織 維 学 会 誌

昭和43年 8 月 第24巻 第 8 号 (通巻第272号)

報 文

(昭和42年5月19日受理)

シリコーングラフト綿布の物理的性質

都立アイソトープ総合研究所 清水 治通・篠崎 善治

飯塚 義助

株式会社 白 洋 舎 研 究 所 西出 伸子・横山鹿之亮

PHYSICAL PROPERTIES OF SILICONE GRAFTED COTTON FABRICS

By Harumichi Shimizu*, Shinko Nishide**, Yoshiharu Shinozaki*,
Gisuke Meshitsuka* and Shikanosuke Yokoyama**

*(Tokyo Metropolitan Isotope Research Center, Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

** (Hakuyōsha Co. Ltd., Shimomaruko, Ota-ku Tokyo, Japan)

Cotton fabrics were irradiated with methyl hydrogen siloxane polymer by ^{60}Co γ -rays at the room temperature in the air, at the dose rate of 2.4×10^5 rad/hr. and the total dose of 0.7~4.7 Mrad. After irradiation the samples were heated at 80°C for 20 hrs., and then they were extracted with benzene for 25 hrs.

In this study the physical properties of the silicone grafted cotton fabrics (I) were investigated and compared with those of the silicone coated cotton fabrics (II) or the irradiated cotton fabrics (III). The following experimental results were obtained:

(1) Tensile strength of I decreased much more than that of III at the same irradiation dose, or than that of II at the same contents of silicone. Tensile strength of I decreased to about 30% at the irradiation of about 2 Mrad.

(2) Flex abrasion strength of about 5% grafted I was about 5 times larger than that of the original cotton fabrics, but that of III decreased slightly and that of II increased slightly.

(3) Load-elongation curves of I and III were exhibited two yield points which were not observed at the curves of II and the original cotton fabrics. In addition, strength and elongation at each yield point of I were different from those of III.

(4) Crease recovery of I increased with silicone contents and was greater than that of II.

From these results on the silicone cotton fabrics, it may be said roughly that the grafting of silicone to cellulose by irradiation leads to the destruction of cellulose secondary structure in amorphous region or the fixation of cellulose and the grafted silicone acts as a kind of filler to cellulose.

(Received May 19, 1967)

1. 緒 言

シリコーン油に触媒を添加し加熱することにより、繊維上にシリコーンを固着させるという方法は、繊維に発

水性を与えるために従来から行なわれている方法であるが、これによるシリコーン防水加工綿布は、洗たくや溶剤抽出によって簡単にシリコーンが脱離し発水性が失なわれてしまう。しかもこの方法では、高温処理を必要と

し、その際触媒の影響も加わって繊維の分解が起こり、著しい場合には引張り強さが 40 % 程度も低下する。

著者らはすでに、綿布に対するシリコン油の放射線グラフト反応における諸条件の影響について検討し、シリコングラフト綿布を得るための最適条件を決定した²⁾。すなわち、シリコン油としてメチル・ハイドロジェン・ポリシロキサンを使用し、シリコン油付着状態の綿布に、室温で、空気存在下に 1~2 Mrad の照射をおこない、その後 80°C で加熱処理をおこなえば、良好な発水性を有するシリコングラフト綿布を得ることができる。

このシリコングラフト綿布の発水性は、スプレー・レイティング・テスト法による発水度 100 を示す良好なものであり、かつ充分な耐久性を有しているが、これを得る方法が放射線グラフト反応によるものであるので、機械的性質の相当な変化が予想される。したがって、この実験の前進のためにはシリコングラフト綿布の機械的性質を明らかにする必要がある。これが今回の実験の第 1 の目的であり、またシリコン付着綿布との機械的強度の差を求め、シリコングラフト綿布の構造を可能な範囲で検討することが第 2 の目的である。

2. 試 料

綿布は試験用綿布（糸番手；経 40 s, # 30 s, 密度；経 90 本/インチ, # 70 本/インチ）を常法により精製し、またシリコン油はメチル・ハイドロジェン・ポリシロキサンの粘度 40 C.S. のものを市販品のまま使用した。綿布はシリコン油中に 1 昼夜浸せきしたのち、プレスして重量 100% の付着率に調整し、これに対し空気存在下、室温で、⁶⁰Co- γ 線により線量率 2.4×10^5 rad/hr で各種線量の照射をおこなった。照射後 80°C で 20 時間の加熱をしたのち、ベンゼンで 25 時間抽出して未反応シリコン油を除去した。このようにして得られたグラフト綿布のグラフト率と照射線量との関係は Fig.

