

# 佐々木の勝手な意見

林先生の趣旨をできるだけ損なわないように、私の勝手な思いを入れてみました。  
いかがでしょうか。

## 概要

本研究では、結合交換性架橋樹脂（ビトリマー）を対象とした「迅速な硬化（架橋形成）反応において形成される非平衡・不均一網目」から「熱力学支配で形成される平衡・均一網目」への遷移に関する仮説実証を、実験とシミュレーションの両輪で遂行する。最大の問いは、「結合交換が架橋網目内部で起きる場合、網目構造のトポロジ的性質がどのように遷移していくか？」という点にある。ビトリマーは、そのサステナブルな性質ゆえに脚光を浴びており、分子設計の多様化やサステナブル性発現の高効率化などが研究の焦点となっている。一方、本研究では、結合交換を利用した新しい樹脂機能化法として、網目の均一性制御→靱性化（長寿命化）への足掛かりとなる基礎研究を行う点に従来とは一線を画す高い独自性がある。

## 学術的背景および着想に至った経緯

Lehnらの提唱した超分子化学に端を発した動的共有結合という概念を拡張する形で、近年、高分子網目構造内で共有結合の交換が起こる機能性架橋樹脂「ビトリマー」が注目されている（図1上部）。結合交換が進行する温度条件下において分子鎖の繋ぎ変えが生じることで、架橋構造に起因したトポロジカルな拘束から一時的に開放されるため、さまざまなスケールでの緩和が進行する。その結果、高分子網目を形成しているにもかかわらず熱可塑的な性質を示し、リサイクル性などのサステナブルな性質を発現する。

一方、ゴム等に代表される高分子架橋体は、その網目構造形成過程において反応の空間的な不均一が生じる場合があり、それに起因した不均一な網目構造を形成することが知られている。近年、その網目構造の不均一が局所的な応力集中そしてマイクロクラックの成長促進の原因となり、最終的にマクロな破壊へとつながるという脆化機構も提案されている。これは、工業的に要求される迅速な硬化（架橋形成）反応においてとくに顕著となる問題である。

代表者である林はこれまで、結合交換網目の緩和特性に関する基礎研究を遂行してきた（P.6 これまでの研究活動参照）。その中で、加熱下の硬化反応により架橋点反応率が100%に到達した試料を結合交換が活性化する温度（ $T_{act}$ ）で再熱処理すると明らかに弾性率が増加すること（知見①）、また、硬化温度を $T_{act}$ 付近に設定した場合 $T < T_{act}$ での硬化よりも高弾性率の試料となることを見出している（知見②）。上記知見①②は、結合交換によって有効網目鎖数の上昇、つまり網目の均一化が導かれたことを示唆している（不均一な場合、疎な領域は弾性率への寄与が低い）。

これらを着想の源とし、迅速な架橋反応により形成されやすい不均一な網目構造を、ビトリマー特有の結合交換を適切に利用することで、熱力学支配の均一・平衡網目へと変換（＝架橋構造のアニール効果）可能ではないかという仮説を得た（図1下部）。この仮説が実証されれば、サステイナブル性という観点以外で結合交換コンセプトのメリットを新規開拓できるとともに、架橋樹脂の高靱性化（長寿命化）に関する新規アプローチとして、工業的にも意義が高いと考えた。

## 研究課題の核心をなす学術的「問い」

本研究では、従来注目されていなかった「網目内部での結合交換により網目構造のトポロジ的性質がどのように遷移していくか」という点を研究課題の核心をなす学術的「問い」として設定し、「結合交換を利用した網目構造の均一化に関する仮説」を実験およびシミュレーションの両輪で実証していく。

## 本研究の目的および学術的独自性と創造性

これらを踏まえ、本研究の目的を、①硬化後の再熱処理による網目構造の遷移過程の追跡および、②硬化中の結合交換が網目形成に与える影響の抽出と設定する。

実験については、林（代表者）が確立してきた熱硬化および光硬化型ビトリマーを対象とし、種々の測定手法により網目構造の均一性の変化を評価する（後述）。シミュレーションについては、保田（分担者）が担当し、XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX解析に基づき、網目構造の均一性の変化を評価する（後述）。

ビトリマーのこれまでの報告では、“架橋性官能基間の反応を十分に進行させること”のみを目的とした任意の温度で硬化がなされることがほとんどであり、硬化過程での結合交換の進行はまったく想定されていない。形成された網目構造に関しては、“硬化後は変わらない”と盲目的に想定されており、**網目構造の均一性**の観点での議論は皆無である。つまり、網目構造の均一性や平衡化過程に焦点を当て、結合交換性網目の特殊性および有用性を開拓する本研究は、ビトリマーコンセプトの盲点への着眼という点で学術的独自性がある。

不均一網目が形成されてしまうと、力学物性の最大ポテンシャルが発揮できないという指摘が多々なされているが、その不均一性は、工業的には不可避な問題とされてきた。架橋樹脂の実用用途は、ゴム・接着剤・コーティングなど多岐に渡るが、ほとんどの用途で強度/靱性および材料長寿命化に関する需要が高い。

本研究での仮説が実証されれば、比較シンプルな手段により均一性の高い平衡網目形成を実現でき、結果として強度/靱性および材料長寿命化を導くことができるという点に創造性がある。

# 関連分野の研究動向と本研究の位置づけ

均一網目形成に関する報告としては、T. SakaiらのTetra-PEGゲルが代表的である（T. Sakai et al., *Macromolecules*, 2008, DOI: 10.1021/ma800476x）。

Tetra-PEGゲルの調製では、相互に結合可能な官能基を持つ2種類の四分岐ポリエチレングリコール（PEG）が前駆体として用いられる。均一網目が実現されるキーは、四分岐PEGの各分岐部の鎖長の均一性と高い架橋点反応率にある。上記コンセプトは、ポリエステルやポリアクリレートなど多種のポリマー系へと展開されているが、いずれの報告においても均一網目調製のためには精密重合やポリマー末端の処理、精密架橋反応など、合成的複雑性をはらむ。

それに対し、本研究では複雑な合成/架橋を必要とせず、汎用性の高い均一化手法構築を目指す点に優位性がある。

また、網目構造の均一性と力学物性に関する基礎研究としては、K. Tanakaらによるエポキシ硬化樹脂に関する詳細な検討結果が近年報告されている（例：K. Tanaka et al., *Soft Matter*, 2020, DOI: 10.1039/D0SM00625D）。しかしながら、多くの場合では、均一／不均一の極端な二元論で議論され、均一性の度合いを綿密に制御しながら力学物性との相関を追究した例は稀である。

そのため、本研究で目指す網目均一性の制御指針の確立は、架橋樹脂の高靱性化に関する基礎学理構築のためにも重要である。