高分子科学 最近の進歩

プラズマ重合

穂積啓一郎

Keiichiro Hozumi, 京都薬科大学

1. 電離気体の化学現象

気体に電場を作用させると、気体中の自由電子が加速され、その運動エネルギーが大きいと気体分子を電離して導電性のプラズマ気体となる。電離気体中には電子、イオン、ラジカルや種々の励起種が豊富に得られ、これら活性種を有効に利用する化学をプラズマ化学と総称しているが、過去においては常圧気体を電離してオゾンの製造や空中窒素の固定などに応用例が見られる。

近年のプラズマ化学では 1 Torr 前後の低圧気体に興味集中しているが^{1)~6)}、ここでは分子間距離が常圧に比べ大きいので電子は長く加速されて容易に著しい高エネルギーを獲得し、一方、気体分子は電子との衝突の機会が少ないため常温に近い温度を保つことができる。このように電子の速度エネルギー（電子温度）と分子の温度（ガス温度）が分離した系を低温プラズマ状態と呼び、化学種が比較的熱破壊を受けないでラジカル種や励起種から加成的な化学反応を進めることができる状況を作っている。

低温プラズマ空間では電離の原動力となる電子エネルギーの大きさに分布の広がりがあり、電離状態を支える 10~20 eV のイオン電離と数 eV のラジカル電離が常に同時に進行している。例えば水素ガスでは、

Plasma Polymerization

のようになるが、このとき副生する失速電子は再び電界加速を受けて連鎖的に気体解離を拡大してゆく。解離の平衡は陽イオンと失速電子との再結合で達成されるが、ラジカル種は低圧空間において長寿命で残留するので、プラズマ中にはイオンに比べてはるかに高濃度のラジカル種が蓄積する。

同様のことは簡単な無機、有機化合物について知られており、例えば

のように解離する。ラジカル種の再結合は原料物質以外にいろいろの再配列物質を形成し、これがまた新しい原料物質となってプラズマ空間中で同様の解離、再結合を繰返す。解離と再結合の均衡が適当に保たれた条件では、簡単な原料物質から次第に複雑で高分子量の物質に変化させることができる。またこれらの反応にはイオンや真空紫外光のエネルギーも関与する。

2. プラズマ重合の原理

プラズマ空間中におけるラジカル生産と再結合、再解離の繰返しはつぎのような連鎖的反應によって重合体の形成を可能とする。

いずれにしてもプラズマ空間中では生産物が絶えずラジカル化し、連鎖の停止がなく、また中間多量体は

穂積啓一郎 京都薬科大学薬学部 (607 京都市山科区御陵中内町 5) 教授・薬博
昭和 22 年京都大学医学部薬学科卒。同学大学院、技官を経て、37 年助教授、47 年京都薬科大教授となり、現在に至る。専門は有機微量分析、機器分析、プラズマ化学。著書に「低温プラズマ化学」(南江堂) <趣味> ステレオ、ゴルフ

ランダムな位置に電子衝撃を受けてラジカルサイトが特定されないため、得られる重合体は不規則な枝分かれが多く、かつ重合分子間の橋かけ構造やフリーラジカルを豊富に含んでいる。

環状モノマーを原料に用いたときはかなりの部分が開環し、重合物中に鎖状構造が多く見られる。第1表⁷⁾は数種炭化水素モノマーから得られるプラズマ重合物の化学構造上の特徴を示すが、飽和モノマーから不飽和基を、不飽和モノマーから飽和基を、環状モノマーから鎖状構造を含む重合物を生産する点、プラズマ重合の特色を表わして興味が深い。同様に窒素異項環からはニトリルをターミナルとする鎖状化合物が中間的に得られ、これらが原料モノマーの一部としてプラズマ重合物の化学構造に寄与する。

