

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03444

研究課題名(和文) 生体の自己治癒能を材料に与えるナノカプセルの創製と次世代材料プロセスへの応用展開

研究課題名(英文) Invention of nanocapsule giving nanocapsule which gives the self-healing ability of the living body to materials and applied development of the next-generation materials process

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) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：材料の長寿命化対策の一つとして、修復剤入りマイクロカプセル(MC)と高分子材料との複合化により実現することが可能である。本研究では、修復剤を高含有化するコア-シェル構造のMCを開発し、そのMCの調製に関する基礎的条件の検討を行った。また、MCを複合化した高分子材料(複合材料)の自己修復能力の評価および曲げ弾性率について評価を行った。この複合材料の自己修復能力を評価した結果、触媒として臭化コバルトを用いることで比較的低温域において最大約80%の自己修復能力を付与することができた。さらに曲げ弾性率について評価した結果、複合材料中にMCを15wt%を添加しても材料の力学的特性に影響を及ぼさなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロカプセルを利用する自己修復材料の開発は、修理が不可能か容易でない部材の修理にかかる時間、コスト、専門技術を必要としない点を考えると画期的な技術開発であると考えられる。また、自己修復を実現する高分子材料を基盤技術とし、自動車、航空機業界、建設などの産業界、プラスチックの減容化など環境・資源対策技術分野、リサイクル技術分野にインパクトを与え、多大な貢献が可能である。

研究成果の概要(英文)：One of long-life of materials is a new system for healing the cracks automatically using microcapsules incorporating healing agent. We encapsulated a reactive monomer as a healing agent in microcapsules. In the system, the microcapsules are incorporated in the polymer materials. Cracks rupture the microcapsules with a high content of healing agent. It would achieve efficient healing of cracks in structural polymer materials. In this research, we report a model for healing at a low-temperature by using metal catalyst. Using a cobalt bromide as a catalyst, a model material with MC and catalyst could heal up to 80% compared to an original one without MC and catalyst. Furthermore, as a result of evaluating flexural modulus of the polymer material with MC, it was revealed that addition of MC up to 15 wt% in the material does not affect the mechanical properties of the material.

研究分野：化学工学

キーワード：マイクロカプセル 修復剤 自己修復材料 複合材料 ヒーリング効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は、加工性や成形性がよく、軽量で錆びず、また、耐薬品性等の化学的特性に優れるという利点ある反面、継続的・熱的な負荷によって内部にマイクロクラックが生じ易く、その成長によって全体の破壊や被覆下地の腐食に繋がるという難点がある。マイクロクラックは、構造の奥深くで発生するため、その発見および修復を行うことは技術的に難しい上に多大な時間および費用を要するので現実的ではない。航空機や建物などの建造部材で使用される高分子材料は熱的、機械的負荷を繰り返し受けることによる力学的損傷によりマイクロクラックが生じる。マイクロクラックは成長性があり、マイクロクラック同士が合体することでより大きなクラックへ成長し、材料強度の低下、最終的には崩壊に繋がる。マイクロクラックは構造の奥深い箇所が発生することから、発見及び修復は困難であり、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となる。

既往の研究では、界面重縮合反応により尿素-ホルムアルデヒド外殻として、その殻内に液状の修復剤(ジシクロペンタジエン(DCPD))を内包させた数十~数百マイクロサイズのマイクロカプセルと Grubbs 触媒とを導入した自己修復材料を作成し、任意の亀裂に対して DCPD と Grubbs 触媒の開環メタシス反応(ROMP 反応)をさせるという自己修復モデルを先駆的に提案している。しかしながら、カプセルの粒子サイズが大きいことによる自己修復材料の強度を低下させる原因となることや、Grubbs 触媒は非常に高価な触媒であり、コストがかかり実用性に欠けるといった問題点があった。

2. 研究の目的

高分子材料中に修復剤入りマイクロカプセルと触媒とを複合化し、材料母体にマイクロクラックが生じたとき、そのクラックがカプセル壁材に到達した後、壁材が割れることカプセル中の修復剤が流出する。流出した修復剤は毛細管現象によりマイクロカプセルに浸透し、クラック表面に露出した触媒と接触後、化学反応により自動的に修復が行われる。このような機構が確立されれば有効な手段になると考えられる。

