Preparation of Polyester Fabric with Asymmetric Wettability by Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatments

KIBAYASHI Yuriko^a, GOTOH Keiko^b, KOBAYASHI Yasuyuki^c, SUKIGARA Sachiko^{a,*}

^a Department of Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki goshokaidocho, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585, Japan

^b National Institute of Technology, Nara College, 22, Yata-cho, Yamatokoriyama, Nara, 639-108, Japan

^c Research Division of Electronic Materials, Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 1-6-50, Morinomiya, Joto-Ku, Osaka 536-8553, Japan

Received 19 February 2018; accepted for publication 20 April 2018

Abstract

Two types of atmospheric pressure plasma jet (APPJ) treatment were used to prepare the polyester fabric with asymmetric wettability, and then the wettability stability of the prepared fabric was examined. We investigated to make an asymmetric fabric by two methods using the APPJ treatments, and adopted the following method: After both sides of a polyester fabric were treated by the APPJ-coating, one side was subsequently treated by the APPJ-oxidation. The water contact angles on both sides of the prepared fabric were measured to be 150° and 20°. The hydrophobic and hydrophilic stability of both sides was excellent for 7 days. From surface analyses, the granular surface morphology of deposited SiO₂ films was observed on the APPJ-coated side of the polyester fabric, which caused water repellency. Silanol groups were produced after the subsequent APPJ-oxidation, which contributed to hydrophilicity. It was confirmed by the horizontal water spreading that the polyester fabric with an asymmetric wettability was successfully prepared.

Key Words : Atmospheric pressure plasma, Surface modification, Asymmetric wettability, Polyester fabric

大気圧プラズマジェット処理による表裏非対称なぬれ性をもつポリエステル布帛の作製

木林有理子^a, 後藤景子^b, 小林靖之^c, 鋤柄佐千子^{a,*}

^a 京都工芸繊維大学工芸科学研究科, ^b 奈良工業高等専門学校, ^c 大阪産業技術研究所

1. 緒 言

近年、生活者のニーズに合わせてアパレル製品の差別化を図るために、テキスタイルの高機能化が図られている。そのための主な手法として、ナノファイバー技術や複合加工技術を用いた新規繊維の開発、糸および布の構造構築、布の表面処理などが挙げられる [1, 2]。

一般に、表面処理は、加工剤を用いたウェットプロセスと気相中で処理が可能なドライプロセスに分類される。

ドライプロセスは繊維の強度低下や加工工程で生じる廃棄物などがウェットプロセスと比較して生じにくいと、環境負荷抑制の観点から注目されている [3]。さらに、ドライプロセスでは生産現場におけるインライン化と高速処理が可能である。また、ウェットプロセスと異なり、布の片面処理ができるため、表裏で異なった性能をもつテキスタイルが作製できる。

ドライプロセスの中でも、プラズマ処理は、繊維製品への応用をはじめ、生体分野や電気電子分野などでの応用も期待

* 連絡先：京都工芸繊維大学 繊維学系 606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
E-mail : sukigara@kit.ac.jp, Tel : +81-75-724-7365, Fax : +81-75-724-7365

され、それにとまう処理条件の検討が報告されている [4–6]。とくに、大気圧プラズマジェット（以下、APPJ）は大気圧下において安定でかつ高密度なプラズマを生成するため、簡便な表面改質が可能である。これまで、後藤らは、薬剤処理の代替として、APPJ 処理を利用し、高分子フィルムおよび布のぬれ性の制御、防汚性の向上に関する検討を行ってきた [7–15]。

APPJ 処理には、通常の酸化処理に加えて、前駆体に有機シラン化合物を用いたコーティング処理があり、この二つの処理を用いて表面のぬれ性の制御をすることができる。すなわち、コーティング処理では表面の疎水化が、酸化処理では表面の親水化が可能である。布の各面にそれぞれコーティング処理と酸化処理を行えば、表裏で相反するぬれ性をもつ布（以下、非対称布）を作製することができると考えられる。

非対称布を用いた衣服の性能として、衣服の外側は防水性や水溶性汚れの防汚性が、身体側は吸汗性が期待できる。非対称布は、疎水性および親水性の二枚の布を張り合わせた二層構造ではなく、布一枚の一層構造をとるので、夏物衣料など通気性を必要とする衣服への応用が期待できる。

従来行われている非対称布作製方法には、泡やスプレー法による綿布の片面処理 [16, 17]、ゾルゲル法と UV 照射を組み合わせた手法 [18] 並びに親水性繊維と疎水性繊維を組み合わせた織物構造の構築 [19] がある。しかしながら、これらは任意の布の両面に別々の処理を行う方法ではなく、汎用性に欠ける。最近、我々は APPJ コーティング処理後のポリエステル布表面を APPJ 酸化すると著しい親水化が起こることを見出している [20]。この現象を利用して、両面に APPJ コーティング処理を行った布の片面のみを APPJ 酸化すれば、非対称なぬれ性をもつ布を作成できると考えられる。そこで本研究では、ポリエステルフィラメント布を試料として、APPJ コーティング処理および APPJ 酸化処理を併用し、非対称布の作製を試みる。そして処理後の布の表裏面のぬれ性とぬれ安定性により、非対称布作製のための APPJ 処理条件を見つける。また APPJ 処理布の繊維表面の形態観察や化学分析、水滴のぬれ拡がり挙動を調べることで、布の表裏面の親水性、疎水性の違いの定量化をする。

2. 実験方法

2.1 試料

布試料はポリエステル平織布（タフタ、日本規格協会）を用いた。糸番手は 8.3 tex（経糸および緯糸）、糸密度は 272 / cm（経糸）並びに 246 / cm（緯糸）、目付は 70 g/m² である。実験に先立ち、50 ～ 60℃ の水中で 10 分間の超音波照射を 2 回繰り返して精製し、常温で乾燥させた。

APPJ コーティング処理並びに APPJ 酸化処理での気体源には窒素ガスを用いた [9]。さらに、コーティング処理では、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO、信越化学工業株式会社 LS-7130）を前駆体として用いた。

水はミリポア製 Direct-Q UV (Millipore, USA) を用いて精

製した超純水（> 18 MΩcm）を使用した。

2.2 APPJ 処理による布の表面処理

前駆体を用いて薄膜を形成するプラズマコーティングと表面酸化を行う通常のプラズマ酸化処理は同一の装置ではできない。そこで、2つの装置を用いた。コーティング処理 [21, 22] は、Plasmatrete (Germany) 社製の PAD 1 を用いて行った。直径 5 mm のノズルジェットの先端から 15 mm 下の水平試料台の上に布（200 × 200 mm²）を固定した。プラズマジェットを噴出しながら、ノズル部分を 20 m/min、送りピッチ 3 mm で左右に動かして処理した。HMDSO の流量は 0.66 g/min に調整した。

酸化処理 [10] には Plasmatrete (Germany) 社製の FG1001 を使い、直径 40 mm のノズルジェットの先端から 5 mm 下の水平試料台の上に布（200 × 200 mm²）を固定した。プラズマジェットを噴出しながら、試料台を 10 m/min で左右に動かし、処理を行った。

いずれの処理でも気体源に窒素ガスを用い、圧力 0.3 MPa、並びに流量 33.3 dm³/min とした。

本研究では、上記 2 種の APPJ 処理を組み合わせ、二つの方法で非対称布の作製を試みた。一つは布試料の片面にコーティング処理を行い、もう一方の面に酸化処理を行う方法である。もう一つの方法は布試料の両面にコーティング処理を行った後、片面に酸化処理を行う方法である。

2.3 布表面に対する水の接触角測定

非対称布のぬれ性を評価するために、AST 社製 VCA-2500 を用いて、sessile drop 法により水の接触角を測定した。試験布（10 × 40 mm²）表面に 2 ～ 3 μl の超純水を滴下した瞬間からの水滴画像を CCD カメラで撮影し、コンピューター処理により滴下 1 秒後の接触角を算出した [23]。接触角測定は 20 ± 1℃、65 ± 2%RH の恒温恒湿室中で行った。

