

羊毛織物のプラズマ処理による性能の変化

奥野 温子, 江川 文, 浅野 昌美, 吉田 恭子, 安田 武
(武庫川女子大学生活環境学部生活環境学科)

Change in Properties of Wool Fabrics by Low Temperature Plasma Treatment

Tsumuko Okuno, Fumi Egawa, Masami Asano,
Kyoko Yoshida and Takeshi Yasuda

*Department of Human Environmental Science,
School of Human Environmental Sciences,
Mukogawa Women's University, Nishinomiya 663-8558, Japan*

The effect of plasma treatment using various gases on the end use properties of wool fabrics was investigated. The results are summarized as follows: The etching by air plasma generated remarkable irregularities on the surface of the wool fabrics, and the static friction coefficient tended to increase. However, the treatment softened the fabric handling. On the other hand, the plasma treatment using CF_4 and N_2 gas hardly changed the fabric handling in spite of a large weight loss of the samples. The CF_4 gas plasma treatment decreased the water absorbency of the wool fabrics because of forming water repellent surface, while the plasma using either N_2 gas or air increased the water absorbency. The use of CF_4 gas in the plasma treatment improved the wool fabrics to be proof against water and shrinkage without any change of the original properties such as fabric handling.

1. 緒言

羊毛のプラズマ処理は、早くから試みられている。例えば、1963年にP. Kassenbeck¹⁾がウールを500Hzの低周波放電(100Torr)で処理をして、防縮性の向上することを見出し、J. R. HollhanとA. T. Bellの著書²⁾には、A. E. Pavlathらの羊毛の低温プラズマ処理の系統的な研究の他、多くの報告^{3~12)}がある。

本研究では、羊毛織物の消費性能を向上させるため、各種のガスを用いて低温プラズマ処理を行い、表面の変化に注目して検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

精練仕上げ後の平織物の羊毛(メリノ種)で、織り

密度・織糸の太さは、経37本/cm・30番手、緯25本/cm・34番手のものを用いた。

2.2 プラズマ処理

IPC-1005-248AN(International Plasma社製)低温灰化装置を用いた。周波数は13.56MHz、反応容器内の内容積は2035ml、電極は反応容器の外部側面に対向したいわゆる無電極グロー放電方式である。

プラズマ処理ガスの条件は、Table 1に示した。

Table 1. Experimental condition.

| Gas | Wattage (W) | Flow rate ($\text{cm}^3_{\text{STP}}/\text{min}$) | Pressure (Pa) | W/FM (J/kg) |
|---------------|-------------|---|---------------|-------------------|
| Air | 50 | 120 | 200 | 0.2×10^8 |
| N_2 | 50 | 80 | 200 | 0.3×10^8 |
| CF_4 | 50 | 50 | 93 | 0.2×10^8 |

一般にプラズマ処理において有効な出力は、プラズマ密度のパラメーターとして放電電力(W)/流量(F)・分子量(M)に比例することが知られている¹³⁾。この場合、W/FMが $0.2\sim 0.3 \times 10^8 \text{ J/kg}$ の範囲で、処理時間を3分から120分まで変化させた。なお、羊毛は、減圧に時間を要するため、設定圧力に到達してから、10分間圧力を保った後に放電を開始した。

2.3 収縮性

マルセル石鹸0.5%を含む水溶液(浴比1:100)をスクリュータイプのフラスコに入れ、水温85℃、回転数130回/minの速度で、30分間攪拌を行った。その後、無限水流で充分水洗した後自然乾燥をさせて、試料布の経方向および緯方向の処理前後の長さから、面積当りの収縮率を測定した。

なお、洗濯収縮率についてJIS L 1042 G法には、液温40℃を限度とし洗濯機で洗濯するように規定されているが、本研究では特に収縮性を強調するため、液温を85℃として処理を行った。

2.4 光沢度

日本電色工業のデジタル変角光沢計VG-IDを用いて、JIS Z 8741の方法にしたがって鏡面光沢度を測定した。

2.5 曲げ特性

KES-FB2による純曲げ試験機を用い、試料長は10cmとして試験機にとりつけ、曲率 $km = \pm 2.5 (\text{cm}^{-1})$ の範囲で、曲げ速度 $0.50 (\text{cm}^{-1})/\text{sec}$ で等曲率の純曲げ測定を行った。

2.6 摩擦係数

D.S.式織物摩擦係数試験機を使用し、水平台上に試料を張り、摩擦子の上に荷重300gを置いて水平にスライドさせ、次式により水平方向の張力から摩擦係数を算出した。

$$\mu s = F_s / W$$

μs : 静摩擦係数

F_s : 静摩擦力

W : 摩擦子の荷重(300g)

