ナノ粒子塗布による布への粉塵付着防止効果と耐久性

Effect of Dust Adhesion Prevention to Cloth Using Nanoparticle and Durability of Effect

鈴木 道隆^{a*}, 高見 明和^a, 飯村 健次^a, 佐藤根 大士^a, 治部 亘記^b

Michitaka Suzuki, Akikazu Takami, Kenji Iimura, Hiroshi Satone, Koki Jibu

Received 31 March 2014; Accepted 15 May 2014

When nano-sized tiny roughness is processed on a surface, the prevention of dust adhesion can be expressed by the decreasing of the van der Waals force between rugged surface and dust particle. Using nanoparticle coating on a textile, the tiny roughness can be created on a textile and the preventive effect of dust particle adhesion can be given to the cloth. This effect is applicable to working clothes etc. Generally, clothes are washed in order to remove the dirt on it, so the nanoparticle coating on a textile and the preventive effect of dust adhesion may be decreased by washing process. In order to add the functionality to the preventive effect of dust adhesion on the clothes in a practical uses, the improvement in the durability for washing is very important.

In this research, we confirm the preventive effect of dust adhesion and measured the effect of the number of washing on the preventive effect of dust adhesion on a textile. From our experimental results, the durability of the nanoparticle coating and the preventive effect of dust adhesion can be improved using acetalized polyvinyl alcohol treatment.

Keywords: Nanoparticle coating, Dust adhesion prevention, Textile surface, Coating durability

1. 緒 言

粒子コーティングは様々な機能性を付与するのに用いられ、繊維に関しても繊維表面に銀ナノ粒子を塗布して抗菌性を持たせる研究¹⁾や食物繊維に乾燥粒子をコーティングして吸湿性を抑制する研究²⁾が見られる。また、ナノ粒子を粉体に混合して粉体の流動性を改良する研究³⁾も行われている。一方、表面に微細な凹凸を付けると撥水性や親水性が強調されて超撥水や超親水現象を示したり⁴⁾、ファンデルワールス力が低下することによって粉塵の付着を防止する⁵⁾、あるいは光

の反射を防止する⁶⁾など効果があることが知られている。ナノ粒子塗布によってファンデルワールス力が低下する現象は平面の基板ではなく布や繊維表面でも起こると考えられる。もし、毛織物表面にナノ粒子を塗布することによって、粉塵付着防止効果を布に付与できれば、汚れにくい衣服が作製できることになり、重要な研究課題となる。もし、ナノ粒子を布表面に塗るだけで汚れにくくすることができれば、汚れが目立ちやすい学生服や作業服に機能性を付与できることになり、洗濯回数を減らすことができる。特に、放射性粉塵などの毒性のある粉塵を取り扱う場合の作業服や防護服には大変有効であろう。

このようにナノ粒子コーティングを施した衣服は、様々な面で役立つことが期待されるが、問題となるのは洗濯である。一般に衣服は一定間隔で汚れを落とすために洗濯するが、これによってナノ粒子コーティングが剥離し、粉塵付着防止効果が失われる可能性がある。したがってナノ粒子コーティングによる粉体付着防止効果を持つ機能性の衣服を実用化するためには洗

^a 兵庫県立大学 大学院 工学研究科
(〒671-2280 兵庫県姫路市書写2167番地)
Graduate School of Engineering, University of Hyogo
(2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan)

^b 日本毛織(株) 衣料繊維事業本部 技術部開発課
(〒675-0053 兵庫県加古川市米田町船頭440番地)
Textile and Clothing Materials, The Japan Wool Textile Co., Ltd.
(440 Yoneda-cho Sendo, Kakogawa, Hyogo 670-0053, Japan)

* 責任著者連絡先 suzuki@eng.u-hyogo.ac.jp

Fig. 1 Schematic diagram of Nanoparticle coating process

濯によってナノ粒子層が剥離するのをいかに防ぐかという洗濯耐久性の向上が重要である。

そこで、本研究ではナノ粒子コーティングの粉体付着軽減効果を確認し、洗濯回数ごとに粉体付着量を比較することにより、洗濯耐久性を調べる。さらにどのようにすれば衣服に施したナノ粒子コーティングの剥離耐久性が向上するのかについても研究を行ったので報告する。

2. 試料布の作製方法

2. 1 ナノ粒子コーティング剤

ナノ粒子には公称粒子径 50 nm のシリカナノ粒子（日産化学工業株式会社製スノーテックス AK-YL）を用いた。ナノ粒子コーティングを行う際にはナノ粒子をイオン交換水で希釈した 5 mass% の懸濁液を用いた。

