

光異性化反応制御による架橋ポリエチレンのレーザー融着

群馬産業技術センター 環境・省エネ係

独立研究員 田島 創

(平成 20 年度一般研究開発助成 AF-2008219)

キーワード：レーザー融着，光異性化反応

1. 研究の目的と背景

ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)に代表されるポリオレフィン系樹脂は，その汎用性の高さ，加工しやすさ，そして，リサイクルの容易さなどから重要な樹脂であり，また，耐候性などにも優れていることから，種々の製品に利用されている．PEやPP樹脂は，架橋を行うことにより，耐熱性，耐薬品性に優れた性質を容易に発現することができるため，家庭用水道関連部品のみならず，化学プラント，農業用資材，輸送機器などの工業製品などへの利用も進んでいる．

複雑な形状を持つ工業製品として利用する場合，成形した PE 樹脂同士を接合する必要があるが，架橋した PE の耐熱性や耐薬品性は，接着剤や熱による融着・接合を困難にする側面を持ち，十分な接合強度を得ることが課題とされている．接合界面近傍の樹脂を選択的に加熱できるレーザー樹脂融着¹⁻²⁾は，架橋 PE の融着・接合に対しても有効だと考えられるが，実際には十分な樹脂の流動性を得ることができず，課題解決には至っていない．

レーザーの光としての性質を利用すれば，分子の電子的励起状態を容易に生成することができる．図 1 に示すアゾベンゼンなどの有機化合物に見られる光異性化反応は，電子的励起状態から基底状態への緩和過程において分子骨格がねじれる分子内反応であり，外部環境からは，あたかも分子が攪拌子のように動く³⁾．このような性質から，光異性化反応を生じる分子を樹脂の接合界面付近で効果的に利用することができれば，レーザー樹脂融着時の樹脂流動性の向上とこれに伴う接合強度の増加が期待される．本研究では，従来法では融着が難しかった架橋 PE 樹脂を，光異性化反応とレーザー融着法を組み合わせることで，融着・接合することを目的とした．

2. 実験方法

2・1 材料

被融着用樹脂は，プライムポリマー社製 HDPE 樹脂，三菱化学社シラン架橋性樹脂にシラン架橋剤を規定の割合で混合した樹脂を用いた．これらの樹脂を卓上型成形機と引張試験片用金型を用いて成形し，レーザー融着用試験片とした．

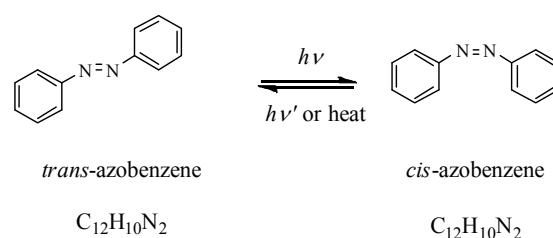


図 1 アゾベンゼンの *trans* 体及び *cis* 体の化学構造．

レーザー融着の吸収剤として用いられているカーボンブラック(CB)を光異性化反応を生じない標準の吸収剤として用いた．光異性化分子は，接合に係わるコストや光異性化反応を示す分子として，比較的安価で購入しやすい，*trans*-アゾベンゼン(*trans*-Az)，*cis*-アゾベンゼン(*cis*-Az)，*trans*-スチルベン(*trans*-St)，レチナール(Ret)，そして，シアニン系色素(Cya)⁴⁾をそれぞれ用いた．*trans*-Az と Cya のエタノール溶液中の吸収スペクトルを図 2 に示す．Az，St については，今回用いたレーザーの波長である 810 nm 付近の光は吸収しないが，レーザー融着時に生じる多光子吸収過程による励起状態への遷移や，熱による異性化反応を期待して実験に用いた．光異性化分子を接合界面近傍に選択的に存在させるため，光異性化分子は，エタノールに分散され接合面に塗布された．

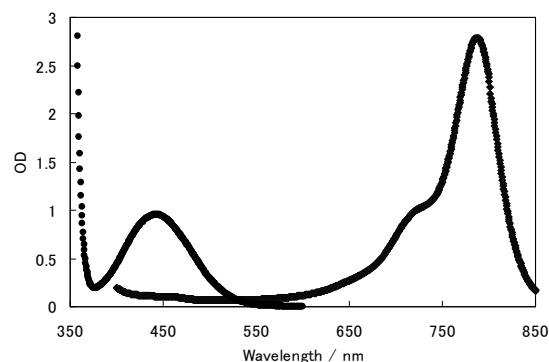


図 2 エタノール溶液中の吸収スペクトル．*trans*-Az(左)と Cya(右)．

2・2 実験装置

＜樹脂の成形加工＞ 樹脂材料の成形には、卓上小型成形機(小宮山技研社)を利用した。図3には、樹脂成形に用いた金型の寸法と成形された樹脂成形品、そして、前記成形品を突き合わせてダンベル状にした後、レーザー融着したレーザー融着品の外観写真をそれぞれ示す。

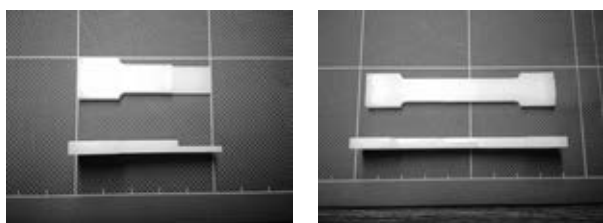
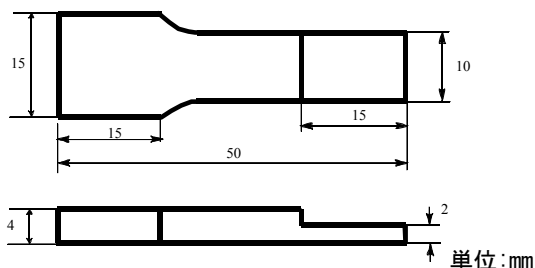


図3 樹脂成形用金型寸法(上), 樹脂成形品(左下), そして、レーザー融着品(右下)。

＜レーザー融着装置＞ PE及び架橋PEのレーザー融着には、レーザー発振器(エーエルティ社: 半導体レーザー, 波長810 nm, 連続発振)とレーザー融着用固定治具からなる、レーザー融着装置を作製し利用した。図4には製作されたレーザー融着装置の外観写真を、表1にはレーザー融着装置の仕様をそれぞれ示す。融着に用いたレーザー出力(LP)は、レーザーパワーメーター(New port社: Model 1918-C)で、レーザー形状は、レーザービームプロファイラ(New port社: LBP-1-USB)でそれぞれ測定した。



図4 レーザー融着装置と被加工材固定治具の外観。

表1 レーザー融着装置の仕様。

項目	仕様
レーザー	半導体レーザー 発振波長: 810nm, 連続発振
ステージ	X-Y-Z軸 駆動(X, Z):ステッピングモータ (Y):手動
固定治具	石英ガラス窓(透過側)と押圧具

＜接合強度測定＞ 樹脂成形品のレーザー融着後の接合部荷重の測定は、複合材料試験機(インストロン社: 型式5865)を用い、試験速度5 mm/minにて実施した。

＜光異性化分子の吸収及び蛍光測定＞ 光異性化反応分子の吸収スペクトル及び蛍光スペクトル測定には、分光光度計(島津製作所社: UV-2400PC)及び蛍光光度測定装置(日立製作所社)を利用した。

＜樹脂のメルトフローレイト(MFR)測定＞ 樹脂の加熱時の流動性の測定には、メルトフローレイト自動測定装置(東洋精機社: 卓上型メルトフローレイト)を利用し、JIS-K7210に準拠して試験を行った。

