

# 大気圧プラズマによるプラスチックシートの表面改質 およびその濡れ性による評価

原 茂太\*・茶 本 政 直\*\*・吉 田 康 平\*\*

## Surface modification of some plastic resin sheets by an Ar-O<sub>2</sub> glow plasma and evaluation of the surface by wettability measurements

Shigeta Hara, Masanao Cyamoto, Kohei Yoshida

Contact angle was measured for some liquids(water, glycerol, formamide, methlene iodide etc.) on PMMA,(Pholymethylmetacrylate)and PET(Polyethylenetelephthalate)sheets, before and after Ar-O<sub>2</sub> glow plasma treatments. Analysis, based on the modified Fowkes Equation, reveals that the plasma treatment contributes to increase the surface energy, especially to enhance the non-dispersion (polar and hydrogen bonding) component on PMMA and PET sheet surface.

### 1. はじめに

プラズマ化した気体をプラスチックシート表面に照射すると、水滴との濡れ性が著しく向上することが報告されている<sup>(1)</sup>。水滴との濡れ性の改善は、接着プロセスにおいて、接着強度の向上に寄与することが知られており、実用的な観点からも興味深い。大気圧プラズマ処理による濡れ性向上には、固体表面の清浄化も考えられるが、その機構については不明なことが多い。他方、固体最表面のわずかな変化を調べる方法として、固-液間の濡れ性測定が有効なることが知られている<sup>(2)</sup>。前報<sup>(3)</sup>では、ポリアミド (PA) と塩化ビニル (PVC) シートに対する大気圧プラズマ処理の効果を濡れ測定から、Fowkes の考え方<sup>(4)</sup>により解析した結果、PA および PCV 表面への Ar-O<sub>2</sub> ガスプラズマの照射は、これら固体表面の表面エネルギーを増加させ水滴との濡れ性を改善に寄与し、特に非分散成分 (分極成分+水素結合成分) の寄与が著しく向上することを示した。

本報は、この研究手法を改良し、大気圧プラズマ処理の効果をアクリル(Pholymethylmetacrylate, PMMA,) およびポリエチレンテレフタレート(Polyethylenetelephthalate, PET)シートについて調べたものである。

### 2. 実験

#### 2. 1 測定原理

Fowkes は相 1 と相 2 が接して界面が構成される場合、界面張力  $\gamma_{12}$  は次式で表されると考えた<sup>(4)</sup>。

$$\gamma_{12} = (\gamma_1 - \Delta\gamma) + (\gamma_2 - \Delta\gamma) = (\gamma_1 + \gamma_2) - 2\Delta\gamma \quad (1)$$

2 相間に働く付着の仕事  $W_{ad}$  は、2 相の表面張力の総和と界面張力の差で定義されることから、式(2)が示すように相が接する時に、各々の界面が緩和される事により生ずるエネルギーに等しいこととなる。

$$W_{ad} = (\gamma_1 + \gamma_2) - \gamma_{12} = 2\Delta\gamma \quad (2)$$

今、表面張力  $\gamma$  が、分散力成分  $\gamma^d$  とそれ以外の成分  $\gamma^x$  より構成されている場合、分散力成分に関する緩和量  $\Delta\gamma^d$  については、Fowkes は、相 1, 2 で表面張力を構成する成分  $\gamma_1, \gamma_2$  の中で分散力成分  $\gamma_1^d$  と  $\gamma_2^d$  の

\* 機械工学科 \*\* 機械工学科学学生

幾何平均で表されると考えた。ところで、(2) 式で定義される付着の仕事  $W_{ad}$  は、Young の式と組合すと (3) 式に示すように固体基板と液滴の示す接触角  $\theta$  の測定と液滴の表面張力から求めることが出来る。

$$W_{ad} = \gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} \quad (3)$$

そこで、固体および液体の表面張力  $\gamma_s, \gamma_l$  を構成する成分が分散力のみの場合、付着の仕事を測定すれば、固体の表面張力  $\gamma_s$  は、式 (3) で求めることが可能となる。

その後、北崎と畑<sup>(5)</sup> は、表面張力を構成成分するとして、分散力成分  $\gamma^d$ 、分極成分  $\gamma^p$  および水素結合成分  $\gamma^h$  を含む系に対して式 (3) を拡張して、拡張 Fowkes の式 (6) を提案した。

すなわち、相 1, 2 の表面張力が次式のように、分散力、分極、水素結合成分の和で与えられるとすると、

$$\gamma_1 = \gamma_1^d + \gamma_1^p + \gamma_1^h \quad (5)$$

$$\gamma_2 = \gamma_2^d + \gamma_2^p + \gamma_2^h \quad (5')$$

2 相界面における界面張力  $\gamma_{12}$  は、

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} - 2\sqrt{\gamma_1^h \gamma_2^h} \quad (6)$$

測定可能な 2 相間の付着の仕事  $W_{12}$  は、式 (7) のようになる。

$$W_{12} = \gamma_l(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} + 2\sqrt{\gamma_1^h \gamma_2^h} \quad (7)$$

そこで、液体の表面張力  $\gamma_l$  を構成する成分  $\gamma_l^d, \gamma_l^p, \gamma_l^h$  が既知の 3 種以上の液滴の固体基板上での接触角  $\theta$  の

測定を行うと、固体基板の表面張力を構成する成分  $\gamma_s^d, \gamma_s^p, \gamma_s^h$ 、およびその総和としての固体基板の表面張力

$\gamma_s$  を推定することが可能となる。

## 2. 2 固体基板上液滴の接触角測定

接触角測定は、水平に置かれた固体基板上に、表面張力とその構成成分が既知の数種の液体を定量ピペット (エッペンドルフ社製) を用いて 0.1ml 滴下し、その形状を CCD カメラによりコンピューター取り込み、画像解析する方法によった。接触角の決定には、得られた接触角が  $90^\circ$  以上では Laplace の式、 $90^\circ$  から  $30^\circ$  の間では Dorsey の式に基づく画像解析ソフトを利用し、 $30^\circ$  以下の場合は液滴の形状が球体的一部分であると仮定し、基板と液滴とが接する長さ(2X)および基板から液滴の頂点までの距離(Z)を測定し、式(8)より接触角  $\theta$  を求めた。

$$\cos \theta = (x^2 - z^2) / (x^2 + z^2) \quad (8)$$

## 2. 3 大気圧プラズマ処理

固体基板の大気圧プラズマ処理には、Ar-O<sub>2</sub> 混合ガスプラズマを使用する大気圧プラズマ洗浄装置 (松下電工製 Aiplasma 装置) を用いた。その詳細は前報で示した。Ar (1580cc/s) + O<sub>2</sub> (20cc/s) 混合ガスは、石英反

応管(内径 5mm  $\phi$ )内で高周波(15.56MHz, 150W)により低温プラズマ化され、石英反応管先端から噴出される。プラズマジェット先端に置かれた被処理物は、XY 方向に夫々200mm 迄移動可能なテーブル上で処理された。プラズマのスポット径は約 10mm である。基板の 50mm x 50mm の範囲が 20mm/s の処理速度で 1 回、2 回、3 回と繰り返し処理された後、種々の液体を滴下し、接触角の測定を行った。

## 2. 1 固体基板試料および液体試料

固体基板には、市販アクリル(PMMA)板および、PET 板を 25 mm x 25 mm に切断して使用した。実験に際し、大気圧プラズマ処理前には、特別な表面処理は行わなかった。

液体試料として、蒸留水、グリセリン、ホルムアミド、ジヨードメタン、ヘキサデカン、n-ノナン、および無水エタノール(以上試薬特級)の7種類を用いた。また、固体の表面解析に用いる液体試料の表面張力を構成する成分としては、畑らにより与えられた表1の値<sup>(5)</sup>を採用した。また、純水-エタノール混合溶液については、Dann による値<sup>(6)</sup>を採用した。

表1 液体試料の表面張力を構成する成分<sup>(5)</sup>

試料液体	表面張力 $\gamma_l$	分散力成分 $\gamma_l^d$	非分散力成分 $\gamma_l^x$
純水	72.8 mN/m	29.1 mN/m	43.7 mN/m
ジヨードメタン	50.8	46.8	4.0
ホルムアミド	54.6	31.5	23.1
ヘキサデカン	27.6	27.6	0
n-ノナン	22.9	22.9	0
グリセリン	63.4	37.4	26.0

## 3. 測定結果

### 3. 1 水-エタノール混合溶液と基板材料との接触角

接触角の測定に先立ち、大気圧プラズマ処理による表面変化が、時間経過によりどのように変化するか調べた。表2には、プラズマ処理を行った PET 基板上の水滴の示す接触角の時間変化を示している。このように、大気圧プラズマ処理の効果は、大気中に 10 分保持後においてもそのまま保たれていることが分かった。

表2 大気圧プラズマ処理した PET 板上の水滴の接触角の時間変化

経過時間(分)	0	10	20	60
接触角( $^{\circ}$ )	18	18	20	20

そこで、全測定は、プラズマ処理後 10 分以内に行うこととした。表3は、PET 板をプラズマ処理した場合の水滴の接触角の変化を示す。プラズマ処理が接触角の低下に大きく寄与していることが分かる。さらに処理回数を増すと、接触角は緩やかに減少するが、回数を増すと外見上の表面の変化が認められたので、処理回数は3回までとした。

表3 大気圧プラズマ処理による PET 板上の水滴の接触角

処理回数	処理前	1 回	2 回	3 回
接触角( $^{\circ}$ )	60	28	24	18

図2には、水-エタノール混合液体を用いて得られた PET および PMMA についての Zisman plot を Dann の結果<sup>(6)</sup>と対比し示す。この方法で得られた処理前試料の臨界表面張力は 26.9mN/m(PET)、26.3mN/m(PMMA)となった。この値は、Dann の報告値、27.0mN/m(PET)および 26.3mN/m (PMMA)<sup>(6)</sup>とよく一致している。他方、大気圧プラズマ処理を行うと臨界表面張力は、51.3mN/m(PET)および 39.9mN/m(PMMA)と増大した。

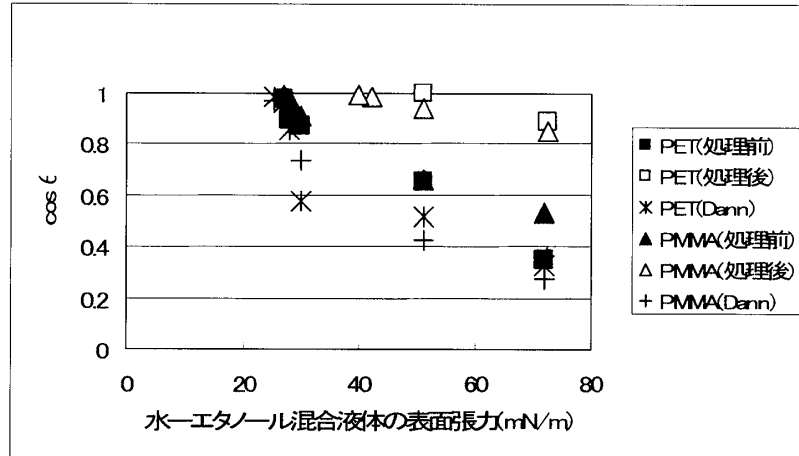


図2 水-エタノール混合液体と PMMA、PET 板との接触角

水-エタノール系で表面張力の構成成分の組成依存性が既知であれば、式(7)を利用し回帰分析を行うと、プラズマ処理前後での固体表面の表面張力と構成成分の変化を調べることができる。しかし、水-エタノール系では、エタノール濃度の0%から90%の増加に伴う非分散力成分の変化は50.2mN/mから6.8mN/mと大きい、分散力成分の変化は22.0mN/mから17.2mN/mと小さいので、式(7)の回帰分析結果には大きな誤差が生じた。そこで、Good-Girafalco-Fowkes-Youngの式(8)から<sup>(7)</sup>、固体の表面張力を構成する分散力成分のみを推算した。

表4 プラズマ処理前後における試料基板と測定液体間の接触角

固体試料	ポリメチルメタクリレート(PMMA)				ポリエチレンテレフタレート(PET)			
処理回数	処理前	1回	2回	3回	処理前	1回	2回	3回
純水	58°	41°	37°	28°	60°	28°	24°	19°
グリセリン	51	34	20	19	66	22	8	7
ホルムアミド	46	39	28	15	58	39	12	0
ジヨードメタン	27	25	27	19	25	17	17	15
ヘキサデカン	0	0	0	0	0	0	0	0
n-ノナン	0	0	0	0	0	0	0	0
固体試料	ポリ塩化ビニル(PVC)				ナイロン 66(PA)			
処理回数	処理前	1回	2回	3回	処理前	1回	2回	3回
純水	61, 67°	14, 12°	13, 17°	14, 14°	56, 42°	21, 26°	6, 8°	4, 9°
グリセリン	67, 67	16, 11	12, 15	14, 13	70, 55	3, 4	5, 3	3, 2
ホルムアミド	59, 60	7, 6	6, 6	4, 6	55, 14	5, 7	2, 4	0, 1
ジヨードメタン	7, 12	7, 5	6, 7	8, 7	6, 6	6, 3	0, 3	0, 0
ヘキサデカン	3, 9	0, 0	0, 0	0, 0	2, 2	1, 0	2, 0	0, 0
n-ノナン	0, 4	0, 0	0, 0	0, 0	3, 0	0, 0	0, 0	0, 0

$$\sqrt{\gamma_l^d} = \frac{(\cos \theta + 1) \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_s^d}} \quad \gamma_s^d = \frac{\gamma_l^2}{\gamma_l^d} \quad (\theta = 0^\circ) \quad (8)$$

計算結果によれば、分散力成分の値は、処理前では41.5mN/m(PET)および40.0mN/m(PMMA)であり、文献値42.7mN/m(PET)、42.4mN/m(PMMA)<sup>(5)</sup>に大略一致する。プラズマ処理を行うとこの値は130mN/m(PET)、

85mN/m(PMMA)へと増すが、推算精度は、 $\gamma_l$ と $\gamma_l^d$ の値の精度に大きく依存する。そこで、表1の液体と試料との接触角の測定を行うこととした。その結果を以前に報告した<sup>(3)</sup> PVCとPAのそれとともに表4に示す。いずれの固体試料についても、大気圧プラズマ処理によって測定液体との接触角は大きく減少する。測定液体としてヘキサデカンやn-ノナンを用いた場合、処理前でも接触角はほぼ $0^\circ$ に近い。これら液体は表面張力を構成するのは分散力のみであることから、いずれの固体試料についても表面を構成する分散力成分は処理前においても27.6mN/m以上であろうと推察される。

### 3. 考察

#### 4. 1 付着の仕事

付着の仕事  $W_{ad}$  は、2相が界面を構成して後、再度元の2相に分離するために必要な仕事と定義され、接着プロセスにおいては接着強度に関わる重要な指標である。図3には、 $W_{ad}$ のプラズマ処理による変化を示す。分散成分のみよりなるヘキサデカン、n-ノナンや非分散成分の小さなジヨードメタンでは、プラズマ処理前後での  $W_{ad}$  の変化は小さい。純水、グリセリン、ホルムアミドのように非分散成分を多く含む液体では、処理前後の  $W_{ad}$  の変化が大きいことが分かる。これは、Ar- $O_2$  プラズマを照射すると固体のプラスチック表面の非分散成分（分極および水素結合成分）が増加する方向で改質されることを意味している。

