

## 光グラフト重合法による超高分子量ポリエチレン板の表面改質と水溶性高分子による接着

日大生産工 (院) ○望月 康平  
日大生産工 山田 和典

## 【緒論】

現在、様々な高分子材料が利用されている中で超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)は、高い強靱性、耐薬品性、耐衝撃性に優れ、汎用性エンジニアリング用樹脂として種々の技術分野での応用が期待されている。しかし、表面が非極性であり、ぬれ性、接着性などの表面特性が乏しいので、応用範囲が限定されている。そこで表面を親水性に改質することでそれらの問題を解決し、接着性を向上することを目的とする。本研究では、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 UHMWPE 板の表面を親水化させ、含水量、水に対するぬれ性、表面組成を考察する。材料表面を高分子薄膜で被覆することは表面の保護やぬれ性の向上のみならず、異種材料の接着・接合の観点からも重要な技術である [1]。そこで現在一般的に使われている接着剤は有機溶媒を用いたものが多く環境負荷や人体への影響が懸念されているため、本研究では水性で環境負荷の問題がなく、グラフト化 UHMWPE 板への接着が効果的と考えられるポリビニルアルコール(PVA)を用いて接着しせん断引張り強度を考察する。

## 【実験】

## ＜光グラフト重合＞

UHMWPE 板(長さ 35mm, 幅 24mm, 厚さ 1.0mm, 密度  $0.924\text{g/cm}^3$ , 結晶化度 49.5%)に増感剤であるベンゾフェノン塗布した後、反応温度  $50\sim 70^\circ\text{C}$  で紫外線を照射することにより濃度  $1.0\sim 2.0\text{M}$  で MAA と AA を光グラフト重合した。

## ＜含水量測定＞

$30^\circ\text{C}$  の純水中にグラフト化 UHMWPE 板を 24 時間浸漬させ、含水後のグラフト化 UHMWPE 板との重量差から含水量を求めた。

## ＜接触角測定＞

$25^\circ\text{C}$  の飽和水蒸気で満たしたセル内でグラフト化 UHMWPE 板表面にマイクロシリンジで純水

を滴下し、水に対する接触角 $\theta$ を測定することによりぬれ性を評価した。

## ＜表面組成＞

X 線光電子分光法(XPS)で測定された板の C1s と O1s の内殻スペクトルのピーク面積から強度比 O1s/C1s を求めた。

## ＜接着強度測定＞

長さ 30mm, 幅 12mm のグラフト量が等しいグラフト化 UHMWPE 板に異なる濃度の PVA(重合度:3500)水溶液を接着面積が  $1.2\times 1.2\text{cm}^2$  になるように塗布し、重ね合わせた。その後温度  $60^\circ\text{C}$  で荷重  $0.50\text{kg/cm}^2$  をかけて 24 時間加熱加圧し、PVA 水溶液を硬化させた後せん断速度  $3.0\text{mm/s}$  でせん断引張り強度を測定した。

## 【結果及び考察】

UHMWPE 板への MAA と AA のグラフト量は時間経過とともに上昇した後緩やかとなり、AA グラフト量は MAA グラフト量より低かった。これはメチル基をもつ MAA が AA より UHMWPE 板に対して親和性が高いためと考えられる。また、低温でグラフト重合するほど短時間で高グラフト量を得られた。

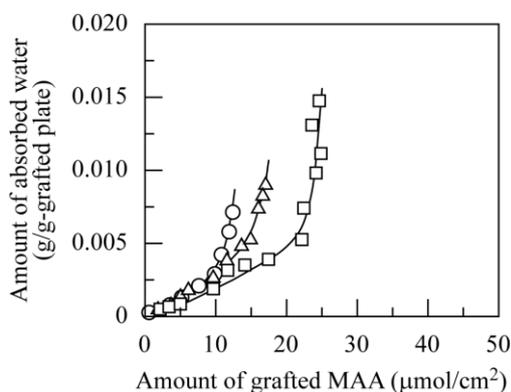
グラフト重合したことから UHMWPE 板の表面に PMAA や PAA が被覆したことが考えられるので、強度比 O1s/C1s とぬれ性を評価した。UHMWPE-g-PMAA 板の強度比 O1s/C1s と  $\cos \theta$  は、グラフト量の上昇に伴い上昇した後一定となった。重合時の温度が低いほど低グラフト量で上昇した。これは強度比が一定となったグラフト量以上で UHMWPE 板表面がグラフト層で完全に覆われたことを示す。また、重合時の温度に依存性が見られたのはポリマーのガラス転移温度から、グラフト鎖のカルボキシル基濃度が原因と考えられる。また、強度比が一定となったグラフト量で  $\cos \theta$  が一定となった。これは UHMWPE-g-PMAA 板表面のぬれ性が表面組成によって決定されることを意味する。一方、UHMWPE-g-

Surface Modification of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Plates by Photografting and Their Adhesion with a Water-soluble Polymer

Kouhei MOCHIZUKI and Kazunori YAMADA

PAA 板の O1s/C1s がグラフト量の上昇に伴い上昇した後一定になったにもかかわらず、 $\cos \theta$  はグラフト量の上昇に伴い上昇した後徐々に低下した。これは形成した PAA グラフト鎖中のカルボキシル基間での水素結合による PAA グラフト鎖の凝集によるものと考えられ、AA グラフト化板での特徴である[2, 3]。

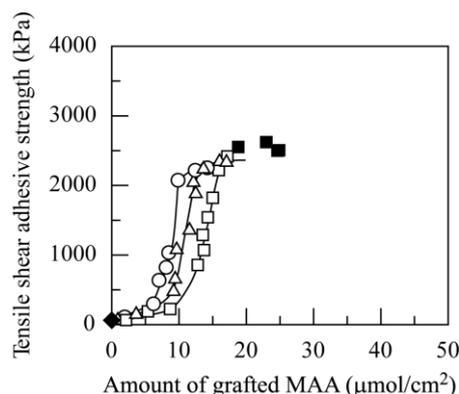
次にグラフト層全体の親水性を評価するため、グラフト化 UHMWPE 板の含水性を評価した。図 1 に MAA グラフト化 UHMWPE (UHMWPE-g-PMAA) 板におけるグラフト量に対する含水量の変化を示す。含水量はグラフト量の上昇に伴い上昇した。また、このとき含水量はグラフト重合時の温度が低いほど低グラフト量で上昇し、重合温度依存性を示した。AA 酸グラフト化 UHMWPE (UHMWPE-g-PAA) 板においても同様な重合温度依存性が見られたが UHMWPE-g-PMAA より高い含水率が得られた。これは、グラフト重合の位置や層内の組成が問題となる。また、メチル基をもたない PAA がより高い親水性をもつということも一つの要因と考えられる。



**Fig. 1** Changes in the amount of absorbed water with the grafted amount for UHMWPE-g-PMAA plates prepared at the grafting temperatures of 50 (○), 60 (△), and 70 (□) °C.

グラフト化 UHMWPE を濃度 10wt% の PVA (重合度 3500) 水溶液を用いて接着し、接着強度を検討した。図 2 にグラフト量に対するせん断引張強度の変化を示す。接着強度はグラフト量の上昇に伴い上昇した。そして、70°C でグラフト重合するとグラフト量  $17\mu\text{mol}/\text{cm}^2$  以上で基質破壊した(図 2 中の■印)。また、接着強度は重合時の温度依存性を示し、グラフト重合時の温度が低いほど低グラフト量で上昇した。これは低温でグラフト重合することで、グラフト層がより表面に限定さ

れ、PVA 水溶液が浸透しやすくなったためと考えられる。しかし、UHMWPE-g-PAA では UHMWPE-g-PMAA ほど明確な温度依存性が見られなかった。接着強度が増加する要因として、PVA 水溶液を用いると PVA 鎖と PMAA グラフト鎖や PAA グラフト鎖との絡み合いや-OH 基と-COOH 基間の水素結合形成が起こりやすいことが考えられる。またこれらの要因は PVA 濃度が高いほど顕著であると考えられる。



**Fig. 2** Changes in tensile shear adhesive strength with the grafted amount for UHMWPE-g-PMAA plates. Grafting temperature (°C) -○:50, △:60, □, ■:70.

#### 【結論】

MAA や AA を光グラフト重合することによって UHMWPE 板の表面組成は変化し、強度比 O1s/C1s が上昇するに伴い水に対するぬれ性が向上した。また、UHMWPE 板表面にグラフト層が形成すると含水性をもち、グラフト重合時の温度が低いほど高い含水性が得られ、表面を改質することができた。このことから、汎用水性接着剤として PVA 水溶液を用いて接着強度を上昇させることができ、高グラフト量では基質破壊を起こすほどの強度が得られることが明らかとなった。以上から UHMWPE 板に対して光グラフト重合法による表面改質が水溶性高分子による接着に有効である。

#### 【参考文献】

- [1] 越智光一, 表面解析・改質の化学, 第 1 章, 日刊工業新聞社 (2003).
- [2] K. Yamada, H. Tsutaya, S. Tatekawa, M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1065 (1992).
- [3] S. Yamagami, W. Kanama, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 939 (2011).