

研究論文

自己組織化単分子膜(SAM)形成技術による毛織物のはっ水加工

村井美保*1

Water-Repellent Treatment of Wool Fabrics
with Self-assembled Monolayer

Miho MURAI*1

Owari Textile Research Center*1

自己組織化単分子膜(SAM)形成技術を利用した毛織物へのはっ水加工技術に関する研究開発を行った。毛織物にはっ水性能を付与するためのSAM処理条件について検討し、処理布の物性を評価した。その結果、はっ水性能を付与するための処理条件を見出し、織物の水分率を高めることにより一定の効果が得られることが分かった。物性面では、風合い測定の結果から曲げ剛性、せん断剛性がSAM処理により和らぎ、ソフトさを向上させる傾向があることを確認した。

1. はじめに

身近な繊維製品において、はっ水加工は必要不可欠な加工となっている。従来のはっ水加工は、はっ水性のある樹脂を織物に含浸させて行うパット・ドライ・キュア法で行われている。これに対し「自己組織化単分子膜(SAM)形成技術」は、気相中でナノレベルのはっ水膜を形成させるドライプロセスによる手法である。当センターでは、平成20年度からこの技術を織物の機能性加工へ活用するための技術開発に取り組んでいる。これまでは、ポリエステル繊維を対象としたはっ水加工について研究を行ってきた。ポリエステル織物では、水滴接触角 130° 以上が得られ、SAMの均一性や摩擦、洗濯に対する耐久性も比較的良好な加工が可能となった。また、処理温度の低温化及び処理時間の短縮化についても検討を行ってきた^{1)~4)}。

本研究では、SAM形成技術を利用して、羊毛繊維表面にナノレベルの薄膜を結合させることにより、ドライプロセスによる毛織物へのはっ水性付与のための最適条件について検討し、耐久性や物性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料

実験には、市販の毛織物(ウールトロピカル(株)染色社)を用い、表1に示した条件によりSAMを形成させ、試料を作製し性能を評価した。

2.2 真空紫外光(VUV)照射

SAMを羊毛布帛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 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上(メーカー公称値)、(株)エム・ディ・エキシマ製)を搭載したVUV照射装置(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VUVを照射した。試料とランプとの距離は約 5mm (装置構成上ほぼ最も接近した距離)、試料搬送速度は約 $1\text{mm}/\text{sec}$ (装置構成上最も遅い速度)、往復回数を2回とした。

2.3 熱化学蒸着(CVD)

2.3.1 SAM形成試薬

SAM形成には、デシルトリメトキシシラン($(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、信越化学工業(株)製)を用いた。

表1 試料作製条件

試料		A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3
前処理	浸水処理	無	有	有	無	有	有
	表面処理	VUV	VUV	無	VUV	VUV	無
熱CVD	雰囲気	大気圧	大気圧	大気圧	真空	真空	真空
	温度	150°C	150°C	150°C	100°C	100°C	100°C
	時間	120分	120分	120分	120分	120分	120分

*1 尾張繊維技術センター 機能加工室

2.3.2 熱 CVD 処理

大気圧下の場合、前処理した羊毛布帛（長さ 28cm×幅 20cm）と 200 μ L の SAM 形成試薬を入れたガラス瓶 6 本をステンレス容器に入れ密閉し、これを熱処理装置に入れ処理した。また、真空の場合は、前処理した羊毛布帛と 200 μ L の SAM 形成試薬を入れたガラス瓶 6 本を真空乾燥機に入れ処理した。

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。滴下する水滴量は 4 μ L とし、滴下 2 秒後の織物上の水滴の画像を取得して水滴接触角を得た。

2.5 はっ水度試験

JIS L 1092 スプレー試験により評価した。

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、織物上に形成された 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、真空雰囲気とした。なお、SAM 形成していない未処理の羊毛布帛では、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。

2.7 白色度及び黄色度

分光測色計（CM3600d コニカミノルタセンシング（株）製）により羊毛布帛の白色度及び黄色度を測定した。白色度は JIS Z 8751 の W、黄色度は旧 JIS Z 7103 の YI で示した。

2.8 耐久性

羊毛布帛に形成した SAM の洗濯に対する耐久性を評価した。洗濯試験は JIS L 0217 103 法により行い、洗濯試験後の水滴接触角、はっ水度、蛍光 X 線強度により評価した。洗濯試験にはモノゲンを使用した。

