

研究論文

織物への構造色付与技術に関する検討

村井美保^{*1}、山本周治^{*2}

Study on Structural Coloring Technology for Textile

Miho MURAI^{*1}, Shuji YAMAMOTO^{*2}Owari Textile Research Center^{*1*2}

織物に構造色を発現させるための加工方法について検討した。構造色を発現させる方法として、シリカ微粒子を用いて織物上に規則的に配列させることを試みた。シリカ微粒子を繊維上に固着させるために前処理として自己組織化単分子膜(SAM)を形成し、その後シリカ微粒子をパッドドライ方式で付与した。その結果、ポリエステル織物に微粒子膜を付与し構造色を発現させることができた。微粒子膜の表面状態を電子顕微鏡により観察した結果、微粒子の規則配列が形成されている部分と不規則な部分があり、均一性に課題が残った。

1. はじめに

構造色の発色原理として、光の波長と同等の大きさで粒径の揃ったコロイド粒子を規則的に配列させる手法がある。この方法により形成された表面構造で光の回折が起こり、構造色が発現する。このように、構造色は物質の物理的な微細構造に起因する光の回折や干渉などで生じる発色現象であるため、その構造が消失しない限り発色し続ける。それに対し、私たちの身の回りにある繊維製品は、従来、染料や顔料などの色素を用いた染色により着色されているため、紫外線や照明などの影響で色素が壊れ、退色するという欠点がある。そのため、染料のような色素材を使わずに繊維を着色することができれば、日光等による染色堅牢度の問題も解決され、付加価値の高い製品開発が期待できる。また、最近ではものづくりにおいても SDGs に対する配慮は欠かせないものとなっており、従来の染色工程のような大量の水やエネルギーを必要としない新たな染色技術の開発が求められている。

そこで本研究では、微粒子を用いた構造発色のための着色技術について検討した。昨年度は、ガラス板上にシリカ微粒子膜を形成することで、構造色が発色することを確認した¹⁾。この成果を活用して、本年度は織物への加工技術について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

実験用ポリエステル織物には、JIS L 0803 に定められた染色堅牢度試験用添付白布を用いた。

粒子膜の調製には、粒子径 300nm のシリカ粒子を含む分散液シーホスター®KE-W30(日本触媒(株)製)を用いた。

2.2 前処理

ポリエステル織物にシリカ粒子を固定するための前処理として、織物表面に自己組織化単分子膜(SAM)を形成させた。SAM 形成は、真空紫外光(VUV)照射後に化学蒸着(CVD)処理の 2 工程で行った。

2.2.1 VUV 照射

織物上に SAM を形成するために VUV を照射し、織物表面を活性化した。使用した装置は、キセノンエキシマランプ(Model: MEBF-380BQ、波長 172nm、光強度 50mW/cm² 以上(メーカー公称値)、(株)エム・ディ・エキシマ製)を搭載した VUV 照射装置((株)エヌ工房製)を用いた。試料を可動式のステージに載せ、点灯したランプ下部を往復させることによって試料に VUV を照射した。試料とランプ下部との距離は約 5mm(装置構成上ほぼ最も接近した距離)、試料搬送速度は約 1mm/sec(装置構成上ほぼ最も遅い速度)、往復回数を 2 回とした。

2.2.2 CVD 処理

SAM 形成には、3-aminopropyltrimethoxysilane ((CH₃O)₃SiC₃H₆NH₂)、信越化学工業(株)製)を用いた。VUV 照射をしたポリエステル織物(長さ10cm×幅9cm)と200μL の SAM 形成試薬を入れたガラス瓶をシリコン製の容器に入れ密閉し、これを熱処理装置に入れ所定の温度及び時間維持した。

2.3 微粒子膜の作製

前処理を行ったポリエステル織物をシリカ粒子の分散

^{*1}尾張繊維技術センター 素材開発室 ^{*2}尾張繊維技術センター 素材開発室 (現共同研究支援部 計測分析室)

