

Title	自己修復性高分子
Author(s)	山口, 政之
Citation	マテリアルライフ学会誌, 26(2): 19-24
Issue Date	2014
Type	Journal Article
Text version	author
URL	http://hdl.handle.net/10119/14230
Rights	本著作物はマテリアルライフ学会の許可のもとに掲載するものです。Copyright (C) 2014 マテリアルライフ学会. 山口政之, マテリアルライフ学会誌, 26(2), 2014, 19-24.
Description	

自己修復性高分子

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

1. 緒言

材料の寿命は破損や劣化などにより決定づけられる。製品寿命を長くするために、補強材を充填して強度を高めることで破損を防いだり、また、熱安定剤などを添加し劣化を遅らせるなど、工業的にはさまざまな方法が採用されている。一方で、一度受けた損傷を自発的に治癒する自己修復性材料の研究が、近年、注目を集めているようである。本稿では、高分子材料を利用した自己修復性について記述するが、このような特性は金属やセラミックスの分野でも求められており、研究も進められている¹⁾。

高分子系材料では、すでに塗料の分野で自己修復性を特長とした製品が実用化されている²⁾。これらの市販製品では、表面傷を与えても迅速に回復することが目視で確認できる。ただし、市販品の多くの場合、物理的に破損している傷を修復している例は少なく、そのほとんどは与えた外力を変形によって吸収し、さらにそれを弾性回復させることによって傷が修復しているように見えているケースが多い。もちろん、これらの技術は優れたものであり、製品の意匠性を保つためにはとても重要である。ただし、本稿では、物理的に切断した部位の自然治癒を対象として解説する。

上記のように、本稿で紹介する自己修復は破断面の再結合ということになるため、接着の観点から自己修復を捉えることができる。高分子の接着は、特定の原子団が関与した二次的な結合や化学反応を利用する方法と、物理的な相互作用を利用する方法に大別される。これらのいずれの機構も自己修復材料へ応用されている。前者の中では、修復剤を封入したマイクロカプセルをエポキシ樹脂に分散させる方法がよく知られている。この方法は2001年に White らによって Nature 誌で紹介されたことから有名になったが³⁾、その原点ともいえるアイデアは1990年代前半に Dry が提案し、中空繊維を用いてすでに実施している⁴⁾。また、化学結合の代表例としては、Diels-Alder 反応とその逆反応の平衡定数が温度によって大きく異なることを利用する方法が知られており、中條らが1990年にそのアイデアを提案している⁵⁾。最近では、東京大学の吉江らが優れた自己修復性エラストマーを開発するに至っている^{2,6)}。

上記の方法では、反応効率を高めるために1分子中に反応点が数多く存在することから、基本的にはエラストマーや熱硬化性樹脂が対象となる。一方、武田らは直鎖状高分子である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示した^{1,7)}。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く、バイオミメティック技

術のひとつとしても注目されている。

このように化学反応を利用した分野では、日本人の研究者が先駆的かつ発展的な研究を行っている。その他にも、高分子材料への自己修復性の付与は極めて多くの方法で行われており、筆者の知識ではそれらのすべてを紹介することが不可能である。本稿では著者の専門に近い物理的な機構に着目して紹介するが、高分子系の自己修復材料に関しては、すでに優れた著書や総説が数多く出版されているので、化学反応のみならず、水素結合、イオン結合、 π - π 相互作用などの二次的な結合を利用した自己修復性に関してはそちらを参考にさせていただけると幸いである^{1,2,8-13)}。

なお、自己修復性高分子という言葉からは、先端的な新素材のような印象を受けるが、実は汎用高分子のいくつかは自己修復性を示すことが知られている。例えば、イソタクチックポリプロピレンに代表されるようなガラス転移温度が室温以下である結晶性高分子の場合、外部応力により発生した応力白化は時間とともに修復していくことが知られている。白化はクレイズなどによる光散乱がその原因であるが、分子運動によりそれらの欠陥が修復されていくために本現象は観測される。このような現象はクラック・ヒーリング (crack healing) やクレイズ・ヒーリング (craze healing) と呼ばれている⁴⁾。また、軟質ポリ塩化ビニルも自己修復性を示す材料として古くから認識されている。ポリ塩化ビニルにはわずかながら結晶が存在し、そのために可塑剤によりガラス転移温度が室温以下になっても巨視的な流動を示さない。一方で分子運動性は著しく向上するため、結晶に拘束されていない分子鎖（または部分鎖）の分子拡散による自己修復性を示す。近年、環境問題に対する正しい理解が進みポリ塩化ビニルの用途が再び増加しているが、このような状況を考えると本特性に関しても再認識される可能性がある。

2. 熱可塑性樹脂の流動を利用する方法

熱可塑性樹脂は融点以上で流動するために傷を修復することが可能であるが、形状を保てないために構造材料としての使用は不可能である。そこで、熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を混合する方法が、Hayes ら^{14,15)}、Luo ら¹⁶⁾により提案されている。本方法では、傷が発生すると熱可塑性樹脂の融点以上に材料を加熱する。溶融した熱可塑性樹脂はクラック内に流れ込んで傷を塞ぐ。空隙に樹脂が流れ込むという点では、接着におけるアンカー効果の概念に近いと言える。図1には熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を、熱可塑性樹脂としてポリカプロラク톤を用いた系の自己修復挙動を示す¹⁶⁾。

図1

3. 分子拡散を利用する方法

高分子材料に特有の接着機構として、高分子鎖のからみ合い相互作用が知られている。プラスチックフィルムを加熱融着させるヒートシールや、未加硫のゴムシート同士が示す自着現象などと同様の機構である。

