

自己修復とケミカルリサイクルが ともに可能な光学樹脂の開発

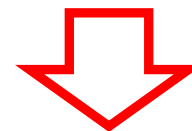
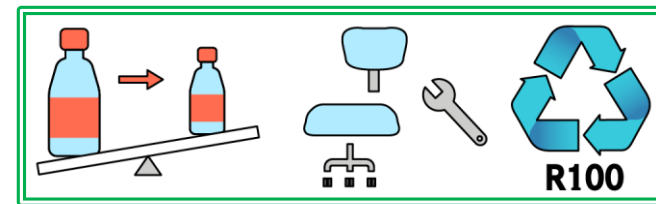
九州工業大学 大学院工学研究院 物質工学研究系
准教授 吉田 嘉晃

海洋ごみ・地球温暖化・資源問題の解決に向けて ⇒「プラスチックに係る資源循環の促進等に関する法律」 (2022年4月1日から施行)



プラスチック使用製品の設計指針

- 製品
長期利用が可能な製品
- 材料
再生利用が容易な材料



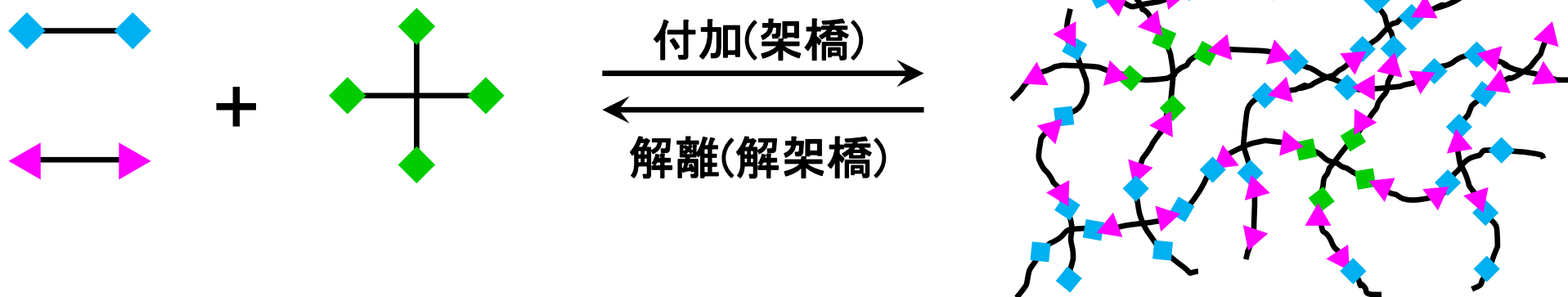
- 自己修復
- リサイクル
- 機能

出展：「プラスチックに係る資源循環の促進等に関する法律」
の普及啓発ページ，環境省 (<https://plastic-circulation.env.go.jp/>)

