

## 和周波発生分光によるプラズマ処理を施した ポリプロピレンの表面構造観測

<sup>1</sup>新構造材料技術研究組合, <sup>2</sup>産業技術総合研究所

○佐藤友哉<sup>1,2</sup>, 宮前孝行<sup>2</sup>, 堀内伸<sup>2</sup>, 秋山陽久<sup>2</sup>

### Observation of Surface Structure for Plasma Treated Polypropylene by Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy

○Tomoya Sato<sup>1,2</sup>, Takayuki Miyamae<sup>2</sup>, Shin Horiuchi<sup>2</sup>, Haruhisa Akiyama<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Innovative Structural Materials Association, Tsukuba, Japan*

<sup>2</sup>*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Japan*

**【Abstract】** The adhesion of polymer materials is an important phenomenon in many industrial fields, especially the automotive and the aerospace industries. The adhesion phenomena have been discussed in several models such as mechanical coupling, molecular bonding, and thermodynamic adhesion; however, the fundamental mechanism is still controversial. Furthermore, the surface treatment effect is not also well understood although it is well-known that the adhesion strength of polymer materials is significantly improved. Therefore, the investigation of the modification of the surface structure of polymer materials due to the plasma irradiation is necessary not only to establish the general adhesive technique and but also to clarify the adhesion mechanism of polymers. Sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG) is powerful tool to obtain the information of the molecular structure at the surface with nondestructively and high sensitivity. In this research, the surface modification of the polypropylene between before and after plasma treatment were investigated by SFG measurement.

**【序】** 高分子材料に対する接着技術は、自動車や航空産業をはじめ多くの分野において重要視されている技術の1つであり、接着強度の改善に向け技術開発が精力的に進められている。しかしながら、高分子材料をはじめとする異種材料間の基本的な接着機構は未だ明らかとなっていない。接着の主な要因としては①表面のラフネスに起因したアンカー効果、②接着界面における分子間相互作用、③表面に露出している官能基による化学結合、などが考えられている[1]。また、経験的な知見として、高分子材料表面に対しプラズマ照射などの表面処理を施すことで接着強度が向上することが広く知られている。その一方で、表面処理と接着強度との相関についてはよく理解されていないのが現状であり、高分子材料に対する接着技術の確立、さらには接着機構を解明するためには、まず表面処理が高分子表面にどのような影響を与えているのかを分子レベルで理解することが必要不可欠である。そこで、本研究では、数ある表面処理方法の中から一般に広く用いられているプラズマ処理を取り上げ、処理過程でのプラズマ照射が高分子表面へ与える影響を議論するために、非接触かつ非破壊な計測手法である和周波発生分光法 (SFG) を用いて処理の有無による表面構造変化の観測を試みた。

**【方法 (実験・理論)】** 本研究では、厚さ 3 mm のポリプロピレン樹脂プレートを測定試料として実験を行った。N<sub>2</sub>プラズマ照射による表面処理は、可動式ステージ上に試料を固定し、5 mm/s の速さでステージを移動させながら大気中にて処理を行った。本

研究では、処理回数の違いによる表面構造の変化を検討するために1往復動かすことを1回処理と規定し、1, 2, 4, 6, 8回処理した試料についてそれぞれSFG測定を行うことで表面構造変化の観測を試みた。また、試料表面だけでなく表面から数100 nmの深さ領域に対してもプラズマ照射の影響を検討するために、同一試料に対しラマン散乱および赤外分光測定も行った。

