

令和4年度 修士学位論文

ポリプロピレン板に対するアタクチック  
ポリプロピレン溶媒キャスト膜の付着特性

岐阜大学大学院

自然科学技術科

物質モノづくり工学

木寺 啓太

## 目次

第1章 緒論 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 接着の原理 .....	4
第2章 実験方法 .....	5
2.1 試料 .....	5
2.1.1 アタクチックポリプロピレン .....	5
2.1.2 キシレン .....	6
2.1.3 リモネン .....	7
2.1.4 シクロヘキサン .....	8
2.2 試料の作製 .....	9
2.2.1 キシレンおよびリモネンを溶媒として用いた試料の作製 .....	9
2.2.2 シクロヘキサンを溶媒として用いた試料の作製 .....	10
2.3 基材の表面粗さの測定 .....	11
2.4 t 検定 .....	13
2.5 試験片の作製 .....	14
2.6 せん断引張試験 .....	16
2.7 残留溶媒率の測定 .....	17
2.8 破断面観察 .....	18
2.9 示差走査熱量測定 .....	19
第3章 結果と考察 .....	21
3.1 基材の表面粗さ .....	21
3.2 PP 用接着剤のせん断引張試験 .....	23
3.3 aPP/Xylene, aPP/Limonene および aPP/Cyclohexane のせん断引張試験 ..	26
3.4 aPP/Xylene, aPP/Xylene(Vacuum-dried)のせん断引張試験 .....	30
3.5 破断面観察 .....	33
3.6 示差走査熱量測定 .....	35

3.7 濾過を行った aPP/Xylene のせん断引張試験.....	37
3.9 aPP/Xylene と付箋のはく離試験.....	43
第4章 結言 .....	46
参考文献 .....	47
謝辞 .....	48
付録1 aPP/Xylene の濾過 .....	49
付録2 180°はく離試験.....	50

## 第1章 緒論

### 1.1 はじめに

ポリプロピレン (PP) は化学構造にメチル基を有しており、隣接するメチル基の配置によって、アイソタクチック (Fig. 1.1), シンジオタクチック (Fig. 1.2), アタクチック (Fig. 1.3) と呼ばれる3つの立体異性体を持つ。この中で、現在一般的にPPと呼ばれ、汎用樹脂となっているものは、アイソタクチックポリプロピレンであるが、1950年代初期にチグラーがエチレン重合に最適な触媒 (チグラー触媒) を用いることによってPPの生成に初めて成功した際の主生成物はアタクチックPPであった<sup>1)</sup>。その後、1954年にナッタ博士がチグラー触媒のうち特定化合物の組み合わせで構成された触媒系 (チグラー・ナッタ触媒) を開発し、これによりアイソタクチックPPを高い選択性で生成できるようになった<sup>2)</sup>。しかし、この触媒もチグラー触媒と同様に重合活性が極めて低いというえ、これを用いた重合では副生物であるアタクチックPPの生成が多いため、純度の高いアイソタクチックPPを得るためには、触媒の除去のみならず、アタクチックPPの除去も必要とされた。これに対し、1970年代に塩化マグネシウム担持型触媒や三塩化チタン型触媒などの高性能触媒が開発されたことにより、副生物の問題が解決し、高純度のアイソタクチックPPが得られるようになった<sup>3)</sup>。これにより、軽量であるうえに耐熱性や耐薬品性に優れ、高い機械的性質を有するPP (アイソタクチックPP) は、自動車用部材や医療機器等をはじめとした数多くの分野で、幅広くかつ大量に使用されるようになった。一方で、PPは結晶性が高いうえに極性基を持たないために接着性が悪く、このことが各用途分野で問題点とされている。

この問題の解決策として現在、PPの接着には「ホットメルト接着剤」や「表面処理用のプライマー (下塗り剤) と瞬間接着剤がセットになった接着剤」が用いられている。しかし、ホットメルト接着剤では接着過程で加熱溶解させた熱可塑性樹脂の冷却固化が起り、プライマーを用いる接着剤では塗布したプライマーの溶媒揮発によってプライマーの効力が失われる。従って、いずれの手法でも貼り合わせを素早く行わなければならない、オープンタイム (接着剤を被着材に塗付してから貼り合わせるまでの接着可能時間) が短いため、このことが、接着剤の塗布に長い時間を要する大面積への接着や、素早く貼り合わせを行うことが難しい複雑形状物の接着を難しくする。そこで、著者らは接着時の加熱や表面処理が不要であり、ひいては長いオープンタイムがこの問題の解決に繋がると考え、溶剤系接着剤に注目した。溶剤系接着剤は有機溶剤を用いて樹脂の溶解や合成ゴムなどの膨潤を行い<sup>4)</sup>、その後、有機溶剤が揮発することで硬化する接着剤で、代表的なものとして、クロロプレンゴム系接着剤やニトロゴム系接着剤、酢酸ビニル系接着剤などがある。高温への耐性が低いホットメルト接着剤に比

べ、溶剤系接着剤は高温や紫外線暴露など、多くの環境要因に対する高い耐性と様々な基材への適合性を示し、包装、テープ、および医療分野で広く活用されている。

溶剤系接着剤としてポリプロピレンを用いる場合、アイソタクチック PP は常温でメチル基が規則正しく並んでおり、結晶部はポリマー分子が密になっているため、溶剤の分子が入り込むことができない、一方、アタクチック PP はメチル基がランダムに並んでおり、ポリマー分子間の隙間が広いので、そこに溶剤が入り込めることでポリマー分子が膨潤する<sup>5)</sup>。さらに、加熱しながら溶解することでアタクチック PP のポリマー分子間の隙間が広がり、その隙間に溶剤が入り込みやすくなるため、アタクチック PP の膨潤後、溶解が容易になると考えられる。

そこで本研究では、アイソタクチック PP の立体異性体であり、アイソタクチック PP との親和性の高い<sup>6)</sup>アタクチック PP に着目し、これを用いた溶媒キャスト膜をポリプロピレン板状に作製した。そのうえで、本研究では接着や粘着など物体同士をくっつけることを「付着」と定義し、作製した溶媒キャスト膜の PP 板に対する付着特性を、せん断引張試験等により評価した。

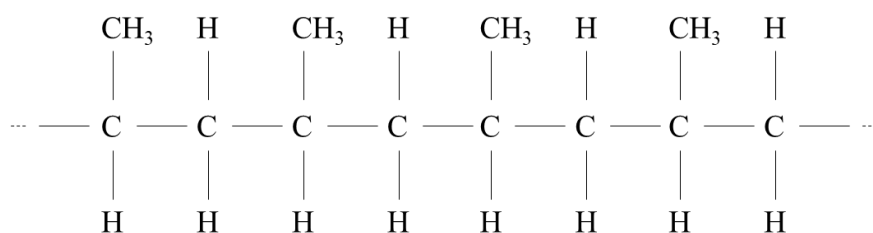


Fig. 1.1 Structural formula of Isotactic polypropylene.

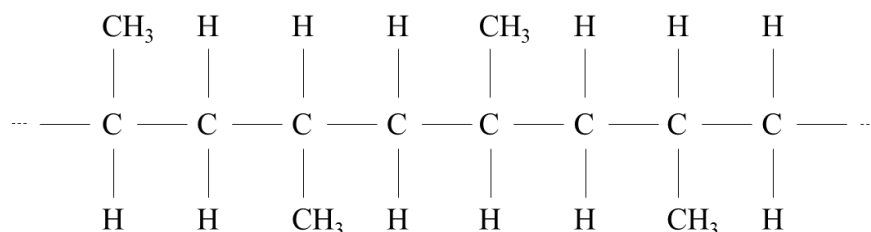


Fig. 1.2 Structural formula of Syndiotactic polypropylene.

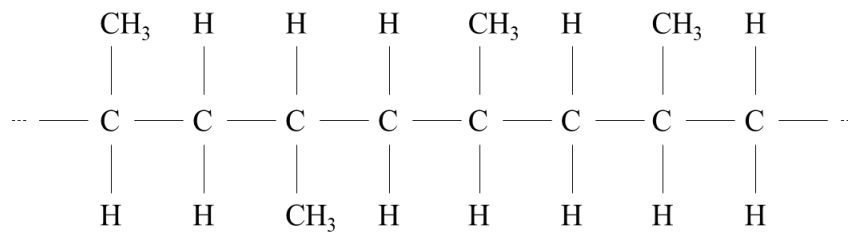


Fig. 1.3 Structural formula of Atactic polypropylene.

## 1.2 接着の原理

接着とは「接着剤を媒介とし、化学的もしくは物理的な力またはその両者によって二つの面が結合した状態」と定義されており、その原理としては、機械的結合、化学的結合、物理的相互作用の3つが挙げられる。まず、機械的結合とは、アンカー効果や投錨効果とも呼ばれ、液状の接着剤が材料表面の孔や谷間に入り込み、そこで、固まることによって接着が行われるという考え方である。次に、化学的結合とは、接着剤と材料が原子同士で互いに電子を共有することで生じる共有結合のような化学反応によって結合することで接着が行われる考え方である。最後に、物理的相互作用とは、二物体（接着剤と材料）間距離が原子間距離（数 Å）程度になることによって生ずる引力<sup>7)</sup>（ファンデルワールス力による）のために、互いの分子同士が引き合っ接着が行われるという考え方であり、接着の基本的な原理とされるものである。なお、ファンデルワールス力は分子間距離を  $r$  とすると  $1/r^6$  で表される引力と、 $1/r^{12}$  で表される斥力の足し合わせで表され、物体の2面間の距離の非線形関数で与えられるため、2物体間の距離が原子間隔に近くなると大きく変化する<sup>7)</sup>。また、接着剤を塗った際に材料の表面に濡れてよくなじんだ状態のことをぬれといい、接着剤と材料の接触角  $\theta$  (Fig. 1.4) が小さいほどよくぬれた状態とされ、よくぬれた状態では、接着剤と材料の間の距離が小さくなるため、ファンデルワールス力が大きく生じる。このことからよくぬれることが接着には重要である。

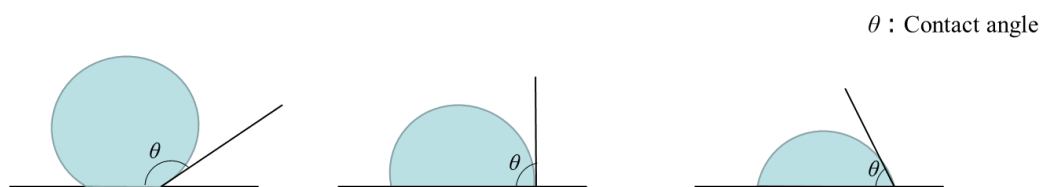


Fig. 1.4 Schematic diagram of contact angle.

## 第2章 実験方法

### 2.1 試料

#### 2.1.1 アタクチックポリプロピレン

アタクチックポリプロピレン (Atactic polypropylene: aPP) は, アイソタクチックポリプロピレン (Polypropylene:PP) 製造時の副生物であり, PP の立体異性体である. PP の構造式を Fig.2.1 に示す. 一般的に用いられるアイソタクチックポリプロピレンはメチル基が主鎖に対し同じ方向に規則正しく配置されているが, aPP はメチル基が主鎖に対しランダムに配置されている. また, aPP は常温ではゴム状の固体で, 結晶化せず, 非極性プラスチックなど難接着性材料への接着性が良いうえ<sup>8)</sup>, 他の添加物との相溶性も良い<sup>8)</sup>. そこで, 常温では固体である aPP を加熱溶解することで液状にし, 塗布・貼り合わせ後に空冷し固化することで接着することができるホットメルト接着剤として広く用いられており, PP 材料に対して良好な接着強度を示す. PP と aPP の特性の違いを Table 2.1 に示す.

本実験では, アタクチックポリプロピレン (Sigma-Aldrich 製, Polypropylene-Amorphous) を用いた.

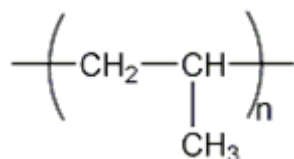


Fig. 2.1 Structural formula of Polypropylene.

