

絹の耐熱性に関する研究

浜岡容子*

松田克哉**

片山直浩**

中居千和**

絹の耐熱性を向上させるための処理条件・加工方法等について検討した結果、希塩酸水溶液中で処理した場合に、熱分解温度が高くなることがわかった。

1 はじめに

近年、自動車、電気・電子等あらゆる産業分野において、耐熱性材料の需要が高まっている。

絹は、優雅な風合いと美しい光沢、着心地の良さを持つ一方、水にぬれると縮む、黄変するなどの欠点があり、アイロンも 160℃までの中温でかけることが推奨されるなど、一般的には耐熱性の低い繊維であると考えられている。

しかしながら、燃焼挙動からみた繊維の分類においては、絹の限界酸素指数 (LOI: Limiting Oxygen Index) の値は 23 で、空気中の酸素濃度 20.95% よりも高い値であるため、絹は「準難燃性繊維」に分類されている¹⁾。

日常的に使用されている「耐熱性」の意味としては、①高温でも寸法変化が起きない②軟化点、融点が高い③着火点、発火点が高い④熱分解温度が高い⑤高温でも一般特性が維持される⑥高温に長時間さらしても一般特性が維持される²⁾という内容があり、実際には、どのような内容の耐熱性が求められているかが大切となる。

丹後地域は絹織物の産地であり、シルク関連企業が多く、絹の多方面への用途開拓が求められている。絹を耐熱性複合材料の素材として用いるためには、まず、絹自体の耐熱性を向上させることが求められる。

そこで、本研究では、絹の耐熱性を向上させることを目的とし、その第一段階として絹の処理条件・加工方法等について検討を行った。その結果、絹を希塩酸水溶液中で処理することにより、僅かながら絹の熱分解温度³⁾を高くすることができたので報告する。

2 材料

2.1 試料

JIS 染色堅ろう度試験用添付白布 絹 2-2

2.2 試薬

塩酸水溶液は、和光純薬工業(株)製 試薬 1mol/L 塩酸または 0.1mol/L 塩酸を、純水製造装置 (Elix3 ミリポア) で精製した純水で希釈して調製した。

2.3 機器

示差走査熱量測定装置 (DSC6200 エスアイアイ・ナノテクノロジー)、純水製造装置 (Elix3 ミリポア)、熱風定温乾燥器 (STAC-S45M 島津理化器械)、ザルトリウス電子分析天秤 (1712MP3 ザルトリウス社) を用いた。

3 方法

3.1 試料の処理

試料を所定濃度の希塩酸水溶液中に所定浴比で浸漬し、40℃～80℃の場合は振とう恒温水槽、100℃の場合は沸騰水溶液中で所定時間加熱処理を行った。その後、流温水で十分に洗浄して処理を終了した。

3.2 熱分析

試料を 105℃で絶対乾燥後、温度 20℃・相対湿度 65%RH の恒温恒湿室に一夜以上静置して調湿した後、次の測定条件で示差走査熱量 (DSC) 測定を行った。熱分解温度は、DSC 曲線の 310℃付近に観察される吸熱ピーク温度³⁾として求めた。

* 企画連携課主任研究員

** 企画連携課技師

<示差走査熱量(DSC)測定条件>

- ・試料量: 約 1.5mg
- ・試料容器: 簡易密封容器
- ・窒素ガス流入速度: 70mL/分
- ・昇温速度: 10°C/分
- ・測定開始温度: 30°C
- ・測定終了温度: 350°C

なお、試料は試料容器底面の大きさに合わせて裁断し、容器底面に密着させることで、試料が 1.5mg と少量でも再現性のある測定が可能となった。また、窒素ガスをパージするとともに、測定終了直後に試料を炉体から取り出し、分解ガスを追い出すことで、DSC 炉体内の汚染を防いで、DSC 測定を繰り返し行った。

