製紙, 加工工程のぬれ (IV)*

山 田 博

Wetting in the Papermaking and Converting Processes (IV)

Hiroshi Yamada

In the last part of this series, wettings in relation to the printing, that is, wetting in offset printing, wetting with gravure ink and wetting of flexographic resin plate were reviewed. In the latter half, various surface-energetic data of polymers including polymer melts and adhesives were collected. Effect of surface treatments on wetting was also described.

Keywords: Wetting, Printing, Offset printing, Gravure printing, Flexographic printing, Printing plate, Printing ink, Polymer, Polymer melt, Adhesive, Contact angle, Surface tension, Interfacial tension, Surface treatment, Adhesion.

10.2 オフセット印刷におけるぬれ

オフセット用平版は親油性の画像部と親水性の非画像部からなり、画像部には樹脂または銅などの金属、非画像部にはアルミニウム、亜鉛などの金属が一般に使用されている。油性インキの付着する画像部の表面エネルギーは小さく、極性成分値として $\gamma_S^p < 15 \text{ dyne/cm}$, 分散成分値として $\gamma_S^d = 25 \sim 37 \text{ dyne/cm}$ が必要であるといわれている¹⁾。非画像部の表面エネルギーとしては、アルミニウムの場合、 $\gamma_S^d = 25.5 \pm 3.9 \text{ dyne/cm}$, $\gamma_S^p = 41.1 \pm 8.0 \text{ dyne/cm}$, あるいは $\gamma_S^d = 50.3 \text{ dyne/cm}$, $\text{Isw} = 77.7 \text{ erg/cm}^2$ ($\text{Isw} = W_a - W_a^d$) などの値が報告されており、画像部に比べて全体の表面エネルギーがかなり大きい¹⁾。

版の表面粗さとぬれの関係は

$$\left(\frac{2r}{1+r} \right)^2 \phi^2 \gamma_s \geq \gamma_L \quad (1)$$

r : Wenzel の表面粗さ比

ϕ : Good-Girifalco の相互作用係数^{注1)}

で示される。平滑な面では $(2r/1+r)^2$ は 1 であるが、

- * 第1報 本誌 Vol. 39, No. 8 (1985)
 第2報 " " No. 11 (1985)
 第3報 " Vol. 40, No. 5 (1986) に掲載した。

表面がきわめて粗くなるとこの値は 4 に近くなる。しかし ϕ は通常 1 以下で ϕ^2 の項は粗さに対して反対に働くので、表面粗さの影響は小さい¹⁾。

良質のオフセット印刷を行うには、上述のように、版の画像部と非画像部の間に十分な表面エネルギー差が維持されなければならないが、これらの部分の水に対する接触角はインキ/水および紙/水の相互作用によって時間的に変化する。図1は2層金属平版におけるこの状況を示したもので、非画線表面の θ が増加すれば水のつきが悪くスカミングを生じ、逆に画線表面の θ が低下すれば画像の一部でインキをはじき、版はブラインディングを起す²⁾。

非画線部には現在陽極酸化アルミニウムが一般に使用されている。これはアルミニウムの表面に硬い $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の酸化皮膜を形成させたもので、その最上層はシーリング (沸とう水中での人工エージング) と呼ばれる処理によってきめ細かなベーマイト ($\gamma\text{-Al}_2$

注1) $\phi = \frac{W_a}{\sqrt{W_{c1}W_{c2}}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}}{2\sqrt{\gamma_1\gamma_2}}$ (W_a : 2 相間の接着仕事; W_{c1} , W_{c2} : 各相の凝集仕事) で定義され、両相に支配的な相互作用の様式に従って 0.4~1.2 の値をとる。

図1 オフセット版の水接触角（表面自由エネルギー）の時間的変化模式図

図2 陽極酸化皮膜の接触角の変化

$O_2 \cdot H_2O$ の結晶できている。酸化皮膜は厚さ 5～40 μm のセル構造多孔質で、水に対する湿潤性その他の特性は細孔の直径と密度、セル壁の厚さ、セル底の境界層（バリアー層）の厚さ、細孔のシーリング度によって決る¹⁾。Severn ら³⁾ は陽極酸化皮膜の接触角に及ぼすシーリングの影響を図2のように示している。シーリングの初期に θ が一度60°にまで上昇するのは擬ペーマイトの生成によってセルがふさがれるためであり、ついで結晶性ペーマイトがその上に形成されて親水性に戻る。

版の非画像部を不感脂化するため、湿し水には普通アラビアゴムなどの水溶性ポリマーが少量添加される。これらの物質はその分子中の $COOH$ 基が金属面に吸着され、 OH 基を外に向けて配列するので、版面を親水化し、インキの付着を防止すると同時に保水性を向上させる。表1は各種濃度のアラビアゴム液に浸せきしたアルミニウム板のオレイン酸に対する接触角を示したもので、きわめて微量のアラビアゴムで十分なのは水効果が得られる⁴⁾。しかし実際には種々の外力作用によってアラビアゴムの吸着膜は容易に破壊されるので、さらに高い濃度が必要となる。

一方アラビアゴムは液の pH に強く依存し、版の接触角に著しい影響を及ぼす。図3はこの模様を示した

表1 オレイン酸の接触角の変化

アルミ板の 浸せき時間	蒸留水中のアラビアゴム濃度%, w/v				
	0.0000	0.0001	0.0002	0.0005	0.001
30 sec	—	—	78	87	109
1 min	59	59	82	97	124
5 "	59	69	96	124	167
30 "	58	83	158	160	167
2 hr	63	98	166	166	167
20 "	80	167	167	166	167

もので、低 pH 領域では分子がコンパクトなコイル状配置をとり、非画像表面への吸着が低下する。pH 4.5 付近で θ は約50°に低下するものの、pH がさらに上昇するとコイルが解けて伸長し、イオン性基の反発により見かけ上吸着が減少して、再び θ が増大する。したがって湿し水の常用 pH 域 4～5 は非画像部を有効に保護することになる。しかしこの領域では銅とアルミニウムの実際の表面エネルギーの差が最小となり、図1に示した接触角の差が再び安全レベル以下に低下する。これが臨界に達すると版のブラインディングを減ずるために pH を変化させる必要が生じてくるが、低 pH では腐食スカミング、高 pH ではインキ乳化や色汚れの危険が伴うこととなるので注意を要する²⁾。

平版の版面上でインキと湿し水がバランスを保って画像を形成するためには、インキと水との界面張力ができるだけ大きいこと、および拡張係数 S や表面圧（拡張圧） F に適切なバランスの成立することが必要で

図3 pH による前増感銅表面の水接触角の変化

表 2 インキ用原材料の界面張力

ベンゼン溶液	15%	25%	50%	100%
ウッドロジン FF	14.6	14.5		
ロジン変性フェノール樹脂	12.3	11.9		
長油性大豆アルキド	5.2	5.3		
石油系溶剤 210~230°C				26.8
石油系溶剤 260~290°C				35.5
スピンドル油				25.5
アマニ油			3.6	
熱処理アマニ油			10.3	
吹込みアマニ油	10.1	10.2		
アルキドアマニ油			12.1	
脱水ヒマシ油				10.3
ナフテン酸コバルト 6%	22.5	21.1		
フラシド アルカリブルー-A	13.8	13.7		
フラシド アルカリブルー-D	6.4			
フラシド アルカリブルー-E	3.0			

表 3 インキの界面張力

	ベンゼン溶液	15%	25%
A	透明白インキ	21.2	19.6
	黒インキ	20.8	18.6
	赤インキ	18.1	19.0
B	黒インキ	7.9	7.9
	黄インキ	11.5	10.9
	黒インキ	5.1	5.0

ある⁴⁾。

インキまたはインキ用ビヒクルの諸成分と水との間の界面張力は、これらをベンゼン溶液として測定する方法が考案されており、25%以上の溶液にすればほとんど数値が一定して100%の成分単体の性質が推定できるといわれる⁴⁾。表2および表3に代表的な値を示した。上述のように印刷時の乳化を減少させる必要性から界面張力は大きいことが望ましいが、この観点から表2で、フェノール樹脂と石油系溶剤からビヒクルをつくれば乳化の少ないインキが得られるし、アルキドやアマニ油を使えば乳化の多いインキができることになる。また表3からAグループのインキは良好な印刷適性を示し、Bグループのインキは汚れやパイリングが生起するという⁴⁾。

拡張係数Sについては、

$$S = \gamma_w - \gamma_i - \gamma_{wi} \quad (2)$$

γ_w : 水の表面張力

γ_i : インキの表面張力

γ_{wi} : インキ/水の界面張力

と表すことができ、 $S < 0$ のとき水の上でのインキの広がりには起らない。いま $\gamma_w = 72 \text{ dyne/cm}$, $\gamma_i = 28 \text{ dyne/cm}$, $\gamma_{wi} = 20 \text{ dyne/cm}$ とすると、 $S = 24 > 0$ となる。したがってインキの広がりを抑えるためには γ_w を低下させる必要がある。同様に表面圧Fについても

$$F = \gamma_w - \gamma_F \quad (3)$$

γ_F : 単分子膜表面の表面張力

の関係があり、 $F = 0$ のときインキ膜は水面上を広がらない。平版インキで汚した水の表面張力は $40 \sim 50 \text{ dyne/cm}$ と測定されており、表面圧Fは $20 \sim 30 \text{ dyne/cm}$ と推定されるので、湿し水の表面張力をこれに見合った分だけ低下させればインキ膜の広がりによる浮き汚れが防止できることになる⁴⁾。

