— ノ — ト —

親水性ポリエチレンテレフタレート膜表面の 親水的環境下での疎水化

(2001 年 10 月 12 日受理)

鈴木康之[†]・李 軍・前川康成*・吉田 勝・
前山勝也[†]・米澤宣行[†]

1 緒 言

高分子表面は、ぬれ性、接着性、吸着性、摩擦性、伝導性など多様な機能を備えている。高分子を人工臓器、人工皮膚、人工細胞膜などに利用する場合、高分子の表面機能が生体分子の認識機能や細胞での免疫反応などに重要な役割を果たしている。さらに、ナノオーダーの電子デバイスへ適応する場合、高分子基板上に伝導性物質、半導体、絶縁体の三次元構造を分子レベルで構築するため、高分子表面のぬれ性、接着性、伝導性、平滑性などが重要な表面機能となる。

高分子の表面機能を制御する手法として、プラズマ処理、放射線グラフト化、化学修飾などさまざまな研究が行われている^{1)–6)}。しかし、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリプロピレンをプラズマ処理して得られた疎水性表面は親水的環境で徐々に親水化すること、親水化した膜表面は疎水的条件で徐々に疎水化することが報告されている⁷⁾⁸⁾。これは、表面層にある高分子鎖の運動性のため、高分子表面が不安定な状態にあることを示している⁹⁾。したがって、高分子の表面機能を制御するためには、その安定性(高分子鎖の運動性)の制御も重要である。

エンジニアリングプラスチックとしてフィルムやボトルとして広く用いられているポリエチレンテレフタレート(PET)を加水分解処理すると、その膜表面に親水性基であるカルボキシル基やヒドロキシ基が生成する(Scheme 1)¹⁰⁾。これらの親水性基は容易に化学修飾できるため、親水性の制御や官能基導入による表面への機能性付与が可能である¹¹⁾。また、PET 膜へのイオンビ-

ーム照射により、円筒状の微細孔を有する薄膜(イオン穿孔膜)が作製できる¹²⁾¹³⁾。この円筒状の微細孔(直径が 0.01–10 μm)は、膜厚に対する孔径が小さく、孔径分布が狭いため、機能性膜などの応用が期待できる。このイオン穿孔膜は加水分解により得られるため、機能性膜へ適用する場合、その親水性表面の安定性が重要となる。そこで、本研究では、加水分解後の PET を乾燥空気下、窒素下、飽和水蒸気下、および減圧下、0 °C から 80 °C で放置し、膜表面の接触角変化から、その安定性に及ぼす環境と温度の影響について検討した。

2 実 験

2.1 PET 膜の洗浄と加水分解

PET 膜は、ヘキストジャパン(株)製の厚さ 38 μm の試料を、1.2 × 2.0 cm² に裁断し用いた。PET 表面の洗浄は、ソクスレー抽出器を用いたエタノール還流により、30 分、1 時間、2 時間、4 時間行った。洗浄 PET 膜を 0 °C で減圧乾燥(0.1–0.5 mmHg) (1 mmHg = 133.322 Pa) した後、重量と接触角を測定した。洗浄 PET 膜を 70 °C、1 M (1 M = 1 mol dm⁻³) NaOH 水溶液中に 2 時間浸漬させた。流水(水道水)で 1 時間洗浄後、さらに、一晚蒸留水中で振とう洗浄した後、0 °C で 6 時間減圧乾燥(0.1–0.5 mmHg) することで、加水分解 PET 膜を得た。

2.2 加水分解 PET 膜の接触角変化の測定

加水分解 PET 膜 5–10 枚を、以下に示す気相環境下で放置した。1) 窒素下: 窒素置換した 50 mL 試料管中に放置; 2) 乾燥空気下: 10 mL 試料管中のシリカゲルとともに 50 mL ナスフラス

Scheme 1

日本原子力研究所高崎研究所, 370-1292 高崎市綿貫町 1233

[†] 東京農工大学工学部, 184-8588 小金井市中町 2-24-16

コ中に放置；3)飽和水蒸気下：10 mL サンプル管中の2 mLの水とともに50 mL ナスフラスコ中，設定温度で1時間経過後，放置；4)減圧下：50 mL ナスフラスコ中，0.1–1 mmHg で放置。それぞれの試料は，水浴中(0 °C)または油浴中(40, 60, 80 °C)に所定時間放置後，接触角測定に用いた。

2.3 接触角測定

協和接触角計 CA-A 型(協和界面科学株式会社)を用いて，液滴法で水に対する静止接触角を求めた。測定は水滴下後30秒以内で行い，6–10回の平均値を接触角とした。

