

令和 5 年 6 月 3 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02485

研究課題名(和文) ナノファイバー含有自己修復性コーティングにおける効率的修復剤放出の機構解明と制御

研究課題名(英文) Mechanism elucidation and control of efficient release of healing agent in self-healing coatings containing nanofibers

研究代表者

矢吹 彰広 (Yabuki, Akihiro)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：70284164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：(1)ナノファイバーと有機系修復剤を混合し予備加熱したポリマーの吸水率は高かった。(2)ポリマーからの無機系修復剤の放出割合は有機系修復剤より多かった。(3)カルボン酸添加のポリマーからの修復剤の放出は多かった。(4)分子動力学シミュレーションより、ナノファイバー表面に吸着した修復剤の拡散は遅く、ナノ空間中央部では速かった。(5)無機系修復剤は有機系修復剤よりも高い拡散係数を示した。(6)ナノファイバーと修復剤にカルボン酸を添加した自己修復コーティングは長期的な自己修復性を示した。(7)無機系修復剤の層、有機系修復剤とナノファイバーの層で2層放出構造したコーティングは高い自己修復性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノファイバーを経路とするポリマー中での物質移動と放出の現象は自己修復以外の他分野を含めて新しい。本研究で用いるセルロースナノファイバーは医療分野にも適用可能であり、DDS(ドラッグデリバリーシステム)にも展開でき、その過程を実験、数理計算の両面から理解することは学術的にも技術的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：(1) Water absorption was high for the polymer that preheated after mixing with nanofiber and organic healing agent. (2) The release rate of the inorganic healing agent from the polymer was higher than that of the organic healing agent. (3) The release of the healing agent from the polymer added carboxylic acid was higher. (4) Molecular dynamics simulations showed that the diffusion of the healing agent adsorbed on the nanofiber surface was slower and faster in the center of the nano space. (5) Inorganic healing agent showed higher diffusion coefficients than organic healing agent. (6) Self-healing coatings with carboxylic acid added to nanofibers and healing agent showed long-term self-healing properties. (7) Coatings with a two-layer extrusion structure consisting of a layer of inorganic healing agent, and a layer of organic healing agent and nanofibers showed high self-healing properties.

研究分野：工学

キーワード：自己修復 ナノファイバー コーティング 腐食 放出 防食 金属

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 人々の生活において欠くことのできない自動車、建物、家電製品の金属材料表面には防食コーティングが行われる。下地処理として従来から自己修復性を有するクロメート化成処理が行われてきた。自己修復性とは、ポリマーコートに欠陥が生じ、金属基材が環境に露出した場合に、コーティングから修復剤が拡散、放出され、金属表面に皮膜を形成することで金属表面の腐食を防ぐ機能であるが、近年の環境規制によりクロメート処理の代替処理が強く望まれている。

(2) 従来、修復剤はポリマーに直接添加されていたが、研究者はポリマーへのナノファイバーの添加、ポリマー内 pH の調整により自己修復性が向上することを明らかにした。これはナノファイバーが修復剤の放出経路となること、pH 調整により修復剤の吸脱着が効果的に行われるためであることが示されている。

2. 研究の目的

(1) 自己修復コーティング中のナノファイバーとポリマーの界面におけるナノ空間での修復剤の移動に関して、吸水、脱着、溶解、拡散の過程に整理して、実験と計算の両面から機構解明し放出制御することを目的とした。

(2) 具体的には、実験による修復剤の拡散放出挙動の解明、分子動力学法による拡散挙動の解明、試作した自己修復コーティングの性能の電気化学的評価について検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 修復剤の拡散放出挙動については以下のように行った。ポリマーにはビスフェノール A 型エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を用い、有機系修復剤としてオレイン酸ナトリウム、無機系修復剤として亜硝酸ナトリウムおよびリン酸マグネシウムを用いた。ナノファイバーについてはセルロースナノファイバーを用いた。これらを用いたコーティングを作成し、ナノファイバーおよび修復剤を添加したポリマーコーティングにおける吸水挙動を吸水前後の質量変化から算出した。また、ポリマーコーティングからの修復剤の放出挙動については、クロマトグラフィーおよび紫外可視分光光度計による分析を行った。

(2) 数理計算的アプローチ（分子動力学法）による修復剤の拡散挙動の解明は以下のように行った。ポリマーとナノファイバーに界面における修復剤の拡散の分子動力学シミュレーションにはワークステーションおよび Materials Studio を導入した。分子シミュレーションではセルロースナノファイバーに対する修復剤の吸着と移動能力について調べた。有機系修復剤としてオレイン酸ナトリウム、無機系修復剤として亜硝酸ナトリウムを使用した。ポリマーはビスフェノール A 型エポキシ樹脂とメタキシリレンジアミン硬化剤より作成したモデルを使用した。計算ではセルロースナノファイバー結晶面またはポリマー上部に修復剤の層を設置し、構造最適化を行った後、分子動力学シミュレーションを行った。解析方法として、分子の移動度を示す平均二乗変位から拡散係数を算出した。

(3) 試作した自己修復コーティングの電気化学的評価は以下のように行った。ナノ材料であるセルロースナノファイバー、ナノ粒子に修復剤を担持させた後にポリマーに混合し、それを鋼板にバーコートで塗布した。コーティングを行った試験片にスクラッチ試験機で基材に達する欠陥を付与して、腐食液中で交流インピーダンス法を用いた電気化学測定を行い、腐食抵抗の経時変化をモニタリングした。この腐食抵抗が上昇した場合に自己修復性があると判断した。

4. 研究成果

(1) ポリマーへの添加剤として、セルロースナノファイバー、有機系修復剤としてオレイン酸ナトリウムを用い、乾燥質量でセルロースナノファイバー 1 wt%、有機系修復剤 8 wt%となるように調製した。セルロースナノファイバーと有機系修復剤を混合した後にポリマーに混合し、予備加熱によりセルロースナノファイバーの表面の水分を蒸発させた後に、硬化剤を添加し、ポリマー片を作製した。予備加熱は 60~90 で 1 時間加熱した。

ポリマーの吸水率の測定を行った結果、80 で予備加熱を行ったポリマーの吸水率は高くなった。

(2) ポリマーへの添加剤として、セルロースナノファイバー、有機系修復剤にオレイン酸ナトリウム、無機系修復剤に亜硝酸ナトリウムを用いた。セルロースナノファイバーはポリマーに対して 0.1~1.0 wt%、修復剤は 8 wt% 添加した。セルロースナノファイバーと修復剤を混合し、ポリマーに添加し、スライドガラス上にポリマーコートを行った。コーティングに欠陥を施し、欠陥部からの修復剤の放出量を測定した。

測定の結果、ポリマーからの無機系修復剤の放出割合は有機系修復剤より多かった。

(3) ポリマーへの添加剤として、セルロースナノファイバー、有機系修復剤としてオレイン酸ナトリウム、セルロースナノファイバーの前処理には短鎖カルボン酸であるプロピオン酸を用いて、スライドガラス上にポリマーコートを行った。

ポリマーからの修復剤の累積放出割合の測定を行ったところ、図 1 に示すようにプロピオン酸を添加したポリマーからの有機系修復剤の放出は添加なしのポリマーと比較して、浸漬初期から多量の有機系修復性を放出した。

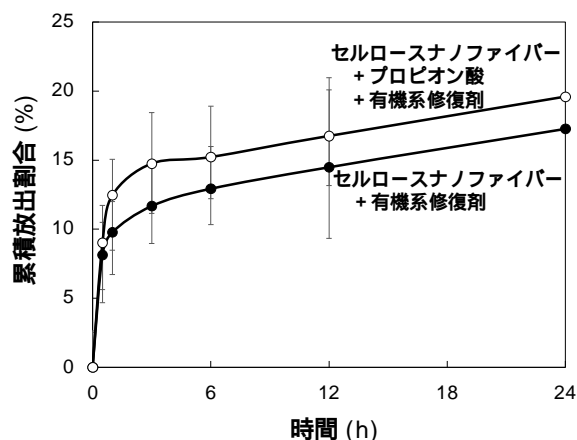


図 1 ポリマーからの修復剤の累積放出割合

(4) 有機系修復剤の分子動力学シミュレーションを行った。結果を図 2 に示す。左図は構造最適化を行った初期状態、右図は 1.0 ns 後の分子の状態を示している。上部がポリマー、下部が CNF、真ん中の部分が有機系修復剤、右部が水の分子である。1.0 ns 後の状態を観察すると、中央部の 3 nm の範囲の有機系修復剤分子は遊離し液中へ拡散することが分かる。ポリマーおよびセルロースナノファイバー表面の有機系修復剤の分子は約 2 nm の層となり、表面拡散した後に遊離することが分かった。

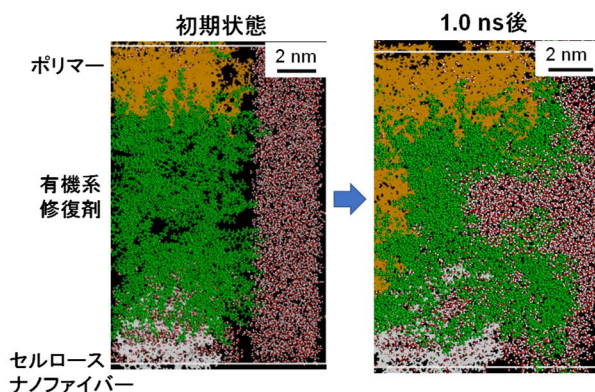


図 2 有機系修復剤の分子動力学シミュレーション

分子動力学シミュレーションより、ナノファイバー表面に吸着した有機系修復剤の拡散は遅く、ナノ空間中央部では速いことが分かった。

(5) 有機系修復剤にオレイン酸ナトリウム、無機系修復剤に亜硝酸ナトリウムを用い、セルロースナノファイバーおよびポリマー表面でのシミュレーションを行い、拡散係数を求めた。

有機系修復剤でのシミュレーションでは、セルロースナノファイバーおよびポリマー表面に吸着するものと吸着していないものの 2 種類が確認できた。吸着している有機系修復剤については、有機系修復剤のカルボキシル基がセルロースナノファイバーの水酸基に吸着している層と、有機系修復剤の炭素鎖同士がまとまった層の 2 層が混合した構造であった。有機系修復剤濃度が高い場合、吸着しなかったものは有機系修復剤同士が絡み合ったミセルのような構造を示した。有機系修復剤で未吸着の拡散係数は吸着時の拡散係数と比較して約 2 倍の値を示した。

無機系修復剤のシミュレーションでは、セルロースナノファイバーおよびポリマー表面に修復剤の吸着は確認されなかった。無機系修復剤の拡散係数については表面と離れた場所での結果を比較すると、同程度の値を示した。

有機系修復剤と無機系修復剤の拡散係数を比較すると、無機系修復剤は有機系修復剤よりも高い拡散係数を示した。

(6) セルロースナノファイバーと修復剤にカルボン酸を添加したポリマーコーティングに欠陥を付与し、腐食液に浸漬し、電気化学測定に分極抵抗を求めた。セルロースナノファイバーに酪酸を添加した試験片は浸漬初期から分極抵抗は低く、48 時間後まで最も低い値を示した。また、酢酸および吉草酸を添加した試験片は浸漬初期こそ高い値を示したものの、その後抵抗は徐々に減少した。一方、カルボン酸を添加していない試験片およびプロピオン酸を添加した試験片は浸漬初期から最も高い値を示し、48 時間後まで大きく減少することはなかった。

セルロースナノファイバーに修復剤のみを添加した試験片およびセルロースナノファイバーにプロピオン酸と修復剤を添加した試験片の長期的な分極抵抗の経時変化を測定したところ、セルロースナノファイバーに修復剤のみを添加した試験片試験片は 24 時間後から徐々に抵抗が低下し始め、浸漬開始から約 48 時間後に抵抗が急落した。一方、セルロースナノファイバーにプロピオン酸と修復剤を添加した試験片では、約 67 時間後に抵抗が減少し始め、約 75 時間後に抵抗が急落した。この結果から、セルロースナノファイバーと修復剤にカルボン酸を添加した自己修復コーティングは長期的な自己修復性を示した。

(7) ポリマーコーティング層目に無機系修復剤 8 wt% (無機 8 と表す), 二層目に有機系修復剤 8 wt% とセルロースナノファイバー 0.1 ~ 1.0 wt% (例えば, 有機 8+ファイバー 1.0 と表す)にして作成した試験片に欠陥を付与し, 腐食液に浸漬し, 分極抵抗をモニタリングした。図 3 に 2 層ポリマーコーティングの分極抵抗の経時変化を示す。24 時間後の分極抵抗を比較すると, 無機 8/有機 8+ファイバー 0.5 のコーティングが最も高い抵抗値を示した。