湿し水の表面張力を低下させるには中程度の HLB 値をもつ泡立ちの少ない非イオン活性剤が用いられる。またアルコール類、とくにイソプロパノールの添加も多用されている。アルコールの添加によって表面張力が低下しインキの浮き汚れが防止できるばかりでなく、版面のぬれも増加するので少量の水で十分な湿し効果が得られ、また蒸発に当って水を伴うので紙への水分の影響も減少する。イソプロパノールの標準添加率は $10 \sim 25\%$ である。

湿し水とインキの相互作用で重要な問題はインキの乳化である。これは水ローラとインキローラが交互に版面を通過して水とインキを供給する操作が 100 回/min 以上のスピードで繰返されるために生ずるもので、乳化の機構としては、(1)版の画像部に残っている分裂インキ層がダンパ/プレートニップで水フィルムに覆われ、ついでインキフォームローラ/プレートニップ間で厚いインキ層が供給されるため薄い表面水が圧縮乳化され、分裂して一部フォームローラに移る、(2)インキフォームローラ/プレートニップ間で非画像部の水フィルムの一部が分裂してフォームローラに移り、その後インキドラム/フォームローラニップでインキ

図 4 オフセット印刷における湿し水の量と流れ

によって圧縮され乳化する、の2つの過程が共存するといわれる⁵⁾。図4はこのモデルによる水あげの量と水の流れの方向を示したもので、紙に対してはブランクセットを通して非画像部と画像部の両方から水が転移するが、後者による水量ははるかに多いことが分る。印刷されたインキ中に含まれる水の量は枚葉オフセット印刷で2~20%、新聞オフセット印刷で2~45%である¹⁾。

水の乳化はインキ流動性の変化のほかにインキ乾燥時間の遅延、印刷濃度や光沢の低下、乾燥皮膜の強度低下などの原因となり、さらに流動性の変化はトラッピング、網点の再現性、ベタ部分のつぶれなどの印刷適性に好ましくない結果をもたらすので、インキ組成面で乳化許容量を減ずるよりも水あげ量そのものを減少させる方向への研究開発が進められている⁴⁾。

10.3 グラビアインキのぬれ特性

グラビア印刷においては低粘度のインキが版面セル内で紙と接触することによって転移し、ニップ間で流動して画像が形成される。印刷への影響因子としては、印刷条件のほかに、紙の表面平滑度、圧縮性、灰分含有率、塗工量などがあり、またインキの湿潤性、吸収性などの界面現象も影響をもつことが知られている。

図5はベンジンおよびトルエン系グラビアインキに対する3種の紙のぬれ曲線を示したもので、紙とインキの双方がぬれに影響していることがわかる⁶⁾。インキのぬれが少ないほどドットミスは減少するが、一方においてぬれが少なすぎても印刷結果は悪化する。図6において、使用インキに対しもっとも大きな接触

図5 ベンジンおよびトルエン系グラビアインキに対する3種の紙のぬれ曲線

図6 グラビアインキに対する3種の紙 (FS) のぬれ曲線 (インキ粘度: 26 sec, Frikmar カップ)

角を示すP-59の紙は、平滑度 (Fogra 接触面積) がもっとも高いにもかかわらず印刷結果が悪い。したがってインキのぬれは適当な範囲にあることが肝要である⁶⁾。

同様に2種のグラビアインキ (F1, F2) に対する4種の紙のぬれ曲線が Wultsh⁷⁾によって図7のように示されている。F1はエステル系、F2はトルエン系で、両者は粘度は同じであるが、表面張力はF1のほうが低い。図から明らかなように、紙により、またインキによってぬれの挙動が異なり、ぬれ曲線の低い ($\cos \theta$ の小さい) 2種の紙で印刷性がより良好である。

正木ら⁸⁾は塗工紙のバインダー組成およびバインダーレベルを変えてインキビヒクル滴の接触角経時変化を測定し、ぬれ曲線と網点形状との相互関係を詳細に検討している。試料塗工紙はトレーリングブレードコートにより試作したもので、塗工量 15 g/m^2 、顔料はクレー、バインダーはSBR/カゼインである。

図8-a, b, cおよび図9はそれぞれ油性ビヒクル (樹脂含有率43.0%, 粘度 (B型, 30°C) 2.00P, 7L (20°C) 29.0 dyne/cm), 水性ビヒクル (同上44.5%, 1.90P, 27.5 dyne/cm) のぬれ曲線を示したものである。また液滴の広がりほぼ停止したときの $\cos \theta$ (図8, 図9で各曲線上に示された点) をぬれの傾向を示す尺度とし、油性ビヒクルについてバインダーレベルおよびSBR 配合比に対してプロットすると図10が得られる。

$\cos \theta$ はビヒクル滴下の初期に急激に変化し、油性ビヒクルの場合には同一バインダー組成においてバインダーレベルの上昇とともに $\cos \theta$ が大となる。また各バインダーレベルにおいてSBRの増加に伴って $\cos$

図 7 F1 (エステル), F2 (トルエン) グラビインキおよび水に対する
4種の紙のぬれ曲線

図 8 コート紙—油性インキビヒクル系のぬれ曲線

図 9 コート紙—水性インキビヒクル系の
ぬれ曲線

図 10 $\cos \theta$ に及ぼすコート紙のバインダー組成および添加量の影響

図 11 $\cos \theta$ に及ぼすバインダー組成の影響 (バインダーフィルム)

θ は急激に小となり、その傾向はバインダーレベルの高いときに著しい。水性ビヒクルの場合も同一バインダー組成においてはバインダーレベルの上昇に伴って $\cos \theta$ が大となるが、各バインダーレベルにおけるバインダー組成の影響を見ると、油性ビヒクルほど顕著な差ではないが、SBR の配合比の多いものほど $\cos \theta$ が大となっている。

バインダー組成と $\cos \theta$ の関係はバインダーフィルムそのものを用いて測定することにより一層顕著となる。図 11 は、油性（樹脂含有率 38.0%，粘度（B 型 30°C）0.33 P, 7 L (20°C) 28.5 dyne/cm）および水性ビヒクル（同上 33.5%，0.35 P, 27.5 dyne/cm）についての結果を示したもので、バインダーフィルムとしては SBR-カゼインのほか、SBR-デンプン、SBR-PVA が使用されている。油性ビヒクルではいずれの系も SBR 配合比の増加に伴って $\cos \theta$ が小さくぬれにくくなり、とくに SBR-デンプン系では $\cos \theta$ が総体的に小さい傾向にあるが、水性ビヒクルでは $\cos \theta$ の値にほとんど差が認められず、概して $\cos \theta$ が大き

くぬれやすく、SBR の配合比が多くなるにつれて $\cos \theta$ はやや増加している。

これらの結果はつぎのように説明されている。すなわち油性ビヒクルの場合に SBR 配合比の増加によって $\cos \theta$ が小となるのは、ぬれの過程で SBR 皮膜がビヒクル中の溶剤を吸収して膨潤し、ビヒクルの粘度が増大するためであり、またバインダーレベルの上昇によって $\cos \theta$ が大となるのは、塗工紙表面の毛管が少なくなって油吸収性が低下し、さらにカレンダ掛けの効果が悪化して平滑性も低下することによるものである。バインダーレベルの影響はカゼイン系が SBR 系よりも顕著であるが、この理由は後者においては毛管吸収の減少はあっても、同時に溶剤吸収効果が大きくなるためである。

水性ビヒクルの場合もバインダーレベルの上昇に伴って同様の理由で $\cos \theta$ は大となる。これに対して SBR 配合比によって $\cos \theta$ にあまり差がないのは、SBR とビヒクルの間に相互作用がないためであって、むしろ SBR 配合比の多いもののほうが水性ビヒクル

図 12 ぬれ曲線に及ぼす油性インキビヒクル粘度の影響 (カゼイン/SBR 0.5/0.5, 18 部)

図 13 ぬれ曲線に及ぼす水性インキビヒクル粘度の影響 (カゼイン/SBR 0.5/0.5, 18 部)

に対してはぬれやすいといえることができる。

ぬれ曲線に及ぼすビヒクル粘度の影響は図12, 図13に示すとおりで、油性、水性ビヒクルとも粘度の上昇とともに曲線は下側に移動し、 $\cos \theta$ が小さくなる。ぬれ曲線から液滴の滴下 1 sec 後、広がり停止時および平衡状態の $\cos \theta$ を求め、粘度の対数に対してプロットした結果、各時刻において $\cos \theta$ は粘度の上昇とともに低下するが、油性に比べて水性のほうが粘度変化に伴う $\cos \theta$ の変化が大きく、粘度の低い領域では水性ビヒクルが、粘度の高い領域では油性ビヒクルがぬれやすいことを認めている。

ドテ幅を広くした円形セルの特殊版面を使用し、油性グラビアインキ (粘度 2.5P, B型 20°C) で印刷した塗工紙上の網点の形状および広がりについては、カゼイン配合比の多いものは総体的に各階調において広がりが大きく、輪郭がぼやけた状態となり、またバインダーレベルの上昇に伴って網点が大きくなる傾向が

図 14 コート紙の S/S_0 と $\cos \theta$ の関係 (油性インキ, V_0 はセル 1 個の見かけ容積)

顕著となるに対し、SBR を多く配合したものは網点の小さく輪郭がシャープで、バインダーレベルによる違いはほとんど見られない。網点の広がり示す尺度として、紙上に形成された網点の面積 S を版面のセル開口面積 S_0 で割った値 S/S_0 を求め、これを $\cos \theta$ に対してプロットすると図 14 が得られる。セル中のインキ量の比較的多い中間調からシャドウに相当する部分では両者の間に相関が見られ、塗工紙上での網点の広がりインキ/紙の系におけるぬれとの間に密接な関係の存在することがわかる⁸⁾。

