低温プラズマと樹脂による防縮加工羊毛の 光学および電子顕微鏡観察

大阪府立産業技術総合研究所	田	原	充 (会員)
大阪府立産業技術総合研究所	森	田	均
大阪府立産業技術総合研究所	宮	崎	克彦
大阪府立産業技術総合研究所	宮	崎	逸代
大阪府立大学工学部	高	岸	徹 (会員)

Micrographic Observations of Wool Fabrics Treated with Plasma and Shrink-proofing Agent

Mitsuru Tahara, Hitoshi Morita, Katsuhiko Miyazaki, Itsuyo Miyazaki* and Toru Takagishi**

*Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, Izumiotsu, Osaka

**Department of Applied Materials Science, University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka

Abstract

Wool fabrics have been treated with plasma and shrink-proofing agent. After the treatments the surfaces of the fabrics were observed by SEM and optical microscope. The shrinkage resistance for laundry was improved largely by the plasma pretreatment and the subsequent resin treatment compared with the each independent treatment. It was found that the resin covers the surface of the wool fibers uniformly and thinly and stays at the edges of the scale of the fibers, and the number of inter-fiber adhesive parts of the fabric is increased when the fabric is pretreated with plasma.

(Received February 15, 1994)

(Accepted for Publication July 11, 1994)

摘 要

目的 羊毛の防縮を目的とした樹脂加工において、プラズマ処理を行わない試料では樹脂量をかなり増加させなければ、収縮を改善することは困難である。羊毛にプラズマ処理を行うと収縮率を減少できるが、さらに樹脂加工と併用すると、非常に良好な防縮性が得られる。これは繊維に接着している樹脂が洗濯によって剥離、脱落することが少なくなるためと考えられる。ここでは繊維に対する樹脂の接着状態が洗濯耐久性に影響すると考え、プラズマ処理によって接着の状態がどのように変化するかを光学および電子顕微鏡を用いて観察した。

成果 前処理としてプラズマ処理を行ってから樹脂加工すると防縮性が大きく改善されるが、光学および電子顕微鏡観察によって、樹脂の接着状態が防縮性の向上に大きく影響することが分かった。プラズマ処理を行った後樹脂加工をした羊毛織物では、樹脂が大きく塊らないため繊維間接着の各箇所が小さくなることが分かった。接着箇所が点となることで繊維間接着部の洗濯に対する耐久性が向上し、洗濯中に繊維間接着部の存在が単繊維の移動を抑制するため防縮性が向上するものと考えられる。また、樹脂が大きく塊らず、繊維表面に拡がり、多くの箇所でスケールエッジを覆い隠している。さらに繊維表面に薄い樹脂の被膜層を形成することが分かった。羊毛繊維の表面を樹脂が覆うことによって洗濯中における繊維同志の接触が減少するとともに、さらにスケールエッジが滑らかになるためスケール間のかみ合いが大幅に減少したものと考えられる。

(平成6年2月15日受理)

(平成6年7月11日審査終了)

1. 緒言

羊毛織物に防縮性を付与するためにさまざまな加工法があるが、この中でよく用いられる方法として樹脂加工があげられる。しかし、この方法は繰り返し洗濯を行うと、樹脂の脱落や接着部分の剥離などが進行し、防縮効果が著しく低下することが知られている。この性能低下を防ぐ方法として、樹脂加工の前処理もしくは後処理として、低温プラズマを用いると有効であることはすでに報告した¹⁾。しかし、この効果がどのような機構によって発現しているのか、十分に検討していない。樹脂加工した羊毛の形態学的研究は多くある。例えば樹脂の繊維間接着に着目した研究²⁻⁴⁾、スケールエッジの形態の観察等^{5,6)}がある。しかし、プラズマ処理と樹脂加工を併用した羊毛の形態については報告がない。ここではプラズマおよび樹脂による複合処理を行った羊毛繊維の表面形態を走査型電子顕微鏡を用いて詳細に観察し、防縮効果と樹脂の付着状態との関係を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

原試料として JIS L 0803 に規定された 20cm 角の羊毛添付白布(平織, 質量 102g/m²)を, 前報と同様に前処理して使用した⁷⁾。

2.2 低温プラズマ処理

低温プラズマ処理は, 前報と同様の装置を使用し⁷⁾, プラズマガスとして酸素を用いた。0.2Torr の圧力において 500W の出力で 10min 間放電を行った。

