(昭和 60 年 12 月 28 日受理)

ジメチロールエチレン尿素重縮合体による耐久
プレス加工綿布の橋かけ構造と物性の関係^{*1}

国立台湾工業技術学院繊維工程技術系 顔 明 雄

THE RELATIONSHIP BETWEEN THE CROSSLINKING STRUCTURE
AND PHYSICAL PROPERTIES OF DURABLE-PRESS COTTON FABRICS
TREATED WITH DIMETHYLOL ETHYLENEUREA CONDENSATES

By Meng Shung Yen

(Dept. of Textile Engineering, National Taiwan Institute of
Technology, Taipei, R.O.C.)

The crosslinking structure and physical properties of cotton fabrics treated with dimethylol ethyleneurea (DMEU) condensates having different chain lengths were investigated.

It was found that the reaction of the reagent changed at 4% of the concentration. A crosslinking reaction between the reagent and cellulose was the main reaction below 4%, whereas the condensation reaction between the reagents occurred predominantly at the concentration above 4%.

The dry crease recovery angle was related to the product of the number of crosslinks and the square root of crosslinking length. The wet crease recovery angle was related to the product of the crosslinking length and the number of crosslinks.

Accordingly, when the crosslinking length was shorter, the dry crease recovery angle became larger and the balance between dry and wet crease recovery was improved.

It was also found that the tensile strength was directly related to the number of crosslinks: fewer crosslinks and longer crosslinking length increased the retention of tensile strength when nitrogen content of treated fabrics was the same.

(Received December 28, 1985)

1. 緒 言

鎖長の異なる N-メチロールエチレン尿素重縮合体で加工した綿布の物性変化を検討し、加工布の乾しわ回復角、湿しわ回復角、強度低下。また以上の三者相互間のバランスなどが用いる架橋剤の鎖長にかなり影響され、また架橋剤の反応量だけではなく、生成した橋かけの構造に左右されることを前報に報告した¹⁾。しかし、加工

布の物性と橋かけ構造の関係について、従来定量的な研究はほとんどなされていない。例えば、橋かけ構造に関しては従来は主にホルムアルデヒド(F量)/窒素量の比から橋かけの長さを求め、加工布の物性との関係を議論しているが、この場合、橋かけ構造中に存在するであろう $N-CH_2OCH_2-N$ 結合を無視し、すべて $N-CH_2-N$ 結合であると仮定しているから、これから求める橋かけの長さを用いて加工布の物性を論ずるのは当然ながら定量的性に欠けている。

橋かけ構造における各種結合 F 量および橋かけ長さの定量的研究に着手したのは我々の研究^{2~4)}が最初であった。我々は N-メチロール化合物を用いた耐久プレス加工布中に生成される セルロースメチレンエーテル結合

^{*1} この報文を「ジメチロールエチレン尿素重縮合体による綿布の耐久プレス加工に関する研究(第2報), Studies on the Durable-Press Cotton Fabrics Treated with Dimethylol Ethyleneurea Condensates (Part 2)」とする。

(Cell-OCH₂-N), ジメチレンエーテル結合 (N-CH₂OCH₂-N) とメチレン結合 (N-CH₂-N) の F 量の分離定量方法を確立した。この方法を用いて DMEU で耐久プレス加工した綿布中に多量の N-CH₂OCH₂-N 結合が存在することを見出し、橋かけの長さを求めるには橋かけ構造における各種結合 F 量を分析しなければならないことを指摘した。したがって加工布の物性に対する橋かけの影響を研究するのは実際に生成した橋かけの構造における各種結合 F 量を分析することが必要である。

本報は、前報¹⁾に記した架橋剤の鎖長の物性への寄与、ひいては橋かけ構造と物性との関係を研究するため、DMEU 重縮合物を用いてパッドドライヤーキュア方式で綿布を加工し、加工布の橋かけ構造における各種結合 F 量を求め、その値から橋かけの長さを算出し、さらにその加工布の物性への影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料布

前報¹⁾と同様の綿布(144×80/40¹⁸×40¹⁸, ブロード)を用いた。

2.2 架橋剤と触媒

架橋剤は、ジメチロールエチレン尿素(DMEU), ジメチロール(N-メチレン-ビス-エチレン尿素)(DMMe 2EU), およびジメチロール(N-メチレン-トリス-エチレン尿素)(DMDMe 3EU)を用い、前報¹⁾と同様の方法で合成した。触媒として硝酸亜鉛[Zn(NO₃)₂・6H₂O](特級)を用いた。

