< 綜 説 >

(受理: 平成 13 年 12 月 15 日)

プラスチックの表面処理と接着
Surface Modification and Adhesion of Plastics小川 俊夫*
Toshio OGAWA

1. ま え が き

プラスチックフィルムの多くはポリオレフィン系である。低密度ポリエチレンに至ってはその総需要の 40% がフィルム用途である。また、容器類も飲料用の PET ボトルを除けばポリオレフィンである場合が多い。これらに印刷したり、他の材料と貼り合わせたりする時には、必ず接着性が問題になる。ところがこれらポリオレフィンは極性が小さいためにそのままではインキも接着しないし、また他の樹脂とも例え接着剤を用いたとしても接着し難い。ところで接着しないものを接着させるようにするには、接着の理論からすれば、接着物と被着体との間で何らかの物理的あるいは化学的相互作用が強固に起こることが必要とされる。プラスチックを中心とした接着は一般には化学結合ではなく分子間力による結合により起こるとされている。それではまず分子間力が強固に働くためにはどうしたら良いかを考えてみたい。まず、極性というものを少し具体的に考えてみる。ポリエチレンやポリプロピレンの極性は通常かなり弱いが全く極性がないわけではない、その証拠にヒートシール性があり、熱圧着により分子間の絡み合いが起こると、かなり強い接着力が発生する。ところで、分子間力の中にもいろいろなタイプが考えられるがファンデアワールス力のようなものは引力が距離の 7 乗に逆比例するため、原子同士がかなり接近しないと効果が現れない。したがって実用的意味で接着力を考えるときは除外すべきである。具体的な接着力に関係するものは水素結合に代表される電子

密度の偏りに由来する結合である。現在では分子軌道法でこれらの電子の偏りを計算できるので、ポリエチレンとポリプロピレンについて実施してみると、図 1 のようになり、わずかであるが水素は正に炭素は負に帯電していることがわかる。ただし、分子鎖の外部が一様に正で内部が負であるので、接着にとっては外部が一様に負に帯電している被着体でもない限りあまり良好な接着が行われることは期待できない。分子間力が強固に働くためには電荷密度の偏った官能基が必要となることはこのことから明らかである。よく表面処理で登場するカルボキシル基と水酸基について電荷密度²⁾を計算してみると、図 2 のようになる。両者ともかなりの電荷密度の偏りが生じていることがわかる。しかも正の電荷を持つ水素と負の電荷を持つ酸素は被着体と接近して相互作用を行うことができる立体配置を取り得る構造をしている。特にカルボキシル基は分子鎖より必然的に突き出る立体配置をとるため、接着には好都合である。事実カルボキシル基は水酸基より優れた接着効果^{2~6)}をもたらすことがわかっている。ここではカルボキシル基と水酸基だけを具

小川 俊夫

略歴: 1967年横浜国立大学大学院修士課程修了。同年宇部興産(株)入社

ポリプロピレンその他多くの樹脂について、物性とキャラクター化の研究に従事。京都大学委託研究員、ミシガン分子研究所(MMI)研究員を経て、1985年金沢工業大学教授。現在接着剤、複合材料、生分解性プラスチック、漆などに関して、表面・界面から見た研究を行なっている。工学博士。

趣味: 釣り、家庭菜園、美術鑑賞(漆器など)

* 金沢工業大学工学部先端材料工学科
環境高分子化学研究室
石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1 〒921-8501
Laboratory for Ecological Polymer Chemistry
Department of Advanced Materials Engineering
Kanazawa Institute of Technology
7-1, Ohgigaoka Nonoichi Ishikawa 921-8501, Japan

図1 ポリエチレンおよびポリプロピレンの電荷分布

体的に取り上げたが、他の官能基に対しても同じような計算を行ってみると、電荷密度の偏りの程度は以下の順序になることがわかる。これはまた接着力発生の指標と成り得るものと考えられる。接着力は無論電荷密度の偏りだけでなく、原子間距離や立体構造にも関係するので、それらも配慮しなければならないことは言うまでもない。ただ、電荷の偏りによって発生する分子間力は距離の2または3乗に逆比例するとされており、ファンデアールス力よりはるかに遠距離間でも作用するので、接着には好都合である。前述のようにこれはそのまま接着強度の序列ではないが、接着強度を考える時の目安になるはずである。

