

自己修復機能を持つプラスチック資材の開発

原田 真^{*1}、西村美郎^{*2}、平石直子^{*1}

Study on Plastic Materials with a Self-repair Function

Makoto HARADA^{*1}, Yoshiro NISHIMURA^{*2} and Naoko HIRAISHI^{*1}

Mikawa Textile Research Institute^{*1*2}

従来の高分子材料の劣化防止は、酸化防止剤や紫外線吸収剤等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、この方法は、劣化要因ごとの防御剤が必要なことと、防御剤の効果が消えた時点で劣化が進むため、長期間使用のためには多量の防御剤添加が必要となり、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。

そのため、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開発に取り組んだ。

1. はじめに

プラスチック材料は、金属・無機材料と比べ、軽さ、加工し易さ等の様々な利点を持ちながら、劣化しやすいため長期使用に向かないとされ用途が限定されている。プラスチック材料の劣化は、様々な外的要因によって構成する分子鎖が切断され、分子鎖同士の絡み合いが少なくなることが原因といわれている。従来から用いられている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いる。しかし、この方法は、劣化要因ごとの防御剤が必要なことと、長期間使用のためには多量に加える必要があり物性変化や製造コスト上昇といった問題がある。

本研究では、この課題を解決するため、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されていた修復剤・触媒を介して、切れた分子鎖同士を自発的に再結合させる反応を起こし、初期の物性を回復させることで長寿命化が可能となる自己修復機能を持つプラスチック材料の開発に取り組んだ。

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 と略す）樹脂について検討し、添加する修復剤の熱による影響を考慮して、樹脂の融点などからクラペット KS710 を選択した。触媒および修復剤は化学構造、および反応性から以下の物を選択した。押出成形時の熱安定剤である ARUFON も修復剤として検討した。

樹脂：クラペット KS710（クラレ㈱）

触媒：チタン・トリブチルモリブデン（以下 Ti と略す）

酢酸カルシウム水和物（以下 Ca と略す）

トリフルオロメチルベンゼン（以下 Sc と略す）

修復剤：1,4-ブタンジオール（以下 BDO と略す）

テレフタル酸（以下 TPA と略す）

テレフタル酸ジメチル（以下 DMT と略す）

ARUFON XG 4000（東亜合成株式会社）

” 4010（” ）

2.2 混練試験

PET 樹脂に触媒および修復剤を添加し、2 軸混練装置を用いて溶融混練した。混練した試料は、厚さ 1mm のフィルム状で回収し、ダンベル片打抜機を用いて JIS K 6251 ダンベル状 3 号形に成形した。

試験機器 ラボプラストミル（東洋精機㈱）

温度条件 260

2.3 劣化試験

2.3.1 熱劣化試験

試料を熱風乾燥機内に入れ、次の条件で加熱劣化させた。

条件 温度 160

時間 24 時間

使用機器 熱風乾燥機 DN63HI（ヤマト科学㈱）

2.3.2 紫外線劣化試験

試料にサンシャインウエザーメータを用いて、次の条件で紫外線劣化させた。

条件 JIS L 1096

試験時間 100、200、400 時間

*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）

使用機器 サンシャインイサメーター WEL-SUN-HC(H)型
(スガ試験機株)

2.4 修復反応試験

様々な条件で劣化させた後の試料を、次の条件で修復反応試験を行った。

条 件 温度 75 (真空)
時間 24、48、72、96 時間

使用機器 真空乾燥機 NV-2 (TABAI)

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 強伸度の測定

試料の引張試験を次の条件で行った。

条件 つかみ間隔 30mm
引張り速度 50mm/min

2.5.2 結晶化度の測定

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 ガスクロマトグラフ分析

混練試験後の試料についてガスクロマトグラフ分析を行い、添加した修復剤の確認を行った。

使用機器 ガスクロマトグラフ分析装置 GC-17A
(株島津製作所)

2.5.4 分子量分布の測定

試料の分子量分布はゲル浸透クロマトグラフ (GPC) を用いて測定した。溶離液はヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) を用いた。

使用機器 高速 GPC HLC-8020 (東ソー株)

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 に触媒および修復剤を熔融混練した時の状況を示す。触媒なしの場合では、BDO、TPA で粘度低下が見られたものの混練状況はよかった。しかし、触媒をそれぞれ 1/300mol 添加すると、黄変や加水分解を引き起こしたものがほとんどであった。特に触媒としてチタンを加えた場合、ほとんどの場合でサンプルの回収ができなかったが、修復剤を添加しない場合(No13)では、混練時に粘度が著しく上昇した。これは混練中に重合が進み、分子量が増加したためと推測される。

図 1 に BDO 混練試験後の試料をガスクロマトグラフで測定したデータ (グラフ下) を示す。グラフ上の BDO 単独と同じ時間にピークが確認できたため、BDO が昇華せずに樹脂中に存在することが確認できた。しかし、TPA、DMT では確認できなかった。これは混練時の熱により添

