

Mechanical Property and Anti-Felting Property of Wool Fabric Treated with Low-Temperature Plasma

MORI Masukuni^{a,*}, MATSUDAIRA Mitsu^b, INAGAKI Norihiro^a

^a Faculty of Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561, Japan

^b Faculty of Education, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192, Japan

Received 10 May 2005; accepted for publication 10 September 2005

Abstract

The radio-frequency low-temperature plasma treatment on wool has been recognized as an attractive process alternative to Kroy-Hercosett treatment using chlorine, because the former process is based on an eco-friendly one. However, even now the relationship between the anti-felting effect during the repetitive machine washing and the plasma treatment on wool has not been clarified. Plasma-treated wool is considered to have one distinctive feature of so-called stiff handle.

Mechanical properties of untreated fabric and plasma-treated fabric were compared for four kinds of typical wool fabrics of which textile structures are different. As the result, it was clear that rigidity and hysteresis of bending and shearing properties increased greatly by the treatment, especially for the values of 2HB and 2HG5 of KES[1]. The intensity of drawing-out a yarn from woven fabric increased greatly by the treatment. The values of 2HB, 2HG5 and the intensity of drawing out strength increased also in the conditions of high moisture regain. Further more, high correlation was found between the change of those mechanical parameters and anti-felting effect. When plasma-treatment is carried out to a wool fabric, the surface will be oxidized strongly and about 36–50 nm of the outermost surface of wool fiber is shaved off, then, all the epicuticle layer and one-third of A-layer of wool fiber are lost. It is supposed that A-layer comes out to the surface and becomes hydrophilic by the measurement of weight loss rate. From the result of XPS analysis, it was clear that the chemical composition was changed by the Ar-plasma treatment. The cohesive force between the adjacent fibers increases and fiber movement is depressed. Anti-felting effect of Ar-plasma treated wool fabrics is caused by the depression of fiber movements even in the water. As the wool fiber surface becomes rough by the etching and functional groups which have strong interaction with water are formed on the surface, the wool fabric show larger hysteresis in bending and shearing. Therefore, wool fabrics become shrink-free by Ar-plasma treatment. When the plasma-treated fabrics were processed with weak amino-silicone solution, those mechanical parameters of KES and drawing-out intensity fell down to the level of original untreated fabrics. Anti-felting effect also diminished at the same time.

Key Words: Wool fabric, Low-temperature Plasma, Felt-shrinkage, Mechanical properties, Drawing-out strength

低温プラズマ処理羊毛織物の力学的特性と防縮性

森 益一^{a,*}, 松平光男^b, 稲垣訓宏^a

1. 緒言

羊毛製品を低温プラズマ処理すると水洗いしても毛羽立ったり、フェルト収縮しなくなることは周知のことであるが、その防縮機構はまだ十分明らかにされていない。筆者らは前の研究[2]で糸や織物になる前の羊毛トップを試料とし、プ

ラズマ処理によって単繊維の表面特性変化と繊維間凝集力をスライバーの引抜強度と比較し、防縮性との関係を調べた。しかし、実際に洗濯機で水洗いして毛羽立ったり、寸法が縮んで問題になるのは織物、編物のような製品である。羊毛製品の洗濯時の収縮挙動は緩和収縮とフェルト収縮が同時に発生し、複雑であるのでここではあらかじめ緩和収縮を除去し

* 連絡先：494-0001 一宮市開明神明郭36-1, E-mail: masukuni@msc.biglobe.ne.jp, Tel/Fax: +81-586-44-30624
静岡大学工学部 432-8561 浜松市城北3-5-1

て、フェルト収縮に絞って考察することにする。

低温プラズマ処理による羊毛防縮の研究は多い。田原ら[3]は羊毛はプラズマ処理によって水中におけるスケールの開き角度が空気中よりも減少し、スケールの異方性による収縮が起こらなくなると推定している。

Dai[4]やMolina[5]らは主として、XPSなど機器分析によるプラズマ処理羊毛の表面化学組成変化と親水化の関係から羊毛のプラズマ防縮のメカニズムを解明しようとしている。

本研究は羊毛織物がプラズマ処理によって風合が硬くなることに着目し、プラズマ処理前後のKESの力学的特性変化と防縮性との関係を明らかにする。また、防縮性には繊維、糸の動きも影響を及ぼすと考えられる。そこで織物から糸1本を引き抜く時の強度を空気中および水中で調べた。この場合、織物を構成する単繊維の表面摩擦係数の影響も調べた。

プラズマ処理による羊毛繊維表面の物理化学的变化を調べるためにプラズマ処理時間を変えて処理し、その時の減量率から減量速度を計算し、表面エッチングの深さを推定した。また、その時、羊毛繊維表面の化学組成がどのように変わったかをXPSを用いて分析し、表面の形状変化は3次元形状測定顕微鏡を用いて観察した。特にプラズマ処理羊毛の水中でのスケールの先端の立ち上がりやクレーターの発生など表面形状変化の有無を調べるために同じ繊維の同じ場所を未処理羊毛、プラズマ処理羊毛およびプラズマ処理後水に浸した羊毛で比較した。また、プラズマ処理による単繊維の強伸度など力学的特性の変化も確認した。プラズマ処理による親水性変化はプラズマ処理条件を変えて測定した。

