

< 総説 >

(受理：2024年3月28日)

光で操る再生可能バイオベース接着剤の開発

内藤 昌信*

1. はじめに

循環型社会への意識が高まる中、使い終わった構造部材は原材料ごとに分離・回収され、再生部材としてリユース・リサイクルされることが求められるようになってきた。そのような社会要請に応える接合技術として、「易解体性接着」に注目が高まっている。易解体性接着とは、使用中は十分な接着力を発揮するも、不用になったら外部刺激で簡単に剥離できる接合技術のことである。しかし、そもそも接着と剥離は相反する物理現象であるため、強い接着と容易な剥離を両立させることは難しい技術課題である。とりわけ、易解体性接着剤の用途が広がるにつれ、フッ素樹脂やポリエチレンなど接着性に乏しい難着性プラスチックを被着体とする場合や、湿潤下や水中といった環境因子の影響を受ける場合など、より困難な環境での利用が求められている。

このような易解体性接着剤が抱える問題を解決するため、最近著者らは何度でも繰り返し使用することができ、不要になった時には基板から完全に除去できる RORM (Reset-On demand, Reuse-Many) 型接着剤を開発した¹⁾。RORM 型接着剤の特徴は、使用中は非常に高い接着強度を示すが、使用後には溶剤に溶解し、剥離・回収できることである。また、回収した RORM 型接着剤は、溶剤を除去すれば性能を落とさずに再利用される。

高強度かつ易解体を兼ね備えた RORM 型接着剤を実現するため、著者らは「カフェ酸」に注目した。カフェ酸は、ケイ皮酸のパラ位とメタ位にヒドロキシル基が導入されたフェニルプロパノイドの1種であり、植物由来の精油の成分として知られている。また、ケイ皮酸に紫外線を照射すると、シクロブタン環の生成を伴う [2+2] 付加環化反応が進行する。この特異な光化学反応を高分子材料の機能化に適用した例が報告されているが²⁾、本稿では高強度かつ易

解体を兼ね備えた RORM 型接着剤を実現するための分子技術として利用した。カフェ酸を導入したアクリル酸エステルを新規に合成し、メタクリル酸エステルと共重合することで、RORM 型接着剤 Poly₁ を得た。Poly₁ に波長 365 nm に最大強度を持つ紫外線を照射すると、側鎖のカフェ酸の間で光環化反応が起こり、高分子鎖がネットワーク化する。その結果、不溶化した Poly₁ は初期状態の接着強度を維持したまま溶融接着を繰り返すことができる。実際、この操作を 30 回以上繰り返しても接着強度はほぼ一定に保たれた。ところが、波長 254 nm 付近の紫外線を接着層に照射すると、架橋点として機能していたカフェ酸二量体が脱環化することによってカフェ酸単量体に戻る。それに伴い、ネットワーク状の Poly₁ は脱架橋され、再び溶剤に溶解できるようになった。

さらに、カフェ酸に含まれるカテコール基は、ムラサキイガイが分泌する接着性の足糸に偏在していることが知られており、生物模倣接着剤の接着モチーフとして利用されてきた²⁾。実際、カフェ酸を含む Poly₁ はフッ素樹脂やポリオレフィンをはじめとする難被着体との接着や水中接着など、接着が難しい基材や環境下でも、強力な接着力とリサイクル性を発揮することが明らかになった。

本稿では、RORM 型接着剤の接着と剥離機構と、その応用事例を紹介するとともに、接着接合を基点とする資源循環社会の実現に向けた取り組みを紹介したい。

内藤 昌信



経歴：2001年東京工業大学大学院博士後期課程修了。奈良先端科学技術大学院大学特任准教授を経て、12年より物質・材料研究機構。17年より現職。専門は機能性コーティング・接着材料の開発。
現職：物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター 副センター長
趣味：剣道

*物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター
データ駆動高分子設計グループ
茨城県つくば市千現 1-2-1 〒305-0047

2. 実験

2.1 RORM 型接着剤の合成

本研究で用いた高分子材料の化学構造と特徴を Fig. 1 および Table 1 にまとめた。Poly1 は、カフェ酸を含むアクリル酸エステルモノマー (M1) と 2-エチルヘキシルメタクリレート (EHMA) との共重合体であり、本稿では RORM 型接着剤として用いている (Fig. 1)。また、RORM 型接着機構に及ぼす Poly1 の分子量の影響を明らかにするため、異なる重量平均分子量 (M_w) が 64,000 ~ 5,000 のサンプル (Poly1a-Poly1h) を用意した (Table 1)。ここで、Poly1 に含まれる EHMA と M1 の組成比は、ドーパミンを含むモノマー (M2) と EHMA の共重合体である Poly2 の引張せん断接着強さが最大化する M2 の含有量 (8 ~ 9 mol%) を参照した²⁾。また、カテコール基による接着性能への寄与と、シナモイル基の光架橋-脱架橋が接着性能に及ぼす効果を詳細に検討するために、Poly2, Poly3, Poly4 を調製した (Fig. 1)。Poly2 は光架橋を示すビニレン基を含

ない Poly1 の類似体である。また、フェノール性水酸基を持たずに光架橋部位を有する Poly3 と、Poly1 のフェノール性水酸基を BOC 保護した Poly4 を比較実験に用いた (Fig. 1)。

