

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

福島 真理成 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, k3799997@kadai.jp)

上杉 加奈子 (鹿児島大学 大学院理工学研究科)

廣瀬 由貴美 (鹿児島大学 環境化学プロセス工学科, k7692936@kadai.jp)

大角 義浩 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, ohzuno@cen.kagoshima-u.ac.jp)

塩盛 弘一郎 (宮崎大学 工学部, shiomori@cc.miyazaki-u.ac.jp)

清山 史朗 (都城工業高等専門学校 物質工学科, shiroh@miyakonojo-nct.ac.jp)

武井 孝行 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, takei@cen.kagoshima-u.ac.jp)

吉田 昌弘 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, myoshida@cen.kagoshima-u.ac.jp)

Preparation of melamine-formaldehyde microcapsules incorporating reactive monomer for self-healing

Marina Fukushima (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Kanako Uesugi (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Yukimi Hirose (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Yoshihiro Ohzuno (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Koichiro Shiomori (Faculty of Engineering, University of Miyazaki, Japan)

Shiro Kiyoyama (Department of Chemical Science and Engineering, Miyakonojo National College of Technology, Japan)

Takayuki Takei (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Masahiro Yoshida (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

要約

昨今、資源・エネルギーの枯渇が問題視されており、これは社会の持続的発展を妨げる。そのため、ポリマー系材料の研究開発においても高機能性、多機能化の推進に加え、製品としてある間は長寿命化を図り、廃棄物の減量化に貢献できることが重要となっている。材料の長寿命化対策の1つとして近年、修復材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の開発が可能であることが報告されている。具体的には、ポリマー系材料中に修復材を含有させた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。放出された修復材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、修復材を高含有率で含有するコア-シェル構造を有するMCの開発を目指し、そのMCの調製に関する基礎的条件ならびにそのMCの自己修復能力の評価を行った。具体的に、まず、MC調製プロセスにおいてMC外殻を形成するメチロール化メラミン (メラミンにホルムアルデヒドを付加させたもの) 量を変化させることで、外殻形成速度を高めつつ剛直な外殻を調製することにより、修復材として選択したトリメタクリル酸トリメチロールプロパン (TRIM) を高含有化したMCを調製することを試みた。その結果、最大でTRIMの含有率が約40%のMCを調製できた。さらにこのMCを3 wt% (w/w) の割合で混合したエポキシ樹脂を作製し、その材料の自己修復能力を評価した。その結果、樹脂に約32%の自己修復能力を付与できた。

キーワード

自己修復, マイクロクラック, マイクロカプセル, メラミン樹脂, エポキシ樹脂

1. はじめに

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、ポリマー系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化を図り、廃棄物の減量化に貢献できることが重要となっている。これらの要求を満たす材料は、軽量で強度、剛性が高いなど複数の機能を同時に発現する必要がある。上記の複数機能を同時に実現することは、単一材料では困難であり、複合化により初めて可能となる。次世代の材料として期待されるのが、このような環境調和型知的複合材料 (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。

航空機や建物などの構造部材として利用される高分子材料は、熱変化や振動を繰り返し受けることでその内部にマイクロクラックを生じる。マイクロクラックは成長性があり、更に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、それが材料の強度の低下、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、更にこれを完璧に修復することは不可能である。しかし近年、高度に機能化された修復材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手動介入なしで材料の修復が実現可能であることが提案されている (White et al., 2001)。高分子材料中に修復材を内包したMC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MCに到達し修復材が放出する (図1)。放出された修復材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、

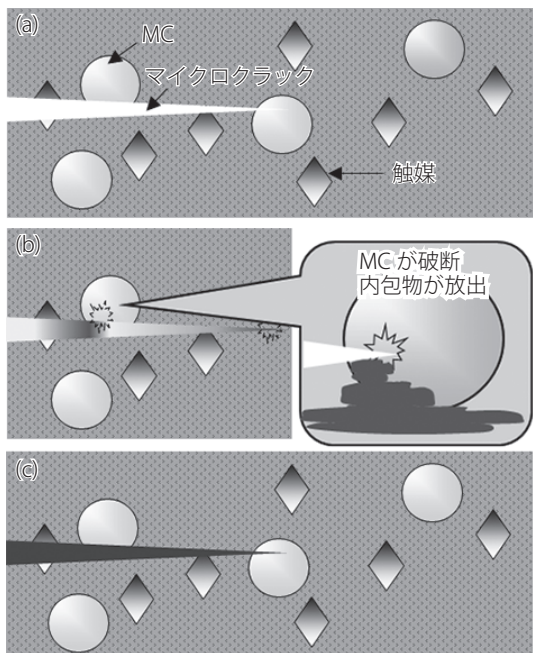


図1：自己修復機構の概要

注：(a) マイクロクラック形成、(b) マイクロクラックによりMCが破壊され修復材がマイクロクラック表面に放出、(c) 放出した修復材と触媒が反応して修復材が固化

