

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20300236

研究課題名（和文） 大気圧非平衡プラズマを利用したポリエステル繊維製品の親水化

研究課題名（英文） Improvement of hydrophilic nature of polyester fabrics by atmospheric pressure plasma exposure

研究代表者 後藤 景子 (GOTOH KEIKO)
奈良女子大学・生活環境学部・教授

研究者番号：30243356

研究成果の概要（和文）：ポリエステル表面の大気圧プラズマ処理を行い、接触角変化を追跡したところ、ぬれ性や表面自由エネルギーが著しく増大することがわかった。さらにプラズマ処理により、ポリエステル布の吸水性、洗浄性および染色性が向上するという結果が得られた。表面分析結果から、ポリエステル表面の変化や実用性能の向上はプラズマ処理によるポリエステルの表面酸化と表面粗面化に起因すると結論された。プラズマ処理効果は気体源として窒素を用いたときに大きいことがわかった。

研究成果の概要（英文）： To enhance hydrophilic nature of polyester surfaces, atmospheric pressure plasma (APP) treatment with three gas sources, Air, nitrogen and argon, was carried out. The contact angles on the poly (ethylene terephthalate), PET, films and fibers untreated and treated by the APP was determined by the Wilhelmy method. As a result, the wettability and the surface free energy were found to increase drastically after the APP exposure. The water wicking, detergency and dyeability of the PET fabric were successfully enhanced after the APP exposure. X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy of the PET fiber showed that the improvement of the practical performances of the PET fabric was caused by the surface oxidation and the surface topographical change. The APP exposure, especially with nitrogen gas, was found to be more effective compared with other dry process such as UV treatment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	7,200,000	2,160,000	9,360,000

研究分野：被服学、コロイド界面科学

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

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、接触角、ぬれ性、表面自由エネルギー、吸水性、洗浄性、染色性

1. 研究開始当初の背景

世界の繊維需要を見ると、合成繊維が最近 10 年間で 60% 近く伸びており、全繊維需要の約 53% を占めている。合成繊維生産量のうち、78% がポリエステルであるが、その理由として物性や製造コストの点で優位にあることが挙げられる。例えば、優れた力学的特性、ヒートセット性、速乾性、防しわ性、耐薬品性、耐微生物性、耐光性を有し、取り扱いが容易である。また、天然繊維との混紡や交織により、ポリエステル繊維の特性を維持しながら、吸湿性、吸汗性、制電性、風合などに優れた製品づくりが可能である。さらに、優れた成形性のために、超極細繊維、異型断面繊維、中空繊維、複合繊維などの開発における中心的存在となっており、風合、機能、デザインなどに優れた付加価値製品の生産が可能となっている。

このような数々の利点から、ポリエステル繊維は衣料用のみならず、産業用資材としてもその重要性は年々増大しているが、反面、幾つかの問題点も有している。その主なものを挙げると、帯電しやすく、ほこりの付着、着脱時の火花放電、衣服のまといつきなどが起こること、吸湿性や吸水性に乏しく着用時の快適性に欠けること、並びに油汚れが付着しやすく除去しにくいことなどがある。これらの問題点は、本質的にポリエステルの疎水性が大きいことに起因しており、繊維の親水化により抜本的改善が図れると考えられる。さらに別の問題として、染色物の色相範囲に限度があり、濃厚色あるいは鮮明色が得られにくいことが挙げられる。その原因は屈折率が高く、熔融紡糸繊維ゆえに表面が平滑であるため、

表面反射率が高いことにある。すなわち、内部からの反射光や透過光は着色して見えるが、表面反射光は白っぽくみえる。染料濃度を高くして長時間染色すれば染着量は増大するが、染色コストや排水負荷が増大する割には成果があがらない。そこで、ポリエステル繊維を深色化するための数多くの研究や特許出願がなされてきたが、その多くは繊維表面への凹凸の付与である。

以上のように、ポリエステル繊維改質の要点は親水化と粗面化であり、その手法として、主に薬剤を用いた湿式処理や原糸改質が行われているという現状がある。しかしながら、薬剤を用いたポリエステル繊維の改質は、繊維の強度低下、並びに人体安全性や環境負荷の点からは薬剤を用いない乾式処理が望ましいと考えられる。そこで本研究では、乾式処理の一つであるプラズマ処理をとりあげ、この方法によるポリエステル繊維の表面改質を試みる。