本研究ではこれらの実験結果に基づいて、羊毛織物のプラズマ処理によるフェルト収縮防止効果発現のメカニズムを明らかにする。

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 羊毛織物

実験にはTable 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メリノ羊毛糸を使用し、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メリノ羊毛使いの薄地織物で、Cは紳士服用のメリノ羊毛使いの糸染織物で、Dは後染用のメリノ羊毛織物である。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。以後、これを未処理織物と称し、この未処理織物に2.2の条件でアルゴン(Ar)プラズマ処理を施した織物をプラズマ処理織物と称することにする。

2.1.2 単繊維羊毛

織編物を構成する繊維のプラズマ処理による力学的特性変化や繊維の摩擦係数をしらべるために羊毛繊維原料として一般的な18.9 μm メリノ種(M-wool)と38 μm コリデイール種ニュージーランド羊毛(N-wool)を選定した。これらは常法にしたがって洗浄後乾燥してカーデングしてスライバー状にしたものである。

2.1.3 塩素処理羊毛織物

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℃で20 min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 minで60℃に昇温、その温度で20 min継続後、水洗いして完全に排液、フレッシュバスにして60℃、5 minの湯洗い後、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。

Table 1. Details of the sample fabrics.

No	Ply/Yarn count(S)		Density/10cm		Twist/10cm	Weight (g/m ²)	K*	Fabric structure	
	Warp	Weft	Warp	Weft				Structure	M**
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

* K is the cover factor of fabric and defining the size of the gap of textiles.

D is the density of the textiles between 10cm. N is English yarn count and cover factor $K=D/\sqrt{N}$. It will be defined as $K=(K_1+K_2)/2$ if the cover factor of each direction of warp and weft is set K_1 and K_2 .

** M is a fabric construction coefficient[5] and M=1 means the one cross point of thread in complete weave.

2.2 プラズマ処理装置と処理方法

羊毛トップおよび羊毛織物のプラズマ処理には実験用プラズマ照射装置を使用した。装置は、パイレックスガラス製円筒（直径180 mm、高さ290 mm）と真空排気装置（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。本実験で用いたプラズマを発生させるための電気エネルギー（RF）の周波数は13.56 MHzである。装置内圧力を0.13 Paに調整し、所定のRF電力（25-100 W）でプラズマを発生させ、封入ガスはアルゴンを用い、10-600 s間、プラズマ処理を行った。このようにして得られたプラズマ照射試料は、デシケータ中に保存した。

2.3 アルゴンプラズマ照射による減量速度の測定

実験用プラズマ発生装置を用い、一定量のメリノ羊毛繊維を5 sから360 sまで、5 s刻みでアルゴンプラズマ照射し、減量率を測定した。そのときの羊毛の減量率とプラズマ照射時間は直線関係にあったので、その傾きから羊毛繊維の減量速度を求めた。なお、羊毛繊維の重量測定は、 10^{-6} gの精度で測定できる電子天秤を用いた。

2.4 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℃、5分間浸漬し、そのまま取り出して絞り率、約70%で脱液、110℃、3分間乾燥後、130℃、2分間キュアし、シロキサン処理試料を得た。

2.5 羊毛織物の収縮試験

プラズマ処理織物および未処理織物は、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 min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 h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10 cm、温度 40 ± 3 ℃、洗濯15 min、すすぎは液高13 cmで3 min、3 min、2 min、2 minづつ4回行い、攪拌速度 179 ± 2 rpm、回転速度 645 ± 15 rpm）に従った。このサイクルを5回繰り返し、乾燥は自然乾燥で行った。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 L_{01} 、緯方向の長さ L_{02} および洗濯後の経方向の長さ L_1 、緯方向の長さを L_2 とすると(1)式ようになる。

$$Sa (\%) = \frac{(L_{01} + L_{02}) - (L_1 + L_2)}{(L_{01} + L_{02})} \times 100 \quad (1)$$

2.6 親水性

JIS-1907吸水試験方法[6]により吸水速度をパイレック法で測定し、それを吸水性の指標とした。すなわち、巾20 mm、長さ200 mmの試料の下端2 mmを着色溶液槽に浸し、1 h放置した後の吸水高さを測定した。吸水率 H (%)は

$$H (\%) = \frac{h}{h_{\max}} \times 100 \quad (2)$$

h_{\max} は最高の吸水高さ (mm)、 h は各処理条件における吸水高さ (mm) である。

2.7 羊毛織物の力学的性質の評価

2.7.1 KES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客観評価法（KES）[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 h以上放置したのち、正確に経緯、20 cm × 20 cmに布目を合わせて切断した。

