

自己修復およびリサイクル可能な光学用樹脂の開発

吉田 嘉晃 九州工業大学 大学院工学研究院 准教授

1 はじめに

スマートフォンの普及、カメラ市場の拡大、AR（拡張現実）やVR（仮想現実）技術の発展、医療分野や産業分野における映像利用の増加、自動運転技術や運転支援システムなど自動車産業の技術革新など、情報技術と映像技術の向上にともなってレンズやフィルムの素材として用いられる光学樹脂の需要が急激に増加している。また、光学樹脂の需要や用途の拡大にともない、それらの性能向上および多機能化が求められている。例えば、プラスチックレンズはガラスレンズと比べて安価で成形加工性に優れるだけでなく、軽量で耐衝撃性が高いこと、分子設計によって機能付与や性能向上が期待できることから、スマートフォンやスマートグラスなどの小型化や軽量化が求められる一般ユーザー向けの製品において主流となっている。一方で、近年はプラスチック製品の資源循環を促進するためのマイルストーンが示されており¹⁾、レンズやフィルムなどの光学樹脂製品においても長寿命化および再利用化するための技術革新が強く求められている。したがって、多少のヒビ割れやコスリ傷は簡単に修復し、修復不可能な破損はリサイクルすることで元通りに再生できるような機能を光学樹脂に付与することができれば、より付加価値の高い環境調和型の光学樹脂製品を開発できるものと期待される（図1）。しかしながら、レンズやフィルムなどに用いられる光学樹脂は優れた光学特性や力学特性だけでなく耐久性も求められるため、それらを分解あるいはリサイクルするために大きなエネルギーやコストが必要であることも問題とされている。そこで筆者らは、機能性と耐久性に優れ、任意のタイミングで容易に分解および再生することができる光学樹脂の創生を目指した。本稿では、筆者らが開

発したポリジチオウレタンを基盤とする「自己修復およびリサイクル可能な光学樹脂」について解説する。

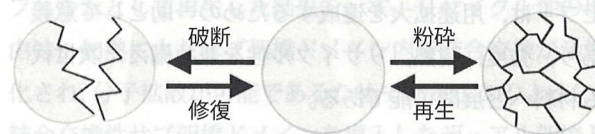


図1 修復および再生可能なプラスチックレンズ

2 ポリジチオウレタンの特徴

ポリジチオウレタン（PDTU）は、ジイソチオシアナート類とジチオール類の重付加によって合成される（図2a）。モノマーであるジイソチオシアナート類は、二硫化炭素（CS₂）とジアミン類の縮合反応によって合成されるため、PDTUはCS₂を原料としたポリマーの1つとして考えることができる。また、多種多様な構造を有するジアミン類が原料の一つであるため、対応するモノマーあるいはポリマーの幅広い分子設計が可能である。ジイソチオシアナート類とジチオール類の反応は塩基触媒を用いると室温で容易に進行し、高分子量のポリマーを与える²⁾。また、多官能性のイソチオシアナート類あるいはチオール類を添加することで、フィルムなどに成形可能な架橋体のPDTUを合成できる（図2b）³⁾。PDTUの基本骨格はジチオウレタン結合で構成され、そのジチオウレタン構造に起因する分子間の水素結合は、典型的なウレタン構造と比べて著しく弱い分子間力となるため、PDTUのガラス転移温度は同様の構造を有するポリウレタンよりも極めて低い値を示す⁴⁾。また、PDTUの物性は主鎖の構造に大きく依存し、短いアルキル鎖部位のみを有するPDTUを成形して得たフィルムは透明性と柔軟性に優れるが、アリール部位や長鎖

アルキル部位を有する PDTU は部分的な結晶性が増すため、不透明で脆弱なフィルムになる。一方で、PDTU はジチオウレタン構造に基づく高い硫黄含有率を有するため、構造に大きく依存することなく高い屈折率を示す^{2,4)}。

