

複合材料の機能化を目指して

高分子の関与する界面現象は乳化、分散、凝集、相分離、接着、吸着と多岐にわたっている。編集委員会資料では、① 界面および表面張力、② 接着、ぬれ、③ 吸着、脱着、④ 透過、拡散があげられているが、高分子工学の観点からみれば複合材料、塗料なども含まれよう。さらに生体関連の医用高分子の研究も界面化学といえよう。界面物性に関する報告は第1回討論会から毎年数件、第19回以後20~30件と急増している。これは複合材料の開発が盛んになった頃と対応し、界面現象が重要視されてきたことを意味している。ここでは界面現象を4項に分け話題を概観する。

1. 多相構造としてのポリマーアロイおよびエマルジョン粒子の表面化学

非相溶なA、Bポリマーあるいはブロックコポリマーはマイクロな相分離を形成し、たとえばウレタン弾性系、耐衝撃性ポリスチレンなどとして利用されている。系がコロイド次元で比表面積が大きいことから界面構造が物性に大きな影響を与えることが予想され、マイクロ相分離の発現機構、相構造、物性に関する多くの研究がある¹⁾。分離膜、電気材料、ホットメルト粘着剤²⁾などマイクロ相分離構造を利用する応用が検討されている。

エマルジョンでは近年、医学、生物学上からクリーンな表面の粒子が求められているが、疎水性モノマーの無乳化剤乳化重合機構と粒子の安定化機構の研究はすでに古くから行なわれている³⁾。高機能化を目的とした粒子内部の官能基の分布、シード乳化重合による

異相構造⁴⁾が研究された。エマルジョンあるいはエマルジョンブレンドからは均一溶液からとは異なる相構造と網目構造が得られ、特異な橋かけ物性、粘弾性的特性が得られる⁵⁾。さらに異相構造粒子の診断薬用担体、粘着剤、消音ペイントなどへの応用が検討されようとしている。

2. 表面エネルギーおよび表面処理

固体表面エネルギーの評価は接着性、印刷性、生体適合性を評価、改善する上で重要な因子である。Zisman⁶⁾、Fowkes⁷⁾、Owens⁸⁾、畑、北崎⁹⁾らにより進められ、2相間の界面張力 γ_{AB} ならびに分散力、極性力、水素結合力成分が求められるようになった。最近では、接触角から求められる表面エネルギーのみからは評価できない数100Åオーダーのマイクロな相分離組織構造の違いが抗血栓性に著しい影響を与えることが血小板の吸着挙動から明らかにされ¹⁰⁾、より微細な尺度での表面分析手段が必要となっている。

表面処理：疎水性ポリマーの表面処理として興味あるのはフッ素樹脂の高周波スパッタエッチングである¹¹⁾。従来金属ナトリウム処理などが行なわれ、着色が問題となっていた。この方法は真空高周波放電で生じた(+)イオンの衝撃で高電圧の陰極側の構成成分原子がたたき出され、共存させるガスの作用とともに物理化学的に表面処理が行なわれるものである。写真のように特長ある構造をとり、化学変化もESCAにより検出されている。表面層のみの改質で接着性を有するフッ素樹脂を与え粘着テープのベース処理として応用されている¹²⁾。この方法はまた、眼内手術用PMMAレンズの表面親水性化処理として応用され、Zubora Lenseとして好評を博している¹³⁾。放射線グラフトによる改質も多数の研究がある。抗血栓性については、親水性表面グラフト層の適当な水和層厚さと0に近い電位を有する散慢表面層が有効であることが明らかにされている¹⁴⁾。

3. 高分子の吸着

固体表面への高分子の吸着はESCA、FT-IR、エリブソメトリーなどの優れた表面分析手段により再検討されている。ポリスチレンのシロキサン溶液からのクロム板への吸着に関するエリブソメトリーにより、 θ 温度では吸着層厚みが分子量の1/2乗に比例し、ループ・トレイン・テイル型の吸着形態をとり、厚さ

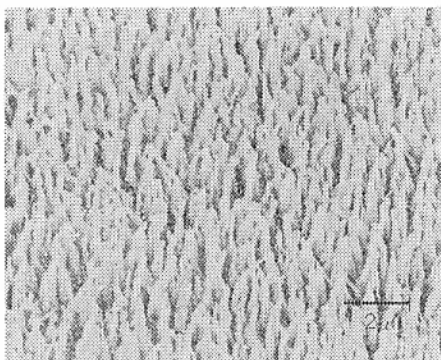


写真1
スパッターエッチング処理PTFEの表面構造

はテイルで支配される¹⁵⁾。また、高分子電解質においても吸着形態に及ぼすイオン化の影響が検討されている。

水面上の単分子吸着膜あるいはモノマーの単分子、累積膜の重合とその構造が古くから研究されている¹⁶⁾。これが再び薬物のコントロールリリース用膜として注目されようとしている。

