(平成6年9月20日受理)

大気圧低温プラズマ処理フィルムおよび 織物の接着性に及ぼす表面特性の効果

京都工芸繊維大学工学部 解野 誠司・脇田登美司
大阪府立産業技術総合研究所 佐藤 幸弘
ニチバン(株)中央研究所 紀村 健
イーシー化学(株) 内山 宏

Effect of Surface Characteristics of Films and Fabrics Treated with Low-Temperature Plasmas under Atmospheric Pressure on Adhesive Property

Seiji Tokino^{*1}, Tomiji Wakida^{*1}, Yukihiro Sato^{*2}, Takeshi Kimura^{*3}, and Hiroshi Uchiyama^{*4}

^{*1} Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, 606 Japan

^{*2} Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Osaka, 505 Japan

^{*3} Central Research Laboratory, Nichiban Co. Ltd., Anjo, Aichi, 446 Japan

^{*4} E. C. Chemical Co. Ltd., Hirakata, Osaka, 573-01 Japan

Abstract: Six kinds of engineering plastic films (polypropylene, poly (ethylene terephthalate), polycarbonate, nylon 6, polyimide, and *p*-aramid) and five textile fabrics (polypropylene, polyester, nylon 6, wool, and *m*-aramid) were treated with atmospheric low-temperature plasmas in the presence of helium/argon and acetone/argon. Adhesion of the plasma-treated films and fabrics with adhesive tape by 180° peeling test was generally increased except for polyimide film. Surface characteristics of the films were investigated by means of SEM, ESCA, and critical surface tension. Surface tension and O_{1s} intensity of the ESCA spectra increased by the plasma treatment.

(Received September 2, 1994)

1. 緒 言

ポリイミド、ポリカーボネートなどのエンジニアリングプラスチックはその優れた特性のために工業的な用途が拡大し、産業資材としていろいろな分野で広く利用されている。これらの高分子材料に対してより高度の機能性を付与するためには、バルクの特性以外に接着性などの点から表面改質の必要性が求められている。このような表面改質技術として低温プラズマやスパッターなどの放電処理が注目されている。

高分子材料の放電加工による表面改質については、すでに多くの研究が報告されている〔1-5〕。低温プラズマ処理によって、高分子の接着性、印刷性、吸湿性、発水性、対摩擦性、耐薬品性、可塑剤溶出防止などの特性を向上できることはよく知られている。これらのグロー放電処理は一般に1.0 Torr (133 Pa) 以下の低圧下で行われる。しかし低圧下でのグロー放電加工は高真空の

ための設備費のコスト高と生産性の低下が免れず、実用化への支障となっている。また連続化処理も検討されているが、大気圧部とのシール等問題がある〔6〕。最近、ヘリウム雰囲気中の大気圧グロー放電で低温プラズマを発生させる方法が岡崎らによって報告されている〔7-9〕。このような大気圧低温プラズマ処理で、高分子材料の機能性向上が可能になれば、設備費や加工システムの方で有利となり、繊維・高分子材料の新しい表面改質技術として期待される。この大気圧グロー放電による低温プラズマを利用する繊維加工の研究は現在余り行われていない〔10,11〕。

本研究においては、ヘリウムの代わりにヘリウム／アルゴン、アセトン／アルゴン雰囲気中で6種類の代表的なエンジニアリングプラスチックフィルムと5種類の織物を大気圧低温プラズマ処理した。これらの試料について180°はく離法によって接着強度を測定した。またその表面の物理的、化学的特性をSEM, ESCA, 表面張力

によって考察した。

2. 実験方法

2.1 試 料

実験用試料にはポリプロピレン、ポリエチレンフタレート (PET)、ポリカーボネート、ナイロン6、ポリイミド、*p*-アラミドのフィルムおよびポリプロピレン平織、ポリエステルタフタ、ナイロン6タフタ、*m*-アラミドサテン、羊毛トロピカルの織物を用いた。フィルムはトルエン、アセトン、蒸留水で洗浄し、風乾して使用した。

織物は糊抜き、精練済みのものをさらに、ソックスレー抽出器を使用して、トルエン、アセトン、蒸留水でそれぞれ3時間抽出後、60℃のエアオープンで乾燥した。

2.2 大気圧低温プラズマ処理

大気圧グロー放電により低温プラズマを発生させるためにヘリウムを希釈ガスに使用する方法が報告されている〔7-9〕が、ヘリウムは高価であり、実用的に難点がある。そこで、本実験ではアルゴンを希釈ガスとする系を用いた。しかし、アルゴン単独雰囲気中ではストリーマー型の放電が生じ、グロー放電は起こらない。アルゴン気流中にヘリウムを混合するか、またアセトンなどのケトン類を蒸気圧程度添加することによって、安定なグロー放電が得られるという知見を得た〔4〕。

