エキシマ紫外光照射によるポリエステル繊維の改質

京都教育大学教育学部 後藤景子

Modification of Poly (ethylene terephthalate) Fiber by Excimer UV Irradiation

Keiko Gotoh

Department of Education, Kyoto University of Education, Fushimi-ku, Kyoto 612-8522 Japan

Abstract : Polyethylene terephthalate (PET) plain woven fabric was treated by the 172 nm ultraviolet (UV) excimer. From the tensile extension parameters and the surface reflectance, the UV impact damage to the fabric was confirmed to be negligibly small. The considerable increases in wettability and the surface free energy of the PET fiber were found by the contact angle measurement. The capillary wetting and the moisture absorption of the fabrics were successfully enhanced by the UV treatment. In addition, detergency and dyeability were found to improve after the UV treatment. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the atomic force microscopy (AFM) showed that the UV irradiation to the PET fabrics increased oxygen concentration and roughness on the single fiber surfaces, leading to improve the above serviceability properties.

(Received 20 August, 2007 ; Accepted 27 March, 2008)

1. 緒 言

最近 10 数年間の世界の繊維製品需要の推移をみると、天然繊維はほぼ横ばい状態であるにもかかわらず合成繊維は上昇している。とりわけポリエチレンテレフタレート (PET) は拡大が続いて、合成繊維生産量の約 78% を占めている [1]。PET 製品は速乾性、防しわ性、ヒートセット性、耐薬品性、耐微生物性、耐光性などに優れており、取り扱いが容易である。さらに、PET の優れた成形性から、異形断面繊維、中空繊維、超極細繊維、複合繊維などが開発され、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た [2]。

しかしながら、PET は疎水性が大きいため、摩擦帯電によるほこりの付着、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、並びに疎水性汚れが付着しやすく除去しにくいなどの欠点がある。このため、PET の親水化が親水性物質や界面活性剤などを用いた湿式処理で行われてきた。しかしながら、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乾式処理が望ましいと考えられ [3]、グロー放電、コロナ放電、プラズマ処理など、数々の乾式処理により繊維の改質が行われてきた [4-9]。

最近、乾式処理の一つとして、紫外線照射による高分子表面の親水化が試みられている [10-13]。紫外線処理は装置設計がコンパクトであること、大気中で処理できること、処理時間が短いこと、温度上昇が抑えられること

など数々の利点があり、繊維製品の改質に適用した研究例もある [14-16]。紫外光のうち、エキシマ紫外光は希ガスや希ガスハライド化合物のランプから生み出され、高エネルギーの単一波長を特徴としているため、処理の均一性やダメージが少ない等の利点がある。通常、光源としてエキシマレーザーが用いられており、フォトン密度が大きいため、表面アブレーションを伴って光化学反応を引き起こす。しかしながら、通常の処理方法ではエキシマランプに較べて全フォトン数や処理面積が小さい [17]。このため、著者ら [18-20] は、極めて短波長のエキシマランプ (中心波長 172 nm) を用いて各種高分子フィルムや合成繊維の表面処理を行ない、短時間の照射で水の接触角が激減することを確認した。

本報では、このエキシマランプを用いて紫外光照射による PET 布の改質を試み、その基本的情報を得ることを目的とする。エキシマ紫外光照射による PET 布の損傷が起こっていないことを確認した上で、照射前後の繊維表面のぬれ性、表面自由エネルギー、表面原子組成および表面形態の評価を行った。次に、布の実用性能として、水分移動特性、汚染性、洗浄性および染色性に及ぼす紫外光照射の影響を調べ、紫外線処理の有効性を検証した。

2. 実 験

2.1 試料

用いた PET 布は、JIS 試験用添付白布のポリエステルフィラメント平織物で、日本規格協会から入手した。厚さ 0.090 mm で、たて方向およびよこ方向について、糸の

