一般報文

(平成5年3月31日受理)

レーザーアブレーションによる
アラミド繊維表面の変化

帝人(株)繊維研究所 渡辺 博佐・清水 浩久・高田 忠彦

Surface Change of Aramid Fiber by Laser Ablation

Hirosuke Watanabe, Hirohisa Shimizu, and Tadahiko Takata

Fiber and Textile Research Laboratories, Teijin Ltd., 3-4-1, Minohara, Ibaraki, Osaka, 567 Japan

Abstract : Excimer laser irradiation was applied to aramid fibers (PPODPTA fiber, PPTA fiber). A micro-structure of unevenness was formed, perpendicular to the fiber axis, and this structure became larger with the laser wavelength. Even in undrawn fiber, a slight structure of unevenness was formed perpendicular to the fiber axis, just as in drawn fiber. This was thought to be due to the high orientation of undrawn aramid fiber. It was found by XPS analysis that the atomic ratio of O/C in the PPODPTA fiber declines and the ratio of oxygen present is lower. For PPTA fiber, however, this ratio showed almost no change and stayed at a set value. It is considered that the difference in the above results is caused by the difference in chemical structures between PPODPTA fiber and PPTA fiber (difference in the bond energy of the ether and amide bond).

(Received March 31, 1993)

1. 緒 言

紫外線パルスレーザーによるアブレーションという現象には熱効果も含めて多種多様の分解過程が含まれており、多くの研究がなされている。レーザーによる電子励起過程を考える時、その波長が短い程、光子エネルギーが大きく、電子は高いエネルギー準位へ励起される。従って、紫外線パルスレーザー（エキシマレーザー）は従来のレーザーとは異なった効果が期待され、その研究も近年活発になされ[1-6]、高分子材料の表面改質手段の一つとしてその応用が期待されている。

筆者らはポリエチレンテレフタレート(PET)について、先ずフィルムでエキシマレーザー閾値前後での照射による表面特性の変化を中心に検討し、表面形状の差異、表面の濡れ特性の特異な挙動について報告した[7]。次いでPET繊維でレーザーアブレーションによって形成さ

れる微細凹凸構造形成の要因、凹凸部の特徴、表面特性について報告した[8-10]。

高性能・高機能繊維として今後いっそうの用途展開が期待されるアラミド繊維についての検討は少ない[11]。ここでは化学構造の異なる2種類のバラ型アラミド繊維について、エキシマレーザーアブレーションによる表面構造・特性の変化について、その特徴を明確にすべく両者を比較検討した。

2. 実 験

2.1 アラミド繊維

アラミド繊維としては、図1に示した化学構造式で表される、コポリパラフェニレン-3,4'-オキシジフェニレンテレフタラミド(PPODPTA/帝人(株)製、商品名: テクノール®)、及びポリパラフェニレンテレフタミラド(PPTA/デュボン社製、商品名: ケブラー®)の、いずれも1500デニールのヤーンをアセトン/メタノール(=1/1 vol比)の混合溶媒中で、10分間超音波洗浄して製糸時の油剤を除き、乾燥したもの(洗浄後の油剤付着量は繊維重量に対し、0.01%以下であるも

*この報文を「繊維表面の改質に関する研究(第5報) Fiber surface modification due to excimer laser radiation (Part 5)」とする。

Fig. 1 Chemical structures of aramid fiber.

A) Polyparaphenylene 3,4'-diaminodiphenylene terephthalamide (PPODPTA)

B) Polyparaphenylene terephthalamide (PPTA)

Table 1 Physical Properties of Aramid Fibers

		PPODPTA (Technora [®])	PPTA (Kevlar [®] -49)
Density	g/cm ³	1.39	1.45
Tenacity	g/dtex	23	20
Elongation	%	4.4	2.4
at break			
Modulus	g/dtex	513	900
Crystallinity	%	73	71
Orientation	%	92	91

の)をテストに供した。特に PPTA 繊維については、PPODPTA 繊維と同様に紡糸後、高温熱処理されたもの(商品名:ケブラー[®] 49)を用いた。表 1 にそれらアラミド繊維の特性を示す。

アラミド繊維の結晶化度、配向度は通常の X 線回析法から求めた。

2.2 エキシマレーザー照射

エキシマレーザー照射装置は、ラムダ・フィジック社製 LPX120icc を使用した。KrF レーザーは、クリプトン (Kr)、ネオン (Ne) 及びフッ素 (F₂) を混合したガスを、ArF レーザーは、アルゴン (Ar)、ネオン (Ne) 及びフッ素 (F₂) を混合したガスを用いた。XeCl レーザーは、ゼノン (Xe)、ネオン (Ne) 及び塩素 (Cl₂) を混合したガスを用いた。それぞれ KrF=248 nm, ArF=193 nm, XeCl=308 nm の発振波長を有する紫外線レーザーを得た。パルス寿命は 20 ns であり、照射ショット数は可変とした。レーザーの光路は前報 [9] と同様に設定した。

