

研究論文

自己組織化単分子膜(SAM)形成技術による不織布のはっ水加工

山田圭二^{*1}、岡田光了^{*2}、村井美保^{*3}

Water-Repellent Treatment of Nonwoven Fabric with Self-Assembled Monolayer

Keiji YAMADA^{*1}, Mitsunori OKADA^{*2} and Miho MURAI^{*3}Owari Textile Research Center^{*1~3}

本研究では、名古屋大学の技術シーズ「自己組織化単分子膜（SAM）形成技術」を活用して、ポリエステル不織布へのはっ水加工技術の開発を行った。不織布にあらかじめ真空紫外光（VUV）を連続的に照射して表面を活性化した後、SAM 形成原料であるメチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン及び 1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクタルトリメトキシシランを用いた化学蒸着（CVD）により SAM を形成した結果、メチルトリメトキシシラン以外の SAM 形成原料において、水滴接触角 130° 以上のはっ水性を示した。

1. はじめに

はっ水性を付与する機能加工は繊維分野で幅広く行われており、一般的に樹脂加工が施されている。しかし、樹脂加工での湿式プロセスでは、原料・水・エネルギーを大量消費するため環境負荷が大きく、環境負荷の小さい代替加工の開発が求められている。

当センターでは名古屋大学の技術シーズ「自己組織化単分子膜（SAM）形成技術」¹⁾²⁾を繊維の機能性加工に応用する技術開発に取り組んでおり、同技術を活用して環境負荷の小さい乾式プロセスで疎水性官能基からなるナノレベルの分子膜をポリエステル繊維物表面に結合させてはっ水性を付与する開発を行ってきた³⁾⁴⁾。今までの繊維物では衣料用途として開発しており、それ以外の用途、たとえばカーペットやフィルタなど不織布への SAM 形成技術によるはっ水加工も求められている。

そこで本研究では SAM 形成試薬を用いて、SAM 形成したポリエステル不織布のはっ水性を評価し検証した。

2. 実験方法

2.1 使用試料

実験用ポリエステル不織布は表 1 に示す試料を用いた。

2.2 真空紫外光（VUV）連続照射

SAM をポリエステル繊維物に固着させるための前処理には、キセノンエキシマランプ（Model: MEBF-380BQ、波長 172nm、光強度 50mW/cm² 以上（メーカー公称値）、(株)エム・ディ・エキシマ製）を搭載した VUV 照射装置

表 1 ポリエステル不織布の仕様

名称	素材	不織布の製法 フリース形成法 繊維間結合法	色	厚み (mm)	比重 (g/m ²)	厚さ1mm あたり比重 (g/m ²)
試料 1	ポリエステル 100%	スパンボンド法 ケミカルボンド法	白色 (未染色)	0.55	250	455
試料 2	ポリエステル 100%	乾式法 ニードルパンチ法	黒色 (原料着色)	1	200	200
試料 3	ポリエステル 100%	乾式法 ニードルパンチ法	黒色 (原料着色)	5	1000	200

（(株)エヌ工房製）を用いた。試料をステージに載せ、点灯したランプ下部を往復させることによって試料に VUV を照射した。試料とランプ下部との距離は約 5mm（装置構成上ほぼ最も接近した距離）、試料搬送速度は約 1mm/sec（装置構成上ほぼ最も遅い速度）、往復回数を 2 回とした。

2.3 化学蒸着（CVD）処理

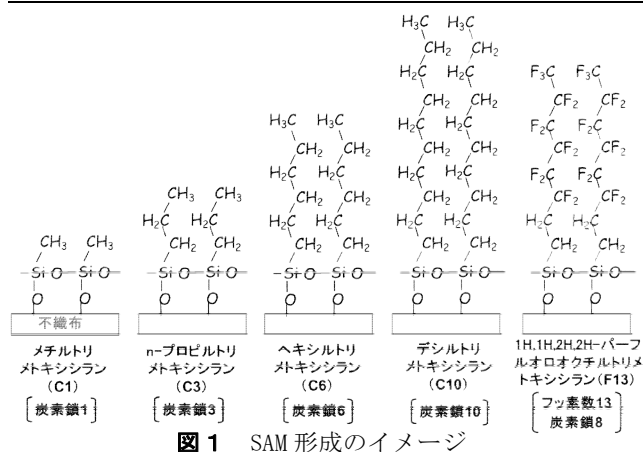
2.3.1 SAM 形成試薬

SAM 形成に用いたシラン化合物を表 2 に記す。また、下記の 5 種類の試薬での SAM 形成の状態を図 1 に示す。

表 2 SAM 形成試薬

	名称	化学式	略記	処理温度(°C)
①	メチルトリメトキシシラン	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	C1	100,150
②	n-プロピルトリメトキシシラン	C ₃ H ₇ Si(OCH ₃) ₃	C3	100,150
③	ヘキシルトリメトキシシラン	C ₆ H ₁₃ Si(OCH ₃) ₃	C6	150
④	デシルトリメトキシシラン	C ₁₀ H ₂₁ Si(OCH ₃) ₃	C10	150
⑤	1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクタルトリメトキシシラン	C ₈ F ₁₇ Si(OCH ₃) ₃	F13	150

