

## 第4章 コロナ放電処理を用いた架橋シリコーンゴムの表面改質

### 4-1 緒言

非流動体分子接着とは使用温度範囲内でエントロピー弾性体<sup>1)</sup>を接着体として使用する場合であり、あらかじめ架橋または成形されており形状が接着前後で変形の範囲が可逆的变化する場合である。一般的には架橋したエラストマーや熱可塑性エラストマーなどが該当する。第2章と第3章においては、接着時に被着体の一方が流動性を示す流動体分子接着について述べてきたが、第4章、第5章および第6章では非流動体分子接着について記述する。従来、架橋ゴムのようなエントロピー弾性体はゴム分子鎖の運動性が制限されており、アンカー効果や分子間力による接着剤の効果も発揮され難く、縮合型シリコーンゴム以外は接着<sup>2-4)</sup>できないのが一般的な考え方であった。しかしながら、架橋ゴムのようなエントロピー弾性体表面に反応性基が導入されれば熱および圧力を加えることで、非流動体の接着が可能となると考えられる。

現在、多種多様なエントロピー弾性体が存在するが、将来における石油資源の有限性から、資源率(分子中の炭化水素分率: 40.5%)の低いシリコーンゴムに注目が集まっている。また、シリコーンゴムは耐熱性、耐寒性、耐候性、耐紫外線性、電気絶縁性、ガス透過性などに他のエントロピー弾性体にはない優れた特性を有し、非汚染性(加硫剤として硫黄系を、また補強材としてカーボンをそれぞれ使用しないこと)<sup>2-4)</sup>であるため、食品、医療関連機器、家電部品や自動車部品など幅広く使用されている。しかし、一方で難接着材料として知られている。これはシリコーンゴムの基本骨格であるポリジメチルシロキサン(PDMS)<sup>2-4)</sup>が凝集力の大きい主鎖と凝集力が小さい側鎖から構成されており、主鎖のシロキサン結合はらせん構造の内側を、相互作用の小さいメチル基が外側を向いているためである。ゆえに、表面エネ

ルギーは低く、縮合型シリコーンゴム以外は従来の接着剤接着では接着しがたい材料<sup>2-4)</sup>に分類されている。このようにシリコーンゴムは優れた特性を示すにもかかわらず接着性が乏しいために、接着複合体の形成が難しいとされてきた。しかし、表面エネルギーを合わせるのではなく、どの材料においてもある共通の官能基を生成させることを原点に置く分子接着技術においては、シリコーンゴムのような難接着材料に対しても接着が可能になると考える。その共通の官能基とは OH 基であり、架橋シリコーンゴムおよび樹脂においても Si-OH 基もしくは OH 基を生成させることで脱水縮合反応により化学結合で界面が結ばれる可能性を有している。

架橋シリコーンゴムの表面改質に関する研究は 1970 年に Hollanan ら<sup>5)</sup>による酸素プラズマが最初であり、その後、コロナ放電処理<sup>6)</sup>、大気圧プラズマ<sup>7-9)</sup>や UV オゾン<sup>10-14)</sup>を用いて盛んに研究がなされており、改質処理により Si-OH 基などの極性基が表面に生成されることが明らかとなっている。最近では、時間経過による疎水性の復元に関するメカニズムについては研究者の注目の的<sup>15-20)</sup>となっており、表面処理装置の種類や条件により、若干の解釈は異なるものの、疎水性復元のメカニズムについては、主鎖の分解による極性シリコーンの内部への拡散と非極性成分の表面への出現によると考えられている。一方で、架橋シリコーンゴムの接着性という観点からの研究は乏しい。架橋シリコーンゴムにより生成された Si-OH 基を利用し、ガラスやシリコンなどのケイ素が主成分である無機材料との接着に関する報告<sup>21-23)</sup>はあるものの、樹脂をはじめとする有機材料に対する報告<sup>24)</sup>は非常に少ない。とりわけ、分子接着技術のように同一の手法による各種樹脂と架橋シリコーンゴムの接着については皆無である。さらに、架橋シリコーンゴムの接着性の経時変化や接着物の耐久性などの報告はなく、架橋シリコーンゴム表面改質と接着に関する多角的な知見が必要とされている。

そこで、本章では架橋シリコーンゴム接着検討における前段階として、コロナ放

電処理条件による 架橋シリコーンゴムの表面組成の経時変化について解明し、次章以降で述べる架橋シリコーンゴムの非流動体接着における知見を得ることを目的とした。

### 4-2 実験

#### 4-2-1 材料および試薬

架橋シリコーンゴムはタイガースポリマー製 SR-50(架橋系:過酸化物, 比重 1.16, 硬さ A51, 引張強度: 8.8 MPa, 切断時伸び: 440%, 引裂強さ: 20 N/mm)を 30×60×1mm に切りだして使用した。シリコーンゴムの Si-OH 基の修飾剤として, 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyldimethylchlorosilane(FOCS)を使用した。

#### 4-2-2 シリコーンゴムへの表面改質

シリコーンゴムへの表面改質として, コロナ放電処理装置(信光電気計装機製コロナマスターPS-1M)を用いた。処理条件は電極間距離 2.5 mm, 走査速度 25 mm/s, 放電環境 25℃, 40 RH%以下である。放電電圧ならびに放電電力については高圧プローブにより測定した(Table 4-1)。

Table 4-1 Corona discharge conditions

Voltage, kV	Times, -	Power, W	Energy, kJ/m <sup>2</sup>
12	1	34	14
	2	72	27
	3	102	41
	6	204	82
	10	340	136
	20	720	272

#### 4-2-3 架橋シリコーンゴムの Si-OH 基の定量

コロナ放電処理したシリコーンゴム表面の Si-OH 基の定量試薬としてトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルジメチルクロロシラン(FOCS)を用いた。まず、窒素置換したグローブボックス中で脱水のトリエチルアミン溶液 0.3 ml をサンプル瓶に入れ、シリコーンゴムをその中に置いた。その後、修飾剤である FOCS を 0.1 ml 入れた。1hr 経過したのち、シリコーンゴムを取り出し、3 hr エタノール中で超音波洗浄を行い、未反応分ならびにトリエチルアミンを取り除いた。1 晩減圧乾燥し、XPS 用の測定サンプルとした。

#### 4-2-4 測定および分析

シリコーンゴム表面の水に対する接触角の測定には協和界面科学(株)製 DM-501 を用いて 2  $\mu$ L の水滴(蒸留水)の条件下で行った。平均表面粗さ(Ra)の測定や表

面形態の観察には原子間力顕微鏡(AFM, 株式会社島津製作所製 SPM-9600)のタッピングモードを使用した。シリコーンゴムの表面組成, 官能基分析や深さ方向の分析には X 線光電子分光装置(XPS, ULVAC PHI 株式会社製 PERKIN ELMER PHI5600 ESCA SYSTEM)を使用し, X 線  $AlK\alpha$ , 光電子取り出し角度 15, 45, 75°, 分析面積  $1000 \times 300 \mu\text{m}$ , 真空度  $3.0 \times 10^{-8}$  torr, 帯電補正基準 C1s 電子=284.6 eV の条件下で測定を行った。

### 4-2-5 架橋シリコーンゴム中の低分子成分の抽出

コロナ放電処理後の架橋シリコーンゴムを 24hr 放置し, ヘキサンならびにエタノール中で 24 hr 抽出を行った。各溶媒で洗浄した後, 減圧乾燥を 24 hr 行い, 架橋シリコーンゴム中の溶剤を完全に取り除いた後, XPS 分析を行った。

## 4-3 結果および考察

### 4-3-1 シリコーンゴムへのコロナ放電処理

架橋シリコーンゴムの基本骨格であるジメチルシロキサンの結合エネルギーを Fig. 4-1 に示す。C-H, C-Si, Si-O の結合エネルギーはそれぞれ, 4.3, 4.6, 8.3 eV であり<sup>25)</sup>, Si-O の結合エネルギーが前者に対して 2 倍近く大きいことがわかる。一方, コロナ放電時の電子エネルギーは 1~10 eV<sup>25, 26)</sup>であることが知られており, ジメチルシロキサン骨格のすべての結合がはい離される可能性を有する。しかし, かい離する確率は結合エネルギーの低い順, すなわち C-H > Si-C > Si-O の順に高くなるといえる。Fig. 4-2 にシリコーンゴム表面の水に対する接触角を示す。コロナ放電エネルギーの増加とともに接触角は低下し,  $190 \text{ kJ/m}^2$ で拡張濡れとなった。このことから, 放電エネルギーとともに, シリコーンゴム表面への極性基の導入量が多くなったと解釈される。

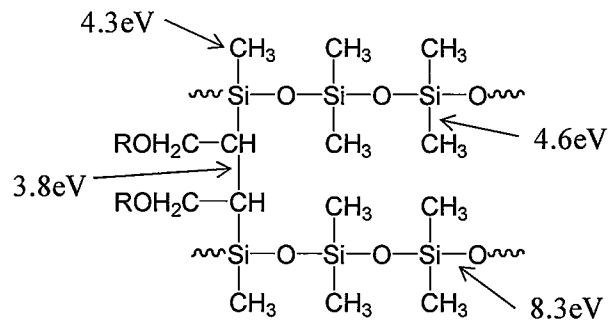


Fig. 4-1 Bonding energies of a diethyl siloxane unit.

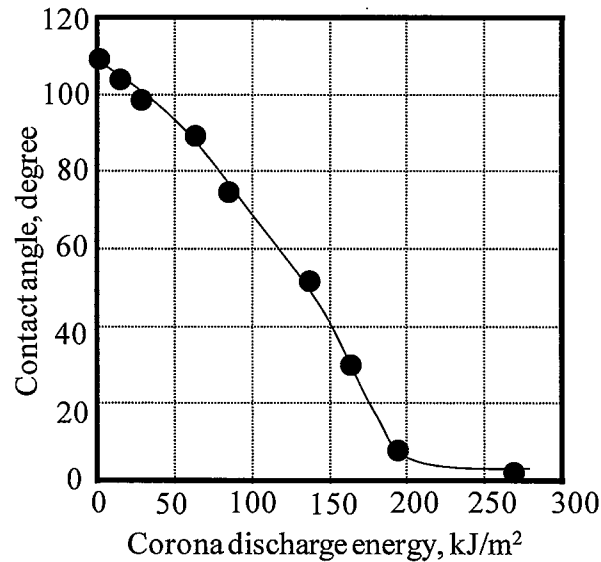


Fig. 4-2 Relation with corona discharge energy and contact angles of water.

Table 4-2 にコロナ放電処理後のシリコーンゴム表面の XPS 分析結果を示す。コロナ放電未処理における表面組成は C: O: Si=2: 1: 1 であり<sup>25)</sup>、ポリジメチルシロキサン骨格の比率と一致することがわかる。コロナ放電エネルギーの増大とともに、炭素原子濃度%が減少し、酸素原子濃度%が増加する。ケイ素原子濃度%には大きな変化は見られないことから、側鎖のメチル基が酸素を有する極性基に変化してい

ることを意味している。Fig. 4-3, Fig. 4-4 に  $O_{1s}$  の波形ならびに波形分離から導出された官能基の比率を示す。  $O_{1s}$  の波形分離においては、 Si-O-Si 結合、 Si-OH 結合がそれぞれ 532.4 eV, 533.5 eV に位置することが報告されており<sup>27, 28)</sup>、その値を参考にした。 コロナ放電により Si-OH 基が生成され、放電エネルギーの増加とともにその割合が増大することが明らかとなった。 Fig. 4-3, Fig. 4-5 に、  $Si_{2p}$  の波形ならびに波形分離から導出された官能基の比率を示す。  $Si_{2p}$  の波形分離はケイ素と酸素のイオン性の高さから、  $[-Si(-CH_3)_2-O-]$  を  $Si^{2+}$  として、  $[-Si(-CH_3)(-OH)-O-]$  と  $[-O-Si(-OH)_2-O-]$  をそれぞれ  $Si^{3+}$  および  $Si^{4+}$  とみなし、ピーク位置<sup>6)</sup>はそれぞれ 102.2, 103.0 および 103.8 eV とした<sup>27, 29, 30)</sup>。  $Si_{2p}$  の波形分離の結果は  $Si^{2+}$  が 97% 以上を占めていることから、ジメチルシロキサン構造を表しているといえる。 なお、数%の  $Si^{4+}$  が存在しているのはシリコーンゴムに配合されているシリカであると考えら

Table 4-2 XPS atomic concentration and  $Si_{2p}$  component concentration on the silicone rubber surface after corona discharge treatments

No.	Energy, $kJ/m^2$	Atomic concentration, %		
		C	O	Si
1	0	50.4	25.5	24.1
2	14	44.2	31.5	24.3
3	27	38.7	36.9	24.5
4	82	33.5	41.3	25.2
5	136	27.3	48.5	24.3
6	272	21.7	53.7	24.7

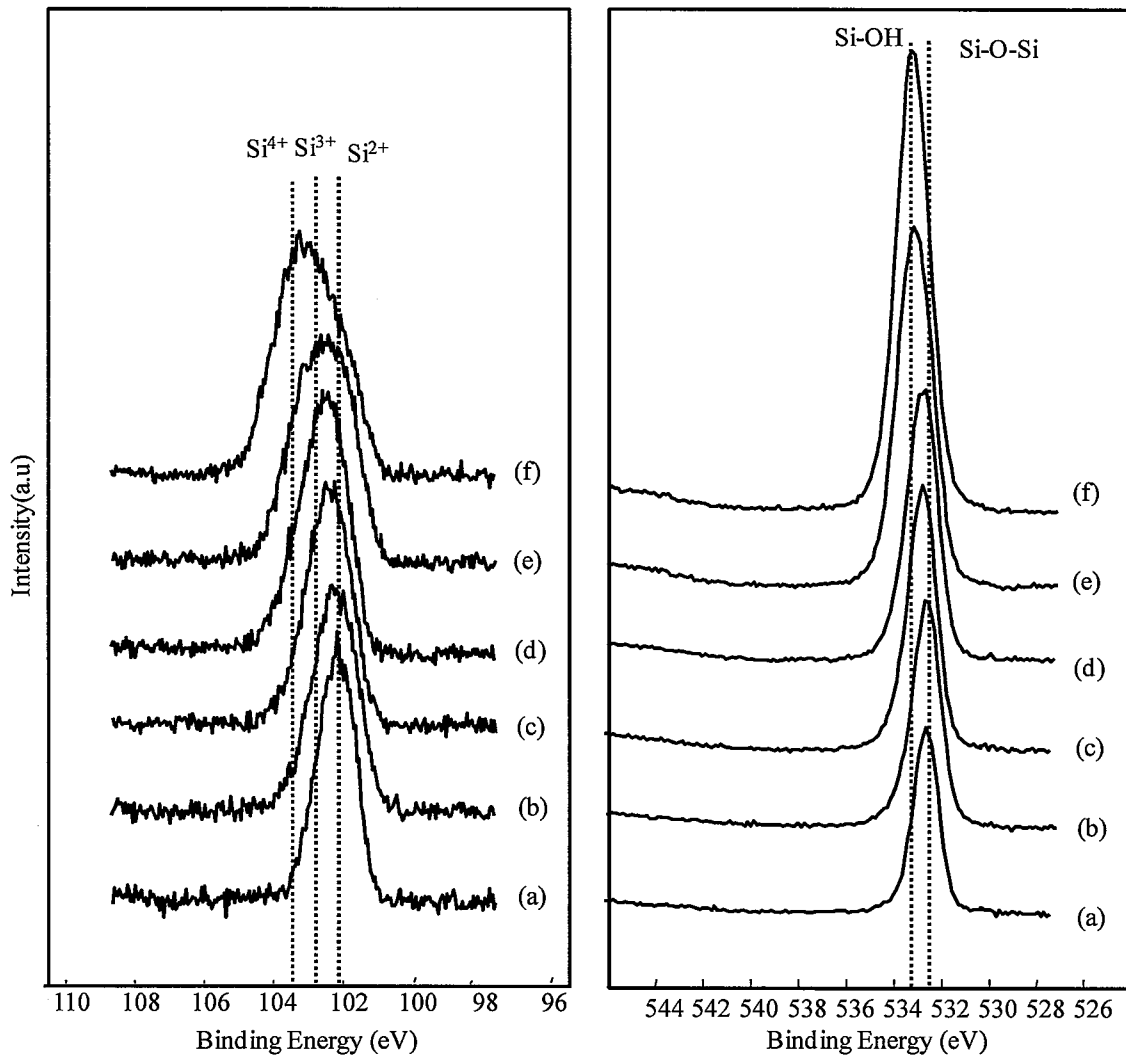


Fig. 4-3 O<sub>1s</sub> and Si<sub>2p</sub> spectra for the silicone rubber in conditions of corona discharge energy; (a) 0 kJ/cm<sup>2</sup>, (b) 14 kJ/cm<sup>2</sup>, (c) 27 kJ/cm<sup>2</sup>, (d) 81 kJ/cm<sup>2</sup>, (e) 136 kJ/cm<sup>2</sup> and (f) 272 kJ/cm<sup>2</sup>.

れる。 Si<sub>2p</sub>の波形分離の結果においても、Si<sup>2+</sup>の割合が減少し、Si<sup>3+</sup>およびSi<sup>4+</sup>の割合が増加する(Fig. 4-4, Fig. 4-5)。特筆すべきは、150 kJ/m<sup>2</sup>以下の放電エネルギーにおいては Si<sup>4+</sup>に対して Si<sup>3+</sup>の方が増加しており、150 kJ/m<sup>2</sup>以上では逆転し、Si<sup>4+</sup>の割合が高くなることである。これはまず、ジメチルシロキサン骨格中の 2 つの CH<sub>3</sub> 基のうち 1 つが OH 基に置き換わり、放電エネルギーの増加とともに骨格中の 1 つの CH<sub>3</sub> 基の大半が OH 基に置き換わると、さらにもう 1 つの CH<sub>3</sub> が OH 基に置き換わるという逐次反応が起こっていると考えられる。



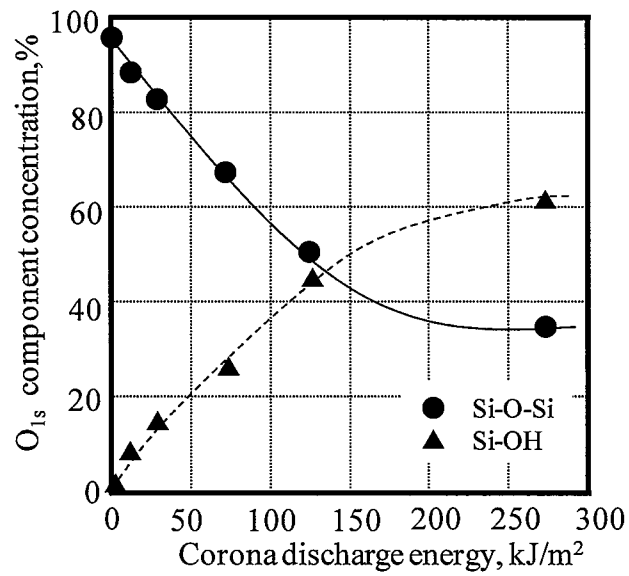


Fig. 4-4 Relation with corona discharge energy and O1s component concentration of XPS analysis.

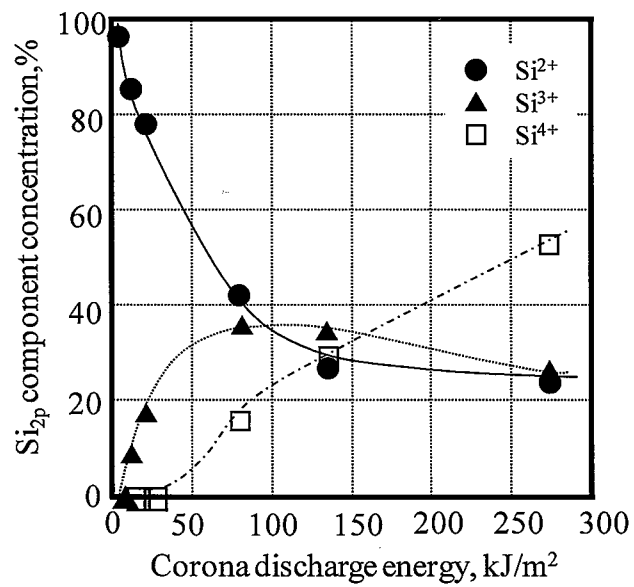


Fig. 4-5 Relation with corona discharge energy and Si2p component concentration of XPS analysis.

## 4-3-2 架橋シリコーンゴムの Si-OH 基の定量

Haji らは<sup>25)</sup>シリコーンゴム表面にコロナ放電を 24 hr 照射しつづけると、Si-CH<sub>3</sub>の変角振動のピークが減少し、3700~3200 cm<sup>-1</sup> 付近に Si-OH 基伸縮振動のピークが現れることを示しており、コロナ放電処理による OH 基の生成が確認<sup>31, 32)</sup>されている。コロナ放電エネルギー272 kJ/cm<sup>2</sup> の条件で処理した場合の ATR-FTIR スペクトルならびにピークに対応した官能基について Fig. 4-6 ならびに Table 4-3 に示す。このエネルギーでは、Si-CH<sub>3</sub>のピークの減少ならびに Si-OH 基のピークは確認できなかった。一方、XPS における O1s の波形分離より Si-OH 基の生成が確認されており、コロナ放電では比較的最表面に近い深さでのみ表面改質効果<sup>7-10)</sup>があるといえる。Si-OH 基の定量については、波形分離では定量性に欠けるため、Si-OH 基の誘導体化を行った。誘導化としては XPS 分析において検出感度の高いフッ素を多

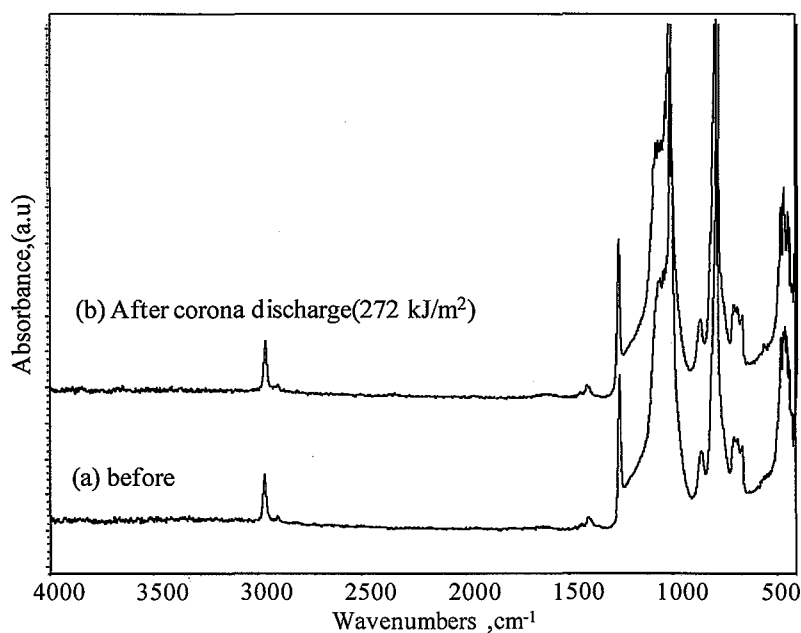


Fig. 4-6 ATR-FTIR spectra for the silicone before (a) and after corona discharge (b).

Table 4-3 FT-IR spectra of silicon rubber before and after corona discharge with their group assignments

Assignment	Wavenumber, cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> symmetric stretch	2961
CH <sub>3</sub> asymmetric stretch	2906
CH <sub>3</sub> asymmetric deform	1408
CH <sub>3</sub> symmetric deform	1260
Si-O-Si asymmetric stretch	1015
Si-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	790

く含んだ試薬を使用するのが一般的であり、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル 1-1-1-トリクロロシランを誘導体化試薬に用いた手法が提案されている<sup>33)</sup>。両者の脱塩酸反応によって、シラノール基が選択的にフッ素を含む化合物で置換される。しかし、この試薬は反応部位を3ヶ所有するため、試薬同士の重合反応が懸念される。そこで、反応部位が1ヶ所であるために重合反応が起きにくく、かつフッ素を複数含むことで微量のシラノール基を高感度に検出できるトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルジメチルクロロシラン(FOCS)を用いてシラノール基の誘導体化を試みた<sup>28)</sup>(Fig. 4-7)。Table 4-4 に修飾後の XPS 分析結果を示す。コロナ放電処理前ではフッ素原子濃度%はほとんど検出されなかったが、コロナ処理後はフッ素量が大幅に増加した。このことから、コロナ放電により、Si-OH 基が生成されていることが確認された。ケイ素 1 個あたり Si-OH 基の量  $Si_{OH}/Si_{all}$  は

$$\frac{Si_{OH}}{Si_{All}} = \frac{\frac{[RSF_{Si2p}]}{[RSF_{F1s}]} \frac{1}{13} [F_{1s}]}{[Si_{2p}] - \frac{[RSF_{Si2p}]}{[RSF_{F1s}]} \frac{1}{13} [F_{1s}]} = \frac{[RSF_{Si2p}][F_{1s}]}{13[RSF_{F1s}][Si_{2p}] - [RSF_{Si2p}][F_{1s}]} \quad (3-1)$$

[F1s]:フッ素原子のカウント数

[Si<sub>2p</sub>]:ケイ素原子のカウント数,

[RSF<sub>F1s</sub>]:フッ素原子の相対感度,

[RSF<sub>Si2p</sub>]:ケイ素原子の相対感度

と表記される. コロナ放電エネルギーとケイ素 1 個あたり Si-OH 基の量  $Si_{OH}/Si_{all}$  の関係を Fig. 4-8 に示す. 放電エネルギー27 kJ/m<sup>2</sup> の時が最も Si-OH 量が多く,  $Si_{OH}/Si_{all}=0.32$  であった. 放電エネルギーが高くなるほど, 酸素の導入量は多くなるが, 定量で得られた結果では272 kJ/cm<sup>2</sup>では  $Si_{OH}/Si_{all}=0.12$  であった. この理由については, 後で述べる.

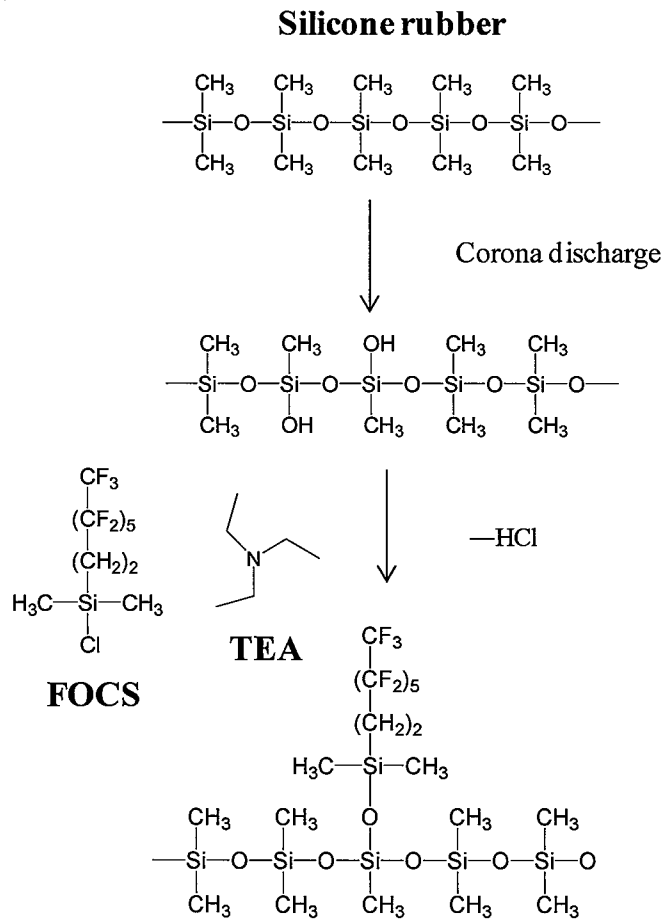


Fig. 4-7 Reaction mechanism of Si-OH and 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyldimethylchlorosilane.

Table 4-4 Atomic concentration in the silicone rubber surface after 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyldimethylchlorosilane treatments

No.	Voltage, kV	Cycles, time	Energy, kJ/m <sup>2</sup>	Atomic concentration, %					
				C	N	O	F	Si	Cl
1	12	0	0	47.6	0.0	23.2	1.9	27.3	0.0
2		1	14	38.7	0.0	15.0	31.1	15.2	0.0
3		2	27	36.0	0.7	12.5	39.0	11.9	0.0
4		6	82	33.6	0.0	17.1	36.0	13.3	0.0
5		10	136	27.2	0.4	27.4	28.8	16.0	0.1
6		20	272	24.9	0.5	31.5	25.2	17.8	0.1

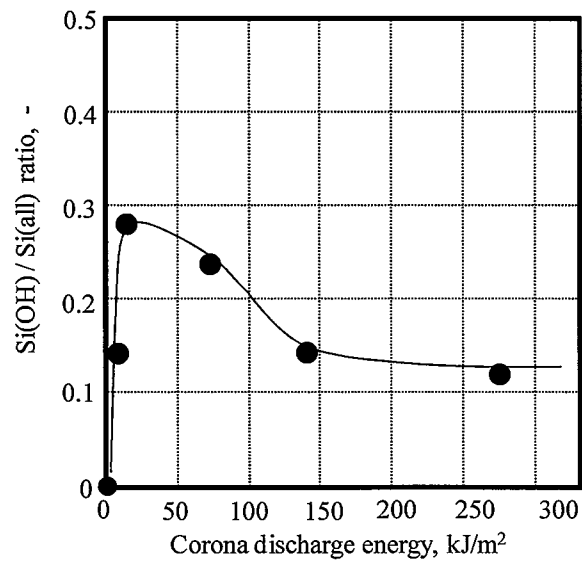


Fig. 4-8 Relation with corona discharge energy and Si(OH)/Si(all).

## 4-3-3 コロナ放電処理後の架橋シリコーンゴム表面の経時変化

各放電エネルギーにおける接触角の経時変化を Fig. 4-9 に示す.  $27 \text{ kJ/m}^2$  のコロナ放電エネルギーにおいて, 接触角の経時変化は非常に小さく, コロナ放電処理直後の接触角が  $99^\circ$  から 24 hr 経過後で  $101^\circ$  であった. しかしながら,  $272 \text{ kJ/m}^2$  については, 直後の接触角は低く拡張濡れであるが, 経過時間とともに徐々に増加し, 24 hr 後には  $98^\circ$  にまで上昇した. 時間経過による疎水性の復元については多数の報告があり, 同様の結果<sup>15-20)</sup>となっている.

PE<sup>34)</sup>などの樹脂へのプラズマ照射した際に, 時間とともに処理効果が減衰するという問題がある. この原因としては一般に古くからいわれているのが官能基を含むセグメントの反転によるバルクへの潜り込み<sup>12)</sup>である. 表面処理した基板を大気中に放置すると, 接触角が高くなり, 極性の低い官能基が表面に出てくるというものである. 放置環境をエタノール溶媒下にすると, 接触角の上昇は抑えられて処理効果が持続するという報告<sup>13)</sup>もある. 最近では, WBL(weak boundary layer)<sup>14)</sup>のような低分子物質の消失も重要な側面を持つといわれている. 処理効果の減衰については今も議論が続いている. コロナ放電処理後の架橋シリコーンゴム表面の経時変化の原因とその解決策について, 過去の研究から得られた知見をもとに述べる.

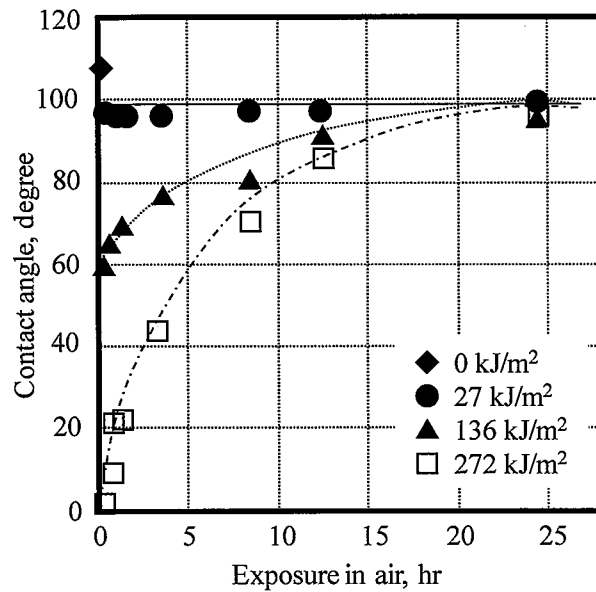


Fig. 4-9 Relation with exposure time after corona discharge and contact angles of Water in the condition of corona discharge energy; (a) 27 kJ/cm<sup>2</sup>, (b) 27 kJ/cm<sup>2</sup>, (c) 136 kJ/cm<sup>2</sup>, (d) 272 kJ/cm<sup>2</sup>.

(a) 環状シロキサンの存在による接着性の低下

ミラブル型のシリコーンゴムは一般的に加工性が悪く、ロールなどで混合加工するときあらかじめ少量の環状シロキサンを添加して使用することが知られており、実際、本研究で使用した汎用シリコーンゴムにおいても環状シロキサンが含まれている。その低分子成分のヘキサン抽出を行い、コロナ放電後の接触角の変化を追った。

(b) 極性基のバルクへの拡散と非極性基の表面への拡散<sup>15,16,35)</sup>

コロナ放電による主鎖の分解により、Si-OH 基を多く含む極性低分子シリコーンが空気とのエネルギーマッチングによりバルク層へ拡散していき、非極性低分子シリコーンが表面に出現するという報告がある。そこで、コロナ放電処理後からの経過時間を ARXPS で分析し、最表面からの数 nm 程度の深さにおける組成成分

布を調べた。

(c) Si-OH 基の増加に伴う縮合反応の促進<sup>15,16,35)</sup>

表面の Si-OH 基量が多くなればなるほど、Si-OH 基同士の脱水反応が起こりやすくなる。これにより、架橋シリコーンゴム表面の架橋密度が高くなることで Si-OH 基などの親水基の量が低減し、接触角の増大をもたらす。(b)と同様に、ARXPS 分析を行い、さらに AFM の位相モードによる表面の粘弾性の評価を行った。

(1) 低分子シロキサン成分の抽出の効果

Fig. 4-10 は架橋シリコーンゴムをヘキサン中で抽出したときの抽出時間と抽出物量の関係を示したものである。この環状シロキサンや低分子シロキサンのような抽出物が表面に拡散すると、その性質によっては接触角が復元する原因となる。抽出物の FTIR スペクトルならびに吸収に対応した官能基を Fig. 4-11 ならびに Table 4-5 に示す。2964, 2906  $\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{CH}_3$  の対称, 非対称伸縮振動 1408, 1260  $\text{cm}^{-1}$  付近に非対称, 対称変角振動が、さらに、1015  $\text{cm}^{-1}$  付近に Si-O-Si の非対称伸縮振動がそれぞれ確認<sup>36)</sup>され、環状ジメチルシロキサンに帰属するものと考えられる。この成分がコロナ放電処理後架橋シリコーンゴムの接触角の復元の役割をする可能性は十分あると考えられる。そこで、コロナ放電処理による接触角の復元性についてヘキサン抽出前後で検討した。その結果を Fig. 4-12 と Fig. 4-13 に示す。放電エネルギー 27 および 272  $\text{kJ/m}^2$  では同様の傾向にあり、ヘキサン抽出後の接触角の回復は抽出前に比べれば遅いが、回復は明らかに認められることがわかる。この結果は環状シロキサンが接触角の回復に寄与するが、コロナ放電処理後の回復の主要な原因ではないと考えられる。



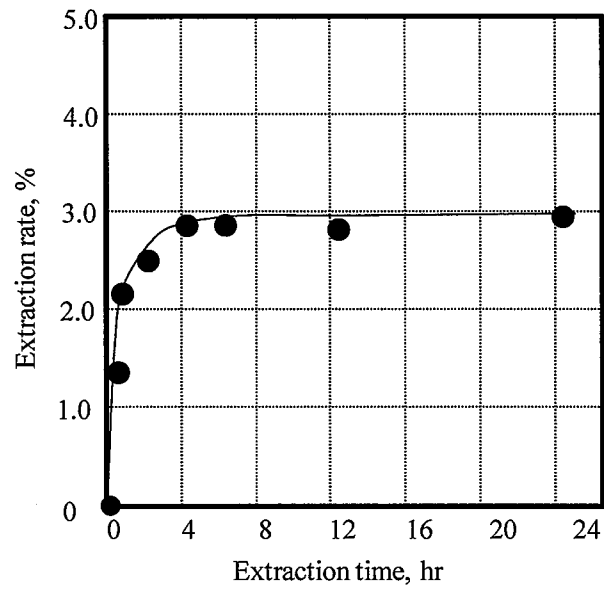


Fig. 4-10 The extraction rate for silicon rubber with hexane.

