

研究論文

表面改質処理によるポリアリレート繊維の樹脂密着性改善

小林孝行*¹、中田絵梨子*¹、村松圭介*²、山本周治*¹、
福田徳生*³、杉本貴紀*³、船越吾郎*³、加藤正樹*³

Improvement of Adhesion Strength Between Polyarylate Fiber and Resins by Surface Modification of Polyarylate Fiber

Takayuki KOBAYASHI*¹, Eriko NAKADA*¹, Keisuke MURAMATSU*²,
Shuji YAMAMOTO*¹, Norio FUKUDA*³, Takanori SUGIMOTO*³,
Goro FUNAKOSHI*³ and Masaki KATO*³

Mikawa Textile Research Center*^{1*2} Research Support Department*³

ポリアリレート繊維と樹脂との密着性向上を目的として、大気圧プラズマ、真空プラズマ、アルカリ処理、オゾンマイクロバブル処理による繊維の表面改質を行った。表面改質処理の影響を、走査型電子顕微鏡観察、BET比表面積測定、マイクロドロップレット法による界面せん断応力測定により分析した。電子顕微鏡による表面観察結果から、今回の処理強度範囲では、プラズマ処理では繊維表面に凹凸は見られなかった。BET比表面積についてもプラズマ処理では未処理と比べても差は見られなかった。アルカリ処理とオゾン処理は凹凸が見られ、BET比表面積も増加した。密着性評価に用いたマイクロドロップレット法による界面せん断応力は、凹凸が付与されたアルカリ処理とオゾン処理で低下が見られ、低出力処理の大気圧プラズマ、真空プラズマ処理で上昇傾向が見られた。

1. はじめに

ポリアリレート繊維 (PAR) は、高強度、高弾性率、優れた耐薬品性を有しており、産業資材として利用されている¹⁾。また、他の高機能繊維と比べて、含有水分率が極めて低いことや、振動減衰性が高いことなどから、繊維強化プラスチック (FRP) の補強材としての利用が進められている。しかし、結晶性が高いことや、繊維表面に化学結合を可能とする官能基が少ないことから、樹脂との密着性において課題がある。

そこで、密着性向上を目的に、オゾンマイクロバブル (OZMB) を利用した表面改質処理の開発をこれまで検討してきた²⁾。今回、OZMB 処理に加えて、大気圧プラズマおよび真空プラズマ処理を PAR に施し、処理が繊維の表面形態、比表面積、表面化学組成、PAR と樹脂の界面せん断応力に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

PAR は (株) クラレ製ベクトラン HT1670T300 を使用した。PAR は表面改質処理前に、センカ (株) 製の非イオン界面活性剤 (SAA) マルチノール F-26 の 0.1% 水溶液を使用し洗浄した。エポキシ樹脂は (有) ブレニー

技研製 GM-6800 を使用した。

2.2 表面改質処理

2.2.1 大気圧プラズマ処理

積水化学工業 (株) 製 AP-T05 を用いて行った。スリット幅は約 1mm とし、掃引速度は 100 から 3000mm/min の範囲で行った。また、窒素ガス流量は 20L/min とし、出力は 170V、0.77A とした。試料台紙として、厚さ 1mm、タテ 200mm、ヨコ 160mm のポリエステル板のタテ 15mm、ヨコ 10mm 内側を切り抜いたものを使用した。試料に用いた PAR はタテ方向に等間隔に並べ処理した。

2.2.2 真空プラズマ処理

(株) エヌ工房製 P-CVD-DLC300 にて処理した。処理雰囲気は、 3×10^{-4} Pa まで減圧した後、Ar と O₂ を導入し 15Pa とした。出力は 20 から 200W の範囲で行い、処理時間は 10 分とした。PAR は大気圧プラズマ処理で用いた台紙に、同様に設置して処理した。

2.2.3 アルカリ処理

(株) テクサム技研製 MINI-COLOUR にて処理した。試料を D 型ホルダーに巻き付け、1%あるいは 5%の水酸化ナトリウム水溶液にて、130℃、1 時間処理した。処理後、酢酸水溶液、純水の順で洗浄した。

*1 三河繊維技術センター 製品開発室 *2 三河繊維技術センター 産業資材開発室 *3 共同研究支援部 試作評価室

2.2.4 OZMB 処理

OZMB 処理は既報のとおり行った²⁾。ただし、オゾンガス濃度は 200mg/L で処理時間は 1 時間とした。さらに、OZMB 処理後の試料は全て 0.1%水酸化ナトリウム水溶液で 100℃、1 時間洗浄した。

2.3 走査型電子顕微鏡観察

各試料の SEM 観察を、日本電子（株）製 JSM-5300 型にて、加速電圧 5 または 10kV で行った。および、（株）日立ハイテクノロジーズ製電界放出型 SEM (FE-SEM)、SU-70 にて、加速電圧 1kV で観察した。

