

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：54601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12315

研究課題名(和文)Wジェット加工による持続可能な繊維染色技術の構築

研究課題名(英文)Construction of sustainable textile dyeing technology by W-jet processing

研究代表者

後藤 景子(Gotoh, Keiko)

奈良工業高等専門学校・校長・校長

研究者番号：30243356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：インクジェット染色の前処理としての太鼓圧プラズマジェットの適用を検討した。綿、羊毛、絹およびポリエステル各布のプラズマ処理を行ったところ、羊毛布とポリエステル布で顕著なぬれ性の増大が起こり、繊維表面の酸化に起因することがわかった。羊毛布と各種酸性染料を用いてインクジェット染色性に及ぼすプラズマ前処理の効果を検討したところ、薬剤処理に比べて蒸熱処理時間を削減しても十分な染色性が得られた。ブリーディング・染めむら、および染色堅ろう度の評価を行ったところ、プラズマ前処理は薬剤前処理と同様に問題がなかった。以上、インクジェット染色工程への大気圧プラズマジェットの導入が期待される。

研究成果の概要(英文)：The application of atmospheric pressure plasma jet (APPJ) to pre-treatment of inkjet dyeing was discussed. The water wicking into fabrics of cotton, wool, silk and polyester promoted after the APPJ treatment, due to oxidation of fiber surfaces. The effect of the APPJ pre-treatment on the inkjet dyeing of wool fabric with acid dyes was examined. Especially for short steaming time, the Kubelka-Munk function value of the dyed fabric as a measure of the colour deepening increased due to the pre-treatment by the APPJ compared with the chemical treatment. It was confirmed from image analysis that the APPJ treatment did not cause bleeding and uneven dyeing. The colour fastness of the dyed fabric to washing and rubbing did not reduce due to the pre-treatments by APPJ as well as chemicals. It is expected that introduction of the APPJ pre-treatment to the inkjet dyeing is effective to reduce environmental impact and to improve energy efficiency and productivity in the dyeing process.

研究分野：被服学、表面加工学

キーワード：大気圧プラズマジェット テキスタイル ぬれ性 染色性 羊毛 酸性染料

1. 研究開始当初の背景

気相中での色彩付与が可能なインクジェット染色は、浸染に較べて使用する染料の量や着色排水量が少なく、1/5~1/20 程度の水資源・エネルギー量の削減が期待できる染色方法である。また、デザイン画像をパソコンから直接出力するオンデマンド方式のため多品種少ロット生産に適しており、消費者ニーズに対応しやすいという特徴がある。しかしながら、滲み防止の糊剤、および染料の定着性や発色性向上のための酸・アルカリ、尿素等の前処理剤の付与が必須である。通常、前処理は業務委託による分業制で行なわれるため、時間やコストがかかる、前処理した布帛の長期保存ができないなどの問題があった。インクジェット染色に関するこれまでの研究として、滲み防止の糊剤使用や、インクジェットで前処理剤を塗付させる連続染色が行われているが、糊剤の調製、塗付後の乾燥、吐出ヘッドの材質制限などの課題があった。

2. 研究の目的

インクジェット染色は、気相中で行われるため環境低負荷型染色として近年適用されつつあるが、前処理や熱固着処理を必要とするなど改善点は未だ多い。本研究では、インクジェット染色に大気中での処理が可能な大気圧プラズマジェットによる表面改質加工を組み合わせることで（Wジェット加工と呼ぶ）、持続可能な繊維染色加工技術を構築するための基本的情報を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

大気圧プラズマジェット処理前後の各種繊維表面の形態や化学組成の変化を、走査型電子顕微鏡やX線光電子分光分析で調べる。さらに、染色性の支配要因の一つである布のぬれ性を評価する。次に、プラズマ処理前後の布のインクジェット染色を行ない、染着性を分光光度計や測色計によって評価する。さらに、染色布の画像解析により、ブリーディング・染めむらの評価を行う。また、洗濯および摩擦染色堅ろう度の評価を行なう。得られた結果を総合的に検討し、Wジェット加工の有用性を示す。

