総説

新しい表面加工 —表面光グラフト法—

田 附 重 夫

1. 高分子材料における表面機能の重要性

高分子材料の広範な用途を考える時、バルクの物性(力学物性)のみで価値が定められることは少ない。今までバルクの物性に関しては広く深い研究が行われているのに対して、表面物性については表面状態を定量的に観察する手段が乏しいことも一因となって研究例が少ない。一見、高分子の本来の性質と見做されている現象も表面性に影響されることが多い。例えば繊維の染色は最終的には繊維の中心にまで染料が拡散するにしても、染色は繊維表面から始まるので表面が染料の拡散をうけつけないければ染色できないことになる。又、耐候性は高分子固有の性質と考えられているが、酸化崩壊は常に高分子の表面から進行するので、表面のみ被覆できれば耐候性の向上が期待できる。これに加えて若し安定剤のブリードアウトが表面被覆により抑えられるならば、表面改質と耐候性は密接な関係にあることになる。

表面性で左右される種々の材料の性質を表1に示す。これより高分子材料の表面改質は科学と技術の谷間にある重要な未開の分野であることがわかる。一口に表面性と云っても、高分子の表面とは何かと云う定義さえ定かでない現状では研究として成立し難い一面があることは否めない。表面化学はもっぱら熱力学的な手法で発展して来たが、今後多様な機能をもった表面を考える場合に必要になるのは単に表面エネルギーの様なバルクな量だけではなく、表面の分子構造と表面の性質が如何に結びつけられるかが重要となろう。換言すれば表面の分子論である。つまり、極性表面、非極性表面と云うだけではなく、極性基が如何なる密度でどちらを向いて配列しているかまで知る必要があろう。最近では汎用機器となっ

表1 表面性で定まる高分子材料の諸機能

材 料	表面性で定まる諸機能
織 維	染色性、艶、風合(表面+力学物性)、帯電性、汚染、劣化
成 型 品	光沢、接着性、塗装適性、印刷適性、表面硬度、耐溶剤性、耐薬品性、耐候性
フィルム	成型品としての特性に加えて防曇性、ラミネーション適性、ヒートシール性、耐スクラッチ性
複合材料	異なる材料間の親和性、フィラーマトリックス接着
塗料、コーティング	付着性、光沢、表面硬度、耐候、耐水、耐薬品性
特殊機能材料	医用高分子—抗血栓性、生体適合性 光学材料—防曇性、表面屈折率差、耐スクラッチ性 刷 版—インク付着性、耐摩耗性

たESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)にしても表面の組成分析はできるが詳しい構造に関する情報は与えてくれない。

今ひとつの問題は表面の厚さである。表1の諸特性を発揮するのに必要な厚さはそれぞれ異なろう。例えば、ESCAの測定の結果、表面のOH基が多い場合には必ず親水性が高く、帯電性が低く、防曇性が秀れているだろうか。ESCAでは数十Åの深さまでの情報を与えるが表面の諸特性をきめるにはこの厚さで充分であるとは限らない。表面の水濡れ性を良くするための表面層の厚さと接着性を良くするための表面層の厚さが異なることはありそうなことである。この問題については表面の分子論よりは実測の手掛りがあろう。電子顕微鏡観察(表面、断面)と表面性の関連を求めるなどの手法が手がかりとなろう。

表面性を漸定的に極性、非極性、その他の機能性に大別して表面機能との関係を示すと表2となる。表面改質は解析手段において未だ暗中模索の状態であるが、改質の重要性については認識が深まっている。

A New Surface Modification Technique

— Surface Photografting —

SHIGEO TAZUKE

Research Laboratory of Resources Utilization
Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta,
Midori-ku, Yokohama.