太さはそれぞれ 56 dtex および 84 dtex, 1 inch 当たりの糸本数はそれぞれ 101 本および 81 本である。実験に先立ち、水で 2 回煮沸して精製を行なった。

PET 布への紫外光照射は波長 172 nm に中心波長をもつ単色光の Xe₂*エキシマランプ(ウシオ電気株式会社 UER 20-172)を用いて行った。窓面(放射照度 15 mW/cm²)に布を置き、大気中で表裏 1 回ずつ照射した。前報 [18,19] で、各種高分子膜にエキシマ紫外光を所定時間照射し、照射後の水の接触角変化を追跡した。その結果、数秒から数十秒の照射で接触角が激減し、30-60 秒でほぼ一定となった。また、照射後の時間経過とともに接触角が再び増大する現象、すなわち、疎水性回復が認められた。一般に、乾式処理で高分子表面を親水化すると疎水性回復が起こることが報告されており、その原因として表面分子の再配向や内部へのマイグレーション、並びに表面酸化膜の気化などが挙げられている [21,22]。紫外光照射後数日以内に疎水性回復が消失し、その後は接触角が安定した値となったので、本研究では照射時間を 1 分間とし、照射後 3 日目から 7 日目までに実験に供した。

固体粒子汚れのモデルとしてカーボンブラック(東海カーボン株式会社, シースト SP)を使用した。平均粒子径は 95 nm である。界面活性剤には硫酸ドデシルナトリウム(和光純薬)を用いた。分散染料には Sumikaron Brilliant Red SE-2BF, Sumikaron Yellow SE-4G および Sumikaron Brilliant Violet SE-BL を、助剤には Smipon SE(いずれも住友ケムテックス株式会社)を用いた。これらの染料はそれぞれ色素成分として R127, Y211 および V57(いずれも CI No.)を 20-30% 含み、残りはリグニン系またはタモール系の分散剤である。助剤はアルキルナフタリンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩である。その他の試薬は化学用特級品を使用した。水は、脱イオン後蒸留し、さらにメンブランろ過を行なったもの(>18MΩcm)を用いた。

2.2 引張強伸度および色差の評価

紫外光照射による PET 布の損傷がないことを確認するために、引張強伸度および表面反射スペクトルの測定を行なった。

引張強伸度は島津株式会社製オートグラフ(AG-1)を用い、JIS L1096 および JIS L1095 [23] に準拠して測定した。布では試験片の幅 25 mm, つかみ間隔 100 mm, 引張速度 150 mm/min, 繊維ではつかみ間隔 250 mm, 引張速度 300 mm/min とした。それぞれたて方向(Warp)およびよこ方向(Weft)について引張荷重と伸び率の関係を測定した。

紫外光照射前後の PET 布の可視領域における表面反射率は日本電色工業製 NF333 を用いて測定した。得られた L*a*b*色度座標から、紫外光照射前後の色差 ΔE*ab を求めた。

2.3 接触角および表面自由エネルギーの評価

紫外光照射前後のぬれ性の変化を調べるため、布から抜き取った単繊維を用いて、Wilhelmy 法 [24, 25] により水の接触角を測定した。電子天秤に繊維をつるし、その真下

に水の入ったガラス容器を置く。精密微動装置により水面を 0.3 mm/min [25] で上昇させ、繊維の下端が水面に接触してからさらに 3 mm 上昇させる(前進過程)。次に、水面の移動方向を変え、元の位置まで下降させた(後退過程)。この間に天秤にかかる荷重変化を自記記録し、前進時および後退時の wetting force を Wilhelmy の式に代入して、それぞれ前進及び後退接触角を求めた。繊維の有効周囲長は、n-ペンタンを用いて得られた wetting force から接触角を零とみなして算出したところ、約 54 μm であった。なお、布からランダムに抜き取った単繊維で得られた接触角や周囲長の値のバラツキは、±3~4% 程度であり、紫外光処理は布全体にわたりほぼ均一に行なわれているとみなせる。