液に浸漬し、マングルに通した後、乾燥した。

2.4 蛍光 X 線分析

エネルギー分散形蛍光X線分析装置(EDX-8000、(株)島津製作所製)により、織物上に形成されたSAM に含まれるケイ素(Si)の蛍光X 線(Si-K α 線)Net 強度(ピーク面積)を測定して、SAM 形成量の指標とした。測定条件は、印加電圧50kV、電流100 μ A、照射面積 ϕ 10mm、測定時間100 秒、真空雰囲気とした。なお、SAM 形成していない未処理のポリエステル織物では、ピークは検出されなかったため、蛍光X 線Net 強度を0(cps/ μ A)とした。

2.5 色差測定

分光測色計(CM3600d コニカミノルタセンシング(株)製)により分光表色を行い、色差 ΔE^*ab を算出した。

2.6 分光反射率測定

積分球を搭載した分光光度計(V-670、日本分光(株)製)を用いて作製した微粒子膜の反射率を測定した。

2.7 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡(JSM-6010LA、日本電子(株)製)を用いて、加速電圧 5kV、倍率 $\times 1,000$ 、 $\times 5,000$ で試料表面を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 前処理条件の検討

3.1.1 SAM 形成量の測定

表 1 に示した条件で前処理をしたポリエステル織物に形成された SAM の形成量を蛍光 X 線分析の測定結果から算出した結果を図 1 に示す。CVD の処理温度が高いほど、また処理時間が長いほど SAM の形成量は多くなっている。

表 1 CVD 処理条件

試料	処理温度(°C)	処理時間(分)
①	85	120
②	85	150
③	95	60
④	95	120
⑤	95	150
⑥	105	30
⑦	105	60
⑧	105	120

3.1.2 CVD 処理によるポリエステル織物の変色

CVD 処理によるポリエステル織物の変色(黄変)について検討した。未処理のポリエステル織物に対する色差 ΔE^*ab を測定して、その指標とした。図 2 に結果を示

す。この結果も処理温度が高いほど、また時間が長いほど色差は大きくなり、黄変の度合いも大きくなる傾向が目視でも確認された。

以上の結果から、SAM 形成量及びポリエステル織物の変色度合いを考慮して CVD の処理条件を 95°C $\times$ 120 分とすることとした。

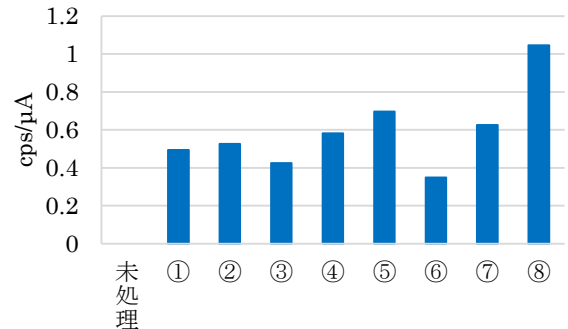


図 1 SAM 形成したポリエステル織物の蛍光 X 線 Net 強度

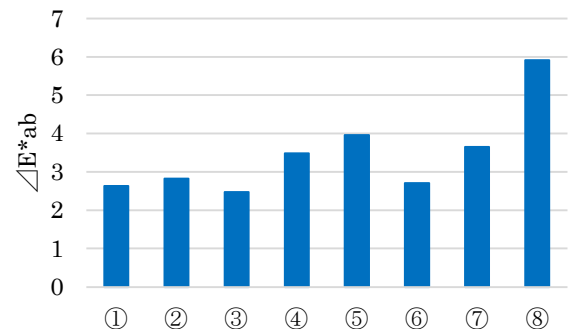


図 2 CVD 処理によるポリエステル織物の変色

3.2 微粒子膜形成条件の検討

昨年度の研究結果から、背景色を黒色にした方が鮮明な発色が得られることを確認しており、評価のし易さの面から実験には、黒染めしたポリエステル織物を用いた。前処理条件は前述の検討結果から CVD 処理条件を 95°C $\times$ 120 分とした。

3.2.1 マングル絞り条件の検討

前処理をしたポリエステル織物に微粒子膜を形成させる際のマングル工程での処理条件と発色性の関係について検討した。マングルの絞り圧と未処理布に対する色差の関係を図 3 に、ローラーの送り速度と色差の関係を図 4 に示す。その結果、マングルのローラー圧が 0.2Pa 付近が最大になった。また、送り速度が遅いほど色差は大きくなった。

