

超高分子量ポリエチレンの表面改質と接着

日大生産工(院)

○伊藤 達規

日大生産工

藤井 孝宜・山田 和典・平田 光男

【緒論】

固体材料である限り表面特性を無視する事は出来ない。材料と外界の相互作用の場合、表面はすべての反応の接点として極めて重要な要素を担う。そのため、材料の特性を生かすためにはバルク特性だけでなく表面特性が重要な要素となる。近年では、多くの材料に対して表面改質が行なわれ、高機能・高性能材料としての利用が期待されている。中でも光グラフト重合法による汎用高分子材料への表面改質は、高い改質効果及び持続性が報告されている^{1,2)}。しかし、ポリオレフィン類の中でも高性能熱可塑性材料である超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)の表面改質の例は少ない。そこで本研究では、光グラフト重合法による UHMWPE 板の表面改質を行った。UHMWPE 板に親水性モノマーを光グラフト重合して表面に形成したグラフト層の表面特性を評価し、エポキシ系接着剤及び環境負荷が低く生体適合性に優れる水溶性高分子のポリビニルアルコール(PVA)を用いた接着により接着性を検討した。

【実験】

<光グラフト重合>

濃度 1.0 mol/dm^3 のモノマー水溶液(アクリル酸: AA, メタクリル酸: MAA 及びメタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル: DMAEMA)と増感剤(ベンゾフェノン)を塗布した UHMWPE 板を反応管に入れ、反応温度 60°C で所定時間 400 W の高圧水銀灯からの紫外線照射によって光グラフト重合を行った。その後、光グラフト重合前後での UHMWPE 板の重量差からグラフト量($\mu\text{mol/cm}^2$)を算出した。

<表面特性の評価>

X線光電子分光法(ESCA)を用いて UHMWPE 板表面の光グラフト重合に伴う表面組成の変化を評価した。MgK α 線を線源として O1s, C1s 及び N1s スペクトルを測定し、強度比 O1s/C1s 及び N1s/C1s 算出した。

<接着の評価>

グラフト化板の接着性を引張りせん断接着強度測定により求めた。グラフト量の等しい $25 \times 10 \text{ mm}$ のグラフト化板に、エポキシ系接着剤を接着面積が 1 cm^2 になるように塗布して重ね合わせた。その後、荷重 0.5 kg/cm^2 で 24 時間加熱加圧して接着剤を硬化させた。室温まで冷却後、接着面積を測定して卓上型材料試験機を用いて引張りせん断接着強度(N/cm^2)を測定した。

PVA 水溶液による接着では、上記の接着強度測定と同様にエポキシ系接着剤の代わりに PVA 水溶液をグラフト化板に塗布して行った。

【結果及び考察】

<表面特性の評価>

光グラフト重合による AA グラフト化板の表面組成の変化をグラフト量に対する強度比変化として Figure 1 に示す。グラフト量が増加するほど強度比(O1s/C1s)が増加した。強度比の増加は、光グラフト重合によって板表面に酸素原子を含む PAA グラフト鎖が形成した事を示している。また、強度比が一定となったのは、既に板表面がグラフト鎖で覆われ、それ以上グラフト量が増加してもグラフト層の厚みが増すだけで板表面の表面組成は変化しないためだと考えられる。

<接着性の評価>

エポキシ系接着剤によって AA グラフト化板を

Surface Modification of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Plates and their adhesion

Tatsunori ITO, Takayoshi FUJII, Kazunori YAMADA and Mitsuo HIRATA

接着させて引張りせん断接着強度を測定した。AA グラフト化板のグラフト量に対する引張りせん断接着強度の変化を Figure 2 に示す。低グラフト量では接着強度は低いが、グラフト量が上昇すると接着強度も上昇した。その後、強度比が一定となったグラフト量以上では急激に接着強度が上昇し、更に高グラフト量では基質破壊が起こる程の接着強度が得られた。これは、表面がグラフト鎖で被覆されたために板表面-接着剤間の相互作用が有効に働くためと考えられる。

