

## 研究論文

## 自己修復性高分子材料の繊維化と物性評価

原田真\*<sup>1</sup>、田中利幸\*<sup>1</sup>

## Study on melt spinning of self-repairing plastic materials and their physical property evaluations

Makoto HARADA\*<sup>1</sup> and Toshiyuki TANAKAY\*<sup>1</sup>Mikawa Textile Research Institute, AITEC\*<sup>1</sup>

従来の高分子材料の劣化防止は、各種の防御剤を材料に添加する方法が用いられている。しかし、この方法では、長期間使用のためには防御剤の種類と量を増やす必要があり、物性変化への影響や製造コスト上昇といった問題を抱えている。本研究では、高分子が劣化して分子鎖が切断しても、自ら修復反応を起こし再結合することで初期の物性を取り戻す、自己修復機能を持つプラスチック材料の繊維化に取り組んだ。その結果、減圧状態で熔融紡糸することによって、修復剤を添加しないものと同程度の強度を持つフィラメントを得ることができた。また、特定の条件では劣化によって減少した分子量が回復することを確認した。

## 1. はじめに

高分子材料は、金属材料に比べて軽量で加工し易い等の利点を持ち多くの分野で使用されている。しかしながら、高分子材料は熱、紫外線、応力等の外的負荷により劣化しやすく、製品寿命が短いという欠点がある。従来、これら高分子材料の劣化防止には、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の防止剤を添加する方法が用いられているが、この方法では劣化要因毎に防御剤を必要とし、コストの上昇や物性の低下といった課題があった。

これに対し、高分子材料の新たな劣化防止法として、能動的な自己修復機能をプラスチック材料に付与する研究が行われており<sup>1)~3)</sup>、当所でも平成17年度より技術開発に取り組んでいる。本年度は、これらまでの研究結果を活用して熔融紡糸による繊維化を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

本研究では、ポリエチレンテレフタレート（以下PET）樹脂を用いた。修復剤は昨年までの研究結果から、化学構造および反応性から以下の物を選択し、修復反応の重合触媒は以前の研究<sup>4)</sup>で加水分解の促進に寄与することがわかったため、添加しないこととした。

樹脂：クラペット KS710（クラレ㈱）

修復剤：1,4-ブタンジオール（以下BDO）

1,4-ビス（ヒドロキシエチル）

テレフタレート（以下BHET）

## 2.2 熔融紡糸試験

熔融紡糸装置は、以下のモノフィラメントおよびマルチフィラメント熔融紡糸装置を使用した。修復剤濃度はそれぞれ1%、2%、5%で検討を行った。

モノフィラメント 反応押出成形装置(㈱シーエンジ)

マルチフィラメント ポリマーメイト(中部化学㈱製)

## 2.3 劣化試験

熔融紡糸後の試料を以下の方法で劣化させた。

## 2.3.1 乾熱劣化試験

試料を熱風乾燥機内に入れ、200℃、24時間加熱劣化させた。

## 2.3.2 湿熱劣化試験

試料を耐圧ポットに蒸留水と共に封入し、130℃、15時間湿熱劣化させた。

## 2.3.3 紫外線による劣化試験

紫外線による劣化試験はサンシャインウェザーメーターおよびフェートメーターを用いて、次の条件で劣化させた。

条件 JIS L 1096

使用機器 サンシャインウェザーメーター WEL-SUN-HC(H)型

(スガ試験機㈱)

フェートメーター (スガ試験機㈱)

## 2.4 修復反応試験

劣化試験後の試料を真空乾燥機内に入れ、次の条件で修復反応試験を行なった。

条件 温度 80℃（真空状態）

試験時間 24、48時間

使用機器 真空乾燥機 DRV320DA(アドバンテック㈱)

## 2.5 評価

\* 1 三河繊維技術センター 加工技術室

各種試験後の試料を次の方法で評価した。

### 2.5.1 強伸度の測定

試料の強伸度は次の条件で測定した。

試験方法 つかみ間隔 20 cm

引張速度 20 cm/min

使用機器 万能引張試験機 RTG-1320

(株エーアンドディ)

### 2.5.2 分子量の測定

試料を 1, 1, 2, 2-テトラクロロタン、フェノール (4:6) 混合液に溶解し、ウベローデ型粘度計を用いて 25°C で極限粘度を測定し、I V 値を求めた。

### 2.5.3 修復剤の残存確認

熔融紡糸後の試料中の修復剤を確認するために、ガスクロマトグラフを用いて測定を行った。BDO 混練試料は、試料を捕集管中で 200°C まで加熱した際の昇華成分を測定し、BHET 混練試料は、試料をアセトン中で攪拌・抽出された成分を測定した。また、標準試料については、BDO はメタノール、BHET はアセトンに溶解したものを測定した。

使用機器 GC-17A (株島津製作所)

### 2.5.4 結晶化度の測定

試料の結晶化度の測定は、X線回折法により測定した。

使用機器 X線回折装置 XD-D1 (株島津製作所)

### 2.5.3 NMRの測定

修復剤の添加の影響及び修復反応後の化学構造の変化を観測するために固体 NMR の測定を行なった。測定は Varian Inova 300 (Varian 社製、固体用プローブ) とジルコニア製ローター、Arum 製栓を用い、試料回転数 4kHz、CP/MAS 法で測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 熔融紡糸試験

表 1 に反応押出装置を用いて熔融紡糸 (モノフィラメント) した条件及び結果を示す。

通常の紡糸条件ではブランクは紡糸できるが、自己修復剤を添加するとドロウダウンして紡糸することができなかった。また、修復剤の添加によって熔融粘度が低下し、紡糸温度を下げる必要があった。これは、修復剤の添加により加水分解が促進され樹脂の分子量低下がおきたためと考えられる。そこで、装置のホッパー部分に真空ポンプを接続して減圧し、紡糸温度を下げると BHET1% は紡糸することができた。しかし、BDO はドロウダウンについては解消するものの、安定した糸の回収はできなかった。BHET1% 添加して紡糸した糸は、同じ延伸倍率のブランクと同程度の強度を示した。マルチフィラメント紡糸においても、モノフィラメントと同様に真空ポンプを接続して減圧することで、BHET1% 添加した糸を得ることができた。しかし、強度はブランクと比較して約半分の強度しかなかった。

得られたモノフィラメントについてガスクロマトグラフで分析した結果を図 1 に示す。熔融紡糸時の熱による BHET の昇華が懸念されていたが、BHET 標準と同じ時間にピークが確認でき、モノフィラメント中に BHET が存在していることが確認できた。

表 1 モノフィラメント熔融紡糸試験結果

	紡糸温度	巻取り状況	延伸倍率	減圧	繊度 (dtex)	強度 (cN/dtex)	結晶化度 (%)	紡糸性評価
ブランク	280°C	良好	5 倍	—	729	4.19	19.6	○
BDO 1%	250°C	ドロウダウン	—	—	—	—	—	×
BHET 1%	"	ドロウダウン	—	—	—	—	—	×
BDO 1%	"	巻取り不可	—	減圧	—	—	—	×
BHET 1%	"	良好	5 倍	減圧	671	4.31	21.7	○
" 2%	"	やや不良	4.5 倍	減圧	—	—	—	△太さムラ
" 5%	"	やや不良	延伸不能	減圧	—	—	—	×

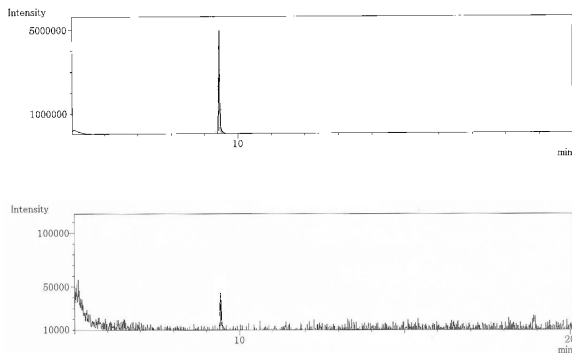


図1 BHET1%添加系のクロマトグラム  
(上: BHET 標準 下: BHET1%添加モノフィラメント)

紡糸試験による極限粘度（分子量）の変化を図2に示す。モノフィラメントに注目すると、BHET1%添加した場合でもブランクと同程度のIV値を示したが、2%添加したものは著しく分子量が低下していることがわかる。この粘度はドローダウンしたBDOの場合とほぼ同じであったことから、熔融紡糸時の熱による加水分解が促進され、分子量が著しく低下したためと考えられる。

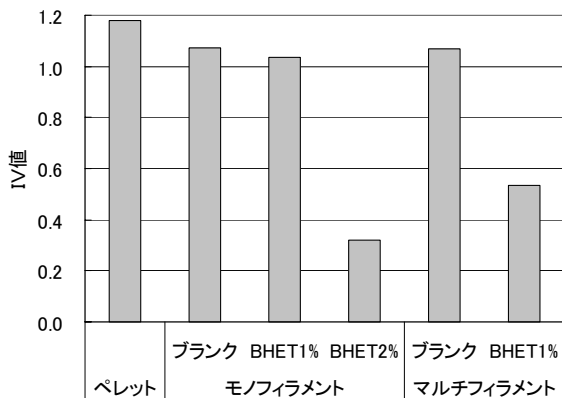


図2 熔融紡糸後のIV値

### 3.2 劣化試験および修復試験

モノフィラメント試料に対して行った、乾熱劣化—修復反応試験後の極限粘度（IV値）の変化を図3に示す。未処理のデータから、BHET1%の方がIV値の低下がブランクより大きく熔融紡糸時の分子量低下がおきやすいことが示された。乾熱劣化ではブランクのIV値がかなり低下した一方でBHET1%の低下は少なかった。修復反応後のIV値に注目すると、ブランクでは48時間後もほとんど変化が見られなかったが、BHET1%では修復試験24時間でIV値の上昇が確認され、分子量の増加が見られた。しかし、図4に示す強伸度の変化に注目すると、熱劣化による強度低下はBHET1%の方が大きかった。修復反応後は共に類

似した強伸度の傾向を示し、BHET1%が分子量変化で示したような回復は確認できなかった。

これらサンプルについてNMR測定を行ったところ、BHETではその構造が基材であるPET樹脂と類似しているため、スペクトルから明確な変化を読み取ることはできなかった。一方、BDOでは、 $^{13}\text{C}$ 核の緩和時間の修復反応後の増加や基材中のBDOの減少が確認でき、修復反応の評価ができた。

フェードメータを用いた紫外線劣化試験における劣化—修復反応試験後のIV値の変化を図5に示す。IV値の低下はBHET1%の方がブランクより大きく、乾熱による劣化より著しい低下を示した。修復反応後の分子量は、ブランク、BHET1%ともに回復が見られなかった。強度についても、BHET1%の方が低下が大きく、50時間で20%以上の強度低下を示した。

これらのことから、修復材を添加したほうが熱および光の影響を受けやすく、物性の低下を引き起こされる結果が示された。昨年までの結果をふまえて考えると、粘度に現れる分子量の回復が強度向上につながるような反応ではないのかもしれない。また、繊維化し延伸することによる配向結晶化が修復反応を妨げるのではないかと思われる。修復反応の条件については、修復反応がさらに進むように条件を再検討する必要があると思われる。

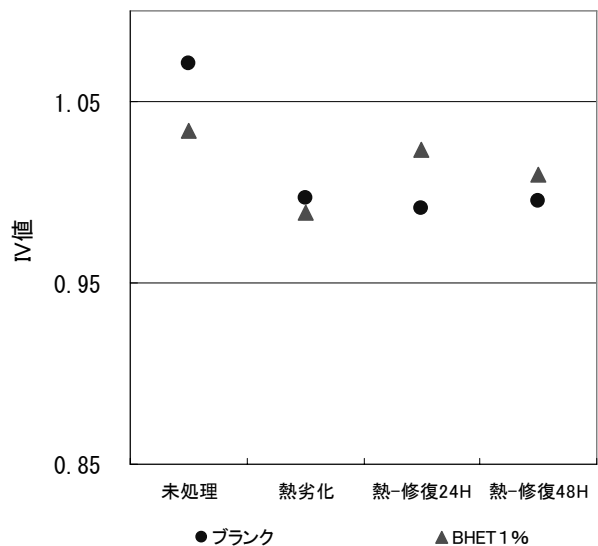


図3 乾熱劣化—修復後の分子量変化

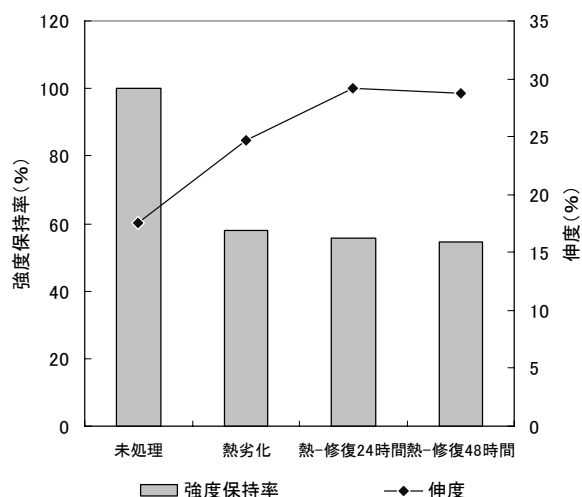
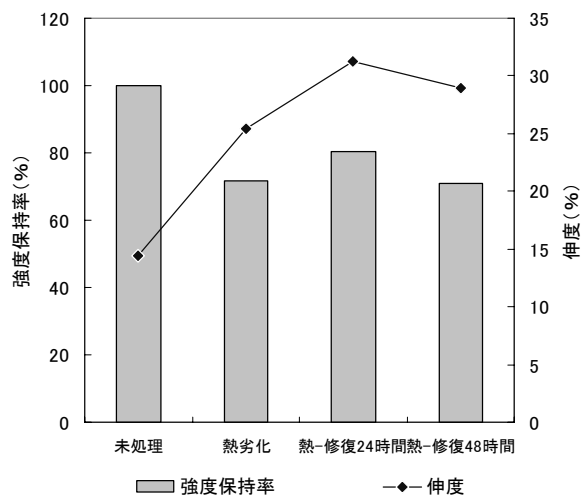


図4 乾熱劣化-修復後の強伸度変化  
(上: ブランク 下: BHET 1%)

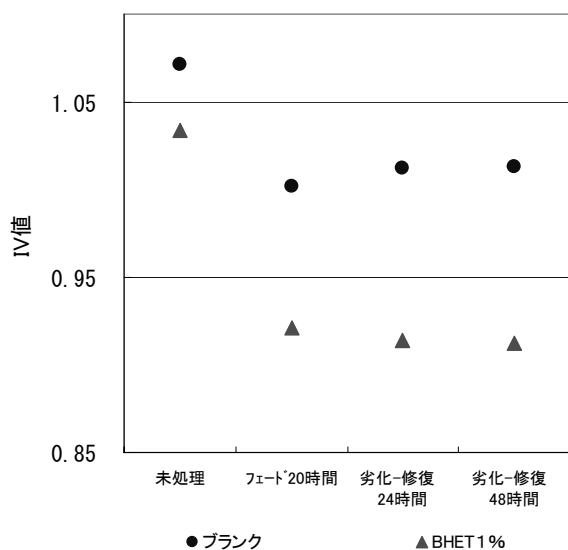


図5 紫外線劣化-修復後の分子量変化

## 4. 結び

自己修復機能を付与したプラスチックの繊維化に取り組んだ結果、次のことが分かった。

- 1 熔融紡糸装置に真空ポンプを接続し減圧しながら運転することによって、修復剤を添加したモノフィラメントおよびマルチフィラメント PET 繊維を得ることができた。
- 2 熔融紡糸時に修復剤として BHET は 1% までは添加可能であったが、BDO は紡糸できなかった。
- 3 得られたモノフィラメントは 5 倍まで延伸することが可能で、引張強さも修復剤を添加しないものと同程度の強度を持つことが分かった。しかし、分子量は添加しないものよりも低く伸びも大きかった。
- 4 NMR 分析において、BHET ではその構造が PET 樹脂に類似していることから評価が難しかったが、BDO では BDO の存在量や反応後の  $^{13}\text{C}$  核の緩和時間などから修復反応の確認ができた。
- 5 熱劣化後の修復反応によって、修復剤を添加した試料の分子量増加が確認できたものの強度の回復は確認できなかった。

## 謝辞

本研究に当たり、前名古屋大学高等研究院の武田教授、石川助手はじめ研究室の方々、産業技術総合研究所中部センターの西田博士には研究に関するアドバイス、NMR の測定などで大変お世話になり、感謝する次第である。

## 文献

- 1) 武田邦彦：自己修復性高分子材料、高分子、735-741, 2004
- 2) 自己修復材料研究会：ここまでの自己修復材料、工業調査会
- 3) 紺野慎行ほか：In situ 重合による $\text{P}^{\circ}$ リチレンテレフタートの分子量変化、高分子論文集, 45-49, 2003
- 4) 原田ほか：自己修復機能を持つプラスチック資材の開発、愛知県産業技術研究所報告, 6, 192(2007)