

## 水蒸気を利用した結合交換性架橋樹脂の物性改質 —高効率修復材料開発への新コンセプト—

### 【発表のポイント】

- 結合交換性架橋樹脂のサステナブル機能（リサイクルや修復性）をより効果的に発揮させるための新規指針を提案
- 親水性の高い結合交換ユニットを導入した分子設計に基づき、湿度（水蒸気）をトリガーとして結合交換速度が向上する新しい材料設計コンセプトを提示
- 熱×湿度（水蒸気）により、修復効率が大きく向上する次世代修復性材料への応用に期待

### 【概要】

結合交換性架橋樹脂（ビトリマー（\*1）と総称）は、熱硬化性樹脂（熱を加えると固くなる樹脂）・熱可塑性樹脂（熱を加えると柔らかくなる樹脂）の両長所を有する第三の樹脂として世界規模で注目を集めている新素材です。結合交換とは、樹脂を構成する高分子鎖の結合が外部刺激によって組み換わることを指します。結合交換性架橋樹脂は、架橋樹脂にもかかわらず、リサイクル性や修復性などのサステナブル機能が発現するという特殊性があり、樹脂を対象とする学術界および産業界において、持続可能な社会の実現に向けて有用であると認識されています。サステナブル機能の発現効率は、結合交換活性化状態での分子運動性（緩和速度）と相関することが知られており、緩和速度が速いほど、リサイクルや修復を短時間で行うことが可能になります。「材料強度を維持しつつ、いかに緩和時間を速くするか」という課題にアプローチした報告は多々ありますが、これまでは、利用する交換反応や網目構造設計などに焦点を当て、合成的手法に特化した知見が一般的でした。

名古屋工業大学生命・応用化学類の林幹大助教（研究当時、現所属：東京科学大学物質理工学院）らの研究グループは、東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設の眞弓皓一准教授、大阪公立大学大学院工学研究科の鈴木祥仁准教授、滋賀県立大学工学部材料化学科の木田拓充講師との共同研究により、親水性の高い結合交換ユニットを導入した分子設計を基に、湿度刺激によって結合交換速度（緩和速度）が向上する新技術を開発しました（図1）。

本研究では、湿度（水蒸気）によって結合交換速度を高められることを見だし、サステナブル機能の発現効率を高め、機能発現のための処理時間を短縮できる可能性が示されました。水蒸気は、日常生活でも利用されているエコかつクリーンな刺激であり、樹脂の物性改質に利用する点においても重要な意義を有します。

本コンセプトは、熱と水蒸気を組み合わせることで修復効率が急激に上昇する修復性コーティングや修復性樹脂ガラスなどへの応用が可能であり、表面傷やひび、割れなどを熱と水蒸気の刺激によって即座に修復する材料の実現が期待されます。

本研究成果は、2026年5月19日に学術雑誌「*Macromolecular Rapid Communications*」にオンライン掲載されました。

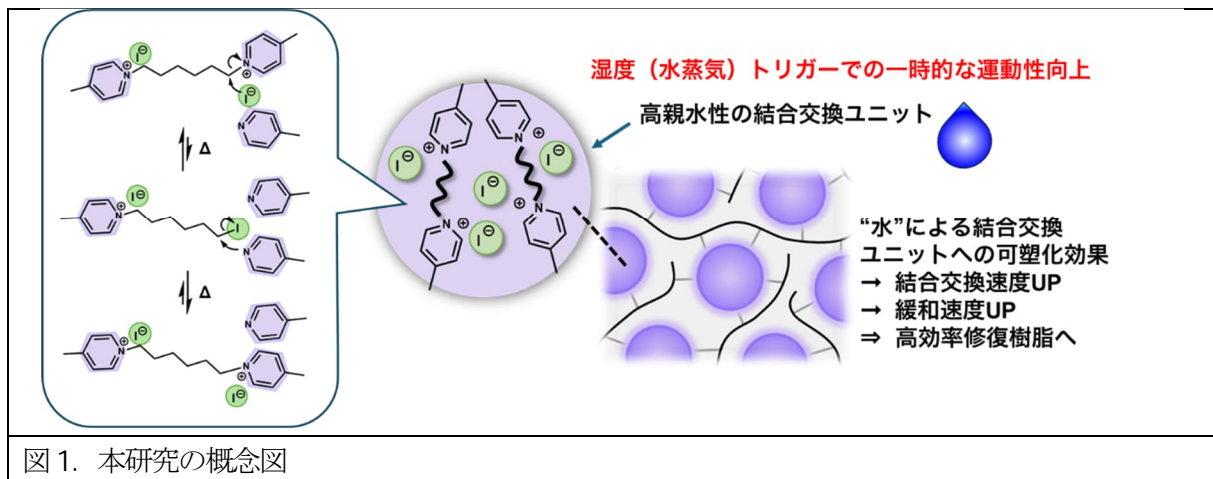


図 1. 本研究の概念図

### 【研究の背景】

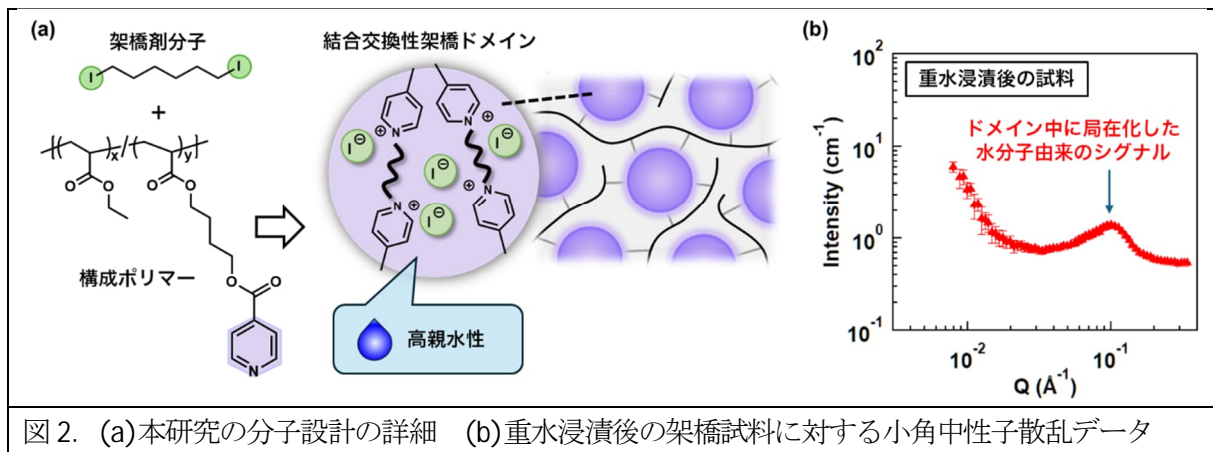
「高分子鎖が共有結合により連結した架橋ポリマー（例：エポキシ硬化樹脂や加硫ゴム）はリサイクルや修復ができない」という課題に対して、網目構造内で結合交換反応が起きるといふ結合交換性架橋樹脂が注目されており、このような樹脂はビトリマーと総称されます。結合交換が活性化する温度では分子緩和や拡散が起き、疑似的な熱可塑性を示すため、リサイクル性や傷の修復性などのサステイナブル機能が発現します。これまでの研究から、サステイナブル機能の発現効率は、結合交換活性化状態での分子運動性（緩和速度）と相関することが知られており、緩和速度が速いほど、リサイクルや修復が短時間で可能となります。

一方で、サステイナブル機能を向上させるために緩和速度を速めると、高温での寸法安定性が損なわれ、高温で変形やクリープ（\*2）が生じやすくなるというジレンマ（二律背反性）があります。調製後において、所望のタイミングで自在な緩和特性制御が実現される手法の開発は、このジレンマの解決策になり得ますが、現状、そのジレンマを解決するために有効な手法は十分に報告されていません。

### 【研究の内容・成果】

今回、本研究グループは、「湿度（水蒸気）」で結合交換および緩和が加速される新コンセプトを提案しました。本研究のポイントは、親水性の高い結合交換ユニットを導入した分子設計にあります（図 2a）。具体的には、エチルアクリレートを主成分とし、ピリジン基を側鎖に含むランダムコポリマー（\*3）を構成ポリマーとして用い、ジヨード化合物を利用して架橋反応（\*4）を施しました。本設計では、ピリジン四級化結合形成を介した架橋反応が起きます。さらに、四級化したピリジン基は、正・負の電荷を有する高親水性ユニットとなり、ナノメートルスケールで凝集することが、小角 X 線散乱測定（\*5）により確認されました。最終的に、この凝集体が結合交換性架橋ドメインとして存在する網目構造が形成されます。