東京工業大学・資源化学研究所 助教授(工博)

表2 表面性と期待される機能

	印	染	接	塗	帯	防	防	ヒ	ブ	表	生
								ト	リ	面	体
								シ	ド	ア	質
								ール	アウト	硬	適
										防	透
										止	合
										度	過
										性	性
親水	極性	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—
親油・非極性		—	—	○	○	—	—	—	—	—	—
その他機能性*		—	—	—	—	—	—	—	○	○	○

* 極性、非極性以外の全ての性質、例えば表面隠ぺい性、選択的相互作用、など

2. 高分子表面改質の諸方法

汎用高分子材料の内でもポリオレフィンには特に表面が非極性、不活性のため、印刷、接着等の加工に先だって表面処理が必要である。最近の総説にみられる様に種々の提案がなされている^{1), 2), 3)}。それらをまとめて表3に示す。

①～③の処理法の主反応は高分子表面の酸化崩壊であり、導入される極性基は—OH、>C=Oなどである。①の液相化学処理は廃液処理まで考慮するとプロセス的にもコスト的にもむづかしく、殆んど用いられていない。簡便さと高速処理ができる利点のため③が多用されている。しかしながら③は処理効果としては充分でなく、処理効果が時間と共に減少するなど決して満足すべき処理法とは云えない。①～③の処理法は単に極性を付与するだけのいわば安価な低級処理である。

④～⑥の処理は機能をもった物質を結合させようとするものである。④は低圧ガスをイオン化して表面反応を行わしめるものであり、処理密度が高く、かつ用いるガスの種類により処理表面の性質が大きく異なる。④の技術的進歩は著しいが、真空系又は低圧系で処理せねばな

表3 高分子材料の表面改質法

処 理 法	処 理 の 概 要
① 液相化学処理	硫酸、クロム酸混液、過マンガン酸カリ、表面加水分解(PET)
② 気相(酸化)処理	火炎処理、オゾン、酸素、塩素、SO ₂ 、NO ₂ 、紫外線、放射線による酸化、架橋
③ コロナ放電	酸化反応、ラジカル攻撃
④ プラズマ処理	O ₂ …酸化、Ar…CASING(cross-linking by activated species of inert gases)、N ₂ …高分子と反応して結合する、H ₂ …架橋起こる、不活性ガス使用…プラズマ処理、depositionなし 反応性ガス使用…プラズマ重合
⑤ 放射線グラフト重合	同時照射法、前照射後グラフト法
⑥ 光グラフト重合	気相一固相反応、液相一固相反応

らない問題点が残る。設備投資額は⑥に比して大きい。乾式で後処理不要、薬品使用量僅少のため変動費は低い。プラズマ処理と後グラフト重合の組合せも可能である^{4), 5)}。⑤、⑥はグラフト重合である点で類似しているが、初期投資額は⑤がはるかに大きい。更に放射線は透過性が高いため基材全体に活性種を生じ、表面にのみ反応場を限定することはむづかしい。⑥は設備投資が小さくてすむ利点があるが、今まで不思議にも殆んど試みられていない。

①～③に比して④～⑥は高度な表面処理である。処理効果の多様性では⑤、⑥>④、設備費では⑤>④>⑥、変動費では⑤、⑥>④となろう。この比較を表4にまとめた。④～⑥はいずれも大規模な実用化には至っていない。作業性を改善することが今後の課題であろう。例えば放射線グラフト重合では最も不活性な高分子であるテフロンにさえグラフト処理可能であるが、数時間照射するのは実用的には問題がある⁶⁾。

表4 表面処理法の得失

表面処理法	初期設備費	変動費	作業性・生産性	処理効果の大小	処理効果の多様性	処理表面の耐久性	実用化
プラズマ処理、プラズマ重合	大	小	小～大	大	中	不可～優	試験的、小規模
放射線照射、グラフト重合	極めて大	中	中	大	多	優	試験的
光照射、グラフト重合	小～中	中	中	大	多	優	試験的
コロナ放電処理	小	極小	極めて大	小	少	可	大規模
化学処理(液相、気相)	小	中	小～中	小～中	少	可～優	殆んどなし
コーティング	小～中	大	大	中	多	可～良	大規模

3. 光化学反応の特徴と光表面処理の有利性

化学式で表される反応様式が光化学で如何なる特色を示すかを論ずるのではなくて、反応プロセスとしての光化学の特異性を放射線化学反応、熱反応と比較する。表5に概観する様に最大の特徴は光の進行方向にも又その直角方向にも局部的に反応を行えることである。光照射面の一部に反応を局在せしめることは画像形成材料の露光で活用されている。光進行方向に反応を局在化させ得る利点は表面処理技術として最大に利用できるであろう。

