

報道機関 各位

2024 年 10 月 10 日

配信先: 文部科学省記者会、科学記者会、環境省記者クラブ、
環境記者会、長野市政記者クラブ、松本市政記者クラブ、名古屋
教育記者会に配信しています。

国立大学法人 信州大学

国立大学法人 名古屋工業大学

世界最速級の結合組み換えが実現する“ビトリマー性”アクリルゴムを開発

～アイロンで修復可能な新素材でサステナビリティに貢献～

【研究成果のポイント】

- ✓ 高速で起こる結合組み換え反応（共役置換反応）を活用した、新型アクリルゴムを開発
- ✓ 架橋ゴムながら、短時間の熱プレスで透明なフィルムを成形可能
- ✓ 破断したフィルムを家庭用アイロンで修復させることも可能
- ✓ 研究成果は国際学術誌「Nature Communications」にてオンライン掲載中

概要

信州大学学術研究院繊維学系の高坂 泰弘 准教授（勤務地：先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所／繊維学部化学材料学科、信州大学 Rising Star 教員¹⁾）、名古屋工業大学 生命・応用化学類の林 幹大 助教らの研究チームは、高速で起こる結合組み換え反応（共役置換反応²⁾）を架橋点に組み入れた“ビトリマー³⁾性”アクリルゴムを開発しました。架橋ゴムにもかかわらず、短時間の熱プレスで透明フィルム成形が可能で、破断フィルムも家庭用アイロンで修復することができます（図 1）。

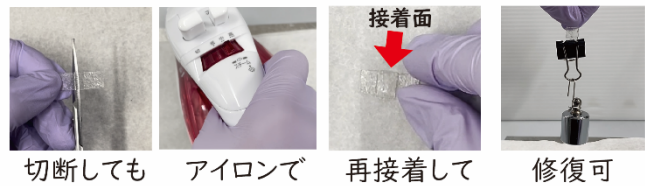
ビトリマー性
新型架橋アクリルゴム

信大単独の基本特許（製造法&物質）：特許 7441526 号
※アクリル系以外も網羅する広範囲を権利化

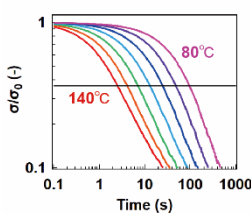
特徴 -1 | 架橋ゴムなのに成形加工が可能



特徴 -2 | アイロンによる傷の修復も可能

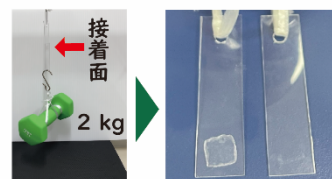


特徴 -3 | 世界最速クラスの応力緩和



既報設計より
2～3桁速い
緩和速度
(同温度領域)

特徴 -4 | 接着シートへ応用



- ◎アクリル、PET、アルミを接着
- ◎破断しても糊残りなし

特徴 -5 | 脱架橋による分解

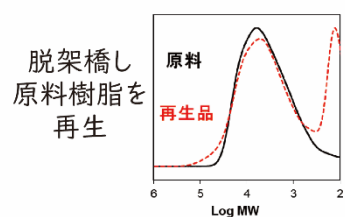


図 1 開発した新型架橋アクリルゴムの概要

研究の背景

架橋アクリルゴム⁴は耐熱性や耐候性に優れることから、自動車部品やホース、粘接着剤等に利用されています。一方で、慣例的な商用アクリルゴムは、高分子鎖間が強固に連結された架橋構造を持っています。高分子鎖間の連結は加熱してもほどけることはなく、樹脂として熔融することはありません。それゆえに、一旦架橋反応を施した後は、再成形やリサイクルが不可能です。

この課題解決のため、組み換え可能な架橋構造を導入した高分子「ビトリマー」のコンセプトが研究されてきました。ビトリマーでは、結合組み換えが起こる温度以上では、擬似的な熱可塑性状態（高粘度流動状態）になります。結果として、架橋高分子にもかかわらず、再成形やリサイクル性が発現することが広く報告されています。一方で、既報設計のほとんどの場合、結合の組み換えを十分に活性化させるためには、数分～数時間を要しています。このため、成形加工に長時間の熱プレスをするなど、実用上の課題がありました。このため、より短時間での結合組み換えを可能にする、化学的アイデアが求められていま

した。また、真の社会実装には、市販試薬からの合成を可能にする「シンプルな分子設計」も重要になります。これらの課題を解消するため、高坂 泰弘 准教授が蓄積してきた合成的知見と、林 幹大 助教が蓄積してきたビトリマーに関する材料的知見を融合させ、2022 年より新規分子設計開発を目指してきました。

研究成果の内容

アリル位に脱離基をもつメタアクリル酸エステルは、求核剤と付加-脱離機構に基づく共役置換反応を起こします。本論文では、脱離成分、求核剤とともにカルボン酸とすると、反応が可逆的に進行し、室温でも迅速な結合交換が生じることを見出しました(図 3A)。この原理を架橋組み換えに応用すべく、アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体に架橋剤 6 を反応させて、架橋アクリルゴムを合成しました。架橋剤 6 は、株式会社ケミクレアと高坂准教授の共同開発品で、同社から市販されています。

合成した架橋アクリルゴムは、単独では結合組み換えを起こさないため、機能を発現しません。ここに、触媒を適切量添加し、結合組み換えを活性化した結果、熱プレスにより簡便に成形が可能となり(図 1: 特徴-1)、高い透明度を持つフィルムが得られるようになりました。架橋網目内の結合の組み換え速度は、応力緩和試験⁵での緩和時間に反映されます。この材料は、結合組み換えが可能な既報のアクリル系架橋高分子と比較して、世界最速級*の緩和時間を示しました(*ビトリマーの応力緩和速度には画一的な評価法が存在しないため、最速「級」としています)。例えば、既報材料では 150 °C 付近での緩和時間は 100~1000 秒ですが、開発した材料ではわずか 2 秒です(図 1: 特徴-3)。すなわち、開発した架橋ゴムでは、結合換え速度が 2~3 桁も速いことがわかりました。このような迅速な架橋組み換えは、優れた機能をもたらしました。例えば、切断したフィルムを重ねて、クッキングシートの上から家庭用アイロンで 30 秒加熱するだけで、切断面が接着・修復します(図 1: 特徴-2)。また、アクリルガラスやポリエチレンテレフ

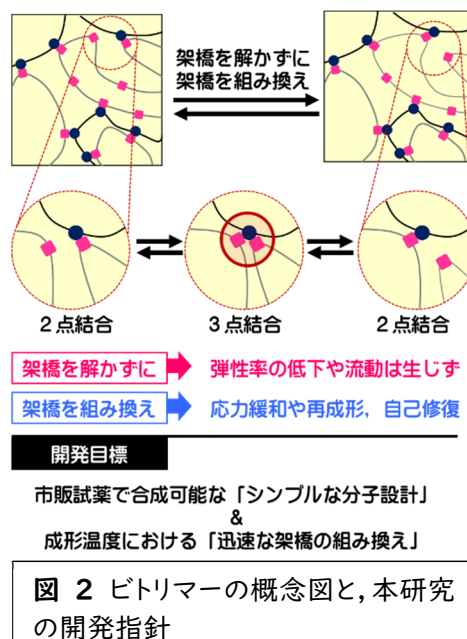


図 2 ビトリマーの概念図と、本研究の開発指針

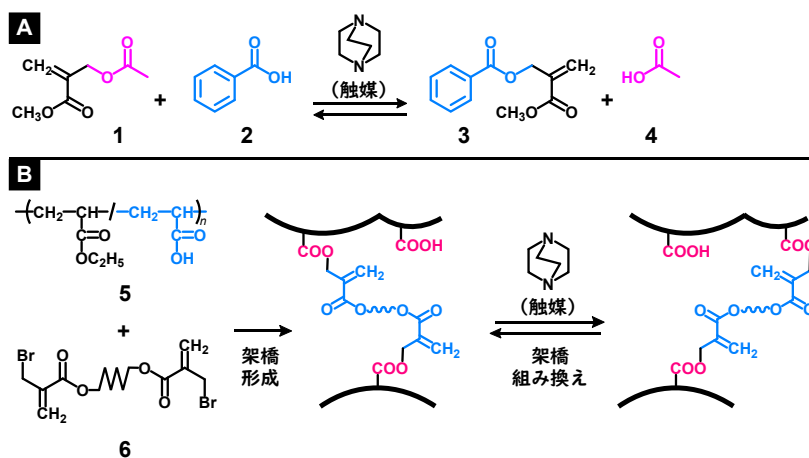


図3 共役置換反応に基づく高速カルボン酸交換(A)と、ビトリマー性架橋アクリルゴムへの応用(B)

タレート (PET), アルミニウムに対して短時間処理での接着性を示します(図 1:特徴-4). その他の機能として, 開発した架橋ゴムを, 2 級アミンを含む溶液に浸漬させると, 脱架橋できることがわかりました. そのうえ, 原料ポリマー(アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体)の回収も可能であることから, 再資源化も実現できます(図 1:特徴-5).

波及効果と今後の展開

開発した架橋組み換え技術は分子設計の自由度が高く, 主ポリマーの種類や架橋割合を変化させることで, 硬さや粘性を自在に調整できます. このため, 本研究で開発した架橋技術は, 自動車部品から粘接着剤まで, 幅広い応用が期待されます. さらに, 迅速な応力緩和を利用した防振ゴムや, 接着性を利用したコーティング剤, 塗料などへの応用も視野に入ります.

研究チームでは, 社会実装に向けて, 製造プロセスの改良や, ビトリマー性を示す架橋アクリルガラスの開発を進めています. 同時に, 架橋組み換えのさらなる高速化など, ビトリマーの性能改良に向けた基礎研究も実施しています. さらに, 学術研究と製品開発を同時に進めるため, 研究体制の増強を企図しています. 基本特許(特許 7441526 号)は信州大学が単独で取得しており, 実用化に向けた開発を支援する企業を募集中です.

用語解説

1. 信州大学 Rising Star 教員 | 新進気鋭の若手研究者を真の星(スーパースター研究者)に養成することを目的とする, 信州大学独自の認定制度.
2. 共役置換反応 | ここでは, アリル位に脱離基を有するメタクリル酸エステルと, 求核剤の間で生じる反応を指す. 溶液中, 適切な触媒の存在下において, 室温でも数分以内に完結する迅速性をもつ. また, 無溶媒でも(固体でも)進行するため, 材料化学との相性がよい.

$$\text{X-H} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y} \rightleftharpoons \text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{Y} + \text{H-Y}$$
3. ビトリマー | 「架橋を解かずに架橋を組み換える」ことができる新型架橋高分子. 2011 年にフランス ESPCI-Paris tech の Leibler らが提唱した. 架橋点組み換えによる応力緩和や分子拡散を駆動力に, 再成形性やリサイクル性, 自己修復性などの機能が報告されている. 世界的に注目を集めており, 2023 年には全世界で 300 報以上の論文が出版された. なお, vitrimer(ビトリマー)は FONDs ESPCI PARIS の登録商標です.
4. 架橋アクリルゴム | アクリル酸エチル, アクリル酸 *n*-ブチル, あるいはアクリル酸 2-メトキシエチルを主原料とする架橋ポリマーのこと.
5. 応力緩和試験 | 試料に瞬間的なひずみを加え, その際に発生する内部応力が, 時間とともに減衰する様子を評価する力学試験. 内部応力が一定割合まで減衰する時間(緩和時間)は, 架橋組み換え速度の指標になります.

研究支援

本研究は, 日本学術振興会 科研費 挑戦的研究(萌芽)(20K21219), 科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 さきがけ(高坂:JPMJPR22N4, 林:JPMJPR23N7)の助成を受けて実施されました.

研究チーム

- ▶ 高坂 泰弘 | 信州大学学術研究院繊維学系 准教授, 信州大学 Rising Star 教員
(勤務地:先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所および繊維学部化学・材料学科)
- ▶ 西家 菜摘 | 信州大学大学院総合理工学研究科 修士課程 修了(2023 年 3 月卒)
- ▶ 川谷 諒 | 信州大学繊維学部 特任助教
(研究当時, 現所属:徳島大学大学院 社会産業理工学研究部 助教)
- ▶ 手塚 紗英 | 信州大学大学院総合理工学研究科 修士課程 修了(2022 年 3 月卒)
- ▶ 水間 美羽 | 信州大学大学院総合理工学研究科 修士課程 在学中
- ▶ 林 幹大 | 名古屋工業大学 生命・応用化学類 助教

論文情報

雑誌名: Nature Communications (Springer-Nature 発行)

論文タイトル: Vitrimer-like Elastomers with Rapid Stress-Relaxation by High-Speed Carboxy Exchange through Conjugate Substitution Reaction

著者名: Natsumi Nishiie, Ryo Kawatani, Sae Tezuka, Miu Mizuma, Mikihiro Hayashi, Yasuhiro Kohsaka

公開日: 2024 年 10 月 5 日

DOI: 10.1038/s41467-024-53043-5

URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-024-53043-5>

【問い合わせ先】

〈研究内容に関する問い合わせ先〉

信州大学先鋭材料研究所／繊維学部化学・材料学科 高坂 泰弘 准教授

Tel: 0268-21-5488, E-mail: kohsaka@shinshu-u.ac.jp

名古屋工業大学 生命・応用化学類 林 幹大 助教

Tel: 052-735-7159, E-mail: hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp

〈報道に関する問い合わせ先〉

国立大学法人 信州大学 総務部総務課広報室

Tel: 0263-37-3056, E-mail: shinhp@shinshu-u.ac.jp

国立大学法人 名古屋工業大学 企画広報課

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