電子線微量照射によるポリウレタン(PU)と ポリエチレンテレフタレート(PET)の高速均質接着

高瀬 早 桐^{1,*1} 久保 智 愛^{2,*2} 神田 昌 枝^{1,2} 西 義 武^{1,2}

¹東海大学工学部材料科学科

²東海大学工学研究科金属材料工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 5 (2016), pp. 321-325

© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Homogeneous rapid adhesion of laminated sheet with Polyurethane (PU) and Polyethylene Terephthalate (PET) treated by Homogeneous Low Energy Electron Beam Irradiation (HLEBI)

Sagiri Takase^{1,*1}, Chisato Kubo^{2,*2}, Masae Kanda^{1,2} and Yoshitake Nishi^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

²School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

2-layer laminated sheets (PU/PET) with Polyurethane (PU) and Polyethylene Terephthalate (PET) were prepared by an adhesion method of a double-step treatment consisting of applying low dose (≤ 0.43 MGy) homogeneous low energy electron beam irradiation (HLEBI) prior to hot-press under 3 MPa and 348 K. Although the adhesion of the PU/PET was observed with a weak hot-press without HLEBI, the adhesion raised the bonding forces as evidenced by using the adhesive energy of peeling resistance (σE_p). Based on the 3-parameter Weibull equation, the lowest σE_p value at peeling probability (P_p) of zero (E_s) could be estimated. An increasing trend in E_s occurred by the double-step treatment applying HLEBI up to 0.43 MGy reaching a maximum at $0.87 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$, improving the safety level without radiation damage. When HLEBI cut the chemical bonds in PU and generated terminated atoms with dangling bonds, they probably induced the chemical bonding. Thus, increasing adhesion force between the laminated sheets could be explained. [doi:10.2320/jinstmet.JBW201514]

(Received December 25, 2015; Accepted February 5, 2016; Published March 18, 2016)

Keywords: joint, adhesion, electron beam, irradiation, polyurethane (PU), polyethylene terephthalate (PET)

1. 緒 言

医療生体分野や工業分野では、高分子材料の接着方法として、接着剤を用いる方法や^{1,2)}、熱溶着を用いる方法¹⁾が用いられる。しかしながら、接着剤による体内環境での悪影響や³⁾、局所的な加熱による材料本来の特性変化が懸念される¹⁾。このため、接着剤や熱溶着を用いずに短時間で接着する方法が求められており、特に医療生体分野において有効となる。そこで、本研究では新しい接着方法として、低電圧電子線均質照射(HLEBI)処理を用い、医療材料として、高い抗血栓性・伸縮性を持つポリウレタン(PU)フィルムと、透明性・対薬品性に優れるポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの接着による複合化を試み、接着強度を評価した。

HLEBI 処理は、無機透明材料のぬれ性向上や防曇効果などに有効で^{4,5)}、ダングリングボンドを形成して、表面エネルギーを向上させる効果があると考えられる。HLEBI 処理

によるダングリングボンドの形成は、ナイロンフィルムで確認されている⁶⁾。さらに、過去の研究より HLEBI 処理による PET/Epoxy の接着強度の向上も確認されている。これは、ダングリングボンドの形成により両材料の活性終端原子により接着強度が向上したと考えられる⁷⁾。一方、HLEBI 処理は高速滅菌処理としても重要な技術である^{8,9)}。一般的な紫外線照射は滅菌処理に数時間を要するのに対し、HLEBI 処理は秒単位での処理が可能となるからである。

医療生体分野で用いられる高分子材料には、シリコーンゴム(人工弁)、ポリウレタン樹脂(カテーテル、人工血管)、ポリエチレンテレフタレート(心臓用パッチ)、フッ素樹脂(人工血管)などがある。PU フィルムと PET フィルムの組み合わせは、従来の人工血管を強化できるだけでなく、PU フィルムが電場下で変形運動するため、血管自身が動くタイプの心臓付近の人工血管に応用できる可能性がある。

