(昭和44年7月1日受理)

シリコングラフト綿布のはっ水性とはっ水耐久性

清水 治通・西出 伸子*
東京都立アイソトープ総合研究所
篠崎 善治・飯塚 義助

WATER REPELLENCY AND ITS DURABILITY OF
THE SILICONE-GRAFTED COTTON FABRICS

By Harumichi Shimizu, Shinko Nishide*, Yoshiharu Shinozaki and Gisuke Meshitsuka
(Tokyo Metropolitan Isotope Research Center, Fukazawa,

Setagaya-ku, Tokyo, Japan)

*(Hakuyōsha Co., Ltd., 271, Shimomaruko, Ōta-ku, Tokyo, Japan)

Silicone-grafted cotton fabrics were prepared by using the simultaneous irradiation technique in air. The water repellency, the durability for dry-cleanings and abrasions of the grafted samples were tested and compared with the silicone-coated cotton fabrics prepared by heating in the presence of catalysts.

A spray test rating of 100 was obtained for the grafted samples with over 1% grafting and for the coated samples with over 3% add-on. The grafted samples with 1.5~5.5% grafting showed a contact angle of about 130° against water drops, while the coated samples with 5.0% add-on showed an angle of about 120°. The durability of water repellency was improved by increasing the irradiation dose. The spray test rating of the grafted samples prepared by the irradiation of about 4 Mrads was over 80 even after 10 times of dry-cleanings or 10 times of abrasion tests, but that of the coated samples containing the same amount of silicone was reduced to 50 after 3 times of these treatments. The durability of water repellency of the grafted samples was improved by the heat treatment at higher temperature and / or by ageing.

These results indicate that the irradiation grafting technique is much more superior to the usual coating technique for the water repellency and its durability. From the experimental results, it is suggested that the water repellency is influenced by the shape of silicone deposition on the fibers and that the durability of water repellency depends on the degree of bonding of silicone to the fibers.

(Received July 1, 1969)

1. 緒 言

シリコンによる繊維のはっ水加工については、すでに多くの研究がなされており、その一部は実用化されている。しかしながら、現在おこなわれている方法、すなわち触媒を添加し加熱により繊維上でシリコンを固化させる方法では、樹脂化したシリコンで繊維を被覆するだけであって、両者の間に化学結合は生じにくく、このような方法で得た加工繊維は、せんとくあるいは摩擦のような物理的な力を加えると、シリコンが繊維から脱離し、繊維のはっ水性が比較的簡単に失われてしまう。著者らは、繊維とシリコンとを化学的に結合させる目的で綿布に対するシリコンとの放射線グラフト反応

を試み、その結果についてはすでに報告したり。ここでは、この反応によって得られたシリコングラフト綿布のはっ水性およびせんとくや摩擦に対するその耐久力について、明らかにすることを目的とした。シリコンのはっ水機構は、従来の配向説にかわって最近では架橋説によって説明されている²⁾が、シリコングラフト綿布のはっ水性についてはうまく説明しえない場合もある。従来法によるシリコン加工綿布のはっ水性と比較しながら、この点についての検討も行なってみた。

2. 実 験

2.1 試料布の作成

メチルハイドロジェンシロキサン¹⁾の単位構造をもつ粘度 35 C. S. のシリコン共存下に、空气中、室温で綿布

* 株式会社 白洋舎

(平織り試験用綿布, 重量: 133.0 g/m^2 , 織密度: タテ 45 本/cm, ヨコ 24 本/cm) を ^{60}Co - γ 線により照射した。線量率は $0.89 \times 10^5 \text{ rad/hr}$, 照射線量は $0.3 \sim 4.7 \text{ Mrad}$ であった。照射後 80°C で 20 時間加熱することを常法として行ない, その後ベンゼンで 25 時間抽出して未反応のシリコンを除去した。以上の処理を行なった種々のグラフト率を有するシリコングラフト綿布を今回の実験試料とした。