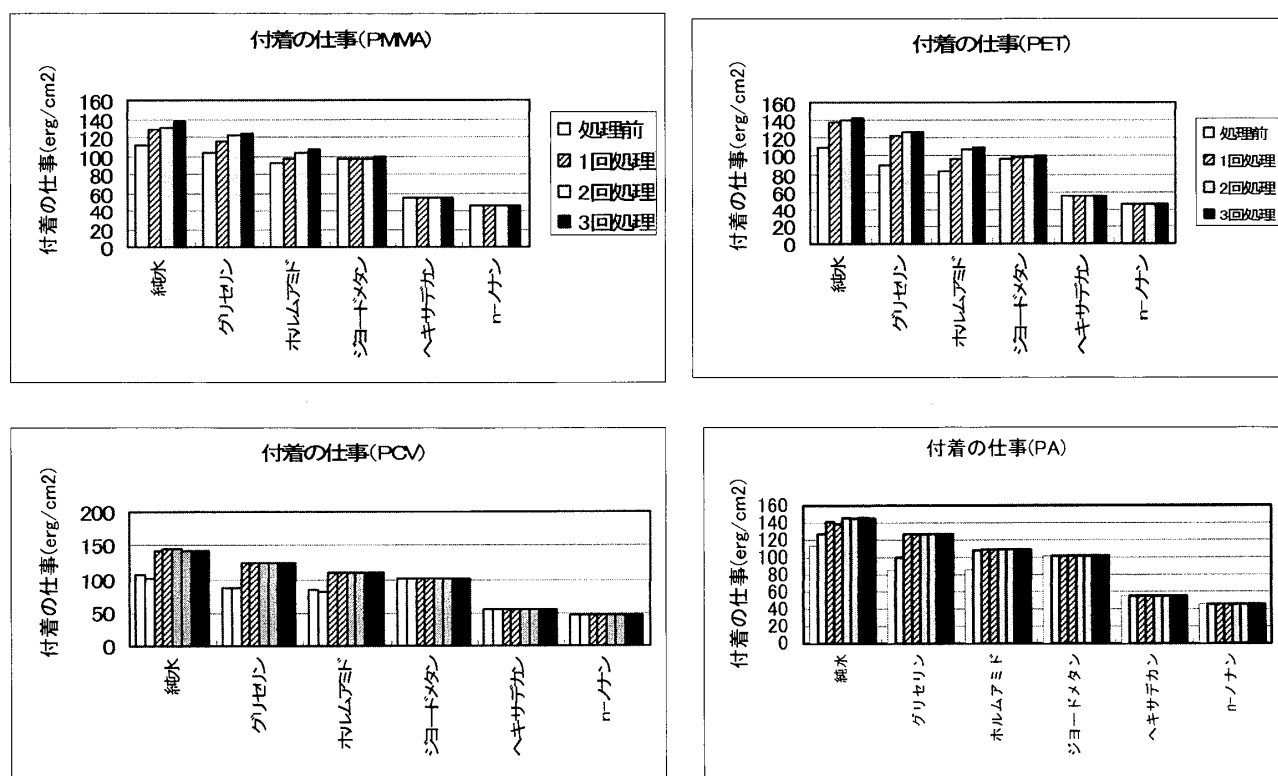


図3 大気圧プラズマ処理による付着の仕事  $W_{ad}$  の変化

#### 4. 2 プラズマ照射による固体の表面構成成分の変化

式(7)を利用して、固体表面を構成する分散成分と非分散成分を分離し定量した結果を図4に示す。また、表5には、本測定で得られた表面張力の値を北崎と畑による報告値<sup>(5)</sup>と対比して示す。

