

〈総 説〉

塗膜・金属界面の分子運動

(極性高分子の界面分子運動)

Molecular Motion in Polar Polymer / Metal Interphase

田坂 茂

キーワード：金属・高分子界面、分子運動、双極子配列

Keywords : Metal/Polymer interphase, Molecular motion, Dipole orientation

1. はじめに

金属へ塗装するということは、金属と相互作用の強い高分子を液体状態（モノマー・溶液・融液）で接触させ、固化させることである。すなわち極性高分子が金属界面で安定なコンフォメーションを作り、バルクとは異なった状態で存在することを意味する。

ここで極性高分子とは分子鎖中に比較的大きな電気双極子を持つ高分子であり、分子間力が双極子間の引力によって支配されるため、力学的・電気的に安定性が付与されている。例えば塗料や接着・粘着の分野、繊維やプラスチックの分野でもほとんど極性高分子が使用されている。大きな極性基すなわち電気双極子を持っていれば、異種材料界面でも長距離相互作用が及ぶと考えられるが、これに注目した研究はそれほど多くない。

我々は、極性の揃った構造すなわち強誘電性（圧電性）高分子の研究の中で、非晶性であるにもかかわらず電極や空気界面にできた極性配向が製膜時に数ミクロンに及ぶことを見出した¹⁾。このことは双極子の協同性による秩序が

液体状態から凍結することを意味する。したがって汎用高分子のポリエチレン、ナイロン、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリカーボネートでも同様なことが起こりかなり厚い界面層（インターフェイズ）の存在を確信した。

高分子表面や高分子・高分子界面の理論的解析や測定については、すでに数多くの議論がなされており、高分子鎖の形と末端、官能基の自由エネルギーが最小となる^{2), 3), 4)}。高分子・金属界面でも、電気的に安定なエネルギーを取り界面を形成する。以下では我々の得た最近の結果を紹介する。

2. 高分子の双極子が影響する界面

双極子は中性の分子・原子の電子分布の偏りから生ずる。この偏りにより周囲に電場を作る。この電場はまた周辺の電子の軌道の偏りを与える。時間的に分布していても必ず安定な状態を作る。荷電粒子及び双極子の相互作用は複雑であるが、双極子の状況（運動出来るかどうか）によって大きく異なる。

ある程度の大きさの回転可能な双極子間には引力が働く。これを双極子間相互作用といい距離の3乗に反比例する。従来この効果は、クーロン力に比べ小さいため、イオン化分子周辺のみ引力が働き、あまり重要視されず。水素結合のみが重要であるとされてきた。また双極子