

新規相溶化技術を利用したポリオレフィンへの接着

白 木 慶 彦*¹

Adhesion to Polyolefins Using Novel Miscibility Technology

Yoshihiko SHIRAKI

Polyolefins, such as polyethylene and polypropylene, are globally the most consumed plastics. Therefore, polyolefins are considered to be essential materials. Because they lack polar groups, polyethylene and polypropylene are poor adhesiveness, which poses serious industrial challenges. Here, we describe a novel adhesion system involving a polyurethane and an untreated polyolefins. These polymers inter-diffuse by heat-treatment and tightly bound at the interface. When the heat-treatment is carried out above the temperature of melting point of polyolefins, needle-like polyolefin crystals form at adhesive interface, in which the interface is bound by the generated needle-like crystals in the same way that nails adhere to wood. Moreover, the fracture mechanism associated with “nailing adhesion” revealed by directly observing using transmission electron microscopy with modified copper-grid technique. While the temperature is below the melting point of polyethylene, polyurethane penetrates an amorphous part of polyethylene and these polymers form a mixing layer at the adhesive interface. As a result, the polymers bound tightly at the interface via entanglement. Polyurethanes with optimally balanced non-polar and polar blocks exhibit superior adhesion due to their polyolefin compatibilities.

1. はじめに

ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) といったポリオレフィン (PO) は世界で最も消費されているプラスチックである。Geyer らによると、2015 年に世界で製造されたプラスチックの内、製造量ベースで PE は 29%、PP は 17% であり、これら 2 つで約半数を占める¹。これら PO が多く使われる理由は低コストや物性のバランスの良さだけでなく、官能基を持たない PO ならではの物性を持つためである。例えば、非常に高い耐薬品性や比重が低いために得られる軽量性が挙げられる。これらの特徴を利用して、PE は食品パッケージからリチウムイオン電池まで多岐にわたる用途で利用されている。また、PP を自動車や航空

機の内装材に利用することで軽量化を達成し、燃費向上による CO₂ 排出量の削減に貢献している。これら PO は無くしてはならない材料である。

しかし、PO は必ずしも万能な材料ではなく、接着が著しく困難であることがよく知られている。この欠点は産業利用上の課題であるのみならず、プラスチックのリサイクルを妨げる原因にもなっている²。事実、アメリカではプラスチックのリサイクル率がわずか 9% に留まるとの報告がある³。その原因は、複数種のプラスチックが混ざった混合廃棄物を分別し再利用するよりも、新しいプラスチックを製造した方が低コストのためである。混合プラスチックを分別せずに再利用しようとする、PO と異種ポリマー間で接着性が得られないため脆い材料となり、産業利用が困難となる²。PO が難接着性を示す原因は、官能基を持たないので接着に寄与する van der Waals 力が弱いためであ

* 1 先端融合研究センター 先端材料研究所 機能複合材グループ

る。van der Waals力はあらゆる物質間で働く力であり、ポリマー系接着剤では最も接着に寄与するメカニズムと考えられている。接着性を改善するため、コロナ放電処理などの表面処理によって材料表面に極性官能基を導入する方法が一般的に利用されているが^{4,5}、時間が経つと効果が薄れるといった課題がある⁶。側鎖に反応性官能基を有するPOを併用する方法もあるが⁷、接着させたい材料にも反応性官能基を導入する必要がある。その他にもブロックコポリマーを相溶化剤とする方法が知られているが⁸、接着するポリマーの組み合わせに応じてブロックコポリマーを設計する必要がある。この様に、従来の方法ではPOの利用条件が制限される。また、いずれもPOの前処理が前提であり、未処理のPOに直接接着する方法は確立されていなかった。

この様な技術的背景を踏まえ、我々はこれまでに未処理のPOに直接接着可能なポリウレタン(PU)接着剤を開発した⁹⁻¹¹。van der Waals力に依存せずに良好な接着性を得るため、接着界面での拡散、相溶を利用した。Miscibility window理論に基づいて設計したPUは熱処理によってPOへと拡散し、接着界面にこれらのポリマーが相溶した混合層を形成する。熱処理をPOの融点(T_m)以上の温度でおこなうと、接着界面には針状PO結晶が形成され、物理的な「釘打ち接着」がおこる^{9,10}。これに対し、 T_m 未満の温度ではPU/PO間の絡み合いによって接着することを確認している¹¹。本稿では、まず接着のメカニズムについて概要を説明した後、我々が開発したこれら接着技術について紹介する。

2. 理論

[2.1] 接着のメカニズムと表面エネルギーの影響

接着のメカニズムは8つに分類されている¹²。具体的には、1) van der Waals力、2) 静電力、3) 磁力といった界面で物質間で働く力、4) 化学結合、5) 拡散、6) 毛細管力といった物質間を橋渡しする力、7) 機械的結合(アンカー効果、釘打ち等)、および8) 吸引力、である。この中でもvan der Waals力はあらゆる物質間で働くため、ポリマー系接着剤では最も寄与するメカニズムと考えられている。van der Waals力で接着するためには被着体(固体)の表面で接着剤(液体)が十分に濡れ広がり、界面での材料表面間の距離が5-10 nm程度に近づく必要がある。van der Waals力は物質間の距離の6乗に反比例して弱くなるためである¹³。そのため、被着体表面での接着剤の濡れ性が重

要となる。固体表面上での液体の濡れ現象はYoungの式で表される¹³。

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{LS} \quad (1)$$

ここで、 γ_s は固体の表面エネルギー、 γ_L は液体の表面張力、 θ は固体表面上での液体の接触角、 γ_{LS} は固液界面の界面張力である。表面エネルギーと表面張力は同じ値となる。この式は、固体表面が液体を塗り広げようとする力 γ_s が、液体が液滴状に凝集しようとする力 γ_L と固液界面の界面張力 γ_{LS} を足し合わせた力と釣り合うことを表している(Fig. 1)。PO等の γ_s が小さい材料表面で接触角 θ を小さくするためには、 γ_L を小さくする必要がある。接着剤の表面エネルギー γ_A を $\gamma_A = \gamma_L$ とすると、 γ_A が γ_s よりも大きいと接触角 θ が大きな値となり濡れ広がらない。これは、固液間で相互作用するよりも接着剤の分子同士で相互作用した方が熱力学的に有利なので、接着剤が液滴状に凝集するためである。十分に濡れ広がるには γ_A は下記条件を満たす必要がある。

$$\gamma_s \geq \gamma_A \quad (2)$$

また、この条件を満たした場合、接着の仕事は次式で表される¹³。

$$W_{AS} = 2\sqrt{\gamma_A^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_A^p \gamma_s^p} \quad (3)$$