2.4 繊維表面のキャラクタリゼーション

APPJ 処理前後の繊維の表面形態観察には走査型電子顕微鏡（SEM、日立ハイテク社製 SU1510）を用いた。コーティング装置（エリオニクス製 ESC-101）を用いて、布試料（5 × 5 mm²）に 200 秒間のタングステン蒸着をし、加速電圧 5 kV で観察した。

処理後の繊維表面の化学組成は X 線光電子分光分析装置法（XPS、島津 Kratos 製 AXIS-ULTRA DLD）を用いて調べた。X 線源には単色化した Al Kα 線（1486.7 eV）を用いた。布試料（10 × 10 mm²）を試料ホルダーに固定し、パスイネルギー 20 eV でスペクトルを得た。分析面積は 0.3 × 0.7 mm²、光電子の取り込み角は 90°、分析チャンバー内の圧力は 10⁻⁸ Pa 以下である。

2.5 布の吸水性の評価

非対称布の吸水性は JIS L 1907 の滴下法 [24] を参考に、水滴のぬれ拡がり面積を測定して評価した。ガラス製シャーレ（直径 50 mm）上に、プラスチック製の枠に固定した布試料（ $24 \times 35 \text{ mm}^2$ ）を水平に置き、中央に超純水 5 μl を滴下し、滴下した瞬間から 60 秒後までの布表面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 WinROOF 6.3.1）により二値化し、布試料上の水滴のぬれ拡がり面積を算出した。

3. 結果と考察

3.1 非対称布作製のための APPJ 処理条件の検討

APPJ 酸化処理回数が水の接触角に及ぼす影響を Fig. 1 に示す。ポリエステル布の未処理面の接触角は約 120° であった。未処理面に酸化処理を行うと、処理回数とともに接触角が低下し、12 回以上の処理で接触角はほぼ 20° となった。未処理面にコーティング処理を行うと接触角は約 150° と超撥水性を示した。コーティング処理面に酸化処理を行うと接触角が低下し、12 回以上で約 20° になった。そこで、未処理面およびコーティング処理面のいずれを酸化する場合も、APPJ 酸化処理は 12 回とした。

次に、処理面のぬれ安定性を確認するために、接触角の経時変化を調べた結果を Fig. 2 に示す。コーティング処理後の接触角は極めて安定であった（◆印, Fig. 2）。しかしながら、未処理面に酸化処理を行った場合、経過日数とともに接触角の増加が認められた（○印, Fig. 2）。これは疎水性回復と呼ばれ、表面層内の分子の再配向やマイグレーションに起因すると考えられている [8]。一方、コーティング処理面に酸化処理を行った場合、接触角の増加は殆どなかった（△印, Fig. 2）。

以上の結果から、非対称布の作製方法として、試験布の両面に APPJ コーティング処理を行い、次に片面に APPJ 酸化処理を 12 回行う方法を用いることにした。3.2 以下では、この方法で作製 1 週間後の試料で得られた結果を示す。

Fig. 1 Effect of number of APPJ-oxidation on water contact angle on the polyester fabric.

Fig. 2 Change in water contact angle on the polyester fabric with aging time.

3.2 表面化学組成および形態観察

ポリエステル布未処理面および作製した非対称布両面の SEM 画像を Fig. 3 に示す。未処理面の繊維表面はなめらかであった (Fig. 3 (a))。APPJ コーティング面では繊維表面に粒状の凹凸突起が観察され (Fig. 3 (b))、前駆体 HMDSO を用いたプラズマ重合に関する研究でも同様の報告がされている

Fig. 3 SEM images of the polyester fabric. (a) Untreated, (b) APPJ-coating, (c) APPJ-coating/oxidation.

Table 1 Surface atomic concentrations on the polyester fabric obtained from XPS spectra.

	Atomic concentration (%)			
	C	O	Si	N
Untreated	74.9	25.1	0.0	0.0
APPJ-coating	33.1	40.9	24.6	1.3
APPJ-coating /oxidation	19.1	55.3	24.7	1.0

[25–27]. この凹凸形状が超撥水性の発現に寄与したと考えられる [28]. APPJ コーティング後、酸化処理をしても表面形態に大きな差は認められず (Fig. 3 (c)), コーティングによって形成された凹凸構造を維持していた。

XPS ナROWSPEクトルにより得られた繊維表面の化学組成を Table 1 に示す. 未処理布ではポリエステル化学構造から推察される原子組成 (C: 74.9%, O: 25.1%) と同程度の値が得られた [10, 11]. また、非対称布では、いずれの処理面においても窒素のピークが検出され、気体源に用いた窒素ガス由来であると示唆される. コーティング面では、C, O 以外に Si が主成分として検出された. Si は APPJ コーティング処理に前駆体として用いた HMDSO 由来で、Si と O の比はおよそ 1:2 であった. 一方、HMDSO のケイ素と酸素の比率は 2:1 であることから、 SiO_2 の組成に近い化合物が生成すると考えられる。

Fig. 4 に C 1s ナROWSPEクトルを示す. 未処理のスペクトル (Fig. 4 (a)) と比較すると、コーティング面 (Fig. 4 (b)) ではポリエステルに由来する C–O、および O–C=O のピークが消失していることから、繊維全体にわたってコーティングされていることがわかる. APPJ コーティング処理後に酸化処理することで、コーティング膜表面上の不純物が除去され、コーティング膜中のシリカと水酸基が結合し、シラノール基を形成したため、ぬれ性が向上したと考えられる [29, 30]. また、

Fig. 4 XPS C1s narrow spectra of the polyester fabric. (a) Untreated, (b) APPJ-coating, (c) APPJ-coating/oxidation.

Fig. 5 Change in spreading area of water drop on the polyester fabric with time.

ぬれ性が安定であった理由として、シラノール基の結合状態に起因すると考えられるが、今回の検討では明らかとなっていない。

3.3 非対称布の吸水性評価

ポリエステル非対称布の表裏面上の水滴のぬれ拡がり面積と時間の関係、並びに 60 秒後の画像を Fig. 5 に示す. APPJ コーティング面では、60 秒後の水滴は球形のままであり、水滴のぬれ拡がりかなかった. 一方、APPJ コーティング/酸化面では、短時間で水滴が著しく拡がり、時間とともに拡がり面積は増大した. APPJ 処理により、布の両面で吸水性が顕著に異なる非対称布が作製できたことが確認された。

4. 結 言

APPJ コーティング処理および APPJ 酸化処理を用いて、両面のぬれ性が異なる非対称ポリエステル布の作製を試みたところ、次のことがわかった。

1. 2 種類の APPJ 処理を用いて、1 枚の布の表裏でぬれ性の異なる非対称布が作製できた。
2. 両面に 1 回のコーティング処理を行ったのち、片面に 12 回の酸化処理を行う方法で作製した非対称布の接触角は、疎水性面で 150° と、親水性面で 20° を示した. さらに、作製後の接触角に変化がなく、ぬれ性は安定していた。
3. コーティング処理面では粒状突起が観察され、二酸化ケイ素 SiO_2 から成ることが示唆された. この表面凹凸形状により超撥水性を発現したと考えられる. コーティング処理面を酸化すると、シラノール基が形成され、接触角が小さくなったと考えられた。
4. 非対称布の吸水性は、表裏で大きく異なることが確認された。