表5 反応エネルギー源としての光、放射線、熱の比較

	光	放 射 線	熱
1.発生源	太陽光、水銀、タングステン、キセノン、メタルハライドランプ 比較的安価	EBG, ^{60}Co , 高価、遮蔽必要	一般熱源 安価
2.反応の選択性 (励起過程)	電子遷移を経る故、選択励起可能	エネルギー吸収は原子の種類で定まる。非選択的	非選択的
3.系内のエネルギーの分布	高吸収系では不均一	線源のエネルギー、線種で透過度異なる	反応熱の放散が充分なら均一
4.入力エネルギーの局在化	光の直進性、集光性を利用して容易に行える。	可能、光より困難	むづかしい
5.低温反応	可 能	可 能	不可能

光吸収種として吸光係数の大きな物質を用いれば、光エネルギーを極めて薄い層に集中的に注入できる。分子吸光係数が $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ なる物質を 10^{-2} M の濃度とした時、入射エネルギーの90%は表面の0.01 mmの厚さで吸収されることになる。放射線や熱反応ではこのようなエネルギー集中、及びその結果としての反応場所の局在下はできない。放射線、光に共通であるが、常温以下で反応が行えることは高分子材料の処理法としては有利

な因子である。以上の様に光反応プロセスは高分子の表面処理のためには誠に合目的な方法であることが理解されよう。

4. 今までの光グラフト重合と高分子の表面光反応

4.1 光グラフト重合

1957年 Oster らのベンゾフェノン (BP) 練込みゴムに対するアクリルアミド (AM) の光グラフト重合⁷⁾を嚆矢として、BP練込みポリエチレン (PE) に対する AM⁸⁾; ベンジル、ベンゾインエーテル、キサントンなどを用いた天然ゴムラテックスに対する MMA⁹⁾; アントラキノン-2,7-ジスルホン酸やその他の染料を用いたセルローズに対する MMA、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル^{10), 11)}; 増感剤なしでセルローズに対するメタクリルアミド¹²⁾; 硝酸ウラニル、ピアセチル、ベンゾインエーテルを用いたセルローズやポリプロピレン (PP) の光グラフト重合¹³⁾など枚挙のいとまがない。基材も高分子に限らずアエロジル^{14), 15)}やシリカ¹⁶⁾に対する光グラフトも可能である。

以上の諸例は不均一系液相同時照射グラフト重合が多い。酸素の存在は必ずしも重合抑制的に作用するとは限らず、グラフト重合加速例もある。放射線グラフトとの対比も良く行われ、両者ともラジカル重合であることに変わりはないが、放射線では基材上に又はその内部に直接ラジカルが発生するのに対して光グラフト系では一般にエネルギー吸収は基材ではない。増感剤の励起状態又はラジカルが基材を攻撃して初めてグラフト重合が起こる点が異なっている。つまり液相-固相の不均一反応なので、あらかじめ増感剤が基材に取り込まれる(練込み系)か活性種が固液界面を越えて基材と反応する必要がある。従って溶媒効果は活性種の基材表面への拡散への影響、重合活性点の生長しやすさへの効果(均一、不均一、重合生長鎖の溶解度など)、基材表面の濡れ特性に対する

表6 不均一光グラフト重合における溶媒効果の例¹³⁾

光源: 90 W 高圧水銀燈, 距離: 24 cm

a) セルローズに対するスチレンの光グラフト, 増感剤: 硝酸ウラニル (1% W/V), モノマー: 40% 対溶媒, 照射時間: 24 h

溶 媒	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	$\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}} (1/1)$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}} (1/1)$
グラフト%	28	17	12	5	5	26	49

b) PP に対するスチレンの光グラフト, 増感剤: ベンゾインエチルエーテル 1%, 溶媒: メタノール, 照射時間: 16 h

モノマー%	20	30	40	60	80	100
グラフト%	49	150	34	32	26	25
ホモ重合%	20.1	24.5	14.7	—	—	17.4

効果などで定まると考えられる。単独重合に比して溶媒効果は複雑となり、モノマー濃度を上げれば重合速度が大きくなるとは限らない。一例を表6に示す。セルローズ—スチレン—メタノール系とPP—スチレン—メタノール系を比較すれば、前者では基材—溶剤相互作用 > 基材—モノマー相互作用と考えられ、モノマー濃度増加は基材—反応液の親和性を減じてグラフト重合に有利に働かない。後者では明らかにPP—スチレンの親和性が高く、高モノマー濃度は高グラフト量に通じる。