ここで、 W_{AS} は接着の仕事、 γ_A^d と γ_s^d はそれぞれ接着剤と被着体の表面エネルギー中での分散成分、 γ_A^p と γ_s^p はそれぞれ接着剤と被着体の表面エネルギー中での極性成分である。分散成分は表面エネルギー中の分散力に由来する値であり、極性成分は配向力、誘起力を足し合わせた値である。分散成分と極性成分の関係は次式で表される。

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4)$$

POは低表面エネルギー(PE: $39 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 、PP: $35 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)を示し、 γ_s^p は非常に小さい(PE、PPともに $0.3 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)¹⁴。そのため、式(2)の条件を満たす樹脂は、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE, $14 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)等のフッ

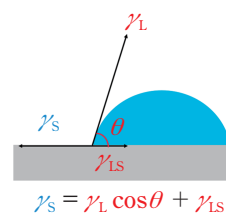


Fig. 1 Young's equation.

素樹脂やポリジメチルシロキサン (PDMS, $24 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) 等のシリコン系樹脂が挙げられる¹⁵。PTFEやPDMSは接着剤とは正反対の離形剤や撥液性樹脂として広く利用されている。この様に、仮に式(2)の条件を満たせたとしても、得られる接着力は式(3)から明らかな様に著しく低い。

[2.2] 異種ポリマー間での拡散と接着

上に述べた様に、官能基を持たず低表面エネルギーを示すPOに対して van der Waals 力に基づいて接着することは困難である。そのため、我々は van der Waals 力の代わりに拡散を利用している。一般的に、異なるポリマー同士を拡散、相溶させることは極めて困難である。例えば、PEとPPの様に非常に化学構造が似ているポリマー同士であっても室温付近の温度条件下では決して相溶しない¹⁶。これは、相溶するよりも相分離した状態の方が熱力学的に安定なためである。この問題を解決するため、Miscibility window 理論に基づいた分子設計をおこなった¹⁷。この方法では、本来であれば相溶できないブロック同士を共有結合でつなぎ、相分離できない状態にする。その結果、得られたポリマーは熱力学的に不安定な状態となり、そのまま単体で存在するよりも一定の条件を満たす別のポリマーと相溶した方が系全体では安定となれるため、異種ポリマー間で相溶およびその途中過程の拡散が可能となる。接着界面での拡散・相溶が可能な系では、界面にポリマー同士が混ざり合った混合層がわずかな厚み (数 nm) で形成されるだけでも強固に接着が可能となる^{16,18}。ポリマー同士の絡み合いによって接着界面が結合するためである。

3. ポリウレタン接着剤の設計と合成

[3.1] ポリウレタンの合成

Miscibility window 理論に基づいて設計したPUは、末端水酸基水添ポリイソプレン (HHPIP) と3-メチル-1,5-ペンタンジオール (3M15PD) を4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) に重付加して合成した^{9,14}。HHPIPはエチレンとプロピレンの交互共重合構造を持ち、3M15PDはHHPIPと類似の構造を持つ (Fig. 2)。HHPIPと3M15PDは非極性ブロック、MDIはウレタン基を含む極性ブロックであり、得られたPUは非極性ブロックと極性ブロックで構成されるランダム共重合体である (Fig. 3)。これらブロック間の相溶性はSP (Solubility parameter) 値で評価できる¹⁹。用いた原料のSP値は、HHPIPと3M15PDは

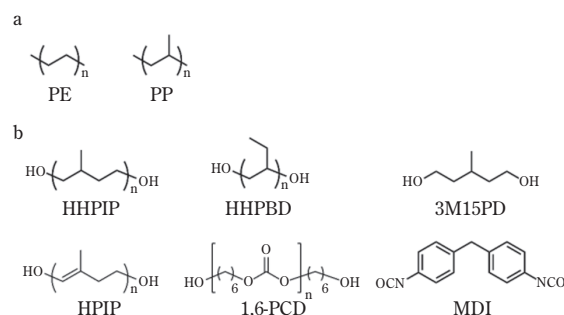


Fig. 2 Chemical structures of (a) POs and (b) PU raw materials.

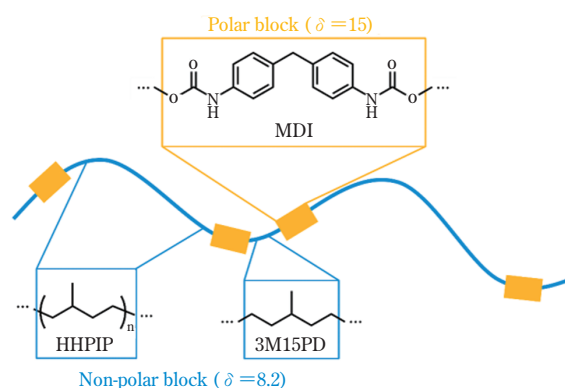


Fig. 3 Illustration of the structure of synthesized HHPIP PU. A sign δ is SP value.

8.2、ウレタン基を含めたMDI構造は15である。大きな差があることから、これらブロックは非相溶性であると判断でき、その結果PUの分子内で斥力が生じる。非極性ブロックの含有量が異なる4つのPU (HHPIP PU) をそれぞれ合成した (Table 1)。さらに、比較のためHHPIPの代わりに非極性ブロックに末端水酸基水添ポリブタジエン (HHPBD)、1,6-ポリカーボネートジオール (1,6-PCD) または末端水酸基ポリイソプレン (HPIP) を使用したPUもそれぞれ合成した (Table 2)。得られたPUの分子量はSEC (Size exclusion chromatography) およびポリスチレン標準を使用して測定した。また、DSC (Differential scanning calorimetry) を使用してガラス転移点 (T_g) を確認した。

[3.2] ポリウレタンの表面エネルギー

上述のYoungの式から、PO基材表面にPU接着剤を塗るにはPOの γ_s とPUの γ_A との間に $\gamma_s \geq \gamma_A$ の関係が成り立つ必要がある。現在使われる多くの接着剤では $\gamma_s < \gamma_A$ となり、その結果ハジキが生じて接着剤が均一に塗布できない。そのため、合成した各HHPIP PUとPOの表面エネルギー γ をOwens法で評価し²⁰、

Table 1 HHPIP PU properties⁹

PU	Equivalent ratio			Non-polar block content (wt%)	$M_n \times 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ^a	$M_w \times 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ^a	T_g (°C)
	HHPIP	3M15PD	MDI				
HHPIP PU (89%)	1.00	0.00	0.95	89	4.2	73	-49
HHPIP PU (80%)	0.49	0.51	0.95	80	4.7	56	-50
HHPIP PU (70%)	0.27	0.73	0.95	70	6.9	75	-50
HHPIP PU (60%)	0.16	0.84	0.95	60	4.4	41	-49

^a The number- and weight-average molecular weights (M_n and M_w) of each PU were determined by SEC using polystyrene standards.

