

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15360

研究課題名(和文) 結合開裂反応を利用した刺激応答性易剥離分子層の開発

研究課題名(英文) Fabrication of stimulus-responsive molecular layer using bond cleavage reactions for dismantlable adhesion interface

研究代表者

相沢 美帆 (Aizawa, Miho)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：30849948

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)：本研究では、界面に着目した易剥離機能の付与を見据えて、刺激応答性の化学結合変化を示す化合物からなる開裂分子層の創製に取り組んだ。光や熱の刺激により光二量化/光・熱開裂反応を示すアントラセン誘導体を含む分子を分子層として基板上に形成し、刺激に応じて分子層の状態が結合生成と解離が変化することを見出した。この開裂分子層を接着界面に配置し、結合形成状態および結合開裂状態とで剥離強度を比較したところ、有意な差があることを確認した。この成果は、刺激に応じた易剥離機能を示す開裂分子層の創製に成功したことを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面における接着原理については、接着剤と基材との物理的な絡まり合いや、共有結合や水素結合などの化学的な結合エネルギーの作用などが提唱されている。しかしながら、接着に与える影響を結合様式ごとに区別して判断することは困難である。本研究では、結合の生成と解離を光や熱により直接的に制御可能な官能基を組み込んだ開裂分子層を接着界面に形成し、界面の化学結合が接着に及ぼす影響について知見を得ることに成功した。さらに、効率的な刺激応答性易剥離技術としての応用可能性を見出した本研究は、近年のものづくりにおいて需要が高まっている易剥離技術の新たな方法として提案できる。

研究成果の概要(英文)：Dismantlable adhesion technology, which allows switching between bonding and debonding states using external stimuli, has received attention due to the demand for recycling of multi-component products and simplifying the repairing process. In this study, we fabricated a thermo- and photocleavable molecular layer consisted with anthracene moieties and investigated the effect of covalent bonds at the adhesion interface on the adhesion strength. We prepared a molecular layer using synthesized anthracene dimers, and detected the chemical bond cleavages in the molecular layer induced through heating or light irradiation. We successfully observed the reduction of the peel strength by the stimulation, which implies the research concept of the cleavable molecular layer has a potential to further understanding of adhesion mechanisms and can contribute to the development of dismantling adhesion technologies.

研究分野：機能材料化学

キーワード：光応答性分子 分子層 開裂反応 易剥離 刺激応答

## 1. 研究開始当初の背景

素材同士を貼り合わせて一体化された材料とする接合技術は、古くからわれわれの生活に密接に関わっており、様々な接合方法が開発されてきた。中でも接着剤を用いた接合方法は、穴あけ加工が不要であるといった意匠性の高さに加えて、異種材料接着が可能な点に大きな特徴をもつ。近年では、軽量化や高機能化を目的として炭素繊維強化プラスチックを用いるマルチマテリアルの導入が航空産業や自動車産業において活発に進められており、「異種材料接着が可能な接合技術」として接着剤が注目されている。さらにこのようなマルチマテリアルの作製においては、素材同士の強固な接着に加えて、リサイクル性の向上や補修の簡便化といった観点から、「任意の刺激で容易に剥離できる」という性質も接着剤に必要な機能として求められている。これまでに開発されている易剥離接着剤の剥離様式については、接着剤全体の相状態を変化させて凝集力の低下や体積収縮を引き起こすプロセスのほか、内部に含有する膨張剤を加熱により発泡させて接着面積を低下させる機構などがあり、いずれもバルクの状態変化を利用している。一方、より位置選択的な接着界面での現象に特化した剥離様式(界面剥離)を利用した易剥離は実現されていない。その背景として、素材同士が接触する界面での接着メカニズムが明らかとなっていない点がある。界面における接着原理については、接着剤と基材との物理的な絡まり合いや、共有結合や水素結合などの化学的な結合エネルギーの作用などが提唱されているものの、いずれも詳しい解析には至っていない。そこで、「接着界面においてどのような力で素材同士が接着しているのか」という学術的な問いを追求することができれば、接着界面での効率的な接着-剥離様式の開発に繋がると期待できる。

