

令和 4 年 5 月 6 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15633

研究課題名（和文）テーラードの機能制御を可能にする新規・融合架橋型 vitrimer 材料の創製

研究課題名（英文）Creation of vitrimers with multiple-type cross-links for tailor-made physical property tuning

研究代表者

林 幹大 (Mikihiro, Hayashi)

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：70792654

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：ビトリマー材料は、不可逆な共有結合架橋が施されているにもかかわらず、修復性やリサイクル性を示す有用樹脂として最近注目を浴びている。これらの機能は、結合交換性の動的共有結合に因んでいる。本研究課題では、分子パラメーターと結合交換特性の相関解明や、超分子相互作用の導入による結合交換特性改質などを達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

来るべき石油枯渇問題への対策として、「限られた資源の有効活用」に関する社会的要請が急速に高まっている。国際的には、持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals: SDGs）が制定され、日本国内においても、「2030年までに、予防、削減、リサイクル、および再利用（リユース）により廃棄物の排出量を大幅に削減する」という具体目標が環境省により定められている。このような時代背景を考慮すると、結合交換により材料長寿命化・リサイクルを達成し得る機能性材料の研究には社会的価値が認められる。

研究成果の概要（英文）：Vitrimer materials have attained great attention due to the useful functions, such as healability and recyclability, despite the cross-linking formation. These functions are owing to the associative bond exchange nature. In the present project, we clarified the correlation between the various molecular parameters and bond exchange properties, and achieved the modification of the bond exchange properties by introducing supramolecular interactions.

研究分野：機能性架橋高分子

キーワード：ビトリマー 結合交換 複合架橋 アイオノマー アップグレードサイクル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

高分子材料に優れた耐熱性、耐薬品性、機械的強度を付与する方法の1つとして、「架橋」という方法がある。架橋により高分子鎖間が連結した三次元網目構造が形成され、物理的、化学的性質が変化する。

最近では、共有結合性架橋材料の再加工・再利用性に関する元来の問題を解決するため、L. Leibler らにより、「結合交換型動的共有結合架橋」を施した新規架橋材料

「vitramer」が開発された (L. Leibler, et al., *Science* 2011, 334, 965- )。彼らの初期の報告では、エステル結合と水酸基 (OH 基) が存在する架橋網目構造が設計され (図 1a 参照)、エステル交換用触媒の混合下で加熱すると、室温では強固な架橋樹脂が高温では軟化・熔融し、再成形・再利用が可能になることが示された (図 1b)。これは、高温でエステル結合-OH 基間のエステル交換反応が活性化され、架橋結合の組み換えが連続的に起きるといふメカニズムに基づいている。このような高温での特異的な軟化特性は網目構造内での結合交換反応に強く依存しているため、エステル交換用触媒種や触媒含有量により、物性制御 (軟化温度や結合交換のダイナミクスの制御) が可能となることがこれまでに報告されている。一方で、触媒検討にのみ依存した従来の物性制御アプローチでは、vitramer 材料を実用応用展開していくためには限界があり、より広範囲且つ合目的な物性制御を達成するためには、より革新的な分子設計が必要だと言える。

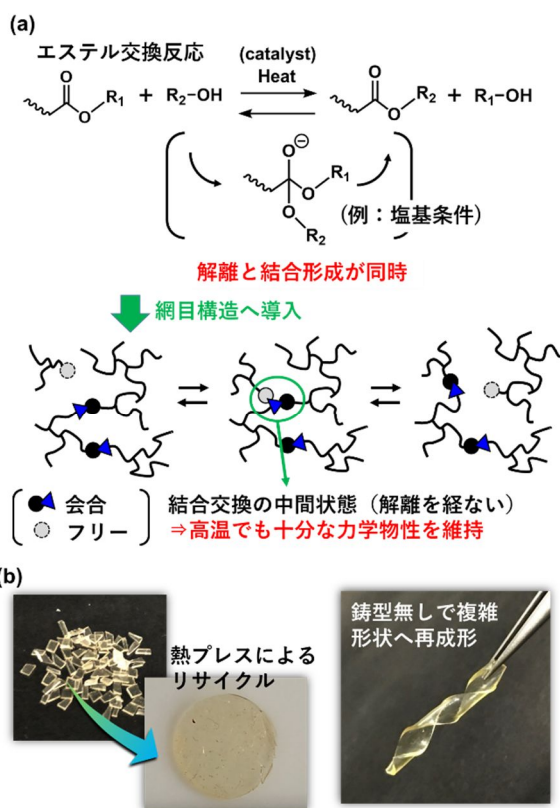


図 1. Vitramer 材料の(a)結合交換機構と(b)有用機能。

### 2. 研究の目的

本研究では、vitramer 材料に関して、より広範囲でテーラーメイドな物性制御法を確立するため、「結合交換型動的共有結合架橋」と「非共有結合架橋」を融合させた新規 vitramer 材料の創製に挑戦する。架橋性官能基の導入割合や、融合網目中の「結合交換型動的共有結合架橋網目成分 / 非共有結合架橋網目成分」の割合などを調節し、分子レベルの網目設計と諸物性 (力学物性・熱物性・軟化特性など) との相関を追究していく。また、より根本の基礎物性として、架橋密度や分子量などの分子パラメーターと結合交換特性の相関についても解明する。

### 3. 研究の方法

以下では、代表として「架橋密度と結合交換特性の相関」について追究した結果について示す。

構成ポリマーは、申請者が近年開発した、「側鎖多点官能性ポリエステル」の分子設計を基に合成した。より具体的には、熔融重縮合によるチオール基含有ポリエステルの合成 Michael 付加反応により側鎖にカルボン酸基を多点で導入したポリエステル (PE-COOH) を得た (図 2)。次に、PE-COOH と、エステル交換触媒である酢酸亜鉛、1,4-butanediol diglycidyl ether (di-epoxy) と butyl glycidyl ether (mono-epoxy) をそれぞれメタノールとクロロホルムの混合溶媒に溶解させて混合した。なお、分子鎖中の COOH に対して酢酸亜鉛は 20 mol%、エポキシ基は等 mol 比となるように混合した。エポキシ化合物は di-epoxy : mono-epoxy = 0.5 : 0.5 ( $f_{\text{di-epoxy}} = 0.5$ )、0.75 : 0.25 ( $f_{\text{di-epoxy}} = 0.75$ )、1.0 :

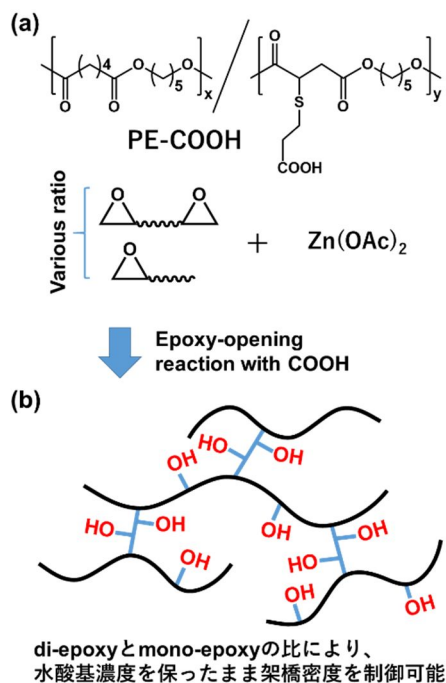


図 2. 本研究の(a)分子設計と(b)ネットワークのイラスト。

なお、分子鎖中の COOH に対して酢酸亜鉛は 20 mol%、エポキシ基は等 mol 比となるように混合した。エポキシ化合物は di-epoxy : mono-epoxy = 0.5 : 0.5 ( $f_{\text{di-epoxy}} = 0.5$ )、0.75 : 0.25 ( $f_{\text{di-epoxy}} = 0.75$ )、1.0 :

0 ( $f_{\text{di-epoxy}} = 1$ ) の mol 比で混合した。溶媒乾燥後、真空下、120 で 4h 加熱し、架橋を施した。以降では、これらの架橋試料を、 $f_{\text{di-epoxy}}$  に因み、PE-0.5、PE-0.75、PE-1 とコードする。本試料に対して、以下では様々な物性測定を行った。

#### 4. 研究成果

研究成果について、一部を抜粋して示す。PE-COOH の数平均分子量は 15.6 kDa、鎖当たりのカルボン酸基数は 24 個であった ( $^1\text{H-NMR}$  測定)。架橋後の試料の熱物性は、DSC 測定と膨潤試験により、 $f_{\text{di-epoxy}}$  に関わらず、ガラス転移温度は約 45、ゾル成分はほぼ 0% であることがわかって