^{*1} 尾張繊維技術センター 機能加工室（現商業流通課 計量センター） ^{*2} 尾張繊維技術センター 機能加工室（現産業技術センター 化学材料室） ^{*3} 尾張繊維技術センター 機能加工室



2.3.2 CVD 処理

VUV 照射したポリエステル不織布（幅 30cm×長さ 20cm）と 200 μ L の SAM 形成原料を入れたガラス瓶 6 本をステンレス容器（36.5cm×26cm×高さ 9cm）に入れて蓋をし、密閉状態にした。これを 100℃または 150℃に維持した熱処理装置に入れ、バッチ式で 120 分間処理した（図 2）。

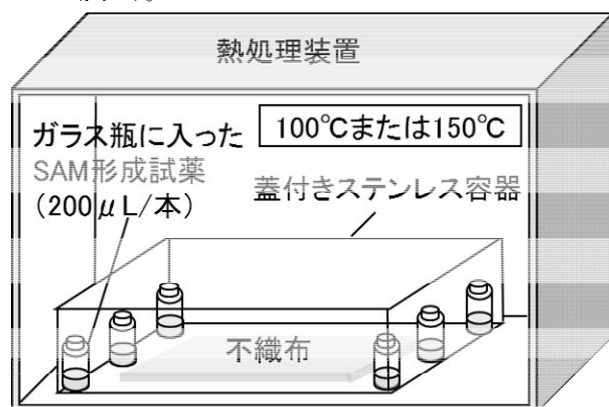


図 2 CVD 処理実験の概略図

2.4 接触角測定

接触角測定装置（DropMaster-501 協和界面科学（株）製）により、純水を用いて水滴接触角を 10 回測定した。滴下する水滴量を 4 μ L とし、滴下 2 秒後に不織布上の水滴の画像を取得して水滴接触角（図 3）を得た。

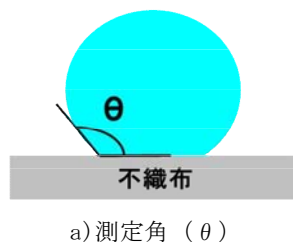


図 3 接触角の測定

2.5 はっ水度試験

JIS L1092 に準じて、水 250mL を 25 秒～30 秒スプ

レー後、湿潤状態の比較見本と比較し判定した。

2.6 蛍光 X 線分析

エネルギー分散形蛍光 X 線分析装置（EDX-900HS（株式会社島津製作所製）により、不織布上に形成された SAM に含まれるケイ素（Si）の蛍光 X 線（Si-K α 線）Net 強度（ピーク面積）を測定して、SAM 形成量の指標とした。測定条件は、印加電圧 50kV、電流 1000 μ A、照射面積 ϕ 10mm、測定時間 200 秒、真空雰囲気である。なお、SAM 形成していない未処理のポリエステル不織布では、ピークは検出されなかったため、蛍光 X 線 Net 強度を 0 (cps/ μ A) とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 SAM 形成したポリエステル不織布の水滴接触角評価

表 2 に示す条件で SAM 形成したポリエステル不織布の水滴の写真（図 4）と水滴接触角の結果（表 3）を示す。表 3 の値は 10 回測定した平均値と標準偏差で示した。試料 1 を用い、処理温度 100℃で C1、150℃で C1、C3 の場合を除き、水滴接触角 130° 以上を得ることができた。試料 2、3 は実験を行った全ての SAM 形成条件で試料 1 よりも水滴接触角が大きくなった。厚さ 1mm あたりの比重は、試料 1 では 455g/m²、試料 2、3 では 200 g/m²であり、試料 1 より比重の小さい試料 2、3 は空隙（空気層）が大きくなるため、表面形状の凹凸効果によって水滴接触角が大きくなると考えられる。また、試料 1 の結果から、はっ水剤の炭素鎖の長さ（C1<C3<C6<F13<C10）が長いほど水滴接触角が大きくなることが明らかとなった。

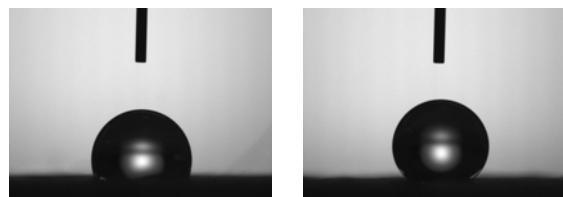


図 4 水滴の写真（左：未処理、右：150℃、C10）

3.2 SAM 形成したポリエステル不織布のはっ水度試験の評価

表 2 に示す条件で SAM 形成したポリエステル不織布のはっ水度試験の結果（表 4）を示す。表 4 の値は JIS L1092 に準じて下記の湿潤状態の比較見本と比較して判定した。

各試料の SAM 形成条件 150℃で C6、C10、F13 を比較すると、試料 1 は 3 級でははっ水効果が高く、試料 2、3 は 2 級となった。この理由として、試料 2、3 は比較的大きな空隙を有していることにより、試験時（シャワー）の水圧で空隙に水が入り込みやすくなると考えられる。