4. 研究成果

4-1 大気圧プラズマジェットによる各種繊維の改質

試料布には綿、羊毛、絹およびポリエステル各平織布を用いた。

大気圧プラズマ処理には Plasma treat 製装置を用いた。直径 40 mm のノズルジェットを垂直に固定し、その真下にある水平試料台の上にマグネットを用いて布 (200 × 200 mm²) を固定した (照射距離 5mm)。気体源に窒素

ガスを用いてプラズマジェットを噴出しながら、試料台を 0.16 m/sec で左右に 2 往復動かす方法で処理を行った。処理は布の両面に行った。

プラズマ処理前後の各布の形態観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) で行った。得られた画像を Fig. 1 に示す。綿とポリエステル布は、処理前後で表面形態の変化はみられなかった。一方、羊毛は処理によりスケールが削られており、絹はフィブリル化が観察された。羊毛および絹について、さらに低倍率で布内部も含めた観察を行ったところ、いずれも布表面の繊維は損傷を受けているが、内部の繊維は損傷がほとんどないことがわかった。

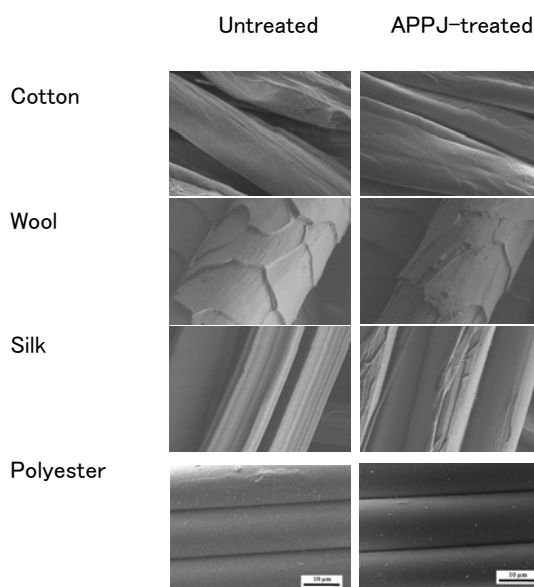


Fig. 1 プラズマ処理前後の布の SEM 鏡画像

繊維表面の原子組成は X 線光電子分光分析 (XPS) により調べた。X 線源には 1486.7 eV の Al K α 線を用いた。試料布 (5 × 5 mm²) を試料ホルダーに固定し、電子の取り込み角度 90 °で、ワイドスペクトルを得た。分析面積は 0.8 × 2.0 mm² とし、分析された表面層の厚さは数 nm 以内である。

得られた結果を Table 1 に示す。いずれの繊維でもプラズマ酸化後は表面酸素濃度が増大する傾向が認められた。

Table 1 プラズマ処理前後の布表面の元素濃度

Fabrics	Treatment	Atomic concentration (%)			
		C	O	N	S
Cotton	Untreated	62.5	37.5	-	-
	APPJ-oxidation	60.7	39.3	-	-
Wool	Untreated	73.6	13.7	10.4	2.3
	APPJ-oxidation	60.4	24.1	13.6	1.9
Silk	Untreated	66.4	20.5	13.1	-
	APPJ-oxidation	60.8	23.6	15.6	-
Polyester	Untreated	74.7	25.2	0.1	-
	APPJ-oxidation	67.1	32.0	0.9	-

吸水性測定は JIS L 1907 (繊維製品の吸水性試験法, バイレック法) に準拠して行った。200 × 25 mm² (たて方向×よこ方向) に裁断した布を垂直に吊り下げ, 下端 10 mm を水に浸漬させた。この瞬間から 10 分間, 毛管上昇により布が水を吸い上げた高さを追跡した。

布の吸水高さとの時間の関係を Fig. 2 に示す。プラズマ処理により吸水速度が増大する傾向が認められた。とくに羊毛布とポリエステル布では顕著で, 未処理布では全く吸水が起らないが, プラズマ処理後は著しく吸水する結果となった。Table 1 の結果から, 綿や絹に比べて, 羊毛やポリエステル繊維の表面はプラズマ処理による酸化の程度が大きい。とくに, 羊毛では, 繊維表面に残留した脂質の除去, ジスルフィド結合の切断, 水素結合性の官能基生成が起こり, 繊維表面のぬれ性が向上したと推察される。

