

# 高分子への自己修復機能の付与とその評価に関する研究

田中利幸<sup>\*1</sup>、西村美郎<sup>\*2</sup>、橋村靖彦<sup>\*3</sup>

## Development and Evaluation of Polymer having Self- repair Function

Toshiyuki TANAKA<sup>\*1</sup>, Yoshiro NISHIMURA<sup>\*2</sup> and Yasuhiko HASHIMURA<sup>\*3</sup>

Mikawa Textile Research Institute, AITEC<sup>\*1-3</sup>

ポリエチレンテレフタレートについて、加水分解などで劣化により分子鎖が切断しても修復反応による再結合を起こすことで初期の物性を取戻し、高分子の長寿命化を可能とする技術の開発に取り組んだ。自己修復反応を起こさせるための修復剤の探索を行い、特定のジオールが有効な修復剤として働くことを見出した。修復剤を1%添加することによって、ガラス転移温度(真空下)で自己修復反応が起こり、劣化によって減少したポリエチレンテレフタレートの分子量が回復することが明らかになった。また修復反応の評価法はIV値の測定、ガスクロマトグラフ測定が有効な手法であることを見出した。

### 1. はじめに

プラスチック材料の劣化は、紫外線、熱、温度などの様々な外的要因による分子鎖の切断が原因といわれている。従来、プラスチック材料の劣化防止には、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の防御剤を添加する方法が用いられてきた。しかし、この方法では劣化要因ごとに防御剤が必要であり、また長期間使用のためには防御剤を多量に加える必要があることから、初期物性の低下や製造コスト上昇といった問題を抱えていた。

この課題を解決するため、プラスチック材料に自己修復機能を付与し、長寿命化する技術について検討した<sup>1),2)</sup>。自己修復とは外的な負荷によってプラスチック材料の分子鎖が切れた時に、材料自身にあらかじめ添加した修復剤・触媒を介して、切れた分子鎖同士が自発的に再結合する反応である。自己修復反応により分子量が回復することで、初期の物性を回復させることができる。本研究では、ポリエチレンテレフタレート(以下PET)樹脂に対する自己修復機能の付与について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料の選定

樹脂は添加する修復剤の熱による影響を考慮して、融点が低い樹脂を選択した。

樹脂: PET (クラベットKS710クラレ株)

昨年度の研究において、各種修復剤及び触媒の効果の検討を行なった結果、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル等のジカルボン酸、ジエステルは修復剤としての効果が見られなかった。一方、ジオールは修復剤として有用である可能性が示されている。

これらの結果と物質の化学構造、および反応性をふまえて、修復剤は以下のものを用いた。

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)

また、触媒は混練時に樹脂の劣化を促進することが多かったため、今回は用いないこととした。

#### 2.2 混練試験

PET樹脂に修復剤を1%添加し、ラボプラストミル(東洋精機株)を用いて260℃で熔融混練を行なった。混練した試料は、厚さ1mmのスリットから押出し、フィルム状で回収した。

#### 2.3 劣化試験

混練後の試料を以下の方法で劣化させた。

##### 2.3.1 熱劣化試験

試料を熱風乾燥機内に入れ、180℃、24時間加熱し劣化させた。

##### 2.3.2 湿熱劣化試験

試料を130℃の高温湿熱槽内に入れ、15時間湿熱状態で劣化させた。

#### 2.4 修復反応試験

混練押出後の試料について、真空乾燥機内を使用

\*1 三河繊維技術センター 加工技術室 \*2 三河繊維技術センター 加工技術室(現企画連携部)

\*3 三河繊維技術センター 加工技術室(現財団法人科学技術交流財団)

し、温度 85℃、真空下で 24、76 時間修復反応試験を行なった。

## 2.5 評価

各種試験後の試料を次の方法で評価した。

### 2.5.1 I V 値測定

試料を 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン、フェノール (4 : 6) 混合溶媒に溶かし、ウペローデ型粘度計を用いて 25℃ で極限粘度を測定することで I V 値を求めた。

### 2.5.2 強伸度測定

試料をダンベル片打抜機を用いて J I S K 6251 ダンベル状 3 号形に成形し、つかみ間隔 20 mm、引張速度 20 mm / min で引張試験を行った。

### 2.5.2 ガスクロマトグラフ測定

混練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分析装置 (GC - 17A、(株)島津製作所) を用いた測定を行った。BDO を混練した試料については、試料を捕集管中で 200℃ まで加熱し、昇華した成分を測定した。BHET を混練した試料については、試料をアセトン中で攪拌し、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 はアセトンの溶液で測定した。

### 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 触媒および修復剤の混練試験

表 1 に熔融混練後の試料の I V 値 (極限粘度) と強伸度の測定結果を示す。I V 値と分子量の間には、一般に  $\eta_{sp}/c = KM$  (M : 粘度平均分子量、 $\eta_{sp}/c$  : I V 値、K,  $n$  : 固有定数) の関係があり、I V 値を測定することで、分子量の変化を知ることができる。

