

資 料

# ポリプロピレンビーズの電子線グラフト重合による表面改質

樋野 耕一\*

## 1. 目 的

ポリプロピレン (PP) をはじめとするオレフィン系樹脂は安価であり、化学的に安定であることから汎用樹脂として多くの用途に使用されている。その反面、反応性が低いことから成形品の表面改質が困難な材料とも言える。このような反応性の乏しいオレフィン系樹脂の表面改質方法のひとつに電子線グラフト重合法がある。電子線照射により樹脂表面に生成する反応性の高いラジカルはアクリル化合物や一部のビニル化合物と良好に反応することから、機能的官能基を有するアクリルおよびビニルモノマーをラジカル反応により樹脂表面に付加させることで様々な機能を樹脂に付与することができる<sup>1)~3)</sup>。また、電子線グラフト重合法は様々な形状の対象物に適用できることやグラフト率の調整により官能基密度をコントロールしやすいなどの利点もある。本報では電子線グラフト重合法を用いたポリプロピレンビーズ (PPビーズ) と各種機能的モノマーの反応について検討した。電子線照射により活性化したPPビーズと反応させる機能的モノマーとして、親水性基、疎水性基、紫外線吸収性基をそれぞれに含むモノマーを選定し、それぞれの電子線グラフト重合反応の詳細および各種機能性を評価したので、その結果について報告する。

## 2. 方 法

### 2.1 PPビーズへの電子線照射方法

平均粒子径約49  $\mu\text{m}$ のPPビーズ (トリアル株式会社製) を窒素置換したPETフィルム製の袋に封入し、電子線照射装置 (岩崎電気株式会社製, EC/250/200) を用い300kGyの電子線 (EB) を照射した。その後、2.2項に示す手順で各種機能的モノマーとの反応を行った。

### 2.2 PPビーズと機能的モノマーの反応

親水性基を含むモノマーには2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) およびN-vinylformamide (VFA) を、疎水性基を含むモノマーには2-(Perfluorohexyl) ethyl Acrylate (PFEA) および1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropyl Methacrylate (HFMA) を、紫外線吸収性基を含むモノマーには2-[2-Hydroxy-5-[2-(methacryloyloxy)ethyl]phenyl]-2H-benzotriazole (BTMA) を機能的モノマーとして選定

\*環境技術科

し、これらの機能的モノマーをメタノールやテトラヒドロフラン (THF) に溶解したものを反応溶液とした。続いて、2.1項で電子線を照射したPPビーズ入りのPETフィルム製の袋内に、シリンジで反応溶液を空気が入らないように注意して注入し、窒素雰囲気中で反応を行った。

機能的モノマーがHEMA, VFA, PFEA, HFMAの場合、メタノールを溶媒として用い、機能的モノマーの濃度が5 wt%から50wt%となるように調製した反応溶液を原料のPPビーズの重量に対して約1.2から3倍となるようにシリンジで注入した。反応時間は30分から2時間の範囲で行い、反応温度は室温 (r.t.) あるいは50℃で行った。機能的モノマーがBTMAの場合はメタノールへの溶解性が低いことからTHFを溶媒として用いた。BTMAの濃度が10wt%から25wt%となるように調製した反応溶液を原料のPPビーズの重量に対して、重量比で約2から4倍となるようにシリンジで注入した。反応は室温で行い、反応時間は1.5時間から2時間程度とした。図1に本研究で用いた機能的モノマーの構造を示す。

### 2.3 機能的の評価方法

親水性、疎水性の評価は接触角計 (協和界面科学株式会社製CA-A) により、試料上に作った水滴と試料の接触角を測定することで比較した。測定にあたって、試料が粒径の小さな樹脂ビーズであることから、直接接触角を測定することが困難であった。そこで試料ビーズ約0.3gをプレス圧縮機 (理研機器株式会社製RIKEN POWER P-16B) により400kg/cm<sup>2</sup>の圧力で直径14mm程度の円形のシート状に成型したものを測定用試料として接触角測定を行った。

紫外線吸収特性は、積分球を取り付けた紫外可視分光光度計 (日本分光株式会社製V-550) を用い300~450nmにおける吸光度を測定することにより評価した。

## 3. 結 果

### 3.1 機能的モノマーの電子線グラフト重合反応

親水性基を含む機能的モノマーとしてHEMAをメタノールに50wt%溶解したHEMA反応溶液10.8g (HEMAとして5.4g) をPPビーズ5.0gと室温で1時間反応させるとHEMAグラフト率が91.5%のHEMAグラフト重合PPビーズが得られた。同様の配合のもと50℃で30分反応させるとHEMAグラフト率は94.8%となった。グラフト率は反応前

後の重量差から(式1)により求めた。

同様に、親水性の機能性モノマーであるVFAをメタノールに50wt%溶解したVFA反応溶液10.4g(VFAとして5.2g)をPPビーズ5.0gと50℃で30分反応させるとVFAグラフト率が80.2%のVFAグラフト重合PPビーズが得られた。

$$\text{グラフト率 (wt\%)} = 100 [(W_2 - W_1) / W_1] \quad (\text{式1})$$

$W_1$  = 反応前ビーズ乾燥重量

$W_2$  = 反応後ビーズ乾燥重量

疎水性基を含む機能性モノマーとして、メタノールにPFEAを5wt%溶解したPFEA反応溶液5.3g(PFEAとして0.27g)をPPビーズ4.0gと50℃で2時間反応させるとPFEAグラフト率が1.2%のPFEAグラフト重合PPビーズが得られた。10wt%のPFEA反応溶液5.1g(同0.51g)と4.0gのPPビーズを同様の条件で反応させるとPFEAグラフト率は7.4%となった。また、20wt%のPFEA反応溶液10.5g(同2.10g)と4.0gのPPビーズを同様の条件で反応させるとPFEAグラフト率は33.8%となった。さらに、33wt%のPFEA反応溶液12.2g(同4.03g)とPPビーズ4.0gの反応では室温で1.5時間反応させるとPFEAグラフト率は51.4%となり、50℃で1時間反応させるとPFEAグラフト率は75.0%となった。表1にPFEAについての、電子線グラフト重合条件およびグラフト率の結果をまとめて示す。

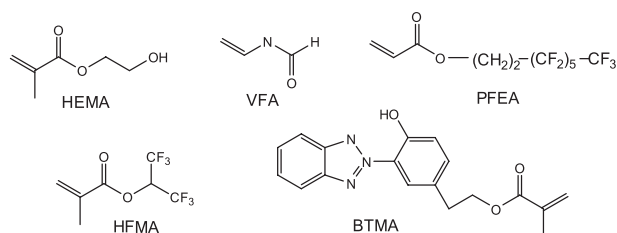


図1 本研究で用いた機能性モノマーの構造

表1 4.0gのPPビーズとPFEAとの反応結果

反応溶液濃度(wt%)	反応溶液添加量(g)*	反応温度(℃)	反応時間(hr)	グラフト率(%)
5	5.3(0.27)	50	2	1.2
10	5.1(0.51)	50	2	7.4
20	10.5(2.10)	50	2	33.8
33	12.2(4.03)	r.t.	1.5	51.4
33	12.0(4.03)	50	1	75.0

\*) 括弧内の数字は反応溶液中のPFEA重量を示す。

表2 4.0gのPPビーズとBTMAとの反応結果

反応溶液濃度(wt%)	反応溶液添加量(g)*	反応温度(℃)	反応時間(hr)	グラフト率(%)
10	10.3(1.03)	r.t.	2	9.9
10	10.3(1.03)	r.t.	2	4.0
25	7.8(1.95)	r.t.	2	38.7
25	16.1(4.03)	r.t.	1.5	62.6

\*) 括弧内の数字は反応溶液中のBTMA重量を示す。

同様に、疎水性の機能性モノマーであるHFMAをメタノールに33wt%溶解したHFMA反応溶液6.1g(HFMAとして2.0g)をPPビーズ4.0gと50℃で2時間反応させるとHFMAグラフト率が21.2%のHFMAグラフト重合PPビーズが得られた。

紫外線吸収基を含む機能性モノマーとして、THFにBTMAを10wt%溶解したBTMA反応溶液10.3g(BTMAとして1.03g)をPPビーズ4.0gと室温で2時間反応させるとBTMAグラフト率は9.9%となった。再現性の確認のためもう一度同様の条件で実験をするとBTMAグラフト率は4.0%となった。二度の同様の実験で異なる結果となった原因としては、反応溶液をPPビーズの入った窒素置換されたPETフィルム製の袋中にシリンジで注入する際に混入する少量の空気の混入量の差によるものと考えられる。すなわち、2回目は1回目よりも多くの空気が混入したため、混入した空気中の酸素により反応性ラジカルの一部が消失し、ラジカル重合の反応率が低下したため、再現性が得られなかったと考えられる。このことから、電子線グラフト重合においては厳密な脱酸素条件が望ましいことがわかる。続いて、BTMA濃度25wt%に調製したBTMA反応溶液7.8g(同1.95g)とPPビーズ4.0gを同様の条件で反応させるとBTMAグラフト率は38.7%となった。また、BTMA濃度25wt%のBTMA反応溶液を16.1g(同4.03g)に増やして同様に4.0gのPPビーズと反応させると、室温中、反応時間1.5時間の条

表3 接触角測定結果

性状	機能性モノマー	グラフト率	接触角
親水性	HEMA	91.5	110
		94.8	94
	VFA	80.2	102
疎水性	PFEA	1.2	119
		7.4	121
		33.8	124
		51.4	126
		75.0	129
	HFMA	21.2	132

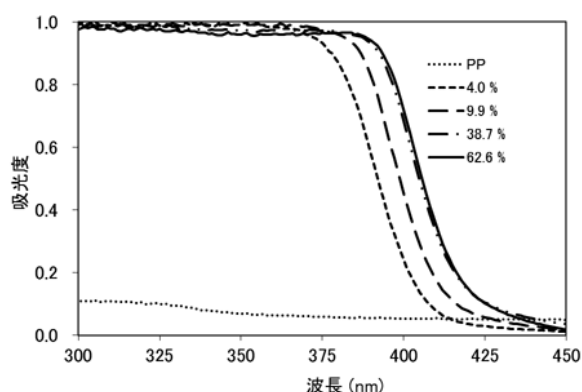


図2 BTMAグラフト重合PPビーズの紫外可視領域の吸収スペクトル

件においてBTMAグラフト率は62.6%となった。表2にBTMAとのグラフト重合条件および結果をまとめて示す。

### 3.2 親水性・疎水性性能の評価

表3に、各機能性モノマーをグラフト重合したPPビーズの接触角測定結果を示す。なお、原料のPPビーズの接触角は118°であった。接触角を原料のPPビーズと比較すると、親水性基を含む機能性モノマーで表面改質したHEMAグラフト重合PPビーズおよび、VFAグラフト重合PPビーズは接触角が小さくなり親水性の向上が認められた。一方で、疎水性基を含む機能性モノマーで表面改質したPFEAグラフト重合PPビーズおよび、HFMAグラフト重合PPビーズの接触角は原料のPPビーズより大きくなり、疎水性が強くなる結果となった。また、HEMAグラフト重合PPビーズおよび、PFEAグラフト重合PPビーズにおいては複数のグラフト率に調製した試料の接触角を測定した。その結果、グラフト率が増加するにつれてそれぞれの機能性モノマーの持つ機能特性の効果が大きくなることを確認した。

### 3.3 紫外線吸収特性の評価

PPをはじめとするオレフィン系樹脂は300nm付近の紫外線により劣化することが知られている<sup>4)</sup>。図2にはグラフト率の異なるBTMAグラフト重合PPビーズの紫外可視領域の吸収スペクトルを示した。原料のPPビーズは350nm以下において僅かに紫外線を吸収しており、この波長領域の吸収が紫外線劣化の原因と考えられる。一方で、BTMAグラフト重合PPビーズの場合を見ると375nm以下の領

域において強い紫外線吸収を示している。これは、官能基として導入したBTMAユニットによる吸収であり、PPビーズ表面に重合したBTMAユニットがほぼ全ての紫外光を吸収するためPP樹脂の劣化を防ぐと考えられる。図2のBTMAグラフト率が4.0%から62.6%の試料を比較すると、紫外可視吸収スペクトルの立ち上がりと飽和の波長がグラフト率の増加にともない長波長側にシフトする傾向が見られた。しかし、375nm以下の領域の紫外線については全ての試料が同様に高い吸収を示す結果となった。このことからPPの劣化を防ぐ目的であれば4.0%のBTMAグラフト率で十分であると言える。また、本研究では実施していないが、4.0%よりさらに低いBTMAグラフト率で調製しても同様の紫外線吸収特性を付与できる可能性が高いと考えられる。

## 文 献

- 1) 長谷川伸. 海水中有用金属の回収に関する基礎的研究(親水性コポリマーの影響). 第48回高分子学会年次大会予稿集. 1999, vol. 48, no. 3, p. 580.
- 2) 奥林里子. 電子線グラフト重合によるポリエステル繊維の撥水加工. 加工技術. 2008, vol. 43, no. 3, p. 173-176.
- 3) 宮崎孝司, 大谷健児, 堀照夫, 兼岩秀和. ポリプロピレンの電子線グラフト重合による耐候性改善. 福井県工業技術センター研究報告. 2003, no. 19, p. 167-170.
- 4) 本間精一. “5.3 紫外線による劣化”. プラスチック製品の強度設計とトラブル対策. 第1版, 株式会社エヌ・ティー・エス. 2009, p. 116-123.