

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02445

研究課題名(和文) ファンデルワールス強接着のためのポリマー構造の最適化

研究課題名(英文) Optimization of polymer structure for strong van der Waals force adhesion

研究代表者

國武 雅司 (Kunitake, Masashi)

熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・教授

研究者番号：40205109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：かご型シルセスキオキサンとシロキサン鎖からなる分子ネックレスポリマーを用いたホットメルト接着挙動の解明を目指した研究を行った。無溶媒で利用可能な可逆ホットメルト接着や、反応性ホットメルト接着のための透明ポリマー構造の最適化を検討した。かご型シルセスキオキサンの放射状に伸びたフェニル基がアンカーのように表面のサブナノスケールの凹凸に追随することと、高いかごユニット間をつないでいる柔らかいシロキサン鎖による分子ネックレス構造が良好な濡れ特性につながっていることが良好な接着特性につながってい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

親水基板にも疎水基板にも、化学反応無しで強い接着力を発揮するホットメルト接着剤のためのポリマーのデザインを明らかにした。かご型シルセスキオキサンから放射状に突出したフェニル基が表面の凹凸に入り込むことと、かご型シルセスキオキサンをつなぐソフトなジメチルシロキサン鎖が交互に繋がれたネックレス構造のデザインの優位性が明らかになった。自動車からスマホまで、あらゆるところで可逆で強靱な接着は、ますます複雑化・多機能化する各種デバイス製造のキーとなる技術であり、今回の研究成果は、高機能接着剤開発への指針となったと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We elucidated the hot-melt adhesion behavior using necklace-type siloxane polymers consisting of silsesquioxane cage units and dimethylsiloxane chains. We investigated the optimization of transparent polymer structures for solvent-free reversible hot-melt adhesions and reactive hot-melt adhesions. The radially extending phenyl groups of the cage-type silsesquioxane follow the sub-nanoscale surface morphologies on the surface like anchors, and good contact (wettability) is achieved by soft siloxane chains connecting the bulky cage units.

研究分野：高分子材料

キーワード：無機高分子 接着 van der Waals力 ネックレスポリマー かご型シルセスキオキサン

1. 研究開始当初の背景

(1) 分子ネックレス型 POSS-DMS 交互型全シロキサンポリマー

我々は、有機ケイ素化合物の中でも剛直なかご型シルセスキオキサン(POSS)を有するポリマーに注目し、2官能性 POSS を柔軟なジメチルシロキサン鎖(DMS)で交互につないだネックレス型 POSS-DMS ポリマーを開発してきた。両末端を封止して対称性の良い位置に末端基を有する二官能性のかご型シルセスキオキサンを用いることで、ポリマーの主鎖に POSS を導入することが可能となった。

POSS かご間の DMS 鎖の長さを系統的に制御し、 T_g を自由に調整する合成法の確立に成功している。ユニークなネックレス構造に由来する特性の一つとして、熱可塑性 POSS-DMS 交互型ポリマーはファンデルワールス力に基づく強靱なホットメルト接着性を示すことが見出されている。本研究では、このファンデルワールス接着特性を解明する目的で温度-時間に対する接着剤の濡れ広がり方や、ネットワーク架橋構造を有する熱硬化ポリマーとしての POSS-DMS 交互ポリマー接着特性の評価を行った。

(2) 分子ネックレスシロキサンポリマーにおける精密構造制御と構造機能相関

二官能性 POSS と様々な長さのジクロロオリゴジメチルシロキサンを重縮合することにより POSS 間シロキサン鎖を精密に制御した POSS-DMS 交互型全シロキサンポリマー(鎖長固定型)だけでなく、重縮合反応を二段階行うことで POSS 間シロキサン鎖長が交互に変わる鎖長変調型ポリマーの合成にも成功した。また環状シロキサンをモノマーとして二官能性 POSS と開環平衡重合することで、かご間鎖長がランダムな POSS-DMS ポリマーの合成にも成功している。平衡重合においても、POSS と環状シロキサンの仕込み比を変えることでかご間平均鎖長を自由に制御できることを見出した。これらのネックレスポリマーは、

透明なアモルファス熱可塑性樹脂であり、極めて高い耐熱性 ($T_g > 450-480^\circ\text{C}$) を有することを明らかにしていた。さらに、ポリマー末端を架橋して、熱硬化型プラスチックやエラストマーとすることにも部分的に成功していた。このように POSS-DMS ネックレス型リニアポリマーにおいて、かご間平均鎖長、ポリマー分子量(重合度)、かご間鎖長アレンジメント、架橋構造など、化学構造を系統的に作り分ける技術を開発していた。これにより系統的に化学構造が異なるポリマー群(ライブラリー)と各種物性の相関性を明らかにすることが可能となった。

2. 研究の目的

(1) ホットメルト接着

本研究では、かご型シルセスキオキサンとシロキサン鎖からなる分子ネックレスポリマーを用いたホットメルト接着挙動の解明とポリマー構造の最適化を目指した研究を行った。無溶媒で利用可能なホットメルト接着は、環境に優しくリサイクル性も高いことから、社会的に注目されている。分子ネックレスシロキサンポリマーが、その透明性と耐熱性を生かしたホットメルト接着剤として働くことを見出し、このメカニズムや構造特性相関を明らかにすることで、ポリマー構造の最適化をはかることを目的とした。

