

電子線グラフト重合によるポリ塩化ビニル被覆鋼板の表面改質

論文

森 浩治*・奥石 謙二*・増原 憲一*

Surface Modification of Poly (vinyl chloride) Coated Steel Sheet by Electron Beam Induced Graft-Polymerization

Koji MORI, Kenji KOSHIISHI and Ken-ichi MASUHARA

Synopsis:

Surface modification of poly(vinyl chloride) (PVC) coated steel sheet by electron beam induced graft-polymerization with various monomers was investigated. As solubility parameters δ of monomers increased, mutual solubility of monomers and plasticized PVC decreased. As a result, apparent graft decreased with increasing δ of monomers. Degree of stain for grafted PVC coated steel sheet decreased with increasing δ of monomers. It is assumed that graft chains, which consisted of monomers with larger δ , prevented plasticizer from migrating in the interior side of PVC film. As grafting temperature increased, thickness of graft layer and average graft concentration increased, and degree of stain decreased. On the other hand, formability of grafted PVC coated steel sheet decreased with increasing grafting temperature. Layer grafted with methacrylic acid was rigid and made formability of PVC coated steel sheet decreased. In case of grafting with 2-hydroxyethyl methacrylate, graft layer was more flexible and hardly spoiled excellent formability of original PVC coated steel sheet.

Key words: electron beam induced graft-polymerization; poly(vinyl chloride) coated steel sheet; surface modification; solubility parameter; plasticizer; graft chain; degree of stain; formability.

1. 緒 言

ポリ塩化ビニル樹脂被覆鋼板は、ソフトな外観と優れた加工性を有することから、ステレオ、エアコンなどの家電機器やドア、間仕切り、サイディングなどの建材用途に広く使用されている。これらはその製造方法から二つに大別でき、一つは塩ビフィルムを接着剤で鋼板に積層したもの、もう一つは塩ビプラスチックを鋼板に塗布、焼付けしたものである。柄印刷を施したものはほとんど前者で製造されるが、単色のポリ塩化ビニル樹脂被覆鋼板に関しては前者が各色、各幅、各厚さについて積層するフィルムを準備しなければならない一方、後者では各色について塩ビプラスチックを準備するだけでよく、また塩ビフィルムより塩ビプラスチックの方が安価であるという利点を持つ。しかし塩ビプラスチック鋼板は塩ビフィルムラミネート鋼板に比べて汚れやすいという問題点を有している。

ところで我々はこれまでに高意匠、高機能を有するプ

レコート鋼板を開発するために、プレコート鋼板への電子線硬化技術の適用について検討を進めてきた^{1)~9)}。この技術の最大の特長は常温で短時間で硬化できることであるが、それ以上に電子線グラフト重合により高分子材料の表面改質を行うことができる点にある¹⁰⁾。電子線グラフト重合は電子線のエネルギーを利用して高分子材料に生じた活性種によってモノマーを重合させるもので、常温で短時間に表面を改質することができる。

そこで本研究では電子線グラフト重合によって塩ビプラスチック鋼板（以下塩ビ鋼板）の表面改質を行い、塩ビ鋼板の特長である優れた加工性を損なうことなく、耐汚染性を向上することについて検討を行った。モノマーの溶解度パラメーターおよびグラフト重合温度の影響について検討し、また塩ビ鋼板としての評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

プラスチックは PVC (日本ゼオン(株)製ゼオン G28)

平成2年11月9日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* 日新製鋼(株)新材料研究所 (New Materials Research Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Koya Shinmachi Ichikawa 272)

100 重量部に対して、可塑剤 (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル, 以下 DOP と記す) 0~25 部, 希釈可塑剤 (トリメチルペンタンジオールモノイソブチレート) 35 部, エポキシ化大豆油 (アデカア-ガス社製 ADK Cizer O-130P) 2 部, Ba-Zn 系安定剤 (アデカア-ガス社製 MARK AC-111) 3 部, TiO_2 -DOP ペースト ($\text{TiO}_2/\text{DOP} = 25/10$ (wt/wt)) 35 部を配合し, 石川式かく拌混練機を用いて 30 min 間混練した後, 包含している空気を除去するため, 1 kPa の減圧下で 30 min 保持して作成した。

塩ビ鋼板は, 溶融亜鉛めっき鋼板 (板厚 0.5 mm, 亜鉛付着量片面 150 gm^{-2}) に塗布型クロメート処理 (クロム処理量 40 mgm^{-2}) を施し, アクリル変性エポキシ系樹脂プライマーを乾燥厚み 5~6 μm になるようにバーコーターで塗布, 焼付け (到達板温 230°C , 60 s) し, さらにプラスチックを乾燥厚み約 200 μm になるように, バーコーターで塗布, 焼付け (到達板温 220°C , 60 s) して作成した。また塩ビフィルムは溶融亜鉛めっき鋼板上面に直接, プラスチックを塗布, 焼付けし, 冷却後鋼板からはく離して作成した。

メタクリル酸 n-ブチル (nBMA), メタクリル酸メチル (MMA), スチレン (St), アクリロニトリル (AN), メタクリル酸 (MAAc), メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) (以上, 東京化成工業(株)製) はいずれも重合禁止剤などの不純物を常法により除去後, 蒸留して用いた。またポリメタクリル酸 n-ブチル (PnBMA), ポリスチレン (PSt), ポリアクリロニトリル (PAN), ポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (PHEMA) (Aldrich Chemical Company, Inc 製), ポリメタクリル酸メチル (PMMA) (和光純薬工業(株)製), ポリメタクリル酸 (PMAAc) (Polyscience, Inc 製) はいずれも溶解-再沈殿法により繰り返し精製して用いた。

