
解 説

防汚加工

—表面加工とナノテクノロジー—

上甲 恭平

1. はじめに

衣服の役割に、外界からの汚染物質を吸着することで人体を保護する役割と人体からの分泌物(汗、皮脂、角質など)を吸着し新陳代謝を促進する役割がある。しかし、我々は常に清潔な衣服を着たいという願望がある。また、生活の利便性からイージーケア性が求められ、たとえ汚れていても手を煩わすことなく、付着した汚れが容易に除去でき、洗濯時においても容易に洗浄できることが望まれている。このような生活者の要求に応えようと、古くから防汚加工製品が上市されてきた。しかし、一般消費者を完全に満足させるような製品がでてきていないのが現状であり、精力的に研究開発が進められている。

防汚性は繊維表面で発揮するものであり表面加工の代表例である。防汚性繊維の技術は、身の回りの生活用品の耐久素材製品である敷物類またはカーペットに対する防汚技術の中に濃縮されている。汚れたゴミや塵埃は吸引型掃除機で清掃されたり、濡れ雑巾でふき取られたりするのが一般的な洗浄メンテナンスの方法である。そのため、ニーズとしてはこれらの家庭の日常的な洗浄方法を施せば、新品同様に維持でき少なくとも新品同様に見えることが望まれている。

本解説では、最近着目されている表面加工技術と防汚性に関連する技術について概説する。

2. 防汚加工とは

A. 液体汚れ防止

防汚性とは、繊維製品に汚れを付きにくくする、または付着したとしても洗濯あるいはメンテナンスをする際に汚れを落としやすくするという機能であるとされている。

防汚性技術は下記の4つに分類される¹⁾。

(1) Soil Hide 機能

汚れが付着してもその汚れを見えにくくする機能。具体的な技術としてX字型などの異型断面糸を用いて繊維の凹部に小さなゴミを蓄積させても目立たなくするという光学的な技術の応用である。

(2) SG (Soil Guard) 加工技術

汚れを撥いて汚れにくくする加工。具体的な技術としては、繊維製品をフッ素樹脂加工などにより表面自由エネルギーを極度に低下させ撥水・撥油などの機能を持たせようとした加工技術である。ただし、表面が疎水化するため帯電しやすくなる欠点がある。(SR: Soil Repellent と同義)

(3) SR (Soil Release) 加工技術

汚れが洗濯で落ちやすいようにする加工。親水基の導入や親水性樹脂により処理を施し、繊維表面を親水化することで洗濯時に洗浄液となじみやすくなり汚れが落ちやすくなる。同時にすすぎ時の油性汚れの再汚染を防止する。ただし、親水化するため、水溶性汚れは付きやすくなる欠点を持つ。

(4) SG/SR 加工技術

上記の両方の機能を持つにはどうすれば良いかという観点の技術開発が進み、汚れが付着しにくい「撥水・撥油機能」と、汚れが落ちやすい「防汚機能」とを併せ持つ画期的な防汚技術である。このSG/SR加工技術は、二律背反的な機能を持たせるために具体的な手段として、使用環境に応じて伸び縮みする長鎖の分子中に親水基と撥水基を有する有機高分子防汚剤を繊維表面層に固着反応させた技術である。

図1は、以上の繊維表面特性と防汚加工効果との関係を概念的に示したものである。

B. 固体汚れ防止

空気中に浮遊するホコリやドロや粘性の高い油污れは、液体の場合と別に考える必要がある。これらの付着メカニズムから物理的な吸着や電気的な吸着によるものがほとんどでありDLVO理論を基礎に次のような試み

