

電子線照射による PDMS の親水化に関する検討

安井学, 黒内正仁, 塩尻大士, 金子智 (電子技術部電子材料グループ)

1. はじめに

ポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane : PDMS) は無毒で生体適合性が高く, ガス透過性に優れる. 加えて, ガラスと違って安価で割れにくいことから, コンタクトレンズの重要な素材となっている¹⁾. また, これらの優れた特性からマイクロ流体システムの材料としても広く利用されている. 特に, PDMS 製マイクロ流体チップの原点とされている Whitesides らの研究²⁾では, PDMS を用いたソフトリソグラフィ技術の確立やプラズマ処理による接合および表面親水化の方法が開発された. この技術を応用したバイオセンサーの研究や PDMS の特性を活かした空気圧駆動スイッチなどが多数報告されている.

しかしながら, 酸素プラズマで酸化させた PDMS は, 内部で生成された低分子量化合物によって再び疎水性に戻ってしまうことが問題となっている^{3,4)}. 親水性の寿命の短さを解決するため, 酸素プラズマ処理後にポリビニルアルコール (Polyvinyl alcohol : PVA) を化学結合させて 30 日間親水性を維持した事例⁵⁾や, 親水性素材であるポリエチレンオキドを PDMS 内部に直接混ぜ込んで長期間親水性を保つ手法などが報告されている⁶⁾. しかし, 添加剤の比率が高くなるにつれて, ガラスなどの基板から PDMS が剥がれやすくなるという問題がある.

一方, 著者らのこれまでの研究において, PDMS と同様にシロキサン骨格を持つ「ポリシルセスキオキサン (Polysilsesquioxane : PSQ)」は電子線照射によって架橋することを確認している⁷⁾. そこで本研究では, 「電子線照射によって PDMS 表面を SiO₂ の化学構造に近い層に改質し, 親水性を確保する」という新しいアプローチの優位性を示すことを目的とした⁸⁾.

2. 実験

ダウ・コーニング社製の 2 液型 PDMS エラストマー「Sylgard 184」を使用し, 主剤と硬化剤を 10:1 の重量比で混合後, 75°C で 1 時間硬化させて 20mm 角のサンプルに切り出した. 次に酸化を防ぐため 300ppm 以下の酸素濃度に抑えた窒素雰囲気下で, チタン窓越しに均一に電子線を照射した. 照射条件は, 加速電圧 : 50kV, 電流 : 1.46mA で, 照射線量は 8, 16 MGy の 2 水準で実験を行った (使用機器は岩崎電気製 EC90/10/50L). また, 親水性の評価として, 協和界面科学製の接触角計 (DM-300) により, 水滴量 1 μL の液滴法にて 1 サンプルにつき 5 点の接触角を測定した.

3. 結果と考察

電子線照射後の PDMS 表面を FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度計) で測定した. 図 1 に示す FT-IR の測定結果 (600~1350cm⁻¹) では, 照射線量が増加するにつれて, メチル基とかご型のシロキサンが分解され, ネットワーク状のシロキサンが形成された. 特に 16MGy の照射ではかご型シロキサンが完全に分解され, PDMS 表面が SiO₂ の化学構造に近い層に変化していることが確認された. ただし, 疎水性の原因であるメチル基の除去は不完全である.

図 2 に示す FT-IR の測定結果 (3000~3800cm⁻¹) では, 照射量 16MGy のサンプルにて水酸基の存在を確認した. これは, SiO₂ の化学構造に近い層が大気中の水分と反応して水酸基を作り出したためと考えられ, 作り出された水酸基によって, PDMS 表面が親水性を示すと考えられる.

表 1 に照射量と経過日数による接触角の変化を示す. 日数経過とともに接触角はわずかに増加する傾向を示したが, 100 日経過後も 90°未満を保ち, 親水性が維持された. 特に 16MGy を照射したサンプルは経過日数に関わらず常に 90°未満を維持していた. 親水性を維持した理由として, 以下の 2 点が考えられる. 1 点目は, 前述の水酸基が親水性を保っていることである. 2 点目は, 高線量の電子線照射によって表面が安定したシロキサン結合で覆われ, 疎水性の原因となる内部の低分子量成分の揮発を抑え込んだことである. なお, 50 日目よりも 100 日目の方で全体的に接触角が下がる傾向が見られたが, これは表面に残っていた低分子量成分が完全に抜けきったためと考えられる.

4. まとめ

電子線照射により PDMS 表面のメチル基が除去され, SiO₂ の化学構造に近い層の形成とこの改質面が大気中の水分と反応して水酸基を形成することが確認された. 接触角の測定結果からも, この化学変化が親水性の向上に寄与したことが示唆されている. なお, 改質層が内部からの低分子量成分の揮発を防ぐ保護層として働くため, 100 日が経過しても PDMS 表面は物理的・化学的に安定しており, 親水性を維持できたと考えられる. また, 別の実験では, 20MGy 照射直後に取り出した際の表面温度は 32.8°C であったため, この化学構造の変化は熱による変化ではないと考えられる. 今後の研究では, 電子線照射された PDMS 表面層のヤング率や透明度といった物理的特性を評価していく予定である.