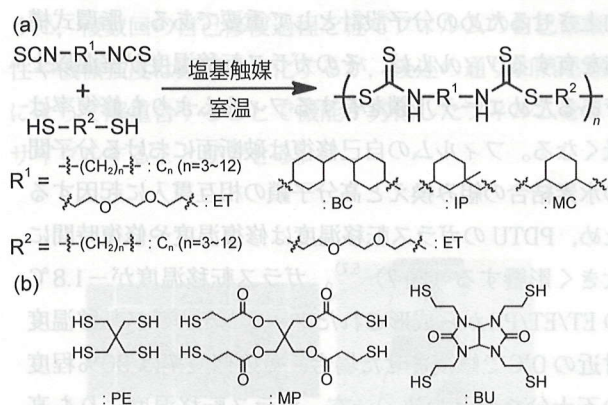


図2 (a) ポリジチオウレタンの合成 (b) 架橋剤の構造

PDTU は、自己修復やリサイクルなどのサステナブルな機能を有することも大きな特徴である。主鎖にエーテル構造を有する PDTU は、成形したフィルムを切断したのち、その断面を互いに押し当てると数分程度で接合し、常温常圧下で長時間静置することで切断部が完全に修復され、切断前と同程度の強度まで回復する(図3)。これは PDTU のジチオウレタン部位同士が分子鎖間で水素結合を形成するだけでなく、ジチオウレタン部位とエーテル酸素間でも水素結合が形成され、それらの水素結合の組み換えに伴い破断面に存在する高分子鎖が相互

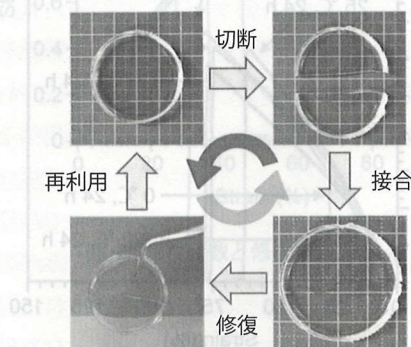


図3 PDTU の自己修復挙動

貫入されるためと考えられる(図4)^{5,6)}。一方、PDTU は 150℃程度で加熱処理すると活性な末端基を有するオリゴマーに分解される。このオリゴマーは活性な末端基を有するため、塩基触媒を加えると重付加反応が再度進行し、分解前と同程度の分子量を有するポリマーが得られる(図5)^{3,4)}。この現象は、イソチオシアナート基とチオール基の可逆的な付加-解離反応に起因し、特に脂肪族 PDTU においてはジイソチオシアネートが有するメチレン鎖長が長くなるほどかつジチオールが有するメチレン鎖長が短くなるほど、PDTU の解重合が起こりやすい³⁾。多官能性モノマーを用いて合成した PDTU においても同様で、有機溶媒に不溶なフィルムであっても、加熱処理によって解架橋が進行し、溶媒可溶なオリゴマーに分解される。さらに、その分解したオリゴマーを含む均一溶液に塩基触媒を加えて室温で再度反応

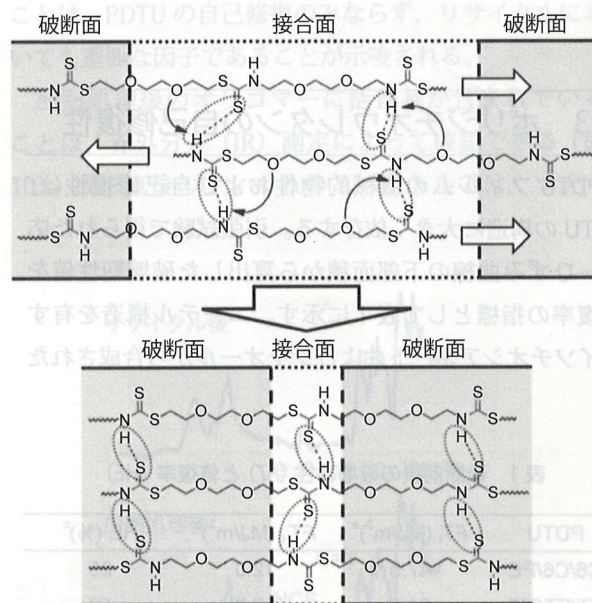


図4 自己修復のメカニズム

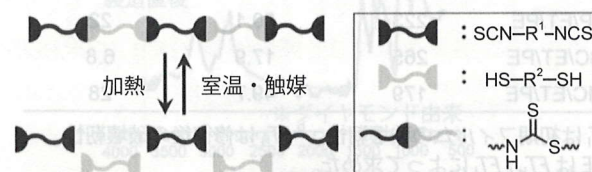


図5 ポリジチオウレタンの可逆的な付加-解離反応

を行うと、溶液は不均一なゲルに変化し、減圧下でゲルから溶媒を完全に除去することでフィルムを再生できる(図6)³⁾。この操作は複数回繰り返し可能であることから、PDTU はリサイクルに適する優れた高分子材料であると言える。以下、PDTU から成形されたフィルムの特性や応用について詳細を述べる。



