

プラズマ前処理と光グラフト重合によって表面改質した
ポリテトラフルオロエチレン板の接着性の向上

日大生産工(院) ○城真里枝

日大生産工 木村悠二, 山田和典

【緒論】

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の表面は疎水性で化学的に安定であるが、接着性が乏しいため表面改質を行う必要がある。表面改質法の1つとして紫外線照射による光グラフト重合があり、高分子材料の表面への親水性モノマーのグラフト重合が報告されている[1,2]。しかし、紫外線はエネルギーが低いため、PTFEの表面を効果的に改質することができない。そこで、本研究ではPTFE板表面を酸素プラズマ処理した後、光グラフト重合を行い、接着性の向上を含水性、ぬれ性および表面分析の結果と関連づけて評価した。

【実験および測定方法】

厚さ0.5mmのPTFE板を出力200W、内圧0.05torr(6.67Pa)で10～180秒間プラズマ処理した後、30分間酸素雰囲気下に保存した。プラズマ処理したPTFE板を0.50g/100cm³のベンゾフェノン(BP)アセトン溶液に浸漬し、アセトンを蒸発させることでPTFE表面に増感剤であるBPを塗布した。1.0～2.0Mのメタクリル酸(MAA)水溶液にプラズマ処理したPTFE板を浸漬させた。400Wで高圧水銀灯からの紫外線を照射して60℃で光グラフト重合を行い、グラフト前後の重量差からグラフト量を求めた。

含水量は30℃の純水に24時間浸漬した際の重量増加から算出した。25℃での水に対する接触角 θ を測定し $\cos \theta$ からぬれ性を評価した。また、8kV、20mAでMgK α 線をX線源としてグラフト化PTFE板のC1s、O1sとF1sスペクトルを測定し、強度比O1s/C1sとF1s/C1s値からグラフト鎖によるPTFE表面の被覆を評価した。

接着面積が1.2×1.2cm²になるようにグラフト化PTFE板に市販の2液型エポキシ系樹脂接着剤を塗布し、荷重0.5kg/cm²、硬化温度60℃

で24時間加熱圧着した後、3.0mm/sでのせん断応力を測定することで接着強度を算出した。

【結果および考察】

プラズマ処理時間を変化させ、グラフト重合時のモノマー濃度を2.0Mとしたときの紫外線照射時間に対するグラフト量を図1に示す。グラフト量は照射時間とともに増加し、プラズマ処理時間が長いほど、また、モノマー濃度が高いほど高グラフト量が得られた。さらに、120秒間プラズマ処理した後、モノマー濃度1.0Mで120分、光グラフト重合を行うとグラフト量が9.98 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ であったのに対して、プラズマ処理を行わずに光グラフト重合を行うと0.15 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ となったので、PTFE板へのプラズマ処理がMAAの光グラフト重合に有効であることがわかった。

含水性はともに、グラフト量とともに増加し、モノマー濃度が低いほど低グラフト量で増加したが、プラズマ処理時間への顕著な依存性は観察されなかった。また、プラズマ処理時間を120秒とし、グラフト重合時のモノマー濃度を変化させたときのグラフト量に対する $\cos \theta$ を図2に示す。 $\cos \theta$ はグラフト量とともに増加した後一定となり、ぬれ性は向上したことがわかった。さらに、 $\cos \theta$ 値は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、高い一定値を示した。これは、モノマー濃度が低いほどグラフト重合が基質表面に限定されたことを示す。ここで、ぬれ性と120秒間のプラズマ処理後にモノマー濃度1.0Mで作製した試料のXPS分析の結果を比較すると、グラフト量に対してO1s/C1sが上昇するとともにF1s/C1sは低下し、ぬれ性が一定となる0.4 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ で一定となり、このことから、ぬれ性が一定となるグラフト量でPTFE板の表面がグラフト鎖で

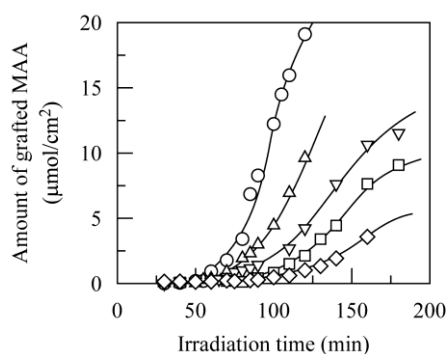


Figure 1 Photografting of MAA onto the PTFE plates at 2.0 M after oxygen plasma treatment for 10 (◇), 30 (□), 60 (▽), 120 (△), and 180 (○) s at 0.05 torr.

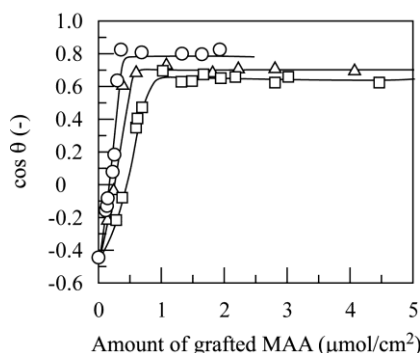


Figure 2 Water wettability of the grafted PTFE plates prepared at 1.0 (○), 1.5 (△), and 2.0 (□) M after plasma treatment for 120 s.

覆われると考えられる。また、プラズマ処理時間を変化させ、グラフト重合時のモノマー濃度を一定として作成した試料のぬれ性はプラズマ処理時間が短いほど低グラフト量で上昇し、高い一定値を示した。これは、プラズマ処理時間が短いほど処理深さがより浅くなり、グラフト重合が基質表面に限定されたことを示す。

次に、グラフト化PTFE板の接着性を評価した。プラズマ処理時間を変化させ、モノマー濃度を2.0Mとして光グラフト重合を行った際のグラフト量に対する接着強度の変化を図3に示す。接着強度はグラフト量とともに増加し、プラズマ処理時間が短いほど処理深さが浅く、グラフト重合がより基質表面に限定されるため、低グラフト量で基質破壊した。また、プラズマ処理時間を一定としてモノマー濃度を変化させると、モノマー濃度が高いほど低グラフト量で基質破壊した。図1より、グラフト重合速度から、グラフト重合時のモノマー濃度が高いほど長いグラフト鎖を形成するため、接着強度のモノマー濃度依存性において、グラフト鎖が長いほど接着強度が高くなると考えられる。

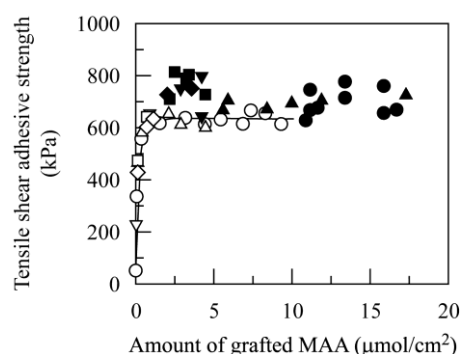


Figure 3 Changes in the tensile shear adhesive strength with the grafted amount for the grafted PTFE plates prepared at 2.0 M after plasma treatment for 10 (◇, ◆), 30 (□, ■), 60 (▽, ▼), 120 (△, ▲), and 180 (○, ●) s. Failure: open, cohesive strength; shaded, substrate breaking

さらに、プラズマ処理による表面改質効果をぬれ性と接着性で比較すると、ぬれ性、接着性はプラズマ処理時間とともに増加したが、基質破壊するほどの接着強度は得られなかった。また、高分子材料へのプラズマ処理の改質効果の退行に関する報告例があり[3]、これらのことからPTFEへのプラズマ処理と光グラフト重合の併用による表面改質法の方が効果的であることが明らかとなった。

【結論】

本研究では、PTFE表面をプラズマ処理した後に光グラフト重合を行い、接着性の向上を評価した。グラフト量はプラズマ処理時間が長いほど、また、グラフト重合時のモノマー濃度が高いほど増加し、PTFE板にプラズマ処理を行うことで光グラフト重合が可能となり、含水性や接触角とともに接着強度も向上することがわかった。さらに、プラズマ処理時間が短いほど、また、モノマー濃度が高いほど低グラフト量で基質破壊するほどの接着強度が得られた。PTFEは化学的に安定な高分子材料なので、接着性の向上により更なる応用が期待できる。

【参考文献】

- 1) K. Yamada, S. Yamagami, Y. Naohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2614-2625 (2012)
- 2) H. Yoshida, K. Mochiduki, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, #40133 (2014)
- 3) T. Vrlinic, D. Minique, M. Mozetic, A. Vesel, J. Kovac, A. Coudreuse, G. Legeay, F. P. Epailard, *J. Colloid Interface Sci.*, **362**, 300-310 (2011)