

研究論文

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

山田圭二*1、藤田浩文*2、池上大輔*2

Water-repellent Treatment of Fabrics with Self-Assembled Monolayer

Keiji YAMADA*1, Hirofumi FUJITA*2 and Daisuke Ikegami*1

Owari Textile Research Center*1*2

本研究では、名古屋大学の技術シーズ「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した後、SAM形成原料であるデシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン及びn-プロピルトリメトキシシランを用いた化学蒸着(CVD)により、織物上にSAMを形成した。これにより、従来使用していたデシルトリメトキシシランと同等なはっ水性をヘキシルトリメトキシシラン及びn-プロピルトリメトキシシランでも発現させることができ、さらにCVD処理時間を短縮することができた。また、CVD処理温度を従来の150℃から100℃に下げ、処理時間を短縮することで外観の黄変を抑えられることも確認した。

1. はじめに

織物にはっ水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、一般的に樹脂加工が施されている。しかし、樹脂加工での湿式プロセスでは、原料・水・エネルギーを大量消費するため環境負荷が大きく、環境負荷の小さい代替加工の開発が求められている。

当センターでは名古屋大学の技術シーズ「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ポリエステル織物表面に結合させてはっ水性を付与する開発を行ってきた⁴⁾。その結果、水滴接触角130°以上、SAMの均一形成、洗濯、摩擦試験に対して比較的高い耐久性を得られるはっ水加工が可能となった。しかし、これまでのSAM形成におけるCVD処理条件では温度150℃、時間120分で処理しており、さらなるエネルギー消費を抑えることが課題であった。

本研究では、ポリエステル織物を用いてSAM形成試薬を前年度まで使用していたデシルトリメトキシシランより沸点の小さい炭素系シラン化合物のSAM試薬を用いて、はっ水性、外観の評価をし、CVD処理時間を短縮するSAM形成条件について検証した。

2. 実験方法

2.1 使用試料

実験用ポリエステル織物は、JIS L0803 に準じた染色

堅ろう度試験用添付白布を用いた。

2.2 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には、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)、㈱エム・ディ・エキシマ製)を搭載したVUV照射装置³⁾(㈱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)、往復回数を2回とした。

2.3 化学蒸着(CVD)処理

2.3.1 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、信越化学工業㈱製、C10と略記、沸点132℃/10mmHg)
- ・ヘキシルトリメトキシシラン(C₆H₁₃Si(OCH₃)₃、信越化学工業㈱製、C6と略記、沸点202℃/760mmHg)
- ・n-プロピルトリメトキシシラン(C₃H₇Si(OCH₃)₃、信越化学工業㈱製、C3と略記、沸点142℃/760mmHg)

2.3.2 CVD処理

VUV照射したポリエステル織物(7cm角)とガラス瓶に入れた200μLのSAM形成原料をテフロン容器(高さ10cm×φ10cm)に入れて蓋をし、密閉状態にした。これを100℃または150℃に維持した熱処理装置に入れ、バッチ式で30分、60分及び120分の処理をした(図1)。

*1 尾張繊維技術センター 機能加工室

*2 尾張繊維技術センター 機能加工室(現素材開発室)

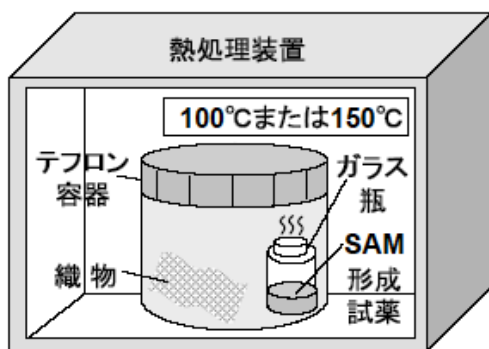


図1 CVD 処理実験の概略図

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。

2.5 吸収性測定

接触角測定装置により、織物への水滴の吸収性を確認するため、水滴消失時間を測定した。温度 20°C ・湿度 65%RH の環境下で水滴量 $1\mu\text{L}$ を織物上に滴下して、滴下 1 秒後の水滴の画像を取得した後は 30 秒毎に取得し、水滴が消失するまでの時間を測定した。水滴接触角 110° であるガラス上での水滴消失時間は 1891 秒であり、揮発のみで水滴が消失していることから、この時間に近ければ織物への水滴吸収がないこととした。

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) 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 $1000\mu\text{A}$ 、照射面積 $10\text{mm}\phi$ 、測定時間 200sec、真空雰囲気である。なお、SAM 形成していない未処理のポリエステル織物では、Si-K α 線は検出されなかった。そのため、検出されなかった場合は蛍光 X 線強度を $0\text{ (cps}/\mu\text{A})$ とした。

