

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02781

研究課題名(和文) カテコール構造を含む剛柔構造シロキサンポリマーからなる高性能接着剤の開発

研究課題名(英文) Development of high performance adhesives composed of rigid and flexible siloxane polymers containing catechol structures

研究代表者

金子 芳郎 (Kaneko, Yoshiro)

鹿児島大学・理工学域工学系・准教授

研究者番号：80404474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、耐候性・耐熱性・柔軟性等に優れるシロキサン結合骨格ポリマーであるラダー状ポリシルセスキオキサン(PSQ)および直鎖状ポリシロキサン(PS)を用いて、これらの側鎖にカテコール成分を導入することにより、異種材料接着も可能な強力接着剤の開発を目的とした。特に直鎖状PSにカテコール成分が導入された接着剤は、アルミニウム等の金属の接着において、引張せん断に対する強力な接着性を示した。さらに、アルミニウムとステンレス等の異種材料接着においては、温度変化させても接着面は剥離せず、異種材料用の接着剤としても機能することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

異種材料に対する接着剤においては、温度変化によって生じる歪みによる応力を緩和する必要があるため、接着剤を構成するポリマー中に柔軟な構造を組み込まなければならない。一方で、構造用接着剤においては、接着剤自体の強度も重要であるが、柔軟な構造のポリマーはこの点で問題となる。本研究で開発されたカテコール成分含有シロキサンポリマーは、このトレードオフの関係にあった課題を解決する接着剤として、自動車産業等への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research is to develop strong adhesives capable of adhering between dissimilar materials by introducing catechol components into the side chains of ladder-like polysilsesquioxane (PSQ) and linear polysiloxane (PS), which are siloxane-bonded framework polymers with excellent weather resistance, heat resistance, and flexibility. In particular, the adhesives in which the catechol component was introduced into the linear PS exhibited strong adhesion to tensile shear in adhesion of metals such as aluminum. Furthermore, in the adhesion between dissimilar materials such as aluminum and stainless steel, they did not peel off even when the temperature was changed, i.e., they also functioned as adhesives for dissimilar materials.

研究分野：高分子化学、材料化学

キーワード：接着剤 カテコール ポリシルセスキオキサン ポリシロキサン ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

世界的に環境・燃費規制が強化され、自動車の軽量化ニーズがさらに高まると予想される中、1つの部材に樹脂・金属・セラミックス・炭素複合材料等の複数の素材を組み合わせる適材適所に用いるマルチマテリアル化が、特に自動車産業を中心に注目され、その必要性が高まっている。これらを達成するためには、異種材料を強力に接着できる接着剤の開発が重要であるが、金属の接合に用いられるボルト・リベット締結や溶接に比べると、未だに接着材料に対する信頼性が低いのが現状である。そのような中、近年、イガイ(ムール貝等)から分泌される、様々な材料に対して優れた接着特性を示す接着タンパク質が注目され、その分子内部に存在する“カテコール構造”がその優れた接着特性に関与していることが明らかになっている²⁾。このような背景より、カテコール構造を含む様々な合成有機高分子がこれまでに開発されている³⁾。

マルチマテリアル化を実用化レベルで達成するためには、自然環境下で長期使用に耐えられるような耐候性に加え、用途によっては耐熱性も必要となる。さらに異種材料の接着においては、熱膨張係数がそれぞれ異なるために温度変化での歪みによる破壊が問題になり、それを抑制できるような柔軟性と強靱性を併せ持つ接着剤が求められる。通常、接着剤には有機系高分子が利用されているが、以上の特性を全て満たすためには、従来の有機系高分子ベース接着剤では限界があり、“無機系高分子”を用いた新たな接着剤の開発が期待される。

