

光グラフト重合法を利用したポリプロピレン材料の表面改質と接着特性

日大生産工(院) ○小島 明浩

日大生産工 藤井 孝宜・山田 和典・平田 光男

【緒論】

ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)といった汎用高分子材料は力学的性質には優れているが、その表面が非極性であるため、表面物性は乏しく、機能材料として満足できるものではない。我々はこれまでの研究で、PE板表面にアクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)といった親水性モノマーを光グラフト重合させることで、PE表面のぬれ性は向上し、PE板の極限引張り強度以上の接着強度を得られることを報告している^{1),2)}。また、膨潤状態にあるグラフト層中のグラフト鎖の高い運動性によるグラフト鎖同士の絡まり合いを利用して、接着剤を用いない接着＝自着性の発現を明らかにしてきた³⁾。

本研究では、高分子材料の中でもコストパフォーマンスに優れているPP板表面にアニオン性弱電解質モノマーであるメタクリル酸(MAA)およびカチオン性弱電解質モノマーであるメタクリル酸-2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)を光グラフト重合させ、グラフト化PP板を膨潤させた後、両グラフト化板同士を接合させることでグラフト鎖の絡まり合いとともにグラフト鎖の有する電荷による静電的引力を利用して引張りせん断強度の向上を検討する。

【実験】

光グラフト重合 PP板に増感剤であるベンゾフェノン塗布した後、脱気した濃度 1.0 M の MAA および DMAEMA モノマー溶液に浸漬して、60 °C で 400 W 高圧水銀灯からの紫外線照射により光グラフト重合を行った。

グラフト化 PP 板の接触角測定 調製したグラフト化 PP 板の水に対する $\cos\theta$ 値の変化よりグラフト化 PP 板のぬれ性を評価した。

ESCA による表面解析 X 線光電子分光装置

ESCA-3400 を用いてグラフト化 PP 板表面の C1s, O1s および N1s スペクトルを測定し、強度比 O1s/C1s および N1s/C1s 値を算出した。

引張りせん断強度測定 MAA グラフト化 PP(PP-g-PMAA) 板と DMAEMA グラフト化 PP(PP-g-PDMAEMA) 板を純水中に 24 時間浸漬させてグラフト鎖を膨潤状態にして、両グラフト化板を重ね合わせて 80 °C で 2.0 kg/cm² の荷重をかけて 24 時間加熱加圧した後、引張りせん断強度を測定した。更にグラフト化板を浸漬する際の pH を変化させてグラフト鎖のイオン化度の違いによる引張りせん断強度への効果を検討した。

【結果および考察】

PP-g-PDMAEMA の水に対する $\cos\theta$ 値および強度比 O1s/C1s, N1s/C1s 値の変化を図 1 に示す。 $\cos\theta$ 値および強度比 O1s/C1s, N1s/C1s 値はグラフト量の増加とともに上昇し、その後一定値を示した。これは光グラフト重合によって PP 板表面に PDMAEMA グラフト鎖が導入され、ぬれ性が向上したことを示し、また、一定値となったのは PP 板表面が PDMAEMA グラフト鎖によって被覆されたと考えられる。PP-g-PMAA 板においても、 $\cos\theta$ 値および強度比は同様の結果が得られた。

グラフト量約 5 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ で一定とした PP-g-PDMAEMA 板とグラフト量の異なる PP-g-PMAA 板を pH 3.0 の HCl 水溶液、純水および pH 11.0 の NaOH 水溶液中に浸漬させ、重ね合わせた後、加熱加圧して引張りせん断強度測定を行った。MAA グラフト量に対する引張りせん断強度の変化を図 2 に示す。浸漬条件が pH 3.0 の場合、基質破壊は起こらず、また、純水と pH 11.0 を比較すると、純水中に浸漬させた方が

Surface Modification and Adhesive-free Adhesion Property
of Polypropylene Materials by the Photografting Technique

Akihiro KOJIMA, Takayoshi FUJII, Kazunori YAMADA, and Mitsuo HIRATA

より低グラフト量で基質破壊を起こした。PP-g-PDMAEMAおよびPP-g-PMAA両グラフト化PP板をpH 3.0の水溶液中に浸漬させると、カチオン性弱電解質であるPDMAEMAグラフト鎖はイオン化しているが、アニオン性弱電解質であるPMAAグラフト鎖のイオン化度は非常に小さく、また、pH 11.0の水溶液中では、PMAAグラフト鎖はイオン化しているが、PDMAEMAグラフト鎖のイオン化度は非常に小さい。このため、グラフト鎖間での静電的引力は起こらず、グラフト鎖同士の絡まり合いや水素結合のみで接合していると考えられる。しかし、両グラフト化PP板を純水中に浸漬させた場合、両グラフト鎖はイオン化した状態で存在しているため、グラフト鎖同士の絡まり合いとともにグラフト鎖間での静電的引力が働き、より低グラフト量で基質破壊を起こしたと考えられる。

次にDMAEMAグラフト量を約10 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ で一定として同様の実験を行った結果、グラフト化PP板浸漬時のpHに関わらず、DMAEMAグラフト量を約5 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ で一定とした場合よりも接合強度はMAAグラフト量の低い領域で上昇し、基質破壊が起きた。DMAEMAグラフト量が増加することで、グラフト鎖同士の絡まり合いやグラフト鎖間での静電的引力が効果的に働いたためと考えられる。

【結論】

以上の結果から電解質モノマーをグラフト重合したPP板を膨潤させた後、重ね合わせて加熱加圧することで、電荷を持つ両グラフト鎖同士の静電的引力によりグラフト鎖の絡まり合いが起こりやすくなったとともにグラフト鎖間のイオン結合が有効に働いたため、基質破壊するほどの接合強度が低グラフト量で得られることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) :K. Yamada, T. Kimura, H. Tsutaya, and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 993 (1992).
- 2) :K. Yamada, S. Takeda, and M. Hirata, *ACS. Symp. Ser.*, **847**, 511 (2003).
- 3) :K. Yamada, J. Kimura, and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2244(2003).

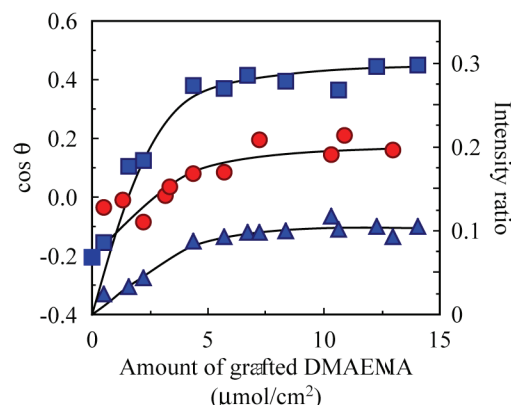


Fig.1 Changes in the $\cos \theta$ value (●) and intensity ratio, OIs/CIs (■) and NIs/CIs (▲), with the amount of grafted DMAEMA for PP-g-PDMAEMA plates.

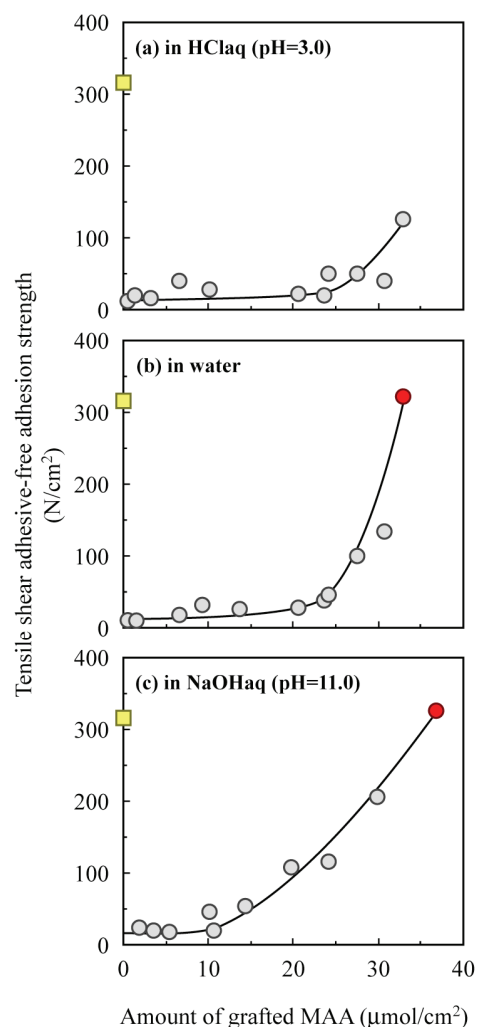


Fig.2 Changes in the tensile shear adhesive-free adhesion strength with the amount of grafted MAA for the bonding between PP-g-PMAA and PP-g-PDMAEMA plates.

■ : ultimate tensile strength of substrate (per 0.1 cm^2)
 ○ : cohesive failure
 ● : substrate breaking
 Amount of grafted DMAEMA = 5 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$