

令和 3 年 5 月 29 日現在

機関番号：37111

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14010

研究課題名(和文) ポリエチレンを起点としたポリオレフィンへのユニバーサルな表面改質手法の開発

研究課題名(英文) Development of the Surface Modification on Polyolefin Using Side-Chain Crystalline Block Copolymers

研究代表者

平井 翔 (Hirai, Sho)

福岡大学・公私立大学の部局等・ポスト・ドクター

研究者番号：20810071

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円

研究成果の概要(和文)：化学的処理によるプラスチックへの表面改質手法の開発に成功した。本手法はプラスチックを側鎖結晶性ブロック共重合体(SCCBC)の希薄溶液に短時間浸漬させるだけで、接着性や染色性などの機能が良好に発現することを見出した。SCCBC溶液で改質して接着させたポリエチレンは、基材が先に破壊するほど接着面が強固に接着していた。また本手法は、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンやポリエチレンテレフタレートなど様々なプラスチックに対しても良好な接着性を付与することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本手法は複雑な実験操作や特殊な装置を必要とせず、プラスチックをSCCBCの希薄溶液に短時間浸漬させるだけで目的の機能を長期間付与することが可能だった。また、従来法では改質が困難だったチューブや多孔膜の内部といった複雑な形状だけでなく、種々のプラスチックに対しても適用できることから、汎用性が極めて高い。プラスチックはほぼ全ての分野・業種で利用されており、本手法を用いることにより新規な高機能材料の創製が期待される。

研究成果の概要(英文)：The facile surface modification method on plastics by chemical treatment was developed. This method only required immersing the plastics in the diluted side-chain crystalline block copolymer (SCCBC) solution, which enabled the plastic surface to enhance the adhesive properties and dyeability. From the tensile shear test, the polyethylene modified with SCCBC were elongated in all areas other than the bonded area. In addition, this surface modification method successfully imparted the adhesive properties on several types of plastics such as polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene, and polyethylene terephthalate.

研究分野：機能性高分子

キーワード：表面改質 ポリエチレン ポリプロピレン プラスチック 機能性高分子 接着 親水性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プラスチックは1950年頃から大量生産され、約2百万トンだったプラスチックの世界生産量が2015年には約3億8千万トンと1年間に8.4%もの割合で増加しつづけている。なかでも、ポリエチレンやポリプロピレンは生産されているプラスチックの半分もの割合を占めており、容器や自動車部材などの工業製品から包装材や収納ケースといった家庭用品に至るまで幅広く利用されており、我々の生活に欠かせない材料となっている。その背景には、プラスチックが安価で軽量だけでなく、耐水性や耐薬品性の機能を有している点にある。しかし、ポリエチレンやポリプロピレンなどのプラスチックは接着性や染色性に乏しいため、利用の際には大きな制限となっていた。そこでプラスチックを高機能化させ、他の材料の代替品として利用を拡大する研究が盛んに行なわれている。

プラスチックを高機能化させる方法としては、複数の材料を積層させるラミネート加工や、混ぜ合わせるポリマーアロイなどの複合材料にする手法と、薬剤やプラズマを用いてプラスチック表面のみに目的の機能を付与する表面改質がある。しかし、複合材料では、組成や成形条件が少しでも違うだけで、目的とする機能だけでなく、プラスチックが本来有している機能すらも発現しなくなるといった問題点を有していた。一方、表面改質では、化学的に安定なプラスチックの表面に官能基を導入しなければならないため、発煙硝酸やプラズマ照射などの特殊な試薬や装置が必要だった。また、環境への負荷が高く、生体材料への利用も困難だった。さらに、付与した機能が時間とともに減衰するため、改質効果を長期間保持するためにはさらなる化学修飾が必要といった課題を有していた。いずれの手法でも、接着性に関しては製品基準を満たすことができず、現状はプラスチック表面を融かして接着させているため、異種材料との接着が困難だった。このように現存する技術を用いてもプラスチックの高機能化は種類や形状、付与できる機能が極めて制限されており、今なお簡便かつ汎用性の高いプラスチックの高機能化手法の開発が望まれていた。

近年研究代表者らは、図1に示すような長鎖アルカン鎖を有する側鎖結晶性部位と機能性を有する部位から構成された側鎖結晶性ブロック共重合体(Side-Chain Crystalline Block Copolymer : SCCBC)をポリエチレン微粒子分散系に添加することにより、粘度が飛躍的に低下することを見出した。その過程で、ポリエチレンフィルムをSCCBCの希薄溶液に浸漬させてみたところ、フィルムの特性が改善され、SCCBCの機能性部位の機能を発現することが明らかになった。この結果から、図2に示すような機構で表面が改質されたのではないかと考えた。まず、SCCBCの側鎖結晶性部位がポリエチレンの表面近傍分子との間で共結晶を形成することによりSCCBCがポリエチレンに強固に吸着する。その結果、機能性部位で覆われた新たな分子層が形成されるため、ポリエチレンが機能性部位の特性を示すと考えられる。以上の背景から、SCCBCの希薄溶液に浸漬させるだけで、ポリエチレンやポリプロピレンをはじめとしたあらゆるプラスチックに対して様々な機能を簡便かつ均質に付与できるのではないかと期待した。

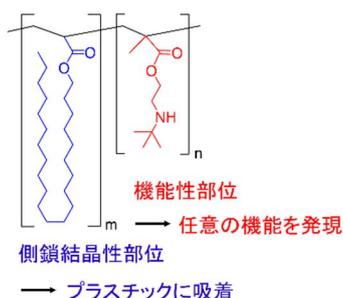


図1. SCCBCの化学構造

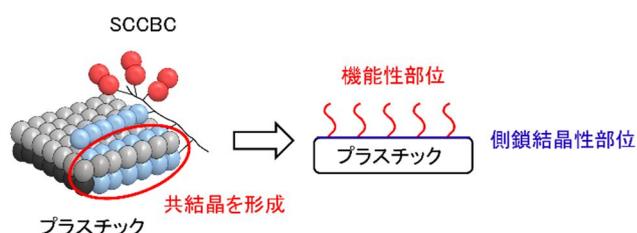


図2. 改質機構の模式図

2. 研究の目的

本研究では、SCCBCを用いたプラスチックの表面改質手法の確立を目指した。具体的には、(1) SCCBCの組成や改質条件が接着性に及ぼす影響の評価、(2) 接着力が最大限発現する改質条件の決定、(3) SCCBCの吸着状態の評価、(4) 各種プラスチックへの展開、(5) 接着性以外の機能付与を試みた。また、得られた成果を論文投稿や学会発表だけでなく企業などが参加する見本市にも出展し、国内外に様々な形態で情報発信に努めることにより企業との共同研究を実施して本手法の実用化を目指した。

3. 研究の方法

本手法で使用する SCCBC は重合法がすでに確立しているため、種々の SCCBC を簡便に合成することが可能である。また本手法はプラスチックを SCCBC の希薄溶液に浸漬させるだけでよいため、改質条件も容易に検討できる。そこで、上述した目的を達するため、基材にポリエチレンを用い、付与する機能を接着性に定めて以下の手順で段階的に研究を行なった。まず、組成や重合度の異なる SCCBC を合成し、改質条件(温度や浸漬時間、溶媒や SCCBC の添加量)を変更してポリエチレンフィルムを改質した。そして、改質したフィルム同士を接着させ、サンプルの接着力を引張せん断試験で測定することにより、SCCBC の組成や改質条件が接着性にどのような影響を与えるのか評価した。得られた知見をもとに、接着力が最大限発現する改質条件を決定し、SCCBC の吸着状態を透過型電子顕微鏡(TEM)やフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて測定した。次に、基材をポリエチレンからポリプロピレンやポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックに変更して同様に接着性の付与を検討した。また、SCCBC の機能性部位を変更することにより接着性以外の機能性付与も試みた。

4. 研究成果

ポリエチレンへの接着性の付与について検討した。図 3 には改質条件を変えて接着させたサンプルの引張せん断試験の結果を示す。SCCBC 溶液に全く浸漬させずにポリエチレンフィルム同士を接着させた非改質のサンプルでは、試験後すぐさま接着面ではく離し、接着力をほとんど有していなかった。そこでポリエチレンフィルムを 20 °C の SCCBC 溶液に浸漬させて改質したところ、非改質のものと同様結果となり、接着力もほとんど示さなかった。しかし 60 °C 以上の SCCBC 溶液に浸漬させたサンプルでは、接着力が大幅に向上することを見出した。次に浸漬時間や SCCBC の添加量を変更して改質を行ったところ、本手法は幅広い浸漬時間や濃度で改質しても良好な接着力を有しており、対象に応じた改質条件を設定できることが明らかになった。

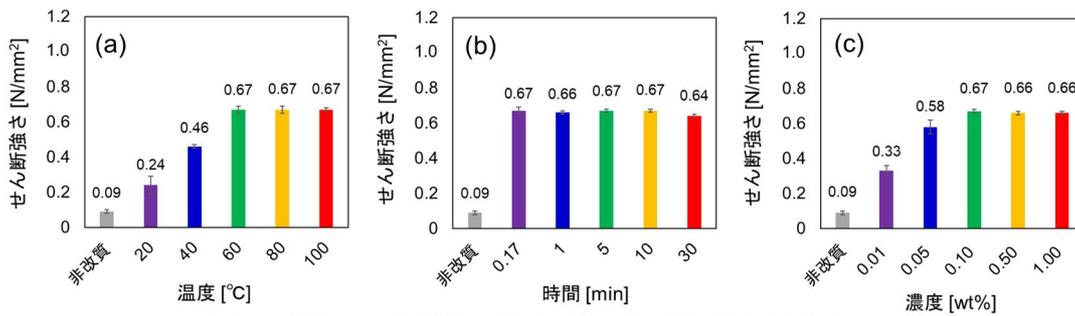


図 3. 引張せん断試験の結果: (a)温度, (b)時間, (c)濃度.

