

異なる条件でプラズマ処理したポリテトラフルオロエチレン板の 光グラフト重合による表面改質と接着性の向上

日大生産工(院) ○清川英将

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)は耐薬品性や耐熱性などに優れている. その一方で接着性に乏しいため, 利用範囲が限定されている[1]. このため, バルクの性質を保持したまま接着性の向上を図ることにより用途の拡大が期待できる. そこで本研究では酸素プラズマ前処理を施した後, 親水性モノマーをPTFE板に光グラフト重合することでPTFE板の表面改質を行い, 接着性の結果を含水性やぬれ性, XPSによる表面分析と関連づけて評価した.

【実験および測定方法】

〈プラズマ処理及び光グラフト重合〉

長さ65mm,幅24mmに切断した厚さ0.5mmのPTFE板を出力200W,内圧0.025~0.075Torr(3.33~10.0Pa)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, さらに0.5wt%ベンゾフェノン(BP)をアセトン溶液に浸漬させることでBPを塗布した. 2.0Mのメタクリル酸(MAA), アクリル酸(AA)およびメタクリルアミド(MAAM)水溶液にPTFE板を浸漬させ, 60°Cで400Wの高圧水銀灯からの紫外線を照射すること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[2]. 含水量は純水に24時間浸漬させたグラフト化PTFE板の重量増加から算出し, 純水に対する接触角 θ からグラフト化PTFE板表面のぬれ性を評価した[3].

〈XPSによる表面分析〉

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値を求めた.

〈接着強度測定〉

グラフト量の等しいグラフト化PTFE板に接着面積が12×12mm²になるように市販の2液型

エポキシ系樹脂接着剤を塗布して重ね合わせ, 荷重0.5kg/cm², 60°Cで接着剤を硬化させた後, せん断速度3.0mm/sでの引張り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】

PTFE板に内圧0.025~0.075Torrで10~180秒間プラズマ前処理を施した後, 光グラフト重合時のMAA濃度を2.0Mとした. その結果, グラフト量は照射時間とともに増加し, プラズマ処理時の内圧が高いほど, また, プラズマ処理時間が長いほど高グラフト量が得られた. ここで内圧を変化させて120秒間プラズマ前処理した後, 濃度2.0M, 重合温度60°Cで作成したPTFE-g-PMMA板のグラフト量に対する含水性の変化を図1に示す. 含水性はグラフト量とともに上昇し, 内圧が低く, プラズマ処理時間が短いほど低グラフト量で上昇した.

次に, 内圧0.050Torrで異なる時間プラズマ処理した後, 2.0M, 60°Cで作成したPTFE-g-PMMA板におけるグラフト量に対する $\cos\theta$ 値の変化を図2に示す. $\cos\theta$ 値はグラフト量とともに増加して一定となり, ぬれ性は向上した. また, 内圧が低く, プラズマ処理時間が短いほど低グラフト量で向上し一定となった. これは内圧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ためと考えられる. また, プラズマ処理時間が短いほど薄いグラフト層を形成し, グラフト層中のグラフト鎖の割合が高くなることでPTFEの疎水性の影響を受けにくくなるためと考えられる. さらに, PTFE板に180秒間プラズマ処理を施した後, MAA濃度2.0M, 重合温度60°Cで作成したPTFE-g-PMMA板のXPS分析をすると, 強度比O1s/C1s値が増加する一方でF1s/C1s値が減少した. この結果から, 形成さ

Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) Plates by Plasma Pretreatment under Different Conditions and Photografting and Enhancement of Their Adhesive Properties

Hideobu KIYOKAWA, Yuji KIMURA and Kazunori YAMADA

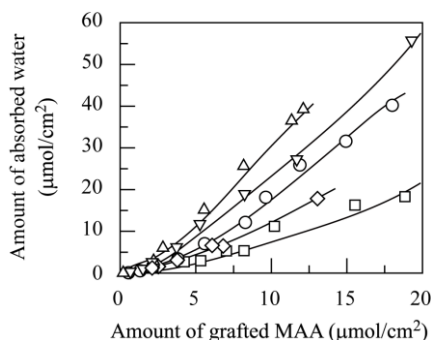


Figure 1 Water absorptivity of the PTFE-g-PMAA plates prepared in a monomer solution of 2.0 M at 60° C after oxygen plasma treatment for 120 s at 0.025 (Δ), 0.0375 (▽), 0.050 (○), 0.0625 (◇), and 0.075 (□) Torr.