本研究では、医療用高分子材料であり、高い抗血栓性・伸縮性を持つ PU と、透明性・対薬品性に優れる PET に着目し、それぞれのフィルムを重ね、HLEBI 処理後、加圧熱処理によって、試料を作成し、PU フィルムと PET フィルムの接着エネルギーについて評価を行うことを目的とする。

*1 東海大学学生 (Undergraduate Student, Tokai University)

*2 東海大学大学院生 (Graduate Student, Tokai University)

2. 実験方法

2.1 試料作製

試料作製には、ポリウレタン(PU)フィルム(10 mm×40 mm×0.070 mm)とポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(10 mm×40 mm×0.050 mm, Product made in Teijin Du Pont film Co., Ltd., type G2)を用いた。また PU フィルムは、溶媒キャスト法にて試料を作製した。まず、PU の粒子(Noveon Estane 58888 NAT021, Lubrizol Corporation, Wickliffe, OH, USA)25 g を 80 度で 3 時間乾燥させた後、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)100 ml を加え、140 度で加熱した状態で攪拌し、溶解させた。溶解した PU をガラス板の上で液溜付ドクターブレードを用いてフィルム状にし、60 度で 24 時間乾燥させた。作製した PU フィルムはガラス板から剥がし、さらに 125 度で 3 時間乾燥させた。

2.2 低電圧電子線均質照射(HLEBI)

作製した PU フィルムと PET フィルムを重ねた状態で試料台に設置し、その上からナイロン保護フィルム(厚さ 15 μm)で圧縮応力 80 kPa を印加した状態で固定した。その状態で HLEBI 装置(Type CB250/15/10mA, Energy Science Inc., Woburn, MA, Iwasaki Electric Group Co. Ltd. Tokyo.)^{4,7,10-21}を用いて PU 側から照射した。この試料を PU/PET 積層試料とする。

HLEBI 処理条件は加速電圧 170 kV, 照射電流 2.0 mA とし、HLEBI 処理雰囲気は酸素濃度 400 ppm 以下の大気圧窒素雰囲気とした。窒素の流量は 1.5 L s⁻¹である。HLEBI 処理は試料を 150 mm 角の純アルミニウムの試料ホルダー上に置き、これをベルトコンベアに載せ、HLEBI を行い、コンベアスピードを 9.56 m min⁻¹で処理した。温度の上昇を避けるため、一回の照射時間を 0.23 秒と一定とした。HLEBI 処理直後における試料の表面温度は 323 K 以下である。すなわち、HLEBI 線量は、照射回数を増加することにより HLEBI 線量を制御した。さらに、試料の片面に HLEBI 処理を行った。なお 1 回あたりの HLEBI 線量は 43.2 kJ kg⁻¹(kGy)であった。HLEBI 線量の校正は、RCD 線量フィルム(FWT-60-00: FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア州)と吸光度測定用専用リーダー(FWT-92D: FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア州)からなるラジオクロミックナイロン線量計を用いた。HLEBI による電子線の侵入深さ D_{th} の算出式を式(1)に示す²²⁾。

$$D_{th} = 66.7 V^{5/3} / \rho \quad (1)$$

ここで V は加速電圧(kV), ρ は密度(kg/m³)である。試料に対する電子線の侵入深さを求める場合、電子線が線源から試料に到達するまでのエネルギー損失を考慮することが必要である。式(1)は電圧と距離の関数であることから、電子線通過に伴う電圧降下を電子行程距離とチタン薄板の厚さより算出し、さらに窒素ガス層についても同様に計算を行い、試料表面での電位の算出を行った。本装置の電子線照射窓はチタン製(ρ : 4540 kg/m³)であり、厚さが 13 μm の薄板を使用している。また照射窓から試料間は大気圧の窒素ガス

Fig. 1 Schematic diagram of 90°-Peeling test of the PU/PET polymers laminate sheet.