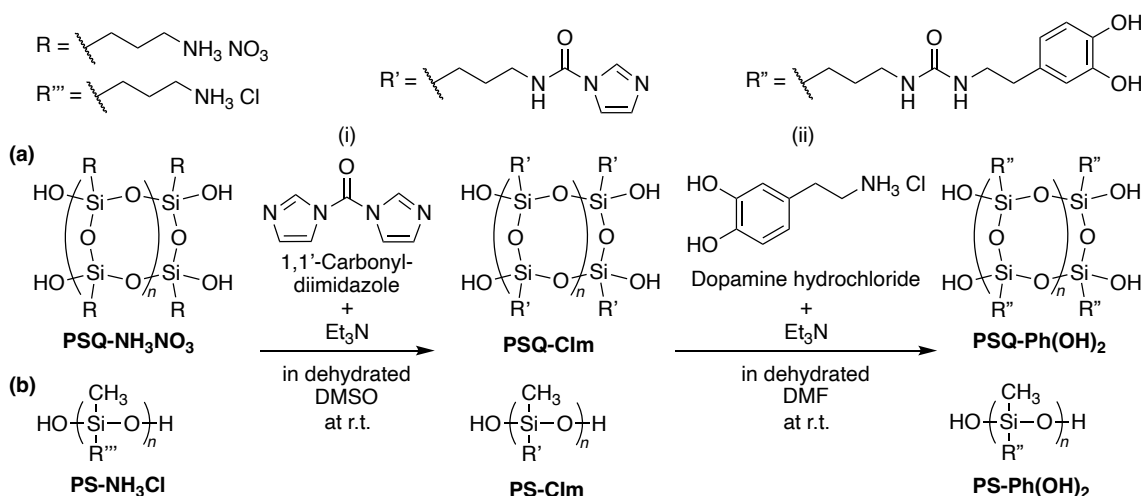
2. 研究の目的

以上の研究背景より本研究課題では、耐候性・耐熱性・柔軟性等に優れるシロキサン結合骨格ポリマーであるポリシルセスキオキサン(PSQ)およびポリシロキサン(PS)を用いて、これらの側鎖にカテコール成分を導入することにより、異種材料接着における熱歪みによる応力を緩和できる柔軟構造と接着剤自体の強度を高めるための剛直構造を併せ持つ強力接着剤の開発を目的とした。

3. 研究の方法

・カテコール成分含有ラダー状 PSQ (PSQ-Ph(OH)₂) および直鎖状 PS (PS-Ph(OH)₂) の合成⁴⁾

まず、既報に従って合成したアンモニウム基含有ラダー状 PSQ (PSQ-NH₃NO₃)⁵⁾ および直鎖状 PS (PS-NH₃Cl)⁶⁾ と 1,1'-カルボニルジイミダゾールをトリエチルアミン(Et₃N)存在下、脱水 DMSO 中で反応させることにより、カルボニルイミダゾール基含有シロキサンポリマー(PSQ-Clm および PS-Clm)を合成した(Scheme 1a,b (i))。次に、PSQ-Clm および PS-Clm と 3-ヒドロキシチラミン(ドーパミン)塩酸塩を Et₃N 存在下、脱水 DMF 中、室温で 2 時間攪拌し、その後反応溶液を酢酸エチルに投入し、析出した生成物を回収後、水で洗浄することにより固体状のカテコール成分含有シロキサンポリマー(PSQ-Ph(OH)₂ および PS-Ph(OH)₂)を合成した(Scheme 1a,b (ii))。生成物を回収後、減圧乾燥させると不溶化したため、洗浄・ろ別による回収後は減圧乾燥をせずに、DMF およびエタノール溶液として保存した。PSQ-Ph(OH)₂ および PS-Ph(OH)₂ の IR および ¹H NMR 測定により、ほぼすべてのユニットにウレア結合を介してカテコール成分が導入されたことを確認した。



Scheme 1. Preparation of (a) PSQ-Ph(OH)₂ and (b) PS-Ph(OH)₂.