PET 繊維の表面自由エネルギーは接触角測定法に基づき評価した。指標液体として水、エチレングリコールおよびジヨードメタンを用いて、上記の方法で繊維に対する接触角を測定した。得られた測定値および各液体の表面自由エネルギーの文献値 [26] を極性物質に関する Young-Dupré の式 [27] に代入し、表面自由エネルギーの Lifshitz-van der Waals 成分、酸成分、および塩基成分を算出した。

2.4 表面分析

PET 繊維表面の原子組成は X 線光電子分光法(XPS)により調べた。用いた装置は ULVAC-PHI 製 1600S 型で、X 線源は 100 W の Mg Ka 線とした。布(10mm×10mm)を 2 枚重ねて試料ホルダーに固定し、分析面積 0.8×2.0 mm²、電子の取り込み角 45° でスペクトルを得た。この条件で分析された表面層の厚さは数 nm である。

繊維表面の形態は原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。用いた装置は Digital Instruments 製 D3100 型走査型プローブ顕微鏡(コントロールステーションは Nanoscope IIIa 型)である。単繊維を試料固定板の上に両面テープで固定し、分析面積 1 μm×1 μm, タッピングモードで測定を行なった。

2.5 水分移動特性の評価

吸水性および吸湿性の測定は、浸透ぬれおよび吸湿に伴う電導度および電気抵抗変化を検出する方法で調べた [28, 29]。PET 布を 10 mm の円形に切り、水平に 31 枚重ねてポリ四フッ化エチレン製セル(10mmφ×3mm)に充填し、布プラグの上下両端を多数の孔の空いた白金電極で挟む。吸水性の測定では、ぬれ液(1 mmol/dm³ 塩化カリウム水溶液)を下部電極に接触させた瞬間からの電導度変化を自記記録した。吸湿性を調べる場合は、ぬれ液面を下部電極の 3 mm 下で停止させた瞬間からの電気抵抗の経時変化をスーパーメグオームメーター(SM-8200, 東亜デイクイ株式会社)を用いて追跡した。

2.6 汚染性および洗浄性の評価

液体中での PET 布に対する固体粒子汚れの付着性および脱離性の評価は下記の方法で行なった。水/エタノール混合液(体積比 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50 および 0/

100) 0.1 dm³ とカーボンブラック 0.01g を 0.30 dm³ ビーカーに入れ、5 分間超音波照射を行なって汚染浴を調製した。この中に PET 布 (50×50 mm²) 1 枚を水平に浸して超音波を照射しながら 5 分間汚染した後、布を引き上げて乾燥させた。同一汚染浴を用いて、紫外線未照射および照射した布を交互に 4 枚ずつ、計 8 枚を汚染した。汚染後の布の表面反射率を測定し、クベルカム関数 (K/S) [30] を求めて、汚染の程度の指標とした。

洗浄実験に用いる汚染布は、エタノール 0.1 dm³ とカーボンブラック 0.03g で調製した汚染浴を用いて上記の方法で作製した。洗浄実験には、表面反射率が 40±2 % の汚染布を使用し、洗浄実験までは乾燥剤の入ったデシケータ中に 3 日間保存した。0.2 dm³ ビーカーに所定濃度の SDS 水溶液 0.1 dm³、汚染布 1 枚および磁気攪拌子 (8mmφ×40 mm) 1 個を入れ、600rpm で 20 分間攪拌して洗浄を行った。布を取り出して水 0.1 dm³ 中で 1 分間の振りすぎを 2 回繰り返したのち、乾燥させた。洗浄前後の布および白布の表面反射率からそれぞれ K/S 値を求め、洗浄率を算出した [30]。

表面反射率の測定は波長 555 nm で行ない、下地の影響を抑えるために同一条件の布 4 枚を重ねた状態で、各布につき裏表 4 カ所ずつ計 8 カ所の平均値を求めた。