2.3 耐久プレス加工の方法

前報¹⁾と同様の方法を用いた。

2.4 加工布の物性測定

乾, 湿しわ回復角ともモンサント法, 糸の引張強さはインストロンによって測定した。

2.5 加工布中の橋かけ構造

耐久プレス加工の生成物の一部である N-CH₂OH の F 量は、アルカリ-シアン化カリウム法で、N-CH₂OCH₂-N, Cell-OCH₂-N および N-CH₂-N 結合の F 量は、加工布の酢酸加水分解曲線によって求めた。しかし、本方法は非マーセル化綿加工布がレーヨンやマーセル化綿と異なり、試薬の拡散の影響を受け、加工液の架橋剤濃度が 3.2% 以上では適用できないことがわかった。それ故、本研究では加水分解するときの拡散影響を避けるために分解液に 1% の非イオン性界面活性剤 (Sunmor NP) を加えることにより、良好な加水分解曲線を得た。

図 1 (a) は、活性剤の添加および非添加での酢酸-酢酸ナトリウム系緩衝液を用いた加水分解曲線の比較で、加工布は DMEU 8% パッド液を用いて処理した綿布で

Fig. 1 The hydrolysis of DMEU treated cotton fabrics with acetic acid in acetate buffer solutions. (a) The hydrolysis of all CH₂O-including links and (b) the hydrolysis of N-CH₂OCH₂-N and Cell-OCH₂-N links after eliminating N-CH₂-N links from all links.

Hydrolysis conditions:

●: 1N CH₃COOH/1N CH₃COONa

▲: 1N CH₃COOH/0.5N CH₃COONa

■: 0.5N CH₃COOH

○: 1N CH₃COOH/1N CH₃COONa + 1% SUNMOR NP

△: 1N CH₃COOH/0.5N CH₃COONa + 1% SUNMOR NP

□: 0.5N CH₃COOH + 1% SUNMOR NP

Where X_c and F_c represents the decomposed F amounts at hydrolysis time (t) and the total F amount of the third link, respectively.

ある。図の求め方は既報³⁾と同様である。図からわかるように、活性剤非添加の場合、その加水分解曲線に拡散の影響が見られるのに対して、添加した場合は拡散の影響が除かれ、3段階の加水分解曲線が得られた。さらに活性剤を添加した場合にのみ第3段階の直線の外挿値 (F_c , すなわち N-CH₂-N 結合の F 量) を縦軸の F (%) の分子および分母からそれぞれ差引いてプロットし直し、図 1 (b) に示した。第2段階が良好な直線性を示し、しかも3つの直線の外挿が縦軸上の一点に集中している。これから、N-CH₂OCH₂-N と Cell-OCH₂-N 結合の F 量が得られる。

3. 結果および考察

3.1 鎖長の異なるジメチロールエチレン尿素重合体の橋かけ構造

DMEU, DMMe2EU および DMDMe3EU を用い、濃度を変えて、綿布をパッドドライーキュア方式によって加工し、上述の方法を用いて反応生成物、橋かけの長さ(n , エチレン尿素残基の数で示す)、および橋かけの数(r)を求めた。橋かけの長さは $N-CH_2OH$, $Cell-$

Fig. 2 The relationship between the N content (%) and reagent concentration for cotton fabrics treated with DMEU condensates.
□: DMEU, △: DMMe2EU, ○: DMDMe3EU

Fig. 3 The relationship between the amount of combined CH_2O and the reagent concentration for DMEU treated cotton fabrics.

- : $N-CH_2OH$ (F_1)
 △: $N-CH_2OCH_2-N$ (F_e)
 ○: $N-CH_2-N$ (F_m)
 ◇: $Cell-O-CH_2-N$ (F_c)

OCH_2-N , $N-CH_2OCH_2-N$ および $N-CH_2-N$ の F 量 ($\mu\text{mole/g}$) をそれぞれ F_1 , F_e , F_e および F_m とし、(1)式によって算出した。

$$n = \frac{F_e/2 + F_m}{(F_1 + F_e)/2} + 1 \quad (1)$$

また、加工布の単位重量当りの橋かけの数(r , $\mu\text{mole/g}$)は窒素含量と橋かけの長さから(2)式によって求

Fig. 4 The relationship between the amount of combined CH_2O and the reagent concentration for DMMe2EU treated cotton fabrics.

