

修士論文

草木染のための大気圧プラズマを用いた

ポリエステル布の表面処理

Atmospheric Pressure Plasma Treatment

of Polyester Fabric Surface for Natural Dyeing

報告者

学籍番号: 1255054

氏名: 滝野 結公

指導教員

八田 章光 教授

令和5年2月17日

高知工科大学大学院工学研究科

基盤工学専攻電子・光工学コース

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 草木染布に着目した背景	1
1.1.2 草木染布の衰退と今後の活路	1
1.2 研究目的と技術骨子	3
1.3 本論文の構成	4
第2章 草木染布の染色と評価	5
2.1 草木染布の作製	5
2.1.1 草木染布の作製準備	5
2.1.2 草木染布の作製手順	6
2.2 分光光度計を用いた草木染染料液の分析	7
2.2.1 液体の吸光度の測定	7
2.2.2 染料液の吸光度測定	9
2.2.3 染料液と媒染液の pH 測定	10
2.3 分光光度計を用いた染色した絹布の分析	11
2.3.1 試料布の分光反射率測定	11
2.3.2 様々な染料で染めた絹布の分光反射率測定	11
2.3.3 乾燥西洋茜で染めた絹布の分光反射率測定	13
第3章 耐紫外線堅牢度測定の簡便化	14
3.1 紫外線照射装置の作製	14
3.1.1 太陽光スペクトルと紫外域の発光強度	14
3.1.2 紫外線照射用の光源選定	15
3.1.3 紫外線照射用の定電流回路作製	17
3.2 分光光度計を用いた分光反射率と耐紫外線堅牢度	19
第4章 表面改質したポリエステル布の草木染	20
4.1 大気圧プラズマによるポリエステル布の表面改質	20
4.1.1 大気圧プラズマ照射装置の概要	20
4.1.2 水接触角を用いた表面改質の評価	21
4.1.3 ポリエステル布の表面状態の顕微鏡 / SEM 分析	23
4.2 ポリエステル布表面改質の FTIR 分析	24
4.2.1 FTIR 分析装置での測定	24
4.2.2 FTIR 分析の結果と考察	25
4.3 ポリエステル布表面改質の XPS 分析	27
4.3.1 XPS 分析装置での測定	27
4.3.2 XPS 分析の結果と考察	28
4.4 ポリエステル布の草木染	30

第 5 章 結論	32
参考文献.....	33
謝辞.....	35
研究業績.....	37

第1章 序論

1.1 研究背景

本研究では、草木染（くさきぞめ）という伝統的な手法に対し、大気圧プラズマを用いたポリエステル布（ふ）の表面処理を組み合わせることにより、従来技法の風合いの良さを生かし、なおかつ低環境負荷など現代社会の要請やニーズに対応する、次世代に生き残る草木染技術の確立を検討した。

1.1.1 草木染布に着目した背景

草木染布とは、天然の草木を用いて染めあげた布のことをいう。一方で、現在日本に流通する衣服をはじめとする布製品のほぼ 100%は、天然の草木ではなく化学合成染料で染められたものである。約 150 年前に合成染料が発明されるまでは 100%のシェアだった草木染布が、今はほぼ 0%の普及率になっているのである。

本研究にて草木染に着目した背景としては、環境省が主催となって行った、『環境省令和2年度ファッションと環境に関する調査業務』[1]があった。これは衣類関連から生じる環境負荷を日本国内で調査したもので、この調査が国内ではじめての調査であった。調査によると、日本において毎年生産量の6割にあたる衣類が廃棄され続けているという。さらには、衣類業界では、すべての産業で共通項目と言える輸送段階に次いで、染色段階での二酸化炭素排出量が多いことが明らかとなった。

2つの重大な問題を考慮し、廃棄される衣類にリサイクル可能なものを増やし、かつ環境に配慮した染色方法を確立することが重要であると考えた。そこで、二酸化炭素排出量を削減できる草木染による染色が科学的に研究されることを見直されること・リサイクル可能なポリエステル布を草木染で染められるよう改良すること、という2つの軸のもと本研究を行った次第である。草木染による染色では化学染料の合成にかかる二酸化炭素排出を削減できるだけでなく、化学染料による染色で生じている排水問題をゼロにできるというメリットがある。[2]

1.1.2 草木染布の衰退と今後の活路

前節に記したように二酸化炭素排出量を削減可能など、草木染による染色は優れた点が多いが、実際は衰退する一方である。そこで、まずは実験的研究の前に、衰退していった原因を文献から推察し、今後の草木染技術の活路を検討した。草木染技術に関する文献を調査するにあたって、実際に文献として明確な資料を多く見つけることができたのは藍についてのみであった。そこで文献調査は草木染を代表する藍染について行った。

まず、図 1.1 に都道府県農業基礎統計から抜粋して作成した藍の作付面積と収穫量の全国推移を示した。[3]1883年～1961年を対象年度であるが、途中グラフ表記のない年度は統計データがなかった。

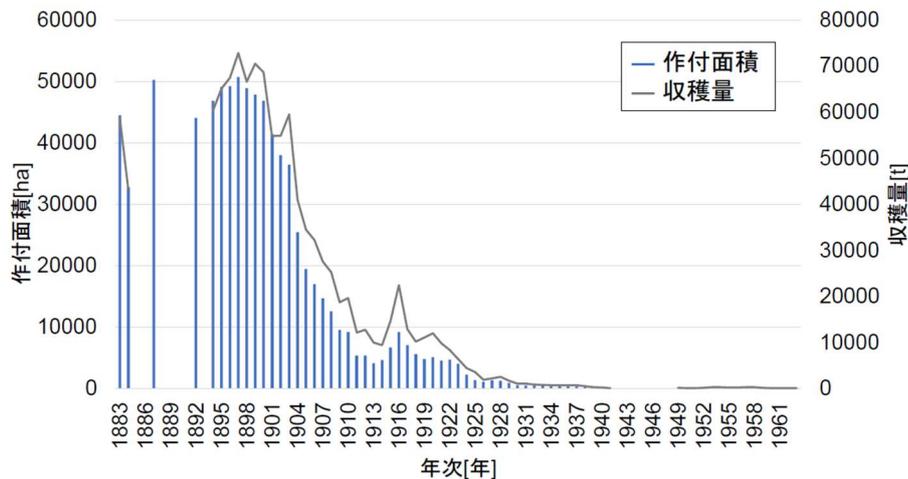


図 1.1 藍の作付面積と収穫量の推移(全国)

作付面積に対する収穫量(生産効率)が向上したと判断できる年度はなく、ほぼ比例して増減していることがわかった。1897年に作付面積と収穫量の最大ピークがあるが、30年以内で1/10まで収穫量が落ち込んでいる。しかし1916年にも再びピークが訪れ、一時的ではあるが多少の回復傾向にあった。このデータと社会情勢を照らし合わせ、藍の生産の衰退について考察すると、1897年頃藍に変わるインディゴの工業的合成が経済的に可能となり市販されたことが大きいと考えた。1913年頃には、合成インディゴが草木染め染料よりも安価に生産されるようになった。しだいに手軽で安価な方へと代替されていったものと想像する。[4]また、1916年頃の一時的な回復期は、1914年～1918年での第1次世界大戦の影響があったと推測できる。1916年には第1次世界大戦のため染料輸入が途絶える事態にあったことから、藍の生産を余儀なくされたと考えられるからである。一方で染料輸入の停止を受けて、化学染料の国産化が始まった。1910年代以降には国内での染料工業は順調に発展したため、再び藍の生産は衰退の一途をたどっていったと考えられる。[5]

さらに、高知工科大学の所在地の香美市土佐山田町での藍の生産に関しても限られた数冊の文献があったため、上記に関連する事項のみまとめた。明治初期の『高知県香美郡町村誌 佐岡村』に藍染に関連する記載が見られ、1897年(明治30年)調査で葉藍が1240貫(約4.65t)収穫されたと記されていた。[6]加えて、『山田文化小史』には1897年～1901年が、山田藍(佐岡地区含む一帯)の最盛時代であったと述べられている。[7]これらの年代は全国的な生産のピークにもあたる。また、藍染の衰退に関して、昭和58年4月12日の高知新聞の記事(『フラフに庶民の心意気』)には、「土佐山田町談議所のあたり、ここには明治初期に十四、五軒を数える藍染め師がいた。だが時代の流れは大半の藍工場の姿を消した。」と記載されていた。[8] 図1.1には全国区分での調査のみ具体的数値で示したが、都道府県農業基礎統計の他地域区分によるデータ・土佐山田町の文献を鑑みて、全国推移に見られる傾向が日本国内すべての地域で一樣に起こっていたと考えられる。

次に近年での藍の収穫量を『政府統計の総合窓口(e Stat)特産農作物の生産実績調査』より抜粋したデータを用いて図 1.2 のグラフに起こした。[9] 作付面積も収穫量も非常に少なくなっており大きな年次変動はないが、さらなる衰退に追い込まれている。

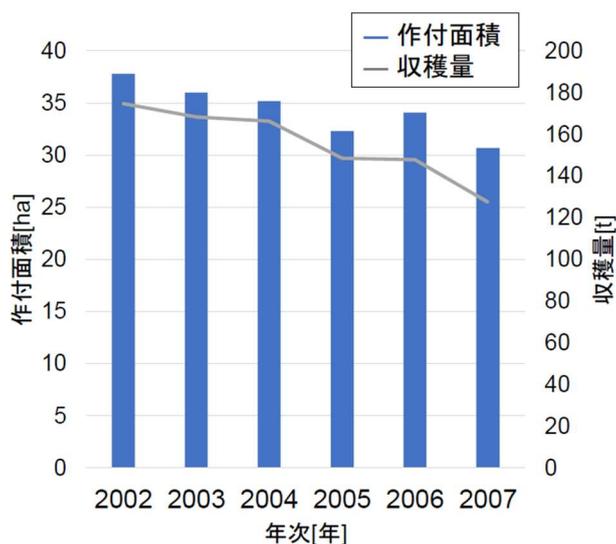


図 1.2 藍の近年における収穫量

1960 年代以降は、水俣病をはじめとする公害問題があり工場排水に対する対応が求められてきた社会情勢があった。1990 年代以降、染色工業でも環境問題の顕在化から排水等の対策が強化された。[10] 排水問題を生じさせないという利点を生かし、草木染による染色が見直される可能性があったと考えるが、すでに技術として衰退していた草木染が再びさかんになることはなかった。1990 年代以降の収穫量は 1897 年のピーク時の約 400 分の 1 まで減少している。[9]

草木染の中でももっとも普及していた藍染における状況を紐解いた。ここから、草木染としての利点よりも、安価で安定的に大量生産が可能な化学染料が重宝され置き換わっていったとわかった。しかし環境負荷削減の重要性は年々高まっており、今こそ草木染技術を見直すべきだと考える。

1.2 研究目的と技術骨子

1.1 節の内容を踏まえ、本研究では古くからある草木染技術を見直し、将来の衣類製造等における環境負荷低減を目指すことを目的とした。

1.1 節では草木染の利点として二酸化炭素排出の削減や排水問題の解決を挙げたが、一方で欠点としては光に対しての劣化のしやすさ（以下、耐光堅牢度の低さ）があると言われている。ただし耐光堅牢度の測定は大型の測定器を必要とするため一般的に行われる測定ではなく、正確な根拠はほとんど見られない。測定を普及させるための紫外線照射装置作製を本研究で試みた。また、草木染の新活用に向けたポリエステル布のプラズマ表面処理について実験を行い草木染技術の将来性の提示をしようと試

みた。ポリエステル布はポリエチレンテレフタレート(PET)で作られる繊維からなる布である。PETはリサイクル性に優れ、ほぼ損失することなくリサイクル可能な化学繊維である。しかしポリエステル布は色素の定着条件が悪く染色が難しい布である。特に化学染料では濃染（のうせん）が可能になっているが、草木染では難しい。6割以上が廃棄される衣類の現状を変えるためには、リサイクル可能なポリエステル布が容易に染色できるようになることがひとつの解決策になると考えている。

1.3 本論文の構成

本論文は全5章で構成される。第1章では研究背景、目的を詳細に記した。第2章では草木染布の作製手順と分析手法を示す。第3章では草木染布の耐紫外線堅牢度の測定方法として紫外線LEDを用いた照射系を試みた。紫外線照射装置の作製と照射効果の分析について記す。第4章ではポリエステル布の草木染への適用に向けたプラズマ表面処理とその処理結果の分析について記す。第5章で総括する。

第2章 草木染布の染色と評価

草木染布の作製にあたっての手順は、科学的に最適化されてきた歴史がない。また、染色用に作製された染料液を分析することや、染色された布を分析することもほとんど例がない。本研究での草木染布の作製手順、本研究で行った染料液と染色された布の分析を第2章に記す。

2.1 草木染布の作製

2.1.1 草木染布の作製準備

草木染布を作製するにあたり、必要な設備や準備物は、容易に手に入るものだけで完結する。以下の表 2.1 に草木染布の作製にあたり必要な準備物と目安量を要点の記載とともにまとめた。

表 2-1 草木染布の作製における準備物

準備物	目安量
SUS304又はSUS305製の鍋	1個
SUS304又はSUS305製のボウル	4個
箸(アルミ・鉄以外)	1膳
絹布・絹糸	x g
綿布・綿糸	x g
草木染料(生又は乾燥)	生：100g～、乾燥：5g～
水(脱イオン化水)	生：100g→1.5L、乾燥：5g→200cc
アルミ媒染剤(焼ミョウバン)	x × 6%程度
鉄媒染剤(木酢酸鉄液)	x × 3%程度