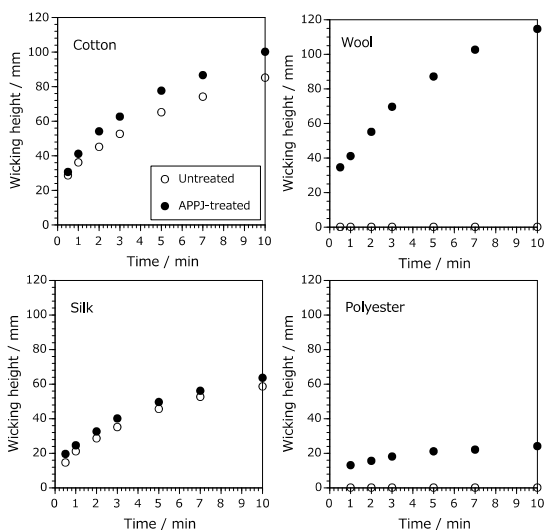


Fig. 2 プラズマ処理前後の布の吸水高さとの時間の関係

4-2 羊毛布のインクジェット染色における大気圧プラズマジェット前処理の効果

羊毛布の大気圧プラズマジェット処理は 4-1 で述べた方法で行った。試料布の薬剤による前処理には, 尿素 5 wt%, 硫酸アンモニウム 1 wt% およびアルギン酸ナトリウム 0.5 wt% の混合水溶液を用いた。浴比 1:10 で 10 分間浸漬し, 遠心脱水機で余剰の薬剤水溶液を除去し, ピックアップ率を約 86 % としたのち風乾した。この条件で試料布に添加された薬剤量は, 布 1 g あたり尿素 7.2×10^{-4} mol, 硫酸アンモニウム 6.5×10^{-5} mol およびアルギン酸ナトリウム 4.3×10^{-3} g であった。

6 種の酸性染料を用いて 2 wt% 染料水溶液を調製した。調製した染料水溶液は, 0.1 mol/dm³ 塩酸または 0.1 mol/dm³ 水酸化ナトリウム水溶液で pH を 7.5 前後に調整し, 0.20 μm の DISMIC フィルター (ADVANTEC) でろ過

したのち, 十分に減圧脱気して染色インクとした。

インクジェット染色には, テキスタイルプリンター (MMP8130, Mastermind Inc.) を用いた。未処理, 薬剤前処理およびプラズマ前処理を行った各試料布 (220 × 180 mm²) に 10 mm 間隔で 40 × 40 mm² の正方形を印捺し, 印捺部分を中央に 50 × 50 mm² にカットした。摩擦堅ろう度試験用試料布 (250 × 380 mm²) には, 220 × 30 mm² の長方形を 1 mm 間隔で, 長辺が試料布の経糸方向になるように印捺し, 印捺部分を含めて 230 × 30 mm² にカットした。

印捺した試料布は, 1 枚ずつ不織布 (晒, 田中直染料店) で挟み, 簡易蒸し器 (C 型, 田中直染料店) を用いて, 0~30 分間の蒸熱処理を行った。蒸熱処理後の染色布は, 0.1 dm³ の蒸留水中で 400 rpm, 3 分間の攪拌すすぎを行い, 風乾した。

インクジェット染色後の試料布は四つ折りにし, 分光色差計 (SE6000, 日本電色工業) を用いて印捺面 4 カ所の表面反射スペクトルを測定した。各酸性染料の最大吸収波長での表面反射率よりケルカム関数 K/S 値を求め, 染色性の指標とした。

