

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3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3年4月1日～令和4年3月31日

## §1. 研究開発実施体制

### (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. 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

### (2)「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

### (3)「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

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

### (4)「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

### (5)「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. 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解析
  - 引張剪断破壊面の組成解析
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
  - TEMによる引張過程の観測と力学的解析

➤ SEMによる引張過程の観測と力学的解析

(6)「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

(7)「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. 電子顕微鏡により接着界面を直接観察し、1 nm～数十ミクロンの空間スケールでの界面の断面構造を2次元、および3次元の実空間像として捉え、さらに分析電子顕微鏡手法を併用することにより、界面での元素分布、化学構造を明らかにし、界面での分子相互作用等に関する情報を提供する。
2. 金属と結晶性高分子(ポリプロピレン、ポリアミド等)の接合界面における、高分子結晶構造とその形成要因を明らかにする。
3. 電子顕微鏡下での界面破壊その場観察手法を開発し、界面破壊メカニズムを明らかにする。

(8)「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. 小角 X 線散乱法・中角 X 線散乱法・コンピュータトモグラフィー法によるエポキシ系接着剤の測定
2. エポキシ系接着剤におけるシリカ粒子及び架橋構造の不均一性解析
3. エポキシ系接着剤の硬化過程における不均一性分布変化の評価

(9)「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. カテコール系接着剤の力学物性評価
3. 種々の温度下における疲労試験

(10)「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
5. 上記4についてのミクロスケール計算

(11)「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. 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

(12)「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
  - 化学的特徴量を加味したモデル構築
2. ソフトウェアパッケージの考案・開発
  - 一般的な機械学習手法によるモデル構築・予測・解析結果の可視化
  - 廣瀬 G 考案 新規アルゴリズムの組み込み開発

(13)「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. 欠損データの補完のシミュレーションによる精度検証
2. 研究項目1での非線形化による予測モデルの構築

(14)「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. ポリエステル基板とのエステル交換反応による接着の基礎的検討
2. ポリエステルとの交換反応によるエポキシ基の導入
3. ポリエステルとのエステル交換によるポリエステル/ポリカーボネート共重合体の合成
4. 耐熱性ポリアミド接着剤の開発および全芳香族骨格の新規熱硬化性樹脂系の創生

(15)「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

1. タフな接着剤の開発
2. 分子的接着機構の解明

(16)「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

(17)「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. 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. ポリロタキサンを基盤材料とする易解体性接着材料の開発
3. 分解性架橋ポリマーを用いる易解体性接着材料の開発

(18)「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と評価
3. カテコールモノマーによる構造制御ポリマーの合成

(19)「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. 研究アプローチの検討
2. 知財のネットワーク分析手法の構築
3. 構造用接着剤の特許引用ネットワークの解析

## § 2. 研究開発成果の概要

### 【田中PM G】

接着界面層における面内方向の構造を評価する手法として和周波発生(SFG)顕微鏡観察を確立し、AlO<sub>x</sub>層で挟まれたポリメタクリル酸メチル膜に適用するとともに、SFG 分光測定により異種固体最界面ではエポキシ/アミンの反応が速く進行することを明らかにした。昨年度までに構築した時間温度換算則について、架橋密度が

高くなると成立しなくなることを示し、適用範囲を明らかにした。また、硬化温度による不均一性の相違について、反応が活発な領域への物質の拡散の違いで説明できることを粗視化分子動力学計算で示した。さらに、分子構造や官能基数の違いによる反応進行の差異、被着体の表面状態による接着力への影響を明らかにした。

#### 【G1A-a(西野)】

重水素化エポキシを利用した同種エポキシ接着界面のラマン分光によるナノ評価に成功した。被着体基板となるエポキシ樹脂の硬化温度と接着破壊靱性、そして界面厚みの相関を明らかにし、界面構造に基づいた接着力の評価を確立した。また、相分離構造を有するエポキシ樹脂材料や接着材料をひずみ印加時の X 線コンピュータモグラフィ(CT)にて観察し、サブミクロンレベルでのひずみ分布を明らかにした。さらに、X 線回折を利用した界面の残留応力の新たな評価方法を確立し、残留応力の深さ方向の分布の測定を通して接着の信頼性の向上に資する結果を得た。

#### 【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った。その結果、710 eV において 20 nm spacing を解像できる撮像能力を実現した。また、この手法を用いた利用研究として、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観察に成功し、本手法の有効性を実証することができた。

