

Title	自己修復性高分子材料の設計
Author(s)	山口, 政之; 前田, 梨花
Citation	未来材料, 11(1): 18-23
Issue Date	2011-01-10
Type	Journal Article
Text version	author
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/12848">http://hdl.handle.net/10119/12848</a>
Rights	Copyright (C) 2011 Authors. 山口政之, 前田梨花, 未来材料, 11(1), 2011, pp.18-23.
Description	

# 自己修復性高分子材料の設計

北陸先端科学技術大学院大学

マテリアルサイエンス研究科

山口政之\*、前田梨花

\* Corresponding author

電話 0761-51-1621

FAX 0761-51-1625

e-mail [m\\_yama@jaist.ac.jp](mailto:m_yama@jaist.ac.jp)

## 要約

人工構造物でありながら知性を備えたような特性を示すインテリジェント・マテリアルの創製が近年盛んに試みられている。自己修復性高分子もそのひとつであり、一旦、切断した箇所を自然に治癒する材料がいくつか提案されている。ここではそのような材料のひとつである「ゾルーゲル転移の臨界点をわずかに超えた緩いゲル」が示す自己修復挙動について説明する。臨界点をわずかに超えたゲルにはゴム弾性に寄与するネットワーク鎖に加え、片末端自由な部分鎖であるダングリング鎖が数多く存在する。このダングリング鎖のからみ合い相互作用により液体のような自己治癒性を示す。一方、永久網目構造が存在するために流動することはない。すなわち、このような材料は、微視的には液体のような性質を示しつつも巨視的には固体として振舞い、自己修復材料としての応用が可能になる。

## 用語解説

### ゾルーゲル転移

液体状態の物質が化学反応や相転移などにより三次元的な架橋構造を形成することで流動不可能な状態になる現象。液状ゴムの硬化反応は典型的なゾルーゲル転移である。

### からみ合い相互作用

高分子物質は線状の長い分子であり、そのために隣接する分子を通り抜けることができずにトポロジー相互作用が顕著に現れる。このからみ合い相互作用は短い時間では架橋点として作用するため、高分子物質は液体状態であっても弾性を示す。

### ダングリング鎖

三次元網目構造を形成していても、片末端が網目構造に繋がらずに自由に運動可能な部分鎖が存在することがある。このような部分鎖をダングリング鎖と呼ぶ。一般には架橋度が緩いゲル中に存在しやすい。

## 著者略歴

1989年 京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻 修士課程修了  
1989年 東ソー株式会社 入社  
1999年 工学博士（京都大学大学院）  
2000年～2002年 Polymer Processing Institute（米、NJ州）派遣  
2005年 北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科 助教授  
2009年 北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 教授  
現在に至る

## 専門

レオロジー、高分子成形加工

## 主な著書

- 1) M. Yamaguchi, "Melt Elasticity of Polyolefins; Impact of Elastic Properties on Foam Processing", in "Polymeric Foam, Mechanisms and Materials", Eds., S. T. Lee and N. S. Ramesh, Chap. 2, CRC Press, New York, 2004.
- 2) K. Nitta, M. Yamaguchi, "Morphology and Mechanical Properties in iPP/Polyolefin-Based Copolymer Blends", in "Polyolefin Blends", Eds., D. Nwabunma and T. Kyu, Chap. 9, Wiley, New York, 2007.
- 3) M. Yamaguchi, "Optical properties of cellulose esters and their blends", in "Cellulose: Structure and Properties, Derivatives, and Industrial Uses.", Eds., A. Lejeune and T. Deprez, Chap. 17, Nova Science Publishers, New York, 2010.

## 1. 緒言

インテリジェント・マテリアルとして、また、バイオミメティック・マテリアルとして、近年、自己修復性材料（自己治癒性材料）に対するニーズが高まっている。これまでも、セラミックスや金属、高分子材料などに対してさまざまな自己修復性材料が提案されており、それらの一部は既に実用化されている。また、現在、工業化が進められている研究開発も数多くあると推測される。自己修復性を付与することで製品寿命が飛躍的に向上し人工構造物の削減に繋がることから、環境低負荷技術としても期待されている。

また、本特性は、高分子製品の中でも各種表皮材や塗料などに古くから強いニーズがあった。高分子物質はその分子の形状が線状で極めて長く、からみ合いと呼ばれる独特の分子間相互作用を示す。さらに、分子骨格の化学構造はさまざまであり、一部の化学結合は修復に利用可能である。このような高分子物質の特徴を活かした自己修復材料がこれまでにいくつか提案されている。

## 2. これまでに提案されている自己修復性高分子材料

高分子物質を用いた自己修復性材料に関する研究は、化学反応を利用した研究とからみ合い相互作用を利用した研究に大別される<sup>1-3)</sup>。さらに、化学反応を利用する方法としては、修復剤を封入した材料を分散させる方法、分解生成物の再結合を利用する方法、に分類される。また、からみ合い相互作用を利用する修復方法としては、熱処理による修復（**thermal healing**）と溶媒処理による修復（**solvent healing**）が挙げられる。それぞれに関して以下に概要を纏める。

