

令和 2 年 5 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14007

研究課題名(和文)2-メルカプトピリジル基の化学的性質に依拠した接着に関する研究

研究課題名(英文)Study on adhesion based on the chemical properties of 2-mercaptopyridyl groups

研究代表者

古谷 昌大(Furutani, Masahiro)

東京理科大学・理工学部先端化学科・講師

研究者番号：30737028

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：2-メルカプトピリジル基は、周囲の環境に応じて化学構造を変えることが知られる。本研究では、この官能基を世界で初めてUV接着材料中に導入し、その接着強度向上への効果を検証した。その結果、同官能基を含まない試料に比べ、銅基板に対して強く接着することがわかった。せん断応力の最大値としては、ガラス基板どうしの接着において8.8 MPaを得た。さらに、接着層と基板の界面や接着層中における化学構造について詳細に調べた。たとえば基板がガラスと銅の場合で、その化学構造が変化していることを見出した。一方、接着層中では同官能基が酸化状態となることで架橋を形成し、接着層の凝集力を担保することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究における成果の学術的意義として、基板等の接着する対象の化学的性質に応じて接着層界面の化学構造を適合させる、という新しいコンセプトを提案した。これは、化学構造が一義的に決まる従来の接着剤とは一線を画するものである。一方、社会的意義として、本研究の成果は接着する対象を選ばない万能接着剤の開発・発展に寄与するものである。したがって、省資源・省エネルギーのための工業製品の異種材料接着、複合材料化に貢献することができると思われる。

研究成果の概要(英文)：2-Mercaptopyridyl group changes its chemical structure according with surrounding micro-environments. In this study, 2-mercaptopyridyl groups are introduced into a UV-triggered adhesive material for the first time in the world, to investigate the effect of them on the adhesive strength. The UV-cured adhesive material including 2-mercaptopyridyl groups adheres more strongly toward copper substrates, comparing with control adhesive materials without such functional groups. The maximum shear strength of 8.8 MPa is recorded.

The chemical structures are also investigated at the interface between the adhesive layer and a substrate, and in the middle of the adhesive layer. It is found that the chemical structure would be changed by the chemical state of substrates, glass or copper, for example. On the other hand, in the adhesive layer, 2-mercaptopyridyl groups would be oxidized to form crosslinking points, probably leading to improvement of the adhesive strength.

研究分野：接着，有機材料化学，高分子化学。

キーワード：2-メルカプトピリジル基 UV接着材料 万能接着剤 省資源 省エネルギー 異種材料接着

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

国際連合が 2015 年に SDGs「持続可能な開発目標」を提唱したように、地球環境問題を世界各国が一丸となって解決しようという気運が近年高まっている。その一例として、自動車等の工業製品において省エネルギー化を実現しようと、比重の大きい金属部品のポリマー部品への置換えが進んでいる。それに伴い、金属-ポリマー間や化学的性質の異なるポリマー間といった異種材料間の強固な接着が求められるようになってきている。一方で、使用済みの工業製品をリユース(再使用)またはリサイクル(再利用)することも SDGs の関連事項として挙げられる。すなわち、一度接着したものの解体が求められている。

これらの社会的要請に応えるためのポリマー材料として、研究代表者は含ジスルフィドポリマー接着材料の研究を進めてきた。ジスルフィド(SS)結合は通常の使用温度(室温付近)では安定な共有結合として存在するが、60~100°Cに加温すると結合間で交換反応を起こすという「動的共有結合性」が知られている。SS結合のこのユニークな化学的性質を利用し、加温条件下さらに応力を印加することで容易に解体できる光接着剤を開発した。

本研究課題で着目した 2-メルカプトピリジン(Scheme 1)にもチオール基が含まれることから、SS結合を形成することができる。また、2-メルカプトピリジン特有の性質として、チオール-チオン互変異性化反応があり、周囲の微視的環境に応じて自身の極性を変化させることができる。この反応は平衡反応であり、その平衡は外部環境(極性、温度、濃度等)によって左右され、高極性、低温、高濃度の環境においてはチオン型が優勢となることが知られている。チオール型(無色)はSS結合を酸化的に形成する。一方、チオン型(黄色に着色)は、分子内で分極しているため極性が高く水素結合能を持つ。また、チオール型は *N*, *S*-チオラート 2 座配位子として、チオン型は *S* 単座配位子としてそれぞれ金属カチオンに配位する。これらの性質はすべて既知であったが、官能基(2-メルカプトピリジル基)として接着材料へ応用する試みは為されていなかった。

2-メルカプトピリジル基の類似化学構造として、カテコール基が挙げられる。この構造をポリマー中に持つ生体模倣接着剤の研究は多く報告されており、様々な基材に対して高い接着強度を示すことが知られている。一方、2-メルカプトピリジル基は天然に見られない化学構造であり、カテコール基のように注目はされてこなかった。そこで、2-メルカプトピリジル基をカテコール基の代わりに用いれば、同等あるいはそれ以上の接着強度が得られると考え、本研究課題を提案した。

### 2. 研究の目的

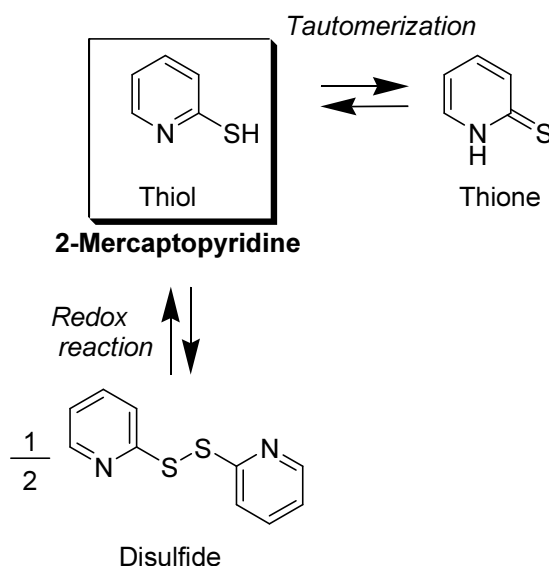
本研究課題においては、2-メルカプトピリジル基を接着のための分子ツールとして捉えた。学術的な目的は、2-メルカプトピリジル基が側鎖に導入されたポリマー(または、ポリマーネットワーク)を接着材料として分子設計し、様々な条件下においてその接着強度を評価することとした。2-メルカプトピリジル基の分子構造的特徴から、ガラス等の高極性基板や金属基板と特に強く相互作用することを期待し研究を進めた。様々な接着状況における、2-メルカプトピリジル基の分子構造(チオール型、チオン型、ジスルフィド(SS)結合や金属配位結合、水素結合の有無)を解明することも学術的な目的に含めた。

一方、実学的な目的として、2-メルカプトピリジル基の類似化学構造であるカテコール基を扱った先行研究を参考に、同接着材料と同等以上の接着強度を得ることとした。具体的には、せん断応力で 5~10 MPa 程度の接着強度の達成を目標とした。これは、日用製品で求められる接着強度(4 MPa 程度)を十分に満たす数字でもある。

### 3. 研究の方法

(1) ポリマー中における 2-メルカプトピリジル基の分子構造の調査

① モノマーの合成 2-メルカプトニコチン酸(Fig. 1(a))を主骨格とし、カルボキシ基を介してアクリロイル基を導入した。塩化チオニルによる酸クロリド化を経て、ジアクリロイルモノマー1(Fig. 1(b))を合成した。次に、Schotten-Baumann 反応により窒素原子上に保護基を導入したモノマー2(Fig. 1(c))の合成を試みた。さらに、2-メルカプトニコチン酸を活性エステルにした後、4-ビニルベンジルアミンと反応させることで、ビニルモノマー3(Fig. 1(d))を



Scheme 1 2-メルカプトピリジンがとり得る化学構造、および相互変換のための化学反応。

合成した。

② ポリマー、ポリマーネットワークの合成 各モノマーと、単官能親水性（または疎水性）アクリルモノマーのランダム共重合（または、単独重合）により、2-メルカプトピリジル基をポリマー側鎖に持つポリマー（または、ポリマーネットワーク）を合成した。合成はモノマーを光ラジカル開始剤とともに製膜した状態で行なった。重合性官能基の消費の確認は、FT-IR スペクトル測定により行なった。

③ 分子構造の調査 ポリマー（または、ポリマーネットワーク）中における2-メルカプトピリジル基の分子構造について、FT-IR, UV-Vis, ラマン分光等の各種スペクトル測定および XPS 測定により

調査した。FT-IR および UV-Vis スペクトル測定は、光接着前後の2-メルカプトピリジル基の分子状態を調べるために行なった。一方、ラマン分光および XPS 測定は、光接着後の分子状態の調査にのみ用いた。また、2-メルカプトピリジル基の酸化状態（ジスルフィド結合形成時）における XPS スペクトルを得るため、モデル化合物 4 (Fig. 1(e)) を白色固体として別途合成し、インジウム箔上に固定した状態で XPS 測定を行なった。