3. 結果及び考察

3・1 光異性化分子の選択

レーザー融着に適している光異性化分子を選択するため、それぞれの光異性化分子とCBをHDPE成形品に塗布し、LP:10.7 W, 速度:150 mm/minの条件でレーザー融着実験を行った。融着後の接合部最大荷重の結果を表2に示す。

表2 光異性化分子のレーザー融着による接合部最大荷重

吸収剤	光異性化分子	最大荷重 / N
CB	-	41
CB	<i>trans</i> -Az	23
CB	<i>cis</i> -Az	24
CB	<i>trans</i> -St	23
CB	Ret	26
CB	Cya	43
Cya	-	167

表2に示した結果から、レーザーの波長である810 nmに吸収を持たない異性化分子については、CBのみで融着した場合に比べ、接合部の最大荷重が低くなるのが分かった。このことから多光子吸収による光異性化分子の励起がこの条件では生じていない、もしくは、生じていても接合強度の増加には寄与せず、むしろ樹脂の溶融・接合を阻害していることが分かった。一方、波長810 nmに吸収を持つCyaについては、CBのみで融着した結果と同程度の接合部最大荷重が得られた。CBを塗布せずに光異性化分子のみで実験を行ったところ、Cya以外の光異性化分子ではHDPEの接合を確認することはできなかった。一方、波長810 nmに吸収を持つCyaのみで融着した場合、CBの

みで融着した接合部より 4 倍程度高い最大荷重が得られた。これらの結果から、Cya の光吸収とその後の緩和過程が HDPE の融着・接合に効果的であることが分かった。

HDPE 成形品への波長 810 nm のレーザ融着実験の結果に基づき、Cya をレーザ融着用の光異性化分子として選択し、この分子の光化学過程が樹脂のレーザ融着にどのように影響を与えるかを明らかとし、架橋した PE のレーザ融着に利用することにした。

3・2 光の吸収過程

レーザ樹脂融着において初期過程である吸収剤の光吸収過程は、最も重要である。接合に寄与する電子の励起状態を生成する光子数を明らかにするため、HDPE 成形品の接合部最大荷重の LP 依存性について実験を行った⁵⁾。図 5 に HDPE 成形品のレーザ融着による接合部最大荷重の LP 依存性を示す。

