

ポリアミド(PA)およびポリ塩化ビニル(PVC)表面の大気圧プラズマ処理とその液体との濡れ測定による評価

原 茂太*・中村 亮之**・久保 仁**

Modification of Polyamide (PA) and Polyvinyl Chloride (PVC) surface by an Ar-O₂ atmospheric glow plasma treatment and evaluation by wettability measurement of some liquids on the modified surface

Shigeta Hara, Takayuki Nakamura, Hitoshi Kubo

Contact angle was measured for some liquids on Polyamide (PA) or Polyvinyl Chloride (PVC) sheet by a sessile drop method, before and after Ar-O₂ atmospheric glow plasma treatment. Contact angle for water, glycerol as well as formamide on both PA and PVC sheet, was remarkably decreased after the plasma treatment. The dispersion and non-dispersion (polar and hydrogen bond) component of surface energy were estimated, on the Owens and Wendt's assumption for the work of adhesion at liquid-solid interface. It reveals that the treatment increases conspicuously the non-dispersion terms of PA and PVC surface.

1. はじめに

固体表面を液体が濡らす現象は、表面のわずかな変化によって大きく影響される。そこで、濡れ現象の変化を利用して、固体最表面のわずかな変化を追及することが可能となる⁽¹⁾。前報では⁽²⁾、代表的な撥水性の材料である PTFE(テフロン)シート上での水滴の濡れ性が、表面活性成分の添加によって水滴の表面張力を変化させた場合、どのように影響するかを報告した。この場合、表面活性成分の濃度を変化させると、接触角は大きく減少するが、固体基板と液体間の付着の仕事は、ほとんど変化しないことが明らかとなった。このように、固体上を液体が濡らす現象は、測定が容易であるが、固体表面についての多く有用な情報を与える。

最近、プラスチック、ガラス、金属などの固体表面を大気圧プラズマクリーニング処理を施すと、水滴との濡れ性が向上するとの報告がある⁽³⁾。その詳細は不明であるが、プラズマ処理が、固体表面に何らかの影響を与える興味深い現象である。本報では、大気圧プラズマ表面クリーニング装置を用いてポリアミド (PA, ナイロン) や ポリ塩化ビニル (PVC) シート表面を処理し、固体表面の変化を濡れ挙動から調べたものである。

2. 実験

2. 1 実験原理

Fowkes は、式 (1) で示すように表面張力 γ を分散力成分 γ^d とそれ以外の成分 γ^x との和で表すことができると考えた⁽⁴⁾。

* 機械工学科 ** 機械工学科学生

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^x \quad (1)$$

この考えを拡張して Owens と Wendt⁽⁵⁾は、相 1 と相 2 との界面においては各相を構成する分散力成分と非分散力（分極および水素結合）成分の幾何平均に見合うエネルギー緩和が起こると考えた。すなわち、2 相間の界面張力 γ_{12} は式 (2) で与えられるとした。

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

ところで、2 相間の付着の仕事 W_{12} は式 (3) で定義されることから、式 (3') が成立する。

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3)$$

$$W_{12} = 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + 2\sqrt{\gamma_1^x \gamma_2^x} \quad (3')$$

固体と液体間の付着の仕事 W_{12} は、表面張力 γ_θ が既知の液体を固体基板に滴下し、接触角 θ を測定すれば、ヤング・デュプレの式 (4) により求めることが出来る値である。

$$W_{12} = \gamma_\theta (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

そこで、表面張力値およびそれを構成する分散力成分と非分散力成分が既知である幾つかの液体を固体基板上に滴下し、接触角 θ を測定して式 (4) より付着の仕事を求めると、式 (3') から固体基板の表面を構成する成分を計算できることとなる。

