物を取り、マルセル石ケン 0.2%、無水炭酸ソーダ 0.2% の混合溶液中で、0～30 回ソービングを行い、その繰返えしによる前記諸性質の変化について実験した。供試加工織物は第2図における性質変化の平

衡に達する付近のもの、結合量の極めて低いもの、及びその中間のもの、すなわちホルムアルデヒド結合量 1.06, 2.28, 3.91% のものをつた。また比較のため、未処理織物（ベーキングだけ行つた）も同様にソービングして測定を行つた。その結果を第2表に表示した。

上表からソービングによるホルムアルデヒド結合量及び織物の物理的性質の変化を第6～9図に示す。

第6図からソービングにより、ホルムアルデヒド結合量はわずかに減少する。防しわ度及び弾性回復率は第8、9図のようにソービングの影響はほとんど認められない。抱水価は各加工織物共、ソービングによりわずかに漸増する傾向が認められるが、原布自体も抱水価が増加し、この値を補正するときはほとんど変化がなく、架橋の分解切断は考えられない。E. Elöd¹⁰⁾は銅安人絹について、その耐しわ性を決定する一因子であるミセルの緻密度が、繰返えし行つたソービングの回数及びその pH 値に影響されることが可能であり、耐しわ性が減少することを述べているが、本実験における抱水価の上昇も、かような変化に基づくものと考えられる。

この実験結果からも繊維素のホルムアルデヒド処理においては、織物の防しわ性の向上は、架橋結合の形成によることが認められる。従来の文献によると、メチレン

第 2 表

(1) 未加工織物								
ソーピング回数		0	1	2	5	10	20	30
ホルムアルデヒド結合量(%)		—	—	—	—	—	—	—
抱水価(%)		87.3	88.6	91.8	91.1	90.1	90.9	91.0
防しわ度(%)		29.7	30.8	28.4	28.3	31.4	33.2	31.9
弾性回復率(%)		37.5	37.9	36.2	37.1	38.4	38.0	38.4

(2) 2.5%ホルムアルデヒド溶液による加工織物								
ホルムアルデヒド結合量(%)		1.0661	0.8571	0.9026	0.7741	0.8301	0.6195	0.9627
抱水価(%)		48.5	48.6	50.2	52.0	51.5	54.6	56.5
防しわ度(%)		51.6	49.4	50.2	47.5	47.2	49.2	47.3
弾性回復率(%)		61.2	62.3	66.5	61.4	58.9	57.6	58.0

(3) 5.0%ホルムアルデヒド溶液による加工織物								
ホルムアルデヒド結合量(%)		2.2841	2.0792	1.8342	1.9764	2.0263	1.8960	1.8862
抱水価(%)		39.3	38.6	40.7	40.9	41.6	42.2	46.7
防しわ度(%)		74.9	74.9	72.9	74.8	75.1	75.2	75.3
弾性回復率(%)		71.6	71.2	71.2	70.3	70.5	70.1	71.0

(4) 10.0%ホルムアルデヒド溶液による加工織物								
ホルムアルデヒド結合量(%)		3.9155	3.3698	3.8010	3.4196	3.4559	3.0911	3.2487
抱水価(%)		27.5	27.2	26.9	30.1	30.5	33.9	36.0
防しわ度(%)		84.7	85.3	84.5	84.2	83.5	82.6	84.7
弾性回復率(%)		86.6	86.3	85.3	85.6	85.5	86.0	86.8

Fig. 6 Effects of soaping for bound formaldehyde of the fabric

Fig. 7 Effects of soaping for imbibition value of the fabric

架橋形成の一つの実験的証明として、燐酸—尿素溶液による抽出法が挙げられているので、ソーピングを30回繰返えた後の加工織物にこの方法を追試した結果を第3表に示す。

その結果、ホルムアルデヒド結合量がやや低下し、それに伴って弾性回復率、防しわ度は低下、抱水価の上昇

Fig. 8 Effects of soaping for crease recovery of the fabric

Fig. 9 Effects of soaping for elastic recovery of the fiber

が認められる。燐酸—尿素抽出法においては、液の pH は 2.8~3.0 で Cameron の述べているところの、メチレン架橋の安定の限界よりかなり酸性側にあり、やや加水分解が起きているものとも考えられるが、その変化は僅少でホルムアルデヒド処理による防しわ度増加は、メチレン架橋の生成による弾性回復率の増加によるものと

第 3 表

		ホルムアルデヒド結合量 (%)	抱水価 (%)	防しわ度 (%)	弾性回復率 (%)
未加工織物	ソーピング30回後	—	91.0	31.9	38.4
	燐酸処理後	—	—	40.9	42.0
2.5%ホルムアルデヒド浴による加工織物	ソーピング30回後	0.8292	56.5	47.3	58.0
	燐酸処理後	0.5611	64.4	43.7	55.7
5.0%ホルムアルデヒド浴による加工織物	ソーピング30回後	1.8862	46.7	75.3	71.0
	燐酸処理後	1.3920	57.0	62.8	73.6
10.0%ホルムアルデヒド浴による加工織物	ソーピング30回後	3.2487	36.0	84.7	86.8
	燐酸処理後	3.0501	44.0	84.9	81.5

考えて矛盾しない。

[IV] 総 括

ホルムアルデヒド処理を施した、ビスコース人絹平織物の防しわ度、抱水価、弾性回復率の関及及びこれらの関係におよぼすホルムアルデヒド結合量の影響、更にソーピングによるこれらの性質の変化について実験した結果、(1) 加工織物の物理的性質は、ホルムアルデヒド結合量 4% 付近において顕著な変化を示し、それ以後は結合量増加に伴う性質変化は僅少である。(2) 加工による防しわ度及び抱水価の増減は、単糸の弾性回復率の増加に比例する。(3) 加工織物のホルムアルデヒド結合量及び物理的性質は、ソーピングを繰返してもほとんど変化が認められない。(4) ホルムアルデヒド処理による防しわ性向上は、従来の知見のように、架橋結合の形成によるものであること、及び逆にこれら性質の検討により架橋結合の存在を推定しうることを確めた。

本研究は山形県の委託研究費による。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) W.G. Cameron & T.H. Morton; *J. Soc. Dyers & Col.*, 64, 329 (1948)
- 2) D.D. Gagliardi & A.C. Nussle; *Am. Dyes. Reprtr.*, 39, 12 (1950)
- 3) R. Steel; *Text. Res. J.*, 25, 545 (1955)
- 4) E.M. Kärrholm; *ibid.*, 25, 756 (1955)
- 5) R.F. Nickeson; *Am. Dyes. Reprtr.*, 39, 46 (1950)
- 6) C.E. Bricker & H.R. Johnson; *Ind. Eng. Chem.*, (Anal. Edd.) 17, 400 (1945)
- 7) H.K. Woo, J.H. Dusenbury & J.H. Dillon; *Text. Res. J.*, 26, 745 (1956)
- 8) I.J. Grundfest & D.D. Gagliardi; *ibid.*, 18, 643 (1948)
- 9) R.E. Wagner & E. Pacsu; *ibid.*, 22, 12 (1952)
- 10) E. Elöd und H.H. Witmüss; *Mell. Textilber.*, 21, 461 (1940)

資 料 原 稿 募 集 に つ い て

本学会誌の資料欄に適当な資料を募集いたしておりますから奮つて御投稿下さい。原稿の書き方は報文に準じますが英文要旨の必要はありません。また図面、表なども邦語で結構です。但し英文目次に入れるための標題の英文と著者のローマ字名は添付して下さい。本学会所定の原稿用紙を用いて図面、表を含み 20 枚以内（組上り 4 頁以内）を原則といたします。図面はトレースの上添付して下さい。内容、体裁などについては本学会編集委員会において多少の加筆訂正をする場合があります。投稿者に対しては規定の原稿料を差上げます。

技 術 報 文 原 稿 募 集 に つ い て

技術報文は工場現場における技術上の新しい工夫、考案、改良等を内容とするもので会員相互の知識交流に役立つことを目的とするものであります。従つて会員各位におかれてはこの主旨に沿つて気軽に御投稿下さるようお願いします。

応 募 要 項

- (1) 投稿規定は本学会の報文投稿規定に準拠する。但し英文抄録を添付する必要はない。又図面中の説明は邦語でよい。
- (2) 頁数は組上り 3 頁以内を原則とする。（本学会所定の原稿用紙で、表図面等を含み 15 枚以内）
- (3) 内容、体裁等については本学会編集委員会において多少の加筆訂正をする場合がある。