3. プラズマ重合装置

プラズマ重合に必要なハードウェアは、1) 低圧空間と電場を与えるための反応器、2) 反応器内を 1 Torr 前後の圧力に保つための排気系、3) 気体に放電電流を供給するための高周波電源、で構成される。実験用反応器としては第1図に示すようなベルジャー型が賞用されるが⁹⁾、電力負荷方式によってAのような内部電極型とBのような外部電極型がある。Aではモノマーが直接電場内で電子衝撃を受け電力効率がよいが、重合物が電極板に付着し放電特性を変化させるので掃除がやや面倒である。Bではアルゴンなど不活性ガスを強く励起し、その下流に含まれる準安定活性種をモノマー中に拡散させ、ペニンギン効果によってモノマーのラジカル化と重合を主として進めるもので、やや大

第1図 ベルジャー型プラズマ重合装置

第1表 プラズマ重合炭化水素の構造要素

モノマー	化学構造の要素
ペンタン	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, C_5 ごとに枝分かれ
エチレン	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, 飽和アルキル鎖の橋かけ
ブタジエン	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 飽和および不飽和アルキル鎖の橋かけ
ベンゼン	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$, C_5 側鎖
スチレン	ベンゼンと同じ, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$
ナフタレン	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$

きな電力を必要とする欠点はあるが、重合速度の制御などはこの方式のほうが容易である。

モノマー供給量は気体の場合圧縮タンクから数 ml/min (常圧)、液体の場合はガラス容器に入れ上に相当する量を蒸気圧で供給するが、沸点が 100°C 以上のものは室温では次第に円滑な供給が困難になる。高周波電源は出力 50 W 前後、周波数 13.56 MHz がよく用いられるが、周波数帯の選択はプラズマ重合の性格に直接かわるものではなく、主として電力を気体放電にインプットさせるための電氣的な取り扱いの容易さに由来している。反応器への電氣的入力は定在波率計 (SWR 計) で測定できるが、このうち有効な化学的消費がどのくらいあったかは推定が困難であり、少なくとも現時点ではプラズマ重合のエネルギー収支はあまりよくわかっていない。

A: 市販ポリエチレンフィルム

B: プラズマ重合ポリエチレンフィルム

第2図 ポリエチレンの赤外吸収スペクトル

第3図 プラズマ重合ポリエチレンの部分構造

4. 重合物の性質

プラズマ空間中で成長した重合物は飽和蒸気圧を低下させて油状物、固体膜、粉末の形で電極や反応器壁に沈着する。もしプラズマ空間に固体材料を入れておくとその表面はこれらの物質に覆われる。モノマーや低分子物質は排気系の方向に輸送されてその大部分は冷却トラップに捕集される。

重合物を集め、その化学構造をスペクトル解析するといずれも高度の枝分かれを支持し、例えば、プラズマ重合ポリエチレンは、第2図の赤外スペクトル⁸⁾のように市販の直鎖ポリエチレンに比べ、メチレン連鎖(ν_{CH_2} : 720 cm^{-1})をほとんど消失している。膜物質についてX線回折像をとると結晶パターンを全く現わさず、有機溶媒にも不溶で、比重が高く($d=1.12$)、 300°C でも軟化しない高耐熱性を有している。反面、高分子材料としてはやや固くもろい欠点があり、重合物中にかなりフリーラジカルを保存していて、反応器から取り出して外気にふれさせると酸素や水分と反応し、カルボニル基や水酸基を表面に近いところで形成する。またいろいろの炭化水素モノマーから生成するプラズマ重合ポリマーの水素/炭素比を求めると著しい水素不足が見られ(例えば、エチレンモノマーの $H/C=2.00$ からプラズマ重合ポリエチレンの $H/C=1.49$ になる)⁹⁾、このことも高密度の枝分かれと橋かけ構造を示唆している。Tibbitt ら¹⁰⁾は、諸種の解析データからプラズマ重合ポリエチレンの部分構造を第3図のように推定した。

5. 重合条件

プラズマ重合によって得られる油状物、粉末は現在のところ利用の例がないので、重合条件は主として膜状物の形成に限定されてきた。プラズマ重合膜は気相から直接基材上に成長させるものであるが、同じ重合装置を用いても反応器内圧力、モノマー供給速度、高

周波電力の大きさなどで異なった生産物が得られる。

第4図はエチレンの例を示し、圧力と流量がともに大きいときは油状物が、ともに小さいときは粉末が基材上に沈着する。透明で硬い膜物質は流量が比較的大で圧力が低いときにのみ得られる¹¹⁾。