図 4 には引張せん断試験後のポリエチレンフィルムの画像を示しているが、非改質のサンプルでは試験後、接着面で容易にはく離した。それに対して、高温の SCCBC 溶液で改質したサンプルでは、接着面ではく離は生じずに、接着面以外の基材が伸びてしまった。したがって高温の SCCBC 溶液で改質したポリエチレンフィルムは基盤が先に破壊するほど接着面が強固に接着していることがわかった。

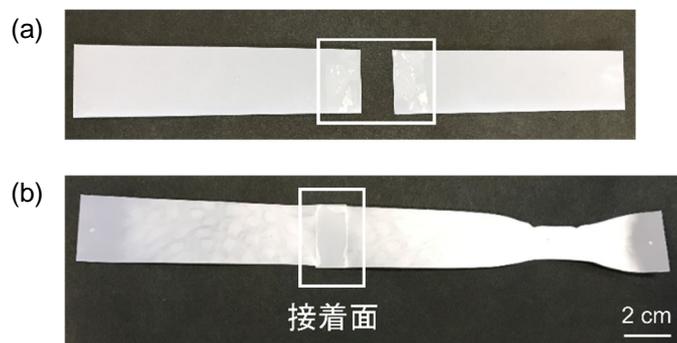


図 4. 試験後のポリエチレンフィルム画像: (a)非改質, (b)改質後.

ポリエチレンへの接着性の付与に成功したので、次に他のプラスチックへの適用を試みた。種々条件を検討した結果、本手法はポリエチレンだけでなく、ポリプロピレンやポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックに対しても良好な接着力を付与できることを見出した。図5にはポリプロピレンと他の材料を接着させた際の引張せん断試験の結果を示している。改質後のポリプロピレンフィルムは、ポリエチレンやアルミニウムなどの異種材料とも強固に接着した。また、本手法はフィルムだけでなく、これまで改質が困難だった不織布や多孔膜、チューブの内壁や大型の成形品など様々な形状に対しても接着性を付与することに成功した。

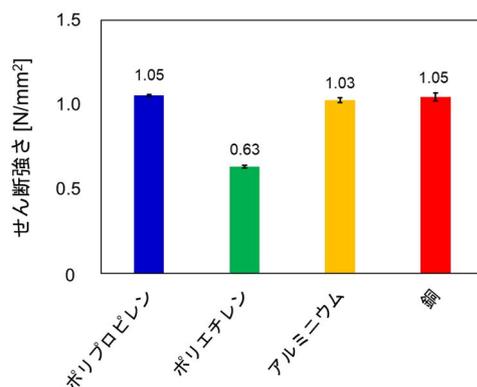


図5. ポリプロピレンと異種材料との接着力の評価

図6には SCCBC により改質したポリプロピレンフィルムの FT-IR スペクトルと断面の TEM 画像の結果を示している。その結果、改質後のポリプロピレンフィルムには SCCBC の特徴的なピークを確認でき、ポリプロピレンフィルム上に SCCBC の薄膜が形成されていることが明らかになった。

