

酵素反応によって改質したキトサン溶液によるグラフト化ポリプロピレン板の接着と XPS による破断位置の評価

日大生産工 (院) ○尚原 裕樹
日大生産工 山田 和典

【緒論】

海洋性付着生物の一種であるイガイは分泌したドーパ残基を含有するタンパク質のカテコールオキシダーゼの酵素反応による架橋によって固体表面に対して強く接着する。我々はこの反応を模倣し、ドーパミン存在下でチロシナーゼの酵素反応により改質したキトサン溶液の接着剤としての応用を汎用性高分子材料の接着から検討している。

ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)板は疎水性表面であり接着強度に乏しく、表面改質に関する研究が幅広く行われている。PE板に対して我々は親水性モノマーを光グラフト重合することでPE板の接着強度を向上させた^{1, 2)}。一方、結晶性が高く、化学的にも安定なPP板に関して表面改質や接着に関する研究例は少ない。

本研究では、PP板に異なる濃度で親水性モノマーを光グラフト重合することで表面を親水化し、改質したキトサン溶液を用いて接着した。調製したグラフト化PP板を水に対する接触角測定、XPS による表面分析、含水量測定およびグラフト鎖とキノンの反応性をせん断引張り強度とともに評価し、光グラフト重合時のモノマー濃度が接着強度に及ぼす効果を考察し、さらに接着破断面をXPS により解析して破断の位置を評価する。

【実験】

<光グラフト重合>

厚さ 1mm の PP 板(結晶化 : 53%, 密度 : 0.905g/cm³)表面に増感剤であるベンゾフェノン塗布した後、濃度 0.5~2.0M でアクリル酸(AA)を 60℃で 400W 高圧水銀灯からの紫外線を照射することで PP 板に光グラフト重合した。また、同様に濃度 1.0M で PP 板にメタクリル酸(MAA), メタクリルアミド(MAAM)およびメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(HEMA)を光グラフト重合した。

<グラフト層の親水性の評価>

含水量を 30℃の純水中に 24 時間浸漬させたグラフト化 PP 板の重量増加から求めた。また、ぬれ性をグラフト化 PP 板と水との接触角から評価した。さらに、1253.6eV の MgKα 線を X 線源として 8kV, 20mA の条件下で XPS 測定を行い、得られた C1s および O1s スペクトルから強度比 O1s/C1s を算出した。

<せん断引張り強度測定>

10mM のドーパミンを含むアミノ基濃度 30mM,

pH6.0 のキトサン溶液に 60U/cm³ となるようにマッシュルームチロシナーゼを加え、酵素反応を開始させた。反応時間 45 分でこのキトサン溶液をグラフト化 PP 板の表面に塗布した¹⁾。その後、グラフト化 PP 板を重ね合わせ、25℃で 24 時間、さらに 30℃で 24 時間保持し、せん断速度 3.0mm/s でせん断引張り強度を測定した。

<接着破断面の XPS 解析>

せん断引張り強度測定後、両破断面の XPS により得られた C1s, O1s および N1s スペクトルから破断の位置を評価した。

<キノン反応性>

グラフト化 PP 板を 60U/cm³ となるようにマッシュルームチロシナーゼを加えた 10mM のドーパミン水溶液に浸漬させた。水による洗浄と減圧乾燥後、XPS により算出した強度比 N1s/C1s からグラフト鎖とキノンの反応性を評価した。

【結果および考察】

光グラフト重合時の AA 濃度が PP 板の表面改質に及ぼす効果をモノマー濃度 0.5~2.0M で調製した AA グラフト化 PP(PP-g-PAA)板の水に対する接触角、XPS によって求めた強度比 O1s/C1s および含水量から評価した。PP-g-PAA 板の強度比は AA 濃度に関わらずグラフト量とともに上昇し、その後一定になった。一方、ぬれ性は AA 濃度に関わらずグラフト量とともに上昇した後、徐々に低下した。これは PAA グラフト鎖が PP 板表面を被覆した後、凝集したためと考えられる。含水量はグラフト量とともに増加し、光グラフト重合時の AA 濃度が低いほど低グラフト量で上昇した。ラジカル重合の反応速度論から、重合速度はモノマー濃度とともに増大し、モノマー濃度が高いほど長いグラフト鎖が形成すると考えられる。このことから、低モノマー濃度で短い PAA グラフト鎖が形成するほど含水性の高いグラフト層が形成すると考えられる。

図 1 に PAA のグラフト量に対するせん断引張り強度の変化を示す。図 1 より、酵素反応によって改質したキトサン溶液を用いて接着した PP-g-PAA 板のせん断引張り強度は光グラフト重合時の AA 濃度が低いほど低グラフト量で上昇し、高グラフト量では基質破壊が観察された。これは、AA 濃度が低いほど含水性が高く、短いグラフト鎖からなるグラフト層が形成されたことで、酵素

Adhesion of Grafted Polypropylene Plates with Enzymatically Modified Chitosan Solutions and
Evaluation of Failed Location by XPS

Yuki NAOHARA and Kazunori YAMADA

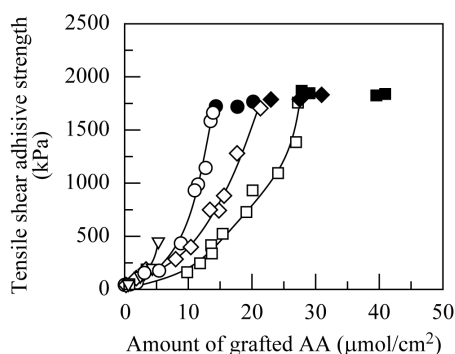


Figure 1 Changes in tensile shear adhesive strength of the PP-g-PAA plates coated with enzymatically modified chitosan solution. Monomer concentration (M) – ∇ : 0.5, $\circ$, $\bullet$: 1.0, $\diamond$, $\blacklozenge$: 1.5, $\square$, $\blacksquare$: 2.0 (failure; open: cohesive failure, shaded: substrate breaking)

反応によって改質したキトサン溶液が PAA グラフト層中に保持されやすくなり、乾燥したためと考えられる。

酵素反応がキトサン溶液に及ぼす効果を PP-g-PAA 板のせん断引張り強度から検討した。その結果、酵素反応によって改質したキトサン溶液を用いて接着すると PP-g-PAA 板では基質破壊が起きたのに対し、ドーパミンとチロシナーゼを含まないキトサン溶液による PP-g-PAA 板の接着や未処理の PP 板を被着体としたせん断引張り強度は低く、基質破壊は観察されなかった。これらの結果より、チロシナーゼの酵素反応によるドーパミンからのキノン形成、PP 板に AA を光グラフト重合することによる PAA グラフト層の形成、キトサンの存在による粘性の上昇などの効果により、せん断引張り強度が上昇したと考えられる。

PP-g-PAA 板の両破断面を XPS により解析した結果を図 2 に示す。C1s(289eV)のピークは PAA グラフト鎖を示し、C1s(287eV)および N1s のピークは改質したキトサン溶液の成分を示す。せん断

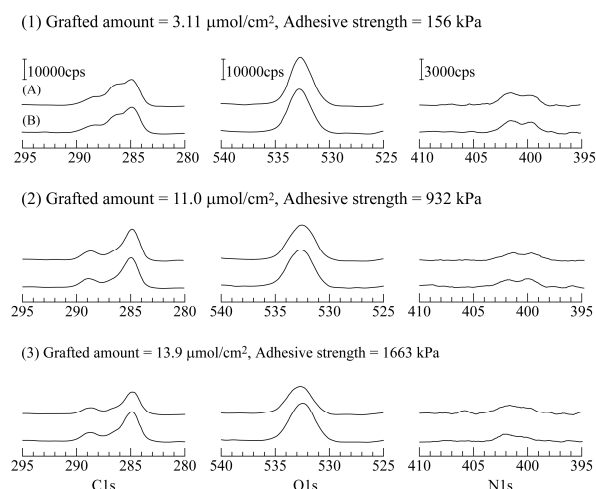


Figure 2 The C1s, O1s, and N1s core spectra of both failed surfaces after adhesive strength measurements for PP-g-PAA plates prepared at 1.0 M with different adhesive strengths.

引張り強度が高くなるほど改質したキトサン溶液に由来するピークが低下したことから、せん断引張り強度が高くなるほど改質したキトサン溶液の成分を含まない PAA グラフト層の深い位置で破断したことがわかった。

PP 板への光グラフト重合時のモノマーの違いが酵素反応によって改質したキトサン溶液による接着に及ぼす効果を濃度 1.0M で AA, MAA, MAAm および HEMA を光グラフト重合した PP 板から検討した。強度比 O1s/C1s および水に対する接触角の結果、いずれのグラフト化 PP 板においても PP 板表面がグラフト鎖により覆われることでグラフト量の増加とともにぬれ性は上昇し、その後一定となった。しかし、凝集によるぬれ性の低下は PAA グラフト鎖特有の傾向であった³⁾。また、いずれのグラフト化 PP 板も含水性を示した。PP-g-PAA と PP-g-PMAA 板ではグラフト量とともにせん断引張り強度は上昇し、特に PP-g-PAA 板では基質破壊が起きた。しかし、高い含水性を示したにも関わらず PP-g-PMAAm と PP-g-PHEMA 板ではせん断引張り強度の顕著な上昇は見られなかった。マッシュルームチロシナーゼを含むドーパミン水溶液に浸漬前後の強度比 N1s/C1s を比較した結果、カルボキシル基を有する PAA および PMAA グラフト鎖はキノンと反応したのに対して、PMAAm および PHEMA グラフト鎖はキノンと反応しなかった。これらの結果より、キノンはキトサンと架橋するだけでなく、PAA および PMAA グラフト鎖が有するカルボキシル基とも反応することでせん断引張り強度が上昇したと考えられる。

【結論】

チロシナーゼの酵素反応により改質したキトサン溶液により PP-g-PAA 板を接着したところ、PE 板よりも力学的強度に優れた PP 板を基質として用いた場合でも高グラフト量では基質破壊が起こるほどの接着強度が得られた。

光グラフト重合時の AA 濃度が低いほど短いグラフト鎖が形成され、酵素反応によって改質したキトサン溶液が PAA グラフト層中に保持されやすくなり、PAA グラフト鎖とキノンと反応したことで、より低グラフト量でせん断引張り強度が上昇した。また、せん断引張り強度が高いほどグラフト層のより深い位置で破断が起きることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) K. Noto, S. Matsumoto, Y. Takahashi, M. Hirata, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 3963 (2009).
- 2) S. Yamagami, W. Kanama, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 939 (2011).
- 3) K. Yamada, Y. Naohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.