4. 研究成果

・ PSQ-Ph(OH)₂ および PS-Ph(OH)₂ の接着特性評価⁴⁾

PSQ-Ph(OH)₂ および PS-Ph(OH)₂ の DMF 溶液を用いて、アルミニウム板に対する接着特性を検討した。アルミニウム板にこれらの溶液を塗布し、はり合わせてクリップで固定し、150°Cで12時間加熱乾燥させることで接着させた。接着面積は125 mm² (=5 mm×25 mm)とした。

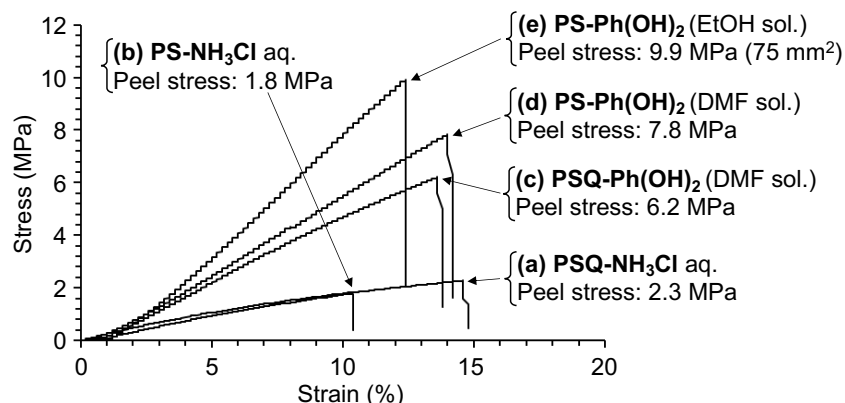


Figure 1. Tensile shear tests of aluminum plates adhered with (a) PSQ-NH₃Cl aq., (b) PS-NH₃Cl aq., (c) PSQ-Ph(OH)₂ (DMF sol.), (d) PS-Ph(OH)₂ (DMF sol.), and (e) PS-Ph(OH)₂ (EtOH sol.).

比較として、前駆ポリマーである PSQ-NH₃Cl および PS-NH₃Cl の水溶液を用いて接着させたアルミニウム板の引張せん断試験を行ったところ、剥離したときの応力がそれぞれ 2.3 MPa および 1.8 MPa であり、接着力が弱かった(Figure 1a,b)。一方、PSQ-Ph(OH)₂ および PS-Ph(OH)₂ の DMF 溶液を用いて接着させたアルミニウム板の引張せん断試験においては、剥離したときの応力がそれぞれ 6.2 MPa および 7.8 MPa であり、比較的強い接着性を示した(Figure 1c,d)。これらの結果は、シロキサンポリマー側鎖のカテコール成分が接着力の向上に関与していることを示しており、カテコール成分が接着剤と被着材であるアルミニウム間の界面剥離を抑制する効果をもたらしたと考えられる。また、加熱によるカテコール成分同士の架橋反応(ラジカルカップリング反応)が進行し、接着剤自体の強度が向上して、凝集剥離も抑制できたため強力な接着性を示したと推察している。

PS-Ph(OH)₂ においてはエタノールにも可溶であったため、PS-Ph(OH)₂ のエタノール溶液で接着させたアルミニウム板の引張せん断試験も検討したところ、当研究室で使用している試験機の測定可能な最大応力(1020 N、8.16 MPa)まで引っ張っても接着面は剥離しなかった。そこで、正確な引張せん断強度を評価するために接着面積を小さくして(75 mm²)同様な測定を行ったところ、剥離したときの応力は 9.9 MPa であり、強力な接着性を示すことが分かった(Figure 1e)。DMF 溶液よりもエタノール溶液で接着させた方が強力な接着性を示した理由として、溶媒の蒸発速度が関係していると推察している。

