

機能性高分子を利用した光による易解体性と 高強度を併せ持つ新規接着剤の開発

所属： 国立研究開発法人産業技術総合研究所 機能化学研究部門

助成対象者：伊藤 祥太郎

共同研究者：なし

概要

本研究では、光照射により非加熱で着脱が可能な新規接着剤を開発した。具体的には、接着剤として、側鎖にアゾベンゼン基をもつポリ（メタ）アクリレートポリマーと、ポリ（2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート）からなるブロック共重合体を利用することで、光固液相転移する高分子材料として初めて成膜性を付与できた。この材料を薄膜状に加工した接着テープを用いることで、短時間の光照射により接着と脱着が実現できた。さらに、4本鎖星型ブロック共重合体構造によって、紫外光照射時の残存接着力を低く維持しつつ、接着力を向上させることができることを明らかにした。

abstract

In this work, we developed a new block copolymer adhesive that enabled reversible bonding/debonding by light irradiations, which is based on the photo-liquefaction and solidification of azobenzene-containing poly(meth)acrylate segments. The block copolymers could be formed to self-standing adhesive tape with several tens of micrometer thickness. With the adhesive tape, bonding/debonding by light irradiations within several minutes was accomplished. In addition, 4-arm star-block copolymer architecture was found to be effective for enhancing the adhesion strength

while maintaining the residual adhesion strength upon UV irradiation low.

研究内容

「背景」

高分子を主成分とする接着剤は、産業上広く利用されているが、一旦接着すると、使用後の解体が難しく、環境負荷低減の観点からは、廃棄物の分別や被着体の再利用が求められている。また、一時的な仮止めが可能になれば、欠陥部品の交換が可能になり、製造プロセスでの歩留まりの向上が期待できる。このため、特定の刺激により接着力を低下させ、容易な剥離を可能とする解体性接着剤が研究され、一部は実用化されている。しかしながら、従来は加熱による解体方法が主に提案されており、熱の影響を受けやすい精密光学材料や医療用部材への適用ができず、局所的な加熱が困難なエレクトロニクス製品中の部品交換にも利用できない。そのため、加熱がなくてもリワーク性を発揮する新規接着剤が求められていた。

我々は、これまでに、室温で、光照射により液化-固化を繰り返す材料群を開発し、着脱可能な接着剤としての応用を検討してきた[1-3]。アゾベンゼン基を有するこの材料は、光照射でアゾベンゼン基の形が変化することによって、融点（軟化点）が室温をまたいで変化するため、材料の液化-固化を光照射により制御可能であった（図1）。しかしながら、接着剤として、基材に塗布しようとする時、光照射により完全に液化するまでには、1時間以上かかるため、実際には加熱による塗布が必要となっていた。そのため、従来の化合物では、非加熱での剥離は達成できていたが、非加熱での接着が課題となっていた。

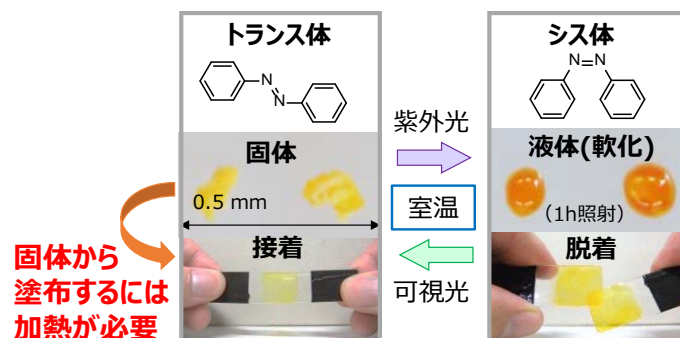


図1. アゾベンゼンの光異性化、アゾベンゼン含有化合物の光相転移および可逆接着

そこで本研究では、従来のアゾベンゼン含有ポリ（メタ）アクリレートと、成膜性を付

与するポリ(2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート)をブロック共重合体化することで、テープ状の接着剤を開発することとした(図2)。この複合化によって、接着剤中のアゾベンゼン基の濃度が低下すること、さらに、数十マイクロメートル厚程度のテープ状に加工することで、光応答性が向上し、短時間の光照射で接着が可能になると期待した。さらに、ブロック共重合体の分子構造を検討することで、光応答性と接着力の向上を図った。