化学反応により修復が行われる (White et al., 2001; Brown et al., 2002)。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。

本稿では、修復材を高含有化したコア-シェル構造を有するMCの開発を目指し、そのMCの調製に関する基礎的条件

ならびにMCの自己修復能力の評価を行った結果について報告する。

2. 実験

2.1 試薬

MC調製には以下の試薬を使用した。37 wt%ホルムアルデヒド水溶液、水酸化ナトリウム、クエン酸は関東化学株式会社製のもの、メラミンは東京化成工業株式会社製のもの、ポリエチレン無水マレイン酸 (Et/AMA) はSIGMA-ALDRICH JAPAN社製のもの、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン (TRIM) は和光純薬工業株式会社製のものを使用した。

ポリマー系材料の自己修復能力の評価に使用したエポキシ樹脂サンプルの作製には以下の試薬を使用した。エポキシ樹脂 (EPON Resins 828) はPolysciences社製のもの、硬化剤のジエチレントリアミン (DETA) は東京化成工業株式会社製のもの、重合開始剤である2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (V-65) は和光純薬工業株式会社製のものを使用した。

2.2 MCの調製

図2にMCの調製スキームを、表1にMCの調製条件を示す。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エマルジョンを作製した。作製後のO/Wエマルジョンは、ジャケット付きセパブルフラスコ (容量500 ml、口内径120 mm, VIDREX製 (特注品)) に移した。このO/Wエマルジョンにメラミン、37 wt%ホルムアルデヒド水溶液、蒸留水、10 wt%水酸化ナトリウム

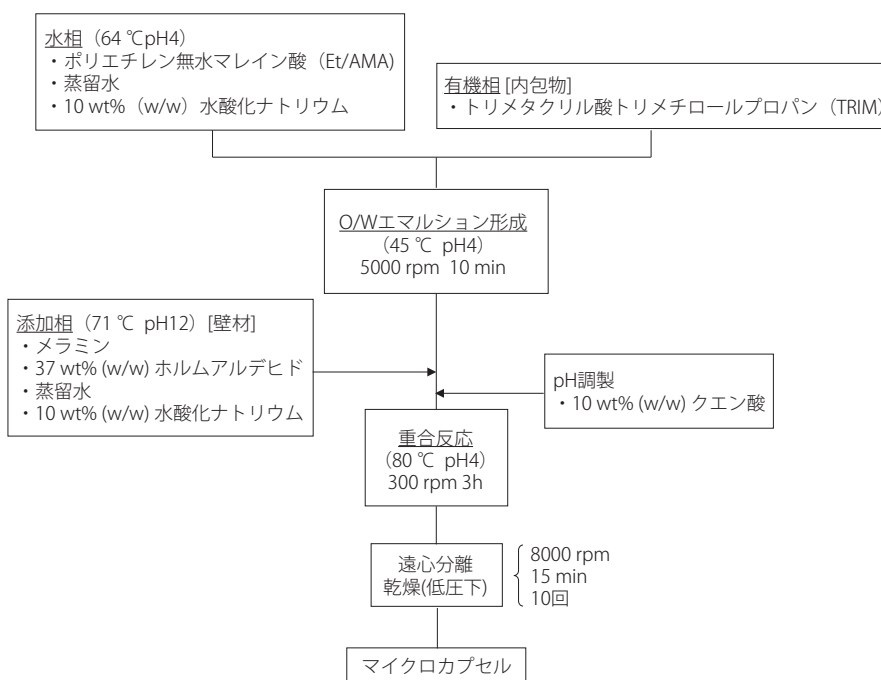


図2：メラミン-ホルムアルデヒド骨格からなるMCの調製スキーム

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、低下下にて乾燥した。

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殻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 エマルシ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。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。

2.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による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。また、その画像より 200 個の MC 粒子径を測り、その平均粒子径を算出した。

2.4 MC の 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 1 g 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。

2.5 MC を含むエポキシ樹脂の自己修復能力評価

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。本研究開発では、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 (Brown et al., 2002)。図 3 に TDCB 試験片の形状と寸法を示す。この評価方法の利点は、引張試験で測定した荷重から、自己修復効率を以下の式で算出できることである。

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

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。また、試験片の中心線にまっすぐクラックが起こるように制御できることもこの方法の利点である。さらにクラックを一定の位置でとめることもできる。これらの理由からこの試験方法を採用した。

TDCB 試験片は以下の手順で作製した。EPON Resins 828、DETA、MC、V-65 を混練した後、試験片に注入し、低下下 (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する必要がある。そこで、複合フライス盤で超硬半月カッター (先端角度 60°) を用いて、試験片に 60° の角度の溝を 62 mm の長さまで掘った (図 3 (右))。次に、エンドミル (先端角度 40°) を用いて 32 mm まで TDCB 試験片に切り込みを入れ、最後にカミソリの刃を用いて 1 mm の切り込みを入れた (図 3 (左))。

表 1: MC の調製条件

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			
	Et/AMA (g)		3.5			
水相	蒸留水 (g)		50			
	10 wt% (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	
	37 wt% (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	
	10 wt% (w/w) 水酸化ナトリウム (g)		1.065			
	10 wt% (w/w) クエン酸 (g)		24.98			

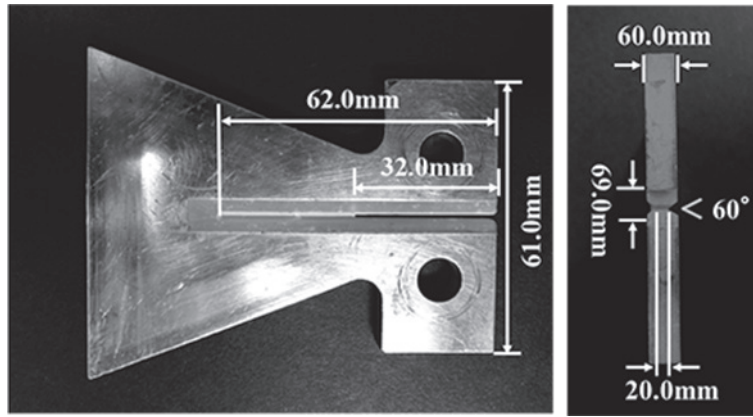


図3：TDCB試験片の外観

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℃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。

3. 結果と考察

3.1 TRIMを高含有化したMCの調製

図4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4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を変化させたMCの調製時のO/Wエマルションの平均液滴径と

MCの平均粒子径の関係を図5に示す。メチロール化メラミン量に依存することなくO/Wエマルションの平均液滴径は約2.5μm、MCの平均粒子径は3.5～4μmであり、ほぼ一定であった。図6にMC回収率について示した。MCの回収率もメチロール化メラミン量に依存せず、ほぼ一定の値であった。図7に調製したMCのTRIM含有率及び内包効率を示す。本研究開発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、カプセル外壳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7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0.054 mol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

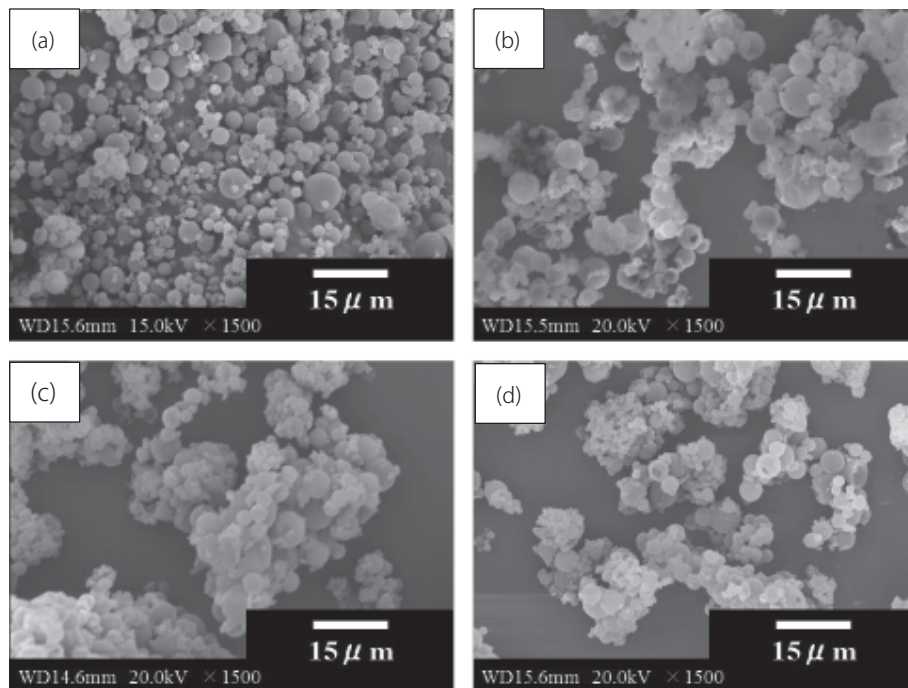


図4：メチロール化メラミン量を変化させて調製したMCの形態観察写真

注：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

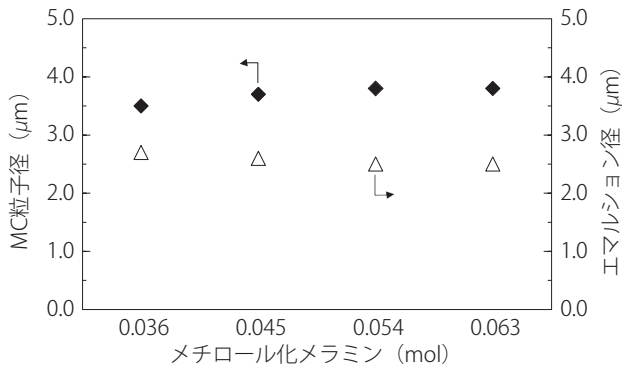


図5：MCの平均粒子径とO/Wエマルジョン液滴径との関係

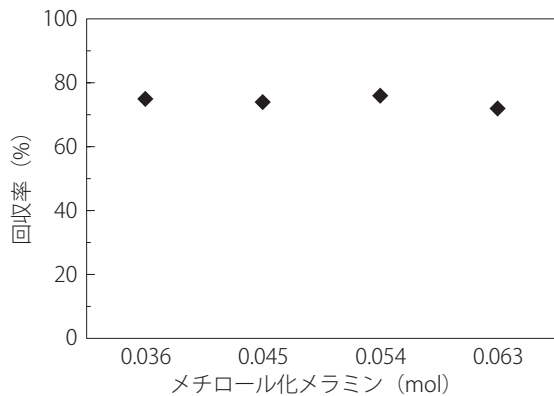


図6：MCの回収率

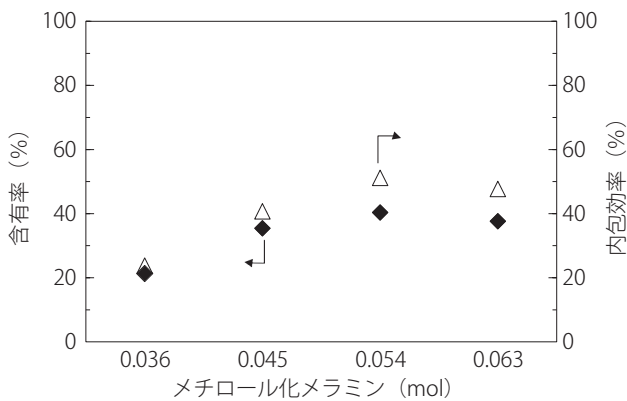


図7：MCの含有率と内包効率

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TRIMの漏れを防ぐことができたためであると考察できる。

3.2 MCを含む材料の自己修復能力評価

TRIMの含有率が最も高い、メチロール化メラミン量が0.054 mol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、3 wt% (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。

4. まとめ

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の開発を行った。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ることで剛直なカプセル外殻を形成させたところ、最大で修復材の含有率が約40%のMCを調製できた。このMCを3 wt% (w/w)の割合で混合したエポキシ樹脂を作製し、その材料の自己修復能力を評価した。その結果、樹脂に約32%の自己修復能力を付与できた。

謝辞

本研究の一部はJSPS科研費 基盤研究 (B) 24360322の助成を受けたものです。

引用文献

- Brown, E. N. (2011). Use of the tapered double-cantilever beam geometry for fracture toughness measurements and its application to the quantification of self-healing. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, Vol. 46, No. 3, 167-186.
- Brown, E. N., Sottos, N. R. and White, S. R. (2002). Fracture testing of a self-healing polymer composite. *Experimental Mechanics*, Vol. 42, No. 4, 372-379.
- Caruso, M. M., Delafuente, D. A., Ho, V., Sottos, N. R., Moore, J. S. and White, S. R. (2007). Solvent-promoted self-healing epoxy materials. *Macromolecules*, Vol. 40, No. 25, 8830-8832.
- 小石真純・江藤桂・日暮久乃 (2005). 造る+使うマイクロカプセル 初版. 工業調査会.
- Mangun, C. L., Mader, A. C., Sottos, N. R. and White, S. R. (2010). Self-healing of a high temperature cured epoxy using poly (dimethylsiloxane) chemistry. *Polymer*, Vol. 51, No. 18, 4063-4068.
- Tong, X. M., Zhang, M., Wang, M. S. and Fu, Y. (2013). Effects of surface modification of self-healing poly(melamine-urea-formaldehyde) microcapsules on the properties of unsaturated polyester composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 127, No. 5, 3954-3961.
- White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., Brown, E. N. and Viswanathan, S. (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, Vol. 409, 794-797.
- Williams, G., Trask, R. and Bond, I. (2007). A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, No. 6, 1525-1532.
- Xiao, D. S., Yuan, Y. C., Rong, M. Z. and Zhang, M. Q. (2009). Self-healing epoxy based on cationic chain polymerization. *Polymer*, Vol. 50, No. 13, 2967-2975.

吉田昌弘 (2011). 自己修復 (キズ復元) 材料の最新技術 メーカー採用のトレンド. 技術情報協会.

(受稿：2014年11月16日 受理：2014年12月1日)