一般報文

(平成元年 8 月 23 日受理)

低温プラズマ処理による PET 繊維の SEM による観察

帝人株式会社繊維研究所 高田 忠彦・古川 雅嗣

SEM OBSERVATION OF PET FIBER SURFACE PROFILE BY LOW-TEMPERATURE PRASMA TREATMENT

By Tadahiko Takata and Masashi Furukawa

Fiber & Textile Research Laboratories, Teijin Limited, 4-1, 3 chome
Minohara, Ibaraki-shi, Osaka, 567, Japan

ABSTRACT: A variety of poly(ethylene terephthalate) (PET) fibers having different fine structures were treated with RF discharge low-temperature plasma, and effects on etching were investigated by SEM. In particular, etching profile appeared conspicuously by oxygen plasma on the PET fiber surface was affected by fiber orientation and crystallinity rather than intrinsic viscosity. The investigation revealed that the PET fiber of low orientation and low crystallinity is randomly etched, that is to say, irrespective of fiber axial direction, whereas the PET fiber of high orientation and high crystallinity is etched at right angles to the fiber axial direction. The regularity intervals are related to the long period of fine structure, suggesting that noncrystalline portion is selectively etched. It has been proved that etching profile of PET undrawn fiber treated by low temperature plasma was changed after stretched and this surface topographical structure was very different from that of plasma-treated PET fiber which had been drawn before plasma treatment.

(Received August 23, 1989)

1. 緒 言

著者らはこれまで主としてポリエチレンテレフタレート(PET)繊維やフィルムの不活性表面を高周波(RF)やマイクロ波(MW)低温プラズマ処理による活性化を試み、低温プラズマ処理後の PET 表面の解析を実施し、得られた活性化表面がゴムや樹脂等のマトリックスとの接着性改良に結びつくかどうか検討してきた¹⁾。

また PET フィルムの延伸条件とエッチング現象、化学変化及び濡れ性等の関連について、RF 低温プラズマを使用して検討し種々の知見を得た²⁾。

このように低温プラズマ処理により高分子表面がエッチングされる現象はプラズマ状態で存在するある運動エネルギーをもった電子やイオンによって引き起こされるスパッタエッチングの効果と考えられている³⁾が、この分野の研究については著者らの知見²⁾を含め多くの報告がある⁴⁻⁶⁾。しかし、低温プラズマ処理によるエッチ

ング現象を PET 繊維の微細構造との関連で研究した例は少ない。そこで、本研究では、異なった固有粘度 $[\eta]$ を有する未延伸及び延伸 PET 糸を試作し、プラズマ条件を変えることによって、エッチング状態がどのように変化するか、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を中心に検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

予め準備した帝人(株)製延伸 PET 糸(1500デニール)を、アセトン/メタノール(1/1、容積混合率)混合溶媒に浸漬し、超音波をかけて油剤を除去後、乾燥して低温プラズマ処理試料とした。

試料として用いた PET 糸は高 $[\eta]$ 及び中 $[\eta]$ の未延伸及び延伸糸である。それぞれ、高 $[\eta]$ 糸(HV-PETと略す)及び中 $[\eta]$ 糸(MV-PETと略す)とする。

低温プラズマ処理による重量減少率測定用 PET フィ

Table 1 Properties of Drawn PET Fiber

fiber type	$[\eta]$	COOH (10^{-6} eq/g)	Δn ($\times 10^{-2}$)	ρ (g/cm ³)	Xc (%)	Fc (%)	L (Å)
HV-PET	0.865	30	19.1 (0.27)	1.3865 (1.3350)	65	93	156
MV-PET	0.656	40	18.9 (0.25)	1.3982 (1.3350)	64	93	171

$[\eta]$, intrinsic viscosity; Δn , birefringence; ρ , density; Xc, crystallinity; Fc, orientation; and L, long period.

Values in parentheses are for undrawn PET fibers.

