大気圧プラズマを用いた繊維の染色技術

湯 地 敏 史^a

^a 宮崎大学 教育学部(〒 889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1)

Dyeing Technology for Textile Using Atmospheric Plasma

Toshifumi YUJI^a

^a Faculty of Education, University of Miyazaki (1-1, Gakuenkibanadai-nishi, Miyazaki-shi, Miyazaki 889-2192)

Keywords : Dyeing, Atmospheric Plasma, Fiber, Radical, Natural Dye

1. はじめに

染色の技術は、大変歴史が深く紀元前より始まっており、現代社会においては、繊維に鮮やかに染色をされた布が一般化し、より鮮やかな色を衣類など身の回りの布製品に用いることへの要求が、なお一層高まってきている。人間が生活していく上で、衛生面や健康管理の観点からも衣類は必需品であり、更に今日では、自動車のシートやエアバック、家具、日用品など繊維が使われている製品は多岐にわたる。だが一方で、日本において使用されている衣料品の原料となる繊維そのものは、ほとんどが中国、インド及び東南アジアなど諸外国からの輸入に頼らざるを得ないのが現状である。日本の繊維産業は、現代においてこそ海外からの輸入に頼り低迷してはいるが、2014年に世界遺産に登録された富岡製糸場(群馬県富岡市)¹⁾は、日本で最初の官営模範製糸場であり、かつての日本の繊維産業繁栄期の賜物であると考えられる。

現在、繊維業界は、カーボンなど新たな素材の使用に目を向けて開発を進めており、染色方法などの技術面における開発は低迷をきたしている。一方で、ファッション業界のアパレル製品では、鮮やかな色合いの流行色を用いた衣類、低価格で消臭や機能性を持つ衣類などに人気が集まり、需要が高まっている。最近では、鮮やかな色合いのものが目立つアパレル製品であるが、合成繊維の出現により繊維の工業化が進み、合成染料など新たな染料が生まれてからは、自然界から抽出される天然染料にはほとんど目を向けられなくなってきた。だが一方で、衣類などにおける一部の分野においては、動物より得られる天然繊維が注目をされ始め、肌触りや耐久性の面からも見直されてきている。紬などへの藍染や泥染めなどのように、やさしい色合いを醸し出し、温かみのある風合いを出すことのできる天然染料においても同様で、これら天然素材そのものの重要性もあり、廃液の排出による環境汚染の観点からも天然染料を使用する方が合成染料を使用するよりも合理的である。しかし、天然染料で染色することにより発色する天然繊維は、染色されにくいという面もあり、合成染料に頼らざるを得ないのが現状である。また、天然繊維

や天然染料の使用は高い需要はあるのだが、染色技術や繊維の加工が難しいことにより、供給が追いついていない現状もある。

これまで著者らは、自然な色合いを作り出すことや環境汚染を防止する観点から天然染料を使用することに着目し、大気圧プラズマの技術を用いることにより元々天然染料では染まりにくい天然繊維を染色することに先駆的な知見を見出し、研究を進めてきた。既存の研究では、大気圧プラズマ中のラジカルを検出するための手法として、メチレンブルー水溶液などをプラズマ照射することで、青色のメチレンブルーを脱色させる例などは報告されているが^{2)~4)}、大気圧プラズマを用いた繊維への染色技術については例がない。

そこで本稿では、これまで著者が行ってきた天然繊維における天然染料を用いた大気圧プラズマによる染色技術についての一例を紹介・解説する。

2. 繊維の染色

表1は、各種繊維の染色性についてまとめた⁵⁾。染色は、染料により染色できない繊維が存在する。染料にも化学染料と食物染料を含めた天然染料があり、色合い及び染色方法、染める繊維に対しての染料(染着力が高いもの)を選別が必要である。ここでは、天然染料について取り上げる。

代表的なものとしては、日本国内でも古くから民芸品や伝統工芸品などに使用され染着力も高い藍などがあげられ、薬草・薬品・健康食品などに使われているウコン及び蘇芳なども天然染料に含まれる。色調は人参などに含まれているカロチン系の染料では黄色～橙色、赤キャベツなどに含まれるアントシアニン系では赤～紫など自然色特有の自然豊かな鮮やかな色合いを持つ。染料によっては、防虫や運動機能向上などの効果をもたらす^{6)~8)}。