このような現象を利用した自己修復として、ガラス転移温度以上に加熱して修復するサーマル・ヒーリング (thermal healing) と溶媒の可塑化能により材料のガラス転移温度を環境温度以下にもたらし溶剤・ヒーリング (solvent healing) が提案されている。

3-1. サーマル・ヒーリング

サーマル・ヒーリングに関しては古くからその現象が認識されており、基礎的な研究が行われている。管モデルで知られているように、高分子鎖はガラス転移温度以上でレプテーション運動により分子拡散を生じる。拡散時間は分子量の3乗程度に比例して増加し、また、環境温度の上昇とともに短くなる。一旦、二つに切断した成形体をガラス転移温度以上で突き合わせると、拡散距離が分子のサイズ程度になった時点で、外観はもちろんのこと、力学特性まで切断前の値に回復する。Wool は本現象について、特に拡散初期の状況を詳細に検討し Minor chain reptation model として修復挙動を説明している^{4,17)}。

等温下でのサーマル・ヒーリングでは、界面厚み (拡散距離) は熱処理時間の $1/2$ 乗に、接着強度は $1/4$ 乗に比例する⁴⁾。これは接着強度が界面厚みの $1/2$ 乗に比例することからも容易に推測できる¹⁷⁾。また、破壊靱性値についても図2に示すように、同様の時間依存性が確認されている⁴⁾。なお、図2では、一定時間経過後には破壊靱性値が一定になっているが、この値は破損前の試料の破壊靱性値と等しい。すなわち、力学的にも完全に治癒することを示している。

図2

材料表面の細かい傷は、バルクのガラス転移温度より十分に低い温度でも修復する。Boiko らはポリスチレンを用いて、バルクのガラス転移温度より 30°C 以上低い温度で表面傷が修復することを報告している¹⁸⁾。本現象は、高分子材料の表面近傍では自由体積分率が大きく、そのガラス転移温度がバルクに比べて低いことに起因している¹⁹⁾。なお、Wool は表面からの距離により分子運動性が異なることを、フラクタルの概念を用いて考察している¹⁷⁾。

3-2. ソルベント・ヒーリング

溶媒に浸漬することで自己修復させる溶剤・ヒーリングでは、材料中に溶け込んだ溶媒分子が可塑剤として作用し、材料のガラス転移温度を下げると共に分子運動性を向上させることで自己修復が生じる。また、溶媒浸漬後に乾燥することで、材料としての再使用が可能になる。なお、本方法では良溶媒を用いると材料が瞬時に溶解してしまうため不適であり、ごくわずかな量が浸透する溶媒を選ばねばならない。

筆者の知る限り、これまでに、ポリメタクリル酸メチルとエタノールやメタノール (図3)²⁰⁻²²⁾、ポリカーボネートと四塩化炭素以下の系²³⁾で溶剤・ヒーリングが確認されているが、このような現象を示す材料と溶媒の組み合わせは無限に存在すると予想される。

図 3

ソルベント・ヒーリングでは溶媒を用いる必要があるが、これをどのような仕掛けで準備するかということが工業化への重要なカギとなる。例えば、塗装の修復を家庭で準備できる溶媒で処理することにより行う工夫を施すと実用化への道が拓ける可能性もある。

3-3. ダングリング鎖の利用

ゾルーゲル転移の臨界点をわずかに超えた緩いゲルの概念図を図 4 に示す。このようなゲルには、弾性に寄与するネットワーク鎖（図中の破線）に加え、弾性に寄与しない片末端自由なダングリング鎖（図中の実線）と呼ばれる部分鎖が数多く存在する²⁴⁾。このダングリング鎖がからみ合い点間分子量を超えると、隣接する分子鎖とからみ合い相互作用を示す。また、ダングリング鎖は片末端が永久網目に繋がっているため、隣接分子鎖との間に形成されるからみ合い相互作用の特性時間が顕著に長くなる。このようなからみ合いは「束縛されたからみ合い (trapped entanglement)」と呼ばれ、緩和時間が長いために力学特性に重要な役割を果たすことになる²⁵⁾。一方、架橋が十分に進むと、両末端が永久網目に繋がったネットワーク鎖が多くなるため、部分鎖間のからみ合い相互作用は生じにくくなる。

(図 4)

このような臨界点近傍のゲルは、ポリマーの溶融弾性を向上させたり、エネルギー吸収性能を高めたりすることがこれまでの研究で明らかにされている²⁶⁾。さらに、本稿で紹介するように自己修復性を示すことも明らかになった。

ジエチレングリコールとアジピン酸を重縮合して得られる市販のポリエステルジオール PED2000 (分子量 2000) とヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 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存在下で反応させることにより、分子量の高いポリエステルジオール PED4000 を調製した。PED2000, PED4000 のゼロせん断粘度 η_0 を測定し、ゲル浸透クロマトグラフィから求めた重量平均分子量 M_w との関係から、少なくとも PED4000 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 (からみ合い相互作用が生じる分子量では、 $\eta_0 \propto M_w^{3.4}$ の関係が成立する)。PED4000 に HDI 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 (図 5)。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、架橋剤として働く。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。本実験では架橋剤の量を少なくすることで緩いゲルを得ている²⁷⁻²⁹⁾。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 (貯蔵弾性率、損失弾性率共に角周波数速度の n 乗に比例する)²⁷⁾。

(図 5)

得られた臨界点近傍のゲルの自己修復挙動を図 6 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²⁸⁾。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、一旦切断した後に室温にて 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²⁸⁾。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の修復率に匹敵する³⁾。なお、PED2000 でも同様の実験を行っているが、修復強度はゼロに近い²⁸⁾ (図 7)。すなわち、ダングリング鎖の分子量は本材料の自己修復性に大きな影響を及ぼす (からみ合い相互作用が重要な役割を果たす)。