Table 2 Properties of PUs with varying non-polar block structure^{9,11}

PU	Equivalent ratio		Non-polar block content (wt%)	$M_n \times 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ^a	$M_w \times 10^3$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ^a	T_g (°C)
	Polyol	MDI				
HHPBD PU (87%)	1.00	0.85	87	4.6	18	-39
1,6-PCD PU	1.00	0.90	89	9.8	29	-29
HPIP PU	1.00	1.02	89	7.7	100	-52

^a The M_n and M_w of each PU were determined by SEC using polystyrene standards.

$\gamma_s \geq \gamma_A$ となるかを確認した (Fig. 4)。Owens 法ではまず試料表面上での水とジヨードメタンの接触角をそれぞれ測定し、その値から γ^d と γ^p をそれぞれ算出する。試料表面の表面粗さ (ラフネス) は接触角の値に影響するため、AFM (Atomic force microscopy) であらかじめ試料表面のラフネスが無視できる程度に小さいことを確認したうえで、各試料の γ を評価した¹⁴。その結果、いずれの HHPIP PU も PO より比較的低い γ を示し、 $\gamma_s \geq \gamma_A$ の関係が成り立つことを確認した。極性の高いウレタン基を持つ PU が極性基を持たない PO よりも比較的低い γ を示す理由は、PU 塗膜表面に生じる低密度層の影響と考えられる^{15,21}。極性の低い固体の表面エネルギーは次の式を使用して推定できる。

$$\gamma = \frac{A}{24\pi D^2} = \frac{\pi^2 C \rho^2}{24\pi D^2} \quad (5)$$

ここで、 A は Hamaker 定数、 D は原子間の距離、 C はファンデルワールス定数、 ρ は物質の数密度である。この式から、物質の化学構造に影響を受ける C が同じであれば、表面エネルギーが物質の数密度の二乗に比例することがわかる。例えば、PE と PP の密度はそれぞれ $0.94\text{--}0.97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ と $0.90\text{--}0.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であり、数密度に換算すると $1.93\text{--}1.95 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ と $1.34\text{--}1.39 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ である¹⁵。それぞれの炭化水素構造でのファンデルワールス定数 C は同じ値と仮定すると、密度と表面エネルギーの傾向は一致する。PU 塗膜表面の低密度層は AFM と X 線反射率測定で確認した²¹。本稿の内容からは逸れるが、我々はこの知見を活かし、フッ素やケイ素を用いることなく非常に高い撥水/撥油性 PU コーティング剤を開発した^{14,15,21-24}。特にバイ

オベース原料を用いた PU では²¹、接触角は水で 119° 、油 (n-ヘキサデカン) で 68° を示し、代表的な撥液材料である PTFE (水: 108° 、油: 46°) よりも高い¹⁴。

4. 針状ポリオレフィン結晶を用いた「釘打ち接着」

[4.1] ポリオレフィンへの接着性

合成した各 PU 接着剤について、PO 基材に対する接着性能を 180° 剥離試験で評価した⁹。使用した試験片は PE 板または PP 板、PU 接着層、およびポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの 3 層構造を持つ。PU/PO 接着界面での拡散を促進するため、PE 系では 140°C (T_m : 130°C)、PP 系では 185°C (T_m : 160°C) で試験片を 10 分間熱処理した。各 PO に対する

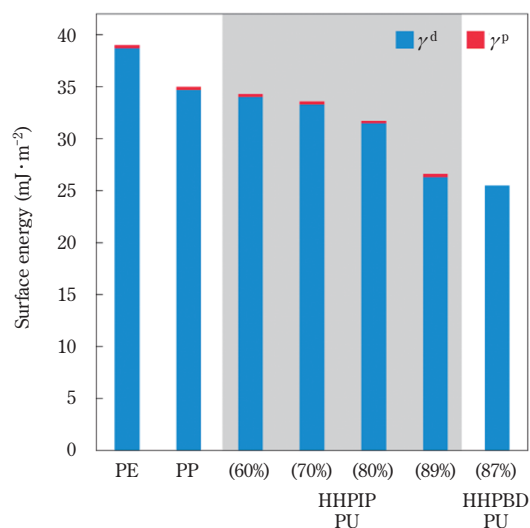


Fig. 4 Surface energy of HHPIP PUs, HHPBD PU (87%), and POs.

HHPIP PU の剥離強度は、非極性ブロックの含有量が増加するとともに向上した (Fig. 5a)。非極性ブロックのみから成る水添ポリイソプレナムでは、PE と PP のどちらにも接着できなかった。この結果から、接着性能には非極性ブロックと極性ブロックのバランスが強く影響すると言え、Miscibility window 理論から予想される結果と一致する。接着が拡散によって達成されるのであれば、基材によって剥離強度が変化すると考えられる。そのため、HHPIP PU (89%) と相溶しない ABS と鋼板に対する接着性能も評価した (Fig. 5b)。PE や PP とは異なり、これら基材は熱処理温度の上昇に伴う剥離強度の劇的な向上が起きなかったことから、拡散が接着に寄与していることがわかる。HPIP PU と 1,6-PCD PU の PO に対する接着性能を評価すると、HPIP PU は HHPIP PU (89%) と比較して剥離強度が劣り、1,6-PCD PU は HPIP PU よりもさらに低かった (Fig. 5c)。これに対し、非極性ブロックとして HHPIP と SP 値がほとんど同じ HHPBD (8.2) を持つ HHPBD PU (87%) では、HHPIP PU (89%) と同様に高い剥離強度を示した。非極性ブロックと PO の相溶性が剥離強度に影響を与えていることを示唆する。ここで、HHPBD PU (87%) の PE に対する剥離強度が PP に対してよりも比較的低い原因は、熱処理時に接着層が脱濡れの様な現象を起こし、接着剤層の厚みが不均一になったためである。熱処理温度の影響を調べるため、HHPIP PU (89%) を使用して 80–185 °C の温度範囲で追加の実験をおこなった (Fig. 5d)。PE に対する剥離強度は T_m (130 °C) を境に急激に増加した。PP に対する剥離強度は熱処理温度の上昇と共に増加し、特に T_m (160 °C) を超えると劇的に増加した。これらの結果から、Miscibility window 理論に基づいて設計した PU 接着剤が未処理 PO 基材に対して接着できることを実証した。

