

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26282012

研究課題名(和文) 持続可能な衣生活のための繊維製品の防汚設計

研究課題名(英文) Antifouling design of textiles for sustainable clothing life

研究代表者

後藤 景子 (Gotoh, Keiko)

奈良工業高等専門学校・その他部局等・校長

研究者番号：30243356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,000,000円

研究成果の概要(和文)：二種の大気圧プラズマジェット処理を利用して、ポリエステル布と綿布に対する固体粒子汚れの防汚性付与を試みた。プラズマ処理により繊維表面のぬれ性が著しく変化し、コーティング処理ではSoil Guard(SG)性が、酸化処理ではSoil Release(SR)性が向上した。とくに、プラズマコーティング処理では、SG性が向上する一方で、懸念されるSR性の低下が小さく、処理後の繊維表面の凹凸が寄与していると推察された。プラズマ処理によるテキスタイルへの防汚性付与は、従来の加工剤処理と比較して、大きな効果が期待されると結論された。

研究成果の概要(英文)：Two atmospheric pressure plasma jet (APPJ) treatments, APPJ-coating with hexamethyldisiloxane (HMDSO) and APPJ-oxidation, were applied to soil guard and soil release finishes of polyester and cotton fabrics. The APPJ-coating increased the water and oil repellency, and the APPJ-oxidation remarkably increased the wettability of the polyester fiber. It was found that the APPJ-coating prevented the deposition of particulate soils and the APPJ-oxidation promoted their removal by aqueous cleaning. Owing to the granular morphology on the fiber surface, the APPJ-coating had an excellent antifouling property from the viewpoint of the soil guard and release balance. Comparing with the wet chemical treatment, the APPJ treatment was found to be effective for the deposition and removal control of textiles.

研究分野：被服学、コロイド界面科学

キーワード：大気圧プラズマ ポリエチレンテレフタレート 防汚性 接触角 ぬれ性 表面自由エネルギー 吸水性 洗浄性

1. 研究開始当初の背景

被服は着用により汚れが付着し、美観や機能が低下する。それ故、洗濯が不可欠であり、液体（水または有機溶剤）、洗濯機および洗剤を必要とする。

洗濯機に関して、日本ではドラム型洗濯機の割合が徐々に増加し、家庭洗濯の節水化が推し進められていた。しかしながら、過度な節水は、洗浄力の低下を引き起こすことが指摘されていた。衣料用洗剤は、洗濯液のアルカリ濃度を上げにくく油性汚れの洗浄に不利な液体洗剤の占める割合が増加していた。このような事情から、洗濯・着用の繰り返しにより汚れが蓄積され、衣類の黄ばみや黒ずみを引き起こすことが危惧される状況にあった。

着用中に汚れが付きにくく、かつ洗濯で汚れが落ちやすい防汚素材の開発は洗浄力の低下を補うことになる。このような要求に応じて、着用中の汚れ付着を抑える Soil Guard (SG) 加工、洗濯による汚れ除去を促進する Soil Release (SR) 加工、さらに両方の性能をもつ Soil Guard&Release (SGR) 加工が開発され、市場規模が年々拡大していた。

2. 研究の目的

防汚加工の原理は、繊維表面のぬれ性制御、すなわち撥水・撥油化もしくは親水化である。一方、薬剤を用いないで高分子表面を処理する方法として、気相中での表面処理（乾式処理）がある。この方法を防汚加工に利用すれば、極めて薄い繊維表面層のみを処理でき、環境・人体への影響や強度低下がなくなる可能性が高い。

そこで本研究では、気相中での処理が可能な大気圧プラズマジェットを用いて繊維表面の化学改質を試みた。繊維のぬれ性、表面電荷、および表面形態など防汚性に影響すると考えられる様々な要因を考慮し、加工剤処理と比較することで、大気圧プラズマを用いた高レベルの防汚性制御を可能にすることを目的とする。