2.7.2 織物の糸引抜抵抗の測定

糸引抜抵抗の測定はJIS L 1096-1999[7]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3 cmで試験片を取付け、引張速度200 mm/minで最大抵抗値を測り、経方向および緯方向それぞれ5回の平均値を算出した。湿試験の試料は24 h蒸留水に浸せき後、絞り率100%になるように調整して作成した。

2.7.3 摩擦係数

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こすり合わせる方法で行った。最初に、外形8 mm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℃、65% RH、で24 h以上調湿した長さ60 mmの繊維1本の両端に初荷重をとりつけた試料を作製し、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：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：円筒を周速度90 cm/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(3)式によって算出し、6個の円筒について10本のかけ糸（単繊維）による計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

端にかけた初荷重[cN], m はトーシヨンバランスの読み[cN]である。湿潤状態での測定には、繊維を20℃の水に24 h以上浸せき後、余剰の液体を絞り率100%一定値になるようにマンダラで調整し、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。

$$\mu_s \text{ and } \mu_a = 0.733 \log \frac{W}{(W-m)} \quad (3)$$

2.8 XPS 測定法

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析はPerkin-Elmer 社製Model 5500を用いて行った。この分析に使われたX線源はMg, $K\alpha$ である。測定試料はステンレス製のセルホルダーに保存した後、分析室(圧力 10^{-6} Pa以下)に設置した。取出し角 45° で、C1s, N1s, O1sおよび S_{2p} のスペクトルを測定した。

2.9 羊毛表面形状観察

羊毛繊維の表面形状の観察にはKEYENCE社製、超深度カラー3次元形状測定顕微鏡を使用した。3次元形状測定顕微鏡観察では未処理羊毛繊維、プラズマ処理羊毛およびプラズマ処理後20℃の蒸留水に24 h浸漬後、水分率100%になるように調整した試料について、同じ羊毛の同一部分でその変化を比較観察した。これらは1,000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 $0.14 \mu\text{m}$ 、繰り返し精度は $0.02 \mu\text{m}$ である。表面粗さの測定には日本電子製JSPM-4210型操作型プローブ顕微鏡 (SPM) を使用した

3. 結果と考察

3.1 プラズマ処理羊毛の防縮性

Table 1で示した4種類の織物の未処理、アルゴンプラズマ処理(100W, 360s)および塩素処理した織物のISO/FDIS 6330 5A-5法による洗濯試験の結果はTable 2の通りである。

Table 2 The anti-shrinkage effect by the plasma treatment (100 W, 360 s) and chlorine treatment of four kind of fabrics.

Kind of Fabric	Area -shrinkage (%) after washing (5A-5)			Appearance grade *after washing (5A-5)		
	Untreated	Plasma-treated	Chlorinated	Untreated	Plasma-treated	Chlorinated
A	58.0	2.0	8.0	1	4-5	4
B	66.0	7.5	12.0	1	4	3-4
C	48.0	3.5	10.0	1	5	4
D	63.5	3.2	6.7	1	4-5	4-5

*1:Poor, 5:Excellent

Table 2から4種類の織物はプラズマ処理すると織物の構造に関係なく、今回試料とした塩素処理した織物と比べ、高いフェルト収縮防止効果が得られ、洗濯後の毛羽立ちその他の外観変化も塩素処理より0.5-1.0級優れている。

また、プラズマ処理時間と防縮効果の関係を調べるために4種類の織物の中から婦人服用の薄地織物Bと紳士冬用の厚地織物Cを選び、RF Power 100 Wでそれぞれ5, 10, 30, 60, 90, 180, 360および600 s間アルゴンプラズマ処理した。それらの試料をISO/FDIS 6330 5A-5法で洗濯し、乾燥して経緯の収縮率を測定し、面積収縮率(経緯収縮率の和)を求め、Fig. 1に示した。Fig. 1から明らかのように羊毛織物試料B, Cではプラズマ処理時間が5sでも5A-5法による洗濯後のフェルト収縮は半分以下に下がり、90s間処理すると収縮率は安定し、180 sを超えるとほぼ一定になる。100 Wで3分程度の短いプラズマ照射時間で織物Bのように薄くて収縮しやすい織物でも、塩素処理羊毛織物の12%より高いフェルト収縮防止効果が得られることが分かった。

4種の織物はいずれも90 s以上の処理でTable 3に示すように安定した高い防縮性が得られることが分る。

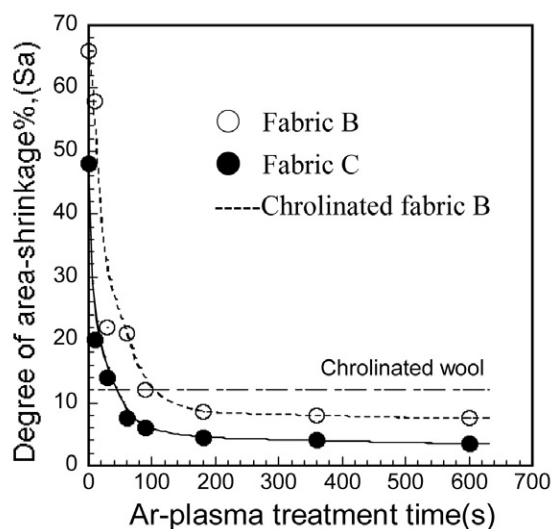


Fig. 1 Relationship between Ar-plasma treatment time and the degree of shrinkage.

