

未来社会創造事業 大規模プロジェクト型
年次報告書

令和元年度
研究開発年次報告書

平成30年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：田中 敬二]

[国立大学法人九州大学大学院工学研究院・教授]

[研究開発課題名：界面マルチスケール4次元解析による革新的接着技術の構築]

実施期間：平成31年4月1日～令和2年3月31日

§0. プロジェクト概要

(1) 本研究課題で達成する POC

革新的接着技術を達成するために、1st ステージゲートまでに

①次世代接着技術研究センターを設立する。

革新的接着技術に基づき、モビリティの軽量化を達成させるため、

②接着寿命の予測解析の 10 倍程度高速化

③接着界面へのタフネス性・自己修復性・易解体性の付与・バイオベース化

④強度 30 MPa・寿命 30 年・完全シール・熱伝導率 180 W/(m²・K)・耐熱 250°C・硬化精度±10 nm

⑤軽量化コンセプトカーの実現

を順次確立する。

(2) POC 達成のためのボトルネックと戦略

人命に関わるモビリティにおいて接着技術を購入するには、学理に基づく強度や耐久性の保証およびそれに基づいた件数や信頼性が求められる。しかし、実接着界面での破壊挙動はもちろん、接着機構すら理解できていない。

①部材に埋もれた接着界面層の評価解析

②マルチスケールおよび時間を考慮した4次元での解析

③分子操作による次世代型スマート接着技術の確立

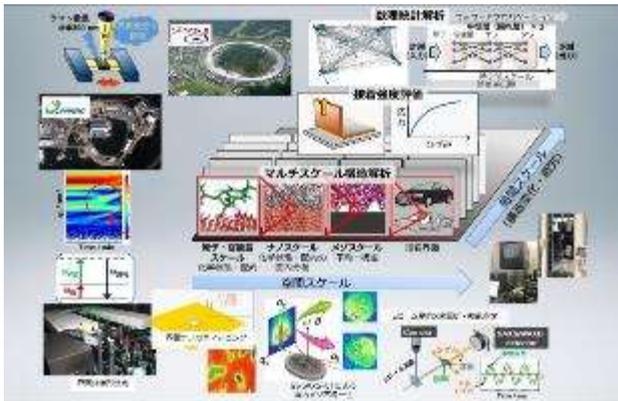
接着機構の分子論的解明

- ・ 接着界面の構造および物性を分子、ナノ、メゾレベルで評価できるキャラクタリゼーション法の開発
- ・ 上記に基づく、接着層界面およびその近傍における官能基配向、分子鎖局所コンフォメーション、結晶化度、フィラー分布などの 4 次元シームレスマルチスケール解析
- ・ 界面層構造と分子運動特性ならびに接着強度の相関の解明
- ・ 温度、湿度、応力等の外部刺激下における界面層構造・物性の経時変化が接着強度や疲労・劣化挙動に及ぼす効果の解明
- ・ 熱硬化樹脂における不均一硬化が接着強度や疲労・劣化挙動に及ぼす効果の解明
- ・ 不均一性をマッピングする技術の確立と測定時間を短縮可能な装置開発
- ・ 熱硬化樹脂における時間温度換算則の理解と疲労・劣化寿命予測法の確立
- ・ 多変量解析および機械学習に基づく接着インフォマティクスの推進と特性予測への展開

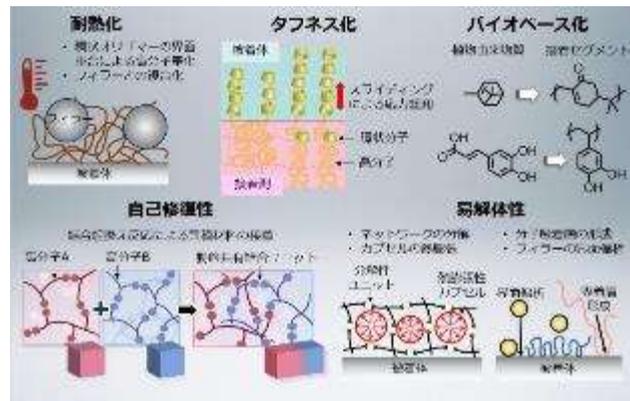
接着界面のタフネス化実現

- ・ 高耐熱かつ強靱なエンジニアリングプラスチックの環状オリゴマーならびに、無機微粒子と親和性が良好で剛直なユニットを有する複合型環状オリゴマーに基づく、高耐熱接着界面の実現
- ・ ポリロタキサンや動的共有結合の導入による超分子接着界面のタフネス化、応力緩和特性、自己修復性付与の実現
- ・ 外部刺激に応答して分解するユニットを導入した易解体性接着剤の開発とその高性能化