2. 1 実験装置および方法

実験は、大気圧プラズマによる基板表面の処理プロセス、および基板上に滴下した液滴形状から接触角を求めるプロセスよりなっている。

2. 1. 1 接触角の測定装置

固体基板上の液滴の接触角測定装置の概略を図 1 に示す。

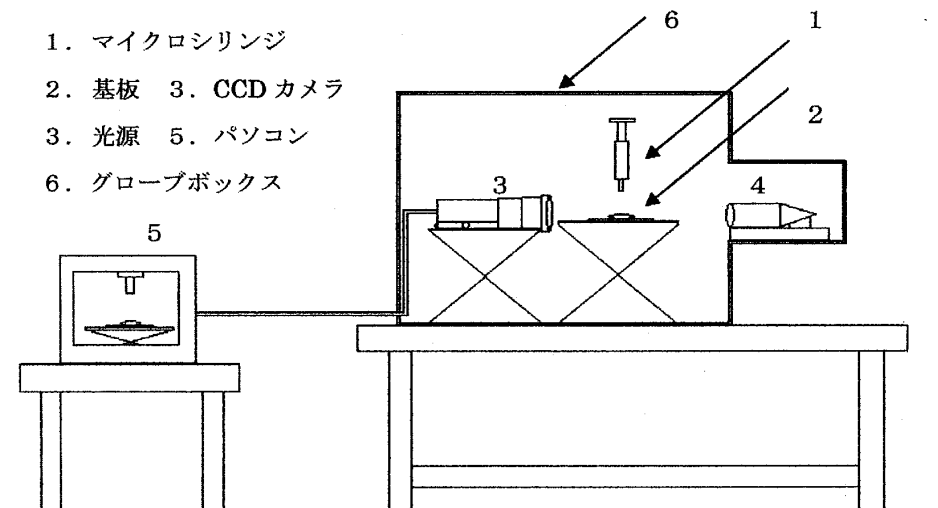


図 1 液滴の接触角測定装置

接触角測定では、水平に置かれた基板上に液体試料を注射器で 0.1ml 滴下し、形成される液滴形状を CCD カメ

ラで撮影し、画像解析ソフト Photoshop を利用し、液滴の輪郭を (X, Z) 座標点に変換する。ついで、Laplace および Dorsey の式に基づいた表面張力解析用のコンピュータプログラム⁽⁵⁾に液滴の輪郭の座標点を入力し、接触角を算出した。得られた接触角と液体の表面張力値を用い近藤の開発した解析ソフト⁽⁶⁾によって、大気圧プラズマ処理前後における PA および PVC シートの臨界表面張力と表面張力を構成する分散力成分と非分散力成分の変化を求めた。

2. 1. 2 大気圧プラズマ処理装置

固体基板の大気圧プラズマ処理には、Ar-O₂ 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。その概要を図 2 に示す。

アルゴン流量 1580cc/s、酸素流量 20cc/s で混合した

ガスは 15.56MHz, 150W の高周波を印加した内径 5mm

の石英製の反応管に導入させ低温プラズマ化され、

反応管先端から噴出される。プラズマジェット

の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におかれ処理される。本実験

条件では、プラズマジェットは約 10mm のスポット径

を有し、処理プログラムにより基板上 50mm×50mm の

範囲を 20mm/s の処理速度で、1 回、2 回または

3 回処理した後に接触角の測定を行った。

2. 2 固体基板試料

固体基板の試料としては、市販のナイロンシート

(厚さ：0.5mm)および塩ビシート(厚さ：5mm)である。

図 2 大気圧プラズマ処理の概略図

これらシートから 20・40mm 角の試片を切り出して大気圧プラズマ処理を行い測定に用いた。

2. 3 滴下用液体試料

液体試料として、蒸留水（高速液体クロマトグラフ用試薬）、グリセリン（分子生物学研究用試薬）、ホルムアミド、ジヨードメタン、ヘキサデカン、n-ノナン（以上試薬特級）の 6 種類を用いた。

