低温プラズマによる表面改質

—粉体、繊維への応用—

入 山 裕

山梨大学教育人間科学部 ☎ 400-8510 山梨県甲府市武田 4-4-37

(1998年5月1日受理)

Surface Modification by Low-Temperature Plasma

—Application to Powders and Fibers—

Yu IRIYAMA

Faculty of Education and Human Science, Yamanashi University
4-4-37 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8510

(Received May 1, 1998)

Surface modification by low-temperature plasma was reviewed. Plasma treatments of powders and fibers (fabrics) were focused, and the literatures published last five years concerning the treatments were introduced and discussed. In the plasma treatment of powders, some good devices for the reactor systems are required for uniform and efficient treatments. Recently, plasma-induced graft polymerization has been applied to powdery materials, which are expected to be used as new dispersing particles in hybrid systems. In the plasma treatment of fibers, many kinds of fibers have been proceeded for different purposes. Recently, high-strength fibers, such as aramid and carbon fibers, are often treated by plasma for the use of fiber-reinforced plastic (FRP). The strength of the FRPs with those plasma-treated fibers has been improved.

1. は じ め に

プラズマとは電離した気体のことで、通常の気体より高いエネルギー状態にあることから、固体、液体、気体に次ぐ第四の状態と呼ばれることもある。プラズマはその電子温度とガス温度との関係から平衡プラズマ、非平衡プラズマに大別される。すなわち、電子温度、ガス温度ともに高温で平衡状態にあるのが平衡プラズマで高温プラズマとも呼ばれ、電子温度だけが高くガス温度がそれほど高くないプラズマが非平衡プラズマで低温プラズマとも呼ばれる。化学の分野では通常後者の低温プラズマが用いられる。化学反応に利用されるプラズマは放電で得られ、その周波数は直流からマイクロ波までさまざまであるが、放電形態としては主に電圧が～数百 V、電流が～数百 mA のグロー放電が用いられる。

プラズマで引き起こされる化学反応には、気相中での合成反応や粉体の生成などプラズマ空間で完結する反応もあるが、通常は電極や反応器壁も含めた固体基板表面で起こり、乾式でそれら基板のバルクの性質を変えるこ

となく表面のみの性質を変える「表面改質」がプラズマ技術の最大の魅力の1つであろう。

プラズマによる表面改質は、大きくプラズマ重合とプラズマ処理に分けられる。この分類は、基本的に用いるガスの種類によって決まってくる。すなわち、重合性ガスを用いるとプラズマ重合、非重合性ガスを用いるとプラズマ処理になる。

プラズマ表面改質の応用は分野を問わず、あらゆる固体表面とあらゆるガスとの無限ともいえる組み合わせで可能である。実際、年間 200 報以上出版されているプラズマ表面改質に関する研究論文の中身は多岐にわたっている。本稿ではもちろんそのすべてを網羅することはできないので、最近話題を集めている粉体と繊維(布)に焦点を当て、過去 5 年の比較的新しい論文の中から興味ある研究を紹介する。なお、表面処理以外のプラズマ技術全般に関しては、成書を参照していただきたい^{1, 2)}。

2. 粉体への応用

粉体は他の材料に見られないその特異な形態から、粉体として単独でも、あるいは複数の物質の組み合わせからなる複合材料の構成要素として広く利用されている。特

E-mail: iriyama@kbb.yamanashi.ac.jp

に複合材料に用いられる場合は、複合する他の物質等との親和性、相溶性が重要で、そのために表面処理が必要になる場合が多い。それら粉体の表面処理は通常、湿式で行われるが、プラズマでも可能であることが多数報告されている。プラズマを用いるメリットは乾式であることのほかに、やはりバルクの性質を変えることなく極表面のみの性質を変えることができるということである。

しかしながら、必ずしもプラズマが粉体の処理に適しているという訳ではない。逆に気相減圧下で行うことが粉体の取り扱いを難しくしている。特に粒径が小さくなればなるほど表面積が増大し、処理すべき面積が大きくなり、均一処理および効率的処理が大きな問題として立ちだかる。これは粉体のプラズマ処理には常に存在する問題であり、それらを解決するためにそれぞれの研究者が独自の工夫を凝らしているところである。