(2) 接着界面における2-メルカプトピリジル基の分子構造の調査

各モノマーを各種基板に挟み込み光接着させた後、それら接着試料について引張試験を行なった。各破断面について XPS 測定を行なうことで接着界面における2-メルカプトピリジル基の分子構造を調査した。実際の調査は(1)③の実験と同時に行なった。

(3) 合成ポリマーを用いた同（異）種基板接着

基板（被着体）としてガラス、銅、アルミニウムおよびポリ塩化ビニルを用意した。銅については、濃硝酸を用いて最表面の酸化被膜を除いたものについても用意した。光ラジカル開始剤、モノマーおよび溶媒（必要最少量）からなる接着材料を調製し、各基板上に塗布した。その上に接着面積が 30 mm<sup>2</sup>（実験によっては 15 mm<sup>2</sup>）になるようもう 1 枚のガラス基板を重ね合せ密着させた。365 nm 単色光の LED ランプを用いて、照度 50 mW/cm<sup>2</sup> として 0~6 J/cm<sup>2</sup> だけ UV 照射することで光接着試料を作製した。引張強度試験機を用いて各接着試料の接着強度（せん断応力）を測定した。測定は室温下、大気中で可能な限り複数回行なった。破断後の各接着試料について、破断形態を目視観察した。

接着強度に与える影響を調べるために、基板の種類のほか2-メルカプトピリジル基を有するモノマーの単官能モノマーに対する添加量を変えて接着強度測定を行なった。また、2-メルカプトピリジル基を含まない対照モノマー5 および 6 (Fig. 2) を合成し、コントロール測定に用いて結果を比較した。さらに、接着層中における2-メルカプトピリジル基の酸化を確認するために、光接着後 0~4 週間経過後の接着試料について接着強度測定を行なった。

#### 4. 研究成果

(1) ポリマー中における2-メルカプトピリジル基の分子構造の調査

① モノマーの合成 ジアクリロイルモノマー1 (白色固体) を収率 10% で合成した。<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR および ESI-MS により帰属を行なった。また、ビニルモノマー3 (黄色固体) を収率 15% で合成した。<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, ATR-IR および ESI-MS により帰属を行なった。

② ポリマー、ポリマーネットワークの合成 ジアクリロイルモノマー1 については、2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) に対し 5 mol% の 1 と 20 wt% の光ラジカル開始剤 (Irgacure819) を添加し、最少量の THF (または、クロロホルム) で溶解した。この溶液をガラス基板ともう 1 枚の基板に挟み込み、365 nm 光を 4 J/cm<sup>2</sup> だけ照射することで硬化させた。FT-IR で反応追跡したところ、アクリロイル基の定量的な消費が確認されたことから (1637 cm<sup>-1</sup>), 1 に含まれるジスルフィド結合を架橋点とするポリマーネットワークの形成が示唆された。一方、ビニルモノマー3 については、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) に対し 1.3 mol% の 3 と 10 wt% の光ラジカル開始剤 (Irgacure651) を添加し溶解させた。この溶液をガラス基板ともう 1 枚の基板に挟み込み、365 nm 光を 6 J/cm<sup>2</sup> だけ照射することで硬化

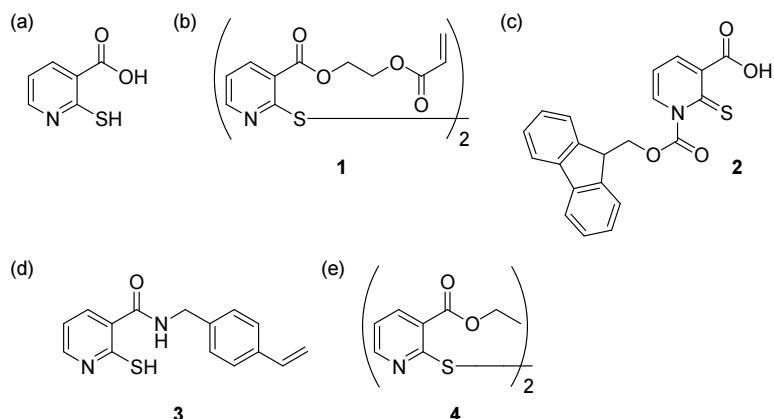


Fig. 1 (a) 本研究課題において主原料となった 2-メルカプトニコチン酸, (b)-(d) 2-メルカプトニコチン酸から誘導した光接着材料用モノマー, (e) 2-メルカプトピリジル基によるジスルフィド結合を有するモデル化合物。