表面処理とはとのつまり、強固な分子間力を発生させるための官能基を分子鎖内に導入する作業であると言える。官能基導入は上記のいずれでも接着力を向上させる可能性があるが、現実には酸素含有基が最も容易である。また、ポリオレフィンの接着性を向上させるには一つの方法として極性基を有したポリマーを混合する方法もとられることがあるが、これは原料そのものを変える事であるから、物性変化が生ずると同時に高価になり、またかなり大量の需要がないと実施しにくい。しかし、表面処理は極表面だけの変化でありバルクの性質は変化しない。このため相対的に低価格なポリオレフィンの改質には打ってつけである。表面処理法として過去には硝酸のような化合物を用いて酸化する方法も採用されたが現在では専ら物理的表面処理法が研究され、採用されている。表面処理法にはコロナ放電処理、低温プラズマ処理、火炎処理、電子線照射、UV照射などが知られている。

2. 表面処理

上記のようないろいろな表面処理法は基本的には全てほぼ同じ現象を出現させ、最終的にプラスチック表面に官能基を導入させる。すなわち、いずれの方法もプラズマ状態となり、雰囲気ガスが活性化されてイオン、ラジカル、電子が混在する状態を作り出し、プラスチック表面と反応する。中でも工業的に最も普及しているのがコロナ放電処理法であり、研究報告^{8~11)}もかなりなされている。これは図3に示されるように電極間に数十キロボルトの交流電圧をかけて放電させるもので、電極間に試料(主としてフィルム)を置くことによって表面処理

図2 カルボキシル基および水酸基の電荷分布

図3 実験に用いたコロナ放電処理装置の模式図

が行われる。試料が置かれる側にはセラミックスやシリコンゴムなどを置くことによって、放電が試料全体に均一に行われる。誘電体がないと、雷のように電極間で放電し、処理が不均一になると同時に試料にピンホールを形成させる原因になる。図4は放電の様態を示すもので、試料フィルムが置かれる下部電極にはこの場合シリコンゴム（誘電体）が被覆されているので、放電が全般にわたって行われていることが読み取れる。例えば低密度ポリエチレン（LDPE）にコロナ放電処理⁹⁾すると図5に示されるように表面に酸素が導入されるため、水による接触角も図6のように低下し、濡れやすい状態になる。表面酸素量と接触角はほぼ対応関係にあることがわかる。XPSのC_{1s}スペクトルを波形分離すれば表面官能基量のおよその見当はつくが、通常カルボキシル基、水酸基、およびカルボニル基について求めてみると、図7に示されるように、いずれの官能基も放電エネルギーとともに増加するが、この場合水酸基が最も多く生成している。この他にも、ペルオキシド、エポキシ基などが生成していることが確認されている。これら官能基の生成は他の表面処理法でも共通して言えることである。生成した官能基の具体例が表1に示されているが、この場合も接着に有効な働きをするカルボキシル基や水酸基が主として生成していることがわかる。なお、ここでの測定はC_{1s}スペクトルの波形分離法によるものではなく、化学修飾法により求めた値である。ただし、表面酸素量は後述する低温プラズマ法による結合酸素量²⁾に比べると若干低い。これは恐らく、生成した官能基を含む比較的低分子量の化合物が放電の際吹き飛ばされた結果ではないかと推測している。実用的観点から装置上の問題¹²⁾、雰囲気ガスの種類¹³⁾、雰囲気湿度¹⁴⁾、電極形状の影響¹⁵⁾などについても検討された報告がある。なかでも湿度が高いと生成酸素量も増えて、かつ接着強度も上昇することがわかっており、興味深

図4 コロナ放電状態
電極間距離, A: 2.0mm, B: 1.0mm
放電エネルギー: $1.1 \times 10^4 \text{ J/m}^2$
(上部は溝型アルミニウム電極, 下部はシリコンゴム被覆電極)

図5 コロナ放電により低密度ポリエチレンフィルムに結合した酸素量
(実線: 電極間距離 1mm, 点線: 2mm)

