

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420381

研究課題名(和文)帯電水滴スプレーを用いたプラスチック材料表面の「ぬれ性」評価法の開発

研究課題名(英文)Development of wettability measurement for plastic material using electrostatic method

研究代表者

杉本 俊之(SUGIMOTO, TOSHIYUKI)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10282237

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：紫外線やプラズマ処理等で劣化した樹脂材料の表面の「ぬれ性」を非接触かつ高速で評価するため、帯電スプレーを用いずにコロナ帯電と表面電位測定を同時に行う方法を提案した。シリコンゴム、ポリプロピレン、ABS等は樹脂に親水基が導入されると、大気中の水分が付着しやすくなることで「ぬれ性」が増加し、絶縁性が低下することが示された。これにより、本方式で絶縁性を評価することにより、非接触かつ高速に接触角(ぬれ性)が推定できることが分かった。一方、劣化時にOH基が導入されない、アクリル、ポリプロピレン、ポリカーボネイトでは、ぬれ性が低下しても絶縁性が低下せず、本方式の適用外であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We proposed new method to characterize or check the wettability using the non-contact surface resistivity tester. The tester measured normalized surface potential, a measured surface potential divided by an applied surface potential due to corona discharger. The relationship between the contact angle and the normalized surface potential is measured for variously deteriorated silicon rubber samples prepared by a commercial corona treatment equipment. The results showed that the normalized surface potential was increased with decreasing contact angle and with increasing humidity. The wettability could be a function of the surface resistivity depending on the amount of deposited water vapor on the surface.

研究分野：静電気工学

キーワード：ぬれ性 表面改質 表面抵抗 接触角

### 1. 研究開始当初の背景

樹脂材料は、プラズマ照射により表面にOH基等の親水基を導入でき、「ぬれ性」を高めることができる。「ぬれ性」とは固体表面に対する液体のぬれやすさを示す指標であり、一般的に (a)ぬれ試薬による判定法、(b)接触角による判定法、(c)STRI (Swedish Transmission Research Institute) 法などが用いられている。これらの評価法は、試験法としては確立されているものの、試験室レベルのサンプル測定にのみ適する技術である。例えば、(b)の接触角法による判定法では、図1に示すように対象物に水滴を置き、カメラ等を用いて水滴と対象物との間のなす角を測定する必要がある。このような方法では、計測に手間と時間がかかるため、ものづくりの工程においてフィルムなどのプラズマ処理を行ったときの検査等には適用することがむずかしい。非接触で高速、かつ広範囲に「ぬれ性」を評価できる方法が必要とされている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、プラズマ改質した樹脂材料の表面抵抗を非接触で測定することにより、「ぬれ性」を定量評価できる方法を確立することである。当初は帯電した水のスプレーを試料の表面に吹き付けたときのぬれの状態の違いによる表面抵抗の違いから「ぬれ性」を評価する方法を提案し、実験を行っていたが、大気中の水分の影響のみで表面抵抗が変化することが分かったので、帯電スプレーを用いない方法に改善した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験の概要

樹脂材料は、紫外線やプラズマなどの高いエネルギーが照射され劣化すると、放電や光エネルギーによって励起された空気中の酸素イオンとの結合や、高分子で構成される材料表面の分子の励起による構造の変化から親水基が生成される。親水基とは、静電的作用や水素結合などの弱い結合でできた官能基であり、水分子と親和性をもつ物質である。この親水基が大気中の水分を表面に付着させやすくすると考えると、付着した水分によって表面の絶縁性は低下すると考えられる。このことから、撥水性が低下した樹脂材料表面は、絶縁性も低下することが予想される。そこで、プラズマ改質処理を所定の樹脂材料の表面に施し、

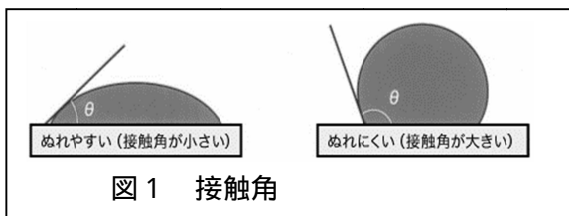


図1 接触角

周囲の湿度環境を調整しながら改質前後の試料表面における絶縁性や撥水性を評価し、その相関関係を調査した。使用した樹脂材料は、シリコンゴム(SiR)、アクリル(PMMA)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリカーボネイト(PC)、ABSであり、比較としてガラスも使用した。

図2は非接触型表面抵抗率測定装置を示しており、コロナ帯電装置と表面電位測定装置からなる。帯電装置は針電極に+3.6kVの直流高電圧を印加することで針先端にコロナ放電を発生させ、直下の試料表面を帯電させる。この帯電領域から測定領域まで電荷が移動した際の電位変化を表面電位計で測定し、後述する規格化電位によって絶縁性を評価した。

プラズマ表面改質装置(春日電機(株)TEC-4AX)を用いて改質処理を施した試料表面の電位変化を測定するとともに、接触角測定法によって撥水性を評価した。プラズマ表面改質装置はバリア放電を用いるもので、入力電力量によって改質状態を調整できる。試料表面の絶縁性の測定は環境試験器(SH-222)内で一定の温度・湿度環境下で行った。絶縁試料はそれぞれ50mm×100mmの大きさのサンプルを使用した。

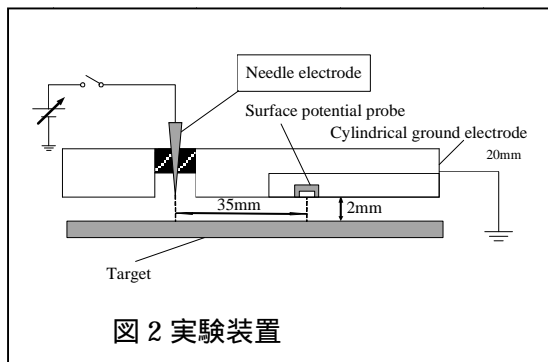


図2 実験装置

### 4. 研究成果

#### (1) シリコンゴム試料

樹脂試料として、シリコンゴム(SiR)板を使用し、プラズマ改質後の絶縁性と撥水性の関係を調査した。図3にプラズマ処理による総投入電力量とシリコンゴム表面の接触角との関係を示す。投入電力が大きくなるとともに撥水性は低下し、投入電力量が60kJ/m<sup>2</sup>を超えると接触角は0°まで低下することがわかる。この方法により、接触角の異なる複数のサンプルを作成した。

表面電位は完全な導体のサンプルでは帯電開始と同時に500Vまで達して一定となることが分かっている。図2の装置を用いて接触角の異なるサンプルをコロナ帯電さ

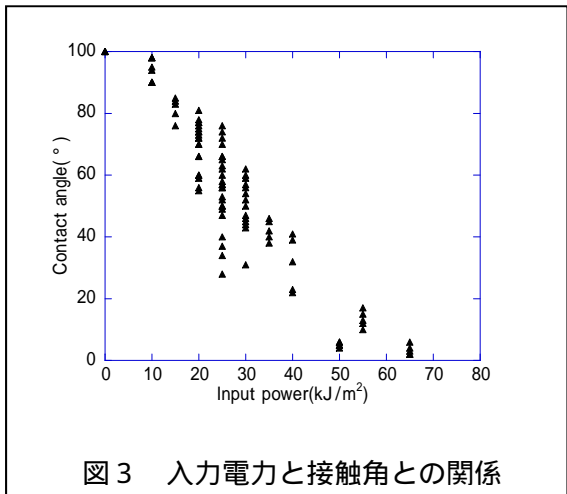


図3 入力電力と接触角との関係

せたときの表面電位の変化を図4に示す。いずれのサンプルにおいても帯電開始時間からの時間経過とともに表面電位が増加するが、接触角100°のサンプルでは100V以下までしか増加しない。接触角が小さくなるほど電位の上昇は大きくなり、接触角0°のサンプルでは最終的に導体試料とほぼ同じ電圧まで増加している。これは、撥水性が低下すると空気中から試料表面に水分を吸着しやすくなり、絶縁性が大きく低下していることを示す。

図4のような電位変化を数値化するため、コロナ帯電を開始してから10秒経過後の表面電位  $V_{10}$  と導電サンプルを帯電させた際の測定電位を  $V_m (=500V)$  とし、規格化電位  $V_{10}/V_m$  を算出した。接触角が小さくなると絶縁性が低下し、規格化電位は大きくなると考えられるため、この値が大きいほど絶縁性が低くなることを意味している。規格化電位の最大値は1であるため、絶縁性の評価にあたっては1になる直前までの変化が重要である。絶対湿度  $5g/m^3$  のときの規格化電位と接触角の相関関係を図5に

