ポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)と ポリジメチルシロキサン(PDMS)積層シートの 室温電子線均質照射による接着強化

山口 良^{1,*1} 八木新太^{2,*2} 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東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 8 (2016), pp. 503–507

© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Adhesion Reinforcement by Homogeneous Electron Beam Irradiation at Room Temperature of Laminated Sheet with Polymethyl Methacrylate (PMMA) and Polydimethylsiloxane (PDMS)

Ryo Yamaguchi^{1,*1}, Arata Yagi^{2,*2}, 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

The effects of homogeneous electron beam irradiation (EBI) at room temperature on the adhesive force of peeling at each peeling probability (P_p) of laminated sheets of bio-adaptable polydimethylsiloxane (PDMS) with great formability property and chemical resistance polymethyl methacrylate (PMMA) with sterilization were investigated without glue. EBI within the range of 0.22 to 0.30 MGy increased the adhesive force of peeling (F_p) at higher cumulative probabilities from 0.77 to 0.94, substantially over the untreated. The largest F_p values at optimal dose of 0.22 MGy were 116.0 Nm^{-1} , which were more than 17 times larger than 6.7 Nm^{-1} of the untreated at high peeling force at the highest cumulative probability of 0.94. XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) observations of the peeled 0.22 MGy irradiated PMMA revealed generation of a SiC peak at 101.3 eV possibly explaining the increased adhesion. The residual PDMS deposition is apparently found to be retained on the PMMA by inter-matrix fracture of PDMS further into the thickness. This can be explained by the adhesion force between PMMA/PDMS being stronger than the cohesive force of PDMS polymer itself. [doi:10.2320/jinstmet.J2016001]

(Received January 25, 2016; Accepted April 19, 2016; Published June 3, 2016)

Keywords: polymethylmethacrylate, polydimethylsiloxane, adhesive force, electron beam, peeling resistance

1. 緒 言

現在、医療用高分子材料やそれらの複合材料の接着には接着剤による接着や熱により溶着させる方法がある^{1,2)}。溶着させる方法は、様々な形状で加工が可能で比較的作業サイクルが早く、自動化が可能である。しかし、局所的な加熱による材料特性の変化が懸念される¹⁾。一方、接着剤を用いた方法は接着が容易、安価、短時間で処理可能な長所がある。医療器具の場合、接着剤は患者に入る薬液や体内の体液に直接接触する接液部には多用されていないはずだが、接着剤は揮発性物質(VOC)などにより患者の体内環境に悪影響を及ぼすことが懸念される³⁾。また、異種高分子同士で相性がよい接着剤を探すことは容易ではない。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精密加工が必須の航空宇宙分野において

有効となる。加えて、殺菌効果があり、接着剤や熱溶着を用いずに短時間で人体に無害な高分子材料を接着することが出来れば、最近の先端科学技術でも生じる想定外の問題を未然に防ぐことができる安全な接着技術となり得る。過去の研究において、無機透明材料に電子線照射(EBI)を施すことによりぬれ性の向上や防曇効果などの報告がある^{4,5)}。すなわち、EBI処理は不對電子を形成し、表面エネルギーを増加させる効果がある。また、EBI処理は数秒で滅菌処理が終了するのに対し、一般的な殺菌処理である紫外線照射が数時間以上を要するため高速滅菌処理としても重要な技術となる^{6,7)}。そこで本研究では熱加工が可能で成形が容易なことや耐薬品性を有するため、脊椎の代替材料として用いられているポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)と高い生体適合性持つ柔らかいポリジメチルシロキサン(PDMS)を積層させることを目的とした。この積層体によってより緩衝性の高い人口脊椎が出来ると考えられる。このPMMAにPDMSを積層させ、室温で微少加圧すると接着する。しかしながら、非常に弱く、実用的ではない。そこで、接着力を強化するために、PMMAとPDMS積層試料に室温でEBI均質処

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

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

理を実施し、剥離接着強度を求め、電子線照射の効果を評価した。

2. 実験方法

2.1 試験片

本研究の試料には、PMMA(株式会社 光栄堂 TAC-A3-0.5)と PDMS(DOWCORNING TORAY SILPOT 184W/C, Dow Corning Toray Co. Ltd., JAPAN)を用いた。Fig. 1 に PMMA と PDMS の構造式をそれぞれ示す。PMMA は 10 mm × 40 mm × 0.50 mm であり、PDMS は 10 mm × 40 mm × 0.070 mm である。PDMS シートはシリコンとシリコンレジン溶液を 10:1 で配合し 15 分間攪拌した。攪拌した PDMS をガラス板の上で液留付ドクターブレードを用いてシート状にし、乾燥機を用いて 60℃ で 30 分間乾燥させ作製した。その後、試料を切り、PMMA/PDMS を積層させて試料台に載せ、80 kPa 印加した状態でナイロンフィルムを用いて固定した。この試料を PMMA/PDMS 積層試料とする。