2. 研究の目的

乾式処理により繊維製品の表面加工を行う場合、処理面積や処理時間など生産性が問題となる。本研究では、複雑な形態の固体表面の空気中での処理が短時間で行える大気圧非平衡プラズマを利用し、ポリエステルフィルムや繊維の処理を行う。湿式処理に較べて乾式処理は安定性に欠けるという問題点が指摘されているので、まず、処理後の時間経過に伴うぬれ性の変化を調べ、安定な表面を得るための条件を決定する。さらに、得られた表面のぬれ性、表面自由エネルギー、化学構造および形態の評価を行う。

次に、ポリエステル布の実用性能に及ぼ

す大気圧プラズマ処理の効果を調べる。すなわち、プラズマ処理前後のポリエステル布を用いて、衣服の快適性や審美性を支配する布の水分移動特性、洗浄性、染色性などを調べる。得られた結果を、上記のポリエステル表面の性質変化をもとに検討し、大気圧プラズマ処理の有効性を検証する。

3. 研究の方法

3種の気体源をもつ大気圧非平衡プラズマジェットによりPETフィルムの表面処理を行ない、処理後の水の接触角変化をウィルヘルミー法で追跡した。さらに、接触角測定法による表面自由エネルギー評価、X線光電子分光法による表面の化学組成分析、原子間力顕微鏡観察による表面粗さの測定を行い、プラズマ処理によるPETの表面変化に関する基本的情報を得た。

次に、ポリエステル布の大気圧プラズマ処理を行い、布から抜き取った単繊維を用いてフィルムと同様の測定を行って比較検討し、構造の複雑な布でのプラズマ処理の有効性を明らかにした。

ポリエステル布の実用性能に関して、プラズマ処理前後の吸水性、洗浄性および染色性の変化を調べた。吸水性に関しては、試作装置を用いてぬれに伴う電導度変化を追跡する方法で吸水性の定量的評価を行った。洗浄性に関しては、プラズマ処理前後のポリエステル布にモデル汚れとして、着色ステアリン酸およびカーボンブラックを付着させて人工汚染布を作製し、各種水溶液中で超音波洗浄を行った。洗浄前後の汚染布の表面反射率から洗浄率を算出してプラズマ処理により洗浄性能が改善されるかどうかを検討した。染色性については、プラズマ処理前後のポリエステル布を各種分

散染料で高温染色し、染色前後の布の表面反射スペクトルからクベルカム関数の差、すなわち染着量の指標Fを求め、プラズマ処理により深色化が達成されたかどうかを判定した。さらに、実用上問題となるような布の損傷が起こらないことを確認するために、力学的強度や黄変の程度の測定を行った。

以上、得られた布の実用性能評価結果をフィルムや繊維の表面変化を調べた結果をもとに検討し、プラズマ処理によるポリエステル布の加工の実用化の可能性や加工技術開発に向けての基本的指針を示した。

4. 研究成果

プラズマ処理後のフィルムに対する水の接触角は、いずれの気体源を用いても処理条件（照射の距離、時間および回数）に大きく依存し、処理の再現性を得るためには処理条件を厳密にコントロールする必要があることがわかった。最適処理条件で処理を行ったフィルムの接触角は、用いた気体源により程度は異なるが、前進、後退接触角ともに未処理に較べて激減し、ぬれ性が増大したことが明らかとなった (Fig. 1)。さらに、処理後の表面を空気中で放置したり (Fig. 2)、水洗を行うと接触角が増大する傾向が認められた。こ

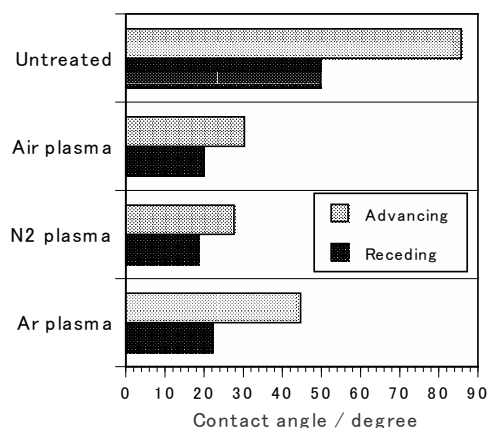


Fig. 1 Water contact angles on the untreated and plasma-treated PET films.