#### 【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、ナノ触診原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。特に、ナノコンポジット試料については、ナノフィラーを取り囲むエポキシ硬化物の界面層においては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、ゴムをマトリックスとする高分子ナノコンポジット(PNC)に対しても同様の研究を行い、パーコレーティングフィラーネットワークおよびその伸長状態における応力ネットワーク構造の形成過程を議論し、PNC の各構成要素(フィラー、界面、マトリックス)の定量評価から、マクロな引張応力を予測できることを示した。

#### 【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、透過型(TEM)および走査型(SEM)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せん断破壊挙動について、SEM および光電子分光測定により解析した。また、エポキシナノコンポジットの薄膜試料について、引張過程で発生する薄膜試料の変形や破壊に対するフィラーの影響を TEM で動的に観測するとともに数値解析を行った。

#### 【G1A-e(青木)】

接着剤界面のナノ構造評価を行うための中性子反射率法の高度化を行った。中性子反射率に対応したニューラルネットワークモデルを用いたデータ処理技術を開発することで、空間分解計測の高精度化を実現すると

もに、時分割測定における高時間分解能化を達成した。また、雰囲気制御システムについては、重水と軽水を交換可能な計測系を整備し、高湿度環境下における高精度な接着界面計測技術を確立した。これらの手法をエポキシ接着剤の構造解析に展開し、接着界面の構造解析を行った。

#### 【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(電子エネルギー損失分光法(EELS)、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)、トモグラフィー、その場引張り観察等)を併用し、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。アルミ接着界面では、アルミ表面の酸化/水酸化物を 1nm の空間分解で識別し、エポキシ系接着剤との化学結合を明らかにした。アルミと結晶性高分子であるポリプロピレン(PP)との熔融接着界面では、PP のラメラ結晶構造が、無水マレイン酸グラフト PP(PPgMA)とアルミ表面との化学反応により界面近傍のマイクロメートルスケールの領域で大きく変化し、接着性に影響を与えることを STEM-トモグラフィーによるフラクトグラフィー、EELS および局所熱機械測定(NanoTA)により明らかにした。接着界面のリアルタイムでの破壊を STEM 下で観察する手法を開発し、破壊に至るまでに接着剤の極微小な変形が複雑に進行する現象を明らかにした。

#### 【G1A-g(竹中)】

SPring-8 の BL05XU にて構築した小角 X 線散乱法及び中角 X 線散乱法とコンピュータトモグラフィー法(SMAXS-CT)によって接着剤の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 G 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、硬化後の状態を SMAXS-CT により測定した。その結果、硬化後によるシリカ粒子及び架橋構造量不均一な各空間分布を可視化できることを実証した。

#### 【G1A-h(高原)】

種々の網目構造を有するエポキシ接着剤を用いて調製した単純重ね合わせ継手(SLJ)の引張せん断試験を行うとともに、疲労試験に基づき応力-疲労寿命(S-N)線図、さらに、平均ヒステリシス損失量の疲労時間依存性を取得し、有効ヒステリシス損失量を求めた。エポキシ系接着剤のナノメートルオーダーの架橋構造と接着疲労強度に相関があることが示された。カテコール系接着剤を新規に合成し、被着体への塗布あるいはエポキシ接着剤に添加した SLJ 試料の力学物性を評価した結果、両者ともに接着強度が改善されることを明らかにした。

#### 【G1A-i(小林)】

フィラー / 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、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データを用いて、材料の硬化・変形・破壊の解析手法を具体的な形状に適用し検証した。エポキシ樹脂の時間-温度換算則を用いた寿命・劣化予測モデルにつながる手法である。製品レベルの開発に適応させるため、電子顕微鏡下のデジタル画像相関法を含む可視化結果を背景とし、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など、実用ツールとしての要件を達成した。

#### 【G1B(吉澤)】

接着界面相互作用の詳細な分子論的解析を行い、接着の学理構築を目標とした理論研究を実施した。

第一原理計算と分子動力学計算に基づいて、さまざまな材料表面とエポキシ樹脂との接着強度の計算を行った。接着現象の要因となる、静電相互作用、交換斥力相互作用、電荷移動相互作用、分散力相互作用(ファンデルワールス相互作用)などのエネルギー分割から非経験的な接着強度予測を行った。企業との連携研究にも取り組み、接着技術の信頼性向上のために重要な研究手段となりうる理論研究を展開した。

#### 【G1C-c(久池井)】

本グループでは、連携企業から受領した現場のデータをデータセットとし、機械学習手法を用いた解析を行っている。これまでに、互いに関連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(特願 2021-088469)出願や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実施した。現在は、より複雑な解析を進めるとともに MI(マテリアルズインフォマティクス)を活用した解析がもっと容易になることを目指し、化学分野の人材が容易に使用可能なソフトウェアパッケージを開発した。