一般的な染色の方法は、100℃以下(繊維を傷つけない温度)に保った染色槽(例えば、コンロなどで沸騰状態)に入った染色液(染料を混ぜた水溶液)へ繊維を浸染させ、繊維を取り出し純水で洗浄する。その後、乾燥(乾燥機など)させて終了である。この方法においては、繰り返しの使用及び洗濯な

表 1 各種繊維の染色性

Dye \ Fiber	Natural Fibers				Recycled Fiber	Synthetic Fiber		
	Cotton	Wool	Cannabis	Silk	Rayon	Acrylic	Nylon	Polyester
Direct Dye	◎	○	◎	◎	◎		○	
Acid Dye		◎		◎			◎	
Disperse Dye						◎	○	◎
Basic Dye	○	○	○	○	○	◎	○	
Mordant Dye	○	○	○	○	○		○	
Chrome Dye		◎		○			◎	
Metal Complex Dye		◎		○			◎	
Sulfur Dye	◎		◎	*	◎		○	
Naphthol Dye	◎		◎	*	◎		*	*
Vat Dye	◎	*	◎	*			○	
Reactive Dye	◎	◎	◎	○	◎		○	
Pigment Resin	○	○	○	○	○	○	○	○
Vegetable Dye	○	○	○	◎	○			

◎ : Dye Well, ○ : Dye, * : Not Dye

どによる繊維からの染料の色あせや色落ちは免れない。

通常、繊維の染色においては、染色性のよい染料と繊維を選別し、組み合わせて使用するのが一般的である。現在においては、様々な色合いを持つ素材が流通をしているが、新たな色合いや繊維の性能が重視され、それぞれの選別に適した染料と繊維の組み合わせを無視して使用する場合がある。その場合は、染色の過程で媒染作業を取り入れる。

媒染は、媒染剤(金属イオン)を繊維に含ませ、可溶性の染料を繊維付着させて不溶性にし、天然染料の色素と繊維との結合を強化するための染色プロセスの1つである。天然染料における媒染は、天然染料の色合いを発色する役割も兼ね備えている。例えば、草木染めといった天然染料を染色する場合には、染色する前に予め繊維に金属イオンを付着させておく先媒染や染料を染み込ませた後に金属イオンを付着させる後媒染を行うことで、繊維の色あせや洗濯後の繊維の色落ちを防ぐことが可能となる。

3. 大気圧プラズマについて

大気圧プラズマは、1988年に小駒・岡崎らにより提案された大気上で容易に発生させることのできる新しいプラズマ源である⁹⁾。大気圧プラズマの原理は、プラズマ発生用の電源及び電極、プラズマを発生させるための不活性ガスから構成される。

大気圧プラズマには、熱平衡プラズマと非平衡プラズマの大きく2つに分類される。まず熱平衡プラズマは、プラズマ中の電子、分子、イオンなどのラジカル種が熱平衡状態にある熱プラズマ(アーク放電¹⁰⁾など)と非平衡プラズマは、プラズマ中の電子のエネルギーが高く、電子温度のみが数万度以上の高温であるのに対し、イオン温度やガス温度は常温温度となるものである¹¹⁾。

図1は、大気圧プラズマを材料表面へ照射する場合のプラズマ発生メカニズムを示す。大気圧プラズマは、電極間に誘電体を挿入した構造で、その中に不活性ガスを流入し通電することで放電が生じ、放電時にガス中で気相反応が生じ、ラジカル種¹²⁾を生成され、これらラジカル種がプラズマガ

ス流とともに放出される。この放出されたラジカル種が材料などに照射されることで、 $\mu\text{m} \sim \text{mm}$ のオーダーで材料表面に化学反応を起こし、材料の表面に新たな特性を持たせることができる。発生するプラズマ中のラジカル種については、基本的には、プラズマを発生させるためのプラズマガスに不活性ガスであるアルゴンやヘリウムを用いる。その中に、材料表面に化学変化をもたらすための要素になる酸素及び窒素、水素などのガスを数%混合させることでそれぞれのガスの性質によるラジカル種を生み出す。

