

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02702

研究課題名（和文）高分子界面の化学状態の可視化による分子レベル接着機構の解明

研究課題名（英文）Molecular-level understanding of polymer-based adhesive interface by chemical-state mapping using soft X-rays

研究代表者

山根 宏之（Yamane, Hiroyuki）

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学研究センター・客員研究員

研究者番号：50402459

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）：高分子系複合材料の軽くて強い特長を活かしきる組立技術として接着が期待されている。接着メカニズムにはマクロスケールから分子レベルに至る様々な物理・化学現象が関与し、マクロな視点の接着界面の研究については多くの知見が蓄積されてきた。一方、接着強度に大きく影響する分子レベルの接着メカニズムの理解は限定的である。

本研究課題では、放射光を用いた軟X線顕微鏡を接着界面観察に適用し、接着界面の物理的・化学的状態の可視化に取り組んだ。その結果、サブ $\mu\text{m}$ レベルの複雑な界面構造、官能基分布、分子レベルでの共有結合形成など、接着メカニズムにおけるマルチスケール現象の観察に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

様々な工業製品の実装において接着は製品の性能や寿命を決める問題として広く認識されている。本課題で得られた研究成果を実験を実施したSpring-8を通じてプレスリリースを行った結果、様々な企業から本研究で確立した方法論についての問い合わせを受けている。このプレスリリースの内容は工業系の商業誌「月刊JETI, 2023年5月号」でも紹介されている。さらに、各種学会での招待講演の依頼もきており、学術的にも社会的にも波及効果のある成果が得られたと考えている。

研究成果の概要（英文）：Adhesive bonding is an interfacial phenomenon that is critical for assembling polymer-matrix composite materials, enabling them to maintain their lightweight and high-stiffness properties. However, the lack of understanding of the adhesion mechanisms at the molecular level has limited the reliability of adhesive bonding for industrial uses. In this project, using soft X-ray microscopy, we demonstrate the visualization of one of the important factors of adhesion; that is, physical and chemical states at the adhesive interface. We succeeded in observing multiscale phenomena in the adhesion mechanisms, including sub- $\mu\text{m}$  complex interface structure, sub- $\mu\text{m}$  distribution of the functional groups, and molecular-level covalent-bond formation.

研究分野：物理化学

キーワード：接着 高分子 複合材料 化学結合 軟X線顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

接着は我々の日常生活だけではなく、様々な産業分野で利用されている技術である。しかしながら接着のメカニズムについては、定量的知見に基づいた学理は確立されておらず、接着の技術開発は熟練者の経験と勘で進められている状況にある。

マクロな視点での接着の理解については、接合破断検査による界面破壊やバルク破壊などの知見が蓄積されている。一方、接着強度に大きく関与する分子レベルでの接着メカニズムの理解は限定的で、アンカー効果、物理吸着、化学結合の分類などの定性的議論に留まっている。複雑な接着界面の分子レベルでのメカニズムの解明には、界面の物理的構造を可視化して、そこから個々の局所化学状態に関する定量的な研究に展開することが鍵となる。

次に接着の将来的な産業利用を考える。次世代の自動車や航空機では、低燃費化を通じた環境負荷の低減が求められている。そのためには車体・機体の軽量化が必須で、炭素複合材などの研究開発が進んでいる。従来のボルト締結や溶接による組み立ては、重量増加、応力集中、難溶接性などの理由で炭素素材には不向きである。そのため、強く軽い炭素素材の機能を活かす組み立て技術として接着が期待されている。しかしながら、接着においては、制御可能な接合を実現するための定量的な知見に基づく指導原理が確立されておらず、この信頼性の不足が接着の社会実装を制限している。

以上のように、接着界面の物理的・化学的状態の可視化研究は、分子レベルでの接着メカニズムの学理開拓といった基礎学術面のみならず、学理に基づいた接着技術の社会実装といった産業面においても重要な要素を持っている。