2.2 電子線グラフト重合

既報¹⁰⁾と同様に, 塩ビ鋼板および塩ビフィルム (この場合, フィルムを鋼板からはく離しない状態で用いた) 表面にモノマーをスポイトを用いて滴下し, その上面に二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ(株)製ルミラー #25, フィルム厚み 25 μm) を気泡が入らないように積層して, 塩ビ塗膜上に約 100 μm のほぼ均一なモノマーの液層を形成した。なお, グラフト重合温度は塩ビ鋼板および塩ビフィルムをあらかじめ加熱することによって調整し, ルミラー #25 を積層させた時点での塩ビ塗膜の温度をグラフト重合温度とした。この状態で 1 min 保持し, 加速電圧 200 kV, 線量率 $250 \text{ kGy}\cdot\text{s}^{-1}$, 線量 50 kGy の照射条件で電子線を照射して

グラフト重合した。その後ルミラー #25 を取り除き, エタノールで未反応なモノマーおよび生成したホモポリマーを洗浄後, 室温下で 1 h 真空乾燥して, グラフト塩ビ鋼板を得, またフィルムを鋼板からはく離してグラフト塩ビフィルムを得た。見かけのグラフト量は, グラフト重合前後での塩ビ鋼板の重量増加量を単位面積当たりの値として算出した。

2.3 油性マーキングペンによる汚染度

塩ビ鋼板表面に油性マーキングペン (マジックインキ赤) を塗り, 20°C , 24 h 静止後油性マーキングペンをエタノールで拭き取り, 汚染度を非汚染部との色差 ΔE として評価した¹⁰⁾。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \dots\dots\dots (1)$$

L : HUNTER の色差式における明度指数

a, b : HUNTER の色差式におけるクロマチックネス指数

2.4 実体顕微鏡による断面観察

塩ビ鋼板を二液型エポキシ樹脂 (リファインテック(株)製, 試料埋込用樹脂) に埋め込み, 塩ビ塗膜面に対して垂直な断面を削り出し, 大型金属顕微鏡 MM5px (西独 Leitz 製) を用いて, 塩ビ鋼板断面を観察した。

2.5 EPMA によるグラフト重合分布分析

MAAc グラフト塩ビ鋼板の塩ビ塗膜中におけるグラフト重合分布は, グラフト層中の MAAc グラフト鎖に含有されるカルボキシル基のプロトンカリウムイオンで置換し, カリウムの分布として解析した。カリウム置換処理は試料を 5 wt% K_2CO_3 水溶液に 40°C , 48 h 浸漬し, 水洗, 乾燥して行った。その後 2.4 と同様, 二液型エポキシ樹脂に埋め込み, 塩ビ塗膜面に対して垂直な断面を削り出した。埋込み試料はカーボンを約 10 mm 蒸着した後 EPMA ((株)島津製作所製 EPM-810) を用いて, 加速電圧 15 kV, 試料電流 50 nA の条件でカリウムの分布分析を行った。

2.6 赤外分光分析

塩ビフィルム表面 (グラフト塩ビフィルムについてはグラフト面) を多重反射 ATR 法で, また PVC, PMAAc, PHEMA はそれぞれテトラヒドロフラン, 水, N・N-ジメチルホルムアミドに溶解し KRS-5 上にキャストして透過法で, DOP は固定セルを用いて透過法で, 赤外分光光度計 ((株)島津製作所製 IR-430) を用いて赤外分光分析を行った。

2.7 機械的性質測定

機械的性質はオートグラフ ((株)島津製作所製 AGS-100) を用い, チャック間隔 40 mm, クロスヘッドスピード $0.83 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 20°C の条件で, 短冊状塩ビ

フィルムの静的引張試験により測定した。

2.8 塩ビ鋼板の曲げ加工性および衝撃曲げ加工性

塩ビ鋼板の 20°C における 180° 折曲げ加工性は折曲げ部の内側にはさみ込んだ試験板と同じ厚さの所定鋼板枚数 n から nT で表示し、加工部に割れが生じない最小鋼板枚数で評価した。衝撃曲げ加工性は 20°C で塩ビ鋼板を直径 8 mm の棒を用いて約 180° に折り曲げ、ガードナー衝撃試験機で 1 kg の重りを所定の高さから落下させ OT 曲げ加工し、加工部に割れが生じない最大高さで評価した。

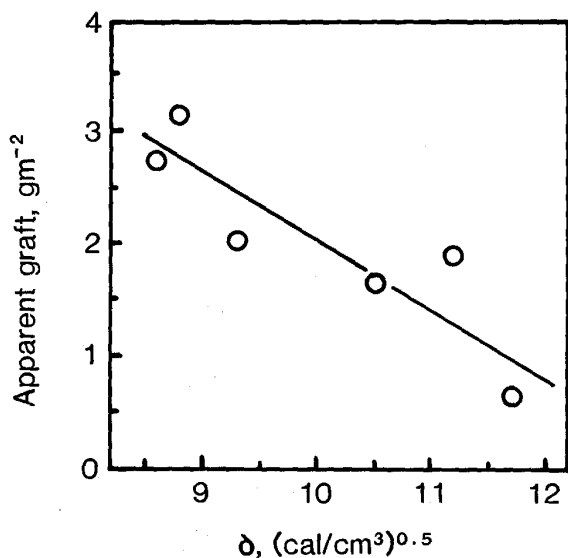
3. 実験結果および考察

3.1 モノマーの溶解度パラメーターの影響

Table 1 にモノマーの溶解度パラメーター δ を示す。MMA, St, AN, MAAc, PVC, DOP については Polymer Handbook¹¹⁾ から引用した値を用いたが nBMA, HEMA については蒸気圧値¹²⁾ から Antoine 式を決定し、Clapeyron-Clausius の式に Antoine 式を代入して、

Table 1. Abbreviation and solubility parameter δ of monomers.

Monomer	Abbrev	δ (cal/cm ³) ^{0.5}
n-Butyl methacrylate	nBMA	8.6
Methyl methacrylate	MMA	8.8
Styrene	St	9.3
Acrylonitrile	AN	10.5
Methacrylic acid	MAAc	11.2
2-Hydroxyethyl methacrylate	HEMA	11.7
Poly (vinyl chloride)	PVC	9.4
Di (2-ethylhexyl) phthalate	DOP	7.9



Grafting temperature 20°C

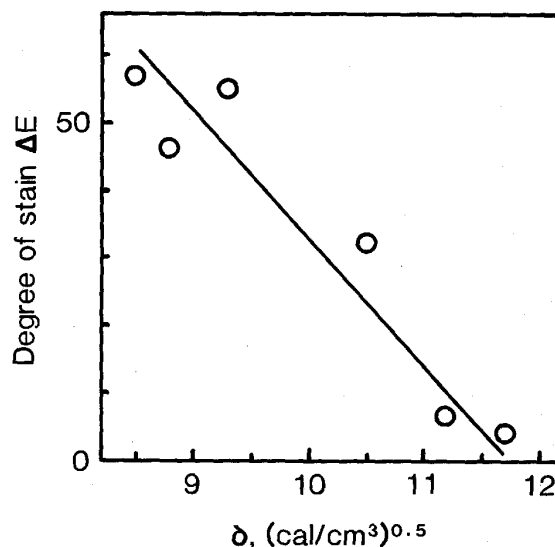
Fig. 1. Relationship between apparent graft and solubility parameter of monomers.

蒸発エネルギーを求め、蒸発エネルギーとモル容積とから¹³⁾ δ を算出した。

Fig. 1 にグラフト重合温度 20°C での見かけのグラフト量とモノマーの δ との関係を示す。モノマーの δ が増大するほど見かけのグラフト量は減少した。PVC および DOP の δ がおおよそ 9.4, 7.9 (cal/cm³)^{0.5} であることから、塩ビ塗膜の δ は 8~9 (cal/cm³)^{0.5} であると考えられ、モノマーの δ が増大するということは、塩ビ塗膜とモノマーの δ の差が増大することになる。一般に δ が近いもの同士は相溶性が良く、したがって Table 1 のモノマー系では δ が小さいモノマーほど、電子線グラフト重合時にモノマーが塩ビ塗膜中に溶解、拡散しやすく、見かけのグラフト量が増えたと考察される。

Fig. 2 に油性マーキングペンによる汚染度とモノマーの δ との関係を示す。なおグラフト重合温度は 20°C である。コントロールの塩ビ鋼板の汚染度 ΔE が約 67 であることから、いずれのモノマーをグラフト重合しても汚染度はコントロールよりも低減した。そしてモノマーの δ が増大するほどグラフト塩ビ鋼板の汚染度が減少した。上述したようにモノマーの δ が大きいものでは見かけのグラフト量は少ない。したがって汚染度が見かけのグラフト量では決定されないことが分かる。

一般に塩ビ鋼板をはじめとする軟質塩ビ樹脂は汚れやすい。これは軟質塩ビ樹脂中の可塑剤が移行しやすく、可塑剤が塗膜内部から塗膜表面へ移行して、塗膜表面に吸着した汚染因子（本報では赤色染料）を溶解し、再び塗膜内部へと移行、拡散するためと考えられる。Fig. 3



Grafting temperature 20°C

Fig. 2. Relationship between degree of stain and solubility parameter of monomers.

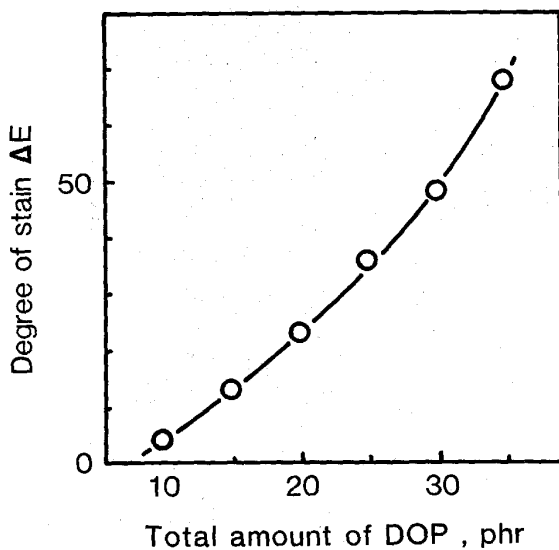


Fig. 3. Influence of amount of DOP on degree of stain.

に DOP 配合量を 0~25 部に変化させた塩ビ鋼板の汚染度を示す。なお顔料 TiO_2 を配合するために DOP 10 部を加えているため塩ビ鋼板の総 DOP 量としては 10~35 部となる。総 DOP 量が減少するほど汚染度が減少し、このことから可塑剤 DOP が汚染因子を塗膜内部へ取り込むことが推察される。

Fig. 2 と Fig. 3 とを比較すると、MAAc および HEMA をグラフト重合した塩ビ鋼板の汚染度は総 DOP 量 10 部の塩ビ鋼板のそれと同程度であり、MAAc および HEMA をグラフト重合した塩ビ鋼板表面では DOP の易動性がかなり抑制されていることが考察される。グラフト塩ビ塗膜中では、モノマーがグラフト鎖（一部ホモポリマーを含む）を形成しており、 δ の大きいモノマーから成るグラフト鎖ほど、DOP との相溶性が低く、DOP はグラフト塩ビ塗膜中でグラフト鎖によってその運動を束縛され、その結果汚染度が低かったことが推察される。

3.2 グラフト重合温度の影響

グラフト塩ビ鋼板としては、MAAc および HEMA をグラフト重合した塩ビ鋼板が興味深い表面特性を示した。したがって以下両モノマーに関する検討を加える。

Fig. 4 に見かけのグラフト量とグラフト重合温度との関係を示す。グラフト重合温度が高くなるほど見かけのグラフト量は増大した。見かけのグラフト量は塩ビ鋼板表面にモノマー層を設けてから電子線照射するまでに塩ビ塗膜中に溶解、拡散したモノマー量に依存すると考えられる。したがって塩ビ塗膜温度が高いほど塩ビ塗膜とモノマーとの相溶性が増し、モノマーの溶解、拡散量が

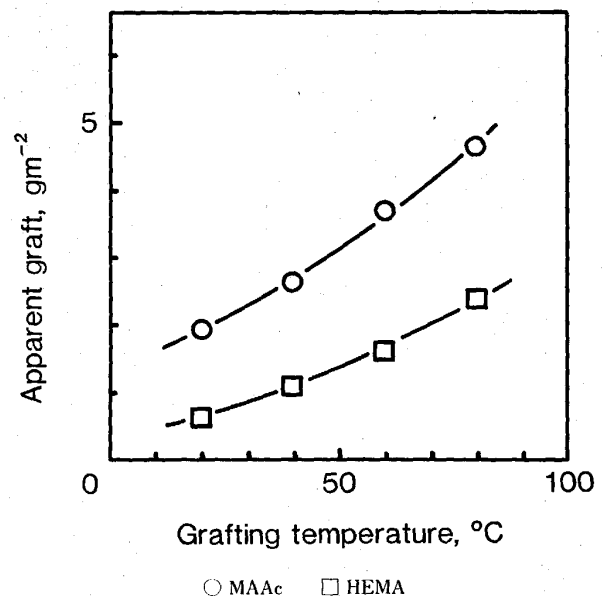


Fig. 4. Relationship between apparent graft and grafting temperature.

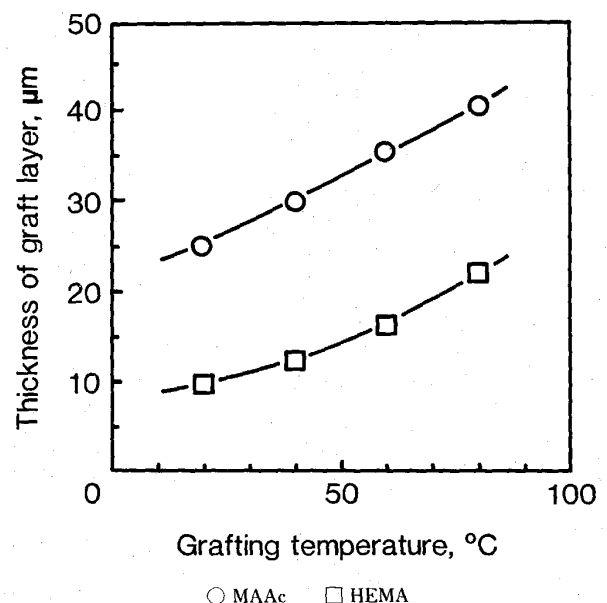
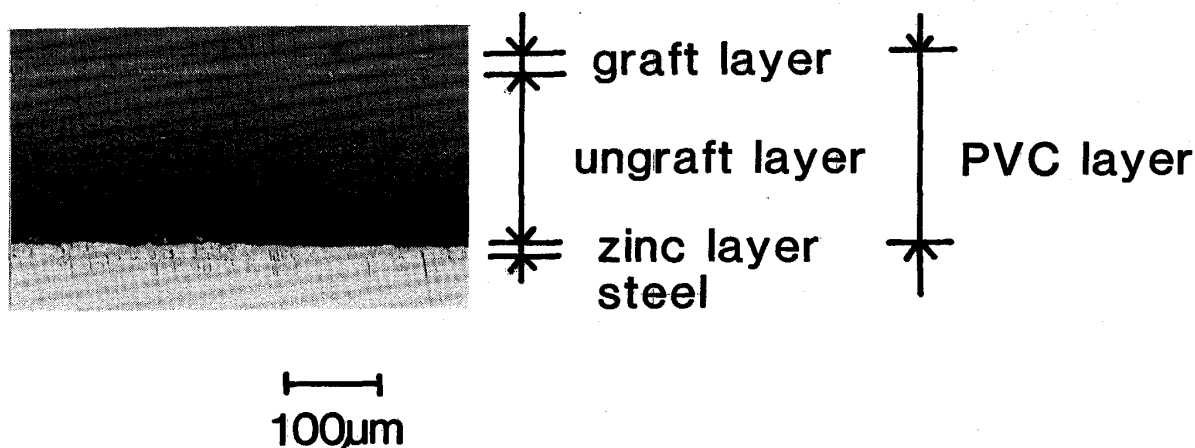


Fig. 5. Relationship between thickness of graft layer and grafting temperature.

増大して見かけのグラフト量が増大したと考えられる。

Fig. 5 にグラフト層の厚さとグラフト重合温度との関係を示す。なお、グラフト重合に伴う塩ビ塗膜厚の増大はほとんど認められなかった。塩ビ鋼板 (MAAc グラフト塩ビ鋼板, グラフト重合温度 20°C) の断面写真では塩ビ塗膜の内表層に通常の塩ビ塗膜と異なる層が観察でき、塩ビ塗膜中にグラフト鎖を含むグラフト層が形成されたことが確認できた。グラフト層は HEMA よりも δ の小さい MAAc の方が厚く、また MAAc, HEMA 共にグラフト重合温度が高くなるほど厚くなった。このこと



Grafting temperature 20°C

Photo. 1. Cross-section of MAAc-grafted PVC coated steel sheet.

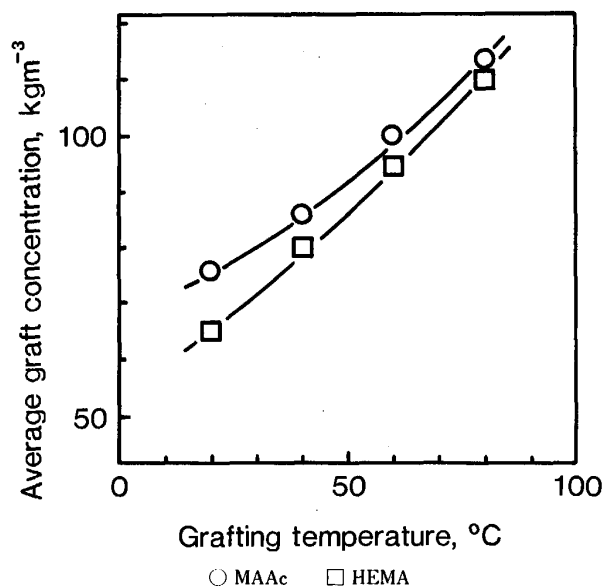


Fig. 6. Relationship between average graft concentration and grafting temperature.

は、上述したグラフト重合温度の上昇に伴うモノマーの溶解、拡散量の増大とよく対応する。

Fig. 6 にグラフト層の平均グラフト濃度とグラフト重合温度との関係を示す。なお平均グラフト濃度は見かけのグラフト量とグラフト層の厚さから算出した。グラフト重合温度が高くなるほど平均グラフト濃度は増大した。このことはグラフト重合温度の上昇に伴うモノマーの溶解、拡散量の増大がグラフト層の厚みの増大だけでなく、塩ビ塗膜とモノマーとの相溶性の増大すなわち塩ビ塗膜中におけるモノマー濃度の増大によるものであることを示す。また平均グラフト濃度は HEMA よりも MAAc の方が高く、MAAc の方が塩ビ塗膜との相溶性が良かったことが分かる。しかし、グラフト重合温度が高くなるほど MAAc と HEMA の平均グラフト濃度の

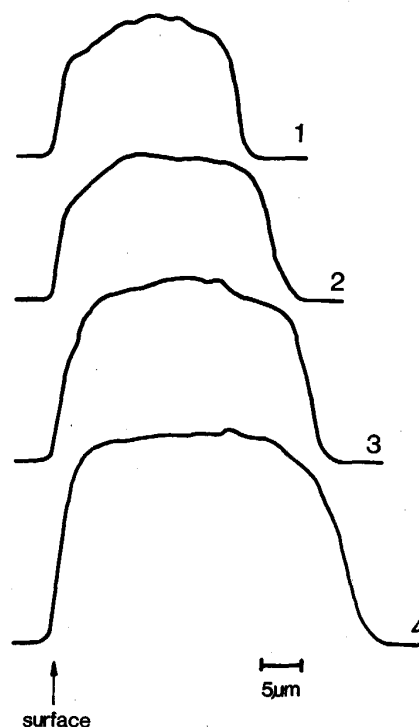


Fig. 7. Distribution of potassium on plasticized poly (vinyl chloride) film, grafted with methacrylic acid and treated with K_2CO_3 aqua subsequently, by EPMA: 1, grafting temperature 20°C; 2, 40°C; 3, 60°C; 4, 80°C.

差は小さくなった。

Fig. 7 に MAAc グラフト塩ビ鋼板の塩ビ塗膜中におけるグラフト重合分布（カリウム分布）を示す。グラフト重合温度が高くなるほどスペクトルの高さ（カリウム濃度）が高くなり、また塗膜表面からの深さが深くなった。結果は Fig. 5 のグラフト層厚さ、Fig. 6 の平均グラフト濃度とよく対応している。なおスペクトルではいずれもグラフト層の厚み方向でグラフト濃度がほぼ一定

であり、塗膜表面近傍とグラフト層の最深部で若干低い傾向を示した。塩ビ塗膜の密度が $1.4 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ 前後であることを考慮すると、グラフト重合温度 20°C の