- 製造から廃棄まで環境負荷にならない機能性材料の開発
- 需要を満たす性能を有し、耐久性に優れ、リサイクル可能な機能性材料

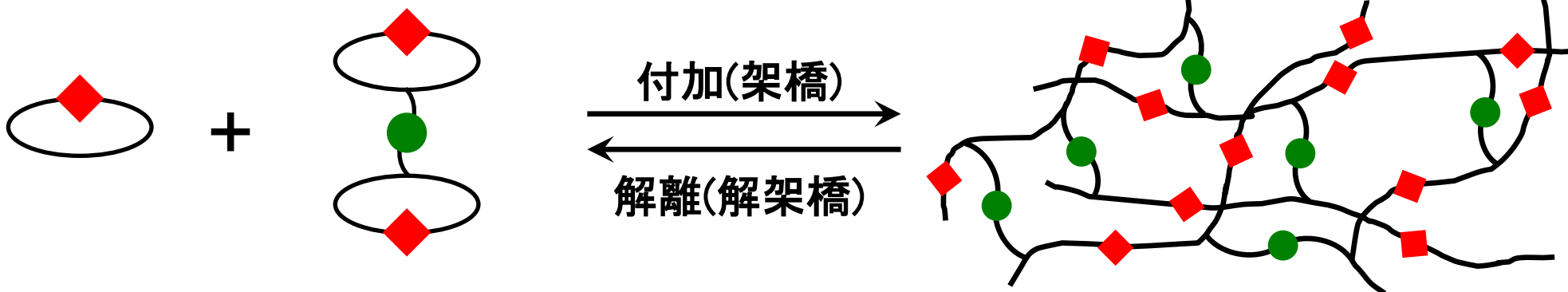
◆ケミカルリサイクルに適した材料設計

● 逐次重合系



エステル, ウレタン, イミンなど**可逆的な付加—解離反応**を起こす結合

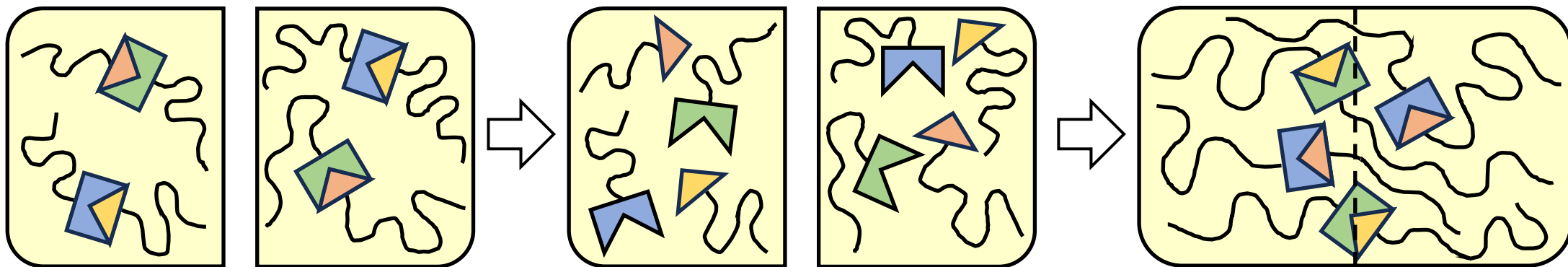
● 平衡重合系



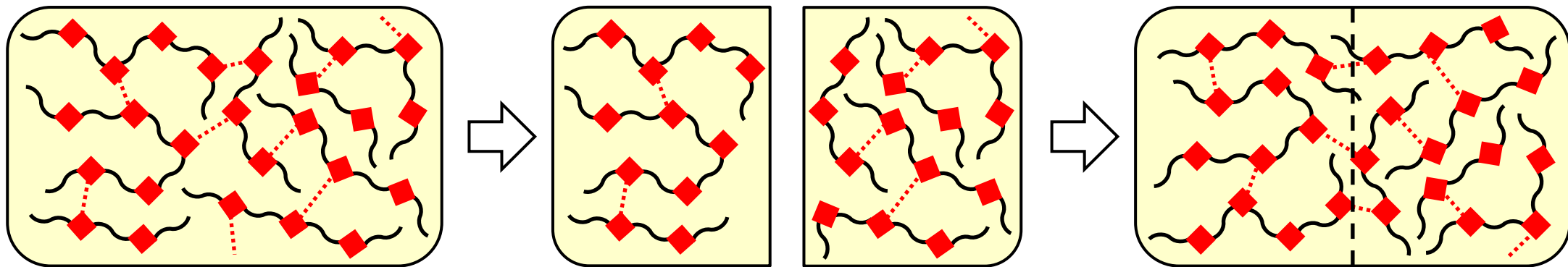
スピロオルトエステルなど**平衡系の開環—閉環反応**を起こす化合物

◆ 自己修復性を発現する材料の設計

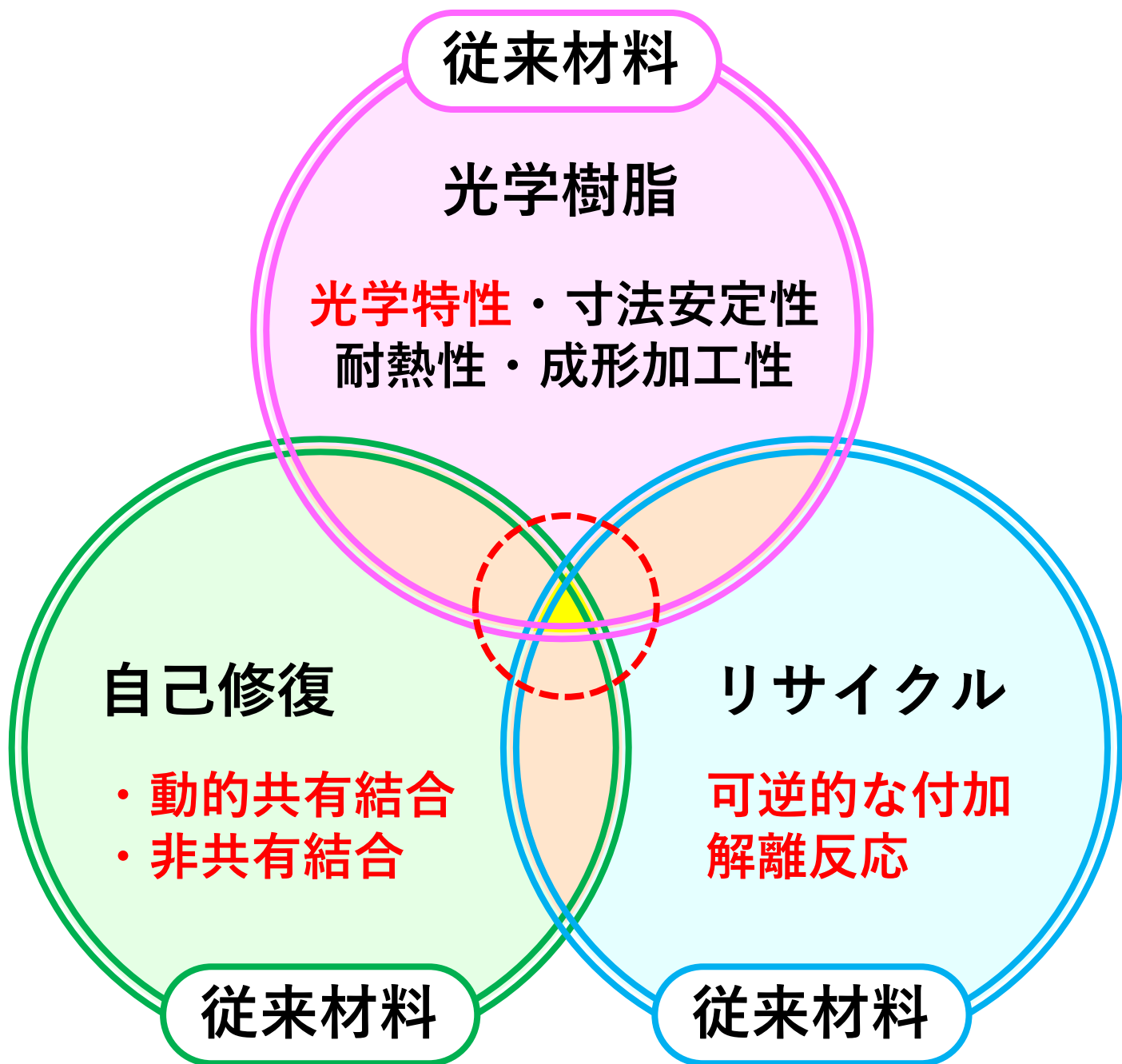
● 動的共有結合（ジスルフィド結合、Diels-Alder反応など）



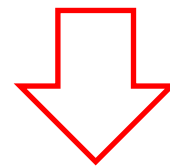
● 非共有結合（水素結合、ホスト-ゲスト相互作用など）



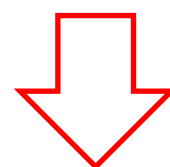
切断面を介した結合の組み替えと分子鎖の拡散によって元の状態に戻る



光学特性
+
自己修復性
+
リサイクル性



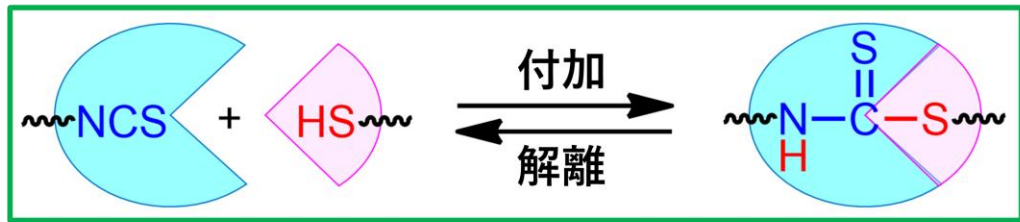
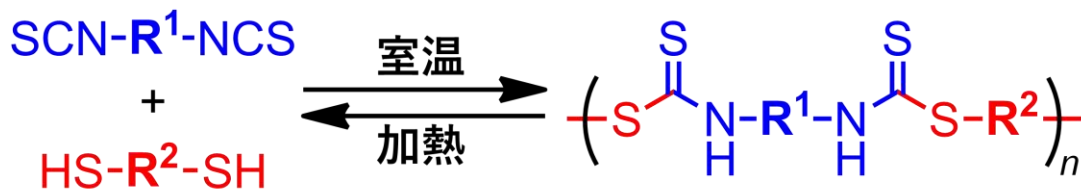
それぞれの機能に起因する分子構造が異なる



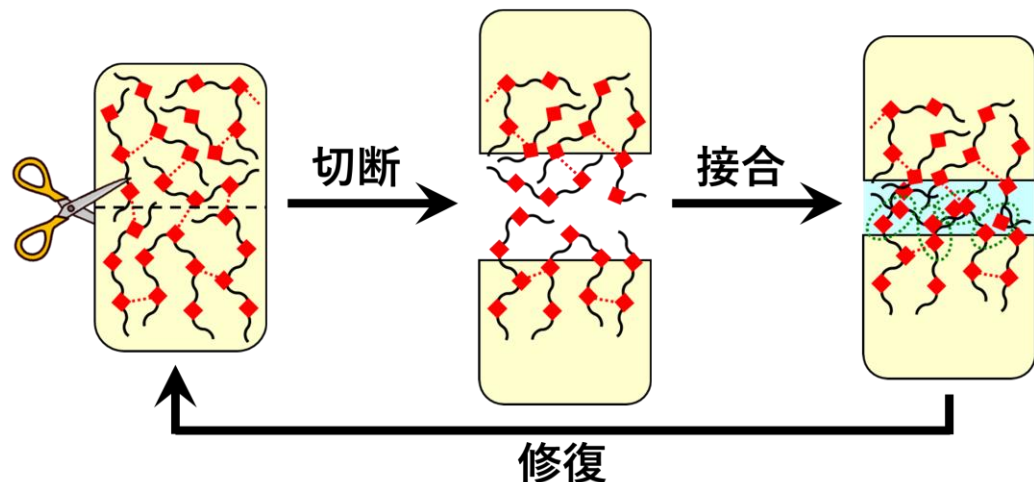
自己修復とリサイクルがともに可能な光学特性に優れる分子の設計

◆ ポリジチオウレタン(PDTU)

☑室温合成 ☑解重合 ☑自己修復 ⇒ 耐久性に優れたリサイクル可能な材料

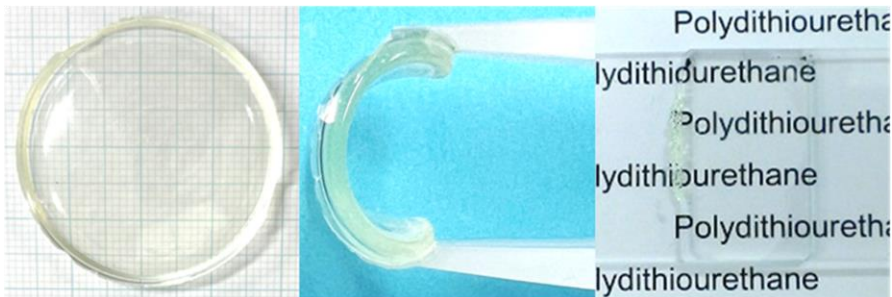


- 室温で重付加が進行する
- 加熱によって解重合が起こる

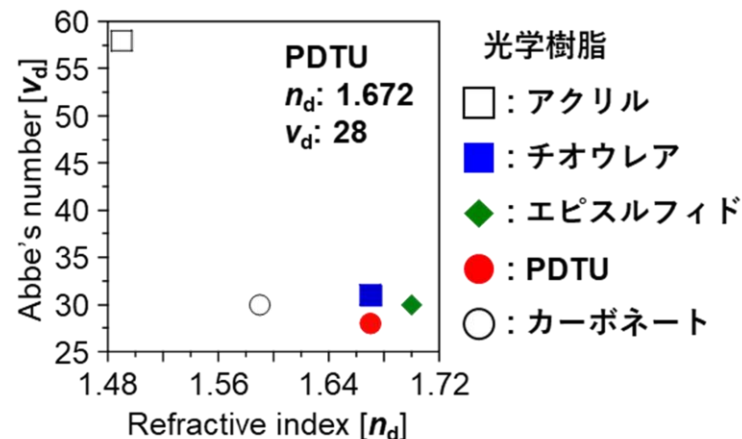
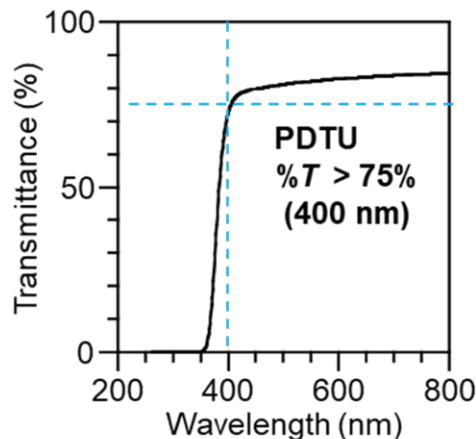


- 水素結合の組み換えが容易に起こる
- 低い T_g のため、分子鎖が拡散しやすい

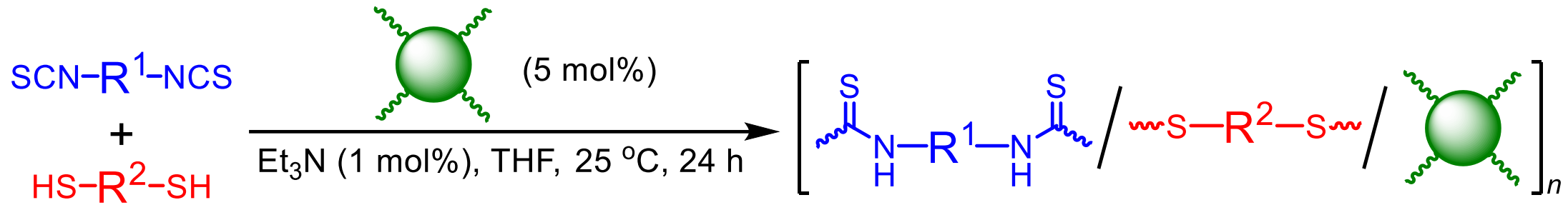
☑屈折率 ☑透明性 ☑柔軟性 ⇒ 光学フィルムやレンズとして応用可能な機能



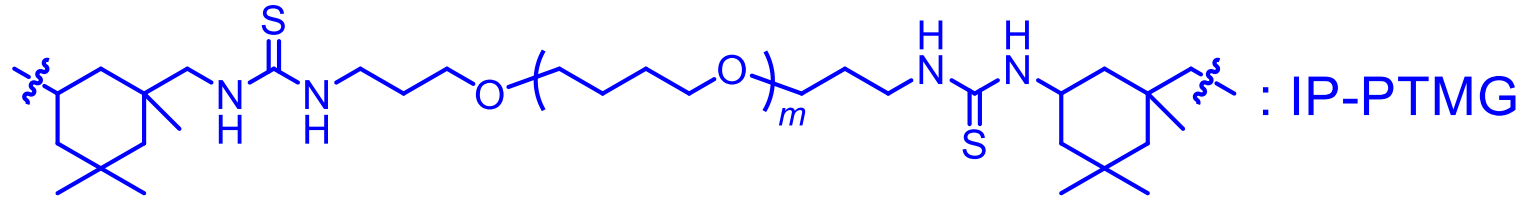
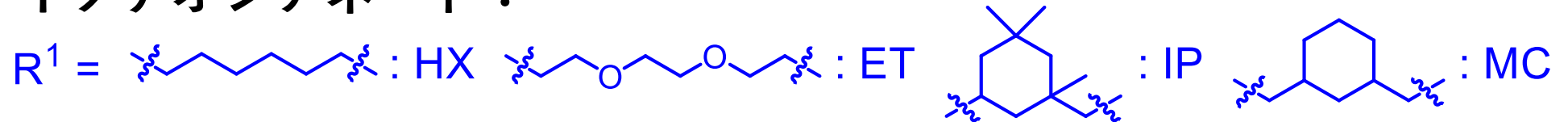
機能性、耐久性、リサイクル性を
全て兼ね備えた新材料



◆ PDTUの分子設計



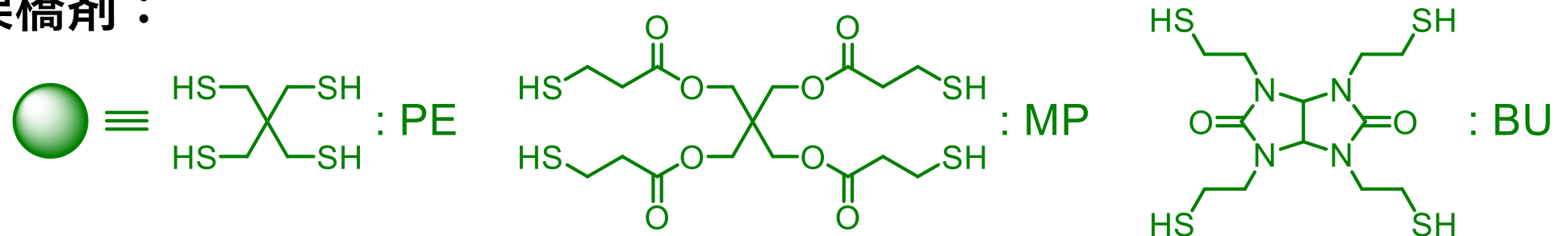
➤ ジイソチオシアネート：



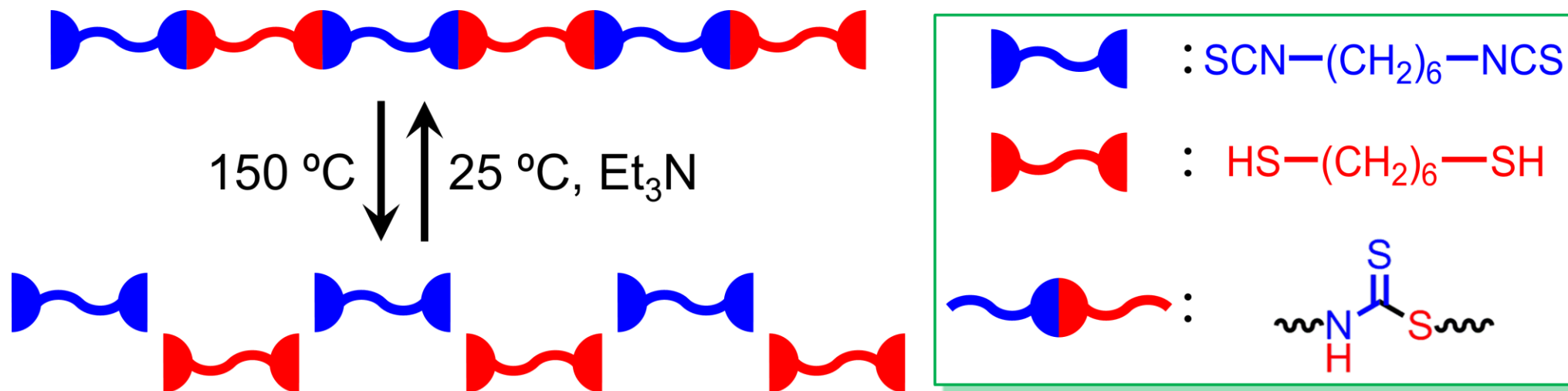
➤ ジチオール：



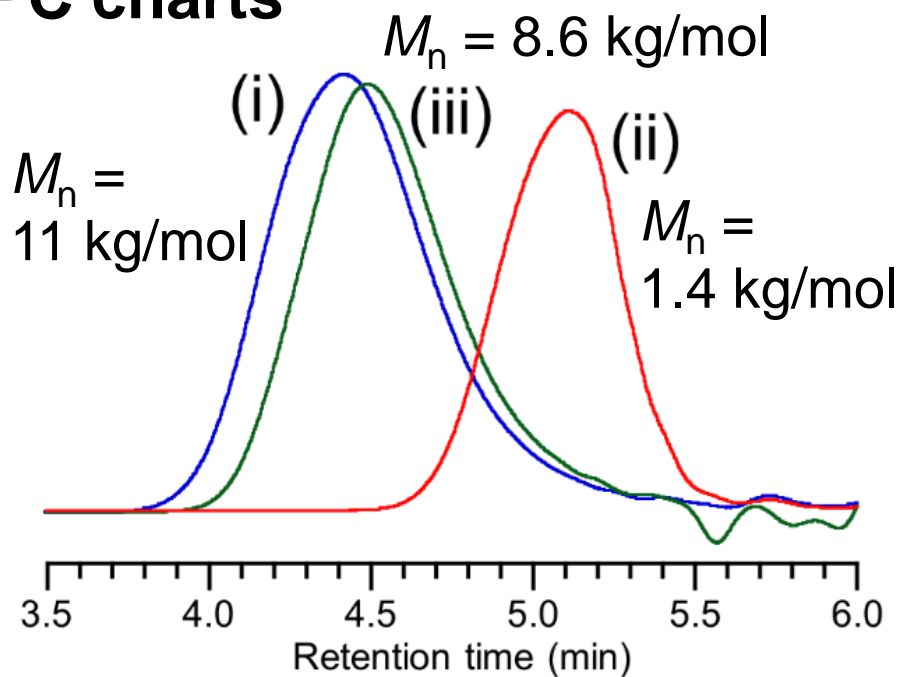
➤ 架橋剤：



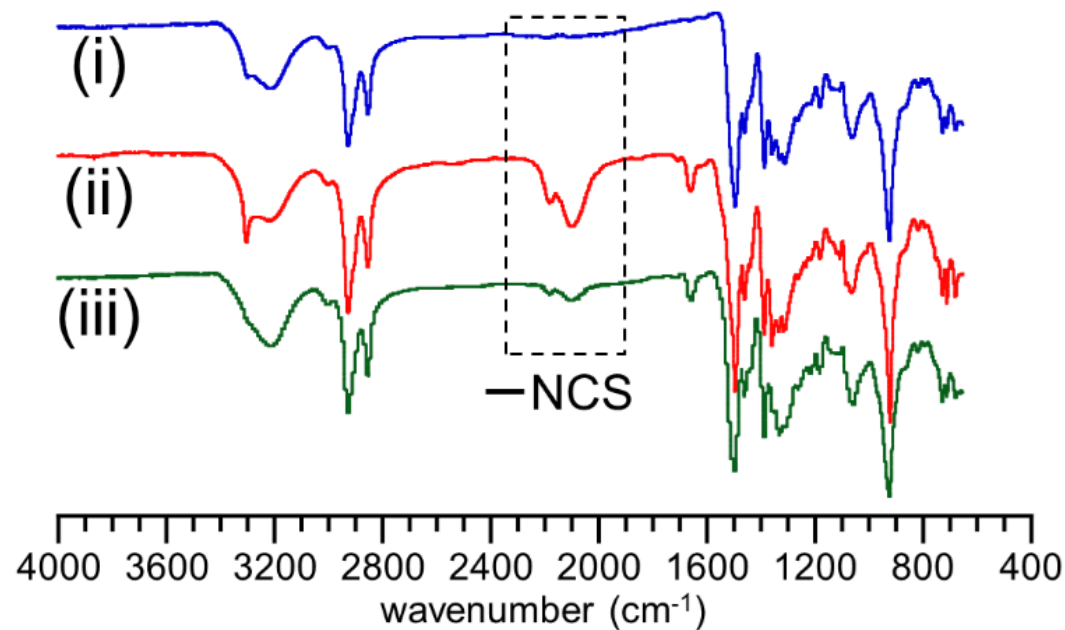
◆ PDTUのリサイクル挙動



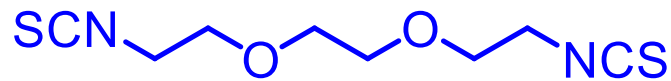
GPC charts



IR spectra

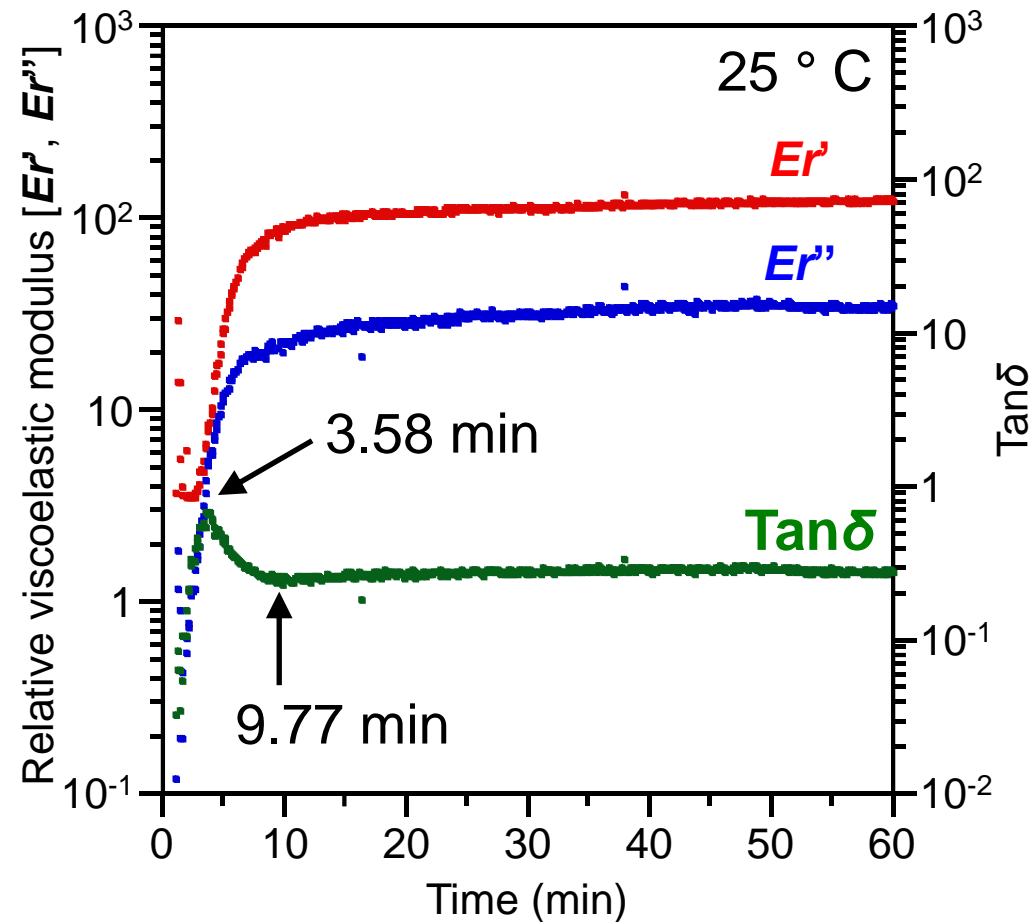
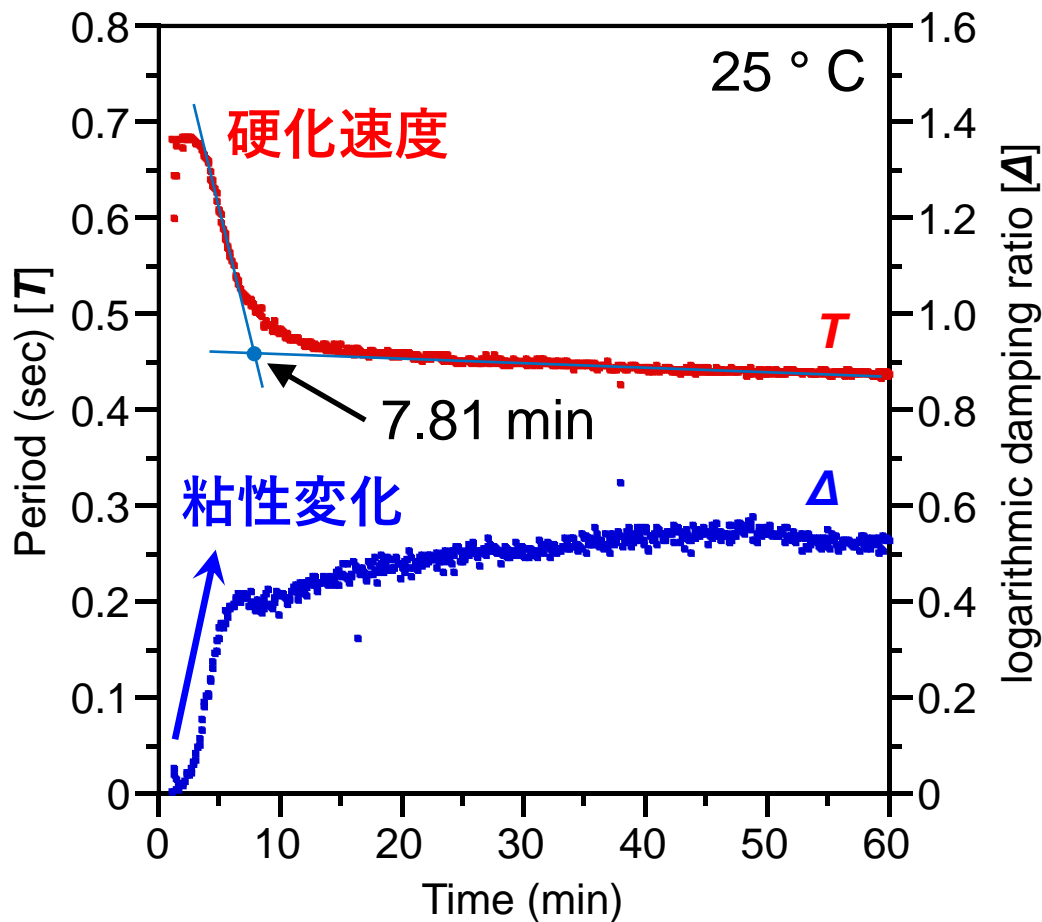
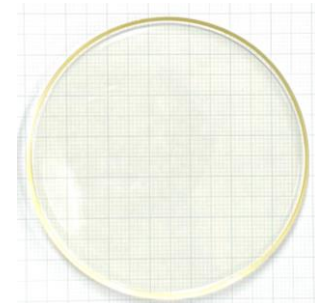
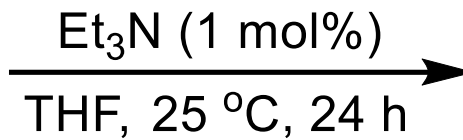
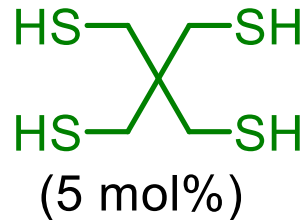


◆ PDTUの硬化挙動（剛体振り子型物性試験）



+

+

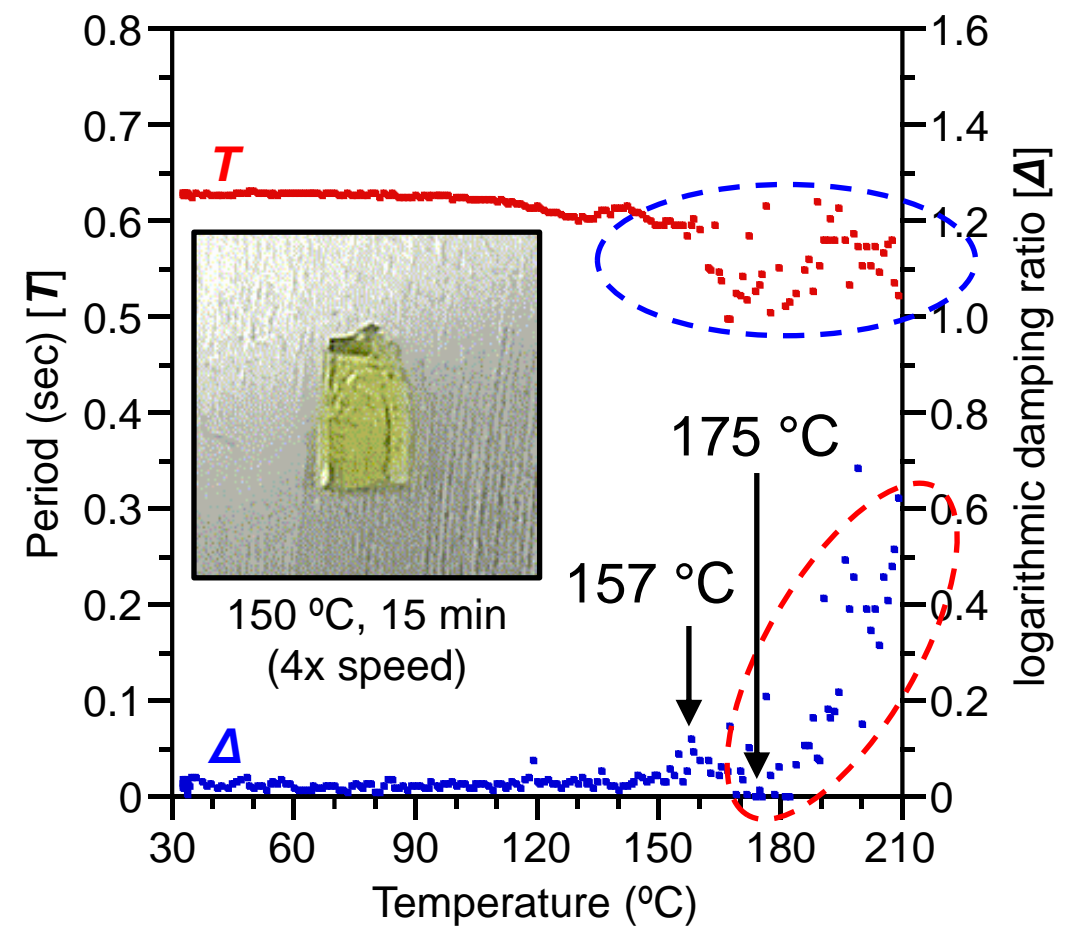
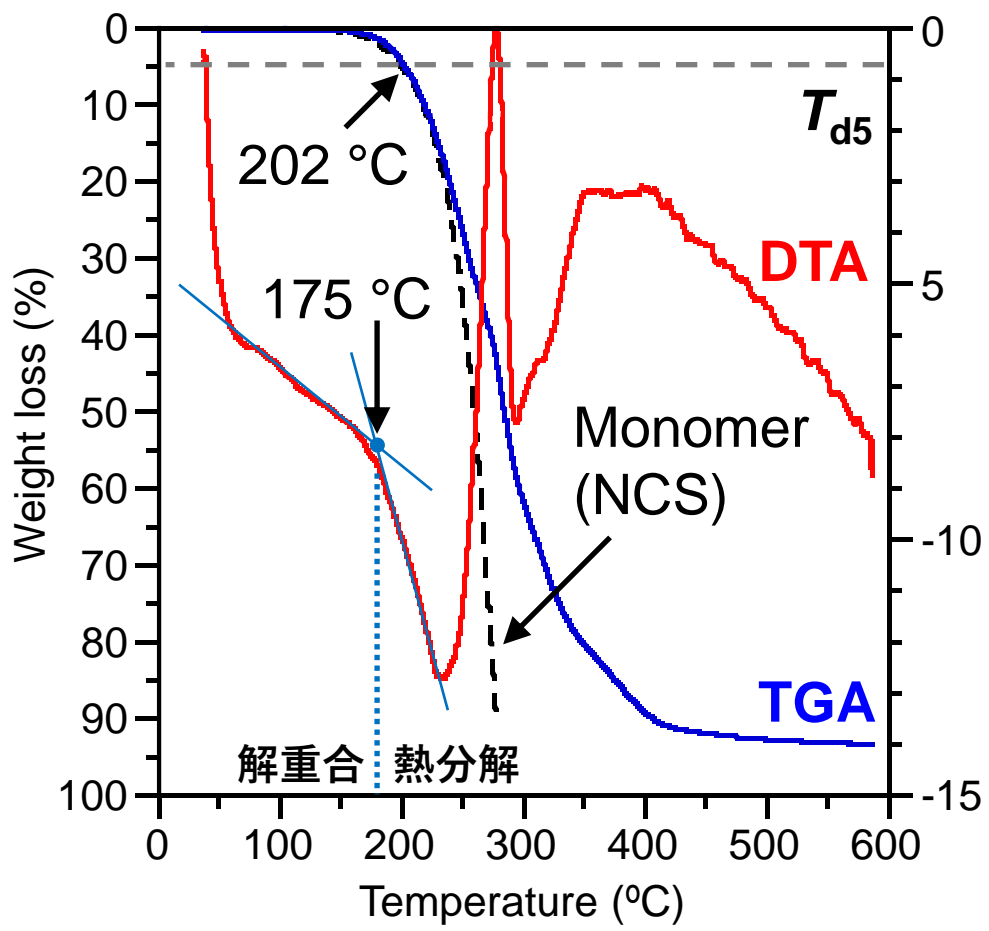
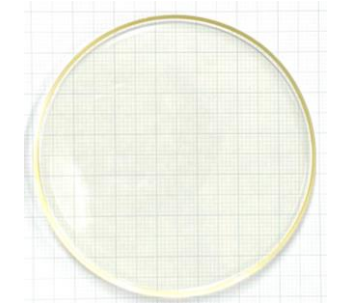
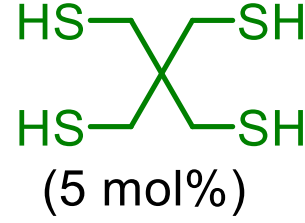


◆ PDTUの解重合挙動（剛体振り子型物性試験）



+

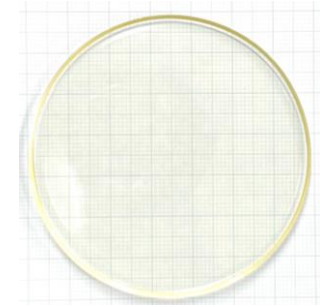
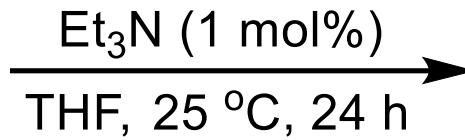
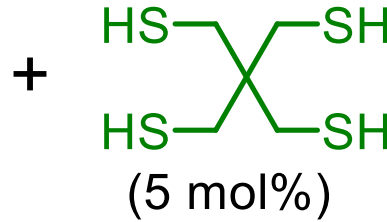
+



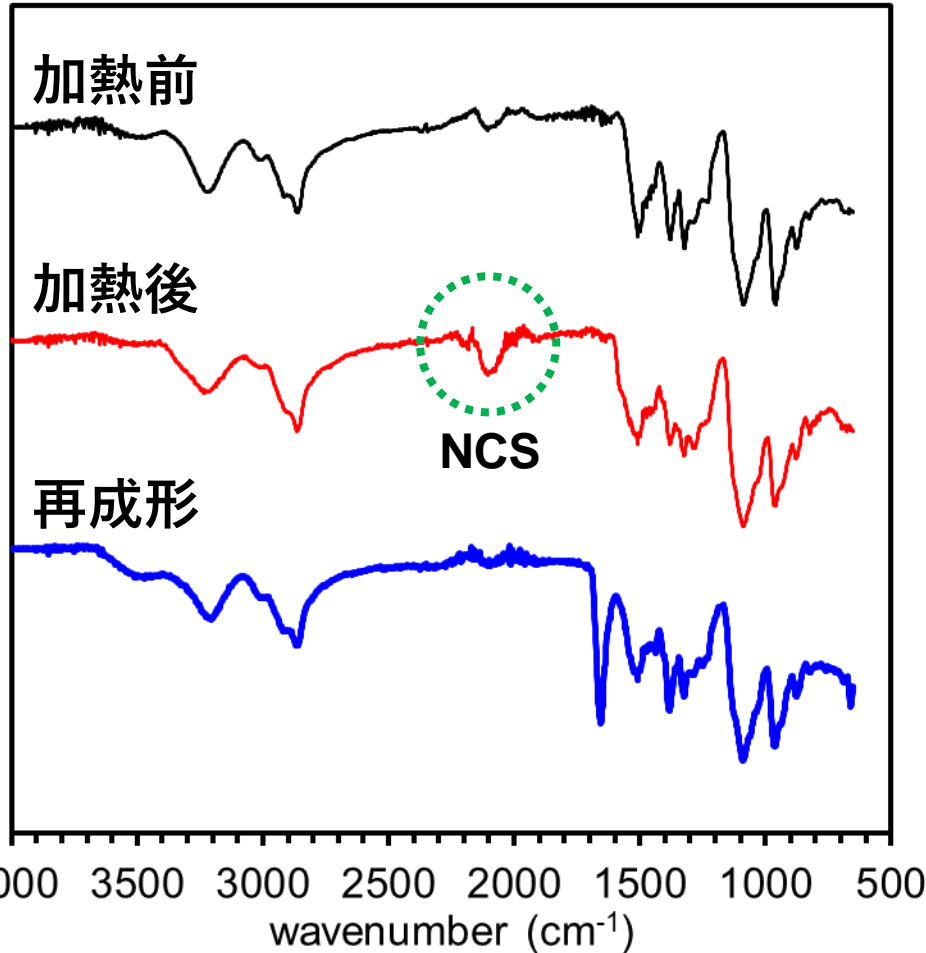
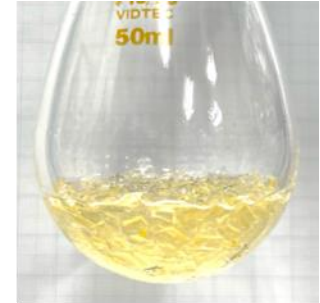
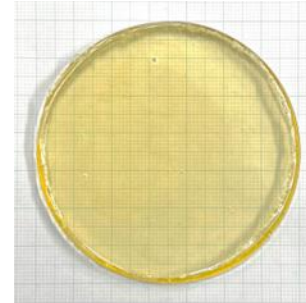
◆ PDTUフィルムのリサイクル



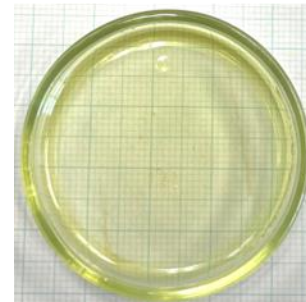
+



リサイクルフィルム



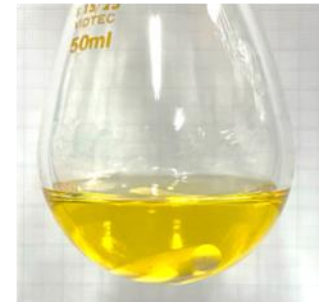
再成形



Et₃N, 25 °C, 24 h

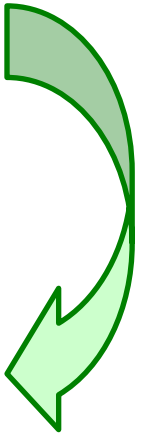
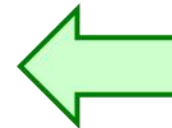


解重合

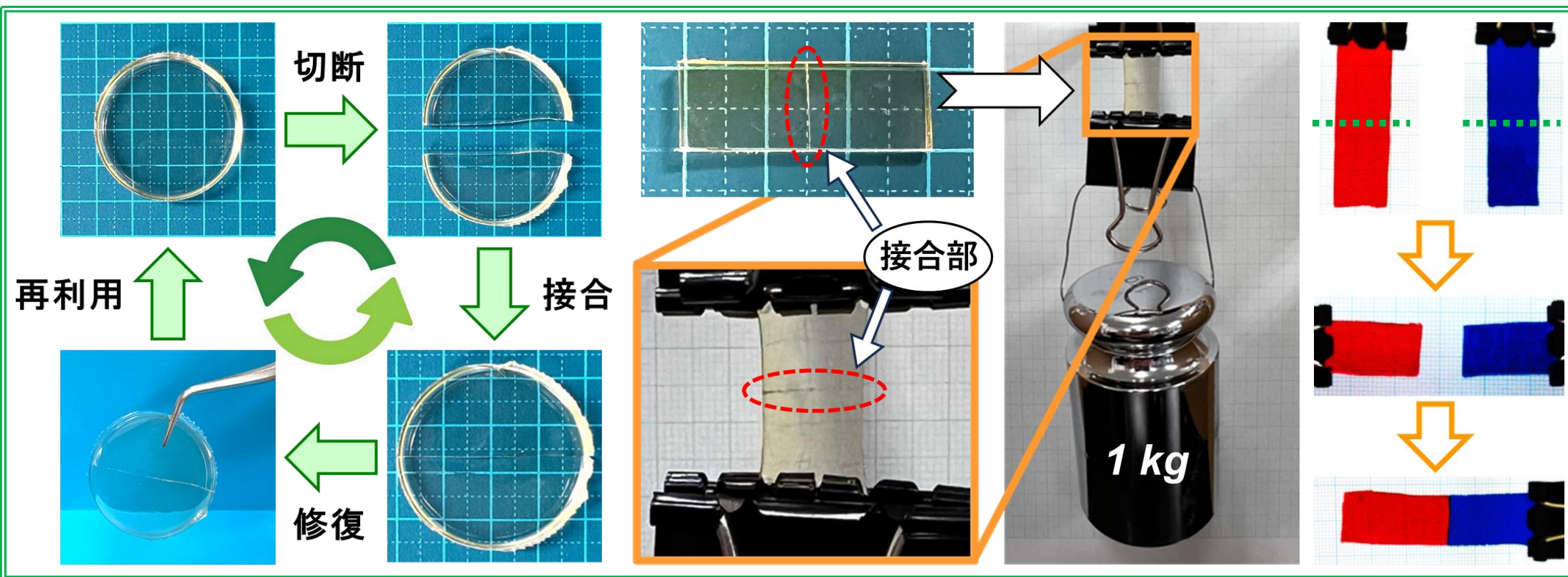
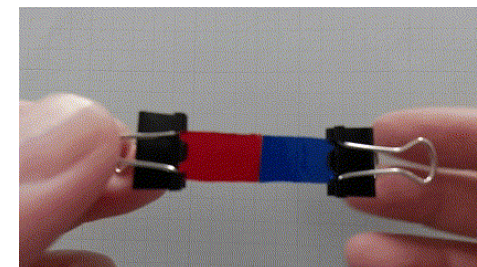
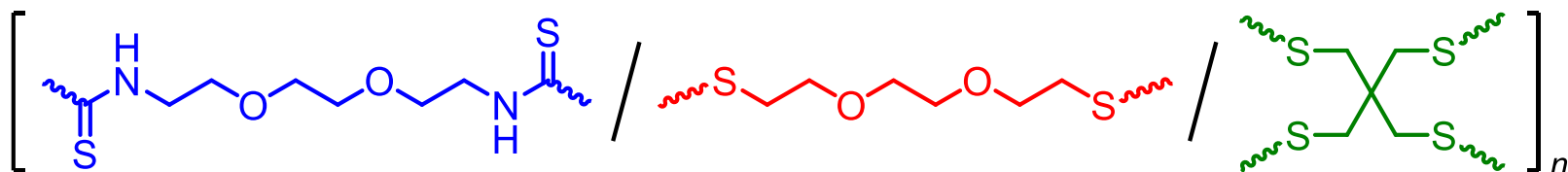


DMF, 150 °C, 1 h

再重合

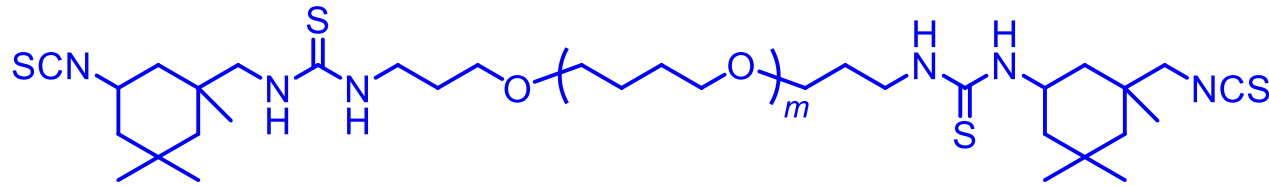


◆ PDTUの自己修復挙動



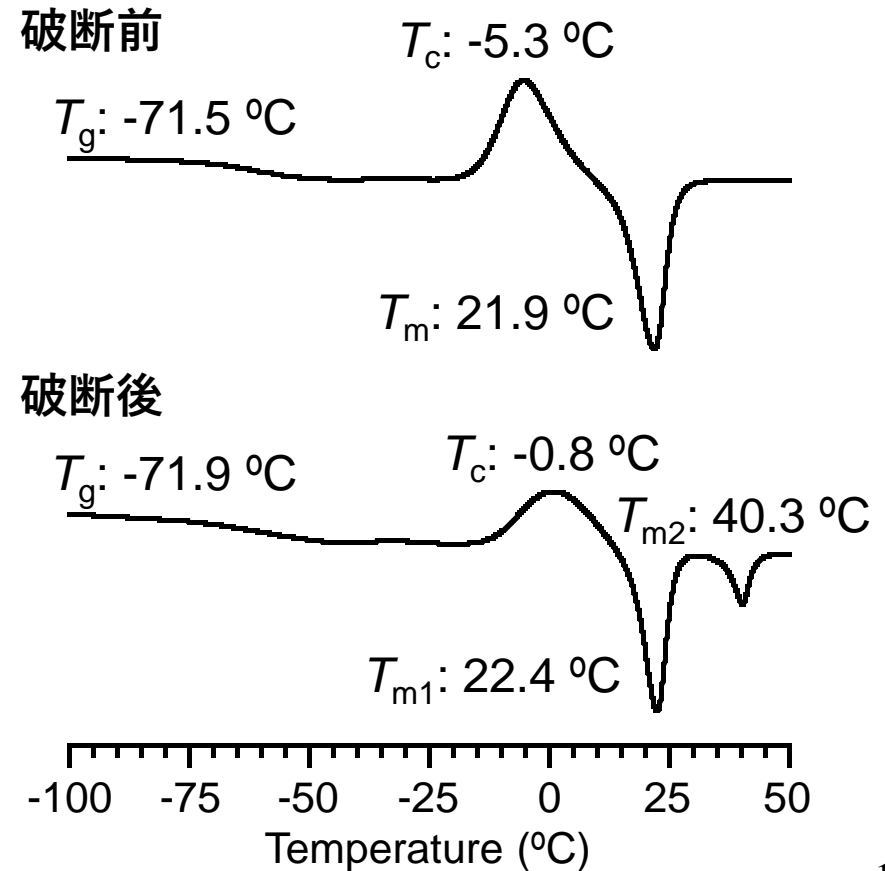
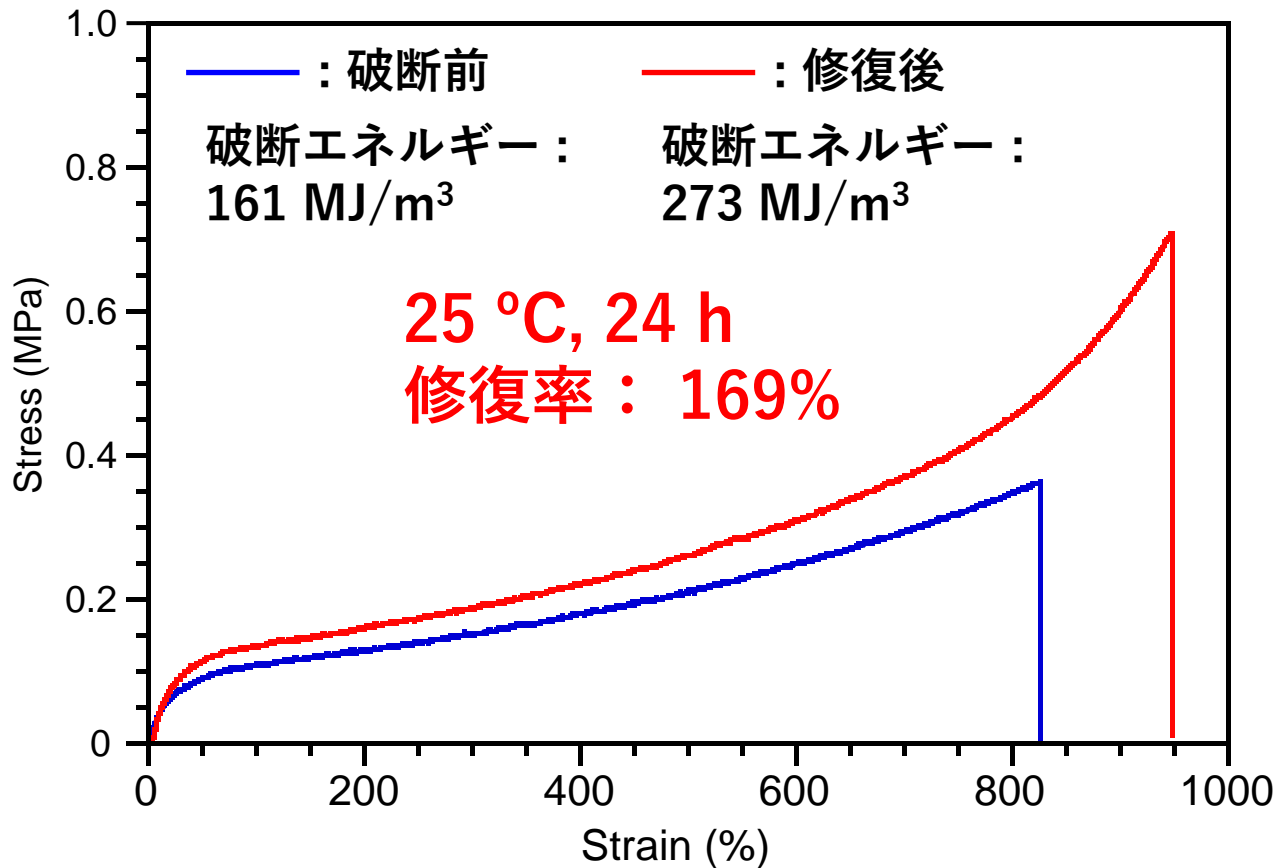
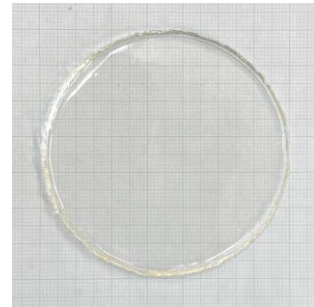
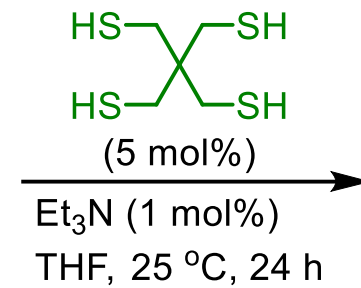
温度	-20 °C	25 °C	25 °C	50 °C
時間	24 h	24 h	48 h	24 h
修復率	6.2%	77%	128%	98%

◆ PDTUの自己修復挙動



: IP-PTMG2000-NCS

(ET-NCS : IP-PTMG2000-NCS = 1.0 : 1.0)



◆ 自己修復のメカニズム

破断面

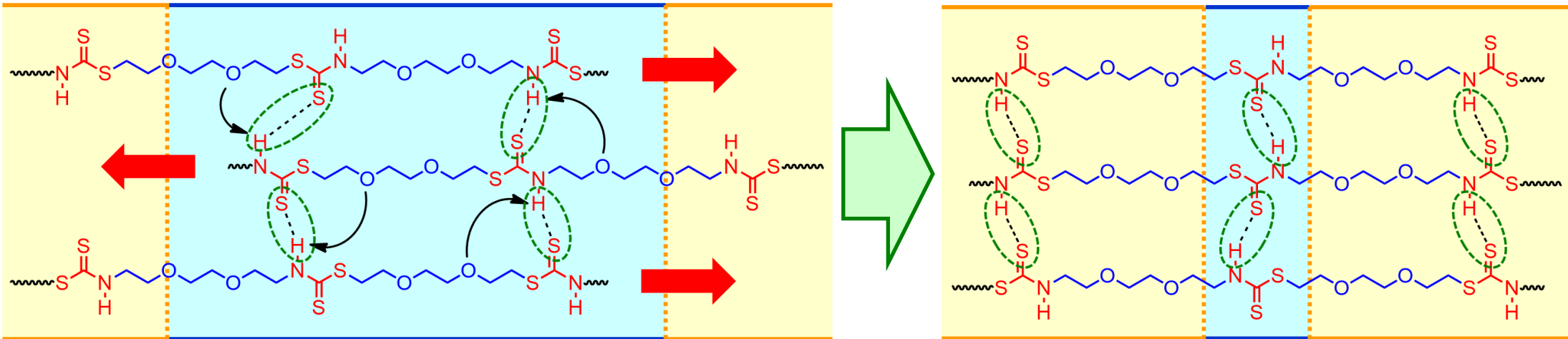
接合面

破断面

破断面

接合面

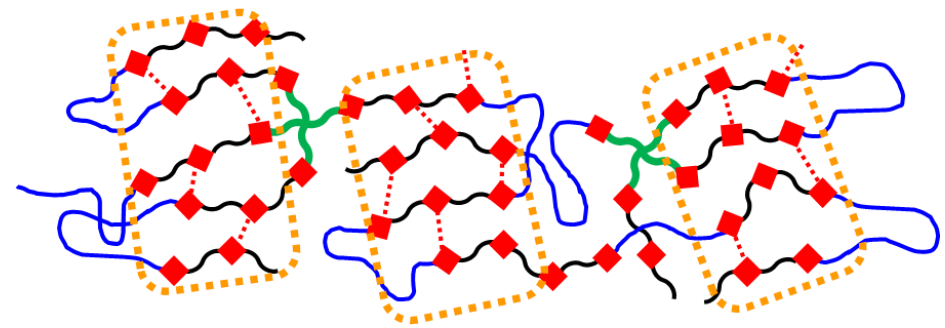
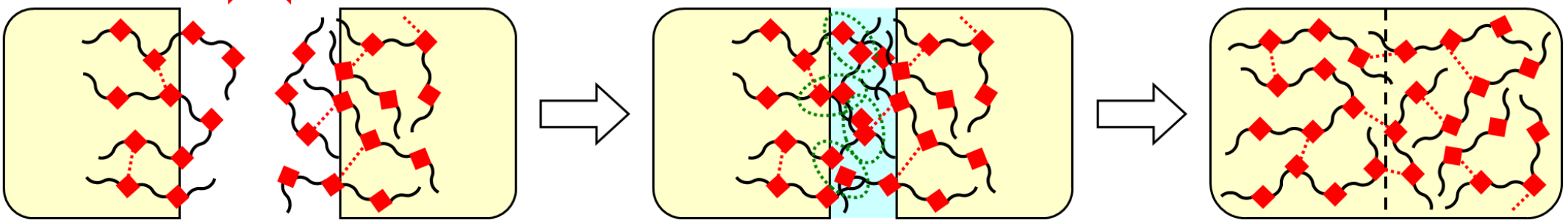
破断面






破断片 \rightleftarrows 破断片

接合 (水素結合)

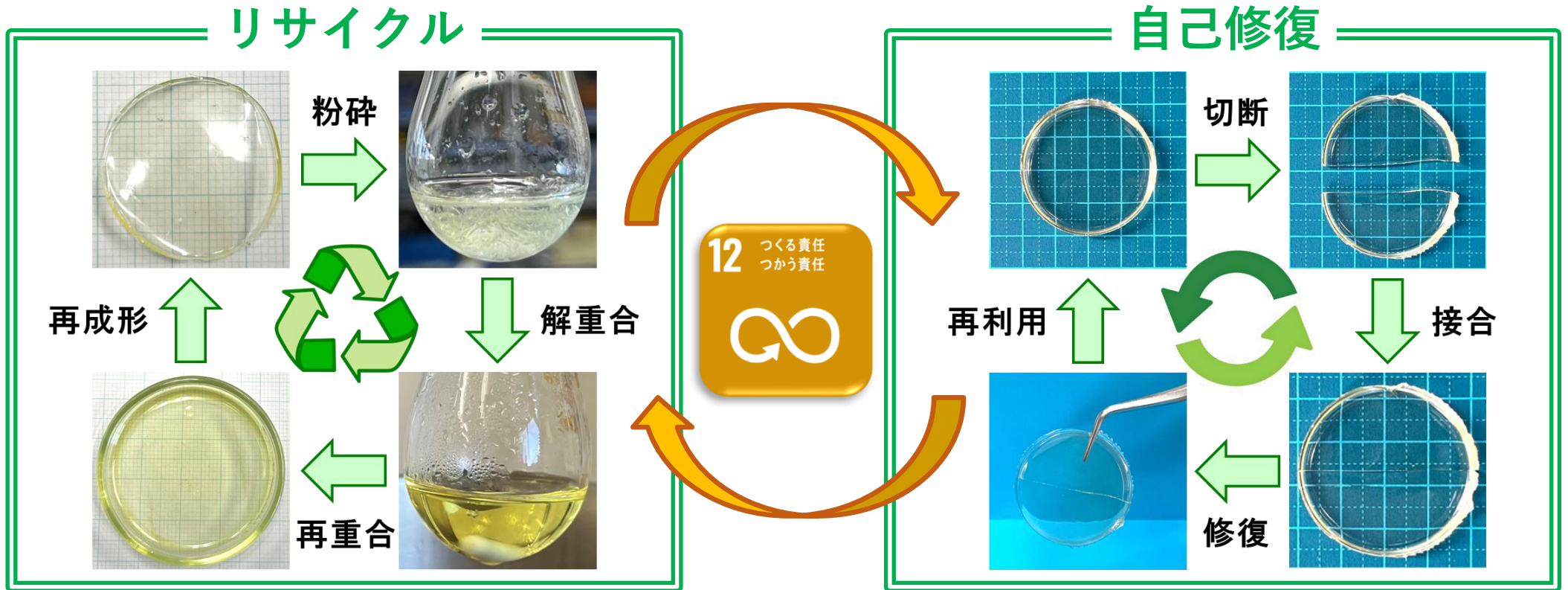
拡散 (相互貫入)



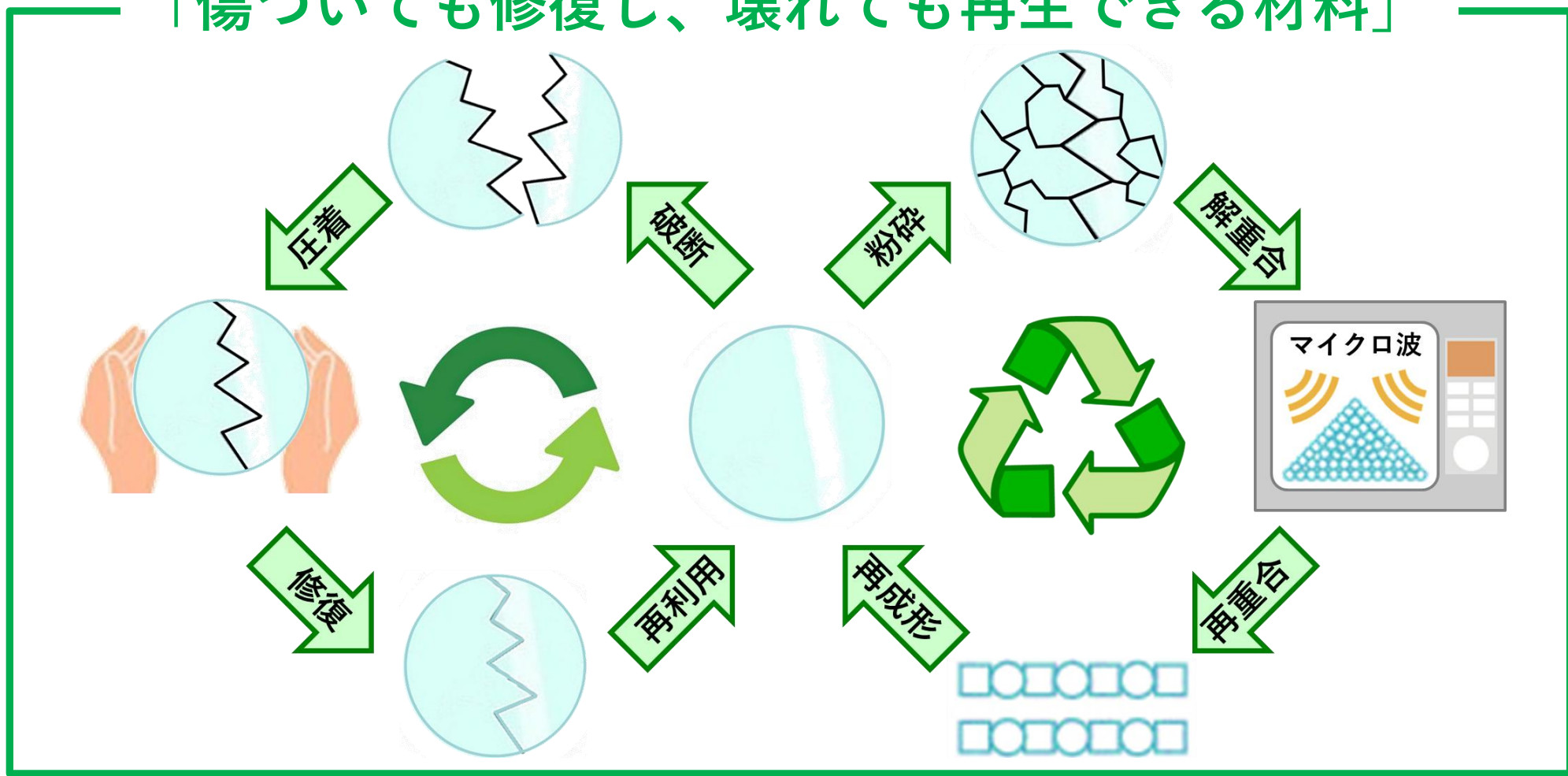
-  : DTU chain
-  : PE (cross-linker)
-  : PTMG

◆ PDTUの自己修復とリサイクル

	初期フィルム					リサイクルフィルム	
	破断前	修復①	修復②	修復③	修復④	破断前	修復①
破断エネルギー (MJ/m ³)	33.0	25.4	19.3	17.3	12.1	33.9	26.8
修復率 (%)	-	77	58	53	37	-	79



「傷ついても修復し、壊れても再生できる材料」



- ガラス、レンズ、ディスプレイなどの保護フィルム
- ウェアラブルデバイスなどの小型レンズ
- コーティング剤、接着剤

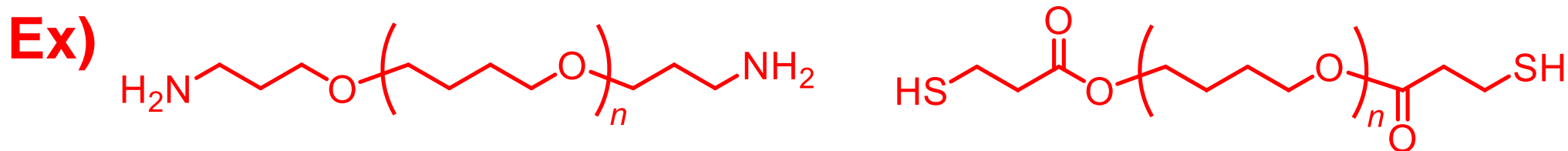
試作品の開発とともに、以下の課題を解決するための基礎研究が必要

- ニーズに合わせた各種グレードの作り分け、スケールアップ、それらを再現性よく製造する手法の確立
- 自己修復およびリサイクルした樹脂の強度低下や着色など、性能が劣化する原因の解明
- 無溶剤、無触媒、非熱条件で樹脂を製造およびリサイクルする技術の確立

➤ 原料メーカーとの共同研究

アミン類や硫黄化合物の製造技術を有する企業との連携により、新しい樹脂原料の可能性を探索したい。

特に、下記のような製品（開発品を含む）を有する企業との共同研究で、樹脂性能の向上を目指したい。



➤ 材料メーカーとの共同研究

ニーズに合わせた新グレード品の開発や適応可能な用途探索など、製品化に向けた研究を実施したい。

例えば、**ガラス用修復性コーティング剤**や**易解体性接着剤**など、**具体的なニーズ**を持っている企業と一緒に用途開発を推進したい。

➤ 独自性

「自己修復とリサイクルがともに可能なPDTUフィルム」は、以下の点で発明者の独自技術である。

- ジイソチオシアネートとジチオール反応性に着目し、穏和な条件での製造方法およびリサイクルプロセスを確立
- エーテル構造を有するPDTU類の自己修復性を見出し、穏和な条件で修復可能なプラスチックフィルムを開発

(ただし、プラスチックレンズの用途に関するPDTU類の構造はいくつかの特許文献で示唆されている。)

➤ 汎用性

樹脂の合成に特別な環境や技術は必要ない（原料のジイソチオシアネート、ジチオール、多官能性チオールを混ぜるだけ）ため、任意の性能のPDTUを簡単に製造できる。

◆特許出願

発明の名称：自己修復性樹脂組成物の製造方法

出願番号：特願2024-116986

出願人：国立大学法人九州工業大学

発明者：吉田 嘉晃

◆関連する成果報告

1. Y. Yoshida, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2018**, *56*, 2255-2262.
2. Y. Yoshida, K. Ohnaka, T. Endo, *Macromolecules*, **2019**, *52*, 6080-6087.
3. 吉田 嘉晃, 末永 龍一, 渡邊 ほのか, 遠藤 剛 ネットワークポリマー論文集, **2024**, Vol. 45, No. 6, (印刷中)

国立大学法人 九州工業大学

先端研究・社会連携本部
産学イノベーションセンター

e-mail : chizai@jimu.kyutech.ac.jp

tel : 093-884-3499