加した TPA、DMT が昇華、変性した可能性があり、混練条件の再検討が必要と思われる。

表 1 混練試験結果

No.	触媒	修復剤	状 況
1	なし	-	良好
2	"	BDO・1%	粘度低下
3	"	TPA・1%	"
4	"	DMT・1%	良好
5	"	XG4000・1%	"
6	"	XG4010・1%	"
7	Ca 1/300mol	-	良好
8	"	BDO・1%	粘度低下
9	"	TPA・1%	悪い・ドロゲウン
10	"	DMT・1%	
11	"	XG4000・1%	良好
12	"	XG4010・1%	"
13	Ti 1/300mol	-	黄変、粘度上昇
14	"	BDO・1%	悪い・ドロゲウン
15	"	TPA・1%	悪い・ドロゲウン
16	"	DMT・1%	黄変
17	"	XG4000・1%	わずかに黄変
18	"	XG4010・1%	"
19	Sc 1/300mol	-	分解

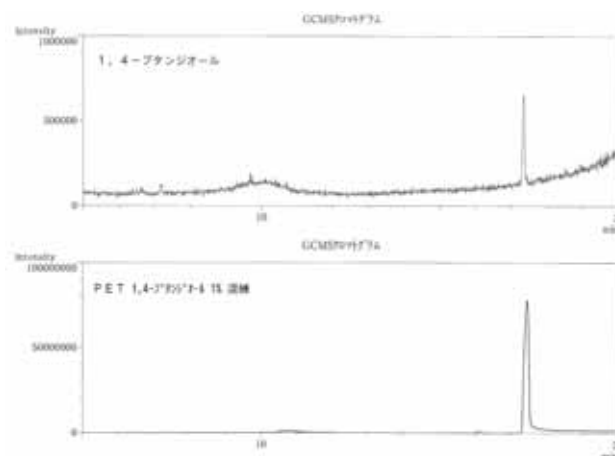


図 1 混練後の BDO の確認

図 2 に、修復剤を混練後の分子量を測定した結果を示す。ブランクの測定データから混練試験のみでも分子量がかなり低下することが確認できた。修復剤を加えることによって、全てのケースで分子量低下が引き起こされていることが分かるが、押出成形の安定剤である ARUFON XG4000 では分子量の低下がブランク並に抑えられてい

る。TPA ではペレットの約半分にまで低下している。

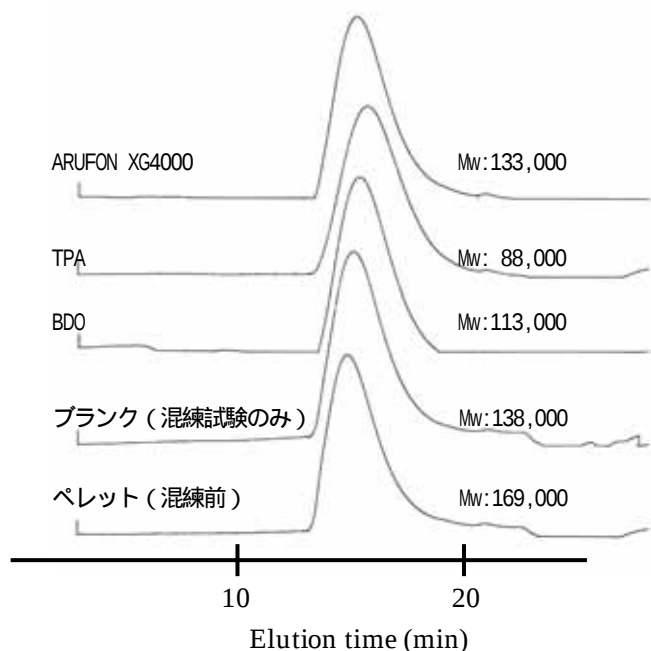


図2 混練試験後の分子量

図3に触媒を添加せず、各種修復剤をそれぞれ1wt%添加した試料についての強伸度を示す。TPAを除いてブランクより強度が下がっているが、あまり大きな差ではない。伸びに注目すると、TPAの伸びが最も大きい。混練試験時もTPAを添加した時には粘度低下が見られた。分子量を測定した結果でもブランクと比べ分子量が低下していることが確認されており、これが伸びやすさにつながっていると思われる。

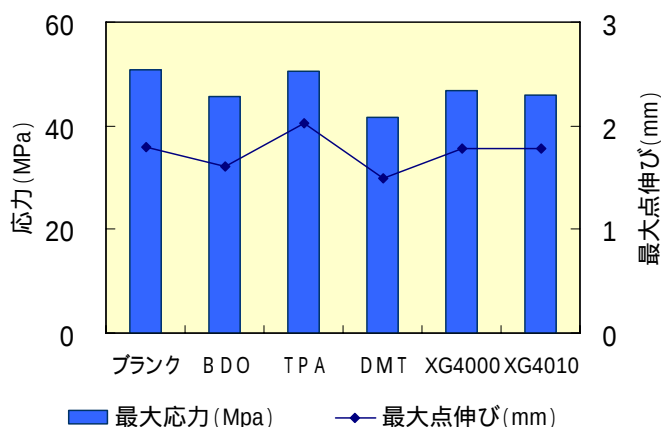


図3 修復剤混練後の強伸度

3.2 劣化試験および修復試験

加熱劣化、修復反応後の物性の変化を、図4にブランク、図5にBDOを1wt%添加した試料について示す。ブランクでは、加熱後の強度および伸びが増加しているが、修復反応においても強度の変化はほとんど見られないことから、これは加熱による結晶化によるものであると推測される。一方、BDOの場合、加熱によって引張最大応力は30%程低下しており、熱劣化が見られる。しかし、修復反応48時間後には強度の回復が確認でき、伸びについても同様な傾向が示された。