表 1 液体試料の表面張力を構成する成分⁽⁷⁾

試料液体	表面張力 γ_l mN/m	分散力成分 γ_{dl} mN/m	非分散力成分 γ_{pl} mN/m
蒸留水	72.8	21.8	51.0
ジヨードメタン	50.8	50.8	0
ホルムアミド	58.2	39.5	18.7
ヘキサデカン	27.5	27.5	0
n-ノナン	22.7	22.7	0
グリセリン	64.0	34.0	30.0

3. 測定結果

ポリアミド(PA)シート上に純水の液滴を滴下した場合の形状を図3に示す。無処理の場合の接触角 θ はシリーズAでは 55.7° 、シリーズBでは 42.4° である。この値は、従来の報告値 70° ⁽⁸⁾、 60.6° ⁽⁹⁾よりわずかに小さい。3回の大気圧プラズマ処理を繰り返すとシリーズAでは 3.6° 、Bでは 8.6° と大きく接触角は減じた。

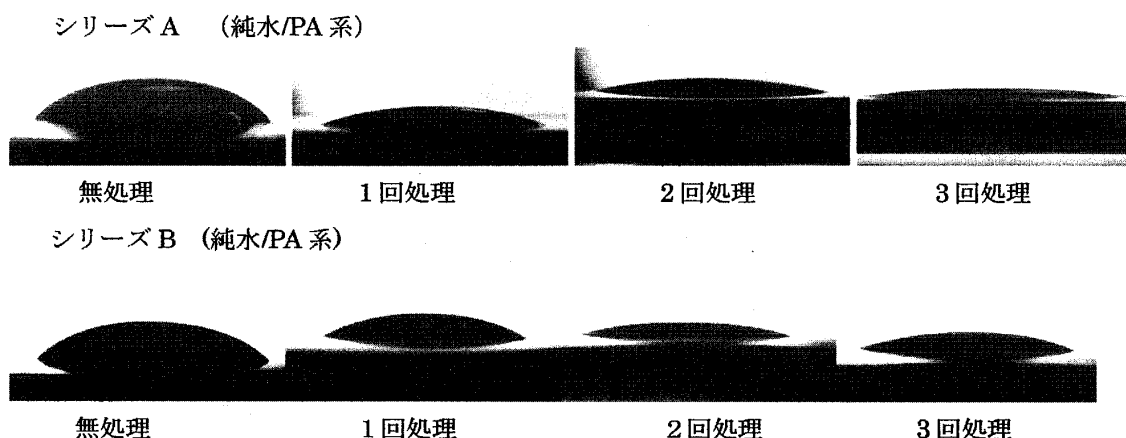


図3 大気圧プラズマ処理によるポリアミド(PA)基板上的水滴の形状変化

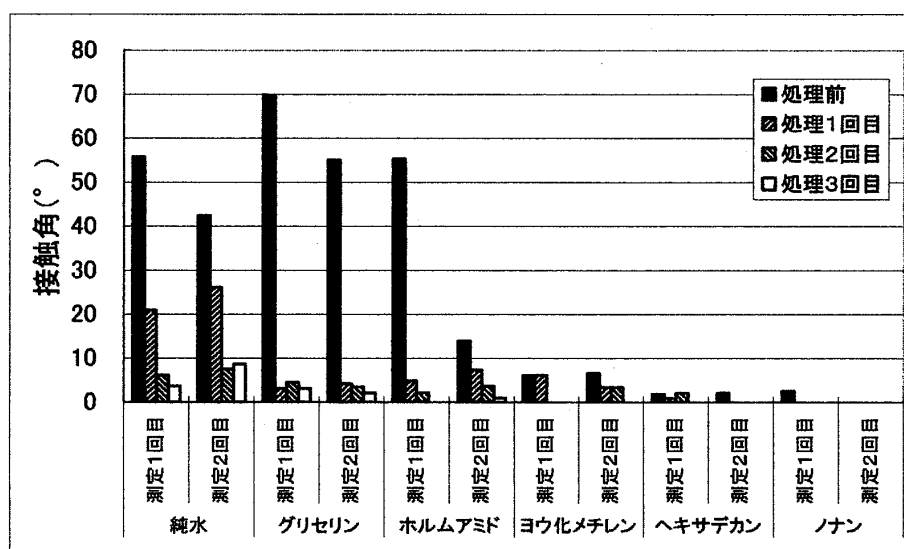


図4 ポリアミド(PA)シート上の液滴接触角の大気圧プラズマ処理による変化

図4には、ポリアミドシートの大気圧プラズマ処理前後における種々の液体の示す接触角を図示している。また、表2には、本測定で得られた接触角の値をポリ塩化ビニルシート上の結果と対比して示している。ここで、A, Bは同種の基板上に同一条件で液体を滴下した場合の接触角のばらつきを示す。大気圧プラズマ処理前の接触角のばらつきは、ポリアミドシート、ポリ塩化ビニルシートともに大きい、大気圧プラズマ処理によって、

そのばらつきが減少するとともに接触角も減少する。特に、表面張力が高く、分極成分を持つ純水、グリセリン、ホルムアミドでは、大気圧プラズマ処理による接触角の減少は大きいことが分かる。これは、大気圧プラズマ処理によりポリアミドやポリ塩化ビニル表面の非分散力成分が変化したことを示唆している。

表2 ポリアミド(PA)およびポリ塩化ビニル(PVC)シート上の液滴の接触角

滴下液体		接触角 (°)							
		ポリアミド (PA)				ポリ塩化ビニル (PVC)			
		無処理	プラズマ処理			無処理	プラズマ処理		
			1回	2回	3回		1回	2回	3回
純水	A	55.7	20.9	6.1	3.6	61.2	13.7	13.1	13.8
	B	42.4	26.1	7.5	8.6	67.0	12.1	16.5	14.4
