

メタクリル酸エステルの光グラフト重合によるポリエチレン板への

耐水性自着強度の付与

日大生産工(院) ○風間 悠来
日大生産工 木村 悠二・山田 和典

【緒論】

ポリエチレン(PE)は耐薬品性などを有しており多岐の用途に用いられている一方、表面自由エネルギーが低いことから他の物質との相互作用が低いという問題がある。この問題を解決するために表面改質が必要であり、現在グラフト重合と接着剤を用いた研究は幅広く行われているが、接着剤を用いない接着に関する研究は少ない[1,2]。そこで本研究では接着剤を使用しない接着である自着性の付与を検討した。既存の研究では親水性モノマーを光グラフト重合していたことから耐水性を付与することができなかった[2]。そこで、疎水性モノマーであるメタクリル酸エステルを低密度PE(LDPE)板に光グラフト重合し、グラフト鎖の絡まり合いと分子間相互作用を利用して耐水性を有する自着性の評価した。

【実験】

＜グラフト重合と改質効果の評価＞

厚さ1.0mmのLDPE(密度：0.921g/cm³，結晶化度：47.7%)板にアセトン溶媒とした濃度0.5w/v%のベンゾフェノン溶液を塗布しアセトンを蒸発後[3]，70vol%メタノール水溶液を溶媒とした濃度0.75~2.0Mのメタクリル酸メチル(MMA)溶液に浸漬させ、40~60°Cで光グラフト重合を行った。表面改質効果を評価する方法として、MMAグラフト化LDPE(LDPE-g-PMMA)板の水に対する接触角 θ からぬれ性($\cos \theta$)を算出した。また、XPS分析でLDPE-g-PMMA板の表面分析を行った。30°Cで1,4-ジオキサンに浸漬させたLDPE-g-PMMA板の重量増加から吸収量を求めた。同様な操作をLDPE板にアクリル酸メチル(MA)とメタクリル酸エチル(EMA)をグラフト重合することで行った。

＜自着強度と自着強度の耐水性測定＞

30°Cで24時間1,4-ジオキサンに浸漬させたLDPE-g-PMMA板を自着面積12×12mm²になるように重ね合わせ、荷重2.0kg/cm²で60°C，24時間加熱加圧させた後、3.0mm/sで引張せん断応力を測定し、自着強度を算出した。さらに自着したLDPE-g-PMMA板を純水中に5日間浸漬させ、浸漬前後の自着強度の変化を評価した。同様な操作をMAグラフト化LDPE(LDPE-g-MA)とEMAグラフト化LDPE(LDPE-g-EMA)板で行った。

【結果および考察】

MMA濃度を変化させ光グラフト重合を行った結果、グラフト量は紫外線照射時間の経過とともに上昇し、強度比 O_{1s}/C_{1s} 比が上昇したことから、MMAがグラフト重合したことがわかった。また、MMA濃度が高いほど短い時間で高グラフト量が得られた。ぬれ性はグラフト量の増加とともに上昇し、MMA濃度が低いほど低いグラフト量でぬれ性が上昇した。このことから、MMA濃度が低いほど基質表面に限定したグラフト層が形成したと考えられる。

MMA濃度を変化させ調製したLDPE-g-PMMA板のグラフト量に対する1,4-ジオキサンの吸収量を図1に示す。グラフト量の増加とともに1,4-ジオキサン吸収量は増加し、グラフト量約60 μ mol/cm²以上ではほぼ一定となった。次にグラフト量に対する自着強度の変化を図2に示す。自着強度はグラフト量の増加により上昇し、MMA濃度が低いほど低グラフト量で上昇した。また、0.75と1.0Mで調製したLDPE-g-PMMA板では基質破断した。自着強度の発現は1,4-ジオキサンによるグラフト層の膨潤によって、グラフト鎖が動きやすくなり、グラフト鎖同士の絡み合い

Conferment of Water-resistant Autohesive Strength to Polyethylene Plates by
Photografting of Methacrylate Ester Monomers
Yuki KAZAMA, Yuji KIMURA and Kazunori YAMADA

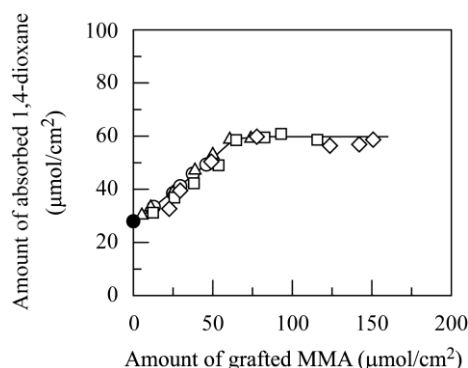


Figure 1 1,4-dioxane-adsorptivity of the LDPE-g-PMMA plates prepared at 0.75 (○), 1.0 (△), 1.5 (□), and 2.0 (◇) M in an aqueous methanol solution of 70 vol% as a solvent at 60°C.

が起きやすくなったと考えられる[2]. そのため、吸収量が増加している範囲である0.75と1.0Mで調製したLDPE-g-PMMA板では、グラフト鎖の相互拡散が起きやすいと考えられる。

上記のことから、基質表面に限定したグラフト層の形成が高い自着強度に重要であると考えられることから、光グラフト重合温度を変化させた。

重合温度が高いほど短時間で高グラフトが得られる一方、重合温度が低いほど低グラフト量でぬれ性は上昇した。重合温度が低いほど表面に限定されたグラフト重合が起きたと考えられる。1,4-ジオキサンは、グラフト量の増加とともに上昇し、同様に自着強度も上昇した。さらに、重合温度55と60°Cで調製したLDPE板では基質破断した。

同じ照射時間では、MA<MMA<EMAの順でグラフト量が得られた。また、ぬれ性の値は同じグラフト量でLDPE-g-EMA<LDPE-g-MMA<LDPE-g-MA板の順になったことから、LDPE板と親和性が高い順で高グラフト量を得られるが、基質表面に限定したグラフト層の形成ができないことがわかった。自着強度は、LDPE-g-MAとLDPE-g-EMA板では、600と900kPaまで上昇したが基質破断しなかった。

グラフト量 60μmol/cm² の自着させたLDPE-g-PMMA板を純水に浸漬した時間に対する自着強度の変化を図3に示す。自着させたLDPE-g-PMMA板を純水中に5日間浸漬させても基質破壊が起きた。このことから、MMAグラフト層は水の吸収量が少なく自着強度を保てたと考えられる。

【結論】LDPE板にメタクリル酸エステルモノマーをグラフト重合することで自着性の発現がで

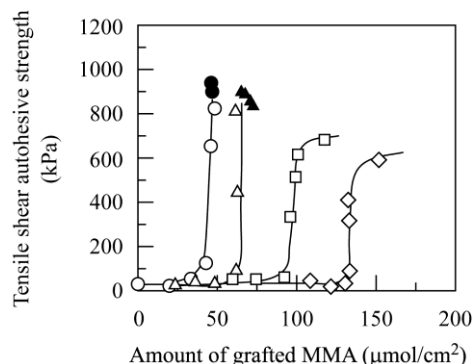


Figure 2 Tensile shear autohesive strength of the LDPE-g-PMMA plates prepared at 0.75 (○, ●), 1.0 (△, ▲), 1.5 (□), and 2.0 (◇) M in an aqueous methanol solution of 70 vol% as a solvent at 60°C. Immersion in 1,4-dioxane at 30°C for 24h and subsequent heat-pressing at 60°C under the load of 2.0 kg/cm². Failure: open, cohesive strength; shaded, substrate breaking.

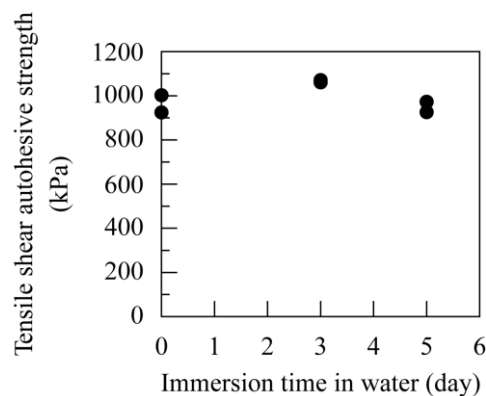


Figure 3 Change in the tensile shear autohesive strength with the immersion time in water for the LDPE-g-PMMA plates. Curing was carried out at 60°C under the load 2.0 kg/cm² immersed in 1,4-dioxane at 30°C for 24h.

きた。さらに、MMA濃度0.75-1.0Mまたは重合温度55-60°Cで調整した板では基質破断した。このことから、高い自着強度を得るためには、表面に限定した短いグラフト鎖の形成が重要であるとわかった。さらに、LDPE-g-PMMA板では水に浸漬させても基質破断したことから耐水性のある自着強度を付与することができた。

【参考文献】

- [1] M. Pasucal, O. Calvo, L. S. Nacher, M. A. Bonet, D. G. Sanoguera, R. Balart, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2971-2977 (2009).
- [2] K. Yamada, J. Kimura, M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2244-2252 (2003).
- [3] H. Yoshida, M. Mochiduki, K. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, APP#40133 (2014).