一般報文

(昭和61年6月27日受理)

樹脂加工された再生セルロース繊維内の 樹脂および架橋の分布

富山大学教育学部 松 川 三 郎

DISTRIBUTIONS OF RESINS AND CROSSLINKS IN THE RESIN-FINISHED REGENERATED-CELLULOSE FIBERS

By Saburo Matsukawa

(Faculty of Education, Toyama University, Gofuku, Toyama)

Viscose rayon and polynosic fibers were resin-processed by three methods, the pad-dry-cure, the first step of the poly-set, and the full poly-set, in all of which methoxymethylmelamine and dimethylolethyleneurea were used as resins for treatment.

The mechanical and physical properties of the fibers so processed were discussed in relation to the intra-fiber distributions of resins and crosslinks.

It was inferred that the resins showed preferential tendencies, for viscose rayon, of being deposited in intra-fiber voids, while for polynosic, of loosening its tight structure.

(Received June 27, 1986)

1. 結 言

樹脂加工によってセルロース繊維織物の改質を行う場合、使用する樹脂剤の化学的な性質、樹脂とセルロースとの橋かけ結合の量、繊維中での樹脂剤の沈着または架橋場所、加工方法および繊維の微細構造などの違いによって加工効果が大きく異なることは周知の事実である。

Reeves¹⁾は木綿織物の耐久ひだつけ加工法の一つとしてポリセット加工法を提案した。この方法は二段階の処理から成り立っており、第1段階は主としてポリマーの繊維内沈着、第2段階は樹脂剤と繊維との橋かけ反応を目的としたものである。また、彼等²⁾は木綿繊維内でのラメラ間橋かけ結合の形成は主として乾防しわ性のみを向上し、ラメラ内すなわちマイクロフィブリル間結合は湿防しわ性を向上するものであることを証明した。一方、Steele³⁾は木綿およびレーヨン繊維の比重が樹脂加工によって減少することを示し、この現象が樹脂による繊維の膨潤によるもので、繊維中のボイド内へは樹脂がほとんど沈着しないためであると説明した。砺波ら⁴⁾は膨潤体積を直接測定する方法によって樹脂加工によるセルロース繊維の膨潤を示した。

著者ら⁵⁾は樹脂加工によるセルロース繊維織物の乾・湿防しわ性の変化を調べ、Reeves¹⁾のいわゆる水感受性水素結合と乾・湿防しわ効果との関係を確認した。

著者⁶⁾はまた、樹脂加工によるレーヨン織物の乾・湿防しわ性の変化に対して、加工前の繊維の微細構造が大きく影響することを報告した。

本研究はセルロース繊維織物の樹脂加工において、繊維内でのポリマー沈着および橋かけ結合の分布に関する情報を得ること、特に、同じ再生セルロース繊維でありながら繊維構造の異なるレーヨンとポリノジックに対する樹脂加工効果の違いを明らかにしようとした。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

ビスコース・レーヨンは120 d/24 filの長繊維ひきそろえ糸を、またポリノジックは1.5 dの短繊維を精練して用いた。樹脂加工剤としてのメラミン樹脂はメトキシメチルメラミンの市販品(Sumitex Resin M3)を用い、ジメチロールエチレン尿素(DMEU)はメタノール中でエチレン尿素とパラホルムアルデヒドとの反応⁷⁾により合成したものをを用いた。加工時の触媒として、パッド・

ドライ・キュア法(P.D.C.法)および全ポリセット法の第2段階では硝酸亜鉛6水和物の1級試薬を、また、全ポリセット法の第1段階(P-step 1)では酢酸亜鉛2水和物の試薬1級品を用いた。セルロース繊維の膨潤剤として用いたカドキセンは酸化カドミウムとエチレンジアミンの1級試薬からScheferの方法⁸⁾で作られた。