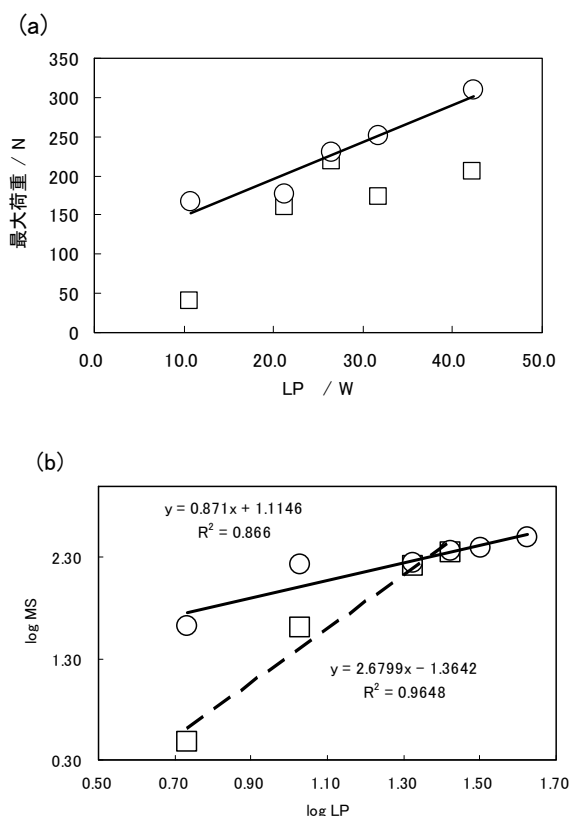


図 5 HDPE 成形品の接合部最大荷重の LP 依存性。□:CB を吸収剤とした場合。○:Cya を吸収剤とした場合。

Cya を用いた場合、42 W 以下の LP では、接合部の最大荷重の直線的な依存性が見られた。一方、CB においては、20 W 以下の出力においても LP に対する接合部最大荷重の直線的な依存性を確認することはできなかった。図 5(b) に示した log-log プロットの傾きから、吸収剤として Cya を用いた場合、LP が 40 W 以下で 0.9 とほぼ 1 であり、光吸収過程が一光子吸収によることが分かった。一方 CB では LP が 30 W 以下における log-log プロットの傾きは 2.7 であり、HDPE を融着・接合する際に、少なくとも波長 810

nm の光が二光子程度必要とされることが分かった。10 W 程度の比較的低い LP において、Cya と CB を用いた場合の接合部最大荷重の差は顕著であり、光異性化反応を生じる Cya において、CB とは異なる光吸収と樹脂の融着・接合過程が存在することが示唆された。

3・3 HDPE の接合過程

吸収剤により吸収された光子のエネルギーがどのように樹脂の熔融と接合に寄与するかを調べるため、強度試験実施後のレーザにより影響を受けた面を接合部面積として計測し、この接合部面積と接合部最大荷重より、LP 毎の接合強度を算出した。この結果、HDPE のレーザ融着において、CB と Cya のどちらを吸収剤として用いた場合も、LP が 42 W 以下の条件では、レーザ出力が増すにつれ、レーザ操作方向と垂直方向の接合幅は広がる傾向にあることが分かった。

一方、図 6 に示すように、HDPE 成形品のレーザ融着における接合幅に対する接合強度は、Cya を用いた場合には接合幅に依らずほぼ一定の値 (10 N/mm² 程度) を示すが、CB を用いた場合には接合幅が広がるにつれて接合強度が高くなった。これは、多光子吸収による遷移確率が低下する低い光子密度 (低い LP) の条件では、CB は一光子吸収により熱影響を受けるが必ずしも樹脂を熔融していないことを示唆した結果と考えている。

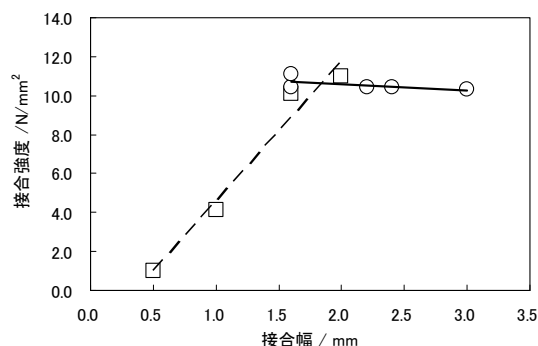


図 6 HDPE 成形品のレーザ融着における接合幅と接合強度。□:CB を吸収剤とした場合。○:Cya を吸収剤とした場合。

これらの結果より、Cya では、一光子吸収により樹脂の接合が行われるため、レーザ融着の自由度を高く設定でき、且つ、安定したレーザ融着・接合が実現できることが確認された。CB を用いた場合には、高い LP において接合することができれば、樹脂の接合強度を得られることが期待されるが、30 W 以上の LP では、レーザ照射時に白煙の発生と接合部の空隙が確認された。熱的に励起された HDPE や CB への更なる光吸収により、HDPE のガス化などにエネルギーが消費されている結果と考えている。図 7 に示すように、LP に対する HDPE 成形品のレーザ融着の接合強度は、CB を用いたレーザ融着において白煙の発生が確認された LP = 30 W 以上の条件では、接合強度の低下が見

られた。

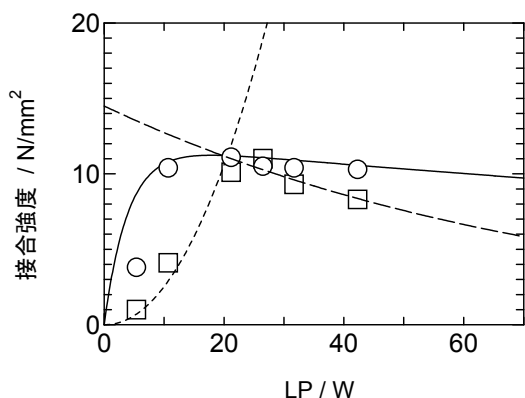


図 7 HDPE のレーザ融着における LP に対する接合強度。
□:CB を吸収剤とした場合. ○:Cya を吸収剤とした場合.

