(1999年2月25日受付・1999年4月4日受理)

高分子のプラズマ処理における分子量変化

静岡大学工学部物質工学科 山谷知也・田坂 茂・稲垣訓宏

Molecular Weight of Polymer Surfaces Treated with Low Temperature Plasma

Tomoya Yamatani, Shigeru Tasaka and Norihiro Inagaki

Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shizuoka University,
3-5-1, Johoku, Hamamatsu 432-8561, JAPAN

Abstract : Molecular weight of polymer surfaces (polystyrene, polyethyleneterephthalate, polyvinylchloride and ethylene/vinylacetate copolymer (75/25)) treated with low temperature Ar plasma (direct, remote and plasma-graft treatments) was measured by gel permeation chromatography. To put the information of the polymer surface, thin films with about 500nm thick were employed for the measurement. Plasma-graft polymerization using methylmethacrylate was performed after Ar plasma exposure to the films. The molecular weight depression of the polymers may proceed from the chain ends of polymers by plasma. It is found that the damaged layer depth of these polymers by ions or radicals from plasma is less than 10nm, and the effect of the UV is to reach to the samples deeper. Therefore, the polymers plasma-treated can be divided into two types of crosslinking mainly by the UV and decomposing mainly by ions or radicals. Plasma-graft polymerization is effective for the polymers of the crosslinking type by plasma and for the polymers of disintegrated type in the condition without the deposition of the low molecular compound reduced.

Key Words : Plasma treatment, Molecular Weight, Plasma-graft polymerization, Polymer

(Received 25 February, 1999 ; Accepted 4 April, 1999)

1. 緒 言

低温プラズマは、励起分子、電子とイオンと紫外線から成り、物質表面に照射すると固気反応による反応層の形成と、エッチング作用を示す。したがって高分子および繊維の表面改質方法の一つとしてプラズマ処理はよく行われ、重合膜の形成、官能基の導入、weak boundary layer (WBL) の除去とこれに伴う濡れ性、接着性などの物性向上が数多く報告されている[1,2]。

たとえば高分子への不活性ガスプラズマ処理を行うと、スパッタエッチングと、crosslinking by activated species of inert gas (CASING) が起こるが、不活性ガスであるため官能基は導入されない。しかしながら、グラフト重合の開始点となる主鎖型ラジカルを形成することが可能であ

る。プラズマ処理およびプラズマグラフト重合は、接着性や濡れ性に対して結果として非常に有効であるが、1)なぜ高分子の種類や処理ガスの種類によって大きく影響を受けるのか、2)プラズマによって高分子がどのように切断またはダメージを受けるのか、3)プラズマグラフト重合がどこでどのように起こるのかは明らかではない。これらの疑問は、表面の化学組成や機能の評価はなされているものの分子量や密度の分布や処理深さの情報がほとんどないことによる。

したがって本研究では、これらを明らかにすべく、プラズマ処理における分子量の変化を膜厚と処理条件を変化させて議論した。ここでは表面におけるプラズマ処理効果が強調されるよう薄膜試料を用い、また被処理高分子もプラズマ分解型のものと架橋型のものを用いた。

2. 実 験

2.1 高分子フィルムの作製

試料に、ポリスチレン(以下PSと略す)、ポリエチレンテレフタレート(以下PET)、エチレン-ビニルアセテート共重合体(以下EVAc)、およびポリ塩化ビニル(以下PVC)を用いた。これらポリマーの構造をFig.1に示した。2.5×10cm²のシリコンウェハー(Sumitomo Sitix Corporation, P型)上に溶媒にテトラヒドロフラン(和光純薬工業株、以下THF)を用いて厚さ4000~5000ÅのPSフィルムをキャスト製膜した。PSとして、分子量1万と40万の標準ポリスチレン(TOSOH CO. LTD製)を用いた。EVAc(三菱化学製V505, VAc25%)、PVC(帝人株製テビロン)についても、同様の方法でフィルムを作製した。PETについては、単独フィルム(東洋紡績株製, BOPET)を用いた。

Fig. 1 Chemical structure of PS, PVC, PET and EVAc

2.2 アルゴンプラズマ処理

使用したプラズマ照射装置をFig.2に示す。この装置は、反応管、高周波電源、ガス流量調節系、圧量測定系、および排気装置から構成される。プラズマは、高周波電源

Fig. 2 Schematic diagram of remote plasma reactor (Plasma power(13.56MHz): 30W, Sample position is represented by the distance from plasma induction coil)

(株式会社サムコインターナショナル研究所, RGF-200型, 発進周波数13.56MHz)を用い, 反応管外側に電極をつけて発生させた。高分子フィルムの作製されたシリコンウェハーを反応管内にセットし, 系内の圧力を一度0.001Torr以下に減圧した後, アルゴンガス(帝国酸素, 純度99.95%)の流量を調節しながら供給し0.1Torrとした。この状態においてプラズマ放電出力30W, 照射時間30秒から240秒, サンプル位置0cmから80cmの条件でプラズマを照射した。

2.3 GPC測定および走査電子顕微鏡(SEM)観察

GPC測定装置は東ソー株SC-8020システムを用いた。処理した高分子フィルムをTHFまたはクロロホルム(PET)に溶かし, 得た溶液の分子量分布を測定した。なお実験で用いたTHFは安定剤(2,6-tert-ブチルクレゾール)を含有しているため, プラズマ照射によって主鎖または分解生成物に発生するラジカルに分解生成物が結合し, その反応物がGPCで測定される。そのため, ここでは安定剤の入っていないTHFを用いてキャリブレーションを行ったのちの溶出曲線を示す。

プラズマ処理した高分子フィルムと未処理フィルムの表面形態変化の観察に走査型電子顕微鏡(株)日立製作所製, S-2150)を使用した。加速電圧10kV, 測定角30度, 倍率1000~3000倍で観察した。

2.4 グラフト反応

反応容器として, 250mlビーカーを用いた。この反応容器に1-プロパノール(和光純薬工業株式会社)を溶媒とした10vol%メチルメタクリレート(和光純薬工業株式会社)溶液とプラズマ照射した高分子フィルムを入れ, 60℃恒温中に窒素バブリングを行いながら一時間浸漬した。浸漬後, 高分子フィルムを1-プロパノールで洗浄し, 残留モノマーを除去した。

3. 結果および考察

3.1 高分子フィルムのアルゴンプラズマ処理後の表面観察

プラズマ処理によって高分子表面の形態はどう変化するか, SEMで高分子表面の形態変化を観察した。結果をFig.3に示す。PSでは, プラズマ処理前の試料では, 平滑な表面で製膜時の溶媒の蒸発痕のみが観察された。一方, プラズマ処理後の試料では処理生成物が表面に不均一に存在し, 油滴状にかたまってお観察された。一方, PETはプラズマ処理前, 処理後共に目立った変化は観察されなかった。

PVCはプラズマ処理前は溶媒の蒸発痕のほか, 微小なクレーターが観察された。処理後には蒸発痕は残っていたが, クレーターはなく, 平滑な表面となっていた。これはプラズマ照射のスパッタ効果または生成した低分子

Fig. 3 SEM pictures of polymer films (plasma exposure time: 30s, sample position: 40cm)

量物が表面に堆積し、クレーターを埋めたためと考えられる。

EVAcの表面は、フィルム作製時にEVAcが凝集するという現象が見られたため、他のものに比べ凹凸が激しくなった。プラズマ処理前、処理後共に凹凸が激しいが、処理後は処理前に比べやや穏やかになった。これは、プラズマの熱によってEVAc表面が部分融解していることが示唆される。

3.2 高分子フィルムのアルゴンプラズマ処理後の分子量変化

分子量1万のPSを用いて、プラズマ発生源からの距離を0cm, 80cmとして30秒間アルゴンプラズマ処理を行った。そのGPC溶出曲線をFig. 4に示す。未処理の試料と比べ、低分子側に分解生成物と思われる新しいピークが現われた。試料の分子量は単分散ピークであり、分解生成物の分布も狭いことから比較的単一組成の低分子(分子量

Fig. 4 GPC elution curves of PS films after argon plasma exposure as a function of sample position (plasma exposure time: 30s)

80-90)であることが分かる。分解がランダムに起こるとすれば分解生成物の分子量もランダムになり、ピークがブロードに現われると考えられる。しかし、現われた新しいピークがシャープで分子量分布に変化がないことから、分子鎖の開裂がランダムではなく、高分子末端から順に分解された低分子が堆積したものと考えられる。この低分子堆積物は、SEMに見られた油状物であろう。

また、サンプル位置がプラズマ発生源から遠ざかると、分解生成物のピーク面積が減少している。これは、1)プラズマパワーが強い所ほど分解が促進されるか、2)アルゴンプラズマのスパッタリング効率が場所によって異なるためにピーク面積相対比が変化した(ダメージ層の厚さはほぼ一定)と考えられる。しかしながら、溶出曲線から得られる高分子と低分子分解物の比と膜の重量変化から算出した低分子分解物層の見かけの厚さは、およそ100nm-150nmと一定であったことから、2)の理由によると考えられる。

Fig. 5にPETフィルムのアルゴンプラズマ処理後の分子量変化を示す。PETでは未処理物にすでに低分子量物(660程度)が含まれている。処理によって元の高分子自体の分子量の変化はほとんどない。しかしながら弱いプラズマ照射を行った時にのみ低分子の分解生成物が現われた。一般に、プラズマ発生源に近いほどスパッタリング効果は大きい。さらにPETは、結合エネルギーの小さいエステル結合を持つため、スパッタリング効果はより大きくなる。そのため、サンプル位置がプラズマ発光部に近い時には低分子量分解物は残らず、80cmと離れた時にのみ残ったと考えられる。すなわち、分解は分子鎖の末端から起こるため、強いプラズマ条件では分解物がガス化し、表面に堆積しないと考えられる。いずれにせよ、プラズ

Fig. 5 GPC elution curves of PET films after argon plasma exposure as a function of sample position (plasma exposure time: 30s)

マ処理によってできる分解物およびダメージ層の厚さは、溶出曲線のピーク比から考えても非常に薄く、数nm程度であろう。これは高分子の慣性半径のオーダーである。

PSは末端分解型であり分解生成物がフィルム上に堆積するタイプで、PETは末端分解型であるが分解生成物が緩やかな条件を除きフィルム上に残らないタイプだった。いずれの場合もTgは室温以上で表面ラジカルの拡散は小さく、さらに芳香環を持ち真空紫外線のダメージも小さい。したがってプラズマの電子、イオンのダメージは表面近傍にのみ限られていた。

次に、紫外線および熱的に架橋型であると考えられるPVCとEVAcについても実験した。

Fig. 6にPVCフィルムのアルゴンプラズマ処理後のGPC曲線を示す。PVCをプラズマ照射すると、30-40%の不溶物(ゲル)を生じる。そのため可溶物のGPC曲線のみを示してある。未処理の試料にのGPC曲線に比べ、低分子量側に新しいピークが現われる。このピークの分子量は270である。また、試料PVCのピークの重量平均分子量を比べると、未処理試料が275万と16万であるのに対し、アルゴンプラズマ処理後は280万と21万に増加している。分解物堆積物の分子量分布はシャープで270と一定であることから、PVCの分解は、脱塩化水素と高分子鎖の末端からの分解(オリゴマー単位(5量体))が同時進行するのであろう。また、試料PVCピークの分子量が増加していることから、架橋が起きていることがわかる。よって、PVCは架橋分解型であり、この架橋がバルクにまでおよんでい

Fig. 6 GPC elution curves of the soluble part of PVC in THF after argon plasma exposure (plasma exposure time: 30s, sample position: 40cm)

ることから、主にプラズマからでる真空紫外線によって発生したラジカルの効果で、分解を生じ、さらにイオンと電子による表面反応を生ずるのであろう。Fig. 7にEVAcフィルムアルゴンプラズマ処理後のGPC曲線を示す。サンプル位置を40cmに固定し30秒~240秒までアルゴンプラズマ処理を行った。この結果、試料の60-70%がゲル化し不溶化してしまう。したがってPVCと同様、プラズマから放射される真空紫外線の架橋効果と考えられ、GPC測定は、THF可溶物のみに限られた。未処理試料を見ると重量平均分子量で18万と278にピークが示される。アルゴンプラズマ処理後には、処理時間が240秒の試料を除いて、新しいピークは現われなかった。すなわち大部分がゲル化しており、残留物の変化は小さい。

Fig. 7 GPC elution curves of the soluble part of EVAc films in THF after argon plasma exposure as a function of plasma exposure time (sample position: 40cm)

ポリエチレン, ポリ酢酸ビニル, およびEVAc共重合体は共にプラズマおよび紫外線架橋ポリマーに分類される[3,4]. Table 1より, 処理時間が60秒までの試料については分子量の増加によってTHF可溶物でさえ部分架橋し, 典型的な架橋型であることが確認できた. しかし, 処理時間が60秒を超えると分子量の変化がプラスからマイナスに転じ, 分子量が減少していく. よって, EVAcは短時間のプラズマ照射では架橋するが, 長時間のプラズマ照射では分解すると考えられる. Fig. 7の処理時間240秒の試料に現われた新しいピークは長時間プラズマ照射した結果, EVAが分解したためであろう. これは通常の光反応つまり初期には架橋, その後分解と同様なものである[5].

Table 1 Molecular weight changes of EVAc film after argon plasma exposure and its graft polymerization film

	Mn	Mw	Mw/Mn
untreated	5.86×10^4	1.87×10^5	3.19
30s	6.50×10^4	2.04×10^5	3.13
60s	7.07×10^4	2.17×10^5	3.06
120s	5.85×10^4	2.03×10^5	3.47
240s (peak1)	3.38×10^4	2.01×10^5	3.69
(peak2)	1.05×10^4	1.07×10^4	1.02
after graft polymerization	6.92×10^4	4.25×10^5	6.41

graft polymerization condition :

pre-plasma treatment, sample position 40cm, 30w, 30s
graftmonomer, methylmethacrylate (60°C, 1h in n-propanol)

3.3 プラズマグラフト重合

プラズマ照射によって生成する活性点(ラジカル)が高分子中のどこに生成するのかを明らかにするためプラズマグラフト重合を行なった. プラズマグラフト重合は, 1)プラズマによる表面ラジカルの形成, 2)空気酸化によるパーオキシライドの生成, 3)モノマー存在下での熱または光によるパーオキシライドの分解と重合開始, 4)連鎖移動, 再結合による停止の過程で進行する. ここで我々が分子量測定中に気付いたことは, 3)の過程でプラズマによるラジカルおよび空気との接触で生成したパーオキシライドによって基質高分子が分解する点である. すなわち高温で長時間グラフト反応を行うと下地の高分子が分解することが観測される. とくに分解型(崩壊)のものではこの効果が著しい. したがって今回はグラフト重合温度時間を60°C, 重合時間を1時間と短めに設定して実験を

行った. モノマーとしてメタクリル酸メチル(以下MMA), 溶媒にn-プロパノールを用い, 処理試料は分解型のPSと架橋型のEVAcである.

Fig. 8にPSでグラフト重合を行なった時のサンプル位置に対する分子量分布の変化を示す. それぞれに分子量1万の新しいピークが現われた. PSへのプラズマ照射では, 分子量80-90の分解生成物が現われたが, それ以外の分解物は現われなかった. したがって, この分子量1万のピークはMMAが重合されたことを示し, プラズマ照射されたPS中に重合開始剤となったラジカルが存在したことを示している. また, 元の分子量と分子量自体は変わらないが分子量の分布Mw/Mnが1.02から1.08と広くなることから一部の高分子末端等にもPSが形成している可能性はある. ただしこの量は多くない.

Fig. 8 GPC elution curves of plasma treated PS film (30sec, 30W) after graft polymerization of MMA (60°C, 1h in n-propanol) as a function of sample position

Kuzuyaら[6]は, PSにプラズマ照射して発生するラジカルのESRスペクトル測定し, 主鎖型ラジカルとcyclohexadienylタイプラジカル, そして主鎖末端型ラジカルの生成と, 主鎖型ラジカルとcyclohexadienylタイプラジカルは生成後すぐに架橋することを確認している. これによると, 主鎖末端型ラジカルは空気中に出すと酸素と反応しパーオキシライドとなる. したがって, フィルム表面に堆積している分解生成物は多くのラジカルを持ち, これが溶液中のMMAと反応すると一部が溶媒中に溶け出すと同時に高分子量体は膜に堆積する. また量的には少ないが, 高分子主鎖ラジカルからもグラフト高分子が形成するのであろう.

