

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05887

研究課題名(和文) 表面グラフトによるエラストマー接着界面の時空間制御

研究課題名(英文) Time-and-space control of elastomeric adhesive interface by surface grafting technique

研究代表者

小林 元康 (Kobayashi, Motoyasu)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：50323176

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：種々の分子量、分子量分布、グラフト密度、ガラス転移温度を有するポリマーブラシを基板表面に固定化し、それらを貼り合わせることで接着するという新しい接着方法について検討した。グラフト密度とは単位面積面積当たりのグラフト鎖の本数で、ポリマーの密集度を示す。本研究から分子量分布が  $M_w/M_n = 1.20$  以上の広さをもち、グラフト密度は  $0.7$  より低く、ガラス転移温度は  $20$  以下のポリマーブラシが強く接着することが明らかとなった。この接着法では界面において対向するブラシ鎖が相互貫入し混合すること必要であり、最適な分子量分布とグラフト密度が存在することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリマーブラシ基板同士を貼り合わせ接着する機構には、静電相互作用などの化学的相互作用だけでなくグラフト鎖の絡み合いなど物理的要素も寄与していることを明らかにした。また、対向するグラフト鎖は立体障害により相互貫入できないことが理論的に提唱されてきたが、実際には分子量分布が存在するために接着界面ではグラフト鎖が混合していることを実証した点に学術的意義がある。そして、この接着法は分子レベルでの面ファスナーのような機能があり、半導体製造などクリーンな環境下での接着や、生体や細胞の接着などライフサイエンスへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：New adhesion system was investigated by using two substrates modified with polymer brushes with various molecular weight, molecular weight distribution (MWD), graft density, and low glass transition temperature ( $T_g$ ). Graft density is a space parameter standing for the number of polymer chains in a certain area on the substrate. Strong adhesion was successfully achieved by using the polymer brush having larger MWD than  $M_w/M_n = 1.20$ , lower graft density ( $< 0.7$  chains  $\text{nm}^{-2}$ ), and lower  $T_g$  than  $20$  degC. These results indicated that the adhesion at room temperature requires inter chain mixing at the interface between brushes having a large MWD, low graft density and low  $T_g$ .

研究分野：高分子合成、接着

キーワード：ポリマーブラシ 接着 分子量分布 界面 ガラス転移温度 中性子反射率測定 高分子 グラフト

### 1. 研究開始当初の背景

表面にポリマーを物理的または化学的に固定化（グラフト）した分子集合体とポリマーブラシという。これまでに、種々の官能基を有するポリマーブラシ基板同士を貼り合わせると、静電相互作用や双極子相互作用により両者が接着する非常にユニークな接着挙動を見出してきた。主たる接着力は化学的相互作用に起因するが、対向するポリマーブラシ鎖同士が界面にて混合し、絡み合うことで接着力が生じている効果も無視できない。こうした分子鎖混合界面が形成されるグラフト密度  $\sigma$ 、分子量、分子量分布の条件はこれまで検討されていない。また、ブラシ鎖が相互拡散する時間・温度依存性はポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )にも依存することが予測され、界面形成に関わる様々な要因を明らかにする必要があった。

### 2. 研究の目的

本研究では、分子量、分子量分布、そしてグラフト密度が厳密に制御されたポリマーブラシ鎖を調製し、それらを貼り合わせた際に生じる接着界面における分子鎖構造の時間発展と、接着強度との相関を解明することを目的とした (図1)。

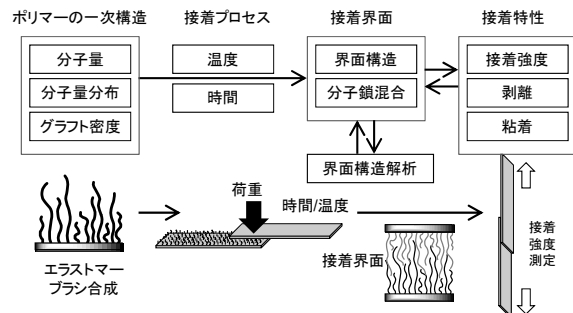


図1. 研究目的の概要

### 3. 研究の方法

#### (1) 表面開始重合による低 $T_g$ エラストマーブラシの合成

本研究では、アニオン重合によるポリジメチルシロキサン(PDMS)やポリエチレンオキシドの表面グラフトを試み、低  $T_g$  主鎖構造を持つ線形高分子ブラシの調製を試みた。また、表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)によりメタクリル酸ヘキシルなどの低  $T_g$  ポリマーブラシも調製した。

#### (2) 接着強度の分子量、分子量分布、グラフト密度依存性

SI-ATRP により分子量、分子量分布、グラフト密度が精密に制御されたポリスチレン(PS)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブラシ基板を調製し、ブラシ固定化基板端  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  部分にトルエン  $5 \mu\text{L}$  を滴下し、基板同士を貼り合わせ、荷重を加えて減圧下(100 Pa)所定温度で3時間熱処理した。接着した基板を引張り試験機(島津製 EZ-LX、1 kN ロードセル)に取り付け、接着面引張(Lap shear)法により引張りせん断接着力を測定した。引張り速度はせん断方向に  $1.0 \text{ mm min}^{-1}$  とした。その接着強度を系統的に比較することで、ブラシ鎖の一次構造と接着特性の相関を考察した。

#### (3) 接着界面のブラシ鎖構造の解析

ブラシ鎖の一部を重水素化し中性子反射率測定により接着界面におけるブラシ鎖の相互貫入深さについて解析した。

### 4. 研究成果

#### (1) 低 $T_g$ エラストマーブラシの合成

ヘキサメチルシロキサン(D3)の表面開始アニオン重合を行ったところ、求核性の高いアニオン開始剤を用いても膜厚  $10 \text{ nm}$  程度の PDMA ブラシしか生成せず、開始剤の反応効率が低いことが明らかとなった。また、求核性の低いアニオン開始剤でも重合するエチレンオキシド誘導体の開環アニオン重合を試みた。t-ブトキシカリウムを開始剤として THF 中、グリンジルメチルエーテル(GME)の重合を試みたが、収率は10%程度にとどまり、数平均分子量も  $3000$  以下のポリエーテルしか得られなかった。モノマー濃度を  $3 \text{ mol/L}$  以上、トルエン中  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  にてイソブチルアルミニウム存在下で重合すると数平均分子量( $M_n$ )が数万のポリエーテルが得られたが、Back-biting 反応が併発し重合制御には至らなかった。

エラストマーと同様に低  $T_g$  を示す長鎖アルキルメタクリレートからなるポリマーブラシをシリコン基板上に合成し、少量のトルエンとともに貼り合わせたところ室温にて  $0.5 \text{ MPa}$  の強度で接着することが明らかとなった。PS ブラシや PMMA ブラシを接着するには、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$  以上の温度で加熱する必要があったことを考えると、室温下でも接着する低  $T_g$  ポリマーの有用性が示された。

#### (2) 接着強度の分子量、分子量分布、グラフト密度依存性

スチレンの SI-ATRP において DMF を重合溶媒として用い、その添加量や重合時間を工夫することで  $M_n = 38700 \sim 141000 \text{ g mol}^{-1}$ 、分子量分布  $M_w/M_n = 1.10 \sim 2.28$ 、膜厚  $50 \sim 157 \text{ nm}$ 、グラフト密度  $\sigma = 0.3 \sim 1.0 \text{ chains nm}^{-2}$  の PS ブラシを Si 基板上に調製した。これらを貼り合わせ、減圧下  $408 \text{ K}$  で熱接着させた試料の引張りせん断接着強度を測定した。膜厚が約  $150 \text{ nm}$  で  $\sigma = 0.70$

chains  $\text{nm}^{-2}$ 、分子量分布が比較的狭く  $M_w/M_n = 1.20$  以下の PS ブラシをグラフトした Si 基板は 408 K で加熱してもほとんど接着せず、引張りせん断接着強度は 0.1 MPa 以下であった(図 2)。一方、分子量分布が広く  $M_w/M_n = 1.20$  以上の PS ブラシをグラフトした Si 基板を貼り合わせると非常に強く接着し、接着強度は 1.2~1.3 MPa に達した。このときの破断面では凝集破壊が生じていることを AFM により確認した。次に、膜厚が約 50 nm で分子量分布が狭く ( $M_w/M_n < 1.19$ )、様々なグラフト密度の PS ブラシの接着強度を比較した。図 3 のように分子量分布が狭くてもグラフト密度が  $\sigma < 0.5 \text{ chains nm}^{-2}$  まで低下すると接着強度が増大し、 $\sigma > 0.70 \text{ chains nm}^{-2}$  の高いグラフト密度を有するブラシの接着強度は極めて小さいことが明らかとなった。同様の結果が PMMA ブラシにおいても得られた。