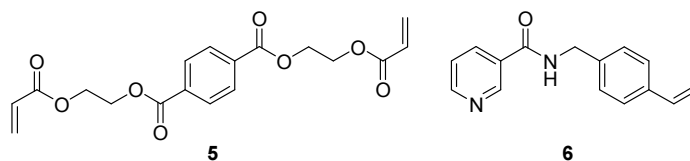


Fig. 2 2-メルカプトピリジル基を含まない対照モノマー。

させた。FT-IR で反応追跡したところ、メタクリロイル基の消費に伴うビニル基の消費が確認されたことから (1640-1650  $\text{cm}^{-1}$ )、HEMA と **3** による共重合が示唆された。なお、ビニルモノマー**3** は、単官能疎水性アクリルモノマーであるエチルアクリラートに対して溶解性を示さなかった。

③ 分子構造の調査 ジアクリロイルモノマー**1** を用いて得られたポリマーネットワークに関して、光接着後の接着層破断面の XPS 測定を行なったところ、2-メルカプトピリジル基によるジスルフィド (SS) 結合中のピリジン環 (399 eV) および SS 結合 (163-164 eV) に由来すると考えられるピークを検出した。このピーク帰属に際しては、モデル化合物**4**のピリジン環 (399 eV) および SS 結合 (163 eV) に由来するピークを参照した。また、同一試料のラマン分光測定では、SS 結合の存在を支持する結果を得た (520-543  $\text{cm}^{-1}$ )。これらの実験結果より、**1** を用いて作製した UV 硬化物 (接着層) 中において、2-メルカプトピリジル基は SS 結合を形成して存在していることが強く示唆された。一方、ビニルモノマー**3** を用いて得られたポリマー膜に関して、光接着後の膜の UV-Vis スペクトル測定を行なったところ、2-メルカプトピリジル基のチオン型に特有のピークを確認した (387 nm)。また、同様に作製した膜の FT-IR スペクトルもチオン型の存在を示唆した。さらに、光接着後の接着層破断面の XPS 測定を行なったところ、ピリジン環および SS 結合由来のピークとともに、チオン型構造中の窒素原子 (400 eV) および硫黄原子 (162 eV) に由来するピークも検出された。これらの実験結果より、**3** を用いて作製した UV 硬化物 (接着層) 中において、2-メルカプトピリジル基は主にチオン型として存在し、一部が酸化して SS 結合となっていることが明らかとなった。以上より、ジアクリロイルモノマー**1** やビニルモノマー**3** を用いて作製した接着層内部の 2-メルカプトピリジル基の分子状態が明らかとなった。

## (2) 接着界面における 2-メルカプトピリジル基の分子構造の調査

(1)③の XPS 測定において、メインピークとして検出されなかったピークについて、考察した。ジアクリロイルモノマー**1** を用いて作製し、ガラスおよび銅基板に残存した接着層について、新たな窒素原子 (400 および 403 eV) および硫黄原子 (162 eV) 由来ピークがそれぞれ検出された。窒素原子由来のピークについて、基板の種類により検出結果が異なっていたことから、接着層中のみならず接着界面の情報を含んでいると考えられた。モノマー**1** は分子内に SS 結合を有しており、接着層中ではこの分子状態を維持しているが、基板との界面では結合中の窒素原子はより電子不足な状態に、硫黄原子はより電子豊富な状態になっていることが考えられた。すなわち、SS 結合の基板界面との弱い相互作用を示唆する結果を得た。一方、ビニルモノマー**3** を用いて作製し、ガラスおよび銅基板に残存した接着層についても、同様に基板の種類に特有の検出結果となった。銅基板上の接着層については、新たな窒素原子 (402 eV) および硫黄原子 (157 eV) 由来ピークがそれぞれ検出された。これらの結果は、接着界面の 2-メルカプトピリジル基が銅基板表面と金属-チオラート相互作用をする過程において、「その場で」チオン型からチオール型へ互変異性化反応していることを示唆する。以上より、ジアクリロイルモノマー**1** やビニルモノマー**3** を用いて作製した接着層界面での 2-メルカプトピリジル基の分子状態が、特定の被着体について明らかとなった。