・ バイオベースモノマーによる機能性接着剤の開発



接着界面のマルチスケール解析



分子接着技術

(3) 各グループの役割

- 【田中PM G】 接着現象の理解および接着寿命の支配因子の理解と制御
- 【G1A-a(西野)】 ラマン分光による深さ方向の分子配向分布解析
- 【G1A-b(初井)】 放射光軟X線分光による接着界面の化学状態解析
- 【G1A-c(中嶋)】 原子間力顕微鏡によるナノ力学マッピング
- 【G1A-d(山田)】 走査(透過)電子顕微鏡によるナノ構造評価
- 【G1A-e(金谷)】 中性子・ミュオンによる接着界面の構造・運動性解析
- 【G1A-f(堀内)】 透過電子顕微鏡による実空間観察
- 【G1A-g(竹中)】 微小角X線散乱-トモグラフィーによる面内不均一性解析
- 【G1A-h(高原)】 μ ビームX線回折・散乱測定による疲労挙動解析
- 【G1B(吉澤)】 第一原理計算による接着界面相互作用解析
- 【G1C-a(小谷)】 離散幾何解析学による接着界面構造の解明
- 【G1C-b(森田)】 マテリアルズインフォマティクスによる接着界面の物性予測
- 【G1C-c(久池井)】 機械学習による接着強度予測およびパッケージ化
- 【G1C-d(廣瀬)】 多変量解析による接着強度予測の統計モデル構築
- 【G2-a(横澤)】 縮合系高分子の精密合成による耐熱化
- 【G2-b(伊藤)】 環動高分子によるタフネス化
- 【G2-c(大塚)】 高分子反応による自己修復性の付与
- 【G2-d(佐藤(絵))】 反応性高分子の精密合成による易解体性の付与
- 【G2-e(佐藤(浩))】 精密高分子合成によるバイオベース化
- 【G2-f(内藤)】 生物模倣高分子材料によるバイオベース化

§1. 各グループの今年度実施項目

田中 PM グループ(九州大学)

① 研究開発代表者: 田中 敬二 (九州大学大学院工学研究院、教授)

② 研究項目

1. 接着現象の理解
 - 接着界面層における構造・物性解析
 - 接着界面近傍における不均一性
2. 接着寿命の支配因子の理解と制御
 - 熱硬化性樹脂の構造・物性解析
 - 接着界面近傍の劣化因子解析

G1A-a(西野)グループ(神戸大学)

① 研究開発代表者: 西野 孝 (神戸大学工学研究科、教授)

② 研究項目

1. ラマン分光による接着界面解析
2. X線 CT (Computed Tomography; コンピュータ断層撮影) による接着剥離過程観察評価

G1A-b(初井)グループ(理化学研究所)

① 研究開発代表者: 初井 宇記 (理化学研究所 放射光科学研究センター、チームリーダー)

② 研究項目

放射光軟 X 線分光による接着界面の化学状態解析

G1A-c(中嶋)グループ(東京工業大学)

① 研究開発代表者: 中嶋 健 (東京工業大学 物質理工学院、教授)

② 研究項目

ナノ触診原子間力顕微鏡 AFM (Atomic Force Microscope) によるナノ力学マッピング

1. ナノ触診原子間力顕微鏡によるエポキシ樹脂のナノ力学マッピング
2. 巨視的変形下で動作するナノレオロジー原子間力顕微鏡の装置開発

G1A-d(山田)グループ(九州先端科学技術研究所)

① 研究開発代表者: 山田 淳 (九州先端科学技術研究所、研究所長兼ディレクター)

② 研究項目

走査(透過)電子顕微鏡によるナノ構造評価

- 周期ナノ構造Al (アルミニウム) 基板作成装置の制作
- Al/エポキシ/Al試料の引張りせん断強度解析
- SEM (Scanning Electron Microscope; 走査型電子顕微鏡) による引張りせん断破壊面の解析
- XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光) 測定による破壊面の化学状態評価

- 引張せん断過程の応力観察
- TEM (Transmission Electron Microscope; 走査型電子顕微鏡) による接着界面の動的観測
- 金属ナノ粒子による局所加熱

