



◆◆◆ Topics

... p.2

新年のご挨拶

一般社団法人ラドテック研究会 会長 松川 公洋

RadTech Asia 2021 開催延期について

RadTech Asia 2021 組織委員長 鷺尾 方一

◆◆◆ New Technology

... p.3

光、熱、還元剤に応答する易解体性接着材料

大阪市立大学 佐藤 絵理子

易解体性接着材料とは、十分な接着強度を発現した後、外部刺激に
 応答して接着強度が低下し容易に解体可能な粘・接着材料であり、資
 源リサイクルや省エネルギー化の観点から高い注目を集めている。本
 稿では、紫外光照射、加熱、還元剤との接触といった様々な外部刺激
 によって分解する架橋ポリペルオキシドを用いる易解体性接着材料、
 および熱潜在性還元剤の設計と解体性向上について紹介する。

◆◆◆ Planned Activities

... p.7

第169回ラドテック研究会講演会

期 日：2021年1月26日(火) 13:00～16:00
 開催形式：オンライン（ZOOMシステム）による講演
 プログラム

- ①九州大学 ○安達 千波矢・松島 俊則
「有機・無機ハイブリッドペロブスカイト材料のLED・
レーザー素子への展開」
- ②横浜国立大学 福田 淳二
「培養基板の微細加工と毛髪再生医療」
- ③BASF ジャパン株式会社 菅野 弘康・前田 心
「ビニルエーテルモノマー概要と特徴 及び 新規ビニル
モノマーの応用の可能性について」

第170回ラドテック研究会講演会

期 日：2021年4月開催予定
 開催形式：オンライン（ZOOMシステム）による講演

2021年度「ラドテック研究会勉強会」開催のお知らせ

◆◆◆ News from RadTech

... p.8

第168回講演会報告

市村國宏先生の名誉会員について
 ASTECの出展取りやめのお知らせ
 編集後記

入会案内

ラドテック研究会は、UV/EB表面処理・加工に関連した技術の開発と確立を促進
 することを目的とし、国際的連携と会員間の情報交換相互理解を深め、関連した分
 野における調査・研究活動を行っています。UV/EB表面処理加工に関する情報収集や、
 国内外への発信、相互理解を望んでいる多くの分野の方々への積極的な入会をお勧
 めしております。

研究会活動内容

- ①講演会、入門講座、勉強会および見学会の開催
- ②国際会議の開催
- ③ニュースレターの発行（年4回）
- ④年報の作成

会 費

法人会員 入会金3万円 年会費9万円
 個人会員 入会金無し 年会費1万円
 ※但し個人会員は学・官界関係者とする

問い合わせ先

一般社団法人ラドテック研究会
 Tel:03-6261-2750 Fax:03-6261-2751
 E-mail:office@radtechjapan.org

編集・発行

一般社団法人ラドテック研究会

〒102-0082 東京都千代田区一番町 23-2
番町ロイヤルコート 207

Tel:03-6261-2750 Fax:03-6261-2751

E-mail:office@radtechjapan.org

URL:http://www.radtechjapan.org/

Edited and published by RadTech Japan

#207 Bancho Royal Court, 23-2 Ichiban-cho,
 Chiyoda-ku Tokyo, 102-0082 Japan
 Tel:03-6261-2750 Fax:03-6261-2751

N L 編集委員会


猿渡欣幸（委員長）、小川照彦、清原欣子、
 酒井勝壽、菅原輝明、山本洋揮、鷺尾方一、↓HPはこちらから↓
 事務局

編集協力業者

(株) テクノポー



※許可なく転載を禁止します。



Topics



新年のご挨拶

一般社団法人ラドテック研究会 会長 松川 公洋

新年、明けましておめでとうございます。旧年中はラドテック研究会の活動にご協力いただき、誠にありがとうございます。昨年より世界中で猛威をふるっている新型コロナウイルスの終息はまだ見えておりません。当研究会におきましても講演会や勉強会など様々なイベントがオンライン開催となりました。初めての試みばかりでしたが、会員の皆様、研究会の各委員のご協力のおかげで無事に開催できております。心より感謝申し上げます。