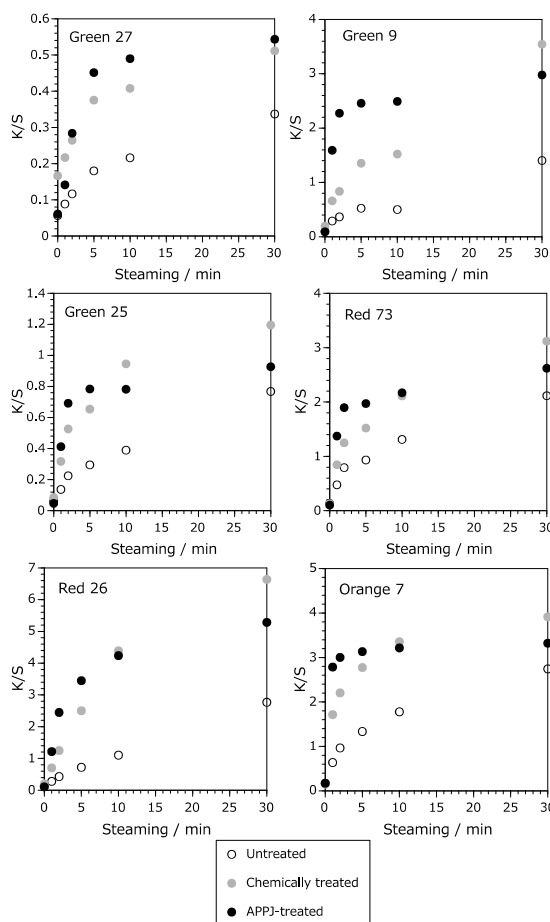


Fig. 3 染色布のケルカム関数と蒸熱処理時間の関係

インクジェット染色した染色布の K/S 値と蒸熱処理時間の関係を Fig. 3 に示す。ミリング染料 Green 27 では、蒸熱処理時間 2 分以上でプラズマ前処理の K/S 値が薬剤前処理よりも高くなった。ミリング染料 Green 9 では、蒸熱処理時間 30 分を除いて薬剤前処理よりもプラズマ前処理の K/S 値が高くなった。ハーフミリング染料およびレベリング染料では、蒸熱処理時間が 10 分以内で、薬剤前処理よりもプラズマ前処理のほうが K/S 値が高くなった。このように、薬剤処理と比較したプラズマ前処理効果は、ミリング染料>ハーフミリング染料>レベリング染料となった。

なお、Green 27, Green 25 および Red 26 について、染色布印捺面の裏側の K/S 値を測定し、印捺面の K/S と比較する方法でインクジェット液滴の浸透挙動について検討した。結果は図には示さないが、いずれの蒸熱時間においても薬剤前処理とプラズマ前処理の間で浸透性の違いは見られなかった。また、Green 25 で染色した場合について蒸熱時の水分挙動を調べたところ、蒸熱時間が長くなるにつれて水分率が大きくなる傾向が認められ、この傾向は薬剤前処理布で顕著であった。したがって、プラズマ前処理の高い染色性は布の水分率によるものではないと考えられる。

以上の結果から、プラズマ前処理による K/S 値の増大は羊毛繊維表面の親水化による染料との親和性向上と染料の浸透促進に起因し、分子量が大きく染料内部に拡散しにくいミリング染料および短時間の蒸熱処理で K/S 値が大きくなったものと推察される。

プラズマ前処理が染色布の発色性や色彩にどのような影響を及ぼすかについて色調の観点から検討した。表面反射スペクトルより CIE $L^*a^*b^*$ 表色系の明度 L^* 値、色相 a^* 値および b^* 値を求め、彩度 C^* 値を算出した。 L^* 値と C^* 値より、染色布の色調について評価した。明度 L^* と彩度 C^* の関係を示した色調図を Fig. 4 に示す。

Green 27 と Green 25 については、蒸熱処理時間が長くなると L^* 値は減少したが、 C^* 値の変化は少なかった。Green 27 と Green 25 以外の染料では、蒸熱処理時間が長くなると L^* 値の減少と C^* 値の増大が認められ、鮮やかになる傾向がみられた。この傾向は薬剤前処理、プラズマ前処理のいずれも同様であった。薬剤前処理では蒸熱処理時間とともに色調が変化するが、プラズマ前処理では蒸熱処理時間 2~5 分以降はほぼ同様の色調となり、短い蒸熱処理時間で色調を安定化できることが示された。

