

光グラフト重合法による超高分子量ポリエチレン板の表面改質と接着の向上

日大生産工（院） ○望月 康平
日大生産工 山田 和典

【緒論】

現在、様々な高分子材料が利用されている中で超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)は分子量100～700万のポリエチレンであり、高い強靱性、耐薬品性、耐衝撃性に優れ、汎用性エンジニアリング用樹脂として種々の技術分野での応用が期待されている。しかし、表面が非極性であり、ぬれ性、接着性などの表面特性が乏しいので、応用範囲が限定されている。そこで表面を親水性に改質することでそれらの問題を解決し、接着性を向上できる。材料表面を高分子薄膜で被覆することは表面の保護やぬれ性の向上のみならず、異種材料の接着・接合の観点からも重要な技術である[1]。本研究では、メタクリル酸(MAA)やアクリル酸(AA)を光グラフト重合することによりUHMWPE板の表面を親水化させ、その含水量、水に対するぬれ性、表面組成を考察する。さらに現在一般的に使われている接着剤は有機溶媒を用いたものが多く環境負荷や人体への影響が懸念されているため、本研究では水性で環境負荷の問題がなく、グラフト化UHMWPE板への接着が効果的と考えられるポリビニルアルコール(PVA)を用いて接着しせん断引張り強度を考察する。

【実験】

＜光グラフト重合＞

UHMWPE板(長さ35mm, 幅24mm, 厚さ1.0mm, 比重0.924, 結晶化度49.5%)に増感剤であるベンゾフェノン塗布した後、反応温度60℃で紫外線を照射することにより異なる濃度(1.0, 1.5, 2.0M)でMAAとAAを光グラフト重合した。

＜含水量測定＞

30℃の純水中にグラフト化UHMWPE板を24時間浸漬させ、含水後のグラフト化UHMWPE板との重量差から含水量を求めた。

＜接触角測定＞

25℃の飽和水蒸気で満たしたセル内でグラフト化UHMWPE板表面にマイクロシリンジで純

水を滴下し、水に対する接触角を測定することによりぬれ性を評価した。

＜表面組成＞

X線光電子分光法(XPS)で測定された板のC1sとO1sの内殻スペクトルのピーク面積から強度比O1s/C1sを求めた。

＜接着強度測定＞

長さ30mm, 幅12mmのグラフト量が等しいグラフト化UHMWPE板に異なる濃度のPVA(重合度:3500)水溶液を接着面積が $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$ になるように塗布し、重ね合わせた。その後温度60℃で荷重0.50kg/cm²をかけて24時間加熱加圧し、PVA水溶液を硬化させた後せん断速度3.0mm/sでせん断引張り強度を測定した。

【結果及び考察】

UHMWPE板へのMAAとAAのグラフト量は時間経過とともに上昇した後ゆるやかとなり、AAグラフト量はMAAグラフト量より低くなった。これはメチル基をもつMAAがAAよりUHMWPE板に対して親和性が高いためと考えられる。また、高濃度でグラフト重合するほど短時間で高グラフト量を得られた。

次にグラフト層全体の親水性を評価するため、グラフト化UHMWPE板の含水量を評価した。図1にMAAグラフト化UHMWPE(UHMWPE-g-PMAA)板におけるグラフト量に対する含水量の変化を示す。含水量はグラフト量の上昇に伴い上昇した。また、このとき含水量は低モノマー濃度でグラフト重合するほど低グラフト量で上昇し、モノマー濃度依存性を示した。AA酸グラフト化UHMWPE(UHMWPE-g-PAA)板においても同様なモノマー濃度依存性が見られたがUHMWPE-g-PMAAより高い含水率が得られた。これは、グラフト重合の位置や層内の組成が問題となる。また、メチル基をもたないPAAがより高い親水性をもつということも一つの要因と考えられる。

Surface Modification of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Plates by Photografting and Enhancement of Their Adhesion

Kouhei MOCHIZUKI and Kazunori YAMADA

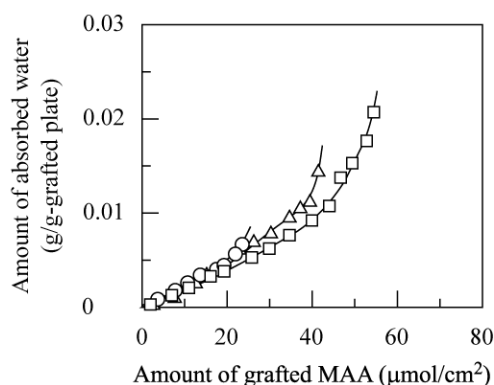


Fig. 1 Changes in the amount of absorbed water with grafted amount for UHMEPE-g-PMAA plates prepared at the monomer concentration of 1.0 (○), 1.5 (△), 2.0 (□) M at 60°C.