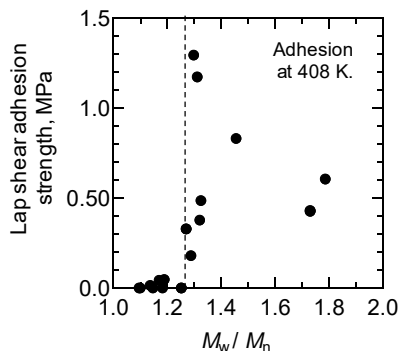


図 2. 分子量分布の異なる PS ブラシの引張りせん断接着強度: 膜厚 150 nm、 $\sigma = 0.7 \text{ chains nm}^{-2}$ 。

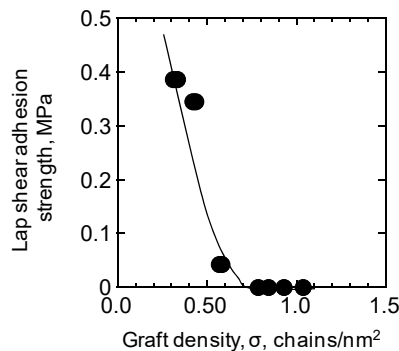


図 3. グラフト密度の異なる PS ブラシの引張りせん断接着強度: 膜厚 = 50 nm、 $M_w/M_n < 1.19$ 。

### (3) 接着界面のブラシ鎖構造の解析

重水素化 PS (d-PS) ブラシ ( $M_n = 31200$ ,  $M_w/M_n = 2.11$ , 膜厚 45 nm) 基板と通常の軽水素 PS (h-PS) ブラシ ( $M_n = 53700$ ,  $M_w/M_n = 1.27$ , 膜厚 71 nm) 基板を貼り合わせ、その界面を中性子反射率測定により解析した。図 4 に示すように接着界面では 50 nm に深さ方向に渡って d-PS と h-PS ブラシが混合していることが明らかとなった。ポリマーブラシ層に外部からフリーポリマー鎖が侵入し相溶する条件は、いわゆる Dry brush- Wet brush の理論によりグラフト密度とポリマーの重合度に依存することが知られている。本研究で用いた PS ブラシの場合、全て Dry brush 状態であり理論的にはブラシ鎖混合は生じない。しかし、分子量分布が広い場合、ブラシの自由鎖末端近傍では基板近傍よりもグラフト密度が低くなるため、接着界面にて対向するブラシ鎖が一方のブラシ領域へ侵入することが可能となる。そのため、ブラシ鎖同士を貼り合わせ、PS の  $T_g$  以上で加熱すると分子鎖混合による接着界面が形成され、凝集破壊を生じるほど大きな接着強度を示したと考えられる。

