低エネルギー電子線均質照射によるポリプロピレン(PP)とナイロン 6(PA6)積層シート的高速接着

上田 恵 輔^{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. 6 (2016), pp. 355–359

© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Rapid Adhesion of Laminated Sheet with Polypropylene (PP) and Nylon 6 (PA6) Treated by Homogeneous Low Energy Electron Beam Irradiation (HLEBI)

Keisuke Ueda^{1,*1}, Chisato Kubo^{2,*2}, Masae Kanda^{1,2} and Yoshitake Nishi^{1,2}

¹School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259–1292

²Graduate School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259–1292

2-layer laminated sheets (PP/PA6) with polypropylene (PP) and nylon 6(PA6) were prepared by applying low dose homogeneous low energy electron beam irradiation (HLEBI) prior to hot-press under 10 MPa, 403 K and 3 min. Although the adhesion of the PP/PA6 was often observed with a weak hot-press without HLEBI, the HLEBI (≤ 1.29 MGy) induced adhesion raised the bonding forces as evidenced by using the adhesive forces of peeling resistance (${}^{\circ}F_p$). Based on the 3-parameter Weibull equation, the lowest ${}^{\circ}F_p$ value at peeling probability (P_p) of zero (F_s) could be estimated. An increasing trend in F_s occurred by applying HLEBI up to 0.64 MGy reaching a maximum at 21.98 Nm^{-1} , improving the safety level without radiation damage. When HLEBI cut the chemical bonds in PP polymer and generated not-terminated atoms having dangling bonds, they probably induced the chemical bonding. Thus, increasing adhesion force between the laminated sheets could be explained. [doi:10.2320/jinstmet.JBW201513]

(Received December 25, 2015; Accepted March 28, 2016; Published May 25, 2016)

Keywords: joint, adhesion, electron beam, irradiation, polypropylene (PP), polyamide 6(PA6)

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、熱溶着を用いる方法が用いられる^{1,2)}。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局部変形や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高速接着する方法が求められており、特に医療生体分野や航空宇宙分野において有効となる。

低エネルギー電子線均質照射(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)}、照射により結合電子が切断し、活性化した終端原子に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。そのため、HLEBIは、ペットボトル殺菌に代表される高速滅菌処理として活用されている^{6,7)}。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。一方、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⁸⁾。

そこで、本研究では、新しい接着方法として、HLEBI処理を用い、医療生体材料として使用され、優れた強度、耐薬品性、耐摩耗性を示すポリプロピレン(PP)フィルムと、幅広い分野に使用され、抗血栓作用から医用材料でもあるナイロン 6(PA6)フィルムを接着により複合化し、接着強度を評価することを目的とした。この組み合わせによって、従来の輸血パックを強化することができると考えられる。PPに対しHLEBI単独処理および、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、PPとPA6の接着が可能であることを検討し、接着強度を評価した。この際、HLEBI処理は一般に行われている接着剤や熱溶着の処理時間に比べ短時間であるため、高速接着が可能である。さらに、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剥離の累積確率が零の時の理論接着強度(下限値)の算出方法を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 試料作製

試料作製には、ポリプロピレン(PP)フィルム(10 mm×40 mm×0.20 mm)とナイロン 6(PA6)フィルム(10 mm×40

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

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

mm×0.015 mm, ユニチカ株式会社, エンブレム)を用いた。また, PP フィルムはホットプレス機を用いて作製した。まず, PP の粒子(日祥株式会社製, ノバティック PP, BC06C) 4 g を 8 MPa, 443 K, 2 分の条件で加圧熱処理を行った。作製した PP フィルムは 200 μm とした。

2.2 低電圧電子線均質照射(HLEBI)処理

作製した PP を試料台に設置し, HLEBI 装置 (Type CB175/15/180L, Energy Science Inc., Woburn, MA, Iwasaki Electric Group Co., Ltd., Tokyo.)^{4,9-12)}を用いて処理した。

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, 照射を行い, 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照射線量を制御した。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 処理による電子線の侵入深さ D_{th} の算出式を式 (1) に示す¹³⁾。

$$D_{th}(\mu\text{m}) = 0.0667 V^{5/3} / \rho \quad (1)$$

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 (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 Wakalopoulos の算出式により, PP は 255 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, PP で 378 μm となる¹⁴⁾。PEEK の侵入深さの実験結果は, Wakalopoulos や Libby の算出結果より大きいことが確認されている¹⁵⁾。このことから, PP (200 μm) フィルム試料表面および内部は完全に HLEBI 処理される。HLEBI 処理後, 未処理の PA6 と積層した後, 加圧熱処理 (10 MPa, 403 K, 3 分) し, PP フィルムと PA6 フィルムを複合接着処理した。

Fig. 1 Schematic diagram of 90°-peeling test of the PP/PA6 polymers laminate sheet.

