

フジシール財団 研究助成事業  
成果報告書

公益財団法人フジシール財団  
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 2022年4月7日

研究課題	結合交換性動的共有結合が拓く デザイン可変形状記憶樹脂フィルムの開発		助成金額
			400 万円
ふりがな	はやし みきひろ	研究助成申請年度	
研究者氏名	林 幹大	2021年度	
所属機関	名古屋工業大学大学院工学研究科	研究期間	
		2021/4/1～2022/3/31	
役職	助教		
連絡先	〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町 TEL: (052) 735-7159 E-mail : hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp		

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要

<はじめに>

「デザイン経営」のコンセプトの拡がりにより、製品のデザイン志向が高まっている。このコンセプトは、「製品の質だけではなく見た目も重視しよう」というマーケティング戦略であり、企業のブランディングや消費者の認知度向上を踏むために有効である。製品パッケージは、マーケティングにおいて重要な役割を担っており、時代に合ったデザイン・機能を有する新規パッケージが常に求められている。同時に、特に現代社会においては「環境問題」に関する意識が高まっており、パッケージ開発の現場においてはこれらの要求を満たす新規樹脂が必要となる。

本研究では、当研究グループが開発した“結合交換性”網目構造を有する架橋樹脂設計を基に、「形状記憶フィルム」としての新規応用先の探索およびその弾性率（硬さ）制御法構築を目指した。

<形状記憶樹脂とは>

一般的に、架橋樹脂を変形させると、分子レベルにおいて形成されている三次元網目がエネルギー的に不安定化される。変形された架橋樹脂に対して、ガラス転移温度以上に加熱し分子運動性を高めると、未変形状態の安定網目構造へと回復する。それに伴って、未変形状態の形を取り戻す。このような性質を「形状記憶」と呼ぶ。

<研究内容>

樹脂フィルム調製には、二官能エポキシモノマーと、エステル結合含有多官能チオールモノマーを用いた。エポキシ基とチオール基は加熱により高効率で反応することが知られており、二官能+多官能（三官能以上）の設計では網目構造が形成される。二官能性エポキシモノマーとしてビスフェノール A ジグリシジルエーテル（図 1 中の Di-epoxy）を用いた。エステル結合含有多官能性チオールモノマーとして（図 1）、3-SH（三官能）、4-SH（四

官能)、6-SH (六官能) を用いた。これらは「エステル結合含有・チオール末端」という点では共通であるが、分岐数が異なる。そのため、化学種を大きく変化させることなく、網目構造における架橋点での分岐数のみを変化させることができる。分岐数の違いにより分子の束縛度が変化するため、弾性率を制御することが可能であると考えた。架橋樹脂の調製は、オクチル酸すず (Sn(Oct)<sub>2</sub>) を触媒として添加し、140℃で48時間加熱することで行った (詳細に最適化した)。

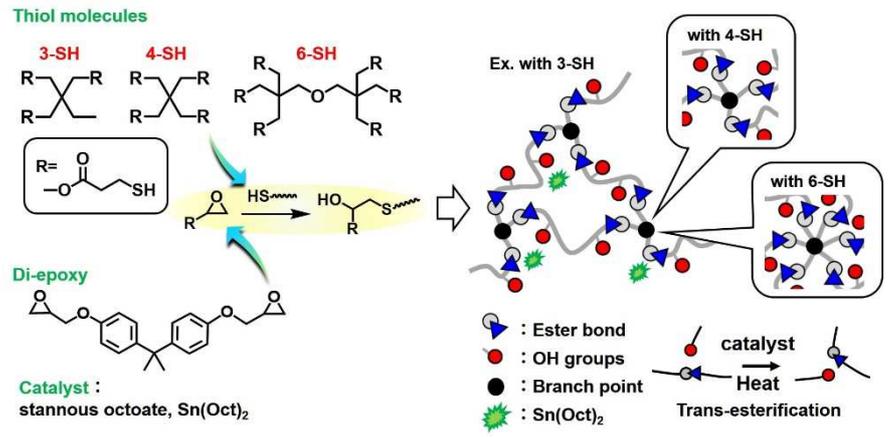


図1. 本研究の分子設計。

次に、得られた架橋樹脂フィルムの特熱特性評価を行った。示差走査熱量 (DSC) 測定から得られたガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、架橋点分岐数の増加とともに 29.8℃から 56.1℃まで上昇した。これは架橋点分岐数の増加によりセグメントの束縛度が高くなり、分子運動性が低下したことに起因する。この結果から、架橋点分岐数によって  $T_g$  を制御できることが示された。次に、動的粘弾性測定を行い、弾性率について評価した。ゴム状平坦領域における弾性率  $E'$  は、架橋点分岐数とともに上昇した。理論解析により、この弾性率の違いは、架橋点分岐数の増加によって架橋点のゆらぎが抑制されたことに起因すると結論づけられた。このように、単純な架橋点分岐数に着眼した設計により、熱的性質や力学的性質の制御が達成できた。

また、本架橋設計では、エポキシ開環反応により水酸基が生じるため、得られる網目構造中にはエステル結合、水酸基、触媒が存在することとなる。そのため、加熱下においてエステル交換反応を介した結合交換が進行する。この結合交換速度について、応力緩和測定により詳細に調査したところ、架橋点分岐数と結合交換速度が強く相関するという結果が得られた。この結果は、結合交換性架橋樹脂に関する新しい知見であったため、学会発表時に学生発表賞を受賞することができた (2021年度東海高分子研究会学生発表会)。また、上記全体の結果は、査読付き国際学術誌に投稿済である (現在査読中)。結合交換特性に因み、修復性やリサイクル性などのサステイナブル性が発現することはすでに分かっているため、本樹脂フィルムは「環境問題」にもアプローチする機能性フィルムとして有用である。

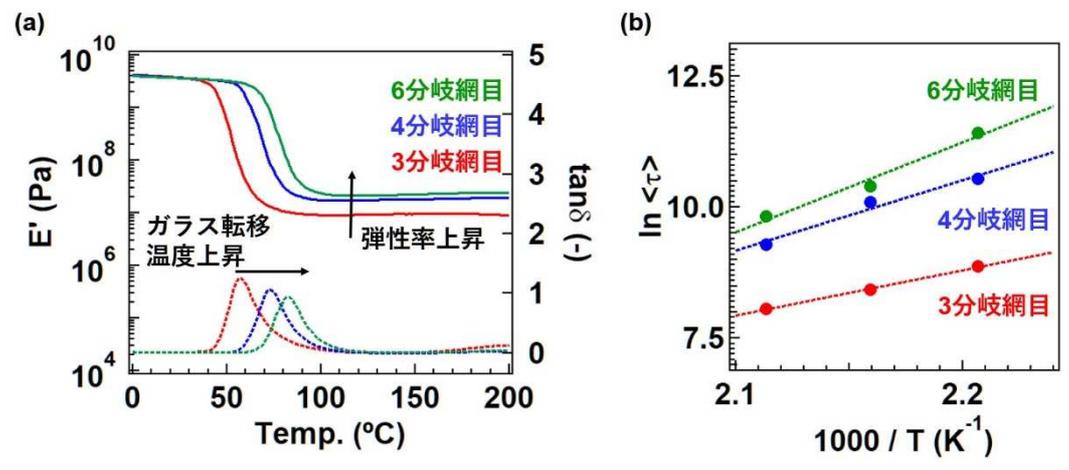


図2. (a) 動的粘弾性測定の結果。(b) 応力緩和測定から得た緩和時間 (結合交換速度と相関) の分岐数の相関 (横軸は温度の逆数)

## 2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

本助成期間中に、形状記憶樹脂（フィルム）としての応用探索も行った。以下に概要を示す。

### <形状記憶シール・包装としての応用>

一例として、長方形のフィルムを作成し、物を束ねるための形状記憶シールとしての応用を示す。花束の茎部分をシールで束ね、低温でフィルムをガラス化させた（ガラス化しているため高強度・難変形となっている）。その後、ドライヤーで温めると、自発的にシールの束縛が弱まった。これは、ドライヤー加熱によりゴム状態へフィルムが変化し、元の形状（長方形シート形状）を取り戻すという形状記憶である。同様に、花全体をブーケとして包装した場合も、加熱によるブーケ状⇒フィルム上への形状変化が可能であった。本フィルムは、室温でガラス状であるため強度が高く、内容物の損傷を防ぐことができる。このように、結合記憶能を活かした機能性フィルムが作成できた。

### <高支持性食品用ラップとしての応用>

一例として、食品用ラップとしての応用も考えた。通常の商品用ラップでは、低温（冷蔵庫中）において支持性が弱いため、重いものを上に載せると変形してしまう（中身がつぶれてしまう）。一方、本樹脂では、冷蔵庫内の5℃付近ではガラス状態にあるため、支持性が高く、重量物を上に置くことができる。また、加熱によりゴム状態となるため柔軟フィルムへと形状変化する。この機能を用いれば、高温での柔軟性を活かした易包装と、低温での高支持性の両方を表現できる機能性フィルムとして活用できる。

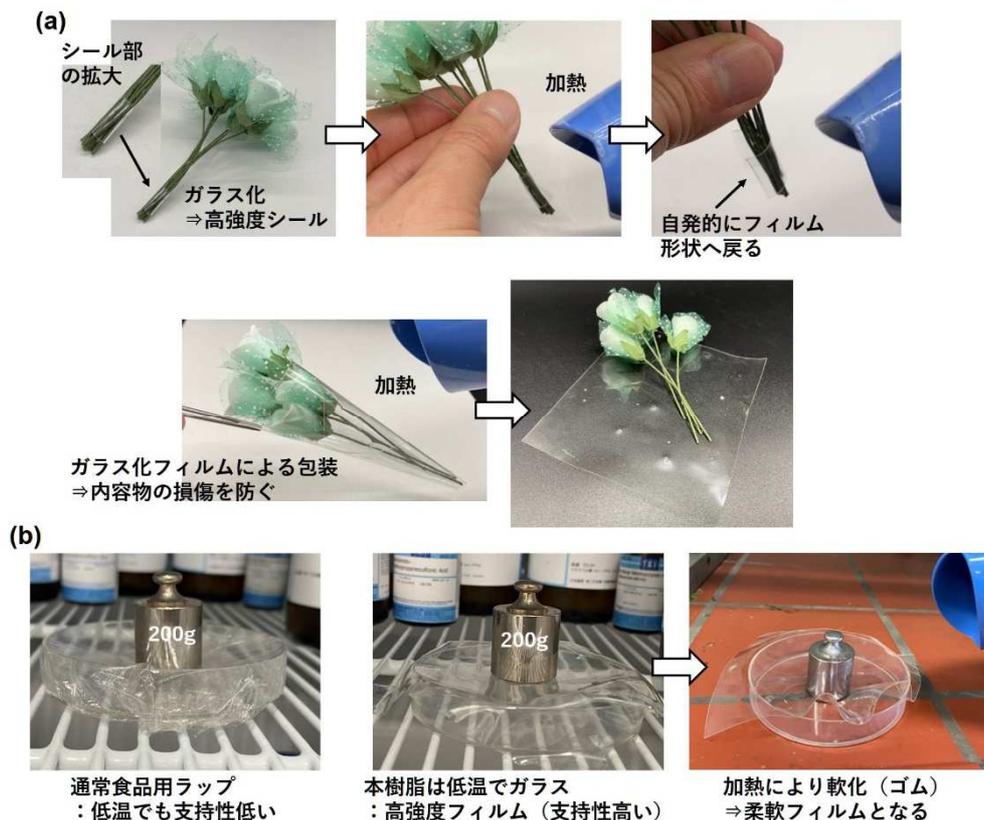


図 3. 本樹脂の応用例。(a)形状記憶シール・包装としての応用。(b)高支持性食品用ラップとしての応用。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）