

低温プラズマ処理による有機高分子材料の表面改質

畑 田 研 司・小 林 弘 明

東レ(株)フィルム研究所 〒520 滋賀県大津市園山 1-1-1

(1984年9月19日 受理)

Surface Modification of Organic Polymers by Low-temperature Plasma

Kenji HATADA and Hiroaki KOBAYASHI

Film and Film Products Research Laboratories, Toray Industries, Inc.

1-1, 1-chome, Sonoyama, Otsu, Shiga 520

(Received September 19, 1984)

The energy of active species such as electrons, ions, excited atoms, excited molecules and ultra-violet rays generated in low-temperature plasma is comparable to the bond energy of organic compounds. In low-temperature plasma, these active species react with organic polymer to make free radicals in the surface layer and sometimes induce polymer surface etching. Consequently these radicals react with excited atoms and excited molecules in the plasma and oxygen in the air to make functional groups on the surface of the polymer, or react with each other to form crosslinking. Furthermore these radicals react with monomers to form graft co-polymerization layer on the surface of the polymer. The surface of the polymer treated with low-temperature plasma has many characteristic properties such as high surface tension, good adhesiveness, decreased leakage of additives and so on. The low-temperature plasma treatment is useful and unique technique for modifying the surface of various polymers.

1. 緒 言

近年有機高分子材料（以下高分子と呼ぶ）、いわゆるプラスチックが色々な用途において広汎に使用されるようになってきた。高分子は力学的特性、成型加工性に優れ、軽く、かつ安価であることからその需要は今後とも増加するものと予想される。しかしながら高分子にも欠点があり、用途が拡大するにつれ、これらの欠点が問題になり、改良が強く求められている。

この欠点の一つに表面の問題がある。一般に高分子の表面には印刷、コーティング、メタライジングなどなんらかの加工が施されるが、高分子の表面はこれらの加工に対し、必ずしも好ましい表面とはいえない。このため従来から色々な表面改質方法が開発されているが^{1,2)}、必ずしも満足な性能に改質するには至っていない。

新しい表面改質法として低温プラズマによる方法が注目を浴び、ここ数年精力的に研究がなされている³⁻⁷⁾。低温プラズマ、いわゆるグロー放電中の電子、イオン、励起原子、励起分子、紫外線（以下活性粒子と呼ぶ）は2~8 eV（約18~46 kcal/mol）のエネルギーを有してお

り⁸⁾、このエネルギーは有機化合物の結合エネルギーに匹敵し、低温プラズマ中でこれらの活性粒子が高分子に作用して、なんらかの反応を起し、表面を改質することは容易に想像し得る。さらにまたそのエネルギーからして、改質される深さは高分子の表層のみにとどまり、バルクの性質を変えることがなく、表面改質という目的からして必須の要件を満足している。これらのことから低温プラズマ処理は高分子の表面改質に極めて有効な手段となり得ることが充分理解できる。

しかしながら低温プラズマ中の反応が高エネルギー気体と高分子という固体との間で起こることから、その反応機構は従来の化学反応とは異なっており、未だ不明確な部分が多い。また改質された表面層の厚さはたかだか数千 Åにとどまり、現在の表面分析技術をしてても完全に解析することはできず、これらのことが低温プラズマによる表面改質機構の解明を困難にしている。現在のところ個々の用途への実用的な検討が先立ち、理論だった解明がなされていないのが実状である。このため実用化の面でも再現性あるいは装置のスケールアップなど色々な問題が指摘されている。

そこでここではこのような問題をふまえ、著者らの研究結果をもとに低温プラズマの表面改質機構、改質表面の特性について検討を加えるとともに、著者らの研究、開発の経験から処理装置を開発するうえでの留意点および実用化での問題について言及する。

2. プラズマ処理装置

低温プラズマ処理装置については既に文献^{3,4,7)}、特許などにより、数多く紹介されており、さらに各研究者が各々独自に色々な工夫をこらしているため、その形状、機構は多種多様である。

高分子を処理するうえで装置面から留意しないといけないと思われる点を次にあげる。

(1) 処理の均一性

高分子を処理する場合、一般に大面積の物を処理することが要求され、均一に処理することが重要になってくる。低温プラズマ処理の場合、往々にして処理の再現性に問題があることが指摘されるが、処理が均一化すれば再現性は得られる。