光照射とグラフト重合を二段で行う方法の面白い応用例として親水部、疎水部が交互に接している選択透過性を意図としたモザイク膜作製がある¹⁷⁾。BPをPEフィルムに含浸後、画像状（例えば微細な格子模様）に光照射して過酸化物を生成せしめる。これにビニルピリジン（VP）を熱反応でグラフトさせると、画像照射に対応したグラフトフィルムが得られる。次に全面露光して全体に過酸化物を生成せしめる。VPグラフト部分はメタノールに良く膨潤するので、過酸化物分解剤を含むメタノールで処理すればVPグラフト部分の過酸化物は除かれる。その後、スチレンを未グラフト部分にグラフトさせ、更に四級化処理、スルホン化処理を行うと、ピリジニウム塩を含む領域とスルホン酸を含む領域が最初の画像照射通りに生成してアニオン性、カチオン性の界面をもったモザイク膜となる。

これまでの固液光グラフト重合は深いグラフトであり、表面処理の観点では欠落している。重量法で定量できる程度の高いグラフト率を高いグラフト効率で得ることに主眼がある様に見受けられる。反応層の厚さも不明でグラフト率数十%にも達した場合には表面処理とは程遠い。

これに対して気相同時照射法として高真空系で各種モノマーを気相より基材上に薄層状に光重合せしめる方法が以前にGE社で開発された¹⁸⁾。ヘキサクロブタジエンの様な常法では重合しないモノマーも重合すること、2000~3500 Åの短波長光が有効なこと、生成物の構造がビニル重合型でないことなどの諸点でプラズマ重合と類似性がある。プラズマ重合はグロー放電により生じたイオン化したガス分子、励起分子などが複雑にからみ合った過程であり、定まった反応の繰返しの意味での通常の重合反応の概念にはあてはまらない。グロー放電に際しては紫外—真空紫外領域の発光を伴うので、プラズマ重合（又は処理）と称されるプロセスの内には真空紫外—近紫外光反応の関与している可能性が極めて大きい。

常圧反応系としてPPの布をDMFなどで膨潤した後、増感剤とモノマーを気相で接触せしめて光照射する方法がある¹⁹⁾。ジエン系高分子に対しては増感剤を用いないで固相—液相、固相—気相の界面光反応で無水マレイ

ン酸を付加せしめることができる²⁰⁾。単なる光付加が光グラフト重合が直接結論できないが、均一溶液系のモデル実験では光反応の量子収率は1を越えるので連鎖反応と思われる。この処理フィルムは反応面が親水化されていて水中で酸素透過速度を測定すると処理面を高圧側とした場合、若干逆方向に比べて透過速度が大きい。

4.2 光グラフト以外の表面光処理

連鎖反応を用いずに行う光化学的表面処理は一般に長時間かかり作業性が悪い。高分子表面を光酸化すればコロナ放電処理と同様の効果が期待できる。PET（ポリエチレンテレフタレート）を高圧水銀燈で空气中照射すればテレフタレート基に酸化的にOH基が導入され、接着性が改善される²¹⁾。照射時間は分単位である。低密度PEにNO₂やNOガスを光付加せしめ、RONO₂、RNO₂、RONO、R₂C=Oなどで表面修飾する方法も提案されているが²²⁾、処理時間が時間の単位で長いことが問題である。PEやPPにBPを塗付して光照射を行うと、接着性が改善されると共に、接着面の強度、耐久性も向上する^{23~26)}。又、PEに減圧下で真空紫外光（1849 Å）照射を行えば空气中照射より効果が大きい²⁶⁾。この事実は酸化反応が主反応でない事を暗示する。この辺りにプラズマ処理と光照射処理の接点が見出せそうである。

5. 表面処理としての光グラフト重合^{27), 28), 29)}

4.で述べた光グラフト重合では殆んど例が高グラフト率を狙っており、表面改質に焦点が合っているとは云いがたい。表面改質に要求されるのは、基材高分子の重量増加では測定できない様な薄いグラフト層を均一に作ることであり、発想の転換が必要となる。そのために考えた方法は、i) 基材との相互作用の弱い溶媒に単量体増感剤を加えて、基材とコンタクトさせる。ii) ラジカル連鎖移動ではなく、増感剤の直接攻撃で基材上に開始活性点を作るため、水素引き抜き能の大きな $n-\pi^*$ 型三重項増感剤を用いる。iii) 基材—反応液界面に励起種