[4.2] 接着界面の断面構造の観察

接着界面で拡散が起こると界面のモルフォロジーが変化すると予想される。そのため、接着界面の断面構造を TEM (Transmission electron microscopy) で観察した^{9,11}。接着界面には予期せぬ針状 PO 結晶が存在することが明らかになった。また、剥離強度は針状結晶の長さに関連することが判明した。これらの針状 PO 結晶は、HHPIP PU (89%) では PE と PP の両方で観察された (Fig. 6a, d)。それらの長さは PE では 300–400 nm と比較的長かったのに対し、PP では 50–100 nm と短かった。これらの長さは、それぞれ 313 および 277 $N\cdot m^{-1}$ の剥離強度に対応する。HHPIP PU (60%) では、PE では長さ 200–300 nm の針状結晶が得られ、比較的低い剥離強度 (69 $N\cdot m^{-1}$) が確認できたが、PP では針状結晶は得られず、23 $N\cdot m^{-1}$ という非常に低い剥離強度が得られた (Fig. 6b, e)。これらの結果から、針状結晶が存在することで剥離強度が大幅に向上することが示唆される。これら針状結晶は HHPIP PU/PO 接着界面に PU と PO が相溶した混合層が形成された後、室温まで冷却する際に混合層中で PO が再結晶化することで形成したと考えられる。後述の通り、比較的分厚い混合層が得られる HHPBD PU (87%) では、比較的長い針状 PE 結晶が得られた (Fig. 6c)。針状 PP 結晶は HHPIP PU (89%) とほとんど同じ 50–100 nm であった (Fig. 6f)。この針状 PO 結晶によって界面全体で 2 つのポリマーが効果的に「釘付け」されることで、物理的に結合し接着が可能となる。

[4.3] ポリウレタン/ポリオレフィンの相互拡散と針状ポリオレフィン結晶の形成

針状 PO 結晶を得るには接着界面で相互拡散を起こし、混合層を形成する必要がある。そのため、中性子反射率測定 (NR: Neutron reflectometry) を使

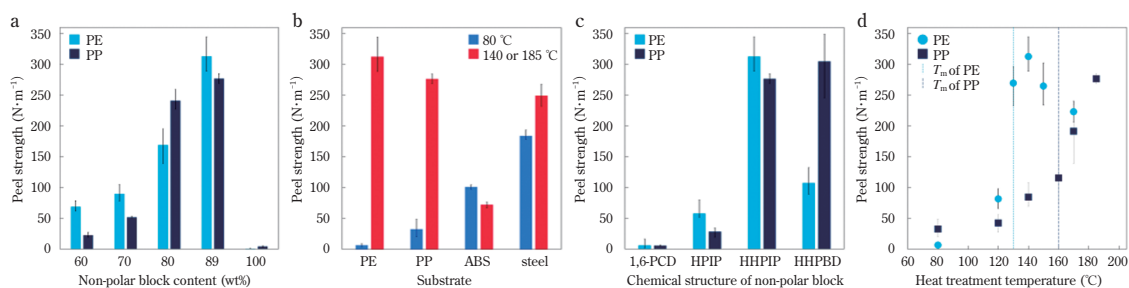


Fig. 5 Peel adhesion data.⁹ (a) Peel strengths of HHPIP PU adhesives with varying amounts of non-polar blocks. (b) Peel strengths of HHPIP PU (89%) adhesive with varying substrates. (c) Peel strengths of 1,6-PCD PU, HPIP PU, and HHPBD PU (87%) adhesives. (d) Data acquired at various heat-treatment temperatures.

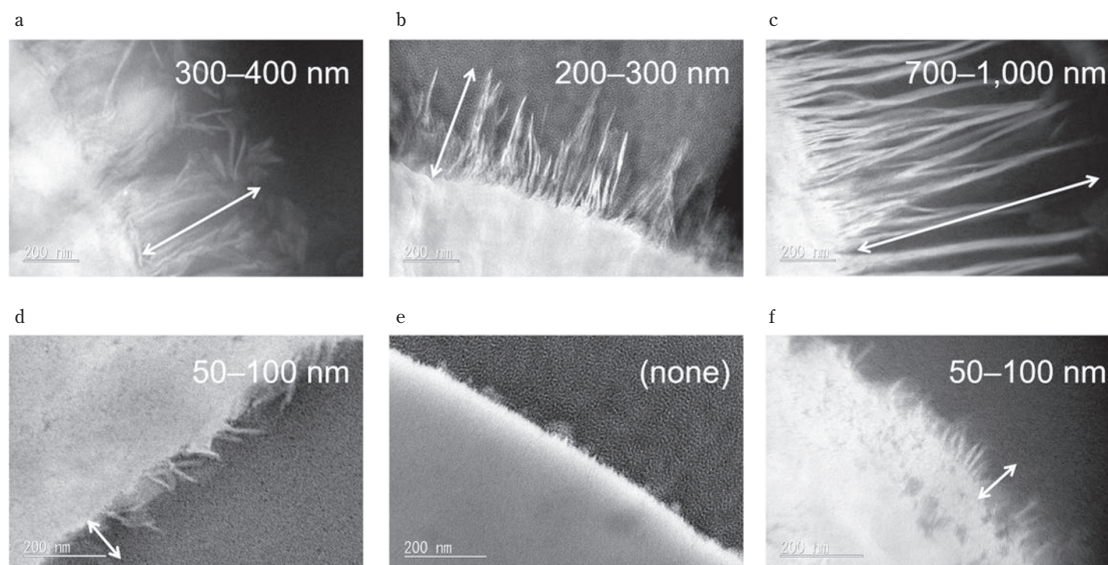


Fig. 6 TEM images of PU/PO interfaces.^{9,11} (a) HHPIP PU (89%)/PE. (b) HHPIP PU (60%)/PE. (c) HHPBD PU (87%)/PE. (d) HHPIP PU (89%)/PP. (e) HHPIP PU (60%)/PP. (f) HHPBD PU (87%)/PP. Heat-treatment was carried out at 140 °C (PE) or 185 °C (PP) for 10 min.

用して、重水素化 PE (dPE, T_m : 93 °C) と HHPIP PU (89%) または (60%) の界面での拡散現象を観察した^{9,11}。NR ではポリマー二層膜での軽水素ポリマー / 重水素化ポリマー界面の界面幅を定量的に直接観察できる²⁵。具体的には、重水素化ポリマーが軽水素ポリマーと相互拡散することで混合層を形成し界面が広がると、その混合層の厚みを NR によって高感度に検出できる。シリコンウエハーに dPE、PU を順に積層した 3 層構造の試験片を使用し、25 °C から 100 °C の範囲で段階的に昇温しながら測定すると、良接着性の HHPIP PU (89%) と難接着性の HHPIP PU (60%) とで明確な差が確認できた (**Fig. 7**)。具体的には、HHPIP PU (89%) では昇温によって PU が dPE 層へと拡散することで dPE 層が分厚くなったのに対し (**Fig. 7a**)、HHPIP PU (60%) では温度に関わらず膜厚の変化は起きなかった (**Fig. 7b**)。この結果から、剥離強度が比較的高く針状結晶も長い HHPIP PU (89%) では分厚い混合層が得られるのに対し、比較的低い剥離強度と短い針状結晶が得られる HHPIP PU (60%) では混合層も薄いことが明らかとなった。PU/PE 間での相互拡散とその後の針状 PO 結晶の形成についてスキームを **Fig. 8** に示す。HHPIP PU/PP 界面での拡散は、重水素化 PP が入手できないため、NR の代わりに動的二次イオン質量分析 (D-SIMS: Dynamic secondary ion mass spectrometry) を使用して確認した。D-SIMS では試料の深さ方向での化学組成の分布から拡散挙動を測定できる²⁵。PU/PP

界面での解析でも NR と同様の結果が得られた (詳細な測定データは先行文献に記載⁹)。

[4.4] 釘打ち接着界面での破壊挙動

接着界面に予期せぬ針状 PO 結晶が形成され、まるで釘を打った様に PU/PO 界面を物理的に結合する。物理的な結合では界面の構造物は 2 つの物質間を橋渡しするだけでなく、加えられた応力を散逸することでも接着に寄与する。そのため、破壊挙動の理解が重要となる。**Fig. 5a** に示した通り、PO に対する HHPIP PU (89%) の接着性を評価すると、同じ接着剤でも PE と PP では異なる剥離強度を示す (PU/PE : 313 $N \cdot m^{-1}$ 、PU/PP : 277 $N \cdot m^{-1}$)。破壊メカニズムの相違が影響していると考え、「釘打ち接着」界面での剥離時の破壊挙動を確認した¹⁰。破壊メカニズムは改良したカップグリット法で観察した²⁶。具体的には、PU/PO 接着界面の断面を切り出して薄切片にした後、プローブ針でひずみを加えて接着界面付近で亀裂を生じさせ、この亀裂の先端を TEM で観察した。PU/PE 界面では、針状 PE 結晶および PU 接着剤から成る複合層と PE 板との界面で亀裂が成長し、それに伴って針状 PE 結晶が接着界面付近で破壊された (**Fig. 9a**)。複合層には針状 PE 結晶を含む破壊された PE の断片が観察され、破壊された PE 板側の表面は粗くなった。これは、針状 PE 結晶が亀裂成長中に引き伸ばされ、最終的に破壊点付近で切断することを示唆する。事実、剥離後の複合層に含まれる針状 PE 結晶は変形も破損

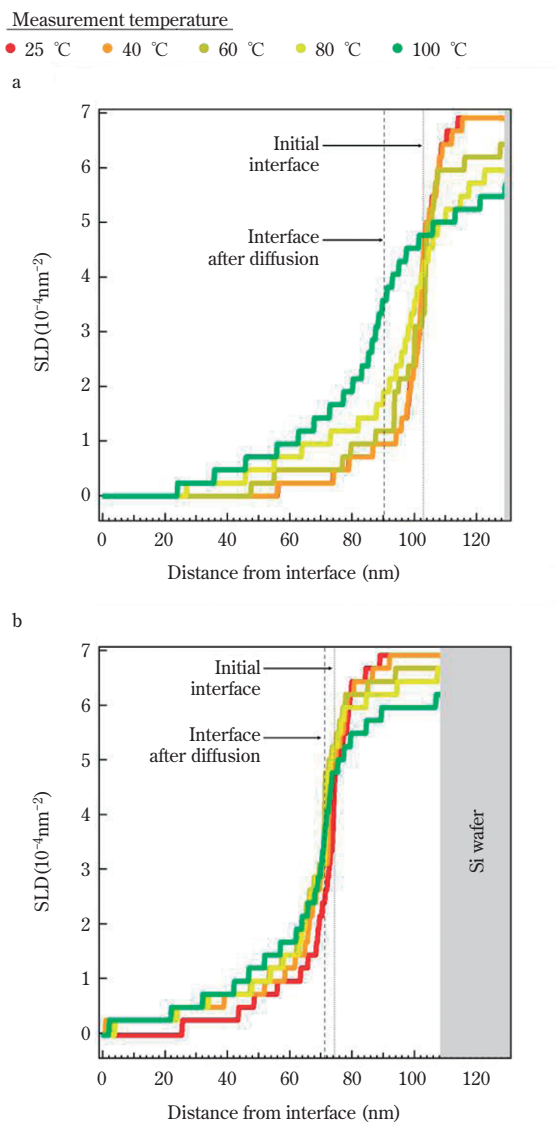


Fig. 7 Directly observing the inter-diffusion process at the PU/dPE interface by NR.⁹ (a) HHIPIPU (89%)/dPE. (b) HHIPIPU (60%)/dPE.

もしていない。これに対し、PU/PP 接着界面ではクレーズを伴う亀裂の成長が観察された (Fig. 9b)。亀裂の成長中に折れた針状 PP 結晶が PP 板と剥離した複合層の両方の表面で観察された。破壊面を AFM で観察すると、折れた針状 PP 結晶が直接観察できた (詳細な測定データは先行文献に記載¹⁰)。PE とは異なり破損した PP 板の表面は滑らかであり、破壊のメカニズムが異なることを示唆する。各接着界面での破壊メカニズムのスキームを Fig. 10 に示す。PU と PO では弾性係数が大きく異なるため、これらの界面に応力が集中する。そのため、破壊は主に接着界面付近で発生する。特に、釘打ち接着では接着界面が針状 PO 結晶によって物理的に結合しているため、破壊時の応力は