Table 2.1 Comparison of iPP and aPP properties<sup>8)</sup>

Characteristics	iPP	aPP
Crystallinity	Crystalline	Amorphous
State at room temperature	Glassy solid	Sticky solid
Chemical resistance	High	Low



### 2.1.2 キシレン

キシレンとは、芳香族炭化水素に分類される有機物の劇物であり、主に塗料や接着剤、可塑剤の原料として利用されている。また、特有の臭気を持ち、常温・常圧で無色・可燃性の液体である。キシレンはベンゼンに結合する水素のうち2つがメチル基になったものであり、そのメチル基の位置によって3種類の異性体を持つ。キシレンの各異性体の構造式を Fig. 2.2 に、物性を Table 2.2 に示す。

本実験では結晶性樹脂であり耐薬品性の高いPPを加熱することで溶解できるキシレン<sup>9)</sup>を用いることで、aPPの溶媒キャストが可能であると考えた。また、その中でも最もPPを溶解させやすいp-キシレン<sup>10)</sup>、キシレン(ナカライテスク株式会社製、p-キシレン)を溶媒として用いた。

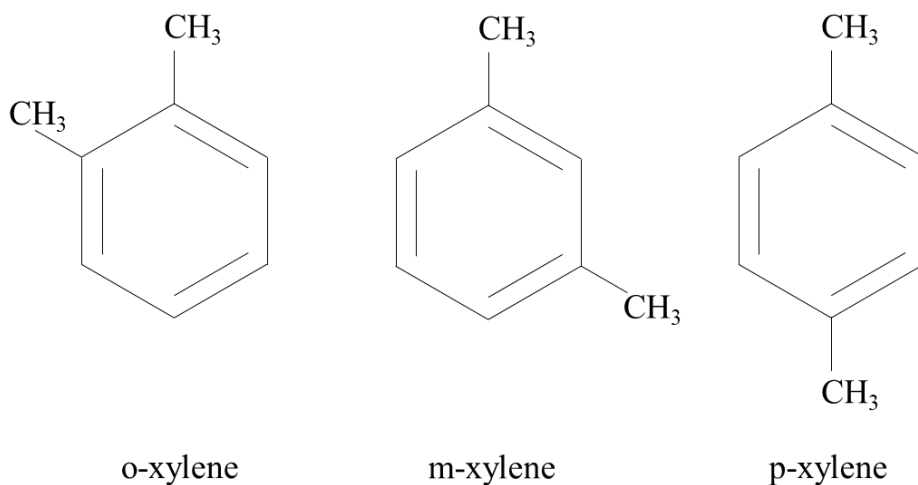


Fig. 2.2 Structural formula of Xylene<sup>11)</sup>

Table 2.2 Catalog value of Xylene.<sup>12)</sup>

Properties	Catalog value
Melting point [°C ]	13
Boiling point [°C ]	138
Density [g/mL]	0.86

### 2.1.3 リモネン

リモネンは、柑橘類の果皮に含まれるモノテルペンであり<sup>13)</sup>、オレンジ・レモンのような臭気を持つ、常温・常圧で無色透明の液体である。なお、モノテルペンとは、イソプレン単位 2 個からなる C10 化合物であり、一般的に揮発性で芳香性があり、植物精油の構成成分である<sup>14)</sup>。また、リモネンは 2 種類の光学異性体を有しており、主にモデル用接着剤や、芳香剤用香料の原料、クリーナーの溶媒やポリスチレンをよく溶かすことにより、発泡スチロースのリサイクルに利用されている。各異性体の構造式を Fig.2.3 に示す。d-リモネンはレモン油、ミカン油等、l-リモネンはハッカ油、スペアミント油等の精油を減圧下に精密蒸留することにより得られる。物性を Table 2.3 に示す。

本実験では、PP を溶解<sup>15)</sup>することができるうえ、植物精油から分流法によって製造されるため環境への負担が少なく、しばしばプラスチックのリサイクル<sup>16)</sup>にも用いられる d-リモネン（和光純薬工業株式会社、d-limonene）を溶媒として用いた。

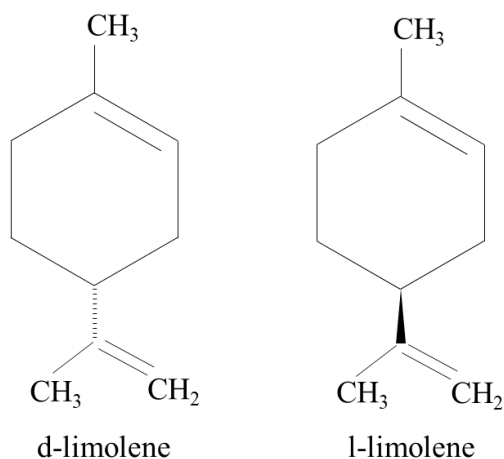


Fig. 2.3 Structural formula of Limonene<sup>16)</sup>

Table 2.3 Catalog value of Limonene.<sup>17)</sup>

Properties	Catalog value
Boiling point [°C ]	176
Density [g/mL]	0.837-0.847

#### 2.1.4 シクロヘキサン

シクロヘキサンは代表的なシクロアルカンの 1 つで石油ナフサ留分からの分離やベンゼンの水素化などによって製造される。常温・常圧で無色の液体で、溶剤臭を持ち、揮発性がある。主にナイロンの製造原料やラッカー、レジソル剤などに用いられている。キシレンの構造式を Fig. 2.4 に、物性を Table 2.4 に示す。

シクロヘキサンはポリプロピレンと溶解度パラメータが近く<sup>18)</sup>、加熱により結晶性で耐薬品性に優れる PP を溶解することができる<sup>19)</sup>。また、沸点が低いことから、溶媒の揮発が容易であると考え、本実験ではシクロヘキサン（ナカライテスク株式会社製）を溶媒として用いた。

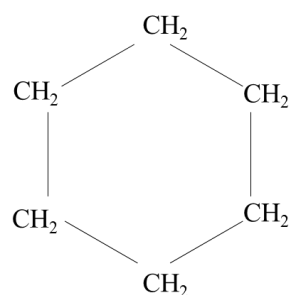


Fig. 2.4 Structural formula of Cyclohexane<sup>20)</sup>.

Table 2.4 Catalog value of Cyclohexane.<sup>21)</sup>

Properties	Catalog value
Melting point [°C ]	6
Boiling point [°C ]	81
Density [g/mL]	0.778

## 2.2 試料の作製

### 2.2.1 キシレンおよびリモネンを溶媒として用いた試料の作製

常温で塗り広げることができる試料を作製するためにキシレンおよびリモネンを用いて試料を作製した。スクリー管瓶に溶媒（キシレンもしくはリモネン）を注ぎ，そこに aPP を 30 wt% となるように添加した溶液（aPP/Xylene もしくは aPP/Limonene）を作製した。作製した溶液の入ったスクリー管瓶をアルミビーズが入ったビーカーの中に入れ，ホットスターラー（アズワン製，REXIMRSH-1DN）を用いて，溶液の実測温度 120 °C で 10 分間加熱攪拌を行った。Fig. 2.5 に加熱の様子を表す写真を示す。なお，加熱時は熱電対（アズワン製，TC-1000A）で温度を実測した。その後，目視で aPP 樹脂が溶液内に残っていないことを確認した後，常温になるまで空冷することでペースト状の試料 aPP/Xylene もしくは aPP/Limonene を得た。

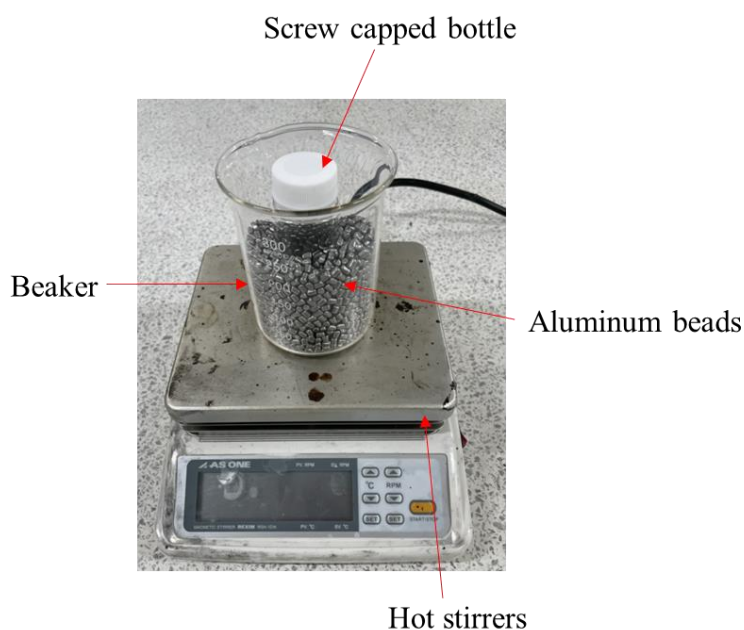


Fig. 2.5 Experimental setup for stirring with heating.

## 2.2.2 シクロヘキサンを溶媒として用いた試料の作製

キシレンやシクロヘキサンに比べ、揮発性の高いシクロヘキサンを溶媒として用いて試料を作製した。なお、シクロヘキサンは揮発性が高く加熱攪拌中の揮発量が多く、aPP を溶解する前にシクロヘキサンの多くが揮発してしまったため、加熱攪拌を行う際に還流装置 (Fig. 2.6) を用いた。還流とは、溶液が揮発・蒸発して発生した気体を冷却器で冷却凝縮し、液体に戻すことであり、還流を行うことで揮発量が多い溶媒でも、溶媒の量を保ちながら加熱攪拌することができる。試料の作製方法について、ゴム栓を用いて冷却器 (柴田科学製, 共通リービヒ冷却管) を取り付けたセパレートフラスコ (アズワン製, セパラブルフラスコ) にシクロヘキサンを注ぎ, aPP を 30wt% となるように添加した混合液 (aPP/Cyclohexane) を作製した。作製した混合液が入ったセパレートフラスコをアルミビーズが入ったビーカーに入れ, ホットスターラー (アズワン製, REXIM RSH-1DN) を用いて, 170 °C でシクロヘキサンが沸騰したことを確認してから 1 時間加熱還流攪拌を行った。なお, 加熱時は熱電対 (アズワン製, TC-1000A) で溶液の温度を実測した。その後, 常温になるまで空冷することでペースト状の試料 aPP/Cyclohexane を得た。

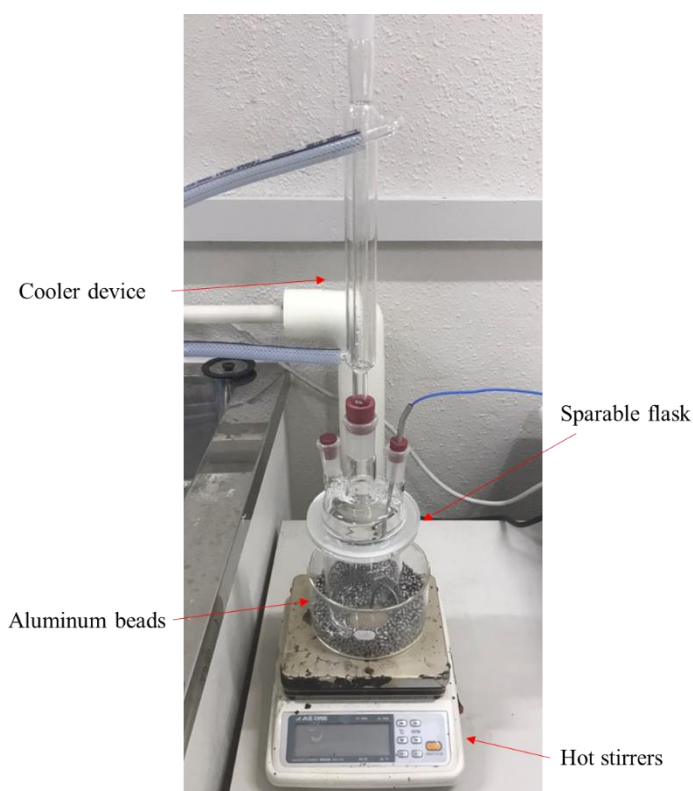


Fig. 2.6 Experimental setup for reflux stirring with heating.

### 2.3 基材の表面粗さの測定

試験片を作製する際に、基材の表面に大きな凹凸や傷が存在すると、アンカー効果によって試料の接着強度に影響を及ぼす。したがって、本研究で用いる基材である PP 板の表面形状に大きな差が存在するかについて評価を行うため、レーザー共焦点顕微鏡である形状解析レーザー顕微鏡（キーエンス製、VK-X200）を用いて、基材の表面粗さの測定を行った。

レーザー顕微鏡は He-Ne ガスレーザーや半導体レーザーなどを検鏡のための光源として用いた顕微鏡で、中でも共焦点光学計をものは採用した共焦点顕微鏡とも呼ばれ、3次元形状や表面粗さなど様々な測定・観察・解析に用いられる。レーザー共焦点顕微鏡は Fig. 2.7 に示すように、レーザー光とピンホールなどを用いることで、受光素子に戻ってくる反射光の強弱から試料が焦点位置にあるかを検出し、対象物の像を捉える<sup>22)</sup>。

本研究では、試験片に用いる基材に付着した塵やほこりをエアダスターで除去し、レーザー顕微鏡で PP 板表面の観察を行った。評価については、算術平均粗さ  $R_a$ ・最大高さ  $R_y$ ・平均高さ  $R_z$  (Fig.2.8) の3つの視点から評価を行った。なお、 $R_a$  は、粗さ曲線からその平均線の方に基準長さ  $L$  だけを抜き取り、抜き取り部分の平均線の方に  $x$  軸を、縦倍率の方に  $y$  軸を取り、粗さ曲線を  $y=f(x)$  で表したとき、式(3-1)により求められた値を表したもので表される。

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad \dots (3-1)$$

また、 $R_y$  は粗さ曲線の最大値と最小値の差で表され、 $R_z$  は粗さ曲線の平均高さで表される。

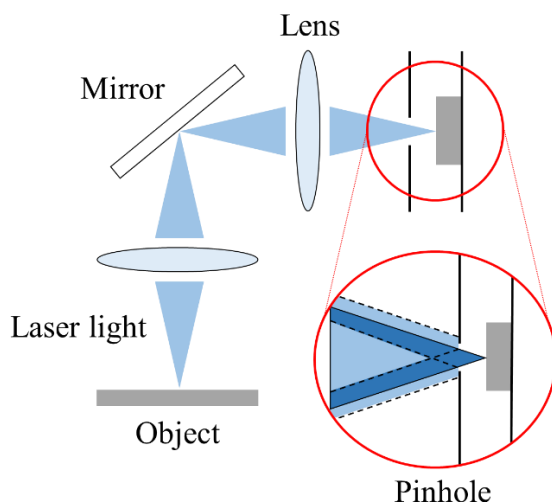


Fig. 2.7 Principle of laser microscope<sup>21)</sup>

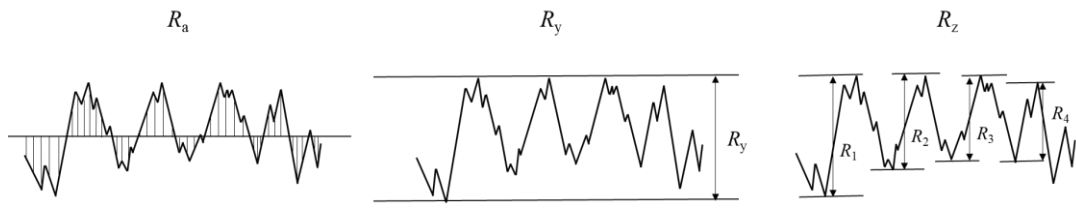


Fig.2.8 Illustration of surface roughness  $R_a$ ,  $R_y$  and  $R_z$ .