大気圧低温プラズマ処理には図1に示す装置を使用した。ヘリウム/アルゴンプラズマ処理の場合は、それぞれのガスを⑦、⑧の導入口から流量を調節して導入した。ヘリウムとアルゴンの流量比はほぼ1:1とした。アセトン/アルゴンの場合は、アルゴンをアセトン中にバブリングさせることなく、アセトン蒸気⑩中を通して放電室に導入した。アルゴン中のアセトンは約5 ppmと推定される。放電条件は出力80 W、電圧4200 V、電流35 mA、電源周波数3 kHz、電極間距離20 mmである。

2.3 電子顕微鏡観察

ヘリウム/アルゴン系で90秒あるいは180秒間大気圧低温プラズマ処理したフィルムの表面状態を日立製作所S-800型電界放射形走査電子顕微鏡を用いて観察した。試料は厚さ40~50 nmの金を蒸着し、加速電圧15 kV、倍率40,000倍、45°傾斜角から表面状態を撮影した。

2.4 接触角測定

大気圧低温プラズマ処理した各フィルムについて、協和界面科学接触角計CA-A型を使用して、20℃、RH60%で液滴滴下法で接触角を測定した。表面張力成分の分かっている液体群の中から分散力成分、双極子力成分、水素結合成分を合わせ持つ水 (72.8 mN/m)、グリセリン (63.4 mN/m)、ホルムアミド (58.2 mN/m)、2,2-チオビスエタノール (54.0 mN/m) の接

Fig. 1 Apparatus for atmospheric low-temperature plasma treatment; (1) power supply, (2) glass jar, (3) brass electrode, (4) cock, (5) dielectric layer (polyimide), (6) specimen for treatment, (7, 8, 9) gas inlet, (10) acetone, (11) gas outlet.

触角から Zisman プロットを求め、臨界面張力 γ_c を算出した。

2.5 ESCA 分析

島津製作所 ESCA-850 装置を使用して ESCA 分析を行った。 C_{1s} 、 O_{1s} 、 N_{1s} 、スペクトルのピーク面積より表面の相対元素比を求め、さらに C_{1s} の波形解析より構成する化学組成の相対値を求めた。

2.6 はく離強さの測定

アクリル系粘着剤を塗布したポリエステル基材の粘着テープを用いて、23℃、RH65%で100時間貼付放置後、JIS-Z0237に基づいて、インストロン引張り試験機を使用し180°引きはがし法で、はく離強さを測定した。

3. 結果と考察

3.1 はく離強さ

大気圧低温プラズマ処理した各種フィルムおよび織物について、粘着テープによるはく離強さ試験の結果を表1、表2に示した。フィルムについては、ポリイミドを除いて、ヘリウム/アルゴン、アセトン/アルゴンプラズマ処理ともにはく離強さの増大が認められたが、ヘリウム/アルゴンプラズマ処理が一層効果的であった。とりわけポリプロピレン、PET、ナイロン6、*p*-アラミド

Table 1 Adhesive Property of Films Treated with Atmospheric Low-Temperature Plasmas

Films	Peeling strength, g/cm		
	Untreated	Helium/argon	Acetone/argon
Polypropylene	386	642*	589*
PET	505	611	600
Polycarbonate	511	753*	737*
Nylon 6	421	937	984
Polyimide	695	689	632
<i>p</i> -Aramid	579	911	700

Plasma treatment was done for 180 s. * mark shows the treatment for 90 s.

Table 2 Adhesive Property of Fabrics Treated with Atmospheric Low-Temperature Plasmas

Fabrics	Peeling strength, g/cm				
	Untreated	Helium/argon		Acetone/argon	
		60 s	180 s	60 s	180 s
Polypropylene	174	289	295	295	295
Polyester	453	468	500	568	542
Nylon 6	289	379	358	363	384
<i>m</i> -Aramid	358	411	432	353	411
Wool	84	237	232	237	284

Table 3 Critical Surface Tension of Films Treated with Atmospheric Low-Temperature Plasmas