(図 6) (図 7)

上記の材料は室温での弾性率が低いため、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 PED の代わりに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°C 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調製した。なお、本ポリエステルジオールと CAB は分子レベルで相溶する。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、原材料の粘度が高いため混合は酢酸ブチル中で行っている。

架橋反応後の動的粘弾性を図 8 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。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。

なお、本材料についてもゾル分を取り除いた後に評価を行っているが、赤外スペクトルからはゲル中に 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 9 に示す。試料に傷をつけ、そのまま室温で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少なくとも外見的には傷は完治する。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²⁴⁾。

(図 8) (図 9)

臨界点近傍のゲルを用いた自己修復材料は、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可能である。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²⁹⁾、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²⁸⁾。これらの系の場合、アイロンがけで傷が修復する材料を設計することも可能である。一方、本材料特有のデメリットも認識する必要がある。例えば、修復性は分子鎖のからみ合い相互作用を利用しているだけであり、化学反応や静電相互作用を伴わないため、接着面を剥離する方向の荷重が与え続けられると、いつかは修復した箇所が再び破断することになる。すなわち、耐クリープ特性に劣る³⁰⁾。また、ゾルーゲル転移点近傍のゲルはその構造を制御することが困難である。このような

材料特性を理解して材料設計を行うことで、実用化に繋がることを期待したい。

参考文献

1. ここまできた自己修復材料, 自己修復材料研究会編, 工業調査会, 2003.
2. 自己修復材料の最新技術-メーカー採用のトレンド-, 技術情報協会, 2011
3. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Srimam, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature*, **409**, 794 (2001).
4. R. P. Wool, *Polymer Interface*; Hanser Gardener: Cincinnati, 1994.
5. Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 2636 (1990).
6. N. Yoshie, M. Watanabe, H. Araki, K. Ishida, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 826 (2010).
7. K. Takeda, M. Tanahashi, H. Unno, *Sci. Technol. Adv. Materials*, **4**, 435 (2003).
8. S. D. Bergman, F. Wudl, *J. Mater. Chem.*, **18**, 41 (2008).
9. D. Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 479 (2008).
10. B. J. Blaszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**, 179 (2010).
11. E. B. Murphy, F. Wudl, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 223 (2010).
12. M. Q. Zhang, M. Z. Rong, *Self-Healing Polymers and Polymer Composites*; Wiley: New York, 2011.
13. W. H. Binder, *Self-Healing Polymers*; Wiley-VCH: Weinheim, 2013.
14. S. A. Hayes, W. Zhang, M. Branthwaite, F. R. Jones, *J. R. Soc. Interface*, **4**, 381 (2007).
15. S. A. Hayes, F. R. Jones, H. Marshiya, W. Zhang, *Composites A*, **38**, 1116 (2007).
16. X. F. Luo, R. Q. Ou, D. E. Eberly, A. Singhal, W. Viratyaporn, Mather PT, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 612 (2009).
17. R. P. Wool, *Soft Matter*, **4**, 400 (2008).
18. Y. M. Boiko, A. Bach, J. Lynaae-Jorgensen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **42**, 1861 (2004).
19. 高分子の物性(1) 熱的・力学的性質, 高分子学会編, 共立出版, 1994.
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. 山口政之, 前田梨花, *未来材料*, **11**, 18 (2011).
25. P. G. deGennes 著, *高分子の物理学*, 吉岡書店, 1984.
26. 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, 川口春馬編, *有機分散系の分散・凝集技術*, 第6章, シーエムシー出版, 2008.
27. M. Yamaguchi, S. Ono, M. Terano, *Mater. Letters*, **61**, 1396 (2007).
28. M. Yamaguchi, S. Ono, K. Okamoto, *Mater. Sci. Eng. B*, **162**, 189 (2009).

29. M. Yamaguchi, R. Maeda, R. Kobayashi, T. Wada, S. Ono, S. Nobukawa, *Polym. Intern.*, **61**, 9 (2012).
30. 山口政之, 高分子, 62, 377 (2013).

図の脚注

- Figure 1 熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂のブレンドを利用した自己修復材料
(reprinted with permission from ref.16. Copyright 2009 American Chemical Society.
- Figure 2 ポリスチレンにおける熱処理時間と破壊靱性値の関係⁴⁾
- Figure 3 傷をつけたポリメタクリル酸メチルのメタノール中での修復挙動²³⁾
- Figure 4 臨界点近傍のゲルのモデル図²⁵⁾
- Figure 5 試料調製方法
- Figure 6 臨界点近傍のゲル(PED4000から調製)の自己修復挙動²⁸⁾
- Figure 7 臨界点近傍のゲル(PED2000から調製)の自己修復挙動²⁸⁾
わずかに延伸して変形を停止した後の経時変化
- Figure 8 ガラス転移温度を高めた臨界点近傍ゲルの動的粘弾性^{24,29)}
- Figure 9 皮革状態での修復挙動²⁹⁾