3. 研究の方法

汎用衣料用繊維であるポリエステルと綿に焦点を当てる。幾何学構造の異なるフィルムおよび布を基質として用い、大気圧プラズマジェットおよび種々の加工剤で表面を処理する。処理前後の基質について、ぬれ性の評価を行う。また、基質表面の幾何学的形態や化学構造、帯電性、粘着性などを評価する。防汚性については、固体粒子汚れのモデル物質を用いて、表面処理前後の基質に対する汚れの付着性や水洗濯による脱離性を評価する。

以上の結果から、防汚性に及ぼすテキスタイル表面のぬれ性、帯電性、粘着性、形態などの影響を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 大気圧プラズマジェット処理高分子表面のキャラクタリゼーション

実験にはポリエステルテレフタレートフィルム (PET) フィルムおよびセルロースフィルムを用いた。プラズマコーティング処理は、Plasmatreat 社製 PAD10 を用いて行った。前駆体としてのヘキサメチルジシロキサンおよび窒素ガスを用いて、照射距離 6 mm でフィルムにプラズマジェット (5 mmφ) を 0.5 m/s で左右に動かしながら（送りピッチ 3 mm）噴出する方法で処理を行った。プラズマ酸化処理は Plasmatreat 社製 FG1001 を用いて行った。気体源に窒素ガスを用いて照射距離 7 mm でプラズマジェット (20 mmφ) を噴出しながら、試料台を 0.16 m/s で往復 1 回転する方法で処理を行った。

プラズマ処理前後の各フィルムの形態観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) で行った。得られた画像を Fig. 1(A) に示す。プラズマコーティング処理後は粒状の突起が観察された。PET フィルム断面の画像を撮影したところ

(Fig. 1, B), 表面全体が被膜で覆われており、突起先端までの厚さは 1 μm 程度であった。

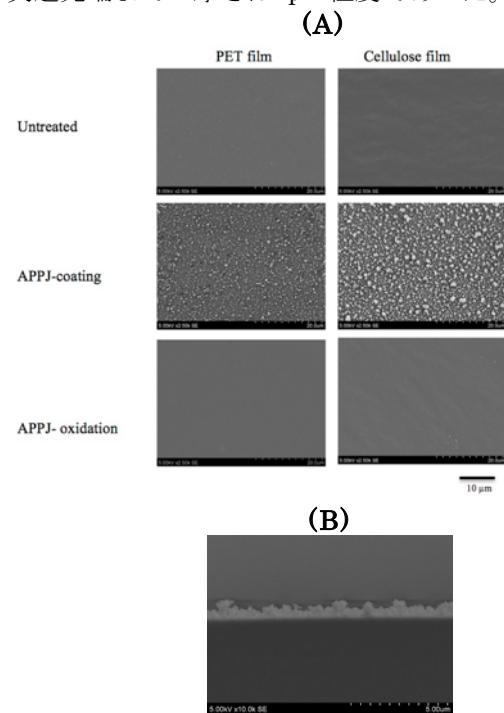


Fig. 1 プラズマ処理前後のフィルムの走査型電子顕微鏡画像 (A) およびプラズマコーティング処理後の PET フィルムの走査型電子顕微鏡断面画像 (B)

フィルム表面の原子濃度は X 線光電子分光法 (XPS) により調べた。得られた結果を表 1 に示す。プラズマコーティング処理後はケイ素が検出され、酸素との比はおおよそ 1 : 2 となった。これは繊維上にシリコン酸化物

表 1 XPS 分析で得られたプラズマ処理前後のフィルム表面の元素濃度

Film	Treatment	Atomic concentration (%)			
		C	O	N	Si
PET	Untreated	74.4	25.6	-	-
	APPJ-coating	24.2	50.2	0.7	24.9
	APPJ-oxidation	63.2	31.0	5.8	-
Cellulose	Untreated	60.4	39.6	-	-
	APPJ-coating	30.1	44.8	1.1	24.0
	APPJ-oxidation	56.5	42.2	1.1	-

SiO₂から成る膜が形成されたことを示している。プラズマ酸化処理後は酸素成分の割合が増加し、窒素が検出された。このことから水素結合性の官能基の付与が示唆された。

フィルムのぬれ性を評価するために、水およびジヨードメタンの接触角をsessile drop法で測定した (Fig. 2)。プラズマコーティング処理後は撥水・撥油化が、プラズマ酸化処理後は親水・親油化がそれぞれ起こった。

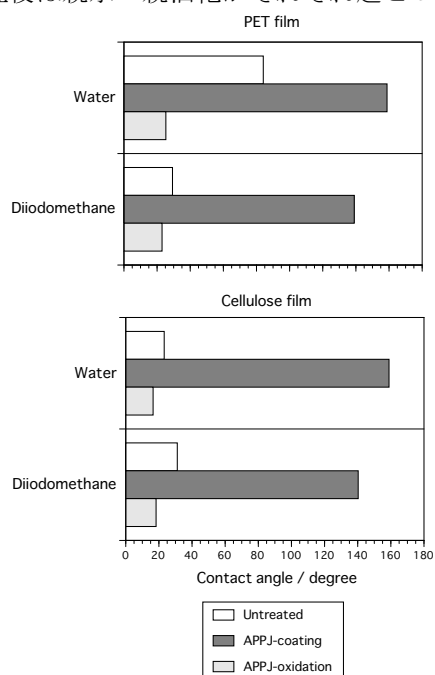


Fig. 2 プラズマ処理前後のフィルムに対する液体の接触角

(2) 高分子フィルムを用いた大気圧プラズマジェット処理の防汚効果の検討

高分子フィルムを用いて、防汚性に及ぼす大気圧プラズマジェット処理の影響を調べた。プラズマ処理との比較のため、表面処理剤としてフッ素系撥水撥油化剤およびポリエチレングリコール (PEG) 系親水化剤を用いてフィルムの処理を行った。

防汚性の指標として、空気中でのフィルムに対する固体粒子汚れの付着性、並びに水系洗浄によるフィルムからの粒子汚れの脱離

性を調べた。汚れのモデルにはカーボンブラックおよび赤土を用いた。付着試験は JIS L 1919 A-1 法に準拠して行った。容積 1 l のポリエチレン製ボトルにフィルムおよび汚れを入れ、60 rpm で 20 分間回転させた。

汚れが付着したフィルムの光学顕微鏡画像を二値化し、付着面積率を求めた。結果を Fig. 3 に示す。プラズマコーティング処理後に付着が抑えられており、疎水化効果によるものと考えられる。しかしながら、セルロースフィルムに較べて PET フィルムに対する付着面積率が大きいこと、並びにフッ素系撥水撥油化剤処理フィルムに対する付着面積が大きいことは、いずれも帯電性が関係している可能性がある。一方、プラズマ酸化や PEG 系親水化剤で処理した場合は、表面親水化のため付着が助長されると考えられるが、プラズマ酸化処理では未処理フィルムと大きな差異はなかった。

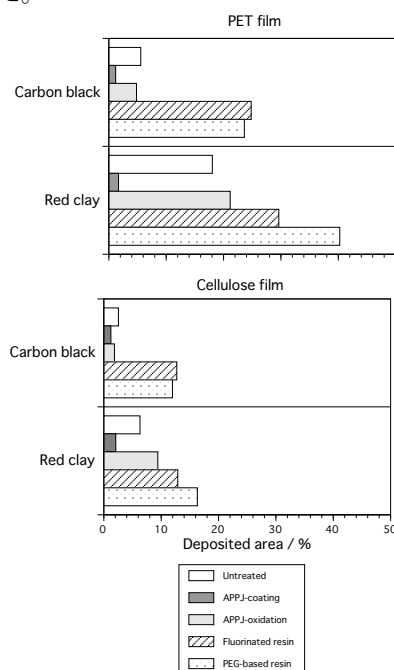


Fig. 3 表面処理前後のフィルムに付着した粒子汚れの面積率

次に、汚れが付着したフィルムを非イオン界面活性剤水溶液中に浸漬した。磁気攪拌子を用いて 600 rpm で攪拌しながら、25°C で 5 分間の洗浄を行い、乾燥させた。洗浄前後の汚れの付着面積率を求めて脱離率を算出した。得られた結果を Fig. 4 に示す。予想通り、プラズマ酸化や PEG 系親水化剤で処理を行うと、未処理に較べて汚れ脱離が助長された。フッ素系撥水撥油化剤処理後は SR 性が極めて低下しているが、これに較べてプラズマコーティング後の SR 低下は大きくない。