基材上における膜形成の機構はまだ不明の点が多い。しかし比較的一致した解釈はまず基材表面にモノマーやオリゴマーが吸着し、これが電子衝撃や他の活性種の攻撃によってラジカル化し、この上に気相中の低分子種が重合を繰返してゆくというものである。膜成長速度とモノマーの固体表面への吸着性とは、相関関係を有することがその根拠となっている¹²⁾。

第4図で膜成長に適した条件を考えると、圧力が低くモノマーやオリゴマーの基材表面に対する吸着が比較的小さい状態で電子衝撃によるラジカル化が高密度に行なわれており、一方、気相中モノマーの滞留時間が短いためあまり高分子種とならずに、基材表面のラジカルに拡散して逐次重合してゆく機構が成立する。しかし、同じ流量でも圧力が高いと基材上の吸着量が多く、ラジカル密度が相対的に低下し、沈着するのは低分子量の油状物で終る。反対に流量、圧力とも小さいときはモノマーの滞留時間が長い気相中での重合が進みすぎ、基材表面には膜物質だけでなく、気相中に生じた粉末が降下するようになる。このような沈着物を電子顕微鏡で観察すると膜面に粒状物が無数に半埋没した複雑な構造が認められる¹³⁾。

プラズマ重合の機構は以上のようにラジカル反応で説明されることが多いが、イオン反応が全く不在であるとはいききれない。それは直流放電下では陰極で主として重合膜の形成が見られるからである。しかし、Kobayashi ら⁹⁾は少なくとも高周波放電においては、モノマーのイオン化ポテンシャルと膜成長速度の間に相関のないこと、またラジカルの生成エネルギーはイオン化エネルギーよりもはるかに小さく、プラズマ空間中のラジカル密度はイオン密度の 10^4 倍ほどになると考えられることから、やはり重合の主役はラジカル

第4図 エチレンのプラズマ重合条件と生成物の性状

機構であろうと述べている。また生成ポリマー中にラジカルの残留量の多いこと（数分子当たり1個）もこの説を支持している。

6. プラズマ開始重合

プラズマ重合は基本的には電離空間で行なわれる化学反応であるが、われわれがその結果手にするものは固体材料上に堆積するいろいろな重合物である。堆積する重合物の表面はエネルギーを含むプラズマ粒子に接しているので、ここで引続き活発な重合や橋かけが進行するが、新しい表面層に覆われることにより重合反応は停止する。プラズマ重合はこのゆえに気相中の反応生成物を固相に取り出す手段の一種と考えてよい。

最近 Osada^{14),15)}は気相モノマーをごく短時間プラズマ化し、生成した長寿命活性種を液相または固相モノマーに接触させると、これら凝縮相中で自発的な重合反応が進行することを見いだした。ここでは重合反応の開始がプラズマ空間で行なわれ、生長と停止が凝縮相で進行するので、これをプラズマ開始重合と呼んでいる。

例えば、径約1cmのガラス管にメタクリル酸メチルを入れ、上部空間を排気して閉じると気相にはモノマーガスが低圧で拡散する。この気相部分を1分間高周波電場でプラズマ化し、そのあと室温で放置すると液相モノマーは次第に重合し、1週間で約60%、最終的には100%近く重合する。この重合物は既述のプラズマ重合物の一般的な特徴である枝分かれと橋かけ構造を全く有せず、直鎖構造を持ち、通常の有機溶媒にも溶解、特に分子量1,000~3,000万の超高分子量重合体を形成している。

もっと高エネルギーの放射線重合（ γ 線、 β 線、高速電子線）でもはるかに小さい分子量のものしか得られないことを考えると、プラズマ開始重合が比較的低エネルギーの粒子を用いて著しい高分子量の重合体を形成することは興味ある事実である。

超高分子量の直鎖ポリマーの持つレオロジーは温度力学特性や耐摩耗性などに効用を見いだすことができる。また通常のプラズマ重合と異なり、反応の主体が凝縮相で行なわれるので、工業規模でのバルク生産の可能性もあり、安全性、経済性を伴うこの種重合物の特徴的な応用域の開発が期待される。

