

自己修復機能を付与した
開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の研究

2021年3月

納所 泰華

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 複合材料の分類	1
1.1.2 炭素繊維強化高分子材料とその問題点	3
1.1.3 自己修復材料のメカニズムによる分類	4
1.1.3.1 マイクロカプセルを用いた自己修復材料	4
1.1.3.2 中空繊維を用いた自己修復材料	9
1.1.3.3 細管ネットワークを用いた自己修復材料	10
1.1.3.4 固体の修復剤を用いた自己修復材料	11
1.1.3.5 可逆反応を用いた自己修復材料	12
1.1.3.6 形状記憶合金を用いた自己修復材料	12
1.1.4 自己修復繊維強化高分子材料の問題点と解決方策	13
1.2 本研究の目的および論文の構成	16
参考文献	18
第 2 章 マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の層間せん断強度および修復率	26
2.1 緒言	26
2.2 実験方法	27
2.2.1 供試材	27
2.2.2 試験片作製方法	28
2.2.3 ショートビーム法による層間せん断試験	31
2.2.4 ひずみエネルギーを用いた修復率評価	32
2.2.5 損傷領域観察	35
2.2.6 マイクロカプセルの圧壊強度試験	35
2.3 実験結果および考察	36
2.3.1 マイクロカプセルの圧壊強度	36
2.3.2 試験片タイプの比較	38
2.3.3 荷重－変位曲線	40

2.3.4	層間せん断強度と修復率に及ぼす開繊幅の影響 …	42
2.3.5	層間せん断強度と修復率に及ぼすマイクロカプセル重量分率の影響 ……………	48
2.3.6	層間せん断強度と修復率に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響 ……………	54
2.4	微視構造最適化の評価 ……………	61
2.5	結言 ……………	63
	参考文献 ……………	65
第 3 章	マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の損傷の可視化	67
3.1	緒言 ……………	67
3.2	実験方法 ……………	68
3.2.1	供試材 ……………	68
3.2.2	試験片作製方法 ……………	69
3.2.3	ショートビーム試験方法 ……………	69
3.2.4	損傷領域観察 ……………	70
3.2.5	蛍光塗料含有修復剤の発光強度測定 ……………	71
3.3	実験結果および考察 ……………	73
3.3.1	蛍光塗料含有修復剤の発光強度 ……………	73
3.3.2	見掛けのせん断応力-変位曲線 ……………	75
3.3.3	見掛けの層間せん断強度と修復率 ……………	77
3.3.4	ショートビーム試験時のき裂進展挙動 ……………	79
3.4	結言 ……………	89
	参考文献 ……………	90
第 4 章	シリカ中空粒子含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料とシリカ中空粒子のマイクロカプセル化	91
4.1	緒言 ……………	91
4.2	シリカ中空粒子含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料 ……………	92
4.2.1	実験方法 ……………	92

4.2.1.1	供試材	92
4.2.1.2	試験片作製方法	93
4.2.1.3	ショートビーム試験方法	94
4.2.1.4	損傷領域観察	94
4.2.1.5	シリカ中空粒子の圧壊強度試験	94
4.2.2	実験結果および考察	95
4.2.2.1	シリカ中空粒子の圧壊強度	95
4.2.2.2	荷重－変位曲線	97
4.2.2.3	層間せん断強度に及ぼすシリカ中空粒子重量分率の影響	98
4.2.2.4	層間せん断強度に及ぼすシリカ中空粒子粒径の影響とシリカ中空粒子の優位性 検証	100
4.3	シリカ中空粒子のマイクロカプセル化	105
4.3.1	実験方法	105
4.3.1.1	供試材	105
4.3.1.2	シランカップリング剤による表面処理 方法	106
4.3.1.3	修復剤の注入方法	108
4.3.1.4	シリカ中空粒子の表面観察	108
4.3.2	実験結果および考察	109
4.4	シリカ膜マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ 樹脂積層材料	112
4.4.1	実験方法	112
4.4.1.1	供試材	112
4.4.1.2	シリカ膜マイクロカプセルの作製方法	113
4.4.1.3	試験片作製方法	113
4.4.1.4	ショートビーム試験方法	115
4.4.1.5	損傷領域観察	115
4.4.2	実験結果および考察	116
4.4.2.1	荷重－変位曲線	116
4.4.2.2	層間せん断強度に及ぼす分散方法の影響	117

4.5	結言	122
	参考文献	124
第5章	マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料のモデル化および弾性特性予測	126
5.1	緒言	126
5.2	代表体積要素モデルと均質化	127
5.2.1	材料物性	127
5.2.2	コアシェルまたは均質化したマイクロカプセルを含む均一分散モデル	127
5.2.3	均質化したマイクロカプセルを含む凝集モデル	131
5.2.4	開繊炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料モデル	133
5.2.5	代表体積要素モデルの弾性特性評価	134
5.3	ショートビーム試験に関する有限要素解析	135
5.4	解析結果および考察	137
5.4.1	均質化した開繊炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料の弾性特性	137
5.4.2	弾性特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率・分散状況の影響	139
5.4.3	弾性特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響	145
5.4.4	弾性特性に及ぼすマイクロカプセル膜の影響	147
5.4.5	代表体積要素モデルの検証	148
5.5	結言	152
	参考文献	153
第6章	マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の損傷進展解析	154
6.1	緒言	154
6.2	代表体積要素モデル	155
6.2.1	材料物性	155
6.2.2	コアシェルマイクロカプセルを含む均一分散モデル	155

6.2.3	均質化したマイクロカプセルを含む代表体積要素モデル	155
6.2.4	開繊炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料モデル	156
6.3	損傷進展解析	157
6.3.1	代表体積要素モデルの強度評価	157
6.3.2	破損則	159
6.3.2.1	開繊炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料モデル	159
6.3.2.2	均質化したマイクロカプセルを含む代表体積要素モデル	160
6.3.2.3	コアシェルマイクロカプセルを含む均一分散モデル	160
6.4	解析結果および考察	161
6.4.1	均質化した開繊炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料の強度	161
6.4.2	力学特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率・分散状況の影響	163
6.4.3	力学特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響	173
6.5	結言	179
	参考文献	180

第7章 結論 182

7.1	本研究の主要な成果	182
7.1.1	マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の層間せん断強度および修復率	182
7.1.2	マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の損傷の可視化	184
7.1.3	シリカ中空粒子含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料とシリカ中空粒子のマイクロカプセル化	185
7.1.4	マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料のモデル化および弾性特性予測	186

7.1.5	マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ 樹脂積層材料の損傷進展解析	188
7.2	今後の課題	189
	謝辞	190

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 複合材料の分類

複合材料とは、いくつかの素材を組み合わせて、素材単体ではもつことのできない特性を発揮しうる材料である。一般的に、複合材料は、強化材（または分散材）とマトリックス（または母材）から成る。強化材は、強度・剛性が優れており、マトリックスを強化する役割を担っており、マトリックスは、強化材をつなぎあわせる役割がある。複合材料の特性は、これらの素材の特性、形状、分布や素材間の界面等に依存するため、用途に応じて素材を組み合わせることで、多種多様な複合材料の作製が可能である^{(1),(2)}。

複合材料の歴史は古く、古代エジプトでは、わらで強化された粘土煉瓦が用いられていた。複合材料は、多種多様であり、図 1-1 に示すように、強化材の形態から粒子分散複合材料と繊維強化複合材料に大別される。また、繊維強化複合材料は、繊維の形態から不連続繊維強化複合材料と連続繊維強化複合材料に分類される。一方向連続繊維強化複合材料は、異方性が顕著であり、厚さおよび配向角をもつように積み重なった積層材料として用いられることが多い^{(1),(2)}。

繊維強化複合材料は、マトリックスの種類から高分子基複合材料、金属基複合材料、セラミックス基複合材料に分類される。このうち、マトリックスとして熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、強化材としてガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等を組み合わせた高分子基複合材料は、繊維強化高分子材料（Fiber reinforced polymer, FRP）と呼ばれている。特に、炭素繊維を強化材とするものは、炭素繊維強化高分子材料（Carbon fiber reinforced polymer, CFRP）という。

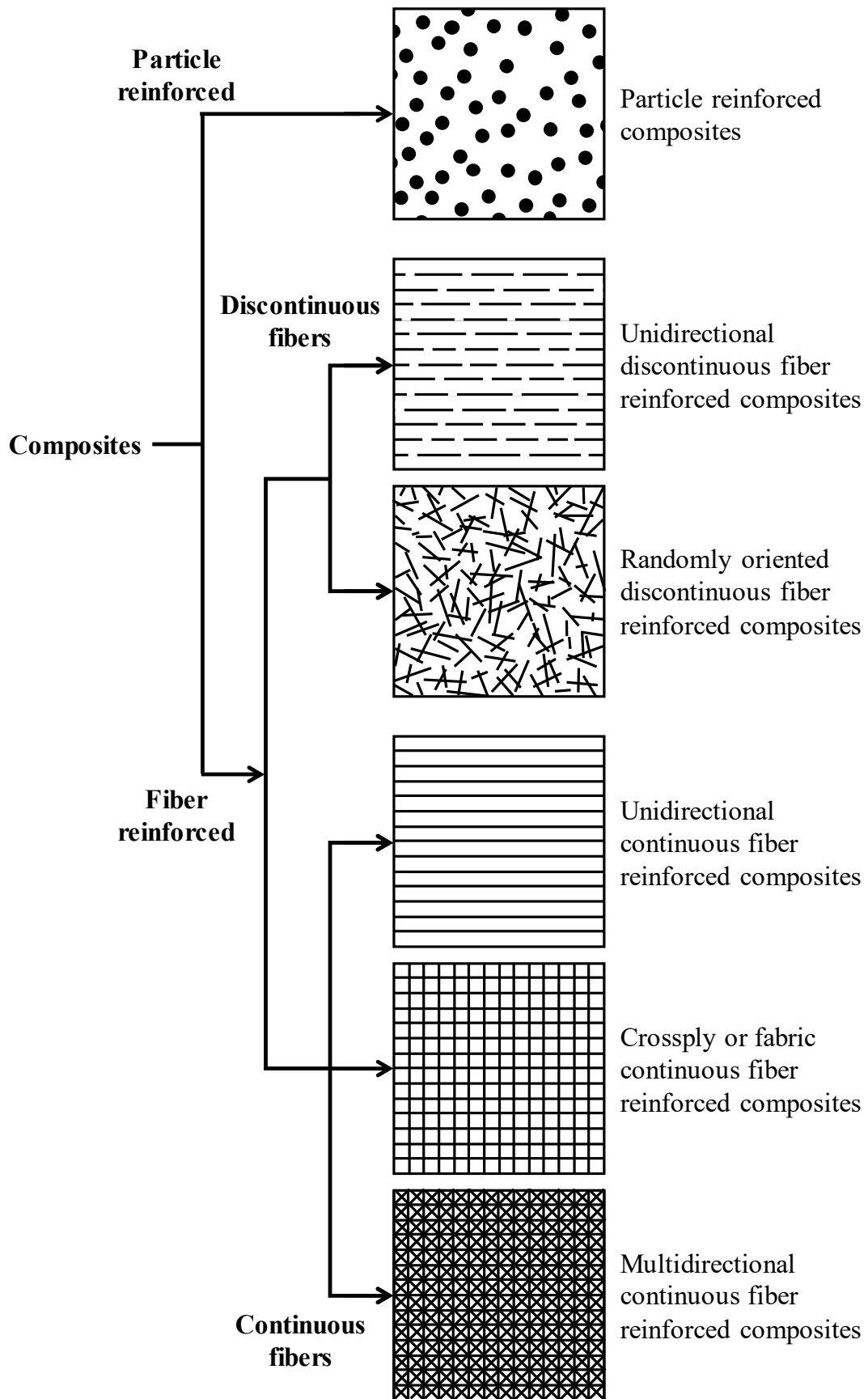


Fig.1-1 Classification of composite material systems.

1.1.2 炭素繊維強化高分子材料とその問題点

炭素繊維は、19世紀末にトーマス・エジソンが竹の繊維を炭化させたフィラメントを発熱電球に用いたのが原点とされている。1960年代、PAN (Polyacrylonitrile)系炭素繊維やピッチ系炭素繊維が日本で開発され、1970年代にはCFRPとして、航空宇宙分野やスポーツ分野に適用されている。その後も、CFRPの適用は、自動車、船舶、風力発電用風車等の産業分野へ拡大し、年々増加傾向にある。特に、民間航空機ボーイング787「ドリームライナー」では、胴体、主翼等にCFRPが多用され、複合材料が機体重量の約50%を占める割合で利用されている^{(1)~(4)}。

CFRPが航空機や自動車、スポーツ用品等の幅広い分野で適用されているのは、アルミニウム合金やチタン合金等の金属材料に比べて、軽量で比強度・比剛性に優れているためである。しかし、CFRPは、前節で述べたように、積層材料として用いられることが多く、特性の大きく異なる材料が複雑な微視構造を形成しているため、使用時の熱的・力学的負荷の繰り返しによって、損傷が発生する恐れがある。積層材料の損傷は、層間はく離、繊維破断、界面はく離等があり、いずれも積層材料の力学特性を低下させる要因となる。また、多くの場合、これらの損傷が起点となり、突発的な破壊を引き起こす。従って、最終的な破壊を未然に防ぐためには、損傷を初期段階で検知することが重要である。しかし、これらの微小な損傷は、積層材料の内部で生じる可能性があり、高度な非破壊検査技術が求められる。現状、航空機の損傷を検出するため、超音波探傷器等が用いられているが、積層材料の微視構造は、金属材料に比べて非常に複雑であるため、損傷の識別が困難であり、修復はほぼ不可能である^{(4)~(6)}。

CFRPのリサイクル技術は、未だに確立されておらず、廃棄物による環境負荷増大の懸念が示されている。炭素繊維は、ポリアクリロニトリルやコールタールを原料とする繊維を不活性ガス中で1000~3000℃の高温で炭化させることで製造されるため、金属材料に比べて、製造に関わる消費エネルギーが大きい。従って、CFRPのリサイクルでは、炭素繊維を分離・回収し、再利用するシステムの確立が必須であるが、現状、大部分は埋め立て処理されている^{(3), (7), (8)}。

CFRPは、比強度・比剛性等の優れた特性を有しており、航空宇宙や自動車等の幅広い分野に適用されてきた。今後もCFRPの適用は増大することが期待され、信頼性確保や環境負荷低減等の問題点を解決していかなければならない。

1.1.3 自己修復材料のメカニズムによる分類

人間や動物、植物等の生物は、生まれながらにして自己修復機能を有している。例えば、我々人間が風邪を引いた場合、消化の良いものを食べて身体を温めて十分な睡眠をとるだけで風邪が治ったり、すり傷を負った場合、洗って放っておくだけで自然と傷が治っていたりすることがある。このような生物が有する自己修復機能を模倣し、自ら傷を治す機能を付与した自己修復材料が注目を集めている。建物や航空機等の人工的な構造物は、損傷が原因の不測かつ突発的な事故が後を絶たず、悲惨な事故を未然に防ぐために自己修復材料の実現が望まれている。構造物が長寿命化することで、長期的な信頼性の確保に加えて、廃棄物低減による環境負荷低減が期待される^{(9),(10)}。

自己修復材料に関する研究は、国内外で活発に行われているが、その定義や分類、評価方法等は、国際的に定まっていない^{(10),(11)}。本論文では、自己修復高分子材料や自己修復高分子基複合材料に関する研究例を自己修復メカニズムで分類して紹介する⁽¹²⁾。

1.1.3.1 マイクロカプセルを用いた自己修復材料

2001年に White ら⁽¹³⁾は、高分子材料に自己修復機能を付与する手法を報告している(図 1-2)。これは、修復剤を閉じ込めたマイクロカプセルとともに、熱硬化性樹脂中に硬化触媒を分散させることで自己修復機能を付与する手法である。熱硬化性樹脂内部に生じたき裂がマイクロカプセルを破壊すると、修復剤がき裂面に浸透し、硬化触媒と接触することにより硬化して、き裂面を接着するというメカニズムである。この手法は、多くの高分子材料に応用可能であるため、自己修復材料の革新的な研究になっている^{(10),(14),(15)}。彼らは修復剤としてジシクロペンタジエン(Dicyclopentadiene, DCPD)を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルと Grubbs 触媒(硬化触媒)をエポキシ樹脂(Epoxy, EP)に分散させ、TDCB(Tapered double cantilever beam)試験片を作製し、破壊じん性試験を行って、破壊じん性値に対する修復効果を報告した。

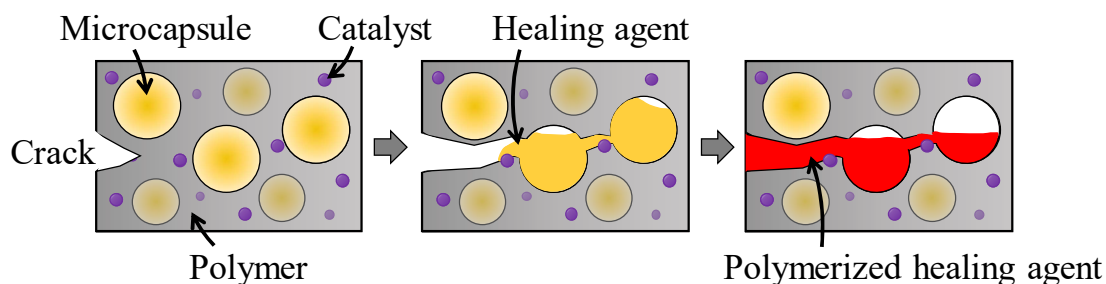


Fig.1-2 Schematic microstructure of microcapsule based self-healing materials.

White らの自己修復メカニズムは，第一世代 Grubbs 触媒（ベンジリデンービス（トリシクロヘキシルホスフィン）ジクロロルテニウム）による DCPD モノマーの重合に基づいている（図 1-3）．ポリジシクロペンタジエンは，開環メタセシス重合（Ring-opening metathesis polymerization, ROMP）によって形成される重合体である．この ROMP に基づいた自己修復メカニズムは，多くの研究に用いられ，改良が試みられている^{(10),(16)~(18)}．

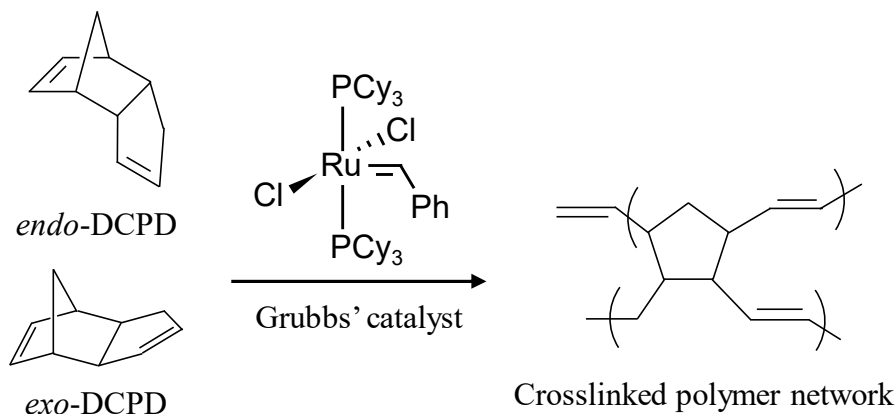


Fig.1-3 ROMP of DCPD with Grubbs' catalyst.

Brown ら^{(19),(20)}は，DCPD 修復剤を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルと Grubbs 触媒を分散したエポキシ樹脂の TDCB 試験片を作製し，破壊じん性試験により破壊じん性値と修復効果に及ぼすマイクロカプセルおよび Grubbs 触媒の粒径・含有量の影響を検討している．また，ジエチレントリアミン（Diethylenetriamine, DETA）硬化剤と Grubbs 触媒の混合手順についても言及しており，DETA 硬化剤と Grubbs 触媒を同時に混合すると Grubbs 触媒の活性が失われることを明らかにした．さらに，損傷領域観察を行い，マイクロカプセル添

加によるエポキシ樹脂の強じん化メカニズムについて考察している。一方、彼らは同様の試験片を対象に、疲労試験も行っており、疲労き裂進展の抑制効果および疲労寿命向上について議論を展開している^{(21),(22)}。

図 1-3 に示すように、DCPD は 2 種類の異性体 (*endo*-DCPD, *exo*-DCPD) が存在する。White らの研究では、*endo*-DCPD を使用しており、一定の修復効果が得られるまで、おおよそ 10 h を要する。これに対して、修復に要する反応時間を短縮しようとする研究が行われている。Rule と Moore⁽²³⁾は、*exo*-DCPD の ROMP が *endo*-DCPD の ROMP に比べて速いことを示した。また、Mauldin ら⁽²⁴⁾は、*exo*-DCPD を自己修復材料に適用し、修復時間や修復効果を検討した。*endo*-DCPD を用いた際の修復時間 10 h と比較して、30 min 程度で一定の修復効果が得られている。しかし、*exo*-DCPD の修復効果は、*endo*-DCPD の場合と比較して、低い値を示した。

Rule ら^{(25),(26)}は、ワックスで保護した Grubbs 触媒と DCPD 修復剤を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルをエポキシ樹脂に分散した TDCB 試験片を対象に、破壊試験を行い、修復効果を調査した。その結果、Grubbs 触媒をワックスで保護することで、少量の触媒で十分な修復効果が得られたと報告している。これは、ワックスで保護した Grubbs 触媒は、未処理の Grubbs 触媒に比べて、エポキシ樹脂中で均一に分散するため、広範囲の損傷を修復できたためである。また、DETA 硬化剤との接触による触媒の失活を防ぐことで、十分な量の修復剤を硬化したためと考えられている⁽²⁵⁾。さらに、微小なき裂を修復するために、微小なマイクロカプセルを分散したエポキシ樹脂を用いて作製した TDCB 試験片を対象に、破壊試験を行い、自己修復に及ぼすマイクロカプセル粒径 (63~386 μm) の影響について検討している⁽²⁷⁾。一方、Blaiszik ら⁽²⁸⁾は、超音波処理を行うことで、さらに微小なナノサイズのカプセル (粒径 220 nm~1.65 μm) を作製している。微小なカプセルを分散させたエポキシ樹脂の TDCB 試験片を対象に、破壊じん性試験および引張試験を行い、得られた破壊じん性値や引張強度・弾性特性をマイクロサイズのカプセル (粒径 180 μm) を用いた場合の結果と比較している。

Liu ら⁽²⁹⁾は、各種硬化剤 (DETA, メタフェニレンジアミン (*m*-phenylenediamine, *m*-PDA), ヘキサヒドロ無水フタル酸 (Hexahydrophthalic anhydride, HHPA)) を用いたエポキシ樹脂中に、図 1-4 に示すような各硬化触媒 (第一世代 Grubbs 触媒, 第二世代 Grubbs 触媒) を分散し、修復剤の ROMP に対する硬化触媒の活性を調査している。その結果、全てのエポキシ樹脂中で硬化触媒の活性は失われないこ

とを明らかにした。また、ROMP の反応速度は、硬化触媒の分散状況・形状に影響を受けると指摘している。Jin ら⁽³⁰⁾は、希釈型エポキシ系修復剤または DETA 硬化剤をそれぞれ内包した 2 種類のマイクロカプセルを分散させたエポキシ樹脂を用いて作製した TDCB 試験片を対象に、破壊じん性試験を行い、修復効果に及ぼすマイクロカプセル含有量・室温または高温（121℃）での硬化時間の影響を調査している。Li ら⁽³¹⁾は、マイクロカプセルとマトリックス樹脂の接着性改善のために、シランカップリング剤処理したユリア樹脂膜マイクロカプセルおよび六塩化タングステン触媒をエポキシ樹脂に混合した TDCB 試験片を対象に、破壊じん性試験を行い、修復効果を検討している。また、有限要素法を用いて、き裂進展過程に及ぼすマイクロカプセル膜厚の影響を調査している。Ahmed ら⁽³²⁾は、マイクロカプセルを分散させたエポキシ樹脂複合材料の物性値を測定し、3次元代表体積要素（Representative volume element, RVE）モデルを用いて、マイクロカプセル含有エポキシ樹脂複合材料の弾性特性を予測している。その他、Grubbs 触媒による DCPD モノマーの ROMP に限らず、自己修復材料の修復時間や修復効果等を改善するために、修復剤や触媒の組み合わせを変えた研究も行われている^{(33)~(36)}。

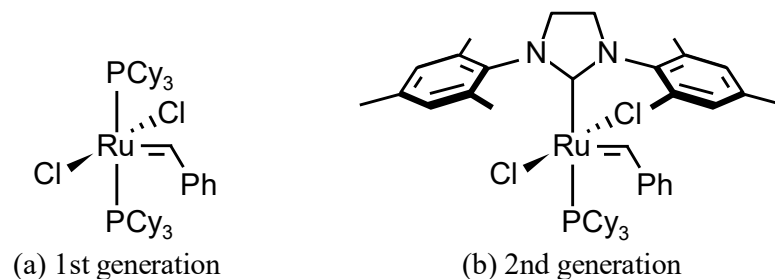


Fig.1-4 Structural formulas of Grubbs' catalysts: (a)1st generation; (b) 2nd generation.

上述したように、2001年に自己修復高分子材料が報告されて以来、修復効果や修復時間の改良のため、様々な研究が活発的に行われており、FRPへの適用研究も報告されている^{(37)~(45)}。Kessler ら^{(37), (38)}は、DCPD 修復剤を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルと Grubbs 触媒をエポキシ樹脂に分散させ、織物炭素繊維と組み合わせることで作製した織物炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の WTDCB（Width-tapered double cantilever beam）試験片を対象に、モード I 層間破壊じん性試験を行い、層間破壊じん性値に対する修復効果を検討している。Patel ら⁽³⁹⁾は、DCPD 修復剤を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルとワックスで

保護した Grubbs 触媒を分散した織物ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料の衝撃損傷の自己修復を室温条件下で実証している．織物ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料を対象に，低速度衝撃試験および衝撃後圧縮試験を行い，蛍光塗料を用いた損傷評価や残留圧縮強度に対する修復効果を検討した．

Sanada ら^{(40)~(42)}は，CFRP の力学特性を低下させる要因である界面はく離に着目し，マイクロカプセルと硬化触媒を分散させた自己修復高分子材料を炭素繊維ストランド表面にコーティングすることで，一方向 CFRP に自己修復機能を付与している（図 1-5）．DCPD 修復剤を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルと Grubbs 触媒を分散させたエポキシ樹脂を炭素繊維ストランド表面にコーティングした一方向 CFRP を対象に，繊維と垂直方向の引張試験を行い，界面はく離の修復効果に及ぼす微視構造（マイクロカプセル粒径・含有量，炭素繊維のフィラメント数）の影響を検討した．また，数値シミュレーションを用いて，マイクロカプセルとマトリックス間の界面はく離挙動に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響を調査しており，マイクロカプセル粒径の減少に伴い，界面はく離が生じやすくなることを明らかにした⁽⁴¹⁾．さらに，縁き裂材引張（Single edge notched tensile, SENT）試験片を対象に，繊維方向引張試験および損傷進展解析を行い，界面はく離の修復効果と損傷進展挙動の関連性について考察を加えている⁽⁴²⁾．Blaiszik ら⁽⁴³⁾は，DCPD 修復剤を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセル（粒径 1.5 μm ）と Grubbs 触媒を付着させたガラス繊維を用いて作製したマイクロボンド試験片を対象に，単繊維引抜試験を行い，界面せん断強度の修復効果に及ぼすマイクロカプセル量の影響を検討している．

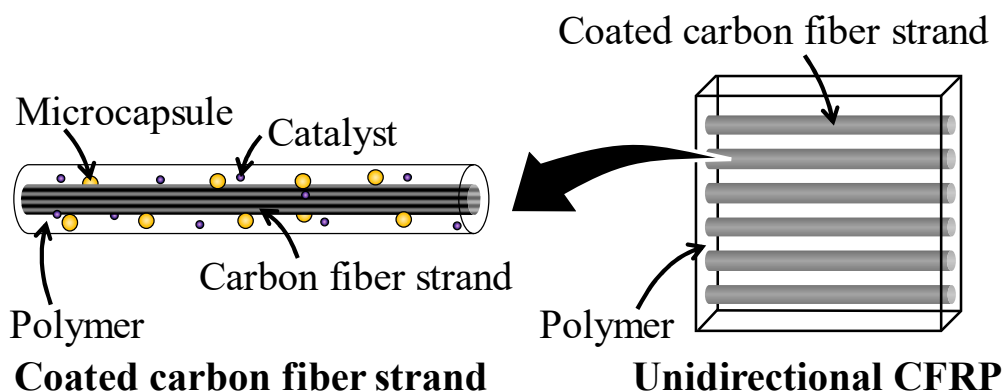


Fig.1-5 Schematic image of self-healing CFRP by using fiber strands coated with self-healing polymer.

Yin ら^{(36),(44)}は、潜在性硬化剤（2メチルイミダゾール／金属合成物）を溶解したマトリックスにエポキシ系修復剤を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルを分散させることで、織物ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料に自己修復機能を付与している。ユリア樹脂膜マイクロカプセルを中央層付近にのみ添加した織物ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料の DCB（Double cantilever beam）試験片を対象に、モード I 層間破壊じん性試験を行い、層間破壊じん性値や修復効果に及ぼす修復剤および潜在性硬化剤の含有量の影響を検討した。Yuan ら⁽⁴⁵⁾は、エポキシ系修復剤および硬化剤をそれぞれ内包したメラミン樹脂膜マイクロカプセルを分散した織物ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料の低速度衝撃損傷に対する修復効果を評価している。

1.1.3.2 中空繊維を用いた自己修復材料

図 1-6 に示すように、中空繊維を用いた自己修復材料は、修復剤を内包した中空繊維を材料中に分散させることで自己修復機能を付与する手法である^{(46)~(48)}。これは、材料にき裂が生じることで、破壊した中空繊維から二液性の修復剤とその硬化剤（または一液性の修復剤のみ）がき裂面に浸透し、硬化して、き裂面を接着するという自己修復メカニズムである。中空繊維を用いる手法は、Dry⁽⁴⁹⁾によって初めて報告され、Dry は修復剤として一液性のシアノアクリレートまたは二液性のエポキシ樹脂を閉じ込めたガラスチューブを用いて、熱硬化性樹脂の自己修復を検討した。

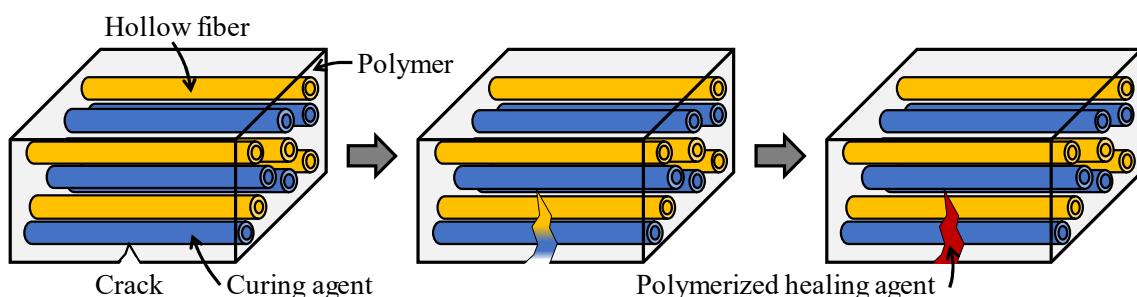


Fig.1-6 Schematic microstructure of hollow fiber based self-healing materials.

中空繊維を用いた高分子材料への自己修復機能付与手法を FRP に発展させた研究が行われている^{(50)~(57)}。Motuku ら⁽⁵⁰⁾は、修復剤を内包した中空繊維（外径 1.15~1.6 mm）を用いて織物ガラス繊維／ビニルエステル樹脂積層材料および

び織物ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料を作製し，衝撃試験を行っているが，修復後の衝撃特性までは評価していない．一方，Bleay ら⁽⁵¹⁾は，Dry や Motuku らの中空ガラス繊維の外径が強化材に比べて大きいため，破壊の起点となる可能性を指摘している．彼らは，外径 $15\ \mu\text{m}$ ・内径 $5\ \mu\text{m}$ の中空繊維を用いて，ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料を作製し，衝撃後圧縮試験を行った．Pang と Bond^{(52), (53)}は，修復剤の内包量を増大させるため，外径 $60\ \mu\text{m}$ の中空ガラス繊維を用いて，ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料を作製し，4点曲げ試験を行って，修復効果を調査している．また，紫外線蛍光塗料を修復剤とともに中空繊維に封入することで，破壊した中空繊維から損傷領域への修復剤浸透状況を観察した．Trask ら⁽⁵⁴⁾は，外径 $60\ \mu\text{m}$ ・内径 $40\ \mu\text{m}$ の中空ガラス繊維を用いて，ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料および炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料を作製し，衝撃負荷後の4点曲げ試験を行って，修復効果を検討している．G.J. Williams ら^{(55), (56)}は，中空ガラス繊維を用いて作製した炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料を対象に，4点曲げ試験や衝撃後圧縮試験を行い，修復効果を検討した．彼らは，自己修復機能を付与する中空ガラス繊維の分散状況と損傷進展挙動の関連性を議論し，中空ガラス繊維の均一分散の重要性を指摘している．Zainuddin ら⁽⁵⁷⁾は，VaRTM (Vacuum assisted resin transfer molding) 成形法を用いて，中空ガラス繊維含有織物ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料を作製し，衝撃特性の修復効果を検討している．

1.1.3.3 細管ネットワークを用いた自己修復材料

図 1-7 に示すように，修復剤やその硬化剤を内包した中空繊維を用いて，細管ネットワークのように多次元的な構造を形成する自己修復材料が研究されている^{(46)~(48)}．

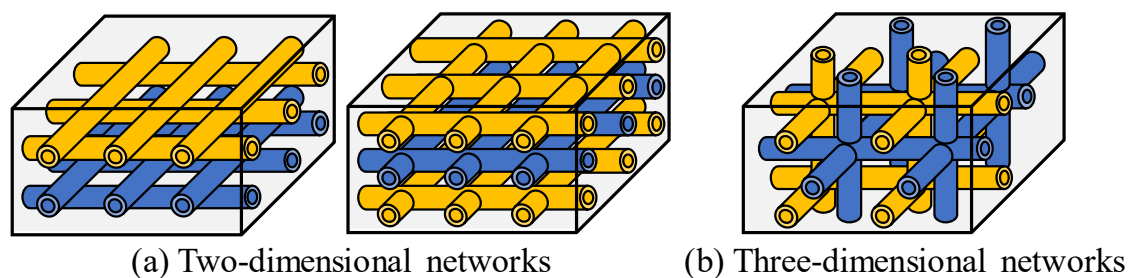


Fig.1-7 Schematic microstructure of vascular based self-healing materials: (a) Two-dimensional networks; (b) Three-dimensional networks.

H.R. Williams ら⁽⁵⁸⁾は、植物の管構造や動物の血管の網目構造を模倣し、自己修復材料の信頼性確保について考察した。また、彼らは、ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料をスキン層とし、シリコンチューブを配置して垂直方向に穴をあけたコア層を有するサンドイッチ複合材料を作製して、衝撃後圧縮強度の修復効果を検討している⁽⁵⁹⁾。Toohey ら⁽⁶⁰⁾は、エポキシ樹脂に中空繊維を2次元的に張り巡らせ、繰り返し損傷を修復可能な自己修復材料を提案しており、最大16回繰り返し修復効果が得られたと報告している。Hansen ら⁽⁶¹⁾は、中空繊維の3次元構造をより最適化し、30回以上繰り返し修復効果を得ている。その他、Norris ら^{(62)~(64)}と Coope ら⁽⁶⁵⁾は、直径0.5 mmのスチールワイヤを用いて、細管ネットワークを用いる自己修復機能付与手法をFRPに適用しようとしている。

1.1.3.4 固体の修復剤を用いた自己修復材料

図1-8に示すように、固体の修復剤（熱可塑性樹脂等）を用いた自己修復材料は、固体の修復剤を高分子材料中に分散させることで自己修復機能を付与する手法である。これは、材料にき裂が生じた際に、損傷領域を加熱することで溶解した修復剤がき裂面に浸透し、再び固化して、き裂面を接着するという自己修復メカニズムである。Hayes ら^{(66),(67)}は、熱可塑性樹脂（ビスフェノールA型系）を分散させたエポキシ樹脂のCT（Compact tension）試験片を用いて、修復効果を確認している。また、この自己修復高分子材料を用いて、ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料を作製し、衝撃試験後の損傷領域から修復効果を評価している。

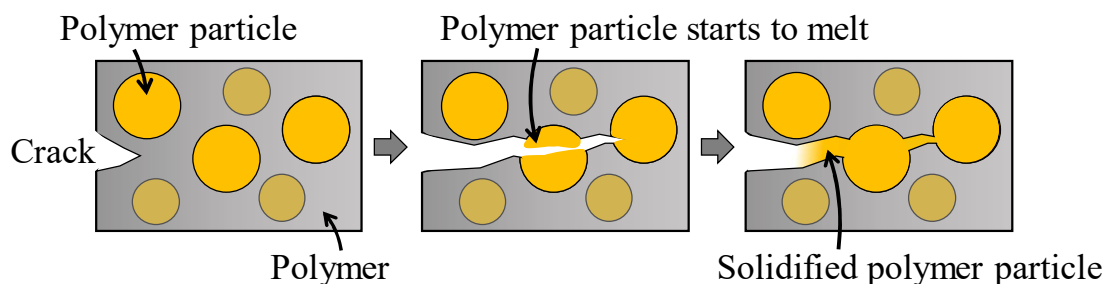


Fig.1-8 Schematic microstructure of mendable polymeric matrix based self-healing materials.

1.1.3.5 可逆反応を用いた自己修復材料

Wudl ら⁽⁶⁸⁾によって、熱的可逆性架橋反応を生じる樹脂を用いた自己修復材料が報告されている⁽¹⁰⁾。これは、図 1-9 に示す Diels-Alder (DA) 反応を用いたもので、加熱過程で分子鎖が切断し、冷却過程で分子鎖が再結合することで自己修復するメカニズムである。Park ら^{(69), (70)}は、DA 反応を生じるビスマレイミドテトラフラン (bis-maleimide tetra furan, 2MEP4F) 樹脂をマトリックスとした CFRP を作製し、3 点曲げ試験を行って、層間はく離の修復効果を報告している。また、熱を効率よく伝えるため、グラファイトを充てんした 2MEP4F 樹脂複合材料を作製し、き裂の修復効果を検討している⁽⁷⁰⁾。

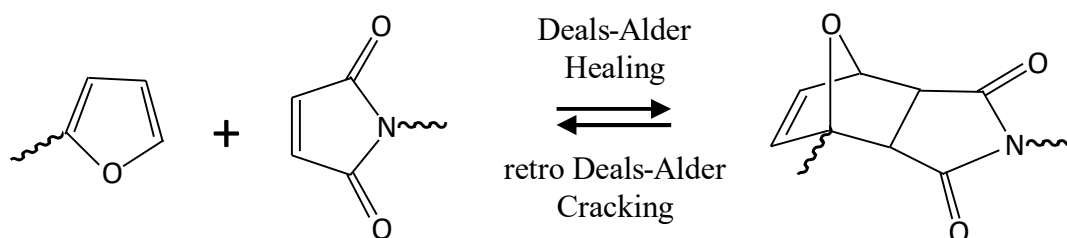


Fig.1-9 Thermally reversible crosslinking based on Diels-Alder reaction.

