

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25340095

研究課題名(和文) 架橋分解と極性変換を利用する光剥離性接着・粘着材料の開発

研究課題名(英文) Development of Debondable Adhesives Utilizing Photo-induced Decrosslinking and Polarity Alteration

研究代表者

陶山 寛志 (SUYAMA, Kanji)

大阪府立大学・高等教育推進機構・准教授

研究者番号：90305649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：接合した物体を使用後回収・再利用しやすくするため、架橋構造の分解と側鎖の極性変換を通じて光照射で剥離可能となる接着・粘着剤の開発を試みた。後者については合成した光極性変換基含有モノマーが不安定なためポリマーへの組み込みができなかったが、前者については新たに光分解性架橋剤を合成し、これを用いた架橋樹脂の紫外光で分解で接着・粘着力の低下を確認した。増感剤や感光性部位の開発により架橋構造の感光域は紫外光から近紫外域まで拡張でき、その特異な挙動を光照射しながら粘弾性を測定できる特殊な測定装置で観測できた。

研究成果の概要(英文)：We have developed adhesives composed of photolabile crosslinking units and/or side-chains whose polarity can be altered photochemically. We could not prepare polymers bearing such side-chains due to unstable properties of the monomers that involve polarity-alternable units. However, we succeeded in the preparation of some novel photolabile crosslinkers which could be incorporated in networked polymers. The adhesive force of the polymers reduced on irradiation with UV and visible light. We confirmed the degradation properties by using a photorheometer.

研究分野：高分子化学

キーワード：光分解 粘着剤 接着剤 架橋 分解 剥離 リサイクル

### 1. 研究開始当初の背景

接着・粘着材料は従来から物体を接合する手段として広範な用途に用いられているが、近年はさらなる高機能化も図られていた。中でも、接合していた物体を回収・再利用できるようにするため、分解性・解体性を考慮した“易解体性接着材料”が注目されるようになりつつあった。しかし、解体のために従来用いられてきたのは加熱や通電で接着層を物理的に改変・破壊する手法が大半で、材料の化学構造自体を変化させる試みは多くなかった。少ない材料設計の一つとして分解ユニットとしてよく用いられるニトロベンジル誘導体から成る光分解性架橋剤の導入例が報告されていたが、多官能化が困難であり三官能化したものはほとんど見かけなかった。また、光脱炭酸反応を起こす化合物群があるが、モノマーへの組み込み例は知られていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究は、架橋構造の分解と側鎖の極性変換が可能となる分子構造の設計を通じて、簡単に剥離可能な接着・粘着剤を作ることを目指した。

前者では、光分解性ユニットとしてオキシムエステルから成る二官能および三官能の光分解性架橋剤を用いた架橋樹脂を合成した。また後者では高い光脱炭酸量子収率で知られているアリアル酢酸誘導体を組み込んだモノマーを合成し、ポリマーに組み込んで光照射によって極性基のカルボン酸を光変換させることを試みた。

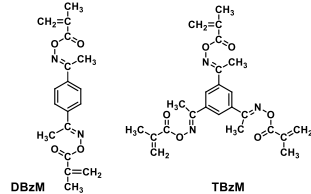
### 3. 研究の方法

#### (1)光分解性架橋剤を用いた架橋樹脂の合成

下記の光分解性架橋剤1,4-ジアセチルベンゼン=1,4-ビス(*O*-メタクリロイル)ジオキシム(DBzM)と1,3,5-トリアセチルベンゼン=1,3,5-トリス(*O*-メタクリロイル)トリオキシム(TBzM)を対応するオキシムと塩化メタクリロイルから合成・精製し、各種スペクトル測定、元素分析で同定した。