このようにグラビアインキのぬれには塗工紙バインダー、とくにラテックスの役割が大きい、ラテックス—デンブンの塗工紙 (塗工量 10 g/m²) の場合に、筆者の経験では、同じ SBR でもその種類や銘柄によって接触角に差がみられ、接触角の小さいものが良好なグラビア適性を示した。MBR は比較的大きな接触角を示す。これは使用される乳化剤の種類や量にもよるのであろう。

Falter⁹⁾ によれば、バインダーとしてカゼイン、PVA、デンブンをラテックスを用いた軽量塗工紙のグラビア印刷結果は、デンブンのほうがもっとも劣り、カゼインが良好で、PVA はカゼインに類似していた。しかしグラビアインキを試験液として液滴の滴下後 1 sec までの接触角を測定するとこれらの紙の間に差はなく、

印刷結果と湿潤性に相関は認められないとしている(図15)。

多色グラビア印刷で紙質の若干異なる2種の紙を使

図15 各種バインダーLWC紙に対するグラビアインキの接触角経過

図16 紙またはインキ皮膜上に黄, 赤, 青インキを滴下して得られるぬれ曲線

用し, 未印刷の紙に黄インキ, 黄印刷の紙に赤インキ, 黄-赤印刷の紙に青インキを順次滴下して接触角を測定し, 図16のぬれ曲線が得られている⁷⁾。印刷品質のよい紙はすべてのインキでぬれ曲線が低く, また印刷を重ねるにつれて接触角は小となっている。

これに対し, 1色目を印刷した後2色目のインキののりが悪く, ドットミスが出るので, その原因を究明するために行った実験では, 図17にその一例を示すように, 紙の表面に赤インキを滴下するとき初期 θ は約35°であるが, 1色目に黄インキで印刷後赤インキを滴下すると初期 θ は約50°と逆に増大することが認められている⁹⁾。

インキの表面張力もぬれに関与する。黄インキの上に赤インキを重ね刷りすると滑らかにのるが, 同じ黄

図17 紙および黄インキ皮膜上の赤インキの接触角経過

図18 各種グラビアインキによるぬれ挙動—未印刷の紙(左), 1色目印刷後の紙(右)

の上に青インキを印刷すると引裂かれたような感じになった。この場合、赤と黄のインキの γ_L はほぼ 26 dyne/cm であったが、青インキのそれは 31 dyne/cm であった。 γ_L を 29 dyne/cm まで下げた別の青インキに替えることによって問題が解決したという例がある⁷⁾。

またインキ皮膜の接着性の問題で摩擦テストの結果、4色のインキのうち黄インキが下にくるとつぎのインキの密着の悪いことが判明した。使用インキの接触角を測ると図 18 のようであり、黄インキがもっとも強く紙をぬらし、紙中へのバインダーの浸透も著しく、またつぎのインキのぬれを強く増大させる。この黄インキを γ_L がいくぶん高くぬれも少ない黄-2 のインキに替えることによって接着の異状は解消した⁶⁾。

10.4 フレキシ版のぬれ

粗面における接触角研究の一つとして、Madai¹⁰⁾ は感光性樹脂フレキシ版 Cyrel (Du Pont) のスクリーン密度とトーン値の異なるものについて、液滴法により水の前進および後退接触角 θ_a , θ_r を測定している。図 19 において、横軸の r_m は実際の巨視的な面積と幾何学的な底面積の商として与えられる巨視的な粗さを表し、 V は液滴の容積で、 θ_a の測定では $3\mu\text{l}$, θ_r の測定では $5\mu\text{l}$ から $2\mu\text{l}$ または $10\mu\text{l}$ から $7\mu\text{l}$ を上げたことを示す。

図 19 感光性樹脂印刷版 (タイプ: Cyrel, スクリーン密度: $36/10^{-2}\text{m}$) 上の接触角ヒステリシス

θ_a は粗さの増加とともに最初急激に上昇し、ついではほぼ単調に増加するが、 θ_r は粗さの小さい領域で最小となり、ヒステリシス ($\theta_a - \theta_r$) はこの点で最大となり、その後は粗さが大きくなるにつれて単調に減少する。 $r_m=1$ のベタ領域 (トーン値 100%) でも同様にヒステリシスが記録されるが ($\theta_a - \theta_r = 36^\circ$)、このことは巨視的な粗さに関連して化学的異方性の影響があることを示している。

つぎに Zisman による後退接触角法で種々の粗面の臨界面張力 γ_c を測定した結果は図 20 のようであ

図 20 感光性樹脂印刷版 (スクリーン密度: $36/10^{-2}\text{m}$) の粗さと γ_c の関係 (γ_L の異なる 5 種の液体として、ホルムアミド、エチレングリコール、モノエチレンエーテル混合物を使用)

る。表面が複合面 (固体と気体が同時に液滴に接触する面) からなっていないければ、 γ_c は粗さと無関係な値をとるはずであるが、図において γ_c は粗さの増大とともに低下し、対象としている面が複合面であることを示している。

11. ポリマーに関連するぬれ

11.1 ポリマーの界面エネルギーデータ

ポリマーを加工材料として使用するうえで、塗工性、接着性、印刷性などはきわめて重要な問題である。ぬれはこれらの性質を支配する基本的な因子であるため、従来から活発な研究が行われ、理論的および実的な面で数多くのすぐれた成果が得られている。また上記諸性質を改善するための表面処理技術が種々開発されているが、その効果の評価手段としてもぬれの測定は必要である。以下、既往の文献から各種データの一部を紹介するが、測定方法や固体表面の純度、粗さなどにより、同種の物質でもデータ間かなりの差を生じている場合がある。

表 4 は市販高分子皮膜の滴形法による前進、後退接触角を示したものである¹¹⁾。また各種ポリマーの各種液体および混合液体に対する平衡接触角をそれぞれ表 5¹²⁾、表 6¹³⁾ に示した。これらの値から一つのポリマーに対するある液体のぬれのよしあしをある程度直感的に判断することができる。

表 7 は Kästner¹⁴⁾ の集積になる各種ポリマーの表面張力値である。また Wu の著書¹⁵⁾ および角田ら¹³⁾ 記載の表面張力および臨界面張力の値を表 8 に一括して示した。表 8 の γ_s は表 7 のそれに比べて全般的にやや高いようである。表面張力 γ_s の分散成分 γ_s^d と極性成分 γ_s^p の値は表 9 のようである¹⁶⁾。これらの値は同表の下部に掲げた 7 種の液体に対するポリマーの

表 4 市販高分子材料の前進, 後退接触角 (35°C)

材 料	前進接触角 θ_a	後退接触角 θ_r	接 触 角 θ	$\Delta\theta$
高压法ポリエチレン	105	58	81	47
低压法ポリエチレン	84	62	73	22
ポリプロピレン	101	82	91	19
ポリイソブチレン	—	—	91	—
ポリスチレン	—	—	78	—
ネ オ プ レ ン	112	20	73	92
塩 化 ゴ ム	94	35	68	59
配合ゴムシート	106	45	77	61
シリコンゴム	111	69	90	42
硬 質 塩 ビ	98	29	68	69
軟 質 塩 ビ	94	49	73	45
ク レ フ ァ ン	83	55	70	28
ク レ ハ ロ ン	79	63	71	16
ポリ四フッ化エチレン	118	91	104	27
ポリ三フッ化クロロエチレン	83	60	72	23
ポリ酢酸ビニル	—	—	63	—
ビ ニ ロ ン	84	30	61	54
マ イ ラ ー	90	44	69	46
6ナイロン, 未延伸	68	38	54	30
6ナイロン, 延伸	72	25	52	47
N-メトキシメチルポリアミド	73	21	52	52
ポリカーボネート	74	32	56	42
トリアセテート	81	52	67	29
ジアセチルセルロース	—	—	53	—
デ コ ラ	77	37	58	40
ベークライト	80	42	63	38
防湿セロハン	87	59	74	28
アルミハク	97	55.5	77	41.5

表 5 各種ポリマーの各種液体に対する接触角 (20°C)

湿 潤 液 γ_L , dyne/cm	水 72.8	グリセロ ール 63.4	ホルムア ミド 58.2	ヨウ化メ チレン 50.8	α -ブromo ナフタレ ン 44.6	トリクレ ジルホス フェート 40.9	n-ヘキサ デカン 27.6
ポリエチレン	102	79	77	53	35	34	0
ポリトリフルオロエチレン	92	82	76	71	61	49	37
ポリテトラフルオロエチレン	108	100	92	77	73	75	46
ポリクロロトリフルオロエチレン	90	82	82	64	48	44	0
ポリフッ化ビニル	80	66	54	49	33	28	0
ポリフッ化ビニリデン	82	75	59	63	42	28	24
ポリ塩化ビニル	87	67	66	36	11	14	—
ポリ塩化ビニリデン	80	61	61	29	9	10	—
ポリスチレン	91	80	74	35	15	—	—
ポリメタクリル酸メチル	80	69	64	41	16	19	0
ポリヘキサメチレンアジバミド	70	60	50	41	16	—	—
ポリエチレンテレフタレート	81	65	61	38	15	—	—
パラフィンワックス	108	96	91	66	47	62	27
ヘキサトリアコンタン	111	97	92	77	67	72	46