Table 3 The plasma-treatment conditions from which the anti-felting effects exceeding Chrolination is obtained.

Kinds of fabric	Area-shrinkage (%)			
	90*	180*	360*	600*
Fabric A	4.5	2.5	2.0	2.0
Fabric B	12.0	8.5	7.5	7.0
Fabric C	5.0	4.5	3.5	3.5
Fabric D	4.5	3.5	3.2	3.0

*RF power 100W, Plasma-treatment time (s)

3.2 プラズマ処理羊毛織物の力学的特性と糸引抜強度

3.1で述べたように、羊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ことが明らかになった。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100 W, 360 s間, Arプラズマ処理した織物のKESの全項目, 引張, せん断, 曲げ, 圧縮特性, 重量および厚さを未処理およびプラズマ処理織物で測定し, 4種類の試料の平均値を比較した。その中から変化率の大きい項目を選定してFig. 2に示した。

Fig. 2 から明らかなようにプラズマ処理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。

Fig. 3に薄地の織物Bと厚地で高密度の織物Cのプラズマ処理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, 曲げ硬くなり, 伸度を失って剛直になり, 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, フェルト収縮が起こらなくなっていると推定される。

これらのKESの物理特性は20℃, 65%RHの標準状態で測定されているが40℃, 95%RHで24 h調湿して水分率24%に

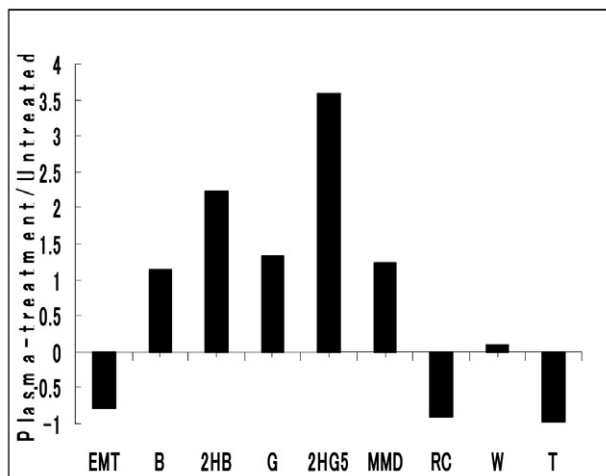


Fig. 2 Change of KES parameters of wool fabrics by Ar-plasma treatment.

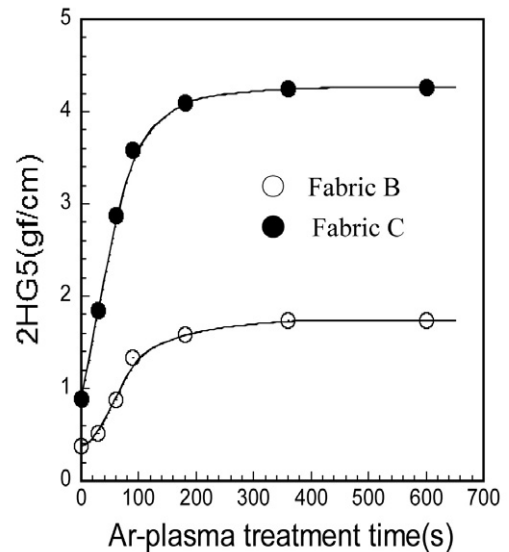


Fig. 3 Relationship between Ar-plasma treatment time and 2HG5 of fabric B and C.

なったプラズマ処理織物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が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

これを補うために後に示すように乾湿状態における織物から糸を引き抜くときの抵抗値, 糸引き抜き強度も測定した。

Fig. 4に織物の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。水中での2HB, 2HG5などの変化を調べるためにこれとよく似た傾向を示す織物の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Table 4にまとめた。Table 4より, 織物Cをプラズマ処理するとJIS L 1096-1099 A法による, 織物から糸