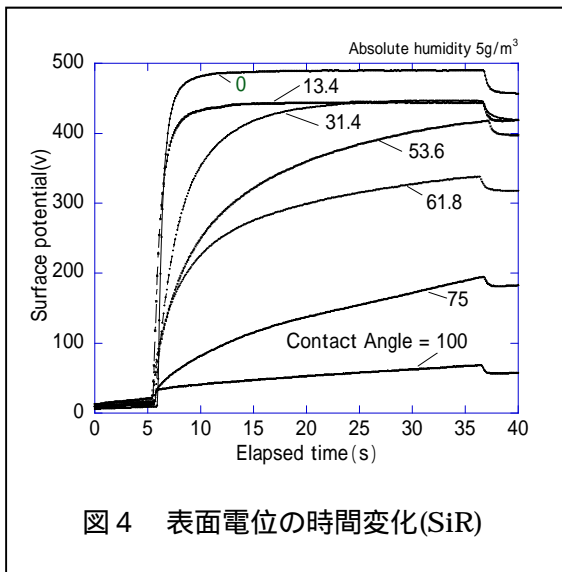


図4 表面電位の時間変化(SiR)

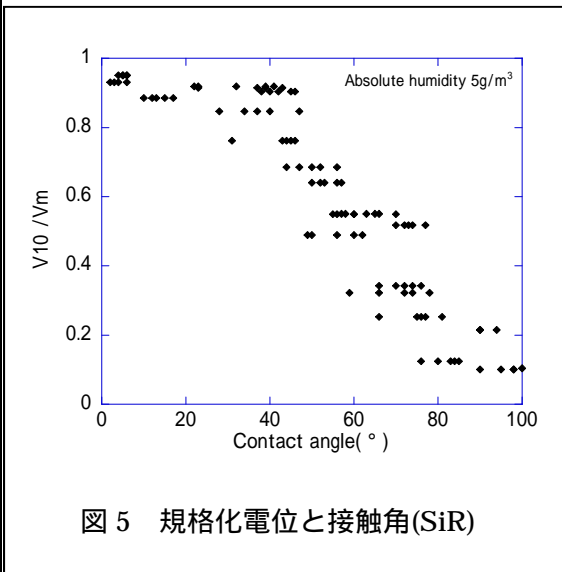


図5 規格化電位と接触角(SiR)

示す。接触角が40°以上になると徐々に規格化電位の値が低下していることがわかる。したがって、規格化電位の測定により接触角をある程度推定できることが分かった。

大気中の水分量が変われば試料表面に付着する水分の量も変化することが予想されるため、絶対湿度3及び10g/m³においても同様の測定を行った結果を図6に示す。湿度が低いほど、規格化電位が小さくなる傾向がみられた。これは、湿度が低いために表面に吸着する水分量が少ないことに起因する。改質された絶縁材料表面の絶縁性は周囲の空間に含まれる水分量による影響が大きく、同じ接触角を持つ試料であっても、使用環境の絶対湿度が高くなると表面に付着する水分量が増加することで絶縁性は低下することが明らかになった。規格化電位から接触角を推定する際には、湿度環境の違いによる電位の違いを補正する必要があることが分かった。

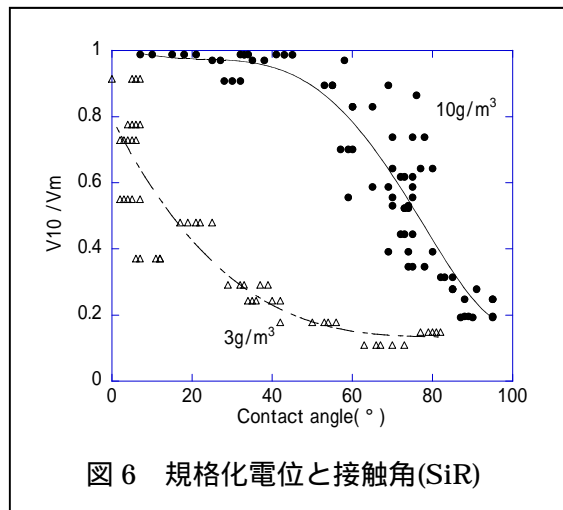


図6 規格化電位と接触角(SiR)

## (2) ポリエチレン試料

樹脂試料にポリエチレン(PE)板を使用したときの総投入電力量と接触角との関係を図7示す。接触角は $5\text{kJ/m}^2$ で $60^\circ$ 付近まで低下したのち $40^\circ$ 付近で飽和し、以降

