

氏 名	山 川 進 三 やま かわ しん ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第1261号
学位授与の日付	昭 和 55 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Studies on Chemical Surface Modification and Adhesion of Low Surface Energy Polymers (低表面エネルギー高分子の化学的表面改質と接着性 に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 島 章 夫 教 授 東 村 敏 延 教 授 今 西 幸 男

論 文 内 容 の 要 旨

低表面エネルギーの高分子は極性の接着剤によるぬれが良好でない。本論文は、低表面エネルギー高分子の放射線処理、放射線誘起グラフト反応による表面改質、表面構造と接着剤の接着性の関係、ならびに多対電話線ケーブルの接続に関して行なわれた、基礎ならびに応用研究の成果をまとめたもので、3編11章よりなりたっている。

第1章はポリ塩化ビニル (PVC) の放射線分解機構を電子スピン共鳴法によって検討したもので、77°Kでの PVC-2 メチルテトラヒドロフラン固溶体に対する放射線照射による $-\text{CH}_2\text{CH}-$ ラジカルと Cl^- イオンの生成が、解離エレクトロンの捕獲によること、すなわち $-\text{CH}_2\text{CHCl}- + e^- \rightarrow -\text{CH}_2\text{CH}- + \text{Cl}^-$ なる機構によることが明らかにされた。

第2章は PVC に放射線によってスチレン (St), メタクリル酸メチル (MMA), ビニルピリジン (VP) をグラフト重合したものの熱安定性を検討したもので、PVC-g-St, PVC-g-MMA では未照射 PVC に比べて熱による脱塩酸が著しく抑制されるが、PVC-g-VP では逆に熱安定性が低下することを見出し、その理由について妥当な考察を加えた。

第3章ではポリエチレン (PE) 膜表面に酢酸ビニル, アクリル酸, アクリルアミド, メチロールアクリルアミドを放射線グラフト重合させ、エポキシ系接着剤による接着性とグラフト率の関係を検討し、大きい接着強度を得るにはグラフト率が大きく、かつ表面にカルボキシルやカルバミル基を導入することが必要であることを指摘した。

第4章は PE 膜にアクリル酸メチル (MA) を気相で放射線グラフト重合したもの、および、それをさらに鹼化したものについて表面構造を検討したもので、PE 表面に生成する異方性グラフト層の上にさらに等方性のポリアクリル酸メチル (PMA) 層が形成され、この PMA は PE およびグラフト PMA 鎖と化学結合で結合していること、また鹼化物のエポキシ接着性は等方性層の層厚の増加とともに著しく上昇することが明らかにされた。

第5章では PE-MA 表面グラフトの鹼化物の酸化経時変化が、表面構造の変化と接着性に関連して検討され、接着性の低下は等方性層の退化によること、また、酸化防止剤と紫外線吸収剤を併用することによって、グラフト表面層の熱酸化と光酸化による退化が阻止できることが明らかにされた。

第6章は PE-MA 表面グラフトの鹼化物とエポキシ接着剤との湿潤剥離強度の改良に関するもので、(1)等方性層を光酸化性退化によって部分的にエッチングし、(2)塩基性のエポキシ樹脂と有機溶媒とからなるエポキシ溶液で表面の下塗りをするることによってこの目的が達成できることを明らかにした。

第7章はクロム酸や酸素プラズマによる酸化処理、ならびにヘリウムプラズマ処理による PE の表面改質の効果を、第4～6章で論じた部分鹼化 PE-AM 表面グラフト処理によるそれと比較したもので、ヘリウム処理は剥離強度がかなり低いこと、また酸化処理は表面の軽度の摩擦、溶媒抽出、熱老化などで容易に接着性を失うことなどを指摘し、グラフト処理の優位性を強調している。