表 6 各種ポリマーの混合液体に対する接触角

液 体	容積比	γ_L dyne/cm	ポリエ チレン	テフロ ン	ポリス チレン	ポリメ タクリ ル酸メ チル	ポリ塩 化ビニ ル	ポリエ チレン テレフ タレー ト	ナイロ ン66	パラフ イン
水/エタノール	100/0	72.2	95	112	84	74	83	71	65	110
"	90/10	51.3	84	107	69	65	77	59	43	97
"	70/30	36.1	80	83	56	43	48	55	25	80
"	50/50	30.0	35	69	29	27	39	31	16	61
"	40/60	28.0	24	55	21	19	33	16	12	55
"	30/70	27.2	15	53	5	15	20	11	広がり	50
"	20/80	25.6	7	51	広がり	広がり	14	広がり		45
"	10/90	24.0	広がり	45			広がり			39
エチレングリコール/ 2-エトキシエタノール	100/0	48.3	69	87	60	52	50	45	34	83
"	80/20	39.6	56	73	43	39	37	38	18	71
"	60/40	36.9	49	69	27	29	28	30	広がり	64
"	40/60	32.9	36	53	16	14	16	13		57
"	20/80	30.4	21	50	広がり	広がり	広がり	広がり		48
"	0/100	28.6	広がり	47						44
ホルムアミド/ 2-エトキシエタノール	100/0	58.3	81	91	69	57	55	53	48	91
"	99/1	56.4	78	91	68	50	47	52	41	89
"	74.7/25.3	43.0	65	84	58	37	36	41	28	80
"	48.5/51.5	36.5	49	75	37	15	27	33	12	69
"	35.0/65.0	34.2	42	71	21	14	24	23	9	61
"	19.0/81.0	31.3	32	60	10	広がり	広がり	広がり	広がり	51
"	2.5/97.5	28.8	広がり	43	広がり					39

表 7 各種ポリマーの表面張力

ポ リ マ ー	表 面 張 力 γ_s dyne/cm	ポ リ マ ー	表 面 張 力 γ_s dyne/cm
ポリエチレン	27	ポリフッ化ビニル	28
	28		37.6
	29.1		25
	30.5		32.7
	31	ポリトリフルオロエチレン	22
	31.8		16.6
	32	ポリテトラフルオロエチレン	18.5
	32.2		18.5
	33		18.5
			18.8
ポリプロピレン	28		19.0
	29		16.2
	30.0	ポリヘキサフルオロプロピレン	29.8
	30.2	ポリクロロトリフルオロエチレン	30.0
	31.2		31
天 然 ゴ ム	18		41
			37
ポリスチレン	29.2	ポリ酢酸ビニル	38.8
	33	ポリビニルアルコール	36.8
	34		39
	37.7	ポリアクリル酸エステル	39
	38.0	ポリメタクリル酸メチル	39.7
ポリ塩化ビニル	27.0 ¹⁾		39.5
	33.0 ²⁾		43
	34	ポリエチレンテレフタレート	29
	36.7 ³⁾	ポリエステル	32.6
	37.5	ポリカーボネート	48
	37.7		19
	38.1	メラミン樹脂 (硬化)	25
	39	ペ ラ フ ィ ン	25.1
	40		25.5
ポリ塩化ビニリデン	39.9		
	40		

1) 低温沈殿ブロック重合体 2) 懸濁重合体 3) 乳化重合体

表 8 各種ポリマーの表面張力と臨界表面張力

材 料	表面張力 γ_s dyne/cm	臨界表面張力 γ_c dyne/cm	材 料	表面張力 γ_s dyne/cm	臨界表面張力 γ_c dyne/cm
炭化水素ポリマー:			ポリメタクリル酸-n-ブチル	31.2	32
ポリエチレン	35.7	31	ポリメタクリル酸-n-ヘキシル	30.0	27.5
ポリプロピレン	30.1	32	ポリメタクリル酸オクチル	28.8	23.5
ポリイソブチレン	33.6	27	ポリメタクリル酸ラウリル	32.8	21.3
ポリ-1,3-ブタジエン, シス	—	32	ポリメタクリル酸ステアリル	36.3	20.8
ポリ-1,3-ブタジエン, トランス	—	31	ポリメタクリル酸フェニル	—	35
ポリ-1,2-ブタジエン	—	25	ポリメタクリル酸ベンジル	—	36
ポリイソブレン, シス	—	31	ポリヒドロキシエチルメタクリレート	—	37
ポリイソブレン, トランス	—	30	ポリジメチルアミノエチルメタクリレート	—	36
環化ポリイソブレン	—	34	ポリ-t-ブチルアミノエチルメタクリレート	—	34
ポリ-4-メチル-1-ペンテン, アタ	—	25	ポリエーテル:		
ポリスチレン	40.7	33	ポリオキシメチレン	—	38
エチレン/プロピレンゴム	—	28	ポリエチレンオキシンドジオール	42.9	43
イソブチレン/イソブレン	—	27	ポリエチレンオキシンドジメチルエーテル	37.1	—
スチレン/ブタジエン	—	33	ポリプロピレンオキシンドジオール	30.9	32
スチレン/ブタジエン, 25/75ブロック	—	33	ポリプロピレンオキシンドジメチルエーテル	30.2	—
ハロゲン化炭化水素ポリマー:			ポリテトラメチレンオキシンドジオール	31.9	—
ポリ塩化ビニル	42.9	39	ポリエピクロロヒドリン	43.2	35
ポリ塩化ビニリデン	45.2	40	ポリエステル:		
ポリフッ化ビニル	37.5	28	ポリエチレンテレフタレート	42.1	43
ポリフッ化ビニリデン	36.5	25	ポリ ア ミ ド:		
ポリトリフルオロエチレン	29.5	22	ポリカプロナミド, ナイロン6	—	42
ポリテトラフルオロエチレン	23.9	18.5	ポリヘキサメチレンアジバミド, ナイロン66	44.7	46
ポリヘキサフルオロプロピレン	17.0	16.2	ポリヘプタメチレンピメラミド, ナイロン77	—	43
ポリクロロトリフルオロエチレン	32.1	31	ポリオクタメチレンスベラミド, ナイロン88	—	34
ポリクロロブレン	43.6	38	ポリノナメチレンアゼラミド, ナイロン99	—	36
塩素化ポリイソブレン	—	37	ポリデカメチレンセパカミド, ナイロン1010	—	32
塩 酸 ゴ ム	—	36	ポリウンデシラミド, ナイロン11	—	33
クロロ硫酸化ポリエチレン	—	37	シリ コ ーン:		
エチレン/TFE 50/50	27.1	26.5	ポリジメチルシロキサン	19.9	24
TFE/CTFE 40/60	26.2	24	ポリジエチルシロキサン	25.7	—
TFE/CTFE 80/20	22.1	20	ポリメチルフェニルシロキサン	26.1	—
ビニルポリマー:			その他ポリマー:		
ポリ酢酸ビニル	36.5	33	ポリアクリロニトリル	—	50
ポリビニルアルコール	38.8	37	ポリメタクリロニトリル	—	39
ポリビニルホルマール	—	39	ブタジエン/アクリロニトリル	—	37
ポリビニルブチラール	—	38	ニトロセルロース	—	38
アクリルポリマー:			セルロースアセテートブチレート	—	34
ポリアクリル酸メチル	40.1	35	エチルセルロース	—	32
ポリアクリル酸エチル	37.0	33	尿素-ホルムアルデヒド	—	61
ポリアクリル酸ブチル	33.7	31	アミンキュア-エポキシ樹脂	—	44
ポリアクリル酸エチルヘキシル	30.2	31	羊 毛	—	45
メタクリルポリマー:			有機固体:		
ポリメタクリル酸メチル	41.1	39	パラフィンワックス	32.0	23
ポリメタクリル酸エチル	35.9	31.5	ヘキサトリアコンタン*)	23.3	21
ポリメタクリル酸-n-プロピル	33.2	32			

*) C_{28} の n-アルカン, 単結晶の面は $-CH_3$ からぬれにくい

表 9 各種ポリマーおよび液体表面張力の分散成分と極性成分

ポ リ マ ー	γ_S^d , dyne/cm	γ_S^p , dyne/cm	γ_S , dyne/cm
ポリエチレン	31.3	1.1	32.4
ポリトリフルオロエチレン	21.9	2.9	24.8
ポリテトラフルオロエチレン	14.5	1.0	15.6
ポリヘキサフルオロプロピレン	11.7	0.7	12.4
ポリクロロトリフルオロエチレン	23.8	1.2	26.9
エチレン/TFE 50/50	22.4	0.6	24.6
ポリフッ化ビニル	31.2	5.5	36.6
ポリフッ化ビニリデン	26.2	6.1	32.3
ポリ塩化ビニル	38.1	0.4	39.6
ポリ塩化ビニリデン	38.2	0.8	41.3
ポリスチレン	38.4	2.2	40.6
ポリヘキサメチレンアジパミド	33.6	7.8	41.3
ポリエチレンテレフタレート	36.6	2.9	39.5
ポリメチルシロキサン	20.5	0.9	22.1
ペ ラ フ ィ ン	23.6	0.5	23.7
ヘキサトリアコンタン	18.6	0.1	18.7

液 体	γ_L^d , dyne/cm	γ_L^p , dyne/cm	γ_L , dyne/cm
水	21.8	51.0	72.8
グリセロール	37.0	26.4	63.4
ホルムアミド	39.5	18.7	58.2
ヨウ化メチレン	48.5	2.3	50.8
トリクロロビフェニル (Aroclor 1242)	44.0	1.3	45.3
トリクレジルホスフェート	39.2	1.7	40.9
n-ヘキサデカン	27.6	0.0	27.6

