

# 有機・無機のナノ複合化で自己修復 ハイブリッドガラスを開発

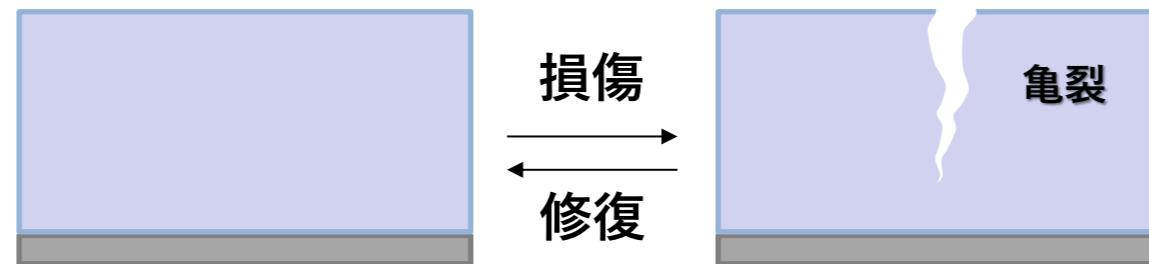
山形大学 大学院有機材料システム研究科  
教授 森 秀晴

2025年11月13日

# 自己修復材料

## 自己修復材料

- ・コンクリート
- ・コーティング
- ・ポリマー
- ・アスファルト
- ・繊維強化複合材
- ・セラミック
- ・金属



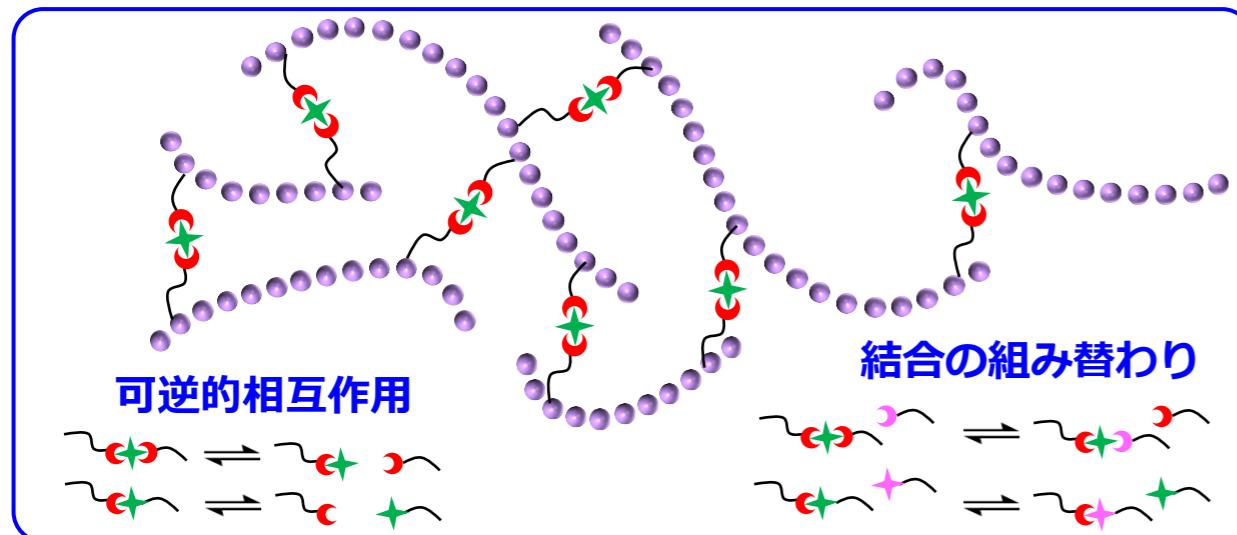
- ✓ 利用者の安全性向上
- ✓ 材料の長寿命化
- ✓ 省資源・省エネルギー
- ✓ メンテナンスフリー化