草木を煮出す工程・その後の染色過程の際に使う鍋およびボウルは染色に影響のないよう、耐蝕性に優れておりアルミや鉄を含まない SUS304 (18-8 ステンレス) 又は SUS305 (18-10 ステンレス) を使用する。工程中の作業は箸ひとつで行える。鍋やボウルと同様に SUS304 又は SUS305 製の箸であることが望ましいが、本研究においてはアルミや鉄を含まないことを原則として、竹製の割り箸を使用した。

草木染では絹布(けんぷ)を容易に染められるため、本研究の実験においては絹布を使用した。再現性を担保するため、絹布は JIS L 準拠 染色堅牢度試験用添付白布の絹 2-1(6 匁)を使用している。他に草木染で比較的染まりやすい繊維としては、羊毛・絹・綿がある。これらはいずれも天然繊維であり、合成繊維と比較して表面の凹凸が圧倒的に多く色素が絡みやすい。さらに図 2.1 に示すように、羊毛や絹はプラスに帯電しやすい性質を持ち、マイナスに電離する色素を表面に吸着しやすい性質である。綿は帯電しにくい素材のため、羊毛や絹と比較すると染まりにくい。後の第4章では次世代を担う草木染布の開発のため、ポリエステル布を染色する実験を試みている。

ポリエステル布は本来、合成繊維かつマイナスに帯電する繊維のため非常に染まりにくいものである。

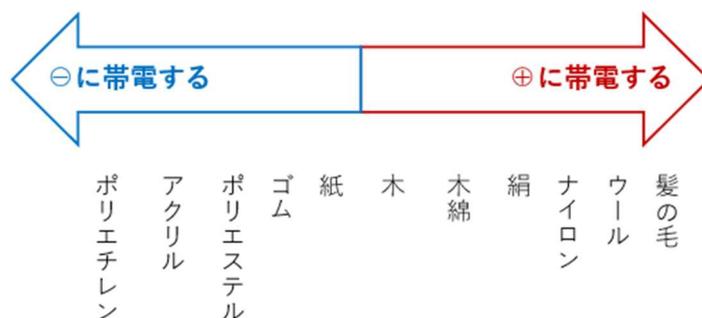


図 2.1 布地の帯電しやすさ[11]

草木染料として用いる植物としては、地域固有の植物ないし生産された植物を刈り取った物(水分を含む生の状態)が従来である。しかし、本研究では実験の再現性をできる限り高めるため、株式会社誠和の乾燥染料（乾燥西洋茜）を使用した。乾燥品のため、年間を通じて品質が安定しており、また長期保管できる利点がある。

染料を煮出す水は、金属イオンや塩素を極力含まない脱イオン化水を使用した。布と色素の媒介を担う媒染剤（ばいせんざい）には、アルミ媒染剤と鉄媒染剤を使用した。アルミ媒染剤には大塚製薬株式会社の焼ミョウバン($AlK(SO_4)_2$)を布の重さの 6%程度で使用した。鉄媒染剤は株式会社誠和の木酢酸鉄液を布の重さの 3%程度で使用した。

2.1.2 草木染布の作製手順

草木染を作製する手順は、伝統的に伝えられてきているものであり、経験則で確立されてきた背景がある。したがって科学的根拠の明確でない手順や数値設定が多い。本研究では本学の所在する土佐山田町で、草木染作家として活躍されている西峯久美氏の助言をもとに、草木染の標準的・伝統的なレシピに基づき、草木染布の作製工程を研究開始前に明確に設定した。図 2.2 が本研究の染色工程の概要である。

図 2.2 の工程①から説明する。まず、SUS304 の鍋に脱イオン化水を沸かし、95 °Cで保温して染料の草木を入れた。染料を煮出す時間は 95 °Cで 15 分間とした。この煮出した染料液を「一番液」と呼ぶこととする。工程②では、別の鍋にさきほどの 80%の水を注ぎ 95 °Cにし、一番液を取った後の草木を再度 95 °Cより 10 分間煮だす。これを「二番液」と呼ぶ。「一番液」と「二番液」を混ぜ合わせ、最終的な染料液とした。工程③で染料液を 55 °Cにし、工程④で染色対象の布を染料液に浸した。布全体に染料液がいきわたるように度々かき混ぜながら、室温で 20 分放置した。20 分間の染色後、染料液から布を取り出してよく水洗いした。

工程⑤では、色素を布に定着させやすくするため、媒染剤を溶かした液体に、布をたびたびかき混ぜながら 10 分間浸した。鉄媒染液あるいはアルミ媒染液を試験布が十分に浸る量作製した。鉄媒染は布重量 3%の木酢酸鉄液を、アルミ媒染は布重量 6%

の焼ミヨウバンを使用した。なお、媒染液は染料液と等量の脱イオン化水を使用して溶かし作った。10分後、布を媒染液から取り出してよく水洗いした。

工程⑥で、鉄媒染した布とアルミ媒染した布を別々に、再び 55 °C に加熱した工程④の染料液に 20 分間浸した。この手順は、媒染を染色の工程の間に挟むことから中媒染と呼ばれる。最後に布をよく水洗いしてから乾かした。

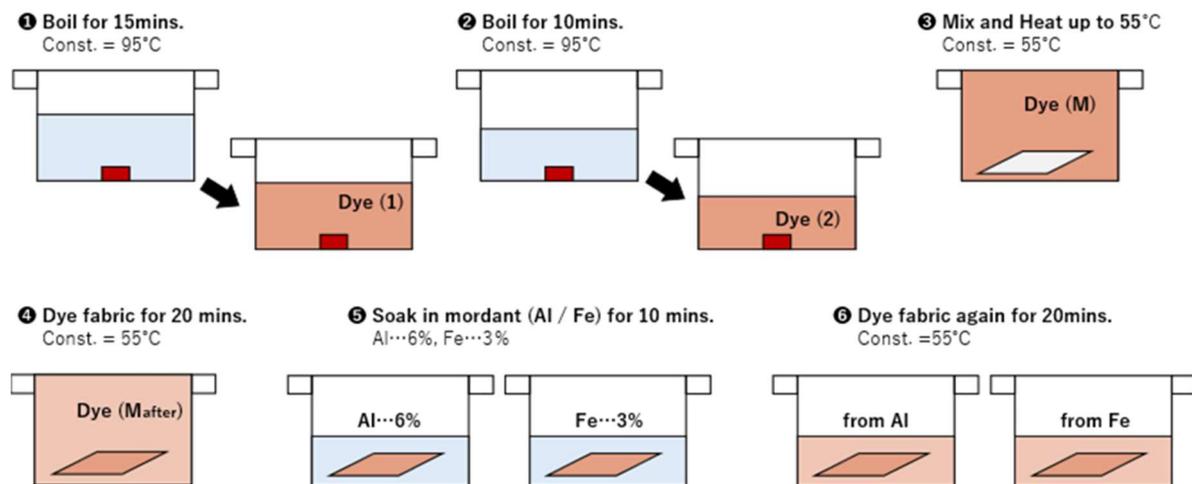


図 2.2 草木染による布の染色工程の概要

本研究では行っていないが、さらなる色止めをする手法も伝統的に伝えられてきた。木綿布であれば酢水(水 1L に大 1 の割合)を、絹布であれば塩水(水 1L に大 1 の割合)に漬けることで、さらに色素を安定させることができると言われている。

2.2 分光光度計を用いた草木染染料液の分析

2.2.1 液体の吸光度の測定

草木染料から染料液を作製した後、染色工程前の染料液および染色工程で変化していく染料液の色成分を分光測定で測定した。前節で示した草木染布を作製する工程において、4 mL ずつの染料液を各工程からガラス製保存容器に抽出したものを測定する。本研究では分光測定器として、紫外可視分光光度計（株式会社日立ハイテクサイエンス製、U-3900、測定可能波長 190 nm～900 nm）を使用した。装置内部と分光経路の構成を図 2.3 に示す。図 2.3 には光路長 10 mm の石英セルをセットできるサンプルホルダーを試料室に設置し、リファレンス用の石英セルとサンプル用の石英セルを設置した場合を示した。

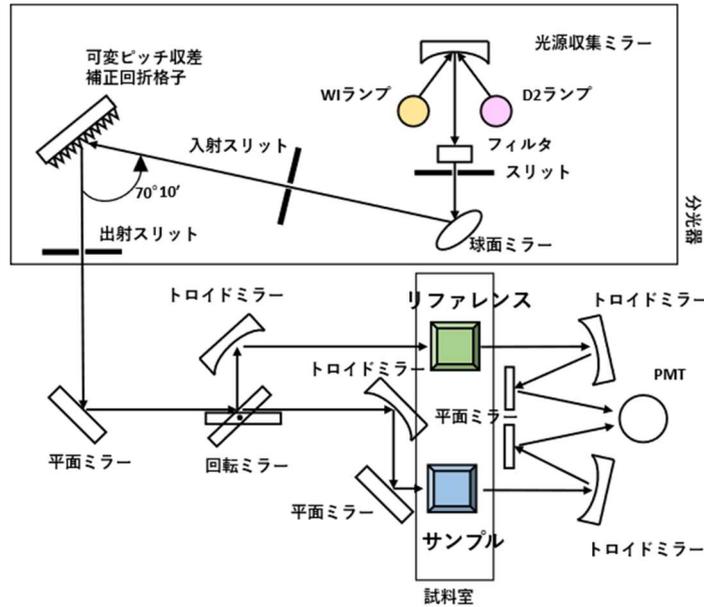


図 2.3 ダブルビーム型紫外可視分光光度計内部図[12]

光源は 340 nm～900 nm に一定強度の連続スペクトルをもつヨウ素タンゲステンランプ (WI ランプ) と、185 nm～360 nm に適した重水素ランプ (D₂ランプ) の 2 種類を用いた[13]。2 種類のランプの切換波長は 325 nm～370 nm の間で任意に選択できる。切換を必要とする波長域を測定する際は、本研究では 340 nm を切換波長とした。光源を安定させるため、実験時は仕様書どおりに、電源を入れて 2 時間以上経過させてから使用した。

光源から出た光は集光され、回折格子とスリットからなる瀬谷-波岡モノクロメータに入り、単色光に分光される。ここまでの範囲が図 2.3 上部の枠で囲った分光器部である。出射スリットを通過した単色光は、回転ミラーを通じてリファレンス側とサンプル側に分岐し供給される。常にリファレンスを参照しながらサンプルを測定することができるダブルビーム型の光度計である。試料室に配置した試料を単色光が通過し、光電子増倍管(PMT)が信号として検出する。最後に分光器付属の純正ソフトウェア UV Solutions for U-3900 を経由して、信号を吸光度(Abs)等の試料の光特性を表す数値として算出し保存する。また、試料室のステージ上にはセルホルダーを装着し、リファレンスとサンプルに光路長 10 mm で全波長域における透過率が 80%以上である石英セルをセットした。なお、石英セルの透過率が 80%未満の場合は、無リン酸洗浄剤 decon90 で洗浄した。

このダブルビーム型紫外可視分光光度計は、サンプル側とリファレンス側を高速で切り替えながらほぼ同時に測定して比較し、ソフトウェア上でデータ処理している。入射光強度 $I_0(\lambda)$ に対し、出射光強度 $I(\lambda)$ を考える。入射光強度に対する出射光強度を透過率 $T(\lambda)$ といひ式(2.1)のようにあらわせる。

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = T(\lambda) \quad (2.1)$$

透過率 $T(\lambda)$ が 1 以下の値であることから、その常用対数をとると必ず負の値になる。吸光度 $A(\lambda)$ は、透過率 $T(\lambda)$ の常用対数における大きさである (式(2.2))。式(2.2)を変形し、吸光度 $A(\lambda)$ から透過率 $T(\lambda)$ に変換する式(2.3)が得られる。

$$A(\lambda) \equiv -\log T(\lambda) \quad (2.2)$$

$$T(\lambda) = 10^{-A(\lambda)} \quad (2.3)$$

紫外可視分光光度計のソフトウェアはリファレンス側のビーム強度として $I_0(\lambda)$ を、サンプル側のビーム強度として $I(\lambda)$ を測定し、式 (2.1) で得られる透過率 [%] または式(2.2)を用いて透過率から算出される吸光度を測定することができる。

2.2.2 染料液の吸光度測定

2.1.2 節の手順に基づいて草木染料から染料液を作製し、絹布の染色に使用した。表 2.2 に示した各工程から染料液を抽出して吸光度を測定し、含まれている色素の分布を確かめる。表 2.2 に添えた写真は、左から Dye(1)、Dye(2)、Dye(M) である。4 種類それぞれの染料液は、草木の破片等の水に溶解しない物質を含むため、静置して溶解しない物質を沈殿させた。上澄みを石英セルに 3 mL ずつ注ぎ、紫外可視分光光度計で吸光度測定した。図 2.4 に染料液の吸光度の測定結果を示した。

表 2.2 各染料液試料の抽出工程

試料名	抽出工程
Dye(1)	染料を煮立て作製した1番液を抽出
Dye(2)	染料を新たに煮立て作製した2番液を抽出
Dye(M)	Dye(1)とDye(2)を5:4で混ぜ合わせた液
Dye(M _{after})	Dye(M)で染色を終えた後の染料液

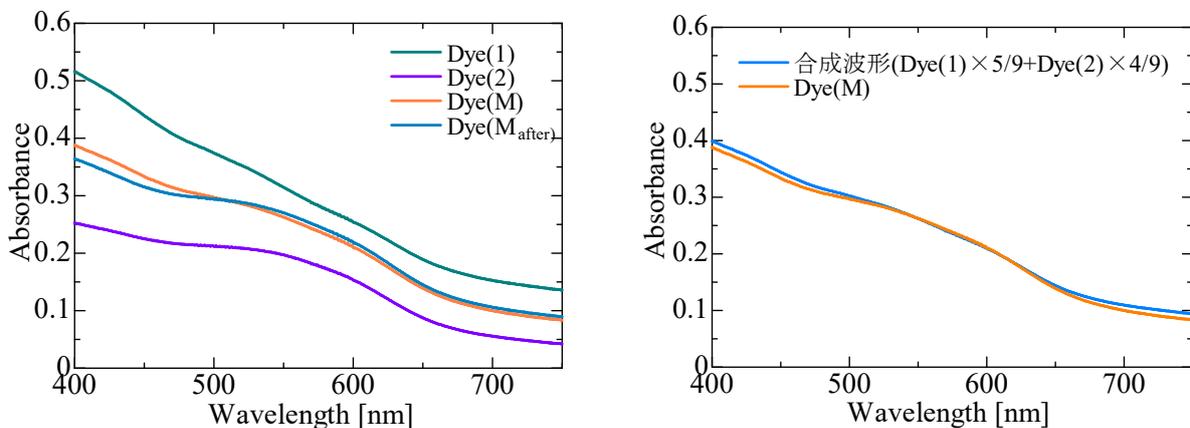


図 2.4 染料液の染色後の吸光度変化

図 2.4 の左図には、染料液ごとの吸光度を示している。Dye(1) (染料の 1 番液) は Dye(2) (染料の 2 番液) より吸光度が全波長域で大きいことから、色素の含有濃度がより高いことがわかる。また、Dye(2)は 500~600 nm になだらかなピークを持っており、黄色を中心とした緑~赤 (550~600nm) の色素が優勢になっている。

草木染の染色の基本として、1 番液と 2 番液を混合したのちに染色する手法が普及しているが、それは混合した際に色がより安定するからだと予想される。さらに、草木染の一般論として、1 番液には赤系の色素が溶けだしやすく、2 番液では黄系の色素が優勢になると言われている。本実験結果からも、1 番液は色素の含有濃度は高いが緑から赤の成分の抽出が十分にできていないことがわかった。濃度のより高い 1 番液に、色素を補完する 2 番液を混合して、最終的な染料液にする手法は理にかなっていると考えられる。

図 2.4 の右図は、1 番液の吸光度グラフと 2 番液の吸光度グラフを、混合比をもとに和算した合成値グラフと、1 番液と 2 番液を混合した染料液の Dye(M)のグラフとを重ね書きしたものである。違いが認められるがおおむね再現している。

2.2.3 染料液と媒染液の pH 測定

染色工程においては、水溶液の pH の値によって、抽出される色素・布に定着する色素が異なると言われている。染色工程で用いる染料液や媒染剤について、微量サンプル(0.1 mL~)での滴下測定が可能な pH メータ (アズワン、LAQUA twin) で pH 測定した。表 2.3 に測定対象とその pH 値をまとめた。

表 2.3 溶液の種類とその pH 値

溶液名	pH
脱イオン化水	7.7
染料液① (1番液)	7.7
染料液② (2番液)	7.7
染料液③ (1番液と2番液の混合)	7.7
染料液④ (染料液③の染色後)	7.7
アルミ媒染液	3.4
鉄媒染液	4.5

染料を煮出す前の脱イオン化水を測定したところ、pH=7.7 となりほぼ中性であった。染料を煮出し、染料液の pH 値を測定したが、その pH 値は変わらず pH=7.7 を保った。染色と染色の間で布を漬ける媒染液は、アルミ媒染液・鉄媒染液ともに酸性であった。

2.3 分光光度計を用いた染色した絹布の分析

2.1.2 節の手順に基づいて草木染料から染料液を作製し、2.2 節で分析した染料液を用いて絹布を染色した。染色で定着した色素の判定や、定着量の確認が反射率スペクトルの色情報から判断できるか検討した。

2.3.1 試料布の分光反射率測定

2.2.1 節に記した紫外可視分光光度計(株式会社日立ハイテクサイエンス製、U-3900、測定可能波長 190 nm~900 nm) を反射率測定においても使用した。反射率測定時は、図 2.3 で石英セルのホルダーを設置していた試料室に、Φ60 積分球付属装置を配置する。積分球内では、試料用の開口部以外の面では入射した光のほぼ 100%が内壁で反射される。積分球の仕様は図 2.5 のとおりである。標準白色板をリファレンス、サンプルの開口部に設置し、反射率 100%のベースラインを定める。本研究での測定対象は布であるため、試料布を透過する光成分も大きい。そのため、試料布はサンプルの開口部に、標準白色板の上に重ねるように挟んで測定をした。

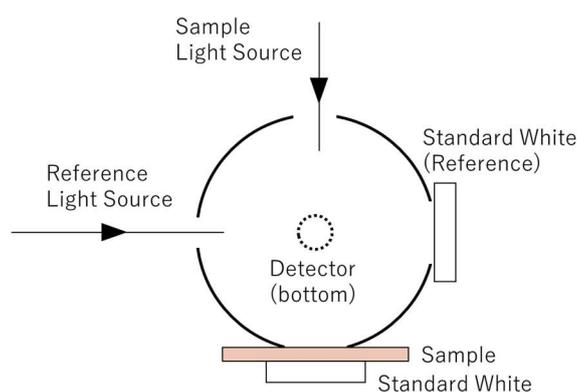


図 2.5 積分球を用いた試料布の反射率測定

2.3.2 様々な染料で染めた絹布の分光反射率測定

はじめに、条件の異なる染色を施した試料布が明確に異なる反射率スペクトルを持っているか調べることにした。そこで、以下の表 2.4 の 12 種類の草木染布を試料布として測定した。黄色をベースとする染め色を持つ自生の草木を、本学の近隣の里山から 3 種類採取して本実験の染色に使用した。すべての試料の色が黄味に染まっているが、表 2.4 に添付した写真のとおり、目視で判別することが可能な色の違いがあった。図 2.6 は分光光度計で測定した反射率スペクトルを、染料植物ごとに重ね書きしたグラフである。なお、反射率 100%で定義した標準白色板に対して、絹と綿の染色前の布は全波長域で 90%以上の反射率を持ち、純度の高い白色であった。

染料植物の違いで含まれる色素が異なることから、それぞれの植物がまったく別の反射率スペクトルを呈すると予想していたが、実際に測定したところ図 2.6 で示されるとおり大きな違いは認められなかった。また、同じ染料植物の試料布でも別のピー

ク位置が見受けられることから、同じ植物を使っても、染色条件によって定着する色素の分布が異なる可能性があると考えられる。さらに、鉄媒染は草木染においてより黒色に近い色に染める手法であるため、反射率は同条件のアルミ媒染より低いと予想していた。しかし、特にヒメコウゾやヨモギのグラフを見ると、アルミ媒染と鉄媒染の差異があまり確認されなかった。反射率の測定結果からピーク位置とピーク強度を読み取り、色素の同定や色素の定着量の確認をすることはできなかった。

表 2.4 使用した試料布の種類と染色結果

	生地繊維		染料植物			媒染剤	
	絹	綿	ヒメコウゾ	コブナグサ	ヨモギ	アルミ	鉄
1	○		○			○	
2		○	○			○	
3	○		○				○
4		○	○				○
5	○			○		○	
6		○		○		○	
7	○			○			○
8		○		○			○
9	○				○	○	
10		○			○	○	
11	○				○		○
12		○			○		○

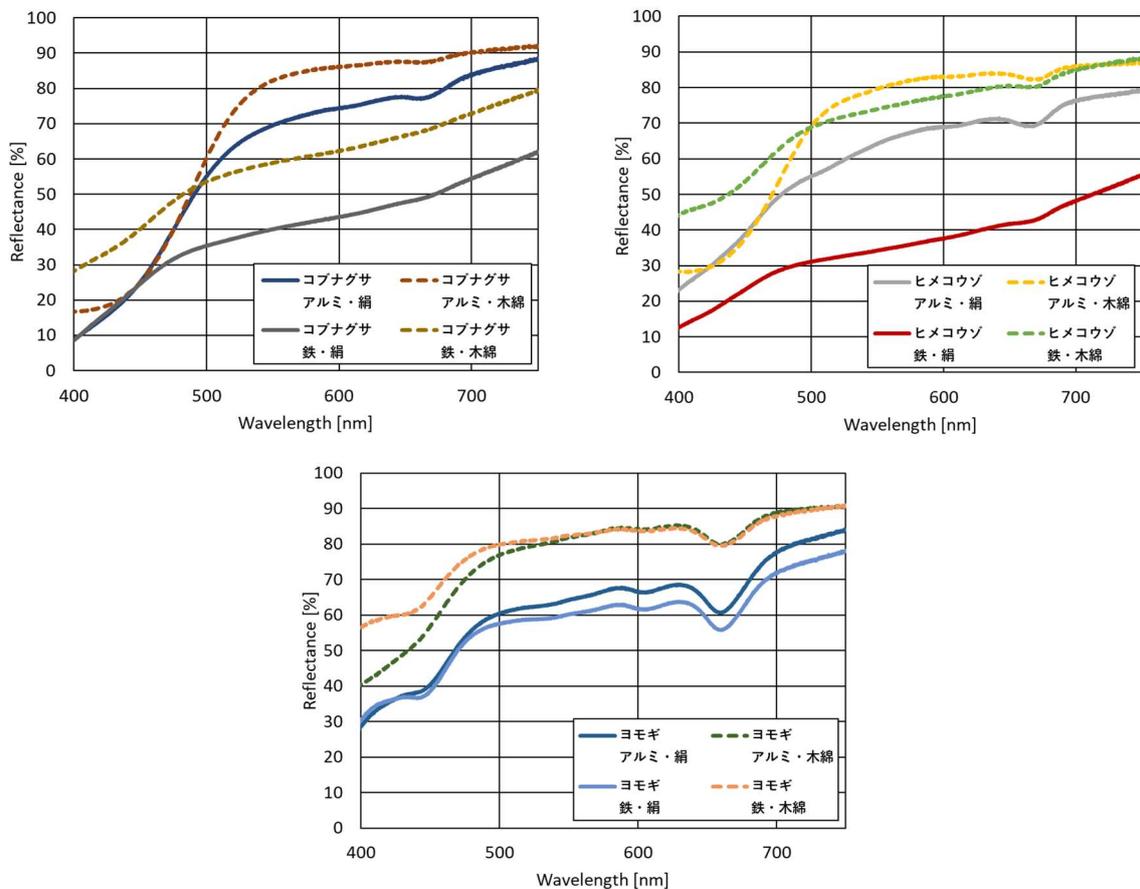


図 2.6 染料植物ごとの試料布の反射率スペクトル

2.3.3 乾燥西洋茜で染めた絹布の分光反射率測定

2.2.2 節で述べたように、色素の種類や定着量の判断といった目的には反射率スペクトルを用いることが難しい。そこで、本実験で用いる染料植物は乾燥西洋茜のみに絞ることとした。前節で利用した自生の染料植物とは異なり、乾燥西洋茜は年中安定して使うことができるためである。また図 2.7 に示したように、絹布をアルミ媒染と鉄媒染で染めた時の反射率スペクトルの違いが明らかな染料でもあった。アルミ媒染時は 420 nm 付近にピークを持つが、鉄媒染時ではなだらかなピークが 450 nm 付近にある。アルミ媒染時は 490 nm 付近で反射率の低いピークがあるが、鉄媒染時では見られない。

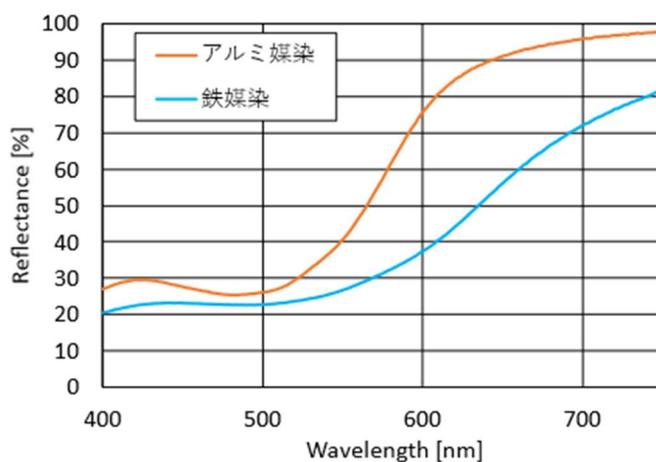


図 2.7 乾燥西洋茜で染めた絹布の反射率スペクトル

第3章 耐紫外線堅牢度測定の簡便化

本章では、草木染布の懸念点としてあげられることの多い紫外線に対する堅牢度の低さについて分析した結果を記す。耐光堅牢度は JIS 規格で定められており[14]、キセノンアーク灯光(全発光波長範囲)を照射した際の布の退色度合を表すものである。JIS 規格の耐光堅牢度は、連続な数値としてではなく 5 等級で評価される。等級評価は、あらかじめ用意された JIS 規格のグレースケール基準と試料布とを目視で比較し決定される。最も耐光堅牢度が高い評価は等級 5 であるが、一般的に草木染布は良くても等級 3 程度しかないと言われている。[15] 3.1 節では紫外線照射装置の構成について記し、布表面の色の分析について 3.2 節、3.3 節にまとめる。

3.1 紫外線照射装置の作製

紫外線に対する堅牢度の低さについて実験するため、前段として紫外線照射装置を作製した。その仕様検討から構成までを本節に記す。

本研究ではキセノンアーク灯光の照射時、紫外線によってのみ布の変色が起こっているものと仮定し、耐光堅牢度ではなく耐紫外線堅牢度として実験を行う。また本研究は草木染布の科学評価の浸透を 1 つの目的としている。大型試験機である JIS 規格で指定されるキセノンアーク灯は用いず、近年普及してきた小型の紫外線 LED (以下 UVLED) を検討する。

3.1.1 太陽光スペクトルと紫外域の発光強度

紫外線劣化を生じさせる光源は、本来その現象を起こしている太陽光を模擬するものであることが求められる。そこでまず、太陽光の発光スペクトルをハンディの分光光度計 (Ocean Optics 製、USB2000+) で測定し、紫外線の強度と発光波長を調べた。強度は分光光度計固有の生データの単位[count/s]を、標準光源 (ハロゲンランプ・重水素ランプ) を測定して作成した絶対強度較正係数 (光ファイバーを含む) により、分光絶対照射強度[$\mu\text{W} / \text{cm}^2 \cdot \text{nm}$] の単位に変換した。図 3.1 は、筆者の測定データと文献値[16]を重ね書きしたものである。ここで示している太陽光スペクトルの測定データは、太陽光の発光強度が分光光度計の測定可能強度を上回ることから、ND フィルタでその強度を 1/10 に落として測定し、測定後に改めて 10 倍したものである。

実測のスペクトル強度は 500 nm 付近のピーク波長において、文献値の 2/3 程度となっていた。これは太陽光の高度、測定時のファイバーのとりつけ角度等の測定条件の最適化が出来なかったことが原因であると考えられる。しかし、測定した日の平均的な発光スペクトルであったことから、このスペクトルを比較データとして採用したい。また、このスペクトルから地表に降り注ぐ太陽光中の紫外線の波長範囲は 300~400 nm であることがわかる。

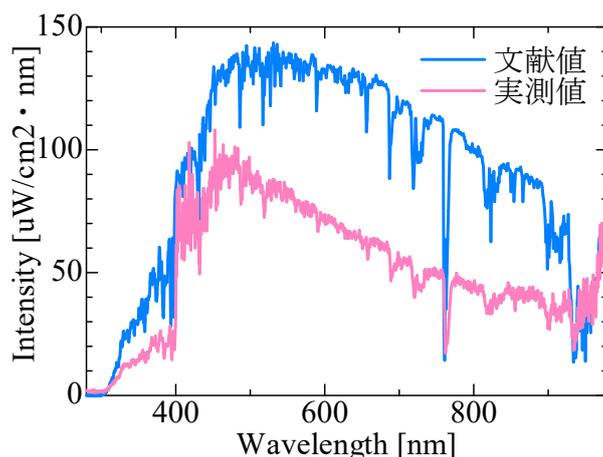


図 3.1 太陽光の文献スペクトルと実測スペクトル

さらに、この太陽光の実測スペクトルから紫外域の光パワー密度を求めた。実測の太陽光での測定波長域での光パワー密度は $48.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、そのうち紫外域での光パワー密度は $1.75 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であった。

3.1.2 紫外線照射用の光源選定

次に、太陽光紫外線の模擬光源として使える UVLED を探す。UVLED を数種類用意し、その紫外線の発光波長域と強度を分光光度計で測定した。LED の発光強度は電流に依存するので、定格電流 20 mA で光らせる適切な抵抗を選び、 9 V の角型電池を用いて LED を光らせた。測定の光強度は、出射光が広がって放射されるため角度が大きくなるほど、LED から光ファイバーの距離が離れるほど、小さくなってしまう。よってブレッドボードに設置した LED の素子に光ファイバーを直付けして測定した。

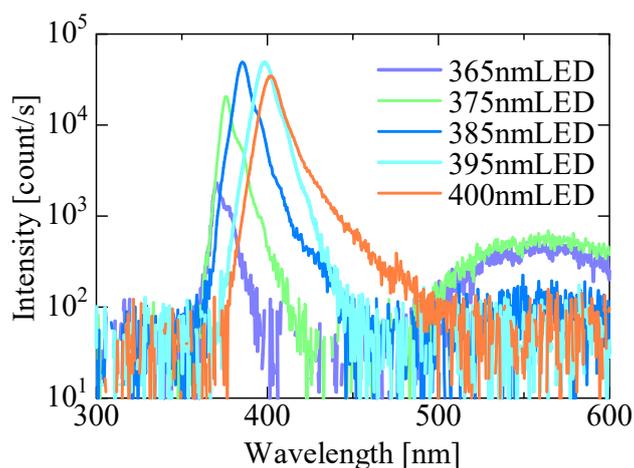


図 3.2 砲弾型 UVLED5 種類の比較

まず、ピーク波長が 365 nm 、 375 nm 、 385 nm 、 395 nm 、 400 nm の 5 種類の砲弾型 UVLED の比較を図 3.2 に示す。すべての UVLED が仕様に記載されたピーク波長を単一の大きなピークとして持っているが、それぞれの UVLED は異なる特徴を有する。

365 nm LED および 375 nm LED は、385 nm LED に重なるようなスペクトルを持っていた。385 nm LED に光学フィルタを施したものと推測される。400 nm LED ではスペクトルのテールが可視域に及んでいた。紫外線劣化を起こす装置としては、発光強度がより強く、波長がより短い UVLED が好ましい。この 5 種類から選択する場合、385 nm LED が最も適すと考える。

次に、ピーク波長が 275 nm、385 nm、395 nm の 3 種類の LED の比較を図 3.3 に示した。図 3.3 はスペクトル形状だけでなく、発光強度も明確に示す目的で、絶対強度に校正したデータでプロットしている。

まず、385 nm と 395 nm の紫外線については、太陽光にも含まれている紫外線であることから、太陽光の紫外線を模擬する光源として有力であると考えていた。しかし、光パワー密度を計算すると、385 nm LED で $252 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、395 nm LED で $310 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。これは太陽光に含まれる紫外線のパワー密度として算出した $1750 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ のおよそ $1/7 \sim 1/5$ である。紫外線による布の変色をこれらの光源で模擬する場合、単純に見積もれば、太陽光で行う場合の $5 \sim 7$ 倍の時間を要することとなる。

275 nm LED は地表に降り注ぐ太陽光にほとんど含まれない波長域にあるが、深紫外域の UVLED として唯一普及しているものであることから比較した。これは砲弾型ではなくチップ型の UVLED である。275 nm LED についても同様にパワー密度を求めたところ、 $883 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であり太陽光の $1/2$ 程度であることがわかった。強度はこちらも太陽光に比べて不足している。

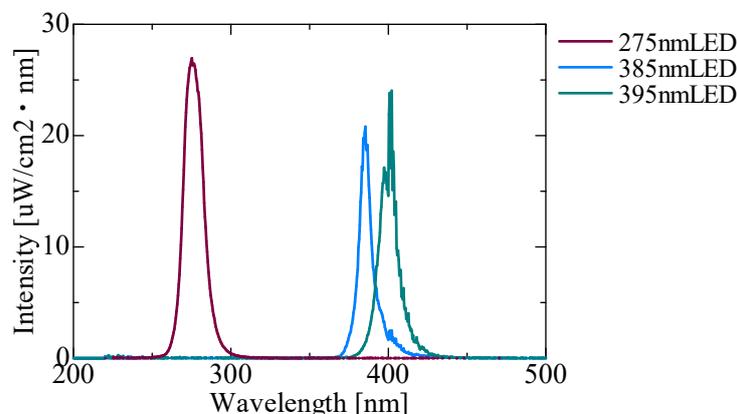


図 3.3 UVLED の絶対強度の比較

改めて、JIS 規格に採用されているキセノンアーク灯では、適切なフィルタを施すと太陽光のスペクトルを全波長域で模擬する光源を得ることができる。また、紫外線 (300~400nm) の照射強度は、約 $5000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ で太陽光の 4 倍程度であることから加速試験ができる。しかし、光源に冷却設備を必要とすること等の理由から、耐光堅牢度を測定する装置はおよそ $1.5 \text{ m} \times 1.5 \text{ m} \times 2 \text{ m}$ の大型の試験機になる。耐光堅牢度の測定を簡便化し普及させるためには、UVLED が使えることが望ましいと考える。

前述のとおり、385 nm と 395 nm にピークを持つ UVLED の強度は太陽光の紫外線強度の $1/6$ 程度にとどまった。275 nm LED が呈する紫外線は太陽光の紫外線強度の

1/2 程度は強度があった。275 nm LED は、地表に降り注ぐ太陽光を模擬する波長選択としては望ましくないが、短波長のためその他の UVLED に比べて光子エネルギーが大きい。光源の光子エネルギーが大きいほど、草木染布上の化学結合の切断を起こしやすいことから、色素の変色もまた起こしやすいと考え、本実験では 275 nm LED を紫外線照射装置に組み込むことに決定した。

3.1.3 紫外線照射用の定電流回路作製

変色反応を実験可能な時間で生じさせた 275 nm LED を本研究では採用した。紫外線照射強度を安定させるため、以下の図 3.4 に示した概要図および写真の紫外線照射用の電源回路並びに照射ユニットを作製した。

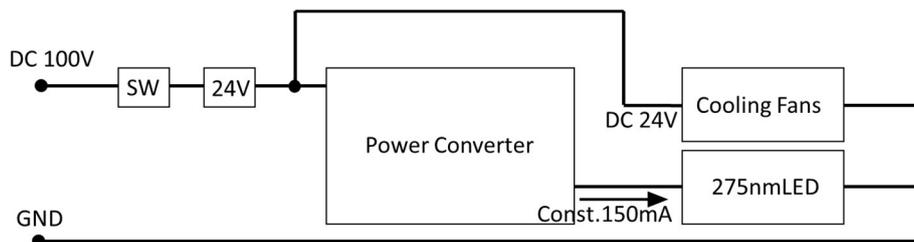
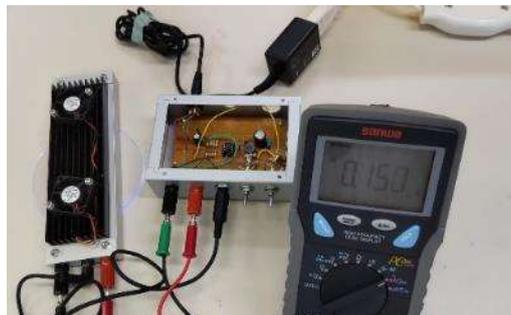


図 3.4 紫外線照射装置の概略図

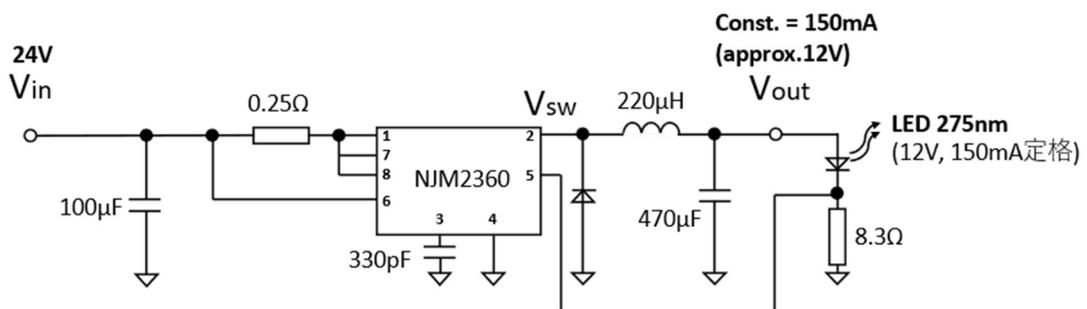


図 3.5 150mA 定電流を生成する電源回路

まず、ON/OFF スイッチを後付けした AC-DC アダプタを用いて AC 100 V を DC 24 V に変換して、電源回路基板に電力を供給する。電源回路基板は、275 nm LED チップの定格電流である 150 mA 一定を出力できるように設計したものである。図 3.5 に、

電源回路の回路図を示した。NJM2360 の DC-DC コンバータの IC チップを利用して作製した降圧チョッパ回路を利用した。NJM2360 の 5 番ピンのフィードバック信号による 1-2 番ピン間のスイッチング制御により、150mA 一定の電流を生成して UVLED モジュールに供給した。図 3.6 に電圧の出力波形を示す。スイッチ ON 状態は、電源電圧を出力し、インダクタで電圧降下して 12V 出力となる。スイッチが ON の後 OFF になると、還流ダイオードが ON となり、インダクタの電圧が出力される。引き続きスイッチ OFF のまま、インダクタの蓄積エネルギーが無くなり還流ダイオードの電流が無くなると、出力電圧が観測される。電流が低下するとフィードバック信号によりスイッチが ON となる。

電源回路基板からは 2 つの経路に分岐させており、150 mA 一定の電流をおよそ DC 12V で UVLED モジュールに供給しながら、同時に UVLED モジュールの背面のアルミ放熱板に取り付けた 2 つのファンには DC 24V の電力を供給した。ファンはスイッチの切り替えにより、図 3.7 に示す簡単な抵抗を用いた回路で強/中/弱の 3 段階で風量を変えられるようにし、UVLED の長時間連続点灯が安定して行える設計にした。SW2 のみ ON にすると、60 Ω の抵抗が負荷になり、ファンへの電力供給は 2/3 になる。SW1 と SW2 を ON にすると 180 Ω の抵抗が接続されファンへの電力供給は 1/3 になる。