2.7 黄変度

分光測色計 (CM3600d コニカミノルタセンシング(株)製)により、織物の色差と黄変度を測定した。色差は JIS Z8730 の $\Delta E_{a^*b^*}$ で示し、黄変度は旧 JIS Z7103 の YI で示した。

3. 実験結果及び考察

3.1 SAM 形成量の評価

SAM 処理後の蛍光 X 線分析の結果を図 2、3 に示した。CVD 処理温度 100°C 、 150°C のどちらの条件においても処理時間を長くするほど、蛍光 X 線強度が大きくなり、SAM

形成量が多くなることがわかった。また、CVD 処理時間あたりの蛍光 X 線強度は $C10 < C6 < C3$ であった。これは、沸点の低い SAM 形成試薬ほどテフロン容器内のガス濃度が早く上がるためと考えられる。

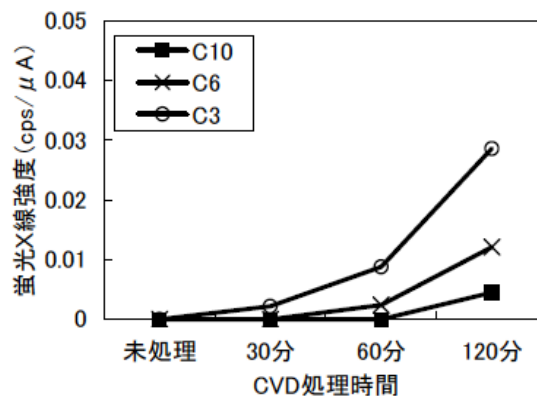


図2 CVD 処理温度 100°C における蛍光 X 線強度

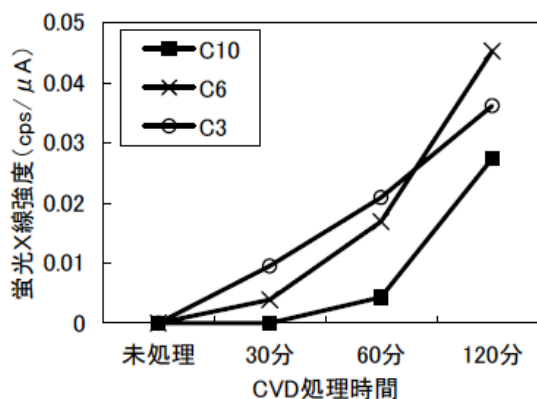


図3 CVD 処理温度 150°C における蛍光 X 線強度

3.2 はっ水性の評価

3.2.1 水滴接触角の評価

SAM 処理後の水滴接触角の結果を図 4、5 に示した。処理温度 100°C の場合、水滴接触角約 130° 近くまでははっ水性を得るには、C3 は 30 分以上、C6 は 120 分、C10 は 60 分以上、また 150°C の場合、C3 は 30 分～60 分まで、C6 及び C10 は 30 分以上の処理時間が必要であることがわかった。この結果と 3.1 の結果から SAM が少しでも形成されていれば水滴接触角が 130° となり、またそれ以上 SAM の形成量が増えても水滴接触角は変わらないことがわかった。しかし C3 において、処理温度 150°C 、時間 120 分の CVD 処理条件では、蛍光 X 線強度が $0.034\text{cps}/\mu\text{A}$ と SAM 形成量が多いにも関わらず水滴接触角が 122.4° となった。これは、処理温度 150°C 、時間 60 分のときは、 128.5° であることから、120 分処理するによって SAM の配列に乱れを生じて、はっ水性が低下すると考えられる。

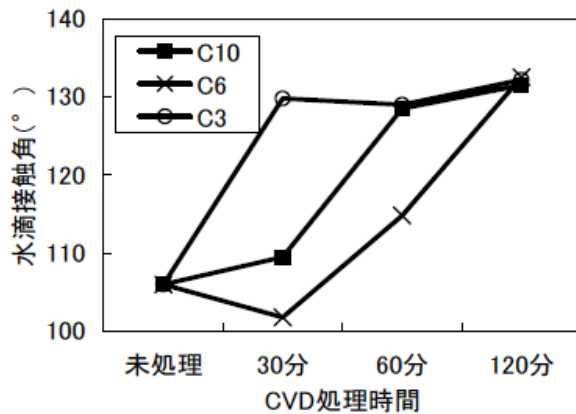


図4 CVD 処理温度 100°Cにおける水滴接触角

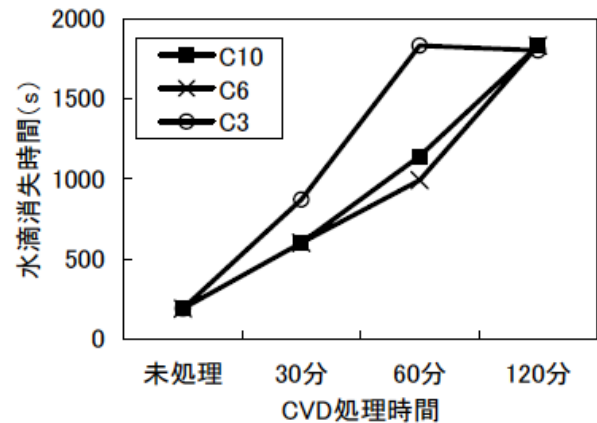


図6 CVD 処理温度 100°Cにおける水滴消失時間

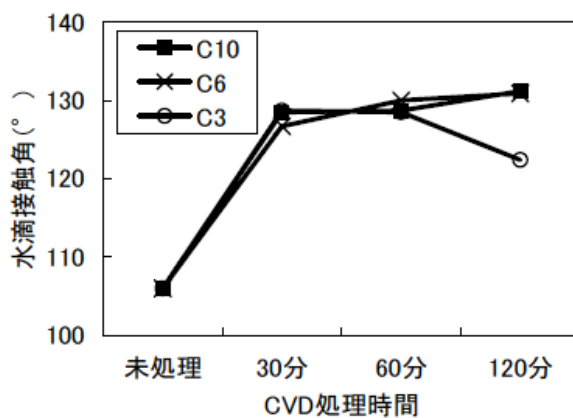


図5 CVD 処理温度 150°Cにおける水滴接触角

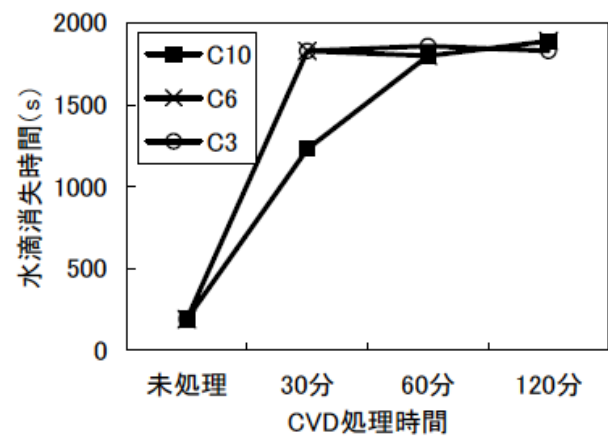


図7 CVD 処理温度 150°Cにおける水滴消失時間

3.2.2 水滴消失時間の評価

SAM 処理後の水滴消失時間の結果を図6、7に示した。水滴を吸収せずに揮発のみで消失する CVD 処理条件は、処理温度 100°Cにおいて、C3 は 60 分以上、C6 及び C10 は 120 分、また 150°Cにおいては、C3 及び C6 は 30 分以上、C10 は 60 分以上の処理時間が必要であることがわかった。また、3.2.1 の結果で水滴接触角 130° 近く得られる CVD 処理条件においても、水滴を吸収する場合があることがわかった。これらの結果と 3.1 の結果から、水滴接触角 130° のはっ水性を得られる場合でも SAM 形成量が少ないと水滴が吸収されやすいことがわかった。これは SAM を形成していない部分に水滴が接触しやすい表面状態であるためと考えられる。

3.2 をまとめると、水滴接触角 130°、また水滴を吸収しない SAM 形成量を得るための CVD 処理条件は、処理温度 100°C のときは、C3 は 60 分以上、C6 及び C10 は 120 分、また 150°C においては、C3 は 30 分～60 分、C6 は 30 分以上、C10 は 60 分以上の処理時間が必要であることがわかった。

3.3 外観の評価

SAM 処理後の外観の色差の結果を図8、9、黄変度の結果を図10、11に示した。CVD 処理温度 100°C では、SAM 形成試薬の種類に関わらず同じ CVD 処理条件であれば、色差、黄変度はほぼ同じ値となり、またはじめの処理時間 30 分において色差、黄変度の値が大きく変わり、その後は緩やかに上がることがわかった。また CVD 処理温度 150°C でも、100°C のときと同じ傾向であるが、100°C のときは色差 0.4～0.7、黄変度 3.5～4.0 に対して、150°C のときは色差 1.1～1.5、黄変度 4.7～5.5 と大きくなり、150°C 処理後では目視でも黄変が確認できるくらいであった。この結果から、外観の黄変の影響を抑えるには、まず処理温度を低くして、さらに処理時間は短くする必要があることがわかった。

