

低温プラズマ処理によるポリエステル表面の
改質及びその応用に関する研究

1990

帝 人 株 式 会 社

高 田 忠 彦



低温プラズマ処理によるポリエステル表面の
改質及びその応用に関する研究

1990

帝 人 株 式 会 社

高 田 忠 彦

目 次

第1章	緒 論	1
第2章	低温プラズマ処理によるPETフィルムの表面変化	7
2.1	緒 言	7
2.2	低温プラズマ処理法の各種物理処理法における位置づけ	7
2.3	延伸条件の異なるPETフィルムの低温プラズマ処理	18
2.4	ラジオ波 (RF) 及びマイクロ波 (MW) 低温プラズマ処理法の比較	30
2.5	結 語	35
	文 献	37
第3章	低温プラズマ処理によるPET繊維の表面変化	38
3.1	緒 言	38
3.2	RF及びMW低温プラズマ処理によるPET繊維の表面変化	38
3.3	微細構造の異なるPET繊維の低温プラズマ処理	46
3.4	結 語	53
	文 献	55
第4章	低温プラズマ処理によるPET繊維の接着性改良	56
4.1	緒 言	56
4.2	RF低温プラズマ処理によるPET繊維の接着性	56
4.3	MW低温プラズマ処理によるPET繊維の接着性	64
4.4	結 語	68
	文 献	69
第5章	高周波イオンプレーティング(RFIP)法によるPET繊維の接着性改良	70
5.1	緒 言	70
5.2	RFIPにより生成するナイロン薄膜の構造と性質	70
5.3	RFIPにより生成するナイロン薄膜によるPET繊維の接着性	80
5.4	結 語	88
	文 献	90
第6章	総 括	91
	論文リスト	95
	謝 辞	96

第1章 緒 論

1.1 緒 言

本論文において、ポリエステル代表としてとりあげたポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す)は、繊維やフィルムとして多くの分野で使用されている汎用性高分子物質である。PETが各種用途に使用されるのは、強度や弾性率などの優れた力学的特性を有しているためであるが、PETの表面はレーヨンやナイロン表面と比較するとかなり疎水性であり、不活性である。このため、PETの不活性な表面を活性な表面に改質し、この表面を利用して種々の機能性を付与する試みが行われてきた。特に、不活性な表面は樹脂やゴム等のマトリックスとの接着性が不良となり、接着性が必要とされる用途に展開する場合には不利と考えられる。良好な接着性が要求される代表的な用途は、PET繊維がタイヤ、伝動ベルト及びホース等の補強用繊維として使用されるゴム資材用途であろう。その中でも、PETタイヤコードは年々量的に拡大しており、期待の大きい用途である。

PETがタイヤコード繊維としての機能を発揮するためには、その力学的性質が優れているばかりでなく、マトリックスであるゴムとの接着性が優れていることが極めて重要である。

タイヤコード用繊維として、PETより以前に開発されたレーヨンやナイロンは、ゴム用水系接着剤として著名なレゾルシン-ホルマリン-ラテックス(RFL)で処理することによって、簡単にゴムと接着することが可能である¹⁾。RFLはゴムとの親和性が良好であること、一方、RFL中のレゾルシン-ホルマリン初期縮合物に含まれる-OHや-CH₂OHとレーヨンの分子構造に含まれる-OHやナイロンの分子構造に含まれる-COOH、-NH₂及び-NHCO-と反応もしくは水素結合で相互作用すること、レゾルシンの-OHと水素結合などの相互作用が可能であること、あるいは、レーヨンやナイロンは水に対して膨潤し易い性質を有するために、RFL自体が繊維を膨潤させ、非晶部に容易に拡散すること等が良好な接着性を示す理由と考えられている¹⁾。

これに対して、RFLで処理されたPET繊維は、ゴムとの接着性は不良である。この原因は、先述のように、PETの表面が不活性なためと推定されている²⁾。これまでに、PETの表面を改質し、活性な表面に変化させて、RFLと接着させる試みは数多く行われている²⁾。かなり、実用的なレベルの接着技術が得られているが、現在ではさらに、接着性能のレベルアップの研究が行われている。また、最近では、PETタイヤコードが走行中に伸長・圧縮の繰り返し歪みをうけることにより発熱し、タイヤの温度が高くなり、そのために、ゴム中のアミン及び水によりアミン分解や加水分解をうけ、PET繊維の表面が劣化する³⁾⁴⁾ことや、PET繊維の極表層の劣化のためにPET繊維/ゴムとの界面

接着性が低下することも明らかになってきた⁵⁾。それ故に、PET繊維がアミンや水に対して分解する欠点を改良する研究⁶⁾や、PET繊維の劣化を防ぐためにアミンや水の接着剤透過性を防止する研究⁷⁾も行われている。一方、比較的不活性なPET表面を改良する研究は、これまで主としてポリエチレンイミンや苛性ソーダによる化学的改質及びエポキシやイソシアネートによる化学的処理が中心に行われてきた²⁾が、最近、電子線処理、紫外線処理及び低温プラズマ処理などに代表される物理処理法が表面活性化技術として注目を集めている。これらの物理処理法の中でも、低温プラズマ処理法が期待されている。

これは低温プラズマ処理法がドライプロセスであり、省エネルギーにつながり、かつ環境を汚染しない無公害処理法としての可能性を秘めているからであると言われている。低温プラズマ処理による高分子物質の表面改質に関する研究は、PETだけでなく、高性能繊維であるアラミド繊維^{8)~10)}や高強度ポリエチレン繊維¹¹⁾に対しても検討されている。プラズマは気体を適当なエネルギーによって励起することによって生じる電子、イオン、ラジカル、励起活性種及び光子からなると言われている¹²⁾。低温プラズマ処理法は、これらの各種活性種によって、高分子表面を改質するものである。即ち、高分子物質の表面は低温プラズマ処理によって、エッチングされたり、官能基が導入されたり、架橋することによって改質される¹³⁾。これまでに、低温プラズマにより実用化されている技術には、電子加工部品、例えば高密度集積回路のエッチングや薄膜形成技術がある。

以上述べてきたところにより、PETの表面改質技術としての低温プラズマ処理技術がPETの表面をどのように改質し、改質された表面がゴムや樹脂などのマトリックスとの接着性改良に結びつくかどうかを明確にすることは極めて重要であると考ええる。

そこで、本論文では、低温プラズマ処理によるPETの表面の化学的、あるいは物理的变化及びマトリックス、特にゴムとの接着改良技術としての低温プラズマ処理法の可能性を明らかにするために、基礎的な知見を得ることを目的として行ったものである。

1. 2 この分野の研究の経緯

低温プラズマ処理によって、高分子物質の表面を改質し、機能性賦与を試みた研究の歴史は、比較的新しく1960年代後半からである。高分子物質表面への機能性賦与は、先述のように低温プラズマ処理によって引き起こされる表面のエッチング、架橋及び官能基導入や、使用される重合性ガスによる表面のプラズマ重合によって達成される。しかし、現在まで、高分子物質の表面改質技術として低温プラズマ処理法が実用化されている例は極めて少ない。実用化されている例として、自動車用ポリプロピレン製バンパーのマイクロウエーブ低温プラズマ処理をあげることができる¹⁴⁾。この技術は、ポリプロピレンの表面を活性化することにより濡れ性を向上させ、塗料付着性を改良するものである。この技術の開発によって、従来のプライマー塗装を省略することが出来、設備投資を含めても、大幅

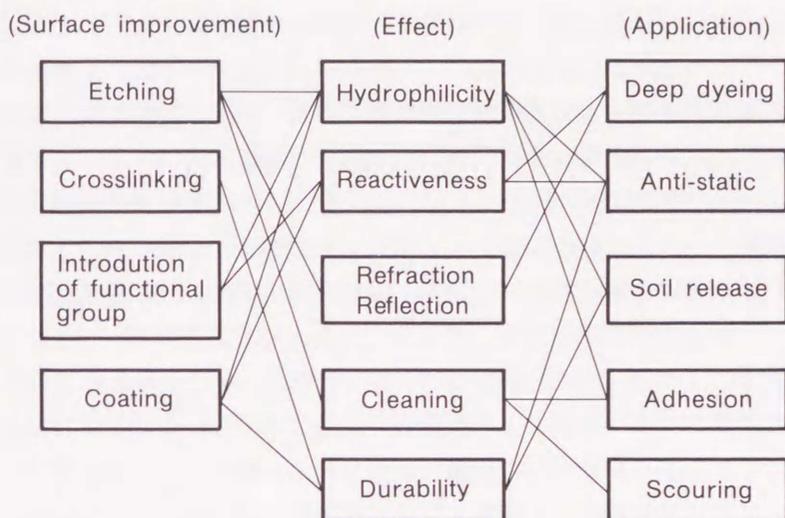


Fig 1. Surface modifications of High polymer by low temperature plasma.¹⁵⁾

な塗装コストの低減が達成されているという。

このような表面改質によって高分子物質に賦与されることが期待される機能性をFig. 1にまとめた¹⁵⁾。これらの機能はいずれも、低温プラズマによる表面エッチングと反応層の形成によって賦与される。この分野に関する研究については、多くの総説が発表されている^{16)~22)}。

繊維、樹脂及びフィルムの表面エッチングに関する数多くの研究が行われている。

特に、繊維に関して安田らの研究²³⁾が著名である。彼らは、各種繊維について、プラズマガス種とエッチングの受けやすさについて詳細な研究を行っており、繊維の化学構造に窒素を含有すれば、エッチングを受けにくいし、酸素があればエッチングを受けやすく容易に表面が分解され、系外に出ていくという、いわゆるiN-Out経験則¹⁶⁾に従うことを報告している。エッチングと表面機能についても詳細な報告がある。例えば、表面のエッチングによる凹凸の発生が、色の深みを増すことから、深色化の技術^{24)~26)}として注目され、既に実用化もされているという。また、制電性、吸水性や防汚性の改良²⁷⁾についても多く試みられているが、実用化はされていないようである。このような機能性賦与に対して低温プラズマ処理が効果を発揮するのは、繊維表面の親水基導入によるものと推定される。最近、西川ら²⁸⁾が低温プラズマ処理によるPET繊維の高機能化について、詳細に報告している。

ポリ塩化ビニル (PVC)は加工性を上げるために、ディオクチルフタレート (DOP)、ディブチルフタレート (DBP) やディメチルフタレート (DMP) 等の可塑剤が配合されるが、使用中に可塑剤がPVC表面に移行し、表面が汚れてくるという問題がある。この現象を防ぐために、一酸化炭素の低温プラズマ処理²⁹⁾によりPVC表面を架橋させたり、PVC

表面にピリジンのプラズマ重合膜を形成³⁰⁾させ、可塑剤を移行防止することが試みられている。

表面の濡れ性改良が結びつく大きな表面機能は接着性である。特に、マトリックスとの接着性改良技術としての試みは、マトリックスが樹脂(例えばエポキシ樹脂)の場合に、低温プラズマ処理されたポリエステル³¹⁾、アラミド⁹⁾³²⁾、カーボン³³⁾及び高強力ポリエチレン¹¹⁾繊維等に数多く行われている。確かに、複合材料の界面の改良技術として低温プラズマ処理の可能性は大きいと推定されるが、この分野においても、未だ、実用化の域にまで到達していない。解決すべき課題が多く残されているためと思われる。

マトリックスがゴムの場合の唯一の研究例は、MonsantoのLawtonによるPETタイヤコード繊維の低温プラズマ処理による接着性の改良である³⁴⁾。この研究によれば、低温プラズマ処理によりかなり高レベルの接着力が得られると報告している。最近、低温プラズマ処理によってPETやアラミド繊維とゴムとの接着性を改良することに關するこの分野の多くの特許が出願されている^{35)~39)}

また、低温プラズマ処理装置もフィルムや織布用の“air to air”連続装置が開発されている⁴⁰⁾⁴¹⁾。この他にも、繊維処理用の連続装置の開発が数多く試みられており、關連の特許も数多く出願されている⁴²⁾⁴³⁾。

このように低温プラズマ処理技術による高分子物質の表面改質の研究が多く行われているのは、将来の技術として可能性が大きいと期待されるからであろう。

1.3 論文の構成

本論文は6章から構成されている。

第1章では、本論文の研究の目的について、これまでのこの分野の過去の研究の経緯にも触れながら明らかにした。

第2章では、PETフィルムを取上げ、他の物理処理法である電子線処理および紫外線処理法と力学的性能、微細構造及び表面構造などを比較しながら、低温プラズマ処理法の特徴を明らかにすることを試みた。さらに、延伸条件の異なるPETフィルムが低温プラズマ処理によってうける表面変化について、拡張Fowkesの式を適用して求めた極性力成分、分散力成分及び臨界表面張力から論じた。ラジオ波(RF)プラズマ処理及びマイクロ波(MW)低温プラズマ処理法をお互いに比較しながら、その挙動を明らかにした。

第3章では、PET繊維の低温プラズマ処理による表面変化を検討した。特に、RF低温プラズマによって発現する繊維表面のエッチング形状を、分子量の代用特性である固有粘度 $[\eta]$ の異なるPET繊維について検討した。併せて、表面の化学変化についても検討を加えた。

第4章では低温プラズマ処理により改質されたPET繊維と主としてゴムとの接着性に

ついて、低温プラズマ処理条件との関連で論じた。さらに、高温・長時間加硫後の接着耐久性（耐熱接着力）について検討結果を述べ、メカニズムを推定した。

第5章では、RF低温プラズマ処理を使用し、熔融状ナイロンをプラズマ中に蒸発させて、基板上に、ナイロン類似薄膜が形成すること、更には、この技術（即ち、高周波イオンプレーティング法）を利用して、PET織布上に密着性の良好なナイロン薄膜を形成させ、耐久性が良好であることを確認し、このナイロン薄膜を介して、ゴム用接着剤RFL処理後のゴムとの接着性、特に耐熱接着性改良効果について述べ、高周波イオンプレーティング法の可能性について論じた。

第6章では、第2章から第5章までをまとめ、総括した。

文 献

- 1) 松井 醇一, 土岐 正道, 清水 正夫; 日本接着協会誌, **8**(1), 26(1972)
- 2) 松井 醇一, 土岐 正道, 清水 正夫; 日本接着協会誌, **8**(6), 329(1972)
- 3) Y. Iyenger; J. Appl. Polym. Sci., **15**, 267(1971)
- 4) Y. Iyenger, D. F. Ryder; Rubber Chem. Tech., **46**, 42(1973)
- 5) 久木 博, 瀧波 悟, 片岡 靖男, 関矢 正良; 日本ゴム協会誌, **61**(10), 728(1988)
- 6) 矢吹 和之; 繊維学会誌, **41**(11), T-468(1985)
- 7) 久木 博, 瀧波 悟, 鈴木 聡一; 日本ゴム協会誌, **62**(8), 515(1989)
- 8) H. Schreiber, M. R. Wertheimer; J. Appl. Polym. Sci., **26**, 687(1981)
- 9) R. E. Allred, E. W. Merrill, D. K. Roylance; Polym. Sci. Technol., **27**, 333(1985)
- 10) R. E. Allred; 29th National SAMPE Symposium 講演要旨集(1984年4月), 947(1984)
- 11) H. X. Nguyen, G. C. Weedon, H. W. Chang; 29th International SAMPE Symposium 講演要旨集(1989年5月), 1603(1989)
- 12) 森田 慎三; “プラズマ重合”, 東京化学同人, 東京(1986), P-1~18
- 13) 広津 敏博; “高分子のビーム加工” —光・プラズマ・放射線の利用—, CMC, 東京(1986), P-143~149
- 14) 野村 巖, 金子 隆興, 高橋 芳信, 福田 賢治; 自動車技術, **39**(7), 784(1985)
- 15) 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 高分子学会主催, 1986年7月, 東京, P-33
- 16) 安田 弘次; 高分子, **26**(11), 83(1977)
- 17) 日野 常徳, 根津 嗣男; 日本接着協会誌, **14**(4), 133(1978)
- 18) 芦田 道夫; 高分子加工, **32**(1), 26(1983)
- 19) 筏 義人; 工業材料, **33**(12), 83(1985)
- 20) 広津 敏博; 日本接着協会誌, **21**(3), 133(1985)

- 21) 井手 文雄 ; 繊維機械学会誌, **38**(4), 173(1985)
- 22) 稲垣 訓宏 ; 日本ゴム協会誌, **61**(10), 728(1989)
- 23) 安田 武, 奥田 温子 ; 高分子論文集, **38**(10), 701(1981)
- 24) クラレ ; 特開昭 59-11709(1984)
- 25) セーレン ; 特開昭 60-88188(1985)
- 26) 橋詰 忍 ; 加工技術, **19**(6), 375(1984)
- 27) ユニチカ ; 特開昭 59-47473, 59-47476, 59-179874(1984), 60-65180(1985)
- 28) 西川 昭文, 宮崎 孝司, 上野 美智代, 江尻 慶一 ; 繊維加工, **41**(11), 501(1989)
- 29) 浅井 道彦 ; “プラズマ化学”, 日本工業新聞社, 東京(1984), P-59
- 30) 浅井 道彦, 彦坂 享;高分子論文集, **38**(10), 693(1981)
- 31) 住友化学 ; 特公昭 60-185862, 60-181324(1972)
- 32) 鐘紡 ; 特開昭 63-278938(1988)
- 33) 信越化学 ; 特公昭 47-24978, 47-24979(1972), 特開昭 59-82466(1984),
- 34) E. Lawton ; J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1557(1974)
- 35) ブリヂストン ; 特開昭 60-250036(1985), 61-14738(1986)
- 36) 信越化学, 横浜ゴム ; 特開昭 61-19343, 61-19880, 61-19881(1986)
- 37) 東レ ; 特開平 1-174676(1989)
- 38) 帝人 ; 特開昭 62-231086, 62-238871, 62-276091(1987)
- 39) 帝人 ; 特開平 1-12867, 1-12868(1989)
- 40) 小柳 俊一 ; 化学経済, **1984.2**, 59
- 41) 信越化学 ; 特開昭 57-18737, 57-30733(1986)
- 42) 山東鉄工所, ユニチカ ; 特開昭 58-65087, 58-120637, 58-132163 (1983)
- 43) 山東鉄工所, ユニチカ ; 特公昭 60-11149, 60-11151, 60-31937, 60-32743 (1985)

第2章 低温プラズマ処理によるPETフィルム表面変化

2.1 緒言

高分子物質の不活性表面を活性化するためにこれまで種々の方法が行われている¹⁾。

高分子物質がこのように表面処理されるのは、接着性、親水性、制電性及び染色性等の機能を賦与するためである。化学的方法と物理的方法とに分類される表面活性化の手法の中で、物理処理法の研究はかなり行われている²⁾³⁾が、実用化の例は未だ少ないように思われる。この理由は、コスト/性能のバランスの問題が解決されていないためと推定される。しかし、物理処理法による高分子物質の表面改質は、処理温度が常温であり、短時間に処理出来るなど、製造プロセス上有利であると考えられる。特に、低温プラズマ処理は、高分子物質の極表層の改質手段として注目されているが、機能性賦与の手法としての低温プラズマ処理が電子線や紫外線等の他の物理処理法と比較してどのような特徴があるのか直接比較した研究例は現在までほとんど報告されていない。

PETフィルムを例にとると、低温プラズマ処理によって引き起こされる表面変化の研究は若干の例^{4)~6)}があるが、その詳細な研究は未だ少なく、他の物理処理と比較して表面変化の挙動を解析した例は皆無である。また、PETフィルムの製造条件の違いからくる微細構造の変化が、低温プラズマ処理による表面変化にどのような影響を及ぼすかについては殆ど明らかにされていないのが現状である。

更には、低温プラズマ処理による表面変化がゴムや樹脂などのマトリックスとの接着性に与える影響についての研究も極めて例が少ない。

そこで、本章では、2.2においてPETフィルムに電子線、紫外線及び低温プラズマ処理などの物理処理を実施し、表面、微細構造及び力学的特性の変化、マトリックスとの接着性を評価し、低温プラズマ処理の位置づけを明らかにすることを試みた。

また、2.3では、PETフィルムの製造条件の違いによる微細構造の変化が、低温プラズマ処理によってどのような影響をうけるのか、特に、表面の形状変化及び濡れ性の面から明らかにした。2.4では、PETフィルムの表面変化に及ぼす低温プラズマ処理の放電周波数の影響について検討を加えた。

2.2 低温プラズマ処理法の各種物理処理法における位置づけ

2.2.1 はじめに

既に述べたように、PETの表面は比較的化学的に不活性であるために種々の化学的手法を適用して、表面活性化が試みられてきた⁷⁾が、表面性質だけを改良し、PETが本来

有する力学的特性を保つことはかなり難しいと言われている。それ故に、出来るだけ、力学的特性を低下させないで、表面改質する最適な条件を選択することが極めて重要である。特に、PET繊維に対して表面機能と力学的性能が要求される産業資材分野では、両者を満足させることが望まれている。

本節では、電子線処理法、紫外線処理法及び低温プラズマ処理法などの各種物理処理法によってモデルとして取り上げたPETフィルムを処理し、不活性表面を活性化させた後、表面、微細構造及び力学的特性の変化を評価、解析した。さらには、ゴムや樹脂等のマトリックスに対する接着性を評価し、各種物理処理法の特徴を明らかにし、低温プラズマ処理法の位置づけを明確にすることを試みた。

2.2.2 実 験

(1) 供 試 料

実験に供したPETフィルムは帝人(株)製Oタイプ(厚さ $100\mu\text{m}$ 、 $[\eta]=0.61$ 、 $[\text{COOH}]=38\times 10^{-6}\text{eq/g}$)のものを使用した。物理処理を行う前に、予め、メタノール/アセトン(50/50vol.%)溶液中で10分間超音波洗浄した後、同溶液を新しいものにとり替え、洗浄を繰り返した。

合計3回洗浄した後、 30°C の真空乾燥機中で24時間乾燥したPETフィルムをデシケーター中に保管した。

(2) 物理処理法

(i) 低温プラズマ処理

低温プラズマ処理には日本真空技術(株)製装置(半連続蒸着装置)を使用した。処理条件はAC(50Hz)、投入電力 $500\sim 1000\text{V}-\text{A}$ で真空度 10^{-1}torr でグロー放電させた。使用ガスは酸素、窒素、アルゴンであり、それぞれ市販品(99.99%)をそのまま使用した。

(ii) 電子線処理(E B処理と略す)

電子線照射処理はナショナルハイパートロン(松下電器(株)製)を使用した。投入電力は $300\text{KV}-100\text{mA}$ 、線量率(dose rate)は $1.7\text{Mrad}/\text{sec}$ 、空気雰囲気下で行った。

(iii) 紫外線処理(U V処理と略す)

紫外線照射処理はアイグラフィック社製UBO41-5Bを使用して実施した。光源は高圧水銀ランプ(出力80W)を用い、空気雰囲気下で処理した。PETフィルムはランプ下15cmの位置に置いて処理した。

(3) 物 性 評 価

(i) 濡 れ 性

濡れ性の評価は協和科学(株)製接触角測定装置(CA-D S型)を使用し、 20°C 、65%RHで行った。物理処理後のフィルムの経時変化を検討する場合には、サンプルを同一雰囲気下で保管した。測定用液体としてイオン交換水を使用し、フィルム上へ滴下

した後、30秒経過してから接触角を測定した。

(ii) 表面形状変化

表面の形状変化は日本電子(株)製走査型電子顕微鏡(J S M 8 4 0 型)(S E Mと略す)を使用して観察した。

(iii) 表面の化学的变化

物理処理後の化学的变化は日本分光(株)製F T - I R (D P / F - 3 型)を使用し、マイクロA T R 法(K R S - 5 プリズム使用)で測定した。

(iv) カルボキシル基の定量

P E T フィルムをベンジルアルコールに溶解し、これにクロロホルムを加え、フェノールレッドを指示薬として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、末端カルボキシル基の含量を求めた。

(v) 固有粘度〔7〕

P E T フィルムをクロロフェノールに溶解し、濃度の異なる3種類の溶液を調整し、ウベローデ粘度管を使用して溶液落下時間を測定し、それぞれの濃度の比粘度を計算により求めた。これらの比粘度から固有粘度を得た。

(vi) 比 重

密度勾配管法により比重を求めた。密度勾配液には25℃のn - ヘプタン / 四塩化炭素の混合溶液を用い、サンプルを投入してから24時間経過後に測定した。

(vii) 動的粘弾性

動的粘弾性は(株)岩本製作所製動的粘弾性測定装置(V E S - F 型)で測定した。測定条件は試長20mm、初荷重300g、測定歪0.05mm、昇温スピード3℃ / min、周波数10Hzであった。

(viii) フィルム強度

(株)インテスコ製2005型引張試験機を使用し、強度を測定した。5cm×20cmの大きさのサンプルを作り、チャック間15cm、引張スピード15cm / min (ストレッチスピード100% / min)、平板チャックに挟んで測定した。

(ix) マトリックスとの接着性

ゴムとの接着性はTable 1 に示すレゾルシン・ホルマリン・ラテックス(R F L) 接着剤組成物を塗布し、100℃で2分乾燥後、さらに、200℃で2分硬化させた後、Table 2 に示す配合ゴム(0.4mm 厚さ)を、Fig. 1 に示したように、接着処理P E T フィルム間にはさみ、150℃、30分間、プレス圧10kg / cm² (面圧)で加硫した。接着力の測定には(株)インテスコ製2005型引張試験機を使用し、2cmの巾にカットした接着力測定用サンプルを平板チャックにはさみ、剥離スピード5cm / minで剥離接着力を測定した。

樹脂との接着性は、日本ユニカー製の不飽和ポリエステル樹脂(リゴラック158

Table 1. Recipe of RFL Adhesive

RF
Formaldehyde/Resorcinol/NaOH = 1/2.5/0.05 (dry mol. ratio)
Maturation: 20 C × 3Hrs.
RFL
RF/L = 1/5.5 (dry wt. ratio)
Maturation: 20 C × 20Hrs.
L = Latex (SBR & vp-SBR)

Table 2 Rubber compounding recipe

NR (RSS #1)	100 parts
ZnO	6
Sulfur	3
Stearic acid	2
HAF Carbon	35
Process oil	5
Cyclohexyl-benzothiazyl-sulfenamide	1.2
Aldol-1-naphthylamine	2

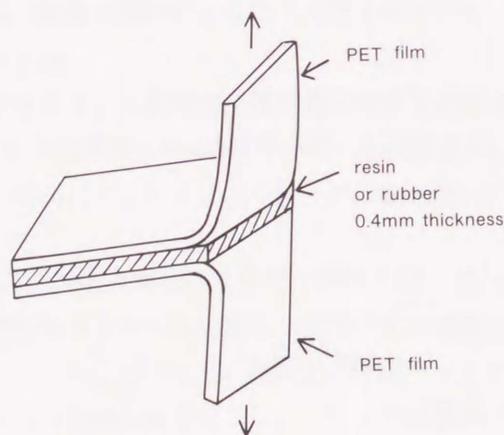


Fig. 1. Peel test Sample

B Q T) 100部と日本油脂(株)製の硬化剤 (パーオキサイド MEKPO、パーメックN) 1部とを混合し、処理PETフィルム上にバーコーターで塗布し、更にその上に処理PETフィルムをおき、PETフィルム/樹脂/PETフィルムの3層構造体を作り、室温硬化させた後に120℃で3時間熱処理を行った。Fig. 1に示したように、この3層構造体を(株)インテスコ製2005型引張試験機を使用し、サンプル巾2.54cm (1 inch)に切断し、剥離スピード5 cm/minで平板チャックに挟み接着力測定を行った。

2. 2. 3 結果及び考察

(1) 物理処理法の比較

低温プラズマ、紫外線及び電子線処理などの物理処理法は、すでに、一部、樹脂やフィルム等の表面改質あるいは硬化反応等に使用されている⁸⁾⁻¹²⁾。接着性改良を目的とした研究も多く行われている。Table 3に3種の処理法を比較して示した。

Table 3. Various physical treatments.