図6にこの試料における加熱劣化、修復反応後の分子量のデータを示す。この結果からも修復反応後の分子量回復が確認でき、強度の回復結果と一致している。TPAでの実験でも、修復反応後に分子量の増加が確認できた。

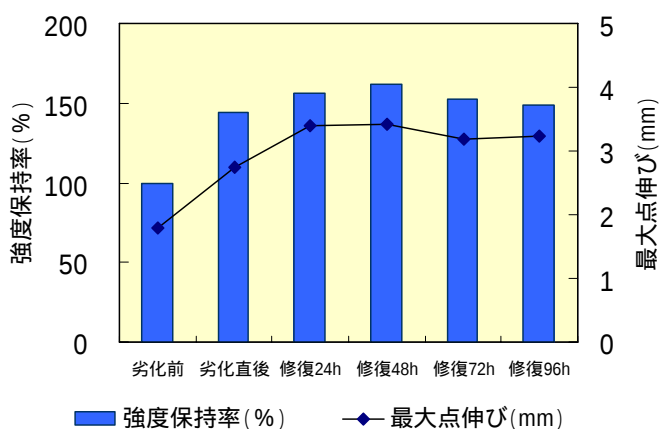


図4 加熱劣化、修復後の物性変化 (ブランク)

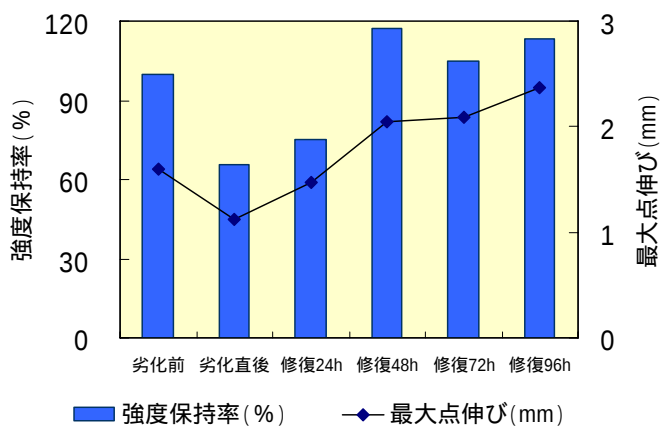


図5 加熱劣化、修復後の物性変化 (BDO 1%添加したサンプル)

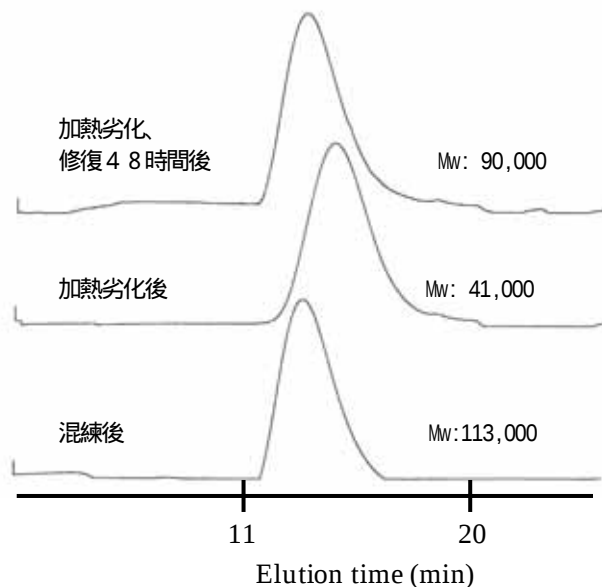


図6 劣化、修復試験後の分子量（BDO 1%混練）

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樹脂に絞って取り組み、様々な触媒および修復剤を検討した結果、次のような結果が得られた。

- (1) 触媒添加量の検討が難しく、今回の濃度では分解を促進する結果となった。
- (2) 修復剤の添加による強度低下は少なかった。しかし、TPAでは分子量低下が起き、伸びやすくなった。
- (3) 熱劣化・修復試験でBDOについては修復反応48時間後に強度の回復及び分子量の増加が見られた。しかし、他の試料は加熱による結晶化によって強度上昇したため修復の確認はできなかった。

謝辞

本研究に当たり、名古屋大学高等研究院（現中部大学教授）武田教授、石川助手はじめ研究室の方々、東亜合成株式会社には研究に関するアドバイス、サンプルの提供など大変お世話になり、感謝する次第である。

文献

- 1) 武田邦彦：高分子，**53**(9)，735（2004）
- 2) 自己修復材料研究会：ここまできた自己修復材料，工業調査会
- 3) 紺野慎行ほか：高分子論文集，**60**(1)，45（2003）