

自己組織化単分子膜(SAM)形成技術による 織物のはっ水加工と耐久性評価

杉本貴紀^{*1}、山田圭二^{*2}、村井美保^{*2}、吉村 裕^{*3}

Water-repellent Treatment and the Durability of Fabrics with Self-Assembled Monolayer

Takanori SUGIMOTO^{*1}, Keiji YAMADA^{*2}, Miho MURAI^{*2}
and Hiroshi YOSHIMURA^{*3}

Owari Textile Research Center, AITEC^{*1*2*3}

本研究では、名古屋大学高井教授らの技術シーズ「自己組織化単分子膜(SAM)形成技術」を活用して、織物へのはっ水加工技術の開発とその耐久性評価を行った。ポリエステル織物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させ、SAM形成原料であるデシルトリメトキシシラン及びフッ化アルキルシランを熱化学蒸着(CVD)した。これにより、A4サイズの織物に対して均一なSAM形成を実現した。また、その耐久性について評価し、学振式摩擦試験1000往復後では初期と同等の水滴接触角、洗濯試験10回後でも初期の9割程度の水滴接触角を示した。これらのことから、SAM形成技術により比較的耐久性の高い織物のはっ水加工が可能であることを明らかにした。

1. はじめに

織物にはっ水性やはっ油性を付与する機能加工は、衣料分野で幅広く行われており、市場・ユーザーが求める必須の加工となっている。このような中で、従来の繊維製品と差別化を図るため、はっ水性や防汚性など更なる高機能性を付与する技術の開発が求められている。

当センターでは、一昨年度より名古屋大学高井教授らの技術シーズ「自己組織化単分子膜(SAM)形成技術」^{1)~3)}を織物の機能性加工に応用する技術開発に取り組んでおり、同技術を活用して疎水性官能基から成るナノレベルの分子膜をポリエステル織物表面に結合させて機能性を付与した織物の開発を行った⁴⁾。その結果、水滴接触角130°以上が得られ、新規はっ水加工方法としての有効性が認められた。ただし、試料サイズが5cm角と小さく、SAMによるはっ水加工の大面积化とその耐久性評価が課題であった。

本研究では、ポリエステル織物を用いてA4サイズでのSAMの均一形成のための最適条件を導出し、その耐久性を評価して、実用化の可能性を検証した。

2. 実験方法

2.1 真空紫外光(VUV)連続照射

SAMをポリエステル織物に固着させるための前処理として、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³⁾((株)エヌ工房製)を用いた(図1)。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)である。



図1 VUV連続照射の様子

2.2 熱化学蒸着(CVD)処理

2.2.1 SAM形成試薬

SAM形成に用いたシラン化合物を下記に記す。

・デシルトリメトキシシラン(C₁₀H₂₁Si(OCH₃)₃)、信越

^{*1} 尾張繊維技術センター 加工技術室(現基盤技術部)

^{*2} 尾張繊維技術センター 加工技術室(現機能加工室)

^{*3} 尾張繊維技術センター 加工技術室(現三河繊維技術センター 豊橋分場)

化学、C10 と略記)

・1H,1H,2H,2H,-パーフルオロオクチトリメトキシシラン ($\text{C}_8\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、和光純薬、F13 と略記)

2.2.2 熱 CVD 処理

VUV 照射したポリエステル織物と SAM 形成原料の入った容器を 150°C に維持した熱処理装置に入れ、バッチ式で 120 分処理した。

2.3 接触角測定

接触角測定装置 (DropMaster-501 協和界面科学㈱製) により、純水を用いて水滴接触角を測定した。滴下する水滴量を $4\mu\text{l}$ とし、滴下 2 秒後に織物上の水滴の画像を取得して水滴接触角を得た。

2.4 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、織物上に形成された SAM に含まれるケイ素 (Si) の蛍光 X 線 ($\text{Si-K}\alpha$ 線) を測定して、SAM の状態の指標とした。測定条件は、印加電圧 50kV 、電流 $1000\mu\text{A}$ 、照射面積 $10\text{mm}\phi$ 、測定時間 200sec である。なお、SAM 形成していない未処理のポリエステル織物では、 $\text{Si-K}\alpha$ 線は検出されなかったため、以下に示す実験結果ではケイ素の蛍光 X 強度を 0 ($\text{cps}/\mu\text{A}$) とした。