Item	Plasma	UV	EB
Penetration	weak	medium	strong
Temperature	~100°C	~100°C	~100°C
Atmospheric Pressure	reduced	atmospheric	atmospheric
Energy	several eV	several eV	1 MeV
Characteristics of reaction	ion, exciting	exciting	ion, exciting
Diversification of reaction	many	few	few
Equipment cost	medium	low	high
Running cost	low	medium	medium

低温プラズマ処理法は極表層の改質が可能といわれているが、真空下で処理しなければならないのに対し、紫外線処理や電子線処理は常圧処理が可能である。透過力は電子線が最も大きいため、内部にも影響が及ぶと考えられる。紫外線が設備的にも最も容易な処理法といえよう。

(2) 表面変化

低温プラズマ処理されたPET繊維やフィルムは水や溶媒に対する濡れ性が改良されることは数多く報告されている¹³⁾。各種物理処理法の処理条件に対する接触角との関連をFig. 2に示した。図から明らかなように、未処理PETフィルムが78度の接触角を示すのに対し、いずれの処理法でも、ほぼ50~60度の値となり、処理法に関係なく濡れ性が著しく改良されることを示している。しかし、Fig. 3からも分かるように、接触角は処理後の経時変化により、接触角が再び大きくなる現象が認められ、全般的に物理処理法は経時退行し易いといえる。すでに、この現象は物理処理法によりPETフィルムの表面に生成した極性基によって表面自由エネルギーが大きくなるが、再び、表面自由エネルギーを低下させる方向に働くために、生成した極性基が基質の中に潜ることで説明されている¹⁴⁾。また、表面の化学変化をFT-IRで解析した結果、Fig. 4のチャートから分かるように、酸素低温プラズマ処理の場合には $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$ に現れる親水性の-OH基の増加が認められたことから、濡れ性の向上は-OH基導入の効果によるものと推定される。

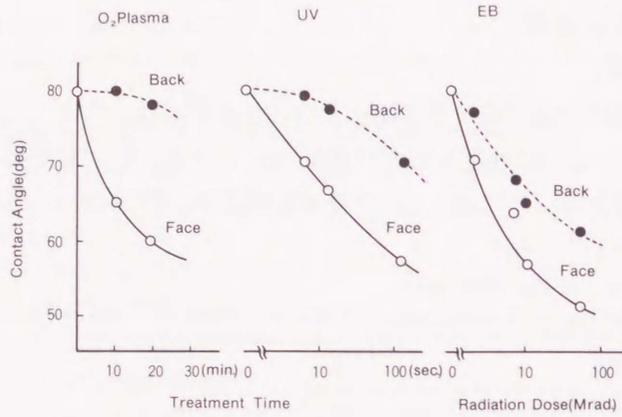


Fig. 2. Wettability of treated samples for water

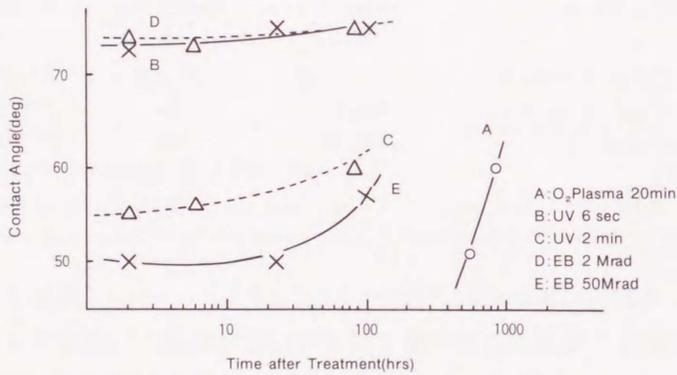


Fig. 3. Wettability of treated samples after aging time

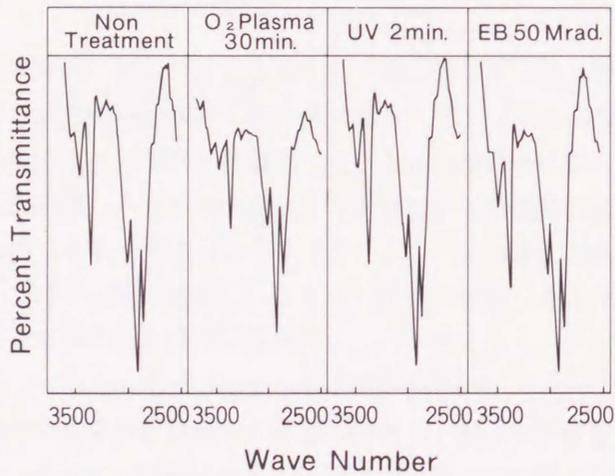
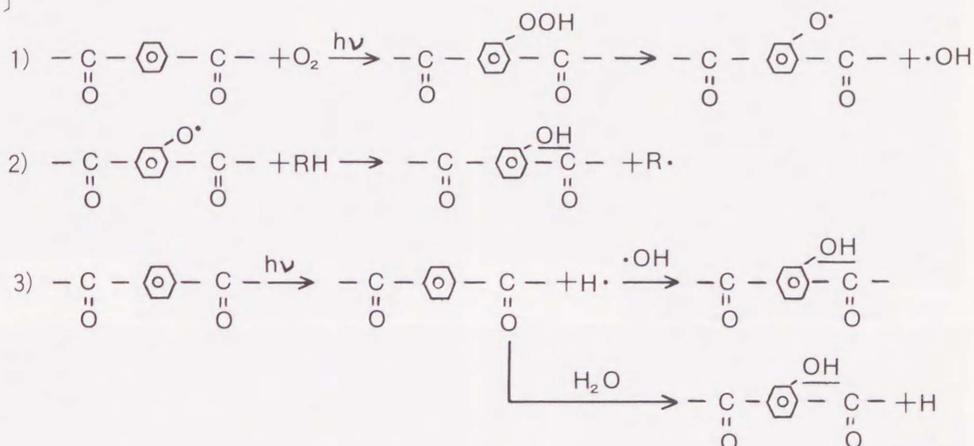


Fig. 4. IR(ATR) spectra of treated samples

—OH 導入のメカニズムはFig. 5のように推定されている²⁾¹⁵⁾。即ち、ベンゼン核のオルソ位もしくは主鎖の切断によるパラ位への—OH基の導入である。電子線処理の場合

[I]



[II]

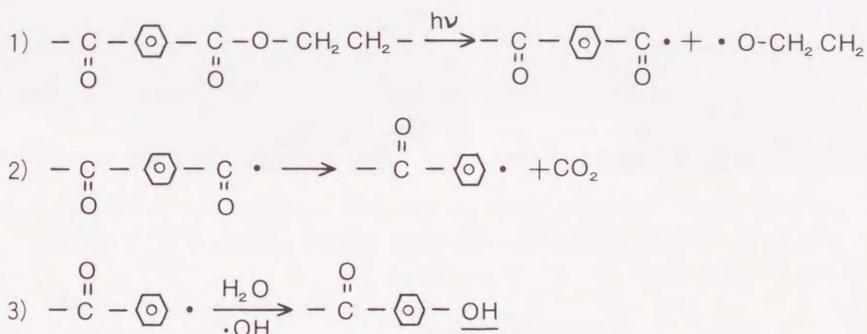


Fig. 5. Mechanism of introduction of -OH group on surface of PET^{2),15)}

合には、紫外線や低温プラズマ処理と同様の親水性基の導入に加えて、エチレン鎖から水素が引き抜かれ、発生したラジカルが-OH基へ変化することも考えられる。低温プラズマ処理の表面反応は放電中に発生する真空紫外線によるものという考え方もある¹⁶⁾。表面変化をSEMで観察した結果では、Fig. 6に示したように、電子線処理及び紫外線処理では未処理対比表面変化が殆ど認められないのに対し、低温プラズマ法の場合には、処理時間を長くするほどフィルム表面にクレータ状の変化、即ち、表面エッチング (etching; 浸食による凹凸化) 現象が認められた。しかし、濡れ性向上に対しては、表面の凹凸よりも極性基の導入効果が大きいことは経時退行のデータの値からも推察される。

フィルム表面と裏面の接触角は、フィルムの厚みにも関係するが、Fig. 2に示したように、低温プラズマ処理は表面のみ接触角が変化しているのに対し、電子線処理及び紫外線処理は裏面の接触角が低下しており、PETフィルムの全体が変化している。特に、透過エネルギーの大きい電子線処理に顕著である。このことは、電子線処理の経時退行が比較的少ないことから説明出来る。これに対し、低温プラズマ処理は裏面の接触角

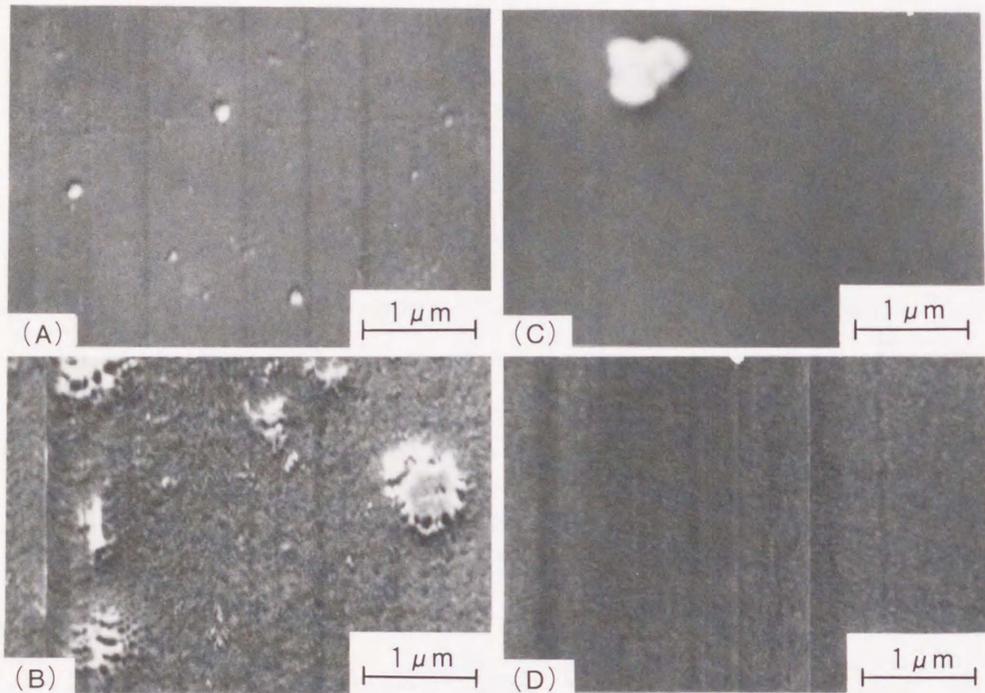


Fig. 6. SEM photographs of treated sample by O₂ plasma (0.1 torr., 30 min.), UV (80 W, 2 min.), and EB (50 Mrad.): (A) non treatment, (B) O₂ plasma, (C) UV, and (D) EB. (× 20000)

の変化が少なく、表面の接触角のみが変化している。従来から言われているように低温プラズマ処理はフィルム表面だけを改質している可能性が大きいことを示唆している。

(3) 微細構造変化

低温プラズマ処理法は表面変化の測定結果からPETフィルムの表層だけを改質できる可能性が示唆されたが、微細構造の変化を測定した結果をFig. 7に示した。

図から、明らかなように固有粘度 $[\eta]$ 及びカルボキシル基数は低温プラズマ処理が処理条件に関係なく、ほぼ一定の値を示した。これに対して、電子線処理及び紫外線処理では条件を厳しくすると $[\eta]$ が低下し、カルボキシル基数は増加の傾向がみられた。いずれの処理法においても比重及び結晶の融解吸熱ピークに変化が見られなかった。

また、Fig. 8及びFig. 9の結果からも明らかなように、電子線処理のみ $\tan \delta$ のピーク温度が低温側にシフトし、100℃以下の温度では、 E' (弾性率)、 E'' (損失弾性率)及び $\tan \delta$ (E''/E' :損失正接)の減少が観察された。これらの現象は、結晶部の劣化が起こっていないことを示しており、非晶部の分子鎖が、電子線により切断され、劣化していることを意味している。PETフィルム強度は、Fig. 10に示したように、低温プラズマ処理の場合には、低下が見られないが、紫外線処理では若干の強度低下が見られた。更に、電子線処理の場合には、初期には強度向上が見られ、やがて低下する。強度の低

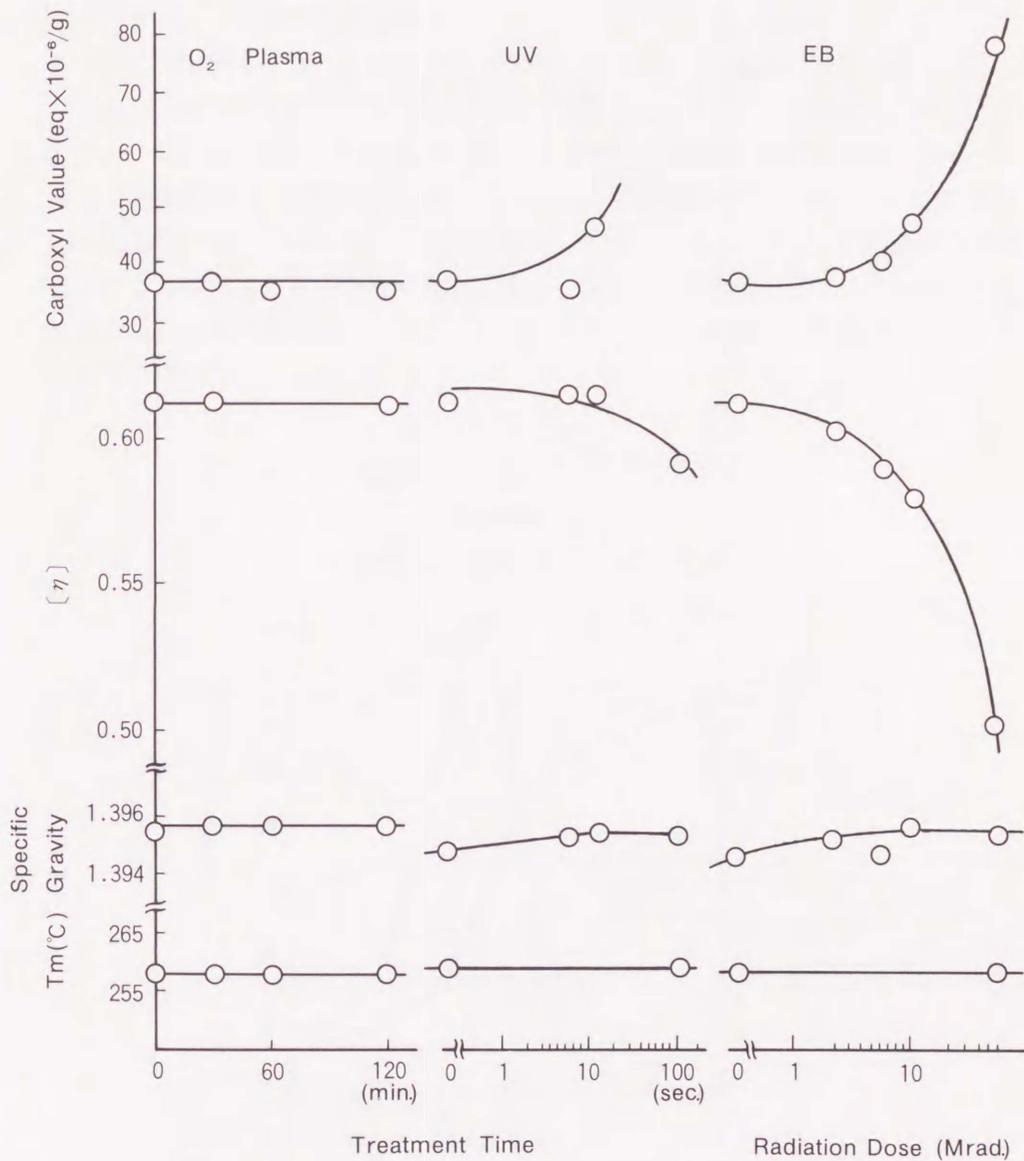


Fig. 7. Properties of treated samples

下率は、やはり電子線処理が最も大きい。初期に強度向上が見られるのは、表面架橋もしくは熱セット効果が発現したものと推定される。このような現象を含め、表裏の接触角、 $[\eta]$ 及びカルボキシル基の測定結果もあわせ、低温プラズマ処理法はPETフィルムのバルクの特性を保持しながら表面だけを改質可能な処理法といえる。これに対して、表面改質処理法としての電子線処理法及び紫外線処理法は、PETフィルムの内部構造まで変化(劣化)させるので、処理条件についてはかなり制約がある。特に、電子線処理法は不活性表面だけを改質する手法として適用するのは難しいと考えられる。

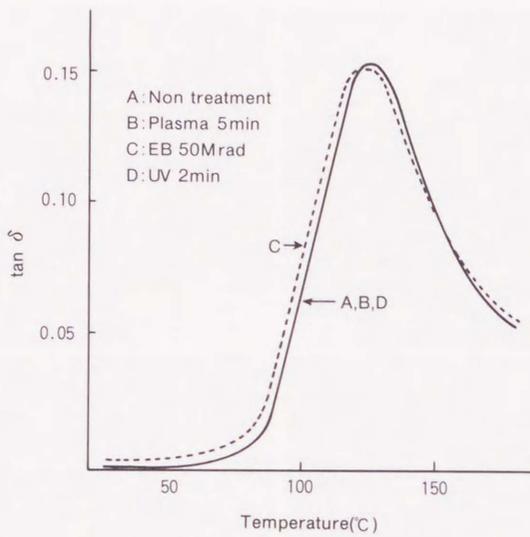


Fig. 8. $\tan \delta$ at various temperature

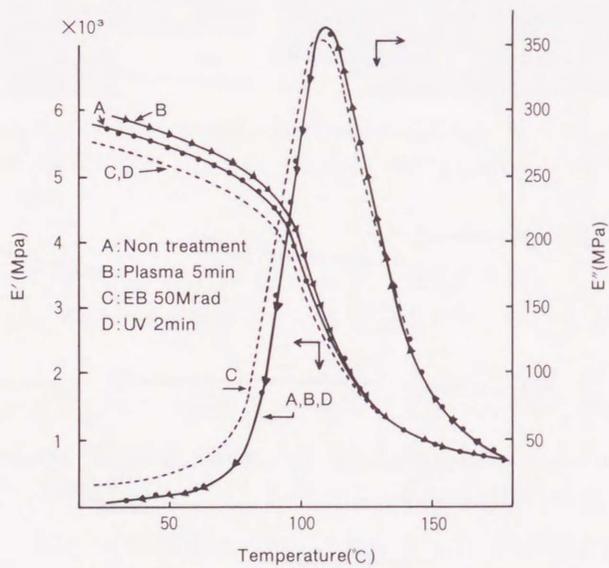


Fig. 9. E' , E'' at various temperature

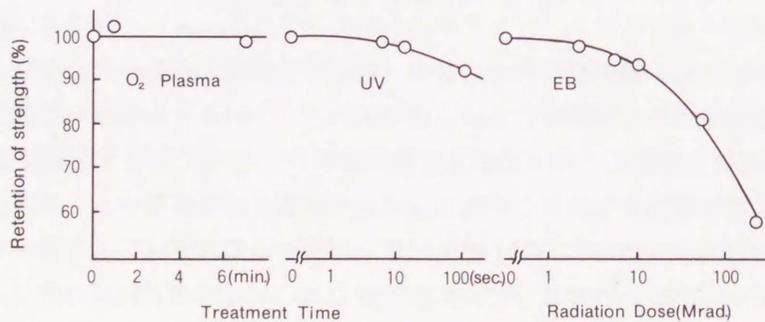


Fig. 10. Strength of treated samples (index)

(4) マトリックスに対する接着性

上述の物理処理により、表面の濡れ性が向上することが明確になったが、ゴム及び樹脂等のマトリックスに対する接着性の向上効果があるかどうかを検討した結果をFig.11及びFig.12に示した。今回の検討条件では、いずれの物理処理法でもマトリックスとの接着改良効果を認めることが出来た。ゴムに対する接着性は、低温プラズマ処理法では短時間処理で通常のレゾルシン・ホルマリン・ラテックス (RFL) 接着剤を処理することによって極めて良好な接着性を示した。同様に、不飽和ポリエステル樹脂に対する接着性も、物理処理を施していないPETフィルム (未処理) に比較して、著しく向上することが明らかになった。

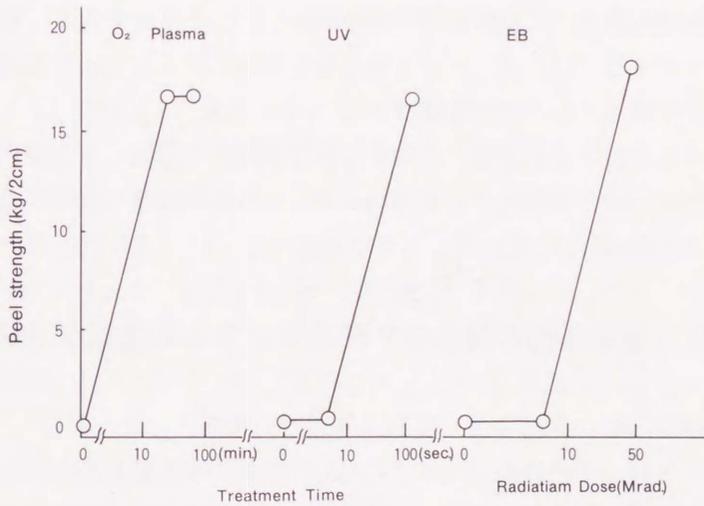


Fig. 11. Effect of treated condition on peel strength of PET film with rubber

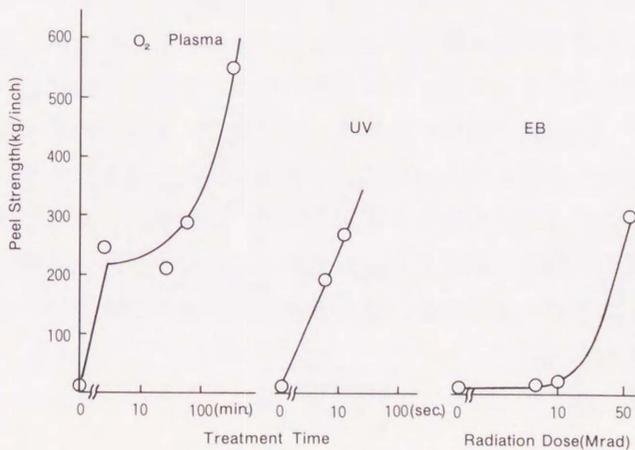


Fig. 12. Effect of treated condition on peel strength of PET film with resin

2. 2. 4 要 約

不活性な高分子表面を活性化するために、電子線処理法、紫外線処理法及び低温プラズマ処理法などの物理処理法による改質を試み、以下の結論を得た。

- (1) 物理処理法の中、低温プラズマ処理法は真空下での処理であるが、内部構造を変化させないで、表面性質だけを変化させる処理法であることが明確になった。
- (2) 特に、300KV 程度のエネルギーの電子線処理は表面を活性化し、マトリックスに対する接着性能を向上させるが、内部構造が変化し、力学的特性を低下させるので、表面性質だけを変える処理法としては、処理条件に制約が多いように思われる。
- (3) 紫外線処理法は電子線処理法と比較して、力学的性質の低下も小さく、常圧処理であり、設備的に実施し易い処理法である。処理条件を最適化出来る可能性がある。
- (4) 一般に、物理処理法では経時退行が懸念される。マトリックスとの接着性を向上させる表面活性化法としては、導入された極性基の効果が低下しないようタイミングよくマトリックスと複合させることが重要である。
- (5) マトリックスに対する接着性改良効果は物理処理法の種類によらず発現したが、検討した物理処理法の中、低温プラズマ処理法が最も短時間処理で接着改良効果を発揮することが確認された。

2. 3 延伸条件の異なるPETフィルムの低温プラズマ処理

2. 3. 1 はじめに

2. 2においては、不活性表面を有する高分子物質の表面活性化法として低温プラズマ処理法が電子線処理法や紫外線処理法と異なり、比較的內部構造の変化が少なく、力学的特性を低下させない高分子物質の極表層のみを活性化する極めて優れた方法であることを、PETフィルムをモデルとして確認した。また、樹脂やゴム等のマトリックスとの接着性改良法としても低温プラズマ処理法は有用な方法であることを報告した。

一方、延伸倍率の異なるPETフィルムの濡れ性や表面張力の変化については、林らの詳細な研究がある¹⁷⁾。しかし、延伸倍率の異なるPETフィルムが低温プラズマ処理によってどのような表面変化を受けるかについての系統的な研究は見当たらない。

そこで、本節2. 3では、延伸条件を変えて作成した数種のPET延伸フィルムの低温プラズマ処理を行った。即ち、ガス種を変えて行った低温プラズマ処理がPETフィルムの表面変化に及ぼす影響を、表面形状、濡れ性及び官能基の導入等について、延伸条件との関連で把握することを試みた。

2. 3. 2 実 験

(1) 試 料

予め準備した帝人(株)製未延伸PETフィルム(固有粘度 $[\eta] = 0.597$)を80℃の温

水中で1分間予熱後、同浴中で最高300%まで自由巾一軸延伸したフィルムをドライアイス/メタノール浴で急冷した。更に、300%延伸フィルムを空気雰囲気下で150℃で20分熱処理を加えた。二軸延伸PETフィルムは同じ未延伸PETフィルムから製造された帝人(株)製の市販品をそのまま用いた。これらのPETフィルムをアセトン/メタノール(50/50 vol%)浴中で超音波洗浄を5分間/1回を3回繰り返し表面を清浄化した後、真空乾燥機中で3日間乾燥し、低温プラズマ処理用PETフィルムとした。

(2) PETフィルムの物性評価

PET延伸フィルムの結晶化度は通常のX線回折法と密度法から求めた。前者のそれを X_c 、後者のそれを X とした。

密度法の場合には、 $X = \rho_c (\rho - \rho_a) / \rho (\rho_c - \rho_a)$ で求めた。

但し、 ρ は測定したPETフィルムの密度、 ρ_c は結晶密度(1.45g/cm³)及び、 ρ_a は非晶密度(1.33g/cm³)である。

また、密度、固有粘度 $[\eta]$ 及びカルボキシル基は、2.2.2(3)の測定法に準じた。

(3) 低温プラズマ処理

2.2では日本真空技術(株)の低温プラズマ処理装置を使用した。本節ではFig.13に示した(株)産立製作所製のベルジャー型低温プラズマ反応装置(周波数13.56MHz, 最高出力1KW, 内径500mmφ、高さ600mmの円筒型)を使用した。ベルジャーの内部にPETフィルムをセットした後、 5×10^{-2} torrまで排気し、ついで市販品(純度99.99%)の各種ガス(酸素、アルゴン、窒素及びアンモニア)を導入して 10^{-1} torrに保った。放電出力100Wで15分間、ラジオ波グロー放電低温プラズマ処理(RF低温プラズマ処理と略す)を実施した後、種々の解析に供した。

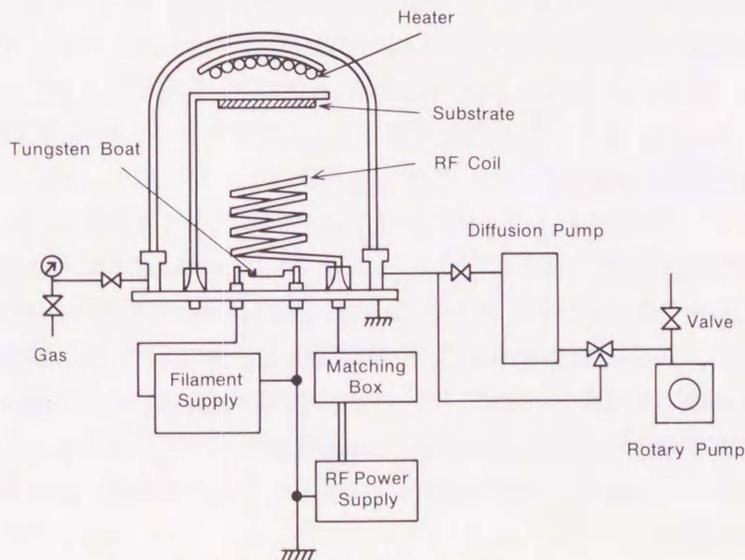


Fig. 13. Schematic diagram of RF plasma reactor

(4) 評 価

(i) 表面形状変化

2. 2. 2(3)(ii)と同様に日本電子(株)製走査型電子顕微鏡 (J S M 8 4 0 型) (S E Mと略す) を使用して観察した。

(ii) 濡 れ 性

2. 2. 2(3)(i)と同様に協和科学(株)製接触角測定装置 (C A - D S 型) を使用し、20°C、65% R H で常法により行った。測定用液体として、Table 4 に示したように表面張力 γ_{LV} 、分散力成分 γ_L^d 及び極性力成分 γ_L^p が既知¹⁷⁾であるイオン交換水、ヨウ化メチレン及びフォルムアミドを用いて低温プラズマ未処理及び処理 P E T フィルムの上に滴下後、30秒経過してから接触角を測定した。

Table 4. Dispersion and polar contributions of liquid surface tension(dyne/cm): γ_{LV} surface tension, γ_L^d dispersion contributions and γ_L^p polar contributions

Liquid	γ_{LV}	γ_L^d	γ_L^p
Water	72.8	21.8	51.0
Formamide	58.2	39.5	18.7
Methylene iodide	50.8	48.5	2.3

(iii) 表面エネルギーの算出¹⁸⁾

拡張 Fowkes の幾何平均則から誘導された式(1)に、イオン交換水及びヨウ化メチレンの接触角(θ)、表面張力 γ_{LV} 、分散力成分 γ_L^d 及び極性力成分 γ_L^p をそれぞれ代入して得られた連立方程式 (イオン交換水及びヨウ化メチレンからの式) を解いて P E T フィルムの分散力成分 γ_S^d 、極性力成分 γ_S^p を求めた。同様に、イオン交換水及びフォルムアミドについても、それぞれの値を代入して P E T フィルムの分散力成分 γ_S^d 、極性力成分 γ_S^p を求めた。

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d} \sqrt{\gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\gamma_L^p} \right) \quad (1)$$

また、Young の式 ($\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta$) に、Zisman の臨界面張力条件 ($\cos \theta = 1$ のとき、 $\gamma_{LV} = \gamma_C$) を代入すると、 $\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_C$ となる。ここで、 γ_{LS} は P E T フィルムと液体界面の界面張力、 γ_{SV} は P E T フィルムの表面張力及び γ_C は臨界面張力をそれぞれ示す。この式に、拡張 Fowkes の式から求めた低温プラズマ未処理及び処理 P E T の分散力成分と極性力成分との和、即ち、 $\gamma_S (= \gamma_S^d + \gamma_S^p)$ の値及び拡張 Fowkes の幾何平均則式(2)から得られる γ_{LS} の値を代入して臨界面張力 γ_C を求めた。

$$\gamma_{LS} = \left(\sqrt{\gamma_L^d} - \sqrt{\gamma_S^d} \right)^2 + \left(\sqrt{\gamma_L^p} - \sqrt{\gamma_S^p} \right)^2 \quad (2)$$

(iv) 表面分析

2. 2. 2(3)(iii)と同様に日本分光(株)製 F T - I R (D P / F - 3) を使用し、ミクロ A T R 法 (K R S - 5 プリズム使用) で測定した。

2. 3. 3 結果及び考察

(1) P E T フィルムの延伸条件とフィルム特性

延伸条件を変えて種々試作した P E T フィルムの特性を Table 5 に示した。表からも明らかのように延伸条件によりかなり特性が異なっていることが分かる。特に、結晶化度は延伸条件及び熱処理によりかなり大きく変化し、密度法から求めた結晶化度 (X) は未延伸フィルムの 10% から、300% 延伸したフィルムの 23% に値が大きくなっている。

Table 5. Characteristics of PET film samples : X:Crystallinity by density, Xc: Crystallinity by X ray diffraction

Sample	Thickness (mm)	X (%)	Xc (%)	[η]	COOH (10^{-6} eq/g)
A) undrawn	0.27	10	—	0.597	38
B) 300% drawn	0.12	23	32	0.591	38
C) 300% drawn + heat set	0.12	43	42	0.598	38
D) biaxially drawn	0.10	55	—	0.615	37

熱処理を加えると更に 43% まで結晶化は進む。二軸延伸 P E T フィルムの値は最も大きく 55% の値を示している。Table 5 に示したように [η] やカルボキシル基数は延伸条件に関係なくほぼ一定の値であることから、延伸条件を変えた場合、分子構造の変化はなく、微細構造の変化が主体であることがわかる。

(2) 表面形状の変化

R F 低温プラズマ処理によって高分子表面がエッチングをうけ、形状的にもあるいは化学的にも変化をうけることは数多く報告されている¹⁹⁾。P E T 繊維についての報告も多い²⁰⁾。しかし、ガス種の違いによるエッチング状態についての報告は少ない。

Fig. 14 は使用したガスのうち、酸素ガス及び窒素ガスを代表として低温プラズマ処理した場合の表面形状の変化を示したものである。アルゴンと酸素ガス及び窒素とアンモニアガスはほぼ同様の挙動を示した。図からも明らかのように、酸素ガスと窒素ガスとを比較すると、R F 低温プラズマ処理後の P E T フィルムの表面形状は異なっていることが分かる。即ち、酸素ガスに対しては、未延伸及び延伸 P E T フィルムともに著しいエッチング現象がみられる。一方、窒素ガスに対しては、殆どエッチング現象がみられない。

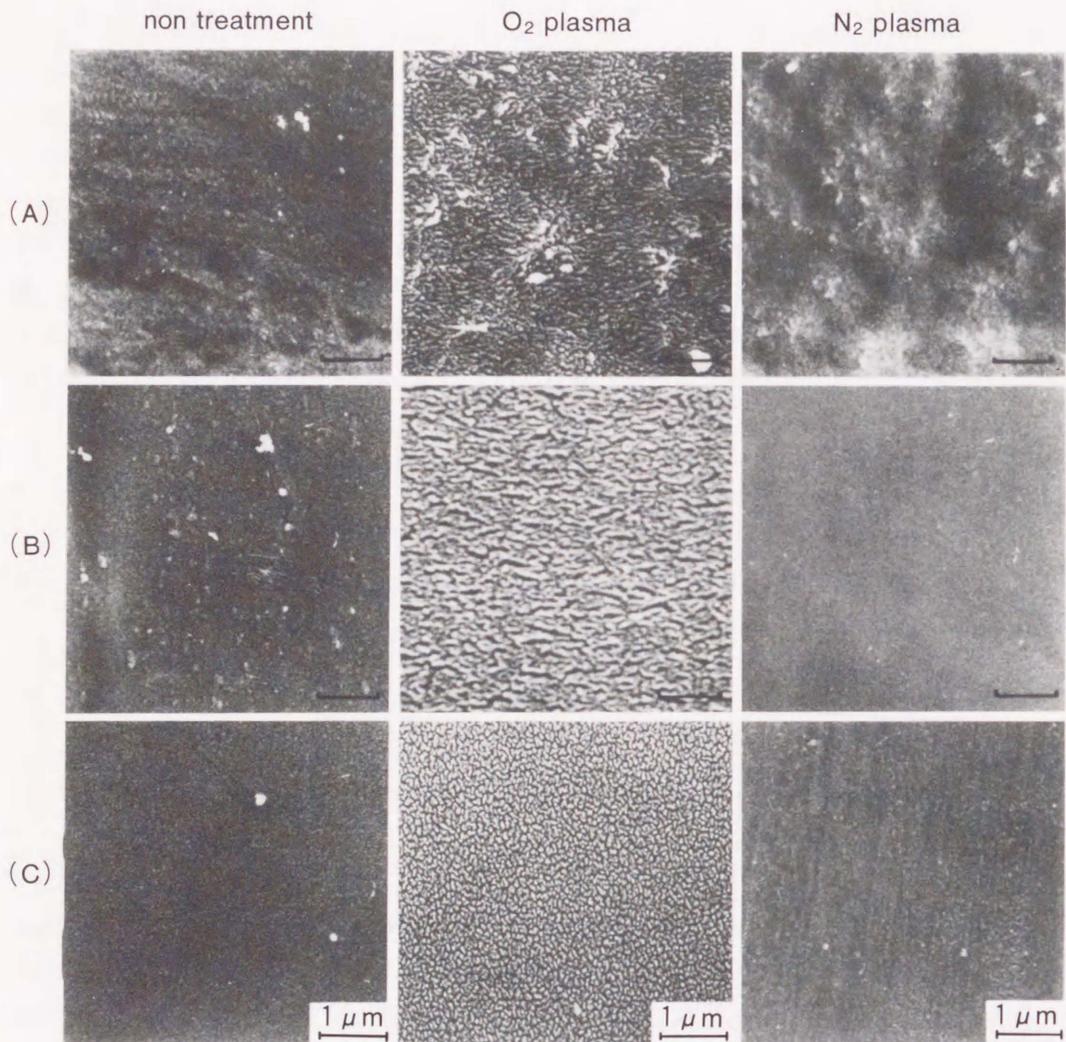


Fig. 14. SEM photographs of PET film treated by low temperature plasma; (A) undrawn, (B) 300 % drawn, (C) biaxially drawn

