<総説>

(受理：平成 27 年 7 月 29 日)

接着剤を用いず高分子材料を直接結合する新しい方法

New Paradigm of Direct Adhesion between Polymeric Materials without Bonds

高島 義徳*・橋爪 章仁*・山口 浩靖*・原田 明*
Yoshinori TAKASHIMA, Akihito HASHIDZUME,
Hiroyasu YAMAGUCHI and Akira HARADA

1. はじめに

従来、「もの」を接着するためには通常、接着剤を用いてきた。接着する材質や用途に応じて、さまざまな接着剤が開発されてきた。接着する要因には物理的なアンカー効果やファンデルワールス力、静電的な相互作用、水素結合などの化学的な相互作用により接着すると考えられる¹⁻³⁾。ところが、接着剤を通した接着では、接着層が介在しているために、環境によって破断したり、凝集破壊が起こったりする場合があります、より直接的な接着が有効と考えられる。筆者らは接着剤を介在させず、「もの」を直接結合する方法として、「もの」どうしを反応させて直接結合させる方法を実現した。この方法で「もの」どうしを結合で一体化させ、溶媒などの外部環境の変化によっても剥がれない新たな接着を実現することに成功した。

2. ホスト-ゲスト相互作用による選択的接着

2.1 ホスト-ゲスト相互作用によるソフトマテリアル間の接着

筆者らはホスト-ゲスト相互作用に用いる分子として、ホスト分子に環状多糖であるシクロデキストリン (CD)⁴⁾を選択しました。CD はグルコピラノース 単位が α -1,4 結合にて繋がれた環状オリゴ糖であります。CD の外部が親水性であるのに対し、空孔内部は疎水的であるために、水中では疎水性化合物を空孔内部に取り込み、CD の空孔サイズに応じた包接錯体を形成するといった性質を示します。

先に我々は CD を修飾したポリアクリルアミド (pAAm) ゲル (ホストゲル) が、さまざまなゲスト分子を修飾した

高島 義徳

略歴：2003年大阪大学大学院理学研究科（高分子科学専攻）を修了（博士（理学））。日本学術振興会特別研究員 PD、大阪大学大学院理学研究科助手を経て、2007年より大阪大学大学院理学研究科助教
専門：高分子化学・超分子科学

橋爪 章仁

略歴：1997年大阪大学大学院理学研究科（高分子科学専攻）を修了（博士（理学））。大阪大学大学院理学研究科助手、助教、講師を経て、2012年より大阪大学大学院理学研究科准教授。
専門：高分子合成・水溶性高分子・高分子集合体

山口 浩靖

略歴：1998年大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻修了後、大阪大学ベンチャービジネスラボラトリー非常勤研究員、大阪大学大学院理学研究科助教、講師、准教授を経て、2012年より同研究科教授。博士（理学）。
専門：生体高分子化学

原田 明

略歴：1977年大阪大学大学院理学研究科（高分子学専攻）を修了（博士（理学））。1998年大阪大学大学院理学研究科教授、大阪大学大学院理学研究科附属基礎理学プロジェクト研究センター センター長（兼任）、大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター センター長（兼任）、2015年大阪大学大学院理学研究科特任教授
専門：高分子化学・超分子科学・生体高分子

* 大阪大学大学院理学研究科
大阪府豊中市待兼山町 1-1 〒560-0043
Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University
1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

図1 アダマンチル基が修飾されたゲストゲル (Ad gel) と β CD が修飾されたホストゲル (β CD gel) の選択的接着の様子 (a)。接着後のゲルを乾燥させたキセロゲルの接着挙動 (b)⁵⁾。

図2 (a) Ad gel を乾燥させて得たキセロゲル (Ad Xer) と β CD gel を乾燥させたキセロゲル (β CD Xer) を用いた接着実験, およびダンベル (1 kg) の引っ張り試験。(b) Ad Xer と β CD Xer を接着後, ダンベルを引っ張り上げた様子⁶⁾。

pAAm ゲル (ゲストゲル) と選択的に結合することを見だし, 報告した。特に β -シクロデキストリン (β CD) を修飾したゲル (β CD gel) はアダマンタン (Ad) を修飾したゲル (Ad gel) と強く結合し, マクロスケールでの自己組織体を形成することを見だした。この接着は選択的であるだけでなく強力であった。接着したゲルを両端から引っ張ったところ, 接触面では外れず, ゲル本体が破壊された (図1)⁵⁾。さらに接着させた β CD gel と Ad gel を一晩乾燥してプラスチック状のキセロゲルとした。接着したキセロゲルは 1–2 kg の力で引っ張っても外れず, 3 kg ほどの力で引っ張ったところ, 接合面は外れず, 本体が破壊した。次に Ad gel を乾燥させて得たキセロゲル (Ad Xer) と β CD gel を乾燥させたキセロゲル (β CD Xer) をそのまま接触させたが, 接着性は確認されなかった。一方で極少量 ($2\mu\text{L}$) の水のある一面に塗布し, 両者を接触させ乾燥させると非常に強い接着性を示した。引っ

張り試験の結果, 5.1 MPa の破断応力を示し, エポキシ系の接着剤に匹敵する接着強度を示した。5 mm 角のキセロゲル同士を接着させたときには 1 kg のダンベルを持ち上げられることも分かった。少量の水を塗布することによって分子の運動性が向上し, ホスト分子 (β CD) とゲスト分子 (Ad) の間で包接錯体形成が促進された結果, キセロゲルどうしにおいても接着性が生み出されたものと考えられる (図2)⁶⁾。この方法による接着では, 水が存在しても接着は弱くならずむしろ水が存在することにより, より強固に接着する。このようなホスト-ゲスト相互作用による接着は選択的な接着が可能になった。

2.2 ホスト-ゲスト相互作用によるソフト-ハードマテリアル間の接着

ゲル-ゲル間 (ソフト材料界面) での分子認識による接着の結果から, 硬質材料表面に修飾されたゲスト分子をホストゲルは認識し, 分子認識を通して, 選択的に接着及び, 接着のスイッチングができると考えた。

ゲスト分子にはアダマンタン (Ad) やフェロセン (Fc), さらにアゾベンゼン (Azo) を選択し, ガラス基板に修飾した (Ad Sub, Fc Sub, Azo Sub, 図3a)。CD の構成単位であるグルコピラノースユニットの数が異なる α シクロデキストリン (α CD) または β CD をそれぞれ修飾したホストゲル (α CD gel および β CD gel) を用いてゲスト分子が修飾されたガラス基板との接着試験を行った。 β CD は Ad や Fc と強く相互作用するが, α CD は Azo と強く相互作用するといった性質を持ちます。

CD 導入率の異なる複数のホストゲル (α CD gel および β CD gel) と Ad Sub との接着試験を行った結果, Ad Sub とホストゲルに接着がみられた。特に β CD gel が Ad Sub に対して強い接着性を示した。これは β CD が Ad に対して, 高い会合力を示す結果と考えられる。また

β CD gel に導入した β CD の修飾濃度に比例して、接着力は上昇した。Azo Sub と α CD gel の光刺激による接着制御を試みた。Azo Sub と α CD gel は UV 光 ($\lambda = 365$ nm) を照射する前は接着したが、UV 光 を照射すると接着しなかった (図 3b)。*trans*-Azo Sub (UV 照射前) と、*cis*-Azo Sub (UV 照射後) の α CD gel に対する接着力を摩擦試験により評価した。その結果、*trans*-Azo Sub に対する接着力は、*cis*-Azo Sub と比較して大きいことがわかった。*cis*-Azo 基は *trans*-Azo 基と比べて α CD との相互作用が弱いため、 α CD gel は *cis*-Azo Sub に接着しなかったと考えられる。

図 3 (a) Ad Sub, Azo Sub, Fc Sub の化学構造図。(b) Azo Sub と α CD gel との接着における光照射応答性⁷⁾。(c) Fc Sub と β CD gel との接着における酸化還元応答性。

次に Fc Sub と β CD gel の酸化還元による接着制御を試みた。酸化処理前の Fc Sub と β CD gel は接着した。しかし、Fc Sub を FeCl_3 (酸化剤) の水溶液に浸漬させたところ、 β CD gel は Fc Sub に接着しなかった。中性の Fc 基は酸化された Fc^+ 基と比べて β CD との相互作用が強い。よって Fc 基が酸化されたことによって、 β CD との錯体形成が阻害されたために酸化処理後は接着しなかったと考えられる⁷⁾ (図 3c)。

