

生物模倣技術に基づく粘接着材料の開発

(阪工大工¹・阪工大ナノ材研²) ○藤井 秀司^{1,2}

Adhesive materials developed based on biomimetic technology (¹*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*, ²*Nanomaterials Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology*) ○Syuji Fujii,^{1,2}

Here, we introduce a new concept for fabrication of powdered adhesives (pressure-sensitive adhesives and two-part epoxy adhesives) based on liquid marble technology. Liquid marbles are liquid droplets stabilized by hydrophobic solid particles attached to the gas-liquid interface, and it is possible to treat the liquid as a non-sticky powder. Powdered pressure-sensitive adhesive consists of particles with a soft adhesive polymer core and a hard nanoparticle shell morphology, and shows no adhesion in its original form and flows like a powder. Only after application of shear stress, it then shows its adhesive nature. Adhesion is induced by rupture of the nanoparticle coating of the powder and outflow of the inner soft polymer. Powdered two-part epoxy adhesives were fabricated using epoxy monomer and curing agent as liquid phases and hydrophobic silica particles as a particulate stabilizer by homogenization with a blender. The mixture of these two liquid marble powders behaved as a free-flowing powder and no adhesion occurred to solid substrates. Interestingly, the liquid marbles showed adhesive character after application of shear stress, because of release of epoxy monomer and curing agent, followed by polymerization induced by their mixing. The powdered adhesives developed in our laboratory should be particularly useful in bonding in confined and intricate spaces, where highly viscous materials are difficult to apply.

Keywords : *Liquid Marble; Dry Liquid; Adhesive; Particle; Biomimetic Technology*

アブラムシの中に、肛門から排出する蜜（甘露：高粘度液体）の表面を、自身の体表から分泌する固体ワックス粒子で覆うことで、ぬれ広がらない液滴（リキッドマーブル）を作製するものがある¹⁾。この昆虫が持つ技術を工学的に応用することで、高粘度液体の粉体化、ハンドリング性の向上が実現可能になると期待できる。近年、物理化学分野でリキッドマーブルの形成性、構造、機能に注目が集まり、最近では、リキッドマーブルを基材とする材料化学研究が始まっている^{2,3)}。

ものともとの接合する接着・粘着剤は、我々の日常生活のみならず、多岐にわたる工業分野において必要不可欠な材料である。接着剤は、ものともとの貼り合わせるときは流動性のある液体であり、化学反応や溶媒の揮発により固体に変化し、界面で強固に結びつき剥離に抵抗する力を発揮する。一方、粘着剤は高粘度の液体であり、そのままの状態では被着体に接触し、その後も態の変化を起こさずに剥離に抵抗する。

本講演では、高粘度液体である蜜を内部液にしてリキッドマーブルを作製するアブラムシの技術に倣い、粘稠な液体でありハンドリング性が低く利用範囲に制限がかかっている接着・粘着剤の粉体化を行った研究を紹介する⁴⁾。粉体状の接着・粘着剤は、微細な空間への導入、複雑な形状を有する被着体の接着が可能であり、接着・粘着の適用範囲拡大が期待できる。

粉体状粘着剤

疎水的表面を有する炭酸カルシウム (CaCO_3) ナノ粒子乾燥粉体上で poly(*n*-butyl acrylate) (PBA) 粒子水分散体を転がすことで、液滴表面が CaCO_3 ナノ粒子で覆われたリキッドマーブルを作製し、次いで水を乾燥除去することにより CaCO_3 ナノ粒子で覆われた PBA 粒子を得た。 CaCO_3 ナノ粒子で覆われた PBA 粒子の集合体は、粘着性を示さない粉 (粉体状粘着剤) として振る舞い、良好に漏斗を流下した (Figure 1)。粉体状粘着剤に圧縮応力、せん断応力を加えると、 CaCO_3 粒子殻が崩壊し、内部から PBA が漏出することで粘着性が発現した。また、タック試験を行った結果、応力を加える前はほとんどタックが測定されないが、加えた後、タックが発現し、粘着させる際に加える圧力の増加とともにタックおよび粘着エネルギーが増加することが明らかになった。

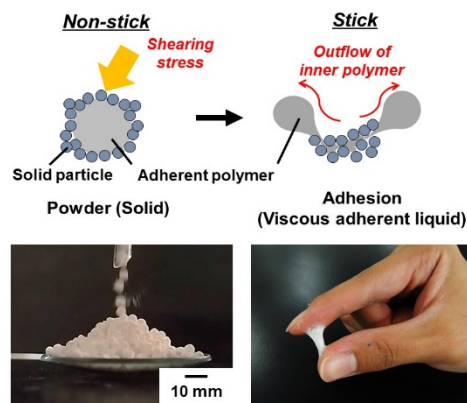


Figure 1 Schematic representation of pressure-sensitive adhesive powder consisting of particles with soft sticky polymer core and hard nanoparticle shell morphology. After application of shearing stress, adhesion property appeared because of outflow of inner soft polymer from the hard particles shell.

粉体状接着剤

エポキシモノマー (ethylene glycol diglycidyl ether) と硬化剤 (polyethyleneimine) を内部液とする微小リキッドマーブルを混合することで、流動性に富むパウダー形態での 2 液混合型接着剤を創出した (Figure 2)。作製した粉体状接着剤をスライドガラス間に挟んで応力を加え、24 時間静置し硬化反応を行った後に、重りを吊り下げることで接着力を評価した結果、 4.2 kNm^{-2} 以上の接着力が測定された。また、応力印加後の 2 成分の反応を pulse NMR で評価したところ、内部液の分子運動性が低下したことから、重合反応の進行を確認した。

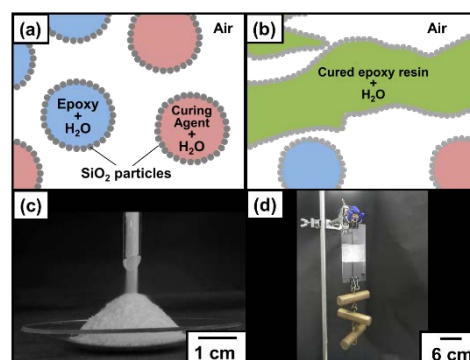


Figure 2 (a,b) Schematic representation and (c,d) optical photographs illustrating two-powder mixing type adhesive (a,c) before and (b,d) after application of shear stress.

- 1) M. Kasahara, S. Akimoto, T. Hariyama, Y. Takaku, S. Yusa, S. Okada, K. Nakajima, T. Hirai, H. Mayama, S. Okada, S. Deguchi, Y. Nakamura, S. Fujii, *Langmuir* 35, 6169 (2019)
- 2) S. Fujii, S. Yusa, Y. Nakamura, *Adv. Funct. Mater.* 26, 7206 (2016)
- 3) S. Fujii, *Polym. J.* 51, 1081 (2019)
- 4) S. Fujii, S. Sawada, S. Nakayama, M. Kappl, K. Ueno, K. Shitajima, H.-J. Butt, Y. Nakamura, *Mater. Horiz.* 3, 47 (2016)