

ナイロン及びポリエステルに対するプラズマジェット装置による表面改質

Surface Modification by Plasma-Jet™ system for Nylon and Polyester

南田正紀*1)、辻坂敏之*2)

Masanori MINAMIDA and Toshiyuki TSUJISAKA

放電電離気体を利用した表面処理技術は、水及び化学薬品を用いず乾式系で各種材料表面を改質することが可能であり、省エネルギー、低公害技術として注目されている。

本研究では、ナイロンおよびポリエステルの表面をプラズマジェット装置を使って表面処理後、接触角を測定することによって表面自由エネルギーの解析を行い、表面改質効果の検討をした。

表面自由エネルギーの成分のうち、分散力成分 γ_{dL} 、双極子成分 γ_{pL} の二つの成分は処理後も未処理の場合に比べてあまり大きくならないのに対し、水素結合成分 γ_{hL} は未処理の場合に比べてナイロンの場合で約4倍、ポリエステルで約10倍大きくなった。もともと、C=Oのカルボニル基による水素結合成分があるが、プラズマジェット装置で表面処理をすると、さらに多くのカルボニル基あるいはカルボキシ基が表面にできる。そのために、表面自由エネルギーの水素結合成分が大きくなったと考えられる。

1. 緒言

真空放電であるグロー放電や大気圧放電であるコロナ放電などで得られる、放電電離気体を利用した表面処理技術は、水及び化学薬品を用いず乾式系で各種材料表面を改質することが可能である。省エネルギー、低公害技術として注目されており、いくつかの報告がなされている¹⁾⁵⁾。

低温プラズマ処理は処理室を減圧する必要があり、装置にコストがかかりすぎるが、プラズマジェット装置 Plasma-Jet™ (COROTEC CORPORATION) は大気中で処理ができ、熱があまり発生せず、さらに通常のコロナ放電処理装置と違い、3次元立体の物質への処理が可能であるため、ニット等の表面に複雑な凹凸があるものにも処理が可能で

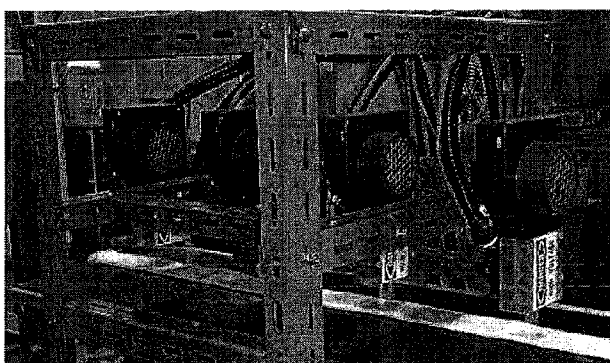


Fig.1 The Plasma-Jet™ system uses an electrical discharge (corona) to increase the surface wettability of three-dimensional plastic and metal products. It allows treatment of multiple surfaces and difficult configurations with superior, one-pass coverage, consistency and convenience.

ある。また、それらの理由により製造ラインへの導入も容易である。Fig.1にその装置を示した。

本研究では、プラズマジェット装置による表面改質状態を調べるため、後藤ら⁶⁾が酸素低温プラズマ処理で試みた方法と同じく、ポリエステル及びナイロンを処理前後の接触角を測定することによって表面自由エネルギー(表面張力)の解析を行い、表面改質効果の検討をおこなった。

2. 試料及び実験方法

2.1 表面処理

試料として厚さ3mmのナイロン(Nylon 6/6)の板状試験片、およびPETボトルより切り取ったポリエステルの板状試験片を用いた。プラズマジェット装置(COROTEC CORPORATION)を用い、照射ヘッドと試料間の距離を40mmに固定して、2秒間および5秒間、表面に照射を行った。

2.2 接触角測定

表面処理後、すぐに接触角計CA-X型(協和界面科学(株))で接触角を5点測定して平均をとった。測定には表面自由エネルギーが既知である水、ヨウ化メチレン、 α -プロモナフタレンの3種類の液体を用いた。

測定結果から、下記の拡張Fowkesの式にしたがって表面自由エネルギー γ_{SL} を算出した。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{dSL} + \gamma_{pSL} + \gamma_{hSL}$$