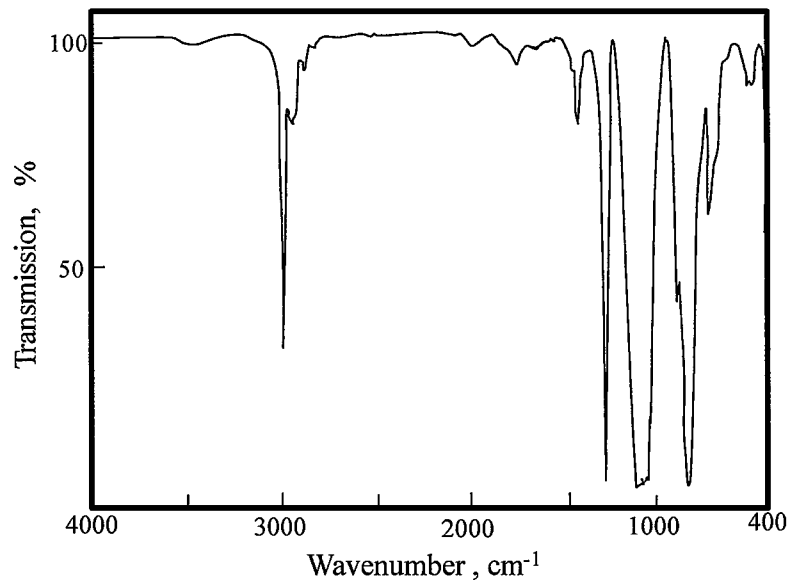


Fig.4-11 FT-IR spectra of the extracted oil from silicon rubber with hexane.

Table 4-5 FT-IR spectra of the extracted oil from silicon rubber with their group assignments

Assignment	Wavenumber, $\text{cm}^{-1}$
$\text{CH}_3$ symmetric stretch	2961
$\text{CH}_3$ asymmetric stretch	2906
$\text{CH}_3$ asymmetric deform	1408
$\text{CH}_3$ symmetric deform	1260
Si-O-Si asymmetric stretch	1015
Si-C( $\text{CH}_3$ ) <sub>3</sub>	790

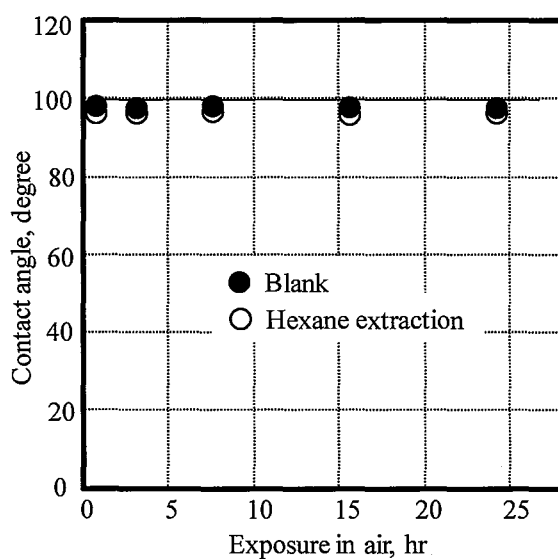


Fig. 4-12 Effects of hexane extraction on the change of contact angles after the corona discharge treatment for silicone rubbers.

Corona discharge energy:  $27\text{kJ/m}^2$

Hexane extraction: 4hr

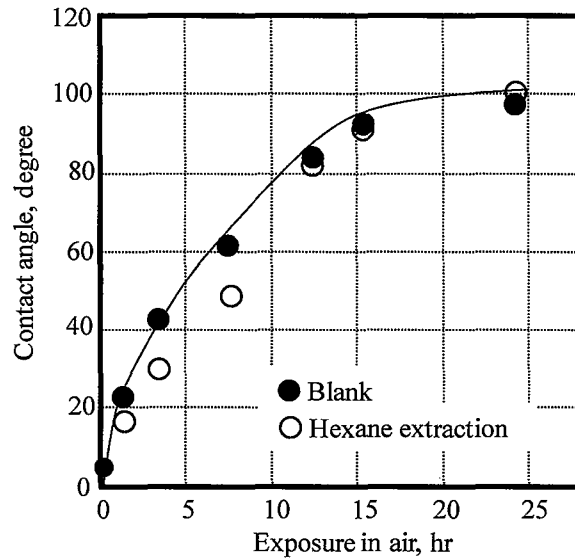


Fig.4-13 Effects of hexane extraction on the change of contact angles after the corona discharge treatment for silicone rubbers.  
 Corona discharge energy: 272kJ/m<sup>2</sup>  
 Hexane extraction: 4hr

(2) ARXPS を用いたコロナ放電処理からの経過時間によるシリコーンゴム表面組成の変化について

上述したように、コロナ放電処理したシリコーンゴムの接触角の復元性は低分子シロキサンが主な原因でないことが予想される。環状シリコーンを抽出した架橋シリコーンゴムにおいても、接触角の復元がおこる。この結果を説明するためには最表面層とバルクが入れ替わるなどの現象が起こる可能性を考慮する必要がある。そこで、コロナ放電処理後の経過時間毎の角度依存 XPS の測定を行った。

XPS の測定深さ  $d$  は

$$d=3\lambda\sin\theta \quad (3-2)$$

$\lambda$ : 電子の平均自由行程

$\theta$ : 試料表面からの光電子取り出し角度(Take off angles: TOA)

であらわされ、シリコーンゴムのケイ素の場合<sup>37,38)</sup>、 $\lambda \approx 3.0$  nm であるので、TOA

が 15°, 45°, 75°の場合の XPS の測定深さはそれぞれ, 2.3, 6.3, 8.6 nm となる. Table 4-6 および Table 4-7 にコロナ放電処理(272 kJ/m<sup>2</sup>)からの経過時間ごとに測定したシリコーンゴムの表面組成比ならびに Si<sub>2p</sub> の波形分離の結果をそれぞれ示す. 経過時間とはコロナ放電時から XPS メインチャンバー内に入れて, 測定開始までの時間を意味している. 経時変化に対する C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> プロットならびに Si<sub>2p</sub> のピーク面積に占める Si<sup>2+</sup> の割合を Fig.4-15 および Fig. 4-16 にそれぞれ示した. 0.5 hr においては C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> の比は 15°,45°,75°において,0.59, 0.60, 0.69 であるが, 3 hr 経過すると, C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> の比は 1.10, 0.87, 0.88 となり, 15°(最表面~2.3nm)における比が 2 倍近くまで上昇した. さらに, 13 hr 経過すると, C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> の比は 1.25, 0.99, 0.98 となり, 25 hr においては 1.32, 1.01, 1.00 と 15°(最表面~2.3 nm)における比がさらに大きくなっている. 45°, 75°における C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> の比も 15°と比較すると増加率は低いものの, 同様に大きくなっている. これは Si<sub>2p</sub> の波形分離の結果に着目するとより明瞭であり, 0.5 hr においては Si<sup>4+</sup> の割合が圧倒的に高いが, 時間経過とともに, Si<sup>4+</sup> の割合が減少し, Si<sup>2+</sup> の割合が増加する. Fig. 4-16 の各 TOA における Si<sub>2p</sub> の波形をみると, その変化は明らかである. すなわち, 0.5 hr 経過後では 103.8 eV 付近にピークトップが存在するが, 24 hr 後には 102.2 eV にピークトップの位置が移行している. 時間経過とともに, Si<sup>4+</sup> とともに Si<sup>2+</sup> へと変化することは, コロナ放電処理後に表面に存在した低分子極性シリコーン-[Si(-OH)<sub>2</sub>-O-]<sub>n</sub> が時間経過とともにバルクへの拡散し, 非極性低分子シリコーンの-[Si(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-]<sub>m</sub> の層と入れ替わっていることを意味している. これは, 空気自体の極性が低いため, 非極性低分子シリコーンが表面に出現したほうが, 空気に対する架橋シリコーンゴムの表面エネルギーが有利になるからである.<sup>39,40)</sup>

Table4-6 The change of atomic concentration on the silicone surface for the exposure time after corona discharge In the condition of 272kJ/m<sup>2</sup>

Corona discharge Energy, kJ/cm <sup>2</sup>	Condition		Atomic concentration,%			Normalization	
	Exposure time,hr	TOA, degree	C	O	Si	C/Si	O/Si
0	-	15	48.7	24.9	26.5	1.84	0.94
		45	50.1	25.7	24.1	2.08	1.07
		75	50.3	25.8	23.9	2.10	1.08
272	0.75	15	15.8	55.7	26.7	0.59	2.09
		45	15.9	57.5	26.7	0.60	2.15
		75	17.8	56.3	25.9	0.69	2.18
272	3	15	31.5	39.8	28.7	1.10	1.39
		45	23.9	48.7	27.4	0.87	1.78
		75	23.4	50.0	26.6	0.88	1.88
272	13	15	35.0	37.0	28.0	1.25	1.32
		45	26.9	46.0	27.1	0.99	1.70
		75	26.1	47.5	26.4	0.99	1.8
272	25	15	37.0	35.4	28.0	1.32	1.26
		45	27.4	45.6	27.0	1.01	1.69
		75	26.3	47.4	26.3	1.00	1.80

Table 4-7 The change of Si<sub>2p</sub> component concentration on the silicone surface for the exposure time after corona discharge in the condition of 272kJ/cm<sup>2</sup>

Corona discharge Energy, kJ/cm <sup>2</sup>	Condition		Si <sub>2p</sub> component concentration,%		
	Expoure time,hr	TOA, degree	Si <sup>2+</sup> (102.2eV)	Si <sup>3+</sup> (103.0eV)	Si <sup>4+</sup> (103.8eV)
0	-	15	97.9	0.0	2.2
		45	90.9	7.2	1.9
		75	97.7	1.7	0.6
272	0.75	15	17.0	14.7	68.3
		45	15.4	25.7	58.9
		75	19.9	30.0	50.1
	3	15	35.6	18.9	45.6
		45	28.9	25.6	45.5
		75	29.5	26.2	44.3
	13	15	50.6	14.1	35.3
		45	30.5	24.4	45.1
		75	29.5	27.5	45.1
25	15	54.1	15.8	31.2	
	45	36.7	25.2	38.1	
	75	34.3	26.6	39.0	

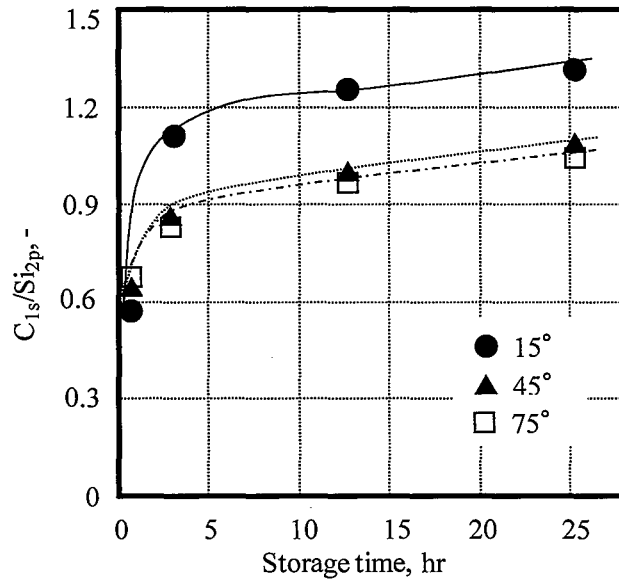


Fig. 4-14 Relation with aging time after corona discharge and  $C_{1s}/Si_{2p}$  standardized atomic concentration.  
TOA: 15° (●), 45° (▲), 75° (□)  
Corona discharge energy: 272kJ/m<sup>2</sup>

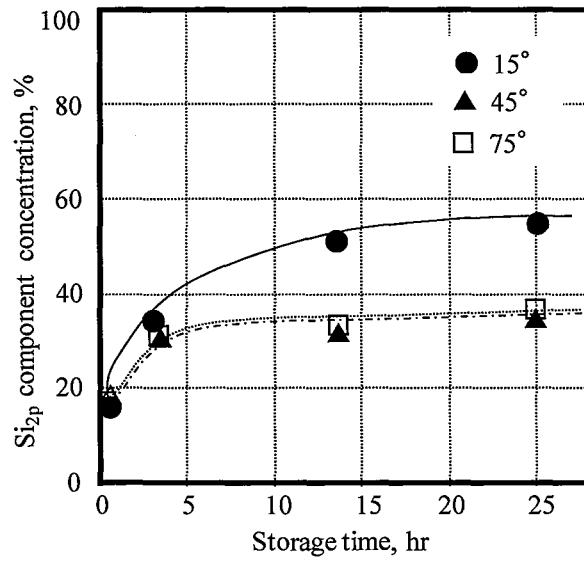


Fig. 4-15 Relation with aging time after corona discharge and Si<sub>2p</sub> component concentration.  
TOA: 15° (●), 45° (▲), 75° (□)  
Corona discharge energy: 272kJ/m<sup>2</sup>

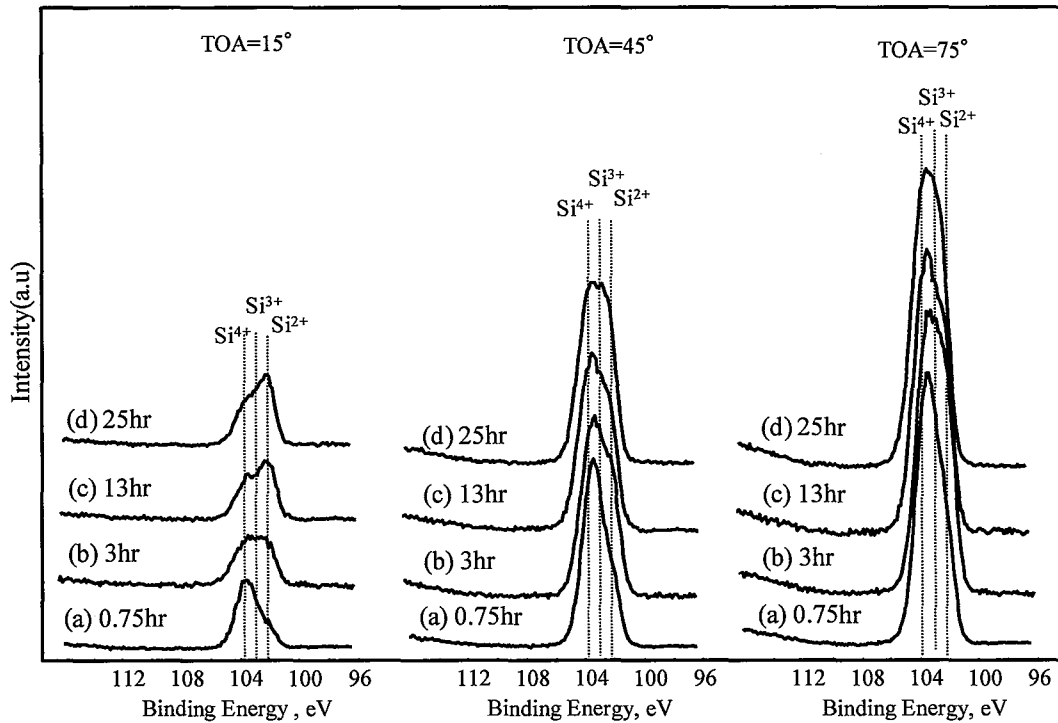


Fig. 4-16 Si<sub>2p</sub> peak of XPS spectra for silicone rubber surface for the exposure time after corona discharge in the condition of 272kJ/m<sup>2</sup>; Storage time: (a) 0.75hr, (b) 3hr, (c) 13hr, (d) 25hr, TOA: 15°, 45°, 75° .

Table 4-8, Table 4-9 および Fig. 4-17 に、27 kJ/m<sup>2</sup> で照射した場合の時間毎の ARXPS によるシリコンゴムの表面組成比ならびに Si<sub>2p</sub> の波形および波形分離の結果を示す。また、経過時間に対する C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> プロットならびに Si<sub>2p</sub> に占める Si<sup>2+</sup> の割合を Fig. 4-18, Fig. 4-19 に示す。0.5 hr においては C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> の比が TOA=15°, 45°, 75° において、1.54, 1.66, 1.70 であるが、25 hr 経過しても大きな変化はなく、1.64, 1.70, 1.81 であった。272 kJ/m<sup>2</sup> の場合と異なり、経過時間に対する角度毎の組成に大きな変化はみられない。また、放電エネルギーが 272 kJ/m<sup>2</sup> の場合と異なり、15° の C/Si の比が最も小さく、放電エネルギーが 272 kJ/m<sup>2</sup> で見られたような時間経過に伴う最表面への非極性成分の出現はないと考えられる。これは 272 kJ/m<sup>2</sup> に比べて主鎖の分解や Si-OH 基の量が少なく、放電直後から空気の極性にマッチングしていたためと結論付けられる。



Table 4-8 The change of atomic concentration on the silicone surface for the exposure time after corona discharge In the condition of 27 kJ/m<sup>2</sup>

Corona discharge Energy, kJ/cm <sup>2</sup>	Condition		Atomic concentration, %			Normalization	
	Exposure time, hr	TOA, degree	C	O	Si	C/Si	O/Si
0	-	15	48.7	24.9	26.5	1.84	0.94
		45	50.1	25.7	24.1	2.08	1.07
		75	50.3	25.8	23.9	2.1	1.08
27	1	15	39.0	35.1	25.9	1.51	1.36
		45	39.6	35.2	25.2	1.57	1.40
		75	40.7	34.8	24.5	1.66	1.42
	3	15	39.8	34.6	25.7	1.55	1.35
		45	41.8	33.6	24.6	1.70	1.36
		75	42.9	33.2	23.9	1.79	1.38
	13	15	41.5	32.8	25.7	1.61	1.28
		45	42.9	32.1	25.0	1.71	1.28
		75	44.9	30.5	24.7	1.82	1.23
25	15	40.8	34.2	24.9	1.64	1.31	
	45	42.5	32.6	24.9	1.70	1.31	
	75	44.3	31.2	24.5	1.81	1.27	

Table 4-9 The change of Si<sub>2p</sub> component concentration on the silicone surface for the exposure time after corona discharge in the condition of 27 kJ/cm<sup>2</sup>

Corona discharge kJ/cm <sup>2</sup>	Condition		Si <sub>2p</sub> component concentration, %			
	Exposure time, hr	TOA, degree	Si <sup>2+</sup> (102.2eV)	Si <sup>3+</sup> (103.0eV)	Si <sup>4+</sup> (103.8eV)	
-		15	97.9	0.0	2.2	
		45	97.3	0.0	2.7	
		75	97.7	1.7	0.6	
	27	1	15	78.9	19.4	1.7
			45	78.4	19.4	2.2
			75	79.1	18.2	2.7
		3	15	78.9	19.0	2.1
			45	79.2	18.7	2.2
			75	77.6	18.9	2.5
13		15	79.3	18.2	2.4	
		45	79.2	18.5	2.3	
		75	79.6	18.5	1.9	
25	15	79.1	19.6	1.4		
	45	79.2	18.7	2.2		
	75	79.2	18.3	2.5		

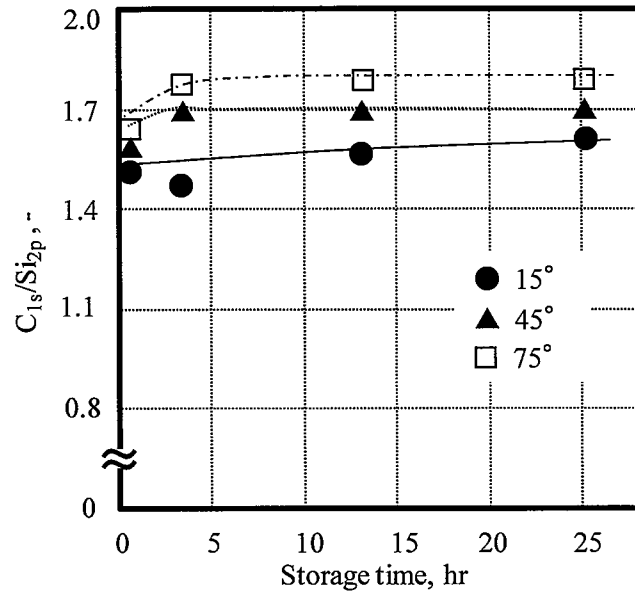


Fig. 4-18 Relation with aging time after corona discharge and  $C_{1s}/Si_{2p}$  standardized atomic concentration.

TOA: 15° (●), 45° (▲), 75° (□),  
Corona discharge energy: 27 kJ/m<sup>2</sup>

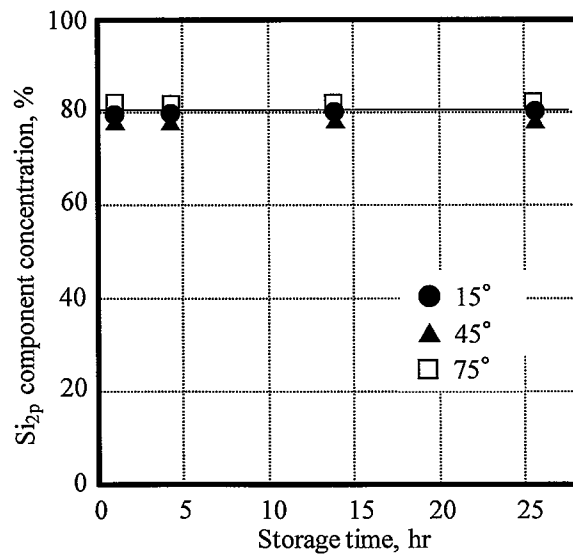


Fig. 4-19 Relation with aging time after corona discharge and Si<sub>2p</sub> component concentration.

TOA: 15° (●), 45° (▲), 75° (□)  
Corona discharge energy: 27 kJ/m<sup>2</sup>

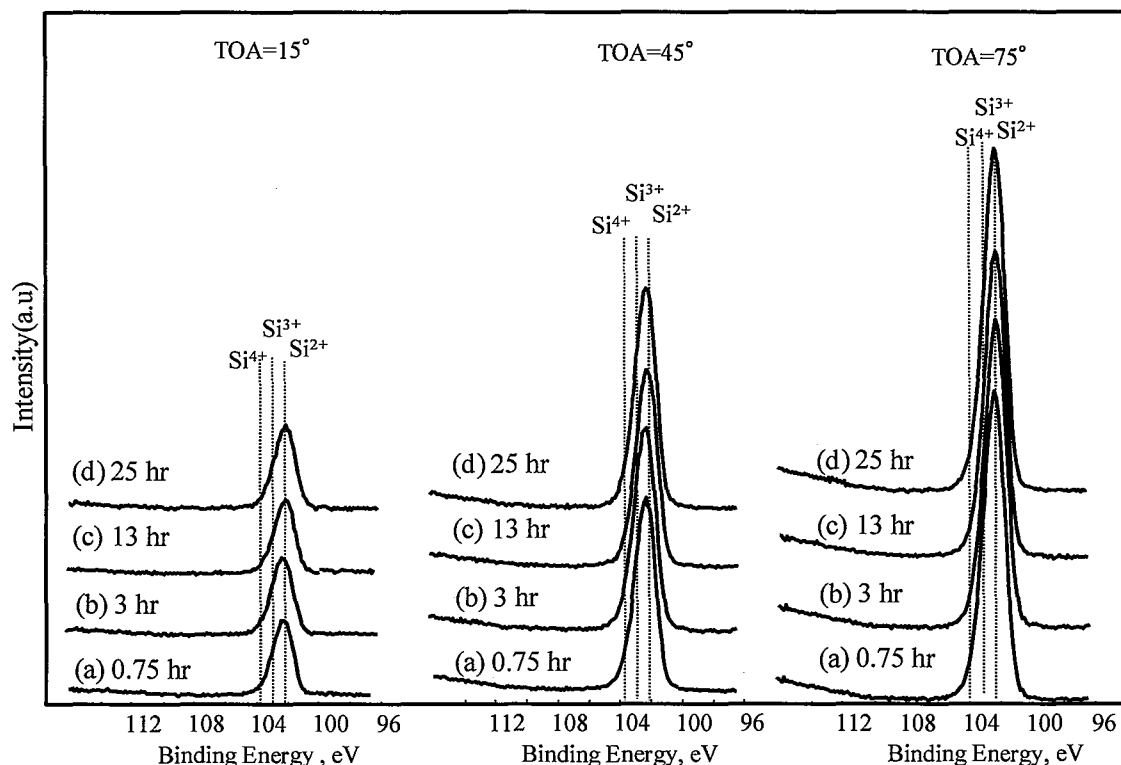


Fig. 4-19  $Si_{2p}$  peak of XPS spectra for silicone rubber surface for the exposure time after corona discharge in the condition of  $27 \text{ kJ/m}^2$ . Storage time: (a) 0.75hr, (b) 3hr, (c) 13hr, (d) 25hr, TOA:  $15^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $75^\circ$

放電エネルギーによって、架橋シリコーンゴム表面が時間経過とともにどのように変化するか？その問題を解き明かすためには、ARXPS から得られた架橋シリコーンゴムの表面組成比を解釈する必要がある。そこで、Bernhard ら<sup>41)</sup>が提案した UV 照射によるシリコーンゴムの Si-OH 基の生成および縮合過程(Fig. 4-20)を参考にし、コロナ放電処理後のポリジメチルシロキサンの構造変化を予測することで、表面組成比を導出することにした。この組成比と実験値を比較することにより、架橋シリコーンゴムの表面状態ならびにその経時変化を明らかにすることができる。Bernhard らのモデルによれば、最終的に(a) Si-OH 基の生成、(b) 主鎖のシロキサンの分解および(c) Si-OH 同士の脱水縮合によるシロキサンの生成に分類される。そのモデル化合物の  $C_{1s}/Si_{2p}$  と  $O_{1s}/Si_{2p}$  の関係をプロットしたものを Fig. 4-21 から Fig. 4-24 に示す。Fig. 4-21 は(a) Si-OH 基の生成に対応しており、非極性低分子シリコーン

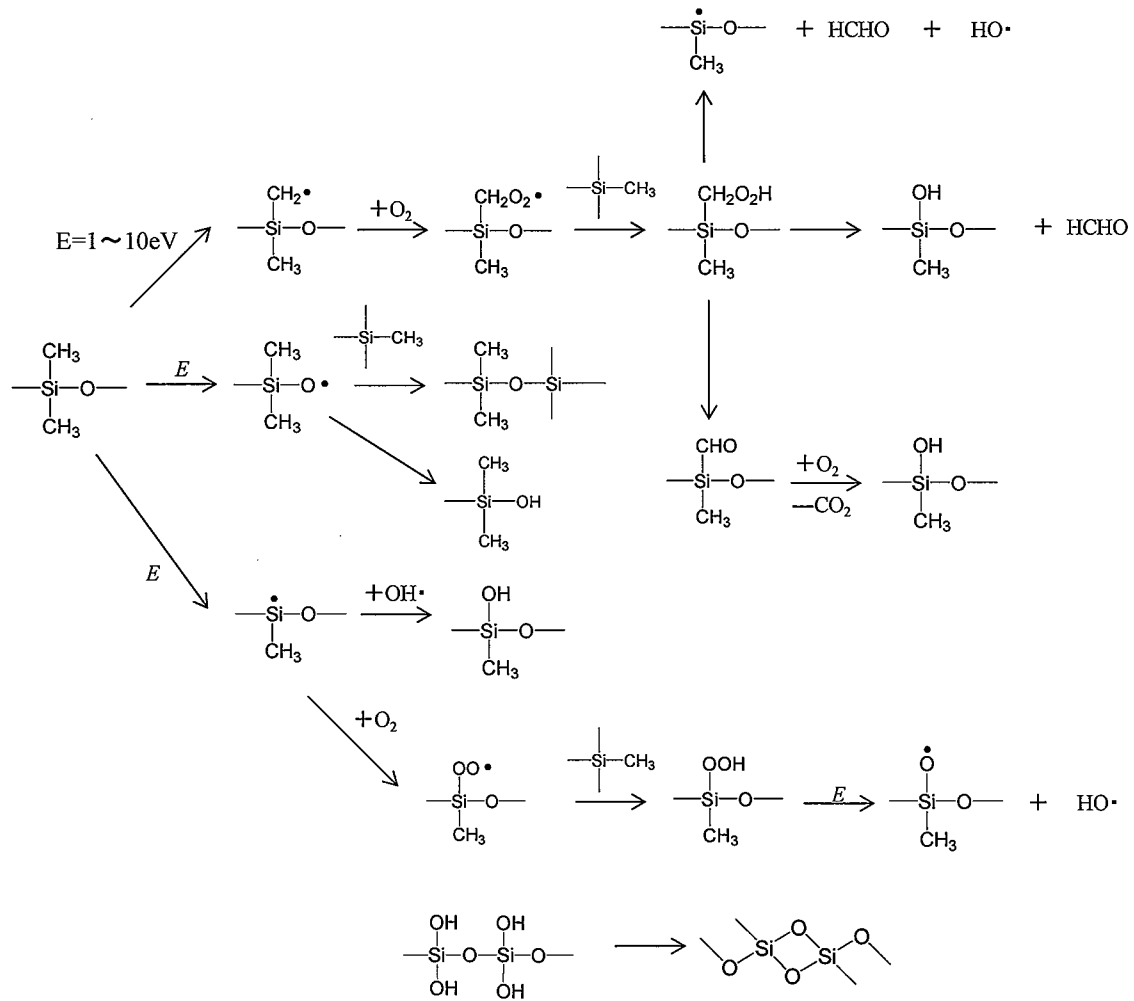


Fig. 4-20 Structure models of silicone rubber after corona discharge.