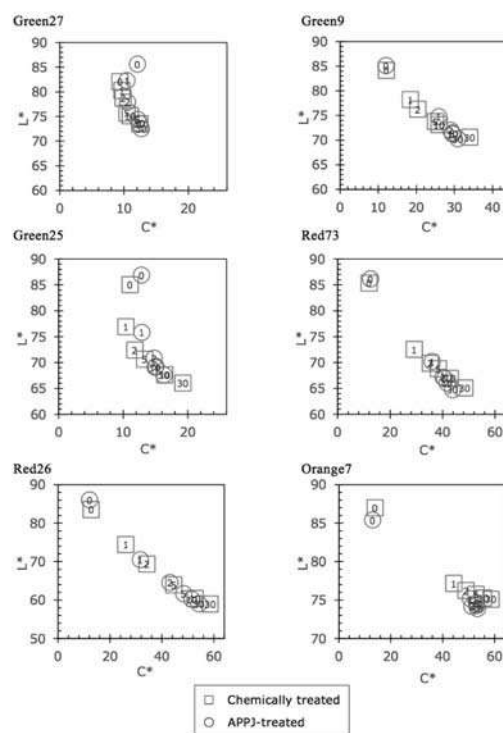


Fig. 4 染色布の L^* と C^* の関係 (数値は蒸熱処理時間を示す)

Green 27 (尿素無添加)、蒸熱処理時間 5 分で得られた染色布画像を Fig. 5 の上段に示す。未処理布に比べて薬剤前処理およびプラズマ前処理では、濃色かつ均一に染色されていることが肉眼的に明らかである。

インクジェット染色では、印捺面境界のブリーディングや印捺面の染めむらや汚れが製品の価値に大きく影響するが、これらを肉眼的に評価することは難しい。そこで画像処理による評価を行うために、染色布の印捺面をスキャナーを用いて 600 dpi、画素数 1050 × 1050 pixel で取り込み、解析が収束できる画素数 200 × 200 pixel に変換して解析を行った。解像度は約 5 pixel/mm である。染色布の解析画像は、柏木らの検出法に準拠して、ブリーディング・染めむらを検出するためのプログラムを解析ソフト (MATLAB R2016b, MathWorks, Inc.) を用いて作製した。この手法では、染色布のカラー画像で均一な染色箇所や未染色の白場部分は、同じ色情報の画素で構成され、ブリーディングや染めむらの不均一な染色箇所は、異なる色情報の画素で構成されると仮定している。つまり、均一な染色箇所や未染色の白場部分の色情報の出現頻度は高くなり、ブリーディングや染めむら部分の色情報の出現頻度は低くなるため、色情報の出現頻度が低い画素に注目することで、にじみや染めむら部分を検出することができる。

染色布の解析画像は光源の白色補正、移動平均法 (3 × 3 pixel) によるノイズ補正を行い、

補正後の画像 10 枚を積算させ、色情報のヒストグラムを作製した。ヒストグラムから出現頻度の閾値 (T=25) を任意で設定し、閾値以下をブリーディング・染めむらとして検出した。

薬剤前処理およびプラズマ前処理を行った画像について、画像処理によるブリーディング・染めむらの検出を行った画像を Fig. 5 の下段に示す。ブリーディング・染めむらが黒い画素として検出され、画素数はブリーディング・染めむらの指標となる。

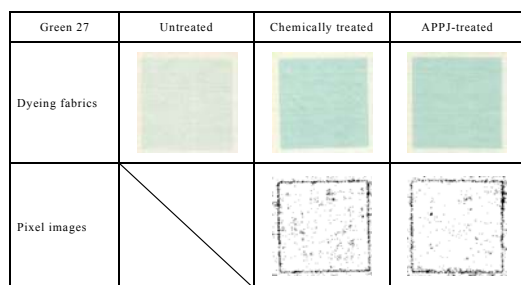


Fig. 5 Green 27, 蒸熱処理時間 5 分で得られた染色布画像(上段)および染めむら検出画像(下段)

そこで全ての染色布 (蒸熱処理時間 5 分) の画像を処理して画素数を求め、各染料で得られた結果を Fig. 6 に示す。薬剤前処理とプラズマ前処理で得られた画素数の大小関係は染料により異なるが、本実験では両者の差異は小さい結果となった。