均一性を得るには装置内の圧力分布を均一化し、ガスの流れ（活性粒子の流れ）が被処理基材に均一に当るようガス導入口、排気口の位置を工夫するとともに装置内内空間を広くとるようにすることが重要である。

(2) 被処理基材の温度制御

低温プラズマとは言え、処理時には被処理基材である高分子の軟化点温度以上に温度が上昇することが多い。

このため被処理基材を置く基盤を冷却し、被処理基材の温度を制御するよう工夫することが望ましい。

(3) 装置構造

低温プラズマ処理の大きな問題としてスケールアップの問題がある。実験室段階ではうまくいってもスケールアップした場合には同じ効果が得られないことが良く指摘される。この問題は実験室の装置をそのままスケールアップすることができず、装置の構造を大きく変更しなければならない点にある。このことから処理装置は実験装置の段階からスケールアップのことを考慮し、実験装置をそのまま相似的に拡大すれば生産装置となるような構造にしておくことが望ましい。

Fig. 1 は著者らが用いている実験装置である。放電電極は棒状の高電圧印加電極と被処理基材を置く回転ドラム状の接地電極からなっている。このドラムは冷却され被処理基材の温度を制御することができる。フィルムや織物がドラムの回転にともなって連続的に処理される。均一性、再現性ともに問題なく、この構造のままスケールアップした開発機でもほぼ同じ処理効果が得られている。

低温プラズマ処理の場合、処理の目的によっては低温プラズマ中の電子や紫外線が悪影響を及ぼすことが指摘されている。著者らもこのような経験があり、電極に工夫をこらすことで解決できた⁹⁾。現在のところ低温プラズマ中の個々の活性粒子の及ぼす影響はほとんど明らかにされていず、問題が生じた場合はその要因をさぐり、経験的に改善する必要がある。

なお現在のところ低温プラズマ処理の対象物は主としてフィルム、シート、織布、成形物などであるが、著者らはチューブ状物の内面を処理する装置を開発している¹⁰⁾。

3. 表面改質層の特性と改質効果

高分子を低温プラズマ処理した場合、表面に次のような特徴的な変化がもたらされる。①ラジカルおよび官能基の生成、②エッチング、③架橋であり、これらは独立しておこるのではなく、同時に関連しておこっているが、ガスの種類、圧力などの処理条件および高分子の種類によって各効果が特徴的に現われる。

3.1 官能基の生成

Fig. 2 は Ar プラズマ処理したポリエチレンテレフタレートフィルム表面の ESCA スペクトルである。酸素原子の結合状態に変化が起り、さらに窒素原子の付加が認められる。酸素や窒素を含まない Ar ガスを用いたにもかかわらず、これらの原子が付加することは低温プラズマ処理では一般的に起る。

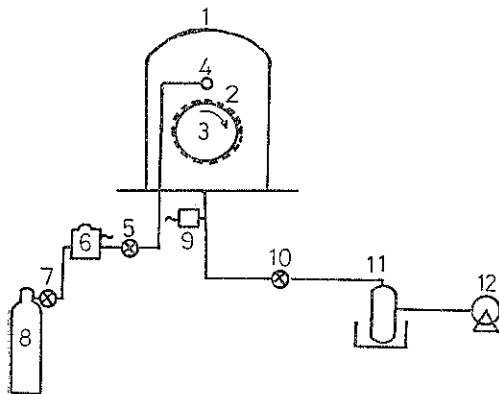


Fig. 1 Schematic diagram of equipment for treating organic polymer with low-temperature plasma: (1) Bell jar; (2) Substrate; (3) Rotating drum connected to the earth; (4) Electrode connected to high voltage power supply; (5) Needle valve; (6) Mass flow meter; (7), (10) Valve; (8) Gas; (9) Pressure gauge; (11) Cold trap; (12) Rotary pump.