表7 各種高分子材料の表面光グラフトによる親水化

モノマー：AM, 処理条件は種々		
	接 触 角 (°)	
	処理 前	処理 後
二軸延伸ポリプロピレン	101	35~60
低密度ポリエチレン	90	40~50
軟質ポリ塩化ビニル	92	30~40
ポリ塩化ビニリデン	75	50~60
1,2-及び1,4-ポリブタジエン	94	50~60
ABS樹脂	98	30~50
エポキシ樹脂(ビスフェノール型)	80~90	5~10
三酢化セルローズ	60	30~50

図1 表面光グラフト処理のブロックダイアグラム

度を高くするため、透明な基材を通して裏面より光照射を行う（これは必須条件ではない。不透明基材では当然、処理液層を通じて照射する），などである。

この方法により表7の様に各種高分子基材に対して表面光グラフトが可能となった。ただ、テフロンのように水素引きの起こり得ない基材は不活性である。基材により反応性には大差があり、セルローズ系の様に引抜かれやすい水素を多く持ったもの、ジエン系で $\text{C}=\text{C}$ 二重結合にラジカル攻撃を受けてもグラフト重合するものなどの反応性は当然大きい。しかし、ポリオレフィン系では構造上、CH結合よりH引抜きをせねばならないため反応性は低い。

表面光グラフト処理工程のブロックダイアグラムは図1と表わせる。この方法ではホモ重合物も生ずるが、目的が表面処理であり、グラフト重合は手段であるのでグラフト効率に対する考慮は払っていない。反応性の低い二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルムを用いて詳しい検討を行った結果を例として示す。この反応系よりの情報と結論が他の素材にも適用できるであろう。

5.1 OPPフィルムに対するAM、アクリル酸（AA）の表面光グラフト反応性

反応条件（増感剤の種類と濃度、モノマー濃度、溶剤の種類、時間—収率曲線、添加剤効果、空気の影響）を種々検討した結果、グラフト反応性に関する結論は次の様である。

i) 反応性に対する溶媒効果は極めて大きい。溶媒の種類によりラジカル生長過程が影響されるのではなく、基材表面と反応液の親和性の問題である。非極性表面をもつOPPでは、溶媒の極性の増加と共に親和性が低下し、液層→基材への物質移動が起こり難くなる。溶媒—高分子の親和性は溶解度パラメーターで論ぜねばならないが、ここでは近似的に誘電率を目安としている。溶媒を n -ヘキサン（ $\epsilon=1.88$ ）、アセトン（ $\epsilon=20.7$ ）、アセトニトリル（ $\epsilon=37.5$ ）と変えると、反応速度はこの順に低下し、アセトニトリルでは殆んどグラフト重合しない。溶媒の備えるべき性質としては、基材と適当な相互作用を有すること、増感剤の励起状態と反応しないこと、勿論、ラジカル重合を禁止してはならない、などである。「適当」の意味はグラフト深さ（後述）と関係するためである。

ii) アセトンを溶媒としてラジカル型開始剤であるベン

ゾインエーテル類を用いた場合、グラフト重合は起こらない。BPを用いてもBP⁸と反応してラジカル種に変える系（BP+アミン、アルコール系など）では、OPPに対するグラフト重合よりホモ重合が優先する。基材と親和性の高い溶媒（THF、 $\epsilon=5.61$ など）を用いれば、表面グラフトでなくて基材内部での重合も含まれると思われる。この場合はラジカル型開始剤でも一見、グラフト重合が起こった様に見える。實際上、内部重合、グラフト重合の区別はつけられない。

iii) 時間—収率曲線（収率は透過赤外スペクトルによる相対値、いずれも重量増加は測定できないほど微小である）は溶媒系により形状が異なる。深いグラフト重合が起こると思われる n -ヘキサン系では、高グラフト量まで時間と直線的に収率が增加するが、アセトン系では図2の様に加速現象を示す。これは反応に与するOPP