例えば、アルゴンと窒素の混合ガスにより、プラズマを発生させた場合、プラスチックなどの化学繊維においては、プラスチック表面に大気圧プラズマを照射することで、プラズマ中から発生するアルゴンガス固有のOH基及び窒素原子などのラジカル種により、フィルム表面の親水性を向上させる

図1 大気圧プラズマによる材料表面処理のメカニズム

ことが可能となる¹³⁾。同様に、混合ガスの種類によっては、粘着性や撥水性をもたせることが可能となる¹⁴⁾。プラズマ電源を選択する際には、用途や価格面などで電源仕様の検討が必要である。電源の種類により、プラズマ発生時からのラジカル種の寿命についても大きく影響する¹⁵⁾。

プラズマ発生用の電源について代表的なものとしては、

- ・ DC (直流) 電源
- ・ AC (交流) 電源
- ・ 高周波パルス電源
- ・ マイクロ波電源

などが挙げられる。

図2は、産業用として販売されているノズル上の大気圧プラズマの電極の形状を示す。現在、産業化されている大気圧プラズマの電極形状は様々で、ノズル上のものから平行平板型のものまで様々である。ノズルの形状によってもラジカル種の生成量や電極から放出されるプラズマガス温度の違いが生じるため、プラズマ電源によるプラズマ投入電力やガス流量などである程度の制御は可能であるが、プラズマ照射する材料に対しても十分な配慮が必要である。

ここで、大気圧プラズマの欠点について大きく2点挙げておく。1点目は、大気圧プラズマの電極について、基本的な構造上、金属に導電させて放電を行うために金属電極の一部が溶融し、プラズマガス流とともに放出されることである。大気圧プラズマを長時間使用する場合は、電極の消耗も考慮し、金属電極の微細な金属粉が食品や半導体などの製造プロセスにおいて、プラズマ照射対象物に悪影響を及ぼさないよう十分に注意を払うことが必要とされる。

2点目は、大気圧プラズマの面積化である。大気圧プラズマは電極に誘電体を使用するためコストも高く、大面积の誘電体を入手し辛いという現状がある。もし大面积化の大気圧プラズマの電極作成を実現できたとしても、均一な大気圧プラズマを発生させることが現段階の技術においては困難である。そのため、大気圧プラズマの電極を複数個組み合わせることで、大面积化の代替えとしているのが現状である。

著者の紹介・解説する研究では、染色プロセスにおける繊維に対し、プラズマの発生源にマイクロ波電源を用いることで、非平衡の低温プラズマを発生させ、繊維を傷つけることなく高品質な染色を可能としている¹⁶⁾。

図2 ノズル形状の大気圧プラズマジェット
(株式会社 ADTEC プラズマテクノロジー製)の形状

4. 大気圧プラズマによる染色技術

真空中でのプラズマによる繊維の表面処理技術は、以前から使用されており、既存の研究からも繊維の表面処理を行うことで、繊維に染料が吸着しやすくなり、プラズマによる表面改質により、新たな機能を持たせることが可能となることが報告されている^{17)~21)}。だが、大気圧プラズマによる天然染料を用いた染色における研究については前例がなく、著者が出願した特許「特開 2015-190062：大気圧プラズマによる天然染料染色方法」を参考にし、天然染料における大気圧プラズマによる染色技術について紹介・解説する。

現在、大気圧プラズマは非平衡状態であり、大気中の様々な自然現象の要因により、プラズマ中から放出されるラジカル種をすべて把握することは困難である。例えば、大掛かりなレーザー装置を用いて、プラズマ中のラジカル種を励起させて発光を観測するレーザー誘起蛍光法²²⁾などは高額で一般的なラジカル種の検出方法ではないため、ラジカル種を安価で簡易的に検出することを求められていた。

最新の大気圧プラズマを用いた技術に関する研究は、医療現場における歯科のインプラントにおいて、殺菌・消毒機器として臨床試験が行われているという段階にある。医療従事者が大気圧プラズマの技術を安全に使用できるようにするためにも、ラジカル種を検出することで大気圧プラズマが正常に動作しているかを判断するラジカル検出用マーカーの開発が求められていたが、著者は、この要望に応えるために研究を重ね、特許「特開 2016-134344：大気圧非平衡放電プラズマによって生じるラジカル種の検出方法」を出願し、インジコ系の染料を使用することで、プラズマ中の酸素ラジカルが繊維脱色効果を現すことを見出した。このことについての発想の転換から、天然染料における大気圧プラズマを用いた天然繊維の染色効果向上に対し、ヒントを得ることとなった。

合成染料の一種でアゾ染料に分類されるメチルレッドを、ナイロン布に染色させて大気圧プラズマを照射した。プラズマの電源には、マイクロ波(2.45 GHz)でプラズマ投入電力を100 Wとしてアルゴンと窒素の混合ガスを用いた。

図3は、メチルレッド染料により染色したナイロン繊維と染色後にプラズマ処理して変色したナイロン繊維を示す。同図においては、化学式も付記している。メチルレッドは、ナ

図3 メチルレッドの変色メカニズム

図4 大気圧プラズマ照射による染色プロセス

イロン繊維を染色時、黄色に染色する。アルゴンと窒素の混合ガスは大気圧プラズマにより表面処理を行うことで、プラズマ中から生じる窒素ラジカル由来のNOラジカルにより赤色へ変色されることが明らかとなった。このpH値の変化やナイロン繊維表面のX線光電分光法の結果からメチルレッドがNOラジカルとの化学反応により酸性性の影響で変色するというメカニズムを解明した²³⁾。このように、染色した繊維に対しプラズマ処理を行うことで、プラズマ中から放出されるラジカル種と染料が化学反応を起こし、それによって染色された染料の性質を変化させることが可能となる。

これまでアパレル製品では、天然染料を用いて繊維を傷つけることなく天然繊維を染色させる技術はほとんどなく、その技術の向上が求められてきた。そこで著者は、媒染処理を行う過程でプラズマ照射によるプラズマ処理プロセスを導入することで染色効果を向上させ、天然繊維における天然染料の染色を可能とした。

図4は、天然繊維における天然染料を染色させるための媒染処理を行う過程でプラズマ照射によるプラズマ処理プロセスを導入したフローチャートを示す。沸騰した純水に、銅粉体を溶解して作製した媒染液に羊毛を浸漬処理する。浸漬処理した培養液にアルゴンと窒素の混合ガスを用いた大気圧プラズマを照射する。プラズマの電源にはマイクロ波(2.45 GHz)を使用しプラズマ投入電力を150 Wとした。その後、媒染液から取り出した羊毛を90℃に保った染色液(蘇芳)の中で30分間浸染する。浸染後は、染色液から羊毛を抜き出し純水で洗淨する。最後に乾燥機で乾燥させて完了である。

図5は、蘇芳染料における羊毛の染色結果を示す。同図において(a)蘇芳のみを染色した場合であり、(b)は、蘇芳に銅媒染とプラズマ処理を施して染色した場合を示す。(a)と(b)の染色結果を比較すると、(b)の染色結果の色合いの方が濃いことが明らかである。同様に、蘇芳に銅媒染を施した際の結果と比較しても、(b)の染色結果の色合いの方が濃いことが明らかとなっている。変色については銅との反応により黄色から緑色へ変色していることがわかる。同様のプラズマ処理による染色をキハダなどの他の天然染料で試みたが同様の結果を得られることがわかった。

図6は、羊毛表面のX線光電分光法の元素分析結果を示す。同図において(a)銅媒染のみ、(b)蘇芳に銅媒染とプラズマ処

図5 銅媒染と蘇芳染料による羊毛の染色

図6 羊毛表面のX線光電分光法の元素分析結果

理を施した染色の場合のスペクトルを示す。(a)のX線光電分光法の元素分析結果からは、932.5 eVの位置に波形のピーク値が確認できる。Cuの元素由来のピーク値であり、銅粉体が羊毛へ付着していることが確認でき、銅粉体は、羊毛に付着しやすいことになる。同様に、(b)の元素分析結果からは、Cuの元素由来のピーク値(932.5 eV)が確認できない。このことから、羊毛そのものに銅粉体が付着して、羊毛と染料である蘇芳が銅粉体を挟む形で付着していると考えられる。

