

## 高分子鎖の接着初期素過程の直接観察に成功 —単一高分子鎖の非可逆吸着現象から革新的接着技術の構築へ—

次世代モビリティ<sup>\*1</sup>の軽量化を目的として構造部材のマルチマテリアル化<sup>\*2</sup>が推奨され、将来的にはオールプラスチック化が予測されています。このため、部材の組立は現在のボルト・リベットなどを用いた接合技術から、高分子材料を用いた接着技術へ転換することが喫緊の課題となっています。モビリティ部材を接着技術だけで組み上げることが可能になれば、軽量化の実現、すなわち、燃費向上による省エネ化、低炭素化が加速できます。さらには、センサの小型化も進展しており、これらを自在に組み立てるための接着が可能となれば、モビリティの自動運転が飛躍的に進展し、安全・安心社会の推進へと大きく貢献できると期待されます。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ます。しかしながら、現状では、実接着界面での破壊挙動の分子描像はもちろん、接着機構すら理解できていない状況です。

九州大学 大学院工学研究院／次世代接着技術研究センターの織田ゆかり 助教、田中敬二 教授らの研究グループは、接着現象を、分子中の官能基の配向状態から巨視的な力学強度までのマルチスケールな空間で、かつ、時間変化で包括的に解析し、その発現機構を明らかにすることを目的として、JST 未来社会創造事業大規模プロジェクト型「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」を遂行しています。同プロジェクトでは、高分子科学および先端計測を専門とする研究者と共同連携企業の連合体が特定先端大型研究施設などの支援の下、「接着現象」について界面の学理構築から社会実装までを展開しています。

本研究において、織田助教らは固体基板上に孤立して存在する高分子鎖が、熱処理とともにその形態を変化させ吸着していく様子を直接観察することに成功しました。従来は分光学的なデータから高分子鎖の吸着現象を議論していましたが、本研究では原子間力顕微鏡を用いて「直接観察」するとともに、分子動力学計算により形態変化がコンフォメーション<sup>\*3</sup>転移であることを明らかにしました。この成果は、被着体上で接着剤が固化していく際の素過程に対応しており、界面コンフォメーションの絡み合い制御方法を示唆していることから、接着強度や寿命予測の理解と設計に繋がるのが期待されます。

本研究は、九州大学次世代接着技術研究センターの山本智 教授、大学院工学研究院の川口大輔 准教授、次世代接着技術研究センターの盛満裕真 博士と共同で行いました。

本研究成果は、2020年12月1日午前10時（英国時間）にScientific Reports 誌のオンライン版で公開されました。



織田 助教



田中 教授

### 研究者からひとこと：

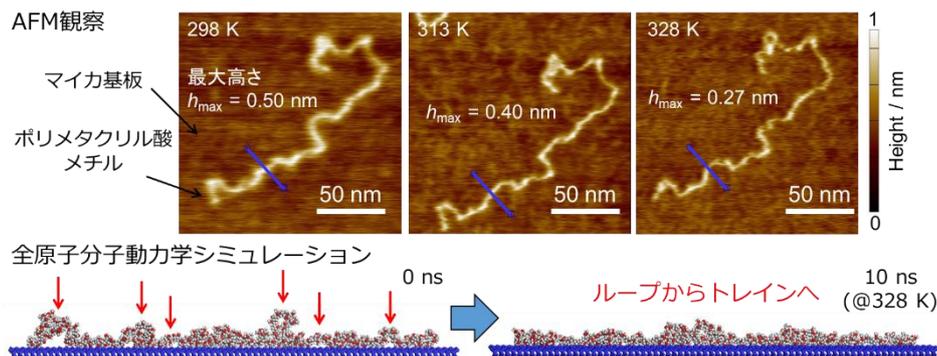
熱処理条件下における同一分子鎖の追跡観察はうまくいかないことも多く、明確な結果を得るまでに時間がかかりました。温度上昇とともに、分子鎖の輪郭がはっきりと観察されたときはとても驚き、感動しました。このような分子鎖の直接観察によって、界面における高分子の振り舞いを理解するため、さらに研究を進めたいと思います。

【お問い合わせ】 大学院工学研究院／次世代接着技術研究センター 教授 田中敬二

TEL : 092-802-2878 Mail : k-tanaka@cstf.kyushu-u.ac.jp

## <研究の内容>

織田助教らは、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) に基づき、マイカ基板上に孤立して存在する高分子 (ポリメタクリル酸メチル (PMMA)) 鎖が、熱処理とともに基板上でその形態を変化させていく様子を直接観察することに成功しました (参考図)。PMMA 鎖の基板表面からの最大高さは 298 K (室温 25°C) で 0.5 nm、313 K (40°C) で 0.4 nm、さらに高温の 328 K (55°C) で 0.27 nm であることがわかります。また、室温で太く見えた分子鎖が、313 K ではシャープに見えるようになったことから、ループ構造<sup>\*4</sup>がセグメント<sup>\*5</sup>を基板に吸着させることでトレイン構造<sup>\*4</sup>に変化していくと理解できます。さらに高温では、セグメントレベルでは移動可能であるが、分子鎖の重心は動かないことから、高分子鎖の固体表面への吸着は非可逆的であることも明らかになりました。形態観察によるこの考察は、全原子分子動力学 (MD) シミュレーションによっても支持されています。



