低周波 (60 Hz) プラズマによるピッチ炭素繊維の表面改質*

藤田 順一**・覚野 貴雄**・小川 倉一***・野坂 俊紀***

(受付1988年12月8日, 掲載決定1989年2月10日)

Surface Modification of Pitch Based Carbon Fiber
By Low Frequency (60 Hz) Plasma TreatmentJunichi FUJITA**, Takao KAKUNO**,
Soichi OGAWA*** and Toshikazu NOSAKA***

**(Osaka Gas Co., Ltd. Research Center, Konohanaku, Osaka-shi)

*** (Industrial Research Institute of Osaka Prefectural, Enokojima, Osaka-shi)

(Received December 8, 1988, Accepted February 10, 1989)

1. はじめに

炭素繊維 (Carbon Fiber, CFに略記する) は、機械的強度に優れている等多くの高機性能を有しているため、樹脂・セメント・金属・ゴム等の材料と複合して用いられている。しかし、CFはその表面が、非常に安定であるため、そのままでは、複合化材料との接合性が悪く、主として酸化処理による繊維の表面改質を行っている。従来のCFの酸化処理法には、薬液酸化法・電解酸化法・気相酸化法等があるが、ドライプロセスで繊維表面のみを改質できる低温プラズマによる方法が注目され、PAN系炭素繊維の高周波プラズマによる表面処理が報告されている¹⁾。

本研究では、上記の方法やマイクロ波プラズマに比べ、大型化が容易で取扱い易い、低周波 (60 Hz) によりプラズマを発生させるCF表面処理用装置を試作し、PAN系CFより安価で汎用性のあるピッチ系CFのプラズマ表面改質を試みた。そしてその処理条件と表面改質の関係を水との濡れ性とESCAによるCF表面の元素組成分析により検討した結果を報告する。

2. 実験装置及び方法

CFのプラズマ処理は、Fig. 1に示すプラズマ処理装

* 63年11月11日 第29回真空に関する連合講演会において講演 (11Ba-5)

** 大阪ガス株式会社総合研究所 (大阪市此花区西島6-19)

*** 大阪府立産業技術総合研究所 (大阪市西区江之子島)

Fig. 1 Schematic diagram of the equipment apparatus.

置により行なった。この装置はCFの表面処理を行なうために製作したもので、チャンパー (円筒バイレックスガラス製、直径250 mm、長さ600 mm) の両側は、ガス導入系、電極導入端子、圧力測定系及び排気系を持つステンレス部分からなっている。CFのプラズマ処理の均一化と短時間で処理する目的で、ガス導入側に4枚の対向電極 (100 mm×100 mm) を、排気側に開孔率51%のバイアス電極 (160 φmm) を設けた。対向電極にはプラズマ発生用AC電源から、バイアス電極にはDC電源から印加した。処理用ガスは酸素を用い、圧力測定はダイヤフラム式圧力計、排気は回転ポンプを用いた。試料となるCFフェルト (幅150 mm、長さ250 mm、厚さ10 mm) は、コールタールピッチを原料とした汎用CFフェルト (大阪ガス製、S-221、厚さ10 mm、目付500 g/m²、密度0.05) を用い、100°Cで10分間前乾燥後、チャ

ンバー内中央に設置したメッシュ支持台上に置き、 $\sim 10^{-2}$ Torr まで排気後、酸素を0.1~1.0 Torr まで導入し、種々の条件でプラズマ処理した。

プラズマ処理されたCFフェルトの水との濡れ性は、フェルトにキャピラリーで水を滴下しフェルトに浸み込む挙動により判定した。

CF表面の元素組成分析はESCAにより行ない、CF表面上の酸素と炭素の比率O/Cを求めた。

3. 実験結果及び考察

Fig. 2に本研究に用いたプラズマ発生装置の代表的な放電特性の例を示す。酸素ガス圧力が0.6, 0.7, 0.8 Torrにおける放電電圧 (V) と放電電流 (I) の関係を示している。

その結果、各圧力共に400 V 以上では、I と V はほぼ同一直線上に表わせるが、放電圧力が400 V を過ぎたあたりから、各圧力における I, V 値は、同一直線上に表わせなくなってくるのがわかる。そこで、本研究では、CFフェルト処理中の装置内圧力の変動を考慮して放電電圧を400 V 以下にしてプラズマ処理を行なった。

Table 1に酸素プラズマ処理によるCFフェルトの水との濡れ性を調べた結果を示す。

未処理のCFフェルトは、水との濡れ性がほとんどないが、プラズマ処理することにより水との濡れ性がフェルトの内部まで顕著に現れた。又、バイアス電圧を印加しないでCFフェルト全体に均一に水との濡れ性を付与することは困難であったが、バイアス電圧を印加することにより、短時間でCFフェルトに均一に水との濡れ性を付与することができた。これは、バイアス電圧を印加することにより、対向電極で生じた酸素プラズマがチャ

Fig. 2 Characteristic of discharge with parameter of O_2 pressure.

Table 1 Wettability of CF as a function of bias voltage and treatment time.

No	Vb (V)	Treatment Time (sec)	Wettability
NON Treat.	—	—	
1	0	300	
2	100	30	
3	100	60	
4	100	300	
5	200	60	

Vd: 350 V a b

Fig. 3 ESCA spectra of C_{1s} and O_{1s} (a) non treatment and (b) treatment with O_2 plasma at $PO_2 = 0.4$ Torr, $V_d = AC$ 360 V, $V_b = DC$ 100 V, Treatment Time = 20 min.

ンバー内に均一に分布したためだと考えられる。

Fig. 3にCFフェルト表面のESCAによる元素組成分析結果のチャートを示す。曲線(a)は未処理のCFフェルト、曲線(b)は20分間プラズマ処理したものを示す。プラズマ処理することにより、 O_{1s} と C_{1s} のピーク高さの比が変化している。**Fig. 4**にプラズマ処理時間とO/Cの関係をしめす。

未処理のCFフェルトでは、0.14程度であるO/Cが、5分間の処理により0.22まで急激に増加し、その後10分、20分間と処理を続けることにより、O/Cも緩やかに上昇する。すなわち、プラズマ処理によりCF表面の酸素量は急激に増大するが、その後、徐々に酸素量が飽和していくことを表わす。プラズマ処理によりCFフェルトに親水性が生じるのは、CF表面の酸素量の増大と関係

Fig. 4 The change of intensity ratio O_{1s}/C_{1s} by Plasma Treatment.

していると考えられる。

4. ま と め

低周波プラズマ発生装置を試作し、いろいろな条件下で酸素プラズマによるCFの表面処理を行なった結果、以下のことがわかった。

① 低周波を電源としても十分CFに親水性を付与することができることがわかった。

② バイアス電圧を印加することにより、フェルト状の様な厚さのある形状のものでも、短時間に内部まで均一な表面処理が行なえた。

③ ESCAによる表面分析の結果、親水性はCF表面の酸素量と関係している。

〔文 献〕

- 1) 小島, 大谷; 炭素, 1987 [NO. 131] 161.