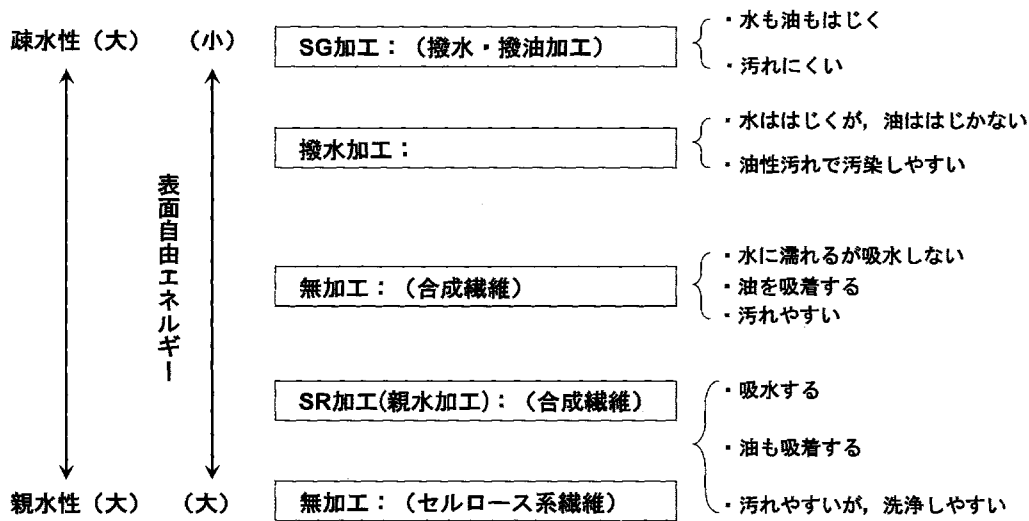


図1 繊維表面特性と防汚加工効果との概念図

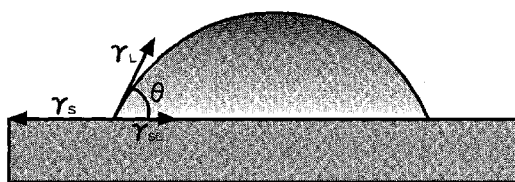
が行われている。

- (1) 繊維組織の工夫により、繊維間空隙を極力少なくすることによって、繊維表面の凹凸をなくし、さらに表面を平滑性を有する樹脂によってきれいな被膜を作り、汚れ成分が繊維の間隙に進入することを防止する。
- (2) 繊維表面の自由エネルギーを下げることによって汚れの付着を防止する。
- (3) 繊維に電荷を与えることによって静電気の発生を抑え汚れの付着を防止する。

3. 表面が濡れるとは

3.1. 平らな表面での濡れ

濡れを定量的に表す物理量に、接触角 (θ) がある。図2に液滴が固体表面上にのっている様子を示す。接触角 (θ) とは、固体と液体が接する点における液体表面に対する接線がなす角で、液体を含む方の角度で定義する。この接触角は、固体、液体の表面張力と固/液の界



γ_s …… 固体表面張力
 γ_{sl} …… 固液界面張力
 γ_l …… 液体表面張力
 $\gamma_s = \gamma_l \cos \theta + \gamma_{sl}$ が成り立ちます。

図2 固体表面での液滴の濡れ

面張力の横方向の釣り合いで決まる。この釣り合いを表すのに、Youngの式と呼ばれる次の式がよく知られている。

固体基質の表面張力を γ_s 、液体基質の表面張力を γ_l 、固/液の界面張力を γ_{sl} とすると、次式が成立する。

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \dots\dots\dots (1)$$

これは次式に変形するとわかりやすくなる。

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / \gamma_l \dots\dots\dots (1)'$$

固体の表面張力が大きく、固/液の界面張力 γ_{sl} が小さいと、液滴は γ_s に引っ張られて平らな形 (小さな接触角) になる。つまりよく濡れる。その逆の時は接触角が大きくなり、液体をはじくことになる。テフロンのようなフッ素系材料は表面張力 (γ_s) が小さく、水との界面張力 (γ_{sl}) は大きい。そのためよく水をはじく。

以上の説明は、平らな表面の濡れで、濡れの二つの因子のうちの化学的因子に関するものである。この因子を支配するのは物質そのもので、固体を構成する物質と、その表面を濡らす液体の組み合わせによって決まる。

3.2. 凹凸表面での濡れ

濡れを決めるもう一つの因子が表面の構造因子である。蓮や里芋は決してフッ素材料を利用している訳ではないが、その葉の上ではほぼ完全に水をはじく。その原理は表面の微細な凹凸構造にある。上述の化学的因子は平らな表面上の接触角を決め、表面の微細な凹凸構造はその接触角を強調する方向に働くと考えられている。

表面の凹凸構造は真の表面積を増大させ、それが濡れの方を強調する。表面張力とは、単位面積あたりの表面自由エネルギーであるので、もし微細な凹凸構造によって、表面積が r 倍大きくなったとすると、(1) 式中の

固体の表面張力 (γ_s) と固/液の界面張力 (γ_{sl}) に r を乗じる必要がある。

$$\cos \theta_f = r \cdot (\gamma_s - \gamma_{sl}) / \gamma_l \dots\dots\dots (2)$$

ここで θ_f は、粗い表面上での接触角である。 r は常に 1 より大きな正の数であるので、 $\cos \theta$ が正 ($\theta < 90^\circ$) か負 ($\theta > 90^\circ$) かによって、 $\cos \theta_f$ はより大きな正又は負の値となる。つまり表面が粗くなることによって、濡れる表面はより濡れるようになり、はじく表面はよりはじくようになる。