2.7 電子顕微鏡観察

日立製走査電子顕微鏡S-310型を使用した。試料は、スパッターコーティングにより金蒸着を行った。

2.8 ESCA測定

島津X線光電子分析装置ESCA750型を用いて測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 重量減少率

プラズマ処理による重量減少を処理時間に対してプロットすると、Fig. 1のようにAir, N₂, CF₄ガスの場合では、いずれも実験範囲での処理時間に対して直線的に大きくなる。

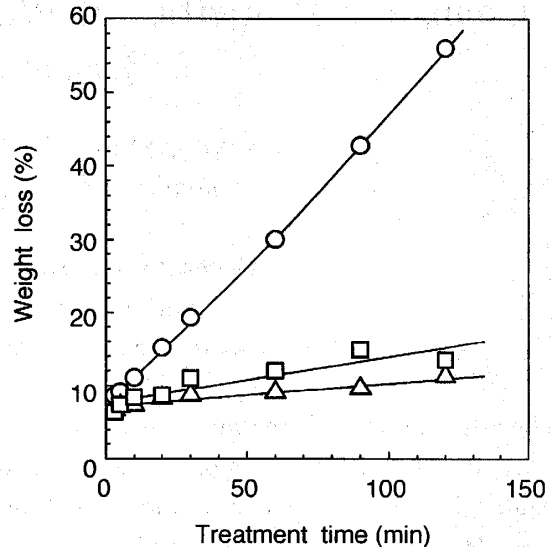


Fig. 1. Weight loss of wool fabrics by Air, N₂ and CF₄ plasma for treatment time.

Air plasma (○), N₂ plasma (△), CF₄ plasma (□)

3.2 表面形態の変化

Fig. 2に示すように、未処理試料(A)は、表面が平滑で鱗片がきれいに並んでいる。Airでプラズマ処理を行うと、処理時間5分(B)で鱗片部分の剥離が少しみられ、10分(C)では鱗片のエッジが鋭くなり、鱗片形状が顕著になる。

N₂ガスの場合、Fig. 3のように、空気の場合と同様10分程度(B)のプラズマ処理で、Airほど顕著ではないがエッジが鋭くなる現象がみられる。しかし、実験の範囲ではスケールの脱落はみられない。

Fig. 4はCF₄ガスを用いた場合で、10分処理(B)では鱗片が削りとられるようになり、1枚ずつの鱗片形状がはっきりとしてくる。また、処理時間が長くなるにしたがってスケールの侵蝕はみられるが、AirやN₂の場合にみられたようなクレーター状の凹凸はみられず、薄皮が剥れるように侵蝕されている。このように、導入ガスの違いによってエッチングによる表面形態は異なる。