グリセリン	A	69.9	3.1	4.5	3.1	66.8	16.1	12.0	14.3
	B	55.1	4.1	3.4	2.1	66.7	11.0	15.2	12.8
ホルムアミド	A	55.2	4.8	2.1	0	58.6	7.2	5.8	4.4
	B	13.9	7.3	3.7	1.0	59.8	5.9	5.7	6.0
ジヨードメタン	A	6.0	6.1	0	0	7.4	6.9	6.3	8.4
	B	6.6	3.3	3.3	0	12.2	5.3	7.1	6.5
ヘキサデカン	A	1.9	0.9	2.0	0	3.2	0	0	0
	B	2.1	0	0	0	8.6	0	0	0
n-ノナン	A	2.5	0	0	0	0	0	0	0
	B	0	0	0	0	4.2	0	0	0

4. 考察

接触角測定の結果を用いて求めたポリアミド (PA) 表面構成成分の変化を表 3 に示す。プラズマ処理後の Zisman の臨界表面張力 γ_c は、52~55mN/m へと増加する。今、分散力成分と非分散力(分極および水素結合)成分を考慮した Owens と Wendt の解析法を適用すれば、大気圧プラズマ処理により、ポリアミド(PA)シートの表面張力は 42.6-54.4mN/m から 69.7-70.2mN/m に増す。これは固体表面の非分散力成分の寄与が 15.5-22.9mN/m から 40.7-41.5mN/m へと大きく増加した結果である。これに対し、分散力成分の変化は、大気圧プラズマ処理の前後で変化しない。北崎、畑は⁽⁷⁾、ナイロン(PA)66 の表面張力値として 46.5mN/m (分散力成分 $\gamma_{ds}=42$ 、非分散力成分 $\gamma_{ps}=4.5$ mN/m)、ポリ塩化ビニル (PVC) のそれに 44mN/m (分散力成分 $\gamma_{ds}=43.7$ 、非分散力成分 $\gamma_{ps}=0.3$ mN/m) を与えている。この値は、本研究で得られた大気圧プラズマ処理後値 γ_s に比べてかなり小さく、2 液法で測定された Mutsunaga⁽¹⁰⁾の値、ナイロン 66 : 93mN/m ($\gamma_{ds}=81 \pm 7$, $\gamma_{ps}=11.5$ mN/m)、ポリ塩化ビニル : 57mN/m ($\gamma_{ps}=56 \pm 5$, $\gamma_{ps}=0.8$ mN/m) に近い。ただ、大気圧プラズマ処理後の値は、Matsunaga の結果と異なり、非分散力成分が大きく変化している。他方、水-エタノール混