4. 防汚加工技術

防汚加工技術には、物質表面に凹凸構造を形成する表面形態制御技術と物質表面の化学的性質を改質剤により加工する表面特性制御技術に大別される。

4.1. 凹凸構造を形成する表面形態制御技術

実表面積を増大させて、濡れの傾向を強調するという観点からみた時、一つの理想的な表面にフラクタルと呼ばれる構造をもつ表面がある。フラクタル構造においては、大きな凹凸の中に小さな凹凸があり、その小さな凹凸の中に更により小さな凹凸があるといった具合に、凹凸構造が入れ子になっている。このフラクタル構造を表面に持てば、大変大きな表面積を与えることになる。既に述べたように、表面の微細な凹凸構造はその接触角を強調する方向に働くことから、フラクタル構造は究極の凹凸表面といえる。

自然界にこのような構造をした造形物に、蓮の葉の表面がある。蓮の葉の表面を走査電子顕微鏡で撮影した写真を図 3 に示す。これらの写真から、葉の表面は小さな突起があり、その突起にはより小さな突起で埋め尽くされていることがわかる。さらに、これらの表面はワックスのような物質で覆われている。

このようなフラクタル構造をもつ凹凸表面の構築をめざした研究開発は活発に行われており、防汚繊維製品に

これらの原理が応用されている。まずは、これらの表面形態制御技術について述べる。

(1) 表面形態制御技術：その 1

紙に軽い撥水効果を付与する薬剤であるサイズ剤の原料の一つに、アルキルケテンダイマー (AKD) と呼ばれる一種のワックスがあるが、辻井ら²⁾はこのワックスを、融点 (65°C 程度) より高温にして一旦融解し、温度を下げてもう一度結晶化させると、自発的にフラクタル構造を形成することを見出した。図 4 に示した写真は、AKD 表面上に接触角 174° で置かれた直径約 1 mm の水滴の写真である。水滴はほぼ完全な球形に見える。この写真の AKD 表面をカミソリで削って平らな面にすると 109° 程度の接触角しか示さなくなることから、超撥水性が表面の凹凸構造に由来すると考えられた。さらに、AKD 微粒子表面形状の時間変化を電子顕微鏡観察した結果 (図 5)、AKD 粒子が自己組織化的 (後ほど説明する) に表面構造を変化させ、フラクタル構造を形成することを明らかにしている。この現象は表面凹部に空気 (接触角=180°) をトラップすることにより高接触角が得られるためである。

また、彼らは同様の原理を使って超撥油表面も作成

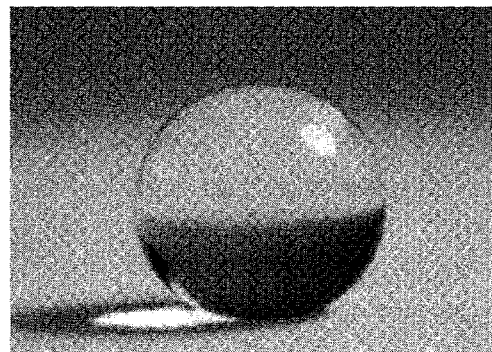


図 4 超撥水性 AKD 表面上の水滴

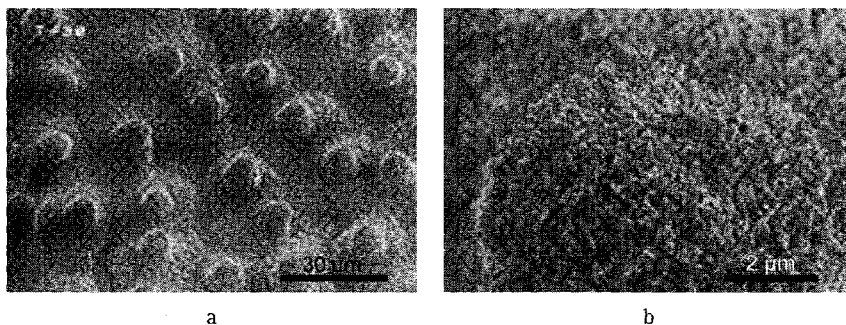


図 3 蓮の葉の表面の SEM 像
写真 a : 表面に存在する小さな突起 (観察倍率 : 1,000 倍), 写真 b : 突起の拡大図 (観察倍率 : 1,300 倍)

