(平成7年4月28日受理)

酸素低温プラズマ処理による亜麻織物の改質

吉林工学院 唐 淑娟
 京都工芸繊維大学繊維学部 中島 勝・小又 薫

Modification of Linen Fabrics by Low Temperature Plasma of Oxygen

Shujuan Tang^{*1}, Masaru Nakajima^{*2}, and Kaoru Komata^{*2}

^{*1} Jilin Institute of Technology, 17 Yan An Ave, Chang Chun, Jilin, P. R. China

^{*2} Faculty of Textile Science Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan

Abstract: Linen fabrics are popular as materials for spring and summer suits because of the cool feeling. However, the fabrics are easily wrinkled. In addition, the feeling of touch is hard and the dyeing properties are not so good. Various procedures have been investigated to overcome these demerits. In the present work, low temperature plasma of oxygen was applied to the fabrics to improve the properties. Moisture absorption, wrinkle proof, etc. were investigated. Linen fabrics became light and soft. Ability of spring back of fabrics increased and the wrinkle proof became better. The diffusion/absorption rate increased. The properties were related to the surface phenomena observed by ESCA and SEM; i.e., the content of oxygen increased and the small voids appeared with the increase of plasma treatment time.

(Received April 28, 1995)

1. 緒 言

麻は「しゃり感」、「はり」、「吸湿放湿」に優れ、これらの総合効果として、涼しさを感じさせ、清涼感のある春夏素材として人気がある。しかし、「しわ」になりやすく、手触り感覚が「硬い」、染まりにくいなどの欠点を持っている。

本研究では、種々の布表面改質に有用である酸素低温プラズマ処理[1]を亜麻の織物に施し、亜麻素材自体の持っている長所を最大限に伸ばし、欠点を改善する加工の可能性を検討した。

低温プラズマはグロー放電の一つで、真空中に近い希薄なガス雰囲気中で電極間に高周波電力を付加することにより発生するイオン、ラジカル、電子、励起分子が混在した電氣的に中性の状態である。物質の状態としては、固体、液体、気体につづく第四の状態である[2]。このような雰囲気中で、繊維、高分子材料を処理すると、表面で化学修飾、エッチング、架橋、重合、分解などの反応が起こり、物理的、化学的に表面が改質されることはよく知られている。低温プラズマが繊維加工へ応用されており、たとえばポリエステル[3]、親水性[4-6]、静電性[7]、減量加工[3,8]、羊毛繊維の寸法安

定性加工[9-11]、染色性[12]、摩擦係数[13]、綿繊維の吸水性、紡し性[14]、紡績性[15]、精練作用[16,17]、織物減量加工整理[18,19]、絹織物減量[20]など研究されているが、亜麻織物の低温プラズマ処理についての報告はまだ見られない。

2. 実 験

2.1 低温プラズマ処理装置

低温プラズマ処理装置はユニチカ株式会社と株式会社山東鉄工所共同開発の低温プラズマ試験器を用いた。その装置は図1に示すような、巾30 cmの織物が処理でき

Fig. 1 Schematic diagram of low temperature plasma treatment system.

る設備である。処理容器の中間に低温プラズマ処理を行う平行平板電極(縦45 cm, 横40 cm)が3枚配列され、間隔5 cmで、その中央電極に高周波電源を接続し、上下電極に接地した。カソード電極、アース電極とも内部に冷却水を通し、長時間の稼働でも電極温度が一定温度(20~60 °C)に保持できるようにしている。電極間には処理ガス管を配置して、流量計により一定量のガスが供給された。織物は電極の中間で非接触状態でプラズマ処理を行っている。

高周波発生機はパール工業製タイプPR-1500を使用しており、周波数は13.56 MHzである。進行波は0~1.5 kWで、マッチングボックスで反射波を最小になるように調節している。