2.2 センたくおよび摩擦などの方法

ウェットクリーニングは, 恒温装置付のピーカーおよび回転数 300 rpm の加熱式マグネチックスターラーを用いて, 0.5% マルセルセッケン水溶液 (浴比 100:1, 50°C) 中で 30 分間かくはんし, 水洗後風乾した。以上の処理をウェットクリーニング 1 回と計算した。ドライクリーニングは, 加圧ろ過式フィルター ($12,000 \text{ l/hr}$) 付設の回転式工業用せんたく機 (直径 1m, 円周回転速度 1 m/sec , 浴比 8:1, 容量 60 kg) を用い, ミネラルターペんにドライクリーニング用洗剤を 1% 添加したもので, 一般ドライクリーニング品とともに 30 分間せんたくした。その後新しい溶剂を用いて振盪機で 10 分間すすぎ洗いをしたのち風乾した。これらの一連の操作をドライクリーニング 1 回とした。摩擦は A. A. T. C. C. アクセレーターを用い, ローター回転数 2,000 rpm で 3 分間乾燥摩擦衝撃をあたえ, これを摩擦 1 回とした溶媒抽出試験はベンゼンによるソックスレー抽出器を用いて行なった。

2.3 はっ水度の測定

せんたくあるいは摩擦を行なった試料布はそれぞれ 1 回ごとに はっ水度を測定した。はっ水度は JIS-L-1004 にもとづくスプレーテスト法により求め表示した。また湿潤面積から算出した値を, 判定標準表の値の間隙を埋

Fig. 1. Relation between the spray test rating and the amount of silicone on the treated cotton fabrics: G, the grafted fabrics (the irradiation doses are 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, and 4.7 Mrad, respectively); B, the coated fabrics prepared by heating (80°C , 20 hrs) in the presence of Zn acetate.

めるために一部使用した。

3. 実験結果

綿布上のシリコン量とはっ水度との関係については, Fig. 1 のような結果が得られた。従来法によるシリコン加工綿布 (普通加工綿布と略す) では, シリコン付着量 4~5% まではそのはっ水度が徐々に増加し, はっ水度 90 に達したのちはシリコン付着量が増加してもはっ水度はほとんど変化しない。シリコングラフト綿布 (グラフト綿布と略す) の場合には, グラフト率約 1% でははっ水度 100 を示す。しかしグラフト率が 7~8% 以上になるとグラフト綿布の表面はヌメリ感を生じ, はっ水試験の結果はむしろ低下の傾向にある。しかしながら, この実験結果からグラフト綿布は普通加工綿布に比べ, はるかに少量のシリコンでも完全なはっ水性を示すことが明らかである。

ウェットクリーニングによるはっ水度の変化について, グラフト綿布と普通加工綿布とを比較するとすでに報告したように Fig. 2 のようになる¹⁾。グラフト綿布はせんたくを 15 回繰返したのちもなおはっ水度 80 を示している。Fig. 2 に示される普通加工綿布 A はアンモニアガス中で加熱したもののであるが, 従来法による普通加工綿布としては最良のはっ水性を示し, 有機金属塩触媒添加下に処理したものよりもむしろ良好なはっ水耐久性

Fig. 2. Effect of wet-cleaning on the spray test rating of the silicone-treated cotton fabrics: G, 3% grafted fabrics prepared by irradiation of 4.7 Mrads; A, 3% coated fabrics prepared by heating (80°C , 20 hrs.) in air loaded NH_3 ; B, 3% coated fabrics prepared by heating (80°C , 20 hrs.) in the presence of Zn acetate; C, 3% coated fabrics prepared by heating (80°C , 20 hrs.) without catalysts; D, 3% add-on fabrics without heating and catalysts.

Table 1. Spray test rating of the silicone-treated cotton fabrics after repeated abrasions

No.	Irradiation dose, Mrad	Cycle of abrasion										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.7	100	100	100	90	80	80	80	70	70	70	70
2	1.9	100	100	100	90	80	80	80	80	70	70	70
3	2.5	100	100	100	100	90	90	90	80	80	70	70
4	3.7	100	100	100	100	100	100	90	90	90	80	80
5	4.7	100	100	100	100	100	100	100	90	90	90	90
6	0	90	90	70	50							

- 1) No. 1-5 are the grafted cotton fabrics, and the degrees of grafting are 0.7, 1.3, 1.7, 2.3 and 3.0 %, respectively.
- 2) No. 6 is a coated cotton fabric prepared by heating (80°C, 20hrs.) in the presence of Zn acetate, and the amount of silicone on the fabric is 3.0 %.

Fig. 3. Effect of benzene-extraction on the spray test rating of the silicone-treated cotton fabrics: G, A, B, and D are the same to those in Fig. 2.