以上より, 無機系修復剤の層, 有機系修復剤とナノファイバーの層で 2 層放出構造したコーティングは高い自己修復性を示した。

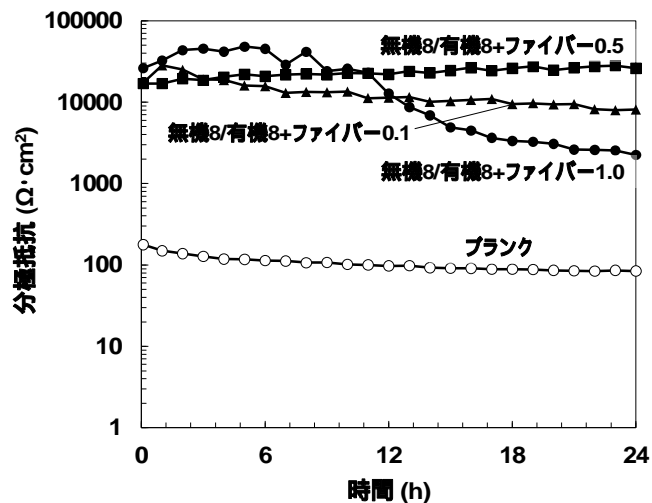


図 3 2 層ポリマーコーティングの分極抵抗の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yabuki Akihiro, Kanagaki Masato, Nishikawa Chikara, Lee Ji Ha, Fathona Indra Wahyudhin	4. 巻 154
2. 論文標題 Effective release of corrosion inhibitor by cellulose nanofibers and zeolite particles in self-healing coatings for corrosion protection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Organic Coatings	6. 最初と最後の頁 106194 ~ 106194
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.porgcoat.2021.106194	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 矢吹彰広, 李 志河	4. 巻 94
2. 論文標題 セルロースナノファイバーを活用した自己修復性防食コーティング	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本ゴム協会誌	6. 最初と最後の頁 66 ~ 71
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 4件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 矢吹彰広
2. 発表標題 自己修復性防食コーティングの開発
3. 学会等名 材料と環境2021, 学術功労賞受賞講演（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢吹彰広
2. 発表標題 自己修復性防食コーティング
3. 学会等名 化学工学会中国四国支部, 中国地区化学工学懇話会 第22回プラント保全研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢吹彰広
2. 発表標題 金属材料の自己修復性防食コーティングとアルミ製熱交換器への適用
3. 学会等名 公益社団法人 日本材料学会 腐食防食部門委員会 第334回例会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 世羅萌花, Lee Ji Ha, 矢吹彰広
2. 発表標題 自己修復性防食コーティングにおける腐食抑制剤放出ネットワーク
3. 学会等名 腐食防食学会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉本信子, Lee Ji Ha, 矢吹彰広
2. 発表標題 アルギン酸とナノファイバーを用いた自己修復性防食コーティング
3. 学会等名 腐食防食学会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusuke Takimoto, Ji Ha Lee, Akihiro Yabuki
2. 発表標題 Self-healing Corrosion Protective Coating using Nanofibers for Controlled Release of Inhibitor
3. 学会等名 The Polymer Society of Korea, Korea (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐古雅弥, Ji Ha Lee, 吉岡朋久, 矢吹彰広
2. 発表標題 ナノファイバーを用いた自己修復性防食コーティングにおける修復剤の放出シミュレーション
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 滝本優介, Ji Ha Lee, 矢吹彰広
2. 発表標題 ナノファイバーを用いた修復剤放出制御による自己修復性防食コーティング
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢吹彰広, 佐藤宏樹, Lee Ji Ha
2. 発表標題 セルロースナノファイバーと高吸水性ポリマーを用いた自己修復性防食コーティング
3. 学会等名 材料と環境2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢吹彰広, 西川周良
2. 発表標題 有機無機インヒビターとナノファイバーを用いた自己修復性防食コーティング
3. 学会等名 材料と環境2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 矢吹彰広
2. 発表標題 金属材料の自己修復性防食コーティングとアルミ製熱交換器への適用
3. 学会等名 日本材料学会 腐食防食部門委員会 第334回例会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤宏樹, Lee Ji Ha, 矢吹彰広
2. 発表標題 ナノファイバーを用いた修復剤放出制御による自己修復性防食コーティング
3. 学会等名 2021年腐食防食学会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐古雅弥, Lee Ji Ha, 矢吹彰広
2. 発表標題 ナノファイバーを用いた自己修復性防食コーティングにおける放出シミュレーション
3. 学会等名 2021年腐食防食学会中国・四国支部「材料と環境研究発表会」
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 松川公洋(分担執筆 矢吹彰広)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 342
3. 書名 機能性コーティングの最新動向(分担執筆), 第13章 自己修復性防食コーティング	

1. 著者名 矢野 浩之、磯貝 明、北川 和男(分担執筆 矢吹彰広)	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 896
3. 書名 セルロースナノファイバー 研究と実用化の最前線(分担執筆), 第5章 第2節 セルロースナノファイバーによる自己修復性防食コーティングの高機能化	

1. 著者名 分担執筆 矢吹彰広, 李 志河	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 927
3. 書名 【水】と機能性ポリマーに関する材料設計, 最新応用(分担執筆), 第10章 第4節 自己修復性防食コーティングとその応用について	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	吉岡 朋久 (Yoshioka Tomohisa) (50284162)	神戸大学・先端膜工学研究センター・教授 (14501)	
研究 分担者	李 志河 (Lee Ji Ha) (90809584)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教 (15401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------