2.2 試料

試料として、精練、糊抜き、漂白したリネン100%、麻番手40×40の本麻服地を使用した。油汚れを取るために4 g/lの家庭洗濯用合成洗剤で、50 °C水浴中に30 min浸漬し、洗浄、その後水洗い、一昼夜風乾させた。プラズマ処理の直前に、熱風式乾燥機で110 °Cで、1.5分間乾燥させて、実験に供した。

また、比較のために、精練、漂白した20番手の単糸で製織した綿平織物を使用した。

2.3 低温プラズマ処理

本研究は酸素ガスを使用し、高周波出力0.4 kW、真空度1 Torr、処理時間0.5 min~90 minで低温プラズマ処理を行った。

2.4 織物の評価方法

2.4.1 SEM観察

酸素低温プラズマ処理した亜麻織物表面について、日本電子株式会社。日本電子データム株式会社製走査電子顕微鏡JSM-5200/LVシリーズを使用してSEM観察を行った。JEOL日本電子社製JFC-1100E型ION SPUTTERにより試料に金蒸着を施した後、加速電圧10 kV、倍率を2000倍として表面の状態を観察した。

2.4.2 ESCA分析

酸素低温プラズマ処理した亜麻織物表面の化学組成のESCA測定には島津製作所ESCA 850(X線源:MgK α , 出力:8 kV)を使用した。

2.4.3 結晶性

酸素低温プラズマ処理した亜麻繊維の結晶化度の測定は、理学4036 A1 X線発生器と理学PMG-A2ゴーオメーター広角X線回折装置を用い、Cu-K α 線下Niフィルターを使用し、40 kV, 27.5 mAの出力下でシンチレーションカウンターにより測定した。

2.4.4 吸水吸湿性

吸水性はJIS L1096 (1990) 6.26 B法(バイレック

法)に準拠して、試験片の下端を蒸留水に浸漬し、5分間での毛细管現象によって水が上昇した高さを測定した。

吸湿速度の測定は試料をVOS-200 SD型真空乾燥器で、80 °C, 1 hで乾燥した後、重さをはかり、それから、直ちに標準状態の試験室に垂直につるして、10分後の重さをはかり、また、平衡時の重さをはかった。つぎの式から算出した吸湿速度 C_1 で評価した。

$$C_1 = \frac{W_1 - W_0}{W - W_0} \times 100\%$$

ここで、 W_0 : 絶乾重量

W_1 : つるした10分後における重量

W : 吸湿平衡重量

脱湿速度の測定は試料を蒸留水に24時間浸漬した後、遠心分離機を用い、充分に脱水した後、重さをはかる。その後、試験片を標準状態の試験室に垂直につるして、10分後の重さをはかり、また、平衡時の重さをはかった。つぎの式から算出した脱湿速度 C_2 で評価した。

$$C_2 = \frac{W_0 - W_1}{W_0 - W} \times 100\%$$

ここで、 W_0 : 脱水した時における重量

W_1 : つるした10分後における重量

W : 放湿平衡重量

2.4.5 力学的性質

KES-F試験機を使用し、16項目の基本力学特性を測定した[21]。

剛軟度の評価はJIS L-1096 6.19.5 E法(ハンドルオメータ法)により行った。

2.4.6 防しわ性

プラズマ処理した亜麻織物の防しわ性の変化はJIS L1059 6.2 B法(モンサント法)により、試験片の開角度を測り、次の式によってしわ回復率(%)を算出し、縦、横方向それぞれの平均値で表した。

$$\text{しわ回復率} = \frac{\alpha}{180} \times 100\%$$

ここで、 α : 試験片の開角度

2.4.7 染色

直接染料 Kayarus Supra Blue FFRL (C.I. Direct: Blue 108) 0.5% o.w.f., 浴比1:50の染浴で、温度は90 °Cまでに30分間で染浴温度を上げて、90 °Cで30分間染色した。染色、水洗い、乾燥をした後、分光光度計COLOR-EYE-3000を使用し、染色した織物のK/Sと染色した後に残った染液の透過率を測定した。

3. 結果と考察

3.1 重量減少率

低温プラズマで処理した亜麻織物の重量減少率のプラズマ処理時間の依存性は図2のような関係を示す。亜麻

Fig. 2 Weight loss behavior of the linen fabrics treated by low temperature plasma of oxygen.

