Adhesive lamination by EB-irradiation for different polymer sheets applicable for Bio-medical use

生体適合使用のための異種高分子材料板の電子線照射による接着複合化

Hidegori KAWAZU and Hiroaki TAKEI

Department of Metallurgical Engineering Graduate School of Engineering, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan

TEL: +81-463-58-1211 (EX.4206) FAX: x81-463-50-2096 e-mail: 0bazzm011@mail.tokai-u.jp

Hiroyuki KUDOH and Kohji MITSUBAYASHI

Department of Biomedical Devices and Instrumentation, Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University, 2-3-10 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0062, Japan

TEL: +81-3-5280-8091 FAX: x81-3-5280-8094 e-mail: m.bdi@tmd.ac.jp

Akira TONEGAWA and Yoshitake NISHI

Graduate School of Science and Technology, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan

TEL: +81-463-58-1211 (EX.4206) FAX: x81-463-50-2096 e-mail: am026429@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

(Received 29, January 2011 Accepted 14, January 2012)

The effects of electron beam (EB) irradiation of 0.22 MGy on the adhesive peeling load (L_p) of composites laminated with polypropylene (PP) and polydimethylsiloxane (PDMS) polymers films were investigated. EB irradiation enhanced the mean L_p from 7.0 mN for untreated composite to 23 mN for 0.22 MGy EB irradiated one without glue. Since EB irradiation generated dangling bonds with electrons in PP, they probably induced the polarization of terminated atoms of PDMS, as well as enhancement of effective interface area, and then attracted for each polymer at the interface. Results indicated that EB irradiation at 0.22 MGy enhanced the L_p , therefore, it was concluded that EB irradiation was probably a useful tool for quick lamination of different polymers with sterilization.

Keywords : Electron beam, Adhesion, Bio-medical, Dangling bond, Polypropylene, Polydimethylsiloxane

I. INTRODUCTION

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。しかしながら、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、短時間処理可能の長所がある。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使用されていないはずであるが、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²⁾。

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さえ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方法となりえる。

今回用いた低エネルギーの EB 照射処理はシリケートガラスやポリカーボネート高分子材料のぬれ性向上や防曇効果の報告がある³⁻⁶⁾。これらは、EB 照射による効果

SAS Award was given to this paper presented as Poster Presentation at the 2010 SAS Intelligent Symposium.

は不対電子の形成により、水分子を誘電分極し、クーロン引力が生じることで説明されている⁹⁾。また、高分子材料の耐照射損傷の改善も必要ではあるが、一般的に紫外線照射の滅菌処理が数時間を要するのに対し、EB 照射の滅菌処理速度は秒単位で終了し、医用・衛生技術として有望である^{7,8)}。

ところで、異種高分子の接着では、表面エネルギーが重要な因子となりえるという報告がある⁹⁾。本研究室で提案している低エネルギーの電子線(EB)照射による異種高分子間の接着は従来の技術に比べ、滅菌作用が期待でき、短時間で接着することができる¹⁰⁾。このため、Fig. 1のように、ワイヤレス診断機器を、生体適合性が高い親水性高分子シートを疎水性高分子シートと接着した複合シート材料で包装する応用が期待できる。

一方、ポリジメチルシロキサン(PDMS)は生体適合性高分子として主にコンタクトレンズに用いられている^{11,12)}。ポリプロピレン(PP)は比較的強度が高く、ガス透過性に優れ、人工心肺に用いられている¹³⁾。しかし、これらの材料の接着は、表面エネルギーが著しく低く、接着剤や熱溶着では十分な接着力が得られず問題となっている。

このような観点から本研究では難接着性の医療用異種高分子材料に対して電子線照射接着処理を試み、PP と PDMS の接着部のはく離荷重を評価した。

Fig. 1. Schematic diagram of application example.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

II-A Sample

本研究の試料は PP フィルム(株式会社ピーワーク : Clear Pack No.13)と PDMS フィルム(東レ・ダウコーニング株式会社 : DOW CORNING TORAY SILPOT 184 W/C)を用いた。

PDMS フィルムの試料形状は 10 mm×35 mm×0.075 mm、PP フィルムは 10 mm×35 mm×0.030 mm であった。試料作製には PP フィルムと PDMS フィルムを接触させた状態で試料台に置き、界面を脱気後、その上からナイロン保護フィルムで圧縮応力 0.08 MPa を印加した状態で固定した。その後、EB をナイロンフィルム側から照射し PP フィルムと PDMS フィルムの異種高分子同士を

接着させた。EB 照射後、ナイロン保護フィルムを取り外した。この際、試料と保護フィルム間の接着は観察されない。

EB 照射処理には Fig. 2 に示すエレクトロカーテンプロセッサ(岩崎電気株式会社: Type CB175/15/180L)を用いた⁴⁻⁷⁾。EB 照射処理条件は加速電圧 0.17 MV、照射電流 2.0 mA とし、EB 照射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。

Fig. 2. Schematic diagram of electron curtain processor.

EB 照射は試料を 15 cm 角の純アルミニウムの試料フォルダ上に置き、これをベルトコンベアに載せ、照射を行い、コンベアースピードを 9.6 m/min 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。EB 照射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、試料の片面に電子線照射を行った。なお 1 回あたりの EB 照射線量は 43 kJ/kg (kGy) であった。照射線量の校正は 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フィルムナイロン線量計を用いた。

II-B T-peel Test

本研究では PDMS フィルムと PP フィルムの接着強度を評価するために、Fig. 3 に示すように接着試料の試験片形状寸法を定め、はく離強度の評価を行った。強度評価には微小荷重引張試験機(株式会社イマダ : F-S Master-1K-2N)を用い、負荷速度 10 mm/min で行った。

Fig. 3. Dimensions of T-peel test specimen.

II-C ESR

EB 照射処理による PP フィルムと PDMS フィルムの不対電子の発生の有無を確認するために、電子スピン共鳴装置 (ESR: 日本電子株式会社: JES-FA200) を用いて不対電子の有無を測定した^{14,15}。ESR の測定条件は試料を石英製の試料チューブに入れ、X-band (周波数: 9.4 ~ 9.5 GHz) 100 kHz の変調磁場、室温で測定した。マイクロ波の出力は 1.0 mW、測定範囲は 317.0 mT から 327.0 mT までとした。

III. RESULTS

III-A Adhesive Peeling Force

Fig. 4 に EB 照射接着させた PDMS と PP 複合フィルムのはく離荷重-はく離変位量曲線を示す。この曲線は大きく分けて 2 つの区間がある。Fig. 4 中の微小区間(a)は、はく離の進展が開始するために必要な荷重での変形領域である。Fig. 4 中の長い区間(b)は、実際にはく離が進展するときの荷重での変形領域である。本研究では接着界面強度に着目したため、はく離が進展する荷重での変形領域である区間(b)を用い Table 1 に EB 照射線量とはく離の界面強度の関係を示す。

この結果、未処理であっても接着を確認し、接着試料のはく離荷重-はく離変位量曲線と平均接着荷重が得られた。

一方、EB 照射により接着荷重の向上を見出した。すなわち、未処理時の平均荷重が 7.0 N/m であるのに対し、0.22 MGy 照射の平均接着荷重は 23 N/m であり、未処理時よりも約 3.3 倍高い値を示した。

VI. DISCUSSION

電子線照射前後の PP フィルムと PDMS フィルムの不対電子の有無を電子スピン共鳴装置を用いて測定した。EB 照射前後における PP フィルムと PDMS フィルムの ESR スペクトルの測定結果を Fig. 5(a) (b) に示す。

図より、PP フィルムと PDMS フィルム両方の未処理試料には明確な ESR シグナルが観察されないことから、試料中に不対電子がほとんど存在しない。

一方、照射した PP フィルムでは ESR シグナルが見られ、不対電子が存在することを見出した。すなわち、電子線照射した試料中に不対電子が形成すれば、相手材表面末端分子の誘電分極と、それに伴うクーロン引力が発生し、接着強度が増大するため、はく離強度が向上した可能性が考えられる。

一方、照射した PDMS フィルムでは明確な ESR シグナルが見られなかった¹⁶。PP フィルムですでに不対電子が形成しており、PDMS フィルム表面末端分子が誘電分極し、それに伴うクーロン引力が発生していれば、接着強度が増大し、はく離強度の向上が説明出来る。

Fig. 4. Peeling load (L_p) - peeling distance (d_p) curves of untreated and 0.22 MGy EB irradiated composites films laminated with PP and PDMS.

勿論、この効果だけでなく、微量な EB 照射により、ガラス遷移温度が低下し、高分子材料が軟化し、接着界面での有効接触面積が増加し、接着荷重を高める可能性も否定できない。

なお、試料作製には PP フィルムと PDMS フィルムを接触させた状態で試料台に置き、真空排気後、その上からナイロン保護フィルムで圧縮応力 0.08 MPa を印加し

た状態で固定したが、ナイロン保護フィルムと試料との間に電子線照射後、接着は生じていない。これは、ナイロン保護フィルムと試料との間の空気が多く存在し点接触状態であることに起因する。

Table 1. Mean adhesive load of PP and PDMS laminated sheets before and after EB irradiation.

EB irradiation dose <i>D</i> /MGy	Mean adhesive Load <i>F</i> / N・m-1
Untreated	7.0
0.22	23

Fig. 5. ESR signal on PP and PDMS with and without EB irradiation.

V. CONCLUSION

本研究では PP フィルムと PDMS フィルムを用いた異種高分子材料間の EB 照射による接着について検討を行い、その接着試料のはく離荷重の変化を測定した。

1 : その結果、未処理試料よりも EB 照射後の接着試料は高いはく離荷重を示した。0.22 MGy の EB 照射により接着させた PDMS と PP フィルムの接着強度を 3.3 倍向上することを確認した。

2 : 照射した PP フィルムでは ESR シグナルが見られ、不対電子が存在することを見出した。すなわち、電子線照射した試料中に不対電子が形成すれば、相手材表面終端分子の誘電分極と、それに伴うクーロン引力が発生し、接着強度が増大するため、はく離強度が向上すると考えた。

よって本研究の技術は熱溶着が使えず、さらに接着剤の使用が困難な場合に、EB 照射高速滅菌接着技術とし

て、有効な接着処理であることを確認した。

ACKNOWLEDGEMENTS

株式会社アイ・エレクトロンビームの方々に研究遂行にあたり電子線照射の有益なご助言とご協力を戴いた。ここに深謝の意を表する。東海大学 工学部 電気電子工学科教授・庄善之先生に研究遂行にあたり ESR の有益なご助言を戴いた。ここに深謝の意を表する。

REFERENCES

- ¹ M. Kobayashi: *Plastics*. 41 (1990) 84-89.
- ² T. Nakayasu and Y. Oohashi: *Technology on Adhesion & Sealing*. 46 (2002) 451-456.
- ³ 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.
- ⁴ K. Oguri, N. Iwataka, A. Tonegawa, Y. Hirose, K. Takayama and Y. Nishi: *J. Mater. Res.* 16 (2001) 553-557.
- ⁵ K. Oguri and Y. Nishi: *Mater. Trans.* 45 (2004) 1346-1349.
- ⁶ K. Oguri, T. Takahashi, A. Kadowaki, A. Tonegawa, Y. Nishi: *J. Japan Inst. Metals*, 68 (8) (2004) 537-539.
- ⁷ A. Kasashima, N. Iwataka, J. Kawano, N. Honda and Y. Nishi: *J. Adv. Sci.* 9 (1997) 70-71.
- ⁸ S. Kinoshita: *J. Illum. Engng. Inst. Jpn.* 91 (2007) 210-215.
- ⁹ T. Shimaru: *Technology on Adhesion & Sealing*. 3 (1959) 121-130.
- ¹⁰ H. Sato, K. Iwata, A. Tonegawa, Y. Nishi: *J. Japan Inst. Metals*. 72 (2008) 526-531.
- ¹¹ Y. Yokoyama and A. Yamauchi: *Jpn. J. Mater. Sci.* 30 (1993) 15-25.
- ¹² T. Yasuda: *Electronic Materials*. 44 (2005) 37-40.
- ¹³ T. Maruya: *Special Steel*. 50 (2001) 32-33.
- ¹⁴ Y. Nishi, A. Mizutani, A. Kimura, T. Toriyama, K. Oguri and A. Tonegawa: *J. Mater. Sci.* 38 (2007) 89-92.
- ¹⁵ N. Yamaguchi, K. Oguri, A. Tonegawa and Y. Nishi: *J. Japan Inst. Met.* 68 (2004) 198-201.
- ¹⁶ Y. Nishi, H. Kawazu, H. Takei, K. Iwata, H. Kudoh, K. Mitsubayashi: *Mater. Trans.* 52 (2011) 1943-1948.