2.2 加工方法

パッド・ドライ・キュア法(P.D.C.法)および全ポリセット法(P-full steps)の第1段階(P-step 1)では、試料繊維はまず10%の樹脂剤とそれぞれの加工法の触媒(P.D.C.法では硝酸亜鉛1.5%, 全ポリセット法(P-full steps)の第1段階では酢酸亜鉛5%)を含む水溶液中に室温で30分間浸漬し、マングルで脱液後80℃で10分間、中間乾燥し、さらに160℃で5分間ベーキングした。全ポリセット法の第2段階では同法第1段階を経た繊維を1.5%硝酸亜鉛水溶液に浸漬し、以下他の二法と同様に処理した。ソーピングは全ての加工品について45℃で30分間行ない、さらに40~50℃の蒸留水で10分間洗浄した。

2.3 測定法

樹脂加工試料中の窒素含有量はケルダール法により求めた。窒素含有量からそれぞれの樹脂剤の相対的な付着量を比較するにあたり、樹脂剤1分子中の窒素数がメラミンでは6個、DMEUでは2個であることから、メラミン樹脂から得られた窒素含有量を1/3にしたものをN*として相対的なモル付着量とした。

試料中の樹脂の末端メチロール含有量は予め1N苛性ソーダで処理した試料についてヨード法⁹⁾によって決定した。

吸水率および吸湿率は常法により求めた。

カドキセンによる膨潤度はSchefer⁸⁾の方法により求めたもので、膨潤試料を遠心脱液したものの重量増加分で表した。

比重の測定はSteeleとSchwall⁸⁾の密度勾配管法によるもので、密度勾配液にはトルエンと四塩化炭素の混合液を用いた。また、水またはメタノール中で膨潤させた試料の比重測定には、繊維中の水またはメタノールを測定液で置換したものを用いた。

3. 結果および考察

3.1 窒素含有量およびホルムアルデヒド含有量

表1および表2に加工されたレーヨンおよびポリノジックの窒素含有量およびホルムアルデヒド含有量を示した。相対的なモル付着量でみれば、工程間の比較では同程度の付着量といえる。また、表2でみられるように、メラミン樹脂の付着量はジメチロールエチレン尿素よりやや少ない。これには、樹脂剤の選択吸着性¹⁰⁾、自己縮合速度の違い、仕上げ加工後の洗浄に対する安定性の違いなどの他に、レーヨンとポリノジックの繊維構造の違いによる影響が考えられる。興味あることは、全ポリセット加工(P-full steps)の第2段階では試料中に含まれる樹脂剤の末端メチロール基が、特に、メラミンよりもジメチロールエチレン尿素において著しく減少することである。樹脂剤とセルロースとの反応がこの末端メチロールでなされることから、メラミン樹脂剤よりもジメチロールエチレン尿素の方が繊維内での橋かけ結合を多く形成するものと推定されるが、この点については後で検討する。

Table 1 Contents of nitrogen and N-methylol groups in the resin-finished Viscose rayon fibers

Resin	Treatment	Catalyst	N (%)	N* (%) ^{a)}	N-methylol group (%)
M3	P.D.C. ^{b)}	Zn(NO ₃) ₂	3.63	1.21	0.77
"	P-step 1 ^{c)}	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	4.38	1.46	0.66
"	P-full steps ^{d)}	Zn(NO ₃) ₂	3.58	1.19	0.44
M3/DMEU	P.D.C.	Zn(NO ₃) ₂	2.08	1.04	0.29
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.89	0.95	0.36
"	P-full steps	Zn(NO ₃) ₂	1.79	0.89	0.20
DMEU	P.D.C.	Zn(NO ₃) ₂	1.26	1.26	0.21
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.28	1.28	0.32
"	P-full steps	Zn(NO ₃) ₂	1.20	1.20	0.05

a) N* means N/3 for M₃, N/2 for M₃/DMEU, and N for DMEU.

b) Pad-dry-cure process with Zn(NO₃)₂·6H₂O of 1.5% as the catalyst; the resin content of 10%; the impregnation time of 30 min; the drying at 80°C for 10 min; and the cure at 160°C for 5 min.

c) First step of the poly-set process under the same conditions as described above, except for the catalyst used [(CH₃CO₂)₂Zn·2H₂O, 5%].

d) Poly-set process under the same conditions as described in the process b) without resin after the treatments of P-step 1.

Table 2 Contents of nitrogen and N-methylol groups in the resin-finished Polynosic fibers

Resin	Treatment	Catalyst	N(%)	N*(%)* ^{a)}	N-methylol group(%)
M3	P.D.C. ^{b)}	Zn(NO ₃) ₂	2.81	0.94	0.65
"	P-step 1 ^{c)}	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	2.27	0.76	0.52
"	P-full steps ^{d)}	Zn(NO ₃) ₂	2.10	0.70	0.39
M3/DMEU	P.D.C.	Zn(NO ₃) ₂	2.12	1.06	0.57
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.90	0.95	0.29
"	P-full steps	Zn(NO ₃) ₂	1.98	0.99	0.18
DMEU	P.D.C.	Zn(NO ₃) ₂	1.61	1.61	0.25
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.67	1.67	0.91
"	P-full steps	Zn(NO ₃) ₂	1.74	1.74	0.10

a) N* means N/3 for M3, N/2 for M3/DMEU, and N for DMEU.

b) Pad-dry-cure process with Zn(NO₃)₂·6H₂O of 1.5% as the catalyst; the resin content of 10%; the impregnation time of 30 min; the drying at 80°C for 10 min; and the cure at 160°C for 5 min.

c) First step of the poly-set process under the same conditions as described above, except for the catalyst used [(CH₃CO₂)₂Zn·2H₂O, 5%].

d) Poly-set process under the same conditions as described in the process b) without resin after the treatments of P-step 1.

3.2 カドキセン膨潤

樹脂加工されたレーヨンおよびポリノジックのカドキセン膨潤度を表3に示した。表3には明らかに二つの傾向があり、その一つはパッド・ドライ・キュア加工試料と全ポリセット加工試料との膨潤度がほとんど同程度であることと、全ポリセット法の第2段階加工試料の膨潤度がいずれの繊維でも、いずれの樹脂剤でも最も大きいということである。

全ポリセット加工法(P-full steps)は木綿織物の耐久ひだつけ加工において織物の強度を低下することなく、高い乾・湿防しわ性を付与することを目的として提案されたものであり、その第1段階(P-step 1)では酢酸亜鉛のような弱酸性触媒を用いて樹脂剤の自己縮合を促進し、第2段階ではP-step 1を経た試料について硝酸亜鉛のような強酸性触媒を加えて再キュアし、樹脂と繊維

との架橋を促進しようとするものであると解釈された⁸⁾。

カドキセンによる繊維の膨潤挙動が架橋反応の程度を表わす⁸⁾ものであるならば、表3の結果は全ポリセット法の第1段階でかなり高分子化された樹脂剤が第2段階でセルロースと架橋結合を形成することが出来ることと、その架橋の程度はモノマーや低縮合物から出発するパッド・ドライ・キュア法の場合とほとんど等しいことを示すものと言える。

さらに表3にみられる大きな特徴は、繊維間の比較にみられるもので、レーヨンではメラミン樹脂剤での加工試料の膨潤度が大きく、ポリノジックではジメチロールエチレン尿素での加工試料の方が膨潤度が大きい。これらの傾向は後述する比重の変化に対応するもので、架橋もしくは樹脂剤の繊維内沈着の影響とよく一致するものである。

Table 3 Swelling of resin-finished Viscose rayon and Polynosic

Resin	Treatment	Viscose rayon		Polynosic	
		Swelling (%)	×N*	Swelling (%)	×N*
Untreated		225	—	115	—
M3	P.D.C.	111	134	90	84
"	P-step 1	162	237	116**	88
"	P-full steps	111	132	119	83
M3/DMEU	P.D.C.	106	146	62	87
"	P-step 1	108	137	74	93
"	P-full steps	107	128	68	90
DMEU	P.D.C.	75	95	72	115
"	P-step 1	112	143	80	134
"	P-full steps	75	90	69	121

*: See footnotes in Table 1.

**: Sample was partially dissolved in the swelling agent cadoxen.

3.3 比重の変化

樹脂加工されたレーヨンおよびポリノジックの比重の変化を表4、表5に示した。また、加工試料の水膨潤時およびメタノール膨潤時の比重測定結果を同時に示した。使用した未加工レーヨンの乾燥時の比重は1.503で文献値¹¹⁾と近似した値であった。

Richard Steele と Raymond P. Schwall³⁾は樹脂加工レーヨンおよび木綿の比重を測定しているが、彼等の用いた未処理レーヨンの比重は1.5124であり本研究の場合よりもかなり高い値のものであった。Richard Steeleらは樹脂加工がレーヨンおよび木綿の微細構造の拡張をもたらし、そのため比重の減少をきたすもので、処理前の繊維中に存在している空洞中への樹脂剤の沈着は起らないと考察したが、本研究ではレーヨンの比重が増加し、ポリノジックでは若干減少するという結果が得られた。ここで、再生セルロース繊維の樹脂加工による構造変化について重要な情報が得られた、すなわち、(1)樹脂剤が空洞中へ浸入し、そこで固化するため比重が増加する、(2)空洞中での樹脂の沈着量は触媒によって異なり、強酸性触媒よりも弱酸性触媒の場合の方が沈着量が多い、(3)樹脂加工によりレーヨンの親水性が低下するが、それでも水による膨潤度はメタノールによるものよりも大

きい、ことなどである。他方、ポリノジック繊維の場合は比重変化の様子が複雑である。レーヨンにくらべてち密で高オーダーな構造のポリノジックでは樹脂加工により、また橋かけ結合の形成により、微細構造の拡張と無秩序化が進み、内部空洞への樹脂沈着に反して比重の低下をきたすことが考えられる。すなわち、空洞内への樹脂沈着が比重の増大をもたらし、構造の無秩序化が比重の低下をもたらすと考えれば、さきの膨潤度の結果と良好に対応していると言える。

3.4 吸水率と吸湿率の変化

樹脂加工による吸水率の変化を表6に示した。樹脂加工は繊維の吸水性を低下させるものであるが、この低下の傾向に特徴があり、通常のP.D.C.加工と全ポリセット加工(P-full steps)では吸水率の低下する程度がほとんど等しく、また、P-step 1処理試料は三つの加工法中最も低下の少ないものであった。この傾向はさきのカドキセン膨潤の傾向と非常によく一致しているといえる。ただし、膨潤度の場合と異なる点として、メラミン樹脂剤で加工された試料の吸水性とジメチロールエチレン尿素樹脂加工試料の場合とをくらべたとき、膨潤度の大きかったメラミン加工試料の方が吸水率では小さい値を示す傾向がみられた。メラミン加工試料の吸水率につ

Table 4 Density of resin-finished Viscose rayon

Resin	Treatment	Catalyst	Water ¹⁾	Methanol ²⁾	Dry
Untreated			1.491	1.498	1.503
M3	P.D.C.	Zn(NO ₃) ₂	1.497	1.500	1.508
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.498	1.501	1.507
"	P-full steps	Zn(NO ₃) ₂	1.497	1.501	1.509
M3/DMEU	P.D.C.	Zn(NO ₃) ₂	1.497	1.501	1.504
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.499	1.503	1.507
"	P-full steps	Zn(NO ₃) ₂	1.493	1.498	1.505
DMEU	P.D.C.	Zn(NO ₃) ₂	1.491	1.500	1.508
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.486	1.500	1.511
"	P-full steps	Zn(NO ₃ CO ₂) ₂	1.492	1.500	1.506

1) Swollen with water 2) Swollen with methanol

Table 5 Density of resin-finished Polynosic

Resin	Treatment	Catalyst	Water	Methanol	Dry
Untreated			1.500	1.502	1.507
M3	P.D.C.	Zn(NO ₃) ₂	1.486	1.496	1.506
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.490	1.501	1.510
"	P-full steps	Zn(NO ₃) ₂	1.495	1.499	1.505
M3/DMEU	P.D.C.	Zn(NO ₃) ₂	1.494	1.499	1.508
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.492	1.494	1.511
"	P-full steps	Zn(NO ₃) ₂	1.492	1.497	1.508
DMEU	P.C.C.	Zn(NO ₃) ₂	1.492	1.498	1.501
"	P-step 1	(CH ₃ CO ₂) ₂ Zn	1.488	1.493	1.508
"	P-full steps	Zn(NO ₃) ₂	1.491	1.500	1.504

Table 6 Water imbibition in percentage of resin-finished Viscose rayon and Polynosic fibers

Resin	Treatment	Water imbibition (%)	
		Viscose rayon	Polynosic
Untreated		126.0	78.4
M3	P.D.C.	49.8 (60.2)	44.5 (41.7)
"	P-step 1	68.5 (100.1)	62.1 (47.0)
"	P-full steps	49.9 (59.6)	56.6 (39.6)
M3/DMEU	P.D.C.	65.4 (68.0)	45.5 (48.2)
"	P-step 1	66.6 (63.0)	52.0 (49.4)
"	P-full steps	65.9 (59.0)	46.8 (46.3)
DMEU	P.D.C.	54.7 (68.9)	49.8 (80.2)
"	P-step 1	68.6 (87.8)	56.7 (94.7)
"	P-full steps	55.4 (66.5)	49.1 (85.4)

() the value of water imbibition was multiplied by the value N*.

Table 7 Moisture regain of resin-finished Viscose rayon

Resin	Treatment	Moisture regain (%)	
		65% RH	100% RH
Untreated		15.9	22.7
M3	P.D.C.	12.6 (15.2)	18.8 (22.7)
"	P-step 1	12.8 (18.7)	19.9 (29.1)
"	P-full steps	12.8 (15.3)	19.2 (22.9)
M3/DMEU	P.D.C.	12.3 (12.8)	24.0 (25.0)
"	P-step 1	12.1 (11.4)	24.0 (22.7)
"	P-full steps	12.1 (10.8)	23.7 (21.2)
DMEU	P.D.C.	11.6 (14.6)	20.4 (25.7)
"	P-step 1	12.0 (15.4)	21.8 (27.9)
"	P-full steps	12.1 (14.5)	21.0 (25.2)

() the value of water imbibition was multiplied by the value N*

Table 8 Moisture regain of resin-finished Polynosic

Resin	Treatment	Moisture regain (%)	
		65% RH	100% RH
Untreated		8.0	20.7
M3	P.D.C.	8.8 (8.2)	18.5 (17.3)
"	P-step 1	8.6 (6.5)	19.6 (14.8)
"	P-full steps	8.3 (5.8)	19.8 (13.9)
M3/DMEU	P.D.C.	11.5 (12.2)	20.4 (21.6)
"	P-step 1	11.8 (11.2)	21.6 (20.6)
"	P-full steps	12.1 (12.0)	21.6 (21.4)
DMEU	P.D.C.	11.6 (18.7)	20.0 (32.2)
"	P-step 1	12.2 (20.4)	21.2 (35.4)
"	P-full steps	11.4 (19.8)	19.6 (34.1)

いては樹脂自身の撓水性を考慮する必要があると考えられる。つぎの吸湿率の変化(表7, 表8)では, 吸湿率の値が吸水率に比べて小さいものであるので, 室素含有量をかけた値の方が三つの工程の差が明確になる。この場合も一・二の例外を除いて吸水率の変化とほとんど等しい傾向がみられた。

3.5 荷重-伸び曲線の変化

図1, 図2に樹脂加工によるレーヨンおよびポリノジックの水中での荷重-伸び曲線の変化を示した。樹脂加工によりいずれの試料でも同一伸びを示すときの引張り荷重の増加がみられ, 橋かけ結合の形成や繊維内または表面でのポリマー形成の影響が現われている。図1(a)では全ポリセット法第1段階(P-step 1)の加工で最大の増加がみられるが, この工程が先述のごとく架橋よりもむしろ繊維内でのポリマー形成を促進するものと考えられることから, このポリマー形成による荷重増加と説明出来る。また, 図1(b)および図2(a)で全ポリセット加工試料の荷重-伸び曲線が最上位にあることはこのポリマー形成の他に架橋形成の影響が加わるためと考えることが合理的といえる。繊維の機械的性質に及ぼす樹脂加工の影響を検討するには, この様なポリマー形成や架橋形成のほかは繊維構造の樹脂による拡張および無秩序化が, 特にポリノジックのような密な構造の繊維では大きく影響することを考慮せねばならないことがわかる。この影響は繊維構造を弛緩し, 荷重-伸び曲線を低下せしめるであろうことから, 図2(b)のように各加工試料の荷重-伸び曲線間にほとんど差のない結果が得られる。

