

## グラフトポリマーの応用 No. 98061

キーワード：グラフトポリマー、マクロモノマー、粘着剤、表面改質、親水性

### はじめに

グラフトポリマーは、あるポリマーに別のポリマーが側鎖として結合した構造のものをいいます。前者は幹ポリマー、後者は枝ポリマーとよばれます。通常両者は非相溶のため、グラフトポリマーはマイクロ相分離構造をとるとともに、それぞれの特性を合わせ持つこととなります。

グラフトポリマーの合成は幹ポリマーの存在下で枝成分を構成するモノマーを重合させるのが一般的ですが、末端に重合性官能基を持つ枝ポリマー(マクロモノマー)と幹成分を構成するモノマーとを共重合させるマクロモノマー共重合法も行われるようになってきました。

これまでにグラフトポリマーの特徴をいかして、その応用を検討してきましたが、ここでは粘着剤と表面改質剤に応用した例を紹介します。

### アクリル系粘着剤への応用

アクリル系粘着剤にグラフト構造を導入し、一方の相にタック(初期粘着力)、他方の相に凝集力を分担させればバランスのとれた粘着性能を発現できると考えられます。そこでアクリル酸ブチルと異なる平均分子量を持つポリスチレン(PS)マクロモノマーとを共重合させて粘着剤を得、その粘着特性を検討しました。

表1に保持力試験の結果を示します。この試験はせん断接着クリープ試験であり、保持力は接着面がせん断破壊するまでの時間で表されます。保持力はPSの濃度および平均分子量の増加とともに増大しています。これは同様の傾向をもって粘着剤の凝集力が増大することを示しています。粘着剤の凝集力はPS相の凝集力に依存していますが、PS相の凝集力はその平均分子量の影響を強く受けていることがわかります。

図1にボールタックテストの結果を示します。ボールナンバーはタックの指標となるもので、その値が大きいほどタックは大きい。PSの濃度および平均分子量が増大するにつれて、言い換えれば粘着剤の凝集力の増大につれてタックは減少しています。これは一般的な傾向ですが、タックは比較的高いレベルで推移しています。

また、接着はく離挙動については、凝集力の増加につれて破壊様式は凝集破壊から界面破壊に移行し、界面破壊での接着強さは減少する傾向が見られました。

以上、グラフト構造と粘着特性との関係を述べました。グラフト構造の導入は粘着剤設計の有効な手段になると考えられます。

PS 濃度 (wt%)	5	10	15
		50℃	
PSA-1 (Mn <sub>ps</sub> 6200) *	2	59	106
PSA-2 (Mn <sub>ps</sub> 13200) *	126	500 (ずれなし)	-
PSA-3 (Mn <sub>ps</sub> 26400) *	211	500 (ずれなし)	-
		75℃	
PSA-2	9	45	283
PSA-3	14	113	500 (ずれなし)

\* ( )は PS の数平均分子量、 接着面積：25mmX25mm、荷重：1kg

表 1. 保持力 (分)

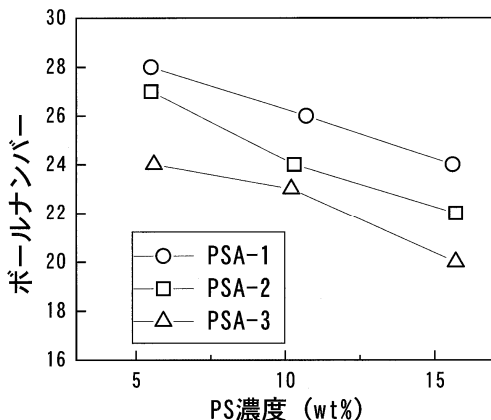
## 表面改質剤への応用

グラフトポリマーのような非相溶、多成分系ポリマーでは、相対的に表面自由エネルギーの低い成分が表面に濃縮されます。シリコンやフッ素系ポリマーはよく研究され、それらを一成分とするグラフトポリマーは撥水性を付与するための表面改質剤として応用されています。これとは反対に、一般に表面自由エネルギーが高い親水性ポリマーの表面濃縮の例はほとんど見られません。しかし、表面自由エネルギーの低下に寄与するアルキル基を有するモノマーから構成される親水性ポリマーは、そのアルキル基の表面配向によって表面濃縮されることが考えられます。これについて検討した結果、いくつかのグラフトポリマーで親水性ポリマーの表面濃縮を確認し、表面改質剤として応用できる可能性を得ました。

ここでは、水溶性ポリマーであるポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)(PDEAA)を幹ポリマー、PSを枝ポリマーとするグラフトポリマーをPSにブレンドした溶液キャストフィルム为例を示します。この系では幹成分に親水性、枝成分にマトリックスポリマーへの相溶機能を担わせたこととなります。

図2にブレンドフィルム表面のX線光電子分光分析から求めたN/C元素比、および水

図1 ボールタックテスト



に対する接触角とPDEAA濃度との関係を示しました。GPにプロットした値はグラフトポリマーそのものの値です。N/C値はPDEAA濃度に対応するもので、グラフトポリマーでの値はバルク組成からの計算値(0.04および0.06)よりかなり大きく、PDEAAが表面に濃縮されていることを示しています。また、ブレンドでの値も、PSで希釈されているにもかかわらず、大きな低下は見られず、やはりPDEAAの表面濃縮が認められます。

水に対する接触角もPDEAAの表面濃縮に対応して低下し、水濡れ性が向上していることがわかります。

## おわりに

グラフトポリマーは、接着剤、塗料、耐衝撃性樹脂や高吸水性樹脂などの幅広い分野で応用されています。これまでは非相溶系での利用でしたが、相溶系でもその特異な分子形態からくる新たな用途展開が見られるかもしれません。

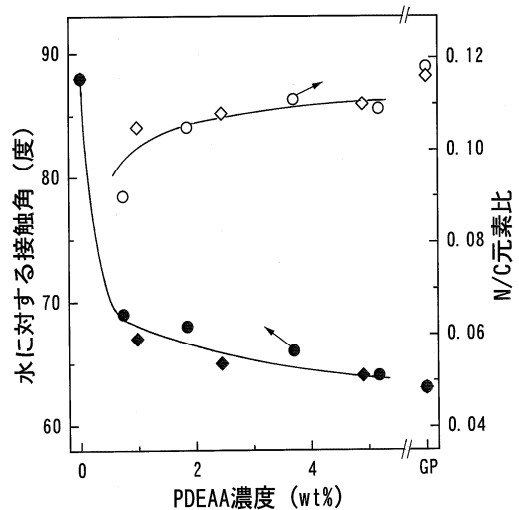


図2 ブレンドフィルム表面のN/C元素比と水に対する接触角

○、● グラフトポリマー1 (PDEAA 37wt%)  
◇、◆ グラフトポリマー2 (PDEAA 49wt%)

本件のお問い合わせがありましたら、化学環境部化学環境系 山元和彦、館 秀樹まで。

Phone:0725-51-2687、2676

(作成者 坂本義章/1999年3月15日発行)