4. 複合系の界面と複合物性

FRP, 多層ラミネート, 無機・有機複合材料の物性を決定するのは複合界面の構造と2相間に働く相互作用である。近年, 2相間のぬれやすさ, 界面張力からの接着界面に関する検討が多くなされている。例えば, ドライラミネートの接着力と接着剤のぬれやすさ, 共押し多層ラミネートの接着力と溶融ポリマーの界面張力の関係など¹⁷⁾, 固体表面エネルギーの評価と相まって分子間力から接着力が評価されようとしている。

松本恒隆らも磁気テープに用いる磁性粒子の分散, 配向に関するポリマー吸着の役割を界面化学的に検討し, 次の結果を得た。すなわち, 水/油界面張力を大きく低下させるポリマーほど磁性粒子と強い親和性を有し, 磁性粒子を高密度, 高配向させることを界面張力, 単分子吸着膜の表面圧測定から明らかにした¹⁸⁾。

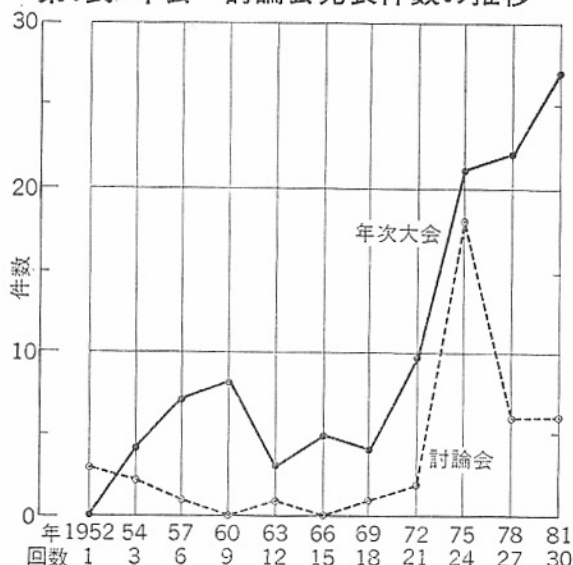
文 献

- 1) ポリマーアロイ, 高分子学会編 (東京化学同人)
- 2) 畑 敏雄, 他: 接着研究発表会 (1981) p. 158
- 3) 松本恒隆, 他: 高分子化学, **22**, 481 (1965)
- 4) 松本恒隆, 他: 高分子論文集, **33**, 576 (1976)
- 5) 松本恒隆, 他: 接着協会誌, **16**, 279 (1980)
- 6) W.A. Zisman: *Adv. Chem. Ser.*, 43 (1964)
- 7) F.M. Fowkes: *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962)
- 8) D.K. Owens, et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969)
- 9) 畑 敏雄, 他: 56年度繊維学会年次大会 (1981) p. 147, 150
- 10) 桜井靖久, 他: 化学の領域, **34**, 519 (1980)
- 11) 森内孝彦, 他: 高分子学会予稿集, **26**, 386 (1977)
- 12) 森内孝彦, 他: 日東技報, **18**, No. 1, 29 (1977)
- 13) A. Yamanaka, et al.: 2nd Inter. Semi. on IOL Implant. and Oph. Micro-Surgery (1981)
- 14) 筏 義人, 他: 第76回ポパール会, 93 (1980)
- 15) 高橋 彰: 高分子学会予稿集, **30**, 720 (1981)
- 16) 畑田元義: 接着協会誌, **13**, 344 (1977)
- 17) 畑 敏雄, 他: 接着協会誌, **8**, 123 (1972)
- 18) 松本恒隆, 他: 高分子論文集, **38**, 139 (1981)

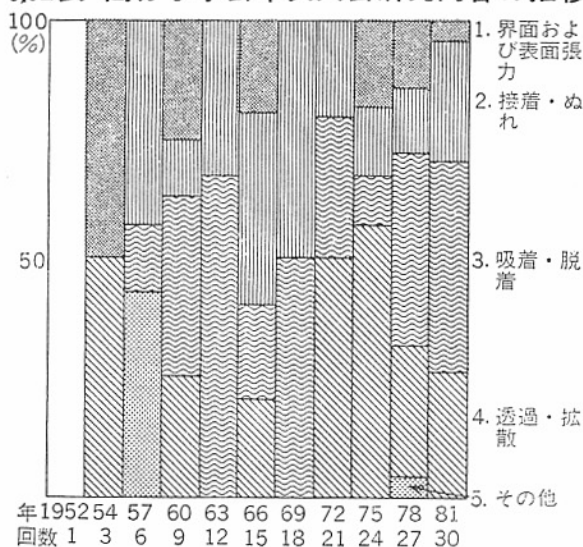
(神戸大学工学部工業化学教室・助教授, 専門=高分子化学)

界面物性

第1表-年会・討論会発表件数の推移



第2表-高分子学会年次大会研究内容の推移



第3表-高分子討論会の研究内容の推移