い現象である。

次に実用的なものは火炎処理法であろう。コロナ放電処理は電極形状を一定形状に固定しなければならず、また、通常二つの電極が必要とされるので、フィルムのような形状の材料にしか適用し難い。火炎処理法はバーナーで試料表面を炙るというかなり原始的方法であるが、炎の表面は 2000°C 以上に達し、やはりプラズマ状態に達する。このためポリオレフィン表面を火炎処理すると、コロナ放電処理の場合と同じような官能基が生成する。

図6 図5により得られたフィルムの水に対する接触角

図7 コロナ放電処理によって生じた官能基量
(図5, 6に対応, □: 水酸基, ◇: カルボニル基, ○: カルボキシ基)

表1 ポリエチレンのコロナ放電処理面に生じた官能基の化学修飾法による定量結果 ($4 \times 10^4 \text{ J/m}^2$)

官能基	含有量 (原子%)	
	処理面	未処理面 (誤差)
カルボニル基	17.7	0.8
カルボキシ基	8.4	0.2
水酸基	6.6	0.3
ペルオキシド基	1.4	0.7
エポキシ基	1.1	0.1

この方法に関しては日本ではほとんど全く研究報告例はないが、海外では特許とともにいくつかの研究例^{16~20)}が知られている。火炎処理法の特徴は一方からの放射で表面処理を行える点である。このためボトルのような形状のものに対しても処理することができる。表面処理効果はコロナ放電処理ほどではなく、例えば最良の条件でも $O/(C+O)$ の値で 15% 程度ではあるが、形状の複雑な材料にはこの方法を検討してみることである。装置が簡単である点も魅力ある方法と言える。

低温プラズマ処理法に関して是非常に多くの論文^{21~36)}が発

表されているが、原理的な事項について論じているものは少なく、どちらかと言えば表面のキャラクタリゼーションが主で、接着との関係について詳細に論じたものはない。表面処理による酸素導入はコロナ放電処理より多量に行われるので、その面からだけを考えれば、低温プラズマ処理の方が好ましい。プラズマ状態を作る場所とそれから発生した主にラジカルだけを使おうとするリモートプラズマ法^{37,38)}が目を引くが、これにより表面の分子量低下は抑えられるものの、工業的な意味で画期的な成果は得られていない。低温プラズマ状態は 10~1000Pa

図9 酸素プラズマ、紫外線照射 (UV) および電子線照射 (EB) したポリエチレンの表面及び裏面の水に対する接触角 (厚さ 100 μ m のフィルムを使用)

の低真空中で放電させるもので、雰囲気ガスと実験条件によって洗浄、酸化、分解、架橋などが期待できる。試料の表面処理を行うのに、低真空まで持って行く必要があることから、高価な材料を扱う時は別にしてポリオレフィンやそれに類する工業製品を扱うには難がある。

紫外線照射による方法^{39,40)}も同じくプラズマ状態を起こさせ、表面酸化には有効な方法である。ただ、著者の水銀ランプを用いた実験では表面酸化に時間がかかるうえ、図8に示されように接着力は紫外線処理の場合あまり好ましい結果には至らなかった。ただし、表面酸化の程度はコロナ放電処理と変わらない値であった。これは表面酸化と同時に内部まで分子切断が進行しているため、接着強度は向上しなかったものと思われる。むしろ、表面洗浄効果はかなりあるようであるので、その方面に用いて、表面汚れによる接着不良を改善するには大いに役立つものと考えられる。

電子線照射による方法^{41~46)}もよく取り上げられる。これは電子線のエネルギーを正確にコントロールできるので、制御と言う点では優れた方法である。しかし、これにより表面酸化と同時に試料内部まで変化が及び、図9に示されるように、100 μ m の厚さのプラスチックフィルムでは裏側まで大きな影響力がある。電子線照射すると、表面にラジカルができ易くなるので、アクリル酸やマレイン酸などをグラフト重合させて表面改質を行う手法がよく用いられる。しかし、装置がコロナ放電処理などと比べると高価であるのが難点であるが、滅菌やグラフト重合による表面改質には有利な方法といえるであろう。

図8 紫外線照射した LDPE と PET の接着強度 (110W の水銀ランプで 25mm の距離から照射)

3. 処理後の表面

表面処理によって具体的には表面の分子構造にどのような変化が起こったかである。コロナ放電処理にしるプラズマ放電処理にしる同時にいくつかの反応が進行しているので、生成する官能基や分子も複雑である。また生成物の量は実験条件にもよる。一般にはカルボキシル基や水酸基を持った高分子および低分子化合物が生成する。処理直後水に対する接触角は小さいが数日後急激に大きくなり、さらに放置するとほぼ落ち着いた接触角になる。ポリプロピレンでは接触角が処理前の状態にもどってしまう場合があるが、ポリエチレンではそれでもかなり低い接触角に保たれている。このようにポリマーによってその挙動は様々ではない。ポリエチレンやポリスチレン(図10)の場合表面処理後メタノールなどで洗浄⁴⁷⁾すると水に対する接触角は急激に大きくなる。また、常温で真空中⁴⁷⁾に放置する(図11)と大気圧下で放置するよりも明らかに表面酸素量の減少量が大きい。これらの事実は表面処理によってかなり低分子化した化合物が生成していて、それらが放置中に揮発することを物語っている。また同時にメタノール等で洗浄しても接触角や表面酸素量は未処理状態の値にはもどらない。これはメタノール等の溶剤では除去できないほどの大きな分子量を持った分子鎖の一部に酸素官能基が結合していることを物語っている。なお、これら常温で揮発するような極性低分子化合物が接着にどのように関係しているかである。これらは表面脆弱層(WBL)として働くという考え方も一部にあるが、著者らのポリエチレンに対する実験結果では、図12に示されるように、これら揮発物質があ

図10 プラズマ処理したポリスチレンの水に対する接触角(メタノール洗浄前後の様子)
○: 窒素雰囲気中, □: 水中

図11 プラズマ処理したポリスチレンシートの各種雰囲気下における表面酸素量の経時変化(25℃)

図12 プラズマ処理したポリスチレン表面の酸素量とPETとの接着強度(横軸は表面処理したポリエチレンの大気中室温での放置時間を示す)

るほど接着力も大きい。したがって酸化された低分子化合物は決して接着に常に悪い影響があるとはいえない。ここでの事実はポリエチレンに対する結果である。他のポリマーにも同じ考えを適用できるかどうかは定かでない。例えば、ポリプロピレンでは低分子化合物は表面脆弱層として働き、接着には不利になると言われている。ただし、著者らの結果では塗料の接着においてポリプロピレンにプラズマ処理をすると著しく改善されたことを報告⁴⁹⁾しておく。いずれにしても、ポリマーによっては表面処理条件によって効果にかなり違いがある可能性があり得るので、個々に検討を要することでもある。これらはいずれも酸素プラズマ処理を対象とした話である

図13 ポリスチレンにヘリウム雰囲気中でプラズマ処理した面の窒素および酸素の経時変化
5mm: プラズマ処理後大気中5分, 360days: プラズマ処理後大気中360日

が、ヘリウム雰囲気中でプラズマ処理⁵⁰⁾すると、処理直後に比べて300日以上大気中に放置すると、表面酸素は増加するが、表面窒素量はあまり変化しない結果が得られている(図13)。この事実は表面処理後かなり活性な状態が続いていることを示唆するものである。すなわち表面処理によって大量に酸化された低分子化合物が生成すれば、これが揮発することが支配的となり、表面酸素量が低下するが、化合物の生成量が少ない時は、長期間大気中に放置すれば、活性表面に酸素が結合し、表面酸素量が増加することになる。

前述のように表面処理をすると同時にいろいろな反応が進行する。ポリエチレンでは分子切断よりも酸素付加が相対的に優勢に働くが、ポリプロピレンやポリエチレンテレフタレートではむしろ分解が優勢になる場合がみられる。これは分子構造との関係で当然でもある。例えば、ポリエチレンは分解も起こるが、架橋も進み易いことはよく知られている。またポリプロピレンは非常に酸化分解し易く、市販品で全く酸化防止剤が添加されていない樹脂を入手することは不可能である。それ故表面処理における反応性は特別なものではなく、一般的な高分子反応の立場から眺めてもそれほど大きな狂いはない。

上記の表面処理を施すと常に重量の減少が認められる。すなわち、多少の官能基生成による重量増加よりも、洗浄や分解に伴う重量減少の方が優勢となる。このため当然表面の形状変化も起きる。コロナ放電処理やプラズマ放電処理によって表面がかなり粗くなることは走査電子顕微鏡や原子間力顕微鏡⁵⁰⁾によって多くの研究者によって指摘されている。これはまた接着強度にも良好な結果