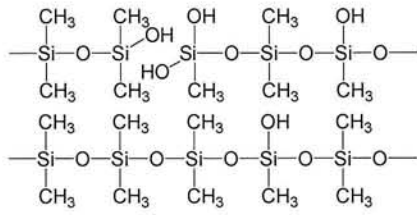
$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]$ -ユニットがコロナ放電処理されて、 $[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{O}-]$ -成分に変化し、最終的に $[-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-]$ -ユニットを生成したときのモデルである。これらは  $\text{C}_{1s}/\text{Si}_{2p}=2$ ,  $\text{O}_{1s}/\text{Si}_{2p}=1$  および  $\text{C}_{1s}/\text{Si}_{2p}=1$ ,  $\text{O}_{1s}/\text{Si}_{2p}=3$  を結ぶ直線上にプロットされ、 $\text{Si}-\text{OH}$  基の増加とともに、 $\text{C}_{1s}/\text{Si}_{2p}=0$ ,  $\text{O}_{1s}/\text{Si}_{2p}=3$  に移行する。Fig. 4-22 については、(b) 主鎖のシロキサンの分解に対応しており、 $\text{C}_{1s}/\text{Si}_{2p}=2$ ,  $\text{O}_{1s}/\text{Si}_{2p}=1$  および  $\text{C}_{1s}/\text{Si}_{2p}=1$ ,  $\text{O}_{1s}/\text{Si}_{2p}=3$  を結ぶ直線の右側に存在することがわかる。これは側鎖が酸素に置き換わる(a)の場合よりも酸素原子濃度%が増加するためである。Fig. 4-23 につい

ては(c) Si-OH 基同士の脱水縮合に対応しており,  $C_{1s}/Si_{2p}=2$ ,  $O_{1s}/Si_{2p}=1$  および  $C_{1s}/Si_{2p}=1$ ,  $O_{1s}/Si_{2p}=3$  を結ぶ直線の左側に存在する. 縮合反応は Si-OH 基同士の脱水縮合であるため, 酸素原子濃度%が減少し相対的にケイ素原子濃度%が増加する. 縮合量が多いほど  $C_{1s}/Si_{2p}=2$ ,  $O_{1s}/Si_{2p}=1$  および  $C_{1s}/Si_{2p}=1$ ,  $O_{1s}/Si_{2p}=3$  を結ぶ直線に対して離れた位置になる. Fig. 4-24 については, (b)および(c)が両方起こる場合に対応しており, (b)の総数の方が(c)よりも多い場合には  $C_{1s}/Si_{2p}=2$ ,  $O_{1s}/Si_{2p}=1$  および  $C_{1s}/Si_{2p}=1$ ,  $O_{1s}/Si_{2p}=3$  を結ぶ直線の右側に, 逆の場合には左側に位置する. Fig. 4-25 および Fig. 4-26 に  $27 \text{ kJ/cm}^2$  および  $272 \text{ kJ/cm}^2$  でコロナ放電処理した架橋シリコンゴムを経過時間ごとに ARXPS で測定した際の  $C_{1s}/Si_{2p}$  vs  $O_{1s}/Si_{2p}$  を示す.  $27 \text{ kJ/cm}^2$  においては  $C_{1s}/Si_{2p}=1.6\sim 1.8$ ,  $O_{1s}/Si_{2p}=1.3\sim 1.4$  の領域に密集しており,  $15^\circ$ (最表面 $\sim 2.3 \text{ nm}$ )の場合は直線のわずかに左側に,  $45^\circ$ (最表面 $\sim 6.3 \text{ nm}$ )および  $75^\circ$ (最表面 $\sim 8.6 \text{ nm}$ )では直線上もしくは右側に位置している. 最表面 $\sim 2.3 \text{ nm}$  においてはわずかながら縮合しており,  $2.3\sim 8.6 \text{ nm}$  においては主鎖の分解量の方が多いことがわかる. 一方,  $272 \text{ kJ/cm}^2$  においては直線の左側に位置しており, 側鎖および主鎖の分解によって生成された Si-OH 基の縮合が起こっていることを意味している. また,  $27 \text{ kJ/m}^2$  の場合よりも  $C_{1s}/Si_{2p}=2$ ,  $O_{1s}/Si_{2p}=1$  および  $C_{1s}/Si_{2p}=1$ ,  $O_{1s}/Si_{2p}=3$  を結ぶ直線から離れており, 縮合量が多く, 少なくとも  $8.6 \text{ nm}$  以上の深さまで縮合の範囲が及んでいることを意味している. この理由は放電エネルギーが大きく, 主鎖の分解が表面のいたるところで発生しているため, 縮合の頻度も高くなることで説明される. また,  $15^\circ$ (最表面 $\sim 2.3 \text{ nm}$ )では時間経過とともに左上へと移行していることがわかる. この理由としては非極性成分の出現が考えられるが, 非極性成分の存在を確認するためにヘキサンならびにエタノールで抽出を行い, ARXPS の測定を行った. その結果を Fig. 4-27 に抽出後の  $C_{1s}/Si_{2p}$  vs  $O_{1s}/Si_{2p}$  プロットを示す. 未抽出, エタノール, ヘキサン抽出の順に右下にプロット

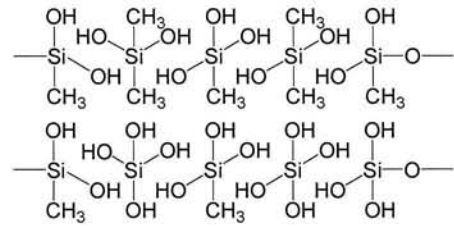
が移動しており、ヘキサン抽出においてはコロナ放電処理直後とおおよそ同じ位置になることがわかる。非極性溶媒において抽出効果が高いということは非極性低分子成分の存在を意味しており、時間経過とともに非極性低分子成分が最表面へと出現することを示している。ヘキサン抽出後の  $C_{1s}/Si_{2p} = 0.6$ ,  $O_{1s}/Si_{2p} = 2.1$  となっており, Fig. 4-28 に示す構造を呈すると考えられる。Fig. 4-29 に  $27 \text{ kJ/cm}^2$  の場合の抽出後の  $C_{1s}/Si_{2p}$  vs  $O_{1s}/Si_{2p}$  プロットを示す。  $272 \text{ kJ/m}^2$  で見られたような抽出の効果は低く、非極性低分子成分の最表面への出現する絶対量は少ないといえる。放電エネルギーが高いほど、最表面への非極性低分子成分の出現する絶対量が多いということは表面層で主鎖の分解が起こっていることを意味している。ヘキサン抽出後の  $C_{1s}/Si_{2p} = 1.6$ ,  $O_{1s}/Si_{2p} = 1.5$  となっており, Fig. 4-30 に示すような構造を呈すると考えられる。



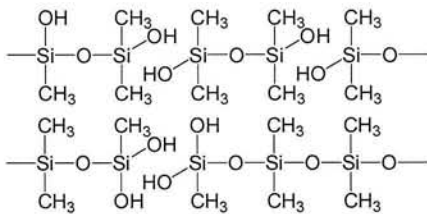
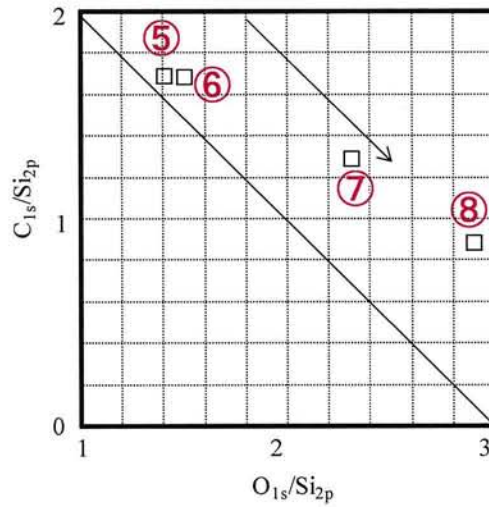




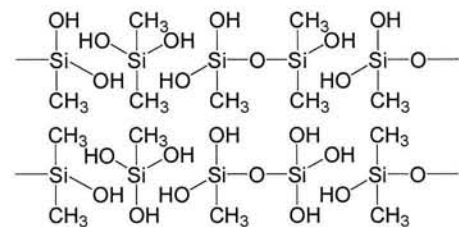
- ⑤ Decomposition of main and side chains  
 $C_{1s}/Si_{2p}=1.7, O_{1s}/Si_{2p}=1.4$



- ⑦ Decomposition of main and side chains  
 $C_{1s}/Si_{2p}=0.9, O_{1s}/Si_{2p}=2.9$

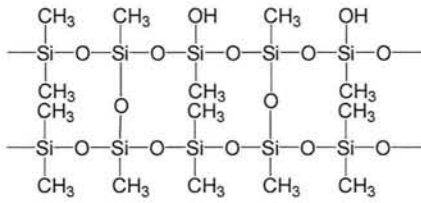


- ⑥ Decomposition of main and side chains  
 $C_{1s}/Si_{2p}=1.7, O_{1s}/Si_{2p}=1.5$

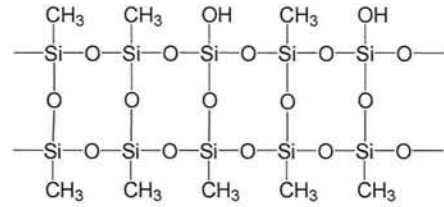


- ⑧ Decomposition of main and side chains  
 $C_{1s}/Si_{2p}=1.3, O_{1s}/Si_{2p}=2.3$

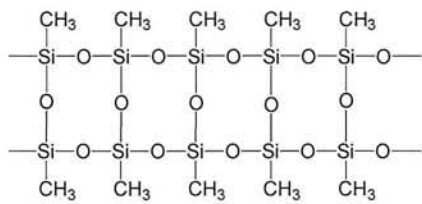
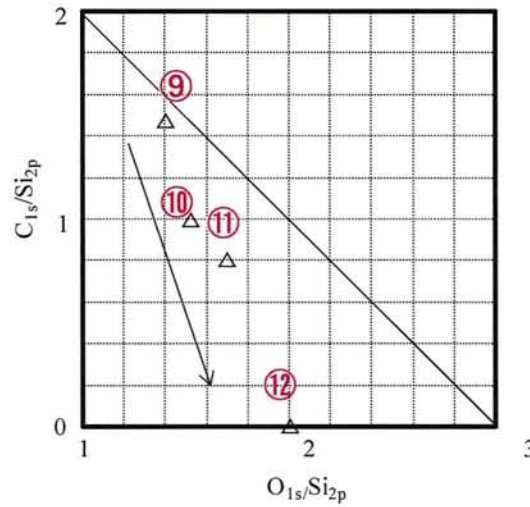
Fig. 4-22  $O_{1s}/Si_{2p}$  vs  $C_{1s}/Si_{2p}$  plots in the case of decomposition of main and side chains on the silicone rubber surface.



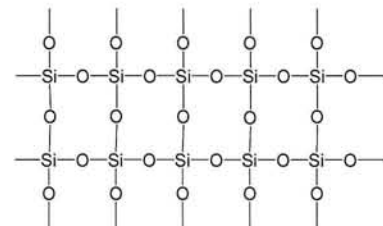
⑨ Condensation of silanol groups  
 $C_{1s}/Si_{2p}=1.5, O_{1s}/Si_{2p}=1.4$



⑪ Condensation of silanol groups  
 $C_{1s}/Si_{2p}=0.8, O_{1s}/Si_{2p}=1.7$

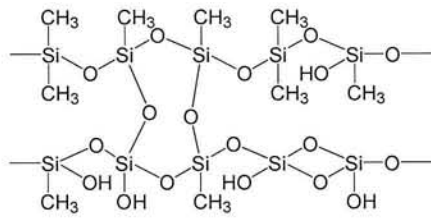


⑩ Condensation of silanol groups  
 $C_{1s}/Si_{2p}=1.0, O_{1s}/Si_{2p}=1.5$

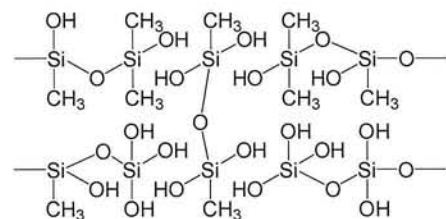


⑫ Condensation of silanol groups  
 $C_{1s}/Si_{2p}=0, O_{1s}/Si_{2p}=2.0$

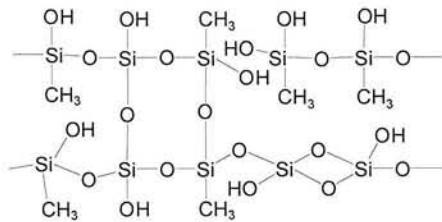
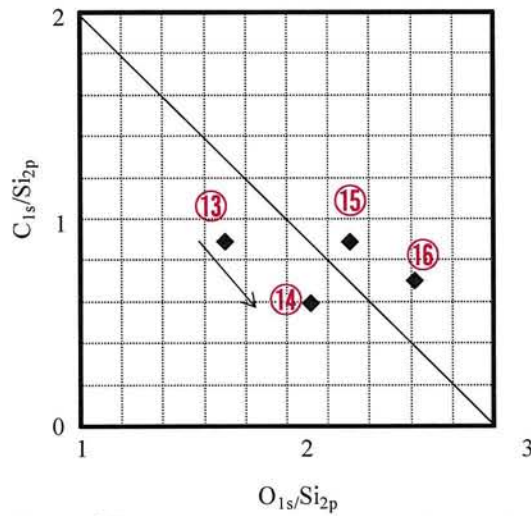
Fig. 4-23  $O_{1s}/Si_{2p}$  vs  $C_{1s}/Si_{2p}$  ratio plots in the case of condensation of silanol groups on the silicone rubber surface.



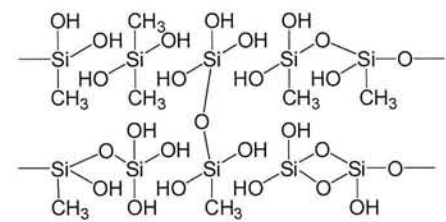
⑬Decomposition of main chains and condensation of silanol groups  
 $C_{1s}/Si_{2p}=0.9, O_{1s}/Si_{2p}=1.7$



⑮Decomposition of main chains and condensation of silanol groups  
 $C_{1s}/Si_{2p}=0.9, O_{1s}/Si_{2p}=2.3$



⑭Decomposition of main chains and condensation of silanol groups  
 $C_{1s}/Si_{2p}=0.6, O_{1s}/Si_{2p}=2.1$



⑯Decomposition of main chains and condensation of silanol groups  
 $C_{1s}/Si_{2p}=0.7, O_{1s}/Si_{2p}=2.6$

Fig.4-24  $O_{1s}/Si_{2p}$  vs  $C/Si$  ratio plots in the case of decomposition of main chains and condensation of silanol groups on the silicone rubber surface

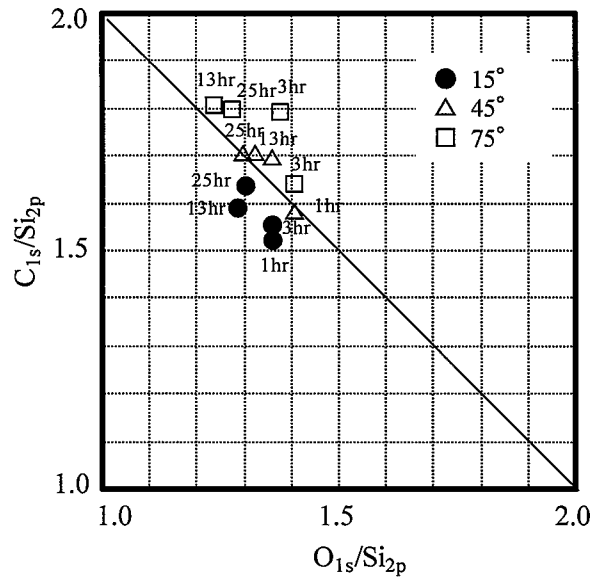


Fig. 4-25 O<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> vs C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> plots estimated by atomic concentration of XPS analysis.  
TOA: 15° (●), 45° (△), 75° (□)  
Corona discharge energy: 27 kJ/m<sup>2</sup>

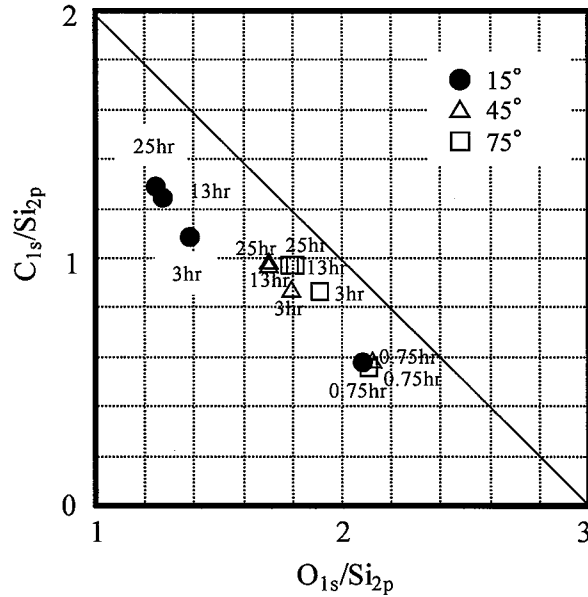


Fig. 4-26 O<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> vs C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> plots estimated by atomic concentration of XPS analysis.  
TOA: 15° (●), 45° (△), 75° (□)  
Corona discharge energy: 272 kJ/m<sup>2</sup>

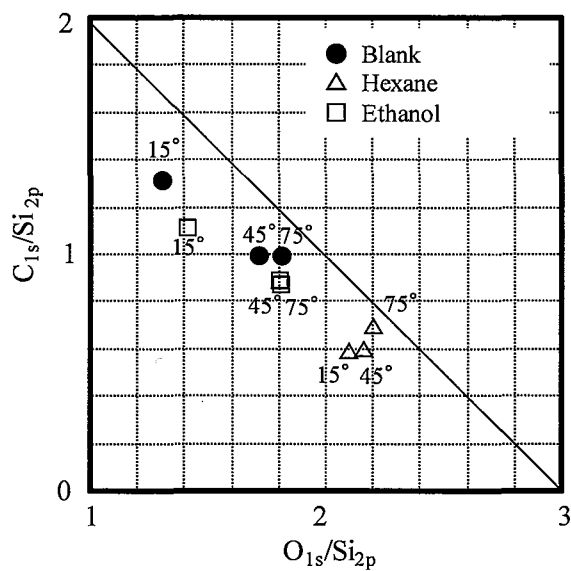


Fig. 4-27  $O_{1s}/Si_{2p}$  vs  $C_{1s}/Si_{2p}$  ratio plots estimated by atomic concentration of XPS analysis after hexane or ethanol extraction.  
 Extraction: Blank(●), Hexane(▲), Ethanol(□)  
 Extraction time: 24hr  
 Corona discharge energy: 272kJ/m<sup>2</sup>

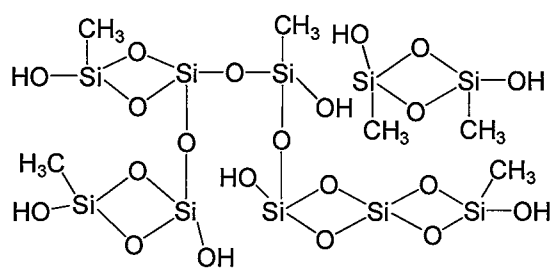


Fig. 4-28 Silicone rubber model in the case of corona discharge energy 272 kJ/m<sup>2</sup>.

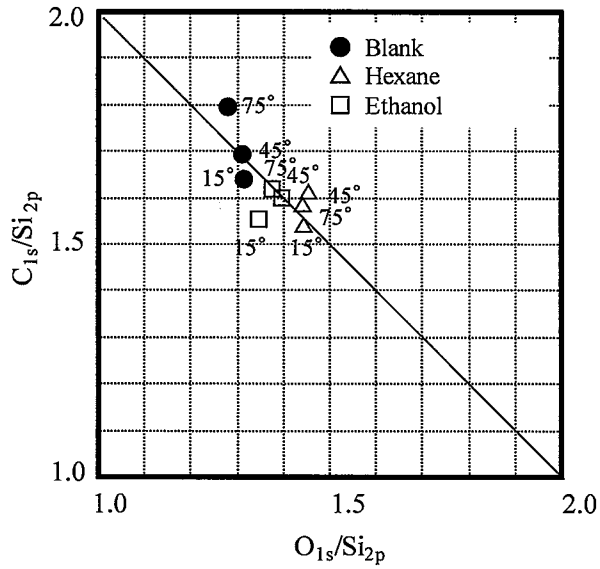


Fig. 4-29  $O_{1s}/Si_{2p}$  vs  $C_{1s}/Si_{2p}$  ratio plots estimated by atomic concentration of XPS analysis after hexane or ethanol extraction.  
 Extraction: Blank(●), Hexane(△), Ethanol(□)  
 Extraction time: 24hr  
 Corona discharge energy: 27kJ/m<sup>2</sup>

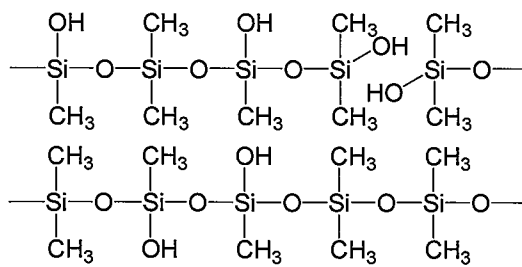


Fig. 4-30 Silicone rubber model in the case of corona discharge energy 27 kJ/m<sup>2</sup>.

## (3) AFM による表面のモルホルジーの観察

コロナ放電エネルギーごとの AFM 像ならびに Phase 像を Fig. 4-31 に示す。Phase 像とは入力信号に対する出力信号の位相差  $\delta$  をイメージングしたものであり、位相差が大きいコントラストとしては明るく、小さいほど暗く表示される。この位相差モードは粘性もしくは弾性がおおきいものほど出力信号の位相差  $\delta$  が遅れるため、材料の粘弾性に関する知見を得るのに用いられている。架橋シリコーンゴムの Blank においては表面粗さ(Ra)が 4.2 nm であり、比較的凹凸を有した表面形状となっている。Phase 像から黒い斑点が点在していることがわかった。これは架橋シリコーンゴムよりも硬い Phase が存在するためであり、シリコーンゴムに配合されているシリカであるといえる。コロナ放電エネルギーの上昇とともに Ra は小さくなり、表面が平滑になっていることが AFM 像からわかる。すなわち、元々存在していた低分子成分が除去されたためと考えられる。コロナ放電エネルギーが  $130 \text{ kJ/cm}^2$  では大きなひび割れが発生しており、 $272 \text{ kJ/m}^2$  の放電エネルギーではひび割れの数が多いことがわかる。この放電エネルギーでは Ra は 6.5 nm となっており、Blank よりも大きくなる。ジエン系ゴムでは耐オゾン試験を行うと、筋状のひび割れが確認される。これは硬化劣化の特徴であり、架橋密度が高いことで応力が集中しやすくなるためである。架橋シリコーンゴムにおけるひび割れは Si-OH 基の生成量が多くなったことで、隣接した Si-OH 基同士の縮合反応が起こりやすくなるため、表面の架橋密度が高くなったと解釈できる。Stephane ら<sup>42,43</sup>はプラズマ処理をした PDMS 同士を張り合わせて、透過型電子顕微鏡(TEM)にて分析したところ表面層にシリカライクな硬い層が形成され、放電の出力の上昇とともに、そのシリカ層の厚みが大きくなりひび割れが発生することを示している。PDMS からシリカ層が形成されたのは、ジメチルシロキサン骨格の主鎖ならびに側鎖の分解により OH 基が生成され、Si-OH 基同士の脱水反応が発生して  $\text{SiO}_2$  となったと考えるのが妥当である。Fig. 4-32 の AFM 像の左半分は  $272 \text{ kJ/m}^2$  の条件でコロナ放電してお


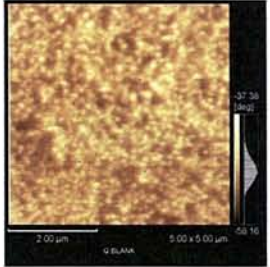
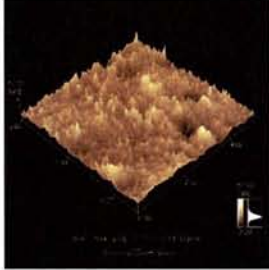
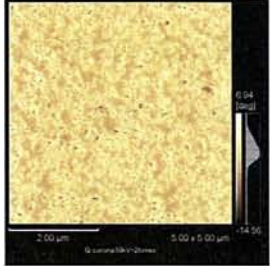
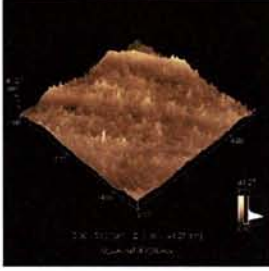
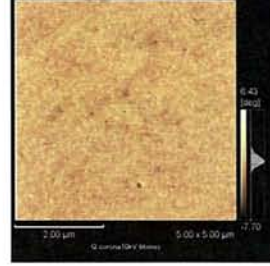
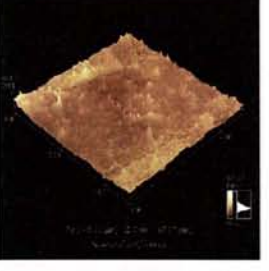
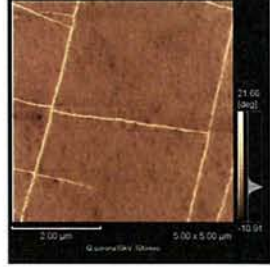

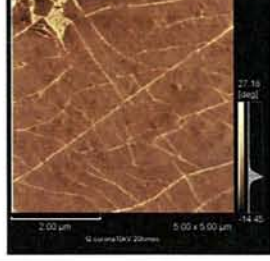
Corona, kJ/cm <sup>2</sup>	3D AFM image	Phase image
0		
27		
81		
136		
272		

Fig. 4-31 AFM images of silicone rubber surface after corona discharge.  
Area size:  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$



り、右半分は未処理のシリコーンゴムを同一面内で測定したものである。これは架橋シリコーンゴム表面の一部を PET フィルムでマスキングし、放電部と未放電部の境界線を探して測定を行っている。AFM 像においてはコロナ処理側(左側)にひび割れが見えるが、未処理との境界は明瞭でない。一方で、Phase 像をみるとコロナ放電未処理に比べて、コロナ処理面のコントラストは暗いことがわかる。これはコロナ処理面の位相差 $\delta$ が小さい、すなわち硬いということを意味している。Phase 像の右側にあるスケールを見てもピークは 2 本存在し、左右の面で表面の硬さが異なることを意味している。なお、ひび割れの部分のコントラストが明るいのは凹の部分に AFM の探針が入り込んだため位相差が発生したと解釈できる。コロナ処理面に見られるひび割れのまわりには黒い斑点が密集しており、Blank と比較してその数が圧倒的に多い。すなわち、この黒い斑点はコロナ放電によって形成されたシリカライクな硬い凝集体であり、この形成により、応力集中が発生することでその周りからひび割れが発生したものと解釈できる。

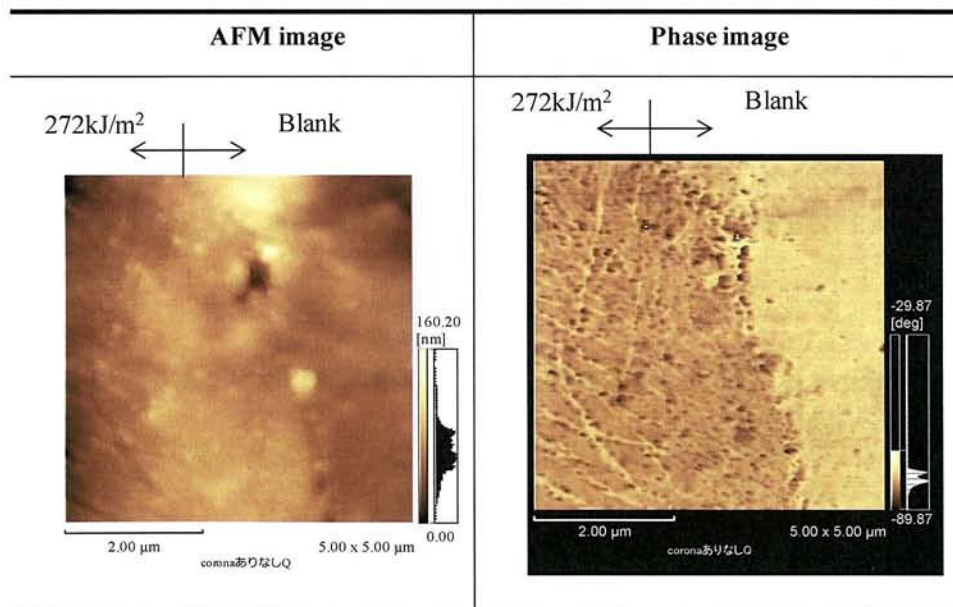


Fig. 4-32 AFM images of silicone rubber surface after corona discharge.  
Area size:  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

## (4) まとめ

ARXPS 分析および AFM による粘弾性測定からコロナ放電処理後の架橋シリコーンゴム表面の構造について考察してきた。低エネルギー(27 kJ/m<sup>2</sup>)については、Fig.4-33 に示すように、Si-OH 基の生成および主鎖の分解が起こり、最表面にわずかながら非極性低分子シリコーン成分が出現する。ヘキサン抽出により、C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> vs O<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> プロットは 1.6 および 1.5 となっており、ケイ素 1 個に対して、側鎖の分解による Si-OH 基の生成量が 0.2 個、主鎖の分解が 0.05 個程度となる。一方、高エネルギー(272 kJ/m<sup>2</sup>)においてはいたるところで主鎖の分解が起こり、Si-OH 基同士の縮合反応が起こる。その結果、最表面にはシリカ層が形成される。また、時間経過とともに最表面に非極性低分子シリコーン成分が出現する。このとき、非極性低分子シリコーン量は 27 kJ/m<sup>2</sup> の場合よりはるかに多いと考えられる。ヘキサン抽出後の C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> vs O<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> プロットは 0.6 および 2.1 となっており、側鎖および側鎖の分解による Si-OH 基の生成量が 0.8 個、縮合量は 0.7 個程度となる。このように、放電エネルギーが高いほど、縮合量および非極性低分子成分の出現量が多いことが明らかとなった。

## 4-3-4 Si-OH 基の定量結果に関する解釈

放電エネルギー 27kJ/m<sup>2</sup> の時がもっとも Si-OH 量が多く、Si<sub>OH</sub>/Si<sub>all</sub>=0.3 であった。放電エネルギーが高くなるほど、酸素の導入量は多くなるが、定量で得られた結果では 272 kJ/cm<sup>2</sup> では Si<sub>OH</sub>/Si<sub>all</sub>=0.13 であった。27 kJ/cm<sup>2</sup> においては、主鎖の分解が起こっているものの、最表面での縮合や低分子成分のバルクへの拡散は 272 kJ/cm<sup>2</sup> ほど起こっていないといえる。これに対して、272 kJ/cm<sup>2</sup> については放電直後の Si-OH 基量が最も多いと考えられるが、一方で分解が表面のいたるところで発生しており、表面での縮合によるシリカライクな層の形成と分解によって生成された

極性低分子シリコーン成分のバルクへの拡散により、最表面に非極性低分子シリコーン $[-\text{Si}(-\text{CH}_3)_2-\text{O}]_m-$ が現れる。したがって、放電エネルギーが高いほど酸素の導入量は高いが、 $\text{Si-OH}$  基の量としては、 $27\text{kJ/m}^2$  に比べて少ないと考えられる。

#### 4-5 結言

本章では、架橋シリコーンゴムへのコロナ放電処理による表面の改質ならびに、架橋シリコーンゴム表面組成の経時変化を調べ、以下のことが明らかとなった。

- (1) コロナ放電処理により  $\text{Si-OH}$  基が生成されていることが、 $\text{Si-OH}$  基の修飾により明らかとなった。このとき、 $27\text{kJ/cm}^2$  が最も  $\text{Si-OH}$  基量が多く、 $\text{Si}_{\text{OH}}/\text{Si}_{\text{all}}=0.3$  であった。放電エネルギーが高くなるにつれて  $\text{Si-OH}$  基量は減少し、 $272\text{kJ/cm}^2$  では  $\text{Si}_{\text{OH}}/\text{Si}_{\text{all}}=0.1$  であった。
- (2) 放電エネルギーが小さい場合( $27\text{kJ/cm}^2$ )においては接触角に大きな変化はなく、初期  $99^\circ$  に対して  $24\text{hr}$  経過しても  $101^\circ$  であった。これに対して、放電エネルギーが大きい場合( $272\text{kJ/cm}^2$ )には初期は拡張濡れであるが、 $24\text{hr}$  後には  $98^\circ$  にまで上昇し、放電エネルギーによって接触角の復元性に違いがあることが明らかとなった。
- (3) この原因については以下のことが考えられる。コロナ放電エネルギーが高い場合には、主鎖の分解が至るところで起こり、空気との極性マッチングより極性低分子シリコーンの一部はバルクへの拡散し、非極性低分子シリコーン成分が表面に出現する。その他の極性低分子シリコーンは脱水反応を起こし、シリカライクな層を形成する。これらの現象が時間経過とともに徐々に起こり、表面がより極性の低い層へと移行すると考えられる。

- (4) 一方、低いエネルギーについては ARXPS の結果からも明らかなように、主鎖の分解は発生しているものの  $272 \text{ kJ/cm}^2$  ほどではなく、極性低分子シリコーン成分のバルクへの拡散は少ないといえる。経時変化による接触角の変化が見られないのはそのためである。
- (5) ARXPS から得られた  $\text{O}_{1s}/\text{Si}_{2p}$  に対する  $\text{C}_{1s}/\text{Si}_{2p}$  プロットより表面の分解、縮合についてコロナ放電エネルギーの観点から明らかにした。このことは新たな知見であり、放電エネルギーによる表面の分解、縮合の影響については、接着にも大きな影響をもたらすと考えられる。そこで、次章ではコロナ放電による架橋シリコーンゴム同士の接着の検討を行う。

引用文献

- 1) 日本ゴム協会編: “ゴム工業便覧, 第4版, ゴム弾性”, 日本ゴム協会 (1994)
- 2) 伊藤邦雄: “シリコンゴムハンドブック”, 日刊工業 (1990)
- 3) 小野義昭: “シリコン”, 化学工業日報社 (2003)
- 4) 谷村正光: “シリコン材料ハンドブック”, 東レダウコーニング(株) (1993)
- 5) Hollahan JR, Carlson GL.; *J Appl Polym Sci*, **14**, 2499 (1970)
- 6) S. H. Kim, E. A. Cherney and R. Hackam: *IEEE Trans. Electrical Insulation*, **27**, 3 (1992)
- 7) M.Morra, E. Occiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey, D. Johnson: *J. Colloid and Interface Sci.*, **137**, 1 (1990)
- 8) Bok-Hee Youn, Chung-Ryul Park, Nam-Ryul Kim, Yu-Jin Seo, and Chang-Su Huh: *Trans. Electrical and Electronic Mater*, **3**, 4 (2002)
- 9) M. R. Alexander, R. D. Short, F.R. Jones, W. Michaeli, C. J. Blomfield: *J. Appl. Surf. Sci.* **137**, 179 (1999)
- 10) T. S. Phely-Bobin, R. J. Muisenser, A. Boulares, J. T. Koberstein: *Adv. Mater.*, **12**, 1257(2000)
- 11) M. Ouyang, C. Yuan, R.J. Muisener, A. Boulares, J. T. Koberstein: *Chem. Mater.* **12**, 1591 (2000)
- 12) V. N. Vasilets, K. Nakamura, Y. Uyama, S. Ogata, Y. Ikada: *Polymer* **39**, 2875 (1998)
- 13) C. L. Mirley, J. T. Koberstein: *Langmuir*, **11**, 1049 (1995)
- 14) Cleuson de Menezes Atayde and Ioshiaki Doi: *Phys. Status Solidi*, **2**, 189 (2010)
- 15) Jongsoo Kim, Manoj K. Chaudhury, and Michael J.Owen: *J. Colloid and Interface Sci.*, **226**, 231(2000)

- 16) Jongsoo Kim, Manoj K. Chaudhury, and Michael J.Owen: *J. Colloid and Interface Sci.*, **293**, 364 (2006)
- 17) Bhattacharya S, Datta A, Berg JM, Gangopadhyay S.: *J. MEMS*, **14**, 5907 (2005)
- 18) J. Fritz, M. Owen: *J Adhesion*, **54**, 33(1995)
- 19) Efimenko K, Wallace EW, Genzer J.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **254**, 306 (2002)
- 20) Murakami T, Kuroda S, Osawa Z.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **202**, 37(1998)
- 21) Mark E, Michael J, and Bruce G.: *J.Micromech. Microen.*, **18**, 067001 (2008)
- 22) Shantanu B, Arindom D, Jordan M. B, and Shubhra G: *J. Microelectrochemical Systems*, **14**, 3 (2005)
- 23) KC Tang, E Liao, WL, Ong, JDS, Wong, A Agarwal, R Nagarajan and L Yobas: *J. Physics*, **34**, 155 (2006)
- 24) L. Tang and N. Y. Lee: *Lab Chip*, **10**, 1274 (2010)
- 25) K. Haji, Y. Zhu, M. Otubo, C. Honda: *Plasma Process. Polym.*, **4**, 1075 (2007)
- 26) K. Okazaki and T. Nozaki: *Pure and Applied Chem.*, **74**, 447 (2002)
- 27) Cristina S, Giovanni M and Bengt K: *Surf. Interface Anal.*, **40**, 649 (2008)
- 28) 高橋 直子, 森 広行, 本木康司, 大森 俊英, 村瀬 篤: 表面化学, **26**, 8 (2005)
- 29) S. Aerts, A. Vanhulsel, A. Buekenhoudt, H. Weyten, S. Kuypers, H. Chen, M. Bryjak, L. E. M.Gevers, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs: *J. Membr. Sci.*, **275**, 212 (2006)
- 30) R. L. Williams, D. J. Wilson, N. P. Rhodes: *Biomaterials*, **25**, 4659 (2004) (2004)