いる。次に、引張り測定により架橋密度の違いを調査した。ヤング弾性率 (10% ひずみ領域) は、PE-0.5 では 0.8 MPa、PE-0.75 では 1.6 MPa、PE-1 では 2.2 MPa となった (図 3a)。本設計では、di-epoxy が PE-COOH 鎖間を架橋する役割を果たすため、 $f_{\text{di-epoxy}}$  の増加に伴い弾性率が高くなる上記結果は妥当である。続いて、網目鎖中の OH 基濃度およびエステル交換触媒 (酢酸亜鉛) 濃度を見積もるため、FT-IR 測定の結果を図 3b に示す ( $1725\text{ cm}^{-1}$  のエステル C=O 由来のピークで規格化)。 $f_{\text{di-epoxy}}$  に関わらず、 $3500\text{ cm}^{-1}$  のフリー OH 基由来のピーク強度と、 $1600\text{ cm}^{-1}$  の酢酸亜鉛由来のピーク強度がほぼ同程度であり、これらの濃度は  $f_{\text{di-epoxy}}$  によらず一定であった。これらの結果から、以下で示す応力緩和挙動の違いは、純粋に架橋密度の違いに因むといえる。

図 3c には、高温での応力緩和測定 (初期ひずみ 2%、ずり粘弾性装置 MCR302 (Anton paar)) により得た緩和時間の温度依存性を示している。応力緩和測定は、予め求めた結合交換活性化温度 (約 145) より高温で行っている ( $160 \sim 180$ )。緩和時間は、初期応力で規格化した応力が  $1/e$  ( $=0.367$ ) まで減衰した時刻で定義した。興味深いことに、架橋密度の高い試料 (架橋密度は  $\text{PE-1} > \text{PE-0.75} > \text{PE-0.5}$ ) ほど、緩和時間が短くなる傾向が見られた。これは、共有結合架橋や超分子架橋を施したエラストマーとは全く異なる結果である。vitriimer 試料において発生した応力は、結合交換によって時刻経過とともに解消される。架橋密度が高い vitriimer 試料ほど、結合交換を介して応力が解消される空間スケールが小さくなる。そのため、高効率な応力解消が進行し、より短時間で応力緩和がもたらされたと考えられる。

これまでに、架橋密度と結合交換特性の相関追究を狙った報告はなされていたが、既報設計では、架橋密度を変化させた際、結合交換性ユニット濃度やガラス転移温度など、他のパラメーターが大きく変化してしまっていた。一方で本設計では、架橋密度のみ異なるビトリマーが調製可能であり、架橋密度と結合交換特性の“純粋な”相関について解明した。本結果は、査読付き国際論文 *Macromolecules* に掲載された。

その他にも、「結合交換型動的共有結合」+「イオン性架橋」の dual 架橋性 vitriimer 材料の調製に成功し、ナノスケールのイオン凝集が結合交換特性に与える影響についても解明した (査読付き国際論文 *Molecular Systems Design & Engineering* に掲載)。

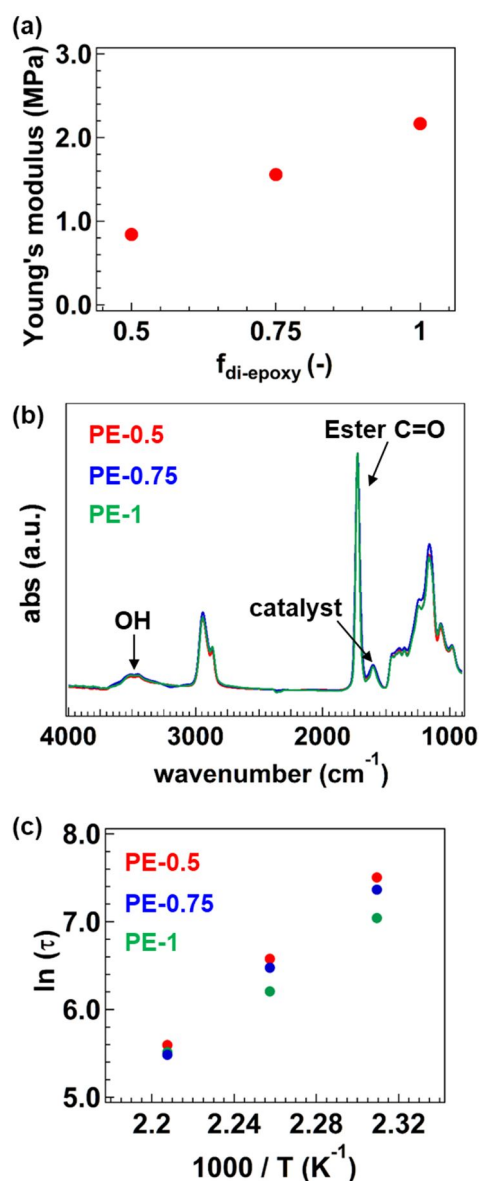


図 3. (a) 引張り試験から得た弾性率プロット. (b) FT-IR スペクトル. (c) 応力緩和試験から得た緩和時間プロット.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hayashi Mikihiro	4. 巻 53
2. 論文標題 Versatile functionalization of polymeric soft materials by implanting various types of dynamic cross-links	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 779~788
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00474-2	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hayashi Mikihiro	4. 巻 50
2. 論文標題 Rheological Characteristics of Cross-Linked Materials with Associative Bond Exchange Mechanisms	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 15-20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.15	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hayashi Mikihiro, Katayama Akira	4. 巻 2
2. 論文標題 Preparation of Colorless, Highly Transparent, Epoxy-Based Vitrimers by the Thiol-Epoxy Click Reaction and Evaluation of Their Shape-Memory Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 2452 ~ 2457
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00397	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hayashi Mikihiro	4. 巻 2
2. 論文標題 Dominant Factor of Bond-Exchange Rate for Catalyst-Free Polyester Vitrimers with Internal Tertiary Amine Moieties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 5365 ~ 5370
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c01099	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Mikihiro, Obara Haruna, Miwa Yohei	4. 巻 6
2. 論文標題 Design and basic properties of polyester vitrimers combined with an ionomer concept	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Systems Design & Engineering	6. 最初と最後の頁 234 ~ 241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1ME00002K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Mikihiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Implantation of Recyclability and Healability into Cross-Linked Commercial Polymers by Applying the Vitriimer Concept	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1322 ~ 1322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12061322	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 林 幹大	4. 巻 55
2. 論文標題 "Associative"な動的共有結合を導入した機能性架橋材料 (vitriimer) の開発-SDGsの達成に貢献する新規架橋様式の紹介	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 塗装工学	6. 最初と最後の頁 384 ~ 388
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 林 幹大	4. 巻 572
2. 論文標題 テララメイドな形状記憶を可能とした新規エポキシ硬化樹脂の開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 コンパテック	6. 最初と最後の頁 47 ~ 51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mikihiro Hayashi, Lei Chen	4. 巻 11
2. 論文標題 Functionalization of triblock copolymer elastomers by cross-linking the end blocks via trans-N-alkylation-based exchangeable bonds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1713-1719
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9py01759c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mikihiro Hayashi, Ryoto Yano	4. 巻 53
2. 論文標題 Fair Investigation of Cross-link Density Effects on the Bond-exchange Properties for Trans-esterification-based Vitrimers with Identical Concentration of Reactive Groups	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 182-189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01896	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 磯谷 健斗, 林 幹大
2. 発表標題 架橋点分岐数に焦点を当てたビトリマー材料の新規物性制御
3. 学会等名 2021年度東海高分子研究会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林 幹大
2. 発表標題 ビトリマーコンセプトが拓く新材料・新技術 SDGs への貢献可能性
3. 学会等名 日本ゴム協会 東海支部 2021年度アドバンスセミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mikihiro Hayashi, Akira Katayama
