

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410139

研究課題名(和文) 多点間水素結合による可逆的接着機構を有する高分子設計

研究課題名(英文) Polymer design for repeatable adhesion system using by multiple hydrogen-bonding

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではフェノールやピリジニウム基など水素結合性官能基を有するポリマーブラシを基板表面に調製し、その基板同士を貼り合わせることで可逆的に接着と解離を繰り返すことが可能であることを実証した。特に、ポリ2ビニルピリジンとポリ4-ヒドロキスチレンは1cm²の接着面積で約8kgのおもりを吊り下げる強度を示した。また、分子量分布やグラフト密度が接着界面に与える影響について検討した。グラフト密度が低いほどブラシ鎖が相互貫入するため接着界面の力学的強度は向上した。また、グラフト密度が高くても分子量分布が広い場合も接着界面では対向するブラシ鎖同士の混合が生じ、大きな接着強度を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Polymer brushes having proton donor and acceptor type functional groups were prepared on silicon wafers by surface-initiated atom transfer radical polymerization of 4-hydroxystyrene (4HS) and 4-vinylpyridine (4VP), respectively. Two silicon wafers, one prepared with a poly(4HS) brush and one with a poly(4VP) brush, were jointed in a 1-cm² contact area using 5-mL of methanol under a pressure of 120 N at room temperature and successively air-dried to form hydrogen bonds at the brush interface, yielding a lap shear adhesion strength of 843 kPa due to the phenolic OH group with a larger dipole moment. In addition, the adhered specimens smoothly debonded in methanol within 20 min at 298 K. The two separated substrates adhered again with a small amount of methanol. Repeatable adhesion and debonding was successfully achieved by proton donor and acceptor type polymer brushes.

研究分野：高分子化学

キーワード：接着 界面 ポリマーブラシ 水素結合 表面グラフト 濡れ 制御ラジカル重合 表面改質

1. 研究開始当初の背景

接着と剥離を任意に繰り返すことができる可逆的な接着技術は一時的な仮留めだけでなく、資源の再利用や省エネルギーの面からも重要な技術である。接着とは物質と物質を接合することであり、分子レベルで接着を支配している主な要因はファンデルワールス力とクーロン力である。既存の可逆的接着法の多くはファンデルワールス力に基づく相互作用を利用しており、化学的な相互作用を利用した事例は限られている。

化学的相互作用には(動的)共有結合やクーロン力に基づく静電相互作用、双極子-双極子相互作用、水素結合、ホスト-ゲスト化学などが含まれる。いずれの相互作用も温度、圧力、媒体の pH など外部刺激・環境によりその強度が大きく変化することが知られている。そのため、適切な条件を選択することで接着と剥離を自在に制御可能となる。本研究では化学的相互作用の1つである水素結合に着目した。

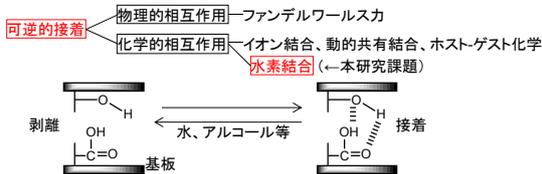


図 1. 水素結合による可逆的接着の概念

水素結合の結合エネルギーは約 20 ~ 30 kJ/mol であり、イオン結合や共有結合の約 1/10 程度であるが、ファンデルワールス力よりはるかに大きな値である。また、イオン結合性官能基に比べ水素結合 donor および acceptor となる分子や官能基は豊富に存在する。さらに、水素結合は極性溶媒分子により結合交換が生じやすく、この特性を利用すれば接着界面を剥離させることも可能である。そこで本研究では部材表面に水素結合性官能基を有するポリマーをブラシ状に固定化し、多点間水素結合による可逆的接着を試みることにした(図 1)。

2. 研究の目的

本研究は水素結合性の官能基を有するポリマーブラシを合成し、その接着特性を明らかにするだけでなく、分子構造や分子量分子分布、グラフト密度などが接着・剥離特性に与える影響について化学的相互作用と界面構造の両面から検討を試みた。また、水素結合を利用した新しい接着剤や粘着材料の開発や、接着界面構造を詳細に解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 水素結合性ポリマーブラシの精密設計

側鎖にプロトン供与性官能基(水酸基、フェノール性水酸基)およびプロトン受容性官能基(エチレングリコール基、アミノ基、ア

ミド基、ピリジル基)を有するモノマーを合成し、表面開始制御原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)により表面グラフト化ポリマーを得た。

(2) 接着強度の測定および剥離試験

得られたポリマーブラシ基板の間に少量の水やメタノールなどの溶媒を挟み込むようにして貼り合わせ、大気中で乾燥させることで接着させた(図 2a)。接着した基板を小型材料試験機(島津製 EZ-LX)に取り付け、接着面引張(Lap shear)法により引張りせん断接着強度を測定した。引張り速度はせん断方向に 1.0 mm min^{-1} とした(図 2b)。また、接着した基板を水や多価アルコールなど極性溶媒に浸漬し剥離すること、さらに再接着が生じることを確認した。

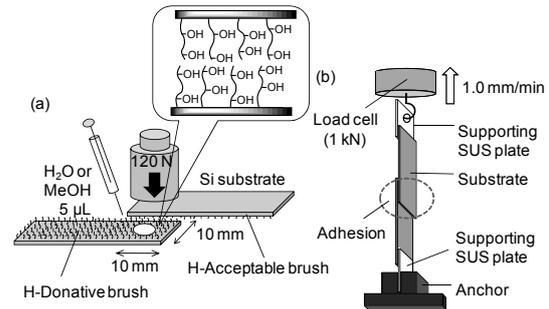


図 2. 水素結合性ポリマーブラシによる接着法:(a)接着方法 (b)せん断接着強度測定

4. 研究成果

(1) 水素結合性ポリマーブラシの調製

SI-ATRP によりシリコン基板表面にプロトン供与性およびプロトン受容性の官能基を有する親水性ポリマーブラシを調製した。その一例を図 3 に示す。メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(HEMA)、4-ヒドロキシシスチレン(4HS)はプロトン供与性として、2-ビニルピリジン(2VP)、4-ビニルピリジン(4VP)はプロトン受容性基として機能する。膜厚はいずれも 80 ~ 100 nm であった。

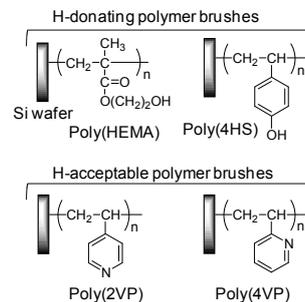


図 3. 水素結合性ポリマーブラシの分子構造

(2) 水素結合性ポリマーブラシの接着

プロトン供与性ブラシとプロトン受容性ブラシの間に水 $2 \mu\text{L}$ を挟み込み大気乾燥させたが接着は生じなかった。これに対して、メタノールを用いて同様に貼り合わせたところ比較的強固に接着することが確認された(図 4)。特に、poly(4HS)と poly(4VP)ブラシ

で被覆した基板は強く接着し、840 kPa 程度の引張りせん断接着強度を示した。アルコール性水酸基を持つ poly(HEMA)ブラシも 570 kPa 程度の接着強度を示した。一度接着した基板はアルコール中に浸すと容易に剥離し、再び貼り合わせると接着した。剥離はブラシ界面で生じており、凝集破壊は認められなかった。そのため、基板にはポリマーブラシが残存しており、再び洗浄することにより可逆的に接着と剥離を繰り返すことができることを確認した。これらの成果は雑誌 Polymer に論文として掲載された。

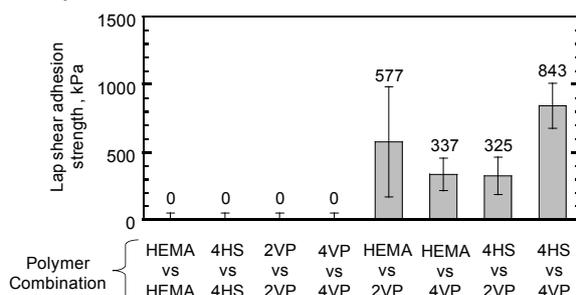


図 4. 水素結合性ポリマーブラシにメタノール 5 μ L を挟み込み接着させたときの引張りせん断接着強度

(3) 分子量分布、グラフト密度の影響

分子量分布、グラフト密度の異なるポリマーブラシを調製し、これらが接着界面に与える影響について検討した。一般に高密度ポリマーブラシ鎖同士を対向するように接触させても分子鎖同士が相互に侵入することはたとえ化学構造が同じであっても排除体積効果のために困難である。しかし、分子量分布が大きい場合にはブラシ層の最表面近傍にて双方のブラシ鎖同士が混合し、両者を接着する界面が生じる可能性がある。本研究では、種々の分子量分布を有するポリスチレン (PS) ブラシをガラス転移温度 (T_g) 以上の温度 (408 K) で熱接着させ、接着強度を比較した。

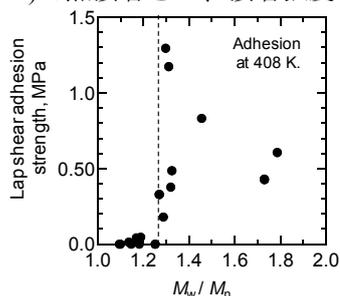


図 5. PS ブラシによる接着強度の分子量分布依存性：膜厚 150 nm、 $\sigma = 0.70$ chains nm^{-2}

膜厚が約 150 nm でグラフト密度 $\sigma = 0.70$ chains 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 5)。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 6 のように分子量分布が狭くてもグラフト密度が $\sigma < 0.5$ chains nm^{-2} まで低下すると接着強度が増大し、 $\sigma > 0.70$ 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。

