高 分 子 材 料 の 表 面 処 理*

——光グラフト法の可能性——

田 附 重 夫** ・ 木 村 均***

**東京工業大学資源化学研究所, 〒227 横浜市緑区長津田町 4295

***関西ペイント(株) DIT 研究室, 〒254 平塚市東八幡 4-17-1

要 旨 多くの高分子材料は、その表面が非極性であるために、印刷性、塗装性、接着性などの改善を目的として、液相化学処理、コロナ放電処理など種々の処理法が試みられてきた。しかし、これらの処理法で、完全に要求を満足し得る性質を付与することは不可能であった。近年、生体適応性、物質透過性などの高級機能を目的として、プラズマ処理、放射線グラフト重合、光グラフト重合など、機能をもった分子を表面に結合させようという試みがなされてきている。著者らは、三重増感剤を使用し光照射することにより高分子表面を選択的に励起し、表面のみにグラフト層を形成する手法（表面光グラフト法）の研究を長年続けており、反応に及ぼす溶媒の影響、表面に及ぼすグラフト層の厚さの問題等を検討してきた。

本稿では、この手法を中心に、過去20年間程にわたる先賢の研究をふり返ってみることにする。

1. はじめに
2. いろいろな表面処理法
3. 不均一反応プロセスとしての光反応の特色
4. 光表面処理の諸方法
5. 表面光グラフト処理 OPP フィルムの表面性
6. 光グラフト法の実際的意味と問題点

ちなみに「グラフト (Graft)」とは「接ぎ木」の意味であり、ある高分子鎖を幹とし、他の高分子を枝として化学的に結合することを示す。グラフト物は、高分子上に重合開始活性種を生成せしめて重合を行なうか、または、高分子の反応によっても得られる。真のグラフト物を同定することは容易でないが、ここでは、枝高分子の良溶媒で、幹高分子の非溶媒である溶媒で抽出し得ない部分を幹高分子とグラフト物の混合物として取扱っている。

1. は じ め に

有機、無機を問わず、およそ固体材料を考える場合に、表面性を無視することはできない。なぜならば、固体材料は定まった形と拡がりをもっていて、他物体と接触する界面で囲まれているからである。ここで固体材料の有する種々の性能に注目すれば、もちろん固体バルクとしての性質——引張強度、伸び、弾性率、硬度など——は重要であるが、それ以外に表面性で左右される性能が多

いことに気付くであろう。力学物性が価値を定める構造材料の一つの極端例とするならば、これに対峙してあるのが繊維、フィルム、膜などの表面積/体積比のきわめて大きな材料である。これらの材料では広い界面をもっていることが特徴であり、当然、界面（表面）の性質によって材料の評価が定まる度合が大きくなる。さらに、一見したところ、表面に関係しないような力学物性も複合材料においては、充填材-マトリックスの界面物性と無縁ではあり得ない。

具体的に表面性にいかなる性質が含まれているかを考えよう。フィルムを例にとってみれば、用途にもよるが、機械的強度のほか、透明性、表面光沢、帯電性、接着性、印刷塗装適性、防曇性、防汚性、耐スクラッチ性等々、十指に余る表面関連性能を見いだすことができる。

* Surface Treatments of Polymeric Materials—Feasibility of Photo-Induced Graft Polymerization.
Shigeo Tazuke* and Hitoshi Kimura**

** Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology.

*** DIT Laboratory, Kansai Paint Co., Ltd.

Table 1 表面性と期待される機能

	印	染	接	塗	帯	防	防	ヒ	ブ	表	生	物
	刷	色	着	装	電	汚	曇	ート	リード	面	体	質
	性	性	性	性	止	性	性	シール	アウト	硬	適	過
	性	性	性	性	性	性	性	性	防止	度	合	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，たとえば表面隠ぺい性，選択的相互作用など

高分子フィルムをさらに特殊用途，たとえば分離膜に用いる場合には，膜表面の平滑度や膜表面の汚染によるフラックス低下などの考慮が必要になる．医用材料で生体組織や血液に接触する場合には，生体適合性，抗血栓性などの特殊な表面機能が要求されることになる．これら以外にも，繊維材料の風合，艶，帯電防止性，防汚性など，塗料やコーティングにおける表面硬度，光沢，基材との接着性などの表面性が材料の価値を支配する部分が多いことが理解される．