図6 PDTU のリサイクル挙動

3 ポリジチオウレタンの自己修復性

PDTU フィルムの機械的物性および自己修復性は、PDTU の構造に大きく依存する。引張試験で得られた応力-ひずみ曲線の下部面積から算出した破壊靱性値を修復率の指標として表1に示す。エーテル構造を有するイソチオシアネートおよびジチオールから合成された

表1 破断前後の破壊靱性 (FT) と修復率 (HE)

PDTU	FT_i (MJ/m ³) ^a	FT_H (MJ/m ³) ^b	HE (%) ^c
C6/C6/PE	47.5	12.0	25
ET/ET/MP	91.6	47.7	52
ET/ET/BU	63.5	37.9	60
ET/ET/PE	55.1	42.3	77
C6/ET/PE	56.3	19.3	34
IP/ET/PE	223	50.1	22
BC/ET/PE	265	17.9	6.8
MC/ET/PE	179	49.7	28

^a FT_i は初期フィルムの破壊靱性、^b FT_H は修復後の破壊靱性、

^c HE は FT_H/FT_i によって求めた。

フィルムは、室温で24時間の自己修復処理後、いずれも50%以上の修復率を示すが、架橋剤の構造に基づく架橋鎖長が短くなるにしたがって修復率は向上する。一方、脂肪族構造を有するフィルムの修復率は、エーテル構造を有するものに比べて著しく低下するため、エーテル構造を主鎖に組み込むことが、フィルムの修復率を向上させるための分子設計として重要である。脂環式構造を有するフィルムは、そのガラス転移温度が室温以上であるためエーテル鎖を有するフィルムよりも修復率は低くなる。フィルムの自己修復は破断面における分子間の水素結合の組み換えと高分子鎖の相互貫入に起因するため、PDTU のガラス転移温度は修復温度や修復時間に大きく影響する(図7)^{5,7)}。ガラス転移温度が-1.8℃のET/ET/PE から成形されたフィルムをガラス転移温度付近の0℃で修復させた場合、その修復率は30%程度の不十分な値となる。一方、ガラス転移温度よりも高い25℃で修復させた場合、その修復率は80%程度まで向上し、室温より高い50℃で修復させた場合、その修復率はほぼ100%に達する。しかし、ガラス転移温度よりも低い-20℃で修復させた場合は、ほとんど修復挙動を示さない。また、フィルムの修復率は修復時間を延長することによって向上し、48時間後には100%を超える。これは、接合部の破壊靱性が修復後に破断前よりも高い強度となることを意味する。修復率が100%に達したフィルムは、重りを吊り下げても破れること

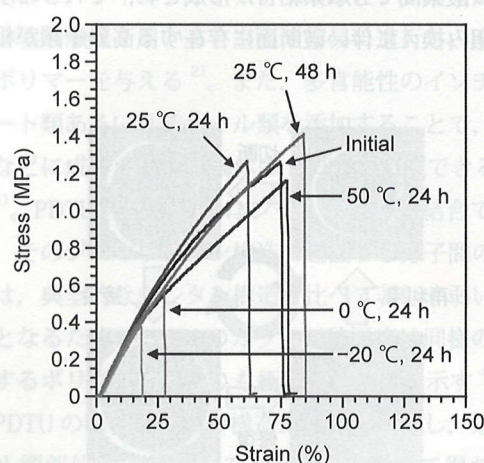


図7 自己修復に及ぼす温度と時間の影響

はなく、製造直後のフィルムと同程度の耐荷重性を示す（図8）。このように、ET/ET/PE から成形されたフィルムは、ガラス転移温度よりはるかに高い温度では24時間、室温付近では48時間で完全に修復する。しかし、修復操作を繰り返すたびに修復率は低下し、5回目以降の修復操作では全く修復性を示さない（図9）。このように、複数回の自己修復過程を経てフィルムの自己修復性や機械強度は顕著に劣化するが、後述の通り加熱処理によって解重合することで機能が劣化したフィルムをリサイクルすることができる。