この現象は、窒素ガスRFプラズマ処理では、窒素を含んだ官能基がPETフィルム表面に形成され、表面の化学構造が変化したために、分子構造のなかに、窒素を含んでいる高分子物質はエッチングされにくく、窒素を含まず酸素、炭素及び水素からなる高分子物質はエッチングされやすいという安田¹⁹⁾の提唱しているiN-Out経験則に合致する結果である。更に、Fig.14に示した酸素及び窒素ガス低温プラズマによるPETフィルムのエッチング状態の中、酸素ガスの場合には、未延伸フィルムのエッチング状態に規則性が見られず、ランダムであるのに対して、一軸延伸PETフィルムでは、比較的、規則性が認められ、いわゆる“シーショア構造(seashore structure; 岸辺のさざ波に類似した凹凸形状)”といわれる延伸方向と直角にエッチングされている。これは、延伸

により配向がすすみ、同時に結晶が成長し、規則的な微細構造をとるために、このようなエッチング形状になるものと推定される。

窒素ガスの場合には、PET繊維の表面には、未延伸及び延伸に関係なく、若干不規則なエッチングが観察されたが、PETフィルムの場合には、すでに述べたように、殆どエッチングは観察されなかった。

また、300%延伸後熱処理したPETフィルムのエッチング形状は、300%延伸の形状と比較すると大きな差は見られなかった。二軸延伸フィルムのエッチング形状は未延伸フィルムと同様にランダムエッチングであったが、未延伸フィルムが大きなランダムエッチングであるのに対し、二軸延伸フィルムの場合には、細かなエッチング形状が観察された。即ち、二軸延伸により配向がランダムになると、結晶性は高くてもエッチング形状は規則性がなくなるものと推定される。

これらの結果から、エッチング形状には、配向度、結晶部及び非晶部が関連していることは間違いないと思われる。

(3) 濡れ特性について

林らは、PETフィルムの延伸条件と濡れ性及び表面張力との関連について詳細に研究¹⁷⁾し、濡れ性を表すPETフィルムの接触角は延伸条件により変化するが、その変化は表面張力の各成分（極性力及び分散力成分）の変化に起因すると考えた。即ち、延伸することにより、極性力成分は若干減少するが、それ以上に分散力は増大するために、表面張力は延伸（0→300%）によって増大する。この原因は、延伸により極性のカルボニル基が、表面に平行になるもののエチレングリコール鎖のために表面から一段遠ざかったためと推定している。

延伸条件を変えて作成した各種PETフィルム及び各種ガスRF低温プラズマ処理PETフィルムを、2日間、60%RHの空气中に放置した後、水、ヨウ化メチレン及びフォルムアミドに対する接触角を測定した結果をそれぞれTable 6, 7及び8に示した。表から明らかなように、延伸条件により低温プラズマ未処理PETフィルムの接触角の値は変化した。即ち、延伸PETフィルムに対する接触角の値が未延伸PETフィルムの

Table 6. Wettability of plasma treated PET film for water

	non treatment	contact angle (degree)			
		Ar	O ₂	N ₂	NH ₃
A) undrawn	75.8	51.0	29.2	53.3	79.5
B) 300% drawn	73.3	43.0	24.4	54.9	79.0
C) 300% drawn + heat set	90.3	46.4	25.7	55.9	80.3
D) biaxially drawn	76.0	68.7	32.4	51.8	61.0

Table 7. Wettability of plasma treated PET film for methylene iodide

	non treatment	contact angle (degree)			
		Ar	O ₂	N ₂	NH ₃
A) undrawn	32.3	26.0	24.7	43.8	46.2
B) 300% drawn	38.5	37.2	19.2	45.7	48.4
C) 300% drawn + heat set	59.3	32.8	16.7	46.2	45.2
D) biaxially drawn	31.5	32.0	16.9	46.4	42.2

Table 8. Wettability of plasma treated PET film for formamide

	non treatment	contact angle (degree)			
		Ar	O ₂	N ₂	NH ₃
A) undrawn	49.9	5.8	3.8	3.8	57.1
B) 300% drawn	52.9	3.7	4.8	23.4	56.5
C) 300% drawn + heat set	66.8	5.2	4.2	23.4	56.9
D) biaxially drawn	53.3	18.7	10.4	14.0	50.3

それよりも大きいものも見られ、例えば、300%延伸後熱処理したPETフィルムは最も大きな接触角の値を示し、濡れ難い表面に変化している。

しかし、RFプラズマ処理後では、ガス種の違いにより接触角が変化し、濡れ性が変わった。即ち、アルゴン、酸素及び窒素低温プラズマ処理では、水及びフォルムアミドに対する接触角は小さくなり、濡れやすい表面になった。特に、酸素低温プラズマ処理では著しく濡れ性が改良された。アンモニア低温プラズマ処理では延伸倍率により若干挙動が異なり、未延伸及び300%延伸フィルムでは、逆に大きな接触角の値を示した。この場合には微細構造が若干影響しているのであろう。

また、ヨウ化メチレンの場合には、アルゴン及び酸素低温プラズマ処理PETフィルムの接触角は小さくなったが、窒素及びアンモニア低温プラズマ処理では逆に大きくなった。窒素及びアンモニア低温プラズマ処理は接触角測定溶媒の影響が出やすく、溶媒の極性にかかなり影響されているようである。

未処理PETフィルムは延伸条件の影響がかなり明確にでたが、低温プラズマPETフィルムでは、延伸条件の影響は比較的少なかった。

これらの接触角の値とTable 4 に示した接触角測定用液体の表面張力 γ_{LV} 及び極性力成分 γ^p 、分散力成分 γ^d の値を用いて、林らが採用した拡張Fowkes式¹⁸⁾から、水-ヨウ化メチレン系及び水-フォルムアミド系についてそれぞれ未延伸及び延伸PETフィ

Table 9. Surface tension of plasma treated PET film calculated by expanded Fowkes equation from Water-formamide system

Draw ratio (%)		non-treatment	Surface tension (dyne/cm)			
			Ar	O ₂	N ₂	NH ₂
undrawn	γ_S^d	36.2	42.9	25.2	38.8	30.9
	γ_S^p	5.8	16.2	39.3	16.6	5.7
	γ_S	42.0	59.1	64.4	55.4	36.7
300% drawn	γ_S^d	29.2	35.1	22.7	38.9	31.2
	γ_S^p	9.2	24.5	43.9	15.6	5.9
	γ_S	38.4	59.6	66.6	54.5	37.0
300% drawn + heat set	γ_S^d	30.2	38.1	23.4	40.1	32.2
	γ_S^p	2.2	21.0	42.6	14.6	5.0
	γ_S	32.3	59.0	66.0	54.6	37.3
biaxially drawn	γ_S^d	31.9	35.4	25.8	41.1	19.8
	γ_S^p	7.0	20.9	37.0	16.5	21.7
	γ_S	38.8	56.3	62.8	57.5	41.5

Table 10. Surface tension of plasma treated PET film calculated by expanded Fowkes equation from Water-methylene iodide system

Draw ratio (%)		non-treatment	Surface tension (dyne/cm)			
			Ar	O ₂	N ₂	NH ₂
undrawn	γ_S^d	39.7	38.0	35.7	30.0	33.0
	γ_S^p	5.0	18.3	31.8	20.8	5.2
	γ_S	44.7	56.3	67.5	50.8	38.2
300% drawn	γ_S^d	36.1	32.0	37.0	29.2	33.3
	γ_S^p	6.9	26.3	33.2	20.2	5.3
	γ_S	43.0	58.3	70.2	49.4	38.6
300% drawn + heat set	γ_S^d	26.8	34.5	37.8	29.1	33.7
	γ_S^p	2.8	22.8	32.1	19.6	4.7
	γ_S	29.6	57.3	69.9	48.7	38.4
biaxially drawn	γ_S^d	40.1	35.2	38.4	28.4	32.0
	γ_S^p	4.8	21.0	28.6	22.7	15.0
	γ_S	44.9	56.2	67.0	51.1	47.0

ルムや低温プラズマ処理未延伸及び延伸PETフィルムの表面張力の2成分、即ち、極性力成分 γ_s^p と分散力成分 γ_s^d を求め、表面張力 γ_s を得た。これらの結果をTable 9及び10に示した。また、極性力成分/分散力成分の比(γ_s^p/γ_s^d)を計算によって求めた。

さらに、Youngの式から γ_c (臨界表面張力)を求めた。これらの結果をまとめてFig.15に示す。表面張力の値は、水-フォルムアミド系及び水-ヨウ化メチレン系のいずれの系においても未延伸PETフィルムよりも延伸PETフィルムのほうがやや低い値を示した。300%延伸後熱処理PETフィルムが、最も低い値となった。しかし、一旦、低温プラズマ処理をすると延伸倍率に依存しないでほぼ一定の値を示した。ただし、アンモニアガスの場合には、未延伸及び300%延伸では未処理よりも低い表面張力を示したが、逆に、300%延伸後熱処理PETフィルム及び2軸延伸PETフィルムは若干高い表面張力になり、特異な挙動を示した。

また、Fig.15の水-フォルムアミド系及び水-ヨウ化メチレン系の場合の臨界表面張力 γ_c の値を比較すると、未処理及びアンモニア低温プラズマ処理の場合には、比較的

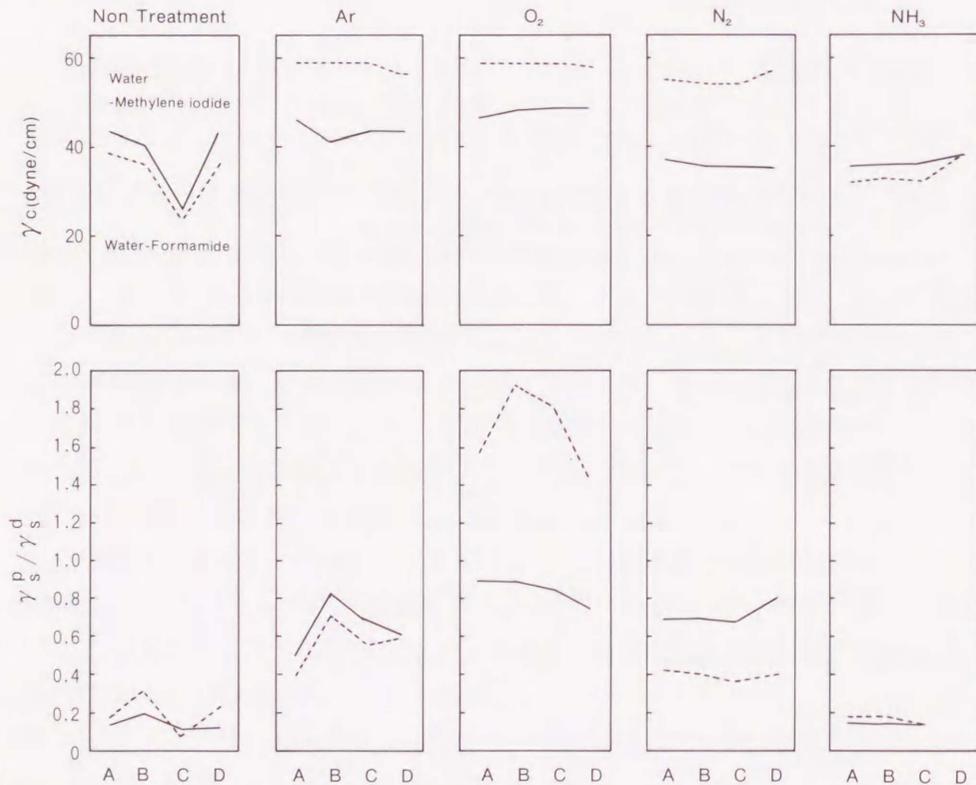


Fig. 15. Critical surface tension and ratio of γ_s^p/γ_s^d of various PET film treated by low temperature plasma; (A) undrawn, (B) 300% drawn, (C) 300% drawn & heat set, (D) biaxially drawn: solid line (water-methylene iodide system), dotted line (water-formamide system)

一致した値が得られたが、アルゴン、酸素及び窒素ではかなりの差が発現した。この理由については、明確でないが、低温プラズマによって導入された極性基とエッチングの形状が接触角測定溶媒に対する親和性に影響し、極性溶媒を組合わせた水-フォルムアミド系に対してより親和性を示し、高い値となったものと推定出来る。

一方、 γ_s^d/γ_s^t をみると、Table 9及び10とFig.15から明らかなように、未延伸及び延伸PETフィルムの場合には、極性力成分及び分散力成分のそれぞれの絶対値は林らの結果と若干異なっているが、分散力成分の比率がかなり高い。

その中でも、300%延伸後熱処理PETフィルムは、極性力成分が著しく低くなっている。これは、延伸熱処理により、結晶化度が大きくなり、疎水性がより大きい表面構造に変化したためと推定できる。これに対して、RF低温プラズマ処理PETフィルムは、ガス種により若干値は異なるが、未延伸及び延伸PETフィルムを問わず極性力成分の値が大きくなった。これは、低温プラズマによる極性基の導入によると考えられるが、特に、酸素低温プラズマ処理に顕著にこの傾向が現れている。但し、アンモニア低温プラズマ処理だけは、極性力成分の増加はきわめて少なく、フィルム表面への極性基の導入は極めて少ないものと推定される。アルゴン、窒素は中間的な位置づけである。

また、Fig.15の酸素及び窒素低温プラズマ処理PETフィルムの γ_s^d/γ_s^t も接触角測定用液体の組合わせによりかなりバラツキが観察される。この現象についても明確に理由づけが出来ないが、臨界面張力 γ_c と同様に接触角測定用溶媒との相互作用の差が反映したものと推定される。低温プラズマ処理は接触角を変化させ、その結果、表面張力、臨界面張力及び γ_s^d/γ_s^t 等の値が変化した。このような変化は、延伸条件を変えることにより生じたPETフィルムの微細構造や表面構造の影響よりも、RF低温プラズマ処理によってうける化学的及び物理的な表面変化の方が大きな寄与をもつことを示唆した。

即ち、延伸条件の相異によっておこる表面の変化を低温プラズマ処理が減少させているといえる。

いずれにしても、PETフィルムの未延伸及び延伸を問わず、従来から言われているように、濡れ性の改良には酸素プラズマが最も好ましく、アルゴン、ついで窒素と続き、アンモニアプラズマでは改良の効果が少ないことが確認された。

(4) 表面の化学変化

以上の結果からPETフィルムの延伸条件に依存せず、即ち、延伸によって発現した表面構造及び微細構造に関係なく、RF低温プラズマによりPET表面を変化させることが出来ることが明らかとなった。そこで、FT-IRを使用してPETフィルム表面にどのような変化が起こっているか観察した結果、各種ガスによるRF低温プラズマ処理後のPETフィルム表面の官能基を同定するまでには至らなかった。確かに、FT-IRの場合には表面から約1 μ mまでを解析する装置であり、比較的極表層を改質する

低温プラズマ処理には不適當であるかもしれないが、Fig.16に示したように、酸素プラズマの場合には、未処理と処理サンプルの差スペクトルを見た結果、 3500cm^{-1} 付近に-OH基と推定される吸収が現れていることから、FT-IRで検知できる程、-OH基がPET表面に多く導入されているものと推定された。

低温プラズマ処理によるPETの表面変化については、ESCAにより-COOH基の数が増えたという報告もある²¹⁾。

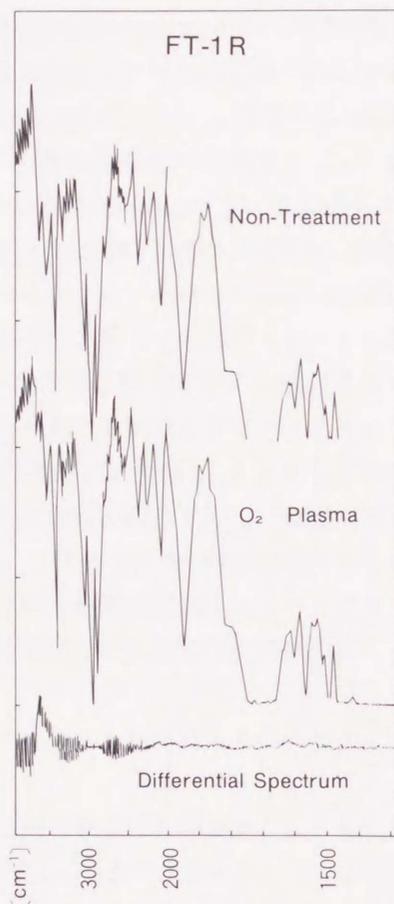


Fig. 16. FT-IR spectra of non treatment and O_2 plasma treatment of PET film

2. 3. 4 要 約

延伸条件の異なるPETフィルムの各種ガスによるRF低温プラズマ処理の影響を明らかにすることを試み以下のことが明確となった。

- (1) 延伸及び未延伸に関わらず、PETフィルムは各種ガスによりエッチングされる。特に、アルゴン及び酸素ガスによるRF低温プラズマ処理によるエッチングが顕著である。

窒素及びアンモニアガスによる処理では非常にエッチングされにくい。これは、窒素ガスがPET表面にとりこまれ、iN-Out 経験則に従い、エッチングをうけ難い表面化学構造に変化したためと推定される。

- (2) 無配向で、非晶部の多い未延伸PETフィルムの場合には、大きなランダムエッチング形状を示し、逆に、二軸延伸PETフィルムのように、結晶化が進んでも、配向が十分でない場合には、細かなランダムエッチング状態を示すようになる。即ち、エッチング形状に規則性は見られなくなった。

一軸延伸PETフィルムの場合には、分子は配向・結晶化しているので、延伸方向に対して直角にエッチングされ、規則性、即ち、シーショア構造が現れる。

- (3) 酸素ガス低温プラズマ処理PETフィルムは、濡れ易く、従来知見を再現した。アンモニアガスRF低温プラズマ処理PETフィルムは濡れ難い表面となっていることがわかった。

濡れ性の程度はRF低温プラズマ処理をしない場合には、延伸条件と関連し、一旦RF低温プラズマ処理をうけると、表面張力や γ_c の値は延伸条件には殆ど無関係になった。延伸により形成された表面構造よりもRF低温プラズマによるPET表面の化学的、物理的变化の影響が大きいことが示唆された。

- (4) 酸素ガスの場合には、極性基が多く導入され、親水性表面が形成され、濡れ易いのに対し、アンモニアガスの場合には、分散力が大きく、極性基の導入は少なく、むしろ、疎水性表面を形成するために濡れ難いことが示唆された。

- (5) 以上のような知見から、接着性改良のような濡れ易い表面が望まれる場合には、酸素プラズマのような酸化性ガスによるRF低温プラズマ処理が好ましいことが判明した。

2. 4 ラジオ波 (RF) 及びマイクロ波 (MW) 低温プラズマ処理法の比較

2. 4. 1 はじめに

2. 2 及び 2. 3 で検討した低温プラズマ処理の放電周波数は、13.56MHz (ラジオ波：RF) であった。しかし、低温プラズマ処理に適用される放電周波数には、その他、13.56MHz よりも低い周波数や、逆に、高い周波数を使用するマイクロ波 (MW：例えば、2.45GHz) がある。前節までは、PET フィルムの表面改質を RF 低温プラズマ処理で検討し種々の知見を得た。一般的には、直流グロー放電や RF の場合には真空下で行うために著しい内部温度の上昇はないが、MW 低温プラズマ処理の場合には、エネルギーが大きく、著しい内部温度上昇を伴い、有機物が熱劣化するために、プラズマを発生室から別の反応室に導いて処理される。従って、MW 低温プラズマ処理の場合には、かなり装置の工夫が必要であり、表面がうける変化も直流放電や RF 放電とは異なることが推定される。

これまでの低温プラズマ処理の研究は、RF 低温プラズマ処理が中心であり、MW 低温プラズマ処理を高分子物質の表面改質に適用した例は極めて少ない。PET に関しては、フィルムの CF_4 ガス低温プラズマ処理を、各種低圧グロー放電の中で MW 低温プラズマを取り上げ、比較しつつ挙動を解析した例がある²²⁾。また、アラミド繊維の場合には、マトリックス (樹脂) に対する接着性改良の研究²³⁾が報告されているにすぎない。

そこで、本節では、RF 低温プラズマ処理法と比較しつつ、酸素ガス MW 低温プラズマ処理による PET フィルムの表面変化について検討した結果を報告する。

2. 4. 2 実 験

(1) 試 料

2. 2. 2(1)の実験に使用した PET フィルムと同一の仕様のもを同一条件で前処理し低温プラズマ処理用試料とした。

(2) 低温プラズマ処理

2. 3. 2(2)の実験に使用した(株)産立製作所製のベルジャー型 RF (周波数13.56MHz、放電出力最高1KW、ベルジャー寸法500mm ϕ × 600mm 高さ) 及び Fig.17 に示した(株)東芝製マイクロ波 (MW) 低温プラズマ処理装置 (TMZ-5094型、周波数2.45GHz、発振出力 1.5 KW、反応室450mm ϕ × 500mm 長さ) を使用し、各種条件下で低温プラズマ処理を行った。ガスとしては市販品 (純度99.99%) の酸素を使用した。図に示された装置の中の所定の位置に PET フィルムを固定化し、所定のプラズマ条件で処理した。

MW 放電プラズマは、RF 放電プラズマに比較し、活性種の寿命が長く、プラズマ密度が高く²⁴⁾均一処理ができると言われているが、ガス温度が高くなり、高分子化合物は熱分解する可能性があるため、通常の高分子化合物を処理する場合には、サンプルの位置が問題となる。今回の処理では、Fig.17のプラズマ発生場所 (活性化室 25mm ϕ ×

40mm長さの石英ガラス製) 6で発生した活性種をガラス管の中を60cm離れた反応室7に導き処理する方法がとられた。この方法では、活性化室のプラズマ中に存在する電子、イオン及び中性の活性種(励起種)の中、電子やイオンは反応室へいくまでに失活したり、活性化室と反応室を連結しているガラス管や反応室の金属壁にトラップされることにより、中性の活性種のみが反応室に導かれてPETフィルムや織布の表面を変化させるものと推定されている。また、活性化室の容積が小さいために、温度は高くなるが、反応室は容積も大きく、反応室の温度は30分以内の処理では40℃以下で処理される。

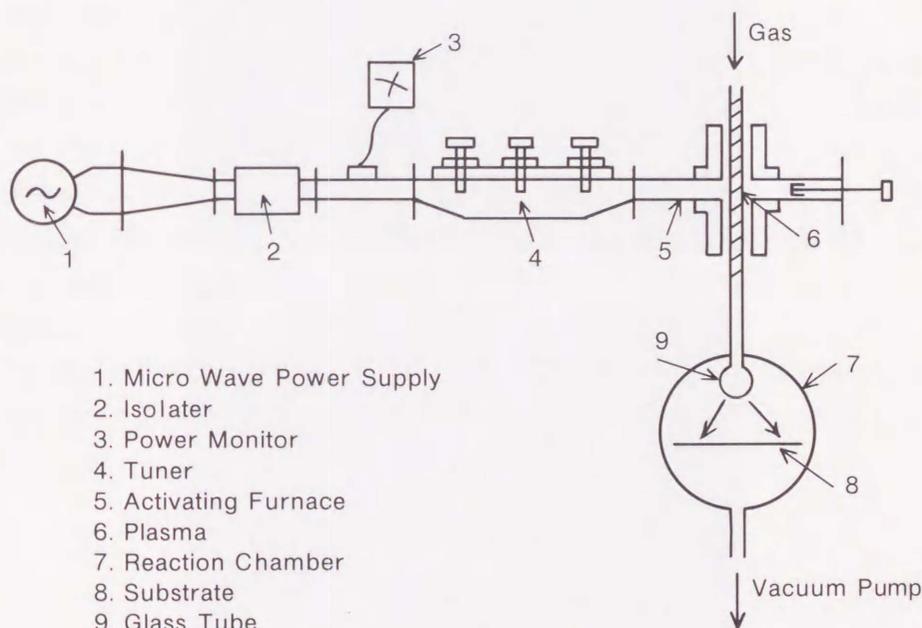


Fig. 17. Schematic diagram of MW plasma apparatus

(3) 評 価

(i) 表面形状の観察

2. 2. 2(3)(ii)同様に日本電子(株)製走査型電子顕微鏡(JSM840型)(SEMと略す)で所定の倍率で観察した。

(ii) 濡れ性

2. 2. 2(3)(i)と同様に協和化学(株)製接触角測定装置(CA-D S型)を使用し、常法により20℃、65%RHで測定した。

(iii) 表面の化学的变化

2. 2. 2(3)(iii)と同様に日本分光(株)製FT-IR(DP/F-3型)及び日本電子(株)製ESCA(JESCA-4型)を使用して測定した。

2. 4. 3 結果及び考察

(1) 表面形状について

Fig.18にRF及びMW酸素低温プラズマ処理したPETフィルムの表面を観察した結果を示した。前節で述べたように、RF低温プラズマでは特に酸素のような酸化性ガス

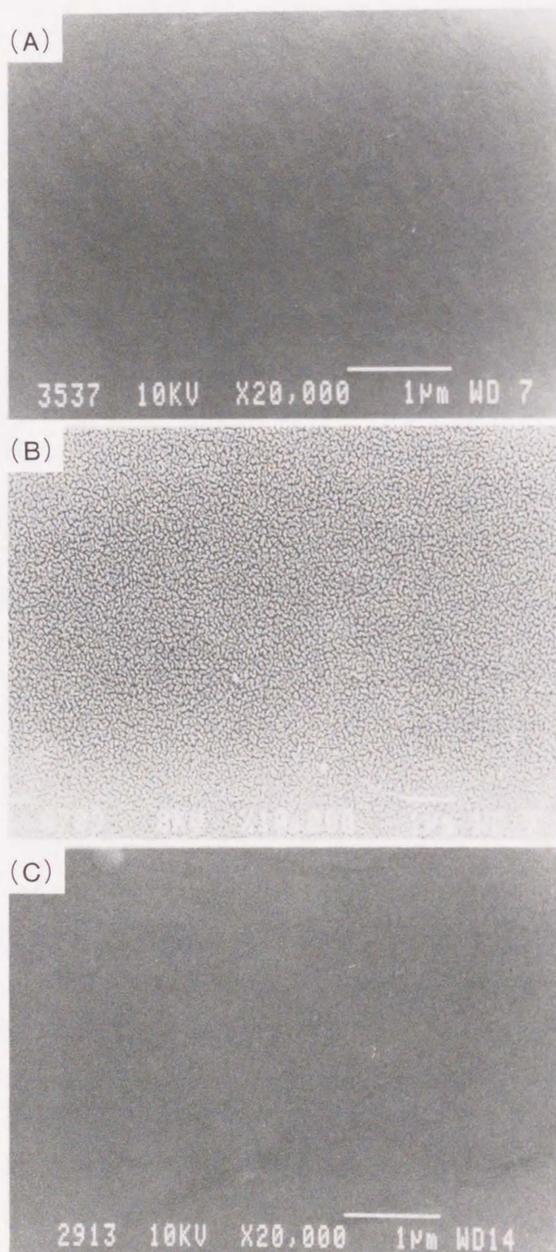


Fig. 18. SEM photographs of plasma treated PET film; (A) non treatment, (B) RF plasma(13.56 MHz, 200 W, 5 min., O₂ , 1 torr.),(C) MW plasma (2.45 GHz, 1.5 KW, 10 min., O₂ , 0.5 torr.)

によりかなり顕著に表面エッチングが観察されたが、これに対し、MW酸素低温プラズマ処理では、表面のエッチング現象は観察されなかった。この理由は、RF低温プラズマ処理の場合には、プラズマの中には、イオン、電子及び中性活性種が混在し、運動エネルギーの大きいイオンや電子の攻撃によって、PET表面がエッチングされるのに対して、MW低温プラズマ処理の場合には、実験の項で述べたように、プラズマを発生させる活性種がPETの融点以上の温度になるため、プラズマを反応室に導き常温で処理しているためと考えられる。即ち、MW低温プラズマ処理の場合には、活性化室で発生したプラズマ活性種の寿命が長く、かつプラズマ密度も高いために、中性活性種のみ反応室に到達する。

従って、この条件下での表面処理効果は、中性活性種によるPET表面への処理効果と考えられ、イオンや電子のPET表面への攻撃はなく、エネルギー的にもかなり低くなっているために、エッチングは起こらないと推定される。岡崎らの結果でも、CF₄ガス低温プラズマ処理により、RF低温プラズマ処理の場合には、エッチング現象を認めているが、MW低温プラズマ処理の場合には、むしろ処理前より平滑度が良くなっていると報告されている²²⁾。

(2) 濡れ性について

Fig.19はPETフィルムのMW低温プラズマ処理時間と水に対する接触角との関連を示したものである。図から明らかなように、ほぼ30秒処理で接触角は飽和値に達してい

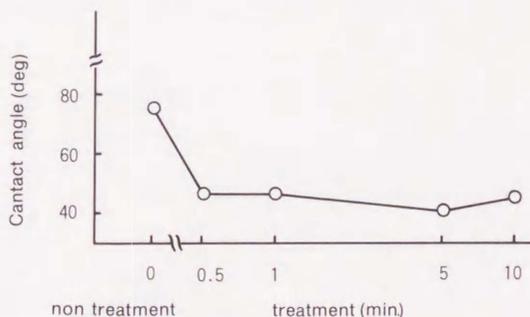


Fig. 19. Contact angle of MW plasma treated PET film (2.45 GHz, 1.5 KW, O₂, 0.1 torr.)

る。2. 3で述べたように、水に対する接触角はRF低温プラズマ処理と同様に小さくなった。また、既に報告した方法に従ってPETフィルムをMW及びRF低温プラズマ処理後、接触角を測定し、拡張Fowkesの式¹⁸⁾を適用して、PETフィルムの極性力成分(γ_s^p)と分散力成分(γ_s^d)をそれぞれ求めた。結果をTable11に示した。MW低温プラズマ処理の方がRF低温プラズマ処理よりも極性力成分が大きいことがわかる。また、これらの値から、 γ_s^p と γ_s^d との比率(γ_s^p/γ_s^d)を計算しFig.20に示した。この図から明らかなように、今回の条件下では、 γ_s^p/γ_s^d はMW低温プラズマ処理の場

合が0.89を示すのに対して、RF低温プラズマ処理の場合は0.73であり、MW低温プラズマ処理の方が極性力成分の比率が大きいことがわかった。即ち、RF低温プラズマ処理に比較して、MW低温プラズマ処理の方がより多く極性基が導入され、短時間で濡れ性を改良できるということを示唆した。一方、これらの結果を利用し、Youngの式($\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$)にZismanの臨界表面張力条件($\cos \theta = 1$ 、臨界表面張力 $\gamma_c = \gamma_{lv}$)を代入し、それぞれの処理法の臨界表面張力 γ_c を計算した結果、Fig.20に示したように、これらの値もRF低温プラズマ処理と比較するとMW低温プラズマ処理の方が、大きい値を示した。これらの結果から、RF低温プラズマ処理後のPETの表面変化はエッチングと化学変化であり、MW低温プラズマの場合には、化学変化が主体であると考えられる。濡れ性改良には化学変化の方がより重要であることを示す結果といえよう。

Table 11. Contact angle and Surface tension of PET film treated with O₂ plasma; RF plasma (13.56 MHz., 100 W, 2 min., 0.1 torr.), MW plasma (2.45 GHz, 1.5 KW, 10 sec., 0.5 torr.): γ_s surface tension, γ_s^d dispersion contribution and γ_s^p polar contribution

	non treatment	RF	MW
contact angle(deg.)			
water	76.3	47.7	20.9
methylen iodide	32.7	39.4	13.8
Surface tension(dyne/cm)			
γ_s^p	4.8	23.6	33.9
γ_s^d	39.6	31.5	38.1
γ_s	44.4	55.1	72.0

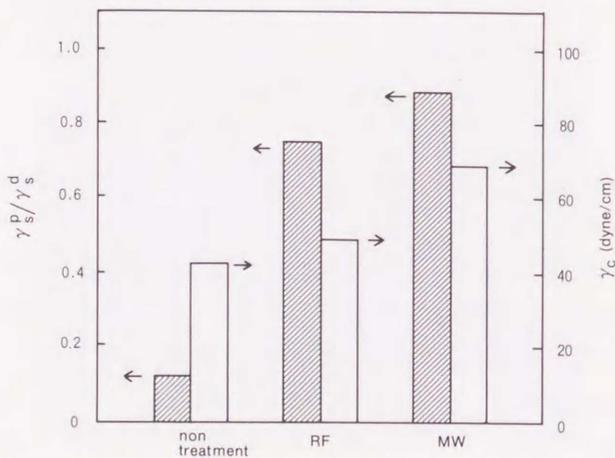


Fig. 20. Surface tension and ratio of γ_s^p / γ_s^d of PET film treated with O₂ plasma ; RF plasma(13.56 MHz, 100 W, 2 min., 0.1 torr.), MW plasma (2.45 GHz, 1.5 KW, 10 sec., 0.5 torr.)

(3) 表面の化学的变化

高分子物質を低温プラズマ処理することにより、極表層に官能基が生成されるといわれている¹⁹⁾。これまで、FT-IR/ATRの解析によって、RF低温プラズマ処理PETフィルムの表面の化学変化は-OH等の官能基の導入であることを示唆するデータが得られている²⁵⁾。MW低温プラズマ処理の場合にも、極性力成分の比率が著しく高くなっているところから、-OH等の官能基の生成は間違いのないところであろう。

従って、このような表面変化は接着性改良に対して有利に寄与することが推定される。

2.4.4 要 約

PETフィルムの表面を活性化する方法として、MW低温プラズマ処理法をとりあげ、以下のことを明らかにした。

(1) PETフィルムの表面はRFプラズマ処理によるエッチングの凹凸が観察されたが、MW低温プラズマ処理ではエッチング現象が観察されなかった。これは、MWで発生したプラズマは密度が高く、活性種の寿命が長いため、ガス温度が高くなり、有機物は分解する。従って、プラズマを発生室から反応室に導き処理が行われるが、この際、高エネルギーを持つイオンや電子は失活し、残存している中性活性種のみがPETフィルム表面を変性するために、エッチング現象は観察されないものと推定される。

(2) PETフィルムの低温プラズマ処理後の濡れ性測定結果から拡張Fowkesの式を用いて求めた $\gamma_{\text{S}}^{\text{d}} / \gamma_{\text{S}}^{\text{p}}$ の比率はRF低温プラズマ処理に比較するとMW低温プラズマ処理の方が大きい。この結果は、MW低温プラズマ処理のほうが、導入された極性成分が多いことを示している。

また、臨界表面張力 γ_c もMW低温プラズマ処理のほうが大であった。

(3) 以上の結果から、接着性改良に対しては、低温プラズマ処理条件にもよるが、RF低温プラズマ処理と比較して、極性基導入の多いMW低温プラズマ処理の方が有利に働くことが期待される。

2.5 結 語

第2章においては、PETフィルムをモデルとして取上げ、低温プラズマ処理による表面変化、濡れ性の変化及びマトリックスとの接着性を電子線処理法や紫外線処理法等の物理処理法と比較しつつ検討を加えた。また、PETフィルムの延伸条件や熱処理の有無の違いが、低温プラズマ処理に及ぼす影響を検討した。更には、低温プラズマ処理の放電周波数(RF及びMW)がPETフィルム表面に及ぼす影響についても検討を加えた。

(1) 種々の物理処理法の中で、低温プラズマ処理法が力学的な特性を損なわないで、表面性質だけを変える処理方法であることを確認した。すなわち、300KV程度の電子線処理方法は表面改質効果が最も大きいですが、力学的な特性の劣化も大きい。また、紫外線処

理法も処理条件を最適化すれば適用出来るかもしれないが、低温プラズマ処理法に比較すると力学的な特性の低下が大きい。しかし、低温プラズマ処理法は真空下での処理であり、電子線処理法や紫外線処理法に比較すると、装置の設備投資が大きい。

- (2) 但し本研究においては、限定された条件下での各種物理処理法の比較であり、全ての場合にあてはまる結論ではない。電子線処理法、及び紫外線処理については更にそれぞれエネルギー依存性、波長依存性等を検討する余地が残されている。
- (3) 物理処理することによりPETフィルムの表面に極性基が導入されることによって表面が改良されるが、一般的にRF低温プラズマ処理の場合には、表面がエッチングされることが、他の物理処理と異なる点である。

また、物理処理法の表面改質によって、マトリックスとの接着性が改良されることが明らかとなった。その中でも、低温プラズマ処理は短時間処理でマトリックスとの接着性が改良されるという特徴を有することも明らかとなった。

- (4) 異なる延伸条件や熱処理の有無によりPETフィルム表面の濡れ性が変化することが報告されているが、この結果は、本研究でも確認された。しかし、一旦低温プラズマ処理されると延伸条件に依存しないで濡れ性は改良される。特に、改良が著しいのは酸素プラズマである。アンモニアプラズマだけは、表面の濡れ性は改良されずむしろ疎水化される傾向が観察された。酸素プラズマの場合には分散力に比較して極性力成分の値が大きくなり極性基の導入が推定された。
- (5) 延伸条件の異なるPETフィルムのエッチング形状は、未延伸PETフィルムの場合にはランダム形状であることが観察されたが、一軸延伸フィルムのエッチング形状は延伸方向に対して直角方向に規則性を有する凹凸形状であった。これは、後述の延伸繊維の場合と同様の形状であり、“シーショア構造”と報告されているものと同じ形状である。また、二軸延伸フィルムの場合には、再び、ランダムエッチングを示した。

この理由は、結晶性は保持されるが配向が乱れるために、再び、ランダムになるものと推定された。このことから、エッチング形状は結晶化度及び配向度に関連していることが推定された。

- (6) 放電周波数とエッチング形状との関連を調べた結果、RF低温プラズマ処理の場合には、エッチング形状はガス種によって異なるが、酸素やアルゴン等の酸化性ガスでは、通常のエッチングが起り、表面に官能基が導入され、水に対する濡れ性が変化した。逆に、窒素やアンモニアガス等の還元性ガスでは、表面に極性基は導入されにくく、且つ、エッチングも起りにくいことが明確となった。

一方、MW低温プラズマ(2.45GHz)の場合には、プラズマ発生室の温度が著しく高くなり、高分子物質を熱分解させるために、プラズマを反応室に導き処理される。従って、エネルギーを有する電子及びイオンは失活し、中性の活性種のみでPET表面が活性化されることにより表面の濡れ性は改良されるがエッチング現象は観察されなかつ

た。RF及びMWの両者の比較では、表面活性化効果はほとんど変わらないが、MW低温プラズマ処理の方が、短時間処理で効果を発揮することが明らかとなった。

文 献

- 1) 角田 光雄：“表面の改質” 化学総説, NO 44, 1984, 日本化学会編, 学会出版 センター, P-7~10
- 2) D. K. Owens ; J. Appl. Polym. Sci., **19**, 3315(1975)
- 3) E. M. Liston ; ISPC-7 講演要旨集(Eindhoven, July, 1985) P-4~5
- 4) H. Schonhorn, R. H. Hansen ; J. Appl. Polym. Sci., **11**, 1461(1967)
- 5) J. R. Hall, C. L. Westerdahl, A. T. Devine, M. J. Bondar ; J. Appl. Polym. Sci., **13**, 2085(1969)
- 6) H. Yasuda, C. E. Lamaze, K. Sakaoku ; J. Appl. Polym. Sci., **17**, 137(1973)
- 7) 高田 忠彦：“複合材料と界面” 材料技術研究協会編集委員会編, 総合技術出版, 東京(1986), P162~170
- 8) 角田 光雄, 小石 真純；工業材料, **29**(1), 124(1981)
- 9) 角田 光雄, 小石 真純；工業材料, **29**(2), 105(1981)
- 10) 角田 光雄, 小石 真純；工業材料, **29**(3), 104(1981)
- 11) 角田 光雄, 小石 真純；工業材料, **29**(4), 100(1981)
- 12) 佐々木 隆：“表面の改質” 化学総説, NO 44, 1984, 日本化学会編, 学会出版 センター, P-28~33
- 13) A.M.Wrobel, M.Kryszewski, W. Rakowski, M. Okoniewski, Z. Kubacki ; Polymer, 1978, **19**, August, 908
- 14) 筏 義人：“プラズマ反応による物質合成と材料処理”, 理化学研究所 監修, 東京(1984), P-177
- 15) 角田 光雄：“プラズマ重合”, 東京化学同人, 東京(1986), P-254
- 16) 角田 光雄；ibid. P-245
- 17) 林 正之, 酒井 哲也；高分子論文集, **40**(6), 363(1983)
- 18) 井本 立也；“接着のはなし”, 日刊工業新聞社, 東京(1959), P-138~50
- 19) 安田 弘次；高分子, **26**(11), 783(1977)
- 20) 安田 武, 奥田 温子；高分子論文集, **38**(10), 701(1981)
- 21) 後藤 徳樹, 田中 逸雄；繊維機械学会誌, **38**(4), 192(1985)
- 22) 岡崎 幸子, 小駒 益弘；“プラズマ化学シンポジウム” 講演要旨集, 日本工業新聞社主催, 東京1984年11月
- 23) M. R. Wertheimer, H. P. Schreiber ; J. Appl. Polym. Sci., **26**, 2087(1981)

- 24) 松本 修；表面科学, **3**(1), 2(1982)
- 25) 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、講演要旨集, P-64(1984年10月岐阜)

第3章 低温プラズマ処理によるPET繊維の表面変化

3.1 緒言

PETフィルムの低温プラズマ処理による表面挙動の変化については、既に、第2章において、RF低温プラズマ処理を電子線処理や紫外線処理と比較しながら解析した。

また、RFとMW低温プラズマ処理についても、表面変化の挙動の違いを比較しながら検討した。さらには、PETフィルムの製造条件によって発現する微細構造の違いが、低温プラズマ処理によるエッチング現象や濡れ性などの表面変化に与える影響についても検討を加え、種々の知見を得た。

一方、繊維については、低温プラズマ処理により繊維表面の活性化が試みられ、防汚性、制電性、染色性、深色化あるいは接着性改良などの機能性付与の手段として検討されている^{1)~5)}。

特に、PET繊維に関して、このような機能性付与の手段としての研究が多い。最近、PET繊維の黒の深色加工技術として低温プラズマ処理技術が実用化されたという情報もある^{6)~8)}。PET繊維の表面変化については、安田らの研究⁹⁾やWrobelら¹⁰⁾の研究がある。アラミド繊維の場合には、マトリックスに対する接着性向上の手段としての研究例が多い¹¹⁾¹²⁾。

このようにPET繊維の場合には、機能付与の手段として多くの研究が行われているが、これまで微細構造と関連させて、低温プラズマ処理による繊維の表面変化を解析した研究は少ないようである。

そこで、本章においては、主として低温プラズマ処理によるPET繊維の表面変化を、次の3.2では放電周波数との関連で検討し、3.3では微細構造と低温プラズマ処理後の表面変化との関連をフィルムと同様に、種々解析しその挙動を把握することを試みた。

3.2 RF及びMW低温プラズマ処理によるPET繊維の表面変化

3.2.1 はじめに

第2章においては、PETフィルムをモデルとして、不活性表面をラジオ波(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、官能基導入の有無や表面エッチング状態等、PETフィルムの表面変化を解析し、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。

本節では、主として、PET繊維をRF及びMW低温プラズマ処理した後の表面変化をPETフィルムと同様に解析した。

3. 2. 2 実 験

(1) 試 料

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し、乾燥して低温プラズマ処理用試料とした。

ESCA測定用サンプルは、帝人(株)製PET1000デニールの原糸を経及び緯にそれぞれ1インチ間に24本打ち込んだPET織布をスコアロール#400(オレイルエーテル型イオン活性剤)1g/l及び炭酸ソーダ0.5g/lの割合で水に混合溶解した水溶液に浸漬し、80度で20分間精練した。十分洗浄し、120℃で4分間乾燥したを使用した。

低温プラズマ処理による重量減少率測定用PETフィルムは帝人(株)製Oタイプ(厚さ100 μ m、 $[\eta]=0.61$ 、 $[\text{COOH}]=38\times 10^{-6}\text{eq/g}$)を使用し、2. 2. 2(1)に準じて評価用サンプルを作成した。

(2) 物 性

試料として用いた延伸PET糸の物性をTable 1に示した。

Table 1. Properties of drawn PET fiber: $[\eta]$.intrinsic viscosity, Δn .birefringence, ρ . density, X_c . crystallinity, F_c . orientation, L . long period

$[\eta]$	COOH (10^{-6}eq/g)	Δn ($\times 10^{-2}$)	ρ	X_c (%)	F_c (%)	L (\AA)
0.865	30	19.1	1.3865	65	93	156

PET延伸糸の結晶化度 X_c 、配向度 F_c 、及び長周期 L は2. 3. 2(2)と同様に通常のX線回折法から求めた。また、2. 2. 2(3)に準じて密度 ρ 、固有粘度 $[\eta]$ 及びカルボキシル基を求めた。分子の配向を表す複屈折率(Δn)は偏光顕微鏡を用いてコンベンサータ法により同様に求めた。

(3) 低温プラズマ処理

2. 3. 2の実験に使用した(株)産立製作所製のベルジャー型RF低温プラズマ処理装置(周波数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繊維をセットした後、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市販品(純度99.99%)の酸素、アルゴン及び窒素ガスをそのまま使用した。

また、2. 4. 2で使用した(株)東芝製MW低温プラズマ処理装置(TMZ-5094型;周波数2.45GHz、発振出力1.5KW、反応室450mm ϕ \times 500mm長さ)を使用し、RF低温プラズマ処理の場合と同様に処理を行った。

(4) 評 価

(i) 表面形状

低温プラズマ処理後の表面変化を日本電子(株)製走査型電子顕微鏡(J S M 8 4 0 型)(S E Mと略す)を使用して表面を観察した。

(ii) 濡れ性

繊維は曲率をもっているために、接触角の測定は極めて困難であるため、マイクロシリンジから単繊維1本の上に滴下した水滴を写真に撮り、濡れ性を判断した。

(iii) 表面形状の変化

2. 4. 2(3)(i)と同様にS E Mを使用して観察した。

(iv) 表面化学的变化

2. 4. 2(3)(iii)と同様に日本分光(株)製F T - I R (D P / F - 3 型)及び日本電子(株)製E S C A (J E S C A - 4 型)を使用して解析した。

3. 2. 3 結果及び考察

(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が、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⁹⁾、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。彼らの結果では、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仕方が異なる。

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¹³⁾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、酸素が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、アミノ基が生成するため、窒素含有表面となり、エッチングされにくい表面に変化する。

化学構造の中に酸素を含有するP E T繊維について、安田ら⁹⁾やWrobelら¹⁰⁾は詳細な検討を加えた。安田らの結果は、S E M写真から判断すると、倍率が低いためか、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。

前章で検討したP E Tフィルムの場合には、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

面がエッチングをう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 R F 低温プラズマ処理による重量減少率を P E T フィルムをモデルとして測定した結果を Table 2 に示した。確かに、酸素ガス R F 低温プラズマ処理による重量減少

table 2. Weight loss of PET film by plasma treatment; RF 13.56 MHz., 10^{-3} torr., 30 min.

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

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、R F 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が分かった。

これは電極付近のイオン及び電子の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。Fig. 1 に P E T 延伸繊維を酸素、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。

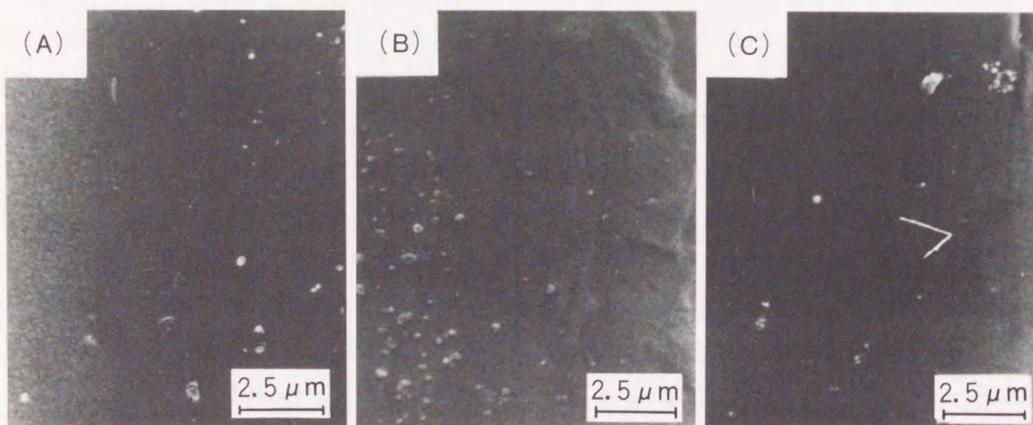


Fig. 1. Effect of plasma gas on PET fiber surfaces; plasma treatment(13.56 MHz, 100 W, 0.1 torr., 10 min.) ; (A) O₂, (B) Ar, (C) N₂

エッチングの形状は、酸素ガス R F 低温プラズマ処理の場合でも、S E M 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Fig. 2に示した。処理時間が長くなる程、凹凸は深く長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、凹部の中は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中も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。

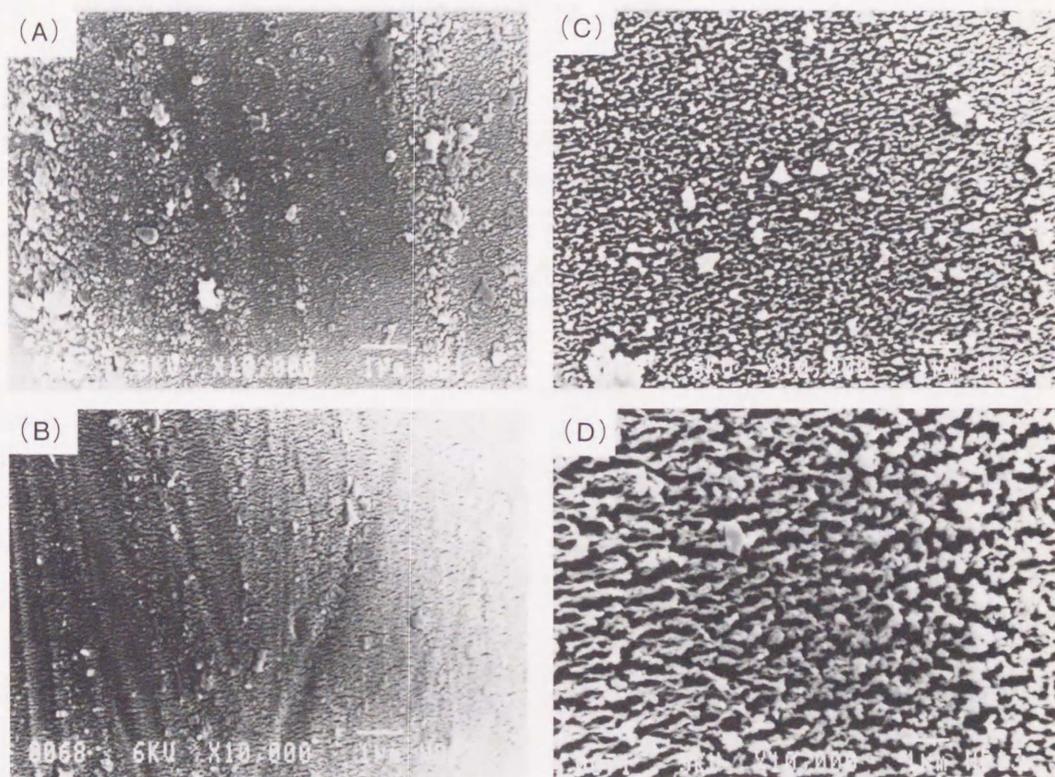


Fig. 2. Surfaces of PET drawn fibers treated with various periods under free tension; plasma treatment(13.56 MHz, 100 W, 0.1 torr., air); (A) 1 min., (B) 5 min., (C) 10 min., (D) 30 min.

また、RFとMW低温プラズマ処理PETの表面形状を比較すると、Fig. 3から明らかのように、最もエッチングを起こしやすい酸素低温プラズマの場合でもPETフィルムと同様にMWでは殆どエッチングの形状が観察されなかった。

(2) 表面の濡れ性について



Fig. 3. Surfaces of PET fibers treated by RF and MW plasma ($\times 10000$)
 (A) non treatment (B) RF plasma (13.56 MHz, 100 W, 0.1 torr., 1 min., air)
 (C) MW plasma (2.45 GHz, 1.5 KW, 1 torr., 1 min., air)

実験の項で述べたように、単繊維で接触角を測定することは極めて困難であり、測定出来たとしても精度の高いデータは得にくいのが現状である。そこで、Fig. 4に酸素、空気及びアンモニアによるRF低温プラズマ処理後、単繊維を取り出し、水滴付着状態を光学顕微鏡で観察した結果を示した。未処理の単繊維に対して、濡れ性が向上しているのが分かる。即ち、低温プラズマ処理されたPET単繊維は、水滴の接している両端の濡れ方が非常に滑らかであり、未処理のPET繊維と異なっているように観察されることから濡れ性が向上していると判断した。ただし、ガス種による濡れ性の差を論じるまでには到らなかった。

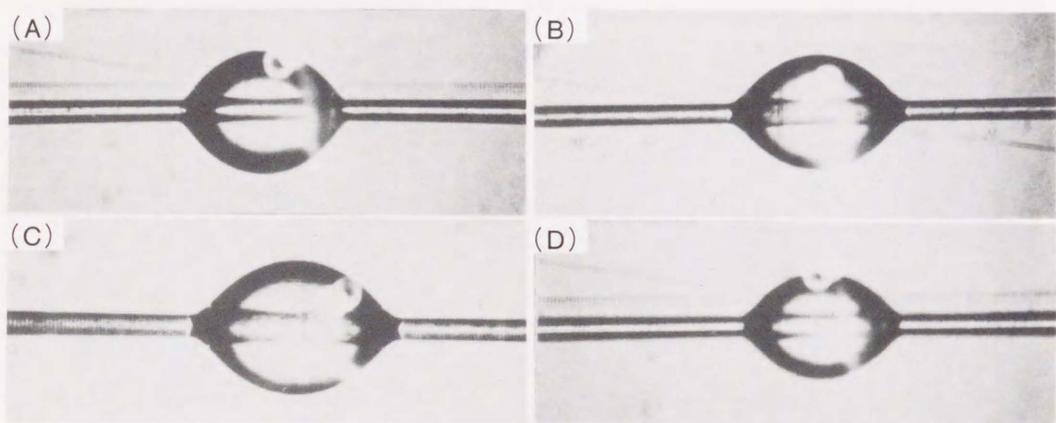


Fig. 4. Wettability of plasma treated PET single fiber by RF plasma (13.56 MHz, 200 W, 1 min., 1 torr.); (A) non treatment, (B) Oxygen, (C) air, (D) Ammonia

(3) 表面の化学変化について

高分子物質を低温プラズマ処理することにより、極表層に官能基が生成されるといわれている¹³⁾。既に、第2章で、FT-IR/ATRの測定によって、低温プラズマ処理PETフィルムの表面の化学変化を解析した結果、-OH等の官能基の導入を示唆するデータが得られたが、低温プラズマ処理PET織布の場合には、同様に測定した結果、

PET織布表面の化学変化を十分にとらえることが出来なかった。

一方、Fig. 5に示したように、MW及びRF低温プラズマ処理PET織布について、ESCAによる繊維表面の化学変化の解析結果が得られた。即ち、酸素ガス低温プラズ

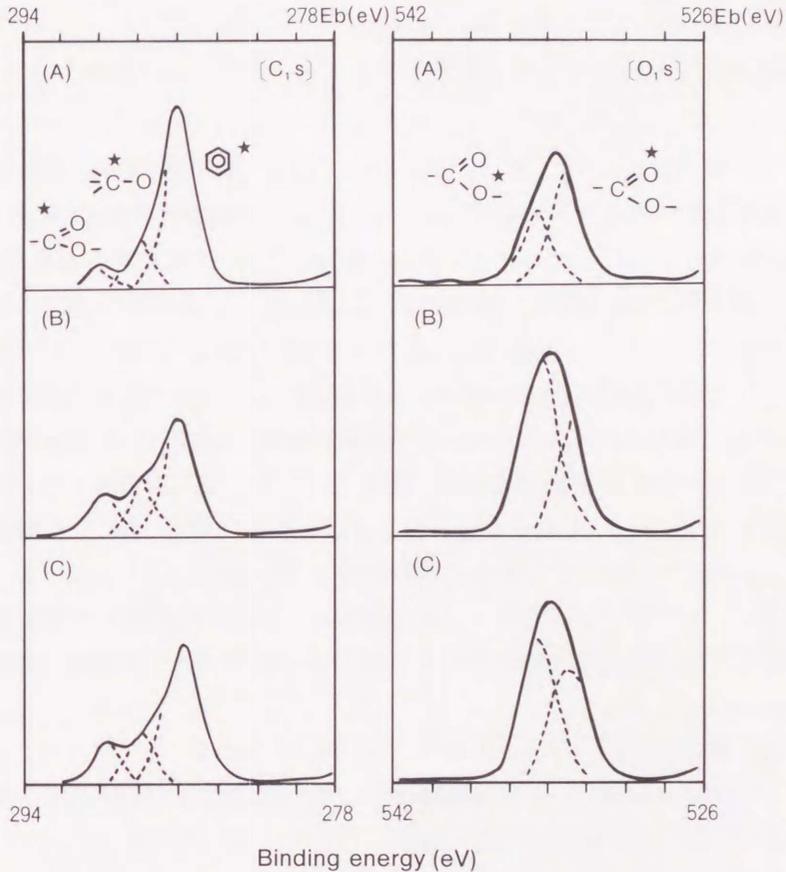


Fig. 5. ESCA spectra of plasma treated PET; A) non treatment, B) RF plasma (13.56 MHz, 200 W, 5 min., O₂, 1 torr.), C) MW plasma (2.45 GHz, 1.5 KW, 5 min., O₂, 0.5 torr.)

マ処理によって、C_{1s}の結合エネルギーのピークが変化し、未処理PET織布と比較すると、C-H (284eV)は減少し、逆に、エステル結合もしくはカルボキシル基 (288eV)及びカルボニル (286eV)を示すピークが増加した。同様に、O_{1s}の結合エネルギーの場合には、カルボニル (535eV)及びエステル結合もしくはカルボキシル基 (531eV)を示すピークの著しい増加もみられた。このようなC_{1s}及びO_{1s}の結合エネルギーのピークの大きな変化は、酸素の導入が増えたことを示唆している。ESCAによる解析はこれまでも後藤らによる解析³⁾がある。また、ESCAの結果から得られた元素の構成比率をTable 3に示した。表からも明らかなように、低温プラズマ未処理PET織布に比較して、MW及びRF低温プラズマ処理ではいずれの処理方法でも、若干酸素の比率

Table 3. Relative peak areas (%) of C_{1s}, O_{1s} and N_{1s} of PET fabric

	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}
Non treatment	75.7	23.7	0.6
RF(13.56 MHz, O ₂ , 200W, 1torr, 5min.)	64.4	34.0	1.6
MW(2.45GHz, O ₂ , 1.5KW, 0.5torr, 5min.)	66.9	32.0	1.1

が高いことと、C_{1s}及びO_{1s}のエステル結合、カルボニル及びカルボキシル基に相当する結合エネルギーのピーク強度が増大していることが特徴的である。このことは、低温プラズマ処理PET織布ではエステル結合の増加を意味し、官能基の導入も示唆している。

この現象が濡れ性を改良し、接着性向上に関与しているものと推定される。PET繊維への微量の窒素の導入も認められた。いずれにしても、低温プラズマ処理により、-OH及び-COOH基の生成が関与していると考えてよいであろう。しかし、MW低温プラズマ処理法とRF低温プラズマ処理法との比較では、PET表面の官能基導入などの化学的变化には大きな相違はないと推定される。また、FT-IR/ATRでの解析が困難ということは、FT-IR/ATRが表面から約1 μmまでを解析する装置であり、この深度では分析にかかる程度の改質、変化は起こっていないことを示唆している。これに対して、ESCAの場合には深さ数10 Åの解析が可能である。ESCAで低温プラズマ処理後の解析ができたことは、低温プラズマ処理が極表層の改質であることを裏付けている。

3. 2. 4 要 約

PETフィルムと同様に、PET繊維について、低温プラズマ処理による表面変化を解析した結果以下のことが明らかとなった。

- (1) RF低温プラズマ処理では、表面にエッチングが発現したが、MW低温プラズマ処理では、表面のエッチング現象を観察することは出来なかった。この結果は、PETフィルムの場合と同様であった。
- (2) 既に、報告されているように、エッチングは、酸素プラズマに対して顕著であり、窒素やアンモニアなどの還元性ガスでは、エッチング現象はほとんど見られないことが確認された。
- (3) 表面の濡れ性を正確に評価できなかったが、光学顕微鏡写真から判断すると、確かに、濡れ性は改良されている。
- (4) 酸素ガス低温プラズマ処理の場合には、ESCAの解析によれば、酸素の導入が増えており、PET繊維表面に官能基導入(-OHや-COOH等)などの化学変化が確実に起こっていることを示した。また、RF低温プラズマ処理とMW低温プラズマ処理の比較では、ESCAはほとんど同じ結果を示しており、官能基導入に関しては、2つの

処理法に大きな相違はないものと思われる。

3.3 微細構造の異なるPET繊維の低温プラズマ処理

3.3.1 はじめに

第2章の2.3及び本章の3.2では、PET繊維やフィルムの不活性表面をラジオ波(RF)やマイクロ波(MW)低温プラズマ処理による表面活性化を試み、低温プラズマ処理後のPET表面の解析を実施した。また、第2章の2.3では、PETフィルムの変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。

しかし、PET繊維に関しては、低温プラズマ処理後の表面変化を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、繊維表面がどのように変わるか、特に、ここではRF低温プラズマ処理によって、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、考察を加えた。

3.3.2 実験

(1) 試料

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用試料とした。

試料として用いたPET糸は、未延伸及び延伸糸の高分子量及び中分子量の2種類を用いた。構成PETの分子量の目安として固有粘度 $[\eta]$ を用い、それぞれ、高 $[\eta]$ 糸(HV-PETと略す)及び中 $[\eta]$ 糸(MV-PETと略す)とした。

尚、高 $[\eta]$ 延伸糸は3.2で使用したものと同一繊維である。

(2) PET糸の物性評価

未延伸及び延伸PET糸の物性をTable 4に示した。

PET延伸糸の結晶化度 X_c 、配向度 F_c 、及び長周期 L は通常のX線回折法、密度 ρ は密度勾配管法、そして固有粘度 $[\eta]$ 、カルボキシル基及び複屈折度 Δn は全て前節までの実験の項に記載した測定法に準じて求めた。

(3) 低温プラズマ処理

2.3.2(2)の実験に使用した(株)産立製作所製のベルジャー型低温プラズマ処理装置(周波数13.56MHz、最高放電出力1KW、ベルジャー寸法500mm ϕ ×600mmH)の内部にPET繊維をセットした後、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市販品(純度99.99%)の酸素、アルゴン及び窒素ガスをそのまま使用した。

(4) 評価

Table. 4. Properties of PET fiber: $[\eta]$, intrinsic viscosity, Δn , birefringence, ρ , density, Xc, crystallinity, Fc, orientation, L, long period.

fiber type	$[\eta]$	COOH (10^{-6} eq/g)	Δn ($\times 10^{-2}$)	ρ	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

[] undrawn PET fiber.

