

光グラフト重合法によって表面改質した超高分子量ポリエチレン板の接着と破断面の解析

日大生産工（院） ○吉田 遼花
日大生産工 山田 和典

【緒論】

エンジニアプラスチックのひとつである超高分子量ポリエチレン (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE) は耐衝撃性や耐摩耗性に優れる一方で、表面が疎水性であるため、接着性に乏しい。その表面改質方法としてプラズマ処理、グラフト重合、コロナ放電などがあるが、本研究では比較的低エネルギーで改質効果が表面に限定できるという点で光グラフト重合法によってUHMWPE板を表面改質した。また、グラフト化UHMWPE板を代表的な水溶性高分子であるポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol, PVA) の水溶液で接着させ、接着強度をぬれ性、表面組成、含水性などの表面特性と関連づけて考察した。さらに、X線光電子分光法(XPS)によって破断面を表面分析し、接着強度と破断面の位置との関係性を評価した。

【実験】

＜光グラフト重合と表面改質の評価＞

増感剤であるベンゾフェノン塗布したUHMWPE(分子量: $1 \sim 6 \times 10^6$ g/mol, 結晶化度: 49.5%)板を1.0~2.0Mのメタクリル酸(MAA)またはアクリル酸(AA)水溶液に浸漬させ、60°Cで高圧水銀灯から紫外線を照射することで光グラフト重合し、グラフト重合前後の重量差からグラフト量($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$)を求めた。UHMWPE板の表面改質効果を水に対する接触角 θ から求めた $\cos \theta$ と30°Cでの含水量と n_{water} 値から評価した。また、XPSによる表面分析から強度比O1s/C1sを求めグラフト鎖による被覆を評価した。

＜接着強度測定と破断面の解析＞

幅12mmのグラフト化UHMWPE板にPVA水溶液を塗布し、接着面積が $12 \times 12 \text{ mm}^2$ になるように重ね合わせて接着させ、PVAの濃度や重合度、硬化時の温度や荷重が接着強度に及ぼす効果を検討した。接着強度はせん断速度3.0mm/sで得られたせん断強度を接着面積で割ることで算出した。さらに、XPSによって接着強度測定後の破断面のC1s、O1sおよびF1sのスペクトル

を8kV、20mAで測定し、さらにトリフルオロ無水酢酸(TFAA)で処理した後の破断面のスペクトルを測定した。

【結果および考察】

MAAとAAのグラフト量は照射時間とともに増加したが、照射時間を長くするとホモポリマーの形成によって媒体の粘性が増加したため、グラフト量の増加は緩やかになった。また、モノマー濃度が高いほど高グラフト量の試料が得られた。

MAAグラフト化UHMWPE(UHMWPE-g-PMAA)板の水に対するぬれ性はモノマー濃度に関わらずグラフト量の増加とともに上昇し、強度比O1s/C1sが一定となったグラフト量で一定となった。一方、AAグラフト化UHMWPE(UHMWPE-g-PAA)板のぬれ性はグラフト量の増加とともに上昇した後、徐々に低下した。これは、カルボキシ基間での水素結合によるPAAグラフト鎖の凝集によると考えられる。

UHMWPE-g-PMAA板のグラフト量に対する含水量の変化を図1に示す。含水量はグラフト量の増加とともに上昇し、グラフト重合時のモノマー濃度が低いほど低グラフト量で上昇した。このような傾向は異なるモノマー濃度で調製したUHMWPE-g-PAA板においても観察され、これらの結果から、グラフト重合の基質内部への進行はモノマー濃度に依存しないといえる。また、ラジカル重合の速度論からモノマー濃度が低いほど短いグラフト鎖が形成するので、低モノマー濃度で形成した短いグラフト鎖からなるグラフト層の方が高い含水性を示すことがわかった。

また、2.0Mで調製したグラフト量 $40 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ のUHMWPE-g-PMAA板で接着強度に影響を及ぼす因子の効果を検討した結果、接着強度はPVA濃度、PVAの重合度または荷重が高いほど上昇したが、硬化温度では60°Cで最大となった。これは硬化温度が60°Cを超えると、PVA水溶液の溶媒である水の蒸発が速く、PVA

Adhesion of ultra-high molecular weight polyethylene plates surface-modified
by photografting technique and analysis of their failed surfaces

Haruka YOSHIDA and Kazunori YAMADA

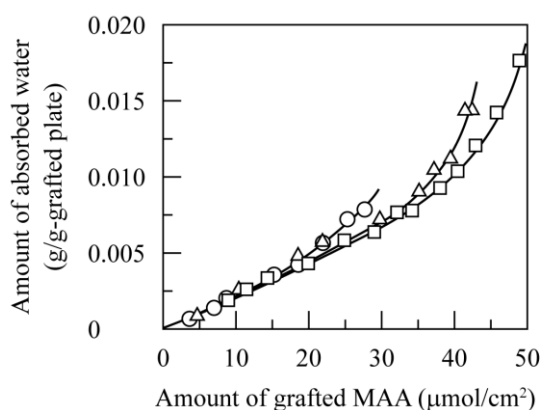


Fig. 1 Changes in the amount of absorbed water with the grafted amount for UHMWPE-g-PMAA plates prepared in aqueous MAA solutions of 1.0 (○), 1.5 (△), and 2.0 (□) M at 60°C.

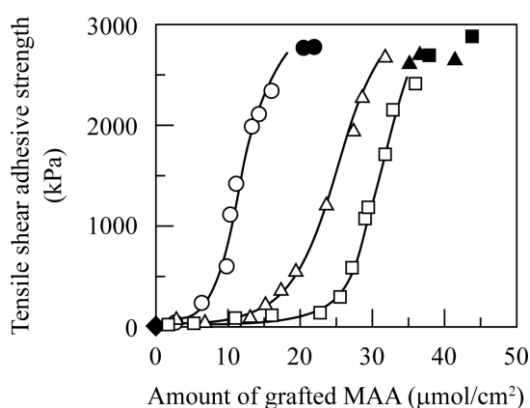


Fig. 2 Changes in the tensile shear adhesive strength with the grafted amount for UHMWPE-g-PMAA plates prepared in aqueous MAA solutions of 1.0 (○, ●), 1.5 (△, ▲), and 2.0 (□, ■) M at 60°C.

Failure- open: cohesive failure, shaded: substrate breaking

水溶液のグラフト層内への浸透が抑えられたためと考えられる。そこで、上記の結果をもとに、UHMWPE-g-PMAAとUHMWPE-g-PAA板を濃度10wt%、重合度3500のPVA水溶液で接着し、0.5kg/cm²の荷重下60°Cで硬化させた。UHMWPE-g-PMAA板でのグラフト量に対する接着強度の変化を図2に示す。接着強度はグラフト量とともに上昇し、グラフト重合時のモノマー濃度が低いほど低グラフト量で破断した。図1の結果と合わせると、短いグラフト鎖からなるグラフト層は高い含水性を示すので、PVA水溶液が浸透しやすいと考えられる。また、高グラフト量ではグラフト鎖中のカルボキシ基とPVA鎖中のヒドロキシ基間での水素結合やグラフト鎖とPVA鎖の絡まりが効果的に作用したことによって基質破壊が観察された。これは接着強度が基質の極限強度を超えたことを

示す。さらに、メタクリルアミド(MAAm)やメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(HEMA)などの他の親水性モノマーをグラフト重合したUHMWPE板で接着強度を検討した結果、MAAmグラフト化UHMWPE板は高いぬれ性を示し、またHEMAグラフト化UHMWPE板は高い含水性を示したが、高グラフト量においても基質破壊するほどの接着強度は得られなかった。このことから、接着強度を上昇させる要因としてぬれ性や含水性だけでなくグラフト鎖の長さや官能基の種類などが関与すると考えられる。さらに、UHMWPE-g-PMAAとUHMWPE-g-PAA板でのTFAAで処理した破断面のC1s、O1sおよびF1sのスペクトルを測定した結果、基質表面がグラフト鎖で完全に被覆していない試料では、一方の破断面からのみPVA鎖の存在が確認できたので、破断がグラフト鎖とPVA鎖の混在した層と未グラフト層間で起きたと考えられる。グラフト量が増加してUHMWPE板表面をグラフト鎖が被覆すると、高い接着強度が得られ、このような場合両破断面からPVA鎖の存在が確認できたので、破断はPVA水溶液が浸透したグラフト層内で起きたと考えられ、接着強度が上昇するにつれて破断の位置が移行することがわかった。

【結論】

UHMWPE板にMAAやAAを光グラフト重合することでぬれ性や含水性が向上し、PVA水溶液で接着すると、基質破壊が観察された。また、XPSによる破断面分析によって、破断はグラフト鎖とPVA鎖が混在する層と未グラフト層間からPVA水溶液が浸透したグラフト層内へ移行することがわかった。

【参考文献】

- 1) K. Yamada, S. Yamagami, Y. Naohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2614 (2012).
- 2) S. Yamagami, K. Yamada, W. Kanama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 939 (2011).
- 3) K. Yamada, S. Takeda, M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 493 (2007).