2.2 電子線均質照射(EBI)処理

EBI 処理は株式会社岩崎電気エレクトロカーテンプロセッサー(株式会社 岩崎電気 Type CB250/15/10 mA)を用いた^{4,8-11)}。EBI 処理条件は加速電圧 170 kV, 照射電流 2.56 mA, EBI 処理雰囲気は酸素濃度 300 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 である。EBI 処理は試料を純アルミニウムの試料台上に置き、これをベルトコンベアに載せ、PDMS 側より EBI 処理を行い、コンベアスピードは 10 m/min で処理した。温度の上昇を避けるため、1 回の照射時間を 0.23 秒と一定とした。照射直後における試料の表面温度は 300 K 以下の室温であり、EBI 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。なお、1 回あたりの電子線照射線量は 43.2 kJ kg⁻¹(KGy)であった。電子線照射線量の校正は RCD ナイロン線量計(FWT-60-00: 線量フィルム, FWT-92D: 吸光度測定用専用リーダー, FAR WEST TECHNOLOGY, カリフォルニア州)を用いた。EBI 処理による電子線の侵入深さ(D_{th} : μm)は Wakalopulos の算出式を式(1)に示す¹²⁾。

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

ここで V は加速電圧(kV), ρ は密度(kg/m³)である。ここで、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(ΔV_{Ti})の厚さより算出し、さらに窒素ガス層(ΔV_{N_2})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。

$$V = 170 \text{ keV} - \Delta V_{Ti} - \Delta V_{N_2} \quad (2)$$

本装置の電子線照射窓は厚さが 13 μm のチタン製薄板(T_{Ti}) (密度: 4540 kg/m³)と電子線照射窓から試料間(T_{N_2})距離は 25 mm であり、大気圧の窒素ガス(密度: 1.13 kg/m³)で満たされている。

$$\begin{aligned} \Delta V_{Ti} &= T_{Ti}/D_{thTi} \times 170 \text{ keV} = T_{Ti}\rho_{Ti}/[66.7 \times (170 \text{ keV})^{2/3}] \\ &= (10 \times 10^{-6} \text{ m}) \times (4540 \text{ kgm}^{-3})/[66.7 \times (170 \text{ keV})^{2/3}] \\ &= 28.8 \text{ keV} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta V_{N_2} &= T_{N_2}/D_{thN_2} \times V_{Ti} = T_{N_2}\rho_{N_2}/[66.7 \times (V_{Ti})^{2/3}] \\ &= (25 \times 10^{-3} \text{ m}) \times (1.13 \text{ kgm}^{-3})/[66.7 \times (170 \text{ keV})^{2/3}] \\ &= 15.6 \text{ keV} \end{aligned} \quad (4)$$

それぞれの損失加速電圧は 28.8 と 15.6 keV であるので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。

$$V = 170 \text{ keV} - 28.8 \text{ keV} - 15.6 \text{ keV} = 125.6 \text{ keV} \quad (5)$$

なお、今回用いた PMMA の密度は 1180 kg/m³, PDMS の密度は 1013 kg/m³ である。このことから電子線の侵入深さは Wakalopulos の算出式により、PMMA は 188 μm, PDMS で 219 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、PMMA で 278 μm, PDMS で 324 μm となる¹³⁾。金属材料、セラミクス材料においては比較的正確に侵入深さを算出することができるが高分子材料においては PEEK の侵入深さの実験結果より、Wakalopulos や Libby の算出結果の値より大きいことが確認されている¹⁴⁾。このことから、PDMS(70 μm)フィルム試料表面および内部は完全に EBI 処理される。

2.3 90°剥離試験

本研究では、PMMA と PDMS の剥離接着強度を評価するために微小荷重引張試験機(F-S Master-1K-2N, IMADA Co. Ltd., Japan)を用いて測定した。剥離接着強度および 90°剥離試験の定義はそれぞれ、JIS C 6900, JIS K 6854-1 に定めてある。そのため、これらの定義に準拠し、実験を行った。一般的な剥離接着強度の単位は N/m² 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、剥離距離 10~30 mm の間の平均を平均接着力とし、単位剥離線当りの接着力を剥離接着強度(F_p)と定義し、算出した。剥離接着強度の単位を Nm⁻¹ と定義した。

2.4 剥離の累積確率

PMMA/PDMS 界面における剥離接着強度の評価は、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 度剥離試験により剥離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、算出には以下式のメディアン・ランク法を用いた。

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

ここで I と N_s はそれぞれ剥離順序数と剥離したサンプル

Fig. 1 Constitutional formula of PMMA (a) and PDMS (b).

