

高分子ガラス表面における疑似絡み合いセグメントの観測に成功 — 高分子鎖の局所コンフォメーションから革新的接着技術の構築へ —

次世代モビリティ^{*1}の軽量化を目的として構造部材のマルチマテリアル化^{*2}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、部材の組み立ては現在のボルト・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、その先の自動運転が普及する Society5.0 を実現するためには、センサや電子部品の小型化、高性能化が必須であり、これらを自在に組み立てるための接着が可能となれば、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、理論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田中敬二 主幹教授/センター長、川口大輔 准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ています。接着界面の本質的な理解により次世代接着技術を確立し、基盤技術を構築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」における界面の理解から社会実装までを展開しています。

研究グループはナノクリープ^{*3}実験に基づき、高分子ガラス表面では分子鎖の長さに依存しない絡み合いセグメント^{*4}が存在することを観測しました。従来は、高分子鎖の絡み合いはその長さのみで規定されると考えられていましたが、本研究では、高分子表面に存在する分子鎖が内部領域まで繋がるため、表面近傍でセグメントが緩和しても疑似ループコンフォメーション^{*5}が形成され、短い分子鎖でも一時的に絡み合ったような粘弾性挙動を示すことを明らかにしました。この成果は、熱可塑性表面層での分子鎖の絡み合い制御に繋がることから、現在、接着方法論が確立されておらず適用例の少ない熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の接着技術の開発を加速すると期待できます。

本研究は、田中教授が客員教授を勤める浙江理工大学および南フロリダ大学、プリンストン大学と共同で行いました。

本研究成果は、2021年8月18日午後4時（英国時間）に Nature 誌のオンライン版で公開されました。



川口大輔 准教授 田中敬二 教授

研究者からひとこと：

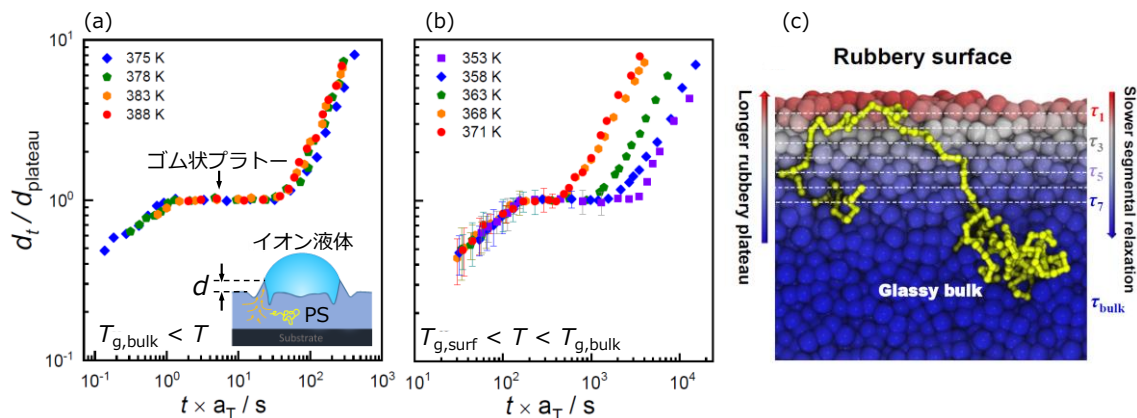
高分子表面でガラス転移温度が低下していると主張した約30年前から、いろいろな角度で検討を重ねてきました。表面近傍でのセグメントダイナミクスや分子運動の勾配など、個々のコンセプトを温めてきましたが、今回の論文ではこれらの知見を繋げ、理論の構築に貢献できたような気がします。今後は、得られた知見を接着技術分野における社会実装へ展開していきたいと考えています。

<研究の内容>

ガラス状高分子表面にその非溶媒である液体を滴下すると、濡れにより表面に小さな隆起が生成します。この隆起は垂直力と材料の弾性率のバランスにより決定され、材料表面の変形の程度を反映します。研究グループは、モデル高分子としてポリスチレン(PS)を用い、その上にイオン液体を置いた際の表面隆起の高さ(d)を時間(t)および温度(T)の関数として原子間力顕微鏡観察に基づき評価しました。このナノクリープ試験に基づき、高分子ガラス表面における分子鎖の絡み合いに関する全く新たな分子描像を明らかにしました。

