

## 研究論文

## 自己組織化単分子膜(SAM)による消臭性付与

村井美保\*1、加藤一徳\*1、松本望\*2、阿部富雄\*1

## Deodorant Finishing with Self-Assembled Monolayer

Miho MURAI\*1, Kazunori KATO\*1, Nozomi MATSUMOTO\*2, Tomio ABE\*1

Owari Textile Research Center\*1\*2

自己組織化単分子膜(SAM)形成技術を利用した消臭性付与技術に関する研究開発を行った。ポリエステル織物に消臭性能を付与するための SAM 処理を行い、処理布の性能を評価した。その結果、ノネナールに対して消臭効果が得られることを確認した。また、SAM 処理後に銀イオンを付与することでメチルメルカプタン、アセトアルデヒド、ピリジンについても消臭効果が得られた。洗濯耐久性についても検討し、ノネナール、メチルメルカプタン及びアセトアルデヒドについて初期性能を保持していることを確認した。

## 1. はじめに

当センターでは平成20年度から「自己組織化単分子膜(SAM)形成技術」を繊維の機能性加工へ応用する技術開発に取り組んできた。これまでに、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織物や不織布の表面に結合させて、はっ水性を付与する開発を行った<sup>1)~5)</sup>。また、はっ水性以外の機能性付与に関するニーズも多く、近年は同技術により繊維表面に悪臭の原因物質を吸着するための薄膜を形成し、消臭性について検討してきた<sup>6)</sup>。その結果、末端にアミノ基を持つ分子膜を繊維表面に形成させることで、ホルムアルデヒド、酢酸、イソ吉草酸について消臭効果が得られることがわかった。

本研究では、ノネナール、メチルメルカプタン、ピリジン、アセトアルデヒドについてその効果を検討したので報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

試料は、JIS L 0803 に規定の染色堅牢度試験用ポリエステル添付白布(ポリエステル織物)とした。

## 2.2 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 VUV 照射を行った。キセノンエキシマランプ(Model: MEBF-380BQ、波長 172nm、光強度 50mW/cm<sup>2</sup>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、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 照射をした。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 1mm/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形成試薬には、3-Aminopropyltrimethoxysilane ((CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>)、信越化学工業(株)製を用いた。

## 2.3.2 熱 CVD 処理

VUV 照射をしたポリエステル織物(長さ 28cm×幅 20cm)と 200μL 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 150℃に維持した熱処理装置に入れ 120 分間処理した。

## 2.4 銀イオン付与

市販の試薬 0.1mol/L 硝酸銀溶液(和光純薬工業(株)製)を用い、SAM 処理した布帛に 2%o.w.f.硝酸銀溶液を噴霧し、自然乾燥した。

## 2.5 消臭性試験

一般社団法人繊維評価技術協議会が定める SEK マーク繊維製品認証基準による消臭性試験に準じて行った。詳細な試験条件及び臭気成分減少率の算出方法を表 1 に示す。ノネナールはガスクロマトグラフ法、メチルメルカプタン、ピリジン、アセトアルデヒドの臭気成分は検知管法で行った。

## 2.6 洗濯試験

洗濯に対する消臭効果の耐久性を検討するため、ランダオメーター(株)東洋精機製作所製)を用いて、中性洗剤 5g/L、浴比 1:40、試験温度 40±2℃で 30 分間洗濯試験を行った。洗濯後は水洗し、自然乾燥した。

\*1 尾張繊維技術センター 素材開発室 \*2 尾張繊維技術センター 素材開発室 (現産業科学技術課)

表 1 消臭性試験条件

試験方法	検知管法	ガスクロマトグラフ法
体積	5L	0.5L
試料サイズ	20cm×20cm (約 2.3g)	10cm×10cm 4枚 (約 2.3g)
測定温度	室温	
測定時間	2時間	
臭気成分 減少率の 算出方法	臭気減少率(%) = (X - Y) / X × 100	臭気減少率(%) = (X - Y) / X × 100
	X: 空試験の測定値	X: 空試験の ピーク面積
	Y: 試料の測定値	Y: 試料のピーク面積

## 2.7 蛍光X線分析

エネルギー分散形蛍光 X 線分析装置(EDX-900HS (株島津製作所製))により、試料に付与した銀(Ag)イオンの蛍光 X 線(Ag -K $\alpha$ 線)Net 強度(ピーク面積)を測定して、銀(Ag)イオン付着量の指標とした。測定条件は、印加電圧 50kV、電流 1000 $\mu$ A、照射面積 $\phi$  10mm、測定時間 200 秒、真空雰囲気とした。なお、銀イオンを付与していない SAM 処理したポリエステル織物では、ピークは検出されなかったため、蛍光 X 線 Net 強度を 0(cps/ $\mu$ A)とした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 ノネナールの消臭効果

