有機材料の表面改質 ——プラズマ処理を中心として——

広 津 敏 博*

1. はじめに

有機高分子材料は有用な素材の1つである。木材や紙などのセルロース系天然高分子は古くから用いられてきたし、また合成高分子は種類も多くて応用の範囲も広い。今日のわれわれの生活は、これらの材料なしでは、もはや成立たないといっても過言ではない。高分子は一般に成型が容易で、さらに多様な化学改質加工が可能である。これらが金属、無機系材料との大きな違いで、その特徴の1つとなっている。

汎用の高分子にはすでに備った表面性があるが、これを改良して、あるいは全く新たな機能を付与して高付加価値化しようとするのが表面改質の目的である。これまでさまざまなタイプの表面改質が試られているが、さらに表面選択性のある効率的な方法が追求されている。その1つにプラズマによる方法があり、今日、応用・開発研究が積極的に進められている。

ここで言う“プラズマ”とはグロー放電プラズマのことである。プラズマによる表面処理の特徴としては、気相プロセスであること、低温処理であること、などを挙げることができる。グロー放電プラズマは低圧下に弱電離性の気体状態として得られるものであり、励起活性種個々のエネルギー状態は高くてもその密度は小さい。したがって低温の反応処理系となる。こうした低温プラズマは金属や無機系に比べて融点や転移点の低い高分子への応用に当っては都合が良い。

2. プラズマによる表面処理の方法

プラズマによる高分子の表面改質は、プラズマとして用いるガスの種類と手法により、つぎのように大別できる。

* 工業技術院繊維高分子材料研究所主任研究官
Surface Modification of Organic Materials by Plasma
Treatments; Toshihiro Hirotsu (Research Institute for
Polymers and Textiles, Tsukuba, Ibaraki)
Keywords: plasma, inorganic gas, polymer, surface modification, crosslinking, hydrophilicity, glow discharge plasma, surface treatment
1983年12月13日受理

- (i) 非重合性無機ガスプラズマによる表面処理、
- (ii) 有機ガス状化合物のプラズマ重合によって得られる薄膜によるコーティング、
- (iii) プラズマ処理でできるラジカルを利用したビニル系モノマーによる表面グラフト重合、

それぞれの方法で改質の程度やプロセスとしての長短があることは言うまでもない。ここでは主に(i)について述べることにする。

プラズマ表面処理では、エッチングを受けて残った表面に架橋やオレフィン構造、あるいは種々の極性基が導入されて改質が可能となる。処理効果はプラズマとして用いるガスの種類に依存するが、この非重合性無機ガスを反応性によって分類すれば(a)プラズマ化することによってそれ自体が何らかの形で処理高分子表面に取り込まれる反応性ガスプラズマ… N_2 など、および(b)プラズマ活性化して高分子への作用は及ぼすが、それ自体としての反応性のない非反応性ガスプラズマ…希ガス、となる。プラズマのエネルギーは高分子を構成している化学結合を切断するのに十分であるが、このとき架橋やオレフィンの形成にのみしなかった切断点はラジカルとして残り、これが空気中の酸素と反応してカルボキシル基などの酸化性極性基を形成する。プラズマ処理で発揮される効果の中でこうして形成される官能基が果たしている役割は小さくない。

3. プラズマ表面処理の特徴

(1) 表面分解

プラズマ処理の際に高分子表面の分解(エッチング)が起こるが、この程度はプラズマとして用いるガスと基質高分子の双方に依存する。たとえば、何らかの形で酸素が含まれるガスを用いたときには、いわゆる表面灰化が起こりエッチングの速度が大きくなる。また、高分子鎖から脱炭酸や脱カルボニルにより分解が起こり易いポリオキシメチレンやポリアクリル酸では質量減少速度が大きい⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、同じ酸素を有する系でもポリエステル

の場合には表面分解の速度は小さいが、これはエステルとして存在する化学構造上の理由と、さらに高分子の配向性や結晶化度が高いこと、また芳香環による耐プラズマ作用が強いことなどのためである。高分子の物理形態によるプラズマの作用の違いについてはポリエチレンを用いて検討されており、エッチングが主として非晶領域で起っていることが認められている⁽³⁾。