2.7 染色性の評価

染料水溶液は、染料濃度 20% および 50%owf、分散剤 1 g/dm³ の条件で調製した。40℃ の染料水溶液 0.1 dm³ と PET 布 (50×50 mm², 0.16g) 1 枚を 0.3 dm³ ビーカーに入れる。これを市販調理用圧力釜で加熱し、約 30 分で沸騰させる。その後、60 分間沸騰状態を維持した後、加熱を止めて 30 分間放置し、布を取り出して十分水洗して乾燥させた。

次に、染色布の可視領域における表面反射率を、同一条件の布 4 枚を重ねた状態で各布につき裏表 2 カ所ずつ計 4 カ所の平均値を求めた。最大吸収ピークにおける表面反射率から K/S 値を求めて染着量の指標とした。また、L*a*b*色度座標から、同一条件で紫外光未照射の布と照射した布を染めた場合の染色布の色差 ΔE*ab を求めた。

実験は全て 25±2℃, 60±2 %RH の室中で行った。

3. 結果と考察

3.1 紫外光照射による布の損傷

PET 布および PET 糸を用いて測定した引張強度および切断伸度を Fig. 1 に示す。いずれの場合も紫外光照射前後で差異は小さかった。したがって、紫外光照射により実用上問題となるような強伸度変化は起こらないとみなせる。

紫外光照射前後の PET 布の可視領域における表面反射率を Fig. 2 に示す。照射後、短波長領域でわずかに反射率の低下が認められたが、照射前後の布の色差 ΔE*ab は 0.61 となった。このことから、紫外光照射による PET 布の黄

Fig. 1 Tensile strength and breaking extension of PET fabric (a) and yarn (b) before (gray column) and after (black column) the UV exposure.

Fig. 2 Surface reflectance of unexposed (open circles) and UV-exposed (closed circles) PET fabric at wavelengths of 400-700 nm.

変は殆どないことが確認された。

3.2 繊維表面の性質に及ぼす紫外光照射の影響

紫外光照射による PET 繊維の表面特性の変化を Table 1 に示す。繊維に対する水の前接触角 θ_a および後退接触角 θ_r は、紫外光照射により著しく減少し、ぬれ性が増大したことが確認された。照射前後の表面自由エネルギーの各成分を比較すると、Lifshitz-van der Waals 成分 γ^w と酸成分 γ^+ は殆ど変化しないが、塩基成分 γ^- はかなり増大した。

XPS 分析で得られた繊維表面の C, N, O 比から、紫外光照射により O/C は 0.287 から 0.382 に増加し、PET 表面で酸化反応が起こっていることが示唆される。照射前後ともに、C の化学状態は C-H と C-C が主体であり、その他に C-O および C=O などの官能基成分が存在すると推察された。XPS 分析と上記の表面自由エネルギーの測定結果を合わせると、PET 繊維の親水化の原因は水素結合性の官能基の生成であると示唆される。なお、照射後に N が微量検出されているが、著者ら [19] は PET フィルム表面の紫外線処理結果においても同様の傾向を得ている。N の化学状態はアミンタイプ (N-H, N-C) とアンモニウム塩タイプ (NH₄⁺) であり、空気中の窒素ガスに起因すると考えられる [31]。また、Table 1 には示していないが、微量の有機系 Si が検出されており、PET 布由来の不純物であ

Table 1 Water contact angles, the surface free energy components, surface atomic concentrations and surface roughness for the PET fiber

		Unexposed	UV-exposed
Water contact angle (degree)	θ_a	87.0	61.3
	θ_r	46.1	31.6
Surface free energy (mJ / m ²)	γ^{LW}	35.4	35.9
	γ^+	0.3	0.4
	γ^-	2.5	20.5
	γ^T	37.0	41.7
Atomic concentration (%)	C	77.7	71.9
	N	—	0.6
	O	22.3	27.5
Roughness (nm)	R_{ms}	0.55	1.08
	R_a	0.43	0.82
	R_{max}	7.0	19.2

Fig. 3 AFM images of unexposed and UV-exposed PET fibers.