以上の結果から、プラズマコーティング処理により SG 性が著しく向上し、SR 性の減少はあまり大きくない。これは Fig. 1 で示したフィルム表面の凹凸が関与していると推察できる。

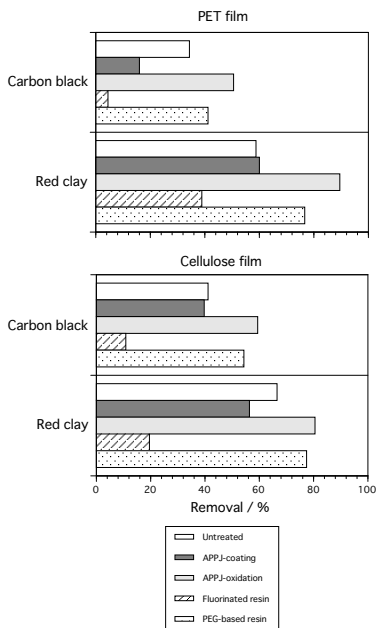


Fig. 4 非イオン性界面活性剤水溶液中での表面処理前後のフィルムからの汚れの脱離率

(3) 大気圧プラズマジェット処理前後のテキスタイルの表面特性

試料布にはポリエステル布および綿布を用いた。プラズマ処理は、(1)と同様に行った。ただし、プラズマ酸化処理は、ノズルジェット(40 mmφ)を用い、照射距離を 5 mm とし、往復 2 回動かす方法で処理を行った。

処理前後の繊維表面のSEM観察の結果、ポリエステル布および綿布のいずれでも、プラズマコーティング処理後はフィルム同様繊維表面に粒状の突起が認められた。

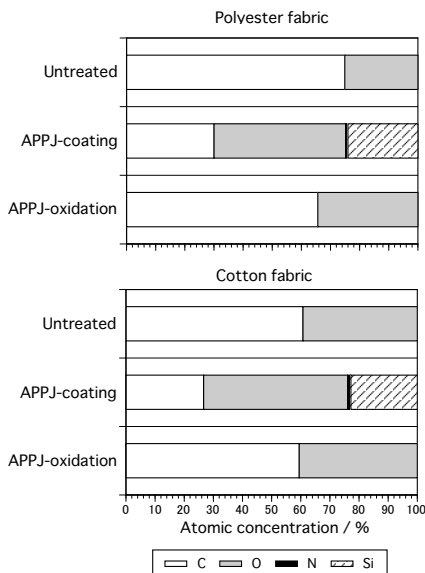


Fig. 5 プラズマ処理前後の布表面の原子濃度

XPS ナローズペクトルから得られた繊維表面の原子濃度を Fig. 5 に示す。プラズマコーティング処理後はケイ素:酸素がほぼ 1:2 となっている。一方、プラズマ酸化処理により、

ポリエステル繊維では酸素濃度が増大し、水素結合性の官能基の付与が示唆された。

処理前後の布に対する液体の接触角を sessile drop 法で測定した結果を Fig. 6 に示す。いずれの布と液体の場合でも、プラズマコーティング処理後は接触角が増大し、著しい撥水・撥油化が起きていることがわかる。一方、プラズマ酸化処理後はポリエステル布に対する水の接触角が減少した。

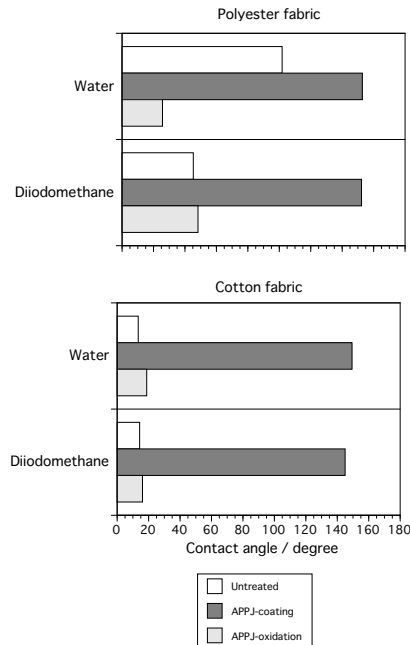


Fig. 6 プラズマ処理前後の布に対する液体の接触角

(4) 大気圧プラズマジェット処理によるテキスタイルの防汚性付与

ポリエステル布および綿布への固体粒子汚れの付着試験は、カーボンブラックおよび赤土を用いて (2)と同様に行った。粒子付着性の指標として、付着前後の布の表面反射スペクトルを測定した。得られたスペクトルから波長 460 nm でのケルカム関数 K/S を算出し、汚れ付着前後の K/S の差 $\Delta K/S$ を粒子汚れの SG 性の指標とした。得られた結果を Fig. 7 に示す。

プラズマコーティング処理ポリエステル布では粒子汚れ付着がかなり抑制されたが、綿布ではプラズマコーティング処理による SG 性向上はあまり認められなかった。また、フッ素系撥水撥油化剤ではいずれの布でも SG 性は改善されなかった。一方、表面親水化後は SG 性の低下が観察され、とくにカーボンブラックや PEG 系親水化剤処理で著しかった。

SG 性には布表面の帯電性が影響している可能性があるので帯電性を測定した。ポリエステル布、綿布ともに、帯電性は未処理<フッ素系撥水撥油化剤処理<プラズマコーティ

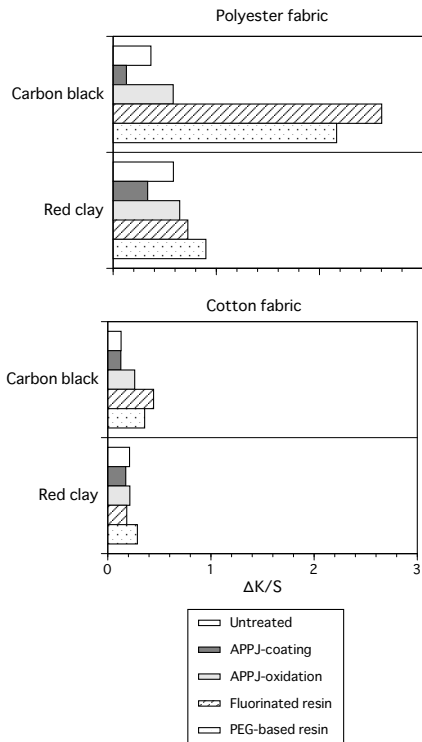


Fig. 7 粒子付着に伴う布表面のケルカムンク関数の変化

ング処理となり、付着結果を説明することができなかった。固体表面への粒子付着性を支配するもう一つの要因として、接触している二つの物体を引き離す過程で作用する粘着力であるタッキネスが知られている。そこで粘着性が異なる二つのフッ素系撥水撥油化剤を用いてポリエステル布を処理し、カーボンブラック、赤土および擬似花粉の付着試験を行った。その結果、タッキネスの大きい加工剤で粒子付着が大きい傾向を示した。

次に、汚れが付着した布を用いて、(2)と同様に攪拌洗浄を行った。洗浄前後の布および原白布のK/Sから常法に従って脱離率を算出し、粒子汚れのSR性の指標とした。結果をFig. 8に示す。いずれの粒子汚れもプラズマ酸化処理やPEG系親水化剤処理で脱離率が增大する傾向が認められ、親水化によるSR性の増大が確認された。一方、疎水化処理の場合、フッ素系撥水撥油化剤ではSR性が著しく低下した。しかしながら、プラズマコーティング処理ではカーボンブラックの脱離率低下は小さく、赤土ではむしろ脱離率が增大する傾向が認められた。カーボンブラックや赤土は布上に様々な大きさをもつ二次粒子として付着し、観察された処理表面の凹凸との大きさ関係によっては、繊維表面に対する粒子汚れの接触面積が減少する可能性がある。これが加工剤処理に比べてプラズマコーティング処理が優れたSR性を示した一因と考えられる。

