

# 藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書


(西暦)2021年6月11日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 名古屋工業大学 大学院工学研究科

職 名 助教

氏 名 林 幹大 

## 【提出書類】

(1)研究実施概要報告書(本紙)

(2)収支報告書

添付書類:助成金を充当した経費の領収書

領収書に代える場合:一覧表支払証明

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

結合交換型動的共有結合架橋が拓く“接着剤フリー”での強接着性樹脂の開発

(2)本研究の期間

(西暦) 2020年4月～2021年6月

(3)本研究の目的

材料表面間を強固に固定する「接着技術」は、材料成型のうち最も重要な工程の一つである。溶剤接着剤や高分子ホットメルト接着剤は代表的な接着方法であるが、これら慣例的な接着方法の場合、接着剤の体積変化に伴う成型品のゆがみや接着剤自体の熱安定性、また接着剤に含まれる有害物質の健康への影響が問題とされている。その他、高分子材料に関しては、高分子の熱融着挙動を利用した接着技術（ヒートシール）も汎用的に用いられている。しかしながら、高分子鎖間を架橋させた樹脂材料（例えばゴム）に対しては、架橋により鎖の運動性が制限されているため、熱融着技術は適用できず、接着剤の使用が不可欠となる。高分子架橋樹脂は、非架橋材料と比較し強度や伸縮性に優れている有用材料であるが、その接着技術の革新・さらなる機能性付与を可能とする、新しい材料設計指針が必要とされている。

このような背景から、本研究では、我々が近年取り組んできた「結合交換型動的共有結合架橋」の概念を巧みに利用し、「接着剤フリー」で接着可能な新規・高分子架橋樹脂の開発に挑戦した。また、架橋結合点や架橋高分子網目のダイナミクスを詳細に調査し、これらのダイナミクスと接着特性との相関も明らかにしようと試みた。

本研究での材料設計や知見は、従来の接着技術の革新を導くと期待でき、社会的意義や波及効果が高い。申請者が近年開発した「側鎖多点官能性ポリエステル」の合成法を基盤として、架橋密度や触媒含有量などのパラメータを調節することで、結合交換ダイナミクス（結合交換の時間スケール）の異なる試料を調製した。結合交換ダイナミクスと接着特性の相関を系統的に追究していくことで、学術的な意義を見出すことができると考えた。