図2 OPPフィルムに対するAAの表面光グラフト重合
100W 高圧水銀燈より干渉フィルターで366nm 単色光をとり出し、窒素置換反応系に照射

の体積（深さ）及び生長グラフト鎖に対する溶液の親和性が関係しているためであろう。アセトンの場合、表面グラフト重合の進行と共に表面の極性は高くなり、反応液と親和性が増し、加速度的にグラフト重合速度が大きくなるためであろう。初期の加速は溶存酸素効果のみでは説明できない。

iv) 酸素の禁止効果は一般のラジカル重合以上に強い。ラジカルと酸素の反応は化学反応であり、ラジカル重合

の生長速度と競合する程度である。これに対して三重項増感系では BP^{*3} より酸素 (3O_2) に対するエネルギー移動は拡散律速又はそれに近い速度で起こる物理過程である。一方、 BP^{*3} による水素引き抜き速度は、アミンなどの活性水素をもつ化合物との反応では $10^8 \sim 10^9 \text{ mole. l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度では拡散律速に近いが、脂肪族炭化水素よりの水素引き抜き速度定数は $10^6 \text{ mole. l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度である^{30~32)}。従って、BPを増感剤とするかぎり、水素引き抜き反応は 3O_2 による BP^{*3} の失活と競合できない。開放系ではOPPに対しては表面光グラフトはむづかしく、窒素置換を要する。反応性の高い基材に対しては開放系で充分である。

v) 基材高分子の反応性は、根本的には化学構造で定められるが、配向、非配向、結晶、非晶の差も大きい。

vi) 反応機構としては、下記の様にまとめられる。

II + M → グラフト重合

I + M → } ホモ重合

BP^{*3} + 溶媒分子 M → }

5.2 グラフト条件と改質表面の性質

反応性の検討より、グラフト層の構造が反応条件で変ると推定された。この反応条件と表面性の関係は次の様にまとめられる。

i) 反応量と表面性の関係の一例を図3に示す。AMをアセトン溶液より表面光グラフトした場合、親水化度(水に対する接触角を指標とする)は、赤外吸光度0.2位の反応量で一定値に収斂する。これ以上の高グラフト量は水に対する接触角でみた表面性に影響しないことになる。この限界値におけるグラフト層の厚さは、赤外吸収スペクトルのアミドカルボニル吸収 (1660 cm^{-1}) の吸光係数を $10^2 \sim 10^3$ とすれば、 $10^{-1} \mu$ 程度と求まる。この程度の反応量でOPP表面はポリAMで覆われたことになる。表面組成をESCAで調べると、接触角が一定値を示すグラフト量の領域で、AMの窒素の N_{1s} シグナルの強度も一定値に落着くことが認められた。

ii) 反応溶媒の極性を下げると、OPP表面との親和性が増し、グラフト層は厚くなる。溶媒極性を上げると反応層は薄くなり、反応速度もおそくなるが、グラフト枝が表面に存在する確率は大きくなる。アセトン-アセトトリル混合溶媒系における反応性と表面性の関係を図4に示す。ESCAによるポリAMの表面濃度は総反応量と表面に存在する確率の兼ね合いで定まる故、中間の

図3 OPPフィルムに対するAMのグラフト量と表面性(液体との接触角)

処理液: [AM] = 2.0 M, [BP] = 0.2 M,
溶媒: アセトン, 照射光: 366 nm

図4 OPPフィルムの表面グラフト重合における反応性、表面性に対する溶媒効果

366 nm 単色光照射

混合比で極大値を示すことになる。興味ある現象は水を僅かに加えると反応量は低下するが、表面ポリAM濃度は大きい。恐らく生長ポリAMグラフト鎖と溶液の親和性が高くなり、表面方向にグラフト鎖が生長しやすくなるためであろう。

表8にアセトン系とTHF系の対比を行う。THFは

表8 OPPに対するAMの光グラフト重合, 溶媒効果

光源: 100W 高圧水銀燈, 366nmの単色光照射, 窒素置換系,
裏面より照射 90 分, [AM] = 2.0 M, [増感剤] = 0.2 M

溶 媒	増 感 剤	透過赤外吸光度 $\nu_{C=O}: 1660 \text{ cm}^{-1}$	水に対する接触角 (度)
アセトン	BP	1.00	24.5
"	ベンゾインイソプロピルエーテル	~0	99.0
THF	BP	~0.7	76.5
"	ベンゾインイソプロピルエーテル	0.42	102.3

(未処理OPP~102)