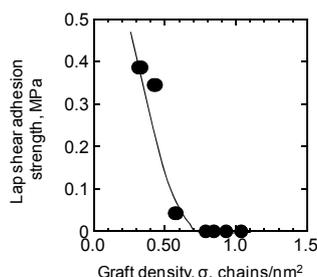


図 6. PS ブラシによる接着強度のグラフト密度依存性：膜厚 50 nm、 $M_w/M_n < 1.19$

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 のガラス転移温度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、大きな接着強度を示したと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) H. Yoshioka, C. Izumi, M. Shida, K. Yamaguchi, M. Kobayashi, "Repeatable adhesion by proton donor-acceptor interaction of polymer brushes", Polymer, 119, 167-175 (2017) 査読有り、DOI: 10.1016/j.polymer.2017.05.035

[学会発表] (計 18 件)

(1) H. Yoshioka, C. Izumi, M. Kobayashi, "Adhesion of Poly(vinyl pyridine) Brushes by Means of Hydrogen Bonding Interaction", The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016) (Fukuoka, Japan) 2016/12/16

(2) M. Kobayashi, A. Yamazaki, Y. Imamura, "Force Curve Measurement of Polyzwitterion

Brushes Containing Inverse Phosphorylcholine Group in Water", The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016) (Fukuoka, Japan) 2016/12/16

(3) M. Kobayashi, "Adhesive Interaction of Polyzwitterion Brushes Containing Inverse Phosphorylcholine Group", Material Research Society 2016 Fall meeting (Boston, USA) 2016/11/29

(4) 小林元康, 青木優人, 沼澤健人, "ポリマーブラシの熱接着における分子量分布の影響", 日本接着学会第 54 回年次大会 (東工大) 2016/06/18

(5) C. Izumi, H. Yoshioka, M. Kobayashi, "Repeatable Adhesion Using a Hydrogen-bonding Interaction of Poly(2-vinylpyridine) Brushes", The 6th Asian Conference on Adhesion (ACA2016) (Tokyo Tech. Japan) 2016/06/17

(6) 小林元康, 青木優人, 山口和男, "ポリスチレンブラシの熱接着における分子量分布依存性", 第 65 回高分子学会年次大会 (神戸国際会議場) 2016/05/27

(7) Y. Aoki, K. Yamaguchi, M. Kobayashi, "Thermal adhesion property of polystyrene brushes", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, USA) 2015/12/17

(8) H. Yoshioka, M. Shida, K. Yamaguchi, M. Kobayashi, "Repeatable adhesion using a hydrogen-bonding interaction of poly(4-vinylpyridine) brushes", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, USA) 2015/12/17

(9) M. Kobayashi, "Repeatable Adhesion System Using Proton-acceptable and Donative Polymer Brushes", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, USA) 2015/12/16

(10) 小林元康, 青木優人, "ポリマーブラシの熱処理による分子鎖混合の可能性と接着強度", レオロジー討論会 (京都テルサ) 2015/09/24

(11) 青木優人, 山口和男, 小林元康, "ポリスチレンブラシ鎖混合による接着の温度依存性", 第 64 回高分子討論会 (東北大学) 2015/09/15

(12) 小林元康, "高分子ブラシ界面の接着における時空間構造の制御", 繊維学会夏季セミナー (北九州国際会議場) 2015/07/30

(13) 小林元康, 渡邊駿, 志田光紀, 山口和男, "ポリマーブラシ間の水素結合性相互作用を利用した繰り返し接着", 第 53 回日本接着学会年次大会 (愛知工業大学) 2015/06/19

(14) 義岡勇人, 山口和男, 小林元康, "ポリ(4-ビニルピリジン)ブラシとの水素結合を利用した接着界面の創製", 平成 27 年度繊維学会年次大会 (タワーホール船堀) 2015/06/10

(15) 小林元康, 渡邊駿, 志田光紀, 山口和男, "プロトン受容性ポリマーブラシの水素結合

を利用した接着と剥離", 平成 27 年度繊維学会年次大会 (タワーホール船堀) 2015/06/10

(15) 池田誠, 山口和男, 小林元康, "セリン含有ポリカルボキシベタインブラシの表面濡れ性における pH 依存性", 第 64 回高分子学会年次大会 (札幌コンベンションセンター) 2015/05/27

(16) 小林元康, 渡邊駿, 志田光紀, 山口和男, "水素結合を利用した親水性ポリマーブラシ界面における接着と剥離", 第 64 回高分子学会年次大会 (札幌コンベンションセンター) 2015/05/27

(17) M. Kobayashi, H. Kikuchi, Y. Aniya, F. Higashino, K. Yamaguchi, "Repeatable Adhesion Utilizing Water and Polymethacrylate Brushes Containing Hydroxy Groups", The 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-V) (Nara, Japan) 2014/09/09

(18) 小林元康, 菊池悠, 山岸可奈美, 山口和男, "水酸基含有ポリメタクリル酸エステルブラシの接着特性", 第 63 回高分子学会年次大会 (名古屋国際会議場) 2014/05/28

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwa1069/>

6. 研究組織

(1) 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：5 0 3 2 3 1 7 6

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし