

# 樹脂表面の機能化技術開発と応用

材料技術課 大永 崇、住岡淳司  
企画管理部 PJ 推進担当 氷見清和

## 1. はじめに

プラスチックは、日常の使用においてほとんどの場合、その表面は化学的に安定であり、他の物質には侵されにくい。このことは、容器として内容物（食品、油、溶剤など）に影響しない点や、ハウジングなどの成形体として変色や汚れの固着が起らない点などから、プラスチックにおいては極めて重要である。

しかし一方でこのような表面の性質は、プラスチック製品の加工面でデメリットとなることもある。フィルム、シート、成形体などに成形されたプラスチックが、後加工で接着、塗装、印刷、メッキなどの処理を受けることは多いが、プラスチック表面の安定性が高すぎると、処理は上手くいかない。特にポリオレフィンや高結晶性プラスチックでは、そのままでは上記のような後加工がほとんどできない。

このような問題に対し、現状では種々のプラスチック表面改質技術が開発されている。しかし高結晶なポリオレフィンであるPPについては、様々な製品においてPPへの樹脂変更が進む中で、利用しやすく効果が高い新たな表面改質技術に対するニーズは大きい。

このような現状から、本研究ではPPの接着、塗装、印刷、メッキなどを可能とするための表面機能化技術について検討した。確実に機能付与するためには、PP表面に特定の官能基を導入することが必要であると考え、そのための方法を確立した。またPPの表面改質が困難な理由が素材自体にあると考え、素材面からの検討も行った。さらに高額な設備や複雑な工程に頼らない技術の開発を目指して検討した。

## 2. 表面機能化方法

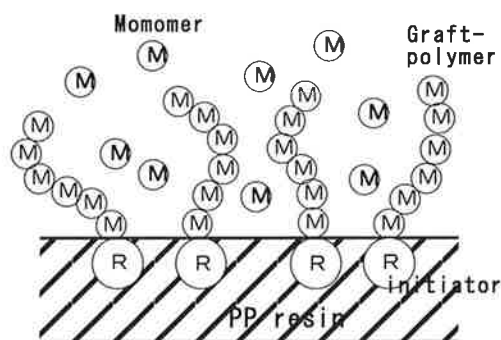


図1 表面グラフト重合

プラスチックの表面改質方法は既に多数開発され、酸、プラズマ、電子線、コロナ放電、火炎などによる方法が実際に使用されている。これらの方法は基本的には表面に極性基を生成することで改質するが、表面の化学構造やその量は制御できず、また改質効果は経時変化（低下）するので、十分ではない。一方、安定で明確な表面を得る方法としては、表面グラフト重合がある（図1参照）。この方法はラジカル重合の知識を要するが、モノマー種や重合条件により官能基種や量を制御できるため、様々な応用に適用できる。さらにポリマー化により経時変化しない表面が得られるので、本研究では表面グラフト重合による表面改質を検討した。

## 3. 表面グラフト重合

### (3-1) 重合・解析方法

重合は光開始によるラジカル重合を用いた。プレート状のPP樹脂を、一定時間重合開始剤溶液に浸漬したのち乾燥させ、表面にモノマー溶液を接触させながら一定時間紫外線照射してグラフト重合を行った。その後、プレート表面を洗浄・乾燥させて試料を用意した。得られた試料は赤外分光分析全反射法により表面解析した。

### (3-2) PP樹脂、モノマー種とグラフト重合

種々のPP樹脂を用いてグラフト重合したところ、ホモPPやランダムPPでは表面にほとんどポリマーが生成しないのに対し、ブロックPPではモノマー（アクリル酸）に対応したポリマーが生成することを確認した（図2参照）。モノマーとして、ヒドロキシエチル