参考図(a)はバルクのガラス転移温度($T_{g, bulk}=374$ K)以上の種々の試験温度で評価した d の時間発展です。縦軸はゴム状プラトー領域の d ($d_{plateau}$)で規格化しています。各温度で求めた d の時間発展にファクター(a_T)をかけて横軸方向にシフトさせることで、単一の合成曲線が得られました。これは、時間温度換算則(TTS)と呼ばれ、観測している現象の時間範囲を広げることに対応します。得られた d の合成曲線は、 $t^{1/2}$ に比例する短時間領域、時間に依存せず一定になる領域、および t に比例する長時間領域に分類できます。これらは、それぞれ、セグメント運動によるラウスモード*6、分子鎖の絡み合いによるゴム状プラトーおよび分子鎖の流動に対応するレプテーションモード*7に対応します。以上の結果は、絡み合った高分子鎖のバルクダイナミクスとよく一致しました。

一方、表面のガラス転移温度($T_{g, surf}$)以上 $T_{g, bulk}$ 以下の温度で d の時間発展を評価した場合(参考図(b))、上記とは全く異なる挙動が観測されました。異なった温度で取得したデータにシフトファクターをかけても単一の合成曲線は得られず、TTSが成立していないことがわかりました。また、ゴム状プラトーが観測される時間範囲は分子鎖長ではなく、温度に依存しました。これらの結果は、参考図(c)に示しているように、表面領域に存在する分子鎖が、自由表面に近く緩和時間の速いセグメントと内部に埋もれて緩和時間の遅いセグメントから構成されることを考えることで説明できます。表面近傍のセグメントが緩和しても内部セグメントは凍結しているため、鎖のループコンフォメーションが形成され、この間に拘束された分子鎖はその運動が制限されます。分子運動の勾配によって形成されるこのようなトポロジカルな絡み合いは、分子鎖の長さではなく、分子運動の活性化された層の厚みに依存することが明らかになりました。この考察は、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 ナノクリープ試験の結果(説明は本文中)と表面近傍に存在する分子鎖のスナップショット。表面近傍に存在するループコンフォメーションにより、短い鎖でも過渡的にゴム状絡み合い挙動を示す。

1990年代前半から、表面あるいは薄膜におけるガラス転移温度(T_g)がバルクのそれから大きく逸脱することに関して理論的にも実験的にも議論されてきました。特に、厚さがおよそ10 nm程度の表面領域において T_g に勾配があることは知られていました。しかしながら、界面でのダイナミクスの勾配に異なる空間スケールのモードが存在することは知られていませんでした。本研究は、ナノクリープ試験という方法で得たこれらの知見に基づき、被着体最外層内で過渡的な絡み合い、ひいては、その接着性を制御する方法論を与えた極めて重要な成果です。

<今後の展開>

熱可塑性樹脂からなる被着体に熱硬化系接着剤を適用する場合、被着体側表面における分子鎖凝集状態、特に化学的・物理的網目構造はその接着強度や寿命を設計する際の鍵となります。本研究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、本成果は、接着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す。これらの情報を分子設計にフィードバックすることで、これまで達成できなかった性能の接着を可能とし、モビリティ部材における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、易解体性などの技術創出により次世代モビリティを進展させ、Society 5.0の未来社会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 クリープ：粘性と弾性を併せ持つ粘弾性体に一定の応力を印加するとひずみが増加する現象をいいます。高分子は典型的な粘弾性体として知られています。
- * 4 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1つのベクトルと考え得る程度の長さを指しています。
- * 5 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。
- * 6 ラウスモード：非絡み合い分子鎖の運動様式のことで、セグメントのマイクロブラウン運動に対応します。
- * 7 レプテーションモード：絡み合った分子鎖の運動様式のことで、分子鎖軸方向に沿った運動のことを指します。

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）

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 主幹教授／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：Nature

論文タイトル：Mobility Gradients Yield Rubbery Surfaces atop Polymer Glasses

著者：Zhiwei Hao, Asieh Ghanekarade, Ningtao Zhu, Katelyn Randazzo,
Daisuke Kawaguchi, Keiji Tanaka, Xinping Wang, David S. Simmons,
Rodney D. Priestley, and Biao Zuo

DOI： <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03733-7>

【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 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@jimu.kyushu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp