

未来社会創造事業 大規模プロジェクト型
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・主幹教授]

[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：令和 4 年 4 月 1 日～令和 5 年 3 月 31 日

§1. 研究開発実施体制

アカデミア

(1)「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、主幹教授)

②研究項目 1

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解析
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

研究項目 2

1. 単純重ね合わせ継手試料(SLJ)内での凝集構造変化
2. 共通試料の疲労特性評価と高速化
3. 複屈折測定および定ひずみ試験機による疲労試験

研究項目 3

1. 第一原理計算による大規模接着界面相互作用の解析
2. 分子動力学計算による接着界面近傍の水分子の動的挙動解析
3. 第一原理計算による酸化銅表面とエポキシ樹脂接着界面相互作用の解析
4. 接着性樹脂の熱伝導性に関する理論解析

研究項目 4

1. 接着分野における機械学習モデルの構築および実験検証
 - 疲労試験の初期サイクルデータから寿命を予測する機械学習モデルの構築
 - 樹脂・炭素繊維強化樹脂(CFRP)界面に対する劣化・接着強度予測の機械学習モデルの構築
2. ソフトウェアパッケージの機能追加・強化
 - 上記1の技術を活用したソフトウェアの機能追加・強化

研究項目 5

1. 統計数学を用いた高精度な疲労寿命予測モデルの構築
2. 欠損データの補完アルゴリズムの構築

研究項目 6

1. 構造用接着剤の特許引用ネットワークの解析
2. 接着剤ビジネスにおけるオープン&クローズ戦略の実証分析

(2)「A 西野」グループ(神戸大学)

①研究開発代表者:西野 孝(神戸大学大学院工学研究科、教授)

②研究項目

1. ナノラマン分光解析

2. 残留応力の接着界面評価
3. X線コンピュータトモグラフィ(CT)による界面評価
4. リサイクル炭素繊維の界面評価

(3)「B 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
 1. 架橋剤や吸湿状態と不均一構造の相関解析
 2. フィラー/ゴム・樹脂界面の力学物性解析
 3. ナルオロジー原子間力顕微鏡(AFM)の高分解能化とその応用

(4)「C 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、上級主任研究員)
- ② 研究項目
 1. 走査透過電子顕微鏡(STEM)-電子エネルギー損失分光(EELS)による接着界面の水分劣化メカニズム解明
 2. STEM-EELS による接着剤の不均一構造の解析
 3. in-situ STEM による接着界面の破壊のその場観察

(5)「D 小林」グループ(株式会社メカニカルデザイン)

- ① 研究開発代表者:小林 卓哉 (株式会社メカニカルデザイン、代表取締役)
- ② 研究項目
 1. 硬化プロセスに基づく樹脂の力学計算
 2. フィラー/マトリックス界面でのマクロスケール解析
 3. 強度および破壊に関する力学的指標の定量化
 4. 実用解析ツールの構築

(6)「E 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
 1. 接着界面観察用の軟 X 線顕微鏡の開発
 2. 接着界面の軟 X 線イメージング法の開発

(7)「F 青木」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:青木 裕之 (高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所/日本原子力研究開発機構 J-PARC センター、教授/研究主幹)
- ② 研究項目
 1. 接着界面構造解析のための中性子反射率法の開発

2. 中性子・ミュオンを用いた界面計測による接着力発現機構の解明

(8)「G 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

1. 走査型電子顕微鏡(SEM)によるAI/エポキシ接着界面のナノ構造・組成評価
 - 引張・剪断破壊面の構造・組成解析
2. 透過型電子顕微鏡(TEM)によるエポキシナノコンポジット試料の引張過程の挙動解析
 - 引張過程の高精細観察と力学的解析

(9)「H 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. 中角 X 線散乱(MAXS)法と CT 法の短時間計測
2. エポキシ系接着剤におけるナノ粒子及び架橋構造の不均一性同時評価
3. エポキシ系接着剤の硬化過程における 3 次元不均一性評価

(10)「I 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

1. タフな接着剤の開発
2. 分子的接着機構の解明

(11)「J 横澤」グループ(神奈川大学)

① 研究開発代表者:横澤 勉 (神奈川大学工学部、教授)

② 研究項目

1. 新規硬化技術による高耐熱性樹脂の開発
2. 耐熱性ポリアミド接着剤の開発
3. 側鎖にエポキシ基を持つポリエステル合成

(12)「K 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. 架橋高分子接着技術の展開
2. 応力緩和技術の展開

(13)「L 佐藤(絵)」グループ(大阪公立大学)

① 研究開発代表者:佐藤 絵理子 (大阪公立大学大学院工学研究科、教授)

②研究項目

1. 非分解性架橋ポリマーを用いる界面剥離可能な易解体性接着材料の開発
2. エポキシ系接着材料に適用可能な解体性ユニットの開発

(14)「M 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. 新規カテコールモノマーの重合実験
2. カテコールの接着および金属基板との相互作用機構解明
3. カテコールモノマーによる構造制御ポリマーの合成

共同連携機関

(1)住友化学株式会社

①研究開発代表者:富永 武史 (エッセンシャルケミカルズ研究所、主席研究員)

②研究項目

1. ポリオレフィンの接着技術の開発
2. 接着機構の解明
3. 接着の市場予測
4. 環境負荷の低減

(2)DIC 株式会社

①研究開発代表者:有田 和郎 (アドバンストマテリアル開発センター、サイエンティスト)

②研究項目

1. 高耐久性と易解体性を接着材料へ付与する基盤技術の開発
 - 実用化(社会実装)を視野に入れた技術検討
 - 接着/解体性能の物性目標値達成

(3)東ソー株式会社

①研究開発代表者:齋藤 俊裕 (高分子材料研究所、ゴム GL)

②研究項目

1. 塩素系ポリマーの接着機構の解明
2. 高信頼性接着技術の開発
3. 接着用新規塩素系ポリマーの開発

(4)日本ゼオン株式会社

①研究開発代表者:石黒 淳 (総合開発センター モビリティスタジオ、スタジオ長)

②研究項目

1. 接着・接合機構の分光学的解明

2. 本接着剤の衝撃伝搬性解析
3. シミュレーションによる本接着剤の寿命予測

(5) 三菱ケミカル株式会社

- ① 研究開発代表者: 小澤 寛 (分析物性研究所先端解析研究室解析グループ、主席研究員)
- ② 研究項目
 1. ポリロタキサソ/エポキシ樹脂の複合化検討
 2. 接着界面解析及び界面制御

(6) コニシ株式会社

- ① 研究開発代表者: 森 茂樹 (材料科学研究所、所長)
- ② 研究項目
 1. 自動車アルミ部材に適応可能なバイオマスベースウレタン系接着剤の開発

(7) 東亜合成株式会社

- ① 研究開発代表者: 高木 晃 (R&D 総合センター 製品研究所、主査)
- ② 研究項目
 1. ポリプロピレン(PP)への接着発現機構の解明
 2. PP に対して高い信頼性を持つ粘着剤の開発

(8) 日東電工株式会社

- ① 研究開発代表者: 岡田 研一 (粘着技術研究センター、主幹研究員)
- ② 研究項目
 1. 接着界面の構造解析とその設計 (樹脂パーツ/プライマー、プライマー/接着剤)
 2. 接着界面を有する接着部の疲労破壊寿命評価とその設計

(9) 旭化成株式会社

- ① 研究開発代表者: 前川 知文 (XRP 開発プロジェクト、プロジェクト長)
- ② 研究項目
 1. セルロースナノファイバー/ゴム界面構造と界面相互作用(物性)の解明
 2. セルロースナノファイバー強化ゴム材料の開発
 3. ゴム製品への応用

(10) 東レ株式会社

- ① 研究開発代表者: 野村 圭一郎 (化成品研究所、主任研究員)
- ② 研究項目
 1. リサイクル炭素繊維強化熱可塑性樹脂(CFRTP)の物性低下要因解明(CF-樹脂界面の高度理解)
 2. 高接着性リサイクル CF の開発

3. 高品位な環境低負荷 CFRTP 材料の創出とモビリティパーツへの応用

(11) 株式会社ブリヂストン

① 研究開発代表者: 角田 克彦 (先端材料部門、首席研究主幹)

② 研究項目

1. 高分子複合体界面の相互作用のデザインによる粘弾性の制御① ~エネルギー散逸の自在な制御による革新的力学機能の創出~
2. 高分子複合体界面の相互作用のデザインによる粘弾性の制御② ~新規加硫ゴム/ゴム接着によるリトレッド技術の深化、および革新的製法改革~

