ポリ(フェナザシリン)のプラスチックブレンドへの添加が 蛍光特性および耐衝撃性に与える効果

林 英樹^{*†}・原田 征^{*}・前田雅将^{**}・尾之内千夫^{**}

^{*}名古屋市工業研究所 愛知県名古屋市熱田区六番3-4-41 (〒456-0058)

^{**}愛知工業大学工学部応用化学科 愛知県豊田市八草町八千草1247 (〒470-0392)

[†] Corresponding Author, E-mail: hayashi.hideki@nmiri.city.nagoya.jp

(2017年9月27日受付, 2017年11月20日受理)

要 旨

ポリ(フェナザシリン) (PPhenaz) のポリ乳酸 (PLA) / ポリ(ϵ -カプロラクトン) (PCL) / リジントリイソシアネート (LTI) のブレンド系への添加効果を調べた。その結果, PPhenazは, プラスチックブレンドに添加した場合でも強い蛍光を示した。さらに, 成形体の耐衝撃性を調べたところ, PLA/PCL/LTIブレンドにPPhenazを添加した系において耐衝撃性が向上していた。これらのことから, PPhenazは, プラスチックブレンド系において機能性添加剤として有効であることがわかった。

キーワード: ポリフェナザシリン, 架橋ジフェニルアミン, プラスチックブレンド, 蛍光性添加剤, 耐衝撃性

1. 緒 言

一般に, プラスチック材料は, 添加剤を加えることにより, 高性能化高機能化を行う。筆者らのグループでは, バイオプラスチックとして知られているポリ乳酸^{1,2)}の添加剤による高性能化高機能化に取り組んでいる³⁻⁷⁾。その一環として, フェナザシリン⁸⁾やジベンズアゼピン⁹⁻¹¹⁾といったジフェニルアミンのベンゼン環同士が架橋されたモノマーユニットを主鎖にもつポリマー (Fig. 1) がポリ乳酸 (PLA, Fig. 2 (a)) に蛍光特性を与える蛍光性添加剤として有効であることを示している。これは, 架橋ジフェニルアミン化合物の耐熱性により^{12,13)}, これらのポリマーをプラスチックの添加剤として熱溶解をさせても劣化が起りにくいことに起因していると考えられる。また, プラスチック材料に蛍光特性をもたせることにより, 意匠性に優れた製品への展開等が期待できる。

その一方で, 一般に, 蛍光測定によるセンシングは高感度で

あることが知られており, 蛍光性添加剤によるセンシングも期待できる。そこで, 筆者らは, Fig. 1のポリマーを用い, 蛍光測定によるプラスチックブレンドの相容性の評価も行っている^{10,11)}。

先に述べた例も含め, プラスチック材料に添加した π 共役化合物の特性評価については, おもに蛍光特性を調べることが多いものの¹⁴⁾, 耐衝撃性などといった物理特性の評価をしている

Fig. 1 Chemicals structure of polydiphenylamines with various bridged structures and related polymers.

Fig. 2 (a) Chemical structure of the plastics and reaction scheme of the reactive blend (RB) of (b) PLA/PCL/LTI blend and (c) PLA/PCL/LTI/PAzep-FI-a blend.

ものは少ない。筆者らは、Fig. 1に示したPAzep-Fl-aをPLA／ポリ(ϵ -カプロラクトン) (PCL, Fig. 2 (a))／リジントリイソシアネート (Fig. 2 (b), LTI) ブレンドに添加することにより、耐衝撃性が向上することを示している。これは、Fig. 2 (b) に示したように、末端が-OHのPLA/PCLブレンドに対し、LTIを加えることにより、反応性相容化 (Reactive blend : RB, Fig. 2 (b)) が起こってウレタン結合が生成するためである⁷⁾。さらに、この系にPAzep-Fl-aを添加すると、Fig. 2 (c) に示したようにLTIを介したプラスチックとPAzep-Fl-aとの化学結合が起こり、このことによる耐衝撃性の向上が起これと考えられる。したがって、PLA/PCL/LTI/PAzep-Fl-aのブレンドにおいては耐衝撃性の向上に対し主鎖の π 共役化合物の影響は小さいと考えられる¹⁰⁾。このことは、側鎖が三級アミンのPAzep-Fl-bを添加した場合は耐衝撃性が向上しなかった¹¹⁾ ことから示唆される。しかしながら、 π 共役が広がったカーボンブラック¹⁵⁾、カーボンファイバー¹⁶⁾、カーボンナノチューブ¹⁷⁾ やグラフェン¹⁷⁾ などといったカーボン材料をプラスチックに添加した場合、補強材として作用することが知られており、ほかの π 共役化合物を添加剤として用いた場合においても、耐衝撃性などの物理特性への効果について興味もたれるところである。本論文では、PLA中で蛍光を示す⁸⁾ PPhenazにおいて、PLA/PCLのプラスチックブレンド中における挙動を調べることを目的とした。まず、PPhenazをPLA/PCLブレンドに添加した場合の蛍光特性を調べた。さらに、PLA/PCLブレンドにPPhenazを添加した場合の耐衝撃性に対する効果を調べた。