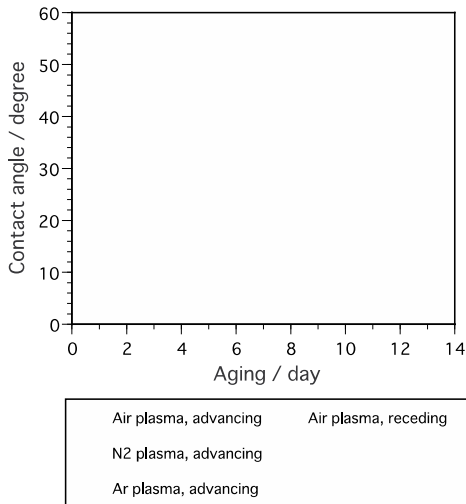


Fig. 2 Change in water contact angles on the plasma-treated PET film with storage time in air.

の疎水性回復は前進接触角で起こる現象であり、後退接触角は極めて安定であることがわかった。疎水性回復後の接触角は処理前の接触角より十分小さく、プラズマ処理の有効性が示された。

疎水性回復後の安定な処理表面について、接触角測定法により表面自由エネルギーを求めたところ、水素結合成分がプラズマ処理により著しく増大することが明らかとなった。さらに、X線光電子分光分析および原子間力顕微鏡観察を行った。結果をそれぞれ Fig. 3 および Fig.4 に示すが、プラズマ処理により表面酸素濃度や表面粗さがかなり増大していることがわかった。表面酸素濃度の増大は水素結合性の官能基の生成を意味し、これにより PET 表面のぬれ性が向上したと推察できる。

プラズマ処理後の PET 布から抜き取った繊維を用いて上記の測定を行ったところ、得られた結果はフィルムと同様の傾向を示した。このことから、大気圧プラズマ処理効果は処理表面の幾何学的形態に影響されにくく、布の加工に適していることが示された。

さらに、プラズマ処理した PET 布の性質を

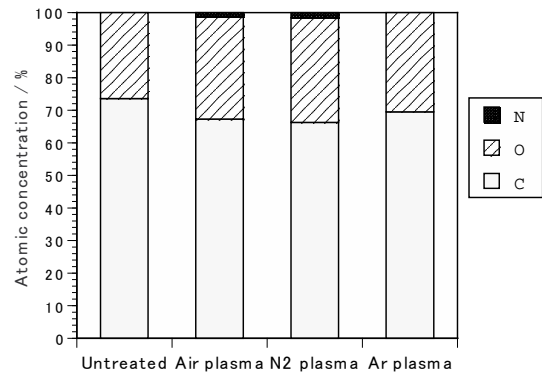


Fig. 3 Surface atomic concentrations of the untreated and plasma-treated PET films.

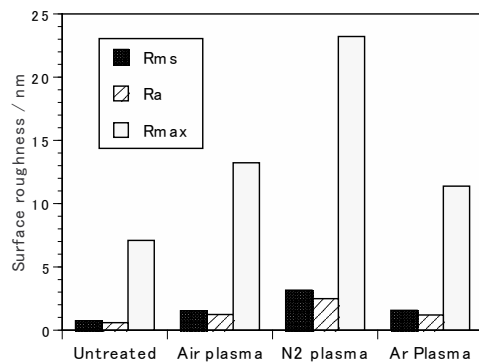


Fig. 4 The surface roughness parameters of the untreated and plasma-treated PET films.