(ρ : 1.13 kg/m³)で満たされていることから、電子の運動エネルギーはフィラメントより発生された熱電子の発生時の 170 keV から、試料表面で 126 keV まで低下している。

以上のことから電子線の侵入深さは Wakalopulos の算出式により、PU で 192 μm 以上、PET で 158 μm である。さらに、Libby の提案による試料厚さの算出法を用いての侵入深さは、PU で 291 μm , PET で 158 μm となる²³⁾。高分子 PEEK の侵入深さの実験結果は Wakalopulos や Libby の算出結果より大きいことが分かっている²⁴⁾。ところで、PU (70 μm)フィルムと PET (50 μm)フィルムの試料厚さの和は 120 μm であるので、試料表面および内部は完全に EB 照射処理される。HLEBI 処理後さらに加圧熱処理(348 K, 3 MPa, 3 分)し、PU フィルムと PET フィルムを複合接着処理した。加圧熱処理温度は PU および PET のガラス繊維温度以上の融点よりかなり低い温度で行っており、融点近傍温度で行う熱溶着とは異なり特性および形状の変化はない。

2.3 90 度剥離試験

本研究では、PU フィルムと PET フィルムの接着エネルギーを評価するために微小荷重引張試験機を用いて測定した。また 90 度剥離試験は JIS K 6854-1 に準拠して実施した。その際の模式図を Fig. 1 に示した。剥離現象の検討は、接着力を剥離距離で積分した値を剥離面積あたりの剥離に必要なエネルギー(接着エネルギー, $^{\circ}E_p$)と定義し算出を行った。

2.4 剥離の累積確率

PU/PET 界面における接着エネルギーの評価は、一般的に衝撃試験等の結果で用いられる破壊確率を算出し、評価を行った。本研究では 90 度剥離試験により接着エネルギーを求めているため、破壊確率(P_d)の代わりに剥離確率(P_p)と定義した。なお、算出には以下式(2)のメディアン・ランク法を用いた。

$$P_p = (I - 0.3) / (n + 0.4) \quad (2)$$

ここで I と n は、それぞれ剥離順序数と剥離したサンプル総数である。なお式の 0.3 と 0.4 の定数は経験的に求められ、広く用いられている。

3. 結果

3.1 接着距離(L_p)と接着力(d_p)の関係

Fig. 2 に接着距離(L_p)と接着力(d_p)の関係を示す。未照射試料に比較し、0.43 MGy 照射した試料の方が約 0.03 N の

高い接着力を得ていることが分かる．従って，0.43 MGy 照射した PU/PET 積層試料は剥離抵抗を高めることを見出した．

3.2 接着エネルギー(${}^{\circ}E_p$)と剥離の累積確率(P_p)の関係

Fig. 3 に接着エネルギー(${}^{\circ}E_p$)と剥離の累積確率(P_p)の関係を示した．この図より，未照射試料に比較し 0.30 と 0.43 MGy 照射した試料が，高い接着エネルギーを示す P_p が見られた．この図より，最も高い接着エネルギーを得た $P_p = 0.94$ においては，未照射試料の接着エネルギーは $1.73 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ で 0.30 MGy 照射した試料の最大接着エネルギーは $4.66 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ である為，約 2.7 倍向上する．一方，最小の累積確率 $P_p = 0.06$ において照射試料と未照射試料を比較すると，未照射試料の接着エネルギーは $0.51 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ で 0.43 MGy 照射した試料の接着エネルギー $0.67 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ である為，約 1.3 倍向上する．さらに，中間累積確率 $P_p = 0.50$ において照射試料と未照射試料を比較すると，未照射試料の接着エネルギーは $0.85 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ で 0.30 MGy 照射した試料の接着エネルギーは $0.89 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ であり，僅かに向上する．以上の結果から，HLEBI 処理は接着に有効であることが分か

Fig. 2 Peeling load (L_p)–peeling distance (d_p) curves of PU/PET laminated sheets before and after 0.43 MGy–HLEBI at P_p of 0.94.