プラズマ開始重合の機構については不明な点が多い。しかし、メタクリル酸メチルの重合体の高分解能NMR測定はラジカル重合物特有のシグナルを与え、プラズマ空間中に最初に生成した気相モノマー中のラジカルが液相に拡散して重合が行なわれたことはほぼ

間違いがない。プラズマ空間より発する紫外光も論議の対象になったが、光だけを照射しても重合はほとんど進まず、また水素、窒素のプラズマも無効であることはラジカル説をさらに裏付けている。

モノマーによってプラズマ開始重合は進むものと進まないものがある。メタクリル酸エステル、メタクリル酸、アクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドはよく重合するが、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸エステルはほとんど重合しない。

1,3,5-トリオキサンや1,3,5,7-テトラオキサンの固体単結晶にプラズマを短時間接触させると、結晶状態を保ったまま開環重合し、高度に結晶軸に配向したポリオキシメチレンが内部に向かって生成する。類似

の重合は γ 線を用いても可能であるが、簡便さと安全性の点でプラズマ法がまさっている。

同様の開環重合法により、シクロホスファゼンやシクロポリシロキサンから無機ゴムとして用いられるホスファゼン重合体やポリジメチルシロキサンなどの製法が検討されている。

7. プラズマ重合膜の応用

7-1. 半透膜

拡散性のよい低圧空間から基材上に直接高分子膜が形成できることは、ピンホールのない均質薄膜を作るのによい条件である。親水性の半透膜をプラズマ重合法で形成させ逆浸透膜に利用する試みがいろいろなされた。

酢酸セルロースなど親水性高分子のキャスト法による逆浸透膜の製造は従来から工業的にも行なわれてきているが、ここでは同一膜素材で表面に薄い逆浸透活性層を形成させるので材料的には連続かつ等質である。しかし、プラズマ重合法ではまず多孔性基材を選び、この上に異種の半透膜を形成させるので、材料的に不連続かつ異質の組み合わせとなり、このため基材の孔径と重合膜の厚さなど境界面の幾何学的関係も問題となってくる。反面、多孔性基材は単なる機械的な支持層であり、この上のプラズマ重合膜のみが逆浸透性を発揮するので、自由にモノマーを選んで必要な厚さに重合膜を形成させ、逆浸透膜としての可能性を広範囲に追求することができる。

逆浸透膜に必要な1 μ m前後の厚さのプラズマ重合膜は、反応器へのモノマー流量、圧力、高周波電力を

第5図 ビニレンカーボネート-アクリロニトリル系
プラズマ重合膜の逆浸透特性
(基材: ミリポアー VS. 圧力: 100 atm)

適当に選んで 10~30 分で形成できることが多い。膜厚を知るにはガラス板を基材にして同じプラズマ条件で一定時間重合膜を形成させ、重量増加を精密に測定するか、もっと直接的には反射干渉膜厚計で重合時間対膜厚の関係を検量図に描いておけばよい。

プラズマ重合膜は原理の項で述べたように、高度の枝分かれと橋かけ網目構造をとっており、やや剛性で、密度が高く、このため高圧下にも圧縮性が極めて小さい利点がある。キャスト法では使用時間とともに膜の圧縮がきいて透水速度が次第に低下するのが通例である。

この他プラズマ重合膜は真空中に近い低圧で製作されるので、ほこりや気泡が膜に残る心配がない。ほこりの微粒子や気泡はキャスト法ではしばしばピンホールの原因となり、高圧操作の必要な逆浸透膜では致命的な欠陥を生じることがある。

第5図¹⁶⁾は、8%のアクリロニトリルを含むビニレンカーボネートのプラズマ重合逆浸透膜の透過特性であり、10,000 Å (1 μm) の膜厚で NaCl 排除率は 95%に達するが、同時に透水速度もかなり低下する。

Yasuda ら^{17), 18)} は多数のモノマーについて系統的な研究を行ない、含窒素モノマーが総体により結果をもたらすことを知った。含酸素モノマーのほうが親水性が高いと思われるが、実際にはおそらくプラズマ空間中で CO, H₂O などを生じて分解し、ポリマー中では酸素官能基を含んだ状態で存在し難いものと思われる。その後 NASA グループ^{19), 20)} によりアリルアミンをモノマーとする重合膜が検討され、ここではプラズマ中でのモノマーの分解が少なく、窒素はニトリルの他 >C=N- のイミン形として豊富に膜力にとりこまれ、親水性を発現するものと評価している。

プラズマ重合膜の網目構造はまた気体透過に対する

第2表 プラズマ重合膜でコーティングしたシリコン-
カーボネート共重合体の水素およびメタン透過率

モノマー	透過率 × 10 ⁷ (25°C) ml/(常圧) · cm/cm ² · sec · atm		透過率比 H ₂ /CH ₄
	H ₂	CH ₄	
未処理	9.2	10.5	0.87
ニトリル系			
ベンゾニトリル	7.26	0.22	33.0
メタクリロニトリル	9.04	0.55	16.4
クロロアセトニトリル	13.0	4.97	2.6
アクリロニトリル	15.3	4.37	3.5
ビニル系			
アクリル酸	8.15	0.33	24.5
臭化アリル	8.37	0.66	12.6
スチレン	8.46	0.68	12.4
芳香族			
ナフタレン	8.1	0.44	18.4
ベンゼン	9.57	1.33	7.2

モノマー圧力: 1 Torr, 重合膜の厚さ: 1 μm 以下,
基材の厚さ: 30 μm

分子ふるい作用を期待させる。シリコン-カーボネート共重合体を多孔性基材として、1 μm 以下の厚さのプラズマ重合膜をいろいろのモノマーから形成させ、水素/メタンの透過比率を測定した例を第2表²¹⁾に示した。モノマーによって透過比率は著しい相違があり、この例ではニトリルタイプが総体に高い選択比率を示した。ブラウン運動をする気体分子の膜透過特性は主として衝突直径に依存すると考えられ、水素とメタンの衝突直径がそれぞれ 2.9 Å と 3.8 Å とかなり異なる点から第2表の数値は理解できる。

7-2. コーティング膜

固体材料の表面を欠陥のない極薄膜でコーティングして、外観を損わない機能的飾修を施すのにプラズマ重合が利用できる。特にフッ素系モノマーを用いるプラズマ重合膜は光学特性がよく、可視部で無色透明、かつ屈折率が小さい (1.39) ことから、レンズ、フィルター類の表面コーティングに用いて反射防止、透過率の向上に効果がある。例えば、有機レンズとして繁用されるメチルメタクリル樹脂 (屈折率 1.47) に 500 Å の厚さの重合膜を両面にコーティングすると約 5% の透過率の向上が認められた²²⁾。

フッ素系重合物の高度の疎水性はまた赤外計測器の窓材として用いられるヨウ化セシウムや塩化ナトリウムの結晶板の防湿加工に応用できる。このコーティングを 1 μm の厚さに施したものは関係湿度 89% の環境中でも保存に耐えうることが証明された²³⁾。テトラフルオロエチレンをモノマーとしたものでは、1,100~1,200 cm⁻¹ に ν_{C=O} のやや強い吸収があるのみで、他

の赤外および遠赤外領域にわたりほとんど吸収のないすぐれた透過特性を有している。

ハードコンタクトレンズの素材としても用いられるメチルメタクリル樹脂はやや疎水性で、涙液によるぬれが良好といえない。眼球との接触面における涙液の更新をよくする目的でレンズの親水化が試みられた²⁴⁾。モノマーとしてはアセチレン-窒素-水蒸気の混合ガスを用い、約 200 Å の厚さの重合膜をレンズ表面に形成させた。重合膜の赤外スペクトルでは $\nu_{\text{C=O}}$ をかなり検出したが、親水基の本体は不明である。しかし、膜の化学構造にとりこまれた窒素と酸素がその役割を果たしていることは疑いを容れない。ウサギを用いた実験によると、未処理のものを一週間装着させたままにするとレンズ裏面に粘液がたまり混濁が認められたが、コーティングを施したものでは9週間連用しても透明性が失われなかったといわれる。

軟質ポリ塩化ビニルは透明で柔軟な高分子材料として輸血、透析、点滴など医療用パイプ材や血液バッグに大量に使用されているが、フタル酸ジエチルヘキシルなど軟化剤を含み、その溶出が問題となっている。溶出防止の目的で塩化ビニルシート上にピリジン、トリエチルシラン、テトラフルオールエチレンをモノマーとするプラズマ重合膜を 5,000 Å ほどの厚さに形成させたところ、いずれの場合も未処理の場合に比べてフタル酸エステルの溶出量は 1/1,000~1/100 に減少したといわれる²⁵⁾。溶出防止効果はモノマーの極性にはほとんど関係せず、このことからプラズマ重合膜に共通な橋かけによる網目構造のトラップ効果と考えられている。

8. 結 言

プラズマ重合は原理面でも応用面でもまだ未開発の部面が多く、これからの創意や工夫が望まれる。複雑な化学反応が電子衝撃だけでなく、イオン、ラジカル、真空紫外光など他のエネルギー源の存在下に低圧の励起場で進行し、生成物を取り出して調べても励起場の化学状態が定量的につかみ難く、またエネルギー収支が明確に測定できずかつ再現性に乏しいことなど実証的な解析手段が欠落している。それにもかかわらず応用面では少しずつではあるが、着実に現実的な成果をあげてきており、方法のユニークさとあいまって、未

来への外挿はわれわれにプラズマ重合の応用開発への意欲を増進させるに足るだけのものがあるように思われる。

文 献

- 1) F. K. McTaggart: Plasma Chemistry in Electrical Discharges, Elsevier (1967)
- 2) J. R. Hollahan, A. T. Bell: Techniques and Applications of Plasma Chemistry, John Wiley (1974)
- 3) 穂積啓一郎編: 低温プラズマ化学, 化学の領域増刊 No. 111, 南江堂 (1976)
- 4) 穂積啓一郎: 化学, **34** (No. 9) 704 (1979)
- 5) 同上: 膜, **5** (No. 1) 24 (1980)
- 6) 同上: 化学工業, **31** (No. 4) 337 (1980)
- 7) P. L. Kronick, K. F. Jesch, J. E. Bloor: *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 767 (1969)
- 8) H. Kobayashi, A. T. Bell, M. Shen: *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 885 (1973)
- 9) *idem*: *Macromolecules*, **7**, 277 (1974)
- 10) J. M. Tibbitt, M. Shen, A. T. Bell: *J. Macromol. Sci., A-10*, 1623 (1976)
- 11) H. Kobayashi, A. T. Bell, M. Shen: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 8**, 373 (1974)
- 12) T. Williams, M. W. Hayes: *Nature*, **209**, 769 (1966)
- 13) M. Niinomi, H. Kobayashi, A. T. Bell, M. Shen: *J. Appl. Phys.*, **44**, 4317 (1973)
- 14) Y. Osada, A. T. Bell, M. Shen: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 309 (1978)
- 15) 長田義仁, 土田英俊: 化学工業, **31** [4] 380 (1980)
- 16) K. R. Buck, V. K. Davar: *Brit. Polym. J.*, **2**, 238 (1970)
- 17) H. Yasuda, C. E. Lamaze: *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2277 (1971)
- 18) *idem*: *ibid.*, **17**, 201, 1533 (1973)
- 19) A. T. Bell, T. Wydeven, C. C. Johnson: *ibid.*, **19**, 1911 (1975)
- 20) J. R. Hollahan, T. Wydeven: *ibid.*, **21**, 923 (1977)
- 21) A. F. Stancell, A. T. Spencer: *ibid.*, **16**, 1505 (1972)
- 22) T. Wydeven, R. Kubacki: *Applied Optics*, **15**, 132 (1976)
- 23) J. R. Hollahan, T. Wydeven, C. C. Johnson: *ibid.*, **13**, 1844 (1974)
- 24) H. Yasuda, *et al.*: *J. Biomed. Mater. Res.*, **9**, 629 (1977)
- 25) 浅井道彦: 第5回プラズマ化学研究会講演要旨 (1977)