以上より、ホスト-ゲスト相互作用により硬質材料-ゲルを光刺激や酸化還元刺激により接着性を制御することも明らかになった。硬質材料-ゲルの接着は、「もの」どうしが強く結合することを発見した。

3. 共有結合による接着

このような分子間相互作用による「もの」の直接的な結合について検討している中で、共有結合でものを接合することを考えた。すなわち、「もの」と「もの」を化学反応により、直接共有結合で結合する発想である。分子同士は化学反応するが、分子全体が反応するのではなく、分子の一部が反応している。また、高分子同士の反応でも、高分子すべてが反応しているわけではなく、高分子の一部が反応している。そのように考えると、「もの」同士も反応して、結合することもあるのではないかと考えた。「もの」同士が反応すれば、「もの」同士は一体化して、外れることなく、強く結合する融合材料が作製できると考えた。そこで、被着体間を共有結合形成にて接着させるために、反応性の置換基を導入した。二つの材料の接触界面で共有結合形成を行い、その接着力を力学的測定によって評価した。特に共有結合による直接接着で重要な異種材料間の接着に取り組んだ。

3.1 鈴木-宮浦カップリング反応による「もの」の結合

筆者らは共有結合形成として鈴木・宮浦カップリング反応を選択した。鈴木・宮浦カップリング反応はパラジウム触媒と塩基などの求核種の作用により、有機ホウ素化合物とハロゲン化アリールがクロスカップリングし、ビフェニル誘導体を生成する。

鈴木・宮浦カップリング反応を利用するために、フェニルボロン酸 (PB) とヨウ化アリール (I) を別々の高分子ゲルの側鎖に導入した。高分子ゲルの主鎖にはアクリルアミドを選択し、*N*, *N'*-メチレンビスアクリルアミドにて化学架橋した。PB を有するゲルを PB-gel, I を有するゲルを I-gel とする (図 4a)。ゲルへの PB ユニット及び I ユニットの導入率は ^1H 磁場勾配マジック角回転 (FGMAS) NMR 測定により決定した。

得られた PB-gel と I-gel を用いて、鈴木・宮浦クロスカップリング反応による接着を試みた。PB-gel と I-gel

図4 (a) PB-gel と I-gel の化学構造。(b) パラジウム触媒を用いた PB-gel と I-gel の接着実験。(c) 鈴木・宮浦カップリング反応による接着の推定機構⁸⁾。

は $5 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ に成型し、垂直に重ね、炭酸カリウム水溶液と酢酸パラジウムのアセトン溶液を添加し、所定の時間静置させた。反応経過 10 分後から、接着性が確認された (図 4b)。この接着はパラジウム触媒を添加しない場合やフェニルボロン酸、或いは、ヨウ化アリールの何れかのユニットが存在しない場合には示さなかった。

PB-gel と I-gel の接着強度を破断試験により評価した。その結果、機能性官能基の導入量の増加に従って、接着強度は増大した。この様に接着強度は反応性官能基の導入量に影響されており、高分子ゲル界面で鈴木・宮浦カップリング反応が進行し、形成された共有結合が材料間の接着を生み出したと考えられる⁸⁾ (図 4c)。

3.2 アジド-アルキン環化付加反応による「もの」の結合

先の鈴木・宮浦カップリング反応を用いた接着の実施例をもとに、反応の多様性を調べるために、銅触媒を用いたアジド-アルキン環化付加反応 (CuAAC 反応) を用いて材料の接触界面で共有結合形成による接着を試みた。

基材となる高分子ゲルにアジド基 (Az) または末端エチニル基 (E) を導入し、Az-gel と E-gel を作製した (図 5a)。Az-gel は銅 (I) 触媒存在下、E-gel と 15 分以内に持ち上げられるほどに接着した (図 5b)。銅触媒を用いない場合やアジド基、及び末端エチニル基の何れかが導入されていない高分子ゲルでは接着性は示さなかった。

