

超高分子量ポリエチレン板へのメタクリル酸の光グラフト重合と接着性の向上

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。その際、モノマーであるメタクリル酸 (methacrylic acid, MAA) 濃度、重合温度、開始剤であるベンゾフェノン (benzophenone, BP) 濃度を変化させて光グラフト重合を行った。さらに、MAA グラフト化 UHMWPE (UHMWPE-g-PMAA) 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、含水性などの表面特性と関連づけて考察した。そして、PVA水溶液による接着におけるグラフト重合の最適な条件を探索した。

【実験】

<光グラフト重合と表面改質の評価>

0.50~1.50w/v%に調製したベンゾフェノン溶液に浸漬し、溶媒であるアセトンを蒸発することで増感剤であるベンゾフェノンを塗布したUHMWPE(分子量: $1\sim 6 \times 10^6$ g/mol, 結晶化度: 49.5%)板を0.5~2.0Mのメタクリル酸(MAA)水溶液に浸漬させ、50~70°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での含水量から評価した。

<モノマー消費速度の算出>

グラフト重合後に反応溶液を中に水酸化ナトリウムを滴下することで、ホモポリマーをナトリウム塩として沈殿させ、貧溶媒であるメタノールで十分に洗浄した後、50°Cで乾燥させた。

乾燥後、ホモポリマーの量をナトリウム塩として算出し、グラフト重合によって消費されたモノマー濃度とホモポリマーの形成によって消費されたモノマー濃度を求めた。

<接着強度測定>

幅12mmのUHMWPE-g-PMAA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。

【結果および考察】

グラフト量は照射時間とともに増加し、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、モノマー濃度や重合温度が高いほど、またBPの濃度が低いほど同照射時間で高グラフト量の試料が得られた。

UHMWPE-g-PMAA板の水に対するぬれ性はグラフト量の増加とともに上昇した後一定になった。モノマー濃度や重合温度が低いほどより低グラフト量で高いぬれ性を示した。しかし、BP濃度を変化してもぬれ性に依存性は見られなかった。含水量はグラフト量の増加とともに増加し、モノマー濃度や重合温度が低いほど、またBP濃度が高いほどより低グラフト量で高い値を示した。

グラフト鎖の形成によるモノマーの消費速度はモノマー濃度や重合温度が低いほど小さくなった。ぬれ性および含水性の結果と合わせると、モノマー濃度や重合温度が低いほどより短いグラフト鎖が基質表面に限定して形成するので、グラフト層内のカルボキシ基の密度が大きくなることで高いぬれ性および含水性を示したと考えられる。一方、モノマー消費速度のBP濃度に対する顕著な依存性は観察されなかったことから、BP濃度が高いほどより短いグラフト鎖が形成すると考えられる。このことか

Photografting of methacrylic acid onto ultra-high molecular weight polyethylene plates and enhancement of their adhesive properties

Haruka YOSHIDA and Kazunori YAMADA

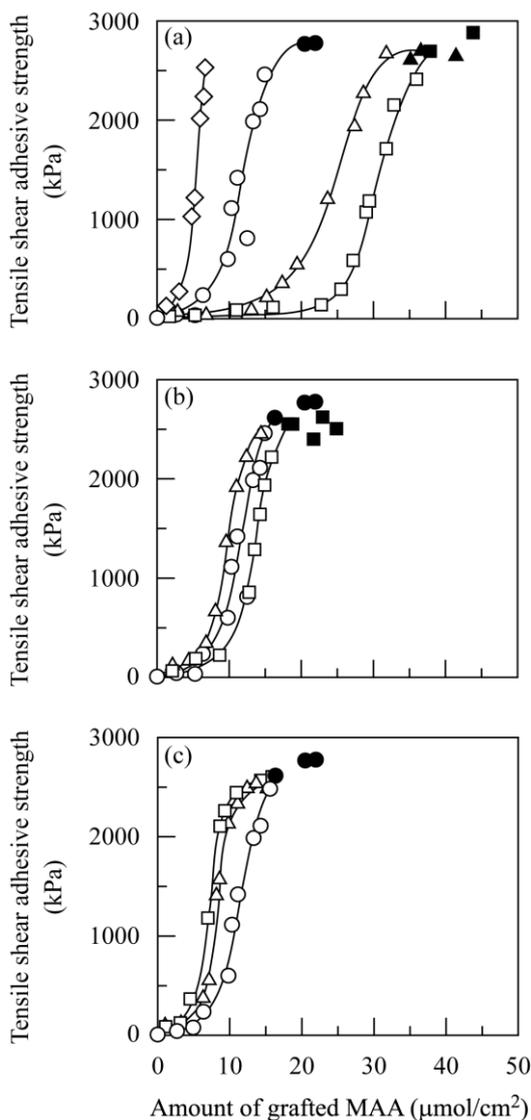


Figure 1 Changes in the tensile shear adhesive strength with the grafted amount for UHMWPE-g-PMAA plates. (a) Monomer concentration; 0.5 (◇), 1.0 (○, ●), 1.5 (△, ▲), and 2.0 (□, ■) M at 60°C and [BP]=0.5 w/v%. (b) Grafting temperature; 50 (△), 60 (○, ●), and 70 (□, ■)°C at 1.0 M and 0.5 w/v%. (c) BP concentration; 0.5 (○, ●), 1.0 (△, ▲), and 1.5 (□, ■) w/v% at 1.0 M and 60°C.

Failure- open: cohesive failure, shaded: substrate breaking

ら、ぬれ性はグラフト鎖の長さに関わらずグラフト層中のカルボキシ基の密度に依存し、含水性はさらにグラフト鎖の長さにも影響されると考えられる。

また、BP 濃度 0.5w/v% で BP を塗布した UHMWPE 板に 2.0M、60°C で MAA をグラフト重合したグラフト量 $40\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 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 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 板を濃度 10wt%、重合度 3500 の PVA 水溶液で接着し、 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ の荷重下 60°C で硬化させた。各グラフト重合条件でのグラフト量に対する接着強度の変化を図に示す。接着強度はグラフト量の増加とともに増加し、モノマー濃度や重合温度が低い、また BP 濃度が高いほどぬれ性や含水性の効果により低グラフト量で接着強度が上昇した。モノマー濃度や重合温度を高く、BP 濃度を低くすると高グラフト量の試料が得られるため、接着強度が基質の極限強度を超えて基質破壊が観察された。これは、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するほどの強度が得られたと考えられる。

【結論】

グラフト重合時のモノマー濃度、重合温度およびBP濃度を変化させてMAAをグラフト重合することでぬれ性および含水性が向上した。また、PVA水溶液での接着により、接着強度はグラフト量の増加とともに上昇し、高グラフト量では基質破壊するほどの強度が得られた。短いグラフト鎖を形成させることおよびグラフト鎖を基質表面へ限定して形成することが接着強度の上昇に効果を及ぼすことがわかった。グラフト重合時の条件結果を総合的に評価すると、濃度0.5w/v%でBPを塗布したUHMWPE板にモノマー濃度1.0M、重合温度60°CでMAAをグラフト重合したUHMWPE-g-PMAA板が決定したPVAによる接着条件において最も低グラフト量で基質破壊した。

【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).