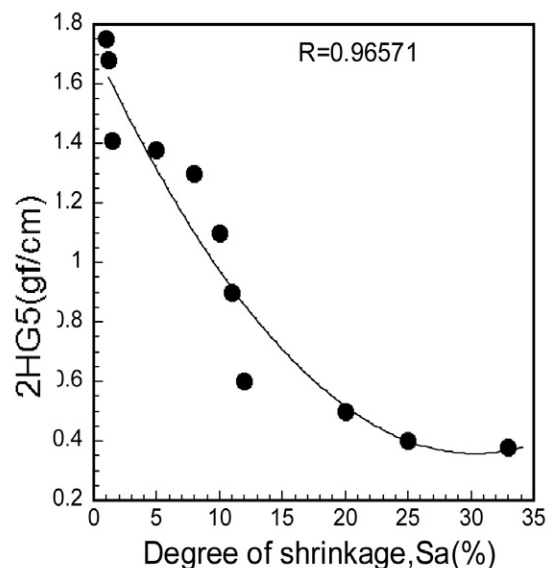


Fig. 4 Relationship between degree of shrinkage and shear hysteresis of fabric C.

Table 4 Area-shrinkage and draw-out strength of wool fabric C treated with aminosilicone after plasma-treatment.

	Area-shrinkage (%)	Appearance (Grade)	Draw-out strength(N)	
			Dry	Wet
Untreated	48.0	1	138	130
Ar-Plasma treated				
100w, 60s	6.7	4	685	750
100w, 180s	4.6	4-5	920	> 890*
100w, 360s	3.0	4-5	950	> 821*
Plasma +Silicone softener 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

* Larger than 890N,821N

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、100 W、360 s間、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、100 W、180 sおよび100 W、360 s処理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、このプラズマ処理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Table 4に示されるように織物の糸引抜強度の値が低下し、未処理織物の値に近づく。その時、防縮性もほとんどなくなることが分った。この事実から羊毛織物はプラズマ処理によってせん断、曲げ剛くなり、織物構造、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し、特に水中での引き抜き抵抗が増大して収縮が起こらなくなるが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が薄い皮膜で覆はれ、滑らかになり、隣接する繊維同士の移動が容易になり、繊維が絡み合い、移動して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メカニズム解明のための検討を行う。

3.3 プラズマ処理による羊毛表面のエッチング

3.1, 3.2で羊毛織物は短時間のプラズマ処理でフェルト収縮しなくなると同時に風合が硬くなり、織物の代表的なKES力学的特性とフェルト収縮の間には高い相関があることも確認された。このとき羊毛表面はどのように変化しているであろうか、一般に高分子の固体表面をプラズマ処理すると、水酸基のような酸素官能基が表面に生成し、表面の性質が疎水性から親水性に変化する現象が起こる。さらに、表面層が削り取られ表面の形態が変わる現象も起こる。前者の現象はインプラネーション反応と、後者の現象はエッチング反応と呼ばれている[8]。特に、インプラネーション反応とエッチング反応の観点から羊毛のAr-Plasma処理による表面化学

組成変化、形状変化による風合い変化およびフェルト収縮防止効果との関係を検討した。

Fig. 5はメリノ種の羊毛繊維2 gをとり、実験用プラズマ発生装置でRF出力100 Wで5 sから360 sまで5 s刻みで重量変化を測定して図示したものである。羊毛繊維の重量減少量は、Arプラズマ処理時間とともに直線的に増加する。この重量減少量—プラズマ処理時間との関係の直線の傾き、羊毛繊維の平均繊維径19.5 μm 、ならびに羊毛繊維の平均密度1.32 g/cm^3 から、単位時間、単位表面積における減量速度が計算できる。羊毛繊維の減量速度は0.0534 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$ と計算される。一般的に羊毛繊維をプラズマ処理するとその最表面のキューテイクル層の30~50 nmを選択的に攻撃すると言われている。

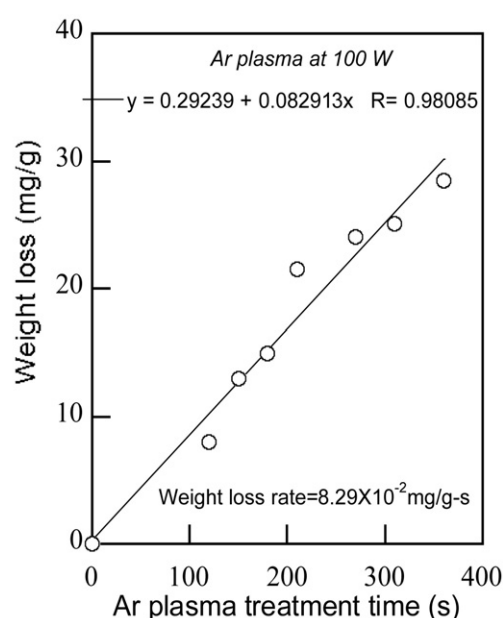


Fig. 5 Weight loss from Merino wool fibers as a function of Ar-plasma treatment time.

前節の3.1で認めた優れた防縮性が得られる90s間、プラズマ処理すると、羊毛繊維表面に起こる減量は、 $0.0534 \times 90 = 4.86 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となる。この減量は、羊毛繊維が平均太さ19.5 μm 、長さ9.5 cmの円筒状であり、さらに羊毛の平均密度1.32 g/cm^3 を仮定すると、 $4.86 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の減量は、36 nmの厚さの層がエッチングされたことに相当する。この削り取られた厚さはCuticle全体の10%以下に相当し、最外層のF-layer, Epicuticleが削られ、A-layerの1/3が削り取られた計算になる。

この時、羊毛単繊維の引張強度など力学的性質はどのように変化したか、オリエンテック社、STA-1150型シングルコラム型引張試験機を用い、引張り速度 $10 \pm 1 \text{ mm}/\text{min}$ で切断強伸度、初期弾性率を測定した。羊毛繊維100本を測定し、その平均値を切断強伸度、初期弾性率とした。19.5 μm のメリノ羊毛繊維1本の引張強度伸度およびヤング率を未処理羊毛と100 W, 360 s間、プラズマ処理した羊毛について乾燥状態と湿潤状態で比較してFig. 6に示す。

プラズマ処理の有無でこれらの値は殆んど変化せず羊毛はプラズマ処理で表面はエッチングされてF-layerの代わりにA-layerが表面にあらわれたことになってもエキソキューテイクルとエンドキューテイクルはそのまま深部に残っていると認められ、羊毛繊維自体の性質が変化していないことを示す。

次にプラズマ処理によって、羊毛単繊維の摩擦係数がどのように変化するか検討した。Fig. 7に未処理およびプラズマ処理羊毛のスケール方向における静的および動的摩擦係数の差 $\mu_a - \mu_w$ の値を図示する。ここで μ_a および μ_w は、繊維の根元方向および先端方向の摩擦係数である。防縮性には $\mu_a - \mu_w$ 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[9-12]。

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 $\mu_a - \mu_w$ 値が関係すると言われている。M-woolではプラズマ処理すると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、プラズマ処理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、N-woolで見られる値(0.154)でさえ、0よりかなり大きい。これらの事

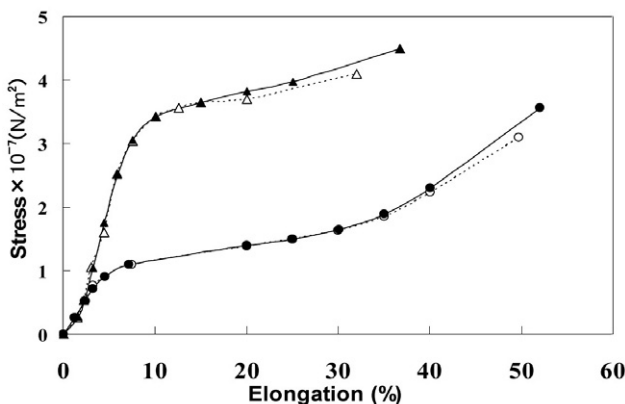


Fig. 6 Stress-strain curves of M-wool fiber before and after the plasma treatment at dry and wet conditions: untreated, dry (Δ) and wet (\circ); plasma-treated, dry (\blacktriangle) and wet (\bullet).

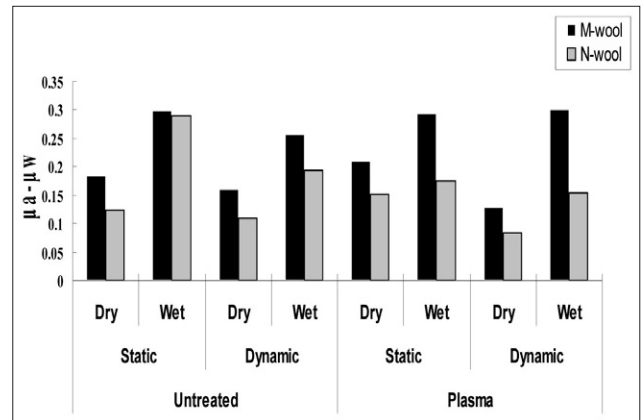


Fig. 7 Static and dynamic differential frictional coefficient ($\mu_a - \mu_w$) measured at dry and wet conditions for untreated and Ar-plasma treated wool fibers; (\blacksquare) Merino wool, (\square) New Zealand wool.

実から、プラズマ処理羊毛の防縮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。

3.4 Arプラズマ処理羊毛繊維表面の化学組成

一方、プラズマ処理によるインプラネーション反応の観点から、羊毛繊維はプラズマ処理で表面の化学組成はどのように変化したか、それがフェルト収縮防止にどのように寄与しているか調べた。メリノ羊毛を試料としRF出力100 WでArプラズマ処理を120 sあるいは240 s間おこない、つづいて蒸留水中で洗濯し、羊毛繊維表面に生成した分解生成物を除去した。このようにしてArプラズマ処理によって変化を受けた羊毛繊維(洗濯後試料)表面のXPS (C_{1s} , N_{1s} , O_{1s} , S_{2p})を測定した。これらのスペクトルは、XPS装置に付随した分割ソフトを用いて分割操作をおこなった。それぞれのスペクトルのピーク位置から各成分をTable 5のように帰属することができる。

