

ギ酸触媒によるセルロースのホルマル化

湊 和也・岡村 圭造・岡本 一

The Reaction between Cellulose and Formaldehyde Catalyzed by Formic Acid

Kazuya MINATO, Keizo OKAMURA, Hajime OKAMOTO

目 次

要 旨	271	3. 結果と考察	273
1. 緒 言	271	引用文献	279
2. 実 験	272	Résumé	279

要 旨

本研究の目的はセルロースの気相ホルマル化において、ギ酸を触媒とする Gagliardi の方法を詳細に検討することにある。セルロース試料として二種類の沓紙を用い、種々の混合比をもったメタノールヘミフォルムアルとギ酸との溶液に窒素ガスを通じて、ホルムアルデヒドおよび触媒を反応容器に送った。ホルムアルデヒドによるセルロースの水酸基間の架橋反応の速度は、反応温度 80°C よりもむしろ 30°C で速い。また気相中のホルムアルデヒドおよびギ酸の濃度についてみると、上記の溶液から得られる組合せ、すなわち両者とも低濃度、両者とも高濃度、ホルムアルデヒドが高濃度でギ酸が低濃度という三種のうち、Gagliardi のえらんだ両者とも低濃度という条件下でかえって反応速度は最も速やかであった。

これらの一見奇異な結果は、ホルマル化処理した試料の膨潤状態を電子顕微鏡レベルで観察した Rowland らの見解を適用することによって説明できる。すなわち、反応温度が高温、あるいはホルムアルデヒドが高濃度という条件下では、試料表面に急激に架橋が生じ、そのために内部へのホルムアルデヒドの拡散が妨げられ、反応のごく初期を除いて、低温、低濃度の場合よりも反応速度は遅くなる。したがって、本実験で得られた約60%の寸法安定化度をさらに改善するためには、ホルムアルデヒドの拡散をより容易にするように蒸気発生の方法を改める必要がある。

なお、引張り試験および耐折試験に関する限り強度は本実験で得られた寸法安定化度の範囲においてほとんど低下せず、この点についてはすでに得た無触媒処理の結果と大差がなかった。

1 緒 言

木材に寸法安定性を付与する方法はいろいろ考え出されているが、最近主として行われている樹脂含浸や WPC では、空隙に富み、比強度が大きいという木材の特徴はともすればそくなれ、ただ木目の美しさが生かされているだけに終ったり、木材が単なる充填物質にすぎなくなっ

てしまう傾向がある。もっともこのような方法も用途によっては適当であろうけれども、やはり上記のような木材の特徴をできるだけ保った状態で寸法安定化をはかることは、たとえば音響関係の材料、あるいは調度品などの材料として利用する場合に必要なではなからうかと考えられる。この点においてホルマル化は、重量増加がわずかで、木材の空隙をそのままに保ち、しかも高い寸法安定性が得られるという利点をもっている。そのため早くから Stamm らによって多くの研究が行われてきた。しかし機械的強度の著しい低下をひき起すという致命的な問題が解決されず、ほとんど実用化までには至っていないようである。

一方、木綿などのセルロース繊維の分野では、最近、天然繊維の良さが見直されてきており、そのホルマル化については反応機構の面から、および現象面から数多くの研究が行われている。ところでホルマル化の反応には通常、酸触媒が用いられるが、塩酸などの強酸を用いた場合には機械的強度の低下が著しく、これを防ぐために亜硫酸^{1,2)}やギ酸^{3,4,5,6)}などのやや弱い酸を用いた例や、無触媒^{7,8,9)}の例が見られる。

ギ酸は触媒としての作用はあまり強くなく、材の加水分解を引き起すことも少ない。また、ギ酸のもつ大きな膨潤作用が、試薬の拡散や架橋の分布に及ぼす影響、さらにはそれらが機械的強度に及ぼす影響などは興味深い問題でもある。著者らは木材のホルマル化に先だち、⁹⁾ 沓紙やクラフト紙¹⁰⁾のホルマル化を無触媒で試みてきた。その結果、無触媒では、機械的強度の低下がわずかで、高い寸法安定性が得られた。ただ、触媒を用いた反応にくらべてはるかに高温と長時間を要した。そこで今回は、^{3,4)} Gagliardi の方法にしたがって、ギ酸を触媒として沓紙のホルマル化を試みることにした。

2 実 験

2.1 試料

二種類の沓紙、すなわち Whatman No. 1, 定性用 (以下 Whatman 沓紙と略す)、および東洋沓紙 No. 51, ペーパークロマトグラフ用 (以下東洋沓紙と略す) を用いた。なお、比較の対照として結果の図中に示した無触媒の反応では後者を用いた。試料の大きさは、幅(抄紙方向) 1.5 cm, 長さ(抄紙直角方向) 12 cm で、その中央に 10 cm の基準線をもうけた。このような試料 4 枚を一組として処理を施した。

2.2 試薬

ホルムアルデヒド (以下 FA と略す) 発生源としては Gagliardi⁴⁾ に準じてメタノールヘミフォルマル (以下ヘミフォルマルと略す) を用いた。ただし Gagliardi の場合は市販品を用いたようであるが、本実験では、パラホルムアルデヒドを加熱して発生する FA 蒸気をメタノール中に溶解させて作ったものを、FA 濃度 55% に調整して用いた。触媒のギ酸は試薬特級 (98~100%) を使用した。

2.3 方法

反応装置は Fig. 1 に示すとおりである。まず、NaOH と P₂O₅ で乾燥した N₂ ガスを試料をおさめた反応管に 10 時間以上通じ、試料を乾燥させる。つぎに、ヘミフォルマルとギ酸を一定の体積比で混合した溶液の入れてある発生管に、50 cc/min の N₂ ガスを通じる。発生管は、図では作動状態にある 2 個のみを示しているが、実際には予備の 1 個をも加えて直列回路状に接続しておき、そのうちの 2 個のみに N₂ ガスを通じて、予定時間を経過したときに、その間の濃度

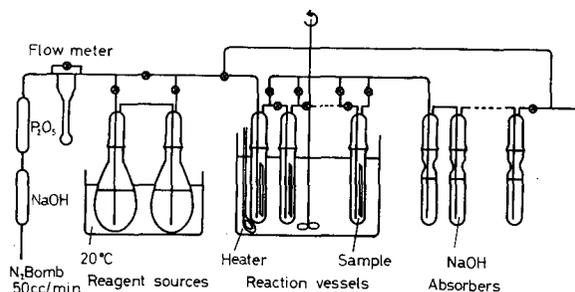


Fig. 1. Schematics of the apparatus used.

変化の少ない方の1個と予備の1個との組合せにかえることによって、発生する蒸気の組成が長時間、なるべく一定値を保つようにした。発生管の浴の温度は 20°C とした。ただし、Gagliardiの場合にはもっと高い温度を用いているようである。反応管は全部で6本あり、長時間処理を予定した試料をおさめたものから順次コックを開放して、発生蒸気を通じる仕組みになっている。発生管のヘミフォルムとギ酸の混合比は、 $1:9$ 、 $1:4$ 、 $1:1$ 、 $4:1$ の4通り、反応温度は 30°C と 80°C の2段階、反応時間は $1\sim 48$ 時間とした。反応管を通過した過剰の蒸気はNaOHトラップに吸収される。このNaOHとしては、反応時間と発生管の組成により適宜 $1\sim 3$ 規定のものを用いた。この液中のFAをクロモトロブ酸法により、また、ギ酸を中和滴定により定量し、さらにメタノールについては、反応前後での発生管中の混合液の重量の差から、FAおよびギ酸の発生にもとづく重量減少を差し引いた分をメタノールの発生量とみなして、それぞれの蒸気の組成を知る手がかりとした。処理後の試片については、飽水状態¹¹⁾および絶乾状態でそれぞれ基準長と厚さの測定、FA結合量のクロモトロブ酸法による定量、MIT耐折強度試験、引張り試験を行った。

3 結果と考察

3.1 ホルマル化の速度

3.1.1 反応時間とFA結合量の関係

Fig. 2-AはWhatman 汙紙について、FAの結合量を反応時間に対してプロットしたものである。ヘミフォルム：ギ酸が $1:9$ 、および $1:4$ の 30°C での反応では、FA結合量は反応時間とともに大きく増加するのに対して、ヘミフォルム：ギ酸が $1:1$ 、および $4:1$ の 30°C での反応、そして 80°C でのすべての反応ではFA結合量の増加は著しく緩慢である。とくに $1:9$ と $1:4$ の場合は高温の方が低温よりも反応はるかに遅いという特異な現象が見られる。東洋汙紙についてもFig. 2-Bに示すようにほぼ同様の傾向があらわれている。

3.1.2 汙紙のちがいによる反応性の相違

Fig. 2-AとFig. 2-Bを比較すると、同じ反応時間でFA結合量は東洋汙紙の方が全体に高く出ていることがわかる。この差をはっきりさせるために、Whatman 汙紙に対するFAの結合量と東洋汙紙に対する結合量の関係を、同一条件、つまりヘミフォルムとギ酸の混合比、反応温度、反応時間のすべてが同一のものについてあらわしたのがFig. 3である。Whatman 汙紙に対するFA結合量が少ない条件下では、東洋汙紙に対するFA結合量も少なく、逆にWhatman 汙紙に対する結合量が多いという条件下では、東洋汙紙に対する結合量も多くなるが、初速度を比べると、東洋汙紙はWhatman 汙紙にくらべ約4.5倍すみやかに反応しており、汙紙による反応性の相違が明らかにあらわれている。

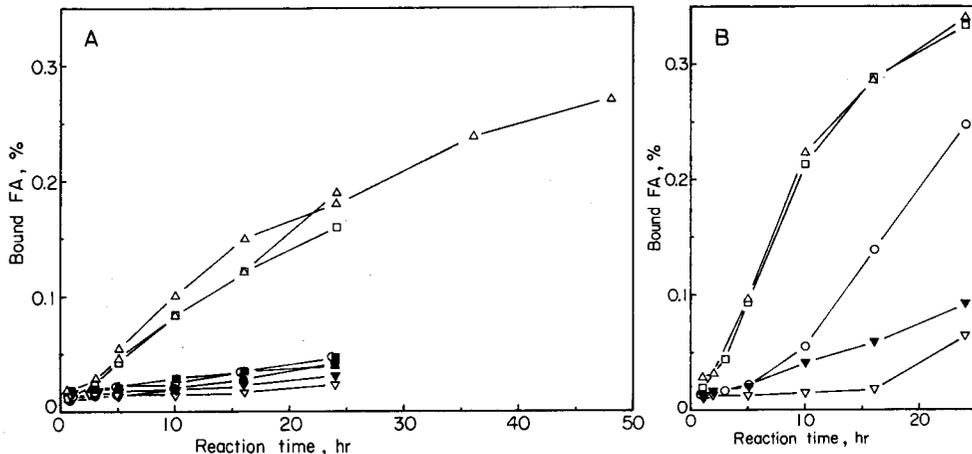
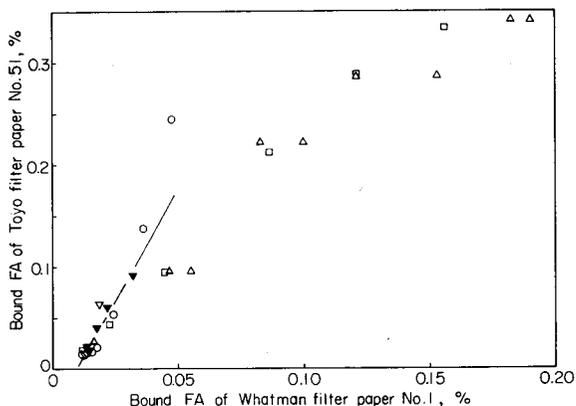


Fig. 2. Dependence of bound FA on the reaction time.
 A: Whatman filter paper No. 1
 B: Toyo filter paper No. 51



	Methanol hemiformal	Formic acid	Reaction temp.
□	1	9	30°C
△	1	4	
○	1	1	
▽	4	1	
■	1	9	80°C
▲	1	4	
●	1	1	
▼	4	1	

Fig. 3. Bound FA compared between the pair of Whatman filter paper No. 1 and Toyo filter paper No. 51, both treated under the same conditions.

3.1.3 FA 結合量に及ぼすヘミフォルムルとギ酸の混合比の影響

Fig. 4 は反応時間が24時間の時の FA 結合量をヘミフォルムル：ギ酸の混合比に対してプロットしたものである。この図によると Whatman 沱紙，東洋沱紙ともに 30°C の反応ではヘミフォルムル：ギ酸が1：4の付近にピークをもつのに対し，Whatman 沱紙の 80°C の反応では FA 結合量は両者の比にはほとんど無関係である。なおこの図でも 30°C の反応で，Whatman 沱紙と東洋沱紙の反応性の差異があらわれている。Fig. 4 の上の部分はヘミフォルムルとギ酸の混合比に対して，蒸気中の FA，ギ酸，メタノールの濃度をあらわしたものである。この図からわかるように，蒸気中の FA 濃度は発生管の溶液中のヘミフォルムルの比率の増加とともに増加するのに対し，ギ酸の濃度は溶液中のギ酸の比率がある程度以上増加するとかえって低下する。同様のことはメタノールについても言える。その結果として，この実験での蒸気中の FA とギ酸の濃度の組合せをみると，FA，ギ酸がともに低濃度（ヘミフォルムル：ギ酸=1：9および1：4付近），両者とも高濃度（同じく1：1），そして FA が高濃度でギ酸が低濃度（同じく

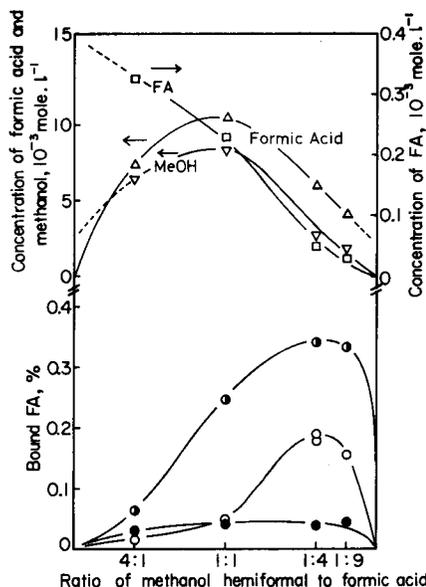


Fig. 4. Dependence of bound FA and concentration of vapor components on the volumetric ratio of methanol hemiformal to formic acid in the mixed solution. The values of bound FA indicate at 24 hr reaction time.

- Whatman filter paper No. 1
Reaction temp. 30°C
- Whatman filter paper No. 1
Reaction temp. 80°C
- Toyo filter paper No. 51
Reaction temp. 30°C

4 : 1) の 3 種がある。このうち FA, ギ酸がともに低濃度のところに 30°C での反応のピークがきているという、これもまた一見特異な現象があらわれている。なお, FA が低濃度でギ酸が高濃度という組合せは, 本実験のような蒸気の発生方法では得られなかった。

3.1.4 FA 結合量と寸法安定化度の関係

Fig. 5 は FA 結合量と寸法安定化度の関係を (A) Whatman 濾紙, および (B) 東洋濾紙についてあらわしたものである。Whatman 濾紙ではこの関係が反応温度によって全く異なるという注目すべき傾向がみられる。3.1.1 において, 80°C での反応は 30°C での反応にくらべて FA 結合量の増加速度が著しく緩慢であることを述べたが, このことは必ずしも寸法安定化度の増加速度が緩慢であるということにはならず, 80°C の反応では寸法安定化度は 30°C の反応にくらべて短時間で急激な上昇を示す。しかしその値は 30~40% にとどまり, しかもその後の上昇はわずかで, かえって 30°C での反応の方が寸法安定化度は徐々にではあるが着実な上昇を示し, やがて 80°C での反応を追い越すようになる。このような, 寸法安定性の発現の速度と, FA—セルロース間の反応速度とのずれが, Fig. 5 で高温と低温での傾向の差となってあらわれている。東洋濾紙では高温処理のデータが少ないが, 反応温度による差はあらわれていない。ここにも濾紙の間での反応性の差が認められる。

3.1.5 ギ酸による膨潤の効果

以上の結果において, 2 つの一見特異な現象が見られることを述べた。それらは, (1) 30°C

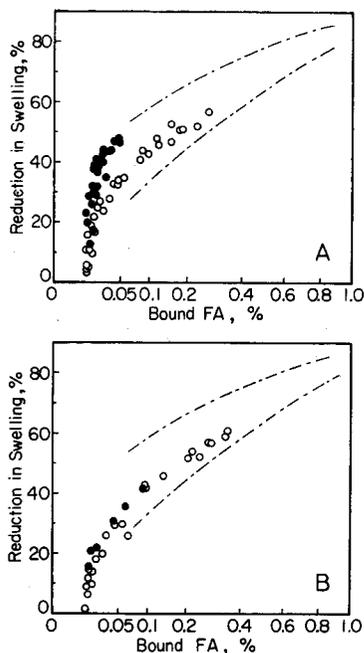


Fig. 5. The relationship between bound FA and reduction in swelling in the cross machine direction.

- A: Whatman filter paper No. 1
- B: Toyo filter paper No. 51
- Reaction temp. 30°C
- Reaction temp. 80°C
- Uncatalyzed data

の方が 80°C よりも反応が速いということ, (2) 蒸気中の FA とギ酸がともに低濃度のところで反応が最も速いということであった。ところで, 本実験で触媒として用いたギ酸は水よりも大きい膨潤作用をもっており, その存在は反応速度や生成物の性質に影響を及ぼすと考えられる。そこで上記の2点を“ギ酸による試料の膨潤”という観点から考察してみる。

これまで行われてきたホルマル化に関する研究の中で, とくに反応のプロセス (これは反応時の試料の膨潤度に関係していると考えられる) と架橋の長さ, および架橋の分布との関係を扱ったものは多く見られる。その中で架橋の長さについて研究を行った Guthrie によると, 低 FA 濃度で, 高温, 短時間処理すると一量体架橋ができやすいことを報告している。また, Rowland らは種々のプロセス (Form V, D および W) により処理した反応物を過ヨウ素酸酸化し, その結晶化度の低下を調べた結果から, 分子間架橋/分子内架橋の比は Form V, Form D, Form W の順に減少し, また同順序で架橋の長さが増加すると考えた。この順序は反応時の試料の膨潤度の逆になっているようである。つまり試料が膨潤した状態で反応すると架橋は長くなり, 分子内架橋が多くなって, 架橋の有効度は低下する。また架橋の分布について Joarder らは電子顕微鏡による観察から, 無触媒でホルマル化した場合は触媒を用いた場合よりも架橋が均一に分布していることをみとめている。さらに Rowland らもまた電子顕微鏡による観察から, 反応時に試料が膨潤している場合は試薬の浸透がよく, 架橋は均一に分布するが, 膨潤が不十分な場合は表面のみが架橋され試薬の拡散は阻害される, つまり試薬の拡散が律速段階となるような条件下でホルマル化した場合, 架橋が不均一に分布することを報告している。

以上の報告と本実験の結果を考え合わせると次のようなことがわかる。すなわち, 30°C での反応が 80°C での反応よりも速いということに関しては, 80°C の反応では試料表面に急激に架橋

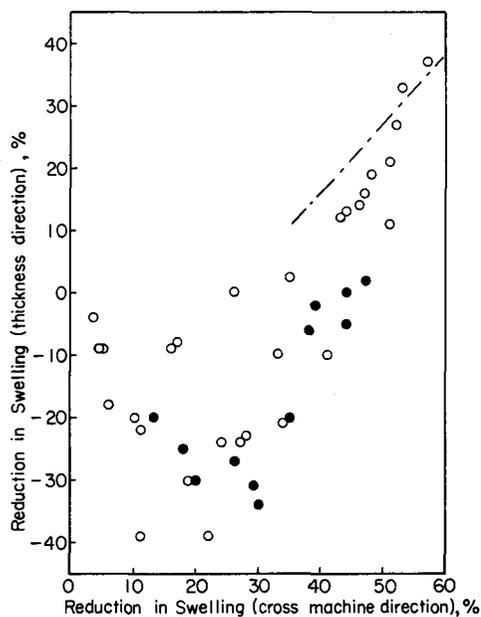


Fig. 6. The relationship of the reduction in swelling between thickness direction and cross machine direction for Whatman filter paper No. 1. Designations are the same as those in Fig. 5.

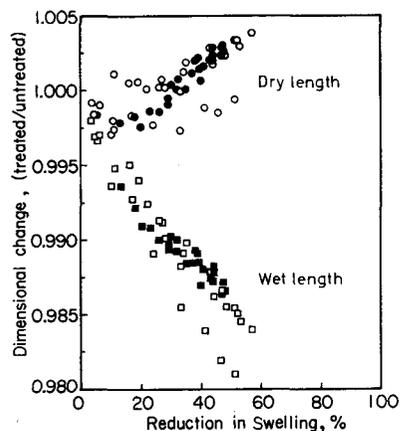


Fig. 7 The relationship between reduction in swelling and dimensional change under wet and dry conditions for Whatman filter paper No. 1.

- , □ Reaction temp. 30°C
- , ■ Reaction temp. 80°C
- , ● The ratio of the wet length of treated specimen to untreated one
- , ■ The ratio of the dry length of treated specimen to untreated one

が生じ、そのため FA の試料内部への拡散が妨げられ、架橋の分布が不均一になる。これに対して、30°C では反応がゆるやかなためにギ酸で十分に膨潤された状態で反応が進行し、しかも架橋が内部まで均一に分布して、FA 結合量も全体としては 80°C の場合よりもすみやかに増加すると考えられる。

次に沱紙のちがいによる反応性のちがいについてであるが、Fig. 3 に示したように Whatman 沱紙は東洋沱紙にくらべて FA 結合量の増加が遅い。これは Whatman 沱紙が東洋沱紙にくらべてギ酸による膨潤速度が遅いため、十分に膨潤しない状態で架橋が起り、その結果として 80°C の反応では架橋の長さが東洋沱紙で生じた架橋よりも短いと考えられる。このことから Fig. 5 において同じ FA 結合量で比較して Whatman 沱紙の寸法安定化度が東洋沱紙より高いということが理解できる。また 30°C の反応においても、FA 結合量一寸法安定化度曲線は東洋沱紙の方が Whatman 沱紙よりいくぶん早く曲っている。このことも東洋沱紙の方がよく膨潤された状態で、長い架橋が生じていることのあらわれのようである。ただ、30°C の方がホルマル化の反応がゆるやかなために、ギ酸による膨潤速度の差が 80°C の場合ほどには顕著にあらわれなかったのであろう。このような膨潤速度の差は、繊維間結合の強さの差に起因していることが考えられる。引張り強度より求めた裂断長は、Whatman 沱紙で 1.66 km、東洋沱紙で 1.30 km であるが、この差は、もし両方の沱紙の繊維長および単繊維強度がほとんど同じであるとすれば、繊維間結合に差があることを示唆している。

蒸気中の FA およびギ酸の濃度と反応速度の関係については次のように考えられる。すなわち、3.1.3 で述べたように蒸気中の FA 濃度とギ酸濃度の 4 つの組合せのうち、FA 濃度が低く、ギ酸濃度が高いという組合せは実験できなかったが、この条件下では試料は十分に膨潤され、その後ゆるやかに、しかも内部までホルマル化が進行し、結果として反応速度を最も速くする可能性がある。またギ酸であらかじめ膨潤させておいてから FA と反応させる方法も有望であろう。

3.2 ホルマル化による寸法安定化の効果

3.2.1 長さ方向（抄紙直角方向）寸法安定化度と厚さ方向の寸法安定化度

Fig. 6 は抄紙直角方向と厚さ方向の寸法安定化度の関係を示したものである。測定点はかなりばらついているが、抄紙直角方向の寸法安定化度約 40% 以下で厚さ方向のそれは負になる。このことは主として無処理試片の絶乾時の厚さが、寸法安定化度の低い処理試片の絶乾時の厚さよりも厚いということにもとづいている。その原因として無処理試片は絶乾時にしわになりやすいことが考えられる。

3.2.2 飽水時の伸びと乾燥時の縮み

ホルマル化の寸法安定化に及ぼす効果は、飽水時の膨潤が抑えられることと、乾燥時の収縮が抑えられることによって得られる。この様子を示したのが Fig. 7 である。この図のたて軸は処理試片の飽水時および絶乾時の長さを、それぞれ相当する無処理試片の長さで割った値である。ホルマル化が樹脂含浸のような充填効果による寸法安定化と大きく異なる点は、後者が乾燥時の収縮を抑えることにより寸法安定性を発現するのに対し、前者はセルロースの親水性の水酸基間に架橋を形成し、その吸水性を低下させ、ひいては膨潤が抑えられることである。しかしホルマル化の場合にも Fig. 7 にみられるように、いくぶん抗収縮性があらわれている。なお、この図では反応温度により色分けをしたが差はないようである。

3.3 機械的強度

3.3.1 引張り試験

Stress-Strain カーブから常法により引張り強度、破断時の伸び、ヤング率、破断エネルギー

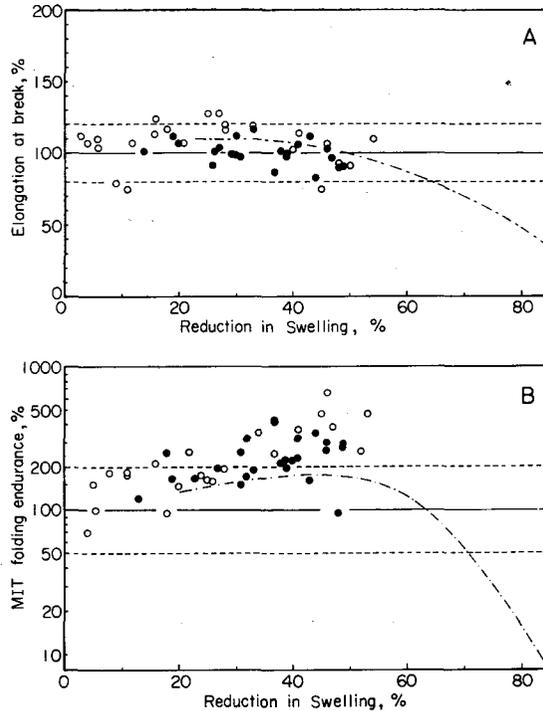


Fig. 8. The relationship between reduction in swelling and some mechanical properties for Whatman filter paper No. 1. A: Elongation at break; B: MIT folding endurance. Designations are same as those in Fig. 5. except the broken lines indicating to the 95% confidence intervals of sample values of untreated strips.

を求めた。このうち引張り強度、ヤング率、破断エネルギーはいずれも寸法安定化度約50%付近まで増加し、無処理試片の約130~140%となる。これに対し破断時ののびは寸法安定化度約50%付近でやや低下の傾向を示している (Fig. 8-A)。鎖線は無触媒の結果をあらわしているが、ギ酸を触媒とした場合と同じ傾向を示しており、ギ酸を触媒として用いることが無触媒にくらべ機械的強度に悪影響を及ぼしているとは考えられない。また反応温度による差異はないようである。

3.3.2 MIT 耐折強度試験

寸法安定化度と MIT 耐折強度の関係を Fig. 8-B に示した。Cohen⁶⁾ によると耐折強度は種々の機械的強度の中でもホルマル化による低下が最も著しい。彼らの報告によれば、未晒のクラフト紙を試料とした場合、耐折強度は寸法安定化度40%で無処理の5分の1にまで低下している。ところが本実験の結果では寸法安定化度50%ですら耐折強度は無処理試片以上の値を保っている。Cohen らの場合と比べて試料のちがいなどがあるが、塩酸を触媒とし高温で処理した Cohen らの場合は試料の加水分解や熱分解が著しかったものと考えられる。これに対して本実験では処理温度が低く、熱分解や、ギ酸による加水分解は少なかったようである。なお無触媒の場合の結果を図中に鎖線で示したが、ギ酸を触媒として用いた場合の方がいく分高めに出ているようである。この原因として、無触媒の場合、試片の幅が1 cm だったのに対しギ酸を触媒とした場合は1.5 cm として用いたことが影響しているのではないかとと思われる。また反応温度のちがいによる差異はほとんどみとめられなかった。

引用文献

- 1) Wilson, K., J. Gamarra and R. Swidler: Vapor-Phase Treatment of Cotton Fabrics with Formaldehyde Catalyzed by Sulfur Dioxide, *Textile Res. J.*, **38**, 401, (1968)
- 2) Swidler, R. and J. Gamarra: The Gaseous Formaldehyde/Sulfur Dioxide Durable Press Process, *Textile Chem. Colourist*, **3**, 36, (1971)
- 3) Gagliardi, D. D., W. J. Jutras Jr. and F. B. Shippee: Vapor Phase Reactions on Cotton, *Textile Res. J.*, **36**, 168, (1966)
- 4) Gagliardi, D. D., W. J. Jutras Jr. and V. S. Kenney: Recent Developments in Vapor Phase Reactions, *Textileveredlung*, **2**, 450, (1967)
- 5) Tarkow, H. and A. J. Stamm: Effect of Formaldehyde Treatments Upon the Dimensional Stabilization of Wood, *J. Forest Prod. Res. Soc.*, **3**(2), 33, (1953)
- 6) Cohen, W. E., A. J. Stamm and D. J. Fahey: Dimensional Stabilization of Paper by Crosslinking with Formaldehyde, *Tappi*, **42**, 934, (1959)
- 7) Burmester, A.: Versuche zur Behandlung von Holz mit monomerem Formaldehyde-Gas unter Verwendung von Gamma-Strahlen, *Holzforschung*, **21**, 13, (1967)
- 8) Joarder, G. K., M. A. F. Brannan, S. P. Rowland and J. D. Guthrie: An Uncatalyzed, Vapor-Phase Cross-Linking Reaction of Cotton Cellulose with Formaldehyde, *Textile Res. J.*, **39**, 49, (1969)
- 9) Minato, K., K. Okamura and H. Okamoto: A Simplified Model for the Reaction Mechanism of Cellulose with Formaldehyde Vapor, *Mokuzai Gakkaishi*, **17**, 449, (1971)
- 10) 湊 和也, 岡村圭造, 岡本 一: 未発表
- 11) Roff, W. J.: The Determination of the Formaldehyde Yield of Cellulose Textiles Treated with Formaldehyde, *J. Textile Inst.*, **47**, 309, (1956)
- 12) Guthrie, J. D. and D. C. Heinzelman: Length of the Methylene Bridges in Cellulose Formals Determined by ^{18}O Tagging and by Other Methods, *Textile Res. J.*, **41**, 807, (1971)
- 13) Rowland, S. P., E. R. Cousins and D. Mitcham: Variations in Crosslink Organization in Formaldehyde-Modified Cotton Celluloses, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 3869, (1965)
- 14) Rowland, S. P., M. L. Rollins and I. V. Degruy: Degree of Heterogeneity of Distribution of Formaldehyde Crosslinks in Cotton Cellulose, *ibid.*, **10**, 1763, (1966)

Résumé

Gagliardi's method, in which vapor phase formaldehyde is reacted with cellulose in the presence of formic acid as a catalyst, was fully examined. Two kinds of filter paper were used as cellulosic samples and formaldehyde vapor with catalyst were formed by introducing nitrogen gas into a mixed solution of methanol hemiformal and formic acid with which the cellulose samples were reacted. The rate of crosslinking reaction between cellulose and formaldehyde was more rapid at a reaction temperature of 80°C than at 30°C. Of the combinations of formaldehyde and formic acid concentrations in vapor phase: (1° both low, 2° both high, 3° formaldehyde high and formic acid low) the first combination, which has been examined by Gagliardi, was proved to be the most reactive.

The most rapid reaction, with the lower temperature and lower concentrations, though it sounds curious, can be explained by considering the interpretation of Rowland *et al.* who have observed the swollen state of the formaldehyde-treated samples with an electron microscope; *i.e.*, under a condition of high temperature and/or high formaldehyde concentration the formaldehyde rapidly crosslinks on the surface layer of the sample retarding its diffusion into the inner layer of the sample and resulting in a slower reaction rate except at the beginning of the reaction. Therefore, in order to facilitate faster diffusion and attain a higher value of reduction in swelling than that obtained in this study (about 60%), it would be necessary to find an improved method for vapor generation.

In the range of reduction in swelling obtained in this experiment, the tensile properties and folding endurance hardly deteriorated, and these results are not very different from those of uncatalyzed treatment.