

酵素反応によって改質したキトサン溶液による ポリエチレン板の接着におけるグラフト重合の効果

日大生産工(院) ○ 高橋 淳
日大生産工 山田 和典

【緒論】

キトサンはキチンを脱アセチル化することによって得られる高分子電解質である。親水性、生体適合性、生分解性、抗菌性などの特徴をもち、その利用範囲はセルロースやキチンに比べて広いが、工業的利用としては工業排水の処理におけるキレート剤が主である。

キトサンは酸水溶液に対して高い溶解性を示すので、有機溶剤を用いない水を溶媒とした接着剤の構築に着目した¹⁾。酵素反応によって改質したキトサン溶液が接着剤として利用できればキトサンの新たな利用法を見出すことになる。我々は酵素反応によって改質したキトサン溶液を用いてメタクリル酸(MAA)やアクリル酸(AA)を光グラフト重合することにより表面改質したポリエチレン(PE)板の接着に関する研究を行い、表面の親水化による接着性の向上に関する研究成果を得てきた²⁾。

上述の研究をもとに、本研究ではチロシナーゼによって改質したキトサン溶液による PE 板の接着における光グラフト重合時のモノマー濃度や温度が及ぼす効果について検討した。チロシナーゼの酵素反応によって生成したキノンとキトサンとの反応を利用し、接着剤としての利用性を検討するとともに光グラフト重合による PE 板表面の親水化の効果について評価した。

【実験】

< 試料および光グラフト重合 >

密度 0.921 g/cm^3 の低密度 PE(LDPE)板と密度 0.955 g/cm^3 の高密度 PE(HDPE)板を基質(厚さ: 1.0mm)として用いた。増感剤であるベンゾフェノン塗布した PE 板を種々の濃度のモノマー水溶液に浸漬し、400 W 高圧水銀灯からの紫外線を照射することにより 50～70℃ で MAA と AA を光グラフト重合した。

< 接触角測定および表面分析 >

グラフト化 PE 板に水滴を置き接触角を測定し、その平均値から $\cos \theta$ を求めた。また XPS による表面分析を行い、得られた C1s と O1s スペクトルから強度比 O1s/C1s 値を求めた。

< 接着強度測定 >

ドーパミン 10mM を含む pH5.8～6.0 のキトサン(和光純薬(株)製 C300)溶液(アミノ基濃度 30 mM) 100 cm^3 に 60 U/cm^3 となるようにチロシナーゼを加え、酵素反応を開始させた。

酵素反応によって改質したキトサン溶液を反応時間 45 分でグラフト量の異なるグラフト化 PE 板に塗布した。そして、接着面積が $12 \times 12 \text{ mm}$ になるように 2 枚のグラフト化 PE 板を重ね合わせて固定し、25 で 24 時間さらに 30 で 24 時間キトサン溶液を硬化させた。その後、引張り強度測定装置を用いてせん断速度 3.0 mm/s での引張りせん断力を測定し、接着強度を算出した。

【結果および考察】

LDPE 板と HDPE 板への MAA の光グラフト重合を異なるモノマー濃度で行った。グラフト化 PE 板の含水量は低モノマー濃度でグラフト重合を行うほど低グラフト量で高い値を示した。ラジカル重合の動力学よりモノマー濃度が低いと生長反応が遅くなり、短いグラフト鎖が形成するので、高い含水性が得られると考えられる。一方、グラフト化 PE 板の $\cos \theta$ と強度比 O1s/C1s 値からグラフト層中のグラフト鎖の密度はモノマー濃度に依存しないことがわかった。

次にグラフト化 PE 板の接着強度測定を行った。温度 60 で異なるモノマー濃度で調製したグラフト量の異なる MAA グラフト化 LDPE(LDPE-g-PMAA)板と MAA グラフト化 HDPE(HDPE-g-PMAA)板の接着強度の結果を図 1 (a)に示す。モノマー濃度が低いほど低グラフ

An effect of photografting on adhesion of polyethylene plates
with enzymatically modified chitosan solution

Jun TAKAHASHI, and Kazunori YAMADA

ト量で高い接着強度が得られた．これは低モノマー濃度でグラフト重合を行うほどグラフト層が高い含水性を示すためである．さらに短いグラフト鎖の形成が接着性の向上に効果的であると考えられる．この結果は接着強度がグラフト量だけでなくグラフト鎖の数と長さに影響することを示す．

モノマー濃度 1.0M で異なる温度で調製した LDPE-g-PMAA と HDPE-g-PMAA 板の含水量および $\cos \theta$ と強度比 $O1s/C1s$ 値は低温度でグラフト重合を行うほど低グラフト量で高い値を示した．これより低温度で重合するとグラフト重合が PE 板表面に限定され，含水性の高いグラフト鎖の密なグラフト層が形成すると考えられる．

次にモノマー濃度 1.0M で異なる温度で調製した LDPE-g-PMAA 板と HDPE-g-PMAA 板の接

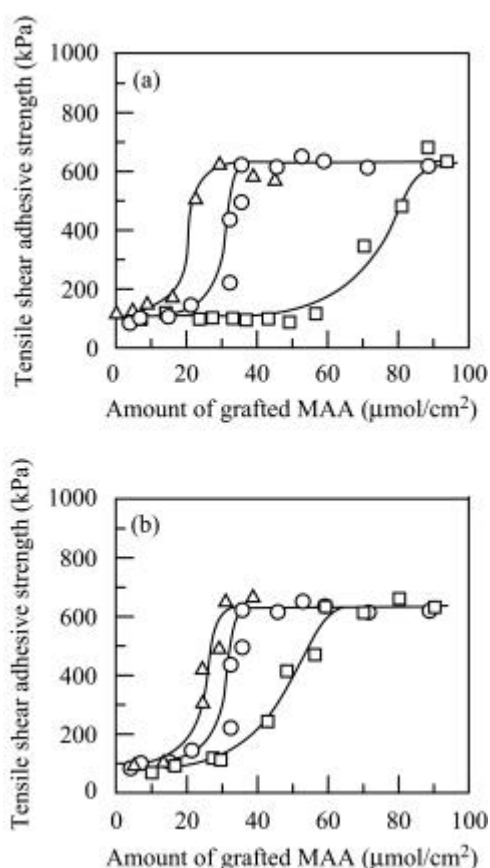


Figure 1 Changes in the tensile shear adhesive strength of the LDPE-g-PMAA plates coated with enzymatically modified chitosan solutions with the amount of grafted MAA. (a) MAA concentration (M) – Δ : 0.5, $\circ$: 1.0, $\square$: 1.5. (b) grafting temperature ($^{\circ}\text{C}$) – Δ : 50, $\circ$: 60, $\square$: 70.

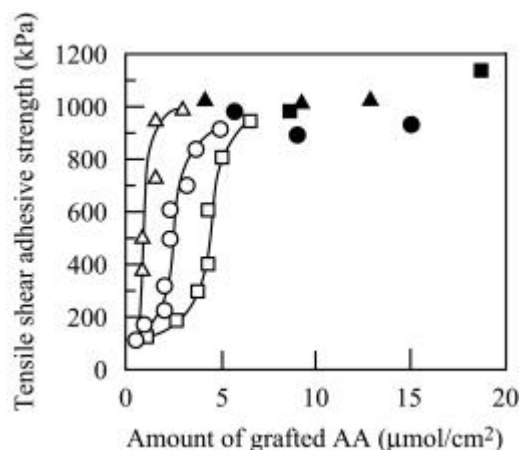


Figure 2 Changes in the tensile shear adhesive strength of the LDPE-g-PAA plates coated with enzymatically modified chitosan solutions with the amount of grafted AA. (failure – open: cohesive failure, shaded: substrate breaking).

AA concentration (M) –
 Δ : 0.5, $\circ$: 1.0, $\square$: 1.5

着強度の結果を図 1 (b)に示す．低温度で調製するほど低グラフト量で高い接着強度が得られた．これは含水性の高いグラフト鎖の密なグラフト層が形成するためと考えられる．

次に，MAA と同様にカルボキシル基を有する AA を用いてグラフト重合を行った．AA グラフト化 LDPE(LDPE-g-PAA)と AA グラフト化 HDPE(HDPE-g-PAA)板の含水量と強度比 $O1s/C1s$ 値は MAA グラフト化 PE 板よりも高い値を示した．さらに LDPE-g-PAA 板と HDPE-g-PAA 板の接着強度の結果を図 2 に示す．グラフト重合時のモノマー濃度と温度が低いほど低グラフト量で接着強度が上昇し，高グラフト量では基質破壊が観察され，AA のグラフト重合が MAA よりも基質表面に限定される，グラフト鎖の密度の高いグラフト層が形成する，形成したグラフト層が高い含水性を示すなどの要因が効果的に作用したと考えられる．

以上の結果から，PE 板を基質として酵素反応によって改質したキトサン溶液が接着剤として利用できることを見出し，高い接着強度を得るには光グラフト重合による PE 板の表面改質が効果的であることが明らかとなった．

【参考文献】

- 1) K. Yamada, J. Kimura, M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2244 (2003).
- 2) K. Noto, S. Matsumoto, Y. Takahashi, M. Hirata, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3963 (2009).