

研究論文

自己組織化単分子膜(SAM)形成技術による機能性織物の開発

杉本貴紀^{*1}、金山賢治^{*2}、村井美保^{*1}、吉村 裕^{*1}Development of Functional Fabrics
with Self-Assembled MonolayerTakanori SUGIMOTO^{*1}, Kenji KANAYAMA^{*2}, Miho MURAI^{*1}
and Hiroshi YOSHIMURA^{*1}Owari Textile Research Center, AITEC^{*1*2}

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」^{1)~3)}を活用して、織物への機能性ナノ分子膜形成技術の開発を行った。ポリエステル織物に前処理で真空紫外光（VUV）を照射し表面を活性化させ、SAM 形成材料であるオクタデシルトリメトキシシラン（ODS）及びフッ化アルキルシラン（FAS）を熱化学蒸着（CVD）した。これにより、疎水性官能基から成るナノ分子膜を織物表面に固定することで、はっ水性・はっ油性の機能を付与した。その結果、水滴接触角 130° 以上、n-ヘキサデカン接触角 120° が得られ、新規加工方法の有効性を立証することができた。

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。

昨年度、当センターでは、「超はっ水性ナノ分子織物の開発」⁴⁾を実施し、自己組織化単分子膜（SAM）形成技術を活用して、疎水性官能基から成るナノレベルの分子膜を織物表面に結合させて、耐久性や風合いをもつ超はっ水性織物の開発を行った。その結果、超はっ水性に近い水滴接触角が得られ、新規はっ水加工方法としての有効性が認められた。

本研究では、昨年度の研究成果を活用して、はっ水性やはっ油性の機能を付与する新しい織物加工の最適条件等を検討し、実用化の可能性について検証した。



図1 VUV 照射装置

2. 実験方法

2.1 真空紫外光（VUV）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）。試料を載せたステージをランプ下部に移動した後、一定時間ランプを点灯することにより試料に VUV を照射した。

2.2 熱化学蒸着（CVD）処理

2.2.1 SAM 形成材料及び触媒

SAM 形成に用いたシラン化合物を下記に記す。

- ・オクタデシルトリメトキシシラン（ODS：関東化学）
- ・トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（FAS3：信越化学）
- ・1H,1H,2H,2H,-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン（FAS13：和光純薬）

*1 尾張繊維技術センター 加工技術室

*2 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 開発技術室）

・ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシルトリメトキシシラン (FAS17 : Gelest 社)

また、ODS を用いた際の触媒として、チタニウムトリメチルシロキシド (Gelest 社) を希釈せずに使用した。

2.2.2 熱 CVD 処理

VUV 処理したポリエステル織物と SAM 形成材料の入った容器を所定の温度に熱した熱処理装置に入れ、一定時間処理した。

2.3 接触角

接触角測定装置 (DropMaster-501 協和界面科学(株) 製) により、接触角を測定した。はっ水性は純水、はっ油性は n-ヘキサデカンを用いて接触角を測定した。

2.4 ポリエステル繊維の表面観察

原子間力顕微鏡 (AFM : XE-100 パークシステムズ社製) により、ポリエステル繊維の表面観察を行った。

2.5 白色度

分光測色計 (CM3600d コニカミノルタセンシング(株) 製) により、ポリエステル織物の白色度を測定した。白色度は JIS Z 8715 の WI で示した。

3. 実験結果及び考察

3.1 VUV 処理条件の検討

前処理条件を最適化するため、VUV の照射距離及び照射時間を検討した。ポリエステル織物に VUV 処理後、ODS を用いて熱 CVD 処理を行い、処理布の水滴接触角を測定した。処理条件を表 1、結果を図 2 に示す。

照射時間が長いほど、また、照射距離が短いほど水滴接触角は大きくなる傾向が見られた。照射距離が 13mm の場合、20 分以上照射すると水滴接触角が 140° 近くになる。また、照射距離を 3.5mm にすると照射時間 10 分で照射距離 13mm、照射時間 20 分とほぼ同等の水滴接触角が得られることから、ポリエステル織物に照射する VUV の照射条件は、照射距離 3.5mm、照射時間 10 分以上が望ましいことがわかった。以後、VUV の前処理条件を照射距離 3.5mm、照射時間 10 分として実験を進めた。