表9 OPPに対する光グラフト反応における溶媒効果まとめ

モノマー: AM 又は AA

溶媒(誘電率)	OPPとの親和性	BP ^{*3} による溶媒よりのH引抜き	グラフト反応速度(IR)	表面グラフト物濃度(ESCA)	グラフト物の構造
n-ヘキサン(1.88)	大	小	大	小
ベンゼン(2.28)	大	小	大	小
THF(5.61)	中~大	大	小~中	小
アセトン(20.7)	中	小	中	大
メタノール(32.7)	小	大	~0	—
アセトニトリル(37.5)	小	小	~0	小

BP^{*3}と反応しやすく, 下記の様にラジカル型開始剤となる。

先述した如く, 表面グラフトより内部重合が起こると考えられる系であるが, これを反映してTHF系ではESCAでみる限り, OPP表面にポリAMは殆んど存在しない。

OPPに対する表面光グラフト反応条件と表面処理効果を定性的に括めると表9となる。

この様にして得た表面光グラフト処理OPPフィルムの処理面は耐水, 耐有機溶剤共に秀れている。耐摩耗, 耐候性は基材のOPP自身が良くないため, グラフト層が剥離したのか, OPPが崩壊して表面層が欠落したのかの区別がつけられない。関東地方で夏期3ヶ月の屋外曝露で約60%のポリAM層が消失した。

6. 現状の問題点と今後の応用

6.1 実用性能

非極性→極性の表面変換から予想される如く, 水濡れ性, 接着性, 防曇性, インク受容性, 帯電防止能, 塗装適性などの性質は著しく改善される。AMを表面光グラフトしたOPPフィルムは水性インクで筆記でき, 又, 市販の事務用糊で強固に接着できる。AAを表面光グラフトしたポリスチレン板はニトロセルローズラッカー塗装を行える。未処理板ではラッカーの接着性が乏しく

基盤目テストでは全てのセクションが剥離した。又, 落下球による衝撃テストでは5cmの高さからの落下衝撃で剥離する。これに対してグラフト処理板では, 基盤目テストでは完全な密着性を立証し, 落下球テストでは50cmよりの衝撃で基材が凹んでも塗装は剥離しなかった。この様に光グラフト処理は塗装のプライマーとしても優れている。その他, 実用性能の検討は各方面で進められている。

6.2 現状の問題点

光グラフト法を実用処理として成立させるためには, 作業性の向上が最大の課題である。問題点として, 1) 処理時間, 2) 空気の影響, 3) 水洗工程の3点である。

i) は反応性の高い基材に対しては, 空気中でも市販の水銀燈やキセノン光源で10秒オーダーの光照射で処理可能である。OPPの場合, BP増感系で窒素気流下で10²秒の光照射を要する。OPP, PEなどの汎用高分子フィルムの生産速度は, 数10~数100m/分に及ぶので, この速度に合せた処理を行うためには, 処理速度を数10倍上げなければならない。これは難問である。

ii) の酸素の問題は基材の反応性の低い場合に問題となるが, 照射光強度を高くすることによって, ある程度解決できよう。空気の拡散速度以上に励起種生成速度を大きくして, 酸素による失活とグラフト重合開始を競合させる。単なるラジカル重合で反応系は異なるが, 光硬化性印刷インクでは, 最近の高出力ランプの開発の結果, 照射時間が飛躍的に短縮されている。現在の処, ランプによる加熱のため照射光量が制限されている一面もあり, 今後, 表面光処理の目的に適う高出力低発熱型光源が望まれる。

iii) の水洗はAM, AAなどの水溶性モノマーを用いている限り, 技術的には問題ない。しかし, 汎用フィルム処理としてはコスト的にむづかしい問題を含んでいる。光硬化型コーティングで同時に基材にグラフトさせるならば, 水洗工程は省けるが, 極薄層を作る表面光グラフト法の特徴を失うことになる。これはケースバイケースで水洗工程がそれほど障害とならない場合もある。

以上の考察から表面光グラフト法に適した分野は,

cc 当り数 10 銭で取引されている汎用の高分子 フィルムではなく、成型品や特殊機能材料の高級な表面処理であろう。

6.2 繊維材料に対する応用の可能性

繊維材料についての実験は行っていないが、フィルムや成型品の結果を敷衍すれば充分可能であろう。処理速度の関係で紡糸過程では不可能であり、製織後の加工に適している。表面処理の場合、処理量は重量ではなく面積となるので、単位面積当りフィルムより遥かに高価な織布類は処理対象として適していよう。更に、利点としては、繊維工業界では織布後の加工について経験が豊富であり、かつ水洗工程に対する拒絶反応がないことが挙げられる。