親水性表面の疎水化速度の速度係数 k は，接触角 $\cos \theta$ の経時変化をワークステーション SGI320 (Windows NT) 上，Table Curve 2D v5 (ALSN Software)を用いて，最適化することで求めた。

3 結果と考察

3.1 PET 膜の洗浄と加水分解

市販のPET膜(接触角： $76.5 \pm 1.0^\circ$)を70 °Cのエタノールで

洗浄した後，接触角を測定した。2時間の洗浄で接触角は $82.5 \pm 1.1^\circ$ まで上昇し，その後一定となることから，加水分解を受けていないPET膜表面(洗浄表面)の接触角を 82.5° とした。このエタノール洗浄による重量変化は1 wt%未満であることから，PET膜はエタノールにより溶解していないため，接触角の上昇はPET膜に付着した汚れと部分的に加水分解された表面が洗浄されたと考えられる。洗浄PET膜を70 °Cの1 M NaOH水溶液に浸漬すると，その接触角は30分まで急激に減少した。2時間で $58.1 \pm 1.1^\circ$ まで低下し，その後一定値となったため，2時間浸漬した膜を加水分解膜として使用した。

3.2 気相環境下における接触角変化

加水分解膜の表面(接触角： $58.1 \pm 1.1^\circ$)に及ぼす気相環境と温度の影響を調べるため，窒素下(N_2)，乾燥空気下(Air)，飽和水蒸気下(Vapor)，減圧下(Vacuo)で0, 40, 60, 80 °Cに放置したときの接触角変化を測定した(Fig. 1)。Fig. 1(a)に示すように，0 °Cの場合，すべての気相環境で接触角は放置直後から2時間以内に3–4°上昇した。窒素，乾燥空気，減圧下の場合，PETの接

Fig. 1 Contact angles of hydrolyzed PET as a function of storage time in dry air (Air), in saturated water vapor (Vapor), in nitrogen (N_2), and in vacuo (Vacuo).

○: Air, ■: vapor, △: vacuo, ◆: N_2 .

触角は 52 時間経過後も変化しなかった。しかし、飽和水蒸気下のみ、PET の接触角は 52 時間後に 62° と少し上昇した。このことから、0 °C で放置した場合、PET 表面は放置初期にわずかに疎水化するが、その後ほとんど変化していないこと、および、飽和水蒸気下の場合、他の気相環境よりわずかに疎水性変化が大きいたことがわかった。

40 °C に放置したときの PET 表面の接触角変化を Fig. 1(b) に示す。窒素、乾燥空気、減圧下では、放置時間とともに PET の接触角は増加し、51 時間で 66–67°、さらに窒素、乾燥空気下の場合、140 時間でそれぞれ 71° と 75° へ上昇した。飽和水蒸気下の場合、PET 表面の接触角は 22 時間ですでに 70° 以上となった。したがって、放置温度を 0 °C から 40 °C へ上げると、すべての環境下で PET 表面の疎水化が顕著になること、飽和水蒸気下で特に疎水性への変化が速いことが確認できた。PET の放置温度が 60 °C (Fig. 1(c)) の場合、窒素、乾燥空気、減圧下、7 時間後の PET 表面の接触角は 66–70° まで上昇した。飽和水蒸気下でも、PET 表面の接触角は 2 時間後に 77° に達した。このように、PET 膜を 40 °C から、さらに 20 °C 上げることで、PET 膜表面の疎水性への変化が約 10 倍速くなった。また、飽和水蒸気下の場合、60 °C の場合も 40 °C の場合と同様に、窒素、乾燥空気、減圧下よりも PET 表面の疎水性変化が著しく速く、約 7 時間で洗浄 PET 表面の接触角に近い値となった。

Fig. 1(d) は 80 °C で放置したときの PET 膜の接触角変化を示す。すべての環境下で、1.5 時間放置後に PET 表面の接触角は 70° 以上に上昇した。しかし、ほかの環境と比較して、飽和水蒸気下での膜表面の疎水性への変化は他の環境より速くはなかった。減圧下で放置した場合、1.5 時間で PET 表面の接触角は 86° と洗浄表面以上となった。これは、放置温度 80 °C が PET の T_g 以上であるため、PET の表面形状が変化したと推測している。Fig. 1 に示した PET 表面の接触角に及ぼす気相環境と温度の影響から、PET の親水性表面は 40 °C 以上に放置した場合、すべての環境下で疎水性に変化すること、さらに、その変化の速さは親水的環境である飽和水蒸気下で著しく速いたことが明らかとなった。