表 1 VUV 照射条件及び CVD 処理条件

材料	100%ポリエステル
面積	5cm × 5cm
VUV 照射時間	5、10、20、30 分
VUV 照射距離	3.5、13mm
CVD 熱処理条件	150℃ × 60 分
接触角測定	水滴 4 μ l ・ 滴下 5 秒後

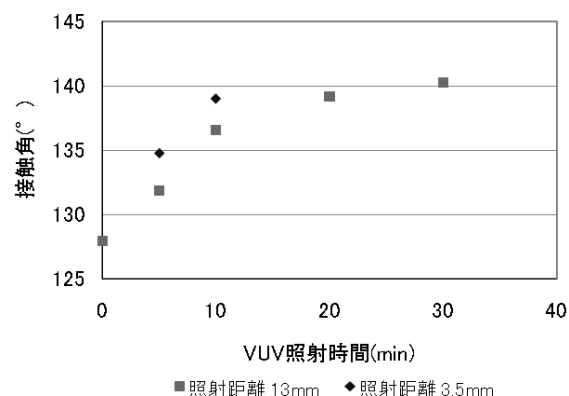


図 2 VUV 照射条件と水滴接触角

3.2 織物へのはっ水性付与のための加工条件の最適化

3.2.1 熱 (CVD) の処理条件の検討

ポリエステル織物にはっ水性を付与するため、ODS を用い、熱処理時間及び熱処理温度を検討した。処理条件を表 2、結果を図 3 に示す。

この結果、処理時間が長いほど、また、処理温度が高いほど水滴接触角は大きくなる傾向が見られた。処理温度 150℃、処理時間 90 分もしくは処理温度 200℃、処理時間 60 分で水滴接触角 130° 以上が得られた。

なお、処理温度 100℃、処理時間 60 分、または処理温度 150℃、処理時間 10 分の条件でも同様の試験を行ったが、いずれも水滴が織物に浸透してしまった。これは、CVD 処理が不十分で、SAM が十分に形成されていなかったため、織物表面が VUV で親水化された状態であったと考えられる。

表 2 熱処理条件

材料	100%ポリエステル
面積	5cm × 5cm
CVD 熱処理温度	150、180、200℃
CVD 熱処理時間	30、60、90 分
接触角測定	水滴 4 μ l ・ 滴下 5 秒後

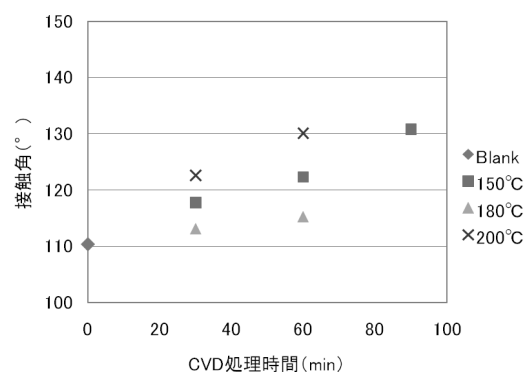


図 3 熱処理条件と水滴接触角

3.2.2 触媒によるはっ水性向上の検討

ODS を効率よくポリエステル織物に付けるため、触媒を使用して、SAM 形成に触媒が及ぼす影響について検討した。試験条件を表3に、結果を図4に示す。図4のスプレー法とは、VUV 処理した試料に触媒をスプレーで噴霧して CVD 処理を行ったものである。

表3 熱処理条件

材料	100%ポリエステル
面積	5cm × 5cm
CVD 熱処理温度	100、120、150℃
CVD 熱処理時間	60 分
接触角測定	水滴 4 μ l ・ 滴下 5 秒後

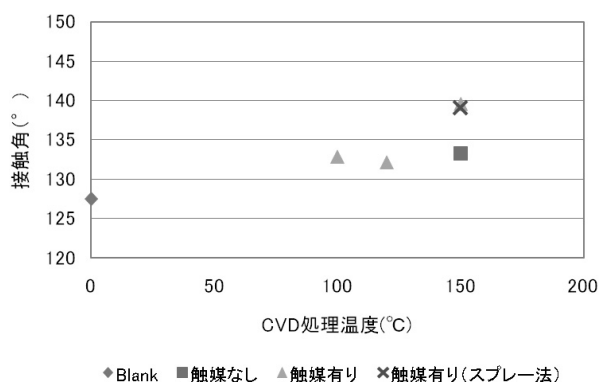


図4 SAM 形成に及ぼす触媒の効果

3.2.3 FAS によるはっ水性能

SAM 形成原料に FAS を用いて熱 CVD を行い、処理布の水滴接触角を測定し、そのはっ水性を評価した。試験条件を表4に、結果を図5に示す。

この結果、水滴接触角が 130° 以上得られ、はっ水機能が付与されることが確認された。特に、FAS13 及び FAS17 で、120℃以上で 60 分間 CVD 処理すると水滴接触角は 140° 以上あり、ODS より高い効果が得られることがわかった。

3.3 織物へのはっ油性付与のための加工条件の検討

3.3.1 SAM 形成による織物へのはっ油性付与

VUV 処理後、はっ油機能を有する FAS を用いて 100℃で 7 時間、熱 CVD を行ったポリエステル織物の n-ヘキサデカン接触角を測定した。

未処理のポリエステル織物では、n-ヘキサデカンは滴下直後に浸透してしまう。しかし、FAS13 及び FAS17 で処理すると 120° 前後となり、目標とする 60° を大幅に上回る結果が得られた。FAS3 については、100℃で 7 時間処理してもはっ油の効果は得られなかった。

表4 各はっ水処理条件

材料	100%ポリエステル
面積	5cm × 5cm
CVD 熱処理温度	100、120、150℃
CVD 熱処理時間	60 分
接触角測定	水滴 4 μ l ・ 滴下 5 秒後

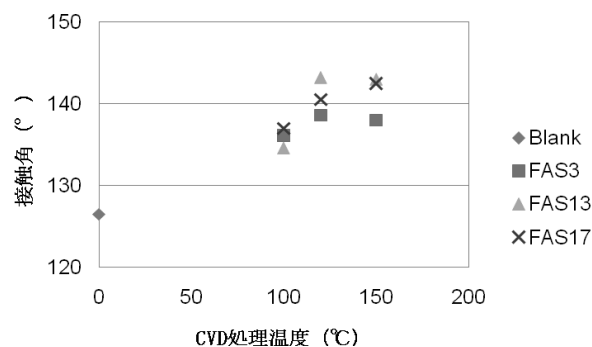


図5 FAS によるはっ水効果

3.3.2 はっ油性付与のための熱 CVD 条件の最適化

はっ油加工の熱 CVD 条件を検討するため、熱蒸着温度を 100℃、150℃、蒸着時間を 1 時間、3 時間、5 時間、7 時間とし、はっ油性織物の n-ヘキサデカンの接触角を測定した。結果を図6に示す。

この結果、接触角は、FAS13、FAS17 とも CVD 処理条件が 100℃×3 時間もしくは 150℃×3 時間以上では、差異は認められなかった。FAS17 の 100℃×1 時間は接触角の測定は可能であったが、滴下後 1 分以内には浸透してしまい、はっ油の効果はあまり見られなかった。また、その他の条件でも CVD 処理 1 時間では、n-ヘキサデカンは滴下直後に浸透してしまい、はっ油の効果は得られなかった。

また、上記方法によりはっ油加工した試料に n-ヘキサデカン 20 μ l を滴下後、n-ヘキサデカンが織物に浸透するまでの時間を測定し、吸油性を検討した。

その結果、n-ヘキサデカンの浸透時間は、処理条件により明らかな差が見られた。処理時間が短いと滴下後 5 分以内には浸透してしまうため、はっ油の効果は少ないと考えられる。30 分以上経っても浸透しなかったのは、FAS13 は 100℃×7 時間と 150℃×5 時間、FAS17 は 100℃×5 時間及び 7 時間、150℃×3 時間及び 5 時間であった。

以上の結果から、ポリエステル織物へのはっ油加工のための最適な熱 CVD 条件は

(FAS13) 100℃×7 時間もしくは 150℃×5 時間以上
(FAS17) 100℃×5 時間もしくは 150℃×3 時間以上
が望ましいと考えられる。

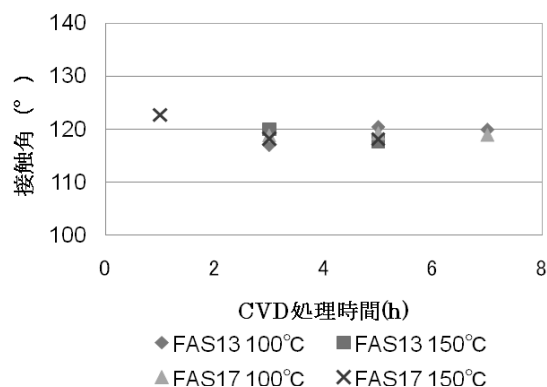


図6 熱 CVD 条件とはつ油効果

3.4 SAM 形成したポリエステル織物の表面観察

SAM 形成したポリエステル織物の表面処理状態を検討するため、AFM を用いて、未処理布と処理布の表面状態を観察した。SAM 形成の条件は FAS17 を使用し 100°C、7 時間で行った。その結果を図7に示す。

ポリエステル繊維一本の表面状態を見ると、未処理に比べて処理試料は繊維表面の凹凸がなくなり平滑になっており、繊維一本の粗さが軽減されていることがわかる。これはポリエステル表面に FAS の分子膜が形成されたためと考えられ、表面観察によっても SAM の形成が確認された。

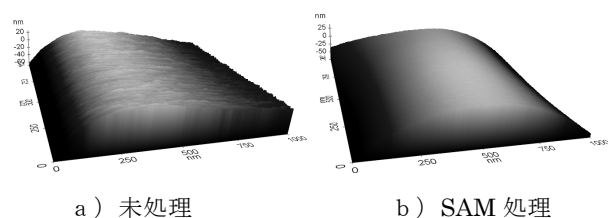


図7 AFM によるポリエステル繊維の表面状態

3.5 熱処理によるポリエステル織物の黄変

ポリエステル織物の熱処理による黄変が懸念されるため、VUV 処理後、温度及び時間を変えて熱 CVD 処理した織物の白色度を測定した。その結果を図8に示す。

処理温度が 150°C を超えると WI はかなり低下する。触媒を使用すると、WI は更に低くなり、黄変の度合いが増すこともわかった。スプレー法で特に WI が低いのは、触媒が均一に塗布できていないため、多量に付いた部分がより黄変したためと考えられる。触媒を使用した場合、処理後の ODS の残液が茶色く変色しているのが確認された。このことから、ODS と触媒の反応により変色が起こり、それがポリエステル織物の黄変にも影響していると考えられる。

また、処理時間の経過とともに WI が低下することもわかった。

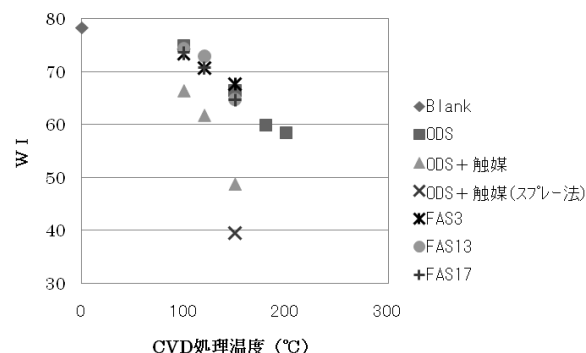


図8 CVD 処理温度と白色度の関係

4. 結び

SAM 形成技術を活用して織物表面に機能性を付与する新規加工方法について研究を行った。この研究成果により、当初目標としたはつ水性：接触角（純水）130°以上、はつ油性：接触角（n-ヘキサデカン）60°以上を実現することができた。はつ油性に関しては、目標値を大きく上回る接触角 120°を得ることができ、SAM 形成技術により高い機能性を付与できることが分かった。

本手法を実用化するためには、CVD 処理温度が比較的高く、CVD 処理時間が長いことが一つの課題である。これらは、SAM 形成原料を加熱だけで気化させるために必要なファクターである。従って、超音波加湿器などを用いて SAM 形成原料を積極的に気化させる方法を用いれば、CVD 処理の低温化・短時間化に寄与するものと考えられる。

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の研究開発にて実施した内容の一部である。

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・齋藤研究室の皆様へ感謝いたします。

文献

- 1) 特許第 4065962 号
- 2) 特許開 2008 - 161779
- 3) 特許開 2000 - 282240
- 4) 中西, 金山, 青井: 平成 21 年度愛知県産業技術研究所事業報告書, P14 (2009)
- 5) 後藤: 繊維学会誌, **64** (8), 199 (2008)