

理工学研究科: 糸	GD
	K
0006533525 R	482
	静岡大学附属図書館

静岡大学 博士論文

羊毛の低温アルゴンプラズマ処理によるフェルト
防止に関する研究



2006年

静岡大学大学院理工学研究科

物質科学専攻

森 益一

目 次

第1章 緒言	1
1.1 はじめに	
1.2 羊毛の種類と構造	
1.3 羊毛の収縮現象と防縮加工	
1.4 本研究の目標	
第2章 アルゴンプラズマ処理羊毛繊維の防フェルト収縮効果	18
2.1 緒言	
2.2 実験	
2.3 結果と考察	
4.4 結論	
第3章 アルゴンプラズマ処理した羊毛繊維の表面分析	35
3.1.1 緒言	
3.1.2 実験	
3.1.3 結果と考察	
3.1.4 結論	
第4章 アルゴンプラズマ処理羊毛繊維の力学特性と防縮性	68
4.1 緒言	
4.2 実験	
4.3 結果と考察	
4.4 結論	
第5章 アルゴンプラズマ処理した羊毛繊維の繊維素材としての評価	94
第1節 アルゴンプラズマ処理羊毛繊維の染色性	94
5.1.1 緒言	
5.1.2 実験	
5.1.3 結果と考察	
5.1.4 結論	
第2節 アルゴンプラズマ処理羊毛織物の物理特性と防縮性の関係	113
5.2.1 緒言	
5.2.2 実験	
5.2.3 結果と考察	
5.2.4 結論	
第6章 総括	131

Appendix	135
低温プラズマ処理実用機による量産実験と経済性評価	
謝辞	140

第1章 緒言

1.1 はじめに

戦後、新しい合成繊維が次々と出現し、世界の繊維事情は図1に示すように急速に変化した。また時を同じくして洗濯機の開発と相俟って人々の衣料に対する考え方は一変した。合成繊維の出現までは羊毛は木綿と共に天然繊維の雄として長年、人間の生活に密着して使われてきた。1970年以降の繊維素材生産の変遷状況を比較して見ると図1[1]のようになっている。合成繊維は約3.5倍に成長し、綿は2倍に伸びているのに対し、羊毛の生産は減り続け、今や比率で2%を割ろうとしている。なぜ羊毛はそのように人々から敬遠されてしまったか。

2003年に株式会社メディアネット社が日本全国の18歳以上の女性312人を対象に、羊毛と合成繊維の持つイメージを8つの項目についてアンケート調査した結果は図2の通りである[2]。

合成繊維が優れていると判断しているのは次の4項目である。

1. 手入れ、洗濯が簡単
2. 色がきれい
3. 旅行に便利
4. カジュアルというイメージが強い

一方、羊毛が合成繊維よりも優れていると判断しているのは次の3項目である。

1. 肌さわりがよい
2. 長く使える
3. エレガントで高級感がある

ポリエステルを代表とする合成繊維の優位点は「手入れ、洗濯が簡単」である。これは羊毛を家庭で洗濯するとフェルトするのに対し、合成繊維は縮絨性がまったくないので家庭で簡単に洗濯できる点を最も評価していると考えられる。また、合成繊維は繊維強度が強く、羊毛ほどデリケートでないのが扱いやすいが、強度が強すぎて毛玉ができ、ピリング現象をおこしやすいことなどから羊毛が「エレガントで高級感がある」とする理由がポリエステルには欠如しているので「高級感」は0と評価しているのであろうか。

羊毛が合成繊維よりも優れていると判断されている第一の項目は「肌触りがよい」である。羊毛は弾力性があり、人の動きに追従し、容易に伸縮し、軽くて、汗や湿気を吸いやすく、静電気を発生することもないので着心地がよく、「肌触りがよい」と感じているのであろう。「長く使える」というイメージは一つには、羊毛製品は高価で大切に手入れして着ることを表しているのであろう。「エレガントで高級感がある」は弾力性があり、服にしたときの「ふくら

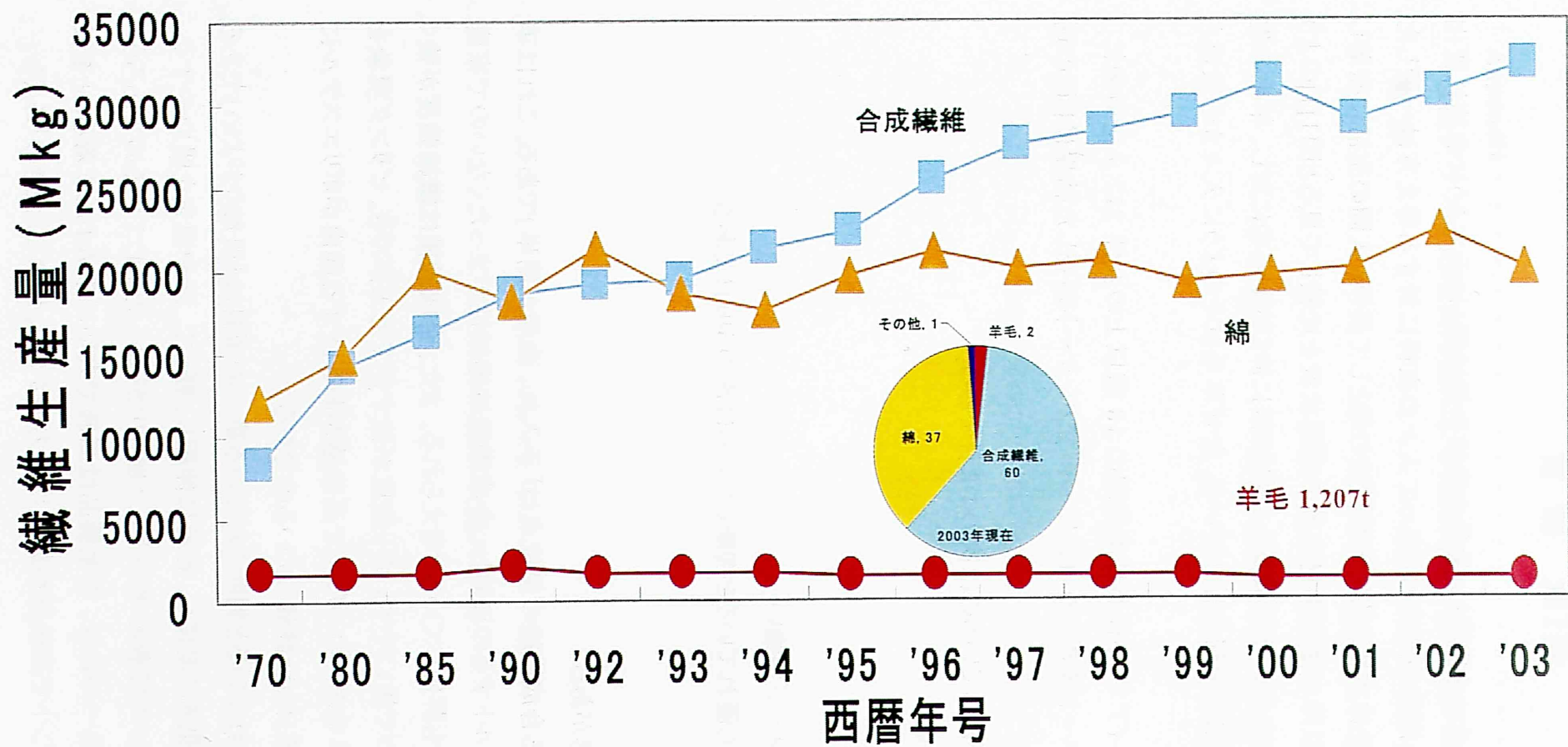


図1-1 世界における繊維種別生産量の推移(2003年現在)

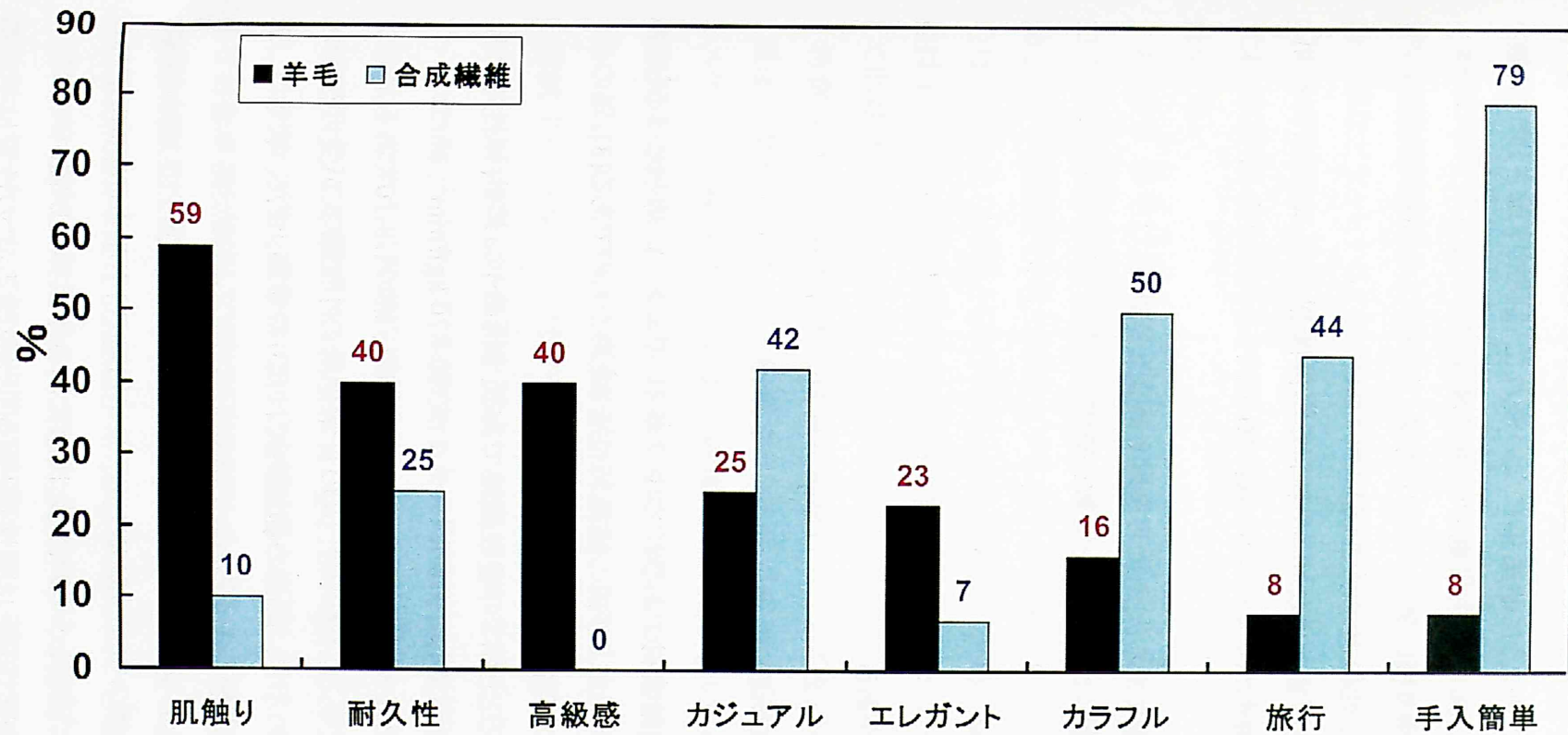


図 1-2 羊毛と合成繊維に対する消費者のイメージ調査結果

み」「はり」および「深みのある色」からくる洗練された気品や重厚感を総合して感じているのだと考えられる。

本研究の背景には羊毛繊維がこのように他繊維にない優れた「肌触りのよさ」や「高級感」で今なお、根強く愛着を持たれていながら家庭で簡単に洗濯できず必ずドライクリーニングに出さなければならないと言う取り扱い難さから伸び悩んでいる。この問題点を低温プラズマ処理は解決できるかその可能性の追求が強く望まれている。

ここで改めてそのような欠点のある羊毛になぜ拘り続けるか再確認する。高級な衣料用素材として愛用されてきた羊毛繊維のポリエステル、綿にない特性を列挙すると次のようになる。

特徴 1: 羊毛は優れた弾性繊維であるとともに可塑性もある。

特徴 2: 羊毛は吸湿性、保湿性がよく、水分を発散しやすい。

特徴 3: 羊毛は縮絨性がある。

特徴 4: 羊毛は難燃性である。

特徴 5: 羊毛は染色性がよい。

特徴 6: 羊毛は暖かく、保温性がある。

特徴 7: 羊毛は撥水性がある。

特徴 8: 羊毛は生分解性繊維である。

特徴 9: 羊毛は軽い。

これらの羊毛の特徴は代表的な繊維素材であるポリエステル(レギュラー)、綿と比べるときわだっている。表1は羊毛、ポリエステルおよび綿の繊維特性をまとめたものである[3]。この表1をもとに羊毛のもつ8つ特徴について説明すると、

特徴1は、羊毛は弾性繊維であるとともに可塑性繊維である。表1のヤング率(弾性率)で比較すると羊毛が130-300 kgf/mm²に対して、ポリエステルが310-870 kgf/mm²、綿は950-1300 kgf/mm²である。羊毛のヤング率はポリエステルの約1/3、綿の1/8-10である。したがって繊維が曲げやすく、しなやかであることを示し、人の日常生活の中で着衣が受ける僅かな変形に対して容易に追従し、その小さい応力の範囲内では戻りやすい。また、羊毛は、独特の縮絨性から織物を特殊な精練・仕上をすると糸や織物を構成する繊維が絡み合っ滑らかで、美しい表面を創る。縮絨性の全くないポリエステルや綿は織物になっても硬い繊維や糸がそのままであるので表面がざらついて感じられる。羊毛は強く、引張って歪(残留伸び)が生じても時間がたつと徐々に回復し、ついにもと状態に戻る伸張弾性が優れており、伸びや皺の回復性も良い。その意味で羊毛は弾性体とすることができる。この性質は羊毛繊維特有のパイラテラル構造とクリンプによるものと考えられる。羊毛を2%伸張しても、99%回

復し、さらに20%伸張しても63%回復する。それらの伸張に必要な力は1.0-1.5gf/d(デニール当り)の小さい力でよいのに対し、ポリエステルは20%伸張するには4.7-6.5gf/dの力が必要でその時点で破断する。

綿は5%伸張で45%しか回復せず、7%伸張すると切断し、伸びにくい性質である。羊毛が優れた弾性体であると同時に、適当な圧力・水分・温度条件下で長時間保持したり、還元・酸化剤などセットすると与えられた形に固定される可塑性もある。その可塑性は羊毛のジサルファイド結合に基づくもので織物のフラットセットに重要な役割を果たし、また、プリーツやズボンのラインをつけるとき利用される。ポリエステルは熱可塑性繊維であるが綿には可塑性は全くない。

特徴 2 羊毛は他繊維と比べて最も吸湿性が大きく標準状態では15%、高湿度では33.3%から35.3%まで吸湿し、保湿度が非常に大きい。飽和吸湿係数は綿では19.0から20.2%まで吸湿する[4]。ポリエステルは、公定水分率の0.4%からほとんど吸湿しない。羊毛は吸湿および保湿度ともに大きく、放湿力が遅いために保湿度が大きい。羊毛の高い保湿度は着用中の摩擦による静電気発生を抑える。ポリエステルではしばしば、静電気が発生して問題になる。

特徴 3 は羊毛繊維特有の性質に縮絨性(ミリング性)がある。羊毛繊維は適度な水分、温度で摩擦圧迫されると縮絨する。羊毛が縮絨するメカニズムは最初は1本1本の繊維のスケールの噛み合いに始まり、繊維同士の絡み合い、移動によって起こるとされており、繊維同士が絡んで、丸まり、体積が小さく硬くなるいわゆるフェルト化現象である。ポリエステル、綿にはこのフェルト現象は起こらない。この現象は羊毛独特のものである。羊毛織物を縮絨するとメルトン、フラノやビリヤードクロスのように全面、毛羽で覆われ、織物組織が見えないような新しい表面を形成し、さらにこれを起毛すると美しい光沢と毛波のあるベロアー、ビーバーやナップ(毛織物仕上専門用語)のような洗練された表面を造ることができる。

特徴 4 は羊毛は難燃性繊維であり、火を近づけると表面の毛羽だけが縮れて自己消火性を示す。この難燃性を利用して、江戸時代には火事装束などに使われていた。これに対してポリエステル繊維は230℃を超えると熔融し続け、悲惨な大火傷の原因になるとともに有毒なガスを発生して極めて危険である。さらに綿繊維は蠟燭の芯のように燃え尽きるまで燃え続ける性質があり、着火も容易である。表1に羊毛、ポリエステルおよび綿の限界酸素指数、(LOI)を示す[5]。ポリエステル、綿が大気中の酸素濃度21.2%以下で燃焼するのに対し、羊毛のLOIは23.6-23.8%で、遅燃性である。また、別の試料でJIS L 1091 A1法:45°マイクロバーナー法で燃焼時間が羊毛は51s、綿は31s、ポリエステルは熔融して燃焼に至らない。

表 1-1 代表的な繊維素材の性能

特性項目	羊毛(メリノ)	ポリエステル	綿(アップランド)	
1 引張特性	強度(gf/d)乾(湿)	1.0-1.7 (0.8-1.6) ¹⁾	4.7-6.5	3.0-4.9(3.3-6.4) ¹⁾
	伸度(%) 乾(湿)	25-35(25-50) ¹⁾	20-25	3-7(7-10)
	伸張回復率 (%)	99 (2%伸張)	90-99 (3%伸張)	74 (2%伸張)
		63 (20%伸張)	—	45(5%伸張)
	ヤング率 (Kgf/mm ²)	130-300	310-870	950-1300
2 可塑性	湿熱セット性あり	乾熱セット性あり	なし	
	公定水分率 (吸湿係数) ²⁾	15.0(33.3-35.3) ²⁾	0.4(0.5) ²⁾	8.5(19.0-20.2) ²⁾
	水蒸気拡散係数 (cm ² /sec)	17-45×10 ⁻⁴	4-5×10 ⁻⁴	114×10 ⁻⁴
3 縮絨性	あり	なし	なし	
4 難燃性 (限界酸素指数) ³⁾	23.8	20.8(熔融する)	18.4	
5 染色性	良好(染色方法が簡単)	難(高温・高圧が必要)	普通	
6 保温性Cal・m ² ・sec.°C) ⁴⁾	0.8	—	3.2	
	吸湿熱(Cal/g)	26.9	1.2	11.0
7 撥水性(接触角) ⁵⁾	81	67	59	
8 生分解性	あり	なし(石油系繊維)	あり	
9 比重	1.30	1.38	1.54	

1. 湿潤引張強度

2. 吸湿係数: 大住吾八著「織物原料」株式会社コロナ社、179(1964)

3. 限界酸素指数 : 酸素指数法[LOI-O₂%]値, 繊維学会発行、「繊維便覧」126頁

4. 熱損失: 繊維便覧

5. 撥水性(接触角): 立花太郎、白沢謙、山内久子、日化第15年会講演要旨集、12418(1962)

特徴5は羊毛は染色性がよく、酸性、酸性媒染、反応染料など多種類の染料で染色できる。これらの染料は主として羊毛繊維と強固なイオン結合する。その結果、100℃、短時間で高い染色堅牢度(耐日光、耐洗濯、耐汗、耐摩擦など)の染色物が得られる。さらに、羊毛の飽和染着量は30%近いと言われ、その結果、鮮明で深い色が得られる。羊毛はまた、最適な染色条件を選べば染料を完全に吸尽させることができるので色の再現性もよく廃液の処理も簡単である。これに対しポリエステル繊維は分散染料でしか染色できず、しかも、120-130℃の高温・高圧かキャリアーとして有機溶剤などを使用しなければならぬ。染着機構から考えて昇華や濃色の摩擦などで高い堅牢度が得られにくい。また、飽和染着濃度は羊毛の1/3以下と言われ一般に色が浅い。綿繊維の染色には大量の塩類やアルカリを必要とし染色時間も長く、沢山のエネルギーを消費する上、吸尽率が悪く、汚濁廃液も多い。

特徴6は羊毛繊維の保温性は次の3つの観点から羊毛は暖か繊維である。第一は乾燥羊毛は水分子に対する引力が極めて大きく、多くの吸湿熱を発生する。表1の吸湿熱が羊毛は26.9Cal/g、ポリエステルは1.2 Cal/g、綿は11.0 Cal/gで最も発熱量が大きく暖かく感じる。第2はポリエステル、綿は保湿度が小さいため衣服として着用したとき、人体より発する汗など水分が過剰なときは僅かな温度変化で繊維表面に凝結して水滴となり、湿冷感を覚えるが羊毛繊維は沢山の水分を吸収して水滴にならない上に吸湿熱を創生し、寒さを防ぐ。第3は羊毛は多孔性構造で熱の不良導体と言える。保温性は素材そのものの熱伝導性より、空気の熱伝導性(空気の熱伝導度常温で約0.014)の方が支配的で同じ質量の繊維塊が形成する嵩の大小、すなわち、どれだけ沢山空気を含むかで保温性は変わる。羊毛はクリンプがあり、最も嵩高繊維でその意味でも保温性が大きいことになる。

特徴7は羊毛繊維は表1に示すように水に対する前進接触角が81°でポリエステルの67°、綿の59°と比べかけ離れて高い[6]。これは羊毛表面が高い撥水性を持ち、雨をはじく性質があることを示す。それは羊毛表面を覆う脂質膜β層が大きな撥水性を持っているためである。

特徴8は羊毛は綿と同じように生分解繊維で特別な処理をしなくても短期間に土に返すことができる。また、羊毛の完全な加水分解で有用なアミノ酸を含む混合物に分解することもできる。

特徴9は羊毛の比重は 1.3 ポリエステルは 1.38 綿は 1.54 で羊毛が最も軽い繊維である。羊毛は繊維集合体としての嵩高性が他繊維と比べて大きいことから一層、軽く感じられる。羊毛の沢山の優れた特徴を代表的な繊維素材であるポリエステル、綿と比較して説明してきた。ではこのように優れた特質を持っている羊毛に対して消費者はどのように理解しているのだろうか。

図 1-2 は代表的な3繊維である羊毛、合成繊維および綿の世界における生産量を 1970 年から 2003 年の34年間に亘って調査した結果である[6]。図 1-2 より、世界の全繊維生産量は 1970 年には 22,200 百万kgであったものが 2003 年には 53,760 百万 kg と 2.4 倍以上に漸増している。その中で合成繊維など人造繊維は同じ期間に約 3.9 倍と激増している。綿は 1985 年と 2003 年ではほとんど差がない。羊毛は 1970 年には全繊維の 7.5% を占めていたが 2003 年には図2の上部に円グラフで示されるように 2.0%に下がっている。これは合成繊維の激増により、全繊維生産量が増えたのに羊毛はほとんど横ばいか 1998 年頃からは絶対量も減少傾向にあることによるものである。合成繊維が増え続ける中で羊毛の生産量が 1970 年から現在まで増減を繰り返しながら絶対量で 20 数%の減少に踏みとどまっているのは前記のような羊毛繊維の他繊維にない特質を評価され、図 1-1 のアンケート結果からもわかるように若い消費者も含めて「羊毛の肌触りのよい」、「長持ちする」「高級感がある」という点で高く評価しており、この点の欠如している合成繊維とはっきり住み分けしていると考えられる。一方、最近、消費者は安全や環境に配慮した生活を真剣に考えるようになり、天然の羊毛の良さにも気付きはじめているとも考えられる。そして、羊毛に若し、その本来の特性を失うことなく、合成繊維と同じような「手入れや洗濯が簡単」という機能が付加されたら再び、羊毛は見直されるだろう。この課題をクリアして新生羊毛を生み出すためには、羊毛特有の優れた構造から見直す必要があることは必須であろう。

1. 2 羊毛の種類と構造

表 1-3 に代表的な羊毛の品種と特徴を示す[7]。羊の種類によって羊毛繊維の太さ、長さおよび特性は異なるが太さは 17-48 μ m、長さ 60-250 mm の広範囲に分布する。しかし、衣料用に紡績して一般的に用いられるのは太さ 18-30 μ m、長さ 60-150mm の範囲である。また、どの羊からとれた羊毛か、羊のどの部位からとれた羊毛かによって、繊維の用途も

違ってくる。メリノ羊毛に代表されるような繊維直径が細く、繊維長が長い羊毛繊維は柔らかく、白く、光沢があり、弾性に富み、一般的にクリンプ数も多い。そのために可紡性がよく、最近では 130's までの細い糸が紡績できるために衣料用羊毛のために原料の大半 (75%以上) を占めると考えられる。また、メリノ羊毛は最も、縮絨性が強い繊維である。メリノ羊毛はセーターから服地、オーバーコートまで幅広い用途で使用されている。

これに対して、繊維直径が太いリンコロン羊毛は長毛で光沢に富んだ羊毛の代表的な品種で強度も強いが白度はメリノ羊毛より劣る。この品種は紡毛織物など厚地織物にメリノ羊毛と混ぜて使われることが多い。縮絨性はメリノ羊毛より劣るのでフェルト収縮も起こりにくい。しかし、現在は余り使用されず、生産も僅かである。コリデールはメリノとリンコロンの交配種でその中間の品種で 56-60's の糸の紡出に適し、はりがあって、さらっとしているので夏物衣料に適するほか色々な用途に使用され、メリノ羊毛に次いで用途も広い。羊毛の種類はこの他にも沢山あり、それぞれ性質も異なるので用途に合わせて、使い分けられ、また、混紡して使用されることも多い。

表 1-4 にはメリノ羊毛の形態的特性を示す[8]。メリノ種羊毛繊維は数種の組織学的成分で構成されている。羊の種類によってその太さや長さなど繊維形状が変わるが、組織学的成分の量的な差はそれほど異なるものではない。繊維構造もよく似ている。羊毛繊維はケラチンとして知られる蛋白質の一種であり、複雑な形態構造をしている。

図 1-3 はメリノ羊毛の組織構造を示す[9]。キューテイクル(スケール)細胞は羊毛繊維の最表面を構成し、羊毛の重要な特性である湿潤性、触覚特性、縮絨性などに大きく関わるもので極細羊毛繊維の約 10%はキューテイクルからなり、走査型顕微鏡ではつきり確認できる。メリノ羊毛ではキューテイクル細胞は厚さ 0.3~0.5 μm ,長さ約 30 μm 、幅約 20 μm である。キューテイクル細胞は、各スケールのエッジが繊維の根元から毛先に向く状態で屋根瓦のように重なりあっている。図 1-3 は同じ構造の上部キューテイクルと下部キューテイクルが重なりあった部分を示し、上部キューテイクルが何らかの理由で崩落すると下部キューテイクルの上部 β 層が最表面に現れる形になる。エピキューテイクル膜の厚さは 5-7nm である。羊毛表面からグリースを取り除いても羊毛は疎水性になると言われるのはエピキューテイクルの最表面にはさらに非常に薄い疎水性の脂質層があるためだと考えられている。羊毛繊維の内部を損傷したり、改質の起こらない条件下で水酸化カリウムアルコール溶液で数秒間処理すると、この極薄脂質だけを取り除くことが出来、この極

表 1-3 代表的な羊毛の品種別の特徴

羊の種類	繊維直径(μm)	繊維長(mm)	羊毛の品質
メリノ	17-25	60-100	白く、柔らかく、クランプが多く、縮絨性がよい
ポルウォース	23-26	75-100	メリノより、張りとう沢があり、夏服に適す。
コリデール	28-33	75-125	メリノと英国ロングウールの交配種で中間の性質で重要な品種である。
ロムニー	33-37	125-175	長くて光沢があり、硬くて縮絨性に乏しい
リンコルン	39-41	175-250	英国羊毛の長毛種で、光沢があり、絨毯に適す。縮絨性は乏しい。
ブラックフェース	40-48	180-280	太く、粗硬で主として絨毯に用いられる。

表 1-4 メリノ羊毛の形態的組成

組 成	繊維中の重量(%)	シスチン含有量(mol%) ^{a)}	厚さ(nm)	備 考
キューテイクル		7.9	507-508	
β層(18MEA)			2-3	
エピキューテイクル	0.1	6.0	5	ケラチン質
エキゾキューテイクル	6.4	10.0	300	ケラチン質
エンドキューテイクル	3.6	1.6	200	非ケラチン質
コルテックス		4.7		
マクロフィブリル	74.1	4.5 ^a	2-7 μ m	ケラチン質
ミクロフィブリル	35.6	3.4		
マトリックス	38.5	6.8		
マクロフィブリル間物質	12.6	1.6	0.3 μ m	非ケラチン質
細胞膜複合体(CMC)				
脂 質	0.8	—		非ケラチン質
可溶性蛋白質	1.0	1.1		非ケラチン質
抵抗性膜	1.5	5.0		ケラチン質

出典: J.H.Brudbury, The structure and Chemistry of Keratine Fibers in Advances in Protein Chemistry"(Eds.,

C.B.Anfinisen, J.Edsall, F.M.Richards)27, 164, 169, 183(1973)

^{a)}J.M.Gillespie, J.Polym.Sci., Part C.No.20, 201(1967)

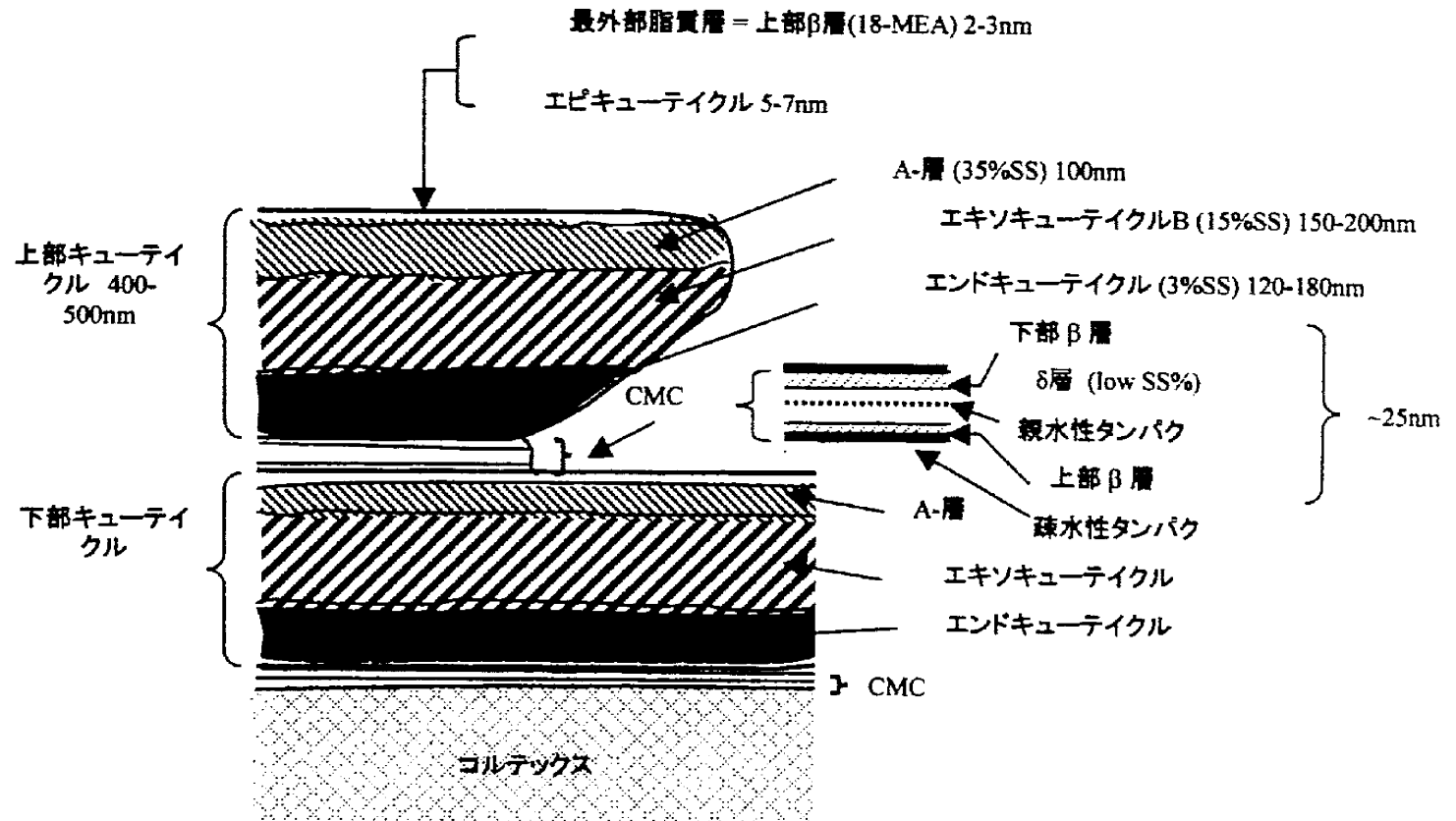


図 1-3 羊毛繊維表面の微細構造図

薄脂質が取り除かれるとクリーンな蛋白質表面A層が露出する。この極薄脂質層がβ層と名付けられ、厚さは2-3nmで、繊維質量の約0.1%を占める。A層側にある脂質の主成分はC₂₁脂肪酸(18-メチルエイコサン酸)であるがエピキューテクルとは化学的に結合している[10]。その内側はエキソキューテクルと名付けられ、厚さは約300nmで全キューテクル細胞の60%を占め、ジサルファイド(SS)結合が多量含まれる硬いA層およびB層からなり3次元網目構造を形成している。エキソキューテクルA層は約35%のシスチン(ハーフシスチン)を含み、エキソキューテクル全体の厚みの30-50%を占める。密度の高いA層は密度の低いB層よりも高いシスチン含有量を示す。エキソキューテクルの内側には3%のシスチンを含むエンドキューテクルがある。エンドキューテクルは細胞膜複合体(CMC)で底面を区切られ、コルテックス細胞側にあるキューテクル細胞から分離されている。厚さは約200nmでキューテクル全体の約40%を構成するが、エンドキューテクルはアミノ酸残基33に対して僅か約1残基のシスチンを含むジスルフィド架橋濃度の低い蛋白で非ケラチン成分として分類され、親水性で抽出されやすい。架橋濃度の高いケラチン成分と比べて、化学的攻撃を受けやすく、また、化学攻撃に対して抵抗力が弱い。例えば酸や蛋白質分解酵素による攻撃に弱い。非ケラチン物質は全繊維質量の17-18%を占める。CMCには、2層の脂質層が含まれている。エンドキューテクル側にある脂質層を下部β層と呼び、直鎖のC₁₂~C₁₈脂肪酸からなっている。これに対して、エンドキューテクル側の脂質層を上部β層と呼び、特異な脂肪酸である18-メチルエイコサン酸(C₂₁)が配列している。この上部β層が常に最表面に現れる。

1. 3羊毛の収縮現象と防縮加工

セーターのような羊毛の衣服を水洗いすると、寸法が縮む。このため、羊毛の衣服はドライクリーニングをしてこの収縮を防止している。この羊毛衣服の収縮には3つの形態がある。①フェルト収縮は洗濯によって羊毛繊維が絡み合い、丸まって、毛羽たち、固まって起こる収縮で一度収縮したら元に戻らない不可逆的現象である。フェルト収縮のメカニズムには諸説があるが、羊毛のスケールによって羊毛繊維が根元から毛先に動くときと、毛先から根元に向かって動くときの摩擦係数に差があるために、攪拌力などが加わると根元方向に繊維が漸次匍匐移動して押し付けられたり、引張られたりすることによってフェルト化が起こるとというのが定説で、多くの学者から支持されている。②緩和収縮は繊維が糸から織物になり、染色仕上される全工程中に受けた応力が水中で緩和されたときに起こる収縮である。③ハイグラルエキスパンション挙動は基本的には関係湿度の変化で羊毛のクリンプが膨潤して伸びたり、乾燥して、原形に復帰しようとして起こる伸縮挙動で寸法が可逆的に変化する現象である。羊毛を洗濯するときはこれらの3つ

の収縮挙動が複合して同時に起こる。しかし、ここではフェルト収縮に絞ってその防止法を検討する。

羊毛繊維の防縮法には種々の方法が検討され、実用化されているものがある。ザ・ウールマーク・カンパニー統計によるとその 54.3%はクロイ・ハーコセット法によるトップの連続防縮法で残りの 45.7%は織編物あるいは製品の状態で水溶性ポリウレタンによる樹脂加工であるとされている。

1) クロイハーコセット法

現在、マシンウオッシュャブル羊毛を生産するために最も普及している方法はクロイ・ハーコセットプロセスである。このプロセスでは羊毛トップは最初に次亜塩素酸ソーダまたは塩素ガスがスプレーされ、その後、酸性亜硫酸ソーダで脱塩素・中和される。その後、ハーコセット溶液で柔軟処理（マスキング）される。これらのすべてのプロセスはサクシヨンドラム・バックウオッシャーラインで連続処理される。クロリネーションは羊毛繊維表面から脂質を取り除き、表面シスチンジサルファイドをシステイン酸に酸化する。これらの2つの作用は結果的に繊維表面を親水性にし、アニオン化する。アニオン化はハーコセットのようなカチオン性ポリマー（アミドエピクロールヒドリン）を受け入れやすくする。そのため繊維1本1本の表面に吸尽され、乾燥によって自己架橋結合する。ハーコセットプロセスは塩素処理によって作られる保護ポリペプチドコロイドが固定され、樹脂はアゼチニュームカチオンを有しているために、羊毛繊維表面と界面化学的に反応し、羊毛表面に強固な薄い皮膜を形成する。このとき樹脂皮膜の厚さは0.4-0.5 μm で、羊毛のスケールを完全に被服する(スケールマスキング法)ことでその後の紡績工程などの繊維での処理や衣服のマシンウオッシュ処理で簡単には除去されない、高い防縮性能を持った製品が得られる。しかし、この方法は次亜塩素酸ソーダを硫酸溶液と反応させて、pH2を保ちながら塩素ガスを発生させるために大量の化学薬品とエネルギーを消費し、塩素による重大な作業環境汚染も問題である。その他、羊毛は黄変し、スケールのみならず、バルクの性質にも影響を与え、羊毛本来の弾力性や独特の風合いも損なわれる。

2) ポリマー処理防縮法

織物とニットの防縮加工にはパッド・ドライ法によるポリマー防縮法がある。織物の場合には水溶性反応樹脂 Synthaprett BAP (Dystar) が一般的である。この防縮法はクロイハーコセット法ついで生産量が多く、日本の場合、防縮加工全体の約 45%を占め

る。しかし、この方法は繊維間をファイバーボンディングするために風合いが硬くなり、羊毛本来の伸縮性や肌触りの良さを完全に消失し、羊毛製品とは異質のものになり問題である。

3) クロイ・ハーコセット代替法

過酸化物をベースにした塩素法に代わる防縮法は長期間探索されたがが商業的に実現しなかった。最も研究が行われたのは塩素の代わりに、Caro's salt(KHSO_4 , KHSO_5)で置き換える方法であった。しかし、この方式はハーコセット樹脂の適用が出来ず、十分な防縮性が得られなかったのではほとんど実用化はされていない。

4) 酵素処理法

羊毛繊維のフェルト収縮防止のための酵素処理はプロテアーゼなど古くから色々な研究者が色々な種類の酵素を開発して実験、報告しているが羊毛繊維の損傷を来すだけで望ましい防縮性は得られていない。最近では大気圧プラズマ処理やコロナ処理と併用する方法も検討されているが効果は期待できない。

5) 低温プラズマ処理法、大気圧プラズマ、コロナ照射法、電子線照射法など

低温プラズマ処理法はドライプロセスで材料の表面だけを選択的に改質できるという利点がある。繊細な羊毛を考えた場合、その全体の僅か 0.2-0.3%を修飾するだけで強度や羊毛本来の望ましい性質を損なうことなく処理できる点で有望である。1966年から既にコロナ放電で羊毛の収縮防止を目的にした研究が始まった。1989年に Rakowski[11]によってプロトタイプの実験機が開発され、羊毛の防縮処理の実験が始まった。その後、クロイ・ハーコセット法のようなウエット化学防縮処理法の AOX (吸収性有機ハロゲン) 放出問題と工場排水規制強化で代替法として低温プラズマ処理法が再び、見直されてきた。

1.4 本研究の目標

これまでに述べたように、羊毛繊維は水で洗濯すると、容易に縮む(フェルト収縮する)という欠点がある。このフェルト収縮の発生は「手入れ、洗濯が簡単」という性能を拒み、羊毛繊維、衣服が好まれない最大の問題点である。本研究では、(1)羊毛繊維のフェルト収縮防止がプラズマ処理によってどの程度可能になるか、(2)アルゴンプラズマ処理することでなぜ羊毛繊維はフェルト収縮しなくなるのか、そのメカニズム解明の2点に絞って考察した。論文は第6章から構成されている。それらの章の要点は次のようにまとめることが出来る。

第1章では、衣料用素材として羊毛繊維は羊毛にしかない優れた特質があり、特に優れた伸張回復率が衣料としての肌さわりの良さや快適な着心地性を与え、愛着を持ち続けられている。また、羊毛繊維は生分解性など環境対応型繊維であるために将来的にも残る、貴重な繊維と考えられる。羊毛繊維の構造や特質を明らかにし、また、羊毛の唯一の欠点である家庭洗濯でのフェルト収縮を抑えるための防縮法が現在までに、どのように検討され、商業的に実用化されているか、また、その方法にどんな問題点があるか検討した。

第2章では、2種類の衣料用に広く使用されている羊毛繊維すなわち、メリノ羊毛およびニュージーランド産コリデール羊毛について、アルゴンプラズマ処理条件を変えて処理したときに、フェルト収縮性にどんな変化があるか検討した。防縮性はアーヘンフェルトボール試験法で評価した。また、そのときの親水性の変化も測定した。また、羊毛トップを0.1%程度の希薄なアミノシリコン溶液で柔軟処理したときの親水性および防縮性の変化も比較した。

第3章では羊毛繊維をアルゴンプラズマ処理したときの表面分析結果と防縮性の関係を調べた。表面化学組成変化はXPSとFT-IRを用いて行った。表面形態変化はSEMおよびレーザー光を用いた3次元形態観測顕微鏡を用いて観察した。後者の場合は未処理羊毛、プラズマ処理羊毛およびプラズマ処理後水中に入れた場合の観察を同じ繊維の同じ場所で比較観察した。さらにここではプラズマ処理による羊毛繊維の減量率およびエッチング深さも算定した。

第4章ではアルゴンプラズマ処理したメリノ羊毛およびコリデール羊毛繊維の表面摩擦係数および各羊毛繊維1本1本の乾湿状態における強力、伸度を未処理羊毛と比較して測定した。さらに繊維集合体である羊毛トップの引抜強度もプラズマ処理の有無および乾湿状態で比較測定した。