Inagaki らは、カーボンブラックをトナーとするコピー機のキャリアに用いられる数十 μm のマグネタイトおよびポリエチレン粒子を、 $\text{Ar}/\text{C}_2\text{F}_4$ の混合気体を反応器の下部から上方に吹き上げながら粒子を流動化し、同時にプラズマ重合を行った³⁾。モノマーとして C_2F_4 を選んだのは、その付加重合体であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)_n がポリマーの中で最も負に帯電しやすい性質を持つためで、実際、粒子表面に F/C が 1.5 程度と PTFE ほどではないがフッ素含有率の比較的高い重合膜が得られた。そのプラズマ重合処理したマグネタイトをトナーとともに強制攪拌し、摩擦電気を測定したところ未処理の 10 $\mu\text{C}/\text{g}$ 程度に対して 20 $\mu\text{C}/\text{g}$ 以上と 2 倍以上の効率で帯電することがわかった。

Nakahara らはガスクロマトグラフィーの固定相に用いられるカーボンブラック (CB) と活性炭を CF_4 プラズマで処理し、分離能を調べた⁴⁾。ここで彼らが用いた装置は、平行平板の電極を持つ反応器で、活性炭の場合は機械的に振動を加えて均一に処理できたが、CB は凝集しやすいため振動させずに行っている。処理した結果、ともに $\text{C}-\text{F}_n$ に関する結合が大量に生成していることが X 線光電子分光法 (XPS) スペクトルから明らかになったが、CB では $-\text{CF}$ 結合が多く、活性炭では $-\text{CF}_2$ と $-\text{CF}_3$ 結合が多く生成していた。(一見、見過ごされがちではあるが CB と活性炭の性質はかなり違うようである。) そのように処理した活性炭をガスクロマトグラフィーの固定相として都市ガスを分離したクロマトグラムを Fig. 1 に示す。保持時間が全体的に短くなり、 CF_4 プラズマの効果が現れていることがわかる。著者らは表面の $-\text{CF}_n$ の影響と結論づけているが、比表面積など形態の変化も検討の必要があるのではないだろうか。

Donnet らは黒鉛化カーボンブラック (比表面積 : 38

Fig. 1 Gas chromatograms of a town gas analyzed with a column filled with plasma-treated active carbon.⁴⁾ (a), non-treated; (b), 1 W, 5 min; (c), 50 W, 60 min.

m^2/g) を大気圧下で各種プラズマで処理し、その処理効果を走査型トンネル顕微鏡 (STM) と XPS で分析評価した⁵⁾。その結果、空気、 NH_3 、 Ar プラズマ処理では STM による原子レベルの観察では黒鉛構造が破壊されていることがわかった。水素プラズマでは黒鉛構造はほとんど破壊されなかった。(化学反応性も 1 つのファクターではあるが、水素はマスが小さいため一般にスパッタリングの効果は小さいといわれている。) そしてこの黒鉛構造の破壊の度合いが、表面の化学組成より、表面エネルギーに強く影響を及ぼすことを示唆する結果が得られている。

ポリマー微粒子のプラズマ処理も多く報告されている。

Kodama らは、ポリスチレン (PS) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) の微粒子を用い、 N_2 と O_2 プラズマで処理し、静電気の発生の様子の違いを調べた⁶⁾。プラズマにはマイクロ波を用い、微粒子はプラズマ領域の下流でマグネチックスターラーで攪拌して処理した。処理したポリマー微粒子は強磁性粒子と混合し、静電気を測定した。その結果、PMMA ではいずれのプラズマ処理後も際だったチャージの変化は見られなかったが、 N_2 で処理した PS では表面組成で N が幾分増加し、チャージはプラス側にシフトした。彼らは N はドナーとして働き、その結果プラス側にシフトしたと結論づけている。

伊藤らは、アクリルスチレン架橋粒子 (粒径 6.3 μm)

を O_2 のマイクロ波プラズマで処理し、表面を活性化させたあと、湿式でニッケルコーティングを行い、均一に金属がコーティングされたポリマー微粒子を得た⁷⁾。ニッケルコーティングの詳細は省くが、未処理の粒子表面にはほとんど被覆されないのに対し、 O_2 プラズマ処理した粒子には金属がほぼ均一に被覆され、プラズマで表面が適当に活性化されることがわかった。

Brown らは、マイカ (1 cm 角) を出力を変えながら Ar プラズマで処理し、原子間力顕微鏡 (AFM) と XPS で分析した⁸⁾。AFM の結果からは、スパッタリングで表面が削られていることが観察され、その表面の凹凸はパワーが高くなるほど大きく不均一になることがわかった。また、XPS から得られた表面の化学組成では、酸素のような軽い原子はスパッタリングで減少し、その結果、アルミニウムやシリコンなど比較的重い元素が濃縮されることがわかった。

粉体の中では顔料のプラズマ処理もこれまで数多く報告されている。

まずは直接の顔料の処理ではないが、Homilius らは、ベンゼンのプラズマ重合過程に色素 (ローダミン 6 G) を反応器内で昇華させ、その色素で着色された重合膜を作製した⁹⁾。得られた膜中の色素は、ほとんど化学構造が破壊されておらず、可視吸収分光測定からはローダミン 6 G 特有のスペクトルが得られた。また彼らは、色素と同時に銀を加熱蒸発させながら重合膜に取り込むことにも成功し、得られた膜中の色素の蛍光発光挙動が変化していることを見出した。

上記と同じグループの Werner らは反応器内で銀あるいは銅を加熱して昇華させながらヘキサメチルジシランをプラズマ重合して、銀あるいは銅を含有した重合膜を作製している¹⁰⁾。そしてその膜に Nd: YAG レーザーを照射し、金属をアニールして金属粒子のサイズや形状を変化させる試みを行った。その結果、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところアニーリング後は粒子のサイズ、形が揃っており、光学特性も変化することがわかった。

顔料の表面処理は顔料がよく分散した塗料を作る上で重要な工程である。よい顔料分散を得るためには、ポリマーと顔料との親和性の向上が最も重要な要素であるが、もし顔料とポリマーが化学結合によって一体化しているとすればもはや顔料の分散性の心配は必要ないのではないかと考えられる。このような考え方は顔料分散だけに限らず、各種複合材料の作製あるいは粉体の機能化の観点から、粉体からのグラフト化ということで種々の方法で取り組まれている。そしてこのグラフト化にもプラズマが利用できる。すなわち、プラズマにより表面に

Fig. 2 Relationship between grafting conversion and polymerization time in plasma-induced graft polymerization of acrylic-monomer mixture onto pigments.¹⁴⁾ TiO₂, titanium dioxide; CB, carbon black; QR, quinacridone red.

ラジカルを生成し、ラジカル重合性のモノマーを接触させることにより行うもので、プラズマ開始グラフト重合として繊維 (布) やフィルムにはかなり以前から応用されている^{11~13)}。粉体に対しても、最近その可能性が示されている。プラズマ開始によるグラフト化のメリットは、もとの表面に官能基等の足場が存在しなくても、基本的にあらゆる表面からグラフトが可能で、また重合も加熱の必要なく開始されることである。

筆者らはフラスコ回転式の粉体プラズマ処理装置に、減圧下でモノマーを導入できるラインを取り付け、室温で粉体のグラフト化を行った¹⁴⁾。Fig. 2 は TiO₂、カーボンブラック (CB)、キナクリドンレッド (QR) といった顔料を O_2 プラズマで 1 時間処理した後、水性塗料系に用いられるアクリルモノマー混合物を導入した時の重合時間とグラフト率を示している。重合速度は極めて遅いが確実にグラフト重合が進行していることがわかる。またこの中で特に TiO₂ と QR は水性塗料化した時、分散性が向上することも明らかになった。

Tian らは重合直後のポリエチレン微粒子に Ar プラズマを照射し、その後スチレンを加えることでグラフト化を行った¹⁵⁾。通常のポリエチレンに比べ、プラズマ照射により活性中心が生成しやすく、グラフト化も効率よく行われることがわかった。

このプラズマ開始グラフト重合については、井原らもポリスチレンパウダー (粒径 6 μm) に水のプラズマを照射し、アクリルアミドやメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルといった水溶性モノマーがグラフトすることを確認している¹⁶⁾。プラズマガスに水を使うと、水溶性モノマー (水溶液) との親和性がよくなり、均一にグラフト