2.5 摩擦試験

JIS L0849「摩擦に対する染色堅ろう度試験方法」に規定される学振式摩擦試験機を用いて耐摩擦性を調べた。短冊状の試料上を往復する摩擦子には、SAM 形成に用いた織物と同じポリエステル織物を用いることとした。摩擦子を試料に押しつける荷重は 1.96N (200g)、摩擦距離は 120mm 、摩擦速度は 30 往復/分である。試験回数は最大 1000 往復とした。

2.6 洗濯試験

JIS L0217「繊維製品の取扱いに関する表示記号及びその表示方法」に規定される 103 法に準拠して、約 20cm 四方の試料を用いて洗濯試験を行った。装置は家庭用二層式電気洗濯機を用い、標準水量 (液温 40°C) にて浴比 1:30 (試料重量 1 に対して水量 30) となるように試料と負荷布を投入し、家庭用洗剤 (メーカー指定量) を加えて試験を行った。洗濯の 1 工程は、「5 分洗濯→脱水→2 分すすぎ洗い→脱水→2 分すすぎ洗い→日陰でつり干し」であり、試験回数は最大 10 回とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 VUV 連続照射条件の検討

VUV 連続照射の最適条件を導出するため、VUV ランプ下の往復回数を 0~3 回とし、熱 CVD により SAM 形成した場合の水滴接触角、 $\text{Si-K}\alpha$ 線の蛍光 X 線強度を図

2 に示す。なお、この実験のみ試料サイズは 7cm 角とした。試薬 C10 では、VUV 連続照射による前処理の往復回数が 0.5 以上で、水滴接触角が 130° 以上の一定値を示した。一方、ケイ素の蛍光 X 線強度値は往復回数とともに大きくなり、2 往復以上ではほぼ一定となった。VUV ランプ下の往復回数が多いほど、SAM と織物のアンカーとなる親水基 (OH 基、COOH 基等) の織物表面への導入量が多くなり、それらのほぼ全てにシラン化合物の分子が結合すると織物上に分子の中核をなすケイ素の数が増える。その結果、蛍光 X 線強度が大きくなったものと考えられる。蛍光 X 線強度が大きいほど、緻密で整然とした均一な SAM が形成されたと考えられる。従って、少量の水滴を滴下した程度の初期は水性は往復回数 0.5 回で得られるが、SAM 形成の均一性と高い耐久性を実現するには、試薬 C10 の場合は往復回数 2 回以上が好ましいと考えられる。

また、試薬 F13 の場合は、VUV 照射の有無に関わらず水滴接触角が 135° 以上を示したものの、ケイ素の蛍光 X 線強度は往復回数が多いほど大きくなる傾向を示した。

以上のことから、VUV 連続照射の最適条件として、高い均一性と耐久性の有する SAM が得られることを想定して 2 往復とした。なお、この条件は本研究で用いた装置の場合のものであり、試料と VUV ランプの距離や試料搬送速度、ランプの出力にも依存するものであることを付記する。

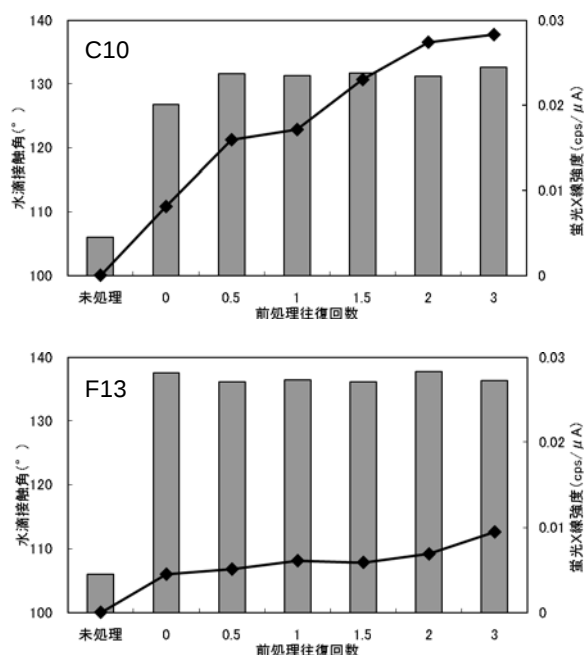


図2 VUV 連続照射条件の検討 (棒: 水滴接触角、折れ線: 蛍光 X 線強度)

3.2 織物への SAM 形成の均一性

SAM の均一性を評価するために、A4 サイズのポリエステル織物に対して、前述の VUV 連続照射 2 往復による前処理と 150℃、120 分の熱 CVD により SAM 形成した。試料上の 9 点（図 3）の水滴接触角とケイ素の蛍光 X 線強度を測定した結果を図 4 に示す。どちらの試薬においても、水滴接触角・蛍光 X 線強度ともに位置に依らずほぼ一定値を示しており、本研究の SAM 形成手法により、織物上に均一に SAM 形成できることが分かった。

