

グラフト化ポリテトラフルオロエチレン板の接着性への
プラズマ処理と光グラフト重合条件の影響

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)は疎水性高分子材料で化学的に安定性が高いが, 他の物質との相互作用が低く利用範囲が制限されており, 利用範囲を広げるためには表面改質を行う必要がある. 改質方法のひとつとして紫外線を利用した光グラフト重合が挙げられ, バルク特性を損なうことなくグラフト鎖の性質を付与することができるので, 汎用高分子材料への表面改質法として研究が報告されている[1,2]. しかし, 光グラフト重合ではPTFEへの効果的な表面改質を行うことができないので, 本研究ではPTFE板にプラズマ前処理を行った後にメタクリル酸(MAA)を光グラフト重合し, 接着性の向上を含水性, ぬれ性および表面分析と関連付けて評価した.

【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)で発生させた酸素プラズマで10～180秒処理した. プラズマ処理したPTFE板を0.0275Mのベンゾフェノン(BP)のアセトン溶液に浸漬させ, アセトンを蒸発させることでBPを塗布した. その後, PTFE板を1.0～2.0Mに調整したMAA水溶液へ浸漬させた. 40～70℃で400Wの高圧水銀灯から発する紫外線を照射することで光グラフト重合し, 光グラフト重合前後の重量差からグラフト量を算出した. また, 光グラフト重合後のPTFE板を30℃の純水中で24時間以上浸漬させ, 含水前後の重量差から含水量を求めた.

グラフト化PTFE板の水に対する接触角から $\cos \theta$ 値を算出し, 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の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 $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$ となるようにグラフト量の等しいグラフト化PTFE板に市販の2液

型エポキシ樹脂系接着剤を塗布して重ね合わせ, 荷重 0.5 kg/cm^2 , 硬化温度 60°C で24時間硬化した. その後引張せん断速度 3.0 mm/s で引張りせん断応力を測定し, 接着強度を算出した.

【結果および考察】PTFE板を10～180秒間プラズマ処理した後, モノマー濃度を1.0～2.0Mとして40～70℃で光グラフト重合した結果, グラフト量は紫外線照射時間とともに増加した. またプラズマ処理時間が長いほど, 光グラフト重合時のモノマー濃度や温度が高いほど高グラフト量が得られた. 含水量はグラフト量とともに増加し, プラズマ処理時間が短いまたはモノマー濃度や重合温度が低いほど低グラフト量で上昇した. プラズマ処理時間が短いとグラフト重合の位置が基質表面に限定し, またより薄いグラフト層がすることでグラフト層中のグラフト鎖の割合が高くなるためと考えられる. また, グラフト重合の位置は光グラフト重合時のモノマー濃度に依存しないので, 短いグラフト鎖が含水性をより高くすると考えられる. さらに, 重合温度が低いほどグラフト鎖の位置が基質表面に限定されるためと考えられる.

ぬれ性はグラフト量とともに上昇した後, 一定となった. また, プラズマ処理時間が短いほど低グラフト量で上昇し, 高いぬれ性を示した. これは, プラズマ処理時間が短いほどグラフト重合が基質表面に限定しているためと考えられる. さらに120秒間のプラズマ処理後, 光グラフト重合時のモノマー濃度を1.0～2.0Mとして 60°C で作製したグラフト化PTFE板のXPS分析を行った. グラフト量とともに強度比O1s/C1s値が増加する一方でF1s/C1s値が減少した. また, $\cos \theta$ 値が一定となるグラフト量 $0.4 \mu\text{mol/cm}^2$ で両強度比が一定となったことから, ぬれ性が一定となるグラフト量でPTFE板表面の組成が一定になることがわかった. また, 光

Effects of conditions of plasma treatment and photografting on adhesive properties
of grafted poly(tetrafluoroethylene) plates

