大気圧プラズマ照射した PET 繊維集合体中における単繊維のぬれ性

奈良女子大学生活環境学部 後藤景子

弘前大学教育学部 安川あけみ

大阪市立工業研究所電子材料研究部 小林靖之

Single Fiber Wettability in PET Fibrous Assembly Exposed to Atmospheric Pressure Plasma

Keiko Gotoh^{*1}, Akemi Yasukawa^{*2}, and Yasuyuki Kobayashi^{*3}

^{*1} Faculty of Human Life and Environment, Nara Women's University, Kita-uoya-nishi-machi, Nara 630-8506, Japan

^{*2} Faculty of Education, Hirosaki University, 1-bunkyocho Hirosaki-shi Aomori-ken 036-8560, Japan

^{*3} Electronic Materials Research Division, Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

Abstract : Poly (ethylene terephthalate), PET, fibrous assembly was treated by atmospheric pressure plasma (APP) jet with three different reactive gas sources, air, nitrogen and argon. The change in the wettability of single fiber surface due to the treatment was determined by the wetting force measurement with moving the fiber/water/air three-phase boundary. Both advancing and receding contact angles of water on the PET fiber decreased considerably by the APP treatment, even if the hydrophobic recovery of the treated fiber surface after the aging in air and rinsing with water was taken into consideration. The contact angles on a treated single fiber surface showed periodic variation along the fiber axis, indicating that the fiber surfaces were not treated uniformly because of fiber crimps due to the structure of the fibrous assembly. The water wicking into the capillaries of the fibrous assembly was promoted after the APP treatment, in good agreement with single fiber wettability. From X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy, the oxygen concentration and the roughness on the PET fiber surface were found to enhance after the APP treatment. The above changes in the surface properties of a single fiber were remarkable for using nitrogen as a reactive gas.

(Received 1 August, 2011 ; Accepted 27 September, 2011)

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維は、強度、弾性回復率、熱可塑性、速乾性、耐薬品性、耐微生物性、耐光性などに優れ[1]、衣料用繊維として最も汎用されている繊維である[2]。しかしながら、多くの合成繊維と同様に疎水性が高いため、吸湿性、制電性、soil release 性などに乏しいという欠点があり、生産過程における準備工程、染色および仕上げ加工においても不利な点を有する[3]。そこで、PET 繊維を親水化するために、親水性物質を用いた原糸加工や布の仕上げ加工が行われてきた[4,5]。しかしながら、このような薬剤を用いた湿式処理では、繊維の強度低下、加工工程の廃棄物による環境負荷などの点で問題が残されている[6]。一方、薬剤を用いなくて高分子表面を処理する方法として、UV/オゾン処理[7-10]、紫外線処理[11-13]、プラズマ処理[14-16]などの乾式処理がある。乾式処理では極めて薄い表面層のみを気相中で処理できることから、繊維の強度低下や廃液の問題を解消することが期待される。

近年、PET 繊維製品への乾式処理の適用が試みられており、紫外線[17-22]やプラズマ[23-26]を用いた多くの研究例が報告されている。通常、プラズマ処理は真空や減圧状態に保たれたチャンバー内で行われるので、試料の大きさが制限され、価格やメンテナンスの点でも不利である[27]。

そこで著者らは、実用化を視野に入れ、インラインで高速連続処理が可能な大気中での PET 布の乾式処理を試みた。まず、装置設計がコンパクトであること、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をもつエキシマ紫外光照射装置を用いて PET 布の改質を試みた[28]。その結果、単繊維のぬれ性が増大し、布の吸水性、洗浄性および染色性が改善されることが明らかになった。次に、通常真空下でしか発生できないグロー放電状態を特殊な手法により大気圧下で発生させる大気圧プラズマ[29-32]を用いて PET 布の改質を行ったところ、紫外光照射とほぼ同様の効果が認められることがわかった[33]。大気圧プラズマでは、用いる気体源や処理条件により、得られる