まず、本架橋樹脂中において、外部の水がどのように取り込まれるかについて、重水（\*6）を用いた小角中性子散乱測定（\*7）に基づいて検証しました。重水に浸漬させた架橋樹脂について測定を行うと、明確な散乱ピークが現れました（図 2b）。この結果は、四級化したピリジンの凝集体中に浸透した水が局在化していることを意味し、この凝集体が高親水性であることが実証されました。



代表的な実験データとして、湿度制御を行いながら実施した応力緩和測定の結果を示します。図 3a では、湿度（相対湿度）を 0%、10%、20%と設定し、120°Cで測定した結果を示しています。本測定では、時間に対する緩和弾性率（内部応力）の減衰挙動を追跡し、減衰が早いことを緩和時間が短いと表現します。なお、本設計の場合、緩和弾性率の減衰は結合交換の進行に起因します。湿度が増加すると緩和時間が短くなっており、結合交換が加速されていることがわかります。対照実験として、親水性ではない結合交換ユニットを導入した試料に対しても同様の測定を行いました。具体的には、結合交換ユニットとして、ジスルフィド結合交換（\*8）とチオウレア交換（\*9）を導入した試料を調製しています。二種の対照試料に対する応力緩和測定の結果では、明確な緩和時間の短縮は観測されませんでした。これらの結果から、高親水性の結合交換ユニットを導入した場合、水分子の可塑化効果（\*10）の影響を受けやすく、その可塑化効果によって結合交換速度が上昇し、結果として緩和速度が上昇することが結論付けられました。

以上のように、本研究では、高親水性の結合交換ユニットを利用した結合交換性架橋樹脂において、水（水蒸気）というサブトリガーによって、一時的な緩和加速が実現できることを見いだしました。

