

# 低温プラズマ処理によるスポーツ衣料の 機能性向上に関する研究

大阪府立大学 高岸 徹  
(共同研究者) 兵庫県立姫路短期大学 土井 千鶴子  
京都工芸繊維大学 陳 杰 瑢  
同 明石 国弘  
同 脇田 登美司

## Improvement of Sports Apparel by Low Temperature Plasma Treatment

by

Toru Takagishi

*Department of Applied Chemistry, College of  
Engineering, University of Osaka Prefecture*

Chizuko Doi

*Himeji Junior College*

Jie Ron Chen, Kunihiro Akashi  
and Tomiji Wakida

*Faculty of Engineering and Design,  
Kyoto Institute of Technology*

### ABSTRACT

Cotton, nylon 6, and polyester fabrics were treated with three kinds of urethane resins. The urethane coated fabrics were subjected to low temperature plasmas of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, and CH<sub>4</sub>. The water repellency and water contact angle of the resultant fabrics were measured. Also the contact angles of various liquids of different surface tensions on the films of the urethane resins were investigated and the highest surface tension  $\gamma_c$  (max) of the films was determined on the basis of the Zisman plots. It was found that the water

repellency of the urethane coated fabrics was improved greatly by the low temperature plasmas of  $CF_4$  and  $CHF_3$ . The effect of soaping and dry heat on the water repellency was checked. The water repellency was decreased by the soaping but recovered by the subsequent dry heat. The soiling and soil redeposition of the urethane coated and plasma treated fabrics were studied. Soil proof was found to be increased by the plasma treatments, in particular  $CF_4$  and  $CHF_3$  plasmas.

## 要 旨

綿, ナイロン6, ポリエステル布に3種のウレタン樹脂をコーティングし, さらに  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $CH_4$  ガス気流中で低温プラズマ処理を行った. 得られた加工布のはっ水性を検討するとともに, 水接触角を測定し, さらに Zisman プロットより臨界表面張力  $\gamma_c(\max)$  を求めた. ウレタン樹脂加工布のはっ水性は  $CF_4$ ,  $CHF_3$  プラズマによって顕著に増大した. 低温プラズマ処理した表面の耐洗濯性を調べるために, 洗浄, 乾熱処理をくり返した試験布についてはっ水性を検討した結果, ソーピングによるはっ水性は低下するが, 乾熱処理によるはっ水性はまた回復することが明らかになった. またウレタン樹脂加工布の汚染性を調べるために, 乾式汚れと再汚染について検討した. 乾式汚れはウレタン樹脂加工と低温プラズマ処理を併用すると, 原布および樹脂加工布に比べていずれの場合にも防汚性が向上し, とくに  $CF_4$ ,  $CHF_3$  プラズマでは著しい改善が認められた. また再汚染性も低温プラズマ処理によって低下することが明らかになった.

## 緒 言

スポーツ衣料は感覚的性能もさることながら, 種目, 用途に応じて高度の多目的機能が要求されることはいうまでもない. このような目的に対応するために, 消費性能の観点からいろいろの問題

点が提起されている. これらの機能性の一環として素材表面の性質が深く関与することはよく知られており, このような表面改質技術の一つとして, 低温プラズマ処理が最近注目されている. 本研究は低温プラズマ処理によって, 高機能性をもつスポーツ衣料用素材を開発し, 快適なスポーツ環境をつくることに寄与することを目的とする.

本研究においては, 天然繊維, 合成繊維などの衣料素材について, スポーツ衣料としての各種特性を付与するために, ウレタン構造をもつ樹脂を繊維表面にコーティングした. このようなコーティングによって, 伸縮性, 弾力性に富む皮膜が形成され, スポーツ衣料としての特性の一つが発現される. しかしながら, このようなウレタン構造は比較的親水性であり, そのためはっ水加工をする必要がある. そこで各種ガスを用いて低温プラズマ処理を行って表面改質を試み, 得られた加工布表面のはっ水性の評価をした. また一般に汚れ易いといわれている樹脂加工布の汚染性を, 低温プラズマ処理によってその改善を試みた.

