

光で固めて，熱で分かつ

ー光接着とその熱解体ー

東京理科大学 理工学部 先端化学科 助教 **古谷 昌大** ふるたに まさひろ
東京理科大学 理工学部 先端化学科 教授 **有光 晃二** ありみつ こうじ

はじめに

ポプラなど広葉樹の葉っぱは春の訪れとともに芽吹き，生長し，ひと夏の間一所懸命に光合成をします（図1(a)）。秋が近づくと枯れはじめ，落葉し，分解されて，次の芽吹きのための養分となります。このような自然界の無駄のない循環システムに対し，私たち人間の工業生産システムはというと，例えばプラスチックなどの高分子製品は，たくさんの化石燃料を消費しながら作り，使った後はほとんどリユース（再使用）・リサイクル（再利用）されることなく廃棄されます（図1(b)）。

できるだけ省エネルギーで高分子製品を作りたい。また，後でリユース・リサイクルすることを考えた製品作りをしたい。当研究室

では，そのような思いを胸に日々研究に取り組んでいます。

高分子は重合や縮合，付加反応によって合成されますが，そのときに必要なのはラジカルや酸，塩基といった活性種を発生させることができる化合物です（後述）。そこで，省エネルギーの観点では，光や熱によって高効率で分解し活性種を発生する化合物（開始剤あるいは潜在性硬化剤といいます）の開発を行っています。

また，高分子製品の多くは硬化物であり，ミクロな視点で眺めると，3次元架橋ネットワークを形成しています。製品使用時に壊れたり水や有機溶剤に侵されたりしないように頑強に作られていますが，その性質はリユース・リサイクルのときには仇となります。そこで当研究室では，使用環境下では安定に存在する一方，特定の外部刺激を与えるとすぐに不安定化するような化学結合について研究し，解体しやすい高分子製品への応用を試みています。

本稿では，これら2つの観点が組み合わさった新規な高分子材料である「熱」解体性「光」接着剤の研究について紹介したいと思います。タイトルにある通り，「光で固めて，熱で分かつ」材料ですが，光で固めるパートと熱で分かつパートに分けて順に説明していきます。

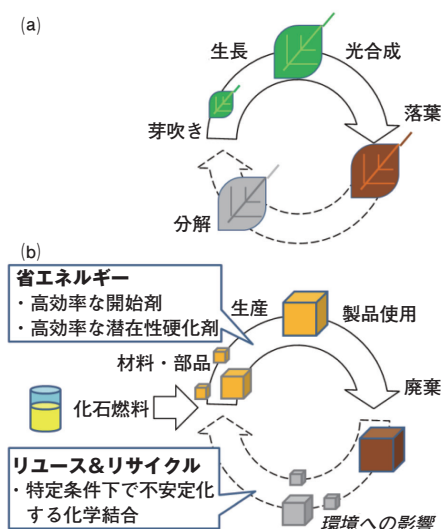


図1 (a) 自然界の循環システム(例：広葉樹の葉っぱ)，および(b) 当研究室が取り組む研究課題と工業生産システム(例：高分子製品)

光で固める

高分子の硬化に必要なのは，① モノマー

(樹脂)と② 開始剤 (潜在性硬化剤)の2つです。

① モノマー (樹脂)：活性種によって反応する官能基を1～複数個持った化合物で、液体～粘性体です。図2(a)に示したような官能基を持つものがあります。分子骨格(図中の青色楕円の部分)は製品の用途に応じて、柔軟なもの、剛直なもの、親水的なもの、疎水的なもの……という具合に、さまざまにカスタマイズされます。

② 開始剤 (潜在性硬化剤)：活性種を発生できる化合物です。液体～固体であり、モノマー (樹脂)に相溶または分散させて使います。本稿の後半で登場するエポキシ基には、例えば活性種として塩基(アミン、 -NH_2 や -NH- の化学構造を持つ化合物のこと)が図2(b)のように付加して、炭素-窒素結合が作られます。このような付加反応が反応系の各所でたくさん起こることにより新しい結合がどんどんできていくので、高分子の3次元架橋ネットワークが作られていき、硬化に至ります。

②は保護基によって潜在化されているので、①と②を混合した状態で保管しておいても勝手に反応が進行して硬化することはありません(図3)。外部刺激によって②の保護基が分解して、初めて活性種が発生するようになっています。外部刺激としては、短時間に、場所を選んで、非加熱で反応を開始できる光が、さまざまな工業分野(塗装、印刷、接着剤など)で用いられています。光源としては水銀ランプやLED(発光ダイオード)ランプがあり、波長400 nm以下のUV(紫外)光を提供します。

光で“効率良く”固める

光開始剤として光塩基発生剤を例にとると、保護基の分解により塩基が発生するとき

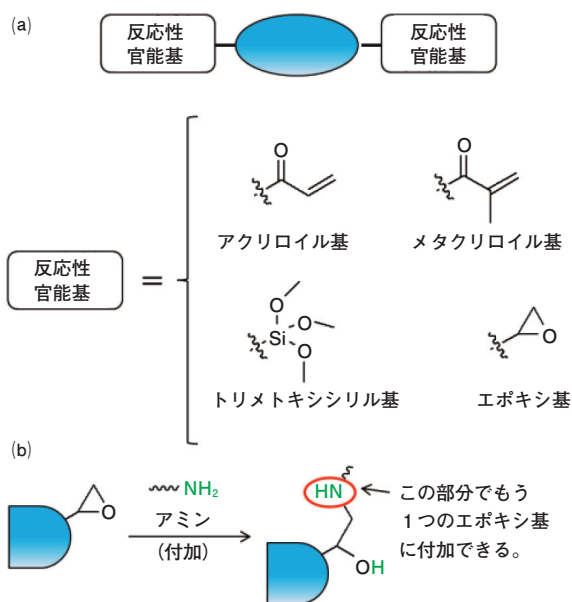


図2 (a) モノマー(樹脂)の化学構造の例、(b) エポキシ基と塩基(アミン)の反応

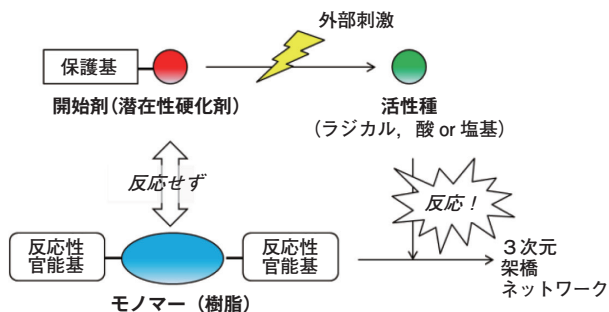


図3 モノマー(樹脂)と開始剤(潜在性硬化剤)の反応の様子

は1光子1反応の原則に基づきます。つまり、1個の光子は光塩基発生剤1分子と反応し、塩基1分子を発生させます(図4(a))。しかしこの光反応は他の化学反応同様、必ずしも100%進行するものではありません。光開始剤に与えられた光子が反応に用いられた割合を量子収率 ϕ といいます。この場合最大でも $\phi = 1$ (100%反応が進行)にしかありません。光開始剤を用いるだけでは、効率的に光で固めようとしても限界があるので

そこで開発されたのが増殖剤です。例えば塩基増殖剤は、塩基を触媒として保護基が分

解し、もう1分子の塩基を発生します。このような反応を自己触媒反応といい、塩基の自己触媒反応のことを**塩基増殖反応**といいます。光塩基発生剤から発生した塩基を引き金とする塩基増殖反応は図4(b)のようになります。

最初に、光塩基発生剤が分解して塩基が1分子発生します。その塩基が触媒となり塩基増殖剤1分子が分解すると、塩基は計2分子になります。それら2分子が触媒となることで塩基増殖剤2分子が分解すると、塩基は計4分子になります。あとは同様に4分子が8分子、8分子が16分子、16分子が……といった具合で、まるで細胞が次々分裂して“増殖”していくように、指数関数 ($y=x^2$) 的に系中の塩基が“増殖”していきます(図5)。このように、光開始剤と増殖剤を組み合わせると、1個の光子でたくさんの塩基を発生できます。見かけの量子収率 ϕ' を1以上にでき、硬化のための光エネルギーを格段に小さくできるのです。