### （1） 修復剤を封入した材料を分散させる方法

本方法ではマトリクス樹脂の治癒剤となる液状の物質を、カプセルや中空繊維中に封入し、それをコンポジットとしてマトリクス中に分散させる。例えば、**Dry** は中空のガラス繊維に修復剤を封入し、それをエポキシ樹脂で被覆することにより自己修復性を示すエポキシ樹脂の材料設計を示した<sup>2,4)</sup>。材料が破断するとガラス繊維も破断し、中空繊維中の修復剤が流れ出すことでエポキシ樹脂の傷を治癒する。**White** らはマイクロカプセル中に治癒剤を封入すると共に、マトリクスであるエポキシ樹脂中に治癒剤の硬化を促進する触媒を分散させることにより自己修復材料を設計した<sup>5,7)</sup>。彼らの実験によると、一旦破断が生じて、24時間放置した後は元の強度の75%程度まで回復する。その後も **Pang** と **Bond** は、中空繊維を利用した複合材料の設計指針などを示している<sup>8)</sup>。本方法の問題点として、マイクロカプセルや中空繊維に修復剤を封入する工程の確立、さらには、マイクロカプセルなどが破損しないように混合・加工を実施する必要があることが挙げられる。ただし、この方法はコンポジットを取り扱う学会などで盛んに報告されており、実用化も近いと推測される。

## (2) 分解生成物の再結合を利用する方法

高分子物質では主鎖の切断によって劣化を生じることが多いが、その際に主鎖切断によって生じた分解生成物が、自発的に再結合して元の材料に戻ればとても有用な自己修復材料になることが期待される。武田らはポリフェニレンエーテルに銅錯体と水素供与剤を混合することで、熱分解しても自発的に再結合が生じることを実験的に示した<sup>1,9,10</sup>。また、その修復機構は酸素をエネルギー源とし、水を排泄物として放出するなど、生物が示す代謝システムに極めて近いことが報告されている。さらに彼らは、ポリカーボネートでも自己修復が可能であることを実験的に示している<sup>1,9,10</sup>。

また、その他の化学反応を利用した自己修復としては、ディールス・アルダー反応より得られるポリマー、ポリオキサゾリン、さらにはチオール基が存在するポリマーなどで報告されている<sup>11-15</sup>。

## (3) 熱処理による修復 (thermal healing)

固体状態で結晶性を示さない非晶性高分子は、ガラス転移温度以上で分子鎖が巨視的に運動する。仮に同一の高分子物質からなる二枚の板をガラス転移温度以上で接触させた場合、各々の板に存在する分子鎖は境界面を超えて他方の板へ分子拡散する。その結果、境界面には分子鎖のからみ合い相互作用が働き接着する。このような現象は自着と呼ばれる。自着は破断面の接着であるから、自己修復の一種とみなすことができる。本現象は古くから知られており、WoolらはSkewisが行った未加硫ゴムの自着実験結果を用いて、接着強度は接着時間の1/4乗に比例することを明らかにしている<sup>2,16-19</sup>。ガラス状高分子が示す熱処理による自己修復挙動は、クラック・ヒーリング (Crack healing) と呼ばれることも多い。ただし、本原稿では次に示す Solvent healing との区別を明確にするために Thermal healing としている。本現象は結晶性高分子にも観察される。例えば、ポリプロピレン (PP) では衝撃によって生じた白化が長い間放置することによって消滅することがある。これは白化の原因であるクレイズが非晶鎖の分子運動によって治癒されることで生じる現象であり、PPのガラス転移温度が室温よりも低いために観測される。

このように本方法は高分子特有の自己修復方法でありその応用が容易であると考えられるが、ガラス転移温度を超えると時間と共に巨視的な流動を生じてしまうため形状の維持が困難になるという問題がある。

## (4) 溶媒処理による修復 (solvent healing)

前項目では温度を上げることで分子運動を促進したが、溶媒に浸漬することで分子運動性を向上させ自己修復させる例も報告されている。Wangら<sup>20</sup>、Linら<sup>21</sup>、Kawagoeら<sup>22</sup>は、破損したポリメタクリル酸メチルをエタノールやメタノール中に浸漬すると、一定時間経過後には破損箇所が修復することを示している。また、WuとLeeは、ポリカーボネートと四塩化炭素で同様の結果を得ている<sup>23</sup>。本方法では、溶媒の選択に注意を払う必要

