

光グラフト重合法による
ポリマー材料の接着性，力学物性
およびガスバリア性向上に関する研究

平成二十四年度

高橋 淳

主 論 文 要 旨

報告番号	甲 第 号	氏 名	高橋 淳
主論文題目： 光グラフト重合法によるポリマー材料の接着性，力学物性およびガスバリア性向上に関する研究			
(内容の要旨) ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) は機械的強度，成形性，耐薬品性，耐熱性に優れ，さらに軽量かつ低コストであることから包装材料や容器などに利用されている。しかし，食品容器としての利用を考えた場合，低ガスバリア性であるために酸素ガスなどを容易に透過させ，内容物の劣化を引き起こすという問題がある。本問題を解決するために PE や PP の表面に高ガスバリア性を有する非晶質炭素であるダイヤモンドライクカーボン (DLC) の蒸着を考えた。しかし，PE や PP に対する DLC の接着性は極めて悪く，容易に DLC が剥離してしまうという問題が生じた。本研究では，DLC との接着性を向上させるために，紫外線照射による光グラフト重合法によって中間層としてアクリル酸 (AA) を PE および PP 表面に導入し表面を改質した。その上に DLC を蒸着することで DLC との接着性を改善し，PE および PP のガスバリア性の向上を目指した。 第 1 章では，本研究の背景と従来の研究を概説した。 第 2 章では，グラフト重合，接着，ガスバリア性向上それぞれの原理について記載した。 第 3 章では，ポリマー材料と DLC との接着性を改善するために，グラフト重合によってポリマー材料と DLC の間に中間層として AA グラフト層を導入した。中間層として AA グラフト層を導入した低密度 PE (LDPE)，イソタクチック PP (iPP) およびシンジオタクチック PP (sPP) に対して接着強度測定を行うと，LDPE では 20 倍，iPP では 270 倍，sPP では 101 倍の接着強度の向上が見られた。さらに上記のポリオレフィン材料以外の汎用ポリマー材料である，ポリウレタン (PU)，ポリジメチルシロキサン (PDMS)，ポリメタクリル酸メチル (PMMA)，ポリスチレン (PS)，そしてポリエチレンテレフタレート (PET) に対しても同様の測定をした結果，PU では 3.8 倍，PDMS では 5 倍，PMMA では 2.4 倍，PS では 4.3 倍，PET では 4 倍の接着強度の向上が見られた。これらの結果より，グラフト重合によって AA グラフト層をポリマー材料と DLC との間に中間層として導入すると，ポリマー材料と DLC の両方の層との接着性を向上できることが明らかとなった。上記に示した研究により，AA のグラフト重合によって DLC との接着性を向上させることができるとわかった。 第 4 章では，表面改質方法である光グラフト重合法の重合パラメータである，重合時間，モノマー濃度，重合温度が力学物性におよぼす影響について検討した。その結果，光グラフト重合法によって導入された AA グラフト層は引張強度および破断ひずみには影響を与えずに，弾性率のみを向上させることがわかった。 第 5 章では，iPP および HDPE に AA を光グラフト重合し，形成した AA グラフト層上に DLC を蒸着した後に酸素透過試験を行い，ガスバリア性を評価した。その結果，中間層として AA グラフト層を導入した場合，未処理のものとは比べて PP のガスバリア性は約 15 倍，PE のガスバリア性は 5 倍向上した。本研究により，AA のグラフト重合および DLC の蒸着の両方の処理をすることで高いガスバリア性が得られることがわかった。 第 6 章に，各章で得られた知見をまとめ，本研究の成果を要約した。			
以上			

SUMMARY OF Ph.D. DISSERTATION

School School of Science for Open and Environmental Systems	Student Identification Number 81046723	SURNAME, First name TAKAHASHI, Jun
Title Improvement of adhesion, mechanical, and gas barrier properties of polymers by photografting polymerization		
Abstract <p>Polyolefins including polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are the most widely used polymers. However, their relatively low gas barrier property occasionally limits further applications of the polyolefins. To solve the problem, diamond-like carbon (DLC) which possesses high gas barrier property, was deposited on the polymer surfaces. However, DLC was easily peeled off due to the low adhesion strength between DLC and the polyolefins. In this study, photografting polymerization was introduced to establish an intermediate layer of acrylic acid (AA) between DLC and polymers in order to improve the adhesion strength. The aims of the study are to improve the adhesive strength and, at the same time to enhance the gas barrier properties of the polyolefins by photografting polymerization and DLC deposition.</p> <p>Chapter 1 introduces the background of this study with the introduction of relevant previous studies.</p> <p>Chapter 2 summarizes the grafting polymerization, the mechanism of adhesion, the gas permeation theory, and the DLC deposition.</p> <p>Chapter 3 explains the effects of AA-photografting polymerization on the adhesion between DLC and polymers. It was found that the adhesion strength between DLC and polyolefins was remarkably increased by introducing an AA-intermediate layer: the adhesion strength of AA-grafted low density PE (LDPE), isotactic PP (iPP), and syndiotactic PP (sPP) were increased by 20, 170, and 101 times, respectively, as compared with that of each neat sample. Moreover, the adhesion strengths between DLC and other widely-used polymeric materials, such as polystyrene (PS), polymethylmethacrylate (PMMA), polyethyleneterephthalate (PET), polyurethane (PU), and polydimethylsiloxane (PDMS), which, reportedly, have been difficult to directly deposit DLC, were also found to be increased by 3.8, 5.0, 2.4, 4.3, and, 4.0 times, respectively, as compared with that of neat polymeric material, by way of this new AA-photografting method onto polymers before DLC coating.</p> <p>Chapter 4 deals with the investigation of the effects of polymerization parameters, such as reaction time, monomer concentration, and reaction temperature, on the mechanical properties of AA-grafted HDPE. From the results of the tensile testing, it was found that the intermediate layer of AA had little effect on the tension strength and the fracture strain, whereas the elastic modulus of the AA-grafted HDPE was slightly increased.</p> <p>Chapter 5 explains the improvement of the gas barrier property of polyolefins by DLC deposition and photografting polymerization. The oxygen barrier property of DLC-deposited and AA-grafted iPP was considerably improved by approximately 10 times as compared with that of neat iPP. As for HDPE, the oxygen barrier property was improved by nearly 6 times by DLC deposition and photografting polymerization. This study showed that the gas barrier properties of iPP and HDPE were both significantly improved by DLC deposition and photografting polymerization using AA monomers.</p> <p>Chapter 6 summarizes the results of this study.</p>		