

氏 名	うち だ え み こ 内 田 惠 美 子
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 2798 号
学位授与の日付	平 成 6 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	SURFACE MODIFICATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILM BY UV-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION (光グラフト重合によるポリエチレンテレフタレートフィルムの表 面改質)
論文調査委員	(主 査) 教 授 筏 義 人 教 授 山 本 雅 英 教 授 宮 本 武 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、優れた力学特性をもつポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの表面に、種々の親水性モノマーを光重合法を用いてグラフト重合する方法を研究したものである。また、そのグラフト重合技術を用いてグラフト鎖長やグラフト密度の異なる表面を創り出し、その固体表面に固定された高分子イオンと低分子イオンとの反応性および高分子電解質の水界面での特性も明らかにしており、8章からなっている。

1章は、基質への開始種の導入のための低温プラズマやオゾン処理などの前処理を行わず、また、光増感剤や開始剤も添加しないで、同時UV照射のみによってアクリルアミド (AAm) をPETフィルム表面にグラフト重合する方法を述べている。

2章は、従来のラジカル重合において不可欠であった重合液中の酸素を除去するための脱気操作を必要としない新しい重合法を研究している。すなわち、 NaIO_4 の光反応を利用して、重合液中に適量の NaIO_4 を添加して光照射することによって溶存酸素を消費してしまう方法である。この方法は操作の点からもコストの点からもエネルギーの節約となる。

3章は、2章で示した方法でPETフィルム表面に非イオン性のモノマーのみでなく、イオン性モノマーもグラフト重合できることを実証している。

4章では、グラフト重合層が、最表面のみに局在するか、表面に近いバルク部分にも存在するか、あるいは、基質の内部深くにまで到達しているかということを、AAmをグラフト重合したPETフィルムのX線光電子分光スペクトルの測定から検討している。その結果、グラフト層は最表面のみに存在しているのではなく、表面および表面近傍のバルク層にも存在していることが明らかとなり、グラフト層の高い耐久性と、優れたバルク性質の維持に対する理由付けを行っている。

5章では、親水性と疎水性のいずれの溶媒にも溶解する非イオン性のモノマーであるメトキシポリエチレングリコールメタクリレートと同時に光照射法でPET表面にグラフト重合できるかどうかを検討してい

る。さらに、そのグラフト層の表面からの深度を FT-IR-ATR で表面分析している。その結果、グラフト層が最表面のみでなく基質内部の表面に近い部分にも存在していることを、5章と同様に、確認している。

6章は、前章までに示した光グラフト重合法を用いて PET フィルムにポリカチオンを固定し、それと低分子アニオンとの相互作用を研究したものである。低分子アニオンとしてスルホン酸基の数の異なる三種の染料分子を用いている。その結果、ポリカチオンと低分子アニオンとはラングミュア等温式で説明できる染着過程を示すとともに両者は1:1で反応しており、アニオン染料によりポリカチオンのグラフト重合量の定量の可能なことを明らかにしている。

7章は、グラフト鎖長およびグラフト鎖密度の異なるグラフト鎖をもつ PET フィルム表面を上述のグラフト重合法で調製し、この材料表面にグラフトされたポリマー鎖の水との界面での挙動を、おもに流動電位の測定により界面動電的に検討している。モノマーにはカチオン性のジメチルアミノエチルメタクリレートを用いており、グラフト鎖の分子量が増加するとともにカチオン基の導入量が増加し、界面電位はマイナスからプラスに転じた。グラフト鎖がさらに長くなると界面電位は低下した。この結果は、グラフト鎖が長くなるとグラフト鎖同志の間に相互作用が生じて水への溶解性が低下し、クラスターや絡まり合いの起こっていることを示唆している。そのときの接触角測定結果と合わせ、水との界面における高分子鎖の構造について言及している。

8章では、光グラフト重合法で PET 布に種々の親水性モノマーをグラフト重合し、その帯電防止性能を評価している。その結果、いずれの親水性モノマーでグラフト重合しても帯電防止性能は向上している。しかし、特に、ポリエチレングリコールメタクリレートをグラフト重合した場合には、摩擦帯電圧が低くなるとともに印加電圧の減衰時間も短く、優れた帯電防止性能を示すと述べている。その性能の持続性は高く、洗濯堅牢性も良好である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光グラフト重合法によるポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの表面改質法を研究したものである。さらにこの手法を用いて表面に高分子電解質を固定した試料を調製し、その低分子イオンとの相互作用および水との界面特性について研究しており、得られたおもな成果は次の通りである。

1) あらかじめ、低温プラズマやオゾン処理による基質への開始種の導入および重合液中の酸素除去のための脱気操作を必要とせず、しかも、開始剤や増感剤の添加も必要としない同時光照射による方法によって、PET フィルム表面に水溶性モノマーをグラフト重合する方法を見出した。この方法はコストやエネルギーの点から工業的にも有利である。

2) 上記の方法は、非イオン性のモノマーのみならず、他の多くのイオン性モノマーにも適用できる。そのため、生体適合性あるいは生理活性をもつ高分子表面を創り出すことも可能であり、生体医療にもその用途を拡大できることを明らかにした。

3) これらのグラフト重合によるグラフト化層は表面近傍に局在化しており、PET の優れた力学特性を保持したまま、表面改質を行えることを確認している。

4) 上記の方法を用いて、PET 布に堅牢性の高い、優れた帯電防止性能を付与できた。

5) グラフト重合法によって表面に固定された高分子イオンを利用することにより、水中に溶解した低分子イオンとの相互作用をより簡便に研究することを可能にした。

以上、要するに本論文は、光重合法を用いた PET フィルムの新しい表面改質法を確立し、それを PET 布の帯電性の改良に応用し、さらにそのグラフト表面および水との界面特性を研究したものであり、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成 5 年 11 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。