4 結果と考察

4.1 純水浸漬処理温度変化

試料約 0.5gを耐熱瓶に入れ、純水 100mL を注入して浸漬し、40°C、50°C、60°C、80°Cに設定した恒温振とう水槽内で 1 時間加熱処理した後、試料を取り出し流水で十分に洗浄した。浸漬温度を変化させて処理した後の試料の熱分解温度と浸漬残液のpHを図 1 に示す。なお、処理前の純水の pH は、6.2 であった。

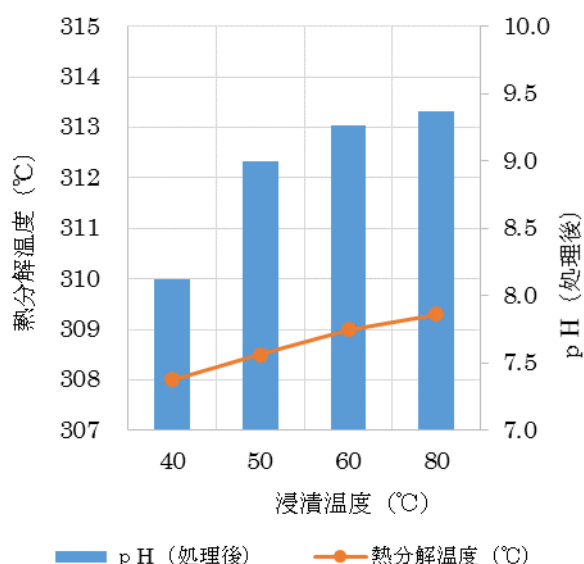


図 1 純水浸漬処理温度変化

この結果から、浸漬温度が高いほど処理後のpHは

高くなり、熱分解温度も僅かに上昇する傾向にあることがわかった。浸漬後のpHが高くなったのは、試料からのアルカリ溶出によるものと推測される。溶出後の残液のpHが高温ほど高くなったのは、浸漬温度が高温になるほど、試料に含まれるアルカリが溶出され易くなるためと考えられる。

以上の結果から、絹布には精練時のアルカリが残留しており、純水中で加熱処理することにより、アルカリが溶出されることがわかった。また、液中に溶出したアルカリの量が多いほど、溶出後の試料の熱分解温度は高くなる傾向のあることがわかった。

4.2 希塩酸濃度と熱分解温度

試料を純水中に浸漬して加熱処理するとアルカリが溶出し、溶出後の試料の熱分解温度が高くなることがわかったので、次に試料に残留するアルカリを中和するため、希塩酸水溶液中での浸漬処理を試みた。

0.1mol/L 塩酸を純水で段階希釈して 10^{-2} ~ 10^{-5} mol/L 塩酸水溶液を作製し、pH の異なるこれらの希塩酸水溶液に試料を浴比 1:200 で浸漬し、いずれも 60°Cで 20 分間加熱処理した。処理後の残液の pH と試料の熱分解温度を図 2 に示す。

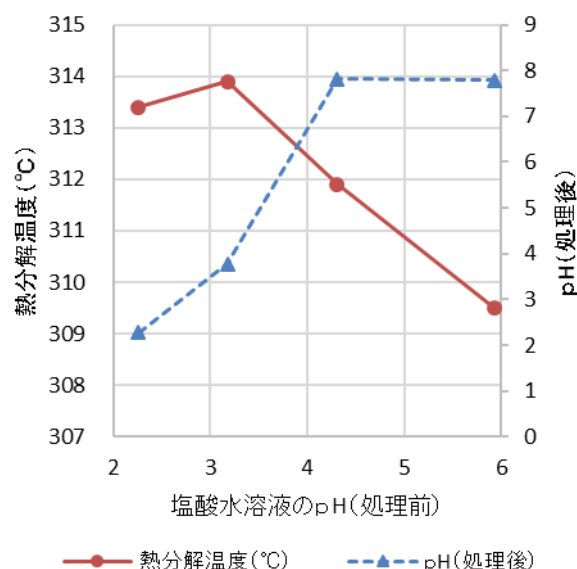


図 2 塩酸水溶液のpHと熱分解温度

その結果、 10^{-3} mol/L 塩酸を用いた場合に、熱分解温度は最高の値となった。また、この場合の処理残液のpHは、3.77で、絹の等電点⁴⁾に近い値を示し