(12) 株式会社クレハ

① 研究開発代表者: 工藤 孝廣 (研究開発本部中央研究所、主任研究員)

② 研究項目

1. リチウムイオン二次電池バインダーの接着機構解明
2. 高接着バインダーの開発

(13) 積水化学工業株式会社

① 研究開発代表者: 大鷲 圭吾 (高機能プラスチックカンパニー 開発研究所 先端技術センター、主任研究員)

② 研究項目

1. 高絶縁高放熱樹脂シートの開発

(14) セメダイン株式会社

① 研究開発代表者: 秋本 雅人 (技術部、取締役技術部長)

② 研究項目

1. 新規硬化性樹脂技術に基づく低温実装可能な高耐熱樹脂開発
2. 脱保護ポリアミドによる接着剤

§ 2. 研究開発成果の概要

アカデミア

【田中 PM グループ】

研究項目 1

AFM による高分子鎖吸着過程の直接観察により、複数分子の協同吸着と橋掛け吸着が吸着層形成を促進することを見出すとともに、長い鎖による多くのループ構造を表面に有するフィラー粒子を添加したフィルムは、短い鎖からなるそれと比較してよく伸びることを示した。湿熱劣化過程におけるエポキシ接着界面への水の収着について、背面反射中性子反射率(NR)測定に基づき評価し、被着体の親疎水性に依存することを示した。粗視化分子動力学(CGMD)計算により温度に依存するエポキシ樹脂の不均一硬化過程を、SEM 観察と広角 X 線散乱(WAXS)測定により不均一構造が破壊挙動に及ぼす影響を明らかにした。

研究項目 2

マルチスケール構造解析として広角・小角 X 線散乱測定を用いて、SLJ 試料内の接着剤層の変形過程における凝集構造変化を解明した。さらに、定応力条件下での疲労試験を種々の温度で行うことで、疲労寿命予知の加速化を図った。複屈折測定による疲労挙動評価を実施するセットアップの構築と定ひずみ条件での疲労試験機の整備により、プロジェクト内の企業や大学等からの試料に関して疲労試験を行い、材料の有用性を付与する研究を展開している。

研究項目 3

接着界面相互作用の詳細な分子論的解析を行い、接着の学理構築とその応用展開を目標とした理論研究を実施した。接着面に平行な力が印加されたときの剪断接着力、および剥離接着力を見積もる方法を開発し、種々の表面に対するエポキシ樹脂の接着力を総合解析した。第一原理計算と分子動力学計算に基づいて、アルミナ表面とエポキシ樹脂との接着相互作用の研究を行った。企業との連携研究に取り組み、接着技術の信頼性向上のために重要な研究手段となり得る理論研究を展開した。

研究項目 4

連携企業および他グループの各種データセットについて、機械学習モデルを構築し、要求を満たす条件を明らかにした。これまでに、互いに相関のある複数の物性を対象とした独自のモデル構築による特許出願、任意特性に対する最適な配合提案の実施と実証実験による手法の有効性検証等を論文としてまとめた。現在は、より複雑な解析を進めるとともに、疲労試験データの解析(寿命・破壊予測)および樹脂・CFRP 界面接着力予測(寿命・破壊予測)を実施し、産業界ニーズに沿ったソフトウェア開発を行っている。

研究項目 5

接着現象の理解とスマート接着技術の構築を目指し、高精度な疲労寿命予測を行うための統計数学を構築した。まず、正規化法を用いたクラスタリングで応力ひずみ曲線どうしのばらつきを抑えた。次に、様々な線形・非線形回帰の手法を用いて疲労寿命予測およびその区間構築を行った。その結果、初期のサイクルにおける応力の情報を多く入れることによって予測精度が向上することが分かった。また、ステージ 1 で構築した欠損データに対応したスパースモデリングを、入力・出力の両方に欠損がある場合に適用できるように拡張した。

研究項目 6

本プロジェクトを通じて生み出される接着技術を社会実装する上で指針となる戦略論理の構築に取り組んだ。予備的研究として構造用接着剤をとりあげ、1990-2019 年の出願特許(日米欧中韓の特許庁)を分析した。米国 2 社が際立って多くの特許を幅広い領域で出願しており、2000 年以降は接着方法に関する研究が活発化し