の総数である。各 EBI 線量における試験片の総数 11 本とした。なお式中の 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。

2.5 X 線光電子分光による測定

X 線光電子分光装置 (XPS: Quantum 2000, ULVAC Co., JAPAN)¹¹⁾を用いて、0.22 MGy 照射処理によって接着された PMMA/PDMS 積層試料の PMMA 側の界面と未照射の PMMA 側の界面の元素分析を行った。PMMA と PDMS の構成元素である C(1s) と Si(2p) の高分解能分析を行った。

3. 結 果

3.1 EBI 処理における PMMA/PDMS 積層試料の剥離接着強度評価

Fig. 2 に未照射試料と 0.22 MGy 照射した試料の剥離距離

Fig. 2 Peeling load–peeling distance curves of PMMA/PDMS laminated sheet before and after EBI dose at 0.22 MGy at P_p of 0.50 (a) and 0.94 (b).

(L_p) と剥離荷重 (d_p) の関係を示した。EBI 処理を施さない場合でも弱い接着を確認した。EBI 処理による接着方法を PMMA/PDMS 積層試料に行うことでより強力に接着することを見出した。このことより EBI 処理は PMMA/PDMS 積層試料を接着するにあたって効果的であることが分かる。さらに剥離距離 10~30 mm の間の平均を平均接着力とし、単位剥離線当りの接着力を剥離接着強度 (F_p) と定義し、算出した。EBI 処理により、未照射試料と比較して 0.22 MGy 照射した試料の剥離接着強度が $P_p = 0.50$ の中間累積確率で 30% 程度、 $P_p = 0.94$ の高累積確率で一桁以上も増大することを見出した。

Fig. 3 にメディアン・ランク法によって求めた剥離の累積確率と剥離接着強度との関係を示す。0.43 MGy 照射によりシリコンゴムの引張強度が半分以下に低下することが確認されているため¹⁵⁾、剥離接着強度が低下する可能性が高い。一方、最適照射量で EBI 処理を行う電子線の照射線量を調整することにより剥離接着強度が向上することを見出した。特に 0.22 MGy 照射した試料が最も剥離接着強度が高く、未照射試料と比較して、高累積確率で約 17 倍、中間累積確率において約 30% の剥離接着強度の向上に成功している。

Fig. 4 に EBI 処理によって接着させた PMMA と PDMS の 0.06, 0.50, 0.77, 0.85, 0.94 の各累積確率における剥離接着強度の電子線照射線量依存性を示す。この結果から PMMA/PDMS 積層試料において、EBI 処理を行うことで接着することを見出した。さらに、0.22 MGy 照射した $P_p = 0.94$ の高剥離の累積確率において 116 Nm^{-1} を記録した。また、未照射試料と比較して約 17 倍の剥離接着強度が向上した。 $P_p = 0.77$ と 0.85 の比較的高めの剥離の累積確率において、0.30 MGy 照射した試料の剥離接着強度が最大値を示し、33 から 46 Nm^{-1} の高さで、未照射試料 (4.6 と 4.9 Nm^{-1}) より約 7 と 9 倍の遥かに高い値を示した。

Fig. 3 Relationships between mean adhesive forces (F_p) of peeling resistance and cumulative probability of peeling (P_p) of PMMA / PDMS laminated sheets with and without EBI.

Fig. 4 Relationships between mean adhesive forces of peeling resistance and peeling probability of 0.06, 0.50, 0.77, 0.85 and 0.94 of PMMA/PDMS laminated sheets against dose of EBI.

4. 考 察

桁違いの剥離接着強度の違いは、一桁違いの弱い分子間結合から強固な化学結合への変換や、単位面積当たりの界面終端原子の結合サイト数が一桁高まることにより説明可能である。そこで、結合と分子間結合の0.22 MGy-EBI処理した試料において、0.94の高累積確率で桁違いの高い剥離接着強度を示したPMMA/PDMS積層試料の接着メカニズムを検証するために、XPSを用いてPMMA側界面の元素分析を行った。PMMAは炭素(C)、水素(H)、酸素(O)で構成されており、PDMSはシリコン(Si)、C、H、O、で構成されている。

Fig. 5に未照射と0.22 MGy照射したPMMA/PDMS積層試料のPMMA界面のC(1s)シグナルの結果を示す。その結果、結合はどちらもC-H、C-OとO=C-Oが検出された。また、EBI処理することにより、C-Hが40%、C-Oが12%、O=C-Oが18%増大した。このことから、C-O、C-Hの量が増大したのは、PDMSがPMMA側に物質移送したと考えられる。これは、EBI処理を行う事で、PDMSの凝集力よりも界面接着力が強くなり、PDMS内部で破壊が伝播することで、PDMSのC、O、HがPMMA側に移ったと考えられる(Fig. 1参照)。さらにC-OはPDMSに存在しないためPMMAとPDMSがCとOを介して化学結合している可能性がある。

Fig. 6に未照射と0.22 MGy照射したPMMA/PDMS積層試料のPMMA界面のSi(2p)シグナルの結果を示す。その結果、HLEBI処理によって接着されたPMMA/PDMS積層試料のPMMAには存在しないSiの存在を確認した。また、0.22 MGy照射することにより15%Si(2p)シグナルが向上することを見出した。これらのことからHLEBI処理は相手材料に移動し、剥離後残留していることから、相手材料の高分子と化学結合している可能性が高い。すなわち、接着されたPMMA/PDMS積層試料の界面近傍での化学結合が剥

Fig. 5 Carbon (1s) signal in PMMA side of XPS analysis of PMMA/PDMS laminated sheets with and without EBI.

Fig. 6 Silicon (2p) signal in PMMA side of XPS analysis of PMMA/PDMS laminated sheets with and without EBI.

離接着強度に大きく寄与する可能性が高い。

5. 結 言

本研究では、熱加工が可能で成形が容易なことや耐薬品性を有するために脊椎の代替材料に用いられているポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)と、高い生体適合性

を持ち柔らかいポリジメチルシロキサン(PDMS)に着目し、それぞれの試料を積層し電子線均質照射処理によって、ポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)とポリジメチルシロキサン(PDMS)積層シートの室温電子線均質照射による接着強化の可能性を示唆した。

その結果, EBI 処理によって剥離接着強度は向上し, 照射線量 0.22 MGy において最大の剥離接着強度を示すことを見出した. 一方, X 線光電子分光分析装置により EBI 処理は相手材料に強固に接着し, 剥離後残留していることから, 相手材料の高分子と化学結合している可能性を見出した.

これらの結果から, PMMA と PDMS の EBI 処理による異種高分子の室温接着は効果的であり, 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無い接着方法の開発の可能性を示唆した.

本研究の EBI 均質処理にご協力いただいた嵯峨崎電気に感謝の意を表する.

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. JWS* **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) A. Kasashima, N. Iwataka, J. Kawano, N. Honda and Y. Nishi: *J. Adv. Sci.* **9**(1997) 70-71.
- 7) S. Kinoshita: *Journal of the Illuminating Engineering Institute of Japan* **91**(2007) 210-215.
- 8) C. Kubo, T. Okada, M. Uyama, M. Kanda and Y. Nishi: *Mater. Trans.* **55**(2014) 1742-1749.
- 9) C. Kubo, A. Yagi, M. Kanda and Y. Nishi: *Mater. Trans.* **56**(2015) 529-533.
- 10) C. Kubo, M. Kanda and Y. Nishi: *Mater. Trans.* **56**(2015) 1517-1522.
- 11) C. Kubo, M. Kanda, K. Miyazaki, T. Okada, M. C. Faudree and Y. Nishi: *Mater. Trans.* **56**(2015) 1821-1826.
- 12) R. Christenhusz and L. Reimer: *Z. Angew. Phys.* **23**(1967) 397-404.
- 13) W. F. Libby: *Anal. Chem.* **19**(1947) 2-6.
- 14) H. Takei, M. Salvia, A. Vautin, A. Tonegawa and Y. Nishi: *Mater. Trans.* **52**(2011) 734-739.
- 15) H. Sato, K. Iwata, A. Tonegawa and Y. Nishi: *J. Japan Inst. Metals.* **72**(2008) 526-531.