と考えられる。

PET 繊維表面の AFM 像を Fig. 3 に示す。紫外光照射後に表面形状が変化している様子が観察された。得られた表面粗さは Table1 に示すように、二乗平均粗さ R_{ms} 、平均粗さ R_a 、最大高低差 R_{max} とともに増大する傾向が認められた。本研究において、紫外光照射による PET 繊維表面の凹凸の増大はそれほど顕著ではないが、その原因は光エネルギーの吸収により分解反応を起こし、生じたフラグメントが残っている過剰のエネルギーにより爆発的に飛び出して表面の形態変化を起こすアブレーション[15, 16]であると考えられる。

3.3 布の実用性能に及ぼす紫外光照射の影響

紫外光照射前後の PET 布に水滴を滴下して 30 秒後の写真を Fig. 4(a) に示す。未照射の布では水滴の拡がり認められないが、照射した布ではかなりぬれ拡がる。このように、紫外光照射によるぬれ性の向上が肉眼的に明らかである。

吸水(浸透ぬれ)に伴う PET 布の電導度変化を Fig. 4(b) に示す。時刻零は下部電極にぬれ液が接触した瞬間であ

Fig. 4 (a) Photograph of unexposed and UV-exposed PET fabrics at 30 sec after placing water drop. (b) specific electrical conductivity, λ , versus time curves for unexposed (broken line) and UV-exposed (solid line) PET fabrics.

る。ある時刻で電導度が急激に増大するが、この時刻は布プラグ内の最も短い毛管にぬれ液が満たされて上部電極に達した瞬間である。その後の電導度の増大は次々と毛管がぬれ液で満たされて行く過程で、全ての毛管が満たされると電導度は一定となる。電導度-時間曲線から、紫外光未照射の布に較べて照射後の布のほうが浸透ぬれに要する時間が著しく短くなっていることがわかる。紫外線処理による単繊維表面のぬれ性向上(Table 1)により布の吸水性が改善されたことが明らかである。Fig. 5 は、吸湿に伴う PET 布の電気抵抗変化を示す。紫外光未照射の布では電気抵抗は極めて大きく、測定時間(60 分)の範囲内では用いた装置の検出限界を越えていた。照射した布では測定開始時に測定可能な抵抗値を示し、その後も徐々に減少する傾向が認められ、吸湿性が向上したことがわかった。一般に、吸湿現象、すなわち水蒸気の吸着は繊維表面だけでなく繊維内部で起こると考えられるが、繊維表面の親水化や凹凸の付与によって吸湿性がかなり改善されたことは興味深い。

カーボンブラック汚染布の表面反射率、さらに反射率から算出した K/S 値を汚染浴のエタノール濃度に対してプロットし、Fig. 6 に示す。エタノール濃度が大きくなると K/S 値が減少し、エタノール添加による PET 布へのカーボンブラック粒子の付着抑制効果が認められた。著者らは球形ポリマー粒子を用いて同様の知見を得ており、極性の小さい液体中ほど粒子が安定化されるため、付着が抑制されたと考えられる[32]。紫外線未照射の PET 布に比べて、照射した布のほうが汚染後の K/S 値が小さくなり、紫外光照射による粒子付着抑制効果が認められる。

Fig. 5 The electrical resistance, R , versus time curves for unexposed (dotted line) and UV-exposed (solid line) PET fabrics.

Fig. 6 Surface reflectance at 555 nm and K/S value of unexposed (open circles) and UV-exposed (closed circles) PET fabrics soiled in carbon black dispersion as a function of ethanol concentration of the dispersion.