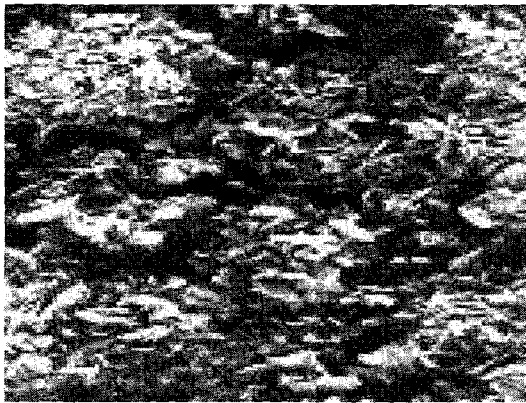


図5 AKD粒子表面のSEM像

している。布ではないがアルミニウム板を陽極酸化することにより表面に約50 nm程度の微細な凹凸構造ができる。このフラクタル構造を持つ陽極酸化アルミニウムの表面をフッ化モノアルキルリン酸 ($n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_m\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-OP(=O)(OH)}_2$; $m=7$ or 9) で処理することによって超撥油表面となる。その表面では菜種油の接触角が150°程度となる。

(2) 表面形態制御技術：その2

ナノテクノロジーの利用が将来広がると思われる領域に、マイクロfluidics (microfluidics ナノテクノロジーと一体化した微量溶液操作法) がある。この方法の代表的な技術にごく微量のインクを微細なノズルから正確に吐き出すインクジェット印刷があるが、同様の方法で親水性材料であるケイ素化合物で微細な毛が生えたような状態を作り出すことにより、蓮の葉の上を水玉が跳ねて転がり落ちていくような状態を作り出している。

(3) 表面形態制御技術：その3

最近の紡糸技術の発展に伴い極細繊維の紡糸技術が開発され、蓮の葉や里芋の葉の持つ撥水構造に学んで開発



図6 超撥水織物表面の拡大写真

された織物がある。潜在捲縮型のポリエステル極細繊維と通常のポリエステルから成る、かさ高混織加工糸により作られた高密度織物で、後加工工程で織物表面に微細なループを形成する。このループ表面に空気層が蓄積されて撥水効果が高められる。超微細繊維を用いた蓮の葉類似織物は撥水性のみならず、透湿性、通気性なども兼ね備えている³⁾。用途面では、撥水効果が一番発揮されるものとしてのコウモリ傘に応用されている。

4.2. 改質剤による表面特性制御技術

物質表面の親/疎水性を決定している因子は、既に述べたように表面の幾何学的構造と化学的性質にある。後者の化学的性質は親水剤および撥水・撥油剤により改質する試みは古くから行われてきた表面加工技術の代表技術である。

そこで、従来から行われてきた表面加工技術と最近のナノテクノロジーとを関連させながら述べることにする。

現在要求されている多くの機能特性は、表面加工により発現されるものが多い。図7は一般的に考えられている表面加工技術の化学的技術にしぼり、それをさらに技術的要素で分類しその延長線にあるナノ加工技術との関

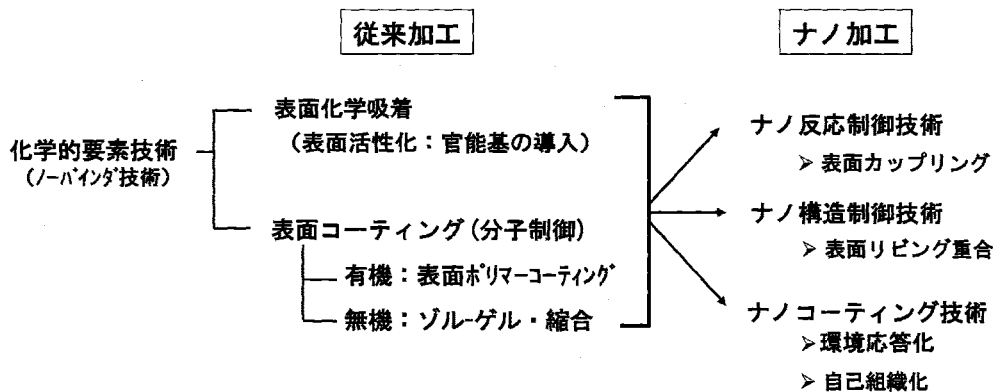


図7 繊維表面加工技術の化学要素技術での分類とナノ加工との関係

係を示したものである。

繊維表面加工の従来法とは、図 7 に示したように表面活性化法と表面コーティング法とに分けられ、これらの方法により必要とされる機能をもった機能化剤を反応させる方法である。これらの機能化法に対してナノテクノロジーを応用した機能加工がナノ加工技術として位置づけられる。

このナノ加工技術は、ナノ構造制御技術、ナノ反応制御技術、ナノコーティング技術に分けられる。

(1) 表面化学吸着とナノ反応制御技術

(a) 表面活性化と化学吸着反応

表面活性化法は、基質に導入された官能基と反応可能な反応基をもった機能化剤を反応固着させる化学吸着（加工）法である。基質への化学処理による官能基の導入は、天然繊維やグラフト重合ポリマーに化学薬品による有機化学反応で直接官能基を導入する方法で行われる。

