

# 無触媒ホルマール化が紙の物理的、 機械的性質に及ぼす影響

湊 和 也

Effect of Uncatalyzed Formaldehyde Crosslinking on  
Physical and Mechanical Properties of Papers

Kazuya MINATO

要 旨

沓紙およびクラフト紙を試料として、無触媒で気相ホルマール化を行い、得られた結果について触媒を用いた報告例と比較検討した。その結果、触媒を用いた反応に比べ、反応時間はかなり長時間を要するが無触媒でも寸法安定化度は80%以上に達した。寸法安定化の速度は反応の初期では、反応時間の平方根に比例し、初速度は沓紙の場合、約130°C以下で温度依存性が強く、それ以上ではほとんど一定となった。一方、クラフト紙では190°Cでもなお増加の傾向を示し、みかけの活性化エネルギーは約25 kcal/molであった。これは、沓紙の場合反応温度の上昇とともに拡散が反応の律速段階となり、クラフト紙では実験範囲内で拡散は反応の律速段階でないことを示唆する結果である。

機械的強度試験の結果、引張り強度は沓紙クラフト紙ともホルマール化により向上し、耐折強度は沓紙の場合、寸法安定化度60%まで、またクラフト紙では80%でも無処理の値を保った。このような機械的性質の良好な保持は、この処理が無触媒で行われたことが大きく寄与していると考えられる。

## 1. はじめに

Eschaler<sup>1)</sup> はセルロースの水酸基間にホルムアルデヒド架橋を導入し、セルロース系繊維の材質改良を初めて試みた。この反応を紙や木材のようなセルロースを主成分とする材料の寸法安定化に適用したのはおそらく Stamm ら<sup>2)</sup> が最初であろう。彼らは当初、塩化水素を触媒として用いたが、この触媒は酸加水分解による著しい強度低下をひき起すことから、のちに、種々の金属塩を触媒とした処理を試み、触媒の種類と機械的強度の関係<sup>3)</sup> や、反応の動力学<sup>4)</sup> に言及している。ホルムアルデヒド架橋の形成による寸法安定化（ホルマール化）は、彼らも指摘しているように、少量のホルムアルデヒドで高い寸法安定性が得られるという利点をもつ反面、機械的強度の著しい低下を伴うという欠点をもっている。これは通常用いられる酸触媒により試料が減成することと、架橋が形成された結果として繊維が柔軟性を失うことによるものである。このような状況から、無用の減成を小さくし、柔軟性を保つような触媒や反応条件の選択が大きい課題となっている。ホルマール化は本来、セルロース系繊維の改良のために考え出された方法で、こ

の分野での研究は数多く、その内容も進んでいる。しかし、織物の二次加工と、紙や木材の寸法安定化とは目的とする物性や用途が異なるため、織物での成功がそのまま紙や木材へ適用できるとは限らない。例えば、織物の加工でよくみられる樹脂とホルムアルデヒドの併用<sup>5)</sup>などは、多孔質である紙や木材の空隙を充てんすることになり、またコストの面からも制約をうける。一方、織物について考え出されたSO<sub>2</sub>を触媒としたSwidlerら<sup>6)</sup>の方法はStevens<sup>7)</sup>によって、木材への適用が試みられている。

以上のように、従来、ホルマル化には触媒を用いるのが普通であった。しかし、Joarderら<sup>8)</sup>は無触媒で、もめん織物の気相中でのホルマル化を行い、触媒を用いた場合よりも、繊維内での架橋分布が均一であると報告している。木材でもまた、Burmester<sup>9)</sup>は無触媒でγ線照射によるホルマル化を行っている。著者らも、比較的純粋なセルロースから成る沓紙を試料として、ホルムアルデヒドモノマーによる無触媒気相ホルマル化を試みた。この反応をホルムアルデヒド結合量の面からとらえた結果については速度論的考察を加え、すでに報告した<sup>10)</sup>。本報では沓紙およびクラフト紙について、物理的、機械的性質に及ぼすホルマル化の影響を、Stamm<sup>4)</sup>やCohenら<sup>3)</sup>の触媒を用いた場合との比較を中心に考察を行った。

## 2. 方 法

### 2. 1 試料

試料としては沓紙（東洋沓紙，No.51，ペーパークロマトグラフィ用）およびクラフト紙（日本高度紙工業K.K.製，JIS CS2301-PE2，電解コンデンサー用）を用いた。試片の大きさは、幅（抄紙方向）が沓紙で10mm，クラフト紙で15mm，長さはいずれも120mmで，抄紙直角方向に寸法測定のための100mm間隔の基準線をもうけた。試片は4枚を1組として同一処理をほどこした。未処理試料の物理的、機械的諸特性をTable 1に示す。