ルムは帝人(株)製 O タイプ (厚さ 100 μ m, $[\eta] = 0.61$, [COOH] = 38×10^{-6} eq/g) を使用し, 前報¹⁾に準じて評価用サンプルを作成した。

2.2 PET 糸の物性評価

未延伸及び延伸 PET 糸の物性を表 1 に示した。

PET 延伸糸の結晶化度 Xc, 配向度 Fc, 及び長周期 L は通常の X 線回折法から求めた。また, 密度 ρ は, 密度勾配管法により *n*-ヘプタン及び四塩化炭素の混合液を用いて求めた。固有粘度 $[\eta]$ は PET 糸をクロロフェノールに溶解し, ウペローデ粘度計により溶液落下時間を測定して得た比粘度から求めた。

カルボキシル基は, PET 糸をベンジルアルコールに溶解し, N/10 規定の水酸化ナトリウム・ベンジルアルコール溶液により中和滴定することにより求めた。また, 分子の配向を表す複屈折度 (Δn) は偏光顕微鏡を用いてコンペンセータ法により求めた。

2.2 低温プラズマ処理

図 1 に示した産立製作所製のベルジャー型低温プラズマ処理装置 (13.56MHz, 最高放電出力 1kW, ベルジャー寸法 500mm ϕ $\times$ 600mmH) の内部に PET 糸をセットした後, 所定の条件でプラズマ処理を行った。プラズマガスとしては空気及び市販品 (純度 99.9%) の酸素, アルゴン, 及び窒素ガスをそのまま使用した。

Fig. 1 Schematic diagram of RF plasma apparatus.

2.3 評 価

低温プラズマ処理後の表面変化を日本電子(株)製 JSM840 型走査型電子顕微鏡 (SEM と略す) を使用して表面を観察した。重量減少率は低温プラズマ処理前後の重量変化から求めた。

3. 結果及び考察

3.1 エッチング形状について

高分子物質を低温プラズマ処理することによって, その表面には反応による官能基の生成, エッチング, 架橋及びラジカル生成など, 極めて複雑な表面変化がおこるといわれている^{3,4,7)}。

繊維表面が低温プラズマ処理によってエッチングされる現象については安田らの詳細な研究があり⁵⁾, 種々の繊維を空気及び酸素低温プラズマ処理し, 表面のエッチング形状を観察している。エッチング形状は, 繊維の種類とは無関係に, 繊維軸方向に対して, クレーター状の凹凸形状が直角方向に現れている。この“シーショア構造”といわれる形状は, 繊維種やガス種により発現のしかたが異なる。

繊維種によってこのような違いが表れるのは, iN-Out 経験則⁸⁾と関連していると考えられる。

即ち, この経験則では, 化学構造中に窒素を有する繊維は窒素が固相に留まり, 酸素を有する繊維は気相に出ていく傾向があるというものである。また, ガス種によっても繊維の重量減少率やエッチング状態が異なる。

例えば, 窒素ガスやアンモニアガスでは, 繊維表面に窒素が取り込まれたり, アミノ基が生成するので, 窒素含有表面となるためにエッチングされにくい表面に変化する^{4,5)}。安田ら²⁾は化学構造の中に酸素を含有する PET 繊維についても詳細な検討を加えているが, SEM 写真から判断すると, 倍率が低いいためか, 明確に“シーショア構造”といえるエッチング形状を判別出来なかった。著者らも PET フィルムについて, エッチングに与えるガス種の影響について同様の検討を行った⁷⁾。

その結果, 酸素低温プラズマ処理ではエッチングが明瞭に認められるのに対し, 窒素やアンモニア低温プラズマ処理では, 確かに表面の凹凸の発現が極めて少なく, 比較的平坦な表面をしていた。窒素ガスやアンモニアガ

Table 2 Weight Loss of PET Film by RF Plasma Treatment

Gas	Non	Air	Ar	N ₂	O ₂	←	←
RF power (Watt)	—	300	300	300	100	300	300
Weight loss (%)	0	0.77	0.76	0.13	0.23	1.70	1.84

(13.56 MHz., 10^{-3} torr., 30 min.)

スの場合には、低温プラズマ処理時に窒素が表面に取り込まれ、iN-Out 経験則に従って、表面がエッチングを受け難い窒素を含んだ化学構造に変化したものと推定される。各種ガス RF 低温プラズマ処理による重量減少率を PET フィルムをモデルとして測定した結果を表 2 に示した。確かに、酸素ガス RF 低温プラズマ処理による重量減少率は大きく、窒素ガス低温プラズマ処理の場合には、重量減少率は小さいことがわかった。

また、比較的、エッチングを受け易い酸素プラズマの場合でも、サンプルが高周波コイルから離れ過ぎるとエッチングされにくい。それ故、出来るだけ、高周波電極

の近傍に繊維をおき、RF 低温プラズマ処理を実施するとエッチングを受けやすいこともわかった。これは電極付近のイオン及び電子エネルギーが最も大きくなるためであろうと推定される。

図 2 に高[η]PET 糸(HV-PET)を酸素、アルゴン及び窒素低温プラズマで処理し、エッチング状態を観察した結果を示す。図から明らかなように、酸素及びアルゴンガスの場合には両者のエッチング状態には殆ど差が見られないのに対し、窒素ガスの場合には、従来の知見と同様にエッチングは殆ど観察されなかった²⁾。

エッチングの形状は、酸素ガス RF 低温プラズマ処理

Fig. 2 Effect of plasma gas on PET fiber surfaces. Plasma conditions: 13.56 MHz, 100 W, 0.1 torr., 10 min. Gas used: A, O₂; B, Ar; and C, N₂.

Fig. 3 Surfaces of drawn PET fibers (HV-PET) treated for various periods under free tension. Plasma conditions: 13.56 MHz, 100 W, 0.1 torr., air. A, 1 min.; B, 5 min.; C, 10 min.; and D, 30 min.

Fig. 4 Surfaces of drawn PET fibers (HV-PET) treated for various periods under 500 g tension. Plasma conditions: 13.56 MHz, 100 W, 0.1 torr., O_2 . Treating period: A, 1 min.; B, 3 min.; C, 5 min.; and D, 10 min.

Fig. 5 Effect of fiber tension during plasma treatment. 13.56 MHz, 100 W, 1 min., air of fiber type HV-PET. Fiber tension: A, 0 g; B, 150 g; C, 500 g; and D, 1000 g.

の場合でも、SEM 倍率が低い場合には明確な“シーショア”構造が観察できないが、1万倍以上の倍率では極めて細かな凹凸が明瞭に観察出来た。

放電出力100W、真空度0.1torrの空気RF低温プラズマ処理において、エッチング形状のプラズマ処理時間依存性をみた結果を図3に示した。処理時間が長くなる程、凹凸は深くなる傾向が見られた。凹凸は短時間の1分間処理では500~1000Åの周期、凹部の巾は100~200Åであったものが、5分処理ではそれぞれ1000~1500Å、500~1000Å、10分処理では2000~3000Å、1000~2000Å、30分処理では約4000Åの周期となり凹部の巾も2000Å以上であった。規則的な凹凸は、処理時間10分程度までは保たれているが、30分処置では、凹凸の規則性が失われている。

3.2 荷重下でのプラズマ処理

図4は高[η]PET糸(HV-PET)に張力(500g)をかけた状態で、酸素ガスRF低温プラズマ処理を、真空度0.1torr、放電出力200Wの条件下で行った場合のエッチング形状を見たものである。この場合も処理時間を長くすることにより著しくエッチングが進行している。この条件下では10分間処理で明確なシーショア構造が認められた。また、図5は張力を順次変化させた場合のエッチング形状をみたものである。張力を変えてもエッチング形状の変化は殆ど見られない。延伸PET糸に荷重をか

けると非晶部が緊張すると考えられるが、エッチング形状の変化はこのような条件下でははっきりしなかった。

3.3 延伸糸と未延伸糸の比較

著者らは、PET未延伸フィルムと延伸フィルムのエッチング形状を比較した結果を報告した⁷⁾。それによれば、PETフィルムの場合も未延伸フィルムのエッチング形状はランダムで規則性はなく、一軸延伸フィルムは延伸方向に直角にシーショア構造が発現し、二軸延伸フィルムでは逆に規則性のないランダムエッチング形状となった。規則的なエッチング形状は分子の配向と結晶性に関連していると考えられた。

PET繊維について、未延伸糸と延伸糸とのエッチング形状を比較すると、PETフィルムの場合と同様に明らかに異なった形状を示した。図6は延伸糸のSEM写真を撮影したものである。図6A-2及びB-2からも明らかなように、延伸PET繊維の場合には、中[η]及び高[η]にかかわらず、確かに、繊維軸に対して直角にエッチングされるいわゆる“シーショア構造”が現れている。一方、未延伸PETフィルムの場合には、完全に不規則なランダムエッチングが観察された⁷⁾が、未延伸PET糸の場合には、図7に示されているように、図のa-2及びb-2のいずれも、本研究の処理条件では、エッチング形状が極めて不明瞭であった。

Fig. 6 Oxygen plasma treated surfaces of drawn PET fiber. Plasma conditions: 13.56 MHz., 200 W, 0.1 torr., 30 min. PET samples: MV-PET: A-1, untreated; A-2, treated; A-3, heat set after treated. HV-PET: B-1, untreated; B-2, treated; and B-3, heat set after treatment.

