

グラフト化ポリエチレン板におけるグラフト鎖間の 静電的引力を利用した接合特性の発現

日大生産工(院) ○小島 明浩

日大生産工 藤井 孝宜・山田 和典・平田 光男

【緒論】

高分子材料は単独で構造材料として重視されることは少なく、多くは電気絶縁性、塗装性、粘着・接着性、染色性などの多くの機能を有する機能材料として評価される。ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)といった汎用高分子材料は力学的性質には優れているが、その表面自由エネルギーは小さいため、接着性や塗装性といった表面物性は乏しく、機能材料として満足できるものではない。我々はこれまでの研究で、PE 板表面にアクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)といった親水性モノマーを光グラフト重合させることで、PE 表面のぬれ性は向上し、PE 板の極限引張り強度以上の接着強度が得られることを報告している^{1),2)}。また、膨潤状態にあるグラフト層中のグラフト鎖の高い運動性によるグラフト鎖同士の絡まり合いや水素結合を利用して、接着剤を用いない接着(自着)性の発現を明らかにしてきた。また、本研究では現在、アニオン性・カチオン性電解質モノマーをそれぞれグラフトした PE 板を膨潤させた後、両グラフト化板同士を接合させ、グラフト鎖の絡まり合いや水素結合とともにグラフト鎖間での静電的引力を利用して引張りせん断強度の向上を目指している。本発表では、強電解質グラフト鎖同士の接合について報告する。

【実験】

光グラフト重合 低密度ポリエチレン(LDPE)板に増感剤であるベンゾフェノン塗布した後、脱気した濃度 1.0 M のメタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル(DMAEMA)およびメタクリル酸グリシジル(GMA)モノマー溶液とともに LDPE 板を反応管に入れ、温度 60 °C で 400 W 高圧水銀灯からの紫外線照射によ

り光グラフト重合を行い、DMAEMA グラフト化 LDPE(LDPE-g-PDMAEMA)および GMA グラフト化 LDPE (LDPE-g-PGMA)板を調製した。

PDMAEMA グラフト鎖の四級化 ジメチル硫酸/エタノール(体積比 1:3)の混合溶液に LDPE-g-PDMAEMA 板を浸漬し、1.0 M の NaOH 水溶液 5.0 cm³を加えて温度 60 °C で反応させることで、PDMAEMA グラフト鎖中のジメチルアミノ基を四級化させ、カチオン性強電解質グラフト鎖を調製した。

PGMA グラフト鎖のスルホン化 亜硫酸ナトリウム/2-プロパノール/純水(10/15/75 wt%)の混合溶液に LDPE-g-PGMA 板を浸漬させて温度 60 °C で反応させることで、PGMA グラフト鎖中のエポキシ基をスルホン化させ、アニオン性強電解質グラフト鎖を調製した。

引張りせん断強度測定 四級化 LDPE-g-PDMAEMA(四級化率:約 80 %)板とスルホン化 LDPE-g-PGMA(スルホン化率:約 60 %)板を純水中に 24 時間浸漬させてグラフト鎖を膨潤状態にし、両グラフト化板同士を接触面積が 1.0 cm²になるように重ね合わせて温度 80 °C で 2.0 kg/cm²の荷重をかけて 24 時間加熱加圧し、室温まで冷却後、引張りせん断強度を測定した。

【結果および考察】

DMAEMA グラフト量を約 10 μmol/cm²で一定とした四級化 LDPE-g-PDMAEMA 板とグラフト量任意のスルホン化 LDPE-g-PGMA 板および LDPE-g-PGMA 板を接合させ加熱加圧後、引張りせん断強度を測定した。GMA グラフト量に対する引張りせん断強度の変化を図1に示した。図1より、

Improvement of Adhesive-free Adhesion Properties through Electrostatic Interaction
between the Grafted Chains for Grafted Polyethylene Plates

Akihiro KOJIMA, Takayoshi FUJII, Kazunori YAMADA and Mitsuo HIRATA

LDPE-g-PGMA 板を用いた場合、GMA グラフト量が増加しても接合強度はほとんど上昇しなかったが、スルホン化 LDPE-g-PGMA 板を用いた場合、グラフト量 $30 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 付近で接合強度が急激に上昇した。これは、PGMA グラフト鎖は純水中に浸漬しても膨潤しないため、四級化 PDMAEMA グラフト鎖との絡まり合いが起こりにくいが、スルホン化した PGMA グラフト鎖はアニオン性強電解質グラフト鎖となったため、純水中で膨潤し、グラフト鎖同士の絡まり合いとともに強電解質グラフト鎖間での静電的な引力が働いたためと考えられる。