Fig. 1. Relation between total dose and degree of grafting.
dose rate: 2.4×10^5 rad/hr
heating after irradiation: 80°C, 20 hrs

1 に示すとおりである。これらの処理をおこなった種々のグラフト率のシリコングラフト綿布を、本実験の試料とした。

3. 実験方法

各種試験はすべて、温度 20°C, 相対湿度 65% の標準状態において行なった。

引張り強さおよび伸び率は、50 kg ショッパー型布引張り試験機を使用し、ストリップ法によって求めた。この場合、試験布長 20 cm, 試験布幅 5 cm, 引張り速度 15 cm/min である。

屈曲摩耗強さは、ユニバーサル型摩耗試験機を使用して求めた。この場合の試験布長は 20 cm, 試験布幅は 2.5 cm, 引張り荷重は 1,360 g, 押圧荷重は 680 g, 摩擦速度は 125 回/min である。

防しわ度は、試験布長 4 cm, 試験布幅 1 cm のものを、たて方向に 2 つ折りとなし、4 分間、2 kg の荷重を加えた後、緊張した針金上に折目をかけ、3 分間放置後の布両端間の距離の試験布長に対する百分率であらわした。

荷重~伸び率曲線は、試験布長 10 cm, 試験布幅 2 cm, 荷重 20 kg, 傾斜速度 30°/min の条件下に、インクラインド・プレーン試験機により求めた。

4. 結果および考察

4.1 伸び率

Fig. 2 に、ショッパー型布引張り試験機による照射線

Fig. 2. Comparison of elongation.

Aa: grafted-warp
Ab: grafted-weft
Aa: irradiated-warp
Bb: irradiated-weft

Fig. 3. Comparison of elongation.

Aa : grafted-warp
Ab : grafted-weft
Ca : coated-warp
Cb : coated-weft

量と伸び率との関係を示してある。この伸び率は、切断時における試料布の長さの増加の初期長さに対する百分率であらわしてある。たて方向では照射線量にともなわずかに増える傾向にあり、よこ方向ではほとんど変化がない。また照射綿布とグラフト綿布とを比較すると、たて方向ではほとんど差がないが、よこ方向では照射綿布の伸び率の減少がやや大きかった。Fig. 3にグラフト綿布と付着綿布（従来のシリコン防水加工法によって得たもの）とにおけるシリコン量と伸び率との関係を示してある。たて方向では両者ともわずかに伸び率の増加が認められるが、その差は明らかでない。よこ方向では、グラフト綿布がやや減少傾向を示すのに対し、付着綿布ではシリコン量の増加につれて伸び率の増加が認められる。後出 Fig. 4 はたて方向の荷重伸び率曲線であるが、これによればグラフト綿布のたて方向の伸びが他より大きいことが明らかである。白樫ら³⁾はセルロース~PMMA グラフトポリマーの動的特性の研究から、低グラフト率の生成物では PMMA はそれ自体で連続相を形成し並列的に応力を担うのではなく、セルロースの非晶領域に埋没されて存在し、セルロースの充填剤として作用していることを確めている。本実験においても、グラフト率が低いので上記と同様な効果を示すと考えられ、繊維自体の伸びの増加を示すのであろう。さらに繊維表面にグラフトしたシリコンは繊維間の潤滑剤的役割をはたすであろうから、相乗的に大きな伸び率増加を示すものと考えられる。

4.2 荷重-伸び率曲線

Fig. 4. Load-elongation curves in warp direction.