この方法による撥水・撥油加工の例を図 8 に示す⁴⁾。図 8 は界面活性剤として、活性部位に $-\text{SiCl}_3$ 基、疎水性部位に炭化水素鎖、機能部位に末端ビニル基を有する物質を用いて、化学吸着単分子膜を作成する場合のモデル図である。この場合、非水系有機溶媒中で親水性基材表面の活性水素（この場合は水酸基の H や吸着水）と SiCl_3 基が脱塩酸反応して、前記物質は基材表面と共有結合する。しかも、炭化水素は疎水性なので、親水性基板表面と反発して疎水性部位が立ち上がり基材表面に単分子膜状の被膜が形成される。実際、この方法でヘプタデカフロロデシルトリクロロシランを吸着させた場合、臨界面エネルギー $15\sim 18 \text{ mN/m}$ であるテフロン[®]の値より小さい 8 mN/m が実現できたと報告している。

この方法に代表される表面化学吸着法は、機能化剤をバインダーで固着させる方法に代わる方法として利用さ

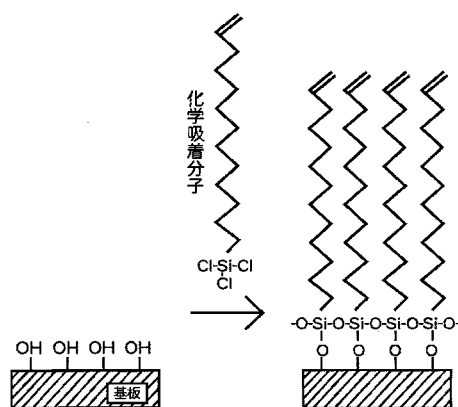


図 8 化学吸着単分子膜の作製モデル図

れ、導入される官能基により個々に特徴を有している。その特徴の一つに反応量の制御が挙げられる。これまで、単一の機能化剤であればその反応量をコントロールすることは容易であるが、数種の機能化剤を同一基質に反応させる場合、それぞれの機能化剤の反応量をコントロールすることは多くの場合大変難しく、分子（ナノ）レベルでの制御は考慮されてこなかった。

(b) ナノ反応制御技術

導入された官能基の中には、反応位置レベルでのコントロールは難しいが反応量レベルでのコントロールを可能にするものが存在する。その一つの官能基にクロロトリアジン環がある。この官能基を導入した場合、例えば、機能化剤側にアミノ基があればより穏和な条件で容易に反応する。さらに、反応後このトリアジン環のクロルは安定で存在しており活性が残存する性質を有している。この性質を利用すると、性質の異なる多くの機能化剤を反応させることが可能となり、それぞれの機能化剤の性質をより細かく発揮させるようなデザイン化を可能にしている。これは分子（ナノ）レベルでの反応制御といえる。しかし、現段階ではこの原理により防汚加工を行った報告はない。

(2) 表面グラフト重合とナノ構造制御技術

天然繊維に比べ表面が比較的の不活性な合成繊維などの繊維表面に付加的機能を付与する方法の一つに、グラフト重合などにより表面に高機能性グラフト鎖を導入する方法がある。表面グラフト化法には、図 9 に示した代表的な方法がある。

(a) 表面グラフト重合法

表面グラフト重合法は、図 9-a に示した方法であり、繊維基材表面上に重合開始点を形成し、モノマーを重合させて、そこからグラフト鎖を生長させる方法である。この方法で重合開始点をつくり出す手段には、放射線、光・紫外線、電子線、低温プラズマなどが用いられる。使用されるモノマーは一般的にビニルモノマーであるが、ジビニルモノマーやさまざまな官能基を含むビニルモノマーを用いることや、グラフト鎖の化学修飾を併用することにより新たな反応性を有した架橋層を形成することが可能である。

この方法は、防汚加工の従来法として、ポリエステル繊維の親水化処理や撥水・撥油処理などに広く利用されている。例えば、疎水性繊維であるプロピレン繊維を基材に、電子線グラフト重合とプラズマ併用処理によって、撥水と吸放湿の両機能を同時に発現させる試みがある。この例はプロピレン不織布に電子線グラフト重合でアクリル酸をグラフト重合した後、第四級アルキルアンモニ