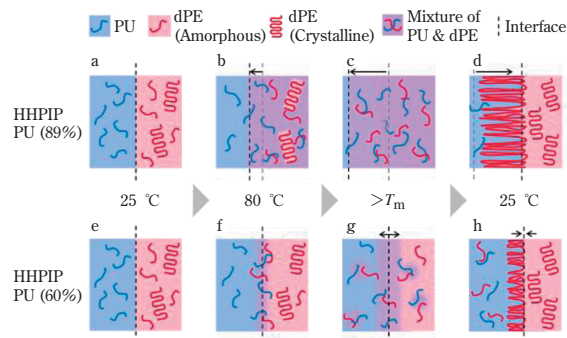


Fig. 8 Illustration of the diffusion process at the HHIPIPU PU/dPE interface.⁹ (a) The initial HHIPIPU PU (89%)/dPE layer interface is very sharp at 25 °C. (b) PU begins to diffuse asymmetrically into the dPE layer at a temperature below the T_m of dPE. (c) The dPE crystal structure melts when heated above its T_m , which further promotes PU diffusion. (d) Needle-like dPE crystals are generated as the interfacial mixing layer, which consists of dPE and PU cools, due to phase segregation and dPE recrystallization. (e) The initial HHIPIPU PU (60%)/dPE layer interface is sharp at 25 °C. (f) PU hardly diffuses into the dPE layer because HHIPIPU PU (60%) and dPE are poorly compatible. (g) Diffusion proceeds slightly when heated above the T_m of dPE. (h) Needle-like dPE crystals are generated in the interfacial mixing layer, which consists of dPE and PU, during cooling. Much shorter needles than those observed for HHIPIPU PU (89%) are formed due to the thinner interfacial mixing layer.

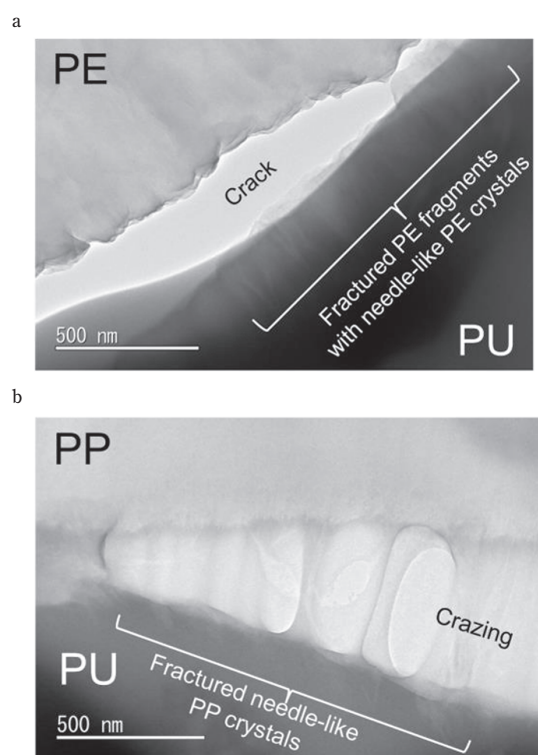


Fig. 9 Directly observing of the fractured cross-sections of HHIPIPU PU (89%)/PO adhesive interfaces by TEM.¹⁰ (a) PU/PE. (b) PU/PP.

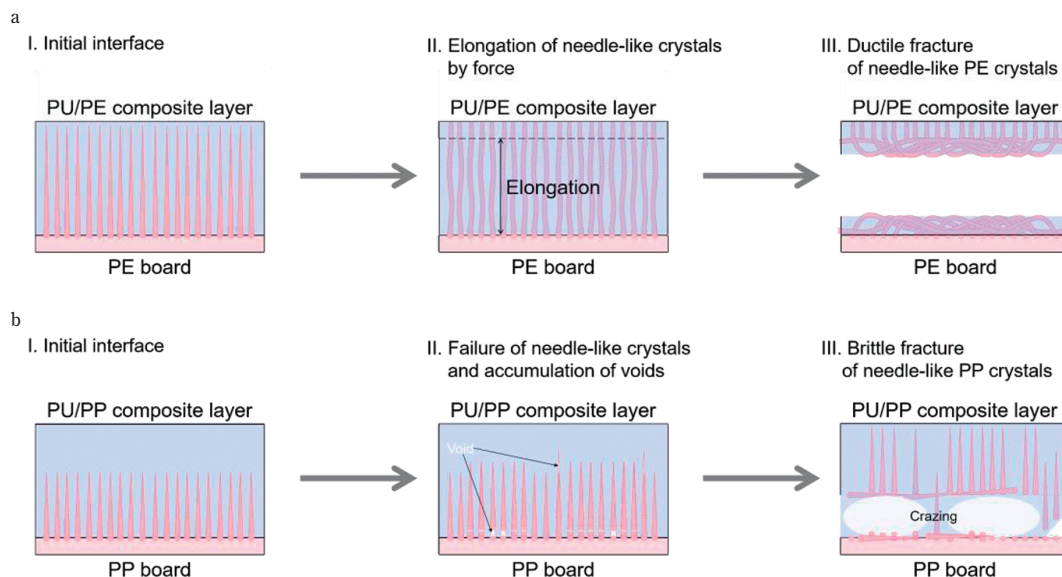


Fig.10 Schematic of the fracture mechanisms at the HHPIP PU (89%) / PO adhesive interface.¹⁰ (a) PU/PE, (b) PU/PP interfaces.

主に針状 PO 結晶に集中する。TEM での観察から明らかになった PO 間の大きな相違は、針状 PE 結晶は引き伸ばされて延性破壊を起こすのに対し、針状 PP 結晶は伸びることなく折れる脆性破壊を起こす点である。その理由として、PE が PP よりも引張り弾性率が低く伸びやすい、言い換えると比較的柔らかく変形し易い材料であるためと考えられる²⁷。この2つの破壊メカニズムを比較すると、ポリマー鎖が伸長して切断される針状 PE 結晶が、クレーズ形成や針状 PP 結晶の破壊よりもより効率的に応力を散逸するため剥離強度が高くなったと考えられる。さらに、TEM での観察から明らかな様に (Fig. 6a, d)、針状 PP 結晶は針状 PE 結晶よりも短く、充填量が少ない。その結果、破壊が起こる界面付近の PU/PP 複合層を十分に強化できない。この様に、剥離強度は針状 PO 結晶の長さや充填量にも影響を受ける。これら釘打ち接着界面の破壊挙動の直接観察から、PO の種類によって破壊のメカニズムが異なり、その相違が剥離強度に影響を与えることを確認した。

5. 界面での拡散と絡み合いによる接着

[5.1] ポリウレタンの分子量が拡散へ与える影響

Miscibility window 理論に基づいて設計した PU は熱処理によって PO と相互拡散し、混合層を形成する。この混合層中で針状 PO 結晶が形成されることでこれらポリマーを物理的に結合することを述べた。ここまでの検討では、拡散を促進するために熱処理は PO の T_m 以上の温度でおこなっていた。しかし、工業的