当研究会はアカデミアや企業が出会う場を提供し、そこから生まれるインスピレーションが新しい産業の芽となることを信じて活動しております。今回のコロナ禍では会員の皆様に様々な分野の技術者との出会いと議論する場所を十分に提供できませんでしたが、「新しい研究会のあり方」を考え直す良い機会になったものと思っています。本年秋に開催予定で準備を進めておりました国際シンポジウム RadTech Asia が、来年夏に延期することになったのは誠に残念ですが、開催できた暁には参加者全員が有意義に交流できることを願っています。2020年の漢字に選ばれた「密」という言葉に考えさせられたのは「人と人との密接な関わり」が大切だということです。今年は感染リスクに配慮しつつ、昨年より少しでも充実した情報交換と交流の場を提供できるよう努力してまいりますので、よろしく願いいたします。

RadTech Asia 2021 開催延期について



RadTech Asia 2021 組織委員長 鷲尾 方一

RadTech Asia2021 は 2021 年 11 月 16 日 (火) から 11 月 19 日 (金) にかけてつくば国際会議場で開催予定でありましたが、2020 年に世界を襲いました COVID-19(コロナウイルス) 禍のため開催の延期が決定されました。RadTech Asia2021 は Changing the World with Radiation Technology を標語として、新しい時代を開く国際会議として計画してまいりました。この RadTech Asia 国際会議はこれまでアジア地区を中心としながらも、世界各国からの専門家が一堂に会して、緊密な人脈を中心とした深い議論と友好関係を柱に、多くの情報交換、新技術の創成などに努力・成功してきました。今回 2021 年の開催を計画いたしておりましたが、本会の主眼である緊密な人と人のコンタクトをとることが、この COVID-19 の影響で達成困難であると判断いたし、延期の決定をさせていただきました。

新しい日程は、2022 年 8 月 23 日 (火) から 8 月 26 日 (金) に RadTech Asia 2022 として、つくば国際会議場にて開催することとして、新しい準備に入りました。

皆様には期待されていた国際会議が 1 年弱延期となりますことをご理解いただき、新たな日程に向けて皆様のご協力を切にお願いいたします。この延期によって、結果がネガティブになるのではなく、さらに新しい技術 (例えば新しいウィルス除去などの技術創成) をテーマに加えることなども視野に入れたと思っています。これらの点については、プログラム委員長の有光教授 (東京理科大) とともに連携して、進めてまいります。

引き続き、皆様のご指導をいただきたく、ここにお願いいたします。

New Technology



光、熱、還元剤に応答する易解体性接着材料

大阪市立大学大学院工学研究科 佐藤 絵理子

1 はじめに

接着材料はモノとモノをくっつける（接合する）材料であり、製品の主機能を担う材料ではないが、小型軽量化や耐疲労性の向上などの面で必要不可欠な材料である。近年、接着した後、任意のタイミングで外部刺激を加えることにより接着力が低下する易解体性接着材料が高い注目を集めている¹⁻⁵⁾。易解体性接着材料は、分別回収による資源リサイクルの促進、製造工程での仮接着による生産性向上や微細加工を可能にする材料として注目されており、Sustainable Development Goals (SDGs) の目標 12（つくる責任つかう責任）とも密接に関わる概念である。本稿では、紫外光照射、加熱、還元剤との接触といった様々な外部刺激によって分解可能なポリペルオキシドを用いる易解体性接着材料について紹介する。

