

樹脂表面の機能化技術開発と応用

材料技術課 大永 崇、加工技術課 小幡 勤

1. はじめに

ポリプロピレン (PP) は、その分子構造や凝集構造からは非極性、高結晶性といえる。これらの性質は、PPが材料物性として耐熱性、耐薬品性、剛性などをバランス良く保持することをもたらし、様々な用途に展開することを可能にしている。しかし一方では、このような非極性、高結晶性によりPPには課題も生じている。不透明性、不活性な表面特性はPPの主要な改良課題として広く認識され、これまでも検討がなされてきている。

筆者らはこれまでに、PPの不活性な表面特性を改良することを目的に、ポリマーブレンドおよび表面グラフト重合を用いて検討を行ってきた。官能基や極性基を有するポリマーをPP表面にグラフトできれば、他の表面改質手法 (コロナ放電、プラズマ処理など) よりも効果的に表面特性を改良できるが、PP単体では表面グラフト重合が困難であった。そこでPPに性能を低下させない他ポリマーをブレンドし^[1]、それにより紫外線照射でグラフト重合を可能とする手法を開発し、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などを有するポリマーが表面グラフトしたPP樹脂を得た^[2] (特許出願済み^[3])。

このような手法を用い、これまでにPP樹脂製マイクロ流体チップの高機能化に応用した例を報告した。本報では汎用的な応用として、圧着性、接着性、印刷性について検討した結果を報告する。

2. ガラス圧着性

PP樹脂にガラスを圧着させたときの界面強度と、PP

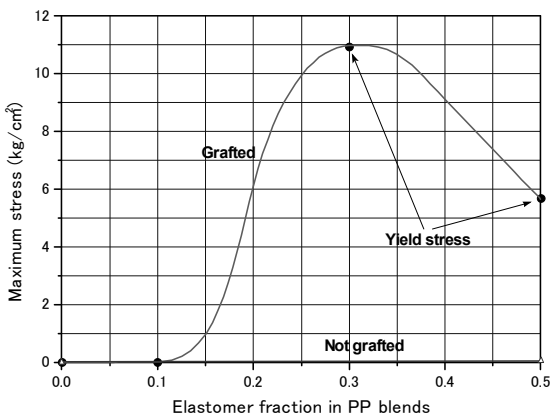


図1 PP樹脂とガラスとの圧着強度

表面のグラフトポリマーとの関係を検討した。PP樹脂は市販のランダムPPとエラストマー (水添SISブロック共重合体) をブレンドして用意し^[1]、そのシート表面へのポリアクリル酸のグラフト重合を既報^[2]に従い行った。ガラス表面は3-グリンドキシプロピルトリメトキシシランへ12時間接触させることにより処理した。界面強度の評価試料は、前記ガラス (長さ2.5cm、幅1cm、厚さ1mm) およびPP樹脂シート (幅1cm、厚さ1mm) を用い、2枚のPP樹脂シートにガラスを挟み込み加熱圧着 (130°C、1時間) して用意した。評価試験は、試料のガラス/PP樹脂シートの界面に対しせん断モードで引張り試験することで行った。

引張り試験の結果を図1に示す。エラストマー量が異なるPP樹脂において、ポリアクリル酸をグラフトした場合には、エラストマーの増加により界面強度は急激に増大することが分かった (図のエラストマー分率=0.3、0.5の数値はPP樹脂シートの降伏応力で、界面破壊には至っていない)。一方、ポリアクリル酸をグラフトしない場合は、エラストマー量に関係なく界面強度が0に近いことが分かった。

