真空紫外光照射によるポリスチレンフィルムの親水化

穂積 篤*, 稲垣裕宣**, 魚江康輔**, 杉村博之***,
高井 治***, 横川善之*, 亀山哲也*

*産業技術総合研究所 (〒463-8560 愛知県名古屋市守山区下志段味穴々洞 2266-98)
**中部大学 工学部 (〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200)
***名古屋大学大学院 工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

Hydrophilization of Polystyrene Film by Vacuum Ultra-violet Light Irradiation

Atsushi HOZUMI*, Hironobu INAGAKI**, Kohsuke UOE**, Hiroyuki SUGIMURA***,
Osamu TAKAI***, Yoshiyuki YOKOGAWA* and Tetsuya KAMEYAMA*

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (2266-98 Anagahora, Shimo-Shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi, Aichi 463-8560)
**Faculty of Engineering, Chubu University (1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501)
***Graduate School of Engineering, Nagoya University (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

Key Words: Hydrophilization, Vacuum Ultra-violet Light, Polystyrene

1. 緒 言

ポリマーのバルク体としての性能を損なうことなく、表面にさまざまな機能、たとえば、濡れ性、印刷性、密着性、細胞やタンパク質などに対する付着性など、を付与するために、プラズマ¹⁾、コロナ放電²⁾、電子ビーム³⁾、紫外線⁴⁾などを用いて表面改質が施されている。プラズマ処理では、テフロンをはじめとするポリマー表面を数分以内で親水化することができる。しかしながら、改質面は洗浄やエージングに対して不安定であることが知られている⁵⁾。我々はこれまでに、波長 172 nm の真空紫外(VUV: Vacuum Ultra-violet)光を利用して、界面活性剤⁶⁾や有機シラン化合物⁷⁾などの有機分子を、低温で効率よく分解・除去できることを明らかにしてきた。プラズマに曝されたポリマー表面で起こる反応の大部分は、プラズマから発生する VUV 光による光化学反応であることが報告されている⁸⁾。したがって、この VUV 光だけを利用すれば、イオンなどによるエッチングを引き起こすことなく、ポリマー表面を改質できると期待できる。そこで、本研究では、医療診断用の使い捨て器具などに幅広く利用されているポリスチレン(PS: Polystyrene)フィルムを、波長 172 nm の VUV 光を照射することにより親水化させた。また、VUV 光照射にともなう表面の親水性および化学結合状態の変化と、光学特性への影響および処理効果の持続性について調べた。

2. 実験方法

試料には 10 mm×10 mm×0.4 mm に切断した PS フィルム(旭化成製 OPS シート # 3000, 重量平均分子量 237,000, 数平均分子量 109,000)を用いた。本研究では、PS フィルムをランプ窓から約 20 mm 離れた位置に設置し、エキシマランプ(ウシオ電機製, UER 20-172 V, λ=172 nm, 10 mW/cm²)を用い 1 ~ 20 分間、大気圧下で光照射した。照射後、フィルム表面の濡

れ性変化を自動接触角計(協和界面科学製, CA-X 型)で測定した。また、X 線光電子分光光度計(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, 島津製作所製, ESCA 3400)を用いて、光電子の脱出角度(take-off angle)が 15°, 90° の 2 つの場合について、最表面と深さ方向の化学結合状態を測定した。ダブルビーム分光光度計(日立製作所製, U-3000), SM カラーコンピューター(スガ試験機製, SM 45)を用いて、可視光透過率と紫外線やけの黄変度(黄色強度)を測定し、PS フィルムの光学特性への影響を調べた。

3. 実験結果および考察

図 1 に、VUV 光の照射時間にともなう水の接触角変化を示す。接触角は照射時間にともない緩やかに減少した。10 分照射後には、接触角は約 5°(照射前約 100°)まで減少し、それ以降飽和した。次に、VUV 光照射により親水化させた PS フィルムの化学組成を XPS により測定し、照射時間と酸素/炭素濃度比(O_{1s}/C_{1s}比)との関係を求めた結果を図 2 示す。take-off angle の違いにより O_{1s}/C_{1s} 比が著しく異なっていることがわかった。take-off angle が 15° の場合(最表面, 深さ 3 nm 付近), O_{1s}/C_{1s} 比は照射時間 3 分付近で約 0.6 まで増加し、それ以降、ほぼ一定となった。一方、90°の場合(深さ 10 nm 付近), O_{1s}/C_{1s} 比は照射時間にともない緩やかに増加し続け、10 分経過後、最表面の酸素濃度よりも高くなった。図 3 に、VUV 光を 20 分照射した PS フィルムの代表的な C_{1s} スペクトルを示す。VUV 光照射により、286.5, 287.4, 289.4, 291.0 eV 付近に新たなピークの生成が確認された。ピークは、それぞれ、C-O, C=O, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O-} \end{smallmatrix}$, $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-O-} \end{smallmatrix}$ に帰属される。これらのピークは、VUV 光照射により、表面分子の結合が切断され、水素原子の引き抜が起き、励起酸素原子が結合して生成したものと考えられる⁹⁾。極性の高い水酸基、カルボニル基、カルボキシル基などの酸素含有官能基が表面に生成したことにより、疎水性

Fig. 1 Changes in water-contact angles after VUV light irradiation.

Fig. 2 Changes in O_{1s}/C_{1s} ratios after VUV light irradiation; ●: take-off angle 15° and ○: take-off angle 90°.

の PS フィルムは親水化した。図 3-(b) の C_{1s} スペクトルからも明らかなように、同じ照射時間に関わらず、深さ方向では、極性官能基の生成量が最表面よりも多い。また、深さ方向でのみ炭酸基が生成している。これらの結果から、大気圧下で VUV 光を照射した場合、PS フィルムの光酸化は、最表面では、比較的短時間で停止するのに対し、深さ方向では、照射時間にともない徐々に進行することが明らかとなった。

ランプ窓から 20 mm 離れた基板表面における、VUV 光の減衰率(計算値)は約 99% であったことから。大気圧下では、VUV 光の約 99% が雰囲気中の酸素分子に吸収されと考えられる。生成した励起酸素原子は酸化力が非常に強いので、切断された有機分子と即座に反応し極性官能基を生成する。改質前の PS フィルムの C_{1s} スペクトルで確認されたベンゼン環の C=C 結合に起因するサテライトピーク (292.0 eV 付近) は、最表面では照射直後に消失した。一方、深さ方向ではこのピークが消失するまでに 5 分以上かかった。内部に到達する VUV 光は最表面よりも少ないと考えられるため、深さ方向における光酸化は、励起酸素原子の拡散により進行したものと思われる。

最後に、図 3 と同じ条件で処理したサンプルの、可視光透過率を測定したところ、処理前は約 91%、処理後は約 90% で、ほとんど変化が見られなかった。また、このサンプルの紫外線やけによる黄色強度を測定したところ、処理前は約 1.5%、処理後はわずかに増加し約 1.9% であったことから、本方法により、バルク体の光学特性に影響を及ぼすことなく、PS フィルムを親水化できることが明らかとなった。さらに、同条件で改質した PS フィルムをデシケータ内(遮光下、温度 25°C、相対湿度 10% 以

Fig. 3 Typical C_{1s} spectra of PS films ;

(a) VUV light irradiated for 20 min (take-off angle 15°) and (b) VUV light irradiated for 20 min (take-off angle 90°).

下)に放置して、濡れ性の経時変化を調べたところ、4 週間経過後も接触角は約 5° までしか増加せず、長期間、高い親水性を保持していた。これは、従来のプラズマやコロナ放電処理とは著しく異なる。一般に、これらの処理により、疎水性表面に親水基を導入した場合、表面エネルギーを低下させるために、親水基がバルク体内部に埋入し、時間経過とともに親水性が低下する¹⁰⁾。しかしながら、図 2, 3 の結果からも明らかなように、大気圧下での VUV 光処理は、プラズマやコロナ放電処理と異なり⁹⁾、光酸化が内部まで進行し、極性官能基が効率的に生成する。これにより、最表面に付与された親水性セグメントの反転運動が抑制されるため、長期間にわたって処理効果が持続したと考えられる。

4. 結 言

波長 172 nm の VUV 光照射により、疎水性の PS フィルムを親水化した。大気圧下で VUV 光を照射した場合、照射時間 10 分程度で PS フィルムを親水化することが可能であるため、ランプの電極放電により発生する熱の影響や紫外線やけによる光学特性への影響はほとんどない。さらに、改質効果が長期間持続することから、ポリマーの実用的な表面改質技術として期待できる。

謝 辞

PS フィルムの黄変度を測定頂いた、(株)豊田自動織機、小森隆史氏に感謝いたします。本研究は、「平成 13 年度中小企業支援型研究開発」、日本学術振興会、未来開拓学術研究推進事業・研究プロジェクト「バイオミメティック材料プロセッシングの開発 (JSPS-RFTF 99 R 13101)」のもとに行われた。

(Received August 14, 2001 ; Accepted November 19, 2001)

文 献

- 1) D. T. Clark and A. Dilks ; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 17, 957 (1979)
- 2) E. C. Onyiriuka, L. S. Hersh, W. J. Herlz ; *J. Colloid Interface Sci.*, 144, 98 (1991)
- 3) E. C. Onyiriuka ; *J. Adhes. Sci. Technol.*, 8, 1 (1994)
- 4) E. C. Onyiriuka ; *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 2187 (1993)
- 5) H. S. Munro, D. I. McBriar ; *J. Coating Technol.*, 60, 41 (1988)
- 6) A. Hozumi, H. Sugimura, K. Hiraku, T. Kameyama, and O. Takai ; *Chem. Mater.*, 12, 3842 (2000)
- 7) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi and O. Takai ; *Langmuir*, 16, 885 (2000)
- 8) E. M. Liston ; *J. Adhesion*, 30, 199 (1989)
- 9) D. T. Clark and H. S. Munro ; *Polymer Degradation and Stability*, 4, 441 (1982)
- 10) 長田義仁 ; プラズマ重合, p. 266 (東京化学同人, 1986)