処理表面の性質をコントロールすることが期待できる。

本研究では、空気、窒素およびアルゴンの3種の気体源を用いてPET布の大気圧プラズマジェット処理を行い、さらに、プラズマ処理と比較するために、エキシマ紫外光を用いた処理も行った。処理効果を明らかにするために、単繊維のぬれ性、表面化学組成および表面形態の変化を追跡した。

2. 実験

2.1 試料

PET布として、日本規格協会から入手したJIS試験用添付白布のポリエステルフィラメント平織物を用いた。たて糸およびよこ糸についてそれぞれ、繊維の直径は19 μ mおよび17 μ m(後述のWilhelmy法で求めた繊維の有効周囲長からの計算値)、単糸の繊維本数は18本および35本である。水で2回煮沸して精製を行ってから実験に供した。プラズマ処理条件を決定するためのPET試料として、厚さ0.188mmのPETフィルム(ユニチカ製、エンブレットSA-188)を用いた。精製は水中で超音波洗浄を2回行った。

接触角測定には、水およびn-ペンタンを用いた。n-ペンタンは化学用特級品をそのまま使い、水はミリポア製Direct-Q UVを用いて精製した超純水を用いた。

2.2 表面処理

PET布の大気圧プラズマ処理はPlasma treat社製プラズマ処理装置を用いて行った。この装置はプラズマ発生器(FG1001)、高圧トランスフォーマー(HTR1001)および回転ノズルジェット(RD1004)で構成されている。気体源には空気、窒素およびアルゴンを用い、圧力0.3MPa、流量20~30 ℓ /minに調整した。ノズルジェットを垂直に固定し、その真下の水平試料台にPET布またはPETフィルムを置く。プラズマジェット(ノズル直径40mm Φ)を噴出しながら、試料台を一定速度で左右に動かす方法で、プラズマ照射を行った。著者らは前報[34]で、試料台の移動速度を変化させてPETフィルムの処理を行ったところ、速度が大きいと処理ムラが大きく、小さいと熱による試料の変形が起りやすいことがわかった。本実験では、処理ムラが少なく試料へのダメージがなかった0.16m/s(1回の処理時間は0.25sに相当する)で、PET布は両面、PETフィルムは片面のみの処理を行った。

大気圧プラズマ処理と比較するために、PET布の紫外線処理を行った。波長172nm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UER20-172)の窓面(放射照度15mW/cm²)にPET布を置き、大気中で両面に紫外線照射を行った。前報[35]で処理表面の接触角と照射時間の関係を調べた結果から、本研究では親水化に十分な時間である60sの照射を行った。

2.3 接触角測定

プラズマ処理前後のPET表面のぬれ性の指標として、

水の接触角をsessile drop法およびWilhelmy法により測定した。

sessile drop法での接触角測定はAST社製VCA-2500を用いて行った。PETフィルムを試料台に置き、フィルム表面に水滴(2~3 μ l)をのせた瞬間からの水滴の画像をCCDカメラで撮影した。1秒毎の水滴の接触角をコンピュータ処理により求めたところ、5~6秒までは接触角は直線的に減少する傾向が認められたので、時刻零への外挿値を前進接触角として求めた[36]。

Wilhelmy法[37,38]では、PET布のたて糸から抜き取った単繊維を長さ10mm程度にカットし、ガラスフックにテフロンテープで固定する。これを電子天秤(Cahn社製2000、精度1 μ g)につるし、その真下の試料台の上に水の入ったガラス容器(直径55mm、高さ30mm)を置いた。試料台に接続した精密微動装置(MICOS社製MP-20L)により水面を0.3mm/min[39,40]で上昇させ、繊維の下端が水面に接触してからさらに2mm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)。この過程を2回繰り返し、この間に天秤にかかる荷重変化Wを自記記録し、前進時および後退時のwetting force FをWilhelmyの式[41]

$$F = P\gamma\cos\theta \quad (1)$$

に代入して、それぞれ前進及び後退接触角を求めた。ここでPは繊維の有効周囲長、 θ は接触角である。Pは、表面自由エネルギーの極めて低いn-ペンタンを用いてwetting forceを測定し、接触角を零とみなして算出した[39]。