高温下での接着性の評価を行うため、接着させたアルミニウム板に 5 kg の重りを吊り下げオーブンで加熱した。その結果、PSQ-Ph(OH)₂ で接着させたアルミニウム板では 190°C までは剥離せず(200°C で剥離)、PS-Ph(OH)₂ で接着させたアルミニウム板では 150°C までは剥離せず(160°C で剥離)、高温下でも接着性を維持していた。PSQ-Ph(OH)₂ の方がより高温下で接着性を維持していた理由として、剛直なラダー状構造のために、高温下でも接着剤が軟化しづらかったためと考えられる。

さらに、アルミニウム板とステンレス板のような熱膨張係数の異なる材料間での接着特性について検討を行った。アルミニウム板同士の接着と同様の手法により、アルミニウム板とステンレス板を接着させた(接着面積 = 125 mm²)。評価方法は、加熱乾燥させた接着基板を室温まで冷却した際の接着状態を観察後、接着基板に 5 kg の重りを吊り下げ、オーブンで加熱することにより行った。PSQ-Ph(OH)₂

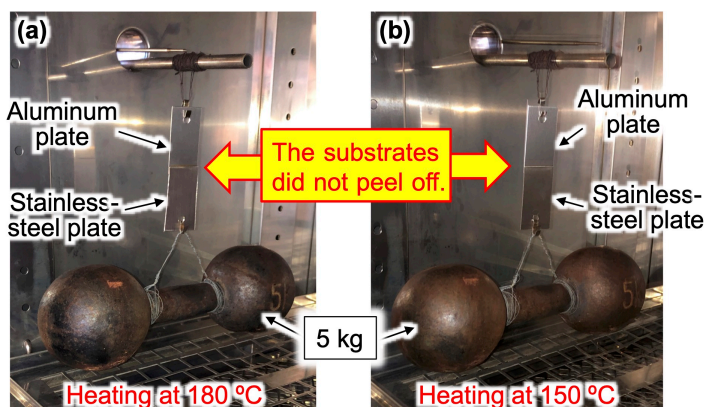


Figure 2. Adhesive properties at high temperatures between aluminum and stainless-steel plates adhered with (a) PSQ-Ph(OH)₂ and (b) PS-Ph(OH)₂.

で接着させた場合は 180°C (Figure 2a)、一方 **PS-Ph(OH)₂** で接着させた場合は 150°C (Figure 2b)まで加熱しても重りは落下せず接着性を維持していた。これらの結果から、**PSQ-Ph(OH)₂** および **PS-Ph(OH)₂** は、温度変化により生じる異種材料間の熱膨張係数の違いによって生じる歪みによる応力を緩和することができ、異種材料接着剤として機能できたと考えている。

PSQ-Ph(OH)₂ や **PS-Ph(OH)₂** と同じくアミノ基を側鎖に有する有機ポリマーであるポリアリルアミンを用いて、同様な反応により側鎖にカテコールを導入して調製したポリマー(**PAA-Ph(OH)₂**)を用いて、アルミニウム板とステンレス板を接着させたところ、接着時の 150°C から室温に冷却する過程で剥離した。これは、**PAA-Ph(OH)₂** では異種材料間の熱膨張係数の違いによる熱歪みを緩和できなかったためと推察しており、シロキサンベースポリマーの優位性が示された。

異種材料に対する接着剤においては、温度変化によって生じる歪みによる応力を緩和するため、接着剤を構成するポリマー中に柔軟な構造を組み込まなければならない。一方で、構造用接着剤においては、接着剤自体の強度も重要であるが、柔軟な構造のポリマーはこの点で問題となる。本研究で開発されたカテコール成分含有シロキサンポリマーは、このトレードオフの関係にあった課題を解決する接着剤として、自動車産業等への応用が期待される。