2.3 90°剥離試験

本研究では, PP フィルムと PA6 フィルムの接着強度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。一般的な剥離強度の単位は Nm⁻² であるが, 本研究の試料は幅 10 mm を有しているため, mm から m へ単位換算し, 剥離強度の単位を Nm⁻¹ と定義した。

2.4 剥離の累積確率

PP/PA6 界面における接着強度の評価は, 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強度を求めているため, 破壊確率 (P_f) の代わりに剥離の累積確率 (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 (2) 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 剥離強度 (L_p) - 剥離距離 (d_p) 曲線

Fig. 2 に接着距離 (d_p) と接着力 (L_p) の関係を示す。未照射試料に比較し, 0.64 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, 0.64 MGy 照射した PP/PA6 積層試料は剥離抵抗を高めることを見出した。

3.2 剥離強度 ($\circ F_p$) と剥離の累積確率 (P_p) の関係

Fig. 3 に接着強度 ($\circ F_p$) 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 0.64 から 1.29 MGy 照射した試料は, 各剥離の累積確率において高い接着強度を得られることが分かった。さらにこの図より, 最大累積確率 $P_p = 0.94$ において, 最も高い接着強度を得た 1.29 MGy 照射した試料と未照射試料を比較すると, 未照射試料の接着強度は 6.7 Nm⁻¹ で 1.29 MGy 照射した試料の接着強度は 29.4 Nm⁻¹ である為, 約 4.4 倍向上することを見出した。次いで, 工業的に有用な最小の累積確率 $P_p = 0.06$ においては, 未照射試料の接着強度は 0 Nm⁻¹ で 0.64 MGy

Fig. 2 Peeling load (L_p)-peeling distance (d_p) curves of PP/PA6 laminated sheets before and after 0.64 MGy-HLEBI at P_p of 0.50.

Fig. 3 Relationships between ${}^{\circ}F_p$ and P_p of PP/PA6 laminated sheets untreated and HLEBI-treated.

照射試料の接着強度は 9.08 Nm^{-1} であるので、 9.08 Nm^{-1} の接着力を発現したことになる。さらに、最も評価が容易な累積確率中間値 $P_p = 0.50$ においては、未照射試料の接着強度は 1.01 Nm^{-1} で 0.64 MGy 照射した試料の接着強度は 16.2 Nm^{-1} である為、約 16 倍向上することが分かった。これらのことから、HLEBI 処理は接着に有効であることを見出し、確認した。

4. 考 察

4.1 PP/PA6 の安全設計用の剥離の下限剥離値の検討

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の累積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の累積確率が零となる接着強度(下限接着強度)を統計学的な計算により求めた。同一剥離機構の場合、この下限接着強度は剥離の累積確率が零のときにおける

Fig. 4 Changes in correlation coefficient (F) of eq. (3) against the potential ${}^{\circ}F_s$ value (${}^{\circ}F_s$) (a) and Linear relationships between $\ln[-\ln(1-P_p)]$ and $\ln({}^{\circ}F_p - F_s)$ (b) for PP/PA6 laminated sheets at each absorbed dose of HLEBI.

Fig. 5 Changes in the lowest adhesive Force ($\bullet$: $F_s = {}^{\circ}F_p$ at $P_p = 0$) calculated for PP/PA6 laminated sheets against HLEBI dose, together with experimental ${}^{\circ}F_p$ at low- P_p of 0.06.

衝撃値である^{16,17)}。なお、下限接着強度の物理的な意味は、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。

$$P_p = 1 - \exp[-({}^{\circ}F_p - F_s)/F_m]^m \quad (3)$$

ここで、 m , F_m , F_s は特定の条件で処理した試料の固有の値である。 F_m は $\ln[-\ln(1-P_p)] = 0$ のときの接着強度であり、 m は固有の指数である。 F_s は下限値である。 F_s の算出法は、三母数改良型ワイブル分布関数に F_s の候補値を入れ、その相関係数 F を求める (Fig. 4 参照)。

Fig. 4(a) に PP/PA6 積層試料の相関係数 F と ${}^{\circ}F_s$ 候補値の関係を示す。相関係数が最大値を示す時を F_s とした。この時、Fig. 4(b) に各照射線量における PP/PA6 積層試料の決定した F_s 値を用いた場合における $\ln[-\ln(1-P_p)]$ および $\ln({}^{\circ}F_p - F_s)$ の関係を示した。この関係は良好な直線を示す。さらに Fig. 5 に、式 (3) の三母数ワイブル分布関数で計算した下限接着強度 (F_s) と、 $P_p = 0.63$ の時の実測最小値を示す。安心・安全設計に必要な $P_p = 0$ での下限接着強度 (F_s) では、0.86 MGy を越えた過剰な線量で HLEBI 処理を行うと、材料が劣化し、結果として接着強度も弱くなる。一方、照射線量 0.64 MGy において最も高い値を示し、この処