Fig. 3 Relationships between ${}^{\circ}E_p$ and P_p of PU/PET laminated sheets untreated and HLEBI-treated.

った．

4. 考 察

4.1 PU/PET の安全設計用の剥離の下限接着エネルギー値の検討

一般的なワイブル分布関数では，安心・安全技術にとって重要な低剥離確率時の接着強度値を正確に推定することが困難な場合が多い．そこで，本研究では，3 母数ワイブル分布関数を用いることにより，安心・安全設計の指標となる層間剥離の累積確率が 0 となる接着エネルギー(下限接着エネルギー)を統計学的な計算により求めた．同一剥離機構の場合，この下限接着エネルギーは剥離確率が 0 のときにおける衝撃値である²⁵⁻³²⁾．なお，下限接着エネルギーの物理的な意味は，同一剥離機構であれば，その強度以下の値では，試料が剥離されないはずの値となる．

$$P_p = 1 - \exp \left[- \left(\frac{{}^{\circ}E_p - E_s}{E_o} \right)^m \right] \quad (3)$$

ここで， m ， E_o ， E_s は特定の条件で処理した試料の固有の値である． m は係数， E_o は三母数改良型ワイブル分布関数における $P_p = 0.63$ の時の剥離値， E_s は下限値である． E_s の算出法は，三母数関数に E_s の候補値を入れ，その相関係数 C_c を求める (Fig. 4 参照)．Fig. 4-(a) に PU/PET 積層試料の相関係数 C_c と E_s 候補値の関係を示す．相関係数が最大値を示す時を E_s とした．この時，Fig. 4-(b) に各照射線量における PU/PET 積層試料の決定した E_s 値を用いた場合における $\ln[-\ln(1-P_p)]$ および $\ln({}^{\circ}E_p - E_s)$ の関係を示した．この関係は良好な直線を示す．さらに Fig. 3 に，式 (3) の三母数ワイブル分布関数で計算した下限接着エネルギー(E_s)を，実験で求めた剥離接着エネルギー値と伴に示す．安心・安全設計に必要な $P_p = 0$ での下限接着強度(E_s)では照射線量 0.43 MGy において最も高い値を示し，安全性の向上を見出した．

4.2 光電子分光分析(XPS)による PU 側界面の分析

PU/PET 積層試料に HLEBI 処理後さらに加圧熱処理した試料の剥離界面および，未照射試料を加圧熱処理した試料の剥離界面の元素分析を行うため，光電子分光分析装置 (XPS: Quantum 2000, ULVAC PHI Co., JAPAN) を用い

Fig. 4 Changes in correlation coefficient (C_c) of eq. (1) against the potential ${}^{\circ}E_s$ value (${}^{\circ}E_s$) (a) and linear relationships between $\ln[-\ln(1-P_p)]$ and $\ln({}^{\circ}E_p - E_s)$ (b) for PU/PET laminated sheets at each absorbed dose of HLEBI.

Fig. 5 Carbon (1s) signals on PET (a) and PU sides (b) of peeled surface from XPS analysis PU/PET laminated films with and without 0.43 MGy HLEBI.

Fig. 6 Nitrogen (1s) signals on PET (a) and PU sides (b) of peeled surface from XPS analysis PU/PET laminated films with and without 0.43 MGy HLEBI and untreated PET film, respectively.

て測定を行った¹²⁾. Fig. 5 に, PU/PET 積層試料の PET 側界面(a)と PU 側界面(b)の炭素(c)シグナルを示した. 照射後接着試料と未照射接着試料の剥離後の表面では大きな違いが見られなかったが, 照射後接着試料の PU 中の C(1s)シグナル強度が C-O 結合比率は不変であるが, 接着により高分子外側にある C-H 結合比率が若干減少した可能性が高い.