また、UVLED モジュールを固定したアルミケースは、距離 15 mm 一定で照射できるように加工した。UVLED から草木染布までの距離が近いほど照射強度が大きいが、紫外線照射効果の測定時に直径 1 cm 以上の測定範囲が必要であり、必要な照射距離の最短が 15 mm であったためである。図 3.8 に側面図を示した。

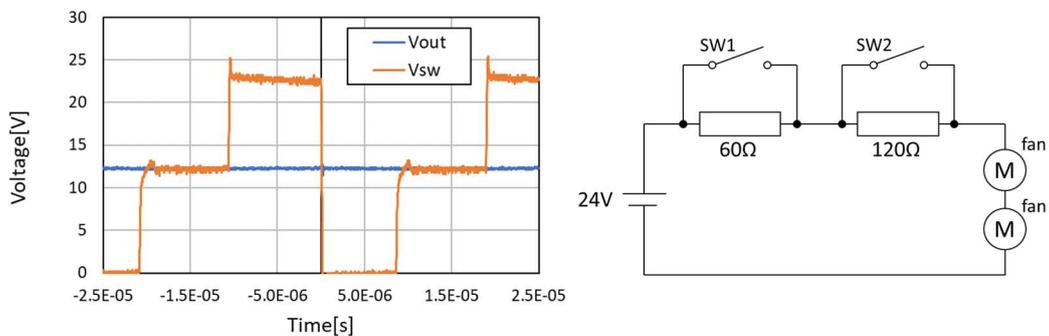


図 3.6 電源回路の出力電圧波形 図 3.7 ファン風量を変更する追加回路

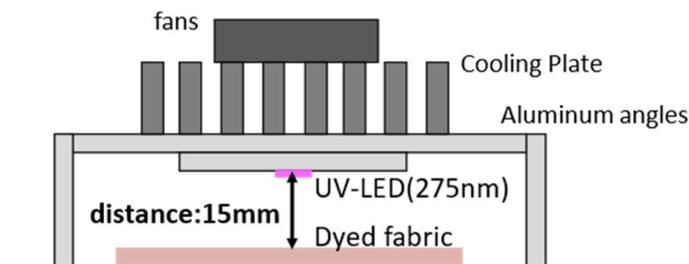


図 3.8 電源回路に接続した UVLED 照射ユニットの断面図

3.2 分光光度計を用いた分光反射率と耐紫外線堅牢度

等級評価で判断される JIS 規格のものと異なり、本研究では紫外可視分光光度計により布表面の色を分析する。そこで JIS 規格に準ずる等級評価は用いず、分光光度計で測定した反射率データをそのまま利用することとする。

紫外線は 275 nm LED を用い、試料布は最も濃く染まった絹布・西洋茜・鉄媒染の条件で作製した。試料布から 15 mm 離して 24 時間連続で紫外線を照射し、試料布の色の変化を測定した。測定結果は図 3.9 のとおりである。紫外線照射前と照射後の反射率スペクトルが交差していることから、紫外線の照射で起こる変色は、色素が布表面との結合を剥がされて脱色する（すなわち反射率が増加する）だけでなく、色素が別の状態に遷移して反射率が悪くなる変化も含まれていると考えられる。しかし図 3.9 の 400 nm 以上の波長領域を見れば、可視域については脱色による反射率の増加のみ生じていると言える。目視では図 3.9 に添付した写真のように、LED 直下の直径 8 mm ほどの円範囲で、アカネ染めの朱色から脱色あるいは黄変したことが見てとれた。本研究では反射率スペクトルを、図 3.10 に示したような RGB 等の目視で人が感じる光の情報に関連付けることはできなかった。

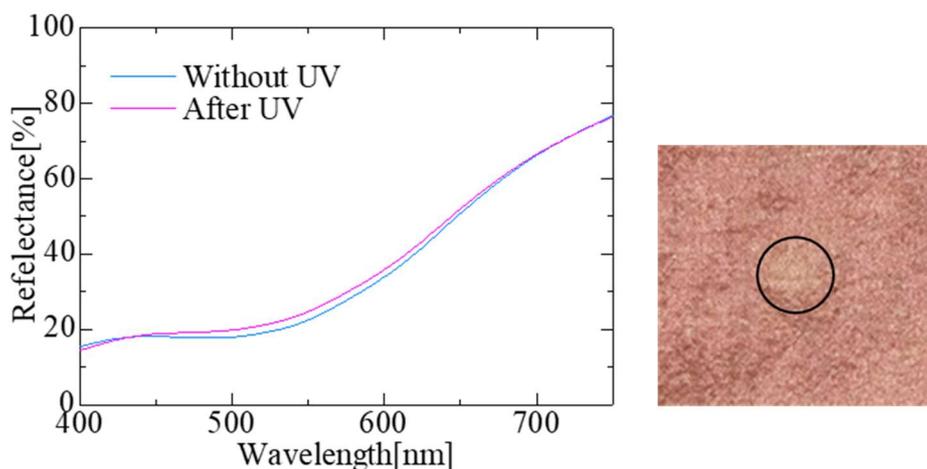


図 3.9 紫外線照射した試料布の反射率スペクトル

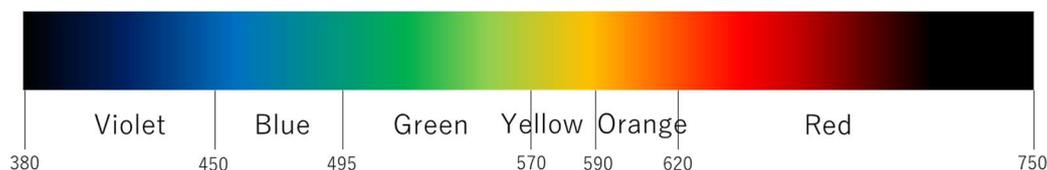


図 3.10 光の波長と人が感じる色の対応

第4章 表面改質したポリエステル布の草木染

大気圧プラズマを用いて表面改質をする手法が、草木染分野におけるポリエステル布の加工に絞っても数件研究されてきた。[17] また、本研究室の先行研究においてもポリエチレンテレフタート(PTFE)の表面改質が研究されてきた。[18] 本研究は、大気圧プラズマの照射によってポリエステル布の表面改質をし、その処理が草木染でポリエステル布を染色する前工程として有用であるか確かめることを目的とした。

4.1 大気圧プラズマによるポリエステル布の表面改質

4.1.1 大気圧プラズマ照射装置の概要

大気圧プラズマを照射する装置として、2種類の装置を使用した。図 4.1 に示した装置は、誘電体バリア放電プラズマ（以下、DBD プラズマ : Dielectric Barrier Discharge Plasma）を起こす装置である。DBD プラズマは、0.3 mm 厚のガラス板を 2 mm の距離で固定しその間に発生させた。ガラス板 2 枚の外側に 10 mm 幅の銅テープを貼り付け、銅テープに配線をして高圧電源につなぐ。高圧電源は 25 kHz で動作しており、電圧 10 kV 一定で使用した。ガスはアルゴンガス(G1)を使用し、マスフローコントローラーで 500 sccm に制御してガラス板の間に流した。先行研究の条件を参考に、20 °C に保った脱イオン化水あるいは 5%エタノールを含む脱イオン化水に、アルゴンガスをバブリングさせながらガスを導入する条件でも実験した。[18] DBD プラズマの照射範囲は 10 mm×10 mm の正方形の範囲である。

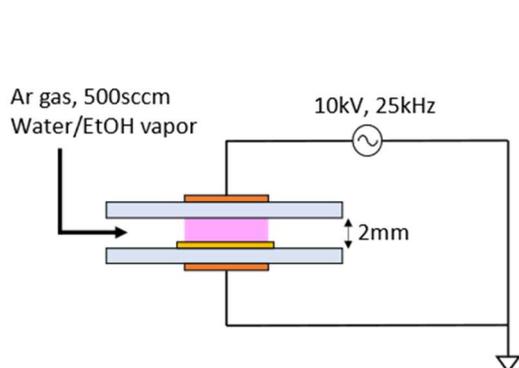


図 4.1 DBD プラズマ照射装置

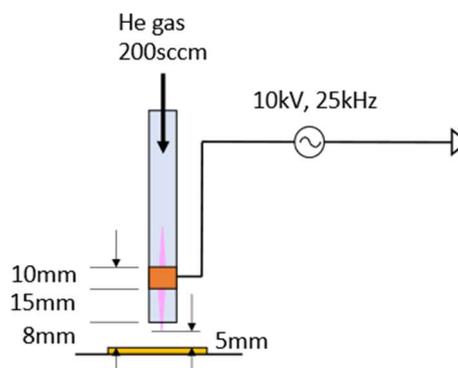


図 4.2 大気圧プラズマジェット

図 4.2 に示した装置は、大気圧プラズマジェットである。直径 4 mm、内径 2.4 mm のガラス管に、幅 10 mm の銅テープを巻きつけて作成した。銅テープはガラス管の下端から 15 mm の位置に巻き、ガラス管の下端はステージから 8 mm 離して固定した。高圧電源は DBD プラズマ装置と同様、25 kHz、10 kV で使用した。ヘリウムガスはアルゴンガスより高価であり、できるだけアルゴンガスを使うことが望ましいと考えるが、大気圧プラズマジェットではより放電しやすいヘリウムガス(G1)を使用する必要があった。ガス流量は 200 sccm に制御した。照射範囲は直径 5 mm の円範囲である。

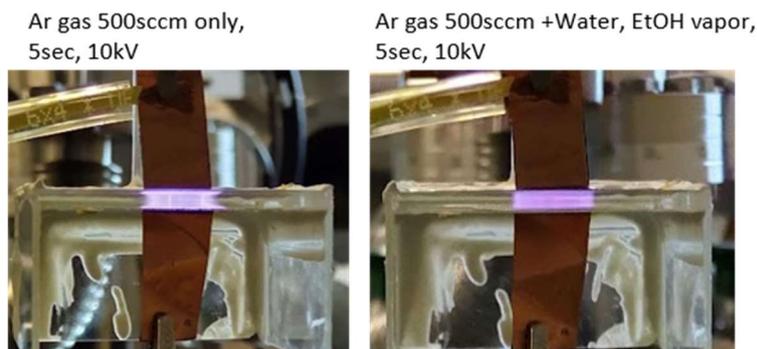


図 4.3 条件の異なる DBD プラズマにおける状態の違い

また、図 4.3 に DBD プラズマの条件ごとのプラズマ状態の違いを示した。アルゴンガスのみで放電させた場合、プラズマ内に柱上のスポットが確認できる。プラズマ照射が均質ではないことが想定される。一方で、水とエタノールの混合液にバブリングさせて供給したアルゴンガスによるプラズマは、写真で判断できるムラが見られないことから、より均質なプラズマが照射できる条件は水・エタノール混合の条件であると考えられる。

プラズマ処理をしたポリエステル布に水を滴下した状態を図 4.4 に示した。処理範囲の 10 mm×10 mm の範囲にのみ水が広がった。プラズマ処理により親水化したと判断できる。

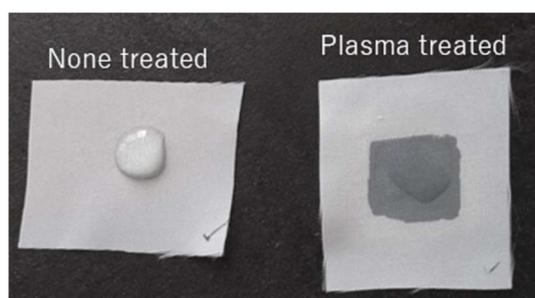


図 4.4 プラズマ処理部の親水化

4.1.2 水接触角を用いた表面改質の評価

大気圧プラズマを照射し表面改質をすると、PTFE の親水性が向上するという結果が報告されてきた。[18] ポリエステル布に対して同様の実験を行いプラズマ処理の効果の有無を確かめる。効果の大きさを数値化するため、ポリエステル布に垂らした水滴の接触角を測定して比較する。水接触角は図 4.5 の角度 θ で定義する角度であり、水滴の接線と布表面との成す角度である。水滴の頂点と布表面との接触端が成す角度 α を測定し、水接触角 θ は角度 α から図中の式を用いて求めた。

$$\text{接触角 } \theta = 180 - \alpha$$

$$\alpha = 180 - 2 \cdot \gamma$$

$$\theta = 2 \cdot \gamma$$

$$\gamma = \frac{180 - \alpha}{2}$$

$$\theta = 2 \cdot \frac{180 - \alpha}{2}$$

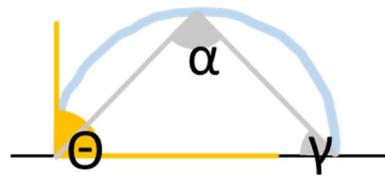


図 4.5 水滴の接触角の定義とその導出

マイクロピペットで水 1 μL をポリエステル布に滴下し、水滴の側面から光学顕微鏡のピントを合わせ、滴下の 10 秒後に水接触角を測定した。図 4.6 に各条件における水接触角の顕微鏡写真をまとめた。プラズマ処理をしていない標準のポリエステル布に水滴を垂らしたところ、水接触角は 97.53° であったが、10 秒後の測定時には 89.04° になっていた。撥水性のある物質と言えるほど大きな水接触角ではないが、図の通り水がほとんど染みこまない状態である。アルゴンガスのみ DBD プラズマ処理を 10 秒施した試料では、滴下の 3 秒後に水接触角は 35.32° にまで減少した。アルゴンガスのみ DBD プラズマ処理と比較して、アルゴンガスに 20°C の水蒸気を混合して行った 10 秒の DBD プラズマ処理がより効果が大きかった。エタノールを 5% 混合するとさらにプラズマ処理の効果が増大した。

また、大気圧プラズマジェットを用いて処理した実験を比較する。大気圧プラズマジェットを用いることは、DBD プラズマ処理に比べて照射位置を正確に選択できる利点があると考えていた。しかし大気圧プラズマジェットで処理した場合、アルゴンガスに水・エタノール混合蒸気を含んだ DBD プラズマの 10 秒間の処理と同等の効果をj得るために、30 秒間処理する必要がある。処理時間が 3 倍かかること、使用するガスが高価なこと、照射範囲が狭いことを考慮し、大気圧プラズマジェットによる処理は実用性がないと判断した。したがって 4.1.3 節以降では、主に DBD プラズマを用いた表面処理でポリエステル布表面を改質していく。

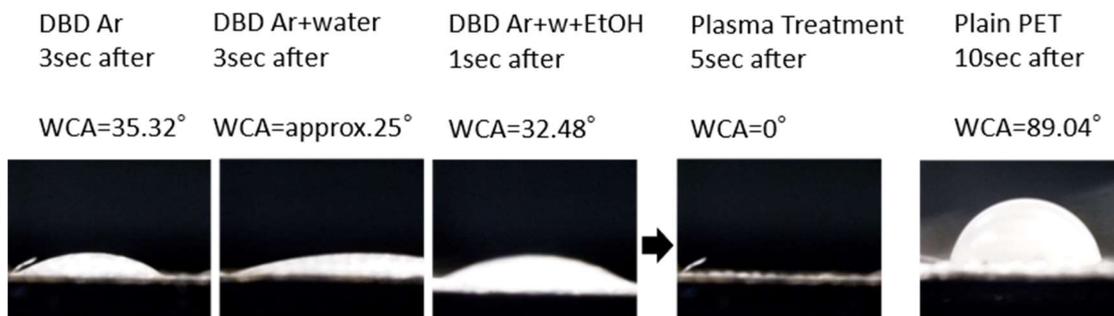


図 4.6 DBD プラズマ処理と水接触角

4.1.3 ポリエステル布の表面状態の顕微鏡 / SEM 分析

ポリエステル布の表面改質をプラズマ処理で行い、プラズマ処理後の表面状態を光学顕微鏡で撮影した。処理条件は 4.1.2 節と同じである。プラズマ処理によって、繊維表面の構造が破壊されたり、繊維自体が溶けてしまったりしていないか確認するためである。光学顕微鏡でポリエステル布を見たところ、図 4.7 の写真を撮影できた。この写真からポリエステル布を構成するポリエステル繊維の直径が約 $14\ \mu\text{m}$ であることがわかった。また、この写真からプラズマ処理の前後での構造の違いは読み取れなかった。

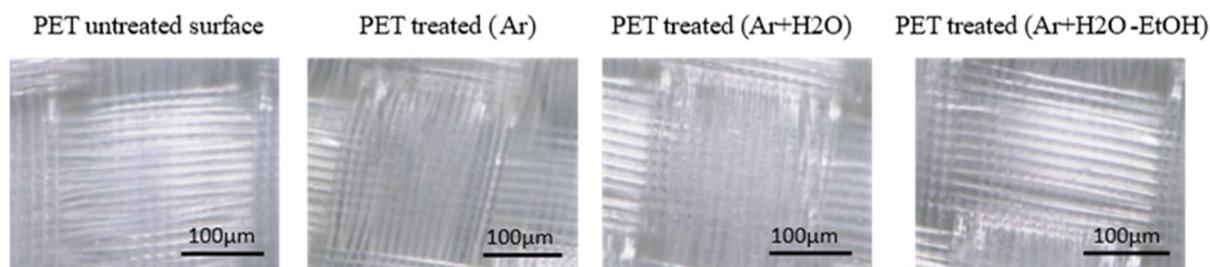


図 4.7 DBD プラズマ処理前後のポリエステル布の表面状態

図 4.7 は、光学顕微鏡の最大倍率で撮影したものであったが、ポリエステル布の繊維構造の詳細を確認するに足りない。そこで、詳細な表面構造を判断するために走査電子顕微鏡（以下 SEM : Scanning Electron Microscope）を使用した。電子線を照射することで構造を確認する SEM では、絶縁物であるポリエステル布をそのまま見ることができない。ポリエステル布をシリコンウエハ上に固定し、30 秒間の金スパッタをした。金スパッタの厚みは $9\ \text{nm}$ ほどで、繊維の構造よりはるかに小さく今回 SEM で見たスケールでは影響しない。

金スパッタしたポリエステル布を SEM で見たところ、チャージアップして像が流れてしまったが、図 4.8 のように構造を捉えることができた。光学顕微鏡では捉えられなかった繊維の詳細な構造が図 4.8 の左図で確認できた。SEM 画像で捉えた繊維の太さも約 $14\ \mu\text{m}$ であり、光学顕微鏡で確認できた繊維の太さが最小単位であったことがわかった。

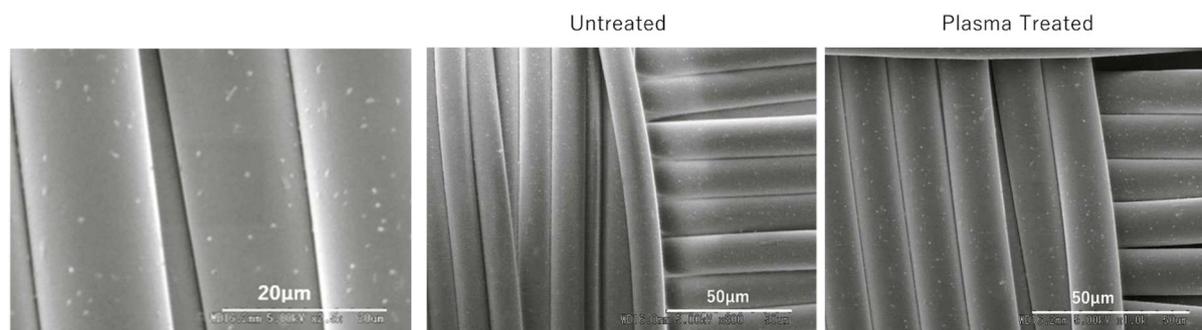


図 4.8 ポリエステル布の SEM 画像

繊維 1 本 1 本の表面に微小な白い粒子状構造が見られるが、これは繊維の製造段階で生じるポリエステルオリゴマーではないかと推察する。先行研究で JIS 規格品の同じポリエステル布が用いられていたため SEM 画像を比較したところ、図 4.8 の SEM 画像と同様の構造が見られていた。[19] SEM 画像も光学顕微鏡画像と同じくプラズマ照射の前後で撮影したが、構造の変化は見られなかった。

プラズマ照射後に撮影した光学顕微鏡画像や SEM 画像で、繊維のヒビ割れ等の組織破壊がなく、繊維の溶解も見られなかったことから、大気圧プラズマ処理は、繊維の構造をそのままに、表面改質を行える優れた手法であることが明確になった。また、ポリエステルの融点が約 120 °C であるため、使用した DBD プラズマが 120 °C 未満の低温処理であることもわかった。

4.2 ポリエステル布表面改質の FTIR 分析

4.2.1 FTIR 分析装置での測定

前節のとおり、大気圧プラズマで処理したポリエステルの表面状態は、光学顕微鏡や SEM で捉えるマイクロスケールで変化が確認できるものではなかった。そこで次に、プラズマ処理がポリエステル布にもたらす変化を、物体構造ではなく化学結合の変化で測定したい。

フーリエ変換赤外線分光法を用いた測定器である日本分光株式会社の FT/IR-6100 (以下、FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy) を用いて化学分析を試みた。FTIR では、波数ごとに試料の反射率を測定する。特性吸収帯と呼ばれる 4000~1500 cm^{-1} の範囲では、ピークの波数とピーク形状からどのような官能基があるかを推測することができる。今回使用した FTIR の測定法は ATR 法 (全反射法) で、プリズム表面に密着させた試料布に光が若干もぐりこんで吸収されてから反射する。その全反射光を測定することで、試料表層部の吸収スペクトルが得られる。図 4.9 に測定手法の概要を表した。

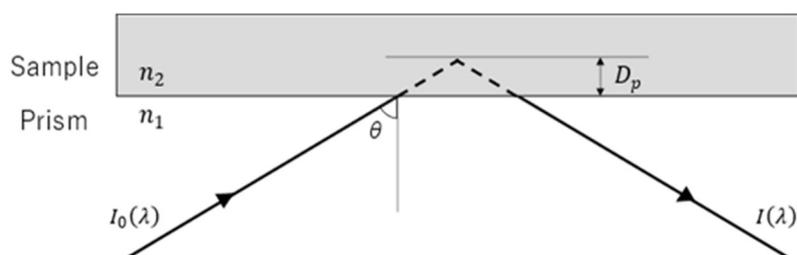


図 4.9 ATR 法を使用した FTIR 測定の概要

大気圧プラズマによる表面改質は、極表面でのみ生じる。そこで表層で FTIR 測定をするために、プリズムにはゲルマニウムを選択した。ゲルマニウムは屈折率 $n_1 = 4.0$ であり、ダイヤモンド等の別のプリズムと比較して屈折率が高い。試料の屈折

率は $n_2 = 2.8$ がゲルマニウムプリズムで測ることのできる上限値 [20] だが、参考資料 [21] をもとに、今回使用したポリエステル布の試料は $n_1 = 1.5$ 程度であると推測する。これらの条件から、試料への測定入射光 $I_0(\lambda)$ のもぐり込み深さ $D_p[\mu\text{m}]$ は、以下の式(4.1)で算出される。[20]

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1} \left\{ \sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

$$D_p = \frac{\lambda}{\sqrt{23} \cdot \pi} \cong 0.0664\lambda \quad (4.2)$$

入射光の入射角 θ は 45° に設定したので、屈折率の条件も合わせると、もぐり込み深さ D_p は波長 λ を変数とする式(4.2)で計算できる。もぐり込み深さ D_p は図 4.10 のグラフに示す値であり、波数が $4000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 、すなわち波長 λ がおよそ $2.5 \sim 6.7 \mu\text{m}$ において、 $166 \text{ nm} < D_p < 465 \text{ nm}$ であることがわかった。繊維 1 本あたりが SEM 画像より約 $14 \mu\text{m}$ であったことから、直径の 1/100 オーダーの表層部を測定していると算出できた。

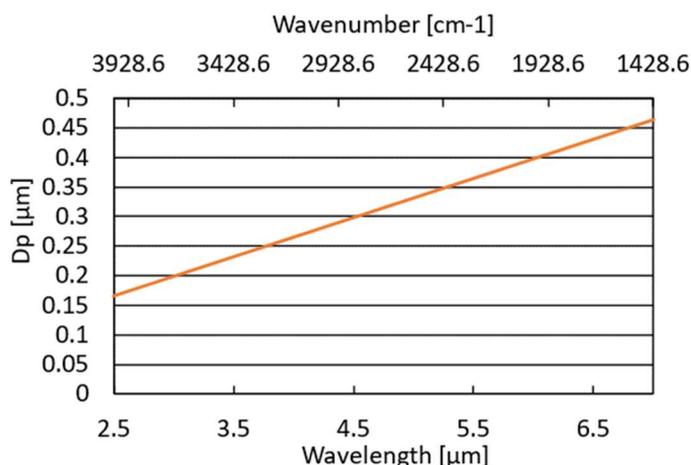


図 4.10 測定時の入射光もぐり込み深さ

4.2.2 FTIR 分析の結果と考察

FTIR 測定を行った試料布は、未処理の試料と 3 種類の条件で DBD プラズマ処理した試料である。DBD プラズマ処理は、アルゴンガス 125 sccm 一定で行い、ダミーサンプルで水接触角が 0° になっているのを確認した。アルゴンガスのみ、 20°C の水蒸気を加えたアルゴンガス、 20°C の水と 5% のエタノールの蒸気を混合したアルゴンガスの 3 条件でプラズマを発生させて 10 秒間処理をしたサンプルである。

ポリエステル布はポリエチレンテレフタレート (PET) でできている。図 4.11 に PET の化学構造式を示した。また、FTIR 分析の結果を図 4.12 にまとめ、明確に表れた各ピークに対応する化学結合を付した。

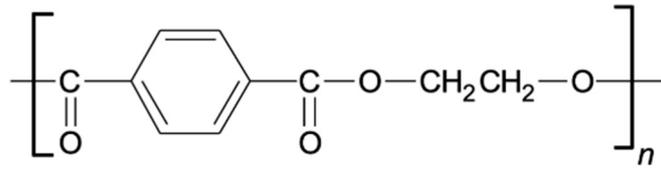


図 4.11 ポリエステル布の化学構造式

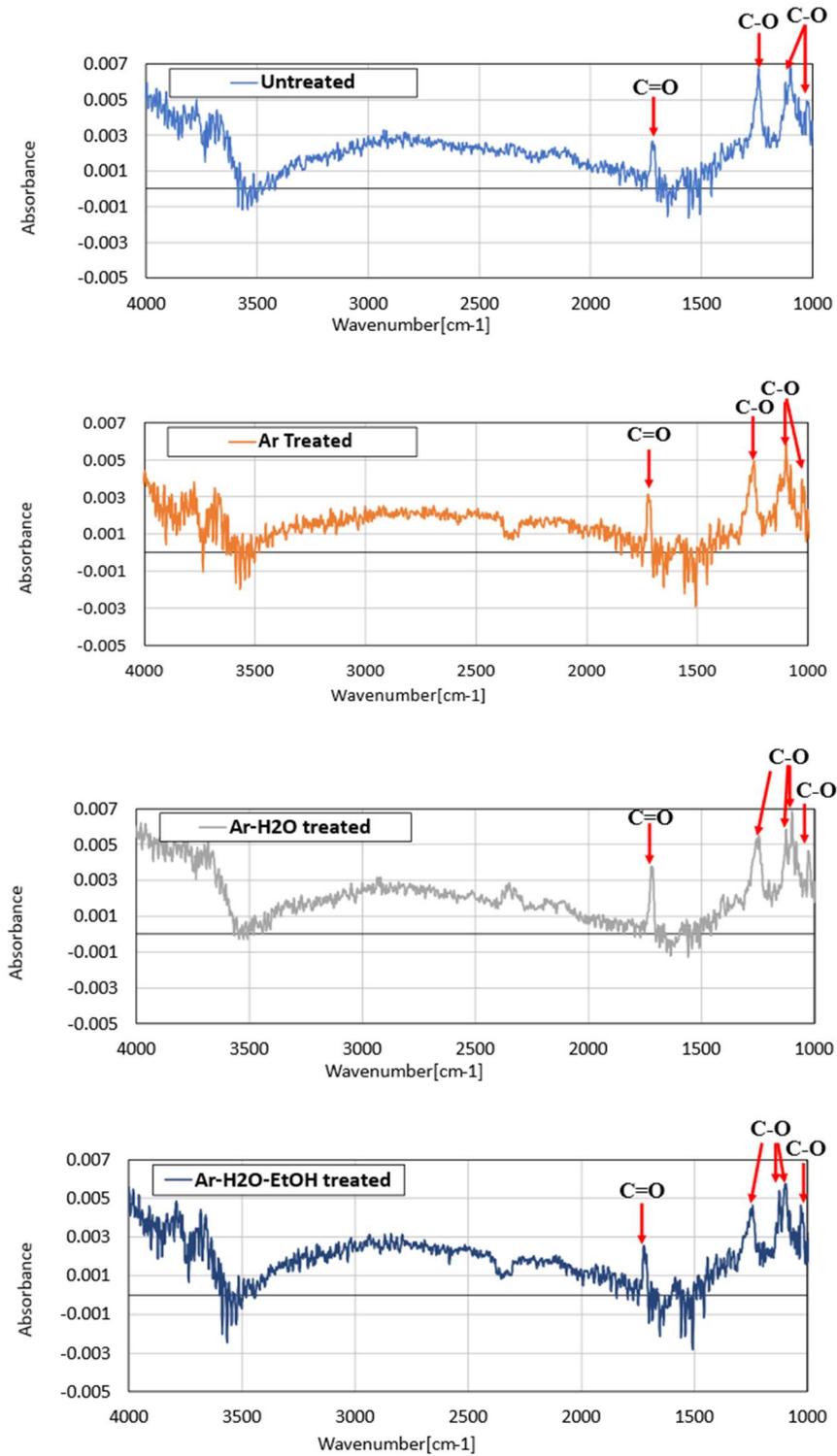


図 4.12 各条件での FTIR 分析結果

FTIR 分析は、試料室をベースラインが安定するまで真空排気した。二酸化炭素が 2350 cm^{-1} 付近に、水蒸気が $4000\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ と $2000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ に赤外吸収を持つためである。試料を入れ替えた際も再び真空排気して測定したが、 2350 cm^{-1} 付近にピークが表れた。このピークは同じ試料を測定しても安定しなかったことから、試料に由来するものではなく、二酸化炭素に由来するものだと考える。さらに、図 4.10 の化学構造式のとおり PET は C・O・H のみの有機化合物であり特徴的な元素を含まないこと、参考文献[22]より得た表 4.1 にある様々な種類のピークが含まれていること、が要因でピークの分離は難しい。

表 4.1 ピーク波数と対応する化学結合

Wavenumber [cm-1]	Chemical Binding	
2930	メチレン基	C-H非対称伸縮
2855	メチレン基	C-H対称伸縮
1715	エステル基	C=O伸縮
1505	ベンゼン環	環伸縮
1240	芳香族エステル基	C-O伸縮
1095	エステル基	C-O伸縮
725	ベンゼン環	C-H面外変角

表 4.1 に示したピークを図 4.11 と照らし合わせると、C=O 結合、C-O 結合に由来するピークが確認できる。C-H の結合に由来するピーク、ベンゼン環に由来するピークは明確に見られなかった。4 つの試料を比較したが、ピーク位置やピーク強度に大きな差異がなかったため、条件間での化学結合変化を FTIR 分析では見られなかった。

測定深さは算出値で $166\text{ nm} < D_p < 465\text{ nm}$ であるが、プラズマ処理による表面改質は表層 100 nm ほどと言われている。FTIR のスペクトルは、測定深さが処理深さの数倍あったために主にバルクの信号であり、プラズマ処理による最表面の化学結合の変化が分析できなかったと考えられる。すでに測定深さはゲルマニウムのプリズムを利用して最小にしていたため、つぎに、FTIR 分析ではなく XPS 分析を試みることにした。

4.3 ポリエステル布表面改質の XPS 分析

FTIR 分析よりもはるかに測定深さの小さい X 線光電子分光法(XPS)での分析を試みることにした。プラズマ処理深さがおよそ 100 nm と言われているのに対して、XPS 分析での測定深さは 6 nm ほどしかない。FTIR 分析と異なり、プラズマ処理した最表面のみ測定対象にできると考えられる。

4.3.1 XPS 分析装置での測定

XPS 分析では島津製作所の KRATOS AXIS-HS XPS で Al $K\alpha$ 線を用いて測定した。

試料布は表 4.2 に示した 5 条件で 2 サンプルずつ、計 10 サンプル作製した。すべての試料布のプラズマ処理部を 5 mm×5 mm の大きさにカットし、シリコンウエハ上にカーボンテープで凹凸のできないように固定した。シリコンウエハを図 4.13 のように XPS 分析装置のステージにカーボンテープで配置した。また、ポリエステル布が帯電することでピークシフトが生じる。Charge Neutralizer で C1s の最大ピークを用いて横軸のシフトを補正した。

表 4.2 ポリエステル布のプラズマ処理条件

番号	条件
(a)	未処理PET布
(b)	DBDプラズマ処理PET布：アルゴンガス500sccm、5sec
(c)	DBDプラズマ処理PET布：アルゴンガス500sccm、20°C水蒸気混合、5sec
(d)	DBDプラズマ処理PET布：アルゴンガス500sccm、20°C水+エタノール蒸気混合、5sec
(e)	プラズマジェット処理PET布：ヘリウムガス200sccm、5sec

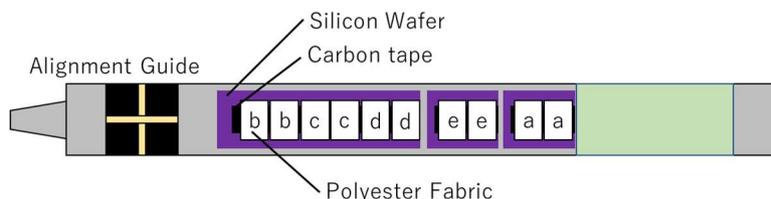


図 4.13 ポリエステル布の XPS 分析器への固定

XPS 分析装置では、分析する位置を座標でプログラムすることができる。分析範囲は約 4 mm×4 mm の範囲であるのでそれぞれのサンプルの中心の座標に合うようにカメラを見ながら調整して設定した。

4.3.2 XPS 分析の結果と考察

表 4.2 の 5 条件のプラズマ処理したポリエステル布の XPS 分析結果を図 4.14 にまとめた。測定した XPS 分析スペクトルは、参考文献 [23] [24] を参照し、表 4.3 に記したピークを用いてピーク分離している。

表 4.3 XPS 分析スペクトルのピーク分離

	Binding Energy [eV]	Chemical Binding
C1s	284.80	C-C, C-H
	286.41	C-O
	288.78	O=C-O
O1s	531.65	O-C=O
	532.26	O-H
	533.26	O-C=O

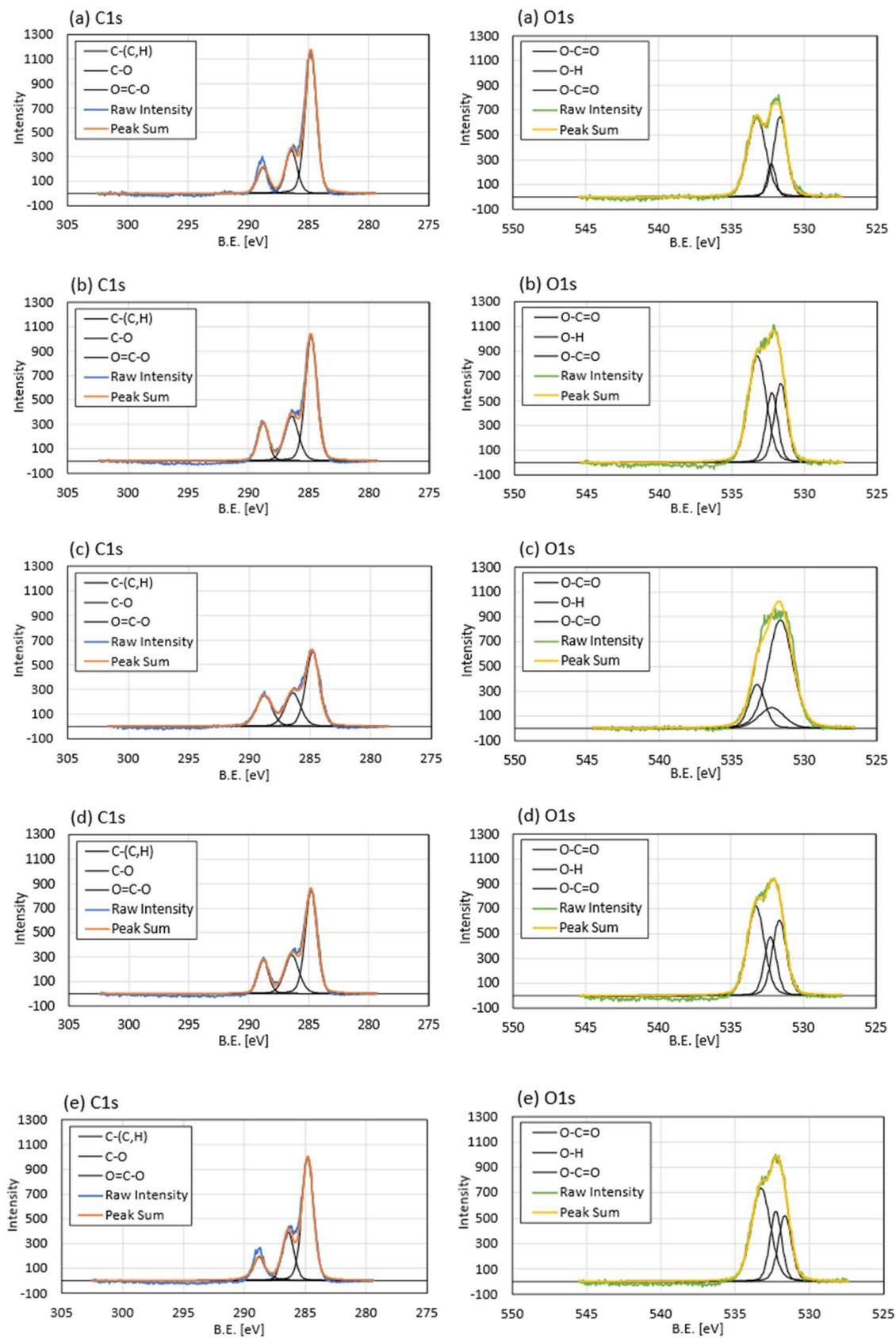


図 4.14 プラズマ処理ポリエステル布の XPS 分析波形

条件ごとの C1s ピーク、O1s ピークを示した図 4.14 で、未処理 PET 布(a)とプラズマ処理したその他の PET 布を比較する。図 4.15 のピーク分離された各成分の割合の変化も同時に参照すれば、C1s ピークについてはそれぞれの化学結合で大幅な変化はなかったが、C-C あるいは C-H の結合の割合がやや減少し、O=C-O の割合がやや増加していた。これはプラズマによる表面処理で表層が酸化したことを示していると考えられる。O1s ピークを比較すれば、プラズマ処理後の試料布では、疎水性のエステル基の割合が減少し、親水性のヒドロキシル基が付加されている。疎水基が減少し親水基の割合が増えたことが、試料布の親水化につながったと判断する。なお、条件(c)の O1s ピークは測定データのピーク分離が不完全であるため参考にできない。

