

論文

ポリエステル繊維の表面改質効果

榎本一郎^{*1)} 伊藤 寿^{*2)} 吉田英敏^{*3)} 古田博一^{*4)} 栗田征彦^{*1)}

Effect of surface modification of polyester fabrics

Ichiro ENOMOTO, Hisashi ITOH, Hidetoshi YOSHIDA,
Hirokazu FURUTA and Yukihiko KURITA

Abstract Polyester surfaces were modified by a KrF excimer laser irradiation and those rough surfaces could be observed with SEM pictures. Comparing with 50mJ/cm² and 200mJ/cm² pulse energy, the SEM images became sharper and clearer with an increase in the pulse energy and the frequency of radiation. A microscopic change of surface structures by plasma irradiation could be observed with AFM pictures but modification by electron beam irradiation could not. Through the process of polyester fabric transfer printing, a study was made of the effect of surface modification. After laser, plasma, and electron beam treatment, there was found to be an increased darkening of the fabric color. In addition, there was a remarkable improvement in the wettability of polyester fabrics though O₂ plasma and electron beam irradiation.

Keywords Surface modification, Polyester, Excimer laser, Plasma, Electron beam, Irradiation

1. はじめに

ポリエステルは強度等の性能に優れるため、衣料や産業資材等に多く利用されているが、更に用途を拡大させるためには、ポリエステルの疎水性表面を親水性表面に改質することが必要になる。

一般に、フィルムや合成繊維などの高分子材料は表面張力が低いために印刷インクや加工用樹脂類との接着性に劣る。このため、印刷や加工の前処理として表面処理を行うことが多い。表面処理の方法としては、表面に凹凸を付ける物理的改質や官能基やグラフト鎖を導入する化学的改質などがあるが、最近、エキシマレーザーやプラズマによる表面改質方法が注目されている。

エキシマレーザーやプラズマによる表面改質は、表面層のみを改質し、素材そのものの特性には影響を与えないことから、表面改質の方法としては理想的である。しかし、十分な処理面積を得るのは難しく、実用性には装置そのものの改良が必要になる。

一方、印刷やコーティングなどの表面処理には、早くから紫外線や電子線による処理方法が利用されていた。

特に電子線は、高分子への照射によって大量にラジカルを発生させるだけのエネルギーを持っており、実用性に十分な処理面積が得られるが、エキシマレーザーやプラズマによる表面改質と比較検討された報告はない。

そこで、エキシマレーザー、プラズマさらに電子線を利用したポリエステルの表面改質についてそれぞれ比較し、その効果を染色性、ぬれ性について検討した。

2. 実験

2.1 試料

試験布には、ポリエステルサテン（織密度 たて糸 56dtex, 93本/cm よこ糸 83dtex, 36本/cm）を使用した。

顕微鏡観察用には、ポリエステルフィルム（ネトロン SG-100 帝人社製）を使用した。フィルムは、表面をトルエン、アセトンで洗浄後使用した。

2.2 表面処理

2.2.1 レーザー処理

エキシマレーザー処理には、住友重機械工業社製のKrFエキシマレーザー加工機（発振波長 248nm, パルス波）を用いた。照射は大気中で、任意のエネルギーで行った。

2.2.2 プラズマ処理

プラズマ処理には、アネルバ社製DEM-451Tを用いて、高周波出力 100W および 200W、真空度 13Pa で任意の時

*1) テキスタイル技術グループ

*2) 放射線応用技術グループ

(現東京都多摩中小企業振興センター)

*3) 前テキスタイル技術グループ

*4) テキスタイル技術グループ

(現ニット技術グループ)

間処理した。照射は酸素雰囲気中で行った。

2.2.3 電子線処理

電子線処理には、日新ハイボルテージ社製のキュアトロンを用いて、加速電圧 200kV、電流 20mA で任意の線量で処理した。照射は、酸素雰囲気中で行った。

電子線グラフト布は、AA(アクリル酸)および HEMA(メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル)の水溶液に試験布を浸漬し、約 100 ° C に加熱したステンレス板の上に置き、アルミ箔で覆った状態で電子線を照射して作成した。

2.3 顕微鏡観察

2.3.1 SEM観察

表面の観察には日立社製の走査型電子顕微鏡を使用した。顕微鏡写真は 1000 倍および 2500 倍で観察した。

2.3.2 AFM観察

表面の観察にはセイコーインスツルメント社製の原子間力顕微鏡を使用した。測定はノンコンタクトモードで行った

2.4 染色試験

レーザー処理、プラズマ処理および電子線グラフト処理したポリエステルサテン布に黒色の昇華型転写紙を用いて転写捺染を行った。転写捺染には HASHIMA 製のプレス機を使い 200 ° C、30 秒、200g/cm²の条件で処理した。