第5章、第1節ではアルゴンプラズマ処理羊毛の染色性、鮮美性および染色諸堅牢度に対する効果を染料構造の明らかな染料を用いて調べた。特に、アルゴンプラズマ処理による表面化学組成変化とK/S値、染色緒堅牢度および防縮性との因果関係も調べた。

第5章、第2節では織物でプラズマ処理した場合の織物諸物性変化および風合変化と防縮性の関係を調べた。その場合、織物を構成する糸1本を織物から引き抜くときの強度(抵抗)も比較してフェルト収縮との関係を調べた。

第6章は、第2章から第5章までの実験結果を総括して結論した。

最後に、アルゴンプラズマ実用機を用いて羊毛織物をプラズマ処理した場合、その生産性、

生産コストおよび環境に対する影響評価を現行のクロイ・ハーコセット法と対比して調べた。この調査結果を Appendix にまとめた。

文 献

1. The Woolmark Company, Foreign Trade Statistics(2003)
2. 日本羊毛紡績会/ザ・ウールマーク・カンパニー、「ウールおよびファッションに関する消費者意識調査報告書」(2000)
3. 愛知県繊維振興協会発行, Textile Hand Book(1999)
4. 大住吾八著「織物原料」株式会社コロナ社、179(1964)
5. 酸素指数法[LOI-O₂%]値, 繊維学会発行、「繊維便覧」126 頁
6. 立花太郎、白沢謙、山内久子、日化第 15 年会講演要旨集、12418(1962)
7. D.C. Teasdale, Wool testing and marketing handbook(University of New South Wales, Australia:1988)
- 8) J.A. Rippon, The structure of wool, J.Soci. Dyers and Colourists 16, 2, (1992)
- 9) 新井幸三著、「羊毛繊維の超分子構造と機能」エヌ・ティー・エス出版
- 10) J.H. Bradburry Advances in Protein chemistry, C.B. Anfine Jr, J.T. Edsall and F.M. Richards, Eds., 111 Vol.27(Academic Press, New York(1973)
- 11) W. Rakowski. Melliand Textibericht. 70.780(1989)

第2章 羊毛繊維に対するアルゴンプラズマ処理の防フェルト収縮効果

2.1 緒言

前章では羊毛が優れた弾性、可塑性、縮絨性、染色性、保温性、撥水性、保湿性、発汗性および難燃性を有し、生分解性でもあることを説明した。しかし、この繊維として優れている羊毛繊維は広く人々に受け入れられていない。この原因は、羊毛製品が簡単に家庭で洗濯できない点にあることも説明した。羊毛繊維の優れた特徴の一つである縮絨性は羊毛を水洗いすると、繊維同士が絡み合っただけでフェルト化し、寸法が極端に縮んでしまうという欠点になる。このフェルト化を避けるために、羊毛製品は必ずドライクリーニングしている。この洗濯など取り扱いの煩雑さが、羊毛製品が人々に広く受け入れられない要因の一つである。

このような観点から、本章では羊毛繊維に対するアルゴンプラズマ処理の防フェルト収縮効果について検討を加えた。この検討に先立って、1) フェルト収縮現象を検討する試料としてどのような羊毛繊維が適しているか。2) 羊毛繊維の洗濯にはどのような機器を使えばよいか。3) 羊毛繊維のフェルト化はどのような洗濯条件で起こるのかと言う3つの要素を検討した。

試料として羊毛繊維の品種は第1章で述べたように沢山あり、同じ品種の中でもまた、1頭の羊の中でも部位により性質も異なる。そのためにフェルト収縮現象調査のためにどの品種のどの質番の羊毛繊維を選ぶかは非常に重要である。また、羊毛製品の収縮には羊毛製品が製造される過程で受ける多くの歪に起因する緩和収縮と洗濯によって起こるフェルト収縮が複合して発生する。フェルト収縮だけに絞って検討するには羊毛製品製造工程初期の羊毛トップを試料とするのが最も妥当である。なぜなら羊毛トップは順次、ドラフトしながら目的の太さ(番手)の糸になり、織編物になる原型である。そしてその選ばれた質番のトップに含まれる1本1本の繊維の太さや長さなどの変動の範囲も明らかになっており、フェルト収縮のメカニズムの検討に適している。ここではその中から最も一般的で衣料用として使用量が多く、代表的な品質である2品種の羊毛繊維を選定した。

また、この羊毛トップの洗濯によるフェルト収縮データを再現よく得るためにはどんな洗濯機器がよいか、ガーメントやテクスチャーの洗濯法として規格化されている方式も勘案しながら検討した。フェルト収縮が発生する必須要件は水の存在と被処理物に与

える圧縮など機械力である。そのために洗濯条件としては使用する水の量と洗濯機の形状、回転方式、回転数および洗濯時間が重要でこれらの諸条件を一定にしてフェルト収縮を比較する必要がある。ここでは水の量を試料羊毛繊維重量に対し 0.5 から 150 倍（試料が完全に水中にあり気層がない状態）まで変化させたときのフェルト収縮を試験した。その結果、フェルト収縮が最大になる水量で洗濯時間を 1 分から 2 時間まで変化させたときのフェルト収縮率が一定値に飽和されるまでの時間も調べた。

これらの検討結果に基づいて、羊毛繊維のフェルト化の再現性を確かめた。つづいて、アルゴンプラズマ照射の防フェルト収縮能力について検討をした。以下、その結果を示す。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 羊毛繊維

フェルト収縮の実験には前記のように工程応力のかかっていない羊毛トップを用いた。具体的には、細くて柔らかく、スケール数も多いためにフェルト収縮の起こりやすいとされる平均直径 $18.9\mu\text{m}$ のメリノ羊毛（以下、M-羊毛と略する）と、主として紡毛繊維などに用いられ、太くて弾力性が強く、また、硬くてスケール数も少ないためにフェルト収縮が起こりにくいと考えられている平均直径 $38.0\mu\text{m}$ のニュージーランド産羊毛コリデール種（以下、N-羊毛と略す）の 2 種類を選んで用いた。これら羊毛の原毛は、常法にしたがって非イオン系およびアニオン系界面活性剤を含む洗浄液中 $40\text{--}60^\circ\text{C}$ で 30 分間洗い、乾燥させた。

さらに、繊維の可紡性を向上させるために、植物油主体のエマルジョンによるオイリング、コンデショニングをした後、羊毛繊維はカーデングによってスライバー状にし、そのスライバーから一定量を抜き取ったものを実験試料とした。

また、M-羊毛繊維を常法にしたがってジクロロイソシアヌール酸（DCCA）と酸性亜硫酸ソーダで処理して得られた防縮処理繊維（以下、塩素処理羊毛繊維と略す）も実験試料に加え、アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維と防縮効果を比較した。

2. 2. 2 羊毛繊維のアルゴンプラズマ処理

羊毛繊維のアルゴンプラズマ照射には、自作したプラズマ照射装置を用いた。この装置は、パイレックスガラス製円筒状の反応器（直径 180mm 、高さ 290mm ）と油回転真

空ポンプと拡散ポンプからなる真空排気装置（大重真空株式会社製、DSSO-422 型）とをフランジを介して連結したものである。プラズマを発生させるための電気エネルギーは、パイレックスガラス製円筒に沿って設置した銅の電極を通して、容量結合型で高周波電源（サムコインターナショナル製、周波数 13.56MHz、RFG - 300 型）につながっている。このプラズマ照射装置の概略図を図 2-1 に示した。

一定量の羊毛繊維をパイレックスガラス製反応器につめた後、反応器内の圧力を 10^{-2} Pa にまで減圧し、羊毛繊維表面に吸着している空気、水を除去した。その後、反応器内にアルゴンガスを吹き込み、反応器内に残存する空気を置換した。つづいて、反応器内の圧力を 0.13Pa に調整し、所定量(25–100W)の高周波電源を投入し、アルゴンプラズマを発生させ所定時間(10–600s)羊毛繊維を処理した。このアルゴンプラズマ処理した羊毛繊維は、次の洗濯実験をするまでの間、デシケーター中に保管した。

2. 2. 3 羊毛繊維の洗濯方法とフェルト収縮率の評価

羊毛繊維の洗濯には、アーヘンフェルトボール試験器を使用した。羊毛繊維を 20°C、65% RH の雰囲気中で 24 時間、含水率を調整した後、その羊毛繊維 1g をとり、アーヘンフェルトボール試験器付属の円柱形ステンレス容器(直径 51.9mm、高さ 71.1mm)に詰めた。つづいて、このステンレス容器に蒸留水 50ml を注入し、蓋をして密閉し、アーヘンフェルトボール試験機本体に固定した。このステンレス容器は、60 分間、3 次元的に回転させ（回転数 150rpm）させた。この処理を洗濯と呼び、ステンレス容器の回転時間を洗濯時間と呼ぶことにする。

このようにして洗濯した羊毛繊維は、アーヘンフェルトボール試験機のステンレス容器から取り出し、軽く水切りした後、ろ紙の上で風乾した。この風乾した羊毛繊維は、ボール状に丸まった状態で存在する。この羊毛繊維が丸まったボール状の直径をノギスを用い、回転させながら 9 箇所寸法を測定し、平均値をボール直径とした。

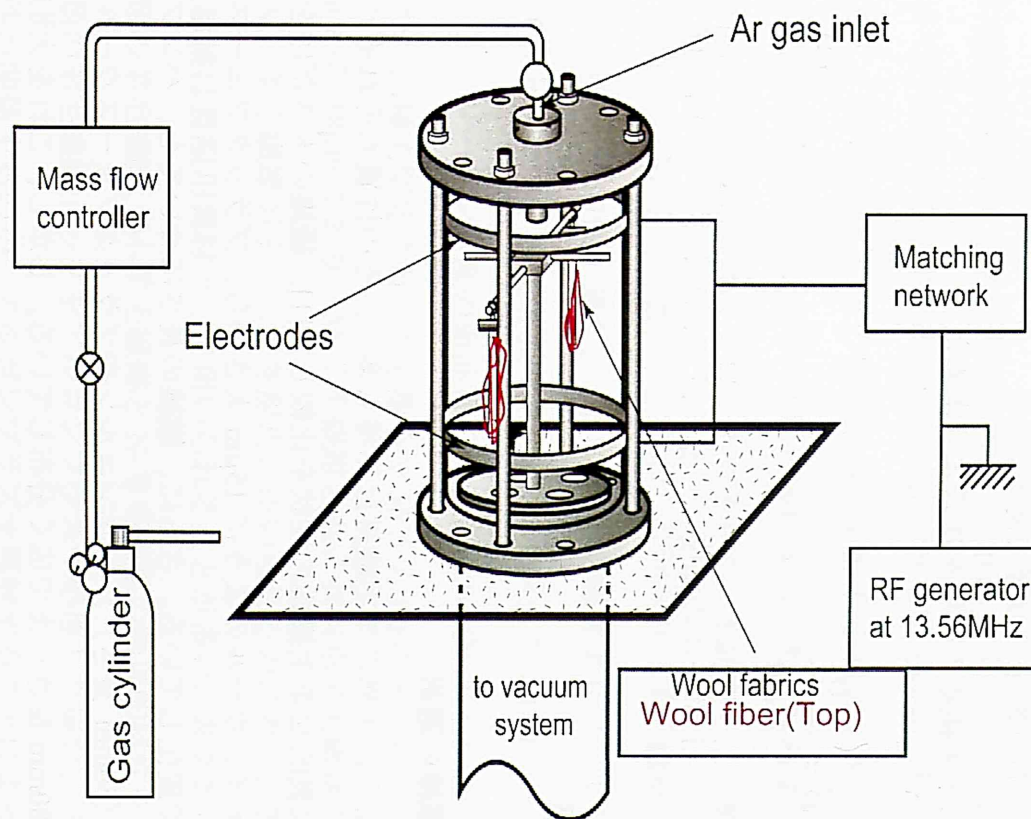


図 2-1 アルゴンプラズマ反応器の概略図

このようにして求めたボール状の直径から、フェルト収縮率(S)を次式から算出した。

$$S = \frac{d_0 - d}{d_0} \times 100 \quad (1)$$

なお、 d_0 は採取した1gの羊毛を150rpmで1分間だけ回転させ、取り出して乾燥したものの直径で d は60分間処理後の直径である。

また、この丸まった羊毛繊維の密度を次式より求めた。

$$\delta = \frac{6}{\pi d_m^3} \quad (2)$$

ここで、 (δ) はフェルトボールの密度、 (d_m) はフェルトボールの平均直径である。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 羊毛繊維の選択

第1章で述べたように天然の羊毛繊維は品種も多く、その性質もそれぞれ異なっている。表2-1には、代表的な羊毛繊維の性状を比較した[1]。繊維の太さだけを取り上げても、エキストラファインウールのように15 μ m太さから、ブラックフェースウールのように48 μ m太さまで変化している。さらに、繊維の長さについても、ハンプシャーのように繊維長の短い(50mm長さ)からリンコルンやブラックフェースウールのように繊維長の長い(250-280mm長さ)まで広く分布している。しかし、これを大別するとメリノ種のように白く、細く、クリンプ数の多い繊維とリンコルンのように繊維長が長く、光沢があり、弾力性に富んだ繊維とさらにチェビオットのように太く、短く、光沢のない繊維に大別できる。このように多様な性状を持った羊毛繊維のフェルト収縮現象確認のために、試料としてどの品種のどの品質の羊毛繊維を選ぶかは非常に重要な要件である。羊毛のセーターなどを家庭で水洗いすると、寸法が縮むと同時に、表面は毛羽立ち、毛玉が発生する。そのとき、繊維はお互いに絡みあって密着し、硬いかたまりになってしまう現象がフェルト収縮でこの収縮は如何なる手段をとっても二度と元にはもどら

ない。羊毛繊維がなぜ水・摩擦圧迫・温度の複合作用を受けるとフェルト収縮するかその真のメカニズムは明らかになっていない。しかし、羊毛繊維の繊維太さが細いと、フェルト収縮が激しく起こることはこれまでの多くの人たちが指摘していることである。したがって、細くてしなやかな羊毛繊維を実験試料として使用し、フェルト収縮現象を検討するのが妥当であろう。具体的には、実験に供する羊毛繊維は、細くて繊細な M-羊毛を選ぶことにした。

この M-羊毛繊維は、Tex 番手で表示すると 36-40 の太番手の糸から Tex 番手で表示すると 150's までの細番手の糸まで広範囲に紡出できる羊毛繊維原料である。この中で羊毛製品として広く使用されているのは、糸の Tex 番手で 48 から 80 であり、衣料用羊毛繊維使用量の約 75%を占める。この 48 から 80Tex 番手の糸を紡績できる羊毛繊維の繊維直径は、28 μ m から 15 μ m である。以上の背景から、本研究では実験用の試料として平均繊維直径 18.9 μ m の M-羊毛を選んだ。なお、今回メリノ羊毛繊維のほかに表 2-1 に示す長毛で光沢があり、弾力性が強く、一般に M-羊毛繊維よりフェルト収縮しにくいとされる試料の代表としてメリノ種と長毛のリンコルンまたはロムニーマーシュと交配して得られたニュージーランド産の新品種のコリデール (N-羊毛) を選定した。N-羊毛は M-羊毛と異なり品種も限定され、Tex 番手で 56 から 60 の糸の紡出に適する。その繊維直径は 28 μ m から 38 μ m であり、M-羊毛繊維と共に衣料用羊毛繊維の代表的な羊毛繊維で柔らかい M-羊毛繊維が主として冬服用に用いられるのに対し、張りがあって光沢がある N-羊毛繊維は夏服用素材として用いられることが多い。表 2-2 には、今回実験に使用した 2 種類の羊毛繊維、M-羊毛繊維と N-羊毛繊維の物理的特性を比較して示した。

この 2 種類の羊毛繊維トップをアルゴンプラズマ処理した場合、フェルト収縮にはどんな洗濯条件が関係するのか、アルゴンプラズマ照射することによってこれらの羊毛繊維のフェルト収縮を抑制することができるかを検討することにした。

表 2-1 代表的な羊毛の品種別の特徴

品 種	繊維の平均直径(μm)	繊維長(mm)	繊維のタイプ
エキストラファインメリノ	15-18	60-100	白く、細く、柔らかく、高品質
メリノ	17-28	60-100	白く、細く、柔らかい
コリデール	28-38	75-125	長毛、光沢
ロムニマーシュ	33-37	125-175	長毛、半光沢
リンカーン	39-41	175-250	長毛、光沢
レスター	37-40	150-200	長毛、光沢
ハンブシャー	26-30	50-75	短毛、太い
チェビオット	28-33	75-100	短毛、太い、光沢なし
ブラックフェース	40-48	180-280	長毛、粗い

表 2-2 メリノ羊毛繊維(M-羊毛)およびコリデール-羊毛繊維 (N-羊毛) の特徴

羊の種類	平均繊維径 (μm)	繊維の長さ (mm)	クリンプ数 (number/cm)	強さ (CN)	伸度 (%)	紡出番手 (Tex)	性 質
メリノ羊毛繊維 (M-羊毛)	18.9	89.0	11.0	5.3	34.3	60-72	白く、柔らかく、クリンプが多く、 フェルト収縮しやすい。
コリデール羊毛繊維 (N-羊毛)	38.0	135.2	4.7	13.5	37.0	30-40	長毛で光沢があり弾力性に富む。 硬くてフェルト収縮しにくい。

2. 3. 2 羊毛繊維の洗濯方法の検討

M-羊毛と N-羊毛を用い、どのような状況で洗濯をするとフェルト収縮が起こるのかを検討した。フェルト収縮は、水が共存し、さらに羊毛繊維を擦り合わせるときに発生することはよく知られたことである。したがって、羊毛繊維の洗濯は水の存在下で、繊維が互いに擦り合うような運動をさせることが必要であろう。

家庭で広く使われている洗濯機は噴流式と呼ばれ、洗濯槽の水が洗濯槽下部のプロペラで攪拌され、洗濯物と一緒に洗濯槽内をぐるぐると回っている。その結果、洗濯物は絡み合い、繊維が擦り合わされている。そのため、羊毛製品ではフェルト化が起こる。この洗濯方法を再現し、ガーメントやテキスタイル生地 of 収縮を評価する方法として提案されているのが ISO/FDIS 6330:2000(E)[2]法で、国際基準となっている。本研究では洗濯試料として平均繊維径 18.9 μ m および 38.0 μ m、平均繊維長さ 8.9mm および 19.2mm の羊毛繊維を使用としている。これらの繊維が水中で擦り合って洗濯されるには、どのような洗濯機を採用すればいいのであろうか。さらに、実験に使用する羊毛繊維の量も出来るだけ少ない量が望ましい。

そのような制約のもとで羊毛繊維を洗濯できる手法には、アーヘンフェルトボール試験法、IWTO-20-69(E)[3]法がある。このアーヘンフェルトボール試験法は、世界的に認められている信頼できる唯一の手法である。ガーメントおよび織編物の洗濯手法には、前方投入縦型ドラムタイプ噴流式洗濯機を用いた ISO/FDIS 6330:2000(E)[2]法が広く用いられているが、今回のように少量の羊毛トップをこの方法で試験することは難しい。したがって、羊毛繊維の洗濯方法としては、アーヘンフェルトボール試験法、IWTO-20-69(E)[3]法を採用することにした。

アーヘンフェルトボール試験機を用いると、M-羊毛および N-羊毛繊維はどのような洗濯条件の時にフェルト収縮するのであろうか。また、そのフェルト収縮の再現性は問題ないものであろうか。M-羊毛繊維 1g と蒸留水 50ml をアーヘンフェルトボール試験器のステンレス容器につめ、このステンレス容器を回転させ、洗濯試験を行った。表 2-3 は、この洗濯時間を変数にとり、M-羊毛繊維がどれだけ収縮したかをまとめたものである。M-羊毛繊維は、洗濯時間が 1 分程度では収縮しないが、それ以上長時間になると収縮がはじまる。さらに、洗濯時間が 5 分をすぎると、フェルト収縮が大きくなり、30 分ではほとんど飽和状態になる。60 分洗濯してもフェルト収縮率はほとんど変化がない。

M-羊毛繊維と接触している水の温度を室温から $45 \pm 5^\circ\text{C}$ に加温しても、M-羊毛繊維の収縮率には変化がない。したがって、M-羊毛繊維をアーヘンフェルトボール試験器で洗濯するときには、30 分以上の洗濯時間が必要である。このようにして収縮した M-羊毛繊維の見かけの密度を計算すると、(2)式より $(\delta = 6/\pi d m^3 = 6/3.14 \times 2.2^3 = 0.1795 \text{g/cm}^3)$ 0.1795g/cm^3 となる。この値は、羊毛繊維の密度 1.32 の約 15% に相当し、85% が空隙であることがわかる。このように M-羊毛繊維が収縮したといっても、繊維同士が蜜に詰まっているわけではなく、ループ状に絡み合い点接して網状になっていると推定される。

つづいて、洗濯の際に M-羊毛繊維と共存する水の量について検討した。M-羊毛繊維を 1g とり蒸留水の量を 0.5 から 70ml まで変化させた。表 2-4 は、蒸留水の量を変化させた場合の M-羊毛繊維のフェルト収縮率の変化を示す。M-羊毛繊維を 1g に対し蒸留水量を 5ml 加えた状態で洗濯しても、フェルト収縮は全く起こらなかった。しかし、蒸留水量を 10ml に増すと、フェルト収縮が発生した。さらに蒸留水量を 50ml にすると、フェルト収縮はさらに増加し、63% まで達した。さらに蒸留水量を増やしても収縮率は減少しはじめた。この M-羊毛繊維を 1g に対し蒸留水量を 50ml のフェルト収縮率が最大になる 50ml は M-羊毛繊維 1g に対して 1:50 の浴比になり、繊維織物を仕上げ処理するときに採用される浴比と偶然、同じレベルとなった。なお、この浴比 (1:50) は、容器の内容積から見ると $1/3$ が水で $2/3$ が空気になる。

以上の結果より、羊毛繊維を 1g に対し蒸留水量を 50ml とり、アーヘンフェルトボール試験器を用いて 60 分間洗濯することで、安定したフェルト収縮現象を羊毛繊維に発現させることができると結論する。

表 2-3 M-羊毛繊維のフェルト収縮率に与える洗濯時間の影響

	洗濯時間 (分)						
	1	5	10	20	30	60	120
フェルト収縮率(%)	0	35±3	40±3	47±2	58±2	58±2	58±3

表 2-4 M-羊毛繊維のフェルト収縮率に与える水量の影響

	蒸留水量 (ml)					
	0.5	5	10	20	50	70
フェルト収縮率(%)	0	0	31±2	31±3	63±1	59±2

2. 3. 3 アルゴンプラズマ処理の防収縮能力の評価

M-羊毛および N-羊毛繊維の表面にアルゴンプラズマを照射し、それらの繊維のフェルト収縮が変化するか否かを検討した。具体的には、アルゴンプラズマの放電出力を 25、100W の 2 レベルを選び、アルゴンプラズマの照射時間を 360s まで変化させた。このようにして処理した M-羊毛および N-羊毛繊維を前節で検討したアーヘンフェルトボール試験法によって洗濯し、フェルト収縮の程度を評価した (図 2-2、2-3)。図 2-2 は、M-羊毛繊維にアルゴンプラズマを照射したとき、その繊維に起こったフェルト収縮率をアルゴンプラズマ照射時間、アルゴンプラズマの放電 (RF) 出力を関数にしたものである。M-羊毛繊維の収縮率は、アルゴンプラズマ照射する前の 51% から、アルゴンプラズマ照射すると急激に小さな値となる。たとえば、アルゴンプラズマを 5s 間照射すると、そのときの M-羊毛繊維の収縮率は RF 出力 25W で 29%、RF 出力 100W では 22% に減少する。アルゴンプラズマ照射時間を増加すると M-羊毛繊維の収縮率はさらに小さくなり、アルゴンプラズマを 90s 間照射すると、収縮率は 5% (RF 出力 100W)、9% (RF 出力 25W)、180s 間照射すると、収縮率は 4% (RF 出力 100W)、7.0% (RF 出力 25W) となる。羊毛製品の防縮処理として実用化している塩素処理羊毛繊維を同じ条件で洗濯試験をしたとき、収縮率は 8% となった。この結果を比較すると、アルゴンプラズマを 90s 間 (RF 出力 100W)、180s 間 (RF 出力 25W) 照射すると、塩素処理羊毛繊維と同等の防縮効果が発揮できることとなる。さらに、アルゴンプラズマ照射時間を 360s まで延長すると、収縮率は 3% まで小さくなる。このときのフェルトボールの直径は、洗濯する前の直径 (d_0) とほとんど変化がない。

このフェルトボールの大きさの変化を写真によってあらわすと、図 2-4 となる。M-羊毛繊維にアルゴンプラズマ照射すると、フェルトボールの大きさが変化することが一目できる。アルゴンプラズマを 15s 以下の短時間照射したときには、M-羊毛繊維は丸くなってフェルト化していることが一目できる。しかし、アルゴンプラズマを 15s 間以上照射すると、M-羊毛繊維は真球に丸まらず、フェルト化し難くなり、照射時間が 90s を超えると全体がフェルト化するのではなく、一部のみがフェルト化していることがわかる。以上、これまでの検討結果を総合すると、1) M-羊毛繊維にアルゴンプラズマを照射すると、防縮機能が付与される。2) その防縮性能は、アルゴンプラズマを 90s 間 (RF 出力

100W)、180s 間 (RF 出力 25W) 照射することで、塩素処理羊毛繊維と同等であると結論できる。

図 2-3 は、N-羊毛繊維にアルゴンプラズマを照射したとき、その繊維に起こったフェルト収縮率をアルゴンプラズマ照射時間、アルゴンプラズマの放電 (RF) 出力を関数にしたものである。N-羊毛繊維の収縮率は、アルゴンプラズマ照射する前の 40.0%から、アルゴンプラズマ照射すると急激に小さな値となる。たとえば、アルゴンプラズマを 5s 間照射すると、そのときの N-羊毛繊維の収縮率は RF 出力 25W で 28%、RF 出力 100W では 22 %に減少する。アルゴンプラズマ照射時間を増加すると N-羊毛繊維の収縮率はさらに小さくなり、アルゴンプラズマを 90s 間照射すると、収縮率は 7%(RF 出力 100W)、11%(RF 出力 25W) ,180s 間照射すると、収縮率は 6% (RF 出力 100W)、8%(RF 出力 25W) となる。塩素処理羊毛繊維を同条件で洗濯試験をした収縮率は 8%となった。この結果を比較すると、アルゴンプラズマを 90s 間 (RF 出力 100W)、180s 間 (RF 出力 25W) 照射すると、塩素処理羊毛繊維と同等の防縮効果が発揮できることとなる。さらに、アルゴンプラズマ照射時間を 360s まで延長すると、収縮率は 100W で 4%まで小さくなる。このときのフェルトボールの直径は、洗濯する前の直径 (d_0) に近づく。

このフェルトボールの大きさの変化を写真によってあらわした図 2-4 から、N 羊毛繊維にアルゴンプラズマ照射すると、フェルトボールの大きさが変化することが一目できる。N-羊毛繊維を 60s 以下のアルゴンプラズマを照射では、N-羊毛繊維は丸くなってフェルト化していることが一目できる。しかし、アルゴンプラズマを 180s 間以上照射すると、N-羊毛繊維は真球に丸まらず、フェルト化し難くなり、照射時間が 360s を超えると全体がフェルト化するのではなく、一部のみがフェルト化していることがわかる。これまでの検討結果を総合すると、1)N-羊毛繊維にアルゴンプラズマを照射すると、防縮機能が付与される。2) その防縮性能は、アルゴンプラズマを 90s 間 (RF 出力 100W)、180s 間 (RF 出力 25W) 照射することで、塩素処理羊毛繊維と同等であると結論できる。

しかし、安定したフェルト収縮防止および真球にならなくなるまでの時間は M-羊毛繊維の場合より、N-羊毛繊維の方が長く、N-羊毛繊維の方がフェルト収縮防止効果が得られにくいことを示す。

しかし、M-羊毛繊維、N-羊毛繊維ともに短時間のアルゴンプラズマ処理で急激にフェ

ルト収縮が起こらなくなることがわかった。その場合、M-羊毛繊維、N-羊毛繊維いずれの場合も RF パワーが 25W より 100W の方が短時間で高い防縮性が得られるが特に M-羊毛繊維の場合は 360s と時間が長くなると両者の防縮性は同じ値に近づくが N-羊毛繊維では 360s を超えても 25W と 100W の差はあり、両者の間にはフェルト収縮挙動に差があることを示す。原因は N-羊毛繊維は M-羊毛繊維より太くて硬いためにアルゴンプラズマ照射による繊維表面変化を受けにくいためと推察される。これは同じ、1g の M-羊毛繊維と N-羊毛繊維試料を構成する繊維本数に簡単に言えば 1/18.9:1/38.0 の差、すなわち、M-羊毛繊維の方が 2 倍繊維構成本数多く、密度が高いと言える（繊維間距離が近い）。しかし極限条件でフェルト収縮させたときのフェルトボールの直径にほとんど差がないことは M - 羊毛の方が強く、硬くフェルト化していると云える。しかし、ここでは寸法変化が問題であり、飽くまでもフェルト収縮率は見かけ上の寸法変化で議論することにする。

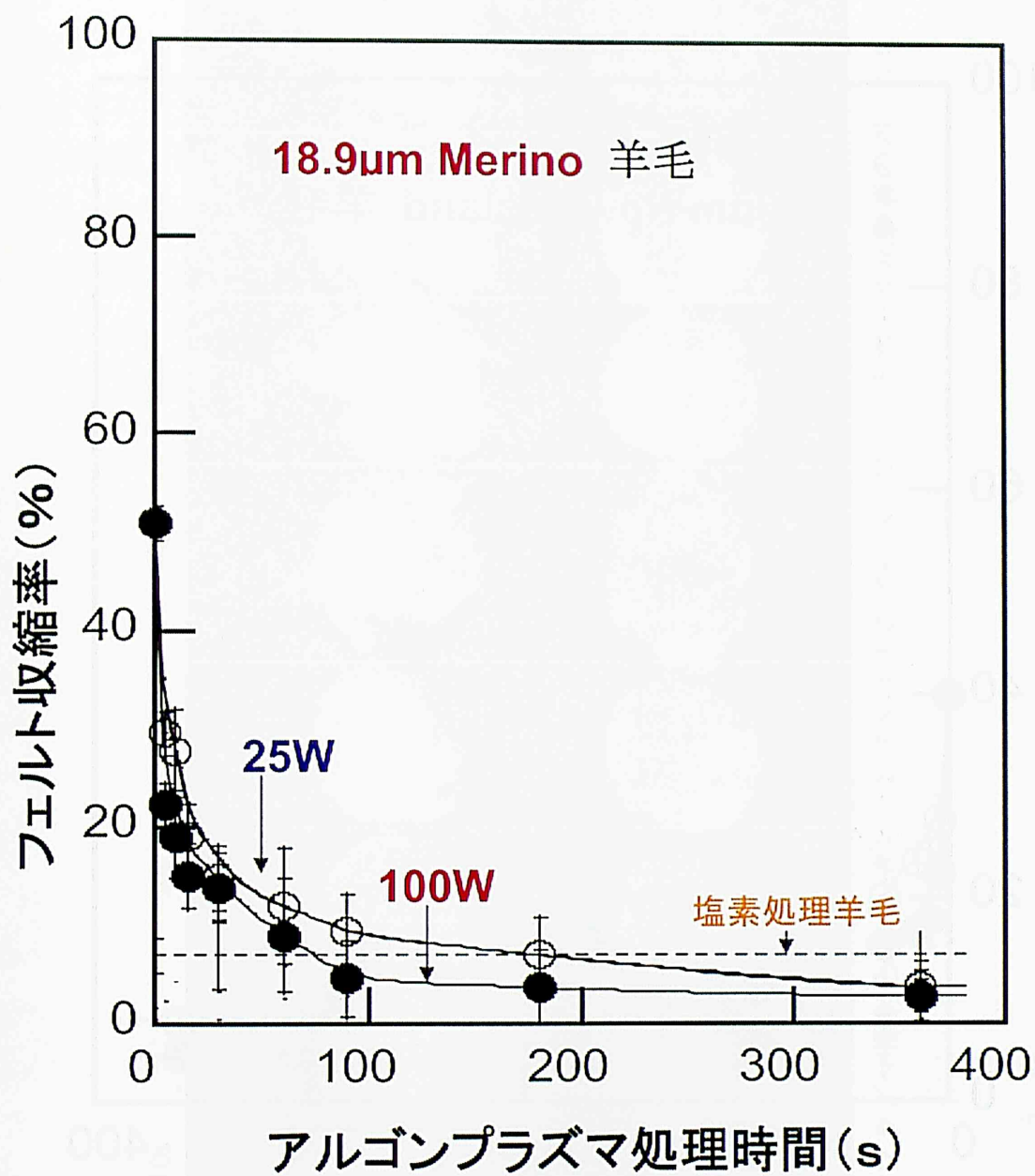


図 2-2 M-羊毛のアルゴンプラズマ照射時間とフェルト収縮率

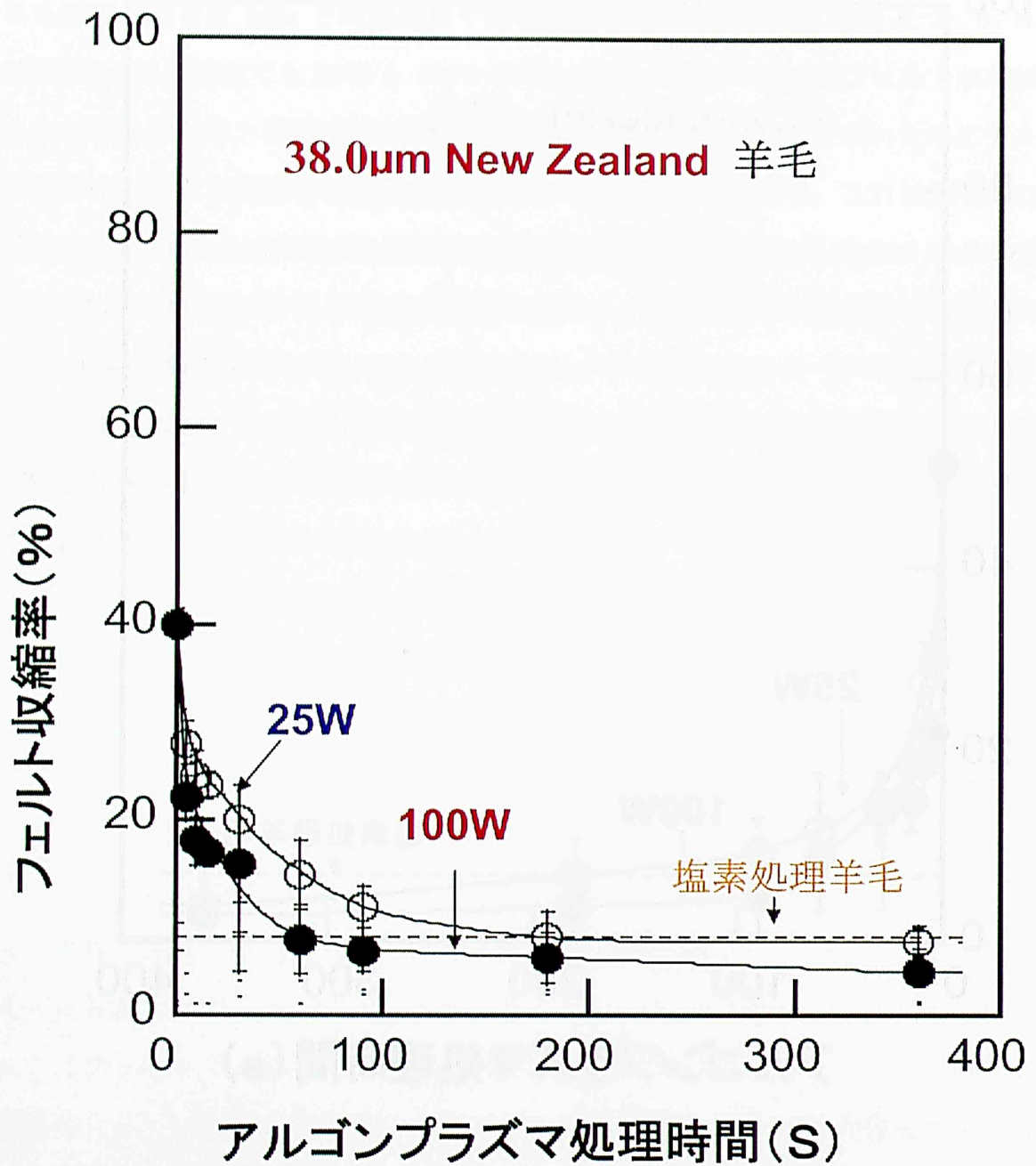


図 2-3 N--羊毛のアルゴンプラズマ照射時間とフェルト収縮

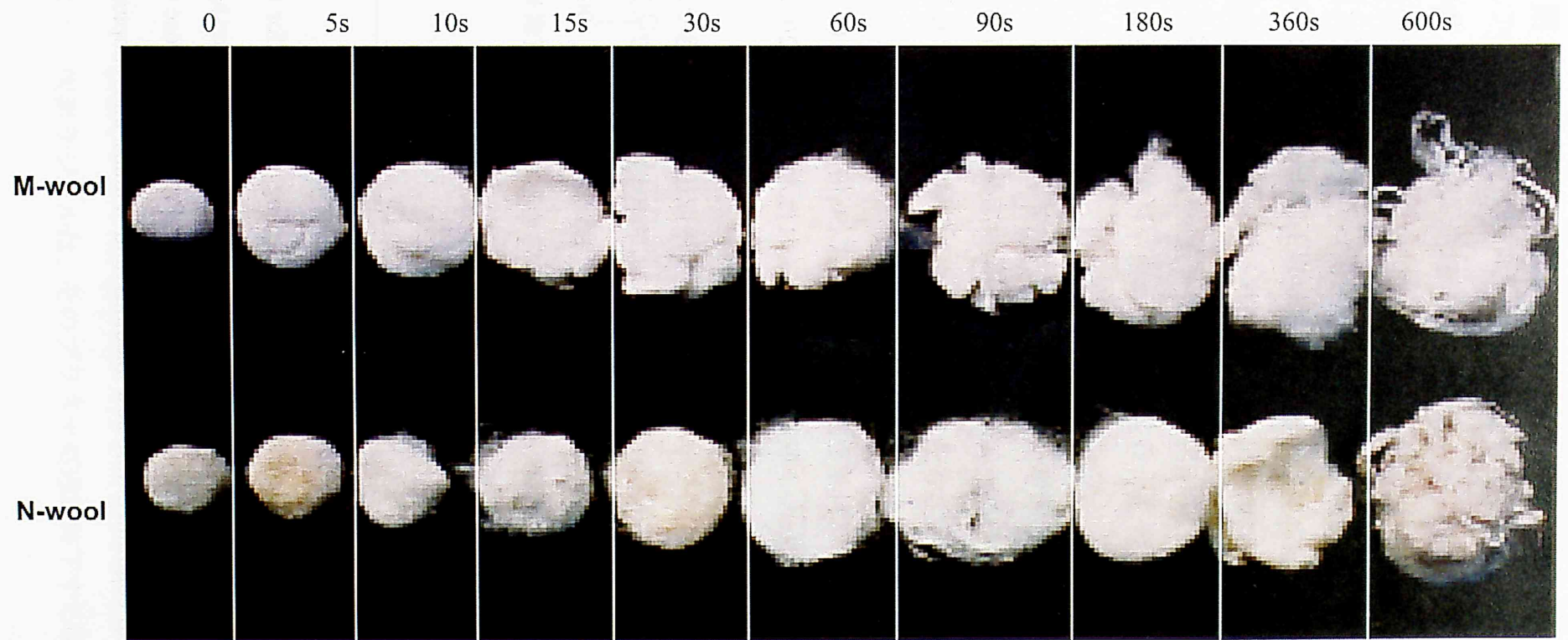


図 2-4 アルゴンプラズマ照射した M-羊毛および N-羊毛のアーヘンフェルトボール試験後のボールの形状変化

4. 結 論

羊毛繊維に対するアルゴンプラズマ照射の防フェルト収縮効果について、1) フェルト収縮現象を検討する試料としてどのような羊毛繊維が適しているか。2) 羊毛繊維の洗濯はどのような機器を使えばよいか。3) 羊毛繊維のフェルト化はどのような洗濯条件で起こるのか。の3つの要素を検討した。つづいて、アルゴンプラズマ照射の防フェルト収縮能力について検討した。それらの結果は、以下にまとめることができる。

- (1) フェルト収縮現象検討には衣料用に多用される繊細で最もフェルト収縮が起こりやすい平均直径 18.9 μm の M-羊毛と太くて比較的フェルト収縮の起こりにくいとされる平均直径 38.0 μm の N-羊毛の2種類の羊毛トップが試料として最適であると判断した。
- (2) 羊毛繊維トップのように特殊な形態の試料でガーメントおよびテクスチャーの洗濯結果に近いデータが得られ、しかも、機構が簡単で数値判定が容易で再現性のよいフェルト収縮調査にはアーヘンフェルトボール試験法が最適であることがわかった。
- (3) 洗濯条件として水量は試料羊毛繊維 1g に対して 50 倍の 50ml で 60 分 (150rpm) 洗濯したときに最大のフェルト収縮率に達し、それは水の温度を $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ から、 $45\pm 5^{\circ}\text{C}$ に変えても同じ収縮率であることがわかった。
- (4) 以上のような最も再現性よく羊毛繊維のフェルト収縮現象が確認できる方法でアルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維および N-羊毛繊維のフェルト収縮防止性を未処理羊毛と比較して調べた結果、2種類の羊毛繊維とも 100W, 90 から 180s の照射で現時点で防縮羊毛繊維として世界的に認められている塩素処理羊毛より優れたフェルト収縮防止効果が得られる事が確認された。

文 献

1. J.A. Rippon, *The structure of wool*, J.Soci.Dyers and Colourists **16**, 2, (1992)
2. ISO/FDIS 6330:2000E, Textiles-Domestic washing and drying procedures for textile testing, Final Draft International Standard
3. IWTO-20-69, Method for the determination of the felting Properties of loose wool and Top (Prepared by the Sub-committee for Test methods and Values and adopted by I.W.T.O Technical Committee)

のまま存在し、プラズマ処理が終了した後、カルボニル、カルボキシル、ヒドロキシル基などの酸素官能基に酸化される。その結果、高分子表面が親水性に変化する。

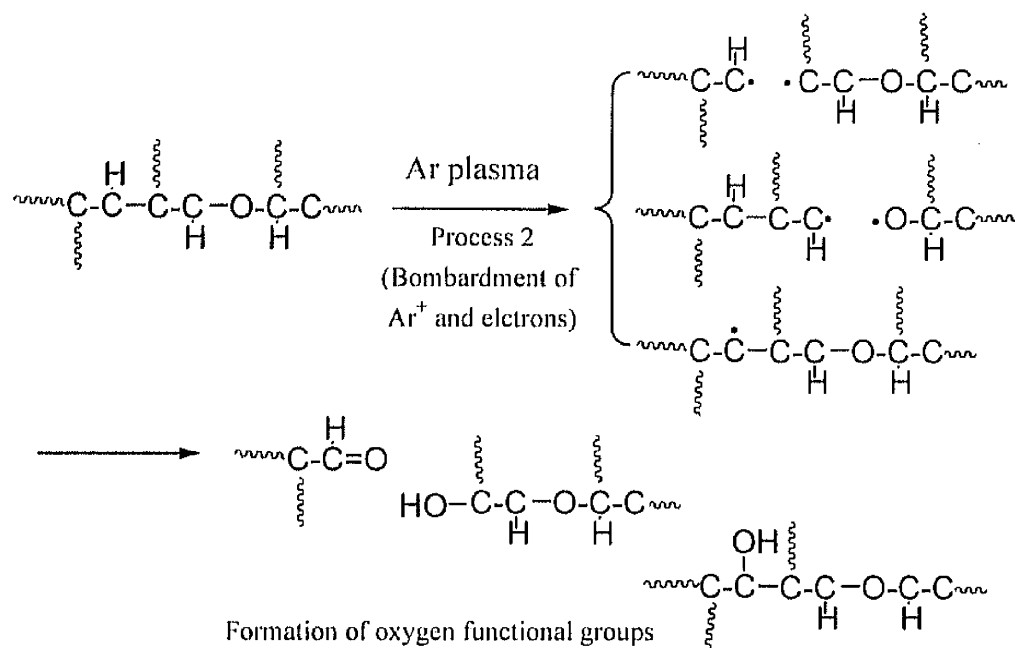


図 3-1b アルゴンプラズマ処理による高分子表面の化学組成変化プロセス 2

第 2 章では、羊毛繊維にアルゴンプラズマを 90-180s の短時間照射すると、水で洗濯したときに起こるフェルト収縮を防止することが出来ることを述べた。このとき羊毛繊維表面に照射したアルゴンプラズマは、図 3-1 に示したようなエッチング[1]とラジカルの酸化が起こっているに違いない。したがって、アルゴンプラズマ照射により付与された防フェルト収縮特性は、この 2 つのプロセスのいずれか、エッチングプロセスかまたは酸化プロセスか、あるいは両方のプロセスが関係しているものと推察される。以上の考え方から、この章ではアルゴンプラズマを羊毛繊維表面に照射したら、エッチングプロセスは羊毛繊維表面でどのように進行しているのか、さらに、酸化反応は羊毛繊維表面でどのように進行しているのかを追求することにした。関連の研究には田原[2], Dai ら[3], Klausen ら[4]および Molina ら[5]の研究がある。

具体的には、アルゴンプラズマを照射したときに起こるエッチング現象を羊毛繊維の重量減少量から追求し、エッチングされた繊維表面の厚さを推定した。さらに、エッチングされた繊維表面の形態変化を走査型電子顕微鏡で観察すると同時に、超深度カラー 3D (3 次元) 形状測定顕微鏡でも観察した。さらに、この超深度カラー 3D (3 次元) 形状測定顕微鏡観察が大気中で可能であるので、水中における羊毛繊維の表面形態変化を

調べた。また、アルゴンプラズマを照射したときに起こる羊毛繊維の表面に起こる酸化反応、さらには、分子鎖切断に伴う化学組成変化を IR スペクトル分析、XPS スペクトル分析を併用して追求した。以下にその検討結果を詳しく述べる。

3. 2 実 験

3. 2. 1 試料羊毛

フェルト収縮の実験には前記のように工程応力のかかっていない羊毛トップを用いた。具体的には、細くて柔らかく、クリンプ数も多いためにフェルト収縮の起こりやすいとされる平均直径 $18.9\mu\text{m}$ のメリノ羊毛（以下、M-羊毛と略する）と、主として紡毛織物などに用いられる太くて弾力性が強く、硬くてクリンプ数も少ないためにフェルト収縮が起こりにくいと考えられている $38.0\mu\text{m}$ のニュージーランド羊毛コリデール種（以下、N-羊毛と略す）の 2 種類の羊毛を選んで用いた。これら羊毛の原毛は、常法にしたがって非イオン系およびアニオン系界面活性剤を含む洗浄液中 $40\text{-}60^\circ\text{C}$ で 30 分間洗い、乾燥させた。さらに、繊維の可紡性を向上させるために、植物油主体のエマルジョンによるオイリング、コンデショニングをした後、羊毛繊維はカーデングによってスライバー状にし、そのスライバーから一定量を抜き取ったものを実験試料とした。

また、M-羊毛繊維を常法にしたがってジクロロイソシアヌール酸（DCCA）と酸性亜硫酸ソーダで処理して得られた防縮処理繊維（以下、塩素処理羊毛繊維と略す）も実験試料に加え、アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維と防縮効果を比較した。

3. 2. 2 プラズマ処理装置およびプラズマ処理条件

羊毛繊維のアルゴンプラズマ照射には、自作したプラズマ照射装置を用いた。この装置は、パイレックスガラス製円筒状の反応器（直径 180mm 、高さ 290mm ）と油回転真空ポンプと拡散ポンプからなる真空排気装置（大亜真空株式会社製、DSSO-422 型）とをフランジを介して連結したものである。プラズマを発生させるための電気エネルギーは、パイレックスガラス製円筒に沿って設置した銅の電極を通して容量結合型で高周波電源（サムコインターナショナル製、周波数 13.56MHz 、RFG - 300 型）につながっている。

一定量の羊毛繊維をパイレックスガラス製反応器につめた後、反応器内の圧力を

10⁻²Pa にまで減圧し、羊毛繊維表面に吸着している空気、水を除去した。その後、反応器内にアルゴンガスを吹き込み、反応器内に残存する空気を置換した。つづいて、反応器内の圧力を 0.13Pa に調整し、所定量(25 – 100W)の高周波電源を投入し、アルゴンプラズマを発生させ、所定時間(10 – 600s)羊毛繊維を処理した。このアルゴンプラズマ処理した羊毛繊維は、次の洗濯実験をするまでの間、デシケーター中に保管した。

3. 2. 3 プラズマ処理に伴う羊毛繊維のエッチング速度の測定

20°C、65% RH で 24 時間以上水分率を調整し、恒量に達した羊毛繊維を所定量とり、アルゴンプラズマを 10s から 600s の所定時間照射した。このアルゴンプラズマ照射にともなって起こる羊毛繊維の重量減少量を 10⁻⁶ g の精度で測定できる電子天秤で求めた。このようにして求めた羊毛繊維の重量減少量とアルゴンプラズマ照射時間を関数にしたときの直線の傾きから羊毛繊維のエッチング速度を求めた。

3. 2. 4 親水性

アルゴンプラズマ処理した羊毛繊維の親水性は、JIS [6]に準じて評価した。アルゴンプラズマ処理した羊毛繊維試料 (0.3g) を、蒸留水 (20±2°C) を満たしたガラスビーカの水面に静かに浮かべ、沈降しはじめる時間を求めた。この沈降しはじめる時間を“ぬれの時間”と定め、羊毛繊維表面の親水性の指標とした。

3. 2. 5 羊毛繊維表面形状観察

羊毛繊維の表面形状の観察には、走査型電子顕微鏡(日立製 S-2150 型) および KEYENCE 社製、超深度カラー3D (3 次元) 形状測定顕微鏡を使用した。SEM 観察では 1000 倍と 3500 倍、また、形状測定顕微鏡観察では、1000 倍に拡大し、表面形状の変化を検討した。なお、形状測定顕微鏡の平面空間分解能は 0.14µm、繰り返し精度は 0.02µm である。さらに湿潤状態による羊毛表面の形態変化を専用の装置で調べるために日本電子製 JSM-6380LV 湿式操作型電子顕微鏡を用い、飽和蒸気圧雰囲気中でプラズマ照射の有無および乾湿状態で表面変化を観察した。

3. 2. 6 アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維表面の IR 分析

アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維を試料として、繊維表面に存在する官能基の

IR スペクトルを ATR 法によって測定した。ATR プリズムにはダイヤモンド(屈折率 2.4)を用いた。IR 分光器は、Spectrum One (Perkin Elmer 製) である。ATR 法によって測定できる測定深さ(エバネセント波のしみ出し深さ)(d_p)は、式(1)から求めることができる。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}} \quad (1)$$

ここで、 λ は測定波長、 θ は入射角、 n_{21} は測定試料と ATR プリズムの屈折率の比である。羊毛繊維の屈折率を 1.5 と仮定し、ダイヤモンドプリズムの屈折率 2.4 から、 d_p は 0.4 μm (4000 cm^{-1} , 波長 2.5 μm) – 2.9 μm (600 cm^{-1} , 波長 16.7 μm)となる。

3. 2. 7 アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維表面の XPS 分析

アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維を試料として、繊維表面に存在する C1s, N1s, O1s および S2p の電子状態を測定し、その表面の化学組成を測定した。これらの XPS 分析には、ESCA5500 (Perkin-Elmer 製)を用いた。照射光源には $\text{MgK}\alpha$ X 線源を出力 300W で使用した。なお、光電子の取り出し角は、試料面に対し 45°である。測定時の分析チャンバー内の圧力は、 10^{-6} Pa であった。測定した C1s, N1s, O1s および S2p スペクトルは、C1s スペクトルの C-C, C-H 化学種を 285.0 eV として、エネルギー補正をした。

3.3 結果と考察

3. 3. 1 アルゴンプラズマ照射による羊毛繊維表面のエッチング速度とエッチング深さ

アルゴンプラズマ照射 (100W) を M-羊毛繊維に照射し、そのときに起こる減量とアルゴンプラズマ照射時間を関数にして図示したものが図 3-2 である。羊毛繊維にアルゴンプラズマを照射すると繊維の重量が減少していく。この重量減少量は、アルゴンプラズマ照射時間と直線関係にある。本実験での重量減少量とアルゴンプラズマ照射時間の単純な 1 次関数で回帰すると、その相関係数(r^2)は、0.98 となり、羊毛繊維の重量減少量とアルゴンプラズマ照射時間の間に非常に強い相関性を示した。すなわち、羊毛繊維はアルゴンプラズマを照射すると、繊維表面が照射時間とともに削り取られていることを示している。このときの羊毛繊維重量減少量のアルゴンプラズマ照射時間に対する直線

の傾きから、重量減少速度（エッチング速度）は $82.9\mu\text{g/g-s}$ である。

次に、この測定されたエッチング速度から、羊毛繊維表面はどれだけの厚さエッチングされたのかを見積もることにした。今回、エッチング速度の測定に使用した羊毛繊維（M-羊毛繊維）は平均繊維直径 $18.9\mu\text{m}$ 、平均繊維長 9.5 cm 、平均密度 1.32g/cm^3 である。

したがって、M-羊毛繊維 1g あたりの表面積は

$$\frac{18.9 \times 10^{-4} \times \pi \times 9.5}{\left(\frac{18.9 \times 10^{-4}}{2}\right) \times \pi \times 9.5 \times 1.32} = \frac{4}{18.9 \times 10^{-4}} = 2.32 \times 10^3 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

となり、羊毛繊維のエッチング速度は

$$\frac{82.9}{2.32 \times 10^3} = 3.77 \times 10^{-2} \mu\text{g/cm}^2 - \text{s}$$

となる。このエッチング速度を代表的な繊維素材であるポリエステル(PET)と比較すると、表 3-1 となる。

表 3-1 羊毛繊維と PET のエッチング速度の比較

プラズマエッチング条件		エッチング速度 ($\times 10^2 \text{ g/cm}^2\text{-s}$)	
プラズマ	プラズマ出力	羊毛繊維	PET[7]
Ar プラズマ	100 W	3.77	12.3

この表から、羊毛繊維は PET に比べエッチングされ難く、エッチング速度は約 1/4 である。

羊毛繊維にアルゴンプラズマを $90\text{s} \sim 180\text{s}$ 間照射すると、優れた防縮性が付与されるが、このアルゴンプラズマ照射時間 $90 \sim 180\text{s}$ 間に羊毛繊維表面からエッチングされる重量は、 $0.0377 \times 90 = 3.39\mu\text{g/cm}^2$ から $0.0377 \times 180 = 6.78\mu\text{g/cm}^2$ との範囲となる。羊毛繊維の平均直径が $18.9\mu\text{m}$ であることから、繊維形状を円筒状と仮定すると、エッチングされた厚さは $30 - 60 \text{ nm}$ と計算される。

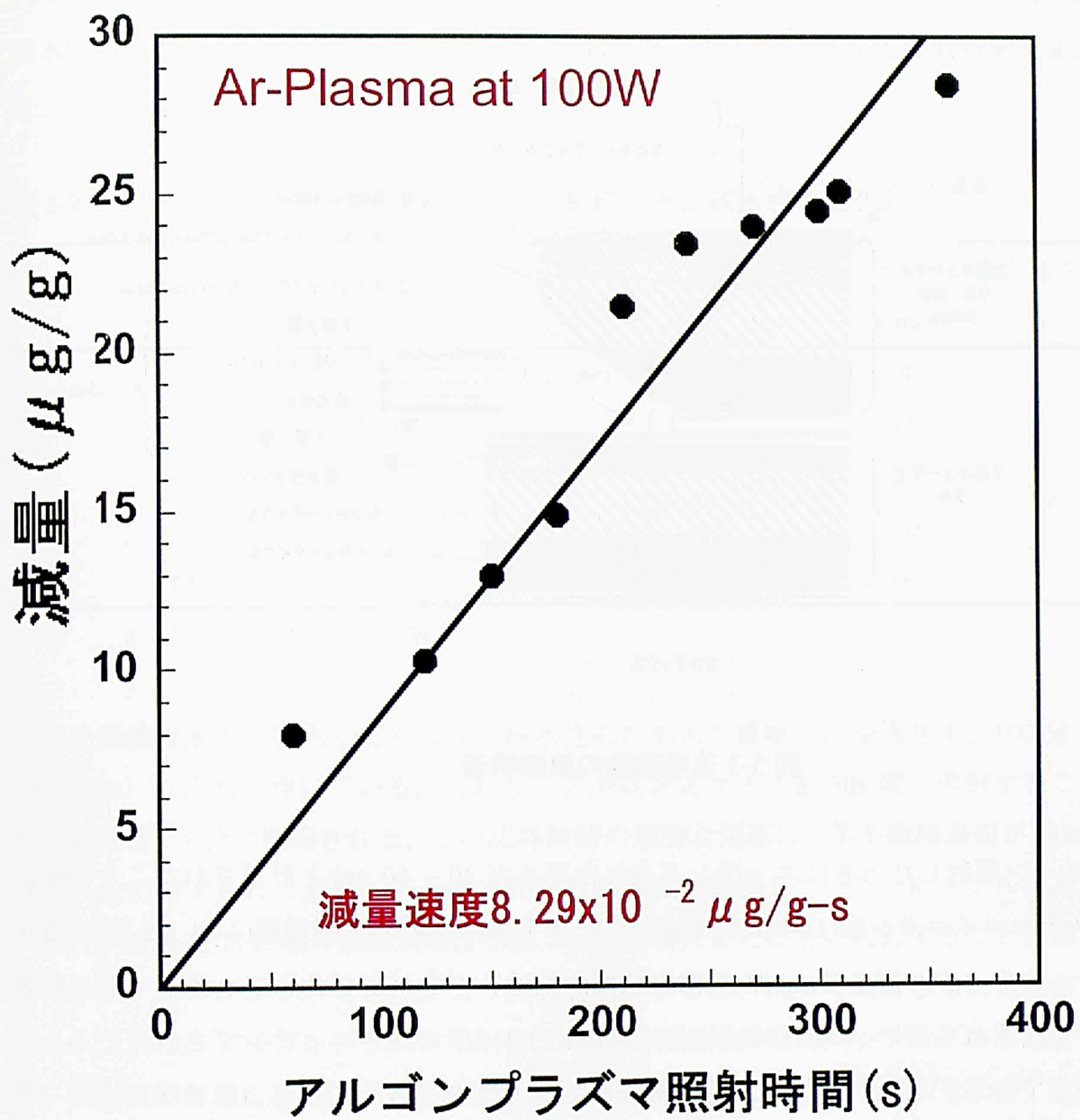


図 3-2 アルゴンプラズマ照射時間と重量減少量

羊毛繊維の表面近傍の組織構造[8]は既に第1章で述べたが、コルテックス上部にキューティクルに被われている。このキューティクルはおよそ 400-500 nm 厚さの上部キューティクルと下部キューティクルよりなっている (図 3-3 参照)。

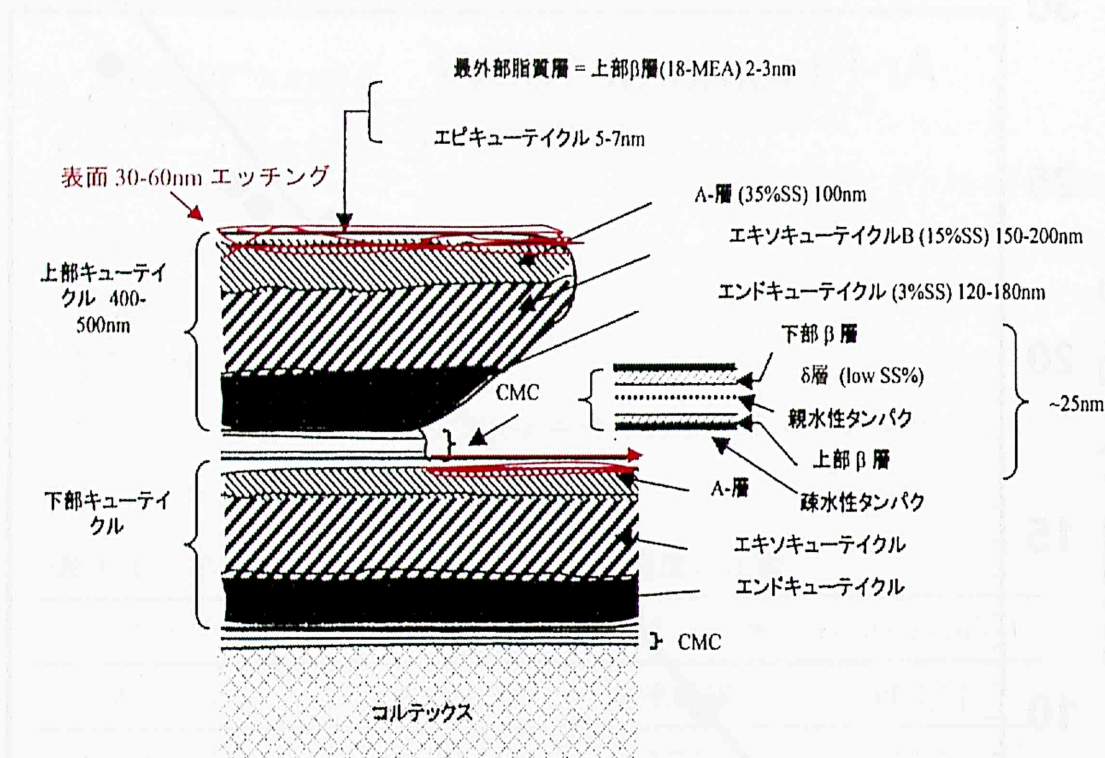


図 3-3 羊毛繊維の組織構造

アルゴン照射したときにエッチングされた厚さが 30 - 60 nm と計算されたことから、18 メチルエイコサン酸(18-MEA)で被われた羊毛繊維の最外部脂質層(2- 3 nm 厚さ)とエピキューティクル層(5-7 nm 厚さ)は完全にエッチングされ、ジサルファイド (SS) 結合が多量含まれる硬い A 層と呼ばれる組織が約 1/3~2/3 の厚さエッチングされているものと推定できる。したがって、羊毛繊維表面の疎水性を発現している 18 メチルエイコサン酸(18-MEA)を含む最外部脂質層が消失していることから、アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維は、疎水性が失われていると推定できる。

3. 3. 2 アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維表面の疎水性の変化

前章でのアルゴンプラズマ照射したときに起こる羊毛繊維の表面からのエッチングさ

れる厚さを推定した。アルゴンプラズマ照射によって、羊毛繊維表面の疎水性を発現している 18 メチルエイコサン酸 (18-MEA) を含む最外部脂質層が消失し、ジサルファイド (SS) 結合が多量含まれる硬い A 層と呼ばれる組織が約 1/3~2/3 の厚さエッチングされているものと推定した。では、本当にアルゴンプラズマ照射した羊毛繊維の表面は、疎水性が失われているのであろうか。表 3-2 は、アルゴンプラズマの照射時間を変化させ、羊毛繊維表面の疎水性を沈降速度から調べたものである。

表 3-2 アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維の表面疎水性の変化

アルゴンプラズマ照射時間 ^{a)} (s)	羊毛繊維の沈降時間 (s)	アルゴンエッチングされた厚さ (nm)
0	>10800	0
30	300	11
60	150	23
90	18	30
180	< 6	60

a: プラズマ出力、100W

羊毛繊維は水中に投入しても表面が疎水性のため水が繊維間に浸透せず、100 分 (10800s) 以上水に浮いている。しかし、アルゴンプラズマを 30s 間、照射することで沈降時間は、5 分に短縮される。この沈降時間の急激な短縮は、羊毛繊維表面が 11nm の厚さエッチングされており、羊毛繊維表面の疎水性を発現している 18 メチルエイコサン酸(18-MEA)を含む最外部脂質層(2-3nm 厚さ)が消失したことに起因することは確かであろう。アルゴンプラズマを 30s より長時間照射すると、沈降時間はさらに短縮されている。これは、アルゴンプラズマ照射によって羊毛繊維表面がエッチングされると同時に、酸化反応が起こり、親水性酸素官能基が表面に生成することも原因であろう。この羊毛繊維表面の化学組成変化については、後に詳しく検討する。

3. 3. 3 アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維表面の形態変化

前章までに羊毛繊維にアルゴンプラズマを照射すると、エッチングが起こり、繊維表面が削られていくことを明らかにした。このエッチングによって削られた羊毛繊維の表面はどのように形態が変化したのであろうか。図 3-4 は、アルゴンプラズマ (プラズマ出力 100W、照射時間 360s)照射した M-羊毛繊維の SEM 写真である。なお、比較のため

にアルゴンプラズマを照射しない M-羊毛繊維の SEM 写真も掲げた。アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維のスケール先端の形状は、未照射羊毛繊維と比べてシャープさがなくなるとともに羊毛繊維表面全体に白い埃状のものが見られるが、これはプラズマ照射によって生成した低分子分解物ではないかと推定される。図 3-5 は、アルゴンプラズマ照射時間を 30s から 360s まで段階的に増加したとき、M-羊毛繊維の表面変化を SEM 写真より追求した。照射時間が 60s になるとアルゴンプラズマ照射した羊毛表面には図 3-4 と同じように白い埃状のものが増え、表面が削られていることがわかる。その後、照射時間が増しても余り変化は認められない。

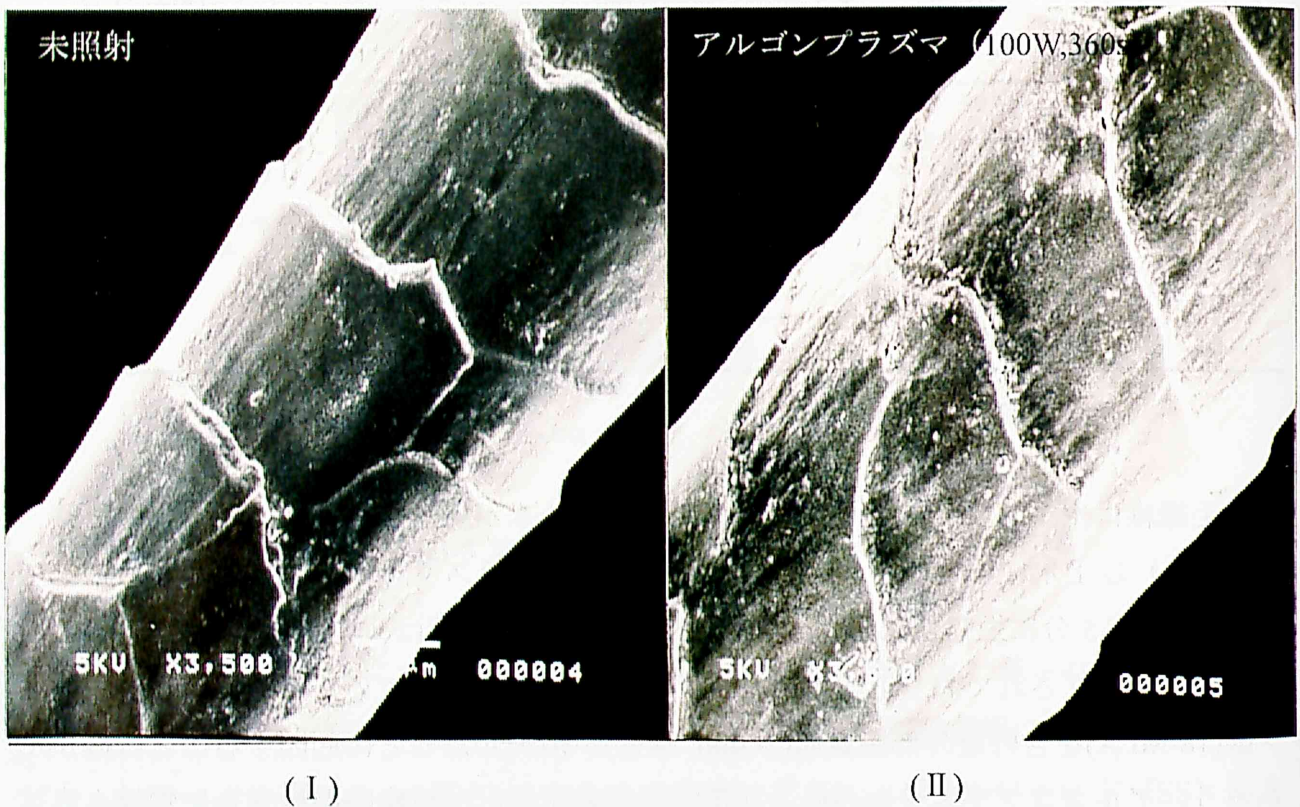


図 3-4 アルゴンプラズマ照射した M-羊毛表面の SEM 写真

(I) M-羊毛繊維 (倍率 3500)

(II) アルゴンプラズマ(100 W, 360s)を照射した M-羊毛繊維 (倍率 3500)

未照射

プラズマ照射

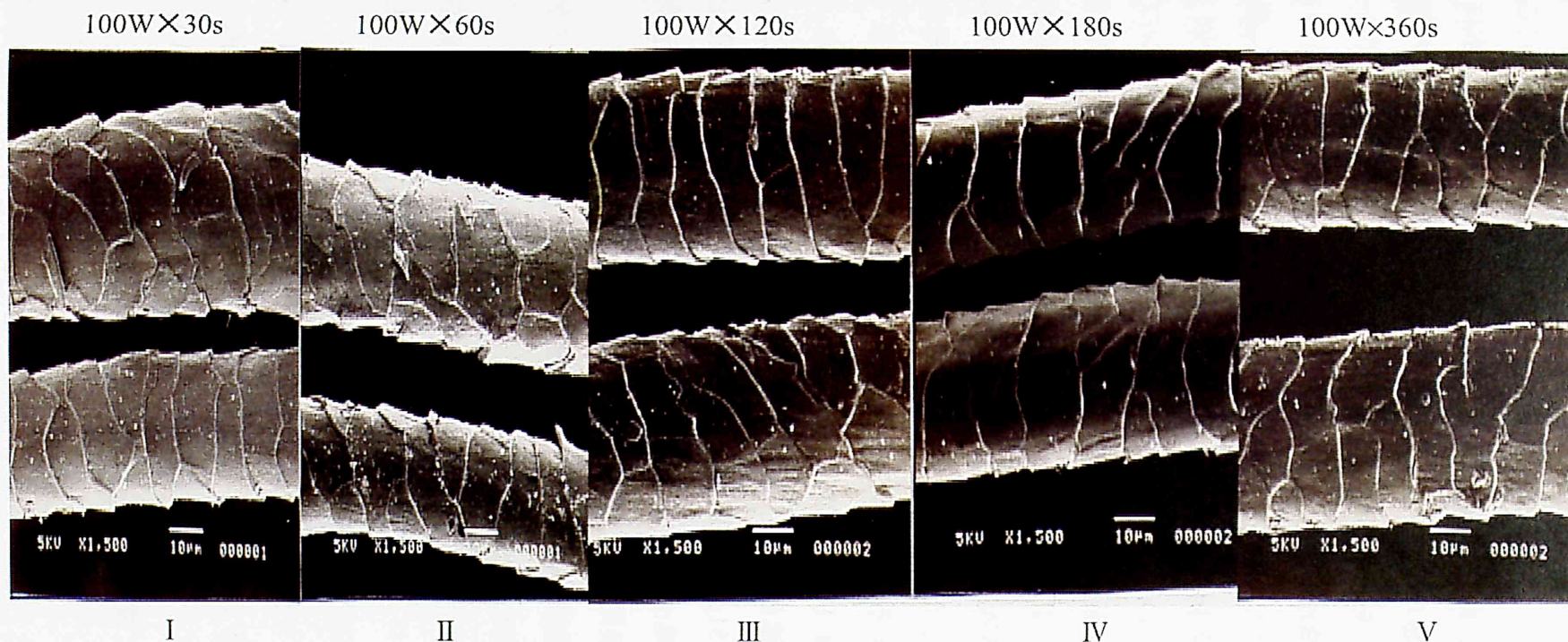


図 3-5 アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維の SEM 写真

写真上段は、未アルゴンプラズマ未照射 M-羊毛繊維表面を、下段は、プラズマ(RF 電力 100W) 照射した M-羊毛繊維表面を比較している。なお、写真 I : アルゴンプラズマ照射時間 30s, 写真 II : アルゴンプラズマ照射時間 60s, 写真 III : アルゴンプラズマ照射時間 120s, 写真 IV : アルゴンプラズマ照射時間 180s, 写真 V : アルゴンプラズマ照射時間 360s.

図 3-6 は、18.9 μm の M-羊毛繊維の超深度 3 次元形状測定光学顕微鏡写真である。図 3-6 から (I) の未照射羊毛表面に対して (II) の表面には図 3-4 の SEM 写真と同じように低分子分解物と思われる残渣が見られる。(III) アルゴンプラズマ処理後、水に浸した M-羊毛表面にも同じような残渣が見られる。図 3-7 は 38.0 μm の N-羊毛表面の超深度 3 次元形状測定光学顕微鏡写真である。アルゴンプラズマ照射した (II) のスケール先端は未照射の (I) と比べて、潰れ、鈍化し、明らかに損傷していることがわかる。アルゴンプラズマ照射後、水につけた (III) のスケール先端も (II) と同じように変形し、膨らんで見える。しかし、M-羊毛繊維と比べて N-羊毛繊維表面は硬いためか図 3-6 に見られたような低分子分解物と思われる残渣は見られない。このようにアルゴンプラズマ照射でスケール先端が潰れ、表面全体が薄く削り取られたと思はれるとき、羊毛繊維表面はスケール先端が開いたり、閉じたりあるいは立ち上がるというような現象が起きているのだろうか、この超深度 3 次元形状測定光学顕微鏡に付属の表面形状測定装置で計測した。図 3-6、3-7 の下方にした曲線は、繊維軸に沿って 150 μm の羊毛繊維表面の凹凸を光学的に計測したものである。この測定から、羊毛繊維表面の高低差を表 3-3 にまとめた。なお、測定は羊毛繊維 10 本を選び、10 回の平均値から凹凸を求めた。表 3 に明らかなように、未照射羊毛繊維表面の凹凸は、1.45 μm (繊維径 18.9 μm)から 1.32 μm へ、1.51 μm (繊維径 38.0 μm)から 1.51 μm に変化している。この変化量は、例えば変化の多い、M-羊毛繊維の場合でも、繊維直径の 1.0%強でアルゴンプラズマ照射で表面全体はエッチングされてもスケールが開閉するような変化はないと考えられる。

アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維を蒸留水につけ、湿潤状態にしたとしてもスケール開くなどの大きな変化するとは認められない。

図 3-8 は M-羊毛のアルゴンプラズマ照射の有無およびその乾湿状態における超真空湿式走査型顕微鏡写真であるがアルゴンプラズマ照射の有無および水に膨潤状態でもスケール先端および表面全体に何らの変化も観察できなかった。

図 3-9 は未照射とアルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維集合体の乾湿状態における超深度 3 次元形状測定光学顕微鏡写真である。羊毛繊維のフェルト収縮は隣接する繊維同士が絡むことから始まると言われているがこの写真からはその状況を観察できない。また、水の中に入れても繊維間相互に変化は観られなかった。

以上、アルゴンプラズマ照射したときに羊毛繊維表面に起こるエッチングについて検討したことは、次のようにまとめることができる。

- (1) 90-180s のアルゴンプラズマ照射で羊毛繊維のスケール最表面は 30-60nm エッチングされ、最表面の脂質層がとれ、エピキューティクルの 1/3-2/3 が削り取られ、SEM 写真表面からもアルゴンプラズマ照射で生成した低分子分解残渣と思われるものも確認された。羊毛繊維表面は明らかにエッチングされ、脂質層がとれて親水性に変わっているが
- (2) その時の表面形態を SEM, 超深度 3 次元形状測定光学顕微鏡および湿式 SEM で観察したがアルゴンプラズマ照射の有無および水中でもスケール先端が開閉するなどの変化は観察できなかった。また、繊維集合体における隣接繊維間の絡み合いなどの外観変化も観察できなかった。

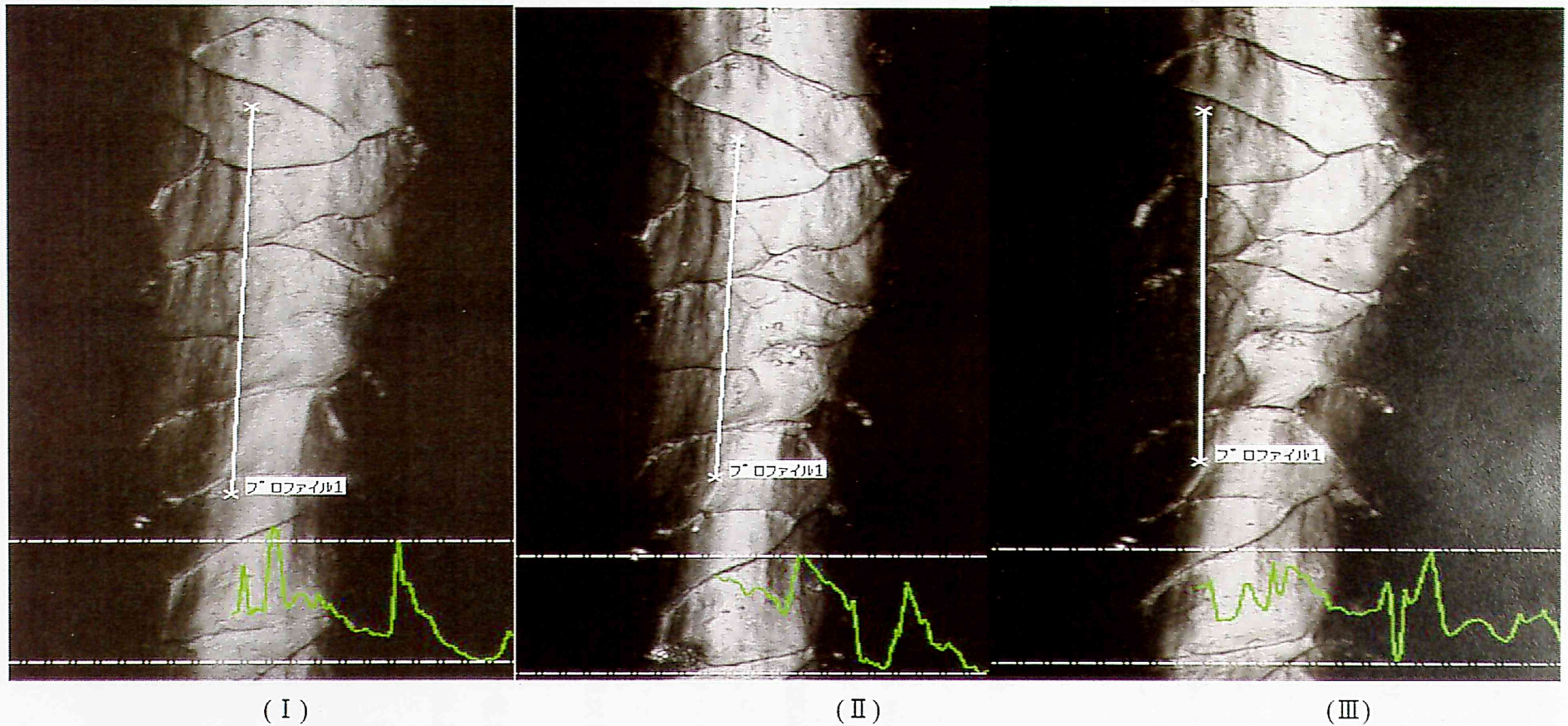


図 3-6 アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維表面の超深度 3 次元形状測定光学顕微鏡写真

(I)： 未照射 M-羊毛繊維 (繊維径 $18.9 \mu\text{m}$)

(II)： アルゴンプラズマ照射 (100W, 360s) した M-羊毛繊維

(III)： アルゴンプラズマ照射 (100W, 360s) した M-羊毛繊維を水に浸漬した繊維

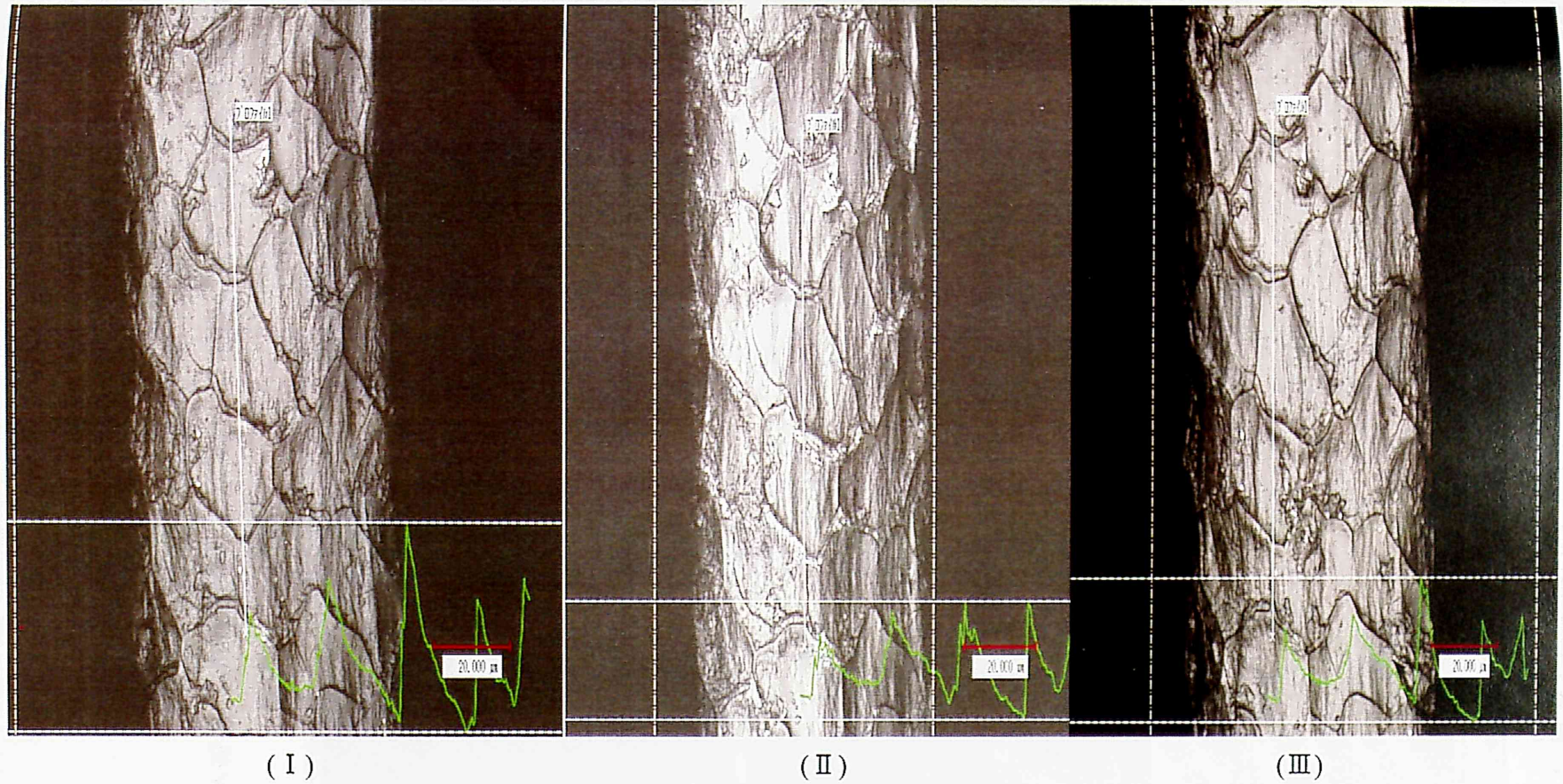


図 3-7 アルゴンプラズマ照射した N-羊毛繊維表面の超深度 3 次元形状測定光学顕微鏡写真

(I) : 未照射 M-羊毛繊維 (繊維径 38.0 μm)

(II) : アルゴンプラズマ照射 (100W, 360s) した M-羊毛繊維

(III) : アルゴンプラズマ照射 (100W, 360s) した M-羊毛繊維を水に浸漬した繊維

表 3-3 アルゴンプラズマ照射およびアルゴンプラズマ照射後水に浸漬した羊毛繊維試料表面の平均高低差

試料羊毛繊維	プラズマ照射		平均値	標準偏差
M-wool(18.9 μ m)	未照射	(乾) (I)	1.45	0.682
	アルゴンプラズマ照射	(乾) (II)	1.32	0.451
	アルゴンプラズマ照射	(湿) (III)	1.69	0.846
N-wool(38.0 μ m)	未照射	(乾) (I)	1.51	0.577
	アルゴンプラズマ照射	(乾) (II)	1.51	0.589
	アルゴンプラズマ照射	(湿) (III)	1.35	0.374

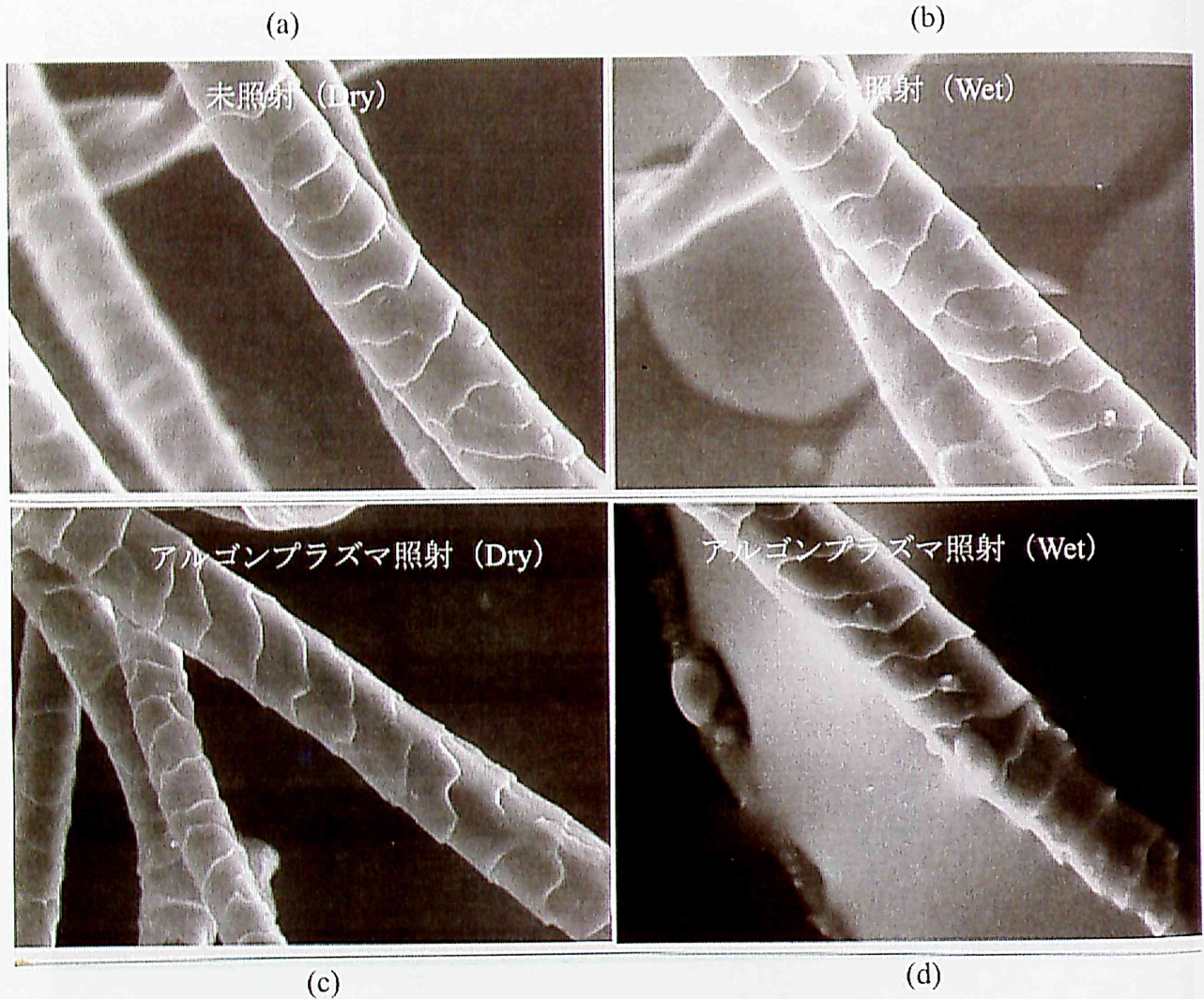


図 3-8 アルゴンプラズマ処理 (100W,360s) した M-羊毛繊維の高真空湿式走査型顕微鏡写真

未処理羊毛繊維（乾燥）

未処理羊毛繊維（湿潤）



アルゴンプラズマ処理羊毛繊維（乾燥）

アルゴンプラズマ処理羊毛繊維（湿潤）

図 3-9 アルゴンプラズマ照射の有無および乾湿状態における羊毛繊維集合体の超深度
3次元形状測定光学顕微鏡写真

3. 3. 4 アルゴンプラズマ照射羊毛繊維表面の FT-IR/ATR による化学組成成分

アルゴンプラズマ（プラズマ出力 100W）を 360s 照射した羊毛繊維の ATR-IR スペクトルを測定し、そのスペクトルを図 3-10 に示した。図から明らかなように、アルゴンプラズマを照射した羊毛繊維の IR スペクトルは、未照射繊維のそれと非常に似ている。3400 cm^{-1} 付近にブロードな吸収がある。1600 cm^{-1} バンド付近に Amide I と II の吸収が認められる。これらの吸収はアミド C=O と N-H モードによるものである。その吸収の強さは、アミド結合濃度、すなわち-C(=O)-N(-H)と比例していると考えられるが、アルゴンプラズマ照射による変化は見られない。図 3-11 にアセトンプラズマ照射後アセトン洗浄した試料の波長 1800 cm^{-1} から 800 cm^{-1} の範囲の FT-IR スペクトルを示す。スペクトルは 1630 cm^{-1} 付近の Amide I 振動に集約されている。1045 cm^{-1} に帰属されるシステイン酸の吸収強度に殆ど変化が見られない。

これらのスペクトルの比較から、アルゴンプラズマ照射は羊毛繊維表面のキューティクルより深くにあるコルテックス領域には作用していないと判定できる。

結論的に FT-IR スペクトルの結果から、アルゴンプラズマ照射によって変化した羊毛繊維の表面組成の変化をはっきり読みとることはできなかった。アルゴンプラズマ照射によるフェルト防止効果に関与すると思はれる表面化学変化を探ることは出来なかった。この結論は、ATR 法によって測定される IR スペクトルは、0.4 - 2.9 μm の深さ（エバネセント波のしみ出し深さ）であり、比較的深いところまでの情報であることに起因すると考えられる。すなわち、アルゴンプラズマ照射によって変化した羊毛繊維表面は、0.4 μm 以下の浅い層に起こっていることを示唆している。次の節では、ATR 法よりも浅い層の化学組成変化を分析できる XPS スペクトルから検討することにした。

表 4 アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維の FT-IR/ATR スペクトル吸収位置とその
 帰属

Peak, cm ⁻¹	化学種	官能基	構造形態
1045	Cysteic acid	-SO ₃ H	
1120	Cystine dioxide	-SO ₂ -S-	
1075	Cystine monoxide	-SO-S-	
1246	Amide III		
1600-1700	Amide I	-CONH-	
1655			α-helix
1500-1600	Amide II	-CONH-	
1545			α-helix
1540			random
1530			β-sheet
3200		O-H	

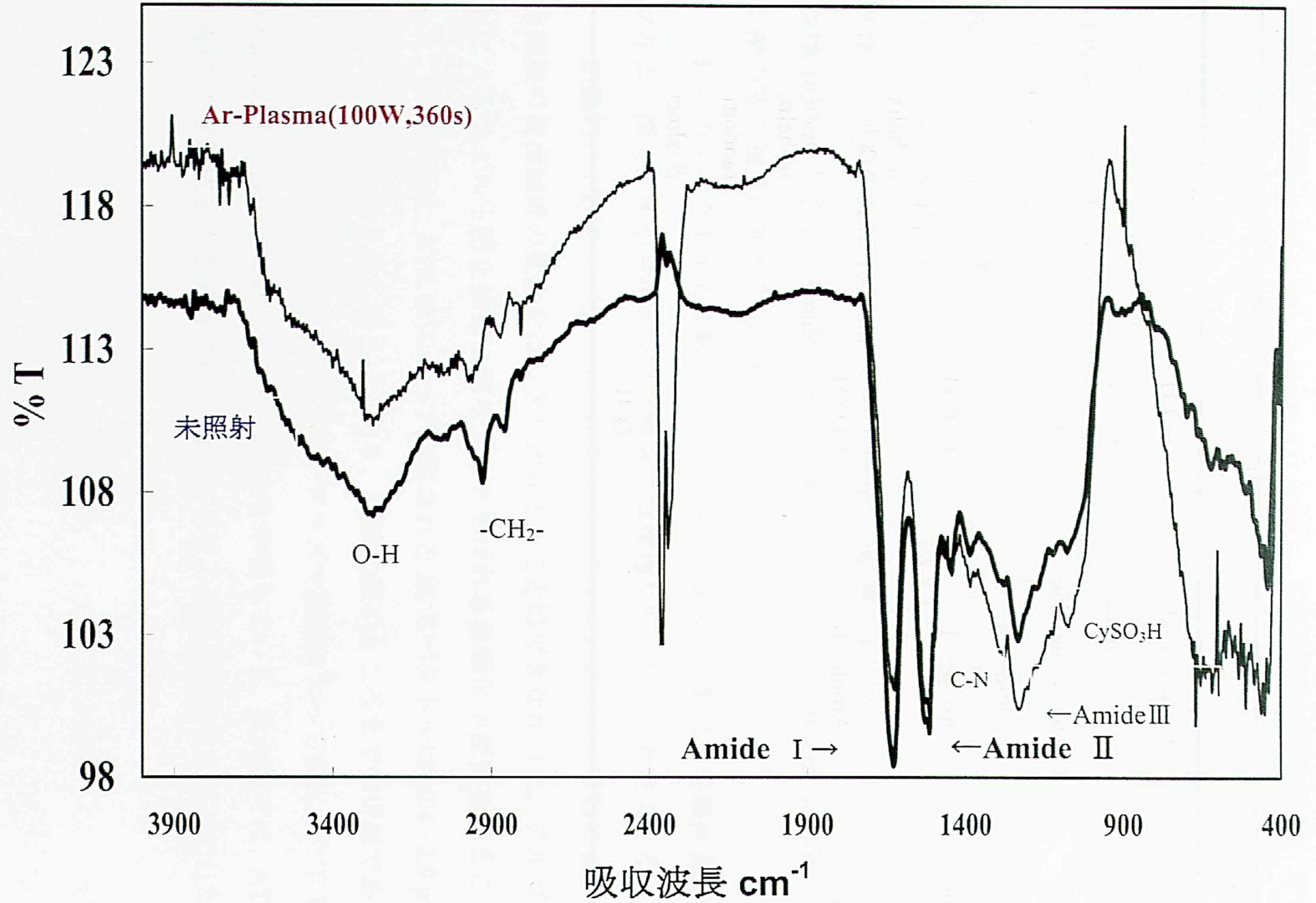


図 3-10 アルゴンプラズマ照射した(100w,360s) M-羊毛繊維の FT-IR スペクトル

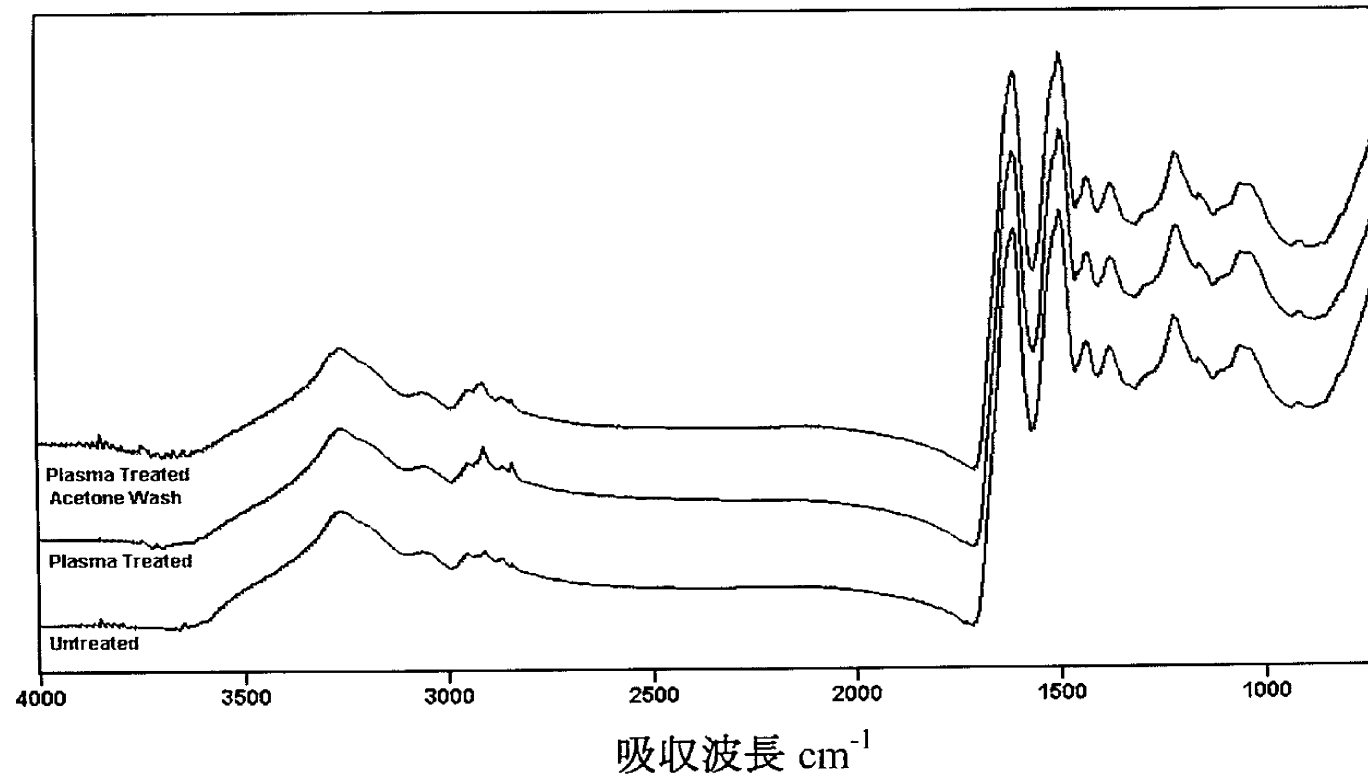


図 3-11 アルゴンプラズマ照射およびプラズマ照射後アセトン洗いした M-羊毛繊維の FT-IR スペクトル

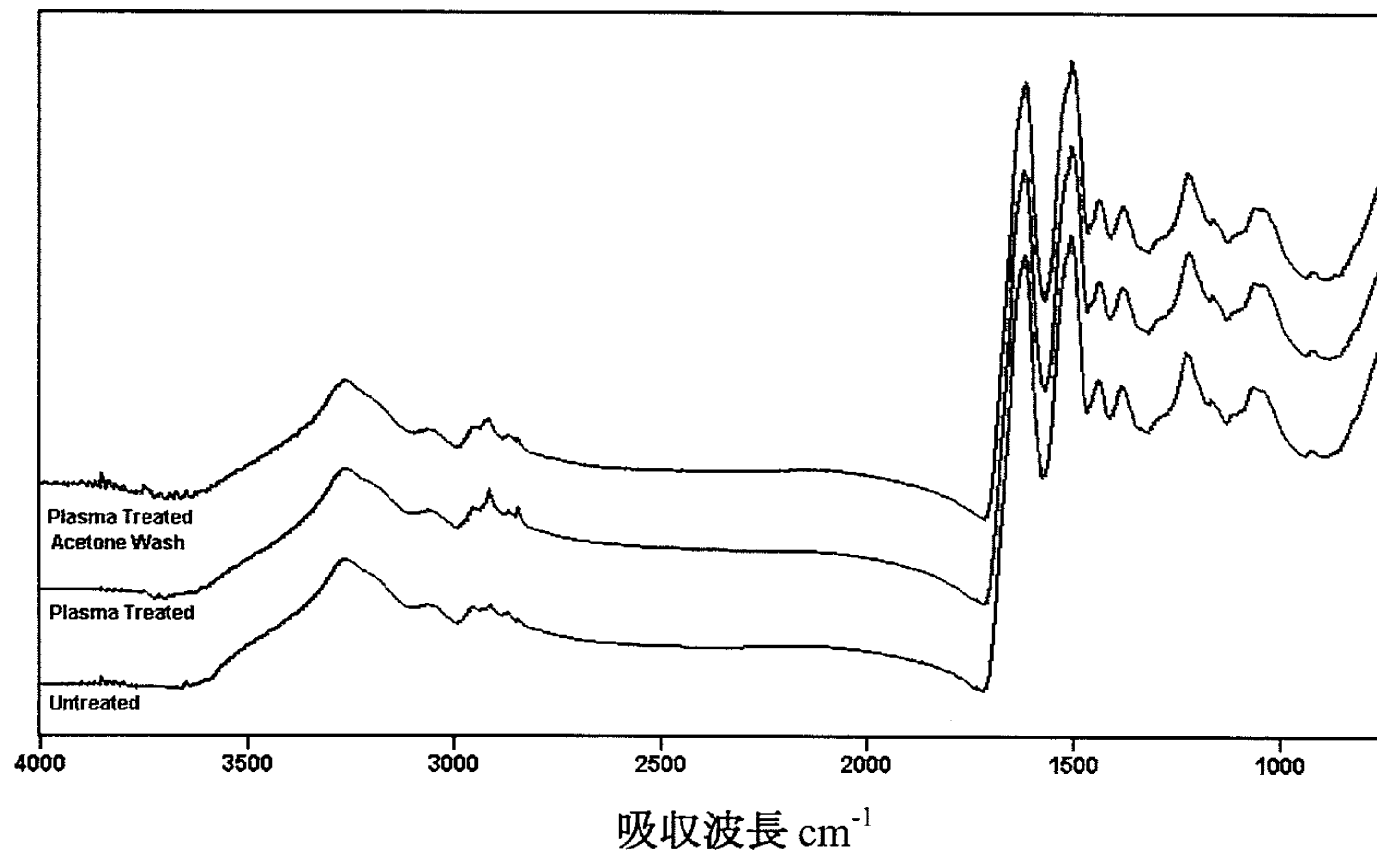


図 3-12 アルゴンプラズマ照射およびアルゴンプラズマ照射後アセトン洗いした M-羊毛繊維の FT-IR スペクトル
(3000cm⁻¹ 付近の C-H 振動帯のスペクトル)

3. 3. 5 アルゴンプラズマを照射した羊毛繊維表面の XPS スペクトルによる化学組成分析

アルゴンプラズマを照射した M-羊毛繊維表面を XPS によって分析し、繊維表面の化学組成変化を検討した。XPS のワイドスキャンから、アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維表面には、炭素原子のほかに酸素、窒素、さらには硫黄原子が存在することがわかった。それらの吸収強度比から、N/C、O/C および S/C 原子比を求め表 3-2 にまとめた。アルゴンプラズマを照射する前の M-羊毛繊維表面の N/C、O/C および S/C 原子比はそれぞれ、0.07、0.15、0.02 である。この繊維表面にアルゴンプラズマを照射すると、N/C および O/C 原子比がそれぞれ 0.07 から 0.11-0.130 へ、0.15 から 0.23-0.26 へ増加する。一方、S/C 原子比の変化は、前者の二つに原子比にくらべ少なく、0.02 から 0.03 への増加にとどまっている。さらに、アルゴンプラズマを照射した直後の M-羊毛繊維表面の N/C、O/C および S/C 原子比とこの繊維表面を水洗した後に測定した N/C、O/C および S/C 原子比に大きな違いが認められる。例えば、アルゴンプラズマを 60s 照射した M-羊毛繊維表面の O/C 原子比は、0.34 である。この繊維表面を水洗すると、O/C 原子比は 0.24 に減少した。この変化は、水洗によって羊毛繊維表面が変化していることを示しており、アルゴンプラズマ照射によって繊維表面が分解を受け、低分子分解物が表面に生成し、水洗によってこの分解生成物が洗い流されたと解釈できる。したがって、アルゴンプラズマ照射した際の真の M-羊毛繊維表面は、水洗した後の原子比が妥当であろう。言い換えると、アルゴンプラズマ照射した直後の M-羊毛繊維表面は、分解生成物で被われていると判断できる。

表 3-5 アルゴンプラズマを照射した M-羊毛繊維表面の原子組成

アルゴンプラズマ 照射時間 (s) ^{a)}	N/C 原子比		O/C 原子比		S/C 原子比	
	水洗前	水洗後	水洗前	水洗後	水洗前	水洗後
—		0.07		0.15		0.02
60	0.10	0.12	0.34	0.24	0.01	0.03
120	0.16	0.13	0.39	0.26	0.03	0.03
180	0.20	0.12	0.42	0.25	0.03	0.03
360	0.14	0.11	0.42	0.23	0.03	0.03

a) アルゴンプラズマ出力、100W

さらに、アルゴンプラズマを照射した際 M-羊毛繊維表面に起こった化学組成変化を C1s、N1s、O1s、および S2p スペクトルより検討することにした。図 3-13 は、M-羊毛繊維表面へアルゴンプラズマ（プラズマ出力 100W）を 120s あるいは 240s 間照射し、その繊維表面に生成した分解生成物を蒸留水で洗い流した M-羊毛繊維表面の C1s スペクトルである。これらのスペクトルは、4つの成分（C1s#1、C1s#2、C1s#3、および C1s#4）に分割できる。C1s#1 成分は 285.0 eV にピークがあり、CH、CH₂ 基に帰属できる[9]。C1s#2 成分は 286.2 - 286.6 eV にピークを持ち、結合エネルギーの値から C-O、C-N 基と帰属される[9]。C1s#3 成分は 287.9 - 288.2 eV にピークを持ち、C=O、C(O)N 基に帰属できる[9]。最後の C1s#4 成分は 289.2 - 289.4 eV にピークを持ち、C(O)O 基と帰属できる[9]。これら 4つの成分の相対濃度を表 3 にまとめた。アルゴンプラズマの未照射試料である M-羊毛繊維表面の C1s スペクトルは、C1s#4 成分を除く 3つの成分（C1s#1、C1s#2、C1s#3 成分）から成っており、CH、CH₂ 基が主成分である。その相対濃度は 65%を占めている。一方、M-羊毛繊維表面をアルゴンプラズマで照射すると、C1s#1 成分が 65%から 42-47%に減少する。その代わりに、C1s#2、C1s#3 成分が増加する。さらに、C1s#4 成分が出現する。これらの成分の変化は、アルゴンプラズマを照射すると、C-O、C=O、C(O)O 成分が生成することを意味している。これらの酸化反応は、次のように考えることができる。アルゴンプラズマ内の Ar⁺イオン、電子が繊維表面に高速で衝突し、C-C、C-H などの結合を切断する。その結果、繊維表面に炭素ラジカルを生成する。この炭素ラジカルがアルゴンプラズマ照射プロセス終了後も生存していると、空気中に取り出した際に酸化され、C-O、C=O、C(O)O 基が生成したものと推定できる。このような後酸化反応は、羊毛繊維以外の一般の高分子材料をアルゴンプラズマ照射したときにも観察されることで、特別なことではない。

同様に、O1s スペクトルは、図 3-14 に示したように、3つの成分に分割できる。O1s#1 成分は、530.1 - 530.7 eV にピークを持ち、O=C、C=C-N 基と帰属される[9]。O1s#2 成分は、531.6 - 532.0 eV にピークがあり、O-C 基と帰属できる[9]。最後の O1s#3 成分は、532.9 - 533.5 eV にピークがあり、O-C(O)基と帰属できる[9]。これら 3つの成分の相対濃度は、アルゴンプラズマの未照射試料である M-羊毛繊維表面では、それぞれ 43、44、13%である。アルゴンプラズマを照射すると、O1s#1 成分が 43%から 22 - 23%に減少し、反対に、O1s#2 成分は 44%から 53 - 54%に増加、同時に、O1s#3 成分も 13%から 21 - 25%に

増加した。この O1s#2、O1s#3 成分の増加と O1s#1 成分の減少は、酸化が進行していることを示唆している。

N1s スペクトルは、図 3-15 に示すように、2 成分に分割できる。N1s#1 成分は、398,8 – 399.4 eV に出現し、NH 基に帰属できる。400.4 – 400.7 eV に出現した N1s#2 成分は、NHCO 基に帰属できる[5]。N1s#1、N1s#2 成分の相対濃度は、アルゴンプラズマを照射してもほとんど変化が見られない。N1s#1、N1s#2 成分はそれぞれ、28 – 33 と 67 – 72% である。この N1s 成分の相対濃度がほとんど変化しないのは、C1s、O1s 成分の相対濃度がアルゴンプラズマ照射で大きな変化をしたことと対照的である。アミノ基、アミド基の窒素官能基は、アルゴンプラズマ照射で酸化されないことを意味しており、Ar⁺イオン、電子の攻撃によって、アミノ基、アミド基を構成している N-C、N-H 結合が切断されがたいことを物語っている。また、S2p スペクトルも 2 つの成分 (S2p#1、S2p#2) に分割できる。アルゴンプラズマの未照射試料である M-羊毛繊維表面には、S-S、S-H 基として存在しているが、アルゴンプラズマを照射すると M-羊毛繊維表面に SO、SO₂、SO₃ 基[10]、[11]のような酸化された官能基が生成する。その濃度は 27%に達している。

以上、アルゴンプラズマを照射したときに M-羊毛繊維表面にどのような化学組成変化が起こるのかを XPS スペクトルから検討し、次のような結論が導き出すことができる。

- (1) アルゴンプラズマを照射すると、C、O、N、S の原子組成に変化が起こる。すなわち、N/C および O/C 原子比増加する。一方、S/C 原子比の変化は、前者の二つに原子比にくらべ少ない。
- (2) アルゴンプラズマを照射すると、C1s、N1s、O1s、および S2p スペクトルに変化が現れる。
- (3) C1s、O1s スペクトルの変化は、C-O、C=O、C(O)O 成分の生成に起因する。
- (4) N1s スペクトルの変化は、ほとんどない。Ar⁺イオン、電子の攻撃によって、アミノ基、アミド基を構成している N-C、N-H 結合が切断されがたいことを物語っている。
- (5) S2p スペクトルの変化は、アルゴンプラズマ照射によって S-S、S-H 基の一部が酸化され、SO、SO₂、SO₃ 基のような酸化された官能基が生成する。

表 3-6 アルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維表面の C1s,O1s,N1s および S2p スペクトル

プラズマ照射時間 (s) ¹⁾	C1s 組成と相対濃度 (%)				O1s 組成と相対濃度 (%)			N1s 組成と相対濃度 (%)		S2p 組成と相対濃度 (%)	
	C1s#1	C1s#2	C1s#3	C1s#4	O1s#1	O1s#2	O1s#3	N1s#1	N1s#2	S2p#1	S2p#2
—	65	24	11	0	43	44	13	31	69	100	0
120	47	32	15	6	22	53	25	28	72	73	27
240	42	32	22	4	23	56	21	33	67	73	27

1.RF power 100W

アルゴンプラズマ処理羊毛繊維の C1s スペクトル (洗濯後)

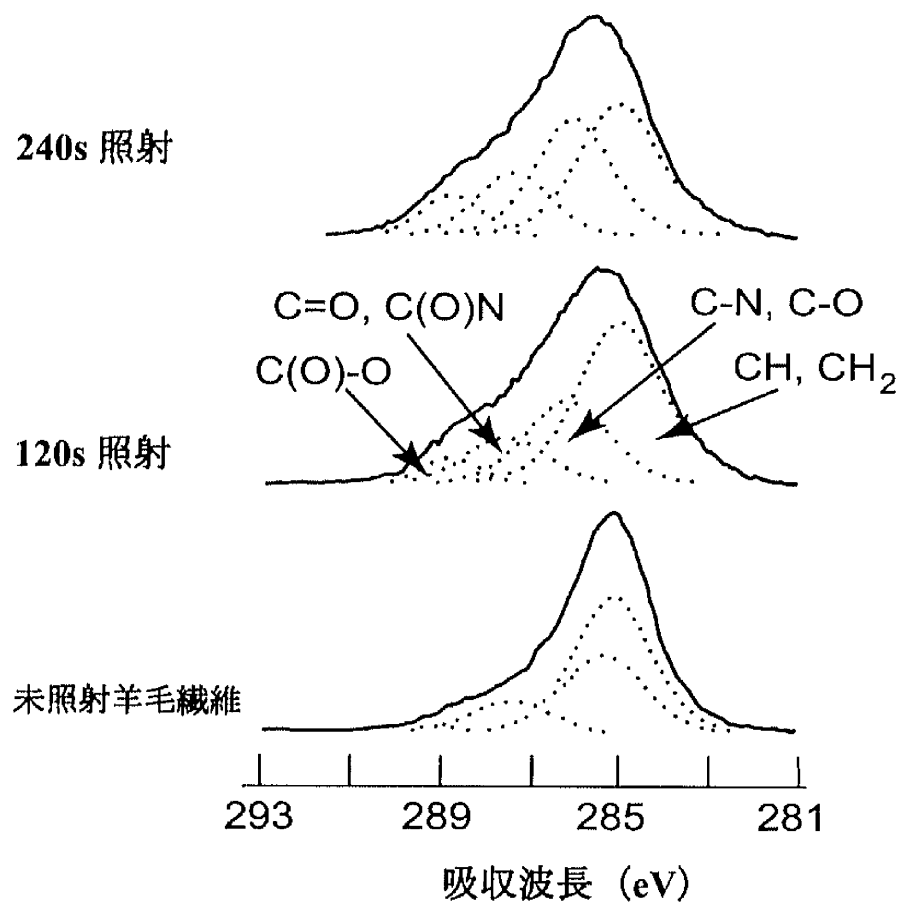


図 3-13 アルゴンプラズマ照射 (プラズマ出力 100W、120s および 240s) した M-羊毛繊維の C1s スペクトル

アルゴンプラズマ処理羊毛繊維の O1s スペクトル (洗濯後)

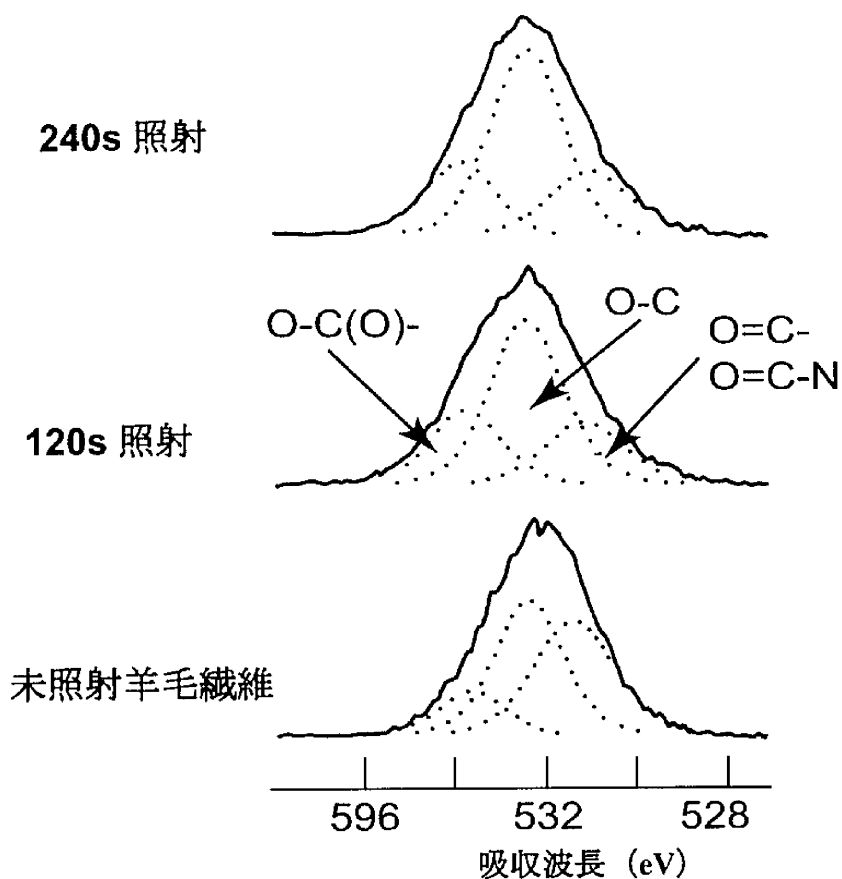


図 3-14 アルゴンプラズマ照射 (プラズマ出力 100W、120s および 240s) した M-羊毛繊維の O1s スペクトル

アルゴンプラズマ処理羊毛繊維の N1s スペクトル (洗濯後)

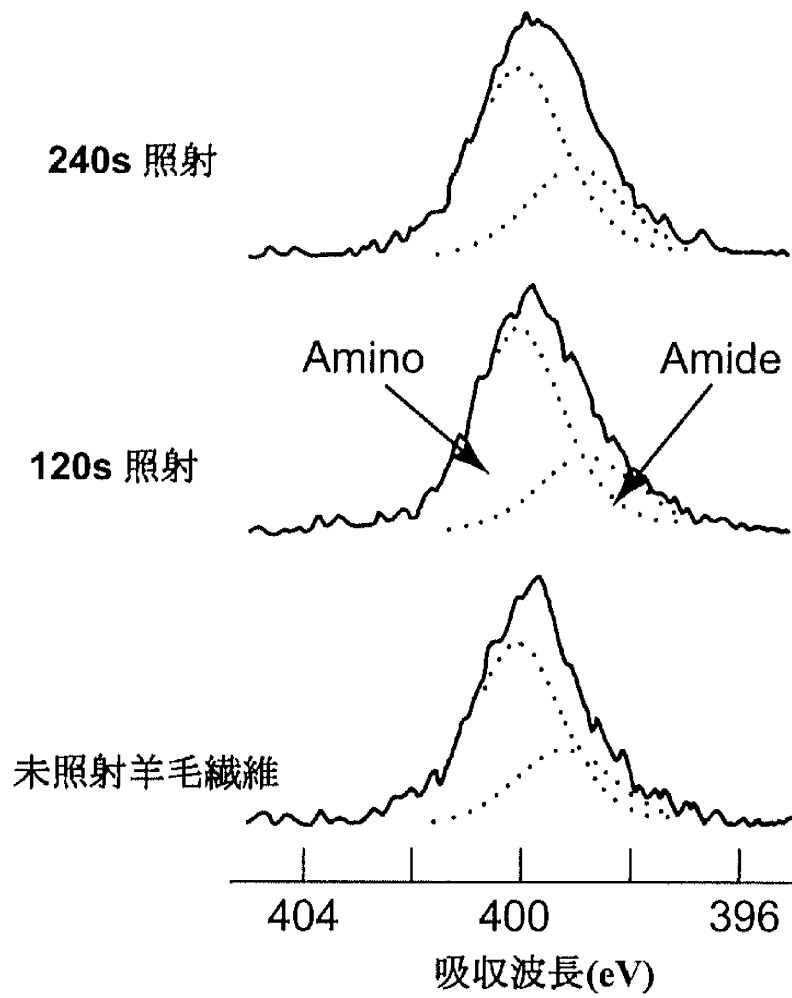


図 3-15 アルゴンプラズマ照射 (プラズマ出力 100W、120s および 240s) した M-羊毛繊維の N1s スペクトル

アルゴンプラズマ処理羊毛繊維の S2p スペクトル (洗濯後)

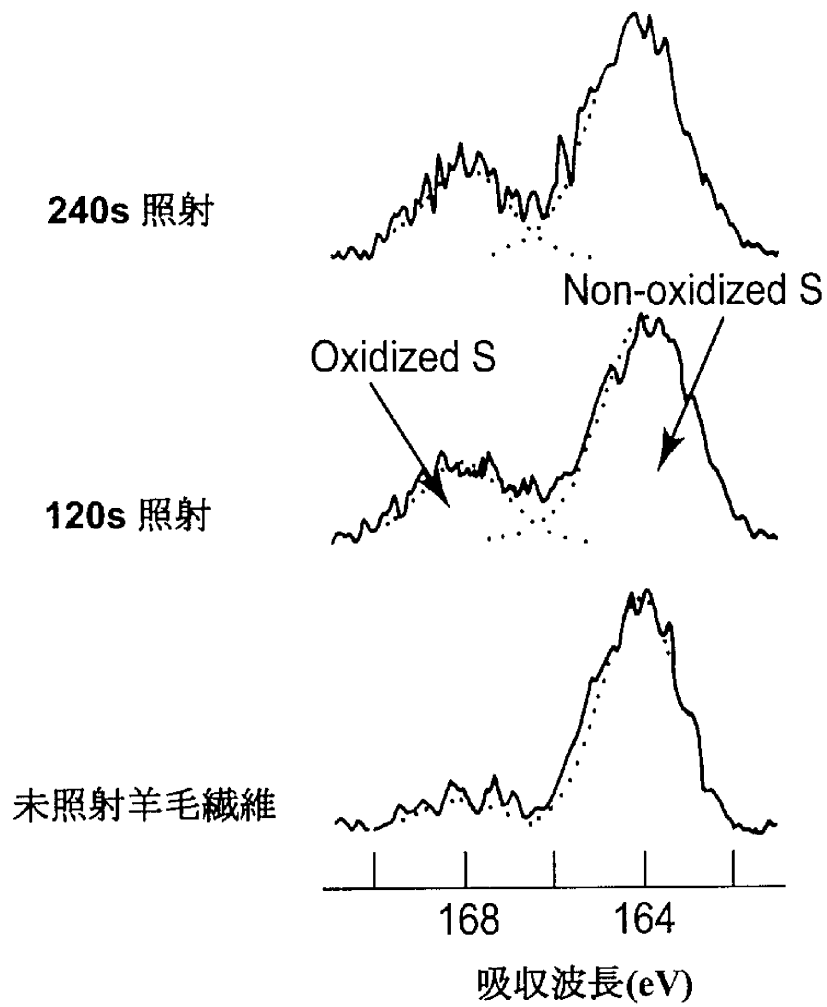


図 3-16 アルゴンプラズマ照射 (プラズマ出力 100W、120s および 240s) した M-羊毛繊維の S2p スペクトル

3. 4. 結 論

この章ではアルゴンプラズマ照射によっておこる羊毛繊維表面変化をエッチングと酸化反応の2つの立場から検討した。

RF 電力 100W で 90s~180s 間アルゴンプラズマ照射で代表的な品種の羊毛繊維は品種に関係なく優れた防縮性が付与されることを前章で認めた。

この照射時間範囲に羊毛繊維表面に起こる減量は $3.39\text{-}6.78\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と計算され、30-60mm の厚さの層がエッチングされたことに相当し、ジサルファイド (SS) 結合が多量含まれる硬いA層の約 1/3~2/3 の深さまで達していると判断される。これによって表面脂質層は剥離され親水化も進むとともにエッチングに伴い、羊毛繊維表面形状がどのように変化しているか3種の性能の異なる顕微鏡で観察した結果、走査型電子顕微鏡 SEM による観察で M-羊毛繊維表面にはアルゴンプラズマ照射で生成した低分子分解物残渣が見られるとともにスケール先端が潰れていることが分かった。

超深度3次元形態計測顕微鏡で1本の羊毛繊維の同じ場所でプラズマ照射の前後および水を含んで膨潤したと考えられる状態で観察した結果、M-羊毛繊維、N-羊毛繊維共にアルゴンプラズマ照射するとスケール先端が爛れたように損傷していることは発見され、それを水に浸してもその状態は変わらず明らかに損傷していることが分かった。しかし、それによってスケールが開いたり閉じたりするような大きな変化がないことが超深度3次元形態計測顕微鏡付属の測定装置で表面の高低差を計測した結果から明らかになった。

顕微鏡写真の結果からもアルゴンプラズマ照射で羊毛繊維は表面がエッチングされていることが明らかになったがそれはスケールの開閉というような大きな変化ではなく、表面全体が薄く削り取られ、硬いA層が表面に現れていることから繊維間凝集力が高まり、繊維間移動が起こりにくくなっていると考えられる。

次に酸化反応は羊毛繊維表面でどのように進行しているか追求した。

FT-IR/ATR 測定では、羊毛繊維の場合 1600cm^{-1} における赤外線浸透の深さは $0.4\mu\text{m}$ でシグナル発生源は大部分がキューテイクル ($400\text{-}500\mu\text{m}$) 領域に相当する。プラズマ照射試料のスペクトルからは、照射によるアミド、水酸基あるいは酸化性基の変化を期待したが未照射とほとんど差が確認できなかった。

アルゴンプラズマを照射したときに M-羊毛繊維表面にどのような化学組成変化が起るのかを XPS スペクトルから検討し、次のような結論を得た。

(1) アルゴンプラズマを照射すると、N/C および O/C 原子比増加するが一方、S/C 原子比の変化は、前者の二つに原子比にくらべ少ない。アルゴンプラズマを照射すると、C1s、N1s、O1s、および S2p スペクトルに変化が現れ、C1s、O1s スペクトルの変化は、C-O、C=O、C(O)O 成分の生成に起因する。

(2) N1s スペクトルの変化は、ほとんどない。Ar⁺イオン、電子の攻撃によって、アミノ基、アミド基を構成している N-C、N-H 結合が切断され難いことを物語っている。

(3) S2p スペクトルの変化は、アルゴンプラズマ照射によって S-S、S-H 基の一部が酸化され、SO、SO₂、SO₃ 基のような酸化された官能基が生成する。

以上の結果よりアルゴンプラズマ照射により繊維表面に C-O、C-N、C=O、C(O)O 基や酸化性の S 基のような、水との相互作用の強い官能基が生成し、羊毛表面は親水性に変化する事が確認された。

以上、アルゴンプラズマ照射により羊毛繊維表面はエッチングを受けて表面の形態と化学組成に変化を生じていることが明らかになった。

文 献

1. N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic, Lancaster, PA, (1996).
2. M. Tahara, K. Demizu and T. Takagishi, *J. Text. Mach. Soc.*, **3**, 51-57 (1995).
3. J. Dai, M. Hamberger and A. Bean *Aust. J. Phys.*, **48**, 939-951 (1995).
4. T. Klausen, H. Thomas, H. Höcker, 9th International Wool Textile Research Conference, 241-248 (1995).
5. R. Molina, P. Jovancic, E. Bertran and P. Erra, *Surf Interface Anal.* **35**, 128-135 (2003).
6. JIS L 1707 5.1.3.C (Test methods for water absorbency of Textiles)
7. N. Inagaki, K. Narushima and S. K. Lim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 96-103 (2003).
8. 新井幸三著、「羊毛繊維の超分子構造と機能」エヌ・ティー・エス出版
9. G. Beamson and D. Briggs, High Resolution XPS of organic Polymers, Wiley, (1992).
10. R. Molina, P. Jovancic, F. Comelles, E. Bertran and P. Erra, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, 1469 (2002).
11. X. J. Dai, F. M. Elms, G. A. Gerge, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1461 (2002).