<引用文献>

1. *NIMS NOW*, **2016**, No. 6.
2. 例えば R. J. Stewart et al., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 757.; J. Yu et al., *Nature Chem. Biol.* **2011**, *7*, 588.; A. Hagenau et al., *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1564.
3. 例えば H. Lee et al., *Nature* **2007**, *448*, 338.; D. Kaneko et al., *Polym. J.* **2011**, *43*, 855.; 内藤昌信, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **2014**, *87*, 13 (解説).; 藪浩, *素材物性学雑誌* **2016**, *27*, 1 (総説論文).; M. A. North et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7866.
4. 金子芳郎, 特願 2020-081210 (2020 年 5 月 1 日).
5. Y. Kaneko, N. Iyi, K. Kurashima, T. Matsumoto, T. Fujita, and K. Kitamura, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3417.; Y. Kaneko, *Polymer* **2018**, *144*, 205.
6. S. Kinoshita, S. Watase, K. Matsukawa, and Y. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5061.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 大城章瑚、金子芳郎
2. 発表標題 カテコール成分含有シロキサンポリマー接着剤の創製
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大城章瑚、金子芳郎
2. 発表標題 カテコール成分を含むシロキサンポリマーの創製および金属に対する接着特性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大城章瑚、金子芳郎
2. 発表標題 多価フェノール成分含有シロキサンポリマーの合成および金属に対する接着特性
3. 学会等名 第39回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大城章瑚、金子芳郎
2. 発表標題 シロキサンポリマーへのカテコール成分の導入および金属に対する接着特性評価
3. 学会等名 2020年日本化学会九州支部秋期研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大城章瑚、金子芳郎
2. 発表標題 POSS連結型ポリマーへのカテコール成分の導入と接着特性
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大城章瑚、金子芳郎
2. 発表標題 カテコール成分含有POSS連結型ポリマーの合成と接着特性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shogo Oshiro and Yoshiro Kaneko
2. 発表標題 Preparation of POSS-linking polymers containing catechol component and their adhesive properties
3. 学会等名 XX International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金子芳郎
2. 発表標題 構造制御されたイオン性シルセスキオキサンの合成および機能材料へ応用
3. 学会等名 第9回九州若手セラミックフォーラム (KYCF-9) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shogo Oshiro and Yoshiro Kaneko
2. 発表標題 Preparation and adhesive properties of a POSS-linking polymer containing catechol component in side chains
3. 学会等名 Taiwan-Japan Bilateral Workshop 2019 (2019 TJBW) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大城章瑚、金子芳郎
2. 発表標題 カテコール構造を持つPOSS連結型ポリマーの創製と接着特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shogo Oshiro and Yoshiro Kaneko
2. 発表標題 Preparation of a POSS-linking polymer containing catechol component and evaluation of adhesive properties
3. 学会等名 5th NDSU-KU Joint Symposium on Biotechnology, Nanomaterials and Polymers (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大城章瑚、金子芳郎
2. 発表標題 カテコール基を側鎖に有するPOSS連結型ポリマーの合成と接着特性
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大城章瑚、金子芳郎
2. 発表標題 カテコール構造含有POSS連結型ポリマーの創製と接着特性の評価
3. 学会等名 九州地区高分子若手研究会・冬の講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金子芳郎
2. 発表標題 イオン性シルセスキオキサン：合成、構造制御、機能化およびハイブリッド化
3. 学会等名 第170回東海高分子研究会講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金子芳郎
2. 発表標題 ラダー状無機高分子の新展開
3. 学会等名 The 9th IROAST Symposium ~Nano-organics and Nano-hybrids~（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金子芳郎
2. 発表標題 シルセスキオキサンの合成、構造制御と機能材料への応用
3. 学会等名 技術情報協会 Live配信セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金子芳郎
2. 発表標題 シルセスキオキサンの基礎知識と応用展開 ~合成、構造制御、特性、機能材料への応用~
3. 学会等名 サイエンス&テクノロジー Live配信セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ラダー状ポリシルセスキオキサン、直鎖状ポリシロキサン、接着剤、ラダー状ポリシルセスキオキサンの製造方法及び直鎖状ポリシロキサンの製造方法	発明者 金子芳郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-081210	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関