

# 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

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\*\*\*\*\*

## Microcapsules Gives Self-healing Function to Composite Materials

Hiroyuki WAKITA, Masahiro YOSHIDA, Yasuo HATATE, Yoshihiro Ohzuno,  
Koichiro SHIOMORI, Shiro KIYOYAMA and Moriyoshi KONAMI

Core-shell microcapsule encapsulated repairing material was prepared by the combination of the solvent evaporation of o/w emulsion. Here, we employed dicyclopentadiene (DCPD) as a repairing material. In this study, we investigated in detail microcapsule diameter, thickness of capsule membrane, and DCPD contents influence on initial DCPD concentrations in the preparation condition.

**Keywords** : self-healing, microcapsules, solvent evaporation, dicyclopentadiene

### 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進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。もう一つの一般的な方法として、パッチ及びボルトを使用して結合させる方法が存在している。これらの方法には時間, コスト, 技術が必要とさ

---

2006 年 8 月 31 日受理

\* 博士前期課程応用化学工学専攻

\*\* 工学部応用化学工学科

\*\*\* 宮崎大学工学部環境化学科

\*\*\*\* 都城高専物質工学科

\*\*\*\*\* 日曹エンジニアリング株式会社

れている。

このような問題を解決させる手段として、本研究では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を提案する<sup>1) 2)</sup>。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益なものになると考えられる(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。

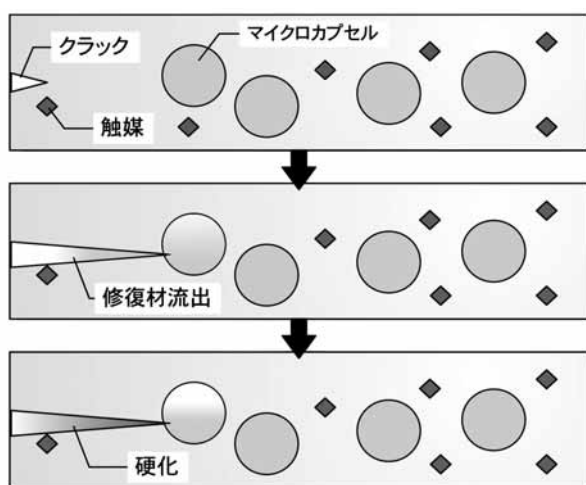


図1 自己修復機構

## 2. 実験

### 2.1 自己修復剤内包マイクロカプセルの調製

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る方法を用いて行なった<sup>3)</sup>。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(ROMP)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)エマルジョンを得た。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回収した。

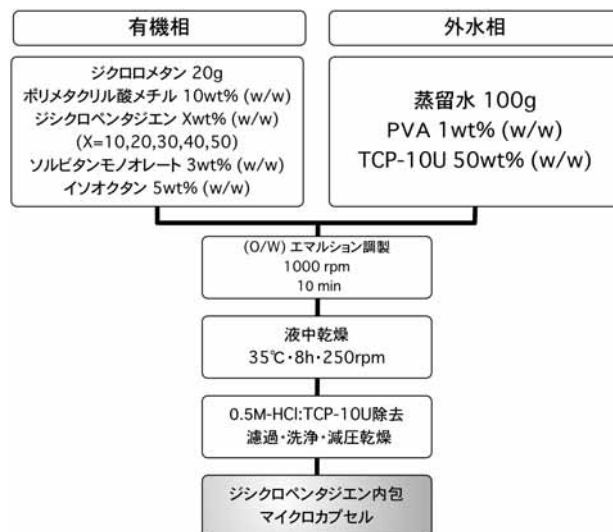


図2 マイクロカプセルの調製スキーム

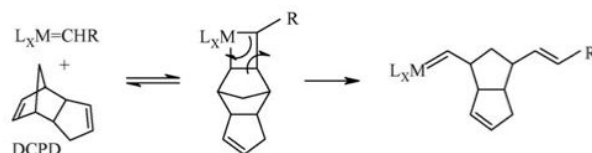


図3 DCPDの開環重合反応

### 3. 結果および考察

#### 3.1 マイクロカプセルの観察

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 $\mu\text{m}$ 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。