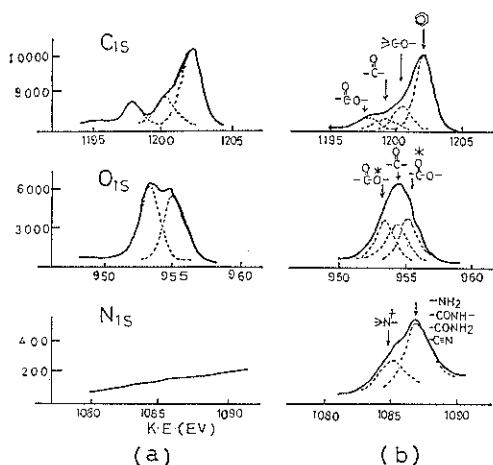


Fig. 2 ESCA spectra of polyethylene terephthalate film treated with low-temperature plasma: (a) Control film; (b) Film treated with Ar plasma.

低温プラズマ処理前に装置内の真空度を上げるか、あるいは装置内の残存ガスを処理ガスで置換すると窒素原子の付加量が低下することから、窒素原子の付加は装置内に残存する空気中の窒素ガスが低温プラズマ中で励起され反応していることがわかる。

著者らは ESCA 装置内でポリ塩化ビニルを Ar^+ イオンでスパッター後、大気中へ取出し、一定時間ごとに ESCA にて表面の変化を分析した。スパッター直後は酸素原子に関しては大きな変化は認められないが、一度大気中へ取り出すと酸素原子の付加が起こり、時間とともに増大するのが認められた¹¹⁾。このことから酸素原子の付加は低温プラズマ中で高分子表面へ形成されたラジカルへ空気中の酸素が付加していくものと推測している。

窒素原子がどのような形で結合しているかは、ESCA

の解析能力に限界があり、また FT-IR などの他の方法では改質層が薄く解析不可能なことから明確ではないが、ESCA の分析からアミノ基あるいはアミド基、および $\text{>N}^+(\text{>N}^+)$ として付加していることがわかる。酸素原子は主として >C=O として付加している。

低温プラズマ処理ではどのようなガスを用いても以上の変化が認められるが、 N_2 や NH_3 ガスを用いた場合は窒素原子の付加量が増加し、 O_2 ガスを用いた場合は酸素原子が増大する。

特異なケースは CF_4 ガスを用いた場合である。ポリエチレンテレフタレートを処理した場合、放電強度が弱いと表面は撥水化するが、強いと逆に親水化する。処理時間の長さについても同じ傾向が見られる。放電強度が弱い場合は -CF_3 の結合が多く、強度が強くなるにつれ >CF_2 , >C=O , >C-O- 結合成分が増加してくる¹²⁾。強度が強くなるとフッ素原子の付加量がふえるが、酸素原子の付加量もふえ相対的に親水化するものと考えられる。フッ素ガスによる通常のフッ素化では >CF , >CF_2 および >C=O の生成が特徴であり¹²⁾、フッ素分子の C-H 結合およびエステル結合への攻撃によるフッ素原子と水素原子の置換が主たる反応と考えられる。これに対し低温プラズマでは低温プラズマ中で CF_4 が分解し、 ·CF_3 , ·CF_2 となり、C-H 結合およびエステル結合を攻撃し、反応するかあるいは生成したラジカルと反応するものと考えられる。

表面の新しい分析法として表面へ AgNO_3 などの試薬を反応させ、ESCA などで分析する方法、いわゆるラベル化法の試みがなされている^{13,14)}。技術が確立されれば低温プラズマ処理表面の解析に有効な手段となりうると思う。

Fig. 3 は Ar プラズマ処理したポリエチレンテレフタレートフィルムの断面をオスミック酸染色後透過電顕で観察したものである。高分子を低温プラズマ処理した

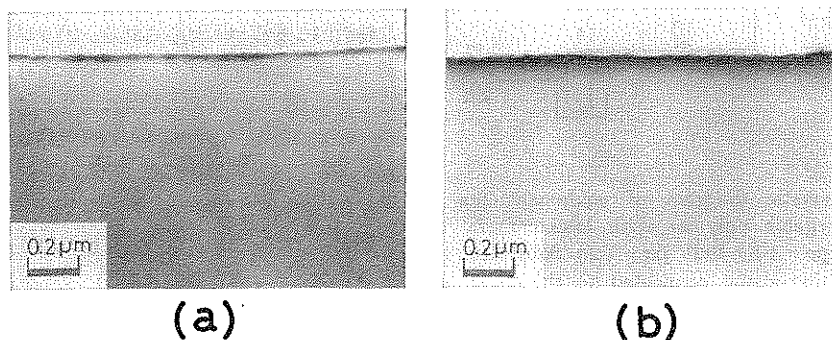


Fig. 3 Cross sectional view of polyethylene terephthalate film treated with low-temperature plasma: (a) Control film; (b) Film treated with Ar plasma.

