ポリ (アルコキシメチルアクリルアミド) の接着表面処理剤への応用†

白石 浩平* 松田 尚* 大橋 俊彦**
好満 芳邦** 杉山 一男***

Application of Poly (Alkoxymethyl Acrylamide) to Primers in Adhesive Bonding of Polypropylene

by

Kohei SHIRAIISHI *, Hisashi MATSUDA *, Toshihiko OHASHI **,
Yoshikuni YOSHIMITSU ** and Kazuo SUGIYAMA ***

Two series of copolymers, Poly(RAAm-co-ST) and Poly(BMAAm-co-R'MA), as the novel primers in adhesive bonding polypropylene (PP) were prepared by radical copolymerization of alkoxymethyl acrylamide (RAAm) and styrene (ST) or alkyl methacrylate (R'MA). Alkoxy groups (OR) in the RAAm moieties used were methoxy, ethoxy, isobutoxy and butoxy, whereas alkyl groups (R') in the R'MA moieties were methyl, ethyl, isopropyl, isobutyl, n-butyl and n-hexyl. Homopolymer of RAAm, Poly (RAAm), was also prepared and characterized: the glass transition temperature of Poly (RAAm) was $T_g = 76.8 \sim 70.0^\circ\text{C}$ and Poly (RAAm) was thermally decomposed through a two step degradation with the evolution of corresponding alcohol. The bonding properties of PP, using two series of copolymers as primers, were studied by measuring the shear strength (τ) of single-lap joints between PP and PP or other substrates such as polyethyleneterephthalate (PET), nylon 66 (66N), aluminium, steel and glass. The primers tested were effective when used with polyurethane adhesive. Mixed substrate bonds prepared between PP and others gave substantial bond strength ($\tau = 48.4 \sim 51.3$ MPa) in comparison to bond strength for unprimed controls ($\tau = 8.9 \sim 16.7$ MPa). Maximum bond strength was obtained when Poly (BMAAm-co-HMA) was chosen as a primer. The mechanism for the adhesive bonding of PP was discussed.

Key words: Alkoxymethyl acrylamide, Copolymerization, Primer, Adhesive bonding, Tension shear Test

1 緒 言

ポリ塩化ビニルは機械的特性、接着性に優れ、可塑剤などの添加物によって特性が幅広く制御できることから汎用されている。しかし、廃材の焼却によってダイオキシンを発生することや、可塑剤として含まれるフタル酸エステル類が環境ホルモンであることなど環境負荷が問題である。そこで環境負荷が低い上に成形加工性、機械的特性、電気絶縁性、耐薬品性、リサイクル性に優れ、かつ安価なポリエチレンやポリプロピレン (PP) に代表されるポリオレフィン系樹脂が代替材料として注目されているが、熱接着以外の接着剤を用いた接着特性に劣ることが難点とされる。これは、PPには極性基がなく大きな分子間凝集力のため結晶性が高いなどの理由からである。一般に、プラスチックは表面エネルギーが小さく、表面にオリゴマーや添加物や成形時の離型剤など接着阻害物質が濃縮しているため接着は容易ではない。従って、接着剤を用いた接合には洗浄や研磨に加えて、酸化剤による処理¹⁾、コロナ放電処理²⁾やプラズマ処理^{1), 3), 4)}がある

いはプライマー処理が行われる。^{5)~8)} 接着性を改良するための表面処理の方法で操作が簡便で効果が大きく安定しているのが接着プライマーによる処理であり、^{5), 9)} 接着性が十分でない被着体の表面に塗布して接着剤との親和性を向上させるもので塩素化ポリプロピレン⁶⁾など接着剤によって種々のものがある。^{5), 9), 10)}

一方、アクリルアミド系ポリマーは皮膜形成能もよく、塗料用樹脂、接着剤、分散剤など広く利用されている。特に Fig. 1 に示すアルコキシメチルアクリルアミド (RAAm) のホモポリマーは熱によって脱アルコール反応を生起し、2重結合や架橋構造¹¹⁾を与えるので、接着プライマーとして用いた場合、接着した後に熱処理を施すと十分な力学強度を得ることが期待できる。本研究ではウレタン系接着剤^{12), 13)}を用いてPPフィルムを接着するときの接着プライマーの開発を目的に、RAAmのホモポリマーではガラス転移温度が高く有機溶媒への溶解性も限られるため、RAAmを含むスチレンあるいはアルキルメタクリレートとの2系統のコポリマーを合成し、接着

† 原稿受理 平成 14 年 2 月 18 日 Received Feb. 18, 2002

* 近畿大学大学院工業技術研究科 〒739-2116 東広島市高屋うめの辺, Program in Mater. Chem., Graduate School of Ind. Tech., Kinki Univ., Takaya, Higashihiroshima, 739-2116

** 広島県立西部工業技術センター 〒737-0004 呉市阿賀南, Western Ind. Res. Inst. of Hiroshima, Agaminami, Kure, 737-0004

*** 正 会 員 近畿大学工学部化学環境工学科 〒739-2116 東広島市高屋うめの辺, Dept. of Chem. & Env. Tech., School of Eng., Kinki Univ., Takaya, Higashihiroshima, 739-2116

Fig. 1. Structure of RAAM and comonomers.

プライマーとしての性能を検討した。

2 実験

2.1 試薬

N-メトキシメチルメタクリルアミド (3MAm), N-メトキシメチルアクリルアミド (2MAAm), N-エトキシメチルアクリルアミド (EMA), N-イソブトキシメチルアクリルアミド (i-BMAAm) および N-ブトキシメチルアクリルアミド (BMAAm) は笠野興産(株)からの提供品をそのまま用いた。スチレン (ST), メタクリル酸メチル (MMA), メタクリル酸エチル (EMA), メタクリル酸イソプロピル (i-PMA), メタクリル酸イソブチル (i-BMA), メタクリル酸ブチル (BMA) およびメタクリル酸ヘキシル (HMA) は市販品 (和光純薬) を減圧蒸留して用いた。2,2-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) (和光純薬) はメタノールから再結晶して用いた。2,2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチル吉草酸ニトリル) (V-70) (和光純薬) はそのまま用いた。水は東洋科学産業製精製水製造装置 Aquarius GS-20N で精製して用いた。

2.2 ラジカル重合

20 mmol の RAAM, 0.2 mmol の V-70 を溶解したメタノール溶液またはテトラヒドロフラン溶液 10mL をガラス製重合管に入れ、液体窒素浴中で凍結—脱気—窒素置換を繰り返したのち、減圧下で溶封した。重合管は 50℃, 20h ふりまぜた後、開封して内容物を多量のジエチルエーテルに注入してホモポリマー Poly (RAAM) を析出させた。収率は乾燥重量から求めた。また、RAAM とスチレン (ST) とのコポリマー [Poly (RAAM-co-ST)] および BMAAm とアルキルメタクリレート (R'MA) とのコポリマー [Poly (BMAAm-co-R'MA)] は、所定量の RAAM, コモノマーおよび開始剤として AIBN を用い、テトラヒドロフラン中、60℃, 20h, 上と同様にラジカル重合して得た。沈殿剤にはメタノールあるいはジエチルエーテルを用いた。コポリマー中のモノマー組成比は元素分析の N 値から求めた。数平均分子量 (M_n) は Tosoh HLC-8020 (Column ; Tosoh HHR6000, 5000, 4000, 3000, 2000) を用い、移動相を N,N-ジメチルホルムアミドとする GPC 測定からポリスチレンを標準試料として求めた。ポ

リマーの溶解性は 1g/dL, 室温, 24 h で評価した。

2.3 熱分解生成物の分析

塩化カルシウム管をつけた玉付き冷却管を備えた 100 mL のナス型フラスコに 0.1g の Poly (RAAM) を入れ、80℃, 24h (あるいは 180℃, 6h) 熱分解を行った後、フラスコ内のガスを採取し、Shimadzu GC-14B を用いガスクロマトグラフィー (GC) 測定を行った。ここに、充填剤は PEG-6000, キャリアーガスはヘリウムを用いた。生成ガス量は熱分解前後の試料重量の差から求めた。

2.4 引張りせん断試験

接着プライマーには 2wt% の Poly (RAAM), Poly (RAAM-co-ST) あるいは Poly (BMAAm-co-R'MA) のメタノール/テトラヒドロフラン混合溶液 (50/50v/v%) を用いた。ポリプロピレン (PP) フィルム (サンプラテック, 厚さ $d = 1.0\text{mm}$, 結晶化度: 45.9%, MFI: 1.1g/10min, 引張り強度: 21.6 ~ 38.2MPa), ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (タキロン, $d = 1.0\text{mm}$, 引張り強度: 50.0MPa) およびナイロン 66 (66N) フィルム (シーダム, $d = 1.0\text{mm}$, 引張り強度: 34.7MPa) は短形 (100mm × 25mm) に切り出し、表面をメタノールで洗浄したのち、真空乾燥して用いた。アルミニウム, スチールおよびガラス板 (ともに $d = 1.0\text{mm}$, 100mm × 25mm) は表面をイソプロピルアルコールで洗浄して用いた。PP フィルム (接着面積: 20mm × 25mm) に接着プライマーを塗布し、ウレタン系接着剤 (955L: (株)東プレからの提供品) を用いて引張りせん断試験用試験片を作成した。試験片は 80℃, 24h 圧着し、解放後 3 日間室温で静置したのち試験に供した。引張りせん断試験は Shimadzu AG-100kNE を用い、10mm/min の引張り速度で最大荷重を測定した (Fig. 2)。引張りせん断強度 (σ) は 7 回の実験の平均値とした。

2.5 その他の機器分析

示差走査熱量測定 (DSC) は Rigaku DSC-8230 を用い、試料 5.0mg, Al_2O_3 を標準試料とし、昇温速度 2℃/min, 10℃ ~ 120℃ で測定した。熱重量分析 (TG-DTA) は Rigaku TG-8120 を用い、試料 10mg, Al_2O_3 を標準試料とし、昇温速度 5℃/min, 室温 ~ 400℃ で測定した。接触角は Erma 製ゴニオメーター式接触角測定機 G-I 型を用いて測定した。走査型電子顕微鏡 (SEM) は Jeol JSM-820 を用いて 25kV で測定した。

3 結果と考察

3.1 Poly (RAAM) のキャラクタリゼーション

RAAM を含むコポリマーを接着プライマーとして用いるための基礎的知見を得る目的で、ホモポリマー Poly

Fig. 2. Test for tension shear strength.

(RAAm) のキャラクタリゼーションを行った。Poly (RAAm) は V-70 を開始剤とし、3MAm と 2MAAm はメタノール中、EMAAm, i-BMAAm および BMAAm はテトラヒドロフラン中で重合し、58.1 ~ 78.0% の収率で得た。Poly (RAAm) はヘキサン、アセトニトリルには不溶であるが、Poly (2MAAm) 以外はジメチルホルムアミド (DMF) に可溶であり平均分子量は $M_n = 1.54 \times 10^4 \sim 2.29 \times 10^4$ であった。また、DSC 測定から求めたガラス転移温度は $T_g = 76.8^\circ\text{C} \sim 70.0^\circ\text{C}$ であった。重合結果を有機溶媒への溶解性ととも Table I にまとめる。

3・2 Poly(RAAm)の熱分解

Poly (RAAm) の熱分解挙動を TG-DTA 測定から検討した。典型例として Poly (BMAAm) の場合の TG サーマグラムを Fig. 3 に示す。熱分解は 195°C と 269°C の 2 段階で進行することがわかる。低温側では側鎖ブトキシ

Fig. 3. TG thermogram for the thermal decomposition of Poly (BMAAm). Heating rate, $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig. 4. Mechanism for the thermal decomposition of Poly (RAAm).

Table I. Preparation and characterization of various Poly (RAAm)s.^{a)}

Poly(RAAm)	Yield %	M_n ^{c)}	Solubility ^{d)}				T_g $^\circ\text{C}$	Amount of ROH yielded ^{e)}	
			Chloroform	DMF	THF	Methanol		80 $^\circ\text{C}$	180 $^\circ\text{C}$
Poly(3MAm) ^{b)}	78.0	1.83×10^4	Sw	○	×	○	76.8	28	73
Poly(2MAAm) ^{b)}	76.7	—	Sw	Sw	×	Sw	73.7	22	54
Poly(EMAAm)	75.0	2.29×10^4	○	○	○	○	74.0	31	87
Poly(i-BMAAm)	58.1	1.82×10^4	○	○	○	○	70.8	28	79
Poly(BMAAm)	58.8	1.54×10^4	○	○	○	○	70.0	32	87

a) Condition ; RAAm : 20 mmol, V-70 : 0.2 mmol in tetrahydrofuran:10 mL, 50°C , 20 h.

b) Carried out in methanol.

c) Calculated by GPC using polystyrene as standard.

d) The symbols ○, Sw and × represent soluble, swelling and insoluble (1g/dL) at room temperature, respectively.

e) The amount of ROH yielded was calculated for GC measurement. Thermal decomposition was carried out at 80°C for 24 h and 180°C for 6 h.

基の切断が起こり、高温側では主鎖のランダムな分解が起こっている。なお、Poly (EMAAm) は加熱により、激しく発泡するため、重量の減少は測定できなかったが、他は同様に 2 段階機構で熱分解したことから低温側で起こる分解は、Fig. 4 に示すように、側鎖のエーテル結合が切断してアルコールを生成し、2 重結合や架橋構造を与えられ考える。この側鎖の分解によるアルコールの生成を確認するため、Poly (RAAm) 0.1g を第 1 段階の分解開始温度に近い 180°C で 6h および T_g より少し高温側の 80°C で 24h 熱分解を試みた結果、それぞれ対応するアルコールの生成を確認した (Table I)。また、この熱分解後の Poly (RAAm) はジメチルホルムアミドに不溶となった。以上の結果から、熱処理による架橋構造の形成によって接着力の強化が期待できるので、以下の接着実験においては被着体である PP フィルムの軟化温度および熱変形温度以下の 80°C , 24h で実施した。

3・3 コポリマーの合成とキャラクタリゼーション

ポリオレフィン用接着プライマーの作用機構はプライマー成分の分子構造中に含まれる極性基と非極性基が接着剤分子とポリオレフィンに各々カップリングすることによって効果を生んでいると考えられている。⁵⁾そこで、PP フィルム用接着プライマーとして Poly (RAAm-co-ST) を開始剤に AIBN を用いてテトラヒドロフラン中、ラジカル重合して収率 69.1 ~ 72.3% で得た。また、接着プライマーとして用いた予備実験から、Poly (RAAm-co-ST) 中で最も強い接着強さを示した BMAAm を選び、各種アルキルメタクリレート RMA とのラジカル重合を同様にしない、コポリマー Poly (BMAAm-co-RMA) も収率 74.5 ~ 78.7% で得た。それぞれの重合結果を Table II にまとめる。コポリマー中のモノマー組成比は元素分析の N 値から算出した結果、ほぼ仕込みモル比を反映してい

Table II. Results of copolymerization of RAAm and ST^{a)} or R'MA^{b)}.