さらに、SG性とSR性を含めた防汚性の総合指標として、洗浄後の布と原白布の色差

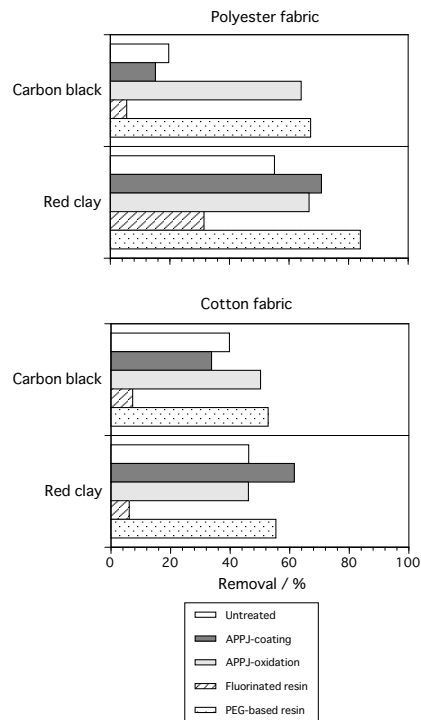


Fig. 8 非イオン性界面活性剤水溶液中での処理前後の布からの汚れの脱離率

ΔE_{ab}^* を算出した。結果をFig. 9に示す。プラズマコーティング処理後の布で最も ΔE_{ab}^* が小さく、着用・洗濯を繰り返したときの汚れの蓄積が抑えられる可能性を示している。

以上の結果から、大気圧プラズマジェット処理を利用して、ポリエステル布や綿布に対する固体粒子汚れのSG性、並びに固体粒子汚れのSR性が改善できる可能性が示唆され、従来の加工剤を用いた場合と比較してもその有効性が期待される。とくに、プラズマコーティング処理では、SG性が向上する一方で、懸念されるSR性の低下が小さく、表面の形態変化が関与している可能性が示唆された。

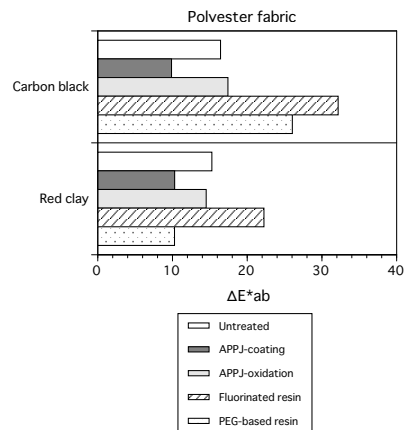


Fig. 9 洗浄後のポリエステル布と原白布の色差 ΔE_{ab}^*

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

K. Gotoh, Experimental analysis of detergency phenomena and investigation of a next-generation detergency system

J. Oleo Science, 66 (1), 1-11 (2017) (査読有)

K. Gotoh, E. Shohbuke, and G. Ryu, Application of atmospheric pressure plasma polymerization process to stain/soil guard finishing of textiles, Textile Research J., DOI:

10.1177/0040517517698988 (査読有)

K. Gotoh, E. Shohbuke, Y. Kuroda and Y. Kobayashi, Contamination control of polymer films by two atmospheric pressure plasma jet treatments, Polymer J., 48(8), 889-896 (2016) (査読有)

後藤景子, 河本夏希, 正部家恵里子, 小林靖之, 大気圧プラズマジェットを利用したテキスタイルの防汚加工, J. Fiber Science and Technology, 72(4), 80-88 (2016) (査読有)

後藤景子, 「繊維製品の防汚加工とその原理」加工技術, 50(10), 524-526 (2015)

