

繊維表面疎水化に及ぼす表面処理条件および織物構造の影響

Effects of surface treatment conditions and the fabric structure on the surface hydrophobicity of the different cotton fabrics

柴田 佐和子, 上甲 恭平*

Sawako Shibata, Kyohei Joko

*椋山女学園大学

Abstract

We have investigated the effects of surface treatment conditions and the fabric structure on the surface hydrophobicity of the different cotton fabrics. Hydrophobic surface of the cotton fabrics were prepared by treating the cyanuric chloride-immobilized cotton fabric with alkylamine in benzene. As a result, we obtained the following findings. 1) The changed processing conditions for each step in the process suggested that the water repellency can be adjusted by concentration of reagents and treatment time. 2) Water repellency were decreased with decrease in the number of carbon atoms of alkylamine. 3) The fabric structure of cotton fabric used in this study affected the surface hydrophobicity of the alkylamine treated cotton fabric. 4) Water repellency of the cotton fabrics obtained by treatments in this process was found to be almost same as that the fabric sample treated with the ready-made water repellent.

Keywords : cotton fabrics, hydrophobic surface, alkylamine

1. 緒言

我々はこれまで、綿繊維表面を塩化シアヌルにより活性化させた綿織物が、水系および非水系のいずれの媒体においてもアミノ基含有化合物と反応し、繊維表面を異種の特性に変換することが可能であることを明らかにした[1]。特に、非水系においてアミノ基含有化合物としてステアリアルアミンを反応させることで、綿織物が高度な撥水性を発現したことから繊維表面の疎水化ができることが明らかになった。さらに、ステアリアルアミンの反応として、ステアリアルアミン濃度によって疎水化度の制御が可能であることも見出された。

本研究では、繊維表面活性化および疎水化工程の処理条件や綿織物構造が疎水化(撥水性)にどのような影響を与えるかについて検討した。

2. 実験方法

2.1 試料および試薬

表 1 に示す 3 種類(ブロード, 金巾, ニット)の精練漂白された綿織物を使用した。それぞれの試料の表面状態をデジタルマイクロスコープで撮影した写真を図 1-A から図 1-C に示した。

試薬には、水酸化ナトリウム, 塩化シアヌル(2,4,6-Trichloro-1, 3,5-triazine), ベンゼンおよび炭素数の異なる



図 1-A 試料写真(ブロード)

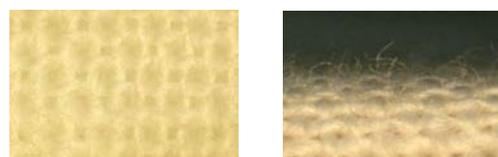


図 1-B 試料写真(金巾)



図 1-C 試料写真(スムース)

表 1 試料綿布の諸特性

試料名	組織	目付 (g/m ²)	布厚 (mm)	糸密度(本 /inch)		充填 率(%)
				経	緯	
ブロード	平織	113.6	0.20	154.7	71.1	36.9
金巾	平織	92.1	0.25	75.8	68.8	23.9
スムース	スムース編	193.8	1.03	41.0	38.6	12.2

※スムースの糸密度はコース数, ウェール数をカウント

4種類のアルキルアミン（ステアリアルアミン、ヘキサデシルアミン、テトラデシルアミン、ドデシルアミン）を用いた。

2.2 繊維表面活性化および疎水化工程の処理条件

本研究における疎水化工程は大きく3つの処理工程に分けられる。それぞれの処理工程を変更することで疎水化との関係を検討した。

2.2.1 水酸化ナトリウム水溶液濃度および水酸化ナトリウム処理時間

所定の水酸化ナトリウム水溶液濃度および処理時間で24通りの試料を作成した。その他の処理条件は一定条件とし、塩化シアヌル処理は塩化シアヌルベンゼン溶液濃度5%w/w、温度20℃、時間5分で行った。ステアリアルアミン処理はステアリアルアミンベンゼン溶液濃度0.05mol/L、温度30℃、時間30分で行った。なお、綿布試料として金巾を使用した。