同様に、染色プロセスに、プラズマ処理プロセスを入れた

場合と入れない場合での比較で、色差計などによる色合いの比較を行った結果、色合いの違いなどからプラズマ処理プロセスの重要性が証明された。このように、染色しづらい天然繊維と天然染料との染色では、プラズマ処理プロセスにより金属粉体と染料の染着力が増し、より確実な染色が可能となるといえる。

5. おわりに

本解説では、天然染料における天然繊維を染色する際に、媒染過程に大気圧プラズマを用いる手法を紹介した。大気圧プラズマ中から発生するラジカル種は、材料表面での化学反応を起こすことで、新しい機能性材料へ変化する。特に、染色などの繊維表面での染料吸着などの表面化学では、大気圧プラズマの持つ特徴を最大限引き出すことができる。本解説では述べてはいないが、大気圧プラズマを用いて繊維材料への染色を施すことで、繊維における染料の脱色を防ぎ、堅ろう性についても影響を与えることがわかっている。

今後の大気圧プラズマを用いた染色プロセスは、繊維産業において、新たな色あいや染色性を見出す染色手法を確立でき、高価な反物とされる紬や動物繊維などにも応用でき、繊維産業の新たな技術革新に繋がるものと期待する。

(Received August 5, 2017)

文 献

- 1) 上西英治; 地域政策研究(高崎経済大学地域政策学会), **18**, (4), 89 (2016).
- 2) F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan; *Chemical Engineering Journal*, **162**, (1), 250 (2010).
- 3) M. C. García, M. Mora, D. Esquivel, J. E. Foster, A. Rodero, C. J.-Sanchidrián, F. J. R.-Salguero; *Chemosphere*, **180**, 239 (2017).
- 4) Ö. Şahin, M. Kaya, C. Saka; *Applied Clay Science*, **116**, 46 (2015).
- 5) 有機合成化学協会(編); 染料便覧 新版(丸善, 1978).
- 6) 桑名寿一, 松村澄江, 近藤 齊; 繊維製品消費科学, **7**, 3 (1966).
- 7) 藤田正樹; 繊維学会誌, **52**, 171 (1996).
- 8) 平岡浩佑; 繊維学会誌, **72**, 155 (2016).
- 9) S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 838 (1988).
- 10) 岩尾 徹, 渡辺隆行, 天川正士, 稲葉次紀, 西脇英夫; *Journal of Plasma and Fusion Research*, **82**, 497 (2006).
- 11) 赤塚 洋; *MATERIAL STAGE*, **5**, 21 (2006).
- 12) 小駒益弘(監修); 大気圧プラズマの生成制御と応用技術 改訂版(S&T出版, 2012).
- 13) 湯地敏史, 浦山卓也, 藤井修逸, 飯島善時, 須崎嘉文, 赤塚 洋; 電気学会誌, **128-A** (6), 449 (2008).
- 14) 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会(編著); 大気圧プラズマ基礎と応用(オーム社, 2009).
- 15) 杵久保文嘉; プラズマ・核融合学会誌, **89**, 139 (2013).
- 16) 湯地敏史, 津田 勇, 轟 佳士, 廣谷太佑, 中林健一, 岡村好美; 平成26年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集, No.21-D-a2-6, p.96 (2014).
- 17) S. Shahidi, M. Ghoranneviss; *Clothing and Textiles Research Journal*, **34**, 37 (2016).
- 18) M. Gorenšek, M. Gorjanc, V. Bukošek, J. Kovač, Z. Petrović, N. Puač; *Textile Research Journal*, **80**, 1633 (2010).
- 19) 森 益一, 稲垣訓宏; 繊維学会誌, **61**, 267 (2005).
- 20) C. W. Kan, C. W. M. Yuen; *Textile Research Journal*, **76**, 309 (2006).
- 21) W. D. Bascom and W.-J. Chen; *The Journal of Adhesion*, **34**, (1-4), 99 (1991).
- 22) T. Yuji, N. Mungkung, H. Kawano, S. Kanazawa, T. Ohkubo, H. Akatsuka; *IEEE Trans. on Plasma Science*, **42**, 960 (2014).
- 23) 廣谷太佑, 湯地敏史, 津田 勇, 轟 佳士, 中林健一, 岡村好美; 電気学会プラズマ研究会資料, PST-14-34, p.25 (2014).