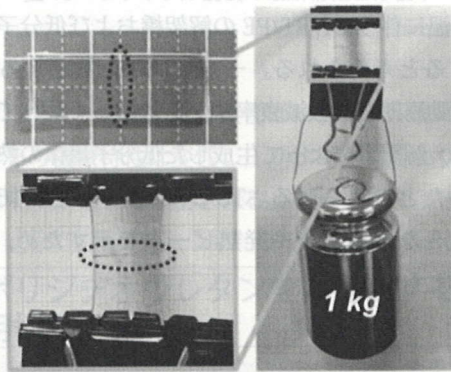


図8 修復フィルムの耐荷重試験

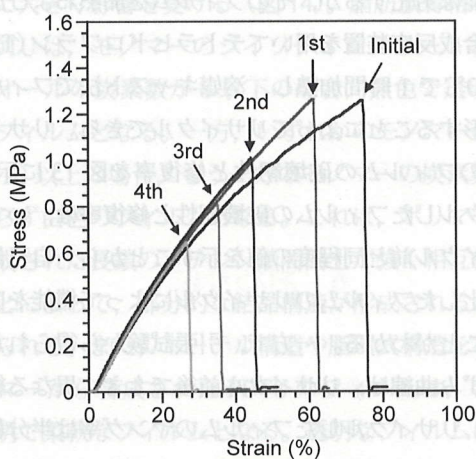


図9 修復回数と修復率の関係

4 ポリジチオウレタンのリサイクル

4.1 解重合挙動

PDTU フィルムの加熱による解重合挙動もまた PDTU の構造に大きく依存する。PDTU の解重合はジチオウレタン結合を構成する C-S 結合の開裂によって引き起こされるため、C-S 結合距離が長い PDTU ほど容易に解重合が進行すると考えられる。したがって、密度半関数法 (DFT) によって計算されたモデル化合物の C-S 結合距離から PDTU の解重合挙動をある程度予測することができる³⁾。例えば、脂肪族構造あるいはエーテル構造を有するジチオウレタン誘導体をモデル化合物として DFT 計算を行うと、エーテル構造のみを有するモデル化合物の C-S 結合距離は、脂肪族構造のみを有するものよりもわずかに長いことから、主鎖にエーテル構造を導入することは、PDTU の自己修復のみならず、リサイクルにおいても重要な因子であることが示唆される。

加熱処理後のオリゴマーに活性基が含まれていることは、赤外分光 (IR) 測定によって確認できる（図10）。成形直後のフィルムのスペクトルでは、ソチオ

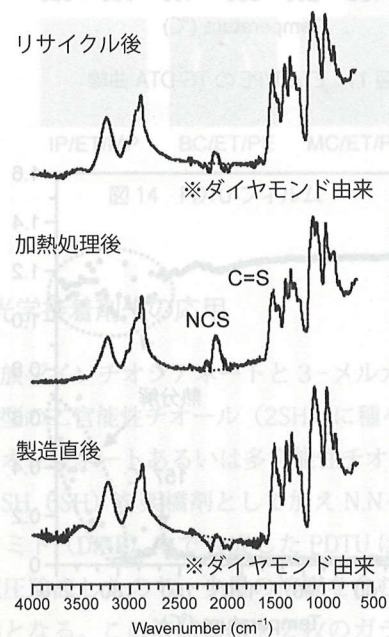


図10 リサイクル前後の IR スペクトル

シアネート基 ($C=N=S$) に帰属される 2100cm^{-1} と 2200cm^{-1} のピークが観測されず、ジチオウレタン結合のチオカルボニル基 ($C=S$) に帰属される 1550cm^{-1} のピークが観測される。一方、 150°C で 1 時間加熱したフィルムのスペクトルでは、 $C=N=S$ に帰属されるピークが明確に観測され、 $C=S$ に帰属されるピークの強度は減少する。加熱処理の前後で顕著に変化するピークが $C=N=S$ 基と $C=S$ 基のみであることから、加熱によってジチオウレタン結合のみが選択的に開裂し、活性なイソチオシアネート基を含むオリゴマーが生成したと考えられる。

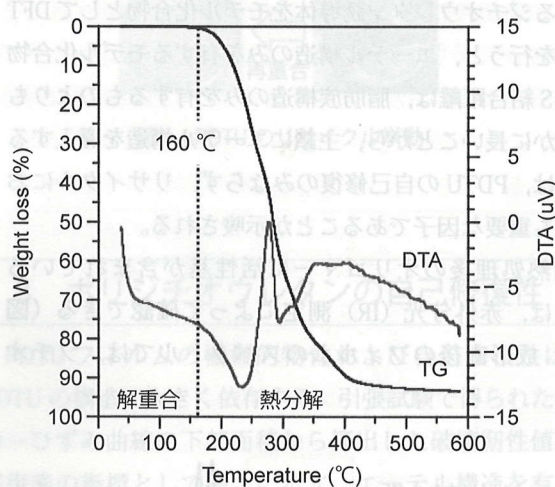


図 11 ET/ET/PE の TG-DTA 曲線

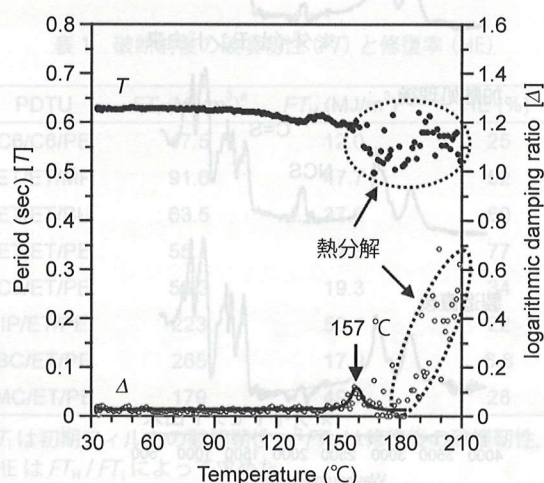


図 12 ET/ET/PE の振動周期 $[T]$ と対数減衰率 $[\Delta]$

PDTU の加熱処理による解重合挙動は、熱重量－示差熱同時測定 (TG-DTA) および剛体振り子型物性試験 (RPT) によって評価できる。ET/ET/PE の TG-DTA 曲線および RPT による物性測定から得られた振動周期 (T) と対数減衰率 (Δ) をそれぞれ図 11 と図 12 示す。TG 曲線は室温から 160°C 付近までに顕著な重量減少を示さないが、DTA 曲線は同じ温度範囲で緩やかな吸熱の傾きを示すことから、この温度範囲で観測される吸熱は解重合に起因すると考えられる。また、DTA 曲線で緩やかな吸熱が観測された温度範囲では、RPT の対数減衰率とその近似曲線が 160°C 付近でピークを示す。対数減衰率は粘性の変化を意味するため、観測されたピークは、昇温に伴う ET/ET/PE の解架橋および低分子量化を示唆すると考えられる。一方、 160°C を超える温度範囲で振動周期と対数減衰率がともに激しく乱れていることから、解重合によって生成した低分子量化体の熱分解が起こったと考えられる。TG-DTA 曲線もまた 160°C 以上で大きな重量減少や発熱ピークを示すため、RPT の結果とよく一致する。

4.2 リサイクル挙動

繰り返しの自己修復あるいは外的要因によってフィルムの機能は劣化するが、そのフィルムを加熱および加圧可能な合成反応装置を用いてテトラヒドロフラン (THF) 中、 150°C で 1 時間加熱し、溶媒キャスト法でフィルムを再成形することによってリサイクルできる。リサイクル前後のフィルムの破壊靱性と修復率を図 13 に示す。リサイクルしたフィルムの破壊靱性と修復率は、いずれもリサイクル前と同程度の値を示すことから、自己修復性が劣化したフィルムのリサイクルによって機能を回復できることがわかる。一方で、引張試験から得られた応力－ひずみ曲線は、リサイクル前後で大きく異なる線形を示し、リサイクルしたフィルムのヤング率は半分程度の値となる。リサイクル前のフィルムに比べてリサイクルしたフィルムは、その応力が減少し、ひずみが増加することから、リサイクル操作によって成形されたフィルムの架橋密度は、リサイクル前のフィルムよりも低下することが示唆される。したがって、PDTU フィルムのリ

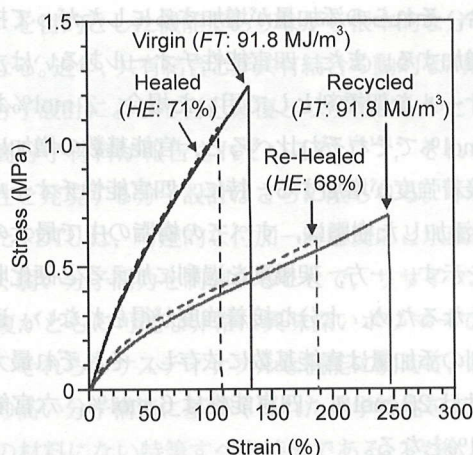


図 13 リサイクル前後の破断靱性と修復率

サイクルでは、劣化した修復性はリサイクル後に回復するが、その機械特性は変性し、リサイクル前よりも柔らかいフィルムとして再生される。

5 ポリジチオウレタンを基盤とする光学用樹脂

5.1 モノマーの構造と光学特性

PDTU フィルムの透明性は、モノマーの構造と組み合わせに大きく影響を受ける (図 14)。脂肪族骨格を有する PDTU は、モノマーのジイソチオシアネートおよびジチオールの炭素数が 8 以下の場合、無色で透明性の高いフィルムとなる。一方、いずれかのモノマーの炭素数が 10 以上の場合、もう一方のモノマーの炭素数にかかわらず白色のフィルムとなる。これは、ポリマー鎖中に形成された長鎖のメチレン鎖間同士が強く相互作用することによって、部分的な結晶構造が形成されるためと考えられる。また、エーテル構造や脂環式構造を有するモノマーから合成された PDTU のフィルムは、いずれも透明で柔軟なフィルムとなる。透明なフィルムは、いずれも可視光領域で 80% 以上の高い光透過率を示し、特にジイソチオシアネートとジチオールの両方あるいはどちらか一方のユニットに炭素数が 6 以下のメチレン鎖を含む場合、90% を超える高い光透過性を示す。フィルムの透明性は、分子間水素結合やメチレン鎖間に働く

分子間相互作用による凝集力に起因すると考えられる。これらのフィルムの屈折率は、モノマーの構造に大きく依存せず、おおよそ 1.655 ~ 1.675 の範囲となる。いずれのフィルムも硫黄含有率が 30% を超えるポリマーから成形されるため、高い屈折率を示すと考えられる^{8,9)}。また、アッペ数は 25.5 ~ 27.7 となるため、チオウレア樹脂やエビスルフィド樹脂に類似した高屈折率および高アッペ数の材料といえる^{10,11)}。

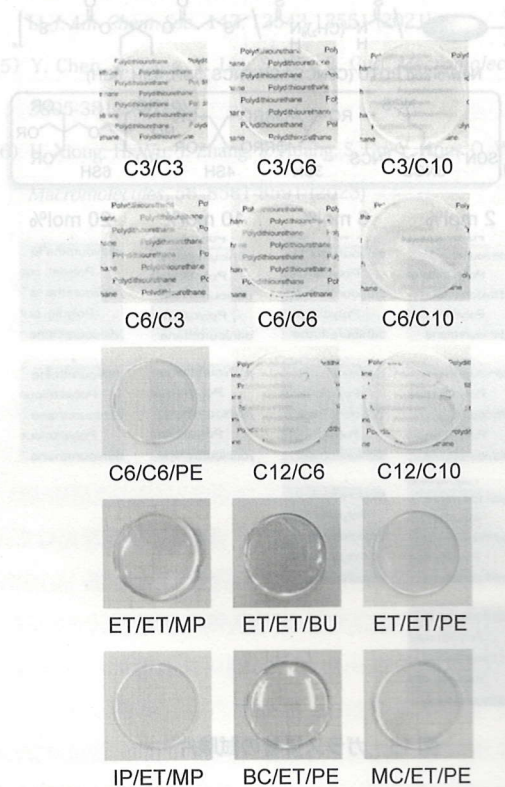


図 14 PDTU フィルム

5.2 光学接着剤への応用

脂肪族ジイソチオシアネートと 3-メルカプトプロピオン酸型の二官能性チオール (2SH) に種々の多官能性イソチオシアネートあるいは多官能性チオール (3NCS, 3SH, 4SH, 6SH) を架橋剤として加え N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で合成した PDTU は、室温で溶媒を減圧除去したのち、少量の溶媒を含む高粘度の液状樹脂となる。この液状樹脂を 2 枚のガラス板に塗布することで張り合わせ、室温で 24 時間、減圧条件下で