これらの結果より、CB が光を吸収し HDPE が接合する際、CB は、一光子を吸収して樹脂を熔融せずに失活する過程と、二光子を吸収して閾値以上のエネルギーを与えられる過程により樹脂を熔融し接合に寄与することが分かった。一方でこの閾値を越えた状態から、HDPE の分解が生じる。Cya を吸収剤として用いた場合には、CB では確認されていない、一光子吸収過程で樹脂が熔融・接合されるため、分解が生じる閾値を越えることなく、樹脂は効率的に接合されると考えられる。

Cya において一光子吸収による接合が確認されたことや、3. 2 で述べた CB とは異なる融着・接合の過程の理由は現時点では定かではないが、CB と比べた場合、Cya の持つ炭素鎖の構造が樹脂との相互作用に強く寄与し、樹脂の熔融状態への活性化エネルギーを下げるなど効果があると考えている。Cya の光励起状態において生じる異性反応や Cya の励起状態の寿命の範囲内で生じる短時間での熱の発生は⁴⁾、前記相互作用により HDPE 樹脂の熔融に有利に働いていると考えている。

3・4 レーザ融着のエネルギーダイアグラム

レーザ融着に係わる吸収剤による光吸収と HDPE の接合強度から、CB を吸収剤として用いた場合と Cya を吸収剤として用いた場合の現時点で想定されるエネルギーダイアグラムを図 8 にそれぞれ示す。

ここで、 CB_0 、 CB^* 、そして CB^{**} は、CB の基底状態と励起状態を、 Cya_0 と Cya^* は、Cya の基底状態と励起状態をそれぞれ示す。 $HDPE_{Melt}$ 、 $HDPE_{Melt}^*$ 、そして、 $HDPE_{Bond}$ は、それぞれ HDPE の熔融状態、熔融状態が光を吸収した励起状態、そして、HDPE が接合した状態である。また、Void + Gas は高いエネルギー状態から樹脂が分解し、空隙と気体を生じた状態を示す。 ΔG^{\ddagger} は光励起により生じた、 CB^{**} もしくは Cya^* から HDPE の熔融状態である $HDPE_{Melt}$ への活性化エネルギーである。図中の放物線状の曲線は、 CB^* 、 Cya^* 、そして、 $HDPE_{Melt}$ のポテンシャルエネルギー曲線をそれぞれ

れ示す。

CB を吸収剤として用いた場合、一光子吸収で基底状態に失活する過程、二光子吸収により HDPE を熔融・接合する過程、HDPE の熔融・接合過程と同時に生じる HDPE の分解過程（この過程により接合部に空隙とガスが発生する）があるとした。

Cya を吸収剤として用いた場合には、HDPE は一光子吸収で接合されているという実験結果(図 5 参照)から、 $HDPE_{Melt}$ のエネルギー準位は、 CB^* と Cya^* のエネルギー準位より低い位置にあると仮定した。CB は数百 nm 以下の炭素微粒子である。一方 Cya は、両端に芳香族を持つ直鎖状有機化合物であり、CB と比べた場合、オレフィン系樹脂との相互作用は高いことが想定される。この相互作用の高さは、 Cya^* 状態から $HDPE_{Melt}$ 状態への ΔG^{\ddagger} を低下させ、結果として、Cya の光励起後の HDPE への速やかな熱の移動により、HDPE の熔融・接合が生じると考えた。

Cya を吸収剤として用いた比較的低い LP での HDPE の接合部の最大荷重の値は、レーザにより入力されたエネルギーの熱変換のみに依らない、樹脂の接合状態の存在を示唆しており、現時点では定かではないが、Cya の光異性化反応が少なからず寄与しているものと考えている。

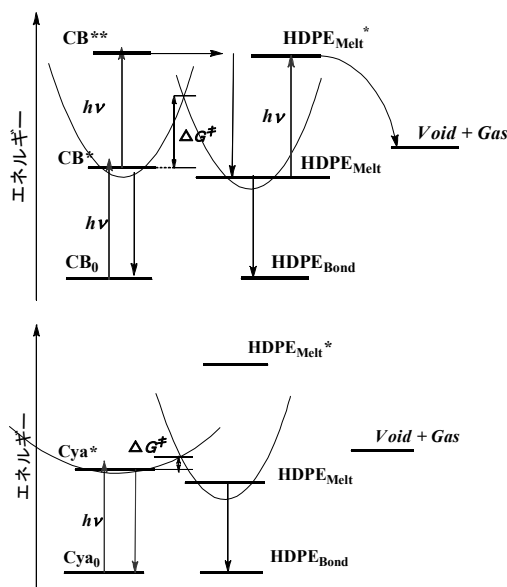


図 8 HDPE のレーザ融着におけるエネルギーダイアグラム。
CB(上)と Cya(下)をそれぞれ吸収剤として用いた場合。

3・5 架橋 PE のレーザ融着

流動性の低い架橋 PE に対するレーザ融着を行うため、樹脂として、HDPE の MFR 値(11.3 g/10min) に比べ約半分の MFR 値(4.3 g/10min)である架橋 PE 樹脂を選択し、レーザ融着実験を行った。

架橋 PE 樹脂の波長 810 nm のレーザ融着において、接合部最大荷重の LP 依存性の実験から、Cya の場合には、LP と接合部強度の log-log プロットの傾きは 0.8 であった。この結果から、HDPE と同様に一光子吸収過程が樹脂の接合に寄与していることが明らかとなった。CB を吸収剤と

した場合の LP と接合部強度の log-log プロットの傾きは 2.8 であり、HDPE の場合と同様に、多光子吸収過程により架橋 PE が溶解・接合されることが分かった。

図 9 には、LP に対する架橋 PE のレーザ融着の接合強度を示す。CB を用いた架橋 PE のレーザ融着において、LP = 20 W 以上の条件では、接合強度の低下が見られた。一方、

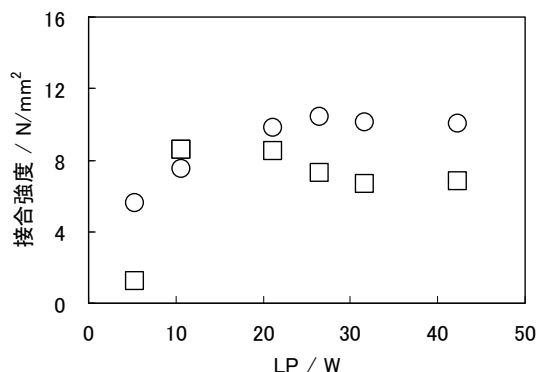


図 9 架橋 PE のレーザ融着における LP に対する接合強度。□:CB を吸収剤とした場合。○:Cya を吸収剤とした場合。

Cya を用いた場合は、LP = 40 W 以上の条件でも接合強度の低下は見られなかった。

架橋 PE のレーザ融着実験の結果は、初期過程である光吸収とその後の樹脂の溶解・接合過程について、HDPE の場合とほぼ同様の傾向を示しており、このことから光異性化分子である Cya の有用性が確認された。

樹脂の流動性の指標とされる MFR 値の異なる樹脂について、CB と Cya を吸収剤として用い、LP = 26.5 W の条件でレーザ融着を行った。樹脂及び MFR 毎の接合部最大荷重を表 3 及び図 10 に示す。