な観点では、より低い温度が望ましい。上述の NR と D-SIMS での解析から、PU/PO 界面での相互拡散は PU が PO 中へと拡散し膨潤させる非対称な拡散であることがわかっている。また、この拡散は温度に依存し、拡散が可能な温度まで昇温するとごく短時間で完了する⁹。これらの結果は PU/PO 間の拡散が case II 拡散に類似するメカニズムで起こることを示唆する。case II 拡散は溶媒などの低分子量分子（浸透剤）がどのようにポリマーガラスに浸透するかを説明するモデルである²⁸。このモデルでは、浸透剤の分子容積がポリマーガラスへの拡散の程度を決定するとされている。ポリマーガラスには浸透剤が入り込める空間としての自由体積がほとんど含まれていないためである。PE などの半結晶性ポリマーでも同様に、浸透剤としての PU が入り込める空間であるアモルファス部分が限られている。そのため、PU 接着剤の分子量を低くして分子容積を小さくすることで拡散が促進できると予想した。この仮説を検証するため、PU の分子量が拡散の程度に及ぼす影響を確認した。具体的には、比較的分子量の高い HHPIP PU (89%) と低い HHPBD PU (87%) の PE に対する接着性を、試験片作成時の熱処理温度を変えながら評価した (Fig. 11)。それぞれの M_w は $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ と $18 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。HHPIP PU (89%) は PE の T_m (130°C) 以上の熱処理が必要であったのに対し、HHPBD PU (87%) では T_m 未満 (80°C) で接着できた。また、異なる分子量を持つ HHPBD PU (87%) と dPE との相互拡散を NR で評価すると、 80°C 条件下での測定では PU の分子量が高くなるにしたがい混合層の厚みが薄くなり、剥離強

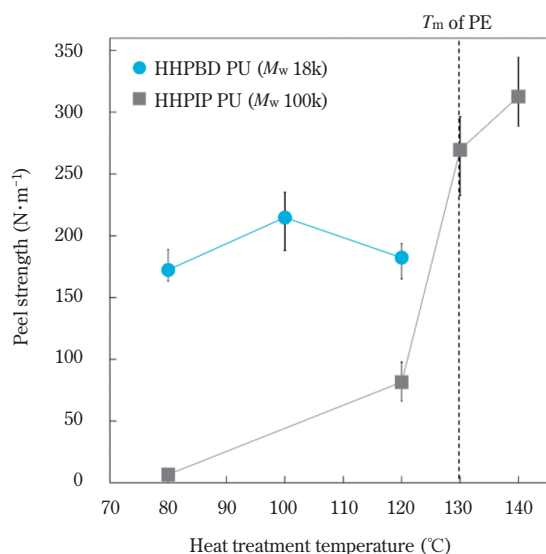


Fig.11 Peel strengths of PU/PE with varying heat-treatment temperature.¹¹

度も低下することを確認している（詳細な測定データは先行文献に記載¹¹）。この様に、PU/POの相互拡散に影響するPUの分子量を制御することで、工業的に利用可能な熱処理温度でも未処理POへの接着を達成した。

[5.2] ポリウレタンの拡散性と機械強度の関係

PU接着剤の分子量を低くすることでPU/PO間の相互拡散を促進でき、POの T_m よりも低い温度で接着できることを示した。しかし、PUの分子量が低くなるにしたがいPU接着層の機械強度が低下する。PUの拡散性と機械強度はトレードオフと言える。そのため、拡散性と機械強度を両立できる最適な分子量を確認した¹¹。ここでは、 M_w が $18\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $25\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、および $32\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ のHHPBD PU (87%)を用意し、これらを配合して異なる分子量を持つPUをそれぞれ得た。これらPUを用い、熱処理温度を $80\text{ }^\circ\text{C}$ に固定して接着性を評価した (Fig. 12a)。 M_w が $18\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ から $21\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ までは M_w が高くなるにしたがい剥離強度も向上するが、それよりも M_w が高くなると剥離強度は急激に低下した後一定となった。剥離試験後のPE基材側の破壊面表面をXPS (X-ray photoelectron spectroscopy) で解析すると、良好な剥離強度を示したPUでは破壊面からウレタン基中のN1sピークが検出でき、凝集破壊が起きることを確認した (Fig. 12b)。これに対し、剥離強度が低下した系ではピークは検出できず、界面破壊が起きた。 M_w が高くなることで拡散が十分に進まなくなり、PU/PE界面を結合できなくなったためと考えられる。

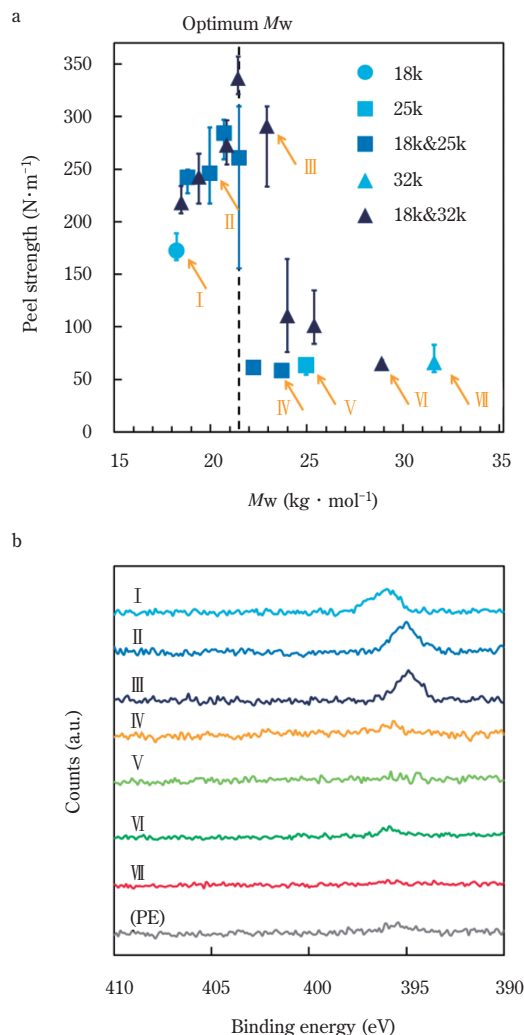


Fig.12 Relationships between peel strength and the M_w for various HHPBD PUs (87%).¹¹ (a) Peel adhesion data. (b) N 1s XPS spectra of fracture surfaces on the PE substrate following peel testing. The peaks correspond to the urethane group ($-\text{NHCOO}-$) of the HHPBD PU (I-VII correspond to the points in panel a).