#### 【G1C-d(廣瀬)】

昨年度、欠損がある場合においても適用できる多変量重回帰モデルの構築を行った。実データ解析による提案法の有効性の検証を試みたが、観測数が小さく、定量的に評価することが難しかった。そこで、シミュレーションによって提案法の良さを評価した。その結果、提案法は従来法より予測精度が高くなることを確認した。また、このアルゴリズムは、物性と実験条件の間に線形性を仮定しているが、実際のところ、非線形性を有することがある。そこで、提案したアルゴリズムをガウス過程回帰の枠組みに拡張することにより、非線形化を実現した。

#### 【G2-a(横澤)】

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、環状ポリエステルによる PET (ポリエチレンテレフタレート) の接着界面を GPC (ゲル濾過クロマトグラフィー) と <sup>1</sup>H NMR (核磁気共鳴) スペクトルで分析した結果、接着剤と基板との共重合体の生成が示唆された。また、芳香族ポリアミドのアミノ基に酸触媒で脱離する Boc (*t*-ブトキシカルボニル) 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。しかし、脱保護によって発生するガスによるボイドの生成が問題となった。

#### 【G2-b(伊藤)】

当研究グループでは、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、ポリロタキサンの包接率を広い範囲で精密に制御することに成功し、低包接率ポリロタキサンを用いた環動ゲルでは伸長誘起結晶化が起りやすくなることを見出した。これは、ポリロタキサンを含有した材料における強靱化の新たな分子設計指針を与えるものである。実際に得られた分子設計指針を接着剤に適用したところ、エポキシ樹脂の接着強度が大幅に向上した。

#### 【G2-c(大塚)】

穏和な加熱条件で交換反応が進行する特殊な架橋点を有する化学架橋高分子の接着反応の拡充を進めた。また、G1 グループによる接着界面解析が可能なサンプル作製を行った。さらに、前年度に報告したアミン硬化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、高耐熱性の接着剤として期待されているポリベンゾオキサジン樹脂に展開し、ポリベンゾオキサジン中のビス(2-ヒドロキシベンジル)ア



ミン骨格とフェニルボロン酸との化学反応が進行することを明らかにした。

#### 【G2-d(佐藤(絵))】

当グループが独自に開発した非分解型(解体時に揮発性有機化合物の排出を伴わない)易解体性接着材料について、選択的界面剥離を達成するとともに解体性向上に成功した。また、ポリロタキサンの非分解型易解体性接着材料への応用を行い、接着および解体メカニズムを明らかにし、その知見に基づき解体性の向上および再接着性を付与することに成功した。分解型の易解体性接着材料については、解体ユニットの分子設計により初期接着力、解体性、および耐熱の向上に成功した。

#### 【G2-e(佐藤(浩))】

前年度に続き、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た。特に、実用的な保護基含有モノマーを設計するとともに、G1 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、バイオベース接着技術の優位性を明らかにした。さらに、当該モノマーを用いたブロック共重合体や分岐ポリマーなど特殊構造をもつ高分子の設計手法を開拓した。

#### 【G3-a(目代)】

本グループのミッションは、界面マルチスケール4次元解析によって生み出される革新的な接着技術を社会実装するためのバリューシステムを構想することである。その達成へ向け、オープン/クローズ戦略の革新的接着技術へ適用することの妥当性について検討した。予備的分析として構造用接着剤の事例をとりあげ、知財構造を特許間の引用関係の解析を行った。特許の引用ネットワークの特性を分析し、技術開発競争と知財構造の関係の解明に取り組んだ。

#### 【代表的な原著論文情報】

1. Liu, C.; Morimoto, N.; Jiang, L.; Kawahara, S.; Noritomi, T.; Yokoyama, H.; Mayumi, K.; Ito, K. Tough Hydrogels with Rapid Self-Reinforcement. *Science* **2021**, 372(6546), 1079–1081.
2. Hao, Z.; Ghanekarade, A.; Zhu, N.; Randazzo, K.; Kawaguchi, D.; Tanaka, K.; Wang, X.; Simmons, D. S.; Priestley, R. D.; Zuo, B. Mobility Gradients Yield Rubbery Surfaces on Top of Polymer Glasses. *Nature* **2021**, 596(7872), 372–376.
3. Shundo, A.; Aoki, M.; Yamamoto, S.; Tanaka, K. Effect of Cross-Linking Density on Horizontal and Vertical Shift Factors in Linear Viscoelastic Functions of Epoxy Resins. *Macromolecules* **2021**, 54(20), 9618–9624.