本研究課題では、修復剤として反応性に富んだトリメタクリル酸トリメチロールプロパン(TRIMと略記)を選択し、マイクロカプセルの外殻にメラミン-ホルムアルデヒド樹脂を用いることで、TRIMを高含有化したマイクロカプセルを調製する。このマイクロカプセルを高分子材料としてエポキシ樹脂中に触媒とともに添加し、高分子材料の自己修復能力を評価する。

また、モノマーの高分子化の触媒として有機系、例えばアゾ系重合開始剤が知られているが、これは熱により分解してしまうといった問題点があるため、触媒として金属触媒を採用し、熱に対して長期安定性を狙った。具体的には、金属触媒として臭化コバルト(CoBr_2)を採用し、比較的低温条件下における自己修復能力について検討した。

3. 研究の方法

(1) マイクロカプセル調製方法

水相としてエチレン無水マレイン酸(Et/AMAと略記)を65蒸留水に溶解した後、10 wt%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを4に調整した。水相に有機相としてTRIMを加え、ホモジナイザーにて5000 rpm、10分間攪拌することでo/wエマルジョンを形成させた。形成したエマルジョンを、500 mL容ジャケット付きセパラブルフラスコに移した。このo/wエマルジョンにメラミン、37 wt%ホルムアルデヒド、蒸留水、10 wt%水酸化ナトリウム水溶液からなる70に保持した添加相を加え、pHを12に調整し、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4に調整した。その後、80にて300 rpm、3時間攪拌することで界面縮重合反応を進行させ、マイクロカプセルを調製した。マイクロカプセルの入った懸濁液を遠沈管に入れ、遠心分離機にて8000 rpm、15分間遠心分離を行った。上澄み液を除去した後、蒸留水を遠沈管に注ぎ、上述と同様の操作を10回繰り返すことでMCを洗浄した。洗浄したMCは、真空デシケター内で48時間乾燥した後、回収した。表1にマイクロカプセルの調製条件を示す。

表1 マイクロカプセルの調製条件

Condition		a	b	c	d
	Methylolated melamine[mol]	0.027	0.036	0.045	0.054
Oil phase	TRIM[g]		34.9		
	Et/AMA[g]		3.5		
Water phase	Distilled water[g]		50		
	10 wt% (w/w) Sodium hydroxide[ml]		5		
Addition phase	Melamine[g]	3.41	4.54	5.68	6.81
	37 wt% (w/w) Formaldehyde[g]	8.77	11.69	14.61	17.53
	Distilled water[g]	11.17	7.12	3.06	0.99
	10 wt% (w/w) Sodium hydroxide[ml]			5	
	10 wt% (w/w) Citric acid[ml]			15	

表 1 に示したようにメチロール化メラミン量を変化させることでカプセル外殻の強度に変化を持たせたマイクロカプセルを調製した。界面縮重合反応は芯物質である TRIM 表面に配向する Et/AMA のカルボン酸とメチロール化メラミンのアミノ基が酸アミド結合することで進行する。このメチロール化メラミン量を変化させることでマイクロカプセル外殻の膜厚を変化させることができる。

(2) 自己修復能力の評価

調製したマイクロカプセル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ー型二重カンチレバービーム破壊試験 (TDCB 破壊試験) を採用した。表 2 に TDCB 試験片作製条件を示す。

表 2 TDCB 試験片の作成条件

EPON 828[g]	13.3		
DETA [g]	2.7		
CoBr ₂ [g]	0.011	0.022	0.034
Filling amount of MC [wt%]	5	10	15
The content of the added microcapsules [%]	70.0		

TDCB 試験片は以下の手順で作製した。EPON 828、DETA、マイクロカプセル、CoBr₂を混練した後、試験片に注入し、0.06 MPa で 30 分脱気した。その後、インキュベータにて 35、24 時間加温し、試験片内に注入したマイクロカプセルや触媒を含むエポキシ樹脂を硬化させた。その後、テンシロン万能機にて試験片を速度 0.3 mm/min の速度で引っ張り、初期最大荷重を測定した。試験片をインキュベータにて 60 度は 48 時間、45 度は 1 週間加温することで自己修復操作を行い、再び引っ張り試験機にて荷重を測定することで自己修復率を算出した。自己修復率は以下の定義式より算出した。