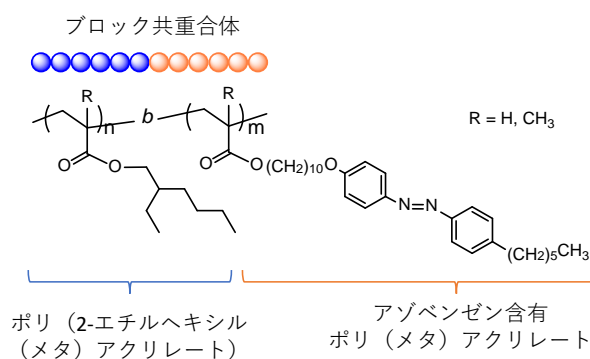


図2. ブロック共重合体の分子構造

「結果」

従来の検討により、アゾベンゼン基を有するポリアクリレート誘導体が、光により液化-固化することが分かっている。後のブロック共重合体化の計画のため、アゾベンゼン基を有するポリマー構造として、メタクリレート骨格についても検討を行った(成果物論文発表1)。アクリレートおよびメタクリレート骨格のアゾポリマーは、アゾベンゼン基を有するモノマーを原子移動ラジカル重合することで得た。制御ラジカル重合を利用したことで、狭い分子量分布を有するアゾポリマーが得られ、分子量を10~30 kg/molの範囲で調節することができた。その結果、どちらの骨格の場合にも、光照射のみで液化-固化することが分かった。ガラス基板を用いた接着試験を行うと、分子量が大きいアゾポリマーほど高い接着力を示し、最大で3.7 MPaのせん断接着強度を示した。一方、紫外光照射後の接着力は、いずれも0.2 MPa以下であり、ガラス基板を手で簡単に外すことができた。紫外光照射後の残存接着力は、アゾポリマーの流動性と相関があり、より柔軟な主鎖構造を持つアクリレートポリマーの方が、メタクリレートポリマーよりも高い流動性と低い残存接着力を示した。

次に、これらのアゾポリマーとポリ(2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート)をブロック共重合体化した(成果物論文発表2)。このブロック共重合体も、原子移動ラジカル重合により合成し、狭い分子量分布と設計通りの分子量を持つ、構造の明確なブロック共重合体を得られていることを確認した。ブロック共重合体化によって、従来の化合物では困

難であった、加熱成形による成膜が可能となった（図3）。実際に、30 マイクロメートルの厚みを持つ接着剤テープをガラス基板に挟み込み、紫外光（365 nm）と可視光（緑色光、520 nm）を5分ずつ照射すると、接着剤が軟化-固化することで、光照射による接着を実現できた。このとき、接着力は1.7 MPaを示し、続いて、5分間紫外光照射を行うと、接着力は0.1 MPa以下に低下し、容易にガラス基板を剥離することができた。一旦剥離した基板を用いて、繰り返し接着と剥離を10回行っても、接着力は低下することなく、繰り返し着脱が可能なリワーク性のある接着剤として利用できることを明らかにした。

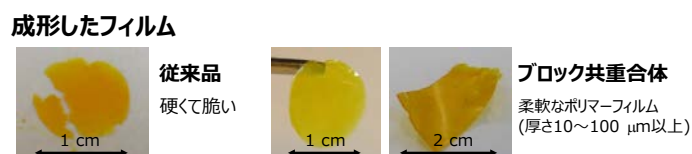


図3. 成形したブロック共重合体テープ

次に、ブロック共重合体の分子構造を、AB型ジブロック共重合体、ABA型トリブロック共重合体、 $(AB)_4$ 型4本鎖星型ブロック共重合体と変化させ、接着剤の物性を調査した（成果物論文発表3、図4）。その結果、星型構造を導入すると、通常時の接着力が高くなる一方（最大2.7 MPa）、紫外光照射時には、残存接着力が低く保たれる傾向を明らかにした。したがって、星型分岐構造を導入することで、高い接着力と易解体性を両立できることが示唆された。