(2) 処理表面の構造と状態

プラズマ表面処理された高分子表面の状態については、最近ではとくにX線光電子スペクトル (ESCA) などの表面分析手段が駆使されて定性定量的な面から検討が進められている。Reilly らは、 N_2 およびアルゴンプラズマで処理した低密度ポリエチレンを反応試薬でラベルすることによって解析し、それぞれの表面に形成されている基の確認を行っている⁽⁴⁾。また、Clark らはプラズマ重合やプラズマ表面処理で得られる表面の構造について ESCA による解析を積極的に展開している。たとえば、ポリエチレンとポリスチレンに対して O_2 -プラズマ処理した場合 (図 1)⁽⁵⁾ には、ESCA の観察からという前提つきではあるが、酸化性の基の形成は数秒間の極めて短時間のうちに飽和に達している。一般に極性基の高分子表面への導入は短時間のうちに完結する。

以上のようなプラズマ表面処理の効果によって高分子の親水化や接着性の改善などを図ることができるが、これらの効果が処理後経時的⁽⁶⁾に、あるいは高温の雰囲気⁽⁷⁾に退行していくことがしばしば観察されている。こうした現象について ESCA などの分析を参照した検討が加えられており、表面の極性基がそれより中の層へ潜り込んでしまうために起こるものと考えられている。処理効果の退行はポリエチレンやポリプロピレンなどの直鎖状高分子、あるいは分子鎖の運動の容易な環境下にある高分子において顕著である。効果の退行をなくすには極性基のつく分子鎖に架橋などを施して回転ができない

リジッドな表面構造⁽⁸⁾とするか、親水的な層をある程度以上厚くすれば良い。

(3) プラズマ処理効果の到達度

プラズマ表面処理は一般に表面特異的といわれているが、その効果が表面層のどの程度の深さまで及んでいるかは表面における反応解析の面からのみならず、実用の面からも興味の持たれる問題である。

Hansen らは種々のガスプラズマを用いてポリエチレンを照射処理し、溶媒に不溶の部分から架橋層を求めてプラズマの効果が到達する深さを見積っている⁽⁹⁾。その結果、架橋層の厚さは水素、ヘリウム、ネオンによって差はあるものの、いずれも処理時間の平方根に比例している。このことからプラズマ処理の効果が拡散的に進行しているものと考えられる。プラズマ処理による架橋は 190 nm (1900 Å) 以下の領域の真空紫外光による⁽¹⁰⁾が、紫外光単独の照射による場合とは挙動が若干異なっている。 H_2 -プラズマ処理と低圧水銀光照射処理によるポリエチレンからのゲル生成量の比較の結果からプラズマ処理では光以外の活性種が複合的に作用していると考えられている。

プラズマ表面処理では以上のように光反応プロセスの外に、イオンやラジカル等の分子性励起種による直接的な作用がある。これは高分子の極く表面層で作用していて、たとえばエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体への希ガスプラズマ処理と比較すれば、イオン化ポテンシャルの小さいクリプトン (14.0 eV)†で表面の 1 分子層程度、またイオン化ポテンシャルの大きいヘリウム (24.6 eV) で 3 分子層程度と言われる⁽¹¹⁾。

4. 応 用

以上に述べてきたように、汎用の有機高分子材料のプラズマ表面処理は、(a) 架橋やオレフィンの形でのち密な構造の導入と、(b) 極性基による表面の活性化、のそ

図 1 酸素プラズマ処理ポリエチレンおよびポリスチレンに形成された種々の酸化性成分の C_{1s} 相対強度における照射時間依存性。

† 1 eV $\approx 1.6 \times 10^{-19}$ J

れぞれあるいはそれらが複合した寄与によって効果が発揮される。高分子の種類別に具体的な応用の例を以下に述べる。

(1) ポリオレフィン

ポリエチレンは表面エネルギーの小さい高分子であるが、各種プラズマ処理によって容易に親水化や接着性の改善を図ることができる⁽¹²⁾。また、自動車用の軽量化素材などとして有用なポリプロピレンの親水化はめっき加工のために必要な処理であり、プラズマ処理は有効である。ただ酸素の雰囲気下では表面から分解劣化が起こる。

プラズマ処理によってポリエチレンの表面に形成された架橋層は、溶媒に対して不溶であるばかりでなく、これによって融点が上昇する。このためにポリマーの相互融着が防止でき、蓄熱材料としての応用も図られている⁽¹³⁾。また、分離膜としての応用の例もある⁽¹⁴⁾。