【結果・考察】Fig. 1にSSPの偏光組合せを用いて、未処理およびN<sub>2</sub>プラズマ処理したポリプロピレン表面のSFGスペクトルを示す。Fig. 1(a)に示したCH伸縮振動領域のスペクトルを見ると2837 cm<sup>-1</sup>, 2874 cm<sup>-1</sup>付近にそれぞれポリプロピレンのCH<sub>2</sub>およびCH<sub>3</sub>対称伸縮振動ピークが確認できる。CH<sub>3</sub>ピーク強度はプラズマ処理回数の増加に伴い減少していくものの、一方でCH<sub>2</sub>ピークは増加する挙動が確認された。また、プラズマ処理することにより2850 cm<sup>-1</sup>付近に新たな構造の出現が確認され、最終的に8回処理を行うことでCH<sub>3</sub>由来のピークが完全に消失し、2850 cm<sup>-1</sup>, 2907 cm<sup>-1</sup>に顕著なピーク構造が観測された。新たに出現したこれらのピークは、それぞれポリエチレン、ポリビニルアルコールのCH<sub>2</sub>対称伸縮振動に対応すると考えられる。これらの結果は、プラズマ照射によって表面のポリプロピレンが分解（主鎖やメチル基の断裂）され、それに伴いポリエチレンやポリビニルアルコールなど別の高分子が生成されたことを示唆している。

また、一般にプラズマ処理を施すと高分子表面にCOやOH基などの官能基が導入されることが報告されており、これらの官能基が接着の要因の一つとして考えられてきた[2,3]。しかしながら、SFG測定においては、OH基に関してはわずかにブロードなピークが観測されたものの、CO基については8回処理した試料のみでわずかに観測されただけであった（Fig. 1(b)）。一方で、同一試料に対し赤外分光測定を行ったところ、両官能基由来の明瞭なピークが観測され、さらに処理回数の増加に伴ってピーク強度の増加が確認された。赤外分光測定の検出深さから推定すると、試料表面から数100 nmの領域にCO, OH基が存在していると推定される。したがって、これら一連の結果から、プラズマ照射によって官能基が導入されることは明らかかなものの、SFG測定においてはシグナルが検出されなかったことから試料表面にはほとんど存在していないか、もしくは表面に露出せずバルク方向を向いている可能性が考えられる。

本講演では、ラマン散乱測定による結果も含め実験結果の詳細を報告するとともに、プラズマ処理と接着強度との関係についても議論したい。

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業未来開拓研究プロジェクトの結果得られたものである。

#### 【参考文献】

- [1] F. Awaja *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 948 (2009).
- [2] J. Lai *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 3375 (2006).
- [3] O.-J. Kwon *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **192**, 1 (2005).

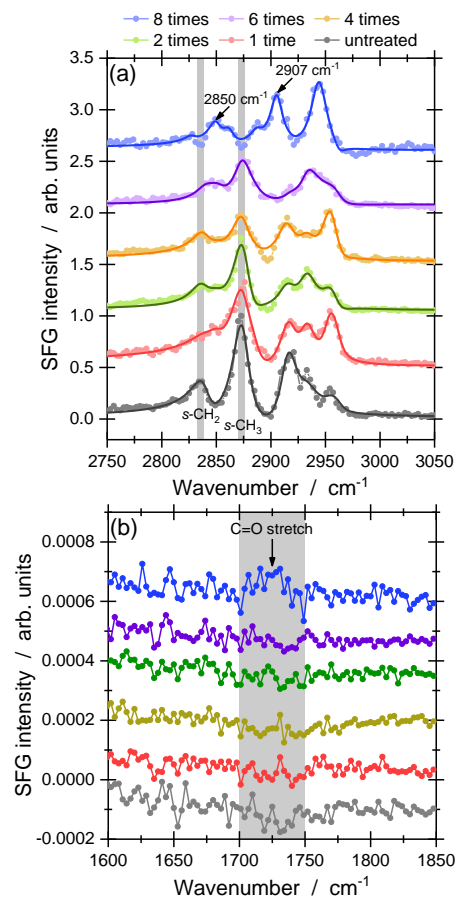


Fig. 1. SFG spectra of untreated and plasma treated polypropylene collected by SSP polarization combination. (a) C-H stretching region and (b) C=O stretching region.