

技術ノート

プラズマ処理ポリマー表面の持続的親水性の付与

Maintaining wettability on the surface of a plasma-treated polymer

吉川光英*¹⁾篠田 勉*²⁾

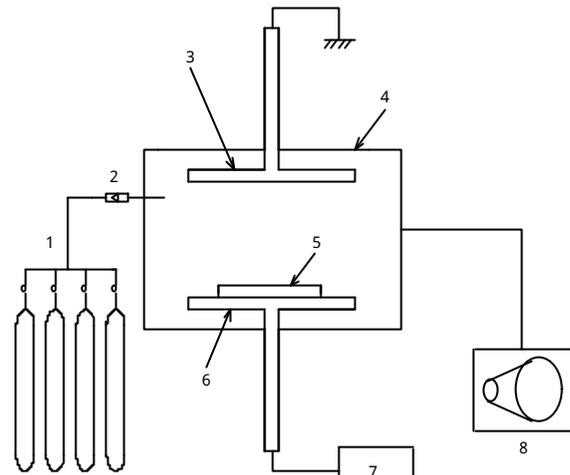
1. はじめに

プラズマによるポリマーの表面改質の一つとして、非重合性のガスを用いたプラズマ処理で、ポリマーの疎水性表面を親水化する方法がある。プラズマ処理で変化を受ける層は、表面から数十の範囲で、バルクの性質を損なうことなく、しかも非常に短時間で容易に親水化が可能であるため、印刷や接着性改善目的の前処理等として非常に有効である。一方、表面に生成した親水層(極性基)は経時的に減少し、表面の親水性が退行する性質があるので、親水性効果を長期間持続させることができれば、ハードコンタクトレンズのような材料にも用途が広がると期待できる。

親水性退行の要因は、表面にグラフト化した極性基が内部反転する(要因1)、あるいはプラズマ活性種により分解した親水性の低分子物質が離散してしまうため(要因2)といった、いくつかの因子が複合的に作用すると考えられている¹⁾。これらの要因をコントロールする一手法として、架橋構造からなるプラズマ重合膜を表面にコートし、その表面を酸素プラズマ処理するなどの方法も検討されている²⁾が、装置が複雑あるいは装置内の汚染を伴うといった作業性の問題がある。本研究では、プラズマ処理と簡易な湿式処理を組み合わせることでポリマー表面の親水性を保持できないかを検討し、そこで得られた知見を報告する。

2. 方法

ポリエチレン(PE)板(厚み1mm)およびポリプロピレン(PP)板(厚み1mm)をそれぞれアセトンにより洗浄し、減圧下で24時間乾燥させたのち、実験に供した。プラズマ処理装置は、反応性イオンエッチング装置(アネルバ製DEM-451T)を用いた。図1は装置の概略図で、平行平板型の円形電極の下方電極板上に試料を設置し、200W、13.56MHzの高周波を印加してグロー放電を起こさせた。ガスは酸素を用い、流量を100SCCM、チャンバ内圧を13Paに保持した。プラズマ処理した試料は、次



1, ガス; 2, 流量調節バルブ; 3, 対向電極; 4, チャンバ; 5, 試料; 6, 電極; 7, 高周波電源; 8, ロータリーポンプ

図1 プラズマ処理装置の概略図

にメタノール、エタノール、アセトンおよび蒸留水にそれぞれ4時間浸漬させた。それぞれの試料は、処理後の汚染を防ぐため試料ビン中に保管した。親水性の評価は、水の接触角で行った。協和界面化学社製CA-D型を用い、測定は室温において同一試料で5回測定し、その平均値を算出した。表面分析は、アルバック・ファイ製ESCA5600Ci (Mg-K線, 1253.6eV)を用い、取り込み角度45°, ビーム径800μmで測定した。

3. 結果及び考察

表1に3分間酸素プラズマ処理した後、4種の湿式処理剤に浸漬した試料の水接触角の測定結果を示す。湿式処理には、プラズマ処理後の試料表面に生成するプラズマ活性種(PE, PPでは主鎖型ラジカル)との反応で、ポリマー表面層に親水的な酸素官能基の導入が予想される処理剤を選択した。浸漬時間は、プラズマ処理後1~2時間で要因2が進行するとの報告³⁾があることから、4時間とした。また、プラズマ処理したポリオレフィンの水接触角と保持時間の関係では、処理後数日間で急激に退行し、20日間程度ではほぼ平衡値に達することが知られているため、処理後20日目の水接触角を測定し比較した。

表1から、酸素プラズマ処理によって、PE, PP

*¹⁾ 城東地域中小企業振興センター

*²⁾ 電子技術グループ

表1 プラズマ処理後の湿式処理による親水性保持効果

試料	水接触角 H ₂ O (度)						
	プラズマ処理前	プラズマ処理直後(3分)	湿式処理後20日目				
			なし(放置)	メタノール	イタノール	アセトン	蒸留水
PE	93	18	64	62	61	52	64
PP	102	57	102	54	100	55	102