2. 発表標題 Preparation of Colorless, Highly Transparent, Epoxy-Based Vitrimers by the Thiol-Epoxy Click Reaction and Their Unique Shape Memory Properties
3. 学会等名 ICMRN-2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林 幹大, 片山 精
2. 発表標題 テララメードな形状記憶が可能な機能性透明エポキシ樹脂の開発と応用
3. 学会等名 第9回 Nagoyaオープンイノベーション研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 幹大, 片山 精
2. 発表標題 ビトリマーコンセプトを利用した記憶更新可能な形状記憶架橋樹脂
3. 学会等名 第 32 回高分子加工技術討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 幹大, Lei Chen
2. 発表標題 ガラス状 A 鎖ドメイン内に動的共有結合架橋を導入した ABA 共重合体型エラストマーの応力緩和特性
3. 学会等名 第 68 回レオロジー討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林 幹大, Chen Lei
2. 発表標題 ABA型共重合体のA鎖ドメインに動的共有結合架橋を導入した機能性エラストマーの創製
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小原春菜, 林幹大, 高須昭則, 沓水祥一, 三輪洋平
2. 発表標題 カルボン酸側鎖含有ポリエステルを構成ポリマーとしたアイオノマー型ビトリマーの創製
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小原春菜, 林幹大, 高須昭則, 沓水祥一, 三輪洋平
2. 発表標題 カルボン酸側鎖含有ポリエステルを構成ポリマーとしたアイオノマー型ビトリマーの調製と物性評価
3. 学会等名 日本レオロジー学会第47年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林幹大
2. 発表標題 “associative”な動的共有結合架橋を施した新規架橋材料(vitrimer)の物性と機能
3. 学会等名 精密ネットワークポリマー研究会 第13回若手シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 林幹大
2. 発表標題 結合交換型動的共有結合を組み込んだ vitrimer 型エラストマーのレオロジー的性質
3. 学会等名 関西レオロジー研究会第 7 7 回例会 (若手講演会) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林幹大
2. 発表標題 結合交換型動的共有結合を組み込んだ vitrimer 型エラストマーの物性と機能
3. 学会等名 第 3 2 回アイオノマーシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢野 稜人, 林 幹大, 高須 昭則
2. 発表標題 分子間エステル交換を利用した結合交換型動的架橋エラストマーの調製と物性制御
3. 学会等名 第50回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 幹大, 井ノ口 茉央, 高須 昭則
2. 発表標題 エステル交換性結合交換架橋を含むビトリマーにおける構成ポリマーダイナミクスと結合交換特性の相関
3. 学会等名 第 67 回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 幹大
2. 発表標題 自己修復特性発現に対する超分子的・動的共有結合的アプローチ
3. 学会等名 技術情報協会セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井ノ口 茉央, 林 幹大, 高須 昭則
2. 発表標題 結合交換型動的架橋を含むエラストマーにおける構成ポリマー分子量と結合交換特性の相関
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢野 稜人, 林 幹大, 高須 昭則
2. 発表標題 エステル交換型動的架橋を組み込んだ ポリエステルエラストマーの架橋度と物性の相関
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢野稜人, 林幹大, 高須昭則
2. 発表標題 エステル交換型動的架橋を組み込んだポリエステルエラストマーの調製と機能開拓
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 幹大, 矢野 稜人, 高須 昭則
2. 発表標題 結合交換型動的共有結合を施した ポリエステルエラストマーの調製とその緩和特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 林 幹大, 矢野 稜人, 高須昭則
2. 発表標題 結合交換型動的共有結合架橋を施したポリエステルエラストマーの応力緩和特性
3. 学会等名 第46回レオロジー学会年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 林 幹大, 他 (担当: 共著)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 547
3. 書名 高分子材料の劣化・変色対策	

1. 著者名 林 幹大, 他 (担当: 共著)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 589
3. 書名 動的粘弾性測定と そのデータ解釈事例	

1. 著者名 林 幹大	4. 発行年 2020年
2. 出版社 日本出版制作センター	5. 総ページ数 128
3. 書名 月刊 JETI	

1. 著者名 林 幹大, 他 (担当: 共著)	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 446
3. 書名 自己修復材料、自己組織化、形状記憶材料の開発と応用事例	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 結合交換型動的共有結合架橋性ブロック共重合体	発明者 林幹大	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-204520	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 無色・高透明且つ形状記憶更新が可能な形状記憶架橋ポリエステル樹脂およびその製造方法	発明者 林幹大, 片山 精	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-083386	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

名古屋工業大学 研究者ホームページ <a href="http://researcher.nitech.ac.jp/html/100000627_ja.html">http://researcher.nitech.ac.jp/html/100000627_ja.html</a> 研究室ホームページ <a href="http://hayashi-labo.web.nitech.ac.jp/">http://hayashi-labo.web.nitech.ac.jp/</a>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------