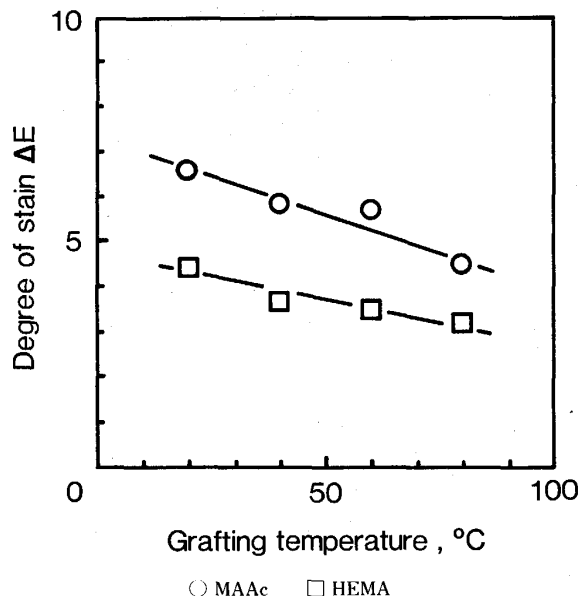


Fig. 8. Relationship between degree of stain and grafting temperature.

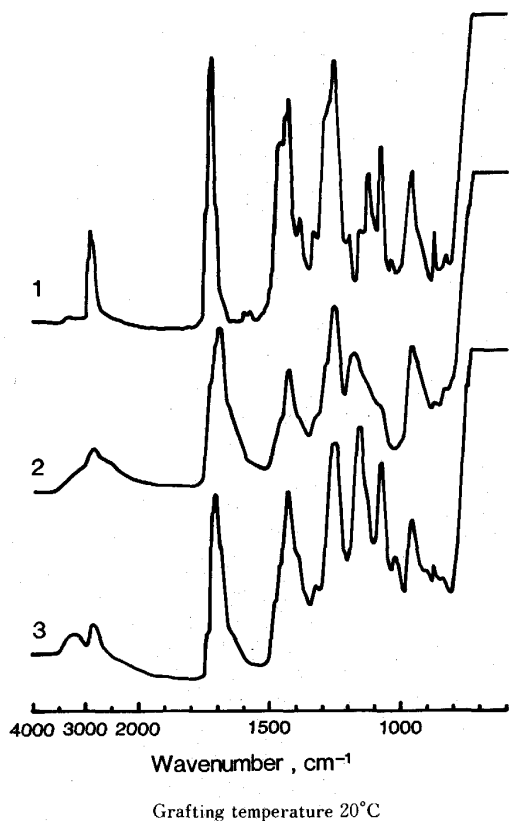


Fig. 9. Infrared spectra of grafted PVC films by ATR method: 1, control film; 2, MAAc-grafted film; 3, HEMA-grafted film.

HEMA グラフト塩ビ鋼板に関して塗膜表面近傍での塩ビ塗膜に占めるグラフト鎖の重量分率は 5% 未満である。すなわちグラフト鎖が塩ビ塗膜表面を全面被覆した構造ではなく、塩ビ塗膜の一成分に過ぎないことから、3・1 に示した汚染度の著しい減少は上述したようにグラフト鎖による DOP の運動の束縛と考えられる。

Fig. 8 に汚染度とグラフト重合温度との関係を示す。グラフト重合温度が高くなるほど汚染度は減少した。グラフト重合温度の上昇に伴い平均グラフト濃度が増大し、DOP の易動性が低下したためと考えられる。なお Fig. 6 でグラフト重合温度が $60, 80^\circ\text{C}$ では MAAc と HEMA で平均グラフト濃度がほぼ同じであったが、汚染度には差があった。このことは MAAc よりも HEMA から成るグラフト鎖の方が DOP の運動をより束縛したことを示しており、 δ の関係にもよく対応している。

Fig. 9 にコントロール塩ビフィルムおよび MAAc, HEMA グラフト塩ビフィルム (グラフト重合温度 20°C) の表面の赤外分光スペクトルを、また Fig. 10 に PVC, DOP, PMAAc および PHEMA の赤外分光スペクトルを示す。なお Fig. 9 のスペクトルは多重反射 ATR 法によるもので塩ビフィルムの表面近傍の構造に

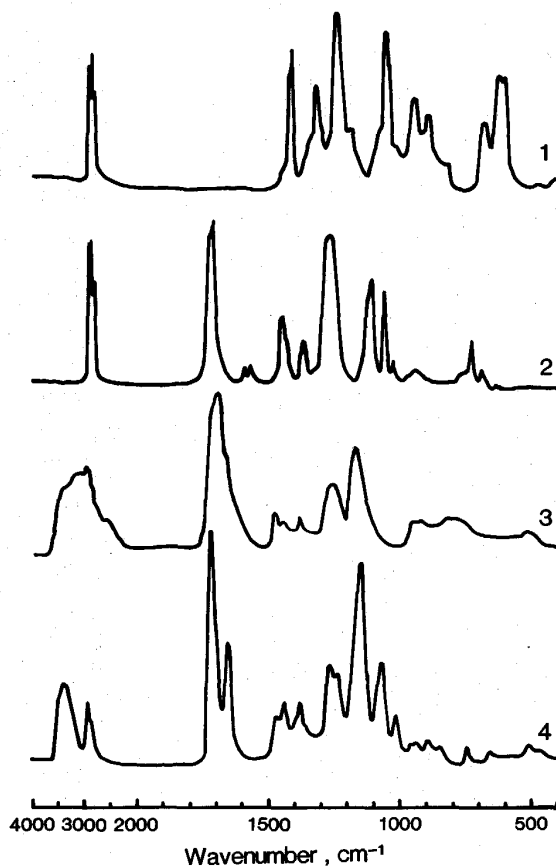


Fig. 10. Infrared spectra of 1, PVC; 2, DOP; 3, PMAAc; 4, PHEMA.