がある。ポリマーを瞬時に溶かしてしまう良溶媒や、溶解性をまったく示さない溶媒を用いると自己修復は生じない。

#### (5) その他の方法

水素結合を利用した自己修復材料として、Meijer ら<sup>24,25)</sup>、Armstrong と Buggy<sup>26)</sup>、Leibler らの研究グループ<sup>27-29)</sup>が、それぞれ研究成果を報告している。また、主鎖中に数多くの芳香環を有するポリマーの $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用を利用した自己修復材料<sup>30)</sup>や、アイオノマーを利用した自己修復材料も報告されている<sup>31)</sup>。これらの新しい技術内容のいくつかは最近の総説にも纏められている<sup>32)</sup>。

### 3. ゾルーゲル転移

本文で示す新しい自己修復性高分子は、基本的にかからみ合い相互作用を利用した材料設計を行っており、分子鎖の運動性が修復挙動に重要な影響を与える<sup>33-38)</sup>。かからみ合いを利用した自己修復では、一般に分子運動性が活発であるほど迅速に修復が生じる。一方、あまりに分子運動性が活発であると分子鎖全体の運動、すなわち、流動が生じるので形状を固定することが不可能である。本文で述べる材料は、ゾルーゲル転移の臨界点をわずかに超えたゲルを利用する。

液状の高分子物質が架橋反応などにより流動不可能なゲルに転移するゾルーゲル転移現象に関しては、de Gennes を中心として古くから理論的な考察が行われ、現在ではスケーリングの考え方で整理されている<sup>39)</sup>。それらによると、ゾルからゲルに転移する状態は臨界点 (critical point) と呼ばれ、ゼロせん断粘度や平衡弾性率などのさまざまな物性値がこの状態を境に大きく変化する。また、架橋などがランダムに生じて系全体にネットワークが生成する挙動を表すパーコレーション理論からも明らかのように、臨界点をわずかに超えた状態では、分岐構造が発達したゾルに加え、弾性に寄与しない片末端自由なダングリリング鎖 (図 1 中の赤線) と呼ばれる部分鎖が数多く存在する<sup>33-35)</sup>。これらの部分鎖や分岐ポリマーでは高分子物質に特徴的なかからみ合い相互作用の特性時間が長いために、ゲル全体の力学特性に重要な役割を果たす。一方、架橋が十分に進むと、両末端が永久網目に繋がった弾性に活発な部分鎖 (ネットワーク鎖、図 1 中の青線) が多くなるため、部分鎖間の相互作用は生じにくくなる。

#### (図 1)

しかしながら、臨界点近傍のゲルを機能性材料へ応用しようとする試みは意外にも少ない。このような状況の中、我々は、臨界点近傍の物質がポリマーの熔融弾性を向上させる成形加工性改質材やエネルギー吸収材として優れた性能を示すことを明らかにしてきた<sup>33-35)</sup>。さらに、本文で紹介するように自己修復性を示すインテリジェント・マテリアルとしても利用できることが明らかになってきた。

#### 4. 臨界点に近いゲルが示す自己修復特性

ゾルゲル転移現象における臨界点をわずかに超えたゲルでは、ガラス転移温度より十分に高い温度でもダングリング鎖の長時間緩和モードに対応して損失正接 ( $\tan \delta$ ) が大きな値を示す。なお、損失正接とは物質に周期的なひずみを与えた際に得られる力学情報のひとつであり、粘性的な力学応答（ひずみ速度に比例する応力）と弾性的な力学応答（ひずみに比例する応力）の比によって定義される。すなわち、損失正接が大きいほど材料は粘性的な力学応答を示し、与えたエネルギーは熱として散逸する割合が多くなる。架橋が十分に進んだゲルと臨界点近傍のゲルにおける損失正接の温度依存性を図2に示す。原材料はいずれもポリウレタンであり、ゾル成分を取り除いて試料としている。図中、損失正接が鋭い極大を示す温度はガラス転移温度に相当する。臨界点近傍のゲルではガラス転移温度よりも高い温度域において、大きな値を示すことが明らかである。なお、ゾルゲル転移点における粘弾性挙動の詳細は Winter と Chambon の論文に記載されている<sup>40,41</sup>)。また、日本語でも高橋による総説にわかりやすくまとめられている<sup>42</sup>)。

ダングリング鎖は一方の末端が自由に運動できるため、永久網目を構成するネットワーク鎖に比べて隣接する部分鎖とからみ合い相互作用を形成しやすい。このからみ合い相互作用が自己修復性に重要な役割を果たす。

(図2)

我々はこれまでにガラス転移温度が室温よりも十分に低いポリウレタンの緩いゲルが自己修復性を示すことを明らかにしている<sup>33-38</sup>)。ただし、この材料は室温で弾性率がかなり低く、構造材料としての利用範囲は制限される。そこで、ガラス転移温度を高めた材料も調製しその自己修復性を評価している。以下には、既に論文等<sup>33-38</sup>)で報告しているが、ガラス転移温度の低いポリウレタンにおける実験結果を先に示す。その後弾性率を高めた材料に関する最近の結果を紹介する。