図 21 ポリマー表面の化学組成と γ_c

接着仕事 W_a を求め、この W_a の値と各液体の表面張力 γ_L の分散成分 γ_L^d と極性成分 γ_L^p から、次式

$$\gamma_S^d = \frac{\left| \frac{(W_a/2)_i (\sqrt{\gamma_L^d})_i}{(W_a/2)_j (\sqrt{\gamma_L^d})_j} \right|^2}{D^2} \quad (4)$$

$$\gamma_S^p = \frac{\left| \frac{(W_a/2)_i (\sqrt{\gamma_L^p})_i}{(W_a/2)_j (\sqrt{\gamma_L^p})_j} \right|^2}{D^2} \quad (5)$$

$$D = \left| \frac{(\sqrt{\gamma_L^d})_i (\sqrt{\gamma_L^p})_i}{(\sqrt{\gamma_L^d})_j (\sqrt{\gamma_L^p})_j} \right|$$

に従って計算したものの平均値である。 $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$ であることはいうまでもない。

ポリマーのぬれやすさは表面の化学組成や官能基密度(結晶性)によって変化する¹³⁾。図21に示すように、C, F, Hからなる官能基をもつ含フッ素ポリマーの表面は一般に γ_c が小さくぬれにくい、なかでも CF_3 - からなる結晶表面は γ_c 約 6 dyne/cm であり、 $-CF_2$ - のテフロン表面は 18 dyne/cm, CF_3-CH_2 -, $-CF_2-CFH$ -, $-CF_2-CH_2$ -, $-CFH-CH_2$ - の表面はそれぞれ 20, 22, 25, 28 dyne/cm となっている。また n-アルカンに対しては CF_3 -, CF_2H -, $-CF_2$ - の順にぬれやすくなるが、エステル、アルコール、酸、アミン類に対しては水素結合のため CF_2H - と $-CF_2$ - の順が逆転する¹⁷⁾。

C, Hからなる炭化水素系のなかでも CH_3 - からなる面は γ_c が小さい。とくに結晶面の γ_c は 21 dyne/cm, これよりも密度の低い吸着膜の γ_c は 22 dyne/cm, ポリエチレンのような $-CH_2$ - 表面の γ_c は 31 dyne/cm である。ベンゼン環については、スチレンのような $-CH_2$ - と $\text{---}CH\text{---}$ からなる面の γ_c は 33 dyne/cm, $\text{---}CH\text{---}$ の結晶面の γ_c は 35 dyne/cm とやや高くなっている。 π 電子を含む官能基は液体と水素結合をする可能性が出てくるのでぬれやすい傾向を示す。

C, Cl, H からなる官能基をもつ表面では $-CHCl-$, $-CHCl_2-$, $-CCl_2-CH_2-$ の γ_c はそれぞれ 39, 40 dyne/cm, CCl_2 - の吸着膜が 43 dyne/cm である。フッ素原子で置換する場合と逆に、表面の塩素原子の含有率が増加すると、水に対しては直線的に、他の液体についても非直線的ではあるがぬれが増加する。

官能基の中にOやNが入るとポリマーはぬれやすく

なり、 $-CHOH-CH_2-$ の γ_c が 37 dyne/cm, ポリエチレンテレフタレート の $-CO_2-CH_2-$ と $\text{---}CH\text{---}$ が 43.0 dyne/cm, ナイロンの $-CONH-CH_2-$ は 46.0 dyne/cm である。

ポリマーの結晶性と表面張力の関係については、さらにつぎのような事実がある。すなわちポリマー溶融体を核形成性物質の表面に当てて冷却、固化すると、種々の形態の結晶を得ることができる。ポリエチレンを高エネルギー表面、たとえばアルミニウムホイルに当てて成形する場合には、表面に結晶粒が生成し、 γ_s は無定形の場合の 36.2 dyne/cm から 54.9 dyne/cm (表面結晶化度 63.2%) に上昇する。このような結晶粒の生成はポリプロピレン, ポリアミド, ポリウレタンでも知られている¹⁵⁾。

共重合体の γ_c は、たとえばスチレン/ブタジエンの場合は、ポリスチレン (36 dyne/cm) とポリブタジエン (31 dyne/cm) の中間の値をとり、

$$\gamma_c (\text{共重合体}) \approx \sum N_i (\gamma_c)_i \quad (6)$$

によって、共重合体中の各成分ポリマーの γ_c とそのモル分率 N から計算することができるが、スチレン/メチルメタクリレートでは、図22のように、 γ_c は計算値よりも若干下に偏っている¹³⁾。ブレンド系につい

図22 スチレン/メチルメタクリレート共重合体の γ_c

ては、ポリエチレン/ポリメチルメタクリレートのぬれとして図23が報告されている¹³⁾。

ポリマーを使用する加工において、ぬれに対する温度効果は重要なファクターである。表10に各種ポリマー上の各種液体の前進、後退接触角とその温度係数を示した¹²⁾。温度係数は常温では約 -0.05 度/°C と小さいが、液体の沸点付近では γ_L が急速に低下するため、 θ も急速に0に近づく。図24も同様に接触角の温度変化を示したもので、水に対する θ_a は 60°C を過

A : 水
B : 25%エタノール/水
C : 50% " /
D : 75% " /

図 23 ポリエチレン/ポリメチルメタクリレートブレンド系のぬれ

表 10 各種ポリマー上の各種液体の前進，後退接触角（20℃）と温度係数

		ポリエチレン	ポリテトラフルオロエチレン	フッ素化エチレン-プロピレン (FEP)	ポリスチレン	ポリエチレンテレフタレート	ポリカーボネート	ポリオキシメチレン
水	θ_a	96	109	—	91	82	84	79
	$d\theta_a/dT$	-0.11 (0-100℃)	-0.05 (20-100℃)	—	-0.04 (20-100℃)	-0.14 (0-100℃)	-0.06 (0-100℃)	-0.14 (0-100℃)
	θ_r	62	106	—	84	54	68	54
	$d\theta_r/dT$	+0.02 (0-100℃)	-0.04 (20-100℃)	—	-0.01 (20-100℃)	+0.06 (0-100℃)	+0.06 (0-100℃)	+0.04 (0-100℃)
グリセロール	θ_a	80	101	—	73	75	72	67
	$d\theta_a/dT$	-0.03 (0-140℃)	-0.04 (0-160℃)	—	+0.05 (20-160℃)	-0.14 (0-160℃)	-0.04 (0-100℃)	-0.06 (0-100℃)
	θ_r	62	96	—	64	41	56	42
	$d\theta_r/dT$	+0.04 (0-100℃)	-0.03 (0-160℃)	—	+0.07 (20-160℃)	+0.14 (0-100℃)	+0.05 (0-100℃)	+0.08 (0-100℃)
ホルムアミド	θ_a	75	92	—	69	66	60	61
	$d\theta_a/dT$	-0.01 (0-140℃)	-0.06 (0-160℃)	—	+0.13 (20-80℃)	-0.03 (0-80℃)	+0.07 (0-100℃)	-0.02 (0-80℃)
	θ_r	48	88	—	65	39	44	46
	$d\theta_r/dT$	+0.06 (0-100℃)	-0.05 (0-160℃)	—	+0.10 (20-40℃)	+0.09 (0-100℃)	+0.05 (0-80℃)	+0.04 (0-80℃)
エチレングリコール	θ_a	64	86	—	61	57	57	56
	$d\theta_a/dT$	+0.03 (0-80℃)	-0.06 (0-160℃)	—	+0.02 (20-160℃)	-0.07 (0-100℃)	-0.03 (0-100℃)	-0.11 (0-100℃)
	θ_r	48	82	—	58	29	38	34
	$d\theta_r/dT$	+0.04 (0-60℃)	-0.04 (0-160℃)	—	-0.02 (20-160℃)	-0.05 (0-100℃)	+0.12 (0-80℃)	+0.08 (0-100℃)
n-ヘキサデカン	θ_a	—	46.0*) 0*)	53 0	— 	—	—	—
	$d\theta_a/dT$	—	(20-70℃)	(20-200℃)	—	—	—	—
	θ_r	—	—	31.2	—	—	—	—
	$d\theta_r/dT$	—	—	+0.022 (20-200℃)	—	—	—	—

*) ヤング（平衡）接触角

A : 水, B : ホルムアミド, C : プロモベンゼン

図 24 ポリマーに対する液体の接触角と温度

	$-(d\gamma_c/dT)$	$-(d\gamma_s/dT)$
1. ポリエチレンテレフタレート	0.06	0.065
2. ポリオキシメチレン	0.04	—
3. ポリエチレン	0.05	0.057
4. ポリカーボネート	0.04	—
5. ポリスチレン	0.06	0.072
6. ポリテトラフルオロエチレン	0.05	0.058

図 25 γ_c の温度依存性

ぎると急激に低下している¹⁸⁾。図 25 は γ_c の温度変化で、 γ_c は 120°C までの温度範囲では各ポリマーとも温度とともにゆっくりと直線的に減少する¹⁵⁾¹⁸⁾。表面張力 γ_s の温度係数は γ_c のそれとほぼ同じ値である(図 25 参照)。

11.2 ポリマーの表面処理

ポリマーの表面処理は 10 nm~100 μm までの薄い表面層に物理的ならびに化学的变化を起させ、湿潤性、印刷性、接着性を改善する目的で行われる。処理方法としては火炎および熱風処理、プラズマ処理、光化学処理、化学処理のほか核形成、グラフト化などの方法がある¹⁹⁾。

1) 火炎および熱風処理

前者は化学量論比よりやや過剰の酸素を含む酸素/燃料の酸化炎、後者は加熱空気 (~500°C) により処理する。ポリマー表面の酸化は遊離ラジカル機構によって進行し、鎖の切断を伴う。湿潤性の向上は極性基の生成によるものであり、接着性の向上は湿潤性の増加と切断による界面相互拡散の増大に基づくものである。