- 31) H. Hillborg, U. W. Gedde: *IEEE trans. Dielectr. Insul.* **59**, 703 (1999)
- 32) A. Toth, I. Bertoti, M. Blazio: *Appl. Polym. Sci.* **52**, 1293 (1994)
- 33) T.A. Dang: *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1406 (1991)
- 34) 永田宏二: “接着剤と接着技術”,シーエムシー出版 (2007)
- 35) Hillborg H, Gedde UW: *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, **6**, 703 (1999)
- 36) Dhanajay B, Jean YR, Chantal KM: *European Polymer Journal*, **44**, 2130 (2008)
- 37) C. Satriano, E. Conte, and G. Marletta: *Langmuir*, **17**,2243(2001)
- 38) Nathalie G, Rino M ,Tinneke J, and Edmund P: *Plasma Process. Polym.*, **6**, 406 (2009)
- 39) K. Mori, S. Kandda, H. Hirahara, Y. Oishi: *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 97 (1995)
- 40) K. Mori, S. Kandda, K. Kanae, H. Hirahara, Y. Oishi, A. Iwabuchi: *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 797 (1994)
- 41) Bernhard S, Thomas L, Rudiger K, Alexander W: *Macromolecules*, **37**, 5936
- 42) Stephane B., Pascale L., Thomas P., Cristtiane N., Benjamin P., Patrick B., Sami Y.: *Langmuir*, **26**, 3372 (2009)
- 43) Henrik H., Nikodem T., Attila O., Holger S., AndJulius V.: *Langmuir*, **20**, 785 (2004)

## 第5章 架橋シリコーンゴム同士の非流動体接着

### 5-1 緒言

シリコーンゴムは既存のエントロピー弾性体の中で最も低いガラス転移温度を有し、最もエントロピー弾性に富む非流動体である。さらに、高度の耐熱性、耐寒性、耐候性、耐紫外線性、電気絶縁性、ガス透過性などの一般特性に優れる上、硫黄のような汚染性の架橋剤、アミン系の老化防止剤のような汚染性の添加剤やカーボンのような汚染性の補強剤などを使用<sup>1-3)</sup>しないため、家電部品、自動車部品、医療関連機器、食品関連部品など幅広く使用されていることから、架橋シリコーンゴムは非常に興味深い非流動性エントロピー弾性体である。しかし、従来から架橋シリコーンゴムは表面自由エネルギー<sup>4,5)</sup>が低く、濡れに原点を置く接着剤接着<sup>1, 2,3)</sup>は全く不可能であった。第4章で記述したように、コロナ放電処理した架橋シリコーンゴムはジメチルシロキサン骨格におけるSi-CH<sub>3</sub>結合がコロナ放電により分解してSi-OH基に置き換わる<sup>6,7)</sup>ため、コロナ放電処理した架橋シリコーンゴム同士を接触させることにより、OH基同士の縮合反応を起こさせて接着させる可能性が生まれる。しかしながら、架橋シリコーンゴムはコロナ放電処理やプラズマ処理を行うと、その-[Si(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O]-成分が-[Si(-CH<sub>3</sub>)(-OH)-O]-成分や-[O-Si(-OH)<sub>2</sub>-O]-成分に変化<sup>6,7)</sup>し、接触角が低下するが、コロナ放電処理後空気中に放置すると疎水性が復元し、接着性<sup>8)</sup>を失う可能性も指摘された。表面改質処理により疎水性が復元するという報告<sup>9-15)</sup>や架橋シリコーンゴム同士<sup>16)</sup>やシリコン<sup>17,18)</sup>の接着に関する報告はなされているが、経時変化による接着性および接着物の耐久性という観点から、表面改質処理がもたらす接着の影響について研究された例はない。

そこで本章では、架橋シリコーンゴムの接着技術の開発を目的に、接着性に及ぼすコロナ放電エネルギーの影響、異なるコロナ放電エネルギーにおける接着性に及



ばす室温接着での接着までの経過時間の影響、異なる熱処理温度における接着性に及ぼす耐溶剤性の影響および接着物の耐溶剤に及ぼす性接着条件の影響などについて検討した。

## 5-2 実験および試料

### 5-2-1 材料および試薬

架橋シリコーンゴムはタイガースポリマー製 SR-50(架橋: パーオキサイド架橋, 比重: 1.16, 硬さ: A51, 引張強度: 8.8 MPa, 切断時伸び: 440%, 引裂強さ: 20 N/mm)を30×60×1mmに切りだして使用した。

### 5-2-2 実験

#### (1) 架橋シリコーンゴムのコロナ処理

架橋シリコーンゴムへのコロナ処理はコロナ放電処理装置(信光電気計装機製コロナマスターPS-1M)を用い、処理条件は電極間距離 2.5 mm, 走査速度 25 mm/s, 放電環境 25°C, 40 RH%以下の処理条件で行った。放電電圧ならびに放電電力の決定は高圧プローブを用いて測定した。

#### (2) 接着工程

##### ①室温での接着評価

コロナ放電処理後の2枚の架橋シリコーンゴムシートを張り合わせた後、市販の真空パック装置に入れて、真空パックすることにより、両者の接触面の空気を除き接触させた。これを25°Cに放置し、時間ごとにはく離試験を行うことで接着性を評価した。

②コロナ放電処理後張り合わせまでの経過時間と接着性

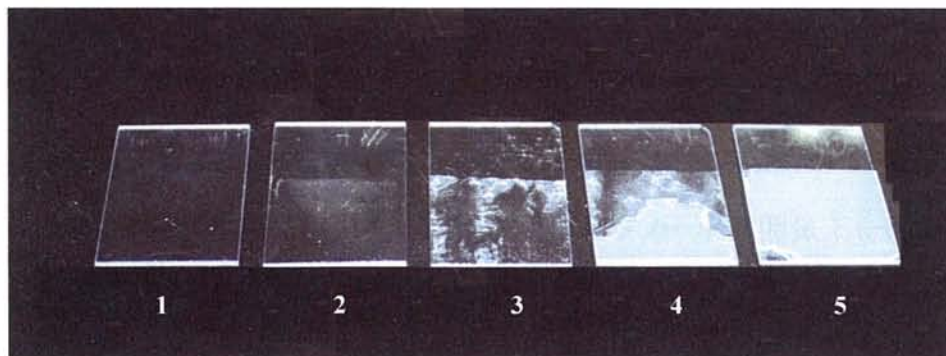
コロナ放電処理を施したシリコーンゴムをゴミや埃が付着しないようにサンプルケースに入れて、20℃で 40 RH%以下の湿度環境下で保管した。時間ごとにサンプルケースから架橋シリコーンゴムシートを取り出し、2枚の架橋シリコーンゴムシートを張り合わせた後、市販の真空パック装置に入れて真空パックを行い、完全な接触状態とした。その後、パッキングした接着物を 40℃～180℃の恒温室内に 10 min 間保持し接着を行った。接着性の評価ははく離試験により行った。

③耐溶剤試験

接着したサンプルをヘキサン、トルエン、アセトン、エタノール、メタノール、蒸留水の各溶剤に 30 min 浸漬させ、接着評価を行った。その際、はく離が見られない試料は 24 hr 浸漬させ、接着評価を行った。接着評価は Table 5-1 に示すように、はく離面の外観観察から 5 段階にわけて行った。No.1 は全く皮膜の付着がない状態(はく

Table 5-1 Adhesion evaluation

Evaluation	Observation for surfaces after peeling test
1	Interface failure
2	Adhered with very thin rubber film
3	Adhered with very thick rubber film
4	Adhered with very thick rubber film and Rubber breaking
5	Rubber breaking



離強度: 0 kN/m)である. No.2 は皮膜の付着が干渉島として観察される状態である (AFMによる表面観察により, 50~200 nm程度の小片が見られる). No.3はNo.2より厚い皮膜が付着している状態であり, No.4は厚い皮膜が付着している領域とゴム破断領域の混合状態である. No.5は界面において架橋シリコーンゴムが破壊する状態である. このように, 接着破壊の状態をはく離強度でなく, はく離状態で表現したのは溶剤の違いを表現するためである. エタノール浸漬中ではく離試験については引っ張り試験機の構成上難しいため, 接着物をエタノールから引き揚げてすぐに治具に取り付け, さらに接着界面がエタノールで覆われているようにスポイトでエタノールを滴下しながら測定した. 耐水試験については接着物を蒸留水の中に入れ, 95°Cで7日間試験後評価した.

### 5-2-3 測定および分析

はく離試験後の架橋シリコーンゴムの表面形状の観察には原子間力顕微鏡 (AFM, Digital instruments(株)製 Nanoscope III)を用い, 走査速度 1.0 kHz, 走査面積  $100 \times 100 \mu\text{m}$  の条件で行った. シリコーンゴム表面組成の分析には, X線光電子分光装置 (XPS, ULVAC PHI(株)製 PERKIN ELMER PHI 5600 ESCA SYSTEM)を使用し, X線  $\text{AlK}\alpha$ , 光電子放出角度  $45^\circ$ , 帯電補正基準  $\text{C}_{1s} = 284.6 \text{ eV}$ , 分析面積  $1000 \times 1000 \mu\text{m}$ , 真空度  $3.0 \times 10^{-8} \text{ torr}$  の条件で測定した. 接着物のはく離強度の測定については接着試料に 1 cm 幅の切れ目を入れて, (株)島津製作所製オートグラフ S-100 を用いて,  $180^\circ$ はく離試験法 (JIS K6854-4, 1994 改定)により垂直方向に 100 mm/min の速度で測定を行った. また, エタノール浸漬後のはく離強度の測定の際には, スポイトにより接着界面にエタノールを滴下し, エタノール雰囲気下を保持した.

## 5-3 結果および考察

## 5-3-1 コロナ放電エネルギーの影響

コロナ放電エネルギーと接着強度の関係を Fig.5-1 に示す。接着強度は放電エネルギーによらず一定で、いずれの試料もゴム破断に至った。この結果は接着に必要な表面官能基 $[-\text{Si}(-\text{CH}_3)(-\text{OH})-\text{O}-]$ 成分や $[-\text{O}-\text{Si}(-\text{OH})_2-\text{O}-]$ 成分の濃度が低いコロナ放電エネルギーにおいても十分に生成することを意味する。架橋シリコンゴムはコロナ放電処理においてOH基化しやすい材料であることがわかる。XPSの分析結果においては、コロナ放電エネルギーとともに酸素の導入量が増加しているが、初期の接着強度において、放電エネルギーの依存性は低いことが明らかになった。

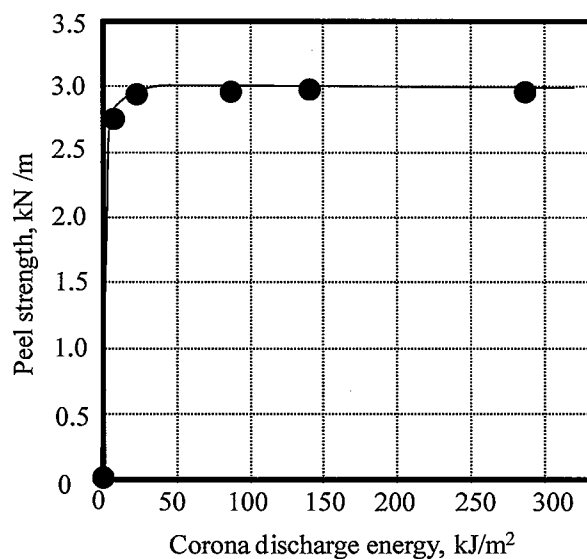


Fig.5-1 Relation with corona discharge energy and peel strength. Adhesion conditions: 120°C, 10 min, vacuum pack

## 5-3-2 コロナ放電エネルギーが及ぼす室温接着での接着までの経過時間の影響

架橋シリコンゴムへのコロナ放電条件として、放電エネルギー27, 136, 272 kJ/m<sup>2</sup>における室温での架橋シリコンゴム同士の接着性を検討した。Fig.5-2 からわ

かるように、コロナ放電処理エネルギーが大きいほど室温下で接着するまでの時間が早く、室温下でも 10 min でゴム破断強度に至った。一方、放電エネルギーが 27 kJ/m<sup>2</sup> の場合は 60 min までは界面ではく離するが、徐々にく離強度が大きくなり、3 hr でゴム破断強度に至った。この結果は XPS の分析結果と符合する。接着は架橋シリコンゴム接触界面における Si-OH 基の縮合反応によって生成する化学結合(シロキサン結合)の生成によって発揮される。Si-OH 基同士が容易に衝突できる範囲内にあるときには、すぐシロキサン結合が生成して接着することになるが、Si-OH 基同士が離れている場合には両者が拡散して容易に衝突できる範囲内に到達してからシロキサン結合が生成することになる。したがって、放電エネルギーが大きい(272 kJ/m<sup>2</sup>)ほど、放電直後の Si-OH 基の表面濃度が高いため、コロナ放電直後に架橋シリコンゴム同士を張り合わせると、室温での接着時間が短くなると考えられる。一方、Si-OH

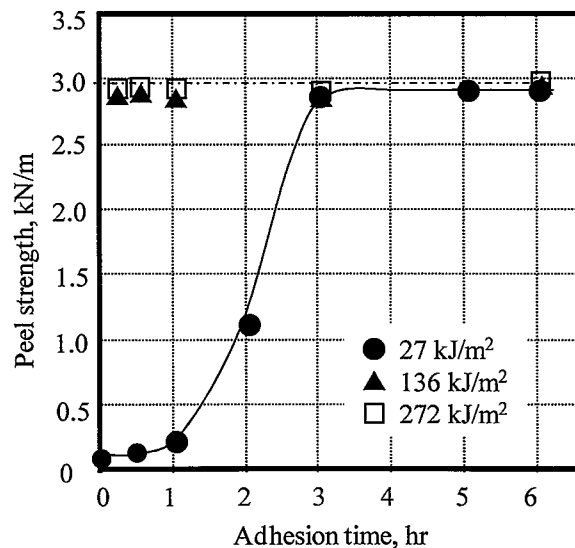


Fig. 5-2 Relation with corona discharge energy and peel strength in the case of the adhesion at the room temperature.  
Corona discharge energy: 27 kJ/cm<sup>2</sup> (●), 136 kJ/m<sup>2</sup> (▲), 272 kJ/m<sup>2</sup> (□)

基の生成と同時に、主鎖の分解もいたるところで起こっており、低分子成分の拡散が起こる。架橋シリコーンゴム同士接着物の場合、両方の表面エネルギーは同じであるため、架橋シリコーンゴムの内部のみならず、もう一方の架橋シリコーンゴムへも拡散できることになり分散される。低分子成分の拡散の過程で近くに別の低分子成分や Si-OH 基が存在すれば、脱水反応による化学結合で結ばれる。放電エネルギーが小さい場合(27 kJ/cm<sup>2</sup>)には主鎖の分解が起こっているものの、その分解量は 272 kJ/cm<sup>2</sup> に比べれば少なく、拡散速度が小さいため、接着するまでに時間を要するものと考えられる。

### 5-3-3 コロナ放電処理後から接着処理を行うまでの経過時間と接着性

室温接着において、コロナ放電エネルギーにより接着に至るまでの時間差が生じるとことはコロナ処理後から室温で放置した場合の経過時間における接着性にも時間差がみられることが予想される。そこで、コロナ放電エネルギーを 27, 136, 272 kJ/m<sup>2</sup> として、コロナ放電処理から接着処理を行うまでの経過時間とはく離強度の関係を調べた。その結果を Fig. 5-3, Fig. 5-4 および Fig. 5-5 に示した。放電エネルギーが 27 kJ/m<sup>2</sup> (Fig. 5-3) の場合、接着温度と経過時間の間に相関関係があり、経過時間が長くなるほどゴム破断に至る接着温度も高くなることが明らかとなった。第4章の Fig. 4-25 における C<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> と O<sub>1s</sub>/Si<sub>2p</sub> プロットによれば、最表面から 2.3 nm においてはわずかながら縮合しており、2.3 から 8.6 nm においては主鎖の分解領域下にある。これは 272 kJ/cm<sup>2</sup> の場合よりも分解の割合が高いのではなく、逆に主鎖の分解数が少なく、再結合する確率が低いからである。分解されたシロキサンユニットの分子量は大きいと予想され、そのユニットの内部への拡散は 272 kJ/m<sup>2</sup> の場合と比較すると抑制されている。拡散は抑制されてはいるものの、経過時間とともにゴム破断する加熱温度が上昇するのは室温での経過時間とともに内部への拡散が徐々に起こっている

ためである。一方, Fig. 5-4 および Fig. 5-5 においては経過時間が 60 min を過ぎるとはく離強度は大幅に低下した。これは第 4 章の分析結果より説明できる。すなわち, コロナ放電エネルギーが高い場合には主鎖の分解による再結合と空気とのマッチングによる非極性低分子シリコンが表面へ出現し, 最表面の Si-OH 基濃度はコロナ放電時に比べて大幅に減少している。また, Si-OH 基同士の再結合による最表面の硬化が接着力の低下を招く。以上のように, コロナ放電処理後から接着処理を行うまでの経過時間と接着性の関係は第 4 章における表面分析から求めた最表面分析値から解明することができた。

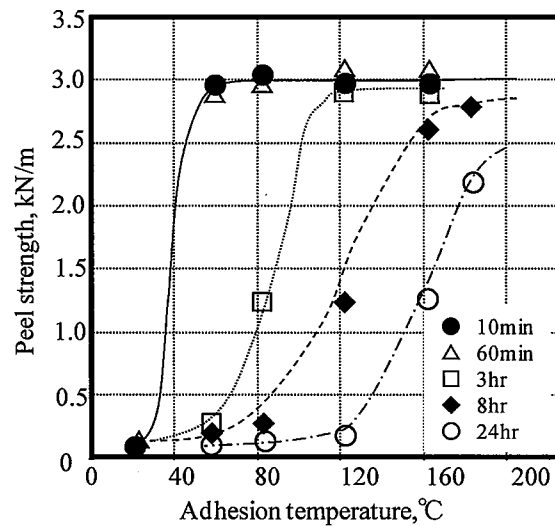


Fig. 5-3 Relation with adhesion temperature and peel strength.  
 Corona discharge energy: 27kJ/cm<sup>2</sup>  
 Storage time from sticking together to heating: 10min(●),  
 60min(△), 3hr(□), 8hr(◆) and 24hr(○).

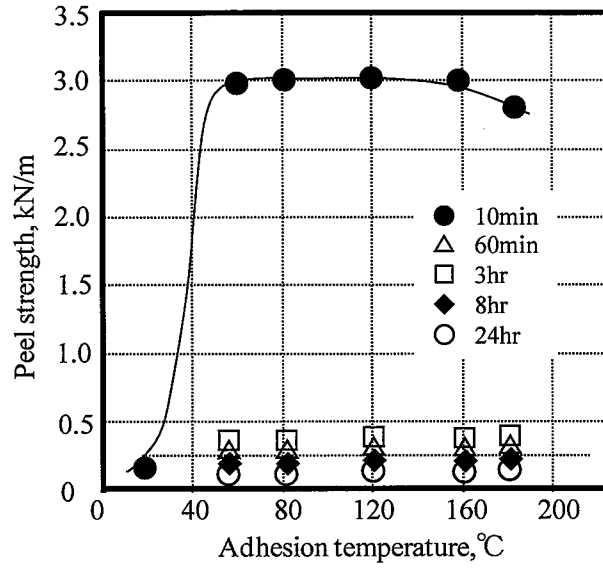


Fig. 5-4 Relation with adhesion temperature and peel strength.  
 Corona discharge energy: 136kJ/cm<sup>2</sup>  
 Storage time from sticking together to heating: 10min(●),  
 60min(△), 3hr(□), 8hr(◆) and 24hr(○).

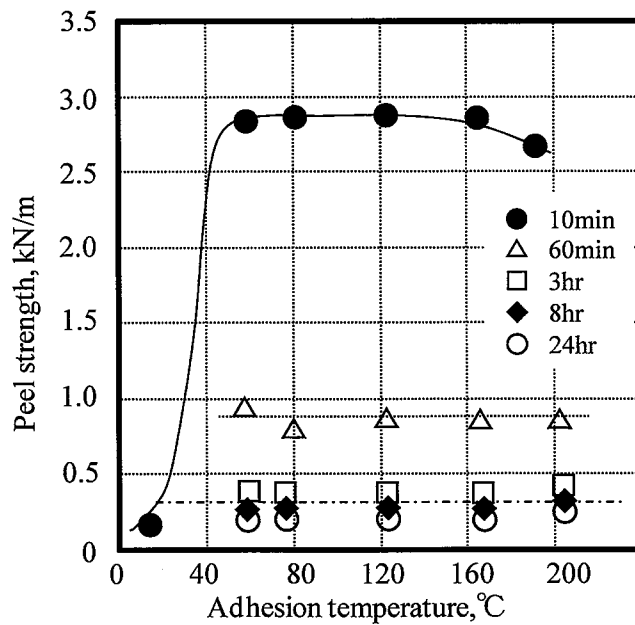


Fig. 5-5 Relation with adhesion temperature and peel strength  
 Corona: 272kJ/cm<sup>2</sup>  
 Storage time from sticking together to heating: 10min(●),  
 60min(△), 3hr(□), 8hr(◆) and 24hr(○).



## 5-3-4 抽出による接着性の効果

接着性が低下する原因として、(1)非極性低分子シリコーンの最表面への出現、(2) Si-OH 基同士の再結合による最表面の硬化が考えられる。そこで、非極性低分子シリコーンが接着に与える影響をみるために、コロナ放電処理後 24 hr 経過した架橋シリコーンゴムをヘキサンおよびエタノールで抽出(24 hr)を行った。Table 5-2 にその結果

Table 5-2 Peel strength of Silicone rubber adherends before and after Extraction

Corona, kJ/m <sup>2</sup>	Extraction		Peel strength, kN/m	Failure mode
	Solvent	Time, hr		
	-	-	<0.1	I.F
27	Hexane	24	<0.1	I.F
	Ethanol	24	<0.1	I.F
	-	-	<0.1	I.F
272	Hexane	24	<0.1	I.F
	Ethanol	24	<0.1	I.F

I.F; Interface Failure

を示す。溶剤および放電エネルギーによらず界面はく離であり、接着性に改善は見られなかった。ARXPS の分析結果から、ヘキサン抽出後は非極性低分子シリコーンが消失していることが明らかとなっているため、時間経過による非極性低分子シリコーンが接着に与える影響は低いと考えられる。したがって、時間経過による接着性の低下は(2) Si-OH 基同士の再結合による最表面の硬化であるといえる。硬化による接着性の低下には、接着時の接触面積の減少と分子鎖の運動性の低下の 2 つの要因が考えられる。前者については、シリカ層の形成によりゴム本来のエントロピー弾性が失わ

れるため、接着時の表面粗さの緩和がされにくく、接着面積は減少する。後者については、縮合により3次元化が進行すると分子鎖の運動性は抑制されるため、側鎖のCH<sub>3</sub>基およびOH基の反転に必要なエネルギーは上昇すると考えられる。空气中に放置した場合、エネルギーマッチングよりSi-CH<sub>3</sub>基が表面を向いているため、側鎖の反転に必要なエネルギーが上昇すると、ある体積当たりには占めるSi-OH基の数が接着に必要な数より多い場合でも、接着性は低下すると考えられる。

### 5-3-5 接着条件が及ぼす耐溶剤性の影響

前節で述べたように、接着過程での架橋シリコーンゴムの接着界面の挙動は非常に複雑である。-[Si(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O]-、-[Si(-CH<sub>3</sub>)(-OH)-O]-や-[O-Si(-OH)<sub>2</sub>-O]-成分などのシリコーン分子鎖および低分子鎖の拡散やこれらのOH基含有分子鎖間の縮合反応などが起こっている。このような変化は接着後も継続して進行し、接着物の信頼性や耐久性に影響を及ぼす可能性がある。このような理由から、接着条件が接着後の耐溶剤耐久性にどのような影響を示すかについて明らかにする必要がある。Table 5-3はコロナ放電エネルギー27 kJ/cm<sup>2</sup>での各接着条件における耐溶剤性試験結果を示す。初期接着はすべてゴム破断強度に達しているが、溶剤浸漬後は結果が大きく異なる。接着条件がNo.1の場合、アセトン、エタノール中で部分的にはく離し(評価4)、メタノール中でわずかな外力ではく離した(評価2)。接着条件を室温3 hrから室温24 hrに延ばすと(No.2)、これらの極性溶剤に浸漬してもはく離しなかった。接着時間が短いときに極性溶剤浸漬により界面ではく離することは化学結合と水素結合が共存しており、大部分が水素結合により接着していたと考えられる。24 hr経過後の極性溶媒浸漬によって剥離が観察されないのは接着力が時間経過とともにOH基間の水素結合から脱水縮合により生成したシロキサン化学結合へ変換したためと考えられる。一方、接着条件を120℃で10 minの一次接着とその後室温20 minの二次接着をする

と上記の溶剤以外に水でもはく離現象が観察された。これは ①界面での結合の大部

Table 5-3 Adhesion evaluation after immersion in the various solvents; corona discharge energy: 27kJ/cm<sup>2</sup>

No.	1		2		3		4		
Initial Adhesion conditions	25°C, 3hr		25°C, 24hr		120°C, 10min		120°C, 10min		
Secondary adhesion conditions	-		-		25°C, 10min		25°C, 24hr		
Results of Initial Adhesion	5		5		5		5		
	Solvents/ Immersion, hr		Solvents/ Immersion, hr		Solvents/ Immersion, hr		Solvents/ Immersion, hr		
	0.5	24	0.5	24	0.5	24	0.5	24	
Results of solvent resistance test	Hexane	5	5	5	5	5	5	5	
	Toluene	5	5	5	5	5	5	5	
	Acetone	4	2	5	5	2	-	2	-
	Ethanol	4	2	5	5	2	-	2	-
	Methanol	2	-	5	5	2	-	2	-
	Water	5	5	5	5	5	5	5	5

分が水素結合である, ②界面での結合が化学結合であると考えられるが, 界面より内部の層に極性に対して脆弱層が存在することが溶剤浸漬によるはく離が発生した理由と考えられる。そこで, 接着条件として 120°C で 10 min の一次接着とその後室温 24 hr の二次接着をおこなうと, 水以外の極性溶剤ではく離した。このときの接着条件

は高温加熱以外, No.2 と同じである. 一般に脱水縮合は加熱温度が高いほど反応しやすくなるため, 加熱により脱水反応が阻害されると考えるのは妥当ではない. シリコンゴムの未処理面と 120°C で 10 min の一次接着条件と室温で 24 hr 放置の二次接着条件 (Table 5-2, No.4) のエタノール浸漬した後, はく離面の AFM 像を Fig. 5-6 に示す. 両者と比較すると, その差は明瞭であり, 未処理においては成形時の金型面が転写されたと予想される筋状の跡があるのに対し, はく離後の表面は丸いくぼみがい

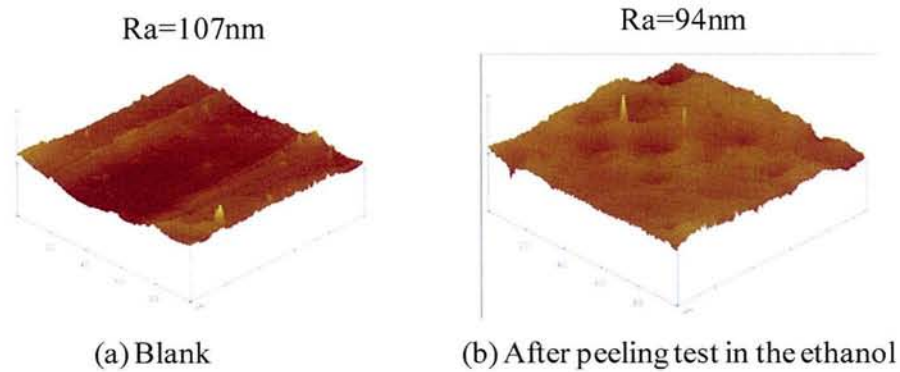


Fig. 5-6 AFM images of silicone rubbers; (a) Blank, (b) After peeling test in the ethanol. Area size: 100 × 100 μm<sup>2</sup>

Table 5-4 Atomic concentration on the silicone rubbers after peeling test in the ethanol

Corona discharge, kJ/cm <sup>2</sup>	Peeling test in the ethanol	Atomic concentration, %		
		C	O	Si
-	Before	50.4	25.5	24.1
27	before	38.7	36.9	24.5
27	after	47.7	27.8	24.5
272	before	21.7	53.7	24.7
272	after	47.6	27.6	24.8

電後に比べて、表面組成がブランク近くまで復元されていることがわかる。以上の結果はこの面が接着界面のはく離ではなく、界面より内部側の層ではく離が起きていることを意味している。Table 5-5 にコロナ放電エネルギー272 kJ/cm<sup>2</sup>での各接着条件における耐溶剤性試験結果を示す。

Table 5-5 Adhesion evaluation after immersion in the various solvents; corona discharge energy: 272kJ/cm<sup>2</sup>

No.	1		2		3		4		
Initial Adhesion conditions	25°C, 3hr		25°C, 24hr		120°C, 10min		120°C, 10min		
Secondary adhesion conditions	-		-		25°C, 10min		25°C, 24hr		
Results of Initial Adhesion	5		5		5		5		
	Solvents/ Immersion, hr		Solvents/ Immersion, hr		Solvents/ Immersion, hr		Solvents/ Immersion, hr		
	0.5	24	0.5	24	0.5	24	0.5	24	
Results of solvent resistance test	Hexane	5	5	5	5	5	5	5	
	Toluene	5	5	5	5	5	5	5	
	Acetone	2	-	5	5	2	-	2	-
	Ethanol	2	-	5	5	2	-	2	-
	Methanol	2	-	5	5	2	-	2	-
	Water	5	5	5	5	2	-	5	5

放電エネルギーが高い場合においても傾向としては同様であり、120°Cで10 min 間熱処理した後、室温で24 hr 放置した場合(No.4)よりも、室温24 hr 放置した場合の方が極性溶剤に対する接着耐久性が高いことがわかる。つづいて、No.2とNo.4の耐水試験結果を Fig. 5-7 に示す。はく離強度の傾向は二極化しており、放電エネルギーの影響はなく、No.2の条件では95°Cで7日間の耐水試験においてもはく離が見られないのに対し、No.4の条件では1日間の耐水試験後にはく離する。耐溶剤試験と同様に、接着強度を決定づけるのは接着条件ということとなる。

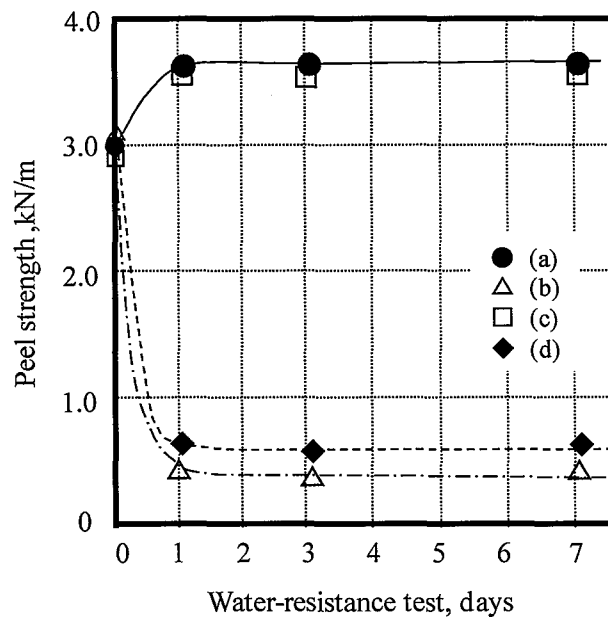


Fig. 5-7 Results of water-resistance for Silicone rubber/Silicone rubber adherends; Corona discharge energy and Adhesion conditions: (a) 27 kJ/cm<sup>2</sup>, 25°C, 24 hr(●), (b) 27 kJ/cm<sup>2</sup>, 120°C, 10 min→25°C, 24 hr(△), (c) 272 kJ/cm<sup>2</sup>, 25°C, 24 hr(□), (d) 272 kJ/cm<sup>2</sup>, 120°C, 10 min→25°C, 24 hr(◆)

### 5-3-6 熱処理温度が及ぼす耐溶剤性の影響

コロナ放電処理した架橋シリコーンゴム同士の非流動体接着において、接触界面における結合だけがはく離強度を決定する主な原因でないことは明らかとなった。では、界面近傍のどの層で、なぜはく離するのか？ その原因を確かめるため、熱処理温度と初期接着強度およびエタノール浸漬時のはく離強度の関係を検証した。エタノール浸漬時というのは引張試験機の構成上難しいため、接着物をエタノールから引き揚げてすぐに治具に取り付け、さらに接着界面にエタノールが残っているように接着界面をスポットで濡らしながら測定した。その結果を Fig. 5-8 からわかるように、接着時間を 30 min と一定にして、熱処理温度を室温から 120°C まで 20°C 刻みではく離強度の測定を行った。初期接着において、室温および 40°C ではゴム破断に至っていないものの、後者においては 1.2 kN/m 程度のはく離強度が得られ、部分的に凝集破壊が観察された。60°C の熱処理温度となると、ゴム破断強度に達し、それ以上の温度で

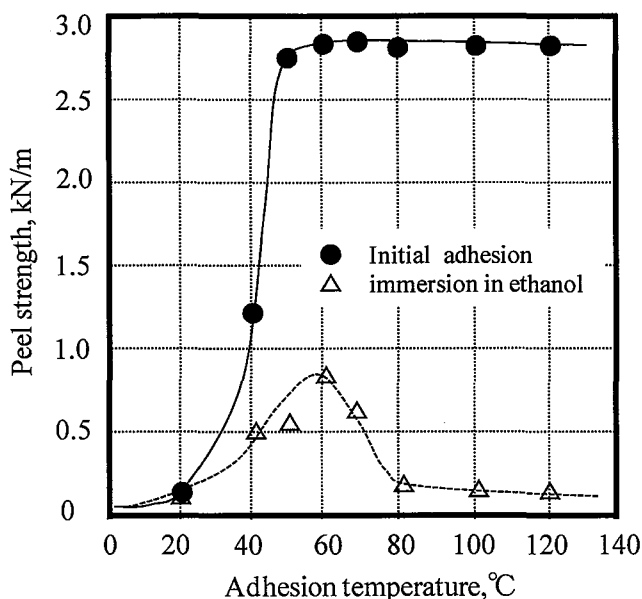


Fig. 5-8 Relation with adhesion temperature and peel strength; Initial adhesion (●), Immersion in ethanol (△), Corona discharge energy: 27 kJ/cm<sup>2</sup> Adhesion time: 30 min

も同様の結果となった。一方、エタノールが接着物の界面に残存した状態で測定した場合には 60°C が最もはく離強度が高く、0.8 kN/m でゴム破断した。はく離強度として次に高いのは 70°C のときで、40°C ≒ 50°C > 80°C > 100°C ≒ 120°C の順となった。これは脱水反応が Si-OH 基の濃度が高い最表面から起こるため、120°C などの高温下では極性低分子シリコーンの内部への拡散よりも脱水反応が優先的に起こり、シロキサン結合が形成されることを意味する。界面結合濃度は当然のことながら、最表面の Si-OH 基がもっとも多いため、界面の架橋密度が一番高い。一方、最表面から下の層では、Si-OH 基の濃度は小さくなるため、Si-O-Si による架橋点は少なくなる。過酸化物架橋における C-C 結合はコロナ放電処理により切断されるため、この領域では化学結合が少ない。したがって、架橋に寄与しない Si-OH 基は最も近接した Si-OH 基もしくはシリカと水素結合するか、もしくは主鎖の酸素に配位し接着強度を保持している



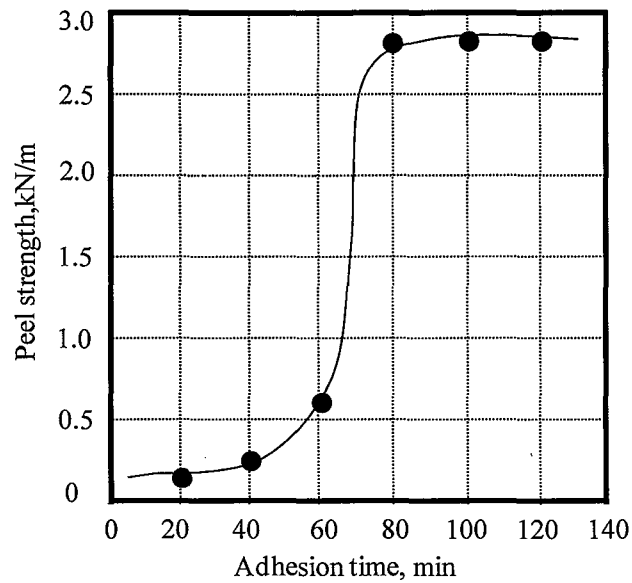


Fig. 5-9 Relation with adhesion temperature and peel strength; Corona discharge energy: 27 kJ/cm<sup>2</sup>  
Adhesion time: 10 min.