## 2.4 t 検定

本研究では 3.1 章において、得られたデータを比較する際に、その評価方法として t 検定を用いた。t 検定とは母平均を用いた検定であり、2 種類のデータに有意差があるか否かの検定を行うものである。本研究では、ウェルチの t 検定を用いた。なお、t 分布はもっとも一般的な分布である正規分布の母集団に関して、データの散らばり方（母分散）が分からない場合やサンプル数が少ない場合において母平均の値を推定する際に用いられる確率分布であり、ウェルチの t 検定は 2 種類のデータの分散が等しくない場合においても、適用することが可能である。

a 群、b 群の 2 種類の標本データについて考える際、t 検定ではまず、検定統計量  $T_s$  を式(3-2)より決定する。

$$T_s = \frac{A_a - A_b}{\sqrt{\frac{S_a^2}{n_a} + \frac{S_b^2}{n_b}}} \quad \dots (3-2)$$

ここで、式中の  $n$  は標本データの N 数を、 $A$  は標本データの平均値を、 $S$  は標本データの標準偏差を表している。この時、帰無仮説として、「a 群と b 群の母平均の値は同等」とすると、 $T_s$  は t 分布に従い、Fig.2.9 のような t 分布のグラフにおいて、検定統計量より大きい値をとる場合（上側）の面積を  $p$  値として導出することが出来る。

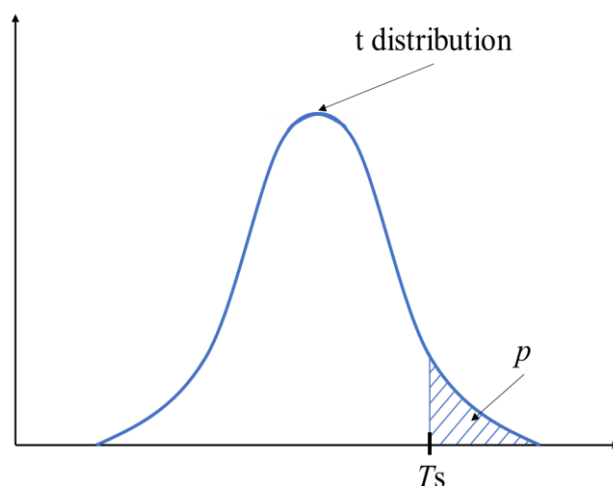


Fig. 2.9 Relation between test statistic  $T_s$  and t distribution.

本研究ではこの  $p$  値の両側（上側と下側）で検定を行った。この時、両側の確立を  $p'$  とすると  $p'=2p$  となる。この  $p'$  について、有意水準  $\alpha=0.05$  として検定を行った。すなわち、 $p' < 0.05$  の時、有意差がある、 $p' \geq 0.05$  の時、有意差があるとは言えないと判断した。



## 2.5 試験片の作製

せん断引張試験を行うために、切断機（PROXXON 製，スーパーサキュラソウ）を用いて PP プレートから基材となる PP 板を切り出し，切り出した 2 枚の PP 板の貼付部に試料を塗布し，貼り合わせることで試験片を作製した．試験片の形状を Fig.2.10 に示す．なお，貼り合わせを行う過程として，試料の乾燥を自然乾燥と真空乾燥（同じ乾燥時間であれば，原理的には自然乾燥よりも溶剤が揮発しやすい方法）の 2 種類の方法を用いて行った．自然乾燥を用いた方法について，まず，片側の基材接着部に試料を薄く塗り，貼り合わせずに常温で 4 日間自然乾燥を行った．その後，もう一方の基材を貼付部に合わせて張り合わせ，軽く指で押し付けることで基材同士を固定した．固定した基材を，プレス機を用いて 2MPa（貼付部  $3.125\text{cm}^2$  に 6.25kg）で 1 分間加圧し，張り合わせを行った．この際，基材とプレス機の間を挟むことで膜厚の調整を行い，試料の膜厚のばらつきを抑えた（Fig. 2.11）．また，真空乾燥を用いた方法については，片側の基材接着部に試料を薄く塗った後，張り合わせを行わずに，真空乾燥機（三商製，VACUUM DRYING OVEN SVD-30P）を用いて，常温で 4 日間真空乾燥を行った．その後は自然乾燥を用いた方法と同様の方法で張り合わせを行った．

試験片作製後，試験片ごとの試料の膜厚を測定した．まず，試料を塗布する前に両方の基材の厚さをノギスで測定した．その後，試料を塗布し貼付を行った貼付部の厚さを測定した．測定した貼付部の厚さと両方の基材の厚さの合計の差を算出し，試料の膜厚とした．

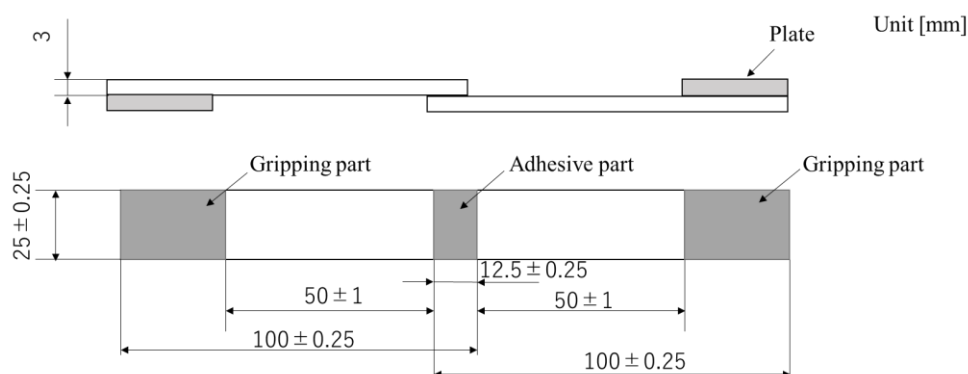


Fig.2.10 Dimensions of specimen.

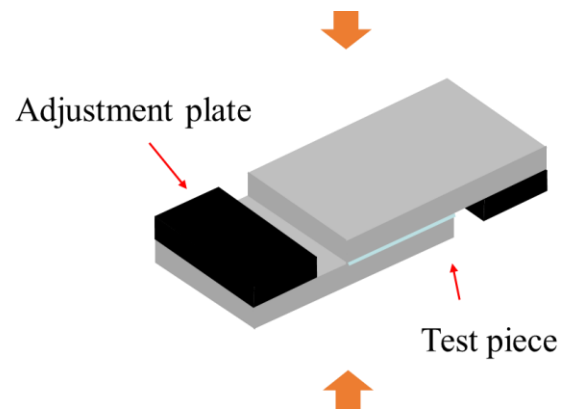


Fig.2.11 Pressing method of test piece.

## 2.6 せん断引張試験

評価する試験片の接着強度を評価するために、接着強度の評価方法として一般に広く用いられているせん断引張試験 (JIS K6850:1999) を行った。本実験では、最大荷重 1 kN もしくは 10 kN のロードセル (エー・アンド・デイ製, UR-1kN-D, UR-10kN-D) を取り付けたテンシロン万能試験機 (エー・アンド・デイ製, RTG-1310) を用い、試料のせん断強度を評価する際には上記の 2.2 節にて作製した試験片を  $65\text{s} \pm 20\text{s}$  で接合部が破断する速度で引っ張る (定速せん断引張) ことにより、荷重と変位を得た。また、破断面観察を行う際にはせん断強度の評価を行う際と同じ条件の引張速度で引張を行うと、引張速度が小さいため試験片の貼付部が破壊しない。したがって、本実験では引張速度  $5\text{ mm/min}$  でせん断引張を行った。この時、荷重と変位はデータ処理システム (エー・アンド・デイ製, TACT-STD) を用いて記録し、得られた荷重の最高値をみかけの接着面積 (貼付部の面積:  $3.125\text{cm}^2$ ) で除した値をせん断強度として評価を行った。

なお、本実験では、荷重が最大値 (最大荷重) に達した後、荷重の減少が緩やかであった場合、最大荷重に達した時点から 60 s 経過した後に試験を終了した。

## 2.7 残留溶媒率の測定

試料の各乾燥方法による溶媒の揮発量の違いと各試料のせん断強度との関係について評価するため、溶媒揮発量の測定を行った。測定方法について、まず、基材となるPP板の貼付部に塗布面積が同じになるように試料の塗布を行ったのち、試料塗布前後の重量の差が同じになるように試料の塗布量を調整することで試験片を作製した。その後、2.4章で示した乾燥方法を用いて各試験片の乾燥を行い電子天秤（ヤマト科学製，LY-200）で乾燥前と乾燥後の試験片の重量を測定し、その差から溶媒の減少量を評価した。溶媒の減少量と初めに塗布した試料の重量の比から溶媒の残留率を算出し、残留溶媒率として記録した。

## 2.8 破断面観察

せん断引張試験を行った試験片の破断面の形状と試料のせん断強度との関係を調査するために、破断面観察を行った。観察においては、各試験片について破断試験を行い、その破断面をスマートフォン搭載のデジタルカメラを使用し撮影した。その後、試験片の破断面の破壊様式を観察することで、破壊様式とせん断強度の関係を評価した。

貼り合わせた試験片の破壊様式は Fig. 2.12 に示すように一般的に、試料が基材に残らずはがれた状態で破壊する界面破壊、試料層で破壊が起こり、基材の両面に試料が残る状態で破壊する凝集破壊、また、貼付部ではなく基材自体が破壊する材料破壊の 3 種類に分類される<sup>23)</sup>。しかし、実際の貼付部では、凝集破壊と界面破壊が混在して現れることが一般的である。そこで、貼付面積残帯に占める凝集破壊部分の面積比率を凝集破壊率といい、凝集破壊率が高いほど強度のばらつきが少ない貼り付けを行うことができる<sup>23)</sup>。

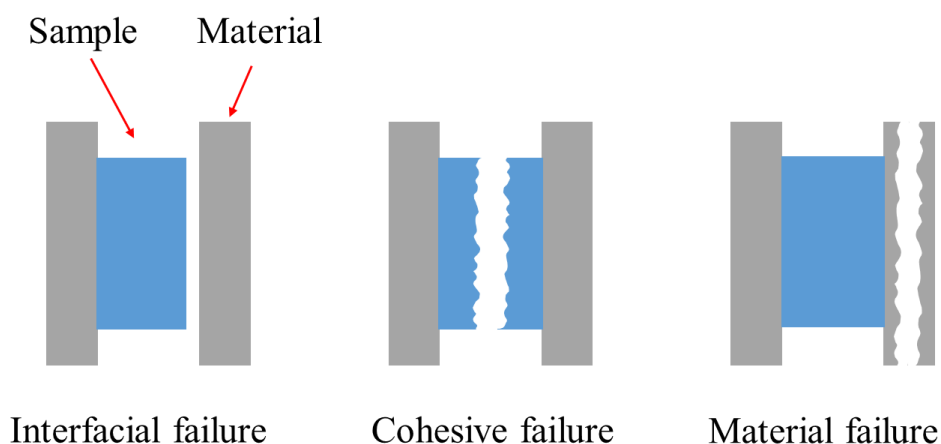


Fig2.12 Schematic diagram of failure mode.

## 2.9 示差走査熱量測定

本実験に用いた試料の成分を評価するために示差走査熱計 (DSC) 測定を行った。

示差走査熱量測定は一定の熱を与えながら、基準物質と試料の温度を測定して、試料の熱物性を温度差として捉え、試料の状態変化による吸熱反応や発熱反応を測定である。この測定により、試料の吸熱・発熱に伴う熱流の変化を検知し、高分子材料のガラス転移、結晶化、融解といった相転移現象を観測することができる。本実験では示差走査熱量計 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製, DSC6200) を用いて測定を行った。なお、本実験では測定物が樹脂であるため、測定の際に試料を入れるアルミパンと測定物の間に隙間が生じてしまう。したがって、一度昇温することで測定する樹脂を溶かし、アルミパンの底面に樹脂を広げる 1st run を行い、その後、測定結果を得るための昇温 2nd run を行った (Fig. 2.13)。

また、DSC 曲線の例として Fig. 2.14 にポリエチレンテレフタレート (PET) の DSC 曲線<sup>24)</sup>を示す。これは室温で結晶状態にある PET の 1st run, その後急冷し、再度室温から 2nd run を行った結果である。1st run では融解による吸熱ピークのみが見られる。一方、2nd run では融点のほかにもガラス転移点によるベースラインシフトおよび冷結晶化による発熱ピークが見られる。このように、DSC 曲線に現れるグラフのピークから、測定物の相転移現象を観察することができる。

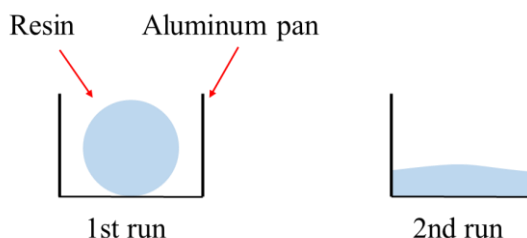


Fig. 2.13 Schematic diagram of sample of DSC.

