

経常研究

表面改質／熱プレスによるプラスチックの 接着剤レス接着技術に関する調査研究

男澤 嶺* 小林 愛雲*

Research on Adhesive-Free Bonding Technology for Plastics
through Surface Modification and Heat Pressing
OTOKOZAWA Ryo and KOBAYASHI Azumi

医療用樹脂製品での接着剤レス接着の実現化に向け、ポリメチルメタクリレート樹脂（PMMA）、ポリジメチルシロキサンゴム（PDMS）及びシクロオレフィンポリマー（COP）に対し、大気圧プラズマ又は紫外線（UV）による表面改質を行い、改質面同士を合わせて熱プレスし、接着強度を評価した。UV 処理又は大気圧プラズマ処理を行うと、樹脂種に関わらず、水接触角が低下した。UV 処理した各樹脂材料の表面は、処理時間が長くなるに伴い水酸基、カルボニル基のピークが増大することが、フーリエ変換赤外分光光度計による分析により確認された。表面改質した各樹脂の改質面を重ねて熱プレスすると接着剤レスで接着できたが、大気圧プラズマ処理した PMMA 同士では接着強度が著しく低かった。

Key words: 接着剤レス接着、大気圧プラズマ処理、UV 処理、熱プレス

1 はじめに

マイクロ流路デバイスなどの樹脂製医療機器は、多様な形状・材質の部品を組み合わせるため、同種又は異種材料部品の接着が必要とされている。一方、医療用製品に使用できる接着剤に限られることや、マイクロ流路デバイスにおいては、接着剤が微細な流路を塞ぐ恐れがある等、接着剤の利用には課題が多い。そこで、接着剤を用いずに部品同士を接着する「接着剤レス接着」技術が注目されている。

接着剤レス接着では主に、被着材の表面を改質した後、熱プレスすることで接着する¹⁾²⁾³⁾。表面改質方法としては、熱アシストプラズマ処理や、真空紫外線（VUV）等が研究されており、銅箔／ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）やゴム同士の接着剤レス接着を実現している。しかし、県内中堅企業等が製造するマイクロ流路デバイスの材料であるポリメチルメタクリレート樹脂（PMMA）やシクロオレフィンポリマー（COP）、医療機器用の樹脂として広く用いられているポリジメチルシロキサン（PDMS）等の接着剤レス接着については、プラズマ処理等の表面処理条件と熱プレス条件を詳細に調査した報告は少ない。

そこで本研究では、PMMA、PDMS、COP を、大気圧プラズマまたは UV 処理で表面改質し、熱プレスにより接着

する接着剤レス接着の実現に向け、大気圧プラズマ及び UV 処理条件が各樹脂表面に与える影響、及び表面処理、熱プレスの各条件が接着強度に及ぼす影響を調査した。

2 研究の方法

2. 1 材料

PMMA は（株）クラレ製 コモグラス[®]（25 mm×100 mm×3 mm）、COP は日本ゼオン（株） Z22R（25 mm×100 mm×2 mm）を用いた。PDMS は（株）十川ゴム、シリコーンゴムシート（100 mm×200 mm×3 mm）を 25 mm×100 mm×3 mm にカットし、試験に用いた。PMMA は購入した材料をそのまま使用し、PDMS 及び COP は表面処理直前に樹脂表面をエタノール（関東化学（株）製、特級）で表面の汚れを拭き取り、十分風乾させた後、試験に供した。

2. 2 表面処理

大気圧プラズマ処理は、大気圧プラズマ装置（（株）アクア製、HPJ-DESKTOP-AC）を用いて行った。プラズマ発生方式はジェット方式であり、作動ガスには窒素を用いた。試料表面－ノズル間距離は 3 mm とした。プラズマ照射時間は、ステージ移動速度によりコントロールし、2.5 s 以上の処理の際は、繰り返しプラズマ照射を行った。

UV 処理は、UV 照射装置（ウシオ電機（株）製、SSP04A-317）を用いて行った。UV ランプは、中心発光波長 172

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

nm のキセノンエキシマランプを用いた。試料表面－UV ランプ間距離は 3 mm とした。処理槽内の雰囲気は、大気及び窒素雰囲気（窒素パージ流量：5 L/min）とした。

