

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24360322

研究課題名(和文) 自己修復能を材料に付与する次世代インテリジェントマイクロカプセルの創製と応用展開

研究課題名(英文) Development and application of intelligent microcapsule as a future material
investing healing ability to material

研究代表者

吉田 昌弘 (Yoshida, Masahiro)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：50315397

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：修復剤入りマイクロカプセル(MC)とポリマー系材料との複合化により、材料に生じたマイクロサイズの亀裂を手動介入なしで修復できる自己修復材料が注目されている。具体的には、ポリマー系材料中に修復剤を含有させたMCを分散させて、亀裂成長を駆動力として材料中のMCを破壊させ、MCに含有させた修復材をクラック表面に放出させるというものである。放出された修復剤は毛細管現象により、マイクロクラックに浸透し、クラック表面に露出した触媒と接触後、化学反応により修復が行われる。本研究ではこのような機構を念頭に、修復剤を高含有率で含有するMCを開発し、そのMCの調製に関する基礎的条件確立と自己修復能の評価を行った。

研究成果の概要(英文)：Continuous thermal and mechanical fatigue causes generation of microcracks in structural polymer materials. The cracks lead to decreased mechanical strength of the materials, eventually resulting in their collapse. Because the cracking occurs in deep region of the materials, it is quite difficult to detect and manually heal it. A novel system for healing the cracks automatically using microcapsules incorporating healing agents is one of life-lengthen of materials. In this study, we encapsulated a reactive monomer as a healing agent in melamine-formaldehyde microcapsules prepared by the interfacial polymerization method. We could prepare melamine-formaldehyde microcapsules with a content of the reactive monomer of about 40%. We confirmed that epoxy resin incorporating the microcapsules showed healing efficiency of about 32%. These results show that our microcapsules with a high content of healing agents are useful for self-healing of structural polymer materials.

研究分野：化学工学

キーワード：自己修復 マイクロカプセル 複合材料 エポキシ樹脂 インテリジェント材料

1. 研究開始当初の背景

資源・エネルギーの枯渇が現実の問題になり、社会の持続的発展が困難になりつつある今日、材料の研究開発においても、これまで以上に高機能性、多機能化を推進し、製品としてある間は長寿命を図り、廃棄物の減量化を可能にして、廃棄された後は、速やかにリサイクルされることが重要となっている。これらの3つの要求を満たす材料は、軽量で強度、剛性が高くしかも遮音性があるなど複数の機能を同時に発現し、安全を確保するため自己修復機能とリサイクルされやすくするための易解体性機能を併せ持つ必要があり、その実現は、単一材料では困難で複合材料により初めて可能となる。このような材料を環境調和性知的複合材料(インテリジェントマテリアル)と定義されている。

次世代の複合材料と期待されるのが、このインテリジェントマテリアルであり、置かれた環境と時間により材料特性が変化する材料として定義づけられている。本研究課題では、高度に調製されたマイクロカプセルと複合材料との統合化により可能であるとして提案するものである。

ポリマーを主体をとって構成されるポリマー系複合材料は、熱変化や振動を繰り返し受けることでマイクロクラックを生じる。これらマイクロクラックは成長性があり、更にそれ同士が合体することでより大きなクラックへ成長し、複合材料の強度の低下、最終的には崩壊へと導く。マイクロクラックは構造の深い箇所によく発生することから発見及び修復が困難であり、更にこれらのダメージが発展してしまうと完璧に修復することは不可能である。現在、重要な部品は非破壊試験として紫外・赤外サーモグラフィ、X線断層投影、電磁誘導試験等が行われ、軽度のダメージは修復が試みられる。部分的なダメージであった場合はアクセスホールを作成し樹脂を注入することで修復を行うこれらの方法は時間、コスト、専門技術が必要とされている。このような問題を解決させる手段として、マイクロクラックをマイクロカプセルにより自己修復させることが本研究課題の提案

である。

2. 研究の目的

ポリマー系複合材料は、構造深部に亀裂を受けやすく、検知と修復が困難である。一度亀裂を生じると複合材料の構造全体が大きく損傷してしまう。本研究は、この問題に対応している。ポリマー系複合材料は、複合材製品の生産に典型的に用いられるレジンマトリクス(樹脂基質)は、モノマーを含むマイクロカプセルとこれに対応する重合触媒を注入して作られ、モノマーが触媒にふれると自然に重合が起こり亀裂は自己修復し、いったん修復するとポリマーは元の強度を取り戻すなどの特徴を有する。本研究課題は、自己修復機能を有する新しいポリマー系複合材料の開発を目的とした。

3. 研究の方法

(1) MC の調製

図1にMCの調製スキームを、表1にMCの調製条件を示す。ポリエチレン無水マレイン酸(Et/AMA)を蒸留水に溶解した後、10 wt%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを約4に調整した。この水相に有機相のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TRIM)を加え、ホモジナイザー(PT3100、POLYTRON社製)にて5000 rpm、10分間攪拌することでO/Wエマルションを作製した。作製後のO/Wエマルションは、ジャケット付きセパラブルフラスコ(容量500 ml、口内径120 mm、VIDREX製)に移した。このO/Wエマルションにメラミン、37 wt%ホルムアルデヒド水溶液、蒸留水、10 wt%水酸化ナトリウム水溶液を混合した添加相を加え(pH約12)、さらに10 wt%クエン酸水溶液を加えることで反応系全体のpHを約4に調整した。その後、80°Cにてテフロン製4枚羽根攪拌翼を使用して300 rpm(NZ-1000、EYERA社製)、3時間攪拌することで界面重合反応を進行させ、MCを調製した。MCの入った懸濁液を遠沈管に入れ、遠心分離機にて8000 rpm(MX-307、TOMY社製)、15分間遠心分離

した。上澄み液を除去した後、蒸留水を遠沈管に注ぎ、上述と同様の遠心分離操作を10回行うことで、MCを洗浄した。回収したMCは、真空デシケーター内で48時間、低圧下にて乾燥した。

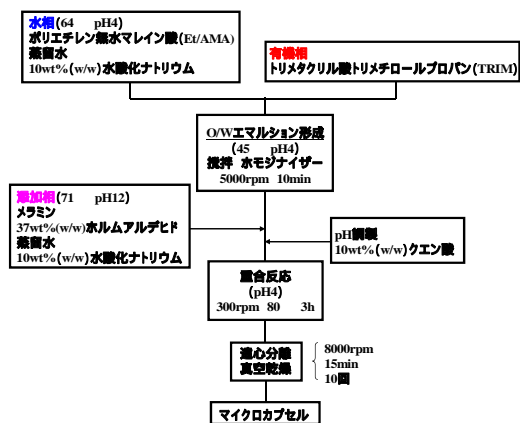


図1 MC調製スキーム

表1に示したようにメラミンとホルムアルデヒドの付加反応のモル比を1/3(メラミン/ホルムアルデヒド)に固定してメチロール化メラミン量を変化させてカプセル外壳の強度に変化を持たせたMCを調製した。界面重合反応は、TRIMの表面に配向するEt/AMAのカルボン酸とメラミンにホルムアルデヒドを付加させたメチロール化メラミンのアミノ基の酸アミド結合により行われる。メチロール化メラミン量を変化させることで、メラミン-ホルムアルデヒド膜厚を変化させることができる。表1に示した調製条件は、O/Wエマルジョン内に投入したメチロール化メラミン量0.036 molを基準とし、その1.25倍の0.045 mol、1.5倍の0.054 mol、1.75倍の0.063 molにてMCを調製した。

表1 MC調製条件

メチロール化メラミン[mol]		0.036	0.045	0.054	0.063
有機相	TRIM[g]	34.9			
水相	Et/AMA[g]	3.5			
	蒸留水[g]	50			
	10wt% [w/w]水酸化ナトリウム[g]	1.065			
添加相	メラミン[g]	4.53	5.66	6.80	7.93
	37wt% [w/w]ホルムアルデヒド[g]	8.75	10.93	13.13	15.31
	蒸留水[g]	10	6.75	3.42	0.11
	10wt% [w/w]水酸化ナトリウム[g]	1.065			
10wt% [w/w]クエン酸[g]		24.98			

回収したMCの回収率を以下の定義式より算出した。

$$R = (Q_{MC}/W) \times 100 \quad (1)$$

ここでRは回収率(%), Q_{MC} はMCの回収量(g), Wは仕込みのTRIM, Et/AMA, メラミンおよびホルムアルデヒドの合計重量(g)を足し合わせたものである。

(2)調製したMCの形態観察および平均粒子径測定

SEM(S-3000N、日立社製)を用いて調製したMCの表面の形態観察を行った。SEM写真の結果から平均粒子径を確認した。

(3)MCの修復剤(TRIM)含有率測定

MC中に含まれるTRIM量をガスクロマトグラフ(Clarus500、Perkin Elmer社製)を使用して測定し、その含有率及び内包効率を以下の定義式より算出した。

$$C = Q_{TRIM} \times 100 \quad (2)$$

$$E = (Q_{TRIM} \times Q_{MC}/P_{TRIM}) \times 100 \quad (3)$$

ここで、Cは含有率(%), Q_{TRIM} はMC 1g中のTRIM重量(g)である。また、Eは内包効率(%), Q_{MC} はMC回収量(g), P_{TRIM} は仕込みTRIM重量(g)である。

(4)自己修復能力評価

調製したメラミン-ホルムアルデヒド骨格を有するMCが自己修復能力を発揮できるかについて評価を行った。本研究では、評価方法としてテーパ型二重カンチレバービーム破壊試験(TDCB試験)を採用した。TDCB試験片は以下の手順で作製した。MC、エポキシ樹脂(EPON Resins 828)、ジエチレントリアミン(DETA)、MC、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(V-65)を混練した後、試験片に注入し、低圧下(0.06 MPa)で30分間脱気した。その後、35°Cで24時間試験片を硬化させた。作製したTDCB試験片は、引張試験時に試験片の中心線にまっすぐ亀裂が入るように加工した。

TDCB試験片の引張試験にはテンシロン万能試験機(RTC-1210A型、エー・アンド・ディ社製)を用いた。試験方法は、万能試験機でTDCB試験片を上方向に0.3 mm/minの速度で

引っ張り、材料を破断させた。その後、試験片を60°Cで40時間かけて加温することで自己修復を行い、再び万能試験機にて引張荷重を測定することで自己修復効率((4)式)を算出した。

$$H = (L_{\text{healed}} / L_{\text{virgin}}) \times 100 \quad (4)$$

本式のHは自己修復効率(%), L_{healed} は修復後の荷重(N), L_{virgin} は修復前(初期)の最大荷重(N)である。

4. 研究成果

図2にメチロール化メラミン量を変えて調製したMCの形態観察写真を示す。

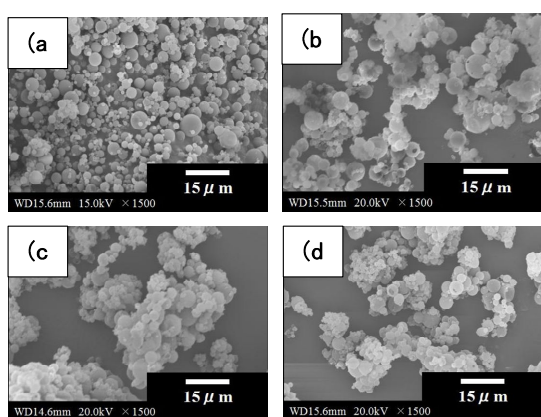


図2 メチロール化メラミン量を変えて調製したMCの形態観察写真(メチロール化メラミン量:(a)0.036 mol、(b)0.045 mol、(c)0.054 mol、(d)0.063 mol)

図2より全てのMCの表面形態は滑らかであることが分かった。また、メチロール化メラミン量に依存することなくMCの平均粒子径は約4 μmであり、ほぼ一定であった。MCの回収率もメチロール化メラミン量に依存せず、ほぼ一定の値(約75%)であった。図3に調製したMCのTRIM含有率及び内包効率を示す。本研究では効果的にポリマー系材料に自己修復能を付与するために、修復材を高含有化したMCの開発を目指している。そのためのアプローチとして、カプセル外殻を形成するメチロール化メラミン量を変化させた複数のMCを調製した。

図3に示すように、メチロール化メラミン量を増加させるとTRIMの含有率や内包効率が向上し、メチロール化メラミン量が0.054molの条件で最も

含有率が高かった(約40%)。これはメチロール化メラミン量を増やすことで、メラミン-ホルムアルデヒド外殻の形成速度や強度が上昇し、それによって修復剤TRIMの漏れを防ぐことができたためであると考察できる。