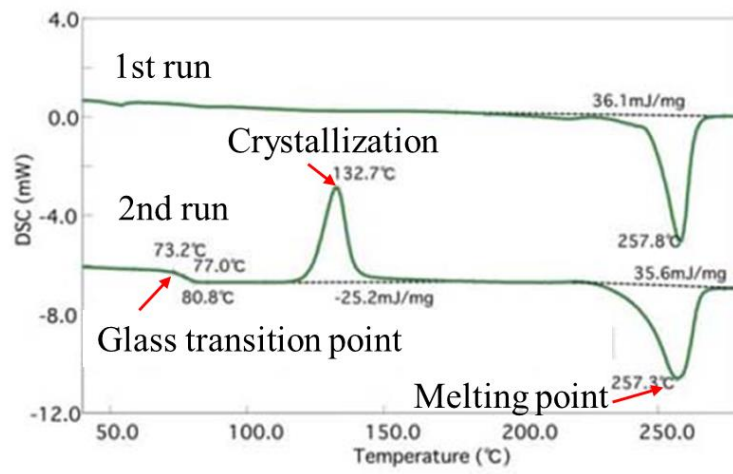


Fig. 2.14 DSC curve of PET<sup>24)</sup>

### 第3章 結果と考察

#### 3.1 基材の表面粗さ

本項では基材に用いる PP 板の表面粗さについて評価を行った。なお、測定は同じ板から切り出した 3 つの試験片について行い、それぞれの貼付部内 5 箇所について行った。Fig.3.1 に PP 板の表面の形状、Table 3.1 に 3 つの試験片の表面粗さの測定結果を記す。また、Fig.3.1 にみられる縦方向に規則的に見える線は PP 板が押出成形されたときについた樹脂の流れに沿ってできた構造（溝）であり、成形後に表面に付いた傷ではない。

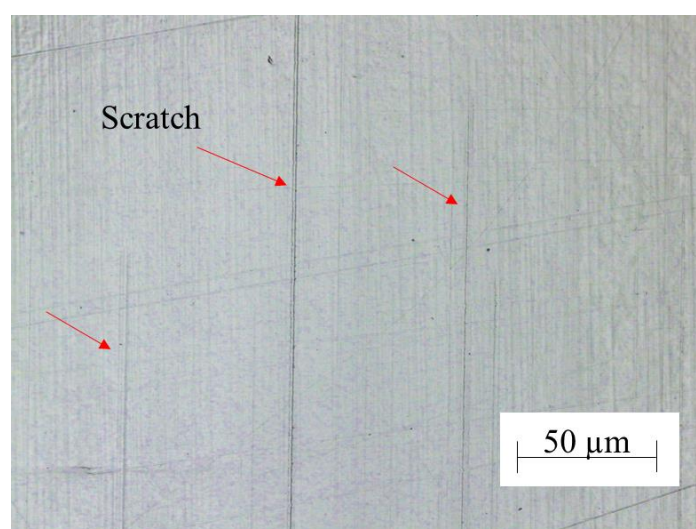


Fig.3.1 Laser microscope image of surface of PP board

Table 3.1 Measured surface roughness for PP board

Specimen	Ra [nm]	Ry [nm]	Rz [nm]
1	28.3±2.8	194.1±7.0	141.0±12.1
2	27.0±4.7	243.3±82.2	160.7±49.1
3	28.0±5.1	201.8±35.3	150.6±24.4

Fig.3.1 より、PP 板の表面にいくつかの傷がついていることが分かる。しかし、Table 3.1 より、一般的に表面を加工する際、精密仕上げの表面粗さは  $Ra \geq 200$  nm,  $Ry, Rz \geq 800$  である。これに比べ PP 板の表面粗さの各値は精密仕上げの表面粗さに比べ小さい値を示すことから、PP 板は精密仕上げの数分の一程度の平滑さを有することが分かる。また、各試験片による表面粗さの各値について t 検定を行ったところ、有意差がないという結果になったため、これらの試験片を基材と



して試料の接着試験を行った場合、接着強度に対するアンカー効果の影響は、各試験片で同等であると言える。したがって、本研究では、この測定した PP 板を用いて、試験片を作製し、試験を行った。

### 3.2 PP用接着剤のせん断引張試験

本項では、作製した試料のせん断強度と比較するためにPP用接着剤（PPXセット、セメダイン製）のせん断強度の評価を行った。Fig.3.2にPP用接着剤により貼り合わせた試験片の力-変位曲線、Table 3.2にせん断引張試験の試験結果及び試料の膜厚、Fig.3.3にPP板の力-変位曲線、Table 3.3に引張試験結果を示す。

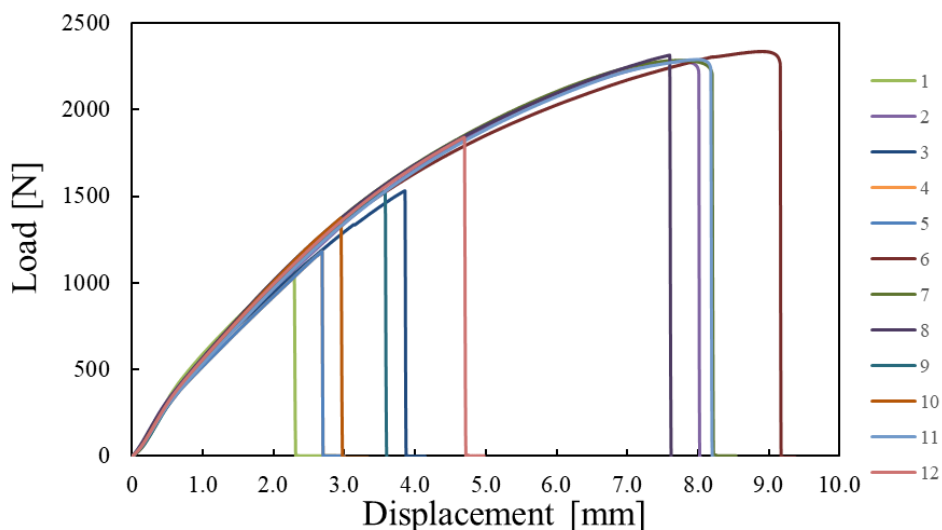


Fig.3.2 Load-Displacement curve for Adhesive for PP (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

Table 3.2 Measured shear strength and adhesive thickness for Adhesive for PP

	Shear strength [N/cm <sup>2</sup> ]	Sample thickness [mm]
Adhesive for PP	593.6±155.2	0.03±0.02

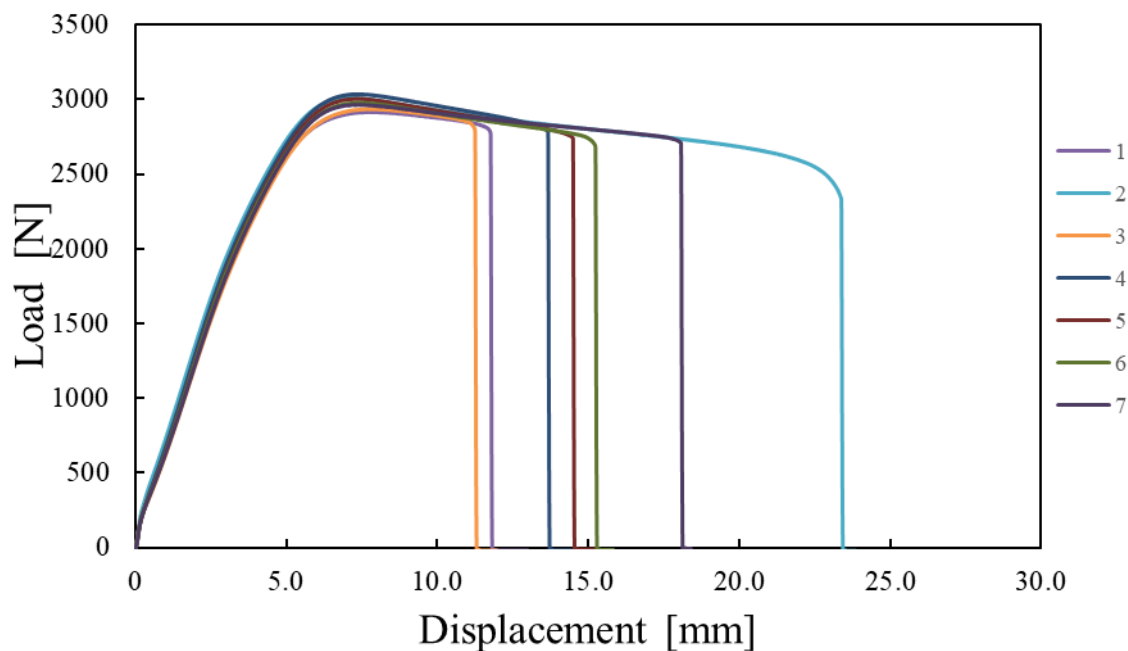


Fig.3.3 Load-Displacement curve for PP plates (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

Table 3.3 Measured Maximum force and Thickness for Adhesive for PP.

Sample	Maximum force [N/cm <sup>2</sup> ]	Thickness [mm]
PP plate	2978.4±42.4	3.02±0.02

Fig.3.2 より，PP 用接着剤によって貼り合わせた試験片は力が最大となった点（最大力）で破断し，その後，急激に力が減少していることが分かる．また，最大力に大きなばらつきがあるが，PP 用接着剤によって貼り合わせた試験片はすべて Fig. 3.4 のように PP 基材自体が破壊した材料破壊であり，貼付部での破壊は起こらなかったことから，試料のせん断強度が PP 板の強度を上回っていたことが分かる．したがって，PP 用接着剤のせん断強度は，上記の試験結果（ $593.6 \pm 155.2 \text{ N/cm}^2$ ）よりも大きな値であると考えられる．また，Fig. 3.3 および Table 3.3 より，PP 板の強度には大きなばらつきがないことから，せん断強度の大きなばらつきについて PP 板の強度ばらつきではなく，貼り合わせの際に余分な接着剤が押し出され貼付部から以外の PP 板で固化したことが原因であると考えられる．

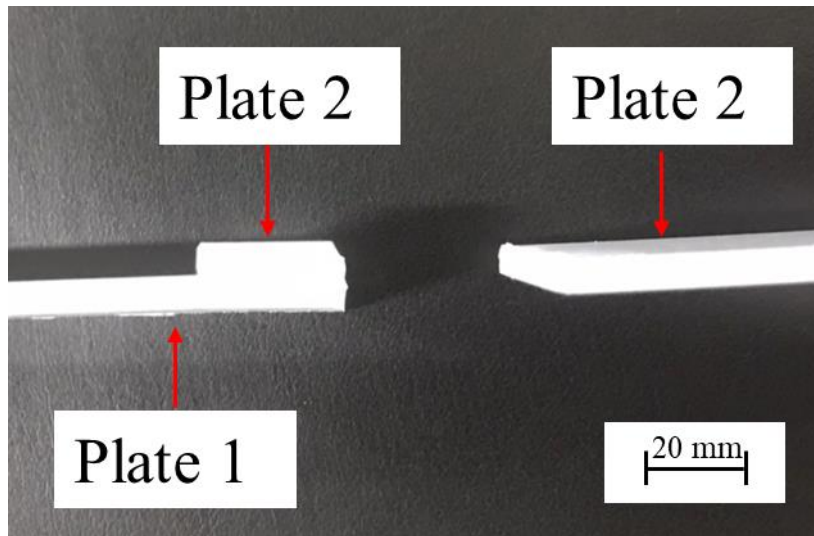


Fig. 3.4 Material failure for PP board bonded with adhesive for PP under Tensile Shear.

### 3.3 aPP/Xylene, aPP/Limonene および aPP/Cyclohexane のせん断引張試験

本項では、キシレンを溶媒として用いた試料 aPP/Xylene とリモネンを溶媒として用いた試料 aPP/Limonene およびシクロヘキサンを溶媒として用いた aPP/Cyclohexane のせん断強度の比較を行い、溶媒の違いがせん断強度へ与える影響を評価した。Fig.3.5 aPP/Xylene の力-変位曲線、Fig.3.6 に aPP/Limonene の力-変位曲線、Fig. 3.7 に aPP/Cyclohexane の力-変位曲線、Table 3.4 にせん断引張試験の試験結果および溶媒残留率の比較を示す。なお、各試験片について貼り合わせ後に乾燥を行ったものはせん断引張試験を行うために必要な強度を得られなかったため、張り合わせる前に乾燥を行った。この原因として、貼り合わせたまま乾燥を行った試料は、貼り合わさっていることにより、溶媒が揮発できる部分の面積が小さく、これにより溶媒の揮発速度が遅かったため、試料が十分に固化していなかったと考えられる。

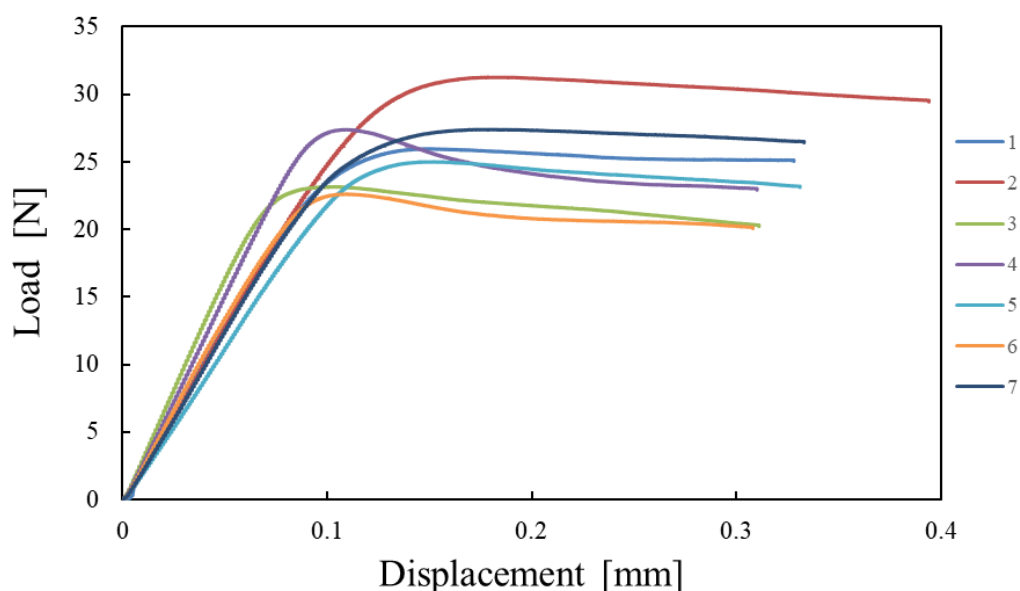


Fig.3.5 Load-Displacement curve for aPP/Xylene (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

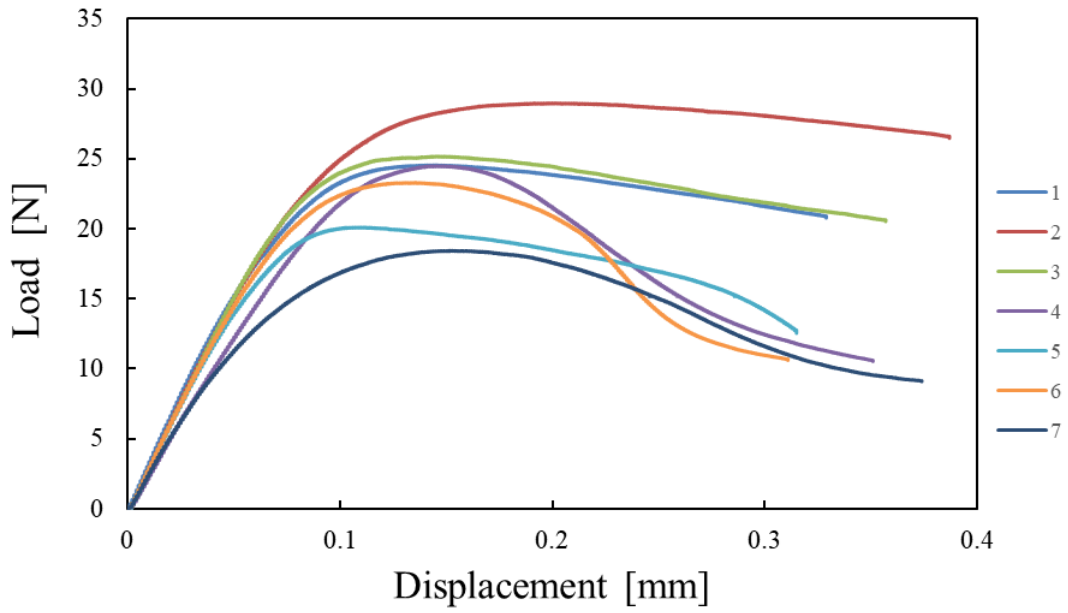


Fig.3.6 Load-Displacement curve for aPP/Limonene (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

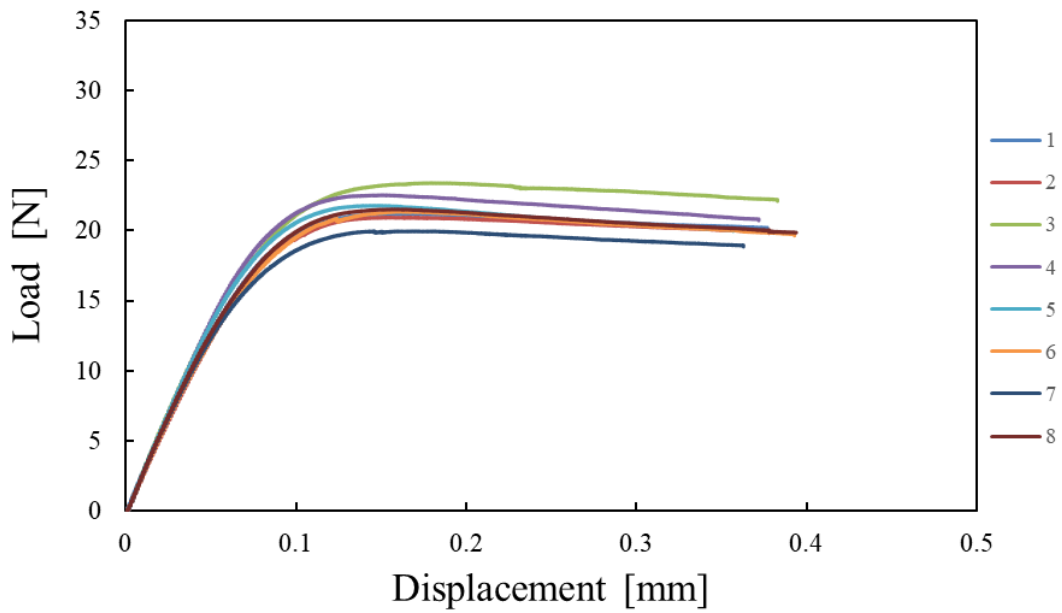


Fig.3.7 Load-Displacement curve for aPP/Cyclohexane (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

Table 3.4 Comparison of measured shear strength, adhesive thickness and solvent residual ratio.

Sample	Adhesive strength [N/cm <sup>2</sup> ]	Adhesive thickness [mm]	Solvent residual ratio [%]
aPP/Xylene	8.8±1.5	0.19±0.02	2.3±2.8
aPP/Limonene	7.5±1.1	0.22±0.03	5.1±1.4
aPP/cyclohexane	6.9±0.3	0.17±0.01	21.7±3.3

Fig.3.5, Fig.3.6 および Fig. 3.7 より, aPP/Xylene, aPP/Limonene および aPP/Cyclohexane は最大力に達した後, 緩やかに力が減少していることが分かる. この原因として, 破断後の試料表面の粘着性の影響が挙げられる. 市販の PP 用接着剤は基材貼り合わせ後に固化することで接着を行うため, 破断後の接着剤表面は付着力を持たない. これに対し, 本実験で用いた試料は破断後も付着力を有するため, 基材にせん断方向のずれが生じた後も試料の粘着性に起因する抵抗力が発生する. そのため, 最大力に達し試料にずれが生じた後, 力は緩やかに減少したと考えられる. これは溶媒として用いたキシレン, リモネンおよびシクロヘキサンが完全に揮発しておらず, 試料に溶媒が残ってしまったためである. つまり, 試料が完全に固化しておらず, 試料が変形してしまったことで試料がずれるように引っ張られたのだと考えられる.

Table3.4 より, aPP/Xylene, aPP/Limonene, aPP/Cyclohexane の順にせん断強度が小さい値となっていることが分かる. 一方, 溶媒残留率については同様の順で多くなっていることが分かる. したがって, 溶媒残留率が高い試験片ほど試料が残留溶媒によって柔らかくなり, せん断強度が低くなっていることが考えられる. また, キシレンやリモネンに比べ沸点が低いシクロヘキサンを用いた aPP/Cyclohexane の溶媒残留率が大きくなった原因として, シクロヘキサンの揮発性が高いことから乾燥初期に試料表面に aPP の膜が形成されたこと<sup>25)</sup>により, 試料内部の溶媒が揮発しにくかったことが考えられる. なお, 試料の膜厚に関して, Table 3.4 において最も膜あるが大きい aPP/Limonene について, 試料の厚さが異なる試験片でせん断引張試験を行ったが, せん断引張強度に大きな差は見られなかったため, せん断引張強度に対する試料膜厚の影響は小さいと考えられる. 膜厚が異なる aPP/Limonene のせん断引張試験の結果を Table 3.5 に示す.

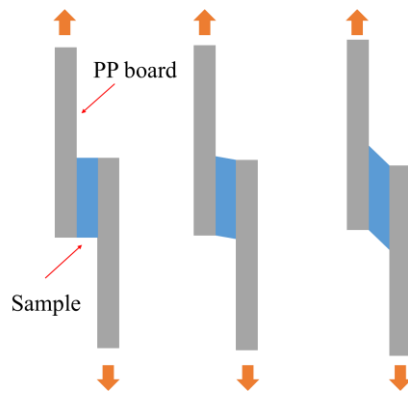


Fig.3.8 Schematic diagram of moving of the sample.

Table 3.5 Comparison of measured shear strength and adhesive thickness

Sample	Adhesive strength [N/cm <sup>2</sup> ]	Adhesive thickness [mm]
aPP/Limonene	7.5±1.1	0.22±0.03
aPP/Limonene(0.27)	7.3±1.3	0.27±0.03



### 3.4 aPP/Xylene, aPP/Xylene(Vacuum-dried)のせん断引張試験

本項では、キシレンを溶媒として用い、乾燥方法が自然乾燥である aPP/Xylene と乾燥方法が真空乾燥である aPP/Xylene(Vacuum-dried)のせん断強度の比較を行い、乾燥方法の違いによる影響についての評価を行った。Fig.3.9 に aPP/Xylene の力-変位曲線、Fig.3.10 に aPP/Xylene(Vacuum-dried)の力-変位曲線、Table 3.6 にせん断引張試験の試験結果の比較、Table. 3.7 に各試験片の溶媒残留量を示す。

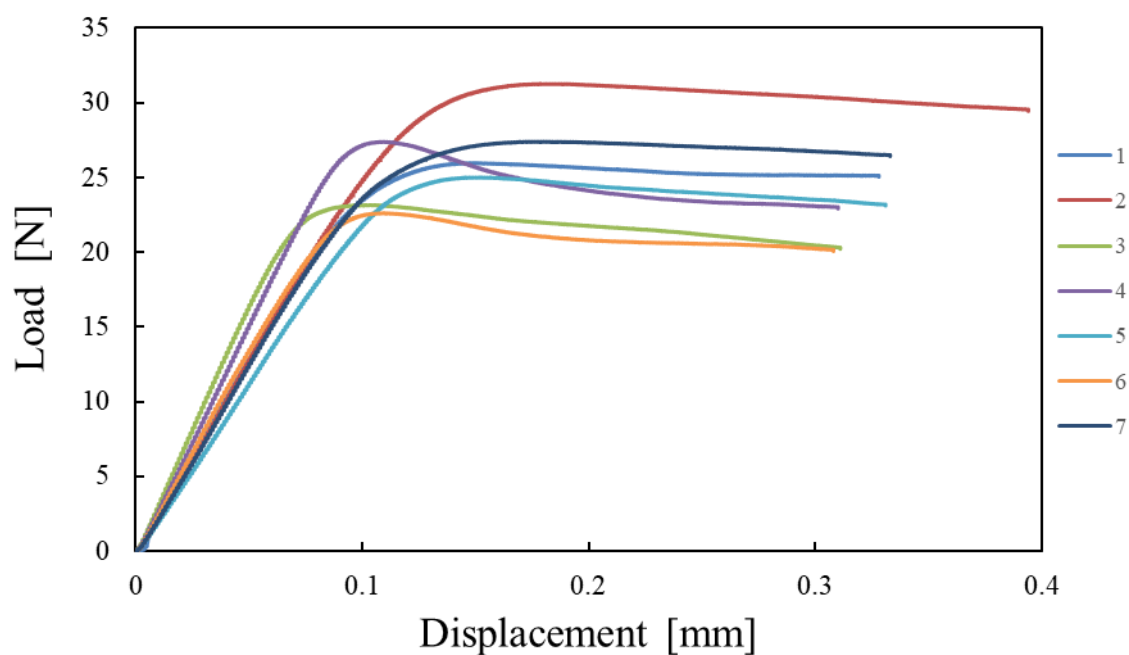


Fig.3.9 Load-Displacement curve for aPP/Xylene (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

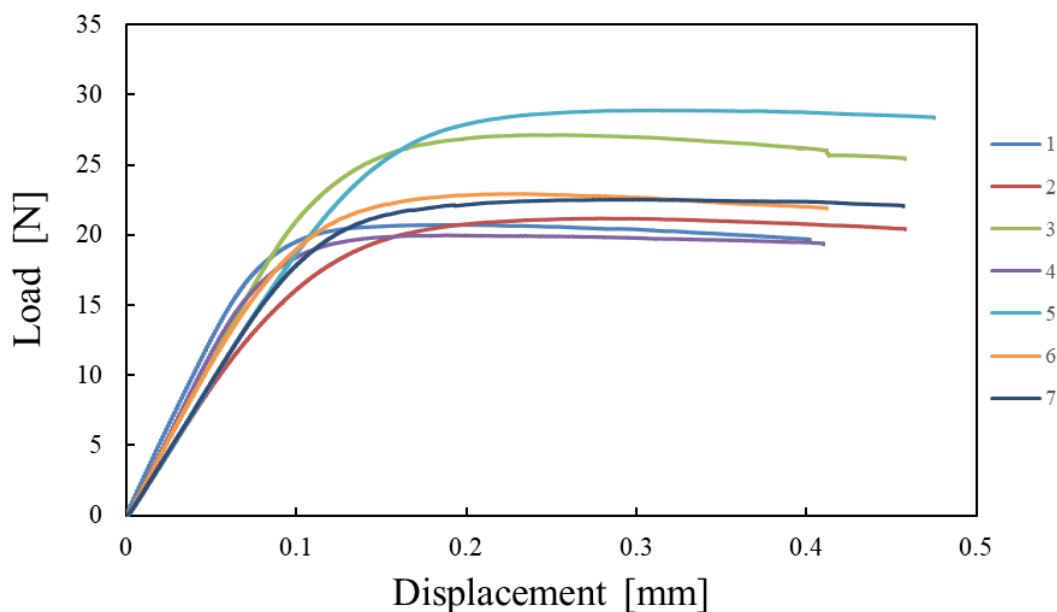


Fig.3.10 Load-Displacement curve for aPP/Xylene(Vacuum-dried) (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

Table 3.6 Comparison of measured shear strength, adhesive thickness and solvent residual ratio.

Sample	Adhesive strength [N/cm <sup>2</sup> ]	Adhesive thickness [mm]	Solvent residual ratio [%]
aPP/Xylene	8.8±1.5	0.19±0.02	2.3±2.8
aPP/Xylene(Vacuum-dried)	7.8±1.4	0.20±0.02	4.3±2.1

Table 3.7 Residual ratio of aPP/Xylene and aPP/Xylene(Vacuum-dried) .

Time [h]	Residual ratio [%]	
	aPP/Xylene	aPP/Xylene(Vacuum-drying)
0.5	11.0	13.2
1.0	2.0	7.0
1.5	0.8	1.1
2.0	0.4	0.5

Fig3.9, Fig3.10 より, aPP/Xylene と aPP/Xylene(Vacuum-dried)は同様の変形挙動を示していることが分かる. 即ち, 両試験片はともに溶媒が揮発しきっておらず, 基材の間の試料がずれるように引っ張られたのだと考えられる.

Table 3.6, Table 3.7 より, aPP/Xylene(Vacuum-dried)より aPP/Xyleneの方が, せん断強度が大きく, 溶媒の揮発量及び揮発速度が大きいことが分かる. このこと

から、自然乾燥に比べ真空乾燥の方が、残留溶媒量が少ないことで、試料の強度が大きいため、せん断強度が大きくなったと考えられる。なお、真空乾燥を行った aPP/Xylene(Vacuum-dried)が自然乾燥を行った aPP/Xylene に比べ、残留溶媒が大きくなった理由に関しては未解明であり、今後の検討課題である。

### 3.5 破断面観察

3.5 章で示した aPP/Xylene, aPP/Xylene(Vacuum-dried)のせん断引張試験について、せん断強度と破壊様式の関係を知るため、各試料を用いて貼り合わせを行った試験片の破壊試験を行い、その断面を観察した。Fig.3.11 に試料を塗布していない PP 基材貼付部の表面写真、Fig. 3.12 に aPP/Xylene の各基材における貼付部破断面の写真、Fig. 3.13 に aPP/Xylene(Vacuum-dried)の各基材における貼付部破断面の写真を示す。なお、Fig. 3.12 および Fig. 3.13 は、破壊後の試験片の写真から基材（試料を両側から挟んでいたため 1 試験片につき 2 枚）の貼付部のみを切り出したものであり、それらを左右に並べて示したものである。

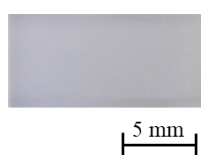


Fig. 3.11 Photograph of fracture surface of PP plate.

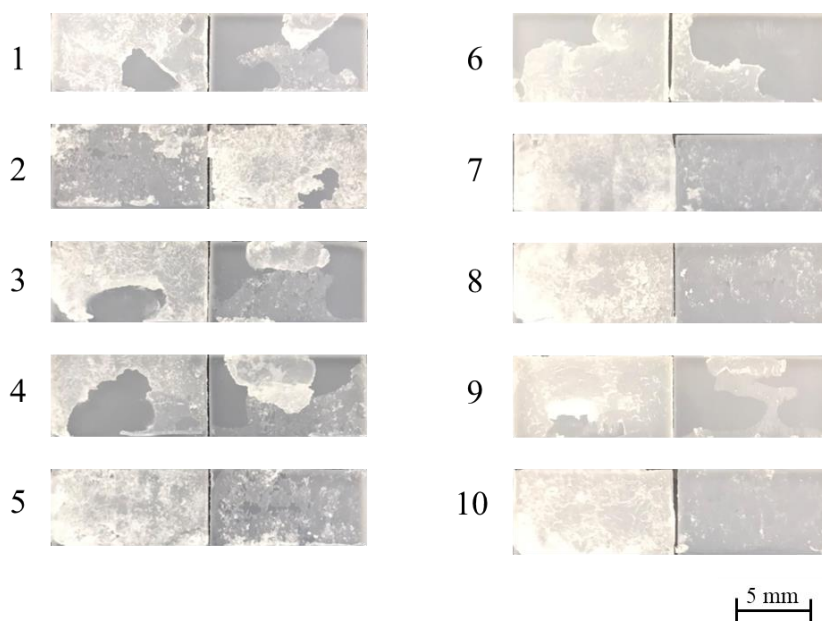


Fig. 3.12 Photograph of fracture surface of aPP/Xylene. The left half is the adhesion area of one of two substrates sandwiching the sample and the right half is the adhesion area of another substrate.

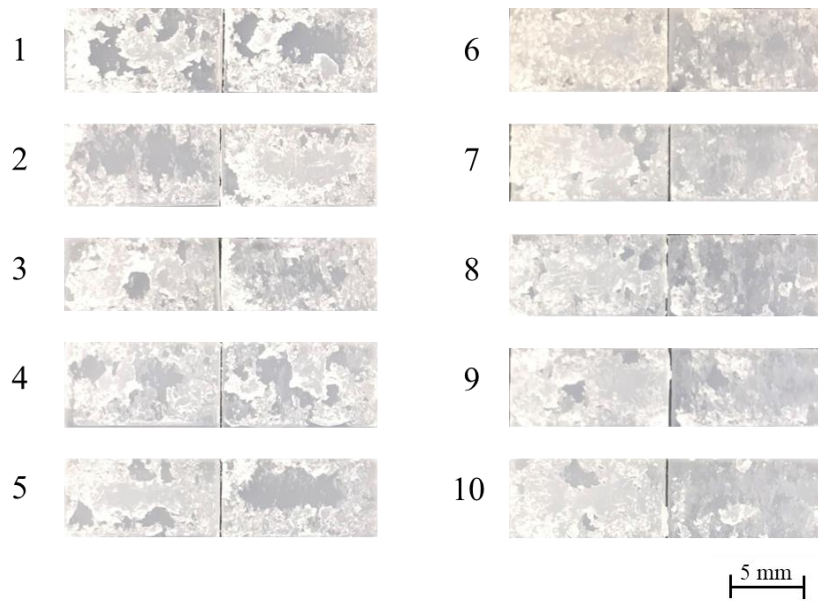


Fig. 3.13 Photograph of fracture surface of aPP/Xylene(Vacuum-dried). The left half is the adhesion area of one of two substrates sandwiching the sample and the right half is the adhesion area of another substrate.

Fig. 3.11, Fig. 3.12, Fig. 3.13 より, 真空乾燥を行った aPP/Xylene(Vacuum-dried) は破断面の基材両面に試料が残っていることからすべて凝集破壊であることに  
 対し, 自然乾燥を行った aPP/Xylene は凝集破壊に加え, Fig.3.12 の試験片 1, 3,  
 4, 6, 9 のような試料が基材からはがれるような破壊が見られた. 試料が基材か  
 らはがれるようにして破壊が起こった試料については, 試料自体強度が試料の  
 付着力より大きかったため試料がはがれるようにして破壊したと考えられる.  
 このことから, 自然乾燥を行った aPP/Xylene のほうが真空乾燥を行った  
 aPP/Xylene(Vacuum-dried)に比べ, 溶媒残留量が小さく, 試料自体の強度が界面の  
 付着力より高くなり, 界面破壊が生じた. このことが, 溶媒残留率の小さい試料  
 (aPP/Xylene) の方が高いせん断強度を示した理由である.

### 3.6 示差走査熱量測定

本実験の試料用いた樹脂の成分を評価するために示差走査熱計 (DSC) による測定を行った. Fig. 3.14 に DSC による測定によって得た試料用いた樹脂の DSC 曲線, Fig.3.15 に濾過後の試料の DSC 曲線, Fig.3.16 に濾過前後での試料の写真を示す.

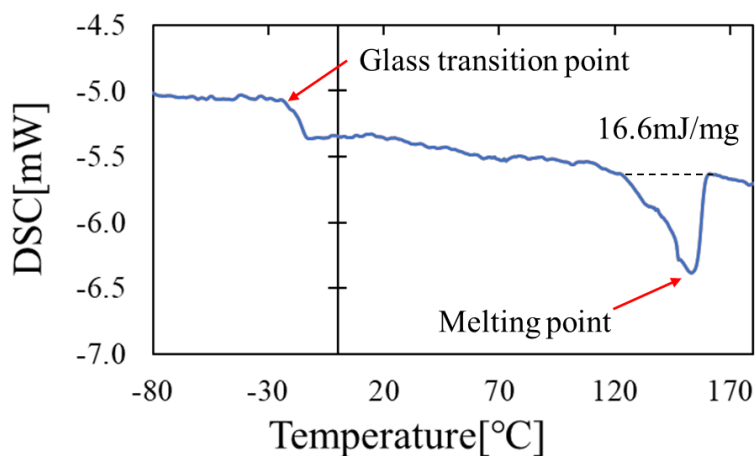


Fig.3.14 DSC curve of resin used in experiments.

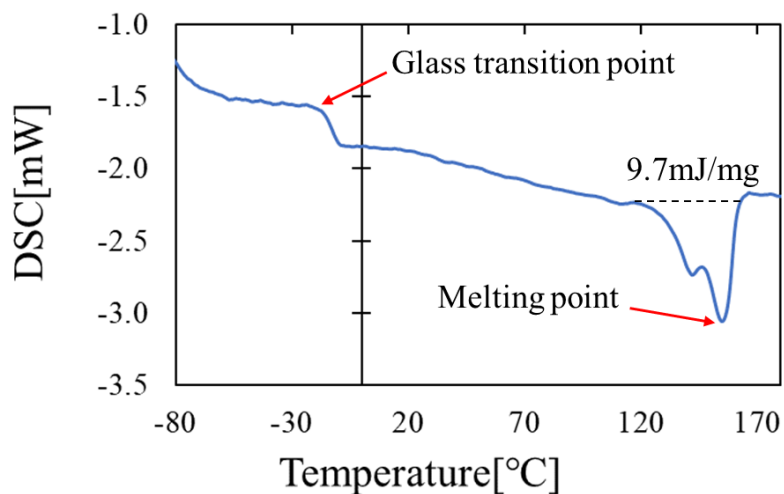


Fig.3.15 DSC curve of filtered sample in experiments.

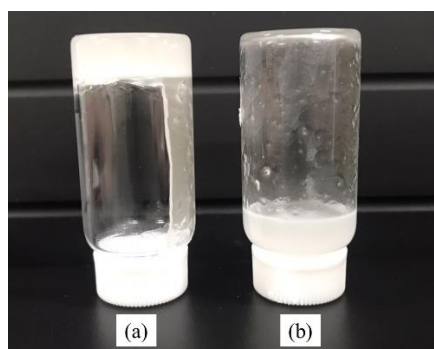


Fig.3.16 Photograph of sample, (a)before filtration, (b) after filtration.

aPP は非結晶性の樹脂であるため、融点がなくガラス転移点のみを有する。しかし、Fig. 3.14 より、本実験に用いた aPP の DSC 曲線にはガラス転移点と融点がともに確認された。このことから、本実験で用いた aPP には結晶性のある PP が混ざっていたことが考えられる。これにより、PP が溶媒の中に溶け残ってしまい、作製した試料が常温下で粘度の高い液状ではなく、ペーストのような固体状になってしまったと考えられる。これに対し、Fig.3.15 に示す通り、濾過後の試料の融解熱量は原料樹脂よりも小さくなっており、Fig. 3.16 に示す通り、濾過前にはペースト状である試料が濾過後には液状になっていることが分かる。これより、濾過によりアイソタクチック PP の結晶が除去され、濾過液（試料）中には iPP の未結晶化部および aPP が溶解していることが推察される。なお、濾過した試料（上述の通り、iPP の結晶を含まない）を DSC 測定した際に、融解ピークが出現した理由については、濾過液中に含まれていた iPP 未結晶化部が DSC 用試料作製の過程（溶媒揮発）で結晶化したためであると考えられる。

### 3.7 濾過を行った aPP/Xylene のせん断引張試験

本項では、試料内に溶け残っていると考えられる PP を取り除くため、濾過した試料（方法に関しては付録参照）を用いてせん断引張試験を行った。なお、本項では、3.3 章で最もせん断強度が大きかった aPP/Xykene を用いて、濾過の有無によるせん断強度の比較を行った。Fig. 3.17 に濾過を行っていない aPP/Xylene の力-変位曲線（Fig. 3.9 を縦軸スケールを変更し再掲したもの）、Fig. 3.18 に濾過後の aPP/Xylene の力-変位曲線を示す。また、Table 3.8 aPP/Xylene と濾過後の aPP/Xylene のせん断引張試験結果の比較を示す。

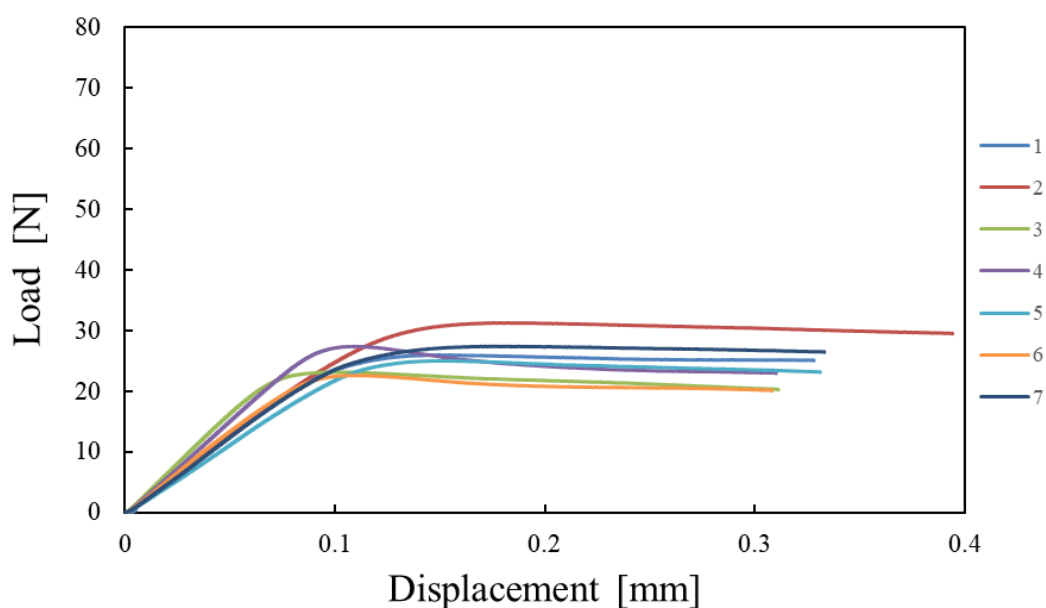


Fig.3.17 Load-Displacement curve for aPP/Xylene (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).



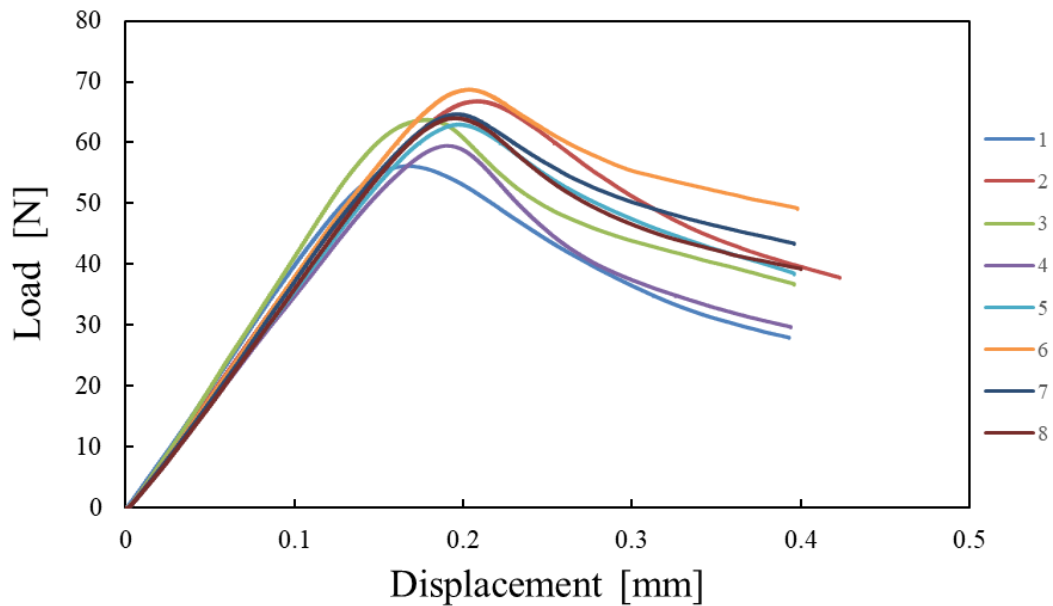


Fig. 3.18 Load-Displacement curve for filtered aPP/Xylene (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

Table 3.8 Comparison of measured shear strength and adhesive thickness.