されることを指摘している。また、水溶性ポリマーでグラフトされたポリスチレンは水中での分散性が大きく向上した。

3. 繊維への応用

まず最初に、プラズマの透過性を調べる目的で、重ね合わせた布をフッ化炭素プラズマで処理した基礎的な研究から紹介する。

Yasuda らはポリエステル（ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートの混合物）の不織布（厚さ 0.23 mm, 空孔率約 90%）を 11 枚重ねたものを、 C_2F_4 と CF_4 プラズマで処理し、その効果がどこまで届くかを調べた¹⁷⁾。一般にプラズマはある程度の容積の空間がなければ発生せず、またプラズマ自体は X 線のような透過能力がないため、プラズマで直接処理されるのは基本的にプラズマに接している表面だけである。しかしプラズマ中には多くの種類の活性種が存在し、またプラズマにより誘起された二次活性種の種類も多く、その中には狭い空間に入り込めるものもあり、結果としてプラズマの影響が内部まで届くことはある程度予想される。

ここで用いられた C_2F_4 と CF_4 はともに有機ポリマー表面の疎水化には非常に効果的なプラズマガスであるが、その反応機構は全く異なっている。すなわち、 C_2F_4 は二重結合があり重合性で、フッ素を多く含む疎水性の薄膜、いわゆるプラズマ重合膜を表面に形成する。一方、 CF_4 は非重合性で、重合膜は形成せず CF_3 など疎水性の

フッ化炭素基が表面の水素などと置換して表面を疎水化する。したがって布の処理を考えた場合、 C_2F_4 では重合膜が形成されるために布の空孔がブロックされ易く、 C_2F_4 由来の化学種の内部への浸透は少ないと考えられる。Fig. 3 に C_2F_4 と CF_4 プラズマで、処理時間を変えていった時の各層の布表面のフッ素と炭素の比を示す。上で予想した通り、 C_2F_4 では下層のフッ素化があまり進行しておらず第 1 層と第 11 層では大きな差が見られるのに対し、 CF_4 ではある程度の時間処理すれば下層でも上層に匹敵するほどのフッ素化が進行しており、 CF_4 由来の化学種（フッ素）が内部深く入り込んでいることがわかる。

上記の結果から、非重合性ガスを用いると、布の内部もある程度プラズマで処理することが可能といえる。ただし、織布で糸が重なっている部分は、マスクされた状態と同じで、改質されることはない。また、布に限らず、プラズマ空間とつながっていれば、各種多孔性材料のプラズマが発生しない穴の奥まで処理は可能であると考えられる。

次に、同じ CF_4 を用いた絹のプラズマ表面処理についておもしろい報告がある。

西川らは絹の CF_4 プラズマ処理において期待したほど疎水化が進まないという疑問から、絹（絹布から調整したフィブロイン膜）表面の CF_4 プラズマによる変化を XPS などで詳しく調べた¹⁸⁾。 CF_4 は先に述べたように単独では重合しないが、多くのポリマーを効率よく疎水化

Fig. 3 Atomic ratio of F1s/C1s on each surface of the 11-ply polyester fabrics sheet after plasma treatments with C_2F_4 and CF_4 .¹⁷⁾ Time in the figure denotes treatment time.

Fig. 4 O_{1s} XPS spectra of PMMA and nylon 6 powders before and after CF_4 plasma treatment.¹⁹⁾

する。また一方で、 CF_4 は反応性が高く、半導体工業などではシリコンのプラズマエッチングガスとして疎水化とは全く異なる反応に広く使われている。彼らは絹フィブロイン膜を CF_4 プラズマで処理しXPSで調べたところ、 C_{1s} スペクトルではフッ素と結合した炭素のピークが高エネルギー側に幅広く見られ、表面が疎水化されているであろうことが十分予想された。しかし、ポリマーの疎水化では普段はあまり注目されないXPSの O_{1s} スペクトルを見たところ、通常の有機化合物にはないピークが高エネルギー側に観察された。これはイオン化した酸素と考えられ、彼らは、絹のペプチド結合が分解して酸フッ化物が生成していると結論づけた。プラズマ中のフッ素の F^- の存在およびその反応性の高さは以前からよく指摘されていることでもあり、非重合性の CF_4 プラズマでは起こりうる反応であろう。

同様な CF_4 プラズマ処理によるポリマーの分解は、ナイロンの主鎖や、アクリルポリマーの側鎖で起こり、酸フッ化物が生成していることがXPSの O_{1s} スペクトルで示唆されている。Fig. 4は、筆者らが行った実験で、粉体ではあるが CF_4 プラズマで処理したPMMAとナイロン6のXPS O_{1s} スペクトルであるが、プラズマ処理前に比べ、 CF_4 処理後は通常の有機ポリマーには見られないピークが高エネルギー側に新たに生成している¹⁹⁾。以上のことから、重縮合系のポリマー、例えばナイロンやポリエステルを CF_4 で処理するときには分解についても

