

自己修復機能を材料に付与するマイクロカプセルの開発

吉田昌弘^{1*}、幡手泰雄¹、大角義浩¹、武井孝行²、塩盛弘一郎³、清山史朗⁴

キーワード

自己修復機能、マイクロカプセル、液中乾燥法、マイクロクラック、コア-シェル構造

要旨

0/W エマルションの液中乾燥法により修復剤（ジシクロペンタジエン：DCPD）を内包するマイクロカプセルを調製した。初期 DCPD 投入量が、カプセル粒子径、カプセル膜厚、DCPD 含有量に及ぼす影響を評価した。膜圧を約 $10\ \mu\text{m}$ で一定に保ったまま、DCPD の高含有量化（最大 50%）が可能であった。

DOI: 10.1149/chemlett.2018-01-0000

1. 緒言

ポリマーにより構成される複合材料は、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場合がある。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(NDT)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、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手法が提案されている¹⁻³⁾。複合物質中に修復材を内包したマイクロカプセルと触媒を分散させておくことで、マイクロクラックが生じた場合に、クラックがマイクロカプセルに到達し修復材が放出され、クラック表面の触媒との化学反応により修復が行われる。このような機構が確立されれば有効な手段になるものと考えられる(図1)。

本稿では、修復材としてジシクロペンタジエン(DCPD)を内包するコア-シェル型のマイクロカプセルの基礎的調製条件の検討を行ったので報告する。

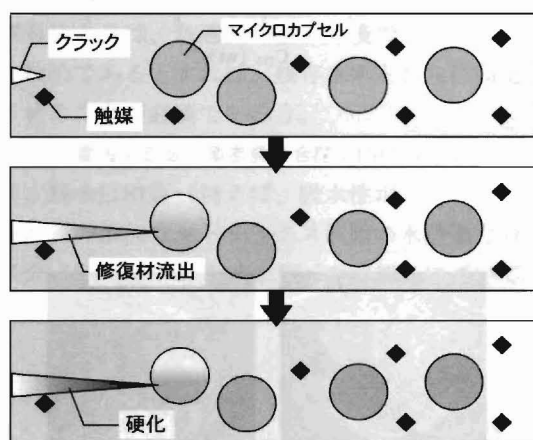


図1 自己修復モデル

著者連絡先

¹ 鹿児島大学工学部応用化学工学科、〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-40、*E-mail: myoshida@cen.kagoshima-u.ac.jp

² 九州大学大学院工学研究院化学工学部門、〒819-0395 福岡市西区元岡744

³ 宮崎大学工学部物質環境化学科、〒889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西1-1

⁴ 都城工業高等専門学校 物質工学科、〒885-8567 宮崎県都城市吉尾町473-1

2. 実験

2.1 自己修復マイクロカプセル調製

マイクロカプセルの調製は相分離及び液中乾燥を組み合わせた方法を用いて行なった³⁾。マイクロカプセル調製のスキームを図2に示す。また、今回使用した修復剤 DCPD の自己修復反応となる開環重合反応を図3に示す。有機相は溶媒としてジクロロメタン(20g)、芯物質である修復剤の DCPD(10-50wt%)、相分離安定剤のイソオクタン(5wt%)、骨格モノマーであるポリメタクリル酸メチル(PMMA)(10wt%)、界面活性剤のソルビタンモノオレート(span80)(3wt%)からなり、これを内水相の1wt%ポリビニルアルコール(PVA)及び50wt%第3リン酸カルシウム(TCP-10U)の水溶液100gと混合した後、ホモジナイザーを用い1000rpmで10分間攪拌を行い(O/W)エマルションを得た。有機相および水相を構成する各成分は、それぞれジクロロメタンおよび蒸留水の重量に対して添加された。その後、250rpmでの攪拌条件下で35℃まで加熱し、更に8時間かけて緩やかに減圧(大気圧→300hpa)を行い相分離及び液中乾燥を行った。相分離及び液中乾燥後、濾過を行い0.5M-HClを加えTCP-10Uを除去し、3Lの蒸留水で洗浄を行い収量した。

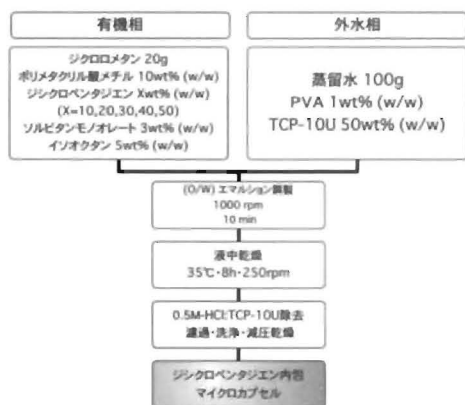


図2 マイクロカプセル調製スキーム

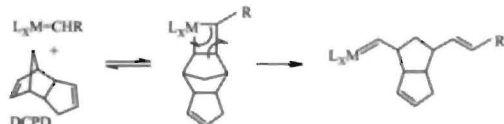


図3 DCPDの開環重合反応スキーム

3. 結果及び考察

3.1 マイクロカプセル形態観察

調製したマイクロカプセルの外観及び断面の走査型電子顕微鏡画像を図4及び図5に示す。本研究の調製方法により、粒径が約40 μ mの表面が滑らかであり単核を有したマイクロカプセルを調製することが可能であり、DCPD内包マイクロカプセルを調製することが可能であった。