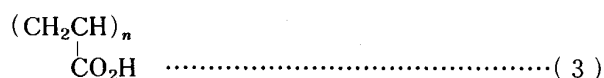
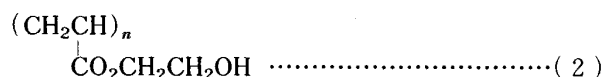
帰属されるものであると考えられる。MAAc および HEMA グラフト塩ビフィルムのスペクトルには、いずれも PMAAc および PHEMA に帰属されるスペクトルが含まれ、赤外分光分析からもグラフト層の形成が確認できた。またコントロール塩ビフィルムについては、DOP に帰属される 1730, 1600, 1580, 1460, 1380, 1290~1270, 1120 cm^{-1} の吸収ピークが明らかに認められたが、MAAc および HEMA グラフト塩ビフィルムについてはそれらの吸収が小さなショルダーでしか確認できなかった。すなわち両グラフト塩ビフィルムではコントロール塩ビフィルムに比べて表面近傍の DOP 濃度が低いことが推察され、この結果からは上述した DOP の運動の束縛のみならずグラフト重合に伴う DOP のグラフト層からの排除も考察される。グラフト層の組成、構造に関してはさらに詳しい検討を要すると思われる。

3.3 グラフト塩ビ鋼板の曲げ加工性

塩ビ鋼板の特徴の一つとして優れた成形加工性が挙げられ、180°C 密着折曲げ (0T) 加工でも塗膜に割れが生じない。さらにガードナー衝撃試験機を用いた衝撃的な折曲げ加工にも優れた特性を示す。Table 2 にコント

ロール塩ビ鋼板および MAAc, HEMA グラフト塩ビ鋼板の曲げ加工性および衝撃曲げ加工性を示す。コントロール塩ビ鋼板では曲げ加工性 0T, 衝撃加工性 100 cm 以上であった。また MAAc, HEMA グラフト塩ビ鋼板ではグラフト重合温度が高くなるほど曲げ加工性、衝撃加工性が低下し、その傾向は HEMA よりも MAAc の方が顕著であった。

Fig. 11 にコントロール塩ビフィルムおよび MAAc, HEMA グラフト塩ビフィルム (いずれもグラフト重合温度 20°C) の応力-歪み曲線を示す。HEMA グラフト塩ビフィルムはコントロール塩ビフィルムとほとんど同じ曲線を描き、グラフト層の形成が機械的性質にほとんど影響を及ぼさないことが分かる。一方 MAAc グラフト塩ビフィルムでは降伏点が顕著に現れ破断伸びが減少した。このモノマー種依存性の原因として、まずグラフト鎖の構造が考えられる。PHEMA (式 2) は PMAAc (式 3) に比べてフレキシブルなエチレン基を含有するため、塩ビ塗膜の柔軟性を損ないにくいことが考察される。



また MAAc グラフト塩ビフィルムに比べて HEMA グラフト塩ビフィルムでは見かけのグラフト量が少ないこともその原因として考えられる。グラフト重合温度 80°C の MAAc グラフト塩ビフィルムの破断伸びは 178% であるがグラフト塩ビ鋼板は 1T 曲げでも割れを

Table 2. Properties of T-bend formability and Gardner impact formability.

Grafting temperature (°C)	Control	MAAc	HEMA
	T-bend Gardner	T-bend Gardner	T-bend Gardner
20	0T ≥ 100 cm	0T < 30 cm	0T ≥ 100 cm
40		1T —	0T ≥ 100 cm
60		1T —	0T 50 cm
80		2T —	0T 40 cm

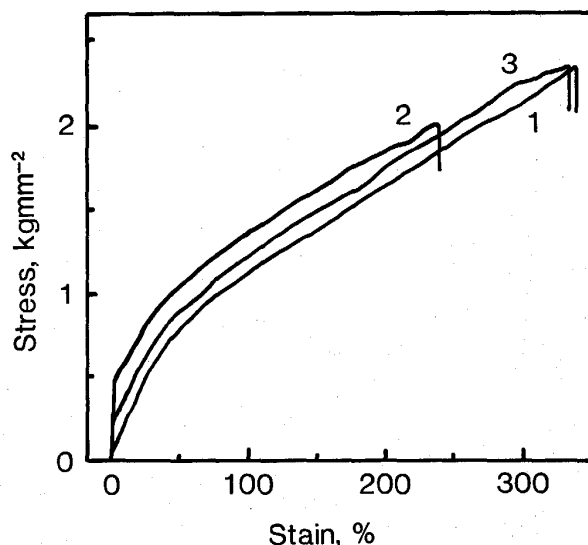


Fig. 11. Stress-strain curves of grafted PVC films: 1, Control; 2, MAAc-grafted film; 3, HEMA-grafted film.

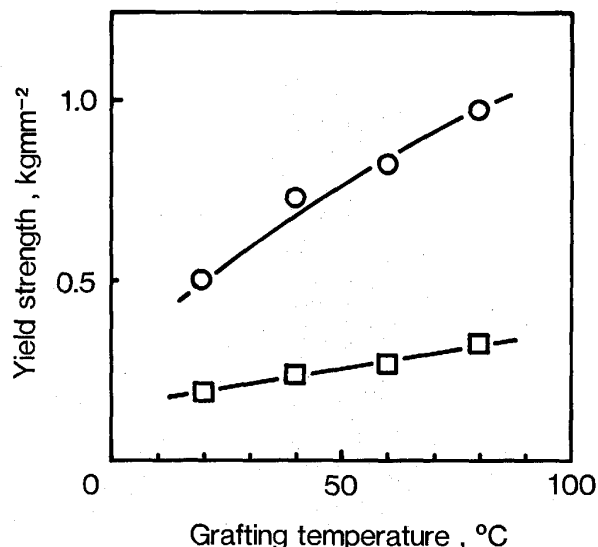


Fig. 12. Relationship between yield strength and grafting temperature.
○ MAAc □ HEMA

生じた。鋼板厚み 0.5 mm, 塩ビ塗膜厚 0.2 mm での理論伸び率¹⁴⁾は 1T 曲げで 60%, 0T 曲げでも 180% であり, また経験的に塩ビ鋼板については 80~90% の破断伸びでも 0T 曲げで割れを生じない。このことから MAAc グラフト層が剛直であるため塩ビ鋼板の塗膜表面 (グラフト層表層) で生じる微小クラックが塩ビ塗膜内部へ伝播して割れを生じたことが考察される。Fig. 12 に降伏応力とグラフト重合温度との関係を示す。MAAc グラフト塩ビフィルムではグラフト重合温度が高くなるに伴い, 降伏応力が顕著に増大し, 上述した剛直な MAAc グラフト層の増大が認められ, Table 2 の結果とよく対応する。一方, HEMA グラフト塩ビフィルムではグラフト重合温度の上昇に伴う降伏応力の増大も少なく, 柔軟性がほとんど損なわれなかった。

4. 結 言

塩ビ鋼板への電子線グラフト重合について, モノマーの δ , グラフト重合温度の影響を検討し, またグラフト塩ビ鋼板の特性を評価した結果, 次のことが明らかとなった。

1) モノマーの δ が増大するほど, 塩ビ塗膜との相溶性が低下して見かけのグラフト量が減少した。また δ の大きいモノマーをグラフト重合した塩ビ鋼板ほど, 塩ビ塗膜内表層に生成したグラフト鎖と DOP との相溶性が低く, DOP の運動を束縛したと考えられ, 塩ビ鋼板の汚染度が低下した。

2) δ の大きい MAAc および HEMA をグラフト重合した塩ビ鋼板については, 塩ビ塗膜中にグラフト層の形成が明らかに認められ, グラフト重合温度が高くなるほどモノマーと塩ビ塗膜との相溶性が増し, グラフト層の厚みおよび平均グラフト濃度が増大した。また平均グラ

フト濃度が高くなるほど DOP の運動はより束縛されたと考えられ, 汚染度は低下した。

3) グラフト重合温度が高くなるほどグラフト層の厚み, 平均グラフト濃度が高くなり, 塩ビ塗膜が剛直になるためグラフト塩ビ鋼板の曲げ加工性, 衝撃加工性が低下した。なお MAAc に比べてフレキシブルな構造を有する HEMA についてはグラフト鎖が塩ビ塗膜の有する柔軟性をほとんど損なわなかった。

文 献

- 1) 友末多賀夫, 増原憲一, 高村久雄: 色材協会研究発表会講演要旨集 (1986), p. 76
- 2) T. TOMOSUE, K. MORI, H. YAMABE, K. KOSHIISHI and K. MASUHARA: 29 th Mechanical Working and Steel Processing Conference (1987), p. 393
- 3) T. TOMOSUE, K. MORI, H. YAMABE, K. KOSHIISHI and K. MASUHARA: Iron Steelmaker., **15** (1988), p. 23
- 4) K. MASUHARA, K. KOSHIISHI, T. TOMOSUE, K. MORI and N. HONMA: Proceeding of Conference on Radiation Curing Asia (1988), p. 231
- 5) 友末多賀夫, 森 浩治, 本間信行, 奥石謙二, 増原憲一: 日新製鋼技報, **61** (1989), p. 71
- 6) K. MORI, K. MASUHA, T. SASAKI and I. ISHIGAKI: Proceedings of Conference on Radiation Curing Asia (1986), p. 257; Radiation Phys. Chem., **33** (1989), p. 451
- 7) 森 浩治, 友末多賀夫, 本間信行, 奥石謙二, 増原憲一, 佐々木隆, 石垣 功: 日新製鋼技報, **60** (1989), p. 47
- 8) 森 浩治, 奥石謙二, 増原憲一, 高分子論文集, **46** (1989), p. 515
- 9) 奥石謙二, 友末多賀夫, 森 浩治, 本間信行, 増原憲一: 日新製鋼技報, **62** (1990), p. 142
- 10) 森 浩治, 奥石謙二, 増原憲一, 高分子論文集, **44** (1987), p. 779
- 11) Polymer Handbook 2 nd Edition (1975), IV-341
- 12) 共栄社油脂化学工業(株)カタログ, ライトエステル NB, ライトエステル HO
- 13) J. H. HILDEBRAND and R. L. SCOTT: The Solubility of Non-electrolytes (1950), p. 23 [Reinhold]
- 14) 増原憲一, 坂井哲男: 日新製鋼技報, **46** (1982), p. 69