低温プラズマ処理後の表面変化を前節までと同様にSEMを用いて観察した。

3. 3. 3 結果及び考察

(1) 延伸糸と未延伸糸の比較

第2章では、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。それによれば、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、Fig. 6及びFig. 7のSEM写真から分かるように、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。即ち、Fig. 6のA-2及びB-2の延伸糸のSEM写真から、延伸PET繊維の場合には、中 $[\eta]$ 及び高 $[\eta]$ にかかわらず、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”が現れた。一方、未延伸PETフィルムでは、完全に不規則なランダムエッチングが観察されたが、未延伸PET糸の場合には、Fig. 7のa-2及びb-2の中 $[\eta]$ 及び高 $[\eta]$ 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。

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

更に、高 $[\eta]$ と中 $[\eta]$ PET糸の低温プラズマ処理後のエッチング形状を比較した。Fig. 6及びFig. 7のSEM写真からも明らかなように、未延伸PET糸の場合には、高 $[\eta]$ と中 $[\eta]$ PET糸のエッチング形状の差は殆ど観察されず、分子量の影響が明確にはならなかった。また、延伸PET糸の場合には、高 $[\eta]$ PET糸(HV-PET)の方が中 $[\eta]$ PET糸(MV-PET)と比較して、やや深くエ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と推定された。

(3) 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

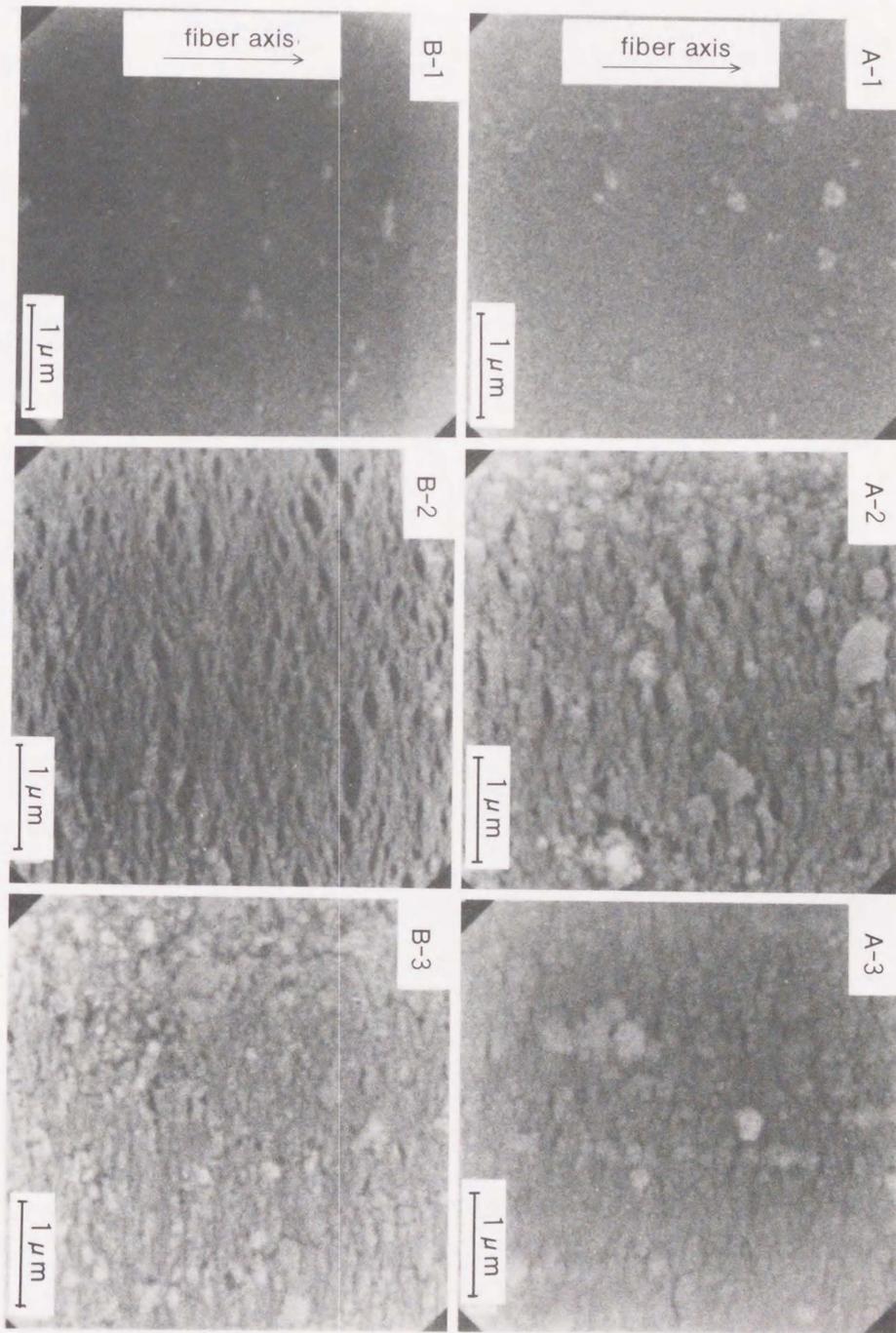


Fig. 6. Oxygen plasma treated surfaces of drawn PET fibers; plasma treatment (13.56MHz, 200W, 0.1 torr, 30 min.):MV-PET (A-1. non treatment, A-2. treatment, A-3. heat set after treatment),HV-PET (B-1. non treatment, B-2. treatment, B-3. heat set after treatment.)

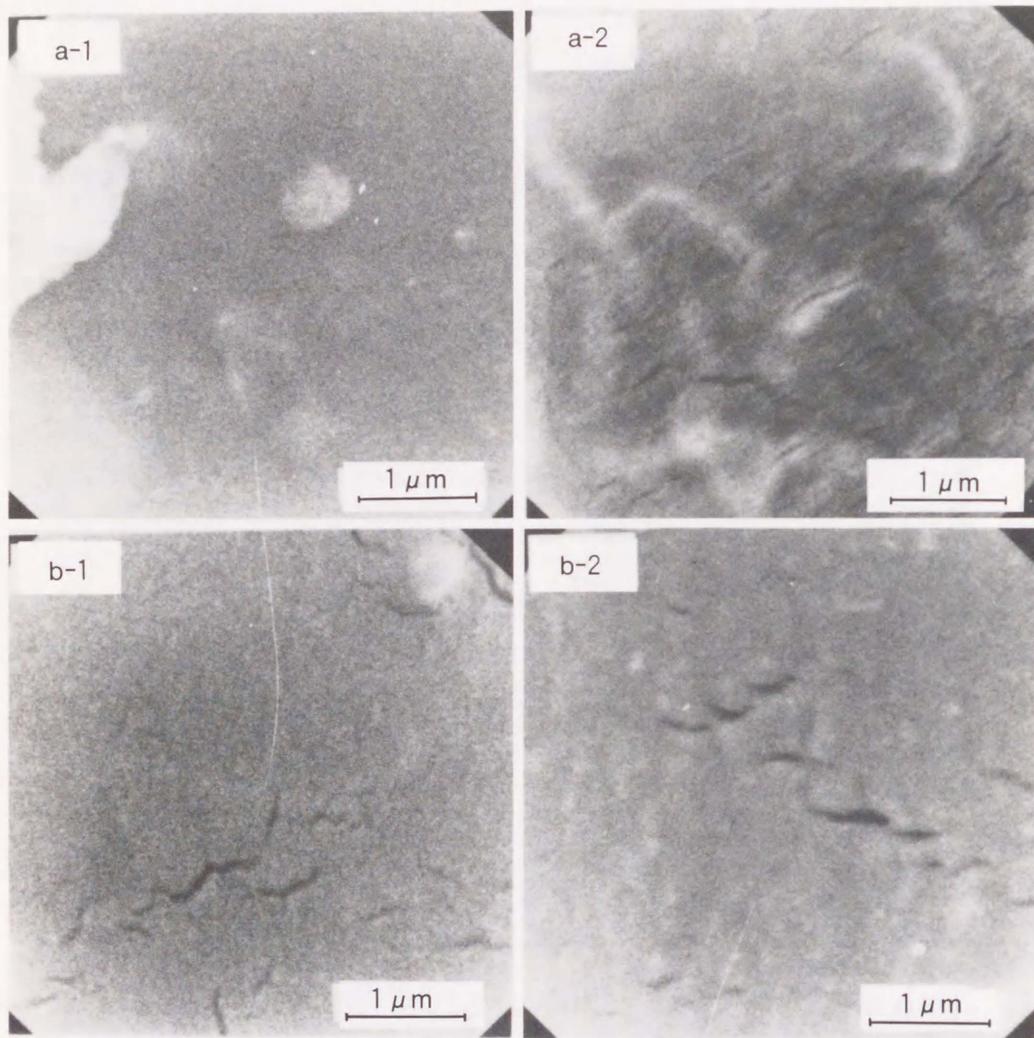


Fig. 7. Oxygen plasma treated surfaces of undrawn PET fiber; plasma treatment (13.56 MHz, 200 W, 0.1 torr., 30 min.): MV-PET (a-1. non treatment, a-2. treatment), HV-PET (b-1. non treatment, b-2. treatment)

変化をSEMで観察した結果をFig. 8に示した。Fig. 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、Fig. 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〔7〕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〔7〕PET糸(HV-PET)の場合には、中〔7〕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〔7〕PET糸と比較すると、高〔7〕PET糸は比較的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見える。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Fig. 6に示した低温プラズマ処理延伸PET糸、即ち、中〔7〕PET糸A-2及び高〔7〕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。これらの結果は極めて興味ある現象を示していると言えよう。

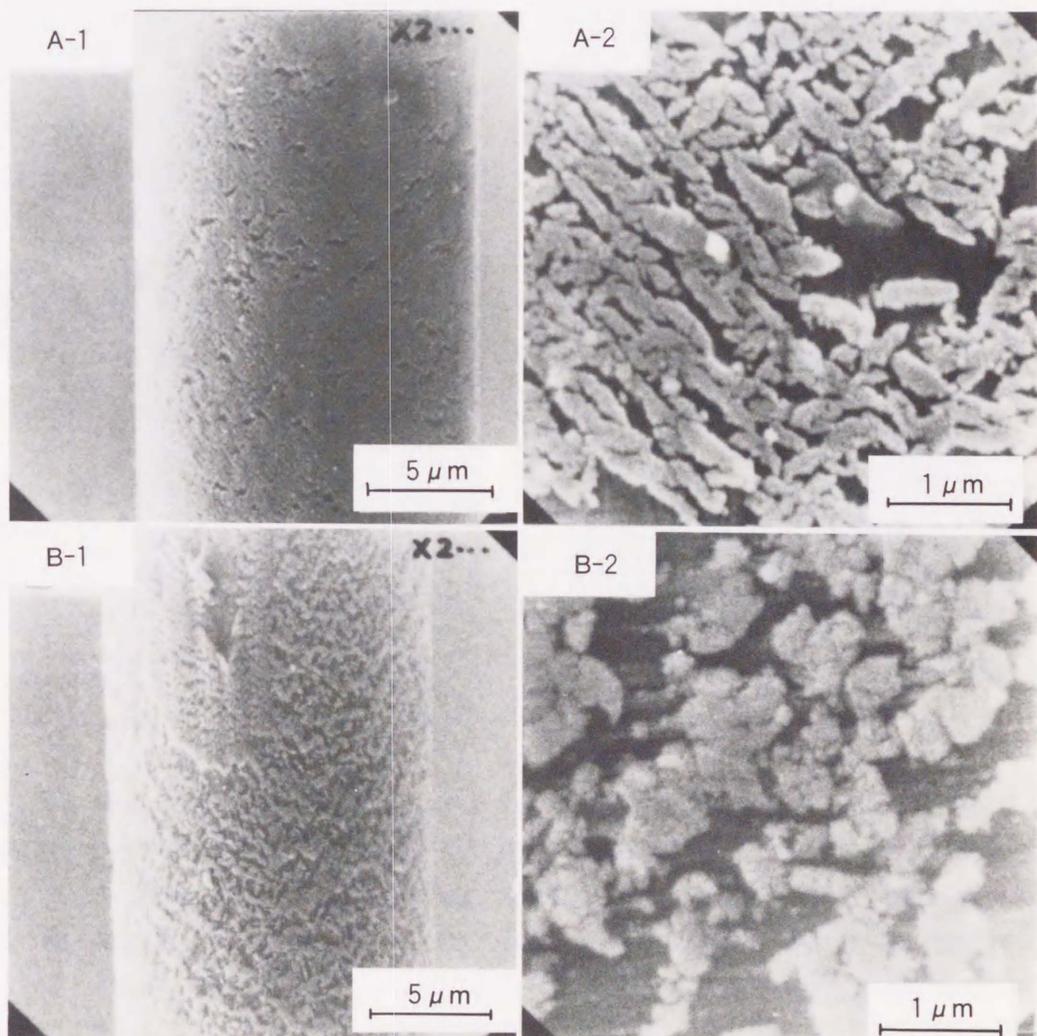


Fig. 8. Surfaces of undrawn PET fiber drawn after oxygen plasma treatment; plasma condition (13.56 MHz, 200 W, 0.1 torr.): (A) MV-PET, (B) HV-PET

(4) 荷重下でのプラズマ処理

Fig. 9は高[7]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。

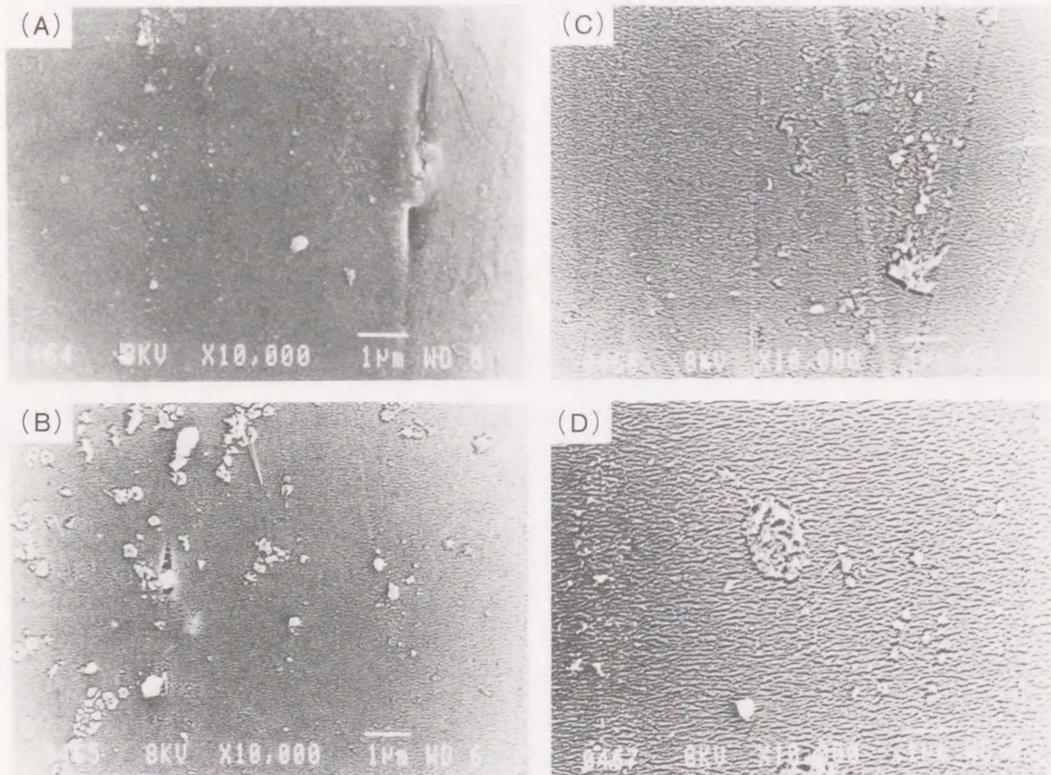


Fig. 9. Surfaces of PET drawn fibers (HV-PET) treated for various periods under 500 g tension; plasma treatment (13.56 MHz, 100 W, 0.1 torr., O₂): (A) 1 min., (B) 3 min., (C) 5 min., (D) 10 min.

また、Fig.10は張力を順次変化させ場合のエッチング形状を観察したSEM写真である。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明確にはならなかった。

(5) 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℃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変化するかを観察した。Fig. 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、

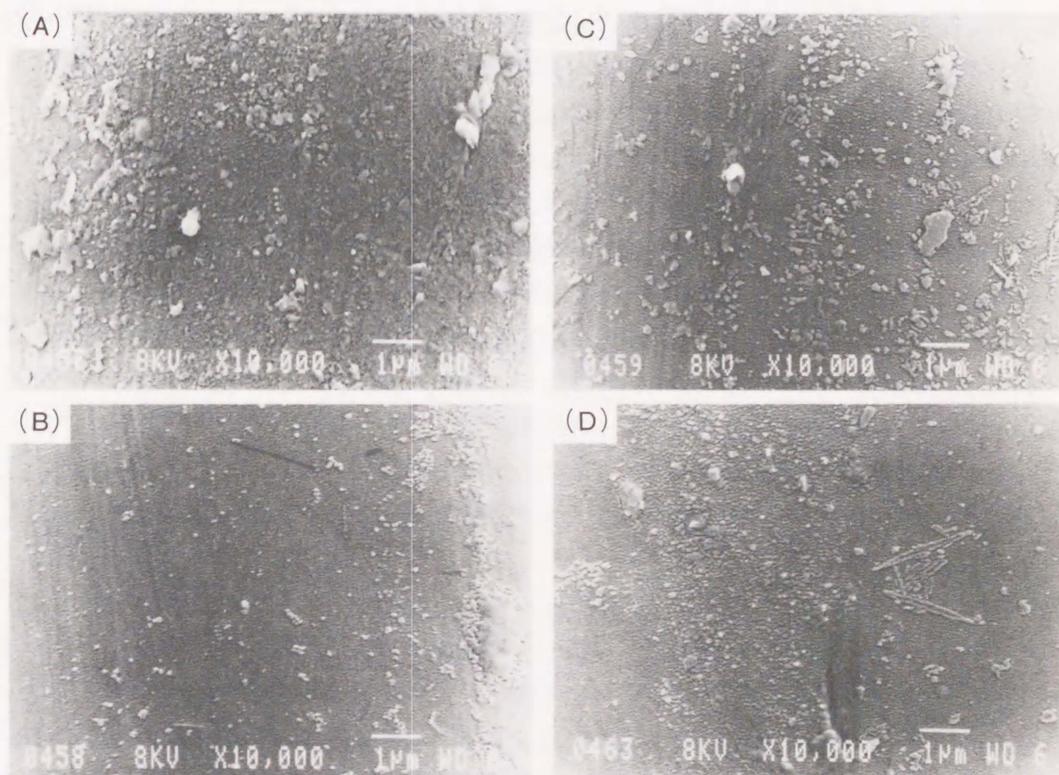


Fig. 10. Effect of fiber tension during plasma treatment (13.56 MHz, 100 W, 1 min., air); fiber type HV-PET: (A) 0 g, (B) 150 g, (C) 500 g, (D) 1000 g

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. 3. 4 要 約

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) 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。

- (2) 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。
 - (3) 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。
 - (4) 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。
 - (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、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、先ず非晶部から始まり、ついで、結晶部に進行すると考えられる。

3. 4 結 語

本章では、RF及びMW低温プラズマ処理によるPET繊維の表面変化を、PETフィルムと同様に比較した。また、RF低温プラズマ処理によって発現するPET繊維の表面のエッチング形状を延伸条件に違いによる微細構造による差や熱処理の有無及び分子量を表す固有粘度〔 η 〕との関連で検討し、以下のことが明らかとなった。

- (1) すでに第2章において、RF低温プラズマ処理によって、PETフィルムにエッチングが発現する現象を報告しているが、繊維の形態においても、従来から報告されているようにエッチングが発現することを確認した。エッチングは酸素ガスが従来の知見通り最も顕著に現れた。
 - (2) MW低温プラズマ処理の場合には、RF低温プラズマ処理と異なり、エッチング形状は発現しなかった。この挙動も、PETフィルムの場合と同様であった。
 - (3) エッチングの発現と繊維の微細構造との関係は、PETフィルムの場合と同様に未延伸糸の場合にはランダムなエッチング形状が発現したが、延伸糸の場合には、繊維軸方向に直角に“シーショア構造”が現れた。
- 未延伸糸と延伸糸のエッチング形状の違いは、分子の配向度と結晶化度が関与していると推定された。
- (4) 分子量を表す固有粘度〔 η 〕とエッチング形状とは特に関連がないことが明らかとなった。
 - (5) 未延伸糸に発生するランダムなエッチング形状は、一旦、延伸すると、形状は不規則であるが、かなり凹凸の明確な特異なエッチング形状に変化することを見出した。

- (6) また、エッチングを受けた“シーショア構造”の明確な延伸糸を熱処理するとエッチングされている凹部が収縮する現象が観察された。このことは、熱処理により収縮するのは、一般的に非晶部であると推定されていることから、エッチングをうけた延伸糸の収縮は繊維内部の非晶部であることを示している。この現象から、エッチングは非晶部から始まっていることは間違いないものと推定される。
- (7) 以上、観察された現象から、繊維表面のエッチングの規則的な発現は、配向に関与しており、また、エッチングの受けやすさは結晶化度に関与しているものと考えられる。未延伸糸の不明瞭なエッチング形状が延伸することにより、非常に凹凸の明確なエッチング形状に変化することは極めて興味ある現象と言えよう。
- (8) 低温プラズマ処理によって濡れ性が良好になる現象は、極性基が導入されるためと推定されるが、RF及びMW低温プラズマのいずれの場合も、酸素ガスの場合には、水酸基及びカルボキシル基と推定されるESCAによる結果が得られた。

文 献

- 1) 堀田 貞勝, 後藤 徳樹, 田中 逸雄; 染色工業, **32**(4), 322(1984)
- 2) 安田 武; 繊維機械学会誌, **38**(4), 186(1985)
- 3) 後藤 徳樹, 田中 逸雄; 繊維機械学会誌, **38**(4), 192(1985)
- 4) 後藤 徳樹; 繊維学会昭和60年度年次大会講演要旨集, 1985.4.30-5.2, P-119
- 5) 広津 敏博, 須田 昌男; 加工技術, **21**(10), 617(1986)
- 6) 繊維新聞; 昭和63年3月2日号
- 7) 繊維新聞; 昭和63年6月6日号
- 8) 日本染色新聞; 昭和63年6月20日号
- 9) 安田 武, 奥野 温子; 高分子論文集, **38**(10), 701(2981)
- 10) A. M. Wrobel, M. Kryszewski, W. Rakowski, M. Okonieski, Z. Kubacki; Polymer, 1978, **19**, August, 908
- 11) H. Schreiber, M. R. Wertheimer; J. Appl. Polym. Sci., **26**, 2687(1981)
- 12) 信越化学; 特開昭 62-174230, 62-174231(1987)
- 13) 安田 弘次; 高分子, **26**(11), 783(1977)

第4章 低温プラズマ処理によるPET繊維の接着性改良

4.1 緒言

第2章において、PETフィルムをモデルとして、各種物理処理法による表面、内部構造（微細構造）、力学的特性の変化、さらにはゴムや樹脂等のマトリックスに対する接着性改良効果を検討した。その中で、最も力学的特性を損なわないで表面を活性化出来る物理処理法は低温プラズマ処理法であることが明らかとなった。更に、延伸条件の異なるPETフィルムを低温プラズマ処理することにより表面のエッチング状態や濡れ性が異なることについても報告した。同様に、第3章において、低温プラズマ処理法による異なる分子量を有するPET繊維の表面形状及び化学的な変化についても検討を加えた。

低温プラズマ処理により改質されるPET繊維の表面は、第1章でも述べたように、種々の機能の賦与及び改良に結びつくが、本章では、低温プラズマ処理によって改良されたPET表面の接着性改良効果を明らかにすることを試みた。低温プラズマ処理によるPETタイヤコード繊維のゴムに対する接着改良技術としての可能性についてはLawtonによって行われた研究がある¹⁾。PET織布についてはRakowskiらの研究がある²⁾。Lawtonによれば、通常のRFで処理する場合には、アンモニアガスの剝離接着改良効果が大きいと報告している。また、Rakowskiらの結果は窒素やアルゴンが最も接着改良効果が高いという。両者でやや結果が異なっているのが現状である。

しかし、一方、タイヤ補強用PETタイヤコード繊維が、高温下でゴム中のアミンや水によって繊維表面からアミン分解、加水分解され、劣化が進行することによって接着剤／繊維の界面劣化も進行し、接着力が低下する現象が知られている³⁾。最近、この接着力を低下させない改良技術の開発法に関心がもたれ、繊維、接着剤及びゴムの配合から研究が行われているが、PET繊維表面を改質する低温プラズマ処理がこの耐熱接着性に及ぼす影響については明らかにされていない。

そこで、本章においては、4.2では、ラジオ波(RF)放電による低温プラズマ処理を行い、低温プラズマ処理条件と接着性(初期接着性と耐熱接着性)との関連を明らかにすることを試みた。4.3では、マイクロ波(MW)放電による低温プラズマ処理を行い、接着改良効果を検討し、RF低温プラズマ処理との比較を行った。

4.2 RF低温プラズマ処理によるPET繊維の接着性

4.2.1 はじめに

すでに、第2章の2.2において、低温プラズマ処理されたPETとゴム及び樹脂との

接着性改良効果を確認したが、本節では、低温プラズマ処理PETタイヤコード繊維について、さらに詳細に、プラズマガス種、及び低温プラズマ条件の接着性に及ぼす影響を検討した。既述のように、PETタイヤコード繊維に関しては、Lawton によって行われた研究¹⁾が著名であるが、繊維表面を低温プラズマ処理することによって、通常、プライマー処理として行われているエポキシ化合物やイソシアネートなどで繊維表面を処理する工程を省略し、ゴム用接着剤RFL処理するだけで良好な接着力を発現させることが期待できる。一方、高温・長時間加硫による接着性（耐熱接着）に関しては、低温プラズマ処理によって改良されたPET繊維表面が耐熱接着性に及ぼす影響についての研究は行われていない。

従って、本節では、RFプラズマ条件と接着性との関連を、通常の加硫条件による接着性（初期接着）との関連で把握すると同時に、PETタイヤコード繊維の低温プラズマ処理により、改良が期待されている耐熱接着の面からもその挙動を把握することを試みた。

4. 2. 2 実 験

(1) 試料

帝人(株)製PETタイヤコード（1500デニールの原糸にZ方向の下撚を40回/10cmかけ、この下撚コードを2本合わせS方向の上撚を40回/10cmかけたもの）を実験に供した。

低温プラズマ処理前に、アセトン/メタノール（1/1、容積混合率）溶液に浸漬し、超音波をかけて油剤を除去し乾燥後、使用した。

(2) 低温プラズマ処理

2. 3. 2の実験の項で使用した(株)産立製作所製のベルジャー型RF低温プラズマ処理装置（周波数13.56MHz、放電出力最高1KW、ベルジャー寸法500mm ϕ × 600mm高さ）各種条件下で低温プラズマ処理を行った。

ガス種としては市販品（純度99.99%）のアルゴン、酸素、窒素及びアンモニアをそのまま使用した。

PETタイヤコード繊維の処理は、予め、タイヤコードを20cm × 10cmのステンレスの枠に1mm間隔で巻きつけた後、第2章のFig.13に示された装置の中の所定の位置に固定化し、所定のプラズマ条件で処理した。

(3) 接着処理

2. 2. 2(3)(ix)で使用したレゾルシン・ホルマリン・ラテックス（RFL）接着剤に低温プラズマ処理したPETタイヤコード繊維を浸漬処理し、100℃で2分間乾燥した後、所定の温度、時間をかけ硬化させた。接着剤付着率は6%にコントロールした。

(4) 接着力評価

2. 2. 2(3)(ix)で使用した配合ゴムにFig. 1に示したように7本のPETタイヤコード繊維を一定間隔で埋め込み、プレス圧力10kg/cm²（面圧）で、初期接着力として150℃、30分間、耐熱接着力として180℃、60分間の条件で加硫し、剝離接着力測定用サンプル

とした。

測定は(株)インテスコ製2005型引張試験機を使用し、両端のコードそれぞれ1本ずつ取り除いて5本のコードを剥離スピード50mm/minで剥離接着力を測定し、破壊部位のコードへのゴムの付着状況を2. 2. 2(3)(ii)と同様に日本電子(製)走査型電子顕微

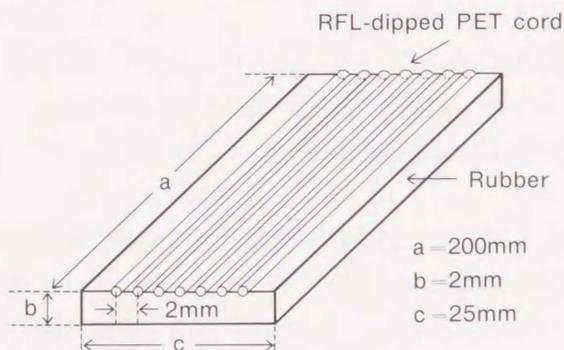


Fig. 1. Peel test sample

鏡(J S M 840型)(S E Mと略す)で観察した。さらに、接着力をコード1本当たりの剥離接着力に換算した。また、同一の加硫条件で、JIS L 1017に従い、ゴムへのコード埋め込み長さ1cmとし、T引抜接着力を測定した。

4. 2. 3 結果及び考察

(1) 初期接着力と低温プラズマ条件との関係

a. プラズマガス種の影響

Fig. 2 から分かるように、低温プラズマ処理することによって、初期接着力は改良されたが、ガス種の中で、最も効果が大きく、接着改良効果を発現したのは酸素プラズマ処理であり、最も改良効果が少なかったのはアンモニアプラズマ処理であった。

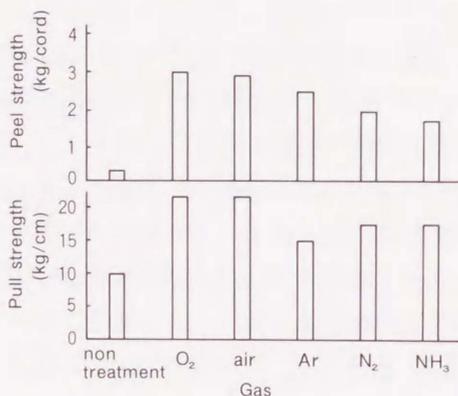


Fig. 2. Effect of gases on adhesion improvement; RF plasma (13.56 MHz, 200 W, 5 min., 10^{-3} torr.), cure of RFL (230 °C, 2 min.); PET tire cord (2ply of 1500 denier yarn, single and folded twist number 40 turns/10 cm)