### 2. 2 ホルマル化処理

反応に先だち、沓紙では、反応系内の水分を除去する目的で、約120℃にて40分間真空乾燥(bake out)した。しかし、クラフト紙の場合、試片を過度に乾燥させると、反応時に、その表面

Table 1. Some of the physical characteristics and mechanical properties of untreated filter paper and kraft paper.

|  | filter paper                 | kraft paper                  |
|--|------------------------------|------------------------------|
| swelling along cross direction (%)                 | 3.58                         | 4.26                         |
| swelling in thickness (%)                          | 13.5                         | —                            |
| thickness (mm)                                     | 0.165-0.185                  | 0.080                        |
| basis weight (g/m <sup>2</sup> )                   | 80-90                        | 40                           |
| tensile test <sup>a)</sup>                         |                              |                              |
| tensile modulus (dyne/cm <sup>2</sup> )            | (4.28±0.37)×10 <sup>9</sup>  | (5.06±0.25)×10 <sup>9</sup>  |
| tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )             | 64.0±4.6                     | 62.9±2.2                     |
| breaking length (km)                               | 1.32±0.09                    | 1.26±0.04                    |
| elongation at break (%)                            | 4.46±0.39                    | 2.91±0.19                    |
| maximum work (kg·m)                                | (3.58±0.51)×10 <sup>-3</sup> | (1.53±0.15)×10 <sup>-3</sup> |
| MIT folding endurance <sup>b)</sup> (double folds) | 15.6±2.1                     | 8.8±0.6                      |

a) Mean value and its 95% confidence limits of 15 and 20 strips for filter paper and kraft paper, respectively.

b) Mean value and its 95% confidence limits of 31 and 30 strips for filter paper and kraft paper, respectively.

に吸着したホルムアルデヒドモノマーが重合し、洗浄が困難な被膜を作ることがわかったため気乾状態で処理を行った。ホルマール化の方法についてはすでに報告した<sup>10)</sup>。反応条件は次のとおりである。

反応時間：15min～25hr

反応温度：

沓紙……………100～150℃

クラフト紙……………110～190℃

気相中のホルムアルデヒド濃度：

沓紙…… (0.8～21) × 10<sup>-3</sup>mol/l

クラフト紙……………3.4 × 10<sup>-3</sup>, 13.5 × 10<sup>-3</sup>mol/l

試料に対する気相中のホルムアルデヒド：

沓紙……………2.2～58wt%

クラフト紙……………12, 47wt%

## 2. 3 寸法安定化度の測定

処理後の試片は未反応のホルムアルデヒドを除去するため0.5N-NaOHで洗浄後20分間水に浸漬し、基準線間距離を測定した。その後風乾し、さらに105℃で乾燥してふたたび基準線を測定し、Stammら<sup>2)</sup>の定義にしたがって寸法安定化度 (reduction in swelling) を算出した。

## 2. 4 結晶度指数の測定

沓紙、クラフト紙とも寸法安定化度約50%, 80%, および無処理の各試片をX線回折法による結晶度指数の測定に供した。同程度の寸法安定化度を有する試片を、沓紙の場合は5枚、クラフト紙の場合は10枚重ねて厚さを約1mmとしたものをそれぞれ5組作った。X線回折装置としてGX-3 (島津製作所K.K.製) を用い、Ni フィルターで単色化したCuK $\alpha$ 線を照射した。得られたチャートについてはKnolleら<sup>11)</sup>の方法により結晶度指数 (crystallinity index) を求めた。

## 2. 5 機械的強度の測定

耐折強度試験はMIT耐折強度試験機により荷重0.5kgで行った。引張り試験には自記記録式引張り試験機を用いた。荷重速度は10mm/min, つかみ間隔は100mmとし、得られた応力-ひずみ曲線から常法により引張り強度、破断時の伸び、引張り弾性率、破断エネルギーを求めた。