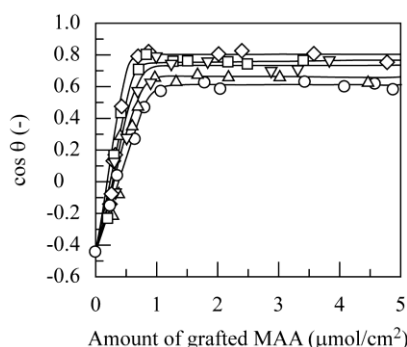


Figure 2 Water wettability of the PTFE-g-PMAA plates prepared in monomer solutions of 2.0 M at 60°C after plasma treatment for 10 (◇), 30 (□), 60 (▽), 120 (Δ), and 180 (○) s.

れる酸素含有基が多く、グラフト層表面に存在するPTFE鎖が少なくなるため、高い含水性やぬれ性を示したと考えられる。

次に、PTFE-g-PMAA板の接着性を評価した。内圧を変化させて、120秒間プラズマ前処理をした後、濃度を2.0M、重合温度60°Cで作成したPTFE-g-PMAA板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、内圧が低いほどより低グラフト量で基質破断した。これは、内圧が低いほど含水性とぬれ性が高く、グラフト層に接着剤が浸透しやすくなったためと考えられる。また、プラズマ処理時間が短いほどより低グラフト量で基質破断をした。これは、プラズマ処理時間が短いほど含水性とぬれ性が高く、更にグラフト層中のグラフト鎖の割合が高くなることでグラフト層に接着剤が浸透しやすくなったためと考えられる。

次に、PTFE板に内圧0.050Torrで120秒間プラズマ前処理を施した後、モノマー濃度を2.0M、重合温度60°CでPTFE板にAAとMAAmを光グラフト重合しMAAで光グラフト重合した結果

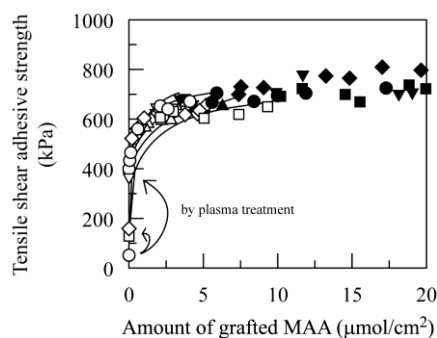


Figure 3 The tensile shear adhesive strength of the PTFE-g-PMAA plates prepared in a monomer solution of 2.0 M at 60°C after plasma treatment for 120 s at 0.025 (Δ,▲), 0.0375 (▽,▼), 0.050 (○,●), 0.0625 (◇,◆) and 0.075 (□,■) Torr. Failure: open, cohesive strength; shaded, substrate breaking

と比較する。これらのモノマーを用いて作成したPTFE-g-PAA板とPTFE-g-PMAAm板のグラフト量に対する含水性とcosθ値はPTFE-g-PAA板、PTFE-g-PMAAm板、PTFE-g-PMAA板の順に低グラフト量で上昇した。接着強度はグラフト量とともに上昇したが、基質破断はPTFE-g-PMAA板のみで観察された。これはAAとMAAmはMAAよりも親水性が高く基質表面に限定したグラフト層を形成するため含水性とぬれ性は高いが、接着剤が浸透できるグラフト層が薄くなったため、AAとMAAmでは基質破断しなかったと考えられる。

【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の内圧が高く、プラズマ処理時間が長いほど増加した。また、含水性やぬれ性、接着強度は内圧が低く、プラズマ処理時間が短いほど向上することがわかった。またPTFE-g-PAA板、PTFE-g-PMAAm板はPTFE-g-PMAA板よりも高い含水性やぬれ性を示したが、基質破断するほどの接着強度は得られなかった。

【参考文献】

- [1] M. Okubo, M. Tahara, N. Saeki, T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **516**, 6592-6597 (2008).
- [2] M. Tachi, Y. Kimura, K. Yamada, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **28**, 449-454 (2015).
- [3] H. Yoshida, K. Mochiduki, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, #40133 (2014).