2.4 BET 比表面積測定

日本ベル（株）製 BELSORP-mini にて以下の条件で測定を行った。

試料管：大容量精密試験管

前処理条件：120℃×3 時間

吸着ガス：窒素

冷媒および温度：液体窒素（77K）

計算方法：BET 法

2.5 表面化学組成分析

PAR 表面の化学組成を X 線光電子分光法（XPS）にて分析した。測定に、アルバックファイ（株）製 XPS 分析装置 PHI5000 VersaProbe を用いた。励起 X 線に AlK α 線を用い、測定範囲は 100×100 μ m で、パスイネネルギーは 93.9eV で行った。また、測定は 0.1eV 刻み（0.5 秒/刻み）で行った。

2.6 PAR の界面せん断応力測定

マイクロドロップレット（MD）法による界面せん断応力（ τ ）の測定は、東栄産業（株）製複合材界面特性評価装置 HM410 を用いた。試料の作製は次のとおり行った。ステンレス製試料台紙にフィラメント 1 本を接着剤にて固定した。フィラメント上に、キャピラリーガラスを用いて、エポキシ樹脂を付与し、30℃、12 時間で硬化させた。その後さらに 60℃、12 時間の硬化を行った。界面せん断応力測定の実験速度は 0.06mm/分とした。試験に用いた樹脂玉の大きさは 200 μ m 前後とした。図 1 に PAR に付与した樹脂玉をブレードにて把持した様子を示す。ブレードで樹脂玉を把持し、樹脂玉を付けた PAR を引張方向に樹脂玉が抜けるまで移動させた。樹脂

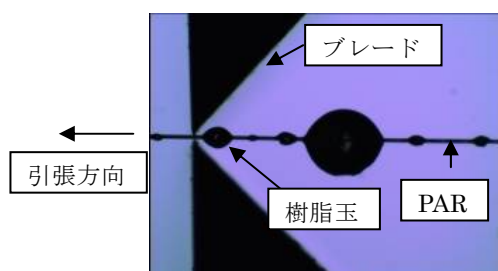


図 1 MD 法による界面せん断応力測定の様子

玉が抜けたときの荷重（ F ）を用いて、 $\tau = F / (\pi DL)$ の式を用いて界面せん断応力を算出した。ここで、 D は PAR の直径、 L は樹脂玉と PAR が接する界面の長さである。

3. 実験結果及び考察

3.1 表面改質処理が PAR 表面形態に及ぼす影響

図 2、3、4 に SAA 洗浄した PAR と大気圧プラズマ処理あるいは真空プラズマ処理した PAR の JSM-5300 型による SEM 写真をそれぞれ示す。SAA 洗浄した PAR に、一部繊維が裂けた箇所が見られるが、これは糸の巻き返し等により生じたものと考えられた。大気圧プラズマ、真空プラズマともに表面に凹凸等は見られず、SAA 洗浄したものと差は見られなかった。

