

研究論文

はっ水性に優れた防水滑り止めシートの開発

中川幸臣*1、徳田宙瑛*2、飯田恭平*2

Development of a Water Repellent Grip-Sheet

Yukiomi NAKAGAWA*1, Hiroaki TOKUDA*2 and Kyohei IIDA*2

IndustrialResearchCenter*1*2

はっ水性に優れた紙製防水滑り止めシート（以下「シート」とする）の量産化を目的として、親水化と自己組織化単分子膜（以下「SAM」とする）成膜の2つの処理をロールツーロール方式の連続処理で行うことができる大気圧プラズマ発生部と SAM 処理炉を備えた装置を開発した。プラズマ照射時の添加ガスと連続処理時のシート搬送速度がシートのはっ水性、防水性に及ぼす影響について検討し、シートの試作を行った。そして、接触角 120° 以上、3時間後の吸水率 5%以下のシートを試作することができた。また、滑り止め性能についても、実用上問題がない事を確認した。

1. はじめに

滑り止めシートは物流現場での輸送、保管時の荷崩れ防止のために使われている。現在の環境問題、資源保護等の観点から考えると、紙というリサイクル性の高い材料で製品開発を行うことは循環型社会形成への貢献となる。従来の滑り止めシートには無いはっ水性・防水性を実現することができれば、紙製材料では困難であった、雨天時や結露する冷凍品への使用が可能となる。そこで、名古屋大学で開発された超はっ水ナノ分子ペーパーの技術を利用してはっ水性、防水性に優れた滑り止めシートの開発を行った。

これまでの研究で、親水化処理と SAM 成膜処理を行うことでシートに、はっ水性を付与できることを明らかとしてきた¹⁾。本研究では、シートの量産化を目的とした装置を開発し、はっ水シートの試作を行った。シートのはっ水性、滑り止め性能についても評価した。

2. 実験方法

2.1 はっ水シート試作装置の設計及び製作

図1に製作した装置の外観、図2に装置の概略図を示す。シートのはっ水化に必要な親水化と SAM 成膜の2つの処理をロールツーロール方式の連続処理で行うことができる大気圧プラズマ発生部と SAM 処理炉を備えた装置の設計と製作を行った。装置に必要な性能は以下の内容とした。

- ・プラズマの発生方式は誘電体バリア放電とする。
- ・プラズマ発生部の電極長さは 500mm 以上とする。

- ・シート送り速度は 0~1000mm/min とする。
- ・SAM 処理炉はバブリング噴霧機構とする。
- ・ヒーター部は 50~100℃で温度調整が可能とする。



図1 はっ水シート試作装置

2.2 添加ガス混合条件

まず、プラズマ照射時の添加ガスがはっ水性に及ぼす影響について検討した。シートは親水化処理は、はっ水シート試作装置の大気圧プラズマ発生部で行い、

*1 産業技術センター 環境材料室（現産業労働部産業科学技術課） *2 産業技術センター 環境材料室

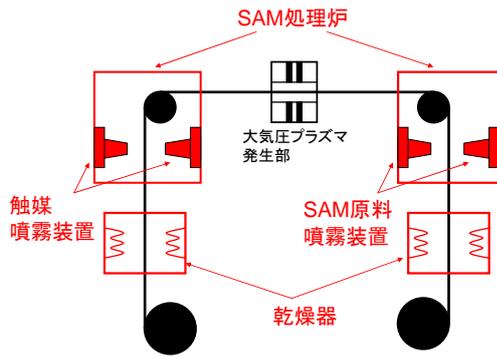


図2 装置の概略図

SAM成膜処理に関しては容量約6Lのステンレス製容器を用いて高温密閉状態の雰囲気中で行った。プラズマ雰囲気中の窒素、酸素、アルゴンの混合比率を変化させて親水化処理後とSAM成膜処理後のシートの水滴接触角(以下接触角とする)を測定した。シート幅は300mm、親水化処理時のシート搬送速度は100mm/min、ガスの混合比率は表1に示す組み合わせとした。プラズマ発生部の電極間ギャップは1mm、SAM原料は1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン(FAS13)100 μ L、触媒はチタントリメチルシロキシド(TTMS)100 μ L、成膜温度は150 $^{\circ}$ C、成膜時間は1hとした。

表1 ガス混合条件

No.	ガス混合比 (単位: L/min)
1	$N_2 = 20$
2	$N_2 : O_2 = 20 : 0.1$
3	$N_2 : O_2 = 20 : 0.2$
4	$N_2 : O_2 = 20 : 0.3$
5	$N_2 : O_2 = 20 : 0.5$
6	$N_2 : O_2 = 18 : 2$
7	$N_2 : O_2 = 16 : 4$
8	$N_2 : O_2 = 12 : 8$
9	$N_2 : O_2 = 10 : 10$
10	$N_2 : O_2 : Ar = 20 : 0.2 : 0.1$
11	$N_2 : O_2 : Ar = 16 : 4 : 0.1$

2.3 はっ水シートの試作

次に、はっ水シート試作装置の大気圧プラズマ発生部とSAM処理炉を用いて連続処理でシートの試作を行った。シート搬送速度がはっ水性、防水性に及ぼす影響について検討した。シート搬送速度を100, 200, 400, 600mm/minと変化させ、接触角と吸水率を測定した。吸水率の測定はデシケーター内で行い、シート上に100 μ Lの水滴を落として3時間放置した。試験後に表面に残った水滴を吸水紙で取り除き、試験前と試験後の質

量差から吸水率を求めた。シート幅は300mm、プラズマ発生部の電極間ギャップは1mm、ガスの混合比率は添加ガス混合条件を検討し、もっとも良好な結果が得られた $N_2 : O_2 : Ar = 20 : 0.2 : 0.1$ (L/min)とした。SAM処理炉のヒーター設定温度は150 $^{\circ}$ C、試薬の噴霧装置のバブリング量は1L/min、乾燥器温度は80 $^{\circ}$ Cとした。また、試薬はこれまでと同様にSAM原料はFAS13、触媒はTTMSとした。

2.4 耐光性評価

シートを屋外で使用した際の紫外光によるはっ水性の劣化について調べるために、紫外線カーボンアーク灯式の耐光性試験(JIS B 7751に準拠)を行った。試験時のブラックパネルの温度は63 $^{\circ}$ Cとし、試験機を動作させて、24時間後、48時間後、72時間後にそれぞれ試験片を取り出し、各シートの接触角を測定した。

2.5 製品特性評価

シートの製品特性は振動試験と荷役試験で評価した。振動試験は、図3に示すように試験機テーブルの上に400 \times 300mmのシートを置き、その上に1kgのおもりを載せて水平方向に加振した。振動試験の条件は輸送を想定したJIS規格(JIS Z 0232)のランダム振動試験を基本とした。テーブルを10分間加振させ、試験前と試験後でシート上のおもりの位置が変化しているか確認を行った。シートは通常のドライ状態と3mLの水を霧状で吹きかけたウェット状態で評価した。



図3 振動試験の様子

荷役試験はパレタイズ梱包品の試験用ダミー(箱寸法:500 \times 350 \times 400mm、箱重量:7kg、積付け方法:2 \times 2列の2段)を用意し、1100 \times 300mmのシートを下段箱の底面と上下段の箱の間に3枚ずつ用いて行った。試験はフォークリフトを用いて、図4で示すようにパレタイズ梱包品の片側を持ち上げ、約40 $^{\circ}$ 傾斜させて保持する片支持荷役試験とフォークでパレタイズ梱包品全体を持ち上げ一定速度(約5km/h)で走った後にブレーキをかけて貨物の荷崩れの有無を確認する走行試験の2試験を行った。また、シートは振動試験同様にドライ状態と50mLの水を霧状で吹きかけたウェット状態で評価した。



図4 荷役試験の様子

3. 実験結果及び考察

3.1 添加ガス混合条件

図5に添加ガス混合比率を変えてはっ水シート試作装置の大気圧プラズマ発生部とステンレス製容器を用いて試作したシートの親水化処理後とSAM成膜処理後の接触角の大きさを示す。アルゴンを混合させた条件ではSAM成膜処理後の接触角が130°近くなり、窒素と酸素のみの組み合わせよりも良好な結果となった。No.10の条件が親水化処理後の接触角も小さく、今回最も良い処理条件であった。これはプラズマ中で高い内部エネルギーを持つアルゴンの衝突により、NOラジカルが増え表面塑化が促進されたためと考えられる。

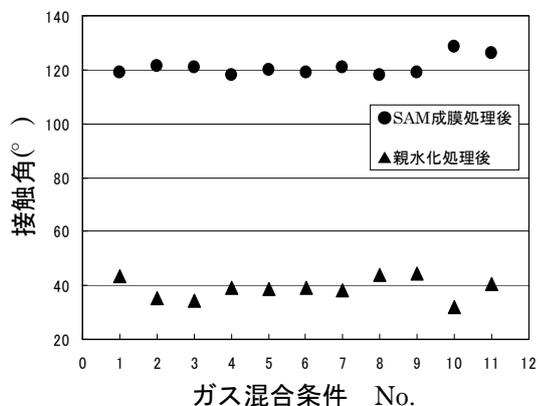


図5 ガス混合条件における接触角

3.2 SAM 処理炉の断熱加工

はっ水シート試作装置を用いて図5のNo.10と同じ条件で試作したシートの接触角を測定したところ、約115°と悪い結果となった。この原因として試作装置のSAM処理炉は構造的に外気が通るため、炉内の雰囲気温度が上がらないことが考えられる。炉内中心付近の温度を熱電対で測定したところ65°程度までしか上がってなかった。そのため、図6で示すように発泡シリコン製シートを用いてSAM処理炉を覆い、断熱効果の向上を図った。その結果、炉内温度が約20°上昇し、85°近くまで上げることができた。図7に断熱加工後に試作した

シートの中央と端から50mmの位置で測定した接触角の大きさを示す。接触角は各位置で120°~125°まで上昇しており、処理位置によるバラツキもほとんど無かった。SAM処理炉に断熱加工を施すことでシートのはっ水性を向上させることができた。

はっ水処理前の未処理シート、試作したシートのSAM処理炉断熱加工前、加工後のそれぞれの吸水率の測定結果を図8に示す。断熱加工を行ったことでシートの吸水率が低く抑えられ、防水性が向上した。また、図9に断熱加工後に試作したシートの試験の3時間後の様子を示す。シート上にほとんど水滴が残っていることが確認できる。



図6 SAM処理炉断熱加工の様子

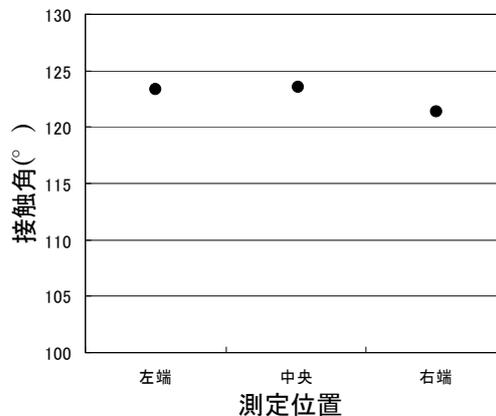


図7 SAM処理炉断熱加工後の接触角

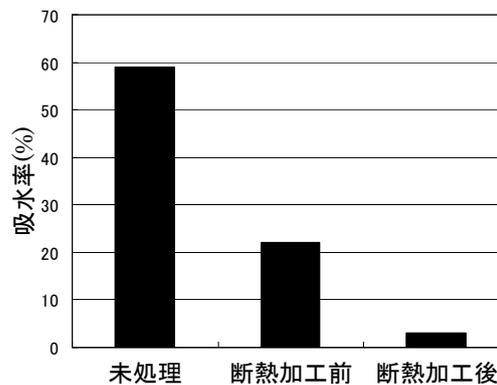


図8 防水試験の結果



図9 防水試験のシートの様子

3.3 シート搬送速度

図10、11にシートの搬送速度の違いによる接触角、吸水率の測定結果を示す。搬送速度を100mm/minから600mm/minに速くすると、接触角は10°以上小さくなり、吸水率は3倍程度増加した。製造時の搬送速度を早くし過ぎると性能が低下すると考えられる。

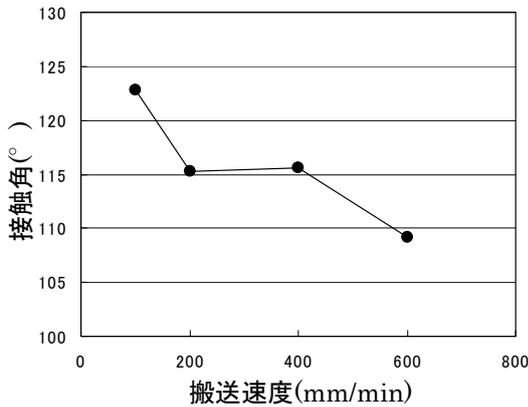


図10 シート搬送速度と接触角

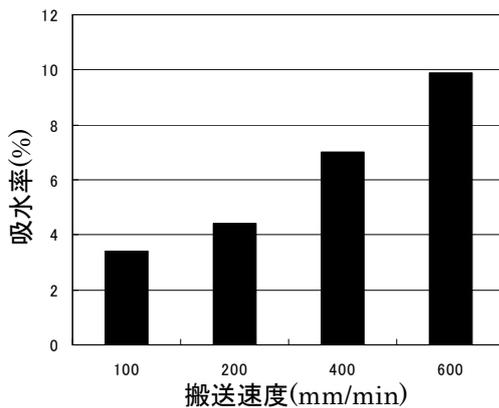


図11 シート搬送速度と吸水率

3.4 シートの性能評価

はっ水シート試作装置を用いて、シート搬送速度10mm/minで試作したシートの耐光性評価と製品特性評価の結果を示す。図12に試験前と耐光性試験後のシートの接触角を示す。各時間経過後のシートの接触角に

顕著な低下はなく、72時間経過後のシートでも接触角120°以上を維持していた。試作したシートが十分な耐光性を有することを確認した。

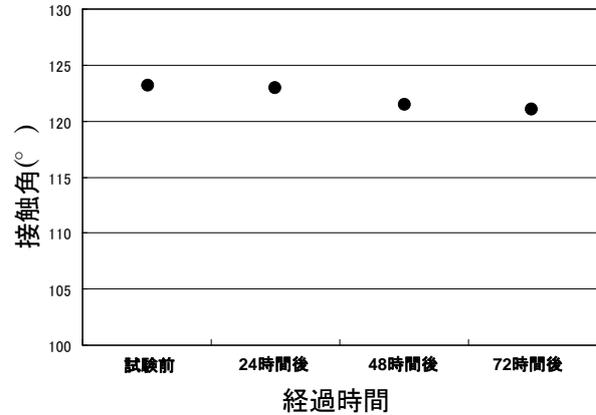


図12 耐光性試験後の接触角

振動試験ではドライとウェットのどちらでも試験前後でもおりの位置は変化していなかった。また、荷役試験の片支持荷役試験でもドライ、ウェットのどちらとも約40°の傾斜角で箱の荷崩れは発生せず、走行試験においてもドライ、ウェットどちらもブレーキ操作後に箱が滑り落ちることはなかった。これらの結果より、SAM成膜後のシートの滑り止め性能は実用上問題が無いことを確認した。

4. 結び

防水滑り止めシートの試作についてロールツーロール方式の一体化装置で親水化とSAM成膜の2つの処理が連続で行えるようになった。また、接触角120°以上、3時間後の吸水率5%以下のシートを試作することができた。滑り止め性能についても、実用上問題がない事を確認した。

今後はさらに、防水滑り止めシートの製品化を見据えた製造コスト面の向上やパレットサイズに対応するため、幅1,100mm以上の大判化等についても検討していきたい。

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関東学院大学材料・表面工学研究所高井治教授(元名古屋大学エコトピア科学研究所)、(株)セイホウに感謝いたします。

文献

- 1) 中川ほか：第49回全日本包装技術研究大会予稿集, 91(2011)