ジエチレングリコールとアジピン酸から構成される市販のポリエステルジオール（分子量 2000）とヘキサメチレンジイソシアネートをモル比が 2 : 1 になるように混合し、ジブチル錫ジラウレートに触媒として少量加えて反応させることで、分子量の高いポリエステルジオールを調製した。このポリエステルジオールは室温でからみ合い相互作用を示すことを確認している。鎖延長したポリエステルジオールにヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体を、イソシアネート基と水酸基のモル比が 1 : 2 になるように混合した。なお、イソシアネート化合物は平均官能基数が 3 を超えるため、架橋剤として作用する。加熱反応させて得られた物質を多量のアセトンで洗い、未反応のゾル分を取り除き、乾燥して試料とした。本試料では架橋剤の量が少ないため、緩いゲルが得られる<sup>36-38</sup>)。その動的粘弾性は臨界点で観測される挙動にきわめて近い。なお、アセトン処理を行った際に、不溶解成分であるゲルのみを取り出していることを考慮すると、本系はゾルゲル転移点に近い緩いゲルであるといえる。

得られたゲルの自己修復挙動を図3に示す。一度、切断した部分が室温で10分間放置す

ると修復していることがわかる<sup>36)</sup>。また、引き裂き試験により、修復強度の定量的評価も実施した。傷を与えていない試験片の引き裂き強度と、一旦切断した後室温にて10分間接合し修復させた試験片の引き裂き強度を比較したところ、臨界点近傍のゲルでは元の試験片の75%程度の強度を示すことが判明した<sup>38)</sup>。この値は、マイクロカプセル法などで知られている自己修復性高分子に匹敵する<sup>5)</sup>。

(図3)

上記の材料はガラス転移温度が低く、材料としての応用範囲には制限を生じる。そこで、ポリウレタンの原材料として比較的ガラス転移温度の高いイソフタル酸系のポリエステルジオール(分子量2000)を用い、さらに、ガラス転移温度が130℃付近のセルロース・アセテート・ブチレート(CAB)を30wt%混合して臨界点に近いゲルを得た。なお、本ポリエステルジオールとCABは相溶性を示すことを確認している。また、イソシアネート化合物と触媒は同じ物質を用いているが、原材料を混合する場合には有機溶媒として酢酸ブチルを用いている。

得られた材料の動的粘弾性を図4に示す。室温付近における貯蔵弾性率 $E'$ は100 MPaに近く、皮革と同程度の値であることがわかる。本材料もゾル分を取り除いているが、赤外スペクトルではCABが確認されている。すなわち、CABの分子中に存在する少量の水酸基がイソシアネート基と反応し、ポリウレタンに取り込まれている。その結果、得られたゲルのガラス転移温度は高くなり、かつ、弾性率が増加したと推測される。

本材料の表面にナイフで傷をつけた後の自己修復挙動を図5に示す。試料に室温で傷をつけ、そのまま放置しているのみである。写真から判るように、2時間ほど経過すると傷はほぼ完治するように見える。皮革状の物質は各種表皮材としての利用が多く、それらの用途では本特性が役立つと期待される。今後さらに弾性率を制御したり信頼性を必要とする用途へ使用可能な材料設計を進めていく予定である。

(図4)(図5)

以上解説したように、この技術を用いることで自然に傷を治癒するインテリジェント高分子材料を設計することが可能である。また、本技術は基本的に高分子材料であればどのような化学構造であっても応用できる。ただし、結晶性高分子に应用する場合には融点以上の温度で修復させる必要があり、また、ガラス転移温度の高い非晶性高分子では修復温度を高めるか、修復時間を長くする必要がある。

## 5. 結論

本研究では、臨界点近傍のゲルが示す自己修復性について記載した。ダングリッド鎖が数多く存在する本材料は、インテリジェント・マテリアルとして、また、バイオミメティックな物質として今後の応用展開が期待できる。高分子であれば本質的に材料を選ばないため、その応用範囲は広いと考えられる。