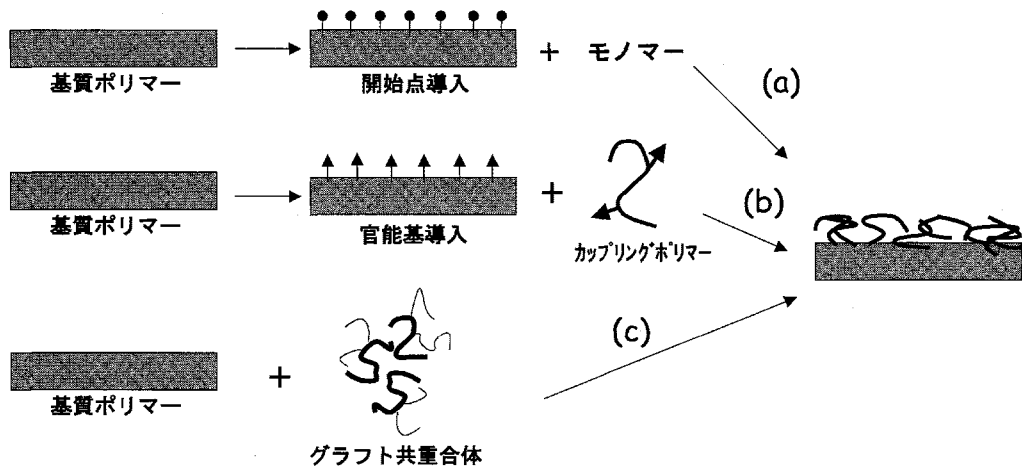


図9 代表的な表面グラフト化法

(a) 表面グラフト重合, (b) ポリマーカップリング法, (c) グラフト共重合体表面コーティング法

ウム塩で処理し、さらに、この加工表面にフッ素プラズマ処理を施すとした方法である。

(b) ナノ構造制御技術

最近、このような要素技術を組合せた技術以外に、グラフトポリマー分子配列や鎖長を制御しようとするナノ構造制御技術も検討されている。

表面グラフト重合法で重合されたグラフトポリマーは、分子鎖長がコントロールされずランダムに繊維表面を覆うことになる。これに対し、リビンググラフト重合法によりグラフトポリマー鎖長をコントロール（ナノ構造制御）することが提案されている。

グラフトポリマー鎖を制御できると、表面密度が高くなるとともに、反応性および均一性が向上する。その結果、2次加工の反応性が高まり、表面特性が向上するとした効果が期待される。具体的には、防汚加工におけるStain Block性の向上などが考えられている。

(3) 表面コーティング法とナノ制御コーティング技術

表面コーティング法は、図9-cに示した方法であり、グラフトブロック共重合体あるいは機能性樹脂を添加あるいは塗布する物理的反応による方法である。この方法では、添加あるいは塗布樹脂を求める機能に合わせあらかじめ設計できることが特徴であり、撥水・撥油加工による防汚加工剤の多くはこの方法が適用されている。

多用されるポリマー型撥水・撥油加工剤は、フッ化炭素基を有するアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルとビニル基含有ポリマーとの共重合体が代表的であり、パーフルオロアルキル基 $[\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n, n \geq 6]$ の導入が有効であることが知られている。

これら加工剤の適用は、処理剤の希釈溶液に浸漬する方法で行われることが多いが、この場合、膜厚が数百ナ

ノ～数 μm となり機能や生地 of 風合いを損なう問題がある。さらに、基材である繊維との機能化樹脂との接着性にも問題が残る。

ここで述べるナノ制御コーティング技術は、1970年代後半より取り組まれてきた有機材料の超薄膜化の延長線にある技術であり、考え方は何も新しいものではない。ただし、単分子膜にできるだけ近づけるコーティング技術と分子配列の秩序性や基材との結合性を向上させる技術とにより、従来法で課題となっている問題を軽減した方法であると位置づけることができる。

なお、このナノ制御コーティング（表面コーティング）技術は、コーティング膜の厚さをナノのレベルまで制御したナノコーティング技術を基盤として、分子本来の持つ自己組織化能と環境適応化能を利用した技術とに分けられる。

(a) ナノコーティング技術

既にのべたように、これまで微粒子系の機能剤を繊維製品に固着させる場合、樹脂コーティング法がとられる。この方法では、乾燥の進行とともに、樹脂と機能剤が水と一緒に繊維と繊維の間に移動し、そこで固化するため、風合いが硬い、機能剤が洗濯で脱落するといった問題を有していた。また、機能剤が樹脂に埋もれるために十分な機能が発揮されないことも問題であった。

最近、樹脂が繊維と繊維の間に集まるのではなく、繊維の一本一本を均一に被覆し、機能剤がその表面に露出していれば、これらの問題の解決が可能となるとの考えから、新たなコーティング技術がナノコーティングとして開発された。

ナノコーティング技術は、バインダーに用いる熱硬化性ポリマーの親水/疎水バランスの最適化、固化温度設

計、乾燥条件の適正化によって、乾燥の中期以降に熱可塑性ポリマーが流動性を保ったまま、水から分離し、繊維の一本一本を均一に被覆した後に固化させるものである。この技術により繊維の一本一本をナノオーダーの厚さで均一に被覆が可能となる。

この技術はポリエステル繊維表面の親水化に応用されているが、親水性の機能樹脂が持つ特性により実現されている。その機能化剤の一つに適度な分子量と親水性をもつ変性 PEG ポリマーが報告されている⁵⁾。この親水性機能ポリマーは、PEG を中心とした親水性部とポリエステルになじみやすい疎水部からなる分子量数千のポリマーであり、常温では水に溶解（またはミセルを形成）しているが、温度を上げていくと、ある温度で急激に水溶性が低下し、水溶液から析出する（曇点現象）。その析出の際、親水性機能剤は繊維上に析出し、疎水部をポリエステル繊維表面に、親水部を水側に向けて、ポリエステル表面に均一な膜を形成すると考えられている。

(b) 環境応答化現象

界面状態は、その界面における自由エネルギーが最小になるように決定され、界面における自由エネルギーはそのエンタルピー項とエントロピー項のバランスにより決定される。パーフルオロアルキル基を用いる表面改質の多くの場合、自由エネルギーに対して支配的な項は、その表面張力の低さによるエンタルピー項であり、エントロピー項の寄与は少ない。しかし、パーフルオロアルキル基を含む系であっても分子運動性を反映するエントロピー項が寄与することもある。

界面状態は接する界面が空気から水、あるいは水から空気というように環境が変化すると、その界面状態は最も安定な状態へと移行する。しかし、パーフルオロアルキル基を用いる表面改質の多くの場合は、この環境変化に対しても一定の表面状態を維持しているが、ある種の疎水性／親水性ブロック共重合体では、分子運動性により接する界面が空気から水、あるいは水から空気に変化することにより、表面状態も疎水性から親水性、あるいは親水性から疎水性へと可逆的に変化する。その際、モルフォロジー変化を伴う。この特性を環境応答性という。

この環境応答化現象は、着用時に水系・油の両汚れをはじき汚れなくする SG 性と、洗濯時に汚れが落ちる SR 性とを兼ね備えた SG/SR 加工に利用されている。

使用されている機能剤の一例に、PEG を主体とした親水性成分とフッ素系化合物を主体とした撥水（親油）性成分とのブロック共重合ポリマーがある。この機能剤の水溶液中に布帛をいれ乾燥させていく段階で、撥水（親油）性基を空気側に向けながら繊維表面を均一に被覆す

る。この結果、加工後の布帛は撥水（親油）性を得る。

この布帛は、水・油ともにはじくため水系汚れ・油汚れともに寄せつけにくい（SG）が、この布帛は洗濯液に入ると親水布帛に変化し、汚れ落ち（SR）性と耐洗濯再汚染性の両方を発現する。これは、空気に比べ格段に表面張力の高い洗濯液中において、繊維表面と洗濯液との界面エネルギーを最小にするべく、繊維表面の撥水（親油）基が加工剤内部にもぐりこみ、代わりに親水性基が繊維表面を覆う「フリップ・フロップ現象」による。

また、光硬化性樹脂に低表面自由エネルギーを有する表面改質剤を添加した機能剤により、基材表面を低表面自由エネルギー部分と高表面自由エネルギー部分に改質する方法も報告されている⁶⁾。

この機能剤は、空気などに代表される低表面自由エネルギー媒体中では、表面改質剤が光硬化性樹脂と媒体との界面に存在する。このようにして表面自由エネルギーの差は小さくなりエネルギー的に安定状態となる。これに対して、水などに代表される高表面自由エネルギー媒体中では、表面改質剤が光硬化性樹脂と媒体との界面に存在することはエネルギー的に非常に不安定となるため、表面改質剤は光硬化性樹脂中に拡散しエネルギー的に安定状態となる。この機能化剤は光硬化樹脂をベースとしていることから、これらの媒体に応じて生じる安定状態は紫外線などのエネルギー線を照射することにより固定化することができる。

つまり、空气中で機能化剤を硬化する際に、フォトマスクを介したエネルギー線照射や、レーザーによるパターン描画などにより、選択的に低表面自由エネルギーに表面改質することができる。次に、水中で未硬化の光反応性樹脂を硬化することにより、残りの部分を高表面自由エネルギーとして表面改質することができることになる。

