

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K02151

研究課題名（和文）大気圧プラズマによる天然染料におけるタンパク系繊維の染色技術の開発

研究課題名（英文）Development of Dyeing Technology in Protein Fiber for Natural Dyes Using Atmospheric Plasma

研究代表者

湯地 敏史（YUJI, TOSHIFUMI）

宮崎大学・教育学部・教授

研究者番号：80418988

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：提案する大気圧プラズマと金属媒染液を組み合わせた染色技法は、繊維の染色において天然染料をより効果的に利用するための画期的な方法です。この技法は、繊維業界も持続可能な染色方法を模索する中で注目される技術です。タンパク質系の繊維の羊毛などの染色は、従来難しいと言われていた蘇芳などの天然染料を使用することで、大気圧プラズマと金属媒染液を組み合わせた染色技法を用いることで色合いの豊かさや独自性を追求できることが実験結果から明らかとした。具体的には、金属媒染液に大気圧プラズマを照射し、プラズマ中から生じるラジカル種と金属媒染液中の金属との化学反応を促すことで繊維への染料の付着を向上させる仕組みを解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的に天然染料だけの羊毛への染色は、技術的にも困難で、大気圧プラズマと金属媒染液を使うことで染色効果が上がることが解明されたことで、鮮やかな色合いの染色も簡単にできる可能性が高く新たなテキスタイル材料を実現できると考えている。そのため本研究の成果は、産業界としては新たな染色技術として注目されることが期待され、これらの染色方法及び新たな色合いの開発等が進めば、アパレル産業などに直結する繊維産業では、斬新的なファッションデザインを確立できる可能性も期待できることから、提案する研究内容は、日本の繊維業界に新たなファッションデザインのムーブメントを起こす可能性が高いと言える。

研究成果の概要（英文）：The difficulty of dyeing wool solely with natural dyes has been technically addressed by using atmospheric-pressure plasma and metal mordant, which has been shown to enhance the dyeing effect. It is believed that this discovery could lead to the realization of vibrant color dyeing easily and the creation of new textile materials. Therefore, the results of this study are expected to be recognized as a new dyeing technique in the industry, and with the advancement of these dyeing methods and the development of new color shades, there is potential to establish innovative fashion designs in the textile industry, particularly in the apparel industry. Thus, this research proposed is likely to spark a new movement in fashion design in Japan's textile industry.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：大気圧プラズマ ラジカル 染色 天然染料 羊毛 蘇芳

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

大気圧プラズマを用いて、タンパク系繊維における天然染料の染色技術を確立することである。特に、タンパク系繊維の代表格である羊毛を試験布とし、天然染料に、日本固有の天然染料である蘇芳、茜及び玉葱を使う。通常、タンパク系繊維は、酸性染料を使わなければ難しいと言われている。また、排水処理においては、更なる化学系中和剤の使用や高価な処理設備の設置の問題などを解決しなければならない。これらを代替できる天然染料は、環境汚染問題には影響が少なく、金属媒染液についてもほとんどの金属媒染液は染色の際に繊維へ吸収されるため、本研究提案は産業界としても重宝がられるものだと考えられる。一般的に天然染料だけでの羊毛への染色は、技術的にも困難で、大気圧プラズマと金属媒染液を使うことで染色効果が上がり、鮮やかな色合いの染色も簡単にできる可能性が高い。そのため、本研究の成果は、産業界としては新たな染色技術として注目されることが期待される。

### 2. 研究の目的

大気圧プラズマを用いて、タンパク系繊維における天然染料の染色技術を確立することである。特に、タンパク系繊維の代表格である羊毛を試験布として、染料に、日本固有の天然染料である蘇芳、茜及び玉葱を使うことを最終目標として、環境に配慮した天然素材を用いた染色布を提案することである。

### 3. 研究の方法

本研究では、プラズマから生じるプラズマガスを起因としたラジカル種が染色効果に大きく影響を及ぼすものと考えていたため、ラジカル種による繊維表面でのラジカル種と染色液との化学反応に着目した。

そこで本研究では、3つの点について研究を行った。

- ・【プラズマ中から放出されるラジカルの観測】
- ・【ラジカルに反応する試験布の開発】
- ・【タンパク系繊維における天然染料の染色技術の開発】

### 4. 研究成果

本研究成果は次の3点について明らかとなり、大気圧プラズマを用いて、タンパク系繊維における天然染料の染色技術を確立するための大きな研究成果の要素を得ることができた。

#### 【プラズマ中から放出されるラジカルの観測】

これまでの大気圧プラズマ中の基礎特性の解明を目的として、プラズマ中のラジカル種の密度分布を可視化できるイメージング分光法を提案し、低コストで容易な手法で大気圧非平衡プラズマ中から発生するラジカルを特定したラジカルの密度分布を画像的に捉えることができた。

大気圧プラズマ中のラジカル生成状態を検討するために、O原子ラジカル(777 nm)に限定し、分光器(500~800 nmの波長を回折する1200本/mmのホログラフィックタイプの回折格子)を介し、高速度ビデオカメラにより特定波長をフィルタリングし、イメージング分光法として大気圧プラズマから下流部のラジカルの密度2D分布の画像撮影 (Fig.1) により検討した。

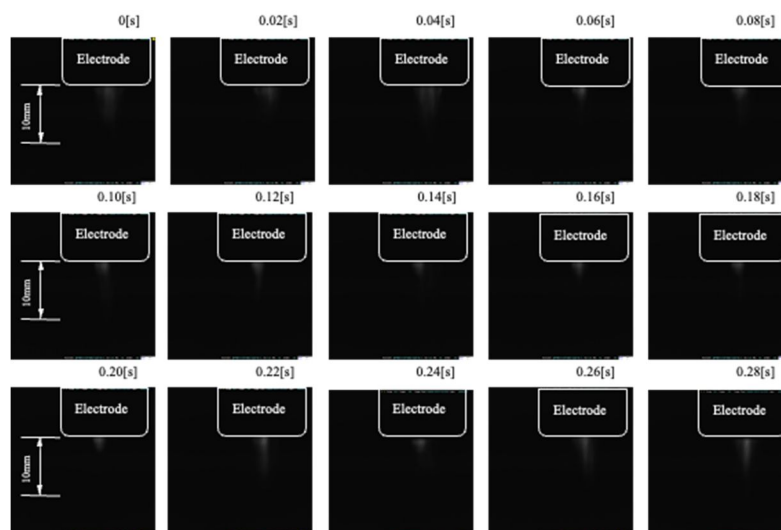


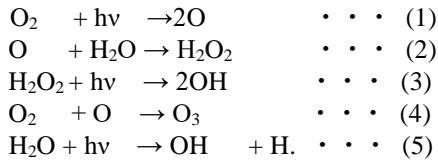
Fig.1 Photograph of High Speed Video Camera Images in Atmospheric-Pressure Plasma (777nm)

\* 論文投稿

湯地敏史・房野俊夫・木之下広幸・安井賢太郎・田代真一・田中学：「イメージング分光法による大気圧非平衡プラズマ中のラジカル密度分布の可視化」, 産業応用工学会誌投稿中

【ラジカルに反応する試験布の開発】

化学繊維であるポリエステルと化学染料であるメチレンブルーの組み合わせにより、プラズマ中から放出されるラジカルによる化学反応で、無色に変化する試験布が開発することができた。本成果は、本研究の大きな成果であり、この研究を元に、プラズマから放出されるラジカルとタンパク系繊維における天然染料の染色との因果関係が明らかとなった。本研究成果では、ポリエステル繊維を使用し染色する染料にはメチレンブルーを純水に溶かして使用した。染色工程では、染色液中にポリエステル布を入れ 80 の恒温槽で 30 分間の浸染処理を行った。プラズマ照射処理後の繊維表面の色の变化を数値化するために、色差計を用いることで色差  $E^*$  を測定した。Fig.2 では、Ar + O<sub>2</sub> 混合ガスで 60 秒間プラズマ処理した試験布表面の色差  $E^*$  及び投入する O<sub>2</sub> ガスの割合を比較した結果を示す。



投入する O<sub>2</sub> ガスの割合が増加するごとに試験布表面の色差  $E^*$  は増加傾向にあることが確認できる。投入する O<sub>2</sub> ガスの割合が増加するごとに試験布表面の色差が増加するという結果から、試験布表面の変色には、酸素ラジカルや酸素ラジカルの大気中での反応に寄与する OH ラジカルの影響が検討できる。式(1)では、投入する酸素ガスもしくは大気中の酸素分子がプラズマ中から生じる高エネルギーの電子及びイオンによって励起状態の一重項酸素が生成される。また式(2)では、式(1)で生成された励起状態の一重項酸素が大気中の水分子と反応して過酸化水素分子が生成される。式(3)では、式 O<sub>2</sub> で生成された過酸化水素分子が高エネルギーの電子やイオンなどによって 2 つの OH ラジカルが生成される。式(4)では、投入する酸素ガスもしくは大気中の酸素分子と式(1)で生成された励起状態の一重項酸素が反応することで、O<sub>3</sub> ラジカルが生成される。同様に、式(5)では、大気中の水分子が高エネルギーの電子やイオンなどによって 1 つの OH ラジカルと H ラジカルが生成されラジカルセンサの色の变化に O<sub>2</sub> 及び OH ラジカルが寄与する。これらの結果より、色差  $E^*$  は、プラズマ処理時間が増加するごとに顕著な増加傾向にあり、投入する O<sub>2</sub> ガスの割合が増加するごとに、著しい増加傾向にあることが確認できた。また、試験布表面の変色は、プラズマ中から生じる OH ラジカルが関与しており、プラズマ表面処理によって試験布表面の親水性が向上することも確認できた。メチレンブルー分子は、メチル基にある C-H 結合が OH ラジカルによって分解され発光構造が破壊されたことによる無色化となった結論に至る。

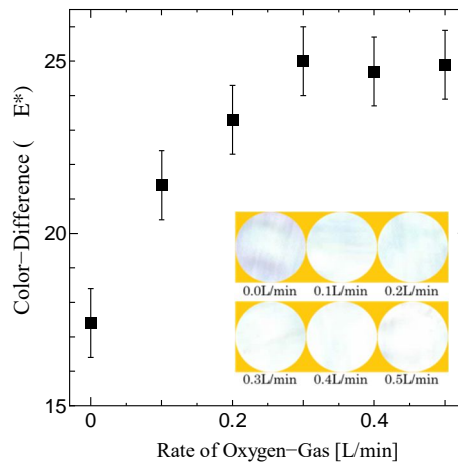
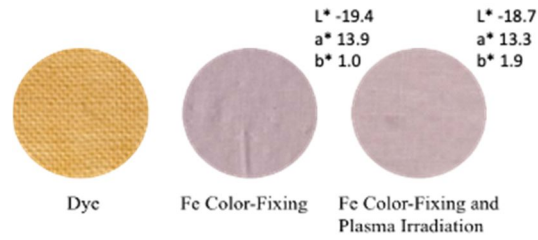


Fig.2 Variety of difference-color value by processing of plasma

【タンパク系繊維における天然染料の染色技術の開発】

染色技術の中でも染色があまり染まり難い天然繊維である羊毛において、染色の中でも染色が難しいと言われている天然染料である蘇芳を使い鉄媒染液による先媒染の効果も併用して染料と媒染液との前述した大気圧プラズマから放出されるラジカル種の化学反応を用いて、大気圧プラズマ照射による天然染料における新たな色合いを作り出す染色技法を確立した。羊毛の染色方法は、天然染料である蘇芳染料を使った染色液に、羊毛繊維に鉄媒染液による先媒染を行なって染色若くは、染色とプラズマ照射を同時に実施することで羊毛繊維を染色液に浸して恒温槽の温度 80 で約 30 分温度を保ち染色浸染を行なって、染色した染料と大気圧プラズマ中から放出されるラジカル種との化学反応により色合いが変化することを検討した。先媒染の方法は、鉄媒染液を使用することで染色液を繊維へ染み込ませ、タンニンという成分と反応させて発色させる染色手法である。また、色合いの変化は、色差計を用いて数値にて色合いを確認した。本研究で染色された羊毛繊維の表面では、XPS により化学結合状態分析を確認することでラジカル種及び染料、繊維との化学反応による染色メカニズムを明らかとした。



Picture.1 Photographs of dyed wool cloth in sappan wood.

\* Submit

W. POONTHONG, T. YUJII, S. TASHIRO, Y. SUZAKI, D. HIROTANI, Narong MUNGKUNG, N. KASAYAPANAND and N. KAMATA: "Investigation of the Effects on Sappan Wood Dye in Wool Using Atmospheric-pressure Non-equilibrium Microwave Plasma"

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Yuji, K. Nakabayashi, Y. Okamura, D. Hirotsu, N. Mungkung and S. Fujii	4. 巻 50(2)
2. 論文標題 Development of Oxygen Radical Sensor for Atmospheric Non-Equilibrium Microwave Discharge Plasma Jet	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Plasma Science	6. 最初と最後の頁 310-316
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TPS.2022.3141189	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 湯地敏史, ポンポン ウィッタワット, 中林健一, 須崎嘉文
2. 発表標題 大気圧プラズマによる陰イオン界面活性剤水溶液中の界面活性剤の分解
3. 学会等名 応用物理学九州支部設立 70 周年記念講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 ポンポン ウィッタワット, 湯地敏史, 中林健一, 須崎嘉文
2. 発表標題 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液に大気圧非平衡マイクロ波放電プラズマジェット使用した界面活性剤の分解
3. 学会等名 第41回プラズマプロセッシング研究会(SPP)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

以下の2本の論文を投稿中である。  
 No.1  
 W. POONTHONG, T. YUJI, S. TASHIRO, Y. SUZAKI, D. HIROTANI, N. MUNGKUNG, Nat KASAYAPANAND, N. KAMATA: "Investigation of the Effects on Sappan Wood Dye in Wool Using Atmospheric-pressure Non-equilibrium Microwave Plasma", Przegląd Elektrotechniczny  
 No.2  
 湯地敏史, 房野俊夫・木之下広幸・安井賢太郎・田代真一・田中学: "イメージング分光法による大気圧非平衡プラズマ中のラジカル密度分布の可視化, 産業応用工学会誌

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	田代 真一  (Tashiro Shinichi)  (70432424)	大阪大学・接合科学研究所・助教   (14401)	
研究分担者	木之下 広幸  (Kinoshita Hiroyuki)  (80295196)	宮崎大学・工学部・准教授   (17601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
タイ	キングモンクット工科大学トンブリ校		