## 参考文献

1. 自己修復材料研究会編, ここまできた自己修復材料, 工業調査会, 2003.
2. R. P. Wool, *Polymer Interface*; Hanser Gardener: Cincinnati, 1994.
3. 山口政之, 寺野稔, 新田晃平, *コンバーテック*, **407**, 32 (2007).
4. C. Dry, *Comp. Struct.* **35**, 263 (1996).
5. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriam, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature*, **409**, 794 (2001).
6. M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, *Composites A* **34**, 743 (2003).
7. E. N. Brown, S. R. White, N. R. Sottos, S. White, *J. Mater. Sci.* **39**, 1703 (2004).
8. J. W. C. Pang, I. P. Bond, *Comp. Sci. Technol.* **65**, 1791 (2005).
9. K. Takeda, M. Tanahashi, H. Unno, *Sci. Technol. Adv. Materials* **4**, 435 (2003).
10. K. Takeda, H. Unno, M. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 920 (2004).
11. Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Macromolecules* **23**, 2636 (1990).
12. K. Sada, A. Naka, R. Nomura, T. Saegusa, *Macromolecules* **26**: 883 (1993).
13. S. D. Bergman, F. Wudl, *J. Materials Chem.*, **18**, 41 (2008).
14. D. A. Davis, O. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **109**, 5755 (2009).
15. Y. Zhang, A. A. Broekhuis, F. Picchioni, *Macromolecules*, **42**, 1906 (2009).
16. J. D. Skewis, *Rub. Chem. Technol.*, **39**, 217 (1966).
17. K. Jud, H. H. Kaush, *Polym Bull.* **1**, 697 (1979).
18. R. P. Wool, K. M. O'Connor, *J. Appl. Phys.* **54**, 5953 (1981).
19. Y. H. Kim, R. P. Wool, *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).
20. P. Wang, S. Lee, J. P. Harmon, *J. Polym. Sci. B.* **32**, 1217 (1994).
21. C. B. Lin, S. Lee, K. S. Liu, *Polym. Eng. Sci.* **30**, 1399 (1990).
22. M. Kawagoe, M. Nakanishi, J. Qiu, M. Morita, *Polymer*, **24**, 5969 (1997).
23. T. Wu, S. Lee, *J. Polym. Sci. B.* **32**, 2055 (1994).
24. F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6761 (1998).
25. K. E. Feldman, M. J. Kade, E. W. Meijer, C. J. Hawker, E. J. Kramer, *Macromolecules*, **42**, 9072 (2009).
26. G. Armstrong, M. Buggy, *J. Mater. Sci.*, **40**, 547 (2005).
27. P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, L. Leibler, *Nature*, **451**, 977 (2008).
28. D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulie-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Polym. Sci. A*, **46**, 7925 (2008).
29. D. Montarnal, F. Tournilhac, M. Hidalgo, J. L. Couturier, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7966 (2009).

30. S. Burattini, H. M. Colquhoun, J. D. Fox, D. Friedmann, B. W. Greenland, P. J. F. Harris, W. Hayes, M. E. Mackay, S. J. Rowan, *Chem. Commun.*, 6717 (2009).
31. S. D. Bergman, F. Wudl, *J. Mater. Chem.*, **18**, 41 (2008).
32. B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Annual Review of Materials Research*, **40**, 179 (2010).
33. 山口政之, *ファインケミカル*, **36**, 5 (2007).
34. 山口政之, 高分子架橋と分解の新展開, 第4章, 臨界点近傍のゲルを利用した材料設計, 角岡正弘, 白井正充編, シーエムシー出版, 2007.
35. 山口政之, 臨界点近傍ゲルの分散による高分子材料の高性能化, 第6章, 有機分散系の分散・凝集技術, シーエムシー出版, 2008.
36. M. Yamaguchi, S. Ono, M. Terano, *Mater. Letters*, **61**, 1396 (2007).
37. “Self-repairing Macromolecular Materials”, *The Japan Journal*, **4**, 27 (2007).
38. M. Yamaguchi, S. Ono, K. Okamoto, *Mater. Sci. Eng. B*, **162**, 189 (2009).
39. P. G. deGennes 著, 高分子の物理学, 吉岡書店, 1984.
40. F. Chambon, H. H. Winter, *Polym. Bull.* **13**, 499 (1985).
41. H. H. Winter, F. Chambon, *J. Rheol.* **31**, 683 (1987).
42. 高橋雅興, *日本ゴム協会誌*, **66**, 237 (1993).

- 図 1 臨界点近傍のゲルの分子モデル  
(青) 弾性に活性な部分鎖 (ネットワーク鎖); (赤) 弾性に不活性な片末端自由鎖 (ダンダリング鎖)  
\*なお、実際の臨界点近傍では、ゲルに加えてゾル分も存在する
- 図 2 架橋度が異なるポリウレタンの損失正接の温度依存性  
(青) 架橋が十分に進んだゲル; (赤) 臨界点近傍のゲル
- 図 3 臨界点近傍のゲルが示す自己治癒性 (室温)
- 図 4 フタル酸系ポリエステルジオール、セルロース・アセテート・ブチレート、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体から得られる臨界点近傍ゲルの動力学特性
- 図 5 図 4 に示した材料の自己修復挙動 (室温)