場合その表面はオスミック酸で染色される。この染色部分を改質層とするとその厚さは処理条件によるが一般に500~3000 Å 程度である。なお未処理フィルムも表面がわずかに染色されているが、これは製膜工程で表面が酸化されたためと思われる。

低温プラズマ処理された高分子表面には以上のような変化に伴って本来の結合とは異った官能基が形成される。このため表面は一般に表面張力が増大し、接着性が改善される。高分子の表面改質で最も要求されている性能は接着性であり、このことから好ましい改質手段と言える。ただし接着に関しては被処理基材、被接着材、接着剤、接着方法など色々な因子があり、極めて複雑で、処理条件のみならず、接着剤の選定、接着条件などについても充分検討する必要がある。著者らの経験によると熱硬化型接着剤を用いる場合は改質の効果が著しいが、熱可塑性接着剤では処理条件および接着剤の選定が重要で、接着剤によっては改質の効果が認められない場合がある。また処理強度を強くすると改質層と下層の未改質層との間の結合が弱くなり、見かけ上改質の効果が認められないことがあるので注意しなければならない。

3.2 エッチング

低温プラズマは分析化学の分野で有機物の灰化の手段として利用されていることから、高分子をエッチングできることは良く知られている。一般に高分子を低温プラズマ処理すると必ずエッチングが付随して起るが、 O_2 や CF_4 ガスを用いると極めてエッチング速度が早い。

エッチングの機構として低温プラズマ中の励起酸素原子と高分子が反応し、 CO_2 や H_2O となり分解していくと説明されている¹⁵⁾。しかし低温プラズマ処理すると真空ラインの配管やコールドトラップ壁面に黄色の物質が堆積することから、本反応の他に高分子の主鎖が切断され低分子化し、揮発、気散する形でエッチングされる機構も無視できない。

Fig. 4 は CF_4 プラズマでエッチングしたポリエチレンテレフタレート繊維表面の電子顕微鏡写真であるが、興味ある現象として表面に微細な凹凸が形成されることである。この凹凸は繊維軸に垂直に形成され、繊維の高次構造を発現していると考えられる。凸部はラメラ晶で、ラメラ晶間の非晶領域が低温プラズマによってより早く選択的にエッチングされるものと考えられる。

高分子の高次構造を知ることは高分子工学において極めて重要であり、低温プラズマは高分子の高次構造を観察するための有力な手段となりうると考える。

3.3 架 橋

ポリオレフィンやハロゲン化ポリマを低温プラズマ処理すると表層が容易に架橋^{16,17)}する。Fig. 5 は軟質ポリ塩化ビニルシートを CO プラズマで処理した場合の処理速度と架橋に伴うゲルの量および処理シートからの可塑剤 (DOP) の溶出量の関係を示したものである。処理速度が遅くなると、つまり処理強度が強くなるにつれ、ゲルが生成するとともに、シートを n -ヘキサンで抽出した場合の DOP の溶出量が低下していく。処理速度が極端に遅くなるとゲル量が急激にふえ、DOP の溶出量が增大してくるが、これは処理時に熱が加わり熱架橋するとともに過度に架橋密度があがり内部応力の増加によって架橋層内にマイクロクラックが生じるのではないかと推測している。

Fig. 6 は ESCA を用い、低温プラズマ処理した軟質ポリ塩化ビニルシート表面の原子組成を測定した結果である。処理に伴って急激に塩素原子が減少することから、低温プラズマ処理によって塩素原子が引抜かれ、生成したラジカル同志が結合して架橋することがわかる。また 3.1 で説明したように酸素原子および窒素原子の付加が起っている。

