

超高分子量ポリエチレン素材の表面処理

榎本 一郎^{*1)} 添田 心^{*1)} 藤代 敏^{*1)} 関口 正之^{*2)}

Surface treatment of the ultra high molecular weight polyethylene materials

Ichiro Enomoto^{*1)}, Shin Soeda^{*1)}, Satoshi Fujishiro^{*1)}, Masayuki Sekiguchi^{*2)}

キーワード：超高分子量ポリエチレン，表面処理，グラフト重合

Keywords：UHMWPE, Surface treatment, Graft polymerization

1. はじめに

超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)は軽量で強度があり伸びにくく、耐薬品性や耐摩耗性に優れている。このため、UHMWPEの不織布はリチウムイオン電池等の電解質膜に、繊維は釣り糸やロープ等に、成型品は整形外科用の人工関節材等に使用されている。

リチウムイオン電池等の二次電池では、近年の大型化・高効率化の要求により、UHMWPEへの性能、特に濡れ性が強く求められている。釣り糸では染色性や加工性、人工関節材⁽¹⁾では、骨や生体組織との適合性が要求されている。

元来 UHMWPE 表面は疎水性であるため、有機及び無機材料等各種素材との接着性及び適合性が乏しい。これらを改善するためには表面改質をする必要がある。UHMWPE のような耐薬品性に優れた素材に対する表面改質方法としては、放電によるプラズマ処理法や放射線を利用したグラフト重合法⁽²⁾⁻⁽⁴⁾が効果的である。今回これらの処理方法について検討した。

2. 実験方法

2.1 プラズマ表面処理 ドライエッチング装置(アネルバ(株)製 DEM-451T)を用いて、プラズマによる UHMWPE への表面処理を行った。表面処理は、反応ガスに酸素を使用し、放電出力 25W, 50W, 75W, 100W, 圧力 13Pa, 処理時間 5 分間の条件で行った。プラズマ処理には厚さ 50 μm の UHMWPE 不織布を使用した。

表面処理の効果は、試料に水滴を滴下して、その浸透具合を目視で判定した。

試料の引張強度測定は、テンシロン RTM500 (株)オリエンテック製)を用いて、試験片の幅 3cm, つかみ間隔 10cm, 引張速度 5cm/min で行った。

引張強度試験用の放射線処理は、加速電圧 150kV, 窒素雰囲気中で線量が 200kGy になるように電子線を照射した。

2.2 放射線グラフト重合 厚さ 1.0mm の医療用 UHMWPE を超音波洗浄した後、大気中で Co-60 線を照射してグラフト重合用の試料とした。照射した試料をガラス管に入れ、メタクリル酸メチル(MMA), メタノール, モール塩($2.5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$), 硫酸(0.1mol/l)を 10ml になるように調整して加えた後、窒素置換をしてからガラス管を封管して 70 °C の湯浴でグラフト重合を行った。重合後、未反応モノマーと MMA ホモポリマーを取り除くため、アセトンで 24 時間ソックスレー抽出し、60 °C で減圧乾燥した後、秤量して重量の増加分からグラフト率を求めた。

3. 結果

プラズマ処理前と処理後の電子顕微鏡写真を示した(図1)。処理後の写真から、処理前に見られた太い繊維の周辺の細かい繊維状の部分がプラズマ処理によって除去されているのが観察できた。また、太い繊維状の部分に細かな亀裂が多数生じていた。この傾向はプラズマ処理の出力が 25W, 50W, 75W, 100W と高くなるほど顕著であった。

これらについて水滴接触角の測定を行ったが、未処理試料を除いて濡れ性が非常に良いため測定不能であった。このため試料に水滴を滴下して、その浸透具合を目視で判定した(表1)。出力 25W



未処理布



プラズマ処理(25W)



プラズマ処理(75W)

図1. プラズマ処理前後の電子顕微鏡写真 5000倍で撮影

*1) 墨田支所

*2) ライフサイエンスグループ

の処理で濡れ性は改善された。更に、出力 50W 以上の処理で瞬時に水滴が試料に浸透し、大幅に濡れ性が改善された。

表 1 . プラズマ処理布の濡れ性試験

出力条件(W)	25W	50W	75W	100W
濡れ性				
備考	照射面	両面	両面	変形

: 良, : 優良

出力 25W のプラズマ処理では、処理面（照射面）のみで効果を示し、反対面では濡れ性があまり改善されていなかった。出力 50W 以上で処理した場合、両面とも濡れ性が改善された。反対面まで処理できたことにより、水滴が瞬時に浸透したと考えられる。しかし出力を 100W まで上げると、試料の形状に変形が見られた。この試料の場合、50W ~ 75W 程度の出力が表面処理に適していると考えられる。