SAM 処理した試料の消臭試験結果(ガスクロマトグラフ法)を図 1 に示す。SAM 処理布の 2 時間後の臭気減少率は 98.9%であった。これは、ノネナールのアルデヒド基と SAM 原料のアミノ基が反応して消臭効果が得られた結果と考えられる。

また、洗濯後の試験結果を図 2 に示す。洗濯 10 回後も臭気減少率は 99.8%であり初期性能を保持していた。

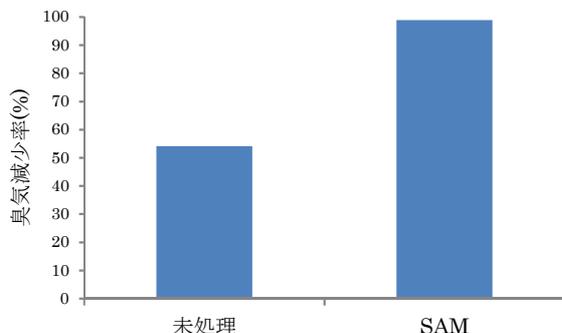


図 1 ノネナールの消臭効果

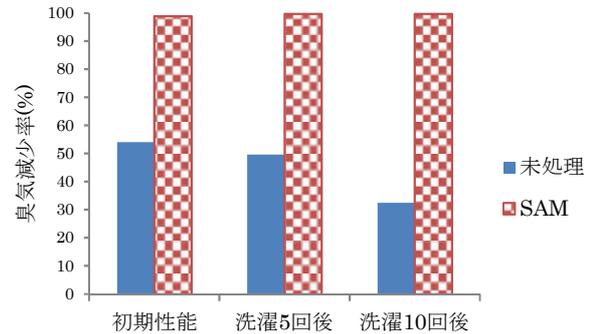


図 2 SAM 処理布の洗濯耐久性 (ノネナール)

### 3.2 メチルメルカプタンの消臭効果

消臭試験の結果を図 3 に示す。その結果、SAM 処理布の 2 時間後の臭気減少率は未処理布と変わらず、消臭効果は認められなかった。

そこで、SAM 処理後に銀イオンを付与し、その消臭効果を検討した。現在市販されている消臭繊維製品は銀を使用したものが多く、遷移金属である銀が持つ酸化及び触媒作用や SAM 原料であるシランカップリング剤の接着性に着目し、銀イオンを付与することを試みた。その結果、銀イオンを付与することで、臭気減少率は 100%となり、銀イオンの効果が発揮された。

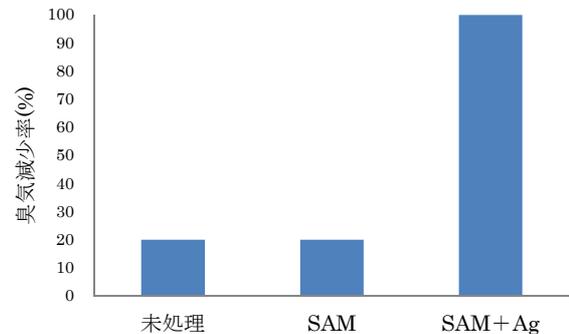


図 3 メチルメルカプタンの消臭効果

また、銀イオンの付与量及び付与方法について検討した結果を図 4、5 に示す。硝酸銀溶液の付与量が 0.01%o.w.f. で臭気減少率は、68.9%であり、0.05~2%o.w.f. では 100%であった。この結果から、0.05%o.w.f.以上付与すれば消臭効果は十分発揮されるといえる。

付与方法については、SAM 処理後に銀イオンを付与した場合(SAM $\rightarrow$ Ag)、銀イオンを付与した後に SAM 処理をした場合(Ag $\rightarrow$ SAM)、銀イオンを付与し

た場合(Agのみ)について検討した結果、Agのみでは初期性能では消臭効果が得られるが、洗濯10回後の臭気減少率は5%にまで低下し、洗濯耐久性が得られなかった。銀イオンを付与する順序(SAM→Ag、Ag→SAM)で初期の消臭効果に差は見られず、洗濯耐久性も変わらなかった。但し、SAM処理前に銀イオンを付与した場合(Ag→SAM)は、その後の熱処理による変色が非常に大きかった。これらの結果から、SAM原料が銀イオンの付着性にも寄与していることが推察できる。

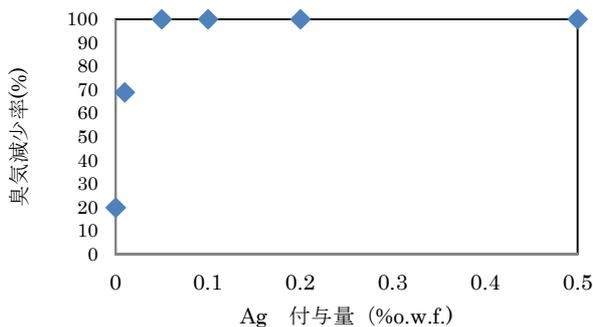


図4 銀イオン付与量と消臭効果の関係

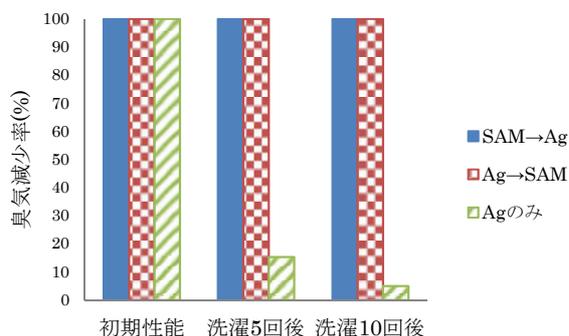


図5 銀イオン付与方法と消臭効果の関係

### 3.3 ピリジンの消臭効果

消臭試験を行った結果を図6に示す。その結果、2時間後の臭気減少率はSAM処理のみでは消臭効果は得られなかったため、メチルメルカプタンと同様に

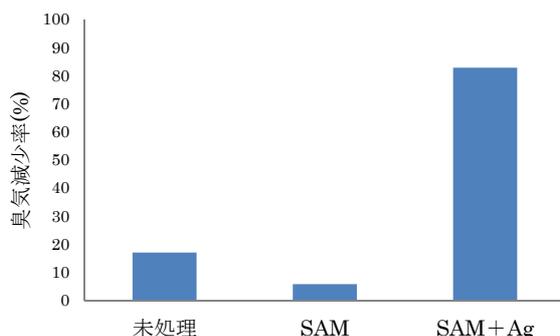


図6 ピリジンの消臭効果

SAM処理後に銀イオンを付与し、その消臭効果を検討した。銀イオンを付与することで臭気減少率82.8%まで向上し、消臭効果が認められた。ピリジンは塩基性の含窒素化合物であるため、SAM原料のアミノ基と反応することは考えにくい、銀イオンと錯体を形成することで消臭効果が得られたと考えられる。

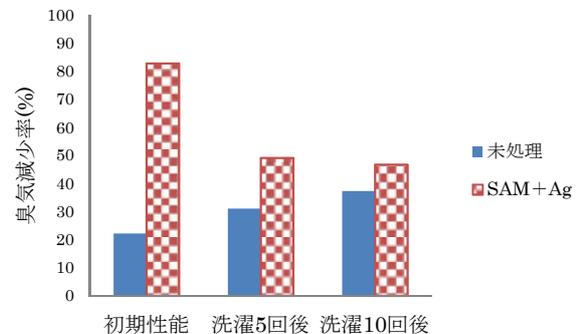


図7 SAM処理布の洗濯耐久性(ピリジン)

また、洗濯後の消臭試験結果は図7に示すように、洗濯10回後には臭気減少率は46.9%となり、初期性能の6割程度まで低下した。

### 3.4 アセトアルデヒドの消臭効果

消臭試験の結果を図8に示す。アセトアルデヒドは2時間後の臭気減少率がSAM処理後に銀イオンを付与しても14.3%と消臭効果が得られなかった。しかし、24時間後の臭気減少率はSAM処理のみで32.3%、SAM処理後に銀イオンを付与した場合38.4%、48時間後の臭気減少率は各々38.3%及び44.2%となった。これらの結果から、SAM及び銀イオンとアセトアルデヒドとの反応性が悪く、消臭効果が現れるまでに時間が掛かっているものと考えられる。また、銀イオンの付与については、わずかではあるが銀イオンを付与することで優位性が見られた。

洗濯後の消臭試験結果を図9に示す。洗濯耐久性は、その他の臭気成分の結果とは異なり、洗濯回数が増えるほど臭気減少率は高くなった。洗濯10回後には48時間後の臭気減少率は73.0%となり、初期性能より30%以上高い消臭効果が得られた。