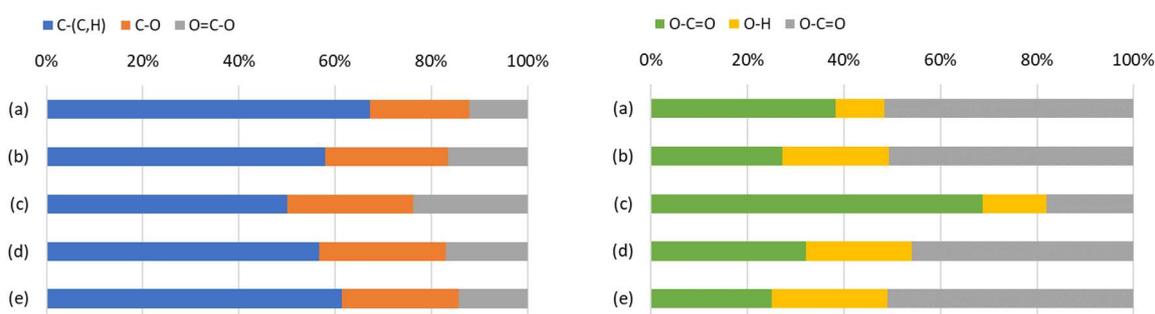


図 4.15 ピーク分離した C1s、O1s 各成分の割合変化

4.4 ポリエステル布の草木染

液滴を垂らすと弾かずすぐに吸収されること、また XPS の結果から試料布が改質されていることを示した。プラズマ処理されて親水化したポリエステル布を草木染して、プラズマ処理の効果を確認した。

図 4.16 に染色結果を示した。どの条件のポリエステル布も同色に染まったと判断できる。プラズマ処理した試料においては、プラズマ処理された箇所がわずかに薄い色に染まった。また、どの条件においても、ポリエステル布を濃染することはできず、プラズマ処理に染色性を改善する効果はなかったと言える。

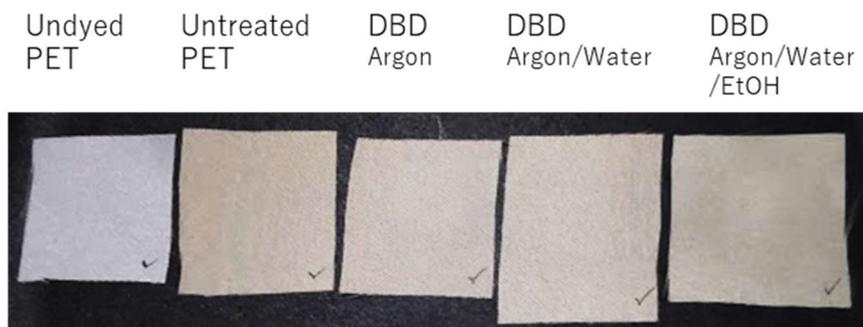


図 4.16 ポリエステル布の染色とプラズマ処理条件

染色分野において、目視で判別できない色の違いは意味をなさない。染色後の分光光度計の反射率スペクトルによる色の分析を検討していたが、ほぼ同色の試料を得たため、条件ごとの比較に意味が見いだせないことから、反射率スペクトルの測定はしていない。

また、染色後のポリエステル布を完全に乾かし、その後改めて水を垂らしたところ、プラズマ処理の効果は持続しており、水接触角は未処理のポリエステル布より優れた状態が保たれていた。染色後にもプラズマ処理の効果は失われていないと言える。

プラズマ処理が色素の定着を促す要因になり得なかった原因は次の 2 点だと推察する。1 点目には、図 4.8 の SEM 画像からわかるとおり、色素の定着を促す表面の凹凸がプラズマ処理後でも付与されなかったことである。プラズマ処理前もプラズマ処理後も同じスケールで見た天然繊維に比べて繊維が滑らかであり色素分子は留まりにくい状態であった。2 点目は、プラズマ処理によって新たにできたと考えられるヒドロキシル基が色素分子と強い結合を生じるものではなかったことである。ヒドロキシル基はマイナスに電離する性質であり、プラス電荷を持つ色素分子と結合しやすい状態にあると考えていたが、実際はプラズマ処理前の表層に比べて強い結合をするものではなかった。親水化したポリエステル布では、色素を含む水溶液が試料布を通過しやすくなり、色素がむしろとどまりにくくなっていたと推察する。

第5章 結論

本研究では古くからある草木染技術を見直し、将来の衣類製造等における環境負荷低減を目指すことを目的として一連の実験を行った。

はじめに草木染の衰退した経緯を調べた。化学染料の発明後、大量生産の簡便さから化学染料が普及していき草木染が急速な衰退をしていったことがわかった。化学染料の製造や使用による環境負荷は大きく、草木染が見直されるべきだと考える。草木染の欠点を科学的に分析しなおすこと、そして草木染の魅力をより広げることが実験の目的であった。

草木染布の欠点として、光に対しての劣化のしやすさが挙げられていることに着目し、耐紫外線堅牢度の評価を詳細に行う実験をした。まず、紫外線照射装置は従来、大型かつ高価なものであったことから、新たに紫外線光源を選定して簡便化した。照射強度は短波長の紫外線 LED を用いれば十分な大きさになり、24 時間の照射後、目視で明らかな変色が生じた。耐紫外線堅牢度の測定を従来が目視による等級評価ではなく分光光度計の反射率測定で行ったが、目視で感じる情報を反射率の数値で表すことは困難であった。

また、草木染と組み合わせることで環境負荷の低減にポリエステル布のプラズマ表面処理について実験を行った。5~10 秒間のプラズマ処理のみで、水接触角は 0° になり親水化させることに成功した。ポリエステル布表面に生じた化学変化を分析するために、FTIR 分析と XPS 分析を行った。FTIR 分析では、測定深さがプラズマ処理の深さより大きく、有意な結果を得られなかった。XPS 分析では、プラズマ処理に対してはるかに分析深さが狭く、分析深さの 100%がプラズマ処理された試料を測れたため、試料がプラズマ処理後に酸化されていると分析された。

最後に、ポリエステル布の草木染での染色を、プラズマ処理して親水化されたポリエステル布を使用して試みた。しかし、本研究で行ったプラズマ処理では濃染にはつながらなかった。ただし、プラズマ処理部がむしろ染まりにくくなったことは、プラズマ処理でポリエステル布に紋様を描く等、別の染色技法として使える可能性を残している。また、プラズマ処理により試料表面に凹凸を生成できれば、濃染につながるプラズマ処理も生み出せると考えられる。

参考文献

- [1] 日本総合研究所, “令和2年度ファッションと環境に関する調査業務”, 2020年
- [2] F.T. Weiss, M. Leuzinger, C. Zurbrügg, R.I.L. Eggen, “Chemical Pollution in Low- and Middle-Income Countries”, p.10, p.131, 2016
- [3] 農林統計研究会, 都道府県農業基礎統計
- [4] 田辺勝利, “繊維,染料および洗剤の歴史的関係(第2報) 主として染料の歴史的展開”, 愛媛大学教育学部紀要, 第I部教育学, vol.32, pp.283-360, 1986
- [5] 今田邦彦, “染色技術者のための染料化学(その1)”, 繊維機械学会誌, 繊維工学, vol.54, no.10, pp.413-419, 2001
- [6] 高知県香美郡町村誌 佐岡村, “1897年(明治30年)調査”
- [7] 鏡野小学校創立六十年記念会, 山田文化小史, 1934
- [8] 高知新聞, “フラフに庶民の心意気”, 1983
- [9] 政府統計の総合窓口(e Stat), “特産農作物の生産実績調査”
- [10] 飯田弘忠, 野口暁男, “染料の昔と今(<特集>色と化学)”, 化学教育, vol.28, no.1, pp.27-31, 1980
- [11] 株式会社ミスミ, 技術情報 静電気の基礎,
<https://jp.misumi-ec.com/tech-info/categories/assembly/as01/j0012.html>
- [12] U-3900/3900H 形分光光度計, 取扱説明書, p2-6
- [13] 日立ハイテクサイエンス, 分光光度計基礎講座第8回分光光度計の仕組み(3),
https://www.hitachi-hightech.com/hhs/products/tech/ana/uv/basic/uv_course8.html
- [14] JIS L 0843, “キセノンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験方法”, 2006
- [15] 草木染めワークショップ屋つぎいろ, “草木染め販売と堅牢度のこと”,
<https://tsugihiro.com/sale-plant-dyed-fabric-and-colorfastness/#:~:text=%E5%A0%85%E7%89%A2%E5%BA%A6%E3%81%A8%E3%81%84%E3%81%86%E3%81%AE%E3%81%AF,1%E7%B4%9A%E3%81%8C%E6%82%AA%E3%81%84%E3%81%A7%E3%81%99%E3%80%82>
- [16] NREL, Reference Air Mass 1.5 Spectra (ASTM G-173 spectra),
<https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>
- [17] 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”, 日本家政学会誌, vol.63, no.3, 2012
- [18] 谷 雅彦, “水蒸気エタノールアルゴン混合ガス大気圧プラズマによる PTFE の表面改質”, 高知工科大学 2018 年度卒業研究報告書
- [19] 木林 有理子, “大気圧プラズマジェット処理による表裏非対称なぬれ性を持つポリエステル布帛の作製”, Journal of Textile Engineering, vol.64, no.5, pp.127-131, 2018
- [20] 日本分光株式会社, FT/IR-6100 取扱マニュアル, p79
- [21] 平野 豊, “ポリエステル繊維の深色化加工”, 繊維工学, vol.37, no.3, p.132, 1987

[22] Perkin Elmer, PET の吸収ピークの帰属,

<https://www.perkinelmer.co.jp/tabid/2585/Default.aspx>

[23] A. Doren, M.J. Genet, P.G. Rouxhet , “Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate)(PET) by XPS”, Surface Science Spectra, vol. 3, no. 4, pp.341-347, 1997

[24] S.B. Amor, M. Jacquet, P. Fioux, M. Nardin, “XPS characterisation of plasma treated and zinc oxide coated PET”, Applied Surface Science, vol.255, pp.5052–5061, 2009

謝辞

本研究を行うにあたって、丁寧にご指導を頂いた指導教員の高知工科大学システム工学群八田章光教授に心より御礼申し上げます。また日々分析方法をはじめとする研究指導をいただき、本論文の査読を務めてくださりました、古田寛教授、田上周路准教授に感謝いたします。国内外における学会発表、海外留学等、勉強の機会を多く得られた高知工科大学での学生生活は、私にとってとても貴重な機会だったと振り返ります。今後も5年間に渡る八田・古田研究室での活動、高知工科大学での学びを糧に、幅広く活躍できる技術者を目指して精進します。

草木染の手法を一からご教授いただいた草木染作家の西峯久美氏、草木染の研究に着手するきっかけをくださった里山工学の授業でお世話になりました高木方隆教授、村井亮介助教ありがとうございました。

測定手法に関しましては、京都大学大学院工学研究科電子工学専攻の橘邦英教授、大阪公立大学大学院工学研究科電子物理系専攻の呉準席教授（元・本学システム工学群助教）には、本研究テーマに定める前の紫外吸収分光光度計による測定法について多くのことを教えていただきました。また、分光測定のアドバイスをくれた光計測工学研究室の高橋明大さん、お世話になりました。

在籍中何度か経験させていただいた海外研修では、国際交流センターの皆様をはじめ多くの方のサポートがありました。特に、李朝陽教授には Stuttgart 大学への1か月の研究留学で、私を1から導いていただき厚く御礼申し上げます。Stuttgart 大学 IGM 研究所の Norbert Frühauf 教授におかれましては、研究分野の異なる私を研究留学生として受け入れてくださり、さらにはその貴重な機会を活かせるよう幾度となくサポートいただき深謝いたします。Marc Wilke 氏には渡航前からアドバイスをいただき、Birgit Schuder 秘書とともに現地でのスケジュール調整に奔走いただきました。Florian Kleber 氏、Martin Römhild 氏、Patrick Schalberger 氏、Yannick Schellander 氏、Jörg Bachofer 氏、Daniela Schalberger 氏には、研究所内での実験時に何度も丁寧なご指導を賜りました。著名な液晶ディスプレイ分野の学会 Eurodisplay にもポスターセッションで参加する機会を頂戴し、異なる分野の研究者の方々から日々の研究に関する質問を受けることができ勉強になりました。Stuttgart 大学に友人ができ、他分野の研究者として今なお、日々意見交換する機会に恵まれていることにも感謝いたします。他にも多くの関係者の皆様関わってくださり、また本学独自の修士学生の研究留学支援プログラムがあってこそ実現できた研究留学だったと強く感じております。

また、本学の協定校のフロリダ国際大学からリサーチインターンで本学に来校し共同研究してくださった6名の留学生の皆様ありがとうございました。特に、Srujana Yellapragada さんと Vijay Paharia さんには、プラズマ応用研究室で共同研究をしていただき、日々の研究姿勢や実験遂行力に大変刺激を受けました。

先進エネルギーナノ材料研究室の Islam MD Saiful さんには、海外での研究スケジュールや研究姿勢を教えていただきました。また、日頃から研究のサポートを多大に

いただいております Sukma Wahyu Fitriani さんには、感謝しきれません。研究室のメンバーに支えられて、本研究を形にすることができました。

最後になりましたが、多くの学会登壇をはじめ、研究活動を補助して下さった本学システム工学群電子系事務室中山愛様、研究活動にご支援・ご協力していただいたすべての関係者の皆様に深く感謝いたします。

研究業績

講演発表 (国際学会)

1. S. Fitriani, Y. Takino, H. Yajima, H. Furuta, A.Hatta, “Surface Treatment for Hydrophilization of Polytetrafluoroethylene using Atmospheric-pressure Plasma by Argon Gas with Water-Ethanol Vapor”, Eurodisplay, (2022.09.21 Stuttgart, Germany)

講演発表 (国内学会)

1. S.Yellapragada, V. Paharia, Y. Takino, S. Fitriani, and A.Hatta, “Surface treatment of polyester fabric with atmospheric pressure plasma”, JSAP Chushikoku, (2022.07.30 Kagawa, Japan)