の場合は他の繊維と同様[3,19], 処理容器中の気体の色も照射時間の増加と共に青から赤になり, プラズマ処理によってエッチングを受け, 処理時間が長くなると, 織物の重さが軽くなっていることが分かる。これは酸素低温プラズマを織物にあてると, 活性化された励起分子による酸化反応, 加速電子, イオンなどにより, 表面層が H_2 , H_2O , CO_2 などの気体として除去され, 表面が削られるためである[18]。

3.2 表面形態

プラズマ処理によって起こる表面形態の変化について調べた。走査電子顕微鏡で織物表面を観察した結果を図3に示す。これに見られるように, 照射によって, 織物の中の単繊維表面は低温プラズマ処理時間の経過によって, 繊維軸方向に細長の亀裂が走り, 多数の虫食い状の穴が見られる。この亀裂状の形態変化はラミー繊維のプラズマ処理時にも観察されている[22]。そして, 麻と同様に天然セルロース繊維であるコットン繊維は, 同じプラズマ処理によって, 繊維表面に皮が剥がされるような

(1)

(2)

(3)

(4)

Fig. 3 Scanning electron microscopic photographs of linen fabrics treated by low temperature plasma of oxygen.

(1) Untreated linen, (2) O_2 plasma treated linen for 60 s, (3) O_2 plasma treated linen for 60 min, (4) O_2 plasma treated linen for 90 min.

Fig. 4 Scanning electron microscopic photographs of cotton fabrics treated by low temperature plasma of oxygen for 0 min (1), 1 min (2), 60 min (3), and 90 min (4).

変化が見られる, その結果は図4に示す。繊維軸方向に細長の亀裂と虫食い状の穴が生じたのは, 麻繊維に特有の現象と考えられる。これは, 麻繊維は重合度, 配向度, 結晶化度が高く, 照射される時に, 非結晶部分は先にエッチングされるため, このような現象が表われたと考える。このような繊維の形態変化が異なるのは織物の特性の変化に影響があるはずである。これらは麻とコットンについてさらに詳しく比較し, 検討する必要がある。

3.3 表面分析

ESCAの測定は酸素低温プラズマ処理した亜麻織物表面の化学的な組成の変化を示している。 C_{1s} , O_{1s} の相対強度を表1に示した。低温プラズマ処理によって O_{1s} が増大し, 同時に C_{1s} が減少することが認められる。そして, C_{1s} のピークは図5で示したように, プラズマ処理前の亜麻表面ではC-O結合とC-H結合がほぼ等しい二つに分かれて, 酸素プラズマ処理により, C-O結合のピークはC-H結合のピークより著しく大きくなった。表面酸素が増加したために, 吸水速度を増大させたと考

Table 1 Relative Intensities in Wide Scanning ESCA Spectra of Linen Fabrics by Low Temperature Plasma with Oxygen

Chemical component	Chemical composition of surface (%)			
	Control	30 s	60 s	60 min
C	64.71	56.49	54.85	47.3
O	35.29	43.51	45.15	52.7
O/C Ratio	0.5454	0.7702	0.8232	1.1142

える。

ESCAにおいては, 他の生成物は検出されなかった。これは前述の織物の物性の変化はエッチング, 表面酸素の変化及び表面形態の変化によるものであると説明される。

3.4 結晶性

X線回折により, 結晶化度を測定した結果は表2に示す。亜麻織物はプラズマに照射されて, 非結晶部分は構

Table 2 Moisture Properties and Degree of Crystallinity of Linen Fabrics Treated by Low Temperature Plasma with Oxygen

Plasma Treatment Time (min)	0	0.5	1	2	5	10	20	40	60	90
Moisture loss for 10 min (%)	68.67	72.69	74.64	76.23	76.60	76.90	77.52	77.98	78.87	79.96
Moisture gain for 10 min (%)	67.16	67.30	67.96	71.43	72.05	73.24	73.68	74.57	76.70	78.47
Degree of crystallinity (%)	53.67	54.01							60.94	63.28

Fig. 5 Cls ESCA spectra of linen fabrics, (a) untreated, (b) oxygen plasma treated for 60 min. **Fig. 6** Plot of water absorption of linen fabrics treated by low temperature plasma of oxygen. **Fig. 7** Plot of the stiffness vs. weight loss of linen fabrics treated by low temperature plasma of oxygen.

造が無秩序で、密度が小さいため、エッチングされやすい。したがって、結晶化度は増加した。

3.5 吸湿吸水性

酸素低温プラズマ処理した亜麻織物の吸水速度をプラズマ処理時間に対してプロットすると、図6になる。プラズマ照射時間が増すにつれて、減量率が増して、繊維がエッチングされて細くなり、繊維集合体の多孔度（含気率）が大きくなって、毛細管現象による吸水性は増加した。そして、酸素低温プラズマ処理により、酸素が取り込まれるし、低温プラズマ処理により生成したラジカルが処理後、空気中に取り出された後、酸素と反応した酸化物もできた。このことは、後に示すようにESCAから O_2 プラズマでは処理前よりC-O結合が多くなっていることによる。その結果、酸素が繊維表面の分子に結合したために、より親水化され、非常にぬれやすくなり、吸水性が向上した。

亜麻織物の特性の一つは吸湿、放湿が速く、夏用の衣料として汗の吸収、発散性に優れていることである。プラズマ処理後、この性能がどのように変化するかを調べた。この関係を表2に示す。ここから分かるように、処理後、吸湿速度、放湿速度はもっと大きくなる。放湿が

Table 3 Mechanical Properties by KES of Linen Fabrics Treated by Low Temperature Plasma with Oxygen

Plasma treatment Time (min)		0	0.5	1	2	5	10	20	40	60	90
KES Tensile	LT	0.666	0.632	0.677	0.640	0.688	0.677	0.666	0.615	0.580	0.577
	WT(gf·cm/cm ²)	11.18	11.76	10.94	12.20	10.58	10.97	11.46	11.36	11.40	11.19
	RT(%)	24.71	27.13	27.33	27.57	27.62	28.46	29.04	29.17	29.38	29.42
KES bending	B (gf·cm ² /cm)	0.185	0.183	0.180	0.176	0.175	0.167	0.164	0.145	0.114	0.090
	2HB(gf·cm/cm)	0.149	0.100	0.098	0.096	0.093	0.085	0.078	0.064	0.047	0.035
KES shearing	G(gf/cm·degree)	0.492	0.512	0.526	0.506	0.486	0.480	0.456	0.391	0.332	0.308
	2HG(gf/cm)	0.175	0.175	0.160	0.148	0.145	0.138	0.113	0.058	0.043	0.035
	2HG5(gf/cm)	1.230	1.162	1.040	1.013	0.960	0.960	0.725	0.475	0.263	0.180
KES surface	MIU	0.212	0.215	0.262	0.284	0.293	0.294	0.409	0.577	0.658	0.671
	MMD	0.046	0.047	0.049	0.050	0.051	0.054	0.054	0.095	0.095	0.098
	SMD(μ)	4.325	4.330	4.373	4.545	4.588	4.638	4.740	5.408	5.781	5.994
KES compression	LC	0.330	0.359	0.344	0.324	0.328	0.330	0.274	0.242	0.243	0.248
	W(gf·cm/cm ²)	0.194	0.190	0.178	0.173	0.172	0.163	0.158	0.154	0.122	0.117
	RC(%)	28.01	33.28	34.47	35.20	39.74	40.84	40.93	41.99	42.63	43.15
Thickness	T(mm)	0.69	0.70	0.71	0.69	0.67	0.66	0.64	0.60	0.54	0.50
Weight loss	(%)	0.00	0.24	0.42	0.18	1.33	3.10	4.10	7.27	13.56	18.8
Stiffness	(%)	90.5	89.5	87.0	86.5	81.0	80.5	76.0	69.0	61.0	52.0
Wrinkle recovery	(%)	33.47	35.39	36.08	37.60	38.10	38.17	37.70	36.50	35.50	34.50

