

第10回 機能性付与剤-④表面物性改質用添加剤 ～摺動性改質剤, 防曇性改質剤, 抗菌剤, 表面硬化剤～

ポリマーテック研究所 葭原 法

1. 摺動性改質剤

他の部品と接するプラスチック成形品が繰り返し摩擦を受けると、プラスチック成形品か他材料のいずれか弱い方が磨耗する。接する他の部品は、同じプラスチックや異なるプラスチック、また金属材料やセラミック材料であることもある。両成形品が同じプラスチック材料であっても、摩擦抵抗を受けて磨耗する。片方の磨耗を防止すればよいのであれば、磨耗しては困る方の表面硬度を高くすればよいが、レールや軸受けのように組合せ部品などでは、いずれが磨耗しても作動時にガタが起こり、機能が果たせなくなる。成形品自身と相手材の磨耗をともに抑制する要求に対しては、部品相互の摩擦抵抗を下げる、すなわち材料物

性としては、相互の摩擦係数を下げることが有効である。この摩擦抵抗を下げる添加剤は、摺動性改質剤と呼ばれる。摺動には、高い負荷や高速度の場合と、低負荷や低速度の場合がある。高い負荷や高速度を受ける場合の摺動物性は、摺動面の圧力Pと摺動速度Vに依存する。プラスチック材料が熔融すると、高い熔融粘度のために摩擦係数が急上昇し、摺動に不具合が起こる。この場合、指標となる熔融条件が、PとVの積で整理できることから、限界PV値として評価される。この限界PV値は、摩擦抵抗と樹脂の塑性流動性に依存する。また低負荷や低速度で摺動を受ける部品の場合、塑性流動は起こさない。この場合、摺動抵抗である摩擦係数や繰り返し摺動後の磨耗量で評価される。摺動物性は、成形品や相手材の面粗度や水滴などの環境条件にも影響を受けるから、これらの因子の管理も重要である。

図1に示したように、摺動面の摩擦抵抗を下げる摺動性改質剤は、固体潤滑剤、液体潤滑剤、潤滑ポリマー、ポリマーアロイ、融着や固着防止する強化剤、化学的改質剤に分類される。摺動性改質剤とベース樹脂との界面特性も重要であることから、高い耐摩耗性を得るには、分散状態、接着性、相溶性、モルホロジーの制御が必要である。また分子鎖を網目状に絡みあわせたIPNや分子鎖の末端や側鎖に炭化水素のような潤滑性官能基を結合した化学的改質も実用化されている。液体潤滑剤の場合、使用環境において、適度な粘度となり、潤滑作用を示す液体が配合される。使用環境は、単なる温湿度ではなく、摩擦発熱を考慮した条件となる。このために、融点や粘度の温度依存性や樹脂への分散性や飛散性や汚染性を考慮して選択される。摩擦熱や環境温度などの条件下で融解する低融点高分子も液体潤滑剤のひとつとして使用される。石墨や二硫化モリブテンのような粉末は、固体潤滑性を示す。この場合、成形品の面粗度とも関係した適正な粒径が重要である。融着や固着防止には、結晶核剤などを配合し、成形品表面の結晶化度やモルホロジーを制御することにより、結晶化度や構造の緻密さを高めることが必要である。高荷重を受ける場合は、炭素繊維やアラミド繊維などのスーパー繊維を配合