2.9 通気性

JIS L 1096 A 法（フラジール形法）により測定した。

2.10 風合い特性

風合い試験機（カトーテック（株）製 KES）により、表面、曲げ、せん断特性を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 前処理条件の検討

これまでの研究成果^{1)~4)}に基づき、前述の照射条件により VUV を照射した後、熱 CVD により SAM 形成した場合の接触角及びはっ水度、蛍光 X 線強度を測定した。熱 CVD の処理条件は 150 $^{\circ}$ C \times 120 分とした。その結果、

蛍光 X 線強度は 1.38×10^{-2} cps/ μ A と増加を確認できたが、水滴接触角およびはっ水度は未処理布より低くなった。はっ水性が上がらない原因として、羊毛特有のスケールの存在が考えられる。ほかの繊維とは異なり、羊毛繊維の表面は「スケール」と呼ばれるキューティクルで覆われている。スケールの外側ははっ水性、内側は親水性という相反する性質を持つため、水分を吸収するとスケールの内側が膨らみ、外側に反り返る。SAM は繊維表面にしか形成されていないため、はっ水度試験のように多量の水に触れることでスケールが開き、湿潤してしまうのではないかと考えられる。

そこで、熱 CVD を行う際の処理布の水分率の影響について検討した結果を図 1 及び表 2 に示す。熱 CVD の前に羊毛布帛を水に浸漬し、脱水機で絞った後、SAM を形成させた。浸水処理の条件は、室温 \times 120 分、非イオン界面活性剤 1g/L、浴比 1:100、絞り率は約 60% とした。この結果、VUV を照射しなくても浸水処理のみ（試料 A-3）でもはっ水度 3 級が得られた。試料 A-2 は蛍光 X 線強度が小さく、SAM 形成が不十分であったため、水滴接触角及びはっ水度も低くなったと考えられる。

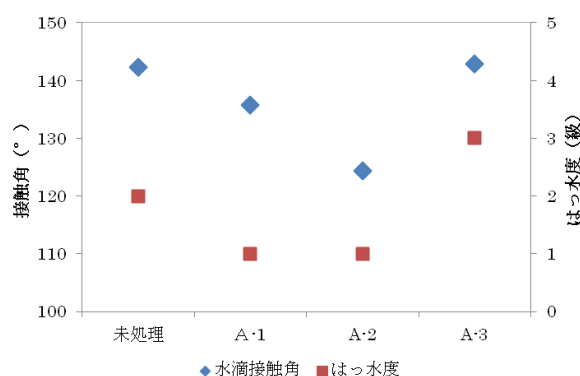


図 1 SAM 形成における羊毛布帛の水分率の影響

表 2 SAM 形成した羊毛布帛の蛍光 X 線 Net 強度

試料	未処理	A-1	A-2	A-3
蛍光 X 線 Net 強度 ($\times 10^{-2}$ cps/ μ A)	0	1.38	0.57	1.36

3.2 熱 CVD 条件の検討

羊毛繊維は耐熱性が乏しく、熱 CVD による損傷が懸念されるため、処理雰囲気を真空として処理温度について検討した。その結果を図 2 及び表 3 に示す。試料 B-3 については、水滴接触角及びはっ水度が未処理布より高い結果が得られたが、蛍光 X 線強度は 150 $^{\circ}$ C で熱 CVD 処理した場合に比べて著しく低くなった。

また、SAM の形成を促進するため、触媒を使用した場合について検討した結果を図 3 及び表 4 に示す。熱 CVD の処理条件は処理温度 60 $^{\circ}$ C \times 120 分とした。触媒

を使用することで、はっ水度 4 級が得られ（試料 C-1）、触媒の有効性が確認できた。蛍光 X 線強度で触媒のみ（試料 C-3）でも Si が検出されているのは、触媒中にも Si が含まれているためである。