2. 3 熱プレス

表面改質した各試験片の改質面を重ね合わせ、熱プレス機（（株）東洋精機製作所製、ミニテストプレス MP-WNL）を用いてプレスし、JIS K6850 に規定される引張せん断試験片を作製した。プレスの際には、SUS304 製の型枠を用いた。枠の寸法は 26 mm×187.5 mm とし、PMMA および PDMS では 6 mm、COP では 4 mm の厚さの型枠を選択した。また、型枠と接着試験片とで段差が生じる部分には緩衝材（材質：PDMS 25 mm×87.5 mm×3 mm）を 2 枚使用し、接着試験片のプレス圧が均一になるように調整した。熱プレス条件は、圧力とプレス時間を 0.5 MPa、10 min で固定し、加圧時の温度は、各樹脂のガラス転移温度以下とし、PMMA では 60℃、70℃、80℃、90℃、PDMS と COP では 40℃および 80℃とした。

2. 4 評価

樹脂表面の接触角は、接触角計（協和界面科学（株）製、DMS-400YS）を用いて測定した。測定には蒸留水を用い、滴下量は 2 μ L とした。表面の分子構造等評価にはフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR、日本分光（株）製、FT/IR-4600）及び走査型 X 線光電子分光分析装置（XPS、アルバック・ファイ（株）製、PHI5000 VersaProbe II）を用いた。FT-IR 測定は、全反射法（ATR 法、プリズム種：ダイヤモンド）により評価した。表面硬さはナノインデント（（株）エリオニクス製、ENT-5）を用いて評価した。圧子はバーコビッチ圧子とし、押し込み荷重は 1 mN とした。熱プレス後の接着試験片の接着強度は、万能材料試験機（島津製作所、AGS-5kNX）を用いて測定した。引張速度は、PMMA 及び COP は 1 mm/min、PDMS は 300 mm/min とした。

3 結果及び考察

3. 1 表面処理が各樹脂に与える影響

3. 1. 1 濡れ性

大気圧プラズマ処理時間に対する PMMA、PDMS または COP の接触角の変化を図 1 に示す。全ての樹脂において、処理時間 2.5 s までは、処理時間が長くなるにつれ接触角は大きく低下した。大気圧プラズマ処理を 2.5 s 以上行った場合は、PMMA と COP は更に接触角が低下したが、PDMS は増加した。一般的に大気圧プラズマ処理により、樹脂表面に親水基が付与されることが知られている。本研究においても後述するように同様の効果が得られたため、接触角が低下したと考えられる。一方、接触角の値は、親水性官能基の有無だけでなく表面粗さも影響を

及ぼすことが知られている⁴⁾。長時間大気圧プラズマ処理した PDMS 表面の接触角が短時間処理よりも増加傾向だったのは、表面粗さが変化することで接触角に影響を及ぼした可能性が推測される。

UV 処理時間に対する PMMA、PDMS または COP の接触角の変化を図 2 に示す。全ての樹脂において、処理時間が長くなるほど、接触角が低下した。また、大気及び窒素環境下での UV 処理試料の接触角を比較すると、同処理時間では、窒素雰囲気下の方が、接触角の低下度合いは小さかった。一般的に、大気中の酸素等が UV により活性酸素となり、活性酸素が樹脂表面に親水基を導入する改質メカニズムが知られている⁵⁾。窒素環境下と比較して大気環境下の方が、接触角が低下したことは、このメカニズムにより表面改質が行われたことを示唆していると考えられる。