(2) 熱可塑性から熱硬化性へ、架橋構造を有する分子ネックレスシロキサンネットワークポリマーの構築とホットメルト接着剤への応用

末端架橋に限らず、ポリマー主鎖にヒドロシル基やアシル基を導入する技術(図1)を開発することで、熱可塑性ホットメルト接着剤から、熱硬化性ホットメルト接着剤を新たに開発する

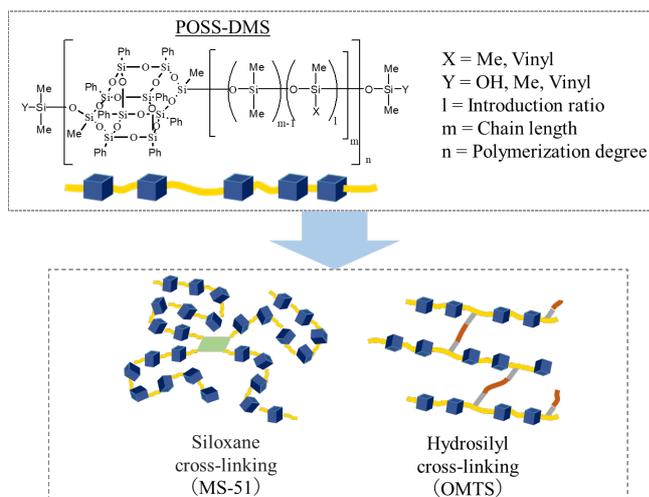


Figure 1. POSS-DMS ポリマーにおける架橋構造

ことを目的とした。熱可塑性ホットメルト接着剤 (図2) は、 T_g 以上では接着力がタック性程度まで下がる。ソフトな脱着ができるというメリットでもあるが、接着の耐熱性がないということでもある。このため、ホットメルト接着後、架橋することで、 T_g 以上でもある程度の接着力をキープする熱硬化系の検討を行った。

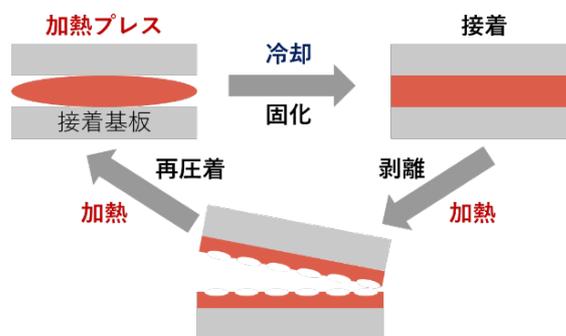


Figure 2. POSS-DMS ポリマーを用いたホットメルト接着剤のイメージ

3. 研究の方法

接着剤として用いる POSS-DMS 交互型ポリマーは開環平衡重合法によって合成した。また、これらのポリマーを硬化剤(架橋剤)と反応させることで架橋構造を持つネットワークポリマーを合成した。複数のメトキシシラン基を有する架橋剤とポリマー末端のシラノール基を反応させたシロキサン架橋、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMTS)とポリマーのビニル基の反応を用いたヒドロシリル架橋2種類を検討した。

接着基板として、親水化処理、疎水化処理を施したガラス及びステンレス基板などを用意した。基板間にポリマー溶液またはポリマーフィルムを塗布し、クリップで留めて圧縮した状態で、サンプルを電気炉で T_g 以上に所定時間加熱し、 T_g 以下に冷却することで接着させた。熱可塑性ポリマー溶液をステンレス基板に塗布後加熱し、十分に溶媒を除去した。基板を重ね合わせクリップで留めてから電気炉で加熱処理(ホットメルト)という溶媒塗布を利用したホットメルトも検討した。ステンレス間の接着に関しては、オートグラフ(引張試験機)を用いて剥離応力を測定した。引張試験に掛けられない基板系に関しては、手で引っ張ることで、大まかな接着性を評価した。



Figure 3. 基板凹凸へのポリマー溶液の染み込み (左) とポリマー間の熔融 (右) のイメージ図

4. 研究成果

(1) Van der Waals ホットメルト接着のメカニズム

POSS-DMS ポリマーと基板の間には、化学的な結合は全く無いため、接着の駆動力は Van der Waals 力であると考えられる。かご型シルセスキオキサンの放射状に伸びたフェニル基がアンカーのように表面のサブナノスケールの凹凸に追従することと、高高いかごユニット間をつないでいる柔らかいシロキサン鎖による分子ネックレス構造が良好な濡れ特性につながっていることが良好な接着特性につながっていることを明らかにした。これらの結果により、ネックレス型というハードセグメントとソフトセグメントが交互に繋がれた分子設計の優位性が明らかになった。また、親水基板にも疎水基板にも接着するというユニークな特性はフェニル基の比較的高親媒的な性質が寄与していると考えられる。