が、エタノールに浸漬すると水素結合やファンデルワールス力を失うためにはく離することとなる。一方、60°Cの場合は同じ反応点濃度においても、脱水反応速度は遅くなる。これは Fig. 5-9 の接着温度と初期接着強度の関係からも明らかである。脱水反応が遅くなるということは内部への拡散も起こる可能性があり、内部へ拡散しながら徐々に Si-OH 基同士の縮合反応が進行していくと考えられる。そのため、架橋点の分布をみると、最表面から緩やかに減少すると予想されるため、脆弱層が存在しないと考えられる。60°Cにおける耐エタノール性が良好なのは最表面の架橋を形成する速度と内部拡散速度のバランスがよく、深さに対する架橋密度分布が緩やかであるためといえる。したがって、60°Cより高温では架橋を形成する速度が内部拡散速度よりも早く、60°Cよりも低い場合には架橋を形成する速度も内部拡散速度も両方とも遅いことになる。以上の結果をまとめると、コロナ放電処理した架橋シリコーンゴム同士の接着物の構造とエタノール中での浸漬によるはく離機構は Fig. 5-10 で示される。(a)はブランクの架橋密度と水素結合密度の深さ分布を示しており、前者は架橋反応時に

形成された化学結合密度であり、後者はゴムに配合されているシリカとシロキサンおよびシリカ同士の水素結合密度に対応している。この場合は架橋密度による化学結合密度および水素結合密度は深さ方向に対して一定であると考えられる。(b)はコロナ放電時の分布であり、架橋反応時に形成された C-C 結合はコロナ放電により分解し、化学結合密度が減少している。かわって、主鎖および側鎖の分解によって生成された OH 基量が増加するため、水素結合密度分布が最表面で最も高く、深さに対して徐々に低下する。(c)はコロナ放電したシリコーンゴムを張り合わせて高温加熱した場合の接着界面からの深さ分布を示している。OH 基の深さ分布は最表面が高く、徐々に減少していくと予想される。高温加熱の場合、最表面層での脱水縮合が即座におこり、縮合による化学結合密度が極端に高くなる。一方、化学結合層の下層では縮合反応に寄与しない OH 基が存在し、最も近接した OH 基もしくはシリカと水素結合するか、もしくは主鎖の酸素に配位することとなる。このとき、溶剤試験前には水素結合力で高いはく離強度を示すが、エタノール浸漬試験中では水素結合力を失うためはく離が生じる。(d) はコロナ放電したシリコーンゴムを張り合わせて低温で加熱した場合の接着界面からの深さ分布を示している。低温接着では縮合反応の速度も遅く、またバルクへの拡散も起こるので、縮合反応が最表面のみに集中せずに深さ方向に対してゆるやかな架橋密度分布を有すると考えられる。したがって、エタノールに対する脆弱層が存在しないため、はく離は発生しないと考えられる。

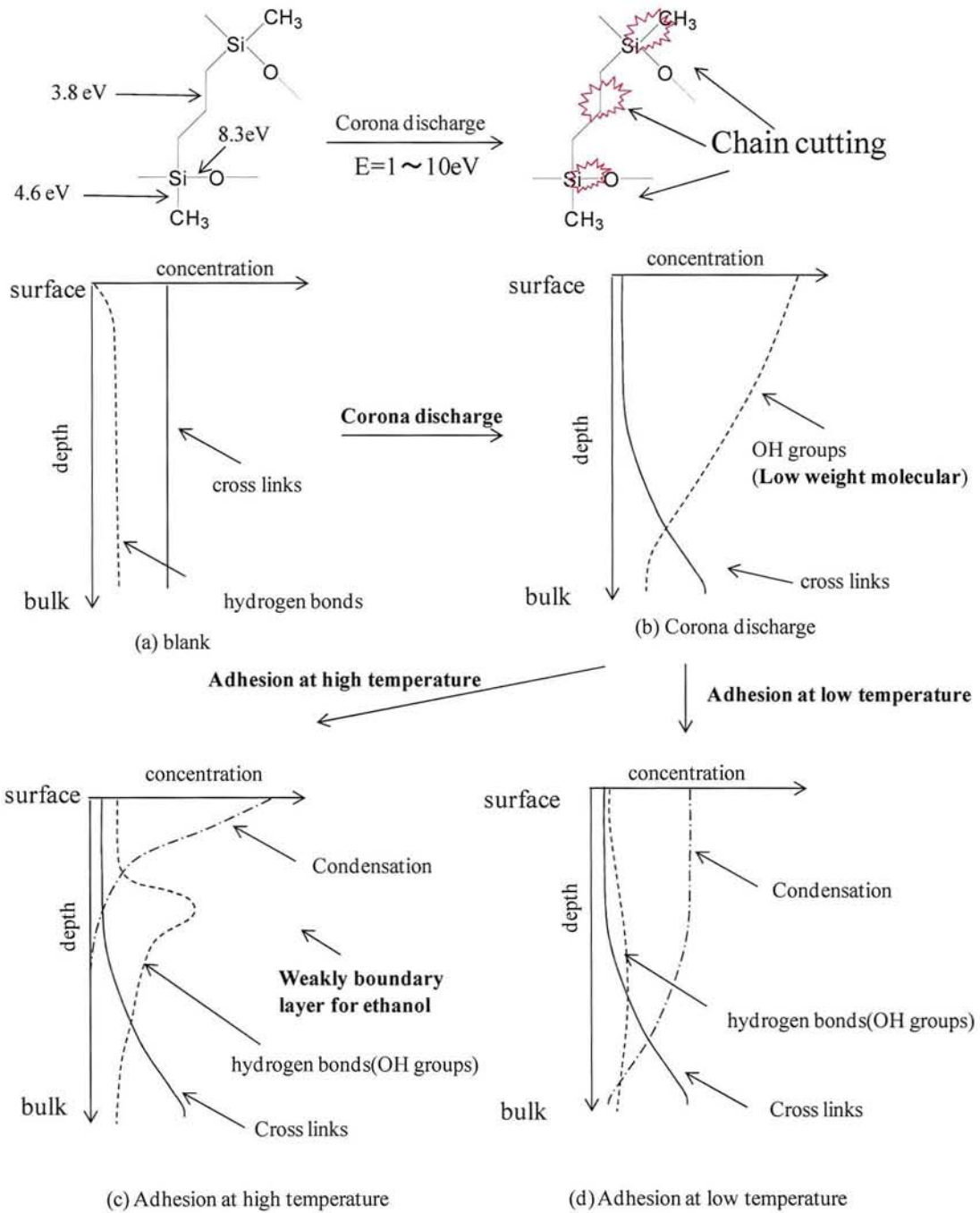


Fig.5-10 Generation of Weakly boundary layer

## 5-4 結言

本章では、架橋シリコンゴム同士の接着に焦点をあて、以下に示すことが解明された。

- (1) コロナ放電エネルギーと初期接着強度について検討した。XPS においては、放電エネルギーとともにシリコンゴムに導入される酸素量が増加するが、初期接着の放電エネルギーの依存性は低いことが明らかとなった。
- (2) コロナ放電エネルギーを 27, 136, 272 kJ/m<sup>2</sup>として、コロナ放電処理から接着処理を行うまでの経過時間とはく離強度の関係を検討した。
  - ① 27 kJ/m<sup>2</sup> ではコロナ放電処理してからのとはく離強度は放置時間と接着温度の関数として表され、3 hr までは 120°Cの接着温度でゴム破断する。136, 272kJ/cm<sup>2</sup> においては、60 min 経過すると界面ではく離する。
  - ② コロナ放電エネルギーが低い場合(27 kJ/m<sup>2</sup>)においては、主鎖の分解が 272 kJ/cm<sup>2</sup> に比べると少なく、縮合する確率が低い。したがって、Si-OH 基の自由度は高く、経過時間に対して接着性は保持されている。
  - ③ コロナ放電エネルギーが高い場合には、主鎖の分解による再結合が起こり、最表面が硬化する(シリカ層の形成)ために、接着性が失われると考えられる。
- (3) 接着条件が接着後の耐溶剤耐久性にどのような影響を示すかについて検討した
  - ① 室温で 24hr の一次接着条件(Table5-2, No.2)120°Cで 10 min の一次接着条件と室温で 24 hr 放置の二次接着条件(Table 5-2, No.4)のエタノール浸漬試験を行うと、前者の接着条件ではく離せず、後者ではく離した。後者の

はく離面の分析を行うと、界面より内部側の層ではく離が起こっており、接着界面の反応の問題ではないことが明らかとなった。

- ② 熱処理温度と、初期接着強度およびエタノール浸漬時のはく離強度の関係を検証した結果、エタノール浸漬時に熱処理温度の依存性が見られた。高温接着では接着界面では縮合反応によって化学結合密度が極端に高くなっており、この層ではく離しない。しかし、その下の層では、コロナ放電によって主鎖が分解しており化学結合量が少なく、Si-OH 基などによる水素結合で接着力を保持しているため、溶剤試験前には高いはく離強度を示すが、エタノール浸漬試験中は結合力を失い、はく離すると考えられる。一方、低温接着では縮合反応が遅く、内部への拡散が起こるため、化学結合密度分布が深さ方向に対して緩やかであり、エタノール浸漬により水素結合力を失ってもはく離はしないといえる。

引用文献

- 1) 伊藤邦雄: “シリコーンゴムハンドブック”, 日刊工業 (1990)
- 2) 小野義昭: “シリコーン”, 化学工業日報社 (2003)
- 3) 谷村正光: “シリコーン材料ハンドブック”, 東レダウコーニング(株) (1993)
- 4) W. R. Childs, M. J. Molata, K. J. Lee, R. G. Nuzzo: *Langmuir*, **21**, 1009 (2005)
- 5) J. Roth, V. Albrecht, M. Nitschke, B. Voit: *Langmuir*, **24**, 12603 (2008)
- 6) H. Hillborg, U. W. Gedds: *Polymer*, **39**, 1991(1998)
- 7) H. Hillborg, M. Sandelin, U. W. Gedds: *Polymer*, **42**, 7349 (2001)
- 8) D. T. Eddington, J. P. Puccinelli and D. J. Beebe: *Sensors and Acturea*, **114**, 170 (2006)
- 9) Jongsoo Kim, Manoj K. Chaudhury, and Michael J. Owen: *J. Colloid and Interface Sci.*, **226**, 231 (2000)
- 10) Jongsoo Kim, Manoj K. Chaudhury, and Michael J. Owen: *J. Colloid and Interface Sci.*, **293**, 364 (2006)
- 11) Bhattacharya S, Datta A, Berg JM, Gangopadhyay S.: *J MEMS*, **14**, 590 (2005)
- 12) Fritz J, Owen M.: *J. Adhesion*, **54**, 33 (1995)
- 13) Efimenko K, Wallace EW, Genzer J.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **254**, 306 (2002)
- 14) Murakami T, Kuroda S, Osawa Z.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **202**, 37 (1998)
- 15) Hillborg H, Gedde UW: *IEEE Trans Dielect Electr Insul*, **6**, 703 (1999)
- 16) Mark E, Michael J, and Bruce G.: *J. Micromech. Microen.*, **18**, 067001 (2008)
- 17) Shantanu B, Arindom D, Jordan M. B, and Shubhra G: *J. Microelectrochemical Systems*, **14**, 3 (2005)
- 18) KC Tang, E Liao, WL, Ong, JDS, Wong, A Agarwal, R Nagarajan and L Yobas: *J. Physics*, **34**, 155 (2006)

## 第6章 架橋シリコンゴムと樹脂の非流動体接着

### 6-1 緒言

省資源化や輸送時の環境負荷低減などの観点から、あらゆる産業分野において「軽量化」は重要な課題<sup>1-5)</sup>となっている。自動車などの輸送手段や電子部品などの軽量化は燃費および動力費の向上だけでなく、資源節減およびコスト削減という点からも必要命題になっている。軽量化には製品構造の改善、構造部材の最適化、加工技術の開発が必要であるが、その原点となるのは材料開発である。軽量化のためには比重の大きな鉄鋼材料や非鉄金属材料などを比重の小さな有機材料に転換することや複合化することが重要となるが、そのためには接合などの周辺技術も含めた材料開発を行わなければならない。

ゴム工業における輸送手段や電子機器に使用される部品にはタイヤ、ベルト、ローラー、防振タイヤ、ベルト、防振ゴム、免震ゴムおよび工業機能部品、電子電気部品、食品関連機器部品など金属とゴムの接着物<sup>6, 7)</sup>が多く使用されている。これらの中に使用される金属材料を樹脂材料に置き換えることが可能な部品や製品が多く存在する。金属を使用する理由は強度の問題と考えられがちであるが、最近の高度化した産業においては強度よりむしろ機能<sup>3-5)</sup>が重要となっており、金属材料を使用する製品概念がコストパフォーマンスや性能向上による競争力強化の足かせになっている。さらに、現在では炭素繊維や液晶樹脂を初めとしてたくさんの高強度樹脂が開発され、強度の点でも金属に勝るとも劣らない高分子材料が製造されており、強度の点でも十分置き換え得るレベル<sup>8)</sup>まで来ている。以上のことから、金属から樹脂に置き換えられない理由が別にあると考えられる。すなわち、接合の問題である。金属の場合、一部の貴金属を除いて表面が酸化されており<sup>9-11)</sup>、その種類にかかわらず、水に対する濡れ性が非常に高い。いかにして、表面エネルギーを高めるかというのが従来の接着

剤接着の考え方であり、その意味で金属は材料依存性が低いといえる。これは金属/異種材料の接合において有利である。一方、高分子材料の表面はその材料によって構造が異なり、さらに配合比や製造方法によっても表面特性が異なる。さらに、接着剤の選定には高分子材料の融点または分解温度を考慮に入れる必要があり、金属に比べて材料依存性は非常に高い。近年、高分子材料の材料依存性の問題を低減させるために、プラズマ、コロナ放電、UV<sup>12-15)</sup>などを用いて表面エネルギーの増大を図る研究が広くなされている。一定の効果がみられる材料も存在するが、改質後の持続性が低い<sup>16-19)</sup>もしくは主鎖の分解<sup>18,19)</sup>が先行し、改質効果が見られない材料が多く存在するため、根本的な材料依存性の問題は解決されていない。したがって、分子接着技術を用いて、様々な樹脂とゴムが材料依存性なく接着可能となるならば、金属から樹脂への代替の道が開ける。さらに、これまでの接着技術の多くは流動体接着であったが、分子接着という新概念に包括される非流動体による接着技術へと発展される可能性があり、その意義は大きい。

そこで、本章では一般的なポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートおよびエポキシ樹脂などの極性の異なる汎用樹脂と難接着材料であるシリコーンゴムの接着検討を行い、分子接着技術における非流動体接着の有用性を解明することを目的とする。

## 6-2 実験

### 6-2-1 材料と試薬

架橋シリコーンゴムはタイガースポリマー製 SR-50(架橋系: 過酸化物, 比重: 1.16, 硬さ: A51, 引張強度: 8.8 MPa, 切断時伸び: 440%, 引裂強さ: 20 N/mm)を30×60×1 mmに切りだして使用した。ポリプロピレン(PP), ポリエチレンテレフタレート(PET)およびエポキシ樹脂(EP)はそれぞれ、(株)住友化学, (株)東洋紡ならびに(株)大昌電子製のものを使用した。6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアジド



(AziTES), 1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアジド(triazide)および 6-ブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2, 4-ジアジド(AziB)は(株)いおう化学研究所が合成したものをを使用した。また, HCl, 水酸化ナトリウムについては WAKO(株)から購入したものを, N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン(AEAPS)および 3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS)は信越化学工業(株)から購入したものをを使用した。

### 6-2-2 表面処理

#### (1) コロナ放電による樹脂の表面改質

シリコーンゴム, PP, PET, EP 樹脂への表面改質として, コロナ放電処理装置(信光電気計装(株)製コロナマスターPS-1M)を使用した。処理条件については電極間距離 1.5 mm, 走査速度 25 mm/s, 放電環境 25°C, 40 RH%以下の条件下で行った。放電電圧ならびに放電電力については高圧プローブ法により測定した。処理後の樹脂を接着および分析用の試料とした。

#### (2) AziTES-UV 法による樹脂の表面改質

0.1 wt%-AziTES エタノール溶液に各樹脂を 1 min 間浸せきさせ, 温風乾燥した後, UV 照射を行い, 各樹脂への AziTES の導入を検討した。UV 照射装置については, アイグラフィック(株)製の UV 照射装置(ECS-4011GX, 高圧水銀ランプ, 出力 2 kW)を使用した。高圧水銀ランプは主に UV 硬化用として使用されており, 365 nm を主波長とし, 254 nm, 303 nm, 313 nm の紫外線を効率よく放射する。照度の測定にはアイグラフィック(株)製の照度計(PF-A1)を使用し, 受光器には 254 nm タイプを適用した。積算露光量は 80~2658 mJ/cm<sup>2</sup> の条件で照射した。UV 照射後の樹脂をエタノールで 10 min 間超音波洗浄し, 接着および分析用試料とした。

### (3)シリコーンゴムへの浸せき処理

耐溶剤性試験ならびに耐水試験の向上のために、酸および塩基性試薬-水溶液およびエタノール溶液への浸せき処理を検討した。酸については HCl(1~0.001 wt%), 酢酸(2 wt%), 塩基については NaOH(1~0.001 wt%), APS(0.1 wt%), AEAPS (0.1 wt%)の水溶液およびエタノール溶液を調製し、コロナ放電後のシリコーンゴムに 0.1 min から 30 min 間浸せきさせた。その後、エタノールで洗浄し、さらに 5min 間エタノール超音波洗浄を 2 回行った。さらに、減圧下で 30min 間乾燥させ、接着サンプルとした。

### 6-2-3 接着工程

コロナ放電処理ならびに AziTES-UV 法により処理し、OH 基前駆体を導入した樹脂に、同じくコロナ放電処理した架橋シリコーンゴムを接着専用のローラーを用いて張り合わせ、市販の真空パック装置に入れて真空パックを行った。それを 120°Cの恒温室に 10 min 入れて加熱接着を行った。

### 6-2-4 測定と分析

架橋シリコーンゴム表面の水に対する接触角は協和界面科学(株)製 DM-501 を用いて 2 $\mu$ L の水滴(蒸留水)を滴下して測定した。平均表面粗さ(Ra)の測定や表面形態の観察には原子間力顕微鏡(AFM, (株)島津製作所製 SPM-9600)のタッピングモードを使用した。架橋シリコーンゴムの表面組成、官能基分析や深さ方向の元素組成分析には X 線光電子分光装置(XPS, ULVACPHI(株)製 PERKIN ELMER PHI5600 ESCA SYSTEM)を使用し、X 線 AlK $\alpha$ , 光電子取り出し角度(Take off angles: TOA) 15, 45, 75°, 分析面積 1000 $\times$ 300  $\mu$ m, 真空度 3.0 $\times$ 10<sup>-8</sup> torr, 帯電補正基準 C<sub>1s</sub> =284.6 eV の条件下で測定を行った。TTA の UV 測定には紫外可視分光光度計(島津UVスペ

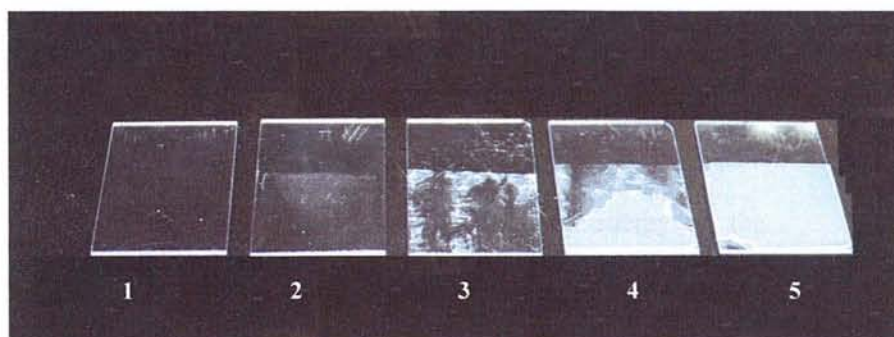
クトルホトメーター, UV-1800) を用いた. 0.1 wt%-TTA エタノール溶液を調製し, それを 100 倍に希釈したのち測定を行った. はく離強度 (JIS K6854-4, 1994 改定) の測定については接着試料に 1 cm 幅の切れ目を入れて, (株)島津製作所製オートグラフ S-100 を用い, 90°はく離試験法により垂直方向に 50 mm/min の速度で測定した.

### 6-2-5 耐溶剤性試験および耐水試験

耐溶剤試験に使用する溶剤として, ヘキサン, トルエン, アセトン, 2-プロパノール, エタノール, メタノールおよび蒸留水などを選択し, ガラス瓶に各溶剤と接着物を入れ, 浸せき後, 30 min 後, 24 hr 後にはく離状況を評価した. 評価ははく離状況を 5 段階に分けて行った (Table 6-1). 耐水試験はガラス瓶の中に蒸留水と接着物を入れ, 95°C, 7 日間放置後試験試料のはく離強度の変化から評価した.

Table 6-1 Adhesion evaluation

Evaluation	Observation for surfaces after peeling test
1	Interface failure
2	Adhered with very thin rubber film
3	Adhered with very thick rubber film
4	Adhered with very thick rubber film and Rubber breaking
5	Rubber breaking



## 6-3 結果および考察

## 6-3-1 コロナ放電処理を用いた樹脂表面とシリコーンゴムの接着

第2章, 第3章および第4章で述べたように, 高分子材料はコロナ放電処理によって, 表面に化学的に結合したOH基が導入される. Fig. 6-1に, PP, PET および Epoxy樹脂へのコロナ放電後の接触角とコロナ放電エネルギーの関係を示す. コロナ放電処理により, 接触角は $30 \text{ kJ/m}^2$ 以上の放電エネルギーまで低下するが, これ以上ではほとんど変化しないことがわかる. 樹脂の種類による接触角の差は明瞭に見られ, 極性の高い順に低くなる. これは生成したOH基と極性基による親水化が接触角に反映されたためである. つづいて, コロナ放電処理後の各樹脂のXPSの分析結果をTable 6-2, Table 6-3 および Table 6-4に示す.

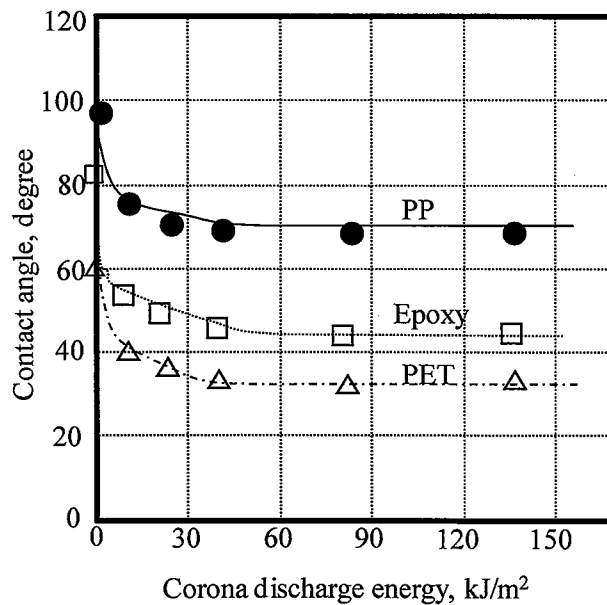


Fig. 6-1 Effects of corona discharge energy on the contact angles of water for PP (●), Epoxy resin(□), PET(△). Corona discharge energy: 0 ~ 136 kJ/m<sup>2</sup>

PET および Epoxy 樹脂は  $13.6 \text{ kJ/m}^2$  の放電エネルギーで組成に大きな変化が見られないが、PP に関しては放電エネルギーとともに徐々に酸素原子濃度%の割合が高くなっていることがわかった。C<sub>1s</sub> の波形分割の結果をみると、どの樹脂に対しても放電処理後には OH 基をはじめとする極性基の増大がみられた。特に、PET における C<sub>1s</sub> の波形分離は C 基と予測されるピークの存在が明らかになった。これは PET の Fig. 6-4 から分かるように、O-C(=O)-O 基の生成は O=C-O 基の酸化によるものと考えられる。コロナ放電処理した各樹脂 (PP, PET および Epoxy 樹脂) と架橋シリコーンゴムの接着結果を Fig. 6-2 に示す。エポキシ樹脂はコロナ放電未処理の試料についても  $0.5 \text{ kN/m}$  のはく離強度が認められ、部分的に接着が確認された。コロナ放電処理後には  $1.2 \text{ kN/m}$  のはく離強度となり、ゴム破断には至った。コロナ放電エネルギーによる差異が見られなかったことから、コロナ放電処理によるはく離強度の上昇は OH 基の増加と汚染炭素の除去による結果と考えられる。PP や PET に対しては放電エネルギーを変化させても接着せず、界面はく離状態が観察された。そこで、PP や PET についてははく離強度が小さい原因を明らかにするために、はく離面の表面分析を XPS より行った。PET/架橋シリコーンゴム接着物のそれぞれのはく離面における表面組成および C<sub>1s</sub> の波形を Table 6-5 および Fig. 6-3 に示した。同様に、PP/架橋シリコーンゴム接着物のそれぞれのはく離面における表面組成および C<sub>1s</sub> の波形を Table 6-6 および Fig. 6-7 にそれぞれ示す。PET/Q 接着物については PET 側においてコロナ放電処理により生成した極性基 (C=O 基, O-C(=O)-O 基) が消失しており、架橋シリコーンゴム側にコロナ放電処理により生成された極性基が転写されている。一方、PP/架橋シリコーンゴム接着物の PP 側では、C<sub>1s</sub> の波形からも明らかのように、コロナ放電処理により生成した極性基が消失しており、同様に架橋シリコーンゴム側にもその成分は転写されていなかった。しかしながら、架橋シリコーンゴムの表面組成比をみると、炭素原子濃度%が 8%増加し、酸素原子濃度%およびケイ素量原子濃度%が減少していることが

Table 6-2 Atomic concentration and C1s component concentration on the PET surface after corona discharge

No.	Corona energy, kJ/m <sup>2</sup>	Atomic concentration, %		C1s component concentration, %					
		C	O	C-C/C-H (284.6 eV)	C-O-C /C-OH (286.2 eV)	C=O (287.6 eV)	O=C-O (288.8 eV)	O-C(=O)-O (289.5 eV)	$\pi-\pi^*$ (291.2 eV)
1	0	74.3	25.7	65.3	16.6	0.0	15.8	0.0	2.4
2	14	67.7	32.3	54.5	21.3	2.8	18.7	1.1	1.6
3	27	67.4	32.6	52.7	21.8	2.7	19.5	1.3	1.9
4	82	67.7	32.3	53.5	20.8	2.6	19.5	1.5	2.1
5	136	67.2	32.8	53.0	20.7	2.9	19.7	1.7	2.0

Table 6-3 Atomic concentration and C1s component concentration on the PP surface after corona discharge

No.	Corona energy, kJ/m <sup>2</sup>	Atomic concentration, %		C1s component concentration, %			
		C	O	C-C/C-H (284.6 eV)	C-OH/C-O-C (286.2 eV)	C=O (287.8 eV)	O=C-O (288.8 eV)
1	0	100	-	100.0	-	-	-
2	14	88.2	11.8	92.7	5.4	1.6	0.3
3	27	84.1	15.9	88.1	6.5	3.6	1.8
4	82	81.1	18.9	81.5	8.8	5.8	3.9
5	136	79.7	20.3	79.5	8.5	7.2	4.5
6	272	77.0	23.0	76.3	8.6	8.5	6.5

Table 6-4 Atomic concentration and C1s component concentration on the Epoxy resin after corona discharge treatment

No.	Corona energy, kJ/m <sup>2</sup>	Atomic concentration,%				C1s component concentration,%					
		C	N	O	Si	C-C/C-H (284.6eV)	C-N (285.6eV)	C-O-C/C-OH (286.3eV)	C=O (287.8eV)	O=C-O (288.9eV)	$\pi-\pi^*$ (291.2eV)
1	0	74.4	3.4	20.5	1.7	58.9	4.6	31.7	2.2	2.1	0.4
2	14	64.9	4.4	29.5	1.2	46.8	3.9	36.0	5.4	7.4	0.5
3	27	65.5	4.5	28.9	1.1	47.1	3.5	36.5	4.2	7.9	0.8
4	82	65.3	4.1	29.6	1.0	46.9	4.1	35.0	4.4	8.5	1.1
5	136	63.8	4.7	30.4	1.0	45.6	4.9	34.2	5.3	8.2	1.9

明らかとなった。この増加分はPP由来のものと考えられる。つづいて、PET表面およびPP表面のAFM像をFig. 6-5に示す。同様に、PP表面へのコロナ放電処理後にエタノールで超音波洗浄した場合の表面組成比ならびにC<sub>1s</sub>の波形をTable 6-7およびFig. 6-6に示す。Hareら<sup>20)</sup>はコロナ放電処理後に球状の低分子酸化物が表面に現れることを示しているが、同様の結果が図から読み取れる。この球状物はエタノール洗浄すると容易に消失し、エタノールに溶解する低分子成分<sup>17,18)</sup>であることがXPSのC<sub>1s</sub>の波形分離の結果からも明らかになる。したがって、PET/架橋シリコーンゴムおよびPP/架橋シリコーンゴムのはく離強度の低い原因はコロナ放電により脆弱層が表面に形成され、その面が破壊層となりはく離したものと考えられる。

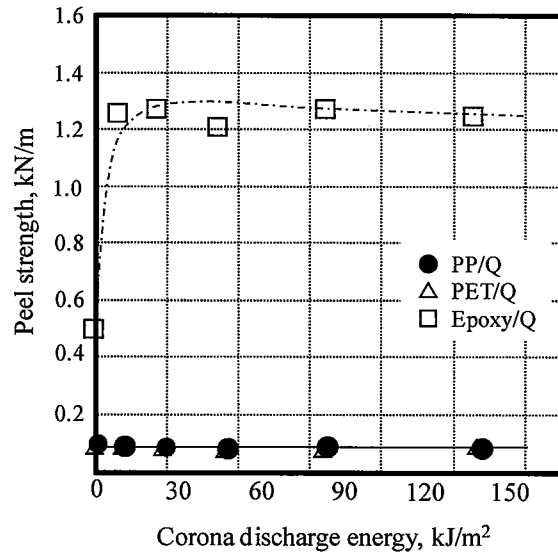


Fig. 6-2 Effects of corona discharge energy on peel strength for PP/Q(●), PET/Q(△) and Epoxy/Q(□) adherends.

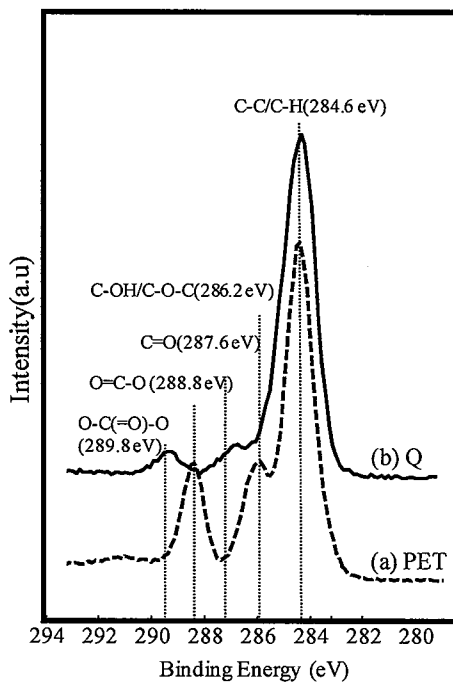


Fig. 6-3 C1s peaks in the XPS analysis of (a) PET and (b) Q surface after peeling test for PET/Q adherends.

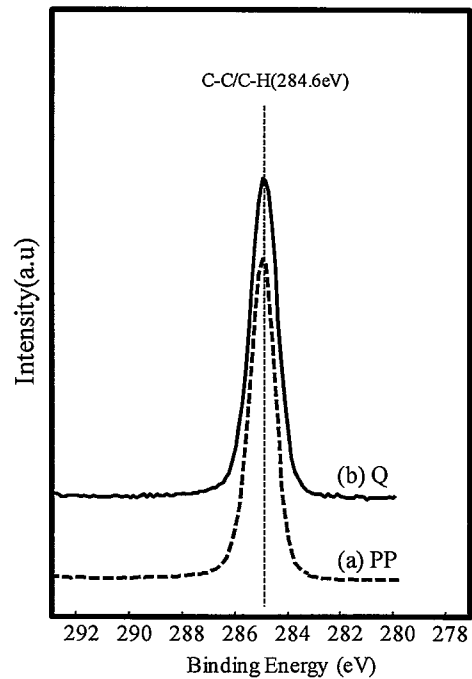


Fig. 6-4 C1s peaks in the XPS analysis of (a) PP and (b) Q surface after peeling test for PP/Q adherends.