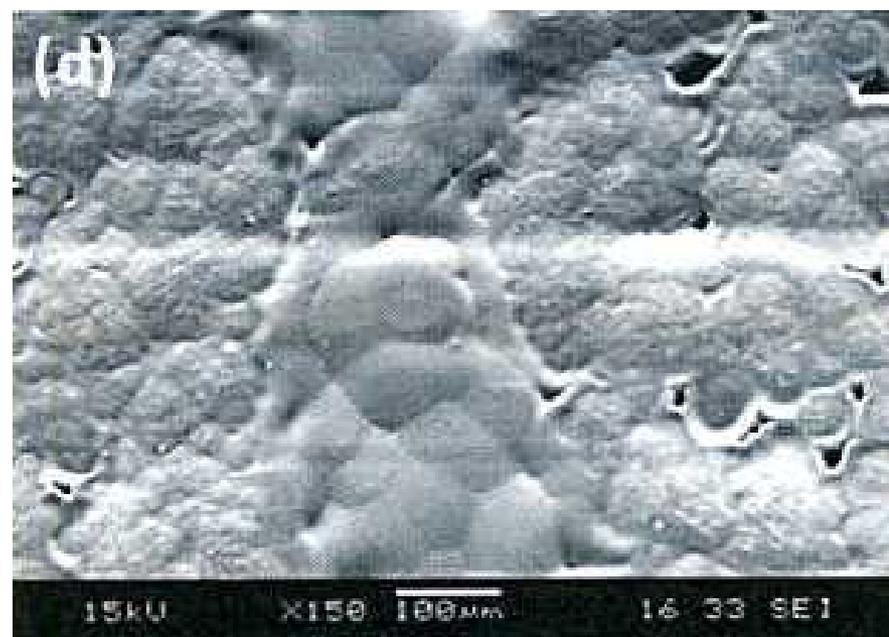
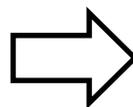
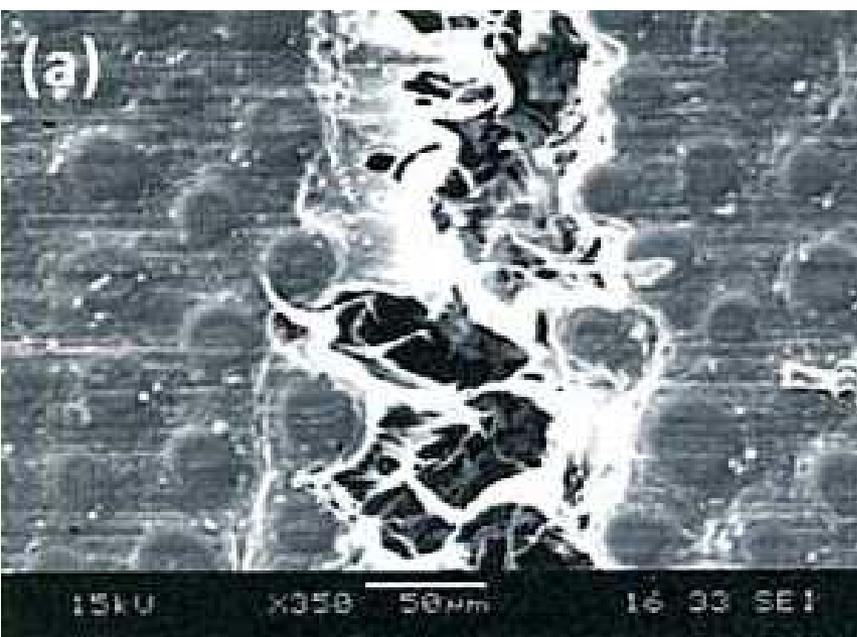


Figure 1 熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂のブレンドを利用した自己修復材料
(reprinted with permission from ref.16. Copyright 2009 American Chemical Society.)

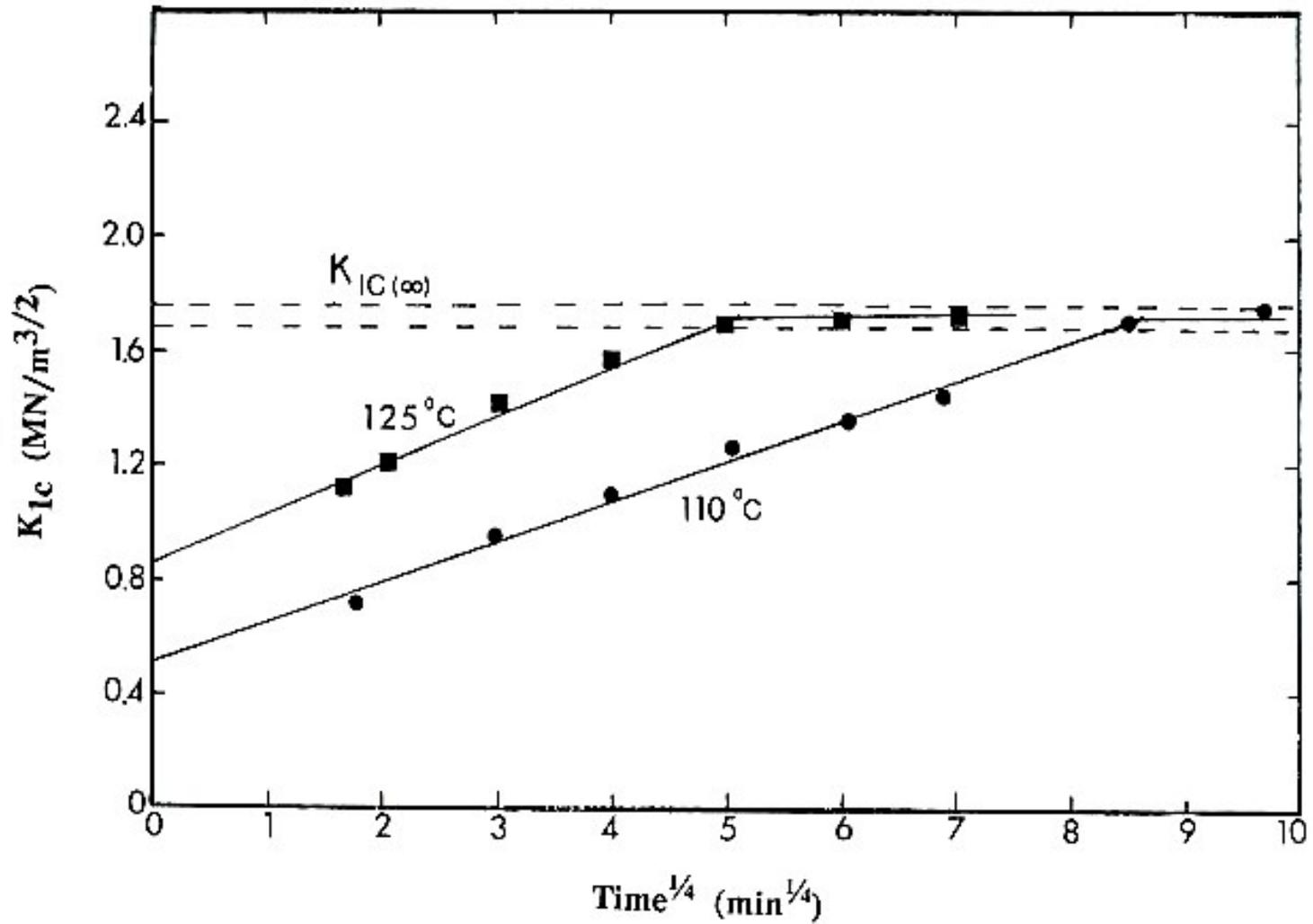
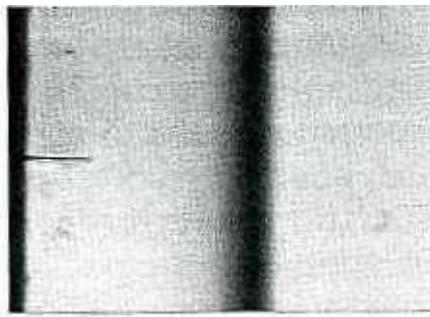