Fig. 4. Relation between the irradiation dose and the maximum number of repeated dry-cleanings keeping the spray test rating over 80 (B) and 100 (A) on the silicone-grafted cotton fabrics: Degree of grafting at each point of A and B are 0.7, 1.3, 1.7, 2.1 and 2.9 %

を有している。しかしこれとて、はっ水度 80 以上を保持しているせんとく回数はわずか 5 回にすぎない。

また既報のようにグラフト綿布および普通加工綿布を同条件下にベンゼンで抽出し、その抽出時間とはっ水度との関係を図示すると、Fig. 3 のようになる¹⁾。ウェットクリーニング処理の場合に同様に、グラフト綿布は溶剤に対してもすぐれたはっ水耐久性を示し、50 時間の連続抽出処理後もなおはっ水度 100 を保持している。

グラフト綿布については、別に工場規模のドライクリーニングをおこない Fig. 4 のような結果を得ている。Fig. 4 では、はっ水度 100 あるいは 80 以上を保持しているドライクリーニングの最高回数とそれに必要な照射線量との関係を示している。4.7 Mrad 照射して得られたグラフト綿布は、ドライクリーニングを 8 回おこなった後もなおはっ水度は 80 である。

Table 1 には、グラフト綿布あるいは普通加工綿布を摩擦した場合のはっ水度の変化を示してある。普通加工綿布が摩擦 3 回ではっ水度 50 に低下してしまうのに対し、4.7 Mrad 照射により得られたグラフト綿布は、10

Fig. 5. Relation between heating temperature and the maximum number of repeated dry-cleanings keeping the spray test rating of the silicone-grafted cotton fabrics over 80: A and B are 3.1 and 2.9 % grafted fabrics prepared by the irradiation of 4.05 Mrad. The heating time of A is 3 min and that of B, 20 hrs.

Fig. 6. Relation between heating time and the maximum number of repeated dry-cleanings keeping the spray test rating of the silicone-grafted cotton fabrics over 80: The irradiation dose is 4.05 Mrad and the heating temperature is 150°C.

回摩擦を繰返した後もはっ水度 90 を示している。

本実験では、照射後 80°C で 20 時間の加熱処理をおこなってグラフト綿布を得ることを通常の方法としているが、Fig. 5 には、4.05 Mrad 照射後、種々の温度で 3 分間加熱処理をおこなったグラフト綿布の、ドライクリーニングに対するはっ水耐久性を示してある。加熱温度 120°C 付近までははっ水耐久性の向上は緩慢であるが、加熱温度がそれ以上になると急激に向上する。180°C で 3 分間処理したものはドライクリーニング 9 回後もはっ水度 80°C を保持している。これは、80°C で 20 時間加熱処理したグラフト綿布と対応する。一方、150°C での加熱処理時間をかえると、そのはっ水耐久性は Fig. 6 のように変化する。4.05 Mrad 照射後、150°C で 10 分間加熱処理すると、ドライクリーニング 10 回後もはっ水度 80 を保持するようになる。加熱時間の増加につれてはっ水耐久性の向上は次第に飽和傾向を示すが、高温処理ではその時間をわずかに延長することにより、はっ水耐久性を顕著に向上させることができる。

4. 考 察

グラフト綿布および普通加工綿布のはっ水性は繊維上のシリコン量によって変化する。普通加工綿布では十分なはっ水性を得るためにシリコン付着量を 4~5% 必要とするが、グラフト綿布ではわずか 1% 程度のグラフト率でより良好なはっ水性を得ることができる (Fig. 1)。この事実は、グラフト綿布と普通加工綿布とはその表面状態に差があることを示している。この両者の水滴接触角を測定すると Table 2 の結果が得られる。はっ水性と水滴接触角とは、厳密には相関関係が成立しな

Table 2. Contact angle of the silicone-treated cotton fabrics against water drops

No.	Amount of silicone on fabrics, %	Contact angle θ
1	1.5	130
2	5.5	136
3	7.0	133
4	5.0	111
5	10.0	125

- 1) No. 1—3 are the grafted fabrics, and the irradiation doses are 0.5, 2.5 and 3.7 Mrad, respectively.
- 2) No. 4 and 5 are the coated cotton fabrics prepared by heating (80°C, 20 hrs.) in the presence of Zn acetate.
- 3) Contact angle, θ , calculated by the following equation⁶⁾

$$\tan(\theta/2) = 2H/D$$

where H is the height of water drop and D is the length of the base of water drop.