Films	Contact angle to water, degree			Critical surface tension γ_c , mN/m		
	Untreated	Helium/argon	Acetone/argon	Untreated	Helium/argon	Acetone/argon
Polypropylene	93.7	47.7	47.0	28	50	37
PET	66.7	41.7	41.6	42	53	54
Polycarbonate	79.0	50.2	56.4	37	49	51
Nylon 6	62.0	17.4	32.8	43	55	55
Polyimide	66.0	43.1	39.2	46	55	54
<i>p</i> -Aramid	74.2	46.6	38.3	43	53	54

フィルムは著しく向上した。また織物についても全般的にはく離強さは増大したが、特に羊毛が著しく、ついでポリプロピレン、ナイロン6織物のはく離強さの増大が認められた。

疎水性表面をもつ羊毛、ポリプロピレン等は大気圧低温プラズマなどの放電処理によるわずかな親水化によって、接着性が著しく増大するものと考えられる。織物、フィルム等の高分子材料の接着性は表面の化学的な改質による表面張力の増大、また表面の物理的な形状変化に

よる投錨効果などの表面特性の変化が大きく影響する事はよく知られている。このような大気圧低温プラズマ処理による顕著な接着性の増大は、フィルムや繊維の表面が何らかの影響を受けている事は明らかである〔4〕。大気圧下での低温プラズマ処理によっても接着性の向上が得られる事は実用的にも興味深い。

3.2 表面張力の効果

大気圧低温プラズマ処理した各フィルムの表面特性に関連して、水および各液体による接触角の測定から求め

Table 4 Relative Intensities of C_{1s} , O_{1s} and N_{1s} in ESCA Spectra of Films Treated with Atmospheric Low-Temperature Plasma

Films	Treatment	Relative intensity, %			
		C_{1s}	O_{1s}	N_{1s}	O_{1s}/C_{1s}
Polypropylene	Untreated	96.7	3.3	—	3.4
	Helium/argon	80.8	14.6	4.6	18.1
PET	Untreated	72.8	27.2	—	37.4
	Helium/argon	67.9	30.7	1.4	45.2
Polycarbonate	Untreated	85.0	15.0	—	17.6
	Helium/argon	77.3	20.8	1.9	26.9
Nylon 6	Untreated	76.6	12.3	11.1	16.1
	Helium/argon	66.7	20.4	12.9	30.6
Polyimide	Untreated	76.1	17.9	6.0	23.5
	Helium/argon	72.1	21.6	6.3	30.0
<i>p</i> -Aramid	Untreated	77.5	13.3	9.2	17.2
	Helium/argon	71.9	18.7	9.4	26.0

Table 5 Relative Chemical Composition of C_{1s} Spectra of Nonnitrogenous Polymer Films Treated with Atmospheric Low-Temperature Plasma

Films	Treatment	Relative chemical composition, %					
		>C<	-CH	-C-O-	>C=O	-C(=O)O-	-OC(=O)O-
Polypropylene	Untreated	—	100.0	—	—	—	—
	Helium/argon	—	71.5	15.5	—	—	—
PET	Untreated	—	59.2	22.4	—	18.4	—
	Helium/argon	—	56.0	24.4	—	19.6	—
Polycarbonate	Untreated	10.3	64.7	19.5	—	—	5.4
	Helium/argon	7.7	58.3	19.6	5.0	4.0	5.4

た臨界面張力 γ_c の結果を表3に示した。いずれのフィルムも、大気圧低温プラズマ処理によって水との接触角が小さくなり、 γ_c が著しく増大している。従って、高分子材料表面の γ_c の増大は接着仕事や濡れ拡張仕事を増大するために、界面破壊に対しては有利に働き、接着性向上に大きく寄与するものと考えられる。

3.3 ESCA 測定

大気圧低温プラズマ処理によるフィルム表面の化学的組成の変化について検討するために、ヘリウム/アルゴン大気圧低温プラズマで処理した各フィルムについて C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} の相対強度を表4に示した。いずれのフィルムについても大気圧低温プラズマ処理によって明らかに O_{1s} の増大が認められるが、 N_{1s} の変化はほとんど認められなかった。表面に取り込まれた酸素は何らかの形で親水性基として高分子表面に存在しており、前項で述べた表面張力の増大は、酸素の取り込みによる親水性

基の増大が大きく寄与していると考えられる。ヘリウム/アルゴン大気圧低温プラズマ処理における酸素源は雰囲気中に含まれるわずかな酸素のほかに、基質、電極、放電容器の壁面に付着した水や空気の影響、あるいは放電中に高分子表面に生成したラジカルに処理後空気中に取り出した際に空気中の酸素、水蒸気などが反応していることも考えられる。