ただし、紫外光照射前後の K/S 値の差はエタノール濃度が大きくなると小さくなり、エタノール中では照射した布のほうが K/S 値が僅かに大きくなった。この結果は紫外光照射による PET 布への粒子付着抑制効果は、水のように極性が大きい液体中で顕著であることを意味している。

Fig. 7 は PET 布からのカーボンブラック粒子の洗浄率と SDS 濃度の関係を示す。洗浄率は SDS 濃度とともに増大するが臨界ミセル濃度の 8 mmol/dm^3 を越えると洗浄率の増加は抑えられ、妥当な結果となった。すべての SDS 濃度で、紫外光を照射した布のほうが洗浄率がかなり高くなった。粒子付着性を調べた Fig. 6 の結果を合わせると、紫外線処理により PET 製品の水系洗浄能が向上することが期待される。

染色後の PET 布を観察すると、未照射布に較べて紫外光照射を行った布のほうが濃く染まっており、可視領域における表面反射率が小さくなる傾向が認められた。表面反射スペクトルから最大吸収波長 (Sumikaron Brilliant Red SE-2BF: 540 nm , Sumikaron Yellow SE-4G: 440 nm および Sumikaron Brilliant Violet SE-BL: 580 nm) における

Fig. 7 Detergency of unexposed (open circles) and UV-exposed (closed circles) PET fabrics soiled with carbon black as a function of SDS concentration of the detergent solution.

Fig. 8 K/S values of unexposed (gray column) and UV-exposed (black column) PET fabrics dyed with Sumikaron Brilliant Red SE-2BF (a), Sumikaron Yellow SE-4G (b) and Sumikaron Brilliant Violet SE-BL (c), and ΔE^*ab values between unexposed and UV-exposed PET fabrics.

K/S 値、並びに紫外線未照射布と照射布の色差 ΔE^*ab を求め、Fig. 8 に示す。いずれの染料でも、紫外光未照射の布に較べて照射した布の方が K/S 値が大きくなる傾向が認められた。また、両者の色差 ΔE^*ab は染料の種類や染料濃度により異なるが、3~7 となった。

乾式処理による PET 布の深色化については、非晶領域の増加や粗面化などが挙げられている [16, 33, 34]。本研究では結晶化度は直接測定していないが、表面の原子密度と関係した表面自由エネルギーの Lifshitz-van der Waals 成分が紫外線照射前後でほぼ一致している (Table 1) ことから、繊維表面の非晶部分の増加はないと考えられる。また、エキシマ紫外光照射前後で引張特性の変化が殆どないことから (Fig. 1)、繊維内部の結晶構造が大きく変化したとは考えにくい。紫外光照射により繊維表面の酸素濃度が増加した (Table 1) が、一般に分散染料の場合、表面官能基を付与しても表面染着量の増大はあまり期待で

きない[34]。したがって、エキシマ紫外光照射による PET 布の深色化の原因は主に繊維表面の粗面化によると考えられる。

4. 結 論

PET 布に 172 nm のエキシマ光を照射すると、単繊維表面のぬれ性、表面自由エネルギー、酸素濃度および凹凸が増大した。このような紫外光照射による繊維表面の変化は、布の吸水性や吸湿性のみならず洗浄性や染色性も増大させることがわかった。本実験結果は、紫外線処理による合成繊維製品の高性能化に関する基本的情報を与えている。実用化に向けての今後の取り組みが期待される。

本研究は平成 19 年度科学研究費補助金(基盤研究 C, 代表者: 後藤景子および基盤研究 A, 代表者: 山口庸子)により行った。実験にご協力いただきました大木美緒氏、有田麻野氏、並びに染料をご提供下さいました住化ケムテックス株式会社に心から感謝いたします。