熱で分かつ

それでは、一度ガチガチに硬化したものを分解し解体するにはどのような工夫ができるでしょうか。高分子製品の中でも接着剤につ

いて、解体性を併せ持つ接着剤、解体性接着剤の開発が近年盛んに行われています。よく研究されている手法の1つは、加熱によって分解する化学構造を硬化物中にあらかじめ持たせるというものです。例えば、図6(a)に示したような化学構造が提案されていますが、分解するには200℃以上での高温加熱が必要です。高温でしか分解しないということは、それだけ解体のために大きなエネルギーを要するという事です。

“温和な” 熱で分かつ

そこで、当研究室で着目したのが硫黄原子2個から成るジスルフィド結合です(図6(b))。ジスルフィド結合は、炭素-炭素単結合(結合解離エネルギー: 340~420 kJ/mol) 同様れっきとした共有結合であり、その結合解離エネルギーは272 kJ/molです。製品の通常使用温度域では頑丈な結合であり、私たちの体内(35~40℃くらい)においても、タンパク質の立体構造(3次構造)を維持するのに利用されています。しかし、少し高温(60~100℃)になると2個のジスルフィド結合間

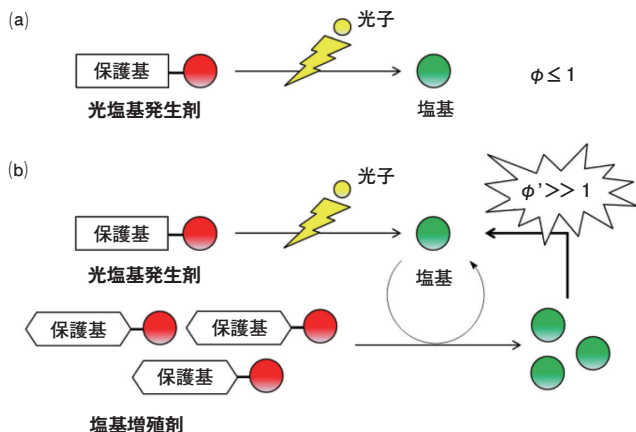


図4 (a) 光塩基発生剤の反応、および(b) 光塩基発生剤から発生した塩基を引き金とする塩基増殖剤の反応(塩基増殖反応)

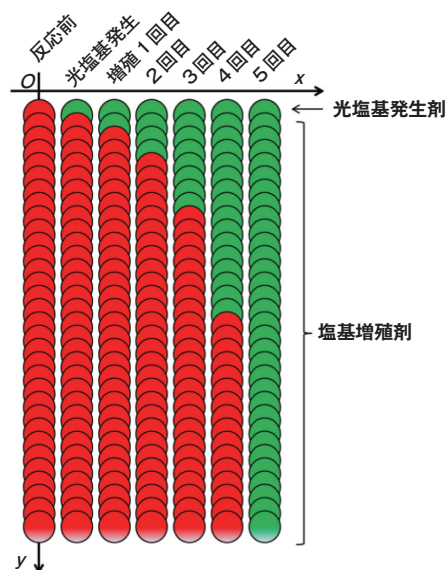


図5 光誘起塩基増殖反応における、潜在化された塩基分子(赤)と活性種となった塩基分子(緑)の数の経時変化

で交換反応を起こすことが知られています (図6(c))。

硬化物中にジスルフィド結合が多く存在すると、その硬化物はどうのような性質を示すでしょうか (図7)。室温付近では硬いまま、その強度を保ちます (状態A)。100℃程度の温度では、力が加わらないかぎりその場で交換反応を繰り返すのみです (状態B)。しかし、加熱下で力を加えていくと、まるでフォークダンスの相手交換のように、局所的な交換反応を順々に繰り返し (状態B→C→D)、最終的には解体に至ると考えられます。

光接着とその熱解体

「塩基増殖反応」と「ジスルフィド結合」。これら2つの要素を取り入れた光接着剤の硬化系が図8です。モノマー (樹脂) として2官能のエポキシ樹脂、開始剤 (潜在性硬化剤) として2官能の塩基 (2官能のアミン、すなわちジアミン) を発生する光塩基発生剤、そして同じく塩基 (ジアミン) を発生する塩基増殖剤を用いて構成された硬化系です。

系にUV光 (図中 $h\nu$ と表記) を照射すると、まず光塩基発生剤が分解して塩基が発生します。次に、その塩基を触媒として塩基増殖剤が自己触媒的に分解し (塩基増殖反応)、系中に塩基が「増殖」していきます。発生した塩基 (ジアミン) は順次エポキシ基に付加していき (図2(b)参照)、3次元架橋ネットワークを形

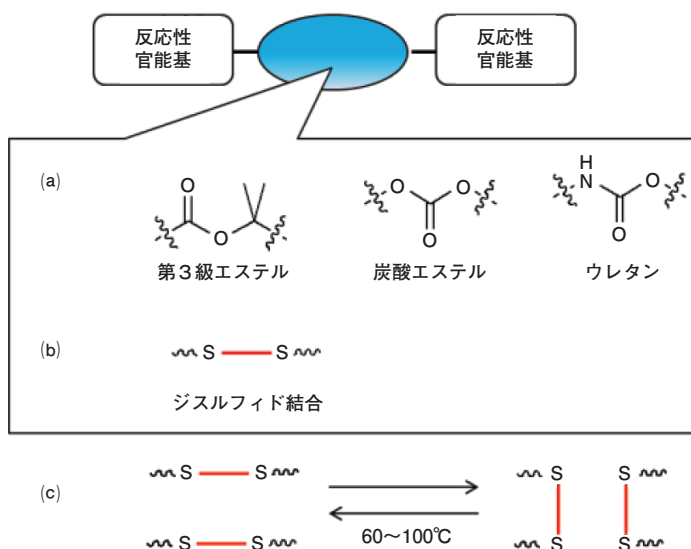


図6 (a) 高温加熱によって分解する化学構造の例, (b) ジスルフィド結合, および(c) ジスルフィド結合どうしの交換反応

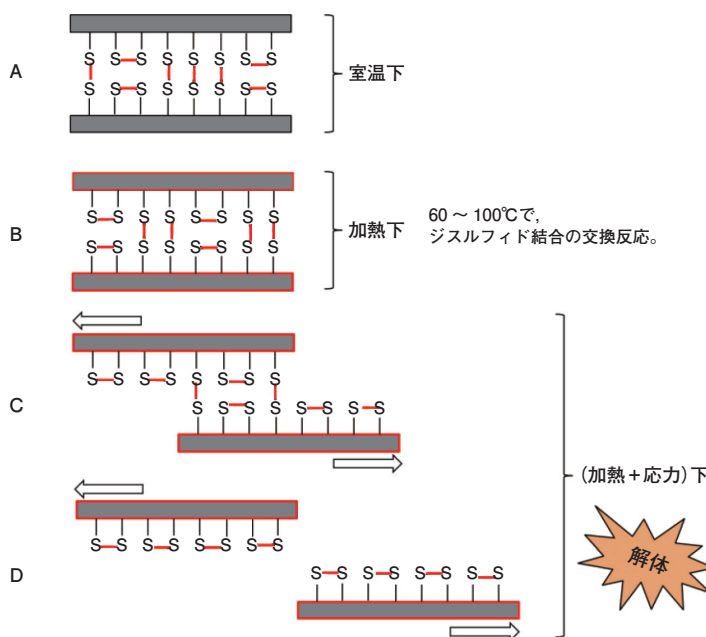


図7 硬化物中にジスルフィド結合 (赤) が多く存在するとき, A: 室温静置, B: 加熱下静置, CおよびD: (加熱+応力) 下での状態

成することで硬化します。

図中の“Δ”は、加熱を意味します。光硬化なのに加熱するのか?と思われるかもしれませんが、UV光を照射した後の加熱はポストバークといい、塩基増殖反応やジアミン-エポキシ間の付加反応を十分に進行させるた