G1A-e(金谷)グループ(高エネルギー加速器研究機構)

- ① 研究開発代表者: 金谷 利治 (高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、教授)
- ② 研究項目
 1. 雰囲気制御可能な中性子反射率・散乱計の開発
 2. 空間分解中性子反射率法による接着界面計測技術の開発
 3. 中性子・ミュオンを用いた界面計測による接着・粘着力発現機構の解明

G1A-f(堀内)グループ(産業技術総合研究所)

- ① 研究開発代表者: 堀内 伸 (産業技術総合研究所ナノ材料研究部門、上級主任研究員)
- ② 研究項目
 1. STEM-EELS (Scanning Transmission Electron Microscope - Electron Energy Loss Spectroscopy; 走査透過型電子顕微鏡・電子エネルギー損失分光法) による界面化学的相互作用の解析
STEM-EELS により、金属／高分子の接着界面を 1 nm の空間スケールで解析し、異種界面での相互作用 (化学反応、化学結合等) を明らかにする。
 2. 結晶性高分子の接着界面構造
アルミ等金属とポリプロピレンに代表される難接着性結晶性高分子の接着界面における界面特有の結晶性、および結晶構造形成を明らかにし、接着との因果関係を明らかにする。
 3. 接着界面の破壊挙動のその場観察
接着界面における破壊現象を明らかにするため、電子顕微鏡下で破壊のその場観察を行う手法を開拓し、界面破壊メカニズムを明らかにする。

G1A-a(竹中)グループ(京都大学)

- ① 研究開発代表者: 竹中 幹人 (京都大学 化学研究所、教授)
- ② 研究項目
 1. 小角 X 線散乱法とコンピュータトモグラフィ法の構築
 2. SAXS-CT (Small Angle X-ray Scattering-Computer Tomography; X 線小角散乱-コンピュータ断層撮影) 測定用のエポキシ系接着剤の選定と測定用試料作製
 3. エポキシ系接着剤の SAXS-CT 測定、解析

G1A-h(高原)グループ(九州大学)

- ① 研究開発代表者: 高原 淳 (九州大学先導物質化学研究所、教授)
- ② 研究項目
 1. 接着疲労試験法の構築

2. 疲労過程におけるその場評価手法を用いた接着界面の分子鎖凝集構造解析

G1B(吉澤)グループ(九州大学)

①研究開発代表者:吉澤 一成 (九州大学 先導物質化学研究所、教授)

②研究項目

1. エポキシ樹脂と金表面間における接着力の理論的解析
2. エポキシ樹脂を含む高分子のガラス転移温度予測モデルの構築

G1C-a(小谷)グループ(東北大学)

① 研究開発代表者:小谷 元子 (東北大学材料科学高等研究所、主任研究員・教授)

② 研究項目

1. 界面における高分子鎖吸着過程のモデリング
2. エポキシ樹脂ネットワーク形成過程のモデリング

G1C-b(森田)グループ(産業技術総合研究所)

① 研究開発代表者:森田 裕史 (産業技術総合研究所機能材料コンピューショナルデザイン研究センター、研究チーム長)

② 研究項目

1. インフォマティクス解析
2. 接着界面のシミュレーション解析

G1C-c(久池井)グループ(北九州工業高等専門学校)

①研究開発代表者:久池井 茂 (北九州工業高等専門学校 生産デザイン工学科、教授)

②研究項目

1. 特性予測および実験条件の提案
2. 実験環境の構築・試用実験の実施
3. 実験データの解析
 - 降伏応力のばらつきに関する統計解析
 - 硬化条件と破断面の関係性
 - ヤング率と降伏応力の相関関係

G1C-d(廣瀬)グループ(九州大学)

①研究開発代表者:廣瀬 慧 (九州大学マス・フォア・インダストリ研究所、准教授)

②研究項目

1. 応力ひずみ曲線のフィッティング
2. 実験のばらつきを考慮した統計モデルの構築

G2-a(横澤)グループ(神奈川大学)

① 研究開発代表者:横澤 勉 (神奈川県工学部、教授)

② 研究項目

1. ポリエステル間でのエステル交換反応
2. 環状ポリエステルおよび環状ポリ(エーテルスルホン)の開環重合による接着

G2-b(伊藤)グループ(東京大学)

① 研究開発代表者:伊藤 耕三 (東京大学大学院新領域創成科学研究科、教授)