Aa : grafted (1.3 Mrad, 3.4 %)
Ba : irradiated (1.3 Mrad)
Ca : coated (4.0 %)
Oa : control

Fig. 4 から、たて方向の伸び率における原綿布、照射綿布、付着綿布およびグラフト綿布の間の差が明らかに認められる。また原綿布および付着綿布でははっきりしていない2個の降伏点が、照射によって明瞭に現われてくる。その2個の降伏点を有する照射綿布とグラフト綿布とを比較すると、いずれも照射線量は 1.3 Mrad であるが、後者は前者よりも第1降伏点の強度は減少し伸び率は増加した。第2降伏点においても同様な傾向を示している。セルロースへのアクリル酸メチルグラフトによる幹ポリマーの構造変化について吉武ら⁴⁾は、グラフトポリマーによって幹ポリマーの2次構造が破壊されるというだけでなく、分子鎖間隙の拡大によって結合の分布状態は低オーダー領域の割合が多くなることを明らかにしている。また三石ら⁵⁾は、荷重-伸び率曲線における第1降伏点は、分子間の弱い結合すなわち低オーダー領域の2次結合の切断に起因し、第2降伏点は、結晶領域の破壊または分子鎖の切断を意味すると報告している。本実験において原綿布と照射綿布との降伏点のあらわれ方の差違、および照射綿布とグラフト綿布との降伏点前後の曲線形態の類似性から、降伏点という力学的性質の変化を生ずる原因は、照射による分子間結合の破壊および分子鎖の切断を含む繊維構造の変化であり、また照射綿布とグラフト綿布との降伏点強度および伸びの差から、シリコンがグラフトすることによる繊維の凝集状態の弛緩を含む繊維構造の変化であろう。また後出 Fig. 6 のようにシリコンが存在することにより照射しなくても引張り強さが減少する事実、あるいは伸び率の増加などから、シリコンが可塑剂的に作用していることもあろう。このように考えるならば Fig. 4 における第1降伏点および第2降伏点の現象を一応説明できる。

Fig. 5. Comparison of tensile strength.

Aa : grafted-warp
 Ab : grafted-weft
 Ba : irradiated-warp
 Bb : irradiated-weft

Fig. 6. Comparison of tensile strength.

Aa : grafted-warp
 Ab : grafted-weft
 Ca : coated-warp
 Cb : coated-weft

Fig. 7. Comparison of flex abrasion strength.

Aa : grafted-warp
 Ab : grafted-weft
 Ba : irradiated-warp
 Bb : irradiated-weft

Fig. 8. Comparison of flex abrasion strength.

Aa : grafted-warp
 Ab : grafted-weft
 Ca : coated-warp
 Cb : coated-weft

4.3 引張り強さ

すでに荷重—伸び率曲線の測定においてもグラフト綿布の引張り強さの減少が予想されるが、ここではショッパ—型試験機による引張り強さの測定結果を比較する。照射線量と切断時荷重との関係を Fig. 5 に示す。照射綿布では照射線量にほぼ比例してその強度が低下する。一方、グラフト綿布では初期において急激に強度が低下し、照射線量の増加にともなってその減少傾向は次第にゆるやかになる。Fig. 6 には、シリコン量と切断時荷重との関係において、グラフト綿布と付着綿布とを比較してある。シリコンが付着することにより、照射しなくても強度が減少するが、その減少の割合は照射綿布より小さい。Fig. 5 および Fig. 6 から、グラフト綿布では照射およびグラフトしたシリコンによる繊維構造の変化とシリコンの可塑化効果とが相乗的に作用して引張り強さの顕著な低下を示すものと考えられる。付着綿布におけるシリコンの作用は、可塑化効果というよりもむしろ繊維表面を被覆して潤滑剂的役割りを果たし、繊維間の抵抗を減少させているものであろう。

4.4 屈曲摩耗強さ

試料片が切断するまでの屈曲摩耗回数と照射線量との関係を Fig. 7 に示してある。グラフト綿布は、低線量照射時 (約 2 Mrad の照射、グラフト率約 4% まで) において強度の増加を示し、グラフト率 4~5% に極大値を有している。ここでの強度は、原綿布あるいは照射綿布に比較して 3~5 倍である。極大値以後の強度低下は、照射によるセルロースの分解が優勢になることによるものであろう。Fig. 8 に屈曲摩耗強さとシリコン量との関係を図示してあるが、付着綿布ではシリコン量の増加にともなって、その強度は徐々に増している。本

Fig. 9. Comparison of crease recovery in warp direction.