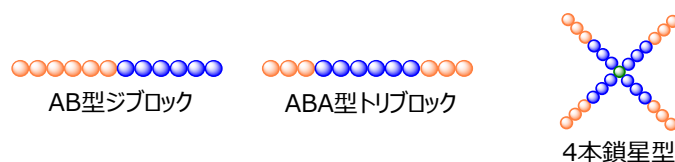


図4. ブロック共重合体の分子構造

「今後」

本研究で、アゾベンゼン基を有するポリマーを用いたブロック共重合体を利用することで、室温下、可逆的に着脱できる接着剤が実現できた。開発したブロック共重合体は、40度以上に加熱されると軟化してしまうため、これ以上の温度では、接着剤としての強度を保持することができない。そのため、今後さらに分子構造を検討することで、より広い温度範囲で光による液化-固化を可能にし、可逆接着剤としての用途拡大を目指す。

引用文献

[1] H. Akiyama, M. Yoshida, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2353-2356.

[2] H. Akiyama, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7933-7941.

[3] H. Akiyama, et al. *J. Adhesion.* **2017**, *93*, 823-830.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1 . “Azobenzene-Based (Meth)acrylates: Controlled Radical Polymerization, Photoresponsive Solid–Liquid Phase Transition Behavior, and Application to Reworkable Adhesives”, Shotaro Ito, Aishi Yamashita, Haruhisa Akiyama, Hideyuki Kihara, and Masaru Yoshida, *Macromolecules*, **2018**, *51*, 3243-3253.

2 . “Light-Induced Reworkable Adhesives Based on ABA-type Triblock Copolymers with Azopolymer Termini”, Shotaro Ito, Haruhisa Akiyama, Reiko Sekizawa, Miyuki Mori, Masaru Yoshida, and Hideyuki Kihara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 32649-32658.

3 . “Azobenzene-containing block copolymers as light-induced reworkable adhesives: effects of molecular weight, composition, and block copolymer architectures on the adhesive properties”, Shotaro Ito, Haruhisa Akiyama, Reiko Sekizawa, Miyuki Mori, Tamaki Fukata, Masaru Yoshida, and Hideyuki Kihara, Submitted to *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*

[口頭発表]

[ポスター発表]

「アゾベンゼン含有ポリ(メタ)アクリレートの固液相転移現象と解体性接着剤への応用」
伊藤祥太郎、秋山陽久、木原秀元、吉田勝、第56回日本接着学会年次大会、東京大学（東京都）、2018年6月14日

「 Photoresponsive solid-liquid phase transition behavior of azobenzene-based poly(meth)acrylates and application to reworkable adhesives」伊藤祥太郎、秋山陽久、木原秀元、吉田勝、12th European Adhesion Conference and 4th Luso-Brazilian Conference on Adhesion

and Adhesives (EURADH/CLBA2018)、リスボン大学 (ポルトガル、リスボン)、2018年9月5日

「アゾベンゼン含有ポリ (メタ) アクリレートの光による固液相転移現象と解体性接着」
伊藤祥太郎、秋山陽久、木原秀元、吉田勝、第67回高分子討論会、北海道大学 (札幌市)、
2018年9月12日

「アゾベンゼン含有ブロック共重合体を利用した可逆接着剤の開発」
伊藤祥太郎、秋山陽久、木原秀元、吉田勝、2018年日本化学会中国四国支部大会、愛媛大学 (松山市)、2018年11月17日 (予定)

[その他]

1. 産業技術総合研究所ホームページ上で「最近の研究成果」として発表

「光で粘弾性を制御できる易加工性ポリマー材料を開発」2018/11/27

2. 第二回 接着接合 EXPO 2018/12/5-7

「光で粘弾性を制御できる新しいポリマー材料を開発」

3. 報道 ワールドビジネスサテライト トレンドたまご (テレビ東京) 2018/12/06

「光で剥がせる接着剤」