損傷・破断した材料の物理的特性を修復可能

持続可能な社会実現に向けた重要な技術

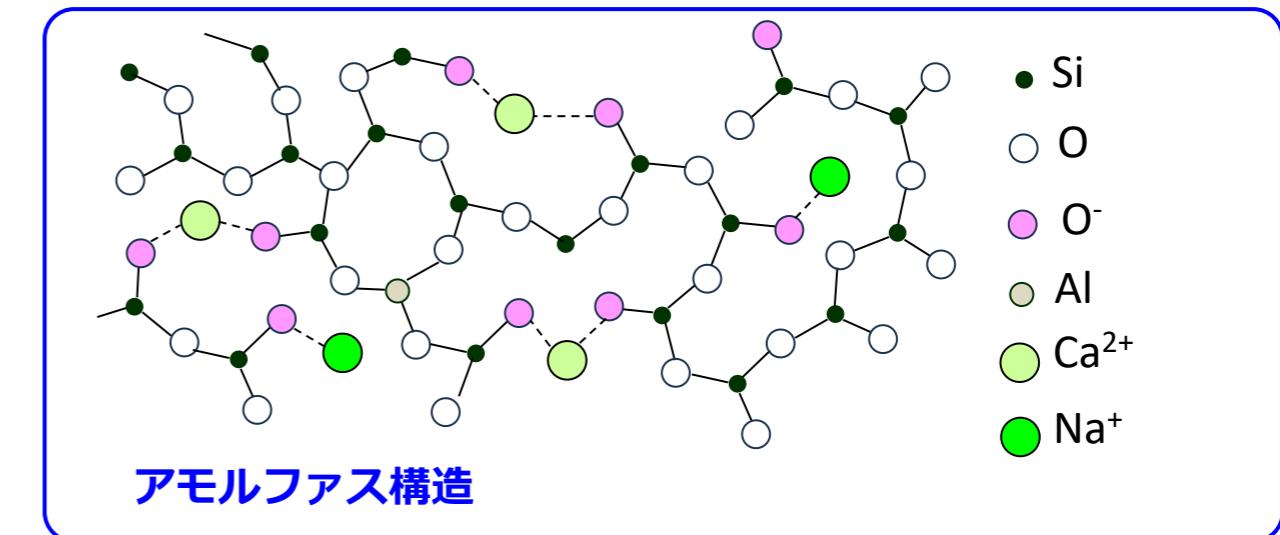
# 従来技術とその問題点

## 従来の自己修復高分子材料



修復性の観点から柔らかい高分子材料が用いられており、その用途は限定

## 硬い無機材料であるガラス



韌性が低く熱運動性が著しく遅いため自己修復は困難

材料として必須となる硬さや耐擦傷性と自己修復機能はトレードオフの関係であり、高強度な自己修復材料の開発は困難であった。

## 本技術の概要

シリセスキオキサン微粒子を基盤とした有機と無機のナノ複合化技術を開発した。

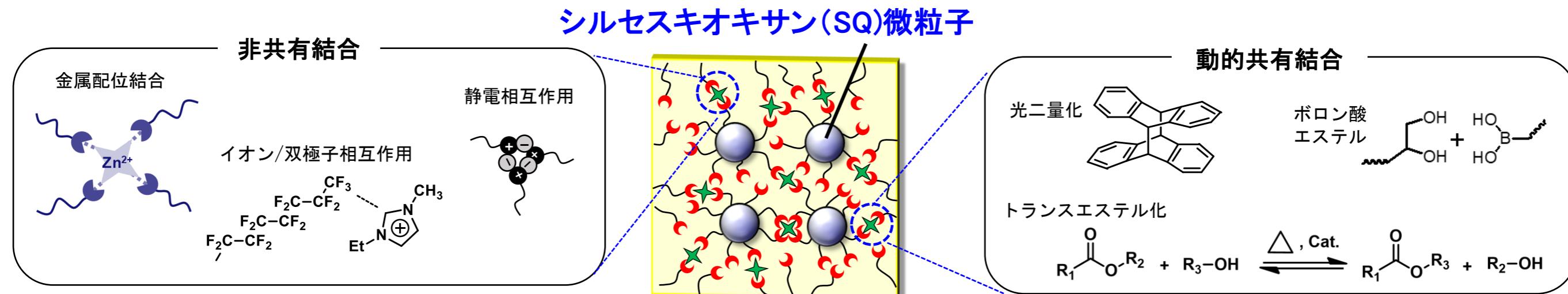


通常トレードオフの関係にある自己修復能力と材料の硬さや力学物性を併せ持つガラス状の自己修復ハイブリッドを開発した。

# 新技術の特徴

ナノサイズの海島構造 × 高架橋密度 × 迅速な結合交換  
→ トレードオフの解消

迅速な結合の組み替わり（可逆的相互作用）→ 破断面で結合組み換えが容易 → 自己修復性



多官能性に基づく高架橋密度  
→ 高弾性・高強度

無機のコア部位  
→ 硬さ・強度

絡み合いによる分子運動性の低下を  
最大限に抑制→修復性

# 新技術の特徴・従来技術との比較

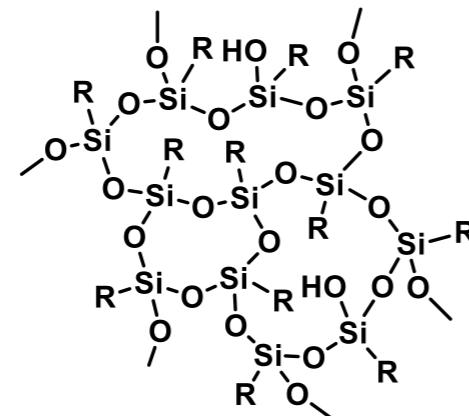
- 基本骨格がSi-O結合であるシリセスキオキサン微粒子の特徴によってトレードオフの関係にある自己修復能力と材料の力学物性の同時獲得を実現した。
- 分子設計の自由度が高く、有機・無機の構造/組成/サイズ、溶解性・分散性、機能・特性を任意に制御可能である。
- 比較的簡便で温かな条件下（室温付近、短時間）で合成することが可能であり生産技術面で優れる。

# シリセスキオキサンの構造と合成

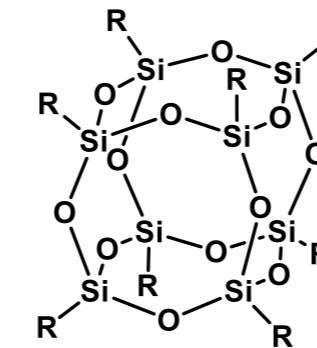
- Tの基本構造単位を有するケイ素酸化物
- 組成式:  $RSiO_{3/2}$

総説例

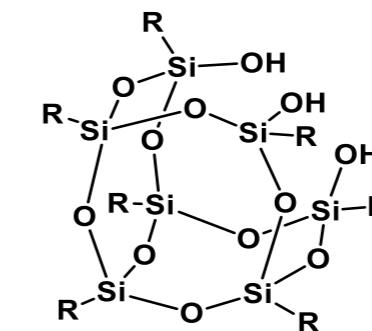
D. B. Cordes *et al.*,  
*Chemical Reviews*, 2010, 110, 2081-2173



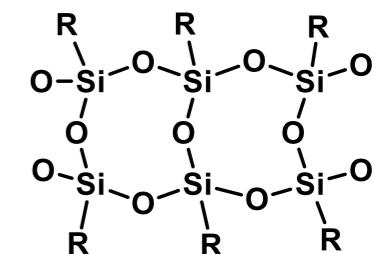
ランダム型



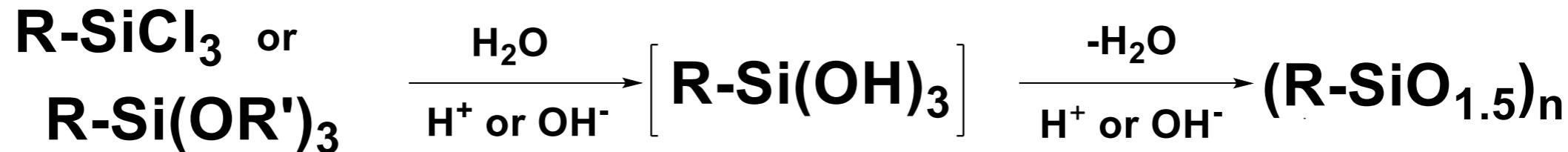
かご型



不完全かご型

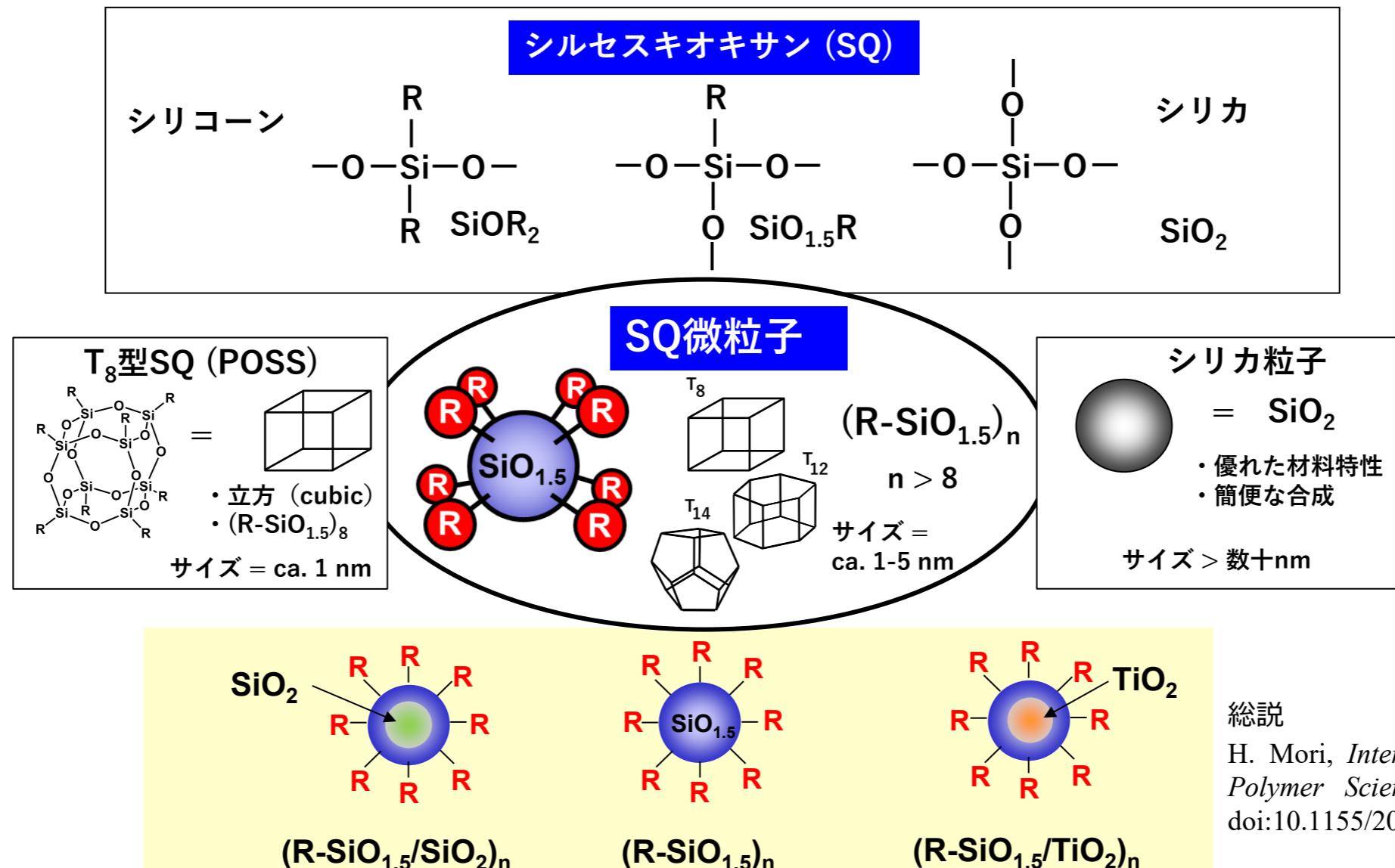


ラダー型

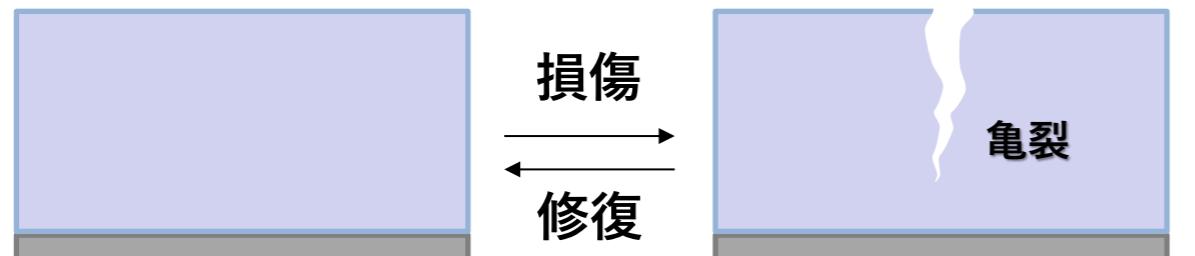


- 加水分解・縮合反応の条件により生成シリセスキオキサンの構造は異なる。
- さまざまな構造が構築可能であり、反応条件により物性は変化する。

# シリセスキオキサン(SQ)微粒子の構造・特徴



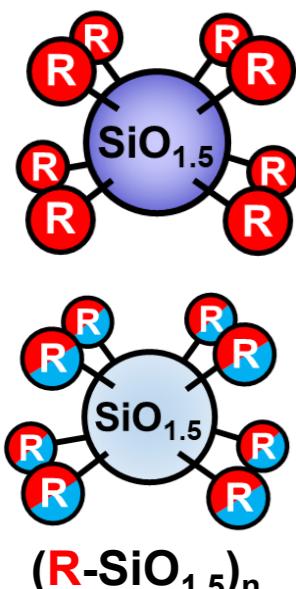
# SQ微粒子を基盤とした自己修復ハイブリッドの特徴



シリセスキオキサン(SQ)微粒子

## 有機(自己修復成分)の特性

- ・可逆的結合(配位結合、水素結合等)
- ・有機溶媒に可溶(塗布性・成膜性)
- ・柔軟性・透明性
- ・基板との密着性



- ・無機と有機が分子レベルで複合化
- ・分子サイズ: 1~10 nm
- ・アモルファス構造
- ・分子設計の自由度が高い
- ・可溶性微粒子
- ・簡便な合成手法
- ・低いガラス転移温度

絡み合いの低減  
:ナノ粒子

高い架橋密度  
:多官能性

架橋点の組み換え  
:迅速な交換反応

修復性の向上

高弾性率化

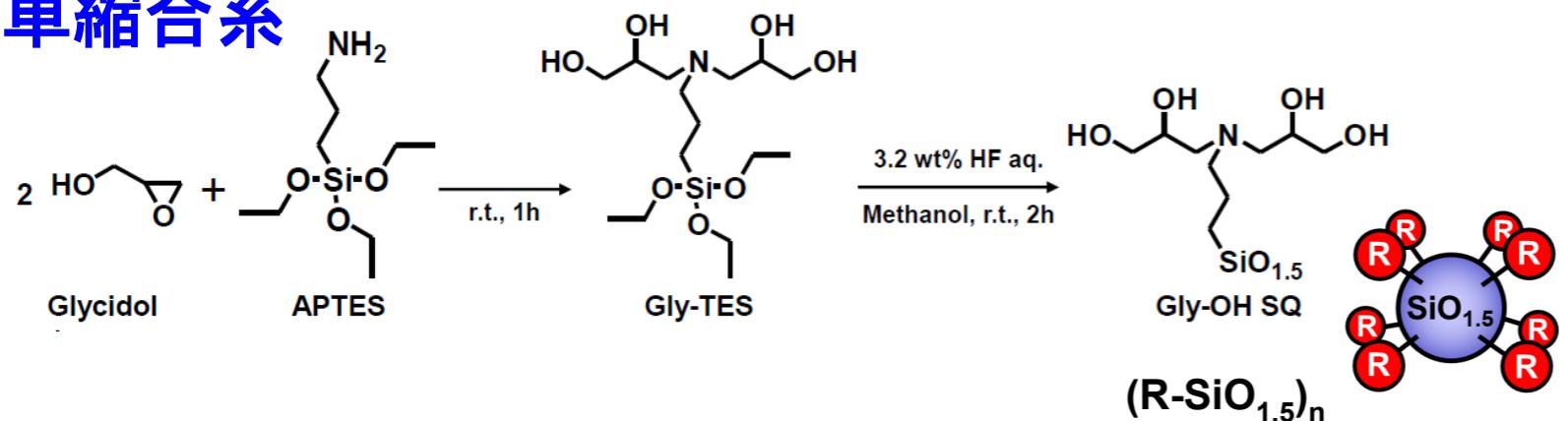
自己修復性

## 無機としての特性

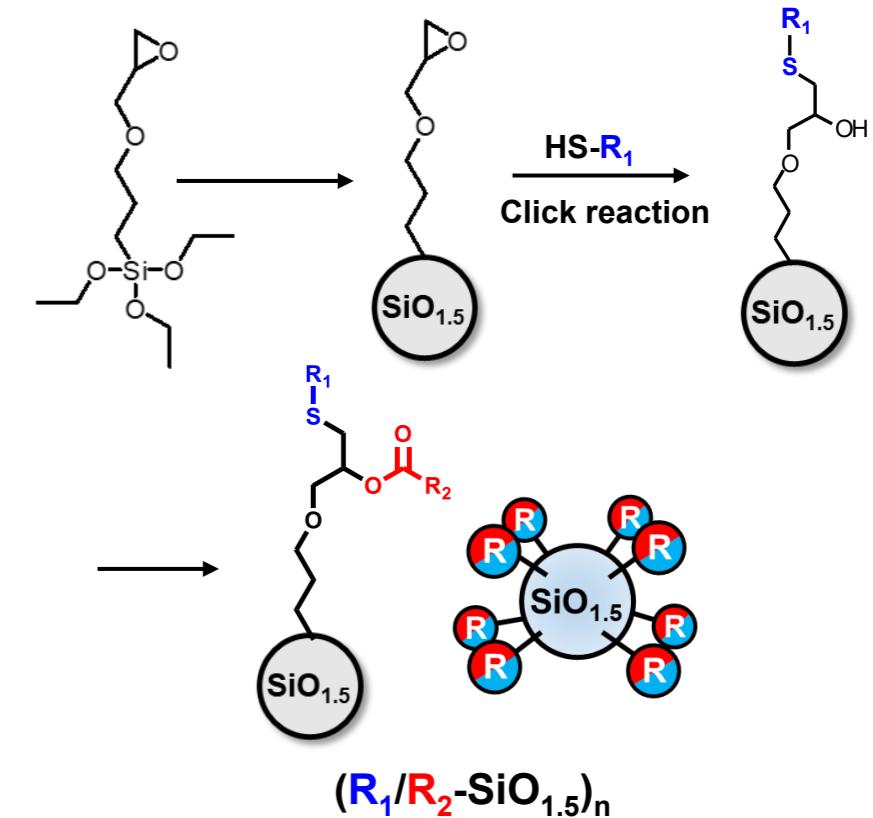
- ・耐擦傷性、耐候性、耐薬品性
- ・透明性
- ・耐熱性・難燃性・機械特性

# シリセスキオキサン(SQ)微粒子の合成例

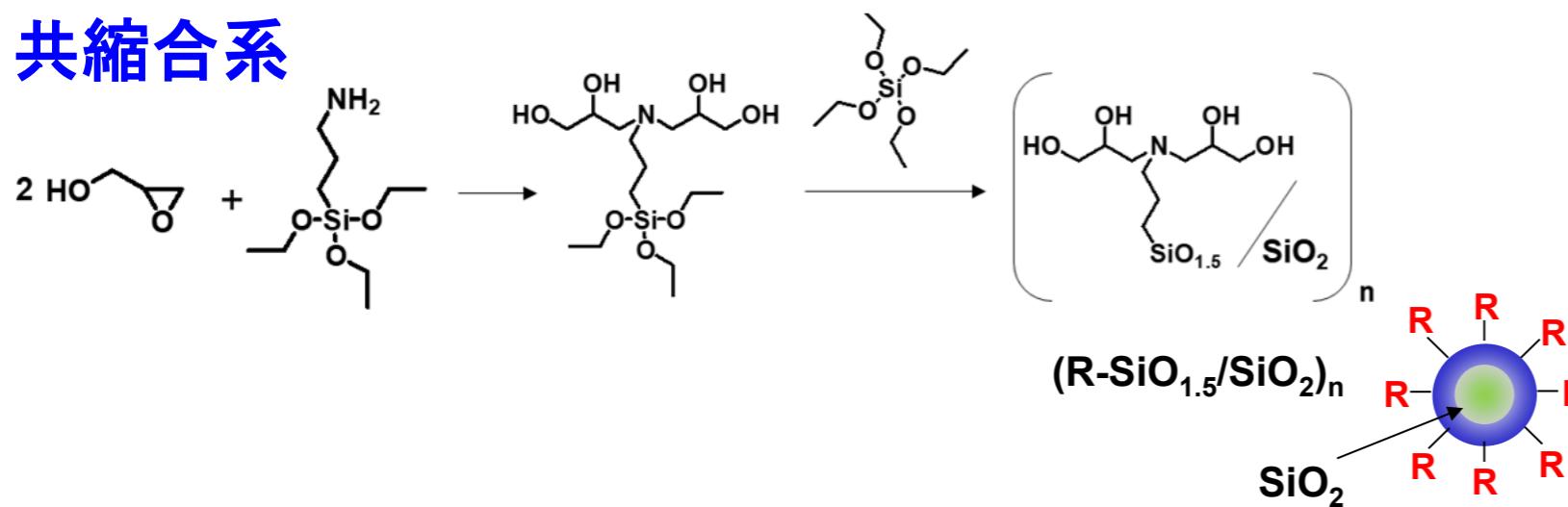
## 単縮合系



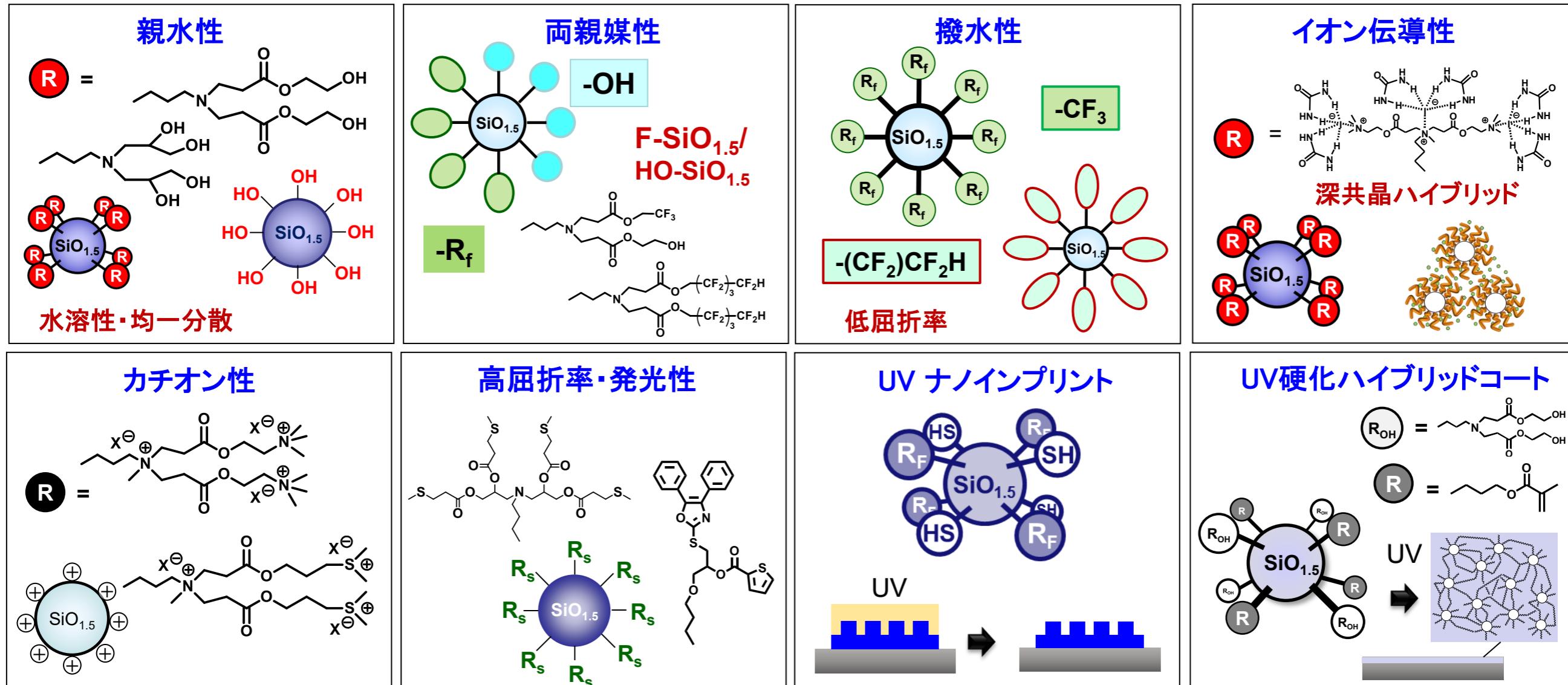
## 異なる2つの置換基を導入



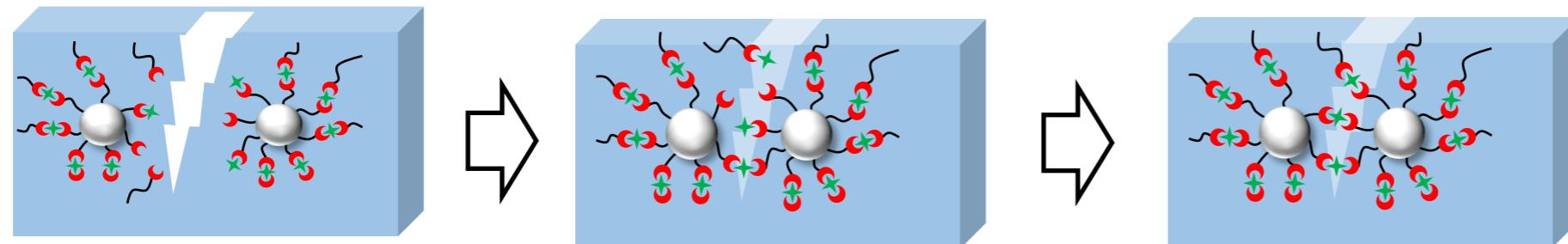
## 共縮合系



# SQ微粒子の合成と応用例

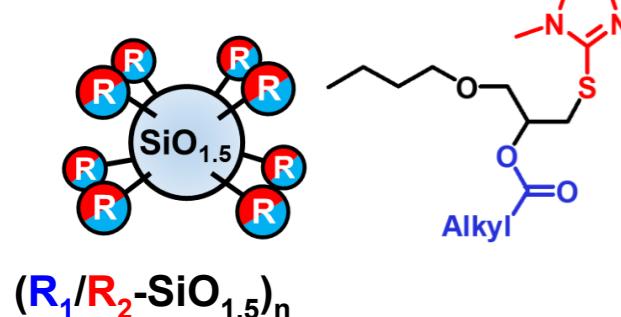
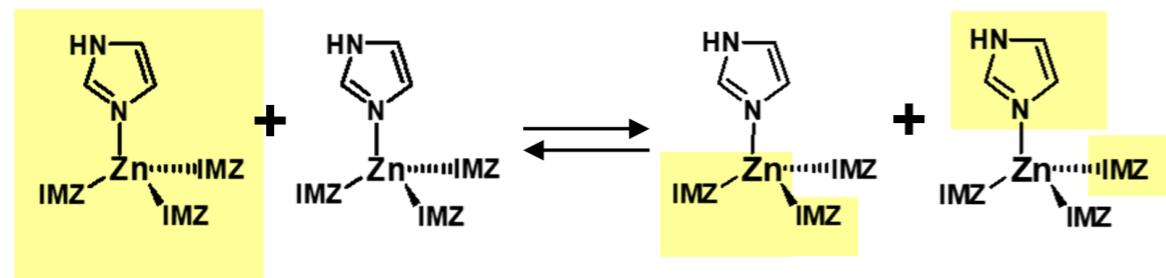


# 自己修復ハイブリッドに関する以前の研究成果

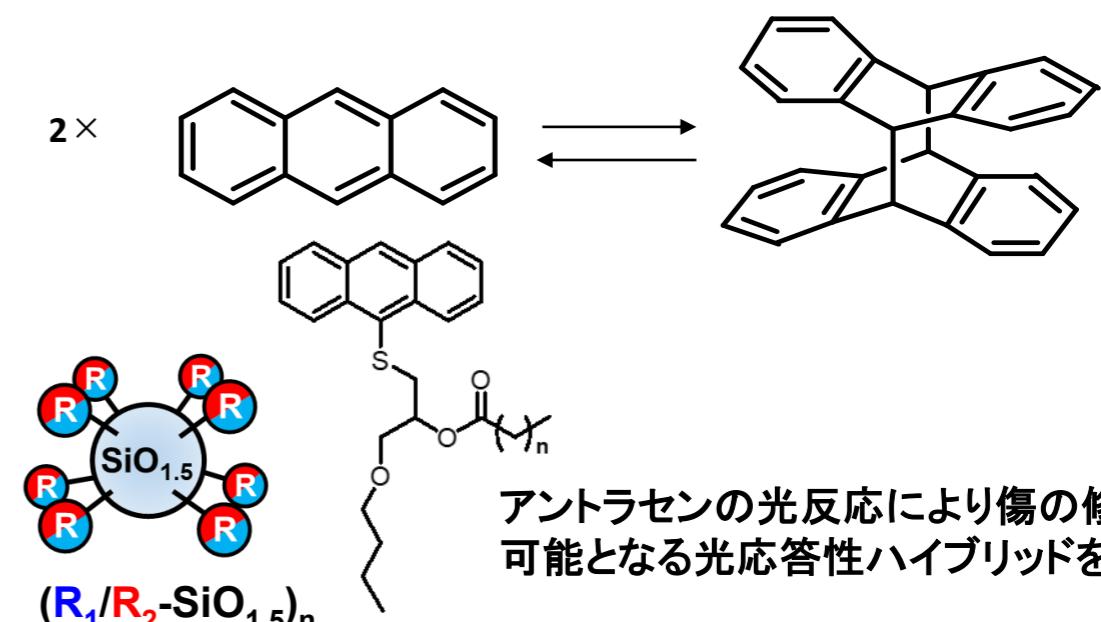


## 高架橋密度と架橋点の迅速な組み換え

## 非共有結合/動的共有結合



SQ微粒子を配位結合で高密度に架橋することで硬さと修復性に優れる自己修復ハイブリッドを作製



アントラセンの光反応により傷の修復が可能となる光応答性ハイブリッドを開発  
解体性接着剤としても利用可能

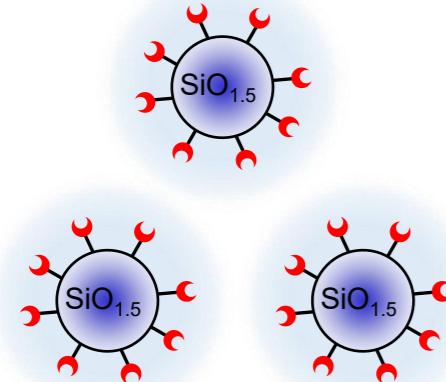
Y. Sasaki, H. Mori, *Materials Chemistry Frontiers*, **2020**, *4*, 2655-2664

Y. Sasaki, T. Yamamoto, H. Mori, *Materials Today Chemistry*, **2021**, 22, 100611

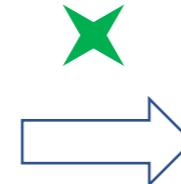
Y. Sasaki, T. Ohashi, H. Mori, *European Polymer Journal*, **2023**, 190, 111991

# 自己修復ハイブリッドの作成

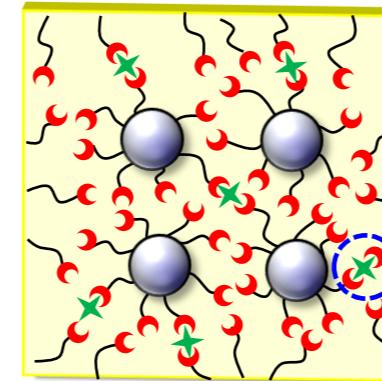
シリセスキオキサン  
(SQ)微粒子



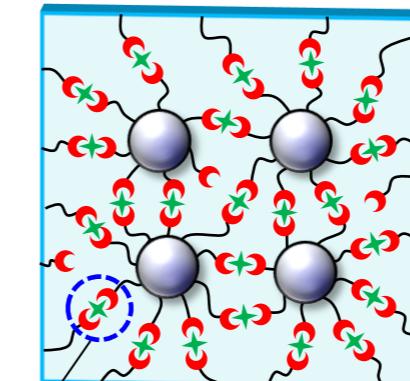
多官能性化合物  
(架橋剤)