### 2. 研究の目的

nm オーダーの厚みを持つ接着界面の物理的・化学的状態を可視化できれば、分子レベルでの接着メカニズムの定量的理解に向けた大きな貢献が期待できる。本研究では、放射光を利用した軟 X 線顕微分光を駆使し、高分子系接着界面の物理的・化学的状態の可視化研究を推進した。具体的には、放射光の特徴である元素・官能基選択性を活用し、接着界面の物理的・化学的状態を可視化できる方法論を確立し、接着界面の可視化と局所 X 線分光測定から、接着の支配因子を解明する。これにより、分子レベルでの接着メカニズムの定量的理解に向けた新たなアプローチを提案することを目的とした。

### 3. 研究の方法

接着界面の物理的・化学的状態の可視化による分子レベルでの接着メカニズムの解明を目的とする本研究では、被着体に接着剤を塗布・硬化させた試料について、その接着界面を切り出し、軟 X 線顕微鏡による接着界面観察を実施した。以上の研究は大型放射光施設 SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL17SU で行った。

### 4. 研究成果

#### 【複雑系高分子の局所化学状態の解明】

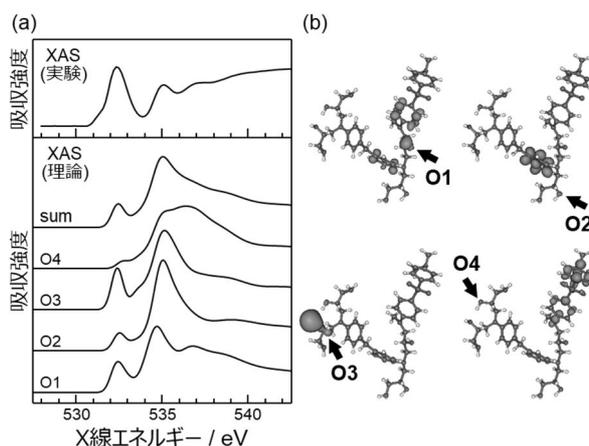


図 1 (a) 熱硬化性エポキシ樹脂の XAS スペクトルの実験 (上段) と理論計算 (下段) の比較。(b) 理論計算は測定試料に対して分子動力学計算を実施し、スナップショット構造を抽出した。そのスナップショット構造から各励起サイトごとの状態密度計算を実施し、XAS スペクトルのシミュレーションを行った。

内殻電子の空軌道への遷移に伴う X 線吸収強度を入射 X 線エネルギーの関数として計測する軟 X 線吸収分光 (XAS) は、特定の元素や官能基における局所化学状態に関する知見を与える。

接着界面における局所化学状態を明らかにするうえで、接着界面を構成する物質の XAS スペクトル構造に関する理解が重要となる。本研究では、接着界面の主剤となる物質であるポリエーテルエーテルケトン (PEEK) やビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DGEBA-DDS) の XAS スペクトルを測定した。その結果、一般的な理解では複雑系高分子の XAS スペクトル構造の解釈ができないことがわかった。

複雑系高分子の XAS スペクトルの解釈には主鎖や側鎖の官能基間相互作用を考慮する必要があると着想し、分子動力学計算によって得られた高分子材料のスナップショット構造に対して XAS スペクトルシミュレーションを行った。その結果、エポキシ樹脂分子鎖内の OH 基と軌道の相互作用 ( $\text{OH}\cdots$ ) や OH 基同士の相互作用 ( $\text{OH}\cdots\text{OH}$ ) に由来する構造が XAS スペクトルの成因となることを明らかにした (図 1)。これにより、接着界面を構成するモデル物質の化学状態に関する基礎的知見を得ることができた。

発表論文：H. Yamane *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 9622-9627 (2020).