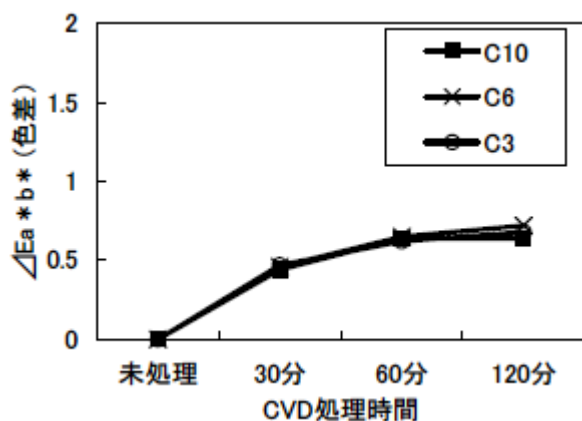


図8 CVD処理温度 100°Cにおける色差

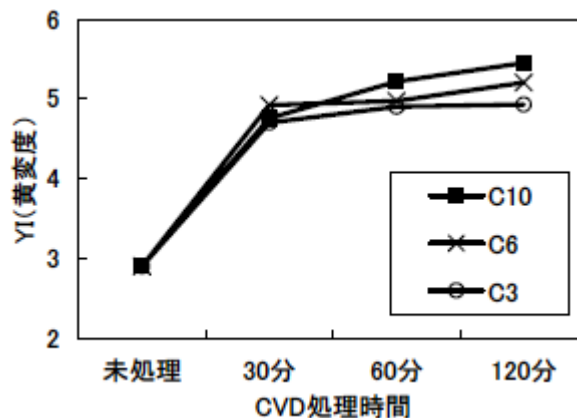


図11 CVD処理温度 150°Cにおける黄変度

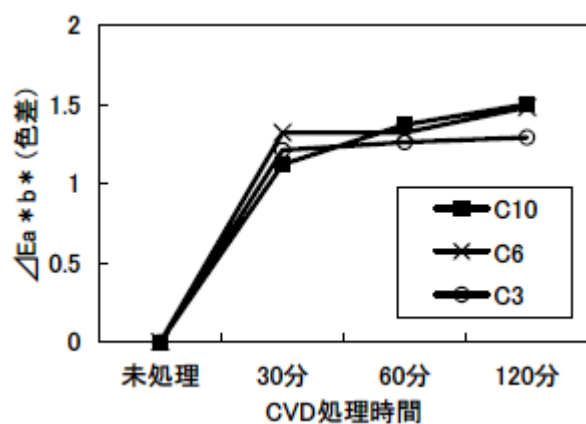


図9 CVD処理温度 150°Cにおける色差

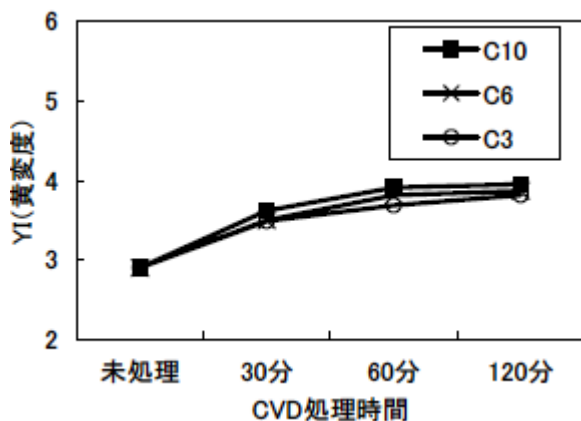


図10 CVD処理温度 100°Cにおける黄変度

4. 結び

「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を SAM 形成試薬、C10、C6 及び C3 を用いて行った。本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- ・SAM 形成試薬 C10 と同等なはっ水性 (水滴接触角約 130°、水滴の吸収性なし) を C3、C6 でも得られた。
- ・上記のはっ水性を得るために必要な CVD 処理時間は、処理温度 100°C のとき、C3 では 60 分、C6 及び C10 では 120 分、また処理温度 150°C のとき、C3 及び C6 では 30 分、C10 では 60 分の処理時間が必要であった。その結果従来の SAM 処理条件である C10 で温度 150°C、時間 120 分と比較して、処理温度を下げたり、処理時間を短縮したりできる条件を見出した。
- ・どの試薬を用いた時も、外観は、CVD 処理温度を 100°C にし、処理時間を短縮することで色差及び黄変度の影響を抑えられた。

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齋藤永宏教授をはじめ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, 山田, 村井, 吉村: 愛知県産業技術研究所研究報告, **10**, 90 (2011)
- 5) 後藤: 繊維学会誌, **64** (8), 199 (2008)