2.2 光環化反応に伴った RORM 機構の発現

RORM 型接着剤の分子設計では、カフェ酸が持つ二つの化学的特徴に注目した。まず、カフェ酸自身が、ユニークな光化学特性を示す桂皮酸の誘導体とみなせる点である (Fig. 2A ①)。桂皮酸はピーク波長 (λ_p): 365 nm (UV_L) の紫外線を照射すると [2+2] 光環化付加が進行し、また、254 nm (UV_S) の紫外線照射によって脱環化反応が起こることが知られている⁴⁾。この反応は可逆反応のため、照射する紫外線の波長を切り替えることで、M1 に導入したカフェ酸間で [2+2] 光環化と脱環化反応が起こる。これは、Poly1 の高分子鎖の架橋-脱架橋を光で制御することになる。最終的には、架橋点密度をコントロールすることで、接着剤層の凝集力を可逆的に制御することにつながるこ

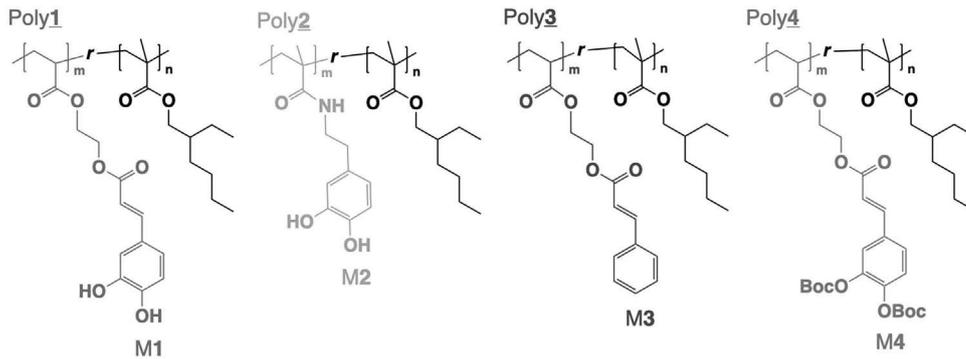


Fig. 1 Chemical structures of polymers used in this study. Poly1: poly ((*E*)-2-((3-(3,4-dihydroxyphenyl) acryloyl) oxy) ethyl acrylate-*co*-2-ethylhexylmethacrylate); Poly2: poly (*N*-(3,4-dihydroxyphenethyl) methacrylamide-*co*-2-ethylhexylmethacrylate); Poly3: poly (2-(cinnamoyloxy) ethyl acrylate-*co*-2-ethylhexylmethacrylate); Poly4: poly ((*E*)-2-((3-(3,4-bis((*tert*-butoxycarbonyl)oxy)phenyl) acryloyl) oxy) ethyl acrylate-*co*-2-ethylhexylmethacrylate) Reproduced from the original publication under the CC BY4.0 licence¹⁾.

Table 1 Properties of polymers used in this study.

Sample	Composition ratio (mol%) [#]		Molecular weight (M_w)	Polydispersity (\bar{D})	Apparent feature
Poly1a	9.4 (M1)	90.6 (EHMA)	64,000	2.76	Solid
Poly1b	9.3 (M1)	90.7 (EHMA)	25,000	2.01	Solid
Poly1c	9.3 (M1)	90.7 (EHMA)	14,000	1.25	Solid
Poly1d	9.1 (M1)	90.9 (EHMA)	12,000	1.19	Sticky
Poly1e	9.3 (M1)	90.7 (EHMA)	8,000	1.31	Viscous
Poly1f	9.2 (M1)	90.8 (EHMA)	7,000	1.34	Viscous
Poly1g	8.9 (M1)	91.1 (EHMA)	6,000	1.21	Viscous
Poly1h	8.8 (M1)	91.2 (EHMA)	5,000	1.19	Viscous
Poly1i	100.0 (M1)	0.0	9,400	3.52	Powder
Poly2	9.1 (M2)	90.9 (EHMA)	7,000	1.23	Viscous
Poly3	9.2 (M3)	90.8 (EHMA)	8,000	1.32	Viscous
Poly4	9.4 (M4)	90.6 (EHMA)	7,000	1.26	Viscous

[#] Determined by ¹H NMR

Reproduced from the original publication under the CC BY4.0 licence¹⁾.

