



Title	Studies on surface oxidation of plastics using light-activated chlorine dioxide radical gas
Author(s)	賈, 燕坤
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/77509">https://doi.org/10.18910/77509</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( JIA YANKUN )	
論文題名	Studies on surface oxidation of plastics using light-activated chlorine dioxide radical gas (光活性化二酸化塩素ラジカルガスによるプラスチックの表面酸化に関する研究)
<p>論文内容の要旨</p> <p>Plastics surface modifications have attracted much attention due to the hydrophobicity and poor adhesion property. In this thesis, modification method via oxidation using the light-activated <math>\text{ClO}_2\cdot</math> was developed for the surface modification of plastics</p> <p>In chapter 1, the surface modification of PP <i>via</i> oxidation using the light-activated <math>\text{ClO}_2\cdot</math> was achieved. The oxygen and oxygen-containing groups such as the hydroxyl and carbonyl groups were introduced onto film surface after surface oxidation. The improvement of surface hydrophilicity was also observed. The adhesion enhancement of PP film with Al plate after oxidation without any adhesives was also demonstrated. Although the amount of functional groups introduced to the outermost surface did not depend on the reaction temperature, a positive correlation between the oxidation depth of PP and the adhesive strength was exhibited. The electroless metal plating on PP was achieved as well. Furthermore, the UV irradiation was required only for the activation of <math>\text{ClO}_2\cdot</math> gas but not for surface modification process, which resulted in the well metal plating on the PP mesh film. This oxidation was confirmed to be an effective approach for the PP surface modification.</p> <p>In chapter 2, oxidation via light-activated <math>\text{ClO}_2\cdot</math> was conducted on the ABS resin plate surface and demonstrated to be useful for its surface modification. An increase in the amount of surface polar functional groups resulting from the incorporation of oxygen-containing groups into ABS resin surface was confirmed. Improvement in the surface hydrophilicity of ABS resin was also observed after oxidation. The oxidation appearing in the C=C of butadiene in the ABS resin was confirmed by <math>^1\text{H}</math> NMR spectroscopy. The effect of oxidation conditions was studied to determine that the optimal oxidation time and temperature was 10 min and 25 <math>^\circ\text{C}</math>, respectively. Besides, after surface oxidation, the ABS resin plate exhibited good adhesion to the metal layer after electroless metal plating. Basing on the achievement of surface oxidation <i>via</i> light-activated <math>\text{ClO}_2\cdot</math> without UV irradiation on the ABS resin surface, ABS resins with complex shape were also successfully electroless plated. This method could be applied as an effective alternative pretreatment for the electroless plating of ABS resin instead of the traditional methods.</p> <p>In chapter 3, light-activated <math>\text{ClO}_2\cdot</math> was used as an oxidizing agent for PC oxidation by light irradiation under mild conditions. Polar groups like carboxyl, aldehyde, and hydroxyl were added to the surface of the PC films without causing surface damage. The PC film surface hydrophilicity and adhesion with metal layer obtained from electroless plating were improved after surface oxidation, and the transmittance of the PC films did not decrease. Moreover, the investigation of oxidation conditions indicated that the surface chemical compositions did not change with the increase in oxidation time, while the high temperature caused the surface damage. So, the oxidation under a mild ambient condition was effective for PC films modification</p> <p>In conclusion, the three types of plastics were successfully modified by the oxidation and exhibited good adhesion properties with metal materials. This oxidation was conducted in the atmospheric environment without high cost, high energy and surface damage. Also, the oxygen groups on the surface were stable in long time. The <math>\text{ClO}_2\cdot</math> gas used in this oxidation was flowable without wet environment, which is beneficial to metal plating on the polymers with the complex shape. This study provided a new strategy for the surface modification of plastics using the clean and energy-saving light-activated <math>\text{ClO}_2\cdot</math> oxidation method.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( J I A Y A N K U N )			
論文審査担当者		(職)	氏 名
	主 査	教 授	宇山 浩
	副 査	教 授	今中 信人
	副 査	教 授	藤内 謙光
	副 査	教 授	桑畑 進
	副 査	教 授	櫻井 英博
	副 査	教 授	林 高史
	副 査	教 授	南方 聖司
	副 査	教 授	佐伯 昭紀
	副 査	教 授	中山 健一
	副 査	教 授	能木 雅也 (産業科学研究所)
	副 査	教 授	古澤 孝弘 (産業科学研究所)

論文審査の結果の要旨

本論文は、光活性化二酸化塩素ラジカル ( $\text{ClO}_2\cdot$ ) ガスによるプラスチックの表面酸化に関する研究であり、序論と本論三章、総括からなる。その内容を要約すると以下のとおりである。

第一章では、光活性化 $\text{ClO}_2\cdot$ を利用したPPの表面修飾法を開発している。本反応によって、水酸基やカルボニル基などの酸素含有官能基がPP表面に導入されることが示されている。それによって表面の親水性が向上している。最表面への官能基導入量は反応温度によって変化しなかったが、酸化深さが変更することで金属との接着強度が異なることが明らかにされている。また、表面修飾によってPPへの無電解メッキを達成している。また、 $\text{ClO}_2\cdot$ ガスの活性化にのみ紫外 (UV) 光の照射が必要であって、サンプル表面自体へのUV照射は不要であるため、UVの当たらない複雑なメッシュ形状の中まで活性種が拡散するため、PPメッシュの無電解メッキも可能であることが示されている。

第二章では、光活性化 $\text{ClO}_2\cdot$ による表面修飾をABS樹脂に適用し、無電解メッキの新しい前処理法を提案している。反応条件が最適化され、酸素含有官能基のABS樹脂表面への導入および表面修飾による親水性の向上が示されている。表面修飾ABS樹脂は優れた金属との接着性を有し、無電解メッキによって表面をメッキ可能であることが示されている。また、立体造形した複雑な形状を有するABS樹脂に対しても表面修飾、それに続く無電解メッキに成功しており、プラスチックの無電解メッキにおける新しい前処理法としての可能性が示されている。

第三章では、エンジニアリングプラスチックであるポリカーボネート (PC) の表面修飾を実施している。光活性化 $\text{ClO}_2\cdot$ でPC表面を処理することで、PC表面にヒドロキシル基、アルデヒド基、カルボキシル基などの極性官能基を導入できることが示されている。また、PCの透明性は重要な機能の一つであるが、反応前後でPCの透明性が低下しないことが示されている。同様に、表面修飾によってPC表面の親水性向上が示されており、PCの無電解メッキに成功している。

以上のように、本論文では光活性化 $\text{ClO}_2\cdot$ によって様々なプラスチックの表面修飾が可能であることが示されており、本手法は低エネルギーかつ低環境負荷なプラスチック表面修飾法として有用である。よって、博士論文として価値あるものと認める。