## (3) 合成ポリマーを用いた同 (異) 種基板接着

ジアクリロイルモノマー**1** を含む光接着材料の試験結果を Fig. 3 に示す。計 4 種類の基板 (被着体) について、ガラス基板と光接着させたときのせん断応力を測定したところ、0.27~1.2 MPa の接着強度を得た。アルミニウム (Al) 基板のときよりも銅 (Cu) 基板のときの方が大きな接着強度を示したのは、**1** の分子構造に含まれる窒素原子や硫黄原子

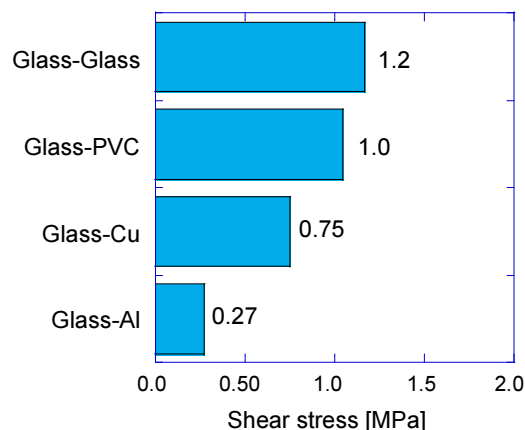


Fig. 3 HEA に対し **1** (5 mol%) および Irgacure819 (20 wt%) を含む光接着材料を用いた各種基板の接着試験結果。

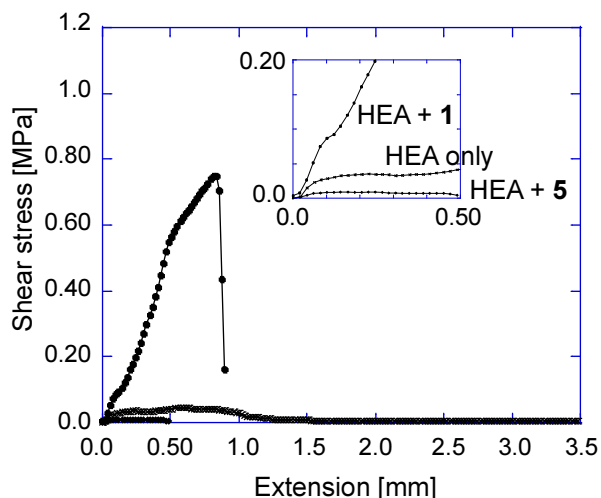


Fig. 4 HEA に対し **1** (または **5**, 0.5 mol%) および Irgacure819 (20 wt%) を含む光接着材料を用いたガラス-銅接着試料の引張り距離に対するせん断応力の変化。

が銅に対してより強く相互作用したためであると考えられる。モノマー**1**の代わりに同モル量の**5**を用いて対照実験を行なったところ、同等の接着強度は得られなかった。ガラス-銅の接着試料の場合にその差が顕著であることがわかった (Fig. 4)。これは、**1**中に含まれるSS結合が接着層中では架橋として機能し、銅基板との界面で相互作用することにより接着強度を向上させていると考えられる。次に、ビニルモノマー**3**を含む光接着材料の試験結果を Fig. 5 に示す。計4種類の基板(被着体)について、ガラス基板と光接着させたときのせん断応力を測定したところ、1~6 MPaの接着強度を得た。基板の種類が接着強度に与える影響について、**1**を含む光接着材料の場合と同様の傾向となった。ガラス-銅接着試料において、破断形態は接着層-銅界面での界面破壊であった。また、モノマー**3**の代わりに同モル量の**6**を用いて対照実験を行なったところ、特にガラス-金属接着試料において同等の接着強度は得られなかった。濃硝酸を用いて銅基板最表面の酸化被膜を除いて接着試験を行なったところ、対照実験との差がより大きくなることがわかった。さらに、ガラス-ガラス接着試料について、接着強度の経時変化を測定したところ、接着強度の増大傾向が見られた (Fig. 6)。これは、接着層中に取り込まれた給気中酸素により2-メルカプトピリジル基の酸化が進行し、架橋形成が起こったためであると考えられる。本実験において、3週間後の測定で8.80 MPaの高い接着強度を得ることに成功した。また、**3**の添加量について検討したところ最適値の存在が示唆され、1~2 mol%が適当であることがわかった。以上より、本研究で設計・合成したモノマー**1**や**3**を用いることにより、