# 3. 結果および考察

## 3. 1 ホルムアルデヒド結合量と寸法安定化度の関係

寸法安定性は単なる加熱処理によっても改良される<sup>12)</sup>。そのため、得られた寸法安定化度の値を、ホルムアルデヒド架橋形成のみの効果とみなすことには問題がある。また紙には通常、製造時のひずみが残っていて、ホルマール化処理中におけるその挙動も寸法変化に影響を及ぼすと考えられ、ホルマール化の効果を複雑にしている。一方、ホルマール化の反応の指標としてホルムアルデヒド結合量をとり上げることに問題がないわけではない。すなわち、反応条件のいかんにより2量体や3量体での架橋が生じること、また反応に関与しないホルムアルデヒドの吸着が起ることが考えられる。ホルマール化沓紙のホルムアルデヒド結合量の定量結果についてはすでに報告した<sup>10)</sup>。またクラフト紙についても同様の測定を行ったが、本報では寸法安定化度との関係をみるにとどめ、実際的な尺度である寸法安定化度のデータを中心に考察を行った。

ホルムアルデヒド結合量と寸法安定化度の間の関係は Fig. 1 に示すとおりである。この両者

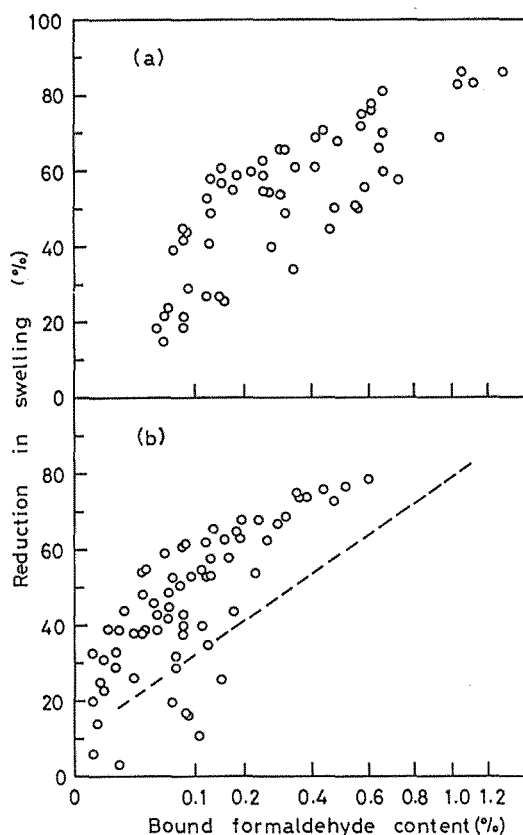


Fig. 1 Relationship between reduction in swelling and bound formaldehyde content for filter (a), and kraft paper (b), The abscissa is graduated in square root scale.

Note: The broken line was quoted from A. J. Stamm<sup>4)</sup>.

の間の関係について Stamm<sup>4)</sup> は寸法安定化度の自乗がホルムアルデヒド結合量に比例すると報告している。この点に関して、本研究で得られた結果は、沓紙ではほぼ直線関係がみとめられるものの、クラフト紙ではそのような関係は明瞭でなかった。また、一定のホルムアルデヒド結合量でも、得られる寸法安定化度は大きい幅をもっている。これはおのおのの指標が上記のような問題点を含んでいるためと考えられる。沓紙はクラフト紙に比べて、同じホルムアルデヒド結合量で得られる寸法安定化度が高い。このことは、沓紙の場合、反応に先立ち bake out 処理をうけたため、単なる加熱による寸法安定化の効果がホルマル化の効果に加算されたことも一因と考えられる。

### 3. 2 寸法安定化度に及ぼす反応時間および反応温度の影響

Fig. 2 は、沓紙を、気相中のホルムアルデヒド濃度  $1.35 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  でホルマル化した場合得られた寸法安定化度を反応時間に対してプロットしたものである。横軸は反応温度  $120^\circ\text{C}$  の場合の反応時間を平方根目盛で示す。 $120^\circ\text{C}$  以外のプロットについては、この目盛の数字に括弧内に示す係数を乗じた値が実際の反応時間となる。このように、反応時間を一定の値で割るという操作によりすべての測定値はほぼ同一曲線上にのる。また、この係数の逆数は反応速度の相対的な大きさをあらわしている。重ね合せにより描いたプロットは、反応初期での急激な立ち上りを

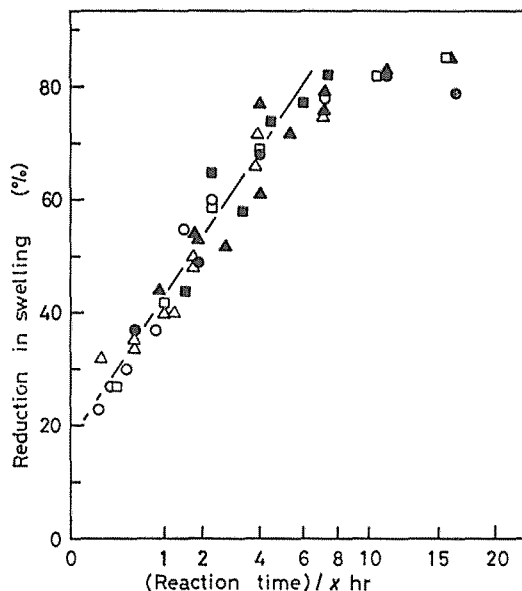


Fig. 2 Dependence of reduction in swelling on reaction time for filter paper under concentration of  $1.35 \times 10^{-2}$  mol formaldehyde/liter.

The abscissa is graduated in square root scale.

Notes : ○ 100°C ( $x=11$ ), △ 110°C ( $x=2.3$ ), □ 120°C ( $x=1$ ),

● 130°C ( $x=0.56$ ), ▲ 140°C ( $x=0.56$ ), ■ 150°C ( $x=0.67$ )

除くと、寸法安定化度80%近くまで、反応時間の平方根に対して直線的な増加を示した。反応初期における約20%までの立ち上りは、前節でも記したように反応に先立つ bake out 処理の間にすでに寸法安定性が幾分改良されたためと考えられる。

クラフト紙について、同様の関係をFig. 3に示す。ここではホルムアルデヒド濃度は $3.4 \times 10^{-3}$  mol/l、および $1.35 \times 10^{-2}$  mol/lの2段階である。いずれの濃度でも沓紙の場合と同様、各反応温度における寸法安定化度と反応時間の関係は相似である。しかし、沓紙の場合と異なって、反応初期での急激な立ち上りはみられず、また反応時間の平方根と寸法安定化度との間の直線関係は約40%までしか成り立たない。150°C以上の高温で寸法安定化度は最高約80%に達し、レベルオフしたが、この値は沓紙に比べてやや低い。

### 3. 3 寸法安定化度に及ぼすホルムアルデヒド濃度の影響

沓紙の場合、気相中のホルムアルデヒド蒸気濃度とホルムアルデヒド結合量の間には比例関係があることはすでに報告した。これに対して、ホルムアルデヒド濃度と寸法安定化度の間には明確な関係はみとめられなかった。クラフト紙については Fig. 3が寸法安定化度に及ぼすホルムアルデヒド濃度の影響をあらわしている。すなわち、少くとも寸法安定化度50%までは、一定レベルの寸法安定化度に達するのに要する時間はホルムアルデヒド濃度 $3.4 \times 10^{-3}$  mol/lの方が4倍長くかかり、寸法安定化度と気相中のホルムアルデヒド濃度の間には比例関係が成り立つと考えられる。ホルムアルデヒド結合量と気相中のホルムアルデヒド濃度の間には明確な関係はみとめられなかった。

### 3. 4 ホルマル化の速度について

各反応温度について一定の寸法安定化度（ここでは50%をとる）に達するのに要する時間を、3.2の結果にもとづいて求め、絶対温度の逆数に対してプロットしたのがFig. 4で、これはいわ

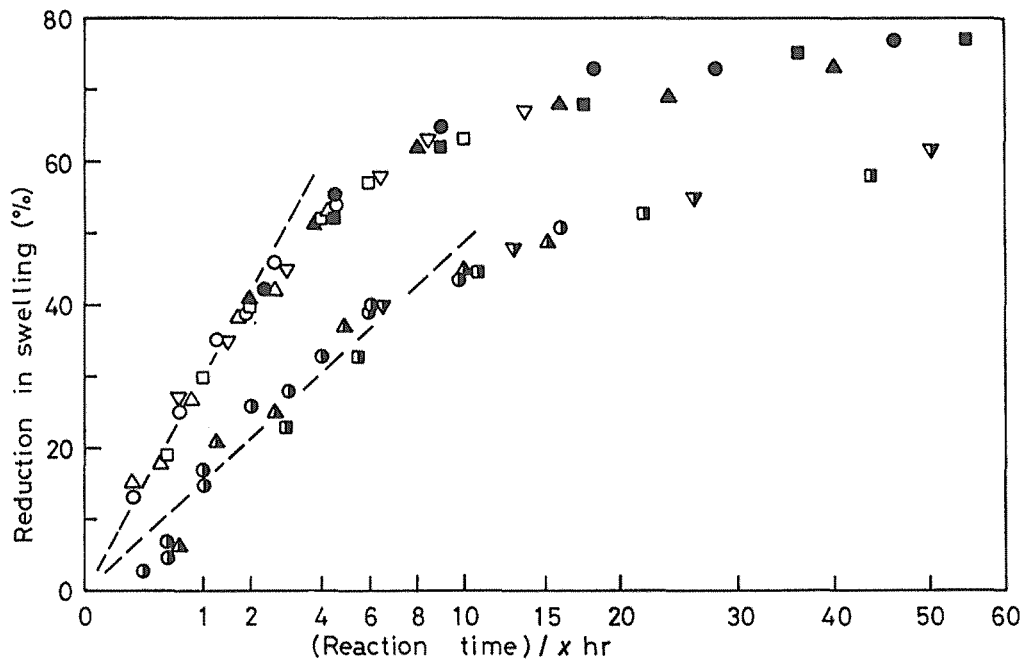


Fig. 3 Dependence of reduction in swelling on reaction time for kraft paper. The abscissa is graduated in square root scale.

Notes : 1.35 × 10<sup>-2</sup> mol formaldehyde/liter

○ 110°C (x=5.7), △ 120°C (x=2.4), □ 130°C (x=1), ▽ 140°C (x=0.71), ● 150°C (x=0.22), ▲ 170°C (x=0.25), ■ 190°C (x=0.11)

3.4 × 10<sup>-3</sup> mol formaldehyde/liter

◐ 130°C (x=1), ▲ 150°C (x=0.40), ◑ 170°C (x=0.091), ▽ 190°C (x=0.077)

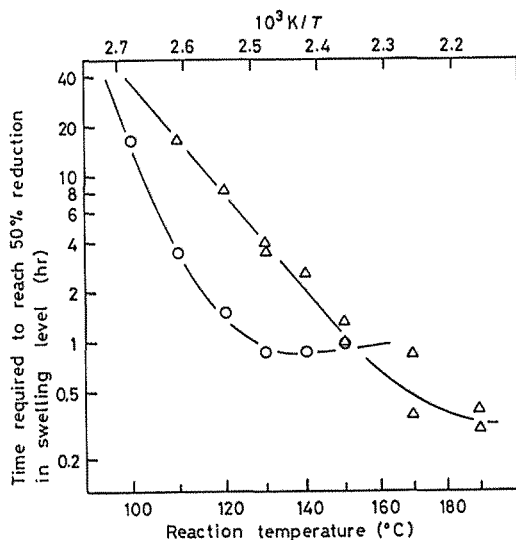


Fig. 4 Dependence of reaction rate on temperature. Concentration of formaldehyde is corrected to 1.35 × 10<sup>-2</sup> mol/liter.

Notes : ○ filter paper, △ kraft paper

ゆるアレニウスプロットである。気相中のホルムアルデヒド濃度は換算して、すべて  $1.35 \times 10^{-2}$  mol/l にそろえた。沓紙についてはすでに報告したが、この図にはクラフト紙で得た結果を加えた。

Fig. 4 によるとホルマル化の速度は沓紙の場合、 $130^{\circ}\text{C}$  付近以下で反応温度依存性が強く、それより高温側ではほとんど反応温度に依存しない。これに対してクラフト紙では、 $170^{\circ}\text{C}$  付近より高温側でわん曲の徴候がみられるものの、ほとんど全温度範囲で直線的であった。また、 $110 \sim 150^{\circ}\text{C}$  の直線部分から求めた見かけの活性化エネルギーは約  $25\text{kcal/mol}$  で、沓紙について  $100 \sim 110^{\circ}\text{C}$  付近の直線部分から得た見かけの活性化エネルギー、すなわち約  $40\text{kcal/mol}$  よりもかなり低かった。しかし Stamm<sup>4)</sup> が塩化亜鉛を触媒としてクラフト紙のホルマル化より得た  $18\text{kcal/mol}$  に比べると明らかに高く、ここでのホルマル化については彼の言うような拡散律速の反応とはいえない。このことは拡散が容易であったと考えるよりも、むしろ無触媒であるため架橋反応が律速段階となった結果と考えられる。沓紙でアレニウスプロットがわん曲しているのは、反応温度の上昇とともに反応が拡散律速へ移行するためと考えられる。