2.2.2 塩化シアヌルベンゼン溶液濃度および処理時間

所定の塩化シアヌルベンゼン溶液処理濃度および処理時間で24通りの試料を作成した。その他の処理条件は一定条件とし、アルカリ処理は水酸化ナトリウム水溶液濃度5%w/w、温度20℃、時間30分で行った。ステアリアルアミン処理はステアリアルアミンベンゼン溶液濃度0.05mol/L、温度30℃、時間30分で行った。なお、綿布試料として金巾を使用した。

2.2.3 ステアリアルアミンベンゼン溶液濃度およびステアリアルアミン処理時間

所定のステアリアルアミンベンゼン溶液処理濃度および

処理時間で36通りの試料を作成した。その他の処理は一定条件とし、アルカリ処理が濃度5%w/w、温度20℃、時間30分で行った。塩化シアヌル処理は、塩化シアヌルベンゼン溶液濃度5%w/w、温度20℃、時間5分で行った。なお、綿布試料として金巾を使用した。

2.2.4 炭化水素鎖長の異なるアルキルアミン処理

図2に、本実験で使用した炭素数の異なるアルキルアミンの構造式を示した。処理条件は、アルカリ処理は、水酸化ナトリウム水溶液濃度5%w/w、温度20℃、時間30分、塩化シアヌル処理は塩化シアヌルベンゼン溶液濃度5%w/w、温度20℃、時間5分、アルキルアミン処理はステアリアルアミンベンゼン溶液濃度0.05mol/L、温度30℃、時間30分で行った。なお、綿布試料として金巾を使用した。

2.2.4 構成組織の異なる綿布処理

構成組織の異なる3種類の綿布を処理した。処理条件は、アルカリ処理は水酸化ナトリウム水溶液濃度5%w/w、温度20℃、時間30分。塩化シアヌル処理は塩化シアヌルベンゼン溶液濃度5%w/w、温度20℃、時間5分。アルキルアミン処理はステアリアルアミンベンゼン溶液濃度0.05mol/L、温度30℃、時間30分で行った。

2.2.6. 綿布表面の毛羽処理法

綿布表面の毛羽を毛焼きにより除去した。毛焼きの方法は、未処理試料をガスバーナーであぶり、表面の毛羽を除去した。毛焼き用綿布には金巾を用いた。処理条件は、アルカリ処理は水酸化ナトリウム水溶液濃度5%w/w、温度20℃、時間30分、塩化シアヌル処理は塩化シアヌルベンゼン溶液濃度5%w/w、温度20℃、時間5分、アルキルア

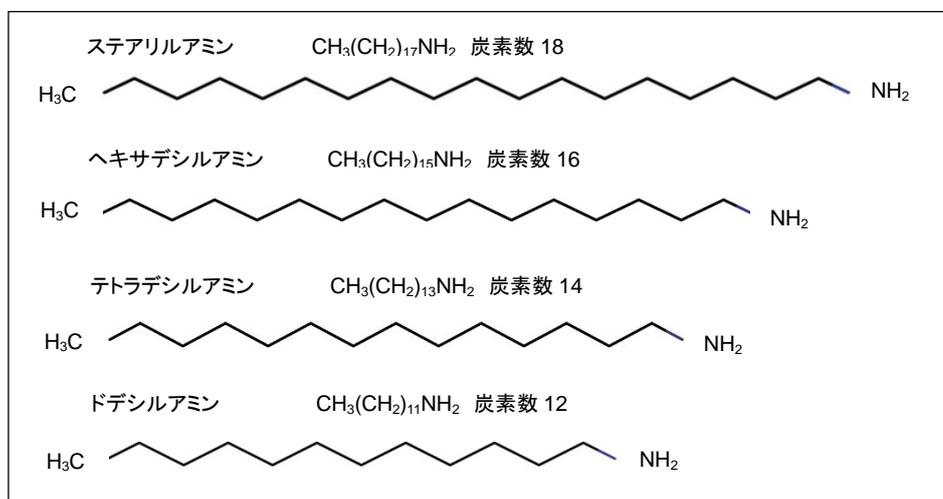


図2 使用したアルキルアミンの構造式

繊維表面疎水化に及ぼす表面処理条件及び織物構造の影響

ミン処理はステアリアルアミンベンゼン溶液濃度 0.05mol/L, 温度 30℃, 時間 30 分で行った。

2.2.7 共通処理操作

<表面活性化処理>

処理直前に 100℃の蒸留水で試料を 3 分間湯通した後、常温の蒸留水に浸漬し常温に戻す。その後、20℃に調温した、所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液に所定時間浸漬処理しセルロースアニオン化する。処理後、余分なアルカリ溶液をろ紙で取り除き、20℃に調温した所定濃度の塩化シアヌルベンゼン溶液に所定時間浸漬処理をする。その後、流水で十分に洗浄した後、イオン交換水で洗浄し乾燥させた。