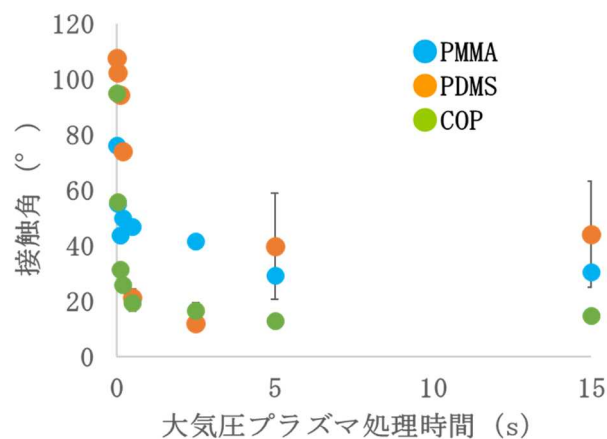


図 1 大気圧プラズマ処理時間に対する PMMA、PDMS、COP の接触角の変化

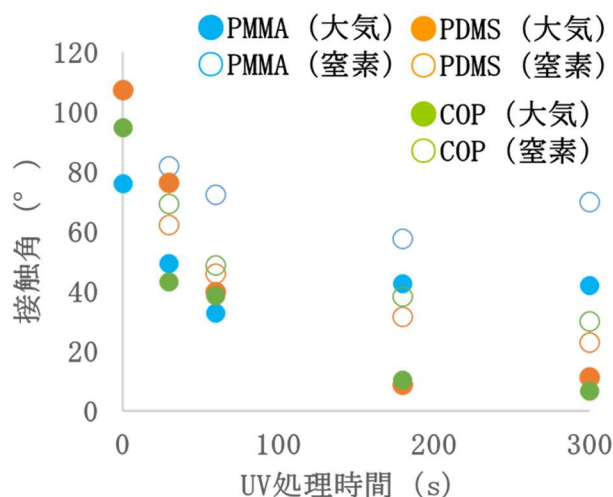


図 2 UV 処理時間に対する PMMA、PDMS、COP の接触角の変化

3. 1. 2 表面の分子構造

前述の接触角の結果より、表面処理すると、樹脂表面に親水性官能基の付与が予想されたため、大気圧プラズ

マ処理した樹脂の表面の FT-IR 測定を行った。その結果、全ての樹脂において、処理後の親水基（水酸基（O-H 基）、カルボニル基（C=O 基））のピークの検出や増加は確認されず、未処理の各スペクトルとの違いは見られなかった（図 3）。この理由として、大気圧プラズマ処理は最表層のみを改質されているのに対し、一般的に FT-IR（ATR 法）の測定深さは、最表層から数 μm 程度もぐり込んだ範囲⁶⁾であるため、大気圧プラズマ処