表3 SAM 形成したポリエステル不織布の水滴接触角

	水滴接触角(°)								
試薬	未処理		C1		C3		C6	C10	F13
処理温度(°C)	100	150	100	150	100	150	150	150	150
試料1	110.4 (±3.0)	110.4 (±3.0)	124.3 (±1.4)	124.9 (±0.6)	131.2 (±1.9)	127.8 (±1.6)	131.0 (±1.6)	134.0 (±0.7)	132.5 (±1.7)
試料2			139.7 (±0.9)	141.0 (±1.0)	142.4 (±1.3)	141.8 (±0.7)	142.6 (±0.7)	144.1 (±0.7)	145.2 (±1.0)
試料3			141.9 (±1.9)	143.7 (±1.2)	142.4 (±1.2)	142.5 (±1.0)	143.0 (±1.2)	144.9 (±1.4)	144.7 (±1.3)

表4 SAM 形成したポリエステル不織布のはっ水度

	はっ水度試験(級)								
試薬	未処理		C1		C3		C6	C10	F13
処理温度(°C)	100	150	100	150	100	150	150	150	150
試料1	1	1	1	2	2	2	3	3	3
試料2	1	1	1	1	2	2	2	2	2
試料3	1	1	1	2	2	2	2	2	2



- 1級：表面全体に湿潤を示すもの（はっ水効果なし）
 2級：表面の半分に湿潤を示し、小さな個々の湿潤が布を浸透する状態を示すもの
 3級：表面に小さな個々の水滴状の湿潤を示すもの
 4級：表面に湿潤しないが小さな水滴の付着を示すもの
 5級：表面に湿潤及び水滴の付着がないもの（はっ水効果大）

また、試料1の結果で、SAM 形成試薬の炭素鎖の長さ(C1<C3<C6<F13<C10)が6以上で3級となっていることから、炭素鎖が長いのはっ水剤を用いることではっ水試験の評価が向上すると考えられる。

3.3 SAM 形成したポリエステル不織布のSAM 形成量(蛍光X線 Net 強度)の評価

表2に示す条件でポリエステル不織布の蛍光X線スペクトルの測定例(図5)と結果(表5)を示す。蛍光X線 Net 強度はピーク面積から算出し、その結果、SAM 形成処理を行ったものはいずれもスペクトルを検出し、ピーク面積を算出することができた。よって

不織布の表面にSAM 膜が形成できていることを定量的に確認することができた。

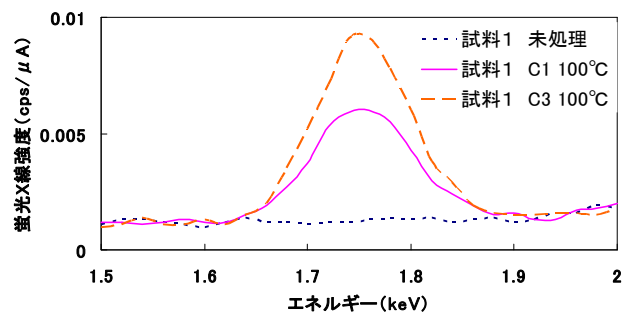


図5 蛍光X線スペクトルの測定例

表5 SAM 形成したポリエステル不織布の蛍光X線 Net 強度

	蛍光X線Net強度(×10 ⁻² cps/μA)								
試薬	未処理		C1		C3		C6	C10	F13
処理温度(°C)	100	150	100	150	100	150	150	150	150
試料1	0	0	2.81	4.96	4.53	4.24	7.37	4.69	1.80
試料2	0	0	4.84	5.59	3.09	5.17	7.26	5.80	2.23
試料3	0	0	4.41	4.92	2.87	3.90	6.44	4.42	1.61

4. 結び

「自己組織化単分子膜(SAM)形成技術」を活用して、不織布へのはっ水加工技術の開発を SAM 形成試薬 C1、C3、C6、C10 及び F13 を用いて行った。本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- ・ SAM 形成試薬 C3、C6、C10 及び F13 を用いた化学蒸着 (CVD) により SAM を形成した結果、C3、C6、C10、F13 ではっ水度が 2 級以上となった。

- ・ 炭素鎖の長い SAM 形成試薬を用いてはっ水処理することではっ水度が高くなる傾向が見られる。

付記

本研究は、愛知ナノテクものづくりクラスター成果活用促進事業（公益財団法人科学技術交流財団）の研究開発にて実施した内容の一部である。

謝辞

本研究を実施するにあたり、ご助言・ご協力をいただいた名古屋大学齋藤永宏教授をはじめ齋藤研究室の皆様並びに竹田印刷(株)石黒様、村上様に感謝いたします。

文献

- 1) 特許第 4065962 号
- 2) 特許第 5099811 号
- 3) 杉本, 山田, 村井, 吉村: 愛知県産業技術研究所研究報告, **10**, 90 (2011)
- 4) 山田, 藤田, 池上: あいち産業科学技術総合センター報告, **1**, 110 (2012)