注意が必要なようである。

次に、プラズマ処理では以前から研究報告の多い羊毛、ナイロン、ポリエステルに代わって、最近頻繁に取り上げられるようになった、高強度のアラミド繊維や炭素(カーボン)繊維のプラズマ処理について解説する。

アラミドはその分子構造が剛直で高強度であるが、一般に接着性や染色性が悪く、プラズマを利用してそれらを改善する研究が行われている。プラズマによる一般的な改質の方向としては他の材料同様、表面の親水性化と粗面化である。

Kobayashiらは後者の方法で、前もって染色したアラミドを、その染色性の悪さを補うために、Ar雰囲気下で通常のプラズマとスパッターエッチングにより表面に微細な凹凸を作り濃色化を試みた²⁰⁾。3種類のアラミド(テクノラ、ケブラー、コネックス)を処理したところ、処理時間の増加に伴って明るさの指標である L^* 値が減少すると同時にTable 1に示すように色差(ΔE^*)が増大し、濃色化が進行した。この濃色化の程度と表面に生成した微細な凹凸の程度は走査型電子顕微鏡(SEM)での観察によると明らかに相関が見られる。ただTable 1からわかるように、アラミドの種類によって結果が大きく異なるのはおもしろい。また、通常のプラズマとスパッターエッチングを比較するとスパッターエッチングの方が効果的であることがわかる。このような微細な凹凸の形成および濃色化はポリエステル繊維では以前から

Table 1 Color difference (ΔE^*) of black-dyed aramid fibers after Ar plasma treatment and sputter etching.²⁰⁾

Treatment time(s)	Plasma treatment			Sputter etching		
	Technora	Kevlar	Conex	Technora	Kevlar	Conex
0	—	—	—	—	—	—
30	0.5	0.5	0.4	4.6	1.9	1.8
60	0.8	0.6	0.4	6.5	3.6	1.8
180	3.4	0.6	0.4	9.0	8.6	1.8
300	4.2	1.2	1.3	9.9	8.9	1.8

単純な不活性ガスプラズマで行われていたが、アラミドの場合は積極的なスパッターエッチングが必要なようである。ただ、もともと染色性の悪いアラミドだけに、衝撃などであらかじめ染色した染料がはげ落ちないか心配でもある。

そのほかに、アラミドを含む繊維の比較的基本的なプラズマ処理に関する総説も最近いくつか出ている^{21, 22)}。

アラミド繊維や炭素繊維など高強度繊維は、補強材料として繊維強化プラスチック (FRP) などに広く利用されている。FRP とはプラスチックの強度を高めるために繊維を充填した複合材料で、プラスチックと繊維の組み合わせに特に制限はないが、一般に親和性のよいものの組み合わせが強度化の効果が高い。そこで親和性を高めるために補強繊維の表面処理が重要になる。通常行われる湿式法に限らず、プラズマも表面処理の有効な手段である。

Jin らはアラミド繊維を空気プラズマで処理した後アクリル酸 (AA) とアクリル酸エチル (EA) でグラフト重合し、エポキシとの FRP を作製した²³⁾。繊維とエポキシ界面の接着性の評価は単繊維引き抜き法 (single filament pull-out test) で行った。この方法では、一度の測定で界面における最大ずり応力、界面破壊エネルギー、繊維とマトリクスの摩擦力が得られ、FRP の界面の解析には非常に有効である。彼らは AA, EA 単独, AA:EA=1:1 のグラフト重合を行いそれらと未処理などのアラミド繊維を用いた FRP を比較した。最大ずり応力と界面破壊エネルギーを **Table 2** に示したが、両者共に大きい値を示したのは AA と AA:EA=1:1 でグラフトしたもので、エポキシとの相互作用を高めるにはカルボキシル基が有効であると述べている。

Shaker らも同様にアラミド繊維をプラズマ処理しエポキシとの FRP を作製し、単繊維引き抜き法で評価している²⁴⁾。プラズマ処理の方法は上記とは全く異なり、Ar でのエッチングとそれに引き続いてアリルアミンでプラズマ重合を行っている。未処理のアラミドを用いた FRP では、繊維の引き抜き荷重が 0.25~0.28 N であったが、アリルアミンを重合していくと、重合時間 (重合膜厚) の増加に伴って引き抜き荷重も増加し 45 分の重合処理