2.4 吸水性の測定

直径50mmのガラス製シャーレの上に、PET布(60mm $\times$ 60mm)を水平に置く。シリアスレッドで着色した水(34 μ l)を布の中央にのせた瞬間から60s後までの画像をデジタルカメラで動画撮影した。各時間での静止画像を画像処理ソフト(三谷商事社製WinROOF6.3.1)により2値化処理し、布上での水滴の拡がり面積を求めた。

2.5 表面分析

PET繊維表面の化学構造はX線光電子分光法(XPS)により調べた。用いた装置はKratos製AXIS-ULTRA DLDで、X線源は1486.7eV(120W)のAl K α 線を用いた。布(10mm $\times$ 10mm)を試料ホルダーに固定し、パスイネルギー80eVおよび20eVでそれぞれサーベイスペクトルおよびC1s、O1s、N1sナロースペクトルを得た。分析面積は0.3 $\times$ 0.7mm²、電子の取り込み角は90 $^\circ$ 、分析チャンバー内の圧力は10⁻⁸Paとした。

PET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Nanoscope IIIa型である。布(5mm $\times$ 5mm)を試料固定板の上に両面テープで固定し、タッピングモードで測定を行なった。分析面積は1 μ m $\times$ 1 μ mであり、単繊維の直径が約18 μ mであるこ

とから、繊維表面の一部を観察していることになる。

3. 結果と考察

3.1 水の接触角に及ぼすプラズマ処理条件の影響

PET フィルムを用いて水の接触角に及ぼすプラズマ処理条件の影響を sessile drop 法で調べた。プラズマ処理の際、PET フィルムは幅 15mm×長さ 50mm に切断し、長さ方向が試料台の移動方向に対して垂直となるように、試料台に固定した。PET フィルム長さ方向の中心位置とノズルの中心を合わせてプラズマを照射し、照射後のフィルム上の接触角分布を測定して照射ムラを検討した。すなわち、ノズル直径 40mm Φ を考慮して、フィルムの中心位置、並びに中心から両側に 5mm, 10mm, 15mm および 20mm 離れた位置の計 9 カ所にそれぞれ 2 カ所ずつ、合計 18 カ所に水滴を置いて接触角を測定した。

Fig. 1 Contact angles of water on the air plasma-treated PET film as functions of separation distance between the nozzle jet and the PET film, D (A) and the number of treatment cycle, N (B). Squares and triangles indicate the results under the conditions of $N = 4$ per 20 mm film length and $N = 2$ per 10 mm film length, respectively.

プラズマ処理前の PET フィルムの接触角は $82.7 \pm 0.6^\circ$ であったが、プラズマ処理後は接触角が減少した。ノズルジェット先端から PET フィルム表面までの距離 D を変化させて 1 回処理を行ったときのフィルム表面に対する水の接触角の平均値とバラツキを Fig. 1(A) に示す。距離が小さくなると接触角は急激に減少するが、バラツキの程度はほぼ一定であった。照射距離は 3mm が限界であったが、この距離でもまだ接触角が減少する傾向が認められ、かつ、 $\pm 5^\circ$ 程度の接触角のバラツキがあった。

そこで距離を 3mm として繰り返し照射を行った (Fig. 1, B, ●)。処理回数が増えると接触角の平均値、およびバラツキのいずれも減少する傾向が認められた。処理回数 8 回で接触角平均値がほぼ一定となるが、このとき接触角のバラツキは $\pm 1.5^\circ$ であった。そこで、照射ムラをできるだけ少なくする目的で、PET フィルムを試料台の移動方向に対して垂直方向に 20mm ずつ移動させながらプラズマ照射を 4 回ずつ (Fig. 1, B, ■)、および PET フィル

ムを 10mm ずつ移動させながらプラズマ照射を 2 回ずつ (Fig. 1, B, ▲) を行った (プラズマジェット径が 40mm なのでいずれも合計処理回数は 8 回に相当する)。接触角の平均値は殆ど変化しなかったが、いずれもバラツキは $\pm 1^\circ$ 程度となった。