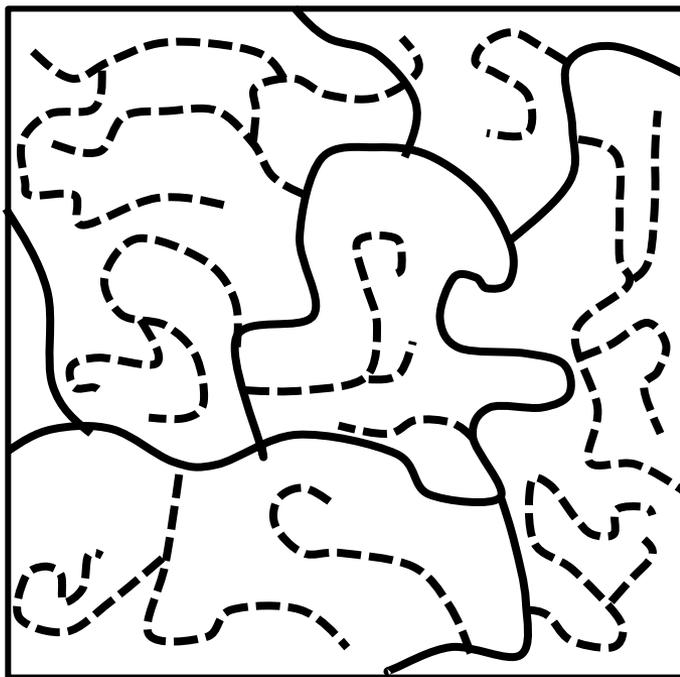


図1 臨界点近傍のゲルの分子モデル  
(実線) 弾性に活性な部分鎖(ネットワーク鎖);  
(破線) 弾性に不活性な片末端自由鎖(ダングリング鎖)  
\* なお、実際には、ゲルに加えてゾル分も存在する