Table 2 Results of single filament pull-out test for aramid-epoxy FRP.²³⁾

Treatment	Shear stress (MPa)	Energy of interface fracture(J/m ²)
Non	21	45
cleaned	24	28
H ₂ O-plasma-treated	39	36
AA-grafted	47	48
EA-grafted	37	43
AA-EA-grafted	45	55

で 0.5 N を越えるまで増加した。ただ、SEM 写真を見る限りでは 45 分の重合での膜厚は 2 μ m をはるかに越え、クラックも生じており、そのようなアラミドが最も良い性能を示すことに疑問は残るが、全般にアリルアミンのアミノ基がエポキシとの相互作用を強めていることは確かであろう。

ポリエチレン繊維とカーボン繊維をプラズマ処理したものをを用いた FRP に関する総説²⁵⁾ も興味深い。

筆者らは、ガラス繊維 (織布) -エポキシの FRP で、ガラス繊維を各種プラズマで処理して FRP の強度を高める研究を行った^{26, 27)}。ガラス繊維の処理に用いたガスは、Ar, 空気, O₂, NH₃ で、それらプラズマで処理したガラス繊維を用いたエポキシとの FRP を作製し、強度を引っ張り試験で調べたところ、プラズマ条件により程度の差はあるものの、すべて未処理のものより高い引っ張り強度を示した。

プラズマエネルギー密度と FRP の強度の関係は単純ではなく、強度が最高値を示す適当なエネルギー密度がそれぞれのガスで存在した。これは、まず第 1 に表面が改質されることによりエポキシとの親和性が高まり強度の向上につながると予想されるのである程度のエネルギー密度は必要であるが、エネルギー密度が高すぎてもプラズマ照射の影響 (加熱や活性種の物理的衝撃など) で繊維自体がダメージを受け強度の低下を招く恐れも予想される。

ガス種については上記 4 種類の中では特に大きな違いは見られなかったが、NH₃ プラズマで処理したガラス繊維を用いた FRP が最も高い強度を示した。これは、ガラスの表面あるいはガラス織布作製時に添加するスターチを足場にアミノ基が生成し、エポキシとの相互作用を強めているものと考えられる。

このスターチの存在も FRP の強度に影響を与えることは当然で、そこで次にスターチを取り除く熱処理と NH₃ プラズマの複合的な FRP の強度への影響を調べた。処理が異なる 4 種類の繊維でできた FRP の引っ張り強度の結果を **Table 3** に示す。プラズマ処理なしのもので比較すると熱処理することにより強度は大きく低下す

Table 3 Tensile strength of FRP with differently treated glass fabrics.²⁶⁾ (MPa)

	Non-heat-cleaned	Heat-cleaned
Non-plasma-treated	205	133
NH ₃ -plasma-treated	237	149

る。これはスターチの有無よりは、加熱によるガラスそのものの強度の低下のためであると考えられる。NH₃ プラズマ処理したものを比較すると、熱処理したものもしないものもプラズマ未処理に比べ強度は上昇するが、熱処理してないほうが強度の上昇幅も大きく、237 MPa まで上昇した。この結果からはスターチの存在が悪影響を及ぼしていることは確認されず、逆にアミノ基などの官能基の生成に有効に関与していることも考えられる。

大手らは FRP (プラスチック) ではないが、セメントの補強材としてポリアクリロニトリルベースの炭素繊維シートをプラズマ処理して用いた²⁸⁾。プラズマ処理には O₂ と CF₄ を使用し、炭素繊維シートを 11 枚積層してセメントとの複合材料を作製し、3 点曲げ試験で強度を調べた。その結果、11 枚すべて CF₄ 処理したシートを用いたセメントの破壊荷重は未処理のシートを用いたものより大きく上昇したが、O₂ 処理シートのみ 11 枚では逆にわずかに低下した。これは上でも述べたように、プラズマ照射により炭素繊維シートそのものの低下が考えられる。また、なかなか解釈は難しいが、CF₄ と O₂ 処理したものを組み合わせることにより CF₄ 処理のみのものより大きい破壊荷重が得られている。O₂ プラズマ処理による炭素繊維シートの強度の低下については、彼らはシース電圧の影響と考え、彼らが独自に開発した分岐回路を用い、プラズマ処理においてシース電圧をコントロールして材料への損傷を低減している²⁹⁾。