羊毛織物のプラズマ処理による性能の変化

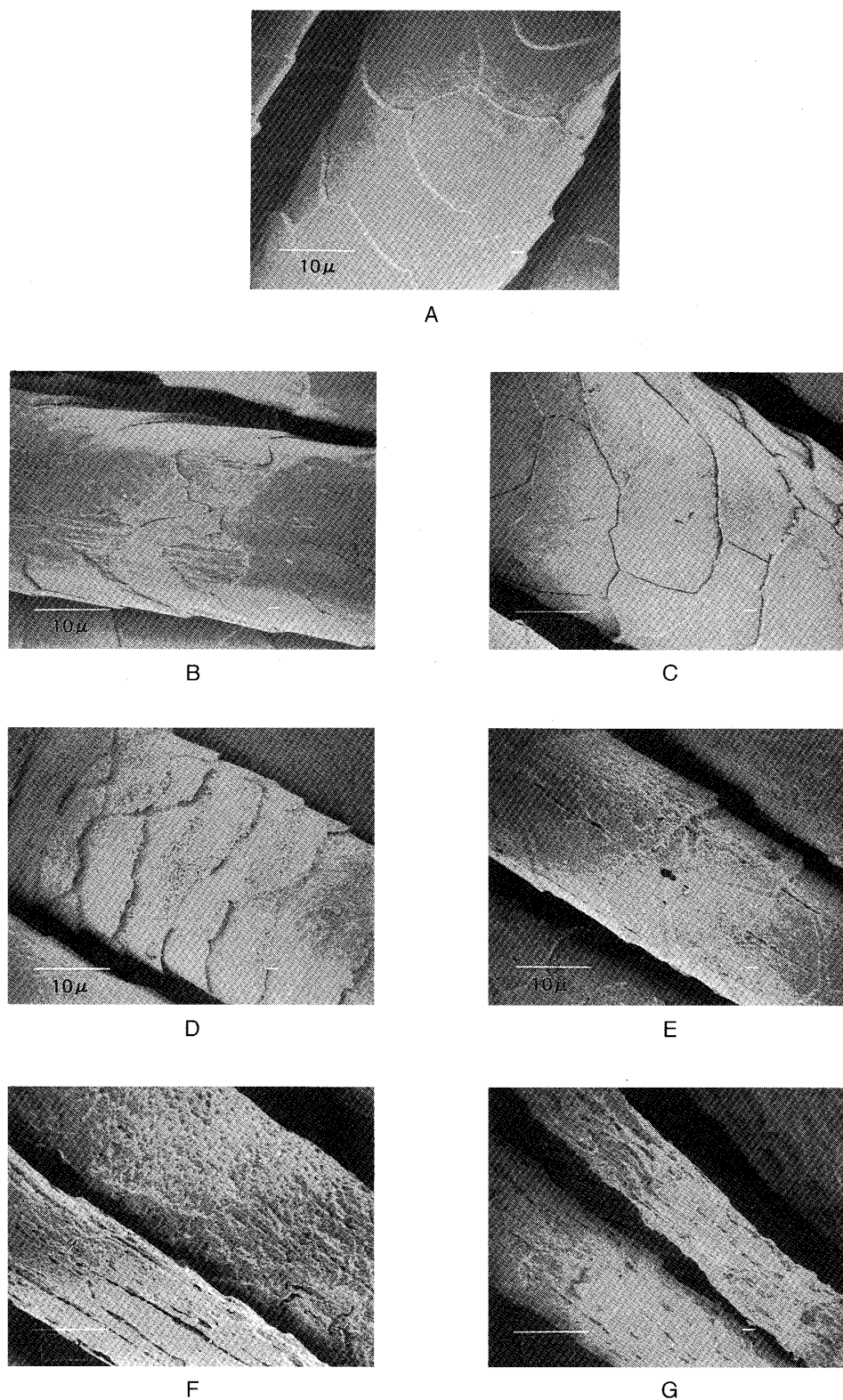


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the surfaces of fabrics exposed to air plasma.
Exposed time ; Untreated(A), 5min(B), 10min(C), 20min(D), 30min(E), 60min(F), 120min(G).

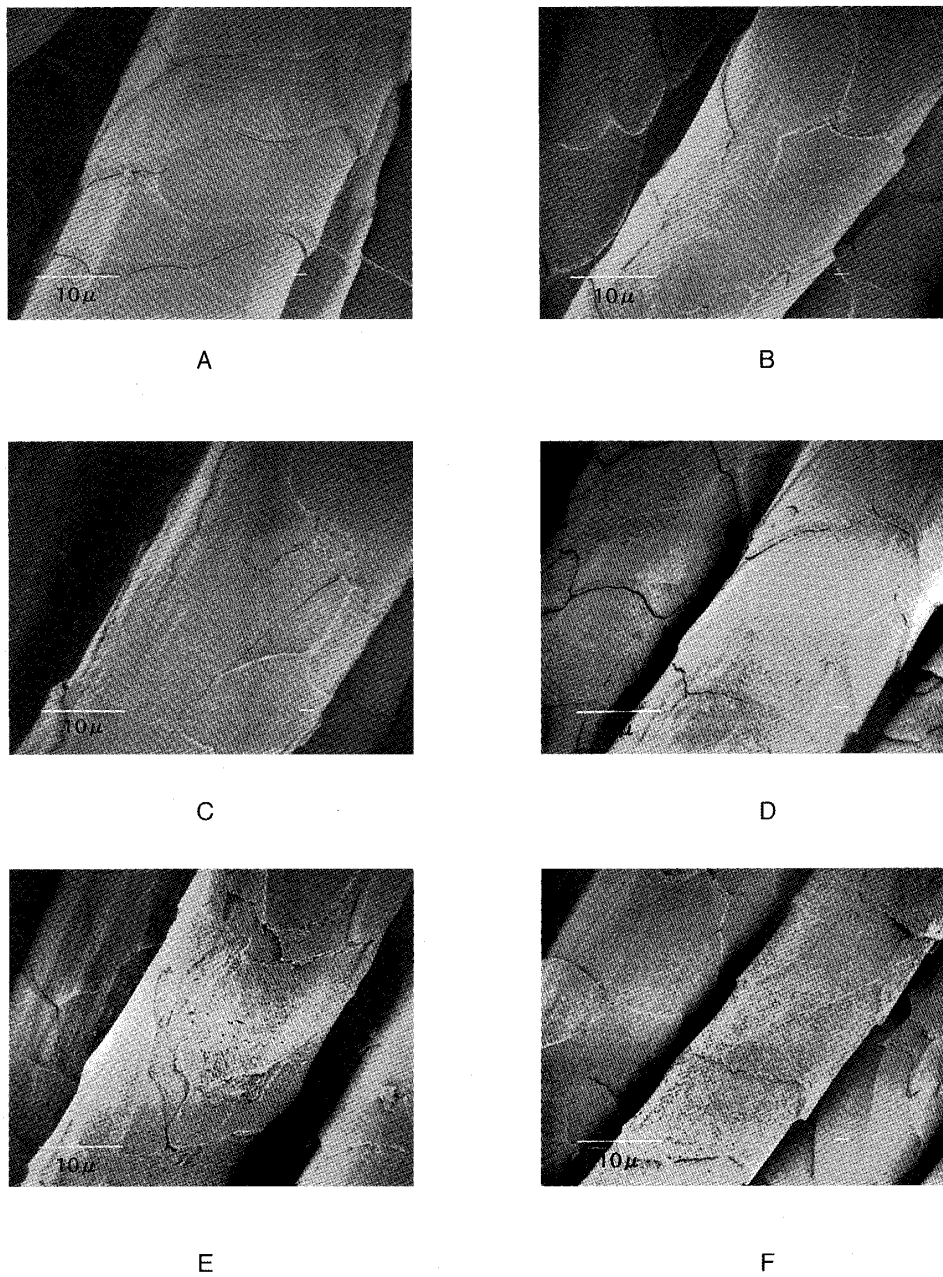


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the surfaces of fabrics exposed to N₂ plasma.
Exposed time ; 5min(A), 10min(B), 20min(C), 30min(D), 60min(E), 120min(F).

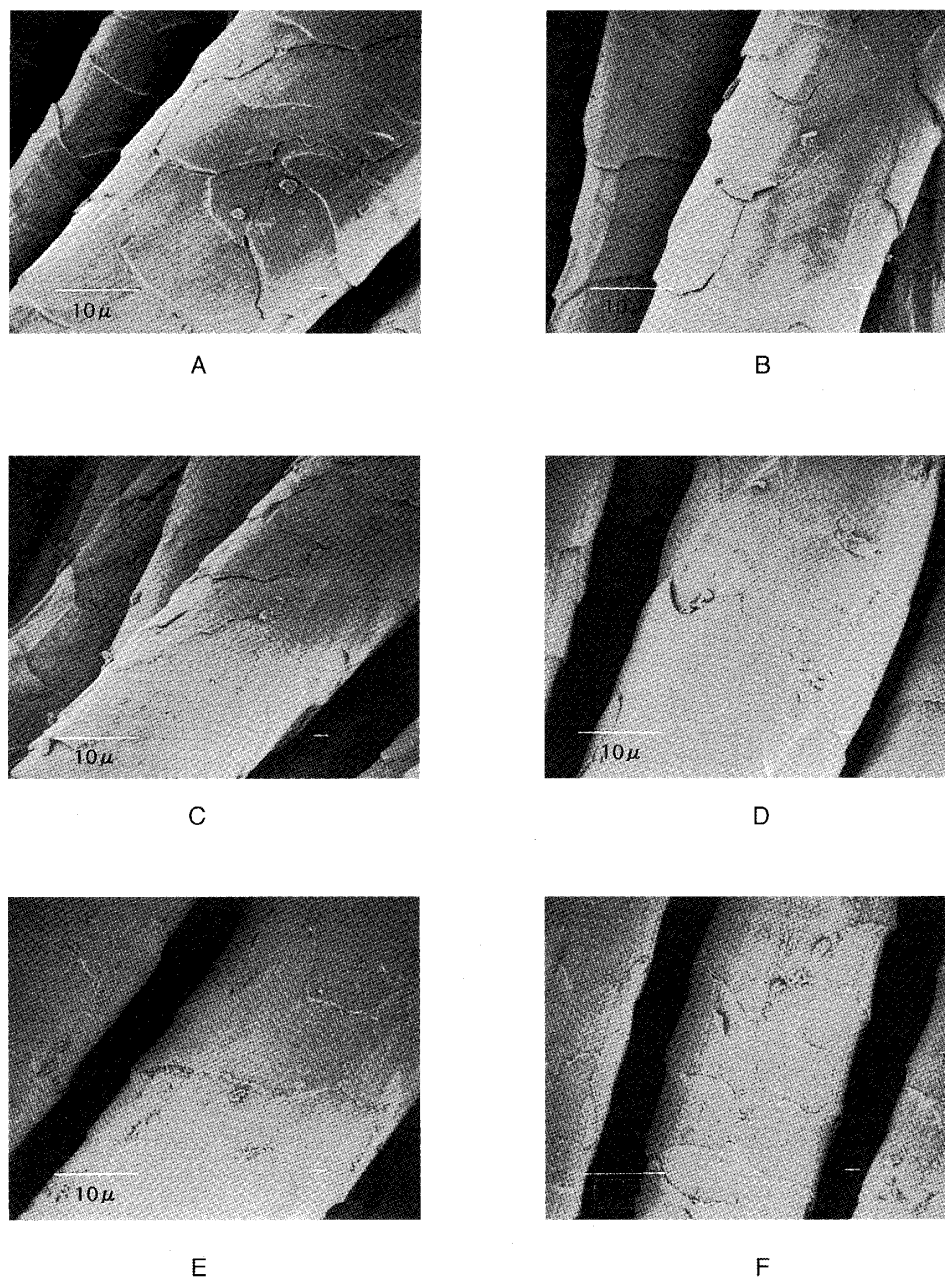


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the surfaces of fabrics exposed to CF_4 plasma. Exposed time ; 5min(A), 10min(B), 20min(C), 30min(D), 60min(E), 120min(F).

3.3 吸水率

JIS L 1096 の一般織物試験法により、 $27\pm 1^\circ\text{C}$ の水中に 20 分間浸漬した後の吸水率を測定した結果、Fig. 5 のように、Air、 N_2 ガスのプラズマ処理により、短時間で著しい吸水率の上昇がみられる。一方、 CF_4 プラズマ処理では、処理時間 5 分程度の初期の段階では、エッチングのみの効果が現れるためか、いったん表面は、わずかに親水化されるが、処理時間が長くなるにしたがって撥水効果があらわれ、処理時間と共に吸水性は低下する。

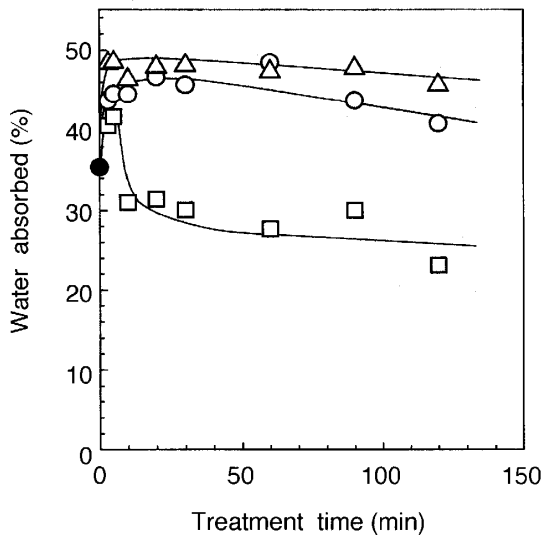


Fig. 5. Relationship between water absorption and plasma for treatment time.

Untreated(●), Air plasma(○),
 N_2 plasma(△), CF_4 plasma(□)

3.4 収縮性

Fig. 6 に処理時間に対して、収縮率をプロットすると、処理時間が 5 分ほどまでは収縮率の低下がみられ、それ以上プラズマ処理時間が長くなっても収縮率には変化がみられない。特に CF_4 ガスによるプラズマ処理では、電顕像からもみられるように、処理時間が長くなってもスケールの脱落が少なく、また繊維表面に撥水性が付与されるためか、他のガスより防縮効果が大きいことがわかった。

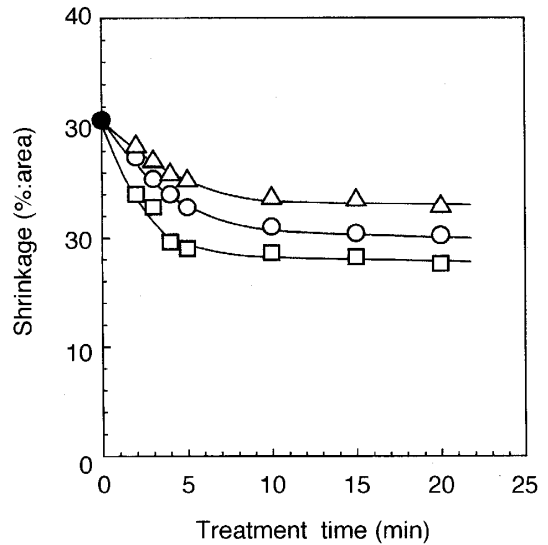


Fig. 6. Changes of shrinkage of per unit area by various gas plasma for treatment time.

Untreated(●), Air plasma(○),
 N_2 plasma(△), CF_4 plasma(□)

3.5 光沢度の変化

プラズマ処理による表面の光沢度の変化について、入射角 45° と 60° の場合の測定を行ったが、いずれのガスの場合も表面反射の著しい変化は認められなかった。

3.6 曲げ特性

羊毛織物は、プラズマ処理によって手触りがしなやかになり風合いが異なってくる。そこで曲げ特性を測定し、風合いの評価を試みた。まず単位長さ当りの曲げ剛性をプラズマ処理時間に対してプロットすると、織物の経方向及び緯方向(Fig. 7)ともに、Air プラズマ処理により、かなり柔らかくなる。 N_2 および CF_4 処理では、顕著な変化がみられず、風合いそのものはあまり変わらない。又、ヒステリシスを処理時間に対してプロットすると Fig. 8 のように、Air の場合は 10 分程度のプラズマ処理で経方向の 2HB が上昇する。同じ現象は曲げ剛性にもみられる。このような短時間のプラズマ処理で風合いが硬くなることについては、さらに検討を行っている。

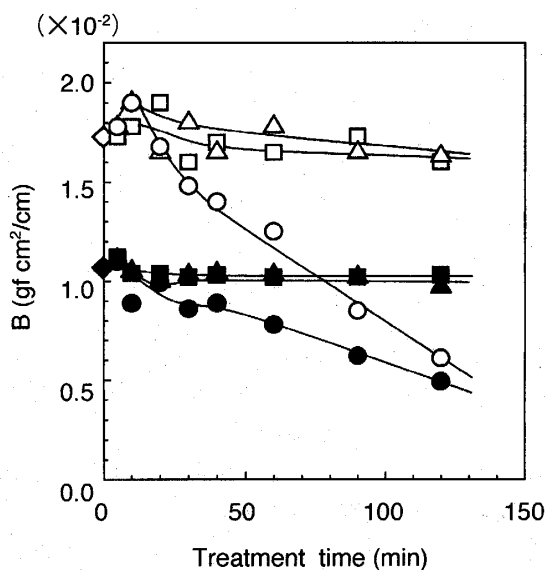


Fig. 7. Changes of the bending rigidity of plasma treated wool fabrics for treatment time.

Warp direction ; Untreated (◇), Air plasma (○),
N₂ plasma (△), CF₄ plasma (□)
Weft direction ; Untreated (◆), Air plasma (●),
N₂ plasma (▲), CF₄ plasma (■)

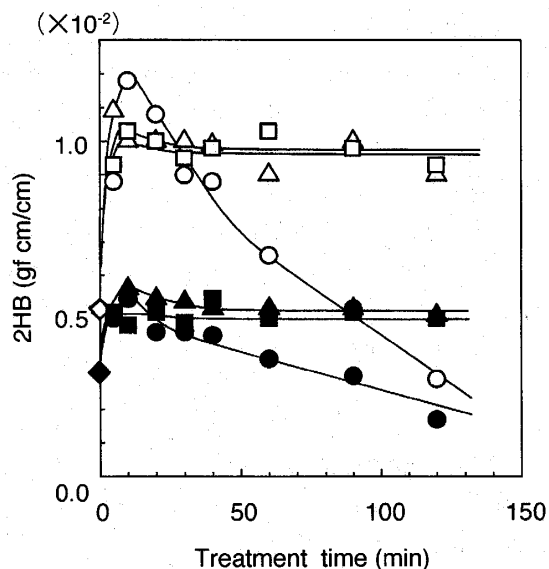


Fig. 8. Changes of hysteresis of bending moment (2HB) of plasma treated wool fabrics for treatment time.