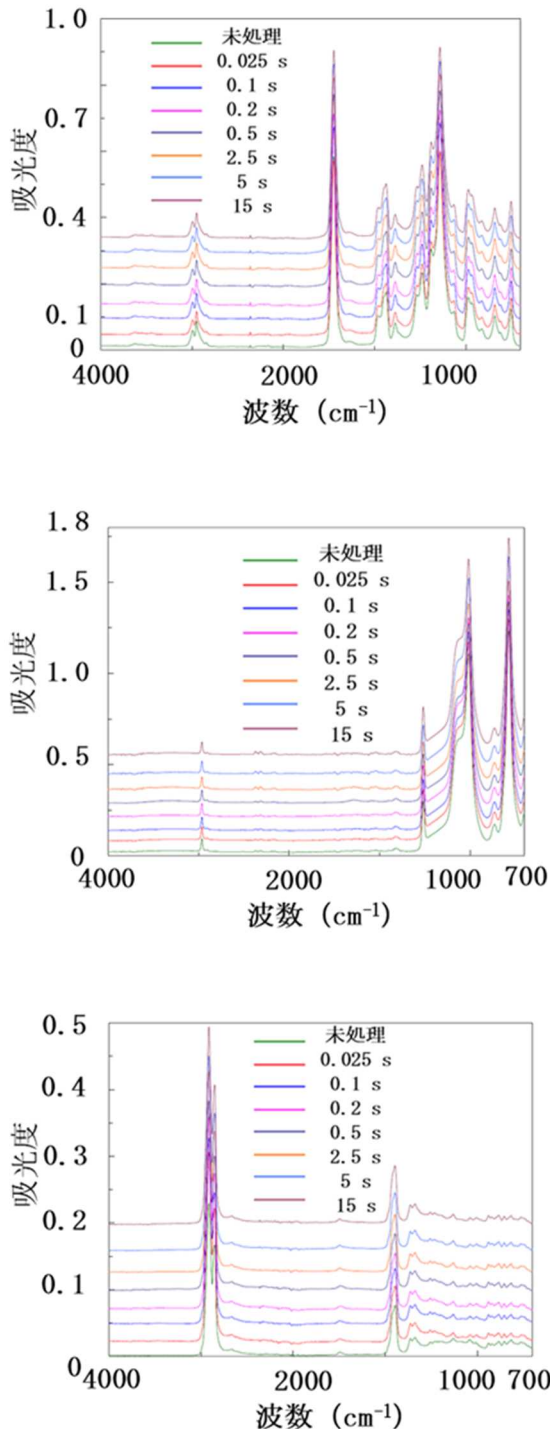


図 3 大気圧プラズマ処理前後の各樹脂の FT-IR 測定結果（上：PMMA 中：PDMS 下：COP）

理による表面の化学構造の変化が、FT-IR 測定では検出できなかったことが考えられる。そこで、PMMA を例に、XPS を用いて最表面分析を行った。未処理および大気圧プラズマ処理（処理時間 2.5 s）後の PMMA の C1s および O1s ナROWSPEKトルを図 4 に示す。C1s のスペクトルから、未処理と比較し、大気圧プラズマ処理後は O-C=O 結合（288 eV）および C-O 結合（286 eV）のピーク強度が低下していることがわかる。また、プラズマ処理前後で O1s のピーク全体の強度はほぼ一定であったが、C-O 結合（534 eV）のピーク強度が低下しており、相対的に C=O 結合（532 eV）は増加したことが明らかになった。これらの結果から、大気圧プラズマ処理により PMMA の

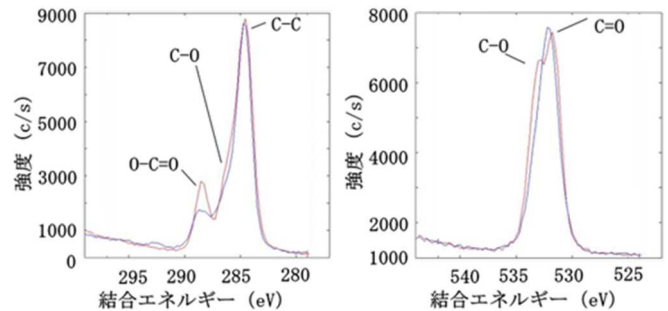


図 4 大気圧プラズマ処理後の PMMA の C1s (左) および O1s (右) スペクトル（赤：未処理 青：大気圧プラズマ処理（2.5 s））

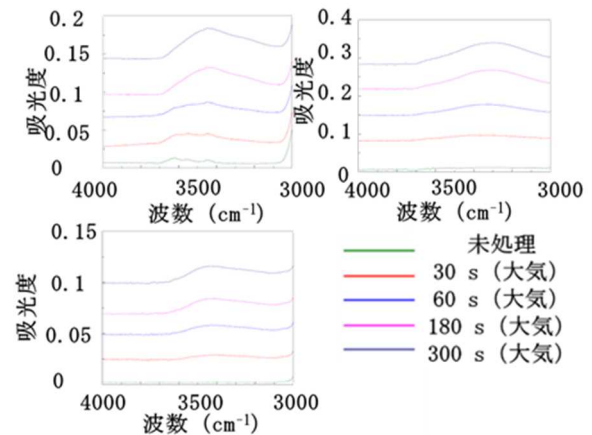


図 5 UV 処理（大気環境下）前後の各樹脂の FT-IR 測定結果（4000 cm^{-1} ~ 3000 cm^{-1} ）
 （左上：PMMA 右上：PDMS 左下：COP）