この傾向は、特に、剝離接着力で顕著であった。引抜接着力ではガス種の差はそれ程大きく発現していないが、酸素ガス低温プラズマ処理が最も良好であった。酸素低温プラズマ処理の場合には、第2章の2. 2で述べたように、PETフィルムの研究結果から、 $-OH$ や $-COOH$ 等の官能基の導入により、ゴム用接着剤RFLに対する濡れ性や反応性が改良されたために接着改良効果を発現しているものと推定された。しかし、Lawtonの結果¹⁾では酸素プラズマ処理よりもアンモニアプラズマ処理の効果が顕著に発現していた。この結果は著者らの結果とは完全に異なっている。彼は、酸素低温プラズマの場合には、表面のエッチングのために、逆に、ウィークバウンダリーレイヤー⁴⁾ (weak boundary layer ; WBL層, 基質表面の弱い層) が出来やすいためではないかと推定している。これは十分に考えられる。低温プラズマ処理条件を種々変えることが出来るため、最適処理条件を選択する必要がある。窒素及びアンモニアガスの場合には、PET表面へ窒素が導入されるために、iN-Out経験則から表面エッチングが少ないことが予想される⁵⁾。一方、酸素プラズマ処理の場合には、エッチングの効果も加わり、接着剤に対する濡れ性、RFL接着剤成分との反応性は容易であると推定される。アンモニアプラズマ処理の場合には、RFL接着剤の繊維に対する濡れ性や反応性は、酸素プラズマ処理の場合に比較してやや不利に発現するのではないかと推定される。ただし、アラミド繊維のマトリックスとの接着性改良には、アミノ基の導入が効果的であるという報告⁶⁾もあり、繊維種及びマトリックスの種類により、ガス種も含め最適な低温プラズマ処理条件があることが予想される。

b. プラズマ条件

酸素RFLプラズマ処理の場合の真空度、放電出力、処理時間及び経時等の条件と接着性の関係をFig. 3～Fig. 6に示した。Fig. 3から分かるように、真空度としては 10^{-3} torrが最も良好であり、逆に真空度を下げていくと接着力は、剝離接着力及び引抜接着力ともに低下していく傾向にある。また、Fig. 4から放電出力も低出力(100W)の方が接着力は良好である。高出力にすると接着力は逆に低下する傾向を示す。一方、処理時間が接着に対して、若干の影響を及ぼすことは、Fig. 5からも明らかである。即ち、真空度1torr、放電出力200Wでは処理時間を長くしすぎると接着力はやや低下の傾向が見られた。また、真空度 10^{-3} torr、放電出力200Wでは処理時間3分間で引抜接着力にピークが見られた。真空度を変えることにより処理時間に対する挙動が異なる理由は明らかでない。

このように、プラズマ条件によって接着力が変化するのは、繊維表面を攻撃する活性種の数や攻撃の速度によって、表面劣化の度合いが異なるためと推定される。即ち、処理条件が厳しいと折角改質された繊維表面が弱くなり、逆に、ウィークバウンダリーレイヤー(WBL層)となってしまうためと考えられる。Lawtonの結果では、酸素の効果が少なかったのは、処理条件が厳しかったためかもしれない。

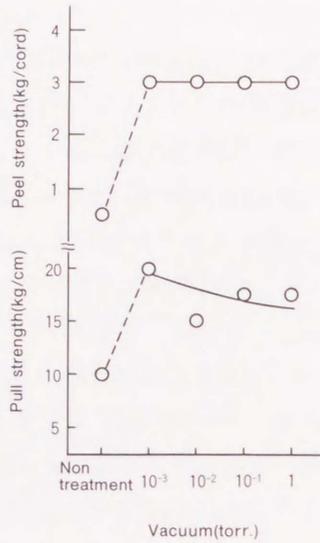


Fig. 3. Effect of the degree of vacuum on adhesion improvement; RF plasma (13.56 MHz, 200 W, 5 min., O_2), cure of RFL (200 °C, 2 min.), PET tire cord (2ply of 1500 denier yarn, single and folded twist number 40 turns/10 cm)

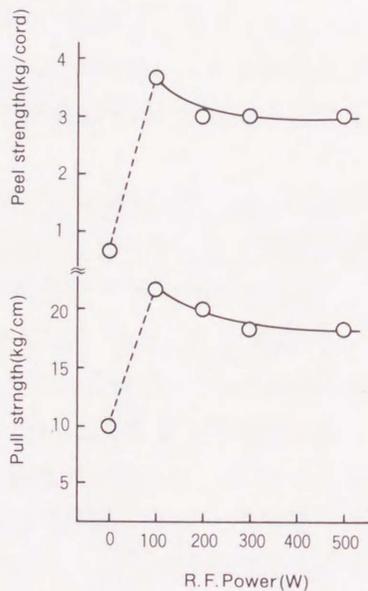


Fig. 4. Effect of RF power on adhesion improvement; RF plasma (13.56 MHz, 200 W, 5 min., Oxygen, 10^{-3} torr.), cure of RFL (230 °C, 2 min.); PET tire cord (2ply of 1500 denier yarn, single and folded twist number 40 turns/10 cm)

低温プラズマ処理には経時退行の問題があり、導入された官能基が表面エネルギーを低下させるために、基質である繊維のなかに潜りこむ現象が報告されている⁷⁾が、

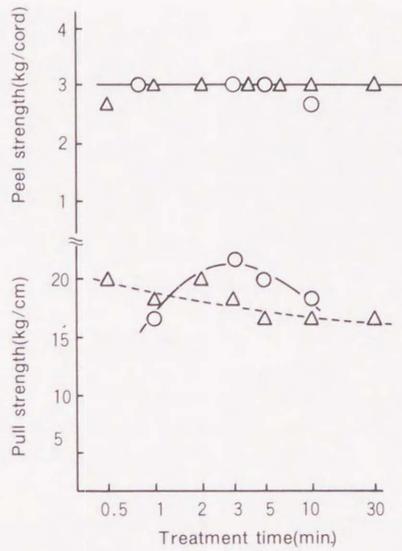


Fig. 5. Effect of treatment time on adhesion improvement; RF plasma (13.56 MHz, 200 W, 5 min., O_2 , 10^{-3} torr.), cure of RFL (230 °C, 2 min.): PET tire cord (2ply of 1500 denier yarn, single and folded twist number 40 turns/10 cm): ○ 10^{-3} torr., △ 1 torr.

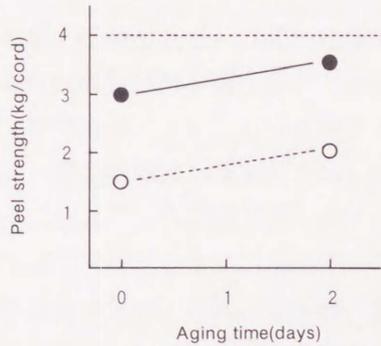


Fig. 6. Effect of aging time; ● oil removed PET, ○ oil finished PET

この現象は接着改良には不利であり、低温プラズマ処理後の経時時間と接着力との関連をみた結果では、Fig. 6に示すように処理後2日程度では接着力が低下しないことがわかった。

油剤の有無は低温プラズマ処理に影響を与えると予想されることから、油剤の影響について検討した結果をFig. 6に示した。やはり、油剤が存在すると接着力は低下した。この結果から、繊維を処理する場合には、油剤を取り除く必要があることがわかった。

一方、低温プラズマ処理には、基質表面を清浄化させる働きもあり、油剤付着PET繊維と脱油PET繊維とでは、同一処理条件の場合には、油剤付着PET繊維は、表面油剤が付着している分だけ表面改質が遅延することになる。この結果はLawton

の結果と一致している¹⁾。

(2) 耐熱接着力について

P E Tタイヤコード繊維補強タイヤは、走行時の発熱によりP E T繊維／ゴムとの接着力が低下する現象が知られている³⁾。通常、この性能をモデル的に評価する方法として、高温・長時間加硫後の接着力（耐熱接着力）を評価している。初期接着力は既に述べたように、低温R Fプラズマ処理により改良され、特に、酸化性ガスが高接着力を示すことが明らかとなり、P E T繊維の表面活性化技術としての可能性がでてきたが、Table 1 に示した高温下での接着耐久性の指標ともいえる耐熱接着力は極めて低い。低

Table 1. Effect of RF plasma on adhesion improvement

		150 °C × 30 min.	180 °C × 60 min.
	pick up (%)	peel/ pull kg/cord/kg/cm	peel/pull kg/cord/kg/cm
O ₂ plasma 1.0torr, 200W, 5min.	7.0	2.9 / 21.0	0.4 / 8.8
non treatment	7.7	0.4 / 16.0	0.3 / 8.9

温プラズマ処理による初期接着力の著しい改良効果が、耐熱接着力の改良には殆ど効果を発現していないことがわかる。接着力測定後の破壊面をS E Mで観察すると、Fig. 7 に示したように、初期接着力の場合には、ゴムが凝集破壊し、接着改良効果が顕著に現れていたのが、耐熱接着力測定後の破壊面は繊維側に移っており、繊維／接着剤で界面破壊し、殆ど繊維側へのゴム付着は見られない。これは、低温プラズマ処理により繊維の極表層を改質すれば、R F L接着剤に対する濡れ及び反応性が改良され、初期接着力は向上するが、耐熱接着力は、高温時にP E T繊維の表層がゴムに含まれる水や、加硫促進剤から発生するといわれるアミンによって、Fig. 8 に示した機構で劣化するために、P E T／接着剤界面の劣化につながり、その結果、高温・長時間加硫による耐熱接着力は保持されないものと推定される。即ち、改質されたP E T表面は極表層であり、導入された極性基は、接着剤R F Lとの濡れ性や反応性には寄与するが、接着剤の内部拡散には殆ど関与しないことを示唆している。従って、耐熱接着力の改良には、従来からいわれているように、アミン、水の捕捉機能や透過防止機能をもった接着剤や繊維内部拡散型接着剤の開発が重要である。耐熱接着剤や繊維内部拡散型接着剤が開発されれば、低温プラズマ処理が効果的に働くことは予想される。

4. 2. 4 要 約

P E Tタイヤコード繊維の表面を改質するために、R F低温プラズマ処理法を利用して、ゴムとの接着性、特に耐熱接着性の向上について検討した結果、次のことが明らかとなった。

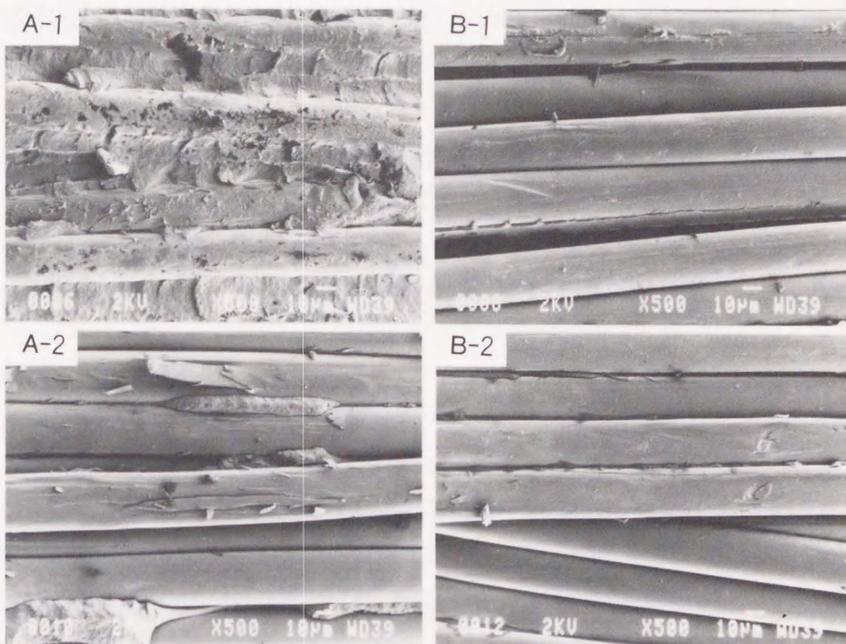


Fig. 7. SEM photographs of rubber coverage of fiber side after peeling; (A) plasma treatment (RF 13.56 MHz, 200 W, Oxygen, 1 torr., 1 min.), (B) non treatment: cure condition of RFL (200 °C × 2 min.) and vulcanization (temp. × time), (A-1) 150 °C × 30 min., (A-2) 180 °C × 60 min., (B-1) 150 °C × 30 min., (B-2) 180 °C × 60 min.

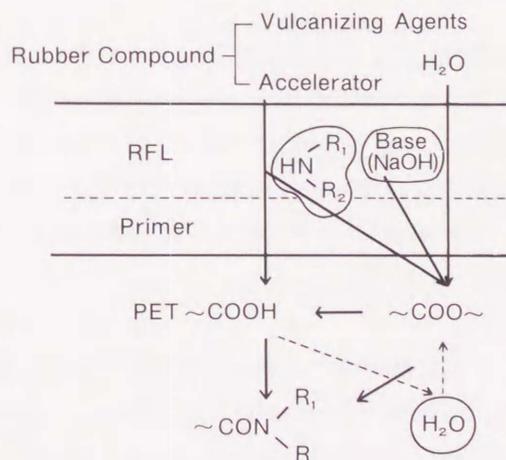


Fig. 8. Mechanism of PET deterioration by amine and water in rubber

- (1) 各種プラズマガス種の中、酸素や空気等の酸化性ガスによる低温プラズマ処理の初期接着力改良効果が最も大であった。窒素及びアンモニアガスの場合は、酸化性ガスに比較してやや効果が小であった。初期接着力発現には最適なプラズマ処理条件があり、繊維表層劣化を出来るだけ抑える条件が好ましい。

- (2) P E T 繊維は高温時ゴム中のアミンや水により表層劣化することに起因すると推定されている耐熱接着力低下の欠点を有するが、R F プラズマ処理法により耐熱接着力の改良効果は殆ど発現しなかった。
- (3) 耐熱接着改良には、アミン、水の捕捉機能、もしくは透過防止機能を有する耐熱接着剤か、繊維内部拡散型の接着剤の開発が望まれる。

4. 3 MW低温プラズマ処理による P E T 繊維の接着性

4. 3. 1 はじめに

4. 2 においては、R F 低温プラズマ処理条件と接着性、特に耐熱接着の改良の可能性について検討した。確かに、低温プラズマ処理することによって初期接着力は通常のエポキシやイソシアネート等のプライマー処理を省略して、通常の R F L 処理だけで接着力が発現することを確認したが、低温プラズマ処理の特徴ともいえる P E T 繊維の極表層だけの改質だけで、高温、長時間加硫による接着性（耐熱接着性）の改良に結びつけることは出来なかった。

本節では、MW低温プラズマ処理を行い、初期及び耐熱接着改良効果を確認し、R F 低温プラズマ処理との差を明確にすることを試みた。

4. 3. 2 実 験

(1) 試 料

4. 2. 2(1)に準じて準備した P E T タイヤコードを使用した。

P E T 織布は、帝人(株)製 P E T 1000 デニールの原糸を経及び緯にそれぞれ 1 インチ間に 24 本打ち込んだものを使用した。この織布をスコアロール #400 (オレイルエーテル型イオン活性剤) 1 g/l 及び炭酸ソーダ 0.5g/l の割合で水に混合溶解した水溶液に浸漬し、80℃で 20 分間精練した。十分洗浄し、120℃で 4 分間乾燥した P E T 織布を低温プラズマ処理用サンプルとした。

(2) 低温プラズマ処理

2. 3. 2 及び 2. 4. 2 の実験の項でそれぞれ使用した(株)産立製作所製のベルジャー型 R F (周波数 13.56MHz, 放電出力最高 1 KW, ベルジャー寸法 500mm ϕ × 600mm 高さ) 及び(株)東芝製 MW (TMZ-5094 型, 周波数 2.45GHz, 発振出力最高 1.KW, 反応管 450mm ϕ × 500mm 長さ) 低温プラズマ処理装置を使用し、各種条件下で低温プラズマ処理を行った。

ガス種としては市販品(純度 99.99%)のアルゴン、酸素、窒素、アンモニア及び 4 フッ化炭素をそのまま使用した。

P E T タイヤコード繊維の処理は、予め、タイヤコードを 20cm × 10cm のステンレスの枠に 1 mm 間隔で巻きつけた後、第 2 章の Fig. 13 及び Fig. 17 に示された装置の中の所

定の位置に固定化し、所定のプラズマ条件で処理した。

(3) 接着処理

2. 2. 2(3)(ix)で使用したレゾルシン・ホルマリン・ラテックス (RFL) 接着剤に MW 低温プラズマ処理した PET タイヤコード繊維を浸漬処理し、100℃で2分間乾燥した後、所定の温度、時間をかけ硬化させた。接着剤付着率は6%にコントロールした。

また、樹脂との接着性評価は第2章、2. 2. 2(3)(ix)の方法に準じた。

(4) 接着力評価

4. 2. 2(4)で示した接着力評価法に準じて、接着力を評価した。

4. 3. 3 結果及び考察

(1) PET タイヤコードのゴムとの接着性

a. 初期接着力

Table 2 に各種ガス MW 低温プラズマ処理の接着力 (初期、耐熱) を示した。

初期接着力は酸素、空気及び4フッ化炭素ガスプラズマ処理は良好な結果を示したが、窒素、アンモニアガス低温プラズマ処理の場合には若干低めであった。また、アルゴンガスが最も低い接着力となった。RF の場合と同様に、酸素及び空気が最も良好な結果を示した。MW プラズマ処理の場合は、表面がエッチングされないために、酸化性ガスによる繊維表面の酸化による官能基の導入が初期接着力発現に寄与していることを示している。

Table 2. Effect of MW plasma on adhesion improvement

	pick up (%)	150 °C × 30 min.	180 °C × 60 min.
		peel/ pull kg/cord/kg/cm	peel/pull kg/cord/kg/cm
Ar	6.6	1.9 / 20.3	0.4 / 7.5
O ₂	6.7	2.9 / 22.5	0.6 / 8.3
N ₂	6.6	2.2 / 20.9	0.4 / 8.3
NH ₃	5.1	2.7 / 21.7	0.7 / 10.3
CF ₄	6.2	2.9 / 21.9	0.6 / 9.2
air	6.9	2.9 / 20.8	0.7 / 8.5
non treatment	7.7	0.5 / 16.0	0.3 / 8.9

b. 耐熱接着力

Table 2 から分かるように、耐熱接着力は RF プラズマ処理と同様の挙動をとり、著しく接着力レベルが低下した。従って、低温プラズマ処理で単に繊維表面を改質しても、耐熱接着は改良されない。従って、低温プラズマ処理による耐熱接着力の改良は、この方法では限界があるように思われる。

ただし、MWプラズマ処理の場合には非常に短時間に表面改質出来るため、RFプラズマ処理と同様に、ゴム中のアミンや水を捕捉する性能や透過防止能を有する耐熱接着剤が開発されれば、表面活性化法として有望になってくるものと考えられる。

(2) PET織布とゴムとの接着性

低温プラズマ処理PET織布の処理時間とゴムとの剥離接着性との関連をFig. 9に示した。MW低温プラズマ処理では、処理時間約20秒で剥離接着力が最大を示すことがわかった。RF低温プラズマ処理では6分処理がほぼ、MW低温プラズマ処理の20秒処理に相当している。MW低温プラズマ処理PET織布の短時間処理効果が顕著に現れている。

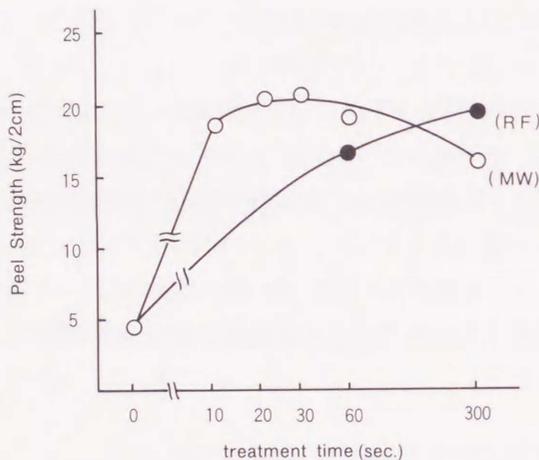


Fig. 9. Effect of plasma treatment on peel strength with rubber and PET fabric; RF plasma (13.56 MHz, 200 W, O₂, 1.0 torr.), MW plasma (2.45 GHz, 1.5 KW, O₂, 0.5 torr.)

(3) PET織布の樹脂との接着性

不飽和ポリエステル樹脂との剥離接着性も改良され、Fig.10に示したように、ゴムとの剥離接着性検討結果と同様に、MW低温プラズマ処理の場合には、処理時間20秒で最大の剥離接着力を示した。この接着レベルに達するには、RF低温プラズマ処理の場合には6分以上の処理時間が必要である。ただし、MW低温プラズマ処理による接着レベルに到達するかどうかは明らかでない。Fig.11には、樹脂をマトリックスとした場合の剪断力を示した。低温プラズマ処理条件にも関連していると推定されるが、RF低温プラズマ処理よりもMW低温プラズマ処理の方が全般的に剪断力は良好である。

勿論、低温プラズマ処理をしない場合に比較すると、RF低温プラズマ処理の場合も著しく改良効果が発現している。このような結果から判断すると、マトリックスとの接着性改良には、MW低温プラズマ処理の方が短時間処理の効果を發揮している。

また、逆に、長時間処理では接着力は低下の傾向を示した。この理由は、明確ではない。前節で述べたように、RFプラズマ処理の場合には、処理時間を長くすると、より

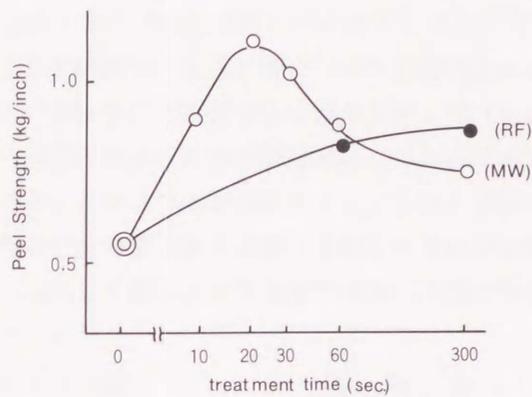


Fig. 10. Effect of plasma treatment on peel strength with resin and PET fabric; RF plasma (13.56 MHz, 200 W, O₂, 1.0 torr.), MW plasma (2.45 GHz, 1.5 KW, O₂, 0.5 torr.)

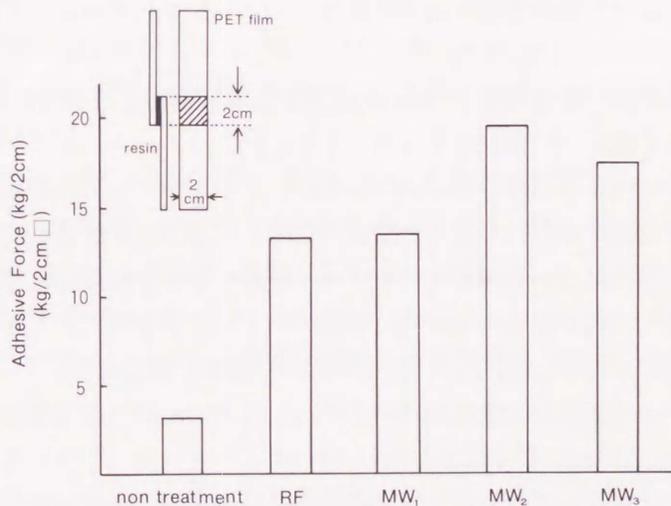


Fig. 11. Adhesion force of resin and PET film treated by RF plasma (13.56 MHz, 200 W, O₂, 1 min., 1.0 torr.) and MW plasma (2.45 GHz, 1.5 KW, MW₁ O₂-10 sec., MW₂ O₂-30 sec., MW₃ air-30 sec.)

エッチングが進み、接着にとっては弱い層、いわゆるウイークバウンダリーレイヤー（WBL層）⁴⁾ができるために、接着力の低下は容易に推定され、最適時間があることが予想されるが、MWプラズマ処理の場合の接着力低下の理由づけが現在のところ不明である。

4. 3. 4 要 約

- (1) MW低温プラズマ処理もRF低温プラズマ処理と同様に接着改良効果を発現する。ガス種としては酸素ガス、空気及びフッ化炭素ガスが顕著な効果を示した。特に、タイヤコードの場合、改良効果は初期接着力に対しては著しいが、耐熱接着力に対しては少なかった。耐熱接着力の改良には低温プラズマ処理単独では限界があるよう

に思われる。

- (2) 接着の改良効果はゴム及び樹脂のいずれのマトリックスの場合にも発現したが、MW低温プラズマ処理の場合には、最大の接着力を発揮する最適条件がある。
- (3) 同じレベルの接着力を得るには、MW低温プラズマ処理の方が、RF低温プラズマ処理よりも短時間処理で可能である。これらの結果から、マトリックスとの接着性を改良するには、PET表面の形状変化よりも、導入される極性基が重要であることが明らかとなった。従って、化学変化が支配的であることが示唆された。

4. 4 結 語

本章では、主として、繊維形態としてPETタイヤコードをとりあげ、RF及びMW低温プラズマ処理によって繊維表面を活性化させ、マトリックスであるゴム及び樹脂との接着性改良の可能性について検討を加えた。

ゴムとの初期接着力の改良効果については、既に文献にも報告されているが、本章では、耐熱接着力の改良の可能性に重点をおき検討を加えた。

- (1) 初期接着力はこれまで報告されているように、ナイロンやレーヨンに用いられているRFL接着剤で処理するだけで著しく接着力が向上することを確認した。
- (2) 初期接着力改良効果は、各種ガスの中でも、酸素や空気等の酸化性ガスによる低温プラズマ処理が最も効果が顕著に現れた。窒素やアンモニアガスのような還元性ガスでは接着性改良効果は少なかった。これは、Lawtonの結果と異なった。
- (3) 低温プラズマ処理条件には最適条件が存在し、過度の処理は逆に繊維表面層を劣化させるために、接着力が低下する傾向がある。いわゆるウイークバウンダリーレイヤー(WBL層)を作らない劣化を抑える処理条件を採用することが必要であることが明らかとなった。

この傾向は樹脂マトリックスの場合も同様であった。

- (4) 接着改良効果はRF及びMW低温プラズマ処理にほぼ同等に発現したが、MW低温プラズマ処理の方が短時間処理で効果を発現することも明らかとなった。従って、接着性改良には、繊維表面のエッチングよりも極性基導入が支配的であると推定された。
- (5) PET繊維が高温時にゴム中のアミンや水で劣化することに起因するといわれる耐熱接着力低下を改良する手段としては、低温プラズマ処理技術はほとんど効果を発揮しない。この原因は、低温プラズマ処理技術が、繊維の極表面層を改質する技術であり、表面がアミンや水で劣化するともはや繊維/接着剤の界面の相互作用は失われ、界面接着力を保持することは困難になるためと推定される。確かに、初期の接着力は完全なゴムの凝集破壊であるが、耐熱接着力測定後の剝離界面は繊維側に移っていることから容易に判断できる。

以上の結果から、低温プラズマ処理技術は初期接着力改良の有力な手段にはなりうるが耐熱接着力改良には、単独処理では限界があることを明確にした。

従って、高性能化を目的とした耐熱接着力の改良には、アミンや水の捕捉機能もしくは透過防止機能を有する接着剤、あるいは繊維内部へ十分拡散するアンカー効果を有する接着剤の開発が必要である。このような目的に対しては、PET繊維表面に低温プラズマ重合や低温プラズマ技術を用いる薄膜形成技術（高周波イオンプレーティング法）によって、アミンや水の捕捉及び透過防止機能を有する薄膜を形成させることによって、耐熱接着性を改良する試みも考えられる。

これについては、次章で詳述する。

文 献

- 1) E. Lawton ; J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1557(1974)
- 2) W. Rakowski, M. Okoniewski, K. Bartos, J. Zawadzki ; Melliand Textilberichte, **63**, 307(1982)
- 3) 久木 博, 瀧浪 悟, 片岡 靖男, 関矢 正良 ; 日本ゴム協会誌, **61**(10), 728(1988)
- 4) H. Schonhorn, R. H. Hansen ; J. Appl. Polym. Sci., **11**, 1461(1967)
- 5) 安田 弘次 ; 高分子, **26**(11), 783(1977)
- 6) R. E. Allred, E. W. Merrill, D. K. Roylance ; Polym. Sci. Technol., **27**, 333 (1985)
- 7) 筏 義人 ; “プラズマ反応による物質合成と材料処理”, 理化学研究所 監修, 東京 (1984), P-177

第5章 高周波イオンプレーティング(RFIP)法 によるPET繊維の接着性改良

5.1 緒 言

第4章では、PET繊維を低温プラズマ処理することによって繊維表面を活性化すればマトリックスであるゴムとの接着性改良の手段として活用できる可能性があることを明らかにした。しかし、確かに、通常の加硫条件による初期接着力は改良されるが、高温・長時間加硫で評価される耐熱接着力を改良することが出来ないことも明確になった。すなわち、低温プラズマ処理はPET繊維極表層の改質手段であり、PET繊維表面と接着剤界面強化には有効に働いているが、PET繊維/ゴムとの加硫時にゴム中に含まれるアミン及び水が加硫時に接着剤層を経由して移動し、PET表面をアミノリシスあるいは加水分解することによって、PET繊維が劣化するために引き起こされる界面接着力の劣化を防ぐことは出来ない。

従って、単に、低温プラズマ処理するだけでは、初期接着力は改良されるが、耐熱接着性を改良する手段とはなり得ないことも明らかになった。

一方、低温プラズマ処理技術は高分子化合物の単純な表面改質法として適用出来るだけでなく、基板の表面に薄膜を形成させるプラズマ重合の手法^{1)~3)}としても有効である。

また、真空蒸着法よりも基板に密着性よく金属を蒸着できるイオンプレーティング法⁴⁾のエネルギー源としても注目を集めている。このような観点から、低温プラズマ処理法を応用して、主として金属に適用されているイオンプレーティング法によりPET繊維の表面にアミン化合物や水捕捉する機能や透過防止機能を有し、かつ、ゴム用接着剤RFLと相互作用もしくは反応が期待できる有機物もしくは無機物の薄膜を形成すれば、耐熱接着性の良好なPET繊維を得ることが可能と推定される。

そこで、本章では、5.2において、アミン及び水に対する耐久性が良好なナイロンに着目して、高周波イオンプレーティング(RFIP)法により基板上へナイロン薄膜形成の可能性を検討した。

5.3では、実際に高周波イオンプレーティング法によりナイロンをPET繊維の表面に形成させる条件を検討し、表面に形成したナイロンの薄膜の耐久性(PET繊維への密着性)を評価し、初期及び耐熱接着性の改良効果が発現するかどうか確認した。

5. 2 R F I Pにより生成するナイロン薄膜の構造と性質

5. 2. 1 はじめに

真空蒸着法や真空蒸着法と低温プラズマ処理とを組み合わせた高周波イオンプレーティング法による高分子化合物の薄膜化は、これまでポリエチレン、ポリジアセチレン及びポリフッ化ビニリデン等にその例が見られる^{5)~8)}が、ナイロンやポリエステルなどの縮合系高分子では殆ど検討されていない。

不活性表面を有する高分子、例えば、ポリエステル繊維やアラミド繊維が有する優れた力学的性質を損なわないで、これらの繊維表面に密着性の良いナイロン薄膜を形成させることが出来れば、ナイロンに対して非常に親和性の高いゴム用接着剤レゾルシン・ホルマリン・ラテックス (R F L) を介してゴム等のマトリックスとの接着性向上などの機能性を付与することが可能であり、優れたゴム補強用繊維の開発が期待出来る。

本節では、高周波イオンプレーティング法 (R F I Pと略す) や真空蒸着法により基板表面にナイロン薄膜を形成させる条件を検討した。さらに、得られた薄膜を分析し、その構造を明らかにすることを試みた。

5. 2. 2 実 験

(1) 高周波イオンプレーティング装置

高周波イオンプレーティング装置は、これまで第2から第4章までの実験に使用したものと同様の(株)産立製作所製のベルジャー型イオンプレーティング装置である。これまでも同様に、ラジオ波13.56MHzを利用し放電出力最高1KWでプラズマ状態を作る。ベルジャー内部に抵抗加熱型の蒸発源(タングステン製ボート)を有している。このタングステンボート内にナイロンチップをいれ加熱溶解し、真空下で蒸発させる。ベルジャー内の基板の位置は蒸発源から340mm上方に設定した。

