

令和 6 年 9 月 12 日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H00811

研究課題名（和文）大気圧プラズマジェット表面改質技術を用いたテキスタイルの濡れ制御

研究課題名（英文）Wettability control of textiles using atmospheric plasma jet treatments

研究代表者

後藤 景子（Gotoh, Keiko）

奈良女子大学・工学部・特任教授

研究者番号：30243356

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：近年、テキスタイル開発の流れは高機能化・高付加価値化である。テキスタイルの要求性能のうち、水分特性や防汚性は繊維表面の濡れ性と関係し、主に加工剤を用いて濡れ改質が行われてきた。

本研究では、常温大気中で表面処理が行える大気圧プラズマジェット（APPJ）を用いて、テキスタイル表面の濡れ性改質を行う。APPJは、製造時のインライン化と超高速処理が可能で、かつ廃液が出ないという利点があり、次世代の環境適応型表面改質手法として発展が期待されている。改質によりテキスタイルに発現される機能を特定し、高機能テキスタイルやスマートテキスタイルの基盤技術としてのAPPJの利用を提案する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

APPJ処理は材料の片面処理や部分処理が容易であり、テキスタイルの高機能化に加えてスマートテキスタイルや新規機能をもつテキスタイル開発のための有効なプロセスである。例えば、着衣による健康管理や生活の質向上を目的としたウェアラブルデバイスの装備に関しては、繊維と導電性物質の接着性の向上が重要で、表面構造の構築による濡れ制御がキーとなる。さらに機能性材料をテキスタイルに導入する際にもAPPJ処理による繊維表面の濡れ制御が極めて有効となる。このように、テキスタイル製品の高機能化のみならず新規テキスタイル開発のための基盤技術の提案として、研究成果の社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：Recently, the trend of textile research and development is high functionalization and high-added value. With respect to textile performance, water wicking and antifouling properties depend on single fiber wettability, which has been modified mainly by wet chemical processing. In this study, the wettability modification of textiles was attempted by atmospheric pressure plasma jet (APPJ), which enables high-speed continuous in-line material processing in ambient air without waste. APPJ-induced textile functionalization was verified from many experimental evidences. It is proposed that APPJ can be used as a next generation fundamental technology to produce smart textiles as well as highly functional textiles.

研究分野：界面科学，表面加工学，洗浄科学

キーワード：大気圧プラズマコーティング 大気圧プラズマ酸化 濡れ制御 高機能化 スマートテキスタイル

## 1. 研究開始当初の背景

テキスタイル（繊維集合体）は衣服やインテリア製品などに使用され、持続可能な生産や環境に適応した製品の技術開発が喫緊の課題となっている。さらに技術革新が進む現在では、高付加価値化や高機能化も必須である。そのため、特殊な布構造の発現や薬剤溶液を用いた湿式処理による後加工が行われているが、薬剤の使用では、環境負荷、人体安全性などの問題が指摘されている。一方、プラズマ処理では、電子、イオン、およびラジカルを発生させ、繊維表面の化学構造や形態を変化させる。環境負荷が小さく、かつ、繊維の表面層のみが改質でき、テキスタイルの性能を損なう可能性が極めて低い。

近年、大気圧プラズマジェット (APPJ) が開発され、大気中でノズルからプラズマジェットを試料に直接噴射するので、処理する材料の大きさや形の制約が小さく、オープンスペースで秒単位での親水化処理が可能である。さらに、有機シラン化合物を前駆体に用いた薄膜形成技術である APPJ コーティングが提案されており、材料表面の超撥水化が可能である。APPJ 処理では材料の片面処理や部分処理が容易であり、スマートテキスタイル開発のための基盤技術となり得る。IoT 技術の急速な進展により、生体信号を計測するための電子回路を衣服に実装するウェアラブルデバイスを装備したスマートテキスタイルでは、繊維と導電性物質の接着性が重要になる。接着前に繊維を APPJ 酸化すると、接着強度のみならず接触面積の増大により導電性繊維の性能が飛躍的に増大すると期待される。このように繊維表面の濡れ制御は、テキスタイル製品の高機能化のみならず新規機能性付与のための本質的な課題であった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、テキスタイルの機能向上やスマートテキスタイル創成に加え、新規機能材料開発のための技術シーズとして、APPJ 処理を利用した濡れ制御手法を確立することである。基礎データとして濡れの指標である水の接触角を測定し、機器分析により処理表面の形態や化学構造を調べ、濡れ性との関係を明らかにする。さらに、APPJ コーティング後の表面を部分的に酸化する方法で、超撥水/超親水モザイクパターン形成に挑戦する。表面の部分処理ができれば、テキスタイル分野のみならず各種産業分野における新規材料開発のための技術シーズとして提案できる。

本研究では、主に汎用性樹脂であるポリエチレンテレフタレート (PET) のフィルムおよび布を試料として実験データの収集を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) APPJ 処理装置の試作

これまでに市販 APPJ コーティング装置を用い、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) を前駆体として PET 表面上に撥水性薄膜を作製してきた。本研究では、改質表面の最適化を行うために、市販 APPJ 酸化装置の改良により、APPJ 酸化と APPJ コーティングの両方が行える装置を試作し、各種処理条件の影響を検討する。

### (2) PET 表面のキャラクタリゼーション

APPJ 酸化、APPJ コーティング、さらに APPJ コーティング後に APPJ 酸化を行った。PET 試料の濡れ性の指標として、水の接触角をセシルドロップ法およびウィルヘルミー法で評価する。PET 表面の化学組成や形状を調べるため、X 線光電子分光分析 (XPS)、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR)、電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) などの表面分析を行う。

### (3) 超撥水性/超親水性モザイクパターンの形成

APPJ コーティング後の PET フィルムを金属メッシュで覆って酸化を行うことで、表面上に超撥水性/超親水性モザイクパターン形成を試みる。ウィルヘルミー法による接触角評価でパターン形成を確認し、濡れパターン形成技術を新規材料開発シーズとして提案する。

### (4) テキスタイルへの高機能性付与

PET 布を用いて、APPJ 酸化、APPJ コーティング、さらに APPJ コーティング/APPJ 酸化を行い、布表面の濡れ改質を行う。水の接触角、吸水・撥水性、並びに防汚性に及ぼす APPJ 処理の影響を調べる。さらに、付着した汚れを洗濯せずに水を含ませた布で叩き除去することを試みる。付与される性能について加工剤処理と比較する方法で、APPJ 処理の有効性を検証する。

### (5) APPJ 処理表面への材料塗布技術の開発

スマートテキスタイル開発の基盤技術として、イオン交換能を持つ機能性表面コーティング、繊維表面への回路形成のための繊維/金属間の密着性向上について検討する。

## 4. 研究成果

### (1) APPJ コーティング/APPJ 酸化両用装置の試作

APPJ コーティング/APPJ 酸化両用装置を試作した。概略図を図1に示す。APPJ 酸化ノズルとコーティングノズルを交換することでそれぞれの処理が可能となった。

### (2) APPJ コーティング最適条件の検討

HMDSO を用いて PET フィルムの送り速度を変化させると、送り速度 0.16 m/s の時、接触角ヒステリシスが比較的小さくなり、表面組成および形状が比較的均一である可能性が示唆された。そこで、0.16 m/s で PET フィルム位置について検討した。ノズルからフィルムまでの距離を大きくするとみかけの接触角は増大し、35 mm で前進接触角が約 158° となり、超撥水性を示した。接触角ヒステリシスが最小となったことから比較的均質な薄膜が形成していることが示唆された。0.16 m/s, 距離 35 mm を最適照射条件として決定した。

エタノール/HMDSO 混合液を用いると、HMDSO 濃度が低下するとみかけの接触角が小さくなった。SEM 画像ではいずれの濃度でも PET フィルム表面に粒状の膜が形成されるが、濃度が低下すると粒子密度が疎となり、サイズも小さくなった。EDS 分析の結果では 50 v/v% HMDSO 前駆体においても C, Si, O について均一性が確認され、表面形態が撥水性に大きな影響を持つ可能性が示唆された。そこで、50v/v% で処理回数の影響について検討したところ、処理回数を増やすと表面の粒状粒子が増加していき最終的に 100% HMDSO を用いた場合と同様に超撥水表面が得られることがわかった。これらの試料について FT-IR や XPS 測定を行った結果、表面は完全に SiO<sub>x</sub> 化しておらずメチル基が残存していることがわかった。また、超撥水化はメチル基のみならず微細凹凸表面の寄与によると思われる。

表面組成の影響について検討するためにヘキサメチルジシラン (HMDS) やテトラエトキシシラン (TEOS) を用いて前駆体組成の影響について検討した。処理後の PET フィルムの SEM 画像、およびみかけの接触角をそれぞれ図2および図3に示す。HMDS を前駆体とした場合、HMDSO 同様超撥水表面が得られたが、TEOS を前駆体とすると、未処理の PET フィルムと同程度の接触角であった。そこで、TEOS での処理回数を増やしたところ、表面の粒子の大きさと粒子密度が増加し、みかけの接触角が大きくなった。

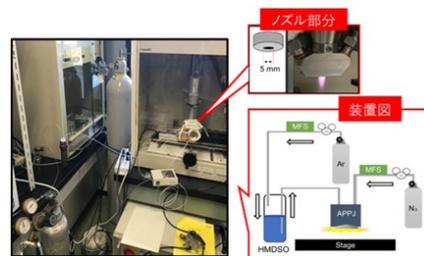


図1 APPJ 処理装置の概略図

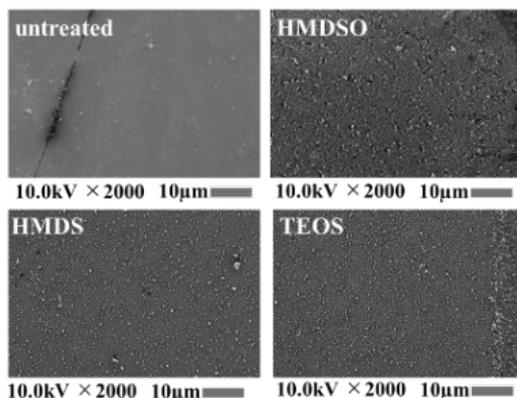


図2 APPJ コーティング PET フィルムの SEM 画像

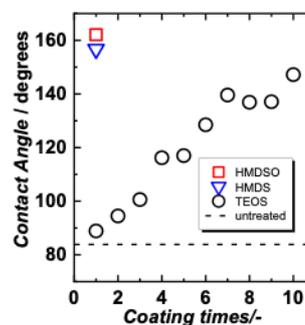


図3 APPJ コーティング PET フィルムのみかけの接触角および TEOS 前駆体での処理回数依存性

各前駆体を用いて Al 箔基板上に APPJ コーティングを行った PET フィルムの FT-IR 測定を行った。各サンプルに SiO<sub>x</sub> に由来する Si-O 逆対称伸縮振動が明確にみられた。しかしながら、TEOS を用いた場合、Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> 由来のピークが確認できなかった。

以上の結果より、形状に加え、表面に残存するメチル基が疎水性に大きく影響を与えている可能性が示唆された。

### (3) 濡れモザイクパターンの形成

APPJ コーティング後に酸化を施した PET フィルムの SEM 画像を図4に示す。APPJ 酸化および UV 酸化による薄膜形状の変化はみられなかった。一方、みかけの接触角は、それぞれ 11.45°, 9.0° となり大きく低下し、超親水表面が得られることがわかった。金属メッシュを用いた APPJ コーティング/UV 酸化処理を施した PET フィルムを用いて、ウィルヘルミー法により得られた荷重-時間曲線を図5に示す。UV 照射部分のみが親水化しており、モザイク濡れパターンの形成が確認された。

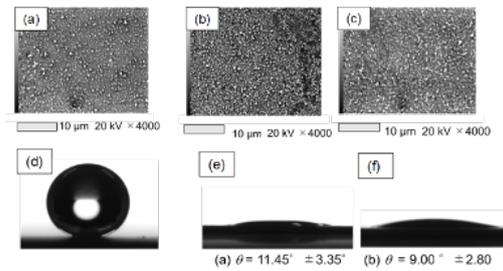


図4 APPJ コーティング膜のSEM 画像および水滴画像とみかけの接触角。(a, d) 酸化処理なし, (b, e) APPJ 酸化処理, (c, f) UV 酸化処理

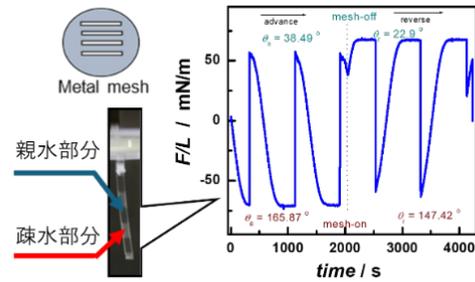


図5 APPJ コーティング/UV 酸化処理によりモザイクパターンを形成した PET フィルムで得られた荷重-時間曲線

また, FT-IR や XPS より, APPJ コーティングで形成したメチル基を酸化処理することで親水性酸素種が導入されるとともに,  $\text{SiO}_x$  表面比率が上昇することで超親水表面となる可能性が示唆された。

#### (4) テキスタイルの高機能化

未処理, APPJ 酸化, APPJ コーティング, および APPJ コーティング/APPJ 酸化を行った PET 布上に置かれた水滴の画像, およびみかけの接触角を求めた。一般的な加工剤処理を行った場合とともに図6に示す。

APPJ 処理では加工剤処理よりも濡れ性が顕著に変化することがわかった。また, APPJ コーティング/APPJ 酸化を行うと, 超親水表面が得られることが確認された。

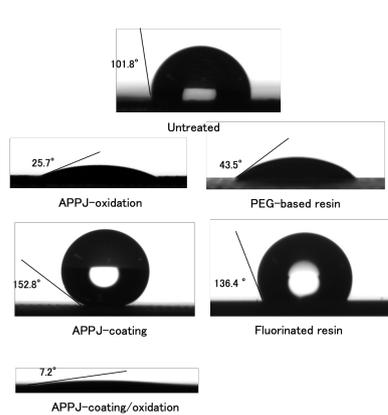


図6. PET 布に置かれた水滴画像とみかけの接触角

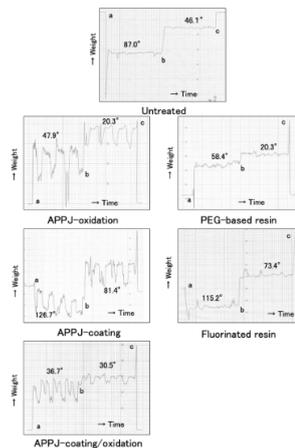


図7 PET 繊維で得られた荷重-時間曲線と得られた接触角

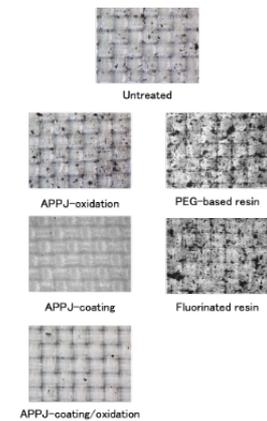


図8 未処理および処理 PET 布に対するカーボンブラック汚れの付着画像

各布から抜き取った単繊維を用いて, ウィルヘルミー法で接触角を測定した。得られた荷重-時間曲線を図7に示す。前進時 (a-b) と後退時 (b-c) の濡れの力から前進と後退接触角を求め, 図中に示す。図6と比較すると, 疎水化処理ではみかけの接触角のほうが大きく, 親水化処理ではみかけの接触角のほうが小さくなった。布の濡れ性には, 単繊維表面の濡れ性のみならず布の凹凸が寄与していることが示唆された。

吸水・撥水性に関して, PET 布に水滴を滴下した瞬間からの濡れ面積の経時変化を求めた。APPJ コーティング後は水滴が布上に盛り上がった状態を保った。この表面を APPJ 酸化すると, 水滴が急激に広がることを確認された。APPJ 処理では, 裏表がそれぞれ超撥水性と超吸水性という非対称な濡れ性をもつ布の作製を可能にすることがわかった。

防汚性では, モデル汚れとしてカーボンブラックを用い, 空气中で PET 布に対する付着試験を行った。結果を図8に示す。APPJ コーティングおよび APPJ コーティング/APP 酸化後は付着が抑えられた。加工剤処理では付着が増大し, タッキネス (粘着性) の影響が考えられる。

さらに, 布に付着した汚れの水系洗浄による脱離性を調べた。カーボンブラックを付着させた人工汚染布を用い, 非イオン界面活性剤水溶液中で5分間攪拌洗浄した時の洗浄率を図9に示す。洗浄率は汚れ付着前の白布, および洗浄前後の布のクベルカムンク関数 (布の濃さ) から定法により算出した。APPJ 酸化, APPJ コーティング/APPJ 酸化, および PEG 系親水化剤では, 親水化による脱離の促進が確認された。疎水化の影響については, フッ素系加工剤では予想通り著しく洗浄性が低下したが, APPJ 処理では観察されなかった。

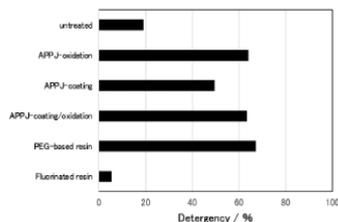


図9 未処理および処理PET布からのカーボンブラック汚れの洗浄率

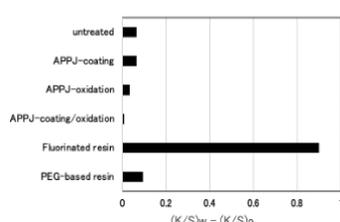


図10 洗浄後のPET布のクベルカムンク関数

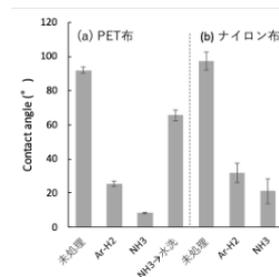


図11 プラズマ処理前後のポリエステル布およびナイロン布の水接触角

カーボンブラックを付着させたPET布に対し水を含ませたレーヨン布で叩き洗った。洗浄後のPET布のクベルカムンク関数（着用・洗濯を繰り返した時の汚れの残留量に対応する）を図10に示す。APPJ酸化処理およびAPPJコーティング/APPJ酸化処理では、未処理布より汚れの蓄積が少なく、かつ加工剤処理に比べて、着用と洗濯を繰り返した場合の汚れの蓄積が少ないことが示唆された。

以上、繊維表面の処理による汚れの付着性や水系洗浄性には、濡れ性が大きく影響するが、表面凹凸やタッキネスの影響も推察され、加工剤処理に比べてAPPJ処理の方が防汚性や洗浄性に優れているという結果となった。

### (5) 洗濯の前処理としてのAPPJ酸化の提案

一般に、水洗濯では繊維表面や汚れの親水性が大きいかほど汚れ除去が容易となるので、洗濯前にAPPJ酸化を行えば洗浄性が向上すると期待される。さらに、被洗物へのプラズマ照射が細菌などの微生物の滅菌を可能にし、衣類の清潔を保つことが期待される。

カーボンブラック、オレイン酸またはステアリン酸を付着させたPET布をドラム式洗濯機で洗浄したところ、APPJ前処理によりいずれの汚染布でも洗浄率が增大した。とくにステアリン酸で顕著に増加し、APPJ酸化で流動性が増した可能性があり、固体油汚れの洗浄性改善に有効な方法として期待される。