架橋剤中の  
*O*-アシルオキシム

ユニットと光重合開始剤であるジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキシド(TPO)、およびアクリル酸メチル(MA)が3:1:1,000(mol/mol)の割合になるよう混合し、基板にキャスト後PETフィルムを置いて上部からHg-Xeランプで光照射することで、それぞれの共重合体p(DBzM-MA)、p(TBzM-MA)フィルムを得た。フィルム膜厚を触診計で測定すると約5 $\mu$ mであった。得られたフィルムに低圧水銀灯からの254nm光を照射し、スペクトルや分子量の変化を測定した。さらに照射後のフィルムを室温でテトラヒドロフラン(THF)に3分浸漬し、膜厚変化



を追跡した。

同じ組成比でアクリル酸ブチル(BA)の共重合フィルムも作製し、剥離試験に供した。

また、1,8-ジアザビシクロ[7.4.0]-7-ウンデセン(DBU)存在下でトルクセノントリオキシムとポリエチレングリコール(PEG)、ヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)を[NCO] in HDI : [OH] in PEG : [OH] in oxime = 1.10 : 0.967 : 0.033(mol/mol)の比で反応させることで、*O*-カルバモイルオキシム部位を含有するポリウレタンシートを作成した。

#### (2)光極性変換基含有ポリマーの合成

*o*-フェニレンジ酢酸を塩化チオニル中で煮沸したのち液体を留去し、残留物をトルエンに溶解した。ここにトリエチルアミンとメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルのジクロロメタン混合溶液を滴下し、一晩室温で攪拌した。その後混合液を水で洗い、有機相の溶媒を留去して固体を得た。この固体は精製途中でいずれの溶媒にも不溶になった。

#### (3)光剥離性評価

剥離試験ではp(DBzM-BA)、p(TBzM-BA)薄膜をJIS Z0237に準拠した方法でPETフィルムと圧着し、高圧水銀灯からの全波長光を照射した後、インストロン社製材料試験機で180度剥離強度を測定した。

粘弾性測定では、調整液を窒素バブリング後サーモサイエンティフィック社製回転式レオメータHAAKE MARS IIIのアルミ板と石英製底板の間に図1のようにセットした。その後、1 Hzのオシレーションモードで、石英上での41 mW/cm<sup>2</sup>の365nmLED光を照射しながら粘弾性測定を行った。

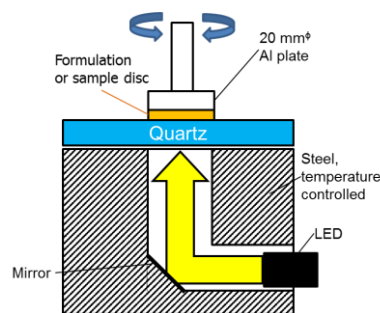


Fig. 1. Schematic diagram of photorheometer.

### 4. 研究成果

#### (1)光分解性架橋剤を用いた架橋樹脂の合成と解析

光重合で得られたp(DBzM-MA)、p(TBzM-MA)のフィルムはいずれもTHFに不溶であり、架橋構造の形成が確認された。これらのフィルムに254nm光を照射したときのUVスペクトル変化では、架橋剤中のベンゼン環の $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する245nmまたは275nmのピークの減少が見られた。この際、薄膜を石英板に挟むと石英板は強固に固着したが、長時間の光照射後は簡単に引き剥がすことができた。

また光照射前後のIR差スペクトルを比較すると、p(DBzM-MA)の場合はMA由来のピークと重なったものの、p(TBzM-MA)では図2に示すように光照射とともにO-アシルオキシム部位のC=O伸縮振動に由来する $1760\text{ cm}^{-1}$ のピーク減少が確認できた。

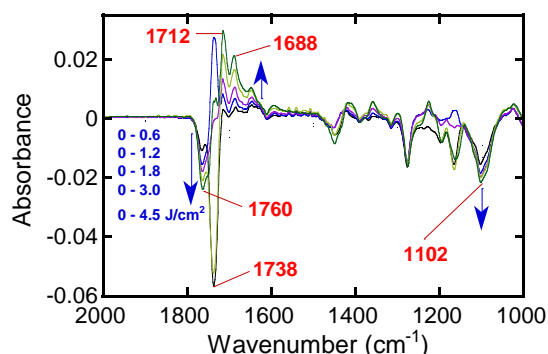


Fig. 2. Changes of difference IR spectra between non-irradiated and 254-nm irradiated films of p(TBzM-MA). Substrate:  $\text{CaF}_2$ . Numbers in the figure show irradiation energy and wavenumber of peak tops. Film thickness:  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

溶解性に関しては図3に示すように、いずれのフィルムもTHF浸漬後の膜厚は光照射量の増加とともに減少し、最終的にはほぼ溶解した。これらの結果から、p(DBzM-MA)、p(TBzM-MA)を254nm光照射するとO-アシルオキシム部位が光分解し解架橋できることがわかった。

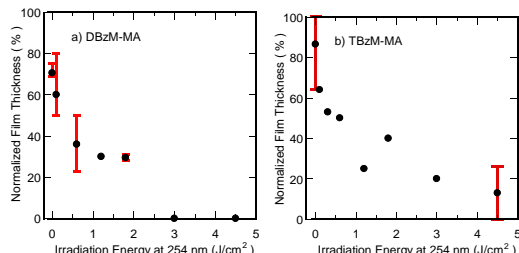


Fig. 3. Thickness changes of a) p(DBzM-MA) and b) p(TBzM-MA) films after soaking in THF as a function of irradiation energy at 254 nm. Film thickness before soaking:  $5\text{ }\mu\text{m}$ .

可溶になった共重合体の分子量を測定したところ、表1に示すようにp(DBzM-MA)よりp(TBzM-MA)の方がやや低い分子量を示した。

Table 1. Molecular weights of soluble fractions of polymers in THF.

Polymer	Irradn. ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	$M_n^a$	$M_w/M_n^a$
pMA <sup>b</sup>	0	57,600	5.63
pMA <sup>b</sup>	4.5	34,100	6.07
p(DBzM-MA)	4.5	58,900	5.04
p(TBzM-MA)	4.5	44,400	4.38

a) From SEC with THF eluent and polystyrene standards.  
b) MA homopolymer.

また、同様にBAとDBzAまたはTBzAを光重合して粘着層(PSA)を形成し、PETフィルムに圧着したのちUV光照射前後の粘着力を測定した。図4のように、光重合が十分でないp(DBzM-BA)は複雑な挙動を示したが、架橋剤を含む系の粘着力は最終的には光照射とともに低下した。同様の傾向は、熱重合で作製した粘着層でも見られたことから、架橋構造の導入と分解は粘着性に大きな影響を与え、光分解性架橋剤は解体性粘着剤の構成要素として有用であることを確認した。ただし剥離面を観察すると、光照射に伴って凝集破壊から界面破壊に変わる傾向があることから、界面近傍での架橋反応が多少寄与している可能性も示唆された。

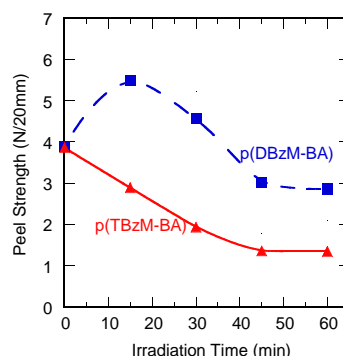
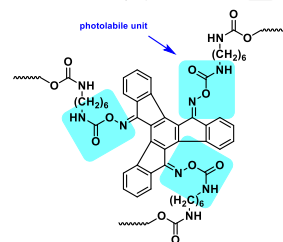


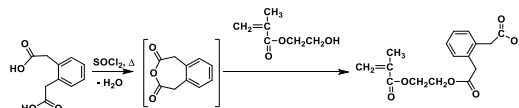
Fig. 4. Changes of  $180^\circ$  peel strength of PSAs obtained by photo-curing as a function of irradiation time with a medium pressure Hg lamp. Film thickness of PSAs:  $30\text{ }\mu\text{m}$ .

光分解性のO-カルバモイルオキシムユニットを含むポリウレタンシートはTHFに全く溶解せず、右の構造の構造が示唆された。これを光照射すると、ゲル化率はやや減少し、分解の兆候が見られた。



## (2)光極性変換基含有ポリマーの合成

下記の合成ルートで得た粗生成物の<sup>1</sup>H NMRとIRスペクトルには目的物に相当するピークが見られたものの、精製途中で重合および架橋が進行してしまい、合成者を変えて何度もトライしたが結局単離には至らなかった。



## (3)UV レオメータを用いた光分解評価

BA : TBzM : 2-イソプロピルチオキサントン(ITX) = 100 : 0.1 : 0.1 (mol/mol)からなる調整液をUVレオメータで光照射しながら貯蔵弾

性率 ( $G'$ ), 損失弾性率 ( $G''$ ), 複素粘度 ( $|\eta^*|$ ) を測定すると, 図5aのようにいずれも増加したが, 長時間照射しても  $|\eta^*|$  と  $G'$  に減少傾向は見られなかった。これは光重合で系が硬化したためと考えた。そこでトルエン溶液とし, 架橋形成後でもある程度の物質移動が可能になるようにしたところ, 一旦これらの粘弾性パラメータが増加後, 減少する傾向がみられた (図5b)。

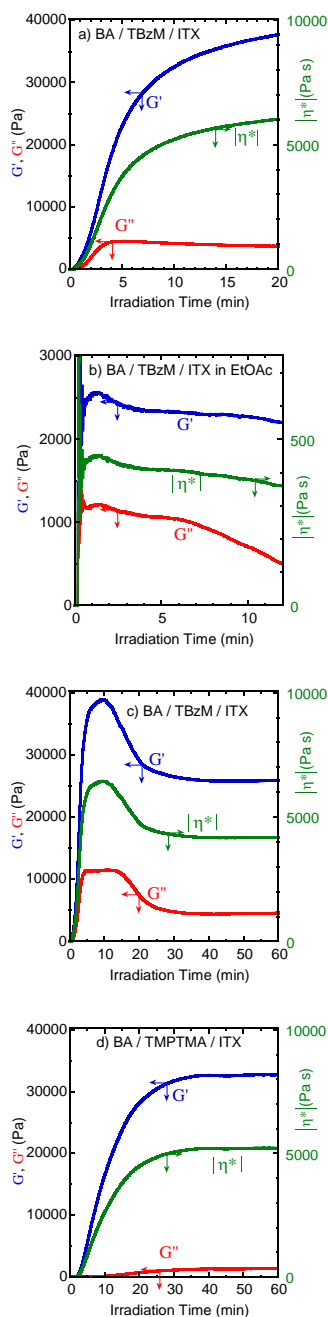


Fig. 5. Viscoelastic parameter changes for a) BA/TBzM/ITX = 100/0.1/0.1 (mol/mol), b) BA/TBzM/ITX = 100/0.1/0.1 (mol/mol) in ethyl acetate (monomer 20 wt%), c) BA/TBzM/ITX = 100/0.1/0.01 (mol/mol), and d) BA/TMPTMA/ITX = 100/0.1/0.01 (mol/mol) on irradiation at 365 nm in a photorheometer. Gap of parallel plates: 50  $\mu\text{m}$ .

より顕著な粘弾性パラメータ変化を得るため, 無溶剤系で種々の増感剤濃度と架橋剤濃度を検討した。その結果, 増感剤濃度を下げることで, 溶剤系に比べて顕著な粘弾性パラメータの増加と減少が達成できた (図5c)。またこの条件で光照射したサンプルのテトラヒドロフランへの溶解性を測定したところ, 10分照射後では85%だった不溶化率が60分後では53%に低下した。これらの結果から, TBzMを含む系では光重合が進行して架橋構造ができたのち, O-アシルオキシムユニットが分解し解架橋が進行したことを確認できた。一方, このような粘弾性変化や溶解性変化は, 分解性基を含まない三官能架橋剤トリメタクリル酸トリメチロールプロパン (TMPTMA) を同濃度で用いた場合には見られなかった (図5d)。上記光重合は, 特に光ラジカル発生剤を加えずに進行した。TBzMのない BA/TMPTMA/ITXの系では重合が遅かったことから, TBzMは光照射の初期には光重合開始剤としても働いたことが示唆された。

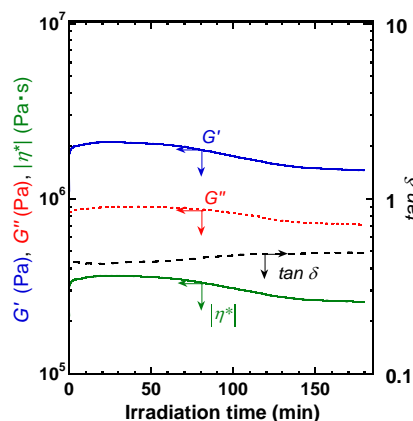


Fig. 6. Changes of viscoelastic parameters of PU on irradiation with 365 nm LED light. Film thickness: 3 mm.

光分解性架橋ユニットを含むポリウレタンフィルムの光照射下での粘弾性測定でも, 図6のように各粘弾性パラメータの低下がみられ, 架橋分解の進行が示唆された。

以上のように, 光分解性架橋剤を用いたアクリル系, ウレタン系の各架橋樹脂を光分解でき, 感光域も近紫外域まで拡張することができた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① K. Suyama, H. Tachi, Near Ultraviolet-Sensitive Polyurethanes Networked with Photolabile Carbamoyloxime Linker Units, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, in press. 査読有
- ② H. Tachi, K. Suyama, Photo-induced Polymerization and Degradation of Formulations Containing Photolabile Crosslinkers Monitored in a Rheometer, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **29**, 139-142 (2016). 査読有

- ③ K. Suyama, H. Tachi, Direct Rheological Measurement of Serial Photopolymerization and Photodegradation Processes of Pressure-sensitive Adhesives Composed of *O*-Acyloxime-based Photolabile Crosslinkers and Butyl Acrylate, *Prog. Org. Coat.*, **100**, 94-99 (2016). 査読有
- ④ K. Suyama, H. Tachi, Photo-induced Decrosslinking in Pressure-sensitive Adhesives Composed of *O*-Acyloxime-based Photolabile Crosslinkers, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **28**, 45-48 (2015). 査読有
- ⑤ K. Suyama, H. Tachi, Novel Photolabile Crosslinkers Based on *O*-Acyloxime Moiety, *RSC Adv.*, **5**, 31506-31513 (2015). 査読有
- ⑥ 舘 秀樹, 陶山寛志, 光分解性架橋剤の開発と易剥離粘着剤への応用, *コンバーテック*, **507**, 108-111 (2015). 査読無
- ⑦ H. Tachi, K. Suyama, Photodegradable Crosslinking Reagents and their Application to Easy-peel PAS, *Convertech & e-Print*, **5**, 99-103 (2015). 査読無
- ⑧ K. Suyama, H. Tachi, Polymerization and Photodegradation of Crosslinkers Bearing Photolabile *O*-Methacryloyloxime Moieties, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, 231-232 (2014). 査読有
- [学会発表] (計 12 件)
- ① K. Suyama, H. Tachi, Near Ultraviolet-Sensitive Polyurethanes Networked with Photolabile Carbamoyloxime Linker Units, *The 34th Int. Conf. Photopolym. Sci. Technol. (ICPT-34)*, 2017年6月28日予定, 幕張メッセ (千葉県千葉市) .
- ② 陶山寛志, 光分解性架橋剤を用いた高分子材料の物性制御, *関西接着ワークショップ2016年第3回研究会* (招待講演), 2016年11月22日, 大阪府立産業技術研究所 (大阪府和泉市) .
- ③ K. Suyama, H. Tachi, Multi-functional *O*-Methacryloyloximes as Photolabile Crosslinkers, *RadTech Asia 2016*, 2016年10月26日, ヒルトン東京お台場 (東京都)
- ④ 陶山寛志, 舘 秀樹, UVレオメータを用いた光分解性架橋剤含有ネットワークポリマーの形成および分解挙動の観測, *第65回高分子討論会*, 2016年9月16日, 神奈川大学横浜キャンパス (神奈川県横浜市) .
- ⑤ H. Tachi, K. Suyama, Photo-induced Polymerization and Degradation of Formulations Containing Photolabile Crosslinkers Monitored in a Rheometer, *The 33rd Int. Conf. Photopolym. Sci. Technol. (ICPT-33)*, 2016年6月22日, 幕張メッセ (千葉県千葉市)
- ⑥ K. Suyama, H. Tachi, *O*-Acyloxime-Based Photolabile Crosslinkers and their Degradation in Polymers, *The 26th IUPAC Symposium on*

*Photochemistry*, 2016年4月4日, 大阪市中央公会堂 (大阪府大阪市)

- ⑦ K. Suyama, H. Tachi, Photo-induced Preparation and Degradation of Polymer Networks Composed of *O*-Acyloxime Based Photolabile Crosslinkers, *Pacific Polymer Conference 14*, 2015年12月11日, Kauai, Hawaii, USA
- ⑧ 陶山寛志, 舘 秀樹, *O*-アシルオキシム型光分解性架橋剤の長波長感光化, *第64回高分子討論会*, 2015年9月15日, 東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市) .
- ⑨ K. Suyama, H. Tachi, *O*-Acyloxime-based Photolabile Crosslinkers, *7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7)*, 2015年9月3日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (大阪府堺市)
- ⑩ K. Suyama, H. Tachi, Photo-induced Decrosslinking in Pressure-sensitive Adhesives Composed of *O*-Acyloxime-based Photolabile Crosslinkers, *The 32nd Int. Conf. Photopolym. Sci. Technol. (ICPT-32)*, 2015年6月24日, 幕張メッセ (千葉県千葉市)
- ⑪ 陶山寛志, 舘 秀樹, 井上陽太郎, *O*-アシルオキシム型光分解性架橋剤の反応と粘着剤への応用, *第63回高分子討論会*, 2014年9月24日, 長崎大学文教キャンパス (長崎県長崎市) .
- ⑫ 陶山寛志, 舘 秀樹, 光分解性の*O*-メタクリロイルオキシム部位を有する架橋剤の重合と光分解, *第31回フォトポリマーコンファレンス*, 2014年7月11日, 千葉大学けやき会館 (千葉県千葉市) .

[図書] (計 1 件)

- ① 陶山寛志 他, 情報機構, UV硬化 気になるポイント徹底理解!, 2015, 総ページ316 (302-310).

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)  
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページURL:

<http://www.las.osakafu-u.ac.jp/~suyama>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

陶山 寛志 (Suyama, Kanji)

大阪府立大学・高等教育推進機構・准教授  
研究者番号: 90305649

### (2) 研究分担者

なし

(3)連携研究者

舘 秀樹 (Tachi, Hideki)

大阪産業技術研究所・高分子機能材料研究  
部・研究室長

研究者番号：6 0 3 5 9 4 2 9

井上 陽太郎 (Inoue, Yotaro)

大阪産業技術研究所・高分子機能材料研究  
部・主任研究員

研究者番号：0 0 3 7 2 1 3 6