

プラズマ処理によりハードコート成膜面へ付加された親水性の持続性向上に対する試み

谷口勝得, 青山 進

Hydrophilization of hard-coated polycarbonate surface by plasma treatment

TANIGUCHI Katsunori and AOYAMA Susumu

ポリカーボネート板にシリコン系ハードコートを成膜した試料に対し、アルゴン、酸素、窒素を使用したプラズマ処理を施すことにより試料表面に強い親水性が認められた。ただし、日数が経過するとプラズマ処理による親水性は弱くなり、その後安定した。プラズマ処理を行った試料の親水性の持続を目的とし熱処理を行った。130℃で 60 分の熱処理で親水性はほぼ失われてしまったが、80 日経過後には接触角で 10° 程親水性を回復した。

キーワード：ハードコート，プラズマ，親水性

1. 緒 言

ポリカーボネートは、ガラスと比較して軽いため、自動車部品として窓ガラスを代替することで燃費の向上が期待できる、しかしそのままでは耐候性、耐傷付性は十分ではない。そのため、自動車の窓にポリカーボネートを使用する場合を想定して、表面に耐候性、耐摩耗性を有するハードコート膜を付加する研究が報告¹⁾されている。

ハードコート膜を水に濡れやすくすることで、雨天時の視界が良くなり、自動車窓としての新たな付加価値を生み出すことができる。

一般に、プラスチック表面にプラズマ処理を行うことで親水性を付加することができる²⁾。

本研究では、プラズマ処理により、ハードコート表面に親水性を付加することを検討した。

プラズマ処理後に親水性が付加された表面について、熱的に不安定であり時間が経過すると表面の親水基が中にもぐりこみ親水性が失われることが報告³⁾されている。熱により、このもぐり込みが起こらないように、親水基が固定化されないかと考え、熱処理を試みた。

2. 実験方法

2.1 ハードコート成膜

図 1 にハードコート膜の構成を示す。ポリカーボネート表面に耐候性の向上と、トップコートとの密着性を持たせるプライマーコートを成膜した後、耐摩耗性を持たせるためのトップコートを成膜した。

図 2 に示すようにアクリル系プライマーコート液にポリカーボネート板を浸し、一定速度で引き上げ、デシケーター中で常温乾燥した。次に、乾燥機中で、熱硬化処理を行ったものをデシケーター中で常温乾燥した。次に、シリコン系トップコート液にプライマー成膜後のポリカーボネート板を浸し、プライマー成膜と同様の操作を行った。詳細の条件は表 1 に示す。

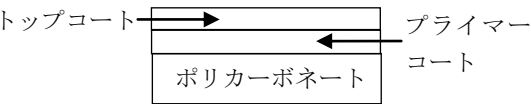


図 1 ハードコート膜の構成

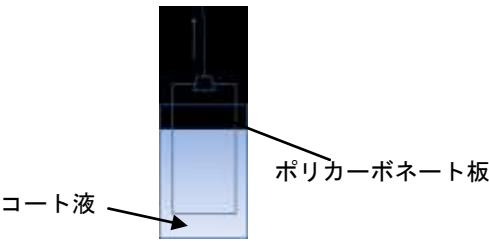


図 2 成膜方法図

表 1 成膜条件

		プライマー	トップ
コート液		アクリル系	シリコン系
引き上げ速度 (mm/秒)		10	30
常温乾燥	時間 (分)	30	30
	温度 (℃)	130	130
熱硬化処理	時間 (分)	60	75
	温度 (℃)	130	130
常温乾燥		30	30

2.2 プラズマ処理及び熱処理

ハードコートを成膜したポリカーボネート板をガス圧力一定の条件で、雰囲気ガス 3 種類、処理時間を 2 条件としてプラズマ処理を行った。

プラズマ処理にはサムコ株式会社製グラフト重合装置 ModelPT-501 を用いた。

表 2 プラズマ処理条件

試料	ガス種類	ガス圧力 (Torr)	電源 出力 (W)	処理 時間 (分)	熱処理 (分)
1	-	-	-	-	-
2	窒素	0.5	100	2	-
3	窒素	0.5	100	10	-
4	窒素	0.5	100	10	60
5	アルゴン	0.5	100	2	-
6	アルゴン	0.5	100	10	-
7	アルゴン	0.5	100	10	60
8	酸素	0.5	100	2	-
9	酸素	0.5	100	10	-
10	酸素	0.5	100	10	60