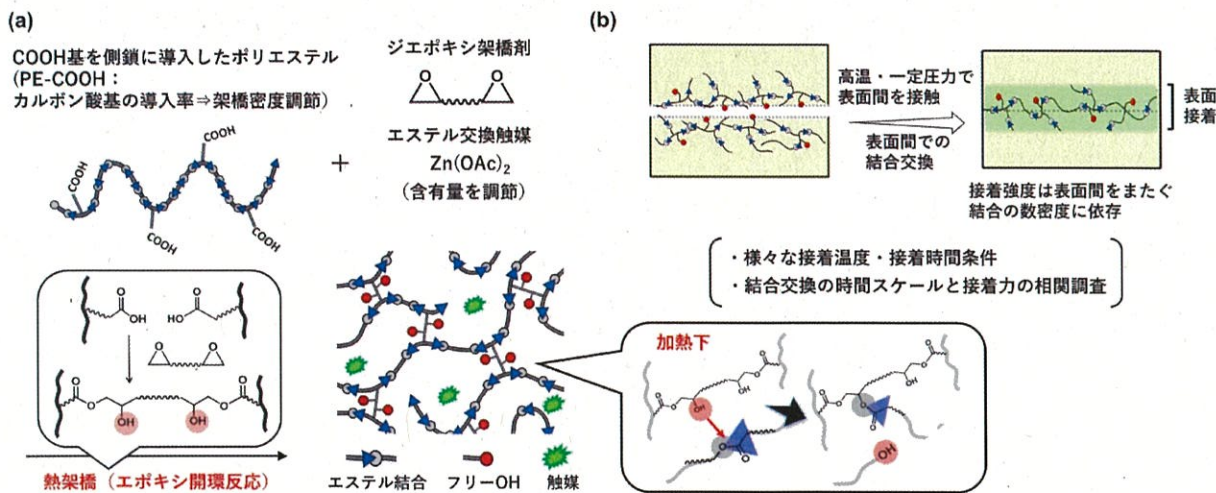


図 1. (a)本研究の分子設計と結合交換機構。(b)本設計における接着機構の概念図。



#### (4) 本研究の概要

##### <分子設計>

モデルポリマーとして、申請者オリジナルの合成法により高収率で合成可能な「カルボン酸基を多点で導入したポリエステル (PE-COOH) を用いた (図 1a)。PE-COOH と、ジエポキシ架橋剤 (1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル)、エステル交換触媒 (酢酸亜鉛) を混合し、熱架橋を施した。本架橋反応では、カルボン酸-エポキシの開環反応により架橋が生成し、その開環反応に伴い網目中に水酸基が生成する (図 1a)。エステル交換触媒を内包しているため、加熱によりエステル結合と水酸基間のエステル交換反応を介して結合交換が進行する。

##### <架橋試料調製>

合成にはまず 1,5-ペンタンジオール (PD) とアジピン酸 (ADA)、チオリンゴ酸 (TMA) を用いた熔融重縮合によりチオール基を側鎖に含む直鎖状ポリエステル (PE-SH) を得た (図 2a)。その後、アクリル酸と上記ポリエステル側鎖のチオール基との間でマイケル付加反応を施すことで、カルボン酸基側鎖含有ポリエステル (PE-COOH) を得た。カルボン酸含有率の異なる二種類を合成した。一つは、分子量 25000 g/mol で、カルボン酸基を一分子当たり 31 点含む (カルボン酸基当量 ( $M_{COOH}$ ) = 分子量/カルボン酸基数 = 790g/mol)。もう一つは、分子量 27000 g/mol で、カルボン酸基を一分子当たり 72 点含む (カルボン酸基当量 = 380g/mol)。

次に、ジエポキシ架橋剤 (1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル) を PE-COOH と混合し、鎖間を熱架橋した。その際、エステル交換触媒 (酢酸亜鉛) も添加しておく。エステル交換触媒は、カルボン酸基に対して 10mol% および 3mol% とした。以下では、架橋後の試料を、CL-PE-X-Y とし、X は構成 PE-COOH の  $M_{COOH}$  (単位は g/mol)、Y はカルボン酸基に対するエステル交換触媒含有比 (単位は mol%) を表す。このようにコードすると、調製した 3 種類の試料は、CL-790-3、CL-790-10、CL-380-10 となる。

##### <物性評価・接着性評価>

引っ張り試験 (島津製作所・AGS-500NX) を用いた架橋密度の同定、応力緩和試験 (Anton paar・MCR302) を用いたエステル結合交換反応の時間スケールなどをまず評価した。接着試験は、二枚のフィルム状試料を 100g の重りを乗せて一定時間一定温度で押圧接着させることで行った。押圧接着後、表面間の解離にかかる力を測定することで評価した (図 2b)。本分子設計での接着性発現機構では、表面間をまたぐ結合の数密度は、温度や接着時間などの接着条件因子によって変化すると考えられる。そのため、様々な温度・接着時間で得られる接着強度と、エステル結合交換の時間スケールの情報を相関させて解析することは重要である。