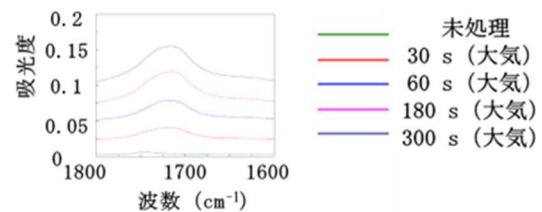


図 6 UV 処理（大気環境下）前後の COP の FT-IR 測定結果（1800 cm^{-1} ~ 1600 cm^{-1} ）

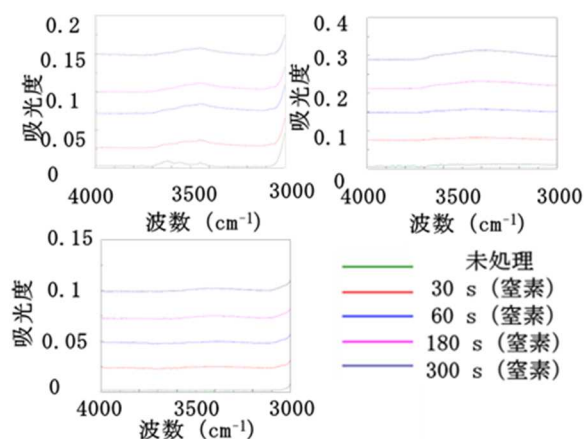


図7 UV処理（窒素環境下）前後の各樹脂のFT-IR測定結果（4000 cm^{-1} ～3000 cm^{-1} ）
（左上：PMMA 右上：PDMS 左下：COP）

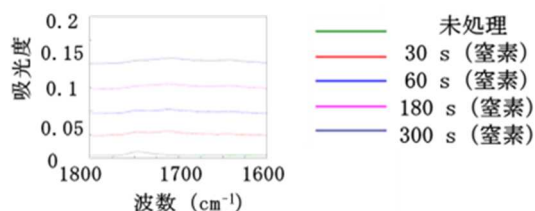


図8 UV処理（窒素環境下）前後のCOPのFT-IR測定結果（1800 cm^{-1} ～1600 cm^{-1} ）

側鎖である(C=O)－O－CH₃基が脱離し、C=O基が生成されたことが考えられる。

一方、UV処理（大気環境下）後のFT-IR測定結果では、すべての樹脂で処理時間の増加に伴い、O－H基のピークが大きくなった（図5）。さらに、COP樹脂においては、C=O基のピークも大きくなった（図6）。よって、大気環境下でのUV処理により、各樹脂表面から数 μm 以上の深さまで親水基（OH基、C=O基など）が付与されることが示された。これに対し、UV処理（窒素環境下）では、親水基のピークの増大はわずかであった（図7、図8）。この結果は、UV処理雰囲気中の酸素濃度が親水基の導入に影響していることを示しており、先に述べたUV改質メカニズムと矛盾しない結果となっている。

3. 1. 3 表面硬さ

一般的に、樹脂表面の改質が過剰に行われると、脆弱層が生成する¹⁾。脆弱層が存在すると、表面硬さが減少するため、表面改質の進行度の1つの指標として用いられている。また、表面硬さが減少すると、接着強度が低下する傾向があると言われている¹⁾。そこで、表面改質の進行度と接着強度の関係性を調査するため、ナノインデント測定を行った。なお、PDMSは軟質材質であり、荷重の検出が困難であったため、測定できなかった。

大気圧プラズマ処理時間に対するPMMA及びCOPの表面硬さの変化を図9に示す。どちらの樹脂も、処理時間

によらず表面硬さはほぼ一定であった。今回のナノインデントの測定では、圧子の押し込み深さは0.4 μm 程度であった。この場合、深さ4 μm 程度まで硬さの値に影響を及ぼすことが知られている⁷⁾。一方、大気圧プラズマ処理では最表面のみが改質されており、硬さに影響がなかったことが考えられる。

UV処理時間に対する各樹脂の表面硬さの変化を図10に示す。両樹脂とも、処理時間が増加するほど、表面硬さは低下する傾向が確認された。このことは、UV処理により樹脂内部まで改質されたことを裏付ける結果となった。また、PMMAでは、大気環境下と窒素環境下での表面硬さの低下度合いが異なっているが、COPでは、表面硬さの低下度合いは大気環境下と窒素環境下ではほぼ差はなかった。表面硬さの低下は、UV照射による分子鎖切断、酸化・架橋反応・高次構造の変化等の影響によるものと考えられた。