Warp direction ; Untreated (◇), Air plasma (○),
N₂ plasma (△), CF₄ plasma (□)
Weft direction ; Untreated (◆), Air plasma (●),
N₂ plasma (▲), CF₄ plasma (■)

3.7 表面摩擦係数

プラズマ処理による織物表面の粗面化の程度を検討するため、摩擦係数を測定し、重量減少率に対してプロットしてみると Fig. 9 のように、摩擦係数は、重量減少が増大するほど大きくなっている。これは、エッチングによって表面の鱗片全体を削ることから、スケール表面のエッジが鋭くなり凹凸ができるため、摩擦係数は大きくなり滑りにくくなるためであろうと考えられる。

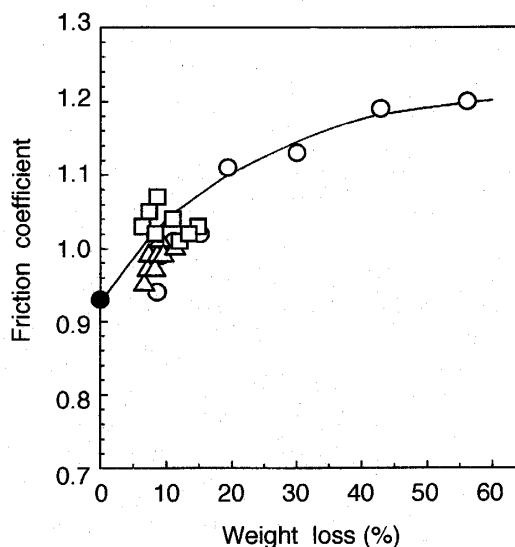


Fig. 9. Changes of friction coefficient of plasma treated fabrics for weight loss.

Untreated (●), Air plasma (○),
N₂ plasma (△), CF₄ plasma (□)

3.8 表面分析

Millard ら¹⁴⁾は、プラズマ処理羊毛の ESCA による表面分析を行い、プラズマ処理によって、羊毛の S_{1s} のピークが 2 つに分かれることから、ジスルフィド結合が切れ、硫黄が酸化されていることを示している。この場合、新たに生じたピークは、洗濯によって消失することを見出し、これは酸化された硫黄が洗い流されるか、減少するためであると述べている。

一方、田原、高岸¹⁵⁾は、プラズマ処理による硫黄ピークの分離が収縮率と深い関連をもっていることを主張しているが、このようなピークが消失することが、収縮とどのように関係しているのか、などについて説明がなされていないので疑問が残る。

そこで、羊毛試料を Air, 50W, 52Pa, 処理時間 5 分の条件でプラズマ処理を行い、それを 30 秒水

に浸した後、150℃で乾熱処理を行った場合、および同様にプラズマ処理後、3% NaOH水溶液に5分浸漬して若干膨潤させた後、150℃で乾熱処理を行った場合について、表面分析を行い Fig. 10 に示した。

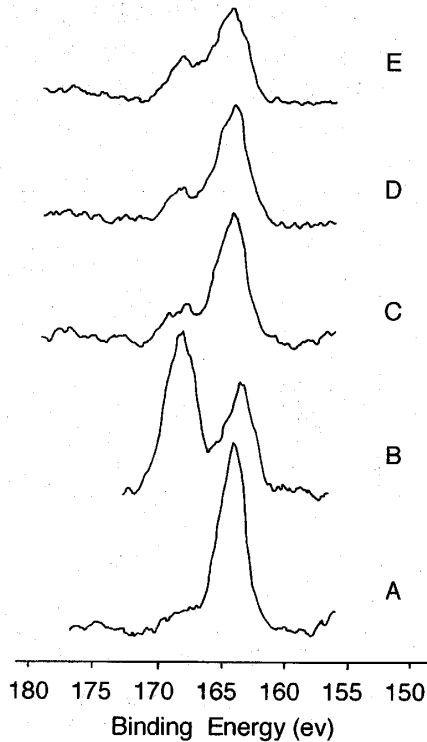


Fig. 10. Change of ESCA S_{1s} peak intensity of air plasma treated wool fabrics.

- A: No treatment.
 B: Air plasma for 5min.
 C: Air plasma for 5min, and submerged for 30sec.
 D: Air plasma for 5min, and submerged for 30sec, and heat treated at 150℃ for 5min.
 E: Air plasma for 5min, and 3% NaOH solution for 5min, and heat treated at 150℃ for 5min.

これによると、プラズマ処理後水浸5分で殆ど消失したかにみえる170eV付近の S_{1s} の酸化ピーク(C)は、乾熱処理によって再び現れる(D, E)ことがわかる。

このような現象は、一般に T. Yasuda ら¹⁶⁾によって検討されており、原子団が環境に順応して繊維内部に Rotational and Diffusional Migration するものと考えられている。

このことから、Millard らの考えたような硫黄酸化物の洗い出しが起こるのではなく、スケールの表面に存在している分子間ジスルフィド結合が切断され、水中に漬けたときそれがバルク側にかくれ膨潤による内部応力を伝えて、スケールの立つような変形をもたらすことが起こりにくく、収縮の原因をつくらないためと思われる。

4. まとめ

羊毛織物の消費性能を向上させる目的で、Air, N_2 および CF_4 プラズマ処理を行い、その効果を検討した結果、以下の点が明らかになった。

- 1) Air プラズマ処理による重量減少は著しく、処理時間との間に直線関係がみられる。
- 2) 表面形態は、特に Air プラズマによって激しいエッチング作用を受け、表面にクレーター状の凸凹がみられるが、 CF_4 プラズマ処理の場合は、表面より薄皮を剥ぐように侵蝕され、Air や N_2 の場合と形態を異にしている。
- 3) Air や N_2 プラズマ処理により表面が親水化され短時間で吸水性は向上するが、 CF_4 ガスの場合は低下する。又、光沢度は、いずれのガス処理においても変化が認められない。
- 4) 5分程度迄の初期のプラズマ処理により風合いは硬化する。特に Air プラズマ処理によって顕著にみられる。これは、表面形態からも明らかのように表面のスケールのエッジが立ち凸凹ができ、摩擦抵抗が大きくなるためと考えられる。
- 5) プラズマ処理により防縮性が得られ、特に、 CF_4 プラズマ処理によりウール本来の特質をあまり失わず、風合いもほぼ変わることなく、よりよい撥水効果と防縮性が得られる。

5. 要旨

羊毛織物の消費性能の向上を目的として、各種ガスを用いてプラズマ処理効果について検討した。その結果、Air プラズマ処理によって、表面はかなりのエッチング作用を受け凹凸がみられる。重量減少率は、処理時間と共に増加しており、風合いもかなりソフトとなるが、表面が粗面化されるため摩擦抵抗も大きくなる。一方、 CF_4 , N_2 ガスによる処理では、重量減少率が增大しても、風合いにはほとんど変化はみられない。又、吸水性は Air, N_2 プラズマ処理によって増大している。 CF_4 ガスの場合、表面が疎水化されるため、吸水性は低下するが、同

時に防縮性も認められる。このように、CF₄ ガスを用いることで、ウール本来の特質を失わず撥水性も付与され、風合いもほとんど変わらないとの結果が得られた。

6. 謝 辞

本研究において御助言を賜り、KES の測定に関し御指導をいただきました奈良女子大学丹羽雅子教授、並びに武庫川女子大学天野敏彦教授に謝意を表します。また、ESCA 測定について、協力下さいました深山雅代氏および川崎充代、有木祐子さんに感謝します。

7. 文 献

- 1) Kassenbeck, P., *Bull.Inst.Text.France* **18**, 7-33(1963)
- 2) Hollahan, J.R. and Bell, A.T., "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", New York, John Wiley&Sons(1974)
- 3) Pavlath, A.E. and Slater, R.F., *Appl.Polym. Symp., Part II*, **18**, 1317-1324(1971)
- 4) Pavlath, A.E., "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", ed. by Hollahan, J.R. and Bell, A.T., John Wiley&Sons, New York, N.Y., 149-175(1974)
- 5) Stigter, D., *J.Am.Oil Chem.Soc.*, **48**, 340-343(1971)
- 6) Millard, M.M., Lee, K.S. and Pavlath, A.E., *Text.Res.J.*, **42**, 307-313(1972)
- 7) Gregorski, K.S. and Pavlath, A.E., *Text.Res.J.*, **50**, 42-46(1980)
- 8) 柳章美, 脇田登美司, 河村晴夫, 後藤徳樹, 高岸徹, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 257-262(1987)
- 9) 柳章美, 脇田登美司, 河村晴夫, 後藤徳樹, 高岸徹, *Chemistry Express*, **2**, 377-380(1987)
- 10) 後藤徳樹, 脇田登美司, 細谷敏博, *Sen-i Gakkaishi*, **47**, 358-364(1991)
- 11) 田原充, 高塚正, 増岡登志夫, *繊維加工*, **44**, 57-60(1992)
- 12) 荒井清, 野田栄造, *繊維加工*, **44**, 29-28(1992)
- 13) Yasuda, H. and Hirotsu, T., *J.Polym. Sci., Polym.Chem.Ed.*, **16**, 743-759(1978)
- 14) Millard, M.M. and Pavlath, A.E., *Text.Res.J.*, **42**, 460-463(1972)
- 15) 田原充, 高岸徹, *織機学誌*, **46**, T35-T41(1993)
- 16) Yasuda, T., Okuno, T., Yoshida, K. and Yasuda, H., *J.Polym.Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 1781-1794(1988)