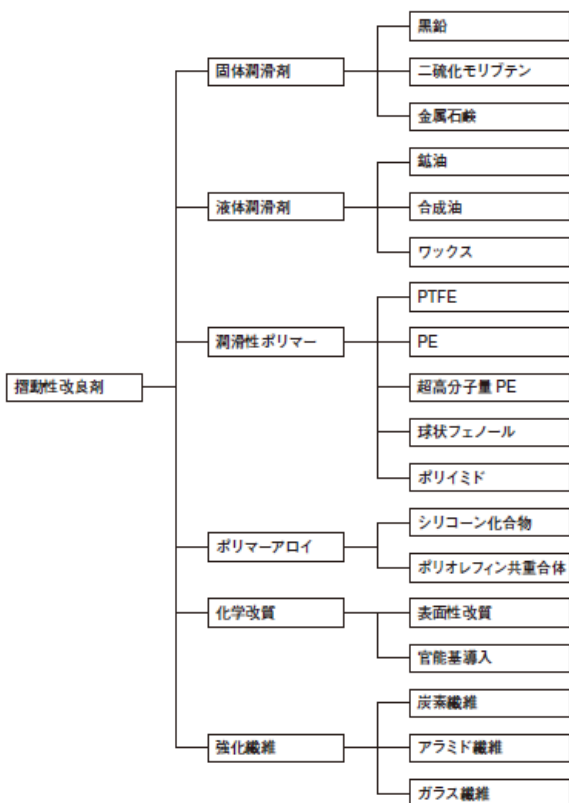


図1 各種摺動性改質剤

することにより、滑性効果と樹脂の塑性流動防止をねらい使用されている。潤滑性が不十分の場合、ある面圧を越えると材料間のきしみ音の発生や不均一な摺動であるスティックアンドスリップ現象が観察される場合がある。潤滑ポリマーを少量添加し、薄膜を形成することにより、きしみ音が発生する面圧を高くすることや樹脂間の凝着が防止され、スティックアンドスリップが抑制される。

2. 防曇剤

透明性は、透明樹脂にとって重要な要求性能であることは言うまでもない。樹脂本来は、高い透明性を有していても、使用環境でその機能を果たさないこともある。樹脂表面への結露もその一つである。使用環境で露点より低い温度となり、表面に水滴がつく結露により、光線が屈折するために透明性の機能が損なわれる。透明樹脂や透明フィルムに、このような曇りを防止する防曇剤が塗布や配合されることがある。防曇の代表的なメカニズムは、①撥水により、結露を除去する。②表面吸湿により、結露を抑制する。③表面親水化による水滴の水膜化がある。シリコン系やフッ素系の撥水剤は、高い表面張力により水滴化して、重力を利用して除去する。また高い吸湿性の防曇剤配合により、表面の吸湿率を高め、成形品表面での結露を防止する。また樹脂表面を親水化して、結露を水滴でなく、連続水膜とすることも、高湿度の雰囲気の場合、有力な方法であり広く実用されている。樹脂表面の親水化は、シリコン系やチタネート系の化合物をコーティングするか材料に予め配合することや、水酸基などの極性基を含有するモノマーを共重合するか、このような共重合樹脂をアロイすることでもなされる。使用環境の湿度の高低や耐久性への要求度で方策が選択されている。

3. 抗菌剤・防黴剤

安全・衛生性への社会的ニーズの高まりを受けて、料理器具や日用品に使用されるプラスチック成形品においても付加価値を高めるため抗菌性賦与の要請がある。抗菌性のあるいろいろな化合物も開発されており、これらの中で樹脂特性と経済性に適合する抗菌剤が選択配合される。その効果は、JIS Z2801 に規定されているように、黄色ぶどう球菌や大腸菌の成形品表面での増殖抑制性や殺菌性で評価されている。この規格では、抗菌加工製品と無加工成形品における細菌培養後の生菌数の対数値の差で表される抗菌活性値が 2.0 以上のものを抗菌製品としている。従来、他の改質目的に使用されていた化合物が、抗菌性に有効であるが見出された二元効果のある抗菌剤もある。

抗菌剤には、図 2 に示したように、有機系抗菌剤と無機系抗菌剤がある。有機系抗菌剤としては、化学合成した合成系抗菌剤であるフェノール系化合物や有機窒素硫黄系化合物、イミド系化合物、スルファミド系化合物などと、フィッドチッドのような天然物やヒノキチオールのような植物精油などがある。無機系抗菌剤としては、銀ゼオライト系、銀ガラス系、銀+リン酸カルシウム、銀+リン酸亜鉛カルシウム、銀+リン酸ジルコニウム、アミノ酸金属塩、銅含有ガラス、亜鉛含有ガラスなどがある。特に銀イオン系のものが主流となっている。磨耗耐久性の面から、これらの抗菌剤は成形材料に熔融混練されて使用される。抗菌効果を発揮するには、①抗菌剤配合量が十分ある、②抗菌剤が成形品表面にある、③禁忌化合物が配合されていないことが必要である。また銀系抗菌剤は、光やハロゲンと反応して、着色や失効することがあるから、光源や水道水への暴露に注意が必要である。

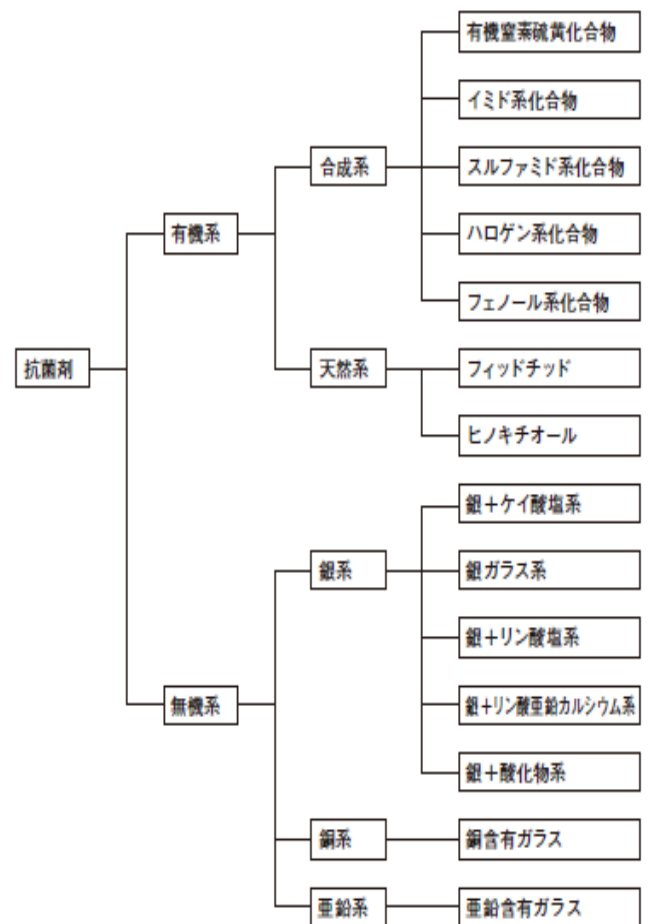


図 2 各種抗菌剤

ポリプロピレンや塩化ビニルのようにプラスチック自体では微生物抵抗性が高い樹脂においても、配合剤を加えたコンパウンド成形品では、微生物から被害を受けることがある。したがって、先ず防霉性の高い配合剤を選択する必要がある。植物性微生物の色素や分泌される酵素により、プラスチックにシミや斑点が発生することや、汚染・変色する。微生物によるプラスチックの劣化は、微生物から分泌された酵素が有機物を分解し、酸やアルカリなどが生成し、プラスチックと反応することで起こる。土壌中には多くの微生物が生息しており、土壌と接触する用途では防霉性評価が必要である。評価には、JIS Z 2911「かび抵抗性試験方法」に規定されている5群13種のかびから選択して使用される。微生物抵抗性は、変色・重量変化、表面性、強伸度変化により評価される。防霉剤は、次のような基準で選択するとよい。

a 多種類のかびに抵抗作用がある、b 少ない添加量で作用がある、c 毒性がなく、無害である、d 溶出ししない、e 耐熱性がよい、f 耐候性がよい、g 金属や他の材料を腐蝕しない、h 無色・無臭である。プラスチック用防霉剤としては、有機塩素化合物、有機銅化合物、有機スズ化合物、有機ヒ素化合物などが市販されている。一般に、これらを水や溶媒で希釈したエマルジョン状で使用される。

4. 表面硬化剤

プラスチックは、成形性や軽量性に優れる反面、硬度が低く傷つきやすいという欠点がある。特に、透明性材料においては、表面の傷は、重要物性である透明性を損なうことから、表面硬度を高める研究開発が進められてきた。表面硬化には、①硬化膜や硬化膜を有するフィルムを表面に転写して成形する。②金属や金属酸化物、無機物、有機物などをガス状にして表面に堆積させる。③表面硬化剤を塗布した後、加熱反応して橋かけ硬化皮膜を形成する。④表面硬化剤を塗布した後、紫外線や電子線を照射して橋かけ硬化膜を形成する方法がある。特に③と④は、大量生産が可能なことから一般化している。アルコキシシランやカーボンファンクショナルシランにコロイダルシリカや有機ポリマーが配合されたオルガノシラン系表面硬化剤は、加水分解されてシラノール基となり、その後加熱による脱アルコール反応により、三次元のシロキサン構造を形成し硬化する。またペンタエリスリトールトリアクリレートを主成分とし、共重合モノマーや光反応開始剤などを配合して得られた表面硬化剤に高圧水銀灯などにより紫外線を照射すると、光ラジカル反応により重合硬化する。紫外線を照射し過ぎると、劣化による着色や物性低下を起こすことがあるから、添加剤の種類や配合量や硬化条件の最適化が必要である。光反応硬化性多官能アクリレートとしては、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウ

レタンアクリレート、エポキシアクリレートなどが使用されている。