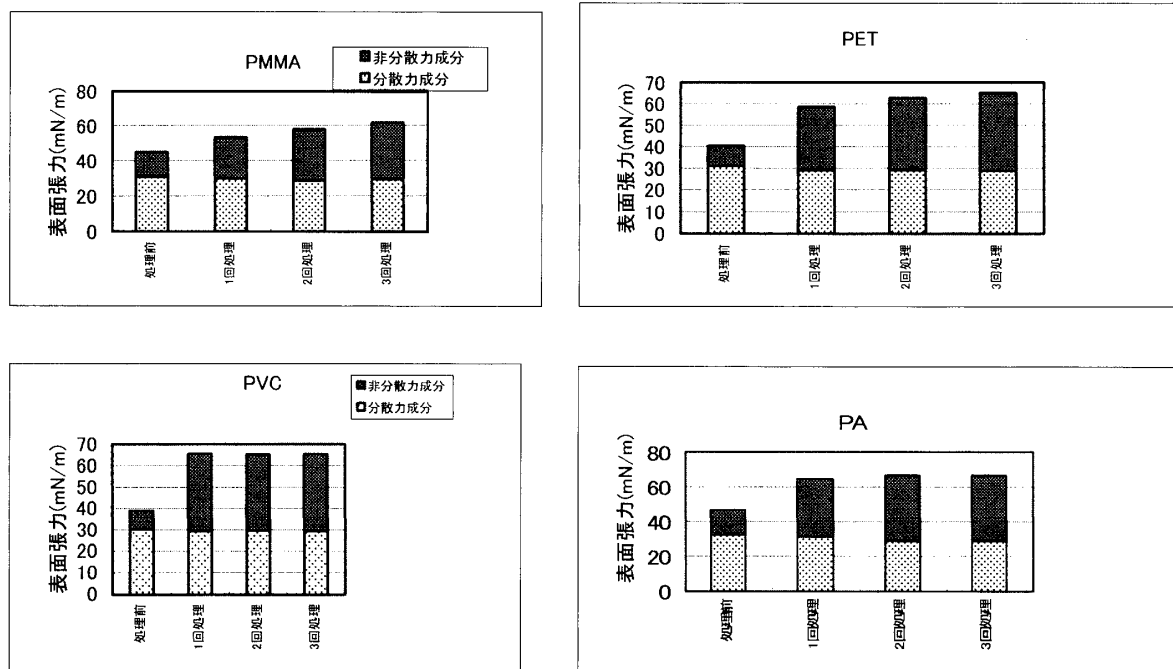


図4 大気圧プラズマ処理による固体表面を構成する成分の変化

大気圧プラズマ処理を行うと高分子固体表面の表面張力が増加し、水滴との濡れ性は改善する。本解析結果は、この効果が表面層における非分散力成分(分極と水素結合成分)の増加に起因することを強く示唆している。

表5 固体試料の表面張力構成成分 (単位: mN/m)

本研究	PMMA		PET		PVC		PA	
	$\gamma^d$	$\gamma^d + \gamma^s$	$\gamma^d$	$\gamma^d + \gamma^s$	$\gamma^d$	$\gamma^d + \gamma^s$	$\gamma^d$	$\gamma^d + \gamma^s$
処理前	31.0	44.9	31.1	40.3	30.2	38.2	31.7	46.3
処理後	29.4	61.6	28.9	65.1	29.4	65.4	29.3	66.8
北崎、畑	PMMA	PMMA	PET	PET	PVC	PVC	PA	PA
	$\gamma^d$	$\gamma^s$	$\gamma^d$	$\gamma^s$	$\gamma^d$	$\gamma^s$	$\gamma^d$	$\gamma^s$
無処理	43.7	44.0	42.7	43.8	43.7	44.0	42.0	46.5

### 3. まとめ

プラズマ化したアルゴン-酸素混合ガスによって、アクリル(PMMA)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、塩化ビニル(PVC)、ナイロン(PA)などの一連のプラスチック板を処理し、いくつかの液体を用いて処理前後の接触角変化を測定した。拡張Fowkes式にしたがって解析した結果、プラズマ処理によってプラスチック板表面を構成する非分散力成分(分極成分や水素結合成分)の増加により、プラスチック板の表面自由エネルギー(表面張力)が増加し、分極成分を含む液体との濡れが促進されることが分かった。

- 参考文献 (1)相馬他: 松下電工技報, Nov.(2002)p61 (2)K.Nogi, et.al: Acta.Mater. 46(1998)p28  
 (3)原, 中村, 久保: 福井工大研究紀要, 37(2007)p103 (4)F.M.Howkes: Ind.Eng.Chem.56(1964)p40  
 (5)北崎, 畑: 日本接着協会誌, 8(1972)p131 (6)J.R.Dann: J.collid.Interface.Sci, 32(1970)p302  
 (7)R.J.Good: "Contact Angle, Wettability and Adhesion, (1964) [Am.Chem.Soc]

(平成 20 年 4 月 3 日受理)