2. 2 布へのナノ粒子コーティング方法

実験に用いる布として、ウール：50%とポリエステル：50%からなる黒い混紡布（日本毛織株式会社製）を縦横約 2 cm の正方形にはさみで切断して用いた。

布へのナノ粒子コーティング剤塗布方法としては **Fig. 1** に示したディッピング法を用いた。ディッピング法はシャーレに 2-1 で述べたナノ粒子コーティング剤を入れ、そこに試験用の混紡布を 5 分間浸した後に引き上げ、乾燥器に入れ 105℃ で 30 分乾燥させて試料布とした。

Fig. 2 に使用した試験布の走査型電子顕微鏡写真を示した。用いた操作型電子顕微鏡は KEYENCE 社製 3 D-SEM VE-8800 型である。a) の写真と比べて b) のナノ粒子懸濁液に漬けてから乾燥した繊維表面には白くナノシリカ粒子凝集体がある程度分散して付着していることがわかる。

2. 3 布への PVA コーティング方法

洗濯耐久性を向上させるために布へのポリビニルアルコール（以下 PVA と略す）コーティングを試みた。洗濯糊に用いられている PVA の塗布方法には、ナノ粒子コーティングと同様にディッピング法を採用した。用いた PVA は重合度が 500、鹼化度が 86.5～89

a) Raw fabric

b) Nanoparticle coating fabric

Fig. 2 SEM images of textile fibers

mol% である。濃度の高い PVA をコーティングすると布が硬くなってしまい風合いが悪くなるので、それほど硬くならない濃度である 1 mass% で PVA を布に加工した³⁾。これは通常用いられる洗濯糊の濃度である。

2. 4 部分アセタール化 PVA 溶液の作製方法ならびに布へのコーティング方法

PVA は水溶性の高分子であるために洗濯耐久性をさらに向上させるために PVA 中の水酸基を減らすための部分アセタール化も試みた。部分アセタール化 PVA 溶液の作製手順を以下に示す。

- ① PVA 溶液（濃度 1 mass%）に 1 N の塩酸を加えて溶液の pH を 1 に調整する。
- ② pH を調整した溶液をホットスターラーに乗せ、攪拌しながら 80℃ まで加熱し、ホルムアルデヒドを加えて 3 時間反応させる。
- ③ その後、溶液に 1 N の水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 7 に再調整する。

これら①～③の操作を行って作製した部分アセタール化 PVA 溶液にナノ粒子塗布した試験布を浸漬して

Fig. 3 Schematic diagram of the powder adhesion test

から取り出して乾燥し、試験布により強い洗濯耐久性を持たせた。

3. 実験方法

3. 1 粉体付着の比較方法

試験布への粉塵付着実験に用いる粉体には JIS L 1919 の A 法に規定された「気中に浮遊している粉塵などを想定した細かい粉体」すなわち、けいそう土 55 %、ポルトランドセメント 22 %、二酸化けい素 20 %、カーボンブラック 2 %、フェライト用酸化鉄 1 % の 5 種類の粉体を混合した模擬粉塵を用いた。使用した模擬粉塵は 5~150 μm の幅広い粒子径の混合物で体積基準の 50 % 粒子径は 40 μm であった。

Fig. 3 に粉塵付着の比較方法の概略図を示す。図中の幅 110 mm、奥行 90 mm、深さ 3 mm の直方体容器に模擬粉塵を充填し、粉塵層表面を平らに均してからその上に試験布を乗せる。さらに試験布全体の上に直径 30 mm の分銅 200 g を乗せ、5 分間 2.77 kPa の圧縮応力を加える⁷⁾。

粉体付着量の評価には、次式で定義される試験布に対する粉塵付着の割合を用いた。

$$\begin{aligned} & \text{試験布への粉塵付着割合} [\%] \\ &= \frac{\text{試験布に付着した粉塵質量} [g]}{\text{実験前の試験布質量} [g]} \times 100 \quad (1) \end{aligned}$$

同じ種類の試験布を用いても粉体付着割合は、用いた試験布や模擬粉塵の乾燥状態の影響を受ける。そこで粉塵付着実験に用いた試験布と粉塵はデシケーターに 1 時間入れてから実験を行い、同じ条件で 5 回実験を行って、その平均値を用いた。また実験室の湿度や温度も粉塵付着割合に関係する可能性があるので、粉塵付着実験は相対湿度 60 $\pm$ 5 %、室温 20 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ に調整

