

フジシール財団 研究助成事業  
成果報告書

公益財団法人フジシール財団  
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 2021年 5月 28日

|       |   |                 |
|-------|---|-----------------|
| 研究課題  | 接着/粘着剤フリーで光シール可能なポリマーシートの開発                     | 助成金額            |
|       |   | 200万円           |
| ふりがな  | のぶかわ しょうご                                       | 研究助成申請年度        |
| 研究者氏名 | 信川 省吾   | 2019年度・2020年度   |
| 所属機関  | 名古屋工業大学<br>大学院工学研究科生命・応用科学専攻                    | 研究期間            |
|       |   | 2020年4月～2021年3月 |
| 役職    | 准教授   |                 |
| 連絡先   | 〒466-8555<br>愛知県名古屋市昭和区御器所町<br>TEL 052(735)7922 |                 |

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

[緒言]

熱可塑性樹脂であるポリエチレン(PE)やポリエステルは、柔軟かつ軽量であり、耐久性が高く、食品や電子・光学機器などの包装(シール)材料として幅広く利用されている。一般に、熱による接着や粘着剤が用いられるが、精密光学材料や医療用部材は熱や溶剤等で劣化してしまう。そのため熱や接着剤フリーの接着(シール)技術の開発が求められる。

フィルム同士を接着させるためには、界面で分子鎖の相互拡散が有効である。一般的な熱接着では、熱による可塑性により分子鎖を拡散させて接着する。一方、本研究では、熱の代わりに光可塑性現象によるガラス転移温度( $T_g$ )の低下を利用する。我々はこれまでの研究<sup>1)</sup>で、アゾベンゼンを添加したポリメタクリル酸メチル(PMMA)に紫外光を照射すると、アゾベンゼンの光異性化により  $T_g$  が低下し、可塑性することを報告している。この現象は、アゾベンゼンの光異性化が PMMA 鎖の運動を活性化するために生じると考えられている。

光可塑性を利用すれば、 $T_g$  の低下により、フィルム界面での分子鎖の拡散が加速され、光による接着が達成できる可能性がある(Fig.1)。そこで、本研究ではアゾベンゼン添加ポリエステルを用いて、光異性化を利用したフィルムにおける光接着性を検討した。

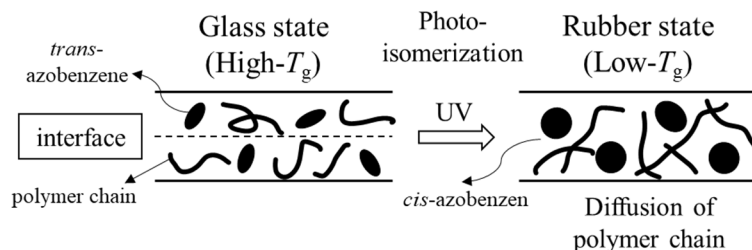


Fig.1 Mechanism of interfacial adhesion of polyester/azobenzene film induced by photo-plasticization.

[実験]

イソフタロイルジクロリドにトリアゾールを導入したイソフタロイルジトリアゾール(IPC-Tr)を合成し、その後 IPC-Tr と 1,6-ヘキサンジオールを重合させ、ポリ(ヘキサメチレン-イソフタレート) (PHI)を合成した<sup>2)</sup>。溶液

キャスト法により、PHI にアゾベンゼンを 10 wt% 添加した PHI/azobenzene フィルムを作成した。

赤外分光測定を行い、紫外光照射にともなう PHI 中のアゾベンゼンの異性化挙動を調査した。さらに、紫外光を照射しながら誘電緩和測定(DR)を行い、アゾベンゼンの光異性化が PHI の  $T_g$  に与える影響について調査した。接着実験により、紫外光照射下でのフィルム界面の接着現象の確認も行った。

[結果と考察]

赤外分光測定を行い、紫外光照射時のアゾベンゼンの *trans* 体分率の時間変化を追跡した結果を、Fig.2 に示す。Fig.2 より、アゾベンゼンの光異性化が確認できた。また、紫外光強度が強いほど、アゾベンゼンが *trans* 体から *cis* 体への異性化速度が速く、最終的な *trans* 体分率も低くなることがわかった。

次に、紫外光照射下での誘電緩和測定(DR)により、光異性化が  $T_g$  に与える影響について調査した。PHI/azobenzene の誘電損失( $\epsilon''$ )の温度依存性を Fig.3 に示す。PHI 単体では紫外光照射による  $T_g$  の変化は確認されなかった。一方、図のように PHI/azobenzene では紫外光照射時に  $T_g$  が 8°C ほど低下した。以上より、PHI/azobenzene における  $T_g$  の低下はアゾベンゼンの光異性化が関与すると結論づけられる。

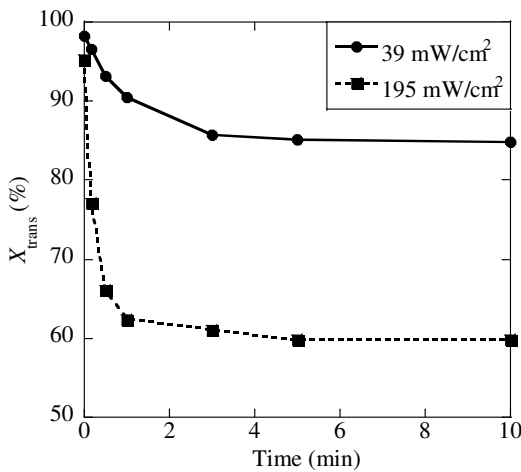


Fig.2 Fraction of *trans*-azobenzene in PHI/ azobenzene film during irradiation of UV light(39, 195 mW/cm<sup>2</sup>).

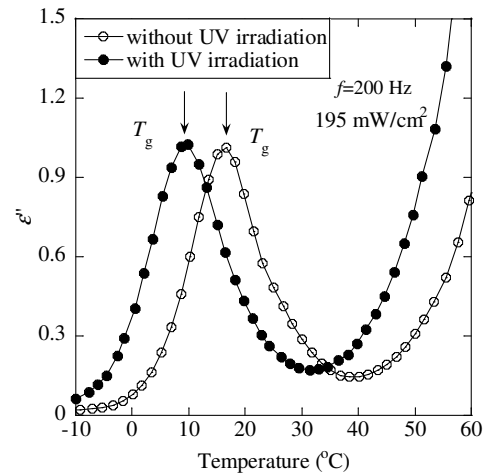


Fig.3 Temperature dependence of  $\epsilon''$  for PHI/azobenzene with/without irradiation of UV light (195 mW/cm<sup>2</sup>).

光可塑性の結果を踏まえて、紫外光照射による接着実験を行った。室温で PHI および PHI/azobenzene フィルムに紫外光を照射し、接着実験を行った結果を Fig.4 に示す。図より、密着後の PHI フィルムでは接着は起きなかったが、PHI/azobenzene フィルムは接着し、100 g の重りを吊り下げても接着面は剥離しなかった。この接着は、アゾベンゼンの光異性化によりフィルム界面の  $T_g$  が低下し、界面での PHI 鎖の拡散が進んで絡み合いを形成したことを示唆している。しかし、紫外光照射によりフィルムの温度が上昇したことで、PHI 鎖の拡散が生じた可能性も考えられる。そこで、紫外光照射時のフィルムの温度変化を調べた。

280 mW/cm<sup>2</sup> の紫外光を用いた場合、PHI/azobenzene フィルムの表面温度は 25°C から 55 °C まで上昇していた。すなわち、光による温度上昇のみで接着が生じた可能性も示唆される。そこで、紫外光を照射せずに、55 °C で 10 分間加熱し、熱のみによる接着実験を行ったが、接着は確認できなかった。以上より、PHI/azobenzene フィルムで観測された光接着現象は、光可塑性により界面で PHI 鎖の拡散が進んだことに起因すると結論づけられる。

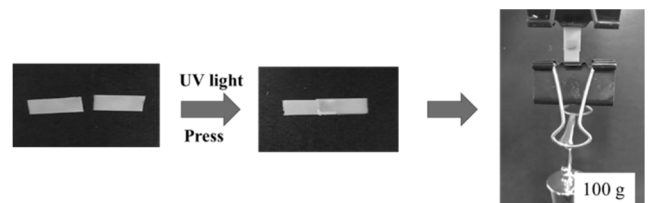


Fig.4 Results of adhesion tests of PHI and PHI/azobenzene films (280 mW/cm<sup>2</sup>).

[謝辞]

本研究を進めるにあたり、ご支援くださいました公益財団法人フジシール財団の皆様に、心より御礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) 信川, 鷺見, 猪股, 第67回レオロジー討論会, 3A13, (2019)
- 2) Y. Kohsaka, et al., *Chem. Lett.* 47, 221–224 (2018)

## 2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本研究では「光異性化にともなう高分子材料の可塑化を利用した接着技術の開発」を試みた。その結果、紫外光照射によるアゾベンゼンの trans-cis 異性化により、母材であるポリエステルフィルムのガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 8°C 低下 (可塑化) することが判明した。さらに、紫外光を照射した部分のみ、2枚のフィルム同士が接着するという結果が得られ、当初の目的である光接着が達成できた。

しかしながら、報告書には記載していないが、いくつかの課題が残された。1つ目は、アゾベンゼンの揮発の問題である。アゾベンゼンの沸点は 293°C であるが、室温下でもフィルムからわずかに昇華し、わずかに揮発してしまうことがわかった。これは、精密機器や食品などのシール材料としては問題であり、揮発しないように工夫する必要がある。2つ目は、合成したポリエステルの  $T_g$  が 20°C 付近であるため、夏季や高温にさらされる場面には使用が難しい点である。そこで、今後は、アゾベンゼンを添加するのではなくポリエステルの側鎖を導入することで揮発を抑え、ポリエステルの主鎖の構造を調整し、 $T_g$  が 40~50°C 付近に向上させることを目指す。これらの課題を克服することで、ある程度耐熱性を持ち、精密機器や食品用のシール材料として利用可能な、光接着性ポリエステルフィルムを開発できると考えている。

## 3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績

### 学会発表

1. 木村友也, **信川省吾**, 林幹大, 猪股克弘, 主鎖にアゾベンゼンユニットを導入した非晶性ポリエステルの光可塑化現象, 第103回高分子材料セミナー, オンライン (※優秀発表賞受賞)
2. 安藤千尋, 木村友也, **信川省吾**, 猪股克弘, アゾベンゼン添加ポリエステルフィルムの光接着現象, 日本レオロジー学会第48年会, オンライン, 2021年5月13-14日
3. **信川省吾**, 木村友也, 林幹大, 猪股克弘, アゾベンゼン導入ポリエステルのセグメントダイナミクスに与える光異性化の影響, 日本レオロジー学会第48年会, オンライン, 2021年5月13-14日
4. **信川省吾**, 木村友也, 林幹大, 猪股克弘, 光異性化にともなうアゾベンゼン導入ポリエステルの可塑化現象, 第70回高分子年次大会, 2021年5月26-28日

### 論文発表

1. S. Nobukawa, T. Kimura, M. Hayashi, K. Inomata, Photo-plasticization and accelerated segment dynamics of azobenzene-containing polyesters by UV light irradiation, 投稿準備中