Fig. 6 に, PU/PET 積層試料の PET 側界面(a)と PU 側界面(b)の窒素(N)シグナルを示した. Fig. 6-(a)より, 本来 PET には存在しない N が, PU/PET 積層試料の PET 側界面より検出された. さらに Fig. 6-(b)より, PU/PET 積層試料の PU 側界面での N が未処理界面に比べ, 0.43 MGy 照射した界面の方が減少していた. これらのことより, 0.43 MGy 照射した試料の破壊は界面のみで生じたのではなく, 一部, PU 側が破壊し, 積層接着により PU 側の N が PET 側に移動した. 界面での化学結合力は, PU の凝集力より相対的に増加したと推定できる.

Fig. 7 に, PU/PET 積層試料の PET 側界面(a)と PU 側界面(b)の酸素(O)シグナルを示した. 両方の破面で HLEBI 処理により酸素は増大することが見られた. これは, 雰囲気中の酸素や水分子 0.43 MGy 照射により, 吸着し, 接着時の化学結合に大きく寄与する可能性があることを示唆している.

Fig. 7 Oxygen (1s) signals on PET (a) and PU sides (b) of peeled surface from XPS analysis PU/PET laminated films with and without 0.43 MGy HLEBI.

5. 結 言

本研究では, 医療用高分子材料であり, 高い抗血栓性・伸縮性を持つポリウレタン(PU)と, 透明性・対薬品性に優れたポリエチレンテレフタレート(PET)に着目し, それぞれのフィルムを重ね低エネルギー電子線均質照射(HLEBI)処理後, 加圧熱処理を組み合わせた複合接着処理によって, PU フィルムと PET フィルムの接着エネルギーについて評価を行った. その結果, 以下の事項がわかった.

(1) 最も高い接着エネルギーを得た $P_p = 0.94$ においては, 未照射試料の接着エネルギーは $1.73 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ で 0.30 MGy 照射した試料の最大接着エネルギーは $4.66 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ である為, 約 2.7 倍向上する.

(2) 一方, 最小の累積確率 $P_p = 0.06$ において HLEBI 試料と未照射試料を比較すると, 未照射試料の接着エネルギーは $0.51 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ で 0.43 MGy 照射した試料の接着エネルギー $0.67 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-1}$ である為, 約 1.3 倍向上する.

(3) この結果を 3 母数ワイブル分布関数にて, 安心・安全設計の指標となる剥離の累積確率が 0 のときにおいてこれ以下の力では剥離が起きないはずの理論接着エネルギー(下限値)を PU/PET 積層試料について算出した結果, HLEBI 0.43 MGy において最大値を見出した.

(4) 光電子分光分析により, 0.43 MGy 照射した試料の破壊は界面のみで生じたのではなく, 一部, PU 側が破壊し, 積層接着により PU 側の N が PET 側に移動した. 界面での化学結合力は, PU の凝集力より相対的に増加したことが考えられる. さらに, 雰囲気中の酸素や水分子 0.43 MGy 照射により, 吸着し, 接着時の化学結合に大きく寄与する可能性があることも示唆した.

これらの結果から, HLEBI 処理後に加圧熱処理する複合接着処理による異種高分子の接着は有効であり, 従来の接着方法である接着剤による接着とは異なり揮発性物質の懸念のない接着に成功した.

文 献

- 1) M. Kobayashi: *Plastics* **41**(1990) 84–89.