光グラフト法の特徴として、表裏別々の処理や片面処理が可能である。反応活性点の多い天然繊維において用いられる防水、樹脂加工は、表面不活性の合成繊維においては容易ではない。表面光グラフト法はそれ自身で恒久的な帯電防止処理としても役立つであろうが、天然繊維同様の極性表面を作り、高度の表面加工を可能にする用途が有望ではなかろうか。プラスチック板塗装のプライマー(アンダーコーティング)として有効であるので、同様の考え方で繊維処理のプライマーとする用途である。

後記：本稿は 1978 年度の繊維学会第 11 回夏期セミナーでの講演をもとにして、最近の結果を補ったものである。

文 献

- 1) 高分子, **26**, (11), (1977), “高分子表面処理” 特集号
- 2) 新保正樹, 色材, **48**, 517 (1975)
- 3) 山川進三, 日本接着協会誌, **13**, 211 (1977)
- 4) A. Bradley, Chemtech., 507 (1973).
- 5) 安倍和彦, 日本公開 52-98063, 52-98064, 52-98720 (1977)
- 6) I. Ishigaki, N. Kamiya, T. Sugo and S. Machi, *Polymer J.*, **10**, 513 (1978).
- 7) G. Oster and O. Shibata, *J. Polym. Sci.*, **26**, 233 (1957).
- 8) G. Oster, G. K. Oster and H. Moroson, *J. Polym. Sci.*, **34**, 671 (1959).
- 9) W. Cooper, G. Vaughan, S. Miller and M. Fielden, *J. Polym. Sci.*, **34**, 651 (1959).
- 10) N. Geacintov, V. Stannett, E. W. Abrahamson and J. J. Hermans, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 54 (1960), *Makromol. Chem.*, **36**, 52 (1960).
- 11) N. P. Davis, J. L. Garnett and R. G. Urquhart, *J. Polym. Sci., Symp.*, **55**, 287 (1976).
- 12) A. H. Reine and J. C. Arthur, Jr., *Text. Res. J.*, **42**, 155 (1972).
- 13) C. H. Ang, N. P. Davis, J. L. Garnett and N. T. Yen, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 831 (1977).
- 14) L. A. Negievich and A. A. Kachan, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)*, **42**, 608 (1976); *Chem. Abst.* **85**, 78601 (1976).
- 15) D. A. Andrushchenko, Deposited Documents (1976) VINITI 344; *Chem. Abst.*, **88**, 51419 (1978).
- 16) E. Papirer, V. T. Nguyen, J. C. Morawski and J. B. Donnet, *Eur. Polym. J.*, **11**, 597 (1975).
- 17) A. Schindler, M. Gratzl and K. L. Platt, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1541 (1977).
- 18) A. W. Wright, *Nature*, **215**, 953 (1967).
- 19) R. P. Seiber and H. L. Needles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2187 (1975).
- 20) S. Tazuke and H. Kimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2707 (1977).
- 21) D. K. Owens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3315 (1975).
- 22) J. F. Kinstle and S. L. Watson, *ACS Preprints*, **16**, 137 (1975).
- 23) R. A. Bragole, *Plast. Technol.*, **19**, 13 (1973).
- 24) R. A. Bragole, *Adhesive Age*, **17**, 24 (1974).
- 25) R. A. Bragole, *PVP*, **64**, 25 (1974).
- 26) H. Schonhorn and F. W. Ryan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 234 (1974).
- 27) S. Tazuke and H. Kimura, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 497 (1978).
- 28) S. Tazuke and H. Kimura, *Makromol. Chem.*, **179**, 2603 (1978).
- 29) 木村 均, 岡田武司, 的場隆夫, 田附重夫, 第 27 回 高分子討論会 (1978 年 11 月), 京都
- 30) L. Giering, M. Berger and C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 953 (1974).
- 31) S. J. Formosinho, *J. Chem. Soc., Faraday II*, **72**, 1313 (1976)
- 32) G. D. Abbott and D. Phillips, *Mol. Photochem.*, **8**, 289 (1977).

(昭和 53 年 11 月 20 日受理)