Table 6-5 Atomic concentration and C1s component concentration of each surface after peeling test for PET/Q adherends

Area	Atomic concentration, %			C1s component concentration, %					
	C	O	Si	C-C/C-H (284.6 eV)	C-O-C /C-OH (286.2 eV)	C=O (287.6 eV)	O=C-O (288.8 eV)	O-C(=O)-O (289.6 eV)	$\pi-\pi^*$ (291.2 eV)
PET	69.4	27.7	3.0	63.8	18.6	0.0	15.8	0.0	1.8
Q	50.4	29.0	20.6	86.4	5.8	3.7	0.0	4.1	0.0

Table 6-6 Atomic concentration and C1s component concentration of each surface after peeling test for PP/Q adherends

Area	Atomic concentration, %			C1s component concentration, %
	C	O	Si	C-C/C-H (284.6 eV)
PP	94.9	3.5	1.6	100.0
Q	58.8	22.8	19.2	100.0

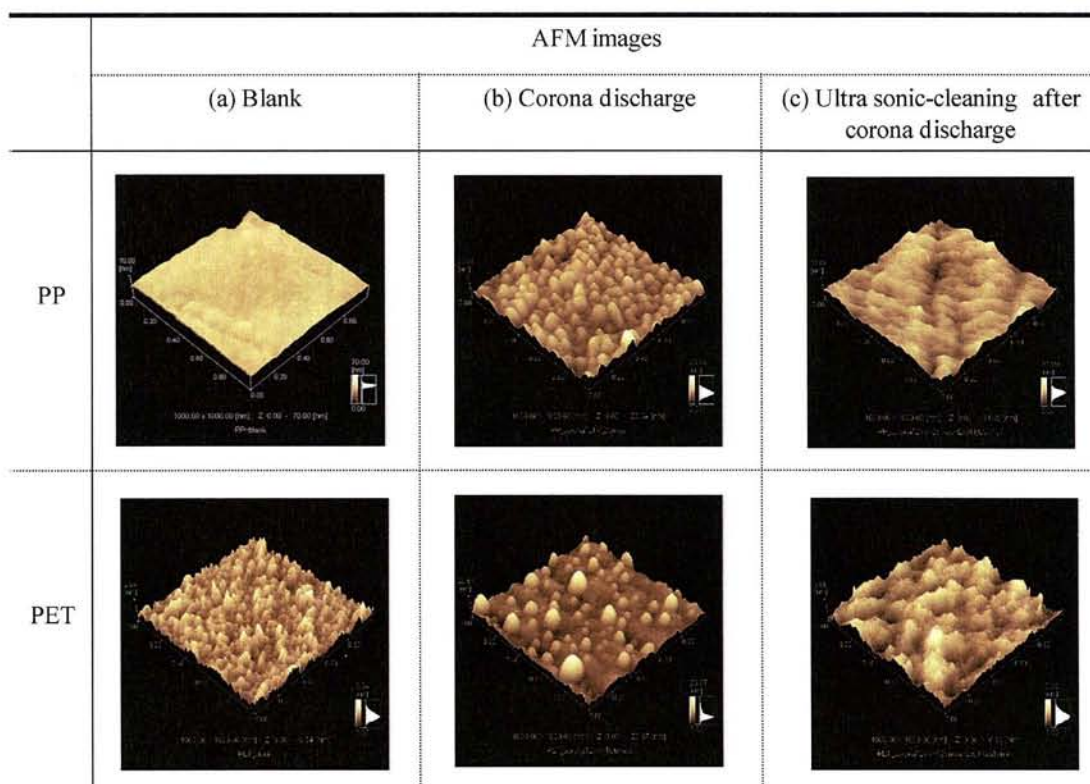


Fig. 6-5 AFM images of PP and PET surface after various treatments; (a)blank,(b)corona discharge, (c)Ultrasonic cleaning after corona discharge. Area size:  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

Table 6-7 Atomic concentration and C1s component concentration on the PP surface after corona discharge and Ultrasonic cleaning.

No.	Corona energy, $\text{kJ/m}^2$	Ethanol cleaning	Atomic concentration, %		C1s component concentration, %			
			C	O	C-C/C-H (284.6 eV)	C-OH/C-O-C (286.2 eV)	C=O (287.8 eV)	O=C-O (288.8 eV)
1	-	-	100.0	-	100.0	-	-	-
2	136	-	81.8	18.3	81.7	9.8	5.1	3.5
3	136	10min	96.7	3.3	97.3	2.7	0.0	0.0

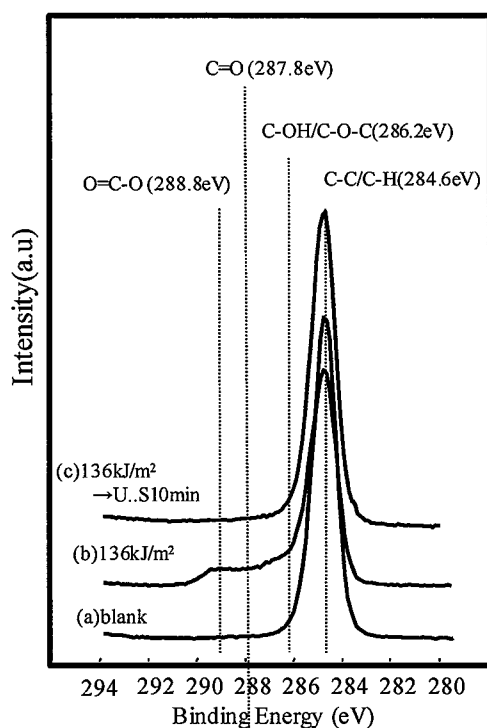


Fig. 6-6 C1s peaks in the XPS spectra of PP surface after various treatments (a) blank, (b) corona discharge, (c) Ultrasonic cleaning after corona discharge.

### 6-3-2 AziTES 処理用いた樹脂表面の改質

上述したように、コロナ放電による樹脂の表面改質は脆弱層の形成のため、はく離強度が低いことが明らかとなった。そこで、樹脂の分解を極力抑えながら表面に官能基を付与する改質方法が必要となる。我々はアジド化合物が光および熱により様々な官能基と効率よく反応<sup>21-26)</sup>することに着目し、アジド基を有したシランカップリング剤の開発を行ってきた。AziTESはこの目的で合成された新規の分子接着剤である。この化合物はトリアジン環に対して、2個のアジド基とプロピルアミノ基を介してトリエトキシシリル基が結合した形になっており、高分子化合物の主成分であるC-H基と反応するアジド基と、OH基と反応するトリエトキシシリル基に分担されている。このアジド化合物による樹脂表面の処理は樹脂表面をアルコキシシリル表面にかえることができるため、

材料依存性の大幅に軽減に有効であると考え、アルコキシシリル基(Si-OR)は加水分解を受けて、シラノール基を与えるので、OH 前駆体と考えることができる。このような観点から、AziTES は樹脂成分に対して高性能な OH 基化剤といえる。そこで本節ではまず、本研究で使用したアジド化合物の反応性について説明し、樹脂に対する AziTES の導入およびその優位性について以下に述べる。

Triazide の反応性は樹脂表面に対する AziTES のモデル反応機構を知るために重要である。 $1 \times 10^{-5}$  wt% Triazide エタノール溶液の UV 測定結果を Fig. 6-7 に示す。アジド化合物の吸収は 250 nm 前後に見られることが知られており<sup>27)</sup>、240 nm 付近の吸収がアジド基由来の吸収であると判断される。高圧水銀ランプから照射された AziTES 溶液の UV 吸収スペクトルを測定すると、240 nm 付近の吸光度は積算露光量とともに徐々に低下し、溶液中でアジド基が徐々に分解していることが明らかとなった。

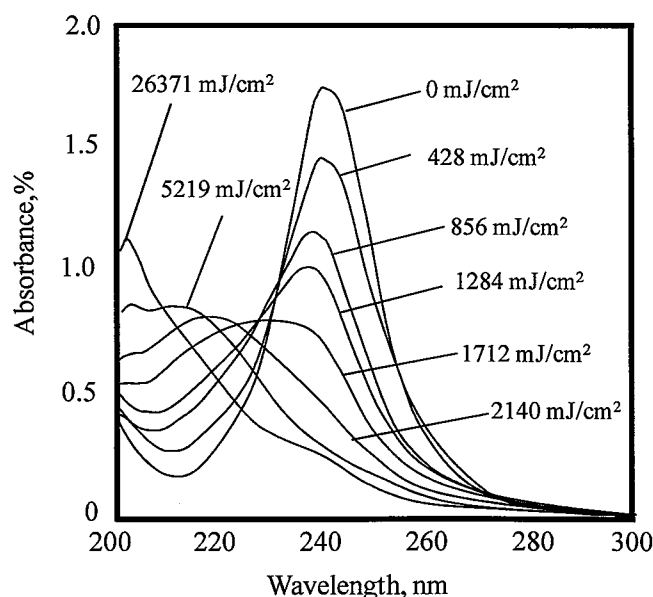


Fig. 6-7 UV spectra of 1,3,5-triazine-2,4,6-triazide after UV irradiation.  
UV irradiation conditions: High Pressure mercury vapor lamp, 0 ~ 5219mJ/cm<sup>2</sup>

PP, Epoxy および PET の各樹脂表面に UV 照射した際の XPS 分析結果を Table 6-8 に示す。コロナ放電の場合と異なり、Blank の組成比に対して変化は見られず、また C1s の波形分離においても大きな差異は見られなかった。UV 照射前後における PP 表面の AFM 像を Fig. 6-8 に示す。その結果、コロナ放電処理した PP 表面で見られる球状の低分子酸化物が見当たらず、大きな形状の変化は見られなかった。このことから UV 照射による樹脂へのダメージは非常に少ないといえる。UV 照射による表面改質としては主に、低圧水銀ランプや Xe エキシマランプ<sup>15)</sup>が用いられる。これは照射エネルギーが 472 kJ/mol ( $\lambda=254$  nm), 647 kJ/mol ( $\lambda=185$  nm) および 696 kJ/mol ( $\lambda=172$  nm) であり、高分子材料の分子鎖の結合エネルギーより高いためである (Table 6-9)。これに対して高圧水銀ランプの場合、326 kJ/mol ( $\lambda=365$  nm) であり、大抵の高分子材料の分子鎖の結合エネルギーより小さいため、改質効果が低い。高圧水銀ランプは主波長 365 nm に対して、240~260 nm の波長も相対強度にして 20% 程度放出するため、アジド基を励起することが可能であり、しかも積算露光量が 80~250 mJ/cm<sup>2</sup> と非常に小さいため、樹脂の分解を軽減しているといえる。

Table 6-8 Atomic concentration and C1s component concentration on the surface of various resins after UV irradiation

Resins	UV irradiation, mJ/cm <sup>2</sup>	Atomic concentration,%			
		C	N	O	Si
PP	-	100	0.0	0.0	0.0
	251	99.4	0.0	0.5	0.2
Epoxy	-	74.4	3.4	20.5	1.7
	251	74.8	2.3	20.5	2.4
PET	-	76.2	0.0	23.7	0.0
	251	76.5	0.0	22.6	0.9

Resins	UV irradiation, mJ/cm <sup>2</sup>	C1s component concentration,%					
		C-C/C-H (284.6eV)	C-N (285.6eV)	C-O-C/ C-OH (286.3eV)	C=O (287.8eV)	O=C-O (288.9eV)	$\pi-\pi^*$ (291.2eV)
PP	-	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	251	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Epoxy	-	58.9	4.6	31.7	2.2	2.1	0.4
	251	60.6	3.5	30.6	2.6	1.7	1.0
PET	-	65.3	0.0	16.6	0.0	15.8	2.4
	251	66.2	0.0	15.6	0.0	15.5	3.4

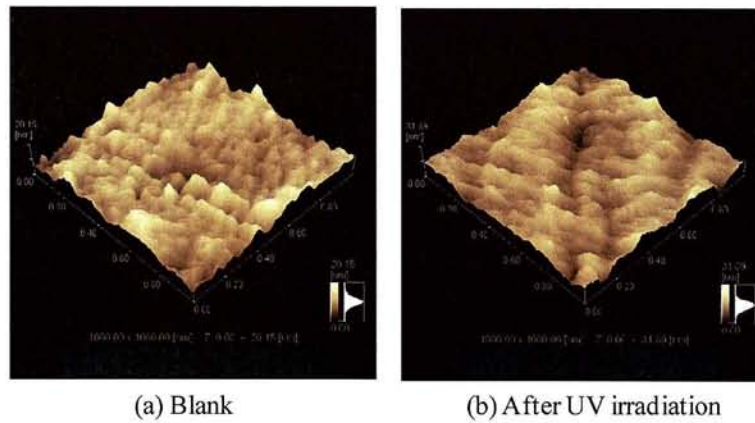


Fig. 6-8 AFM images of PP surface (a) Blank , (b) After UV irradiation (2658mJ/cm<sup>2</sup>). Area size: 5 × 5μm<sup>2</sup>.

Table 6-9 Binding energy

Bond	Molecular (AB)	Molecular(A;B)	Binding energy, kJ/mol
H-H	H <sub>2</sub>	2H	432
H-C	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H, CHO	464
	CH <sub>4</sub>	H, CH <sub>3</sub>	432
	CH <sub>3</sub>	H, CH <sub>2</sub>	457
	CH	H, C	335
O-C	CO <sub>2</sub>	CO, O	526
	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> , OH	378
O-O	O <sub>2</sub>	2O	494
	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O, O <sup>+</sup>	643
	O <sub>3</sub>	O, O <sub>2</sub>	102
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2OH	207
C-F	CH <sub>3</sub> F	CH <sub>3</sub> , F	472
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , F	524
H-O	H <sub>2</sub> O	2H, O	[458.9]
	H <sub>2</sub> O	H, OH	493
	OH	O, H	424

各樹脂を 0.1 wt%-AziTES エタノール溶液に浸せきさせ、UV(251mJ/cm<sup>2</sup>)照射した際の XPS 分析結果を Table 6-10 を示す。AziTES-UV 処理により、各樹脂表面に窒素およびケイ素原子濃度%の増加が確認されたが、Epoxy 樹脂および PET に比べて、PP の窒素およびケイ素原子濃度の増加量は少ないことがわかる。樹脂による導入量の差は樹脂に対するエタノールの濡れ性が挙げられる。水に対する PP, Epoxy 樹脂、

Table 6-10 Atomic concentration of PP, Epoxy and PET surface in the XPS analysis after AziTES-UV treatments

Resins	Treatments for resins		Atomic concentration(%)			
	AziTES conc., wt%	UV, mJ/cm <sup>2</sup>	C	N	O	Si
PP	-	-	100	0.0	0.0	0.0
	0.1	251	93.9	1.2	3.7	1.2
Epoxy	-	-	74.4	3.4	20.5	1.7
	0.1	251	61.8	16.9	17.8	3.3
PET	-	-	76.2	0.0	23.7	0.0
	0.1	251	61.7	14.7	20.8	2.9

PETの接触角はそれぞれ93°, 82°および58°(Fig. 6-1)となっており, 極性から考えてエタノールに対する濡れ性も同じ傾向にある. PPはエタノールに対する濡れ性が悪いために, PP表面のAziTESの存在量が少ないと考えられる. そこで, PP表面のAziTES存在量を増加させるために, AziTES浸せき処理→UV照射の複数回処理ならびにコロナ放電処理の検討を行った. Table 6-11にXPS分析結果を示す. No. 1~3は処理回数を1~3サイクル繰り返し行った場合に対応しており, No. 4はAziTES浸せき前にコロナ放電処理を行っている. 1サイクルに比べて, 2サイクル処理を行った場合の方が, 窒素原子ならびにケイ素原子濃度%が増加し, 3サイクル処理を繰り返した場合と同等であった. 複数回処理をすると水の接触角は低下することが明らかとなっており, エタノールの濡れ性が処理回数とともに上昇し, AziTESの導入量が増加したと考えられる. AziTES浸せき処理前にコロナ放電処理を行った場合においては, 2サイクル処理と同等のケイ素原子濃度%であった. しかし, 窒素量原子濃度%に関してはコロナ放電処理後の方が大きい. PPに対してコロナ放電処理をすると, 水に対する接触角60°程度まで低下するため, エタノールに対する濡れ性は上昇し, AziTESの導入量も増加



Table 6-11 Effects of AziTES –UV cycles and corona discharge on atomic concentration of PP surface

No.	Treatments for PP surface					Atomic concentration, %				Normalization
	Corona, kJ/m <sup>2</sup>	AziTES, wt%	Solvent	UV, mJ/cm <sup>2</sup>	Cycles, time	C	N	O	Si	N/Si
1	-				1	93.9	1.2	3.7	1.2	1.0
2	-	0.1	Ethanol	251	2	75.7	10.4	11.0	2.9	3.6
3	-				3	74.8	11.2	11.3	2.8	4.0
4	136	0.1	Ethanol	251	1	72.0	13.5	11.7	2.9	4.6

する. 以上のように樹脂への AziTES の導入量は樹脂に対する溶剤の濡れ性が重要であると考えられる. つづいて, AziTES 浸せき後の露光量と各樹脂の表面組成比の関係を Table 6-12, Table 6-13, Table 6-14 に示す. PP においては AziTES 浸せき処理前にコロナ放電処理を行った. どの樹脂においても, 251mJ/cm<sup>2</sup> までは窒素およびケイ素原子濃度が増加し, それ以上ではほぼ一定となった. 各樹脂の AziTES 処理前後の C1s の波形分離の結果を Fig. 6-9, Fig. 6-10 および Fig. 6-11 に示す. AziTES 処理による C1s のピークの変化は PP の波形をみるとわかりやすい. 処理前は C1s のピークは 284.6 eV に C-C/C-H の単一のピークであるのに対して, 処理後は AziTES 由来の C-NH, Si-O-C, N=C-N のピークが確認された. Epoxy 樹脂および PET においても同様のピークが確認され, 各樹脂への AziTES の導入が明らかとなった.

Table 6-12 Atomic concentration of PP surface in the XPS analysis after AziTES-UV treatments

AziTES conc. ,wt%	Irradiation, mJ/cm <sup>2</sup>	Atomic concentration(%)				Normalization
		C	N	O	Si	N/Si
0.1	80	83.2	6.5	8.9	1.4	4.7
	123	77.4	10.5	9.9	2.2	4.8
	251	72.0	13.5	11.7	2.9	4.6
	692	68.2	15.2	13.3	3.5	4.3
	1134	63.4	17.6	15.3	3.7	4.8
	2658	60.5	17.1	18.6	3.8	4.5

Table 6-13 Atomic concentration of Epoxy resin surface in the XPS analysis after AziTES-UV treatments.

AziTES conc. ,wt%	Irradiation, mJ/cm <sup>2</sup>	Atomic concentration(%)				Normalization
		C	N	O	Si	N/Si
0.1	80	68.9	8.9	20.3	1.9	4.7
	123	65.6	11.7	20.2	2.5	4.7
	251	61.8	16.9	17.8	3.3	5.1
	692	58.8	19.0	18.3	3.9	4.9
	1134	60.7	16.0	19.5	3.9	4.1
	2658	59.4	16.5	20.3	3.8	4.3

Table 6-14 Atomic concentration of PET surface in the XPS analysis after AziTES-UV treatments

AziTES conc. ,wt%	Irradiation, mJ/cm <sup>2</sup>	Atomic concentration(at.%)				Normalization
		C	N	O	Si	N/Si
0.1	80	66.9	7.8	22.0	1.6	4.8
	123	65.6	10.2	22.0	2.2	4.7
	251	61.7	14.7	20.8	2.9	5.2
	692	58.8	18.4	18.9	3.9	4.8
	1134	57.5	19.8	18.6	4.0	4.9
	2658	56.5	19.9	19.4	4.2	4.7

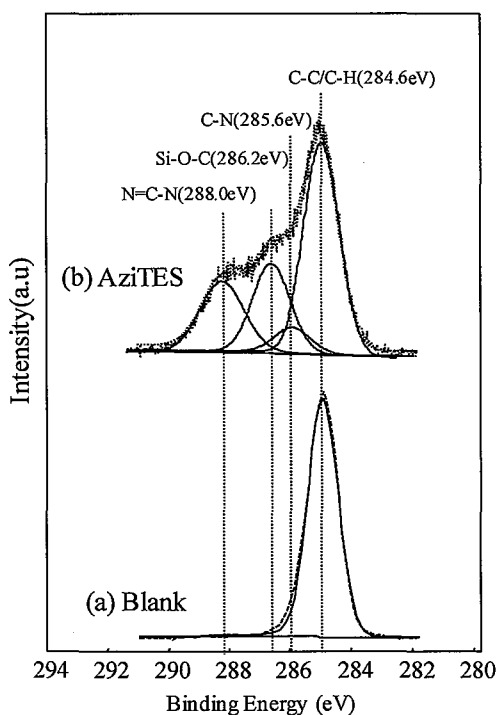


Fig. 6-9 C1s peaks in the XPS spectra of the PP surface after AziTES treatment.

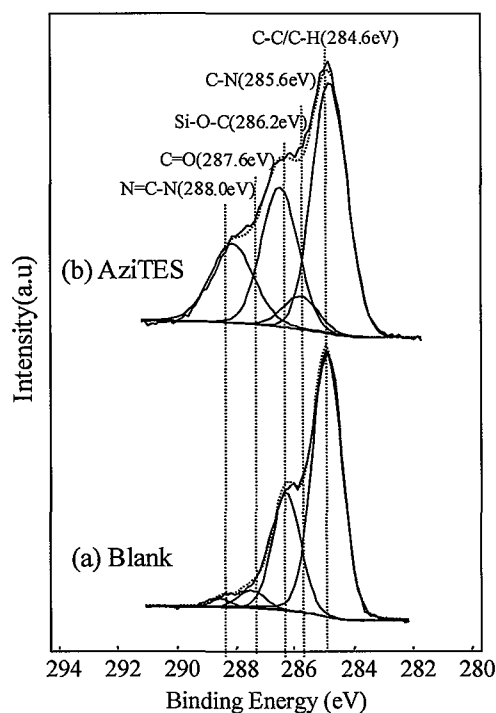


Fig. 6-10 C1s peaks in the XPS spectra of the Epoxy surface after AziTES treatment.

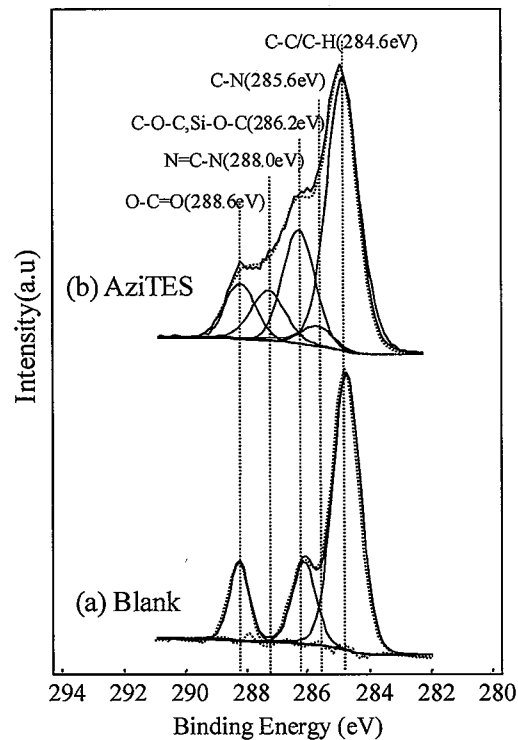


Fig. 6-11 C1s peaks in the XPS spectra of the PET surface after AziTES treatment.

樹脂への AziTES の導入によって、反応点であるアルコキシ基がどの程度増加したかについて、TES との反応量からコロナ放電処理の場合と比較した(Table 6-15). PP と PET 樹脂においては、AziTES 処理した場合の方が、TES 由来の硫黄原子濃度が大幅に増加しており、コロナ放電処理よりも反応点である OR 基( $R=H, C_2H_5$ )が増加しているといえる。一方、Epoxy 樹脂についてはコロナ放電処理の硫黄原子濃度のほうが若干高い。これは Epoxy 樹脂には元来 OH 基を有しており、もともと反応点が多くあるためである。以上のように、コロナ放電に対して AzTES-UV 法を用いた場合には、樹脂に導入される OR 基( $R=H, C_2H_5$ )の量が増加することが明らかとなった。

AzTES-UV 法による樹脂への OH 基前駆体の導入機構は例えば、芳香族アジドから UV 照射によって生成するナイトレン<sup>28, 29)</sup>は一重項と三重項状態が考えられるが、PP, PET および Epoxy 樹脂などの C-H 結合への挿入反応は一重項状態のナイトレンである。フェニルナイトレンが一級、二級、三級の C-H 基に挿入するときの反応効率

は1:10:100の割合で、三級が一番高いといわれている<sup>30)</sup>。一重項状態のナイトレンはPPの三級のC-H基の水素の引抜き、その後挿入反応後によりPP表面に結合するものと考えられる。PETやEpoxy樹脂への反応は芳香環や二級のC-Hへの挿入反応が考えられる。

Table 6-15 Atomic concentration on the surface of various resins after TES treatments

Resins	Treatments for resins				Atomic concentration, %				
	Corona, kJ/cm <sup>2</sup>	AziTES, wt %	UV, mJ/cm <sup>2</sup>	TES, wt%	C	N	O	Si	S
PP	136	-	-	0.1	94.8	1.0	3.5	0.3	0.4
	-	0.1	251	0.1	64.7	15.1	14.3	4.1	1.8
Epoxy	27.2	-	-	0.1	67.6	9.4	18.3	1.6	3.1
	-	0.1	251	0.1	59.9	14.0	19.1	4.3	2.8
PET	136	-	-	0.1	66.8	2.2	29.2	1.2	0.7
	-	0.1	251	0.1	60.0	15.4	18.9	3.9	1.8

### 6-3-3 各樹脂と架橋シリコーンゴムの接着

#### (1) UV 照射量と接着強度の関係

AzTES-UV 法により表面にアルコキシシリル基(OH 基前駆体)を導入した各種樹脂とコロナ放電処理架橋シリコーンゴムの非流動体接着における接着結果を Fig. 6-12 に示す。はく離強度は露光量および樹脂に依存せず、一定であり、被覆率 100%で架橋シリコーンゴムの破断強度に達した。つづいて、PP に対する表面処理とはく離強度の関係について調べた(Table 6-16)。AziTES 浸せき処理→UV 照射を 1 サイクル行った場合においては架橋シリコーンゴムとの接着においてははく離したが、2 サイクル

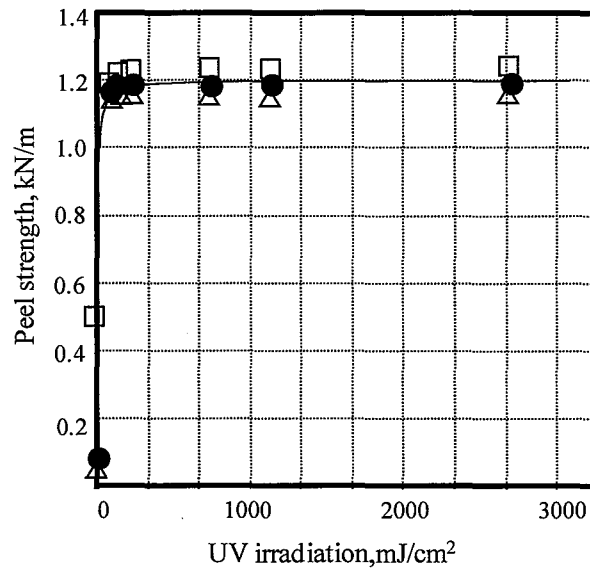


Fig.6-12 Effects of UV irradiation on peel strength of PP/Q(●), Epoxy/Q(□) and PET/Q(△).  
 AziTES immersion: 0.1 wt%-Ethanol, 5 min  
 UV irradiation: 0~2658 mJ/cm<sup>2</sup>  
 Adhesion conditions: 120°C, 10 min

Table 6-16 Effects of AziTES-UV cycles and corona discharge on the peel strength of PP/Q adherends

No.	Treatments for PP surface				Adhesion evaluation		
	Corona, kJ/m <sup>2</sup>	AziTES, wt%	Solvents	UV irradiation, mJ/cm <sup>2</sup>	Cycles, time	Peel strength, kN/m	Coverage, %
1	-				1	0.1	0
2	-	0.1	Ethanol	251	2	1.1	100
3	-				3	1.1	100
4	136	0.1	Ethanol	251	1	1.2	100

以上処理した場合においては、ゴム破断強度に達した。この結果は Table 6-11 と一致する。すなわち、PP への AziTES 導入量がはく離強度に依存することを意味しており、PP に対する溶剤の濡れ性が AziTES 導入量を支配しているといえる。

接着における界面反応が AziTES のアルコキシ基とコロナ放電した架橋シリコーンゴムのシラノール基の縮合反応によるものかを確かめるために、AziTES のアルコキシシリル基がブチル基に置換された AziB を樹脂表面と反応させ、架橋シリコーンゴムとの接着性を調べた。Fig. 6-13 に接着結果を示す。AziB 処理をした場合は接着強度がどの樹脂に対しても 0.1 kN/m 以下であり、界面はく離であった。このことから、AziTES を用いた樹脂/架橋シリコーンゴム接着の界面反応は、AziTES のアルコキシ基とコロナ放電した架橋シリコーンゴムの OH 基の縮合反応と結論付けられる。Fig. 6-14 に示され

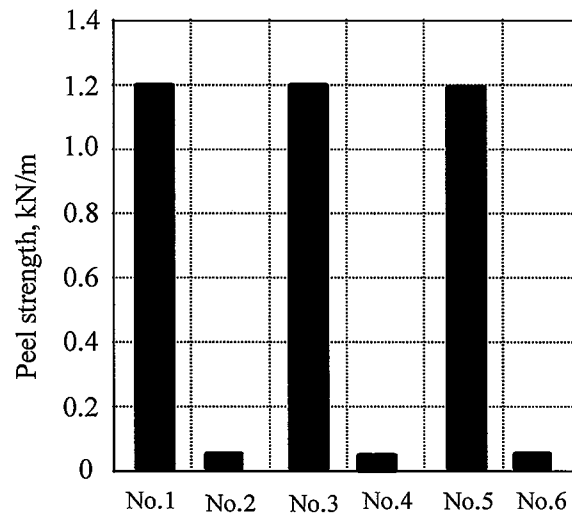


Fig. 6-13 Effects of AziTES and AziB for PP, PET, Epoxy resin on peel strength of adherends.  
 AziTES treatments for PP(No.1)  
 AziB treatments for PP(No.2)  
 AziTES treatments for PET(No.3)  
 AziB treatments for PET(No.4)  
 AziTES treatments for Epoxy resins(No.5)  
 AziB treatments for Epoxy resins(No.6)

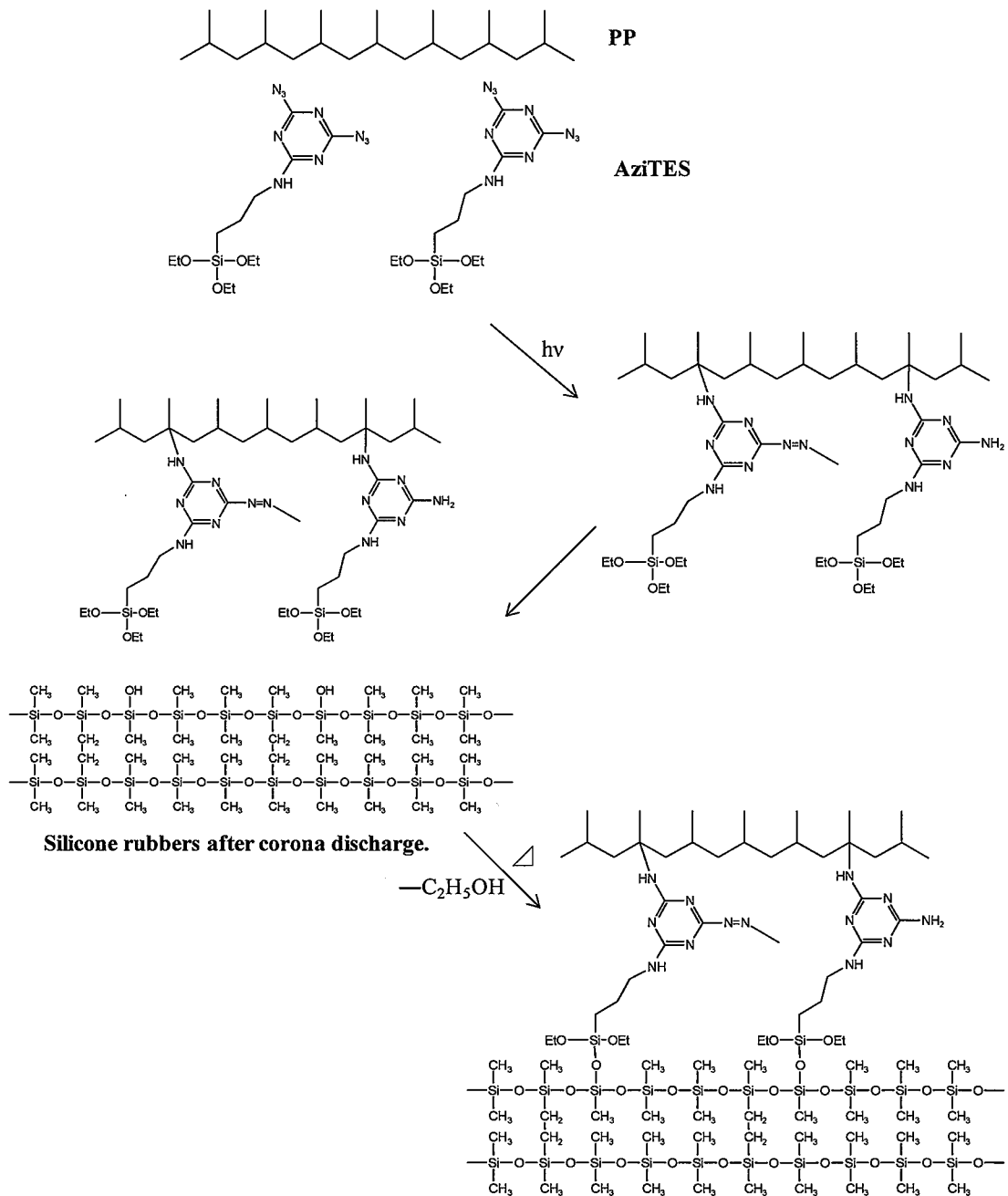


Fig. 6-14 Adhesion mechanism

るように、これは AziTES のアジド基と樹脂が反応し、アルコキシシリル基と架橋シリコンゴムの Si-OH 基と脱水縮合してシロキサン結合が生成したためと考えられる。コロナ放電処理樹脂への架橋シリコンゴムの接着においては、PP および PET において主鎖の分解による脆弱層の形成により接着には至らなかった。しかしながら、



AziTES-UV 法において得られた OH 基前駆体結合樹脂表面においては、樹脂表面の主鎖の分解が極力抑えられることで脆弱層がなく、さらには反応点の数も多いことがゴム破断強度に達した理由であると考えられる。以上のように、様々な樹脂の表面を AziTES 表面に変えることにより、材料依存性が低減された非流動体接着技術が可能となったといえる。

## (2) エトキシ基および OH 基の反応性の比較

一般にアルコキシ基(OR 基)の縮合反応は R の立体障害が小さいほど早いため、樹脂と AziTES を反応させた後、アルコキシシリル基を酸などでシラノール基に置換することでコロナ放電した架橋シリコーンゴムとの反応が速くなることと予想される。そこで、樹脂への AziTES 処理した場合と、AziTES 処理後に HCl 水溶液に浸せきした場合の接触角の比較を行った。Fig. 6-15, Fig. 6-16 および Fig. 6-17 に各樹脂への AziTES 処理による接触角を示す。AziTES 処理前(No.2)においては PP, Epoxy および PET 樹脂表面の接触角はそれぞれ 93°, 82° および 58° となっており、各樹脂の表面エネルギーと相関がある。一方、AziTES 処理後には 80°, 82° および 75° へと変化しており、樹脂による差が小さくなっている。これは樹脂自体の表面エネルギーから、AziTES 結合表面の表面エネルギーへの変化したためである。これらの表面を 1 wt%-HCl 水溶液に 1 min 間浸せきさせると、接触角は 65°, 66°, 52° まで低下する。これは酸の存在下で、AziTES のエトキシ基が OH 基へと変化したためである。つづいて、PP 表面に AziTES 処理した場合と、AziTES 処理後に HCl 水溶液処理した場合の接着温度とはく離強度の関係を調べた。Fig. 6-18 にその結果を示す。エトキシ基の場合の接着強度は 80°C までは界面はく離であったが、90°C で急激に上昇しゴム破断に至った。一方、OH 基の場合の接着強度は 40°C から 50°C で劇的に増大することが明らかとなった。以上より、OH 基の反応性が確かめられた。

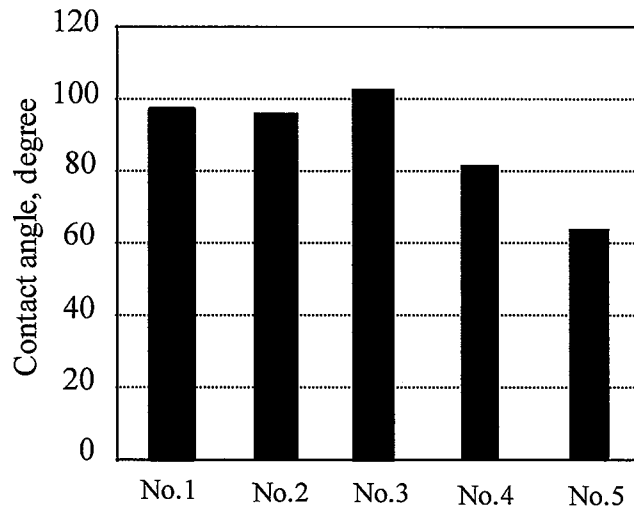


Fig. 6-15 Contact angle of various treatment for PP; Blank(No.1), Acetone Ultrasonic cleaning(No.2), Immersion in HCl-1% aqueous solution(No.3), AziTES treatments(No.4), Immersion in HCl-1% aqueous solution after AziTES treatments(No. 5).