## 2. 研究の目的

接着メカニズムとして、物理的もしくは化学的な結合様式が考察されているものの、接着に与える影響を結合様式ごとに区別して判断することは困難である。そのため現時点では、どの結合様式が接着強さにおいて支配的に関与しているか明らかにされていない。一方、結合の生成と解離を光や熱により直接的に制御可能な官能基を用いれば、化学結合が接着に及ぼす影響について知見を得ることができるのではないかと考えた。そこで本研究では、化学結合の一種である分子間の共有結合がどの程度接着に寄与しているのか、という観点から接着メカニズムの解析を進めることを目的とした。基材と接着剤の界面に熱や光によって共有結合が変化する刺激応答性分子層を創製することで、「分子層中の共有結合の生成/開裂反応」が接着と剥離に及ぼす影響について評価した(図1)。

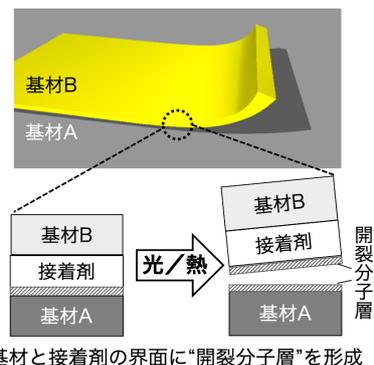


図1. 刺激応答性開裂分子層のコンセプト図。分子層中の共有結合の開裂反応により剥離の制御を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では、界面での接着において分子の共有結合がどの程度寄与しているのかについて調べるために、以下の項目について検討した。

- (1) 分子層を形成する化合物の合成
- (2) 刺激応答性開裂分子層の形成
- (3) 分子層中における二量化/開裂反応の確認
- (4) 刺激応答性開裂分子層の接着性・剥離性評価

## 4. 研究成果

- (1) 分子層を形成する化合物の合成(図2)

基材と接着剤との境界面に分子層を形成するために、基材および接着剤と反応する官能基を組み込んだ化合物の合成から着手した。基材としてガラス基板を利用するために、末端に加水分解性シリル基を有する2種類のアントラセン単量体化合物(9AC-Si amide, 9AC-Si ester)を合成した。また、当初の計画ではアントラセン単量体を2層に積層し、分子層中で光二量化することで

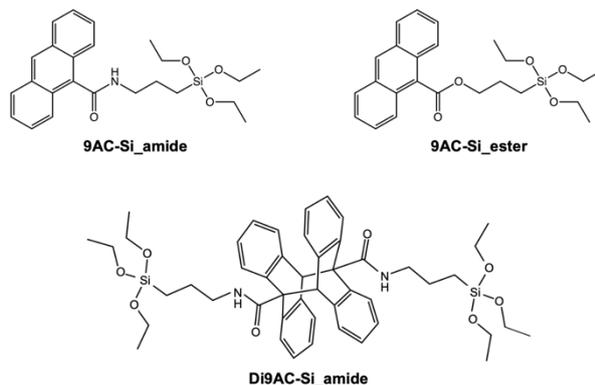


図2. 本研究にて合成した化合物。

分子層を形成する計画としていたものの、あらかじめ二量化した状態で分子層を形成する方法についても検討するため、溶液中での光二量化を行った。9AC-Si<sub>amide</sub>を溶解した THF 溶液に、波長 405 nm の光を照射し光二量化させることで、アントラセン二量体化合物 (Di9AC-Si<sub>amide</sub>) を合成した。

## (2) 刺激応答性開裂分子層の形成

(1) で合成した化合物を用いて、ガラス基板上に分子層を形成した。9AC-Si<sub>amide</sub> を基板上に吸着させる際は、一般的なシランカップリング処理と同様の手順にて行った。9AC-Si<sub>amide</sub> を溶解した溶液に、アルカリ処理により水酸基を表面に露出させたガラス基板を浸漬させた。その後、溶液からガラス基板を取り出し加熱することで、ガラス基板表面に 9AC-Si<sub>amide</sub> からなる分子層を形成した。この分子層上に 9AC-Si<sub>ester</sub> を 2 層目として吸着することで、9AC-Si<sub>amide</sub>/9AC-Si<sub>ester</sub> 層を形成した。あらかじめ二量化させた化合物である Di9AC-Si<sub>amide</sub> からなる分子層についても、同様に一般的なシランカップリング処理の手順に基づき形成した (Di9AC-Si<sub>amide</sub> 層)。