静置すると、それらのガラス板は高い透明性を示した状態で完全に接着される（図 15）。引張せん断試験で評価したガラス接着強度は、架橋剤の官能基数あるいは添加量に大きく影響を受ける（図 16）。三官能性イソチシアネートあるいは三官能性チオールを架橋剤として用

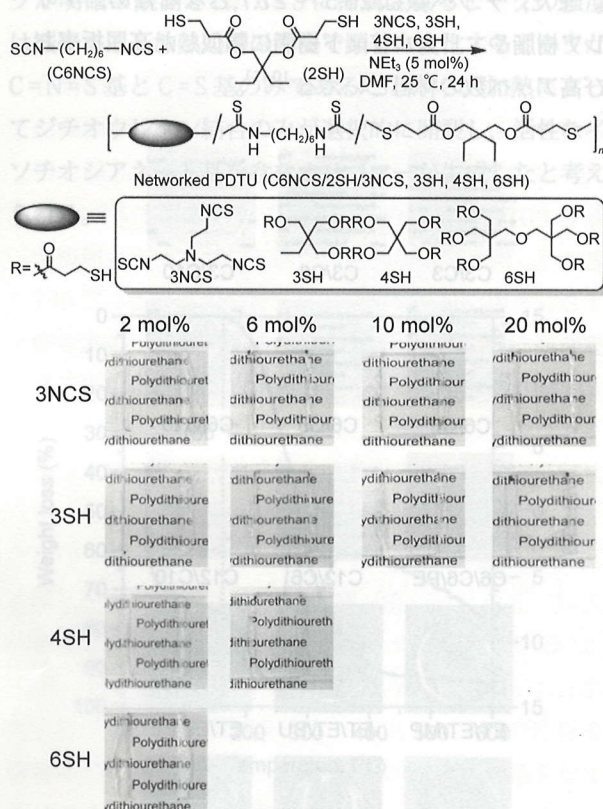


図 15 ガラス接着の試験片

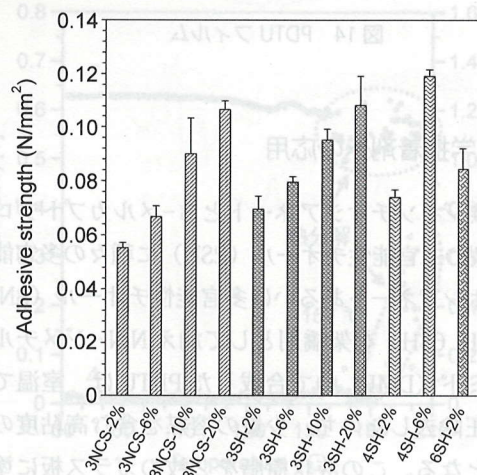


図 16 引張せん断試験による接着強度の評価

いた場合、それらの添加量が増加するにしたがって接着強度も増加する。また、四官能性チオールあるいは六官能性チオールを架橋剤として用いた場合、2 mol%あるいは6 mol%でそれぞれ比べると、官能基数の増加にともない接着強度が増加する。特に、四官能性チオールを6 mol%添加した樹脂は、すべての樹脂の中で最大の接着強度を示す。一方、架橋剤を過剰に加えると硬化収縮が大きくなるため、十分な接着強度が得られない。適切な架橋剤の添加量は官能基数に依存し、それぞれ最大で三官能性は20 mol%、四官能性は6 mol%、六官能性は2 mol%となる。

これらの PDTU を基盤とする接着剤は、フィルムの場合と同様に加熱処理によって解重合が可能である。6mol%の四官能性チオールを添加した樹脂の場合、完全に接着されたガラス板を150℃で加熱処理すると、過度な力を加えることなく2枚のガラス板を容易に解体できる。これは、PDTU が加熱によって解重合し、接着剤として機能する硬化物から原料の液状樹脂に戻るためと考えられる。解体後のガラス板に付着した液状樹脂は、THF などの有機溶媒を用いた洗浄操作で容易に剥離可能であるため、洗浄後のガラス板を再利用可能な被着体として回収できる。また、洗浄後の溶液中には PDTU の解重合によって生成したオリゴマーあるいはモノマーが含まれているため、溶媒を除去することで接着剤の原料を回収することもできる。PDTU を基盤とする接着剤は、高い透明性や屈折率とともに易解体かつリサイクル可能であることから、資源循環や環境低負荷を志向した光学接着剤として応用することが期待できる。