以上の結果から、PET 布のプラズマ処理条件は照射距離 3mm で布を 20mm ずつ移動させながらプラズマ照射を 4 回ずつ行うこととした。

3.2 荷重-時間曲線

Wilhelmy 法により未処理 PET 繊維について、水および n-ペンタンを用いて得られた荷重-時間曲線の例を Fig. 2 に示す。a, b および c 点は、それぞれ液面が繊維の先端に接触した瞬間、液面を上昇から下降に切り替えた瞬間および液面が繊維の先端から離れた瞬間である。水で得られた荷重-時間曲線 (Fig. 2, A) は繰り返し測定しても再現性が認められ、a および c 点での荷重変化をそれぞれ前進時および後退時の wetting force として求めた。n-ペンタンで得られた荷重-時間曲線 (Fig. 2, B) も再現性が認められたが (2 回目以降は省略した)、b 点での荷重変化がなく、予想通り前進接触角と後退接触角がいずれも零であるためと考えられる。

気体源を空気として大気圧プラズマ処理を行った直後の PET 繊維の荷重-時間曲線の例を Fig. 3 に示す。水で得られた曲線 (Fig. 3, A) は、前進時および後退時ともに wetting force が周期的に変化する傾向が認められた。一方、n-ペンタンで得られた曲線 (Fig. 3, B) において、wetting force の周期的なゆれが観察されないことから、PET 繊維の周囲長の変化は殆どないと判断される。したがって水での荷重-時間曲線の周期的変化は、PET 繊維に対する水の接触角が繊維軸方向に周期的に変化していることを示している。荷重変化の周期は、PET 布の構造に基づく繊維のクリンプスの周期と計算上一致していることが確認された。なお、水で得られた 1 回目と 2 回目の荷重-時間曲線は、未処理繊維 (Fig. 2, A) のように再現性がなく、1 回目に比べて 2 回目に前進時の wetting force が減少していることがわかる。

紫外線処理を行った直後の PET 繊維の荷重-時間曲線の例を Fig. 4 に示すが、プラズマ処理 PET 繊維 (Fig. 3) と同様の傾向が認められた。3.1 で述べたように、PET 布のプラズマ処理条件と同じ条件で、平らな PET フィルム表面を処理した場合は処理ムラが殆どないことから、Fig. 3 および Fig. 4 の結果は、繊維集合体の乾式処理では、単繊維レベルでの均一処理ができないことを示している。wetting force の最大値と最小値から接触角のバラツキ $\Delta\theta$ を計算し、Fig. 3 および Fig. 4 に記入した。同一単繊維表面上での前進および後退接触角のバラツキはそれぞれ $5 \sim 10^\circ$ および $10 \sim 15^\circ$ の範囲となった。

以後、処理後の PET 繊維の接触角には最小値、すなわちより親水化された部分の値を用いることとした。

Fig. 2 Typical weight recordings for untreated PET fiber at water/air (A) and n-pentane/air (B) interfaces.

Fig. 3 Typical weight recordings for air plasma-treated PET fiber at water/air (A) and n-pentane/air (B) interfaces.

Fig. 4 Typical weight recordings for UV-treated PET fiber at water/air (A) and n-pentane/air (B) interfaces.

3.3 乾式処理による PET 繊維のぬれ性変化

気体源として空気、窒素およびアルゴンを用いた大気圧プラズマ処理および紫外線処理を行った直後の PET 繊維に対する水の前進および後退接触角を Fig. 5 に示す。いずれも同一条件の試料で測定を 4~6 回繰り返したときの平均値である。未処理の繊維では、前進接触角が $81.6 \pm 2.0^\circ$ 、後退接触角は $51.5 \pm 3.4^\circ$ の範囲にあったが、処理後はかなり減少し、ぬれ性が向上したことが明らかとなった。紫外線処理より、大気圧プラズマ処理のほうがぬれ性向上効果は大きく、窒素ガスを用いた処理で最も顕著であった。

荷重-時間曲線の 1 回目と 2 回目から得られた接触角を比較すると、大気圧プラズマ、紫外線のいずれの処理でも後退接触角は同程度であるが、前進接触角は 2 回目のほうが大きい値を示した。一般に、乾式処理後の高分子表面には低分子量の酸化膜が存在すると言われており [7,9,10,42]、1 回目の荷重-時間曲線測定の際に酸化膜が

水に溶出して PET 繊維表面の疎水性回復が起こったためと考えられる。すなわち、1 回目と 2 回目の荷重-時間曲線から得られた接触角は、それぞれ処理後の表面を水洗しない場合と水洗した場合の値に相当すると推察される。

Fig. 5 Advancing (A) and receding (B) contact angles of water, θ_a and θ_r , respectively, on the plasma- and UV-treated PET fibers.