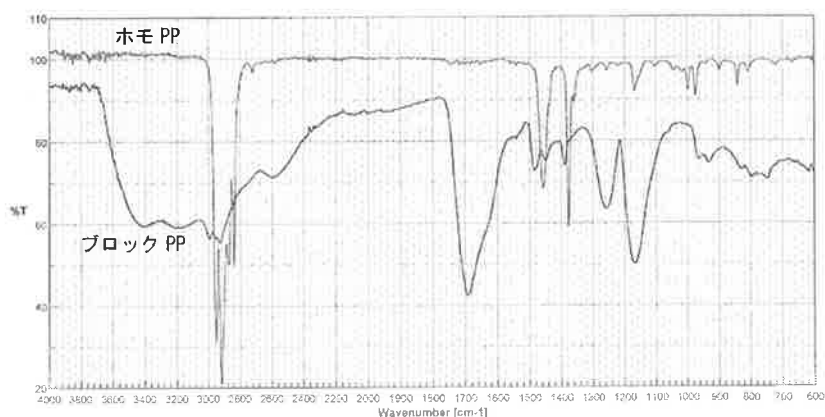


図2 グラフト重合したPPのIRスペクトル（ATR法）

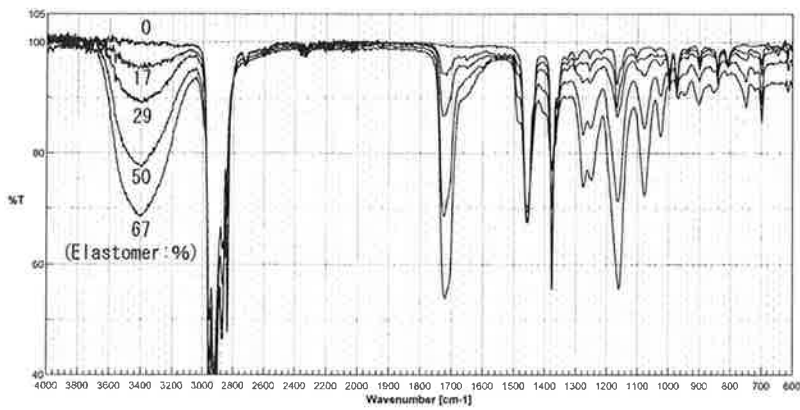


図3 エラストマー量が異なるPP樹脂のIRスペクトル

メタクリレート (HEMA)、アクリル酸、グリシジルメタクリレート、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用い、ブロックPPでグラフト重合したところ、何れのモノマーについても対応するグラフトポリマーが確認された。これによりPP樹脂表面に、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アルコキシシリル基を導入できることを確認した。

#### (3-3) エラストマー量とグラフト重合

ブロックPPのみでグラフトポリマーが生成したことについては、含有するエラストマーが影響していることが予想される。そこでホモPPにエラストマー (スチレン系熱可塑性エラストマー) を添加し、HEMAを用いてグラフト重合した。

得られた試料を表面分析したところ、エラストマー添加量が増えるに従い、表面に導入されるHEMA重合体の量が増加することが分った (図3参照)。通常、低分子は結晶性ポリマーの非晶相にしか入り込めないため、エラストマー添加により表面に取り込まれた重合開始剤が増加したことに起因するグラフトポリマーの増加であることが予想される。

このようにエラストマーで改質することにより、高結晶のPPでもグラフト重合で官能基を導入すること

キーワード： 樹脂表面、 機能化、 グラフト重合、 ラジカル重合、 接着

### Development and Application of Surface-functionalized Polymer

Takashi OHNAGA, Kiyokazu HIMI, Junji SUMIOKA

Surface functionalization of PP was achieved with graft polymerization of functional monomers. Isotactic PP, which is used for common products, is generally hard to functionalize its surface because of high crystallinity. Then PP used in this study was modified by polymer blend with elastomers such as SEPS. Graft polymerization was carried out by exposure of UV light to the surface in the presence of the monomers after incorporating light-polymerization initiator into the surface. Obtained PP samples having polymethacrylic acid chains on the surface were attached each other with epoxy adhesive and adhesion strength was measured. The PP blends having elastomer content more than 20% exhibited superior adhesion strength to isotactic PP.

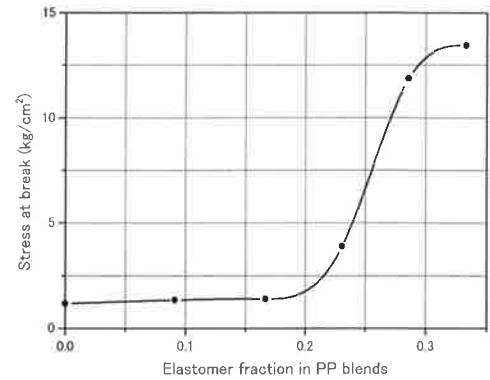


図4 グラフト重合したPP樹脂の接着強度

が可能であることが明らかとなった。

エラストマー量以外にも、グラフト重合に影響する因子である重合開始剤溶液濃度・浸漬時間、モノマー溶液濃度、照射時間などについて検討し、表面改質を制御するためのデータを得た。

#### 4. 機能化表面の応用

3-3で用いたPP樹脂にアクリル酸をグラフト重合したサンプルを用い、エポキシ樹脂の接着強度試験を行った。せん断モードで破断応力を測定したところ、20%を超えるエラストマー量で急激に接着力が向上した (図4参照)。ポリアクリル酸のグラフトが、エポキシ接着に効果的に応用できることが分った。

#### 5. まとめ

PPの表面グラフト重合を可能とし、その応用の一端を示した。今後、さらに重合法を改良するとともに、バイオ分野等への応用を進める。

#### 出願特許：

「表面が改質されたプロピレン樹脂成形体」