2 ポリペルオキシドを用いる易解体性接着材料

被着体の性質や利用環境によって解体のために利用できる外部刺激は異なり、加熱、光照射、通電、試薬（塩基、還元剤など）との接触などが挙げられる。通常、利用可能な外部刺激に応答する易解体性接着材料を選択して用いることが多い。ポリペルオキシドは、共役ジエンモノマーと常圧酸素のラジカル交互共重合によって収率よく合成され^{6,7)}、主鎖の繰り返し単位として過酸化結合をもつため、紫外光照射や加熱、還元剤との接触等によって低分子化合物に分解するポリマーである（図 1）。ポリペルオキシドを易解体性接着材料として用いることで、様々な外部刺激によって解体可能な易解体性接着材料を設計でき、広い用途での利用が期待される。筆者らは、ポリペルオキシドブロックを含むブロック共重合体が粘着型の易解体性接着材料として機能すること⁸⁾、ポリペルオキシド内包微粒子が支持フィルムフリーの粘着剤として利用でき、さらに解体性も有すること^{9,10)}、などを報告しているが、本稿では、架橋ポリペルオキシドの硬化型易解体性接着材料としての機能について紹介する。

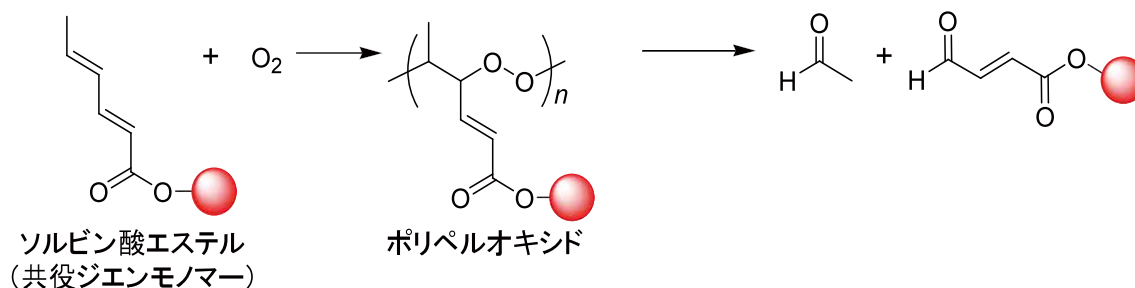


図 1. 共役ジエンモノマーと酸素のラジカル交互共重合によるポリペルオキシドの合成と分解

2.1 紫外光照射による解体

共役ジエンモノマーとしてソルビン酸 2-ヒドロキシエチル (HES) を用いると、水酸基を側鎖に有するポリペルオキシド (PP-HES) を合成でき、PP-HES を多官能イソシアナートと反応させることにより架橋ポリペルオキシドが得られる¹¹⁾。また、PP-HES と 2,4-トリレンジイソシアナート (TDI) は、使用前に混合することで、室温で硬化反応が進行する二液混合型接着剤として利用でき、ガラスやアルミニウムに対し高い接着性を示す¹²⁾。PP-HES と TDI を $[-OH] : [-NCO] = 1 : 1$ となるように混合し、厚さ 1 mm のガラス板を接着し引張りせん断接着試験を行うと、接着部分の破断が起こる前に、被着体であるガラス板が破損した（表 1）¹³⁾。ここで、高圧水銀灯を用い 19 mJ/cm^2 以上の紫外光照射を行った後引張りせん断接着試験を行うと、被着体を破損することなく解体することが可能になり、 38 mJ/cm^2 以上の照射を行った場合、引張りせん断接着強度は 1.2 MPa 程度まで低下した。図 2 に示すように PP-HES は 300 nm 付近まで吸収を持つことから、ガラ

基板越しの紫外光照射であっても架橋 PP-HES の主鎖分解が進行し、接着剤層の機械強度が低下したためと考えられる。また、剥離様式は、被着体にポリマーが糊残りする凝集破壊であった。凝集破壊した試験片をテトラヒドロフランなどの有機溶媒に浸漬し、接着剤層側から低圧水銀灯を照射すると、最終的には被着体からほぼ全ての残存ポリマーを除去することができた (図 3)。ポリペルオキシドの吸収極大付近の 254 nm の紫外光照射により、残存した架橋ポリペルオキシドの主鎖分解が十分に進行し、可溶化したと考えられる。