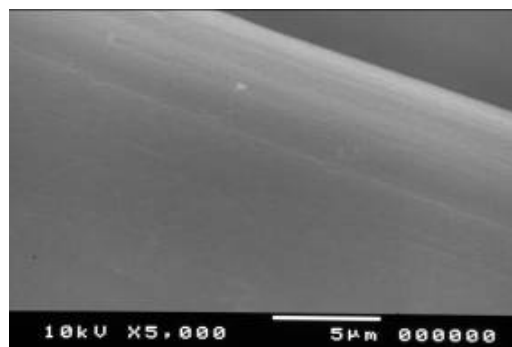


図 2 大気圧プラズマ処理 PAR の SEM 写真
掃引速度：100mm/分

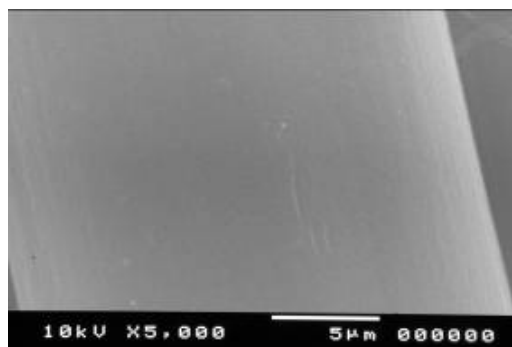


図 3 真空プラズマ処理 PAR の SEM 写真
出力：100W

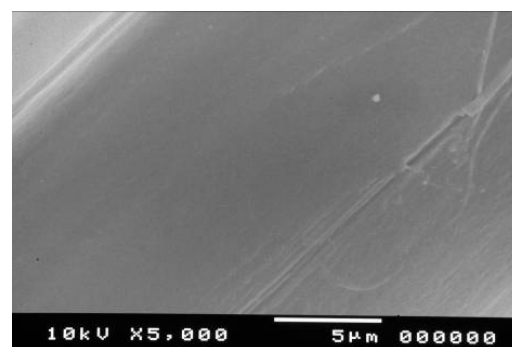


図 4 SAA 洗浄した PAR の SEM 写真

図5、6、7に0.1%水酸化ナトリウム水溶液で100℃、1時間処理を行ったPAR、真空プラズマ処理PAR、OZMB処理を施したPARのFE-SEM写真をそれぞれ示す。FE-SEMによる高分解能観察においても真空プラズマ処理を施したPARの表面はブランクである0.1%水酸化ナトリウム水溶液処理と変わらなかった。OZMB処理については、既報のとおり²⁾、FE-SEM観察においても、表面に細かい凹凸が見られた。

図8にアルカリ処理を施したPARのJSM-5300型によるSEM写真を示す。PAR表面に無数の凹凸が見られた。繊維の横方向に筋状の凹凸が見られた。

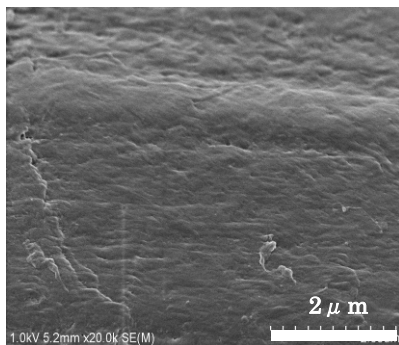


図5 0.1%水酸化ナトリウム処理 PAR の FE-SEM 写真
処理温度：100℃、処理時間：1時間

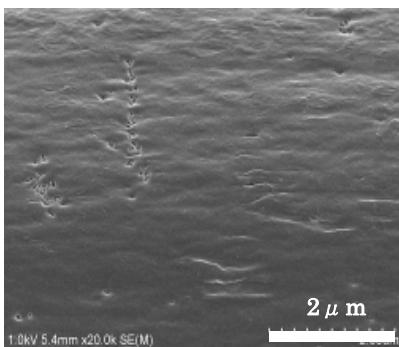


図6 真空プラズマ処理 PAR の FE-SEM 写真
出力：100W

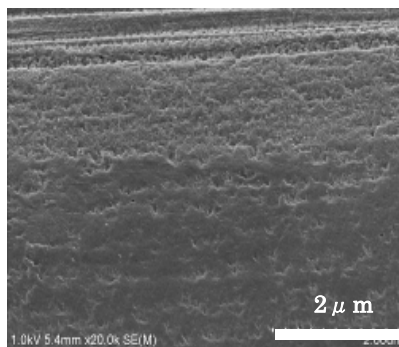


図7 OZMB処理 PAR の FE-SEM 写真

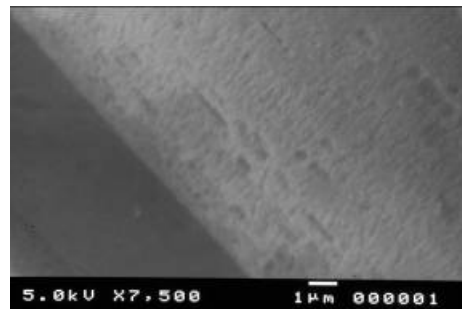


図8 アルカリ処理(5%)PARのSEM写真

表1に各表面処理を施したPARのBET比表面積測定結果を示す。大気圧および真空プラズマ処理はブランクのSAA洗浄PARと比べて、BET比表面積の変化は見られなかった。アルカリ処理とOZMB処理では増加が見られた。これらの結果はSEMによる表面観察の結果と一致するものであった。これらの結果から、プラズマ処理は、PAR表面形態には影響を及ぼさないが、アルカリ、あるいは、OZMB処理はPAR表面に凹凸を付与することが明らかとなった。

表1 表面改質処理によるPARのBET比表面積の変化

表面改質処理	表面改質処理条件	$a_{s, BET} (m^2 g^{-1})$
SAA処理(ブランク)	1g/L、100℃、1時間	0.11
大気圧プラズマ	掃引速度:100mm/分	0.10
真空プラズマ	出力:20W	0.11
アルカリ処理	NaOH濃度:5%	0.19
OZMB		0.19

3.2 表面改質処理が及ぼすPARの表面化学組成への影響

表2に各表面改質処理を施したPARのXPS分析結果を示す。PAR表面の炭素、窒素、酸素の存在比はC1s、N1s、O1sのピーク強度から算出した。

大気圧プラズマ処理や真空プラズマ処理、OZMB処理いずれの表面改質処理でも、酸素比率の増加が確認された。これらの処理により酸素を含有する官能基が付与されることが示唆された。