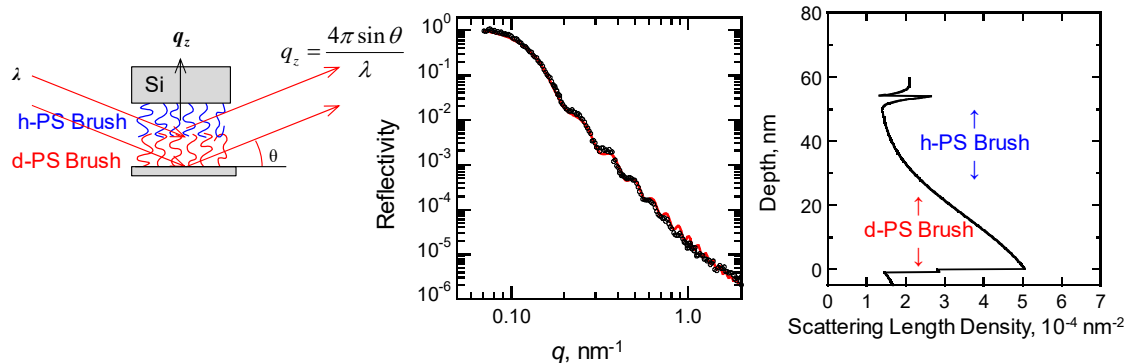


図 4. d-PS ブラシ/h-PS ブラシ接着界面における中性子反射率曲線と、界面深さ方向の散乱長密度プロファイル

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Mihara, K. Yamaguchi, M. Kobayashi	4. 巻 35
2. 論文標題 Intermolecular Interaction of Polymer Brushes Containing Phosphorylcholine and Inverse-Phosphorylcholine	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1172-1180
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.8b01764	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Shiimoto, K. Yamaguchi, M. Kobayashi	4. 巻 34
2. 論文標題 Time Evolution of Precursor Thin Film of Water on Polyelectrolyte	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10276-10286
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.8b02070	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Shiimoto, Y. Yamaguchi, K. Yamaguchi, Y. Nogata, M. Kobayashi	4. 巻 51
2. 論文標題 Adhesion force measurement of live cypris tentacles by scanning probe microscopy in seawater	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polym. J.	6. 最初と最後の頁 51-59
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-018-0120-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hayato Yoshioka, Chiharu Izumi, Miki Shida, Kazuo Yamaguchi, Motoyasu Kobayashi	4. 巻 129
2. 論文標題 Repeatable adhesion by proton donor-acceptor interaction of polymer brushes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 167-175
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2017.05.035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayato Yoshioka, Kazuo Yamaguchi, Motoyasu Kobayashi	4. 巻 51
2. 論文標題 Deviant polymerization behavior of 4-acetoxystyrene found through a detailed study on the ATRP of para-substituted styrenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polym. J.	6. 最初と最後の頁 627-636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0179-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 小林元康
2. 発表標題 ポリマーブラシの分子間相互作用と分子鎖混合に基づく接着機構
3. 学会等名 第3回超分子研究会・精密ネットワークポリマー研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒須千咲子・山口和男・小林元康
2. 発表標題 ルイス酸存在下におけるグリシジルメチルエーテルの開環アニオン重合
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motoyasu Kobayashi, Yuka Yamaguchi, Shohei Shiomoto, Yasuyuki Nogata
2. 発表標題 Adhesive Force Measurements of Live Cypris by AFM Under Wet Condition
3. 学会等名 Adhesion 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林元康・三原沙織
2. 発表標題 ホスホベタイン型双性イオン高分子電解質の合成と分子間相互作用
3. 学会等名 第57回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林元康・田中慎一郎
2. 発表標題 異種ポリマーグラフト化微粒子の合成と凝集構造形態
3. 学会等名 2019年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林元康・駒田拓哉・山口和男
2. 発表標題 3-アルキルチオフェンの表面グラフト共重合とその表面形態の観察
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motoyasu KOBAYASHI, Tatsuya KAWABATA, Taketo NUMAZAWA, Kazuo YAMAGUCHI
2. 発表標題 Surface-grafting of Poly(dimethylsiloxane) by Surface-initiated
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林元康・三原沙織・山口和男
2. 発表標題 インパースホスホリルコリン型双性イオン高分子電解質の合成と表面特性解析
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林元康・近藤摩利奈・野中健介・義岡勇人
2. 発表標題 表面グラフトポリマーによる非加熱接着と一次構造の影響
3. 学会等名 第56回日本接着学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motoyasu Kobayashi
2. 発表標題 Interaction Between Polymer Brushes Bearing Phophorylcholine and Inverse-Phophorylcholine Groups
3. 学会等名 5th International Conference and Exhibition on Polymer Chemistry 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motoyasu Kobayashi
2. 発表標題 Thermal Adhesion by Polymer Brushes with Various Molecular Weight Distribution and Graft Density
3. 学会等名 EURADH 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motoyasu Kobayashi, Saori Mihara, Kazuo Yamaguchi
2. 発表標題 Evaluation of Adhesive Interaction of Polymer Brushes Containing Phosphorylchlorine and Choline Phosphate Groups
3. 学会等名 International Polymer Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林元康・近藤満里奈・野中健介
2. 発表標題 低Tgポリマーブラシによる異種材料接着と分子量分布の影響
3. 学会等名 第28回エラストマー討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Motoyasu KOBAYASHI, Tatsuya KAWABATA, Taketo NUMAZAWA, Kazuo YAMAGUCHI
2. 発表標題 Surface-grafting of Poly(dimethylsiloxane) by Surface-initiated Anionic Polymerization
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ふっ素樹脂成形体、及び同軸ケーブル	発明者 小林元康	権利者 日星電気株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-217817	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件



〔その他〕

有機高分子化学研究室ホームページ  
<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wva1069/index.html>  
工学院大学応用化学科小林研究室  
<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wva1069/index.html>  
スタディラボ：動画による研究紹介  
<http://studylabo.jp/detail.html?sid=kogakuin&ct=1&lid=K0210102002>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----