さらに MAA と AA のグラフト重合による表面のぬれ性の向上と表面組成との関係を議論するため、グラフト化 UHMWPE 板のぬれ性と表面組成を評価した。UHMWPE-g-PMAA 板の $\cos\theta$ と強度比 $O1s/C1s$ は、重合時のモノマー濃度に依存せずグラフト量の上昇に伴い上昇した後一定となった。これは強度比が一定となったグラフト量以上で UHMWPE 板表面がグラフト層で完全に覆われたことを示す。また、強度比が一定となったグラフト量で $\cos\theta$ が一定となった。これは UHMWPE-g-PMAA 板表面のぬれ性が表面組成によって決定されることを意味する。一方、UHMWPE-g-PAA 板の $O1s/C1s$ がグラフト量の上昇に伴い上昇した後一定になったにもかかわらず、 $\cos\theta$ はグラフト量の上昇に伴い上昇した後徐々に低下した。これは形成した PAA グラフト鎖中のカルボキシル基間での水素結合による PAA グラフト鎖の凝集によるものと考えられ[2, 3]、AA グラフト化板での特徴である。

次に、2.0M で調製した UHMWPE-g-PMAA 板を異なる濃度の PVA 水溶液を用いて接着し、接着強度の PVA 濃度依存性を検討した。図 2 にグラフト量に対するせん断引張強度の変化を示す。接着強度はグラフト量の上昇に伴い上昇し、PVA 濃度 2.0 と 5.0wt% ではグラフト量 $40\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上で接着強度がそれぞれ約 1000 と 2500kPa で一定となったが、10wt% ではグラフト量約 $20\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上で接着強度が大きく上昇し、グラフト量 $37\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ で基質破壊が起きた。UHMWPE-g-PAA においても同様に接着の際 PVA 濃度が高いほど高い接着強度が得られ、

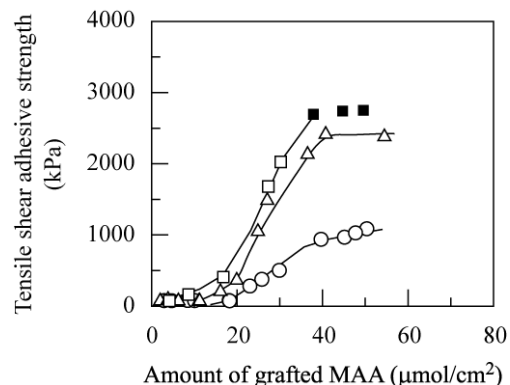


Fig. 2 Changes in tensile shear adhesive strength with the grafted amount for UHMWPE-g-PMAA plates.

PVA 濃度 (wt%)- ○ :2.0, △ :5.0, □ , ■ :10.

10wt%では基質破壊が起きた。これは、10wt%の PVA 水溶液を用いると PVA 鎖と PMAA グラフト鎖や PAA グラフト鎖との絡み合いや-OH 基と-COOH 基間の水素結合形成が起こりやすく、これらの要因は PVA 濃度が高いほど顕著であると考えられる。今後は PVA 重合度や加熱加圧時の温度依存性などを評価し至適条件を決定する予定である。

【結論】

MAA や AA を光グラフト重合することによって UHMWPE 板の表面組成は変化し、モノマー濃度に関わらず強度比 $O1s/C1s$ が上昇するに伴い水に対するぬれ性が向上した。また、UHMWPE 板表面にグラフト層が形成すると含水性をもち、グラフト重合時のモノマー濃度が低いほど高い含水性が得られ、表面を改質することができた。このことから、汎用水性接着剤として PVA 水溶液を用いて接着強度を上昇させることができ、高濃度の PVA 水溶液では基質破壊を起こすほどの強度が得られることが明らかとなった。以上から UHMWPE 板に対して光グラフト重合法による表面改質が有効であり、接着強度の向上を得られた。

【参考文献】

- [1] 越智光一, 表面解析・改質の化学, 第 1 章, 日刊工業新聞社 (2003).
- [2] K. Yamada, H. Tsutaya, S. Tatekawa, M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1065-1085 (1992).
- [3] S. Yamagami, W. Kanama, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 939 (2011).