Copolymer	RAAm : Comonomer	Yield %	Molar ratio ^{c)} in copolymer m : n	Mn ^{d)}	T _g °C	Contact angle (θ) degree
Poly(3MAm-co-ST)	3MAm : ST	71.1	0.44 : 0.56	2.46×10^4	80.2	—
Poly(2MAAm-co-ST)	2MAAm : ST	70.8	0.41 : 0.59	3.56×10^4	86.6	73
Poly(EMAAm-co-ST)	EMAAm : ST	72.3	0.36 : 0.64	3.38×10^4	78.9	76
Poly(i-BMAAm-co-ST)	i-BMAAm : ST	69.1	0.40 : 0.60	3.23×10^4	75.1	79
Poly(BMAAm-co-ST)	BMAAm : ST	69.6	0.46 : 0.54	4.85×10^4	72.3	82
Poly(BMAAm-co-MMA)	BMAAm : MMA	74.5	0.43 : 0.57	2.78×10^4	72.6	62
Poly(BMAAm-co-EMA)	BMAAm : EMA	78.7	0.43 : 0.57	5.00×10^4	62.1	63
Poly(BMAAm-co-i-PMA)	BMAAm : i-PMA	76.0	0.44 : 0.56	3.01×10^4	51.9	70
Poly(BMAAm-co-i-BMA)	BMAAm : i-BMA	75.8	0.49 : 0.51	2.67×10^4	44.5	76
Poly(BMAAm-co-BMA)	BMAAm : BMA	75.4	0.47 : 0.53	2.51×10^4	42.4	78
Poly(BMAAm-co-HMA)	BMAAm : HMA	78.1	0.50 : 0.50	2.51×10^4	36.1	86

a) Condition ; RAAm : 25.7 mmol, ST : 25.7 mmol, AIBN : 0.5 mmol in tetrahydrofuran:10 mL, 60°C, 20 h.

b) Condition ; BMAAm : 10 mmol, RMA : 10 mmol, AIBN : 0.2 mmol in tetrahydrofuran:10 mL, 60°C, 20 h.

c) Calculated from the N content of elemental analysis.

d) Calculated by GPC using polystyrene as standard.

た。これらコポリマーは、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、アセトニトリルに可溶であった。GPC 測定から求めた平均分子量は、Poly (RAAm-co-ST) : $M_n = 2.46 \times 10^4 \sim 4.85 \times 10^4$ であり、Poly (BMAAm-co-R'MA) : $M_n = 2.51 \times 10^4 \sim 5.00 \times 10^4$ であった。

接着においては、材料のガラス転移温度とぬれ性が強度を支配する重要な因子となる。まず、接着強度はポリマー固有の T_g を挟んで大きく変化することが知られている。 T_g より高温ではポリマーはゴム状態で柔らかく、はく離強度は大きいがせん断強度は小さく、 T_g より低温ではガラス状態でポリマーは硬く、せん断強度が大きく、はく離強度は小さくなる。¹⁴⁾ Poly (RAAm) は $T_g = 76.8^\circ\text{C} \sim 70.0^\circ\text{C}$ であったが Poly (RAAm-co-ST) の場合、 $T_g = 86.6^\circ\text{C} \sim 72.3^\circ\text{C}$ となって、RAAm のアルコキシル基がメトキシ基からブトキシ基となるに従ってわずかに低下した。一方、Poly (BMAAm-co-R'MA) では $T_g = 72.6^\circ\text{C} \sim 36.1^\circ\text{C}$ となり、R'MA のアルキル鎖長が長くなるほど大きく低下した。以上のことから 2 系統のコポリマーはいずれも常温でせん断方向に強い接着プライマーとして期待できることがわかる。次に、PP フィルムとプライマーには疎水性相互作用も接合における重要な因子と考えられるので、Poly (RAAm-co-ST) や Poly (BMAAm-co-R'MA) の表面のぬれ性を水の接触角から評価した。即ち、これらのコポリマーフィルムを別途作製し水の接触角を測定した結果 (Table II), Poly (BMAAm-co-R'MA) フィルムの場合、R'MA のアルキル鎖長が長くなるほど接触角が大きくなり、接着効果は向上することが期待できる。