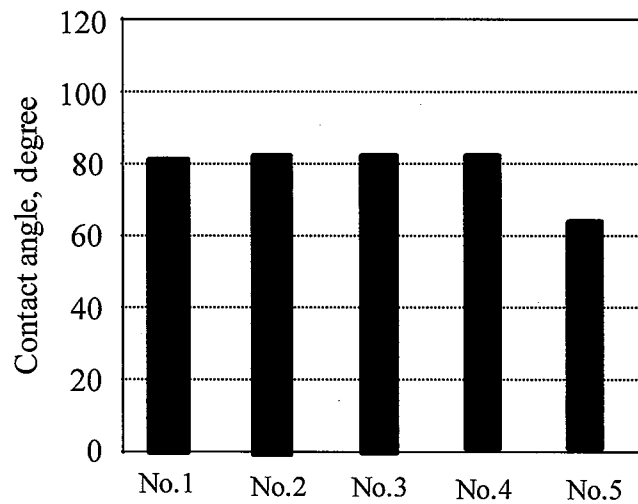


Fig. 6-16 Contact angle of various treatment for Epoxy resins; Blank(No.1), Acetone Ultrasonic cleaning(No.2), Immersion in HCl-1% aqueous solution(No.3), AziTES treatments(No.4), Immersion in HCl-1% aqueous solution after AziTES treatments(No. 5).

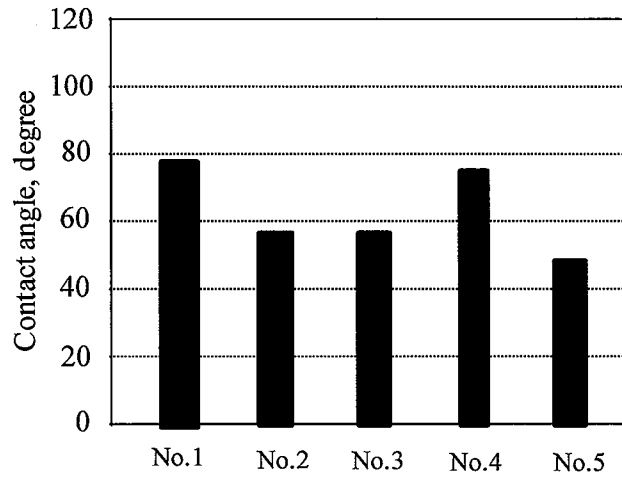


Fig. 6-17 Contact angle of various treatment for PET; Blank(No.1), Acetone Ultrasonic cleaning(No.2), Immersion in HCl-1% aqueous solution(No.3), AziTES treatments(No.4), Immersion in HCl-1% aqueous solution after aziTES treatments(No. 5).

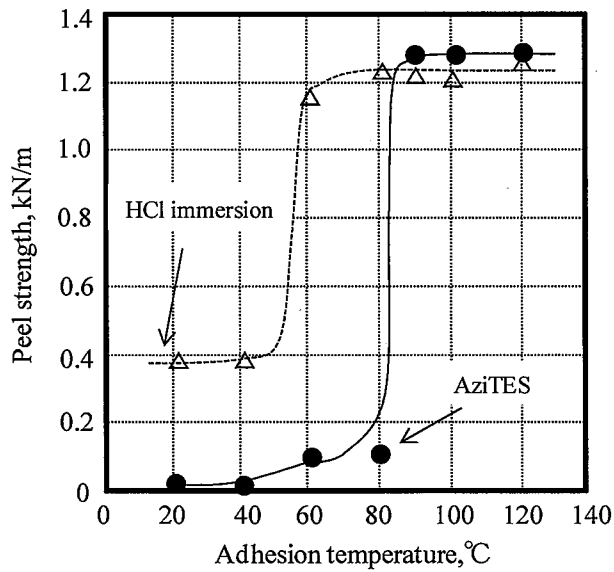


Fig. 6-18 Relation with adhesion temperature and peel strength; AziTES treatments(●), Immersion in HCl-1% aqueous solution after AziTES treatments (Δ)  
Corona discharge energy:27 kJ/cm<sup>2</sup>  
Adhesion conditions: 20~120°C, 30 min

## 6-3-4 樹脂/架橋シリコーンゴム接着物の耐久性

コロナ放電処理した架橋シリコーンゴムはコロナ放電処理のレベルにより、分子鎖が切断して溶剤等に可溶化する可能性があるため、樹脂/架橋シリコーンゴム接着物の耐久性の研究は接着物の信頼性の観点から重要である。コロナ放電処理した架橋シリコーンゴムは溶剤への浸せきにより溶剤が浸み込み、強度低下を起こすことはすでに第4章および第5章で記述した。PP/架橋シリコーンゴム接着物の耐溶剤性を検討し、Table 6-17 に結果を示す。PP/架橋シリコーンゴム接着物のヘキサン、トルエン、蒸留水への浸せきは24 hrでもはく離することはなかった。しかし、アセトン、2-プロパノール、エタノール、メタノールなどの極性溶剤中では、PP/架橋シリコーンゴム接着物は浸せきした状態で外力を加えると、短時間で弱い外力でもはく離することがわかった。これを溶剤から接着物を引き上げ、空気中に放置して溶媒を揮発させると、接着強度が上昇し、最終的には初期値まではく離強度が復元した。続いて、耐水試験の結果を Fig. 6-19 に示す。耐水試験は24 hrで0.3 kN/m程度まで低下し、7日後でも

Table 6-17 Solvent resistance for PP/Q adherends

Solvent	SP value	Evaluation, 1~5
Hexane	7.0	5
Toluene	8.9	5
Acetone	9.9	3
2-propanol	11.5	2
Ethanol	12.7	1
Methanol	14.5	1
Water	23.4	5

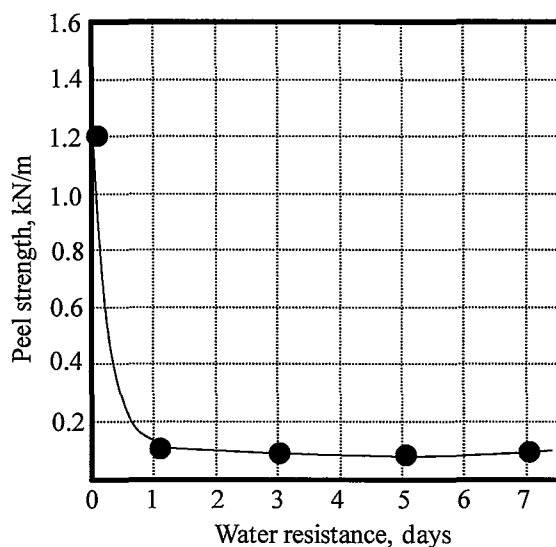


Fig. 6-19 Relation with peel strength of PP/Q adherends and water resistance.

ほぼ一定となった。第5章で記述したように、架橋シリコーンゴム同士の高温接着の場合においては界面での縮合反応による化学結合密度が高く、その下層に存在する水素結合層の架橋密度が低いことがはく離の原因であった。しかし、樹脂/架橋シリコーンゴム接着物の場合は樹脂に対する AziTES の反応量が少ないことによりはく離した可能性がある。そこで、はく離がどの層で起こっているのかを XPS による表面分析により確かめた。エタノール浸せき後および耐水試験 1 日後の PP および 架橋シリコーンゴムはく離面の XPS 分析結果を Table 6-18 に示す。架橋シリコーンゴム側の表面組成比はおおよそ C: O: Si=47: 28: 25 であり、PP 側のはく離面においても、C: O: Si=49: 27: 24 であった。架橋シリコーンゴムにコロナ放電処理した直後は表面組成比が C: O: Si=40: 35: 25 であることから、はく離はコロナ放電処理された架橋シリコーンゴム層より内部の層においてはく離が発生していることになる。エタノール浸せき後のはく離した PP 表面は 50~200 nm 程度の小片が AFM より観察されたことから支持される。この現象は架橋シリコーンゴム同士の接着における溶媒浸せき後のはく離現象と同様であり、シラノール同士の縮合密度分布が最表面に密集し、その下の層の

水素結合層からはく離したものと考えら

Table 6-18 Atomic concentration on each surface of PP/Q adherends after water resistance-test

Adherends	Area	Atomic concentration,%			
		C	N	O	Si
PP/Q	PP	49.6	0.0	26.7	23.7
	Q	47.1	0.0	27.8	25.1

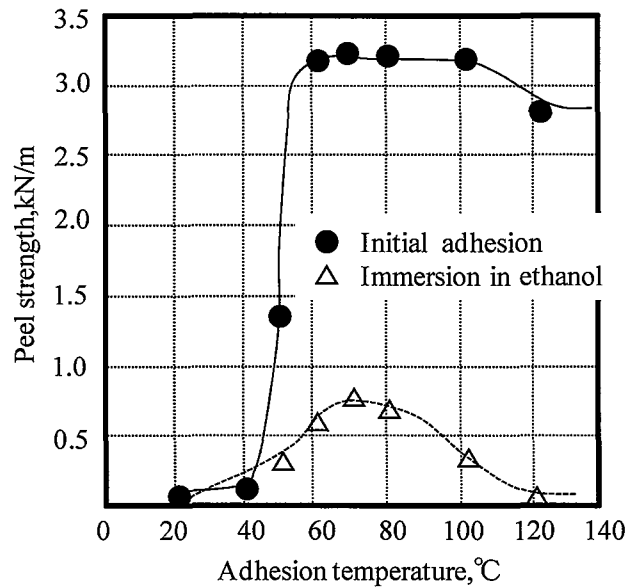


Fig. 6-20 Relation with adhesion temperature and peel strength; Initial adhesion (●), Immersion in ethanol (Δ).  
 Thickness of silicone rubber: 2 mm  
 Corona discharge energy: 27 kJ/cm<sup>2</sup>  
 Adhesion time: 30 min

れる。上述したように、エタノールなどの極性溶媒に浸せきさせるとはく離するのは架橋シリコーンゴムの縮合反応による化学結合密度が最表面に集溜し、その下層に存在する水素結合層が低架橋密度状態にあることがはく離の原因であった。そこで、架橋シリコーンゴム同士の接着と同様に、接着温度とエタノール浸せきのはく離性を研

究した。その結果を Fig. 6-20 に示す。初期強度に関しては、60°C以上でゴム破断強度に達しており、それ以上の温度ではほぼ変化がなかった。一方、エタノール浸せき接着温度 60~80°Cではエタノール浸せきによるはく離は見られず、100°C以上の高温でははく離しており、架橋シリコーンゴム同士の接着と同様の傾向が見られた。したがって、高温接着後のエタノール浸せき試験でみられるはく離の原因は最表面の縮合反応による化学結合密度が高く、その下の層の架橋点が極端に少なく、水素結合が多く存在するためと考えられる。高温接着においては接着時間を長くすると、はく離の原因であった水素結合層を形成する極性基成分が拡散し、脱水反応による化学結合の形成が促進されると考えられる。そこで、接着物への熱処理の検討を行った。Table 6-19 は PP/架橋シリコーンゴム接着物の加熱時間と耐エタノール試験の結果を

Table 6-19 Relation with Ethanol resistance evaluation and heat time

Heating time,hr	Ethanol resistance of PP/Q adherends after heating at 120°C
0	2
1	2
3	3
5	5
8	5
12	5
24	5
48	5

示している。初期および1 hr 後においては評価2であるが、3 hr 経過後にははく離後にPP表面にゴムの跡が明瞭に確認された。5 hr 経過すると、接着物をエタノールに浸せきしてもはく離はせず、ゴム破断に至った。このことから、熱処理を長時間行うことにより低分子シロキサンが内部拡散が起こり、シラノール基間の再結合によるポリシロキサンの生成により脆弱層が消失したと判断される。熱処理時間が及ぼす耐水試験の影響について Fig. 6-21 に示している。PP/架橋シリコンゴム接着物の耐水試験は熱処理時間とともに改善される傾向にあるが、エタノール浸せきにおいてははく離が見られ

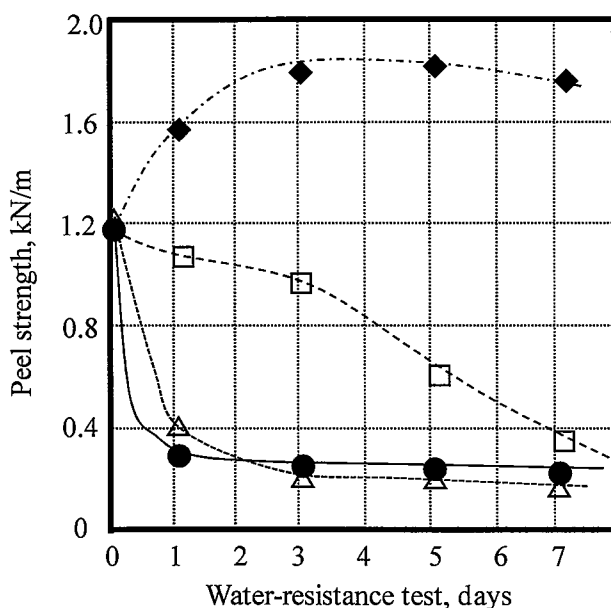


Fig. 6-21 Results of water-resistance for PP/Q.  
 Heating temperature: 120°C  
 Heating time: 0 hr(●), 1hr(△), 5 hr(□),18hr(◆)

なかった。5 hr の熱処理条件では5 日目ではく離強度が低下した。加熱時間を120°C, 18 hr とすると、7 日間、はく離が見られなかった。耐エタノール性については熱処理時間が5hr で耐性ができるのに対して、耐水試験においては18hr 間熱処理しなければ耐性が生まれない。この差は脆弱層に対する試験の過酷さの違いであり、すなわち熱処理時間が5hr では低分子シロキサンの内部へ拡散、再結合が完全では



なく、脆弱層が存在していたためと考えられる。Fig. 6-22 の Epoxy 樹脂/架橋シリコーンゴムの耐水試験に関しても、18 hr では3日目からはく離強度の低下が見られたが24 hr の熱処理により、7日間後にははく離が見られなくなり、熱処理における効果が明瞭に現れた。一方、Fig. 6-23 の PET/架橋シリコーンゴムの耐水試験に関しては未処理に比べると効果は見られるが5日目以降ではく離した。このときのはく離面を分析すると、架橋シリコーンゴム表面から PET に由来する O=C-O 基のピークが確認された (Fig.6-24)。この結果は PET の表層ではく離が発生していることを意味する。PET は熱処理によって結晶化が進行するが、表面 10 nm 以下の領域は非晶層が残存し、C=O 官能基が内部にもぐりこむことにより脆弱層<sup>31)</sup>が生成することが知られおり、接着物の熱処理により、PET 層に脆弱層が形成され耐水試験においてはく離したものと考えられる。

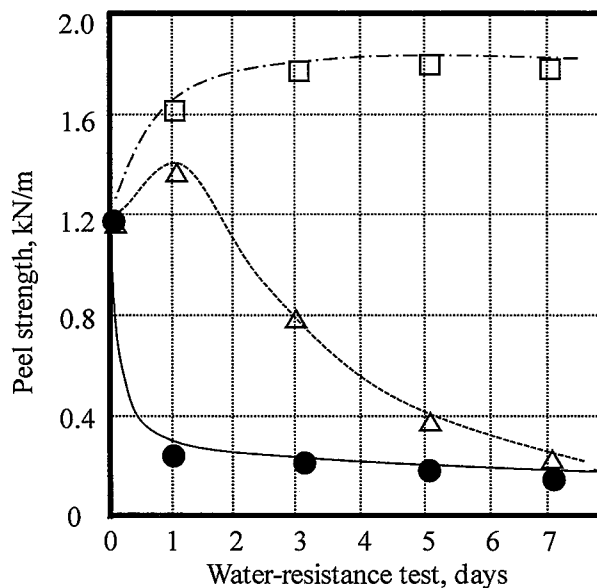


Fig. 6-22 Results of water-resistance for Epoxy/Q.  
 Heating temperature: 120°C  
 Heating time: 0 hr(●), 18 hr(△), 24 hr(◻)

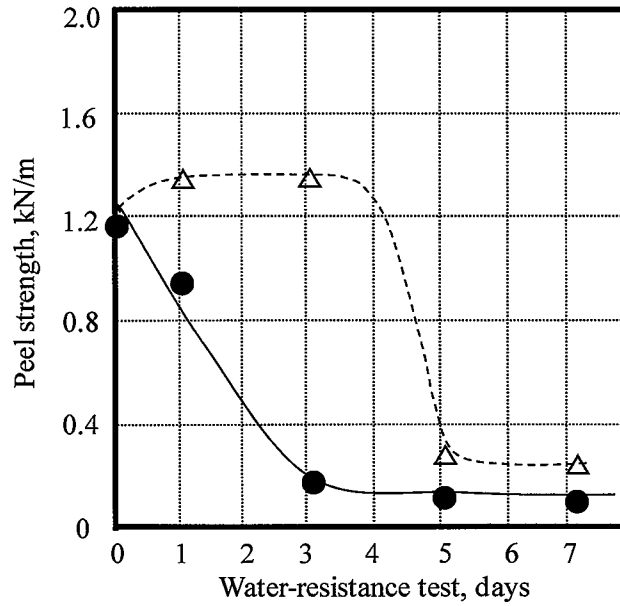


Fig. 6-23 Results of water-resistance for PET/Q.  
 Heating temperature: 120°C  
 Heating time: 0 hr(●), 18 hr(△)

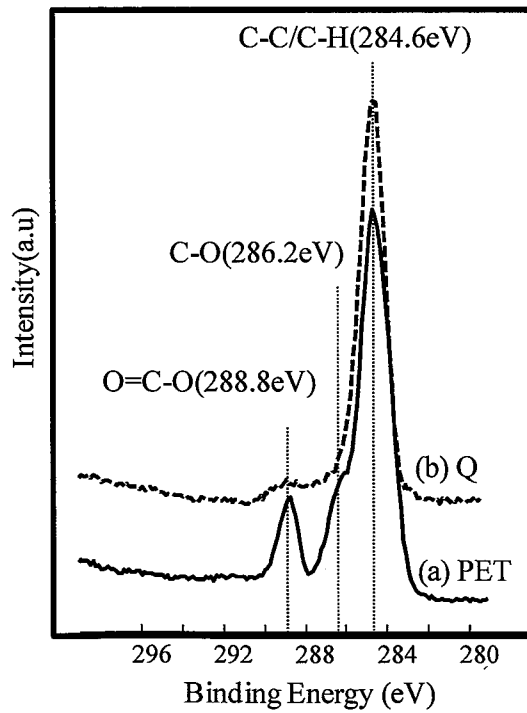


Fig. 6-24 C1s peaks of each surface of PET/Q adherends after water resistance test.  
 Water resistance condition : 95°C, 7days

以上のように、熱処理によってコロナ放電により生成された極性低分子シリコーンが内部へ拡散し、Si-OH基間で再結合し、接着物の耐エタノール性および耐水性が大幅に改善されることが明らかとなった。

耐熱試験の結果を Fig. 6-25 に示す。耐熱試験は樹脂の耐熱温度に合わせて、PP, PET, Epoxy の順に 120°C, 160°C, 200°C で行った。耐熱温度が高くなるにつれて、はく離強度が低くなることが明らかになった。はく離強度の低下は高温下にさらされることによりゴムの架橋が進み、架橋シリコーンゴムの硬化劣化によるはく離状況はゴム破断となっており、引き裂き強度が低下したものと考えられる。

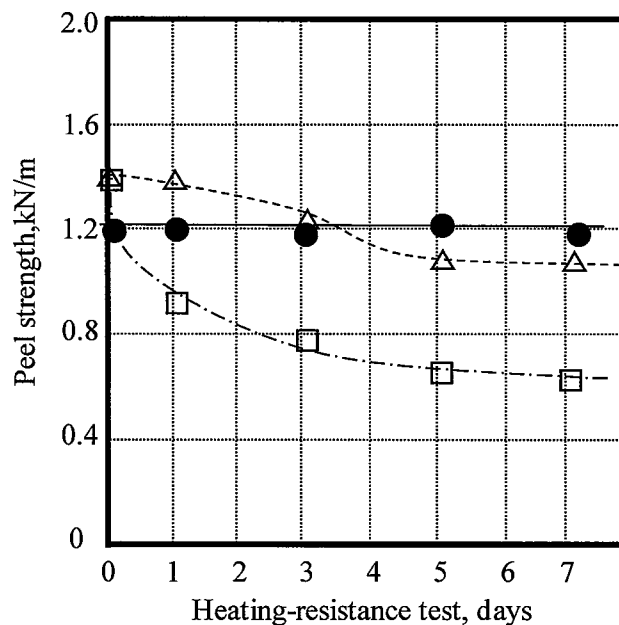


Fig. 6-25 Results of heat resistance for PP/Q(●), PET/Q(△) and Epoxy/Q(□).  
Heat temperature: 120°C(PP/Q), 160°C(PET/Q), 200°C(Epoxy/Q)

6-3-5 コロナ放電処理した架橋シリコンゴムの修復効果

実際の製品を考えた場合、低温もしくは高温下で長時間加熱を行うことはコストの面やゴムの劣化に伴う品質の低下の面で劣ってしまう。その解決法としては、酸塩基による脱水縮合の促進が考えられる。これはコロナ放電によって生成された低分子シロキサンを酸塩基の触媒効果で脱水縮合させることが狙いである。一般に、Si-OH 基は酸および塩基の存在下で脱水縮合反応が起こり、両者では反応機構は異なることが知られている。酸の場合、 $H^+$ が $\equiv Si-OH$ の酸素に配位し、 $\equiv Si-O^+H_2$ となり、別の $\equiv Si-OH$ に配位して $\equiv Si-O-Si\equiv$ となる。一方、塩基の場合、 $OH^-$ が $\equiv Si-OH$ 基の水素を引き抜いて、 $\equiv Si-O^-$ となり、さらに別の $\equiv Si-OH$ のケイ素を攻撃し、 $\equiv Si-O-Si\equiv$ を形成する(Fig. 6-26)。そこで、HCl および NaOH 水溶液を調製しコロナ放電した架橋シリコンゴムを浸せきさせたときの接着性および表面組成を調べた。

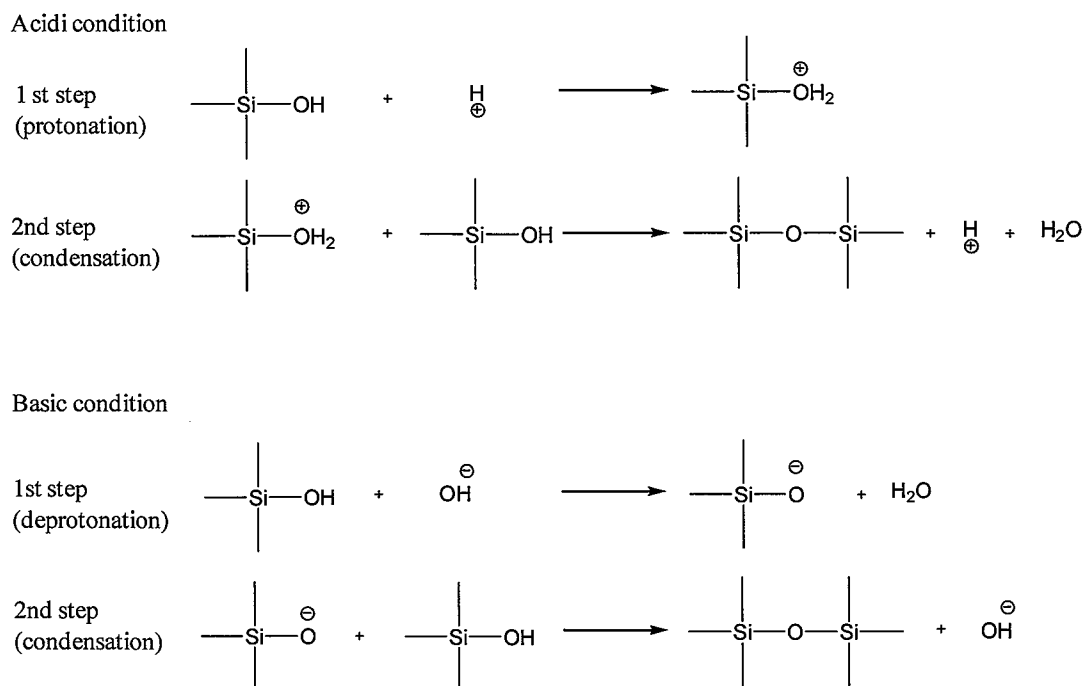


Fig. 6-26 Reaction with Silanol in the acid or Base conditions

ブランクとして、蒸留水およびエタノール浸せき処理した架橋シリコーンゴムとPPの接着における初期接着およびエタノール浸せき後の接着評価を Table 6-19 および Table 6-20 に示した。両者ともに初期強度はすべてゴム破断し、評価は5であったが、エタノールに浸せきすると即座にはく離し、PP 表面には極めてうすいシリコーンゴム層

Table 6-19 Adhesion evaluation of ethanol resistance after water immersion.

No	Treatments for silicone rubbers			Adhesion evaluation		
	Corona, energy, kJ/cm <sup>2</sup>	Immersion conditions			Initial adhesion	In ethanol immersion
		Acid or base	Solvent	Immersion, min		
1	27	-	Water	0.1	5	2
2				1	5	2
3				10	5	2
4				30	5	2

Table 6-20 Adhesion evaluation of ethanol resistance after ethanol immersion.

No	Treatments for silicone rubbers			Adhesion evaluation		
	Corona, energy, kJ/cm <sup>2</sup>	Immersion conditions			Initial adhesion	In ethanol immersion
		Acid or base	Solvent	Immersion, min		
1	27	-	Ethanol	0.1	5	2
2				1	5	2
3				10	5	2
4				30	5	2

が確認された(評価:2). Table 6-21 は HCl 水溶液に浸せきした場合の接着評価であるが, HCl 濃度にかかわらず初期接着評価では5であったが, エタノール浸せき試験を行うと外力に対して弱い力ではく離した(評価:2). 一方, NaOH 水溶液に浸せき処理した架橋シリコーンゴムとPPの接着物については, 濃度, 浸せき時間によってはく離状況が異なることが明らかとなった(Table 6-22). 1 wt%では, 0.1 および 1 min では初期評価が5であり, エタノール浸せき試験を行っても, はく離は見られなかった(評価5)が 10 min および 30 min では初期接着においてはく離した. 0.1 wt%においては, すべての浸せき時間において初期およびエタノール浸せき試験ともに評価は5であった. 0.01 wt%においては, 初期接着はすべて5であったが, エタノール浸せき試験については 0.1 min にくらべて 30 min の評価がよい. 濃度が 0.001 wt%においては, 初期はすべて評価5であったが, エタノール浸せき試験後の評価はすべて2であった. このように, NaOH 水溶液の濃度ならびに浸せき時間においてエタノール浸せき後の接着性の依存性がみられた. つづいて, 各溶液への浸せき処理により表面状態がどのように変化しているかについて XPS 分析を行った. Table 6-23 および Table 6-24 に蒸留水ならびにエタノール溶液に浸せき処理した場合の XPS による表面組成比を示す. コロナ放電したシリコーンゴムをエタノールに浸せきした場合には, 浸せき時間による表面組成に差異は見られず, C: O: Si=40: 35: 24となっている. これはエタノール浸せき前のコロナ放電したシリコーンゴムの表面組成比 C: O: Si=39: 36: 25と変わらない. HCl(aq.)浸せき処理においても同様であり(Table 6-25), HCl 濃度および浸せき時間によらず, 表面組成にほぼ変化は見られなかった. NaOH 水溶液浸せきの場合 (Table 6-26)はエタノール浸せき試験で評価が5であった No.1, 2, 5-8 においては炭素原子濃度が増加し, 酸素原子濃度が減少している. 同様に,  $\text{Si}^{2+}$ の波形分離についても,  $\text{Si}^{3+}$ が減少し,  $\text{Si}^{2+}$ の増加が認められた. No.3, 4 についてはシリコーンゴムのもとの組成まで復元していることが明らかとなった. 一方, エタノール浸せき試験におい

Table 6-21 Adhesion evaluation of ethanol resistance after HCl(aq.) solution immersion.

