

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2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・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2年4月1日～令和3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

九州大学内に設立した次世代接着技術研究センターを中心に研究を遂行している。1st ステージゲートまでに、接着機構の分子論的解明ならびに熱硬化物の基礎物性の理解を達成し、その後は、社会実装、例えば、次世代モビリティの創成に関連した、車主構造への応用、ゴム製品の高性能化・高寿命化、塗装プロセスの改革、パワーデバイスへの応用、樹脂メッキ等の分野、さらには、ディスプレイや半導体等、我が国が競争力を有する分野への革新的接着技術の展開を見据え、以下に示す POC の達成を目指す。

- ✓ 接着寿命の予測解析の高速化
- ✓ 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
- ✓ 強度 30MPa・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

(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導入するには、学理に基づく強度や耐久性の保証およびそれらに基づいた健全性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

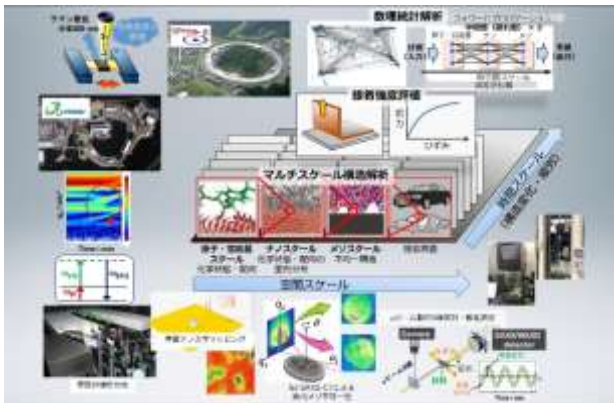
接着機構の分子論的解明

- ・ 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

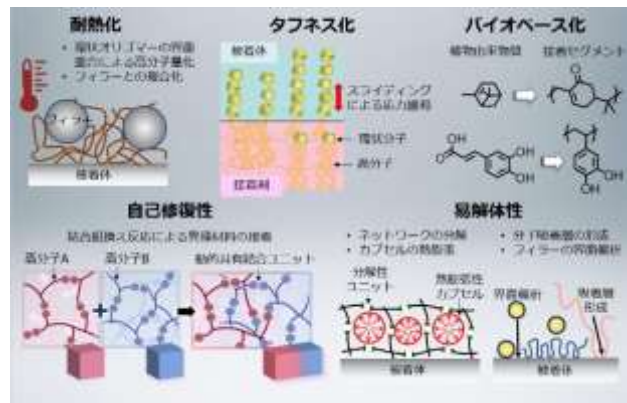
接着界面のタフネス化実現

- ・ 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(青木)】 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
- 【G1A-i(小林)】 接着界面のマクロスケール解析
- 【G1B(吉澤)】 第一原理計算による接着界面相互作用解析
- 【G1C-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
- 【G3-a(目代)】 次世代接着技術の社会実装と経済価値の最大化を両立するバリューシステム提案

§1. 研究実施体制

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. 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
3. X線回折による高分子接着界面の残留応力評価

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

1. SEM(Scanning Electron Microscope; 走査電子顕微鏡)による Al(アルミニウム)/エポキシ接着界面のナノ構造・組成評価
 - 引張剪断破壊面のナノスケール構造解析
 - 引張剪断破壊面のXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光)測定による組成解析

- 引張破壊挙動の動的観測
- 2. TEM(Transmission Electron Microscope; 透過電子顕微鏡)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
 - 引張過程の動的観測系構築
 - 引張過程におけるナノスケール動的観測
 - 延伸、亀裂現象の力学特性解析

G1A-e 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. 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、上級主任研究員)
- ② 研究項目
 1. STEM-EELS(Scanning Transmission Electron Microscope - Electron Energy Loss Spectroscopy; 走査電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光法)による金属/高分子界面の分子相互作用の解析
 2. 金属/高分子接合界面の破壊挙動の解析
 3. STEM-EELS による熱硬化性樹脂の局所的架橋構造の解析

G1A-g 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. MAXS(Middle Angle X-ray Scattering; X線中角散乱)法とコンピュータトモグラフィ法の構築
 2. MAXS-CT(Middle Angle X-ray Scattering-Computer Tomography; X線中角散乱-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 MAXS-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 (九州大学ネガティブエミッションテクノロジー研究センター、特任教授)
- ② 研究項目
 1. 共通試料の疲労特性評価
 2. ナノコンポジット系接着剤の疲労特性
 3. カテコール系接着剤の開発

G1A-i 小林グループ(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. 硬化度に応じた材料定数、発熱などのモデリング
2. ミクロ破壊プロセスの可視化、解明
3. フィラー/マトリックスからなる海島構造の簡易モデルの、マクロスケール計算
4. ミクロな挙動についての力学的アプローチ手法の検討

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. 水と表面におけるエポキシ樹脂の接着相互作用の理論的解析

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. 複数混合材料に対する任意物性の特性予測および最適なポリマー配合の提案
 - 互いに相関のある複数の物性を対象とした予測モデルの構築
 - 任意物性に対する最適な配合提案のための機械学習モデル構築および逆解析
2. 高分子化合物(エポキシ・アミン)の特性解析と機能予測
 - 実験条件(硬化温度・硬化時間)の違いによる接着剤の機械特性データの集積および解析
 - 硬化手法の違いによる接着剤の機械特性データの集積および解析

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. 欠損データの補完と予測モデルの構築
2. 接着強度を予測するモデルの開発

G2-a 横澤グループ(神奈川大学)

①研究開発代表者:横澤 勉 (神奈川大学工学部、教授)

②研究項目

1. 耐熱性ポリアミド接着剤の開発
2. カーボネート交換反応
3. ポリエステル基板の接着と界面におけるエステル交換反応の確認
4. ポリエステル接着剤のエポキシによる高強度化

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と評価
2. 非分解性架橋ポリマーを用いる易解体性接着材料の開発(新規解体メカニズムの提案)

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. 新規カテコールモノマーの重合実験
2. 新規カテコールモノマーを用いた接着用サンプル合成
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

G3-a 目代グループ(九州大学)

① 研究開発代表者:目代 武史 (九州大学大学院経済学研究院、准教授)

② 研究項目

1. 次世代接着技術に関する知的財産を実用化する戦略の検討
2. 次世代接着技術の社会実装と経済価値の最大化を両立するバリューシステムの提案

§2. 研究実施の概要

【田中PM G】

接着界面層における高分子鎖の形態および熱処理に伴う吸着過程の直接観察に成功した。昨年度確立した界面選択分光イメージングに基づき高分子接着界面における面内不均一性可視化に成功した。また、熱硬化系における架橋ネットワークのセグメントダイナミクスを評価し、架橋密度と不均一性との関係、ならびに時間温度換算則の適用範囲について明らかにした。さらには、被着界面における濃縮現象の支配因子、また、エポキシ硬化物中に収着した水の構造とダイナミクスについても全原子分子動力学計算により明らかにした。

【G1A-a(西野)】

今年度は、ラマン分光を利用した接着界面評価では同種エポキシ界面の耐久性等評価のための硬化剤や硬化条件の検討を行い、深さ配向分布解析のための共焦点ラマン分光評価に適した試料の作製に成功した。また、動的挙動をマルチスケールでの接着界面の剥離過程を評価するために、サブミクロンスケールでの剥離過程を *in situ*(その場)での X 線 CT による評価を行い、引張応力やせん断応力の印加時の構造の不均一な変化を捉えた。加えて、界面の結晶領域の構造変化を X 線回折で捉えることで高分子界面の残留応力評価を確立した。

【G1A-b(初井)】

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進めている。2020 年度は軟 X 線顕微鏡の試作機を用い、熱硬化性エポキシ接着剤と熱可塑性母材の接着界面について、サブ mm から分子レベルに至る物理的・化学的状态の可視化に成功した。より高い空間分解能をもつ実機開発について、迷信号除去等の技術的諸課題を解決し、1.9 keV において設計分解能と同等の 150 nm 分解能が得られた。今後調整を進め 600 eV 近傍の空間分解能(設計分解能 30 nm)の確認を進める。

【G1A-c(中嶋)】

エポキシ-アミン系混合物および接着界面を可視化するためのモデル試料としてそこにシリカをフィラーとして添加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 AFM を用いて観察した。特に後者については、ナノフィラーを取り囲むエポキシ硬化物の界面層の存在を明らかにした。この層の弾性率は、バルクの弾性率よりも数倍小さく、界面ではエポキシが部分的にしか硬化していないことが分かった。この結果は田中 PM-G の MD 計算の結果ともよく一致し、彼らの仮説を実験的に確認したものとなった。

【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)電子顕微鏡等を駆使してナノ～マイクロメートルスケールで評価するための技術構築を目指した。具体的には、硬化反応により構築された Al/エポキシ系接着試料における剥離界面近傍の走査電子顕微鏡による構造解析と光電子分光法による組成解析から、破壊プロセスの解明を進めた。また、エポキシナノコンポジットの薄膜試料について、引張過程におけるナノスケールの界面剥離など、引張で発現する薄膜試料の動的・静的挙動を透過電子顕微鏡で観測した。

【G1A-e(青木)】

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の高度化を行うことで測定効率を向上させるとともに、中性子反射率トモグラフィー法を開発することで不均一な界面に対して 1 mm 以下の空間分解能を達成し微小領域における界面構造の解析を可能にした。同手法を用いることで、80%以上の高湿度条件下に置かれたエポキシ接着剤の構造解析を行ったところ、接着剤中に吸収された水分子は接着界面上の 1 ～ 2 nm の領域に凝縮した層を形成することを明らかにした。

【G1A-f(堀内)】

STEM(走査透過型電子顕微鏡)による複数の解析手法(EELS(電子エネルギー損失分光), 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、アルミニウム/エポキシ接着界面の実空間 3 次元構造と化学的相互作用を 1 nm の空間分解能で明らかにした。STEM-トモグラフィーにより接着破壊面の 3 次元イメージング解析手法を開発し、接着界面の破壊の詳細なメカニズム解明が可能となった。EELS スペクトルからエポキシ樹脂の数十 nm の架橋密度の不均一性が明らかになった。

【G1A-g(竹中)】

中角 X 線散乱法とコンピュータトモグラフィー法(MAXS-CT 法)による接着剤の架橋構造量の不均一性評価を実現するため、SPring-8 の BL05XU にて MAXS-CT が測定可能なシステムを構築した。試料として、田中 G より提供されたエポキシ樹脂とアミン化合物の接着剤を選定し、硬化後の状態を MAXS-CT により測定した。その結果、硬化条件による架橋構造量の差が各空間分布として明らかにできることを実証した。

【G1A-h(高原)】

エポキシ接着剤バルク試料とエポキシ接着剤/金属被着体の単純重ね合わせ継手(SLJ; Short Lapped Joint)を調製し、力学物性評価および伸長過程における放射光 X 線散乱測定に基づき、分子鎖凝集構造変化を解明した。疲労試験において、SLJ はバルク接着剤試料と比較して著しく低い疲労強度を示した。エポキシ接着剤へのモンモリロナイトの添加あるいはカテコール系高分子による被着体表面改質により、破壊モードが凝集破壊に移行し接着強度が向上した。

【G1A-i(小林)】

ファイラー / マトリッ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、界面強度に影響する硬化度など化学的な因子を、力学シミュレーションの中で定量的に扱うアルゴリズムを開発した。また電子顕微鏡下で得られているき裂進展の挙動を、デジタル画像相関法によって可視化した。得られた結果からき裂進展速度をダイレクトに求め、進展挙動を力学シミュレーションの中で再現した。今後、実用的なツールとして提供することを可能にするため、市場に展開されている汎用有限要素法ソフトウェアを適用した検討の成果である。

【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。第一原理分子動力学計算および最小エネルギー経路計算により、シアノ基の被覆率を変えた金表面において、エポキシ樹脂の

接着強度を調べた。中程度の被覆率(33%)が、エポキシ樹脂と表面での接着力が最大となる被覆率であることを特定した。また、今年度は新たにエポキシ樹脂と水和表面との系について研究を行った。軌道相互作用エネルギー解析により、水和表面では、水素結合に加えて OH- π 相互作用も接着力の起源であることを見出した。

【G1C-c(久池井)】

本グループでは機械学習手法を用い、接着に纏わる実験データの解析及び予測を行っている。化学分野で使用可能なソフトウェアパッケージの作成を目的とし、今年度は基盤技術となる最適ポリマー配合提案のためのモデル構築および逆解析に注力した。データセットには、企業から提供いただいた複数のポリマー配合及び物性値データを用いており、まずは数が多く信頼性のあるデータを元に、解析手法の確立を検討した。来年度、検証予定である。また、これらの解析手法を別の実験系に展開することを検討するため、データを集積している。

【G1C-d(廣瀬)】

本研究グループでは、多変量重回帰分析やスパース推定の手法を用いて、欠損データに対する多変量重回帰モデルの構築を行った。本モデルを用いることで、欠損部分の補完や出力間の相関構造の推定が可能になり、これまで未知であった物性の関係性を明らかにできると期待される。一方、接着強度予測に関して、これまでに知られている関数を拡張した、新たな応力ひずみ曲線の予測モデルを考案した。さらに、近似曲線の係数関数のばらつきについて推定を行った。

【G2-a(横澤)】

縮合系高分子における耐熱性と交換反応可能な主鎖官能基を活かして次の2つについて検討した。1) 芳香族ポリアミドのアミノ基に酸触媒で脱離する保護基を導入し、熱酸発生剤と共に接着剤として用いた結果、ガラス基板が接着された。2) ポリエステル基板とポリエステル接着剤とのエステル主鎖交換反応による高強度接着を目指し、PET (ポリエチレンテレフタレート) とピリジン環を含むポリエステルとの貼り合わせ試料の SFG (和周波発生) スペクトルを G1 田中 G に測定してもらった結果、界面における共重合体の生成が示唆された。

【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。本年度はエポキシ樹脂中に均一分散したポリロタキサンの分子ダイナミクスに関する解析を実施した。動的粘弾性測定、パルスNMRから、ポリロタキサン添加エポキシ樹脂において、ポリロタキサンの軸高分子(PEG)の運動に起因する緩和が現れることを確認した。さらに、エポキシ樹脂にポリロタキサンを添加し、新たな緩和機構を導入することで、強靭性を向上させることが可能であることを見出した。

【G2-c(大塚)】

穏和な加熱により交換反応が進行し、自己修復性分子骨格として機能するビス(ヒンダードアミノ)ジスルフィド(BiTEMPS)を高分子側鎖に導入したポリマーを合成した。加熱によって BiTEMPS 骨格の交換反応が進行することで架橋反応が進行し、高分子物性が大きく変化することを明らかにした。また、エポキシ樹脂中のジエタノールアミン骨格とフェニルボロン酸との特異的な化学反応を利用して、エポキシ樹脂とフェニルボロン酸骨格を有する高分子との接着能が向上することを見出した。

【G2-d(佐藤(絵))】

熱的に脱架橋可能な架橋高分子と熱膨張性マイクロカプセル(MC)を組み合わせると、接着時は高い架橋密度を有し、加熱解体時の脱架橋によってMCが十分に膨張することを実証し、高い接着強度と解体性の両立に有効な材料設計であることを明らかにした。さらに、従来型の分解性を有する架橋高分子を利用する易解体性接着材料に対し、解体条件下で分解しない反応性高分子を精密合成し、易解体性接着材料として用いることで、硬化型接着剤を界面剥離により解体することに成功し、新規な易解体性接着材料設計指針を明らかにした。

【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を行い、種々の重合反応の検討を実施した。特に、従来のアクリル系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反応における反応性の評価及び精密重合、実用的な脱保護反応を検討した。また、精密合成に基づく当該バイオベースポリマーのエポキシ系接着剤およびウレタン系接着剤への展開について、G1グループとの連携や参画企業との共同研究を通じてその可能性を評価した。

【G3-a(目代)】

次世代接着技術の実用化過程における各組織(素材メーカー、接着剤メーカー、設備メーカー、ユーザー企業、大学・研究期間、認証機関など)の戦略行動の解明を目指す。その上で、知財のオープン&クローズド戦略を通じた、次世代接着技術の社会実装と経済価値の最大化を両立するバリューシステムの在り方を追求する。今年度より関連企業のヒアリングを行い、得られた情報を元に知財戦略とバリューシステムの在り方の検討を行っている。