さて，このように種々雑多な表面性がいかなる表面物性と関係があるかを，Table 1 に大ざっぱにまとめて示す．

きわめて多くの性質が極性表面と関係していることになる．高分子材料として合成高分子を使用するかぎり，PVA など特殊例を除けば，素材表面は疎水性，非極性であるのが普通である．したがって，高分子の表面改質とは，表面への極性付与とはほぼ同義であった．

このように展望すると，高分子の表面性さえ自由に改質できるならば，高分子材料の性能向上に益するところ，大である．バルクの物性については充分であるが，表面物性が不満足という分野が案外多いのである．しかしながら，新規高分子開発の莫大な努力に比して，表面改質は今までなおざりにされているようにみえる．その理由の一つは，表面性を測る尺度や方法が確立されていないため，実験結果を基にして因果関係を明らかにする意味では研究として成り立ちがたい一面があったことである．一方では実用面よりの表面改質の要請は強く，各種の表面処理法が開発され，使用されている．それらを簡単に述べて，光化学的方法の得失を論ずることにしよう．

2. いろいろな表面処理法

すでに種々の総説に紹介されているので，詳細は省き，Table 2 に諸方法の比較を示す¹⁻³⁾．

これらの諸方法の得失を考えてみる．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の液層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汎用高分子に対してはむずかしい問題がある．簡便さに優れ，低コストで作業性が良いため，③が最も広く用いられている．しかし，③は処理効果が乏しく，さらに処理効果が時間とともに低下する難点があり，決して満足できる処理法ではない．①～③の方法は，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分子を表面に結合させようとする方法で，高級処理といえる．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，表面にのみ限定して処理密度を高くするとができる．ガスの種類により処理表面の性質が大きく変えられる点は魅力であるが，低圧系で処理せねばならないことが作業性の上で問題となる．④の設備投資額は⑥に比して大きい，乾式処理であるため，後処理不要，薬品使用量僅少のために変動費が少ない利点がある．プラズマ処理，後グラフト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は同じである．放射線グラフト重合では，基材ポリマーに直接開始活性種を作るため，テフロンのように化学的に安定な高分子にも処理可能である．一方，放射線の透過力が大きい，活性種を表面のみに限定して発生させることはむずかしい．これに対して⑥では対象となるポリマーは⑤より制限されるが，原理的に反応

Table 2 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	火災処理, 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 (Crosslinking by activated species of inert gases), N_2 ……高分子と反応して結合する. H_2 ……架橋が起こる. 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 ⑥ 光グラフト重合	同時照射法, 前照射後グラフト法, 気相-固相反応, 液相-固相反応

場を表面に限定することも可能である。さらに、設備コストの点で⑥は⑤より優位にある。

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、設備コストでは⑤>④>⑥と安くなり、変動費では⑤、⑥>④となろう。④～⑥はいずれもまだ、大規模な実用化には至っていない。高機能型高分子が注目されるようになり、表面処理の分野でも特殊な機能が要求される時代となった。モノマーの種類によりいろいろの表面性が得られるグラフト法は、その意味では理想的であるが、表面処理としてのグラフト法はまだまだ未開拓である。その原因は、いかにして反応を表面に限定するか、表面構造と表面機能を如何に関係づけて理解するか（この問題は、表面科学全般にかかわる）について指針が示されていない点にある。光化学反応は初期過程にもどって特性を考えてみると、次に述べるように、表面処理法として合目的な手法であり、今後が期待される。

3. 不均一反応プロセスとしての光反応の特色

高分子の表面に化学反応を起こさせる場合、反応場は不均一にならざるを得ない。固体-気体、固体-液体のいずれの方法を選んでも、界面でのみ反応を行なうために、光、放射線、一般の熱反応の得失を考慮してみる。まず、選択励起性についてみれば、光反応は電子励起を経て一重項、三重項励起状態、さらにラジカル、イオンなどの活性種を生じて反応が始まる。つまり電子構造により選択励起が可能である。これに対して、放射線の場合には、 γ 線、電子線、さらにそのエネルギーによってエネルギー吸収の機構は同じではないが、原子の結合状態によっ