(2) ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル

ポリ塩化ビニルは応用の範囲の広い高分子で、中でも軟質ポリ塩ビは医療用や農ビとしてよく用いられている。これにはフタル酸エステルが可塑剤として大量に含まれており、この溶出が問題として長い間指摘されていたが、プラズマ表面処理で有効にその防止が図れることがわかってきた⁽¹⁵⁾。たとえば、血しょうへの可塑剤溶出試験の結果では、ガスプラズマの種類によって効果に差はあるもののアルゴンや一酸化炭素による処理で溶出防止効果が著しい。これはポリ塩ビ表面に形成された架橋層がバリアー層として作用しているためであり、ち密な膜を与えるプラズマ重合コーティングではさらに効果的である。抗血栓性を向上させるための検討もなされており、好ましい結果が得られている。

ポリアクリロニトリル系共重合体製膜物のプラズマ表面処理によって、有機物排除性に優れ、かつ pH 範囲や耐薬品性などの面で既存の酢酸セルロース膜よりも勝れた逆浸透膜が開発されている⁽¹⁶⁾。

(3) ポリエステル

ポリエステル繊維でできた人工血管は、これに生体成分の 1 つであるコラーゲンでコーティングすることにより抗血栓性が向上するが、この際にポリエステルをあらかじめプラズマ処理しておくとも両方の成分のなじみ易さが増して密着性を上げるために効果的である⁽¹⁷⁾。

ポリエステル繊維の表面に低屈折率のフッ素系モノマーをプラズマ表面グラフト重合することによって染色物の色の深みを増す検討もなされている⁽¹⁸⁾。

(4) そのほか

フッ素系やケイ素系の樹脂はもともと有用な材料であるが、その応用をさらに広げるべく表面改質が図られている。もともと発水性の表面は親水化が必ずしも容易ではないが、ポリテトラフルホロエチレンはこの表面にプラズマの作用によって多数の凹凸を形成させると接着性や親水性が向上すると言われる。

そのほか、最近はいくつかの形態を有する繊維材料への応用も検討が進められている⁽¹⁹⁾が、たとえばウールの防縮性付与のためには各種のガスプラズマ処理が有効である⁽²⁰⁾。

5. おわりに

プラズマ表面処理は工程の簡略化された気相プロセスである面からも注目されている技術であり、すでにいくつかの実用化の例もみられる。しかし、実際の応用に当たってはなおいくつかの課題が残されている。プラズマ処理には真空が不可欠であるが、この条件を安定に保ち、かつ反応のコントロールを行うことは特に処理対象物が大量・大型化するに従って困難となってくる。また、プラズマ処理の際に遊離してくるガスや高分子の中に添加されている低分子の可塑剤の影響も無視できない。有機高分子材料の表面改質に当たっては基質材料の形状や状態あるいは必要とされる表面性に対応した処理を考慮することが必要である。

文 献

- (1) R.H.Hansen, J.V.Pascale, T.D.E.Benedictis and P.M.Rentzepis : J. Polym. Sci., Part A, **3** (1965), 2205.
- (2) H.Yasuda, C.E.Lamaze and K.Sakaoku : J. Appl. Polym. Sci., **17** (1973), 137.
- (3) J.Friedrich, J.Gaede and M.Pohl : Acta Polym., **31** (1980), 310.
- (4) D.S.Everhart and C.N.Reilley : Anal. Chem., **53** (1981), 665.
- (5) D.T.Clark and A.Dilks : J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **17** (1979), 957.
- (6) T.Hirotsu and S.Ohnishi : J. Adhesion, **11** (1980), 57.
- (7) 筏 義人 : 工業材料, **31** (1983), 62.
- (8) H.Yasuda, A.K.Sharma and T.Yasuda : J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **19** (1981), 1285.
- (9) H.Schönhorn and R.H.Hansen : J. Appl. Polym. Sci., **11** (1967), 1461.
- (10) M.Huid and L.E.Prescott : J. Polym. Sci., B10 (1972), 179.
- (11) D.T.Clark and D.Dilks : J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **16** (1978), 911.
- (12) J.R.Hall, C.A.L.Westerdahl, A.T.Devine and M.J.Bodner : J. Appl. Polym. Sci., **13** (1969), 2085.