文 献

- Japan Chemical Fibers Association, <http://www.jcfa.gr.jp/f8-stat.html>
- H. Sakakura, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 259 (2005). (in Japanese)
- S. Luo and W. J. van Ooij, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **13**, 1715-1735 (2002).
- P. P. Tsai and L. C. Wadsworth, *Textile Res. J.*, **67**, 359-369 (1997).
- R. Molina, P. Jovančić, F. Comelles, E. Bertran, and P. Erra, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, 1469-1485 (2002).
- D. Sun and G. K. Stylios, *Textile Res. J.*, **75**, 639-644 (2005).
- M. Lee, M.S. Lee, T. Wakida, T. Tokuyama, G. Inoue, S. Ishida, T. Itazu, and Y. Miyaji, *J. Applied Polymer Sci.*, **100**, 1344-1348 (2006).
- W. Xu, X. Shen, X. Wang and G. Ke, *Sen'i Gakkaishi*, **62**, 111-114 (2006).
- M. Mori, N. Inagaki, *Sen'i Gakkaishi*, **62**, 205-211 (2006). (in Japanese)
- S. Lazare and R. Srinivasan, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2124-2131 (1986).
- R. Srinivasan, E. Sutcliffe and B. Braren, *Laser Chem.*, **9**, 147-154 (1988).
- M. J. Walzak, S. Flynn, R. Foerch, J. M. Hill, E. Karbushewski, A. Lin and M. Strobel, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **9**, 1229-1248 (1995).
- P. Laurens, B. Sadras, F. Decobert, F. Arefi-Khonsari and J. Amouroux, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **13**, 983-997 (1999).
- R. H. Brendley and I. Mathieson, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 338-343 (1997).
- Q. Song and A. N. Netravali, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **12**, 957-982, 983-998 (1998).
- L. Shaohua, Z. Xiang, T. Tianmin, X. Zhiqi and L. Qihong, *Color. Technol.*, **119**, 19-23 (2003).
- H. Watanabe, T. Takata, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **8**, 1425-1437 (1994).
- K. Gotoh, Y. Nakata, M. Tagawa and M. Tagawa, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **234**, 165-173 (2003).
- K. Gotoh, "Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion", Vol. 3 (K. L. Mittal, Ed.), VSP, Utrecht, pp.125-137 (2004).
- K. Gotoh and S. Kikuchi, *Colloid & Polymer Sci.*, **283**, 1356-1360 (2005).
- E. P. Everaert, H. C. van der Mei, J. de Vries and H. J. Busscher, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **9**, 1263-1278 (1995).
- B. K. Kim, K. S. Kim, K. Cho and C. E. Park, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **15**, 1805-1816 (2001).
- Japanese Standards Association, "JIS handbook: Testing method of woven fabrics", Japanese Standards Association, Tokyo, pp. 763-780 (1998).
- M. Tagawa, K. Gotoh, A. Yasukawa and M. Ikuta, *Colloid Polym Sci.*, **268**, 589-594 (1990).
- M. Tagawa, A. Yasukawa, K. Gotoh, M. Tagawa, N. Ohmae, and M. Umeno, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 763-776 (1992).
- C. J. van Oss, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, 669-677 (2002).
- C. J. van Oss, R. J. Good and M. K. Chaudhury, *Langmuir*, **4**, 884-891 (1988).
- M. Tagawa, K. Gotoh, Y. Okamura, Y. Tsujii, *J. Home Economics, Japan*, **39**, 313-318 (1988). (in Japanese)
- M. Tagawa, K. Gotoh and Y. Nakagawa, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **12**, 1341-1353 (1998).
- N. Obata, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 237-239 (2005). (in Japanese)
- K. Hatada, H. Kobayashi, *Surface Science*, **5**, 408-415 (1984). (in Japanese)
- K. Gotoh, Y. Nakata and M. Tagawa, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **272**, 117-123 (2006).
- M. Lee, M. S. Lee, T. Wakida, T. Tokuyama, C. Inoue, S. Ishida, T. Itazu and Y. Miyaji, *J. Applied Polymer Sci.*, **100**, 1344-1348 (2006).
- T. Akagi, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 425-428 (1992). (in Japanese)