- 2) T. Nakayasu and Y. Oohashi: Technology on Adhesion & Sealing. **46**(2002) 451-456.
- 3) T. Hayashi: J. Japan Welding Society **39**(1990) 141-146.
- 4) K. Oguri, K. Fujita, M. Takahashi, Y. Omori, A. Tonegawa, N. Honda, M. Ochi, K. Takayama and Y. Nishi: J. Mater. Res. **13** (1998) 3368-3371.
- 5) K. Oguri, N. Iwataka, A. Tonegawa, Y. Hirose, K. Takayama and Y. Nishi: J. Mater. Res. **16**(2001) 553-557.
- 6) R. Suenaga, M. Kanda, N. Hironaka and Y. Nishi: J. Japan Inst. Metals. **72**(2008) 35-38.
- 7) C. Kubo, M. Kanda, K. Miyazaki, T. Okada, M. C. Faudree and Y. Nishi: Mater. Trans. **56**(2015) 1821-1826.
- 8) A. Kasashima, N. Iwataka, J. Kawano, N. Honda and Y. Nishi: J. Adv. Sci. **9**(1997) 70-71.
- 9) S. Kinoshita: J. Illum. Engng. Inst. Jpn. **91**(2007) 210-215.
- 10) C. Kubo, T. Okada, M. Uyama, M. Kanda and Y. Nishi: Mater. Trans. **55**(2014) 1742-1749.
- 11) C. Kubo, A. Yagi, M. Kanda and Y. Nishi: Mater. Trans. **56** (2015) 529-533.
- 12) C. Kubo, M. Kanda and Y. Nishi: Mater. Trans. **56**(2015) 1517-1522.
- 13) Y. Nishi, T. Toriyama, K. Oguri, A. Tonegawa and K. Takayama: J. Mater. Res. **16**(2001) 1632-1635.
- 14) Y. Nishi, A. Mizutani, A. Kimura, T. Toriyama, K. Oguri and A. Tonegawa: J. Mater. Sci. **38**(2003) 89-92.
- 15) Y. Nishi, N. Uchida, A. Kimura, A. Mizutani, K. Oguri and A. Tonegawa: J. Mater. Sci. **38**(2003) 2215-2218.
- 16) A. Mizutani and Y. Nishi: Mater. Trans. **44**(2003) 1857-1860.
- 17) Y. Nishi, K. Inoue and M. Salvia: Mater. Trans. **47**(2006) 2846-2851.
- 18) K. Oguri, N. Iwatani, H. Izumi, A. Tonegawa, K. Takayama and Y. Nishi: Proc. 2nd Japan-France Seminar on Intelligent Materials and Structures, (University of Louis Pasteur Stasbourg, France, 1998) pp. 142-144.
- 19) K. Oguri, N. Iwataka, A. Tonegawa, Y. Hirose, K. Takayama and Y. Nishi: J. Mater. Res. **16**(2001) 553-557.
- 20) D. L. Griscom and E. J. Friebele: Radiat. Eff. **65**(1982) 303-312.
- 21) N. Yamaguchi, K. Oguri, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Jpn. Inst. Met. **68**(2004) 198-201.
- 22) R. Christenhusz and L. Reimer: Z. Angew. Phys. **23**(1967) 396-404.
- 23) W. F. Libby: Anal. Chem. **19**(1947) 2-6.
- 24) H. Takei, M. Salvia, A. Vautin, A. Tonegawa and Y. Nishi: Mater. Trans. **52**(2011) 734-739.
- 25) W. Weibull: *Ingeniors vetenskaps akademien*, ne.153, (Generalstabens Litografiska Anstalts Forlag, Stockholm, 1939) pp. 16-22.
- 26) Y. Nishi, H. Kobayashi and M. Salvia: Mater. Trans. **48**(2007) 1924-1927.
- 27) Y. Nishi, M. Uyama, H. Kawazu, K. Iwata, H. Kudoh and K. Mitsubayashi: Mater. Trans. **53**(2012) 1657-1664.
- 28) H. Takei, M. Salvia, A. Vautrin, A. Tonegawa and Y. Nishi: Mater. Trans. **52**(2011) 734-739.
- 29) K. Iwata and Y. Nishi: Mater. Trans. **49**(2008) 2058-2062.
- 30) N. Tsuchikura, M. C. Faudree and Y. Nishi: Mater. Trans. **54** (2013) 371-379.
- 31) H. Takei, K. Iwata, M. Salvia, A. Vautrin and Y. Nishi: Mater. Trans. **51**(2010) 2259-2265.
- 32) Y. P. Yampolskii: Russ. Chem. Rev. **76**(2007) 59-78.