3.3 親水性 PET 表面の疎水化速度の温度依存性

加水分解 PET の親水性表面は、放置温度が高いほど速く疎水化する。これは、PET の T_g (69 °C) に近づくにつれて表面層の高分子鎖の運動性が高くなるため、親水性基であるカルボキシル基やヒドロキシ基の膜内部への拡散が速くなると考えられる。窒素、乾燥空気、減圧下で放置したとき、疎水性への変化速度はほとんど同じだが、飽和水蒸気下に放置した場合のみ、その疎水性への変化が速く進行する。これまで、Ar プラズマ処理により親水化した高分子表面は、大気下(疎水条件)で、膜表面の極性基反転にともない疎水化し、また、疎水化した高分子表面は、水中(親水条件)で再び親水化することが報告されている^{14)–16)}。本研究の場合、親水性 PET 表面の疎水性への変化は、以前の報告例と同じである。しかし、親水的条件(飽和水蒸気下)で疎水性への変化がより速く進行する現象はこれまでの報告にはない。接触角と表面張力の関係は Young の式 ($\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$) で記述される。この式から表面張力は $\cos \theta$ と比例関係にあることがわかる。そこで、Yasuda らの報告を参考に、 $\cos \theta$ の変化速度を疎水化速度と定義し、その速度定数 k の対数値を絶対温度の逆数 1

$/T$ でプロットすることで、その温度依存性を調べた¹⁷⁾。速度定数 k は、放置時間に対する接触角 ($\cos \theta$) の変化を下記の 1 次式で最適化することで求めた。

$$\cos \theta = a \exp(-kt) + 0.131$$

ここで、接触角は最終的に洗浄表面の接触角 82.5° に収束する ($\cos 82.5^\circ = 0.131$) とした。ただし、80 °C、減圧下の場合、接触角が加水分解前の 82.5° 以上となるため、80 °C の条件はすべて最終的な接触角 ($\cos \theta$) もパラメーターとして含め、最適化を行った。

窒素、乾燥空気、飽和水蒸気、減圧下の各温度における PET 表面の疎水化速度定数 k の対数値を Table 1 に、その値を $1/T$ に対してプロットしたグラフを Fig. 2 に示す。PET 膜の放置温度が 0 °C から 80 °C に上がる ($1/T$ は $3.7 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ から $2.87 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ へ減少) につれて、 $\log k$ は乾燥空気下で -3.59 から 0.057 へ、窒素下では -2.84 から -0.475 へ、減圧下では -3.04 から 0.519 へと増加した。すなわち、窒素、乾燥空気、減圧下の

Table 1 Logarithm of rate constant of contact angle change of hydrolyzed PET sample ($\log k$) under various sets of storage conditions

		Temperature/°C			
		0	40	60	80
Atmosphere ^{a)}	Air	-3.59	-2.08	-1.02	0.0570
	Vapor	-2.74	-1.58	-0.0391	0.0833
	Vacuo	-3.04	-2.03	-1.11	0.519
	N ₂	-2.84	-2.17	-1.22	-0.475

a) Air: in dry air, Vapor: in saturated water vapor, Vacuo: *in vacuo*, and N₂: in nitrogen.

Fig. 2 Plots of logarithmic rate constants (k) of the contact angle change of hydrolyzed vs. storage temperatures in dry air (Air), in saturated water vapor (Vapor), in nitrogen (N₂), and *in vacuo* (Vacuo). ○: Air, ■: vapor, △: vacuo, ◆: N₂.

Fig. 3 Schematic representation for the increase of surface mobility of hydrolyzed PET in saturated water vapor.

場合, 速度定数 k の対数値は温度上昇に伴い, ほぼ直線的に増加する.

飽和水蒸気下の場合, 放置温度が 0°C から 80°C へ上昇 ($1/T$ は $3.7 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ から $2.87 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ へ減少) すると, $\log k$ は -2.74 から 0.0833 へ増加する. Fig. 2 から明らかなように, 飽和水蒸気下の $\log k$ は他の条件の場合よりも高い値を示している. また, $1/T = 3.0 \times 10^3 - 3.2 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ ($40 - 60^{\circ}\text{C}$) の領域で非連続的な増加が見られる. 一般に, 高分子表面の T_g が内部の T_g より低いことが多数報告されている¹⁸⁾⁻²⁰⁾. PET の T_g は 70°C 前後であることから, 飽和水蒸気下の 50°C 付近の非連続点は, 表面の T_g に対応すると考えられる.

加水分解により得られた PET 表面に局在する親水性基は, 膜内部へ拡散し, 膜全体に非局在化した状態がエントロピー的に安定である. PET 表面の疎水性への変化は, このエントロピー的要因による表面に局在する親水性基の膜内部への拡散により理解できる⁷⁾⁻⁹⁾. Fig. 3 の模式図に示すように, 加水分解膜表面の疎水化速度が飽和水蒸気下で最も速い現象は, PET 膜表面への水分子の吸着により, 表面付近の高分子鎖の運動性が上昇したため, 親水性基の内部への拡散が速くなった結果と考えた.

4 結 論

加水分解により得られた PET 表面の疎水性への変化は, 親水的環境である飽和水蒸気下で全体的に著しく速くなった. 親水性 PET 表面の各環境下での $\cos \theta$ の変化速度を疎水化速度と定義し, 速度定数 k の温度依存性について調べた結果, 飽和水蒸気下では, 窒素, 乾燥空気, 飽和水蒸気, 減圧下と比較して温度依存性が高いことがわかった. したがって, 親水的環境での疎水化の促進は, PET 表面への水分子の吸着により高分子膜表面の運動性が上昇したため, 親水性基の内部への拡散が速くなったためと結論した.

- 1) E. T. Kang, K. L. Tan, K. Kato, Y. Uyama, Y. Ikada, *Macromolecules*, **29**, 6872 (1996).
- 2) J. P. Youngblood, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **32**, 6800 (1999).
- 3) 多留康矩, 小林光一, 高砂子昌久, 高岡 京, 高分子論文集, **50**, 1 (1993).
- 4) S. Wu, E. T. Kang, K. G. Neoh, H. S. Han, K. L. Tan, *Macromolecules*, **32**, 186 (1999).
- 5) Y. W. Chen-Yang, J. D. Liao, J. Y. Kau, J. Huang, W. T. Chang, C. W. Chen, *Macromolecules*, **33**, 5638 (2000).
- 6) D. S. Everhart, C. N. Reilly, *Anal. Chem.*, **53**, 665 (1981).
- 7) 朴 東旭, 宇山良公, 筏 義人, 高分子論文集, **48**, 529 (1991).
- 8) Y. Yamada, T. Yamada, S. Tasaka, N. Inagaki, *Macromolecules*, **29**, 4331 (1996).
- 9) H. Yasuda, A. K. Sharma, T. Yasuda, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1285 (1991).
- 10) W. Chen, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **31**, 3648 (1998).
- 11) A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir*, **14**, 5586 (1998).
- 12) R. Spohr, "Ion Tracks and Microtechnology: Principles and Applications", Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, (1990).
- 13) T. Stecknreiter, E. Balanzat, H. Fuess, C. Trautmann, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **131**, 159 (1997).
- 14) 筏 義人, 松永忠代, 鈴木昌和, 日化, **1985**, 1079.
- 15) H. Yasuda, E. J. Charlson, E. M. Charlson, T. Yasuda, M. Miyata, T. Okuno, *Langmuir*, **7**, 2394 (1991).
- 16) T. Yasuda, M. Miyama, H. Yasuda, *Langmuir*, **10**, 583 (1994).
- 17) 深山雅代, 安田 武, H. Yasuda, 高分子論文集, **49**, 735 (1992).
- 18) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromolecules*, **28**, 3482 (1995).
- 19) K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Acta Polymer*, **46**, 471 (1995).
- 20) K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **33**, 7588 (2000).

—Note—

Conversion of Hydrophilic Surface of Poly(ethylene terephthalate) Film to Hydrophobic One under Hydrophilic Conditions

Yasuyuki SUZUKI[†], Jun LI, Yasunari MAEKAWA*, Masaru YOSHIDA,
Katsuya MAEYAMA[†] and Noriyuki YONEZAWA[†]

*Department of Material Development, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute; 1233 Watanuki, Takasaki-shi 370-1292 Japan*

*[†]Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Tokyo University of Agriculture
and Technology; 2-24-16 Naka-machi, Koganei-shi 184-8588 Japan*

The hydrophilic surface of poly(ethylene terephthalate) (PET) film, obtained by partial hydrolysis, was converted to hydrophobic one under dry air, saturated water vapor atmosphere, nitrogen, and vacuum at temperatures ranging from 0 to 80 °C. The hydrophilicity of the surface increased significantly faster under the saturated water vapor although it was the most hydrophilic in the examined conditions. From the dependence of the absolute temperature on the rate of hydrophilicity change for each storage condition, a discontinuous point at ca. 50 °C was observable only under the water vapor condition. This relation indicates that the appreciable acceleration of the hydrophilicity change on the surface under the hydrophilic condition might be resulted from the increase of the surface mobility due to the water adsorption on the PET surface.

~~~~~