	Adhesive strength [N/cm <sup>2</sup> ]	Adhesive thickness [mm]
aPP/Xylene	8.8±1.5	0.19±0.02
Filtered aPP/Xylene	20.5±1.1	0.17±0.02

Fig.3.17, Fig. 3.18 および Table3.8 より、濾過を行うことにより、試料のせん断強度が約 2.3 倍になったことが分かる。このことから、濾過を行うことにより、試料内に溶け残っていたアイソタクチック PP が取り除かれたことで、せん断強度が向上したと考えられる。濾過によって溶け残ったアイソタクチック PP を含む試料の写真を Fig. 3.19 に示す。なお、濾過前の試料のせん断強度が低かった原因は、溶け残った PP 樹脂同士が接することで、その間にボイドが生じ、これが試料と基材の真実接着面積を減少させたためであると考えられる。

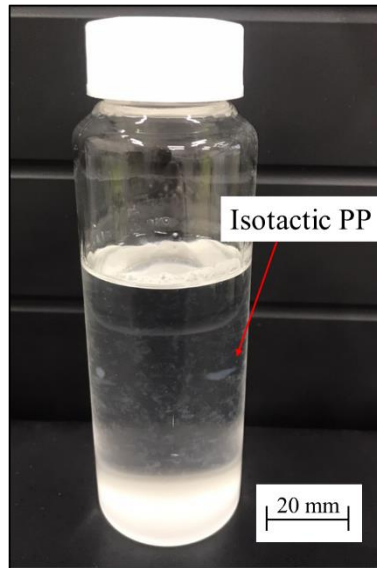


Fig3.19 Photograph of sample with isotactic PP

### 3.8 aPP/Xylene と付箋のせん断引張試験

本項では、PP/Xylene を濾過した試料用いて、PP 板と紙（市販付箋の紙部分（粘着剤の付いていない部分））の貼り合わせを行った Sticky(filtered aPP/Xylene) についてせん断引張試験を行った。なお、貼付部の面積については、PP 板同士の貼り合わせと同様の  $3.125\text{cm}^2$  で行った。また、比較として市販されている通常の付箋（ASKUL 製、貼ってはがせるオフィスのふせん）および強粘着ふせん（ASKUL 製、強粘着ふせん）を PP 板に貼り合わせたもの、Sticky(Nomal)および Sticky(Strong adhesive)についてもせん断引張試験を行い、せん断強度の比較を行った。Fig. 3.20 に Sticky(filtered aPP/Xylene) の力—変位曲線、Fig. 3.21 に Sticky(Nomal) の力—変位曲線、Fig. 3.22 に Sticky(Strong adhesive) の力—変位曲線、Table 3.9 に各試験片のせん断引張試験結果の比較を示す。

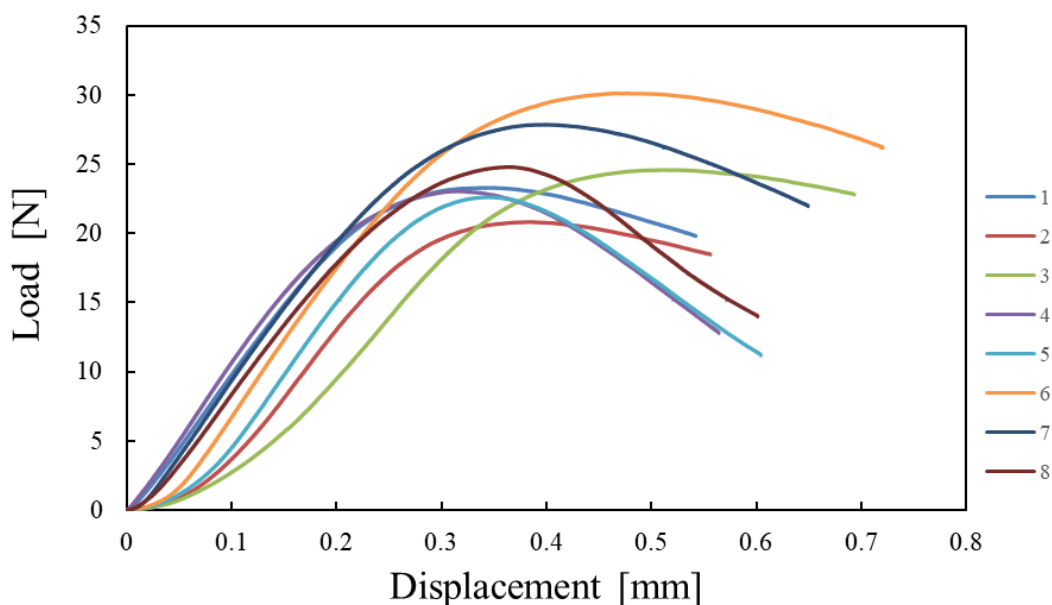


Fig. 3.20 Load-Displacement curve for Sticky(filtered aPP/Xylene) (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

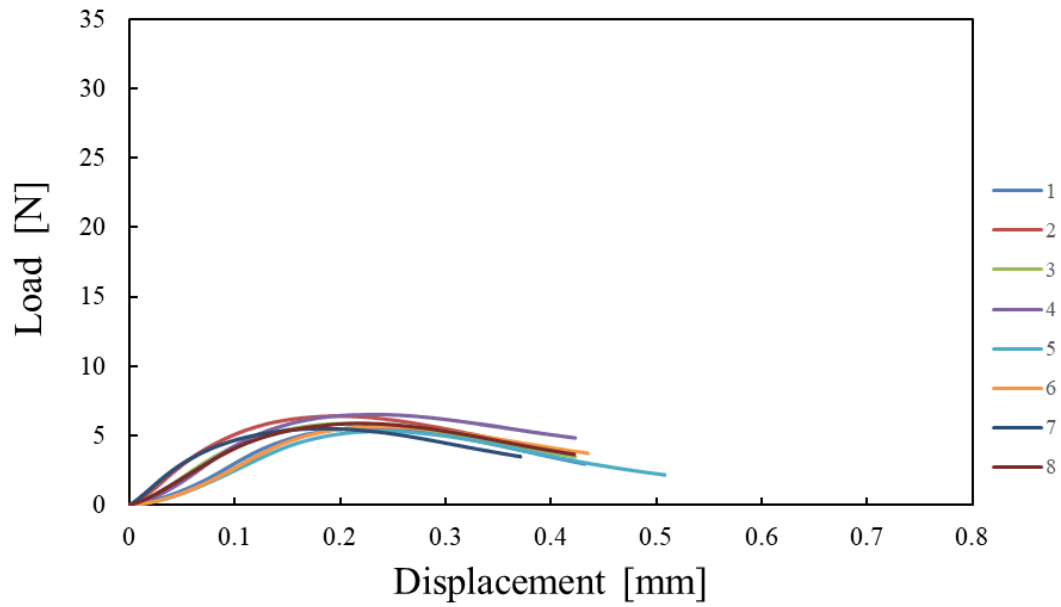


Fig. 3.21 Load-Displacement curve for Sticky(Nomal) (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

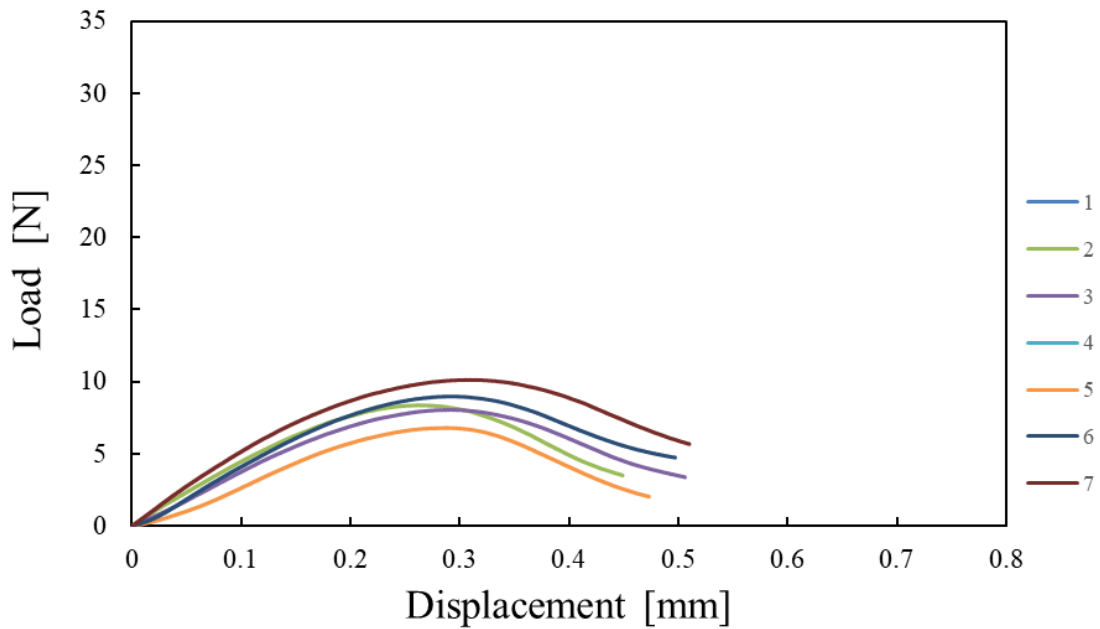


Fig. 3.22 Load-Displacement curve for Sticky(Strong adhesive) (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

Table 3.9 Comparison of measured shear strength and adhesive thickness.

Sample	Adhesive strength [N/cm <sup>2</sup> ]	Adhesive thickness [mm]
Sticky (filtered aPP/Xylene)	7.9±1.0	0.11±0.03
Sticky (nomal)	1.9±0.1	0.01±0.01
Sticky (strong adhesive)	2.6±0.5	0.02±0.01

PP/Xylene を濾過した試料を用いて PP 板同士を貼り合わせた試験片 (Fig. 3.18) と PP 板と付箋を貼り合わせた試験片 (Fig. 3.20) を比較すると、前者に比べ、後者の方がせん断引張強度が小さいことが分かる。この原因として、本実験で用いた試料は PP と親和性の高い aPP を用いていることから、付箋に比べて PP 板のほうが付着相性が良いということが考えられる。

また、以上に示したグラフ及び表から、本実験で作製した試料 aPP/Xylene を用いて付箋と PP 板を張り合わせた Sticky(filtered aPP/Xylene)は PP 市販されている付箋に比べ、せん断引張強度が大幅に大きいことが分かった。

### 3.9 aPP/Xylene と付箋のはく離試験

本項では、剥がれにくいと同時に剥がしやすいという特徴を有する付箋に対して、今回作製した試料のはがしやすさを比較するため、3.8章と同様の各試験片を用いて、180°はく離試験を行った。なお、はく離試験についても貼付部の面積については、PP板同士の貼り合わせと同様の3.125cm<sup>2</sup>で行った。Fig. 3.23にSticky(filtered aPP/Xylene)の力-変位曲線、Fig. 3.24にSticky(Nomal)の力-変位曲線、Fig. 3.25にSticky(Strong adhesive)の力-変位曲線、Table 3.10に各試験片のせん断引張試験結果の比較を示す。なお、180°はく離試験の試験方法については付録に記す。

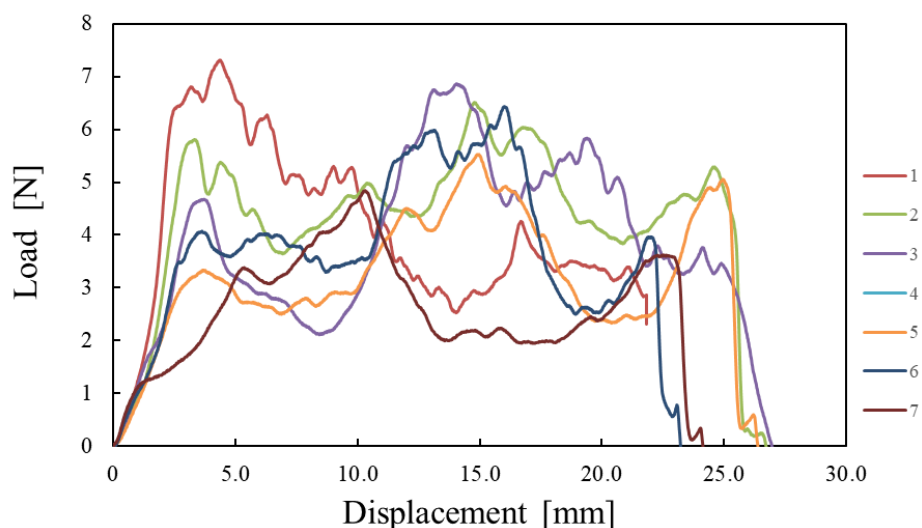


Fig. 3.23 Load-Displacement curve for Sticky(filtered aPP/Xylene) (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