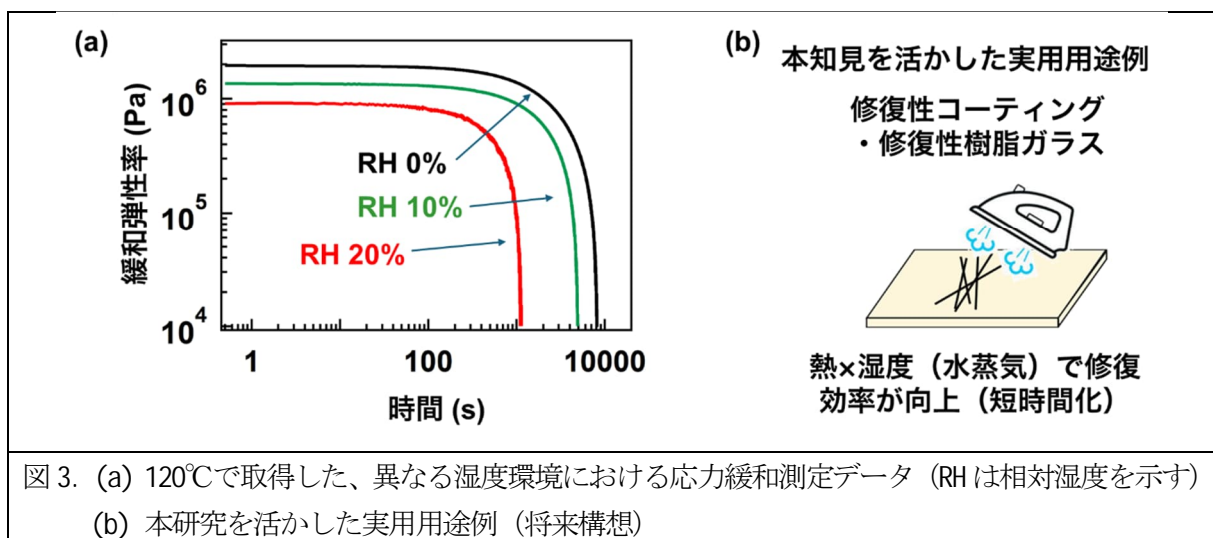


図 3. (a) 120°Cで取得した、異なる湿度環境における応力緩和測定データ（RH は相対湿度を示す）  
 (b) 本研究を活かした実用用途例（将来構想）

【社会的な意義・今後の展望】

本研究では、国際的に注目を集めている結合交換性架橋樹脂を対象として、湿度（水蒸気）によって結合交換速度を高められることを見だし、サステナブル機能の発現効率を高め、機能発現の短時間化を目指すための有用な知見を得ました。水蒸気の刺激は、アイロンのスチーム機能のように日

常生活で利用されており、エコでクリーンな特性を有することから、樹脂の物性改質において、実用上の利点があります。将来的には、熱と水蒸気を組み合わせることで修復効率が急激に上昇する修復性コーティングや修復性樹脂ガラスなどへの応用が期待され、表面傷やひび、割れなどを熱と水蒸気の刺激によって即座に修復する材料の実現につながると考えられます。

本研究は、科学技術振興機構（JST） 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「水トリガーの易解体接着を実現する結合交換性 TPE の開発（JPMJPR23N7）」の支援を受けて実施されました。

#### 【用語解説】

##### （\*1）ビトリマー

分子網目構造の内部において、結合の組み換えが起きる機能性架橋樹脂の総称。なお、vi trimer（ビトリマー）は Fonds ESPCI Paris の登録商標である。

##### （\*2）クリープ

樹脂に力がかかり続けると、時間とともに変形（ひずみ）が徐々に進行していく現象。

##### （\*3）ランダムコポリマー

複数の異なるモノマー（単量体）がランダムな配列で結合したポリマーのこと。

##### （\*4）架橋反応

高分子の分子間に橋を架けたような結合をつくること。

##### （\*5）小角 X 線散乱測定

測定対象物の電子密度の不均一性の空間的な揺らぎ（構造）を捉え、ナノスケールの構造解析を行うための測定手法。

##### （\*6）重水

通常の水素（H）の代わりに「重水素（D）」という同位体が含まれる水のこと。中性子散乱測定において、重水は原子核に中性子を持つため、中性子と強く相互作用し、散乱しやすく、測定しやすい。

##### （\*7）小角中性子散乱測定

測定対象物の中性子散乱長密度の不均一性の空間的な揺らぎ（構造）を捉え、ナノスケールの構造解析を行うための測定手法。本研究のように、樹脂中に重水が含まれる場合、ナノスケールでの水の空間配置などの情報が得られる。本研究では、JRR-3 研究用原子炉に設置された SANS-U にて小角中性子散乱測定を行った。

##### （\*8）ジスルフィド結合交換

ジスルフィド結合（R-S-S-R 結合）同士が、互いに結合を組み替える化学反応のこと。

##### （\*9）チオウレア交換

チオウレア結合（R-NH-C(=S)-NH-R）同士が、互いに結合を組み替える化学反応のこと。

(\*10) 可塑化効果

通常は液体である運動性の高い分子の存在によって、周辺の高分子鎖や結合の運動性が向上すること。

【論文情報】

論文名 : Unveiling Distinct Humidity Sensitivity of Relaxation Properties in Vitrimer-Like Materials with Hydrophilic, Bond Exchangeable Domains

著者名 : Mikihiro Hayashi\*, Maho Suzuki, Shinji Suzuki, Koichi Maumi, Yasuhiro Suzuki, Shota Usukawa, Takumitsu Kida

\*責任著者

掲載雑誌名 : *Macromolecular Rapid Communications*

公表日 : 2026年5月19日

DOI : 10.1002/marc.70313

URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.70313>

【本件への問い合わせ先】

<研究に関すること>

東京科学大学 物質理工学院 応用化学系

准教授 林 幹大

TEL : 03-5734-3046      E-mail : hayashi.m@mct.isct.ac.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔

TEL : 03-3512-3526      E-mail : presto@jst.go.jp

<広報に関すること>

名古屋工業大学 企画広報課

TEL : 052-735-5647      E-mail : pr@adm.nitech.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404      E-mail : jstkoho@jst.go.jp