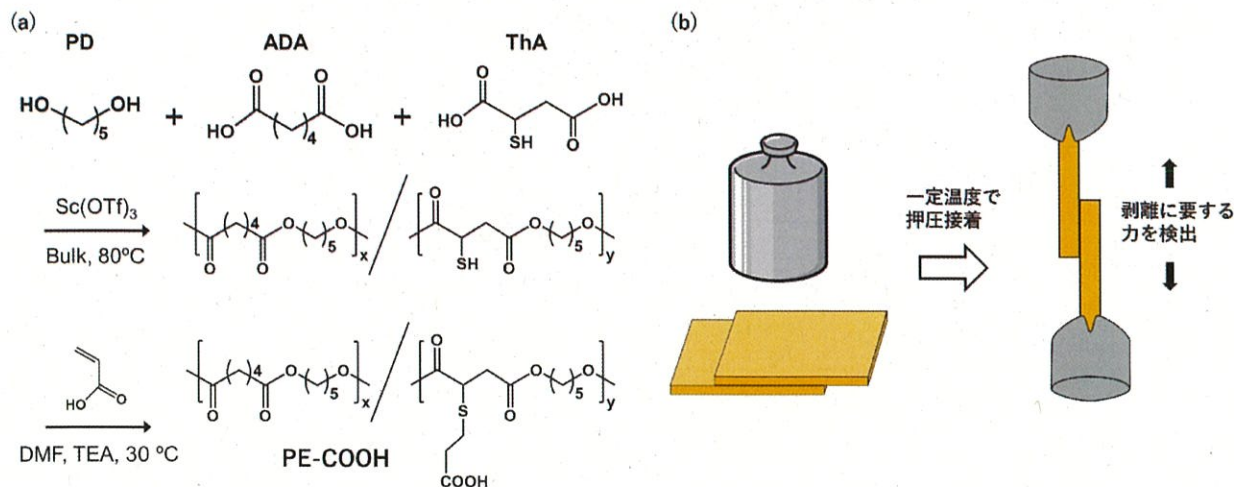


図 2. (a) PE-COOH の合成スキーム。 (b) 接着試験の概要図。



(5)本研究の内容及び成果

<応力緩和>

$M_{COOH}$  とエステル交換触媒含有比の異なる試料に対する応力緩和測定の結果を図 3 に示す（縦軸は初期応力で規格化した応力を示す）。170℃において、それぞれ著しい応力緩和が発現されており、内部結合交換が十分に活性化されていることがわかる。マクスウェル式に基づき、緩和時間（ $\tau$ ）を初期応力の  $1/e$  ( $=0.368$ ) の時間で定義すると（図 3 の灰色破線）、 $\tau$ は、CL-790-3 : 6100 sec、CL-790-10 : 2700 sec、CL-380-10 : 5000 secであった。緩和時間の大小は結合交換速度を反映しているため、CL-790-10が最も結合交換が早く、CL-790-3 が最も結合交換が遅いこととなる。CL-790-10 と CL-790-3 の差はエステル交換触媒含有比の違いに起因する。触媒含有量比の同じ CL-790-10 と CL-380-10 では、CL-790-10 のほうが  $\tau$  が小さく結合交換が早いことがわかる。これは、CL-790-10 のほうが構成ポリマーの  $M_{COOH}$  が大きく、形成される網目が疎であるため、分子運動性が高いことに起因する。

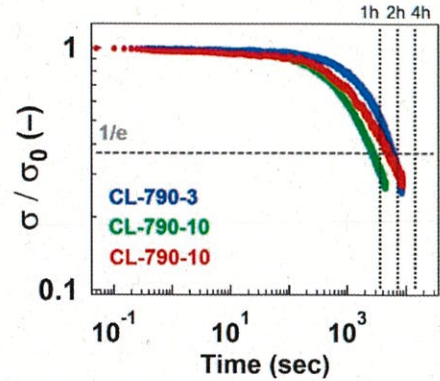


図 3. 応力緩和試験の結果（170℃）。

<接着試験>

接着試験を、170℃において、接着時間 1h/2h/4h/6h/12h で行った。接着後の破断様式は、「界面剥離」と「バルク破壊」の二通りである（図 4）。界面剥離は、フィルムの界面ですべりが起き、伸長下で界面が剥離してしまう現象である。バルク破壊は、界面剥離が起こらず、接着面以外での破壊がおこる現象である。