表 1. 架橋 PP-HES により接着したガラス板の引張り剪断接着試験結果

| 積算光量 (J/cm ²) | 引張りせん断接着強度 (MPa) | 剥離様式 |
|------------------------------|---------------------|------|
| 0 | ガラス板の破壊 | - |
| 1.3 | ガラス板の破壊 | - |
| 19 | 2.1 | 凝集破壊 |
| 38 | 1.2 ± 0.1 | 凝集破壊 |
| 230 | 1.3 ± 0.3 | 凝集破壊 |

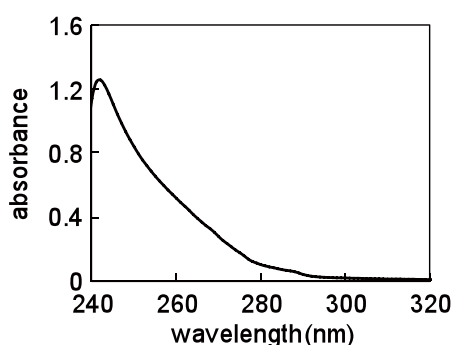


図 2. PP-HES の THF 溶液 (0.02 wt%) の UV 吸収スペクトル

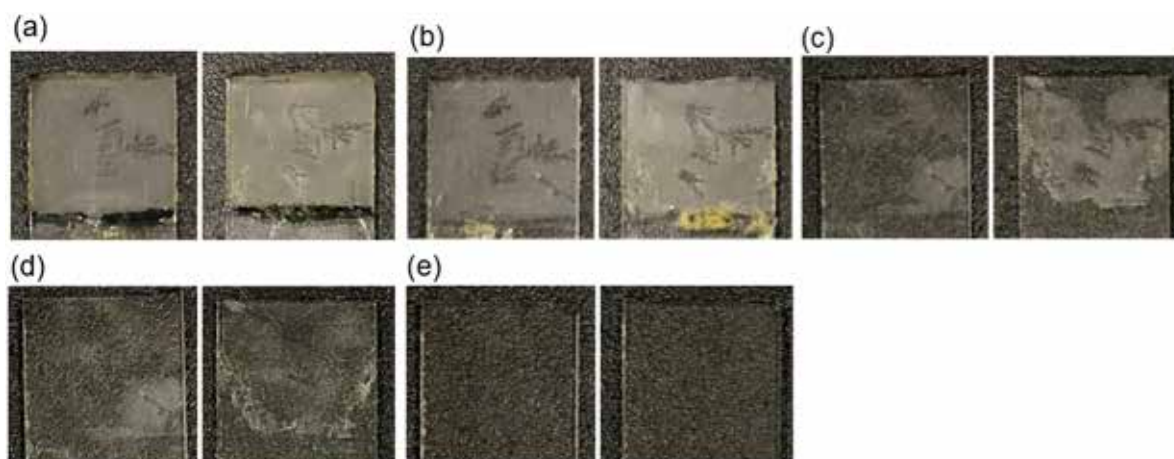


図 3. 高圧水銀灯を照射後 (38 J/cm²)、破断した試験片に、THF 中、低圧水銀灯照射後の表面：(a) 0、(b) 56、(c) 94、(d) 150 J/cm²、(e) 低圧水銀灯照射後 (150 J/cm²)、付着物を拭き取った試験片の表面