ここで、 γ_{dSL} 、 γ_{pSL} 、 γ_{hSL} は次の関係式で与えられる量である。

*1) 繊維技術チーム(現在 毛皮技術チーム) *2) 繊維技術チーム

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_{dSL}} \\ \sqrt{\gamma_{pSL}} \\ \sqrt{\gamma_{hSL}} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{29.1} & \sqrt{1.3} & \sqrt{42.4} \\ \sqrt{46.8} & \sqrt{4.0} & 0 \\ \sqrt{44.4} & \sqrt{0.2} & 0 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \gamma_{SL,W} \cdot \cos \theta_W \\ \gamma_{SL,M} \cdot \cos \theta_M \\ \gamma_{SL,N} \cdot \cos \theta_N \end{pmatrix}$$

- $\gamma_{SL,W}$: 水の表面張力
- $\gamma_{SL,M}$: ヨウ化メチレンの表面張力
- $\gamma_{SL,N}$: プロモナフタレンの表面張力
- γ_{SL} : 固液界面での表面自由エネルギー

添字 d は分散力成分、p は双極子成分、h は水素結合成分を示す⁷⁾。

3. 実験結果および考察

ナイロン(ブランク、2秒処理、5秒処理)の水、ヨウ化メチレン、 α -プロモナフタレンでの接触角測定結果および表面自由エネルギーの解析結果をTable1に示す。また、Fig.2に、処理したナイロンの表面自由エネルギーを分散力成分、双極子成分、水素結合成分に分けて比較したグラフを示す。処理時間が増えると接触角は水、ヨウ化メチレン、 α -プロモナフタレンのいずれも小さくなっており表面がぬれやすくなるのがわかる。ナイロンの表面自由エネルギーは処理時間を長くするにつれて大きくなるのがわかるが、成分に分けて見ると、分散力成分 γ_{sd} 、

Table 1 Contact angle and Surface forces of 66Nylon samples (mN/m)

	Sample	Contact angle θ (°)	γ_{sd}	γ_{sp}	γ_{sh}	γ_s	W_{SL}	γ_{SL}
Water	66Nylon(blank)	70.0	38.2	0.5	5.1	43.8	97.7	18.9
	66Nylon(2sec.)	33.7	43.1	1.4	21.1	65.6	133.3	5.1
	66Nylon(5sec.)	32.2	43.1	1.8	21.6	66.5	134.4	4.9
Methylene iodide	66Nylon(blank)	43.9	38.2	0.5	5.1	43.8	87.4	7.2
	66Nylon(2sec.)	30.5	43.1	1.4	21.1	65.6	94.6	21.8
	66Nylon(5sec.)	29.1	43.1	1.8	21.6	66.5	95.2	22.1
α -bromonaphthalene	66Nylon(blank)	30.6	38.2	0.5	5.1	43.8	83.0	5.4
	66Nylon(2sec.)	9.8	43.1	1.4	21.1	65.6	88.5	21.7
	66Nylon(5sec.)	8.7	43.1	1.8	21.6	66.5	88.7	22.4

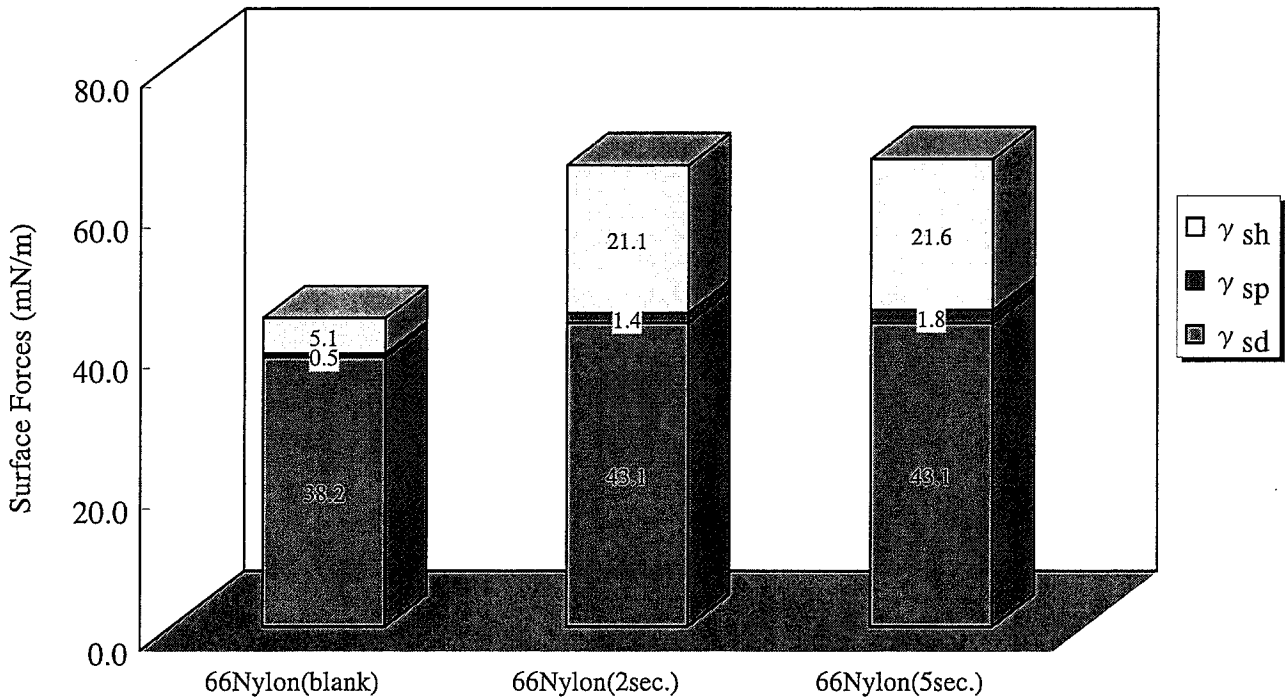


Fig.2. Surface Forces of 66Nylon, 66Nylon treated by Plasma-Jet™ for 2 seconds, and 66Nylon treated by Plasma-Jet for 5seconds. After Plasma-Jet treating, hydrogen bond component of surface forces becomes big.

Table 2 Contact angle and Surface forces of Polyester samples (mN/m)

	Sample	Contact angle θ (°)	γ_{sd}	γ_{sp}	γ_{sh}	γ_s	W_{SL}	γ_{SL}
Water		75.4	41.6	1.9	2.0	45.5	91.1	27.2
	Polyester(2sec.)	28.0	43.1	1.9	23.5	68.5	137.1	4.2
	Polyester(5sec.)	21.5	43.2	2.3	25.8	71.3	140.5	3.6
Methylene iodide		32.3	41.6	1.9	2.0	45.5	93.8	2.5
	Polyester(2sec.)	28.8	43.1	1.9	23.5	68.5	95.3	24
	Polyester(5sec.)	27.2	43.2	2.3	25.8	71.3	96	26.1
α -bromonaphthalene		17.3	41.6	1.9	2.0	45.5	87.2	2.9
	Polyester(2sec.)	8.4	43.1	1.9	23.5	68.5	88.7	24.4
	Polyester(5sec.)	6.1	43.2	2.3	25.8	71.3	88.9	27.0

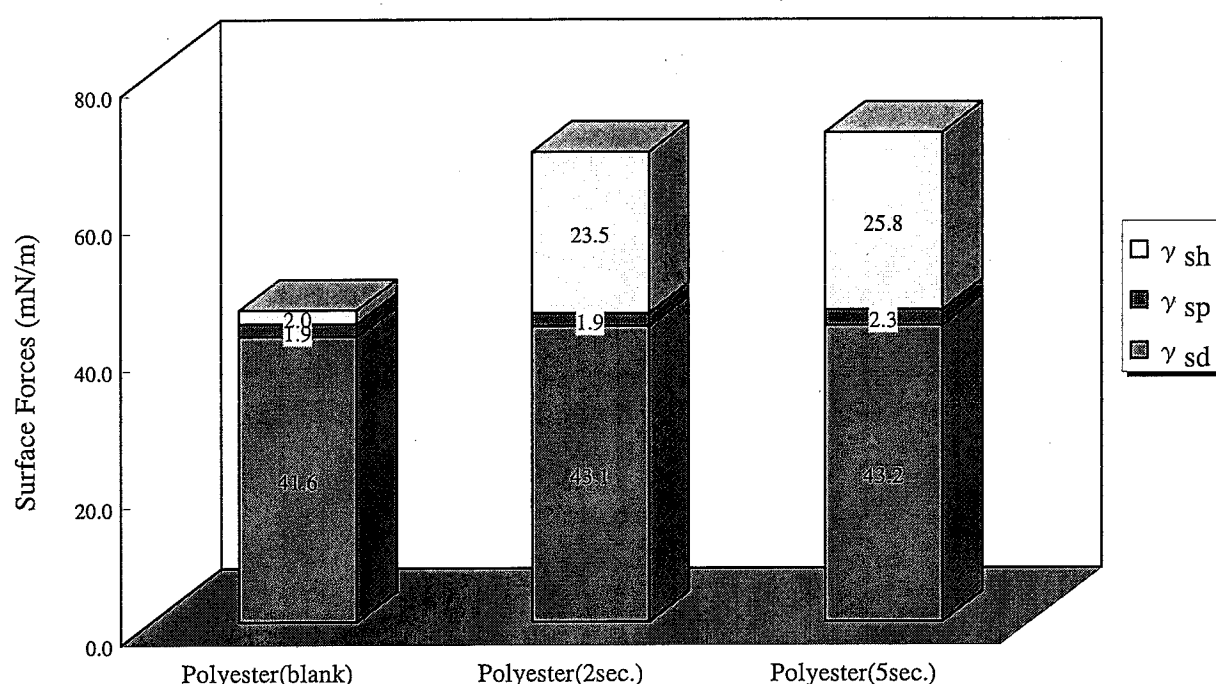


Fig.3. Surface Forces of Polyester, Polyester treated by Plasma-Jet™ for 2 seconds, and Polyester treated by Plasma-Jet for 5seconds. After Plasma-Jet treating, hydrogen bond component of surface forces becomes big.

双極子成分 γ_{sp} の二つの成分はあまり大きくならないのに比べ、水素結合成分 γ_{sh} はブランクに比べ約4倍に大きくなっているのがわかる。ナイロンは、C=Oのカルボニル基とN-Hによる水素結合成分を有するが、プラズマジェットで表面処理をすると、さらに多くのカルボニル基あるいはカルボキシ基が表面にできるため表面自由エネルギーの水素結合成分が大きくなったと考えられる。

ポリエステル(ブランク、2秒処理、5秒処理)の水、ヨウ化メチレン、 α -プロモナフタレンでの接触角測定結果および表面自由エネルギーの解析結果をTable2に示す。また、Fig.3に、処理したポリエステルの表面自由エネルギーを分散力成分、双極子成分、水素結合成分に分けて比

較したグラフを示す。ナイロンの場合と同じく、処理時間が増えると接触角は水、ヨウ化メチレン、 α -プロモナフタレンのいずれも小さくなっていて表面がぬれやすくなるのがわかる。表面自由エネルギーもナイロンと同じく、処理時間を長くするにつれて大きくなり、成分に分けて見ても、分散力成分 γ_{sd} 、双極子成分 γ_{sp} の二つの成分はあまり大きくならないのに比べ、水素結合成分 γ_{sh} はブランクに比べ10倍にも大きくなっている。ポリエステルの場合、分子間の水素結合はほとんどないが、カルボニル基がプラズマジェットの処理でカルボキシ基となり、COOHのC=OとO-Hの水素結合が分子間でできると考えられる。これは、酸素低温プラズマ処理した場合のESCA分析の結

果が報告されているが⁶⁾、大気中のプラズマジェット装置による処理でもそれと同じと考えられる。

4. 結 言

ナイロンおよびポリ エステルのプラズマジェット装置による表面改質効果の評価を表面自由エネルギーの解析によって検討した結果は次のとおり要約される。

- (1) 表面改質効果の程度は、表面自由エネルギーの変化の大きさによって評価できる。
- (2) プラズマジェット装置による処理では、2 秒というごく短時間の処理で表面は十分改質され、濡れ性が良くなる。
- (3) 表面自由エネルギーの水素結合成分が特に変化することから、表面での化学変化は、カルボニル基やカルボキシ基の形成であると推測できる。

参考文献

- 1) T. Hirotsu, T. Masuda, Y. Matsumura, M. Takahashi, J. Photopolym. Sci. Technol., 10(1), 123(1997).
- 2) 辻坂敏之, 広津敏博, 奈良県工業技術センター研究報告, No.25,1-4 1999)
- 3) 広津敏博, 辻坂敏之, 倉橋昌大, 繊維学会予稿集, G-176(1999)
- 4) 解野誠司, 近畿地方公設試テクノリサーチコンファレンス'99要旨集, 13-16(1999)
- 5) 田原充, 近畿地方公設試テクノリサーチコンファレンス'99要旨集, 25-28(1999)
- 6) 後藤徳樹, 脇田登美司, 田中逸雄, 繊維学会誌, 46, 197(1990)
- 7) 協和界面科学株式会社; EGS3技術資料(理論編), p.28(1993)