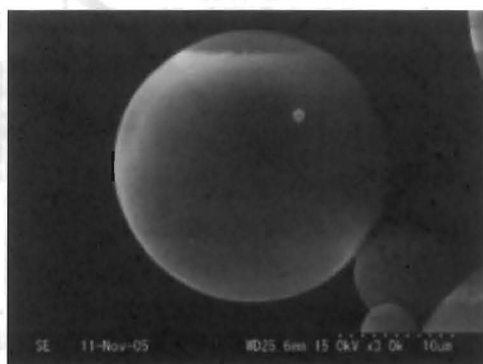


図4 マイクロカプセルのSEM画像(外観)

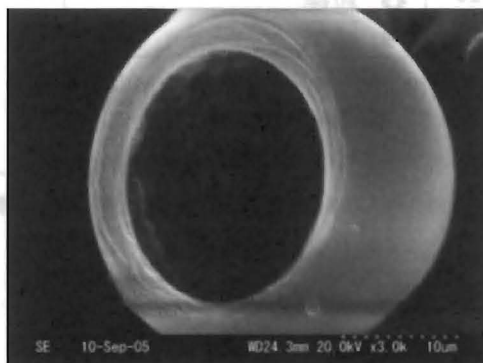


図5 マイクロカプセルのSEM画像(断面)

3.2 初期DCPD添加量がカプセル化に及ぼす効果

自己修復効率を向上させるためには、マイクロカプセルから十分な量の修復材が包括固定化されることが必要である。そこで初期 DCPD 添加量を 10wt%から50wt%まで変化させ、マイクロカプセル化に及ぼす粒径、膜厚、DCPD含有量、DCPD含有率の効果を検討した(図6)。

初期DCPD添加量を増加させることにより、膜厚を約10

μm でほぼ一定に保ったまま DCPD 含有率をカプセル単位重量に対して約 25% から 50% まで増加させることが可能であり、DCPD 含有量を約 0.3g から 4g まで増加させることが可能であった。膜厚を一定に保ちながら修復材 DCPD 内包量を増加させることが可能であった。従って、カプセル膜の強度に影響することなく、被修復材への修復効率の向上が期待できる。

参考文献

- 1) White, S.R., S.R.Scottos, P.H.Geubelle, J.S.Moore, M.S.Kessler, S.R.Sriram, E.N.Brown and S.Viswanathan, "Autonomic healing of polymer composites", Nature Vol.409, No.15, pp.794-797 (2001)
- 2) Kessler, M.R., N.R.Scottos and S.R.White, "Self-healing Structural Composite Materials", Composites:Part A, Vol.34, pp.743-753 (2003)
- 3) 脇田浩幸, 吉田昌弘, 幡手泰雄, 大角義浩, 塩盛弘一郎, 清山史朗, 小波盛佳海内洋介, "自己修復機能を材料に付与可能なインテリジェントマイクロカプセルの開発", 鹿児島大学工学部研究報告, Vol. 48, pp. 65-68 (2006)

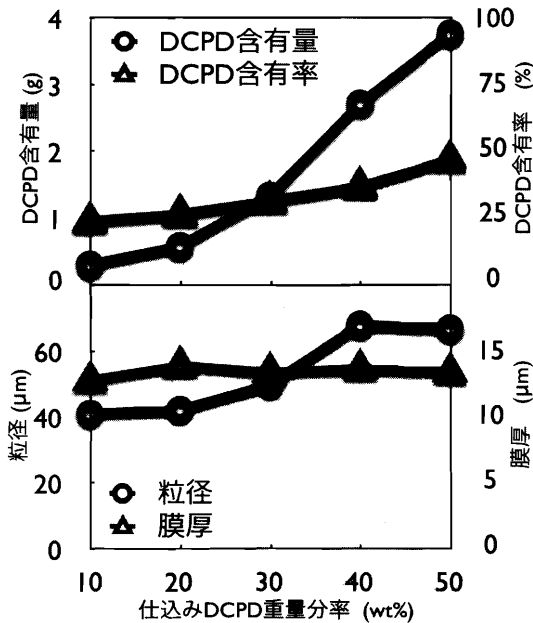


図6 初期DCPD添加量がカプセル化に及ぼす効果 (粒径、膜厚、DCPD含有量、DCPD含有率)

4. 結言

修復材DCPD内包マイクロカプセルの調製条件の基礎的調製条件の検討に関して以下の知見が得られた。

1. 相分離及び液中乾燥を組み合わせた調製方法により DCPD 内包マイクロカプセルの調製に成功した。
2. 初期 DCPD 添加量を変化させてマイクロカプセル調製を行った。その結果、膜厚を約 10 μm で一定に保ったまま、DCPD の高含有量化を行うことができた。