を与えることが知られているが、詳細については後述する。

4. 接着強度

工業的に行われている表面処理の目的のほとんどは接着性を向上させることにある。接着強度は接着させる材料と相手の材料(被着体)の両者の性質によって決定されるもので、決して一方の表面だけを改良しても目的は達成されない。表面処理の研究は多数あるが、表面処理と接着の具体的内容まで踏み込んだ研究例は残念ながらそう多くはない。まず接着された二つの材料が破壊されるときには、図14のように二種類の破壊形態がある。通常接着強度の改良研究は接着破壊が起きるIの場合に限られる。II、IIIのような破壊が起きた場合は材料内部の破壊(凝集破壊)となり、最早いくら接着面を改良しても接着強度は改善されない。コロナ放電処理を施すとポリオレフィンでは間違いなく水に対する接触角は低下し、ぬれ性が向上する。同時に接着力も向上する。図15は低密度ポリエチレン(LDPE)とポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムとの接着強度⁴⁾を調べたもので、LDPEを表面処理すると接着強度も向上することがわかる。LDPE表面にはカルボキシル基、水酸基、カルボニル基などの官能基生成量の増加とともに接着力も向上している。コロナ放電処理をしてからさらに接着剤を使用すると接着強度は向上し、~600N/mの剥離強度に達する。それに比べるとLDPE側だけ表面処理をしただけでは200~300N/mの剥離強度⁴⁾であ

理を施すとポリオレフィンでは間違いなく水に対する接触角は低下し、ぬれ性が向上する。同時に接着力も向上する。図15は低密度ポリエチレン(LDPE)とポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムとの接着強度⁴⁾を調べたもので、LDPEを表面処理すると接着強度も向上することがわかる。LDPE表面にはカルボキシル基、水酸基、カルボニル基などの官能基生成量の増加とともに接着力も向上している。コロナ放電処理をしてからさらに接着剤を使用すると接着強度は向上し、~600N/mの剥離強度に達する。それに比べるとLDPE側だけ表面処理をしただけでは200~300N/mの剥離強度⁴⁾であ

図14 A, B 接着物の破壊の位置

図15 ポリエチレン (LDPE) のコロナ放電条件と LDPE/PET の接着強度
電極間距離, □: 1mm, ◇: 2mm

図16 各種表面処理条件と LDPE/PET の接着強度の関係
A, B: 接着剤使用, 表面処理なし
D, E: LDPE のみ表面処理
C, F~S: LDPE, PET ともにコロナ処理
T~V: どちらかを紫外線照射

り, 十分な接着強度が得られているとはいえない。そこで PET 側に対してもコロナ放電処理を施した後接着剤を用いずに接着させ, 剥離試験をして接着強度を測定してみると, 図16に示されるように⁵²⁾, 600N/m以上の強度が得られた。そして剥離面の XPS スペクトルを見ると, 図17, 18のように LDPE 側, PET 側ともに酸素のピークは認められない。接着前には明らかに, 酸素の強いピークが認められたにも関わらず, 剥離後にそれが認められないということは, LDPE 内部での凝集破壊が起きていることを示すものである。この模様を模式的に示せば図19のようになる。したがって原理的にこれ以上の接着強度を得ることはできず, さらに接着強度を上げるには, LDPE の引き裂き強度を上げるしかない。

このためには一般に高分子量の LDPE を使用することが求められる。なお, ここで PET 側をコロナ放電処理したときに接着強度が著しく向上したが, PET 表面の酸素量とコロナ放電エネルギーとの関係を示せば, 図20のようになる。すなわち未処理の PET 表面の O/(C+O) は25%で, 分子構造から求められる28.6%よりかなり低い。このことは PET 表面が炭素含有量の多い化合物あるいはポリマーに覆われているため, 接着強度が向上しなかったと考えられる。ところが, PET にコロナ放電処理を施すと, O/(C+O) は35%にも達し, 明らかに理論値よりも酸素量の多い表面になっている。PET の C_{1s} スペクトルを見ると, 図21のように286および290eVの強度が増しており, 水酸基やカルボキシル基またはエステル基が表面に生成していることを示している。後者については表面汚染物が除去されて本来のエステル基が現れたものと思われるが, 水酸基に関しては表面処理によって生成するとする説⁵³⁾が提案されている。

このように PET 表面が清浄になると同時にさらに水酸基が付加され, 接着強度が著しく改善されて接着剤がなくとも, 表面処理面が接着剤の役割を果たして十分な接着強度に達することがわかる。

ところで, 上記の場合既に LDPE 内部での凝集破壊を起こすので, 接着強度はこれ以上向上しないと述べた。しかし, ここで使用した LDPE 自身の引き裂き強度を測定してみると, 1500N/m以上の値が得られた。この値は上記の凝集破壊強度よりも大きい。剥離も LDPE 自身だけでのそれと同じ凝集破壊であるが, 値に大きな食い違いがあるのは, 分子量の違いしか考えられない。ちなみに LDPE の引き裂き強度を測定してみると, 図22に示すように

大きな分子量依存性があることがわかる。前述の試料では MFR が20の試料を用いているにもかかわらず剥離強度はほとんどが1000N/m以下になっていることは, 剥離面の LDPE の分子量が MFR にして80以上になっていることを示唆している。すなわち, LDPE を表面処理した際, 表面酸化とともに, かなり低分子化したことを物語る。例えば表面処理によって LDPE でカルボキシル基やアルデヒド基が生成する場合, 必ず分子切断が起ころねばならない。紫外線照射の場合はこれが著しく優勢に働くため, 強い接着強度が得られないものと思われる。このように表面処理によって極性基を導入することは同時にポリマー自身の強度を弱める負の部分もあることを忘れてはならない。

図 17 LDPE および PET の剥離前後の XPS スペクトル (図 16 の H に対応)

表面処理によって表面が粗くなることは前述した通りであるが、これによって接着強度も向上する。これは表面が粗くなると主として被着体との接触面積が増加するためと思われる。ポリエチレン繊維強化複合材料の例⁶⁾では、表面粗さのスケールを $10\mu\text{m}$ としたとき、粗さと繊維・樹脂間の界面せん断強度の間に明瞭な相関性が現れた。すなわち、この関係について多変量解析法を用

Cohesive failure

図 18 LDPE/PET の剥離面の模式図

図 19 PET コロナ放電処理面の酸素量と放電処理エネルギーとの関係

図 20 コロナ放電処理された PET 表面の C_{1s} スペクトル
破線：未処理、実線：コロナ放電処理 ($4 \times 10^4 \text{J/m}^2$)

図21 LDPE/PET シートの引き裂き強度の MFR 依存性 (MFR $\propto M^{-a}$; 分子量, a : 定数, MFR は JIS 規格にあり)

図23 LDPE/PET の剥離強度とラミネータの温度および繰り返しラミネーションの関係

図22 ラミネータの模式図 (LDPE と PET を貼り合わせる)

いて調べた結果、繊維の表面粗さは表面処理によって生成したカルボキシル基と同等の寄与をしていることが明らかとなった。すなわち、接着強度を向上させるには接着表面積を増加させることも重要であることを物語る。このように接着に関する限り表面粗さは常に多少なりとも関与していると考えらるべきである。

最後に接着強度は単に表面処理の結果生成する官能基や粗さの増加だけでは論じられないエンジニアリングの部分があることを述べておきたい。現在プラスチック同士の接着面の様子を直接観察する方法がないため、接着前の状態と剥離後の状態からしか、接着の様子を推定するしかない。ここまで述べてきた全ての接着力に関する報告は単純な圧着後の剥離試験によって得られていた。そこで、圧着の方法を変えた場合にどのように接着力が

変化するか⁵⁴⁾について考察してみた。

すなわち、テストプレスの代わりに図22に示すラミネータにより LDPE と PET を貼り合わせることを試みた。その結果は図23に示されるように、1 回だけラミネータにフィルムを通した場合、最高で 1500N/m に達する非常に大きな剥離強度が得られた。なお、これはラミネートされる LDPE, PET フィルムの外側にソフトなテフロンフィルム (厚さ 50 μm) あるいは PET フィルムを介してローラに接させるときだけこのような高い値が得られる。接着の基本条件として、官能基相互作用の他に「接着される材料の間隙を接着する材料が充填する」という

ことが前提であるが、ここで得られた事実は正にこの要請を満たしたために、接着強度が著しく向上したと考えられる。しかし、一度接着したものを 2 回、3 回とラミネータを通すと返って接着力は低下した。温度と接触時間が適当であると高い接着強度が得られるが、2 回、3 回と繰り返すと水素結合が一旦切断される温度まで上昇させているので、せっかく接着した面が破壊されることを意味する。いずれにしても、接着界面とその近傍での高分子鎖の挙動がそう単純ではないことを示唆しており、今後さらに研究を進めて行く必要があると考えられる。

5. むすび

ポリオレフィン は石油化学工業を代表する材料であり、極めて安価で物性もそこそこ優れている。プラスチック

の表面処理は主にポリオレフィンの用途を広めるために発達してきた。また、ポリスチレン, PET, ポリカーボネート, ポリエチレンナフタレート, 芳香族ポリイミド^{55,56)} などほとんどあらゆる樹脂に表面処理の研究が及んできている。接着が不良になったときはここに掲げた, コロナ放電処理, プラズマ放電処理, 火炎処理など, 一度は試みてみては如何であろうか。

なお, 大気圧プラズマあるいは常圧プラズマと呼ばれる方法はコロナ放電処理の一種といえるが, 通常のコロナ放電処理の場合 5~40kV に対して, この方法は 200kV 以上の高電圧で, しかも通常より高いパルスで処理することによって電極間距離が 30cm 以上の間で放電が可能になる。これによって立体的に複雑な材料にも表面処理が可能である。ただし, これについては著者に経験がないので文献^{57,58)}を参照されたい。ところで, 過去 10 年間に報告されたプラスチックの接着に関係した表面処理の主要文献は調査したつもりであるが, 完全ではないことをお断りしておく。