4. お わ り に

本稿で取り上げた粉体および繊維の中でも特に短繊維はプラズマで処理しにくいものの代表で、それらの処理には専用の装置を工夫しながら作製する必要がある。また、プラズマ表面処理においては装置条件も含めてパラメータが多く、反応機構も完全には解明されていないため、試行錯誤が求められる場合も多い。しかしながら、フィルム、シート、長繊維など形状が単純であれば容易に処理することができる。さらに、プラズマ表面改質は固体およびガスの種類を問わず、あらゆる組み合わせで可能である。したがって何らかの固体材料を扱っていて、表面性状に関する何らかの問題があり、プラズマ以外の一般的な方法で解決できなければ、プラズマをトライしてみる価値は十分あるのではないだろうか。

文 献

- 1) 日本学術振興会第 153 委員会編：“プラズマ材料科学ハンドブック” (オーム社, 1992).
- 2) 長田義仁編著：“低温プラズマ材料化学” (産業図書, 1994).
- 3) N. Inagaki, S. Tasaka and K. Ishii: J. Appl. Polym. Sci. **48**, 1433 (1993).
- 4) M. Nakahara, K. Ozawa and Y. Sanada: J. Mater. Sci. **29**, 1646 (1994).
- 5) J.-B. Donnet, W.-D. Wang and A. Vidal: Carbon **32**, 199 (1994).
- 6) J. Kodama, R. Foerch, N.S. McIntyre and G.S.P. Castle: J. Appl. Phys. **74**, 4026 (1993).
- 7) 伊藤征司郎, 南橋啓司, 塩川二朗: 色材協会誌 **67**, 7 (1994).
- 8) N.M.D. Brown and Z.H. Liu: Appl. Surf. Sci. **90**, 155 (1995).
- 9) F. Homilius, A. Heilmann and C. Borczyskowski: Surf. Coat. Technol. **74/75**, 594 (1995).
- 10) J. Werner, A. Heilmann and O. Stenzel: Int. J. Electr. **77**, 945 (1994).
- 11) 畑田研司, 小林弘明, 増田 豊, 北野幸重: 高分子論文集 **38**, 615 (1981).
- 12) 長田義仁, 入山 裕, 大田 克: 日化 **1983**, 831.
- 13) T. Hirotsu: J. Appl. Polym. Sci. **34**, 1159 (1987).
- 14) Y. Iriyama and S. Ikeda: Polym. J. **26**, 10 (1994).
- 15) J. Tian, X. Lin, B. Huang and J. Xu: Eur. Polym. J. **31**, 755 (1995).
- 16) 井原辰彦, 朝崎暢彦, 木ト光夫: 色材協会誌 **69**, 307 (1996).
- 17) T. Yasuda, T. Okuno, M. Miyama and H. Yasuda: J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. **32**, 1829 (1994).
- 18) 西川昭文, 真柄宏之, 嶋崎暢子: 繊維学会誌 **50**, 274 (1994).
- 19) Y. Iriyama, K. Amemiya and T. Ihara: J. Photopolym. Sci. Technol. **8**, 403 (1995).
- 20) S. Kobayashi, T. Wakida, S. Niu, S. Hazama, T. Ito and Y. Sasaki: J. Soc. Dyers Colour. **111**, 72 (1995).
- 21) 脇田登美司, 解野誠司: 表面技術 **46**, 1003 (1995).
- 22) 高田忠彦, 渡辺博佐: トライボロジスト **41**, 935 (1996).
- 23) S. Jin, C. Chang, X. Wang and Y. Yu: J. Adhes. **59**, 251 (1996).
- 24) M. Shaker, I. Kamel, F. Ko and J.W. Song: J. Compos. Technol. Res. **18**, 249 (1996).
- 25) R. Li, L. Ye and Y.-W. Mai: Composites **28 A**, 73 (1997).
- 26) T. Ihara, T. Matsuoka and Y. Iriyama: J. Adhes. Sci. Technol. **10**, 823 (1996).
- 27) Y. Iriyama, M. Taira, T. Ihara and T. Matsuoka: J. Photopolym. Sci. Technol. **10**, 139 (1997).
- 28) 大手丈夫, 清水敬祐, 小島 昭, 古川 茂, 大谷杉郎: 炭素 **1993** (158), 141.
- 29) 泉 順, 石原秀俊, 大手丈夫, 小島 昭: 炭素 **1997** (177), 64.