ている。2010 年以降は、中国企業の出願が急増している点にも注意を要する。ただし、構造用接着剤に関する知財に関しては、全体的に特許間の引用密度が低いうえ低下傾向にあり、差別化余地もあることが示された。

【A 西野グループ】

ラマン分光評価から、エポキシ接着界面では、界面の形成機構が複数存在し、それらはエポキシ樹脂基板の硬化条件に大きく影響を受けることを明らかにした。被着体のエポキシ基板の硬化が不十分な場合には、通常の界面厚みに加え、その 4 倍以上の幅広い領域においても接着界面を形成することを明らかにした。接着界面における残留応力の評価では、反射側傾法での評価法を確立した。本法を用いることで、より多様な試料形状に対応可能となった。リサイクル炭素繊維複合材料に対しては、破壊過程における X 線 CT 評価にも成功した。これらのマルチスケールでの評価技術の確立が、接着技術の信頼性の向上に繋がると期待できる。

【B 中嶋グループ】

エポキシ樹脂およびシリカをフィラーとして充填したナノコンポジット試料を対象に、硬化反応過程で生じるナノスケール不均一構造を、ナノ触診原子間力顕微鏡を用いて観察した。前者については鎖延長剤の効果を議論し、後者についてはナノフィラーを取り囲む界面においてエポキシが部分的にしか硬化していないことを明らかにした。またその結果と修正 Halpin-Tsai 式を用いてバルク物性を再現することに成功した。さらに同様の測定をフィラー充填ゴムに応用し、その圧縮過程での応力鎖の変化を追跡した。

【C 堀内グループ】

STEM-EELS により高分子/金属界面構造の実空間での可視化、化学的相互作用解析、ポリプロピレン等の結晶性高分子の界面近傍での特性変化とその接着性への影響を 1 nm の空間分解能で明らかにすることが可能となった。本手法をアルミ接着界面の劣化メカニズムに適用し、き裂先端に応力が印加された状態での新規腐食劣化を見出した。さらに、本手法は企業により開発された実用材料(見るべき試料)への適用を進め、様々な接着性材料の接着メカニズムの解明に有力な手法であることを実証した。

【D 小林グループ】

フィラー/マトリクスからなる接着界面のマルチスケール解析手法の開発を目的として、最新の TEM 可視化観察と分子動力学(MD)計算による定量化の知見に基づき、硬化プロセスに依存するエポキシ樹脂の硬化曲線と力学特性を定量化し、材料の硬化・変形・破壊を解析する技術を実現した。エポキシ樹脂の時間・温度換算則を用いた寿命・劣化予測モデルに繋がる手法である。さらに製品レベルの開発に適応させるため、国内に市場展開されている汎用有限要素法ソフトウェアに実装することによって、実用ツールとしての要件を達成した。

【E 初井グループ】

接着界面の化学状態解析をマルチスケールで実現するため、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行った。高い空間分解能と高効率性を両立した実機開発を行い、20 nm spacing の解像能力、熱硬化性エポキシ接着剤と熱可塑性母材の接着界面や炭素繊維強化プラスチックの接着界面について顕微鏡観察に成功してきた。また、相補的な手法として放射光 X 線 CT 撮像と機械学習による可視化を用い接着界面のマルチスケールでの理解に資する分析手法を開発した。

【F 青木グループ】

接着剤と被着体との界面の構造評価を行うため、中性子反射率データから接着界面の構造をディープラーニングによって直接予測する方法論の開発を行っている。現段階では、数層程度の単純な構造についての予測には成功しており、より定量性を高めるための最適化を進めている。高湿度環境中における接着界面の構造解析を行い、雰囲気から吸収した水が接着層に偏析することを示し、作製条件によって接着界面に水の偏析層が形成することを明らかにした。さらに、接着界面の水の存在が接着力に影響を与えることを明らかにした。

【G 山田グループ】

接着界面における階層的かつ空間不均一な構造を、TEM および SEM 等を駆使してナノ～マイクロメートルスケールで評価するための技術構築と技術支援を目指した。具体的には、ナノスケールの凹凸構造を持つアルミニウム金属/エポキシ系接着剤試料における引張破壊挙動について、SEM による応力-変位曲線の観測を行った。また、エポキシナノコンポジットの薄膜試料の変形や破壊に対するフィラーの影響を TEM で高精細観察するとともに、グループ間連携により数値解析を進めた。

【H 竹中グループ】

SPring-8 の BL05XU にて構築した MAXS-CT 法と画像処理によって接着剤の硬化過程におけるナノ粒子及び架橋構造量の不均一性評価を実施した。試料として、田中 PMG より提供された直径 40 nm のシリカ粒子を含有したエポキシ樹脂とアミン化合物の接着剤を選定し、硬化過程を MAXS-CT により測定した。その結果、硬化過程によるシリカ粒子及び架橋構造の不均一な各空間分布を可視化できることを実証した。

【I 伊藤グループ】

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。ポリロタキサン添加による効果を発揮しやすいエポキシ樹脂の架橋構造を把握するために、一軸延伸下でデジタル画像相関法を用いて、局所歪が破壊に与える影響を解析した。鎖延長剤の導入により、架橋点間距離を一部延長し、架橋密度を下げることで、応力集中部位で微細なクラック発生を伴う不均一な変形が生じることを明らかとした。また、エポキシビトリマーにポリロタキサンを添加し、結合交換により架橋ネットワークを導入することで材料の硬さを変えずに強靭性を向上させることが可能であることを見出した。

【J 横澤グループ】

重縮合で得られるエンジニアリングプラスチックを接着技術に適用するため同一骨格を持つポリマーを三次元架橋化する技術を検討し、高耐熱性樹脂を開発することができた。N-H 芳香族ポリアミドは、高分子間および被着体との多点水素結合によって接着の耐熱性と強度を上げられることが期待できる。N-保護基芳香族ポリアミドを熱酸発生剤とともに用いた結果、ガラス転移温度(T_g)以上の温度で表面処理軟鋼板やステンレスを高強度で接着できた。また、N-メチルポリアミドとの共重合体は、 T_g が低下し、接着温度を低下させることができた。

【K 大塚グループ】

自己修復性分子骨格の結合交換特性を決定づける新たな要素として、ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-

1-イル)ジスルフィド (BiTEMPS) 骨格を架橋点に有する架橋高分子における架橋剤のスペーサー長に着目した。スペーサー長を変えることにより、力学物性および結合交換反応に大きな影響を与えることが明らかとなった。また、BiTEMPS 骨格で連結された分子内架橋高分子の開発に成功した。得られた分子内架橋高分子は、加熱により架橋高分子へと変換でき、接着技術に応用できる可能性があることを明らかにした。

【L 佐藤(絵)グループ】

硬化型接着剤を分解することなく界面剥離により解体可能な接着材料について、硬化収縮率最適化の観点から硬化剤の分子設計を行い、硬化反応の精密制御を行った。新たに開発した硬化剤を用いることにより界面剥離による解体性を維持したまま接着時の引張剪断接着強度を約 1.5 倍に向上させることに成功した。また、エポキシ系接着材料に適用可能な解体性ユニット 4 種の合成に取り組み、エポキシ化合物との反応温度の大幅な低下や収率を 4 倍に向上させることに成功した。

【M 佐藤(浩)グループ】

コーヒー豆由来のカフェ酸からカテコール基をもつスチレンモノマーへの変換を行い、革新的接着技術に向け、精密重合反応による分子設計を試みてきた。今年度は、これまでに見出した実用的な保護基含有モノマーを駆使し、他グループおよび参画企業と連携して、当該バイオベースポリマーをエポキシ系やウレタン系接着剤へと展開した。さらに、当該モノマーの類縁体の探索を行うとともに、ブロック共重合体や分岐ポリマー、星型ポリマーなど特殊構造高分子を設計し、接着性能評価を行った。

共同連携機関

【住友化学株式会社】

接着成分を添加したポリオレフィン材料を金属に加熱圧着することで両者を強固に接着可能な技術を開発した。接着成分を含むポリオレフィンをアルミ板に対し加熱圧着し、T 字剥離接着試験を行うと、ポリオレフィン部分が破断する材料破壊を示した。ポリオレフィンと金属の界面を X 線光電子分光(XPS)法により解析したところ、接着界面に接着成分が偏析している様子が確認された。この接着成分の偏析が高い接着強度に寄与したと推定される。

【DIC 株式会社】

解架橋可能なユニットを有する特殊樹脂の設計において、工業原料/汎用製法による合成検討を開始した。得られた試作品樹脂は加熱により、架橋構造が解離する挙動を明らかにした。この試作品樹脂と熱膨張材料などを組み合わせることで、易解体機能を再現性良く発現する結果を得た。また、解体手法として熱をトリガーとする種々の手法による有効性の検証を開始した(乾燥炉での加熱、マイクロ波、誘導加熱等)。局所的な加熱の可能性について、有効性を実証することができた。

【東ソー株式会社】

クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)が、Al 等の金属に対して良好な接着性を示す原理について研究し、骨格中にあるクロロスルホン(SO₂Cl)基の効果によるものであることを見出した。更に、クロロスルホン基と金属の接着機構解明のため、X 線光電子分光(XPS)測定や走査型透過電子顕微鏡・電子エネルギー損失分光(STEM-

EELS)測定を実施し、クロロスルホン基が Al 等の金属表面を改質し、更に金属表面と何らかの相互作用をしていることを明らかにした。

【日本ゼオン株式会社】

研究項目 1 について、COP(シクロオレフィン系軟質接着性樹脂)と基材界面の結合状態の分析について、各種分析手法を試した。界面部分を EELS(電子エネルギー損失分光法)にて分析したところ、予想している共有結合を有する標品と同様の EELS スペクトルを示したことから、COP が基材表面と共有結合を形成していることが示唆される。研究項目 2 については、応力シミュレーションや実際の衝撃試験より、当初、考えていた接着剤の機械的物性以外の別の因子が衝撃試験の結果に影響していることを示唆する結果を得た。

【三菱ケミカル株式会社】

ポリロタキサンとエポキシ樹脂を複合化させる手法について各種検討を行った。その結果、所定の条件にて複合化した際に複合化物のタフネス及び接着強度が向上することを見出した。さらにこの複合化物に様々な機能も付与できる見通しを得た。また埋もれた接着界面の解析手法として主に中性子反射率測定を活用し、界面に存在するポリロタキサン濃度と接着強度の関係について整理し材料設計指針を得た。

【コニシ株式会社】

バイオベースのカテコールホモポリマーがアルミに対する接着性能改良効果があることを確認できた。プライマーとして、アルミへ塗布を行いウレタン系接着剤で接着することで常態接着の改善だけでなく耐温水試験後にも良好な接着状態を保持していることが確認できた。また、ウレタン系接着剤にカテコールホモポリマーを導入することで、プライマーレスでアルミへ対する引張せん断接着強さが 20 MPa 程度まで到達することができた。今後、さらなる接着強さの向上を目指す。

【東亜合成株式会社】

弊社では粘着付与剤であるタッキファイヤ(TF)を粘着剤表面に偏在させる TF 偏析粘着技術を有しており、高温でも高い接着性を保持するアクリル系粘着剤を開発している。自動車の軽量化が進む中、軽量樹脂であるポリプロピレン(PP)に対する接着技術が求められている。そこで、弊社では TF 偏析技術を活用し PP 用途向けに新規粘着剤の開発を進めてきた。その結果、PP に対して高い接着力と耐久性を持つ粘着剤を開発した。今後、さらなる接着性能を高める検討を行うと共に、量産化検討などを進めていく。

【日東電工株式会社】

難接着な樹脂表面のプライマー処理を、金型内で成形と同時にすることが可能な「表面改質シート」の開発に取り組んでいる。樹脂パーツ成形時の熱と圧力によって、樹脂とプライマー界面が拡散混合して接着した強靱な界面を形成させることをコンセプトにしている。アカデミアと連携した研究成果を活用し、接着界面において樹脂とプライマーが拡散混合した薄い層を検証することができた。また疲労破壊評価において、拡散混合層の形成によって疲労破壊寿命が改善されることの検証と目標までのギャップを把握することができた。

【旭化成株式会社】

ゴム中のセルロースナノファイバー(CNF)の分散性の向上と、CNF/ゴムの界面制御技術の最適化により、2022年度に掲げた CNF 強化ゴム材料の目標物性(引張強度)を達成した。CNF/ゴム界面において、親水性のセルロースと疎水性のゴムの特定構造に分子間相互作用があることが示唆される解析結果が得られた。引張試験下における CNF/ゴム界面の破壊状態の可視化に成功し、引張応力下における材料内部のクラックの発生起点、クラックの伝播状態を明らかにすることで、引張物性を低下させる要因に関する示唆が得られた。

【東レ株式会社】

リサイクル CF と熱可塑性樹脂の複合材料において、アカデミアと連携した界面の高度解析より CF・樹脂界面付近でボイドや弾性率の低い領域が存在することが分かり、低接着性を示唆する結果を得た。また引張時にボイドを経由して亀裂進展が促進される様子が観測され、界面の改質が必要であることが分かった。そこでリサイクル CF の表面活性化処理により CF 表面官能基量を約 3 倍に向上させ、複合材料の靱性を約 20%向上させることに成功した。

【株式会社ブリヂストン】

研究項目 1 では、革新的な分子内補強とその界面制御によるエネルギー散逸機構の自在なデザインによる革新的力学機能材料の創出に取り組んでいる。2022年度の検討では、目的とする分子設計指針に目途を得るとともに、モノとしての具現化に着手した。研究項目 2 では、クリック反応を活用した新規加硫ゴム/ゴム接着システムの開発に取り組んでいる。2022年度の検討では、ポリマーへの極性官能基導入と、続く金属塩の添加により、配位架橋からなるゴムを作成した。熱圧着により、表面処理を実施することなく、接着が可能であることを見出した。

【株式会社クレハ】

電極試料を引っ張りながら走査電子顕微鏡(SEM)観察することによって脆弱箇所を推定し、表面界面物性解析装置(SAICAS)を用いてモデル試料の剥離強度測定を行うことで、SEM 観察された脆弱箇所に対応するモデル界面の剥離強度が小さいことが示された。さらにモデル試料に対して界面相互作用をさせるような処理を行うことによって SAICAS 剥離強度が増大することを確認した。高接着バインダー開発については添加剤の検討を行うことでいくつかのバインダーで約 1.5 倍の電極剥離強度が得られた。

【積水化学工業株式会社】

電動車である電気自動車やハイブリッド車の普及に伴い、パワーエレクトロニクスの中心であるパワーモジュールの高性能化や小型化が加速しており、その結果、放熱機能が非常に重要になっている。その中でもキーマテリアルである絶縁放熱シートのさらなる高熱伝導率化が望まれている。今年度は、絶縁放熱シートのマトリックス樹脂の高熱伝導率化検討を行った。アカデミアグループと連携し、熱伝導率シミュレーションの構築を行った。構築したシミュレーションを用いて最適骨格の探索を行った結果、熱伝導率が 23%増加する構造を見出した。

【セメダイン株式会社】

研究項目 1 では、耐熱性に優れるエンジニアリング樹脂ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の熱硬化型での設計を目指し、硬化性(低温硬化)と高耐熱性を兼ね備える樹脂系の可能性を示した。実用要求特性に対す

る適合性を検証するためのサンプル試作を行い、純度、硬化性、熱特性を満たす試作品を得た。一方、実装につなげるためには、現実的な価格での大量試作が可能である必要がある。合成処方調査と検討を実施中。研究項目 2 では、熱・酸により脱保護可能なN保護芳香族ポリアミド樹脂について、金属に対して最大 8 MPa 程度の接着強度が得られることを確認し、またポリマー構造の適正化によって強度発現のための必要加熱温度を 150 °C まで引き下げられる可能性を見出した。

【代表的な原著論文情報】

1. Shundo, A.; Yamamoto, S.; Tanaka, K. Network Formation and Physical Properties of Epoxy Resins for Future Practical Applications. *JACS Au* **2022**, 2(7), 1522–1542.
2. Morimitsu, Y.; Matsuno, H.; Oda, Y.; Yamamoto, S.; Tanaka, K. Direct Visualization of Cooperative Adsorption of a String-like Molecule onto a Solid, *Sci. Adv.* **2022**, 8(41), eabn6349.
3. Nguyen, H.K.; Shundo, A.; Liang, X.; Yamamoto, S.; Tanaka, K. Nakajima, K. Unraveling Nanoscale Elastic and Adhesive Properties at the Nanoparticle/Epoxy Interface Using Bimodal Atomic Force Microscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14(37), 42713–42722.