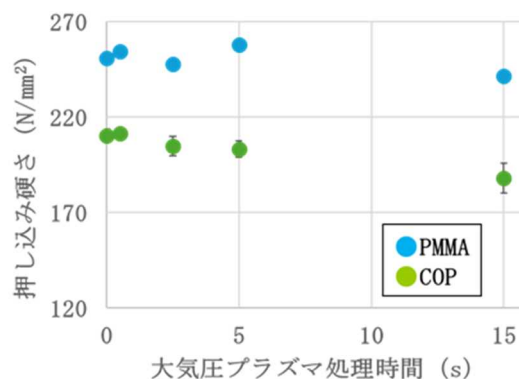


図9 大気圧プラズマ処理時間に対するPMMA及びCOPの表面硬さの変化

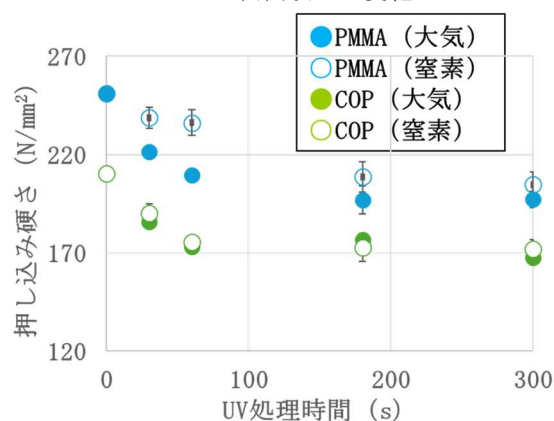


図10 UV処理時間に対するPMMA及びCOPの表面硬さの変化

3. 2 熱プレスによる試験片作製及び接着強さの評価

表面処理したPMMA、PDMSおよびCOPは、樹脂表面の濡れ性が向上し、親水基の導入が確認された。従って、親水基同士が形成する水素結合等を主体とした接着剤レス接着の実現が期待できることから、改質樹脂の熱プ

レスによる接着を試みた。なお、UV 処理においては、大気環境下のほうが窒素環境下よりも濡れ性が向上したため、これ以降の調査では、大気環境下で処理した試料で検討した。

3. 2. 1 PMMA

UV 処理した PMMA 同士を熱プレスで接着させた接着試験片の接着強度を図 11 に示す。処理時間や熱プレス温度によらず、いずれも 1.3 MPa 程度の接着強度が得られた。なお、未処理の場合、引張試験前に接着箇所が外れてしまい、接着強度の測定ができなかった。このことから、熱プレスによる接着剤レス接着には表面改質が必要であり、親水基による水素結合が接着に寄与することが示唆される。

一方、大気圧プラズマ処理した PMMA では、処理時間に関わらず、引張試験前に接着箇所が外れ、接着強度の測定ができなかった。すなわち、大気圧プラズマ処理による表面改質後の接触角は UV 処理と同程度であったにも関わらず、接着強度が著しく低い結果となった。このことは、表面親水化以外にも接着強度に寄与するファクターがあることを示している。UV 処理により低分子量化し流動性が増した親水性薄層が形成され、これらがガラス転移温度より低い温度での熱プレスによる接着剤レス接着に寄与するとの指摘もあり³⁾⁸⁾、改質深さも接着強度に影響している可能性が示唆される。

なお、熱プレス温度 80℃または 90℃では、接着試験片に変形が生じたため、評価から除外した。

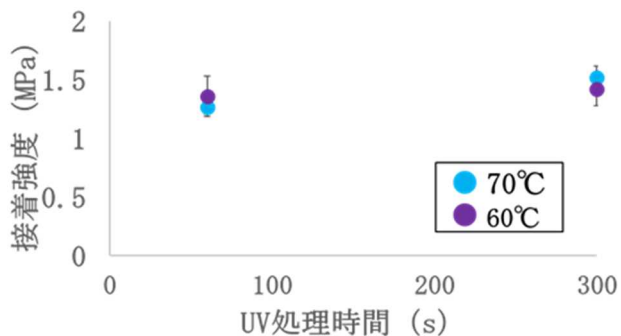


図 11 UV 処理接着試験片の接着強度 (PMMA)

3. 2. 2 PDMS

未処理及び表面処理した PDMS を、40℃又は 80℃で接着したところ、未処理の PDMS では接着できなかったのに対し、UV 処理及び大気圧プラズマ処理後の接着試験片は強固に接着し、引張試験で接着面は剥離せず、材料破壊した (図 12、図 13)。PDMS は大気圧プラズマ又は UV 処理することで、熱プレスにより強固に接着することが示された。