1.1.3.6 形状記憶合金を用いた自己修復材料

図 1-10 に示すように、形状記憶合金 (Shape memory alloy, SMA) を用いた自己修復材料が提案されている⁽⁷¹⁾。これは、ある程度の変形を加えても、一定の温度以上で加熱すると、元の形状に回復するという形状記憶効果を有する SMA 繊維を用いることで、き裂を閉じる力を生じさせ、き裂を小さくして、自己修復するメカニズムである。Hamada ら⁽⁷²⁾は、Ti/Ni の SMA 繊維をアクリル樹脂に埋め込んだ複合材料を対象に、3 点曲げ試験を行い、曲げ強度の修復効果を報告している。Kirkby ら⁽⁷³⁾は、Grubbs 触媒を分散したエポキシ樹脂に Ti/Ni/Cu の SMA 繊維を埋め込んだ複合材料の TDCB 試験片を作製し、修復効果を検討している。

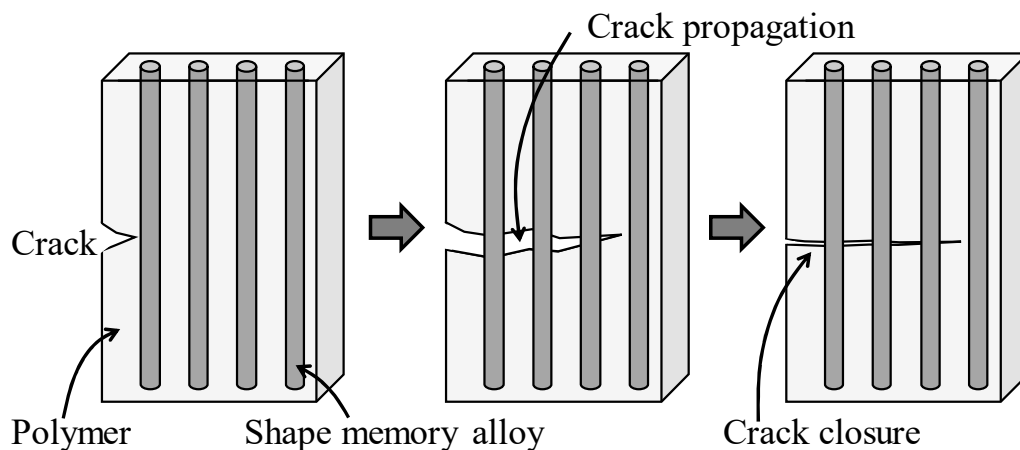


Fig.1-10 Schematic microstructure of shape memory alloy based self-healing materials.

1.1.4 自己修復繊維強化高分子材料の問題点と解決方策

自己修復 FRP は、自己修復高分子材料に比べて、複雑な微視構造を有しているため、修復剤を内包したマイクロカプセルや中空繊維等を凝集なく均一に配置し、十分な修復効果を発現させることが非常に困難である。また、マイクロカプセルや中空繊維の局所的な凝集（例：図 1-11）が応力集中の起点となり、FRP の力学特性を悪化させる要因となっているのが現状である。

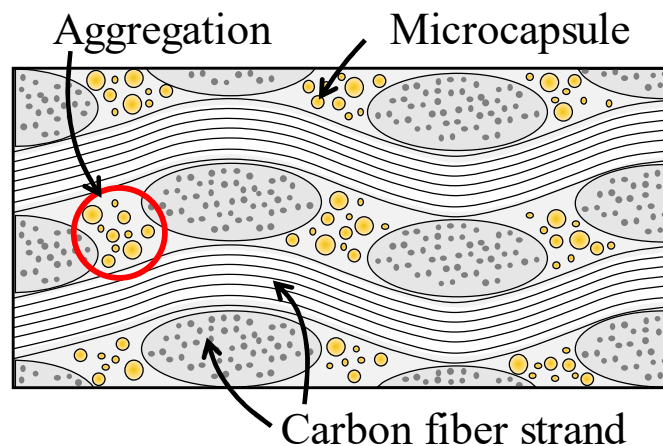


Fig.1-11 Schematic image of microcapsule aggregation in cross-section of woven fabric CFRP laminates.

この問題点の解決方策として、開繊炭素繊維 (Spread carbon fiber, SCF) を提案する。SCF は、炭素繊維ストランドを空気で広げて繊維間の隙間を大きくし、高分子材料の含浸性を改善した強化材である。SCF を用いることで、マイクロカプセルが繊維間の隙間に入り込むことができ、マイクロカプセルの凝集を防ぐことができる。また、SCF を用いた CFRP は、従来の炭素繊維ストランドを用いた CFRP に比べて、損傷に対する耐性が増大するという研究が多数報告されている^{(74)~(78)}。Nishikawa ら⁽⁷⁴⁾は、平織物 CFRP 積層材料の強化材として SCF を用いることで、従来の平織物 CFRP 積層材料に比べて、疲労寿命が増大することを報告している。Sihn ら⁽⁷⁵⁾は、織物積層材料の強化材として SCF を用いることで、従来の繊維を用いた場合に比べて、微小なき裂や層間はく離損傷が抑制されることを明らかにした。Yokozeki ら^{(76),(77)}は、織物積層材料の強化材として SCF を用いることで、引張強度、圧縮強度、疲労寿命、耐損傷性が向上することを報告している。EL-Dessouky ら⁽⁷⁸⁾は、織物積層材料の強化材として SCF を用いることで、クリンプおよびボイドの減少に伴う力学特性の改善を報告した。これより、SCF を用いることで、CFRP の力学特性向上が期待される。そこで、図 1-12 に示すように、SCF とマイクロカプセルを組み合わせることで、炭素繊維の隙間にマイクロカプセルが凝集なく均一に配置する微視構造の形成を期待し、DCPD 修復剤を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルと Grubbs 触媒をエポキシ樹脂に分散させた自己修復 SCF/EP 積層材料を作製した⁽⁷⁹⁾。作製した自己修復 SCF/EP 積層材料の繊維方向に垂直な断面を観察すると、マイクロカプセルがランダムに分布している様子が確認された。また、プリプレグを積層して成形される積層材料は、繊維方向の強度に比べて層間の強度が極めて低く、層間はく離が生じた場合、力学特性が著しく低下する。そこで、自己修復 SCF/EP 積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行い、見掛けの層間せん断強度および修復効果に及ぼすマイクロカプセル重量分率の影響を調査した。しかし、ユリア樹脂膜マイクロカプセルの強度・剛性が低いため、マイクロカプセル重量分率を増大させると、高い修復効果を示すが、見掛けの層間せん断強度は低下する傾向を示し、トレードオフの関係にあることが明らかとなった。従って、優れた力学特性・修復効果を有する自己修復 SCF/EP 積層材料のためには、微視構造の最適化が必要であり、ユリア樹脂膜マイクロカプセルに比べて、優れた力学特性を有するマイクロカプセルを開発し、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性を改善しなければならない。

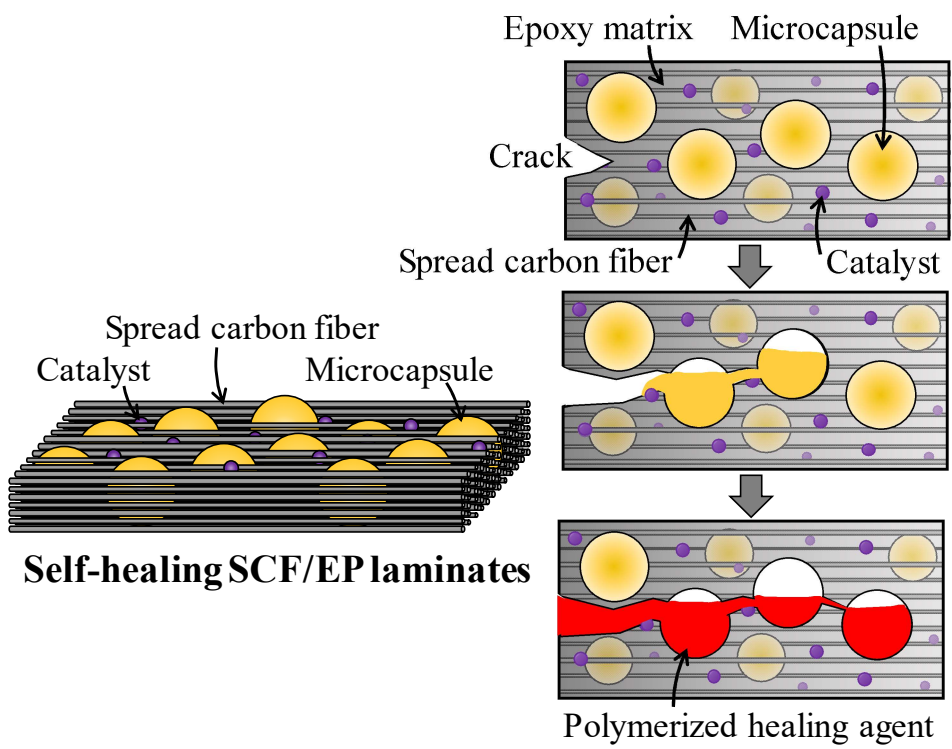


Fig.1-12 Schematic image of self-healing SCF/EP laminates.

1.2 本研究の目的および論文の構成

本論文は、優れた力学特性・修復効果を有する自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造設計指針を得ることを目的として、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性と修復効果に関する実験的理論的研究を行った結果をまとめたものである。また、実験的理論的観点から詳細な検討を行い、力学特性と修復効果の発現メカニズム解明を図った。

以下に、図 1-13 に示した本論文の構成に基づいて、各章の内容の概要を述べる。

第 1 章「序論」では、優れた比強度・比剛性を有する CFRP を取り上げ、信頼性確保や環境負荷低減の問題点を述べて、解決方策として自己修復材料を提示した。また、自己修復材料に関する研究動向を調査し、自己修復 CFRP の問題点と解決方策を示して、本論文の目的を明らかにしている。

第 2 章「マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の層間せん断強度および修復率」では、ユリア樹脂膜マイクロカプセルと SCF を組み合わせることで、自己修復 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行って、力学特性と修復効果に及ぼす開繊幅、マイクロカプセル重量分率・粒径の影響を実験的に検討している⁽⁸⁰⁾。また、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷領域観察を行い、損傷進展挙動と修復効果の関連性について考察を加えた。

第 3 章「マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の損傷の可視化」では、修復剤とともに紫外線蛍光塗料を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルを用いて、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷領域観察を行い、損傷進展挙動と力学特性・修復効果との関連性を明らかにしている⁽⁸¹⁾。

第 4 章「シリカ中空粒子含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料とシリカ中空粒子のマイクロカプセル化」では、マイクロカプセル膜の材質に着目し、力学特性向上のため、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行った⁽⁸²⁾。また、力学特性と損傷進展挙動について、ユリア樹脂膜マイクロカプセルを用いた場合と比較し、シリカ中空粒子の優位性を検証している。さらに、自己修復機能発現のため、シリカ中空粒子をマイクロカプセル化したシリカ膜マイクロカプセル開発の初期段階の研究を行った。シリカ中空粒子に表面コーティング剤処理を行い、シリカ膜マイクロカプセル

ルを作製して、シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の力学特性・修復効果を評価した。加えて、力学特性に及ぼすシリカ膜マイクロカプセル（シリカ中空粒子）分散方法の影響を調査した。

第 5 章「マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料のモデル化および弾性特性予測」では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造を表現した RVE モデルを構築し、弾性特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況の影響を理論的に調査している^{(83),(84)}。また、RVE モデルから予測した弾性特性を用いてショートビーム試験に関する有限要素解析を行い、数値シミュレーション結果と実験結果を比較することで、RVE モデルの妥当性を確認した。

第 6 章「マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の損傷進展解析」では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルを対象に、損傷進展解析を行い、力学特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況の影響を検討している⁽⁸⁵⁾。また、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造と力学特性・損傷進展挙動との関連性について考察を行った。

第 7 章「結論」では、各章で述べた内容や主要な研究成果を総括している。

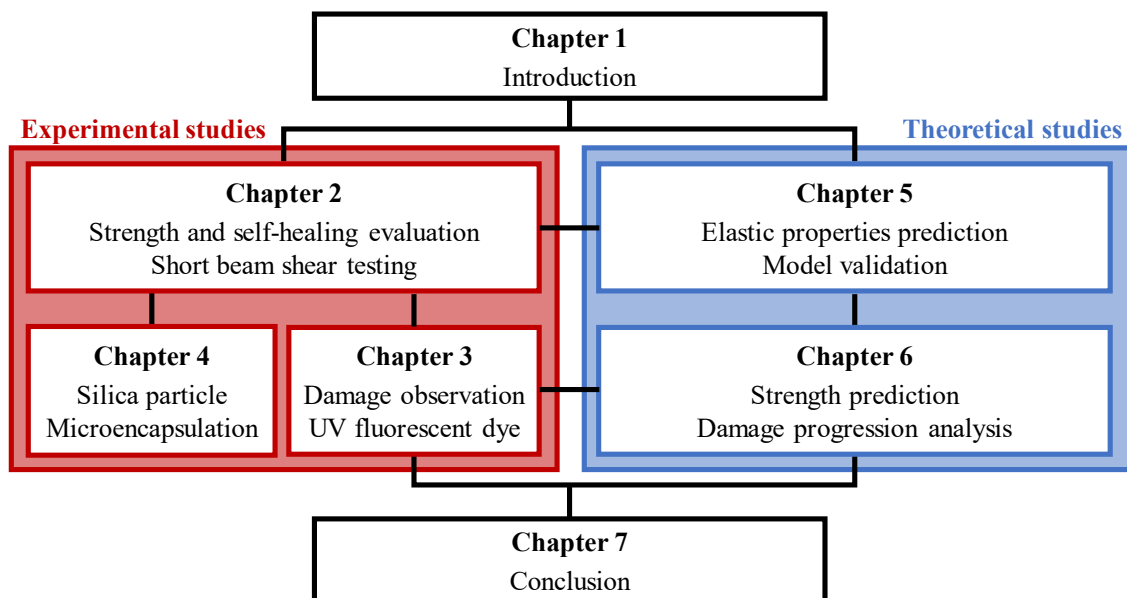


Fig.1-13 Schematic diagram of thesis structure.

参考文献

- (1) 三木光範, 福田武人, 元木信弥, 北條正樹, 『複合材料』, 共立出版, pp. 1-61, 1997.
- (2) I.M. Daniel and O. Ishai, *Engineering mechanics of composite materials*, second edition, Oxford University Press, pp. 1-42, 2006.
- (3) 清水信彦, 「炭素繊維複合材料 (CFRP) の開発状況について」, 『レーザー研究』, 第 38 卷, 第 8 号, pp. 603-608, 2010.
- (4) 井塚淑夫, 『炭素繊維—複合化時代への挑戦』, 繊維社, pp. 83-137, 2012.
- (5) M.G. Stout, D.A. Koss, C. Liu and J. Idasetima, “Damage development in carbon/epoxy laminates under quasi-static and dynamic loading”, *Composites Science and Technology*, Vol. 59, pp. 2339-2350, 1999.
- (6) 藤井善通, 森田辰郎, 「複合材料における非破壊評価の現状—特に超音波診断について」, 『ネットワークポリマー』, 第 35 卷, 第 3 号, pp. 131-136, 2014.
- (7) S.J. Pickering, “Recycling technologies for thermoset composite materials—current status”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, pp. 1206-1215, 2006.
- (8) 加茂徹, 「炭素繊維強化プラスチック (CFRP) のリサイクルの現状と課題」, 『廃棄物資源循環学会誌』, 第 29 卷, 第 2 号, pp. 133-141, 2018.
- (9) 自己修復材料研究会, 『ここまできた自己修復材料』, 工業調査会, pp. 1-50, 2003.
- (10) M.Q. Zhang and M.Z. Rong, *Self-healing polymers and polymer composites*, John Wiley & Sons, pp. 1-81, 2011.
- (11) 中尾航, 「自己治癒材料のプレ標準化へのシナリオ」, 『日本機械学会第 26 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2018) 論文集』, 2018.
- (12) 真田和昭, 「自己修復性を有する高分子系複合材料」, 『金属』, 第 83 卷, 第 12 号, pp. 31-37, 2013.
- (13) S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown and S. Viswanathan, “Autonomic healing of polymer composites”, *Nature*, Vol. 409, pp. 794-797, 2001.
- (14) 新谷紀雄, 「自己修復材料の研究開発の現状と今後期待される展開」, 『表面技術』, 第 65 卷, 第 10 号, pp. 464-469, 2014.

- (15) 新谷紀雄, 「自己修復材料の研究開発の現状と期待される展開」, 『日本画像学会誌』, 第 54 卷, 第 3 号, pp. 206-212, 2015.
- (16) H.M. Andersson, M.W. Keller, J.S. Moore, N.R. Sottos and S.R. White, “Self healing polymers and composites”, in S. Zwaag (ed.), *Self healing materials an alternative approach to 20 centuries of materials science*, Springer, pp. 19-44, 2007.
- (17) D.Y. Wu, S. Meure and D. Solomon, “Self-healing polymeric materials: A review of recent developments”, *Progress in Polymer Science*, Vol. 33, pp. 479-522, 2008.
- (18) M.W. Keller 編著, 「Encapsulation-based self-healing materials」, 新谷紀雄監修, 『最新の自己修復材料と実用例』, シーエムシー出版, pp. 85-116, 2016.
- (19) E.N. Brown, N.R. Sottos and S.R. White, “Fracture testing of a self-healing polymer composite”, *Experimental Mechanics*, Vol. 42, pp. 372-379, 2002.
- (20) E.N. Brown, S.R. White and N.R. Sottos, “Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite”, *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 1703-1710, 2004.
- (21) E.N. Brown, S.R. White and N.R. Sottos, “Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite – Part I: Manual infiltration”, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 2466-2473, 2005.
- (22) E.N. Brown, S.R. White and N.R. Sottos, “Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite – Part II: In situ self-healing”, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 2474-2480, 2005.
- (23) J.D. Rule and J.S. Moore, “ROMP reactivity of *endo*- and *exo*-dicyclopentadiene”, *Macromolecules*, Vol. 35, pp. 7878-7882, 2002.
- (24) T.C. Mauldin, J.D. Rule, N.R. Sottos, S.R. White and J.S. Moore, “Self-healing kinetics and the stereoisomers of dicyclopentadiene”, *Journal of The Royal Society Interface*, Vol. 4, pp. 389-393, 2007.
- (25) J.D. Rule, E.N. Brown, N.R. Sottos, S.R. White and J.S. Moore, “Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials”, *Advanced Materials*, Vol. 17, pp. 205-208, 2005.
- (26) A.S. Jones, J.D. Rule, J.S. Moore, N.R. Sottos and S.R. White, “Life extension of self-healing polymers with rapidly growing fatigue cracks”, *Journal of The Royal Society Interface*, Vol. 4, pp. 395-403, 2007.
- (27) J.D. Rule, N.R. Sottos and S.R. White, “Effect of microcapsule size on the

- performance of self-healing polymers”, *Polymer*, Vol. 48, pp. 3520-3529, 2007.
- (28) B.J. Blaiszik, N.R. Sottos and S.R. White, “Nanocapsules for self-healing materials”, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 978-986, 2008.
- (29) X. Liu, X. Sheng, J.K. Lee, M.R. Kessler and J.S. Kim, “Rheokinetic evaluation of self-healing agents polymerized by Grubbs catalyst embedded in various thermosetting systems”, *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 2102-2107, 2009.
- (30) H. Jin, C.L. Mangun, D.S. Stradley, J.S. Moore, N.R. Sottos and S.R. White, “Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry”, *Polymer*, Vol. 53, pp. 581-587, 2012.
- (31) H. Li, R. Wang and W. Liu, “Preparation and self-healing performance of epoxy composites with microcapsules and tungsten (VI) chloride catalyst”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 31, pp. 924-932, 2012.
- (32) A. Ahmed, K. Sanada, M. Fanni and A.A. El-Moneim, “A practical methodology for modeling and verification of self-healing microcapsules-based composites elasticity”, *Composite Structures*, Vol. 184, pp. 1092-1098, 2018.
- (33) J.K. Lee, S.J. Hong and X. Liu, “Characterization of dicyclopentadiene and 5-ethylidene-2-norbornene as self-healing agents for polymer composite and its microcapsules”, *Macromolecular Research*, Vol. 12, pp. 478-483, 2004.
- (34) S.H. Cho, H.M. Andersson, S.R. White, N.R. Sottos and P.V. Braun, “Polydimethylsiloxane-based self-healing materials”, *Advanced Materials*, Vol. 18, pp. 997-1000, 2006.
- (35) L. Yuan, G. Liang, J.Q. Xie, L. Li and J. Guo, “Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins”, *Polymer*, Vol. 47, pp. 5338-5349, 2006.
- (36) T. Yin, M.Z. Rong, M.Q. Zhang and G.C. Yang, “Self-healing epoxy composites – Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent”, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 201-212, 2007.
- (37) M.R. Kessler and S.R. White, “Self-activated healing of delamination damage in woven composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, pp. 683-699, 2001.

- (38) M.R. Kessler, N.R. Sottos and S.R. White, “Self-healing structural composite materials”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 34, pp. 743-753, 2003.
- (39) A.J. Patel, N.R. Sottos, E.D. Wetzel and S.R. White, “Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, pp. 360-368, 2010.
- (40) K. Sanada, I. Yasuda and Y. Shindo, “Transverse tensile strength of unidirectional fibre-reinforced polymers and self-healing of interfacial debonding”, *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 35, pp. 67-72, 2006.
- (41) K. Sanada, N. Itaya and Y. Shindo, “Self-healing of interfacial debonding in fiber-reinforced polymers and effect of microstructure on strength recovery”, *The Open Mechanical Engineering Journal*, Vol. 2, pp. 97-103, 2008.
- (42) K. Sanada, Y. Mizuno and Y. Shindo, “Damage progression and notched strength recovery of fiber-reinforced polymers encompassing self-healing of interfacial debonding”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, pp. 1765-1776, 2015.
- (43) B.J. Blaiszik, M. Baginska, S.R. White and N.R. Sottos, “Autonomic recovery of fiber/matrix interfacial bond strength in a model composite”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 20, pp. 3547-3554, 2010.
- (44) T. Yin, L. Zhou, M.Z. Rong and M.Q. Zhang, “Self-healing woven glass fabric/epoxy composites with the healant consisting of micro-encapsulated epoxy and latent curing agent”, *Smart Materials and Structures*, Vol. 17, pp. 015019-015026, 2008.
- (45) Y.C. Yuan, Y. Ye, M.Z. Rong, H. Chen, J. Wu, M.Q. Zhang, S.X. Qin and G.C. Yang, “Self-healing of low-velocity impact damage in glass fabric/epoxy composites using an epoxy-mercaptan healing agent”, *Smart Materials and Structures*, Vol. 20, pp. 015024-015034, 2011.
- (46) S.K. Ghosh, “Self-healing materials: Fundamentals, design strategies, and applications”, in S.K. Ghosh (ed.), *Self-healing materials fundamentals, design strategies, and applications*, Wiley-VCH, pp. 1-28, 2009.
- (47) B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos and S.R. White, “Self-healing polymers and composites”, *Annual Review of Materials Research*, Vol. 40, pp. 179-211, 2010.

- (48) R. Das, C. Melchior and K.M. Karumbaiah, “Self-healing composites for aerospace applications”, in S. Rana and R. Figueiro (eds.), *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, Woodhead Publishing, pp. 333-364, 2016.
- (49) C. Dry, “Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials”, *Composite Structures*, Vol. 35, pp. 263-269, 1996.
- (50) M. Motuku, U.K. Vaidya and G.M. Janowski, “Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact”, *Smart Materials and Structures*, Vol. 8, pp. 623-638, 1999.
- (51) S.M. Bleay, C.B. Loader, V.J. Hawyes, L. Humberstone and P.T. Curtis, “A smart repair system for polymer matrix composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, pp. 1767-1776, 2001.
- (52) J.W.C. Pang and I.P. Bond, “‘Bleeding composites’—damage detection and self-repair using a biomimetic approach”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 36, pp. 183-188, 2005.
- (53) J.W.C. Pang and I.P. Bond, “A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility”, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 1791-1799, 2005.
- (54) R.S. Trask, G.J. Williams and I.P. Bond, “Bioinspired self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres”, *Journal of The Royal Society Interface*, Vol. 4, pp. 363-371, 2007.
- (55) G.J. Williams, R.S. Trask, I.P. Bond, “A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1525-1532, 2007.
- (56) G.J. Williams, I.P. Bond, R.S. Trask, “Compression after impact assessment of self-healing CFRP”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 40, pp. 1399-1406, 2009.
- (57) S. Zainuddin, T. Arefin, A. Fahim, M.V. Hosur, J.D. Tyson, A. Kumar, J. Trovillion and S. Jeelani, “Recovery and improvement in low-velocity impact properties of e-glass/epoxy composites through novel self-healing technique”, *Composite Structures*, Vol. 108, pp. 277-286, 2014.
- (58) H.R. Williams, R.S. Trask, A.C. Knights, E.R. Williams and I.P. Bond, “Biomimetic reliability strategies for self-healing vascular networks in engineering materials”,

- Journal of The Royal Society Interface*, Vol. 5, pp. 735-747, 2008.
- (59) H.R. Williams, R.S. Trask, I.P. Bond, “Self-healing sandwich panels: Restoration of compressive strength after impact”, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 3171-3177, 2008.
- (60) K.S. Toohey, C.J. Hansen, J.A. Lewis, S.R. White and N.R. Sottos, “Delivery of two-part self-healing chemistry via microvascular networks”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, pp. 1399-1405, 2009.
- (61) C.J. Hansen, W. Wu, K.S. Toohey, N.R. Sottos, S.R. White and J.A. Lewis, “Self-healing materials with interpenetrating microvascular networks”, *Advanced Materials*, Vol. 21, pp. 4143-4147, 2009.
- (62) C.J. Norris, I.P. Bond and R.S. Trask, “The role of embedded bioinspired vasculature on damage formation in self-healing carbon fibre reinforced composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, pp. 639-648, 2011.
- (63) C.J. Norris, I.P. Bond and R.S. Trask, “Interactions between propagating cracks and bioinspired self-healing vasculature embedded in glass fibre reinforced composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 71, pp. 847-853, 2011.
- (64) C.J. Norris, I.P. Bond and R.S. Trask, “Healing of low-velocity impact damage in vascularised composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 44, pp. 78-85, 2013.
- (65) T.S. Coope, D.F. Wass, R.S. Trask and I.P. Bond, “Metal triflates as catalytic curing agents in self-healing fibre reinforced polymer composite materials”, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 299, pp. 208-218, 2014.
- (66) S.A. Hayes, F.R. Jones, K. Marshiya and W. Zhang, “A self-healing thermosetting composite material”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1116-1120, 2007.
- (67) S.A. Hayes, W. Zhang, M. Branthwaite and F.R. Jones, “Self-healing of damage in fibre-reinforced polymer-matrix composites”, *Journal of The Royal Society Interface*, Vol. 4, pp. 381-387, 2007.
- (68) X. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran and F. Wudl, “A thermally re-mendable cross-linked polymeric material”, *Science*, Vol. 295, pp. 1698-1702, 2002.
- (69) J.S. Park, T. Darlington, A.F. Starr, K. Takahashi, J. Riendeau and H.T. Hahn,

- “Multiple healing effect of thermally activated self-healing composites based on Diels-Alder reaction”, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, pp. 2154-2159, 2010.
- (70) J.S. Park, K. Takahashi, Z. Guo, Y. Wang, E. Bolanos, C. Hamann-Schaffner, E. Murphy, F. Wudl and H.T. Hahn, “Towards development of a self-healing composite using a mendable polymer and resistive heating”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 42, pp. 2869-2881, 2008.
- (71) M.V. Manuel, “Principles of self-healing in metals and alloys: An introduction”, in S.K. Ghosh (ed.), *Self-healing materials fundamentals, design strategies, and applications*, Wiley-VCH, pp. 251-265, 2009.
- (72) K. Hamada, F. Kawano and K. Asaoka, “Shape recovery of shape memory alloy fiber embedded resin matrix smart composite after crack repair”, *Dental Materials Journal*, Vol. 22, pp. 160-167, 2003.
- (73) E.L. Kirkby, J.D. Rule, V.J. Michaud, N.R. Sottos, S.R. White and J.A.E. Manson, “Embedded shape-memory alloy wires for improved performance of self-healing polymers”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 18, pp. 2253-2260, 2008.
- (74) Y. Nishikawa, K. Okubo, T. Fujii and K. Kawabe, “Fatigue crack constraint in plain-woven CFRP using newly-developed spread tows”, *International Journal of Fatigue*, Vol. 28, pp. 1248-1253, 2006.
- (75) S. Sihn, R.Y. Kim, K. Kawabe and S.W. Tsai, “Experimental studies of thin-ply laminated composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 996-1008, 2007.
- (76) T. Yokozeki, Y. Aoki and T. Ogasawara, “Experimental characterization of strength and damage resistance properties of thin-ply carbon fiber/toughened epoxy laminates”, *Composite Structures*, Vol. 82, pp. 382-389, 2008.
- (77) T. Yokozeki, A. Kuroda, A. Yoshimura, T. Ogasawara and T. Aoki, “Damage characterization in thin-ply composite laminates under out-of-plane transverse loadings”, *Composite Structures*, Vol. 93, pp. 49-57, 2010.
- (78) H.M. EL-Dessouky and C.A. Lawrence, “Ultra-lightweight carbon fibre/thermoplastic composite material using spread tow technology”, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 50, pp. 91-97, 2013.
- (79) 真田和昭, 陶山丈順, 納所泰華, 「マイクロカプセル含有開繊炭素繊維/エ

ポキシ樹脂積層材料の層間せん断強度と自己修復」, 『材料』, 第 66 卷, 第 4 号, pp. 299-305, 2017.

- (80) Y. Nassho and K. Sanada, “Microstructure optimizations for improving interlaminar shear strength and self-healing efficiency of spread carbon fiber/epoxy laminates containing microcapsules”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 55, pp. 27-38, 2021.
- (81) 納所泰華, 廣岡進之介, 真田和昭, 「マイクロカプセル含有開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の損傷の可視化と自己修復」, 『材料』, 第 70 卷, 第 6 号, pp. 457-464, 2021.
- (82) 納所泰華, 真田和昭, 藤原正浩, 永田員也, 「シリカ中空粒子含有炭素繊維強化ポリマーの層間せん断強度とシリカ中空粒子のマイクロカプセル化」, 『日本機械学会 M&M2017 材料力学カンファレンス論文集』, 2017.
- (83) Y. Nassho and K. Sanada, “Finite element analysis of elastic properties of self-healing polymer composites containing microcapsules”, *Proceedings of 18th European Conference on Composite Materials*, 2018.
- (84) Y. Nassho and K. Sanada, “Experiment and finite element analysis of self-healing carbon fiber/epoxy laminates containing microcapsules”, *Proceedings of 7th International Conference on Self-Healing Materials*, 2019.
- (85) Y. Nassho and K. Sanada, “Damage progression analysis of self-healing polymer composites containing microcapsules”, *Proceedings of 22nd International Conference on Composite Materials*, 2019.

第2章 マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／ エポキシ樹脂積層材料の層間せん断強度 および修復率

2.1 緒言

2001年に White ら⁽¹⁾が提案した「高分子材料中に修復剤を内包したマイクロカプセルを分散させる」手法は、繊維強化高分子材料（FRP）への適用研究が進められており、マイクロカプセルを用いることで、自己修復機能を発揮することが報告されている^{(2)~(7)}。しかし、マイクロカプセルは、複雑な微視構造を形成するFRP中で容易に凝集し、力学特性を悪化させる要因となっている。すなわち、優れた力学特性・修復効果を得るためには、マイクロカプセルを凝集させずに均一に配置させることが重要である⁽⁴⁾。

これまで、我々は、炭素繊維ストランドを空気で広げて繊維間の隙間を大きくした開繊炭素繊維（SCF）とユリア樹脂膜マイクロカプセルを組み合わせて、自己修復SCF/EP積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行って、見掛けの層間せん断強度と修復率を評価した⁽⁸⁾。その結果、SCFを用いることで、炭素繊維の隙間にマイクロカプセルが均一に分散する微視構造の形成が可能となった。しかし、マイクロカプセル重量分率が10~40 wt%に増大すると、修復率は17~78%に増大するが、見掛けの層間せん断強度は47~23 MPaに低下し、トレードオフの関係にあることが明らかとなった。これは、マイクロカプセルの強度・剛性がエポキシ樹脂の場合に比べて低いためだと考えられる。また、マイクロカプセルの強度・剛性は、マイクロカプセル粒径によって変化することが報告されている^{(9),(10)}。そこで、自己修復SCF/EP積層材料の力学特性と修復効果に及ぼすマイクロカプセル重量分率・粒径の影響をより詳細に検討し、優れた力学特性・修復効果を有するための微視構造を明らかにする必要がある。

本章は、自己修復SCF/EP積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行ったもので、力学特性と修復率に及ぼす開繊幅、マイクロカプセル重量分率・粒径の影響について検討した。また、自己修復SCF/EP積層材料の損傷領域観察を行い、損傷進展挙動と修復率の関連性について考察を加えた。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

強化繊維としてフィラメント数 12000 の炭素繊維ストランド (TORAYCA T700SC-12000, 東レ株式会社) を開繊幅 $B = 20, 40$ mm に広げた SCF (株式会社ハーモニ産業) を用いた (図 2-1). マトリックスは, 主剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂 jER828 (三菱ケミカル株式会社), 硬化剤としてアンカミン K54 (Air Products and Chemicals, Inc.) を用いた. マイクロカプセルは, 株式会社ニッセイテクニカに作製依頼し, 修復剤であるジシクロペンタジエン (DCPD) モノマー (純正化学株式会社) をマイクロカプセル化した (図 2-2). マイクロカプセルの平均粒径 d は 20, 30, 50, 120, 250 μm のものを用いた. なお, 平均粒径 250 μm のマイクロカプセルは, DCPD モノマーに, ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを主成分とする蛍光塗料 R-ZV および R-ZE (有限会社ブレニー技研) (配合比 3 : 1) を 5 wt% 混合したものであるが, 紫外線下での観察は第 3 章で詳細に行った. いずれのマイクロカプセルも *in situ* 重合法⁽¹¹⁾ で作製され, 膜はユリア樹脂で, 平均粒径 113 μm のマイクロカプセルの膜厚は約 270 nm である⁽¹²⁾. DCPD を硬化させる触媒として, Grubbs 触媒 (Grubbs catalyst 1st generation, シグマアルドリッチ) を用いた.

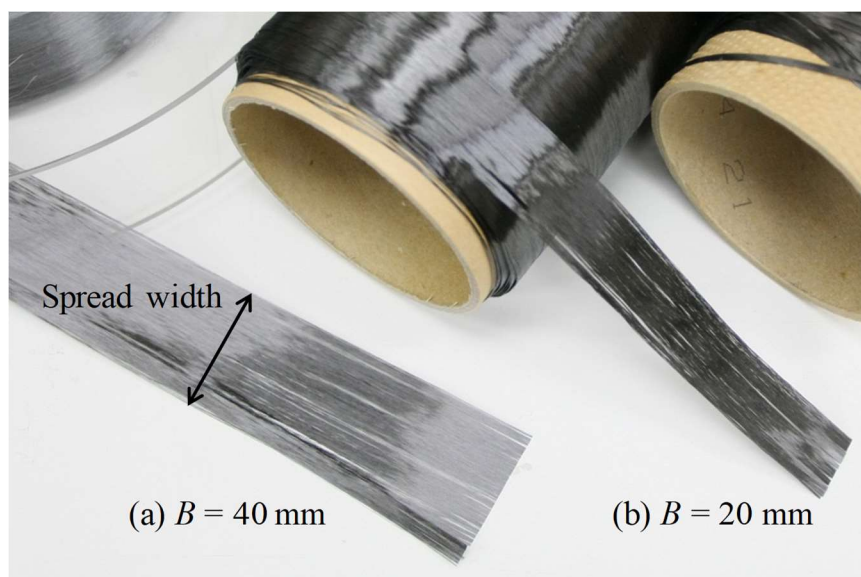


Fig.2-1 SCFs: (a) $B = 40$ mm; (b) $B = 20$ mm.

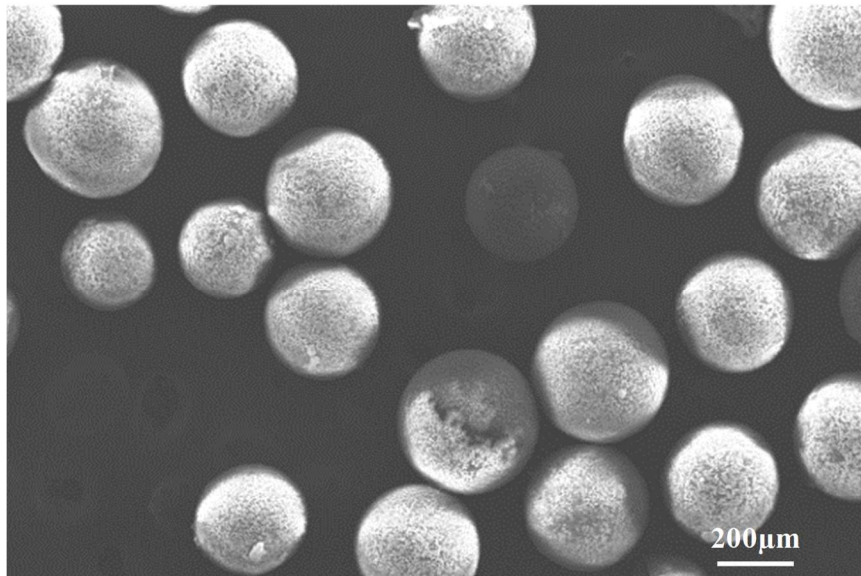


Fig.2-2 Microcapsules consisting of DCPD monomer core and urea-formaldehyde polymeric shell.

