

## 再生可能な接着剤、光で制御

～水中でのリモート接着作業も可能に～

2023年6月14日

国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)

国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST)

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) は、接着と剥離を何度でも繰り返すことができ、かつ、必要な時には基材と接着剤を元の状態にリセットできる、再生可能な接着剤を開発しました。

2. 環境への配慮と経済成長の両立への意識の高まりの中、複数部材からなる成形加工品を原材料に分離・回収する技術が求められています。その中で、使用時には十分な接着力を発揮し、役目が終わると容易に剥離することができる新たな接着方法が注目されています。そもそも接着と剥離は、矛盾する要素が含まれていることから、強力な接着力と容易な剥離を両立することは困難でした。また、解体できたとしても、基材に接着剤が残ったり、基材が壊れたりすることもあり、マテリアル循環を妨げる要因になっていました。

3. 今回、研究チームは、波長の異なる紫外線を照射することで架橋・脱架橋反応 (図) を可逆的に引き起こすカフェ酸に注目しました。カフェ酸を組み込んだ高分子を基材に塗布したのちに、波長 365 nm の紫外線を当てると、架橋反応によって不溶化した塗膜となります。この塗膜は室温で保存している状態では接着性を示さないのですが、加熱することで接着と剥離を何度でも繰り返すことができます。さらに、使用期間が終わった際には、波長 254 nm の紫外線を照射することで、架橋した部分が開裂し、塗布前と同じ状態にリセットされることで、接着剤と基板の両方を回収、再利用できるようになります。また、カフェ酸の化学構造に含まれるカテコール基は、付着生物であるムラサキイガイが分泌する接着成分にも多く含まれており、フッ素樹脂や水中での接着など、一般的な接着剤が苦手とする基材や使用環境においても、強力な接着力とリサイクル性を発揮しました。

4. 今後は、マテリアル循環を指向したものづくりに貢献する接着剤として、電子機器や輸送機器、医療機器、インフラ補修など様々な用途に展開していきます。

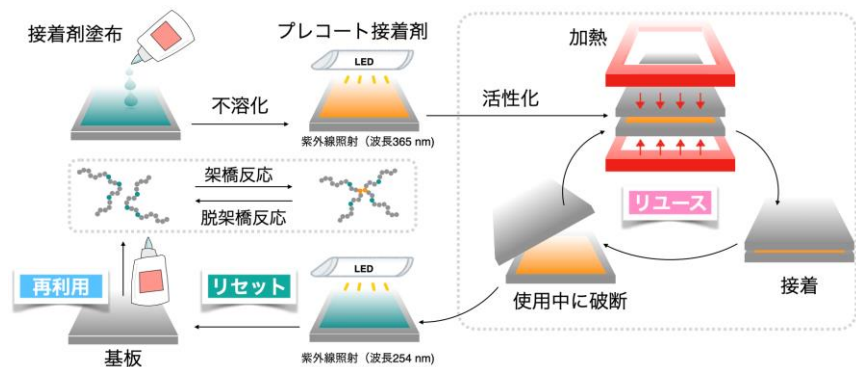


図 使用中に破断しても何度でもリユースすることができ、役目が終わったらリセット・再利用できる接着剤の概略図

5. 本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構

(JST) 戦略的創造研究推進事業 CREST 研究領域「実験と理論・計算・データ科学を融合した材料開発の革新 (課題番号: JPMJCR19J3)」の一環として、国立研究開発法人物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター 内藤昌信分野長、Wang Siqian NIMS ポスドク研究員らの研究チームによって行われました。

6. 本研究成果は、Advanced Functional Materials 誌に2023年6月13日 (日本時間) に掲載予定です。

\* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS (National Institute for Materials Science) に統一しております。

## 研究の背景

19世紀のイギリス産業革命の時代、湿度によって粘着力が戻るでん粉のりを使った切手の発明は、物流やコミュニケーションを促し、郵便制度が大きく発展するきっかけになりました。それ以降、あらかじめ接着層を基材に塗布した接着剤は、作業性向上や在庫管理、輸送における利便性などから、輸送機や精密機器をはじめとする製造業、インフラ補修、医療機器など様々な分野で利用されてきました。現在では、電気、熱、光など、外部印加する刺激も多様化し、新たな接合技術として精力的に研究開発が進められています。

一方、サーキュラーエコノミーへの意識が高まる中、プラスチックを含む構造部材を、使用期間が終わった際には、原材料ごとに分離・回収し、新たな部材としてリユース・リサイクルさせる「プラスチック資源循環<sup>1)</sup>」の実現が強く求められています。そのような要求に応えるための接合技術として、解体性接着が注目を集めています。解体性接着剤とは、使用期間が終わった後に、外部刺激により接合部を剥がすことができる接着剤のことを指します。しかし、そもそも接着と剥離は、矛盾する要素が含まれていることから、強力な接着力と容易な剥離を両立させることは困難でした。とりわけ、フッ素樹脂やポリエチレンなど接着性に乏しいプラスチックや、湿潤下や水中では接着剤そのものが使えないという問題もありました。

## 研究内容と成果

今回、研究チームは、天然由来のカフェ酸を導入したプレコート型接着剤<sup>2)</sup>を開発しました。その際、カフェ酸に特徴的な二つの機能に注目しました(図1)。

- ・異なる波長の紫外線を照射することで、架橋反応と脱架橋反応を可逆的に制御可能である。
- ・カフェ酸の化学構造に含まれるカテコール基は、付着生物であるムラサキイガイの足糸<sup>3)</sup>に含まれ、水中での接着機能を司っている。

本研究では、市販の接着剤などに用いられるポリメタクリル酸エステルに10mol%程度のカフェ酸ユニットを導入したプレコート型接着剤を合成しました。この接着材料を塗布した基板に波長365nmの紫外線を塗布面の上部から照射すると、溶剤には不溶のプレコート接着層が形成されます。このプレコート接着層はベタつきもなく、暗所・室温で約2年間保管しても性能は劣化しませんでした。これまでにも光を使って接着・脱着を制御した例はありましたが、使用できる基板がガラスなど透明なものに限定されるのに対し、今回のプレコート型接着剤は、塗布面上部から光を照射するため、基材の制約を受けません。実際、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレンや、アルミニウム基板などを強固に接着させることができました(図2AB)。さらに、剪断試験後の試料片を再び加熱すると、接着力は初期の接着強度と同等まで回復し、この操作を30回以上繰り返しても、その性能に変化は見られませんでした。一方で、波長254nmの紫外線を照射すると、架橋したカフェ酸が脱架橋反応を起こすことで元の直鎖状高分子に戻り、溶剤に溶けるようになります。これにより、基材表面に残った接着層を完全に除去するだけでなく、接着剤そのものも回収することができました。この回収した接着剤と基材は、オリジナルと遜色なく再利用することができました。

さらに、この接着剤に磁性ナノ粒子を加えることで、紫外線照射と誘導加熱を組み合わせた水中接着にも成功しました(図2CDE)この方法は、遠隔作業で接着工程を行うことができることから、洋上建造物の補修工事や、ロボット支援手術の際に用いる医療用接着剤などへの応用が期待できます。

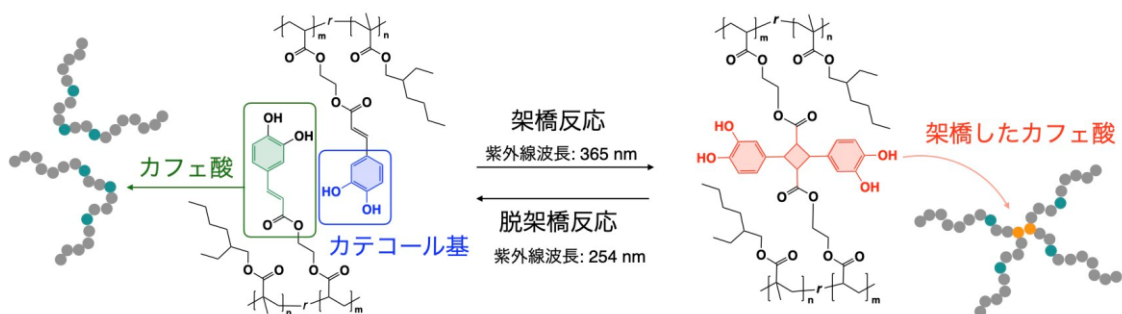


図1 開発したカフェ酸を含むプレコート接着剤の化学構造と架橋・脱架橋反応の模式図。カフェ酸に含まれるカテコール基に波長365nmの紫外線を照射することで、架橋反応を引き起こします。一方、波長254nmの紫外線を当てると、脱架橋反応が起こり、オリジナルの直鎖状高分子に戻ります。

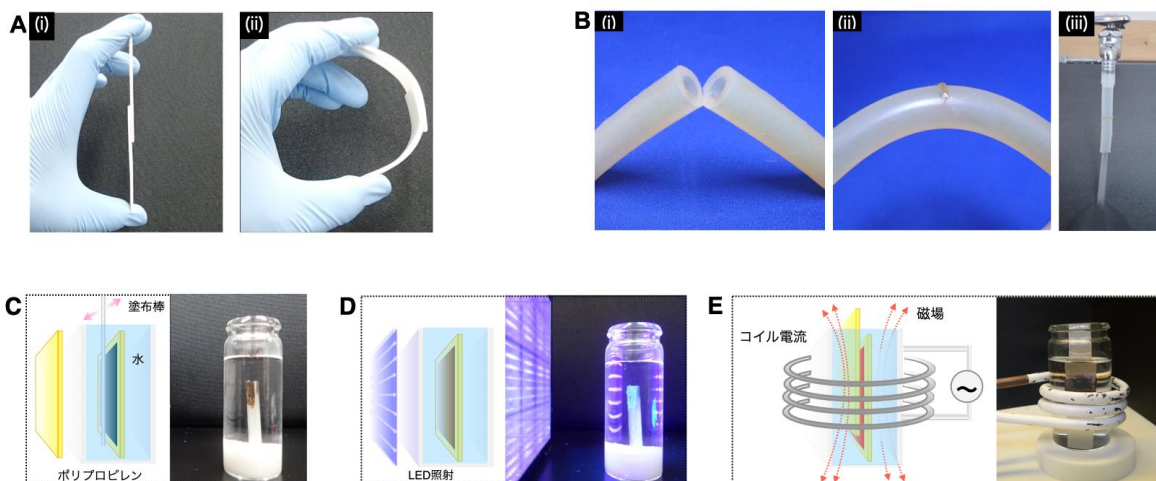


図2 カフェ酸を含むプレコート型接着剤 (A) フッ素樹脂の接着 (B) 切断したシリコンチューブの接合と修復後の流水試験。紫外線照射と誘導加熱を利用した水中接着の遠隔操作 (C) 磁性ナノ粒子を含む接着剤をポリプロピレン基板に塗布 (D) 紫外線照射によりプレコート化、(E) 誘導加熱することで基板を接着

## 今後の展開

サーキュラーエコノミー時代のものづくりには、何度でも繰り返し使用ができるだけでなく、原材料と同じ状態に戻して、新たな構造部材として再利用していくことも必要になります。その観点から、光でリユースやリセットが制御できる再生可能な接着剤は、幅広い分野への適用が期待できます。加えて、水中リモート接着という新たな施工技術を通じて、次世代社会インフラロボットや遠隔医療などの実現にも貢献していきます。

## 掲載論文

題目：Bio-inspired Adhesive with Reset-On Demand, Reuse-Many (RORM) Modes

著者：Siqian Wang, Wei Hsun Hu, Yasuyuki Nakamura, Nanami Fujisawa, Ane Eline Herlyng, Mitsuhiro Ebara, Masanobu Naito\*

雑誌：Advanced Functional Materials

掲載日時：2023年6月13日（日本時間）

DOI：10.1002/adfm.202215064

## 用語解説

- (1) プラスチック資源循環：廃プラスチックを適切に処理し、資源として有効に利用するシステムを確立する取り組みのこと。
- (2) プレコート型接着剤：切手に使われている再湿性接着剤に代表されるように、接着剤をあらかじめ塗布しておき、外部刺激を加えることによって接着力が活性化される接着剤。
- (3) 足糸（そくし）：ムラサキガイなどの二枚貝が岩礁や水中構造物に協力的に張り付く際に分泌するタンパク質の繊維。足糸にはベンゼン環に隣接する二つの水酸基でできたカテコール基を含む分子が接着に寄与していることが知られていますが、水流からの繰り返し負荷に耐えられるように、複数のカテコールが化学的な架橋構造を作ることによって足糸の力学強度を増強させることにも使われています。

**本件に関するお問い合わせ先**

(研究内容に関すること)

NIMS 高分子・バイオ材料研究センター

分野長 内藤昌信 (ないとうまさのぶ)

E-mail: NAITO.Masanobu[at]nims.go.jp

TEL: 029-860-4783

URL: [https://www.nims.go.jp/group/Data-driven\\_Polymer\\_Design/index.html](https://www.nims.go.jp/group/Data-driven_Polymer_Design/index.html)

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease[at]ml.nims.go.jp

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho[at]jst.go.jp

(JST 事業に関する問い合わせ先)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤裕輔 (あんどうゆうすけ)

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

TEL: 03-3512-3531, FAX: 03-3222-2066

E-mail: crest[at]jst.go.jp