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

H: 自己修復率 [%]、L_{healed}: 自己修復後の荷重 [N]、L_{virgin}: 自己修復前の荷重 [N]

(3) マイクロカプセルを導入したエポキシ樹脂の曲げ弾性率

マイクロカプセルを添加したエポキシ樹脂の曲げ弾性率について評価を行った。評価方法は、三点曲げ試験 (JIS K7171) を採用した。三点曲げ試験片は以下の手順で作製した。EPON 828、DETA、マイクロカプセルを混練した後、気泡が混入しないよう真空ポンプを用い、真空状態で攪拌させた。その後試験片を作成する鋳型に EPON 828、DETA、マイクロカプセルを混練した混合液を注入し、さらに 0.06 MPa、1 時間脱気した。混合液を注入した鋳型をインキュベータにて 35、24 時間加温し、混合液を硬化させた。作製した試験片を型から外し、寸法 (長さ×幅×厚さ: 80 mm×10 mm×4mm) に加工した。その後、テンシロン万能機にて試験片を速度 2.0 mm/min の速度で荷重をかけ、最大積載荷重の測定ならびに曲げ弾性率を算出した。

4. 研究成果

高分子材料中にマイクロカプセルを添加した際に、適切な強度を有するマイクロカプセル外殻の形成ならびに TRIM の高含有化を目指している。全ての調製条件において、マイクロカプセルの表面は滑らかであった。表 3 にマイクロカプセルの特性評価結果を示す。

表 3 マイクロカプセルの特性評価

Condition	a	b	c	d
Methylolated melamine[mol]	0.027	0.036	0.045	0.054
Recovery amount[g]	33.5	35.6	39.3	35.2
Recovery rate[%]	74.4	76.1	79.3	68.1
Average particle size[μm]	3.2±0.6	3.1±0.7	3.3±0.7	3.1±0.5
TRIM content[%]	37.0	70.1	70.6	67.8
Encapsulation efficiency[%]	37.3	71.5	71.0	68.4

マイクロカプセルの回収率は、以下の定義式より算出した。

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

R: マイクロカプセル回収率 [%]、Q_{MC}: マイクロカプセル回収量 [g]、W: 内包物 (TRIM) とカプセル壁材 (メラミン + 37 wt%ホルムアルデヒド + Et / AMA) の仕込み量 [g]

マイクロカプセル中の修復剤である TRIM は、ガスクロマトグラフを用い、TRIM 含有率や内包効率を以下の定義式より算出した。

$$C = (Q_{\text{TRIM}}/Q_{\text{MC}}) \times 100$$

C:TRIM の含有率[%], Q_{MC} : マイクロカプセル回収量[g], Q_{TRIM} : Q_{MC} 中 TRIM 含有量[g]

$$E = (C \times Q_{\text{MC}}/P_{\text{TRIM}}) \times 100$$

E:TRIM の内包効率[%], C:TRIM の含有率[%], Q_{MC} : マイクロカプセル回収量[g],

P_{TRIM} : 調製条件における TRIM 初期添加量[g]

マイクロカプセルの平均粒子径は、走査型電子顕微鏡で撮影した形態観察より、二次元解析ソフトを利用することで測定した。200 個の粒子径を測定することで平均粒子径と標準偏差を求めた。その結果、マイクロカプセルの粒子径は、メチロール化メラミン量に依存せず、約 $3 \mu\text{m}$ であった。カプセル粒子径は、マイクロカプセルの TRIM 含有率ならびに内包効率は、メチロール化メラミン量が (b) 0.036 mol 以上のおき、約 70% 程度の含有率および内包効率を得た。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形成時に芯物質の漏出を防ぎ、TRIM の含有率ならびに内包効率が向上したと考えられる。

TRIM 含有率が最も高いメチロール化メラミン量が 0.045 mol の条件 (c) で調製したマイクロカプセルを使用して TDCB 試験片を作製し、自己修復能力を評価した。図 1 に TDCB 試験結果を示す。グラフ中のプロットは、TDCB 試験を 3 回行った際の自己修復率の平均値を示し、エラーバーは TDCB 試験を 3 回行った際の自己修復率の最大値と最小値の範囲を示している。

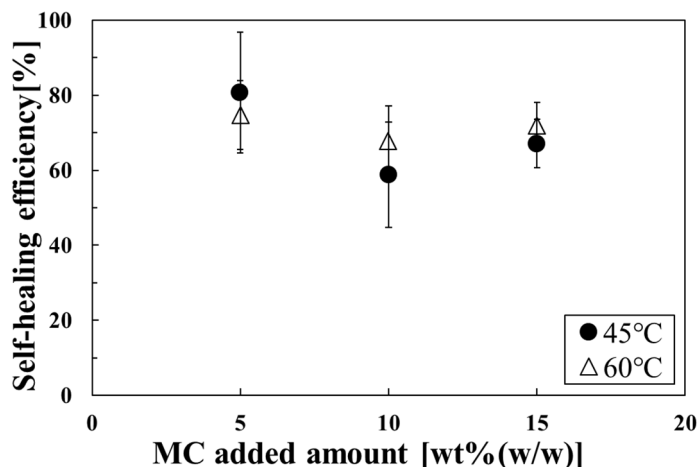


図 1 高分子材料中のマイクロカプセル含有量と自己修復能力との関係

触媒として CoBr_2 を使用した場合、自己修復率は約 60-80% となった。特に修復温度を 45、修復時間を 1 週間とし、高分子材料中へマイクロカプセルを 5 wt% 添加したものは、最大で約 80% の自己修復率を有することがわかった。以上、調製したマイクロカプセルを材料中に添加することで自己修復能力を付与することができた。

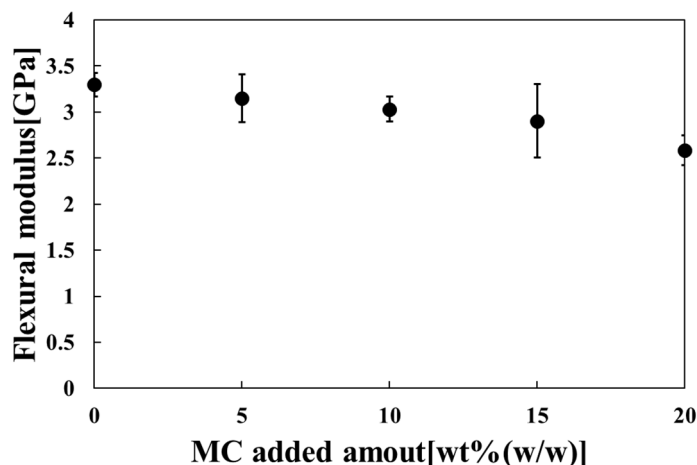


図 2 高分子材料中のマイクロカプセルの含有量が及ぼす曲げ弾性率の変化

メチロール化メラミン量を変化させることで膜厚を変化させた MC を調製可能である。高分子材料中に添加するマイクロカプセルは適切な強度を有していなければならない。マイクロカプセル外殻が薄ければ、材料中に添加して混練する際に割れてしまうこと、厚すぎると材料中に生じたクラックでマイクロカプセル外殻が割れず、自己修復能力を発揮できないなどの可能性がある。また材料中へのマイクロカプセルの添加量が多いときは自己修復能力が向上する反面、材料の脆弱性を引き起こすなどが予想される。

そこで調製したマイクロカプセルの中で最も剛直であるメチロール化メラミン量 0.054 mol で調製した条件(d)のマイクロカプセルを使用し、高分子材料中（エポキシ樹脂）への添加量を 0 wt%から 20 wt%まで 5 wt%刻みで三点曲げ試験片を作製した。三点曲げ試験結果を図 2 に示す。グラフ中のプロットは、三点曲げ試験を 3 回行った際の曲げ弾性率の平均値を示し、エラーバーは三点曲げ試験を 3 回行った際の曲げ弾性率の最大値と最小値の範囲を示している。高分子材料（エポキシ樹脂）のみの曲げ弾性率は 3.4 ± 0.1 GPa であった。材料中にマイクロカプセルを添加した際、材料強度を維持するためにはできるだけ曲げ弾性率が低下しないことが必要である。図 2 より、エポキシ樹脂中にマイクロカプセルを添加すると、添加量が増加するにつれて、曲げ弾性率が低下することがわかった。しかし、マイクロカプセルを材料中に 15wt%添加しても曲げ弾性率が 3.0 GPa 程度維持していた。この結果より、材料中にマイクロカプセルを 15wt%まで添加しても、力学的特性に大きな影響を及ぼさないと考えられる。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 亀澤美春, 木下智之, 高木斗志彦, 大角義浩, 武井孝之, 吉田昌弘	4. 巻 7
2. 論文標題 転相温度乳化法による有機色素を固定化したナノカプセルの調製	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 科学・技術研究	6. 最初と最後の頁 139-143
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 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 -

