

メタクリル酸メチルの光グラフト重合によるポリエチレン板の自着性の発現

日大生産工(院) ○風間 悠来
日大生産工 木村 悠二・山田 和典

【緒論】

ポリエチレン(PE)は耐薬品性、衝撃強度および柔軟性等を有しており多岐の用途に用いられている一方、表面自由エネルギーが低いことから他の物質との相互作用が低いという問題がある。この問題を解決するために表面改質が必要であり、現在グラフト重合と接着剤を用いた研究は幅広く行われているが、接着剤を用いない接着に関する研究は少ない[1,2]。そこで本研究では接着剤を使用しない接着である自着性の付与を検討した。メタクリル酸メチル(MMA)を低密度と高密度(LDPEとHDPE)PE板に光グラフト重合し、グラフト鎖の絡まり合いと分子間相互作用を利用して耐水性を有する自着性の評価した。

【実験】

＜グラフト重合と改質効果の評価＞

厚さ1.0mmのLDPE(密度:0.921g/cm³, 結晶化度:47.7%)とHDPE(密度:0.955g/cm³, 結晶化度:68.0%)板を0.5w/v%のベンゾフェノン(BP)アセトン溶液に浸漬し、基質表面にBPを塗布した[3]。70vol%メタノール水溶液を溶媒とした濃度0.75~2.0MのMMA溶液に基質を浸漬させ、40~60°C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を行い、重量増加からグラフト量を算出した。

MMAグラフト化LDPEとHDPE(LDPE-g-PMMAとHDPE-g-PMMA)板の水に対する接触角からぬれ性を評価した。また30°Cの1,4-ジオキサランに浸漬し、LDPE-g-PMMAとHDPE-g-PMMA板の重量増加から1,4-ジオキサラン吸収量を求めた。

＜自着強度と自着強度の耐水性測定＞

LDPE-g-PMMAとHDPE-g-PMMA板を30°Cで24時間1,4-ジオキサランに浸漬させた後、接触面積12×12mm²になるように重ね合わせ、荷重2.0kg/cm²で80°C、24時間加熱加圧し、その後3.0mm/sで引張せん断応力測定することで自着強度を算出した。さらに自着したLDPE-g-PMMA板を純水中に5日間浸漬させ、浸漬前後の

PMMA板を純水中に5日間浸漬させ、浸漬前後の自着強度の変化を評価した。

【結果および考察】

MMA濃度を变化させ光グラフト重合を行った結果、グラフト量は紫外線照射時間の経過とともに上昇し、MMA濃度が高いほど短い時間で高グラフト量が得られた。また、LDPE板でより高グラフト量が得られた。これは、LDPE板のほうが、結晶化度が約20%低いいため、BPが水素を引き抜きやすかったためである。ぬれ性はグラフト量の増加とともに上昇し、MMA濃度が低いほど低グラフト量でぬれ性が上昇することがわかった。このことからMMA濃度が低いほどより基質表面に限定したグラフト鎖の形成ができることが考えられる。各MMA濃度で調製したLDPE-g-PMMA板のグラフト量に対する1,4-ジオキサランの吸収量の変化を図1に示す。グラフト量の増加とともに1,4-ジオキサランの吸収量は増加したが、75μmol/cm²以上で吸収量は減少した。またHDPE-g-PMMA板においても25μmol/cm²以上で吸収量が減少した。1,4-ジオキサランの吸収量の減少は、高グラフト量ではグラフト層内でグラフト鎖が緻密化するためと考えられる。

次に異なるMMA濃度で調製したLDPE-g-PMMA板でのグラフト量に対する自着強度の変化を図2に示す。MMA濃度0.75と1.0Mで調製したLDPE-g-PMMA板では高グラフト量で基質破壊した。自着強度の発現は1,4-ジオキサランによるグラフト層の膨潤のため、グラフト鎖同士の絡み合いが起きやすくなったためと考えられる[2]。このため、1,4-ジオキサランの吸収量が増加している範囲にあるMMA濃度0.75と1.0Mで調製したLDPE-g-PMMA板では、グラフト鎖の相互拡散が起りやすく、グラフト鎖が絡みやすいため基質破壊が起きたと考えられる。さらに、MMA濃度が低いほど、グラフト重合の位置が基質表面に限定されたことから、基質表面のグラフト鎖の密度が高くなりグラフト鎖間の絡み合いが起きや

Enhancement of autohesive properties of polyethylene plates
by photografting of methyl methacrylate

Yuki KAZAMA Yuji KIMURA and Kazunori YAMADA

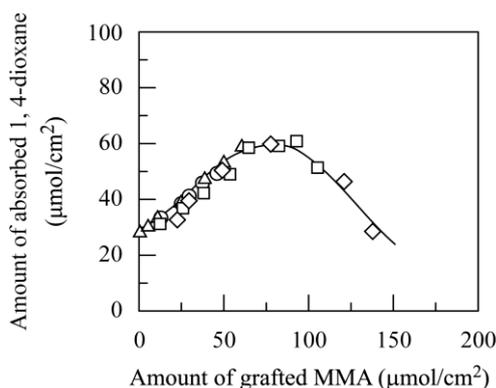


Figure 1 1,4-dioxane-adsorptivity of the LDPE-g-PMMA plates prepared at 0.75 (○), 1.0 (△), 1.5 (□), and 2.0 (◇) M in an aqueous methanol solution of 70 vol% as a solvent at 60°C.