てはほとんど差が生じないので、分子構造による選択励起はできない。反応系中の励起種（活性種）分布は光反応では、不均一になりやすい。反応系に光照射を行なうに際して、系中に吸光度係数 $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}$ の物質が 1 M 濃度で存在するとすれば、入射光の 90% は $1 \mu\text{m}$ 進む間に吸収されることになる。拡散があるために、活性種が $1 \mu\text{m}$ の間に局在化していることにはならないが、不均一エネルギー吸収は大きな特徴である。放射線では線種によって透過力は異なるが、たとえば γ 線についてみれば、一般有機物の照射においては系全体が均一照射されていると考えてさしつかえない。熱反応においても、反応熱の放散さえ充分に行なえるならば、均一にエネルギーが与えられている。入射光方向の不均一に対して入射光直角方向（つまり照射面）の局所反応は、写真や感光材料にみられるとおりの容易である。光の直進性、集光性による特色で、放射線でも可能ではあるが、光に比べて手軽には行えない。熱反応ではむづかしい。そのほか、光、放射線では低温反応が可能な利点もあるが、光反応が最大の特色を発揮するのは、選択励起と反応場の局在化の二点である。

工業的立場からは、光反応ではエネルギー源として、太陽光、水銀灯、キセノン灯、メタルハライド灯など、比較的安価な光源が使用できて、しかも小規模なら小規模なりに低額の設備費で反応が行なえる利点が多い。放射線化学では、最近電子線照射装置が安くなったというものの、線源コストは光源の比ではなく、放射線遮蔽の問題もあるため、小回りが効きにくい不便さがある。

反応場を表面に限定する表面処理に光化学プロセスが

極めて有効であることが理解されよう。今までこのような観点から光化学が検討されていないのは、不思議なことである。

4. 光表面処理の諸方法

4.1 非重合型表面光反応：

高分子表面への光付加，または光酸化による改質が試みられている。ポリオレフィンに空气中単純光照射 ($\lambda = 2,500 \sim 4,000 \text{Å}$) すれば，表面酸化により $>C=O$ ， $-OH$ 基を生成し，照射時間とともに接着強度の増加が認められる^{2,6)}。低密度ポリエチレン (LDPE) では，10 分間照射で $20 \mu\text{m}$ の深さまで酸化が進み，表面酸化には留まっていない。ポリエチレンテレフタレート (PET) についても，同様に光照射でフェノール性 OH 基を生じ，接着性改善が行なえるが⁷⁾，照射時間が数 10 分と長い。空気酸化のかわりに SO_2 ， Cl_2 ， NO_2 などの反応性ガスを用いる光反応も知られている^{2,8)}。

重合，非重合の区別はむずかしいがジエン系ポリマーに無水マレイン酸を液相，または気相から接触させて照射を行なうと，容易に表面マレイン化ポリマーが生成する⁹⁾。無水マレイン酸は容易に $2\pi_s-2\pi_s$ 型の光付加を行なうが，それ以外に若干の単重合性もある。この付加反応の量子収率は 1 を越え，動力学鎖は短いながら，連鎖的な反応であろう。マレイン化表面は親水性が向上し，水の接触角も未処理の $90 \sim 100^\circ$ から処理後は 50° 程度まで低下する。この方法は高分子鎖中に $C=C$ 二重結合をもつ高分子にしか応用できない。

4.2 気相-固相光グラフト重合：

無水マレイン酸のかわりに，マレイミドを用いれば，これは単重合性にも富むため，PE フィルムに気相モノマーからグラフト重合することができる¹⁰⁾。反応はおそく，数 10 時間の単位の反応であるが，無触媒で進行する。また，空気存在は重合を抑制するが禁止はしない。増感剤としてベンゾフェノン (BP) やラジカル発生剤をあらかじめフィルムに含浸しても，重合速度は高々 2 倍程度にしか増えない。表面物性面の検討はなされていないが，PE 表面はマレイミドポリマーに覆われていると思われる。低反応速度が問題であるが，気相よりの取込みで後処理不要，空気存在系でも可能など利点もある。無水マレイン酸-ジエン系ポリマーでは気相，空気存在下で数分の光照射 (100W 高圧水銀灯使用) で効果がある。