また、各ガスによるプラズマ処理を 10 分間した一部試料に、温度 130℃ の乾燥機中で 60 分間熱処理を行った。

熱処理した試料の処理条件を表 2 に示す。

2.3 接触角の測定

各試料の親水性を評価するため、蒸留水に対しての接触角を DataPhysics Instruments GmbH 製 OCA-15Pro により測定した。同一試料で 3 点測定し、その平均値を求めた。

2.4 赤外吸収スペクトルの測定

ハードコートの表面構造を観察するために、各試料表面の赤外吸収スペクトルを、1 回反射 ATR 法で、日本分光株式会社製 FT/IR6100 により測定した。

表面に近い部分だけを測定するため、プリズムはもぐり込み深さが浅い Ge を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 接触角

窒素プラズマ処理を行った試料について処理後の経過日数と接触角の関係を図 3、アルゴンプラズマ処理を行った試料で処理後の経過日数と接触角の関係を図 4、酸素プラズマ処理で処理後の経過日数と接触角の関係を図 5 に示す。

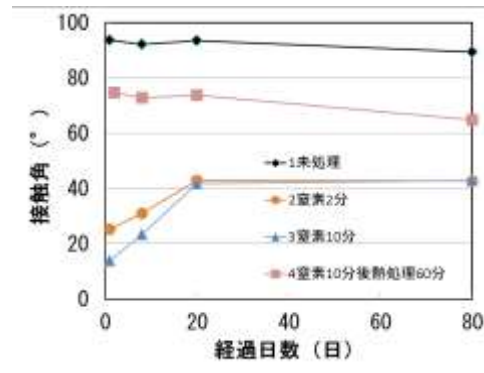


図 3 窒素プラズマ処理後日数と接触角

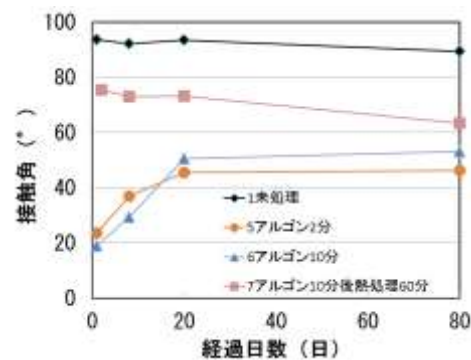


図 4 アルゴンプラズマ処理後日数と接触角

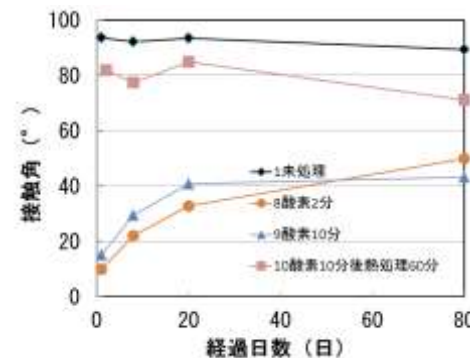


図 5 酸素プラズマ処理後日数と接触角

未処理のハードコート面の接触角は 90° 以上であるのに対し、プラズマ処理後は 10° ～25° と親水性を示した。熱処理していないものについて、その後はどの条件でも、日数とともにだんだんと大きくなり、40° ～53° の範囲に収束した。

熱処理 60 分では、処理後の接触角は 80° 前後と大きくなったが、日数が経過するとともに接触角は緩やかに小さくなり、80 日後では処理直後と比べ 10° 程小さくなっていた。これらの結果が生じる理由については分かっていない。

図 6 に試料 4、図 7 に試料 7、図 8 に試料 10 の表面写

真を示す。熱処理を行った試料については、ハードコート表面にクラックが発生していた。特に試料 10 では、表面全体にクラックが見られ、不透明になっていた。

クラックはトップコート表面で発生していた。原因はプラズマ処理によってトップコート表面がガラスに近い状態になって硬くなり、加熱したときに下地との熱膨張率の差によって応力が発生し、クラックが発生したと思われる。

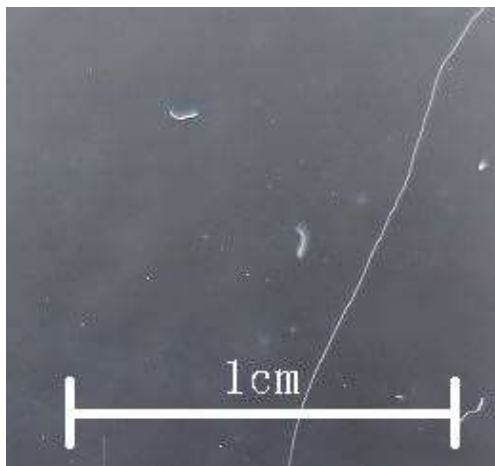


図 6 窒素プラズマ処理後に加熱処理したハードコート表面写真（試料 4）

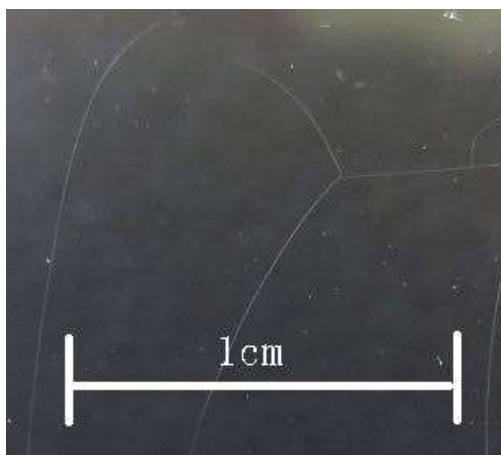


図 7 アルゴンプラズマ処理後に加熱処理したハードコート表面写真（試料 7）

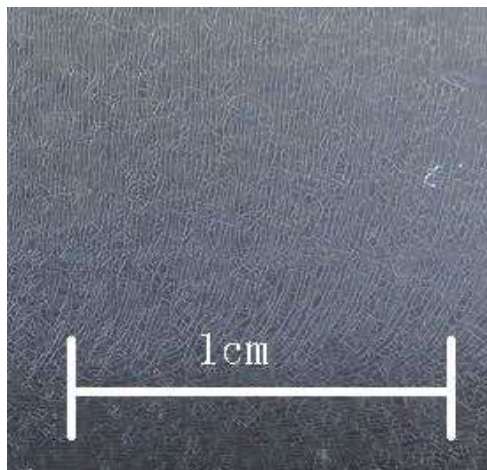


図 8 酸素プラズマ処理後に加熱処理したハードコート表面写真（試料 10）

3.2 赤外吸収スペクトル

図 9 に窒素プラズマ処理した試料 2, 3, 4, 図 10 にアルゴンプラズマ処理した試料 5, 6, 7, 図 11 に酸素プラズマ処理した試料 8, 9, 10, 図 12 に石英ガラスを $2000\text{cm}^{-1}\sim 650\text{cm}^{-1}$ までの赤外吸収スペクトルを示す。

図 9, 図 10, 図 11 については未処理の試料 1 の赤外吸収スペクトルと並べて示す。

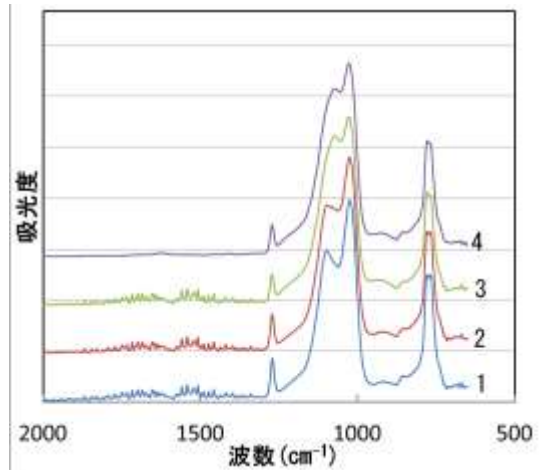


図 9 窒素プラズマ処理したハードコートの赤外吸収スペクトル

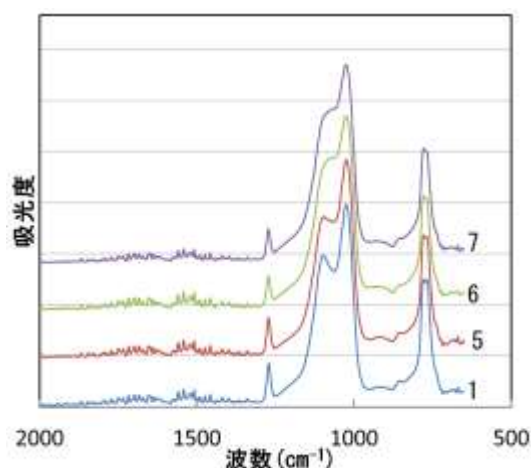


図 10 アルゴンプラズマ処理したハードコート
の赤外吸収スペクトル

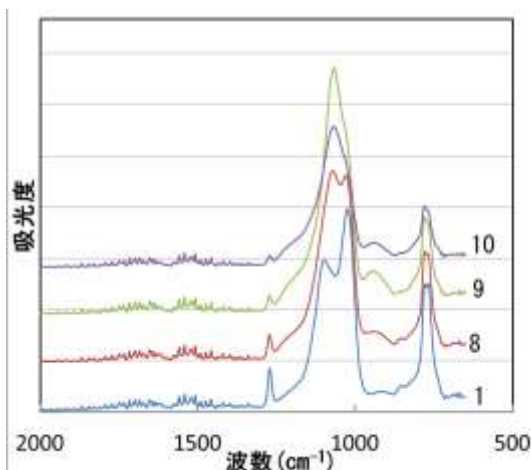


図 11 酸素プラズマ処理したハードコートの
赤外吸収スペクトル

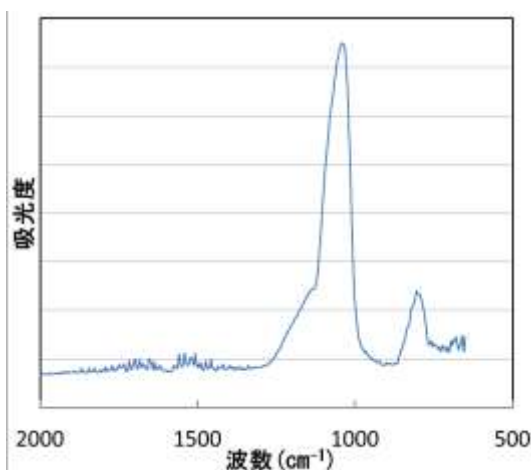


図 12 石英ガラスの赤外吸収スペクトル

試料 1 (プラズマ処理なし) のシロキサン結合 Si-O-Si

の 1026cm^{-1} , 1097cm^{-1} 本のピークは、窒素プラズマやアルゴンプラズマ処理をすることでやや重なり、間の 1060cm^{-1} が大きくなった。酸素プラズマでは特にこの傾向が目立ち、試料 10 (酸素プラズマ処理 10 分) では 1 本のピークになった。

試料 1 (プラズマ処理なし) の Si-CH₃ の 1271cm^{-1} のピークは酸素プラズマ処理を行った試料では小さくなっている。特に試料 9 (酸素プラズマ処理 10 分)、試料 10 (酸素プラズマ処理 10 分後熱処理 60 分) で目立った。

試料 9, 10 と石英ガラスの赤外吸収スペクトルは類似していた。このことから酸素プラズマ処理によりトップコート表面の Si-CH₃ 結合がなくなり、石英(SiO₂)に似た構造に変化していると考えられる。

試料 3 (窒素プラズマ処理 10 分) と 4 (窒素プラズマ処理 10 分後熱処理 60 分)、試料 6 (アルゴンプラズマ処理 10 分) と試料 7 (アルゴンプラズマ処理時間 10 分後熱処理 60 分) では赤外吸収スペクトルに大きな違いは見られなかった。

試料 9 (酸素プラズマ処理 10 分) と試料 10 (酸素プラズマ処理 10 分後熱処理 60 分) は強度に違いが見られたが、ピークの位置に違いは見られなかった。試料 10 には表面全体にクラックが入っていたため、プリズムとの密着が良くなかったためと思われる。

4. 結言

ハードコート成膜後プラズマ処理を行っていないものは撥水性を示すが、アルゴン、酸素、窒素を使用したプラズマ処理を行うことで高い親水性を発現した。

プラズマ処理を行ってから日数が経過すると親水性はだんだんと失われ 20 日以降は変化が小さくなったが、80 日後時点では接触角 $40\sim 53^\circ$ となった。親水性が完全には消失しなかったが、防汚等の機能には不十分である。

親水性の持続を目的にプラズマ処理後の試料に熱処理を行ったが、熱処理後には親水性はほとんどなくなった。

今後は、さらに親水性の持続方法についての調査を続ける。

文献

- 1) 天野宏彦企画編集：自動車窓ガラスの樹脂化「樹脂グレージング」，技術情報協会，2010，p.121-137
- 2) 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会編：プラズマ材料科学ハンドブック，株式会社オーム社，1992，p.644-645
- 3) 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会編：プラズマ材料科学ハンドブック，株式会社オーム社，1992，p.648