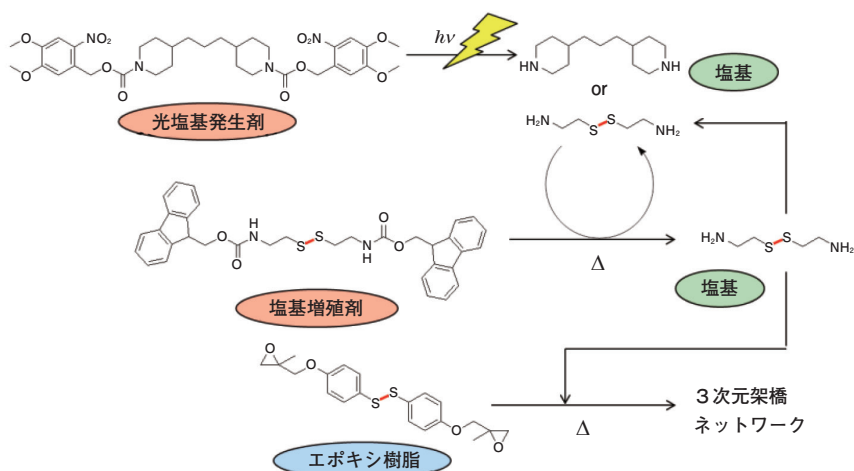


図8 「塩基増殖反応」と「ジスルフィド結合（赤）」の2要素を取り入れた光接着剤の硬化系
分解副生物は省略。

めに必要な工程です。塩基増殖剤およびエポキシ樹脂は分子内にジスルフィド結合を持つので、最終的に多くのジスルフィド結合で連結されたネットワーク構造が得られることになります。

図9の丸印の実線プロットは、UV光（10 J/cm²）を照射した後160℃で加熱したときの、光塩基発生剤と塩基増殖剤の分解挙動（エポキシ樹脂中）を示しています。フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）で得られるスペクトルにおいて、その化合物ピークの面積変化に着目すると、その化合物の発生、分解、消

費を追跡することができます。UV光照射前のピーク面積で規格化すると、加熱によって変化しないか、または減少したことが分かります。図8中の光塩基発生剤や塩基増殖剤の化学構造を見ると、どちらもウレタン構造（-NR-CO-O-）を持っています。炭素-酸素二重結合由来の伸縮振動ピークが1710 cm⁻¹辺りに見られ、このピークの減少を追跡すれば、これらの化合物がどれくらい分解したかが分かります。

UV光を照射した場合（●）では、加熱に伴い指数関数的に分解したことが分かります。UV光照射～加熱5分の部分において、光塩基発生剤から発生した塩基を引き金とする塩基増殖反応が進行しています（図5のグラフの形と見比べてみてください）。加熱5～30分の部分では塩基増殖剤がほとんど消費され、反応が一通り終わった状態となっています。一方、UV光を照射しなかった場合（○）では、加熱しても分解は見られませんでした。系中に塩基が発生しなかったため、「増殖」しなかったのです。

一方、菱形印の破線プロットは、エポキシ基の消費を表します。樹脂のエポキシ基は910 cm⁻¹辺りに伸縮振動ピークを持ち、このピークの減少を追跡すればエポキシ基がどれ

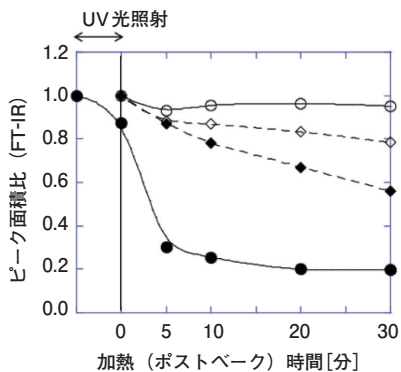


図9 UV光を10 J/cm²照射後160℃で加熱したときの（光塩基発生剤＋塩基増殖剤）の分解挙動（●，○），および樹脂のエポキシ基の消費の様子（◆，◇）
白抜きは、UV光を照射せず160℃で加熱したときの様子。

くらい消費されたかが分かります。UV光を照射した場合（◆）の方が、照射しなかった場合（◇）よりもたくさんのエポキシ基が消費されたことが分かります。

以上の結果を踏まえて、同様の組成の膜に 10 J/cm^2 のUV光を照射し、 160°C で30分間加熱することで硬化膜を作製しました（光硬化）。硬化膜の硬さは、鉛筆硬度（JIS規格、K5400）でHでした。文具店などでB、HB、F、Hなどと表示された鉛筆を目にしたことがあると思います。この硬化膜の硬さは、Hの鉛筆の芯と同程度ということです。

次に、同様の条件、工程（UV光照射条件のみ 5 J/cm^2 に変更）で2枚のステンレス基板に挟み込んで硬化させたところ、基板どうしの接着を確認しました（光接着）。このように接着現象は、物と物の間で硬化が起ることによって実現します。その接着試料を用いて室温で引っ張り試験を行い、接着強度（破断時のせん断応力）を求めたところ、 1.44 MPa でした。

光接着が確認できたので、今度は、この接着試料に対し加熱しながら力を加えてみました。図10のように、接着試料に100 gの分銅を吊り下げた状態で、ホットプレート（ 100°C ）で加熱しました。すると、接着部分がズルズルとずれていき、3分後に解体しました（熱解体）。このときの接着強度は 0.0016 MPa と計算され、温和な加熱によって強度が大きく低下したことが分かりました。対照実験として、ジスルフィド結合を持たないエポキシ樹脂を用いて同様に試料作製と熱解体実験を行いました。この場合は接着を維持しました。このことから、硬化物中に高い密度で存在するジスルフィド結合の交換反応に起因する、図7のような解体が示唆されました。

おわりに

本稿では、効率的な硬化接着として「塩基増殖反応を用いた光硬化」を、その硬化物の

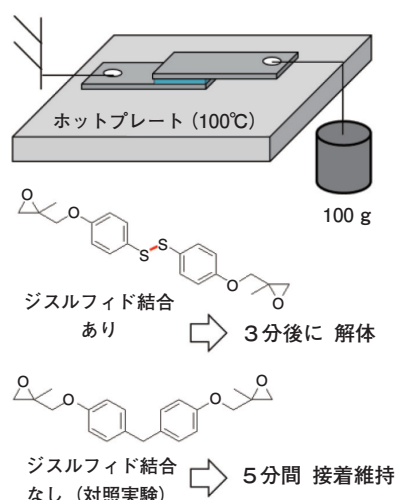


図10 光塩基発生剤、塩基増殖剤およびエポキシ樹脂（図中）を用いて、（UV光照射： 10 J/cm^2 、ポストベーク： 160°C で30分）の条件で硬化、作製した接着試料の熱解体試験の結果

“温和な条件下での” 解体として「ジスルフィド結合の交換反応を用いた熱解体」を、順に紹介しました。

「高分子」という概念がヘルマン・シュタウディンガー（ドイツ、1881～1965）によって提唱されてから、間もなく1世紀が経ちます。今や私たちの身の回りはプラスチックや硬化樹脂といった高分子製品で溢れ、そのような製品を目にしない日はないと言っても過言ではありません。硬軟自在で丈夫、安価、軽量、衛生的な高分子製品は各所で重宝され、今後も需要が増えることが予想されます。しかし、丈夫であるがゆえに自然界の循環システムには受け入れられず、深刻な環境問題を引き起こしています。

本学は創立125周年にあたり、「Con“science”～21世紀の『科学』は『良心』へ向かう」というスローガンを掲げました。地球環境（それは、私たちの生活環境でもあります）への負荷が少ない高分子製品の循環システムを人間自らの手で創ることは、一朝一夕にできることはありません。だからこそ、今から一步一步、問題解決に取り組んでいくことが大切であると考えています。