Fig. 4 Schematic view of model washing process

した実験室内で行った。

3. 2 模擬洗濯

模擬洗濯は JIS L 0212 の洗濯 105 法に従い、Fig. 4 に示したようにスターラーを用いて行った。模擬洗濯の手順を以下に示す。

- ① ビーカーの中に攪拌子、試験布、水を入れる。この時、試験布：水が重量で 1 : 40 になるように水を加える。その後、ビーカーをスターラーに乗せ 5 分間攪拌する。
- ② 5 分後、ビーカーの中の水を新しいものに変えて同様に 2 分間攪拌する。試験布と水の重量割合である浴比は、①と同じにする。
- ③ 2 分間攪拌後、再びビーカーの中の水を新しいものに変えてさらに 2 分間攪拌する。この時も浴比は、①と同じにする。
- ④ 試験布をビーカーから引き上げ、乾燥機に入れ 105 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間乾燥させる。

4. 実験結果

4. 1 ナノ粒子加工布

Fig. 5 に未加工の布とナノ粒子加工布の布に対する粉塵付着百分率の結果を示す。実験結果には、ばらつきがあるため 5 回実験を行って得られた結果の平均値を棒グラフで、データのばらつきをエラーバーで示した。この結果からナノ粒子加工布の粉塵付着割合が 2.5 % となり、未加工の布の 3.5 % に比べて約 3 割低い。この実験値にはばらつきがあるものの、未加工の布のエラーバーの最小値がナノ粒子加工布のエラーバーの最大値よりも大きいことから、未加工の布の粉塵付着割合とナノ粒子加工布の粉塵付着割合の間には有意な差があることが分かる。以上より、ナノ粒子コーティングを施すと粉体付着を軽減できるとことが分かった。

また、実験値にはばらつきがあるものの、未加工の

Fig. 5 Effect of nanoparticle coating on powder adhesion

布のエラーバーの最小値がナノ粒子加工布のエラーバーの最大値よりも大きいことから、未加工の布の粉塵付着割合とナノ粒子加工布の粉塵付着割合の間には、有意な差があることが分かる。

それぞれの布の粉体付着状態をデジタルカメラで撮影し、未加工の試験布とナノ粒子コーティング加工布を比較して **Fig. 6** に示した。使用した試験布が黒色、模擬粉塵も黒色に近いので明確ではないが、これらの写真より未加工布では粉塵粒子が特に織目に付着しているのに対してナノ粒子コーティングにより粉塵が付きにくくなっていることが分かる。

Fig. 7 に未加工の布とナノ粒子加工布の粉体付着百分率に及ぼす洗濯回数の影響を調べた結果を示す。この結果から、ナノ粒子コーティングによる粉体付着の軽減効果により、洗濯回数が0回の時はナノ粒子加工布の方が未加工の布よりも試験布への粉体付着割合がより低いことが分かる。しかし洗濯回数が2回以上に

Fig. 6 Photo of powder adhesion on test fabric

増えるとナノ粒子コーティング加工布の粉体付着割合が増加し、ナノ粒子加工による粉塵付着防止効果が十分に表れなくなっている。これは試験布表面にコーティングしたナノ粒子が洗濯により剥離してしまっており粉塵付着防止効果が失われ、それによって粉体付着割合が増加して未加工布との差が無くなってしまったためと考えられる。このことは **Fig. 2 b)** に示した洗濯前の繊維の SEM 写真では白く見えるナノ粒子が繊維表面に付着しているが、**Fig. 8 a)** に示した洗濯後では表面から剥離して失われていることから確認できる。

4. 2 ナノ粒子と PVA で加工した布

洗濯によるナノ粒子剥離を防止するために試験布表面とナノ粒子との接着力強化を試みるために PVA 500

Fig. 7 Relation between percentage of powders adhesion for test fabric and number of washing

a) Nanoparticle coating fabric after washing process

b) Nanoparticle coating fabric with acetalized Polyvinyl Alcohol after washing process

Fig. 8 SEM images of textile fibers after washing process

をバインダーとして用いた。PVA は分子中に多くのヒドロキシ基が存在するため高分子の中では珍しい水溶性の性質を持っており、接着力が強いという特徴を持つ。そのために、従来から洗濯のりとして広く使用されており、衣服との相性が良いとされているので布表面とナノ粒子とのバインダーとして PVA を選んだ。

Fig. 7 にナノ粒子と PVA で加工した布の粉体付着百分率に対する洗濯回数の影響を調べた実験結果も併せて示した。洗濯回数が 0 回の際にはナノ粒子加工布とナノ粒子にバインダーとして PVA を加えた試験の粉体付着割合は同程度であった。このことから、ナノ粒子コーティングに PVA 加工を施しても粉体付着が増加しないということが分かった。しかしながら、洗濯回数が増えるにつれて、PVA を加えてナノ粒子の洗濯耐久性を増したはずの加工布に対する粉体付着割合も、PVA 未添加の場合と同様に増加してしまった。このことは PVA で加工したにも関わらず、洗濯回数

が増えると PVA が洗濯時に水に溶解してしまい、ナノ粒子が剥離して粉体付着が増加したためと考えられる。

4. 3 ナノ粒子と部分アセタール化 PVA で加工した布

洗濯中に PVA が水に溶けにくくするために PVA の部分アセタール化を施した⁸⁾。アセタール化とは、アルコールを酸触媒下でアルデヒドまたはケトンと反応させることである。PVA は分子中に多くのヒドロキシ基が存在するため水溶性であるが、アセタール化によりヒドロキシ基の数が減少するので PVA に耐水性を付与することができ洗濯耐久性の向上が期待できる。

Fig. 7 に、ナノ粒子と部分アセタール化した PVA で加工した布の洗濯回数ごとの布に対する粉体付着の割合の結果を示す。洗濯回数が 0 回、すなわち洗濯前にはナノ粒子加工布の方が未加工の布よりも試験布への粉体付着割合がより低い、洗濯後も粉体付着割合が低くナノ粒子コーティング効果が持続していることが分かる。また洗濯回数が増えても、4 回までは布への粉塵付着割合が横ばいとなって粉体が付着しにくく状態が維持され、布にコーティングしたナノ粒子の洗濯による剥離耐久性を向上することができた。

洗濯後の布繊維の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 8 に示した。a) に示した未加工の繊維表面にはナノ粒子が洗濯によって剥離して点々とわずかしが残っていないのに対して、b) のアセタール化 PVA 加工した繊維では洗濯後も繊維表面にバインダーとして添加した PVA が糊のように繊維表面に付着し、白く見えるナノ粒子も数多く残存していることが確認できた。したがって、アセタール化 PVA 加工により、繊維表面にナノ粒子が強く付着し、洗濯しても剥離せずに残存していることが、粉塵付着防止効果が洗濯後も維持される原因である。なお、ナノ粒子コーティングせずに繊維をアセタール化 PVA 加工した場合は十分な粉塵防止効果は得られなかった。

5. 結 言

衣服に用いられる混紡布表面にナノ粒子をコーティングすると、ガラス基板と同様に粉体付着を低減できることが分かった。布の場合には洗濯を行うのでナノ粒子コーティングを施しても洗濯によってナノ粒子が剥離して粉体付着防止効果が失われるという問題がある。そこでナノ粒子の付着性を増すためにポリビニルアルコール (PVA) を加えてナノ粒子を布表面に強固

に付着させることを試みたが粉体付着防止効果は認められるものの洗濯回数が増えるにつれて PVA が水に溶解して、その効果は失われた。PVA を部分アセタール化すると PVA が水に溶解しにくくなり洗濯回数が増えても粉体付着の増加を抑えることができ、ナノ粒子コーティングの剥離耐久性を向上することができ

た。

[謝辞] 本研究に試料の提供や資金面などのご支援をいただいたニッケ（日本毛織株式会社）衣料繊維事業本部 技術部 開発課 技術研究チームの方々に感謝いたします。

References

- 1) Dubas, S. T., P. Kumlangdudsana and P. Potiyaraj : “Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **289**, 105-109 (2006)
- 2) Watano, S., Y. Imada, K. Miyanami, C. Yu, R. N. Dave, R. Pfeffer and T. Yoshida : “Surface Modification of Food Fiber by Dry Coating”, *J. Chemical Engineering of Japan*, **33**, 848-854 (2000)
- 3) Yoshida, M., H. Yamamoto, J. Oshitani and K. Gotoh : “Effect of agglomerated states and gap of coverage for admixed particles on particle-bed packing fractions”, *Advanced Powder Technol.*, **24**, 560-564 (2013)
- 4) Suzuki, M. : “Development and Application of Clear Super Water Repellent Using Nano-Particle”, *J. Adhesion Soc. of Japan*, **43** (12), 88-493 (2007)
- 5) Suzuki, M., M. Yoshikawa, K. Iimura, H. Satone and K. Ishii : “Prevention of Powder Adhesion on Substrate Using Nanoparticle Coating”, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **50**, 405-409 (2013)
- 6) Suzuki, M., M. Tateishi, K. Iimura, H. Satone and K. Ishikawa : “Prevention of Light Reflex using Nanoparticle Coating”, *Proceedings of 5th Asian Particle Technol. Symposium, Singapore*, 2-B 102 (2012)
- 7) Suzuki, M. : “Prevention Effect of Powder Adhesion on Substrate using Nanoparticle Coating”, *Japanese J. Multiphase Flow*, **27** (2), 110-116 (2013)
- 8) Nagano, K., S. Yamane and K. Toyoshima : “Poal”, *Koubunshi-Kankokai*, pp. 192-196 (1970)