2. 実 験

2.1 試薬

PPhenazは文献¹⁸⁾ に従い合成した。クロロホルム可溶部について、 $M_n = 1,800$, $M_w = 4,200$ (GPC, CHCl_3) であった。LTI, PLA, PCLをはじめとするほかの試薬は市販品をそのまま用いた。

2.2 測定

蛍光測定は、日立製作所製蛍光分光光度計F-4010を用い、PPhenazのクロロホルム溶液の吸収極大波長¹⁸⁾ で励起して蛍光スペクトルを測定した。耐衝撃性の測定は、シャルピー型ハンマー (Cheast社, ノッチ付き) で行った。

2.3 成形体の作製

Table 1の配合でPLA, PCL, LTI, PPhenazを加えて190℃で混練し、ペレタイズした後に、190℃で押出成形を行うことにより試験片作製を行った。

Table 1 Prepared PLA/PCL/LTI/PPhenaz blend composites and their fluorescent properties.

Sample	PLA wt%	PCL wt%	PPhenaz/ phr	LTI/phr	Fluorescent $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}^a$
resin-1	90	10	0.01	0.5	407
resin-2	90	10	0.01	0	406
resin-3	90	10	0	0.5	
resin-4	90	10	0	0	
resin-5	100	0	0.01	0	398
resin-6	0	100	0.01	0	422

^aExcited at absorption λ_{max} of CHCl_3 solution.

3. 結果と考察

3.1 PPhenazを添加したプラスチックの蛍光特性

PPhenazの蛍光特性をFig. 3およびTable 1に示す。PPhenazをPLAに添加した場合はクロロホルム溶液 (Fig. 3 (a))⁸⁾ とほぼ同じ波長に蛍光を示した (Fig. 3 (c)) が、PCLに添加したところ、蛍光極大波長の長波長シフトを示した (Fig. 3 (d))。PPhenazのキャストフィルムの蛍光極大波長はほぼ溶液のそれに近い値であった (410 nm, Fig. 3 (b)) のに対し、PCL中ではさらに長波長側に蛍光極大を示した (422 nm, Fig. 3 (d))。この結果は、キャストフィルムとほぼ同じ波長に蛍光極大波長を示したPAzep-Flの場合と違っていた。PPhenazの場合はPCL中のほうが長くなっていた。フェナザシリン化合物は、結晶においてはベンゼン環同士が折れ曲がった構造をしている^{18,19)}。このような化合物の分子の集合による蛍光波長の変化については、イミド置換された π 拡張型シクロオクタテトラエン化合物がフィルム状態よりも結晶状態のほうが蛍光極大波長が長波長側にシフトすることが報告されている¹⁴⁾。これは、フィルムでは分子単独の蛍光が観測されるのに対し、結晶状態では π 拡張部位が凝集することによる蛍光波長の長波長シフトが起きている。本系においては、 π 共役化合物がPCLに混ざりにくい例²⁰⁾ にあるようなPPhenaz同士の凝集が起きていると考えられる。

プラスチック材料は、それ単体ではなく二種類以上のプラスチックのブレンドを行うことにより特性の向上を行う場合もある。先に述べたように、著者らは、PLAとPCLのブレンド体の成形の際に、LTIを添加することにより、耐衝撃性が向上することを報告している⁷⁾。そこで、PLA/PCL/LTIブレンド体にPPhenazを加えた成形体 (resin-1およびresin-2) を作製し、蛍光特性を調べた。その結果をFig. 3 (e) およびFig. 3 (f) に示し、その特性をTable 1にまとめた。resin-1やresin-2は、PPhenazの添加により、強い蛍光を示すようになった。このことから、PPhenazは、一種類のプラスチック中のみならず、プラスチックブレンド中においても強い蛍光を示すことがわかった。また、PAzep-Flを添加した場合^{10,11)} と違い、プラスチックブレンド中ではLTIの有無による蛍光極大波長の変化はほとんどなかった。このことは、PPhenazは、PLA/PCLブレンドに

Fig. 3 Fluorescence spectra of PPhenaz in CHCl_3 , cast film, and in the plastics.