<表面疎水化処理>

アルキルアミンをベンゼンに溶解し所定濃度の溶液を調整し、30℃に調温した後、乾燥した塩化シアヌル処理綿布を投入し、緩く振盪させながら所定時間浸漬処理する。その後、流水で十分に洗浄した後、60℃に調温した乾燥機中でベンゼンおよび水を除去した。

2.3 市販撥水剤による疎水化法

本実験では、2 種類の市販撥水剤を用いて綿布の疎水化を行った。撥水処理剤には市販撥水剤①として、パラガード AF-860 (大原パラジウム社製) を、市販撥水剤②として、ネオシード NR-90 (日華化学社製) を使用した。

2.3.1 パラガード AF-860 での処理法

パラガード AF-860 の 8%溶液とパラキャット PGE の 1%溶液を調製し、その溶液にて綿布を順次浸漬処理する。その後、マングルで一定重量となるように絞り、その後、110℃で 3 分間乾燥した後、160℃で 2 分間熱処理をした。

2.3.2 ネオシード NR-90 での処理法

ネオシード NR-90 の 5%溶液と NK アシスト FU の 1%溶液を調製し、その溶液にて綿布を順次浸漬処理する。その後、マングルで一定重量となるように絞り、130℃で 2 分間乾燥した後、160℃で 1 分間熱処理した。

2.4 疎水化の評価方法

疎水化の判定は水滴形状を 5 段階に分類し、目視により評価をした。その評価の基準を表 2 に示す。また、疎水化した処理綿布の撥水度の評価は、処理綿布上にマイクロシリンジで 2μl の水を滴下した水滴を、デジタルマイクロスコープ (キーエンス製) を用いて撮影し、その水滴形状から評価した。

3. 結果と考察

3.1 水酸化ナトリウム水溶液濃度および処理時間の影響

アルカリ処理条件を変更して処理した綿布の水滴滴下 5 分後の水滴形状の判定結果を表 3 に示した。縦軸が処理濃度、横軸が処理時間を示している。この表から、ほぼすべての試料で 5 分後も良好な撥水状態を示していることが分かる。

一方、濃度 10%では、試料の収縮がみられた。濃度 10%処理では、糸構成内部繊維表面までアニオン化されたことで繊維が膨潤し収縮が起きたと考えられる。このことから、糸構成内部繊維表面の疎水化の可能性が考えられるが、本実験での疎水化の判定では、糸構成全繊維の疎水化を評価しているわけではない。また、現段階で糸構成内部繊維表面の疎水化を評価する適当な手段を持ち合わせておらず確認はできない。

これらのことから、本研究によるアルカリ処理では、糸構成表面の繊維表面のアニオン化を目的としているため、糸構成内部繊維表面の可能性が示唆される濃度 10%まで

表 2 疎水化の判定方法

記号	5 分後の水滴の状態	水滴状態の写真
○	まったく布への浸透がなく、水滴が球状を維持している。	
○ - Δ	水滴は球状を維持しているものの、布に若干浸透している。	
Δ	水滴の形状が山形であり、布へ浸透している。	
Δ - ×	滴下してから 1 分以上経過した後に浸透してしまった。	
×	滴下してから 1 分以内に、布に浸透してしまった。	

濃度を高くする必要はなく、塩化シアヌルを反応させるために必須であるセルロースアニオン化に必要な水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、1%w/w から 5%w/w 程度で十分に疎水化が可能であることがわかった。

3.2 塩化シアヌルベンゼン溶液濃度および処理時間の影響

塩化シアヌル処理条件を変更して処理した綿布の水滴落下 5 分後の水滴形状の判定結果を表 3 に示した。縦軸が処理濃度、横軸が処理時間を示している。

表から明らかなように、塩化シアヌル濃度 0.5% の 5, 10 分間処理および、濃度 1% の 1, 3, 5 分間処理では、撥水は不十分であり、布表面の疎水化は不十分であることがわかる。