② 研究項目

タフポリマーを用いた高強度接着剤の開発

1. タフな接着剤の開発
2. 分子的接着機構の解明

G2-c(大塚)グループ(東京工業大学)

① 研究開発代表者:大塚 英幸 (東京工業大学物質理工学院、教授)

② 研究項目

1. 異種架橋高分子の革新的接着技術開発
2. 応力緩和特性を有する機能性エポキシ樹脂の開発

G2-d(佐藤(絵))グループ(大阪市立大学)

① 研究開発代表者:佐藤 絵理子 (大阪市立大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

1. 接着性と解体性を両立可能な易解体性接着材料の設計
2. 新規解体メカニズムの設計と実証

G2-e(佐藤(浩))グループ(東京工業大学)

① 研究開発代表者:佐藤 浩太郎 (東京工業大学物質理工学院、教授)

② 研究項目

1. 官能化桂皮酸誘導体の合成および共重合実験
2. 新規カテコールモノマーの合成および重合実験
3. カテコール保護モノマーによる構造制御ポリマーの合成

G2-f(内藤)グループ(国立研究開発法人 物質・材料研究機構)

① 研究開発代表者:内藤 昌信 (国立研究開発法人 物質・材料研究機構 グループリーダー)

② 研究項目

生物模倣高分子材料によるバイオベース化

1. ドーパミン代替カテコール誘導体の探索
2. 合成ルートの確立
3. 接着強度の評価

§2. 各グループの今年度成果概要

【田中PM G】

接着界面における分子鎖官能基の配向状態と緩和ダイナミクスの評価手法を確立するとともに、界面マルチスケール4次元解析をラウンドロビンの実現するための共通被着体として、原子状に平滑な酸化アルミニウム表面の調製を具現化した。また、熱硬化樹脂における反応動力学の再考察と三次元ネットワーク形成の不均一描像ならびに被着体界面における濃縮現象と劣化因子の解析を行った。以上は、界面選択分光測定と全原子分子動力学計算を複合的、かつ、相補的に行うことで実現した。

【G1A-a(西野)】

今年度は、ラマン分光での熱圧着時の界面の構造変化評価や微細領域での分子構造の評価のための測定評価法の構築と接着過程での界面構造評価に注力した。熱圧着過程における接着界面厚みの増大を捉えることに成功した。さらに、微細領域での分子構造の評価として、界面での結晶化度の場所依存性を評価した。界面領域における結晶化度は、界面の構成成分の変化とは異なる分布を示していることが確認できた。また、接着破壊剥離過程の評価のために、X線CTを利用したせん断剥離過程におけるひずみ分布の評価にも成功している。

【G1A-b(初井)】

接着界面のマルチスケールでシームレスな化学状態解析を実現するため、高輝度放射光軟X線による複合材料接合界面可視化装置の開発を進めている。その実現に向けた課題は、高強度X線照射による試料損傷を回避でき、微小な接合面からの信号が選択的かつ効率的に得られる測定手法の確立である。今年度の取り組みとして、複合材料接合界面可視化装置の設計を行った。さらに、種々のモデル高分子材料について軟X線分光実験を行うことで、接着界面の化学状態可視化に向けた基礎的知見を得た。

【G1A-c(中嶋)】

G1 共通試料として提供を受けたエポキシ-アミン系混合物の硬化反応過程で生じるナノスケール不均一構造を、ナノ触診AFM、ナノオロジーAFMを用いて観察し、不均一構造発現メカニズムを解明することを目的に研究を行った。特に転化率と不均一構造の相関解析から転化率増大に伴い相関長の減少、分布の均一化が生じることが判明した。また弾性率とエネルギー散逸の相関から硬化反応そのものに関する知見を得ることもできた。巨視的変形下で動作するナノオロジーAFMについては詳細の共同研究を意識した予備検討を完了させた。

【G1A-d(山田)】

接着界面における階層的かつ空間不均一な構造を、走査(透過)型電子顕微鏡等を駆使して「3次元」実空間をナノ～マイクロメートルスケールで評価するための画像解析技術の構築を目指した。具体的には、陽極酸化法を活用してサイズの異なるナノ凹凸構造をAl表面に作製し、エポキシ樹脂との接着力を評価するための試料を作製した。Al表面形状が接着状態および強度に与える影響や、接着界面の内部構造及び破壊メカニズムを推定するとともに、XPS測定による破壊面の元素分析及び元素マッピングを測定する技術を獲得した。