3.2.2 乾燥条件の検討

マングル工程後の乾燥温度と発色性の関係について検討した。処理温度は 30、50、80、100°C で処理時間は

120 分とした。その結果を図 5 に示す。この結果、多少のばらつきはあるものの、処理温度の低い方が色差は大きくなった。

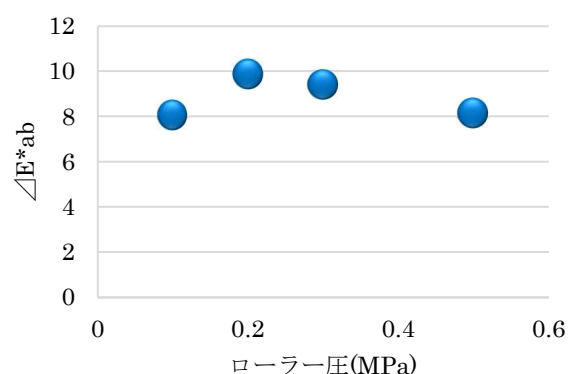


図 3 マングル絞り圧と発色の関係

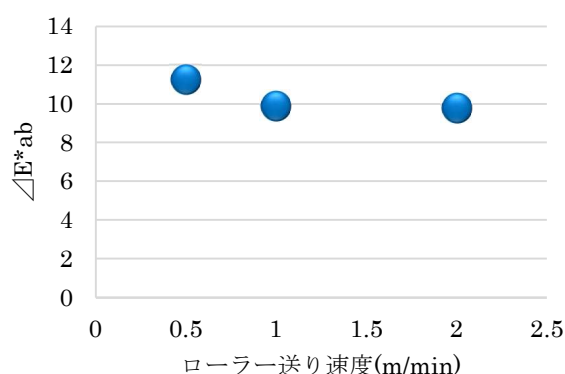


図 4 ローラー送り速度と発色の関係

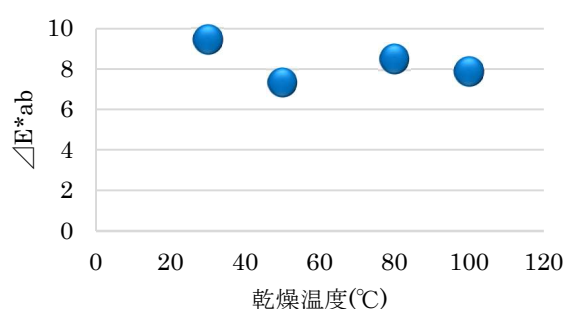


図 5 乾燥温度と発色の関係

3.3 作製した構造発色織物

以上の結果を踏まえて、今回作製したシリカ微粒子膜による構造発色織物の写真を図 6 に示す。前処理の CVD 処理条件は 95℃×120 分とし、マングル絞り圧 0.2MPa、ローラー送り速度 1.0m/min、乾燥条件は 30℃×120 分とした。

未染色の白い織物に加工した場合には、極淡いピンク色になり、黒く染色した織物に加工した場合には赤色になった。ガラス板に加工した場合と同様に背景色が黒い

方が鮮明な発色が見られた¹⁾。



図 6 シリカ粒子膜形成による構造発色織物
(上：未染色、下：黒染め)

3.4 分光反射率測定

図 6 に示した構造発色織物の分光反射率を測定した結果を図 7 に示す。未染色の白い織物の場合は全波長領域を通して 7~10%程度未加工布よりも反射率が高くなった。曲線の形状に大きな変化はないが、610nm 付近にわずかにピークが見られた。また、黒染めした織物の場合、未加工布に比べて短波長側及び長波長側の反射率が高くなり、610nm 付近に小さなピークが見られた。

この 610nm 付近に見られるピークは赤色に対応する分光反射スペクトルであり、シリカ粒子の規則配列によるものだと考えられる。

3.5 電子顕微鏡観察

作製した微粒子膜の様子を電子顕微鏡により観察した。その結果を図 8 に示す。繊維上にシリカ粒子が堆積している様子が観察された。しかし、粒子が規則配列している部分と不均一に堆積している部分がみられた。繊維と繊維の間にある粒子は規則配列構造を取っているが、繊維の曲面上に堆積している粒子はランダムに堆積していて、この構造が交互に並んでいることが確認された。