2.2 熱潜在性還元剤の利用による解体性向上

前節で述べたように、架橋ポリペルオキシドを有機溶媒に浸漬し室温で 254 nm の紫外光照射を行うと、概ね可溶化させることが可能である。一方、架橋ポリペルオキシドを熱分解すると、分解が阻害され可溶化しない場合がある。ポリペルオキシドの分解によって生成する酸素中心ラジカルは水素引き抜き反応を起こしやすい。酸素中心ラジカルが他のポリマー鎖から水素を引き抜き、水素引き抜きによって生成する炭素中心ラジカルの再結合が起こると、ポリペルオキシドの熱分解条件下 (100-150 °C) では安定な共有結合が形成されるため、分解が阻害される。ポリペルオキシドは易分解性ポリマーであるものの、架橋ポリペルオキシドの熱分解には課題も残る。金属等の不透明な被着体を架橋ポリペルオキシドで接着した場合、光分解ではなく熱分解による解体が必要となるため、架橋ポリペルオキシドの熱分解性の向上が求められる。

そこで、高温でのみ架橋ポリペルオキシドの分解を促進可能な熱潜在性還元剤の設計を行った。ポリペルオキシドは過酸化化物であり、還元剤と接触すると還元分解を受ける^{14,15}。酸化還元反応は室温でも進行することから、室温では還元力を低下させ、高温でのみ還元作用を発現する熱潜在性還元剤を設計することで、ポリペルオキシドの室温での安定性を損なうことなく加熱下での分解を促進できると期待される。熱潜在性還元剤を利用できれば、高温では熱分解に加えて、再生された還元剤による還元分解が進行するため、分解の活性化エネルギーを不連続に制御できる（図4(a)）。

PP-HES などソルビン酸エステル由来のポリペルオキシドに対し、室温で還元作用を示す 1-フェニル-3-ピラゾリドン (PhP) を種々のイソシアネート (Ix) により保護した B(PhP,Ix) を合成し、熱潜在性還元剤としての機能を評価した（図4(b)）^{15,16}。Ix として、イソシアネート基周辺の立体障害が異なるフェニルイソシアネート、*o*-トルイルイソシアネート、2,6-ジメチルイソシアネートを用い、ジメチルスルホキシド中、100 °C での解離度を比較すると、0.16、0.28、0.63 とイソシアネート基周辺の立体障害が大きくなるほど解離度も高くなる傾向を示した。いずれも室温では解離しなかった。B(PhP,Ix) 不在下と存在下で PP-HES を 30 °C で 12 h、または 100 °C で 1 h 保持後の分子量低下の割合を比較したところ、30 °C では B(PhP,Ix) の添加による分解促進は確認されなかったのに対し、100 °C では B(PhP,Ix) の添加による著しい分解促進効果が確認された。30 °C では B(PhP,Ix) の還元力が低く PP-HES の還元分解は起こらなかったのに対し、100 °C では B(PhP,Ix) の脱保護により再生された PhP による還元分解が進行したためと考えられる。*o*-トルイルイソシアネートで保護した PhP (B(PhP,Ib)) を添加した PP-HES と TDI を用いてアルミニウム板を接着すると、引張りせん断接着強度は 7.2 ± 0.6 MPa となり、B(PhP,Ib) 不在下と同等の高い接着力を示した¹⁶。この接着試験片を所定条件で加熱すると、B(PhP,Ib) 添加時の方が短時間で高い解体性を示した（図5(a)）。また、B(PhP,Ib) 不在下では、高温または長時間の過剰な加熱を行うと解体性が悪くなるのに対し、B(PhP,Ib) 存在下では一定の解体性を保持した（図5(b)）。ここで、ポリペルオキシドは繰り返し単位あたり 187-196 kJ と著しく発熱しながら分解するため⁶、雰囲気温度と比較してポリマー内部の温度が上昇する可能性がある。今回の結果から、B(PhP,Ib) などの熱潜在性還元剤を添加しておくことにより、予期しない温度上昇が生じた場合でも、解体性を維持できることが明らかになった。

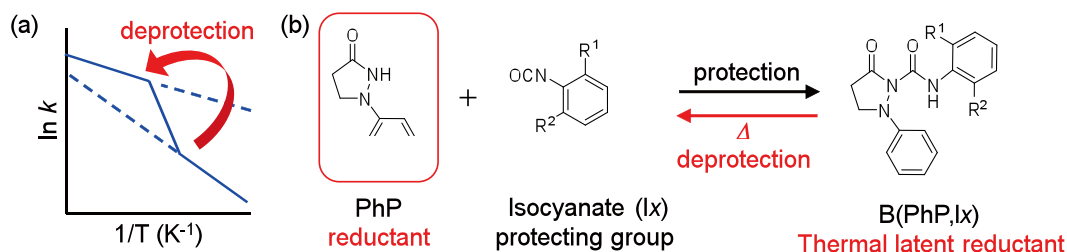


図4. (a) 潜在性触媒の利用による活性化エネルギーの不連続制御の模式図と (b) 保護・脱保護反応を利用した熱潜在性還元剤の設計

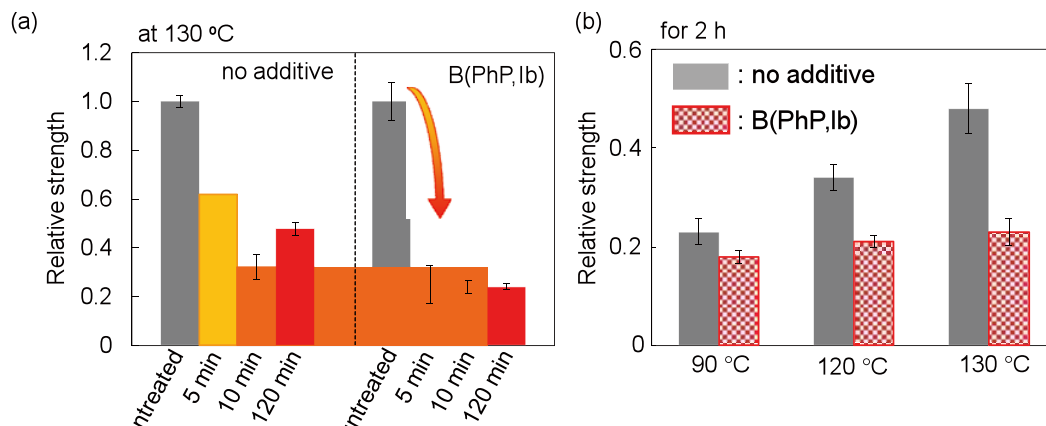


図5. 接着後に対する解体処理後の相対せん断接着強度: (a) 130 °C で所定時間加熱により解体後、および (b) 所定温度で 2 h 加熱により解体後

3 おわりに

架橋ポリペルオキシドを硬化型接着剤として用い、紫外光照射や加熱に反応して接着強度が低下する易解体性接着材料としての挙動について紹介した。また、熱潜在性還元剤を併用することにより、解体性を向上できることについても紹介した。ポリペルオキシドは耐熱性に課題が残る材料であるが、仮接着等の一時利用を目的とする用途では有効な材料となり得る。また、ポリペルオキシドなどポリマーの分解を利用する易解体性接着材料では、凝集破壊による解体となるが、被着体の再利用を考慮すると界面剥離による解体が望まれる。最近、筆者らは、ポリマーを分解させることなく解体可能な硬化型の易解体性接着材料の研究に取り組んでおり、数 MPa 以上の高い引張りせん断接着強度を発現させた後、界面剥離により解体できることを見だし、さらなる研究を進めている¹⁷⁾。

参考文献

- 1) 接着とはく離のための高分子—開発と応用—, 松本章一監修, シーエムシー出版 (2006).
- 2) 宮入裕夫他編; 接着・解体技術総覧—資源・環境・エネルギー—, エヌジーティー (2011).
- 3) 佐藤絵理子, リビングラジカル重合 - 機能性高分子の合成と応用展開 -, 松本章一編; シーエムシー出版, pp 261-267 (2018).
- 4) 佐藤絵理子, 松本章一, 科学と工業, 92, 7-12 (2018).
- 5) 佐藤絵理子, 日本接着学会誌, 55, 111-118 (2019).
- 6) H. Hatakenaka, Y. Takahashi, A. Matsumoto. *Polym. J.*, 35, 640-651 (2003).
- 7) E. Sato, A. Matsumoto, *Chem. Rec.*, 9, 247-257 (2009).
- 8) E. Sato, T. Hagihara, A. Matsumoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 2057-2064 (2012).
- 9) E. Sato, M. Yuri, S. Fujii, T. Nishiyama, Y. Nakamura, H. Horibe, *Chem. Commun.*, 51, 17241-17244 (2015).
- 10) E. Sato, M. Yuri, S. Fujii, T. Nishiyama, Y. Nakamura, H. Horibe, *RSC Adv.*, 6, 56475-56481 (2016).
- 11) A. Mihashi, H. Tamura, E. Sato, A. Matsumoto, *Prog. Org. Coat.*, 67, 85-91 (2010).
- 12) E. Sato, H. Tamura, A. Matsumoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 2594-2601 (2010).
- 13) E. Sato, C. Omori, T. Nishiyama, H. Horibe, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 31, 511-515 (2018).
- 14) A. Matsumoto, S. Taketani, *Chem. Lett.*, 33, 732-733 (2004).
- 15) E. Sato, M. Yuri, A. Matsumoto, H. Horibe, *Polym. Degrad. Stab.*, 162, 47-54 (2019).
- 16) E. Sato, C. Omori, M. Yuri, Y. Koda, H. Horibe, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 1, 2140-2148 (2019).
- 17) 佐藤絵理子, 岡田聖大, 日本接着学会第 58 回年次大会講演要旨集, p101 (2020).

◆◆◆ *Planned Activities*

第 169 回ラドテック研究会講演会

期 日：2021 年 1 月 26 日 (火) 13:00～16:00

開催形式：オンライン (ZOOM システム) による講演

<プログラム>

① 13:00～13:50

九州大学 ○安達 千波矢・松島 俊則

「有機・無機ハイブリッドペロブスカイト材料の LED・レーザー素子への展開」

有機・無機ハイブリッドペロブスカイト材料は、有機配位子と無機ハロゲン化金属からなる複合体であり、それぞれの材料構成を変化させることで、太陽電池、FET、LED、レーザー素子等の多様なデバイス展開が可能である。本講演では、有機配位子と無機層とのエネルギー移動過程に焦点を当て、LED とレーザーへの最近の展開についてご紹介する。

② 14:00～14:50

横浜国立大学 福田 淳二

「培養基板の微細加工と毛髪再生医療」

フォトリソグラフィや機械的な微細加工を用いて培養基板表面を加工し、細胞培養を行う技術について紹介する。特に、毛包組織を作製するために開発した培養基板について、異分野であることを意識して分かりやすく説明する。

— 休憩・ミニ展示動画 14:50～15:10 —

③ 15:10～16:00

BASF ジャパン株式会社 管野 弘康・前田 心

「ビニルエーテルモノマー概要と特徴 及び 新規ビニルモノマーの応用の可能性について」

既存のビニルエーテルモノマーについては、応用実績を挙げながら特徴を説明する。また、ビニルエーテルの新規化合物の特徴とその特徴を活かした応用用途の可能性について紹介する。

第 170 回ラドテック研究会講演会

2021 年 4 月開催に向けて準備を進めております。内容が決まり次第 HP 等でご案内いたします。

2021 年度「ラドテック研究会勉強会」開催のお知らせ

UV/EB の技術について、より多くの人に理解を深めていただくために (特に若い世代の会員の皆さまに)、勉強会を開催しています。

募集・詳細につきましては 2021 年 3 月頃、メール・HP にてご案内の予定です。

○開催月【予定】

2021 年 6・7・9・12 月、2022 年 1・3 月 (計 6 回)