6 おわりに

これまで、自己修復あるいはリサイクル可能な光学樹脂に関する研究例は多数報告されているが¹²⁾、自己修復とリサイクルが共に可能な光学樹脂の報告例は少ない。そもそも、リサイクル可能な樹脂材料は、強固な結合を持ちながら、外部刺激等によって容易に結合を分解できるよう設計されている。一方、自己修復性を発現する樹脂材料は、特定の環境下で破損した部分の結合の組み換えが容易に起こるよう設計されている。どちらも「再

利用」を目的とした機能でありながら根本的な分子設計が異なる。近年、共有結合と非共有結合の動的な制御に基づく分子設計によって自己修復とリサイクルがともに可能な高分子材料が報告されているが¹³⁻¹⁶⁾、それらが光学特性を発現する分子設計はさらに限られる。本稿で紹介した PDTU は、可逆的な付加-解離反応と水素結合に基づく弱い分子間力を制御することで、リサイクルと自己修復がともに可能な非常に興味深いポリマーである。また、それらのサステナブルな機能に加えて、硫黄含有率の高い分子構造に基づく優れた光学特性を有する点も他の材料にない特筆すべき特徴である。今後、PDTU の特徴的な機能をさらに向上させ、「傷ついても修復し、壊れても再生できる材料」として展開していきたい。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP22K05241、北九州産業学術推進機構 (FAIS) 次世代産業イノベーション創出事業、JST さきがけ JPMJPR23NA の支援を受けたものである。

参考文献

- 1) 経済産業省、環境省、「プラスチックに係る資源循環の促進等に関する法律について」、1-6 (2022)
- 2) Y. Yoshida and T. Endo *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **56**, 2255-2262 (2018)
- 3) 吉田嘉晃, 末永龍一, 渡邊ほか, 遠藤剛, ネットワークポリマーと論文集, **45** (6), 270-279 (2024)
- 4) Y. Yoshida, K. Ohnaka, and T. Endo, *Macromolecule*, **52**, 6080-6087 (2019)
- 5) Y. Yanagisawa, Y. Nan, K. Okuro, T. Aida, *Science*, **359**, 72-76 (2018)
- 6) 藤澤雄太, 相田卓三, *化学と教育*, **69** (3), 102-105 (2021)
- 7) J. Xu, J. Chen, Y. Zhang, T. Liu, and J. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 7947-7955 (2021)
- 8) E. K. Macdonald, M. P. Shaver, *Polym. Int.*, **64**, 6-14 (2015)
- 9) T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, **48**, 1915-1929 (2015)
- 10) 三井化学株式会社, 「植物由来の高屈折率メガネレンズ材料「Do Green™」シリーズから「MR-160DG™」を 4 月 1 日より販売開始」, NEWS RELEASE (2022)
- 11) 三菱ガス化学株式会社, 「レンズモノマー製造プラントの新設およびバイオマスレンズモノマーの製造販売開始について」, NewsRelease (2024)
- 12) S. Watanabe, L. M. Cavinato, V. Calvi, R. Rijn, R. D. Costa, K. Oyaizu, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2404433 (2024)
- 13) G. Zhang, F. Ge, M. Wang, Z. Liu, Y. Ren, K. Fu, M. Wei, Q. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **62**, 1425-1437 (2023)
- 14) S. Huang, Y. Shen, H. K. Bisoyi, Y. Tao, Z. Liu, M. Wang, H. Yang, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 12543-12551 (2021)
- 15) Y. Chen, Z. Tang, Y. Liu, S. Wu, B. Guo, *Macromolecules*, **52**, 3805-3812 (2019)
- 16) H. Xiong, H. Wu, J. Zhang, S. Huang, S. Gu, Y. Hou, Q. Wu, J. Wu, *Macromolecules*, **56**, 8581-8591 (2023)