表面処理として最も興味深い系は，GE 社で以前に行

なった表面重合である¹¹⁾。 10^{-6}mmHg の高真空中に脱気後，モノマー蒸気を導入し $2,000 \sim 3,500 \text{Å}$ の光を照射すると，表面重合が起る。活性化エネルギーが負であること，普通では重合しないモノマーが重合すること，極薄膜が得られること，などの特徴を有する。グラフト重合というよりは，Deposition 重合であって，使用波長も真空紫外に近いことからプラズマ重合との接点をなす現象ではなかろうか。4 弗化エチレンをモノマーとして 700W 中圧水銀灯を用いて，薄膜生長速度は 30Å/min であり，表面処理法として有望であるが，高真空を要する点が問題である。

4.3 液相-固相光グラフト重合：

高分子鎖の存在下にフジカル重合を行なえば，多少とも高分子鎖に連鎖移動して，または開始剤が高分子を攻撃してグラフト重合物を生じる。これを固-液の不均一系で行なうのは古くからある発想で，すでに 1957 年に Oster らが試みている。天然ゴムに BP (9%) を練り込み，このフィルムにアクリルアミド (AM) 水溶液を接触させて，光照射を行なう法である¹²⁾。同様の方法で PE に対してもグラフトできる¹³⁾。それ以来，ベンジル，ベンゾインエーテル，キサントンを増感剤とする天然ゴムラテックスに対するメチルメタクリレート (MMA)¹⁴⁾，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て，セルロースに対する MMA，スチレン，酢酸ビニル，アクリロニトリル^{15,16)}，セルロースに対して無増感剤で AM¹⁷⁾，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ス，ポリプロピレン (PP) の光グラフト¹⁸⁾，ナイロン-6 に BP およびメタクリル酸を気相で含浸させて後，光グラフト¹⁹⁾，変わり種では像露光の原理を応用してグラフト重合で細かいパターンを作り，モザイク膜とする²⁰⁾など反応系としては多彩である。これらの研究を通じていえることは，折角不均一グラフトを行ないながら表面改質という発想が認められないことである。いたずらに高いグラフト率を追求めるのは表面改質のためにはむしろ逆効果であろう。表面性についてのデータが乏しいのが残念であるが，一，二の例をもう少し詳しく見てみよう。

染料を増感剤とした時に，セルロースのように水素引抜きを受けやすいポリマーにはグラフト重合が起こるが，ポリオレフィンはこの増感剤系では不活性である¹⁵⁾。固液界面の反応ゆえ，溶媒効果は極めて複雑であって，増感剤や活性種の基材表面での拡散，グラフト鎖の溶解度，基材表面と反応液の濡れ性，増感剤励起状態と溶媒の反応等々，影響因子は多い。PP フィルムに対するスチレ

Table 3 PP フィルムに対するスチレンの光グラフト反応

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時間

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

ンの光グラフト重合において特異な溶媒効果を Table 3 に示す¹⁸⁾。モノマー濃度が高くなっても、グラフト重合速度は単純には増加しない。溶媒組成により重合生長鎖のひろがりが変わり、停止反応が影響されると説明されている。しかし、原因はこれだけではなく、基材ポリマーと反応液のなじみやすさによって、グラフト深度が変化する効果も大きいのであろう。これは後述するようにグラフト処理表面の性質とも深く関係している。

これらの光グラフト法を表面改質としてみる時、反応が表面に限定されているとはいえない。反応時間が長すぎる。増感剤練込み系では未反応増感剤に対する配慮がない（製品中に増感剤が残ると、着色や光分解など好ましくない作用がある）などの問題点が浮き上がってくる。

4.4 表面光グラフト法^{21~23)}：

現在、東工大と関西ペイント㈱で協同開発している方式であるが、反応原理としては先賢の結果を応用したものである。ただ、発想の元が異なっている。われわれは表面改質の手段としてグラフト重合をとらえ、そのため、技術のポイントは ①極く薄いグラフト層を表面に作る。②汎用高分子に等しく適用できる方法であること。③処理時間、工程が実用的に可能なこと、その反面、④ホモ

ポリマーの生成は問題にしない。⑤疎水→親水の表面改質が合成高分子では最大の問題なので、使用モノマーは水溶性に限る、等である。このために採用した基本方式は、i) 溶媒としては基材ポリマーと相互作用の弱いものを用いてグラフト層を表面に限定する。ii) 増感剤は、水素抜き能の大きな $n-\pi^*$ 型 (BP などのカルボニル化合物) を用いる。iii) モノマー、増感剤の溶液を基材に接触せしめ、基材が透明の場合には、基材を通して光照射する。この場合、固液界面で増感剤励起種濃度が最高になる。iv) ホモポリマー生成は避けられないので、水洗により除く。v) 実用的には、増粘剤添加などにより塗装型の処理液とする、などである。

この思想にもとづいて行なった処理の例を Table 4 に示す。グラフト量は低く抑えているので重量法で収量を求めるわけにはいかない。そこで $>C=O$ の赤外吸収強度にて相対収量を示し、表面性改質の目安としては水に対する接触角を用いた。処理速度は基材によって異なり、予想どおり、PVC、セルロース系、ジエン系ポリマーなど化学的に活性と思われるものでは速い。空気存在下でもこれらの高分子は容易に反応するが、ポリオレフィン系（二軸延伸ポリプロピレン (OPP)、高圧法ポリエチレン (LDPE)) では高分子中の活性点は少なく、おそらく $n-\pi^*$ が水素引抜きをすることがグラフト重合開始の必須条件であろう。この場合は、空気があると増感剤三重項の失活（ほぼ拡散律速で起こる）は、 $n-\pi^*$ による飽和炭化水素よりの水素引抜き ($k \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$) より優先する。つまり、ポリオレフィンの表面処理は窒素気流下で行なわないときわめて効率が悪い。現在、この方法で処理できないポリマーはテフロンである。C-F 結合の安定性に加えて、溶媒との親和力が乏しいことも

Table 4 各種高分子材料の表面光グラフト法による親水化/モノマー：AM，処理条件は種々

	赤 外 吸 光 度 (1,660 cm^{-1})	接 触 角 (度)	
		処 理 前	処 理 後
軟質ポリ塩化ビニル	0.6~0.7	92	30~40
ポリ塩化ビニリデン	0.20	75	50~60
三酢化セルロール	—	60	30~50
1,2-ポリブタジエン	—	94	50~60
低密度ポリエチレン	0.7~0.8	90	40~50
二軸延伸ポリプロピレン	0.67	101	35~60
ABS 樹脂	—	98	30~50
エポキシ樹脂(ビスフェノール型)	—	80~90	5~10

註 処理条件の詳細は、文献 22) および、特許（日本公開，52-145476，52-148564，52-152972）を参照されたい。

Table 5 AM をグラフトした PP フィルムの耐久性

耐 久 性 テ ス ト	表面損失率 (%)*
水道水に浸漬 24hrs.	0
アセトン " 24hrs.	0
D M F " 24hrs.	0
水中煮沸 14hrs., 冷水浸漬 16hrs.	9
落砂法 (カーボンランダム 1.5kg, ASTM D-969)	15**
サンシャインウエザオメータ 65hrs. (ASTM G-23)	34**
屋外曝露 5月～7月, 3ヵ月	60**

* PAM の C=O 吸収 ($1,660\text{cm}^{-1}$) の減少量

** 基材 PP の損傷による効果も含まれる。

[AM] = $2.00\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ in acetone; irradiation at 366nm.[BP] = $0.05\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (1)0, $10\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (2)0, $20\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (3)0, $40\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (4)

Fig. 1 表面光グラフト反応の BP 濃度依存性

その原因であろう。

表面グラフト性は基材の化学構造以外に、結晶性（配向性）にも左右される。OPP フィルムよりも押し出し成型した PP 板は反応しやすく、未延伸 PET は延伸フィルムより処理が容易である。

処理表面の耐久性も基材の性質と関係している。Table 5 に AM をグラフトした OPP フィルムの強度テスト結果を示した。これによると溶媒抽出によっては、グラフト層は剥離せず、強固に化学結合していることが明らかである。しかし、耐候性は余り良くなく、OPP の性質が反映したと思われる。OPP は屋外用には使用できないほど耐候性に問題のある素材であり、グラフト層が根こそぎ崩壊するのであろう。これに対し、LDPE に処理した場合には、耐候性の点では充分で長期的にわたる屋外曝露後も表面親水性、防曇性は保たれている。LDPE は農業用に使用できる程度に耐候性が良い。機械的安定性も基材の性質で定まる。軟質 PVC はガラス転移温度 (T_g) が室温以下であり、高分子主鎖はい

わば可塑剤の海を泳ぎ回っているようなものである。この表面処理は容易に空気中でも行なえて、親水性の表面を得ることができる。しかし、処理後、温度を 50°C 以上に上げたり数週間屋上曝露を行なうと、処理効果は急速に減少する。基材中の高分子が不安定なため、グラフト層を引きつれて内部に動いた結果であろう。この場合には、表面層を架橋するなどの方式で安定化を計らねばなるまい。

最近、Hoffman ら²⁴⁾ は医用材料を目的としてシリコンゴム、ポリエステルウレタン、ポリエチレンに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) や AM など放射線グラフトしたハイドロゲルの表面層が、湿潤状態では安定であるが、乾燥すると基材中に潜り込んでしまったり再び水に浸漬してもなかなか表面に出てこない現象を論じている。軟かいシリコンゴムでこの現象は顕著であるが、PE が基材の場合は、乾燥、湿潤を問わず表面親水層は安定である。結局、物理的に、または化学的に不安定な土台の上に処理層を築いても安定な表面は得

[AA]=2M, [BP]=0.2Mm, Irradiation at 366nm

- 1: ベンゼン
2: アセトン
3: アセトニトリル

Fig. 2 OPP に対する AA 表面光グラフトにおける溶媒効果

られないということである。

Table 4 のポリマー中、LDPE, OPP が最も不活性であるので、透明性に優れて、スペクトル的に取扱いやすい OPP を用いて、表面光グラフト反応の反応条件を詳しく検討した。まず、時間-収率曲線の一例を Fig. 1 に示す。BP を増感剤とした場合、アセトン溶液からのグラフトでは、初期に誘導期が存在する。この原因として、一つには、フィルム中に微量に存在する酸素が禁止効果を示すためであり、また、溶媒と基材の親和力が小さいために、反応場が形成されるための時間でもある。さらには、グラフト重合の進行とともに、比較的高極性の溶媒であるため、表面濡れ性がよくなってグラフト鎖への再グラフトによってグラフト重合が徐々に加速される効果である (OPP よりも PAM のほうが反応性が高いと考えられる)。AM を用いてもアクリル酸 (AA) を用いてもこの効果は同じである。したがって、溶媒の極性が低くなると、OPP 表面との親和性が高くなり、初期から速いグラフト重合が起こるようになる (Fig. 2)。逆に、アセトニトリルなどの高極性溶媒ではグラフト重合はきわめて遅い。一度 AM を表面グラフトした素材を、アセトン溶媒より再びグラフトする場合には、酸素効果のため、初期速度は変わらないが、後の反応速度は速くなり、基材と溶媒の親和性の重要性を示している。

Fig. 1 で $[AM]/[BP]$ の比の小さい時は、収量に飽和現象が認められる。アセトン溶媒を用いた場合は、グラフト層は表面に限定されるため、反応開始に関係する

Contacts angle with water (○)
ethylene glycol (◐)
liquid paraffine (●)

Fig. 3 処理程度の異なる OPP フィルムと各種液体との接触角

(○): C₁₈(C=O); (□): N_{1s}; (△): O_{1s}

Fig. 4 処理程度の異なる OPP フィルムの ESCA 測定による表面 PAM 濃度の変化

OPP の体積はごくわずかである。ちなみに、アミド基の IR 吸光係数を $10^2 \sim 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と見積って PAM 層の厚さに換算すれば、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ となる。水素引き抜きを受ける活性点が消費されると反応が進まなくなる。

Fig. 5 反応溶媒の極性と全反応量 (IR) および表面 PAM 濃度 (ESCA 強度) の関係

[AM]/[BP] 比が大きい場合は、各々のグラフトポリマー鎖は長いと予想される。この場合は IR スペクトルで測定できる程度の反応量の範囲では、飽和現象は認められない。非極性溶媒系では生成物の表面物性より判るように、グラフト層が深くなり、極性溶媒系のごとき飽和収量は認められない。もちろん、この問題に関しては、ホモポリマーの生成によるモノマー、増感剤の拡散阻害も無視できない要因である。

固液界面反応のために、溶媒効果は均一反応に比して複雑な物理的因子を含んでいる。溶媒によりグラフト反応の場が異なることは、表面物性が処理溶媒によって大きく左右されるであろうことを示唆している。

5. 表面光グラフト処理 OPP フィルムの表面性

表面グラフトポリマーの表面物性はグラフト量とグラフトポリマーの分配の関数である。まず、グラフト収量と親水性を尺度とした表面性の関係をみると、OPP-BP-AM-アセトン系については、Fig. 3 となる。赤外吸光度 0.2 近傍で接触角は一定となり、OPP 表面は完全に PAM で覆われたことを示している。一方、表面に存在する PAM 濃度を ESCA による N_{1s}/C_{1s} 、 $C_{O=O}/C_{1s}$ の比を尺度として測定すると、やはり Fig. 4 のように接触角が一定となる反応量以上では表面 PAM 濃度は変化しない。この事実は、表面改質のためにはきわめて薄い均等なグラフト層があれば充分であることを意味している。過去に行なわれていたグラフト重合は、表面処理の観点からは全く無駄な高グラフト重合を追求していたことに

なる。

すでに、反応速度に対する溶媒効果から予想したように、反応速度の速い表面グラフトにおいては、グラフト層が厚く、したがって同一グラフト量で比較すれば、極性溶媒系での遅いグラフト重合の場合よりも、表面に存在する PAM 量は少ない。この因果関係は Fig. 5 と Table 6 に如実に示されている。AM は *n*-ヘキサンなどの非極性溶媒には溶けないので実験できないが、アセトン、アセトニトリルの高極性溶媒でも誘電率の差が顕著に現われている。Fig. 5 でサンプル 1 と 7 を比較すれば、1 は 7 の 10 倍のグラフト量であるにもかかわらず、ESCA 強度では表面 PAM 濃度はほぼひとしい。すなわち、ある一定処理時間において最大の表面処理効果を得るためには、グラフト速度とグラフト厚さのバランスを考えて最適の極性の処理液組成が定まることになる。さらに、Fig. 5 のサンプル 4 をみれば、水を少量加えたために OPP-反応液の親和性が低下したためか反応量は低下しているが、表面 PAM 濃度は高い。おそらく、PAM の良溶媒である水が入っているために、生長グラフト鎖が溶液中に引出された効果であろう。Table 6 のアセトン以下の低極性溶媒系では、グラフト重合（または内部重合）は容易であるが、表面改質効果に乏しいことが明らかである。

溶媒の効果を整理すると、i) 基材との親和力→グラフト深さを定める、ii) グラフトした基材との親和力→時間-収率曲線の形状と関係深い、iii) 生長グラフト鎖の溶解度→グラフトポリマーを表面に引出す効果、とな

Table 6 OPP に対する表面光グラフト反応における溶媒効果
モノマー: AM または 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	
T H F (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	一	
アセトニトリル (37.5)	小	小	～0	小	

ろう。これに加えて、増感剤励起状態、ラジカルとの反応など溶媒の化学的效果があり、グラフト反応が規制される。OPP の表面グラフトでは、水素引抜きをうけやすい溶媒（アルコールなど）を用いると反応しない。一定の溶媒を用いるかぎり、モノマー濃度、BP 濃度が変わっても表面性は反応量のみで定まる。つまり、反応場の条件が定まれば、グラフト鎖の長さは重要でないことになる。

興味ある現象は、Fig. 5 のサンプルの水濡れ性である。Fig. 6 のように θ の値は ESCA 強度より全グラフト量とよく対応している。ESCA では高々表面より 50Å 程度の分析である。この結果は、水濡れ性には 50Å より深い層まで関与していることを意味している。しかし、n-ヘキサン/アセトン系ほど深いグラフトになると、グラフト量は大きくても表面は水に濡れない。

グラフト鎖の本来の性質を発現するためには、一体いかにどの厚さが必要なのか？ または、基材ポリマーの性質はいかに表面が覆われた場合に表面性に影響しなくなるのだろうか？ おそらく、対象としている表面性の種類によって異なるであろう。種々の表面性能とそれを支える表面層の厚さの関係を明らかにすることが、表面が機能の生命であるような高分子材料を取扱う場合には、材料設計、開発の出発点になるであろう。

6. 光グラフト法の実践的意味と問題点

表面光グラフト法は処理効果に関しては、AM や AA をモノマーとした場合に満足すべき実用物性——接着性、印刷適性、塗装適性、防曇性など——が達成される。塗装適性改善の一例を Table 7 に挙げる。塗装プライマーとして性能はよいが、5 分間の照射時間と水洗工程を塗装ラインに組み込むことは、現実問題としてはむずかしい。反応速度はランプ強度と素材で大きく異なるが、ポリオレフィンや高結晶性ポリマー 以外では、数 KW