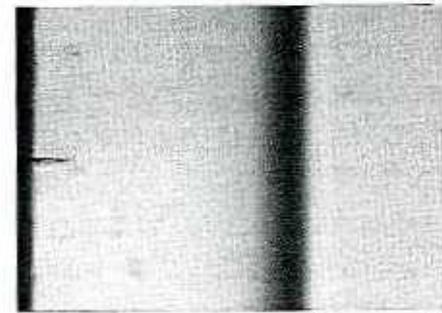
Figure 2 ポリスチレンにおける熱処理時間と破壊靱性値の関係⁴⁾



傷を受けた直後



6分後



30分後 | 0.2mm

Figure 3 傷をつけたポリメタクリル酸メチルのメタノール中での修復挙動²³⁾

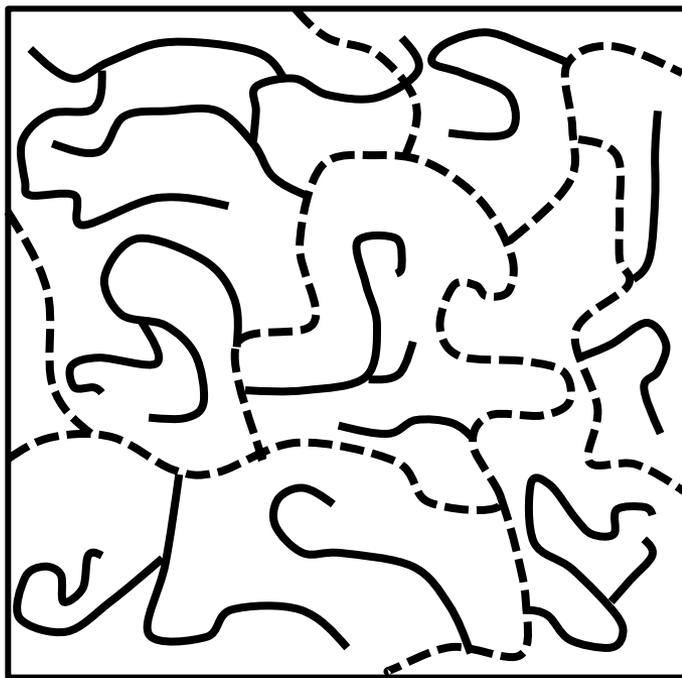


Figure 4 臨界点近傍のゲルのモデル図²⁵⁾

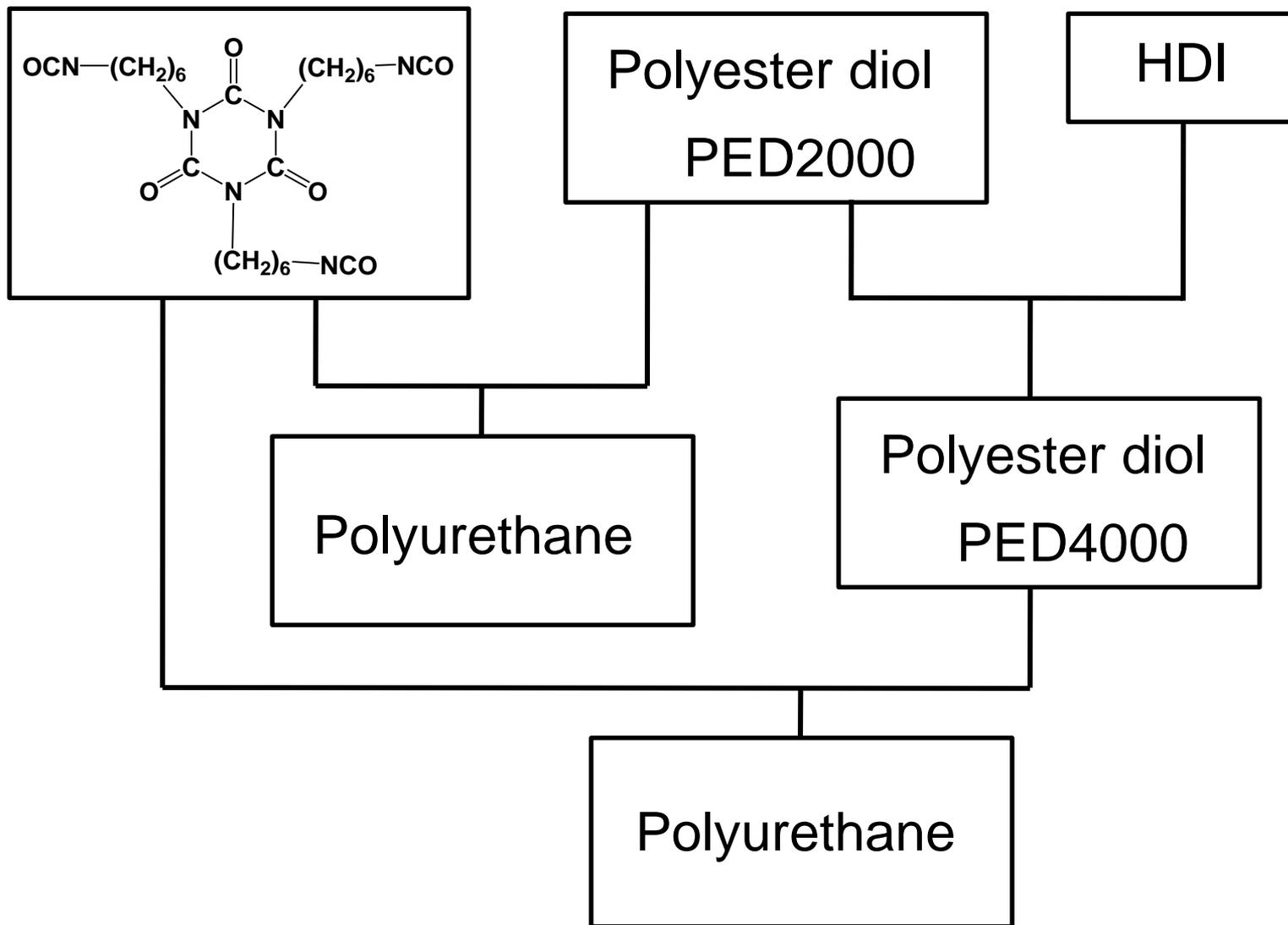
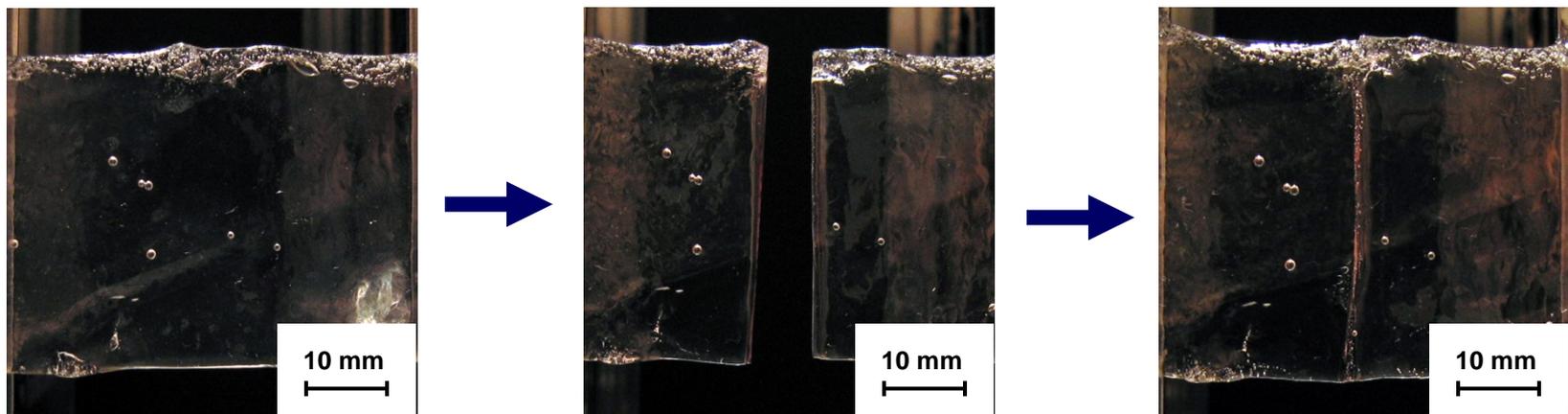


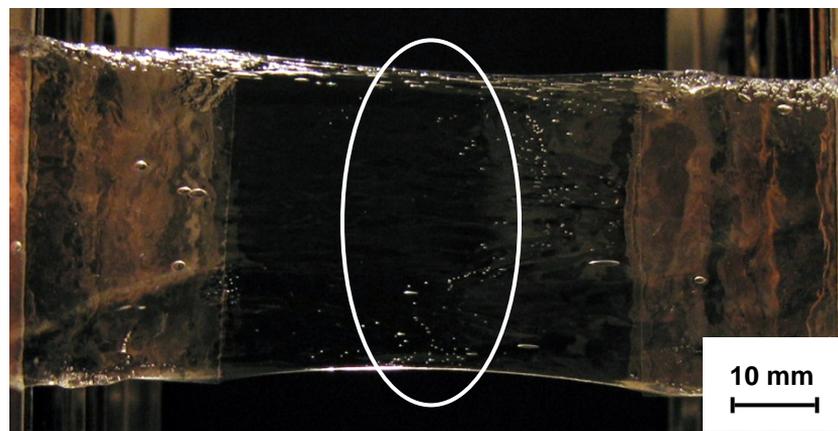
Figure 5 試料調製方法



①初期状態

②切断

③接合



室温にて
10分間放置
④引張

Figure 6 臨界点近傍のゲル(PED4000から調製)の自己修復挙動²⁸⁾

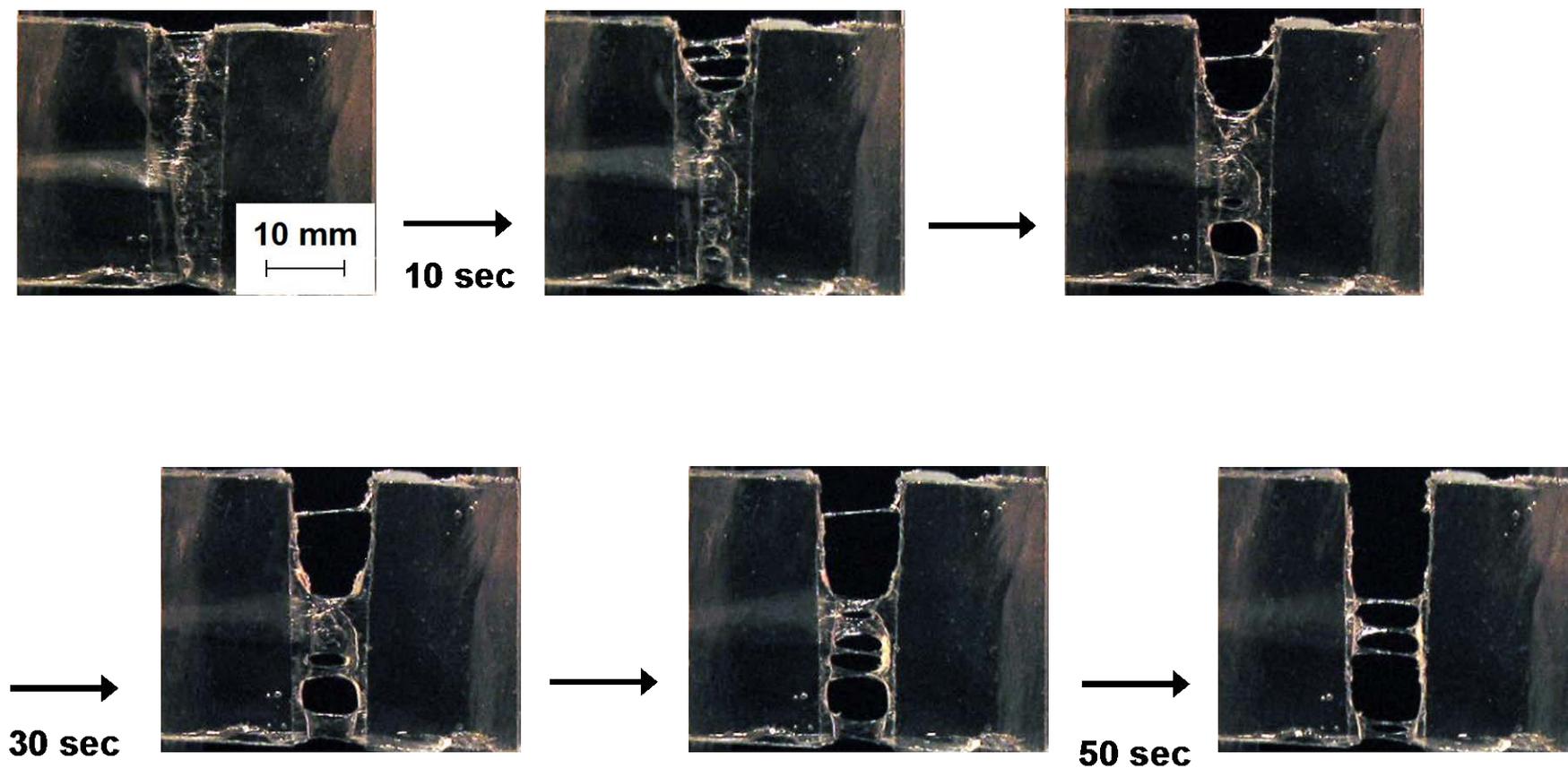


Figure 7 臨界点近傍のゲル(PED2000から調製)の自己修復挙動²⁸⁾
わずかに延伸して変形を停止した後の経時変化

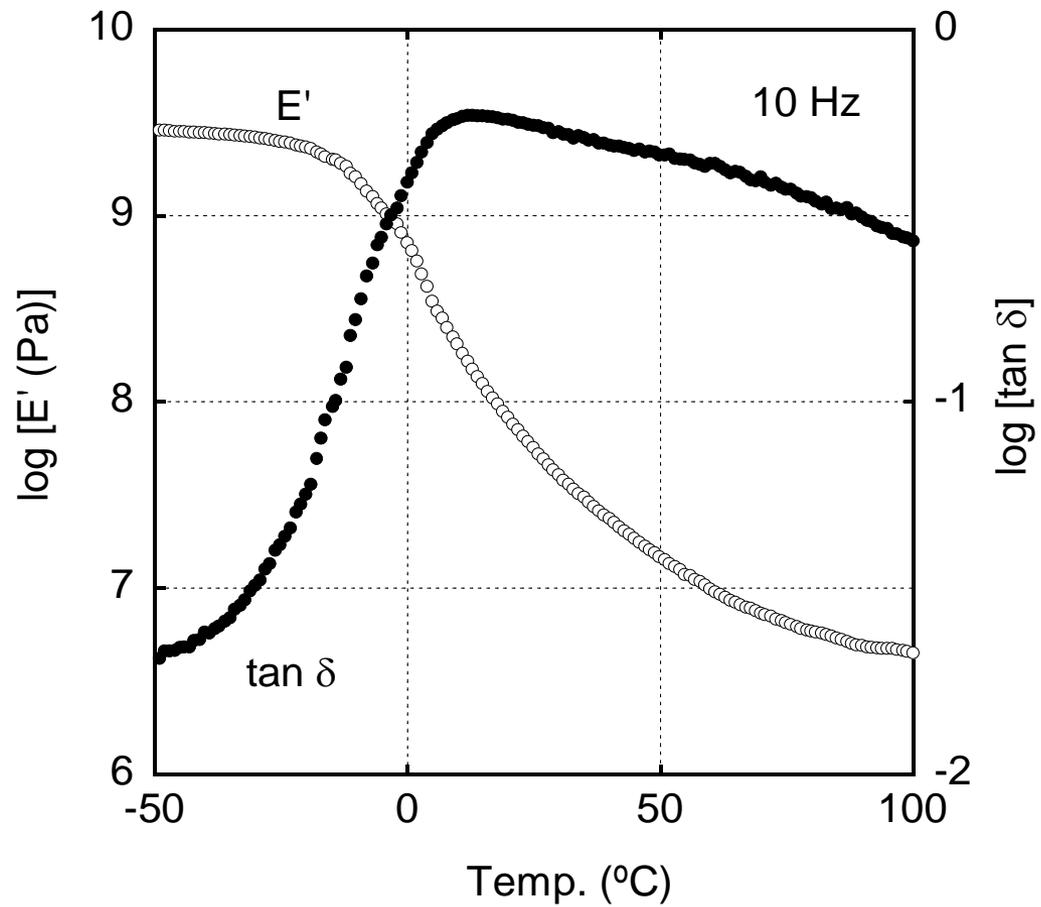


Figure 8 ガラス転移温度を高めた臨界点近傍ゲルの動的粘弾性^{24,29)}

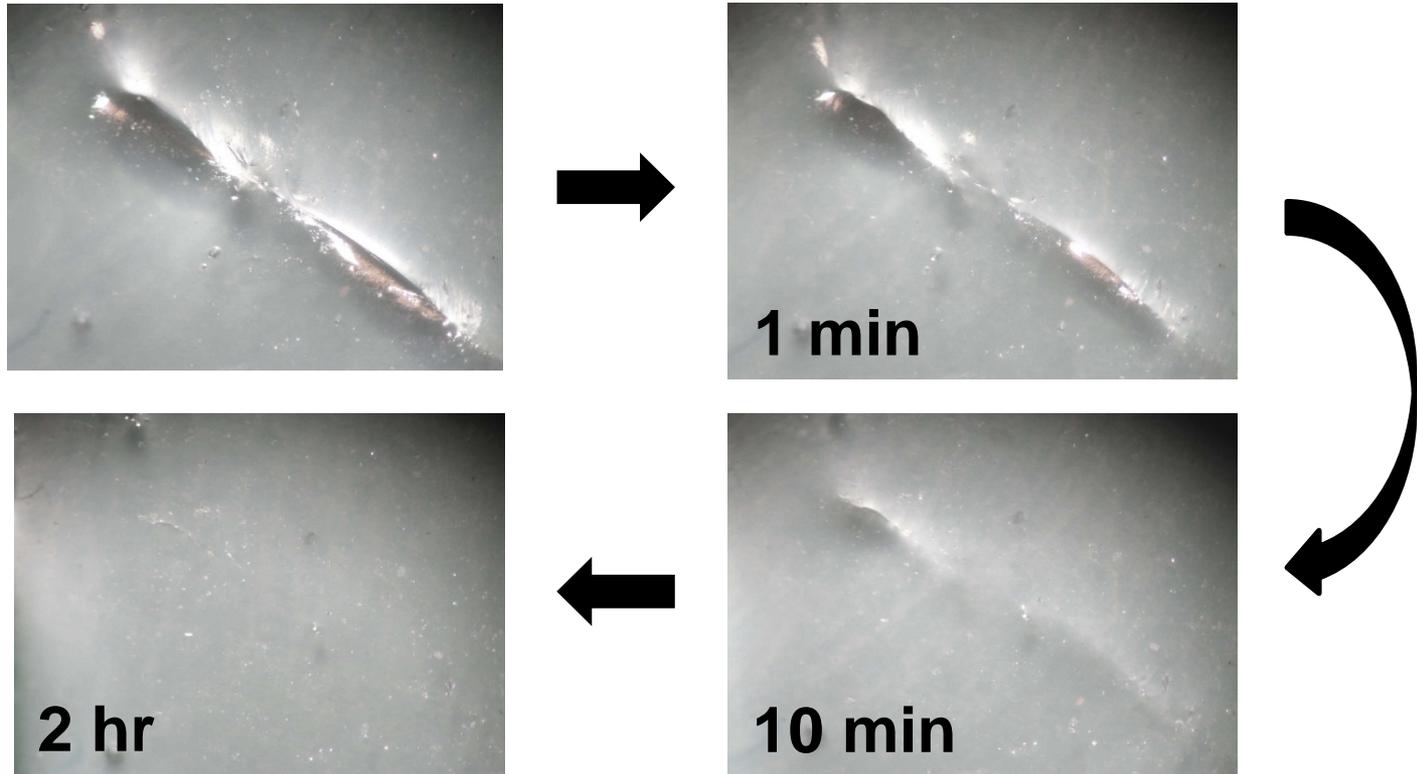


Figure 9 皮革状態での修復挙動²⁹⁾