3.4 大気圧プラズマ処理後の PET 繊維に対する水の接触角の安定性

大気圧プラズマ処理を行った後、空气中で放置したときの接触角の時間変化を Fig. 6 に示す。いずれの気体源を用いた場合も前進接触角は、1 回目の荷重-時間曲線から求めた値に比べて 2 回目の曲線からの値が $5 \sim 10^\circ$ 大きくなっており、上述の処理表面の水洗による酸化膜の溶出に起因すると考えられる。一方、後退接触角では水洗の有無による接触角の違いは認められなかった。

水洗の有無、すなわち酸化膜の有無にかかわらず、前進接触角は時間経過とともに徐々に増大する傾向が認められた。一方、後退接触角は時間が経過してもほぼ一定の値を示した。乾式処理後の高分子表面を空气中で熟成すると、表面層内の分子の再配向やマイグレーションのために疎水性回復が起こることが、多くの研究者により指摘されている [42-45]。本研究のプラズマ処理 PET 繊維表面でも同様のことが起こっていると推察される。

なお、プラズマ処理後の PET 表面の疎水性回復が前進接触角にのみ観察される現象は、モデル不均質表面の接

Fig. 6 Change in advancing (circles) and receding (triangles) contact angles of water on the PET fiber treated by air plasma (A), N_2 plasma (B) and Ar plasma (C) with storage time in air. Open and closed symbols are determined from the first and the second runs of the weight recording, respectively.

触角ヒステリシスに関する Johnson と Dettre の計算結果 [46,47]に基づいて説明できることをすでに著者らは報告している[34].

以後の実験は、疎水性回復が消失し、前進および後退接触角が安定な値となる処理後1週間のPET布を用いて行った。

3.5 大気圧プラズマ処理による PET 布の吸水性変化

PET 布に水滴を落とした後の水滴の拡がり面積と時間の関係を Fig. 7 に示す。未処理の場合は水滴の拡がりとは殆ど認められないが、プラズマ処理をすると時間とともに拡がり面積が増大する傾向が認められる。用いた気体源によって拡がり面積に差異が認められ、窒素を用いたときの拡がり面積が最も大きく、続いてアルゴン、空気の順となった。またいずれの気体源を用いたときも処理後水洗を行った PET 布ではぬれ拡がりがかかなり小さくなった。

プラズマ処理時の気体源や処理後の水洗の有無による PET 布上での水滴の拡がり面積の序列は、前進接触角の大きさ (Fig. 6) と対応しており、単繊維に対する水の接触角が小さいほど繊維内での毛管ぬれ速度が大きくなる傾向が明らかであった[48-50]。とくに、窒素を用いて処理を行った PET 布では、未処理布に比べてぬれ拡がりが著しく大きく、吸水性が大幅に改善できると期待できる。

Fig. 7 Change in spreading area of water dropped on the PET fabric on the untreated and plasma-treated PET fabrics with time. The plasma-treated fibers are stored for 1 week after the treatment.

3.6 大気圧プラズマ処理による PET 繊維表面の化学構造変化

未処理並びに気体源として空気、窒素およびアルゴンを用いて大気圧プラズマ処理を行った PET 布で得られた XPS サーベイスペクトルを Fig. 8(A, B, C および D) に示す。プラズマ処理後は、C1s ピーク面積に対する O1s ピーク面積の割合が増す傾向が認められた。ピーク面積から PET 繊維表面の原子濃度を求め、Fig. 8(E) に示す。未処理では酸素濃度は約 25% であったが、プラズマ処理後は数%以上増加し、とくに気体源として窒素を用いたときは酸素濃度が 32% となった。

Fig. 8 の結果は、プラズマ処理後水洗を行わない布を用いて得られたものである。前述のように、繊維には処理

Fig. 8 XPS survey spectra of untreated (A), air plasma-treated (B), N₂ plasma-treated (C) and Ar plasma-treated (D) PET fibers, and obtained surface atomic concentrations (E). The plasma-treated fibers are stored for 1 week after the treatment.