(2) 試 料

薄膜化させる試料としてはナイロン6(帝人(株)製、 $[\eta] = 1.34$)チップを真空乾燥機中で40~50℃の温度をかけて乾燥して使用した。

(3) 薄膜形成法

装置内部を 10^{-5} torrまで減圧にした後、アルゴン又は窒素ガスを流しながら 10^{-4} ~ 10^{-3} torrに保ち、放電圧力150Wでプラズマ状態を作り、ナイロンを蒸発させるために、加熱電流を100~120Aとし、ナイロンを溶解した後シャッターを開いた。最初、PETフィルムを基板としてナイロンを蒸発させた。

蒸発したナイロンはプラズマ中を通してPETフィルム上に付着した。この付着物を予備的に解析した。次いで、基板をPETフィルムからアルミニウム板に変え同様の実験を行った。更に、アルミニウム板上の付着物が薄膜であることを確認するためにアル

カリでアルミニウム板を溶解し、得られた薄膜を解析した。また、比較として、プラズマ状態にしないでアルゴンガスをキャリアガスとして同様にナイロンを加熱蒸発させて形成させた基板の付着物を解析した。なお、使用したアルゴン、窒素ガスは市販品(純度99.99%)をそのまま使用した。

(4) 分析方法

(i) 溶解性

m-クレゾール及びo-クロロフノールは市販品を蒸留して使用した。ギ酸、フェノール及びテトラクロロエタンは市販試薬をそのまま使用した。また、塩酸、硫酸及び水酸化ナトリウムは市販試薬を所定の濃度に調整し溶解性を調べた。

(ii) 元素分析

サンプルを50℃で24時間真空乾燥した後、柳本製CHNコーダーを使用して分析した。試料を約2mg秤量し、860℃で燃焼させ、炭素、窒素及び水素の含有率を求めた。

(iii) 融点 (T_m)

理学電機(株)製示差熱天秤(TG-DTA 8075D)を使用した。試料を10mg秤量し、昇温スピード10℃/minで窒素を流しながら測定した。

(iv) 融解吸熱量

理学電機(株)製示差走査熱天秤(TG-DSC 8085D1型)を使用した。T_m測定と同様に試料10mg秤量し、昇温スピード10℃/minで窒素気流中で測定した。

(v) 熱減量分析(TGA)

T_mと同様に理学電機(株)製示差熱天秤(TG-DTA 8075D)を使用して測定した。この場合は試料20mgを秤量し、10℃/min. で昇温していき、減量開始温度を求めた。

(vi) 赤外吸収スペクトル(FT-IR)

日本分光(株)製FT-IR(DP/F-43型)を使用し、KBr法もしくはフィルム法で測定した。

(vii) 微細構造

広角X線回折を理学電機(株)を使用しCuK α 線にて測定した。

(viii) 比重

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、25℃でサンプル投入後24時間後に測定した。

(ix) 薄膜の観察

2. 2. 2(3)(ii)と同様に日本電子(株)製走査型電子顕微鏡(JSM840型)(SEMと略す)を使用してナイロン薄膜を観察した。

5. 2. 3 結果及び考察

(1) 薄膜形成条件について

縮合系高分子はポリエチレンやビニル系高分子と異なり、真空下で加熱蒸発させると熱分解の可能性がある。従って、薄膜の形成は不可能ではないかと推定されたが、予備的に真空度 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ torrで窒素ガスを流しながら放電出力150Wでプラズマ状態を作り、抵抗加熱方式(100~120 A)でナイロン6チップを15分間加熱し、熔融した後、蒸発させた結果、PETフィルム上に蒸発物が付着することがわかった。PETフィルム上の付着物の一部をとり、ナイロン用溶媒であるギ酸に溶解させたところ、完全に溶解したので、PETフィルム上の付着物をギ酸に溶解させた後、蒸発乾固させ赤外吸収スペクトルを測定した。一方、もとのナイロンチップも一旦ギ酸に溶解させてから、再度、蒸発させて測定したIRスペクトルを比較した。両者のスペクトルを併せてFig. 1に示す。

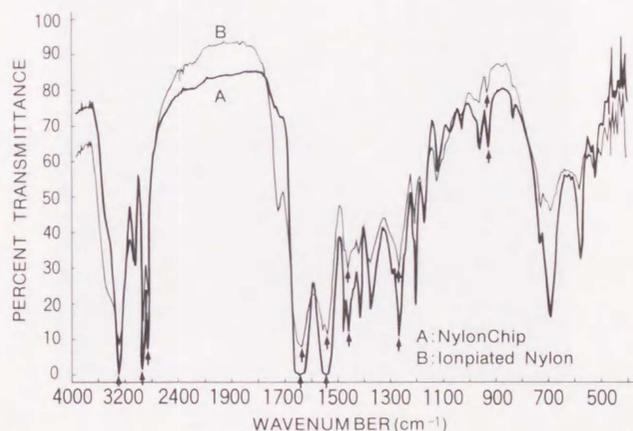


Fig. 1. FT-IR spectra of ionplated Nylon 6 on PET film:
(A) Nylon Chip 6, (B) ionplated Nylon 6

これらの結果からも明らかなように、フィルム上に析出した付着物はナイロン6に特有な 3300cm^{-1} (NH伸縮振動)、 2920 、 2860cm^{-1} (CH伸縮振動)、 1650cm^{-1} (C=O伸縮振動)、 1550cm^{-1} (CONH変角振動)が現れている。しかし、その他、 1465 、 1265 、及び 960cm^{-1} にもピークが現れており、もとのナイロン6とは若干異なる構造を有しているが、ナイロンに類似薄膜が形成されているものと推定された。

そこで、さらに薄膜が形成されているかどうか明確に判定するために、基質をアルミニウム箔にかえ、PETフィルムの場合と同条件でアルミニウム箔上に蒸発物を付着させた後、アルミニウム箔をアルカリで溶解させた結果、Fig. 2のSEM写真からも分かるように表面が非常に平滑な連続フィルム状の薄膜が得られた。Fig. 3に示したように、アルミニウム箔上に形成された薄膜には部分的に粒状物が付着しているのも見られたが、この粒状物は薄膜が成長したものではなく、基板に付着するまえに凝集して粒状物の形で付着したものと推定された。この粒状付着物を防ぐには、出来るだけ 10^{-4} torr以

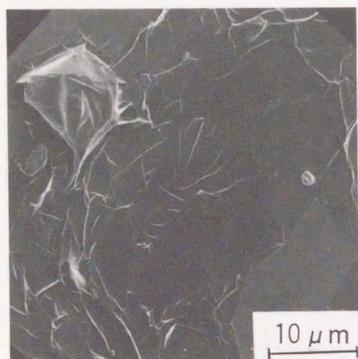


Fig. 2. SEM photograph of ionplated nylon thin film ($\times 2000$)

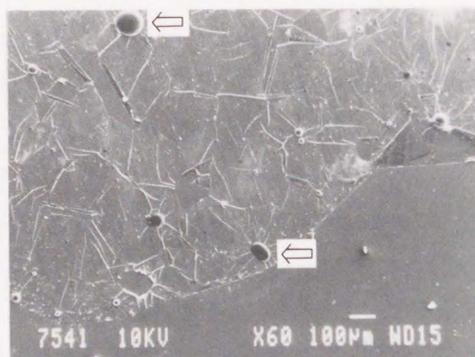


Fig. 3. SEM photograph of ionplated nylon thin film ($\times 60$)

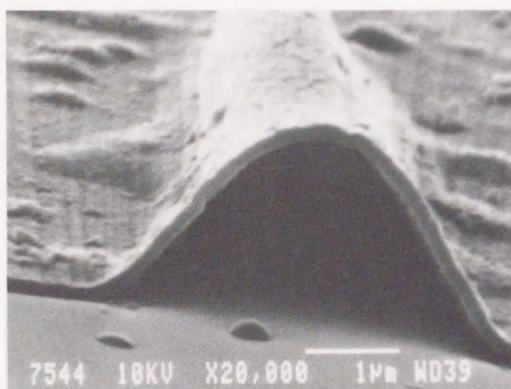


Fig. 4. SEM photograph of ionplated nylon thin film ($\times 20000$)

下の高真空下で放電出力も300W以下にし、ナイロン6を熔融させる抵抗加熱電流も90～110Aに調整して薄膜を形成させることが必要であることも明らかになった。また、高真空程、薄膜の着色がおさえられる。プラズマガスとしては、窒素ガスは薄膜中に窒素が取り込まれる可能性もあり、出来るだけ影響が少ないと推定されるアルゴンガスを使用して、検討を継続した。このような結果から、ナイロン6をRFIP法により、もとのナイロンとは構造が異なるが、ナイロン類似物を基板に薄膜状で付着させ得ることを確認した。

(2) 薄膜の特性について

キャリアーガスを窒素ガスからアルゴンガスに変え、真空度 10^{-4} ～ 10^{-3} torr、放電出力100Wでプラズマ状態にし、抵抗加熱(100A)でナイロン6を10分間加熱し熔融させた後、シャッターを開きナイロン6を蒸発させてアルミニウム板上に付着させた。アルカリでアルミニウム板を溶解させ得られた連続薄膜を解析した。この条件で形成された薄膜の厚さはFig. 4のSEM写真からも分かるように100～200nmであった。予備検討でPETフィルム上に生成した付着物はナイロン溶媒に溶解した部分をIRで調べたが、

厳密に薄膜の溶解性を調べた結果、ギ酸溶解部分と不溶解部分とがあることが分った。溶媒に対する溶解性はTable 1 に示した。また、熱的性質を解析した結果、Fig. 5 に示したように、溶解部分の融点は214℃、融解熱 8 mcal/mgであり、もとのナイロン6の融点225℃、融解熱17.5mcal/mgと比較すると低融点、低融解熱であった。

Table 1. Solubility in various solvents, acid & base; ○ soluble, △ partially soluble, × insoluble

Solvent	ionplated	evaporated	original
formic acid	△	○	○
m-cresol	△	○	○
o-chlorophenol	△	○	○
phenol/tetrachloroethane	△	○	○
NaOH aq. sol.(10%)	×	×	×
HCl(20%)	△	○	○
H ₂ SO ₄ (60%)	△	○	○
H ₂ O	×	×	×

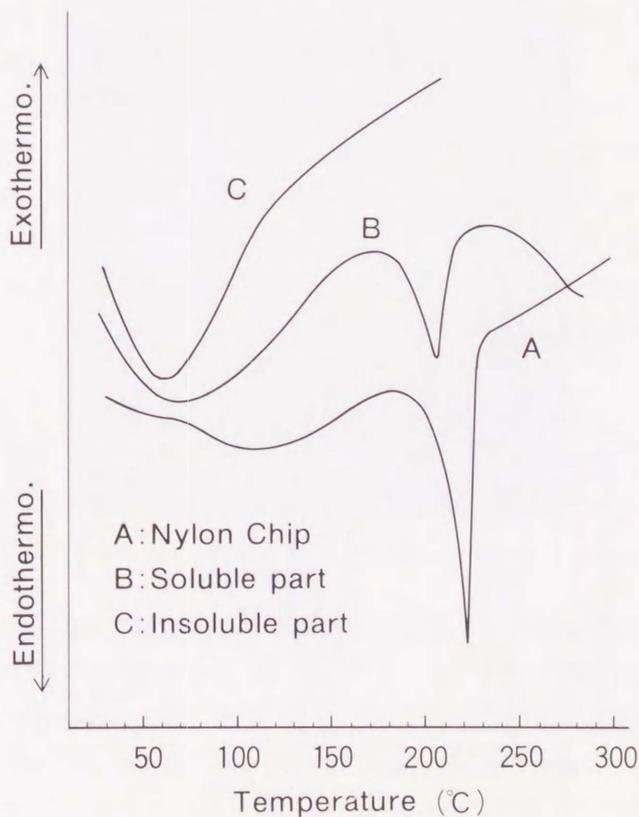


Fig. 5. DSC curves of ionplated nylon

Fig. 6のTGAの結果から、形成された薄膜がもとのナイロンよりも低温度で熱減量を開始することも明らかとなった。低温で分解がおり易い構造になっていることが推定された。これらの結果からRFIP法で形成されたナイロンはもとのナイロンとは異なった構造を有する低分子量ナイロンである可能性が示唆された。

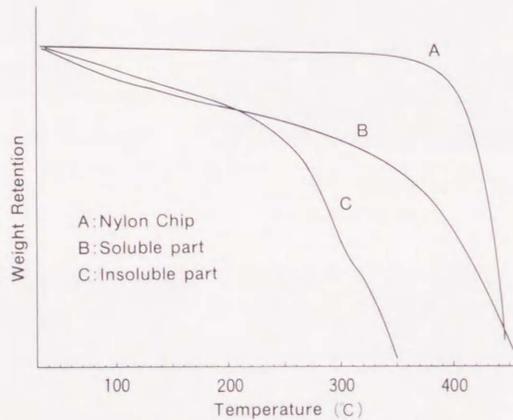


Fig. 6. TGA curves of ionplated nylon

また、Fig. 7に示したIRスペクトルは予備検討で確認した結果と同様に、 3300cm^{-1} (NH伸縮振動)、 2920cm^{-1} (CH伸縮振動)、 2860cm^{-1} (CH伸縮振動)、 1650cm^{-1} (C=O伸縮振動) 及び 1550cm^{-1} (CONH変角振動) のもとのナイロンの特性吸収帯は全て観察されたが、 3300 、 1650 及び 1550cm^{-1} の吸収強度はもとのナイロンに比較してやや弱い。Fig. 8の広角X線写真から判断すると、付着薄膜は無配向・非晶で結晶化は殆どしていないことも明らかとなった。また、薄膜を蛍光X線で測定した結果、もとのナイロンには見られない鉄、シリカ及びアルミニウムなどが含まれていることもわかった。これらの元素は電極からでたものと推定される。

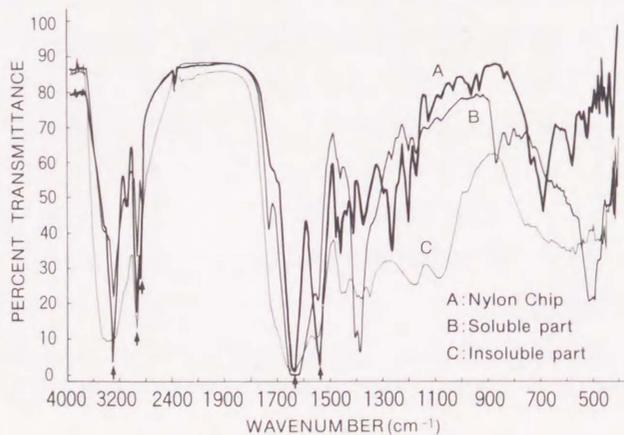


Fig. 7. FT-IR spectra of ionplated nylon

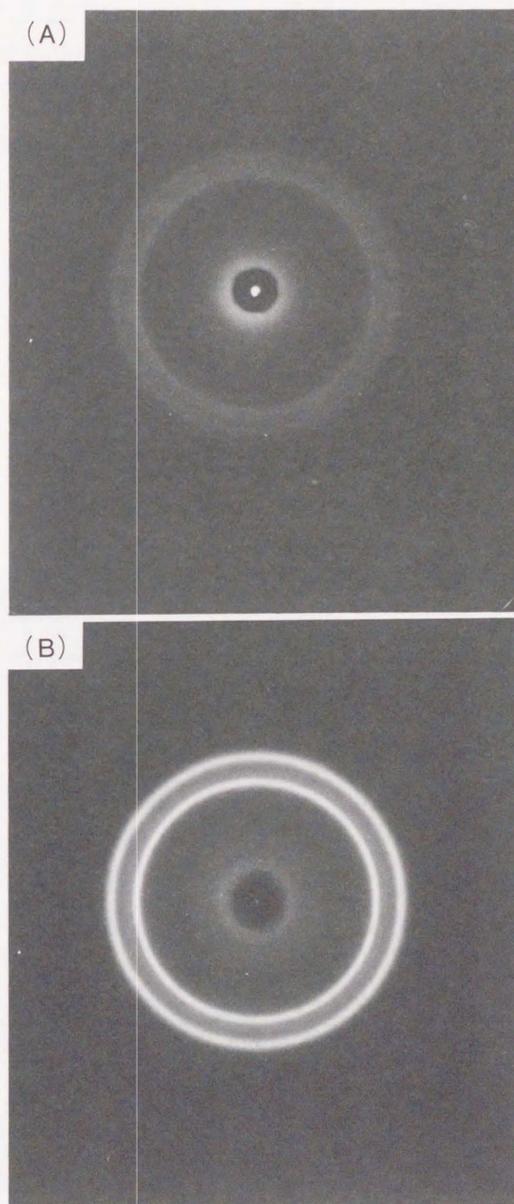


Fig. 8. WAX photographs of ionplated nylon; A) ionplated Nylon, B) original nylon chip

更に、ナイロン溶媒に不溶解部分を熱解析した結果、D T Aからは融解の吸熱ピークは観察されず、また、融解熱も観察されないこと、さらに赤外吸収スペクトルからはナイロン6の吸収が全て見られることから、ナイロンの低分子量架橋物であると推定される。

溶解部分及び不溶解部分の比重を測定した結果、溶解部分は1.3857、不溶解部分は1.2583と云う値が得られた。これらの値は、もとのナイロンの1.1519に比較するとかな

り大きな値である。X線回折からは無配向・非晶であること及び蛍光X線で金属の含有が認められたことを考え合わせると、薄膜に混入した金属の影響がでたものと推定される。

一方、プラズマ状態にしないで、ナイロンを真空蒸着させ、同様の解析を行った結果、基板の上に付着物は観察されたが、RFIP法と異なり、アルミニウム基板の上に連続薄膜は形成せず、Fig. 9に示したように粒状物が析出した。しかし、付着物のIRの特性吸収帯、ナイロン溶媒に対する溶解性等の解析結果はほぼ、もとのナイロンと同様の特性を示した。また、融解吸熱量は 9.4mcal/mg でもとのナイロンより小さく、TGAの熱減量開始温度も 80°C で、かなり低い温度から熱減量を開始している。これらの結果から、ナイロンの真空蒸着物はナイロン6が熱分解し、蒸気化し基板上で冷却凝集した低分子量ナイロンである可能性が強い。明らかに、RFIP法で析出した薄膜とは構造が異なっているようである。

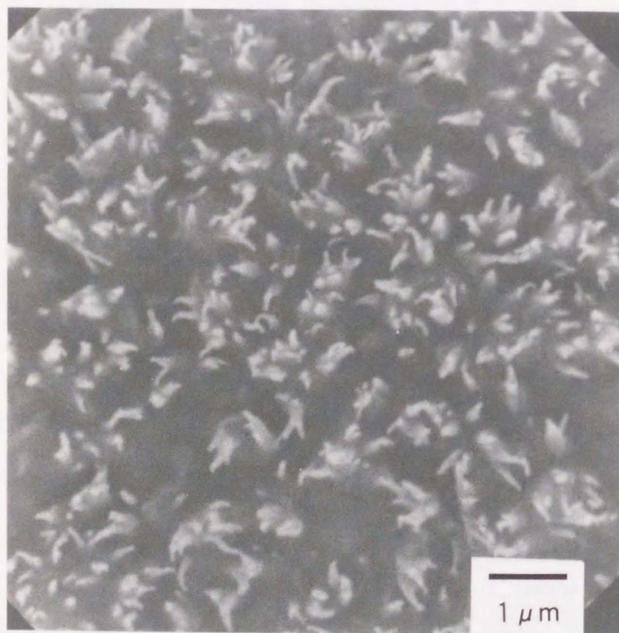


Fig. 9. SEM photograph of evaporated Nylon 6

元素分析の結果をTable 2に示す。この結果からも明らかなように、RFIP法による薄膜の元素比率はもとのナイロンとはかなり異なり、炭素、窒素及び水素以外の酸素を含んだ不純物が多い。これに対して、蒸着ナイロンの場合には比較的、ナイロンの計算から得られた結果と一致していることが分る。

(3) 薄膜の構造について

RFIP法で基板の上に析出した薄膜の構造は以上の解析でも十分に明らかになってい

Table 2. Elementary analyses(weight % for sample weight);ionplated(5×10^{-4} torr, 100W, Ar, 100A), evaporated(5×10^{-4} torr, 100A).

sample	C	N	H	others*
ionplated	61.97	8.78	6.97	22.35
evaporated	64.87	11.83	9.76	13.54
original	62.12	12.14	9.16	16.58
calc.	63.72	12.39	9.73	14.16

* including Oxygen

るとは言えないが、真空下で溶融蒸発させることから、ナイロン6が蒸発熱分解して揮発していき、プラズマ中を経て、イオン化したり、ラジカルを発生して基板に付着し、その際、再結合し、熱の影響も受け、架橋体を含んだ薄膜に成長していくものと推定される。形成された薄膜はイオンボンバードにより表面の平滑性がよくなるのであろう。

5. 2. 4 要 約

R F I P法によるナイロン6の薄膜化を試みた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) R F I P法により、基板上にナイロン6の蒸発熱分解物と推定される薄膜が形成されることがわかった。
- (2) この薄膜は、ナイロン溶媒のギ酸に対して可溶部分と不溶解部分とからなっている。
- (3) 不溶解部分は架橋体と推定される。
- (4) I Rの解析結果では、ナイロンの特性吸収帯は全て現れており、ナイロンと類似の構造体であることを示唆している。
- (5) 熱的性質は原ナイロンよりも弱い。
- (6) また、X線回折からは無配向、非晶性薄膜であった。
- (7) また、通常真空蒸着法の付着物は薄膜を形成しないゆえ、R F I P法により形成された薄膜は、極めて特異であるといえる。

生成した薄膜の構造解析は十分ではないが、縮合系高分子の代表であるナイロンのもとのものとは構造が異なっているが、基板上にナイロン類似物を形成したことは極めて興味があり、不活性表面を有する高分子の表面機能付与技術として適用の可能性はある。

5. 3 R F I Pにより生成するナイロン薄膜による P E T繊維の接着性改良

5. 3. 1 はじめに

第4章において、単なる低温プラズマ処理P E T繊維の初期接着力は改良されるが、高

温・長時間加硫後の接着力（耐熱接着力）の改良には低温プラズマ処理の効果が乏しいことが明らかとなった。

また、前節では、ナイロン6をRFIP法により薄膜化できることを見出した。この薄膜は、架橋及び未架橋部を含む低分子量のナイロン6であることも明らかにした。

そこで、本節では、RFL処理で優れた初期接着力を示し、かつ、耐熱接着力にも優れたナイロンをPET表面に密着性良く形成できれば、初期接着性、耐熱接着性の向上が期待できるという観点から、PET繊維表面にRFIP法によりナイロン6薄膜を形成させた場合の初期接着性及び耐熱接着性向上の可能性について検討した。

5.3.2 実 験

(1) 試 料

試料としては帝人(株)製PET織布（1000デニールの原糸を経及び緯にそれぞれ1インチに25本及び26本打ち込み製織したもの）を常法にて精練して、脱油して使用した。

また、RFIP用ナイロンとして帝人(株)製T-400チップを使用した。

(2) 高周波イオンプレーティング（RFIP）

前節で使用した(株)産立製作所製の高周波イオンプレーティング装置（内径500mm ϕ 、高さ600mm の円筒型）をそのまま使用した。周波数 13.56MHz、放電出力100Wで5分間、真空度 10^{-3} torr下各種ガスで予めプラズマ処理をおこなった後、抵抗加熱方式で100Aの電流下ナイロン6を溶融し、 10^{-3} torrでキャリアーガスアルゴンを流しながらシャッターを開いてPET織布上にナイロン6を所定の時間イオンプレーティングさせる。

なお、別に、プラズマ状態にしないで、単に真空度 10^{-3} torr下でナイロン6を溶融し、PET織布に蒸着させたものも、比較として加えた。

(3) 接着処理

ナイロン6をイオンプレーティング及び真空蒸着したPET織布を、2.2.2 (ix) で使用したRFL接着剤で処理し、120℃で2分間乾燥後、所定の温度及び時間で硬化させた。比較として、ナイロン織布をPET織布と同条件で処理した。

(4) 評 価

(i) イオンプレーティングによるナイロン薄膜の確認

ナイロン6イオンプレーティング後のPET織布を酸性染料（0.08%水溶液）に浸漬し、90℃で60分間染色させ、未処理PET織布と比較した場合の色の変化で、定性的にナイロン薄膜が付着していることを確認した。また、染色織布の色から、ナイロンイオンプレーティング薄膜の均一付着性を定性的に確認した。

(ii) イオンプレーティング膜の耐久性の確認

ナイロン6イオンプレーティング膜の耐久性を確認するために、水、ギ酸、10%苛性ソーダ水溶液及びメタノール、アセトン、キシレン及びDMFなどの各種市販溶剤に常温で2週間浸漬後、取り出し、乾燥して、表面変化をSEMで観察した。

(iii) 接着剤付着量

接着剤処理前及び後の重量変化から接着剤付着量を求めた。

(iv) 接着力評価

接着処理PET織布を2cm×10cmに切断し、0.4mm厚の天然ゴム主体(前章で使用したゴムと同配合)の配合ゴムを2枚の織布の間に挟み、第2章のFig. 1のような3層構造とし、プレス圧力10kg/cm²(面圧)で、初期接着力として加硫温度150℃で30分間、耐熱接着力として加硫温度180℃で60分間の条件で加硫した。

測定には(株)インテスコ製2005型引張試験機を使用し、剥離スピード50mm/minで90度剥離を行い、剥離力を測定した後、織布へのゴムの付着状態(Rubber coverage)を目視で観察した。

(v) 繊維表面の観察

ナイロン6イオンプレーティング後のPET織布の表面形状及び接着力測定後の剥離面を、5. 2. 2(4)(ix)と同様に日本電子(株)製走査型電子顕微鏡(JSM840型)(SEMと略す)で観察した。

5. 3. 3 結果及び考察

(1) ナイロン6高周波イオンプレーティングの確認

前節で、RFIP法によりナイロン6のような縮合系高分子化合物が薄膜化する現象について、その化学構造を明確化するまでには至っていないが、単なる真空蒸着とは異なる架橋及び未架橋の低分子ナイロンの混合物と推定される薄膜が形成することを見出した。実験の項で述べた方法に従って実施したナイロン6イオンプレーティングPET繊維のSEM写真をFig.10に示した。SEM写真からも明らかのように、かなり均一な平滑な表面が得られている。しかし、粒状に付着している部分も認められた。ナイロン6が基質のPET織布上で薄膜化していることを確認するために、ナイロン6に良好な染色性を示す酸性染料で染色性をみた結果、極めて薄膜であるために濃色には染色されないが、未処理PET織布と比較して明らかに染色する挙動が確認された。また、各種溶媒に常温で2週間浸漬後、水洗、乾燥し、表面変化をSEMで観察した結果、Fig.11

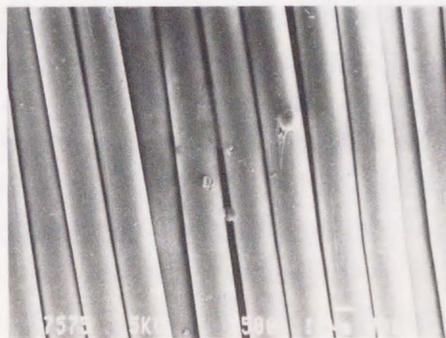


Fig. 10. SEM photograph of PET fabric ionplated with nylon

から分かるように、10%苛性ソーダ水溶液の場合には、薄膜とPET繊維が剥離して皺状に変化していた。これは薄膜の不均一な部分を通して苛性ソーダ水溶液がPETまで進入し、加水分解を起こしPETを劣化させ、ナイロン薄膜とPETの界面が剥離したために、皺状に変化したものと推定される。しかし、薄膜の損傷は苛性ソーダ水溶液処理によっても殆ど見られなかった。また、ギ酸の場合には、薄膜が一部溶解している状態が観察された。この現象は、既に報告したように、薄膜に架橋及び未架橋部があり、未架橋低分子ナイロンが溶解したためとも推定される。苛性ソーダ水溶液及びギ酸処理から判断するとかなり均一な薄膜がPET繊維上に形成されていることがわかる。また、

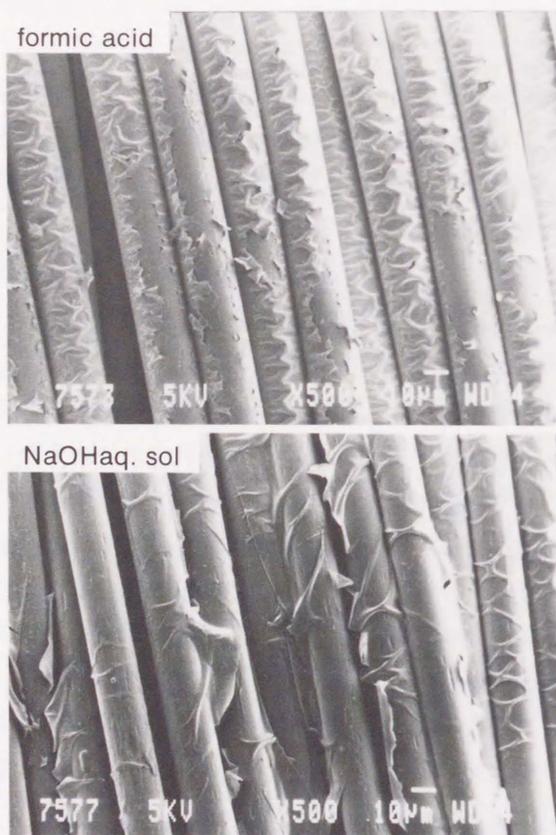


Fig. 11. SEM photographs nylon ionplated PET fabric treated with acid and base

水やメタノール、アセトン、DMF及びキシレンなどの溶剤に対しては、表面変化は見られなかった。形成されたナイロン薄膜は、これらの溶剤に対する耐久性は極めて良好であるといえる。これはさらに溶剤処理後にも、酸性染料で染色することからも裏付けられた。PET繊維上のナイロン薄膜の厚さは処理条件と関連するため、正確ではないが、ほぼ同一条件で実施した5. 2のFig. 4のアルミニウム板上に形成させたナイロン薄膜をSEM写真で観察した結果から判断すると、約 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 程度と推定された。

一般的には、織布を化学的に処理する場合には処理剤（例えば接着剤）に覆われ、単糸の区別がはっきりしなくなることが多いが、RFIP法による薄膜化の場合には、単糸の区別が比較的はっきりしている。これは、恐らく、ナイロンの微粒子が気相で処理されるためと推定される。

(2) ゴムとの接着性

PET繊維表面にナイロン6がRFIP法で薄膜化することが確認されたが、この表面は通常のRFLに対して親和性が高く、プライマー処理をしないでも高接着力が発現するものと予想される。また、ナイロン薄膜とPET繊維の界面もRFIP法によりPET繊維が低温プラズマ処理され、活性化されているために、界面接着力は強いと考えられる。接着処理はナイロン用RFLが6.0～6.5%の付着量になるようコントロールして行った。

Fig.12に初期接着力、及び耐熱接着力を示した。

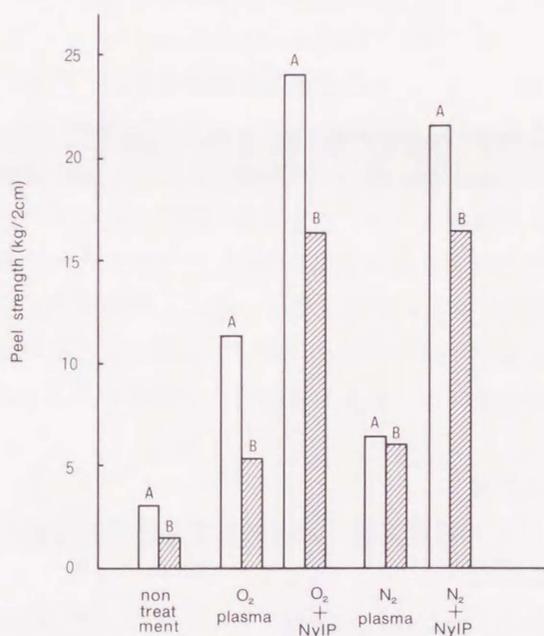


Fig. 12. Peel strength of Nylon ionplated PET fabric (NyIp) treated with RFL: (A) 150 °C × 30 min. vulcanization, (B) 180 °C × 60 min. vulcanization