軟質ポリ塩化ビニルを処理した場合に見られる興味ある現象は DOP の溶出防止効果である。軟質ポリ塩化ビ

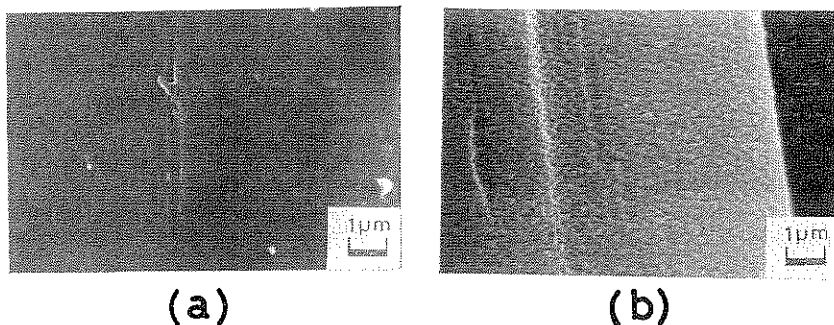


Fig. 4 Scanning electron micrographs of the surface of polyethylene terephthalate fabric treated with low-temperature plasma: (a) Control fabric; (b) Fabric treated with CF_4 plasma.

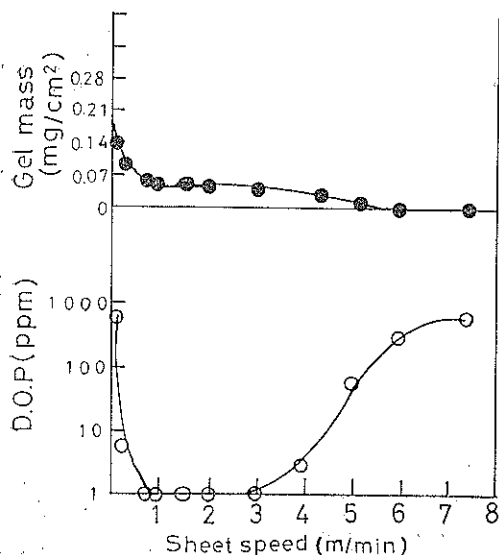


Fig. 5 Dependence of the gel mass formed in the surface layer of the plasticized polyvinyl chloride sheet treated with CO plasma and amount of DOP leaked from the sheet into n-hexan on the speed of the sheet passing through plasma zone: The gel mass is expressed as amount of gel per unit area of the sheet surface.

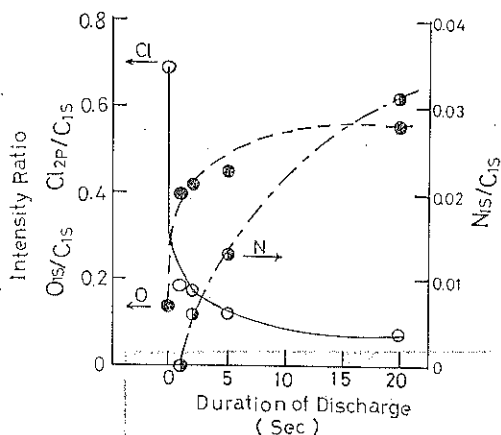


Fig. 6 Relationship between intensity ratio of the ESCA spectrum of the plasticized polyvinylchloride sheet treated with CO plasma and duration of discharge: Duration of discharge is calculated from the speed of the sheet passing through plasma zone.

ニルを低温プラズマ処理した場合、どのようなガスを用いても架橋層は形成されるが、DOPの溶出防止効果が著しいのはCO、H₂、Arなど特定のガスに限られている。

これはこれらのガスが引抜かれた塩素原子と反応し、塩素原子と生成ラジカルとの再結合を防ぎ、架橋密度をあげるためではないかと考えられる。なお架橋層中のDOPは架橋層内に残存し、架橋に関与していることが架橋膜のIRから確認されている¹⁸⁾。

現在輸血に用いられる血液保存用バッグは軟質ポリ塩化ビニルシートで作られているが、低温プラズマ処理したシートを用いると血小板中へのDOPの溶出が少なく、凝集能および浸透圧ショック回復率などの血小板機能の低下がおさえられるといった興味あるデータが得られている^{19,20,21)}。またこのバッグに保存された血清は通常のバッグに保存されたものに比べ細胞増殖阻害がないことも確かめられている²²⁾。