PP樹脂表面にポリマーグラフトした場合は、そのカルボキシル基が加熱圧着によりガラス表面のエポキシ基と反応することにより、効果的に界面強度が向上したと考えられる

3. エポキシ接着性

PP樹脂どうしをエポキシ接着剤で接着したときの接着強度と、表面グラフトポリマーの関係を評価した

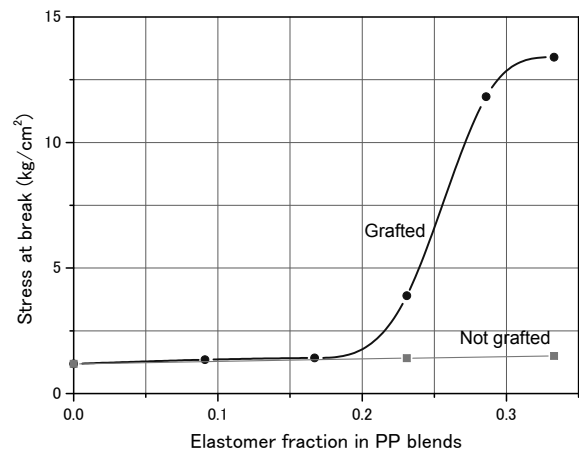


図2 PP樹脂シートのエポキシ接着強度

表 I PP樹脂シートの印刷性

エラストマー量 %	剥離後の残存塗膜数					
	シルクスクリーン用インキ UV硬化型 SEIKOアドバンス UVA白		シルクスクリーン用インキ UV硬化型 十条レイキュア-COP紅		オフセット印刷用UVインキ T&K TOKA UVB藍	
	グラフトあり	グラフトなし	グラフトあり	グラフトなし	グラフトあり	グラフトなし
0	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100
10	0/100	0/100	19/100	0/100	0/100	0/100
30	0/100	0/100	100/100	4/100	0/100	0/100
50	68/100	0/100	100/100	100/100	0/100	0/100

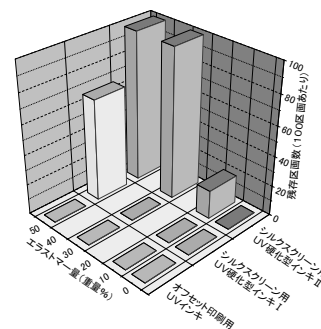


図3 表面にポリアクリル酸をグラフトしたPP樹脂の印刷性

(結果の一部は既に報告済みで、データを追加した)。PP樹脂の用意およびそのシート表面へのポリアクリル酸のグラフトは、上記2と同様にした。接着強度の評価試料は、2枚のPP樹脂シートを市販エポキシ接着剤で接着して(接着面積:1cm×1cm、室温硬化)用意した。評価試験は、試料の接着層に対してせん断モードで引張り試験することで行った。

結果を図2に示す。エラストマー量が異なるPP樹脂において、ポリアクリル酸をグラフトした場合は、エラストマーの増加に従い、接着強度は特定のエラストマー組成以上で急激に増大することが分かった。一方、ポリアクリル酸をグラフトしない場合は、エラストマー分率を上げてても接着強度はほとんど向上しなかった。

以前の検討より、一定条件でグラフト重合した場合、PP樹脂の表面グラフトポリマー量は、配合したエラストマー量の増大とともに多くなることがFT-IRによる表面分析から分かっている。このことおよび上記結果からは、接着強度の向上にはPP樹脂表面のグラフトポリマーが直接作用していることが考えられる。

4. 印刷性

PP樹脂シートの印刷性と表面グラフトポリマーの

関係を検討した。サンプルシートを上記2と同様にして用意し、バーコーター(厚み12μm用)により表Iの3種類のUVインキ(PPパッケージ印刷用)を塗布してUV硬化したのち、塗膜をカッターナイフにより1mm角の領域が10×10個並ぶよう切り分けて試料を用意した。印刷性は、試料を用いてセロハンテープ剥離試験を行い、100個の塗布エリアのうち剥離後に残った数を指標として評価した。

結果を表Iおよび図3に示す。1種類のインキではグラフトポリマーの効果は認められなかったものの、2種類のインキではポリアクリル酸の存在により明らかに残存する塗布エリアの数が増え、印刷性が向上することが分かった。またエラストマー量の増加(～グラフトポリマー量の増加)によっても印刷性が向上することが分かった。

文献

- [1]マテリアルステージ 5巻 116-121(2005)
- [2]富山県工業技術センター研究報告 22(2008) 30-31
- [3]特開 2008-115305

キーワード: ポリプロピレン、グラフト、圧着性、接着性、印刷性

Development and Application of Surface-functionalized Polymer

Takashi OHNAGA and Tsutomu OBATA

Surface of polypropylene (PP) is generally known hard to adhere to other materials and print with ink. We have developed surface functionalization techniques of PP with polymer blend and photo-polymerization using UV light, and successfully grafted functional polymers on the surface. Since these graft polymers could be used for improvement of the adhesion and print of PP, we chose polyacrylic acid (PAAc) as an appropriate functional polymer for epoxy adhesives and acrylic ink, and estimated the strength of interfaces between the PAAc-grafted PP and them. We found that with increase in the PAAc the strength of the interfaces increased critically at a small amount of PAAc and became tough enough not to break before the yield of PP.