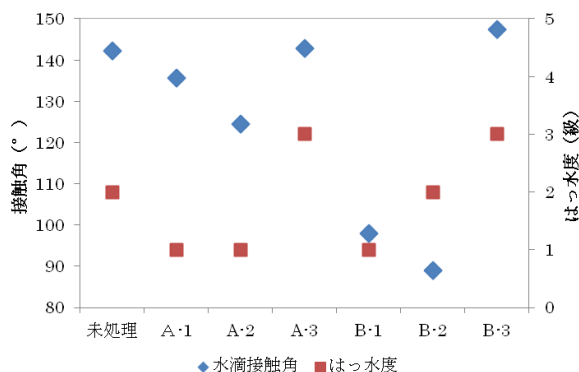
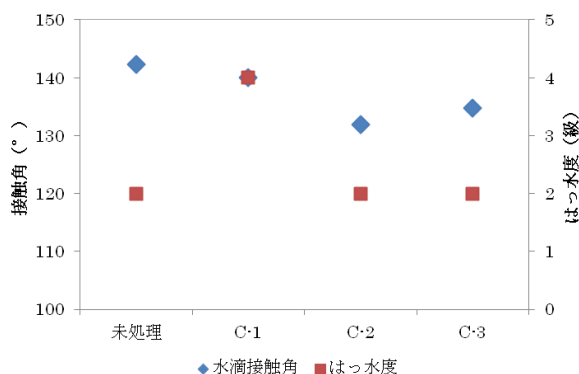


図2 SAM 形成における熱 CVD 処理温度及び羊毛布帛の水分率の影響

表3 SAM 形成した羊毛布帛の蛍光 X Net 線強度

試料	未処理	B-1	B-2	B-3
蛍光 X 線 Net 強度 ($\times 10^{-2}$ cps/ μ A)	0	0.29	0.44	0.36



試料	SAM 形成試薬	触媒
C-1	有	有
C-2	有	無
C-3	無	有

図3 SAM 形成における触媒の影響

表4 SAM 形成した羊毛布帛の蛍光 X 線 Net 強度

試料	未処理	C-1	C-2	C-3
蛍光 X 線 Net 強度 ($\times 10^{-2}$ cps/ μ A)	0	2.54	0.23	0.24

また、熱 CVD 処理した羊毛布帛の白色度 (W) 及び黄色度 (YI) を測定した結果を表5に示す。150°Cで熱 CVD 処理した試料 A1~3 は、未処理布に比べて W が大幅に低下し、YI が 2 倍近い値まで高くなっていることから、羊毛布帛が黄変していることがわかる。それに対し、

100°C以下で処理した試料 B 及び C は、YI が未処理布と同等の値であり、黄変は起こっていない。この結果から、熱 CVD 処理は 100°C以下で行うことが望ましいことを確認できた。

表5 SAM 形成した羊毛布帛の黄変度合い

試料	W	YI
未処理	1.9	25.6
A-1	-62.0	45.4
A-2	-81.8	51.9
A-3	-36.7	37.5
B-1	-0.3	26.4
B-2	-0.7	26.6
B-3	0.7	25.8
C-1	7.7	23.8
C-2	12.1	22.8
C-3	8.2	23.8

3.3 物性評価

3.3.1 耐久性

SAM 形成した羊毛布帛の洗濯試験後の水滴接触角及びはっ水度の結果を図4及び図5に示す。また、蛍光 X 線強度の測定結果を表6に示す。水滴接触角は洗濯後もあまり変化しないが、はっ水度は洗濯回数が増えるほど低下している。また、蛍光 X 線強度も減少している。洗濯 5 回後には、ほとんどがはっ水度 1 級まで低下してしまうが、試料 A-3、B-3 及び試料 C-1 の結果から、浸水処理や触媒の使用条件により、耐久性が若干向上できることを確認した。