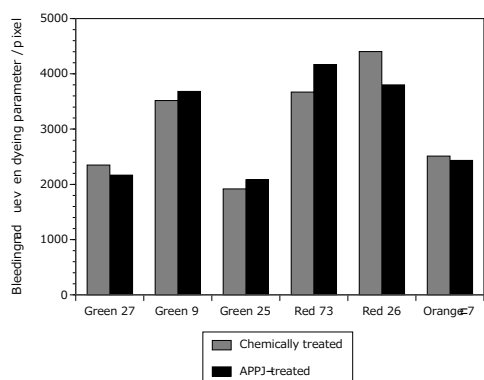


Fig. 6 染色布のブリーディング・染めむらに基づく全画素数

前述のように、薬剤前処理剤にはアルギン酸ナトリウムが含まれ、捺染糊剤としてインクの保持と浸透性制御、インク滲みの抑制効果をもつ。プラズマ前処理でのブリーディング・染めむらが薬剤前処理と同程度であったことは、発色剤や湿潤剤としての尿素のみならず、糊剤の削減もプラズマ前処理の導入により可能になると期待される。

ブリーディングには、蒸熱前の印捺布の水分率ならびに蒸熱時に布に付与される水分量が大きく影響するが、これらの制御は非常

に困難である。今後の課題としたい。

最後に、実用的観点からインクジェット染色を行った布の堅ろう度を評価した。蒸熱処理時間を 5 分とした染色布を用いて印捺面の評価を行った。

洗濯堅ろう度試験は、ISO 6330 を参考に行った。染色布は、印捺面を上にしてポリエステル負荷布 (200 × 200 mm²) に 2 枚ずつ縫い付けた。ISO 標準ドラム型洗濯機 Wascator (FOM 71 CLS, Electrolux) を使用し、洗浄工程 Hand Wash, 洗浄液 15 dm³ (奈良市水道水に JAFET 標準配合洗剤 20 ml を添加), および被洗物重量 2 kg として常温で洗浄を行った。洗浄後は、染色布をポリエステル負荷布から外して、風乾した。洗浄前後の染色布は、標準光源装置の D65 光源下で JIS L 0804 変退色用グレースケールを用いて、洗濯堅ろう度の等級を JIS L 0801 視感法に準拠して判定した。

染色布の洗濯堅ろう度試験の変退色等級を Table 2 に示す。洗濯堅ろう度は全ての染料において、前処理条件に関係なく 4 級以上の等級が得られた。一般財団法人ボーケン品質評価によると、洗濯堅ろう度の品質基準は 4 級とされており、羊毛布の酸性染料を用いたインクジェット染色では、前処理の有無に関わらず高い洗濯堅ろう性を有していると言える。

Table 2 染色布の洗濯堅ろう度試験の変退色等級

Treatment	Green 27	Green 9	Green 25	Red 73	Red 26	Orange 7
Untreated	5	4	4-5	5	5	5
Chemically treated	5	5	4-5	4-5	5	5
APPJ-treated	5	5	5	4-5	5	4-5

摩擦堅ろう度試験は JIS L 0849 に準拠し、標準状態で行った。装置は、摩擦試験機 II 型・学振型染色摩擦堅ろう度試験機を用いた。摩擦後の添付白布は、標準光源装置の D65 光源下で JIS L 0805 汚染用グレースケールを用いて、JIS L 0801 視感法に準拠して摩擦堅ろう度の等級を判定した。さらに、分光色差計を用いて、摩擦前の染色布と摩擦後の添付白布の K/S 値を計測した。染色布の表面色濃度の影響を考慮し、摩擦後の添付白布の K/S 値 ($(K/S)_c$) を摩擦前の染色布の K/S 値 ($(K/S)_D$) で除した値を色移りの指標とした。

摩擦堅ろう度試験で得られた堅ろう度の等級を Table 3 に示す。乾摩擦堅ろう度は、前処理条件に関係なくすべての染料において、4 級以上となった。一方、湿摩擦では、プラズマ前処理、薬剤前処理を行った場合に 4 級以上となった。羊毛の摩擦堅ろう度の品質基準は、乾摩擦で 4 級、湿摩擦で 2-3 級とされてお