(c) 自己組織化現象

「自己組織化」は明確な定義は存在しないが、分子がもつ固有の構造が繊維素材（ポリマー）との相互作用や反応の条件（温度、圧力、磁場、電場、湿度、添加剤など）により、特定の分子配列や分子集合体を形成する現象であると考えられている。すなわち、コントロールされた条件下での、無秩序な状態から秩序化への自発的反応であると捉えられる。

これまでのところ、撥水・撥油加工剤は主に表面コーティング法で基質表面に導入されていたが、十分な性能は得られていない。これはパーフルオロアルキル基の表面濃度が不十分で、基質の一部が露出しているためと考えられてきた。

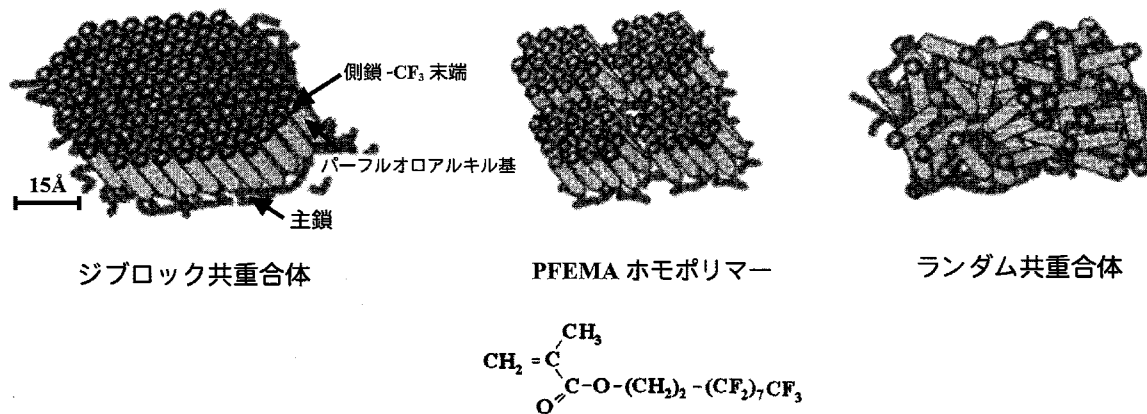


図10 MMA-PFEMA 共重合体と PFEMA ホモポリマーの表面構造モデル

ところが、側鎖にパーフルオロアルキル基を有する高分子では、側鎖が自己組織化し、その秩序性と構造の熱力学的な安定によりポリテトラフルオロエチレン (PTFE) より高い撥水性を示すことが見出された⁷⁾。

図10は、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するメタクリル酸-2-パーフルオロオクチルエチル (PFEMA) とメタクリル酸メチル (MMA) とのジブロック共重合体を用いることにより、より高い動的接触角、より低い表面自由エネルギーを示すことを報告した例である。図10に示されたように、この原因としてそれぞれの表面構造が推定されている。

図のランダム共重合体では、側鎖のパーフルオロアルキル基は自己組織化しておらず、表面に対して倒れた状態にあるため、パーフルオロアルキル基以外にも別の基が露出していると推定された。これに対して、ジブロック共重合体およびホモポリマーでは自己組織化しており、ジブロック共重合体ではより規則正しく側鎖が配列し、表面の $-\text{CF}_3$ 濃度が高い構造が推定されている。さらに、表面自由エネルギーは表面の $-\text{CF}_3$ 濃度だけでなくフィルム製造法や熱処理条件などにも強く依存することも報告されている。

5. おわりに

以上、種々の防汚加工技術について述べたが、基本的には古くから検討されてきた技術である。これらの技術の延長線として、新たな技術を加えナノレベルでの制御が可能となれば、さらなる展開が期待されよう。しかし、その技術によりこれまで以上の性能が得られることが必須となる。

また、今後の技術は環境や安全性を重視した技術であることが望まれている。その課題の一つに、活性化した繊維表面に機能化剤が水系で反応させることが可能かということが挙げられる。今後、消費者の満足度を満たす新たな機能付与は、製造段階における環境適合性をどのように考えるがキーポイントになるようにも思われる。

文 献

- 1) 石井正樹, 繊維学会誌, 60, p-343 (2004).
- 2) 辻井研究室ホームページ; 辻井薫, 表面, 35, 629 (1997).
- 3) 帝人ファイバーホームページ
- 4) 小川一文, 繊維工学, 57, p 215 (2004).
- 5) 中村知基, 繊維機械学会誌:せんい, 59, 287 (2006).
- 6) 長澤 敦ら, 繊維学会誌, 60, 183 (2004).
- 7) 西野 孝, 繊維工学, 58, 282 (2005).