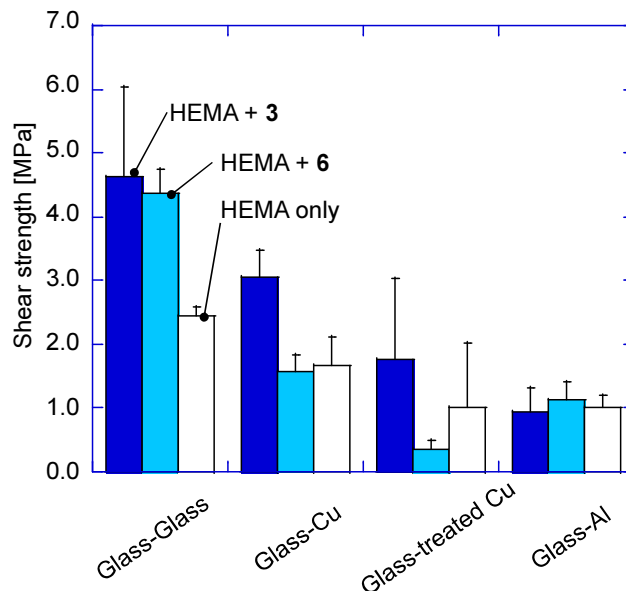


Fig. 5 HEMA に対し **3** (または **6**, 0, 1.3 mol%) および Irgacure651 (10 wt%) を含む光接着材料を用いた各種基板の接着試験結果。

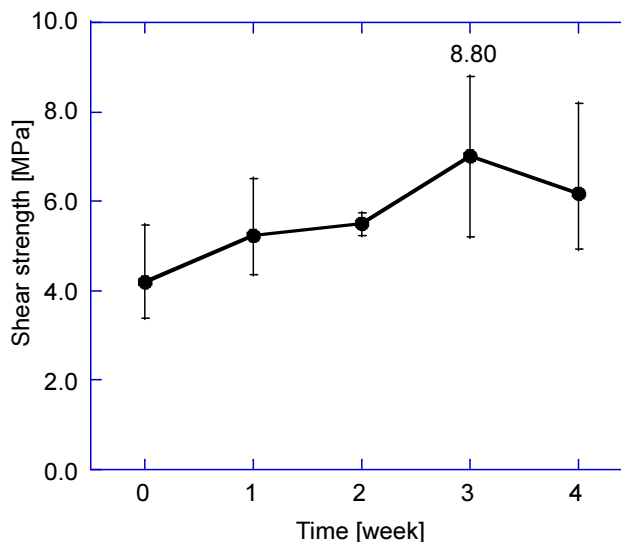


Fig. 6 HEMA に対し **3** (1.3 mol%) および Irgacure651 (10 wt%) を含む光接着材料を用いたガラス-ガラス接着試料のせん断応力の経時変化。

ガラスや銅に対して特に大きな接着強度を示す光接着材

料の作製に成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Masahiro Furutani, Kentaro Nakayama, Kazuki Okuma, Koji Arimitsu	4. 巻 32
2. 論文標題 Photoadhesive of Acrylates Containing Cross-links of Dipyritydyl Disulfide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 619-622
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 Masahiro Furutani, Daiki Fujihira, Koji Arimitsu	4. 巻 -
2. 論文標題 Photoadhesive Materials Containing 2-Mercaptopyridyl Moieties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 -
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8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中山健太郎、古谷昌大、有光晃二
2. 発表標題 2-メルカプトピリジル基の性質を利用した新規光接着剤の性質
3. 学会等名 第36回 高分子学会千葉地域活動若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古谷昌大、中山健太郎、遠藤馨、有光晃二
2. 発表標題 2-メルカプトニコチン酸から誘導される架橋剤を用いた光接着剤の開発
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 古谷昌大、中山健太郎、有光晃二
2. 発表標題 ジピリジルジスルフィド架橋構造を有する光接着剤の接着特性
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 古谷昌大、中山健太郎、有光晃二
2. 発表標題 光接着材料中におけるジピリジルジスルフィド架橋構造の化学状態
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 Masahiro Furutani, Kentaro Nakayama, Koji Arimitsu
2. 発表標題 A Cross-linking Reagent Derived from 2-Mercaptosuccinic Acid and Its Application to Photoadhesive Materials
3. 学会等名 2019MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古谷昌大
2. 発表標題 SS結合を含むネットワークポリマーのUV接着材料への応用
3. 学会等名 精密ネットワークポリマー研究会 第13回 若手シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古谷昌大、藤平大輝、有光晃二
2. 発表標題 2-メルカプトピリジル基をもつモノマーの合成と光接着材料への応用
3. 学会等名 第100回 日本化学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古谷昌大、藤平大輝、有光晃二
2. 発表標題 2-メルカプトピリジル基をもつモノマーを用いた光接着
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----