高分子中には可塑剤をはじめとして重合開始剤、酸化防止剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤などの添加物、あるいはオリゴマなどの低分子物が含まれており、これらが滲出あるいは溶出したりして色々な弊害をもたらしている。低温プラズマ処理によって表面を架橋させることは低分子物の滲出、溶出防止に有効である。

3.4 グラフト重合

高分子を低温プラズマ処理するとラジカルが生成することは既に説明したが、このラジカルを利用し、ラジカル重合によってグラフト重合することができる。方法としては低温プラズマ処理後モノマを蒸気または液体として装置内へ導入し、直接ラジカルと反応させる方法、あるいは低温プラズマ処理後被処理基材を装置外へ取出し、ラジカルをパーオキサイドラジカルとした後、モノマと反応させる方法がある。通常、直接ラジカルと反応させる方がグラフト効率が高いようである。

Fig. 7は1,1',2,2'-テトラヒドロナフオルオヘキシルアクリレート ($\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$) をグラフト重合したポリエチレンテレフタレート繊維の表面写真である。未処理繊維(a)に比べグラフト重合繊維(b)はグラフト重合層のため表面が滑らかになっている。Fig. 8はオスミック酸で染色後断面を電顕で観察した写真である。グラフト重合した繊維(b)では表層に一樣にグラフト重合層が形成されている。なお未処理繊維(a)も染色、還元脱色などの工程で表面が酸化されていることがわかる。(c)は繊維間の断面で、繊維間にも均一にグラフト重合されていることがわかる。

合成繊維、特にポリエステル繊維は屈折率が高く、表面での光の反射が大きく色に深みがないが、グラフト重合すると色の深みが増してくる。Fig. 9はグラフト重合した繊維の分光反射率である。表層に低屈折率のフッ素ポリマをグラフト重合したため、反射防止の原理により、光の反射がおさえられたものと考えられる²³⁾。

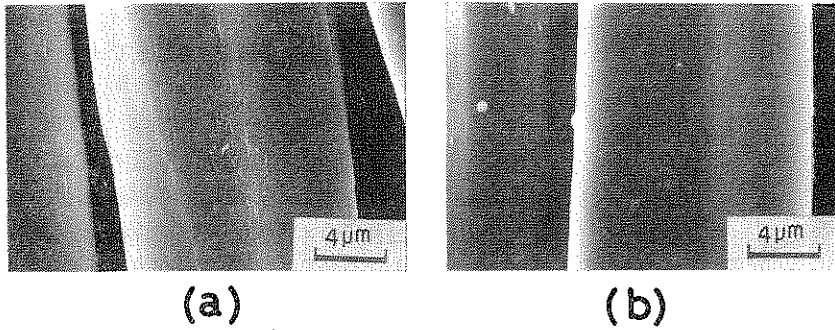


Fig. 7 Scanning electron micrographs of the surface of graft fabric:
(a) Control fabric; (b) Graft fabric.