Cohen ら<sup>3)</sup> はクラフト紙を用い、塩酸を触媒として、 $200\text{mg/l}$  のパラホルムアルデヒドを含む反応容器中で、 $120^{\circ}\text{C}$ 、40分の反応により50%の寸法安定化度を得ている。彼らの場合、たとえパラホルムアルデヒドが完全に昇華したと仮定しても、気相中のホルムアルデヒド濃度は  $6.7 \times 10^{-3}\text{mol/l}$  で、本研究で用いた  $1.35 \times 10^{-2}\text{mol/l}$  のほぼ1/2である。それにもかかわらず寸法安定化度が50%に達するのに要する時間は、同じ  $120^{\circ}\text{C}$  で約 1/12 である。したがって反応速度がホルムアルデヒド濃度に比例すると仮定すると、ホルマル化の速度は Cohen らの場合、本研究の20倍以上も速いことになり、反応速度に関しては無触媒反応は極端に遅く、不利であることは否めない。

### 3. 5 結晶度指数に及ぼすホルマル化の影響

Woo ら<sup>13)</sup> は塩酸を触媒として液相で  $110 \sim 130^{\circ}\text{C}$  にてホルマル化したセルロース繊維についてX線回折測定を行い、強い酸性条件下では反応が一部、結晶領域におよぶと報告している。本研究では無触媒であることや、気相反応であることなど、ホルマル化の条件は彼らの場合と異なっているが、このような条件下でのホルマル化がセルロースの結晶領域にどのような変化をもたらすか検討した。

Table 2. The crystallinity indices of untreated and formaldehyde treated papers.

| reduction in swelling (%) | filter paper                 | kraft paper                  |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 0 (untreated)             | $0.737 \pm 0.017^{\text{a}}$ | $0.584 \pm 0.020^{\text{a}}$ |
| 50                        | $0.733 \pm 0.017$            | $0.580 \pm 0.018$            |
| 80                        | $0.676 \pm 0.015$            | $0.595 \pm 0.034$            |

a) Mean value of 5 samples and its 95% confidence limits.

得られた結晶度指数の値を Table 2 に示す。分散分析の結果、沓紙では危険率 1% 以下で処理間に有意差があり、クラフト紙では有意差がなかった。沓紙の場合にみられる結晶化度の低下は、ホルマル化の結果として、セルロース結晶領域の秩序を乱すような何らかの変化が起っていることを示唆する。また結晶度指数の変化における沓紙とクラフト紙の差は、次節で述べる機械的強度の変化とも関連していると考えられる。