染色濃度の測定は、Kollmogen Instruments 社製の Macbeth COLOR-EYE7000 を用いて D₆₅ 光源、10 度視野で光沢成分を除いて試料の分光反射率を測定し、染色濃度として K/S 値を求めた。

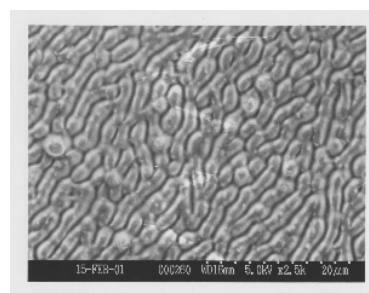
2.5 吸水性試験

試験布の吸水性は、JIS L 1907(1994)の試験法に基づき、試験布上に水を滴下させ、水滴が布に吸収されて特別な反射をしなくなるまでに要した時間で示した。

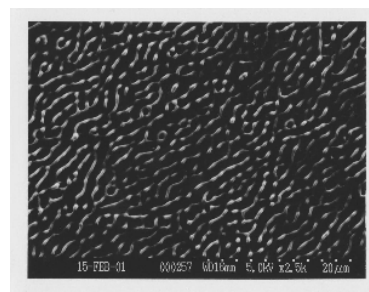
3. 結果

表面形状の変化を観察する目的で、試料に表面が平坦なポリエステルフィルムを用いた。レーザー処理後の SEM観察写真を図 1 に示す。写真は1パルスのエネルギーが50mJ/cm²で60回照射した試料、200mJ/cm²で5回照射した試料、200mJ/cm²で15回照射した試料である。いずれの場合も表面が縞状に凹凸になっていることが観察できる。50mJ/cm²と200mJ/cm²とのパルスエネルギーの違いで比較すると、エネルギーの大きな方で浸食作用が多くなるため凸部の間隔が大きく見える。照射回数で比較すると、200mJ/cm²で5回照射と15回照射では、15回照射の試料の方が鮮明な画像になっている。つまり照射エネルギーや照射回数の増加にともなって、凹凸構造がより深くなる傾向にある。この傾向については、Bahnersら¹⁾や渡辺ら²⁾の報告と同じ結果を得た。

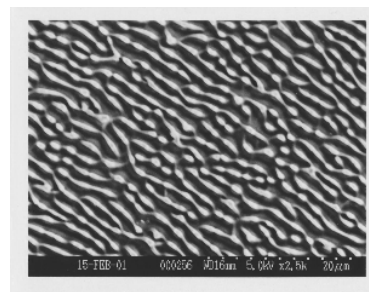
プラズマ及び電子線処理後の表面形状の変化は、レーザー処理よりも微細なためAFMによる観察を行った。写真を図 2 に示す。未処理とプラズマ処理試料のスケールは、Z軸(高さ)方向に300nm、XY軸(縦横)方向にそれぞれ5μm、電子線処理試料では同様に、150nm、10μmである。



50mJ/cm² × 60



200mJ/cm² × 5



200mJ/cm² × 15

図 1 レーザー処理によるSEM写真

未処理のポリエステルフィルムの表面を見ると、ナノレベル領域でも平坦なことが観察できる。これはポリエチレンフィルムなどの表面と明らかに異なる。高周波出力100Wで5分間プラズマ処理した試料には、凹凸の表面変化が見られる。一方電子線処理では、照射前後でほとんど変化はなく、レーザー処理やプラズマ処理に見られるような浸食作用による表面の凹凸構造は形成されていない。