3・4 引張りせん断試験

PP フィルム同士あるいは異なる材料との接合における接着プライマーとしての Poly (RAAm), Poly (RAAm-co-ST) および Poly (BMAAm-co-R'MA) の性能は引張りせん

断試験から評価した。接着剤には 2 液性ウレタン系^{12), 13)} を用いた。この接着剤は、イソシアネート基の高い反応性による化学的接着力、溶剤による物理的なアンカー効果およびウレタン結合やウレア結合と被着体との間に働く水素結合やファンデルワールス力などの 2 次結合力が期待できる。¹²⁾ 引張りせん断試験の結果を Table III にまとめる。PP フィルム同士の場合、接着プライマーを使用しないときは引張りせん断強度 $\tau = 8.9\text{MPa}$ であったが、Poly (RAAm) を接着プライマーとしたときは $\tau = 33.5 \sim 37.1\text{MPa}$ であった。一方、Poly (RAAm-co-ST) を接着プライマーとした場合、アルコキシル基がメトキシ基からブトキシ基に変化するとともに $\tau = 39.0 \sim 46.4\text{MPa}$ に増加した。このことからアルコキシル基の疎水性が大きいコポリマーほど、PP の接着強度が増加することがわかる。また、Poly (BMAAm-co-R'MA) を接着プライマーとした場合、R'MA のアルキル基がメチル基からヘキシル基に変化するとともに $\tau = 32.9 \sim 48.4\text{MPa}$ に増加したことから PP フィルムの接着においては疎水性相互作用

Fig. 5. Relationship between tension shear strength (t) and contact angle (q) of Poly (BMAAm-co-R'MA) films.

が重要であることを示している。これは Fig. 5 に示すように R'MA のアルキル鎖長が長くなり Poly (BMAAm-co-R'MA) フィルムの接触角が大きいほど引張りせん断強

度が増加したことからわかる。また、PP フィルムの接着はプラスチック材料 (PET, 66N) および無機材料 (アルミニウム, スチール, ガラス) に対しても行なった (Table III)。いずれの材料においても PP フィルム同士の接着の場合と同様の効果が得られた。

3・5 引張りせん断試験後の破断面の SEM 観察

本研究において Poly (RAAm-co-ST) や Poly (BMAAm-co-R'MA) を接着プライマーとして用いると、接着強度が大幅に増大した。その理由を知るために、PP フィルムとアルミニウムを被着体とした場合の引張りせん断試験後の破断面を SEM 観察から検討した。プライマー未塗布では PP フィルム表面に接着剤は残っておらず、PP-接着剤間で界面破壊していたが、接着プライマーを塗布すると Fig. 6 に示すように、PP フィルム表面、アルミ

Fig. 6. SEM pictures of the fracture surfaces of PP film and aluminium after the tension shear test using Poly (BMAAm-co-HMA) as primer.

Table III. Tension shear strength (τ) for the adhesion of PP film and PP film or other substrates using Poly (RAAm), Poly (RAAm-co-ST) and Poly (BMAAm-co-R'MA) as primers.

Primers	Molar ratio in copolymer m : n	PP τ MPa	PET τ MPa	66N τ MPa	Aluminium τ MPa	Steel τ MPa	Glass τ MPa
None	—	8.9	—	—	—	—	—
Poly(3MAm)	—	36.4	—	—	—	—	—
Poly(2MAAm)	—	—	—	—	—	—	—
Poly(EMAAm)	—	33.6	—	—	—	—	—
Poly(i-BMAAm)	—	37.2	—	—	—	—	—
Poly(BMAAm)	—	37.2	—	—	—	—	—
Poly(3MAm-co-ST)	0.44 : 0.56	40.9	39.4	43.1	41.7	39.1	38.7
Poly(2MAAm-co-ST)	0.41 : 0.59	39.0	40.8	44.1	36.8	41.6	40.7
Poly(EMAAm-co-ST)	0.36 : 0.64	42.1	39.7	45.6	43.9	44.0	37.7
Poly(i-BMAAm-co-ST)	0.40 : 0.60	43.7	45.4	45.6	42.5	48.3	40.8
Poly(BMAAm-co-ST)	0.46 : 0.54	46.5	46.8	48.7	46.1	45.9	46.3
Poly(BMAAm-co-MMA)	0.43 : 0.57	32.9	31.4	40.1	34.0	37.4	34.3
Poly(BMAAm-co-EMA)	0.43 : 0.57	35.3	32.5	37.5	35.5	38.5	33.1
Poly(BMAAm-co-i-PMA)	0.44 : 0.56	38.0	39.3	45.1	44.3	42.5	38.8
Poly(BMAAm-co-i-BMA)	0.49 : 0.51	43.6	44.8	48.3	44.1	43.6	42.3
Poly(BMAAm-co-BMA)	0.47 : 0.53	42.6	41.3	54.3	50.0	42.0	47.6
Poly(BMAAm-co-HMA)	0.50 : 0.50	48.5	49.4	50.4	50.5	48.5	51.5

Fig. 7. Schematic representation of mechanism for adhesive bonding of PP film using Poly (BMAAm-co-R'MA) as primer.

ニウム表面とともに接着プライマーおよび接着剤による凝集破壊が認められた。

4 接着のメカニズム

SEM 観察の結果と Poly (RAAm) の熱分解反応を考慮すると、接着のメカニズムは Fig. 7 のように推定される。即ち、接着後、80℃、24h 熱処理すると接着プライマー中の RAAm の熱分解にもとづいて架橋反応が起こり、接着プライマーとウレタン系接着剤が強固に結合し、さらに接着プライマー中の疎水性基と PP フィルムとの疎水性相互作用が働いたため、プライマー未塗布よりも τ が大幅に増大したものと考えることができる。

5 結 言

ウレタン系接着剤を用いた PP フィルムの接着において、一連のコポリマーはいずれも新規ポリオレフィン用接着プライマーとして有効であるが、なかでも Poly (BMAAm-co-ST) と Poly (BMAAm-co-HMA) は接着力が特に強化できることが分かった。

本研究は平成 10 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の地域コンソーシアム研究開発事業ベンチャー企業育成型地域コンソーシアム研究開発 (中小企業創造基盤型) 事業の一部としたものを含んでいることを記し、株式会社東プレの御協力に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 井出文雄, 片山祐三, “高分子新素材便覧”, p.505 (1989) 丸善.
- 2) 小川俊夫, 小林正登, 菊井 憲, 大沢 敏, 日本接着学会誌, **33**, 334 (1997).
- 3) 小川俊夫, 佐藤智之, 大沢 敏, 日本接着学会誌, **35**, 331 (1999).
- 4) H. Yasuda, “Plasma Polymerization”, p.361 (1985) Academic press.
- 5) 藤本嘉明, 伊藤健治, 接着, **33**, 65 (1989).
- 6) A. Beevers and T. Norris, Adhesion, **15**, 58 (1991).
- 7) P. F. McDonnell, Adhesion, **15**, 69 (1991).
- 8) 柳川榮一, 工業材料, **41 (12)**, 147 (1993).
- 9) 藤本嘉明, 木村 馨, ファインケミカル, **17**, 5 (1998).
- 10) 柳川榮一, 接着の技術, **1**, 11 (1981).
- 11) K. Hubner and F. Kollinsky, Angew. Makromol. Chem., **11**, 125 (1970).
- 12) 杉谷道雄, 工業材料, **41 (12)**, 114 (1993).
- 13) 大久保幸浩, 工業材料, **39 (9)**, 74 (1991).
- 14) 三刀基郷, 柳川誠一, 宮入裕夫, “接着と技術”, p.20 (1996) 裳華房.