

# ポリマーブラシによる接着に関する基礎研究

## Fundamental Research on Adhesion by Polymer Brushes

工学院大学大学院 有機高分子化学研究室

野中健介<sup>1)</sup>

指導教員 小林元康<sup>2)</sup>

1) 工学院大学大学院 工学研究科 化学応用専攻 有機高分子化学研究室

2) 工学院大学 先進工学部 応用化学科 有機高分子化学研究室

キーワード：ポリマーブラシ・熱接着・グラフト密度・分子量分布・Dry Wet 理論

### 1. 緒言

分子量が数万から数百万の分子を高分子（ポリマー）といい、一般的には長いひも状の形状をしている。最近の高分子合成技術により高分子鎖を表面に密集して生やすことが可能となった。あたかも歯ブラシのような形態をしていることから、これをポリマーブラシという。一本鎖の太さは百万分の一ミリメートル以下であり、厚みも一万分の一ミリメートル程度であるため、光学顕微鏡で観察することはできないほど小さく薄い膜ではあるが、このポリマーブラシにより表面の性質を自由に変えることができるため、様々な分野で応用が期待されている。

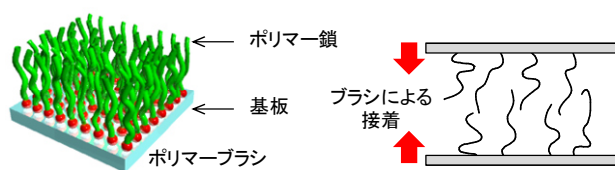


Figure 1. Graphical image of polymer brushes (left) and adhesion by polymer brushes (right)

本研究室ではこれまでにポリマーブラシ同士を貼り合わせるとブラシ鎖同士が界面で相互貫入し、2つの基板を接着することを見出している。ただし、接着するためにはいくつかの条件が必要である。例えば、ポリマーブラシ同士が接触界面で混合するにはグラフト密度( $\sigma$ )と分子量分布の影響を大きく受ける。グラフト密度( $\sigma$ )とは表面の単位

面積あたりに生えている高分子鎖の数である。グラフト密度が高いとき、一方の高分子鎖がブラシ層に侵入することはエントロピー的に不利になるため困難である。この状態を **Dry brush** という。一方、グラフト密度が低く、外部の高分子鎖とブラシ鎖が混合する状態を **Wet brush** 状態という。そのため、グラフト密度が低いほど相互貫入が促進され、接着強度は大きくなるはずである。また、分子量分布の広いポリマーブラシでは基板固定末端よりも自由末端付近のグラフト密度が低くなるため、ブラシ界面では分子鎖混合が生じやすい。つまり、分子量分布の広いポリマーブラシほど、界面でブラシ鎖同士が混合し、強固に接着することが期待される。そこで本研究では、分子量や分子量分布、グラフト密度の異なる様々なポリマーブラシをシリコン(Si)基板表面に調製し、両者を張り合わせ、ガラス転移温度( $T_g$ )以上で加熱接着させることで、ブラシの一次構造が接着に与える影響について検討した。

### 2. 実験

(2-ブロモ-2-メチル)プロピオニルオキシヘキシルトリメトキシシラン(BHM)を表面に固定化したSiまたはガラス基板にCuBrとN,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)を加え、メタクリル酸メチル(MMA)の表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)を行った。重合時にエチル2-ブロモイソブチレート(EB)を共存させフリーポリマーも同時に合成し、そのSEC測定により数平

均分子量( $M_n$ )および分子量分布を算出した。ポリマーブラシの膜厚を分光エリプソメータにより測定し、 $M_n$ と膜厚から $\sigma$  (chains/  $\text{nm}^2$ )を求めた。分子量分布は重合温度を適宜工夫することで制御した。また、BHM固定化Si基板に真空紫外光( $\lambda = 254$  nm)を照射し、開始剤の一部を分解させることで $\sigma$ の異なるPMMAブラシを調製した。PMMAブラシ固定化基板同士を、トルエン5  $\mu\text{L}$ を挟み込むようにして貼り合わせ、荷重を加えて減圧下で加熱し接着させた(Figure 1)。接着した基板は、小型材料試験機を用いて引張りせん断接着強度の測定を行った。

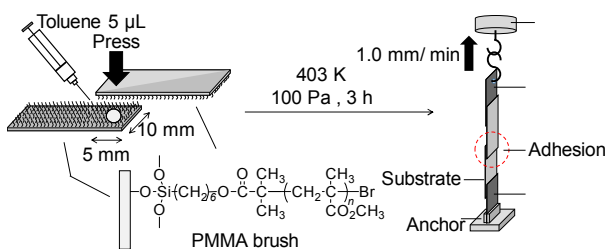


Figure 1. Adhesion procedure of polymer brushes by thermal press under a reduce pressure, and the lap shear test setup for the silicon wafers using a tensile tester.

### 3. 結果と考察

MMAのSI-ATRPを行い、分子量分布 $M_w/M_n = 1.13 \sim 1.66$ 、Thickness = 15 ~ 89 nm、 $\sigma = 0.15 \sim 0.56$  chains/  $\text{nm}^2$ の様々なグラフト密度、分子量分布を有するPMMAブラシを調製した。このPMMAブラシを対向するように重ね合わせて貼り合わせ、熱接着させたときの接着強度と分子量分布の関係をFigure 2の(1)に示した。分子量分布 $M_w/M_n = 1.33$ のPMMAブラシは接着強度1.77 MPaを示し、最大の接着強度を示し、分子量分布が狭くなるとともに接着強度は徐々に低下した。一方、分子量分布が $M_w/M_n = 1.52$ や1.66程度の広い値を持つPMMAブラシを接着させた場合、接着強度は低下する傾向が認められた。これは予想外の結果であった。この原因は明確にはなっていないが、分子量分布の広いPMMAブラシの表面粗さが大きい対向するブラシ鎖同士が界面で十分に接近できず、接触面積が低下したことにより接着強度が低下したと考えられる。

接着強度の分子量依存性をFigure 2(2)に示した。接着強度は $M_n$ が大きくなるとともに上昇し、 $M_n = 80000$ 程度で、最大の接着強度となった。一方、さらに $M_n$ が大きくなると、接着強度は低下するという傾向が認められた。分子量が大きくなることで、ブラシ層最表面近傍のグラフト密度が低い状態となり、ブラシ鎖混合が生じたと考えられる。しかし、ある値以上に分子量が大きくなると、ブラシ表面の粗さが増大し、接着力の低下を招いたと考えられる。

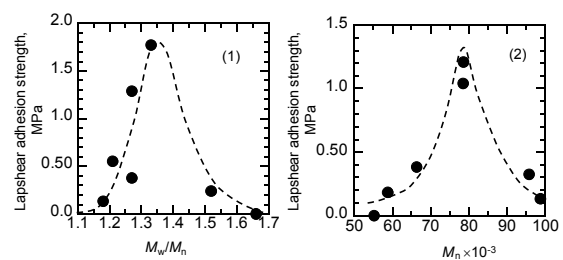


Figure 2. Lap shear adhesion strengths of PMMA brush substrates with various molecular weight distribution (1) and molecular weight (2).

Figure 3は接着強度のグラフト密度依存性を示している。接着強度は $\sigma = 0.45$  chains/  $\text{nm}^2$ のときに最も大きな値(1.07 MPa)を示し、それ以外のグラフト密度を有するブラシでは、接着強度は0.2 MPa以下まで定下した。一般にグラフト密度が低い場合、wetブラシ状態になり接着強度は増大することが予想される。しかし、実際には特定のグラフト密度の範囲でのみ有意な接着が生じることが明らかとなった。この理由を明らかにするため、現在ガラス基板を用いた接着界面分析を試みている。

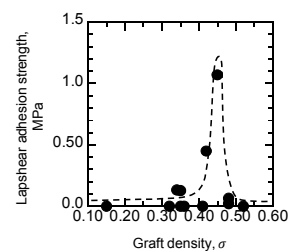


Figure 3. Lap shear adhesion strengths of PMMA brush substrates with various graft densities.