2.2.2 試験片作製方法

図 2-3 に試験片作製手順の模式図を示す。まず、jER828、Grubbs 触媒、アンカミン K54 の混合物を SCF に塗布して含浸させた後、表面にマイクロカプセルを散布した。jER828 とアンカミン K54 の配合比は 10 : 1 とし、Grubbs 触媒は窒素雰囲気下でマトリックス樹脂とマイクロカプセルの重量に対して 2.5 wt% 添加した。積層材料の表面に使用するプリプレグには、マイクロカプセルを散布しなかった。なお、先行研究から Grubbs 触媒は、数 μm 程度の球状粒子でマトリックス中に分散している様子が観察されており⁽⁵⁾、本研究も同程度の分散状況であると考えられる。

次に、プリプレグを $40 \times 100 \text{ mm}$ の寸法の金型に、 $B = 20 \text{ mm}$ のプリプレグは 2 列 18 層、 $B = 40 \text{ mm}$ のプリプレグは 1 列 36 層積層した。金型をポリ袋に入れ、真空ポンプを用いて 10 min 真空引きを行い、ホットプレス機を用いて圧力約 0.04 MPa、温度 60°C で 1 h 保持した。加熱・加圧後、電気炉内で温度 60°C を 24 h 保持して自己修復 SCF/EP 積層材料を硬化させた。また、修復率を算出するため、Grubbs 触媒を用いずにリファレンス SCF/EP 積層材料を自己修復 SCF/EP 積層材料と同様な手順で作製した。さらに、比較のため、Grubbs 触媒もマイクロカプセルも用いずに SCF/EP 積層材料を自己修復 SCF/EP 積層材料と同様な手順で作製した。硬化した積層材料を水冷式ダイヤモンドカッターで図 2-4 に示す JIS

K7078 規格⁽¹³⁾に準拠したショートビーム試験片の形状に加工した。図中の h は試験片の厚さである。

マイクロカプセル重量分率 W_f^C ，Grubbs 触媒重量分率 W_f^G ，開繊炭素繊維重量分率 W_f^{SCF} は，それぞれ次式で表される。

$$W_f^C = \frac{W^C}{W^{SCF} + W^M + W^G + W^C} \quad (2.1)$$

$$W_f^G = \frac{W^G}{W^M + W^G + W^C} \quad (2.2)$$

$$W_f^{SCF} = \frac{W^{SCF}}{W^{SCF} + W^M + W^G + W^C} \quad (2.3)$$

ここで， W^{SCF} は SCF 重量， W^M はマトリックス重量， W^G は Grubbs 触媒重量， W^C はマイクロカプセル重量である。 W_f^C は 10～20 wt%と変化させ， W_f^G ， W_f^{SCF} はそれぞれ 2.5，18 wt%一定とした。表 2-1 に試験片の作製条件をまとめた。

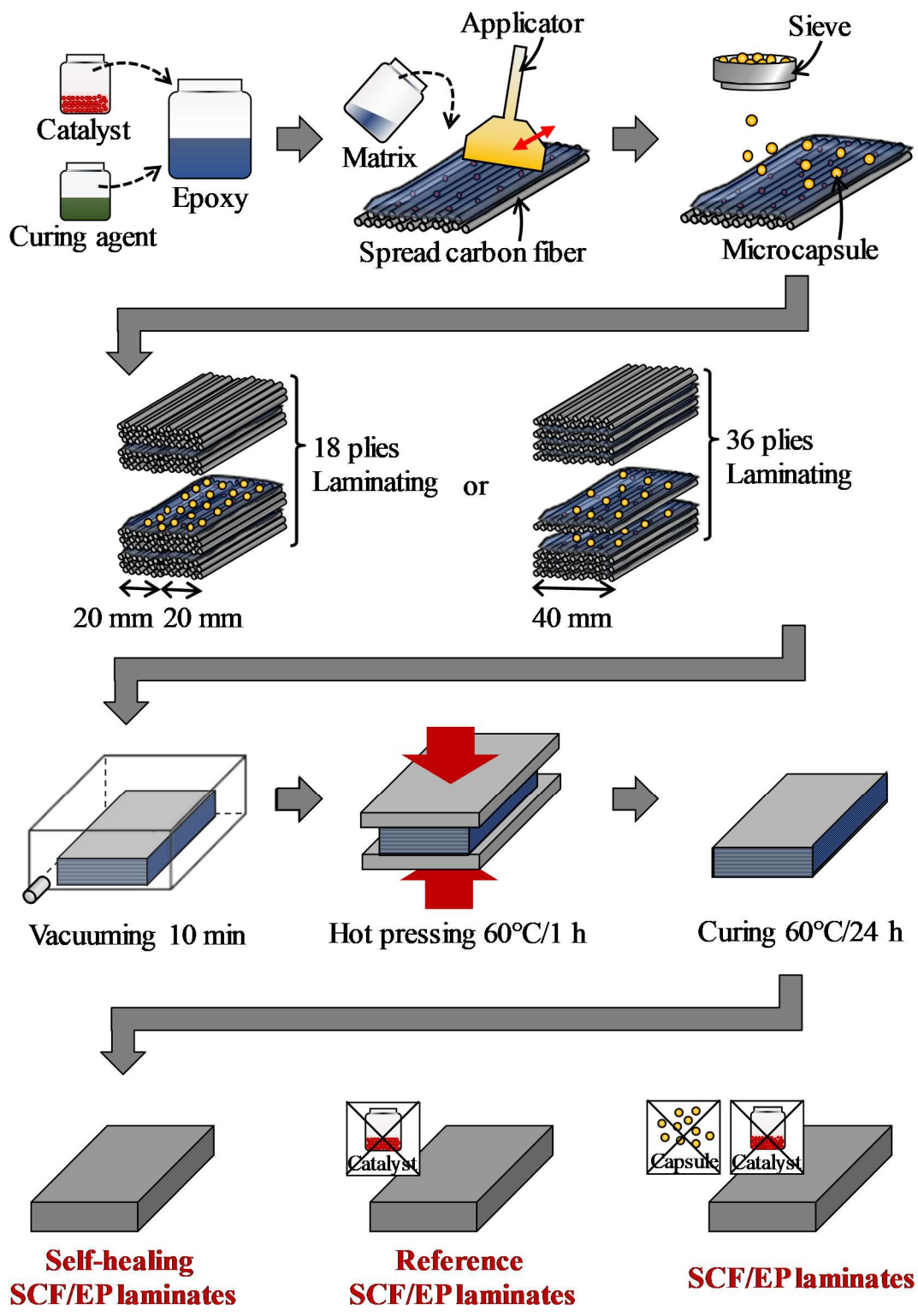


Fig.2-3 Schematic image of specimen fabrication for SCF/EP laminates, reference SCF/EP laminates and self-healing SCF/EP laminates.

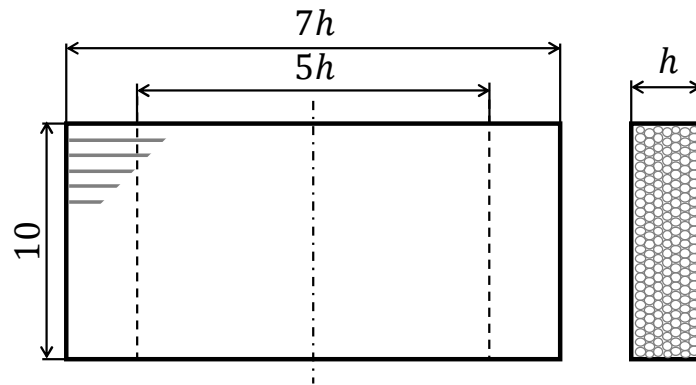


Fig.2-4 Specimen geometry (dimensions in mm).

Table 2-1 Summary of specimen types in chapter 2.

Specimen types	B (mm)	d (μm)	W_f^C (wt%)	W_f^G (wt%)	W_f^{SCF} (wt%)
SCF/EP laminates	40	-	0	0	18
Reference SCF/EP laminates	20, 40	20 ~ 250	10 ~ 20	0	18
Self-healing SCF/EP laminates	20, 40	20 ~ 250	10 ~ 20	2.5	18

2.2.3 ショートビーム法による層間せん断試験

ショートビーム法による層間せん断試験は、JIS K7078 規格に準拠し、電気油圧式材料試験機 (EHF-FB10KN-10LA, 株式会社島津製作所) を用いて、室温下、試験速度 0.65 mm/min, 3 点曲げ負荷で行った (図 2-5)。治具は、圧子半径 5 mm, 支点半径 2 mm のものを用いた。初期試験は、最大荷重後に明確な荷重降下が生じた時点で負荷を中断した。除荷後、試験片を試験機から取り外し、生じたき裂が閉じる程度に試験片を万力で締め付け、室温で 24 h 放置して、修復剤を半硬化させた。その後、万力から取り外し、80°C で 24 h 加熱して、修復剤を完全に硬化させた。修復後試験は、初期試験と同様に行った。見掛けの層間せん断強度 τ_c は次式より求めた。

$$\tau_c = \frac{3P_c}{4bh} \quad (2.4)$$

ここで、 P_c は初期試験で得られた最大荷重、 b は試験片の幅である。

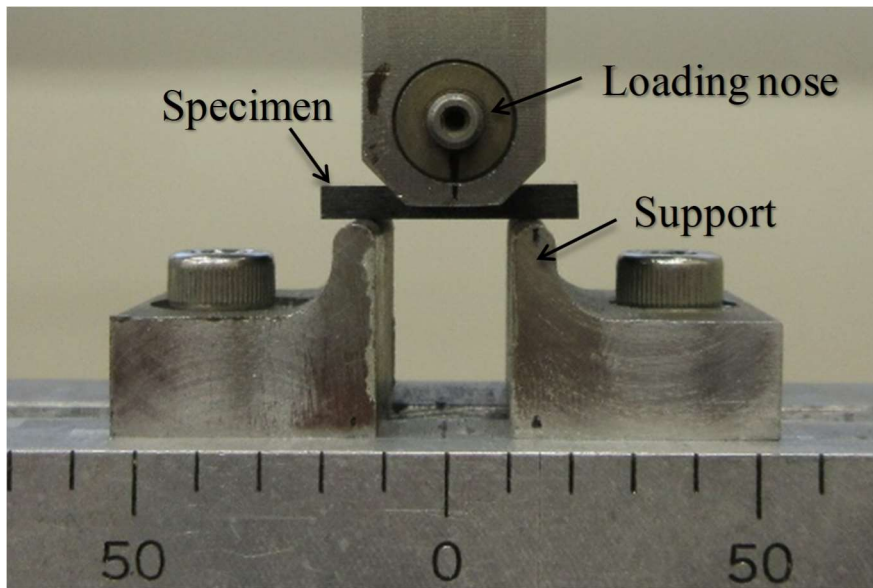


Fig.2-5 Setup for short beam shear testing.

2.2.4 ひずみエネルギーを用いた修復率評価

自己修復 SCF/EP 積層材料の強度と剛性を評価するため、図 2-6 に示すように、修復率 η は、自己修復 SCF/EP 積層材料の荷重－変位曲線から得られる初期試験の最大荷重 P_c 時の変位 V_c におけるひずみエネルギーを用いて、次式のように定義した。

$$\eta = \frac{U_c^{\text{healed}} - U_c^{\text{damaged}}}{U_c^{\text{virgin}} - U_c^{\text{damaged}}} \quad (2.5)$$

ここで、 U_c^{virgin} 、 U_c^{healed} はそれぞれ自己修復 SCF/EP 積層材料の初期試験、修復後試験の荷重－変位曲線から得られる初期、修復後のひずみエネルギー、 U_c^{damaged} は自己修復 SCF/EP 積層材料とリファレンス SCF/EP 積層材料の損傷後試験の荷重－変位曲線から得られる損傷後のひずみエネルギーである。

自己修復 SCF/EP 積層材料では、初期試験直後に修復剤が硬化し始めるため、損傷後試験で直接 U_c^{damaged} を求めることができない。そこで、原点と初期試験中断時の点を結ぶ直線（図 2-6 中の点線）は、損傷後試験で得られる荷重－変位曲線に相当するとみなし、 U_c^{damaged} は次式より求めた。

$$U_c^{\text{damaged}} = \alpha U_0 \quad (2.6)$$

ここで、 U_0 は自己修復 SCF/EP 積層材料の初期試験中断時の点と原点を結ぶ直線から得られるひずみエネルギーである。しかし、図 2-7 に示すように、リファレンス SCF/EP 積層材料の損傷後試験の荷重－変位曲線は、非線形な挙動を示し、初期試験中断時の点を通らない場合もあるため、係数 α を用いて原点と初期試験中断時の点を結ぶ直線（図 2-7 中の点線）と損傷後試験の荷重－変位曲線のずれの影響を考慮した。式(2.6)の係数 α は、リファレンス SCF/EP 積層材料の荷重－変位曲線から得られる損傷後のひずみエネルギーを用いて、次式より求めた。

$$\alpha = \frac{U_c^{\text{damaged}'}}{U_0'} \quad (2.7)$$

ここで、 U_0' はリファレンス SCF/EP 積層材料の初期試験中断時の点と原点を結ぶ直線から得られるひずみエネルギー、 $U_c^{\text{damaged}'}$ はリファレンス SCF/EP 積層材料の荷重－変位曲線から得られる損傷後のひずみエネルギーである。自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率は、同じ作製条件（開繊幅、マイクロカプセル重量分率・粒径）のリファレンス SCF/EP 積層材料の荷重－変位曲線から得られた係数 α の平均値を用いて計算した。表 2-2 に算出した係数 α を示す。同じ作製条件のリファレンス SCF/EP 積層材料から得られた係数 α の平均値は1.01～1.15であり、標準偏差は 0.0254～0.101 とばらつきが小さかったため、合理性があると考えられる。

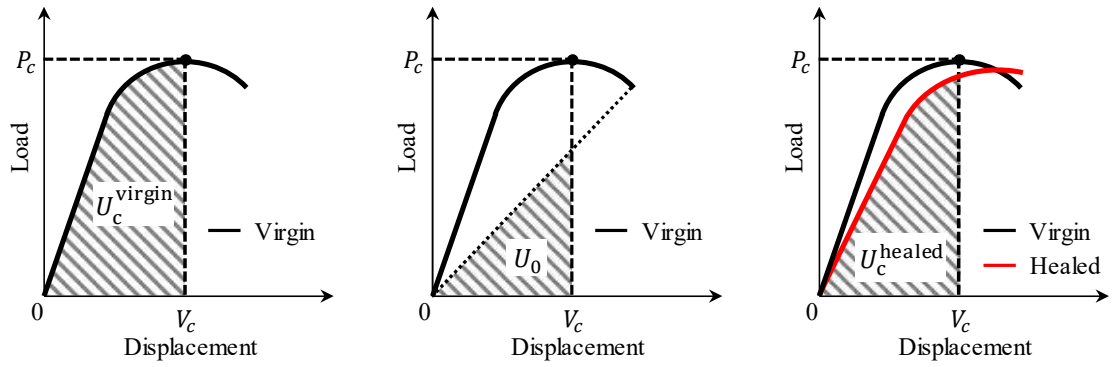


Fig.2-6 Definition of strain energies obtained from load-displacement curves of self-healing SCF/EP laminates.

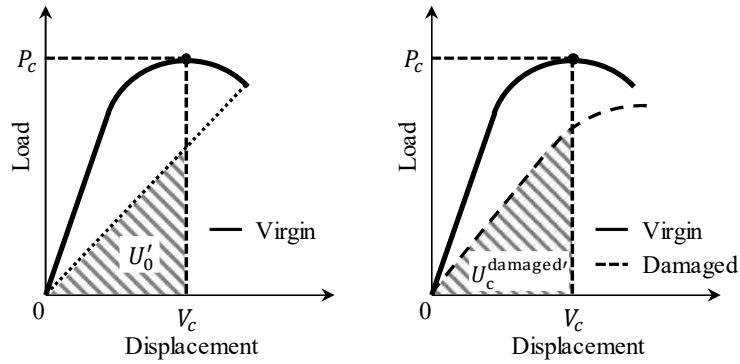


Fig.2-7 Definition of strain energies obtained from load-displacement curves of reference SCF/EP laminates.

Table 2-2 Summary of α calculated from the reference SCF/EP laminates.

B (mm)	d (μm)	W_f^C (wt%)	Specimen number						Avg.	
			1	2	3	4	5	6		
40	250	20	0.941	1.10	1.09	1.19	1.07	1.19	1.10	
		10	1.10	1.01	0.965	1.01	1.02	-	1.02	
		13	1.08	1.09	1.04	1.05	1.04	1.11	1.07	
		16	1.06	1.10	1.16	1.11	1.13	1.20	1.13	
		20	1.05	1.15	1.08	1.04	1.07	1.06	1.08	
	50	10	1.12	1.14	1.22	1.02	1.09	1.31	1.15	
		15	1.05	1.15	1.03	0.968	0.992	-	1.04	
		20	1.02	1.09	1.14	1.04	1.11	1.18	1.10	
		30	20	1.01	0.979	0.977	1.03	1.04	1.01	1.01
		20	20	1.02	1.05	1.06	1.06	0.982	-	1.03
20	120	10	1.22	1.12	1.21	1.08	1.13	1.09	1.14	

2.2.5 損傷領域観察

損傷領域観察は、初期試験・修復後試験後の試験片を対象に、デジタルマイクロスコープ（VH5500，株式会社キーエンス）を用いて行い、試験片の長さ方向に平行な断面を観察した。また、試験前の試験片を対象に、試験片の幅方向に平行な断面からの観察も行った。なお、観察前には、ガラス基準スケールを用いてスケール校正を行っている。観察を行う断面は、試験前に粒度 1000 番の耐水研磨紙（株式会社ストルアス）を用いて、蒸留水をつけながら研磨した。

2.2.6 マイクロカプセルの圧壊強度試験

マイクロカプセルの圧壊強度試験は、株式会社島津製作所に依頼して行い、JIS R1639-5⁽¹⁴⁾に準拠し、微小圧縮試験機（MCT-510，株式会社島津製作所）を用いて測定した。試験速度は 0.4462 mN/s とした。マイクロカプセルの圧壊強度 σ_0 は次式より求めた。

$$\sigma_0 = \frac{2.48P_0}{\pi d^2} \quad (2.8)$$

ここで、 P_0 はマイクロカプセルの圧壊荷重である。マイクロカプセルは、平均粒径 32, 103 μm のものを用いた。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 マイクロカプセルの圧壊強度

まず、マイクロカプセル単体の強度・剛性に及ぼす粒径の影響を検討するために、圧壊強度試験を行った。図 2-8 は代表的なマイクロカプセルの圧縮応力-変位曲線である。縦軸は式(2.8)を用いて得られた圧縮応力を示しており、圧縮応力-変位曲線の初期勾配はマイクロカプセルの剛性を表している。圧縮応力-変位曲線の初期勾配は、マイクロカプセル粒径の減少に伴い、増大した。表 2-3 にマイクロカプセルの圧壊強度の平均値を示す。なお、圧縮応力-変位曲線の傾きがゼロとなり、増大しなくなった荷重をマイクロカプセルの圧壊荷重とし、圧壊強度を評価した。圧壊強度は、マイクロカプセル粒径の減少に伴い、増大した。これは、先行研究^{(9),(10)}と同様な傾向を示している。また、マイクロカプセルは、いずれも *in situ* 重合法によって作製されており、劇的な膜厚の変化は考えにくく、先行研究^{(9),(10)}においてもマイクロカプセルの膜厚は粒径に関わらずほぼ一定であることが報告されている。そのため、マイクロカプセルの強度・剛性は、マイクロカプセル粒径の減少に伴い、増大したと考えられる。

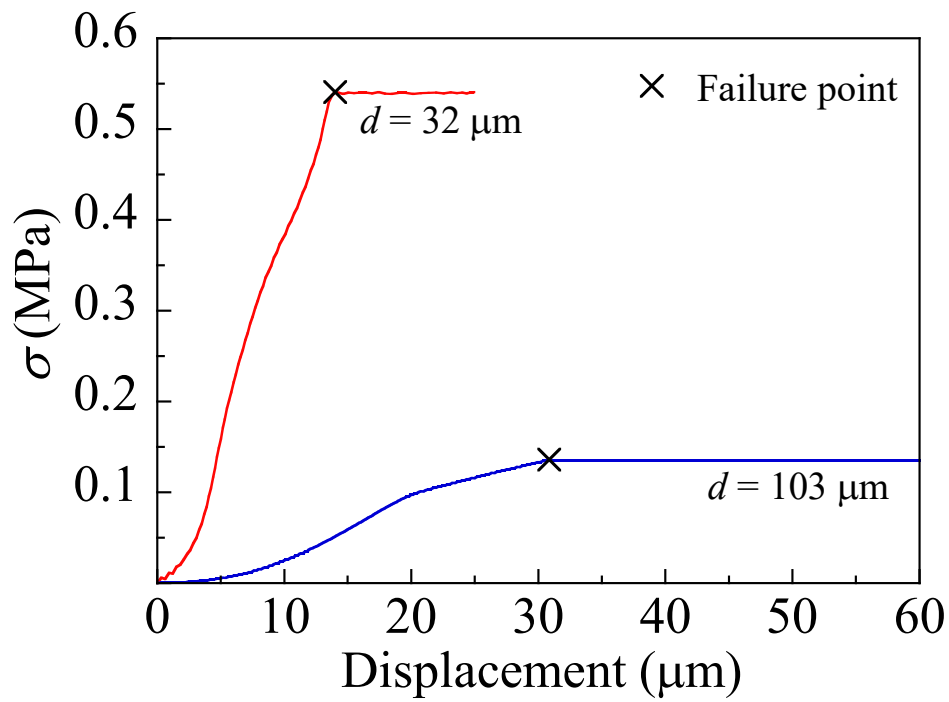


Fig.2-8 Typical compressive stress-displacement curves for microcapsules.

Table 2-3 Summary of microcapsule compressive strength.

d (μm)	No. of samples	σ_0 (MPa)
32	10	$0.513 \pm 0.060^*$
103	20	0.141 ± 0.028

* Standard deviation.

2.3.2 試験片タイプの比較

図 2-9 に SCF/EP 積層材料, リファレンス SCF/EP 積層材料, 自己修復 SCF/EP 積層材料の初期試験から得られた代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示す. 縦軸は式(2.4)を用いて得られた見掛けのせん断応力を示しており, 見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は試験片の剛性を表している. マイクロカプセルも Grubbs 触媒も含まない SCF/EP 積層材料の見掛けのせん断応力-変位曲線は, 最大荷重付近まで直線的となり, 最大荷重に到達した直後に著しく荷重降下した. これに対して, マイクロカプセルを含むリファレンス SCF/EP 積層材料や自己修復 SCF/EP 積層材料のせん断応力-変位曲線は, 変位 0.4 mm 付近から最大荷重まで顕著な非線形挙動が観察され, 最大荷重以降, 比較的緩やかに荷重降下した. これは, エポキシ樹脂に比べて剛性が低いマイクロカプセルが先に破壊することで, マイクロカプセルが存在する層間にき裂が生じ, 圧縮破壊や曲げ破壊が抑制され, 積層材料が延性的に破壊したためと考えられる.

また, SCF/EP 積層材料は, 図 2-10 に示すように, 圧縮破壊, 曲げ破壊が生じていた. これは, SCF が積層材料の層間はく離を抑制するためである⁽¹⁵⁾. なお, JIS K7078 規格に準拠すると, 曲げ破壊が生じた試験片のデータは, 見掛けの層間せん断強度として採用しないが, 本研究の場合, 自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度と比較するために, SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度として採用した. 一方, リファレンス SCF/EP 積層材料や自己修復 SCF/EP 積層材料は主に層間はく離が生じていた. これは, マイクロカプセルが繊維間に存在することで, エポキシ樹脂より剛性の低いマイクロカプセルが先に破壊され, 層間はく離を促進して, 修復剤の浸透と自己修復が効率的に行えることを示している.

さらに, リファレンス SCF/EP 積層材料や自己修復 SCF/EP 積層材料の強度・剛性は, マイクロカプセルを用いない SCF/EP 積層材料に比べて, 低下した. これは, マイクロカプセルの強度・剛性が低く, 積層材料内部で欠陥として存在するためだと考えられる.

加えて, 自己修復 SCF/EP 積層材料の強度・剛性は, Grubbs 触媒を含まないリファレンス SCF/EP 積層材料の場合に比べて, わずかに低下した. これは, Grubbs 触媒が積層材料内部で欠陥として存在するためだと考えられる. しかし, 見掛けのせん断応力-変位曲線の変化に大きな差異は認められなかった.

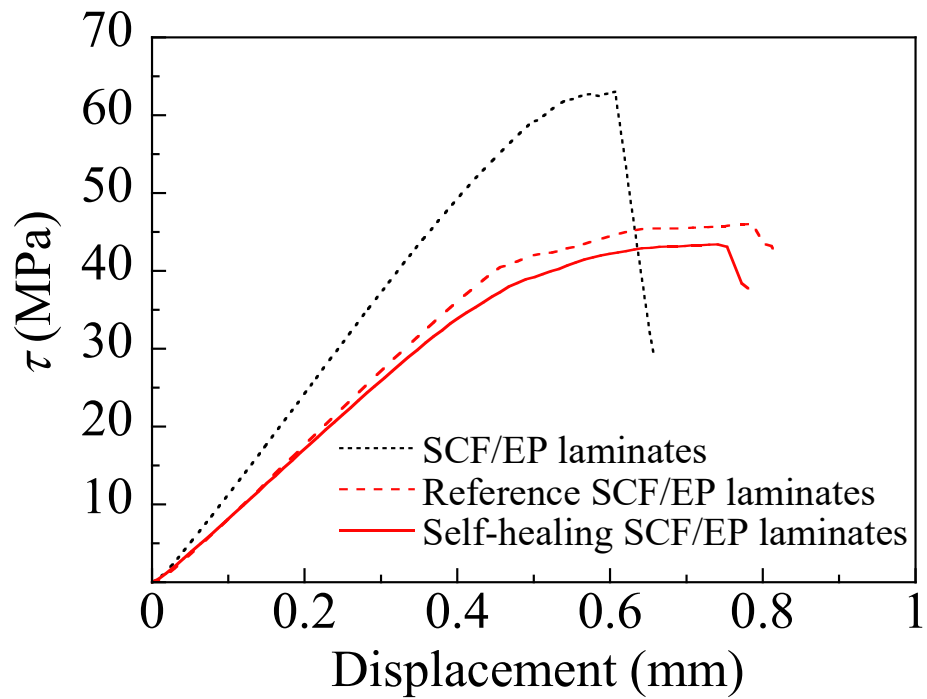


Fig.2-9 Typical apparent shear stress-displacement curves for SCF/EP laminates, reference SCF/EP laminates and self-healing SCF/EP laminates with $B = 40$ mm, $d = 120$ μm and $W_f^C = 10$ wt% after virgin test.

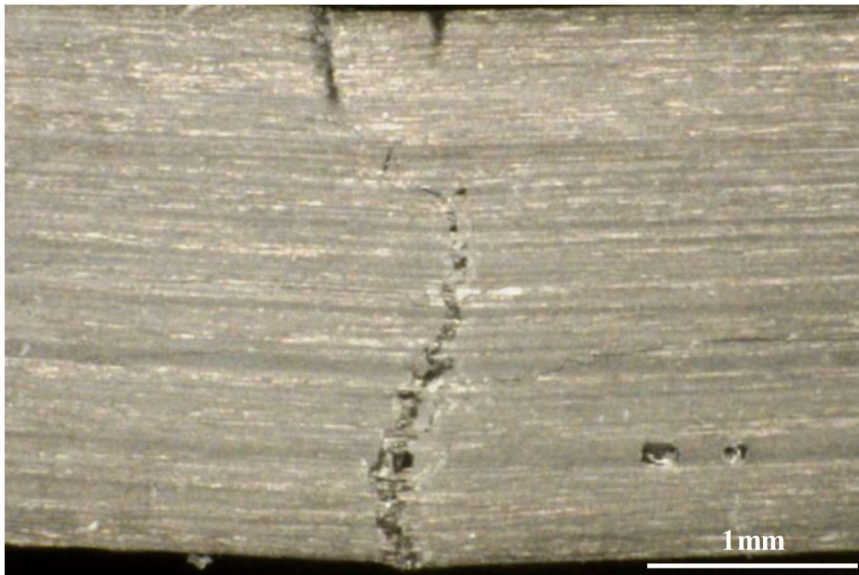
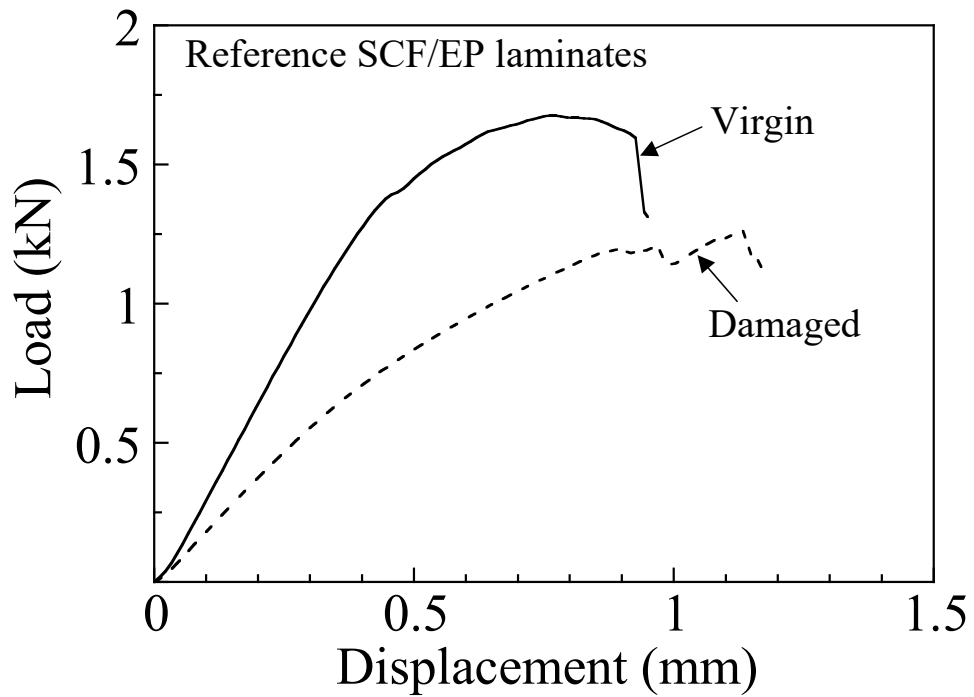


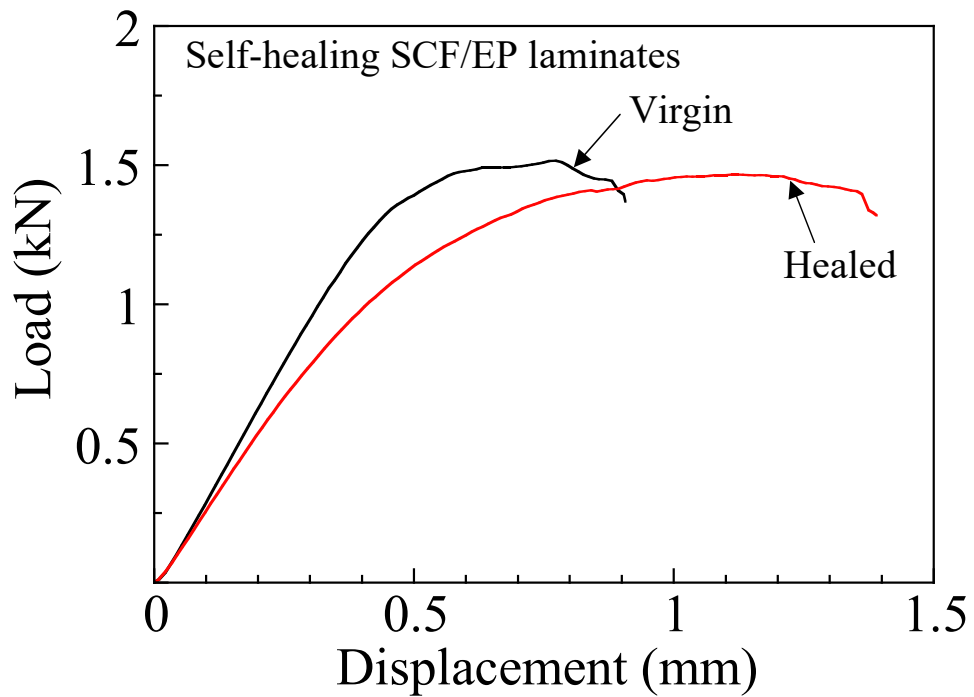
Fig.2-10 Optical micrograph of damaged SCF/EP laminates after virgin test.

2.3.3 荷重－変位曲線

図 2-11 はリファレンス SCF/EP 積層材料と自己修復 SCF/EP 積層材料の典型的な荷重－変位曲線を示したもので、 $B = 40 \text{ mm}$ 、 $d = 120 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $W_f^C = 16 \text{ wt\%}$ の場合である。リファレンス SCF/EP 積層材料の初期試験から得られた荷重－変位曲線は、変位 0.4 mm 付近から非線形挙動を示した。損傷後試験から得られた荷重－変位曲線は、初期試験から得られた結果に比べて初期勾配が低下し、初期試験中断時の荷重よりも低いところを通過した。すなわち、Grubbs 触媒を含まないリファレンス SCF/EP 積層材料から、剛性と強度の修復効果は得られなかった。これに対して、自己修復 SCF/EP 積層材料の修復後試験から得られた荷重－変位曲線は、リファレンス SCF/EP 積層材料の場合に比べて、初期試験から得られた結果と同様な初期勾配を示し、初期試験中断時の荷重よりも高いところを通過した。これは、自己修復 SCF/EP 積層材料内部の損傷が修復したことを示している。



(a)



(b)

Fig.2-11 Typical load-displacement curves of (a) reference SCF/EP laminates and (b) self-healing SCF/EP laminates with $B = 40$ mm, $d = 120$ μm and $W_f^C = 16$ wt%.

2.3.4 層間せん断強度と修復率に及ぼす開繊幅の影響

図 2-12 は自己修復 SCF/EP 積層材料の初期試験から得られた代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、 $B=20, 40$ mm, $d=120\ \mu\text{m}$, $W_f^C = 10$ wt% の場合である。 $B=40$ mm の場合、見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は、 $B=20$ mm の場合に比べて、わずかに増大した。しかし、見掛けのせん断応力-変位曲線はほぼ一致しており、ほとんど差がなかった。

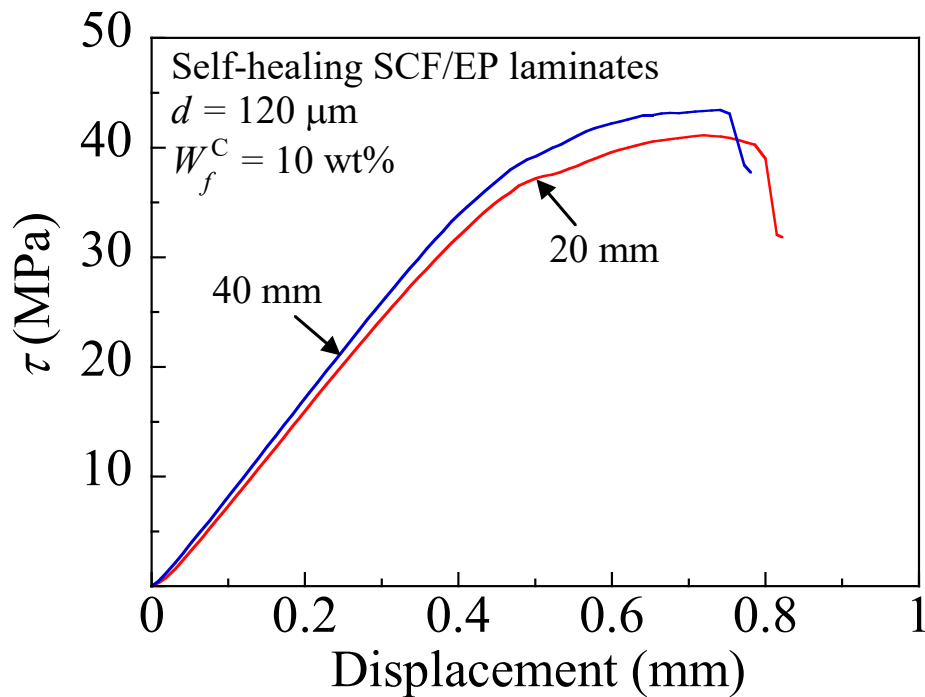


Fig.2-12 Typical apparent shear stress-displacement curves of self-healing SCF/EP laminates with two different B , $d = 120\ \mu\text{m}$ and $W_f^C = 10\ \text{wt}\%$.

図 2-13 は自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度と修復率に及ぼす開繊幅の影響を示したもので、 $d = 120 \mu\text{m}$ 、 $W_f^C = 10 \text{ wt}\%$ の場合である。棒グラフは平均値を、エラーバーは最大値と最小値を示している。 $B = 40 \text{ mm}$ の自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は、 $B = 20 \text{ mm}$ の場合に比べて増大した。これは、マイクロカプセル重量分率を一定とすると、 $B = 40 \text{ mm}$ の自己修復 SCF/EP 積層材料の積層数 (36 層) は、 $B = 20 \text{ mm}$ の場合 (18 層) に比べて 2 倍となり、 $B = 40 \text{ mm}$ の自己修復 SCF/EP 積層材料の層間に存在するマイクロカプセルの個数は、 $B = 20 \text{ mm}$ の場合に比べて減少するためと考えられる。一方、 $B = 40 \text{ mm}$ の自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率は、 $B = 20 \text{ mm}$ の場合に比べて減少した。これは、 $B = 40 \text{ mm}$ の自己修復 SCF/EP 積層材料の層間に存在するマイクロカプセルの個数は、 $B = 20 \text{ mm}$ の場合に比べて減少するため、損傷に対して十分な修復剤が浸透しなかったためと考えられる。

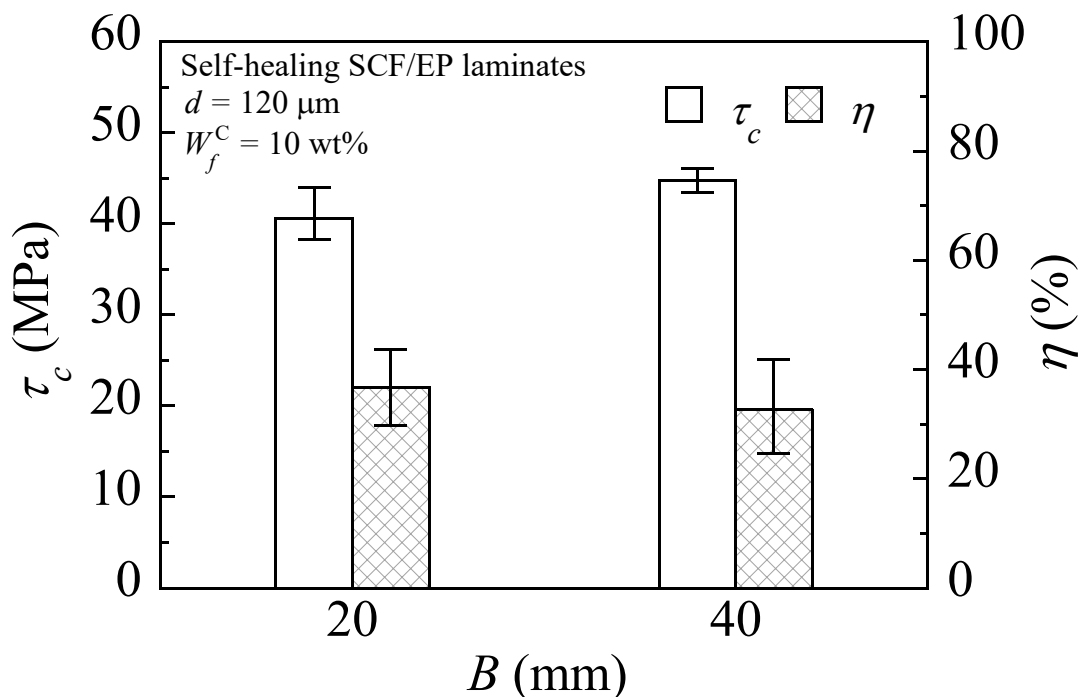
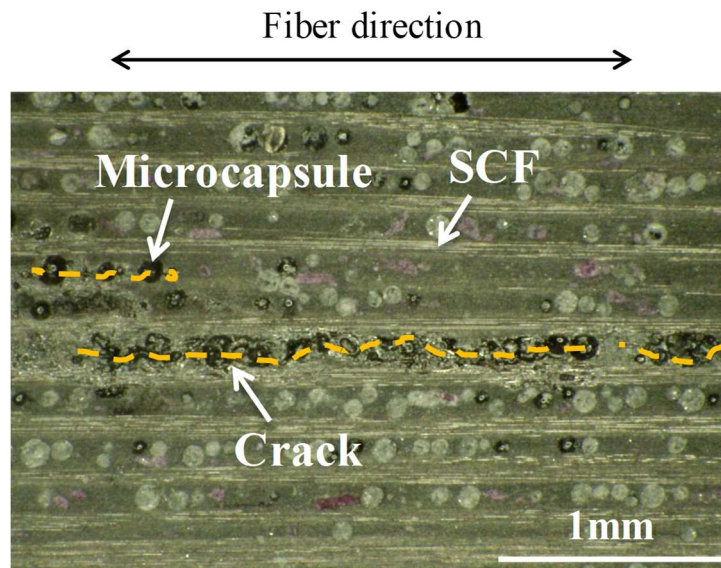
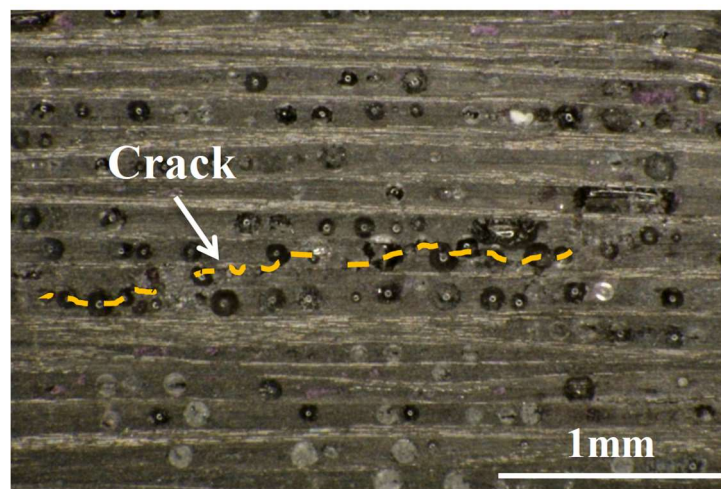


Fig.2-13 Effect of spread width on apparent interlaminar shear strength and healing efficiency of self-healing SCF/EP laminates with $d = 120 \mu\text{m}$ and $W_f^C = 10 \text{ wt}\%$.