### 3. 6 機械的性質に及ぼすホルマル化の影響

Fig. 5 は沓紙およびクラフト紙について、無処理試片の機械的強度に対するホルマル化処

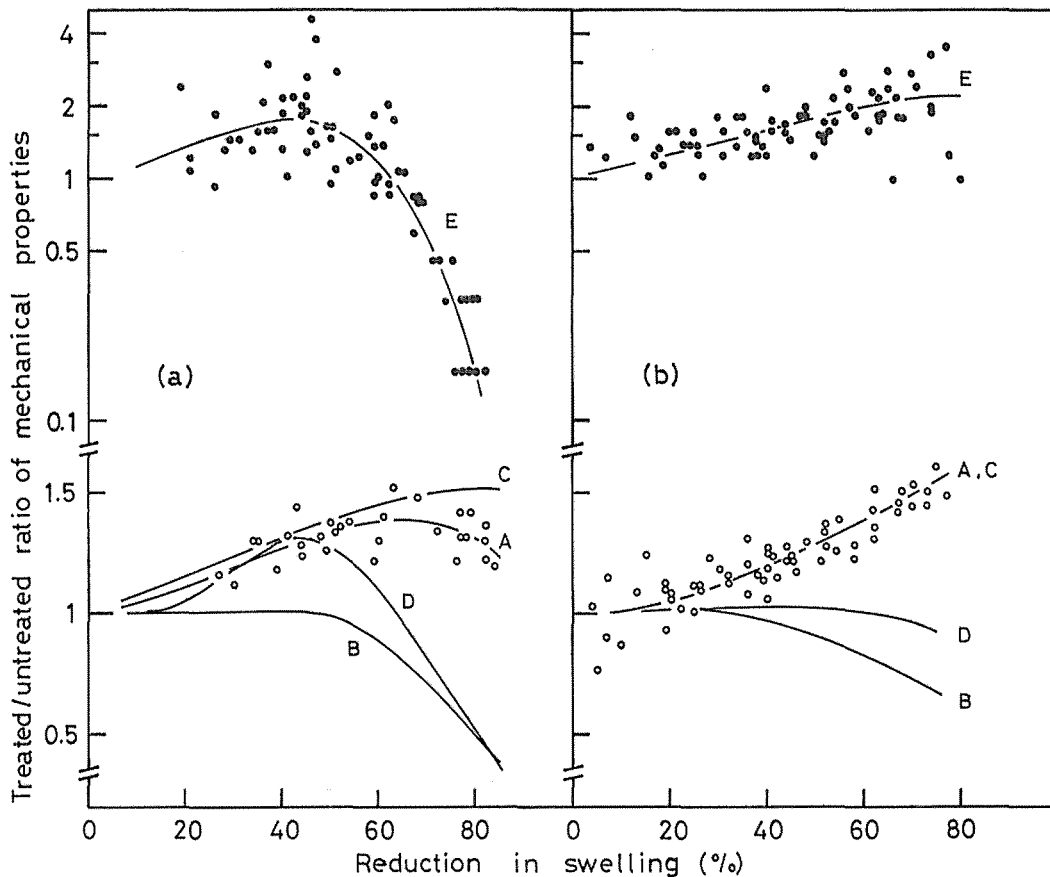


Fig. 5 Relationship between some of mechanical properties and reduction in swelling; (a) filter paper, (b) kraft paper.

Notes: A & ○ tensile strength, B elongation at break, C tensile modulus, D maximum work, E & ● MIT folding endurance (logarithmic scale)

理試片の強度の比を寸法安定化度に対してプロットしたものである。これによると、沱紙では引張り強度と弾性率が寸法安定化度80%でも無処理以上の値を保っている。破断時の伸び、および破断エネルギーは寸法安定化度60%まではほぼ無処理の値を保ち、その後低下して80%では1/2になる。また耐折強度は、寸法安定化度が60%を越えると急激に低下し、80%でほとんど0となる。

一方、クラフト紙では、引張り強度と弾性率は沱紙と同様であるが、破断時の伸びと破断エネルギーは寸法安定化度70%以上でもほとんど低下せず、特に注目に値するのは、耐折強度が寸法安定化度70%以上でも無処理より高い値を示すことである。

ところでホルマル化の結果として起る機械的性質の変化はつぎの2つに大別できる。その一つはホルムアルデヒド架橋の形成による変化であり、他は、高温と通常用いられる触媒によって引き起こされるセルロース分子鎖の切断、および新たな繊維間結合の形成<sup>14)</sup>にともなう変化である。新たに形成される繊維間結合はホルムアルデヒドによる架橋と同等の効果を持ち、引張り強度および弾性率を高めると考えられる。しかし、過酷なホルマル化の条件下ではセルロース分子鎖の切断が優勢となり、引張り強度は低下する。したがって、セルロース鎖の切断を抑えるよ



うな反応条件を見つけることが重要となる。本研究で行った無触媒でのホルマール化もその一つの試みであり、寸法安定化度80%以上でも無処理以上の引張り強度を保っていることは分子鎖の切断が、触媒を用いた反応よりも抑えられていることを示唆する。

Cohen<sup>9)</sup> は塩酸触媒下でクラフト紙をホルマール化し、その耐折強度が寸法安定化度50%で無処理の1/5にまで低下すると報告している。これに比べ本研究で得られた耐折強度の値は沔紙、クラフト紙ともかなり高い寸法安定化度まで保持された。この良好な結果は、耐折強度に大きい影響力をもつ引張り強度が、高温、長時間処理でも低下しないことが寄与していると考えられる。本研究で試みた無触媒法は、ホルマール化の最も大きい欠点である強度低下を抑えるうえでかなり有効であったといえる。

#### 4. 結 論

本報では、沔紙およびクラフト紙を試料として無触媒でホルマール化を行い、得られた結果について、StammやCohenらの触媒を用いて得た結果との比較を中心に考察を行った。反応速度については、クラフト紙で比較して、無触媒反応はCohenらの方法の20倍以上の長時間を要した。またホルマール化反応のみかけの活性化エネルギーはクラフト紙で約25kcal/molと、Stammの得た値よりかなり高く、本実験の条件下では架橋形成が反応の律速段階と考えられる。沔紙では反応温度の上昇とともに、律速段階が架橋形成の段階から拡散段階へと移行することを示唆するアレニウスプロットのわん曲がみとめられた。