蛍光特性を付与する添加剤として有効ではあったが、その相溶性を蛍光測定で評価する添加剤として有効でなかったことを示している。また、resin-1およびresin-2の蛍光極大波長は、PPhenazのクロロホルム溶液のそれ⁸⁾とほぼ同じであったものの、420 nm付近にショルダーピーク (Fig. 3 (e) および Fig. 3 (f) の★) が観測された。これらのことから、本ブレンド系においては、PPhenazは、PCL中では凝集しており、PLA/PCL界面上に薄膜状に存在し、なおかつPLA中では高い分散性で存在していると考えられる。

3.2 PPhenazの耐衝撃性への効果

PPhenazを添加したPLA/PCL/LTIのブレンド成形体の耐衝撃性を比較した。その結果をTable 2に示す。resin-3とresin-4の比較より、PLA/PCLブレンドにLTIを添加することによる耐衝撃性の向上が認められる⁷⁾。これらにPPhenazを加えた成形体 (resin-1およびresin-2) においては、LTIが添加されていないresin-2ではPPhenazの有無による差がほとんどなかったのに対し、LTIを加えたresin-1においては、LTIの添加効果に加え、PPhenazの添加によるさらなる耐衝撃性の向上が認められた。Fig. 2 (c) に示したような化学結合が起こっているかどうか確認するため、分子量測定を行ったところ、Table 2に示したように、PPhenazの添加における分子量の増大は認められなかったことから、PPhenazはPAzep-Fl-aのようにLTIを介したプラスチックとの化学結合を起こさないと考えられる。蛍光測定および分子量測定の結果から、PLA/PCL/LTIブレンドにおける耐衝撃性の向上の理由はFig. 4のように考えられる。LTIを添

加していない場合、PLA/PCLの界面の面積が大きくなり、界面がPPhenazで完全に覆われない (Fig. 4 (a) (b) 中の点線) のに対し、PLA/PCL/LTIブレンドにおいては、LTIの添加による海島構造の発現が起これと考えられる⁷⁾ が、Fig. 4 (b) のPLA/PCL界面の実線に示したように島部分の周囲がPPhenazで完全に覆われるものもあると想定される。このことにより、PLA/PCL界面で凝集したPPhenazがブレンド体の耐衝撃性を向上させると考えられる。その一方で、蛍光性色素としてPPhenazと同様にLTIとの反応性のないPAzep-Fl-bを用いた場合、このような耐衝撃性の向上は見られなかった¹¹⁾。この違いは、今回用いたPPhenazにはPAzep-Flのような長鎖アルキル基等の柔軟な側鎖がなく、剛直な化学構造をしているため、先に示した凝集の効果が発現しやすくなっていると考えられる。

4. 結 論

PPhenazはPLA/PCLブレンドに蛍光機能を与える添加剤として有効であったものの、PLA/PCLブレンドの相溶性を評価するための蛍光色素としては有効でなかった。しかしながら、PPhenazはPLA/PCL/LTIブレンドの耐衝撃性を向上させる添加剤として有効であった。PPhenazには反応性置換基がないにもかかわらず、耐衝撃性が向上したことから、PPhenazの剛直な構造は、カーボンブラックやカーボンファイバーと同様に、物性向上に寄与することができると考えられる。これらの結果を分子設計にフィードバックさせることにより、さらに優れた機能性色素への展開が期待できる。