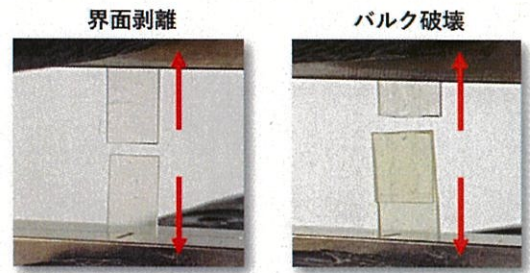


図 4. 接着試料の破壊様式。

各試料に関して、異なる接着時間での破壊様式をテーブル 1 に示す（CL-790-3 の「-」は接着力が小さすぎるため測定不可であったことを示す）。また、接着試料に対する応力ひずみ曲線（変形速度 1mm/min）を図 5 に示す。結果として、同条件であっても、表面間の接着力に差異が顕著に表れた。

Table 1. 各試料の破壊様式

	1h	2h	4h	6h	12h
CL-790-3	-	界面剥離	界面剥離	界面剥離	界面剥離
CL-790-10	界面剥離	界面剥離	バルク破壊	バルク破壊	バルク破壊
CL-380-10	界面剥離	バルク破壊	バルク破壊	バルク破壊	バルク破壊

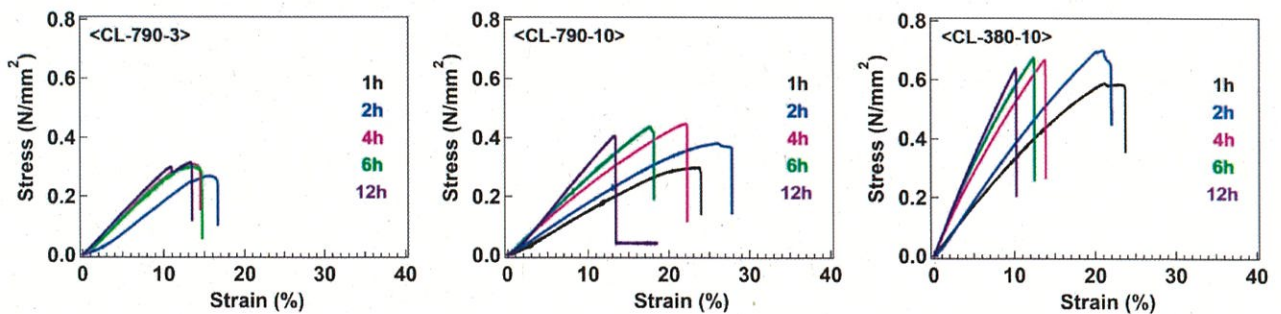


図 5. 接着時間の異なる各接着試料の応力ひずみ曲線。



## (6) 本研究の考察

### <結合交換速度と接着力の相関>

まず、CL-790-10 と CL-790-3 の接着力の違いを考察する。応力緩和では、両者ともに十分な結合交換の進行が確認されたが、結合交換速度は CL-790-10 のほうが約 2.25 倍早かった。CL-790-3 では 12h の接着時間であっても界面剥離であったが、CL-790-10 では 4h の接着でバルク破壊となった。バルク破壊となるには、対表面をまたぐ結合形成と、対表面への分子鎖の貫入が必要であると考えられる。そのため、結合交換の早い CL-790-10 でのみバルク破壊が見られたのは妥当である。一方、CL-790-3 では、結合交換は進行するものの、速度が遅いため、対表面への分子貫入が十分に進行しなかったことが示唆される。続いて、CL-790-10 と CL-380-10

の違いを検討する。応力緩和より、結合交換速度は CL-790-10 のほうが約 1.85 倍早かった。一方、CL-380-10 では 2h の接着でバルク破壊が見られたのに対し、CL-790-10 では 4h の接着が必要という違いが見られた。CL-380-10 では結合交換は遅いものの、網目が密であるため、結合交換性官能基（水酸基）の相対量が多い。そのため、対表面をまたぐ結合形成が起きやすく、高い接着力が見られたと考えられる。図 6 には、10%伸長時の応力をまとめる。CL-790-10 と CL-790-3 では大きな違いはないものの、やはり CL-380-10 のみ高い応力が見られている。このことから、高い接着力を発現するためには、結合交換性官能基（水酸基）の相対量が多くし、対表面をまたぐ結合形成が起きやすくする必要があったことがわかった。

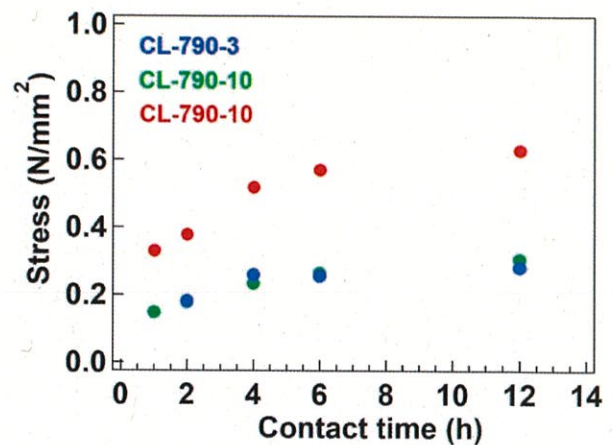


図 6. 接着時間と接着応力の関係（10%伸長時の応力をプロット）

### <今後の展開>

現在では、上記を展開し、接着シートとしての応用を目指している。紹介として、ポリイミドフィルムおよび PET フィルムへの接着性について図 7 に示す。フィルム界面に結合交換樹脂の薄膜シートを挟み、高温でプレス接着を試みた。なお、用いた結合交換樹脂は、上述と類似のポリエステルベースの試料である（強度を増すため多少の改質済み）。ポリイミドフィルムを母材として接着させた際は、500g の重りに十分耐えるものであった。それ以上の重りでは、母材が破断してしまったため、評価できなかった。PET フィルムの場合は、約 4kg の重りまで十分に耐える接着を実現できた（それ以上の重りは評価していない）。今後は、上記で見られた強接着性の機構解明とともに、その他の樹脂母材および金属母材への接着を評価していく予定である。

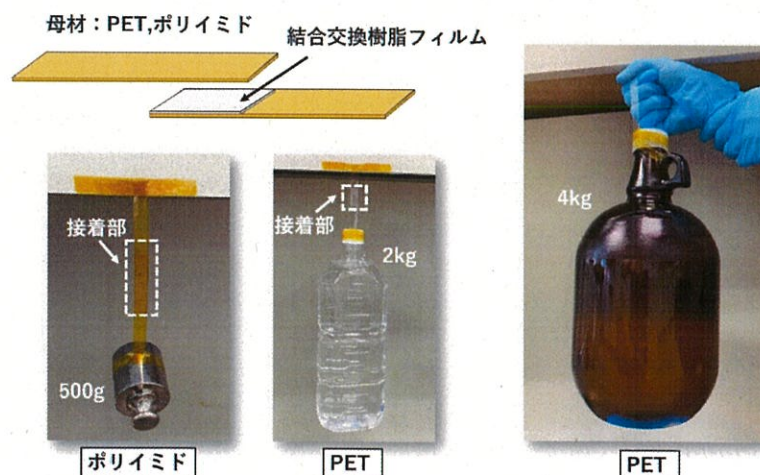


図 7. 接着シートとしての展開例。母材にはポリイミド、PET を用いた。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

該当なし。単独研究。

(8)本研究の成果の公表先

上記で得られた成果は、査読付き国際学術論文として準備中である。また、2021 年開催予定の高分子学会等では、こちらの成果発表を行う予定である。

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載することがありますので、予めご了承ください。