No.	Treatments for silicone rubbers				Adhesion evaluation	
	Corona, energy, kJ/cm <sup>2</sup>	Immersion conditions			Initial adhesion	Ethanol immersion
		Acid or base	Conc, wt%	Time, min		
1	27	HCl	1	0.1	5	2
2				1	5	2
3				10	5	2
4				30	5	2
5	27	HCl	0.1	0.1	5	2
6				1	5	2
7				10	5	2
8				30	5	2
9	27	HCl	0.01	0.1	5	2
10				1	5	2
11				10	5	2
12				30	5	2
13	27	HCl	0.001	0.1	5	2
14				1	5	2
15				10	5	2
16				30	5	2

Table 6-22 Adhesion evaluation of ethanol resistance after NaOH(aq.) solution immersion

No.	Treatments for silicone rubbers				Adhesion evaluation	
	Corona energy, kJ/cm <sup>2</sup>	Immersion conditions			Initial adhesion	Ethanol immersion
		Acid or base	Conc,wt%	Time, min		
1				0.1	5	5
2	27	NaOH	1	1	5	5
3				10	4	3
4				30	3	2
5				0.1	5	5
6	27	NaOH	0.1	1	5	5
7				10	5	5
8				30	5	5
9				0.1	5	2
10	27	NaOH	0.01	1	5	2
11				10	5	3~4
12				30	5	3~4
13				0.1	5	2
14	27	NaOH	0.001	1	5	2
15				10	5	2
16				30	5	2



Table 6-23 Atomic concentration on the surface of silicone rubber after water immersion

No.	Treatments for silicone rubbers		Atomic concentration,%			Si2p component concentration,%		
	Corona energy, kJ/m <sup>2</sup>	Immersion time,min	C	O	Si	Si <sup>2+</sup>	Si <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>
1	-	-	50.2	25.1	24.7	97.9	0	2.1
2		-	39	36.2	24.8	71.3	23.2	5.5
3		0.1	40.1	35.1	24.8	74.2	22.5	3.3
4	27	1	40.0	35.4	24.6	74.6	22.0	3.3
5		10	40.5	34.8	24.8	74.4	22.5	3.2
6		30	41.0	34.3	24.7	74.0	22.8	3.2

Table 6-24 Atomic concentration on the surface of silicone rubber after ethanol immersion

No.	Treatments for silicone rubbers		Atomic concentration,%			Si2p component concentration,%		
	Corona energy, kJ/m <sup>2</sup>	Immersion time,min	C	O	Si	Si <sup>2+</sup>	Si <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>
1	-	-	50.2	25.1	24.7	97.9	0.0	2.1
2		-	39.0	36.2	24.8	71.3	23.2	5.5
3		0.1	40.7	34.6	24.6	76.2	20.4	3.3
4	27	1	40.2	35.2	24.7	77.6	19.0	3.3
5		10	40.8	34.8	24.5	75.8	18.6	5.6
6		30	41.0	34.3	24.7	77.0	19.8	3.2

Table 6-25 Atomic concentration on the surface of silicone rubber after HCl(aq.) solution immersion

No.	Treatments for silicone rubbers		Atomic concentration, %				Si2p component concentration, %			
	Corona energy, kJ/m <sup>2</sup>	Immersion conditions	C	O	Si	Cl	Si <sup>2+</sup>	Si <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	
		HCl, wt%    Time, min								
1	27	1	0.1	42.7	32.8	24.5	0	75.9	22.4	1.7
2			1	41.1	34.4	24.5	0	76.5	19.1	4.5
3			10	40.6	34.3	25.2	0	76.0	20.8	3.2
4			30	41.2	33.8	25.0	0	77.4	20.0	2.7
5	27	0.1	0.1	40.8	34.5	24.8	0	75.3	22.6	2.1
6			1	40.9	34.7	24.4	0	77.6	20.8	1.6
7			10	40.6	34.7	24.7	0	73.3	23.5	3.3
8			30	40.5	34.4	25.1	0	73.7	23.4	2.9
9	27	0.01	0.1	40.6	34.4	25.1	0	73.5	22.5	4.0
10			1	41.1	34.0	24.9	0	73.0	24.9	2.1
11			10	40.7	34.4	24.9	0	73.2	24.8	2.0
12			30	39.6	35.5	24.8	0	76.7	21.6	1.7
13	27	0.001	0.1	41.1	34.3	24.6	0	76.8	20.9	2.3
14			1	40.8	34.2	25.0	0	74.7	22.5	2.8
15			10	41.6	33.8	24.7	0	73.9	22.6	3.5
16			30	41.6	33.9	24.6	0	76.2	21.4	2.4

Table 6-26 Adhesion evaluation of ethanol resistance after NaOH(aq.) solution immersion

Treatments for silicone rubbers			Atomic concentration,%				Si2p component concentration,%			
No.	Corona energy, kJ/m <sup>2</sup>	Immersion conditions		C	O	Si	Cl	Si <sup>2+</sup>	Si <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>
		NaOH, wt%	Time, min							
1	27	1	0.1	43.7	30.6	25.7	0	86.1	12.7	1.2
2			1	45.3	29.2	25.5	0	86.4	8.2	5.4
3			10	48.3	27.1	24.6	0	87.6	4.5	7.9
4			30	47.9	27.5	24.6	0	92.1	2.3	5.6
5	27	0.1	0.1	43.1	31.5	25.4	0	83.4	13.6	3.0
6			1	43.4	31.5	25.1	0	83.9	12.1	4.5
7			10	43.2	32.0	24.8	0	83.6	13.7	2.7
8			30	43.8	31.0	25.2	0	88.2	8.6	3.2
9	27	0.01	0.1	39.2	35.9	24.9	0	75.5	21.3	3.2
10			1	40.0	34.8	25.2	0	78.3	18.7	3.0
11			10	41.5	33.4	25.1	0	78.9	18.4	2.7
12			30	43.2	32.6	24.2	0	79.7	17.7	2.5
13	27	0.001	0.1	39.9	35.5	24.5	0	75.8	22.5	1.7
14			1	38.9	35.9	25.2	0	75.9	22.3	1.8
15			10	39.5	35.8	24.7	0	75.3	19.8	4.9
16			30	38.9	36.1	24.9	0	76.5	21.4	2.1

てはく離れた。その他の条件においては表面組成がおおよそ C: O: Si=40: 35: 25 となっており、蒸留水、エタノール、HCl 水溶液浸せき処理した場合と同等であった。したがって、エタノール浸せき試験ではく離しない条件はコロナ放電時のシリコーンゴム表面組成の炭素原子濃度%でみると、2~3%増加した場合となる。XPS 測定で得られた表面組成比を  $C_{1s}/Si_{2p}$  ならびに  $O_{1s}/Si_{2p}$  であらわした図を Fig. 6-27~Fig. 6-30 に示す。蒸留水、エタノール、HCl 水溶液に関しては、浸せき時間によって変化は見られず、ほぼ同じ位置にプロットされている。NaOH 水溶液については濃度が高く、浸せき時間が長いほど、 $C_{1s}/Si_{2p}=2.0$ 、 $O_{1s}/Si_{2p}=1.0$  と  $C_{1s}/Si_{2p}=1.5$ 、 $O_{1s}/Si_{2p}=1.5$  を結ぶ直線上の  $C_{1s}/Si_{2p}=2.0$ 、 $O_{1s}/Si_{2p}=1.0$  (PDMS の組成比に対応)の地点へ移動している傾向にある。また、エタノール浸せき試験を行った際に、接着評価 5 であった領域は丸の点線で囲まれた部分に密集しており、蒸留水、エタノール、HCl 水溶液処理したシリコーンゴムの表面組成比プロットからは外れている。したがって、この領域はエタノールに対する脆弱層が存在しない領域となる。ではなぜ、エタノールに対する脆弱層が存在しないのか？ この理由としては ①Si-OH 同士の縮合反応が進行した、②塩基の効果で Si-OH 基が  $Si-O^-$  となり、水に溶解し抽出された、と考えられる。①については、2つの  $[-Si(-CH_3)(-OH)-O-]$  ユニットが縮合に対する脆弱層が存在しないか？ これについては、①塩基の触媒効果で OH 基同士反応した場合を考えると、表面組成比は酸素が減少し、炭素およびケイ素が増加するが、 $Si_{2p}$  の波形における  $Si^{2+}$ 、 $Si^{3+}$ 、 $Si^{4+}$  の比率は変化しない。Table 6-22 をみると コロナ放電処理に対する NaOH 水溶液処理の組成比の増減は炭素と酸素間のみであり、また、 $Si_{2p}$  の波形においても  $Si^{2+}$  の増加がみられる。したがって、縮合反応は起こっていないということになる。また、NaOH 水溶液処理濃度が高く、浸せき時間が長いほど、 $C_{1s}/Si_{2p}=2.0$ 、 $O_{1s}/Si_{2p}=1.0$  と  $C_{1s}/Si_{2p}=1.5$ 、 $O_{1s}/Si_{2p}=1.5$  を結ぶ直線上の  $C_{1s}/Si_{2p}=2.0$ 、 $O_{1s}/Si_{2p}=1.0$  の地点へ移動しているといふことは、縮合も分解も起こっておらず、単純に  $[-Si(-CH_3)(-OH)-O-]$  および

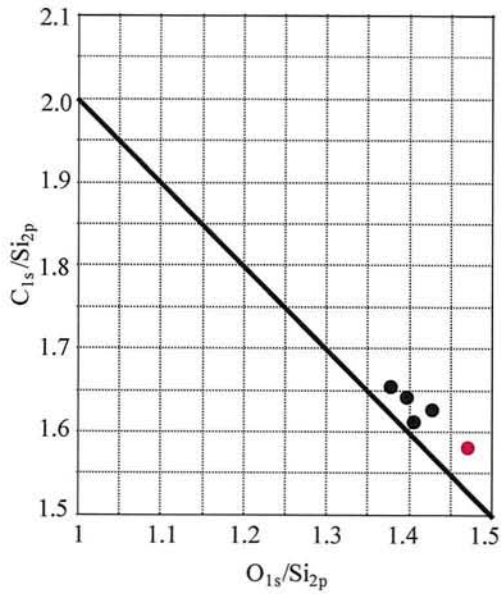


Fig. 6-27  $O_{1s}/Si_{2p}$  vs  $C_{1s}/Si_{2p}$  on the surface of silicone rubber after water solution immersion. Red plots: After corona discharge  
Black plots: Immersion after corona discharge

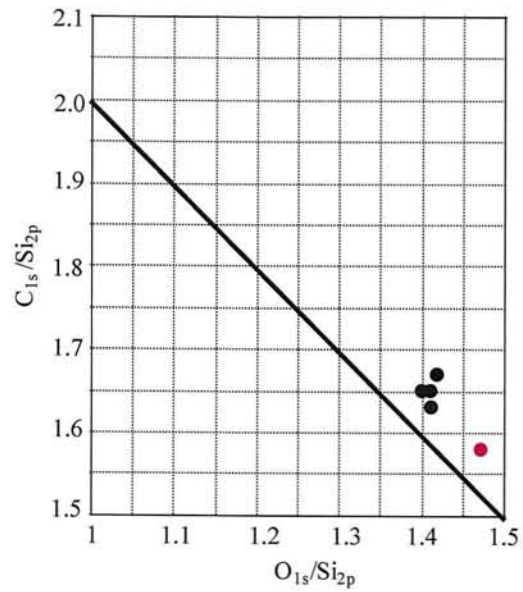


Fig. 6-28  $O_{1s}/Si_{2p}$  vs  $C_{1s}/Si_{2p}$  on the surface of silicone rubber after ethanol solution immersion. Red plots: After corona discharge  
Black plots: Immersion after corona discharge

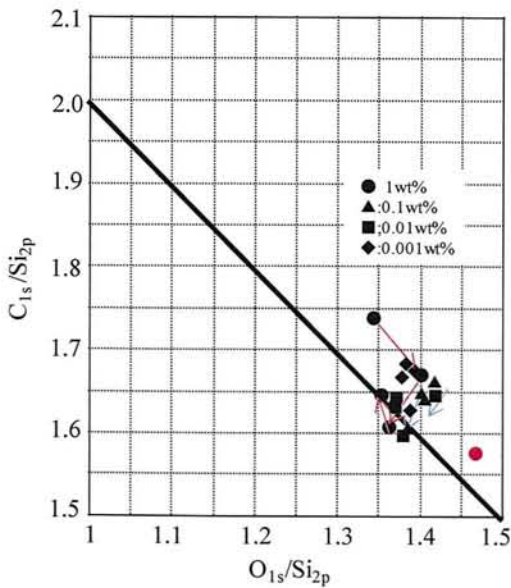


Fig. 6-29  $O_{1s}/Si_{2p}$  vs  $C_{1s}/Si_{2p}$  on the surface of silicone rubber after HCl(aq.) solution immersion. Red plots: After corona discharge.  
Black plots: Immersion after corona discharge

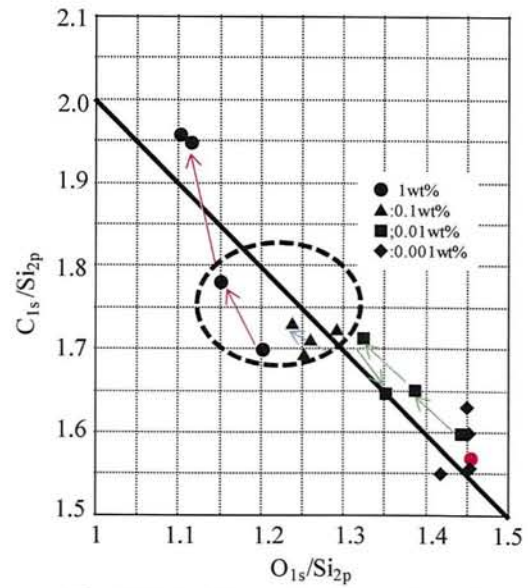


Fig. 6-30  $O_{1s}/Si_{2p}$  vs  $C_{1s}/Si_{2p}$  on the surface of silicone rubber after NaOH(aq.) solution immersion. Red plots: After corona discharge.  
Black plots: Immersion after corona discharge

-[Si(-OH)<sub>2</sub>-O]-ユニットが減少したと解釈される。仮に縮合反応が起こったと仮定すると、6-3-4節で述べた高温接着後のエタノール浸せき試験結果と同様の現象が起こるはずである。すなわち、NaOH水溶液処理した場合に縮合反応が促進されると、架橋シリコーンゴムの縮合反応による化学結合密度が最表面に集溜し、その下層に存在する水素結合層が低架橋密度状態になり、エタノール浸せき試験ではく離すると考えられる。②の場合、極性成分が抽出されたとするとXPSにおける表面組成比やSi<sub>2p</sub>の波形分離結果を十分に説明できる。また、最表面から極性成分が抽出されるため、表面全体の極性成分量が減少し、水素結合層は消失すると考えられる(Fig. 6-31)。HCl水溶液処理の場合、Si-OH基がもともと弱酸性を示すため、Si-O<sup>+</sup>H<sub>2</sub>にはならず、抽出の効果が低いといえる。

つづいて、Fig.6-32にPP/架橋シリコーンゴムの耐水試験の結果を示す。酸としては0.01 wt%HCl水溶液および2 wt%酢酸エタノール溶液を、塩基としてNaOH水溶液のほかに、アミノエチルアミノプロピルシランおよびアミノプロピルメチルシロキサンポリマー(APSポリマー)を0.1 wt%のエタノール溶液で処理した結果を示す。その結果、酸については1日ではく離し、ブランクの場合と差は見られなかった。一方、NaOH、APSおよびAEAPSで処理した場合には、7日間の耐水試験においてく離強度の低下は見られず、良好な結果であった。以上のように、表面処理においては塩基性試薬で処理をすると最表面の極性成分が抽出され、接着時の縮合反応が最表面のみに集中せず、深さ方向に対してゆるやかな架橋密度分布を有すると考えられる(Fig.6-31)。したがって、エタノールに対する脆弱層が存在しないため、はく離は発生しないと考えられる。

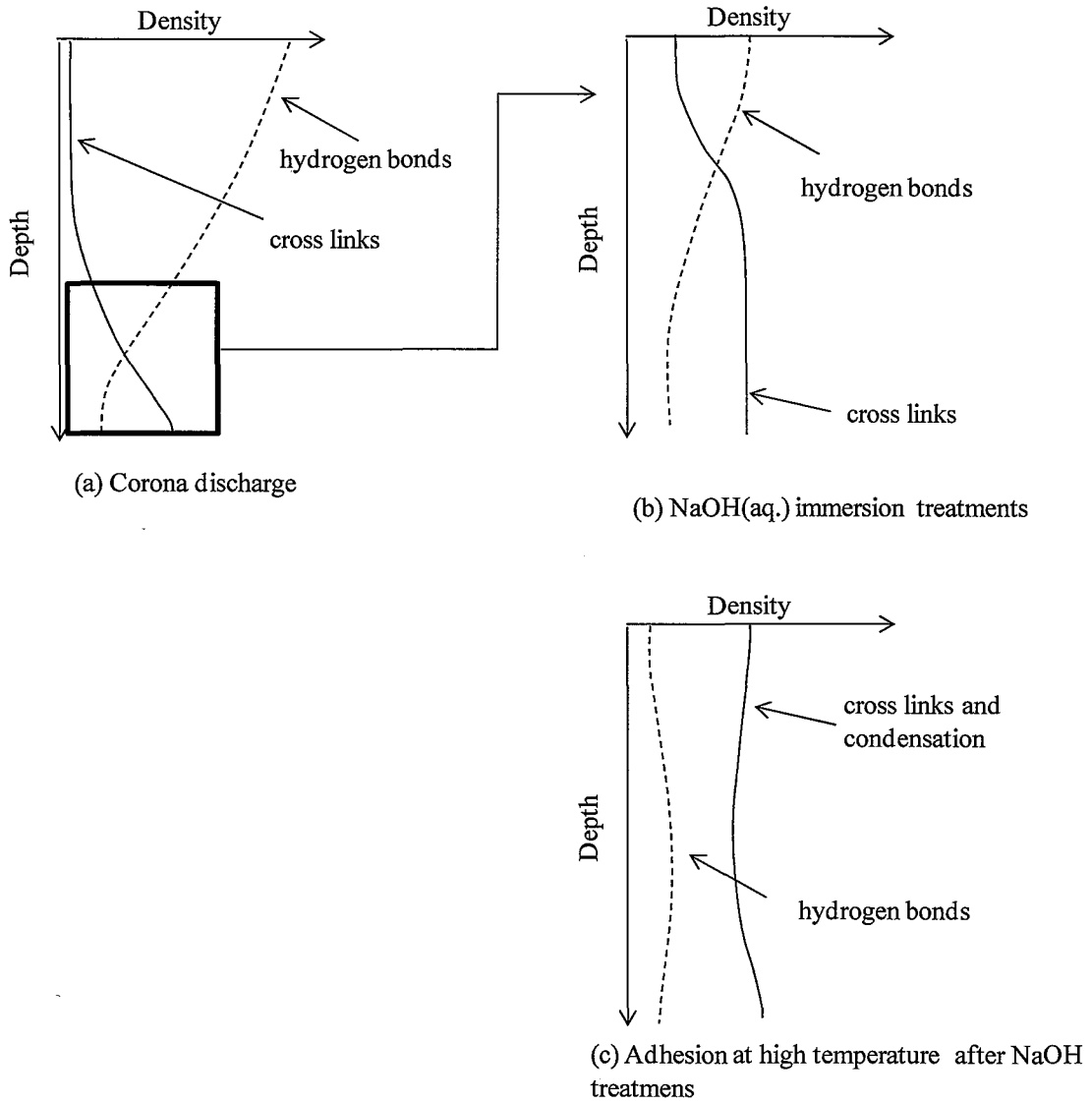


Fig. 6-31 A peeling mechanism for adhesion products immersed in the ethanol after immersion in the NaOH(aq.) solution.

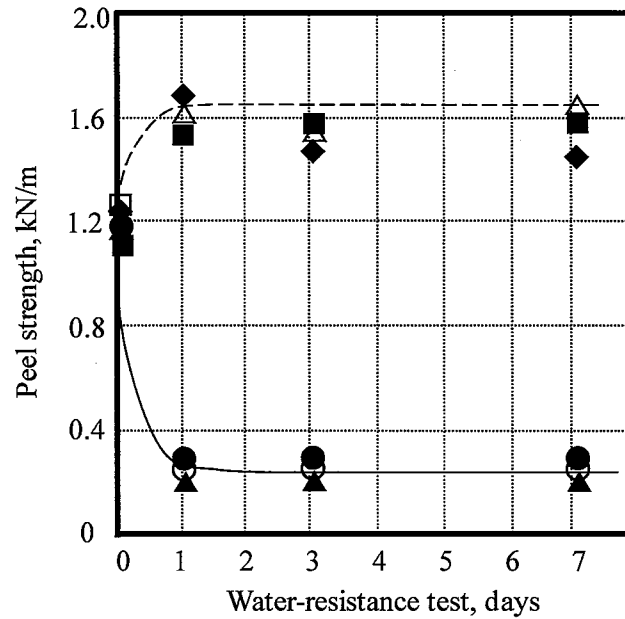


Fig. 6-32 Results of heat resistance for PP/Q after various solutions-immersion; Blank(●), 0.1 wt%HCl(○), 2 wt%CH<sub>3</sub>COOH(▲), 0.1 wt%NaOH(■), 0.1 wt% AEAPS(△), 0.1 wt%-APS(◆)

#### 6-4 結言

コロナ放電処理後の架橋シリコーンゴムと各種材料の非流動体架橋接着の検討を行い、材料依存性のない接着技術であることの証明を行った。

- (1) コロナ放電を用いて樹脂の OH 基化を行い、架橋シリコーンゴムとの接着を検討した。その結果、PP および PET においては、コロナ放電による表面の分解の影響で、見かけの界面はく離に至った。PP などのように分解型の樹脂においては、表面の分解をおさえつつ OH 基を導入する方法が必要であることが明らかとなった。
- (2) 樹脂の分解を極力抑制して、OH 基もしくは OH 基前駆体を導入する方法として、我々は有機アジド化合物に着目し、6-トリエトキシシリルプロピルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジアジド(AziTES)を開発した。AziTES-UV 法を用いて、様々な樹脂に対してシリコーンゴムとの非流動体接着を検討した。AziTES 処理を行うと、樹脂の表



面エネルギーから AziTES の表面エネルギーへと変わることが接触角の結果から明らかとなり、検討したすべての樹脂において接着することが明らかとなった。従来の接着技術とは異なり、材料表面を OH 基および OH 基前駆体にすることで材料依存性の問題が軽減され、どのような材料に対しても接着可能な接着技術である。

- (3) 接着物の耐エタノール浸せき試験を行ったところ、第5章と同様に、架橋シリコーンゴムの分解による脆弱層の形成が確認された。接着条件を  $60^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$  で 30 min 行うか、もしくは接着物を  $120^{\circ}\text{C}$ , 18~24 hr 熱処理を行うと、耐エタノール試験および耐水試験は大幅に向上した。この結果は低分子成分の内部拡散および低分子成分の再結合が起こり、脆弱層は消失するためである。
- (4) 接着時の長時間加熱は架橋シリコーンゴムの物性の低下および生産性の低さから問題である。コロナ放電処理後の架橋シリコーンゴムを NaOH-水溶液に浸せきすることで、耐エタノール、耐水性が上昇することを明らかにした。XPS で分析から、表面では縮合も分解も起こっておらず、単純に  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-O-}]$  および  $[-\text{Si}(\text{OH})_2\text{-O-}]$ -ユニットが表面から消失していることが明らかとなった。この現象は酸ではみられず、塩基でのみ起こる。すなわち、塩基の効果で Si-OH 基が  $\text{Si-O}^-$  となり、水に溶解し抽出されたと考えられる。

引用文献

- 1) 経済産業省:産業科学技術研究開発制度「超音速輸送機用推進システム」最終評価報告書 (1998)
- 2) 団野 敦:“ネットあいち産業情報”
- 3) 高橋 淳:“マクロな省エネ目標から導かれる自動車軽量化用 FRP 技術開発の動向”, 第1回国際自動車素材加工展 (2009)
- 4) 川端 博:“接着・粘着における異種材接合の技術動向”, 第1回国際自動車素材加工展 (2009)
- 5) 向尾 照夫:“自動車を取り巻く環境と軽量化の意義”, 第1回国際自動車素材加工展 (2009)
- 6) 日本接着学会編:“接着ハンドブック, 第4版”, 日刊工業新聞社, 5 (2007)
- 7) 日本ゴム協会編:“ゴム工業便覧, 第4版, 粘接着の科学”, 日本ゴム協会, 128 (1994)
- 8) J. E. Mark: *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press (1999)
- 9) 日本接着学会:“表面解析・改質の化学”, 日本工業新聞社, 85 (2203)
- 10) 前田重義: *J.Jpn. Soc. Colour Mater.*, **78**, 131 (2005)
- 11) 野中保雄:“接着系接合系の信頼性技術”, 日科技連, 338 (1992)
- 12) 小川俊夫, 小林正登, 菊井 憲, 大澤 敏: 日本接着学会誌, **33**, 334 (1997)
- 13) 小川俊夫, 友野直樹, 大澤 敏, 佐藤智之: 日本接着学会誌, **36**, 449 (2000)
- 14) 入江 裕: 日本接着学会誌, **36**, 163 (2000)
- 15) 菊池 清: 日本接着学会誌, **36**, 87 (2000)
- 16) 小川俊夫: 日本接着学会誌, **38**, 295 (2002)
- 17) T. Ogawa, S. Uematsu, M. Gejyo: Proc. of the 3<sup>rd</sup> World Conf. on Adhesion and Related Phenomena, 100 (2006)

- 18) 小川俊夫, 大澤 敏, 佐藤智之: 日本接着学会誌, **35**, 331 (1999)
- 19) T. Maurakami, S. Kuroda, Z. Osawa: *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 37 (1998)
- 20) L. A. Hare, J. A. Smith, S. R. Leadley, B. Parbhoo, A. J. Goodwin, J. F. Watts: *Surf. Interface Anal.*, **33**, 617 (2002)
- 21) S. Patai: *Interscience* (1971)
- 22) 古賀 元: 有機合成化学, **28**, 996 (1970)
- 23) 矢部 明, 津田 穰: 東工試ニュース化工資, **5**, 148 (1971)
- 24) W. Lwowski: *Nitrene*, Wiley (1970)
- 25) 竹本喜一, 藤田六朗: 化学, **21**, 1096 (1966)
- 26) 竹林松二, 新垣忠男; 化学, **26**, 602 (1971)
- 27) 角田隆弘, 山岡亜夫, 五十里邦弘: 工化, **72**, 156 (1969)
- 28) L. Horner: *Angew. Chem.*, **75**, 707 (1963)
- 29) L. Horner, A. Christmann: *Chem. Ber.*, **96**, 388 (1963)
- 30) J. H. Hall, J. W. Hill, J. M. Fargher: *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5513 (1968)
- 31) 岡本泰志, 泉 隆夫, 青木孝司, 加藤和生, 田中敬二, 高原 淳, 梶山千里:  
日本接着学会誌 **43**, 241 (2007)

## 第7章 総括

本論文では、従来の接着技術とは異なる新しい接合技術を展開し、その有用性について明らかにした。

第一章では、従来の接合技術に関する特徴および問題点について述べ、新しい接合技術である分子接着技術の必要性について述べた。さらに、分子接着技術を、流動体接着および非流動体接着の観点から記述した。

第二章では、様々な樹脂と含ハロゲンポリマーとの流動体接着に焦点をあて、分子接着技術の特性を明らかにした。まず、分子接着剤 6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩 (TES) を用いたポリアミド 6 (PA6) とエピクロロヒドリンゴム (GECO) の接着検討を行い、はく離強度が PA6 表面の TES 結合濃度に依存していることを解明した。その際のはく離挙動は TES 結合濃度の増加とともに、界面はく離から、見かけの界面はく離への移行し、さらには界面はく離と凝集破壊の混合状態を経て、凝集破壊へと変わることがわかった。これらの知見から、様々な樹脂への展開を図り、はく離強度が樹脂の TES 結合濃度に依存することを示した。また、ポリエチレンのように、TES 結合濃度が小さい場合においては、TES とポリジエトキシシロキサンポリマーの混合溶液を調製して表面処理を行ったところ、TES 結合濃度が大幅に増加し、ゴム破断強度に達することが明らかとなり、OH 基増幅法の有用性を提示した。

第三章では、樹脂をポリアセタール (POM) に固定し、パーオキサイド架橋特性の異なるシリコンゴム、エチレンプロピレンターポリマー (EPDM) およびニトリルブタジエン共重合ゴム (NBR) の流動体分子接着技術について、界面反応の観点から記述し、パーオキサイド架橋における接着の課題を解明した。TES 結合 POM とゴムコンパウンドのパーオキサイド架橋接着における必須成分の影響を研究した結果、m-BMI と

DCP の共存が優れた接着特性や架橋特性を与えると同時に、ゴム分子鎖と POM が界面で TES を介在して化学的に結合するために有効であることが明らかとなった。m-BMI と DCP の共存効果はゴムの種類と架橋特性の影響も受けた。

第四章では、低炭素高分子であるシリコーンゴムに焦点を当て、架橋シリコーンゴムのコロナ放電処理による表面特性およびその経時変化を詳細に検討した。その結果、コロナ放電エネルギーが高い場合には、主鎖の分解が表面のいたるところで発生し、分解によって生成された低分子成分の内部への拡散および再結合が時間経過とともに起こる。その結果として、表面には極性の低いジメチルシロキサン構造と、再結合によって形成されたシリカライクな層が形成される。このため、時間経過とともに接触角は上昇する。一方、放電エネルギーが小さい場合には主鎖の分解は起こっていないものの、放電エネルギーが小さい場合に比べればその量は少なく、内部への拡散および再結合する速度は遅いと考えられる。したがって、接触角は時間に依存せずに初期値とほぼ変わらないといえる。以上のように、放電エネルギーによって、経過時間による挙動は異なり、表面で発生している現象も異なる。放電エネルギーによって表面での挙動が異なること、また放電エネルギーが高い場合の最表面がシリカ層と極性の低いジメチルシロキサン構造で構成されていることを明らかにした。

第五章ではコロナ放電処理したシリコーンゴム同士の非流動体架橋接着を行い、第四章で得られた知見をもとに、コロナ放電処理による接着の機構を明らかにした。まず、シリコーンゴムへのコロナ放電後の経過時間と接着性について、放電エネルギーを変えて検討した。第四章で述べた考察を支持する結果となり、分析と接着の両方の観点からシリコーンゴムへのコロナ放電処理による経時変化を明らかにすることができた。つづいて、接着条件が接着後の耐溶剤耐久性にどのような影響を示すかについて検討を行った。室温で 24 hr の一次接着条件(Table 5-2, No.2)120°Cで 10 min の一次接着条件と室温で 24 hr 放置の二次接着条件(Table 5-2, No.4)のエタノール浸

漬試験を行うと、前者の接着条件でははく離せず、後者でははく離した。後者のはく離面の分析を行うと、界面より内部側の層ではく離が起こっており、接着界面の反応の問題ではないことが明らかとなった。熱処理温度、初期接着強度およびエタノール浸漬時のはく離強度の関係を検証した結果、極性溶剤中において接着物の界面で高い架橋密度層(最表面層)が存在し、高温接着で得られた接着物については、接着界面層の架橋密度が高く、下の層の架橋に寄与しないOH基は最も近接したOH基もしくはシリカと水素結合するか、もしくは主鎖の酸素に配位することとなるため、溶剤試験前には高いはく離強度を示すが、エタノール浸漬試験中では水素結合力を失うことで、架橋密度が低くなるため、その下の層の水素結合層からはく離すると考えられる。一方、低温接着では架橋密度分布が緩やかであり、エタノール浸漬により、水素結合力を失っても、はく離はしないといえる。プラズマ放電もしくはエキシマ UV 照射により架橋シリコーンゴムの表面改質を行い、架橋シリコーンゴム同士の接着検討を行っている文献はいくつか存在するが、架橋密度および水素結合層という観点から記述したものはなく、シリコーンゴムの接着およびはく離のメカニズムについて明らかにできたことは意義があると考えられる。

第六章ではコロナ放電処理シリコーンゴムと各種材料の非流動体架橋接着の検討を行い、材料依存性のない接着技術であることの証明を行った。まず、コロナ放電により、樹脂のOH基化を行い、シリコーンゴムとの接着を検討した。その結果、PPおよびPETにおいては、コロナ放電による表面の分解の影響で、見かけの界面はく離に至った。PPなどのように分解型の樹脂においては、表面の分解をおさえつつOH基を導入する方法が必要であり、我々は6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアジド(AziTES)を開発した。AziTESはUV照射により、アジド基からナイトレンが生成され、高分子鎖のC-Hなどに挿入反応することが知られており、様々な樹脂に対してシリコーンゴムとの非流動体接着を検討した。その結果、検討したPP、Epoxyおよ

び PET の樹脂すべてが接着することが明らかとなり、材料依存性の低い接着技術であることが示された。つづいて、耐エタノール浸漬試験を行ったところ、第五章と同じように、架橋シリコーンゴムの分子鎖の分解による脆弱層の形成が確認された。接着物の加熱処理を長時間行うことで、耐エタノール試験および耐水試験は大幅に向上することが明らかとなった。これは低分子成分の拡散および再結合が起こることで脆弱層は消失するためである。しかし、長時間加熱によるシリコーンゴムの物性の低下および生産性の低さが問題となるため、浸漬処理による短時間の熱処理の検討を行った。エタノール、塩酸-水溶液、NaOH 水溶液などの浸漬処理の検討を行い、NaOH 水溶液に浸漬することで耐エタノール、耐水性が上昇することを明らかにした。これは塩基による抽出の効果であると考えられる。

以上、分子接着剤を用いた流動体接着および非流動体接着の検討から、はく離強度は界面の結合濃度に依存するという分子接着技術の特性が解明され、接着における重要課題であった材料依存性の問題についても、新規分子接着剤の開発により解決した。また、非流動体接着の開発により選択的接着が可能となり、接着と同時に封止、液体貯蔵ならびに流路形成を行う接着の機能化も新たに可能となった。

## 謝辞

本研究は岩手大学工学部教授 成田榮一博士のご懇篤なるご指導とご教授を賜り遂行されたものであり、先生に対して謹んで感謝の意を表します。また、著者に分子接着技術という新しい概念の接合技術を博士論文の研究テーマとして与えてくださり、一からご指導ならびにご教授していただいた岩手大学名誉教授 森 邦夫博士に心から御礼申し上げます。本論文をまとめるにあたり、有益なご討論とご教示を賜りました岩手大学工学部教授 大石好行博士、同教授 熊谷直昭博士ならびに准教授 平原英俊博士の各位に深く感謝を申し上げます。

本研究を実施する機会を与えてくださった株式会社いおう化学研究所社長 前田雅也氏に御礼申し上げます。研究に際し、様々なご助言をいただいた工藤孝廣博士、岩手大学博士後期課程 3 年松野祐亮氏、株式会社朝日ラバーの渡辺由延氏ならびに赤池尚思氏に心より感謝いたします。実験を行うに際し、様々な補助をしていただいた株式会社いおう化学研究所 接着 Gr 繁田大我氏、阿部加奈子氏、菊地真樹子氏およびその他の皆様に御礼申し上げます。

最後に、本論文をまとめるにあたり寛容に温かく見守ってくれた妻 志帆美、活力を与えてくれた子 希帆、希心に感謝します。



## 本論文に関する著者の発表論文

題目 分子接着剤を用いるエピクロルヒドリンゴムとポリアミド6の架橋接着

著者名 森 克仁, 松野 祐亮, 村岡 宏樹, 工藤 孝廣, 平原 英俊, 大石 好  
行, 森 邦夫, 成田 榮一

学術雑誌等名 日本ゴム協会誌

(巻, 号, ページ) 第 83 巻, 第 3 号, 71-76 ページ

発行年月 2010 年 3 月

題目 分子接着剤を用いる樹脂と含ハロゲンゴムの架橋接着における材料依存性

著者名 平原 英俊, 森 克仁, 松野祐亮, 工藤孝廣, 成田榮一, 大石好行,  
森 邦夫,

学術雑誌等名 日本ゴム協会誌

(巻, 号, ページ) 投稿中

題目 Failure types and pattern in the peeling tests of ECOG/PA6 adhesion products

著者名 Katsuhito MORI, Hidetoshi HIRAHARA, Kunio MORI and Eiichi NARITA

学術雑誌等名 Rubbers Chemistry and Technology

(巻, 号, ページ) 投稿中

題目 超薄膜接着層を用いる接合技術の開発(解説)

著者名 森 克仁, 松野祐亮, 森 邦夫, 平原英俊, 成田榮一

学術雑誌等名 Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan

(巻, 号, ページ) 第 16 巻, 第 343 号, 474-479 ページ

発行年月 2009年 11月

題目 分子接着剤を用いる樹脂とシリコンゴムの直接加硫接着

著者名 高木和久, 平原英俊, 森 克仁, 成田榮一, 大石好行, 森 邦夫

学術雑誌等名 日本ゴム協会

(巻, 号, ページ) 第81巻, 第18号, 8-13 ページ

発行年月 2008年 3月

題目 連続多孔質性エラストマーシートの製造

著者名 渡辺陽一郎, 平原英俊, 根本雅司, 高木和久, 森 克仁, 成田榮一,  
大石好行

学術雑誌等名 日本ゴム協会

(巻, 号, ページ) 第81巻, 第8号, 31-322 ページ

発行年月 2008年 3月

## 本論文に関する学会発表

1. 分子接着剤を用いる樹脂とゴムの架橋接着  
○森克仁、工藤孝廣、平原英俊、森邦夫  
第 16 回ポリマー材料フォーラム(2007/11/29,30)
2. 分子接着剤を用いる樹脂とゴムの架橋接着  
○森克仁、森邦夫、大石好行、平原英俊、成田榮一、  
日本ゴム協会 80 周年記念年次大会(2008/5/21)
3. 分子接着剤を用いる樹脂とゴムの架橋接着  
○森克仁、松野祐亮、森邦夫、平原英俊、成田榮一  
第 57 回高分子学会年次大会(2008/5/28-30)
4. 分子接着剤を用いた樹脂とゴムの接着  
○森克仁、大石好行、森邦夫、平原英俊、成田榮一  
第 17 回ポリマー材料フォーラム(2008/11/27,28)
5. ECOG/PA6 の接着物におけるはく離挙動  
○森克仁、森邦夫、平原英俊、成田榮一  
平成 22 年度化学系学協会東北大会(2010/9/25,26)