2) プラズマ処理

プラズマはイオン、電子、ラジカル、励起分子ならびに原子を含む電氣的に中性の光輝イオン化ガスで、電気放電、高周波電磁振動、衝撃波、高エネルギー放射 (α -, γ -線) などによって発生する。プラズマには熱プラズマ (大気圧アーク、スパーク、フレイム)、冷プラズマ (減圧 (0.01~10 torr) グロー放電)、混成

プラズマ（大気圧もしくは中位減圧下コロナ放電）の3種があるが、ポリマーの表面改質には後2者が用いられる。

プラズマとポリマーの反応は、火炎処理と同様、遊離ラジカル機構によって進行し、鎖の切断、アブレーション（融除）、橋かけ、酸化などが同時に生ずる。これらの生成はポリマーの性質、プラズマガスの種類、放電電力、処理時間などに依存する。

極性基はガスの種類（He, Ar, H₂, N₂, O₂, 空気など）に関係なく導入されるが、不活性ガスの場合は、プラズマ処理後空気に触れると、長命のポリマーラジカルと酸素の反応によって表面に酸素基が生成する。これに対し空気や酸素プラズマは大量の表面酸化を生ずる。極性基導入の結果、湿潤性が改善される。図26, 図27に Ar または N₂ プラズマ処理ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンの ESCA スペクトルを示

した¹⁹⁾。また二、三のポリマーの水接触角に及ぼす各種ガスプラズマの影響、Ar プラズマ処理によるポリエチレンおよびポリジメチルシロキサン²⁰⁾の湿潤性の変化、およびポリエチレンとポリエチレンテレフタレート²¹⁾の表面張力に及ぼす処理時間の影響をそれぞれ表11, 表12, 表13に示した¹⁹⁾²⁰⁾。

プラズマ処理による接着性改善のメカニズムとしては、湿潤性の向上、弱境界層の強化、界面引力および相互拡散の増大、界面水素結合、エレクトレット効果などが提案されているが、主たるものは表面酸化と切断ポリマーの形成による界面引力と相互拡散であろう。極性基も湿潤性を増加し、界面を横切つての特殊な相互作用を導入することから接着性に寄与すると考えられるが、湿潤性と接合強度とは必ずしも一致しない（図28）。その他のメカニズムについても確固たる結果は得られていない。切断ポリマーは分子量、ガラス

図 26 プラズマ処理ポリエチレンの ESCA スペクトル (13.56 MHz, 30 W, 0.04 torr, 1 min), keV はキロカウント

図 27 プラズマ処理ポリテトラフルオロエチレンの ESCA スペクトル (13.56 MHz, 30 W, 0.04 torr, 1 min), keV はキロカウント

表 11 ポリマーの水接触角(度)に及ぼすガスプラズマの影響
(0.4-0.6 torr, 50~150 W, 10~30 min)

ポリマー	未処理	ガスプラズマ処理				
		O ₂	Ar	He	N ₂	H ₂
ポリエチレン, 低密度	97	50	—	46	—	—
〃, 高密度	96	41	—	38	—	—
ポリ-4-メチル-1-ペンテン	104	60	—	92	—	—
ポリスチレン	88	0	—	10	—	—
FEP	103	103	—	83	—	—
ポリジメチルシロキサン	117	46	83	—	20	44
	99.5	—	10.6	—	—	—

表 12 Ar プラズマ処理前後の湿潤性 (0.6 torr, 150 W, 10 min)

液体	γ_L dyne/cm	接 触 角, 度			
		HDポリエチレン		ポリジメチルシロキサン	
		未処理	処 理	未処理	処 理
水	72.8	97.5	19.0	99.5	10.6
グリセロール	63.4	85.2	10.5	91.5	6.8
ホルムアミド	58.2	77.3	0	85.5	0
α -プロモナフタレン	44.6	—	0	—	0
トリクレジルホスフェート	40.9	42.0	0	64.5	0
n-ヘキサデカン	27.6	—	—	38.0	0
γ_S (20°C), dyne/cm		34.2	68.9	20.9	71.6

表 13 処理ポリマーの表面張力 (dyne/cm)

ポリマーおよび処理法		グロー放電処理時間 (sec, 0.05 torr, 6 kV)						
		0	1	5	10	15	20	30
ポリエチレン 空気中処理	γ_S^d	31.6	30.7	30.8	30.2	28.7	27.3	25.5
	γ_S^p	0.2	1.0	3.2	5.7	8.3	10.6	13.3
	γ_S	31.8	31.7	34.0	35.9	37.0	37.9	38.8
	γ_c	30.5	30.0	34.0	36.0	38.0	39.0	40.0
ポリエチレン N ₂ 中 処 理	γ_S^d	31.6	29.9	28.6	29.3	29.3	29.0	28.4
	γ_S^p	0.2	0.6	1.2	1.8	2.1	2.4	2.9
	γ_S	31.8	30.5	29.8	31.1	31.4	31.4	31.3
	γ_c	30.5	30.5	30.0	31.0	31.0	31.0	31.5
ポリエチレン テラフタレート 空気中処理	γ_S^d	32.9	31.5	26.6	23.8	22.0	20.5	17.7
	γ_S^p	4.5	6.1	12.9	19.0	23.5	27.2	33.6
	γ_S	37.4	37.6	39.5	42.8	45.5	47.7	51.3
	γ_c	38.5	39.0	39.5	41.0	42.0	45.0	46.0

図 28 LDPE の処理時間と接合強度および表面張力の関係 (ポリアミド 接着剤により接合)

転移点、粘度が低下し、界面流動および相互拡散を増進するため、接着性の向上にもっとも有力なファクターとなり得る。低分子の切断体は弱境界層の原因となるが、これらはプラズマ処理中に蒸発、スパッタリング、スコアリングなどにより除去されるので問題はない¹⁹⁾。

プラズマ処理試料を切断ポリマーの軟化点以上の温度で老化すると、接着性は急速に低下する。ポリエチ

レンではそのような温度は約 80°C である。これは極性の切断体が熱老化時に表面からマイグレートするためであって、表14に見られるように、 γ_s^d は減少し γ_s^p が増加する。老化温度が軟化点よりもずっと低ければ接着性は何か月も維持することができる。老化による接触角の変化の一例を図 29 に示した²⁰⁾。

3) 光化学処理

ポリマー表面の UV 照射も化学的な変性や湿潤性、接着性の向上をもたらす。プラズマ中の UV が広範囲の波長を含み選択性に乏しいのに反し、UV ランプなどを使用すれば一定範囲の波長が得られる。UV 照射の効果は波長によって異なり、波長 184 nm の UV はポリエチレン表面を橋かけするが、253.7 nm ではこの効果がないといわれる¹⁹⁾。UV 処理はベンゾフェノンのような光増感剤の使用によって増進される。図

表 14 老化による処理 PE の γ_s^p の減少

	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_c
ポリエチレン 60 sec グロー放電処理 直ちに測定	28.5	15.1	43.6	44.0
ポリエチレン 60 sec グロー放電処理 78.5°C で 24hr 老化	34.3	1.1	35.4	33.5

図 29 老化による水接触角の増大 (PE, 空気中で 60 sec グロー放電処理)

図 30 UV 照射ポリエチレンの γ_c とはく離強度の関係

30は UV 照射ポリエチレンをエポキシ樹脂で鋼板に接着したときの γ_c とはく離強さの関係を示したものである²¹⁾。

4) 化学処理

ポリオレフィンの強力な化学処理法としてクロム酸エッチングがある。これは重クロム酸カリウム、水、濃硫酸（重量比 4.4 : 7.1 : 88.5）のクロム酸浴を用いてポリマーの無定形またはゴム状領域を除去し、表面に複雑な微細空洞を創出するもので、若干の表面酸化も起るが、湿潤性や接着性の向上は酸化よりもこの地勢学的変化に負うところが大きい。クロム酸 (CrO_3)、硫酸およびリン酸を種々の割合で組合せた浴も使用されている。

ポリオレフィンに対する他の処理薬品には、塩素酸カリウム—硫酸、過マンガン酸カリウム—硫酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、硫酸、発煙硫酸、過酸化アルキル、ペルオキシ硫酸塩、フッ素ガス、塩素ガス、オゾンなどがある¹⁹⁾。

フッ素化ポリマーの表面処理にはナトリウム—アンモニア錯化合物の液安溶液またはナトリウム—ナフタレン錯化合物の THF 溶液が用いられる。後者は等モルのナトリウムとナフタレンを THF に溶解したもので、安定性と取扱いの容易さのためより一般的である。

その他、ナイロン 6, 66 にはヨウ素—ヨウ化カリウム水溶液（ヨウ素 0.25~0.5 mol），ポリエチレンテレフタレートやポリカーボネートにはアミン類、カ性アルカリ類が使用されている¹⁹⁾。

11.3 ポリマー溶融体のぬれ

溶融状態のポリマーのぬれは粘性の影響などによりかなりの時間を要する。ガラスに対する溶融ポリエチレンのぬれの経時変化を図 31, 図 32 に示したが、液滴の広がる条件, すなわち $\cos \theta = 1$ になる時間は、温度 150°C のとき 10 min 強, 130°C では 100 min

図 31 ガラスに対する溶融ポリエチレンのぬれ経時変化（液滴の形）

図 32 ガラスに対する溶融ポリエチレンのぬれの経時変化（接触角）

図 33 ポリエチレンテレフタレートに対する溶融ポリエチレンのぬれの経時変化（液滴の形）

図 34 アルミニウムに対する溶融 Elvax のぬれの経時変化（接触角）

以上が必要である。基材がポリエチレンテレフタレートの場合はガラスよりもぬれの速度が速く、平衡に達する時間が短い（図 33）。エチレン/酢ビ共重合体（Elvax 220）のアルミニウムに対するぬれは図 34 のようで、やはり温度の効果が大きい¹⁸⁾。

ポリマー溶融体の表面および界面張力の測定もポリマーの高粘性、平衡の不確実、高温保持による熱分解などのために、その方法はかなり制限されるが、近年

表 15 ポリマー溶融体の直接測定によるポリマーの表面張力

ポ　リ　マ　ー	分　子　量	表面張力, dyne/cm			$-\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)$	極　性 ^{a)}
		20℃	140℃	180℃	dyne/cm·deg	γ^D/γ
炭化水素ポリマー：						
ポリエチレン, 低密度	M _n =2000	33.7	26.5	24.1	0.060	0
“　,　”	M _n =7000	35.3	27.3	24.6	0.067	0
“　, 高密度	M _w =67000	35.7	28.8	26.5	0.057	0
“　, 理想 (n-アルカン)	M=∞	36.8	30.0	27.7	0.056	0
ポリプロピレン, アタクチック	—	29.4	22.7	20.4	0.056	—
“　,　”	M _n =3000	28.3	23.5	21.9	0.040	—
“　, アイソタクチック+アタクチック	—	30.1	23.1	20.8	0.058	0.020
ポリイソブチレン	M _n =2700	33.6	25.9	23.4	0.064	—
ポリスチレン	M _n =1680	39.3	30.0	26.9	0.077	—
“	M _n =9290	39.4	31.6	29.0	0.065	—
“	M _v =44000	40.7	32.1	29.2	0.072	0.168
ポリ-α-メチルスチレン	M _n =3000	38.7	31.7	29.4	0.058	—
ハロゲン化炭化水素ポリマー：						
ポリクロロブレン	M _v =30000	43.6	33.2	29.8	0.086	0.108
ポリクロロトリフルオロエチレン	M _n =1280	30.9	22.9	20.2	0.067	0.282
ポリテトラフルオロエチレン	M=∞	23.9	16.9	14.6	0.058	0.089
C ₂₁ F ₄₄	M=1088	21.5	13.7	11.1	0.065	—
ビニルポリマー：						
ポリ酢酸ビニル	M _w =11000	36.5	28.6	25.9	0.066	0.329
アクリル酸エステルポリマー：						
ポリアクリル酸メチル	M _n =25000	41.0	31.8	28.7	0.077	0.248
ポリアクリル酸エチル	M _n =28000	37.0	27.8	24.7	0.077	0.174
ポリアクリル酸-n-ブチル	M _n =32000	33.7	25.3	22.5	0.070	0.098
ポリアクリル酸-2-エチルヘキシル	M _n =34000	30.2	21.8	19.0	0.070	0.028
メタクリル酸エステルポリマー：						
ポリメタクリル酸メチル	M _v =3000	41.1	32.0	28.9	0.076	0.281
ポリメタクリル酸エチル	M _v =5200	35.9	27.5	24.7	0.070	—
ポリメタクリル酸-n-プロピル	M _v =8500	33.2	25.4	22.8	0.065	—
ポリメタクリル酸-n-ブチル	M _v =37000	31.2	24.1	21.7	0.059	0.158
ポリメタクリル酸-i-ブチル	M _v =35000	30.9	23.7	21.3	0.060	0.139
ポリメタクリル酸-t-ブチル	M _v =6000	30.4	23.3	21.0	0.059	0.120
ポリメタクリル酸-n-ヘキシル	M _v =52000	30.0	22.6	20.1	0.062	—
ポリメタクリル酸-2-エチルヘキシル	M _v =64000	28.8	21.4	18.9	0.062	—
ポリエーテル：						
ポリエチレンオキシド	M=6000	42.9	33.8	30.7	0.076	0.284
“	M=86~17000	42.9	31.1	27.2	0.098	—
ポリプロピレンオキシド	M _n =3000	30.9	21.4	18.3	0.079	—
“	M=400~4100	30.4	20.8	17.6	0.080	—
ポリテトラメチレンオキシド	M _n =43000	31.9	24.6	22.2	0.061	0.142
ポリエステル：						
ポリエチレンテレフタレート	M _n =25000	44.6	28.3 (270℃)	26.4 (300℃)	0.065	0.221

ポリアミド:

ポリカプロナミド, ナイロン6	—	—	36.1 (265°C)	—	—	—
ポリヘキサメチレンアジパミド, ナイロン66	M _n =19000	46.5	30.2 (270°C)	28.3 (300°C)	0.065	0.344
ポリヘキサメチレンセバカミド, ナイロン610	—	—	37.0 (265°C)	—	—	—
ポリウンデシラミド, ナイロン11	—	—	22.6 (225°C)	—	—	—

ポリオルガノシロキサン:

ポリジメチルシロキサン	60000cS	19.8	14.0	12.1	0.048	0.042
ポリジエチルシロキサン	158cS	25.7	16.9	14.0	0.073	—
ポリメチルフェニルシロキサン	102cS	26.1	12.9	8.5	0.11	—

ランダムコポリマー:

エチレン/酢ビ (重量比 75/25)	M _n =17000	35.5	27.5	24.8	0.067	—
" (" 82.3/17.7)	—	34.1	27.6	25.5	0.054	—
" (" 73.4/26.6)	—	31.3	26.9	25.4	0.037	—
" (" 69.1/30.9)	—	30.7	26.7	25.4	0.033	—
" (" 61.3/38.7)	—	33.0	27.4	25.5	0.047	—

a) γ_p/γ は PE に対する界面張力から調和平均式により計算 (温度に無関係)

表 16 ポリマー-溶融体の直接測定によるポリマー間界面張力

ポ リ マ ー の 対	界 面 張 力 ^{a)} , dyne/cm				$-\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)$ dyne /cm·deg
	20°C	100°C	140°C	180°C	
ポリエチレン vs. 他ポリマー：					
ポリエチレン/ポリプロピレン	—	—	1.1	—	—
低密度ポリエチレン/ポリクロロブレン	4.6	4.0	3.7	3.4	0.0075
〃 〃 /エチレン-酢ビ(25%)コポリマー	2.0	1.6	1.4	1.2	0.005
〃 〃 /ポリメタクリル酸-i-ブチル	5.5	4.7	4.3	3.9	0.010
〃 〃 /ポリメタクリル酸-t-ブチル	5.9	5.2	4.8	4.4	0.009
〃 〃 /ポリエチレンオキシド	11.6	10.3	9.7	9.1	0.016
〃 〃 /ポリテトラメチレンオキシド	5.1	4.5	4.2	3.9	0.007
〃 〃 /ポリジメチルシロキサン	5.3	5.2	5.1	5.0	0.002
高密度ポリエチレン/ポリスチレン	8.3	6.7	5.9	5.1	0.020
〃 〃 /ポリ酢酸ビニル	14.6	12.4	11.3	10.2	0.027
〃 〃 /ポリメタクリル酸メチル	11.8	10.4	9.7	9.0	0.018
〃 〃 /ポリメタクリル酸-n-ブチル	7.1	5.9	5.3	4.7	0.015
〃 〃 /ポリアクリル酸メチル	10.6	9.1	8.4	7.7	0.018
〃 〃 /ポリアクリル酸エチル	7.5	6.2	5.6	4.9	0.016
〃 〃 /ポリアクリル酸-n-ブチル	5.0	3.9	3.3	2.7	0.014
〃 〃 /ポリアクリル酸-2-エチルヘキシル	3.1	2.3	1.9	1.5	0.010
ポリプロピレン vs. 他ポリマー：					
ポリプロピレン/ポリスチレン	—	—	5.1	—	—
〃 /ポリジメチルシロキサン	3.2	3.0	2.9	2.8	0.002
ポリイソブチレン vs. 他ポリマー：					
ポリイソブチレン/ポリ酢酸ビニル	9.9	8.3	7.5	6.7	0.020
〃 /ポリジメチルシロキサン	4.9	4.4	4.2	4.0	0.006

ポリスチレン vs. 他ポリマー:

ポリスチレン/ポリクロロブレン	0.7	0.6	0.5	0.4	0.0014
" /ポリ酢酸ビニル	4.2	3.9	3.7	3.5	0.0044
" /ポリメタクリル酸メチル	3.2	2.2	1.6	1.1	0.013
" /エチレン-酢ビ(38.7%)コポリマー	—	—	5.6	—	—
" /ポリジメチルシロキサン	6.1	6.1	6.1	6.1	0.000

ポリクロロブレン vs. 他ポリマー:

ポリクロロブレン/ポリメタクリル酸-n-ブチル	2.2	1.8	1.6	1.4	0.0047
" /ポリジメチルシロキサン	7.1	6.7	6.5	6.3	0.0050

ポリ酢酸ビニル vs. 他ポリマー:

ポリ酢酸ビニル/ポリメタクリル酸-n-ブチル	4.2	3.3	2.9	2.5	0.010
" /ポリジメチルシロキサン	8.4	7.7	7.4	7.1	0.0081
" /ポリテトラメチレンオキシド	5.5	4.9	4.6	4.3	0.0081
" /エチレン-酢ビ(25%)コポリマー	6.3	6.0	5.8	5.6	0.0043

ポリメタクリル酸メチル vs. 他ポリマー:

ポリメタクリル酸メチル/ポリメタクリル酸-n-ブチル	3.4	2.4	2.0	1.5	0.012
" /ポリメタクリル酸-t-ブチル	3.0	2.5	2.3	2.1	0.006

ポリアクリル酸エステル vs. ポリアクリル酸エステル:

ポリアクリル酸メチル/ポリアクリル酸エチル	2.4	1.7	1.4	1.1	0.008
" /ポリアクリル酸-n-ブチル	4.0	3.4	3.1	2.8	0.008
" /ポリアクリル酸-2-エチルヘキシル	6.6	6.1	5.8	5.5	0.007
ポリアクリル酸エチル/ポリアクリル酸-n-ブチル	2.1	1.6	1.4	1.1	0.006
" /ポリアクリル酸-2-エチルヘキシル	3.9	3.5	3.3	3.1	0.005
ポリアクリル酸-n-ブチル/ポリアクリル酸-2-エチルヘキシル	1.8	1.4	1.2	1.0	0.005

ポリジメチルシロキサン vs. 他ポリマー:

ポリジメチルシロキサン/ポリメタクリル酸-n-ブチル	4.2	3.9	3.8	3.6	0.0037
" /ポリメタクリル酸-t-ブチル	3.6	3.4	3.3	3.2	0.0025
" /ポリエチレンオキシド	10.8	10.2	9.9	9.6	0.0078
" /ポリテトラメチレンオキシド	6.4	6.3	6.3	6.2	0.0012

ポリエーテル vs. 他ポリマー:

ポリエチレンオキシド/エチレン-酢ビ(25%)コポリマー	6.4	6.0	5.8	5.6	0.0045
" /ポリテトラメチレンオキシド	4.5	4.1	3.9	3.7	0.0051
ポリテトラメチレンオキシド/エチレン-酢ビ(25%)コポリマー	1.5	1.3	1.2	1.1	0.0023

a) 低温のデータ (ポリマーが固化する場合) は直線外挿による

になって懸滴法や静滴法により正確な測定が行われるようになった。直接測定によって得られた各種ポリマー-溶融体の表面張力を表 15 に、ポリマー間の界面張力を表 16 に掲げた²²⁾。

11.4 接着剤のぬれ²³⁾

被着体に対する接着剤のぬれと接着力との関係を明らかにするため、Dyckerhoff ら²⁴⁾ は 4 種の接着剤を使用し、表面張力の異なる各種の前処理鋼板とプラスチックに対する接着を研究している。結論として接着

剤と被着体との表面張力 γ_s が等しく、界面張力 γ_{SL} が 0 のとき最高の接着が得られるとしているが、これをプラスチックの場合について示せば表 17、図 35 のようである。同様の結果は γ_c の異なるプラスチック表面に粘着テープをはり付けたときの粘着力の変化にも認められている (表 18、図 36)²¹⁾²⁵⁾。これに対し、粘着力 (はく離力) の極大は粘着剤の γ_s よりも 10 dyne/cm ほど大きいところで得られるという報告があり (図 37、図 33)²¹⁾²⁵⁾、さらに粘着力は被着体の γ_c

表 17 プラスチックに対する4種接着剤の粘着力

プラスチック	γ_s dyne/cm	塩ビ/酢ビ 87/13 (ビニライト) $\gamma_L=28\text{dyne/cm}$ $\gamma_s=30\text{dyne/cm}$		アルキド樹脂 $\gamma_L=29\text{dyne/cm}$ $\gamma_s=31.5\text{dyne/cm}$		アルキルフェ ノール樹脂 $\gamma_L=27\text{dyne/cm}$ $\gamma_s=34\text{dyne/cm}$		ポリウレタン $\gamma_L=20\text{dyne/cm}$ $\gamma_s=38\text{dyne/cm}$	
		γ_{sL} dyne/cm	粘着力 kg/cm ²	γ_{sL} dyne/cm	粘着力 kg/cm ²	γ_{sL} dyne/cm	粘着力 kg/cm ²	γ_{sL} dyne/cm	粘着力 kg/cm ²
ポリテトラフルオロエチレン	19	1.95	1	2.48	0	3.5	0	5.46	0
ポリイソプロピレン	26.5	0.19	1~1.5	0.38	1~1.5	0.85	1	1.97	0
ポリエチレン	28.2	0.05	15	0.16	6	0.51	4.5	1.43	0
ポリ塩化ビニル(赤色)	33.5	0.18	77	0.06	73	0	42	0.30	55
〃 (灰色)	36	0.54	73	0.3	61.5	0.06	42.3	0.06	83
ポリメタクリル酸エステル	39	1.21	51	0.84	36	0.38	33	0.01	84.6
ポリホルムアミド	41	1.80	15	1.36	9	0.74	9	0.14	3
ポリアミド 6	42	2.15	6	1.66	21	0.97	30	0.25	37

図 35 プラスチックの γ_s と4種の接着剤の接着力(接着剤の γ_s は横軸上の矢印で示されている) 図 36 被着体の γ_c と粘着力の関係表 18 粘着剤の γ_c と粘着力極大における被着体の $\gamma_{c\max}$ (20°C)

粘 着 剤	γ_c dyne/cm	$\gamma_{c\max}$ dyne/cm
天然ゴムベース (ロジン 10%)	32	29
〃 (〃 30%)	35	34~36
〃 (〃 50%)	36	38
ポリイソブチレン (ピスタネックス LMMS)	30	—
〃 (〃 MML-80)	31	29
〃 (MML/LMMS 70/30)	30~31	29
〃 (〃 〃 50/50)	30~31	29
ポリビニルエーテル (EHBM)	36	37
セロハンテープ	35	34~36
硬質塩ビテープ	37	37~38

図 37 被着体の γ_s とはく離力 (ゴム系粘着剤) 図 38 被着体の γ_s とはく離力 (アクリル系粘着剤) 図 39 被着体の γ_c とはく離強度 (アクリル系粘着テープ)

の増加とともに直線的に上昇し (シリコン樹脂は例外), 極大を示さないとする見解も得られている (図 39)²⁵⁾。

いずれにしても粘着力と固体の γ_s ないしは γ_c の間に密接な関係があることは認められるが, 粘着にはぬれの条件以外に粘着剤の粘度, タック等さらに多くの要因を考慮に入れる必要がある。

12. あとがき

製紙, 加工工程におけるぬれの問題を 4 回にわたって概説したが, 何分にもこの領域は奥が深く, また資料も不完全なことから, 十分意をつくすに至らなかったことを恥じる次第である。新技術の開発あるいは各種トラブルの克服に際し, ぬれに関する問題は随所に出てくることと思うが, 本稿がいささかなりとも役に立てば幸いである。筆をおくに当って引用させていただいた文献の諸先生方ならびに読者の皆様に満こうの謝意を表するものである。

文 献

- 1) 加藤 米, 日本印刷学会編「印刷工学便覧」p.137-148 (1983), 技報堂出版
- 2) Marton, J., Das Papier, 35, (10A), V38-V45 (1981)
- 3) Severn, I. D. & Burring, S. L., Padday, J. F. ed. "Wetting, Spreading and Adhesion" p. 403-421 (1978), Academic Press
- 4) 一見敏男, 色材協会誌, 45, (6), 310-317 (1972)
- 5) Oittinen, P. & Lindqvist, U., Paperi ja Puu, 63, (6/7), 432-434, 436, 437, 442 (1981)
- 6) Templer, K. & Wulsch, F., Wochenbl. für Papierfabr., 98, (11/12), 483-489 (1970)
- 7) Wulsch, F. & Kunz, W., Das Papier, 21, (10 A), 725-736 (1967)
- 8) 正木栄一, 柳川明夫, 高橋寅雄, 印刷局研究所報告, 1972, No.1, 8-26
- 9) Falter, K. A., Wochenbl. für Papierfabr., 99, (19), 765-772 (1971)
- 10) Madai, G., Zellstoff u. Papier, 30, (6), 269-274 (1981)
- 11) 松本恒隆, 高分子化学, 17, 509 (1960)
- 12) Wu, S., "Polymer Interface and Adhesion" p.133-168 (1982), Marcel Dekker, Inc.
- 13) 角田光雄, 小石真純, 工業材料, 28, (7), 100-107 (1980)
- 14) Kästner, H. U. & Trauzeddel, R., Papier u.

- Druck, 27, (5), 74-80 (1978)
- 15) Wu, S., "Polymer Interface and Adhesion" p. 169-213 (1982), Marcel Dekker, Inc.
- 16) 角田光雄, 小石真純, 工業材料, 28, (4), 101-105 (1980)
- 17) 角田光雄, 佐々木恒孝, 高分子学会印刷適性研究委員会編「印刷適性」p. 32-50 (1963), 印刷学会出版部
- 18) 角田光雄, 小石真純, 工業材料, 28, (8), 100-106 (1980)
- 19) Wu, S., "Polymer Interface and Adhesion" p. 279-336 (1982), Marcel Dekker, Inc.
- 20) Rabel, W., Farbe u. Lack, 77, (10), 997-1006 (1971)
- 21) 佐藤弘三, 日本印刷学会編「印刷工学便覧」p. 161-174 (1983), 技報堂出版
- 22) Wu, S., "Polymer Interface and Adhesion" p. 67-132 (1982), Marcel Dekker, Inc.
- 23) 畑 敏雄, 日本接着協会編「接着ハンドブック」第2版, p. 24-49 (1980), 日刊工業
- 24) Dyckerhoff, G. A. & Sell, P. J., Angew. Makromol. Chem., 21, (312), 169-185 (1972)
- 25) 福沢敬司, 工業材料, 29, (3), 75-81 (1981)
-