【G1A-e(金谷)】

本グループは接着界面のナノ構造・ダイナミクスを評価可能な中性子実験法として、広い温度・湿度領域で雰囲気制御可能な中性子反射率測定システムを構築した。また、空間分解中性子反射率測定法を提案し、2 mm の空間分解能での中性子反射率イメージングを達成した。この手法を用いることで、高湿度環境下における高分子膜の構造解析を行い、表面では雰囲気から水分子を多く吸着した過剰膨潤層が形成しているのに対し、固体基板との界面では膨潤しない高分子鎖が強く吸着した界面層が形成していることを明らかにした。

【G1A-f(堀内)】

走査透過型電子顕微鏡(STEM)による複数の解析手法(EELS, EDX(Energy Dispersive X-ray; エネルギー分散型 X 線分析), トモグラフィー等)を適用し、金属/高分子接合界面の実空間 3 次元構造と化学的相互作用を明らかにした。銅/高分子界面では、酸化第二銅(CuO)から第一銅(Cu₂O)への還元、アルミ/高分子界面では、水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)からアルミナ(Al₂O₃)への脱水反応が接着により起こることが STEM-EELS により明らかになった。このような化学反応が金属表面の凹凸や微細孔への自発的なポリマー鎖の侵入を引き起こすことで強い接着が得られていると考えられる。

【G1A-g(竹中)】

小角 X 線散乱法とコンピュータトモグラフィー法(SAXS-CT 法)による接着剤のナノスケール構造の不均一性評価を実現するため、SPring-8 の BL05XU にて SAXS-CT が測定可能なシステムを構築した。試料として、市販の接着剤を選定し、硬化後の状態を SAXS-CT により測定した。その結果、内部にナノスケール構造が不均一に分布していることを明らかにした。

【G1A-h(高原)】

被着体にステンレス、接着剤にモンモリロナイト含有エポキシ(Epoxy + モンモリロナイト(MMT))を用いて、引張せん断変形用試料を作製した。引張せん断モード、定応力条件下で疲労試験を行うセットアップを確立した。種々印加静的応力(σ_s)を変化させて、疲労試験を行った結果、 σ_s の増加に伴い、疲労寿命は低下した。また、引張せん断変形用試料の疲労試験過程におけるマルチスケールでの分子鎖凝集構造解析が可能な放射光 μ ビームその場広角 X 線回折(WAXD)/小角 X 線散乱(SAXS)測定が行えるセットアップを構築した。

【G1B(吉澤)】

昨年度に引き続き、硬化剤を含むエポキシ樹脂と金表面との系について研究を行なった。差電子密度計算から、硬化剤のシアノ基と金表面との相互作用が接着力に大きく寄与していることが明らかとなった。現実の系では金表面にはメッキ由来の官能基が残存しているため、それを適切に除去することで接着力を高めることができると考えられる。また、今年度から新たにケモインフォマティクス技術を取り入れた研究を開始した。高分子の重要な物性の 1 つであり接着現象にも関与しているガラス転移温度(T_g)についての予測を行ない、良好な結果を得た。

【G1C-a(小谷)】

高分子接着現象について、界面における高分子鎖吸着過程を離散幾何学で表現することを検討した。PM

Gにおいて実験的に得られる吸着高分子鎖の高分解 AFM 画像から、その鎖形態を幾何構造、分子鎖吸着点を離散点として記述し、メソスケールの界面構造ならびに巨視的な接着強度を解析し、力学試験結果と比較することを試みた。また、エポキシ樹脂硬化時のネットワーク形成過程を表現するための数学モデルの構築について検討した。

【G1C-b(森田)】

接着界面の構造・物性の理解のためのインフォマティクス研究を進めている。硬い物質と接着剤のような高分子材料が接触した界面の特定について、実験的にナノ触診 AFM によって行われているが、そのフォースカーブによって求められる局所領域の弾性率により解析されている。今年度は、フォースカーブをデータとして、界面の構造を特定することを機械学習により行った。モデル構造としてフィラー界面について取り組み、SVC(Support Vector Machines; サポートベクターマシン)モデルを用いた機械学習により、最高正答率 94% で界面構造が予測できることが示された。