第4章アルゴンプラズマ照射羊毛繊維の力学特性と防縮性

4.1 緒言

前章までに羊毛繊維はアルゴンプラズマ照射すると羊毛繊維表面で強い酸化反応が起こり、新しく C-O、C=O、C(O)O のような多量の酸素官能基が生成し、また S-S や S-H 基の一部が酸化され、SO、SO₂ や SO₃ 基のような酸化された官能基が生成し、羊毛繊維表面の化学組成が確実に変化していることが XPS の結果から明らかになった。同時に、高分子鎖の分解反応により、羊毛繊維表面に低分子分解物が生成されることも SEM 写真観察の結果から見出された。また、防縮性能に効果的なアルゴンプラズマ照射条件ではスケール表面層を形成するエキソキューティクル上部の 1/2~2/3 が脂質層と共に削り取られ、A 層が露出し、表面の性質が疎水性から親水性に変化することが分かった。またこの作用は羊毛最表面に限られていることも確かめられている。

その時、短時間のアルゴンプラズマ照射によって羊毛繊維のフェルト収縮が確実に抑制されることが前章までに確認されている。

前述のようにアルゴンプラズマ照射が羊毛繊維の最表面だけに留まり、バルクの性質に影響を与えていないとしたらアルゴンプラズマ照射によって羊毛繊維の力学特性はどのように変化しているか確認する必要がある。M-羊毛および N-羊毛の羊毛トップからそれぞれランダムに選んだ 100 本の羊毛単繊維を抜き取って強伸度を測定した。その時、測定に使った羊毛の太さの変化も比較し、単位太さあたりの強伸度を比較した。

次に今までの実験では、羊毛繊維の 1 本単位で表面の性質などを考えてきたが羊毛繊維のフェルト収縮は繊維同士が絡み合うことによって発生することを考え、ここでは羊毛トップを使って実際の編織物の洗濯収縮挙動を調べるモデルとしてその性質を調べることにした。繊維のゆるい塊である羊毛トップを水中で攪拌するとフェルト収縮は容易に起る。実験では羊毛トップをアルゴンプラズマ照射の有無およびそれらを水中に浸した場合の隣接繊維間にどんな作用が起っているか、その相互作用を数値的に的確に把握する方法を検討した。種々、検討した結果、テンシロン型の引張試験機を使って、トップの引張強度を測り、繊維間力とするのが最も合理的であると考えて採用した。すなわち、一定長さの未照射、アルゴンプラズマ照射羊毛トップおよびそれらを水に浸し、

水分率 100%にした羊毛トップを引張試験機でゆっくり引張ったときの引抜抵抗を測定し、それを羊毛繊維間の凝集力（接着力）とし、その値とフェルト収縮との関係を調べることを考えた。引抜強度が大きい値を示すことは繊維間凝集力が強く、繊維間の移動が少なく、フェルト収縮が起こりにくいことを示す。

また、この引抜強度と繊維間凝集力との相関性が高いとする考え方の妥当性を確かめるために凝集力を低下させる方向に働くと考えられる希薄なアミノポリシロキサン溶液による羊毛繊維トップの柔軟処理で引抜強度がどのように変化し、フェルト収縮挙動にどのような変化を生ずるか考察した。

また、この繊維間凝集力を増減させる要素が羊毛繊維表面のどのような性質によるものか調べた。羊毛繊維一本、一本の摩擦係数および摩擦係数の差はこの繊維間凝集力にどのように関与しているかも考察した。

この表面の化学組成変化および形態変化は羊毛繊維表面の摩擦係数にどのような変化をもたらすだろうか。

Monge[1]により羊毛のスケールの形態とフェルト収縮との関係が提示され、羊毛繊維の収縮現象はスケールの「摩擦係数の異方性」によるとする説である。Monge [1]の説はその後、Shorter[2][3][4]その他 Speakman[5]、Martin[6]によって継承され、現在のフェルト化説のほとんどは、洗濯によって繊維が根元方向に移動することによってフェルト化が起こることを原点としている。

羊毛表面は硬いスケールによって覆われており、うろこ状の表皮を有する繊維を根元から毛先へスライドする場合（スケール方向）と毛先から根元へスライドする場合（反スケール方向）に摩擦力に差が生じる。羊毛繊維集合体に攪拌など機械力が加わった場合、摩擦係数の小さいスケール方向、つまり根元方向に個々の繊維は移動する。すなわち、反スケール方向の摩擦係数が著しく大きいことがフェルト化の主因となるとする考え方である。

第3章の結果から羊毛繊維はアルゴンプラズマ照射前後およびアルゴンプラズマ照射した試料を、水中に入れてもスケール先端が立ち上がったり、閉じたりすることがないことが超深度3次元形状測定顕微鏡付属の光学的高低差測定装置による観察や湿式走査型顕微鏡による観察から明らかになっており、本研究の結果からは、アルゴンプラズ

マ照射によるフェルト収縮防止の発現がスケール先端の変化による μ_a の増大によってのみ起こるのではなく、スケール表面全体が変形することによる効果とするのが妥当と考えられる。もう一つの考え方は本来、羊毛表面には非ケラチン蛋白質と脂質が均一に分布しているわけではなく特定の領域に集中しているのでアルゴンプラズマ照射で一律に同じ厚さの層が削り取られるのではなく照射前の表面より凹凸が大きくなっていると考えられる。表面は硬い、ジサルファイド成分の多い A 層が露出し、当然、全体が粗面になり、摩擦係数も大きくなると予想される。しかし、それはスケールの先端だけの問題ではなく羊毛繊維表面全体の変化と考えなければならない。

これらのことを確かめるために M-羊毛および N-羊毛の動的および静的摩擦係数を測定し、 μ_a - μ_w を計算し、フェルト収縮との関係を検討することにした。

フェルト収縮のメカニズム究明のために別の角度から未照射およびアルゴンプラズマ照射した羊毛トップの嵩高性を測ることで繊維間距離（空隙率）を比較し、フェルト収縮との関係を考察した。また、繊維の直径と摩擦差には反比例関係があるとする Scokne ら[7]の研究もある。

これらを要約すると本章では、アルゴンプラズマ照射によって繊維集合体物性および単繊維物性がどのような影響を受けるかを明らかにするため、乾燥および湿潤状態における（1）単繊維の力学特性を測定、（2）羊毛トップの引抜強度の測定および（3）単繊維 1 本の動的および静的摩擦係数測定結果とフェルト収縮率との関係を調べることによってアルゴンプラズマ照射による羊毛繊維のフェルト収縮防止のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

4. 2 実 験

4. 2. 1 羊毛試料

フェルト収縮の実験には前記のように工程応力のかかっていない羊毛トップを用いた。具体的には、細くて柔らかく、スケール数も多いためにフェルト収縮の起こりやすいとされる平均直径 $18.9\mu\text{m}$ のメリノ羊毛（M-羊毛）と、主として紡毛織物などに用い

られる太くて弾力性が強く、硬くてスケール数も少ないためにフェルト収縮が起こりにくいと考えられている 38.0 μm のニュージーランド産羊毛コリデール種 (N-羊毛) の 2 種類の羊毛を選んで用いた。これら羊毛の原毛は、常法にしたがって非イオン系およびアニオン系界面活性剤を含む 40 $^{\circ}\text{C}$ の洗浄液中で 30 分間洗い、乾燥させた。

さらに、繊維の可紡性を向上させるために、植物油主体のエマルジョンによるオイリング、コンデショニングをした後、羊毛繊維はカーデングによってスライバー状にし、そのスライバーから一定量を抜き取ったものを実験試料とした。

また、M-羊毛繊維を常法にしたがってジクロロイソシアヌール酸 (DCCA) と酸性亜硫酸ソーダで処理して得られた防縮処理繊維 (以下、塩素処理羊毛繊維と略す) も実験試料に加え、アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維と防縮効果を比較した。

また、アミノポリシロキサン処理試料はプラズマ処理羊毛を 0.05% から 1.0% に希釈したアミノシリポリシロキサン (BASF 社製 Basolan MW Micro) 溶液中に浴比 1:20 で 25 $^{\circ}\text{C}$ 、5 分間浸漬し、そのまま取り出して絞り率、約 70% で脱液、110 $^{\circ}\text{C}$ 、3 分間乾燥後、130 $^{\circ}\text{C}$ 、2 分間、熱固着を行い、試料とした。

4. 2. 2 アルゴンプラズマ処理装置と照射条件

羊毛繊維のアルゴンプラズマ照射には、自作したプラズマ照射装置を用いた。この装置は、パイレックスガラス製円筒状の反応器 (直径 180mm, 高さ 290mm) と油回転真空ポンプと拡散ポンプからなる真空排気装置 (大亜真空株式会社製、DSSO-422 型) とをフランジを介して連結したものである。プラズマを発生させるための電気エネルギーは、パイレックスガラス製円筒に沿って設置した銅の電極を通して容量結合型で高周波電源 (サムコインターナショナル製、周波数 13.56MHz、RFG - 300 型) につながっている。

一定量の羊毛繊維をパイレックスガラス製反応器につめた後、反応器内の圧力を 10 $^{-2}$ Pa にまで減圧し、羊毛繊維表面に吸着している空気、水を除去した。その後、反応器内にアルゴンガスを吹き込み、反応器内に残存する空気を置換した。つづいて、反応器内の圧力を 0.13Pa に調整し、所定量 (25 - 100W) の高周波電源を投入し、アルゴンプラズマを発生させ所定時間 (5s - 600s) 羊毛繊維を処理した。このアルゴンプラズマ処理した

羊毛繊維は、次の洗濯実験をするまでの間、デシケーター中に保管した。

4. 2. 3 単繊維の力学特性

20°C,65%RHで24h水分率を調整した調湿羊毛繊維を乾燥時の測定試料とした。また、20°C水中に1h浸漬した羊毛繊維を湿潤時の測定試料とした。羊毛繊維試料一本をつかみ間隔20mmで固定し、シングルコラム型引張試験機（オリエンテック社、STA-1150型）を用い、引張り速度10±1mm/minで切断強伸度、初期弾性率および強伸度曲線を測定した。測定には乾燥および湿潤状態の羊毛繊維トップからそれぞれ、ランダムに抽出した100本の羊毛繊維について上記の方法で測定し、それぞれ、100本の平均値を切断強度、伸度および初期弾性率（ヤング率）とした。繊維断面積(D)は、引張試験測定前の羊毛繊維の繊維径を光学顕微鏡（×400）で計測し、円筒を仮定して求めた。引張強度(σ)、伸度(ε)、初期弾性率（ヤング率G）は、JIS L 1095 9.13 に定める立ち上がり時の強力をT、試料の始長L、切断時の長さL'および初期引張抵抗度(勾配)をT_iとし、それぞれ(1),(2)および(3)式を用いて計算した。

$$\sigma = \frac{T}{D} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{L' - L}{L} \times 100 \quad (2)$$

$$G = \frac{T_i}{D} \quad (3)$$

4. 2. 4 羊毛トップの繊維間引抜強度

羊毛スライバーを引張った場合の繊維間引抜抵抗力をトップの引張強度で測定した。アルゴンプラズマ照射羊毛スライバーおよび未照射羊毛スライバーの引抜強度は、島津製作所製オートグラフAG-500A引張試験機を用い、引張速度200mm/min一定で測定した。その際の掴み巾は75mm、掴み長さは200mmである。試料は標準状態で24h以上放置した試料を乾燥試料とし、蒸留水中に24h浸漬後、絞り率100%にマングルで絞った試料を湿潤試料とした。試料の取付けの際に、撚が掛からないように注意する必要がある。

る。試料毎に引抜強度を 30 回測定し、その平均値を求めた。

4. 2. 5 摩擦係数の測定

羊毛繊維の静摩擦係数および動摩擦係数の測定は、JIS L 1015 7.13 に従って行い、レーダ式摩擦係数測定装置（葵精機研究所、T1 型を使用した。測定は同じ繊維同士をこすり合わせる方法で行った。最初に、外形 8mm のクロムメッキ製円筒表面に試料と同じ羊毛繊維を円筒軸と平行に且つ隙間なく並べたものを用意した。次に、20°C、65%RH、で 24h 以上調湿した長さ 60mm の繊維 1 本の両端に荷重（初荷重）を取り付けた試料を作製し、これを回転できる円筒中央に回転軸に垂直に懸け、その一端をトーションバランスのフックに接続した。

静摩擦係数（ μ_s ）の測定は円筒を停止させ、繊維の両端のバランスが失われるときの荷重をトーションバランスによって求めた。

動摩擦係数（ μ_d ）の測定は円筒を周速度 90cm/min で回転させ、繊維の両端がバランスするときの荷重を求めた。静摩擦係数（ μ_s ）および動摩擦係数（ μ_d ）は(4)式によって算出し、60 回の測定値の平均値を小数 3 桁まで求めた。ここで、W は繊維両端にかかった初荷重[cN]、m はトーションバランスの読み[cN]である。湿潤状態での測定には、繊維を 20°C の水に 24 h 以上浸せき後、余剰の液体を絞り率が 100% と一定値になるようにマングルで調整し、試料とした。測定は羊毛繊維のスケール方向および逆スケール方向で行い、それぞれ、摩擦係数を μ_w および μ_a で示した。

$$\mu_s \text{ and } \mu_d = 0.733 \log \frac{W}{(W-m)} \quad (4)$$

4. 2. 6 単繊維の直径

繊維直径は、JIS L1081 C 法、レーザースキャンによる方法に従い、試験機にパイヤー社製 FDA-200 を用いて測定した。1 回の測定に羊毛繊維 2,000 本を用い、10 回の測定結果の平均値を求めた。

4. 2. 7 羊毛トップの嵩高性

未処理羊毛およびアルゴンプラズマ照射羊毛のかさ高性は JIS L1095-1999B に準じて測定した。短辺 2.5cm,長辺 5.0cm の容器に試料羊毛トップを詰め、荷重 3.92cN/cm^2 と 7.84cN/cm^2 の2段階で加圧、そのときのかさ高性 (cm^3/g) を比較した。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 単繊維の力学物性

アルゴンプラズマ照射が羊毛の最表面だけに留まり、バルクの性質に影響を与えていないとしたらアルゴンプラズマ照射によって羊毛繊維の力学特性は変化していないはずであり、確認する必要がある。M-羊毛および N-羊毛トップからそれぞれ、ランダムに羊毛繊維 1 本ずつ、100 本を抜き取って引張試験を行った。その時、測定に使った羊毛の太さの変化も比較し、単位太さあたりの強伸度も比較した。

力学特性は乾燥状態および湿潤状態における羊毛単繊維の引張強度、伸度、および初期弾性率（ヤング率）を測定し、アルゴンプラズマ照射による繊維全体の性質がどのように変わるか調べた。測定は羊毛単繊維を 1 本ずつ、100 回測定し、その平均値を測定値として表 4-1 に示した。表 4-1 から、アルゴンプラズマ照射した羊毛単繊維の引張強度、伸度および初期弾性率（ヤング率）はアルゴンプラズマ照射をしていない未処理羊毛試料とほとんど差がないことが分かった。ただし、N-羊毛の乾燥試料のヤング率は若干低下している。これらの力学的特性にほとんど変化が生じなかったことは、アルゴンプラズマ照射は、羊毛繊維の内部にまでは何らの影響も及ぼしていないことを示している。

図 4-1 に未処理およびアルゴンプラズマ照射羊毛繊維の乾、湿状態の伸張—歪曲線を示す。この 2 つの伸張—歪曲線は全く同じ曲線を描き、両者間には差がないことがわかる。このことからアルゴンプラズマ照射により羊毛繊維のバルクの性質には変化がないことを示唆している。

力学特性はほとんど変化しないが乾湿状態の繊維のクリンプの大きさは、繊維集合体の絡み合いに影響を及ぼし、繊維の一方向への移動すなわち、防縮性に微妙に影響する

と思はれる。この点に関して、伸張初期の S 字型曲線はクリンプの変形を反映しているが、プラズマ処理によって全くこの領域の曲線の形に変化は見られないことからアルゴンプラズマ照射によって羊毛繊維のクリンプが抗フェルト性に何ら影響を与えていないことがわかる。

表 4-1 アルゴンプラズマ照射した M - 羊毛および N-羊毛の力学的特性

力学的特性		M - 羊毛		N-羊毛	
		未照射	プラズマ照射	未照射	プラズマ照射
引張強度(10^{-2} Mpa)	乾	1.4±0.12	1.3±0.23	1.5±0.13	1.6±0.16
	湿	1.2±0.11	1.2±0.17	1.3±0.11	1.5±0.17
伸 度(%)	乾	29	27	35	38
	湿	54	50	61	46
ヤング率(10^3 Mpa)	乾	2.7±0.22	2.4±0.26	3.8±0.41	2.8±0.56
	湿	1.4±0.21	1.2±0.18	1.5±0.20	1.6±0.15

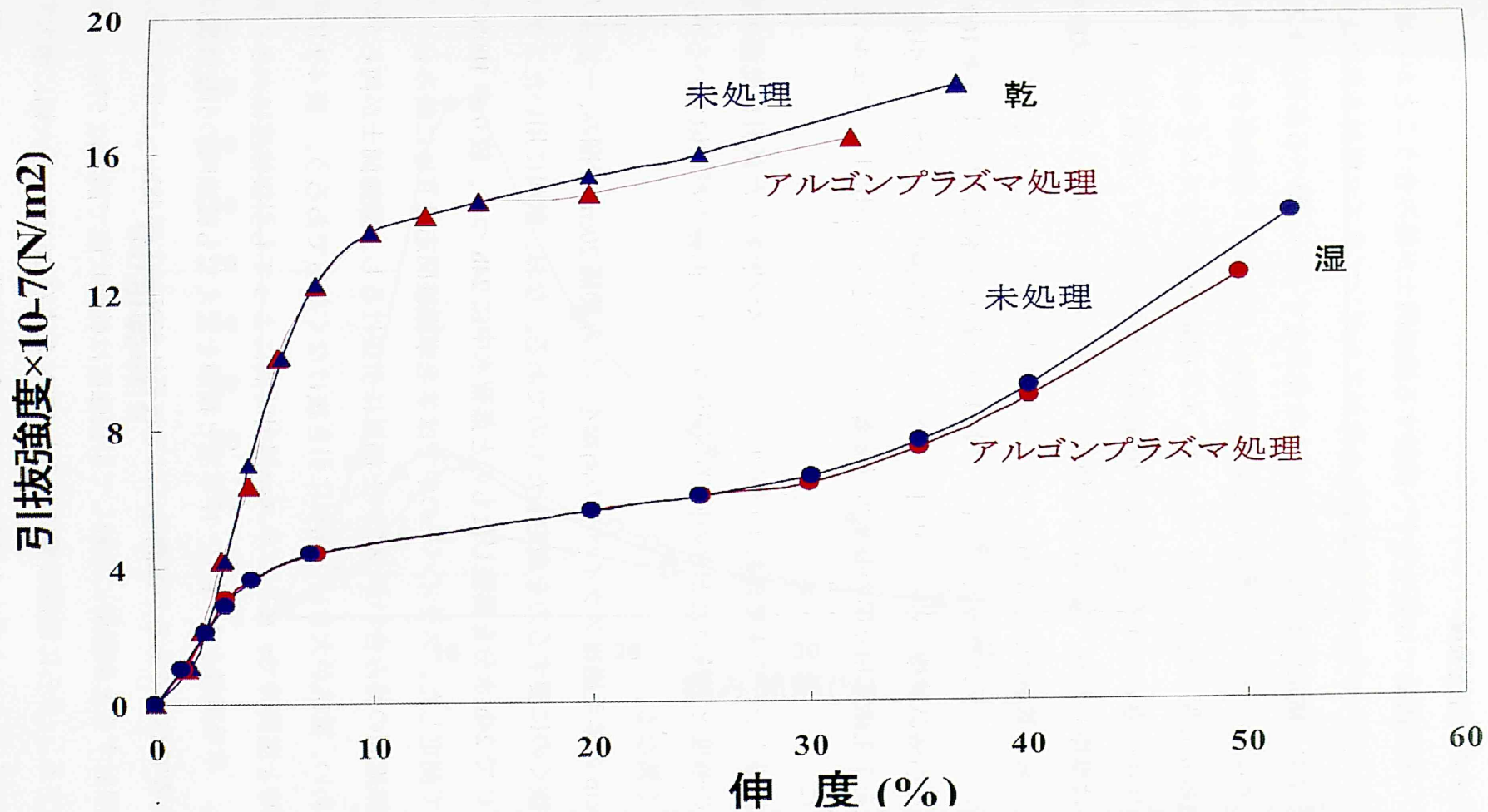


図 4-1 M-羊毛繊維の伸張—歪曲線

未照射(乾) ▲, 未照射(湿) ●, プラズマ照射 100W, 180s(乾) ▲, プラズマ照射 100W, 180s(湿) ●

4. 3. 2 羊毛トップの引抜強度

フェルト収縮が一本の繊維では発生せず、隣接する繊維同士が絡み合うことから始まることを考えると羊毛トップのような繊維集合体がアルゴンプラズマ照射されたときの繊維集合体を構成する繊維同士がお互いにどんな作用をするか、調べる必要がある。未照射羊毛繊維、アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維およびそれらの繊維集合体を水中に浸した場合の繊維相互間の作用の違いからフェルト収縮のメカニズムを考察することを考えた。その作用の違いを知るためにこの繊維集合体を曲げたり、圧縮したり、せん断したりあるいは摩擦したり、色々な力を加え見たがテンシロンのような引張試験機で引張ったときに最も数値的に差が明らかにできることがわかった。すなわち、一定長さの未照射、アルゴンプラズマ照射羊毛トップおよびそれらを水に浸し、水分率 100%にした羊毛トップを引張試験機でゆっくり引張ったときの引抜強度、すなわち、引抜くときの抵抗値の差を羊毛繊維相互間の凝集力（接着力）の差として測定し、フェルト収縮との関係を調べた。

図 4-2 に M-羊毛繊維トップの未処理およびアルゴンプラズマ照射した試料を乾湿状態で引き抜いたときの強度と引抜けたときの伸びの関係を示す。曲線の形は似ているが引抜きにくさは大きく異なる。

表 4-2 は長さ 30cm の羊毛繊維スライバーの両端をつかみ間隔 20cm で掴み、一定張力で引張って、引き抜くのに要する力を測定したものである。なお、試料に用いたスライバーは 65%RH, 20°C で 24h 水分を調整したものと蒸留水中に 24h つけ、絞り率 100%で絞った試料について測定した。スライバーの中では羊毛単繊維同士は互いに絡み合っているが、もしこの繊維間の絡み合いが少ないと簡単に引抜けるし、繊維同士が何らかの作用で強くからみあい、抵抗が大きいと簡単に引き抜けなくなるであろう。表 4-2 に明らかのように乾燥時と湿潤時で、またプラズマ照射時間によっても引抜強度は大きく異なることがわかる。羊毛繊維を M 羊毛、N 羊毛と種類を変えても乾燥時の引抜強度は前者 28N および 後者で 13N であるが湿潤時にはそれぞれ 57N および 48N へと増大する。アルゴンプラズマ照射すると未照射に比較して引抜強度は乾燥状態で前者は 57N へ、後者は 82N へと増大する。さらに湿潤状態になると 179N および 263N へと大幅に増大する。このときアーヘンフェルトボール試験法によって洗濯試験したときのフェルト収

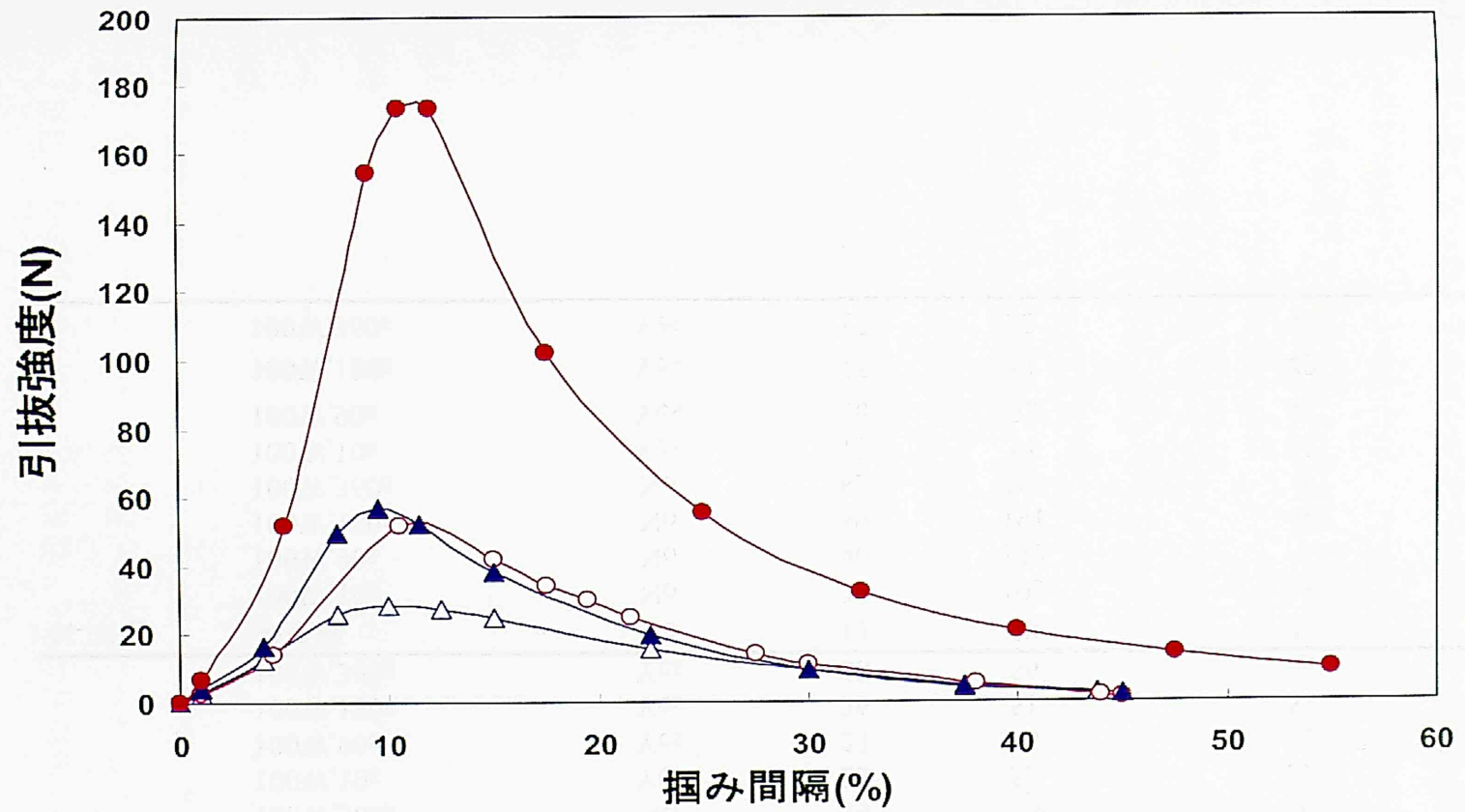


図 4-2 M-羊毛トップのプラズマ照射の有無および乾湿状態における引抜強度と伸びの関係
未照射乾 (△) 未照射湿 (▲)、100W,360s プラズマ照射乾(○) 100W,360s プラズマ照射湿 (●).

表 4-2 未処理、アルゴンプラズマ照射およびアルゴンプラズマ照射後シリコン処理した M-羊毛、
N-羊毛トップの乾湿状態における引抜強度比較

羊毛の種類	プラズマ処理条件	シリコン処理 (1ml/L)	引抜強度(N)		収縮率(%)
			乾	湿	
M-羊毛	未処理	No	28	57	51
	100W,10s	No	31	117	19
	100W,90s	No	50	155	5
	100W,180s	No	53	165	4
	100W,360s	No	59	179	3
	100W,10s	Yes	23	55	52
	100W,90s	Yes	23	56	52
	100W,180s	Yes	26	51	51
	100W,360s	Yes	28	56	54
	N-羊毛	未処理	No	13	48
100W,10s		No	26	102	18
100W,90s		No	46	145	7
100W,180s		No	59	191	6
100W,360s		No	82	263	4
100W,10s		Yes	15	51	41
100W,90s		Yes	16	52	43
100W,180s		Yes	15	51	42
100W,360s		Yes	17	52	43

縮は未照射羊毛繊維での前者が 51%、後者 40%と著しく収縮して小さく、硬くフェルト
ト収縮したのに対し、アルゴンプラズマ照射した羊毛トップは前者 3%、後者 4%とほと
んど収縮しなくなった。アルゴンプラズマ照射による引抜強度の増大はアルゴンプラズ
マ

照射によって羊毛繊維間のすべりが失われるためであると考えられる。特に水中での急激な繊維間凝集力すなわち繊維間接着力の増大が羊毛繊維のフェルト収縮抑制の最大要因であると考えられる。この性質はアルゴンプラズマ照射によってのみ発現するもので繰り返し、水洗いしてもその特性は全く変わらない。しかし、この繊維間凝集力、繊維間接着力の増大が羊毛繊維表面のどのような変化に起因するものか現段階では不明である。しかし、この状態を繊維間の接着という立場から考えると、なぜくっつくかは接着ハンドブックによれば[8] (1) は接着している 2 物体の界面にある最前線の分子あるいはイオンやセグメントのような分子に相当するもの間の引張り合いが接着力でその本体はファンデルワールス力と水素結合であり、(2) は凹凸に基く引っ掛かりや接着していない部分が細孔となるために負圧の発生が機械的な離れにくさの原因になると言う考え方、(3) はアルゴンプラズマ照射で表面が硬くなり粘弾性的変形に力と時間を要し、離れにくくなるからくっついていると言う考え方(4) は電気二重層による引張り合いなどが考えられるが接着の原因が物理、化学あるいは生体学的な要因によると考えられ、現段階でアルゴンプラズマによる繊維間接着力の増大を結論づけるのは難しい。

しかし、このようにして羊毛繊維間接着力が増して繊維間のすべりを失った試料をアミノポリシロキサン水溶液 (1ml/L) に常温で 5 分間浸漬し、乾燥して 130°C で 2 分間熱固着すると羊毛繊維表面がシリコン樹脂の極薄膜で覆われ、その平滑作用により、羊毛繊維間のすべりが回復し、湿潤状態での引抜強度で見ると M-羊毛で 179N を示した処理試料のそれが 56N に、また、N-羊毛でも同様に 263N が 52N に著しく低下し、繊維間のすべりやすい状態がアルゴンプラズマ照射前の状態に完全に戻っている。そのときのアーヘンフェルトボール試験法による収縮率も前者が 54%、後者が 43% と未照射の羊毛トップの収縮よりさらに大きくなった。図 4-4 にはアルゴンプラズマ処理した羊毛繊維をシリコン 1ml/L 溶液で柔軟処理した場合の引抜強度の変化を示し、図 4-5 にはその場合の防縮性の変化を示す。この変化はメリノ羊毛もニュージーランド羊毛の場合も同じである。

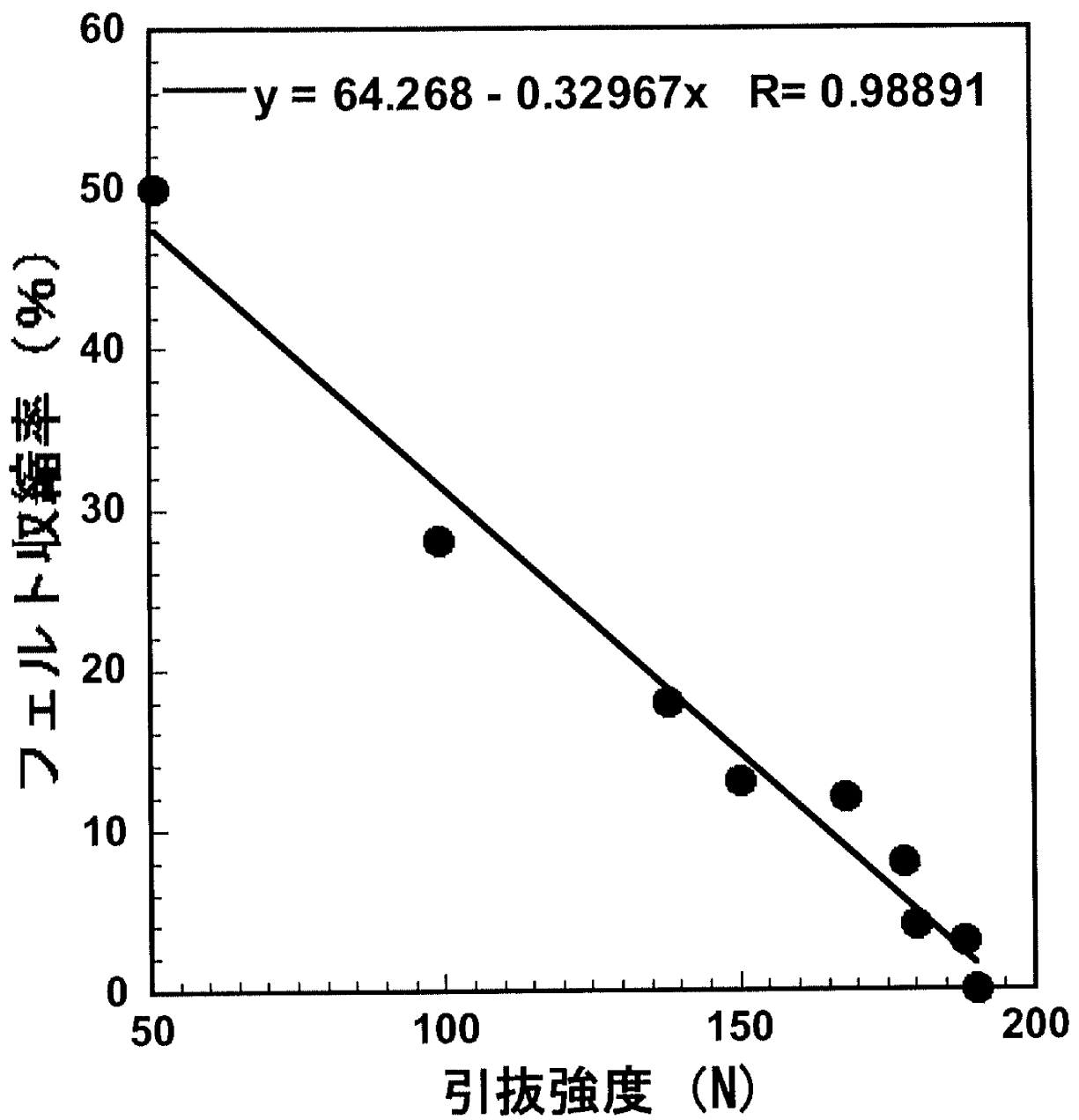
このアルゴンプラズマ照射による繊維間凝集力(接着力)増大によるフェルト収縮抑制とシリコン樹脂による繊維間凝集力(接着力)低下の事実からアルゴンプラズマ照射

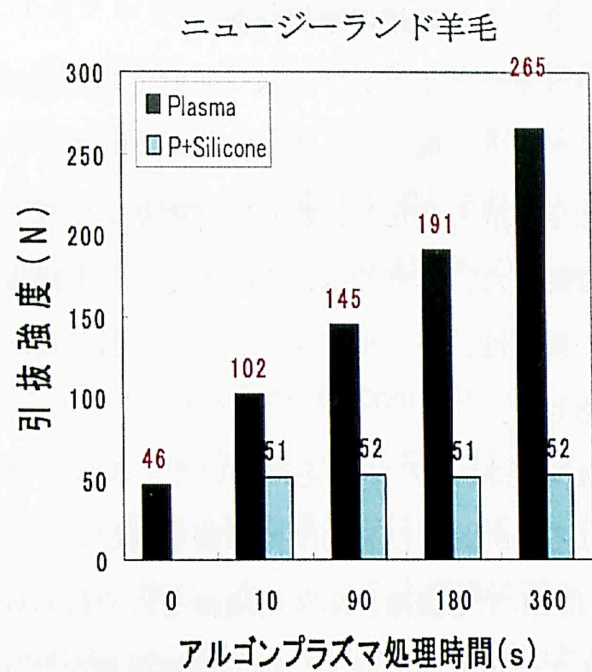
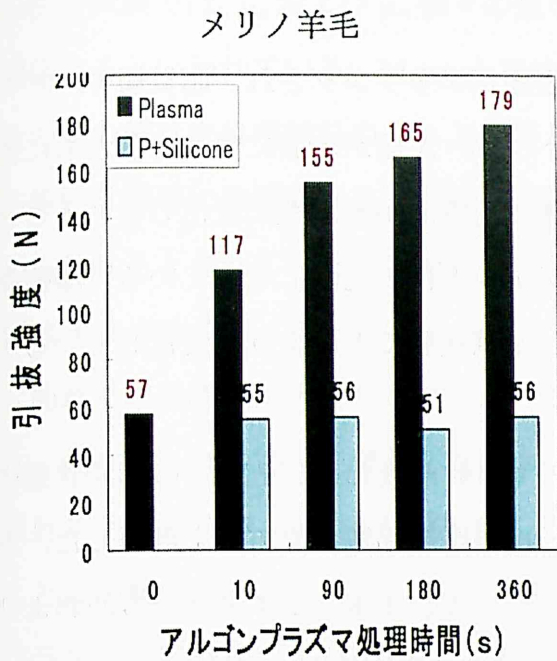
によるフェルト収縮抑制のメカニズムを検討することにする。

羊毛繊維間のすべりは羊毛繊維表面キューテイクルの脂質層がとれて A-層に変わり、さらに A-層表面に多量の C=O および C(O)O 基が存在することと関係が深いと予想される。また、アルゴンプラズマ照射でフェルト収縮しなくなった羊毛繊維を希薄なアミノポリシロキサン溶液で処理するとフェルト収縮性がなくなるのは、この A-層表面に存在する C=O および C(O)O 基がアミノポリシロキサン封鎖され、アミノポリシロキサンで覆われた表面に変化したためと考えられる。このように羊毛表面が変化した 3 種の試料すなわち未照射の羊毛繊維、アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維、さらにはアルゴンプラズマ照射し、さらにシリコン処理した羊毛繊維のフェルト収縮を測定し、表 4-2 に付記している。

既に検討したようにアルゴンプラズマ照射した M-羊毛繊維は 51%、N-羊毛繊維は 40% であったフェルト収縮率が 3% と 4% に改善される。このプラズマ処理して防縮性となった羊毛繊維にさらにシリコン処理を施すとフェルト収縮は 3% から 54% へ、4% から 43% へとプラズマ照射する前の羊毛繊維の状態にもどってしまう。この結果は繊維間のすべりが失はれるとフェルト収縮が抑制され、すべりが回復するとフェルト収縮が起こることを示している。プラズマ処理すると、脂質層が失われ、A-層が最表面に露出し、さらに C=O、C(O)O 基など水と相互作用の強い官能基が表面に形成される。この表面は繊維間のすべりが極度に低下している。この繊維間のすべりの低下がフェルト収縮を抑制していると考えられる。

図 4-3 に引抜き強度とフェルト収縮防止効果の関係を示す。両者の間には 0.99 の相関があり、アルゴンプラズマ照射で繊維集合体が硬くなり、繊維間凝集力が増大することがフェルト収縮防止になることを示す。





4-4 アルゴンプラズマ処理時間と引抜強度に及ぼすシリコン後処理(1ml/L)の影響

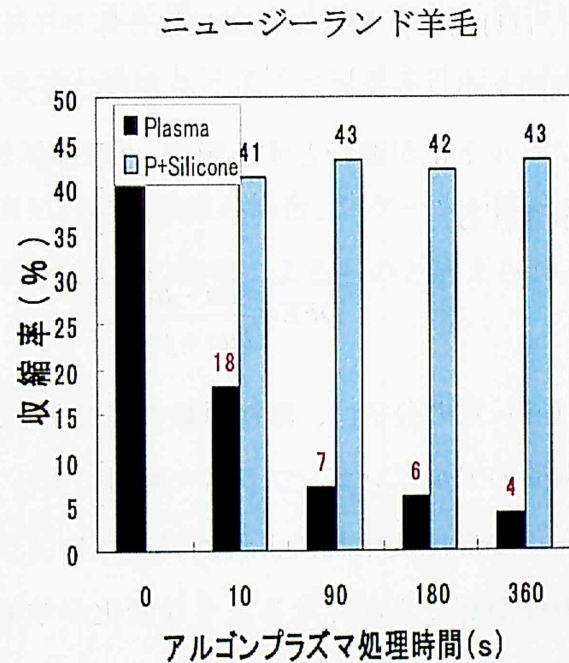
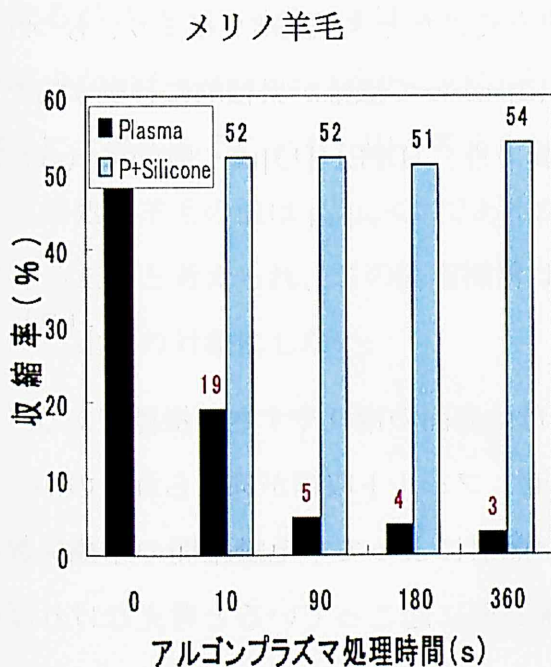


図 4-5 アルゴンプラズマ処理時間の収縮率に及ぼすシリコン後処理(1ml/L)の影響

4. 3. 3 単繊維の摩擦係数

第3章でアルゴンプラズマ照射で羊毛繊維最表面がエッチングされ、脂質層やエピキューテイクル層がとれて、硬いジスルフィド結合の多いA層が表面に現れるとともに表面化学組成も変化し、新しい官能基が生成し、疎水性表面が親水性に変化していることも確認した。本章では、このとき、羊毛繊維のフェルト化の定説になっている「摩擦係数の異方性」がアルゴンプラズマ照射前後および湿潤状態でどのように変化しているか確認した。

M-羊毛およびN-羊毛についてアルゴンプラズマ照射前後およびそれらの膨潤状態における動的小および静的摩擦係数を測定し、スケールの摩擦係数の異方性を計算した。表4-3にM-羊毛繊維、N-羊毛繊維それぞれ600本について、1本、1本スケー方向および反スケール方向の静的、動的摩擦係数を測定した結果の平均値をまとめたものである。図4-6にはこれらの値から計算した各状態における摩擦係数の差 $\mu_n - \mu_w$ の値を図示する。ここで μ_n および μ_w は、繊維の根元方向および先端方向への摩擦係数である。防縮性には $\mu_n - \mu_w$ の値の大きさが大きく関係することが多くの研究者によって指摘されている[9]、[10]、[11]、[12]。特に羊毛繊維集合体が圧縮変形を受けたとき、繊維が絡まり、もつれ、繊維同士がロックされ、そこを基点に根元方向に向かって繊維が累積的に移動するためにフェルト化が進むとする説で、「摩擦係数の異方性」(DFE) [13]は一般的に(5)式で示される。

$$DFE = \frac{(\mu_n - \mu_w)}{(\mu_n + \mu_w)} \quad (5)$$

(5)式の分子は、摩擦係数の差であり、分母は表面の滑りやすさの指標である。短時間のアルゴンプラズマ照射によってなぜ、フェルト収縮が抑えられるのか、スケールの形態変化説によればアルゴンプラズマ照射によって羊毛繊維間の摩擦係数の異方性が起こらなくなるような変化が羊毛繊維表面に起こっていると考えなければならぬ。

アルゴンプラズマ照射すると羊毛繊維はフェルト収縮しなくなる事実から(5)式の分子が小さくなり摩擦係数の差が減少し、分母が大きくなりすべりにくくなっていると考えられる。

洗濯試験では、 μ_a および μ_w 個々の値の大小よりも Wet における $\mu_a - \mu_w$ 値がより大きく関係するといわれている。M-wool ではアルゴンプラズマ照射すると Wet の動的摩擦係数の差の値は未処理試料のそれより著しく増大するが、アルゴンプラズマ照射によって防縮性は顕著に改善される。一般に防縮性効果は、 $\mu_a - \mu_w = 0$ の条件が満たされるときにあらわれるとされているが、何れの羊毛試料でもアルゴンプラズマ照射試料の $\mu_a - \mu_w$ の値は 0 よりかなり大きい。

前章で羊毛繊維はアルゴンプラズマ照射でスケール最表面の 30-60nm がエッチングされ、削り取られることを確認したが表 4-3 および図 4-6 の結果から、アルゴンプラズマ照射羊毛繊維のフェルト収縮防止性をスケールの摩擦係数の異方性によって説明することは困難であることが分かった。さらに第 3 章で検討したように羊毛繊維はアルゴンプラズマ照射前後およびアルゴンプラズマ照射後、水に浸してもスケールが開いたり閉じたりする状況は確認されておらず上記のようにフェルト収縮がスケール異方性に基くという考えを支持しない。

田原ら[14]は未処理羊毛は水中でスケールが立ち上がり、動摩擦係数の異方性が大きくなるがプラズマ処理羊毛は水中での開き角度が未処理よりも小さいために洗濯収縮率が少ないと結論しているがこの結果は本研究の場合とプラズマ処理条件および実験試料に大差があることも一因と考えられる。

塩素処理羊毛の値は $\mu_a - \mu_w < 0$ であるが塩素処理羊毛繊維の場合、スケールが除去されているためと考えられ、この防縮機構は本研究とは別の機構によるものと考えられ、ここでは比較の対象にしない。

表 4-3 アルゴンプラズマ照射および未照射羊毛単繊維の乾湿静動摩擦係数および摩擦係数差

測定試料	アルゴンプラズマ 照射時間 (s)		摩擦係数(mg/f)					
			静摩擦係数			動摩擦係数		
			μ_a	μ_w	$\mu_a - \mu_w$	μ_a	μ_w	$\mu_a - \mu_w$
18.9 μ m, M-羊毛	0	乾	0.513	0.328	0.185	0.408	0.246	0.162
		湿	0.586	0.288	0.293	0.478	0.219	0.259
	600	乾	0.593	0.383	0.210	0.423	0.294	0.129
		湿	1.041	0.484	0.559	0.748	0.327	0.421
38.0 μ m, N-羊毛	0	乾	0.423	0.229	0.124	0.340	0.230	0.110
		湿	0.597	0.308	0.289	0.416	0.223	0.193
	600	乾	0.506	0.354	0.152	0.333	0.249	0.084
		湿	0.632	0.458	0.174	0.486	0.332	0.154
18.9 μ m, M-塩素処理羊毛		乾	0.395	0.324	0.071	0.258	0.310	-0.052

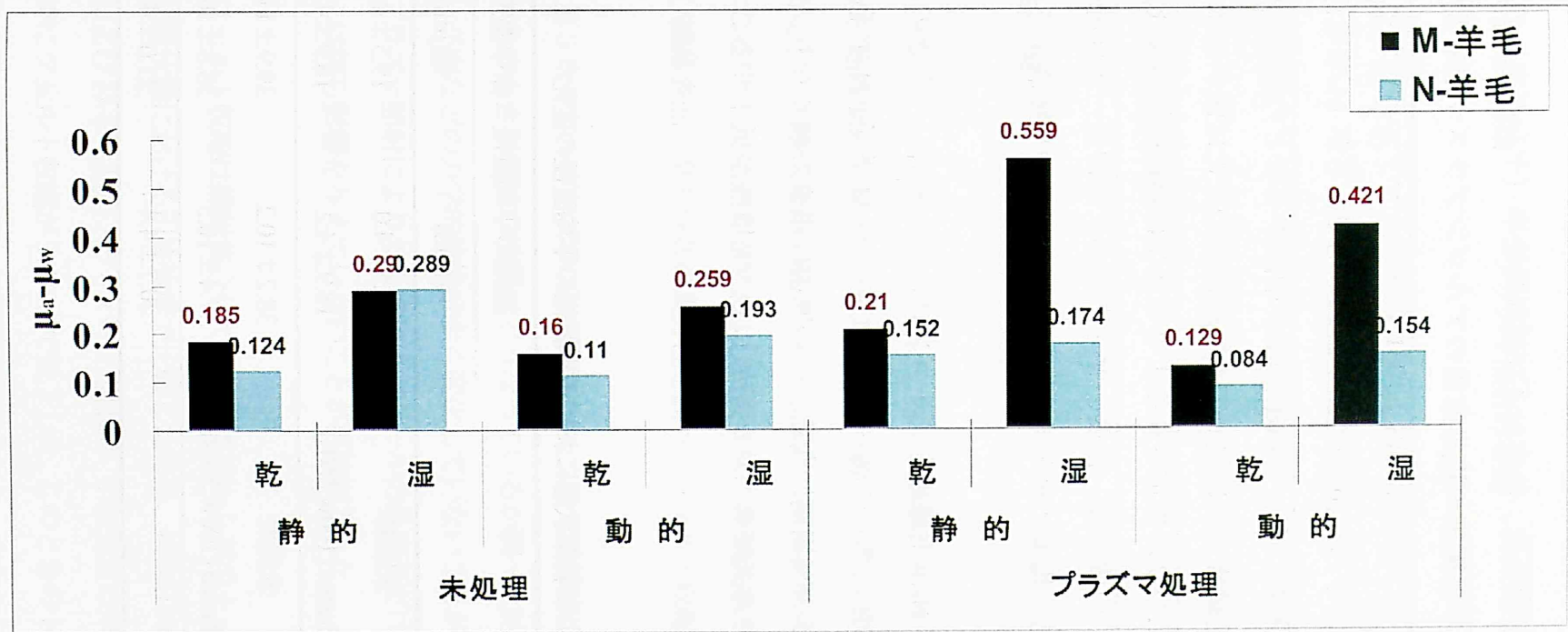


図 4-6 未処理およびプラズマ処理羊毛の乾湿、静的、動的摩擦係数(■) M-羊毛、(■) N-羊毛。

4. 3. 4 単繊維の直径の変化

表 4-4 は表 4-1 およ図 4-1 の引張強度、伸度および初期弾性率（ヤング率）の測定および伸張—歪曲線作成に用いた羊毛繊維の繊維直径のアルゴンプラズマ照射前後および乾湿状態における変化を示す。この測定は JIS L1081 C 法、レーザースキャンによる方法によるものであるが、2000 本ずつ、10 回の測定値の平均であるが M-羊毛、N-羊毛繊維ともにアルゴンプラズマ照射によって繊維直径が増減するなどの変化は観測されなかった。また、これらの羊毛繊維を水に浸しても繊維直径の変化は僅かで水中で膨潤したり、スケール先端の立ち上がりや推定されるような変化は繊維直径の変化からも確認できなかった。このことは、引張強度、伸度、ヤング率および伸張—歪曲線の形に変化がないことから推察できる。塩素処理羊毛繊維は湿潤状態でやや膨潤する傾向がある。

さらに表 4-5 は M-羊毛および N-羊毛繊維をアルゴンプラズマ照射したときの羊毛トップの嵩の変化を JIS L1095-1999B に準じて調べたものであるが M-羊毛、N-羊毛ともにアルゴンプラズマ照射により、25-35%嵩高になる。その原因は繊維が硬くなり、圧縮弾性が大きくなると共に繊維間凝集力（接着力）が増加して、充填性が低下することの裏付けになる。

表 4-4 アルゴンプラズマ照射の有無および乾湿状態における単繊維の平均直径の変化

単繊維の公称太さ		繊維の平均直径（標準偏差） ¹⁾	
		乾(μm)	湿(μm)
18.9μm, M-羊毛	未照射	18.5±4.0	19.5±4.1
	Ar-plasma (100w,360s)	18.9±4.2	18.9±4.3
38.0μm, N-羊毛	未照射	38.2±10.2	39.9±11.0
	Ar-plasma (100w,360s)	37.4±10.5	38.8±10.6
18.9μm 塩素処理羊毛		20.7±4.4	21.0±4.0

表 4-5 アルゴンプラズマ照射による羊毛繊維の嵩高性の変化

試料繊維の種類	プラズマ照射の有無	嵩高性(cm ³ /g)	
		加圧力 (CN/Cm ²)	
		3.92	7.84
18.9μm、 M-羊毛	未照射	17.8	12.9
	アルゴンプラズマ	23.9	17.7
38.0μm,N-羊毛	未照射	13.3	10.3
	アルゴンプラズマ	16.5	13.9
18.9μm 塩素処理羊毛	—	11.8	10.5

4. 4 結 論

前章までにアルゴンプラズマ照射による羊毛繊維の表面形態変化と化学組成変化について検討し、一方、短時間のアルゴンプラズマ処理で高いフェルト収縮防止が出来ることも明らかになった。しかし、この表面変化と抗フェルト収縮性の関係を十分、明らかになっていない。この章ではアルゴンプラズマ処理の有無および乾湿状態での単繊維の力学特性、繊維集合体の繊維間凝集力および繊維表面の摩擦係数の異方性を調べ、フェルト収縮との関係を検討した結果、

- (1) 第3章でアルゴンプラズマ照射はバルクの羊毛繊維に変化を与えていないことを確認したがそのとき単繊維の性質はどうなっているか調べた結果、単繊維の引張強度、伸度およびヤング率などの力学的特性は全く変化していないことが明らかになった。すなわち、アルゴンプラズマ照射により羊毛繊維はスケールの最表面だけの変化であり、繊維強度その他の物性には何ら影響を与えていないことが再確認された。
- (2) フェルト収縮は繊維集合体でおこる事実から羊毛トップの繊維間凝集力(接着力)をトップの乾湿状態における引抜強度で比較した結果、100w,180sのアルゴンプラズマ照射でM-羊繊維およびN-羊毛繊維スライバーの湿潤時、引抜強度は未照射の値の3から6倍に増加すると同時にフェルト収縮が3-4%まで低下した。このときのトップの引抜強度とフェルト収縮防止効果の間には0.99の高い相関性が確認された。すなわち、引抜強度(繊維間凝集力)の増加は、フェルト収縮の要因である繊維の相互方向への移動が抑えられるためと判断した。希薄

なシリコンで処理すると、繊維の移動が円滑になり、引抜強度が低下し、防縮性も消失することが見いだされ、上の考察を支持した。この繊維間凝集力の増加は、アルゴンプラズマ照射により繊維表面にカルボキシル基やスルホン酸基が生成され、表面イオン濃度が増加する結果、繊維表面の水和度が増加するであろう。一方、繊維表面に生成された極性のシスチン中間酸化体は水和された表面の水に対して強い親和性を保有する。また、水和度の高い羊毛表面において、シスチン中間酸化体は水分子との間に水素結合を形成し、中間酸化体は水分子を介して隣接繊維表面間に凝集力を発生させることになるであろう。その結果、繊維集合体中の個々の繊維の柔軟性は減少し、絡み合いがなくなり、繊維間の移動が抑えられ、フェルト収縮が抑制されるとものと考察した。

(3) アルゴンプラズマ照射羊毛と未照射羊毛繊維の乾湿状態におけるスケール方向および逆スケール方向の摩擦係数を測定した結果 $\mu_n - \mu_w = 0$ の条件が満たされないことが実証され、アルゴンプラズマ照射羊毛繊維の防縮性はスケールの「摩擦係数の異方性」だけで説明することが困難であることが分かった。

以上を総括するとアルゴンプラズマ照射で羊毛繊維のフェルト収縮防止は羊毛繊維集合体の湿潤状態における繊維間凝集力の激増により、繊維間の移動が起こらなくなることによるもので、繊維間凝集力が高くなるのはアルゴンプラズマ照射による表面化学変化が主因であると判断した。また、これは摩擦係数の異方性の影響をはるかに超える大きな力によるものであると判断した。

文 献

1. Monge, *Annales de Chime*, **6**, 300-311 (1790)
2. S.A. Shorter, *J. Soc. Dyers Colourists* **39**, 270-276 (1923)
3. S.A. Shorter, *Amer. Dyestuff Rep.* **12**, 797-803 (1923)
4. S.A. Shorter, *J. Soc. Dyers Colourists* **62**, 172-173 (1945)
5. J.B. Speakman, and Stott, E., *J. Textile Inst., Trans.* **22**, 379-348 (1931)
6. A.J.P. Martin, *J. Soc. Dyers Colourists* **61**, 173-174 (1945)
7. A.M. Scokne, Bogaty, H and Harris, M., *Textile Res. J.* **20**, 637-642 (1950)
8. 接着ハンドブック、日本接着協会編、第2版 昭和60年8月5日
9. M. Harris, *Amer. Dyestuff Rep.* **34**, P72-P76 (1950)

10. A.J.P. Martin,, *Soc .Dyers Colourists*, **61**,173- 174 (1945).
11. K.R. Makinson,, *Textile Res. J.* **29**,431-443 (1959).
12. G.F. Flanagan,, *Textile Res.J.* **31**,576-577(1961).
13. J.B. Speakman,, Stott,E.,*J.Text.Inst.*,**22**,339(1931)
14. M. Tahara,, Takagishi,T.,Demizu.K., *Sen'I Gakkaishi*,**48**,51-57(1995)

第5章 アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維の繊維素材としての評価

第1節 アルゴンプラズマ照射羊毛繊維の染色性

5. 1. 1. 緒言

天然の羊毛繊維は沢山の優れた特性をもっている。例えば弾力性、高含水率、縮絨性、難燃性、撥水性、保温性、防汚性、および染色性の良さなどは羊毛特有のもので合成繊維がこれほど進化した今でもこれを超えられない。しかし、この特徴の一つである縮絨性は羊毛製品を家庭で水洗いするとフェルトし、毛羽立ち、寸法が縮んで外観も悪くなり、着用できなくなるという重大な欠点にもなる。このフェルト収縮を防止するために前章までに非塩素、非水で他の化学薬品も一切使用しないアルゴンプラズマ照射を検討し、そのフェルト収縮抑制のメカニズムを検討してきた。その結果、羊毛繊維は短時間のアルゴンプラズマ照射で優れた防縮性が得られることが確認された。

アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維は高いフェルト収縮防止効果以外にも沢山の優れた効果があり、中でも染色性改善は著しい。

J.Ryu と T.Wakida ら[1]の「低温プラズマ処理羊毛の染色性に及ぼすプラズマガス種の影響」と題する論文は均染型酸性染料と堅牢型酸性染料を用いて染色速度および飽和染着量などをもとにして、プラズマ処理の染色挙動に及ぼす効果について考察している。その結果、酸素プラズマでは染色速度が著しく増大し、半染時間も短くなるがその原因はプラズマによる表面の親水化ではなく、スケール間の細胞間接着層の構造弛緩が染色速度増大に大きく関与していると考えている。

また、Shin と Tokino ら[2]は酸性染料の中でも特殊な均染性の極めて良好な C.I. Acid Red 18 を使って、60°C、48h 染色という特殊な染色条件で染色したときに未照射羊毛とプラズマ照射羊毛の染着性に大きな差がないと報告している。しかし、見かけの染色速度に大きな変化があり、プラズマ照射によって基質は顕著に改質されていると推定している。また、湿潤染色堅ろう度もプラズマ照射した方が未照射のそれより K/S の低下が大きいとしている。

本研究は特殊な一つの染料ではなく染料構造の明らかな6部属、20種類の代表的な羊毛用染料を用いて、工業的に行われている染色方法でアルゴンプラズマ照射羊毛繊維、織物および未照射の羊毛繊維および織物を使って染色挙動、染着濃度、染色堅牢度および均染性（チップー染色すなわち羊毛繊維の毛先と根元の染色差の改善）などを比較評価した。

森らの研究 [3]からで羊毛はプラズマ処理で表面がエッチングされ、脂質層がとれてA層が表

面に現れ、表面が粗面になり、接着力が強くなり、親水化が進行することが分かった。また、羊毛表面に新しく酸化反応による官能基が生成することも確認された。本章、第1節では、染色濃度、染色堅ろう度およびチップー染色の改善との関係を明らかにする。

5. 1. 2 実験

5. 1. 2. 1 試料

実験に用いた羊毛繊維は18.9 μ mのM-羊毛および38 μ mのニュージーランド産羊毛N-羊毛トップおよび18.9 μ mのM-羊毛を原料とした経緯2/60綾織物（以後、織物Aと呼ぶ）および18.9 μ mのM-羊毛を原料とした経緯2/60二重織羊毛織物（以後、織物Bと呼ぶ）でこれらは通常の方法で精練処理し、乾燥して試料とした。

塩素処理羊毛繊維試料は第2章2. 2. 1で使用したものと同一である。

5. 1. 2. 2 使用染料

染色には構造の明らかな下記の染料を使用した。

均染型酸性染料：C.I.Acid Blue 40、C.I.Acid Blue 41、C.I.Acid Green 25

堅牢型酸性染料：C.I.Acid Blue 138、C.I.Acid Blue 127-1、C.I.Acid Blue 185、C.I.Acid Green 27

金属錯塩型酸性染料：C.I.Acid Black 52、C.I.Acid Black 60、C.I.Acid Black 112

酸性媒染染料：C.I.Mordant Blue 1、C.I.Mordant Blue 9、C.I.Mordant Black 1、C.I.Mordant Black 7

反応性染料：C.I.Reactive Blue 49、C.I.Reactive Blue 69、C.I.Reactive Black 5

塩基性染料：C.I.Basic Violet 10、C.I.Basic Blue 9

分散染料：C.I.Disperse Blue 56

なお、酸性染料および金属錯塩型酸性染料については、染料の化学構造と染色性の関係を検討する目的で化学構造を基準に選定し、表 5-1-1 に実験に使用した染料の部属、発色団、可溶性基および分子量を一括して示す。

表 5.1.1 実験に使用した染料の構造上の特徴

染料名	染料部属	発色団	可溶性基名	分子量
C.I. Acid Blue 40	均染性酸性染料	Anthraquinone	Sulfonic acid	472.43
C.I. Acid Blue 41		Anthraquinone	Sulfonic acid	487.46
C.I. Acid Green 25		Anthraquinone	Sulfonic acid	622.58
C.I. Acid Blue 138	堅牢型酸性染料	Anthraquinone	Sulfonic acid	686.75
C.I. Acid Blue 127:1		Anthraquinone	Sulfonic acid	844.78
C.I. Acid Green 27		Anthraquinone	Sulfonic acid	730.76
C.I. Acid Blue 185		Phthalocyanine	Sulfonic acid	780.16
C.I. Acid Black 52	金属錯塩染料	2:1 metal complex	Sulfonic acid	970.73
C.I. Acid Black 60		2:2 metal complex	Methylsulfonamide	876.84
C.I. Acid Black 112		2:3 metal complex	Sulfonamide	848.78
C.I. Mordant Blue 1	酸性媒染染料	Toriphenylmethane	Carbonic acid	503.24
C.I. Mordant Blue 9		Azo	Sulfonic acid	479.83
C.I. Mordant Black 1		Azo	Sulfonic acid	461.38
C.I. Mordant Black 7		Azo	Sulfonic acid	416.79
C.I. Reactive Blue 50	反応性染料	Anthraquinone	Sulfonic acid	705.44
C.I. Reactive Blue 69		Anthraquinone	Sulfonic acid	456.18
C.I. Reactive Black 5		Azo	Sulfonic acid	970.78
C.I. Basic Violet 10	塩基性染料	Xanthene	Cation	479.01
C.I. Basic Blue 1		Oxazine	Cation	319.85
C.I. Disperse Blue 56	分散染料	Anthraquinone	None	295.29

5. 1. 2. 3 アルゴンプラズマ処理装置と照射条件

羊毛繊維のアルゴンプラズマ照射には、自作したプラズマ照射装置を用いた。この装置は、パイレックスガラス製円筒状の反応器（直径 180mm、高さ 290mm）と油回転真空ポンプと拡散ポンプからなる真空排気装置（大亜真空株式会社製、DSSO-422 型）とをフランジを介して連結したものである。プラズマを発生させるための電気エネルギーは、パイレックスガラス製円筒に沿って設置した銅の電極を通して容量結合型で高周波電源（サムコインターナショナル製、周波数 13.56MHz、RFG - 300 型）につながっている。

一定量の羊毛繊維をパイレックスガラス製反応器につめた後、反応器内の圧力を 10^{-2} Pa にまで減圧し、羊毛繊維表面に吸着している空気、水を除去した。その後、反応器内にアルゴンガスを吹き込み、反応器内に残存する空気を置換した。つづいて、反応器内の圧力を 0.13Pa に調整し、所定量(25 – 100W)の高周波電源を投入し、アルゴンプラズマを発生させ所定時間(10 – 600s)羊毛繊維を処理した。このアルゴンプラズマ処理した羊毛繊維は、次の洗濯実験をするまでの間、デシケーター中に保管した。

5. 1. 2. 4 親水性

羊毛繊維の親水性は JIS [4] に準じて測定した。0.3g の羊毛繊維試料を 20°C の蒸留水を満たしたガラスビーカーの水面に浮かべ、沈降し始めるまでの時間を“ぬれ時間”とし、親水性の指標とした。

5. 1. 2. 5 アーヘンフェルトボール試験法

羊毛繊維のフェルト収縮は、アーヘンフェルトボール試験法 IWTO-20-69(E)[5] で評価した。羊毛繊維を 20°C、65% RH の雰囲気中で 24 時間、含水率を調整した後、その羊毛繊維 1g をとり、アーヘンフェルトボール試験器に付属の円柱状ステンレス容器につめた。つづいて、ステンレス容器に蒸留水 50ml を注入し、蓋をして密閉した。このステンレス容器を試験機に固定し、回転数 150rpm で 60 分間、3 次元的に回転させ、試料を器壁に衝突させたり、水中から気中、気中から水中を繰り返しながら処理（以後、これを洗濯と呼び、処理時間を洗濯時間と呼ぶことにする）した。このように回転処理した後、ステンレス容器から試料を取り出し、軽く水切りした後、ろ紙の上で風乾し、ボール状に丸まった羊毛繊維の直径を測定した。なお、ボールの直径は、9ヶ所測定し、その平

均値とした。処理前後の直径(d_0 、 d)を上記の方法で測定し、フェルト収縮率(S)を次式で求めた。 d_0 は採取した 1g の羊毛を上記と同じ方法で 150rpm で 1 分間、回転させ、取り出して乾燥したものの直径である。

$$S = \frac{(d_0 - d)}{d_0} \times 100 \quad (1)$$

5. 1. 2. 6 染色方法

染色はトップ及び織物ともに株式会社ニッセン製カラーペット 12LMP-E を用い、未照射、アルゴンプラズマ照射試料及び塩素前処理羊毛試料はあらかじめ、浸透剤 0.1%の水に 60 分間浸漬し、均一に濡らしたものを取り出し、浴比 1:20、初浴温度 50°C で下記の条件にて行った。

酸性染料(均染型、堅ろう型)は染料 1.0-4.0% o.w.f.、蟻酸(85%)2.0% o.w.f.、(pH 3.5-4.0)で 100°C まで 1.5°C/min で昇温、40 分間、染色した後、十分水洗して乾燥した。

金属錯塩型酸性染料は染料 1.0-3.0% o.w.f.、酢酸(99%)1.0% o.w.f. (pH 4.5-5.0)で 100°C まで 1.5°C/min で昇温、40 分間、染色した後、十分水洗して乾燥した。

酸性媒染染料は染料 1.0% o.w.f. 酢酸(99%)2.0% o.w.f. (pH 4.0-4.5)で 100°C まで 1.5°C/min で昇温、30 分間、染色後、重クロム酸ソーダ 0.4% 添加、さらに 30 分染色後、十分水洗して乾燥した。

反応性染料は染料 1.0% o.w.f.、酢酸(99%)2.0% o.w.f.、(pH 4.0-4.5)で 100°C まで 1.5°C/min で昇温、40 分間、染色した後、十分水洗して 60°C で 5 分湯洗いして乾燥した。

塩基性染料および分散染料は染料 1.0-2.0% o.w.f.、(酢酸 99%)1.0% o.w.f.、(pH 4.5-5.0)で 1.5°C/min で 100°C まで昇温、40 分間、染色した後、十分水洗して乾燥した。

5. 1. 2. 7 測色方法

染色試料の測色はミノルタ製分光測色計 CM-3600D 使用し、光源は D65、視野 10°で、試料の大きさは 5cm 角の試料を用いて測色した。染着濃度は染色物の最大吸収波長での反射率から Kubelka-Munk 式を用い K/S 値を計算した。

5. 1. 2. 8 染色堅牢度試験

熱湯堅牢度は JIS L-0845 に準じて、試験布を挟んで片面に羊毛モスリンを反対側に

綿 100%の試験用添付白布をガラス棒に巻付け 70°C±2°Cの湯に 30 分間つけて、変退色と汚染を評価した。摩擦堅牢度は JIS L-0849 に準じて乾・湿で行った。耐光試験は JIS L-0841 の第 3 露光法に準じて行った。

5. 1. 3 結果と考察

5. 1. 3. 1 羊毛繊維のプラズマ処理時間とフェルト収縮防止効果および染色濃度の関係

第 2 章で M-羊毛と N-羊毛トップをアルゴンプラズマ照射するとやわらかくて収縮しやすい M-羊毛でも太く、粗硬な N-羊毛でも羊毛の種類に関係なく、90s プラズマ処理するとアーヘンフェルトボール試験法による収縮率は急速に小さくなり、180s 以上長くなるとフェルト収縮率は 6%以下で飽和状態になり、塩素処理羊毛の 8.0%より小さいことが確認された。

図 5-1-1 は同じ条件でプラズマ処理した M-羊毛トップを 1.0% o.w.f.、CI Acid green 25、1.0% C.I Acid Black 60 および 1.0% C.I Reactive Blue 69 で染色した織物の染着濃度 (K/S) の変化を示した。この場合の染着濃度 (K/S 値) は染料の種属により、立ち上がりに差はあるがいずれもアルゴンプラズマ照射時間が 60s を超えると値は急激に増加し、180s 処理すると飽和状態になり、プラズマ照射時間とフェルト収縮防止効果の関係とよく似た傾向になることがわかる。

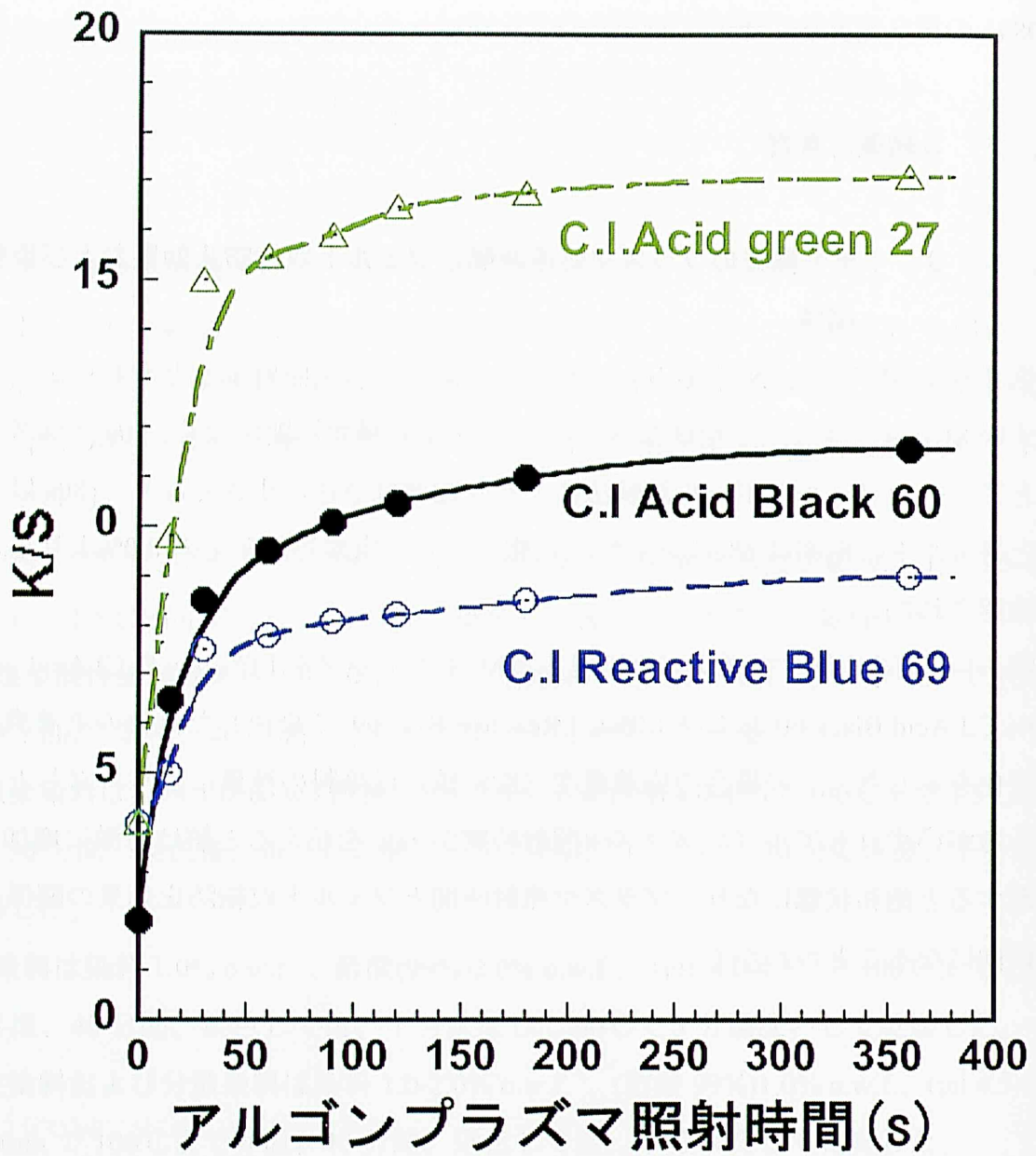


図 5.1.1 アルゴンプラズマ処理時間と代表的な 3 タイプの染料の K/S 値

これは 3.2 で議論したプラズマ処理時間の増加による羊毛表面の親水化の進行とも密接に関係する。また、プラズマ処理時間が長くなるとチッピー染色もなくなり、均一な染色物が得られることが分かった。この場合、処理時間 0s の未処理羊毛に対し、360s プラズマ処理した試料の K/S は 1.3-2.3 倍で濃くなる。未処理と 360s プラズマ処理した試料を同一条件で染色した場合もほぼ、同様な結果が得られた。

図 5.1.2 に染色物の表面状態を写真で示す。この写真から未処理織物は表面に毛先の白い毛羽が多く、色あせて見え、縦筋も見えるのに対し、プラズマ処理した織物は 1 本 1 本の糸が均一に染まり、織物表面が同じ色調で色が冴えて深く感じられる。写真は最もチッピー染色の状況が見えやすい織物 B を選んで撮影したが白黒写真での表現は難しいが実際にはチッピー染色が大幅に改善されることが分かる。図 5.1.2 の右側の 2 枚はそれぞれ未照射織物 B およびアルゴンプラズマ照射羊毛織物 B から繊維を抜き出し、撮影したものであるが上の未照射羊毛繊維は同じ条件で染色しても一部分しか着色していないのに対し、下のアルゴンプラズマ照射した方は繊維全体が同色に染まりチッピー染色が改善されていることがわかる。

チッピー現象は羊の飼育中、毛先の部分が日光暴露による日焼で損傷して、親水性になり、染色したときに根元の疎水性部分と染色性に差があり、染着濃度、色相に差を生ずるために起こる現象で一般に均染型酸性染料では毛先が白くなり、堅ろう型酸性染料、金属錯塩型酸性染料、反応性染料など直接性の強い染料では毛先が濃くなる傾向がある。プラズマ処理すると羊毛の毛先も根元も親水化されて均一になり、チッピー染色がなくなると考えられる。プラズマ処理時間が増加するとともにチッピー染色が改善されて行く状態がはっきりと確認できた。チッピー染色が改善され、均染になると K/S も大きくなり、色さえ(発色)もよくなる。染料使用量 (% o.w.f.) を一定にし、pH を下げて、染料を完全に吸尽させ、染色浴中に染料がない条件下の染色では、プラズマ処理時間の増加に伴って染着濃度が向上し、チッピー染色が改善され、霜降状の染色が均一化され、K/S の値が大きくなるためであると判断される。このチッピー染色の改善効果はフェルト収縮防止効果とともにアルゴンプラズマ照射の非常に優れた利点である。

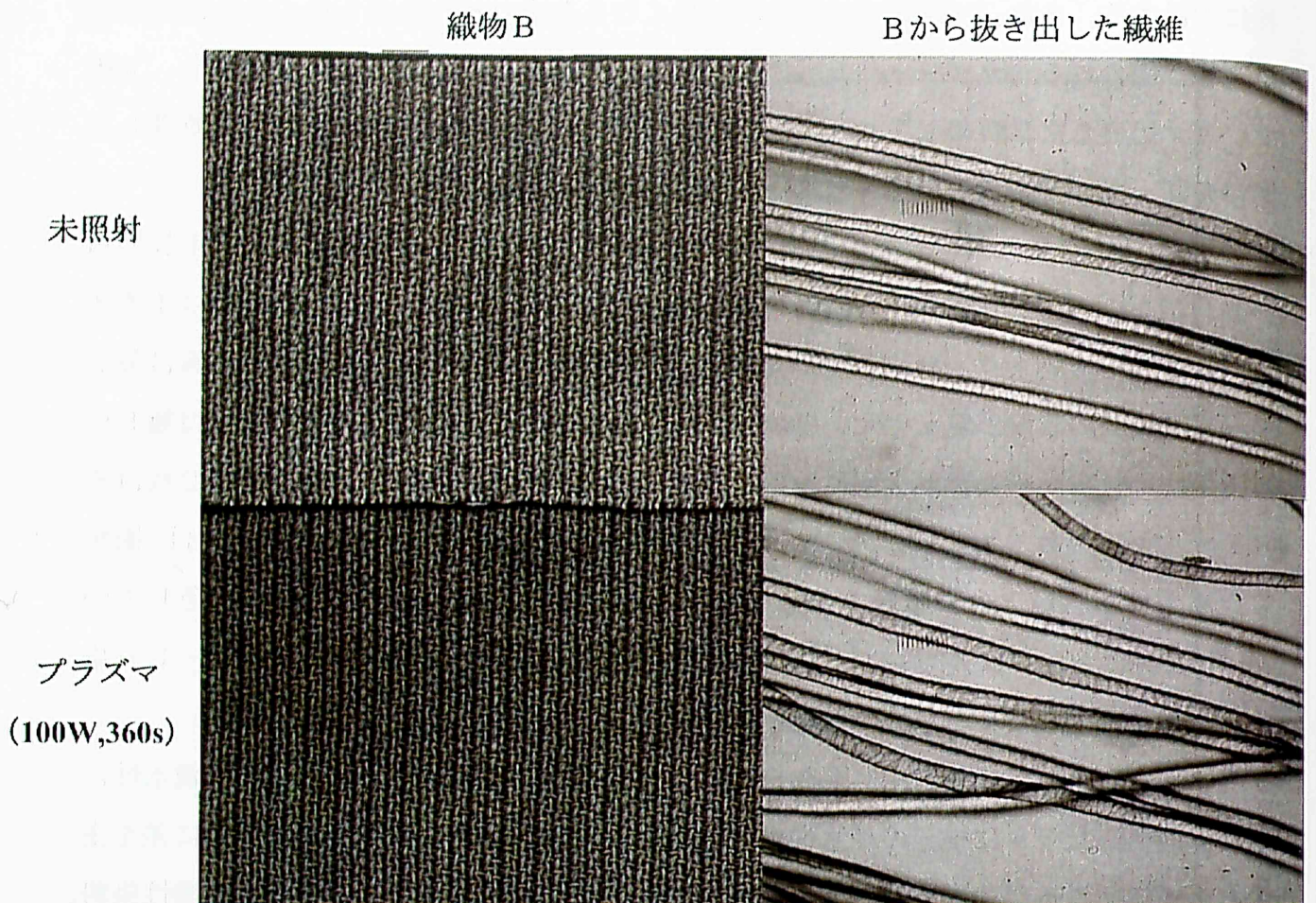


図 5.1.2 アルゴンプラズマ照射した織物 B を 1.0% C.I. Acid Black 60 で染色したときの織物表面と単繊維のチップー染色発生状況比較

5. 1. 3. 2 羊毛繊維のプラズマ処理時間と親水性および染色性との関係

図 5.1.3 の Y1 軸はプラズマ照射時間を変えて M-羊毛トップを処理したときの親水性を示す。試料各 0.3g を丸めて、常温の蒸留水を満たしたビーカーの水面上に静かに浮かべ、沈降するまでの時間を測定し、繊維表面の親水性を確かめた。未処理羊毛繊維の沈降時間が 10800s(3 時間)以上経過しても全く沈まないのに対し、30s 間プラズマ処理をすると、沈降時間は 300s と急激に短くなり、90s 間プラズマ処理すると 18s に下り、180s では 6s 以下となり、繊維表面が確実に親水性に変化していることが分る。Y2 軸には羊毛繊維のアルゴンプラズマ照射による染着濃度 (K/S) の変化を示す。親水性の向上とともに染着濃度 (K/S の値) は大きくなり、プラズマ処理時間が 30s で親水性が 300s 以下になるとともに K/S 値もほぼ飽和状態になり染色性の改善とは $R^2=0.9802$ の相関があり、密接に関連していることがわかる。塩素処理繊維羊毛の沈降速度は 600s(10 分)でプラズマ照射羊毛繊維より緩慢である。

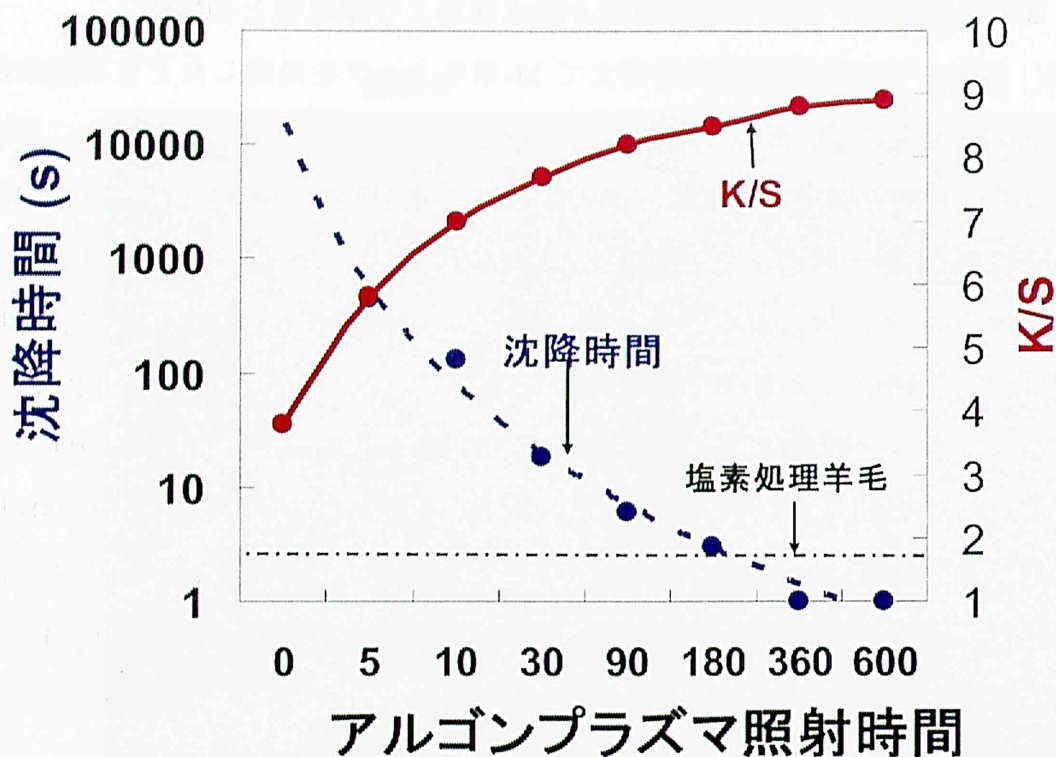


図 5.1.3 アルゴンプラズマ照射時間の変化による親水性（沈降時間）変化と 1.0% C.I. Reactive Blue 69 で染色した M-羊毛トップの染色濃度 K/S の関係
沈降時間（親水性）（●）、染色濃度 K/S（●）

5. 1. 3. 3 プラズマ処理による染着濃度の向上

表 5.1.2 に防縮性、親水性が飽和状態になり最も安定化する RF 出力 100W、アルゴンプラズマ処理時間 360s の時の代表的な羊毛用染料による染色物の最大吸収波長 λ_{\max} における染着濃度(K/S)を求めた。

K/S 値については未処理の濃度を 1 としたときのプラズマ照射羊毛の濃度比を示した。また、染め上がりの染着濃度を出来るだけ合わせるために各染料の濃度によって染料使用量を変えて染色した。

表より、アルゴンプラズマ照射羊毛繊維は塩基性染料、分散染料以外は染料の種属およびタイプにより差はあるが、すべて、未照射羊毛繊維より濃くなる事が分かる。表 5.1.2 の最下段に染色試料として使用した織物 A の未処理およびアルゴンプラズマ照射

後の白度の測色も行ったがプラズマ処理による黄変はなかった。以下に主要な羊毛染色用染料グループごとに染料構造の差による染色物の染着濃度 (K/S 値) 変化を検討した。

ここでは特にアルゴンプラズマ照射が羊毛繊維の染着濃度に及ぼす影響について考察した。参考までに織物 A を湿式塩素処理した織物の染色濃度を一部の染料について試験した結果も併記する。

5. 1. 3. 4 染料の化学構造とアルゴンプラズマ照射による染着性向上効果との関係

酸性染料の場合、アントラキノン系青色酸性染料について、分子量の小さい均染型酸性染料と分子量の大きい堅牢型酸性染料の染着濃度の向上効果を比較し図 5.1.4 に示した。分子量の小さい均染型酸性染料は、プラズマ処理を行わなくても羊毛繊維内に浸透・拡散しやすく処理による濃度向上の程度は少ないが、分子量の大きい堅ろう型酸性染料では、プラズマ処理による疎水性の表皮脂質層およびエピキューティクル層、さらに、エキソキューティクルA層の一部が除去され親水性になり、染料の浸透・拡散がしやすく染着濃度の向上効果が大きくなると考えられる。

図 5.1.5 に示すように同じ色素母体で置換基のアルキル鎖長の異なるアントラキノン系緑色染料についてもブルーと同様に分子量の大きい堅ろう型酸性染料の染着濃度の向上効果が大きであった。

表 5.1.2 アルゴンプラズマ照射織物 A の代表的な羊毛用染料による染色濃度改善効果
(アルゴンプラズマ照射織物 K/S/未照射織物 K/S) 比較

染料名	染料部属	染料 (%)	K/S 値			K/S 比 ³⁾
			未照射	Ar-プラズマ ¹⁾	塩素処理羊毛 ²⁾	
C.I. Acid Blue 40	均染性酸性	2.0	34.2	35.0		102.3
C.I. Acid Blue 41		2.0	30.5	34.0	32.1	111.5
C.I. Acid Green 25		2.0	34.5	35.0		101.4
C.I. Acid Blue 138	堅ろう型酸性	2.0	25.9	31.5	23.1	163.5
C.I. Acid Blue 127:1		1.0	19.5	25.5	25.5	130.8
C.I. Acid Blue 185		4.0	7.6	30.7	28.3	403.9
C.I. Acid Green 27		2.0	27.0	32.6	34.0	120.1
C.I. Acid Black 52	金属錯塩染料	1.0	7.7	12.5		166.7
C.I. Acid Black 60		2.0	6.6	8.8	9.2	133.3
C.I. Acid Black 112		1.0	9.6	13.1	12.8	136.5
C.I. Acid mordant Blue 1	酸性媒染染料	1.0	32.0	32.2		100.6
C.I. Acid mordant Blue 9		1.0	23.2	27.3		116.4
C.I. Acid mordant Black 1		1.0	15.1	18.2		120.5
C.I. Acid moedant Black 7		1.0	17.2	23.6		137.2
C.I. Aactive Blue 50	反応性染料	1.0	4.0	10.8		270.0
C.I. Reactive Blue 69		1.0	6.6	11.6	11.4	175.8
C.I. Reactive Black 5		1.0	3.4	20.3	23.0	597.1
C.I. Basic Violet 10	塩基性染料	1.0	9.5	7.2		75.8
C.I. Basic Blue 9		1.0	2.8	2.5		89.3
C.I. Disperse Blue 56	分散染料	2.0	3.8	3.3		86.8
染色前の生地の白度			0.4	0.4		100

1:100W,360s アルゴンプラズマ照射 2:塩素処理(D.C.C.A)羊毛,3: プラズマ照射 K/S/未照射 K/S

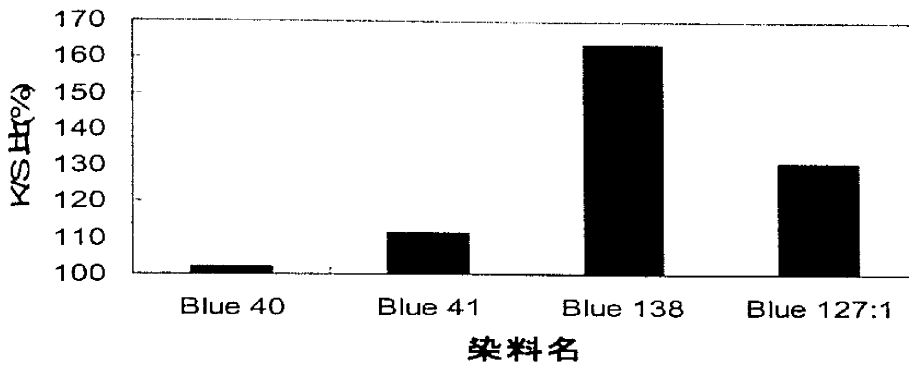


図 5.1.4. 染料構造の異なる均染性酸性青色染料で染めた織物 A の染色濃度 K/S 比 (アルゴンプラズマ照射織物/未照射織物)

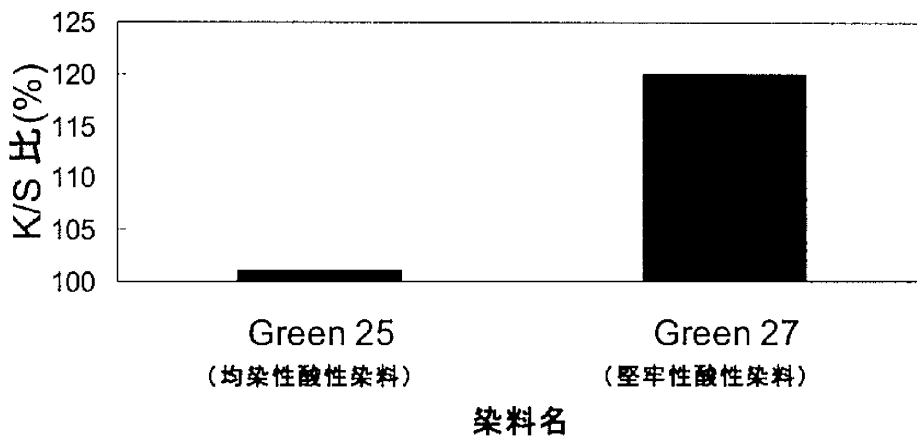


図 5.1.5 染料構造の異なる酸性緑染料で染めた織物 A の染色濃度 K/S 比 (アルゴンプラズマ照射織物/未照射織物)

金属錯塩型酸性染料としては、親水性基としてスルホアミド基やメチルスルホアミド基を有する染料が多く使用されており、スルホン酸基を有する染料の数は少ないがこれらの 3 種の置換基を有する染料の染着性向上効果を比較し図 5.1.6 に示した。親水基の異なる 3 種の染料は何れもアルゴンプラズマ照射した羊毛繊維は未照射羊毛繊維と比べて約 1.3-1.7 倍、濃く染まり、特にスルホアミド基を持つ染料の染着濃度が高い。

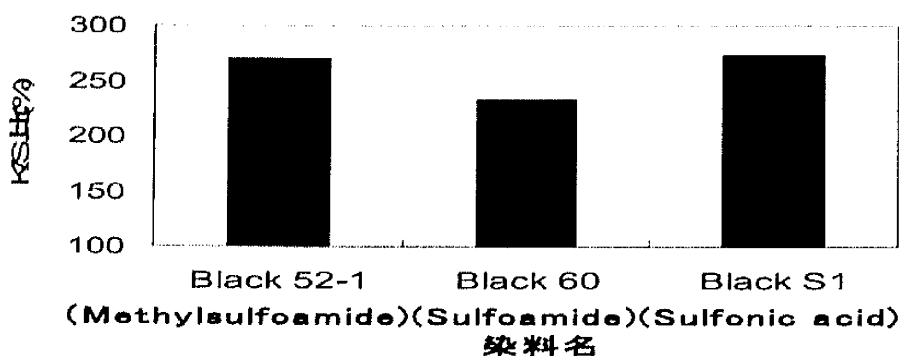


図 5.1.6 染料構造の異なる金属錯塩型酸性染料で染めた織物Aの染色濃度 K/S 比 (アルゴンプラズマ照射織物/未照射織物)

酸性媒染染料における最終的な染着濃度は金属錯塩酸性染料と同じようになるが、染色時に使用する錯体形成前は羊毛用染料の中でも最も分子量の小さい染料である。従って金属錯塩化前までの染色挙動は、均染型酸性染料に近く、アルゴンプラズマ照射による染着濃度向上効果は小さいのではないかと推定される。しかしながら、表 5.1.2 に示したように、酸性媒染染料の染着性向上効果は均染型酸性染料に比べて大きいことがわかる。この傾向は 1:1 型錯塩を形成する C.I. Acid Mordant Blue 1 に比べ、1:2 型錯塩を形成しやすい C.I. Acid Mordant Black 7 で顕著であることから、染色工程で錯結合を生成した未染着の染料が染着する機構も含まれると推定され、この場合には堅ろう型酸性染料の場合のような分子量の大きい染料とよく似た挙動となるものと考えられる。

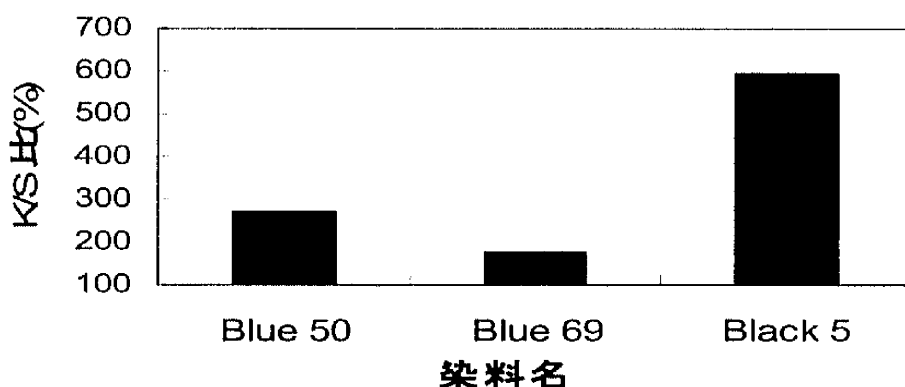


図 5.1.7 染料構造の異なる反応性染料で染めた織物Aの染色濃度 K/S 比 (アルゴンプラズマ照射織物/未照射織物)

反応性染料を用いて羊毛を染色する場合には、スキッターリングを避け、均染を得る目的

で繊維と染料間の反応をなるべく遅くして、酸性染料が染着する場合に近くなるような条件を選んでいるため、堅ろう型酸性染料に似た染着挙動を示している。特に C.I. Reactive Black 5 の場合、未処理はほとんど染着せず、霜降状でスキッターが顕著であるがプラズマ前処理した場合は表面が均一に染まり、優れた発色性も得られる。この傾向は C.I. Acid Blue 185 とよく似ている。塩素処理羊毛織物の K/S 値は C.I. Reactive Black 5 の場合、アルゴンプラズマ照射羊毛織物より高い値になっているが塩素処理による黄変の影響も考えられる。

塩基性染料による染色ではアルゴンプラズマ照射により染着濃度の向上は殆どなかった。アルゴンプラズマ照射による $-SO_3Na$ 基の増加は、塩基性染料の染着座席が増加することになり、染着濃度の増加要因になると考えられるが、今回の試験結果からその寄与度は小さいものであることが分かった。

分散染料により、羊毛繊維を染色することは一般的ではないがアルゴンプラズマ照射による羊毛繊維表面の化学的組成変化の影響を調べるために試験した。ポリエステル/羊毛混紡品の染色に多く用いられる分散染料の例として C.I. Disperse Blue 56 による羊毛の汚染性を検討したが、アルゴンプラズマ照射の有無によってほとんど差異がなく、僅かに汚染しているだけである。K/S 値ではアルゴンプラズマ照射によって低下している。このことから、アルゴンプラズマ照射によって、酸化され、また、エッチングされた羊毛繊維表面でもイオン性のない分散染料に対しては吸着性の変化はなく、影響が少ないことが分かった。

5. 1. 3. 5 アルゴンプラズマ照射による染色堅ろう度への影響

アルゴンプラズマ照射後の熱湯堅ろう度を未処理布と比較し表 5.1.3 に示した。酸性染料については未処理布に比べ染着濃度が高くなっているにも拘わらず、高い熱湯堅ろう度が得られた。特に均染型酸性染料の場合は未処理に比べてアルゴンプラズマ照射布の堅ろう度が向上している。これはアルゴンプラズマ照射によって表面の脂質層が取れて親水化されると共に表面の化学組成変化もあり、染着性が向上したと判断される。

金属錯塩型染料の熱湯堅ろう度はアルゴンプラズマ照射の有無に関係なく比較的良好であるがアルゴンプラズマ照射により、さらに 0.5-1.0 級の堅ろう度向上が見られる。酸性媒染染料についてはアルゴンプラズマ照射の有無に関係なく、変退色、汚染に対しても良好であった。さらに、今回、数値的な評価は出来なかったがアルゴンプラズマ照射した方が発色がよく、発色に用いられる有害な 6 価クロムの使用量も削減できると考

えられる。塩基性染料の堅ろう度はアルゴンプラズマ照射の有無に関係無く不良な結果となっており、これは塩基性染料本来のイオン結合機構では染着していないことを示しているものと考えられる。

乾摩擦堅ろう度は酸性染料、金属錯塩型染料および酸性媒染染料でいずれも 0.5-1.0 級向上した。特に C.I. Acid Blue 185 の場合、顕著である。湿摩擦堅ろう度は未処理の場合、乾摩擦堅ろう度よりさらに 0.5 級程度低下するが、アルゴンプラズマ照射羊毛の湿摩擦堅ろう度は乾摩擦堅ろう度より変化しないか 0.5 級程度の低下にとどまる。塩素処理羊毛の熱湯および乾湿摩擦堅ろう度の向上はないか僅かに低下する傾向にある。

耐光堅ろう度は JIS L-841 の第 3 露光法に準じて行ったが反応性染料、酸性媒染染料、塩基性染料ではプラズマ処理した方が 0.5-1.0 級明らかに向上している。酸性染料、金属錯塩染料でもさらに長時間照射した場合には同じような傾向が出るのがこの段階で推定できる。原因はチップー染色で毛先だけに汚染した染料の退色によるものとアルゴンプラズマ照射による羊毛繊維表面の化学組成変化が考えられるが、染色前の生地の白度は塩素処理の場合は黄変が大きく、そのために色がくすむとともに耐光堅ろう度が低下するがアルゴンプラズマ処理羊毛の場合は表 5.1.3 の最下欄に示すように処理による黄変が全くないことも一因と考えられる。

ここで改めてアルゴンプラズマ照射による羊毛繊維の染着性および染色堅ろう度の改善について考察すると、羊毛繊維は 100W、90s 程度の短時間のアルゴンプラズマ照射で高いフェルト収縮抑制効果が得られるとともに染着濃度 (K/S 値) も大きくなり、チップー染色も無くなり、均一な染色物が得られる。表 5.1.3 は 100W、360s プラズマ処理した織物 A の染色堅ろう度を示したものであるが染料の部属によって熱湯堅ろう度および摩擦堅ろう度は未処理羊毛織物より、いずれも僅かに高くなる。染着濃度の向上や堅ろう度の向上の原因として、第 3 章で検討したようにアルゴンプラズマ処理による繊維表面の化学組成の変化がある。プラズマ処理によって羊毛表面の CH_3 , CH_2 基, S-S 結合, SH 基が減少し, C=O や SO_x 基が増加していることが確認された。C=O 基の増加は金属錯塩型染料の錯結合に関係し、染着濃度や染色堅ろう度向上に寄与すると推定される。 SO_x 基の増加は塩基性染料の染着座席の増加に関係するが、今回の結果からは染色濃度の向上は確認できなかった。

表 5.13 未照射、アルゴンプラズマ照射および塩素処理した織物Aの染色堅ろう度

染料名	未照射羊毛						アルゴンプラズマ(100W,360s)						塩素処理羊毛			
	熱湯試験			摩擦試験			熱湯試験			摩擦試験			熱湯試験		摩擦試験	
	変退色 ⁸⁾	汚染		乾	湿	変退色	汚染		乾	湿	変退色	汚染		乾	湿	
		羊毛 ⁹⁾	綿 ¹⁰⁾				羊毛	綿				羊毛	綿			
1 ¹⁾ Blue 40	3	2-3	3	3-4	3-4	3	3	3-4	4	3-4						
Blue 41	3	2-3	3	4	3-4	3	3	3-4	4	4	3	2-3	2-3	4	3-4	
Green 25	4-5	3-4	4	4	4	4-5	4	4	4	4-5						
2 ²⁾ Blue 138	5	4-5	5	5	4	5	4-5	4-5	5	4	4-5	4	4	4	3-4	
Blue 127:1	4-5	4	4	4	3-4	5	4-5	4	4	4	4	4	4	4	3-4	
Blue 185	2	2-3	2-3	3	2-3	3	3	3	3	3	3	3	3	3-4	2-3	
Green 27	4-5	4	4	4	4	5	4-5	4	4	4-5	4	4-5	4-5	4	4	
3 ³⁾ Black 52	4	4	4	4	4	4-5	4-5	4	4	4						
Black 60	4-5	4-5	4	4	4	5	5	4	4-5	4	4-5	4	4	4	4	
Black 112	4	4-5	4-5	4	3-4	4-5	4-5	4-5	4	4	4	4	4	4	3-4	
4 ⁴⁾ Blue 1	4-5	4-5	4-5	4	3-4	4-5	4-5	4-5	4	4						
Blue 9	5	4-5	4-5	4	4	5	4-5	4-5	4-5	4						
Black 1	4-5	4-5	4	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4						
Black 7	5	4-5	4	4	4	4-5	4-5	5	4	4						
5 ⁵⁾ Violet 10	3	2-3	3	2-3	2	3	2-3	3	3	2-3						
Blue 9	2	2-3	2-3	3	2	2	2-3	2-3	3	3						
6 ⁶⁾ Blue 50	4-5	4	4-5	4	4	5	4-5	5	4-5	4	4-5	4	4	4-5	4	
Blue 69	4-5	5	4-5	4	4	5	5	5	5	4	5	4	4	4	3-4	
Black 5	4	4	4	3-4	3	4	4-5	4-5	4	4						
7 ⁷⁾ Blue 56	3-4	3	2-3	3	3	3-4	3	2-3	3	3						

1.均染性酸性染料,2.堅ろう型酸性染料,3.金属錯塩染料,4.酸性媒染染料,5.塩基性染料,6.反応性染料,7.分散染料,8.変退色,9.羊毛汚染,10.綿汚染

5. 1. 4 結 論

羊毛織物は 100W、90s のアルゴンプラズマ照射で塩素処理羊毛織物と同程度の高い防縮性が得られるとともに親水性が高くなり、同時に染着濃度 (K/S) が向上する。この K/S の向上はすべての羊毛用染料に共通して起こる。染着濃度 (K/S) の向上効果は、染料種属およびタイプによって異なり、酸性染料では分子量の大きい堅ろう型染料の向上効果大きい。羊毛はアルゴンプラズマ処理でチップー染色がなくなり、濃度のほかに色さえがよくなる。アルゴンプラズマ照射羊毛は未照射と比べて特に酸性染料および金属錯塩染料で熱湯堅ろう度および摩擦堅ろう度が 0.5 級程度向上する。塩基性染料、分散染料では本来羊毛を染色する染料では無いこともあり、染色濃度 (K/S) の向上は認められない。

以上の結果よりアルゴンプラズマ照射羊毛が未照射羊毛と比べて高い染着濃度 (K/S) が得られるのは表面化学組成変化と共に表面の脂質層がエッチングされて除去され、A-層に変わり、さらに羊毛繊維の毛先と根元の染色性の差がなくなったためにチップー染色が改善されたことによる効果が大きいと考えられる。

熱湯堅ろう度の改善はアルゴンプラズマ照射羊毛ではエキソキューティクルにイオン結合する比率が高まるためと推定される。アルゴンプラズマ照射羊毛織物が未照射羊毛織物と比べて、熱湯および摩擦堅ろう度の両方が僅かずつ向上している原因の 1 つにアルゴンプラズマ照射により酸性染料の染着機構のうちの直接性 (ファンデルワールス力) による染着の比率が減少し、イオン結合による染着の割合が増えているために染料—繊維間の結合がより強固になり、堅ろう度向上に結びつくものと考えられる。

文 献

1. J. Ryu, T. Wakida, *Dyeing industry*, **41**, 3 (1996)
2. H. Shin, S. Tokino and M. Ueda, *Senni Gakkaishi*, **55**, 155-158 (1998)
3. M. Mori, I. Inagak, *Senni Gakkaishi*, **61**, 267-275 (2005)
4. JIS L 1707 5.1.3.C (Test methods for water absorbency of Textiles)
5. IWTO-20-69, Method for the determination of the Felting Properties of loose wool and Top (Prepared by the Sub-committee for Test methods and Values and adopted by I.W.T.O Technical Committee)

第5章アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維の繊維素材としての評価

第2節 アルゴンプラズマ照射した羊毛織物の物理特性と防縮性

5.2.1 緒言

第4章までに単時間のアルゴンプラズマ照射により羊毛繊維に付与される防縮性能は現在、世界的に認められている塩素処理防縮羊毛繊維より高いことが明らかになった。

しかし、実際に洗濯機で水洗いして毛羽立ったり、寸法が縮んだりするフェルト収縮が問題になるのは織物、編物のような製品である。この章では羊毛織編物のアルゴンプラズマ照射によるフェルト収縮防止効果について特に織物の風合い変化との関連を中心に検討する。

羊毛編織物はアルゴンプラズマ照射によって風合いが硬くなることがわかっている。この風合い変化を織物物性の客観評価法の一つである KES[1]を用いて調べ、フェルト収縮との因果関係を調べることにした。

18.9 μ m の M-羊毛を原料とした4種類の構造の全く異なる織物を選定し、未照射織物と 100W,360s アルゴンプラズマ照射した毛織物について、経緯方向の引張、せん断、曲げ、圧縮、表面摩擦特性および厚さ、重さ（以下、総称して KES 特性と言う）を測定し、フェルト収縮防止に最も強い影響を与える特性を抽出した。その結果、フェルト収縮抑制には毛織物の特にせん断特性と密接に関係があると推定されたので乾湿状態でのせん断特性すなわちせん断剛性とせん断ヒステリシスを比較した。

さらにせん断特性と密接に関係する織物の経緯糸の交差圧すなわち構成する糸間の絡み合いを調べるために未処理織物およびアルゴンプラズマ照射した織物から糸一本を引出すに必要な力、糸引き抜き強度を JIS に従って乾湿状態で比較した。

ここではさらにアルゴンプラズマ照射で硬くなった織物に少量のアミノポリシロキサンのような柔軟剤で処理すると、糸引抜き強度がどのように変化し、フェルト収縮がどのように変わるか調べた。これらを総合してアルゴンプラズマ照射による毛織物のフェルト収縮抑制のメカニズムについて物理特性（風合い）の変化から検討した。

5.2.2 実験

5. 2. 2. 1 羊毛織物試料

実験には表 5.2.1 に示す 4 種類の構造の異なる織物を使用した。A は無撚に近い甘撚の羊毛糸を使用し、低密度でフェルト収縮しやすい織物であり、B は主として婦人服用の使いの薄地織物で、C は紳士服用の糸染織物で、D は後染用の羊毛織物である。いずれも 18.9 μ m の M-羊毛繊維を原料とした織物である。これら 4 種類の織物はそれぞれ、衣料用織物としての外観、機能を発揮する最適の方法で精練、仕上加工した後、予め緩和収縮を除去した。以後、これを未処理織物と称し、この未処理織物に 5.2.2.2 の条件でアルゴンプラズマ照射した織物をプラズマ照射織物と称することにする。

対照試料として 4 種の織物を精練後、日本染色機械製常圧型液流染色機スイングエース EK を用い、浴比 1:20 でジクロロシアヌール (DCCA) 6%.o.w.f.を添加、20~30 $^{\circ}$ C で 20 分間処理後、同浴に酸性亜硫酸ソーダおよび酢酸(99%)のそれぞれ 6.0%.o.w.f.を添加、15 分 で 60 $^{\circ}$ C に昇温、その温度で 20 分継続後、水洗いして完全に排液、フレッシュバスにして 60 $^{\circ}$ C、5 分湯洗い後、水洗いして乾燥した。以後、これを塩素処理羊毛織物と言う。

表 5.2.1 4種の織物の明細

No	糸番手		密度/10cm		撚回数 /10cm	目付 (g/m ²)	K ¹⁾	織組織	M ²⁾
	経糸	緯糸	経糸	緯糸					
A	1/2	1/2	28	28	S10	290	5.7	Plain	1.0
B	1/40	1/40	200	230	S100	94	34.0	Muslin	1.0
C	2/60	2/60	220	200	S350/Z400	216	38.0	Herringbone	1.9
D	2/48	2/48	190	200	S250/Z300	200	39.7	Serge	1.6

1: K はカバーファクターで(1)式で表される。

$$K = D / \sqrt{N} \quad (1)$$

K=(K₁+K₂)/2 で K₁, K₂ は経緯方向カバーファクター N は英国式番手を示す。

2: M は組織係数で織物組織 1 完全組織内の経緯糸の交錯数を示す。

5. 2. 2. 2 プラズマ照射装置と処理方法

図 5.2.2-1 および 5.2.2-2 に処理織物の幅 180cm の生産機の外観と内部構造を示す。織物・編物は図 5.2.2-1 および 5.2.2-2 に示されるような生産機を用い、電流 175A, 缶内圧力 100Pa ガスはアルゴンを用い、処理速度は 5,10,20m/min で処理した。

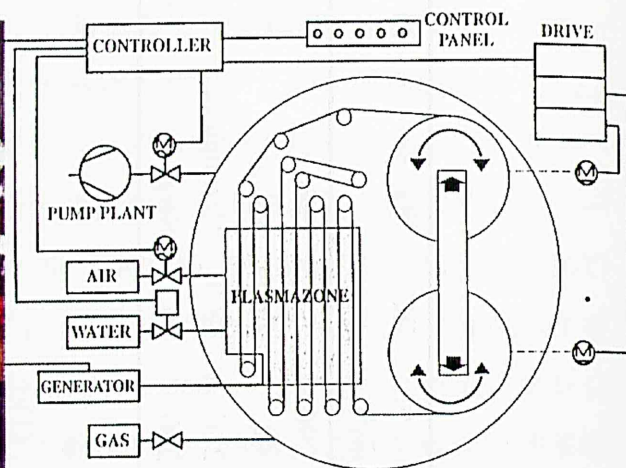


図 5.2.2-1 プラズマ生産機の概観図(KPR-180)

図 5.2.2-2 プラズマ生産機の内部構造 (KPR-180)

5. 2. 2. 3 織物の物理特性 (KES) の測定

未処理織物およびプラズマ処理羊毛織物の力学的特性を KES の評価法[1]を用いて評価した。KES の織物特性として経緯方向の引張、せん断、曲げ、圧縮,表面特性および重さと厚みを測定した。測定試料は標準状態 (20℃、相対湿度 65%) で 24 時間以上放置したのち、正確に 20cm×20cm に布目を合わせて切断した。

織物の総合的な風合いの良し悪しは表 2 に示される、基本特性値の組み合わせで決定される。

表 5.2.2 織物の基本的力学特性の一覧

力学特性	記号	単位	特性値
引 張	EMT	%	伸 度
	LT	-	引張荷重-伸び歪曲線の直線性
	WT	gf.cm.cm ²	引張仕事量
	RT	%	引張レジリエンス
せん断	G	gf/cm.degree	せん断剛性
	2HG5	gf/cm	$\phi=5^\circ$ におけるヒステリシス幅
曲 げ	B	gf.cm ² /cm	曲げ剛性
	2HB	gf.cm/cm	曲げのヒステリシス幅
圧 縮	LC		圧縮荷重-圧縮歪曲線の直線性
	WC	gf.cm/cm ²	圧縮仕事量
	RC	%	圧縮レジリエンス
表 面	MIU	-	平均摩擦係数
	MMD	-	摩擦係数の平均偏差
	SMD	μ m	表面粗さ
重 さ	W	mg/cm ²	単位面積当たりの重量
厚 さ	T	mm	圧力 0.5gf/cm ² における厚さ

5. 2. 2. 4 織物の糸引抜抵抗の測定

糸引抜抵抗の測定は JIS L 1096-1999[2]糸引抜法 A 法を用いた。試験機には島津製作所製オートグラフ、低速伸長型 AG-500A を用いた。つかみ間隔 3cm で試験片を取付け、引張速度 200mm/分で最大抵抗値を測り、たて方向およびよこ方向それぞれ 5 回の平均値を算出した。湿試験の試料は 24 時間蒸留水に浸せき後、絞り率 100%になるように調整した。

5. 2. 2. 5 プラズマ処理羊毛のアミノポリシロキサン処理

プラズマ処理羊毛を 0.01%から 1.0%に希釈したアミノポリシロキサン (BASF 社 Basolan MW Micro) 溶液中に浴比 1:20 で 25°C、5 分間浸漬し、そのまま取り出して絞り率、約 70%で脱液、110°C、3 分間乾燥後、130°C、2 分間キュアし、シロキサン

処理試料を得た。

5. 2. 2. 6 洗濯試験

プラズマ照射した織物および未照射織物の収縮率は次のような方法で試験評価した。最初に工程中に生じた応力の除去のために非イオン界面活性剤を含む 25℃の水の中に 60 分間浸せきした後、取り出して、平らなタオルの上に試料を置き、余分な水分を除いたのち、金網の上で 50℃を超えない温度で 4 時間乾燥して緩和収縮を除去した。フェルト収縮試験は ISO /FDIS 6330 に準拠して行った。洗濯機には水平型、前方投入の A 型ワッシャーを用い、工程は Normal 法 (TM-31) の 5A 法 (液高 10cm、温度 40 ±3℃、洗濯 15 分、すすぎは液高 13cm で 3 分、3 分、2 分、2 分ずつ 4 回行い、攪拌速度 179 ±2rpm、回転速度 645 ±15rpm) に従って行った。このサイクルを 3-5 回繰り返し、乾燥は自然乾燥で行った。3-5 回洗濯後における経緯方向のフェルト収縮の合計の原布に対する比率を求めた。防縮率 Sa(%)は原布の経方向の長さ L₀₁、緯方向の長さ L₀₂ および洗濯後の経方向の長さ L₁、緯方向の長さを L₂ とすると(2)式のようになる。

$$Sa(\%) = \frac{(L_{01} + L_{02}) - (L_1 + L_2)}{(L_{01} + L_{02})} \times 100 \quad (2)$$

表 5.2.3 洗濯のサイクル

洗濯	温度	℃	40±3
	液深	cm	10
	洗濯時間	min	15
	冷却		No
すすぎ 1	液深	cm	13
	すすぎ時間	min	3
すすぎ 2	液深	cm	13
	すすぎ時間	min	3
すすぎ 3	液深	cm	13
	すすぎ時間	min	2
すすぎ 4	液深	cm	13
	すすぎ時間	min	2
	脱水時間	min	5



図 5.2.3 A型ワッシャー (ISO/FDIS 6330)

5. 2. 3 結果と考察

5. 2. 3. 1 羊毛織物の防縮性に与えるアルゴンプラズマ照射の効果

表 5.2.4 に試験に使用した 4 種類を 100W でアルゴンプラズマ照射した場合の照射時間と ISO/FDIS 6330 5A-5 法による洗濯試験を行った場合のフェルト収縮率の関係を示す。

また、図 5.2.4 は 4 種類の織物のうち最も一般的な織物 B,C をアルゴンプラズマ照射した場合の処理時間とフェルト収縮の関係を示す。図中には織物 C をアルゴンプラズマ照射の代わりに実験 5.2.2.1 の方法で塩素処理した織物のフェルト収縮防止性も示した。表 5.2.3 および図 5.2.4 から織物 B,C の場合も 90s のプラズマ処理で急激にフェルト収縮がなくなり、塩素処理した織物の 12.0%以下に抑えられ、処理時間が 180s 以上になると飽和状態なる。この傾向は羊毛繊維の場合と非常によく似ている。

表 5.2.4 は同じ 4 種類の織物 A.B.C.D を図 5.2.2-1 および 5.2.2-2 に示す、HTP Unitex 社製(伊)KPR-180 で実際の加工条件で処理した場合の製品の ISO/FDIS 6330 による洗濯収縮率を緩和収縮率とフェルト収縮に分けて示す。この結果より織物構造の異なる 4 種の織物のすべてで 7A 法による緩和収縮がアルゴンプラズマ照射した織物の緩和収縮率は織物 A では未処理が 5.0%収縮するのに対し、アルゴンプラズマ照射した織物の緩和収縮は 2.3%、織物 B では未照射が 9.7%収縮するのに対し、アルゴンプラズマ照射織物の緩和収縮は 6.3%、織物 C では未照射の 6.0%に対してアルゴンプラズマ照射織物の緩和収縮は 4.6%と未照射に対して 1/2-2/3 に抑えられ、羊毛織物はアルゴンプラズマ照射によってフェルト収縮だけでなく緩和収縮も大幅に抑えられることが分かる。緩和収縮除去後、5A 法による 3 回の洗濯試験結果は何れの織物においてもアルゴンプラズマ照射織物と未照射織物のフェルト収縮は織物 A では未照射の 45.9%に対し、アルゴンプラズマ照射すると 4.7%、織物 B では 16.9%が 6.2%に、織物 C では 24.3%が 13.7%になる。一般に編織物の洗濯で問題になる緩和収縮とフェルト収縮の合計の洗濯収縮では未照射とアルゴンプラズマ照射織物では著しい差がある。このように 100Pa、175A、処理速度 10m/分（照射時間で約 180s）のアルゴンプラズマ処理だけで他のポリマーなどを一切、使用せずにはほぼマシンウオシャブル規格に近い性能が得られた。また、7AX1,5Ax3 の洗濯試験の結果、未処理織物は収縮と共に外観が著しく変化し、何れの織物でも最も悪い 1 級であるがアルゴンプラズマ照射した織物は 3.5-4.0 級でほとんど変化しないことを示す。このフェルト収縮率および外観変化をさらに改善することでマシンウオシャブル規格は達成できると考えられる。処理条件は織物の組織、重量および厚さなどの要素を事前に考慮して決定する必要がある。

表 5.2.4 4種の織物のプラズマ処理時間とフェルト収縮防止性の関係

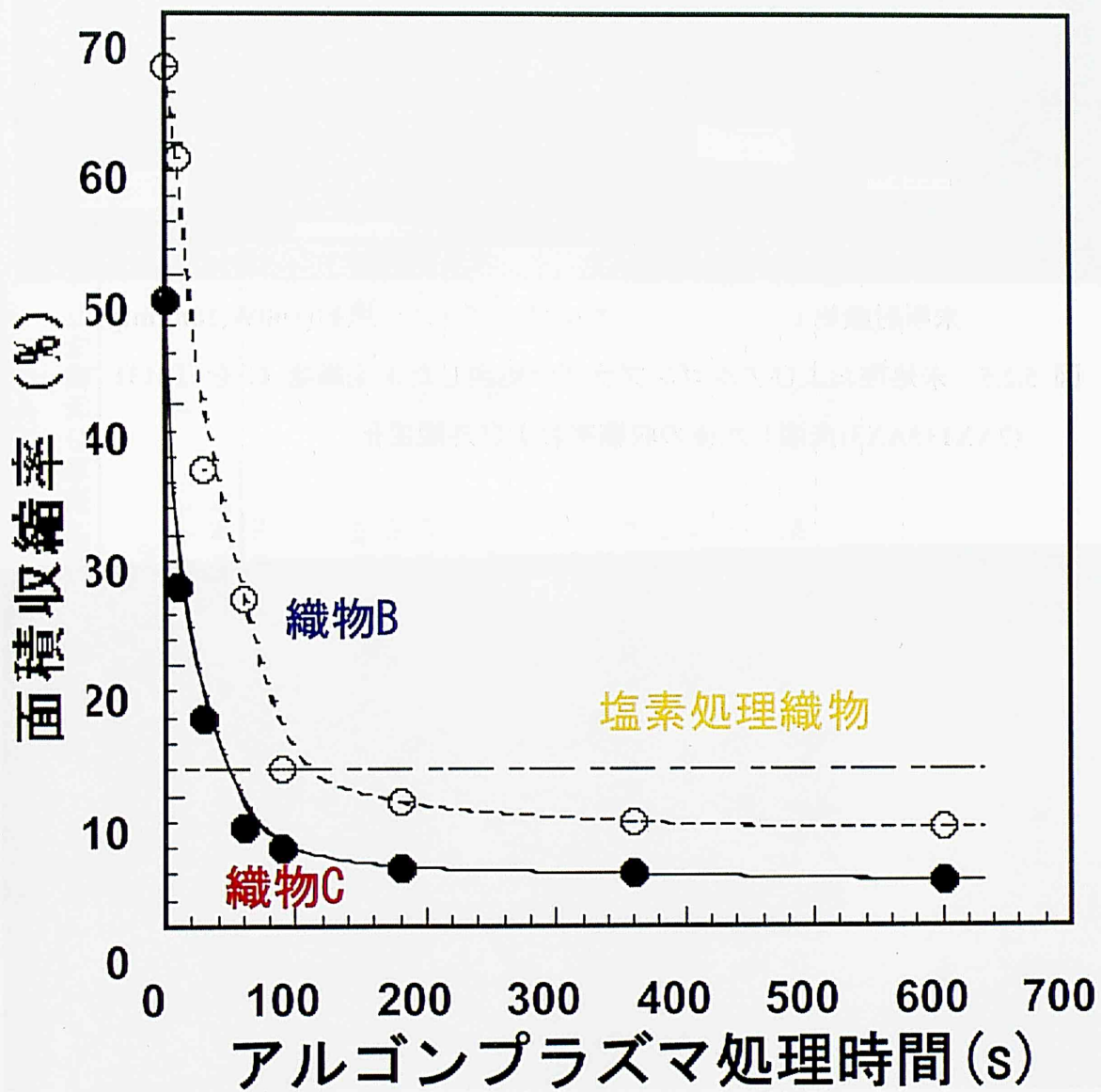
プラズマ処理時間(s) ¹⁾	0	90	180	360	600
Fabric A	50.5	12.0	8.5	8.2	7.9
Fabric B	29.0	12.0	8.0	8.0	7.8
Fabric C	45.9	5.0	4.5	4.0	3.8
Fabric D	24.3	5.5	4.5	4.0	3.0

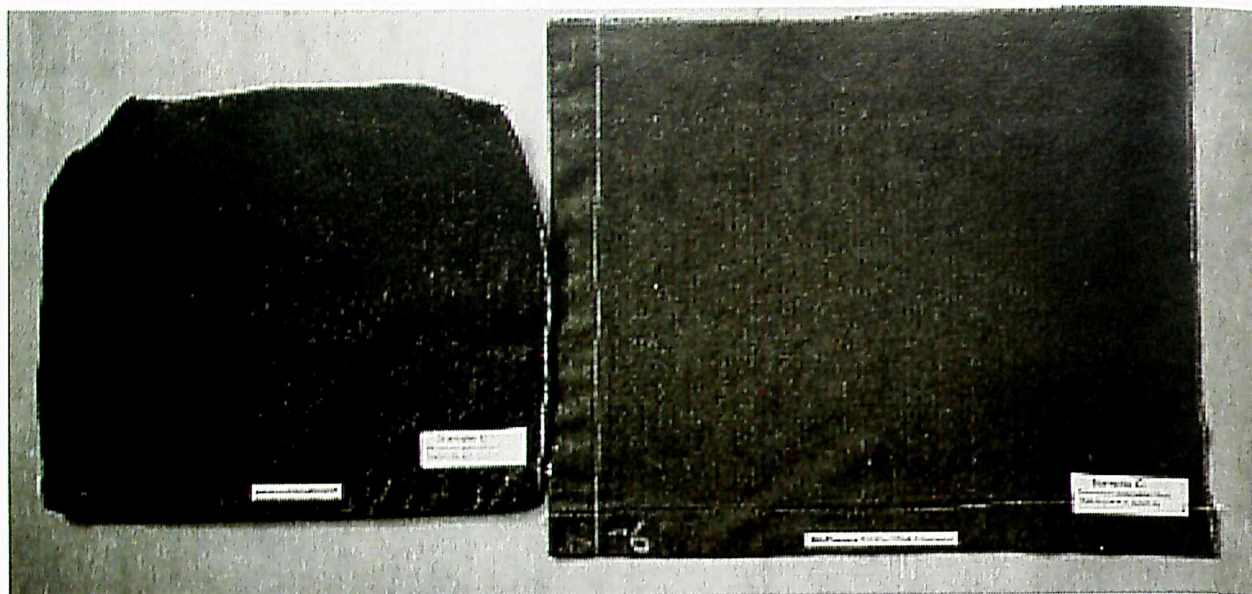
1. プラズマ処理条件は RF パワー：100W,封入ガス：アルゴンガス

表 5.2.5 アルゴンプラズマ照射による構造の異なる4種の織物の洗濯による収縮試験結果

試料	ISO/FDIS 6330 法によるマシンウオシャブル試験									外観変化 (級) ³⁾	
	緩和収縮 (7A×1) ²⁾			フェルト収縮 (5A×3)			緩和収縮+フェルト収縮				
	経	緯	合計	経	緯	合計	経	緯	合計		
A	未照射	-4.7	-0.3	-5.0	-19.9	-26.0	-45.9	-24.6	-26.3	50.9	1
	アルゴンプラズマ照射 ¹⁾	-2.0	-0.3	-3.3	-3.0	-1.7	-4.7	-5.0	-2.0	-7.0	4
B	未照射	-4.7	-5.0	-9.7	-7.9	-9.0	-16.9	-12.6	-14.0	-26.6	1-2
	アルゴンプラズマ照射 ¹⁾	-3.0	-3.3	-6.0	-2.7	-3.5	-6.2	-5.7	-6.8	-12.5	3-4
C	未照射	-4.0	-2.0	-6.0	-10.0	-14.3	-24.3	-14.0	-16.3	-30.3	1
	アルゴンプラズマ照射 ¹⁾	-3.3	-1.3	-4.6	-6.7	-7.0	-13.7	-10.0	-8.3	-18.3	3
D	未照射	—	—	—	—	—	—	-35.0	-26.0	-61.0	1
	アルゴンプラズマ照射 ¹⁾	—	—	—	—	—	—	-5.5	-2.4	-7.9	3-4

1. アルゴンプラズマ照射条件：KPR-180により、100W、175A 処理速度：10m/min（実験装置の100w、360s相当）
2. ISO/FDIS 6330に定める7A法による洗濯1回で織物になるまでの歪を除去、この値を緩和収縮とする。
3. 7A×1、5A×3後の洗濯による外観変化を各未照射織物の洗濯前の外観と比較し、1-5級に目視判定、5は変化なし、1はもっとも強い変化を示す。





未照射織物 C

アルゴンプラズマ照射(100W,10m/min)

図 5.2.5 未処理およびアルゴンプラズマ処理した羊毛織物 C を TM31 で (7AX1+5AX3)洗濯した後の収縮率および外観変化

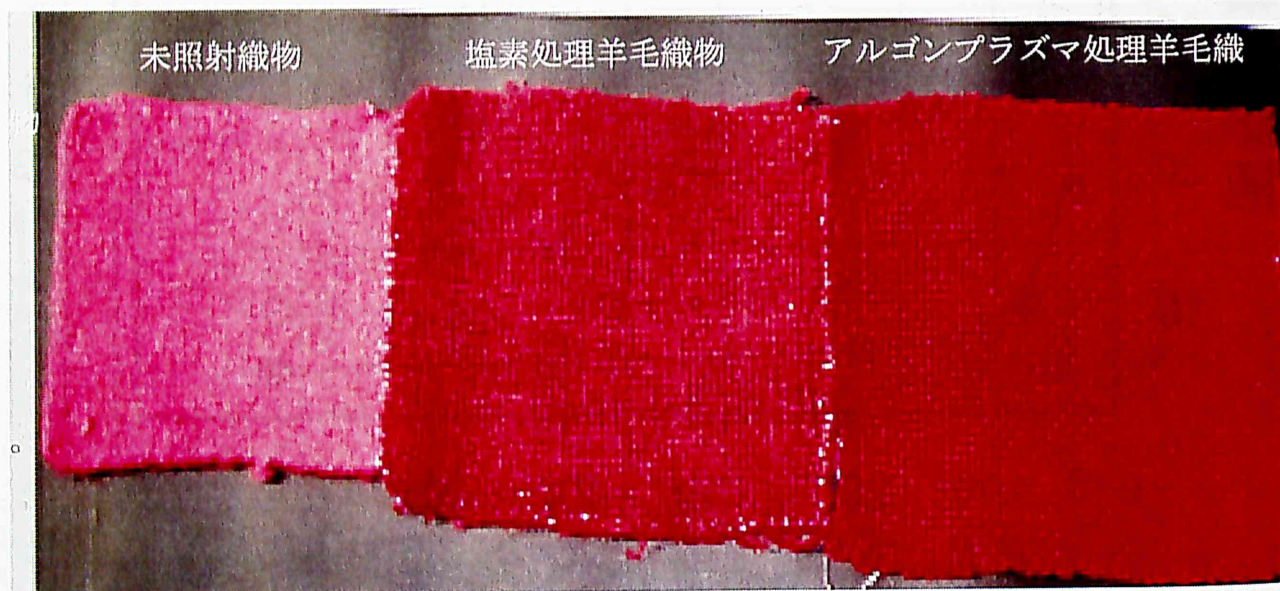


図5.2.6 未処理およびプラズマ処理した羊毛織物AをTM31で(7AX1+5AX3)で洗濯した後の面積収縮率および外観変化 (洗濯は3枚繋いで一緒に行う)

表 5.2.6 4種の織物の未処理とアルゴンプラズマ照射織物の物理特性比較

KES 特性	A(1.5s×1.5s) 平織			B(1/40s×1/40s) 2/2綾織			C(2/48s×2/48s) 2/2綾織			D(2/48s×2/48s) 2/2綾織		
	未照射	プラズマ ¹⁾	プラズマ/未照射	未照射	プラズマ	プラズマ/未照射	未照射	プラズマ	プラズマ/未照射	未照射	プラズマ	プラズマ/未照射
LT	0.411	0.479	+1.17	0.551	0.571	+1.04	0.558	0.576	+1.03	0.565	0.580	+1.03
RT	37.89	36.28	-0.96	77.46	76.95	-0.99	72.05	64.15	-0.89	63.77	62.75	-1.02
EM1	19.37	14.79	-0.76	3.37	3.37	0	4.47	3.78	-0.85	5.45	4.40	-0.81
EM2	25.33	21.11	-0.83	7.54	6.05	-0.80	9.10	6.76	-0.74	9.94	7.84	-0.79
B	—	—	—	0.052	0.056	+1.08	0.120	0.148	+1.23	0.101	0.113	+1.12
2HB	—	—	—	0.013	0.029	+2.28	0.043	0.099	+2.30	0.032	0.066	+2.10
G	0.30	0.31	+1.03	0.29	0.36	+1.24	0.43	0.73	+1.69	0.374	0.520	+1.39
2HG5	0.47	1.27	+2.70	0.37	1.48	+4.0	0.89	4.15	+4.66	0.83	2.43	+2.97
MIU	0.406	0.398	-0.98	0.221	0.216	-0.98				0.190	0.206	+1.08
MMD	0.020	0.020	+1.17	0.043	0.066	+1.52				0.018	0.020	+1.11
SMD	9.303	10.03	+1.08	6.850	5.860	-0.86				3.408	3.491	+1.02
WC	2.933	2.345	-0.80	0.393	0.370	-0.94				0.221	0.223	+1.01
LC	0.628	0.685	+1.09	0.255	0.260	+1.02				0.326	0.312	-0.96
RC	53.45	44.35	-0.83	51.65	46.49	-0.90				55.11	51.54	-0.94
W	28.90	29.0	+1.00	9.60	9.73	+1.03	18.68	18.85	+1.01	25.70	26.00	+1.01
T	4.10	4.04	-0.99	0.999	0.974	-0.97				0.801	0.859	+1.07
引抜強度 (N)	8	24	3.0	42	120	2.86	128	950	7.4	142	949	6.68
フェルト収縮(%)	42.0	98.0		34.0	92.5		39.0	6.5		36.5	96.8	
カバーファクタ(K)	18.8			8.82			21.8			16.6		

1. アルゴンプラズマ、100W、360s

5. 2. 3. 2 プラズマ処理羊毛織物の力学的特性と糸引抜強度

5.3.3.1 で述べたように、毛織物をアルゴンプラズマ処理するとフェルト収縮しなくなる事が明らかになった。しかし、その時、織物の風合が変化することも確認されている。この風合変化とフェルト収縮抑制効果の関係を明らかにするために4種類の織物について100W、360s間アルゴンプラズマ照射した織物のKESの全項目すなわち、引張、せん断、曲げ、圧縮特性および重量、厚さを未照射羊毛織物と比較した。4種類の試料の平均値をプラズマ処理前後で比較し、表5.2.6に纏めた。その中から変化率の大きい項目を選定して図5.2.7に棒グラフで示した。

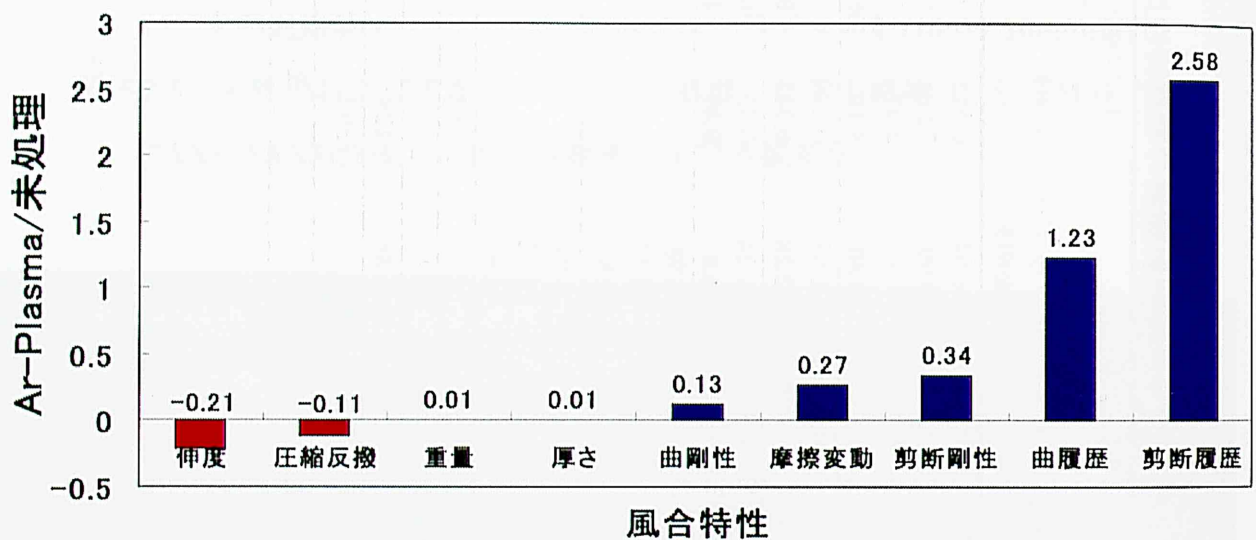


図 5.2.7 アルゴンプラズマ処理前後の羊毛織物の KES 特性変化率

図 5.2.7 から明らかなようにアルゴンプラズマ照射によってせん断剛性 G、曲げ剛性 B およびせん断ヒステリシス 2HG5 および曲げのヒステリシス 2HB は大きくなり、逆に伸度 EMT や圧縮弾性回復率 RC が低下することが分かる。

図 5.2.8 に薄地の織物 B と厚地で高密度の織物 C のアルゴンプラズマ照射時間とせん断ヒステリシス 2HG5 の値との関係を示す。

プラズマ処理によって KES 特性値が変化した羊毛織物はせん断、曲げが増大し硬くなり、伸度が減少して剛直になり、織物組織のずれや糸間および繊維相互間の動きが抑えられて、フェルト収縮が抑制されると推定される。

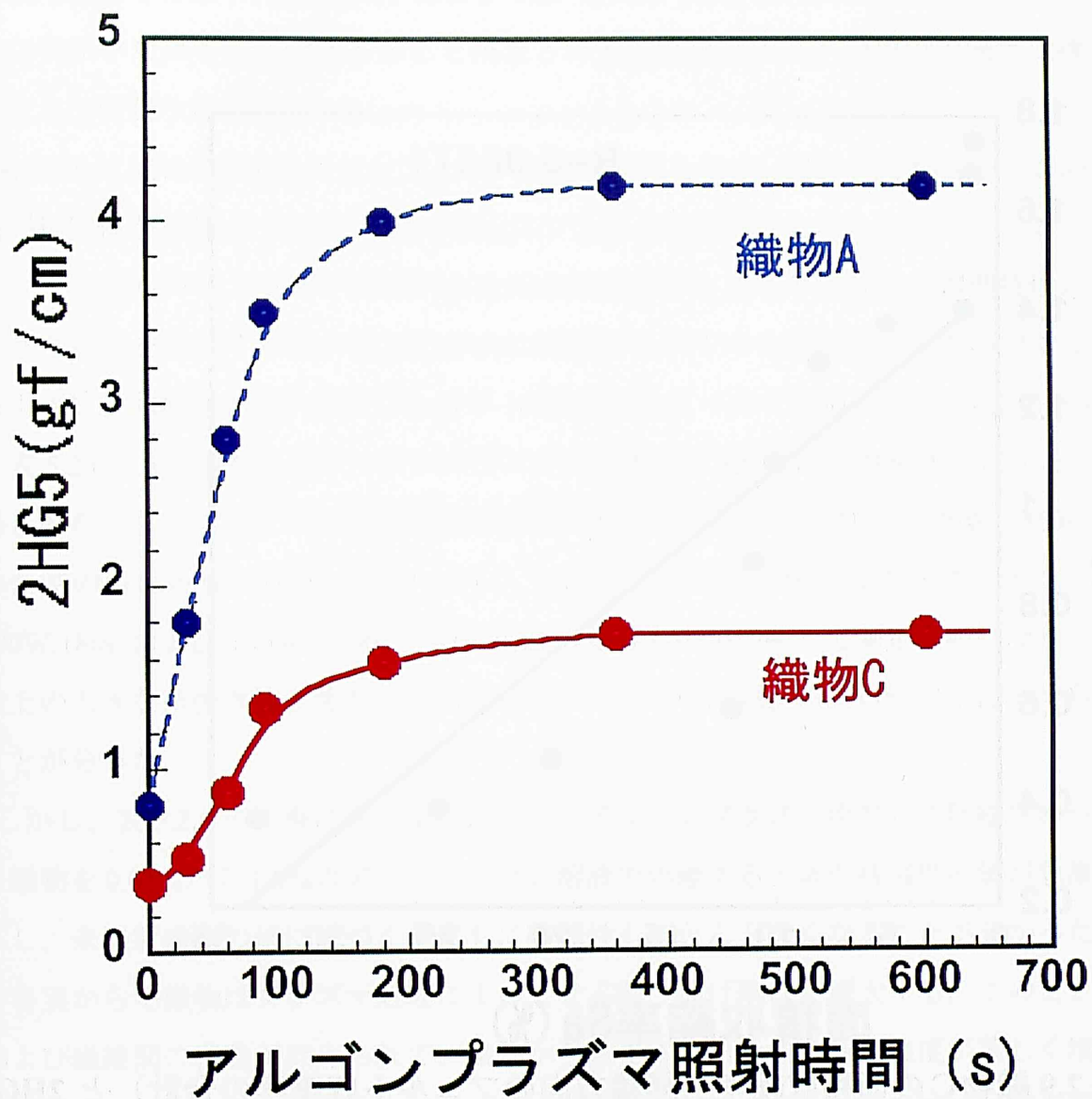


図 5.2.8 織物 B,C のアルゴンプラズマ照射時間とせん断ヒステリシス 2HG5 の関係

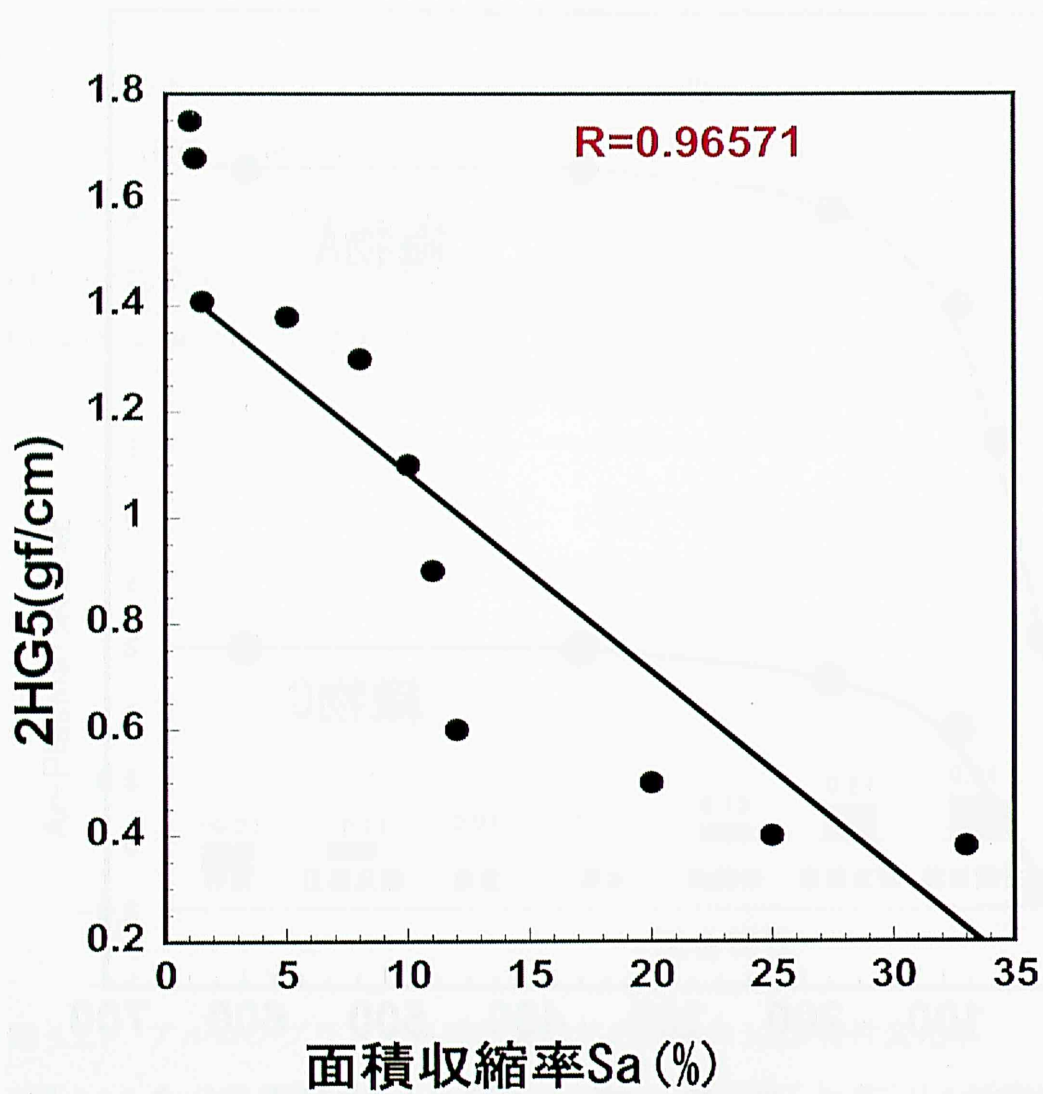


図 5.2.9 織物 C の面積収縮率（経緯方向のフェルト収縮率の合計）と 2HG5 の関係

これらの KES の物理特性は 20°C, 65%RH の標準状態で測定されているが 40°C、95%RH で 24 時間調湿して水分率 24% になったアルゴンプラズマ照射織物 C の 2HB および 2HG5 の値はそれぞれ標準状態の 1.10 および 1.25 倍になり、水分率の増加とともに値が大きくなり水中ではさらに大きくなると推定されるこれ以上の高水分率での測定は機器の保守上、困難なため省略した。

図 5.2.9 は織物の 2HG5 の値とフェルト収縮の関係を示す。図より両者の間には 0.97 の高い相関性があり、2HG5 の増加とともにフェルト収縮が抑えられることを示す。

今までアルゴンプラズマ照射が 3 次元の織物全体としての総合的な物理特性にどのような影響を及ぼすか調べてきたが次に織物から糸 1 本を引き抜くときの力すなわち糸引き抜き強度を乾燥状態及び水分率 100% の織物について測定し表 5.2.6 にまとめた。

表 5.2.6 より、織物 C をアルゴンプラズマ照射すると JIS L 1096-1099A 法による、織物から糸を引き抜くときの引抜抵抗は処理時間の増加とともに増加し、100W、360s 処理した時の値は乾燥状態で未処理の約 7 倍になり、湿潤状態ではさらに大きくなり、100W、180s および 100W、360s 照射の何れの場合も糸が切断して測定不能になり、それ以上の大きな糸引き抜き強度になる。その時、フェルト収縮率は 3.0% 以下に抑えられることが分った。

しかし、表 5.2.6 の下欄にあるように、このアルゴンプラズマ照射して防縮性の得られた織物を 0.01% から 1.0% のアミノシリコン溶液で処理すると糸引抜強度の値が急激に低下し、未照射織物の値に近づくとともに防縮性もほとんどなくなることが分かった。この事実から毛織物はプラズマ処理によってせん断、曲げ剛性が増大する。このことは糸および繊維間の移動が抑えられて、織物から糸 1 本を引き抜く時の強度が著しく増加することによると考えられる。水中では特に引き抜き抵抗が増大し、同時に収縮も起こらなくなる。しかしこの織物を希薄なアミノシリコン溶液で処理すると繊維表面は薄い皮膜で覆はれ、滑らかになり、再び収縮が起こると考えられる。

以下にプラズマ処理によるフェルト収縮抑制の機構について考察する。

この糸引き抜き抵抗の大幅な増加の一因は、アルゴンプラズマ照射により繊維表面にカルボキシル基やスルホン酸基が生成され表面イオン濃度が増加する結果、繊維表面の水和度が増加するであろう。一方、繊維表面に生成された極性のシスチン中間酸化体は水和された表面の水に対して強い親和性を保有する。また、水和度の高い羊毛

表面において、シスチン中間酸化体は水分子との間に水素結合を形成し、中間酸化体は水分子を介して隣接繊維表面間に凝集力を発生させることになるであろう。その結果、繊維および糸中の個々の繊維の柔軟性は減少し、絡みあいがなくなり、繊維間の移動が抑えられ、フェルト収縮が抑制されるものと考察した。一方、アルゴンプラズマ照射による物性の変化は糸引き抜き抵抗増大だけでなく、繊維のせん断および曲げ特性の増加とそれに伴う無視できない風合い硬化があるが表面エッチングによる形態的变化の影響も大と考えられるが前記の化学組成変化と後者の物理的变化が相互補完してフェルト収縮防止に作用していると考えられる。

表 5.2.6 アルゴンプラズマ照射および処理後にアミノポリシロキサン溶液で処理した羊毛織物Cの面積収縮および外観変化と糸引抜強度の関係

	経緯フェルト 収縮(%)合計	外観変化 (級)	糸引抜強度(N)	
			乾	湿
未処理	48.0	1	138	130
アルゴンプラズマ処理				
100w, 60s	6.7	4	685	750
100w, 180s	4.6	4-5	920	>890*
100w, 360s	3.0	4-5	950	>821*
アルゴンプラズマ+シリコン柔軟処理				
0.01%sol.	15.5	2	258	235
0.05	36.5	1	180	155
0.1	43.5	1	168	150
0.3	48.5	1	130	116
0.5	49.5	1	128	119
1.0	51.5	1	128	110

* 890N,821N で切断

5. 2. 4 結 論

羊毛織物をアルゴンプラズマ照射すると一般的な塩素処理法で得られるよりも高い防縮性が付与されることが分かった。また、プラズマ照射により毛織物の風合いが硬くなり、相当する織物の物理特性値も変化することが分かった。中でもせん断ヒステリシス 2HG5 は未処理織物の約 3 倍に、曲げのヒステリシス 2HB は約 2.5 倍になることが分かった。さらに 2HG5 と織物の TM-31 法に基いた洗濯によるフェルト収縮率とは相関係数 0.97 の高い逆相関性があることも確かめられた。一方、織物から糸 1 本を引き抜くために要する力、すなわち隣接する糸同士の接着性はプラズマ処理時間と共に増加し、未処理の約 7 倍になり、湿潤状態ではさらにその差が大きくなり引き抜きにくくなることが実証された。フェルト収縮に関与する水中での繊維間移動が抑制され、優れた収縮防止効果が発現すると考えられる。この引抜強度の高い織物を薄いアミノポリシロキサン溶液で処理するとき、引抜強度は処理濃度の増加と共に減少し、0.3%溶液処理では未処理織物よりむしろ引抜きやすくなることが発見された。

アルゴンプラズマ照射で織物のせん断および曲げのヒステリシスが大きくなり、織物から糸を引抜くのに必要な力が大きくなるのはアルゴンプラズマ照射によって羊毛織物を構成する繊維の繊維間凝集力が何らかの理由で増加するためで、その理由はアルゴンプラズマ照射により繊維表面にカルボキシル基やスルホン酸基が生成され、表面イオン濃度が増加する結果、繊維表面の水和度が増加する一方、繊維表面に生成された極性のシスチン中間酸化体は水和された表面の水に対して強い親和性を保有する。また、水和度の高い羊毛表面において、シスチン中間酸化体は水分子との間に水素結合を形成し、中間酸化体は水分子を介して隣接繊維表面間に凝集力を発生させることになるであろう。その結果、繊維集合体中の個々の繊維の柔軟性は減少し、絡み合いがなくなり、繊維間の移動が抑えられ、フェルト収縮が抑制されるともとの考察した。

なぜ、アルゴンプラズマ照射で羊毛織物の風合いが硬くなり、収縮も抑えられるか、また、処理によって引抜き強度が大きくなるかは第 2 章で考察したとおり、アルゴンプラズマ照射で羊毛表面全体が凸凹で繊維表面同士が接着しやすい状態になっていることと一方、アルゴンプラズマ照射で新たに生成した $C(O)O$ や SO, SO_2, SO_3 は水と強い相互

作用を起こして繊維間凝集力を高め、繊維同士の移動が抑えられることによって織物

の収縮が抑えられるとともに隣接する繊維同士がくっついて動かなくなり、せん断、曲げ硬くなり、また糸引抜き抵抗が大きくなる。しかし、アミノシリコンのような皮膜形成性のある柔軟平滑剤の添加で個々の繊維の間が滑りやすくなり、再び繊維がフェルト収縮し、織物の収縮も起こると考えられる。

文 献

1. “Manufacturing Performance and Mechanical Properties of Fabric”. The Textile Machinery Society of Japan,(1988,12)
- 2.JIS L 1096-1999[11]Drawing-out strength
- 3.JIS L 1707 5.1.3.C(Test methods for water absorbency of Textiles)

本章では、改めて本研究の意義を確認し、その上で第2章から第5章までの実験結果の総括を行う。

第1章で述べたように羊毛は柔らかい手触りと優れた外観や着心地のよさから高級衣料として愛用されて来たが水で洗濯するとフェルト収縮するという欠点がある。このフェルト収縮は手入れが難しいという最大の問題点となる。本研究では、(1)羊毛のフェルト収縮防止のために低温プラズマ処理がどの程度有効か、(2)アルゴンプラズマ処理することでなぜ羊毛繊維は縮まなくなるかの2つの点を中心にまとめた。

なお、実験に先立って、今までの研究と異なる下記の2点に配慮した。一つは天然の羊毛繊維は1本、1本のまた、1本の中でも毛先と根元では形態も性質も異なるので、最も多く使用され、代表的な2種類の羊毛繊維の中から、同じ1本の繊維の同じ部分でアルゴンプラズマ処理前後および水に漬けた場合の性質を比較するように心がけた。

また、今までの研究は1本の繊維でプラズマ処理による表面摩擦や表面の組織化学的な変化を観察し、収縮試験だけは全く異なる織物で評価し、その因果関係を調べており、糸や織物の履歴に基く構造的な影響に配慮していないが本研究ではストレスのかかっていない羊毛トップを使用し、同じ羊毛トップから選んだ繊維でアルゴンプラズマ照射による物理、化学的变化を観察し、その同じトップで洗濯収縮試験した点に特徴がある。

以下、第2章以下の実験結果を総括する。

第2章ではアルゴンプラズマ照射によるフェルト収縮防止効果を高品質で衣料用に多用されているがフェルト収縮しやすいメリノ羊毛(M-羊毛)と夏服などに好んで用いられる張りのあるニュージーランド産コリデール羊毛(N-羊毛)の2種類の代表的な羊毛繊維を使って実験した。実際の家庭洗濯に近い条件で洗濯できる装置としてアーヘンフェルトボール試験機を選び、再現性のよいデータの得られる洗濯条件としての水の量、水温および洗濯時間を変えて試験し、決定した。プラズマ発生装置は自作の装置を用いた。防縮性が安定して得られるプラズマ照射時間を見つけるために5sから600sまで10段階で処理時間を変えて照射したところ、M-羊毛およびN-羊毛の両方とも100W、90sから180s間のアルゴンプラズマ照射で世界的に認められている塩素処理羊毛よりも優れた防縮効果が得られた。

第3章ではアルゴンプラズマ照射で優れたフェルト収縮防止性の得られた羊毛繊維の表面変化をエッチングと酸化反応の2つの立場から検討した。前章で短時間のアルゴンプラズマ照射で優れたフェルト収縮防止性が確認された羊毛繊維表面は30-60nmの厚さの層が削り取られ、脂質層がとれて、硬いジサルファイド結合が多量に含まれたA層が表面にでて、親水性に変化していることが確認された。その表面を3種の機能の異なる顕微鏡で観察した結果、アルゴンプラズマ照射した表面には低分子分解残渣と見られる白い埃状の物が見られるほかに、スケール先端がやや潰れたように見えるが超深度3次元形態計測顕微鏡付属の測定装置で繊維軸方向の約160 μm 間の表面の高低差を測定した結果、アルゴンプラズマ照射によってもそれを水に漬けてもスケール先端が立ち上がったたり閉じたりするような変化は確認されなかった。

XPSの結果からはアルゴンプラズマ照射により羊毛表面にはC-O, C-N, C=O, C(O)O基やS基のような水と相互作用の強い官能基が生成し、羊毛表面が親水性に変わっていることがこの結果からも明らかになった。また、FT-IR分析の結果からはアルゴンプラズマの作用は羊毛繊維最表面に限られていることもわかった。

第4章ではそのようにアルゴンプラズマ照射で高いフェルト収縮防止効果が得られ、表面の化学組成変化および形態変化が起こっている羊毛表面の摩擦係数はどのように変化したか、フェルト収縮発現の定説になっている「スケールの摩擦係数の異方性」の観点から検証した結果、 $\mu_n - \mu_w \cong 0$ の条件が満たされないことから、アルゴンプラズマ照射羊毛のフェルト収縮防止性を「摩擦係数の異方性」だけでは説明できないことが分かった。そして表面の変化はスケール先端だけでなく羊毛表面全体が凹凸になっていると推定された。同時に表面には水と反応しやすい新しい官能基の生成が確認されたがそれによって維相互間の作用はどのように変わっているか調べた。繊維集合体内の繊維相互間の力の測定にはトップの引抜き強度を調べることで繊維間の凝集力を判断した。その結果、2つの試料ともに湿潤時の繊維間引き抜き強度が未照射の値の3-6倍大きくなり、羊毛繊維はアルゴンプラズマ照射によって繊維間凝集力が大きくなり、特に水中で繊維の根元方向への移動が起こりにくくなることが確かめられた。そして繊維間引抜き強度とフェルト収縮防止性の間には0.99の高い相関性が確認された。しかし、このアルゴンプラズマ照射で繊維間移動の起こりにくくなった羊毛トップを希薄なアミノポリシロ

キサン溶液で処理し、柔軟化すると引抜き強度が低下すると共に防縮性も低下し、上の考察を支持した。この繊維間凝集力（接着力）の増加はアルゴンプラズマ照射によって羊毛繊維表面に新しい官能基が生成し、表面イオン濃度が増加する結果、繊維表面の水和度が増加する。その水和度の高い羊毛繊維表面において生成した官能基は水との間に水素結合を生成し、水分子を介して隣接繊維表面間に凝集力を発生させることになる。その結果、繊維集合体中の個々の繊維の柔軟性は減少し、繊維間移動が起こりにくくなり、フェルト収縮が抑制されると考えられる。エッチングによる表面の粗面化はこの効果を助け、固定するように働くと考えられる。これが本論文の結論となる。

単繊維の力学特性測定の結果からはアルゴンプラズマ照射はバルクの羊毛繊維の物性には何ら影響していないことが確認された。

第5章はアルゴンプラズマ照射した羊毛繊維の繊維材料としての評価としてその素材と同じ繊維で製造した織物の染色性と風合い変化を調べた。

アルゴンプラズマ照射した羊毛繊維はすべての羊毛用染料で染着濃度を表す K/S 値が最高で6倍高くなり、1本の繊維の毛先と根元の染色性の差を示す、チップー染色が改善されて均一で発色性の優れた染色物が得られることが確認された。その場合の熱湯染色堅ろう度も0.5-1.0級高くなり、湿潤時の摩擦係数も同様に0.5-1.0級高くなった。

染料によっては耐光堅ろう度も0.5級改善されることも確認された。原因はアルゴンプラズマ照射で羊毛繊維表面が完全に親水化されたことと一部、化学組成変化で染料固着がよくなることによると考えられる。

アルゴンプラズマ照射で羊毛織物の風合いは変化する。特に風合いを数値評価した場合のせん断および曲げ特性は未処理羊毛の2.5-3.0倍大きくなり、このせん断特性とフェルト収縮防止効果の間には0.97の相関があることがわかった。また、アルゴンプラズマ照射した織物から糸1本を引抜くときの引抜き強度は湿潤状態では未照射の織物の7倍以上大きくなり、アルゴンプラズマ照射による繊維間の絡み合いが大きいことを示す。この織物を希薄なアミノシリコン処理すると糸引抜き強度が未処理と同じように低下し、防縮性も失われる。このことは繊維集合体の場合と全く同じ結果で、この評価法の確かさを裏付けるものである。

以上、本研究の目的とした、(1) アルゴンプラズマ処理によるフェルト収縮防止は

可能かということに対しては羊毛の種類に関係なく可能である。また、(2)の羊毛はアルゴンプラズマ処理するとなぜフェルト収縮しなくなるについては色々な角度から検証の結果、それは「スケールの摩擦係数異方性」より、はるかに大きい繊維間凝集力によるものであると結論できる。その繊維間凝集力発現は、アルゴンプラズマ照射による強い酸化反応で羊毛繊維表面の化学組成変化に伴なう隣接繊維表面相互間の分子間力と水素結合による接着性増大によって起こり、さらに、エッチングによる繊維表面全体の粗面化による機械的な吸着も複合されて離れにくくなり強固に固定されると考えられる。

低温プラズマ処理実用機による量産実験と経済性評価

1.はじめに

プラズマ技術は環境適合と広範囲に利用可能なため最も興味ある未来適応プロセスである。永年の開発研究の結果、機械は工業生産が可能になった。ロシア、イヴァノボの開発研究所 Niekmi Research Institute でグロー放電プラズマ技術による KPR-180 型試験機 (Tcnoplasma) が開発された。この機械は現在、ロシアのプリント会社、Pavlsky Posad で4台稼動している。イタリアの H.T.P ユニテックス社は Niekmi Research Institute のプラズマ発生装置を搭載して自社の釜に組み込んだ機械を世界に7台販売し、稼動している。これらはいずれもバッチ式である。日本には平成10年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託による地球温暖化防止関連技術開発「環境調和型染色整理技術開発」で製作した連続低温プラズマ処理装置がある。

ここでは1995年から稼動し成果をあげている Pavlsky Posad の実績に基づいてコスト計算する。参考のためクロイハーコセットについても記載する。

Pavlsky Posad は織物幅 160cm、目付 95g/cm²、糸番手が経緯 1/40s 綾織の羊毛 100%織物をプリント前処理のために使用し、3シフトで稼動している。図 A-1 は合成繊維処理用生産機を示す。



図 A-1 KPR270 合成繊維処理用装置



図 A-2Tecnoplasma の稼動状況(ロシア)

2. 1 低温プラズマ処理の特徴

KPR-180の原理は減圧下で高電圧が反応釜中の電極に架せられることによって起こるグロー放電である。ガスの種類が変えることによって素材表面に異なる化学修飾を与えることが出来る。そのために次のような効果を織物に与えることが出来る。

- ① 防縮とフェルト収縮防止効果
- ② 親水化
- ③ 主として綿の糊抜・精練、
- ④ 染色やプリントにおける染色濃度、堅ろう度および鮮美性の向上
- ⑤ 顔料染めの接着力の改善
- ⑥ 防塵・防汚効果
- ⑦ 織物同士または織物とゴムなどのノンテキスタイルとのボンデング、コーティングにおける接着力の向上
- ⑧ 樹脂加工におけるキュアリング効果
- ⑨ 殺菌作用

グロー放電のためのプラズマは10-100paの真空中で低温で保たれる。部分的にイオン化されたプラズマは外側の電場のエネルギーによって一定に保たれる。エネルギーは主として電子と弾性衝突による lighter particles および正負に荷電した分子によってもたらされる。活性化された分子からのエネルギーは部分的なUV照射によるプラズマと接触して表面で反応する。処理された布の温度は室温でとどまる。これらの条件下では表面1 μm の薄い層の変化が重要である。プラズマの効果で腐食効果は薄い表面層を凸凹にする。酸素イオンは処理された織物（ポリマー）の薄い表面層の剥離（皮むき）を増進するが深さは均一ではない。これはラジカル、加水分解の形成および深層における結晶の変化の原因になる強いUV照射のためである。処理された素材表面の形態は変化し、高分子表面の結晶、非結晶部分の比率が変化する。

2. 2 低温プラズマとコロナおよび常圧プラズマの比較

また、織物のグロー放電処理とコロナ処理を比較するとグロー放電は次のような点で優れている。

- ① プラズマとコロナを比較すると羊毛の防縮や濃染の目的で使用される場合、コロナ

より処理効果大きい。

- ② コロナより均一な処理ができ、織物の幅が 340cm の広幅でも均一に処理できる。
- ③ 穴があいたり、被処理物を損傷しない
- ④ 窒素酸化物やオゾンを生じない、クローズドシステムである。
- ⑤ コロナ処理のように非常に高電圧でないために特殊な防御方法が必要ない。
- ⑥ 織物、不織布など素材の厚みに考慮せず処理が可能である。
- ⑦ コロナのようにオゾンコンテンツが高くないので装置の腐食がない。
- ⑧ 真空室の中で処理ガスの交換が簡単である。

2. 3アルゴンプラズマとクロイハーコセットの比較

KPR-180 はバッチ処理であるが処理時間は非常に短い。Pavlsky Posad の実績では 2,000m の織物で 50 分である。それはチャンバーの真空化に約 8 分、織物の入れ替えに 7-8 分で、機械は全自動で経済的である。水は冷却のために用いられる。コスト計算結果は表 A-1 および A-2 に示される。

現在、羊毛のフェルト収縮防止加工法として一般的な湿式塩素処理法とアルゴンプラズマフェルト収縮防止法の比較を表 A-1 に示す。

3. 結 言

アルゴンプラズマ処理は本研究の目的とするフェルト収縮防止効果の点では湿式塩素処理よりも高く、織物の構造等条件が揃えばマシンウオッシュャブルの規格（緩和収縮を含む面積収縮で 3.0%以下）を満たし、現行の防縮羊毛織物に代わって安全で環境にやさしい製品を安価に工業生産できる見通しがついた。

防縮以外にデジタルプリント（無製版のコンピューターデザイン方式）の前処理に使用しても現行の湿式塩素処理法では羊毛が黄変して問題があったがプラズマ処理法では処理による黄変がなく色さえも優れたプリントが得られるようになる。

これによってアルゴンプラズマ処理毛織物は水洗いが可能なプリント製品を始め、色鮮やかな染色品など全く新しい機能を付加した高級衣料素材として新規な需要の拡大が期待される。

表 A-1 アルゴンプラズマおよび湿式塩素処理毛織物 (2/60×2/60,2/2Twill) における諸性能比較

		アルゴンプラズマ	湿式塩素処理 (クロイ加工)	備 考
収縮 (面積) ¹⁾	緩 和	1.0	2.5	緩和+フェルト収縮
	フェルト	3.5%	8.0%	アルゴンプラズマ : 4.5%
	H・G ²⁾	±2.0	±4.0	湿式塩素処理 (クロイ加工) : 12.0%
染色性	K/S 値比 ³⁾	1.45	1.12	アルゴンプラズマの方が濃くなる
	熱湯試験	未処理と比べて 0.5 - 1.0 級高い	未処理と比べて 0.5 級低い	アルゴンプラズマは3種の堅牢度共に向上するが湿式塩素処理(クロイ加工)の場合は同じか低くなる。
	摩擦堅牢度	未処理と比べて 0.5 - 1.0 級高い		
	耐光堅牢度	未処理と比べて 0.5 級高い	変化なし	
黄変度	変化なし	黄変大		
	損傷度	変化なし	7-12%引張、磨耗強度低下する	アルゴンプラズマは強度変化がないが湿式塩素処理 (クロイ加工) は低下する。
	風合い変化	せん断・曲げ硬くなる	せん断・曲げ柔らかくなる	アルゴンプラズマは硬くなるが湿式塩素処理 (クロイ加工) は柔らかくなる。

1. 面積収縮率% = 経方向の収縮率% + 緯方向の収縮率%

2. H.G: Hygral Expansion 収縮で環境湿度の変化に伴う寸法変化である

3. K/S 値比 = アルゴンプラズマ処理布または湿式塩素処理布の K/S 値 / 未処理織物の K/S 値

表 A-2 羊毛織物のアルゴンプラズマ処理と湿式塩素処理の生産原価比較

項 目	アルゴンプラズマ ¹⁾		クロイハーコセット ²⁾		単 価
	使用量	(¥/m)	使用量	(¥/m)	
エネルギー費 (電力)	0.043kwh/m	0.90	0.1kwh/m	2.10	21 ¥/m
薬品代	—	0	65g/m	7.55	NaOCl : 95 ¥/m, H ₂ SO ₄ : 21 ¥/m, ハーコセット樹脂代は含まず。
ガス代 (Argon)	8sccm	1.6	—	—	0.164 ¥/cm ³ , 8/40=0.2cm ³ , ∴ 0.2×8=1.6 ¥/m
水 代	3l/m	0.13	6.5l/m	0.27	42 ¥/m
廃水処理費	—	0	65l/m	2.73	64 ¥/m
人件費	1 人	0.52	1.5 人	3.47	アルゴンプラズマの生産量は 12,000m/shift, クロイハーコセットの生産量は 2880m/Shift
計		3.15		16.12	プラズマ処理装置価格、時価 8000 万円に対し、クロイハーコセット処理装置価格、3000 万円から逆算
原価償却費 (7 年)		1.62		4.05	
合 計		4.77		20.17	

1.アルゴンプラズマ処理条件は 100w,175A 処理速度は 40m/min,処理織物は目付 : 95g/m,1/40Tex,平織

2.クロイハーコセットに使用される薬品単価は NaOCl は 95¥/kg,H₂SO₄ は 21¥/kg

謝 辞

本研究は静岡大学工学部稲垣研究室で行ったものであります。

本研究開始の動機をお与え頂き、また、その後の研究遂行に際しましては終始、懇切丁寧なるご指導、ご鞭撻を給りました静岡大学工学部物質工学科教授、稲垣訓宏博士に改めて、深く、感謝し、お礼申し上げます。

また、本研究に関わる羊毛の構造などに関しましては群馬大学名誉教授、KRA 羊毛研究所所長、新井幸三博士に数々のご助言を頂いたことに深く謝意を表します。

第5章、第1節の染色に関しましては元住友化学工業株式会社、今田邦彦博士に貴重なご助言を頂いたことに感謝致します。

その他、元国際羊毛事務局一宮技術センター、梅原亮博士、福井県産学官推進室室長、宮崎孝司博士、富山大学工学部物質生命システム工学科教授、熊沢英博博士および金沢大学文学部教授、松平光男博士には貴重なご助言を頂き感謝致します。

本論文は以下の論文をまとめ編集したものであります。

1. 森 益一、稲垣訓宏：アルゴンプラズマ処理した羊毛繊維の表面変化とフェルト収縮特性、繊維学会誌、61 巻、p.267-275(2005). (Impact factor=0.18)
2. 森 益一、松平光男、稲垣訓宏：低温プラズマ処理羊毛織物の力学特性と防縮性、日本繊維機械学会、52 巻、P.19-27(2006).
3. Masukuni Mori and Norihiro Inagaki: Relationship between Anti-felting Properties and Physicochemical Properties of Wool Treated with Low-Temperature Plasma, Research Journal of Textile and Apparel (accepted on April 1, 2005). (in printing)
4. Masukuni Mori and Norihiro Inagaki: Relationship between Anti-felting properties and Physicochemical Properties of Wool Fibers treated with Ar-Plasma, Textile Research Journal (accepted on March 8, 2006). (Impact factor=0.48) (in printing)
5. 森 益一、稲垣訓宏：アルゴンプラズマ処理羊毛の染色性、繊維学会誌（2006 年 5 月 12 日掲載決定、(Impact factor=0.18)