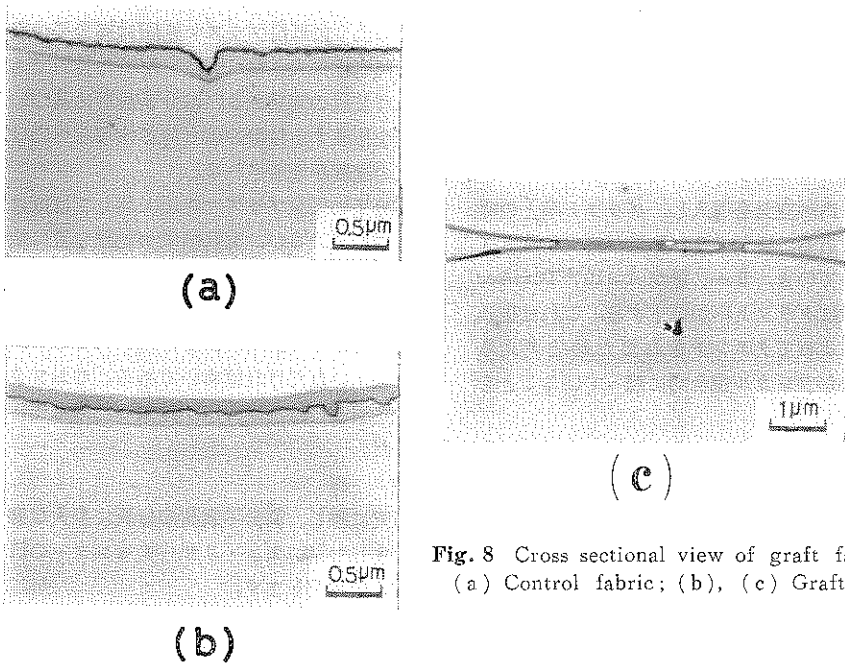


Fig. 8 Cross sectional view of graft fabric:
(a) Control fabric; (b), (c) Graft fabric.

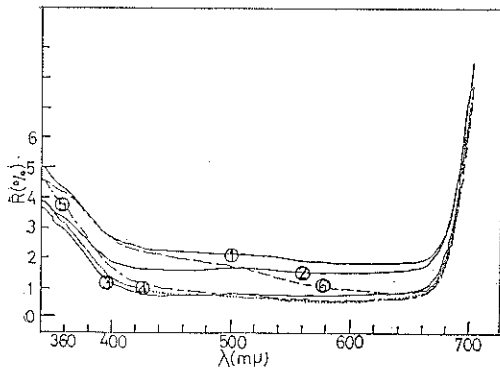


Fig. 9 Reflection spectra of graft fabric for each degree of grafting: (1) 0% (control); (2) 1.2%; (3) 2.4%; (4) 2.9%; (5) 3.0%; and (6) 4.9%.

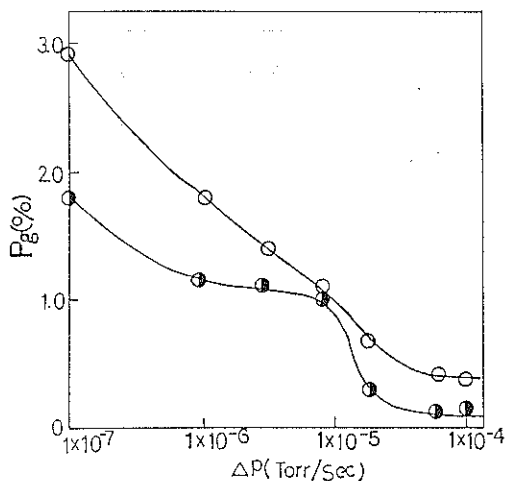


Fig. 10 Influence of leaked air into equipment on degree of grafting: Δp stands for the rate of pressure leaked air. ○ and ● correspond to the speed of fabric passing through plasma zone, 0.8 and 1.2 m/min respectively.

Fig. 10 は装置内へ空気を導入し、グラフト率との関係調べた結果である。空気のリーク量が增大するとグラフト率が低下していき、リーク量が 1×10^{-5} Torr/sec 以上になると急激にグラフト率が低下する。これは生成ラジカルが酸素によってクエンチされたためと考えられ、グラフト重合がラジカル重合的に起っていることを示している。

低温プラズマ処理のみによる改質に比べ本方法のようにグラフト重合を行えば、表面を分子設計的に改質できる可能性が大きく、低温プラズマ処理における今後の期待できる研究分野と言える。

4. 実用化への問題点

高分子の表面改質技術として低温プラズマ処理は大変魅力ある技術であるが、現実に実用化された例は少ない。第1の問題点は処理費用である。特殊な高分子を除き、一般の高分子は安価であり、表面処理に許容される費用にも当然限界がある。一般の表面処理に比べ低温プラズマ処理は装置費用が高く、処理費用が許容されない場合が多い。第2の問題はより高機能な性質を付与することが期待されているにもかかわらず、まだこのような性能が得られていない点にある。例えば抗血栓性などの機能を付与することが期待されているが、血液に関する研究が進むにつれより分子設計された高分子が従来の合成、重合技術で作られつつあるのに比べ低温プラズマ処理ではまだその段階に至っていない。

低温プラズマ処理を実用化するに当たっての今後の課題

は、汎用の表面処理向けに装置のコストダウンを図ること、および高機能性を付与するため分子設計した表面を形成する技術を開発することであろう。

5. まとめ

低温プラズマ中では電子、イオン、励起原子、励起分子、紫外線などの活性粒子が多量に生成する。これら活性粒子のエネルギーは有機物の結合エネルギーに匹敵し、高分子に作用してラジカルを形成するとともにエッチングする。ラジカルは励起原子、励起分子あるいは大気中の酸素と反応し、官能基の生成、あるいはラジカル同志の結合による架橋を引き起こし、表面を改質する。またこのラジカルを利用してグラフト重合することができ。

このように低温プラズマ処理は高分子の表面改質および高機能化に大きな可能性を秘めた技術であり、汎用的な処理装置の開発あるいは分子設計に基づいた機能的な表面を形成する技術の確立など実用化へ向けての今後の研究の進展が期待される。

高分子の低温プラズマ処理に関しては既に多くの報告がなされているが、実験結果が処理装置に依存し、各々の報告を同一基準で判断することが難しい。そこで本報告では著者らの研究結果を主体に検討を進めた。このため解釈に多くの誤りがあると思われるので、御指摘のうえ御教示いただければ幸いである。なおプラズマ重合による表面改質は技術内容が異なるため本報告ではふれなかった。

謝 辞

研究に際し、高分子表面の分析に多大な御協力をいただきました(株)東レ・リサーチセンターの研究者の方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) プラスチックフィルム研究会編：プラスチックフィルム，技報堂 (1971) p. 90.
- 2) 高橋儀作：プラスチックフィルム，日刊工業新聞社 (1966) p. 120.
- 3) J. R. Hollahan and A. T. Bell: *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*, John Wiley & Sons (1974).
- 4) 穂積啓一郎編：低温プラズマ化学 (化学の領域，増刊 111 号) 南江堂 (1976).
- 5) 広津敏博：表面 20 (1982) 446.
- 6) 広津敏博，須田昌男：工業材料 31 (1983) 56.
- 7) 浅義人：工業材料 31 (1983) 62.
- 8) B. Chapman: *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons (1980).
- 9) 特公昭 58-14452.
- 10) K. Hatada, H. Kobayashi and M. Asai: ACS

- Organic Coatings and Applied Polymer Science Proceedings* **47** (1982) 391.
- 11) 添田房美, 畑田研司 : 未発表データ.
 - 12) 畑田研司 : 未発表データ.
 - 13) D. S. Everhart C. N. Reilley : *Anal. Chem.*, **53** (1981) 665.
 - 14) T. Ohmichi, H. Tamaki, H. Kawasaki and S. Tatsuta : *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces* (edited by K. L. Mittal) Plenum Press (1983) p. 793.
 - 15) 穂積啓一郎 : 低温プラズマ化学 (穂積啓一郎編), 南江堂 (1976) p. 82.
 - 16) R. H. Hansen and H. Schonhorn : *J. Polymer Sci.*, **B4** (1966) 203.
 - 17) 浅井道彦, 伊藤良幸, 島倉昌二 : 高分子学会予稿集 **26** (1977) 1674.
 - 18) 畑田研司, 与倉三好 : 未発表データ.
 - 19) 石川善英, 本田憲治, 笹川 滋, 畑田研司, 小林弘明, 添田房美, 吉村堅次, 井垣浩佑 : 高分子論文集 **38** (1981) 709.
 - 20) Y. Ishikawa, K. Honda, S. Sasakawa, K. Hatada, and H. Kobayashi : *Vox Sanguinis* **45** (1983) 68.
 - 21) Y. Ishikawa and S. Sasakawa : *Vox Sanguinis*, in press.
 - 22) 寺田良蔵, 鈴木慈郎, 森 有一, 長岡昭二, 菊地哲也, 西海四郎, 畑田研司, 小林弘明 : 人工臓器 **11** (1982) 1187.
 - 23) 畑田研司, 小林弘明, 増田 豊, 北野幸重 : 高分子論文集 **38** (1981) 615.