合溶液のポリアミドシート上の接触角を Zisman プロットして得られるポリアミドの臨界表面張力 γ_c は 47.5mN/m であり、この値は大気圧プラズマ処理後 70mN/m まで上昇する。本研究は、あくまで大気中での測定であり、Matsunaga はイソオクタン(またはシクロヘキサン)・水・ポリマー間の接触角測定によるものであり、この相違は実験条件の違いによる可能性は否定できない。この点の検討は今後の課題である。

表3 大気圧プラズマ処理によるポリアミド(PA)とポリ塩化ビニル(PVC)シートの表面張力構成成分の変化

		ポリアミド (PA)				ポリ塩化ビニル (PVC)			
処理回数		無処理	1 回	2 回	3 回	無処理	1 回	2 回	3 回
Zisman	A	41.7	54.0	52.6	52.3	43.0	44.1	47.1	44.2
	B	48.9	54.8	49.9	55.4	44.2	47.5	48.7	48.0
Owens	γ_{ps} , A	15.5	36.3	41.2	41.5	12.1	39.6	39.6	39.6
	mN/m B	22.9	33.9	41.0	40.7	8.7	40.0	38.6	39.3
And	γ_{ds} , A	27.1	30.6	28.8	28.7	29.5	28.7	29.0	28.8
	mN/m B	31.5	32.0	28.8	29.0	31.9	28.9	29.3	29.1
Wendt	γ_s , A	42.6	67.3	70.0	70.2	41.5	68.3	68.7	68.5
	mN/m B	54.4	65.4	69.8	69.7	40.6	68.9	67.9	68.4

5. まとめ

ポリアミド(PA)およびポリ塩化ビニル(PVC)シートを Ar-O₂ プラズマ処理を行い、数種の液体滴とポリマーシート間の接触角の測定から、処理前後におけるシート表面を構成する成分の変化を調べた。大気圧プラズマ処理を行うとポリマーシートの表面張力は増大し、液滴との接触角が減少する。これは、表面張力を構成する非分散力成分(分極成分と水素結合成分)の増大による結果である。しかし、分散力成分については、大気圧プラズマ処理により変化しないことが分かった。

参考文献

- (1) K.Nogi, M.Nishikawa, H.Fujii and S.Hara, Acta Meter. Vol.46, No.7 (1998), p28
- (2) 原茂太、中川裕介、松田宗久：福井工業大学研究紀要 第36号 (2006), p71
- (3) 相馬誠、上田友彦、山崎圭一、澤田康志、中園佳幸、井上吉民：松下電工技報、Nov.(20002), p61
- (4) 恩田智彦、石井叔夫：「ぬれ技術ハンドブック」第3章、(株)テクノシステム (2001), p31
- (5) A.S.Krylov et. al：J. Non-Crystalline Solid, vol.156-158 (1993), p845
- (6) 近藤康彦：http://www07.upp.so-net.ne.jp/y-kondo (1999-2000)
- (7) 北崎寧昭、畑敏雄：日本接着協会誌, Vol.8 (1972), p131
- (8) 科学便覧基礎編 II 丸善 第3版 (1984)
- (9) S.N.Omenyi, R.P.Smith and A.W.Neuman, J. Colloid Interface Sci., Vol.75 (1980), p117
- (10) T.Matsunaga, J. Appl. Polymer Sci. Vol.21 (1977) p2847

(平成19年3月29日受理)