り、プラズマ前処理は薬剤前処理と同様に、実用的に十分な摩擦堅ろう性を保持していると言える。

Table 3 染色布の摩擦堅ろう度試験の変退色等級

Treatment	Green 27		Green 9		Green 25		Red 73		Red 26		Orange 7	
	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet
Untreated	4-5	5	5	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3	5	3-4	5	3-4
Chemically treated	5	5	5	4-5	5	5	5	4	5	4	5	4
APPJ-treated	5	5	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5

摩擦堅ろう度試験で得られた色移りの指標 $(K/S)_C/(K/S)_D$ を Fig. 12 に示す。乾摩擦および湿摩擦ともに、未処理布で色落ちが大きくなった。薬剤前処理とプラズマ処理を比較すると、乾摩擦では Green 9 を除いてプラズマ前処理のほうが色落ちの程度が大きくなり、湿摩擦では全ての染料において薬剤前処理のほうが色落ちの程度が大きくなった。このように、表面反射率による評価で処理による摩擦堅ろう度の差が検出され、プラズマ前処理布は乾摩擦よりも湿摩擦に対して堅ろう性があることが示された。

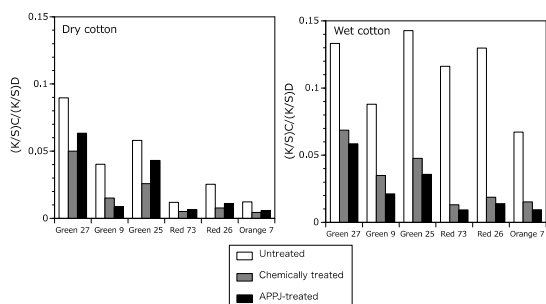


Fig. 7 摩擦試験における色移りの指標

以上、インクジェット染色の前処理としてプラズマ処理を導入することで、薬剤処理工程の省略のみならず、蒸熱処理時間を短縮できる可能性が示唆された。ミリング染料やハーフトリング染料では、染料インクへの尿素的添加とプラズマ前処理の相乗効果により K/S 値をさらに上昇させる可能性も示唆された。

以上、環境負荷やエネルギーの低減、および生産効率向上の観点から、インクジェット染色工程への大気圧プラズマジェットの導入が期待される。

5. 主な発表論文等

〔著書〕(計1件)

K. Gotoh, Textile Finishing Recent Developments and Future Trends, Edited by K.L. Mittal and Thomas Banners, Chapter 6, "Surface functionalization of synthetic textiles by atmospheric pressure plasma", Wiley-Scrivener (2017) pp. 237-260 ISBN: 978-1-119-42676-9

〔雑誌論文〕(計4件)

後藤景子, 大井智子, 安川涼子, 天然繊維の高機能化への大気圧プラズマジェットの適用, J. Fiber Science and Technology, 73 (3), 67-74 (2017)

後藤景子, 大気圧プラズマジェットによる繊維の表面改質, 表面技術, 68 (10), 539-544 (2017)

正部家恵里子, 後藤景子, 大気圧プラズマジェット処理によるポリエステル布のぬれ性および防汚性の制御, 繊維製品消費科学会, 印刷中

安川涼子, 堺 優里, 山田裕久, 後藤景子, 羊毛布のインクジェット染色における大気圧プラズマジェット前処理の効果, J. Fiber Science and Technology, 印刷中

〔学会発表〕(計2件)

安川涼子, 堺 優里, 大井智子, 後藤景子, 大気圧プラズマジェットを利用した羊毛布の高機能化, 日本油化学会第55回年会 (2016年9月, 奈良)

安川涼子, 大井智子, 後藤景子, 大気圧プラズマ処理による天然繊維の高機能化, 繊維製品消費科学会2016年年次大会 (2016年6月, 東京)

6. 研究組織

(1)研究代表者

後藤 景子 (GOTOH KEIKO)

国立高等専門学校機構奈良工業高等専門学校・校長

研究者番号: 30243356

(2)研究分担者

安川涼子 (RYOKO YASUKAWA)

京都ノートルダム女子大学・講師

研究者番号: 30646633