次に、グラフト量約 5, 10 および $15 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ の四級化 LDPE-g-PDMAEMA 板とグラフト量任意のスルホン化 LDPE-g-PGMA 板の接合による GMA グラフト量に対する引張りせん断強度の変化を図2に示した。図2より、DMAEMA グラフト量が増加すると高い接合強度を示した。また、DMAEMA グラフト量が $15 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ の場合、より低い GMA グラフト量で高い接合強度が得られた。DMAEMA グラフト量が増加すると、四級化 PDMAEMA グラフト鎖とスルホン化 PGMA グラフト鎖間での静電的引力がより効果的に働いたためと考えられる。しかし、GMA グラフト量が $40 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上の場合、いずれの条件も接合強度が徐々に低下した。これは、グラフト化板同士を重ね合わせて加熱加圧すると、スルホン化 LDPE-g-PGMA 板表面に亜硫酸ナトリウムの結晶が析出し、接合面にも存在するため、接合の阻害要因になっていると考えられる。また、スルホン化率は重量変化より算出しているため、結晶が析出したことで実際のスルホン化率は算出したスルホン化率より低くなり、四級化 PDMAEMA グラフト鎖との静電的効果が小さくなり強度が低下したと考えられる。

【結論】

以上の結果から電解質モノマーをグラフト重合した PE 板を膨潤させた後、重ね合わせて加熱加圧することで、電荷を持つ両グラフト鎖同士の静電的引力によりグラフト鎖の絡まり合いが起こりやすくなったとともにグラフト鎖間での静電的引力が有効に働いたため、接合強度が低グラフト量で得られることが明らかとなった。また、本発表では弱電解

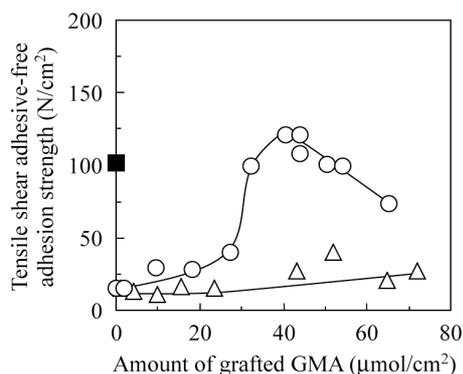


Figure 1 Changes in the tensile shear adhesive-free adhesion strength with the amount of grafted GMA for the bonding between LDPE-g-PGMA and quaternized LDPE-g-PDMAEMA plates.

Samples - ■ : ultimate tensile strength of substrate (per 0.1 cm^2), ○, △ : cohesive failure,
○ : sulfonated LDPE-g-PGMA, △ : LDPE-g-PGMA
Conditions - immersion of grafted plates : water,
temperature : 80°C , load : $2.0 \text{ kg}/\text{cm}^2$,
rate of shear : $3.0 \text{ mm}/\text{s}$,
amount of grafted DMAEMA : $10 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$,
degree of quaternization : 80%, degree of sulfonation : 60%

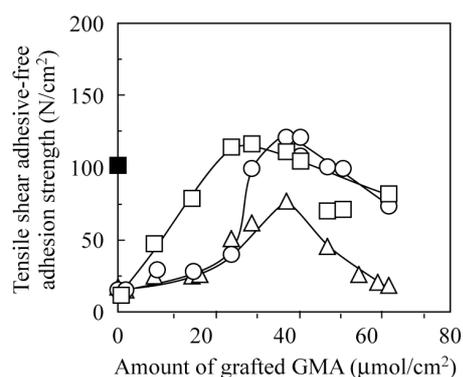


Figure 2 Changes in the tensile shear adhesive-free adhesion strength with the amount of grafted GMA for the bonding between sulfonated LDPE-g-PGMA and quaternized LDPE-g-PDMAEMA plates.

Samples - ■ : ultimate tensile strength of substrate (per 0.1 cm^2), △, ○, □ : cohesive failure,
amount of grafted DMAEMA ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)
= △ : 5, ○ : 10, □ : 15
Conditions - immersion of grafted plates : water,
temperature : 80°C , load : $2.0 \text{ kg}/\text{cm}^2$,
rate of shear : $3.0 \text{ mm}/\text{s}$,
degree of quaternization : 80%, degree of sulfonation : 60%

グラフト鎖同士における接合強度との比較についても報告する。

【参考文献】

- 1) :K. Yamada, T. Kimura, H. Tsutaya, and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 993 (1992).
- 2) :K. Yamada, S. Takeda, and M. Hirata, *ACS. Symp. Ser.*, **847**, 511 (2003).