

酵素反応によって改質したキトサン溶液によるポリエチレン板の接着における  
グラフト重合の効果と XPS による接着破断面の解析

日大生産工(院) ○山上 翔  
日大生産工 山田 和典

【緒論】

多くの接着剤の主成分は水に難溶であるため、低沸点の有機溶媒が用いられているが、有機溶媒の人体や環境への影響が懸念されている。これまでに海中でのフジツボやイガイなどの付着や甲虫類の外皮硬化機構に着目し、キトサンの耐水性接着剤としての利用に関する研究を行ってきた<sup>1)</sup>。そこで本研究ではドーパミンとチロシナーゼの酵素反応によって改質したキトサン溶液を接着剤とした低密度ポリエチレン(LDPE)板と高密度ポリエチレン(HDPE)板の接着を検討した。しかし、LDPE板とHDPE板はその表面が疎水性であるため、化学的な前処理による親水化処理が必要である。

本研究ではメタクリル酸(MAA)やアクリル酸(AA)などのカルボキシル基含有モノマーの光グラフト重合によってPE板表面を親水化した。そして、酵素反応によって改質したキトサン溶液を用いた接着強度をグラフト重合時のモノマー濃度や含水量、ぬれ性、表面組成などの表面特性と関連づけて評価した。さらにX線光電子分光装置(XPS)を用いて破断面を解析し、接着強度と破断位置との関係を考察した。

【実験】

〈光グラフト重合〉

LDPE板(密度:0.921g/cm<sup>3</sup>, 結晶化度:47.7%)とHDPE板(密度:0.955g/cm<sup>3</sup>, 結晶化度:68.0%)に増感剤であるベンゾフェノン塗布した後、異なるモノマー濃度でMAAとAAを光グラフト重合した<sup>2)</sup>。30°Cの純水中に24時間浸漬したグラフト化PE板の重量増加から含水量を求め、グラフト化PE板表面での純水に対する接触角からぬれ性を評価した。表面組成はX線光電子分光装置 Shimadzu ESCA-3400 を用いて測定したC1sとO1sスペクトルから求めた強度比O1s/C1sから評価した。

〈せん断引っ張り強度測定〉

ドーパミン(10mM)を含むキトサン溶液(アミ

ノ基濃度:30mM)にマッシュルーム由来のチロシナーゼ(60U/cm<sup>3</sup>)を加えることによって酵素反応を開始させた。反応時間45分でキトサン溶液をグラフト化PE板に塗布し<sup>3)</sup>、接触面積が12×12mm<sup>2</sup>となるように重ね合わせた後、室温で24時間さらに30°Cで24時間保持し、3.0mm/sでのせん断引っ張り接着強度を測定した。

〈破断面解析〉

せん断引っ張り強度測定後のグラフト化LDPE板の両破断面のC1s,O1sおよびN1sスペクトルをXPSにより測定し、接着強度と破断位置との関係を議論した。

【結果および考察】

LDPEとHDPE板へのMAAとAAのグラフト量はUV照射時間とともに増加し、モノマー濃度が高いほど高いグラフト量が得られた。

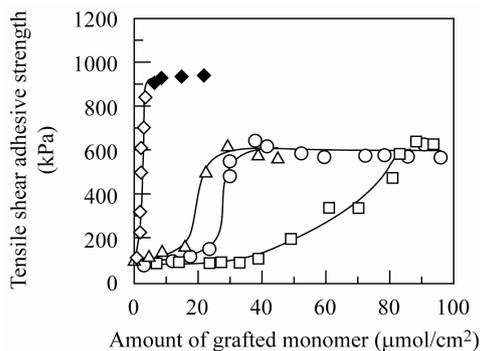
MAAグラフト化PE板表面のcosθとO1s/C1sはグラフト量とともに増加し、いずれも同じグラフト量で一定となったが、AAグラフト化PE板表面のcosθはグラフト量とともに増加した後、徐々に低下した。また含水量はいずれもグラフト量とともに増加し、グラフト重合時のモノマー濃度が低いほど高い値を示したことから、短いグラフト鎖の形成が高い含水性を示し、ぬれ性はグラフト層表面近傍のカルボキシル基量によって決定されることが明らかとなった。

MAAグラフト化LDPE(LDPE-g-PMAA)板の接着強度は図1に示すようにグラフト重合時のモノマー濃度が低いほど低グラフト量で上昇した。また、AAグラフト化LDPE(LDPE-g-PAA)

板では基質破壊(図1の◆印)が起こるほどの接着強度が観察された。AAのグラフト重合はMAAに比べてその位置がより板表面近傍に限定され、形成したグラフト層が高い含水性を示したため、グラフト層内へ酵素反応によって改質したキトサン溶液がより浸透しやすくなったと考えられる。また、グラフト化HDPE板の接着強度はグラフト化LDPE板より高くなったが、

Effect of grafting on adhesion of polyethylene plates  
with enzymatically modified chitosan solutions and XPS analysis of failed surfaces