Fig. 6 Fig. 5 の試料の中の全 PAM 量と水に対する接触角の関係

級のランプを使用して空気中で照射時間 $10^1 \sim 10^2$ 秒の単位で充分な例も多い。光強度を大きくするには、現在のところ、ランプの発熱が大きくサンプル過熱のため限度がある。低発熱高出力ランプの開発が望まれる。この程度の反応時間では、汎用高分子材料に応用するのは無理であろうが、高付加価値の期待できる特殊用途には有望である。いずれ機会を改めて紹介したい。

膜に関する応用は白紙の状態であるが、全層光グラフト法によりモザイク膜を作る研究がある²⁰⁾。PE 膜に BP を含浸させて空気下で像露光すれば、光照射部分に過酸化化物が生成する。ビニルピリジンの重合を全層に起こさせると、過酸化物の生成した部分のみグラフトする。さらに全面照射して過酸化物を作らせてから、グラフト部分がメタノールに良く膨潤することを利用して、過酸化

Table 7 ポリスチレン板に対する表面光グラフト法の塗装前処理効果

塗料：ニトロセルロースラッカー

	光 沢	耐衝撃性 (ASTM G 14-72)	テープ剥離試験 (ASTM D 3002-71)
未 処 理 板	×	< 5cm	0/100
AAグラフト板	○	< 50cm	100/100

物分解剤のメタノール溶液でビニルピリジングラフト部分の過酸化物を消去する。これにスチレンをグラフトしてから、4級化、スルホン化すればピリジニウム塩とスルホン酸部分が隣接したモザイク膜が得られる。

表面光グラフト法により表裏の異なった膜を得ることは容易である。このような膜が物質透過性に関していかなる選択性を示すか興味ある問題であろう。1,2-ポリブタジエン膜に無水マレイン酸(MAH)を光付加した場合、水中での酸素透過速度は処理面から未処理面に向かって若干の選択性を示した⁹⁾。MAH付加面の親水性が高いため、酸素の表面濃度が増大したのであろう。ROやUF膜において表面親水化によって直接の機能ではないにしても、防汚効果が現われるならば実用的には意味があると思われる。

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) 新保，小林：高分子化学，28，664 (1971)
- 7) D. K. Owens: *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 3315 (1975)
- 8) J. F. Kinstle and S. L. Watson: *ACS Preprints*, 16, 137 (1975)
- 9) S. Tazuke and H. Kimura: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 2707 (1977)
- 10) K. Hayakawa, K. Kawase and H. Yamakawa: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 2603 (1974)
- 11) A. W. Wright: *Nature*, 215, 953 (1967)
- 12) G. Oster and O. Shibata: *J. Polym. Sci.*, 26, 233 (1957)
- 13) G. Oster, G. K. Oster and H. Moroson: *J. Polym. Sci.*, 34, 671 (1959)
- 14) W. Cooper, G. Vaughan, S. Miller and M. Fielden: *J. Polym. Sci.*, 34, 651 (1959)
- 15) N. Geacintov, V. Stannett, E. W. Abrahamson and J. J. Hermans: *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 54 (1960); *Makromol. Chem.*, 36, 52 (1960)
- 16) N. P. Davis, J. L. Garnett, R. G. Uguhart: *J. Polym. Sci., Symp.*, 55, 287 (1976)
- 17) A. H. Reine and J. C. Arthur, Jr.: *Text. Res. J.*, 42, 155 (1972)
- 18) C. H. Ang, N. P. Davis, J. L. Garnett and N. Y. Yen: *Radiat. Phys. Chem.*, 9, 831 (1977)
- 19) G. J. Haward, S. R. Kim and R. H. Peters: *J. Soc. Dyers Colour.*, 85, 468 (1969)
- 20) A. Schindler, M. Gratzl and K. L. Platt: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 1541 (1977)
- 21) S. Tazuke and H. Kimura: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 16, 497 (1978)
- 22) S. Tazuke and H. Kimura: *Makromol. Chem.*, 179, 2603 (1978)
- 23) ACS Meeting (1979 april), Symposium “Modification of Polymers”. で発表予定。
- 24) B. D. Ratner, P. K. Weatherby, A. Hoffman, M. A. Kelly and L. H. Sharpen: *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 643 (1978)