(昭和41年4月9日受理)

尿素, リン酸, 有機溶媒によるセルロース繊維の防災処理*

静岡大学工学部工業化学教室 勝浦嘉久次・水野博光

FLAMEPROOFING OF COTTON FABRICS WITH UREA AND
PHOSPHORIC ACID IN ORGANIC SOLVENT.

By Kakuji Katsuura and Hiromitsu Mizuno

(Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu City,
Shizuoka Prefecture, Japan)

In order to improve the dry-heat process (pad & cure process) with urea and phosphoric acid which is known as a flameproofing treatment of cotton fabrics, the wet-heat process in some organic solvents were examined, and flameproofing effect of cotton fabrics treated by this method was compared with that by the dry-heat process. Among polar organic solvents used in the wet-heat process, dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide, formamide, anilin, and γ -butyrolacton were found to be useful to obtain phosphorylated cotton fabrics with relatively small loss of tensile strength. It was found that there is some optimum ratio among cellulose, urea, phosphoric acid, and DMF, and that the addition of some amines, hexamethylenediamine for example, is effective to prevent tensile strength from depression.

The thermogravimetric analysis shows that the larger the percentage of combined phosphorus, the larger is the weight of the residue after decomposition, and the flameproofing property is proportional to weights of the residues. Insufficient washing of the products leads to the lowering of decomposition temperature. However, the decomposition temperature of the well washed sample is nearly equal to that of the untreated fabrics. This fact disproves the previous assumption that the flameproofing effect is exerted by the carbonization of cellulose, and that the lower the carbonization temperature, the larger is the effect.

(Received April 9, 1966)

1. 緒 言

綿布その他のセルロース繊維の防災処理法としていろいろな方法¹⁾が提案されているが、まだ満足な方法は見出されていない。物理的に防災剤を塗布または浸透させたものは耐久力とくに耐洗たく性で劣り、また化学的方法によるものは耐久力では物理的方法よりすぐれているが、抗張力低下、経済性などに問題を残している。

尿素、リン酸をつかつてセルロースをリン酸化する方法は操作が比較的簡単なうえ経済的にも有利であるが、従来の処理方法では抗張力低下が大きく実用上難点がある。いままで行われてきた処理方法^{2,3)}は綿布を尿素、リン酸水溶液に浸し、圧さく乾燥後140℃前後で乾熱する方法(乾熱法とよぶ)で、乾熱処理の段階で重合度低下をうけ易い欠点を有している。

著者は適当な有機溶媒中で尿素、リン酸を綿布に作用させる方法(湿熱法とよぶ)によつて反応の均一化を

はかり、抗張力低下の少ない防災処理布を得ようとして以下の研究を行なつた。

2. 実 験

2-1 反応方法

湿熱法を行なうにはまず尿素、リン酸を溶解し、かつ沸点が反応温度またはそれ以上にあるような溶媒を見出す必要がある。またその溶媒がセルロースの膨潤剤であることが望ましいことは既報⁴⁾の結果からも明らかである。著者らはこの観点から極性の大きい有機溶媒10数種をえらび、ほぼ一定の反応条件でエステル化を行なわせ、生成物の結合リン%および抗張力低下度を測定して溶媒としての効果を比較検討した。供試綿布はすべて東洋紡 K.K. の Fancy Pique (78×74) を使用し、有機溶媒のはじめの比較実験では一級試薬品を、また後のジメチルホルムアミド (DMF) の実験では1回蒸留した精製品を使用した。また尿素は東洋高圧 K.K. 製品、正リン酸は85%一級品をそのまままたはそれに計算量の無

* 本研究を“リン酸セルロースの研究 第6報”とする。

水リン酸を添加して 100 % 濃度としたものを使用した。

比較の基準とした乾熱法の反応条件は次のとおりである。尿素 24 g, 85 % 正リン酸 18.1 g, リン酸二水素カリウム 1.3 g を 90~100 °C で均一に熔融させ、綿布 4 g をそれに浸し、綿布重量の 3 倍に圧さくする。つぎに逆流冷却下で 140 °C で適当時間加熱して反応させ、流水で完全に洗って乾燥する。圧さく後の組成はセルローズ 1 基本モルに対しリン酸 1.5 モル、尿素 4.0 モルで、これは既報³⁾中の最適反応組成と一致している。ただ今回の反応方法ではリン酸二水素カリウムを併用したことから、水を加えずに加熱熔融した点が既報の方法と異なっているが、これらはともにエステル化の促進に有効であることが予備実験によって確かめられている。

一方湿熱法は適当な溶媒の充分量に尿素、100 % リン酸の適当量をとかし、それに綿布を浸せきして逆流冷却下で適当温度で適当時間反応させた。反応後綿布をとり出し、よくしばった後流水または熱湯で完全に洗い乾燥する。浴組成その他の反応条件は実験結果のところで述べる。なお水洗によつてえられた精製製品は

2.2 試験法

2.2.1 リン結合%および抗張力低下度 処理綿布の結合リン%はリンモリブデン酸法によつて求めた。また抗張力低下度は東洋精機製 C 型ショッパー抗張力試験機を使用し、長さ 20 cm, 幅 5 cm の試料を両端からほどいて幅 4 cm とした後測定した。つかみ間隔は 10 cm, 引張り速度は 50 cm/min. である。測定値は未処理原布の値と比較し、抗張力低下度%として表わした。

2.2.2 重量熱分析 綿布の防炎性を試験する方法はいろいろ定められているが、ここでは防炎性をふくめて

広い温度範囲における耐熱性をしらべるため、熱天秤をつかつて試料の熱重量曲線を求めた。熱天秤としては島津サーモバランスを使い、昇温速度 2 °C/min, 小型真空ポンプによる通風下で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 湿熱法における溶媒の選択

各種溶媒による実験結果は Table 1 に示すとおりである。反応浴組成は綿布 6 g に対し溶媒 145 ml, 100 % 正リン酸 2~5 g, また尿素はリン酸に対しモル比で常に 30 倍量加えた。反応温度はジオキサン以外すべて 150 °C である。またホルムアミドの場合は多少ホルムアミドが分解して浴が着色する。

Table 1 について抗張力低下度、結合リン%の両者を考え合わせるとジメチルホルムアミド、N-ジメチルアセトアミド、ホルムアミド、アニリン、γ-ブチロラクトンが良好である。水酸基をふくむものはいずれも抗張力低下度は低いが、リン結合量も小さく適当でない。エタノールアミンの場合は抗張力の増加がみられ架橋結合が予想できるが、リンは結合しない。ジメチルアニリン、ジメチルスルホキシド、2,4-ルチジンのように抗張力低下度が非常に大きいがリン結合量も良好なものは反応条件について更に検討する余地がある。アミド類、アニリンと共に良好な結果を示した γ-ブチロラクトンはセルローズのアセチル化の溶媒として有効であることが知られている⁵⁾。

ここでは最も成績のいいジメチルホルムアミド(DMF)について今少し検討を加えることとする。DMF はセルローズの膨潤剤であり、セルローズ誘導体の製造に有効であることは以前より知られている^{5,6)}。またリン酸セルローズの製造に DMF を使用するという研究⁷⁾も最近

Table 1. Results of wet heat process using various solvents

Solvent	(bp°C)	H ₃ PO ₄ used (g)	Reaction time (hr)	Tensile Strength Loss. (%)	Phosphorus Combined %
Ethanolamine	(170.5°)	2	1	-7.6	0
Polyethylene glycol	(>300°)	3	1	3.6	0.5
Diethylene glycol	(245°)	3	1	7.1	0.2
Ethylene glycol	(197°)	3	1	3.2	0
Cyclohexanol	(161°)	3	1	36.4	1.2
Dimethylformamide	(153°)	2	1	15.1	2.5
N-Dimethylacetamide	(165°)	2	1	12.7	0.8
Formamide	(110°/20 mm)	2	1	16.7	1.3
Aniline	(184°)	5	1	20.3	1.7
Dimethylaniline	(192°)	2	2	62.9	3.0
Dimethyl sulfoxide	(189°)	5	2	80.4	2.7
Dioxane	(101°/750 mm)	2	4(107°C)	43.5	0.7
2,4-Lutidin	(157°)	2	2	42.0	3.0
γ-Butyrolactone	(203°)	2	1	10.3	1.2

Fig. 1. Relation between combined phosphorus and reaction time for cotton fabrics treated by dry-heat process and wet-heat process
 -○- Wet-heat process
 -△- Dry-heat process

Fig. 2. Relation between tensile strength loss and reaction time for cotton fabrics treated by dry-heat process and wet-heat process
 -○- Wet-heat process
 -△- Dry-heat process

発表されたが詳細は不明である。

3.2 湿熱法と乾熱法の比較

まず DMF を使用した湿熱法の結果を従来の乾熱法の結果と比較してみた (Fig. 1, 2)。乾熱法は前節で述べたとおりの浴組成で反応させ、湿熱法は DMF 100 ml に 100% 正リン酸 5 g、尿素 100 g をとかし、綿布 6 g を浸して、150℃ で反応させたものである。浴中におけるセルロースに対するリン酸、尿素のモル比は前者の 1:1.5:4.0 に対し後者は 1:1.4:41.0 で、リン酸量は両者はほぼ一致している。

Fig. 1, 2 によると湿熱法は乾熱法に比べて反応速度

が早く、しかも抗張力低下度は非常に少ない。後述のようにリン結合量 2% 程度で防炎効果は明瞭に現われているが、Fig. 1, 2 によると湿熱法ではリン結合量 2% で抗張力低下度は 10% 程度であり、乾熱法に比べ顕著な進歩であるといえることができる。またこの値は他の方法の値、例えば最近発表された APO (Tris-1-Aziridinyl phosphine oxide) とチオ尿素による実験結果⁸⁾ (リン結合量 2.5% で抗張力低下度 17%) と比較してもすぐれている。なお括弧内のリン結合量 2.5% なる値は重量増加率から著者が別に計算した値である。

3.3 尿素、リン酸、DMF 系湿熱法における浴組成の影響

尿素、リン酸によるリン酸セルロースの生成反応において尿素は直接反応に関係する⁹⁾ ほか、リン酸の溶媒、セルロースの膨潤剤としての作用をもち、また反応浴の緩衝液としても有効であるといわれている¹⁰⁾。湿熱法における DMF は尿素、リン酸の溶媒であるとともにセルロースの膨潤剤である点で尿素と類似している。また DMF も直接反応に関係していると思われる¹¹⁾ が、詳細は次の機会にゆずり、ここでは DMF、尿素の役割りを凡ぼ同一と考え、リン酸濃度を一定とし両者の割合を変化させた場合のリン%および抗張力低下度の変化をしらべることにした。

Fig. 3 はいろいろな割合にとした尿素、DMF 混合液 190 ml に対し、100% 正リン酸 5 g または 7 g を加え、綿布 6 g を浸して 150℃ で 1 時間反応させた場合の結果である。なお尿素の割合の多いものは加熱溶解によつて均一とし、また尿素 1 g は溶けて 0.9 ml になる

Fig. 3. Effects of urea- H_3PO_4 -DMF composition on combined phosphorus and tensile strength loss in wet-heat process

-○-, -●- H_3PO_4 0.27 mol/l
 -△-, -▲- " 0.37 mol/l

Table 2. Effect of additives in urea- H_3PO_4 -DMF system*

Additives	wt. (g)	100 % H_3PO_4 (g)	DMF (ml)	Tensile strength loss (%)	Phosphorus Combined %
None	0	5	100	36.4	4.1
Pyridine	20	5	80	38.2	3.6
Aniline	20	5	80	28.2	2.9
Hexamethylenediamine	20	5	80	13.7	3.0
None	0	2	145	15.1	2.5
Hexamethylenetetramine	10	2	135	5.5	1.3
<i>o</i> -Toluidine	10	2	135	28.5	2.3
ϵ -Caprolactam	10	2	135	19.3	2.1

* 150 °C, 1 hr reaction; Urea : H_3PO_4 = 30 : 1 (mol ratio)

ことを考慮して溶液容積を常に 190 ml に一定にした。リン酸の濃度はそれぞれ 0.27, 0.37 モル/l となつてゐる。

Fig. 3 によると結合リン%はリン酸使用量 5 g, 7 g それぞれの場合について尿素, DMF の適当な混合比のときに極大を示し, またその極大点においては浴中のリン酸と尿素のモル比は両曲線いずれの場合もほぼ 1 : 30 となつて一致している。しかしいまのところその有意性は実証できない。一方抗張力低下度の変化はリン%ほど大きくなく, 浴組成による影響は比較的小さい。

次に反応浴中のリン酸量の影響をしらべた。尿素のみ (211 g) の場合, 尿素, DMF 混合物 (100 g + 100 ml) の場合それぞれの溶液 190 ml に対し 100 % 正リン酸を 1~11 g 添加した場合の結合リン%および抗張力低下度の変化は Fig. 4 のようになる。Fig. 4 によると DMF を併用したほうが結合リン%, 抗張力低下度いずれの面でも良好な結果となる。また DMF 併用の場合リン酸使用量 5 g 付近に結合リン%の極大がみとめられ, 最適条

件の存在することが明らかである。

次に添加剤の影響としてアミン類その他を尿素, リン酸, DMF 系に添加した場合の結果を示すと Table 2 のようになる。いずれの場合もリン酸化を促進する効果はみとめられないが, 抗張力低下を防ぐ効果は一部のものについてみとめることができ, ヘキサメチレンジアミン, ヘキサメチレンテトラミンはその効果が大きい。

3.4 重量熱分析

次に以上のようにしてえられた試料の耐熱性を熱天秤によつて検討した。従来防災処理をした木綿繊維の熱天秤による熱重量曲線は Fig. 5 のような変化をすることが一般にみとめられている¹²⁾。すなわち未処理 A 曲線は一度熱分解がはじまると急速な重量減少がおり, 速やかに焼失してほとんど残渣を残さない。それに対し防災処理を行なつた B~E 曲線は程度に差はあるが, 適当なところで分解の速度がおそくなり平衡化の傾向を示して相当量の黒い塊状残渣を残す。また防災性のつよいものほど残渣量の多いところで平衡に達する。

セルロース繊維における防災加工剤の作用機構としてはリン酸化処理をすることによつてセルロースの分解が促進され, (セルロース $\rightarrow$ C + H_2O) とな

Fig. 4. Effects of H_3PO_4 concentration on combined phosphorus and tensile strength loss in wet-heat process

—○—, —●— Urea 100 g + DMF 100 ml
—△—, —▲— Urea 211 g

Fig. 5. Thermogravimetric curves of fabrics treated with various reagents

A Untreated cotton fabrics
B THPC treated
C Br-phosphonate treated
D Phosphonate treated
E Br-TAP treated

つて炭素化することによって防災効果が現われるものと考えられている¹⁹⁾。従つて未処理のものよりも熱分解のはじまる温度がより低温になることが特徴としてみとめられる。しかし著者らの結果は Fig. 6 に明らかなように Fig. 5 の結果とは若干様子を異にしている。