2.3 樹脂加工

樹脂加工はバイエル社製 Synthappret BAP (ウレタン系樹脂)を用いた。Synthappret BAP の構造式を図 1 に示す⁸⁾。NaHCO₃ によって pH7 に調整した 8~70g/l の樹脂水溶液に試料を浸漬し, マングルで絞った後, 60℃で乾燥し, 140℃で 1.5min 間キュアリングを行った⁹⁾。樹脂加工しない試料についても同様の熱処理を行った。樹脂量を変化させて収縮率の関係を求めた場合以外の実験では, 30g/l の樹脂水溶液を用いて, 絞り率が元の重量の 2 倍となるようにマンダルの圧力を調整し, 実験中のマン

Fig. 1 General structure of Synthappret BAP

ダルの圧力を一定とした。

2.4 洗濯方法

前報⁷⁾と同様にキューベックス型試験機 (Floataire 社製)を用いて, 試験時間を 3hr として行った。

2.5 SEM 観察

日本電子製 SEM JSM-T100 型を用い, 加速電圧 15kV で試料の側面および断面を 1,000~15,000 倍の倍率で観察した。

2.6 光学顕微鏡観察

ニコン社製生物顕微鏡 X2F-21 を用い, 倍率 400 倍で観察した。ただし, 顕微鏡撮影時には羊毛織物を単繊維にほぐした。

3. 結果と考察

3.1 樹脂加工による防縮

Synthappret BAP で防縮加工した羊毛織物の洗濯収縮率を調べた。Synthappret BAP はウレタン系の比較的低分子量の樹脂であり, 水溶性とするため末端基に亜硫酸ナトリウムを導入している。図 2 に示すように, 熱処理のみのブランク試料が 47% 程度収縮しているのに対し, Synthappret BAT で加工したものは約 30% の収縮にとどまっている。Synthappret BAP は添加剤と併用すると防縮性能が向上することが示されている⁹⁾。しかし, ここではプラズマ処理が樹脂の付着状態に及ぼす影響を観察するため, 添加剤の併用は行わず, Synthappret BAP 単独で加工した。図 2 に樹脂の塗布量と羊毛布の面積収縮率の関係を示す。プラズマ処理を行わない試料では, 樹脂量が増大しても面積収縮率はあまり変化せず, ある程度の塗布量の範囲内では,

Fig. 2 Effect of resin quantity on area shrinkage of wool fabrics:

○ : Untreatment
● : Plasma treatment

収縮を改善することは困難であることが分かった。

羊毛織物にプラズマ処理を行うと収縮率は小さくなり、出力 500 W, 10 min 間の酸素プラズマ処理（この場合もプラズマ処理の後ブランク熱処理を行っている）だけで約 4.0% の収縮率となり、樹脂加工と併用するとさらに小さくなる傾向がある¹⁾。本実験で行った洗濯試験では、樹脂量を増加させると面積収縮率をゼロにすることも可能であることが分かった。比較のために、500 W でアルゴンプラズマ処理を行った後に、樹脂加工をした試料の収縮率を測定したが、酸素プラズマによる効果とほぼ同じ効果が得られた。そこで、本実験ではプラズマガスは酸素に限定した。このようにプラズマ処理を行った後に樹脂加工すると、防縮性が大きく向上することが明らかになった。これはプラズマ前処理したために、繊維に接着している樹脂が洗濯によって剥離、脱落することが少なくなるためと考えられる。この原因として、プラズマ前処理後加工した樹脂は、繊維に対する接着状態が異なることが考えられる。そこで次に光学および電子顕微鏡を用いて樹脂の接着状態を観察した。

3.2 光学顕微鏡による観察

樹脂加工した羊毛織物をエタノール溶媒中で C. I. Solvent RED23 によって選択的に樹脂を染色し、光学顕微鏡で撮影した結果を図 3 に示す。ただし、顕微鏡撮影時には羊毛織物を単繊維に分解した。プラズマ処理を行わずに樹脂加工をした試料では、羊毛繊維の一部に樹脂がかたまっていること

Fig. 3 Optical micrographs of wool fibers dyed with C. I. solvent red 23 in ethanol:

(a) Resin treatment
(b) Plasma and resin treatments

が分かる（図 3(a)）。顕微鏡観察に先立って織物をほぐしてばらばらの単繊維としたが、このときに複数の繊維に広がって接着していた樹脂の多くは一方の繊維との接着が剥離したと考えられる。図 3(a)中央の樹脂は剥離した繊維のスケール形跡が残っていることが分かる。この他、樹脂の塊の多くは、繊維と繊維を接着していた形跡が明らかに観察される。それに比較して、プラズマ前処理後樹脂加工をした試料では染色された樹脂が繊維表面にかなり分散していることが分かる（図 3(b)）。そしてこれらの樹脂には、前者のような繊維間接着をしていた形跡のあるものは少ない。プラズマ前処理なしで樹脂加工した羊毛織物では繊維上での樹脂の分散が小さく、大きな塊状となるため隣の繊維とも接着し、繊維間接着するものが多くなると考えられる。プラズマ前処理を行うことで繊維上の樹脂はよく分散し、樹脂の塊が小さくなることで他の繊維と接着することが少なくなったと考えられる。

3.3 繊維間接着

SEMによって樹脂加工羊毛を側面から観察すると、図4のような樹脂による繊維間接着箇所がみられる。そこでこれらの樹脂による繊維間接着部が、プラズマ前処理することによってどのように変化するかをSEMを用いて調べた。測定は各試料織物の表面のたて糸とよこ糸が交錯する箇所の凸部を順次50箇所について写真撮影し、この写真上の繊維間接着距離をギルピメーターを用いて測定した。このとき同時に繊維間接着の個数も記録した。その結果を表1に示す。測定可能であった繊維の総延長に対する繊維間接着している箇所の長さの割合は、プラズマ処理の有無であまり変化がなかった。樹脂加工条件を同一にした場合、プラズマ処理することによって樹脂付着量の増加は約0.2~0.3%であり、プラズマ処理試料と未処理試料の樹脂量はほぼ同様と考えられる¹⁰⁾。このように樹脂付着量が同じであり、繊維間接着している箇所の長さに差がなかったことから、樹脂の洗濯耐久性は繊維間接着している部分の長さには関係していないと考えられる。しかし、繊維間接着をしている箇所の数をみるとプラズマ処理した試料と未処理試料に明らかな違いがみられ、プラズマ処理した試料の方が未処理試料に比べ、約2.5倍多くなっている。このことから未処理の試料

はプラズマ処理した試料に比べ、各接着箇所における接着距離が長いことが分かる。これは光学顕微鏡の観察とも一致している。プラズマ処理していない試料では、羊毛繊維の表面は疎水性のため水溶性の樹脂をはじくような挙動をして樹脂は1か所に集まろうとし、大きな塊になったものと考えられる。繊維間接着箇所はこのような樹脂の塊まりの部分と考えられ、プラズマ処理をしていない羊毛では1か所の繊維間接着部分が長くなったものと考えられる。疎水性の羊毛表面はプラズマ処理をすることによって濡れ性が変化し、樹脂は繊維の表面へ広がり、その結果、各々の繊維間接着部分の塊が小さくなったため、SEM写真による一つの繊維間接着箇所の長さが短くなったものと考えられる。

3.4 スケールエッジの被覆

羊毛の表面を詳細に観察すると、プラズマ処理の後、樹脂加工を行った試料(図5(b))は、プラズマ処理を行わずに樹脂加工をした試料(図5(a))に比べ、スケールが樹脂によって覆われ、滑らかになっているものが多いことが分かる。

SEMの倍率を10,000倍に上げるスケールエッジを観察した結果を図6に示した。この図から明らかに、特にスケールの端部に樹脂が多く存在し、エッジが覆い隠されている様子が観察される。

これは前にも述べたように、プラズマ処理によって羊毛表面が親水性となり樹脂に対する表面張力が増大したため、樹脂が羊毛表面に広がりやすくなり¹¹⁾、特にスケールエッジの部分では形態的に液体が残留しやすいため、この部分が樹脂によって厚く覆われると考えられる。このように樹脂加工の前にプラズマ処理を行うと、羊毛表面において樹脂が付着する場所・遍在性が変化し、特にスケールエッジを覆い隠すため、試料を洗濯したときに単繊維が移動し、スケールが相互に引っ掛かってフェルト化す

Fig. 4 Length of inter-fiber adhesive part of wool fabrics treated with resin:

Table 1 Length and number of inter-fiber adhesive parts of wool fabric treated with resin

Pretreatment	Length (%) ¹⁾	Number ²⁾	Length after laundering (%)
untreated	18.0	1.2	14.9
100W-plasma	24.2	3.4	25.0
300W-plasma	16.7	2.7	22.1
500W-plasma	19.5	3.1	56.4

1) Length of inter-fiber adhesive parts total fiber length

2) Number of inter-fiber adhesive parts

Fig. 5 Scanning electron micrographs of wool fabrics treated with resin alone or plasma and resin:
(a) Resin treatment
(b) Plasma and resin treatments

ることが少なくなるものと考えられる。

3.5 繊維表面の被覆膜の生成

図7に示すように、洗濯後の試料の単繊維の表面を観察すると (SEM 1,000倍)、プラズマ処理を行わずに樹脂加工した試料では、織物の凸部で損傷を受けた繊維が数多く認められる。これに対して、プラズマ処理後に樹脂加工をした試料では、単繊維表面の損傷がほとんどない。これは表1に示すようにプラズマ処理した試料では繊維間接着部が洗濯耐久性を持ち、繊維間接着の存在によって繊維相互のこすれから生じる摩擦が減少するためと考えられる。またさらに、プラズマ処理後に樹脂加工した試料は、その表面に樹脂層が形成され、これに守られて単繊維の損傷が少なくなったことが考えられる。この樹脂層を確認するために、試料羊毛の断面を詳細に観察したが、断面からは樹脂の付着は観察できなかった。

そこでプラズマ処理を行わずに樹脂加工を行った

Fig. 6 Scanning electron micrographs of scales of wool treated with resin alone or plasma and resin:
(a) Resin treatment
(b) Plasma and resin treatments

試料と、プラズマ処理後に樹脂加工を行った試料の表面を、SEMの倍率を15,000倍に上げて比較した。ただし、この観察を行う際には樹脂の塊部分は避けて行った。図8(c)に示すようにプラズマ処理を行わずに樹脂加工を行った試料は、未処理試料 (図8(a))と表面状態に差がみられない。これに対し、プラズマ処理後、樹脂加工をした試料 (図8(d))では、酸素プラズマのエッチング作用によって無数の微小な穴が存在していた羊毛表面 (図8(b))が、樹脂に覆われ滑らかになっている。このことから、プラズマ処理を行わずに樹脂加工を行った試料では、樹脂が羊毛表面に膜状に広がっていない。一方、プラズマ処理を行ってから樹脂加工をした試料は、表面が樹脂によって膜状に覆われ、樹脂が羊毛表面に薄い層を形成していると考えられる。このようにスケールエッジ以外の繊維表面も樹脂でコーティングされているため、洗濯中繊維同士が直接接触することが少なく、そのため損傷が少なく防縮効果が耐久性を持つようになると考えられる。

Fig. 7 Scanning electron micrographs of wool fabrics after laundry test:

- (a) Resin treatment
(b) Plasma and resin treatments

Fig. 8 Scanning electron micrographs of surface of wool:

- (a) Untreatment
(b) Plasma treatment (500W, 10min)
(c) Resin treatment
(d) Plasma and resin treatments

3.6 洗濯耐久性

樹脂による羊毛の防縮機構は、次のように考えられている。

1) 繊維表面に固着した樹脂によって複数の繊維が接着され (スポットウェルディング), 洗濯時の繊維の動きが規制される。

2) 樹脂薄膜による羊毛のスケールマスキングによるスケールエッジの平滑化

羊毛表面のスケールの存在は複数の繊維がからんだ場合, 繊維の移動を1方向のみ (スケールの順方向) に制限する。スケールを平滑化することによってこの傾向が少なくなり, 繊維が移動したとき元に戻りやすくなる。

3) 繊維表面の樹脂薄膜によって洗濯時の繊維間の直接接触が妨げられる

これらが複合して防縮効果が生じると考えられている²⁾。

上記のように1試料につき50か所をSEM観察し、写真上の繊維間接着箇所と写真上の全繊維の長さの割合を求めたところ、プラズマ処理の有無による変化はみられなかった。しかし、この試料を洗濯試験した後で同様に繊維間接着距離を測定したところ、未処理試料では15%程度しか残っていなかった繊維間接着が、500W、10min間のプラズマ処理試料では56%以上も残留している。この残留率の増加は樹脂の接着力が増加したためと考えられる。また、プラズマ処理を行ってから樹脂加工した織物試料では、樹脂によるおのおの繊維間接着点部分が短く、繊維が曲がっても接着層が折れたり剥がれたりせずに、繊維の動きに追従でき、このことで洗濯試験後も残留している繊維間接着箇所の総延長が長いのではないかと考えられる。

さらに、スケールエッジの樹脂による平滑化によって、スケール同士が引っ掛かった状態のままでの強制的な単繊維の移動が少なくなり、洗濯中に繊維間に大きな張力が生じないため、樹脂の残留が多くなったことも考えられる。

プラズマ前処理をした試料は、洗濯後の繊維表面の損傷が非常に少ない。これは樹脂による繊維間接着だけでなく、繊維表面に形成される樹脂の保護層によることも考えられる。

4. 結 言

以上のように、プラズマ処理を前もって行った試料は樹脂が大きく塊らず、繊維表面に樹脂が拡がり、多くの箇所スケールエッジを覆い隠している。さらに繊維表面に薄い樹脂の被膜層を形成する。これらのことは洗濯中の繊維相互の接触による摩耗を軽減すると考えられる。樹脂が大きく塊らないため繊維間接着の形態が変化し、各接着箇所が小さくなることで洗濯による繊維間接着の耐久性が向上し、洗濯中の単繊維の移動を抑えることが容易となると考えられる。本研究ではSEMを中心とした形態の観察であったため、プラズマ処理による樹脂と繊維の接着力の増加には言及しなかった。ポリエ

チレンのプラズマ処理に始まり¹²⁾、ポリエステルとゴムのプラズマ処理による接着性の向上¹³⁾等の多数の報告がある。繊維等の高分子にプラズマ処理を行うと、そのエッチング作用によって表面の凹凸が大きくなり、接着剤とのアンカー効果が接着力を増大する¹⁴⁾。また、表面が親水性となるため、接着性が向上すると考えられる¹⁵⁾。樹脂と羊毛繊維との接着性は今後の検討課題である。

また、塩素/Hercoset加工においていわれているように¹⁶⁾、プラズマによる前処理を行うことによって繊維表面がほぼ完全に樹脂に覆われ、この樹脂層が繊維同士を水中で電氣的に反発するため、洗濯中の繊維表面の損傷が非常に少なくなることも考えられる。

参考文献

- 1) 田原充, 高塚正, 増岡登志夫; 繊維加工, 44, 57 (1992)
田原充, 高塚正, 増岡登志夫; 大阪府立産業技術総合研究所報告, No. 4, 85 (1991)
- 2) A. Kershaw, J. Lewis; Text. Month, 1976, 40
- 3) K. R. Makinson; Text. Res. J., 45, 217 (1975)
- 4) K. R. Makinson; Text. Inst., 60, 562 (1969)
- 5) C. A. Anderson, H. J. Lipson, G. F. Wood; Text. Res. J., 40, 29 (1970)
- 6) Y. K. Kamath, H. D. Weigmann, C. J. Dansizer; Text. Res. J., 49, 292 (1979)
- 7) 田原充, 高岸徹; 繊維誌, 46, T35 (1993)
- 8) M. A. Rushforth; I. W. S. Washable Products Technical Bulletin, 15 (1981)
- 9) パリエル社資料 38
- 10) 田原充, 森田均, 宮崎克彦, 宮崎逸代; 大阪府立産業技術総合研究所技術資料, No. 2, 10 (1992)
- 11) H. D. Feldman, J. R. McPhee; Text. Res. J., 34, 634 (1964)
- 12) M. Strobel, S. Corn, G. A. Korba; J. Polym. Sci., B2, 719 (1964)
- 13) W. Rakowski, M. Okoniewski, K. Bartos, J. Zawadzki; Melliand Textilber., 63, 307 (1982)
- 14) 明石和夫, 服部秀三, 松本修; 光・プラズマプロセッシング, 日刊工業新聞社, 199 (1986)
- 15) 稲垣訓宏; プラスチック加工技術研究会講演資料, 12 (1989)
- 16) J. S. Capablanca, I. C. Wett; Text. Res. J., 56, 49 (1986)