Marie TACHI, Yuji KIMURA and Kazunori YAMADA

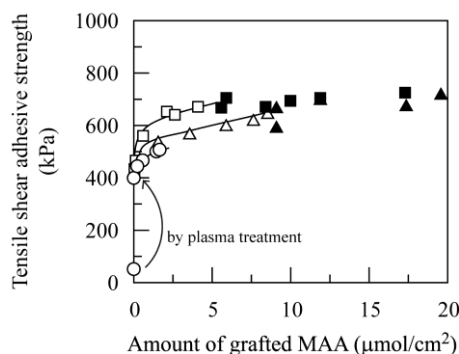


Figure 1 Changes in the tensile shear adhesive strength with the grafted amount for the grafted PTFE plates prepared in monomer solution of 1.0 (○), 1.5 (△, ▲), and 2.0 (□, ■) M at 60°C after plasma treatment for 120 s. Failure: open, cohesive strength; shaded, substrate breaking

グラフト重合時のモノマー濃度や重合温度が低いほどぬれ性は低グラフト量で上昇して高い値を示した。これは含水性と同様にグラフト鎖の長さやグラフト重合の位置が影響していると考えられる。

次にプラズマ処理を120秒間行った後、モノマー濃度を1.0～2.0Mとして60°Cで光グラフト重合した際のグラフト量に対する接着強度の変化を図1に示す。PTFE板の接着強度は120秒間のプラズマ処理後に未処理の値から399.6 kPaまで上昇し、さらにMAAを光グラフト重合するとグラフト量とともに増加した。プラズマ処理で保存時間が長いと形成した酸素含有基が反転して改質された親水性が退行するという報告例があり[3]、また本研究においてプラズマ処理だけでは光グラフト重合を併用したときほどの接着強度は得られなかった。このことから、プラズマ処理と光グラフト重合を併用することでPTFEへより効果的な表面改質をすることができることが明らかとなった。PTFE板の接着強度はプラズマ処理時間が短いほど低グラフト量で上昇して基質が破断した。含水性やぬれ性の傾向から、グラフト層中のグラフト鎖の密度が高く、位置がより基質表面に限定されていることが影響すると考えられる。また、光グラフト重合時のモノマー濃度が高いほど接着強度は低グラフト量で上昇して基質が破断した。モノマー濃度が高いほど長いグラフト鎖で厚いグラフト層を形成するためと考えられるが、モノマー濃度1.0Mでは基質が破断するほどの接着強度は観察されなかった。

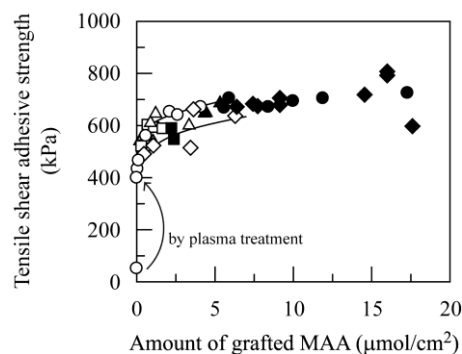


Figure 2 Changes in the tensile shear adhesive strength with the grafted amount for the grafted PTFE plates prepared in a monomer solution of 2.0 M at 40 (□, ■), 50 (△, ▲), 60 (○, ●), and 70 (◇, ◆)°C after plasma treatment for 120 s. Failure: open, cohesive strength; shaded, substrate breaking

次にプラズマ処理を120秒間行った後、モノマー濃度を2.0Mとして40～70°Cで光グラフト重合した際のグラフト量に対する接着強度の変化を図2に示す。接着強度は重合温度が低いほど低グラフト量で上昇し、PTFE板はいずれの重合温度においても破断した。含水性やぬれ性の傾向から重合温度が低いほど長いグラフト鎖が形成することがわかり、位置が基質表面に限定するためと考えられる。

【結論】本研究ではプラズマ処理をしたPTFE板にMAAを光グラフト重合することでPTFE表面を改質し、接着性の向上を目指した。PTFE板にプラズマ処理を行い、MAAを光グラフト重合することでPTFE板表面を親水性に改質することができた。含水量、ぬれ性ともにプラズマ処理時間が短いほど、またモノマー濃度や重合温度が低いほど低グラフト量で上昇し、高い値を示した。接着強度はプラズマ処理時間が短いほど、モノマー濃度が高いほど、もしくは重合温度が低いほど長いグラフト鎖が形成されるため低グラフト量で上昇し、基質破壊した。これらの結果から、PTFEの用途を更に拡大できることが期待できる。

【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)