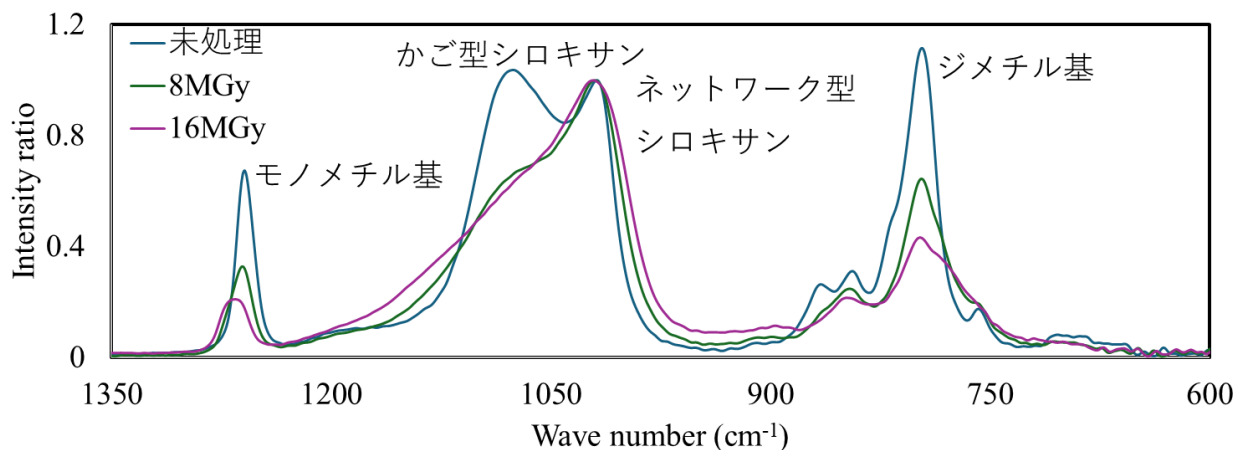


図1 FT-IRの測定結果 (600~1350cm⁻¹)

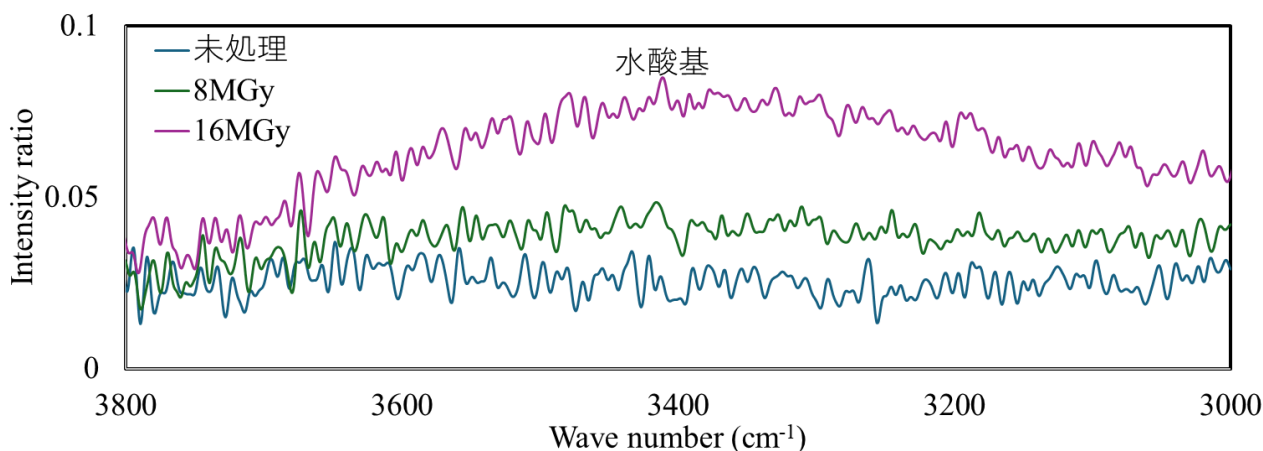


図2 FT-IRの測定結果 (3000~3850cm⁻¹)

表1 照射量と経過日数による接触角の変化

| 経過日数 | 未処理 | 8MGy | 16MGy |
|------|-------|------|-------|
| 1 | 97.1 | 76.6 | 80.7 |
| 10 | 105.3 | 85.4 | 84.4 |
| 50 | 100.1 | 88.2 | 86.5 |
| 100 | 96.6 | 85.9 | 88.1 |

【参考文献】

1. C. S. A. Musgrave, and F. Fang, *Materials*, 12, 261 (2019).
2. D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. Schueller, & G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, 70(23), 4974-4984 (1998).
3. J. Kim, M. K. Chaudhury, and M. J. Owen, *J Colloid Interface Sci*, 226, 231 (2000).
4. H. Hillborg, M. Sandelin, U.W. Gedde, *Polymer*, 42, 7349 (2001).
5. L. B. Carneiro, J. Ferreira, M. J.L. Santos, J. P. Monteiro, E. M. Giroto, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 10514 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.031>.
6. M. Yao, & J. Fang, *J. Micromech. Microeng.*, 22, 025012 (2012).
7. M. Yasui, Y. Nishi, M. Kurouchi, S. Kaneko and M. Mitsuhashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 63 10SP04 (2024).
8. M. Yasui, Y. Nishi, S. Tanaka, D. Shiojiri, M. Kurouchi, S. Kaneko and T. Hyakutake, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 65 098003 (2026).

【外部発表】 論文発表 1 件