3.4 高 $[\eta]$ 及び中 $[\eta]$ PET 糸のエッチング形状の比較

更に、図6及び図7について、高 $[\eta]$ 及び中 $[\eta]$ PET糸について、低温プラズマ処理後のエッチング形状との関連を調べた。微細構造が同一でないために、厳密には言い切れないが、SEM写真からも明らかなように、未延伸PET糸の場合には、エッチング形状に及ぼす分子量の影響がはっきりしない。延伸PET糸の場合には、高分子量を表す高 $[\eta]$ 糸(HV-PET)のほうがやや深くエ

Fig. 7 Oxygen plasma treated surfaces of undrawn PET fiber; plasma conditions: 13.56 MHz., 200 W, 0.1 torr., 30 min. PET samples: MV-PET: a-1, untreated; a-2, treated. HV-PET: b-1, untreated, b-2, treated.

Fig. 8 Surfaces of undrawn PET fiber drawn after oxygen plasma treatment. Plasma conditions: 13.56 MHz., 200 W., 0.1 torr. (A), MV-PET and (B), HV-PET.

ッチングされているようであるが、両者に大きな差はないように思われる。

3.5 低温プラズマ処理未延伸PET糸の延伸

低温プラズマ処理した未延伸PET糸を、約5倍に延伸し、表面のエッチング形状の変化をSEMで観察した結果を図8に示した。図7のSEM写真からは、低温プラズマ処理未延伸PET糸のエッチング形状がはっきりしなかったが、図8のSEM写真から明らかなように、延伸後は規則性のない特徴的なエッチング形状に著しく変化した。即ち、中 $[\eta]$ PET糸(MV-PET)は、かなり深い凹凸を有する不均一なエッチング形状が見られ、繊維表面全体に細かく発現した。これに対して、高 $[\eta]$ PET糸(HV-PET)の場合には、中分子量PET糸(MV-PET)と同様に、エッチング形状は不均一であるが、PET繊維表面全体に比較的凹凸の浅いはっきりしたエッチング形状が観察された。

中 $[\eta]$ PET糸と比較すると、高 $[\eta]$ PET糸は比較的にエッチングされている部分が多く、その上、エッチング部の深さが浅いようにみえる。このような低温プラズマ処理未延伸PET糸の延伸後のエッチング形状は図6に示した低温プラズマ処理延伸PET糸、即ち、中 $[\eta]$ PET糸A-2及び高 $[\eta]$ PET糸B-2のエッチング形状や単繊維表面全体のそれとは明らかに異なっている。

従って、このようなエッチング形状によって、PET繊維表面が有する種々の特性も異なって発現することが予想される。極めて興味ある結果と言えよう。

3.6 低温プラズマ処理PET糸の熱処理

低温プラズマ処理延伸PET糸を、150°Cで30分間、弛緩状態で熱処理した後、エッチング形状がどのようにに変化するかを観察した。図6のA-3及びB-3に示した結果から明らかなように、A-2からA-3及びB-2からB-3への変化を観察すると、低温プラズマ処理によってエッチングされたA-2及びB-2の凹部分のみがA-3及びB-3では収縮しているように見える。しかし、若干、エッチング部分は残っている。一般的に、弛緩熱処理することによって収縮するのは、非晶部であると考えられるから、この現象はエッチング部分の内側(繊維の芯側)の非晶部が収縮したことを示唆しているとも推定される。このような現象から判断すると、RF低温プラズマ処理では繊維表面の非晶部が優先的にエッチングされているといえるであろう。

3.7 エッチング形状と接着性について

高分子物質に対して表面架橋、官能基導入及びエッチングなどがおこる低温プラズマ処理は、表面改質の手段として期待されている。特に、マトリックスとの接着性を向上させる方法として有望であると言われているが、

Fig. 9 Effect of treatment time on adhesion improvement of RF plasma (13.56 MHz., 200 W., O_2 , 10^{-3} torr.). Cure of RFL was at 230 °C for 2 min. PET tire cord (2 ply of 1500 denier yarn, single and folded twist number 40 turns/10 cm) was used ○, 10^{-3} torr. and △, 1 torr.

Fig. 10 Effect of treatment time on peel strength with rubber and PET fabric; RF plasma conditions: 13.56 MHz., 200 W., O_2 , 1.0 torr. MW plasma conditions: 2.45 GHz, 1.5 KW, O_2 , 0.5 torr.