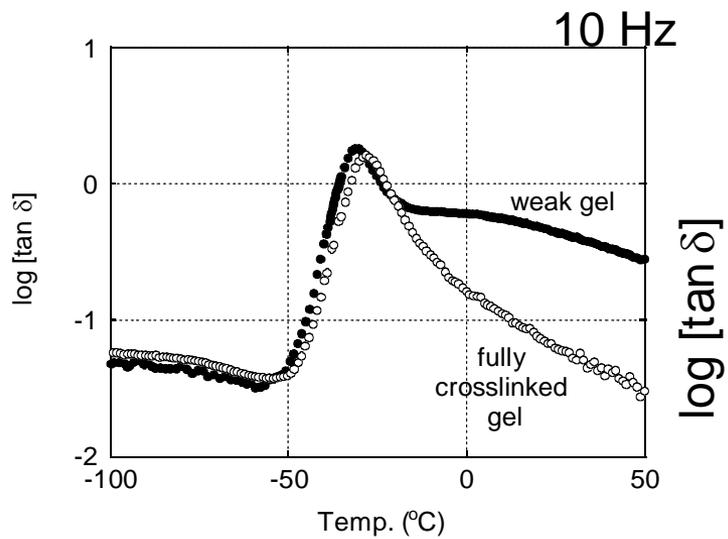


図2 架橋度が異なるポリウレタンの損失正接の温度依存性  
 (○) 架橋が十分に進んだゲル; (●) 臨界点近傍のゲル

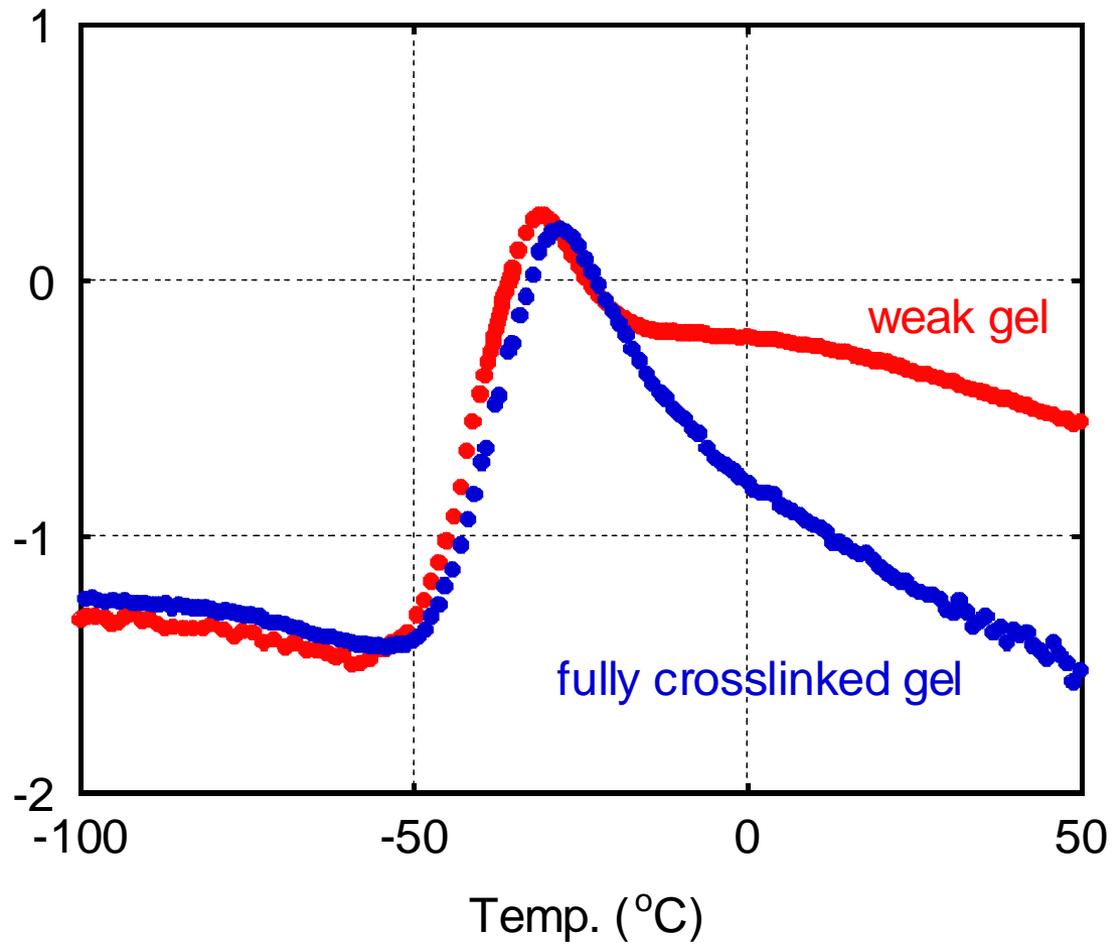


図2

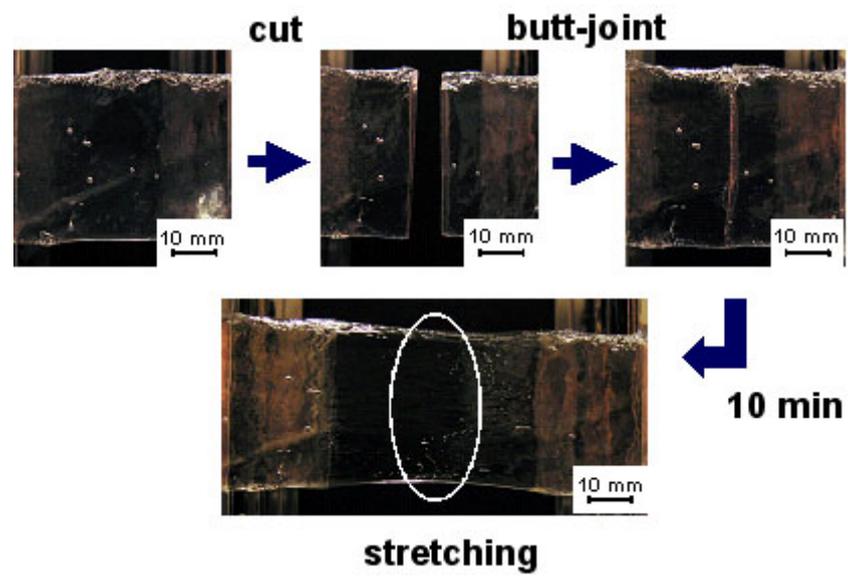


図3 臨界点近傍のゲルが示す自己治癒性(室温)

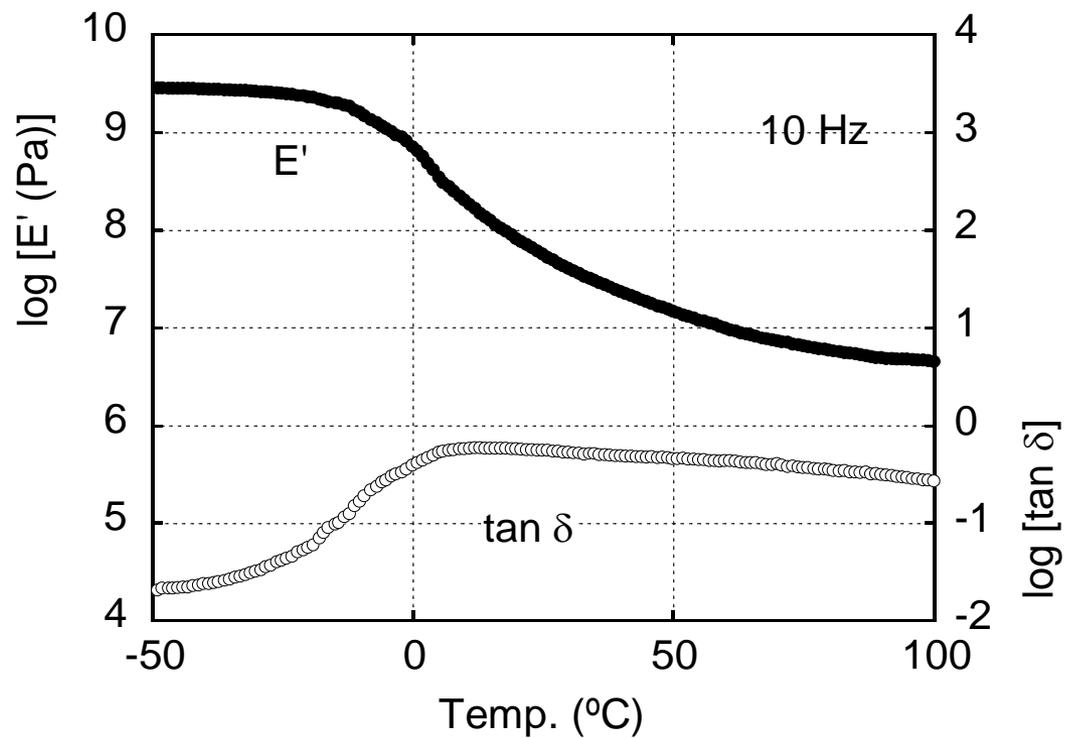


図4 フタル酸系ポリエステルジオール、セルロース・アセテート・ブチレート、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体から得られる臨界点近傍ゲルの動力学特性

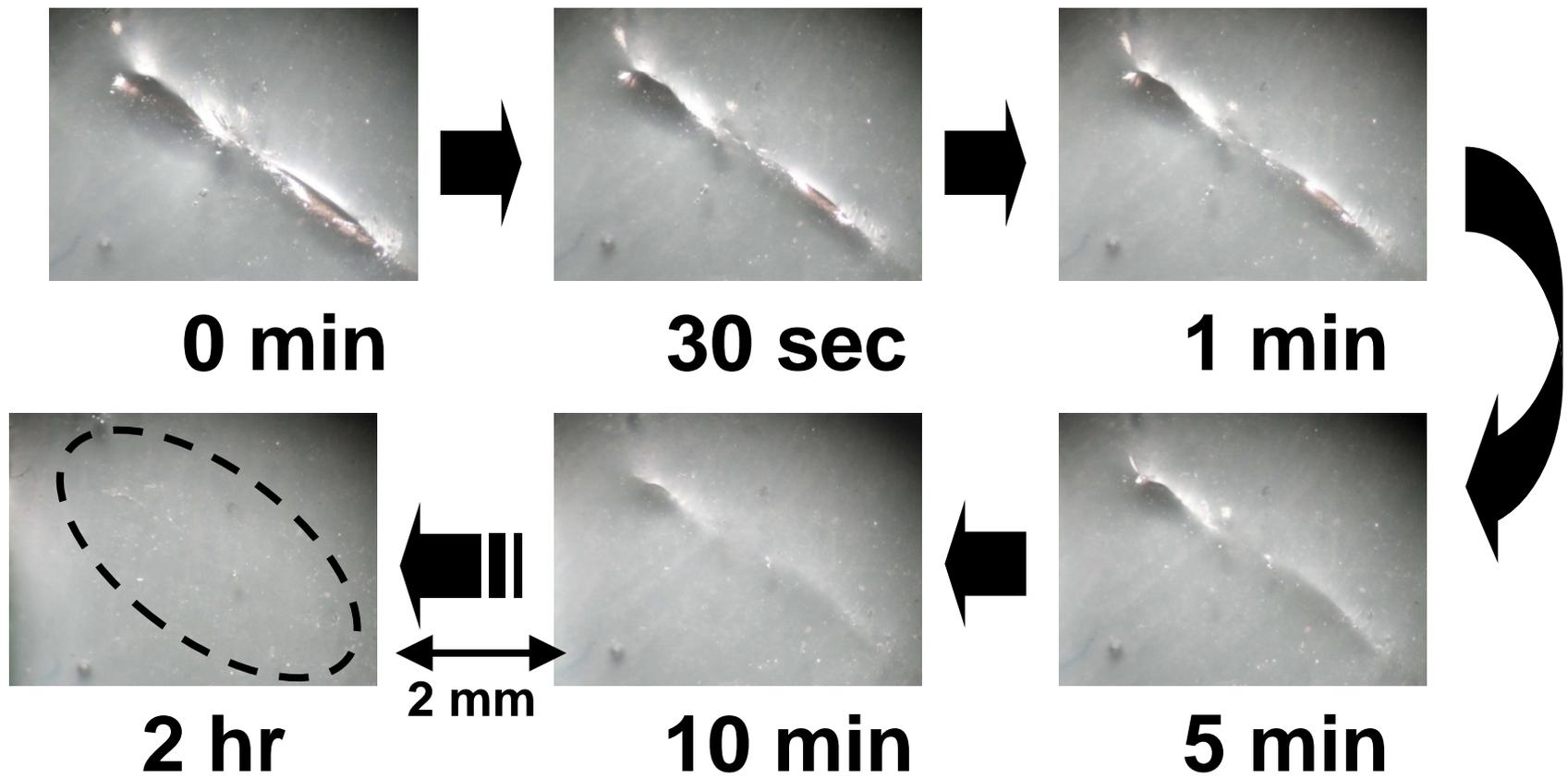


図5 図4に示した材料の自己修復挙動(室温)