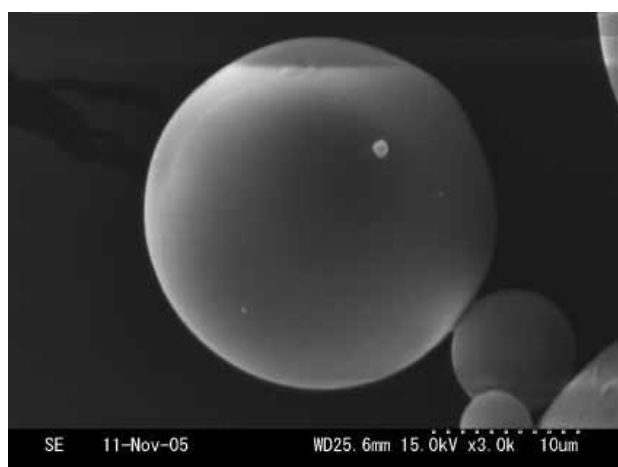


図4 マイクロカプセルのSEM画像(外観)

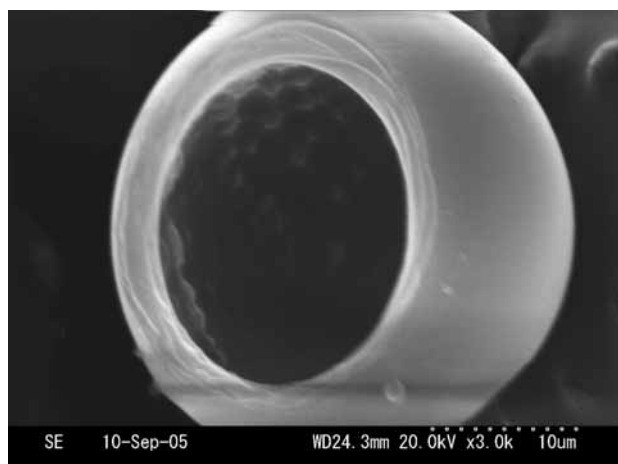


図5 マイクロカプセルのSEM画像(断面)

#### 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、膜圧を約10 $\mu\text{m}$ 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。膜圧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。

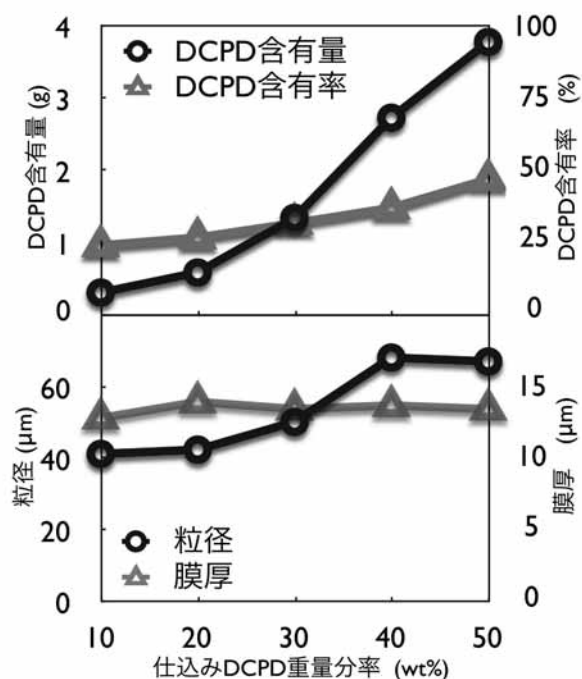


図6 初期 DCPD 添加量がカプセル化に及ぼす効果(粒径、膜厚、DCPD 含有量、DCPD 含有率)

### 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、膜圧を約  $10\ \mu\text{m}$  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。

### 参考文献

1. S.R.White, S.R.Scottos, P.H.Geubelle, J.S.Moore, M.S.Kessler, S.R.Sriram, E.N.Brown, S.Viswanathan. “Autonomic healing of polymer composites”, Nature Vol.409, No.15, pp.794-797 (2001)
2. M.R.Kessler, N.R.Scottos, S.R.White, “Self-healing Structural Composite Materials” , Composites:PartA, Vol.34, pp.743-753 (2003)
3. 小波盛佳, 海内洋介, “修復型マイクロカプセルの製造方法” , 特願 2006-48035 (2006)