一方、UV 処理 300 s の試験片を、40℃で熱プレスした

接着試験片は、接着面で接着試験片がはく離し (接着強度: 0.25 MPa 程度)、他の試験片と比べて接着強度が低くなった。このことから、PDMS は過剰に UV 処理すると、接着強度が低下することが示唆される結果となった。

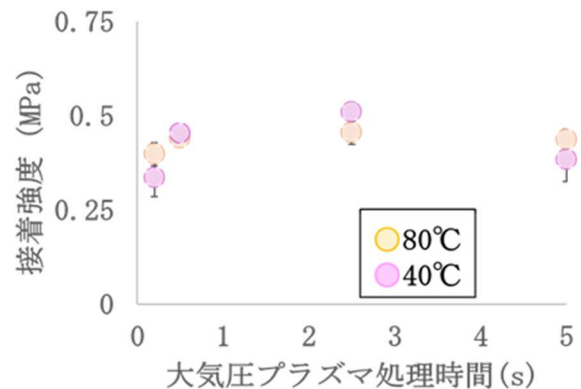


図 12 大気圧プラズマ処理接着試験片の接着強度 (PDMS)

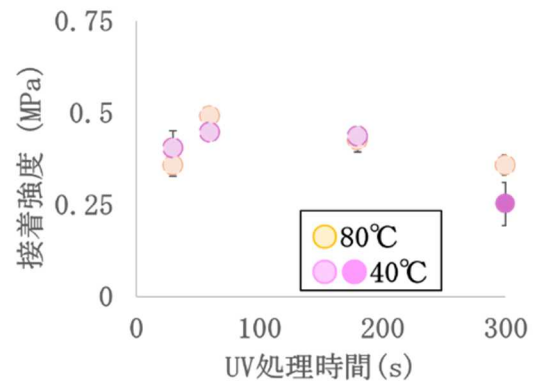


図 13 UV 処理接着試験片の接着強度 (PDMS) ; 濃色の円は界面はく離、淡色の円は材料破壊を表す

3. 2. 3 COP

未処理及び大気圧プラズマ処理又は UV 処理した COP を 80℃で接着したところ、未処理の COP では接着できなかったのに対し、表面改質した COP は強固に接着した。これらの接着試験片を用いて引張試験を行ったところ、接着面は剥離せず、材料が破壊した (図 14、図 15)。これらのことから、COP においても、大気圧プラズマ処理及び UV 処理のいずれの表面改質でも一定時間以上処理し 80℃で熱プレスすることで強固な接着剤レス接着が可能であることが確認された。

一方、大気圧プラズマ処理 0.5 s では材料破壊したのに対し、大気圧プラズマ処理 0.2 s では接着面ではく離した (図 14 濃い緑色のプロット)。それぞれの接触角は、19.3° 及び 25.8° であり、前者は表面改質が十分でないことが示唆される結果となった。

熱プレス温度 40℃では、大気圧プラズマ処理 2.5 s 以下と UV 処理 180 s 以下では接着強度が著しく低く、引

張試験前に接着面が剥離した。大気圧プラズマ処理 5.0 s および UV 処理 300 s では熱プレス温度 40℃でも接着したが、熱プレス温度 80℃と比較して、接着強度は低く、接着試験片は接着面で剥離した。このことから、COP においては、熱プレス温度が高いほど、接着強度が高くなる結果となった。熱プレス温度を高めることで、表面付近に存在する分子鎖の分子運動性が高まり、接着強度に影響を及ぼしているものと考えられる。