これらの結果から、次のことがわかる。

C_{1s} 成分では、CH, CH_2 が大幅に減少し、C-O, C-N, C=O, C(O)Nが増加すると同時に、新たにカルボキシル基C(O)Oが生じる。このことから、プラズマ処理は羊毛繊維表面で激しい酸化反応をひき起していることがわかる。

この酸化反応の発生は、 O_{1s} からも支持されるように、C-O基からC=OあるいはC(O)Oへの酸化が進行する。

羊毛繊維表面には、164.0 eVに単一のピークを持つSS, SHなど非酸化性のSが存在するが、プラズマ処理により、168 eV付近に新たにSO, SO_2 , SO_3 など酸化したSのピークが現れる。非酸化性Sと酸化性Sの相対濃度は、それぞれ73%と27%であり、圧倒的に非酸化性Sが高いが、エッチングされる領域(A層)の非酸化性の「S」含量が非常に高いことを考え併せると、酸化性Sの濃度も高濃度で生成されると推定される。XPSスペクトルの解析結果から、アルゴンプラズマ処理すると羊毛表面で強い酸化が起こり、新たに羊毛繊維表面にC(O)OやSO, SO_2 , SO_3 のような水と強い相互

Table 5 C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} and S_{2p} components for Ar-Plasma treated wool fibers.

	Functional groups										
	C _{1s} (%)				O _{1s} (%)			N _{1s} (%)		S _{2p} (%)	
EV**	285.0	286.2-	287.9-	289.2-	530.1-	531.6-	532.9-	398.8-	400.4-	164.0-	168.3-
		286.6	288.2	289.4	530.7	532.0	535.5	399.4	400.7	164.4	168.4
	C-H	C-N	C=O	C(O)O	O=C	O-C	O=C(O)	NH ²	NHCO	S-S	SO
	CH ²	C-O	C(O)N		O=C-N					S-H	SO ²
											SO ³
— *	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

*:Plasma treatment time(s), **:Peak binding energy

作用を起こしやすい官能基が生成して、羊毛表面は親水性に変化していると予想できる。

3.5 親水性

Fig. 8は織物DをRF powerを25, 50, 75 Wおよび100 Wの4段階に変え、処理時間を0 s, 30 s, 60 s, 90 sおよび180 sとした場合のバイレック法による吸水高さを測定したものである。Fig. 8はその最高の吸水高さ175 mmを100%とし、未処理羊毛の吸水高さ2 mmの間を按分したものである。未処理羊毛は1時間以上経過しても2.0 mm以上、上がらない。しかし、50 W以上では、短時間のプラズマ処理でもH(%)は改善され、25 Wの場合においても処理時間が90sを超えると、H(%)は90%以上になり、一定状態になる。この傾向はFig. 1のArプラズマ処理時間と防縮性の関係とよく似ている。

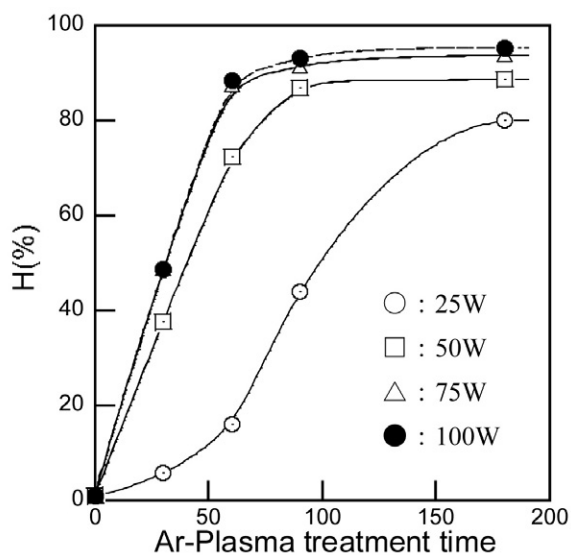


Fig.8 Relationship between the degree of water absorbency H(%) and Ar-plasma treatment time(s) in fabric D.

3.6 表面形態変化

プラズマ処理した羊毛表面のエッチング厚さや表面の化学組成変化、それに伴う表面親水化の状況は前節までに確認した。その時、羊毛表面の形態はどのように変わったか観察した。

Fig. 9はコリデール羊毛の超深度3次元形状測定光学顕微鏡観察の結果を示す。未処理羊毛 (I), アルゴンプラズマ処理羊毛 (II) およびアルゴンプラズマ処理後、24 h間蒸留水に浸漬後取り出して水分率100%になるように調整した試料 (III) の写真である。(I), (II) および (III) は同一繊維の同一部分でその変化を確認したものであるが、3者の間にほとんど変化が見られない。写真下部の曲線は繊維軸に沿って引いた白線間の起伏を示すもので羊毛表面の鱗状のスケール

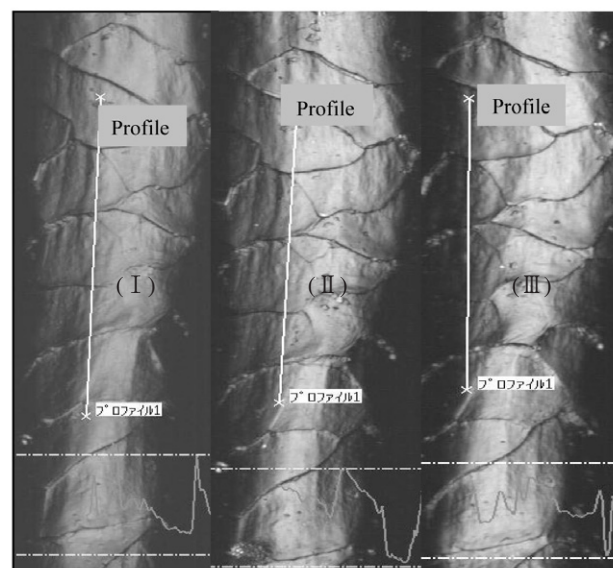


Fig.9 3D profile pictures of Ar-plasma treated N-wool fibers; (I) Original fibers (II) Ar-plasma treated fibers in dry (III) Ar-plasma treated fibers in wet condition

の凸凹を含む表面全体形状を光学的に計測したものである。計測した羊毛表面の高低差の30本の平均値は(Ⅰ)が1.30 μm で(Ⅱ)が1.28 μm , (Ⅲ)が1.33 μm でほとんど有意な差が確認出来なかった。表面の形態をさらに詳しく調べるためにSPM装置による表面粗さ(RMS)を測った。その結果、未処理の値が37.8 nmに対して600s間、プラズマ処理した場合の表面粗さは81.6 nmでエッチングに伴う表面粗さの増加が確認できた。

4. 結 論

羊毛織物をプラズマ処理すると今回用いた塩素処理羊毛織物より高い防縮性が得られることが明らかになった。羊毛繊維はプラズマ処理すると表面が削り取られエピキューテクルが全部とれてA-layerが表面にあらわれていると推定されるが、同じ羊毛の同じ部位を3D形状測定顕微鏡で観察してもプラズマ処理した羊毛繊維のスケールが水中で開かなくなるなどの変化は観察できなかった。しかし、さらに詳しくSPMで観察した表面粗さでは未処理羊毛と比べて約44 nmの差があり、スケールを含む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と推定される。一方、プラズマ処理で新たに生成したC(O)OやSO, SO₂, SO₃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。この二つの作用でプラズマ処理した織物はせん断、曲げのヒステリシスが大きくなり、伸びも抑えられて、繊維、糸および織物組織のズレも起こりにくくなり、収縮しなくなる。また、プラズマ処理した織物から糸1本を引き抜く時の強度は乾湿ともに未処理織物と比べて約7倍大きくなり、水中でも糸相互の移動が起こりにくくなり、フェルト収縮が抑えられると考えられる。

実験結果からプラズマ処理羊毛のフェルト収縮防止効果は

羊毛表面のエッチングによる粗面化と羊毛表面に水と強い相互作用を持つ官能基の生成により、凝集力が高まり、せん断や曲げ特性および引き抜き強度の増加による繊維の移動の抑制によるものと結論できる。

しかし、このフェルト収縮の起こらなくなった織物を薄いシリコン溶液で処理すると繊維間の移動が容易になり、引抜抵抗もせん断、曲げヒステリシスも小さくなって糸同士の動きが容易になり、その結果、収縮が起こると考えられる。

References

- [1] The Textile Machinery Society of Japan (1998) "Manufacturing Performance and Mechanical Properties of Fabric", pp15-29, Amagasaki-insatsu, Osaka
- [2] Mori M, Inagaki N, in preparation
- [3] Tahara M, Demizu K, Takagishi T (1994) J Text Mach Japan, **47**, T63-T69
- [4] Dai XJ, Elms FM, George GA (2001) J Appl Polym Sci, **80**, 1461-1469
- [5] Molina R, Javancic P, Jovic D, Bertran E, Erra P (2003) Surf Interface Anal, **35**, 128-135
- [6] JIS L 1707 5.1.3.C, Test methods for water absorbency of Textiles
- [7] JIS L 1096-1999 Test method for drawing-out strength of Textiles
- [8] Inagaki N (1996) "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization", Technomic, Lancaster, PA
- [9] Harris M (1945) Amer Dyestuff Rep, **34**, P72-P76
- [10] Martin AJP (1945) Soc Dyers Colourists, **61**, 173-174
- [11] Makinson KR (1959) Textile Res J, **29**, 431-443
- [12] Flanagan GF (1961) Textile Res J, **31**, 576-577