- (13) Y. Takahashi, R. Sakamoto, M. Kamimoto, K. Kanari and T. Ozawa: *Thermochimica Acta*, **50** (1981), 31.
- (14) 山田純男, 浜谷健生: 膜, **7** (1982), 41.
- (15) 浅井道彦, 幸坂 享: 高分子論文集, **38** (1981), 693.
- (16) 平川 学, 藤田文男, 下村隆敏: 機能材料, **3** (1983), 26.
- (17) 児玉 亮, 広津敏博, 井島 宏, 前田 肇, M. E. Nimni: 高分子論文集, **38** (1981), 725.
- (18) 畑田研司, 小林弘明, 増田 豊, 北野幸重: 高分子論文集, **38** (1981), 615.
- (19) 安田 武, 奥野温子: 高分子論文集, **38** (1981), 701.
- (20) A. E. Pavlath and R. F. Slater: *Appl. Polym. Symp.*, Part II (18), (1971), 1371.

日本金属学会会報 第23巻 第6号予告

特集・固体中の転位
 転位論発展の歴史と将来の展望……………鈴木秀次
 転位論と半導体素子技術……………角野浩二
 アモルファス構造の転位模型……………二宮敏行
 転位芯構造の計算機シミュレーションとその意義……………竹内 伸
 点欠陥と転位の起源……………紀 隆雄
 転位論 - 黎明期のエピソード……………小岩昌宏
 半導体中の転位の電子状態……………末澤正志
 金属中の転位と水素……………松井秀樹
 ラーベス相構造の不完全転位……………北野保行 小村幸友

氷の転位……………福田明治 本堂武夫
 六方晶金属中の転位の芯構造……………箕西靖秀
 [休憩室]
 線張力のパラドックス
 液体の転位論
 原子間ポテンシャルの苦勞話
 “固有ひずみ”(I)
 “固有ひずみ”(II)
 転位はどのようにして温度を知るか
 ベーガース回路と真彦君の“信念”

日本金属学会誌 第48巻 第5号目次

弱ビーム電顕法による双晶転位バーガースベクトルの決定 宮沢薫一 程 徳斌
 斉藤秀雄 森 実 石田洋一… 455

亜鉛双結晶における粒界すべりと結晶すべりの関係 高橋 徹 堀内 良… 461

Cu-In 合金の時効における δ -相の析出挙動について 瀬尾俊弘 篠原和充
 猶原 隆 門出孝志 宮本聖一… 468

Al 中の Ag の固溶限への高圧力の影響 南埜宣俊 山根寿己 上埜修司
 小泉光恵 小川紀之 島田昌彦… 478

超急冷高珪素鉄薄帯の結晶粒成長と再結晶集合組織形成 荒井賢一 堤竹秀樹 大森賢次… 482

金属間化合物 TiAl の検鏡試料に観察されるマイクロ・クラック 橋本健紀 中野 理 土肥春夫 辻本得藏… 489

Fe-Cr 基合金の熱サイクル中における AE と比抵抗の変化 篠原和充 瀬尾俊弘 吉岡寿扇… 496

Al-Al₂O₃ および Al-Al₂O₃-Si 合金のクリープ変形 松浦圭助 松田則男… 504

積層強化型 Al-CuAl₂ 共晶複合材料の高温強度 後藤正治 山下慎次 三村敏夫 吉永日出男… 513

Al-5 mass%Mg 合金多結晶の高温疲労における矩形結晶粒組織の観察 間 潤 博 今井 修 岡下幸市 中山 豊… 522

液圧処理した炭素鋼の引張りおよびV切欠シャルピー曲げ変形挙動 大森正信 田中 茂… 529

オーステナイト・フェライト2相ステンレス鋼の活性態/不働態遷移領域における相の優先溶解 金子 智 栗本昭仁
 新居一男 佐藤義和 竹田誠一… 534

黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量アンチモンの定量 小林 剛 鯨井 脩 広瀬文雄 大河内春乃… 542

1273 K における Co-Ni および CoO-NiO 固溶体の活量 大石敏雄 飛山洋一 田辺健次 小野勝敏… 549

Al-0.1 mass%Sn 合金の電気化学的性質に及ぼす各種添加元素の影響 当摩 建 工藤 元 竹内 庸… 553

結晶のすべり理論によるアルミニウム単結晶の切削機構の解析 佐藤元太郎 山崎隆夫… 560

反応性スパッタリングによる Ta-N-O 薄膜の高温電気抵抗 安藤 寿 北 芳明 坂本広志… 566