真空紫外光によるポリオキシメチレンの光活性化接合

権田 光宏^a, 宇都宮 徹^a, 一井 崇^a, 杉村 博之^{a,*}

^a 京都大学 大学院工学研究科 (〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Vacuum Ultra-violet Photo-Activation Bonding of Polyoxymethylene Plate

Mitsuhiro GONDA^a, Toru UTSUNOMIYA^a, Takashi ICHII^a and Hiroyuki SUGIMURA^{a,*}

^a Department of Materials Science and Engineering, Graduate school of Engineering, Kyoto University
(Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 Japan)

Vacuum ultraviolet (VUV) irradiation was applied to photo-activation bonding of polyoxymethylene (POM) plates. The photo-activated POM plates were bonded directly below the melting point. Their VUV-irradiated POM surfaces were analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Results of these analyses suggest that the VUV irradiation introduced hydroxy groups through oxidation, mainly of ethylene units.

Keywords : Polyoxymethylene, Photo-activation bonding, VUV-light

1. 緒 言

ポリオキシメチレン(POM)は、炭素-酸素単結合がオキシメチレン基(-OCH₂-)の形で繰り返される分子構造を持つエンジニアリングプラスチックである¹⁾。POMにはホモポリマーとコポリマーがあり、コポリマーでは分子鎖中に(CH₂)_n-Oユニットを有している²⁾。機械的強度や耐熱性が高く、吸水性が低いなどの優れた特性を有しており、ギヤやボールベアリング、歯科インプラントなどに広く用いられている³⁾。しかし、POMは難接着性であるため⁴⁾、POMの用途を拡大するためには、その表面改質が技術的な課題となっている。

本研究では、POMプレートの光活性化接合を実現するための接合条件を検討した。大気中に置かれたPOMプレートに、中心波長172 nmのVUV光を照射し、大気中の酸素分子の励起により発生した活性酸素で表面を酸化した。次に、POMプレートのVUV照射面同士を重ね合わせ、融点以下の低温(～158℃)で加圧し、接合した。接合サンプルの接合強度は、引張せん断試験で評価した。また、VUV照射前後のPOMプレート表面をX線光電子分光法(XPS)とフーリエ変換赤外分光法(FTIR)で分析した。これらの結果をもとに、接合強度を高める要因について考察した。

2. 試験方法

POMコポリマープレート(SHT-POM Nat, 厚さ1 mm)は東レプラスチック精工から購入し、VUV光源にはXeエキシマランプ(ウシオ電機, UER20-172, 中心波長172 nm, 光強度10 mW cm⁻²)を用いた。VUV光は乾燥空气中で照射し、ランプ窓の外表面から試料表面までの距離は5 mmに設定した。

VUV光は酸素分子に吸収されて減衰し、5 mmの照射距離で光強度約30%にまで低下する⁵⁾。照射時間は60分とした。一組のPOMプレート(10 mm×50 mm)にVUV光を照射した直後に、VUV照射面同士を重ね合わせ圧着した。接合圧力は2, 4, 8 MPa、接合温度は100, 120, 140℃に設定し、各接合条件で10分間接合を行った。接合面積は10 mm×10 mmである。接合強度は、引張試験機(島津製作所, オートグラフ AGS-X 1kNX)を用いて、チャック間距離35 mm、引張速度15 mm min⁻¹で測定した。同一接合条件で3回の試験を行い、接合強度の標準偏差をエラーバーで示した。VUV照射前後のPOM表面の化学変化は、XPSおよび全反射測定FTIR(ATR-FTIR)によって評価した。XPSスペクトルはESCA-3400(Kratos Analytical)でMg Kα X線源を用いて、エミッション電流10 mA、加速電圧10 kVで測定した。測定データは、Cl_{1s}プロファイルの最大ピーク(-CH₂-O-)の位置が287.9 eVとなるようチャージアップ補正した。FTIRスペクトルは、Excalibur FTS-3000(Digilab)とGe ATRプリズム(Harrick Scientific Products)を用いて測定した。

3. 結果および考察

図1に、各接合温度における接合圧力と接合強度の関係を示す。接合温度100℃の場合、接合圧力4 MPa以下では接合できなかった。8 MPaで3回試験を行い、そのうちの1回において接合強度を測定することができたが、他の2回は試験片を万能試験機にチャックする段階で剥離した。接合温度120℃では、接合圧力2 MPaでは3回中2回、4 MPaでは1回、チャック時に剥離した。8 MPaではチャック時の剥離は生じず、接合強度の平均値は0.38 MPaとなった。接合温度140℃では、全ての接合圧力条件においてチャック時の剥離は発生せず、接合圧力8 MPaでは、接合強度の平均値は

* E-mail : sugimura.hiroyuki.7m@kyoto-u.ac.jp

0.85 MPa となった。この値はシリコン接着剤の接着強度と同等の値である⁶⁾。一般的に、接着剤の熱硬化には数時間を要するが、適切な VUV 照射と接合条件により 10 分という短い接合時間で POM を直接接合できることを発見した。照射時間をさらに短くするためには材料表面での VUV 光の光強度を高くする必要がある。空気中で照射を行う場合には、照射距離を短くすることで、VUV 光の減衰を抑え、光活性に要する時間を短くできる可能性がある。本研究では照射距

離 5 mm と設定していたため、サンプル表面における光強度は約 30% にまで減衰するが、照射距離を 1 mm に変更した場合には光強度は約 75% となり、光活性に要する時間を短縮できる⁷⁾。また、より照度の高い大型の装置を使用することでも活性化に要する時間を短縮できる。

VUV 照射前後のピーク分離を行った XPS-C1s スペクトルを図 2 に示す。照射なしの場合には 284.8 eV, 286.4 eV, 287.9 eV と 289.3 eV にピークが観察された。これらのピークはそれぞれ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ と $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ に由来するピークである^{8)~11)}。 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 由来のピーク面積から、照射なしにおいて約 10% のエチレンユニットが含まれていると推察できる。VUV 照射によって $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 由来のピークが消えており、これは VUV 照射による表面改質によって、エチレンユニットが分解されたことを示している¹¹⁾。

VUV 照射前後の ATR-FTIR スペクトルを図 3 (a) 示している。1260-600 cm^{-1} の領域において、1235, 1091, 932 cm^{-1} に 3 本のピークが観察された。1235 cm^{-1} のピークは C-O-C 屈曲と CH_2 横揺れ振動に由来し、1091 cm^{-1} と 932 cm^{-1} の

Fig. 1 Bonding strengths at each bonding pressure and temperature. The VUV-irradiation for these samples was conducted in dry air for 60 min at an irradiation distance of 5 mm.

Fig. 2 Deconvoluted C1s XPS profiles of the neat and 60-min VUV irradiated POM surface at an irradiation distance of 5 mm in dry air.

Fig. 3 (a) ATR-FTIR spectra of neat and VUV-irradiated POM surface at a distance of 5 mm. Enlarged figure of spectra around (b) 3000 cm^{-1} and (c) 1700 cm^{-1} .

ピークは C-O-C の伸縮振動 (C-O-C 逆対称伸縮は 1091 cm^{-1} , 対称伸縮は 932 cm^{-1}) と CH_2 の横揺れ振動に由来する^{12),13)}。

3000 cm^{-1} と 1700 cm^{-1} 付近を拡大したスペクトルを、図 3(b) と (c) にそれぞれ示す。OH 伸縮振動 ($3750\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$) に由来するブロードなピークが、VUV 照射により現れている。この結果より、VUV 照射により生成した活性酸素種による酸化反応が起き、ヒドロキシ基が形成されたことが考えられる^{12),14),15)}。図 2 の XPS 測定結果においても示されているように、この酸化反応は下式 (1) のようにエチレンユニットにおいて進行していると想定される^{16),17)}。

この反応により、POM の分子鎖はエチレンユニットにおいて切断される。材料表層では分子量が低下し、親水性のヒドロキシ基を有する酸化 POM 分子によって改質層が形成される。実際に、60 分の VUV 照射により水接触角は照射前の 89° から 36° にまで低下している。

カルボニル基の吸収 ($1897\text{--}1519\text{ cm}^{-1}$) に注目すると、この領域では大気中の水蒸気由来のバンドと重なっているが、照射前ではピークは不明確であり、照射後であってもそのピーク強度は低い。カルボニルピーク面積 ($[\text{C}=\text{O}]$) と炭化水素ピーク面積 ($[\text{C}-\text{H}]$) を相対的に比較したところ、VUV 照射後の POM 表面では $[\text{C}=\text{O}] / [\text{C}-\text{H}]$ 面積比が 0.50 であった。VUV 照射により接合性が向上すると既に報告されているシクロオレフィンポリマー (COP) では、60 分間照射した場合の $[\text{C}=\text{O}] / [\text{C}-\text{H}]$ 面積比は 1.3 と報告されている¹²⁾。この値は POM と比べ高く、VUV 照射による POM と COP の表面改質効果の違いが示唆された。POM では主にポリマー鎖の切断によって形成される分子末端にヒドロキシ基が形成されるが¹⁸⁾、COP では VUV 照射によって分子末端以外のシクロ環やアルキル鎖にも、ヒドロキシ基に加えてカルボニル基が形成される^{5),12),14),15)}。以上のことから、POM 表面では COP とは異なる反応過程を経て、主鎖の C-C 結合が切断されたことが示唆された。分子構造に着目すると COP は飽和炭化水素、使用した POM は主鎖に C-O-C 結合と C-C 結合を有するコポリマーであるため、VUV 照射による光活性化の反応過程は異なると推定される。COP の VUV 酸化の初期過程では、主鎖切断を伴わずにヒドロキシ基が導入されるが、酸化が進行すると主鎖切断に至る¹⁹⁾。POM の C-C 結合の近接部位には C-O 結合があり、定性的には酸化が進んだ COP に類似していると言える。このため、POM では VUV 酸化の初期過程で主鎖の C-C 結合が切断され、ヒドロキシ基が導入されると推定した。照射時間を 60 分以上にした場合には接合強度が低下することも確認した。これは過剰な照射により、分子量が低下したため、材料表層の強度低下が起こったためであると推定した。接合破面を観察すると破壊形態は凝集破壊であることも確認した。

POM の VUV 光活性化接合が成功した。第一の要因としては親水化による化学的親和性の増加が挙げられる。VUV 照射により POM 表面には主にヒドロキシ基が形成され、接合界面を介した水素結合が形成されたと推定される^{12),14),15)}。

第二の要因としては、表面層の低分子量化である。VUV 照射により高分子鎖が切断され、低分子量化した POM 分子から成る表面層が形成される⁵⁾。これにより、バルクの融点よりも低い温度であっても、POM 分子の移動・拡散が接合界面において促進され、表面同士の絡み合いが起きた可能性がある。これらの要因が複合して POM の VUV 光活性化接合が可能になったと推定される。

本研究により、VUV 照射により POM を表面改質することで融点以下の温度で光活性化接合が可能となることが明らかとなった。接合時間は 10 分と短く、接合強度はシリコーン接着剤に匹敵する実用的な値であった。接合性が向上した要因としては、表面の化学活性化による水素結合の形成と表面層の低分子量化による分子の絡み合いが発生したためであると推定した。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP21H01635 の助成を受けたものである。ここに記して感謝いたします。

(Received July 15, 2021 ; Accepted September 22, 2021)

文 献

- 1) Y. Duan, H. Li, L. Ye, and X. Liu ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 3085 (2006).
- 2) V. M. Archodoulaki, S. Lüftl, T. Koch, and S. Seidler ; *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 2181 (2007).
- 3) W. Fu, B. Ma, H. Kuwae, S. Shoji, and J. Mizuno ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 02BB01 (2018).
- 4) N. Anagreh, R. Dweiri, and A.M.B. Al-Ajlony ; *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **33**, 779 (2020).
- 5) H. Sugimura ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 751 (2012).
- 6) J. Moon, Y. Huh, J. Park, H.W. Kim, Y. Choe, J. Huh, and J. Bang ; *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 2444 (2020).
- 7) Y. Tanaka, E.C.Y. Inn, and K. Watanabe ; *J. Chem. Phys.*, **21**, 1026 (1953).
- 8) H. Liu, Y. Jiang, W. Tan, and X. Wang ; *Materials (Basel)*, **11**, 29 (2018).
- 9) J. M. Lannon and M. Qingru ; *Surf. Sci. Spectra*, **6**, 99 (1999).
- 10) Z. Károly, G. Kalácska, L. Zsidai, M. Mohai, and S. Klébert ; *Polymers (Basel)*, **10**, 1380 (2018).
- 11) P. Hu, T. Shang, M. Jiang, and M. Chen ; *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, **22**, 171 (2007).
- 12) Y.J. Kim, Y. Taniguchi, K. Murase, Y. Taguchi, and H. Sugimura ; *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3648 (2009).
- 13) H. Luo, Y. Huang, and D. Wang ; *Eur. Polym. J.*, **49**, 1424 (2013).
- 14) S. Horiuchi, H. Hakukawa, Y. Jong Kim, H. Nagata, and H. Sugimura ; *Polym. J.*, **48**, 473 (2016).
- 15) M. Gonda, T. Utsunomiya, T. Ichii, and H. Sugimura ; *Int. J. Adhes. Adhes.*, **100**, 102604 (2020).
- 16) V. M. Archodoulaki, S. Lüftl, and S. Seidler ; *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 75 (2004).
- 17) G. Pan, H. Li, and Y. Cao ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 577 (2004).
- 18) T. Hamamura, M. Kubouchi, S. Aoki, O. Yoshida, and T. Sakai ; *J. Japan Soc. Colour Mater.*, **85**, 138 (2012).
- 19) H. Sugimura, A. Nakamura, H. Nagata, Y. J. Kim, T. Ichii, and K. Murase ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **64**, 662 (2013).