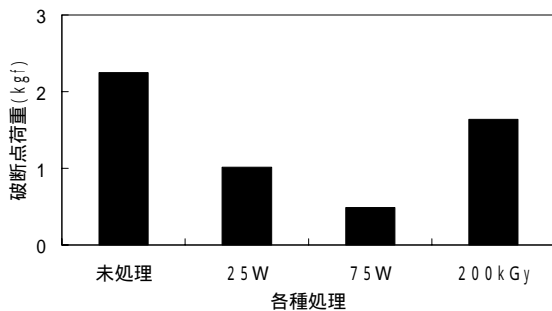


図 2 . 各種表面処理後の引張強度

プラズマ処理 : 25W, 75W 放射線処理 : 200kGy

高分子素材へのプラズマ処理では、強度が低下することが指摘されている。このため、引張強度試験により表面処理後の強度低下の程度を調べた（図 2）。表面処理によっていずれも強度が低下した。出力 25W のプラズマ処理では、未処理の約 1/2 に、出力 75W では同 1/4 に低下した。比較のため、放射線処理 200kGy では、約 4/5 となり、他の処理と比べて強度の低下は少なかった。

放射線グラフト重合では、重合に伴う試料の変形を防ぐため、厚さ 1mm の試料を用いた。UHMWPE へ MMA をグラフト重合させた結果である（図 3）。UHMWPE は非結晶領域が少ないためグラフト重合させ難い素材であるが、大気中での照射によって生成する酸化物を利用することにより高いグラフト率を得ることができた。これは、試料中の酸化物が熱によって分解し、過酸化ラジカルが徐々に生成することで、グラフト鎖が十分に成長できたためと考えられる。

図の横軸は、照射後の保存日数を示す。試料は室温で大気中に保存した。横軸のゼロ日（0 日）は、照射直後にグラフト重合を行ったことを意味する。いずれの反応時間でも照射直後より数日保管した試料でグラフト率が高くなった。反応時間 2 時間では、2 日保管後の試料でグラフト率が最大となった。同 4 時間では 7 日後、同 6 時間では 14 日後にグラフト率が最大となった。

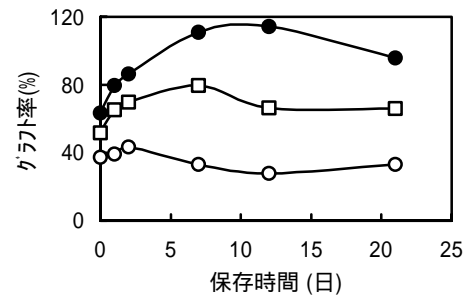


図 3 . MMA のグラフト重合

線量 : 25kGy 反応時間 : 6 時間 : 4 時間 : 2 時間

表面処理を目的とした場合、適正なグラフト率は値の良さだけが基準ではなく、接着性や濡れ性、染色性など目的とする機能によって異なる。従って、それらの評価と併せて保存期間や反応時間等を調整し、最適なグラフト重合条件を見いだす必要がある。

プラズマ処理では、照射しただけで表面が改質される利点があるが、基本的に照射面だけの改質であり、経時変化によって改質効果が弱まってくる。放射線グラフト重合による処理では改質効果は持続するが、機能を発揮する反応性樹脂が必要であり、二段階の処理が必要になる。処理作業の簡便性や改質効果の持続性を考慮した上で、処理方法を検討することが望ましい。

4. まとめ

プラズマによる表面処理で疎水性の UHMWPE 表面が濡れやすい表面に変えられることがわかった。しかし、処理の出力が増すと素材を劣化させる。

放射線グラフト重合では、大気中での照射によって生成する酸化物を利用することにより MMA の高いグラフト率を得ることができた。この結果から、親水性や接着性に優れたモノマー(反応性樹脂)を用いることにより、UHMWPE 表面に特徴のある機能を付与することが可能となった。照射後、室温で大気中に保管できることから産業界で広く利用できるようになる。

(平成 19 年 6 月 28 受付, 平成 19 年 8 月 20 日再受付)

文 献

- (1) Steven M. Kurtz, Orhun K. Muratoglu, Mark Evans, and Avram A. Edidin : "Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty", *Biomaterials*, Vol.20, p1659-1688 (1999)
- (2) O. H. KWON, Y. C. NHO, J. H. JIN, M. J. LEE, and Y.M.LEE : "Graft Polymerization of Metyl Methacrylate onto Radiation-peroxidized Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene in the Presence of Metallic Salt and Acid", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, p659-666 (1999)
- (3) K. KAJI, Y.ABE, M.MURAI, N. NISHIOKA, and K. KOSAI : "Radiation-Grafting of Acrylic Acid onto Ultrahigh Molecular, High-Strength Polyethylene Fibers" *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 47, p1427-1438 (1993)
- (4) 近藤幸江・宮崎孝司・桜井謙資 : 「超高分子量ポリエチレン繊維の電子線照射による表面改質とゴムとの接着性」, *加工技術*, Vol.39, No.12 pp.742-747 (2004 年)