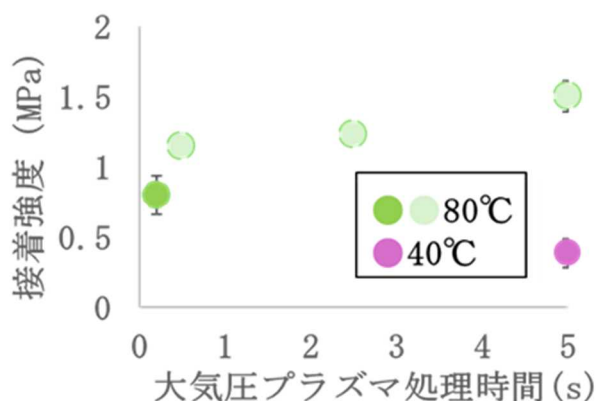


図 14 大気圧プラズマ処理接着試験片の接着強度 (COP) ; 濃色の円は界面はく離、淡色の円は材料破壊を表す

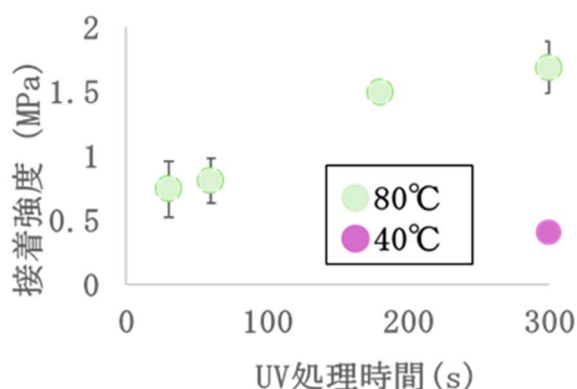


図 15 UV 処理接着試験片の接着強度 (COP) ; 濃色の円は界面はく離、淡色の円は材料破壊を表す

4 おわりに

PMMA、PDMS 及び COP に対して大気圧プラズマ処理又は UV 処理を行い、処理条件が改質樹脂表面に与える影響を評価した。また、表面処理及び熱プレスの条件が接着強度に及ぼす影響を検討し、以下の知見を得た。

- (1) 全ての樹脂において、大気圧プラズマ又は UV 処理時間の増加に伴い、水接触角は低下した。PDMS は、大気圧プラズマ処理 5 s 以上で、一度低下した接触角が上昇した。

- (2) UV 処理した樹脂全てにおいて、処理時間の増加に伴い水酸基やカルボニル基が増加することが FT-IR 分析により明らかになった。大気圧プラズマ処理した樹脂では、FT-IR 分析では変化は見られなかったが、PMMA については XPS 測定で、カルボニル基が付与されたことを示唆する結果が得られた。
- (3) 大気圧プラズマ処理した PMMA、COP は、表面硬さの変化は見られなかった。UV 処理した PMMA、COP は、処理時間の経過に伴い、表面硬さは顕著に低下した。
- (4) UV 処理した PMMA は、熱プレスにより接着剤レス接着できたが、今回実施した条件での大気圧プラズマ処理では接着強度が非常に低かった。
- (5) 大気圧プラズマ処理又は UV 処理した PDMS は、熱プレスにより接着剤レス接着できたが、過剰な UV 処理により接着強度が低下する結果となった。
- (6) 大気圧プラズマ処理又は UV 処理した COP は、熱プレスにより接着剤レス接着できたが、プラズマ処理時間が短い場合、接着強度が低い結果となった。また、熱プレス温度が高い方が接着強度は高くなった。

謝辞

本研究を実施するにあたり試験手法や評価手法に関するご指導並びに技術支援をいただいた大阪大学大学院工学研究科附属精密工学研究センター准教授大久保雄司氏に深く感謝申し上げます。

また、本研究における XPS 測定は、宇都宮大学研究推進機構機器分析センターの設備を利用して実施しました。同センターのご支援に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 大久保雄司: “成型加工”, 34(11), 410-414, (2022)
- 2) 大久保雄司, 石原健人, 佐藤悠, 遠藤勝義, 山村和也: “表面技術”, 70(10), 551-556, (2016)
- 3) 杉村博久: “表面技術”, 63(12), 751-758, (2012)
- 4) 中島章: “表面技術”, 60(1), 2-8, (2009)
- 5) 杉村博久: “表面技術”, 69(2), 58-64, (2018)
- 6) 岩本令吉: “高分子”, 38(9), 906-909, (1989)
- 7) 清水悟史: “精密工学会誌”, 87(4), 358-362, (2021)
- 8) 山本勝宏, 嶋田繁隆, 辻田義治, 坂口真人: “高分子論文集”, 53(12), 823-828, (1996)