謝 辞

本論文の成果の一部は、(公財) JKAおよび物質・デバイス領域共同研究拠点事業の助成によるものです。

文 献

- 1) A. Södergård, M. Stolt: *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1123 (2002).
- 2) M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry: *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **9**, 552 (2010).
- 3) 石垣友三, 小田三都郎, 高木康雄, 林 英樹, 山中基資, 村瀬由明, 高橋鉦次: 名古屋工業研究所 研究報告, **101**, 20 (2016).
- 4) S. S. Ray, K. Okamoto, M. Okamoto: *Macromolecules*, **36**, 2355 (2003).
- 5) Y. Takagi, R. Yasuda, M. Yamaoka, T. Yamane: *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2363 (2004).
- 6) M. Harada, T. Ohya, K. Iida, H. Hayashi, K. Hirano, H. Fukuda: *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1813 (2007).
- 7) M. Harada, K. Iida, K. Okamoto, H. Hayashi, K. Hirano: *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1359 (2008).
- 8) H. Hayashi, T. Yamamoto, M. Sakamoto, K. Iida, H. Nakao, K. Hirano, M. Kawaguchi, T. Hibino, S. Takenaka, T. Hattori: *Polym. J.*, **37**, 52 (2005).
- 9) H. Hayashi, K. Murakami, H. Inoue, H. Hirota, M. Harada, K. Iida, Y. Onouchi, K. Hirano: *Curr. Trends Polym. Sci.*, **14**, 11 (2010).
- 10) H. Hayashi, M. Maeda, J. Kuno, T. Naruo, H. Hirota, M. Harada, K. Iida, Y. Onouchi, K. Hirano: *Anal. Sci.*, **32**, 1251 (2016).
- 11) H. Hayashi, M. Maeda, T. Naruo, Y. Onouchi, M. Harada, Y. Ishigaki: *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **22**, 725 (2017).
- 12) C. Tamborski: *Ann. New York Acad. Sci.*, **125**, 242 (1965).
- 13) H. Kondo, M. Sato, M. Yokoyama: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 165 (1983).
- 14) C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, S. Yamaguchi: *Chem. Eur. J.*, **20**, 2193 (2014).

Table 2 Impacts strength and molecular weight of PLA/PCL/LTI/PPhenaz blend composites.

Sample	Charpy impact strength/kJm ⁻²	Molecular weight ^a	
		$M_n/10^3$	$M_w/10^3$
resin-1	5.0	110	223
resin-2	2.4	79	168
resin-3	3.6	108	222
resin-4	2.6	86	163

^aGPC (eluent = CHCl₃, polystyrene standards).

Fig. 4 Supposed dispersion scheme of PPhenaz in PLA/PCL/LTI blend composites. The solid lines at PLA/PCL surface show PPhenaz-covered surfaces. The dotted lines at PLA/PCL surfaces show PPhenaz had not completely covered the surface.

- 15) 栗林 愿：日本ゴム協会誌, **31**, 700 (1958).
16) 松井醇一：熱硬化性樹脂, **11**, 145 (1990).
17) 守谷 (森棟) せいら：日本接着学会誌, **53**, 348 (2017).
18) H. Hayashi, H. Nakao, S.-y. Onozawa, A. Adachi, T. Hayashi, K. Okita: *Polym. J.*, **35**, 704 (2003).
19) H. Hayashi, M. Murase, T.-a. Koizumi, K. Ohara, T. Miyabayashi, M. Kojima: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 1282 (2010).
20) 林 英樹, 鳴尾泰希, 福田徳生, 原田 征, 二村道也, 尾之内千夫, 平野幸治, 三宅卓志：日本接着学会誌, **51**, 192 (2015).

Effect of Addition of Poly(Phenazasiline) to Plastic Blends for Fluorescent Properties and Impact Strength

Hideki HAYASHI^{*,†}, Masaki HARADA^{*}, Masanobu MAEDA^{**} and Yukio ONOUCHI^{**}

^{*} Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41 Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya, Aichi 456-0058, Japan

^{**} Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota, Aichi 470-0392, Japan

[†]Corresponding Author, E-mail: hayashi.hideki@nmiri.city.nagoya.jp

(Received September 27, 2017; Accepted November 20, 2017)

Abstract

Effects of addition of poly(phenazasiline) (PPhenaz) to plastic blends were investigated. PPhenaz was blended with poly(lactic acid) (PLA), poly(ϵ -caprolactone) (PCL), and lysine triisocyanate (LTI), then the blend composites were molded. The PPhenaz containing blend composites showed strong fluorescence. Fluorescence $\lambda_{\max}$ of the PPhenaz containing blend composites were not changed by addition of LTI. This fluorescence behavior was different from that resulting from addition of dibenzazepine-containing polymer. Addition of PPhenaz to PLA/PCL/LTI blend composite improved impacts strength. These results suggested that PPhenaz was useful as a functional additive for plastic blends.

Key-words: Poly(phenazasiline), Bridged diphenylamine, Plastic blend, Fluorescent additive, Impact strength