Fig. 1 Load-Elongation curves for resin-finished rayon fibers in water: (a) melamine and (b) DMEU.

PDC: pad-dry-cure process

ps-1: First step of the poly-set process

ps-2: Full steps of the poly-set process

Fig. 2 Load-Elongation curves for resin-finished polynosic fibers in water: (a) melamine and (b) DMEU.

PDC: pad-dry-cure process

ps-1: First step of the poly-set process

ps-2: Full steps of the poly-set process

4. 結 論

ビスコースレーヨンおよびポリノジックをパッド・ドライ・キュア法, 全ポリセット法の第1段階, および全ポリセット法で樹脂加工した。樹脂加工による繊維の物理的な性質, すなわち吸湿率, 吸水率, 膨潤度および比重の変化を調べ, 繊維内でのポリマーの沈着や架橋形成の位置の違いによる影響を検討した。

繊維内で高分子化された樹脂剤でも, モノマーまたは初期縮合物と同程度の架橋形成能を有することが判った。メラミン樹脂は明らかにセルロースと橋かけ反応を行うが, その量はジメチロールエチレン尿素よりは少ないであろうことが示された。樹脂剤はレーヨンやポリノジック繊維内に存在する空洞中に沈着すると同時に, ポリノジックではその密な構造をおし広げることの影響が大きく現われることがわかった。

付記 本研究を行うにあたり, 実験に協力して頂いた北畑喜代和氏, 佐々木敏幸氏, 田垣内進氏に感謝します。なお, 本研究は繊維学会昭和59年年次大会で発表した。

文 献

- 1) W. A. Reeves, C. Hamalainen, H. H. St. Mard, and A. S. Cooper, *Textile Res. J.*, **37**, 76 (1967)
 - 2) W. A. Reeves, R. M. H. Kullman, J. G. Frick, Jr., and R. M. Reinhardt, *Textile Res. J.*, **33**, 169 (1963)
 - 3) R. Steele and R. P. Schiwall, *Textile Res. J.*, **29**, 228 (1959)
 - 4) 砺波宏明, A. S. M. Shahid, 北原幹夫, 織学誌, **33**, T-115 (1977)
 - 5) H. Ohe, S. Matsuki, M. Terai, H. Kuroda, and S. Matsukawa, *Textile Res. J.*, **39**, 1065 (1969)
H. Ohe, K. Takagischi, H. Kuroda, M. Terai, S. Matsuki, and S. Matsukawa, *Textile Res. J.*, **40**, 591 (1970)
大江秀雄, 松川三郎, 松木伸太郎, 高岸和夫, 寺井 守, 黒田治樹, 織学誌, **26**, T-475 (1970)
H. Ohe, T. Takahashi, and S. Matsukawa, *Textile Res. J.*, **41**, 84 (1971)
 - 6) S. Matsukawa, K. Sakurai, Y. Nakamura, and H. Tonami, *Textile Res. J.*, **53**, 592 (1983)
 - 7) 井本 稔, 垣内 弘, 黄 慶雲, 「ホルムアルデヒド」, 朝倉書店, p.600 (1965)
 - 8) W. Schefer, *Textile Res. J.*, **41**, 927 (1971)
 - 9) G. Romijin, *Z. Anal. Chem. Soc.*, **36**, 19, 21 (1897)
 - 10) 小枝幾久雄, 大野博茂, 砺波宏明, 織学誌, **15**, T-470 (1959)
 - 11) 繊維学会編, 「繊維便覧」, 丸善, p.1028 (1968)
-