### 【プラズマ処理接着界面の化学状態可視化】

接着接合において被着体が難接着性の場合、被着体の表面改質を行うことで、接着剤に対する被着体表面の濡れ性や化学反応性を改善する必要がある。代表的な表面改質法としてプラズマ処理がよく使われている。プラズマ処理を行うことで、処理面には COOH 基や OH 基などの親水性官能基が導入される。これが水素結合や共有結合などの接着メカニズムに寄与すると理解されている。この他にも、プラズマ処理によって処理面に生じた表面凹凸が機械結合に関与することが報告されている。

本研究では、被着体に炭素繊維複合材のマトリックスとして知られるポリエーテルエーテルケトン (PEEK) を用い、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DGEBA-DDS) 接着剤との接着界面の化学状態を軟 X 線顕微鏡で観察した。接着界面の構成元素に対してマルチチャンネル元素イメージングを行った結果、界面破壊と母材破壊という異なる接着破壊モードの可視化に成功した。さらに、界面領域の局所軟 X 線吸収スペクトル測定を行うことで、接着剤-被着体間の共有結合の形成に由来するスペクトルピークを観測することに成功した (図 2)。

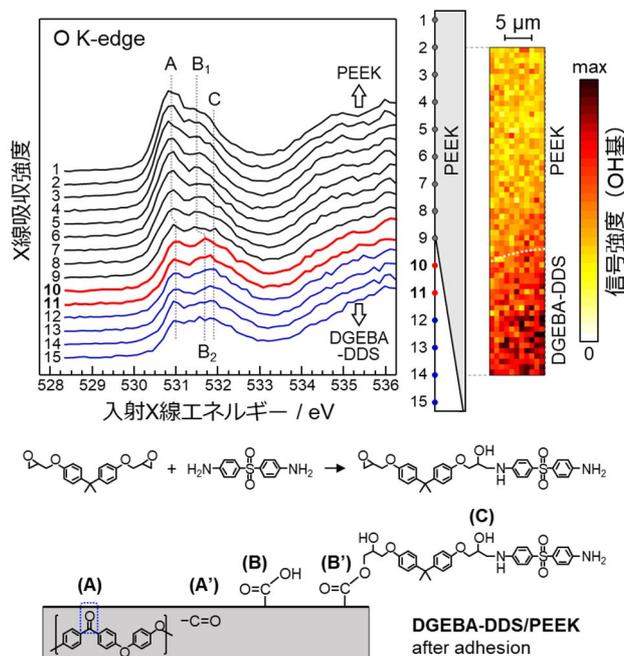


図 2 DGEBA-DDS/PEEK 接着接合界面近傍の局所軟 X 線吸収スペクトルと隣接領域の軟 X 線イメージ (OH 基の分布)。下部は本結果から得られた接着モデルであり、PEEK 表面に形成されたカルボキシ基 (B<sub>1</sub>) が DGEBA-DDS の OH 基や未反応エポキシ基と相互作用することでエステル結合を形成 (B<sub>2</sub>) していることを示している。

発表論文：H. Yamane *et al.*, *Commun. Mater.* **2**, 63/1-7 (2021).

### 【CFRP 積層体の接着接合領域の化学状態可視化】

航空機・自動車産業では機体・車体の軽量化が低環境負荷の観点から進められており、その材料には炭素繊維複合材が用いられている。軽量かつ高強度という炭素繊維複合材の機能を活かせる組み立て技術として接着接合が期待されている。しかしながら、接着強度に直結する分子レベルでの接着メカニズムは明らかになっておらず、接着技術やプロセス管理の信頼性が不足しているという問題がある。このため、炭素繊維複合材の組み立てには接着接合に加え、必ずしも理想的とは言えないボルト締結が併用されている状況にある。

炭素繊維複合材料の接着界面の化学状態分布を可視化できれば、オール接着接合の社会実装に向けた化学状態の制御指針が得られる可能性がある。本研究では、航空機産業で実際に用いられる炭素繊維複合材と接着剤の接合界面試料を作製し、その軟X線イメージング実験を行った。

炭素繊維複合材の接着界面の構成元素に対してマルチチャンネル元素イメージングを行った結果、炭素繊維とマトリックス樹脂およびマトリックス樹脂と接着剤の界面で接着接合に寄与すると解釈できる化学状態分布の可視化に成功した。炭素繊維は一般に疎水性であり、マトリックス樹脂に含浸させるには炭素繊維表面を親水性に変換する表面処理が必要である。本研究では炭素繊維表面での酸素含有官能基の存在を示す化学状態分布を観測した。また、炭素繊維マトリックスと接着剤の界面では、共有結合の形成による化学状態変化に起因する軟X線イメージコントラストを観測した(図3)。

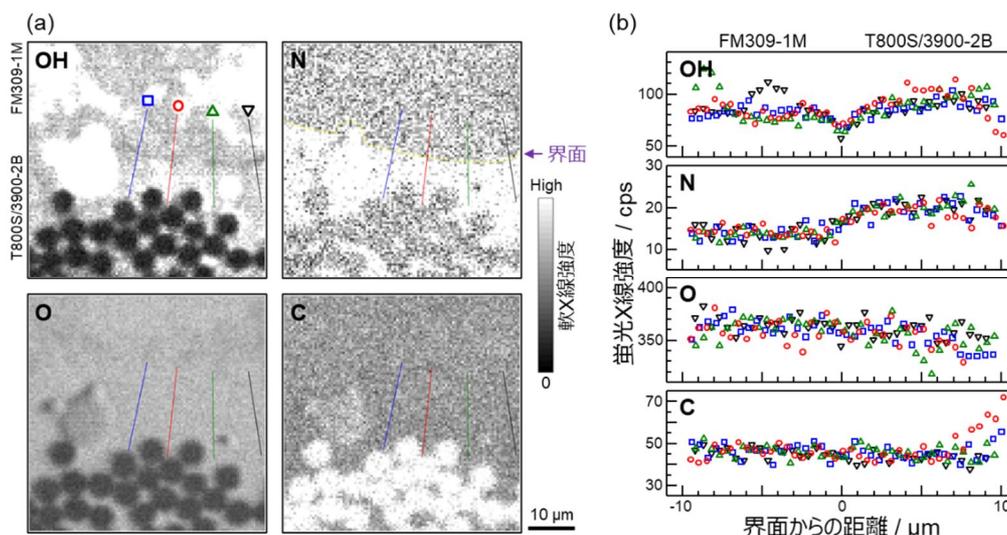


図3 (a) CFRP 積層体の接合領域の軟X線イメージ。(b) 界面領域の軟X線イメージのプロファイル解析。接着界面の領域において、OH基が減少している様子を観測した。この結果は界面でOHが共有結合を形成するモデルで説明することができる。

発表論文：H. Yamane *et al.*, *Sci. Rep.* **12**, 16332 (2022).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hiroyuki Yamane, Masaki Oura, Osamu Takahashi, Tomoko Ishihara, Noriko Yamazaki, Koichi Hasegawa, Tetsuya Ishikawa, Kiyoka Takagi, Takaki Hatsui	4. 巻 2
2. 論文標題 Physical and chemical imaging of adhesive interfaces with soft X-rays	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 63/1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s43246-021-00168-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yamane Hiroyuki, Oura Masaki, Yamazaki Noriko, Ishihara Tomoko, Hasegawa Koichi, Ishikawa Tetsuya, Takagi Kiyoka, Hatsui Takaki	4. 巻 12
2. 論文標題 Visualizing interface-specific chemical bonds in adhesive bonding of carbon fiber structural composites using soft X-ray microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 16332/1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-022-20233-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 山根宏之	4. 巻 72
2. 論文標題 軟X線顕微分光	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 52-54
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 山根宏之、大浦正樹、初井宇記	4. 巻 95
2. 論文標題 軟X線顕微鏡による樹脂接着界面の化学状態の可視化	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本ゴム協会誌	6. 最初と最後の頁 340-346
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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5件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山根宏之
2. 発表標題 軟X線顕微鏡による接着界面の物理的・化学的状态の可視化
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山根宏之
2. 発表標題 軟X線顕微分光による接着界面の可視化
3. 学会等名 Nanospec 2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山根宏之
2. 発表標題 放射光X線による機能性物質の物理的・化学的状态の可視化
3. 学会等名 第34回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山根宏之
2. 発表標題 軟X線顕微鏡による接着界面の化学状态可視化
3. 学会等名 日本顕微鏡学会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山根宏之
2. 発表標題 放射光軟X線を用いた接着界面の化学状態可視化
3. 学会等名 令和5年度日本接着学会中部支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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