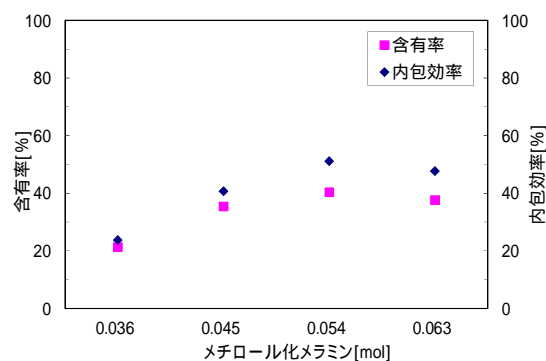


図3 メチロール化メラミン濃度を変化させ調製したMCの修復剤の含有率と内方効率

TRIMの含有率が最も高い、メチロール化メラミン量が0.054molの条件で調製したMCを使用して引張試験片を作製し、その自己修復率を評価した。MCをエポキシ樹脂の総重量に対し、3wt%(w/w)の割合で加えたところ、エポキシ樹脂の自己修復率は約32%であった。このように本研究で調製したMCを用いることで材料に自己修復能力を付与することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

福島真理成, 上杉加奈子, 廣瀬由貴美, 大角 義浩, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘, “重合性モノマーを内包したメラミンマイクロカプセルの調製と自己修復材としての評価”, 科学・技術研究, Vol.3, No.2, pp.127-132 (2014.12)

Masahiro Yoshida, Marina Fukushima, Kanako Uesugi, Yoshihiro Ohzuno, Takayuki Takei, “Microencapsulation technology giving self-Healing ability to materials”, *Journal of The Surface Finishing*

Society of Japan, Vol.65, No.10, pp.22-26
(2014.10)

〔学会発表〕(計7件)

衛藤卓磨, 福島真理成, 廣瀬由貴美, 大角義浩, 武井孝行, 吉田昌弘, “修復材入りマイクロカプセルを導入した高分子材料の自己修復能力向上のための基礎的評価”, 化学工学会第81年会, ZAP223, 関西大学(大阪府吹田市)(2016.3)

吉田昌弘, 福島真理成, 廣瀬由貴美, 大角義浩, 武井孝行, 清山史朗, 塩盛弘一郎, “自己修復機能を材料に付与するマイクロカプセルの基礎特性および自己修復能力評価”, 化学工学会第80年会, E224, 芝浦工業大学(東京都江東区)(2015.3)

福島真理成, 大角義浩, 武井孝行, 吉田昌弘, 清山史朗, 塩森弘一郎, “修復剤内包マイクロカプセルを利用した TDCB 試験片の自己修復能力評価”, 化学工学会第46秋季大会, D315, 九州大学(福岡県福岡市西区)(2014.9)

吉田昌弘, 上杉加奈子, 福島真理成, 大角義浩, 清山史朗, 塩盛弘一郎, 武井孝行, “メラミン-ホルムアルデヒドを外殻としたアクリル系修復材入りマイクロカプセルを導入した TDCB 試験片の自己修復機能評価”, 化学工学会第45回秋季大会, U118, 岡山大学(岡山県岡山市北区)(2013.9)

福島真理成, 大角義浩, 清山史朗, 塩森弘一郎, 武井孝行, 吉田昌弘, “プラスチック材料に自己修復機能を付与するコア-シェル型マイクロカプセルの開発”, 第24回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, No.15, 亀の井ホテル(大分県別府市)(2013.7)

上杉加奈子, 吉田昌弘, 武井孝行, 愛甲涼子, 大角義浩, 塩盛弘一郎, 清山史朗, “材料虹子修復機能を付与するマイクロカプセルの開発と特性評価”, 第23回九

州地区若手ケミカルエンジニア討論会, No.42, 北九州八幡ロイヤルホテル(福岡県北九州市八幡東区)(2012.7)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 自己修復性材料と修復剤内包マイクロカプセルの製造方法

発明者: 吉田昌弘, 武井孝行, 吉岡啓夢, 衛藤卓磨, 大角義浩

権利者: 鹿児島大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-114686

出願年月日: 平成28年6月8日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 昌弘 (YOSHIDA Masahiro)
鹿児島大学・理工学域工学系・教授
研究者番号: 50315397

(2) 研究分担者

武井 孝行 (TAKEI Takayuki)
鹿児島大学・理工学域工学系・准教授
研究者番号: 90468059