Symbols are the same as those used in Fig. 3
 ----: $N-CH_2-N$ formed in the reaction (F_m')

Fig. 5 The relationship between the amount of combined CH_2O and the reagent concentration for DMDMe3EU treated cotton fabrics.

Symbols are the same as those used in Fig. 4

めた。

$$r = \frac{N/2}{n} \quad (2)$$

DMEU, DMMe 2EU および DMDMe 3EU についてその加工布中の窒素量とパッド時に与えた窒素量の割合から架橋剤のセルロース分子との反応率を求めて、それを加工液の架橋剤濃度に対してプロットした(図2)。DMEU 加工布についてはその架橋剤濃度による反応率変化が小さい。しかし、DMMe 2EU や DMDMe 3EU 加工布の場合、架橋剤濃度の増大にともないその反応率が急激に減少することがわかった。これは高濃度では DMMe 2EU や DMDMe 3EU が鎖長の短い DMEU より繊維内部へ拡散しにくいと考えられる。

図3, 4 および 5 はそれぞれ DMEU, DMMe 2EU と DMDMe 3EU における各種結合 F 量とパッド時の架橋剤濃度の関係であり、どの架橋剤においても濃度の増大にしたがって Cell-OCH₂-N の F 量は減少するが N-CH₂OCH₂-N と N-CH₂-N の F 量がやや増加した。また生成した N-CH₂-N について、DMMe 2EU と DMDMe 3EU の加工布ではその大部分が架橋剤自体に含まれているから、その量を差引いた値を反応により生成した量(F_m')とし、図4と5に点線で示した。図3, 4 と 5 の比較から Cell-OCH₂-N, N-OH₂OCH₂-N と N-CH₂-N の生成量が架橋剤の鎖長の相異によって相当に変化することがわかった。

架橋剤相互間の縮合反応と架橋剤-セルロース分子間の橋かけ反応の競争の架橋剤鎖長に対する影響を比較するため、 $\frac{F_m' + F_e}{F_c}$ を架橋剤濃度に対してプロットした

(図6)。架橋剤濃度が4%以下では、架橋剤相互間の縮合反応は DMEU > DMMe 2EU > DMDMe 3EU の順であるが、三者とも橋かけ反応に比べて極めて小さい。しかし、4%以上になると、縮合反応は急激に進行し、ことに DMDMe 3EU の縮合反応は橋かけ反応を上回ることがわかった。このことは架橋剤濃度が高くなるにつれて液中における架橋剤の相互作用(例えば会合)が大きくなることに関係があると考えた。Baddi ら⁶⁾は20~50℃における綿の DMEU 吸着を研究し、DMEU 濃度が6%以上になると綿に吸着される量が急に減少することを見出した。さらに DMEU 水溶液の氷点降下の研究結果より、濃度が4%以上では DMEU は部分的に会合して二量体となることを指摘した。

架橋剤濃度の橋かけの長さや橋かけの数に及ぼす影響を図7に示した。橋かけの長さはすべての架橋剤濃度において DMDMe 3EU > DMMe 2EU > DMEU の順である。4%以上の濃度では濃度の増大につれ橋かけの長さ

が増大する現象がみられ、これは図6における縮合反応の急激な増大と対応した。一方、橋かけの数は架橋剤濃度の増大につれて4%までは増大するが、4%以上ではその度合は小さく鎖長の長い DMDMe 3EU の場合は逆

Fig. 6 The effect of the reagent concentration on the ratio of the condensation reaction to the cross-linking reaction for DMEU condensates. Symbols are the same as those used in Fig. 2

Fig. 7 The number of cross-links (r) and the cross-linking length (n) as a function of the reagent concentration for cotton fabrics treated with DMEU condensates. Symbols are the same as those used in Fig. 2

に減少する傾向が見られた。以上の結果から、パッドドライヤーキュア方式の耐久プレス加工においてパッド時に架橋剤の濃度が4%を境として架橋剤の反応が異なり、4%以下では架橋剤が主としてセルロース分子と反応し、4%以上になると、架橋剤の増加分はほとんど架橋剤間で縮合反応し、それが橋かけの長さの急激な増大に結び付くことがわかった。

3.2 架橋剤の鎖長変化による加工布の物性と橋かけ構造の関係

前報¹⁾において加工条件を一定にした場合、加工布の乾しわ回復角と窒素量との関係は単純ではなく、架橋剤の鎖長にかなり影響され、長い鎖長の架橋剤ではその加工布の乾しわ回復角は短いものより小さいと報告した。一般に乾しわ回復角は橋かけの数に影響されると考えられるので、乾しわ回復角を橋かけの数に対してプロットしてみた(図8)。架橋剤濃度が4%以下の低濃度液をパッドした綿布では乾しわ回復角と橋かけの数との間に近似的に直線関係が認められるが、4%以上においては直線関係が失われる。この結果を図7に示した4%以上の橋かけ長さの急激な増大と対比すれば、乾しわ回復角が橋かけの長さにも影響されることがわかる。したがって、高濃度においてさらに乾しわ回復角に及ぼす橋かけ

Fig. 8 The relationship between the DCRA and the number of cross-links (r) for cotton fabrics treated with DMEU condensates.

DMEU:	□: 2%	▣: 4%
	■: 6%	■: 8%
DMMe2EU:	△: 2%	▲: 4%
	▲: 6%	▲: 8%
DMMe3EU:	○: 2%	⊕: 4%
	●: 6%	●: 8%

Fig. 9 The relationship between the DCRA and the $r \times \sqrt{n}$ for cotton fabrics treated with DMEU condensates.

Symbols are the same as those used in Fig. 8

長さと橋かけの数の影響を検討する必要がある。

図9は乾しわ回復角と $r \times \sqrt{n}$ の関係で、DMEUにおいては架橋剤濃度に関係なく、乾しわ回復角と橋かけの数と橋かけ長さの平方根の積との間に直線関係があることがわかった。また鎖長の長い DMMe 2EU や DMMe 3EU も高濃度の場合ではDMEUの直線に近づくことがわかる。乾しわ回復角に影響する因子としては他に架橋度、水素結合や架橋位置なども考えられ、防しわ加工の初期の研究⁹⁾において乾しわ回復性および湿しわ回復性が架橋剤とセルロース分子との分子間結合、分子内結合あるいは水素結合などに影響されることが示された。本報においてはキュア温度と触媒が同一であるから、DMEU加工布ではこれら効果が小さく、無視できると考えられる。ここで示した橋かけの数と橋かけ長さの乾しわ回復角に対する寄与は橋かけの数によるしわ回復の引張効果と橋かけ長さによるしわ回復の押立て効果であろうと考えた。

キュア条件と触媒が同一であるとき乾しわ回復角は橋かけの数と橋かけの長さに影響されるが、キュア条件また架橋剤の種類などを変えれば加工布における水素結合の生成量が変化するため、水素結合による乾しわ回復の引張効果の寄与が一定でないので水素結合を無視できなくなる。例えば図9で DMMe 2EU と DMMe 3EU の低加工液濃度での加工布でその乾しわ回復角と $r \times \sqrt{n}$ の関係がDMEU加工布の直線より低く外れるのは、おそらくこれらの架橋剤の加工布においては、できた橋かけの長さがDMEU加工布の場合より長いためセルロー

ス分子間に水素結合が生成しにくいこと、また生成しても橋かけによるブロッキング効果(保護効果)が小さく外部の水分により破壊されやすいと考えた。しかし、高濃度になると、これらの架橋剤が繊維の内部へ拡散しにくくなり、できた橋かけは繊維の表面に分布しやすいため(図2)、この場合水素結合がより生成してさらに保護され、したがって乾しわ回復角と $r \times \sqrt{n}$ の曲線がDMEUの直線に近づいたと考えられる。各架橋剤およびそれらの加工液濃度による加工布中橋かけのブロッキング効果の相異は図7に示したDMDMe 3 EUやDMMe 2 EUの橋かけの急激な増大からある程度見当がつけられるがさらにこれを確かめるため、加工布の染色性について検討した。

加工布をC. I. Direct Green 26 直接染料で染色し、その k/s を染色性とし、 $r \times \sqrt{n}$ に対してプロットした(図10)。 k/s 値は橋かけ構造のブロッキング効果のインデックスとして考えられる。図からわかるようにDMMe 2 EUおよびDMDMe 3 EUはDMEUと異なり、高濃度のときにブロッキング性が認められるが、低濃度ではブロッキング効果がより小さいことがはっきり示された。この結果から、図9の橋かけの水素結合ブロッキング効果の乾しわ回復角への影響が証明される。

次に湿しわ回復性を $r \times n$ に対してプロットすると、良好な直線が得られた(11)。 $r \times n$ は窒素量/2(反応エチレン尿素残基量, μmole)に相当するから、耐久プレス加工のキュア条件と触媒などが同一のとき、加工布

Fig. 10 The relationship between the k/s and $r \times \sqrt{n}$ for cotton fabrics treated with DMEU condensates. Symbols are the same as those used in Fig. 8.

Dyeing conditions: dyed at 80°C for 50 min with C.I. Direct Green 26, 1% o.w.f., with the liquor ratio of 40.

の湿しわ回復角は架橋剤の反応量が増大するにつれて直線的に増大すると言える。なお湿しわ回復角が水素結合に影響されないのは水分を含んだ加工布のしわ回復角を測定しているためである。

以上の結果から、橋かけ構造の乾しわ回復角と湿しわ回復性に対する寄与に相異があることは明らかである。即ち、乾しわ回復角は $r \times \sqrt{n}$ に影響されるほか水素結

Fig. 11 The relationship between the WCRA and the $r \times n$ for cotton fabrics treated with DMEU condensates. Symbols are the same as those used in Fig. 8.

Fig. 12 The relationship between the tensile strength retention and the number of cross-links (r) for cotton fabrics treated with DMEU condensates. Symbols are the same as those used in Fig. 8.

合にも影響され、一方湿しわ回復角は $r \times n$ に直接的に影響される。橋かけの長さの乾しわ回復角に及ぼす影響が n ではなくその平方根に関係するのは、乾燥時と湿潤時における橋かけの状態の乾湿しわ回復性に対する影響の相異によるものと考えられる。Ryan⁷⁾は湿潤状態においては橋かけは伸長されているのに対して、乾燥時には収縮状態にあると考えた。

図12に加工布の強度低下と橋かけの数との関係を示した。両者にはほぼ直線的な関係が認められた。従来の研究⁸⁾では防しわ加工による加工布の強度低下には橋かけによる微細構造の剛直化とセルロース分子鎖の切断による分子量低下の2つの原因があるとされている。本報では加工のキュア温度、時間および触媒は同一であるから、セルロース分子鎖の切断による分子量低下がほぼ等しいので、橋かけの数がセルロース分子を剛直化させる主原因であり、この剛直化が加工布の強度低下を惹き起すと考えられる。

3.3 加工布物性間のバランスに及ぼす橋かけ構造の影響

上述の橋かけ長さや橋かけ数の乾、湿しわ回復角に対する寄与の相違、つまり乾しわ回復角と $r \times \sqrt{n}$ との間に直線関係があるのに対し、湿しわ回復角と $r \times n$ との間に直線関係があること、また $N/2 = r \times n$ の関係を合せて考えると、同一窒素含量の加工布では橋かけ長さの短い方がその $r \times \sqrt{n}$ 値が大きくなり、したがって乾しわ回復角が向上すること、また橋かけの長さが変わっても $r \times n$ が一定であるから湿しわ回復性に影響しないことが理解できる。したがって、乾しわ回復角と湿しわ回復角のバランスを改善するためには加工布の窒素量を増やすことは湿しわ回復角にとって有利であるが、乾しわ回復角は一般に窒素量の増加につれて（ことに架橋剤の加工液濃度4%以上になってから） n も大きくなるので（図7）、乾しわ回復角の増大度は小さい。従ってさらに乾しわ回復角を増大させるにはなるべく短い橋かけを生成する架橋剤や加工条件を用いた方が有利であることがわかった¹⁾。乾しわ回復性と引張強さ低下のバランスに関して、前に加工布の強度低下は橋かけの数にほぼ直線的な関係があることを示した。それを乾しわ回復角と $r \times \sqrt{n}$ との直線的な関係と比較すれば、同一窒素含量の場合、橋かけの長い方が乾しわ回復角と強度低下のバランスがよいことがわかる。前報においても同一窒素含量の加工布では長い架橋剤の方が加工布の強度低下が小さく、しかも加工布窒素量の増加にしたがって強度低下の度合いが小さくなることを指摘したが¹⁾、それは図7に示した橋かけの長さの変化から容易に理解できる。

従来、耐久プレス加工の加工条件による加工布物性の

変化についてはよく研究されてきたが、橋かけ構造の物性への影響はほとんど検討されていない。Rowlandら⁹⁾は加工布中の結合窒素量と結合F量の関係から橋かけ長さおよび橋かけ密度を求め、強度低下との関係を検討し、橋かけ密度が大きい方がより強度低下が大きいことを指摘した。本研究でも彼らと同様の結果が得られた。Pandeyら¹⁰⁾はDMDHEU 5~25%を用いてパッドドライヤーキュア方式によってマーセル化綿布の加工について研究し、処理布の乾しわ回復角が橋かけ密度の増大につれてほぼ直線的に増加すると報告したが、この結果は本研究の結果と部分的にしか一致しない。われわれの結論との不一致の原因は、Pandeyらは橋かけ密度を求める際に橋かけ構造を検討せずに $N-CH_2OCH_2-N$ 量を見逃して単に加工布中の結合窒素量と結合F量の関係から橋かけ密度を論じた結果によるものと考えられる。

4. 結 論

DMEU 重縮合体を用いて耐久プレス加工した綿布の橋かけ構造および橋かけ構造と加工布の物性との関係を検討し、次の結論を得た。

1) 界面活性剤の添加により酢酸加水分解法⁹⁾により樹脂加工綿布の橋かけ成分、即ち $N-CH_2OCH_2-N$ 、 $Cell-OCH_2-N$ および $N-CH_2-N$ 結合を分析できた。

2) 架橋剤の反応は架橋剤濃度が4%を境として異なり、4%以下では架橋剤は主としてセルロース分子と橋かけ反応を起し、4%以上では、架橋剤間の縮合反応が進行し、橋かけの長さが増大していく。

3) 乾しわ回復角は橋かけ数と橋かけ長さの平方根の積に直線的な関係があることがわかった。乾しわ回復角の改善には窒素量を増すとともに、橋かけの長さを短くする方が有利である。架橋剤によって水素結合の効果も考える必要がある。

4) 橋かけ構造と加工布の湿しわ回復角の関係について、架橋剤の長い方がやや有利であるが、湿しわ回復角と橋かけ数と橋かけ長さの積との間にはほぼ直線的な関係があることを見出した。したがってパッドドライヤーキュア方式において湿しわ回復角を増大させるにはなるべく窒素量を増大すべきであることがわかった。

5) 橋かけ数の増加にしたがって加工布の強度は低下し、橋かけ数の少ない、即ち、橋かけの長い加工布の方が強度低下が小さいことがわかった。

謝辞：この報文の作成に当って有益なご討論を賜った日本女子大学砺波宏明先生に感謝致します。

文 献

- 1) 顔 明雄, 張 耀明, 陳 建智; 織学誌, **43**, 300 (1987)
 - 2) 顔 明雄, 砺波宏明; 織学誌, **31**, T-260 (1975)
 - 3) 顔 明雄, 砺波宏明; 織学誌, **31**, T-420 (1975)
 - 4) 顔 明雄, 砺波宏明; 織学誌, **37**, T-18 (1981)
 - 5) N. T. Baddi, S. B. Patel, and H. R. Chipalkatti; *Text. Res. J.*, **41**, 153 (1971)
 - 6) R. Stelle; *Text. Res. J.*, **30**, 37 (1960)
 - 7) J. J. Ryan; Wash and Wear Fabrics, Chemical Aftertreatment of Textiles; 421-426 (1971)
 - 8) L. Segal and J. D. Timpa; *Text. Res. J.*, **43**, 185 (1973)
 - 9) F. F. Shih and S. P. Rowland; *Text. Res. J.*, **52**, 108 (1982)
 - 10) S. N. Pandey and P. Nair; *Text. Res. J.*, **51**, 332 (1981)
-