ともに親水性が大きく改善されるが、その後湿式処理を行わないで20日間放置した場合には、PPでは全く処理前に復元してしまい、PEでも親水性が退行してしまうのがわかる。プラズマ処理に続く各種湿式処理を行った場合、PEでは、アセトン処理により、親水性保持効果が認められた。その他の湿式処理による保持効果は認められなかった。PPでは、メタノール処理およびアセトン処理によりその効果が認められ、20日後でもプラズマ処理直後の値と変わらない接触角を示した。これらの保持効果が、プラズマ処理との併用で発生したことを確認するために、プラズマ処理なしでPE、PPをアセトン中に、およびPPをメタノール中に同条件で浸漬し、減圧乾燥したが、親水性は改善されなかった。

プラズマ処理後のメタノール処理PPのXPS分析では、プラズマ処理だけに比べ、酸素コンテンツが大きいことがわかった。この酸素は、C1s(図2)スペクトル(284.5eV)で285~289eVが極性基に相当するピークとみられるため、表面の被処理層に酸素官能基として取り込まれていると推定される。

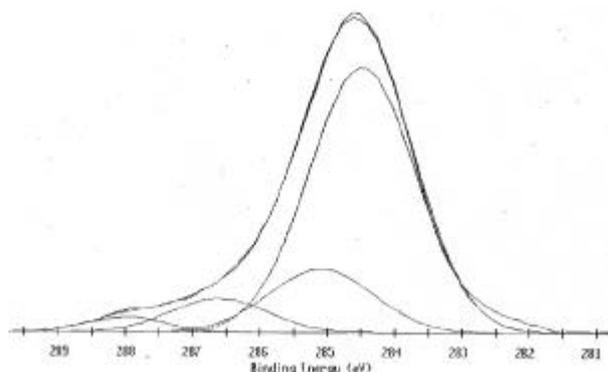


図2 メタノール処理PPのC1s XPSスペクトル

次にプラズマの処理時間を変えて同実験を行った。酸素プラズマの処理時間を10秒で行った場合、処理直後の接触角は3分間行った場合と同じ結果を示したが、20日後には、メタノール処理のPPで93°、アセトン処理のPEで62°と3分間処理した場合に比べ親水性保持効果はほとんど認められなかった。図3は、酸素プラズマ処理直後のPP表面をXPS分析した結果であるが、スペクトルから、プラズマ処理時間3分の方が10秒間処理した試

料より明らかに酸素存在比が大きいことがわかる。両試料をアルゴンスパッタ(3kv, 25MA, 4mm×4mm)したところ、酸素ピークが認められなくなるまでの時間は、それぞれ20秒と5秒であったことから、プラズマ処理時間に比例して、より深部まで反応が進行していることがわかった。このことから、プラズマ処理に続く湿式処理の効果を有効にするには、表面からある程度の深さを持つ、プラズマによる被処理層の形成が必要であることがわかった。

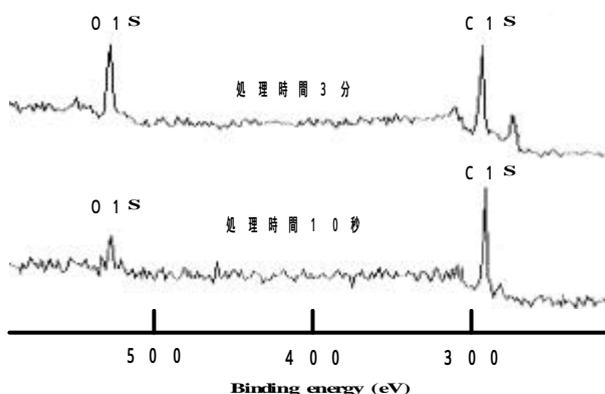


図3 酸素プラズマ処理PPのXPSスペクトル

4. まとめ

酸素プラズマ処理に続く、アセトンやメタノールなどの極性溶媒中での浸漬処理が、PEやPPに持続的親水性を付与できる可能性を見出した。またその効果には、表面よりある程度の深さを持つ、プラズマによる被処理層の形成が必要であることがわかった。

参考文献

- 1) たとえば, E.Occhiello, M.Morra, G.Morini, F. Garbassi, and P.Humphrey, J.Appl. Polym. Sci., 42,551 (1991).
- 2) たとえば, 日本コンタクトレンズ(株): 特許登録 1429078(S63.03.09).
- 3) 多留康矩, 小林光一, 高砂子昌久, 高岡 京, 荒井正義: 高分子論文集, 53, 96 - 103(1996).
- 4) 日本學術振興会プラズマ材料科学153委員会: プラズマ材料科学ハンドブック, 648, オーム社 (1992). (原稿受付 平成12年8月2日)