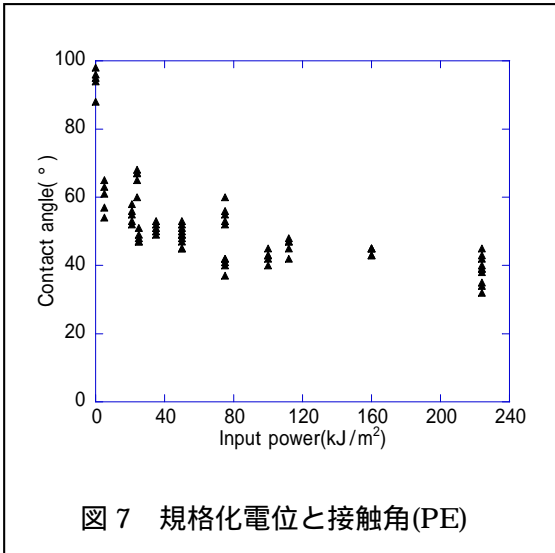


図7 規格化電位と接触角(PE)

$240\text{kJ/m}^2$ まで電力を投入しても撥水性が $40^\circ$ 以下に低下することはなかった。図8に絶対湿度 $5\text{g/m}^3$ における規格化電位 $V_{10}/V_m$ と接触角の関係を示す。接触角 $50^\circ$ 以上では規格化電位は0に近く、高い絶縁性を示していることがわかる。一方、接触角が $40^\circ$ に近くなると急激に絶縁性が低下し、規格化電位が増大した。絶対湿度7及び $10\text{g/m}^3$ における規格化電位と接触角の関係も図8と同程度であった。このように、樹脂材料によって絶縁性と撥水性の関係性は異なることがわかった。

## (3) 親水処理の効果

親水基の導入によって接触角が低下し、絶縁性が低下する様子を確認するため、親水スプレーを使用し、直接親水基を材料表

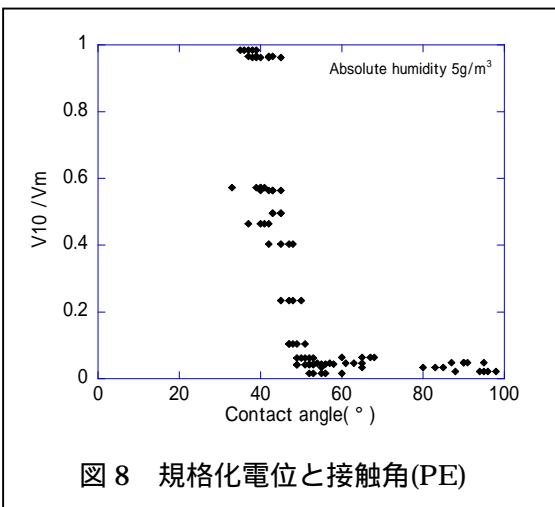


図8 規格化電位と接触角(PE)

面に付着させ、その表面電位と接触角を測定した。親水スプレーを吹きかける材料として撥水性の低い絶縁材料であるガラス板を使用した。親水スプレーの噴出量を変化させ撥水性の異なるサンプルを作成し、その表面電位と接触角を測定した。スプレー使用後は処理の施した試料表面を乾燥させ、温度 $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $62\%$ 、絶対湿度 $10\text{g/m}^3$ の環境下で表面電位を測定した。図9に親水スプレーを使用した試料表面の電位変化を示す。親水スプレーによる親水基の導入量を増やすほど、無処理時 $50^\circ$ だった接触角が小さくなり、表面電位も大きくなる傾向が確認された。これは、スプレーにより親水基の量が増えることで試料表面に付着する大気中の水分量も多くなり、絶縁性が低下したためと考えられる。