表 3 MFR の異なる樹脂のレーザ融着による接合部最大荷重*1。

樹脂	MFR / g/10min	最大荷重(CB)*2 / N	最大荷重(Cya)*3 / N
HDPE	11.4	219	280
架橋 PE	4.3	120	157
架橋 PE2	0.4	113	117
架橋 PP	7.7	191	256

*1 レーザ融着は、レーザ出力:26.5W, 速度:150mm/minにより実施した。

*2 CB を吸収剤として用いた。

*3 Cya を吸収剤として用いた。

MFR 値が 0.4 mg/10min の架橋 PE2 を除いた、MFR 値が 4.3 mg/10min 以上の 3 種の樹脂では、いずれも Cya を吸収剤として用いた方が CB を用いた場合に比べ高い最大荷重値を示した。この 3 種の樹脂の場合、CB に対する Cya の最大荷重は、いずれも 20%程度向上し、樹脂の MFR 値、即ち熱可塑時の流動性が増すほど、高くなる傾向にあることが分かった。

これらの結果より、樹脂の流動性の低い架橋樹脂においても、Cya は一光子吸収過程により接合に寄与すること、光異性化を生じる Cya を吸収剤として用いた方が、光異

性化を生じない CB を用いるより、レーザ融着において高

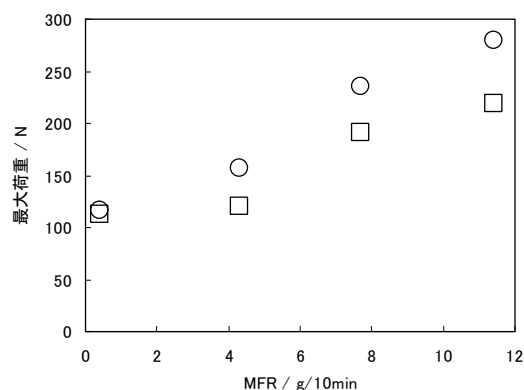


図 10 樹脂の MFR 値に対するレーザ融着による接合部最大荷重。レーザ融着は、LP=26.5 W, 速度 150mm/min により実施した。□:CB, ○:Cya をそれぞれ吸収剤とした場合。

い接合部強度が得られることが分かった。更に樹脂の溶解時の流動性が高い時、より効果的に Cya が樹脂のレーザ融着・接合に効果的に働く事が分かった。

光異性化反応がどの程度接合部最大荷重の向上に寄与しているかは、現時点では明らかにされていないが、樹脂と Cya の相互作用が熱の移動速度を高めるのであれば、Cya の同じ励起状態で生じる光異性化反応も少なからず樹脂の流動と接合強度の増加に寄与していると考えられる。

4. まとめ

光異性化を生じる Cya を吸収剤として、架橋 PE 樹脂のレーザ融着を行った。本研究により次の事が明らかとなった。①Cya はオレフィン系の樹脂のレーザ融着において、一光子吸収過程により接合に寄与する。②オレフィン系樹脂と Cya との相互作用が樹脂を溶解するために必要とされる熱の移動速度を速めていると考えられる。③樹脂と Cya の相互作用は、Cya の励起状態で生じる光異性化反応により、溶解した樹脂の流動性の向上と接合強度の増加に寄与していると考えられる。

謝 辞

本研究は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成 (AF-2008219) のもとで行われました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 中俣秀夫・寺沢利久・村手政志：学術講演会前印集 861, 自動車技術会, (1986), 359.
- 2) 三瓶和久：レーザ加工学会誌, 14-4 (2007), 1.
- 3) 杉村 彰：有機光化学, (1991), 裳華房.
- 4) S. Reindl, et al., *J. Photochem. Photobiol.*, A 105 (1997), 65.
- 5) So Tajima, Seiji Tobita, and Haruo Shizuka, *J. Phys. Chem.*, 104 (2000), 11270.