いけれども、水滴との接触面の状態を検討するための 1 つの目安にはなりうる。シリコンがほぼ同量存在する No. 2 と No. 4 とを比較すると、グラフト綿布での接触角は約 20° 大きい。繊維上のシリコンの構造が両者とも等しいと仮定すれば、その臨界表面張力は等しいはずであるから、この接触角の差はシリコンの存在形態が両者で異なっていることに一因があると考えられる。実際には、シリコンの構造が同一であるという確証も現在得られておらず、その表面状態についても電子顕微鏡などによる測定結果を検討 (別途報告の予定) しなければ確認できないが、瓜生ら³⁾ は、表面に微細な凹凸のある場合には見掛けの接触角が測定され、より大きな接触角が得られることを報告しているので、この考え方を本実験に適用すれば、普通加工綿布ではシリコンが繊維上に均一に被覆しているのに対し、グラフト綿布では繊維表面にシリコンが不均一に散在して凹凸状あるいは絨毛状になっていることも予想される。また普通加工綿布のはっ水性が低下した場合、再加熱をおこなうとはっ水性がふたたび向上するが、これは架橋した表面シリコンが剥離して露出した、新しいシリコン皮膜の表面がふたたび架橋するためとして理解されている²⁾。しかし Table 3 に示されるように、はっ水性が低下したグラフト綿布¹⁾ に対し、再照射あるいは再加熱などの処理をした場合でも、普通加工綿布とちがってそのはっ水性はほとんど向上しない。これはグラフト綿布上のシリコンが前述したように散在して凸部をなし、そして各凸部を形成しているシリコンの構造が最初の照射によって固定されてしまうと考えるならば、凸部間の架橋は困難

Table 3. Variation of spray test rating of the silicone-treated cotton fabrics by re-irradiation or re-heating

No.	1st treatment			2nd treatment		
	Irradiation dose, Mrad	Cycle of dry-cleaning	Spray test rating after dry-cleanings	Irradiation dose, Mrad	Temp. and time of heating, °C-hr	Spray test rating after irradiation or heating
1	2.6	7	50—0	2.5		70—50
2	2.6	7	50—0		80—20	70—0
3	2.6	7	50—0	4.7		70—50
4	4.7	10	70—50	4.7		70—50
5	4.7	10	70—50	4.7	80—20	70—50
6	0	1	50		80—20	90

1) No. 1—3 are 2.0, 1.9 and 2.0 % grafted cotton fabrics.

2) No. 4 and 5 are 3.0 and 3.2 % grafted cotton fabrics.

3) No. 6 is equal to No. 6 in Table 1.

Fig. 7. Effect of benzene-extraction on the amount of silicone on the treated cotton fabrics: G, B, or D is the same to that in Fig. 2.

であり、かつ各凸部における架橋数の増加は、水耐性の向上に直接寄与しないであろうから、再処理効果がほとんど認められないことも理解できそうである。

グラフト綿布および普通加工綿布を全く同様にベンゼンで抽出すると、残存シリコン量はFig. 7のように変化する。普通加工綿布のシリコンは脱離しやすく、グラフト綿布のシリコンは極めてとれにくい。Fig. 3 との対比から、シリコンが脱離するとは水耐性が低下することが明らかである。グラフト綿布のは水耐性がすぐれていることはシリコンが脱離しにくいからであり、両者でこのような大きな差があることは、繊維とシリコンとが結合しているか否かの差によるもの

と考えられる。グラフト綿布のは水耐性は照射線量の増加とともに向上する (Fig. 4)。照射によってこの系に生成するラジカルまたはパーオキシドの数は照射線量につれて増加する⁴⁾ので、この Fig. 4 の結果はグラフト点の増加によるものとして理解される。また照射セルロースには比較的安定なラジカルまたはパーオキシドの存在が知られており、これらは相当長時間の放置後も残存している⁵⁾。Fig. 5 において、照射後の処理温度が高温になるほどは水耐性が向上すること、あるいは Fig. 6 で加熱時間が長くなるほどは水耐性が向上することなどの場合は、この系のパーオキシドが低温では分解しにくく、また分解に要する時間が比較的長くかなり安定であることを示している。したがって Table 4 に示されるように、グラフト綿布のは水耐性におよぼすエージング効果が大きいことも、残存しているラジカルま

Table 4. Variation of the durability of water repellency by ageing

No.	Irradiation dose, Mrad	Ageing time, week	Cycle of dry-cleaning									
			0	1	2.....5	6	7.....10	11	12...15			
1	2.0	0	100	100	100...	80	80	50				
2	2.0	31	100	100	100...	90	90	90...	80	70	70...70	
3	4.7	0	100	100	100...	90	90	80...	50			
4	4.7	34	100	100	100...	100	100	90...	90	80	80...80	
5		0	80	50	0							
6		5	100	60	0							
7		10	100	60	0							
8		15	100	80	0							
9		20	100	80	0							
10		25	100	50	0							

1) No. 1 and 2 are 1.2 and 1.1 % grafted cotton fabrics, No. 3 and 4 are 3.0 % grafted cotton fabrics.

2) No. 5—10 are 3.0 % coated cotton fabrics prepared by heating (80°C, 20 hrs.) in the presence of Zn acetate.

たはパーオキシドが徐々に反応してグラフト点が増加することによるのであろう。

グラフト綿布のはっ水性およびはっ水耐久性についての検討結果を要約すれば次のようになる。

1) はっ水性とはっ水耐久性とは同一に論じられる性質ではない。はっ水性はシリコーン自体の性質であり、繊維上での存在形態も影響すると考えられる。一方、はっ水耐久性はシリコーンと繊維との結合の程度に大きく左右される性質であると考えられる。したがって綿布のはっ水処理をおこなうにあたって

2) 少量のシリコーンで良好なはっ水性をうるためには、繊維表面を平滑に被覆する従来の加工方法によるよりも、繊維表面にシリコーンが散在すると考えられる放射線グラフト法を用いるほうが有利であろう。

3) すぐれたはっ水耐久性は、放射線グラフト法を用いて、許される範囲内で照射線量を増加し、生成したラジカルまたはパーオキシドが効果的に繊維とシリコーンとの結合のために使用されるような、高温処理やエージ

ングなどの後処理をおこなえば比較的容易に得られる。

(註) グラフト綿布でも 10 回以上ドライクリーニングを繰返すとはっ水度が 80 以下に減少する。しかし、はっ水性が低下しても重量減少は認められず、赤外吸収スペクトルの測定結果でも初期と同量のシリコーンが残存していることが明らかである。グラフト綿布のはっ水性低下の原因は現在のところ説明することができない。

文 献

- 1) 清水治通, 篠崎善治, 飯塚義助, 千谷利三; 工化 67, 1281 (1964)
- 2) 中尾一宗; 有合化, 24, 598 (1966)
- 3) 瓜生敏三, 和田正; 工化, 62, 74 (1959)
- 4) 仁田勇, 大西俊一, 池田勇一, 杉本俊一; 放高研年報, 2, 219 (1961)
- 5) 桜田一郎, 岡田紀夫, 木村藤子, 嶺川奈美子; 放高研年報, 2, 62 (1961)
- 6) 瓜生敏三, 和田正; 工化, 61, 362 (1958)

“Man Made Fibers”

—Science and
Technology—

化学繊維 I (全3巻)

Mark, Atlas, 編
Cernia

石川欣造 / 温品謙二訳

A 5・370ページ

¥2,000

II・III—続刊—

化学繊維の製造における繊維構造を規制する紡糸工程について、物理的基礎、原理、物性に関する諸問題を詳説。繊維関係の一般研究者・技術者向きの参考書。II, III巻は各合成繊維別にその特性について解説。

内容 繊維形成ポリマーの構造 / 紡糸工程の物理的基礎 / 湿式紡糸溶液の基礎 / 乾式紡糸溶液の基礎 / 熔融紡糸の原理 / エマルジョン・サスペンション紡糸の原理 / 転移現象と繊維構造に対するその重要性 / 繊維中の高分子鎖の折りたたみの役割 / 合成繊維の形態学についての今日の考え方 / コンジュゲート繊維

繊維便覧

繊維学会編

編集委員長 祖父江 寛

天然繊維・化学繊維のすべてを網羅、まったく新しい構想のもとに第一線の専門家を動員した権威ある編集。繊維工業の急速な発展に対応して最新の技術を詳述し現場に密着した生きたデータを基に豊富な図・表を用いた使いやすいデータブック。

原料編 A 5・I, 140ページ

¥5,500

内容 基礎部門/製造部門I, II/試験検査部門

加工編 A 5・I, 244ページ

¥5,500

内容 紡績部門/編織部門/染色仕上加工部門/試験検査部門

繊維物理学

—単繊維を中心として—

繊維学会編

A 5・490ページ

¥1,600

M丸善

東京・日本橋 / 振替東京5番