

酵素反応により改質したキトサン溶液による
アクリル酸グラフト化ポリプロピレン板の接着における光グラフト重合の効果

日大生産工（院） ○尚原 裕樹
日大生産工 山田 和典

【緒論】

ポリオレフィンであるポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)は安価で力学的特性に優れており、幅広い分野で利用されている。しかし、ポリオレフィン表面は疎水性であり、接着強度が乏しい。現在、様々な化学処理方法によるポリオレフィンの表面改質に関する研究が行われている。

我々は親水性モノマーであるアクリル酸(AA)を光グラフト重合することで親水化した PE 板を基質として、チロシナーゼの酵素反応によってドーパミンから形成した α -キノンとキトサンが反応した溶液の接着剤としての利用に関する研究を行っており、その結果、PE 板の接着強度を向上させることができた¹⁾。一方、結晶性が高く、化学的にも安定な PP では表面改質や接着に関する研究例が PE に比べて少ない。そこで、本研究では、PP 板に異なる濃度で AA を光グラフト重合することで表面を親水化し、酵素反応により改質したキトサン溶液を用いて接合させた、水に対する接触角測定、XPS による表面分析および含水量測定から得られる結果と合わせて光グラフト重合の接着強度への効果を考察する。

【実験】

＜光グラフト重合＞

長さ 70mm、幅 24mm に切断した PP 板(結晶化度 53%、密度 0.905g/cm³、厚さ 1mm)の表面に増感剤であるベンゾフェノン塗布した後、反応管中で濃度 0.5～2.0M の AA 水溶液に浸漬させた。この反応管に 60℃の温度で 400W 高圧水銀灯から発する紫外線を照射することにより PP 板に AA を光グラフト重合した。

＜グラフト層の親水性の評価＞

含水量を 30℃の純水中に 24 時間浸漬させた PAA グラフト化 PP(PP-g-PAA)板の重量増加から求めた。また、ぬれ性を PP-g-PAA 板と水との接触角から評価した。さらに、XPS により光電子スペクトルを測定し、得られた C1s および O1s スペクトルから強度比 O1s/C1s を算出した。

＜せん断引っ張り強度測定＞

10mM のドーパミンを含むアミノ基濃度 30mM、pH6.0 のキトサン溶液に 60U/cm³となるようにマッシュルームチロシナーゼを加え、酵素反応を開始させた。酵素反応時間 45 分でこのキトサン溶液を PP-g-PAA 板の表面に塗布した。その後、PP-g-PAA 板を重ね合わせ、25℃で 24 時間、さらに 30℃で 24 時間保持し、せん断速度 3.0mm/s でせん断引っ張り強度を測定した。

【結果および考察】

光グラフト重合時の AA 濃度が PP 板の表面改質におよぼす効果を AA 濃度 0.5～2.0M で調製した PP-g-PAA 板の水に対する接触角、XPS 分析によって求めた強度比 O1s/C1s および含水量から評価した。PP-g-PAA 板の強度比 O1s/C1s は AA 濃度に関わらずグラフト量とともに上昇し、その後一定になった。一方、水に対する接触角から評価した PP-g-PAA 板表面のぬれ性は AA 濃度に関わらずグラフト量とともに上昇した後、徐々に低下した。これは、PP 板表面が PAA グラフト鎖により覆われた後、凝集したためと考えられる。

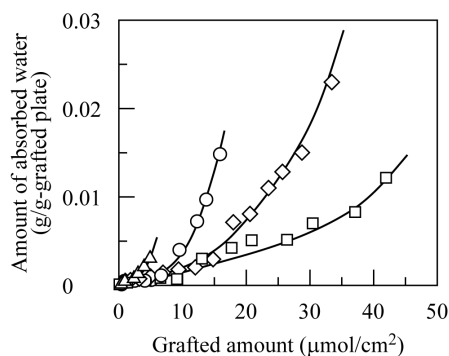


Figure 1 Changes in the amount of absorbed water with grafted amount for PP-g-PAA plates at 30°C. Monomer concentration (M)- Δ: 0.5, ○: 1.0, ◇: 1.5, □: 2.0

図 1 にグラフト量に対する含水量の変化を示す。図 1 より、含水量はグラフト重合時の AA 濃度が低いほど低グラフト量で上昇した。ラジカル重合の反応速度式から、重合速度はモノマー濃度とともに増大し、モノマー濃度が高いほど長いグ

Effect of photografting on adhesive properties of acrylic acid-grafted polypropylene plates
with enzymatically modified chitosan solutions

Yuki NAOHARA and Kazunori YAMADA

Table 1 Adhesion of PP-g-PAA plates with different reference solutions.

Reference solution	Reaction time (min)	Grafted amount ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)	Adhesive strength (kPa)
Chitosan solution containing dopamine and tyrosinase	45	20	substrate breaking
Chitosan solution containing dopamine and tyrosinase	45	Ungrafted	43
Chitosan solution containing dopamine	0	20	992
Chitosan solution containing tyrosinase	0	20	1005
Chitosan solution containing tyrosinase	45	20	1048
Chitosan solution	0	20	848
Chitosan solution	0	Ungrafted	38
Mixture of dopamine and tyrosinase	45	20	350
Mixture of dopamine and tyrosinase	0	20	369

The overlapped PP-g-PAA plates were held at 25°C. Concentration of each component: Amino group concentration of chitosan = 30mM; dopamine = 10mM; tyrosinase = 60U/cm³.

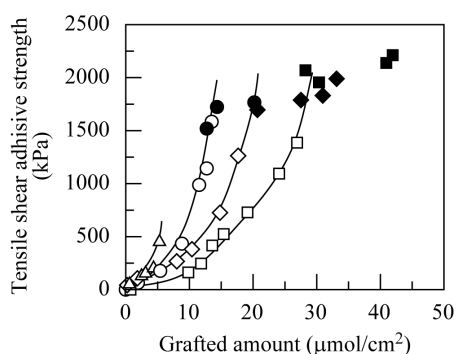


Figure 2 Changes in tensile shear adhesive strength of the PP-g-PAA plates coated with enzymatically modified chitosan. Overlapped plates were held in air at room temperature for 24 hr and subsequently at 30°C for 24 hr. Monomer concentration (M) - $\triangle$: 0.5, $\circ$, $\bullet$: 1.0, $\diamond$, $\blacklozenge$: 1.5, $\square$, $\blacksquare$: 2.0 (failure; open: cohesive failure, shaded: substrate breaking)

ラフト鎖が形成すると考えられる. このことから, 低モノマー濃度で短い PAA グラフト鎖が形成するほど含水性の高いグラフト層が形成すると考えられる.

図2にAAのグラフト量に対するせん断引張り強度の変化を示す. 図2より, 酵素反応によって改質したキトサン溶液を用いて接合した PP-g-PAA 板のせん断引張り強度はグラフト重合時の AA 濃度が低いほど低グラフト量で上昇し, 高グラフト量では基質破壊が観察された. これは, 図1に示すように AA 濃度が低いほど含水性が高く, 短いグラフト鎖から成るグラフト層が形成されたことで, 酵素反応によって改質したキトサン溶液が PAA グラフト層中に浸透しやすくなり, PAA グラフト鎖とキノンの反応性が高くなったためと考えられる.

酵素反応がキトサン溶液におよぼす効果を表1に示す各対象溶液を用いて接合した PP-g-PAA 板のせん断引張り強度から検討した. その結果,

ドーパミンとチロシナーゼを含むキトサン溶液を用いた PP-g-PAA 板の接合では基質破壊が起こるほどのせん断引張り強度が得られたのに対して, ドーパミンまたはチロシナーゼを含まない条件, キトサン溶液を含まない条件, 未処理の PP 板を被着体とした条件におけるせん断引張り強度はそれぞれ約 1000kPa, 350kPa, 40kPa であり, 基質破壊は観察されなかった. これらの結果から, チロシナーゼの酵素反応によるドーパミンからのキノ形成, PP 板に AA を光グラフト重合することによる PAA グラフト層の形成, キトサンの存在による粘性の上昇の3つの効果により, 図2に示すようにグラフト量の増加とともにせん断引張り強度が上昇したと考えられる.

【結論】

チロシナーゼの酵素反応により改質したキトサン溶液により PP-g-PAA 板を接合したところ, PE 板よりも力学的強度に優れた PP 板を基質として用いた場合でも高グラフト量では基質破壊が起こるほどの強度が得られた.

また, 光グラフト重合時の AA 濃度が低いほど短いグラフト鎖が形成され, 酵素反応によって改質したキトサン溶液がグラフト層中に浸透しやすくなり, PAA グラフト鎖とキノンの反応性が高くなったことで, より低グラフト量でせん断引張り強度が上昇することが明らかとなった.

【参考文献】

- 1) K. Yamada, T. Aoki, N. Ikeda, M. Hirata, Y. Hata, K. Higashida, Y. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 2723 (2008)
- 2) K. Noto, S. Matsumoto, Y. Takahashi, M. Hirata, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 3963 (2009)