### (6) 機能性表面コーティング技術の開発

イオン交換能を持つ機能性表面コーティング技術の開発を試みた。合成したイオン液体を用いてPETフィルムをAPPJコーティングした場合、前駆体であるイオン液体のアニオン交換前後のカウンターアニオンに由来するClやFのスペクトルがXPSスペクトルに明確に現れており、狙い通りアニオン種を表面に固定化することができることがわかった。

合成したシラン系ホスホニウムイオン液体を前駆体に用いた場合、親水化が起こった。XPS測定ではSi含有率が最も低くSiO<sub>2</sub>などの親水性粒子の形成は考えにくい。イオン液体自体は疎水性であり、詳細については解明に至っていない。

### (7) 繊維表面への導電回路パターン形成のための密着性向上の検討

布上の回路形成法として繊維表面への導電性インク塗布、および無電解めっきによる高信頼性回路形成技術として繊維/金属間密着性向上について検討した。

火炎プラズマ法によりPENフィルムへのシリカ系コーティングを行い、XPS分析を行ったところ、SiO<sub>2</sub>の皮膜が形成していると考えられる。PPフィルムへのコーティング皮膜をSEMで観察したところ、100nm以下の微細粒子で構成されていた。

シリカコーティング皮膜の密着性を評価するため、ウレタン樹脂とPPを用いてせん断強度を測定した。未処理では接着強度は極めて低かったが、プラズマ処理によるシリカコーティングで強度は大きく上昇し、ノズルからの距離が4~5cmで処理したときに最大となった。

アンモニアを前駆体とした真空プラズマ処理により、高分子表面に金属との結合性向上が期待できるアミノ基導入を行うことができる。これまでにフッ素樹脂表面へのアミノ基形成によるめっき密着を実現しており、同様の手法によりPETおよびナイロン繊維表面へのアミノ基導入を試みた。アンモニアおよびアルゴン-水素混合ガスを用いた真空プラズマ処理前後のみかけの接触角変化を図11に示す。PET布の場合、アンモニアプラズマ処理で超親水性を示した。

プラズマ処理前後のPET布のXPS N1sナローズペクトルから、アンモニアプラズマ処理により表面に窒素が導入され、アミノ基として表面に存在することがわかった。プラズマ処理前後の表面窒素濃度を求めたところ、表面窒素濃度は8at%程度まで上昇するが、水洗により1at%低下した。このことから表面に形成したアミノ基はPETとの結合性が殆どないことが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 後藤景子	4. 巻 72
2. 論文標題 洗浄現象の実験的解析と環境適応型テキスタイル洗浄法の提案	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本家政学会誌	6. 最初と最後の頁 311-322
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11428/jhej.72.311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 後藤景子, 田川由美子	4. 巻 80
2. 論文標題 人工汚染布を用いた洗浄性評価と水系洗濯工程に関する提案	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 J. Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小林靖之
2. 発表標題 めっきによる繊維表面のメタライズ技術
3. 学会等名 第59回先端繊維素材研究委員会（AFMc）公開ミニシンポジウム -スマートテキスタイルを支える素材-,（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Gotoh, Y. Tagawa
2. 発表標題 Proposals for a Next-generation Textile Washing System
3. 学会等名 12th World Surfactant Congress（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山口 祐一郎, 松本 充央, 網島 克彦, 後藤 景子, 山田 裕久
2. 発表標題 Surface wettability control by APPJ-coating technique
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 K. Gotoh	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Scrivener Publishing	5. 総ページ数 31
3. 書名 Progress in Adhesion and Adhesives	

1. 著者名 後藤景子, 小林靖之	4. 発行年 2024年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 31
3. 書名 濡れ性	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小林 靖之  (Kobayashi Yasuyuki)  (00416330)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・総括研究員   (84431)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	安川 涼子  (Yasukawa Ryoko)  (30646633)	京都ノートルダム女子大学・現代人間学部・准教授    (34312)	
研究 分 担 者	山田 裕久  (Yamada Hirohisa)  (90469073)	奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授    (54601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関