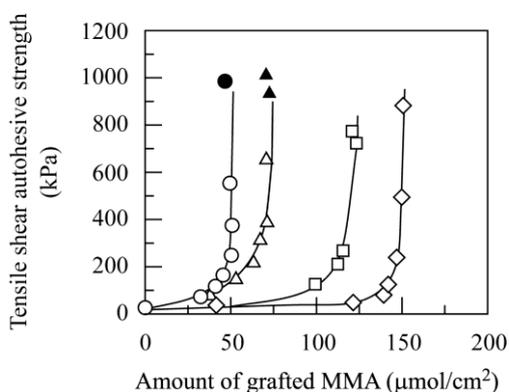


Figure 2 Tensile shear autohesive strength of the LDPE-g-PMMA plates prepared at 0.75 (○,●), 1.0 (△,▲), 1.5 (□), and 2.0 (◇) M at 60°C. Immersion in 1,4-dioxane at 30°C for 24h followed by curing at 80°C under the load of 2.0 kg/cm². Failure: open, cohesive strength: shaded, substrate breaking.

すくなった要因の一つである。HDPE-g-PMMA板ではより表面に限定したグラフト鎖の形成ができるため低グラフト量で自着強度が上昇した。しかし、LDPE板より極限強度が強いため基質破壊は観察されなかったが、1.0Mで調製したHDPE-g-PMMA板では1500kPaと強い自着強度が得られた。

上記のことから、基質表面に限定したグラフト鎖の形成が重要であることがわかったので、MMA濃度1.0Mで重合温度を変化させることで、温度依存性を検討した。ぬれ性から、グラフト重合温度が低いほど短い照射時間でぬれ性が上昇することがわかった。また、自着性強度は、重合温度が上昇するにつれ増加し、60°Cで重合したグラフト量70μmol/cm²のLDPE-g-PMMA板では基質破壊した。重合温度が低いと表面に限定した長いグラフト鎖を形成できるが、グラフト量が少なく十分な自着強度を得ることができなかつたと考えられる。

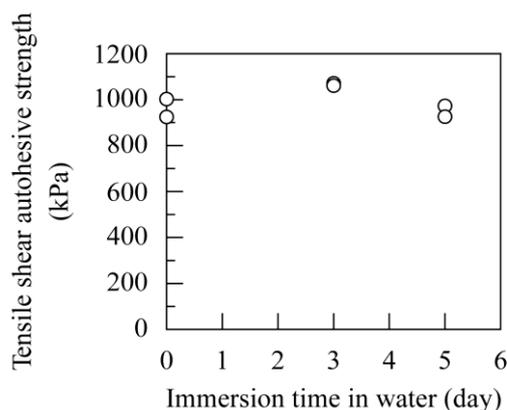


Figure 3 Change in the tensile shear autohesive strength with the immersion time in water for the LDPE-g-PMMA plates. Immersion in 1,4-dioxane at 30°C for 24h followed by curing at 80°C under the load of 2.0 kg/cm².

MMA濃度1.0Mで調製したグラフト量70 μmol/cm²のLDPE-g-PMMA板では基質破壊することがわかったので、自着強度の耐水性の検討を行った。その際の純水に浸漬した時間に対する自着強度の変化を図3に示す。自着させたLDPE-g-PMMA板を純水中に5日間浸漬させても基質破壊が起きた。これは、水の吸収量が少なくグラフト層が膨潤しにいたため自着強度を保てたと考えられる。

【結論】

LDPEとHDPE板にMMAをグラフト重合することでぬれ性が向上したことから極性基を持つMMAを導入することができた。また、1,4-ジオキサンの吸収量は、グラフト層が緻密化するため高グラフト量で吸収量が低下していくことがわかった。このことから、強い自着強度を得るには表面に限定した密度が高くまた、相互拡散が高いグラフト鎖の形成が必要であることがわかった。さらに、自着したLDPE-g-PMMA板を純水に浸漬させても基質破壊したことから、LDPE板にMMAをグラフト重合することで耐水性を有した自着性を付与することができた。

【参考文献】

- 1) M. Pasucal, O. Calvo, L. S. Nacher, M. A. Bonet, D. G. Sanoguera, R. Balart, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2971-2977 (2009).
- 2) K. Yamada, J. Kimura, M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2244-2252 (2003).
- 3) H. Wang, H. R. Brown, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **42**, 253-262 (2004).