調べた。処理による布の引張強伸度や可視領域における表面反射スペクトルの変化は無視しうる程度であり、損傷は殆どないことが示された。

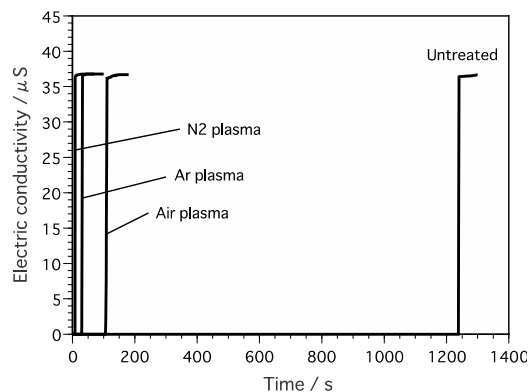


Fig. 5 Electric conductivity vs. time curves for untreated and plasma-treated PET fabrics.

PET 布のぬれに伴う電導度変化を追跡した結果を Fig. 5 に示す。ある時刻で電導度の急

激な増大が認められるが、この時間が短いほどぬれ速度が速いことを意味する。未処理に比べて、プラズマ処理後は著しく短時間でぬれが完了し、吸水性が向上したことを示す結果が得られた。処理による布の幾何学的構造の変化はないので、吸水性の増大は Fig. 1 で示したプラズマ処理による繊維表面のぬれ性増大に起因すると考えられる。

PET 布からのモデル汚れの洗浄率を Fig. 6 に示す。洗浄液組成によって洗浄率は異なるが、油汚れおよび固体粒子汚れいずれの場合も、窒素プラズマ処理を行った PET 布からの洗浄率が増大する傾向を示した。一般に、疎水性合成繊維の水系洗浄能を向上させる方法として繊維表面の親水化が行われている。したがって、プラズマ処理による表面のぬれ性増大が、汚れの洗浄性を向上させたと考えられる。

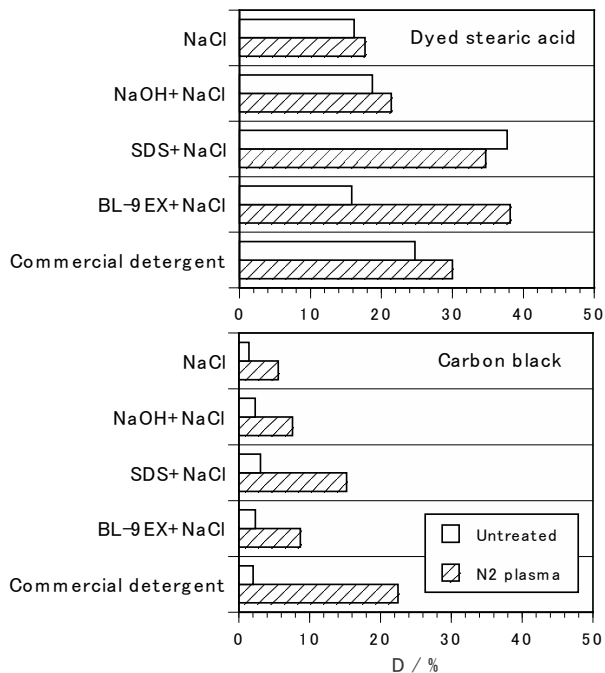


Fig. 6 Detergency, D, of untreated and N₂ plasma-treated PET fabrics soiled with dyed stearic acid or carbon black after the ultrasonic washing in various detergent solutions.

各種分散染料で染色した未処理およびプラズマ処理布の F 値を Fig. 7 に示す。いずれの染料でもプラズマ処理布の F 値は未処理布

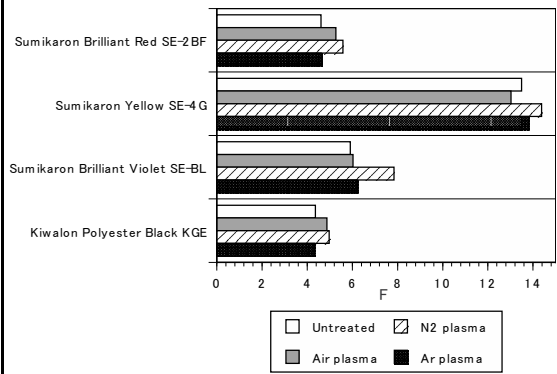


Fig. 7 F values of untreated and plasma-treated PET fabrics after the dyeing with disperse dyes.

に比べて増加傾向にあり、窒素プラズマ処理布の F 値が最も大きかった。処理による深色化は Fig. 4 で示した表面凹凸の増大に対応していることがわかった。

以上得られた大気圧プラズマ処理ポリエステルの結果を乾式処理の一つである紫外線処理を行ったポリエステルでの結果と比較したところ、基本的な傾向は同じであるが、プラズマ処理のほうが効果が大きいことがわかった。とくに気体源として窒素を用いたときに効果が高く、実用レベルでの性能改善が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

- ① K. Gotoh, A. Yasukawa, Y. Kobayashi, Wettability characteristics of poly (ethylene terephthalate) films treated by atmospheric pressure plasma and ultraviolet excimer light, *Polymer J.*, in press (査読有)
- ② K. Gotoh, A. Yasukawa, Atmospheric plasma modification of polyester fabric for improvement of textile-specific properties, *Textile Research J.*, in press (査読有)
- ③ K. Gotoh, A. Yasukawa, K. Taniguchi, Water contact angles on poly (ethylene terephthalate) film exposed to atmospheric pressure plasma, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 25, 2011, 307-322 (査読有)

有)

④ K. Gotoh, Investigation of optimum liquid composition for textile washing using artificially soiled fabrics, *Textile Research J.*, 80, 2010, 548-556 (査読有)

⑤ K. Gotoh, Experimental determination of optimum washing liquid using artificially soiled fabrics, *Proceedings of the 44th International Detergency Conference*, 2009, 803-810 (査読有)

⑥ 後藤景子、田川由美子、管理(洗浄・クリーニング分野)、繊維製品消費科学, 50, 2009, 803-810 (査読有)

⑦ 後藤景子、各種液体中における市販人工汚染布の洗浄性、日本家政学会誌, 60, 2008, 11-18 (査読有)

⑧ K. Gotoh, I. Tabata, Y. Tagawa, A quartz crystal microbalance simulation to examine the effect of ultraviolet light treatment on characteristics of polyethylene surface, *J. Oleo Sci.*, 57, 2008, 495-501 (査読有)

⑨ 後藤景子、エキシマ紫外光照射によるポリエステル繊維の改質、繊維学会誌, 64, 2008, 199-208 (査読有)

[学会発表] (計7件)

① 後藤景子、安川あけみ、田川由美子、大気圧プラズマ処理による高分子表面の洗浄性向上、第42回洗浄に関するシンポジウム、2010年10月21日、江戸川区総合区民ホール(東京)

② K. Gotoh, Application of artificially soiled multifiber fabric to detergency evaluation of textiles, 7th World Conference on Detergents, 2010年10月7日, Montreux Music & Convention Centre (Montreux, Switzerland)

③ 後藤景子、安川あけみ、大気圧プラズマジェットによるポリエチレンテレフタレート表面改質、第49回日本油化学会年会、

2010年9月16日、北海道大学(函館)

④ 後藤景子、マルチファイバーファブリックを用いた汚れの洗浄性評価、第41回洗浄に関するシンポジウム、2009年10月16日、京都工芸繊維大学

⑤ 後藤景子、安川あけみ、大気圧プラズマ照射したポリエチレンテレフタレートフィルムぬれ性、第62回コロイドおよび界面化学討論会、2009年9月17日、岡山理科大学

⑥ 後藤景子、試作人工汚染布の洗浄性及ばす洗浄液の誘電率の影響、第40回洗浄に関するシンポジウム、2008年10月30日、江戸川区総合区民ホール(東京)

⑦ K. Taniguchi, K. Gotoh, M. Hayakawa, M. Shindo, Behavior of nitrogen radicals in plasma treatment of PET films, *International Congress on Plasma Physics*, 2008年9月9日, Fukuoka International Congress Center

6. 研究組織

(1) 研究代表者

後藤 景子 (GOTOH KEIKO)
奈良女子大学・生活環境学部・教授
研究者番号: 30243356

(2) 研究分担者

谷口 和成 (TANIGUCHI KAZUNARI)
京都教育大学・教育学部・准教授
研究者番号: 90319377