機械的強度は触媒を用いたホルマール化に比べ明らかに低下の程度が小さかった。とくに、ホルマール化で問題となる脆弱化の一つの指標として測定した耐折強度は、低下は避けられないものの、その程度は触媒を用いた場合よりもはるかに小さかった。無触媒ホルマール化はエネルギー的には不利であるが、機械的強度保持のうえからは優れた方法である。

本研究を行うに当たり、御指導、御助言をいただいた京都大学農学部、岡本一教授、ならびに試料を御提供いただいた、日本高度紙工業㈱に深謝致します。

#### 引 用 文 献

- 1) X.Eschalier: French Patent 374, 724 (1906)
- 2) H.Tarkow and A.J.Stamm: Effect of formaldehyde treatments upon the dimensional stabilization of wood, *J.Forest Prod. Res. Soc.*, **3** (3), 33 (1953)
- 3) W.E.Cohen, A.J.Stamm, and D.J.Fahey: Dimensional stabilization of paper by crosslinking with formaldehyde, *Tappi* **42**, 934 (1959)
- 4) A.J.Stamm: Dimensional stabilization of paper by catalyzed heat treatment and cross-linking with formaldehyde, *ibid.*, **42**, 44 (1959)
- 5) D.D.Gagliardi, W.J.Jutrus Jr., and V.S.Kenney: Recent developments in vapor phase reactions, *Textilveredlung*, **2**, 450 (1967)
- 6) K. Wilson, J.Gamarra, and R.Swidler: Vapor-phase treatment of cotton fabrics with formaldehyde catalyzed by sulfur dioxide, *Textile Res. J.*, **38**, 401 (1968)
- 7) M.Stevens, J.Schalek, and J. van Raemdonck: Chemical modification of wood by vapour-phase treatment with formaldehyde and sulphur dioxide, *Int. J.Wood Preserv.*, **1**, 57 (1979)
- 8) G.K.Joarder, M.A.F.Brannan, S.P.Rowland, J.D.Guthrie: An uncatalyzed, vapor-phase cross-linking reaction of cotton cellulose with formaldehyde, *Textile Res. J.*, **39**, 49 (1969)
- 9) A.Burmester: Versuche zur Behandlung von Holz mit monomerem Formaldehyd-Gas unter Verwendung von Gamma-Strahlen, *Holzforschung*, **21**, 13 (1967)
- 10) K.Minato, K.Okamura, and H.Okamoto: A simplified model for the reaction mechanism of cellulose with formaldehyde vapor, *Mokuzai Gakkaishi*, **17**, 449 (1971)

- 11) H.Knolle and G.Jayme: Über ein digitales Verfahren zur empirischen Bestimmung der Röntgenkristallinität cellulosehaltiger Stoffe und seine Anwendung, *Das Papier*, **19**, 106 (1965)
- 12) W.E.Cohen, A.J.Stamm, and D.J.Fahey: Dimensional stabilization of paper by catalyzed heat treatment, *Tappi*, **42**, 904 (1959)
- 13) H.K.Woo, J.H.Dusenbury, and J.H.Dillon: The reaction of formaldehyde with cellulose fibers, *Textile Res.J.*, **26**, 745 (1956)
- 14) E.L.Stenberg: Effect of heat treatment on the internal bonding of kraft liner, *Svensk Papperstidn.*, **81**, 49 (1978)

### Résumé

A chromatograph filter paper and a kraft paper for electrolytic capacitor were treated with vaporous formaldehyde without catalyst, and some of their physical and mechanical properties were determined. Though it needs a longer reaction time compared with the catalyzed reaction, reduction in swelling as high as *ca.* 80% could be attained without catalyst. In the initial stage of the reaction, the rate of dimensional stabilization was proportional to the square root of reaction time. In the case of filter paper, it depended on the reaction temperature below *ca.* 130°C, and kept constant above this temperature. On the other hand, for the kraft paper, the initial rate increased even at 190°C, and the apparent activation energy was about 25kcal/mol. These results suggest that for the filter paper, as the reaction temperature was raised, diffusion of the reagent becomes a rate-determining step, and for kraft paper, the diffusion does not control the reaction rate in the temperature range examined.

Concerning the mechanical properties, tensile strength increased with reduction in swelling for both filter paper and kraft paper, and their original MIT folding endurance values were maintained until 60 and 80% of reduction in swelling, respectively. This excellent retention of mechanical properties may be characteristic of the uncatalyzed reaction. The fact that the filter paper degraded slightly more than kraft paper can be understood from its decrease in x-ray crystallinity index accompanied by the increase in dimensional stability.