K. Gotoh, Y. Nagai, R. Yonehara, Y. Kobayashi, Surface hydrophilization of two polyester films by atmospheric pressure plasma and ultraviolet excimer light exposures J. Adhesion Sci. Technol., 29(6), 473-486 (2015) (査読有)

〔学会発表〕(計16件)

正部家恵里子, 小林靖之, 後藤景子, 大気圧プラズマ照射を用いたテキスタイルへの防汚性付与, 第48回洗浄に関するシンポジウム (2016年11月, 東京)

正部家恵里子, 小林靖之, 後藤景子, 大気圧プラズマジェット処理によるPET表面のぬれ性および防汚性の制御, 日本油化学会第55回年会 (2016年9月, 奈良)

小谷有理子, 鋤柄佐千子, 後藤景子, 大気圧プラズマジェット処理による撥水性/親水性非対称布帛の作成, 日本油化学会第55回年会 (2016年9月, 奈良)

正部家恵里子, リュウギョウニ, 後藤景子, プラズマコーティングを利用したテキスタイルのSoil Guard 性付与, 繊維製品消費科学会2016年年次大会 (2016年6月, 東京)

小谷有理子, 正部家恵里子, 小林靖之, 鋤柄佐千子, 後藤景子, 大気圧プラズマジェットを用いた表裏のぬれ性が異なる布の作製 繊維製品消費科学会 2016 年年次大会 (2016年6月, 東京)

小林靖之, 正部家恵里子, 池田慎吾, 後藤景子, 大気圧プラズマを用いたシリカ系薄膜の作製と超撥水特性, 第17回関西表面技術フォーラム (2015年11月, 神戸)

K. Gotoh, E. Shohbuke and Y. Kobayashi, Improvement of contamination resistance

of PET surface by atmospheric pressure plasma jet treatment, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) (2015年12月, ハワイ)

E. Shohbuke, Y. Kobayashi and K. Gotoh Effects of surface treatment on contamination resistance of polymer films, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (2015年11月, 佐世保)

後藤景子, 正部家恵里子, リュウギョウニ, 大気圧プラズマジェットを用いたテキスタイル素材への防汚性付与, 第47回洗浄に関するシンポジウム (2015年10月, 大阪)

正部家恵里子, 河本夏希, 後藤景子, プラズマコーティングによるポリエステル布への汚れ付着抑制, 第47回洗浄に関するシンポジウム (2015年10月, 大阪)

正部家恵里子, 後藤景子, 大気圧プラズマジェットを利用したPETフィルムの表面改質, 日本油化学会第54回年会 (2015年9月, 名古屋)

正部家恵里子, 小林靖之, 後藤景子, プラズマ表面改質による防汚性付与の検討, 日本繊維製品消費科学会2015年年次大会 (2015年6月, 上田)

後藤景子, 河本夏希, プラズマ表面改質した繊維集合体の防汚性評価, 第46回洗浄に関するシンポジウム (2014年10月, 東京)

正部家恵里子, 後藤景子, 小林靖之, 空気中での高分子フィルムへの汚れ付着に及ぼす表面改質の影響, 第46回洗浄に関するシンポジウム (2014年10月, 東京)

黒田有希, 戸川奈津実, 後藤景子, ポリエステル繊維製品の防汚性に及ぼす撥水化および親水化処理の影響, 日本繊維製品消費科学会 2014 年年次大会 (2014年, 6月, 京都)

後藤景子, 繊維製品の防汚性～その基本科学～, TES会北陸支部年次大会 (2014年6月, 福井)

6. 研究組織

(1)研究代表者

後藤 景子 (GOTOH KEIKO)

国立高等専門学校機構奈良工業高等専門学校・校長

研究者番号: 30243356

(2)研究分担者

小林靖之 (KOBAYASHI YASUYUKI)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所森之宮センター・電子材料部・研究主任

研究者番号: 00416330

山田裕久 (HIROHISA YAMADA)

国立高等専門学校機構奈良工業高等専門学校・准教授

研究者番号: 90469073