**参考図** マイカ基板上に吸着した PMMA 鎖の AFM 像ならびに MD シミュレーションにより得られた分子鎖のスナップショット。熱処理の進行とともに、その局所コンフォメーションがループからトレインへと変化した。

固体基板上への高分子の吸着現象に関しては理論的にも実験的にも長い間議論されてきました。吸着現象の分子描像の取得は振動分光測定などが主流で、顕微鏡を用いて直接観察する試みはありませんでした。また、ここ 10 年近く、固体基板上への高分子鎖の吸着過程が可逆的か否かについて世界中で激しい論争が行われています。本研究は、これらの議論に分子鎖の直接観察という方法で明確な答えを出す極めて重要な成果です。上記高分子鎖の吸着過程は被着体上で接着剤が硬化していく際の素過程に対応していることから、接着機構の解明に寄与し、さらには新しい接着技術の提案に繋がると期待されます。

熱処理条件下における同一分子鎖の追跡観察は熱ドリフトなどの影響のため実験的に困難であり、再現性を得るまでに大変な時間を要しました。温度上昇に伴う分子鎖コンフォメーションの変化の直接観察は、世界初となります。このような分子鎖の直接観察によって、界面における高分子の振る舞いを理解し新しい接着技術へと展開させるため、さらに研究を進めたいと思います。

## <今後の展開>

高分子鎖が異種固体と接触した界面では吸着層が形成されますが、この層内で強く吸着した鎖と弱く吸着した鎖が混在しています。この層の構造と物性を如何に理解し、制御するかが接着現象の本質です。本プロジェクトでは接着現象の理解・制御および次世代接着技術の創出を目的としており、本研究の成果は、界面に存在する高分子鎖の構造・物性の特異性を積極的に利用した革新的接着技術の構築に必要な情報であるとともに、その実現に向けた大きな一歩となります。接着強度の向上はもちろん、接着界面のスマート化、例えば、タフネス向上、自己修復化、易解体性などに繋がり、これらの技術を用いて次世代モビリティを構築することで Society 5.0 の実現、また、未来社会の実現に貢献することが期待されます。

## 【用語説明】

### \* 1 次世代モビリティ

英語の” mobility” を日本語訳すると「移動性」となりますが、広義には自動運転車、空飛ぶ自動車など、「未来の移動手段」のことを指しており、その部材には、さらなる軽量化と強靱化が求められます。

### \* 2 マルチマテリアル化

金属・非鉄金属や強化複合材料を併用することでコストとともに重量の削減を図る手法を指しています。

### \* 3 コンフォメーション

空間配座とも言われ、結合周りの回転によって取り得る分子鎖の形態のことを指します。

### \* 4 ループ、トレイン構造

高分子鎖の吸着形態を指す言葉で、基板に直接接触せず、異種相（気相、液相、異種の固相）側に存在する部分をループ、接触している部分をトレインと呼びます。参考図中の赤い矢印部分はループ部分を示しています。

### \* 5 セグメント

分子鎖の空間的な広がりなどを考える際に統計的に一つのベクトルと考え得る程度の長さを指しています。

今回の研究成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。  
科学技術振興機構（JST） 未来社会創造事業 大規模プロジェクト型  
技術テーマ「Society5.0の実現をもたらす革新的接着技術の開発」  
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」  
（研究開発代表者：田中敬二 九州大学教授）  
研究者：九州大学 大学院工学研究院／次世代接着技術研究センター  
田中敬二 教授／センター長  
研究実施場所：九州大学  
<https://www.jst.go.jp/mirai/jp/uploads/brochure-r01.pdf>

## 【論文情報】

掲載誌：Scientific Reports

論文タイトル：Direct Observation of Morphological Transition for an Adsorbed Single Polymer Chain

著者：Yukari Oda, Daisuke Kawaguchi, Yuma Morimitsu, Satoru Yamamoto, Keiji Tanaka  
DOI：10.1038/s41598-020-77761-0

## 【お問い合わせ先】

<研究に関すること>

九州大学 大学院工学研究院／次世代接着技術研究センター 教授 田中敬二

Tel：092-802-2878

E-mail：k-tanaka@cstf.kyushu-u.ac.jp

<JST事業に関すること>

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 庄司真理子

Tel：03-6272-4004 Fax：03-6268-9412

E-mail：kaikaku\_mirai@jst.go.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

Tel：092-802-2130 Fax：092-802-2139

E-mail：koho@jimukyushu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

Tel：03-5214-8404 Fax：03-5214-8432

E-mail：jstkocho@jst.go.jp