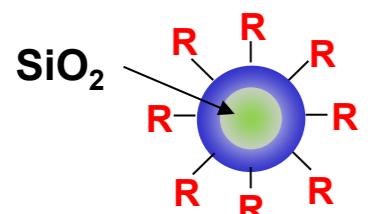
低架橋密度



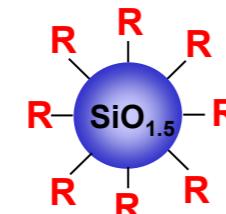
高架橋密度



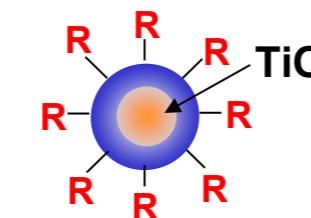
可逆的相互作用  
結合の組み替わり



$(R-SiO_{1.5}/SiO_2)_n$



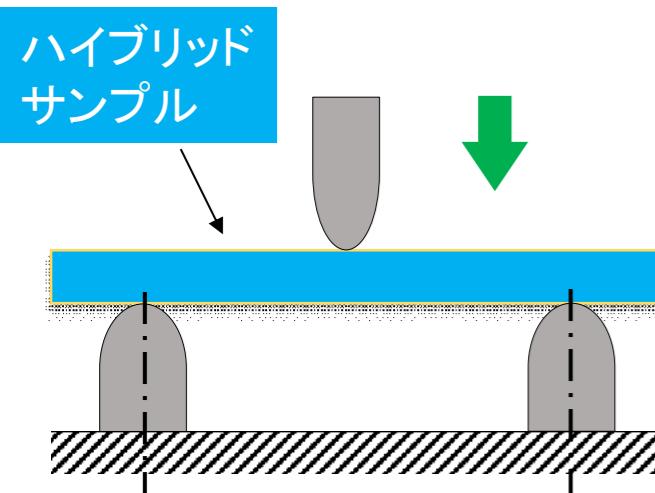
$(R-SiO_{1.5})_n$



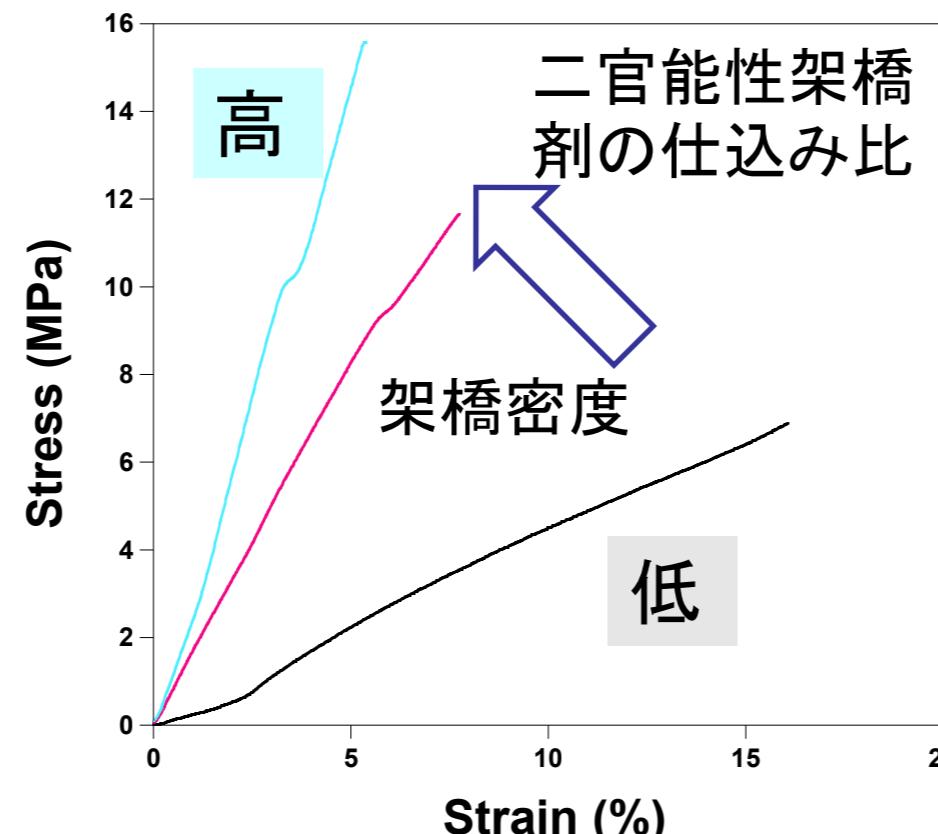
$(R-SiO_{1.5}/TiO_2)_n$

# ハイブリッドの力学物性

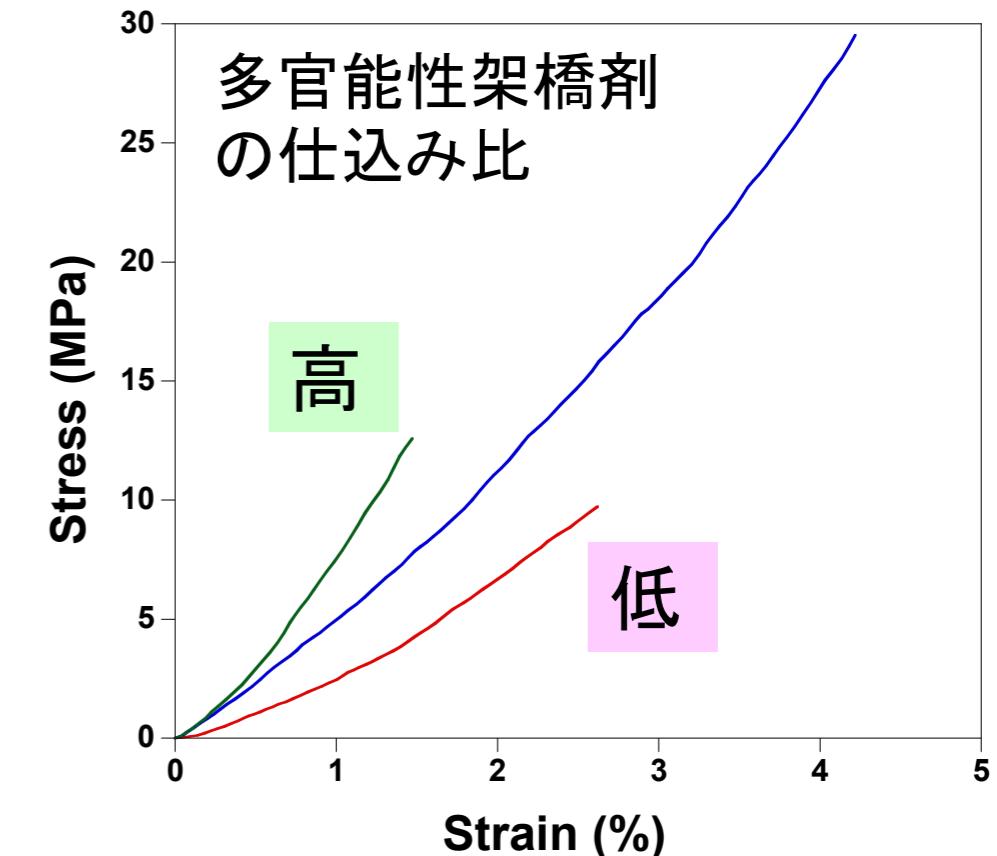
## 3点曲げ試験



作製したハイブリッドサンプル  
の3点曲げ試験により評価

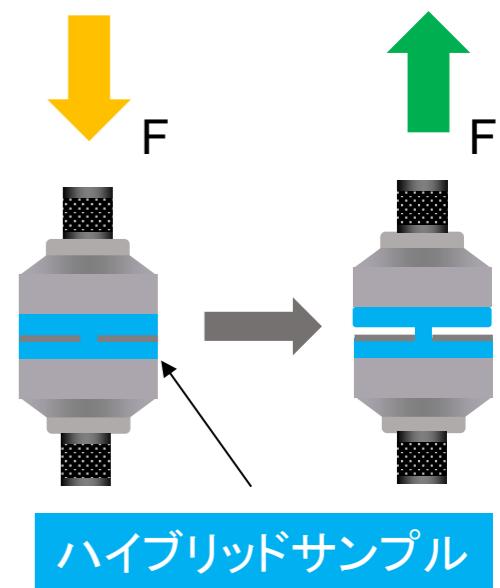
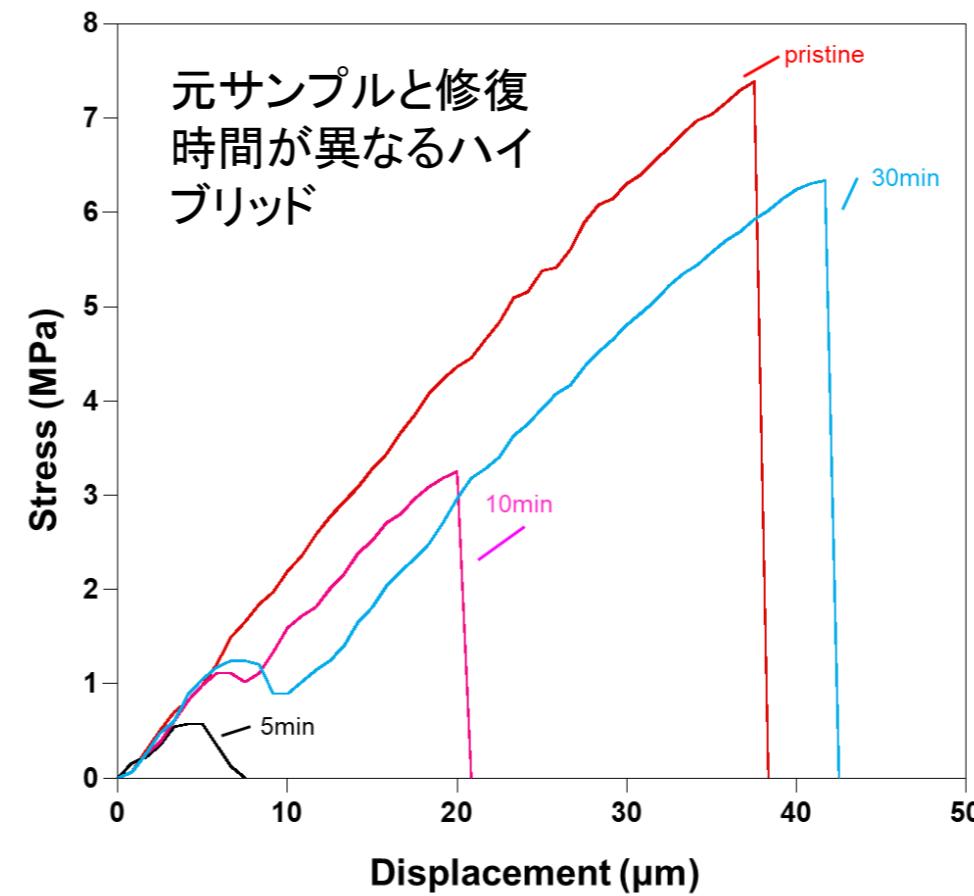
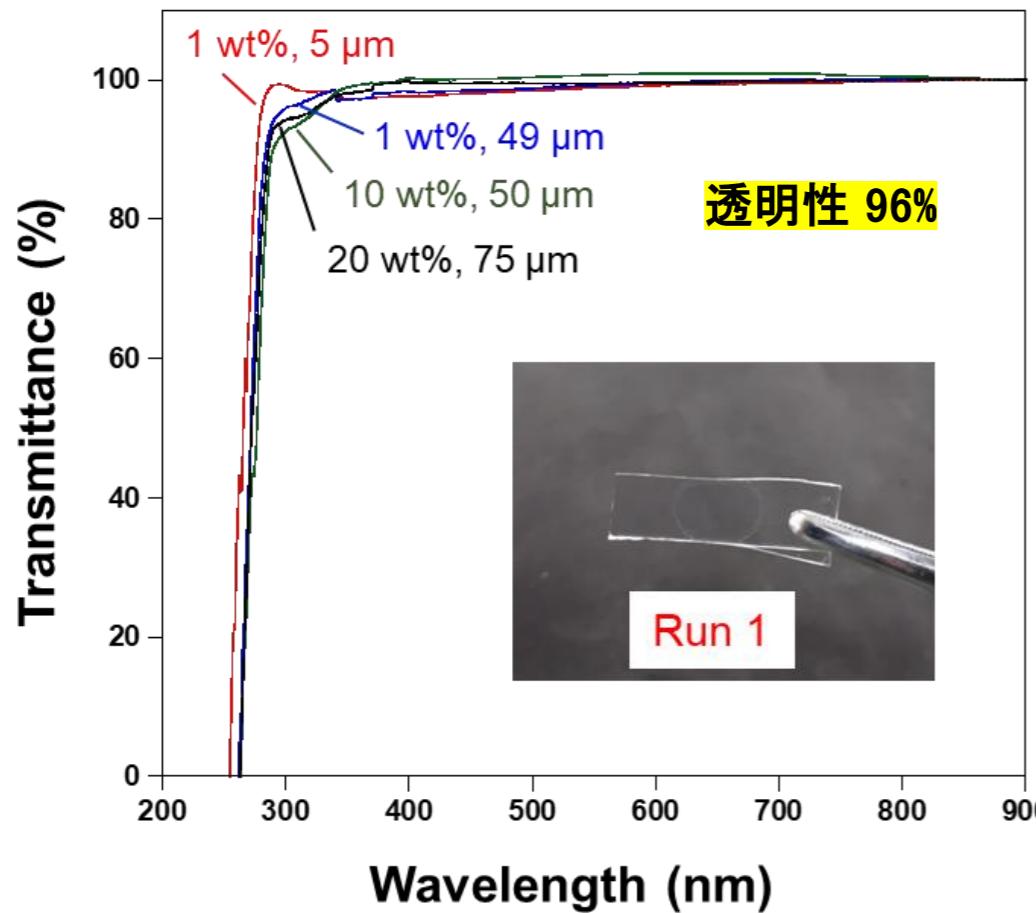


高架橋密度→曲げ弾性率向上



架橋剤と仕込み比の最適化  
→ 曲げ弾性率 > 1.0 GPa

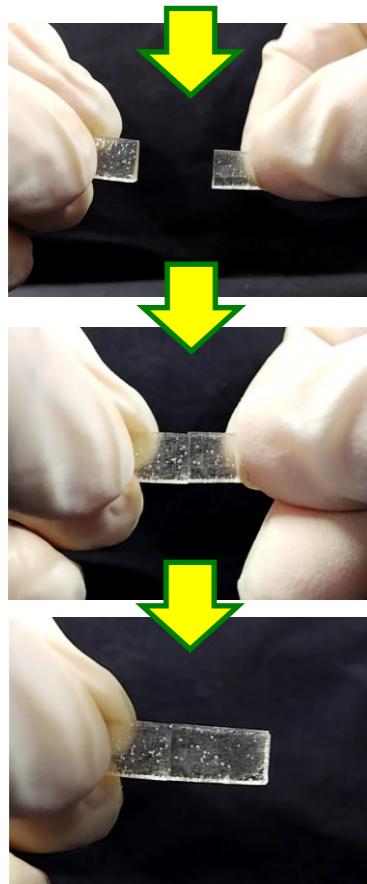
# ハイブリッドの透明性・自己修復性



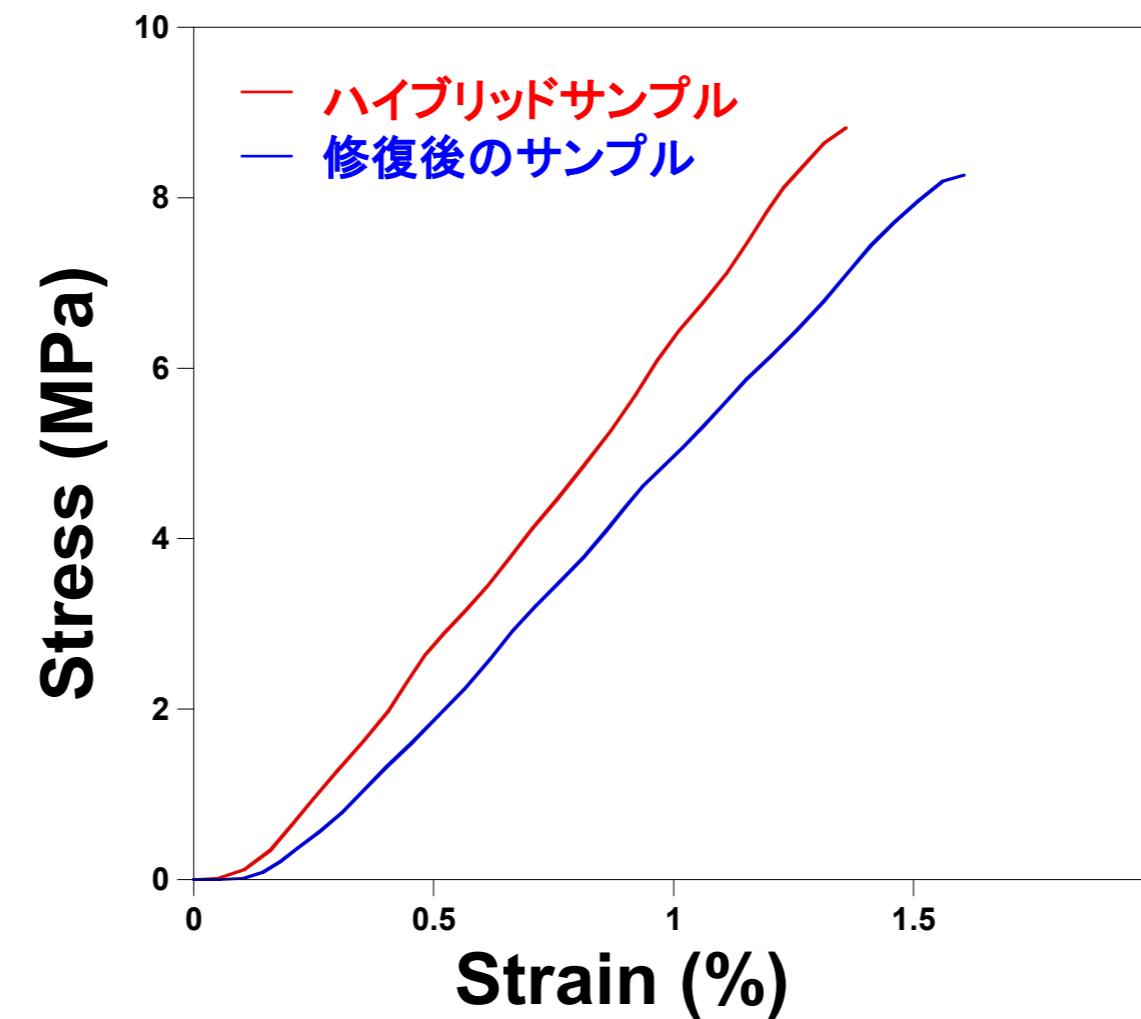
自己修復率 = 86%  
(ハイブリッド(元)サンプルと  
修復後のサンプルの応力の  
比から算出)

# ハイブリッドの自己修復性

ハイブリットサンプル  
三点曲げ試験



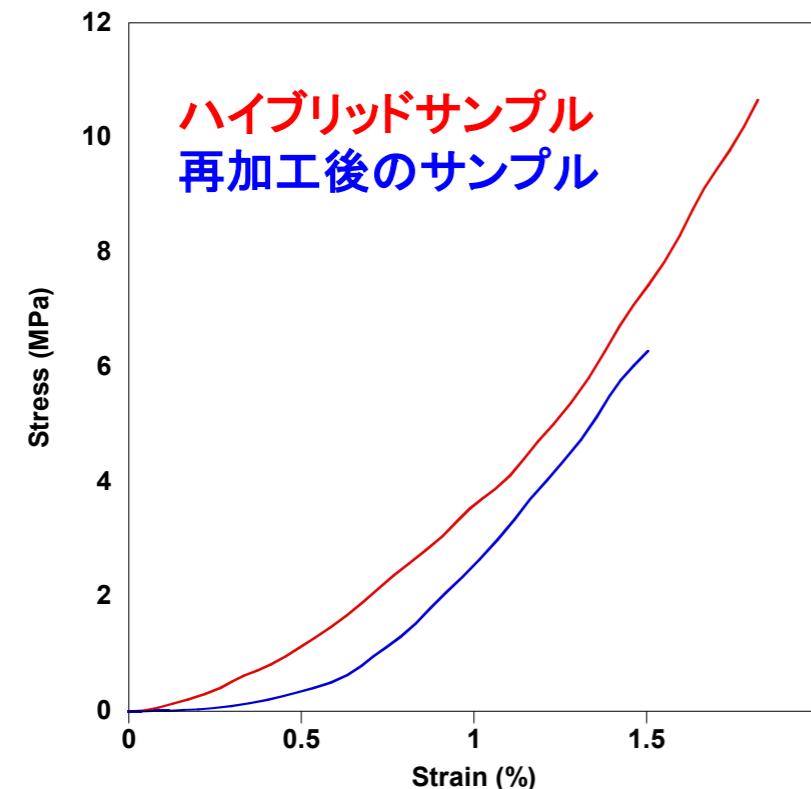
修復後のサンプル  
三点曲げ試験



自己修復率 = 94%  
(ハイブリッド(元)サンプルと  
修復後のサンプルの曲げ強度の比から算出)

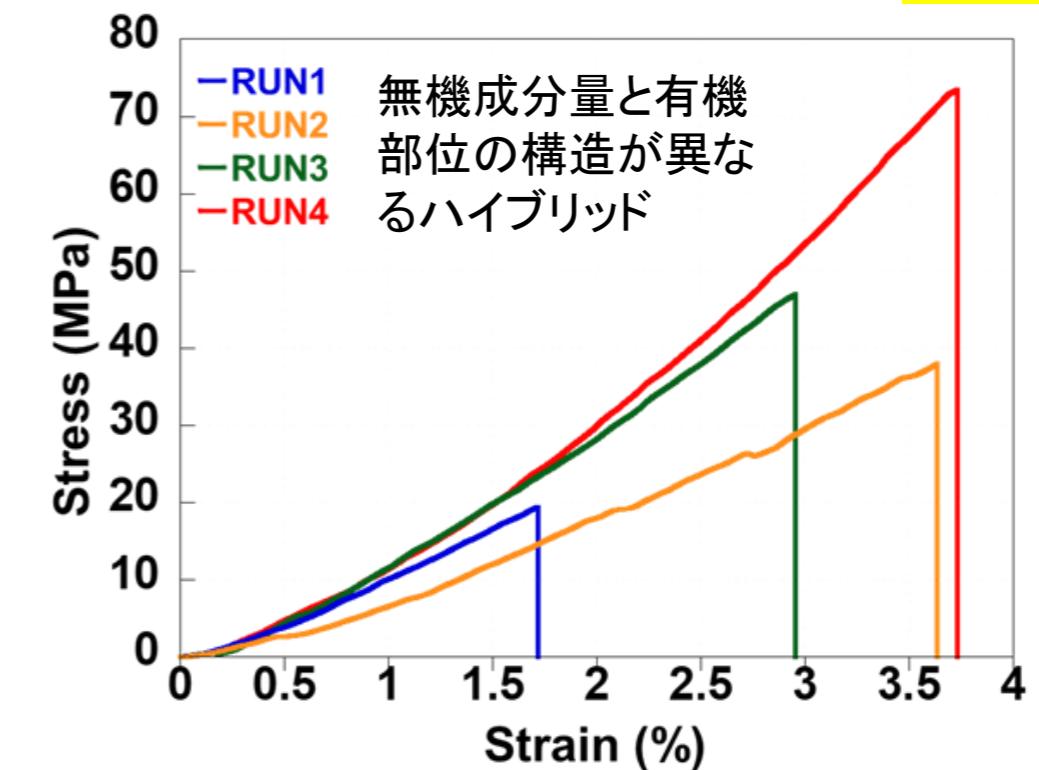
# ハイブリッドの高性能・高機能化

再加工性の付与



再加工ハイブリッドの曲げ弾性率  
> 1.2 GPa (修復率75%)

高強度化



無機成分量と有機部位の構造の最適化  
→ ヤング率>2GPa, 最大応力 > 70 MPa

## 想定される用途

- ・自己修復能力と材料の硬さや力学物性の同時発現可能な自己修復ハイブリッドガラスへの応用が期待できる。
- ・溶媒可溶といった特徴を生かした自己修復ハードコート材料への適用がメリットが大きいと考えられる。
- ・溶解性・分散性、機能・特性を任意に制御可能といった特徴に着目すると、塗料/接着剤/光学材料といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

# 実用化に向けた課題

- ・ 現在、自己修復能力と力学物性の同時発現が可能なところまで開発済み。応用分野や用途に合わせた物性・機能の最適化が必要になる。
- ・ 今後、大量生産や工業スケールでのスケールアップが必要であり、そのための実験データを取得し、大量合成に向けた最適プロセス・条件を探索していく。
- ・ 実用化に向けた調査（市場調査等）と具体的な用途探索

## 企業への期待

- 本技術で開発した自己修復ハイブリッドガラスの実用可能性の検証
- 量産化技術をもつ企業との共同研究を希望
- 自己修復ハードコート材料や自己修復性を持つ塗料/接着剤/光学材料への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

## 企業への貢献、PRポイント

- 本技術により自己修復ハイブリッドガラスが実用可能となり破棄から修復・再利用へと変換できれば、グリーンイノベーションや循環型社会の実現といった観点から企業に貢献できると考えている。
- 本技術は分子設計の自由度が高いため各種用途に合わせた特性・機能をチューニング可能である。
- 本格導入にあたっての技術指導・サンプル提供・ライセンス契約

## 产学連携の経歴

- 2023年10月-2026年3月（予定）  
JST A-STEP产学共同（育成型）に採択
- 2019年9月-2020年8月  
JST A-STEP機能検証フェーズ試験研究タイプに採択
- 複数の企業との共同研究実績あり

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : シルセスキオキサン系無機有機ハイブリッド材、自己修復組成物、自己修復成形体、及び自己修復膜、並びにシルセスキオキサン系無機有機ハイブリッド材の製造方法
- 出願番号 : 特願2025 – 054697
- 出願人 : 山形大学
- 発明者 : 森秀晴、山中康平

# お問い合わせ先

山形大学  
知的財産本部

TEL 0238-26-3600

e-mail [yu-yu-chizai@jm.kj.yamagata-u.ac.jp](mailto:yu-yu-chizai@jm.kj.yamagata-u.ac.jp)