一方、1%以上では、処理時間にかかわらず良好な撥水状態を示したが、濃度 1% では、1, 3 分処理で良好な撥水性を示したにもかかわらず 5 分処理で撥水性が悪くなり、3% では 1 分処理で撥水性が不十分であることがわかる。このことは、反応箇所にムラがあり繊維全体に浸透させるためには濃度が低すぎる可能性を示唆するものである。

ところで、濃度 3% においては、浸漬時間が多くなるに

表 3 処理綿布の水滴形状と水酸化ナトリウム水溶液の処理条件との関係

	1分	3分	5分	10分
10%w/w	○	○	○	○
5%w/w	○	○	○	○
3%w/w	○-△	○	○	○
1%w/w	○	○	○-△	○
0.5%w/w	△-×	○-△	○	○
0.1%w/w	△-×	△-×	△	○-△

つれて撥水性が良好であったことから、浸漬時間は長い方が望ましいと考えられる。しかし、これまでの研究[1]で、塩化シアヌルは長時間処理することにより活性塩素が隣接するセルロースアニオンあるいは水のいずれかとの反応が進行するため、かえって反応性が悪くなる可能性があることが明らかになっている。そのため、処理時間は 5 分程度の処理が適切であることが示唆された。

3.3 ステアリルアミンベンゼン溶液濃度および処理時間の影響

ステアリルアミン濃度によって疎水化度の制御が可能であることはすでに明らかにしてきたが[1]、より詳細な

表 4 処理綿布の水滴形状と塩化シアヌルベンゼン溶液の処理条件との関係

	5分	10分	15分	20分	25分	30分
10%w/w	○	○	○	○	○	○
5%w/w	○	○	○	○	○	○
3%w/w	○	○	○	△	○	○
1%w/w	○	○	○	○	○	○

表 5 処理綿布の水滴形状とステアリルアミンベンゼン溶液の処理条件との関係

	5分	10分	15分	20分	25分	30分
0.1mol/L	○	○	○	○	○	○
5×10^{-2} mol/L	○	○	○	○	○	○
1×10^{-2} mol/L	○	○	○	○	○	○
5×10^{-3} mol/L	○	○	○	○	○	○
1×10^{-3} mol/L	△	△	△	△	△	△
5×10^{-4} mol/L	△	△	△	△	△	△

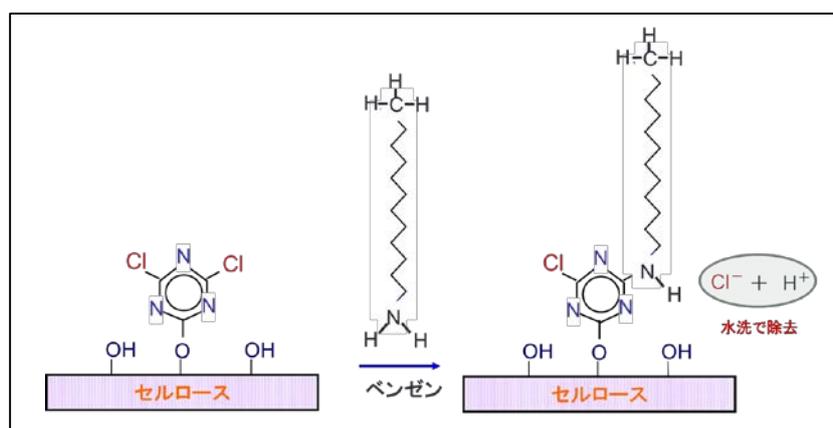


図 3 繊維表面活性塩素とステアリルアミンの反応スキーム

繊維表面疎水化に及ぼす表面処理条件及び織物構造の影響

条件の影響を明らかにするため、ステアリルアミン処理条件を変更して処理した綿布の水滴滴下 5 分後の水滴形状の判定結果を表 5 に示した。縦軸が処理濃度、横軸が処理時間を示している。

この結果から、 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 以下の濃度では撥水が不十分であり、 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 以上の濃度で良好な撥水性が得られることがわかる。また、処理時間としては 5 分処理でも撥水が得られており、ステアリルアミンは綿繊維表面の活性化塩素とは短時間で反応することがわかる。

このようにいずれの処理時間でも良好な撥水性を示したことから、処理時間は 5 分でも十分に反応をするが、試料の大きさが大きくなると浸透に時間がかかることから、短時間の処理だと反応にむらが出る可能性が考えられる。一方、濃度 $5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ および $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ では、処理時間の長さに関わらず撥水性が低下した。これは、非水系における綿繊維とステアリルアミンとの反応は、図 3 に示したスキームのように反応する。この反応は水溶性アミン化合物との反応においても同じである。

水系反応と非水系反応の違いは、非水系では非水溶媒と活性化塩素とは反応が界面反応であり、溶媒内部に存在する化合物とは反応できないことにある。すなわち、非水系では界面に並ぶアミン化合物濃度により反応量が決定される。内部のアミン化合物が新たに反応できないのは、その界面に並べ得るアミン化合物濃度は溶液濃度により決まってしまうため、反応したアミン化合物は界面に存在するため界面濃度は変化しないためである。したがって、ステアリルアミン濃度が $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 以下では、綿布表面を撥水化させる、言い換えると繊維表面の炭化水素被覆率が十分でないためと考えられる。

3.4 アルキルアミンの炭化水素鎖長の影響

図 4-A から図 4-D に鎖長の異なるアルキルアミンで処理した試料上に滴下した微小水滴の形状を示した。いずれの試料の水滴も球に近い形をしており、撥水していることがわかる。見かけの接触角は、ステアリルアミンで約 152° 、ヘキサデシルアミンで約 144° 、テトラデシルアミンで約 138° 、ドデシルアミンで約 123° となり、炭化水素鎖が短くなるにしたがい若干撥水度が低下することが明らかになった。

塩化シアヌルの活性塩素とアルキルアミンとの反応には、先ほど述べた固/液界面反応が想定されることから、溶液層界面ではアミノ基が繊維との界面に配向した状態で反応すると考えられる。アルキルアミンの界面濃度は溶液濃度に比例することから、今回の反応条件ではアルキル鎖長に関わらず反応量はほぼ同じとみなすことができる。また、反応後のアルキル鎖がラングミュア膜のような配向状態で存在するとは考え難く、反応後はアルキル鎖がランダムに重なり合った状態で繊維表面を覆うように存在すると考えられる。したがって、反応量が同一であれば炭化水素鎖が長いほど綿繊維表面を覆う面積(被覆率)が大きくなり、繊維表面の撥水性が向上したものと考えられる。

3.5 綿布の織構成の影響

図 5-A から図 5-C に織構成の異なる試料上に滴下した微小水滴の形状を示す。いずれの試料の水滴も球に近い形をしており、撥水していることがわかる。それぞれの水滴の形状を比較してみると、ブロード、金巾、スムーズの順により球に近い形状をしていることがわかる。ブロードと



図 4-A ステアリルアミン
処理試料上の水滴形状

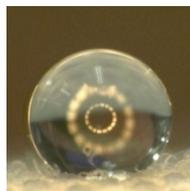


図 4-B ヘキサデシルアミン
処理試料上の水滴形状



図 5-A 処理ブロード
上の水滴形状

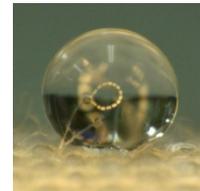


図 5-B 処理金巾上
の水滴形状



図 4-C テトラデシルアミ
ン処理試料上の水滴形状



図 4-D ドデシルアミン
処理試料上の水滴形状



図 5-C 処理スムーズ
上の水滴形状

金巾はどちらも平織で構成されているため織組織は同じであるが、表 1 に示した通り充填率が異なり、金巾の充填率の方が低くなっている。また、編み物であるスムーズは、さらに充填率が低い。このことから、繊維と水滴の接地面積の違いにより撥水性に差が出ることが示唆された。また、ブロードに比べ、かなきん、スムーズの布上には毛羽が多くみられることから、毛羽による影響も示唆された。

3.6 毛羽の有無の影響

3.5 において、繊維の毛羽の状態の違いによる撥水性の差が示唆された。このことから、毛羽の有無による撥水性への影響を確認するため、同一の織構成の試料(金巾)で、疎水化処理前に毛焼き処理を行った試料と毛焼き処理をしていない試料の水滴の形状を図 6-A および図 6-B に示す。