混練時に修復剤を添加した試料では、添加していないものに比べて I V 値が低下した。また、BDO を添加した場合には、BHET の場合よりも I V 値の低下が大きかった。強伸度については修復剤の添加による影響は見られなかった。

表 1 混練試験後の物性

	I V 値	強度 / Nmm <sup>-2</sup>
修復剤なし	1.07	66.7
BDO	0.82	66.5
BHET	0.91	64.4

分子量と強度の間では、あるしきい値を境に、それ以下の分子量では比例関係が成り立つが、それ以上では分子量が変化しても強度は変化しないとの報告がある<sup>3)</sup>。混練による分子量低下では、強度が低下し始める程の分子量の低下は起こっていないと考えられる。

図 1 に修復剤混練後の試料をガスクロマトグラフで測定したデータを示す。いずれも標準試料と同様なピークが観測され、修復剤は昇華することなく PET 中に残存していることが確認できた。

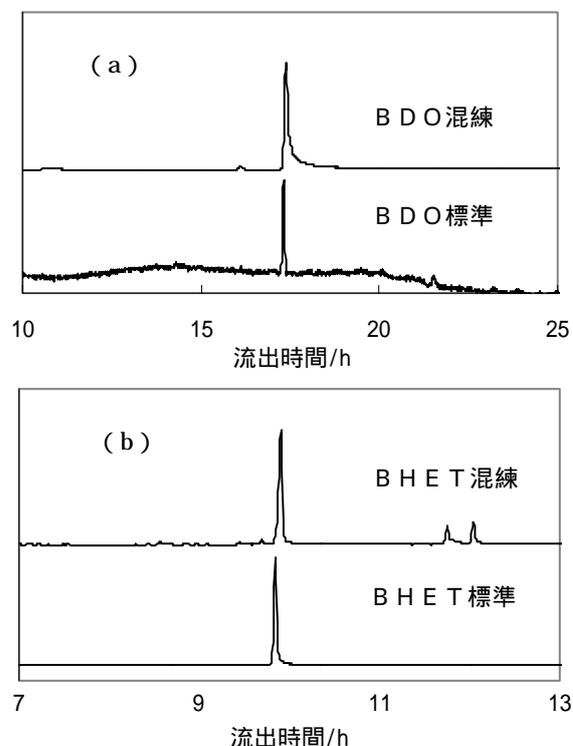


図 1 混練試験試料のガスクロマトグラム (a) BDO、(b) BHET

### 3.2 劣化試験

表 2 に劣化前後の試料の I V 値及び強伸度の測定結果を示す。熱及び湿熱劣化試験では、結晶化によって強度変化するため、劣化前試料の強度は 180℃ で 30 分間結晶化させた試料を測定した。

熱劣化では分子量の低下は観測されたものの、劣化少なく、強度の低下は見られなかった。

一方、湿熱劣化試験では短時間で大きな分子量及

び強度の低下が観測され、効果的な劣化試験方法であることが示された。

表2 劣化試験後の物性

		IV値	強度 / $\text{Nmm}^{-2}$
熱劣化	修復剤なし	0.87	71.6
	BDO	0.54	78.1
	BHET	0.66	73.7
湿熱劣化	修復剤なし	0.46	55.2
	BDO	0.46	13.6
	BHET	0.50	36.9

### 3.3 修復反応試験

修復剤の効果を確認するため、劣化前の試料に対して修復反応試験を行なった。IV値の測定結果を図2に示す。修復剤としてBDO、BHETいずれを用いた場合でも、修復反応時間の経過とともにIV値の増加が観測された。IV値の増加量はBHETの方がBDOよりも大きく、BHETがより効果的な修復剤であると考えられる。

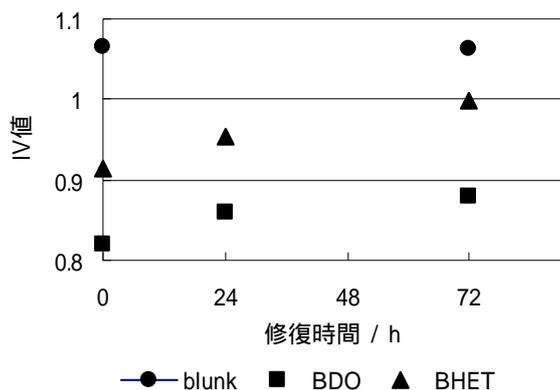


図2 修復反応試験後のIV値

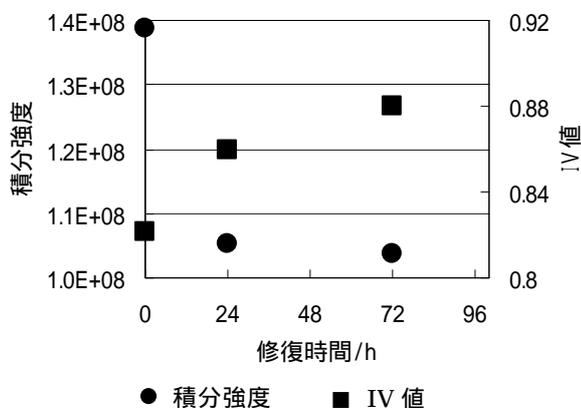


図3 BDO混練試料のIV値とガスクロマトグラム積分強度

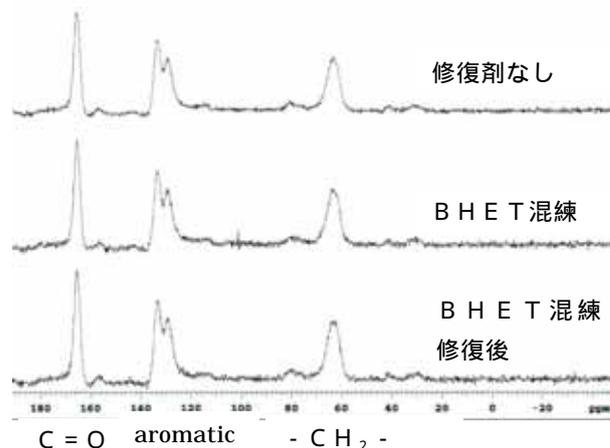


図4 NMR測定

修復反応後のBDO添加試料のガスクロマトグラフを測定した。測定は試料を5mgに調整して行なった。BDOピークの積分強度及びIV値と修復時間の関係を図3に示す。修復時間が経過し、IV値が増加するとともに、ピークの積分強度は低下した。本研究で検討している自己修復反応の機構は、切断した分子鎖の末端に生成するラジカルと修復剤が縮合重合することにより、分子鎖が再結合し、分子量が回復するものと推測されている。そのため、反応が進むにつれて、修復剤は減少していくと考えられる。今回のガスクロマトグラフの測定結果はこの推測を裏付けている。

修復剤添加なし、BHET添加及びその修復反応後の試料のNMRを測定した。測定結果を図4に、炭素核の緩和時間を表3に示す。

表3 炭素核緩和時間 (a)  $T_{1C}$ 、(b)  $T_{1C}$

(a)				
peak (ppm)	163-166	134	130	61-63
修復剤なし	34.6s	37.1s	21.4s	10.6s
BHET混練	33.7s	35.1s	21.9s	12.4s
BHET混練 修復後	36.6s	30.4s	19.5s	9.09s

(b)				
peak (ppm)	163-166	134	130	61-63
修復剤なし	21.8ms	12.7ms	7.95ms	4.99ms
BHET混練	23.6ms	16.7ms	5.87ms	6.17ms
BHET混練 修復後	15.2ms	15.2ms	6.91ms	4.78ms

ピークの形状には大きな変化が観測されなかった。局所運動性を示す数値である、 $T_{1\rho}$  C に関して、カルボニルカーボン (163 - 166ppm) に減少が観測されたが、主鎖の運動性を示す  $T_{1\rho}$  C ではわずかにではあるが増加が見られ、明確な違いであると断言することはできない。また、水素核緩和時間及び交差緩和時間には大きな変化は見られなかった。修復剤の添加量は 1 % であり、修復反応により分子鎖に組み込まれる修復剤がさらにその一部であることから、NMR では明確な差が観測できなかったものと思われる。現在、S/N 比を向上させる測定法や、新たなパルス系列による構造変化の確認を検討中である。

熱劣化試験 (180 24 時間) 後の試料に修復反応を行なった結果を表 4 に示す。BHET では劣化反応を行っていない場合と同様に分子量の増加が見られたが、BDO では分子量に変化が観測されなかった。BDO の沸点は BHET に比べて低く、熱劣化中に消失したものと考えられる。また、熱劣化後の試料は結晶化していることから、修復反応は結晶化に関係なく起こることが確認された。

表 4 熱劣化後の修復反応試験

	I V 値	
	修復前	96H 修復後
修復剤なし	0.87	0.86
BDO	0.54	0.49
BHET	0.66	0.84

#### 4. 結び

自己修復機能をプラスチック材料に付与する技術に取り組んだ。PET 樹脂に対して、ジオールを修復剤として用いたところ、次のような結果がえら

れた。

- (1) 85、真空の修復条件下において、修復反応による分子量の増加を観測できた。
- (2) 劣化反応としては湿熱劣化がもっと効果的であることが分かった。
- (3) ガスクロマトグラフの測定結果から、分子量の変化と修復剤の含有量の間に関係が見られ、修復反応が予想されている反応機構で進行していることが示唆された。
- (4) 熱劣化後の試料においても修復が確認され、修復反応は結晶化に関わらず起こることが分かった。

#### 謝辞

本研究に当たり、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を、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, 内田, 今泉: 化学と工業, **53**(3), 290 (2000)
- 2) 武田邦彦: 高分子, **53**(9), 735(2004)
- 3) 高山, 石川, 武田: 高分子論文集, **54**(2), 61 (2004)