Az-gel と E-gel の接着強度を破断測定にて評価したところ、ゲル中のアジド基と末端エチニル基の導入量の増加に従って、接着強度も増加した。これらの結果より、CuAAC 反応においても、高分子ゲルの接触界面に共有結合形成が進行し、高分子材料を接着できることが明らかとなった (図 5c)⁹⁾。

3.3 菌頭反応による「もの」の結合

これまで紹介した高分子ゲル間の接着はヒドロゲルを用いており、水系での接着反応であった。材料間の直接接着は溶媒極性に依存せず、実現できると考えられる。そこで有機溶媒にて膨潤したオルガノゲルを用いて、菌頭カップリング反応にて接着を試みた。菌頭カップリング反応はパラジウム触媒、銅触媒、塩基の存在下、末端アルキンとハロゲン化アリールがクロスカップリングする反応であり、通常、有機溶媒中で行われるため、選択した。

オルガノゲルの主鎖骨格にはポリスチレンを選択し、*p*-ジビニルベンゼンにて架橋した。オルガノゲルは DMF 中にて AIBN を開始剤としたラジカル共重合を行い、側鎖にヨウ化アリール基を導入した I-Stygel と末端エチニル基を導入した E-Stygel を合成した (図 6a)。I-Stygel と E-Stygel を Ar 雰囲気下、トリエチルアミン、パラジウム触媒、銅触媒存在下で接触させた。両ゲルは 30 分以内に持ち上げられるほどに接着した (図 6b)。この接着は、触媒、ヨウ化アリール、末端エチニル基の何れかが存在し

図5 (a) E-gel と Az-gel の化学構造。(b) 銅触媒を用いた E-gel と Az-gel の接着実験。
(c) CuAAC 反応による接着の推定機構⁹⁾。

図6 (a) I-Stygel と E-Stygel の化学構造。(b) 銅触媒を用いた I-Stygel と E-Stygel の接着実験。
(c) 蕁頭カップリング反応による接着の推定機構。

ない場合には発現しなかった。

蕁頭カップリング反応を24時間行った後、引っ張り試験にて I-Stygel と E-Stygel の接着強度を評価した。そ

の結果、反応性官能基の導入量が増加するに従って、ゲルの接着強度は増加した。これより、オルガノゲルの接触界面において、蕁頭カップリング反応が進行し、共有結合が

形成され、接着したと考えられた (図 6c)。

3.4 ゲルとガラス基板との結合

材料間の接着において、同種材料同士の接着は接着剤をもちいても比較的容易に達成できる。一方で硬さや化学的性質が異なる材料どうしを接着させることは難易度が高く、材料間の接着において常に課題になっている。前項では有機材料どうしの接着である。実験結果から推察するに、被着体の材質に影響されず、接着が実現する可能性がある。そこで、本項では高分子ゲルと無機材料である無機ガラス基板との接着を試みた。

高分子ゲルと無機ガラス基板の接着には鈴木・宮浦カップリング反応を選択した。高分子ゲルには、先と同様に反応性の置換基 (フェニルボロン酸基、もしくはヨウ化アリール基) を修飾した。硬質ガラス基板は表面の有機物の除去と親水化を目的にオゾン処理し、シランカップリング剤 (3-アミノプロピルトリエトキシシランもしくは 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン) を表面修飾した。その後、反応性置換基であるフェニルボロン酸、またはヨードアニリンを反応させることにより、PB 基板 (PB-Sub), 及び I 基板 (I-Sub) を作製した。ガラス基板上の反応性置換基は X 線光電子分光分析法 (XPS) により修飾を確認した。基板上にホウ素、およびヨウ素の存在を

確認し、PB、及び I が修飾されていることを確認した。

これらの基板と I-gel または PB-gel と組み合わせて接着試験を行った。I-gel の上に PB-Sub を重ね、炭酸カリウム水溶液、酢酸パラジウムのアセトン溶液を添加した。反応開始 1 時間後には、ゲルと基板は接着した (図 7b, c)。I-Sub と PB-gel の組み合わせにおいても接着した。一方で、触媒である酢酸パラジウムが無添加の場合やボロン酸基、またはヨウ化アリール基が導入されていない基材を用いた場合には接着しなかった。

ガラス基板と高分子ゲルの接着強度は引っ張り試験により評価した。ガラス基板をサンプルステージに固定し、ゲルを治具で挟み引っ張り、破断応力を測定した。破断応力はゲル側の反応性置換基の導入量が増加するに伴い、増加した。一方で、反応性置換基の濃度が上昇するに従って、破断時には被着体の破壊が見られた。

この様な異種材料間の直接接着は、従来の接着剤を用いた材料間の接着と異なる特徴を持つ。例えば、シアノアクリレート系接着剤を用いて高分子ゲルとガラス基板を接着させた場合、接着するが、DMSO などの溶解力の強い有機溶媒に浸漬させると、接着剤が溶け出し、それぞれの被着体は乖離した (図 7d, e)。しかし、鈴木・宮浦カップリング反応を用いて接着させた材料は、有機溶媒浸漬後も被着体どうしが乖離することは無く、接着は保持された。こ

図 7 (a) PB-Sub と I-Sub の化学構造。(b) パラジウム触媒を用いた PB-Sub と I-gel の接着実験。(c) パラジウム触媒を用いた PB-gel と I-Sub の接着実験。(d) 市販の接着剤を用いた PB-Sub と I-gel の接着実験。DMSO に浸漬すると接着剤が溶解し、剥離する。(e) 鈴木・宮浦カップリング反応による PB-Sub と I-gel の接着物の DMSO 浸漬実験。DMSO に浸漬させても剥離は見られない。

れは両者が共有結合で接合されているためと考えられる⁹⁾。

4. 結 論

今回、材料間の接着を非共有結合または共有結合形成によって直接接着させる研究を紹介した。非共有結合による接着ではホスト-ゲスト相互作用により接着させた。その接着力は比較的強い結合であることが分かった。乾燥させたキセロゲルの状態においても界面に僅かな水を添加させることで接着させることが可能であることが分かった。非共有結合を用いた接着であるため、結合は可逆であり、繰り返し接着させることができる。

共有結合形成による接着では、鈴木・宮浦カップリング反応やアジド-アルキン環化付加反応 (CuAAC 反応)、さらには菌頭カップリング反応を用い、材料間の直接接着させた。今回、代表例として、3種の反応を紹介したが、アミド結合形成についても成功しており、結合形成の適用範囲は広い。直接接着の特徴は接着層が存在しないことにある。接着した材料同士は共有結合を通して接合されており、通常の接着剤を用いた接着には無い安定性がある。異種材料どうしでありながらも、あたかも新しい物体が構築できている点が興味深い。

今後、接着させたい環境や材質に応じて、非共有結合または共有結合を選択することが出来る。これらの接着方法により、これまで接着が困難であった材料どうしを接着する技術として発展することが期待される。

文 献

- 1) W. Brockmann, P. L. Geiß, J. Klingen & B. Schröder “Adhesive Bonding: Adhesives, Applications and Processes”, Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- 2) H. Onusseit, *et al.* “Adhesives, 1. General in Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley-VCH, Weinheim (2010).
- 3) (a) “最新の接着・粘着技術 Q&A”, 産業技術サービスセンター (2013).
(b) “接着工学 — 接着剤の基礎, 機械的特性, 応用 —” R. D. Adams 編, 佐藤千明監訳, NTS (2008).
- 4) J. Szejtli, *Chem. Rev.*, **98**, 1743 (1998).
- 5) A. Harada, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, *Nat. Chem.*, **3**, 34 (2011).
- 6) T. Kakuta, Y. Takashima, T. Sano, T. Nakamura, Y. Kobayashi, H. Yamaguchi, A. Harada, *Macromolecules*, **48**, 732 (2015).
- 7) Y. Takashima, T. Sahara, T. Sekine, T. Kakuta, T. Nakahata, M. Otsubo, Y. Kobayashi, A. Harada, *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, 1646 (2014).
- 8) T. Sekine, T. Kakuta, T. Nakamura, Y. Kobayashi, Y. Takashima, A. Harada, *Sci. Rep.*, **4**, 6348 (2014).
- 9) T. Sekine, Y. Takashima, A. Harada, *RSC. Adv.*, **5**, 56130 (2015).