吸湿に比べて、照射初期で急激に変化するのはエッチングにより繊維間、糸間の圧力がまず解放され放出面積が十分に確保されるためと考えられる。

3.6 力学的性質

試料の剛軟度を減量率に対してプロットすると、図7のようになる。減量率が増すとともに、剛軟度は低下して、軟らかくなった。

処理前後の試料について、KES法による結果を表3に示す。風合いの軟らかさは曲げ剛性(B)、せん断剛性(G)に大きく関わっていると説明されている。これらの結果はプラズマ処理によって亜麻繊維の表面にエッチングが起こるので、亜麻繊維の中の高分子鎖を断裂させて、分子が柔順になる。そして、減量によって繊維間や糸間の接触圧力が減少するために柔らかくなる。プラズマ照射時間に比例してその傾向は増加するので、柔らかさはいっそう増す。この事は前述のBとGの減少につながる。また、ヒステリシス幅の減少がプラズマ照射時間の増加とともに増大し糸の自由度を増加させ、放湿性も上がることから、曲げとせん断を減少させた際に柔らかくなると考える。

この力学的性質の変化は亜麻繊維の欠点の改善に対して有効であると考えられる。麻繊維の持つ粗く硬い感覚の欠点が柔らかさを上げるにより緩和される。

引張り特性の結果からみると、酸素低温プラズマ照射されて、繊維は薄くなり、強度がある程度に低下するにもかかわらず、歪みが増加したため、引張りエネルギー(WT)の変化は認められない。この性質は繊維の着用性から見れば、好ましいと考える。

そして、引張りレジリエンス(RT)、圧縮レジリエンス(RC)は増加し、曲げのヒステリシス幅(2HB)、せん断のせん断角 $\phi = 0.5^\circ$ におけるヒステリシス幅(2HG)、 $\phi = 5^\circ$ におけるヒステリシス幅(2HG5)は減少する傾向が見られた。酸素低温プラズマ処理によって、亜麻繊維の弾性復元能力はよくなるのが分かる。これは減量によって、繊維非結晶部分が減少して、そして、繊維間や糸間の接触圧力が減少するためであると考えられる。

3.7 防しわ性

酸素低温プラズマ照射された亜麻繊維の乾燥時の防しわ率をプラズマ処理時間に対してプロットすると、図8になる。処理された繊維は未処理の繊維よりしわ回復率の増加が見られた。しわの発生と回復は次の二つのパラメータが関係する。すなわち、主に2HB、B等による繊維の移動のしやすさ、MIU、SMDによる繊維の移動のしにくさの兼ね合いで決定する。従って、これら二つのパラメータの兼ね合いがしわ回復に重要な影響を及ぼし

Fig. 8 Wrinkle recovery of the linen fabrics treated by low temperature plasma oxygen.

Fig. 9 Change of K/S value in dyed of linen fabrics treated by low temperature plasma of oxygen.

Fig. 10 Absorbance analysis of dyeing in dyed of linen fabrics treated by low temperature plasma of oxygen.