表面エッチングの程度によっては、ゴムや樹脂などのマトリックスに対して、表面が、逆にウィークバウンダリーレイヤー(WBL)にもなる⁹⁾可能性もある。著者らは、PET 繊維/ゴムとの接着性を改良するために、RF 低温プラズマ処理法について詳細な検討を加えた。

図 9 に示したように、RF 低温プラズマ処理時間が長くなると確かに徐々にではあるが、ゴムとの接着性が低下することを認めている¹⁰⁾。RF 低温プラズマ処理による表面エッチングの程度が接着性低下原因のひとつとして関与していると考えられる。RF 低温プラズマ処理は表面エッチングと官能基導入がおこるが、エッチングを起こさず、官能基だけが導入されるマイクロ波(MW: 通常は2.45GHz の発振周波数を使用)低温プラズマ処理が、図10に示したように、非常に短時間処理で接着力改良効果を発現し¹⁾、RF 低温プラズマ処理並の接着力を発現することを考えあわせると、官能基導入とエッチングのバランスが重要であることを示唆している。

また、低温プラズマ処理 PET 未延伸糸の延伸後エッチング形状は、図 8 に示したように、極めて特異な形態を示すことがわかったが、このエッチング形状は PET 延伸糸の RF 低温プラズマ処理延伸糸と異なっている。このような規則性のないエッチング形状がマトリックスとの接着性や PET 繊維表面の機能性発揮に対してどのように影響するかを検討することは、興味があり、今後に残された課題であろうと思われる。

4. 結 論

以上、RF 低温プラズマ処理による PET 繊維のエッチング形状を、主として繊維構成 PET の分子量の目安を表す固有粘度 $[\eta]$ 及び結晶化度と配向度などの微細構造因子の全く異なる未延伸及び延伸糸との関連で SEM 観察した結果、以下のことが認められた。

- (1) 従来の知見通り、PET 繊維に対して酸素 RF 低温プラズマ処理が最もエッチングを起こしやすい。
- (2) 低温プラズマ処理によって発現するエッチングに及ぼす延伸 PET 糸に対する荷重依存性は明確にならなかった。
- (3) 配向・結晶化の進んでいる PET 延伸糸の場合には、低温プラズマ処理時間を長くすることにより、繊維軸に対して直角に現れるエッチングは深く長くなり、また、凹凸の周期は長くなる。また、今回の条件では、殆ど非晶部からなる低配向の PET 未延伸糸のエッチング形状は、はっきりしなかった。これらの傾向は繊維構成 PET の分子量、即ち、 $[\eta]$ とは無関係であった。
- (4) 殆ど非晶部からなる低配向の PET 未延伸糸が、不規則にエッチングされることから、PET 延伸糸が示す規則的なエッチング形状は、結晶性や配向性などの微細構造因子と関連あるものと思われる。
- (5) 低温プラズマ処理された延伸 PET 糸を熱処理することによって観察されるエッチング部の収縮は、微細構造の中、非晶部の挙動を示していると推定される。即

ち、延伸 PET 糸のエッチングは、先ず非晶部からおこり、ついで、結晶部に進行すると考えられる。

(6) 低温プラズマ処理未延伸 PET 糸の延伸後のエッチング形状は、著しく変化し、延伸 PET 糸のそれとは全く異なった形状を示し、繊維軸に対して直角に現れる延伸 PET 糸のエッチングに対して、繊維表面に明確に判別できる不規則な凹凸形が特徴的に現れた。

謝 辞 本論文をまとめるにあたり終始有益な御指導、御討議を賜りました広島大学教授須沢利郎先生に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 高田忠彦, 古川雅嗣; 日本接着協会誌 投稿中
 - 2) 古川雅嗣, 高田忠彦, 第15回中部化学関係学協会支部連合会秋期大会, 1984年10月, 岐阜
 - 3) 辻 理, 電子材料, **1981** [7], 120
 - 4) 角田光雄, “プラズマ重合”, 東京化学同人, p.244 (1986)
 - 5) 安田 武, 奥野温子, 高分子論文集, **38**, 701 (1981)
 - 6) 安田 武, 奥野温子, 吉田恭子, 繊維学誌, **42**, 41 (1986)
 - 7) 高田忠彦, 85/2 高分子可能性講座, “プラズマ化学への期待” 講演要旨集, p.33, 高分子学会, (1986)
 - 8) 安田弘次; 高分子, **26**, 783 (1977)
 - 9) 中尾一宗; “複合材料” (化学総説, No 8), 日本化学会編, p.154, 学会出版センター (1975)
 - 10) 高田忠彦, 古川雅嗣; 日本ゴム協会誌 投稿中
-