毛焼き処理有りの試料(図 6-A)は毛焼き処理無しの試料(図 6-B)に比べ試料表面の毛羽が明らかに少ない事がわかる。しかし、撥水の状態を見てみるとどちらも同程度撥水しており、毛焼き処理による影響はほとんど見られなかった。

3.7 市販撥水剤との撥水性の比較

2 種類の市販撥水剤および本研究における方法により撥水加工を行った試料上の水滴形状を、図 7-A から図 7-C に示す。いずれの処理方法での水滴の形状も球状に近い形を示しており、疎水化していることがわかる。写真からもわかるように、本研究における方法により撥水加工を行った試料の水滴形状は、市販撥水剤により撥水加工を行った試料の水滴形状と同程度の形状をしていることがわかる。このことから、本研究における撥水加工により、十分な撥水性能が得られることが明らかであり、綿繊維表面は炭化水素鎖に覆われた疎水化表面となっているものと推察される。

4. 結語

本研究における繊維表面疎水化の各工程の処理条件およびアルキルアミンの種類、試料の織構成等を変更することによる、撥水性への影響について検証したところ、次の知見を得ることができた。

- 1) 各工程の処理条件の変更について、アルカリ処理では、濃度 1%以上で十分にセルロースアニオン化されており、10%では膨潤が進み、布の収縮が認められた。塩化シアヌル処理およびステアリアルアミン処理においては、処理濃度が低いと撥水性が低下することが明らかとなった。これは、処理濃度が低いと反応量が少なく繊維表面の炭

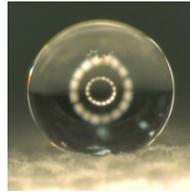


図 6-A 毛焼き処理有り
試料上の水滴形状



図 6-B 毛焼き処理無し
試料上の水滴形状

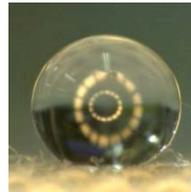


図 7-A 市販撥水剤
①試料上の水滴形状

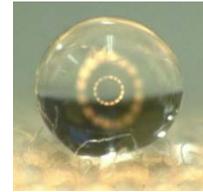


図 7-B 市販撥水剤
②試料上の水滴形状



図 7-C 本研究における疎水化処理
での代表的処理試料上の水滴形状

化水素被覆率が低くなるため撥水性が低下したと考えられる。

これらのことから、布の内部まで影響を与えずに十分な撥水性能を得るためには、各工程の濃度および処理時間は、アルカリ処理は濃度が 1%w/w から 5%w/w で時間が 5 分以上、塩化シアヌル処理は濃度が 1%w/w 以上で時間が 5 分以上、ステアリアルアミン処理は濃度が 5×10^{-3} mol/L で時間が 5 分以上の条件での処理が妥当であることが明らかとなった。しかし、試料の大きさによっては、濃度および処理時間を調整する必要があると考えられる。また、いずれの工程においても、濃度および処理時間を調整することにより撥水度の調整が可能であることが示唆された。

- 2) アルキルアミンの炭素数が少なくなるにつれ、若干ではあるが撥水性が低下することが明らかとなった。同一条件の場合、炭化水素鎖長が長いほど繊維表面の炭化水素被覆率が高くなり、良好な撥水性を示すことが分かった。
- 3) 同一条件で処理を行った織構成の異なった試料の撥水性は、ブロード、かなきん、スムーズの順に見かけの

繊維表面疎水化に及ぼす表面処理条件及び織物構造の影響

接触角が大きくなり、その要因として充填率や毛羽の量が関係することが示唆された。しかし、同一試料を毛焼き処理し比較してみたところ、毛羽の有無による撥水度の差は認められなかった。

- 4) 現在実用化されている市販撥水剤と比較してみると、同程度撥水していることがわかり、本研究における疎水化は十分な撥水性能を有していることが明らかとなった。

参考文献

1. 柴田佐和子, 上甲恭平, 綿繊維固定化塩シアヌルの活性塩素の反応特性, 繊維学会誌, vol69(12), No.12, 2013

(提出日 平成 27年 1月 9日)