ている。

3.8 染色性

酸素低温プラズマ処理した亜麻織物に対して、染色実験を行った。測色の K/S 結果は図 9 に示す。染液透過率は図 10 に示した。低温プラズマ処理時間が短い場合には、未処理より染着率は少し上がって、処理時間が長くなると、染着率はかえって下がった。これはプラズマ照

射により、表面の酸素が増加し、織物の多孔度が大きくなって、毛細管での吸液性が向上したためである。一方、照射によって、エッチングでとれた部分は非結晶部分が多く。表 2 に示したように結晶化度が上がった。これは、照射の最初はエッチングの量が少なく、毛細管での吸液の向上が主であり、染色性は向上させるが、処理時間が長くなるにつれて、結晶化度が上がったために、染色性を下らせていると判断した。

謝 辞

本研究を行うにあたり終始ご助言を賜りました京都工芸繊維大学繊維学部松尾達樹教授に深く感謝の意を表します。また有益なご教示をいただいた京都工芸繊維大学工芸学部脇田登美司教授に感謝いたします。さらに、実験機器の利用などについてご指導いただいた京都大学工学部石倉弘樹博士に謝意を表します。そして、低温プラズマ装置をご提供、ご協力いただきましたユニチカ社山崎加工開発部藤原久氏、丸山尚夫氏、上繁敏和氏並びに KES 測定にあたりご尽力いただいた京都市染織試験場末沢伸夫氏、井上進氏、今井健氏に深く御礼申し上げます。

文 献

1. 足立公詳, 繊維学誌, **47**, 50 (1991).
2. 筏 義人, 「高分子表面の基礎と応用」, 化学同人, p.178 (1986).
3. 安田 武, 奥野温子, 吉田恭子, 繊維学誌, **42**, T-11 (1986).
4. 後藤徳樹, 脇田登美司, 具 剛, 繊維学誌, **47**, 136 (1991).
5. A. M. Wroble and M. Kryszewski, W. Rakowski, M. Okoniewski, and Z. Kubacki, *Polymer*, **19**, 908 (1978).
6. T. Wakida, H. Kawamura, L. Han, K. H. Kim, T. Goto, and T. Takagishi, *Sen'i Gakkaishi*, **42**, T-69 (1986).
7. 広津敏博, 中島 茂, 繊維学誌, **43**, 666 (1987).
8. 安田 武, 加工技術, **23**, 169 (1988).
9. 田原 充, 高塚 正, 増岡登志夫, 繊維加工, **44**, 57 (1992).
10. 後藤徳樹, 脇田登美司, 細谷敏博, 繊維学誌, **47**, 359 (1991).
11. K. S. Gregorski, and A. E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **50**, 42 (1980).
12. 柳 章美, 河村晴夫, 脇田登美司, 李 文澈, 繊維学誌, **48**, 213 (1992).

13. 柳 章美, 脇田登美司, 河村晴夫, 後藤徳樹, 高岸 徹, 織学誌, **43**, 257 (1987).
 14. T. L. Ward and R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, **52**, 256 (1982).
 15. Walter J. Thorsen, *Appl. Polym. Symp.*, **18**, 1171 (1971).
 16. 後藤徳樹, 脇田登美司, 中西藤司夫, 太田泰史, 織学誌, **48**, 133 (1992).
 17. 上申恭平, 浅沢英夫, 染色工業, **36**, 58 (1988).
 18. 久保田静男, 染色工業, **36**, 66 (1988).
 19. S. Kubota and K. Emori, *Sen'i Gakkaishi*, **50**, 343 (1994).
 20. T. Hirotsu, Y. Hamanaka, K. Mizoguchi, and Y. Suda, *Sen'i Gakkaishi*, **41**, T-300 (1985).
 21. 川端季雄, 「風合い評価の標準化と解析」(第2版), 風合い計量と規格化研究委員会, 繊維機械学会 (1980).
 22. 樋口暢昭, 田上真二, 八束 茂, 広島県立東部工業技術センター研究報告, 7, 71 (1994).
-