謝 辞

プラズマコーティング処理に関して、装置の提供を頂きましたプラズマトリート株式会社 丹羽秀人様に深謝申し上げます。

本研究は平成 29 年度科学研究費補助金（挑戦的萌芽研究、課題番号 15K12315、研究代表者：後藤景子）により行った。

References

- [1] Shiotani T (2011) *Sen'i Gakkaishi*, **67**, 373–381 (in Japanese)
- [2] Shiotani T (2016) *Sen'i Gakkaishi*, **72**, 581–586 (in Japanese)
- [3] S Luo, WJ Van Ooij (2002) *J Adhesion Sci Technol*, **16**, 1715–1735
- [4] K Fang, C Zhang (2009) *Appl Surf Sci* **255**, 7561–7567
- [5] G M L Messina, C Satriano, G Marletta (2009) *Colloids Surf B Biointerfaces*, **70**, 76–83
- [6] B Paosawatyanong, K Kamlangkla, S K Hodak (2010) *J Nanosci Nanotechnol*, **10**, 7050–7054
- [7] Gotoh K, Yasukawa A (2010) *Text Res J*, **81**, 368–378
- [8] Gotoh K, Yasukawa A, Taniguchi T (2011) *J Adhesion Sci Technol*, **25**, 307–322
- [9] Gotoh K, Saita K, Ooki M (2012) *J Home Econ Jpn*, **63**, 125–132 (in Japanese)
- [10] Gotoh K, Yasukawa A, Kobayashi Y (2012) *Sen'i Gakkaishi*, **68**, 19–26 (in Japanese)
- [11] Gotoh K, Kobayashi Y, Yasukawa A, Ishigami Y (2012) *Colloid Polym Sci*, **290**, 1005–1014
- [12] Gotoh K, Yoshitaka S (2013) *Text Res J*, **83**, 1606–1614
- [13] Gotoh K, Katsuura A, Honma A, Kobayashi Y (2013) *Sen'i Gakkaishi*, **69**, 169–176
- [14] Gotoh K, Shohbuke E, Kuroda Y, Kobayashi Y (2016) *Polym J*, **48**, 889–896
- [15] Gotoh K, Kawamoto N, Shohbuke E, Kobayashi Y (2016) *J Fiber Sci Tech*, **72**, 80–88 (in Japanese)
- [16] Y Liu, J H Xin, C H Choi (2012) *Langmuir*, **28**, 17426–17434
- [17] Sasaki K, Tenjimbayashi M, Manabe Y, Shiratori S (2016) *ACS Appl Mater Interfaces*, **8**, 651–659
- [18] H Wang, J Ding, L Dai, X Wang, T Lin (2010) *J Mater Chem*, **20**, 7938–7940
- [19] Guilford Mills, Inc (1991) United States Patent US 5065600 A
- [20] Shoubuke E, Gotoh K, (2018) *J Jpn Res Assn Text End-Uses*, in press (in Japanese)
- [21] M Wolter, S Bornholdt, M Hackel, H Kerster (2009) *J Achiev Mater Manuf Eng*, **37**, 730–734
- [22] V Raballand, J Benedikt, S Hoffmann, M Zimmermann, A von Keudell (2009) *J Appl Phys*, **105**, 083304, 1–6
- [23] Gotoh K, Tagawa M, Ohmae N, Kinoshita H, Tagawa M (2001) *Colloid Polym Sci*, **279**, 214–220
- [24] Japanese Standards Association (2007) "JIS handbook: Testing method of woven fabrics", 1719–1812 (in Japanese)
- [25] Baba K, Hatada R (1993), *J Surf Finishing Soc Jpn*, **44**, 817–820 (in Japanese)
- [26] S Zanini, C Riccardi, M Orlandi, E Grimaldi (2008) *Vacuum*, **82**, 290–293
- [27] L F Mobarakeh, R Jafari, M Farzaneh (2011) *Adv Mat Res*, **409**, 783–787
- [28] Onda T (1996) *IEEJ A*, **116**, 1041–1046 (in Japanese)
- [29] Kuwahata H, Ohyama R (2009) *J Surf Sci Soc Jpn*, **30**, 174–179 (in Japanese)
- [30] Teshima K, Inoue Y, Sugimura H, Takai O (2003) *J Surf Finish Soc Jpn*, **54**, 698–703 (in Japanese)