ここでは、初期接着力は150℃で30分間加硫した場合に得られる接着力、また、耐熱接着力は180℃で60分間加硫した場合に得られる接着力と定義している。

a. 初期接着力

Fig.12に示した初期接着力は、未処理PET繊維と比較して極めて良好な結果が得られていることが分かる。PET繊維表面を単純に低温プラズマ処理した場合の接着

力と比較しても、著しく高く、P E T 繊維表面のナイロン化の効果が極めて顕著に現れているといえる。この場合の、繊維側へのゴム付着 (Rubber coverage) は比較的良好であり、ゴムの凝集破壊を示した。

このように、P E T 繊維表面はナイロン化されることにより R F L に対する親和性が著しく改良されることがわかる。また、ガス種は酸素が窒素より良好である。酸素ガスのエッチングと官能基導入効果により、薄膜化したナイロンの密着性が良好なためと推定される。

b. 耐熱接着力

ポリエステル繊維が高温下で水分やアミン化合物でアミン分解、加水分解を受けて劣化することが、数多く報告されている⁹⁾。一般に、高温加硫や、タイヤ走行時の発熱により、ゴムに含まれている水分、加硫促進剤に含まれるアミン等が P E T 繊維を劣化させ、P E T / 接着剤の界面劣化が進行し、接着力が低下すると言われている¹⁰⁾。

P E T 繊維の高温下でのアミン分解や加水分解を防止するために種々の検討が行われている¹¹⁾。

例えば、R F L にアミン、水の透過防止機能をもたせたり、アミン、水を捕捉させる機能を持たせる試みが、添加剤やラテックスの改良から行われている^{12)~15)}。一方、ナイロンは酸に対しては弱いのが、比較的水分及びアミンには強く、劣化も少ない。

それ故、P E T 繊維表面をナイロン薄膜で覆うことは、P E T 繊維の劣化を防ぎ、良好な耐熱接着力を示すことが予想される。ナイロン6イオンプレATING P E T 繊維の耐熱接着力は、Fig.12に示したように、初期接着力より低下するが極めて良好である。単なる低温プラズマ処理と比較しても高いレベルを示した。酸素ガスと窒素ガスの差は発現しなかった。P E T 繊維上への付着ナイロン薄膜の効果が極めて大きいと言える。

c. 接着処理条件の影響

ナイロン用 R F L の処理温度と初期接着力及び耐熱接着力との関係をFig.13に示す。

表からも明らかなように、硬化温度を高くしたり、硬化時間を長くする、即ち熱量を多くするほど、初期の接着力は著しく高くなっていくことが分かった。しかし、耐熱接着力は接着処理の熱量の依存性が少なく、ほぼ同じ接着レベルを示した。

このことは、初期接着力は低温処理の場合には、熱量が少ないため、接着剤層の凝集力が不足し、低い接着力になったものと推定される。これに対して、耐熱接着力は、180℃で60分の加硫時間により、接着剤層の硬化が進行していき、飽和に達するために、耐熱接着力はほぼ一定値を示すものと推定される。

d. 蒸着ナイロンとの比較

P E T 繊維布へ単にナイロンの蒸着物を付着させた場合の接着力は、Fig.14に示した

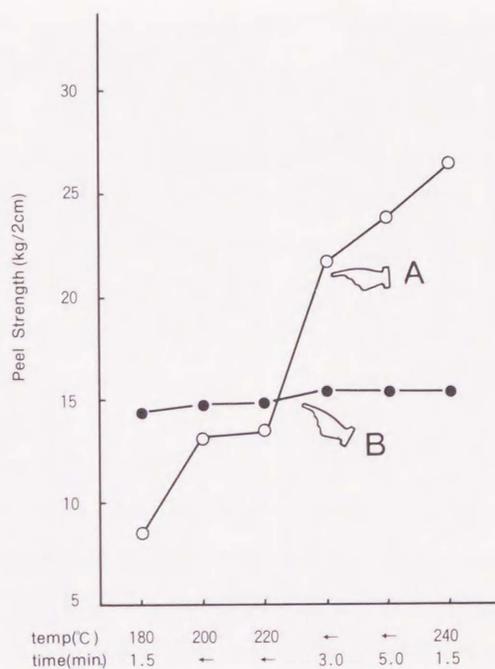


Fig. 13. Effect of RFL cure temperature on peel strength of nylon ionplated PET fabric with treated with RFL to rubber: (A) 150 °C × 30 min. vulcanization, (B) 180 °C × 60 min. vulcanization

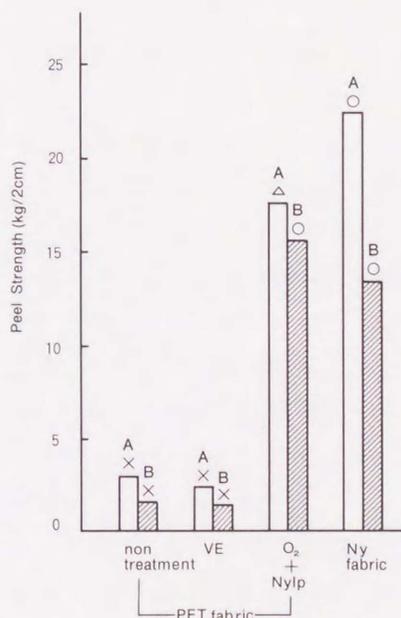


Fig. 14. Peel strength among nylon ionplated PET fabric (NyIp), nylon evaporated PET fabric (VE) and nylon fabric (Ny); Breakage: ○ Rubber, △ Between rubber and PET, × PET, (A) 150°C × 30min. Vulcanization, (B) 180°C × 60min. Vulcanization

ように極めて低レベルの初期及び耐熱接着力しか示さない。これはRFIP法で密着性の良好なナイロン薄膜を形成させることが重要であることを示唆している。

e. ナイロン繊維との接着力の比較

ナイロン繊維をナイロン用RFLで接着処理し、ゴムと加硫したあとに測定した初期及び耐熱接着力とナイロン6イオンプレーティングPET繊維のそれとを比較すると、Fig.14から明らかなように、イオンプレーティングPET繊維の初期接着力は若干低い、耐熱接着力は同等以上の値を示した。ナイロン繊維のRFLに対する接着機構は、ナイロンのアミド結合あるいはアミノ基及びカルボキシル基などの末端基との水素結合、RF樹脂（メチロール化されている）との反応及びナイロンが水に膨潤し易いことから、RFL接着剤がナイロンを膨潤させ、自ら繊維の非晶部分へ拡散していき、RF樹脂が縮合することによって、ナイロン繊維/接着剤界面が強化され、かつ、接着剤層の凝集力が向上することにより良好な初期及び耐熱接着力を発現するものと推定されている¹⁶⁾。これに対し、PET繊維上の薄膜化ナイロンは、前節の結果から架橋及び未架橋の低分子ナイロンの混合物と推定されているから、ナイロン用RFLの薄膜化ナイロン（特に架橋物）への十分なる浸透がないことや薄膜化ナイロンが完全にPET繊維表面を被覆しているかどうか明確でないことが、ナイロン織布と比較した場合にナイロン6イオンプレーティングPET織布の接着力が若干低レベルになった原因の一つと考えられる。従って、接着剤の拡散を良好にし、接着剤の凝集力を高めるためには、従来からPET繊維に採用されている比較的高温熱処理が必要となったものと思われる。

初期接着測定後の破壊部分の繊維側へのゴムの付着状態をFig. 15に示した。また、耐熱接着測定後の破壊部分の繊維側へのゴムの付着状態をFig. 16に示した。Fig. 15から明らかなように、未処理PET織布は、織布/ゴム界面で剥離しており、PET織布へのゴムの付着は見られない。このようにゴムが完全に片側に寄っている状態は接着性が不良であることを示している。この状態はナイロン蒸着PET織布の場合も同様である。しかし、ナイロンイオンプレーティングPET織布の場合には、両側の織布にゴムが付着している状態が観察されるが、ナイロン織布と比較すると、完全にゴム層で凝集破壊しているとは言い難い。これは、既に述べたように、ナイロン6イオンプレーティングPET織布表面と、ナイロン織布表面の性質が若干異なっていることを示している。Fig. 16に示した加硫温度が180℃の場合の繊維側のゴム付着状態は、図からも明らかなように未処理及びナイロン蒸着PET織布の場合には不良で、いずれもPET/ゴムの界面破壊である。これに対して、ナイロンイオンプレーティングPET織布、及びナイロン織布は完全なゴムの凝集破壊を示した。加硫温度が180℃になったことによりよりむしろ強固な界面になったものと推定され、優れた耐熱接着性が得られた。

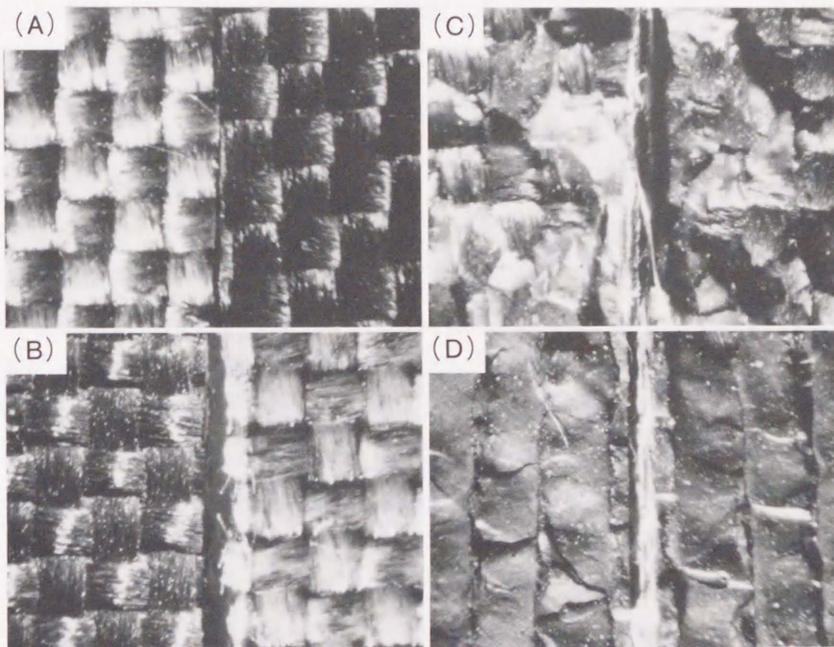


Fig. 15. Rubber coverage after peeling; condition of cure (RFL, $200\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ min.}$) and vulcanization ($150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min.}$): (A) non treated PET fabric, (B) nylon evaporated PET fabric, (C) nylon ionplated PET fabric, (D) nylon fabric

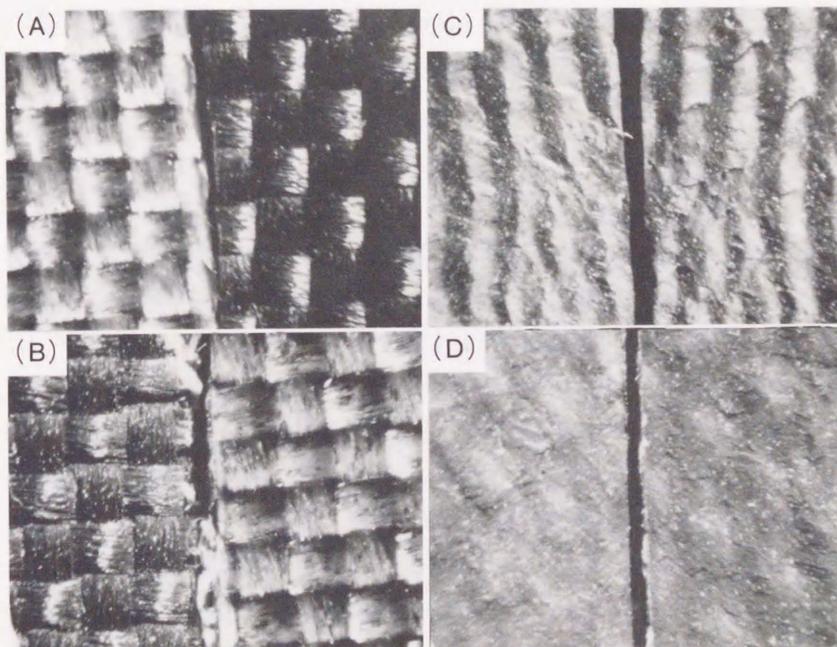


Fig. 16. Rubber coverage after peeling; condition of cure (RFL, $200\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ min.}$) and vulcanization ($180\text{ }^{\circ}\text{C} \times 60\text{ min.}$): (A) non treated PET fabric, (B) nylon evaporated PET fabric, (C) nylon ionplated PET fabric, (D) nylon fabric

5. 3. 4 要 約

R F I P法により化学的に不活性なP E T繊維表面にナイロン薄膜を密着性よく付着させ、ナイロンと親和性の高いR F L接着剤で処理し、ゴムとの接着性改良を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) P E T繊維表面に高周波イオンプレーティング法によって、密着性良くナイロン薄膜を形成させることが条件的に可能であることを見出した。
- (2) ナイロン薄膜付着P E T繊維の初期接着力は改良されるが、ナイロン繊維と比較すると若干低い。これは、P E T繊維表面に形成したナイロン薄膜は一部架橋しているためにナイロン薄膜内部へのR F Lの拡散が不十分なためと推定される。従って、接着処理時の熱量を若干多くする必要があることがわかった。P E T繊維側のゴム付着はゴムの凝集破壊であり極めて良好であった。
- (3) 耐熱接着も極めて良好であり、P E T繊維が高温下でアミン分解や加水分解を受けやすい性質からくと推定されている耐熱接着性を改良することが可能となった。そのレベルはナイロン繊維とほぼ同等であった。

高周波イオンプレーティング法が耐熱接着力の改良に興味ある処理方法であることがわかったが、未だ、薄膜ナイロンの構造解明も不十分であり、P E T繊維への付着量のコントロール等の課題がある。気相法ともいえる高周波イオンプレーティング法の実用化についても、真空で処理する必要があるため、設備の工夫も必要であろう。再現性の十分な確認も必要である。更に、従来の化学処理法と比較して、メリットが十分に発現するか否か、今後の検討すべき余地は残されているものと思われる。

5. 4 結 語

本章においては、P E T繊維の表面に高周波イオンプレーティング法によってナイロン薄膜を形成させ、ナイロン薄膜を介して、ゴム用接着剤R F Lで処理し、初期接着力だけでなく、耐熱接着力改良を目的として検討を進めた。

まず、モデル的に実施した高周波イオンプレーティング法によりナイロンを真空下加熱蒸発させ、基板上にナイロン薄膜を形成させる条件を見出した。ついで、ナイロン薄膜をP E T繊維の表面に形成させる条件を検討し、薄膜の耐久性を評価した。さらに、ゴム用接着剤R F Lで処理し、初期及び耐熱接着力を評価した。

本章で検討した結果から、以下のことが明らかとなった。

- (1) 高周波イオンプレーティング法により、縮合系高分子であるナイロンを基板上に薄膜として形成させることは可能である。この薄膜は、通常の真空蒸着法とは異なるナイロン薄膜であることが種々の解析結果から明らかになった。
- (2) 基板上に形成したナイロン薄膜の化学構造は低分子量の架橋及び未架橋のほとんど無

配向で非晶の多いナイロンと推定される薄膜であった。低分子量になったのは、加熱蒸発時に若干の熱分解がおこったためと推定される。このような構造は既に報告されている高周波イオンプレーティング法によるポリエチレンやビニル系高分子化合物の薄膜形成と類似の挙動をとっていると考えられる。

(3) P E T 繊維表面に高周波イオンプレーティング法によってナイロン薄膜を形成させることも可能であることを確認した。この薄膜の P E T 繊維との付着耐久性はかなり高く、ナイロン溶媒には不溶解部があることから、一部架橋したナイロンが形成しているものと推定された。

(4) 初期接着力はナイロン繊維と比較し若干低めであったが、これは架橋ナイロンが一部形成しているため、ナイロン用 R F L の内部拡散がやや不十分のためと考えられる。

耐熱接着力は従来の低温プラズマ単独処理法に比較しかなり高く、P E T 繊維の欠点である耐熱接着力を改良する魅力ある方法であることが明らかとなった。

以上、高周波イオンプレーティング法は、ナイロンのようにゴム用接着剤に対して親和性を持ち、アミン及び水に対して劣化の少ない薄膜を P E T 繊維の表面に形成できれば、P E T 繊維の耐熱接着力改良の有力な手段となりうると考えられる。しかし、均一付着性、再現性及び装置など検討すべき課題も多いと考えられ、化学処理法と比較した見極めも必要である。本章で得られた知見をさらに進展させていくべきであろうと考える。

文 献

- 1) 小林 弘明；高分子，**25**(12)，834(1976)
- 2) 穂積 啓一郎；高分子，**30**(2)，114(1981)
- 3) 森田 慎三；機能材料，1984年8月号，P-19
- 4) 柏木 邦宏；金属表面技術，**30**(5)，232(1979)
- 5) 原 正彦，雀部 博之，山田 瑛；織学誌，**45**(5)，210(1989)
- 6) 木村 茂雄，田中 克史，梅本 晋，奥居 徳昌，酒井 哲也；繊維学会昭和60年度秋季研究発表会，講演要旨集 P-62 (1985 年10月)
- 7) 上田 裕清，芦田 道夫；高分子学会昭和56年度年次大会，講演要旨集，**30**(3)，458 (1981年5月，東京)
- 8) 上田 裕清，福富 幸雄，芦田 道夫；高分子論文集，**38**(10)，717(1981)
- 9) Y. Iyenger；J. Appl. Polym. Sci., **15**，267(1971)
- 10) 高田 忠彦，藤原 淑郎；日本ゴム協会誌，**57**(7)，428(1984)
- 11) 例えば，R. A. Burke；“104th Meeting of the Rubber Division of the ACS” 講演集，Paper NO 47，1973年10月，コロラド州 デンバー
- 12) 帝人；特公昭 62-54911(1987)

- 13) 住友ノーガタック；特開平 1-92283(1989)
- 14) 日本ゼオン；特開昭 63-234036(1988)，特開平 1-118672(1989)
- 15) 東レ；特開平 1-132883(1989)，1-132884(1989)，
- 16) 松井 醇一，土岐 正道，清水 正夫；日本接着協会誌，**8**(1)，26(1972)

本論文においては、強度や弾性率などの物性が優れているために、汎用的に使用されているPETの表面を改質する方法として、低温プラズマ処理を取上げ、低温プラズマ処理によるフィルム及び繊維形態での表面形状の変化や表面の化学構造の変化を把握し、改質されたPET表面がゴムや樹脂などのマトリックスに対する接着性改良の可能性について検討した。特に、低温プラズマ処理されたPET繊維をタイヤ補強用繊維として使用することを想定し、ゴム用RFLで接着処理し、ゴムと通常の加硫条件(150℃×30分)での接着性(初期接着力)、更には、高温・長時間(180℃×60分)加硫後の接着性(耐熱接着力)が向上すれば、従来、主として乗用車用タイヤとして適用されているPET繊維の使用範囲が広がり、ライトトラック、トラック及びバス用タイヤへと拡大していくことが可能となり、低温プラズマ処理法は極めて革新的な手法となり得ると考えられる。また、低温プラズマ処理法の応用として、プラズマ状態の中で、縮合系高分子の代表であるナイロン6を気化させ、基質に付着させる高周波イオンプレーティング(RFIP)法について検討を加えた。通常、このRFIP法は金属を基板へ形成させる技術として知られているが、RFIP法によってナイロン6薄膜の形成が可能かどうかを検討した。次いで、PET繊維を基質として、その表面にナイロン6をRFIP法により付着させ、生成したナイロン6薄膜被覆PET繊維が初期及び耐熱接着性向上法として可能性を有しているかどうかを、単なるPET繊維へのナイロン6真空蒸着法や低温プラズマ処理法の場合と比較して、検討を加えた。

本論文では、以下のことが明らかとなった。

まず、第2章ではPETフィルムをモデルとして、ラジオ波である13.56MHz使用するRF低温プラズマ処理によって表面がどのように変化するか、形状変化及び化学変化から明らかにすることを試みた。即ち、2.2では、電子線、紫外線及び低温プラズマ処理等の物理処理法によりPETフィルムの表面の改質を試みた結果、低温プラズマ処理は真空下の処理であるが、内部構造を変化させないで表面性質だけを改質させる方法であることが明らかになった。また、これらの物理処理法により、樹脂やゴム等のマトリックスに対する接着性も改良された。しかし、300KVの電子線処理は透過エネルギーが大きいため、力学的な特性を低下させる。紫外線処理は、比較的力学的な性質の低下が小さいので条件を最適化すれば、表面処理技術として可能性があると思われる。

2.3ではPETフィルムの製造条件、即ち、微細構造と表面変化についてその挙動を検討した。PETフィルムは延伸及び未延伸に関わらず、RF低温プラズマ処理により、表面がエッチングされ、フィルム表面に凹凸が出現する。エッチング形状は、未延伸フィルム、即ち、無配向で非晶が多いPETフィルムの場合には、大きなランダムエッチング

を示す。1軸延伸PETフィルムの場合には延伸方向と直角にエッチングされる、いわゆる“シーショア構造”といわれる形状となり、また、2軸延伸PETフィルムの場合には結晶化が進んでいても、配向が乱れているので、細かなランダムエッチングを示すことも明らかとなった。エッチング程度はガス種によって異なり、アルゴンや酸素ガスでは顕著にエッチングされるのに対して、窒素やアンモニアガスではエッチングされにくいことを確認した。この現象はin-Out経験則に従い、窒素元素がフィルム表面に導入されエッチングされにくい表面に変化したためと推定された。臨界表面張力は延伸条件によって異なる値を示したが、一旦、低温プラズマ処理を受けると延伸条件に関係なく一定の値となった。拡張Fowkesの式から計算した極性力成分及び分散力成分の値から、酸素ガス低温プラズマ処理の場合には極性力成分が多く導入され、マトリックスとの接着性改良に有利な親水性の良好な表面に改質されるが、アンモニアガスの場合には分散力成分が多くなり、むしろ疎水性表面に変性されることもわかった。

2. 4では、2.45GHzの周波数を使用するMW低温プラズマ処理の挙動をこれまで検討してきたRF低温プラズマ処理と比較検討した。RF低温プラズマ処理で観察された表面エッチングはMW低温プラズマ処理では観察されなかった。これはMW低温プラズマ処理の場合には、プラズマ発生室の温度は極めて高くPETフィルムの融点以上の温度となるため、プラズマを反応室に導入して処理されるが、この際にエネルギーの高いイオンや電子は失活し、寿命の長い中性の励起種のみがフィルム表面を処理するためと考えられる。酸素ガスMW低温プラズマ処理では、フィルム表面に極性成分が多く導入され、濡れ性が短時間処理で改良されることが明確になった。また、樹脂及びゴム等のマトリックスに対する接着性もRF低温プラズマ処理と同様に改良された。

第3章では、主としてRF低温プラズマ処理によるPET繊維表面の形状及び化学変化について検討した。即ち、3. 2では、RF低温プラズマ処理後の繊維の形状変化をSEMにより観察し、化学変化をFT-IRやESCAで解析した。RF低温プラズマ処理後の形状変化はPETフィルムの場合と同様に、エッチング現象が見られた。この場合もエッチングはガス種により異なり、アルゴンや酸素ガスの場合には、繊維軸方向と直角にエッチングが規則的に発生した。1軸延伸PETフィルムの“シーショア構造”と同様の構造であった。

一方、窒素やアンモニアガスではエッチングの発生は殆ど見られず、PETフィルムの場合と同じく、in-Out経験則に従ったものと推定された。また、表面の化学構造については、FT-IRでは、導入された官能基を明確に同定することは出来なかったが、ESCAでは、酸素ガスプラズマ処理の場合には、繊維表面に酸素が多く導入されていることが確認され、-OHや-COOHの生成が推定された。

3. 3では、微細構造の異なるPET繊維の低温プラズマ処理後の形状変化を観察した

結果、未延伸PETフィルムと同じランダムエッチングが観察された。また、この繊維を延伸すると興味ある極めて特異なエッチング形状に変化した。また、低温プラズマ処理した延伸繊維を熱処理するとエッチングされた凹凸の凹の部分の間隔は小さくなった。この現象からエッチングされた部分は非晶部であることが推定された。

これまで、PETフィルム及びPET繊維の表面形状の変化や化学変化について検討してきたが、第4章では、酸素ガスあるいはアルゴンガス低温プラズマ処理をうけて改質されたPET繊維が、樹脂やマトリックスに対して、接着性改良効果を発現するかどうか検討を加えた。即ち、4.2では、RF低温プラズマ処理に対する接着性改良効果を低温プラズマ処理条件から検討した。その結果、ガス種、真空度、放電出力及び油剤の有無等の条件により接着性改良効果が異なり、最適な処理条件があることがわかった。酸素ガスの場合が最も接着改良効果が大きく発現したが、この結果はすでに報告されているLawtonの結果と異なった。

ゴムと通常の加硫条件(150℃×30分)での接着性(初期接着力)は確かに改良されるが、低温プラズマ処理が厳しいと繊維表面のエッチングが進み、接着性が低下していく現象もみられた。恐らく、エッチングが進み過ぎたために、ウイークバウンダリーレイヤー(WBL層)の形成のためであろうと推定された。一方、PET繊維は高温時にゴム中に含まれているアミンや水により繊維表面が劣化することに起因すると推定されている耐熱接着力(180℃×60分加硫後の接着性で評価)が低下する欠点があるが、RF低温プラズマ処理ではこの欠点は改良されなかった。これは、低温プラズマ処理で改良される繊維表面は極表層だけであり、繊維内部まで改良されないために、ゴム中のアミンや水によりPET繊維表面が劣化すると、RFLとの界面接着力を保持することが出来ず、接着力が低下するものと考えられる。従って、RF低温プラズマ処理では初期接着力は改良されるが、耐熱接着力は改良されない。耐熱接着力の改良には別の手段を考える必要がある。

4.3では、MW低温プラズマ処理によるPET繊維の接着性改良について検討した。

MW低温プラズマ処理によって、非常に短時間処理で、RF低温プラズマ処理と同様に初期接着性改良効果が発現した。しかし、RF低温プラズマ処理と同様に耐熱接着力改良の効果は見られなかった。

耐熱接着性の改良には単なる低温プラズマ処理では限界があるように思われた。

第5章では、低温プラズマ処理を応用してPET繊維表面にナイロン6を溶融・蒸発させ、基板に付着させる、いわゆる高周波イオンプレーティング法(RFIP)によるPET繊維の表面改質法について述べた。ナイロン6繊維はゴム用RFLに対する反応性は極めて良好であり、ゴムとの接着性は優れている。その上、耐熱接着力も高い。それゆえに、高荷重のかかるトラックやバス用タイヤの補強繊維として適用されている。

従って、PET繊維表面に密着性よくナイロン6被膜を形成させることが出来れば、耐

熱接着性向上が期待できる。

先ず、5. 2では、RFIP法によって生成したナイロン6薄膜の構造と性質を調べた。アルミニウム箔やガラス板上に生成させた薄膜は、通常の真空蒸着法で生成させた付着物と異なり、架橋及び未架橋成分を含んだ殆ど無配向・低結晶性の低分子ナイロン6であることを、種々の解析法、即ち、FT-IR、熱分析、元素分析、溶媒に対する溶解性及びX線回折で明らかにした。

5. 3では、RFIP法によるナイロン6をPET繊維表面に生成させる条件を検討し、生成したナイロン6薄膜が基質であるPET繊維と密着性が良好であるかどうかを、アルカリ、酸及び溶媒に対する耐久性テストから明らかにすることを試みた。アルカリに対しては、PET繊維がアルカリに弱いため、PET繊維とナイロン薄膜の界面で剥離した。酸及び溶媒に対しては、良好な付着耐久性を示した。このようにナイロン表面を有するPET繊維とゴムとの接着性は、確かに、初期及び耐熱接着性とも極めて良好であった。

また、耐熱接着力測定後の破壊面は完全にゴムの凝集破壊であり、繊維側へのゴム付着(Rubber coverage)も良好であった。

以上、本論文においては、高分子物質の代表としてPETを選択し、低温プラズマ処理及びその応用としてRFIP法を行い、フィルム及び繊維の表面変化を中心にその挙動を把握し、改質された表面が、ゴムや樹脂などのマトリックスとの接着性改良に効果を発揮するかどうか、基礎的に検討し、数多くの知見が得られた。

現在、低温プラズマ処理技術は繊維及びフィルムの表面改質技術として各分野で精力的な研究が行われている。すでに、低温プラズマ処理技術は、冒頭にも述べたように、種々の分野で実用化が進んでいる。繊維の分野においても、その兆しは見られる。しかし、さらに、将来、汎用的な技術として定着させていくには、化学処理法に対する優位性を確立するとともに、反応のメカニズムを明らかにし、装置も含めて、プラズマの制御技術、特に均一性、再現性やエンジニアリング的な課題を解決していくことが重要である。

一方、低温プラズマ処理法の応用としてのRFIP法は繊維などの基質の機能性賦与及び改良に結びつく薄膜を形成させることが可能であり、応用範囲も広く、可能性の大きい将来技術と考えられる。特に、最近は力学的特性(高強力、高モジュラス、耐熱性)の向上を目的とした高性能繊維の開発が盛んである。開発された高性能繊維は力学的特性は優れていても、繊維表面が不活性である場合が多い。繊維が本来有する力学的な特性を損なわない方法としてのRFIP法は、未だ、基礎的な検討の域を出ないが、表面機能性を賦与する手法として期待される。

尚一層、この分野の地道な研究の継続が必要と考える。

論 文 リ ス ト

- 1) 高田 忠彦, 古川 雅嗣 ; “低温プラズマ処理によるPETフィルム表面の改質”
高分子論文集, **47**(3) 245 (1990)
- 2) 高田 忠彦, 古川 雅嗣 ; “低温プラズマ処理によるPETフィルム表面の変化”
繊維学会誌, **46**(4) 134 (1990)
- 3) 高田 忠彦, 古川 雅嗣 ; “MW低温プラズマ処理によるPETフィルムの表面改質”
日本接着学会誌, **26**(4) 135 (1990)
- 4) 高田 忠彦, 古川 雅嗣 ; “低温プラズマ処理によるPET繊維のSEMによる観察”
繊維学会誌, **46**(4) 142 (1990)
- 5) 高田 忠彦, 古川 雅嗣 ; “低温プラズマ処理によるPETタイヤコード繊維の接着性改良”
日本ゴム協会誌, **63**(4) 209 (1990)
- 6) 高田 忠彦, 古川 雅嗣 ; “高周波イオンプレーティングにより生成するナイロン薄膜の構造と性質”
高分子論文集, **47**(3) 237 (1990)
- 7) 高田 忠彦, 古川 雅嗣 ; “RFIPにより生成するナイロン薄膜によるPETタイヤコード繊維の接着性改良”
日本ゴム協会誌, **63**(4) 217 (1990)

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、終始御懇篤なる御指導、御鞭撻を賜りました広島大学工学部教授 須澤利郎博士に謹んで感謝の意を表します。

また、本論文の発表を許可して頂きました帝人株式会社取締役繊維企画管理部門長 瀧澤春樹氏に深く感謝の意を表します。

更に、いろいろ御配慮頂きました帝人株式会社監査役 石崎舜三氏（前繊維研究所長）、繊維研究所長 村瀬泰弘氏、第3研究室長 都解圭郎氏、関係各位に深く感謝致します。並びに、本研究を進めるにあたり、直接実験に協力して頂きました同繊維研究所主任研究員 古川雅嗣氏、第3研究室の皆様にお礼申し上げます。