構造色が鮮明に発色するためには、微粒子の規則配列による構造が不可欠であることから、発色性を向上させるためには、不均一な配列部分を規則配列させるための加工条件の検討が必要であると考えられる。

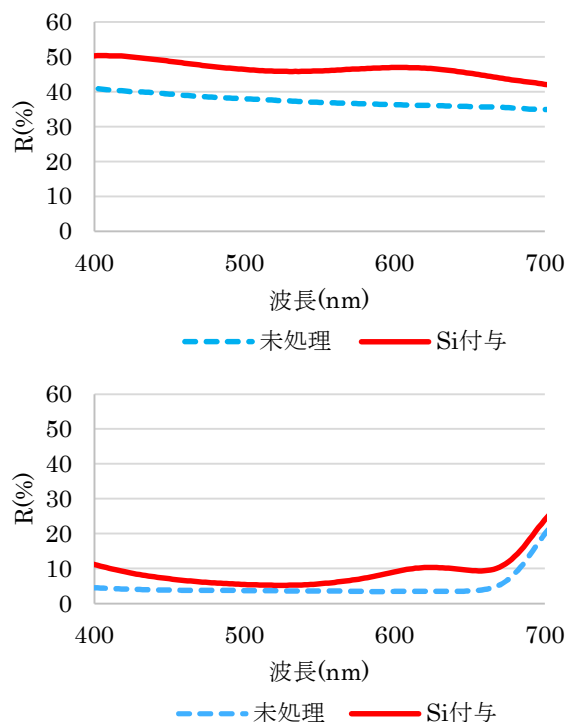


図7 構造発色繊維の分光反射率曲線
(上：未染色、下：黒染め)

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) シリカ微粒子を用いてポリエステル繊維に構造色を発色させることができた。
- (2) 前処理として SAM 処理を行うことでシリカ微粒子を固着させた。
- (3) 作製したシリカ微粒子膜の構造には不均一な部分があり、発色性を向上させるためには最密な規則配列を成すための加工条件の検討が必要である。

また、微粒子膜の均一性については課題が残る結果となったが、今後検討を重ね、繊維製品への応用を図っていきたい。

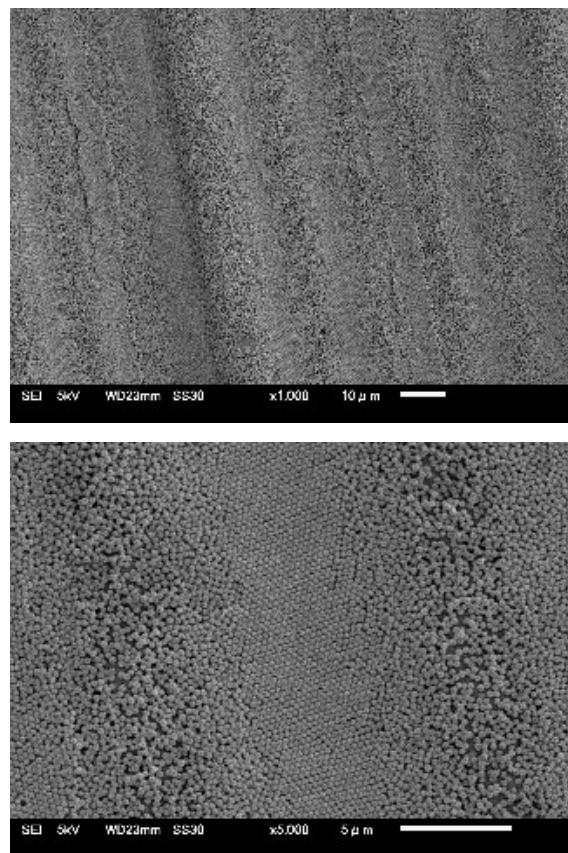


図8 作製したシリカ微粒子膜の電子顕微鏡写真
(倍率 上：×1000、下：×5000)

文献

- 1) 村井美保, 山本周治, 加藤良典: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **10**, 120 (2021)