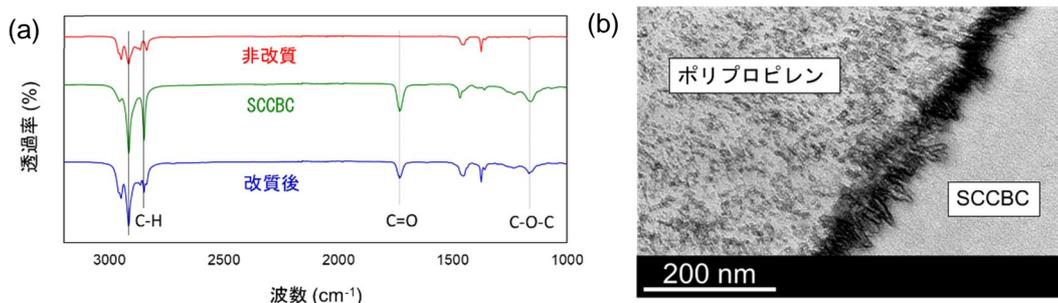


図6. 改質後のポリプロピレンフィルム: (a)FT-IR スペクトル, (b)断面の TEM 画像。

次に、接着性以外の機能性付与を検討したところ、機能性部位を変えた SCCBC で改質することによりプラスチック表面の親水性や染色性が向上し、生体材料として利用できることも明らかになった。また、本研究で得られた結果をもとに企業との共同研究を開始することに成功し、改質したサンプルの耐久年数や接着強度を実用品と同程度まで改善した。現在、SCCBC の大量合成にも取り組んでおり、本手法の実用化に向けて大きく前進した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sho Hirai, Patchiya Phanthong, Hikaru Okubo, Shigeru Yao	4. 巻 12
2. 論文標題 Enhancement of the Surface Properties on Polypropylene Film Using Side-Chain Crystalline Block Copolymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 2736
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/polym12112736	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 平井翔	4. 巻 30
2. 論文標題 ブロック共重合体を用いたPTFEへの表面改質手法の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 クリーンテクノロジー	6. 最初と最後の頁 21-23
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sho Hirai, Shoichi Ishimoto, Patchiya Phanthong, Shigeru Yao	4. 巻 40
2. 論文標題 Development of Surface Properties of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Film Using Side-Chain Crystalline Block Copolymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Engineering	6. 最初と最後の頁 231-236
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1515/polyeng-2019-0311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sho Hirai, Shoichi Ishimoto, Hideaki Obuchi, Shigeru Yao	4. 巻 33
2. 論文標題 Improving the Adhesion of Polyethylene Surfaces Using Side-Chain Crystalline Block Copolymer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Adhesion Science and Technology	6. 最初と最後の頁 2567-2578
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/01694243.2019.1650428	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 平井翔、八尾滋	4. 巻 64
2. 論文標題 化学的処理によるポリエチレン・ポリプロピレンへの接着性の付与手法の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 12-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 平井翔
2. 発表標題 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いたプラスチックへの表面改質手法の開発
3. 学会等名 高分子学会九州支部大学間連携フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牛島優太、平井翔、中野涼子、八尾滋
2. 発表標題 ブロック共重合体を用いたPTFEの化学的改質に関する基礎研究
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第31回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 深野勇気、平井翔、中野涼子、大久保光、関口博史、小淵秀明、八尾滋
2. 発表標題 側鎖結晶性ブロック共重合体を用いた強固な接着力を有するポリエチレンテレフタレートの表面改質手法の開発
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第28回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 牛島優太、平井翔、八尾滋
2. 発表標題 化学的手法によるPTFEの表面改質
3. 学会等名 第57回高分子と水に関する討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sho Hirai, Shigeru Yao
2. 発表標題 Development of Imparting the Adhesion of Polypropylene Surface Using Side-Chain Crystalline Block Copolymer
3. 学会等名 The 18th Asian Workshop on Polymer Processing (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牛島優太、平井翔、八尾滋
2. 発表標題 ブロック共重合体を用いた延伸PTFEへの接着性の付与手法の開発
3. 学会等名 第18回高分子表面研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sho Hirai, Hideaki Obuchi, Ryoko Nakano, Hiroshi Sekiguchi, Sigeru Yao
2. 発表標題 Development of Imparting Adhesive Property to Polyethylene by Using Side-Chain Crystalline Block Copolymer
3. 学会等名 The 10th International Conference of Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sho Hirai, Shoichi Ishimoto, Hideaki Obuchi, Shigeru Yao
2. 発表標題 Evaluation of Adhesive Strength on High Density Polyethylene by Surface Modification Using Side-Chain Crystalline Block Copolymer
3. 学会等名 The 17th Asian Workshop on Polymer Processing (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平井 翔、小淵 秀明、中野 涼子、関口 博史、八尾 滋
2. 発表標題 側鎖結晶性ブロック共重合体の改質条件がポリエチレンの接着性に及ぼす影響
3. 学会等名 第66回レオロジー討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計6件

産業財産権の名称 改質ポリエチレンテレフタレート成形体およびその製造方法	発明者 八尾滋、平井翔、 深野勇気	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-128273	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 継手	発明者 志村史士、和田弘 志、八尾滋、平井翔	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-053349	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 樹脂管及び継手	発明者 志村史士、和田弘 志、八尾滋、平井翔	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-022623	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 樹脂管と継手との接合構造体	発明者 志村史士、和田弘 志、八尾滋、平井翔	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-000467	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 フッ素樹脂改質剤、改質フッ素樹脂成形体およびその製造方法	発明者 八尾滋、平井翔、中 野涼子、牛島優太	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-134832	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ポリプロピレン樹脂成形体の改質方法および、改質ポリプロピレン樹脂成形体ならびにその製造方法	発明者 八尾 滋、平井 翔、 中野 涼子、小淵 秀 明、内野 智仁	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-022250	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------