【G1C-c(久池井)】

田中 PM グループから提供された 2 液混合(エポキシ・アミン)材料の硬化条件による物性の違いに着目し、ニューラルネットを用いた特性予測やベイズ最適化による実験計画の提案を実施した。しかし、特性予測精度の向上、実験計画をフィードバックするための十分なデータ量を確保することが難しかった。そこで、今年度は実験・解析の実施サイクルをスピードアップすべく、実験環境を学内に構築した。その他、統計を用いた解析を実施し、硬化条件における実験データのばらつき評価や破断面との関係性を明らかにした。

【G1C-d(廣瀬)】

実験条件から材料性質を出力するため、高次元多変量重回帰に基づく統計モデルの構築を行った。まず、曲線の形状を近似する関数を提案した。この関数を用いることにより、次元の高い目的変数の特徴量を抽出することができるようになった。また、同じ実験条件下であっても、実験結果にはばらつきが生じる。信頼性の高い統計モデルを構築するため、応力ひずみ曲線だけでなく、そのばらつきをも推定することを考えた。すると、ガンマ分布のような歪んだ分布を用いることにより、適切な予測区間を構築できることがわかった。

【G2-a(横澤)】

耐熱性高分子である縮合系高分子は、従来の重縮合法によって容易に環状高分子が生成する。この環状高分子を接着界面で重合させて耐熱性の高い接着技術を構築することを目的としている。また、接着剤である縮合系高分子と被着体との主鎖交換反応が進行すれば、共有結合で強度の高い接着を行うことができる。今年度は塩基触媒存在下ポリエステル間で交換反応が進行することを明らかにした。また、ガラス被着体を接着できたが、十分な強度が得られずに凝集破壊した。今後は架橋等によって接着剤の強度を上げることを検討する。

【G2-c(大塚)】

穏和な加熱により交換反応が進行するビス(ヒンダードアミノ)ジスルフィド(BiTEMPS)を自己修復性分子骨格として導入したモノマーとポリマーの簡便な合成法を確立した。BiTEMPS 骨格を導入したエポキシ樹脂では、顕著な応力緩和が観測された。また、BiTEMPS 骨格を架橋点に導入した架橋

高分子を用いて、異種高分子間の接着技術開発に向けた検討を行った。異種架橋高分子の粉末を接着させることで、自己修復と同様のメカニズムに基づいて混合一体化する革新的手法を開発した。

【G2-b(伊藤)】

環動高分子や超分子などを用いたタフでしなやかな接着剤の開発とその分子的接着機構の解明を目指している。本年度は、環動架橋点のスライド運動による強靱化発現機構解明を実験・分子動力学シミュレーションの両面から取り組み、環動高分子材料におけるマクロな破壊靱性と環状分子のスライド運動の相関を明らかにした。また、環動構造を既存の高分子材料に導入することで強靱性を付与する取り組みも推進した。

【G2-d(佐藤(絵))】

接着および解体メカニズムの理解に基づく易解体性接着材料の分子設計、およびそれを可能にする反応性高分子の精密合成に取り組んできた。2つのアプローチで研究開発に取り組み、アプローチ1では、反応性高分子と刺激応答性材料を組み合わせることにより、相乗的に接着強度を低下させられる分子設計及びその実証に成功した。アプローチ2では従来法とは異なる新しい解体メカニズムを提案し、精密合成した反応性高分子を用いることによりその実証に成功し、従来技術より高性能な易解体性接着材料の開発に成功した。

【G2-e(佐藤(浩))】

前年度に続き、植物由来桂皮酸誘導体からカテコール基などをもつスチレン系モノマーへの変換および重合反応を検討した。さらに、従来のアクリル系接着剤などのベースポリマーに機能性セグメントとして当該モノマーを組み込む共重合を検討した。また、カテコールの硬化に有用であり、エポキシ系接着剤とも親和性の高いアミンによる脱保護を可能とする保護ビニルカテコールのエポキシ系共重合体の設計について G1 のグループと連携を開始するとともに、アミンを分子内に導入したモノマーの設計についても検討した。

【G2-f(内藤)】

ムラサキイガイが分泌する接着性物質の分子構造に特徴的なカテコール基を持つバイオベース接着剤の開発を行ってきた。カテコール含有分子の中でも、これまではドーパミンを接着性因子として用いてきたが、コスト高や化学的安定性に乏しいという問題があった。そこで今年度は、より安価なカテコール材料の探索を行い、構造用接着剤のバイオベース化に取り組んだ。中でも、生物発酵で生産が可能なカテコール誘導体が、化学的安定性にも優れていること、また、接着強度も従来のカテコール系バイオベース接着剤と同等以上の性能を示すことを明らかにした。