Figure 3 に PVA 水溶液を用いたグラフト量に対する引張りせん断接着強度の変化を示す。いずれの濃度においても低グラフト量では接着強度が低い。PVA 濃度 5wt%では、グラフト量が増加しても接着強度は緩やかに上昇した。また、PVA 濃度 10 及び 15wt%ではグラフト量の上昇と共に接着強度は急激に上昇した。PVA 水溶液による接着は PVA 中の水酸基とグラフト鎖との水素結合が主として働くと考えられ、濃度が高まりグラフト鎖との反応性が高まったため強度が上昇したと考えられる。グラフト量が $7.5 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上で接着強度 $300 \text{ N}/\text{cm}^2$ 付近で一定となった。これは、界面での結合力が PVA の凝集力よりも高まったため、PVA が凝集破壊を起こしたと考えられる。また、今後 PVA のけん化度及び分子量が接着強度に与える影響について検討する予定である。

【結論】

以上の結果より、光グラフト重合によって UHMWPE 板表面にグラフト鎖が形成され、接着性が著しく向上し、PVA 水溶液を用いても高い接着強度が得られる事を明らかとした。講演時には、DMAEMA 及び MAA グラフト化板についても合わせて報告する。

【参考文献】

- 1) K. Yamada, H. Tsutaya, and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1065-1085 (1992)
- 2) K. Yamada, A. Kojima, and M. Hirata, *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, **4**, 585-610 (2003)

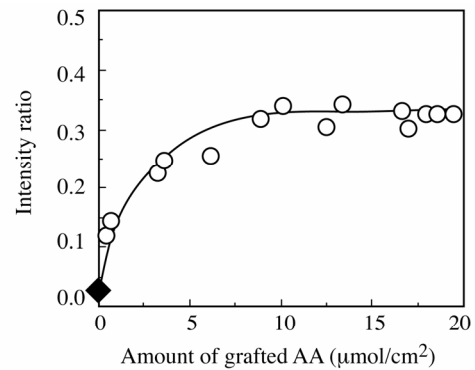


Figure 1 Change in the intensity ratio with the amount of grafted AA for UHMWPE-g-PAA plates.

Samples-

◆: ungrafted UHMWPE plate, ○: O1s/C1s

Analytical conditions-

X-ray source : MgK α (1253.6 eV), output : 8 kV and 20 mA

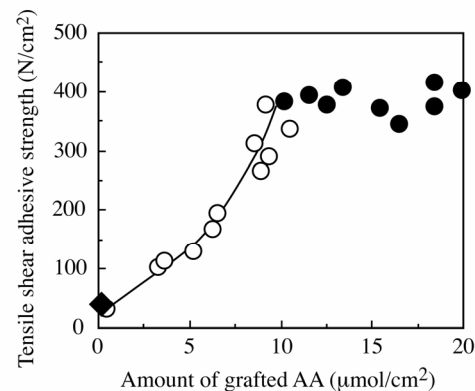


Figure 2 Change in the tensile shear adhesive strength with the amount of grafted AA for UHMWPE-g-AA plates.

Adhesive material: epoxy adhesive

Samples-

◆: ungrafted UHMWPE plate, ○: cohesive failure

●: substrate breaking

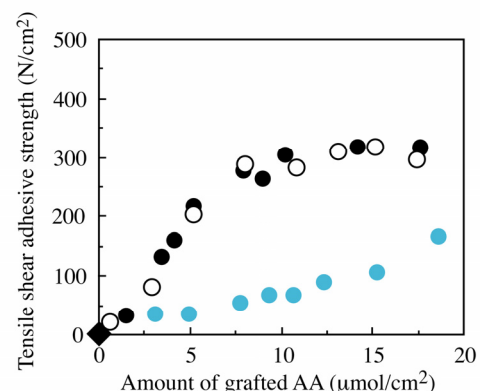


Figure 3 Changes in tensile shear adhesive strength with the amount of grafted AA for UHMWPE-g-PAA plates.

Adhesive material: PVA-

Saponification ratio: 98-99%

Mw: 146,000-186,000

Samples-

◆: ungrafted UHMWPE plate, cohesive failure : ●, ●, ○

Concentration (wt%): ●:5, ●:10, ○:15