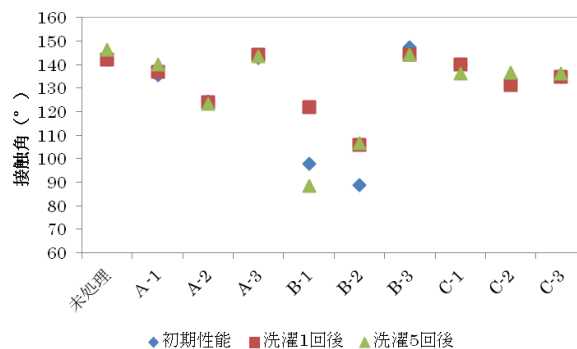


図4 SAM 形成した羊毛布帛の洗濯後の水滴接触角

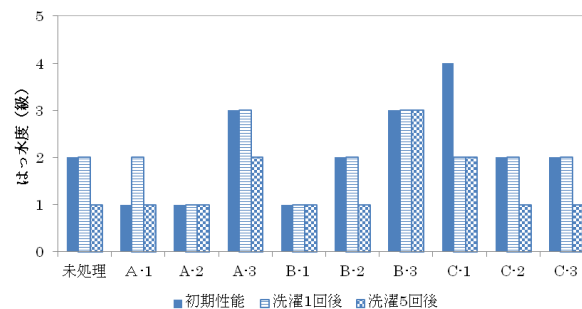


図5 SAM 形成した羊毛布帛の洗濯後のはっ水度

表6 SAM 形成した羊毛布帛の洗濯後の
蛍光X線 Net 強度

試料	蛍光X線 Net 強度 ($\times 10^{-2}$ cps/ μ A)		
	洗濯前	洗濯 1 回後	洗濯 5 回後
未処理	0	0	0
A-1	1.38	1.12	1.17
A-2	0.57	0.56	0.13
A-3	1.36	0.82	0.77
B-1	0.29	0.18	0.12
B-2	0.44	0.24	0.15
B-3	0.36	0	0.11
C-1	2.54	2.13	1.19
C-2	0.23	0.28	0
C-3	0.24	0	0

表7 SAM 処理による風合い特性変化

試験項目 試料	曲げ		せん断		表面	
	B	2HB	G	2HG	MIU	SMD
未処理	0.069	0.019	0.86	0.72	0.150	6.755
A-1	0.068	0.022	0.86	0.81	0.169	6.556
A-2	0.062	0.021	0.72	0.74	0.186	6.414
A-3	0.061	0.017	0.68	0.55	0.179	6.311
B-1	0.070	0.025	0.89	0.90	0.192	6.203
B-2	0.064	0.021	0.76	0.69	0.198	5.701
B-3	0.057	0.015	0.58	0.49	0.176	5.654

3.3.2 通気性

通気性は浸水処理を行うことで未処理布より通気度が低下した。これは、浸水処理により試料が収縮したことが原因である。その他の試料については未処理布と同等の値であった。

3.3.3 風合い

風合い測定の結果を表7に示す。曲げ剛性 (B)、せん断剛性 (G) 及び表面粗さ (SMD) は、未処理布に対して変化率が 90%以内であり、初期性能を維持していた。しかし、曲げ回復性 (2HB) は VUV 照射した試料 (試料 A-1,2、B-1,2) の変化率が 10~30%と大きく、VUV 照射により曲げ回復性が悪くなることを示している。曲げ剛性 (B) は、前処理として浸水処理をすると柔らかくなる傾向を示した。せん断剛性 (G) は VUV 照射により 3~6%程度増加し高くなるが、前処理として浸水処理を行うと 10~30%程度低下し、かたさが和らぐ結果となった。せん断回復性 (2HG) も、VUV 照射により 13~25%増加し、回復性が悪くなったが、全体としてせん

断剛性と同様の傾向を示した。この結果から、SAM 処理後の羊毛布帛の風合いには水分率が影響していると考えられる。つまり、熱 CVD 処理時の織物水分率は高い方がソフトさで柔らかさを得ることができる。表面摩擦 (MIU) については変化率が 20%以上となり、未処理布に比べて摩擦が大きくなった。表面粗さ (SMD) は処理布の方が凹凸が小さいという結果を示した。

4. 結び

SAM 形成技術を利用して毛織物には水性能を付与するための処理条件について検討した結果、織物の水分率を高めることや触媒を使用することにより一定の効果が得られることが分かった。しかし、羊毛繊維はポリエステル繊維と同等のは水効果を得ることは難しく、羊毛繊維の化学的組成や構造などを含めた解析が必要であることがわかった。物性面では、風合い測定の結果から曲げ剛性、せん断剛性が SAM 処理により和らぎ、ソフトさを向上させる傾向があることを確認した。

謝辞

本研究を実施するにあたり、ご助言・ご協力いただいた竹田印刷(株)の石黒様、村上様に深く感謝いたします。

付記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成 25 年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) フィージビリティスタディ【FS】ステージ探索タイプの研究開発にて実施した内容の一部である。

文献

- 1) 杉本, 金山, 村井, 吉村: 愛知県産業技術研究所研究報告, **9**, 108(2010)
- 2) 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)
- 3) 山田, 藤田, 池上: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 110(2012)
- 4) 山田, 岡田, 村井: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **2**, 98(2013)