※ ZOOM 形式による開催。状況により対面での開催を検討。

News from RadTech

第 168 回講演会 (10/23 オンライン開催) 報告

第 168 回講演会は次の題目で 3 名の講師の方に講演いただきました。

- ① 「異種活性種を操る新しい精密重合」 東京工業大学 佐藤 浩太郎 氏
種々の活性種を組み合わせた、特にドーマン種を活性種の媒体とし精密重合を光などで操る手法等が紹介されました。
- ② 「イオン液体の光反応によって配位高分子を創る」 神戸大学 持田 智行 氏
UV 光照射によって配位高分子に転嫁するイオン液体について紹介されました。
- ③ 「光渦が拓くキラル物質工学 -光による螺旋ファイバーの創生-」 千葉大学 尾松 孝茂 氏
偏光に依存しない角運動を持つ光波（光渦）の基礎から応用事例について最近の研究成果が紹介されました。

前回に続くオンライン開催でしたが、質問をチャットの画面で共有したり講演の合間に動画を流したり、皆様に気軽に参加いただけるよう工夫いたしました。約 100 名の参加登録をいただき、幅広い内容を拝聴することができとても勉強になったという意見を多数いただきました。今後の講演会でも動画によるミニ展示は行う予定ですので、こちらもご注目ください。動画提供も募集しております。

市村國宏先生の名誉会員について



10 月 27 日に、美しいホルムの名誉会員章の盾を拝受いたしました。それを手にしたときに思い出したことは、1986 年に開催された最初の RadTech Asia に向けての準備委員会でのカルチャーショックです。

1970 年の終わり頃に本郷の田畑研究室で共同研究の実験をさせていたことが機縁だったと思いますが、田畑先生から RadTech Asia 準備委員会へのお誘いをいただきました。当時、私は光酸発生剤と増感色素からなるラジカル重合開始系に着眼し、近赤外線までのレーザー直描用の光重合性ポリマーで頭が一杯で、EB のみならず UV による硬化の知識や関心はほぼゼロでした。しかし、プログラム作成などを通して、実は UV/EB 硬化技術が膨大な技術分野であることを思い知らされました。

UV/EB 硬化は産業を下支えする基盤技術です。21 世紀に入ってから、LED 光源、新たな硬化反応、斬新なモノマーやオリゴマーなど、学術的、技術的進展には目覚ましいものがあります。この技術分野のけん引役として、ラドテック研究会のますますの発展を心から願っています。



ASTEC の出展取りやめのお知らせ

ラドテック研究会では 2019 年から 2 年連続で ASTEC に出展し、会員の皆様に出展スペースを提供してまいりました。ASTEC2021 についても前回と同様に出席を検討しておりましたが、冬季のコロナウィルスの再拡大が予測されたことから、出展を取りやめさせていただきました。ご理解いただきますよう宜しくお願い致します。

編集後記



新年、明けましておめでとうございます。

今年は例年とは異なり、ステイホームで新しい年をお迎えになられた方が多いことかと思えます。

「新年号のニュースレター」はいかがでしたでしょうか。昨年からは編集委員会でニュースレター表紙に季節感のある写真を入れることが決まり、新年号は草津温泉です。新型コロナウイルス感染が一日も早く終息し、落ち着いた生活を取り戻せるよう祈るばかりです。

今年の干支は「辛丑（かのと・うし）」痛みを伴う幕引き（辛い）と新たな息吹（丑）が互いに増強しあう年になると言われるようです。辛いことが多いだけ、大きな希望も芽生えるとも言えます。

会員の皆様にとって、大きな希望が確実となる年になりますよう祈念申し上げます。（山本）