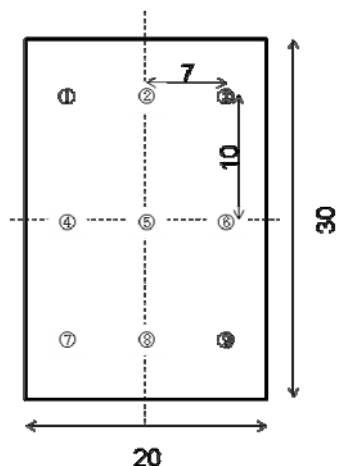


図 3 SAM 形成の均一性評価位置（単位：cm）

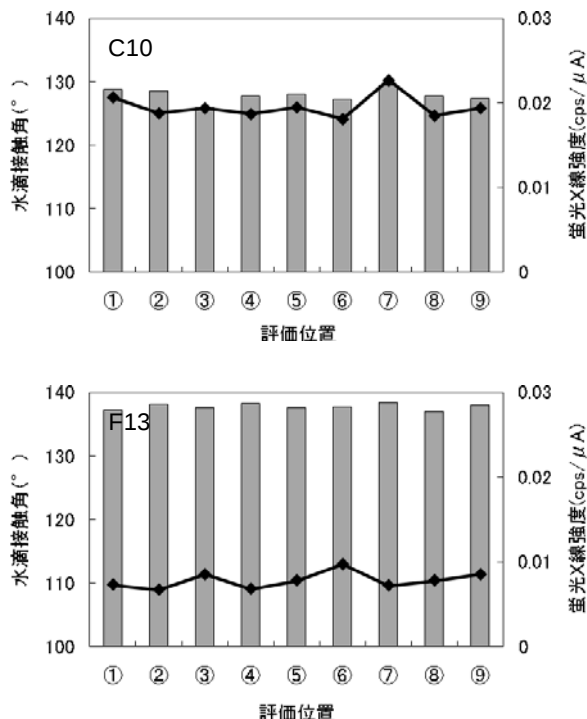


図 4 SAM 形成の均一性評価（棒：水滴接触角、折れ線：蛍光 X 線強度）

3.3 SAM 形成織物の耐久性評価

織物上に形成した SAM の耐久性を評価するため、A4 サイズのポリエステル織物を用いて、VUV 連続照射で 2 往復後、熱 CVD（2.2.2 項）により SAM 形成し、摩擦試験（2.5 節）、洗濯試験（2.6 節）のための試料を採取した。

3.3.1 耐摩擦性

摩擦試験から得られた水滴接触角と蛍光 X 線強度を図 5 に示す。未処理の水滴接触角 106° に対して、試薬 C10 では試験前の水滴接触角 128° であり、摩擦 1000 往復後においても水滴接触角 124.7° を示した。また、SAM の含まれるケイ素の蛍光 X 線強度も、試験前から摩擦 1000 往復後までほぼ一定値を示した。このことから、SAM を構成する分子が摩擦試験の過程で織物表面から脱落することなく、表面に強く結合していることが推察される。従って、試薬 C10 を用いた SAM は摩擦試験 1000 往復に対して高い残存性能を示すことが明らかとなった。

また、試薬 F13 についても同様に、試験前の水滴接触角は 137.6°、摩擦 1000 往復後は水滴接触角 134.7° であり、蛍光 X 線強度も試験前後でほぼ変化がみられなかった。これらのことから、試薬 F13 を用いた SAM においても摩擦試験 1000 回に対して高い残存性能が得られることを明らかにした。

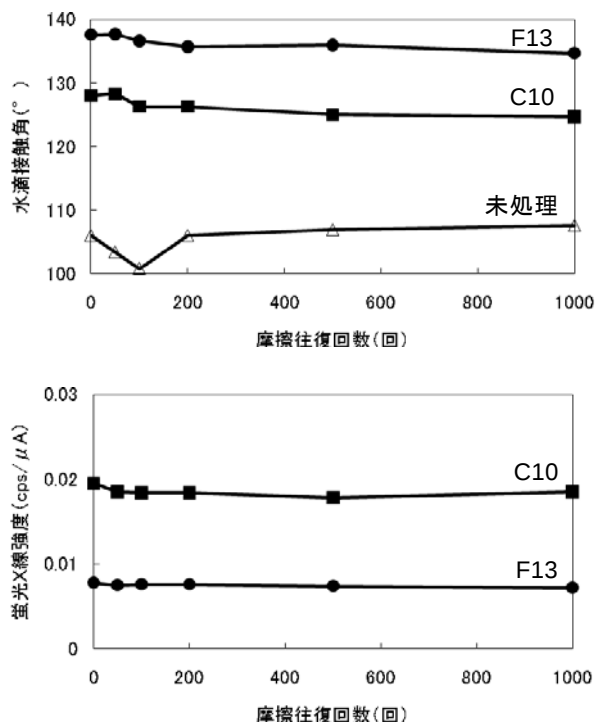


図 5 SAM 形成ポリエステル織物の耐摩擦性

3.3.2 耐洗濯性

洗濯試験から得られた水滴接触角と蛍光 X 線強度を図 6 に示す。試薬 C10 では試験前の水滴接触角 128° に対し、洗濯 10 回後には 123.5° 、試薬 F13 では試験前の水滴接触角 137.6° に対して洗濯 10 回後は 131° を示した。従って、どちらの試薬でも洗濯 10 回後に初期の 9 割程度の水滴接触角を示したが、前節の摩擦試験に比べて水滴接触角の低下がやや大きかった。SAM の含まれるケイ素の蛍光 X 線強度については、試験前から洗濯 10 回後までほぼ一定値を示した。これらのことから、SAM を構成する分子が洗濯試験の過程においても織物表面から脱落せず、強く結合しているが、水滴接触角がやや低下していることから、SAM の構造に何らかの乱れなどが生じていることが推察される。これについては、今後さらに詳細な分析が必要である。以上のことより、織物上に形成した SAM は洗濯試験 10 回に対して比較的高い残存性能を示すことが明らかとなった。

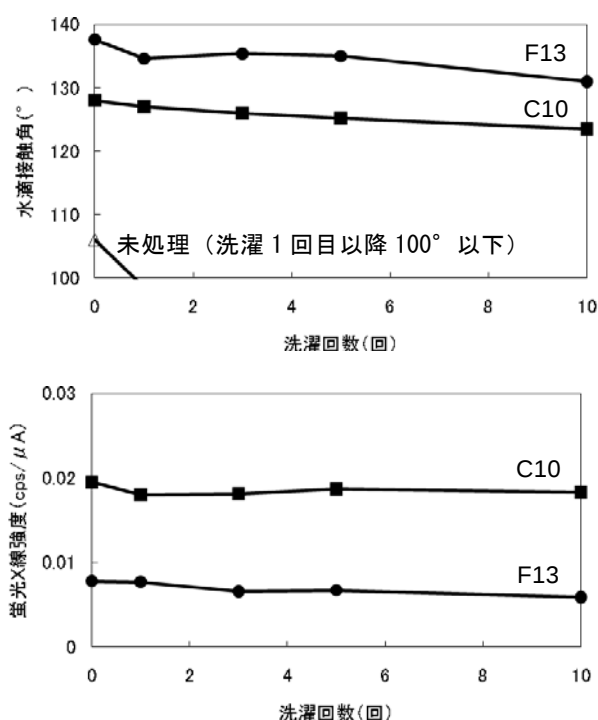


図 6 SAM 形成ポリエステル織物の耐洗濯性

4. 結び

本研究では、「自己組織化単分子膜 (SAM) 形成技術」を活用して、織物へのはっ水加工技術の開発とその耐久性評価を行った。その結果、A4 サイズのポリエステル織物に対して均一な SAM 形成を実現した。また、その耐久性について評価し、学振式摩擦試験 1000 往復後では初期と同等、洗濯試験 10 回後でも初期の 9 割程度の水滴接触角を示し、SAM 形成技術により比較的耐久性の高い織物のはっ水加工が可能であることを明らかにした。

本結果により、VUV 照射にロール to ロール機構を組み込めば、バッチ式ではあるものの大面積の織物に対する SAM 形成が可能であり、実用化に向けた検討を進めることができる。

謝辞

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 ((財) 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。

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エコトピア科学研究所齋藤永宏教授をはじめ高井研究室・齋藤研究室の皆様並びに竹田印刷(株)黒様、村上様に感謝いたします。

文献

- 1) 特許第 4065962 号
- 2) 特許開 2008 - 161779
- 3) 特許開 2000 - 282240
- 4) 杉本, 金山, 村井, 吉村: 愛知県産業技術研究所研究報告, **9**, 108 (2008)
- 5) 後藤: 繊維学会誌, **64** (8), 199 (2008)