Fig. 6 において A-2 は未処理 A-1 試料をカ性ソーダで洗つて可溶性分を除去したもの、また C は洗浄不十分で 2.2% の低分子リン酸塩を残存しているものである。図によると重量減少曲線は試料中に混在する低分子物質、水溶性物質によつて大きい影響をうけ、洗浄によつてこれらを除去すると曲線は高温側に移行する。そして A-2 曲線と B 曲線群とでは分解開始温度はほとんど変わらない。すなわちリン酸化によつて分解が促進されるという事実はみとめられず、分解促進と防災効果に関する前記考え方はもう一度検討し直す必要がある。B 曲線群においてはリン酸化度が増とともに塊状残渣の量も増し、またリン結合度 2% 程度でも未処理のものと明瞭な差がみとめられる。

重量減少曲線と着火による防災試験との定量的な関係はまだえられていないが、リン酸化綿布は炎を近づけてもほとんど燃えず、すぐ消えて余灰 (after glow) もみとめられない。残渣量の大小を防災性の大小と考へても定性的にはあやまりはないと考えられる。

4. 総 括

綿布の防災処理法として知られている尿素、リン酸による乾熱法 (Pad & Cure 法) を改善することを目的として、有機溶媒中で尿素、リン酸を綿布に反応させる湿熱法を研究し、またその防災効果をしらべた。

まず各種有機性有機溶媒中で反応を試み、ジメチルホルムアミド (DMF)、N-ジメチルアセトアミド、ホルムアミド、アニリン、 γ -ブチロラクトンによると抗張力低下の少ないリン酸化綿布のえられることをみとめ、さらに DMF を使用した系について尿素、リン酸、DMF の浴組成に最適条件のあること、およびヘキサメチレンジアミンなどアミン類の添加は抗張力低下をさらに防ぐ作用のあることを明らかにした。

熱重量曲線によつて防災性を比較した結果によると結合リン%の大きいほど熱分解後の残渣量が多く、防災性はその量に比例する傾向のあることがみとめられる。また試料の洗浄が不十分のときは分解開始温度が低くなるが、完全に洗浄したものは未処理のものとその温度に差はなく、従来の防災機構に対する考え方、すなわち防災効果はセルロースの分解を促進し炭化を早めることによつて現われるとした考え方を否定する結果を得た。

Fig. 6. Effects of combined and mixed phosphorus on the thermogravimetric curves

	P % combined	P % mixed
●— A-1 (Untreated cotton)		
○— A-2 (". washed with 1 N-NaOH for 3 hrs.)		
□— B-1	2.0	0
△— B-2	3.2	0
▢— B-3	3.3	0
■— B-4	4.6	0
▲— C	3.3	2.2

本研究において試料を提供して下さつた東洋紡績株式会社および東洋高圧工業株式会社に感謝します。

本研究は昭和 40 年 5 月繊維学会春期大会 (東京) および昭和 40 年 10 月日本化学会東海地方大会 (名古屋) で発表したものである。

文 献

- 1) 例えば森本佐一; 高分子, 14, 961 (1965)
- 2) R. W. Little; "Flameproofing Textile Fabrics", Reinhold Pub. Corp., New York, p. 186 (1947)
- 3) 勝浦嘉久次, 野中茂男; 織学誌, 13, 24 (1957)
- 4) 勝浦嘉久次, 森下貞男, 山田泰之, 稲垣訓宏, 松本晃一; 織学誌, 21, 399 (1960)
- 5) R. C. Blume, F. H. Swezey; TAPPI, 37, 431 (1954)
- 6) A. L. Barnoulli, M. Schenk, W. E. Hagenbuch; Helv. Chim. Acta, 13, 534 (1934)
- 7) K. A. Petrov et al; C. A. 60, 10913 (1964)
- 8) R. B. deBlanc; Text. Res. J., 35, 341 (1965)
- 9) 勝浦嘉久次, 稲垣訓宏; 工化, 69, 681 (1966)
- 10) A. N. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall, A. L. Lippert; Text. Res. J., 26, 32 (1956)
- 11) 勝浦嘉久次, 稲垣訓宏; 未発表
- 12) I. M. Gottlieb; Text. Res. J., 26, 156 (1956)
- 13) H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid; Ind Eng. Chem., 47, 1433 (1955)