た。これらのことから、塩酸水溶液中での浸漬加熱処理により、絹布に含まれていたアルカリが中和されたために熱分解温度が高くなったと推測される。

4.3 処理時間変化

次に、4.2において熱分解温度が最高となった 10^{-3}mol/L 塩酸を用い、浴比1:200で試料を浸漬した後、60°Cの恒温水槽中で処理時間を5分~60分に変化させて加熱処理を行った。処理後の残液のpHと試料の熱分解温度を図3に示す。

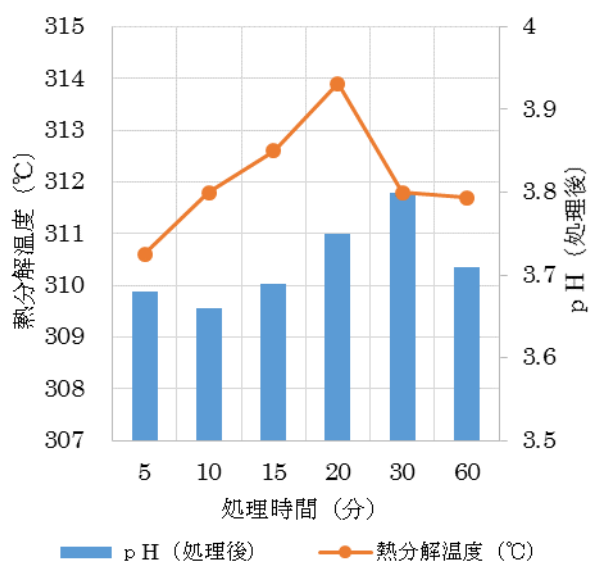


図3 60°C浸漬時間変化(10^{-3}mol/L 塩酸)

その結果、熱分解温度は60°Cでの処理時間が20分までは処理時間の増加とともに高くなったが、30分以上になると低下した。処理後の残液のpHは、処理時間30分まではほぼ処理時間の増加とともに上昇したが、処理時間が60分になると、低下した。

これらのことから、 10^{-3}mol/L 塩酸水溶液中での60°C浸漬加熱処理時間は、20分間程度が最適であることがわかった。

5 まとめ

絹の耐熱性を向上させるための処理条件等について検討した結果、次のことがわかった。

- (1) 絹布には精練時のアルカリが残留しており、純水中で加熱処理することにより、アルカリが溶出された。
- (2) 純水浸漬加熱処理によりアルカリが溶出した後の絹布の熱分解温度は、液中に溶出したアルカリの量が多いほど高くなった。
- (3) 10^{-3}mol/L 塩酸水溶液中で60°C20分間浸漬加熱処理後の絹布の熱分解温度は約314°Cとなり、未処理絹布の熱分解温度約309°Cと比べ約5°C高くなった。

6 おわりに

絹布を純水中に浸漬して加熱処理したところ、処理残液のpHがアルカリ性であったことから、絹の耐熱性を向上させるには、絹布に残留するアルカリを中和することが有効と考え、それを実証するために希塩酸を用いて浸漬加熱処理を行った。その結果、絹の熱分解温度を5°C程度高くすることができた。

しかしながら、塩酸は強酸であり、高濃度の塩酸は絹を溶解することから、今後は他の弱酸等による処理を検討する計画である。また、処理後の絹の強伸度等についても測定し、熱分解温度との関係を調べるのが今後の検討課題である。

参考文献

- 1) 越智清一:繊維機械学会誌, **63**, 25(2010)
- 2) 小沢周二:高分子, **26**, 341(1977)
- 3) 日本熱測定学会・応用熱測定研究グループ:応用熱分析44-45, 日刊工業新聞社(1996)
- 4) 加藤弘:絹繊維の加工技術とその応用 78, 繊維研究社(1987)