6. まとめ

本研究では従来困難であった未処理POへの直接接着を達成した。Miscibility window理論に基づいて設計したPUは熱処理によってPEおよびPPへ浸透する非対称型の拡散を起こし、界面にこれらポリマーが相溶した混合層を形成する。熱処理をPOの T_m 以上の温度でおこなうと、PO中の結晶が融解するためより分厚い混合層が得られる。また、得られた混合層を冷却すると、POの再結晶化によって針状PO結晶を形成し、界面を物理的に固定する「釘打ち接着」が可能となる。針状PO結晶はPEとPPでは異なる剥離強度と破壊挙動を示した。剥離強度が比較的高いPU/PE界面では針状PE結晶の延性破壊が起きた。これ

に対し、PU/PP界面ではクレーズを生じるとともにクラックの成長によって針状PP結晶が折れる脆性破壊を起こした。この相違はPEが柔らかく変形できるのに対し、PPは硬く脆いことが原因と考えられる。PU/PO間の相互拡散はPOの T_m 未満の熱処理でも促進でき、界面でのポリマー間の絡み合いによって接着した。PUの分子量が小さいほど拡散は促進され分厚い混合層が得られるが、PU接着層の機械強度が低下する。そのため、拡散性と機械強度を両立するPUの最適分子量を確認した。本技術は従来の前処理を前提とするPOへの接着方法とは異なり、より柔軟なプロセス設計の実現を提案できるとともに、混合プラスチックのメカニカルリサイクルへの応用も期待できる。

謝辞

本稿は東京大学大学院 新領域創成科学研究科 伊藤・横山研究室に社会人学生として在籍していた際の成果を中心に執筆しました。指導教官の横山 英明 准教授(当時)、伊藤 耕三 教授(当時)に深く感謝申し上げます。本研究に理解を示し、ご支援頂いた当社ウレタン研究所の宮田 寛 所長(当時)に心より感謝申し上げます。本研究についての議論、解析実験のご協力を頂いた東ソー分析センターのメンバーに感謝申し上げます。NRの測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)の支援の下、J-PARC MLFのBL16 SOFIAで実施しました。D-SIMSの測定は文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業の支援を受けて産業技術総合研究所 ナノプロセッシング施設で実施しました。

参考文献

- [1] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Sci. Adv.*, **3**, e1700782 (2017), DOI: 10.1126/sciadv.1700782
- [2] C. Creton, *Science*, **355**, 797-798 (2017), DOI: 10.1126/science.aam5803
- [3] J. M. Garcia, M. L. Robertson, *Science*, **358**, 870-872 (2017), DOI: 10.1126/science.aaq0324
- [4] D. M. Brewis, D. Briggs, *Polymer*, **22**, 7-16 (1981), DOI: 10.1016/0032-3861(81) 90068-9
- [5] X. Chen, D. Rossi, Y. Guo, Q. G. Wan, X. Chen, C. E. Mohler, T.-C. Kuo, Z. Chen, *Macromolecules*, **57**, 6646-6656 (2024), DOI: 10.1021/acs.macromol.4c00897
- [6] M. Lindner, N. Rodler, M. Jesdinszki, M. Schmid,

S. Sangerlaub, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45842 (2018), DOI: 10.1002/app.45842

- [7] J. S. Andre, B. Li, X. Chen, R. Paradkar, B. Walther, C. Feng, C. Tucker, C. Mohler, Z. Chen, *Polymer*, **212**, 123141 (2021), DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123141
- [8] J. M. Eagan, J. Xu, R. D. Girolamo, C. M. Thurber, C. W. Macosko, A. M. La Pointe, F. S. Bates, G. W. Coates, *Science*, **355**, 814-816 (2017), DOI: 10.1126/science.aah5744
- [9] Y. Shiraki, M. Saito, N. L. Yamada, K. Ito, H. Yokoyama, *Macromolecules*, **56**, 2429-2436 (2023), DOI: 10.1021/acs.macromol.2c02503
- [10] Y. Shiraki, K. Ito, H. Yokoyama, *Polymer*, **308**, 127380 (2024), DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127380
- [11] Y. Shiraki, N.L. Yamada, K. Ito, H. Yokoyama, *Polymer*, **302**, 127073 (2024), DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127073
- [12] Z. Gu, S. Li, F. Zhang, S. Wang, *Adv. Sci.*, **3**, 1500327 (2016), DOI: 10.1002/advs.201500327
- [13] J. N. イスラエルアチヴィリ、分子間力と表面力 第3版、(2011)
- [14] Y. Shiraki, H. Yokoyama, *Mater. Today Commun.* **24**, 101243 (2020), DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101243
- [15] 白木慶彦、東ソー研究・技術報告、**65**、51-58 (2021), <https://www.tosoh.co.jp/technology/assets/21-3-3.pdf>
- [16] K. A. Chaffin, J. S. Knutsen, P. Brant, F. S. Bates, *Science*, **288**, 2187-2190, (2000), DOI: 10.1126/science.288.5474.2187
- [17] D. R. Paul, J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487-494 (1984), DOI: 10.1016/0032-3861 (84) 90207-6
- [18] J. Zhang, T. P. Lodge, C. W. Macosko, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 2313-2319 (2009), DOI: 10.1002/polb.21827
- [19] R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147-154 (1974), DOI: 10.1002/pen.760140211
- [20] D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1747 (1969), DOI: 10.1002/app.1969.070130815
- [21] Y. Shiraki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **141**, e55010 (2024), DOI: 10.1002/app.55010
- [22] 白木慶彦、特許第7470892号、2024年4月11日登録

- [23] 白木慶彦、特許第 7432807 号、2024 年 2 月 8 日
登録
- [24] 東ソー株式会社ホームページ、<https://www.tosoh.co.jp/company/challenge/20231127.html>
- [25] H. Yokoyama, *Mater. Sci. Eng. R*, **53**, 199-248 (2006), DOI: 10.1016/j.mser.2006.08.001
- [26] J. Washiyama, C. Creton, E. J. Kramer, *Macromolecules*, **25**, 4751-4758 (1992), DOI: 10.1021/ma00044a042.
- [27] A. J. Lovinger, M. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1703-1713 (1980), DOI: 10.1002/app.1980.070250817.
- [28] C.-Y. Hui, K.-C. Wu, R. C. Lasky, E. J. Kramer, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5129-5136 (1987), DOI: 10.1063/1.338287

