

■ 研究報告

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

愛知県産業技術研究所 尾張繊維技術センター 村井美保 山田 圭二

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。

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 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上(メーカー公称値)、(株)エム・ディ・エキシマ製)を搭載

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。



図1 VUV照射装置

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)

- ・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4μl・滴下5秒後

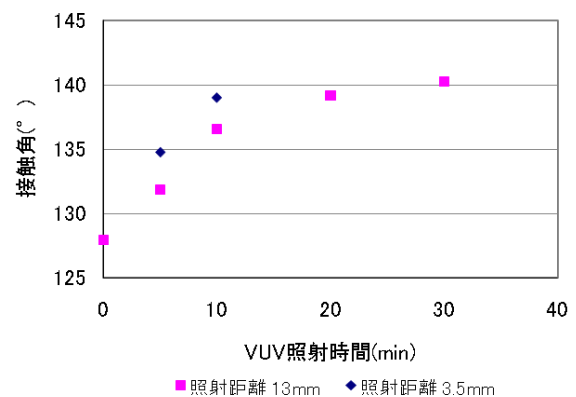


図2 VUV照射条件と水滴接触角

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4μℓ・滴下5秒後

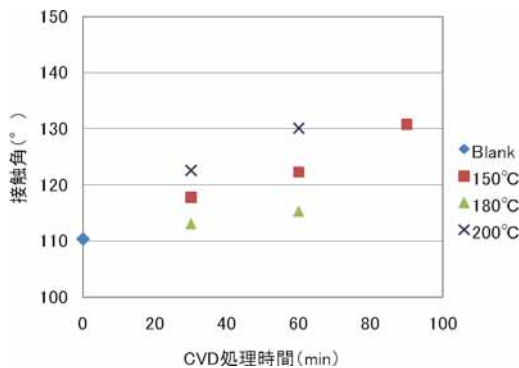


図 3 熱処理条件と水滴接触角

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4μℓ・滴下5秒後

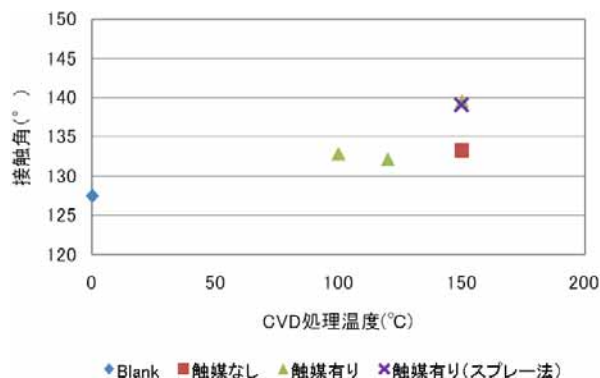


図 4 SAM 形成に及ぼす触媒の効果

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、FAS 13 及び FAS 17 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-ヘキサデカンとの接触角を測定した。

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、FAS 13 及び FAS 17 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。FAS 3 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4μℓ・滴下5秒後

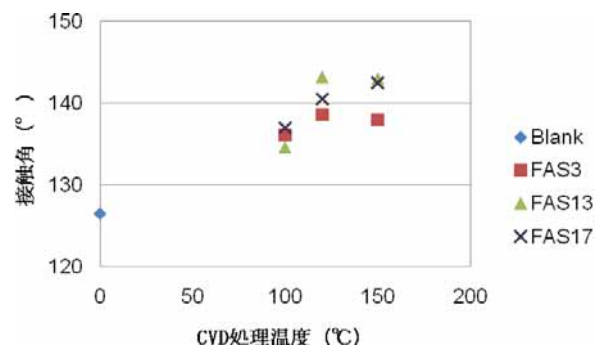


図 5 FAS によるはっ水効果

3.3.2 はつ油性付与のための熱CVD条件の最適化

はつ油加工の熱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、はつ油性織物の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、はつ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、はつ油の効果は得られなかった。

また、上記方法によりはつ油加工した試料にn-ヘキサデカン20μl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、はつ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つ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。

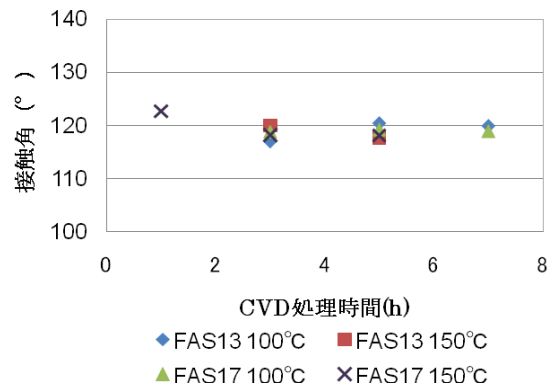
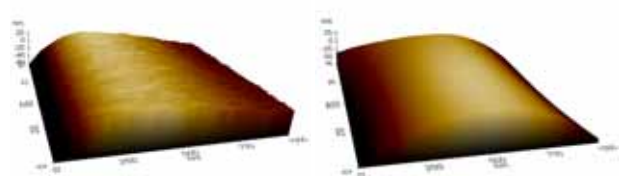


図6 熱CVD条件とはつ油効果

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、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。



a) 未処理

b) SAM 処理

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を超えるとWIはかな

り低下する。触媒を使用すると、W I 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W I 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O D S 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、O D S 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W I が低下することもわかった。

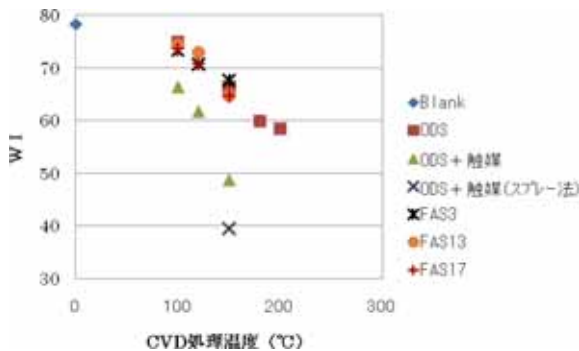


図8 C V D 処理温度と白色度の関係

4. 結び

S A M 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、当初目標としたはっ水性：接触角（純水）130°以上、はっ油性：接触角（n-ヘキサデカン）60°以

上を実現することができた。はっ油性に関しては、目標値を大きく上回る接触角120°を得ることができ、S A M 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、C V D 処理温度が比較的高く、C V D 処理時間が長いことが一つの課題である。これらは、S A M 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S A M 形成原料を積極的に気化させる方法を用いれば、C V D 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研究報告書，P14(2009)
- 5) 後藤：繊維学会誌，64 (8)，199 (2008)

さまざまな繊維の試験にお応えします！

愛知県産業技術研究所尾張繊維技術センター

多様かつ高度な新製品開発を支援するために当センターでは、多様な繊維試験機器を設置し、繊維から糸、編織物などのさまざまな試験に迅速に対応できる体制を整えていますのでご利用ください。

受付時間：9時から17時15分まで（土・日・祝日は除く）

問合せ先：愛知県産業技術研究所尾張繊維技術センター

電話 0586-45-7871（代）

<http://www.aichi-inst.jp/owari/> Eメール owari-ouyou@aichi-inst.jp