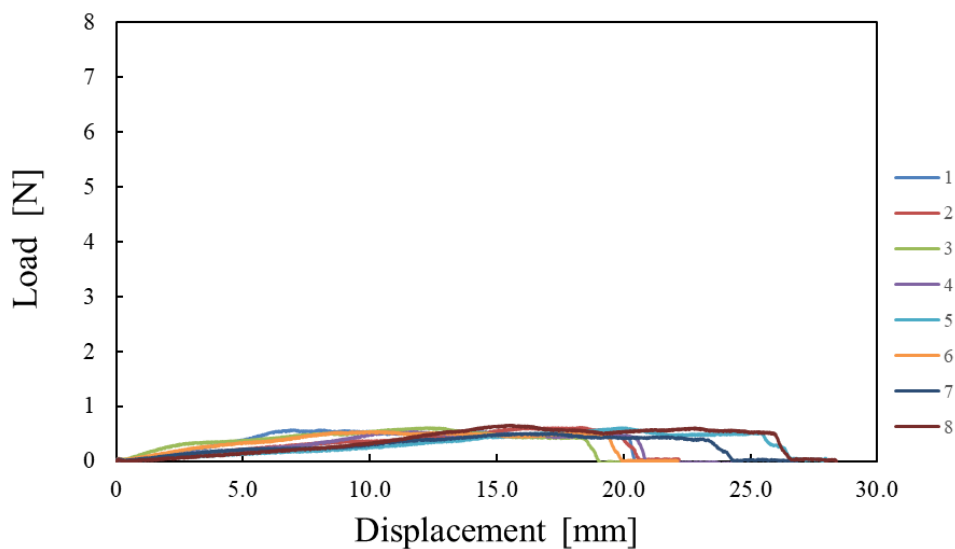


Fig. 3.24 Load-Displacement curve for Sticky(Nomal) (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

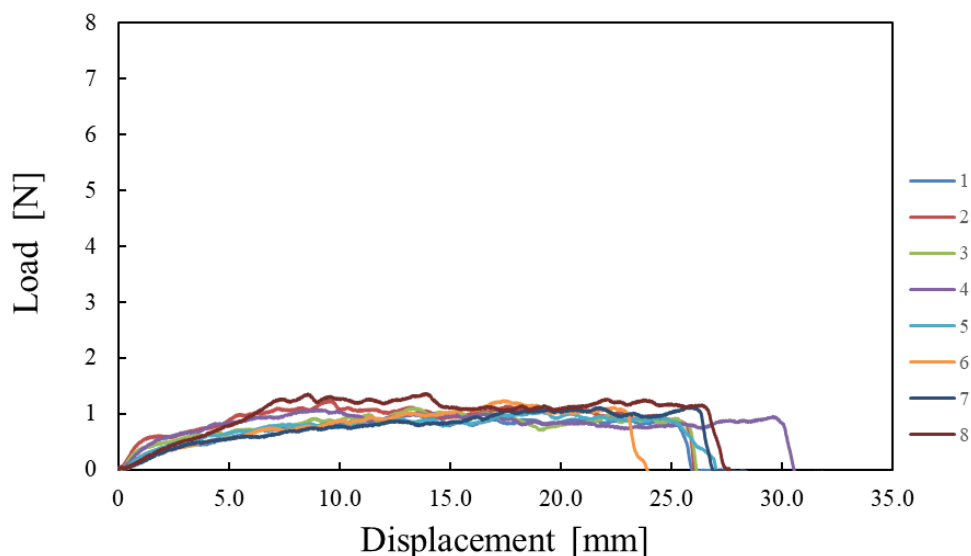


Fig. 3.25 Load-Displacement curve for Sticky(Strong adhesive) (The numbers in the legend of the figure indicate the specimen number).

Table 3.10 Comparison of measured Maximum force and adhesive thickness.

Sample	Peel strength [N/cm <sup>2</sup> ]	Adhesive thickness [mm]
Sticky(filtered aPP/Xylene)	2.1±0.5	0.02±0.01
Sticky(Nomal)	0.2±0.1	0.02±0.01
Sticky(Strong adhesive)	0.4±0.1	0.01±0.01

以上の結果より、Sticky(filtered aPP/Xylene)では力の値に大きな変動が見られた。このことから、Sticky(filtered aPP/Xylene)は市販の付箋に比べ、はく離強度は大きいですが、強度が安定しないということが分かる。しかし Sticky(filtered aPP/Xylene)は市販の付箋に比べせん断強度と同様に、はく離強度でも 5 倍程度大きな値を示した。つまり、市販の付箋を PP 板に張り付けた場合には、付箋中の粘着剤塗布部が 3.125 cm<sup>2</sup> であるため、1.25N (128g 相当) の力で付箋は剥がれてしまうが、Sticky(filtered aPP/Xylene)を用いた付箋を PP 板に貼り付けた場合には、6.56N (670g 相当) もの力がこれを剥がすために必要となる。換言すれば、Sticky(filtered aPP/Xylene)を用いれば、PP 板に対して強力に粘着する（剥がれ難い）がはく離可能な付箋を作ることが可能である。但し、現状、Sticky(filtered aPP/Xylene)を用いた付箋を PP 板から剥がす際に、Fig3.26 に示す様な剥がれ残りが見られることがある。つまり、剥がれ難さを保ちつつ完全にはく離すること

のできる試料（粘着剤）の開発が今後の課題である。

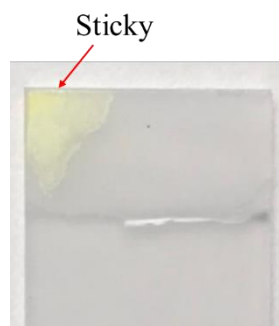


Fig.3.26 Photograph of fracture surface of peel test.



## 第4章 結言

接着過程において加熱や表面処理が必要なく、オープンタイムの長いポリプロピレン用接着剤を作製するための基礎として、本研究ではアタクチックポリプロピレン溶媒キャスト膜を作製し、ポリプロピレン板に対するその付着特性を調査した。研究の結果、以下のことが明らかとなった。

1. 溶媒が異なる 3 つの試料 (aPP/Xylene, aPP/Limonene, aPP/Cyclohexane) について、せん断引張試験を行った。その結果、試料のせん断強度は、試料中の残留溶媒率が高い試料ほど低かった。これは残留溶媒が試料の強度を低下させているためである。なお、本研究では、使用した溶媒の中で最も沸点の低いシクロヘキサンを用いた試料の残留溶媒率が最も高いという特異な現象を見出したが、その原因に関しては未解明である。
2. 乾燥方法が異なる 2 つの試料 (自然乾燥の aPP/Xylene, 真空乾燥 aPP/Xylene(Vacuum-dried)) についてせん断引張試験を行った。その結果、試料のせん断強度は、試料中の残留溶媒率が低い自然乾燥品の方が高かった。なお、本研究では、真空乾燥よりも自然乾燥の方が残留溶媒率が低いという特異な現象を見出したが、その原因に関しては未解明である。
3. 上記の試料にはいずれも PP の溶け残りが存在したため、原料の DSC 測定を行った。その結果、原料の aPP に iPP が混ざっており、これが溶け残りとなっている可能性が高いことが分かった。
4. 溶け残った iPP を濾過により取り除いた試料 (Filtered aPP/Xylene) について、せん断引張試験を行った。その結果、試料のせん断強度は濾過前に比べ約 2.3 倍になった。これは、溶け残った iPP が除去されたことにより、aPP と基材の真実接着面積が増加したためであると推察される。
5. Filtered aPP/Xylene を用いて付箋用の紙と PP 板を貼り合わせた場合は、市販の付箋と PP 板を貼り合わせた場合に比べ、せん断強度が約 3.0 倍、はく離強度が約 5.3 倍になった。つまり、これを用いれば、PP 板に対して強力に粘着するがはく離可能な付箋を作ることが可能である。

以上より、本研究により PP 板に対するアタクチック PP 溶媒キャスト膜の付着特性に関する基礎的知見が得られた。本研究を応用に繋げるためには、キャスト膜のせん断強度向上のための溶媒選択および乾燥方法最適化が課題となる。

## 参考文献

- 1) 塩野毅, 高分子, Vol.56, No.1 (2007), pp.16-17
- 2) 小林豊, 化学と教育, Vol.57, No.5 (2009), pp.256-257
- 3) 佐納武蔵ら, 高分子, Vol.11, No.11 (1988), pp.808-809
- 4) 村主昌義, 日本ゴム協会誌, Vol.46, No.10 (1973), pp.805-812
- 5) 清野智志, 有機化学セミナー第5回, 高分子材料 (ポリマー)
- 6) C.Zhang, Adhesion properties of atactic polypropylene/acrylate blend copolymer and its adhesion mechanism for untreated polypropylene materials, Vol.80, (2018), pp.7-15
- 7) 古口日出男ら, 計算数理工学論文集, Vol.7, No.2 (2008)
- 8) 今堀誠, 日本接着学会誌, Vol.42, No.11 (2006), pp.28-37
- 9) A.Hadi et al., Dissolution/precipitation technique for waste polyolefin recycling using new pure and blend organic solvents, (2015)
- 10) J.G.Poulakis et al., Conservation and Recycling, Vol.20 (1997), pp.31-41
- 11) 厚生労働省, キシレン, 製品安全データシート
- 12) ナカライテスク株式会社, p-キシレン, 安全データシート
- 13) 公益社団法人日本薬学会, モノテルペン
- 14) 藤田明, 有機合成化学協会, リモネン, (1990) pp. 240—241
- 15) M.R.Martine et al., Bio-based solvents for polyolefin dissolution and membrane fabrication: from plastic waste to value-added materials, 2023
- 16) 笠井佳代子ら, 仙台市天文台における科学実験教室の実践 (1), Vol. 46, (2011) ,pp. 91-96
- 17) 和光純薬工業株式会社, (R) - (+) -リモネン, 安全データシート
- 18) A.S.Michaels et al., The Solubility Parameter of Polypropylene, Vol.12, (1968) pp.1621-1624
- 19) Q.Ying et al., A new eluting solvent for gel permeation chromatography of isotactic polypropylene, Vol.6, (1985), pp. 105-110
- 20) 厚生労働省, シクロヘキサン, 製品安全データシート
- 21) ナカライテスク株式会社, シクロヘキサン, 安全データシート
- 22) キーエンス, レーザー顕微鏡
- 23) マコー株式会社, 「接着」の原理と高品質接着の基本条件と目標値
- 24) 日本分析機器工業会, 示差走査熱量計 (DSC) の原理と応用
- 25) 古川千津子ら, 高分子論文集, Vol.56, No.12 (1999), pp.814-820

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切なるご指導をいただきました内藤圭史助教、屋代如月教授に心より深く感謝申し上げます。また、本研究を遂行するために、数々の有益な助言を頂いた岐阜大学の高橋紳矢助教に深く感謝申し上げます。最後に、日常の議論を通じて多くの知識や示唆をいただいた屋代・内藤研究室の浅井瞭氏、太田恵里氏、加藤典子氏、永濱大裕氏、並びに学友の皆様に感謝いたします。

## 付録1 aPP/Xylene の濾過

試料内に溶け残ったアイソタクチック PP を取り除いた濾過の方法を示す。なお、ろ紙については、孔径  $6\mu\text{m}$  のろ紙 (ADVANTEC 製, 円形定性ろ紙 No.1) を用いて濾過を行ったところ、ろ紙が詰まってしまい濾過が行えなかったため本実験ではキムワイプ (日本製紙クレシア製, S-200,  $120\times 215\text{ mm}$ ) を用いて濾過を行った。

まず、キムワイプを 2 枚折りにしたものを PP カップに被せて輪ゴムで固定 (Fig. 3.27) した。次に、作製した試料 (aPP/Xylene) をキムワイプ上に垂らして薬さじで押すように塗り広げた後、30 分間放置することにより試料を濾過した。なお、濾過後の試料 (Xylene も含む) の重量は濾過前の約 25%であった。

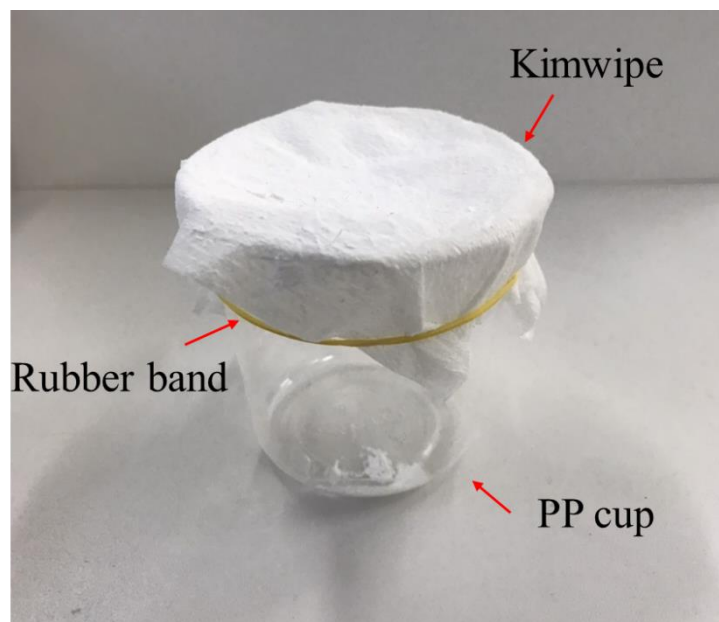


Fig. 3.27 Experimental setup for filtration.

## 付録2 180°はく離試験

Sticky(filtered aPP/Xylene), Sticky (Nomal)および, Sticky (Strong adhesive)について行った, 180°はく離試験の試験方法を示す. 試験片 Sticky(filtered aPP/Xylene), Sticky (Nomal)および, Sticky (Strong adhesive)を用いて, 180°はく離試験を行った (Fig. 3.28). なお, 引張速度は 100 mm/min で付箋が PP 基材から完全にはがれたことを確認して試験を終了した. 得られた試験結果から最大力を貼付部面積 (で除した値をはく離強度として評価を行った.

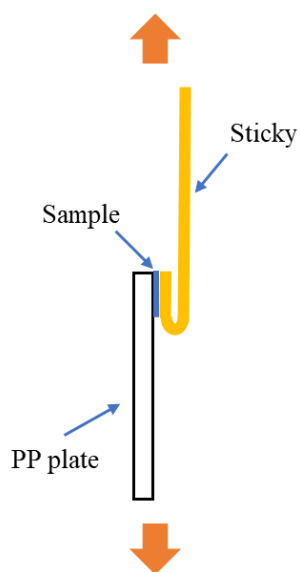


Fig.3.28 Schematic diagram of 180° peeling test.