さらにヘリウム/アルゴン大気圧低温プラズマ処理した各フィルムについて、 C_{1s} スペクトルの波形解析より炭素に結合した化学組成の変化を非窒素系ポリマーについては表5に、窒素含有ポリマーについては表6に示した。たとえばポリプロピレンについては多量の $-C-O-$ が導入された。未処理では親水基をもたないポリプロピレンのはく離強さの向上は、この $-C-O-$ 等の導入による親水性の増大が接着性の増大に大きく寄与しているものと考えられる。その他のフィルムについても多少の傾

Table 6 Relative Chemical Composition of C_{1s} Spectra of Nitrogen Containing Films Treated with Atmospheric Low-Temperature Plasma

Films	Treatment	Relative chemical composition, %		
		-CH	-C-N<	-C(=O)N- -C(=O)O-
Nylon 6	Untreated	63.9	22.1	14.0
	Helium/argon	60.3	22.1	17.6
Polyimide	Untreated	50.1	35.4	14.5
	Helium/argon	47.8	35.4	16.8
<i>p</i> -Arazid	Untreated	68.4	18.9	12.7
	Helium/argon	60.2	24.8	15.0

Fig. 2 SEM photographs of films treated with atmospheric low-temperature plasma of helium/argon ($\times 40000$). (1, 2) polypropylene, (3, 4) polycarbonate, (5, 6) nylon 6, (7, 8) polyimide. (1, 3, 5, 7) were untreated and (2, 4, 6, 8) treated with atmospheric low-temperature plasma. Plasma treatment was done for 180 s on (6) and (8) and 90 s on (2) and (4).

向の相違はあるが $-C-O-$ または $-C(=O)O-$ の形で酸素が取り込まれており、表面張力の増大が接着性の増大に寄与していると考えられる。しかし接着性は表面張力だけでなく、次に考察するように粗面化による投錨効果も寄与していると考えられる。

3.4 SEM による表面状態の観察

ヘリウム／アルゴン大気圧低温プラズマ処理したフィルム表面の物理的な形状変化を SEM によって観察した結果を図 2 に示した。ポリプロピレンやポリカーボネートは未処理と比較して表面の物理的な形態変化はほとんど認められないが、ナイロン 6 フィルムは突起あるいはクレーターの形成が認められた。しかしいずれもはく離

強さは向上した。一方、ポリイミドフィルムは粒状突起の形成が認められるが、はく離強さの向上は認められなかった。

これらの結果から突起やクレーターの形成などによる粗面化は一般には投錨効果や接着面積の増大によって接着性向上に有利に作用すると考えられるが、放電処理によって形成された粗面構造は物理的、化学的性質から必ずしもはく離強さの向上に寄与すると考えられない。ポリイミドの場合、放電処理により形成された表面は親水基の形成により界面破壊に対しては有利であると考えられるが、粗面構造の表面が比較的脆弱である場合は、はく離時に凝集破壊が起こるために、結果として接着性向

上が認められない場合も起こり得ると推測される。

文 献

1. T. Wakida, H. Kawamura, J. Song, T. Goto, and T. Takagishi, *Sen'i Gakkaishi*, **43**, 98 (1987).
 2. T. Wakida, K. Takeda, I. Tanaka, and T. Takagishi, *Text. Res. J.*, **59**, 49 (1989).
 3. J. Ryu, J. Dai, K. Koo, and T. Wakida, *J. Soc. Dyers Colour.*, **108**, 278 (1992).
 4. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, H. Karamura, Y. Sato, M. Lee, H. Uchiyama, and H. Inagaki, *Text. Res. J.*, **63**, 433 (1993).
 5. 石川善英, 本田憲次, 笹川 滋, 畑田研司, 小林弘明, 漆田房美, 吉村賢次, 井垣浩侑, 高分子論文集, **38**, 709 (1981).
 6. 岡崎幸子, 小駒益弘, 工業加熱, **27**, 5 (1990).
 7. S. Kanazawa, M. Kogama, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **21**, 838 (1988).
 8. T. Yokoyama, M. Kogoma, S. Kanazawa, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **23**, 374 (1990).
 9. T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **23**, 1125 (1990).
 10. S. Tokino, T. Wakida, H. Uchiyama, and M. Lee, *J. Soc. Dyers Colour.*, 109, **334**, (1993).
 11. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, H. Uchiyama, and M. Kaneko, *Text. Res. J.*, **63**, 438 (1993).
-