2.3 表面モルフォロジー解析

レーザー照射前後のサンプル表面形状は、日本電子(株)製走査型電子顕微鏡 (JSM840型) (SEM と称する) を使用して観察・解析した。

サンプルの一部は(株)エリオニクス社製の電子線 3 次元

粗さ解析装置 (ERA-8000) を用い、表面形状の計測・解析を行った。

2.4 化学組成解析 (XPS 分析)

表面化学組成の解析は日本電子(株)製 ESCA (JESCA-4 型) を用い行った。カーボン原子に対する酸素原子及び窒素原子の存在割合は、C_{1s}、N_{1s} 及び O_{1s} のコアレベルスペクトルのピーク面積より算出して求めた。

3. 結果および考察

3.1 表面モルフォロジー

3.1.1 レーザー波長効果

照射条件を一定 (フルエンス: 340 mJ/cm², 10 パルス) とし、エキシマレーザーの発振波長を変えて照射した時の表面微細構造の SEM 写真を図 2 に示す。PPODPTA 繊維の場合、凹凸サイズはエキシマレーザーの波長が長くなるにつれ大きくなる傾向にあるが、PET 繊維に関する筆者らの同様の研究 [8, 9], Bahners らの報告 [4] でみられた結果ほど極端な変化は見られない。一方 PPTA 繊維の場合はこの照射条件では凹凸構造の形成が充分ではないものの、PPODPTA 繊維の場合と同様の傾向は見られる。凹凸サイズ変化の程度が PET とアラミドで異なるが、これはポリマー自身の耐熱性の差異によるものと考えられる。

Fig. 2 SEM micrographs of aramid fiber surface after various excimer laser irradiated at $340 \text{ mJ/cm}^2 \times 10$ shots.
 PPODPTA: T-1) ArF-laser T-2) KrF-laser T-3) XeCl-laser
 PPTA: K-1) ArF-laser K-2) KrF-laser K-3) XeCl-laser

Fig. 3 SEM micrographs of PPODPTA fiber surface after KrF-laser irradiated at various energy.

a) non-irradiated b) $100 \text{ mJ/cm}^2 \times 2$ shots c) $100 \text{ mJ/cm}^2 \times 10$ shots d) $100 \text{ mJ/cm}^2 \times 50$ shots

Fig. 4 SEM micrographs of PPTA fiber surface after KrF-laser irradiated at various energy.

a) non-irradiated b) $100 \text{ mJ/cm}^2 \times 2$ shots c) $100 \text{ mJ/cm}^2 \times 10$ shots d) $100 \text{ mJ/cm}^2 \times 50$ shots

3.1.2 フルエンス、パルスの効果

KrF レーザーを用い、フルエンスを 100 mJ/cm^2 と一定にし、パルス数を変化させた時の PPODPTA 繊維、及び PPTA 繊維表面微細構造の SEM 写真を、それぞれ図 3, 4 に示す。また、それらの一部について 3 次元解析データを図 5 に示す。凹凸の形状は、パルス数の増加につれて明確になると同時に、凹凸の配列が繊維軸方向に対し、より直角方向に形成される様子である。凹凸の間隔はほとんど変化していない。PET 繊維ではパルス数の増加に伴って凹凸間隔サイズが増加する[8, 9]が、アラミド繊維では多少異なった傾向を示している。PPODPTA 繊維と PPTA 繊維を比べると凹凸形状に差異が見られる。これは両者の微細構造の差異によるものと考えられる。すなわち、PPODPTA 繊維は共重合成分そ

れぞれが独立に結晶ドメインを構成しており、配向は十分達成しており分子鎖が弛緩したままの非晶はほとんどないと考えられる[12]。一方 PPTA 繊維は、高度に配向したスキン層とフィブリル群をブロック状に積み重ねたコア層からなるとされており、ブロックとブロックの間に比較的多くの分子鎖末端を含んだ非晶相があると考えられている[13]。この非晶相の配向程度の差異がアブレーションによる凹凸形状に反映されているものと思われる。

3.1.3 延伸条件の効果

筆者らは、PET 繊維に KrF レーザー (248 nm) を照射した時、未延伸糸では凹凸構造は見られず、延伸されたものでは繊維軸に直角方向の凹凸構造が出現する。この微細構造の発現には、繊維の配向がその大きな要因と

Fig. 5 Surface roughness measured by electron probe surface roughness analyzer after KrF-laser irradiated.

a) PPODPTA:100 mJ/cm² × 10 shots b) PPODPTA:100 mJ/cm² × 50 shots c) PPTA:100 mJ/cm² × 50 shots

なることを報告[9]した。

本研究では、PPODPTA 繊維の紡糸直後の未延伸糸、及び延伸倍率を変え熱セットを行った糸を用い KrF レーザー (248 nm, 100 mJ/cm², 50パルス) を照射した時の表面形状変化について検討した。表面 SEM 写真を図 6 に示す。未延伸糸でも、軽微な凹凸構造が見られる。これは PET 繊維とは異なり、未延伸であってもかなり配向が進んでいるためであると思われる。また延伸糸では、PET 繊維の場合と同様に、明確な凹凸微細構造が見られる。しかし延伸倍率を変更しても、PET 繊維の場合とは異なり凹凸構造には明確な変化は認められない。この理由として、PPODPTA 繊維の場合、延伸倍率が 2 倍を越えると、急速に配向が進み[14]、多少延伸倍率を変更した程度ではその繊維微細構造に変化を生じない為

Fig. 6 SEM micrographs of PPODPTA fiber surface after KrF-laser irradiated at 100 mJ/cm² × 50 shots

a) undrawn b) draw ratio=8.6 c) draw ratio=12.8

と思われる。いずれも X 線回析による結晶の配向は 92%、結晶化度は 74% (実測値) であり差のないことから頷ける。

PPTA 繊維の、緊張熱処理前後の繊維 (ケブラー® 29 及び 49) について、その表面微細構造の形成を調べると、両者に明確な差異は見られず、いずれにもほぼ同サイズの凹凸が形成されている。SEM 写真を図 7 に示す。PPTA は液晶であり、もともと配向度が高く、緊張熱処理をおこなってもその配向度に変化を生じない為と思われる。X 線回析による液晶の配向は 91%、結晶化度は 75% (実測値) であり、緊張熱処理前後で変化は見られない。

3.2 化学構造

3.2.1 XPS 分析 (ESCA)

サンプル表面からの光電子の検出角度を 45 度と一定にし、表面から約 50 Å までの表層部での変化を解析した。

PPODPTA 及び PPTA 繊維に一定条件 (340 mJ/cm²

Fig. 7 SEM micrographs of PPTA fiber surface after KrF-laser irradiated at $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \times 50$ shots
a) Kevlar® -29 b) Kevlar® -49

Fig. 8 O/C atomic ratio of aramid fiber surface irradiated with KrF-laser and XeCl-laser at $340 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \times 10$ shots

、10ショット)でKrF、XeClの2種類の波長の異なるエキシマレーザーを照射した後、その表面をXPS分析して得られた O_{1s} 、 C_{1s} のスペクトルのピーク高さより、O/Cの原子比率を求めた結果を図8に示す。PPODPTA繊維ではエキシマレーザーの照射により、O/C比率は低下し、レーザー波長が長くなる程その低下の割合が大きくなる傾向を示す。即ち、酸素の存在割合は低下しており、エキシマレーザーの照射では、酸化反応以外の反応(例えば脱カルボニル反応)が起きていることが推定される。一方、PPTA繊維では、O/C比率に変化は見られずほぼ一定値を示している。この両者の差異については、今後解明して行く必要がある。一つの可能性としては、両者の化学結合差、即ちPPODPTA繊維ではアミド結合とエーテル結合で、一方PPTA繊維ではアミド結合のみで芳香環が結合しているが、これらの結合エネルギーに差異があり、レーザーアブレーションの受け易さが異なることによるものと考えられる。

この知見を活かすことが、表面の比較的不活性(安

定)なアラミド繊維の新たな表面改質技術につながるものと考ええる。

文 献

1. 矢部 明, 森山広思, 大内秋比古, 新納弘之, 化学技術研究所報告, **84**, 401 (1989).
2. S. Lazare and R. Srinivasan, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2124 (1986).
3. T. Bahnners and E. Schollmeyer, *Angew. Makromol. Chem.*, **151**, 19 (1987).
4. T. Bahnners and E. Schollmeyer, *J. Appl. Phys.*, **66** (4), 1884 (1989).
5. T. Bahnners and E. Schollmeyer, *Angew. Makromol. Chem.*, **180**, 109 (1990).
6. T. Bahnners, A. Bossmann, and E. Schollmeyer, *Angew. Makromol. Chem.*, **170**, (1989).
7. H. Watanabe, T. Takata, and M. Tsuge, *Polymer International*, **31**, 247 (1993).
8. 新納弘之, 渡辺博佐, 高田忠彦, 小林重信, 都解圭郎, 矢部 明, 日本化学会第62秋季年会予稿集II, p.881 (1991).
9. 渡辺博佐, 高田忠彦, 都解圭郎, 繊維学誌, **49**, 157 (1993).
10. 渡辺博佐, 高田忠彦, 繊維学誌, **49**, 274 (1993).
11. W. Kesting, D. Knittel, T. Bahnners, and E. Schollmeyer, *Angew. Makromol. Chem.*, **196**, 179 (1992).
12. 田代孝二, 中田芳浩, 井伊忠興, 小林雅通, 茶谷陽三, 田所宏行, 繊維学誌, **43**, 627 (1987).
13. R. J. Morgan, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 1757 (1983).
14. 平塚尚三郎, 松井亨景, 日化誌, (3), 237 (1992).