

# リビングラジカル重合法による 光可逆接着剤の合成

SATテクノロジー・ショーケース2017

## ■ はじめに

分子中にアゾベンゼン基を含む物質を用いて、室温において光の照射のみで固体-液体の可逆相転移を観察した例が知られており、また高分子系においてもその可逆反応性が確認されていた [1]。一方近年、易解体性接着剤の登場が望まれており、光による固液相転移はその期待に応えることができると考えられる。このとき接着剤としての作業性などを考慮すると、液化状態の粘度は低くコントロールされていることが望ましいが、粘度の支配的要素である分子量の制御が一般的なラジカル重合では難しい。そこで本研究では、リビングラジカル重合法の一つである ATRP法[2]による、アゾベンゼン基を含むアクリレートモノマーの重合法を確立し、重合したポリマーを用いたガラス基板への接着強度と分子量効果などを調査することを目的とした。

## ■ 活動内容

### 1. アゾベンゼンを含むアクリレートモノマーの合成

アゾベンゼン基を有するアクリレートモノマー(4Az12Ac)を合成し用いた(図1)[3]。

### 2. ATRPによる4Az12Acの重合

4Az12AcにEBiB, CuBr, Bpy9, Cu0, トルエンを加えてAr雰囲気下80°Cで反応を行った。その条件を表1, 用いた試薬を図2に示す。得られたポリマー-p4Az12Acは粉末の黄色固体であった。GPCによって分子量を測定した結果、仕込み比によって分子量を制御できることがわかった。

### 3. 引張試験

引張剪断接着強度の測定(表2)では、2枚のガラス基板(1.5 cm × 10 cm)の端の0.8 cm × 1.5 cmの範囲に20 mg/ml p4Az12Acクロロホルム溶液25 μlを塗布し、120 °Cに加熱して張り合わせた。これに、紫外光照射(365 nm 5 min)、および紫外光照射後可視光照射(510 nm 10 min)を行った時の測定結果を示す。いずれの分子量のポリマーも紫外光によって十分な液化が起き接着強度が著しく減少し、さらに可視光による強度の増加が確認された。また、分子量が小さい方が可視光照射時の強度が大きくなった。

主鎖がメタクリレートの重合体を用いて、主鎖の構造の違いがもたらす影響も調べているので当日報告する。

## ■ 関連情報等(特許関係、施設)

代表発表者 山下 愛至 (やました あいし)  
所属 1)産業技術総合研究所 機能科学研究部門  
スマート材料グループ 技術研修員  
2)東京理科大学大学院 総合化学研究科  
総合科学専攻 修士2年  
問合せ先 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第五  
TEL:090-2724-9986

## [特許]

a)光可逆接着剤, 秋山陽久、木原秀元、山下愛至, 特願2016-01777

b)光応答性接着剤, 秋山陽久、吉田勝、永井英幹, 特願2012-106180,

## [Reference]

1)H. Akiyama, M. Yoshida, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2353-2356

2)(a)K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, 45, 4015-4039;

(b)K. Fukuhara, S. Nagano, M. Hara, T. Seki, *Nat Commun.* **2014**, 5, 3320

3)N. Zettsu, T. Seki, *Macromolecules* **2004**, 37, 8692-8698

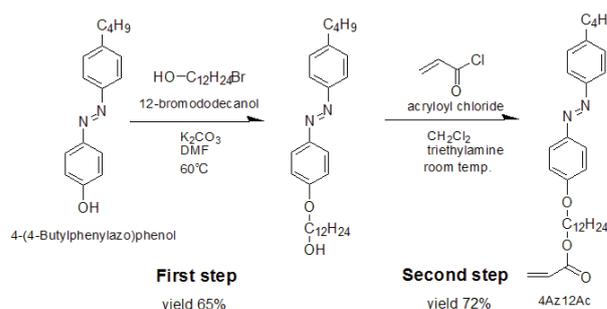


図1 モノマー合成

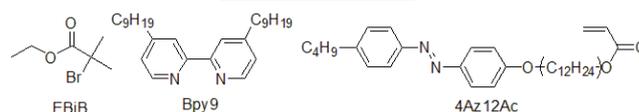


図2 重合試薬

表1 ATRP による重合例

Run	Reagents	Molar ratios	Time(h)	Conv(%)	$M_n$ (g/mol) <sup>b</sup>	$M_w/M_n$ <sup>b</sup>
1	EBB/CuBr/Bpy9/Cu/4Az10Ac	1/3/6/3/25	2.5h	84%	$1.27 \times 10^4$	1.21
2	EBB/CuBr/Bpy9/Cu/4Az10Ac	1/3/6/3/70	18h	85%	$2.62 \times 10^4$	1.46
3	EBB/CuBr/Bpy9/Cu/4Az10Ac	1/3/6/3/115	18h	81%	$3.03 \times 10^4$	1.41

表2 引張試験結果

ポリマー	紫外光照射 (MPa)	可視光照射 (MPa)
P4Az12Ac(Mw=12700 g/mol)	0.02	$3.55 \pm 0.22$
P4Az12Ac(30300 g/mol)	0.02	$1.35 \pm 0.09$

■キーワード: (1)接着剤  
(2)光材料化学  
(3)高分子材料