文 献

- 1) T. Ogawa, T. Sato and S. Osawa, "7th International Conference on Adhesion and Adhesives (Adhesion'99)", pp. 49, Churchill College, Cambridge UK (1999)
- 2) 小川俊夫, 菊井憲, 井上玲, 日本接着学会誌, **31**, 490 (1995)
- 3) 小川俊夫, 佐藤智之, 大澤敏, 日本接着学会誌, **35**, 331 (1999)
- 4) 小川俊夫, 小林正登, 菊井憲, 大澤敏, 日本接着学会誌, **33**, 334 (1997)
- 5) 小川俊夫, 河原博幸, 志保沢正幸, 日本接着学会誌, **30**, 161 (1994)
- 6) T. Ogawa, H. Mukai and S. Osawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 243 (1999)
- 7) J. N. Israelachvili 著, 近藤保, 大島広行訳, "分子間力と表面力", マグロウヒル出版 (1991)
- 8) C. V. V. Pinto, C. A. M. Abreu, A. Knoechelman and Y. M. B. Almeida, *Macromol. Symp.*, **148**, 333 (1999)
- 9) Yahai, Z. Jianchun and S. Meiwu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1161 (1999)
- 10) 桜井行平, 成形加工, **12**, No. 10, 625 (2000)
- 11) J.B. Lynch, P.D. Spence, D.E. Baker and T.A. Postlethwaite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 319 (1999)
- 12) D. A. Markgraf, *International European Extrusion Coating*, 201 (1993)
- 13) 小川俊夫, 佐藤智之, 大澤敏, 日本接着学会誌, **35**, 331 (1999)
- 14) 小川俊夫, 友野直樹, 大澤敏, 佐藤智之, 日本接着学会誌, **37**, 217 (2001)
- 15) 小川俊夫, 友野直樹, 大澤敏, 佐藤智之, 日本接着学会誌, **36**, 449 (2000)
- 16) E. Papirer, D. Y. Wa and J. Schulz, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**, 343 (1993)
- 17) M. Strobel, M. C. Branch, M. Ulsh, R. S. Kapaan, S. Kirk and S. S. Lyons, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **10**, 515 (1996)
- 18) US Patent 2648097 (1953)
- 19) US Patent 2683894 (1954)
- 20) US Patent 2704382 (1955)
- 21) C. Jie-Rong, W. Xue-Yan and W. Tomiji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1327 (1999)
- 22) L. J. Gerenser, J. M. Grace, G. Apai and P. M. Thompson, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 12 (2000)
- 23) B. D. Beake, J. S. G. Ling and G. J. Leggett, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1735 (1998)
- 24) R. Schentrunk, G. Staudigl, D. Jonke and H. J. Fuesser, *Surf. Coat. Technol.*, **97**, 1 (1997)
- 25) C. Muhlhan and H. Mowack, *Surf. Coat. Technol.*, **98**, 1107 (1998)
- 26) A. Nihlstrand, T. Hjertberg and K. Johansson, *Polymer*, **38**, 1558 (1997)
- 27) T. Hirotsu, T. Tsujisaka, T. Masuda, and K. Nakayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1121 (2000)
- 28) B. Gupta, J. Hilborn, CH. Hollenstein, C. J. G. Plummer, R. Houseriet, and N. Xanthopoulos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1083 (2000)
- 29) M. Bryjak, I. Gancarz and G. Pojniak, *Langmuir*, **15**, 6400 (1999)
- 30) R. M. France and R. D. Short, *Langmuir*, **14**, 4827 (1998)
- 31) A. J. A. Klomp, J. R. A. Terlingen, G. A. J. Takens, A. Strikler, G. H. M. Engbers and J. Feijen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 480 (2000)
- 32) T. Hirotsu, A. A. J. Ketelaars and K. Nakayama, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2324 (2000)
- 33) F. Poncin-Epaillard, J. C. Brosse and T. Falher, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 989 (1999)
- 34) B. D. Beake, J. S. G. Ling and G. J. Leggett, *J. Mater. Chem.*, **8**, 2845 (1998)
- 35) D. J. Wilson, R. L. Williams and P. C. Pond, *Surf. Interface Anal.*, **31**, 397 (2001)
- 36) D. J. Wilson, R. L. Williams and R. C. Pond, *Surf. Interface Sci.*, **8**, 385 (2001)
- 37) N. Inagaki, *Macromol. Symp.*, **159**, 151 (2000)
- 38) 稲垣訓宏, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **43**, 856 (2000)
- 39) L. F. Macmanus, M. J. Walkzak, and N. S. McIntyre, *J. Polym. Sci. Part A*, **37**, 2489 (1999)
- 40) J. A. Paulis, J. C. Cool and E. H. P. Logtenberg, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **13**, No. 2, 89 (1993)
- 41) M. Ohrlander, A. Wirsén and A. C. Albertsson, *J. Polym. Sci. Part A*, **37**, 1643 (1999)
- 42) 木下忍, 日本接着学会誌, **36**, 201 (2000)
- 43) R. Guan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 75 (2000)
- 44) M. A. Khan, K. M. I. Ali, F. Yoshii and K. Makuuchi, *Angewandte Makromol. Chem.*, **272**, 94 (1999)
- 45) P. S. Majumder and A. K. Bhowmick, *Rad. Phys. Chem.*, **53**, 63 (1998)
- 46) 佐々木隆, 日本包装学会誌, **10**, 19 (2001)
- 47) T. Murakami, S. Kuroda and Z. Osawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 37 (1998)
- 48) 小川俊夫, 佐藤智之, 大澤敏, 未発表データ。
- 49) 小川俊夫, 河原博幸, 丹野智明, 志保沢正幸, 日本接着学会誌, **29**, 497 (1993)
- 50) R. W. Paynter, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 56 (2000)
- 51) S. G. Lee, T. J. Kang and T. H. Yoon, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **12**, 731 (1998)
- 52) 小川俊夫, 佐藤智之, 大澤敏, 高分子論文集, **57**, 708 (2000)
- 53) D. K. Owens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3315 (1975)
- 54) 小川俊夫, 佐藤智之, 大澤敏, 日本接着学会誌, **38**, 9 (2002)
- 55) I. S. Park, E. C. Ahn, J. L. Yu and H. Y. Ee, *Mater. Sci. Eng. A*, **A282**, No. 1/2, 137 (2000)
- 56) 清水正男, 安武潔, 芳井熊安, 精密工学会誌, **66**, 725 (2000)
- 57) Y. Tsuchiya, K. Akutu and A. Iwata, *Proc. Int. Conf. Org. Coat. Waterborne High Solids Powder Coat.*, **23**rd, 257 (1997)
- 58) A. Yializis and D. A. Markgraf, *TAPPI Proc. Polym. Laminations and Coat. Conf.*, 1343 (2000)