ムラが存在するが、XPS 分析は布を用いて行っており、分析深さは大きく見積もっても 5nm 程度であるから、分析結果には親水化された繊維部分が反映されているとみなされる。また、大気圧プラズマ処理した PET 繊維表面には低分子量の酸化膜が存在し、この膜が水に溶出すると疎水性回復が起こる (Fig. 5) と推察した。この点に関して著者ら[51]は、PET フィルムを用いて窒素ガス源による大気圧プラズマ処理を行い、処理後の水洗による表面酸素濃度の変化を XPS 分析で調べた。その結果、34% から 30% に減少し、酸化膜の除去が起こったことを示唆する結果となった。したがって本研究のプラズマ処理 PET 繊維でも表面酸化膜が存在し、その挙動はぬれ性を支配する重要な要因となると考えられる。

Fig. 8 において、窒素ガスを用いて大気圧プラズマ処理を行っても PET 繊維表面の窒素濃度が僅か 1% 程度であったことは注目に値する。Lommatzsch ら[52]は、大気圧プラズマの反応メカニズムとして、酸素や水蒸気がプラズマジェット中に拡散し、高分子表面に結合することを指摘している、すなわち、プラズマジェットの活性化メカニズムはプラズマ-高分子表面反応だけではなく、その後に起こる大気とのポストプラズマプロセスを考慮す

Fig. 9 XPS C1s core level spectra of untreated (A), air plasma-treated (B), N₂ plasma-treated (C) and Ar plasma-treated (D) PET fibers, and obtained surface chemical compositions (E). The plasma-treated fibers are stored for 1 week after the treatment.

ることが必要であると述べている。窒素ガスを使用したプラズマ処理を行っても PET 表面の窒素濃度があまり増加しなかったのはこのためと考えられる。

さらに酸素の結合状態に関する情報を得るために、C1s ピークおよび O1s ピークの分離を行った。結果をそれぞれ Fig. 9 および Fig. 10 (いずれも A, B, C および D) に示す。C1s ピーク分離結果から、プラズマ処理により PET 繊維表面の C-C が減少して、C-O および O-C=O が増加していることがわかった (Fig. 9, E)。また、O1s ピーク分離結果からは、C=O が減少し、C-O が増加したことがわかった (Fig. 10, E)。この結果から、大気圧プラズマ処理により PET 繊維表面に酸素が結合して表面酸化が起きていることが明らかとなった。

3.7 大気圧プラズマ処理による PET 繊維表面の形態変化

未処理、並びに空気、窒素およびアルゴンを用いて大気圧プラズマ処理を行った PET 布で観察された AFM 像を Fig. 11 (A, B, C および D) に示す。同一試料表面で 3~6 カ所の観察を行ったが、形態の差異はあまりなく、処理後は表面の凹凸が増加する傾向が認められた。AFM 像から二乗平均粗さ R_{ms} 、平均粗さ R_a および最大高低差 R_{max} を求め、Fig. 11 (E) に示す。プラズマ処理により繊維

Fig. 10 XPS O1s core level spectra of untreated (A), air plasma-treated (B), N₂ plasma-treated (C) and Ar plasma-treated (D) PET fibers, and obtained surface chemical compositions (E). The plasma-treated fibers are stored for 1 week after the treatment.

表面の凹凸は増大し、とくに気体源に窒素を用いたときに顕著であることが明らかとなった。このような凹凸の著しい増大は、3.5 で述べた窒素を用いて処理したポリエステル布の吸水速度の著しい増大 (Fig. 7) の一因になっていると考えられる。

4. 結 論

気体源として、空気、窒素およびアルゴンを用いて、PET 布の大気圧プラズマジェット処理を行い、単繊維表面の変化を追跡した。いずれの気体を用いたときも処理後は水の前進および後退接触角が著しく減少するが、繊維集合体構造に起因する処理ムラが存在した。また、処理後の水洗や空気中での熟成に伴う前進接触角の増大、すなわち疎水性回復が観察された。しかしながら、1 週間後には疎水性回復は消失して接触角は安定な値を示し、このときの接触角は未処理の接触角と比べて十分小さかった。また、表面分析結果から、プラズマ処理により単繊維表面の酸化と粗面化が起きていることが明らかとなった。

上記の変化は、窒素ガスを用いたときに最も著しく、今後は窒素ガスを用いて PET 布の実用性能向上を試みていきたい。

Fig. 11 AFM images of untreated (A), air plasma-treated (B), N₂ plasma-treated (C) and Ar plasma-treated (D) PET fibers, and obtained surface roughness parameters (E). The plasma-treated fibers are stored for 1 week after the treatment.

本研究の一部は平成 23 年度科学研究費補助金(基盤研究 A, 課題番号 23240101, 代表者: 後藤景子)により行った。ここに付記し, 謝意を表します。実験にご協力いただきました石神由貴氏と税田公英氏に心から感謝いたします。

文 献

1. T. Matsuo, *Textile Progress* **40**, 87-121 (2008).
2. T. Suzuki, *SEN'I GAKKAISHI*, **60**, 116-122 (2004) (in Japanese).
3. R. Samu, A. Moulee, and V. G. Kumar, *J. Colloid Interface Sci.* **220**, 260-268 (1999).
4. E. Uchida, Y. Uyama and Y. Ikada, *Textile Res. J.*, **61**, 483-488 (1991).
5. O. V. Mikhailova, N. N. Pavlov, V. M. Barantsev, and S. V. Degtyarev, *Fibre Chemistry* **40**, 107-109 (2008).
6. S. Luo, and W. J. van Ooij, *J. Adhesion Sci. Technol.* **16**, 1715-1735 (2002).
7. M. J. Walzak, S. Flynn, R. Foerch, J. M. Hill, E. Karbushewski, A. Lin, M. Strobel, *J. Adhesion Sci. Technol.* **9**, 1229-1248 (1995).
8. M. Strobel, C. Dunatov, J. M. Strobel, C. S. Lyons, S. J. Perron and M. C. Morgen, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **3**, 321-335 (1989).
9. M. Stobel, V. Jones, C. S. Lyons, M. Ulsh, M. J. Kushner, R. Dorai and M. C. Branch, *Plasmas and Polymers*, **8**, 61-95 (2003).
10. M. Strobel and C. S. Lyons, *J. Adhesion Sci. Technol.* **17**, 15-23 (2003).
11. S. Lazare, R. Srinivasan, *J. Phys. Chem.* **90**, 2124-2131 (1986).
12. K. Gotoh, Y. Nakata, M. Tagawa, M. Tagawa, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **234**, 165-173 (2003).
13. V. N. Tokarev, S. Lazare, C. Belin, D. Debarre, *Appl. Phys.* **A79**, 717-720 (2004).
14. D. C. Schram, *Pure Appl. Chem.*, **74**, 369-380 (2002).
15. M. C. Almazán-Almazán, J. I. Paredes, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, F. J. López-Garzón, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón, *J. Colloid Interface Sci.*, **293**, 353-363 (2006).
16. G. Kokkoris, N. Vourdas, E. Gogolides, *Plasma Process. Polym.*, **5**, 825-833 (2008).
17. H. Watanabe and T. Takata, *J. Adhesion Sci., Technol.*, **8**, 1425-1437 (1994).
18. R. H. Bradley and I. Mathieson, *J. Colloid Interface Sci.*, **194**, 338-343 (1997).
19. Q. Song and A. N. Netravali, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **12**, 957-982, 983-998 (1998).
20. W. Wong, K. Chan and K. W. Yeung, *Textile Res. J.*, **71**, 117-120 (2001).
21. L. Shaohua, Z. Xiang, T. Tianmin, X. Zhiqi and L. Qihong, *Color. Technol.*, **119**, 19-23 (2003).
22. C. W. Kan, *Fibers and Polymers*, **9**, 166-170 (2008).
23. T. Okuno, T. Yasuda and H. Yasuda, *Textile Res. J.* **62**, 474-480 (1992).
24. P. P. Tsai and L. C. Wadsworth, *Textile Res. J.* **67**, 359-369 (1997).
25. C. W. Kan, *Fibers and Polymers* **8**, 629-634 (2007).
26. J. Verschuren, P. Kiekens, and C. Leys, *Textile Res. J.* **77**, 727-733 (2007).
27. A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **26**, 1685-1694 (1998).
28. K. Gotoh, *SEN'I GAKKAISHI*, **64**, 199-208 (2008) (in Japanese).
29. G. S. Selwyn, H. W. Herrmann, J. Park and I. Henins, *Contrib. Plasma Phys.* **6**, 610-619 (2001).
30. A. Fridman, A. Chirokov and A. Gutsol, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R1-R24 (2005).
31. C. J.-Shih, *J. Plasma Fusion Res.*, **82**, 682-692 (2006).
32. L. Bárdos, H. Baránková, *Vacuum*, **83**, 522-527 (2009).

33. K. Gotoh, A. Yasukawa, *Textile Res. J.*, **81**, 368-378 (2010).
34. K. Gotoh, A. Yasukawa, K. Taniguchi, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **25**, 307-322 (2011).
35. K. Gotoh, A. Yasukawa, Y. Kobayashi, *Polymer J.*, **43**, 545-551 (2011).
36. K. Gotoh, M. Tagawa, N. Ohmae and M. Tagawa, "Polymer Surface Modification : Relevance to Adhesion", Vol. 2 (K. L. Mittal Ed.), VSP, Utrecht, pp. 445-457 (2000).
37. K. Gotoh and M. Tagawa, *J. Adhesion Soc. Japan*, **27**, 100-107 (1991).
38. K. Gotoh, *Tribologists*, **47**, 339-346 (2002) (in Japanese).
39. M. Tagawa, A. Yasukawa, K. Gotoh, M. Tagawa, N. Ohmae and M. Umeno, *J. Adhesion. Sci. Technol.*, **6**, 763-776 (1992).
40. R. V. Sedev, C. J. Budziak, J. G. Petrov and A. W. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 392-399 (1993).
41. M. Tagawa, K. Gotoh, A. Yasukawa and M. Ikuta, *Colloid Polym. Sci.* **268**, 589-594 (1990).
42. E. P. Everaert, H. C. van der Mei and H. J. Busscher, *J. Adhesion Sci. Technol.* **10**, 351-359 (1996).
43. M. J. Owen and P. J. Smith, Plasma treatment of polydimethylsiloxane, *J. Adhesion Sci. Technol.* **8**, 1063-1075 (1994).
44. E. P. Everaert, H. C. van der Mei, J. de Vries and H. J. Busscher, *J. Adhesion Sci. Technol.* **9**, 1263-1278 (1995).
45. B. K. Kim, K. S. 43. Kim, K. Cho and C. E. Park, *J. Adhesion Sci. Technol.* **15**, 1805-1816 (2001).
46. R. E. Johnson Jr. and R. H. Dettre, *J. Phys. Chem.* **68**, 1744-1750 (1964).
47. R. E. Johnson Jr. and R. H. Dettre, *J. Phys. Chem.* **69**, 1507-1515 (1965).
48. E. W. Washburn, *Phys. Rev.*, **17**, 273-283 (1921).
49. P. L. Peak, and D. A. McLean, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **6**, 85 (1934).
50. M. Tagawa, K. Gotoh and Y. Nakagawa, *J. Adhesion Sci. Technology*, **12**, 1341-1353 (1998).
51. K. Gotoh, Y. Kobayashi, A. Yasukawa and Y. Ishigami, *Colloid Polymer Sci.*, in submission
52. U. Lommatzsch, D. Pasedag, A. Baalmann, G. Ellinghorst and H.-E. Wager, *Plasma Process Polymer*, **4**, S1041-S1045 (2007).