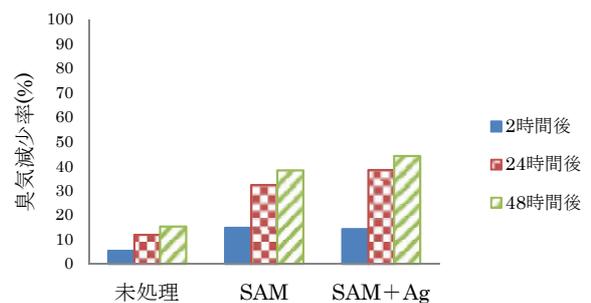


図8 アセトアルデヒドの消臭効果

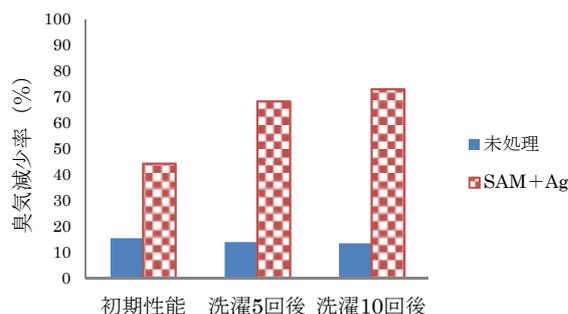


図9 SAM処理布の洗濯耐久性  
(アセトアルデヒド 48時間後)

### 3.5 銀イオン付着量の検討

銀イオンの洗濯耐久性について検討した結果を図10に示す。洗濯前及び洗濯10回後とも付与量に比例して蛍光X線強度も大きくなる。しかし、付与量が多いほど洗濯後の蛍光X線強度は低下している。この結果から、

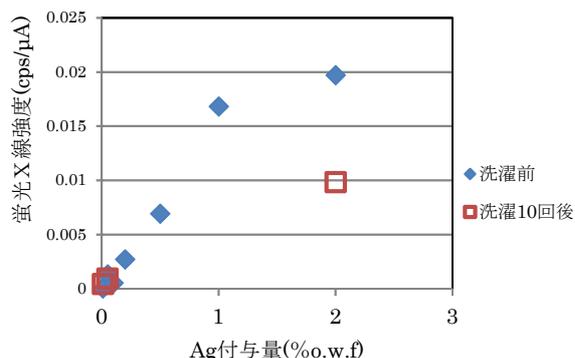


図10 銀イオンの洗濯耐久性

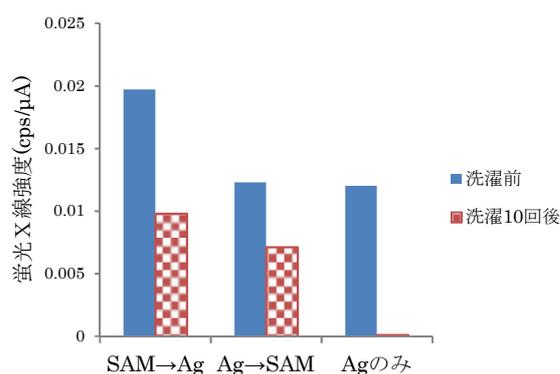


図11 銀イオン付与方法と洗濯耐久性の関係

過剰に付いた銀イオンが洗濯により脱落していると推測できる。

また、銀イオンの付与方法の違いによる銀付着量と洗濯耐久性の関係を図11に示す。SAM処理の前に銀イオンを付与した場合と銀イオン付与のみの場合では、洗濯前の蛍光X線強度に大きな違いは見られなかったが、SAM処理の後に銀イオンを付与した場合は、蛍光X線強度が6割も大きくなった。また、洗濯後の蛍光X線強度を見ると、SAM処理の有無で明らかな違いが見られた。銀イオン付与のみの場合は蛍光X線強度がほぼ0に近い値にまで低下したのに対し、SAM処理を行った場合には洗濯前に比べて蛍光X線強度は小さくなるものの銀イオンの付着が認められた。この結果から、SAMが銀イオンと繊維との接着性を向上させていることが推察できる。

## 4. 結び

SAM形成技術によるポリエステル織物への消臭加工について検討した。その結果、SAM単独でノネナールについて消臭効果が得られることを確認した。メチルメルカプタン、ピリジン、アセトアルデヒドについては、SAM処理後に銀イオンを付与することで消臭効果が得られた。また、洗濯に対する耐久性も得られることがわかった。以上の結果から、SAM形成技術による消臭性付与加工に関する基礎データが蓄積され、SAM形成技術の繊維加工への実用化の可能性を確認した。

## 文献

- 1) 杉本貴紀, 金山賢治, 村井美保, 吉村裕: 愛知県産業技術研究所研究報告, **9**, 108(2010)
- 2) 杉本貴紀, 山田圭二, 村井美保, 吉村裕: 愛知県産業技術研究所研究報告, **10**, 90(2011)
- 3) 山田圭二, 藤田浩文, 池上大輔: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **1**, 110(2012)
- 4) 山田圭二, 岡田光了, 村井美保: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **2**, 98(2013)
- 5) 村井美保: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **3**, 92(2014)
- 6) 村井美保: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **5**, 126(2016)