表2 各表面改質処理の表面元素比率への影響

表面改質処理	表面元素存在比 (%)		
	C	N	O
SAA処理(ブランク)	84	0	15
大気圧プラズマ 300mm/分	78	4	19
真空プラズマ 20W	79	1	20
真空プラズマ 100W	75	1	24
OZMB処理	63	0	36

真空プラズマ処理では処理強度が上がるにつれて酸素比率が増加することが確認された。

OZMB 処理では酸素比が他の処理と比べてもっとも大きく、処理強度が高いことが分かった。

大気圧プラズマ処理では窒素の比率も高まっている点で、他の処理とは異なる特徴が見られた。

3.3 MD 法による界面せん断応力測定

表 3 に、PAR に各表面改質処理を施したときの界面せん断応力の変化を示す。OZMB 処理およびアルカリ処理では、SEM 観察結果や BET 比表面積測定結果から、凹凸の付与が確認されたが、界面せん断応力は低下した。処理により、PAR 表面に脆化層が生じたことや、凹凸内に十分樹脂が満たされていないために界面せん断応力が低下したことなどが原因として考えられる。また、凹凸が付与されたことにより、凹凸の一箇所で応力集中が生じたために、界面せん断応力が低下した可能性も考えられる。サイジング剤の付与などにより、この原因解明と改善を図ることができると考えられる。

表 3 表面改質処理を行った PAR/エポキシ樹脂の界面せん断応力測定結果

表面改質処理	界面せん断応力* (MPa)
SAA 洗浄	22.8±3.7 (21)
大気圧プラズマ処理 3000mm/分	24.4±2.6 (8)
大気圧プラズマ処理 1000mm/分	21.9±3.4 (11)
大気圧プラズマ処理 300mm/分	19.3±5.4 (8)
真空プラズマ処理 20W	25.7±1.9 (12)
真空プラズマ処理 100W	16.4±2.6 (7)
真空プラズマ処理 200W	13.0±2.3 (3)
アルカリ処理 (1%NaOH)	15.3±1.8 (6)
アルカリ処理 (5%NaOH)	14.8±2.4 (8)
OZMB 処理	15.6±1.1 (7)

*±標準偏差、括弧内は測定試料数

一方、PAR 表面の凹凸が確認されなかった大気圧プラズマ処理と真空プラズマ処理では、処理強度が高いと、ブランクとして測定した SAA 処理よりも界面せん断応力は低下した。しかし、処理強度を弱めると界面せん断応力が上昇する傾向が見られた。XPS の結果と合わせて考えると、処理強度が強いと PAR の親水性が上がり過ぎるため、エポキシ樹脂の PAR に対するぬれ性が低下し、それにより界面せん断応力が低下したと推測される。また、掃引速度 3000mm/分の大気圧プラズマ処理、出力 20W の真空プラズマ処理により、界面せん断応力の

上昇傾向が見られたことに対しては、官能基の関与あるいはぬれ性の向上が原因に考えられる。今後、処理の最適化を図り、界面せん断応力の最大値を検討して行く必要がある。

4. 結び

本研究は、複合材料のフィラーとして期待されている PAR が持つ課題である樹脂との密着性を、大気圧プラズマや真空プラズマ、アルカリ、OZMB 処理で表面処理することにより、表面の凹凸の付与と表面改質を行い、樹脂との密着性の向上を目指した。具体的には、これら表面処理と、PAR の表面形態、比表面積、表面化学組成、PAR と樹脂の界面せん断応力に及ぼす影響を調べた。

結果を以下にまとめる。

- (1) OZMB 処理およびアルカリ処理により PAR 表面に凹凸が観察され、BET 比表面積が増加した。
- (2) 大気圧プラズマ、真空プラズマ処理では、PAR 表面に凹凸は観察されず、BET 比表面積は増加しなかった。
- (3) XPS による PAR 表面の化学組成分析から、大気圧プラズマ、真空プラズマ、OZMB 処理により PAR 表面の酸素割合の増加が確認された。
- (4) MD 法による界面せん断応力測定では、凹凸の付与により、界面せん断応力は低下した。また、大気圧プラズマと真空プラズマ処理は、弱い処理で界面せん断応力の増加傾向が見られた点が注目され、最適条件を明らかにすることが課題となった。

謝辞

本研究を実施するにあたり、ご助言、ご協力頂いた名古屋大学齋藤永宏教授、上野智永助教をはじめ齋藤研究室の皆様にご心より御礼申し上げます。

また、PAR をご提供いただきました (株) クラレ片山隆様に心より感謝申し上げます。

付記

本研究は、(公財) 科学技術交流財団の事業である平成 24 年度愛知ナノテクものづくりクラスター成果活用促進事業の一部として実施した。

文献

- 1) 頼光周平：繊維学会誌，66(3)，86(2003)
- 2) 小林，平石，金山，吉村：あいち産業科学技術総合センター研究報告，1，118(2012)