このことから、親水基が大気中の水分を吸着させ、接触角を低下させること、また絶縁性を低下させることが明らかになった。

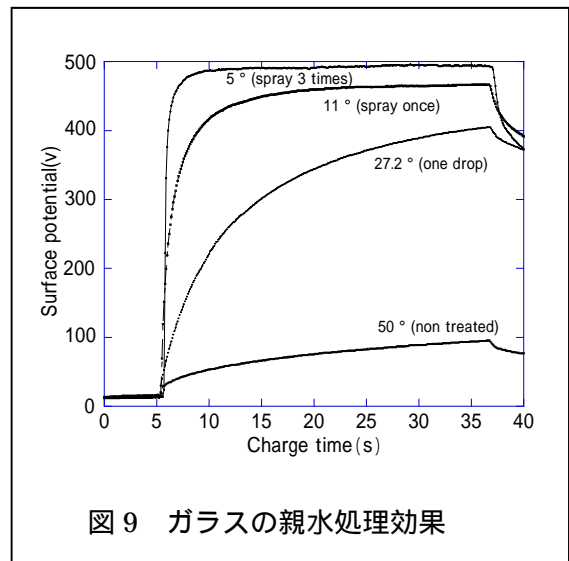


図9 ガラスの親水処理効果

## (4) その他の材料

外部絶縁材料に使用されるようなシリコーンゴムやポリエチレンにおける絶縁性と撥水性の関係を示し、規格化電位から撥水性を評価できる可能性が示唆された。この関係性を他材料においても示すことが出来れば、撥水性の評価を行う分野で重要な知見が得られると考え、他材料における関係性を調査した。試料としてアクリル(PMMA)、ABS、ポリプロピレン(PP)、ポリカーボネイト(PC)を使用し、絶縁性と撥水性の関係性を調査した。図10にアクリル、ポリプロピレン、ポリカーボネイト、図11にABSにおける規格化電位と接触角の関係を示す。アクリル、ポリプロピレン、ポリカーボネイトはいずれも接触角はある程度低下するもの

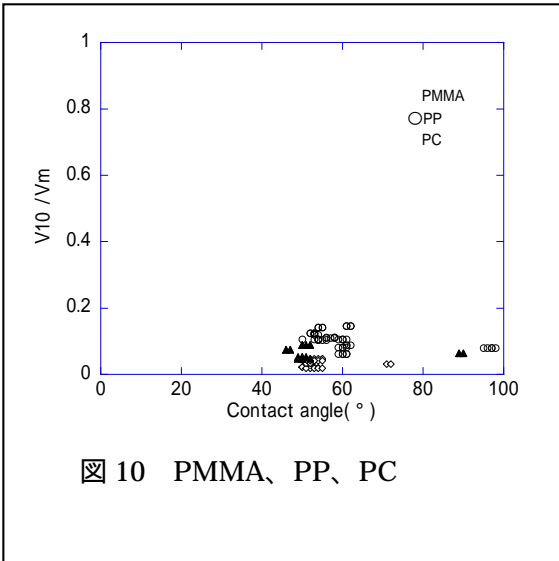


図 10 PMMA、PP、PC

の 40° 以下にはならなかった。また、規格化電位の値は 0.2 以下であり、絶縁性の低下が見られなかった。これは、改質処理によって試料表面にある程度の親水基が生成されるものの一様ではないことや、水との親和性が他の材料よりも低い官能基が生成されているためと考えられる。

一方、図 12 に示すように ABS は接触角も低下し、規格化電位も 1 付近まで分布しており、絶縁性の低下がみられた。しかし、0.4~1 付近まで分布した規格化電位は改質処理を 8~16kJ/m<sup>2</sup> の電力を投入したプロットであり、22.5~800kJ/m<sup>2</sup> の電力を投入したプロットは 0.3 以下に分布している。これは、改質処理を施すにつれて試料表面の形成が改質されたことにより、表面に分布する官能基が変化したために生じたと考えられる。

(5)材料比較

本研究で得られた結果と改質処理によって生じる官能基(文献)とをまとめて表 1 に

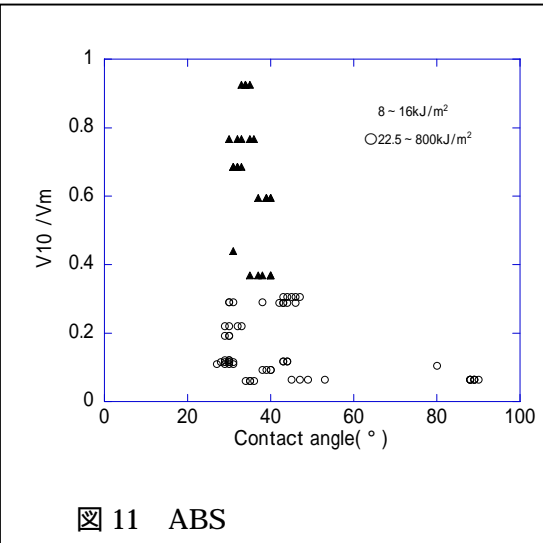


図 11 ABS

示す。○は変化あり,もしくは関係性あり, は変化はあるが関係性が取れない, ×は変化なし, 関係性が取れないを意味する。いずれの材料においても撥水性の低下が見られたが、絶縁性の低下はシリコーンゴム、ポリエチレン、ABS およびガラスで見られた、アクリル、ポリプロピレン、ポリカーボネイトでは絶縁性の低下が見られなかった。各サンプルでプラズマ改質によって導入される官能基には違いが見られる。シリコーンゴムはヒドロキシル基(-OH) [1], ポリエチレンはヒドロキシル基とカルボニル基(C=O) [2], アクリルはカルボニル基[3], ポリプロピレンはカルボニル基, カルボキシル基 (-COOH) [4], ABS はヒドロキシル基, カルボキシル基[5], ポリカーボネイトはカルボニル基, カルボキシル基[6]を生成することが分かっている。ガラスに関しては無改質においてヒドロキシル基を持つことが分かっている[7]。シリコーンゴム, ポリエチレン, ABS およびガラスは絶縁性が低下したが、これらの材料試料にはいずれもヒドロキシル基が含まれている。したがって、材料が劣化する際にヒドロキシル基が生成される材料では絶縁性の低下がみら

表 1 材料ごとの比較

材料	電位変化	撥水性低下	関係性	湿度依存	官能基
シリコーンゴム	○	○	○	○	(-OH)
SIR	500Vまで上昇	100° 0°	○	○	
ポリエチレン	○	○	○	×	(-OH) (C=O)
PE	500Vまで上昇	90° 43°	○		
アクリル	×	○	×	/	(C=O)
PMMA	10Vまで上昇	70° 52°	絶縁性低下しない	/	
ポリプロピレン	×	○	×	/	(C=O)
PP	90Vまで上昇	96° 52°	絶縁性低下しない	/	(-COOH)
ABS	○	○	○	/	(-OH) (-COOH)
ポリカーボネイト	×	○	×	/	(C=O)
PC	50Vまで上昇	90° 50°	絶縁性低下しない	/	(-COOH)
ガラス	○	○	/	○	(-OH)
	500Vまで上昇	50° 0°	/		

れる材料である可能性が高い。劣化の過程でヒドロキシル基が導入されるかどうかについては材質だけでなく紫外線等のエネルギーにも関係するため、プラズマ改質の結果のみで断定的な結論を出すことはできず、今後さらなる検討が必要である。

参考文献

[1]渡辺延由,高木和久,森克仁,工藤孝廣,松野裕亮,平原英俊,森邦夫,大石好行: 架橋シリコーンゴムの接着における Si-OH 基の各官能基の反応性, 日本接着学会誌 Vol.50 No.6 p.200 2014  
 [2]R.FOERCH,G.KILLandM.J.WALZAK: Plasma surface modification of polyethylene:short-term vs. long-term plasma treatment, J.Adhesion Sei. Technol. Vol.7,No.10,p.1086 1993  
 [3]Alenka Vesel: Surface modification and ageing of PMMA polymer by oxygen plasma treatment, Vacuum



86 p.635 2012

[4]武井太郎：低エネルギー電子線照射装置の産業利用，放射線化学 第95号 p.35 2013

[5]杉本将治，本間英夫：UV照射を用いた樹脂表面改質におけるめっき密着メカニズム，表面技術 Vol.59 No.5 p.295 2008

[6]信田拓哉：C60 イオンスパッタを用いた高分子材料の深さ方向 XPS 分析，第27回表面科学講演大会 表面科学講演大会講演要旨集 p.3C25 2007

[7]粟津浩一：シリカガラスと水，NEW GLASS Vol.21 No.3 p.17 2006

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 3件)

1) Toshiyuki Sugimoto, Takuya Aoki:” Measurement of wettability for polymer materials using non-contact surface resistivity tester” Proc. The 2016 Electrostatics joint conference G13, Purdue University, Indiana, USA 2016年6月14日

2) 青木琢也、杉本俊之：「絶縁材料表面の絶縁性と撥水性の関係」2016年度静電気学会春季講演会，1p-5，p38-p39，東京大学，2016年3月7日

3) 青木琢也、杉本俊之：「非接触型表面抵抗測定法を用いた絶縁材料の撥水性評価」平成27年度電気関係学会東北支部連合大会，1B11，東北工業大学，2015年8月30日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 1件)

名称：表面抵抗測定装置および表面抵抗測定方法

発明者：杉本俊之

権利者：国立大学法人山形大学

種類：特許

番号：特許第5510629号

取得年月日：2014年2月25日

国内外の別：国内

〔その他〕  
ホームページ等

<http://www.electrostatics.org/images/G13.pdf>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

杉本 俊之 (SUGIMOTO, Toshiyuki)  
山形大学 大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：10282237

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

青木 琢也 (AOKI, Takuya)