次にEVAcのグラフト重合後のGPC溶出曲線をFig. 9に

示す。分子量についてはすでにTable 1に示してある。EVAcは長時間プラズマ照射すると架橋反応より分解反応の方が多くなるため、プラズマ処理時間は30秒とした。GPC溶出曲線(THF可溶成分のみ)は、グラフト処理前のものに比べブロードになり、またTable 1よりMn, Mw共に増加することが確認できた。さらに、新しいピークは確認されなかった。したがって、MMAがEVAc中に発生したラジカルを開始剤としてグラフト鎖が形成したものと考えられる。

Fig. 9 GPC elution curves of plasma treated EVAc film (30s, 30W) after graft polymerization of MMA (60°C, 1h in n-propanol)

プラズマ処理における表面パーオキサイド濃度は、高分子の種類によらずおよそ $10^{14} \sim 10^{15}$ 個/cm²である[7,8]。もし、ここにすべてポリマーが形成し、その分子量が 10^4 程度とすると、平均表面厚さはおよそ10nm程度である。今回得られたGPCのデータからグラフト層の平均厚さを求めると5nm程度であった。これは短時間の重合条件であること、開始剤効率が低いこと、一部溶解することを考えると良い一致と言えよう。グラフト化率を求める場合、通常の重量測定を行うが、水などの吸着分子の影響を除外することができなく、プラズマグラフト重合の定量的議論が難しかった。それゆえGPCによるこのような分析法は非常に有効なものと考えられる。

以上のことを模式図で表わすとFig.10のようになる。PS, PETのように分解生成物が表面に残りこれを除去するのが難しいものでは、多くのプラズマグラフトの開始点が低分子となる。そのためグラフトポリマーの収率は非常に低い。したがってこのような低分子を除去する条件を見出す必要がある。通常、溶剤洗浄によって低分子は除去可能と考えられているが、実際にはポリマーのオリゴマー成分が多く、ポリマーと同一溶媒でないと除去することが難しいようである。一方、EVAcのように架

Fig.10 Schematic representation of plasma-graft polymerization for two types of polymers ;a. Decomposition type, b. Crosslink type

橋型のものでは低分子分解物の堆積も少なく、さらに分子末端が主鎖ラジカルとなるためプラズマグラフト重合場として非常に有効である。

4. 結 論

1) アルゴンプラズマ照射したPS, PETの分解は末端から優先的に起こる。PVCは架橋と分解が同時に起こり、分解はPS, PETと同様に主鎖の末端から分解されていく。EVAcは短時間のプラズマ照射では架橋を起こし、長時間プラズマ照射すると分解する。

2) プラズマ分解型高分子であるPSにグラフト重合を行なうと表面に堆積している分解生成物のラジカルが重合開始点となるため、高分子側にはグラフト鎖ができにくい。プラズマ架橋型高分子であるEVAcにグラフトを行なうと分解物を出さず、生成するラジカルが主鎖型ラジカルのみであるため、主鎖に有効にグラフト鎖を作ることができる。

文 献

1. N. Inagaki, "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization", Technomic, Lancaster (1996).
2. 長田義仁, "プラズマ重合", 東京化学同人(1986).
3. H. B. Olayan, H. S. Hamid and E. D. Owen, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C36**, 671(1996).
4. P. V. Zamotaev, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **28**, 287(1989).

5. E. Y.L. Vaidergorin, M. Eunice, R. Marcondes and V. G. Toscano, *Polymer Degradation and Stability*, **18**, 329(1987).
6. M. Kuzuya, H. Ito, S. Kondo, N. Noda, and A. Noguchi, *J. Polym. Sci*, **24**, 6612(1991).
7. M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata and Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804(1996).
8. N. Inagaki, S. Tasaka and T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1179(1998).