Shou YAMAGAMI and Kazunori YAMADA



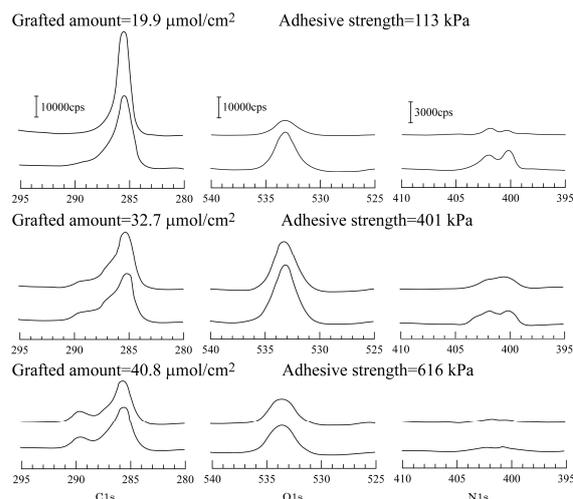
**Figure 1** Changes in tensile shear adhesive strength with the grafted amount for LDPE-g-PMAA ( $\triangle$ ,  $\circ$ ,  $\square$ ) and LDPE-g-PAA ( $\diamond$ ,  $\blacklozenge$ ), and 1.5 ( $\square$ ) M.

グラフト化 LDPE 板と同様の傾向を示した。そこでグラフト鎖とキノンの反応性を考察するため、グラフト化 LDPE 板をマッシュルームチロシナーゼ ( $60\mu\text{cm}^3$ ) を含むドーパミン溶液 ( $10\text{mM}$ ) に浸漬させたところ、形成したキノンの反応によって着色した。着色した試料表面の XPS 分析によって得られた C1s と N1s のスペクトル変化から形成したキノンがグラフト鎖に結合したことが考えられる。また同グラフト量の LDPE-g-PMAA 板と LDPE-g-PAA 板の強度比 N1s/C1s 値を比較すると、後者のほうが高い値を示すことも基質破壊を起こす要因の 1 つであると考えられる。

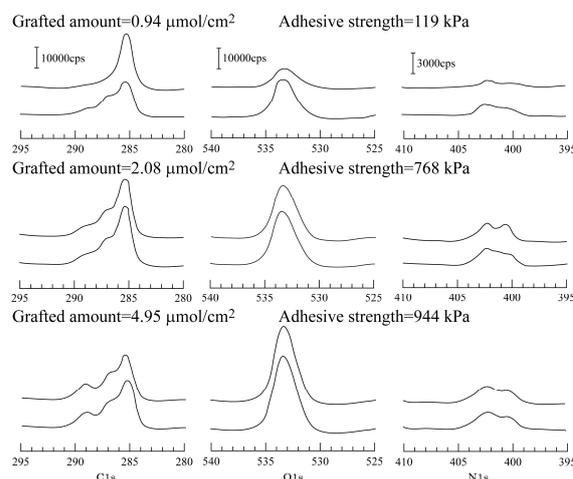
さらに XPS を用いて接着強度測定後のグラフト化 LDPE 板の両破断面の解析を行った。図 2 に LDPE-g-PMAA 板の両破断面の、図 3 に LDPE-g-PAA 板の両破断面の解析結果を示す。図 2 より LDPE-g-PMAA 板では改質したキトサン溶液が十分に浸透できる厚さのグラフト層が形成することで接着強度が上昇したが、図 1 の結果とあわせるとキトサン溶液が浸透しないほど厚いグラフト層が形成すると接着強度が一定となると考えられる。一方、LDPE-g-PAA 板では高含水性のため、低グラフト量でも改質したキトサン溶液がグラフト層内部に浸透し、LDPE-g-PMAA 板ほど厚いグラフト層を形成させなくても低グラフト量で高い接着強度が得られることがわかった<sup>4)</sup>。

### 【結論】

酵素反応によって改質したキトサン溶液を用いて MAA や AA の光グラフト重合によって表面改質した LDPE 板と HDPE 板を接着することができた。PAA グラフト層は PMAA グラフト層よりも含水性は高く、キノンの反応性も高いことから基質破壊を起こすほどの接着強度が発現



**Figure 2** The C1s, O1s, and N1s core spectra of both failed surfaces after adhesive strength measurements for LDPE-g-PMAA plates with different adhesive strengths.



**Figure 3** The C1s, O1s, and N1s core spectra of both failed surfaces after adhesive strength measurements for LDPE-g-PAA plates with different adhesive strengths.

したと考えられる。また、接着強度はキトサン溶液が十分に浸透できる厚みのグラフト層を形成させることによって上昇することがわかった。

### 【参考文献】

- 1) K. Yamada, T. Chen, G. Kumar, O. Vesnovsky, L. D. T. Topoleski, G. F. Payne, *Biomacromolecules*, **1**, 252 (2000).
- 2) K. Yamada, S. Takeda, M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 493 (2007).
- 3) K. Noto, S. Matsumoto, Y. Takahashi, M. Hirata, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1963 (2009).
- 4) S. Yamagami, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci. in press*.