凹凸構造の形成については、エキシマレーザーでは、光エネルギーによる化学結合の切断で凹凸が形成されると推定されるのに対して、プラズマでは、減圧下で発生

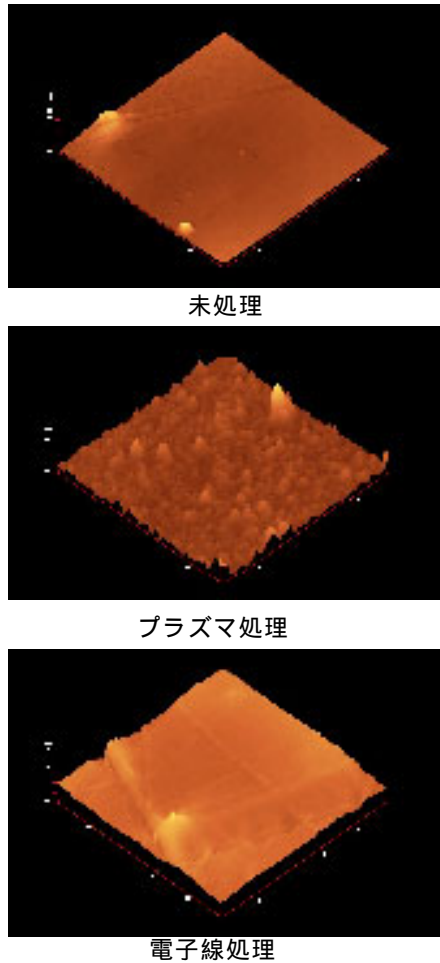


図2 プラズマ、電子線処理による AFM 写真

したイオンの衝突により凹凸が形成されると推定されている³⁾。

電子線処理で形状変化が起こらない理由として、照射装置の構造が考えられる。電子線リソグラフィや電子線加工機では、電子を収束させて1本のビームとして利用するが、今回使用した表面処理用の照射装置はエリア型であり、一定面積に均一にビームを当てることを特徴としている。このため、照射装置の加速電圧を上げて照射エネルギーを大きくしても、試料への透過力を増大させるだけで浸食作用を起こすほどの効果が得られなかったと考えられる。

ポリエステル表面改質の具体的な効果として、染色における濃色化が報告されている⁴⁾⁵⁾。

図3から5に転写捺染による染色性試験の結果を示す。図の縦軸はK/S値で濃度の度合いを示し、数値が高いほど濃色傾向を意味する。

図3のレーザー処理は、500mJ/cm²で3回、5回、15回と照射回数を変えて処理した試料の染色濃度変化を調べた結果である。図から、照射回数が増えると濃色

化することがわかる。

図4のプラズマ処理は、200Wで3分および10分処理した試料の染色濃度変化を調べた結果である。図3と同様に、処理時間が増えると濃色化することがわかる。

図5の電子線処理では、電子線処理単独では表面形状に変化がなく濃色効果が期待できないため、AAおよびHEMAをグラフト重合(グラフト率8%)させた後、染色濃度変化を調べた。グラフト処理したものは、濃色化することがわかるが、濃色化の程度は僅かであった。

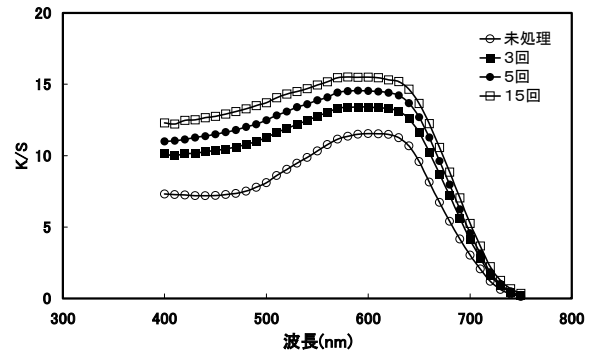


図3 レーザー処理による染色濃度変化

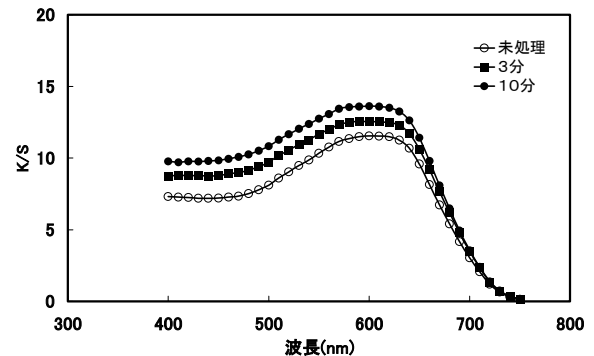


図4 プラズマ処理による染色濃度変化

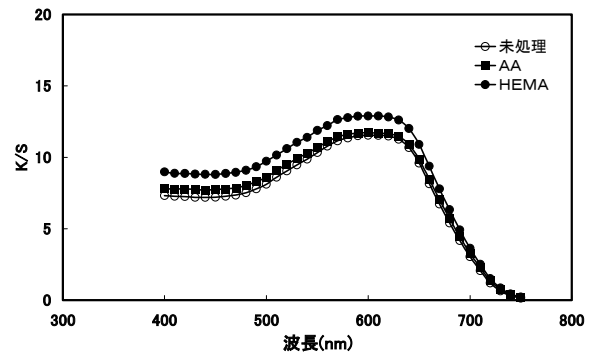


図5 電子線グラフト処理による染色濃度変化

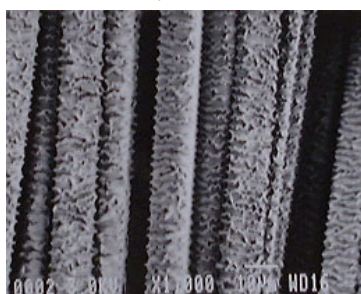
濃色化の一つの要因として表面形状の違いが考えられる。レーザー処理、プラズマ処理、電子線グラフト処理で色の濃さを比較した場合、レーザー処理で最も濃く見えることは、表面観察写真の結果から説明できる。図6にポリエステル繊維の表面写真を示す。レーザー処理によって凹凸構造の溝が深くなっていることがわかる。プラズマ処理ではレーザー処理ほどの浸食は見られないが、

未処理の繊維に比べて表面が荒らされているようすが見られる。繊維表面に発生した凹凸が正反射光を減少させることにより、色を濃く見せていると考えられる。

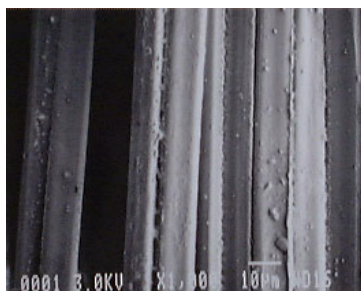
電子線グラフト処理では表面の形状変化ではなく、ポリエステルとAAやHEMAとの屈折率の違い(ポリエステル:1.575 PolyAA:1.527 PolyHEMA:1.512)⁶⁾が濃色化の主な要因と考えられる。物質に光が入射した場合、物質表面で反射された正反射光(白色)と物質内部から反射されてくる内部反射光(着色)との混合した光が目に入るため、同じ染色濃度でも正反射光が多いと薄く見える傾向にある。正反射光の量は物質の屈折率に依存し、高屈折率ほど多くなり、ポリエステル繊維は合成繊維の中でも屈折率が高いため、淡色に見えやすいと言われている⁷⁾。



未処理



レーザー処理



プラズマ処理

図6 ポリエステル繊維のSEM写真

表1に吸水性試験の結果を示した。プラズマ処理および電子線グラフト処理では、ともに未処理布に比べて吸水速度が著しく速くなり、ぬれやすくなっていることが確認できた。プラズマ処理では、使用するガスの種類によって表面張力が異なることが報告されているが⁸⁾、表

面の化学構造変化についてはいまだ不明な点が多い。電子線グラフト処理では、グラフト重合する樹脂のぬれ性に影響する。電子線によるグラフト重合は一般のグラフト重合と異なり、加熱処理を併用することによって内部層までグラフト鎖が入り込むため処理効果が持続される。レーザー処理によっても水に対するぬれ性が向上することが報告されているが⁹⁾、今回の処理条件で吸水性試験の結果を向上させることはできなかった。

表1 プラズマ、電子線処理後の吸水速度変化

試料	処理条件	吸水速度(秒)
プラズマ処理	未処理	93
	3分照射	4
	10分照射	4
電子線グラフト処理	未処理	93
	AA	8
	HEMA	15

4. まとめ

レーザー処理は、ポリエステル表面を浸食し、表面に微細な凹凸を形成する。このため正反射光を減少させ、染色の濃色化に効果がある。

プラズマ処理は、酸素中で処理することにより、ぬれ性が著しく改善される。レーザー処理同様、表面形状にも変化が見られ、濃色化にも効果が認められた。

電子線処理単独では、表面形状に変化を与えない。AAおよびHEMAをグラフトさせることでぬれ性の改善に効果があり、実用化に期待がもてる。

参考文献

- 1) T. Bahners, E. Schollmeyer: Angew. Makromol. Chem., 151, 19(1987).
- 2) 渡辺博佐, 高田忠彦, 都解圭郎: 繊維学会誌, 49, 157(1993).
- 3) 安田 武, 奥野温子: 高分子論文集, 38, 701(1981).
- 4) 渡辺博佐, 高田忠彦: 繊維学会誌, 49, 274(1993).
- 5) 鈴鹿正和, 解野誠司, 小林重信, 陳美蘭, 脇田登美司: 繊維学会誌, 54, 235(1998).
- 6) J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke: polymer Handbook, 4th ed., John Wiley & Sons, /p575-577(1999).
- 7) 赤木孝夫: 繊維学会誌, 48, P-425(1992).
- 8) 脇田登美司, 河村晴夫, 宋鎮哲, 後藤徳樹, 高岸徹: 繊維学会誌, 43, 384(1987).
- 9) 渡辺博佐, 高田忠彦: 染色工業, 43, 15(1995).

(原稿受付 平成14年8月1日)