## (3) 分子層中における二量化／開裂反応の確認

得られた分子層中での二量化／開裂反応について、紫外可視吸収スペクトル測定により評価した。その結果、9AC-Si<sub>amide</sub>/9AC-Si<sub>ester</sub> 層に波長 405 nm 光を照射すると、波長 350 nm 付近にみられるアントラセン単量体の特徴的な吸収ピークが徐々に消失したことから、光照射により単量体の状態から変化していることがわかった。その後、160℃で5分間加熱を行うと、消失した吸収ピークが再度復元した。この結果は、波長 405 nm 光照射により光二量化が進行し、160℃での加熱により熱開裂反応が進行したことを示している。また、二量体を形成した基板に対して波長 254 nm の光を照射したところ、1分間の光照射を行った基板において吸収ピークの復元を確認し、光開裂反応も進行することを明らかにした。

さらに、Di9AC-Si<sub>amide</sub> 層を形成した基板に対しても検討した結果、熱開裂・光開裂ともに進行することがわかった。加熱温度と加熱時間との関係について調べたところ、熱開裂は 120℃以上の温度での加熱により進行することがわかり、180℃では1分間の加熱のみで単量体が生成することが明らかとなった。光開裂反応における照射時間依存性についても検討すると、1分以上の光照射で吸収ピークの増加がみられたものの、照射時間が長くなるにつれて吸光度が徐々に減少した。これは、短波長の光照射による副生成物の発生が影響していると考えている。

## (4) 刺激応答性開裂分子層の接着性・剥離性評価

分子層中における開裂反応が剥離性に与える効果を定量的に評価するために、90°剥離試験を行った。二量体としての吸着量が最も大きいと予想される Di9AC-Si<sub>amide</sub> 層を用いて実験を行った。最表面の官能基であるアルコキシシリル基と同様のシリル基を含有する市販の湿気硬化型接着剤を使用し、柔軟なポリエステルフィルムを貼り合わせることで剥離試験片を作製した。この試験片に対して特に加熱や光照射等の刺激を印加しない状態で剥離した結果、分子層を形成していない試験片を剥離した場合に比べて剥離強度が約2倍に向上した。さらに、分子層がない試験片は基板界面から剥離する界面剥離を示した一方、Di9AC-Si<sub>amide</sub> 層を有する試験片は接着剤部分が壊れる凝集剥離となっており、分子層の有無に応じて剥離モードも変化することがわかった。この結果は、分子層の形成により接着剤と基材界面の接着力が向上したことを示している。分子層を有する試験片に対して、180℃で1分間の加熱を行った後に剥離すると、剥離強度は未加熱の状態と比べ60%低下し、剥離モードも界面剥離へと変化することがわかった (図3)。剥離後の基板を紫外可視吸収スペクトル測定により解析すると、アントラセン単量体の特徴的な吸収ピークが確認できたことから、剥離は分子層中のアントラセン分子間で進行したことが示唆された。また、波長 254 nm の光照射による剥離強度への影響も調べたところ、1分間の光照射により界面から剥離が進行するようになり、剥離強度は刺激未印加のものに比べて33%低下した (図3)。これらの結果から、刺激応答性分子層を介して接着することで、わずか1分間の加熱や光照射により接着性を制御できることが明らかとなった。

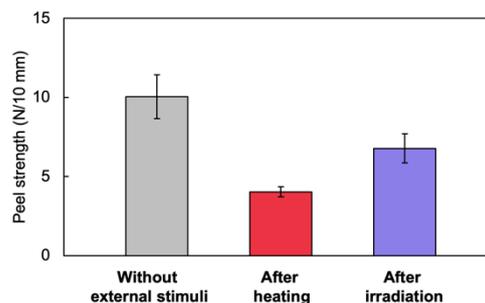


図3. 刺激応答性開裂分子層を有する試験片を用いて行った剥離試験結果。

本研究では、「接着界面においてどのような力で素材同士が接着しているのか」という問いに対して分子の共有結合が与える影響について明らかにすることを目的とし、熱や光に応じて結合状態が変化する刺激応答性分子層を開発し、接着性の制御について検討した。一連の検討を通して、分子層中の共有結合が開裂する刺激の有無に応じて剥離強度・剥離モードが変化することを明らかにし、界面の結合状態に着目した新たな解体性接着技術を提案した。界面の結合状態に着目することで、高効率に解体性を示す技術としての展開が期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Aizawa Miho, Akiyama Haruhisa, Yamamoto Takahiro, Matsuzawa Yoko	4. 巻 39
2. 論文標題 Photo-and Heat-Induced Dismantlable Adhesion Interfaces Prepared by Layer-by-Layer Deposition	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 2771 ~ 2778
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c03233	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 相沢 美帆	4. 巻 27
2. 論文標題 刺激応答性分子層による接着界面からの解体制御	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 液晶	6. 最初と最後の頁 111 ~ 117
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 Aizawa Miho, Akiyama Haruhisa, Matsuzawa Yoko	4. 巻 630
2. 論文標題 Convenient preparation of stimulus-responsive molecular layers containing anthracene molecules to control surface properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 127547 ~ 127547
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2021.127547	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 Aizawa Miho, Akiyama Haruhisa, Matsuzawa Yoko	4. 巻 24
2. 論文標題 Dismantlable Adhesion Interface Featuring a Thermo/Photocleavable Molecular Layer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 2100823 ~ 2100823
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adem.202100823	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 Aizawa Miho, Akiyama Haruhisa, Matsuzawa Yoko	4. 巻 616
2. 論文標題 Fabrication of stimulus-responsive molecular layer comprising anthracene molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 126301 ~ 126301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2021.126301	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11件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 相沢 美帆, 秋山 陽久, 松澤 洋子
2. 発表標題 アントラセンを有する刺激応答性分子層による接着界面からの解体
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Aizawa Miho, Akiyama Haruhisa, Matsuzawa Yoko
2. 発表標題 Effect of Photo/thermal Responsive Molecular Layer Comprising Anthracene Moieties on Surface Properties
3. 学会等名 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2022 (KJF-ICOMEF 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 相沢 美帆
2. 発表標題 接着界面からの解体を容易にするアントラセン含有プライマー
3. 学会等名 22-1 エコマテリアル研究会「ポリマー分解の高度化最前線」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Miho Aizawa, Haruhisa Akiyama, Yoko Matsuzawa
2. 発表標題 Fabrication of Thermo/photocleavable Molecular Layer Comprising Anthracene Dimers
3. 学会等名 4th G'L'owing Polymer Symposium in KANTO (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相沢美帆, 秋山陽久, 松澤洋子
2. 発表標題 接着界面からの解体を容易にする熱 / 光応答性開裂分子層
3. 学会等名 第70回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相沢美帆, 秋山陽久, 松澤洋子
2. 発表標題 アントラセン二量体からなる熱 / 光応答性開裂分子層が与える接着への効果
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Miho Aizawa, Haruhisa Akiyama, Yoko Matsuzawa
2. 発表標題 Fabrication of photo/thermal responsive functional molecular layer consisted with anthracene moieties
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相沢美帆
2. 発表標題 接着界面からの解体を容易にする刺激応答性プライマー
3. 学会等名 接着・接合技術コンソーシアム 第13回企業ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相沢美帆, 秋山陽久, 松澤洋子
2. 発表標題 熱や光により接着界面から解体可能なアントラセン含有開裂プライマー
3. 学会等名 第30回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相沢 美帆, 秋山 陽久, 松澤 洋子
2. 発表標題 アントラセンを有する刺激応答性分子層の表面物性への影響
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相沢 美帆, 秋山 陽久, 松澤 洋子
2. 発表標題 アントラセンを有する光 / 熱応答性分子層による表面物性変化
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 光または熱応答性開裂分子層	発明者 相沢 美帆, 秋山 陽 久, 松澤 洋子	権利者 国立研究開発法 人産業技術総合 研究所
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/033149	出願年 2021年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 光・熱応答性開裂分子層	発明者 相沢 美帆, 秋山 陽 久, 松澤 洋子	権利者 国立研究開発法 人産業技術総合 研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-156466	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------