## 実 験

### 1. 試 料

実験に用いた試験布を表1に示す. これらの試験布を表2に示す3種のウレタン樹脂 I, II, III (第一工業製薬株式会社) を用いて樹脂加工した. 樹脂 I, II は熱反応型水溶性ウレタン樹脂であり, 末端イソシアネート基をカルバモイルスル

表1 用いた試験布

試験布	糸の太さ		糸密度 (本/cm)		厚さ (mm)	重量 (g/cm <sup>2</sup> )
	たて	よこ	たて	よこ		
綿ブロード	40番手	40番手	54	26	0.195	0.012
ナイロン6 タフタ	55 D	55 D	59	45	0.121	0.006
ポリエステルタフタ	80 D	80 D	41	32	0.101	0.007

表2 用いたウレタン樹脂

ウレタン樹脂	商品名	主原料	イオン性
I	エラストロン E-37	ポリエステルポリオール	アニオン
II	エラストロン F-29	ポリエーテルポリオール	アニオン
III	スーパーフレックス 100	エーテル・エステル系	アニオン

ホネート基でブロックした自己乳化型の反応性水系ウレタン樹脂である。熱処理によってブロック剤を解離し、活性イソシアネート基を生成する。樹脂Ⅲは架橋構造体のウレタンエラストマーを、活性剤を使用せずに水中に分散させたものであり、室温で水分の蒸発によって強靱な皮膜を形成する。

## 2. 試験布のウレタン加工

ウレタン樹脂Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの原液（樹脂Ⅰ、Ⅱ、Ⅲの有効成分はそれぞれ 25、15、30%）10gを水100mlで希しゃくし、その液中に試験布を浸漬し、絞り圧 2.5kg/cm<sup>2</sup> で絞った後、中間乾燥（100°C、1.5分）し、熱処理（160°C、2分）を行った。

また、別個に樹脂の原液をテフロン板をはったバット中にながし、風乾してウレタンのキャストフィルムを作成した。

## 3. ウレタン樹脂加工布およびウレタンフィルムの低温プラズマ処理

得られたウレタン樹脂加工布およびウレタンフィルムをヤマトプラズマリアクター（PR 501A）を用いて、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub> ガス気流中で、真空度 1Torr、出力 300Wで180秒間

低温プラズマ処理を行った。

## 4. はっ水性の評価

ウレタン樹脂加工布のはっ水試験は JIS-103法によって行った。

## 5. 接触角および臨界表面張力の測定

接触角はエルマ接触角測定装置（エルマ光学）を用いて水接触角を求めた。

臨界表面張力は表面張力のわかっている4シリーズの液体群<sup>1)</sup>について接触角を求め、これを  $\cos \theta = 1$  に外挿し（Zisman プロット）、 $r_c(\max)$  を求めた。

## 6. 洗浄および乾熱処理

低温プラズマ処理布の耐洗濯性を調べるために、ポリエステルタフタを低温プラズマ処理し、洗浄試験（L 0217-103法）および乾熱処理（160°C、10分）を1~20回くり返して行った後、はっ水性の評価をした。

## 7. 汚染性

繊維の汚染性が問題になるのは、衣類の着用中におこる乾式汚れと、洗濯やクリーニング時に汚れた洗濯液中でおこる再汚染である。本研究で

は、乾式汚染に対応するものとして、綿研式織物試験機を用いて汚染性を検討した。汚染方法は、試験機の円筒内にガラス粒 500 g と汚染物質として疎水性のカーボンブラックを 0.2 g 入れ、十分混合した後、7 × 7 cm の試験布を取りつけ、30 分間円筒を回転させて汚染した。

再汚染については、水を用いる湿式洗濯中と有機溶媒を用いるドライクリーニング中におこる場合が考えられるが、本研究では前者について検討した。汚染方法は、蒸留水 500ml 中にカーボンブラック 0.25 g を加え、ミキサーを用いて十分分散させた後、三角フラスコに移し、ドデシル硫酸ナトリウムをそれぞれ 0, 0.1, 0.2% 溶液になるように添加した。つぎに、40°C の恒温振とう装置を用いて予備分散した後、5 × 7 cm の試験布を 6 枚加え、30 分間汚染した後、2 回すすぎを行い、風乾後ホトボルト反射率計を用いて反射率を測定し、次式によって汚染率を算出した。

$$\text{汚染率(\%)} = \frac{\text{原布の反射率} - \text{汚染布の反射率}}{\text{原布の反射率}} \times 100$$