第8章は PE に対する表面グラフトならびに鹼化処理を、ポリ四フッ化エチレン (PTFE)、ポリ塩化三フッ化エチレンに適用した結果に関するもので、PMA 等方性層の厚みは照射線量に対して一つの極大をもつ曲線で示され、接着強度もこの点で極大を与えることを明らかにした。PTFE グラフト中の等方性層は、PE グラフトのそれと同時に、摩擦、熱老化などに対して高い安定性を示す。

第9章は PE-MA グラフトの鹼化物、ならびに酸化処理 PE に対するエポキシ接着の機構を検討したもので、前者は最大剥離強度と等方性層の厚みと鹼化度の関係が明らかにされ、後者では機械的に脆弱な酸化層のすべてにエポキシが浸透する時に最大剥離強度が得られることなどが指摘された。

第10章は酢酸ビニル、アクリル酸エチル、あるいはアクリル酸を共成分とするエチレン共重合体と低密度 PE の熔融接着性を検討したもので、アクリル酸エチルを含む共重合体が $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ の試験温度で最高の剥離強度を示すことを見出し、その根拠について考察を加えた。

第11章は電話線ケーブルの接続に対する前出 PE の熔融接着の応用に関するもので、照射 PE の熱収縮性チューブとエチレン共重合体熱可塑性接着剤を用いて熔融接着を行なうことによって、浅海用多対電話線ケーブルの接続が可能になり、“熱収縮性チュービング法”として実用化への道が開かれた。

論文審査の結果の要旨

高分子の表面構造と接着性の相関に関する研究は、界面化学の分野で基礎的に重要であるばかりでなく、印刷、被覆、積層など応用面でも注目される。本論文は、低表面エネルギー高分子の表面改質を主として放射線グラフト反応を用いて行ない、得られた表面構造を ESR, ATR 赤外吸収, ESCA, 電子顕微鏡などで究明し、かつ、表面構造と主としてエポキシ接着性の関係を検討した結果をまとめたもので、得られた注目すべき成果は以下のようにまとめられる。

1. PVC の放射線照射によるラジカル形成、ならびに PVC にスチレン、メタクリル酸メチルを放射線グラフト重合させることによるラジカル形成の抑制について、その機構を明らかにした。

2. PE (ポリエチレン) 膜表面に各種 ビニルモノマー を放射線重合させたものについて エポキシの接着性を検討し、大きい接着性を得るにはグラフト率が大きく、かつ表面にカルボキシルやカルバミル基が存在することが必要であることを指摘した。

3. PE 膜に MA (アクリル酸メチル) を気相で放射線グラフト重合したものの表面構造が、異方性グラフト層とその上に存在する等方性の PMA 層から構成されることをはじめて明らかにし、かつ、このものの表面鹼化物のエポキシ接着性が等方性層の層厚とともに向上することを見出した。また、この鹼化物の酸化による経時変化が等方性層の退化によること、この退化は酸化防止剤と紫外線吸収剤の併用によって阻止できることを示した。

4. PE-MA 表面グラフトの鹼化物とエポキシ接着剤との湿潤剥離強度を向上するための方法を確認し、その機構を明らかにした。

5. 上述の PE-MA 表面グラフト鹼化処理による表面改良の効果をクロム酸や酸素プラズマによる酸化処理によるそれと比較し、前者の方法の優位性を検証した。

6. ポリ四フッ化エチレン、ポリ塩化三フッ化エチレンなどのフッ素ポリマーに対して MA の表面グラフトと鹼化処理を行ない、PE の場合と同様の機構で優れた接着性が得られることを示した。

7. アクリル酸エチルを共成分とするエチレン共重合体が低密度 PE に対して極めて高い熔融接着性を示すことを見出し、このものと、放射線照射 PE の熱収縮チューブを巧妙に組合わせて熔融接着を行なうことによって、今まで困難であった多対電話線ケーブルの接続を可能にし、実用化への道を開いた。

以上を要約すると、本論文は、低表面エネルギー高分子の化学的表面改質と接着性に関して高分子界面化学的解明を加え、注目すべき成果を収めるとともに、電話線ケーブル接続のための新しい方法の確立に貢献するもので、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。