理条件の安全性を確認した。この剥離機構は界面における同一の剥離機構である。

4.2 PP 表面の X 線光電子分光法 (XPS)

PP/PA6 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) を用いて測定を行った (Fig. 6 参照)¹²⁾。

Fig. 6(a) に、PP/PA6 積層試料の PP 側界面の酸素 (O) シグナルを示し、Fig. 6(b) に PA6 側界面の酸素シグナルをそれぞれ示した。Fig. 6(a) より、本来 PP には存在しない酸素が、PP/PA6 積層試料の PP 側界面より検出されたことが分かった。さらに Fig. 6(b) より、PP/PA6 積層試料の PA6 側界面での酸素が未処理界面に比べ、0.64 MGy 照射した界面の方が減少していることが分かった。これらのことより、PA6 側の酸素が積層接着により PP 側に物質移送し、界面近傍での化学結合に寄与したと考えられる。また、Fig. 6

(a) より未処理試料を加圧熱処理した試料に比べ、HLEBI 照射後、加圧熱処理した試料の方が酸素の存在が増えていることから、活性終端原子の結合確率が酸素を介して高まることが考えられる。すなわち、PP(H-C-<)に HLEBI し、ダングリングボンドが形成(-C-<)すると、ダングリングボンドがない PA6 の終端原子群が分極し、正に荷電し、分子間力が大きくなる可能性がある。さらに、PP(H-C-<)に HLEBI し、ダングリングボンドが形成(-C-<)し、例えば、PA6 の(>C=O)二重結合が(>C-O-C-<)単結合になると、化学結合が形成される可能性が考えられる。

5. 結 言

本研究では、有用な医用材料であり、優れた強度、耐薬品性、耐摩耗性を示すが、難接着性であるポリプロピレン (PP) と幅広い分野に使用され、抗血栓作用から医用材料でもあるナイロン 6 (PA6) に着目し、それぞれのフィルムを重ね低電圧電子線均質照射 (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、PP フィルムと PA6 フィルムの接着強度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) PP/PA6 積層試料において、照射線量 0.64 MGy において最大接着強度を見出した。

(2) 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強度 (下限値) を PP/PA6 積層試料について算出した結果、HLEBI 処理 0.64 MGy において最大値を見出した。

(3) PP(H-C-<)に HLEBI し、ダングリングボンドが形成(-C-<)すると、ダングリングボンドがない PA6 の終端原子群が分極し、正に荷電し、分子間力が大きくなる可能性がある。さらに、PP(H-C-<)に HLEBI し、ダングリングボンドが形成(-C-<)し、例えば、PA6 の(>C=O)二重結合が(>C-O-C-<)単結合になると、化学結合が形成される可能性も考えられる。

(4) 光電子分光分析装置により、PA6 の構成元素である酸素 (O) が PP 側に接着したことを確認しており、酸素を介した接着力が期待できる。

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) S. Kinoshita: *J. Illum. Engng. Inst. Jpn.* **91** (2007) 210-215.
- 7) A. Kasashima, N. Iwataka, J. Kawano, N. Honda and Y. Nishi:

Fig. 6 Oxygen (1s) signals on PP (a) and PA (b) sides of peeled surface from XPS analysis PP/PA6 laminated sheets with and without 0.64 MGy HLEBI, respectively.

- J. Adv. Sci. **9**(1997) 70–71.
- 8) R. Suenaga, M. Kanda, N. Hironaka, K. Iwata, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Japan Inst. Metals. **72**(2008) 35–38.
- 9) C. Kubo, T. Okada, M. Uyama, M. Kanda, and Y. Nishi: Mater. Trans. **55**(2014) 1742–1749.
- 10) C. Kubo, A. Yagi, M. Kanda and Y. Nishi: Mater. Trans. **56**(2015) 529–533.
- 11) C. Kubo, M. Kanda, and Y. Nishi: Mater. Trans. **56**(2015) 1517–1522.
- 12) C. Kubo, M. Kanda, K. Miyazaki, T. Okada, M. C. Faudree and Y. Nishi: Mater. Trans. **56**(2015) 1821–1826.
- 13) R. Christenhusz and L. Reimer: Z. Angew. Phys. **23**(1967) 396–404.
- 14) W. F. Libby: Anal. Chem. **19**(1947) 2–6.
- 15) H. Takei, M. Salvia, A. Vautin, A. Tonegawa and Y. Nishi: Mater. Trans. **52**(2011) 734–739.
- 16) W. Weibull: *Ingeniors vetenskaps akademien*, ne.153, (Generalstabens Litografiska Anstalts Forlag, Stockholm, 1939) pp. 16–22.
- 17) Y. Nishi, H. Kobayashi and M. Salvia: Mater. Trans. **48**(2007) 1924–1927.