Aa : grafted

Ca : coated

実験で用いた屈曲摩耗試験法では、潤滑剤の役割をはたすシリコンが繊維上に均一に存在して繊維を薄膜状に被覆しさらにそのシリコンが多くなるほど高い測定結果を示すと考えられる。しかしながら、シリコン量約5%までの範囲では、グラフト綿布の強度は付着綿布に比べはるかに大きい。これはグラフトしたシリコンの可塑化効果により柔軟性を有する新しい繊維の強度として考えるべきであろう。またシリコン量が強度に関係することから、機械的摩擦によるシリコンの脱離速度の違い（次報に詳記する予定）が大きく影響していると考えられる。

4.5 防しわ性

グラフト綿布および付着綿布について、折り目の回復率を測定し、シリコン量による防しわ性の変化を比較して Fig. 9 に示してある。グラフト綿布では、シリコン量の増加にともなってほぼ直線的に防しわ性が向上してゆく傾向にあり、付着綿布ではシリコン量4%付近までゆるやかな増加を示し、シリコン量がそれ以上になると急激に防しわ性が向上する。しかし本実験範囲内のシリコン量では、いずれの場合もグラフト綿布のほうが付着綿布より高値を示している。付着綿布では、繊維を被覆している樹脂状シリコンの弾性が防しわ性の向上に関与しており、シリコン量が4%以下では被膜が不完全であって効果が少ないものと思われる。一方繊維内にグラフトしたシリコンの可塑化効果により柔軟性のある綿布となり、繊維表面のシリコンも作用し

てグラフト綿布では高い防しわ性を示すのであろう。

5. 総 括

^{60}Co - γ 線による共存照射法を用いて、綿布に対するシリコンのグラフト反応をおこない、得られたシリコングラフト綿布について各種の物理的試験をおこなった。グラフト綿布の機械的強度については次のような変化が認められた。

(1) 引張り強さの減少度は、照射綿布あるいは付着綿布のそれよりも大きく、約 2 M rad の照射（グラフト率約 4%）で約 30% であった。

(2) 屈曲摩耗強さは、グラフト率 4~5% までは急激な増加を示し、この点における強度は原綿布に比べ 4~5 倍であった。しかしグラフト率がこれ以上になると強度は低下した。この現象は、照射綿布または付着綿布では観察されなかった。

またグラフト綿布は次のような特異な物理的性質を示した。

(1) 荷重~伸び率曲線において、2 コの降伏点が明瞭に現われた。原綿布あるいは付着綿布では不明確であり照射綿布で観察されるものとも異なっていた。

(2) 折り目回復率において、その増加傾向が付着綿布とは異なっており、シリコン量にかかわらず付着綿布より大きかった。

グラフト綿布、付着綿布、照射綿布および原綿布の物理的性質を比較すると、グラフト綿布は照射およびグラフトしたシリコンによって、繊維内部の構造の変化が惹起されており、またグラフトしたシリコンは繊維に対し一種の可塑化効果を与え、かつ繊維表面における形態は特異的であろうことが推定される。この場合、グラフトしたシリコンは、繊維の長さ方向から加えられる力に対しては負の効果を示すが、横からの力に対しては、繊維の強度増加に効果的に作用すると考えられる。しかし本実験結果は、繊維におけるもののみであるため、断定的な結論を導くことはむずかしい。2, 3 の実験結果では、織布と単繊維とで類似した傾向が得られているが、上記推定の確認には、さらに単繊維における多くの実験をおこない、その結果との対照にまたなければならぬであろう。

文 献

- 1) 辻, 中尾; 織学誌, 22, 459 (1966)
- 2) 清水, 篠崎, 飯塚, 千谷; 工化, 67, 1281 (1964)
- 3) 白樺, 石川, 宮坂; 織学誌, 20, 387 (1964)
- 4) 吉武, 大淵, 常田, 前田; 織学誌, 19, 540 (1963)
20, 412 (1964)
- 5) 三石, 上浪; 織学誌, 20, 140 (1964)