1. 著者名 吉岡啓夢, 大角義浩, 清山史朗, 塩盛弘一郎, 武井孝行, 吉田昌弘	4. 巻 44
2. 論文標題 復剤入りマイクロカプセルを用いた自己修復材料の修復効率の検討	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 化学工学論文集	6. 最初と最後の頁 129-134
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 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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福元祐希, 大角義浩, 井孝行, 吉田昌弘
2. 発表標題 メラミン-ホルムアルデヒド骨格を有するマイクロカプセルのOne-Step調製技術の基礎的検討
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福元祐希, 大角義浩, 武井孝行, 吉田昌弘
2. 発表標題 MFマイクロカプセルの調製技術の効率化の検討
3. 学会等名 第30回若手ケミカルエンジニア討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福元祐希, 迫田拓也, 大角義浩, 武井孝行, 吉田昌弘
2. 発表標題 メラミン-ホルムアルデヒドを外殻としたコア-シェル型マイクロカプセルのOne-Step調製技術の基礎的検討
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 亀澤美春, 大角義浩, 武井孝行, 吉田昌弘, 木下智之, 高木斗志彦
2. 発表標題 フォトクロミック色素を固定化するナノスフェアの調製プロセスの基礎的検討と物性評価
3. 学会等名 化学工学会九州支部主催久米島ワークショップ(具志川農村環境改善センター)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 亀澤美春, 木下智之, 高木斗志彦, 大角義浩, 武井孝之, 吉田昌弘
2. 発表標題 フォトクロミック色素を固定化するナノスフェアの調製における粒子径制御の検討
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 亀澤美春, 木下智之, 高木斗志彦, 大角義浩, 武井孝行, 吉田昌弘,
2. 発表標題 近赤外吸収色素を固定化したナノカプセルの粒子径制御
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会(鹿児島大学郡元キャンパス)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤星薫, 大角義浩, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘
2. 発表標題 修復材入りマイクロカプセルを用いた自己修復材料モデルに関する基礎的研究
3. 学会等名 第54回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 赤星薫, 大角義浩, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘
2. 発表標題 メタクリル系モノマー入りマイクロカプセルを用いた自己修復材料モデルの基礎的研究
3. 学会等名 第28回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉岡啓夢, 赤星薫, 大角義浩, 清山史朗, 塩盛弘一郎, 武井孝行, 吉田昌弘
2. 発表標題 マイクロカプセルを導入した自己修復材料中の金属触媒種による修復能力の評価
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 赤星薫, 吉岡啓夢, 大角義浩, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 武井孝行, 吉田昌弘
2. 発表標題 自己修復材料中の修復剤の硬化速度を向上させる触媒種の検討
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 吉田 昌弘 , 武井 孝行, 大角 義浩	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 第2章5節 6ページ
3. 書名 次世代のポリマー・高分子開発, 新しい用途展開と将来展望 - 生分解, 自己修復, 生物模倣, 刺激応答, 超分子, 医療用途など -	

1. 著者名 吉田昌弘, 武井孝之, 大角義浩	4. 発行年 2019年
2. 出版社 (株)技術情報協会	5. 総ページ数 6
3. 書名 次世代のポリマー・高分子開発, 新しい用途開発と将来展望 (5節 修復剤入りマイクロカプセルを用いた自己修復材料とその可能性)	

〔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	武井 孝行 (Takei Takayuki) (90468059)	鹿児島大学・理工学域工学系・教授 (17701)	