(2) ポリマー構造と接着条件の最適化

強い接着強度を得るためには、融解したポリマーが濡れ広がることが重要であり、接着時の温度と時間が重要なパラメータであることが明らかになった。 T_g 以上であっても、比較的低い温度では濡れ広がらせるために長い時間が必要であった。マクロ的な濡れ広がりとはミクロ的な凹凸への濡れ広がりとは必ずしも一致しないことも明らかになった。

そこで、熱可塑性ポリマー溶液を基板に塗布後加熱し、十分に溶媒を除去した試料同士を張り合わせると、70°C 10分間という低温短時間で接着力を発揮することができた(図3)。ポリマーフィルムを挟み込んだ接着では、このような低温・短い時間での強力な接着は不可能であった。

(3) 熱硬化ネックレスポリマーでの接着

開環平衡重合において、反応性末端剤や反応性モノマーを共存させることで、DMS 主鎖へのペンダント位置やポリマー鎖末端に反応基を自由に導入する合成技術を確立した。これにより、さらにネックレスポリマーの化学構造及び架橋構造を階層的に制御できるようになった。

これらの反応性ネックレスポリマーを用いて、熱硬化性ホットメルト接着を検討した。シロキサン架橋を利用したポリマー系では、どの基板に対しても弱い接着しか示さず、基板にフィルム

が残る界面破壊が観察された。これは架橋反応の副生成物であるアルコールの揮発により空隙が生じることが原因と考えられる。一方、ヒドロシリル架橋に基づくポリマー系では、強い接着を示し、剥離基板断面は凝集破壊を示していた。ステンレス基板に対する極限引張強度は非架橋の POSS-DMS 交互型ポリマーおよび POSS かご間にビニル基を有するポリマーと同程度の強度を示した (3.0~7.0MPa)。これらの接着サンプルを Tg 以上である 50℃の水浴中で剥離させようとすると、熱可塑性ポリマーは力を加えるとすぐに剥離したが、熱硬化性ポリマーは剥離せずに強い接着強度を維持した。熱硬化ポリマーを用いた接着では、熱を加えて接着剤を濡れ広がらせた後に、架橋反応を起こすことで接着力を発揮するようになることを明らかにした。

以上のように、親水基板にも疎水基板にも、化学反応無しで強い接着力を発揮するホットメルト接着剤のためのポリマーのデザインを明らかにした。自動車からスマホまで、あらゆるところで可逆で強靱な接着は、ますます複雑化・多機能化する各種デバイス製造のキーとなる技術であり、今回の研究の成果は、高機能接着剤開発への指針につながったと考えられる。

<引用文献>

- 1) Study of Gases Permeation in Necklace-Shaped Dimethylsiloxane Polymers Bearing POSS Cages
Roman Selyanchyn, Shigenori Fujikawa, Naohiro Katsuta, Kazuya Suwa, Masashi Kunitake, **Membranes**, 9(4), 54-67 (2019). DOI: 10.3390/membranes9040054
- 2) Necklace-Shaped Dimethylsiloxane Polymers Bearing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Cages as a New Type of Organic-Inorganic Hybrid
M. Kunitake, **New Polymeric Materials Based on Element-Blocks**, Chapter 8, Springer Nature, (2018). DOI: 10.1007/978-981-13-2889-3_8
- 3) ホットメルト型ポリシロキサン接着材 特許 第 6967185 号
出願人：国立大学法人 熊本大学 JNC株式会社
発明者：國武雅司 勝田真弘 夏秋 翼 諏訪和也 大場智之

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Roman Selyanchyn, Shigenori Fujikawa, Naohiro Katsuta, Kazuya Suwa, Masashi Kunitake	4. 巻 9
2. 論文標題 Study of Gases Permeation in Necklace-Shaped Dimethylsiloxane Polymers Bearing POSS Cages	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 54-67
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/membranes9040054	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 該当する

1. 著者名 Watanabe Satoshi, Arikawa Kazuki, Uda Makoto, Fujii Syuji, Kunitake Masashi	4. 巻 37
2. 論文標題 Multimotion of Marangoni Propulsion Ships Controlled by Two-Wavelength Near-Infrared Light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 14597 ~ 14604
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c02222	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 Hashimoto Hinako, Goto Kyosei, Sakata Kouhei, Watanabe Satoshi, Kamata Tomoyuki, Kato Dai, Niwa Osamu, Kuraya Eisuke, Nishimi Taisei, Takemoto Mitsunobu, Kunitake Masashi	4. 巻 92
2. 論文標題 Stand-Alone Semi-Solid-State Electrochemical Systems Based on Bicontinuous Microemulsion Gel Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 14031 ~ 14037
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.analchem.0c02948	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2件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 國武 雅司
2. 発表標題 分子の気持ちで考える自己組織化 高分子ナノ材料における高次構造と特性相関
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 國武 雅司
2. 発表標題 ネックレス型無機ポリマーの階層的高次構造制御
3. 学会等名 第20回中国四国地区高分子材料研究会（招待講演）
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

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			
米国	ミシガン大学			
米国	ミシガン大学			