### 結果および考察

ウレタン樹脂加工布の低温プラズマ処理によるはっ水性の変化を表 3 に示す。綿布についてみると、原布表面は完全に湿潤性を示し、ウレタン樹脂加工によっても湿潤性は変化しない。またこの樹脂加工布に O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> プラズマ処理を行っても湿潤性は変わらない。しかしながら、CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> プラズマ処理によって、はっ水性は顕著に増大しぬれにくくなる。

一般に低温プラズマ処理によって、基質表面層ではエッチング、重合、グラフト化、橋かけ、挿入などがおこることはよく知られており、CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub> プラズマによってフッ素原子の挿入<sup>1,2)</sup>, CH<sub>4</sub> プラズマによって基質表面にポリエチレン状の重合膜が形成されるためであると考えられる。

表 3 低温プラズマ処理したウレタン樹脂加工布のはっ水性

低温プラズマ処理	織物	はっ水性		
		ウレタン樹脂 I	ウレタン樹脂 II	ウレタン樹脂 III
未処理	綿	0	0	0
	ナイロン 6	50~70	50~70	70
	ポリエステル	50~70	0~50	70
CF <sub>4</sub>	綿	50~70	50~70	50+
	ナイロン 6	90-	90	90+
	ポリエステル	90-	80~90	90-
CHF <sub>3</sub>	綿	70-	70+	70-
	ナイロン 6	90-	90-	90
	ポリエステル	90-	90	90
CH <sub>4</sub>	綿	70+	0+	50
	ナイロン 6	80	70	80~90
	ポリエステル	80+	80+	80
O <sub>2</sub>	綿	0	0	0
	ナイロン 6	0	0	0
	ポリエステル	0	0	0
N <sub>2</sub>	綿	0	0	0
	ナイロン 6	0	0	0
	ポリエステル	0+	0	50
H <sub>2</sub>	綿	0	0	0
	ナイロン 6	50+	0~50	50+
	ポリエステル	0~50	0~50	70~80

原布：綿 0, ナイロン 6 0~50,  
ポリエステル 0~50

はっ水性：

- 100：表面に付着湿潤のないもの
- 90：表面にわずかに湿潤を示すもの
- 80：表面に水滴状に湿潤を示すもの
- 70：表面にかなりの部分的湿潤を示すもの
- 50：表面全体に湿潤を示すもの
- 0：表面が完全に湿潤を示すもの

ナイロン布ではウレタン樹脂加工によってはっ水性は若干増大するようであるが、この樹脂加工布に O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> プラズマ処理をすることははっ水性は減少しぬれ易くなる。これらの O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> プラズマ処理によって、基質表面上に生成したラジカルが空気中の酸素と反応して、親水性基たとえばカルボキシル基、水酸基などが生成するためであると考えられる。綿布の場合と同様に、CH<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> プラズマ処理によってはっ水性は顕著に増大

する。とくに  $CF_4$ ,  $CHF_3$  の場合には、加工布の表面はわずかに湿潤性を示すだけになる。ナイロン布の場合と全く同様の挙動はポリエステル布についてもみられる。またウレタン樹脂 I, II, III 間では、はっ水性に大きい差は認められない。

表 3 の結果はウレタン樹脂加工布のはっ水性であり、はっ水性には基質である繊維の性質とウレタン樹脂の性質の両方が寄与する。そこでウレタン樹脂単独の低温プラズマ処理による効果について調べるため、ウレタン樹脂のフィルムを作成

し、そのフィルムの低温プラズマ処理を行った。得られたフィルムのはっ水性を評価するために水接触角を測定した。その結果を表 4 に示す。この表から明らかのように、ウレタンフィルムの水接触角は  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  プラズマ処理によって変化しないかむしろ小さくなる。また  $CH_4$  プラズマ処理でもほとんど変化しないか、樹脂 I ではむしろ減少している。しかしながら、 $CF_4$ ,  $CHF_3$  プラズマ処理によって水接触角は大きく増大する。

臨界表面張力を求めるために、表面張力の異なる

表 4 低温プラズマ処理したウレタン樹脂フィルムの水接触角および臨界表面張力  $\gamma_c$  (max)

低温 プラズマ 処理	ウレタン樹脂 I		ウレタン樹脂 II		ウレタン樹脂 III	
	水接触角 (度)	臨界表面張力 $\gamma_c$ (max) (dyne/cm)	水接触角 (度)	臨界表面張力 $\gamma_c$ (max) (dyne/cm)	水接触角 (度)	臨界表面張力 $\gamma_c$ (max) (dyne/cm)
未処理	102	30	105	26	71	40
$CF_4$	126	23	132	20	98	32
$CHF_3$	123	25	129	22	94	33
$CH_4$	83	35	104	27	84	35
$O_2$	63	38	101	31	58	47
$N_2$	52	40	102	31	70	42
$H_2$	103	30	105	27	69	39

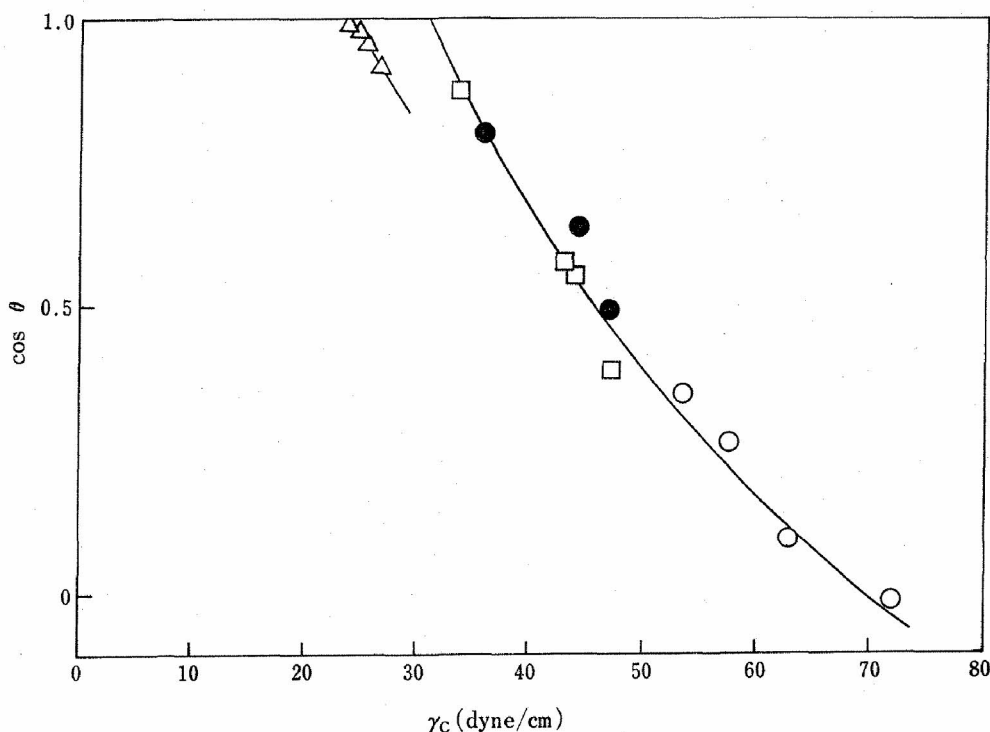


図 1  $CHF_3$  低温プラズマ処理したウレタン樹脂(III)フィルムの Zisman プロット

る液体群を用いて Zisman プロットを行った. その結果の一例を図 1 に示す. この図において  $\cos \theta=1$  に外挿して得られた臨界面張力の  $r_c(\max)$  の値を表 4 に合せて示した. いずれの樹脂においても,  $H_2$  プラズマ処理フィルムの  $r_c(\max)$  は未処理フィルムのそれとほぼ同じであるが,  $O_2, N_2$  プラズマ処理をすると大きくなり,  $CF_4, CHF_3$  プラズマ処理ではかなり小さくなるのがわかる. 樹脂の種類によって  $r_c(\max)$  の値は若干異なり, 樹脂 III は他の二つの樹脂に比べて親水性であるが, 処理ガスの種類による変化はほぼすべて同様の傾向を示すようである.

低温プラズマ処理によって発現した処理効果が, ソーピングおよび乾熱処理のくり返しによってどのように変化するかを示したのが図 2 である. 基質としてポリエステルタフタを用い,  $CF_4, CHF_3$  プラズマ処理の結果を示した. 同時に比較のために, フッ素樹脂加工布の結果も合せて示し

た.  $CF_4, CHF_3$  プラズマ処理布およびフッ素樹脂加工布とも, ソーピングによっては水性は若干減少するが, 乾熱処理によっては水性はまた回復することがわかる. しかしながら, ソーピングおよび乾熱処理を 20 回くり返して行くと, 乾熱処理後の水性は若干減少するようであり, 水性の低下はフッ素樹脂加工布の場合の方が大きい.  $CF_4, CHF_3$  プラズマ処理の場合には, フッ素原子が基質に挿入され共有結合によって強固に結合するために, はっ水効果が持続するものと考えられる.

つぎに, 樹脂加工布および低温プラズマ処理布の汚染性について検討した. 乾式汚染率の結果を表 5 に示す. この表から明らかのように, 繊維基質の種類によって汚染性の違いが認められ, ナイロンおよびポリエステルに比べて綿が最も汚染されやすいことがわかる. この汚染方法は繊維と汚れとの接触汚れであるため, 繊維の分子構造の影

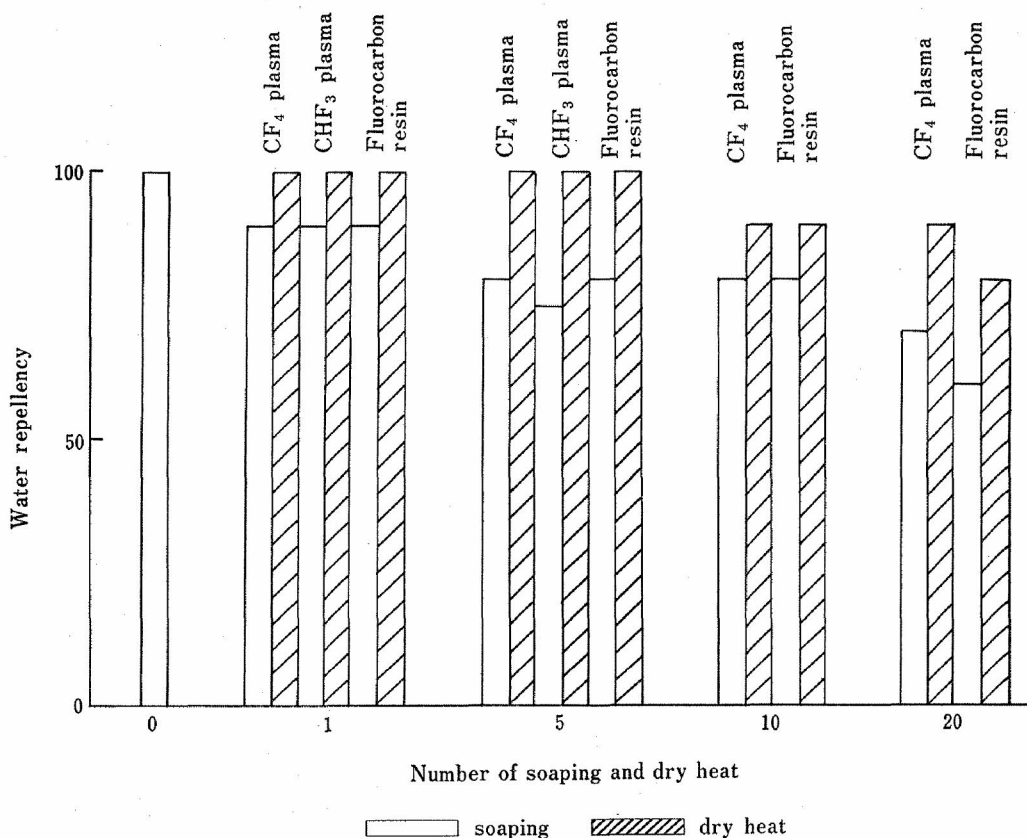


図 2 低温プラズマ処理したポリエステルタフタのはっ水性におよぼすソーピングと乾熱処理の影響

表5 低温プラズマ処理したウレタン樹脂加工布の汚染性

低温プラズマ処理	ウレタン樹脂	汚染率 (%)		
		綿	ナイロン6	ポリエステル
未処理	樹脂未加工	78.5	58.7	55.7
	I	86.2	49.3	49.4
	II	86.0	64.1	69.7
	III	71.5	49.6	47.3
CF <sub>4</sub>	I	51.2	18.3	28.6
	II	57.0	30.6	25.7
	III	39.8	19.6	32.2
CHF <sub>3</sub>	I	51.7	21.2	34.5
	II	48.3	28.3	33.2
	III	40.6	31.7	34.2
CH <sub>4</sub>	I	65.1	37.5	40.6
	II	77.4	44.7	42.1
	III	63.9	31.4	35.8
O <sub>2</sub>	I	74.1	43.2	50.4
	II	73.7	52.5	44.4
	III	70.7	40.8	50.6

響よりも、繊維表面の物理的形状の影響が大きいものと推察される。すなわち、ナイロンやポリエステル布はフィラメント糸のため、織物表面が平滑であるのに対し、綿布の表面は毛羽でおおわれているため、汚れとの接触面積が大きくなり汚れ易くなるものと考えられる。

つぎに、これらの布にウレタン樹脂加工を行うと、樹脂の種類によって汚染性が異なる。すなわち、樹脂IIIで処理したものは、いずれの繊維も原布に比べて汚れにくくなるのに対し、樹脂IIでは逆に汚染性が増加する。

さらに、ウレタン樹脂加工と低温プラズマ処理を併用した場合は、原布および樹脂加工布に比べて、いずれの場合にも防汚性が向上する。とくにCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>プラズマ処理では著しい改善が認められた。これはCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>プラズマ処理布のはっ水性とはっ油性が他のプラズマ処理布に比べて著しく高くなるためであると考えられる。一方、樹脂間では汚染性に大きな差は認められないが、

樹脂IIIの場合は他の樹脂に比べ若干高い防汚性が認められた。

つぎに、水溶液におけるウレタン樹脂加工布および低温プラズマ処理布の再汚染率を表6~8に示す。綿布の場合には、ドデシル硫酸ナトリウム濃度に関係なく原布の再汚染率が最も小さいのに対し、樹脂加工布の再汚染率は高く、とくに樹脂IIの加工布は最も汚れやすい。しかしながら、樹脂加工と低温プラズマ処理を併用すると、樹脂加工単独のものより防汚性が改善される場合が多く、とくにO<sub>2</sub>プラズマ処理布は、いずれの界面活性剤濃度においても再汚染率が最も低い。これはO<sub>2</sub>プラズマ処理によって処理布の親水性が高くなり、その結果疎水性のカーボンブラックが付着しにくくなるためであると考えられる。

一方、綿に比べてナイロンおよびポリエステル原布は高い再汚染性を示す。これらの繊維は疎水性が高く、親油性のカーボンブラックとの親和性

表6 低温プラズマ処理したウレタン樹脂加工綿布の再汚染性

低温プラズマ処理	ウレタン樹脂	汚染率 (%)		
		ドデシル硫酸ナトリウム濃度 (%)		
		0	0.1	0.2
未処理	樹脂未加工	23.8	11.8	14.5
	I	54.2	48.3	38.2
	II	74.9	72.0	45.7
	III	42.4	60.4	40.5
CF <sub>4</sub>	I	36.1	23.9	30.6
	II	46.6	32.8	30.6
	III	45.4	17.1	19.7
CHF <sub>3</sub>	I	36.1	23.9	30.6
	II	46.6	32.8	30.6
	III	45.4	17.1	19.7
CH <sub>4</sub>	I	46.4	46.2	26.0
	II	55.4	39.6	36.5
	III	36.8	33.9	37.8
O <sub>2</sub>	I	29.1	20.7	17.8
	II	31.5	21.8	20.3
	III	29.2	20.0	18.1

表7 低温プラズマ処理したウレタン樹脂加工  
ナイロン布の再汚染性

低温 プラズマ 処 理	ウレタン樹脂	汚 染 率 (%)		
		ドデシル硫酸 ナトリウム濃度 (%)		
		0	0.1	0.2
未処理	樹脂未加工	75.3	45.0	10.7
	I	84.0	87.8	39.1
	II	86.8	90.7	54.3
	III	68.3	62.8	31.6
CF <sub>4</sub>	I	60.3	13.9	7.6
	II	59.4	23.6	24.8
	III	49.2	34.5	12.3
CHF <sub>3</sub>	I	75.6	39.1	9.3
	II	81.7	27.1	12.1
	III	73.9	38.7	8.6
CH <sub>4</sub>	I	73.9	77.7	12.6
	II	76.6	56.5	28.7
	III	80.0	60.0	16.9
O <sub>2</sub>	I	65.0	80.0	20.9
	II	72.6	90.8	27.0
	III	67.4	66.8	21.7

表8 低温プラズマ処理したウレタン樹脂加工  
ポリエステル布の再汚染性

低温 プラズマ 処 理	ウレタン樹脂	汚 染 率 (%)		
		ドデシル硫酸 ナトリウム濃度 (%)		
		0	0.1	0.2
未処理	樹脂未加工	74.0	79.4	22.0
	I	77.1	76.0	26.1
	II	82.4	87.9	39.0
	III	78.7	79.9	25.8
CF <sub>4</sub>	I	54.1	10.3	4.1
	II	59.0	25.7	9.7
	III	70.8	14.2	3.7
CHF <sub>3</sub>	I	70.4	22.1	5.3
	II	70.4	24.7	7.9
	III	71.3	21.2	5.5
CH <sub>4</sub>	I	73.2	70.7	32.3
	II	77.1	60.4	18.2
	III	83.7	54.6	7.8
O <sub>2</sub>	I	49.9	89.1	22.3
	II	39.8	26.3	28.4
	III	44.5	42.7	19.4

が高くなるため、汚れやすくなるものと考えられる。樹脂加工を行うとさらに汚れやすくなり、とくに樹脂IIの再汚染率が高くなる。しかしながら、各樹脂加工布にプラズマ処理を併用すると、いずれの場合も樹脂加工単独のものに比べて再汚染率は低下し、防汚性の向上が認められる。とくに、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub> プラズマは処理布のはっ水性が高くなるにもかかわらず、いずれの樹脂についても、各界面活性剤濃度において汚染性の改善が認められることは注目される。また、O<sub>2</sub> プラズマはとくにポリエステルに対して著しく防汚性を向上させるが、これは繊維基質表面の親水化によるためであると推定される。

### 結 語

豊かな時代の到来とともに、消費者の繊維製品に対する品質要求度も高くなりつつある。スポーツ衣料についても同様の傾向がみられる。このような観点から、機能、衛生、美観、管理上すぐれた素材の開発が要求されている。

本研究において、綿、ナイロン、ポリエステル布のウレタン樹脂加工および低温プラズマ処理によって、はっ水性、防汚性にすぐれた素材を得ることができ、スポーツ衣料への応用が期待されるものと考えられる。

### 文 献

- 1) T. Wakida, H. Kawamura, Jin Cherl Song, T. Goto, and T. Takagishi; *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 384 (1987)
- 2) 脇田, 河村, 宋, 後藤, 高岸; *Chem. Express*, **1**, 507 (1986)