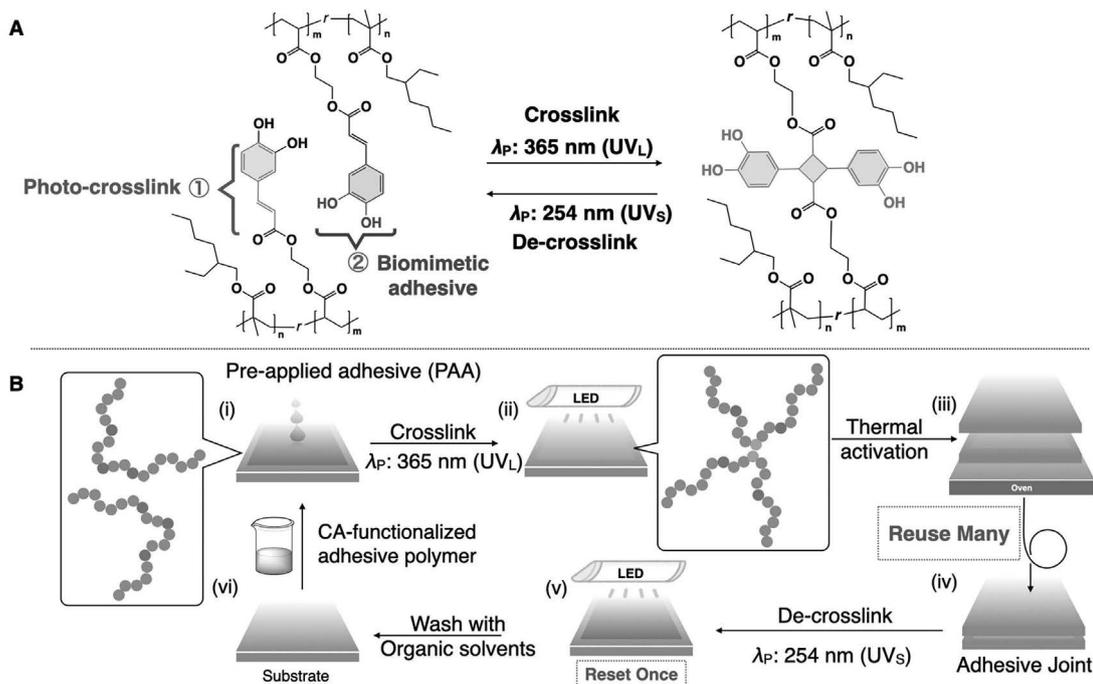


Fig. 2 (A) Chemical reaction mechanism of photocrosslinking-decrosslinking reaction using reversible photodimerisation of caffeic acid and (B) Preparation and recycling mechanism of RORM-type adhesives. Reproduced from the original work by CC BY4.0 licence¹⁾

を期待した (Fig. 2A)。もう一つの特徴は、カフェ酸は桂皮酸 (シナモイル基) のベンゼン環に二つの水酸基が導入された誘導体 (Fig. 2A ②) とみなすことができるという点である。海洋付着生物として有名なムラサキガイは、粘着性タンパク質から成る足糸と呼ばれる繊維を分泌することで海洋構造物や岩礁に固着しながら群生している。足糸を構成する繊維状タンパク質には、L-DOPA (L-3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン) が偏在していることが知られており、L-DOPA に含まれるカテコール基が水中接着など特異な接着機能を発現するための接着分子のモチーフとして、様々な生物模倣接着剤が開発されてきた³⁾。本研究においても、水中接着やポリオレフィンなどの難被着体との接着を実現するためにカテコール基を含むカフェ酸に注目した (Fig. 2B)。

次に、Poly $\underline{1}$ を RORM 型接着剤として使用する方法について述べる。Poly $\underline{1}$ は分子量によって、粘稠体もしくは固体として得られる。Poly $\underline{1}$ を溶媒に溶解するなどして、被着体に塗布した後、十分に溶剤を揮発除去させた。得られた Poly $\underline{1}$ 層はタック感が残るが (Fig. 2B (i), Fig. 3A), 365 nm の紫外線 (UV \underline{L}) を所定時間照射すると、Poly $\underline{1}$ 中に含まれるカフェ酸の環化反応に伴いネットワーク化が進行し、最終的には Poly $\underline{1}$ のハードコート層が形成された (Fig. 2B (ii), Fig. 3B)。Fig. 3 では代表的な例として、アルミニウム合金の結果を例示している。興味深いことに、UV \underline{L} の照射時間と硬化時間には顕著な分子量依存性が見られた (Fig. 4)。すなわち、Poly $\underline{1a}$ のように高分子量のサン

プルは UV \underline{L} 照射前から固体状態であることから、数分の UV \underline{L} 照射でも強力な接着強度が発現する。しかし、UV \underline{L} 照射時間が約 5 分を過ぎると、接着強度は急激に低下した (Fig. 4A, Poly $\underline{1a}$)。一方、低分子量の Poly $\underline{1f}$ は、硬化するまでに約 1 時間を要したが、接着強度は UV \underline{L} 照射時間に対しシグモイド状に増加し、最終的には一定の接着強度値に収束した (Fig. 4A, Poly $\underline{1f}$)。この結果は、接着力の発現にはカフェ酸の光架橋反応だけでなく、高分子鎖の絡み合いも接着強度の発現には重要な因子であることを示唆している。すなわち、高分子量体の Poly $\underline{1}$ では、高分子鎖間の物理的な絡み合いに由来する物理架橋とカフェ酸の光環化反応に伴う化学架橋のバランスによって、接着強度が発現する。その際、化学架橋が進行し過ぎると内部応力の歪みが生じるために、接着強度が急激に減少することが考えられる。これは、Poly $\underline{1a}$ のガラス転移温度が UV \underline{L} 照射時間に対して、徐々に飽和したことからも明らかである (Fig. 4B)。また、UV \underline{L} 照射前の Poly $\underline{1}$ の接着強度が、 M_w が数万以上になると上昇する現象が見られたことから、 $M_w=7000$ の UV \underline{L} 照射前の Poly $\underline{1f}$ は、物理的な絡み合いはほぼ生じていないと考えられる (Fig. 4C)。さらに、 M_w が数万を境にして、Poly $\underline{1}$ が最大接着強度を示す UV \underline{L} の照射時間に閾値があることから、分子量に依存した物理架橋と光環化反応に伴う化学架橋のバランスが、接着強度の制御因子として重要であることが明らかになった。

UV \underline{L} 照射後の Poly $\underline{1}$ はホットメルトのフィルム接着剤にも適用できる。実際、プレコートした Poly $\underline{1}$ 層を加熱・放

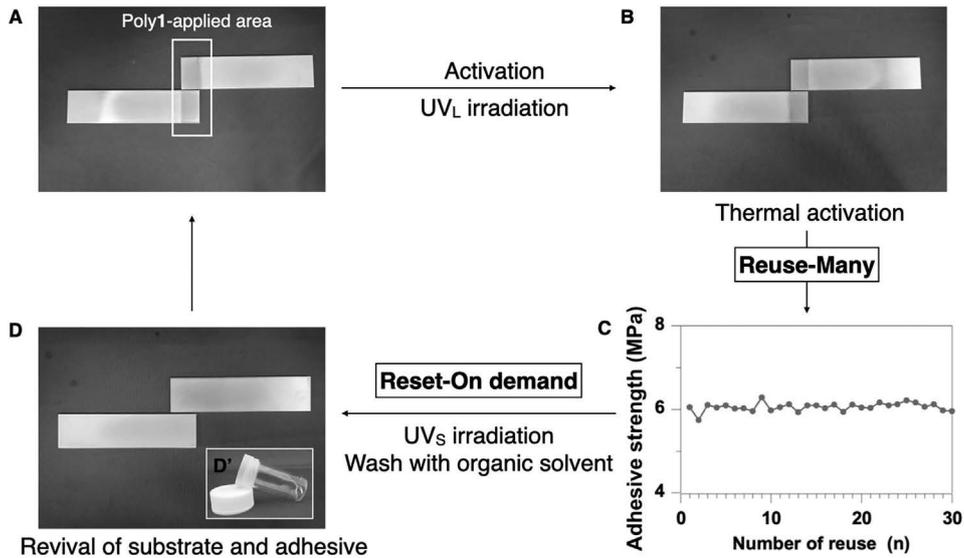


Fig. 3 RORM mode demonstration using Poly1f. Aluminium substrate was used for the test. Reproduced from original work under CC BY4.0 licence¹⁾

冷することで、剥離と接着を何度も繰り返して行うことができる (Fig. 2B (iii), Fig. 3C)。そのため、Poly1層が破断しても再加熱すれば、元通りの接着接合に補修することも可能である (Fig. 2B (iv))。実際、加熱・放冷の繰り返し実験を30回以上繰り返しても、最初の接着強度の値からほとんど変化しなかった (Fig. 3C)。また、実用的な観点からすると、解体する際の加熱温度は任意に設定できることが望ましい。Poly1は約120°Cで軟化するが、モノマーであるメタクリル酸エステルアルキル鎖長の選択により、軟化温度を調整できる。また、接着接合の役目が終わると、UV_S照射によってシクロブテン環部位を脱架橋させることで有機溶剤に溶解・回収し、溶媒除去することで再利用も可能となる ((Fig. 2B (v)), Fig. 3D')。同様に、基板についても被着体に付着した接着剤を完全に除去することで新品と変わらない状態で再利用することができる (Fig. 2B (vi) Fig. 3D)。なお、UV_L照射後のPoly1層は長期保存性に優れており、暗所室温で約2年保存しても接着

性能に変化は見られなかった。

次にPoly1の接着性と光架橋の効果をPoly2, Poly3, Poly4を用いて検討した (Fig. 5A)。その際、高分子鎖のトポロジカルな絡み合いなど分子量に依存する物理的・機械的特性の影響を排除するために、Poly1fと同様の低分子量 (M_w :7,000-8,000) のサンプルを用いた。Fig. 5AはUV_L照射前後の各種ポリマーの引張せん断接着強度を示している。各種ポリマーはUV_L照射前には高粘稠体であるため、数kPa程度の低い接着強度を示した。一方、Poly1fにUV_Lを照射すると、引張せん断接着強度は6MPa以上になり、UV_L照射前に比べて約95倍向上した。同様に、桂皮酸により光架橋が可能なPoly3とPoly4は、UV_L照射後に約7倍の引張せん断接着強度の増加が見られたが、これは架橋構造の形成に伴う凝集力の増加によるものと考えられる。一方、シナモイル基を含まないPoly2はUV照射に対して不活性であった。以上の結果より、物理的・化学的な絡み合いによる高分子鎖間の凝集力とカテコール基と被着体

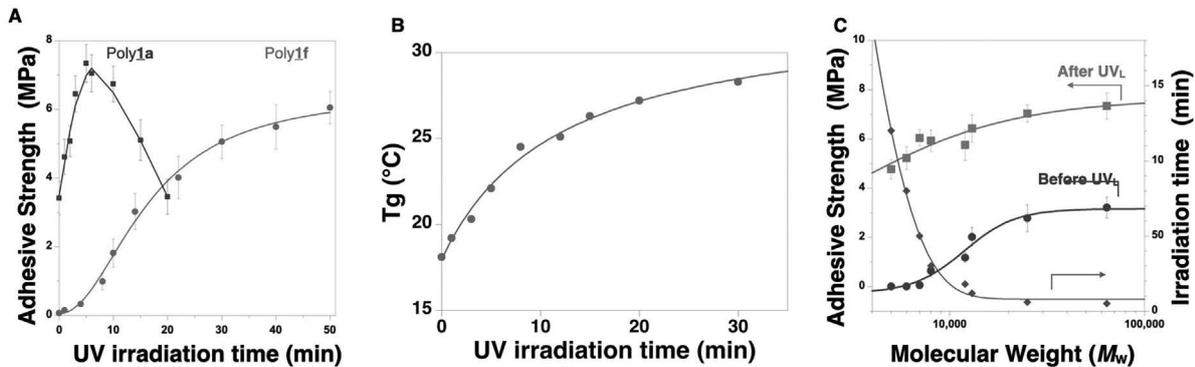


Fig. 4 (A) Correlation of adhesion strength with UV_L irradiation time and molecular weight; (B) Correlation of glass transition temperature of Poly1a with UV_L irradiation time. (C) Correlation between molecular weight of Poly1f and maximum adhesion strength, and correlation between molecular weight and UV_L irradiation time.

の相互作用が相乗的に発揮されることで、Poly1fは劇的な可逆接着力が発現したと考えられる^{5,6)}。

さらにPoly1は、銅 (Cu)、ステンレス鋼 (Fe)、およびアルミニウム合金 (Al)、木材、グラファイト、および合成ポリマー (例えば、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、およびポリ塩化ビニル (PVC)) に対してRORM型接着剤として機能した (Fig. 5B)。すなわち、Poly1fはUV_L照射することで、金属、木材、グラファイト基材との接着強度がUV_L照射前と比べて約20倍以上も増加した。同様に、PMMA、PVC、グラファイトに対する接着強度は約10倍、難被着体であるPP、PEに対しては、27倍の1.5 MPa、18倍の2.3 MPaとなり、これまでに報告されているカテコール基を含む生物模倣接着剤と比べても優れた接着能力を示すことが明らかになった (Fig. 5C)⁷⁾。また、ホットメルト型接着剤の特性を活かして、速硬化性が期待される。市販の接着剤の多くは架橋反応や重合反応を伴うため、完全に硬化反応の終了までに数十時間かかることもある。一方、UV_L照射後のPoly1は数分の加熱処理 (120°C) で接着強度が最大に達した。また、市販の接着剤は難被着体であるPP基板への低接着性が課題であったが、Poly1は瞬間接着剤であるシアノアクリレートと同等の硬化時間で最大接着強度を示すことが明らかになった (Fig. 5D)。

2.3 難被着体への適用

カテコールを含む生物模倣型接着剤は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やPPなど、化学反応性に乏しい難被着体に対して高い接着性を示すことが報告されているが^{7c, 7d)}、Poly1は凝集力の制御により、従来のカテコール含有接着剤よりも高い接着強度を示すことを述べた (Fig. 5C)。そこで、カテコール基を含むカフェ酸を導入したPoly1を用いて、PTFE基板の接着試験を行った。Fig. 6Aに結果を示すように、Poly1は高い引張剪断応力だけでなく、繰り返し折り曲げ負荷に対して高い耐久性を示すことが明らかになった。また、Poly1は湿潤下での接着性にも優れていることが明らかになった。切れ目の入った柔軟なシリコンチューブをPoly1で補修したところ、高水圧をかけても漏水は見られなかった (Fig. 6B (i) (ii) (iii))。

また、光照射によって可逆的に接着—剥離を繰り返すことができるというRORM型接着剤の特徴を利用して、光による接着—剥離を実証した。石英とPPをPoly1を用いて接着させたところ、40 kgの荷重をかけても剥離は起こらなかった (Fig. 6C (ii))。一方で、石英表面からUV_S照射を行うと、直ちに接着面が破断した (Fig. 6C (iii))。光を透過する基板に限定されるという課題は残るものの、易解体性と強靭さを異なる2波長の紫外線照射によって自在に制御できる接着接合は、正確な仮固定が要求される自動

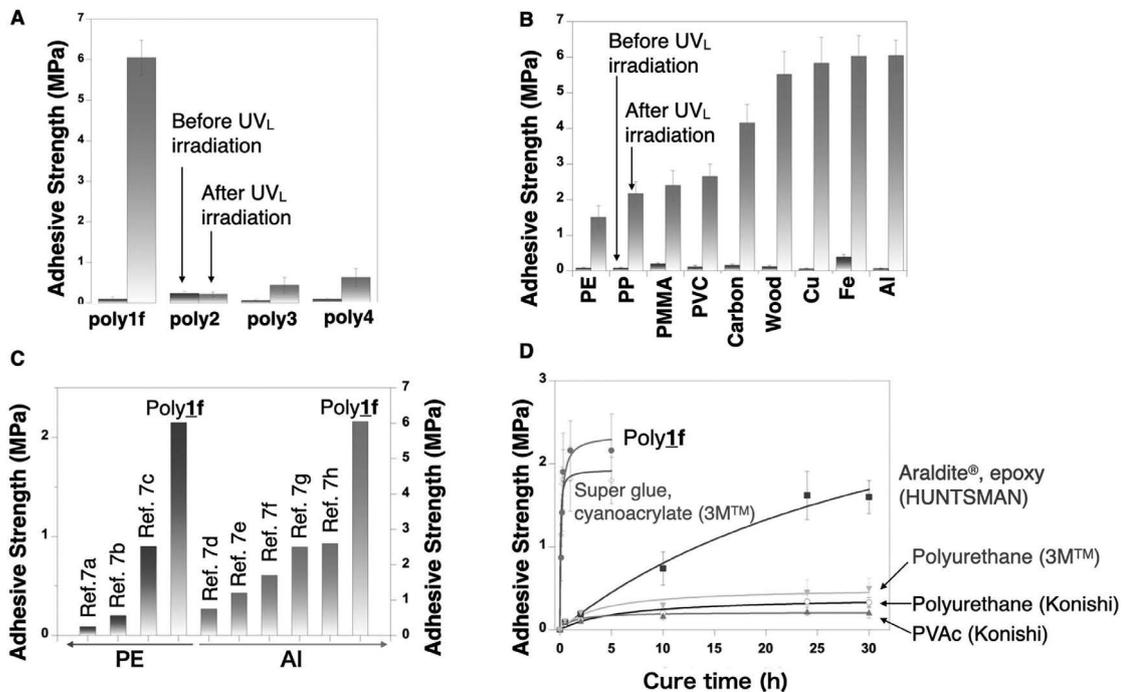


Fig. 5 (A) Adhesive strength of Poly1–4 before and after light irradiation (B) Comparison of tensile shear adhesive strength with and without UV_L treatment. (C) Comparison of adhesive strength of Poly1f by UV_L with that of biomimetic adhesives containing catechol and other substances (literature values). (D) Comparison of adhesive strength of Poly1f after UV_L treatment with that of conventional commercial adhesives on PP substrates. (PE: polyethylene, PMMA: polymethyl methacrylate, PP: polypropylene, PVC: polyvinyl chloride, Fe: stainless steel, Cu: copper) Reproduced from original work under CC BY4.0 licence¹⁾.

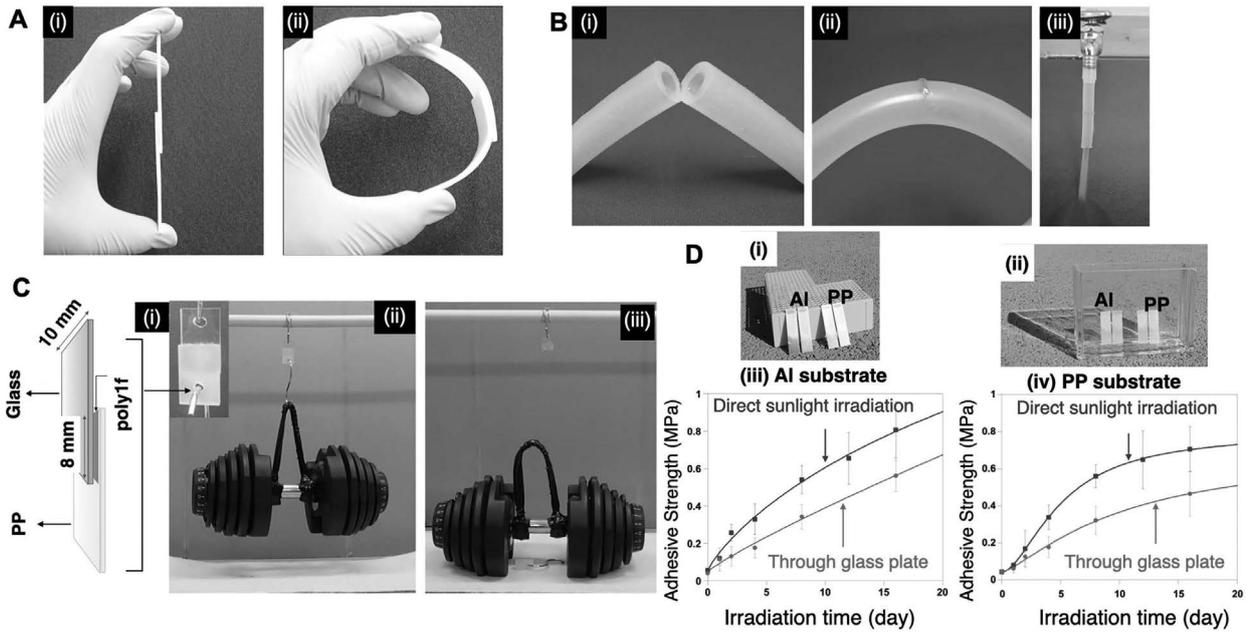


Fig. 6 applications of RORM type adhesives. (A) Strong adhesion of PTFE sheets. (B) Repair of silicone rubber pipe (12 mm diameter) (C) Bonding of quartz-PP substrate. After thermal curing, a 40 kg dumbbell could be easily lifted (iii). Delamination is easily caused by UV_s irradiation of the quartz surface. (d) Change in adhesive strength of Poly₁ due to outdoor exposure. Reproduced from original work by CC BY4.0 licence¹⁾

車や精密機器の製造現場や半導体工場などでの利用が期待できる。

2.4 RORM 型接着剤による太陽エネルギーから力学エネルギーへの変換

次に, RORM 型接着剤を用いた太陽エネルギーから力学エネルギーへの変換を試みた事例を紹介する。まず, Al および PP 基板に Poly₁ を塗布したのち, 屋外暴露試験を行い, 所定時間後の接着強度の変化をモニターした。この時, 太陽光下に直接暴露したものと, 厚さ約 10 mm のソーダガラス製容器に入れたものを用意した (Fig. 6D (i) (ii))。ここで, ソーダガラスによってほとんどの UV_s は遮断されることを期待した。屋外暴露試験の結果, Al, PP 基材ともに太陽光への曝露時間に伴って接着強度は増加し, Al では約 0.8 MPa, PP では約 0.6 MPa という接着剤として利用する上で十分な接着強度を示した (Fig. 6D (iii) (iv))。また, 直接暴露した試料片の方がソーダガラスを通して暴露した場合に比べて接着強度が増加する傾向が見られた。詳細な検討を継続しているところであるが, 適切な波長を通すバンドパスフィルタなどを用いることで太陽光を用いた可逆的な接着-剥離が可能になり, 光エネルギーから力学エネルギーへの変換で駆動する自己修復材料や易解体性接着剤など新たな材料開発への展開が期待できる。

2.5 誘導加熱を用いた遠隔・水中接着

カテコールを含む生物模倣接着剤は, 医療用接着剤など

水中や湿潤環境下での応用が検討されているが, 水中での海洋構造物の建築やインフラ補修のような過酷な作業環境が要求される。この問題を解決するため, RORM 型接着剤と誘導加熱を融合させた水中接着の遠隔制御システムを開発した⁸⁾。具体的には, Poly₁ 中にマグネタイト (Fe₃O₄) ナノ粒子 (MNP, Magnetic nanoparticle) を分散させ, UV_L 照射による Poly₁ 層の形成と誘導加熱による接着を組み合わせた遠隔操作を提案した (Fig. 7)。まず, MNP を含む Poly₁f を水中にて PP 基板表面に塗布した後 (Fig. 7A), UV_L を照射して Poly₁ 層を形成させた (Fig. 7B)。次に, この基板をコイル内に設置し交流磁場を発生させた。その結果, Fe₃O₄ ナノ粒子が 1 分以内に約 80℃ まで局所加熱されることを確認した (Fig. 7C)。水中接着の遠隔操作によって得られた PP 試験片は, 片持ち梁曲げ試験において 60 kPa の負荷をかけても十分な強度を示し (Fig. 7D), 引張せん断接着強度試験では難被着体である PP に対し 1.2 MPa の接着強度を発現した。PP のように誘導加熱が用いられない基板に対しては MNP の添加によって局所加熱を行うことで遠隔操作を実現したが, 被着体として Fe, Al, Cu などの金属や合金, 導電性材料の場合には, MNP の添加は必要なく, 基板を直接誘導加熱することで水中接着が可能となる。また, 透明度が低く, 紫外線が吸収・散乱されるような環境下においては, 光ファイバーを用いて UV_L 光源を被着体表面のごく近傍に設置するか, 予め大気中で UV_L 照射を行い Poly₁ 層を形成させてから, 誘導加熱することで水中接着が可能となる。実際, ブタ血清の

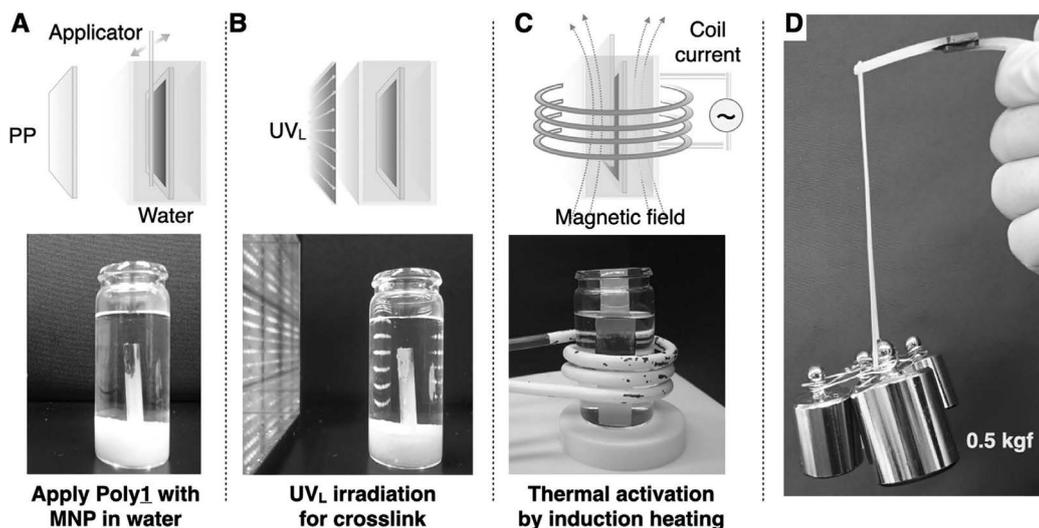


Fig. 7 Remote manipulation of adhesion in water by combining UV and induction heating (A) Viscous Poly₁ with magnetite nanoparticles is applied to a PP substrate immersed in water, (B) Poly₁ layer is formed by UV_L irradiation. (C) Selective heating of the Poly₁ layer by induction heating (D) Return to room temperature to develop adhesive strength Reproduced from original work under CC BY4.0 licence¹⁾.

ように透明度が低い体液や、様々な夾雑物を含む天然海水でも水中接着の遠隔操作を実証している。

3. 結論

本研究では、ムラサキガイにヒントを得た接着特性と光可逆的な動的架橋機能という2つの特性を持つカフェ酸を用いて、RORM (Reset-On Demand, Reuse-Many) 型接着剤を提案した。カフェ酸を含む接着材料は、PTFE, PP, シリコンゴムなど、難接着体といわれる基材に対して有効な接着強度を示した。また、照射する紫外線の波長選択によってカフェ酸の環化-脱環化反応を制御することで、接着-剥離の可逆制御に成功した。さらに、RORM型接着剤に磁性ナノ粒子を埋め込むことで、非接触の局所誘導加熱により水中接着の遠隔制御に成功した。何度でも再利用(リユース)でき、必要な時に接着接合の前の状態に戻ることができるRORM型接着剤は、エレクトロニクス、輸送、ロボット工学、インフラ整備など、持続可能な材料に求められるものであり、持続可能な社会におけるものづくりを支える接合技術になると期待している。

謝辞

本稿の成果は、独立行政法人科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業CREST(JPMJCR19J3)で得られた成果に基づくものである。

文 献

- 1) S. Wang, W.-H. Hu, Y. Nakamura, N. Fujisawa, A. E. Herlyng, M. Ebara, M. Naito, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2215064 (2023).
- 2) D. Payra, Y. Fujii, S. Das, J. Takaishi, M. Naito, *Polym. Chem.*, **8**, 1654 (2017).
- 3) G. P. Maier, M. V. Rapp, J. H. Waite, J. N. Israelachvili, A. Butler, *Science*, **349**, 628 (2015).
- 4) T. Kaneko, T. H. Thi, D. J. Shi, M. Akashi, *Nat. Mater.*, **5**, 966 (2006).
- 5) H. J. Meredith, C.L. Jenkins, J.J. Wilker, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3259 (2014).
- 6) C. R. Matos-Perez, J. D. White, J. J. Wilker, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9498 (2012).
- 7) a) L. Han, X. Lu, K. Liu, K. Wang, L. Fang, L.T. Weng, H. Zhang, Y. Tang, F. Ren, C. Zhao, G. Sun, R. Liang, Z. Li, *ACS Nano*, **11**, 2561 (2017), b) F. Dai, F. Chen, T. Wang, S. Feng, C. Hu, X. Wang, Z. Zheng, *J. Mater. Sci.*, **51**, 4320 (2016), c) C.Y. Cui, C.C. Fan, Y.H. Wu, M. Xiao, T.L. Wu, D.F. Zhang, X.Y. Chen, B. Liu, Z.Y. Xu, B. Qu, W.G. Liu, *Adv. Mater.*, **31**, 1905761 (2019), d) C. L. Jenkins, H.M. Siebert, J. J. Wilker, *Macromolecules*, **50**, 561 (2017), e) C. E. Brubaker, P. B. Messersmith, *Biomacromolecules*, **12**, 4326 (2011), f) X.Y. Zhang, H.H. Liu, L.P. Yue, Y.P. Bai, J.M. He, *J. Mater. Sci.*, **55**, 7981 (2020), g) G. Westwood, T.N. Horton, J.J. Wilker, *Macromolecules*, **40**, 3960 (2007), h) J. M. Krger, H. G. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 6408 (2021).
- 8) R. Ciardiello, *Materials*, **14**, 6351 (2021).

<Review>

Development of RORM (Reset-On demand, Reuse-Many) Adhesive Operated by Light

Masanobu NAITO *

* Research Center for Macromolecules and Biomaterials,
National Institute for Materials Science,
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan.
(Accepted for publication : March 28, 2024)

Abstract

The development of tough, reusable adhesives is important but remains a major challenge, especially in water. A tough, reusable adhesive that fully returns to its original state when needed is reported using caffeic acid. Here, caffeic acid is used as an adhesive moiety to achieve these functions due to its dual properties: an adhesive moiety derived from mussel-inspired catechol and a photo-reversible crosslinking agent derived from cinnamic acid. Adhesion is a two-step process. First, the caffeic acid functionalised polymer is applied to the adherend, followed by UV irradiation at 365 nm to form a durable pre-applied adhesive (PAA) layer through cross-linking between the caffeic acid moieties. Secondly, thermal activation of the PAA layer ensures repeated adhesion to a variety of adherends (reuse-many mode). The cyclic dimer of the caffeic acid moiety is decrosslinked by UV irradiation at 254 nm. This allows complete removal of adhesive residues from the adherends when the adhesive is no longer required (reset-on-demand mode). Furthermore, the caffeic acid functionalised polymer can be remotely activated under water by magnetic induction heating using magnetic nanoparticles. This study paves the way for the rational design of bio-inspired adhesives that outperform nature using plant-based raw materials.

Key words : Adhesive, Bioinspired, Underwater adhesive, Recycle