図 2-14 は、自己修復 SCF/EP 積層材料 ($d = 120 \mu\text{m}$, $W_f^C = 10 \text{ wt}\%$) の初期試験後の損傷領域観察結果を示したもので、(a)は $B = 20 \text{ mm}$ 、(b)は $B = 40 \text{ mm}$ の場合である。 $B = 20 \text{ mm}$ の自己修復 SCF/EP 積層材料のき裂は、 $B = 40 \text{ mm}$ の場合に比べて、多数のマイクロカプセルを破壊しながら繊維に沿って一方向に進展した。これは、 $B = 20 \text{ mm}$ の場合、自己修復 SCF/EP 積層材料の層間に存在するマイクロカプセル個数が $B = 40 \text{ mm}$ の場合に比べて多いためだと考えられる。



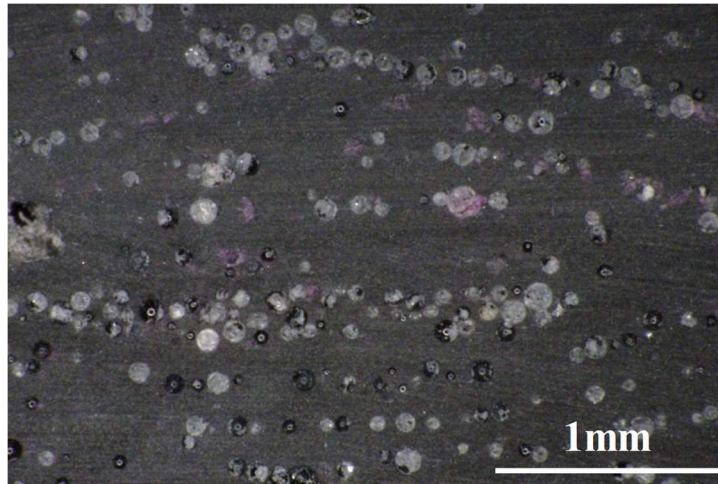
(a) $B = 20$ mm



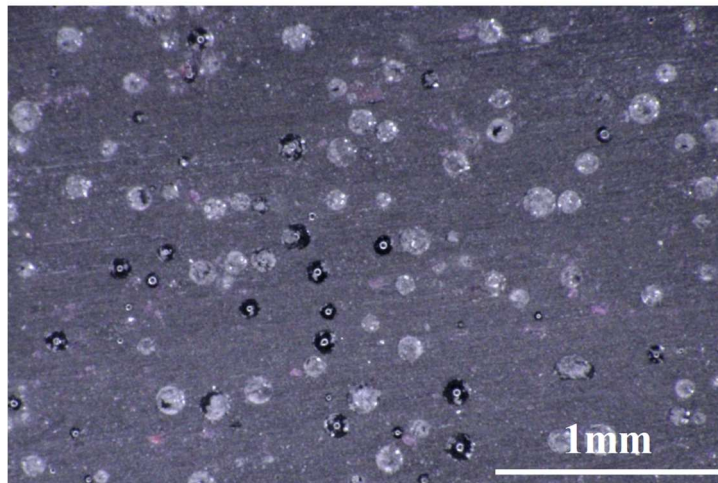
(b) $B = 40$ mm

Fig.2-14 Optical micrographs of damaged self-healing SCF/EP laminates with two different B , $d = 120 \mu\text{m}$ and $W_f^C = 10 \text{ wt}\%$ after virgin test: (a) $B = 20$ mm; (b) $B = 40$ mm (the dashed lines indicate the crack propagations).

図 2-15 は試験前の自己修復 SCF/EP 積層材料 ($d = 120 \mu\text{m}$, $W_f^C = 10 \text{ wt}\%$) の幅方向に平行な断面からの観察結果を示したもので、(a)は $B = 20 \text{ mm}$ 、(b)は $B = 40 \text{ mm}$ の場合である。 $B = 20 \text{ mm}$ の場合、自己修復 SCF/EP 積層材料の層間に多数のマイクロカプセルが存在することが明らかとなった。これに対して、 $B = 40 \text{ mm}$ の場合、ランダムにマイクロカプセルが分散している。これは、 $B = 40 \text{ mm}$ の SCF の繊維間が $B = 20 \text{ mm}$ の場合に比べて広いためだと考えられ、 $B = 40 \text{ mm}$ の自己修復 SCF/EP 積層材料は、マイクロカプセルの凝集による力学特性低下の抑制が期待される。そのため、自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造最適化を検討する際には、 $B = 40 \text{ mm}$ の SCF を用いた。



(a) $B = 20$ mm



(b) $B = 40$ mm

Fig.2-15 Cross-sectional optical micrographs viewed from fiber direction in self-healing SCF/EP laminates with two different B , $d = 120$ μm and $W_f^C = 10$ wt% before test: (a) $B = 20$ mm; (b) $B = 40$ mm.

2.3.5 層間せん断強度と修復率に及ぼすマイクロカプセル重量分率の影響

図 2-16 は自己修復 SCF/EP 積層材料の初期試験から得られた代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、 $B = 40 \text{ mm}$ 、 $d = 120 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $W_f^C = 10, 13, 16, 20 \text{ wt\%}$ の場合である。マイクロカプセル重量分率が低い場合、見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配はほぼ一致しているが、マイクロカプセル重量分率が増大すると異なる挙動を示した。すなわち、自己修復 SCF/EP 積層材料の剛性は、マイクロカプセル重量分率の増大に伴い、低下する傾向にあることが明らかとなった。これは、マイクロカプセルの剛性がエポキシ樹脂の場合に比べて低く、マイクロカプセルが積層材料内部で欠陥として存在するので、マイクロカプセル重量分率の増大に伴い、欠陥が増大したためと考えられる。また、 $W_f^C = 10 \text{ wt\%}$ の場合、最大荷重直後脆性的に破壊した。これより、積層材料内部に多数のマイクロカプセルが存在することで、突発的な破壊を防ぐことができると考えられる。

図 2-17 は図 2-16 と同様に代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、 $B = 40 \text{ mm}$ 、 $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $W_f^C = 10, 15, 20 \text{ wt\%}$ の場合である。 $W_f^C = 10 \text{ wt\%}$ の場合、見掛けのせん断応力-変位曲線は、 $W_f^C = 15, 20 \text{ wt\%}$ の場合に比べて初期勾配が増大し、最大荷重以降、突発的に荷重降下した。これは、 $W_f^C = 10 \text{ wt\%}$ の場合、他の試験片に比べて、層間に存在するマイクロカプセルが少なく、曲げ破壊が生じたためと考えられる。これに対して、 $W_f^C = 15, 20 \text{ wt\%}$ の場合、見掛けのせん断応力-変位曲線は、ほぼ同様な初期勾配を示し、最大荷重以降、比較的緩やかに荷重降下した。

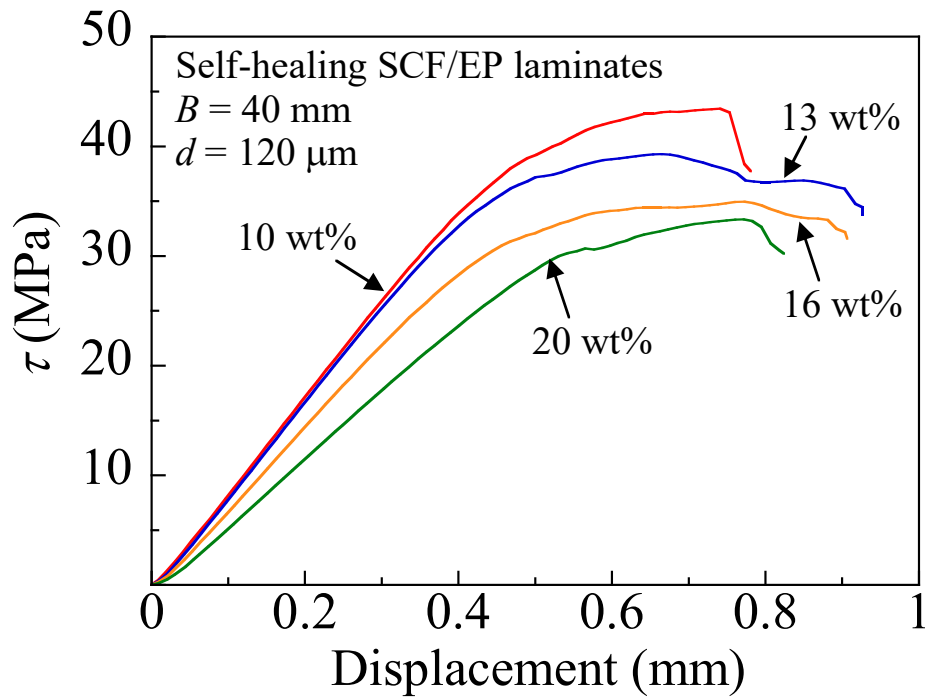


Fig.2-16 Typical apparent shear stress-displacement curves of self-healing SCF/EP laminates with $B = 40$ mm, different microcapsule concentration and $d = 120$ μm .

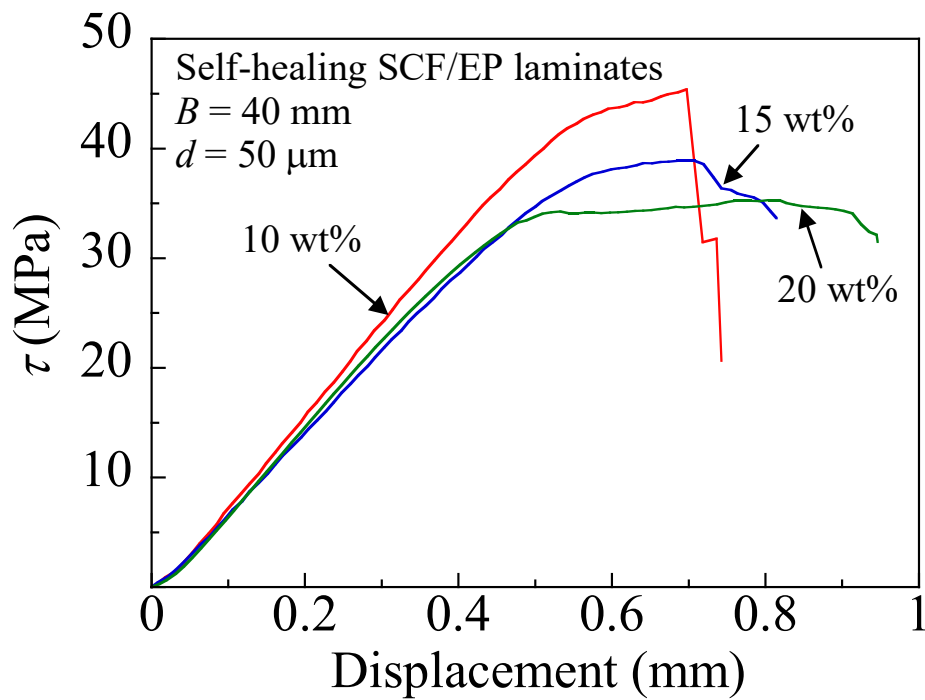
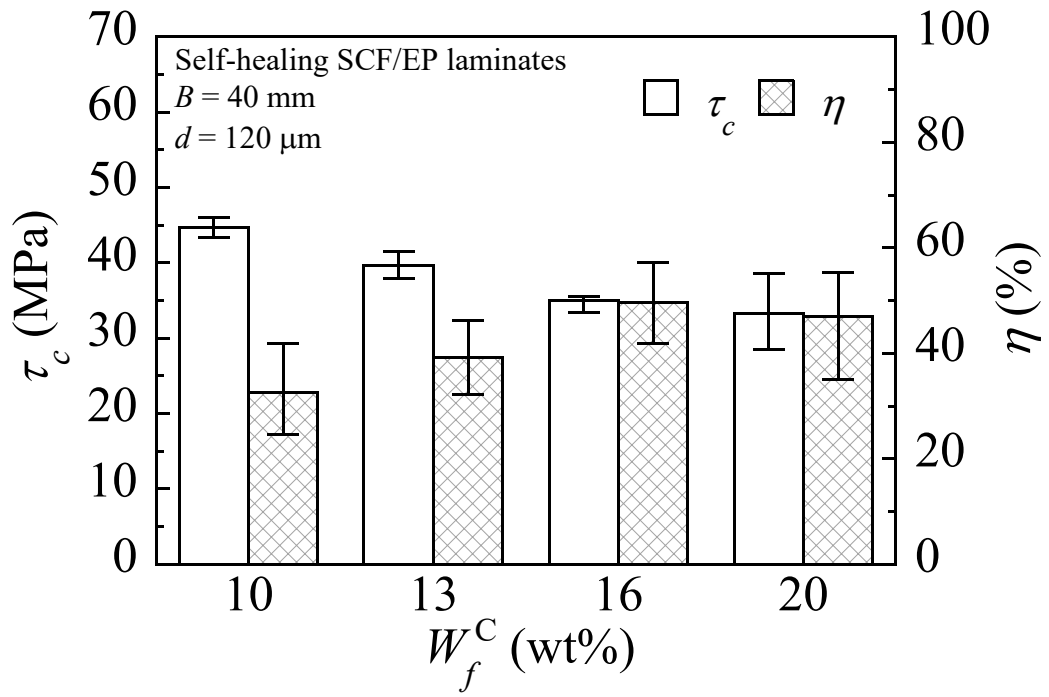
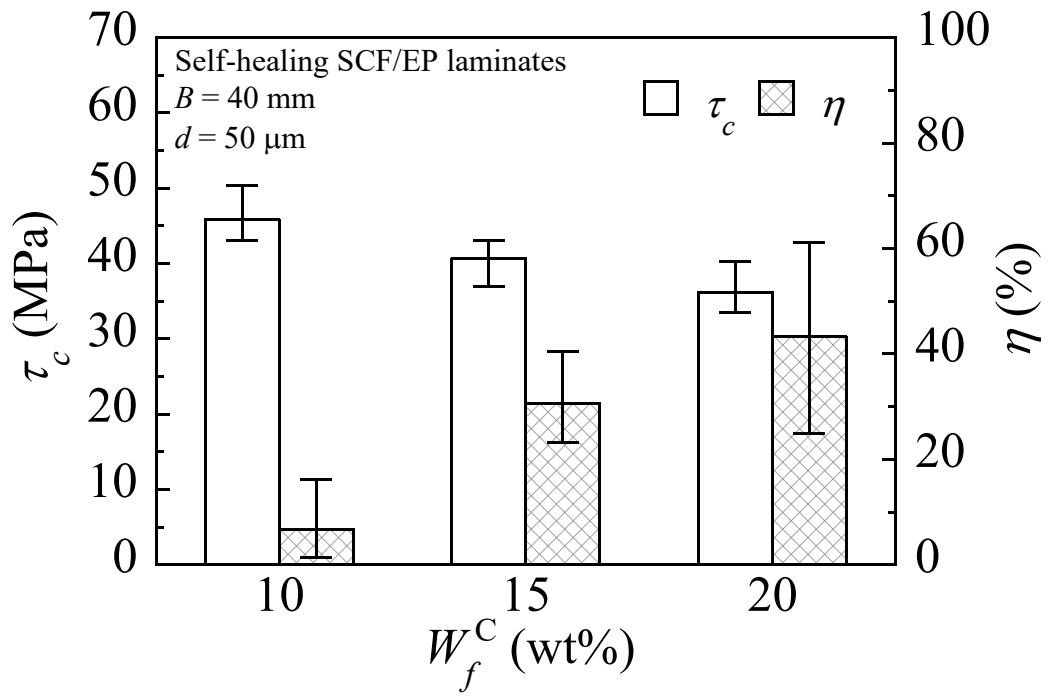


Fig.2-17 Typical apparent shear stress-displacement curves of self-healing SCF/EP laminates with $B = 40$ mm, different microcapsule concentration and $d = 50$ μm .

図 2-18 は自己修復 SCF/EP 積層材料 ($B = 40 \text{ mm}$) の見掛けの層間せん断強度と修復率に及ぼすマイクロカプセル重量分率の影響を示したもので、(a)は $d = 120 \text{ }\mu\text{m}$ 、(b)は $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$ の場合である。棒グラフは平均値、エラーバーは最大値と最小値を示す。見掛けの層間せん断強度は、マイクロカプセル重量分率が增大すると、低下した。これは、エポキシ樹脂に比べてマイクロカプセルの強度が低いため、マイクロカプセル重量分率の増大に伴い、層間が壊れやすくなったためと考えられる。これに対して、修復率は、マイクロカプセル重量分率の増大に伴い、増大する傾向を示した。これは、マイクロカプセルが多数存在することで、多様な場所に生じた損傷に対して十分な修復剤が放出されたためと考えられる。これより、 $W_f^c = 10 \sim 20 \text{ wt\%}$ の場合でも見掛けの層間せん断強度と修復率の間にトレードオフの関係があることが明らかとなった。一方、 $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$ の場合、修復率は、マイクロカプセル重量分率が 20 から 10 wt% に減少すると、約 85% 低下した。これは、本章の 2.3.1 節で述べたように、 $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$ のマイクロカプセルの強度・剛性が $d = 120 \text{ }\mu\text{m}$ の場合に比べて高く、 $W_f^c = 15, 20 \text{ wt\%}$ の場合に比べて、層間に存在するマイクロカプセルが少ないことで、曲げ破壊が主に生じたためと考えられる。



(a) $d = 120$ μm



(b) $d = 50$ μm

Fig.2-18 Effect of microcapsule concentration on apparent interlaminar shear strength and healing efficiency of self-healing SCF/EP laminates with $B = 40$ mm and various d : (a) $d = 120$ μm ; (b) $d = 50$ μm .

図 2-19 は自己修復 SCF/EP 積層材料 ($B = 40 \text{ mm}$, $d = 120 \text{ }\mu\text{m}$) の初期試験後と修復後試験後の損傷領域観察結果を示したもので、(a)は $W_f^C = 10 \text{ wt}\%$ 、(b)は $W_f^C = 16 \text{ wt}\%$ の場合である。 $W_f^C = 10 \text{ wt}\%$ の場合、破壊したマイクロカプセルの数は少なく、損傷を接着するための修復剤が十分に放出されなかったため、低い修復率を示したと考えられる。これに対して、 $W_f^C = 16 \text{ wt}\%$ の場合、き裂は多数のマイクロカプセルを橋掛けするように進展していた。これより、損傷を接着するための十分な修復剤が放出され、高い修復率を示したと考えられる。

本研究で用いた修復剤 (DCPD) は、エポキシ樹脂に比べて、延性や強度が優れているため⁽¹⁶⁾、修復剤が損傷領域を完全に覆った場合、き裂は再び開かないことが予想される。しかし、修復後試験後の損傷領域観察結果より、初期試験後に生じたき裂が再び開いていることが明らかとなった。これは、修復剤の浸透状況が不完全で、修復剤が浸透していない箇所からき裂進展が生じたためと考えられる。また、 $W_f^C = 16 \text{ wt}\%$ の場合、初期試験後に生じたき裂とともに、新しいき裂が多数生じていることが明らかとなった。これは、初期試験で生じたき裂が修復過程で比較的良好に接着したためと考えられる。

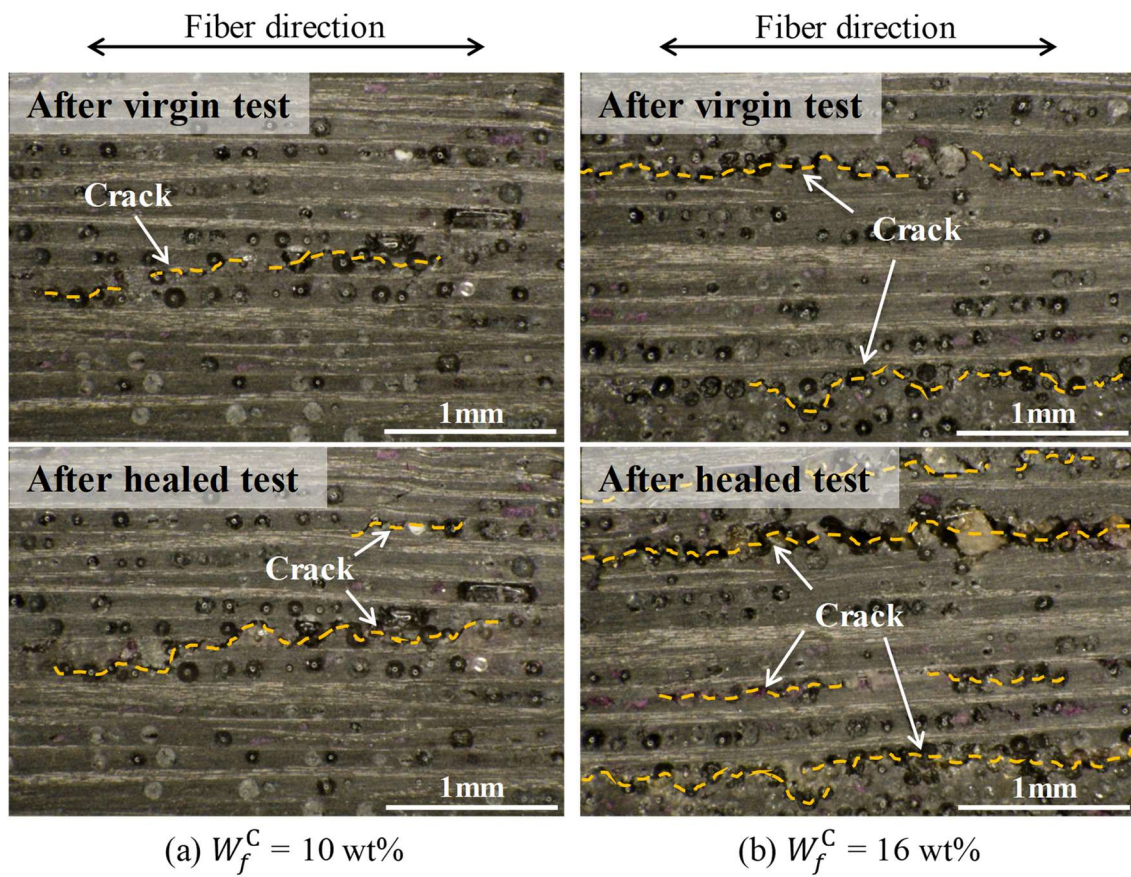


Fig.2-19 Optical micrographs of damaged self-healing SCF/EP laminates with $B = 40 \text{ mm}$, $d = 120 \mu\text{m}$ and various W_f^C after virgin and healed tests: (a) $W_f^C = 10 \text{ wt}\%$; (b) $W_f^C = 16 \text{ wt}\%$ (the dashed lines indicate the crack propagations).

2.3.6 層間せん断強度と修復率に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響

図 2-20 は自己修復 SCF/EP 積層材料の初期試験から得られた代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、 $B=40\text{ mm}$ 、 $d=20, 30, 50, 120, 250\text{ }\mu\text{m}$ 、 $W_f^C=20\text{ wt\%}$ の場合である。 $d=20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の場合、見掛けのせん断応力-変位曲線はほぼ同様な初期勾配を示しているが、変位 0.5 mm 付近から異なる挙動を示した。 $d=20\text{ }\mu\text{m}$ の場合、見掛けのせん断応力-変位曲線は、最大荷重まで直線的であった。これに対して、 $d=30\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ の場合、マイクロカプセル粒径の増大に伴い、低い変位で損傷が生じ、顕著な非線形挙動を示した。また、粒径が小さいマイクロカプセル ($d=20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$) を用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は、粒径が大きいマイクロカプセル ($d=120, 250\text{ }\mu\text{m}$) を用いた場合に比べて、増大した。これは、本章の 2.3.1 節で述べたように、マイクロカプセル粒径が減少すると、マイクロカプセルの強度・剛性が增大するためと考えられる。

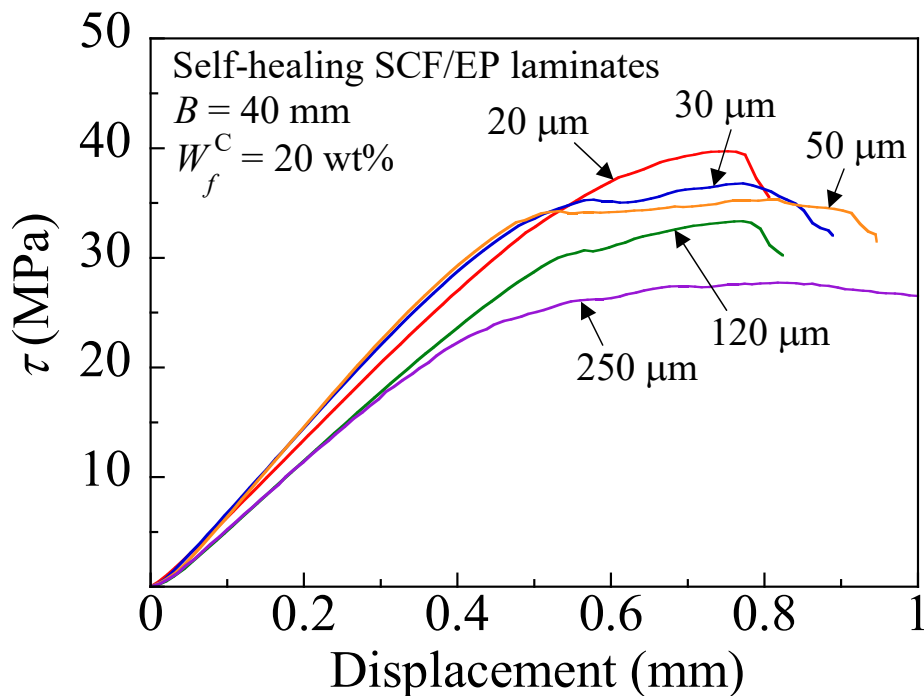


Fig.2-20 Typical apparent shear stress-displacement curves of self-healing SCF/EP laminates with $B=40\text{ mm}$, different microcapsule diameter and $W_f^C=20\text{ wt\%}$.

図 2-21 は自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度と修復率に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響を示したもので、 $B = 40 \text{ mm}$ 、 $W_f^C = 20 \text{ wt\%}$ の場合である。棒グラフは平均値，エラーバーは最大値と最小値を示している。見掛けの層間せん断強度は，マイクロカプセル粒径が増大すると，低下した。これは，本章の 2.3.1 節で述べたように，マイクロカプセル粒径の増大に伴い，マイクロカプセルの強度・剛性が減少するためと考えられる。これに対して，修復率は，マイクロカプセル粒径の増大に伴い増大し， $d = 50 \mu\text{m}$ 以降，一定値に近づく傾向を示した。これは，マイクロカプセルは積層材料内部で欠陥として存在するので，マイクロカプセル粒径の増大に伴い，欠陥が増大したため，損傷の修復が困難になり，修復率が一定値に漸近したと考えられる。また，マイクロカプセル粒径の増大に伴い，マイクロカプセル個数が減少し，マイクロカプセルが破壊する確率が小さくなるので，損傷の修復が困難となり，修復率が一定値に漸近した可能性も考えられる。一方，マイクロカプセル粒径が減少すると，マイクロカプセルの強度・剛性が増大するため，マイクロカプセルとマトリックス間の界面はく離は，生じやすくなることが先行研究で報告されている⁽⁶⁾。そのため，比較的小さな粒径のマイクロカプセル ($d = 20, 30 \mu\text{m}$) を用いた自己修復 SCF/EP 積層材料では，界面はく離が生じ，損傷に対して十分な修復剤が放出されなかったため，修復率が著しく低下したと考えられる。

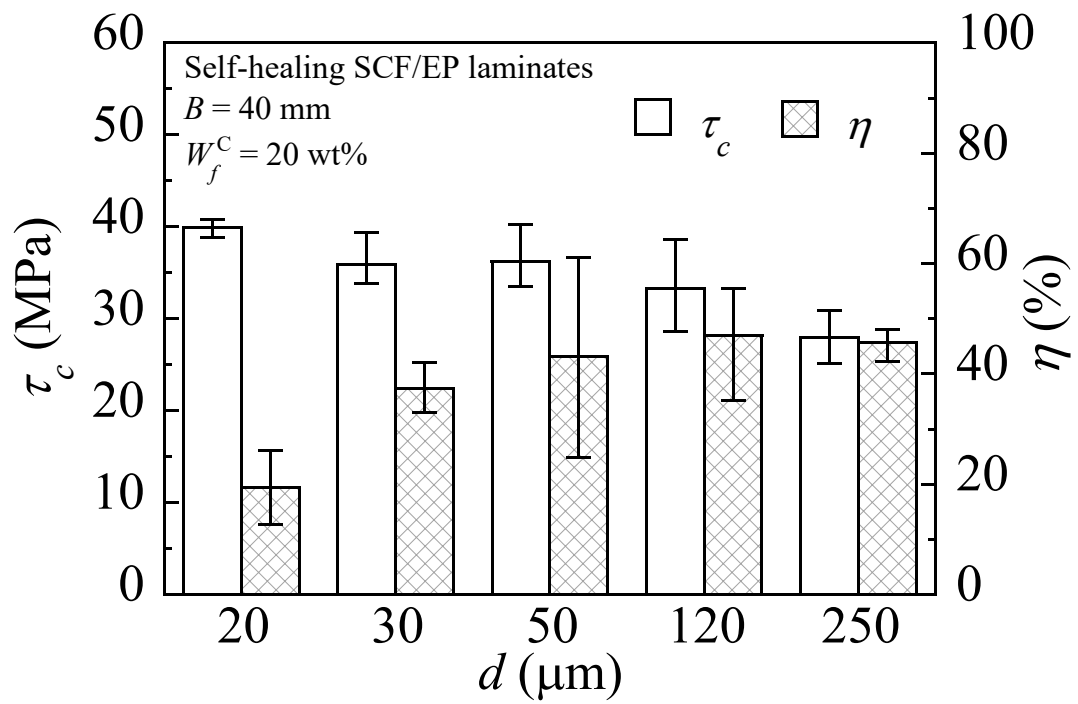


Fig.2-21 Effect of microcapsule diameter on apparent interlaminar shear strength and healing efficiency of self-healing SCF/EP laminates with $B = 40 \text{ mm}$ and $W_f^C = 20 \text{ wt\%}$.

図 2-22 は自己修復 SCF/EP 積層材料 ($B = 40 \text{ mm}$, $W_f^C = 20 \text{ wt\%}$) の初期試験後の損傷領域観察結果を示したもので、(a)は $d = 20 \text{ }\mu\text{m}$, (b)は $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$, (c)は $d = 120 \text{ }\mu\text{m}$ の場合である。 $d = 20 \text{ }\mu\text{m}$ の自己修復 SCF/EP 積層材料の場合、マイクロカプセルの個数が多く、層間に凝集している様子が観察された。また、マイクロカプセル粒径が減少すると、マイクロカプセルとマトリックス間の界面はく離が生じやすくなるため、比較的小さなマイクロカプセル ($d = 20, 30 \text{ }\mu\text{m}$) を用いた自己修復 SCF/EP 積層材料では、界面はく離が生じ、マイクロカプセルが十分に破壊していない可能性がある。これに対して、 $d = 50, 120 \text{ }\mu\text{m}$ の場合、マイクロカプセルは、 $d = 20 \text{ }\mu\text{m}$ の場合に比べて凝集していなかった。また、き裂は多数のマイクロカプセルを橋掛けするように進展していた。これより、損傷を接着するための十分な修復剤が放出されたと考えられる。

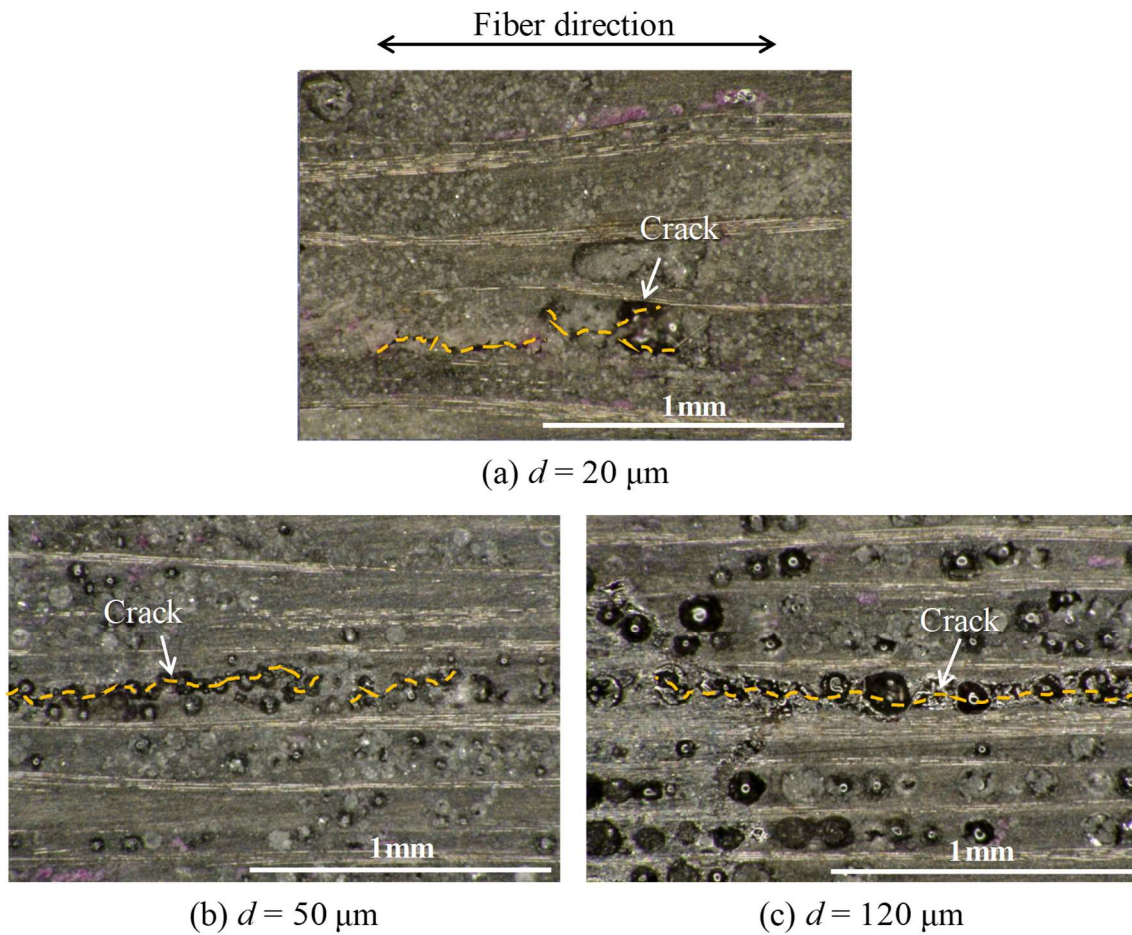
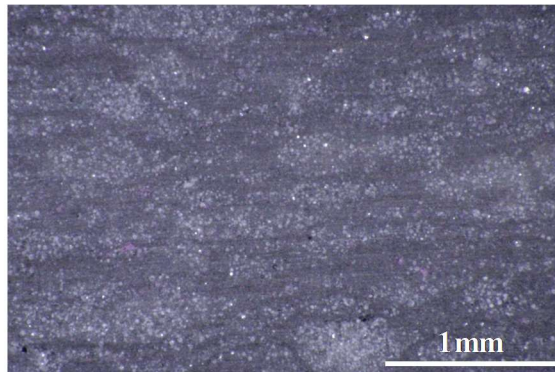
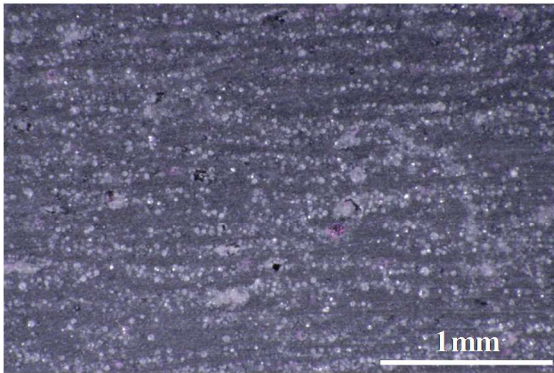


Fig.2-22 Optical micrographs of damaged self-healing SCF/EP laminates with $B = 40 \text{ mm}$, various d and $W_f^C = 20 \text{ wt\%}$: (a) $d = 20 \mu\text{m}$; (b) $d = 50 \mu\text{m}$; (c) $d = 120 \mu\text{m}$ (the dashed lines indicate the crack propagations).

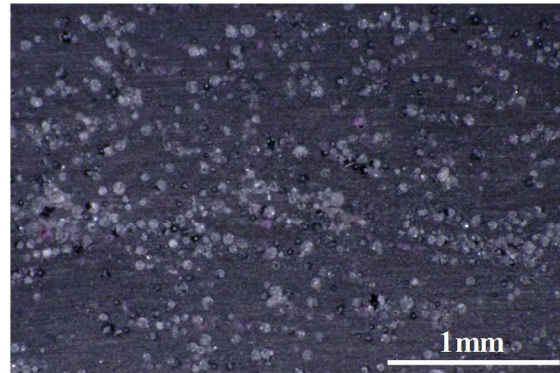
図 2-23 は試験前の自己修復 SCF/EP 積層材料 ($B = 40 \text{ mm}$, $W_f^C = 20 \text{ wt\%}$) の幅方向に平行な断面からの観察結果を示したもので、(a)は $d = 20 \text{ }\mu\text{m}$, (b)は $d = 30 \text{ }\mu\text{m}$, (c)は $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$, (d)は $d = 120 \text{ }\mu\text{m}$, (e)は $d = 250 \text{ }\mu\text{m}$ の場合である。 $d = 20, 30 \text{ }\mu\text{m}$ の場合、マイクロカプセルは積層材料内部で層間に凝集している様子が確認された。これに対して、 $d = 50 \sim 250 \text{ }\mu\text{m}$ の場合、マイクロカプセルはランダムに分散しており、SCF の繊維間の隙間に存在していると予想される。これより、マイクロカプセルの分散状況は自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性と修復効果に関連していると考えられ、積層材料内部にマイクロカプセルを均一分散させることで、自己修復 SCF/EP 積層材料の修復効果の向上が期待される。



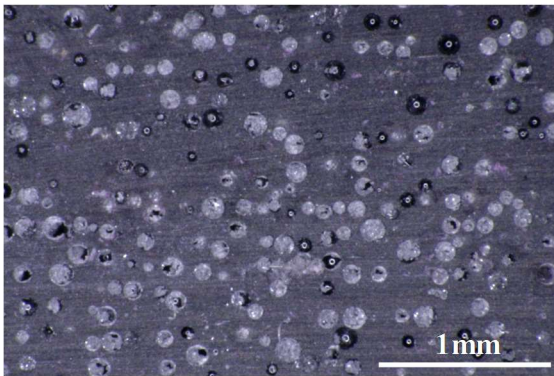
(a) $d = 20 \mu\text{m}$



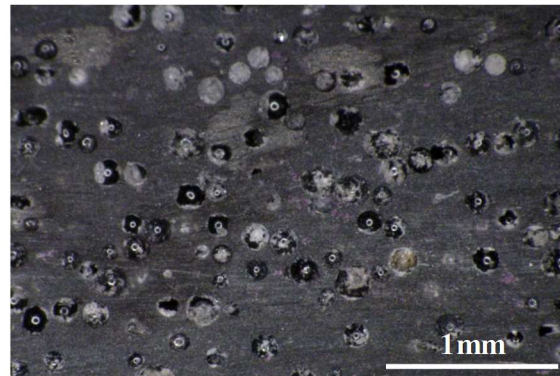
(b) $d = 30 \mu\text{m}$



(c) $d = 50 \mu\text{m}$



(d) $d = 120 \mu\text{m}$



(e) $d = 250 \mu\text{m}$

Fig.2-23 Cross-sectional optical micrographs viewed from fiber direction in self-healing SCF/EP laminates with $B = 40 \text{ mm}$, various d and $W_f^C = 20 \text{ wt\%}$ before test: (a) $d = 20 \mu\text{m}$; (b) $d = 30 \mu\text{m}$; (c) $d = 50 \mu\text{m}$; (d) $d = 120 \mu\text{m}$; (e) $d = 250 \mu\text{m}$.

2.4 微視構造最適化の評価

自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造最適化を定量的に評価するため、見掛けの層間せん断強度の低下率と修復率の比 γ を求めた。 γ は次式で表される。

$$\gamma = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\tau_{ref} - \tau_c}{\tau_{ref}} \right) \quad (2.9)$$

ここで、 τ_{ref} は SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度で、 $\tau_{ref} = 63.7$ MPa である。表 2-4 に自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度・修復率の平均値と式(2.9)を用いて得られた γ を示す。なお、 γ が小さい場合、見掛けの層間せん断強度と修復率のバランスが良い（トレードオフの関係が改善する）試験片の作製条件を示している。表 2-4 より、本研究において、 $B = 40$ mm, $d = 120$ μm , $W_f^C = 16$ wt% の場合、 γ が最小値を示し、自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度と修復率のバランスが最も良くなる試験片の作製条件が明らかとなった。また、 $B = 40$ mm, $d = 50$ μm , $W_f^C = 10$ wt% の場合、 γ は他の試験片に比べて大きな値を示した。これは、この試験片では主に曲げ破壊が生じ、修復率が極端に小さくなったためと考えられる。

Table 2-4 Short beam shear test results and the ratio γ .

B (mm)	d (μm)	W_f^C (wt%)	τ_c (MPa)	η (%)	γ	
40	250	20	27.9	45.6	1.23	
		10	44.7	32.6	0.912	
		13	39.6	39.2	0.962	
		16	35.0	49.7	0.907	
		20	33.3	47.0	1.01	
	50	10	45.8	6.65	4.22	
		15	40.6	30.5	1.19	
		20	36.2	43.2	0.999	
		30	20	35.9	37.4	1.17
		20	20	39.9	19.4	1.92
20	120	10	40.5	36.7	0.990	

2.5 結言

本章では、自己修復 SCF/EP 積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行い、力学特性と修復効果に及ぼす開繊幅、マイクロカプセル重量分率・粒径の影響を検討した。また、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷領域観察を行い、損傷進展挙動と修復率の関連性について考察を加えた。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. $B = 40$ mm の自己修復 SCF/EP 積層材料は、 $B = 20$ mm の場合に比べて、低い修復率を示したが、高い剛性・見掛けの層間せん断強度を得ることができた。また、 $B = 40$ mm の自己修復 SCF/EP 積層材料は、マイクロカプセルが層間に凝集せずにランダムに分散していたため、マイクロカプセルの凝集による力学特性低下の抑制が期待される。
2. 自己修復 SCF/EP 積層材料の剛性は、マイクロカプセル重量分率の減少に伴い、増大した。また、粒径が小さいマイクロカプセル ($d = 20 \sim 50$ μm) を用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の剛性は、粒径が大きいマイクロカプセル ($d = 120, 250$ μm) を用いた場合に比べて、増大した。
3. 自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は、マイクロカプセル重量分率・粒径の減少に伴い、増大した。しかし、マイクロカプセル重量分率・粒径が小さい場合、脆性破壊を引き起こす可能性がある。
4. 一方、自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率は、マイクロカプセル重量分率・粒径の増大に伴い、増大する傾向にあった。しかし、 $d = 50$ μm 以上のマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率は、一定値に漸近した。
5. マイクロカプセルが層間に凝集した試験片の場合、優れた剛性と見掛けの層間せん断強度を示したが、低い修復率を示した。従って、マイクロカプセルの分散状況は自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性と修復効果に関連すると考えられる。
6. 本研究において、 $B = 40$ mm, $d = 120$ μm , $W_f^C = 16$ wt% の場合、見掛けの層間せん断強度は 35 MPa, 修復率は 50% となり、自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度の低下率と修復率の比 γ は最小値を示した。 γ を用いて、微視構造最適化を定量的に評価することで、見掛けの層間せん断

ん断強度と修復率のバランスが最も良くなる自己修復 SCF/EP 積層材料の作製条件が明らかとなった.

参考文献

- (1) S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown and S. Viswanathan, “Autonomic healing of polymer composites”, *Nature*, Vol. 409, pp. 794-797, 2001.
- (2) M.R. Kessler and S.R. White, “Self-activated healing of delamination damage in woven composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, pp. 683-699, 2001.
- (3) M.R. Kessler, N.R. Sottos and S.R. White, “Self-healing structural composite materials”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 34, pp. 743-753, 2003.
- (4) A.J. Patel, N.R. Sottos, E.D. Wetzel and S.R. White, “Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, pp. 360-368, 2010.
- (5) K. Sanada, I. Yasuda and Y. Shindo, “Transverse tensile strength of unidirectional fibre-reinforced polymers and self-healing of interfacial debonding”, *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 35, pp. 67-72, 2006.
- (6) K. Sanada, N. Itaya and Y. Shindo, “Self-healing of interfacial debonding in fiber-reinforced polymers and effect of microstructure on strength recovery”, *The Open Mechanical Engineering Journal*, Vol. 2, pp. 97-103, 2008.
- (7) K. Sanada, Y. Mizuno and Y. Shindo, “Damage progression and notched strength recovery of fiber-reinforced polymers encompassing self-healing of interfacial debonding”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, pp. 1765-1776, 2015.
- (8) 真田和昭, 陶山丈順, 納所泰華, 「マイクロカプセル含有開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の層間せん断強度と自己修復」, 『材料』, 第 66 卷, 第 4 号, pp. 299-305, 2017.
- (9) M.W. Keller and N.R. Sottos, “Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer”, *Experimental Mechanics*, Vol. 46, pp. 725-733, 2006.
- (10) S. Neuser, E. Manfredi and V. Michaud, “Characterization of solvent-filled polyurethane/urea-formaldehyde core-shell composites”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 143, pp. 1018-1025, 2014.
- (11) E.N. Brown, M.R. Kessler, N.R. Sottos and S.R. White, “*In situ* poly(urea-

- formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene”, *Journal of Microencapsulation*, Vol. 20, pp. 719-730, 2003.
- (12) A. Ahmed, K. Sanada, M. Fanni and A.A. El-Moneim, “A practical methodology for modeling and verification of self-healing microcapsules-based composites elasticity”, *Composite Structures*, Vol. 184, pp. 1092-1098, 2018.
- (13) JIS K7078, 「炭素繊維強化プラスチックの層間せん断試験方法」, 『JIS ハンドブック②⑥プラスチック I 試験』, 2014.
- (14) JIS R1639-5, 「ファインセラミックス—か (顆) 粒特性の測定方法—第 5 部: 単一か粒圧壊強さ」, 『JIS ハンドブック③⑤セラミックス』, 2011.
- (15) H.M. EL-Dessouky and C.A. Lawrence, “Ultra-lightweight carbon fibre/thermoplastic composite material using spread tow technology”, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 50, pp. 91-97, 2013.
- (16) V.J. Toplosky and R.P. Walsh, “Thermal and mechanical properties of poly-dicyclopentadiene (DCPD) at cryogenic temperatures”, *Advances in Cryogenic Engineering*, Vol. 52, pp. 219-224, 2006.

第3章 マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／ エポキシ樹脂積層材料の損傷の可視化

3.1 緒言

第2章は、自己修復開繊炭素繊維（SCF）／エポキシ樹脂（EP）積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行ったもので、力学特性と修復効果に及ぼす開繊幅、マイクロカプセル重量分率・粒径の影響を明らかにした。また、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷領域観察を行い、損傷進展挙動と修復効果の関連性を示した。しかし、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷進展挙動は非常に複雑で、損傷を目視することが非常に難しい。そのため、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷を可視化し、損傷進展挙動を明瞭に観察することで、力学特性・修復効果との関連性について詳細に検討する必要がある。

自己修復材料の損傷の可視化に関する研究はいくつか報告されている^{(1)~(5)}。Noh と Lee⁽¹⁾は、修復剤と紫外線蛍光塗料を内包したマイクロカプセルを作製し、高分子材料に分散させて、損傷後の修復剤浸透状況を可視化している。Pang と Bond⁽²⁾は、ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料に修復剤と紫外線蛍光塗料を内包した中空繊維を分散させ、損傷を可視化して修復剤浸透領域を観察した。Williams ら⁽³⁾は、炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料に修復剤と紫外線蛍光塗料を内包した中空繊維を分散させ、修復剤浸透状況を観察して修復効果に関する考察を深めている。Patel ら⁽⁴⁾は、織物ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料に衝撃後圧縮試験を行い、紫外線蛍光塗料を用いて損傷領域を可視化した。また、試験片のき裂長さを計測し、耐損傷性に及ぼすマイクロカプセルや硬化触媒添加の影響を検討している。Sanada ら⁽⁵⁾は、修復剤と紫外線蛍光塗料を閉じ込めたマイクロカプセルと Grubbs 触媒をエポキシ樹脂に分散させ、炭素繊維ストランド表面にコーティングすることで、一方向炭素繊維強化高分子材料（CFRP）に自己修復機能を付与しており、破壊したマイクロカプセルから修復剤が放出して、損傷領域に浸透する様子を観察している。このように、自己修復材料の損傷は複雑であるため、紫外線蛍光塗料を用いて可視化が試みられ、損傷進展挙動や修復剤浸透状況が報告されているが、自己修復材料の力学特性・修復効果と損傷進展挙動との関連性については十分に検討されていない。

本章は、修復剤とともに紫外線蛍光塗料を閉じ込めたマイクロカプセルを用いて、自己修復 SCF/EP 積層材料を作製し、き裂進展挙動の可視化を試みた。第 2 章と同様に、自己修復 SCF/EP 積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行い、見掛けの層間せん断強度と修復率を評価した。自己修復 SCF/EP 積層材料の複雑な損傷を可視化することで、き裂の進展挙動と見掛けの層間せん断強度・修復率との関連性を調査し、力学特性・修復効果の発現メカニズム解明を図った。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

第 2 章と同様な開繊幅 40 mm の SCF とマトリックスを用いた。マイクロカプセルは、株式会社ニッセイテクニカに作製依頼し、修復剤であるジシクロペンタジエン (DCPD) モノマーに、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを主成分とする蛍光染料 R-ZV および R-ZE (配合比 3 : 1) を 0, 5, 10 wt% 混合したものをマイクロカプセル化した (図 3-1)。マイクロカプセルの平均粒径 d は 30, 50, 120, 250 μm のものを用いた。DCPD を硬化させる触媒も第 2 章と同様である。

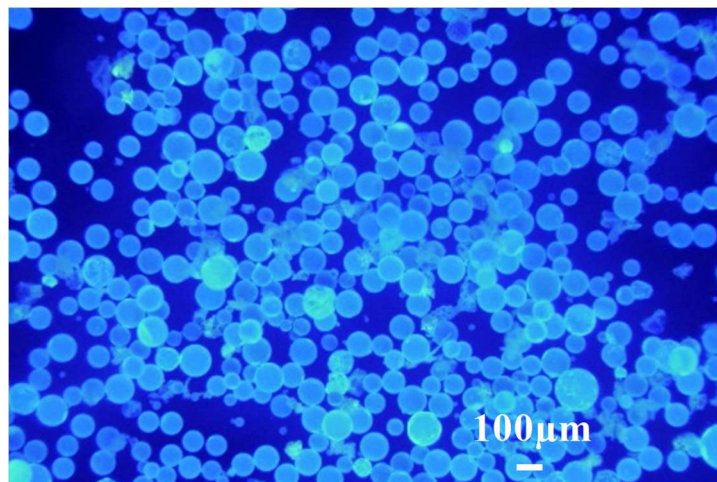


Fig.3-1 Microcapsules containing healing agents mixed with 5 wt% UV fluorescent dye.

3.2.2 試験片作製方法

第2章と同様に、自己修復 SCF/EP 積層材料とリファレンス SCF/EP 積層材料を作製し、JIS K7078 規格⁽⁶⁾に準拠したショートビーム試験片の形状に加工した。マイクロカプセル重量分率 W_f^C は 20 wt%，Grubbs 触媒重量分率 W_f^G は 2.5 wt%，開繊炭素繊維重量分率 W_f^{SCF} は 18 wt%一定とした。表 3-1 に試験片の作製条件をまとめた。

Table 3-1 Summary of specimen types in chapter 3.

Specimen types	d (μm)	Microencapsulated healing agents	W_f^G (wt%)
Reference	50, 120	DCPD	0
SCF/EP laminates	30 ~ 250	DCPD/5 wt% UV fluorescent dye	0
Self-healing SCF/EP laminates	50, 120	DCPD	2.5
	50 ~ 250	DCPD/5 wt% UV fluorescent dye	2.5
	50, 120	DCPD/10 wt% UV fluorescent dye	2.5

3.2.3 ショートビーム試験方法

第2章と同様に、ショートビーム法による層間せん断試験は、JIS K7078 規格に準拠し、室温下、試験速度 0.65 mm/min, 3 点曲げ負荷で行った。初期試験は、最大荷重後、明確に荷重が降下した時点で負荷を中断した。除荷後、試験機から試験片を取り外し、生じたき裂が閉じる程度に試験片を万力で締め付け、室温で 24 h 放置して、修復剤を半硬化させた。その後、万力から取り外し、80°Cで 24 h 加熱して、修復剤を完全に硬化させた。修復後試験は、初期試験と同様に実施した。見掛けの層間せん断強度 τ_c は次式より求めた。

$$\tau_c = \frac{3P_c}{4bh} \quad (3.1)$$

ここで、 P_c は初期試験で得られた最大荷重、 b は試験片幅、 h は試験片厚さである。

修復率 η は、初期試験から得られる自己修復 SCF/EP 積層材料の荷重-変位曲線の最大荷重時の変位におけるひずみエネルギーを用いて、次式のように定義した。

$$\eta = \frac{U_c^{\text{healed}} - U_c^{\text{damaged}}}{U_c^{\text{virgin}} - U_c^{\text{damaged}}} \quad (3.2)$$

ここで、 U_c^{virgin} は初期のひずみエネルギー、 U_c^{healed} は修復後のひずみエネルギー、 U_c^{damaged} は損傷後のひずみエネルギーである。なお、修復率の評価方法については、第2章で詳細に述べられている。

3.2.4 損傷領域観察

初期試験後の試験片を対象に、デジタルマイクロスコープを用いて、損傷領域観察を行った。図3-2に示すように、ピーク波長375 nm、放射束15.1 mWのペン型紫外線LED（光源：NSPU510CS，日亜化学工業株式会社）を2本用いて、試験片の長さ方向に対して平行な断面に紫外線を照射し、露光時間0.2 sで観察を行った。なお、観察前には、ガラス基準スケールを用いてスケール校正を行っている。試験片の断面は、試験前に粒度1000番の耐水研磨紙を用いて、蒸留水をつけながら研磨した。

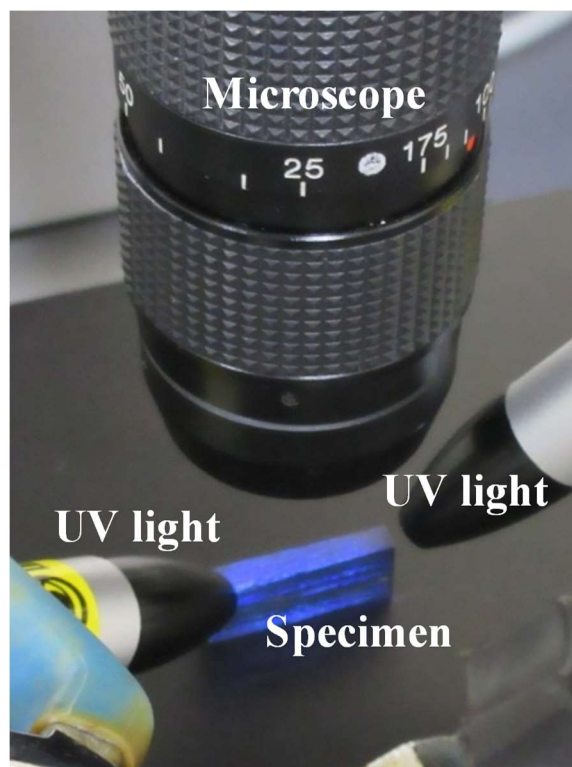


Fig.3-2 Setup for damage observation with UV irradiation.

3.2.5 蛍光塗料含有修復剤の発光強度測定

蛍光塗料含有修復剤の発光強度に及ぼす蛍光塗料重量分率の影響を検討するため、発光強度の測定を行った。まず、蛍光塗料含有修復剤を作製した。修復剤である DCPD モノマー (Acros Organics) が入ったスクリー管瓶 (ホウケイ酸ガラス) に、蛍光塗料 R-ZV および R-ZE (配合比 3:1) を少量ずつ滴下し、室温下で混合 (攪拌速度 500 rpm) した。その後、卓上超音波洗浄機 (発振周波数: 50 kHz) を用いて、スクリー管瓶内で修復剤中に蛍光塗料を十分に混合させた。蛍光塗料重量分率 W_f^{UV} は、3~15 wt% と変化させた。蛍光塗料重量分率 W_f^{UV} は次式で表される。

$$W_f^{UV} = \frac{W^{UV}}{W^{DCPD} + W^{UV}} \quad (3.3)$$

ここで、 W^{DCPD} は DCPD 重量、 W^{UV} は紫外線蛍光塗料重量である。作製した蛍光塗料含有修復剤の発光強度は、スクリー管瓶の底面に計測波長範囲 380~780 nm のポータブル照度計 (testo 540, 株式会社テストー) の受光部を設置し、スクリー管瓶内の蛍光塗料含有修復剤にペン型紫外線 LED を液面と平行な方向から照射して測定した (図 3-3)。なお、紫外線を照射しない場合の測定値が 0 lux となるように設定した。



Fig.3-3 Setup for illuminance measure with UV irradiation.

また、蛍光塗料含有修復剤が Grubbs 触媒と接触した際の発光強度に及ぼす影響を調査するため、 $W_f^{UV} = 5 \text{ wt\%}$ の蛍光塗料含有修復剤をシャーレに移し、Grubbs 触媒を添加して、蛍光塗料／Grubbs 触媒含有修復剤を作製した。Grubbs 触媒の添加量は、蛍光塗料含有修復剤中で分散しやすくするため 1 wt%とした。シャーレ内の蛍光塗料／Grubbs 触媒含有修復剤の発光強度は、シャーレの底面にポータブル照度計の受光部を設置し、ペン型紫外線 LED をシャーレの上部から照射しながら測定した。さらに、比較のため、Grubbs 触媒を添加する前にシャーレ内の蛍光塗料含有修復剤の発光強度を同様に測定した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 蛍光塗料含有修復剤の発光強度

図 3-4 は蛍光塗料含有修復剤の発光強度に及ぼす蛍光塗料重量分率の影響を示したものである。平均値をプロットし、最大値と最小値をエラーバーで示している。蛍光塗料含有修復剤の発光強度は、蛍光塗料重量分率の増大に伴い、増大する傾向を示した。しかし、蛍光塗料重量分率を 10, 15 wt%と変化させた場合の発光強度は、蛍光塗料重量分率を 3~10 wt%と変化させた場合に比べて、緩やかな増大傾向を示した。そのため、自己修復 SCF/EP 積層材料とリファレンス SCF/EP 積層材料を作製する際には、 $W_f^{UV} = 5, 10$ wt%の蛍光塗料含有修復剤を内包するマイクロカプセルを使用した。

表 3-2 に $W_f^{UV} = 5$ wt%の蛍光塗料含有修復剤の発光強度に及ぼす Grubbs 触媒添加の影響を示す。Grubbs 触媒を 1 wt%添加した蛍光塗料/Grubbs 触媒含有修復剤の発光強度は、Grubbs 触媒を添加していない蛍光塗料含有修復剤の場合に比べて、約 75%低下した。これより、蛍光塗料と Grubbs 触媒の化学的反応、または、Grubbs 触媒による DCPD モノマーの重合反応の影響で、蛍光塗料の発光強度が弱まることが明らかとなった。

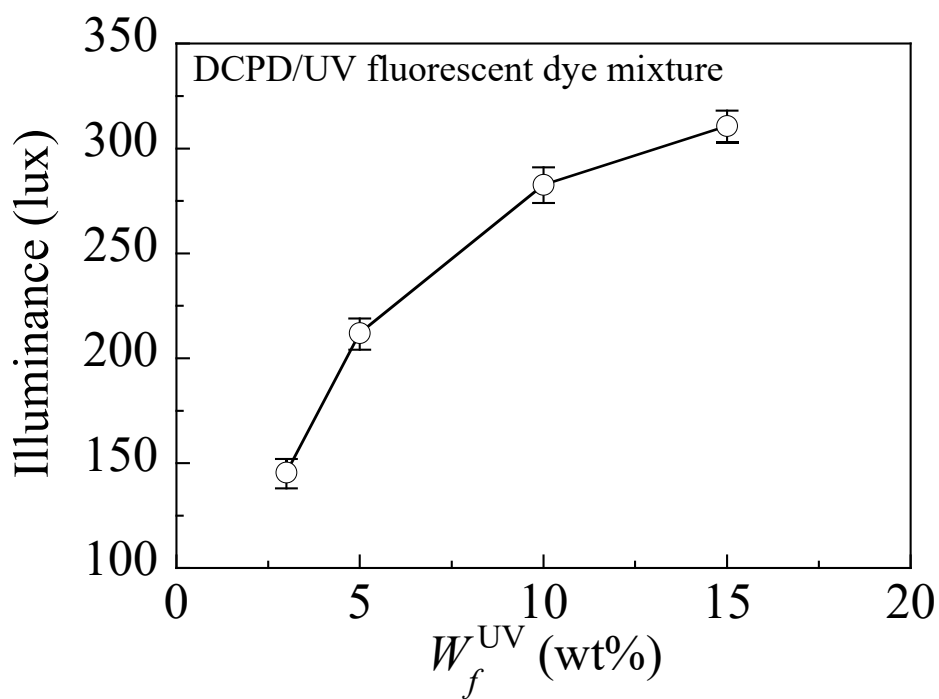


Fig.3-4 Effect of UV fluorescent dye concentration on illuminance of DCPD/UV fluorescent dye mixture.

Table 3-2 Change of illuminance of DCPD/UV fluorescent dye mixture by addition of Grubbs' catalyst.

Mixture	Illuminance (lux)
DCPD/5 wt% UV fluorescent dye	111
DCPD/5 wt% UV fluorescent dye/1 wt% Grubbs' catalyst	27.3

3.3.2 見掛けのせん断応力-変位曲線

図 3-5 は自己修復 SCF/EP 積層材料の初期試験から得られた代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、 $W_f^{UV} = 0, 5, 10 \text{ wt\%}$, $d = 120 \mu\text{m}$ の場合である。縦軸は式(3.1)を用いて得られた見掛けのせん断応力を示し、曲線の初期勾配は試験片の剛性を表している。見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は、蛍光塗料重量分率に関わらず、ほぼ一致することが明らかとなった。また、いずれの場合も自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けのせん断応力-変位曲線は、最大荷重以降、緩やかに荷重降下し、同様な挙動を示した。これより、マイクロカプセルに内包する蛍光塗料含有修復剤の蛍光塗料重量分率を $0 \sim 10 \text{ wt\%}$ と変化させても、マイクロカプセルの剛性はほとんど変化しないと考えられる。

図 3-6 は図 3-5 と同様に代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、 $W_f^{UV} = 0, 5, 10 \text{ wt\%}$, $d = 50 \mu\text{m}$ の場合である。 $d = 50 \mu\text{m}$ の場合、見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は、蛍光塗料重量分率の変化に伴い、わずかに変化した。しかし、自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けのせん断応力-変位曲線は、蛍光塗料重量分率に関わらず、最大荷重以降、脆性的に破壊しており、同様な破壊様式を示した。これは、 $d = 120 \mu\text{m}$ の場合と異なる挙動であるが、第 2 章の 2.3.1 節で述べたように、マイクロカプセル粒径の減少に伴い、マイクロカプセルの強度・剛性が増大したためと考えられる。

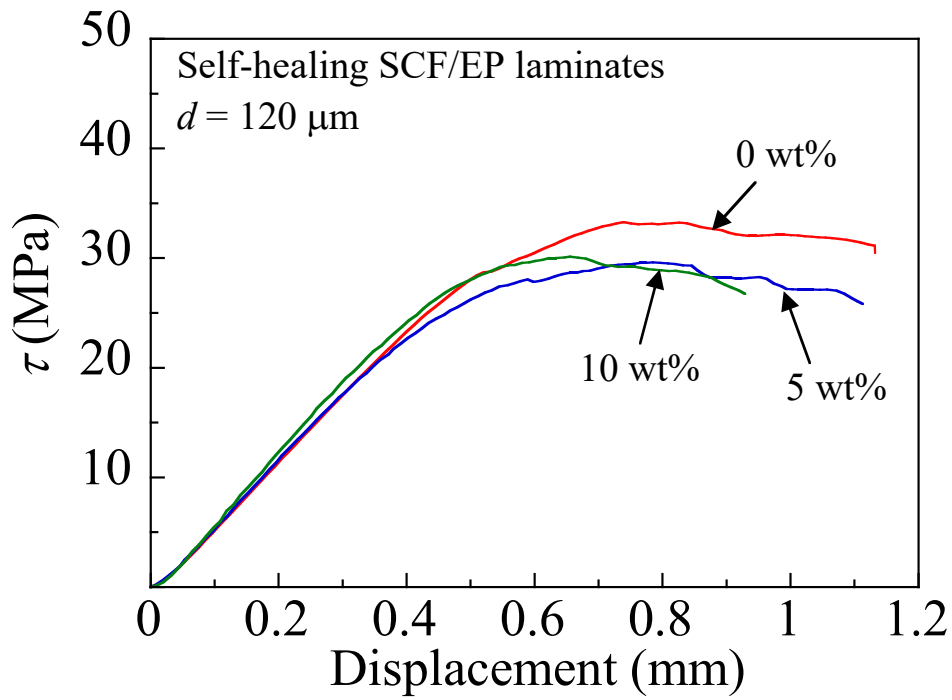


Fig.3-5 Typical apparent shear stress-displacement curves of self-healing SCF/EP laminates containing $d = 120 \mu\text{m}$ microcapsules with various W_f^{UV} .

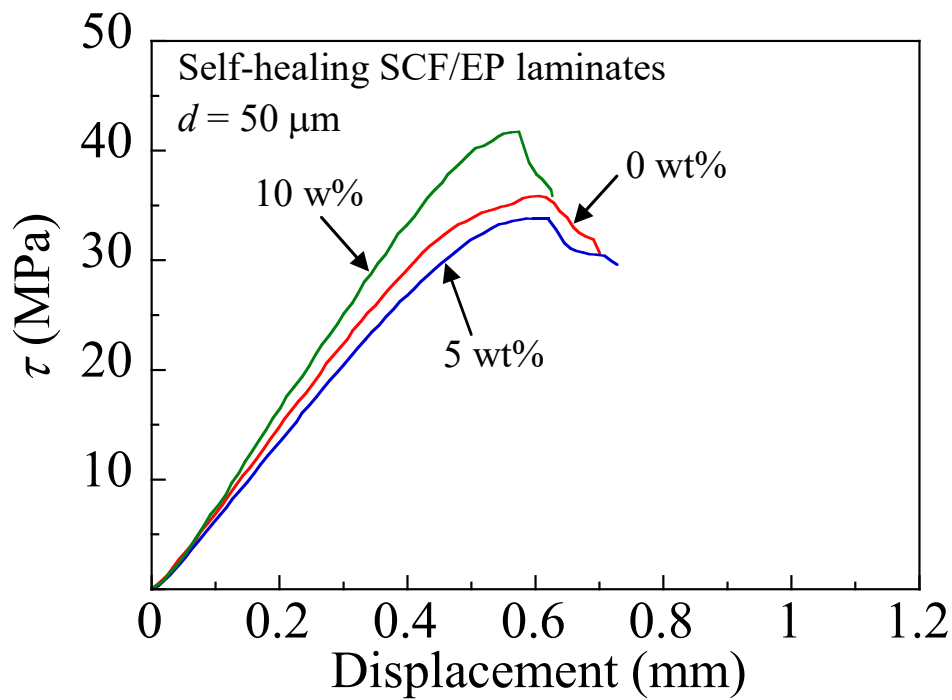


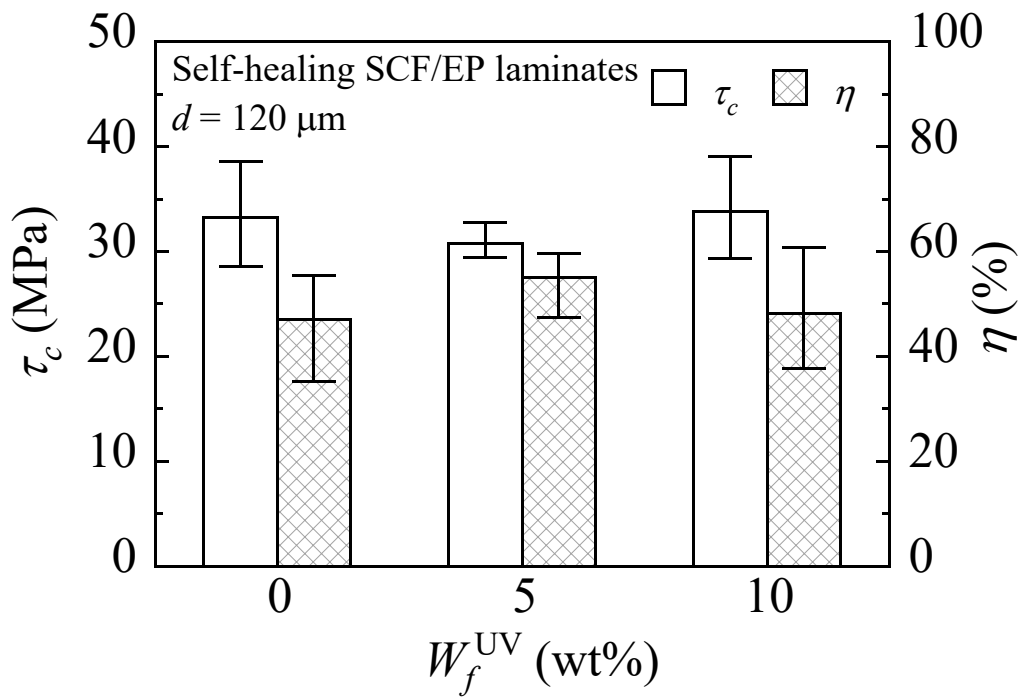
Fig.3-6 Typical apparent shear stress-displacement curves of self-healing SCF/EP laminates containing $d = 50 \mu\text{m}$ microcapsules with various W_f^{UV} .

3.3.3 見掛けの層間せん断強度と修復率

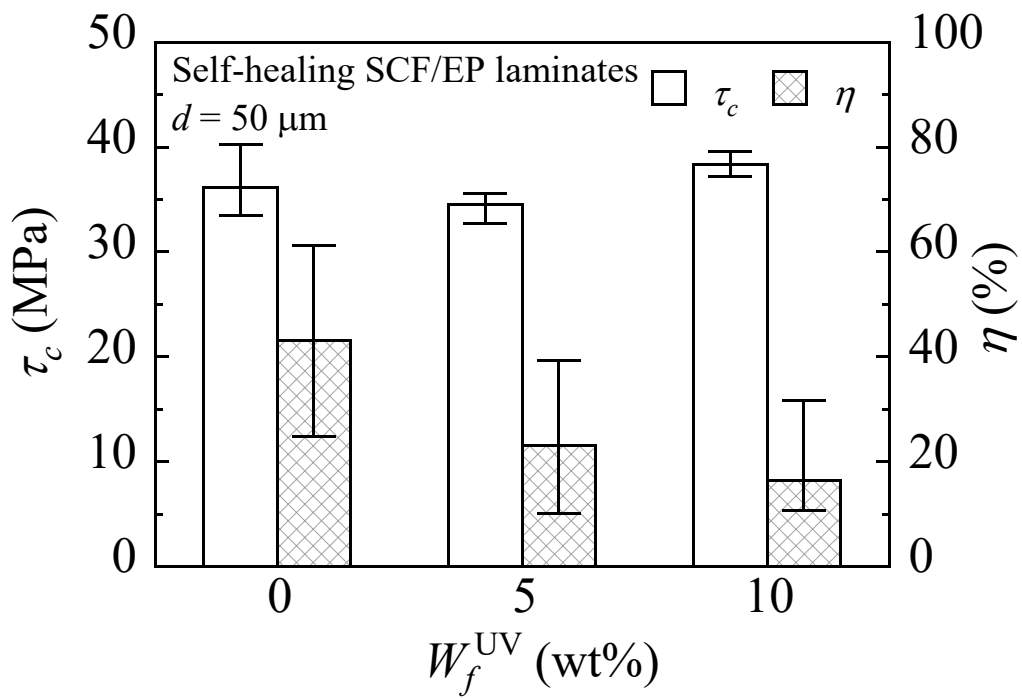
図 3-7 は自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度および修復率に及ぼす蛍光染料重量分率の影響を示したもので、(a)は $d = 120 \mu\text{m}$ 、(b)は $d = 50 \mu\text{m}$ の場合である。棒グラフは平均値、エラーバーは最大値と最小値を示している。 $d = 120 \mu\text{m}$ の場合、 $W_f^{\text{UV}} = 5, 10 \text{ wt\%}$ の蛍光塗料含有修復剤を内包するマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度と修復率は、蛍光塗料を含まないマイクロカプセルを用いた場合 ($W_f^{\text{UV}} = 0 \text{ wt\%}$) とほぼ同じ値を示した。これより、 $d = 120 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルに蛍光塗料を 5, 10 wt% 混合しても自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度と修復率に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

これに対して、図 3-7(b)に示すように、 $d = 50 \mu\text{m}$ の場合、 $W_f^{\text{UV}} = 5, 10 \text{ wt\%}$ のマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率は、蛍光塗料を含まないマイクロカプセルを用いた場合 ($W_f^{\text{UV}} = 0 \text{ wt\%}$) に比べて、それぞれ約 46, 62% 低下した。これは、修復剤の粘度 ($0.736 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{(7)}$) に比べて蛍光塗料の粘度 ($20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) が高いため、 $d = 50 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルは、 $d = 120 \mu\text{m}$ の場合に比べて、*in situ* 重合法で作製する際に、蛍光塗料含有によって修復剤の粘度が変化する影響を強く受けて、内包する修復剤の量が少なくなった可能性が考えられる。一方、 $W_f^{\text{UV}} = 5, 10 \text{ wt\%}$ のマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は、蛍光塗料を含まないマイクロカプセルを用いた場合 ($W_f^{\text{UV}} = 0 \text{ wt\%}$) とほぼ同じ値を示した。

本章の 3.3.2 節と 3.3.3 節の結果より、蛍光塗料含有修復剤を内包するマイクロカプセルを用いた場合でも、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性（見掛けの層間せん断強度・剛性）はほとんど変化しないことが明らかとなった。そのため、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷進展挙動も蛍光塗料を含まないマイクロカプセルを用いた場合と同様な挙動を示すことが推測される。



(a) $d = 120 \mu\text{m}$

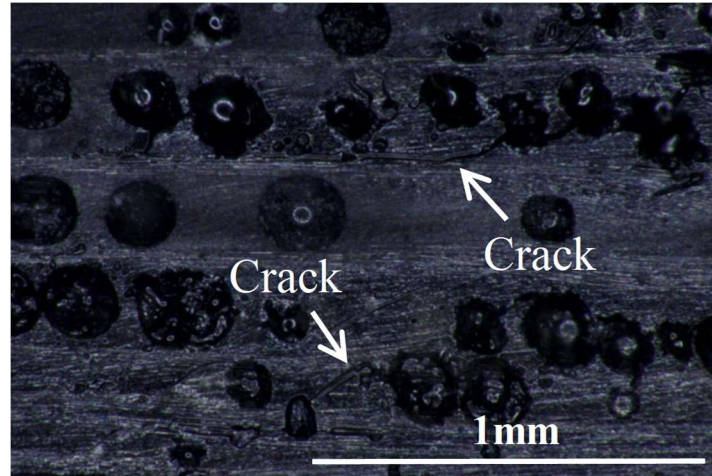


(b) $d = 50 \mu\text{m}$

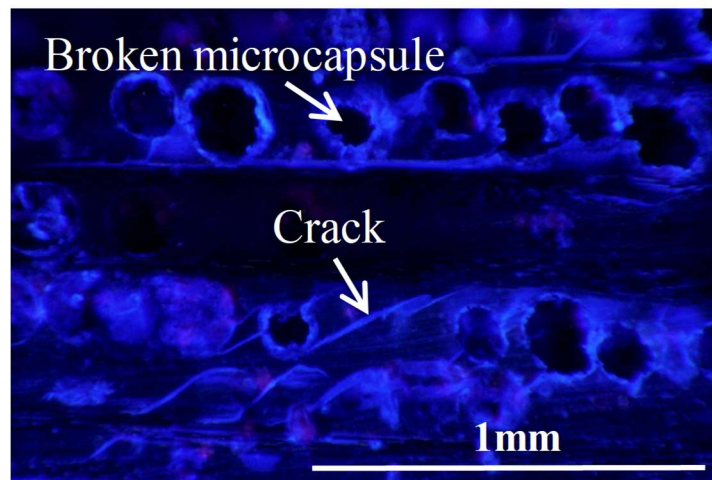
Fig.3-7 Effect of addition of UV fluorescent dye to healing agents on apparent interlaminar shear strength and healing efficiency of self-healing SCF/EP laminates containing microcapsules with various d : (a) $d = 120 \mu\text{m}$; (b) $d = 50 \mu\text{m}$.

3.3.4 ショートビーム試験時のき裂進展挙動

図 3-8 はリファレンス SCF/EP 積層材料 ($W_f^{UV} = 5 \text{ wt\%}$, $d = 250 \mu\text{m}$) の初期試験後の損傷領域観察結果を示したもので、(a)は紫外線を照射せずに観察した場合、(b)は紫外線を照射しながら観察した場合である。紫外線を照射せずに観察した場合、複数のき裂が生じていることが確認できるが、き裂の進展挙動や修復剤浸透状況が不明瞭である。これに対して、紫外線を照射しながら観察した場合、修復剤が浸透した箇所が青白く発光し、破壊したマイクロカプセルから修復剤がき裂面に浸透している様子を明瞭に観察することができた。また、マイクロカプセル内の修復剤の有無を確認することで、破壊したマイクロカプセルと破壊していないマイクロカプセルを見分けることが可能となった。さらに、き裂は層間だけでなく、マイクロカプセルを橋掛けするように斜め 45 度に進展している様子も可視化することができた。



(a)



(b)

Fig.3-8 Optical micrographs of damage areas of reference SCF/EP laminates containing $d = 250 \mu\text{m}$ microcapsules with $W_f^{\text{UV}} = 5 \text{ wt}\%$ under (a) normal and (b) UV irradiation.

図 3-9 はリファレンス SCF/EP 積層材料 ($W_f^{UV} = 5 \text{ wt\%}$) の初期試験後の損傷領域観察結果を示したもので、 $d = 30, 120, 250 \mu\text{m}$ の場合である。紫外線を照射することで、全ての試験片でき裂の進展挙動を確認できた。しかし、 $d = 30 \mu\text{m}$ の場合、破壊したマイクロカプセルを目視することが困難であった。これは、第 2 章の 2.3.1 節で述べたように、マイクロカプセル粒径が減少すると、マイクロカプセルの強度・剛性が增大するため、マイクロカプセルとマトリックス間の界面はく離が生じ、破壊したマイクロカプセルが少なかった可能性がある。また、表 3-3 に図 3-9 の試験片の見掛けの層間せん断強度を示す。自己修復 SCF/EP 積層材料のき裂進展挙動および見掛けの層間せん断強度を比較することで、マイクロカプセル粒径の増大に伴い、き裂長さが増大し、見掛けの層間せん断強度が低下することが明らかとなった。これは、マイクロカプセル粒径の増大に伴って、マトリックス内で大きな応力集中が生じたためと考えられる。これより、第 2 章の 2.3.6 節で述べた、マイクロカプセル粒径の増大に伴い、自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度が低下する要因がき裂長さに関連していることが明らかとなった。

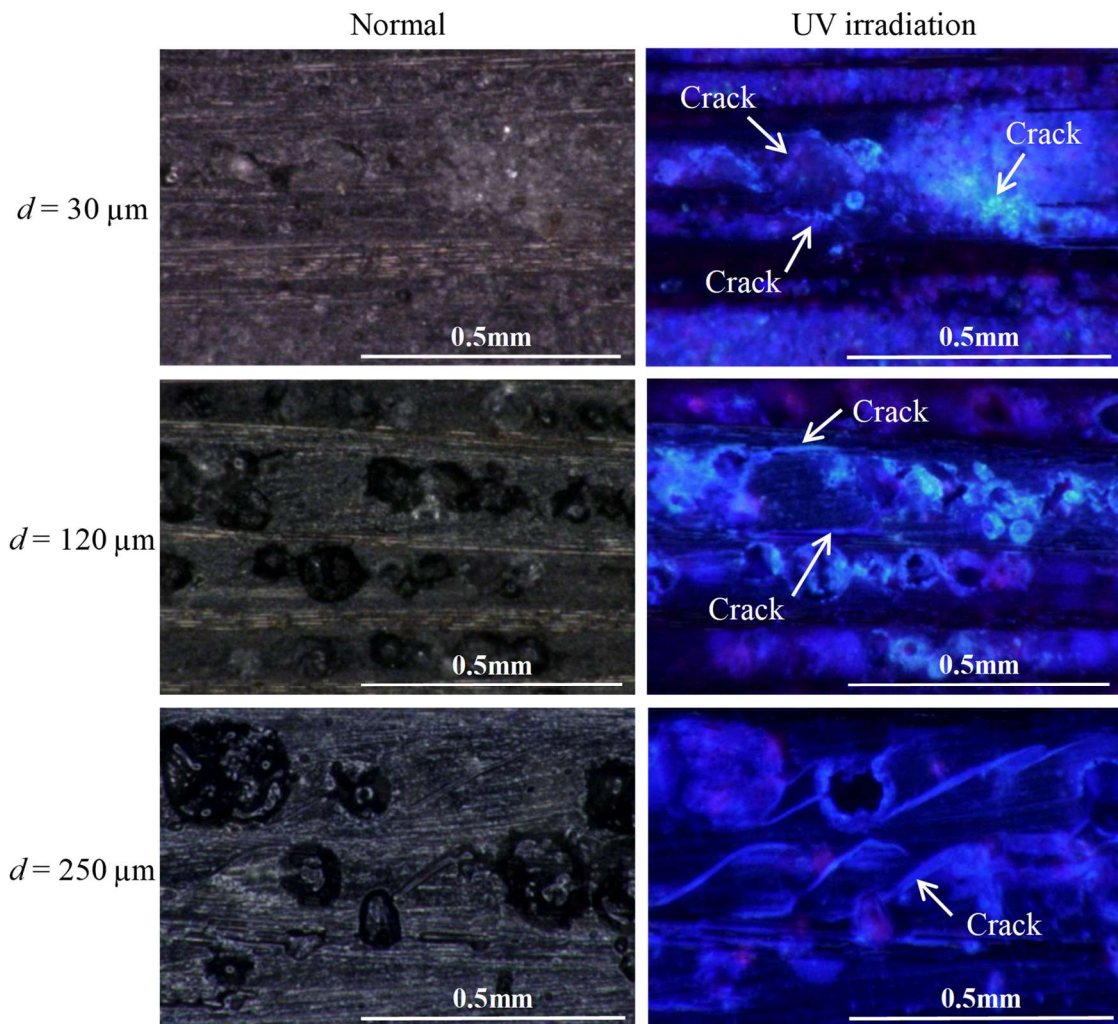


Fig.3-9 Optical micrographs of damage areas of reference SCF/EP laminates containing $d = 30 \sim 250 \mu\text{m}$ microcapsules with $W_f^{\text{UV}} = 5 \text{ wt\%}$ under normal and UV irradiation.

Table 3-3 Short beam shear test results of reference SCF/EP laminates containing microcapsules with $W_f^{\text{UV}} = 5 \text{ wt\%}$ in Fig.3-9.

d (μm)	τ_c (MPa)
30	41
120	38
250	35

図 3-10 は自己修復 SCF/EP 積層材料 ($W_f^{UV} = 5 \text{ wt\%}$) の初期試験後の損傷領域観察結果を示したもので、 $d = 50, 120, 250 \mu\text{m}$ の場合である。紫外線を照射することで、 $d = 250 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料は、リファレンス SCF/EP 積層材料の場合と同様に、破壊したマイクロカプセルから修復剤がき裂面に浸透している様子を観察することができた。これに対して、 $d = 50, 120 \mu\text{m}$ の場合では、き裂の進展挙動の観察が非常に困難であった。これは、表 3-2 で示したように、Grubbs 触媒を有することで、蛍光塗料含有修復剤の発光強度が低下したためと考えられる。また、表 3-4 に図 3-10 の試験片の見掛けの層間せん断強度と修復率を示す。 $d = 250 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率は、 $d = 120 \mu\text{m}$ の場合に比べて、減少した。これは、マイクロカプセル粒径の増大に伴い、き裂長さが増大したことで、修復剤がき裂面に十分に浸透しなかったためと考えられる。なお、図中紫色に発光している箇所について、本研究で使用したペン型紫外線 LED は、ピーク波長 375 nm の紫外線を発するが、可視光線もわずかに含まれているため、青～紫色に発光して見えたと考えられる。今後は、可視光カットフィルター等を用いて、散乱した光を減少させ、詳細に検討する必要があると考えている。

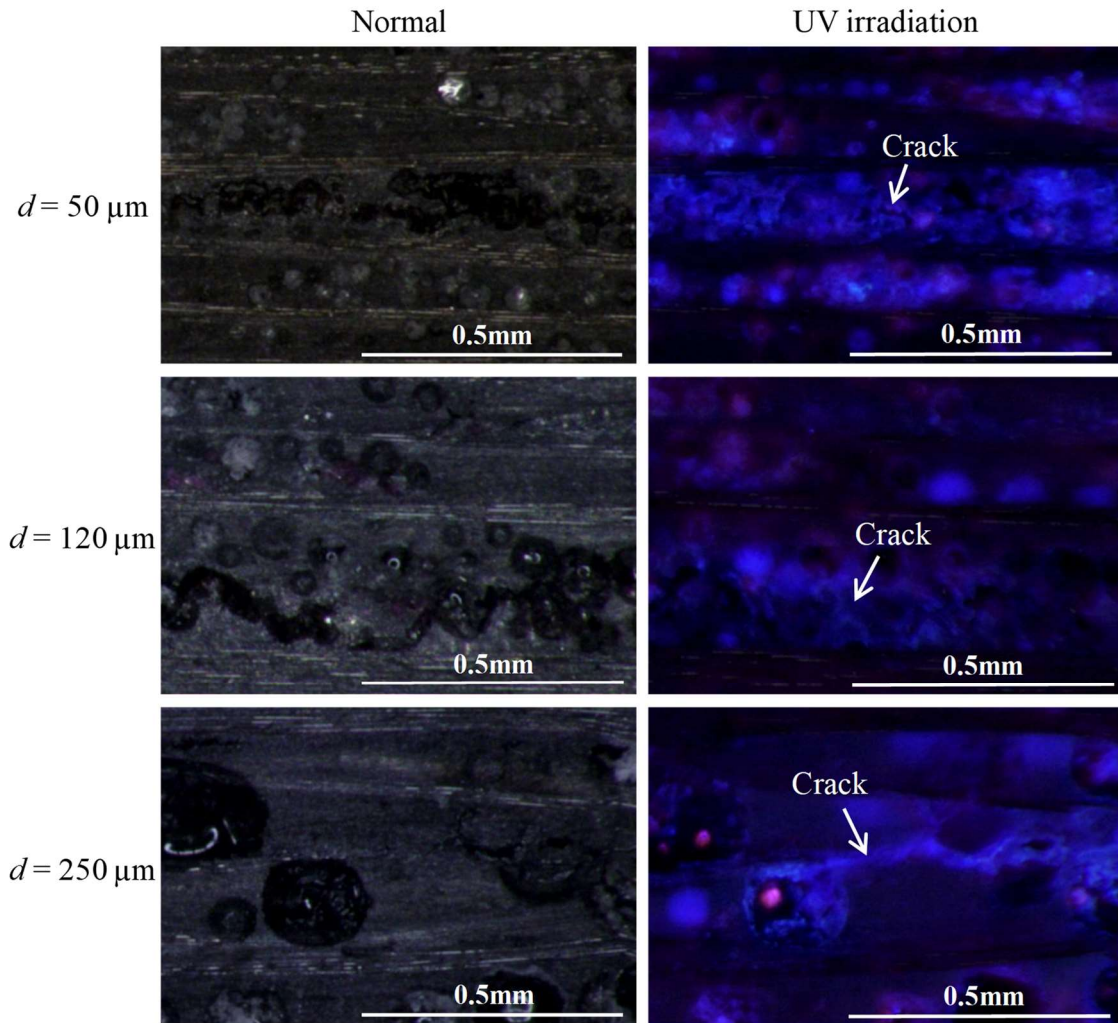


Fig.3-10 Optical micrographs of damage areas of self-healing SCF/EP laminates containing $d = 50 \sim 250 \mu\text{m}$ microcapsules with $W_f^{\text{UV}} = 5 \text{ wt}\%$ under normal and UV irradiation.

Table 3-4 Short beam shear test results of self-healing SCF/EP laminates containing microcapsules with $W_f^{\text{UV}} = 5 \text{ wt}\%$ in Fig.3-10.

d (μm)	τ_c (MPa)	η (%)
50	33	25
120	32	60
250	25	48

図 3-11 は自己修復 SCF/EP 積層材料の初期試験後の損傷領域観察結果を示したもので、 $W_f^{UV} = 10 \text{ wt\%}$ 、 $d = 120 \mu\text{m}$ の場合である。図 3-11 のき裂進展挙動は、図 3-10 と比較して、明瞭に観察することができた。これより、マイクロカプセルに内包する蛍光塗料含有修復剤の蛍光塗料重量分率 W_f^{UV} を 5 から 10 wt%に増大させることで、き裂の進展挙動をよりはっきりと観察できることが明らかとなった。これは、図 3-4 で示したように、蛍光塗料重量分率の増大により、蛍光塗料含有修復剤の発光強度が増大したためと考えられる。また、表 3-5 に図 3-11 の試験片の見掛けの層間せん断強度と修復率を示す。図 3-11 (a)の場合、き裂は多数のマイクロカプセルを橋掛けするように進展し、十分に修復剤がき裂面に浸透している様子を観察することができた。これより、複数のき裂が多数のマイクロカプセルを破壊し、十分な量の修復剤がき裂面に放出したため、高い修復率を示したと考えられる。しかし、大きなき裂進展が生じたため、見掛けの層間せん断強度は低下したと推測される。これに対して、図 3-11 (b)の場合、き裂はマイクロカプセルを橋掛けするように進展したが、破壊したマイクロカプセルや放出した修復剤の量が比較的少なかったため、低い修復率を示したと考えられる。

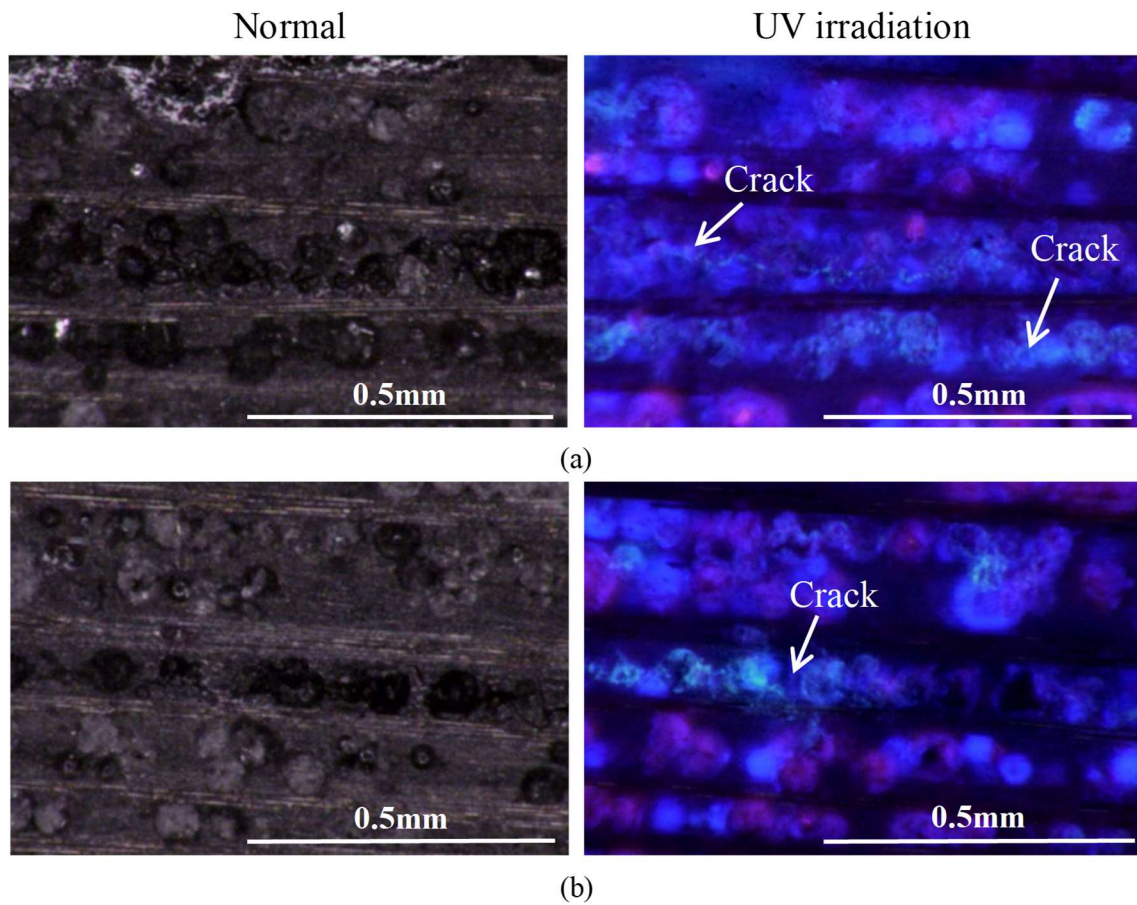


Fig.3-11 Optical micrographs of damage areas of self-healing SCF/EP laminates containing $d = 120 \mu\text{m}$ microcapsules with $W_f^{\text{UV}} = 10 \text{ wt}\%$ under normal and UV irradiation: (a) high healing efficiency (61%); (b) low healing efficiency (38%).

Table 3-5 Short beam shear test results of self-healing SCF/EP laminates containing $120 \mu\text{m}$ microcapsules with $W_f^{\text{UV}} = 10 \text{ wt}\%$ in Fig.3-11.

d (μm)	τ_c (MPa)	η (%)
120	29	61
120	32	38

図 3-12 は図 3-11 と同様な損傷領域観察結果を示したもので、 $d = 50 \mu\text{m}$ の場合である。 $d = 50 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の場合でもマイクロカプセルに内包する蛍光塗料含有修復剤の蛍光塗料重量分率 W_f^{UV} を 5 から 10 wt% に増大することで、き裂の進展挙動を明瞭に観察することができた。また、表 3-6 に図 3-12 の試験片の見掛けの層間せん断強度と修復率を示す。図 3-12(a) の場合、小さなき裂が生じ、き裂が生じた箇所で蛍光塗料含有修復剤の強い発光が観察された。これは、多数のマイクロカプセルから放出した修復剤が十分にき裂面へ浸透したためと考えられる。これに対して、図 3-12(b) の場合、き裂が閉じられていない状況が確認できた。これは、マイクロカプセルを橋掛けするように長くて大きなき裂が層間で生じ、き裂面に十分な量の修復剤が浸透しなかったためと考えられる。

本章で得られた研究成果より、自己修復 SCF/EP 積層材料のき裂進展挙動は、マイクロカプセル粒径や分散状況に著しく影響を受け、見掛けの層間せん断強度および修復率が大きく変化することが明らかとなった。

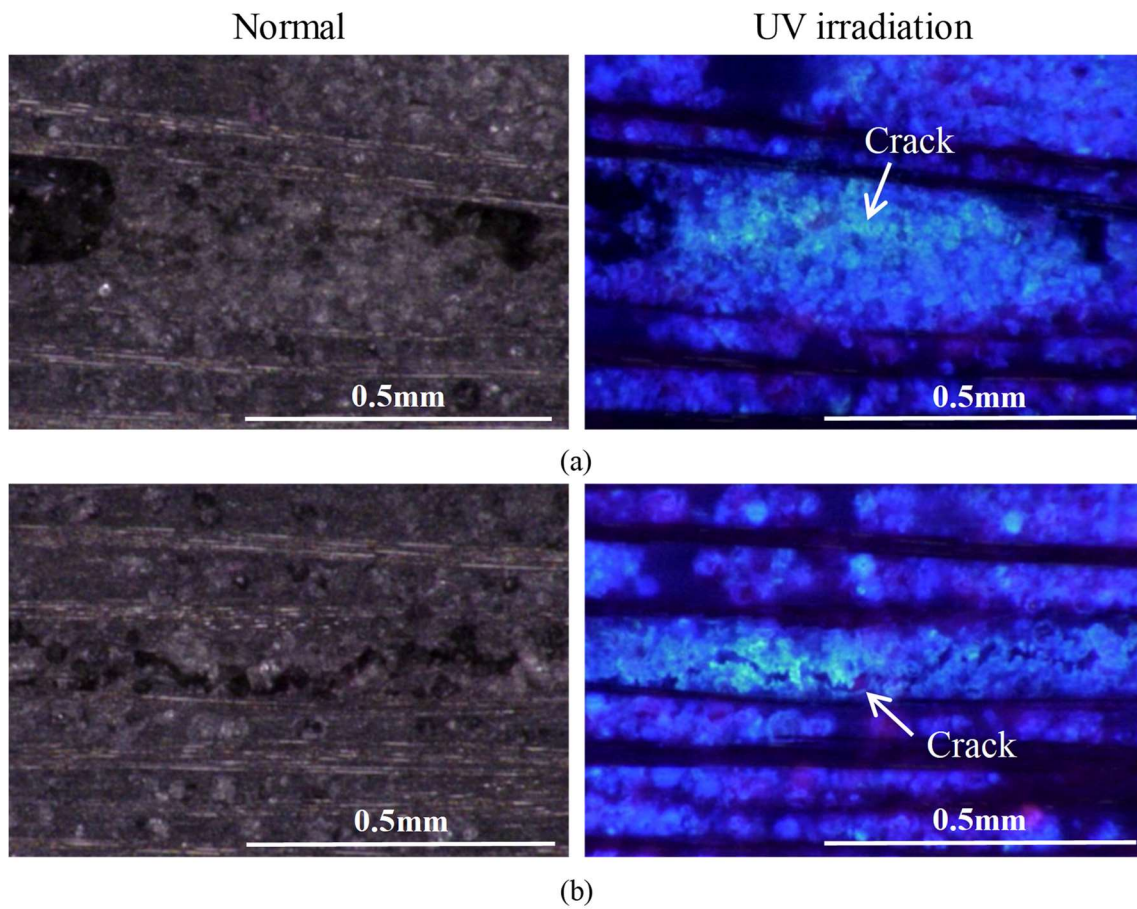


Fig.3-12 Optical micrographs of damage areas of self-healing SCF/EP laminates containing $d = 50 \mu\text{m}$ microcapsules with $W_f^{\text{UV}} = 10 \text{ wt}\%$ under normal and UV irradiation: (a) high healing efficiency (32%); (b) low healing efficiency (11%).

Table 3-6 Short beam shear test results of self-healing SCF/EP laminates containing $50 \mu\text{m}$ microcapsules with $W_f^{\text{UV}} = 10 \text{ wt}\%$ in Fig.3-12.

d (μm)	τ_c (MPa)	η (%)
50	37	32
50	40	11

3.4 結言

本章では、修復剤とともに紫外線蛍光塗料を内包したマイクロカプセルを用いて、自己修復 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行った。また、紫外線照射下で試験後の自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷領域観察を行い、き裂の進展挙動と見掛けの層間せん断強度・修復率との関連性について考察した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. 蛍光塗料含有修復剤の発光強度は、蛍光塗料重量分率の増大に伴い、増大したが、増大傾向は徐々に緩やかになった。また、 $W_f^{UV} = 5 \text{ wt\%}$ の蛍光塗料含有修復剤に Grubbs 触媒を 1 wt%添加すると、蛍光塗料含有修復剤の発光強度は約 75%低下した。これより、Grubbs 触媒は、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを主成分とする蛍光塗料の発光強度を弱める作用があると推測される。
2. リファレンス SCF/EP 積層材料の場合、 $W_f^{UV} = 5 \text{ wt\%}$ の蛍光塗料含有修復剤を内包したマイクロカプセルを用いることで、き裂の進展挙動を明瞭に観察することができた。一方、自己修復 SCF/EP 積層材料の場合、Grubbs 触媒を添加したことで、蛍光塗料含有修復剤の発光強度が低下し、き裂の進展挙動の観察が困難であった。しかし、 $W_f^{UV} = 10 \text{ wt\%}$ の蛍光塗料含有修復剤を内包したマイクロカプセルを用いることで、き裂の進展挙動を明瞭に観察することができた。
3. 自己修復 SCF/EP 積層材料中に生じたき裂は、層間だけでなく、マイクロカプセルを橋掛けするように斜め 45 度に進展している様子を確認できた。また、破壊したマイクロカプセルと破壊していないマイクロカプセルを見分けることも可能となった。さらに、大きな粒径のマイクロカプセルでは、大きなき裂が生じ、小さな粒径のマイクロカプセルでは、小さなき裂が発生しており、き裂進展の大きさと見掛けの層間せん断強度との関連性が明らかとなった。
4. 修復剤が破壊したマイクロカプセルからき裂に浸透している様子も明瞭に観察することができた。破壊したマイクロカプセルが少ない場合や大きなき裂進展が生じた場合、き裂面に十分な修復剤が浸透しないため、き裂面が接着されず、修復率が低下することが実証された。

参考文献

- (1) H.H. Noh and J.K. Lee, “Microencapsulation of self-healing agents containing a fluorescent dye”, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 7, pp. 88-94, 2013.
- (2) J.W.C. Pang and I.P. Bond, “A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility”, *Composites Science and Technology*, Vol. 65, pp. 1791-1799, 2005.
- (3) G.J. Williams, R.S. Trask, I.P. Bond, “A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1525-1532, 2007.
- (4) A.J. Patel, N.R. Sottos, E.D. Wetzel and S.R. White, “Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, pp. 360-368, 2010.
- (5) K. Sanada, Y. Mizuno and Y. Shindo, “Damage progression and notched strength recovery of fiber-reinforced polymers encompassing self-healing of interfacial debonding”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, pp. 1765-1776, 2015.
- (6) JIS K7078, 「炭素繊維強化プラスチックの層間せん断試験方法」, 『JIS ハンドブック②⑥プラスチック I 試験』, 2014.
- (7) J.W. Kime, *CHRIS hazardous chemical data*, volume II, United States Coast Guard, 1985.

第4章 シリカ中空粒子含有開繊炭素繊維／ エポキシ樹脂積層材料とシリカ中空粒子 のマイクロカプセル化

4.1 緒言

第2章および第3章では、ユリア樹脂 (Urea-formaldehyde resin, UF) 膜マイクロカプセルを用いて自己修復開繊炭素繊維 (SCF) / エポキシ樹脂 (EP) 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行った。まず、第2章では、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性と修復効果に及ぼす開繊幅、マイクロカプセル重量分率・粒径の影響を検討し、微視構造最適化を行った。次に、第3章では、修復剤とともに紫外線蛍光塗料を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルを用いて自己修復 SCF/EP 積層材料を作製し、損傷の可視化を行った。また、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷進展挙動は、マイクロカプセル粒径・分散状況に影響を受け、層間せん断強度・修復率と強く関連していることを示した。しかし、ユリア樹脂膜マイクロカプセルはエポキシ樹脂に比べて、強度・剛性が低く、第2章の2.3.2節で述べたように、SCF/EP 積層材料の力学特性を著しく悪化させる要因となっている。

自己修復材料では、修復剤のマイクロカプセル化手法として、主に界面重合法、*in situ* 重合法が用いられ^{(1), (2)}、White ら⁽³⁾の研究を筆頭にユリア樹脂膜マイクロカプセルを用いた研究が多数報告されている^{(4)~(8)}。その他、Neuser ら⁽⁹⁾は、ポリウレタン／ユリア樹脂膜マイクロカプセルを作製し、圧縮試験を行って、力学特性を評価している。Yuan ら⁽¹⁰⁾は、メラミン樹脂膜マイクロカプセルを織物ガラス繊維／エポキシ樹脂積層材料に分散させ、衝撃特性の修復効果を検討している。Cho ら⁽¹¹⁾は、ポリウレタン樹脂膜マイクロカプセルに触媒を内包し、ビニルエステル樹脂に自己修復機能を付与している。このように、自己修復材料には、ポリマー膜マイクロカプセルが用いられることが多く、修復時間短縮や修復効果向上等の改良が図られているが、ポリマー膜マイクロカプセルの強度・剛性が低いため、自己修復材料の初期の力学特性が低下するという問題が残されている。また、優れた力学特性・修復効果を発現させるためには、マイクロカプセル

や中空繊維等の修復剤を閉じ込めた容器を材料中に均一に分散させることが重要であると指摘されている^{(12)~(14)}。

本章は、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有による SCF/EP 積層材料の力学特性低下を抑制するため、マイクロカプセル膜の材質に着目し、ユリア樹脂膜マイクロカプセルに比べて、強度・剛性が高いシリカ中空粒子に修復剤を閉じ込めてマイクロカプセル化する手法を提案し、シリカ膜マイクロカプセルの開発に着手した。まず、修復剤を含まないシリカ中空粒子を用いて、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行って、力学特性に及ぼすシリカ中空粒子重量分率・粒径の影響を検討した。また、力学特性と損傷進展挙動について、第 2 章でユリア樹脂膜マイクロカプセルを用いて作製したユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の結果と比較することで、シリカ中空粒子の優位性を検証した。次に、シリカ中空粒子をマイクロカプセル化するための初期段階の研究を行った。具体的には、揮発性の高い修復剤を内包するため、シリカ中空粒子の表面にコーティング処理を施し、シリカ膜マイクロカプセルの作製を試みた。シリカ中空粒子の表面観察を行い、時間経過に伴う修復剤放出量を記録することで、最適な表面処理条件を検討した。作製したシリカ膜マイクロカプセルを遊星式ミキサーで分散させ、シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料を作製して、力学特性および修復効果を評価した。さらに、ふるいを用いて作製したシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の結果と比較することで、力学特性に及ぼすシリカ膜マイクロカプセル（シリカ中空粒子）分散方法の影響を調査した。

4.2 シリカ中空粒子含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料

4.2.1 実験方法

4.2.1.1 供試材

第 2 章および第 3 章と同様な開繊幅 40 mm の SCF とマトリックスを用いた。シリカ中空粒子は産業技術総合研究所に作製依頼し、細孔 8 nm 程度、平均粒径 $d=24, 50 \mu\text{m}$ のものを用いた（図 4-1）。なお、シリカ中空粒子の細孔は、産業技術総合研究所に依頼し、ガス吸着法を用いて測定した。吸着ガスは窒素を使用し、細孔分布は BJH（Barrett-Joyner-Halenda）法により求めた。

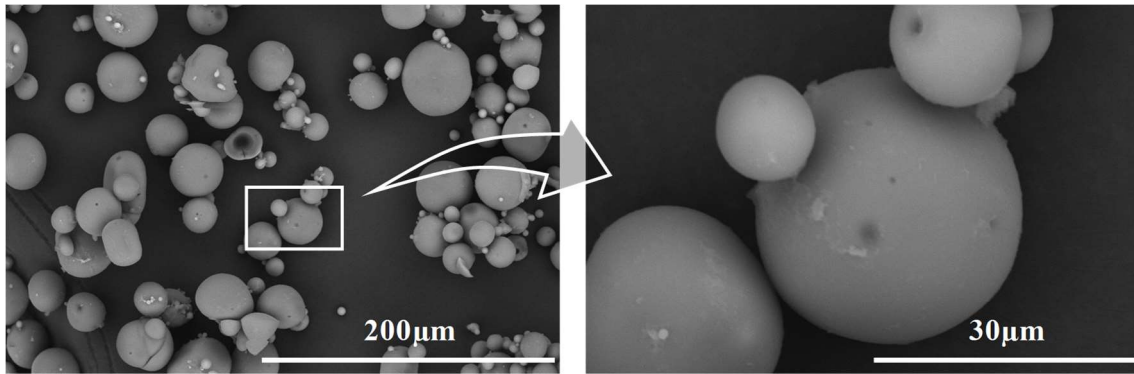


Fig.4-1 Hollow silica particles.

4.2.1.2 試験片作製方法

第2章および第3章と同様に、Grubbs 触媒を用いずにリファレンス SCF/EP 積層材料を作製し、JIS K7078 規格⁽¹⁵⁾に準拠したショートビーム試験片の形状に加工した。

シリカ中空粒子重量分率 W_f^P は次式で表される。

$$W_f^P = \frac{W^P}{W^{\text{SCF}} + W^{\text{M}} + W^P} \quad (4.1)$$

ここで、 W^{SCF} は SCF 重量、 W^{M} はマトリックス重量、 W^P はシリカ中空粒子重量である。 W_f^P は 10~20 wt%と変化させ、 $W_f^{\text{SCF}} = 18 \text{ wt\%}$ 一定とした。なお、本章では、比較のため、シリカ中空粒子を用いて作製したリファレンス SCF/EP 積層材料をシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料、第2章でユリア樹脂膜マイクロカプセルを用いて作製したリファレンス SCF/EP 積層材料をユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料と称す。表 4-1 に試験片の名称と作製条件をまとめた。

Table 4-1 Summary of specimen types in chapter 4.

Specimen types	d (μm)	W_f^P (wt%)	W_f^C (wt%)
Hollow silica particle/SCF/EP laminates	24, 50	10 ~ 20	-
UF shell microcapsule/SCF/EP laminates	20, 50	-	10 ~ 20

4.2.1.3 ショートビーム試験方法

第 2 章および第 3 章と同様に，ショートビーム法による層間せん断試験は，JIS K7078 規格に準拠し，室温下，試験速度 0.65 mm/min，3 点曲げ負荷で行った．初期試験は，最大荷重以降，明確な荷重降下を示した時点で負荷を中断した．除荷後，試験片を試験機から取り外し，き裂が閉じる程度に試験片を万力で締め，室温で 24 h 放置した．その後，万力から外し，80°C で 24 h 加熱した．損傷後試験も初期試験と同様に行った．見掛けの層間せん断強度 τ_c は次式より求めた．

$$\tau_c = \frac{3P_c}{4bh} \quad (4.2)$$

ここで， P_c は初期試験における最大荷重， b は試験片幅， h は試験片厚さである．

4.2.1.4 損傷領域観察

第 2 章と同様に，損傷領域観察は，初期試験後の試験片の長さ方向に平行な断面を対象に，デジタルマイクロスコープを用いて行った．なお，観察前には，ガラス基準スケールを用いてスケール校正を行っている．試験片の断面は，試験前に粒度 1000 番の耐水研磨紙を用いて，蒸留水をつけながら研磨した．

4.2.1.5 シリカ中空粒子の圧壊強度試験

第 2 章と同様に，シリカ中空粒子の圧壊強度試験は，株式会社島津製作所に依頼して行い，JIS R1639-5⁽¹⁶⁾ に準拠し，微小圧縮試験機を用いて測定した．試験速度は 0.4462 mN/s とした．シリカ中空粒子の圧壊強度 σ_0 は次式より求めた．

$$\sigma_0 = \frac{2.48P_0}{\pi d^2} \quad (4.3)$$

ここで， P_0 はシリカ中空粒子の圧壊荷重である．シリカ中空粒子は，平均粒径 47 μm のものを用いた．

4.2.2 実験結果および考察

4.2.2.1 シリカ中空粒子の圧壊強度

図 4-2 はシリカ中空粒子の代表的な圧縮応力-変位曲線であり、第 2 章で得られたユリア樹脂膜マイクロカプセルの結果と比較している。縦軸は式(4.3)を用いて得られた圧縮応力を示しており、圧縮応力-変位曲線の初期勾配はシリカ中空粒子とユリア樹脂膜マイクロカプセルの剛性を表している。シリカ中空粒子の圧縮応力-変位曲線の初期勾配は、ユリア樹脂膜マイクロカプセルの場合に比べて、増大した。また、表 4-2 にシリカ中空粒子とユリア樹脂膜マイクロカプセルの圧壊強度の平均値を示す。シリカ中空粒子の圧壊強度は、ユリア樹脂膜マイクロカプセルの場合に比べて、増大した。この差は、有意水準 1%以下で有意であった。これより、シリカ中空粒子は、ユリア樹脂膜マイクロカプセルに比べて、優れた強度・剛性を有することが示された。

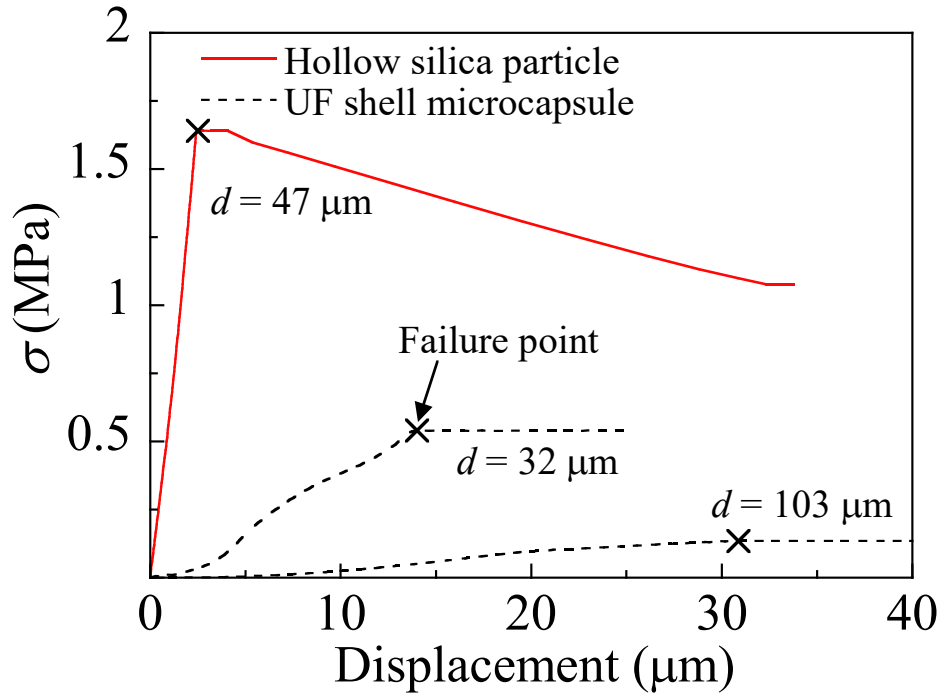


Fig.4-2 Typical compressive stress-displacement curves for hollow silica particle and UF shell microcapsules.

Table 4-2 Summary of compressive strength for hollow silica particle and UF shell microcapsules.

	d (μm)	No. of samples	σ_0 (MPa)
Hollow silica particle	47	10	$1.70 \pm 0.63^*$
UF shell microcapsule	32	10	0.513 ± 0.060
	103	20	0.141 ± 0.028

* Standard deviation.

4.2.2.2 荷重－変位曲線

図 4-3 はシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の典型的な荷重－変位曲線であり、 $W_f^P = 13 \text{ wt\%}$ 、 $d = 50 \mu\text{m}$ の場合である。初期試験で得られた荷重－変位曲線は、最大荷重まで直線的となり、最大荷重を示した後、突発的に荷重降下した。損傷後試験で得られた荷重－変位曲線は、初期試験で得られた結果に比べて初期勾配が低下し、初期試験中断時の荷重よりも低いところを通過した。

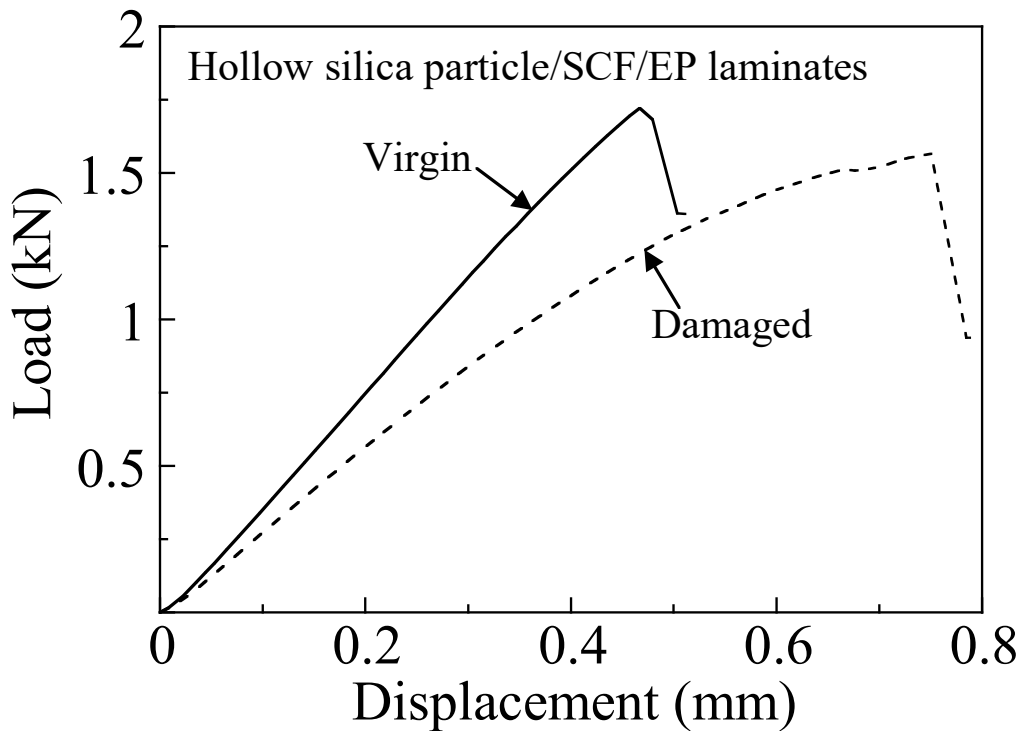


Fig.4-3 Typical load-displacement curves of hollow silica particle/SCF/EP laminates with $W_f^P = 13 \text{ wt\%}$ and $d = 50 \mu\text{m}$.

4.2.2.3 層間せん断強度に及ぼすシリカ中空粒子重量分率の影響

図 4-4 はシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の初期試験から得られた代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、 $W_f^P = 10, 13, 16, 20 \text{ wt\%}$ 、 $d = 50 \mu\text{m}$ の場合である。縦軸は式(4.2)を用いて得られた見掛けのせん断応力を示しており、見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は試験片の剛性を表している。シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けのせん断応力-変位曲線は、最大荷重までほとんど直線的となり、最大荷重直後脆性的に破壊した。また、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は、ほぼ一致しているが、シリカ中空粒子重量分率の増大に伴い、わずかに低下した。第 2 章の 2.3.5 節で示したユリア樹脂膜マイクロカプセルを有する自己修復 SCF/EP 積層材料の場合に比べて、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の剛性は、シリカ中空粒子重量分率にあまり影響を受けないことが明らかとなった。

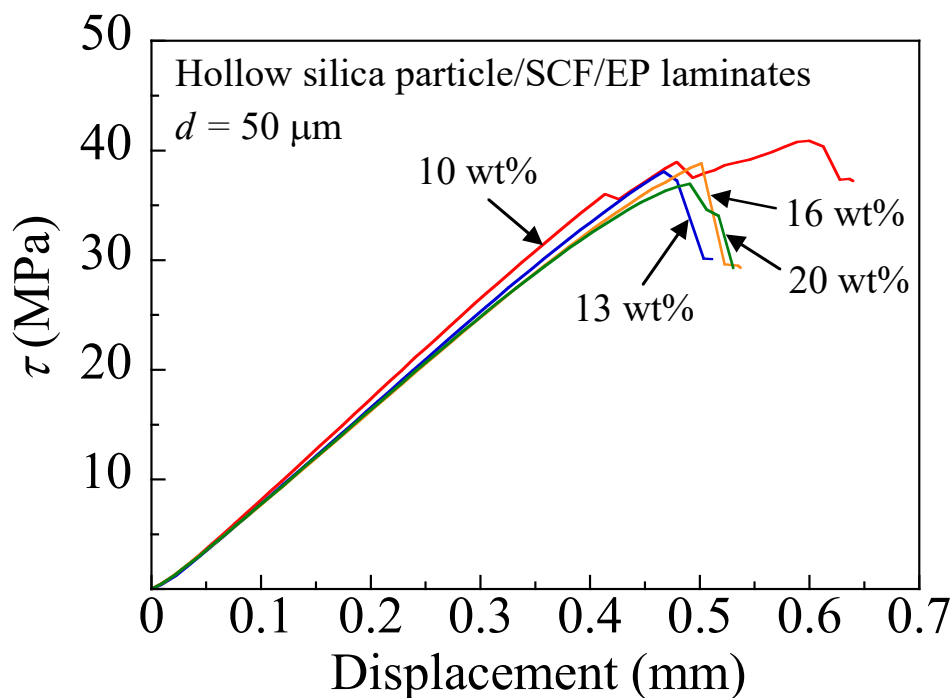


Fig.4-4 Typical apparent shear stress-displacement curves of hollow silica particle/SCF/EP laminates with $d = 50 \mu\text{m}$ and different hollow silica particle concentration.

図 4-5 にシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 ($d=50 \mu\text{m}$) の見掛けの層間せん断強度に及ぼすシリカ中空粒子重量分率の影響を示す。棒グラフは平均値を、エラーバーは最大値と最小値を示している。シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は、シリカ中空粒子重量分率が增大すると、低下する傾向を示した。これは、シリカ中空粒子が材料内部で欠陥として存在するので、シリカ中空粒子重量分率の増大に伴い、欠陥が増大したためと考えられる。

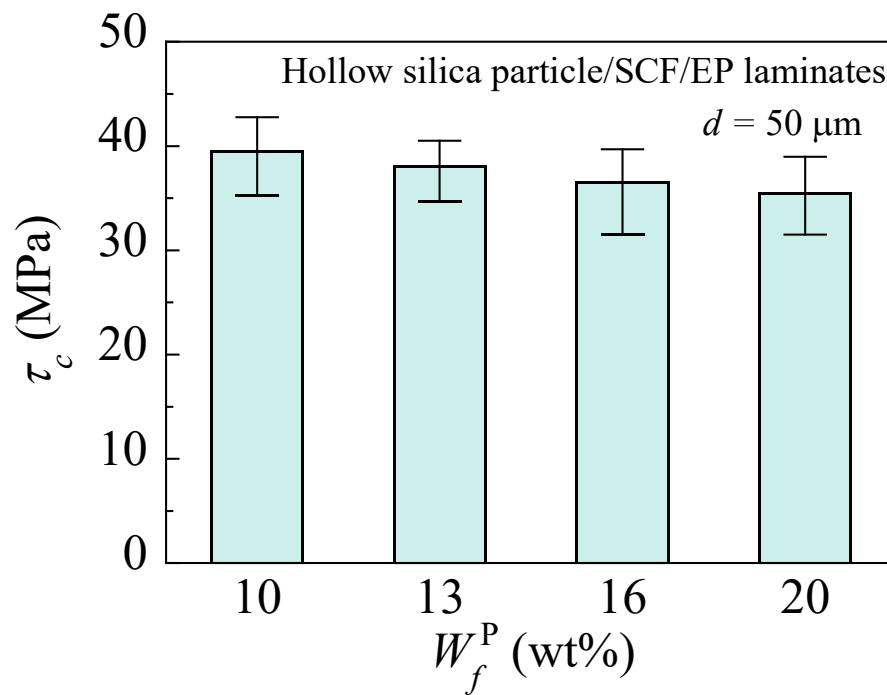


Fig.4-5 Effect of hollow silica particle concentration on apparent interlaminar shear strength of hollow silica particle/SCF/EP laminates with $d = 50 \mu\text{m}$.

4.2.2.4 層間せん断強度に及ぼすシリカ中空粒子粒径の影響とシリカ中空粒子の優位性検証

図 4-6 は初期試験から得られた代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 ($W_f^P = 13 \text{ wt\%}$) とユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料 ($W_f^C = 20 \text{ wt\%}$) を比較している。なお、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料とユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の比較は、ユリア樹脂膜マイクロカプセル内の修復剤の重量を考慮して、 $W_f^P = 13 \text{ wt\%}$ の結果と $W_f^C = 20 \text{ wt\%}$ の結果で行った。 $d = 50 \mu\text{m}$ の場合、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は、 $d = 24 \mu\text{m}$ の場合に比べて、低下した。シリカ中空粒子は界面反応法を用いて作製しており、ユリア樹脂膜マイクロカプセルと同様に、シリカ中空粒子の強度・剛性は、シリカ中空粒子粒径の増大に伴い低下することが予想される。そのため、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の初期勾配は、シリカ中空粒子粒径の増大に伴い、低下したと考えられる。また、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けのせん断応力-変位曲線は、最大荷重まで直線的となり、最大荷重直後脆性的に破壊した。これに対して、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の見掛けのせん断応力-変位曲線は、変位 0.5 mm 付近から顕著な非線形挙動を示した。これは、シリカ中空粒子はユリア樹脂膜マイクロカプセルに比べて強度・剛性が高く、エポキシ樹脂との接着性が悪いので、き裂が発生しやすくなったためと考えられる。さらに、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の初期勾配は、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の場合に比べて、増大した。これは、シリカ中空粒子の剛性がユリア樹脂膜マイクロカプセルの場合に比べて高いためだと考えられる。

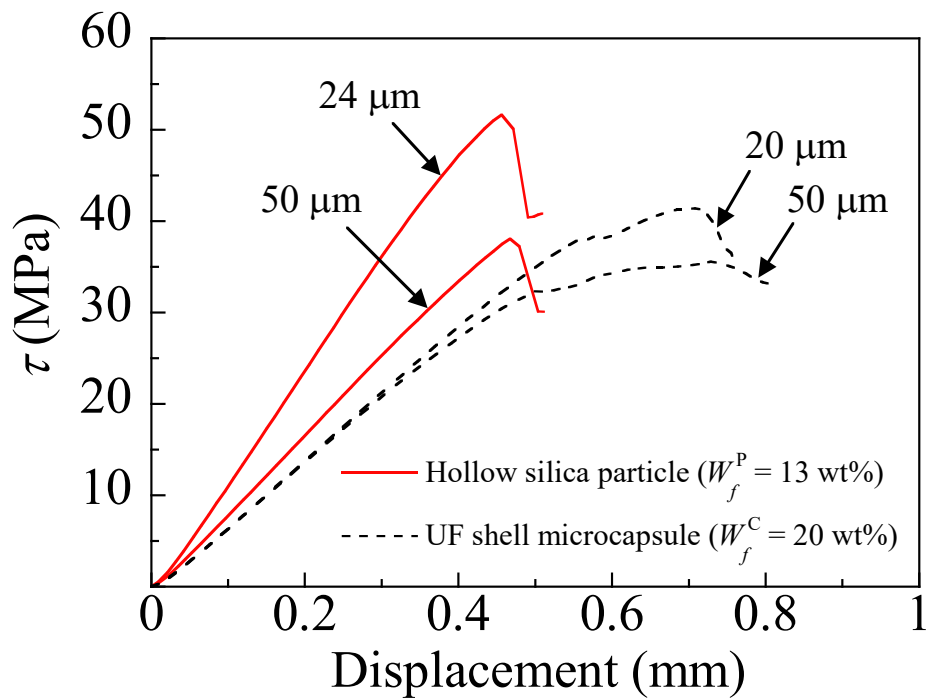


Fig.4-6 Typical apparent shear stress-displacement curves of hollow silica particle/SCF/EP laminates with $W_f^P = 13$ wt% and UF shell microcapsule/SCF/EP laminates with $W_f^C = 20$ wt%.

図 4-7 は見掛けの層間せん断強度に及ぼす粒径の影響を示したもので、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 ($W_f^P = 13 \text{ wt\%}$) とユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料 ($W_f^C = 20 \text{ wt\%}$) を比較している。棒グラフは平均値、エラーバーは最大値と最小値を示す。シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は、シリカ中空粒子粒径が 24 から 50 μm に増大すると、約 25%低下した。これは、シリカ中空粒子粒径の増大に伴い、層間の強度が低下したためと考えられる。また、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の場合に比べて、増大する傾向を示した。これは、シリカ中空粒子の強度・剛性がユリア樹脂膜マイクロカプセルの場合に比べて高いためだと考えられる。

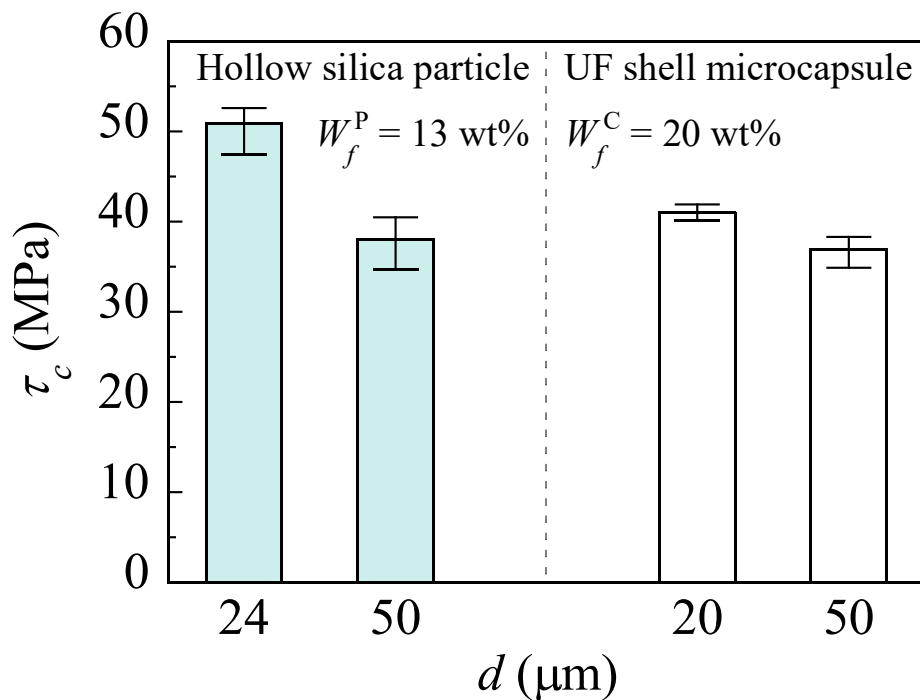
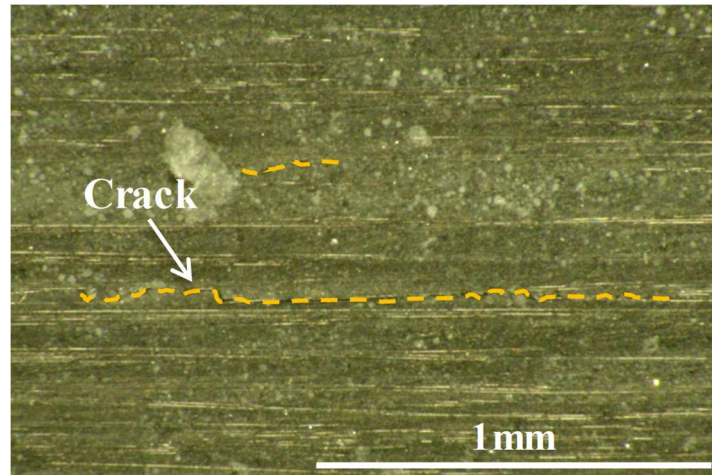


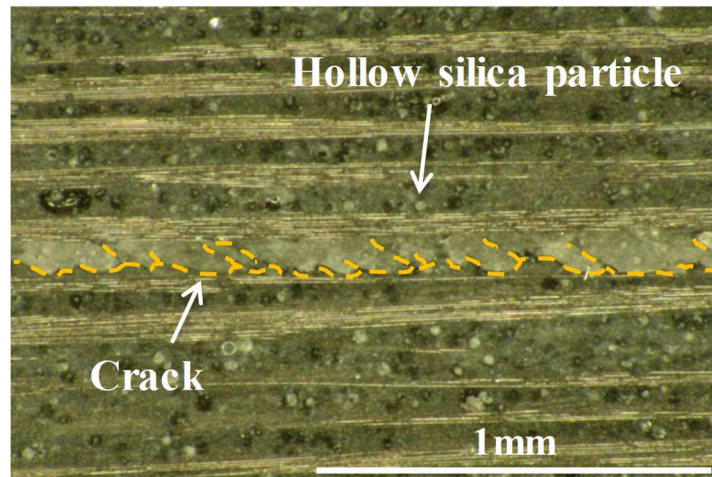
Fig.4-7 Effect of diameter on apparent interlaminar shear strength of hollow silica particle/SCF/EP laminates with $W_f^P = 13 \text{ wt\%}$ and UF shell microcapsule/SCF/EP laminates with $W_f^C = 20 \text{ wt\%}$.

図 4-8 はシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 ($W_f^P = 13 \text{ wt\%}$) の初期試験後の損傷領域観察結果を示したもので、(a)は $d = 24 \mu\text{m}$ 、(b)は $d = 50 \mu\text{m}$ の場合である。 $d = 24 \mu\text{m}$ の場合、き裂は非常に小さく、繊維に沿って一方向に進展していた。 $d = 50 \mu\text{m}$ の場合、き裂は SCF の繊維間で斜めに進展していた。これは、シリカ中空粒子の強度・剛性が高いため、き裂がシリカ中空粒子を避けるようにシリカ中空粒子とマトリックス間の界面を沿って進展したと考えられる。

本章の 4.2.2.4 節で得られた研究成果より、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度・剛性は、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の場合に比べて、増大することが明らかとなった。シリカ中空粒子をマイクロカプセル化したシリカ膜マイクロカプセルを用いることで、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性向上が期待される。しかし、き裂がシリカ中空粒子を避けるように進展したため、シリカ中空粒子の製造時に攪拌速度等を変化させることで多孔質構造をコントロールして、シリカ中空粒子の強度・剛性をき裂進展で破壊するように調整する必要がある。



(a) $d = 24 \mu\text{m}$



(b) $d = 50 \mu\text{m}$

Fig.4-8 Optical micrographs of damaged hollow silica particle/SCF/EP laminates with $W_f^P = 13 \text{ wt}\%$ and various d : (a) $d = 24 \mu\text{m}$; (b) $d = 50 \mu\text{m}$ (the dashed lines indicate the crack propagations).

4.3 シリカ中空粒子のマイクロカプセル化

シリカ膜マイクロカプセルの作製は、修復剤の揮発防止およびエポキシ樹脂との接着性改善を目指して、シリカ中空粒子にシランカップリング剤（Silane coupling agent, SCA）による表面処理を施した。まず、図 4-9 に示すように、シリカ中空粒子の表面にシランカップリング剤処理を施し、修復剤を注入して、修復剤の質量変化を比較することで、最適なシランカップリング剤による表面処理条件を検討した。

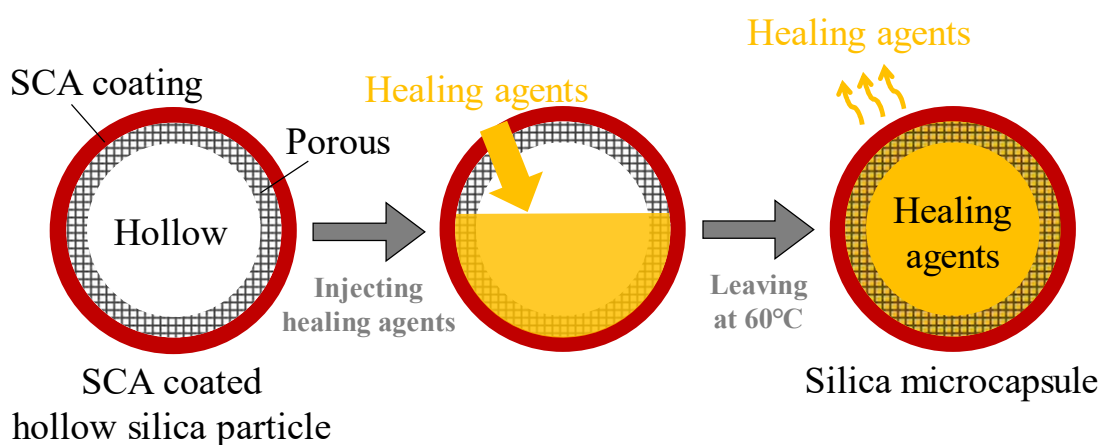


Fig.4-9 Schematic image of surface coating of hollow silica particles by SCA.

4.3.1 実験方法

4.3.1.1 供試材

シリカ中空粒子は産業技術総合研究所に作製依頼し、平均粒径 $d = 50, 60 \mu\text{m}$ のものを用いた。修復剤は、ジシクロペンタジエン（DCPD）モノマー（Acros Organics）を用いた。シランカップリング剤は、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社）を用いた。図 4-10 に本章で用いたシランカップリング剤の構造式を示す。

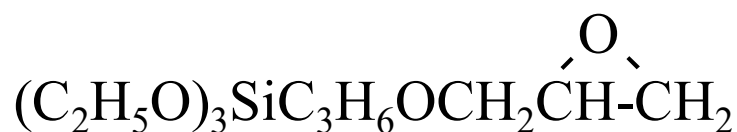


Fig.4-10 Structural formula of 3-Glycidoxypopyl triethoxysilane.

4.3.1.2 シランカップリング剤による表面処理方法

図 4-11 にシランカップリング剤による表面処理手順の模式図を示す。まず、蒸留水、エタノールにシランカップリング剤 2.5 g を混合し、シランカップリング剤を 2 h 加水分解させ、5 wt%シランカップリング剤処理溶液を作製した。蒸留水とエタノールの配合比は 8 : 2 とした。5 wt%シランカップリング剤処理溶液にシリカ中空粒子 1.0 g を 2 または 16 h 混合して、シリカ中空粒子表面にシランカップリング剤を吸着させた。その後、5 wt%シランカップリング剤処理溶液が蒸発するまで 80°C で加熱・攪拌を行った。さらに、電気炉内で温度 100°C を 1 h 保持して、シリカ中空粒子を乾燥させた。

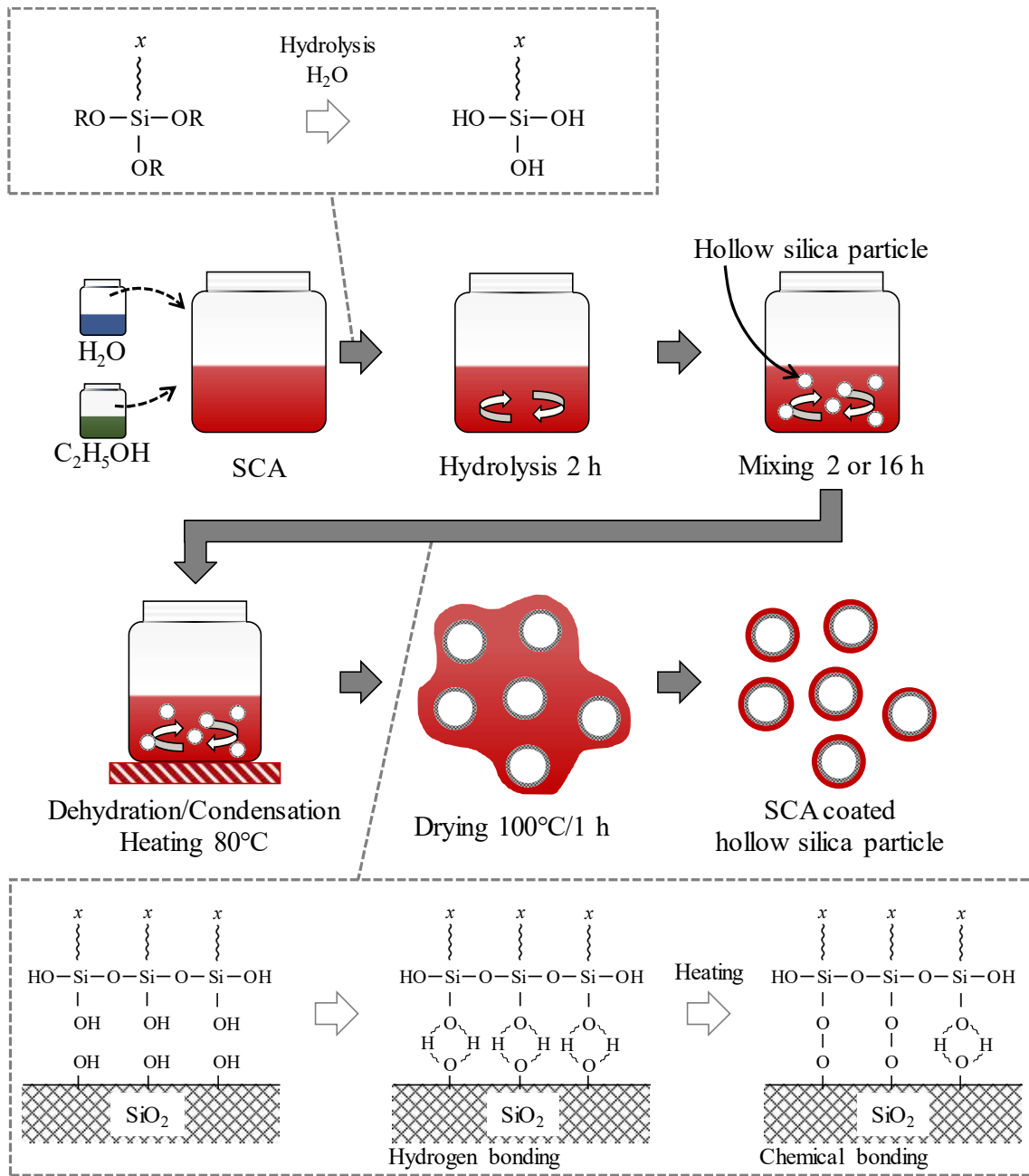


Fig.4-11 Schematic image of SCA coating of hollow silica particle.

4.3.1.3 修復剤の注入方法

図 4-12 に示すように、シランカップリング剤処理したシリカ中空粒子を修復剤（DCPD）に浸し、真空引きを行った。真空引きは、シランカップリング剤処理したシリカ中空粒子内の空気が修復剤と入れ替わることで生じる泡が放出されなくなるまで行った。

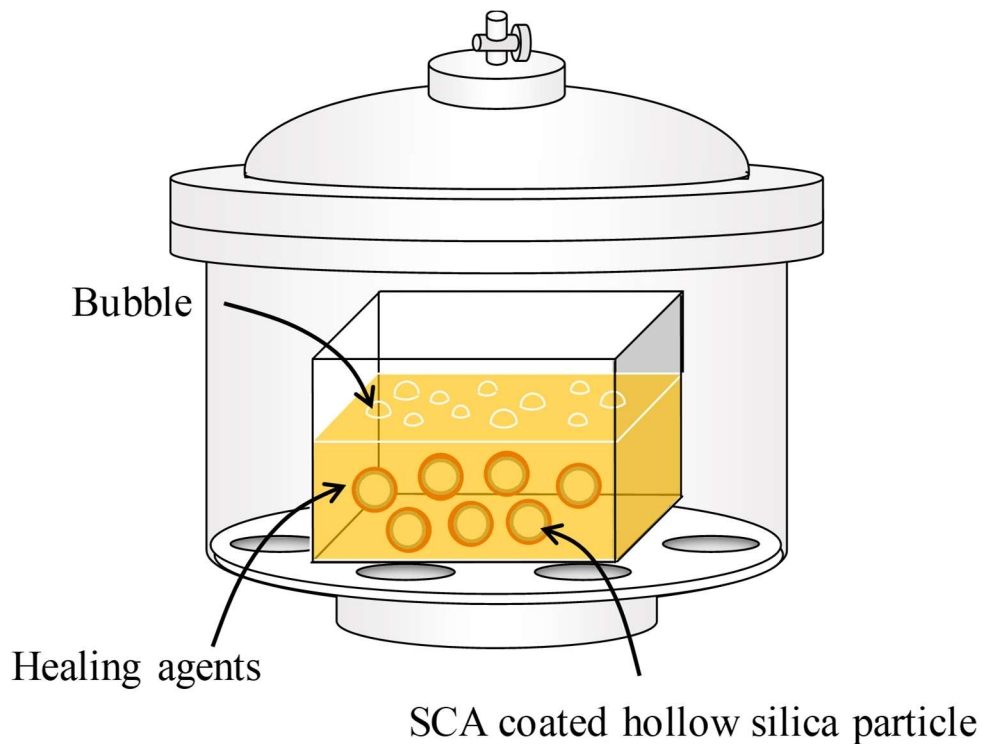


Fig.4-12 Schematic image of injecting healing agents into SCA coated hollow silica particles by vacuuming.

4.3.1.4 シリカ中空粒子の表面観察

走査型電子顕微鏡（Scanning electron microscope, SEM）（TM-1000, 株式会社日立ハイテクノロジーズ）を用いて、修復剤を注入する前のシランカップリング剤処理したシリカ中空粒子の表面観察を行った。前処理として、コーティング装置（MSP-1S, 株式会社真空デバイス）を用いて、白金を 15 s 間コーティング処理した。

4.3.2 実験結果および考察

シランカップリング剤処理したシリカ中空粒子に修復剤注入後、真空乾燥機内で 60°C を 1 h 保持して、シランカップリング剤処理したシリカ中空粒子内の修復剤質量を記録した。図 4-13 にシランカップリング剤処理したシリカ中空粒子内の修復剤質量の時間変化を示す。図中、 W は修復剤注入後のシランカップリング剤処理したシリカ中空粒子質量、 W_0 は修復剤注入前のシランカップリング剤処理したシリカ中空粒子質量であり、縦軸はシランカップリング剤処理したシリカ中空粒子内の修復剤質量を表している。未処理のシリカ中空粒子の場合、シリカ中空粒子内に約 2.5 g の修復剤を注入することができたが、修復剤質量は時間経過とともに減少し、50 min 後には全て無くなった。なお、50 min 後に $W - W_0$ が負の値を示しており、真空乾燥中の送風によってシリカ中空粒子が飛んでしまった可能性がある。これに対して、シランカップリング剤処理したシリカ中空粒子の場合、修復剤注入後のシランカップリング剤処理したシリカ中空粒子内の修復剤質量は約 1.0, 1.9 g となり、未処理のシリカ中空粒子の場合に比べて、減少した。これは、シリカ中空粒子にシランカップリング剤処理を施すことで、シリカ中空粒子の細孔が塞がれたためと考えられる。また、シランカップリング剤処理溶液にシリカ中空粒子を 16 h 混合した場合、シランカップリング剤処理したシリカ中空粒子内の修復剤質量は、2 h 混合した場合に比べて、減少した。これは、混合時間を長くしたことで、シランカップリング剤の反応物が増大し、シリカ中空粒子の細孔がより塞がれたためと考えられる。しかし、シランカップリング剤処理したシリカ中空粒子内の修復剤質量は、時間経過とともに減少し、15, 40 min 後には注入した修復剤が全て放出した。さらに、その後も $W - W_0$ は減少し、負の値を示した。これは、真空乾燥中に未反応のシランカップリング剤が放出したためと考えられる。

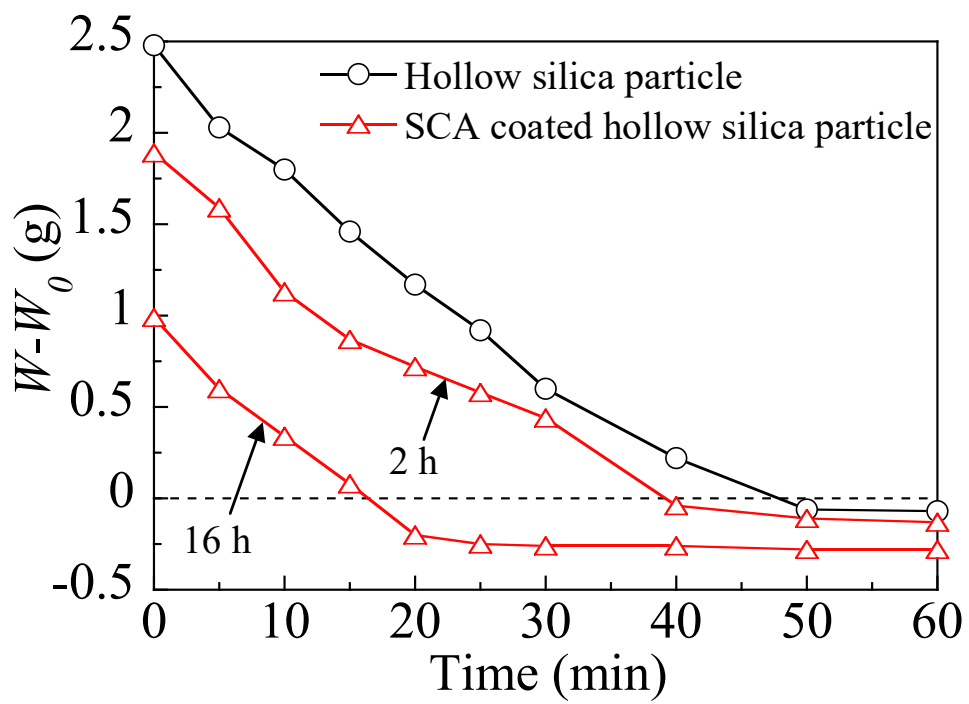


Fig.4-13 DCPD weight in hollow silica particles and SCA coated hollow silica particles with mixing time 2 and 16 h.

図 4-14 に混合時間 16 h の条件でシランカップリング剤処理したシリカ中空粒子の表面観察結果を示す。シランカップリング剤処理したシリカ中空粒子間に薄い膜の様な反応物を観察することができた。これは、シリカ中空粒子にシランカップリング剤処理を行うことで、部分的にシリカ中空粒子表面がコーティングされたためだと考えられる。

本章の 4.3 節で得られた研究成果より、シリカ中空粒子表面に膜を形成し、シリカ中空粒子の細孔を塞ぐことで、修復剤の放出を抑制するシランカップリング剤の表面処理条件が明らかとなった。

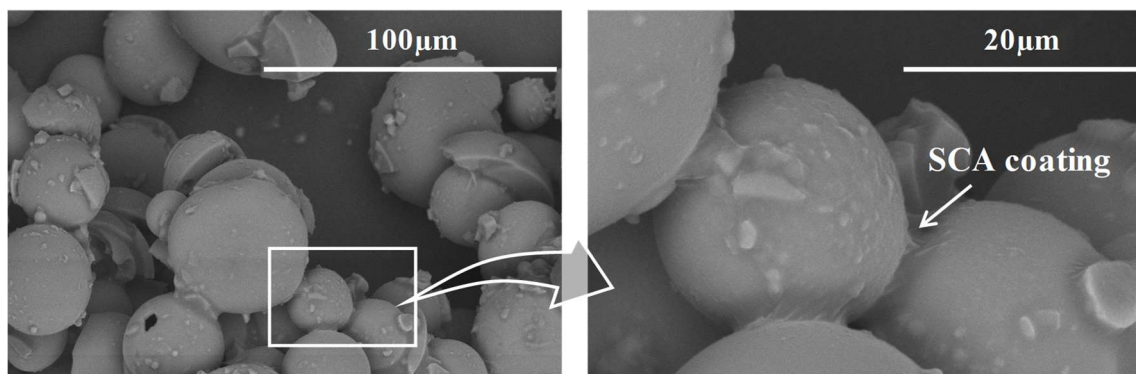


Fig.4-14 SEM micrographs of SCA coated hollow silica particles with mixing time 16 h.

4.4 シリカ膜マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料

図 4-15 に示すように、修復剤を注入したシリカ中空粒子にシランカップリング剤による表面処理を施し、シリカ膜マイクロカプセルを作製した。次に、シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行って、力学特性と修復効果を評価した。

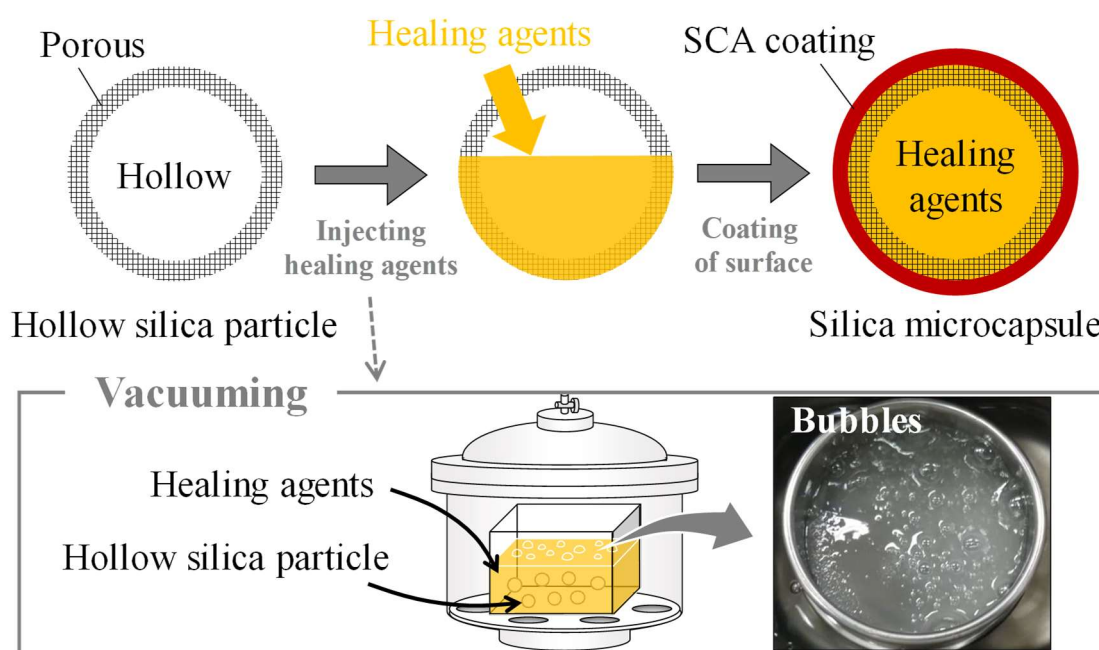


Fig.4-15 Schematic image of microencapsulation of hollow silica particles.

4.4.1 実験方法

4.4.1.1 供試材

第 2 章および第 3 章と同様な開繊幅 40 mm の SCF とマトリックスを用いた。シリカ中空粒子は、平均粒径 $d=30\ \mu\text{m}$ のものを用いた。また、修復剤およびシランカップリング剤は、本章の 4.3 節と同様である。修復剤を硬化する触媒は、第 2 章および第 3 章と同様のものを用いた。

4.4.1.2 シリカ膜マイクロカプセルの作製方法

まず、本章の 4.3 節と同様に、蒸留水、エタノールにシランカップリング剤を混合し、シランカップリング剤を 2 h 加水分解させ、シランカップリング剤処理溶液を作製した。次に、真空置換法を用いて修復剤を注入したシリカ中空粒子をシランカップリング剤処理溶液に 16 h 混合し、シリカ中空粒子表面にシランカップリング剤を吸着させた。さらに、50°C で 2 h 加熱・攪拌を行い、ろ過後、電気炉内で温度 50°C を 30 min 保持して、シリカ膜マイクロカプセルを乾燥させた。

4.4.1.3 試験片作製方法

図 4-16 に試験片作製手順の模式図を示す。まず、第 2 章および第 3 章と同様に、jER828, Grubbs 触媒, アンカミン K54 の混合物を作製し、遊星式ミキサー (ARE310, 株式会社シンキー) でシリカ膜マイクロカプセルを 30 s 混合 (攪拌速度 1000 rpm) した。シリカ膜マイクロカプセルを分散させた混合物を SCF に塗布してプリプレグを作製した。

次に、第 2 章および第 3 章と同様に、プリプレグを 40×100 mm の寸法の金型に 1 列 36 層積層した。金型をポリ袋に入れ、真空ポンプを用いて 10 min 真空引きを行い、ホットプレス機を用いて圧力約 0.04 MPa, 温度 60°C で 1 h 保持した。その後、電気炉内で温度 60°C を 24 h 保持してシリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー) を硬化させた。また、比較のため、修復剤を充てんしていない未処理のシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー) を同様な手順で作製した。さらに、第 2 章および第 3 章と同様に、修復剤を充てんしていない未処理のシリカ中空粒子をふるいで散布したシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ふるい) も作製した。硬化した積層材料を水冷式ダイヤモンドカッターで JIS K7078 規格に準拠したショートビーム試験片の形状に加工した。

シリカ膜マイクロカプセル重量分率 W_f^S は次式で表される。

$$W_f^S = \frac{W^P}{W^{SCF} + W^M + W^G + W^P} \quad (4.4)$$

なお、シリカ膜マイクロカプセル重量分率は、シリカ中空粒子の重量 W^P で管理し、 $W_f^S = 13 \text{ wt\%}$ とした。また、 W_f^G , W_f^{SCF} はそれぞれ 2.5, 18 wt% 一定とした。表 4-3 に試験片の名称と作製条件をまとめた。

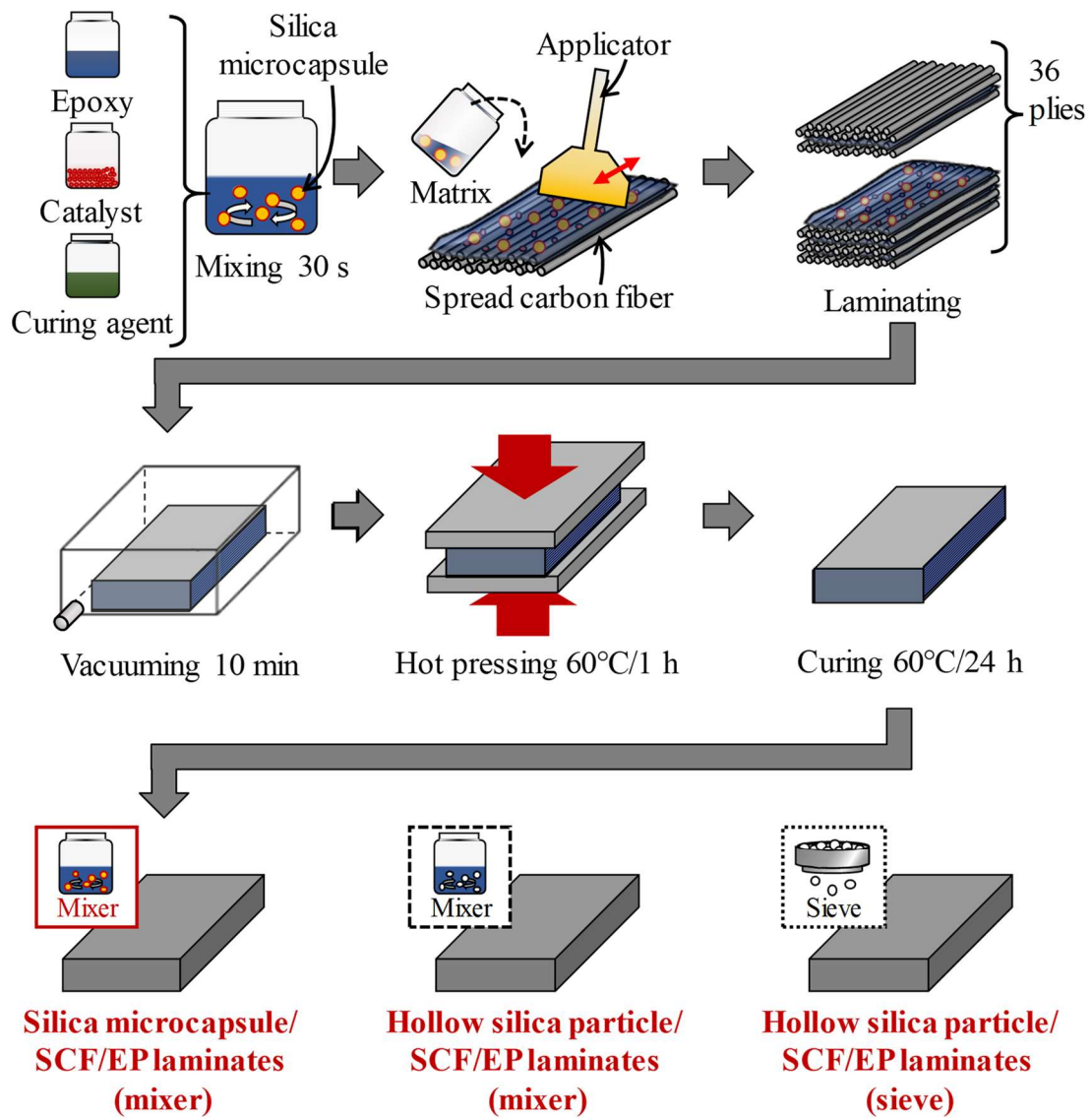


Fig.4-16 Schematic image of specimen fabrication for silica microcapsule/SCF/EP laminates (mixer), hollow silica particle/SCF/EP laminates (mixer) and hollow silica particle/SCF/EP laminates (sieve).

Table 4-3 Summary of specimen types in section 4.4 of chapter 4.

Specimen types	Microencapsulated healing agents	W_f^G (wt%)
Silica microcapsule/SCF/EP laminates (mixer)	DCPD	2.5
Hollow silica particle/SCF/EP laminates (mixer)	-	2.5
Hollow silica particle/SCF/EP laminates (sieve)	-	2.5

4.4.1.4 ショートビーム試験方法

第2章および第3章と同様に、ショートビーム法による層間せん断試験は、JIS K7078 規格に準拠し、室温下、試験速度 0.65 mm/min、3点曲げ負荷で行った。初期試験は、最大荷重後、明確な荷重降下が生じた時点で負荷を中断した。除荷後に試験機から試験片を取り外し、き裂が閉じる程度に試験片を万力で締め付け、室温で24h放置した。その後、万力から取り外し、80°Cで24h加熱した。修復後試験は、初期試験と同様に実施した。見掛けの層間せん断強度 τ_c は式(4.2)より求めた。

4.4.1.5 損傷領域観察

第2章と同様に、損傷領域観察は、初期試験後の試験片を対象に、デジタルマイクروسコープを用いて行い、試験片の長さ方向に平行な断面を観察した。また、試験前の試験片の幅方向に平行な断面からの観察も行った。なお、観察前には、ガラス基準スケールを用いてスケール校正を行っている。試験前に粒度1000番の耐水研磨紙を用いて、蒸留水をつけながら試験片の断面を研磨した。

4.4.2 実験結果および考察

4.4.2.1 荷重－変位曲線

図 4-17 にシリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料（ミキサー）の典型的な荷重－変位曲線を示す．初期試験で得られた荷重－変位曲線は，変位 0.5 mm 付近から非線形挙動を示し，最大荷重以降，突発的に荷重降下した．修復後試験で得られた荷重－変位曲線は，初期試験で得られた結果に比べて初期勾配が低下し，初期試験中断時の荷重よりも低いところを通過した．すなわち，シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の剛性と強度の修復効果は得られなかった．これは，シリカ膜マイクロカプセル内に修復剤を十分に保持することができなかつたためと考えられる．

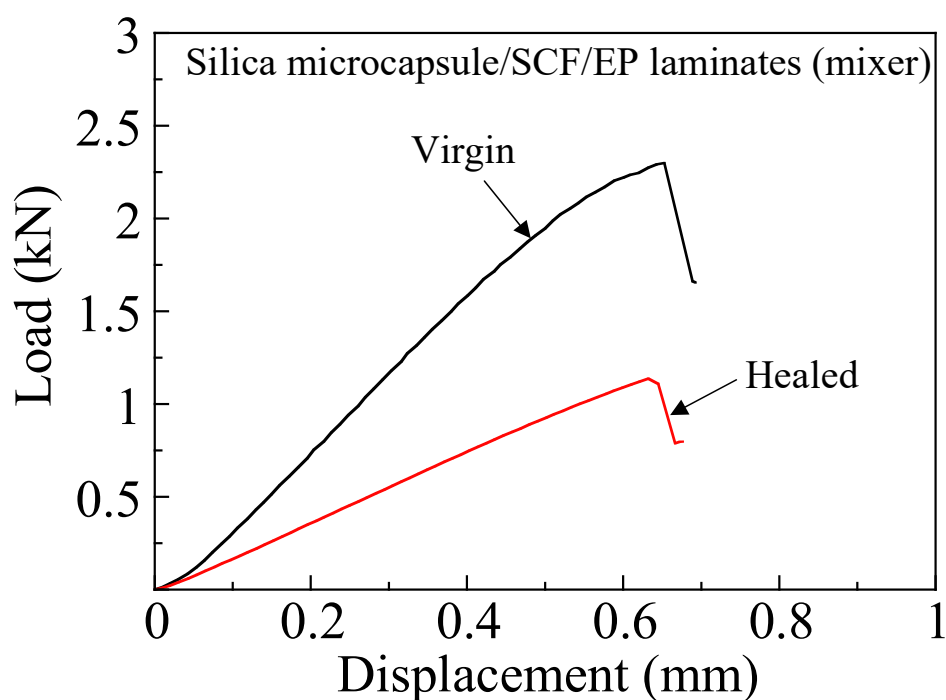


Fig.4-17 Typical load-displacement curves of silica microcapsule/SCF/EP laminates (mixer).

4.4.2.2 層間せん断強度に及ぼす分散方法の影響

図 4-18 にシリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー), シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー), シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ふるい) の初期試験から得られた代表的な見掛けのせん断応力-変位曲線を示す. 見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は, シリカ膜マイクロカプセル (シリカ中空粒子) の分散方法に関わらず, ほとんど一致した. また, いずれの場合も見掛けのせん断応力-変位曲線は, 最大荷重以降, 突発的に荷重降下し, 同様な挙動を示すことが明らかとなった.

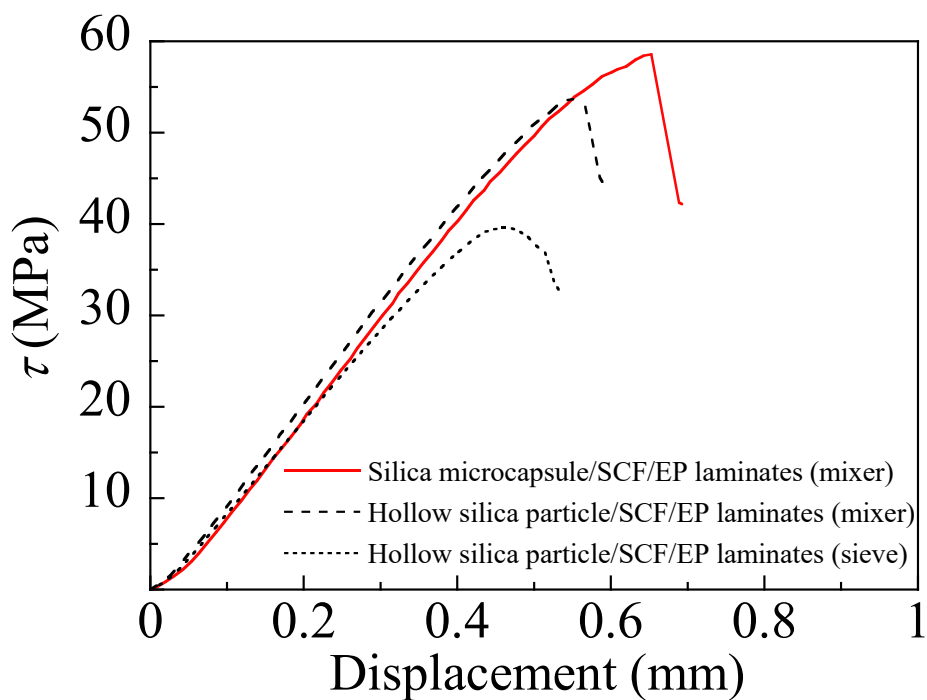


Fig.4-18 Typical apparent shear stress-displacement curves for silica microcapsule/SCF/EP laminates (mixer), hollow silica particle/SCF/EP laminates (mixer) and hollow silica particle/SCF/EP laminates (sieve) after virgin test.

図 4-19 にシリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー), シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー), シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ふるい) の見掛けの層間せん断強度を示す. 棒グラフは平均値, エラーバーは最大値と最小値を示している. シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は, シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の場合に比べて, 増大した. これは, シリカ中空粒子にシランカップリング剤による表面処理を行うことで, エポキシ樹脂マトリックスとの接着性が改善したためと考えられる. 一方, シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー) の見掛けの層間せん断強度は, シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ふるい) の場合に比べて, 増大した. これは, シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料のマトリックス中で, シリカ中空粒子が凝集なく均一に分散したためと考えられる.

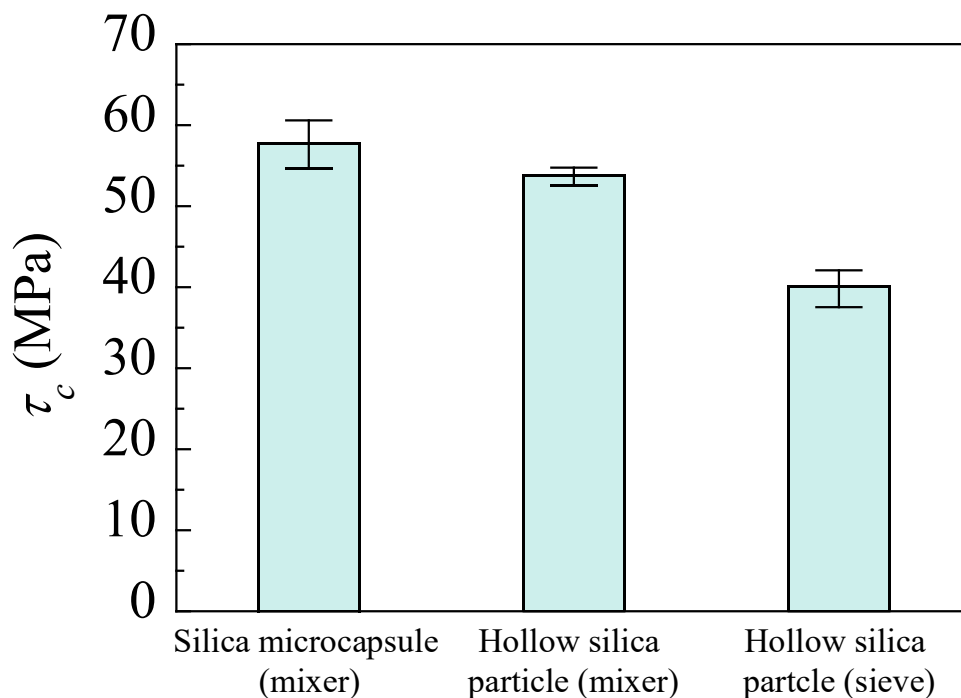


Fig.4-19 Apparent interlaminar shear strength of silica microcapsule/ SCF/EP laminates (mixer), hollow silica particle/SCF/EP laminates (mixer) and hollow silica particle/SCF/EP laminates (sieve).

図 4-20 はシリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料およびシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の初期試験後の損傷領域観察結果を示したもので、(a) はシリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー)、(b) はシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー)、(c) はシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ふるい) の場合である。シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の場合 (図 4-20 (a))、曲げ破壊が主に生じていた。これは、シリカ中空粒子にシランカップリング剤による表面処理を施すことで、エポキシ樹脂との接着性が向上し、層間が強くなったためと考えられる。これに対して、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の場合 (図 4-20(b)および(c))、層間に斜めのき裂が生じていた。これは、シリカ中空粒子とエポキシ樹脂マトリックス間の界面でき裂が進展したためと考えられる。

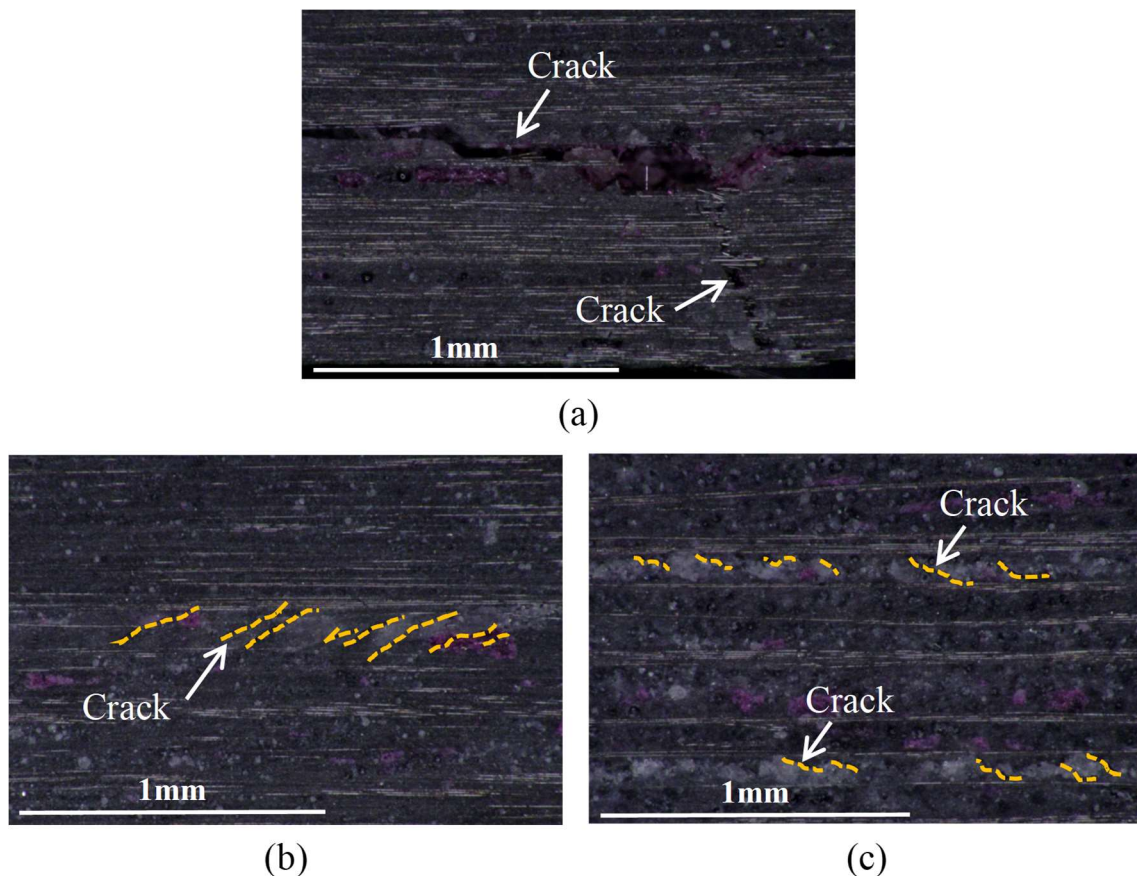
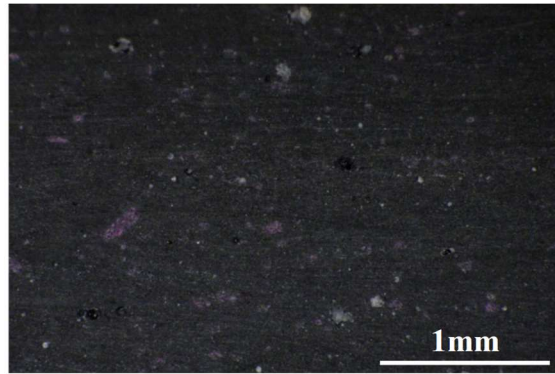


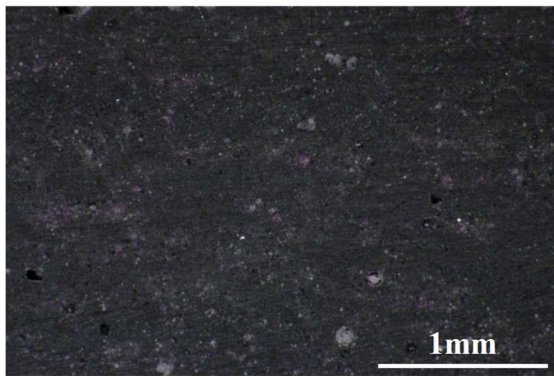
Fig.4-20 Optical micrographs of damaged various SCF/EP laminates after virgin test: (a) silica microcapsule/SCF/EP laminates (mixer); (b) hollow silica particle/SCF/EP laminates (mixer); (c) hollow silica particle/SCF/EP laminates (sieve) (the dashed lines indicate the crack propagations).

図 4-21 は試験前のシリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料およびシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の幅方向に平行な断面からの観察結果を示したもので、(a)はシリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料(ミキサー)、(b)はシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ミキサー)、(c)はシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料 (ふるい) の場合である。ふるいを用いてシリカ中空粒子を散布した積層材料の場合 (図 4-21(c))、積層材料の層間にシリカ中空粒子が凝集している様子が観察された。これに対して、遊星式ミキサーを用いてシリカ膜マイクロカプセルまたはシリカ中空粒子を分散させた積層材料の場合 (図 4-21(a) および(b))、シリカ膜マイクロカプセルおよびシリカ中空粒子がランダムに分散している様子が観察できた。しかし、球状のシリカ膜マイクロカプセルおよびシリカ中空粒子が少なく、遊星式ミキサーを用いて分散させた場合、シリカ膜マイクロカプセルおよびシリカ中空粒子が破壊した可能性がある。

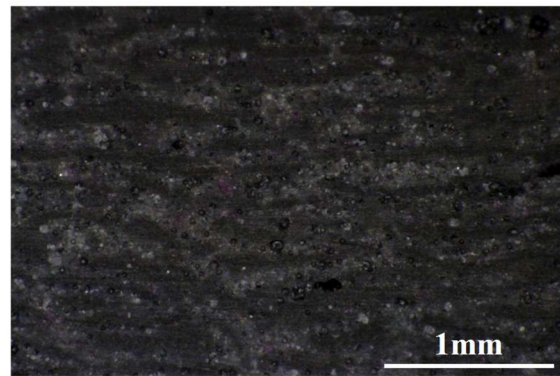
本章の 4.4 節で得られた研究成果より、シリカ中空粒子にシランカップリング剤処理を施し、シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料を作製してショートビーム試験を行った結果、修復効果は得られなかったが、シリカ中空粒子を用いた場合に比べて、力学特性の改善が期待されることが明らかとなった。また、遊星式ミキサーを用いて、シリカ中空粒子を分散させることで、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の力学特性向上が期待されたが、試験片作製時にシリカ中空粒子が破壊する恐れがあり、シリカ中空粒子の強度・剛性を調整する必要がある。



(a)



(b)



(c)

Fig.4-21 Cross-sectional optical micrographs viewed from fiber direction in various SCF/EP laminates before test: (a) silica microcapsule/SCF/EP laminates (mixer); (b) hollow silica particle/SCF/EP laminates (mixer); (c) hollow silica particle/SCF/EP laminates (sieve).

4.5 結言

本章では、まず、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行って、力学特性に及ぼすシリカ中空粒子重量分率・粒径の影響を検討した。また、力学特性と損傷進展挙動について、ユリア樹脂膜マイクロカプセルを用いて作製したユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の結果と比較し、考察を加えた。次に、自己修復機能を発現させるため、シリカ中空粒子の表面にシランカップリング剤処理を施し、シリカ中空粒子のマイクロカプセル化を試みた。修復剤質量変化を記録し、SEM による表面観察を行うことで、シランカップリング剤の表面処理条件を検討した。遊星式ミキサーを用いて、シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料を作製し、力学特性および修復効果を評価した。さらに、力学特性に及ぼすシリカ膜マイクロカプセル（シリカ中空粒子）分散方法の影響を調査した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の剛性は、シリカ中空粒子重量分率・粒径の減少に伴い、増大する傾向を示した。しかし、 $W_f^P = 10 \sim 20 \text{ wt\%}$ の範囲において、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の剛性は、ほとんど変化しなかった。
2. シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は、シリカ中空粒子重量分率・粒径の減少に伴い、増大する傾向を示した。
3. シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度・剛性は、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の場合に比べて、増大した。これより、シリカ中空粒子をマイクロカプセル化したシリカ膜マイクロカプセルを用いることで、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性は向上することが期待される。
4. シリカ中空粒子にシランカップリング剤による表面処理を行うことで、シリカ中空粒子表面に薄い膜を形成することができた。
5. シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の場合に比べて、増大した。しかし、シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料は修復効果を示さず、シリカ膜マイクロカプセル内に十分な修復剤を保持することができ

なかった。

6. 遊星式ミキサーを用いて、シリカ中空粒子を均一に分散させることで、シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の力学特性向上が期待された。しかし、試験片作製時にシリカ中空粒子が破壊する恐れがあるため、シリカ中空粒子の強度・剛性の調整が必要である。

参考文献

- (1) B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos and S.R. White, “Self-healing polymers and composites”, *Annual Review of Materials Research*, Vol. 40, pp. 179-211, 2010.
- (2) R. Das, C. Melchior and K.M. Karumbaiah, “Self-healing composites for aerospace applications”, in S. Rana and R. Figueiro (eds.), *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, Woodhead Publishing, pp. 333-364, 2016.
- (3) S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown and S. Viswanathan, “Autonomic healing of polymer composites”, *Nature*, Vol. 409, pp. 794-797, 2001.
- (4) E.N. Brown, M.R. Kessler, N.R. Sottos and S.R. White, “*In situ* poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene”, *Journal of Microencapsulation*, Vol. 20, pp. 719-730, 2003.
- (5) E.N. Brown, S.R. White and N.R. Sottos, “Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite”, *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 1703-1710, 2004.
- (6) B.J. Blaiszik, N.R. Sottos and S.R. White, “Nanocapsules for self-healing materials”, *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 978-986, 2008.
- (7) B.J. Blaiszik, M.M. Caruso, D.A. McIlroy, J.S. Moore, S.R. White and N.R. Sottos, “Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials”, *Polymer*, Vol. 50, pp. 990-997, 2009.
- (8) L. Yuan, G. Liang, J.Q. Xie, L. Li and J. Guo, “Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins”, *Polymer*, Vol. 47, pp. 5338-5349, 2006.
- (9) S. Neuser, E. Manfredi and V. Michaud, “Characterization of solvent-filled polyurethane/urea-formaldehyde core-shell composites”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 143, pp. 1018-1025, 2014.
- (10) Y.C. Yuan, Y. Ye, M.Z. Rong, H. Chen, J. Wu, M.Q. Zhang, S.X. Qin and G.C. Yang, “Self-healing of low-velocity impact damage in glass fabric/epoxy composites using an epoxy-mercaptan healing agent”, *Smart Materials and Structures*, Vol. 20, pp. 015024-015034, 2011.

- (11) S.H. Cho, H.M. Andersson, S.R. White, N.R. Sottos and P.V. Braun, “Polydimethylsiloxane-based self-healing materials”, *Advanced Materials*, Vol. 18, pp. 997-1000, 2006.
- (12) A.J. Patel, N.R. Sottos, E.D. Wetzel and S.R. White, “Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, pp. 360-368, 2010.
- (13) G.J. Williams, R.S. Trask, I.P. Bond, “A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, pp. 1525-1532, 2007.
- (14) G.J. Williams, I.P. Bond, R.S. Trask, “Compression after impact assessment of self-healing CFRP”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 40, pp. 1399-1406, 2009.
- (15) JIS K7078, 「炭素繊維強化プラスチックの層間せん断試験方法」, 『JIS ハンドブック②⑥プラスチック I 試験』, 2014.
- (16) JIS R1639-5, 「ファインセラミックス—か(顆)粒特性の測定方法—第5部: 単一か粒圧壊強さ」, 『JIS ハンドブック③⑤セラミックス』, 2011.

第5章 マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／ エポキシ樹脂積層材料のモデル化および 弾性特性予測

5.1 緒言

第2章から第4章では、マイクロカプセル含有開繊炭素繊維（SCF）／エポキシ樹脂（EP）積層材料の力学特性と修復効果に関する実験的研究を行った。これまでの実験的研究から、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷進展挙動は、マイクロカプセル重量分率・粒径だけでなく分散状況にも影響を受け、損傷進展挙動の変化により、力学特性と修復効果が変化することが明らかとなった。しかし、実験において、マイクロカプセル分散状況を制御することが難しく、力学特性・修復効果との関連性は十分に検討されていない。そのため、自己修復 SCF/EP 積層材料をモデル化し、数値シミュレーションを適用することで、自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造と力学特性・修復効果との関連性を予測する必要がある。

自己修復材料を対象とした先行研究の多くは、実験的研究に留まっており、有限要素解析等の数値シミュレーションを用いた理論的研究^{(1)~(4)}は少なく、未検討部分を多く残している。Li ら⁽¹⁾は、マイクロカプセルを含むエポキシ樹脂複合材料の2次元モデルを用いて有限要素解析を行い、応力分布から自己修復機能発現に適するマイクロカプセルの膜厚を検討している。Ahmed ら⁽²⁾は、マイクロカプセルを規則正しく分散させたエポキシ樹脂複合材料の3次元代表体積要素（RVE）モデルを用いて、マイクロカプセル含有エポキシ樹脂複合材料の弾性特性を予測している。Sanada ら^{(3),(4)}は、規則正しく分散したマイクロカプセルを含むエポキシ樹脂複合材料の3次元 RVE モデルを用いて、マイクロカプセルとマトリックス間の界面はく離進展挙動を予測している。また、自己修復 CFRP の3次元縁き裂材引張試験片モデルを対象に、損傷進展解析を行い、損傷進展挙動に及ぼす試験片厚さの影響を検討している。

本章は、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造を表現した RVE モデルを構築し、有限要素解析を行ったもので、弾性特性に及ぼす微視構造（マイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況）の影響を検討した。また、RVE モデ

ルから予測した弾性特性を用いてショートビーム試験に関する有限要素解析を行い、数値シミュレーション結果と実験結果を比較して、RVEモデルの妥当性を検証した。さらに、マイクロカプセル含有SCF/EP積層材料の微視構造と弾性特性との関連性について考察を加えた。

5.2 代表体積要素モデルと均質化

5.2.1 材料物性

表 5-1 に本解析で用いたマイクロカプセル、エポキシ樹脂 (jER828, アンカミン K54)、開繊炭素繊維の密度、縦弾性係数 E 、ポアソン比 ν を示す。各材料は等方性の線形弾性体と仮定した。なお、マイクロカプセルの密度は、株式会社島津製作所にて測定した真密度である。

Table 5-1 Material properties of RVE models in chapter 5.

	Microcapsule	Epoxy		SCF
		jER828	Ancamine K54	
Density (g/cm ³)	1	1.17	0.97	1.8
E (GPa)	-		3.4 ⁽⁵⁾	230 ⁽⁷⁾
ν	-		0.3 ⁽⁶⁾	0.2 ⁽⁷⁾

5.2.2 コアシェルまたは均質化したマイクロカプセルを含む均一分散モデル

マイクロカプセル含有SCF/EP積層材料の微視構造の影響を考慮したRVEモデルは、Digimat-FE (エムエスシーソフトウェア株式会社) を用いて生成した。直角座標系 (x, y, z) において、 x, y, z 方向をそれぞれ繊維方向、繊維と垂直方向、厚さ方向とするRVEモデルを図 5-1 に示す。RVEモデルは、全方向に周期対称性を有するものとして、 $0.5 \times 0.5 \times 0.3$ mm の直方体 (エポキシ樹脂) の中に、 x 方向に配向したSCFとマイクロカプセルを考慮している。なお、RVEモデルのサイズは、第2章および第3章で作製した試験片内に存在するマイクロカプセルや繊維数等を計算して決定した。本章では、RVEモデルの弾性特性に

及ぼすマイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況の影響を検討するために、コアシェルマイクロカプセル（図 5-1(a)）または均質化したマイクロカプセル（図 5-1(b)）を有する 2 種類の RVE モデルを生成した。また、マイクロカプセルは厚さ方向に垂直な RVE モデルの側面を横切らず、互いに干渉せずに独立している。さらに、マイクロカプセルとマトリックスは完全接着した状態にあるものと仮定した。

図 5-1(a)はコアシェルマイクロカプセルがランダムに分散した状態を表現したコアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルを示したもので、コアシェルマイクロカプセルと均質化した SCF/EP 複合材料（本章の 5.2.4 節で詳しく述べる）を有している。第 2 章で用いたマイクロカプセルを表現するため、コアシェルマイクロカプセルのシェル（ユリア樹脂膜）は $E = 3.7 \text{ GPa}$, $\nu = 0.333^{(8)}$ の弾性体、コア（修復剤）は $E = 10^{-6} \text{ GPa}$, $\nu = 0.49$ の非圧縮性の非常に柔らかい弾性体であると仮定した。また、コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデル内のマイクロカプセル粒径 ($113 \mu\text{m}$)・分散状況を固定し、膜厚を変化させる、すなわち、シェル体積分率 V_f^{shell} を変化させることで、マイクロカプセル粒径の影響を考慮した。シェル体積分率 V_f^{shell} は次式で表される。

$$V_f^{\text{shell}} = \frac{d^3 - (d - 2t)^3}{d^3} V_f^{\text{C}} \quad (5.1)$$

ここで、 d は実際のマイクロカプセル粒径、 t は仮定したマイクロカプセルの膜厚、 V_f^{C} はマイクロカプセル体積分率である。マイクロカプセルの膜厚は、粒径の変化に関わらずほぼ一定である^{(8),(9)}ことと、先行研究より、粒径 $113 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルの膜厚は 270 nm である⁽²⁾ことから、 $t = 270 \text{ nm}$ と仮定し、実際のマイクロカプセル粒径 d が $5 \sim 250 \mu\text{m}$ に変化した場合のシェル体積分率 V_f^{shell} を計算した（表 5-2）。第 2 章の 2.3.6 節で用いたマイクロカプセルの粒径は $20 \sim 250 \mu\text{m}$ であるが、弾性特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響をより詳細に調査するため、小さい粒径 ($5, 10 \mu\text{m}$) のマイクロカプセルを想定したモデルを生成した。ただし、コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルは、直径 $7 \mu\text{m}$ の SCF とエポキシ樹脂を均質化した SCF/EP 複合材料とコアシェルマイクロカプセルで構成されており、粒径 $5, 10 \mu\text{m}$ のマイクロカプセルを想定した解析モデルの妥当性は、今後も検討が必要である。また、マイクロカプセル体積分率 V_f^{C} ,

SCF 体積分率 V_f^{SCF} は、それぞれ次式で表される。

$$V_f^{\text{C}} = \frac{V^{\text{C}}}{V^{\text{SCF}} + V^{\text{M}} + V^{\text{C}}} \quad (5.2)$$

$$V_f^{\text{SCF}} = \frac{V^{\text{SCF}}}{V^{\text{SCF}} + V^{\text{M}} + V^{\text{C}}} \quad (5.3)$$

ここで、 V^{SCF} は SCF 体積、 V^{M} はマトリックス体積、 V^{C} はマイクロカプセル体積である。第 2 章の 2.3.6 節と同様に、マイクロカプセル体積分率 V_f^{C} は 23 vol%，SCF 体積分率 V_f^{SCF} は 12 vol%一定とした。

図 5-1(b)は簡略化のためにコアとシェルを均質化したマイクロカプセルがランダムに分散した状態を表現した均質化したマイクロカプセル含有均一分散モデルを示したもので、均質化したマイクロカプセルと均質化した SCF/EP 複合材料を有している。均質化したマイクロカプセルは、 $E = 10^{-6}$ GPa, $\nu = 0.49$ の球状の均質等方性材料と仮定した。また、第 2 章の 2.3.5 節と同様に、均質化したマイクロカプセル粒径は 113 μm 、マイクロカプセル体積分率 V_f^{C} は 12~23 vol% と変化させ、SCF 体積分率 V_f^{SCF} は 12 vol%一定とした。

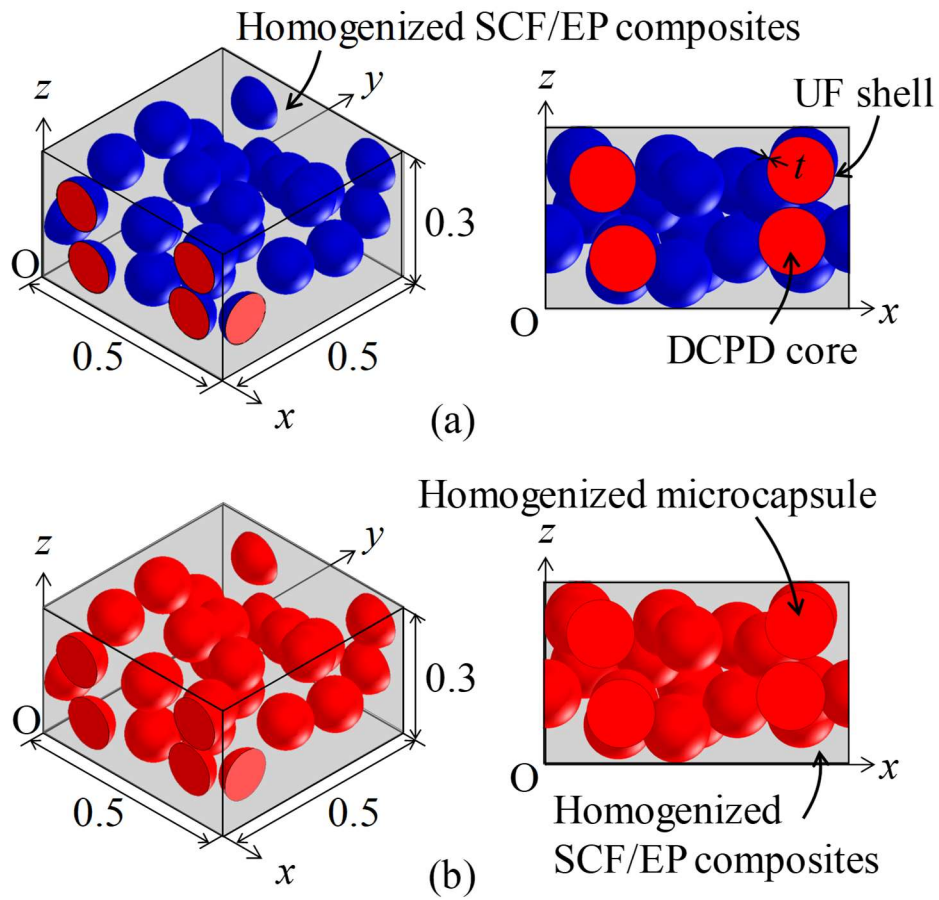


Fig.5-1 Schematic images of well-dispersion models: (a) core-shell microcapsule; (b) homogenized microcapsule (dimensions in mm).

Table 5-2 UF shell volume fraction in well-dispersion model containing core-shell microcapsules.

d (μm)	t (nm)	V_f^{shell} (vol%)
5	270	6.8
10	270	3.6
20	270	1.8
30	270	1.2
50	270	0.75
113	270	0.33
250	270	0.15

5.2.3 均質化したマイクロカプセルを含む凝集モデル

マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料内でのマイクロカプセルの凝集を表現するため、図 5-2 と 5-3 に示すような RVE モデルを生成した。本章の 5.2.2 節と同様に、マイクロカプセルは厚さ方向に垂直な RVE モデルの側面を横切らず、互いに独立しており、マイクロカプセルとマトリックスは完全に接着した状態であると仮定している。図 5-2 は均質化したマイクロカプセルが凝集した状態を表現した凝集モデルを示したもので、(a)は厚さ方向、(b)は面内方向にマイクロカプセルが凝集した状態を表現している。また、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の層間におけるマイクロカプセルの凝集を考慮するため、図 5-3 に示すように、均質化したマイクロカプセルが積層材料の層間に凝集した状態を表現した凝集（層間）モデルを生成した。凝集（層間）モデルは、マイクロカプセル／エポキシ樹脂層と均質化した SCF/EP 複合材料層で構成され、それぞれエポキシ樹脂中にマイクロカプセルが充てんされた状態、エポキシ樹脂中に SCF が充てんされた状態を表現している。SCF にエポキシ樹脂を含浸させたプリプレグの厚さを測定することで、均質化した SCF/EP 複合材料層の厚さを決定し、マイクロカプセル／エポキシ樹脂層と均質化した SCF/EP 複合材料層の厚さはそれぞれ 0.195, 0.105 mm とした。また、均質化したマイクロカプセル粒径は 113 μm とし、マイクロカプセル体積分率 V_f^c は 12~23 vol% と変化させた。SCF 体積分率 V_f^{SCF} は 12 vol% 一定とした。

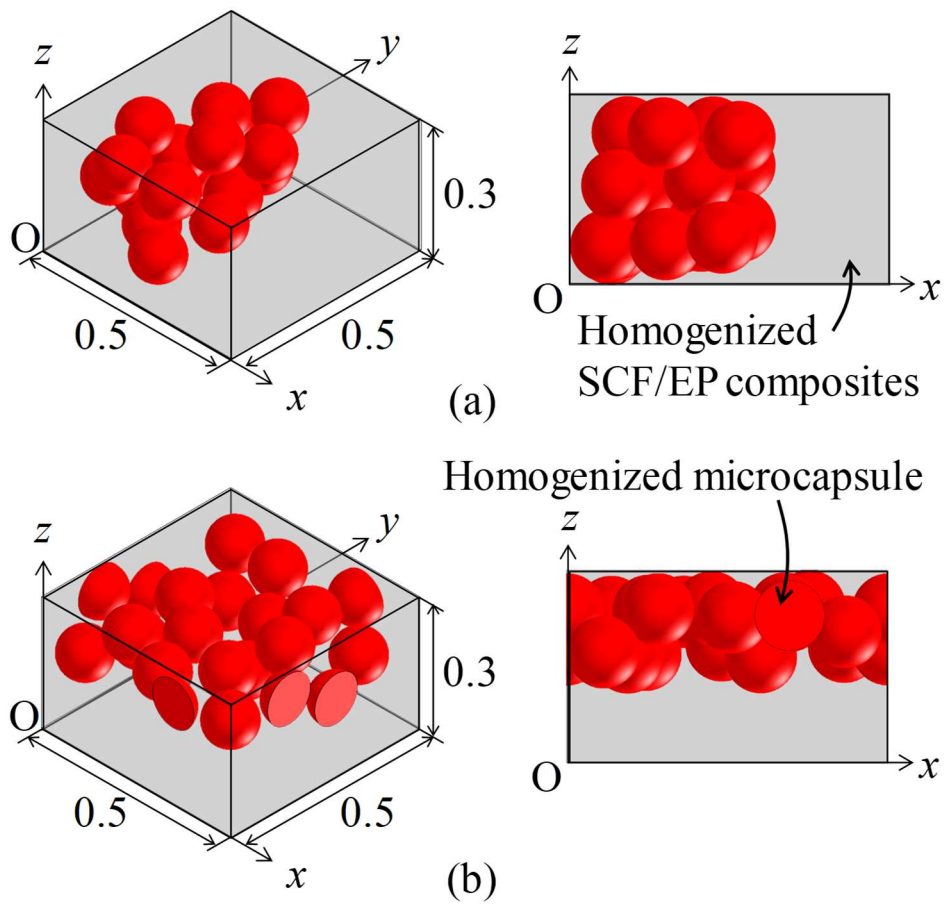


Fig.5-2 Schematic images of aggregation models: (a) aggregation (thickness); (b) aggregation (in-plane) (dimensions in mm).

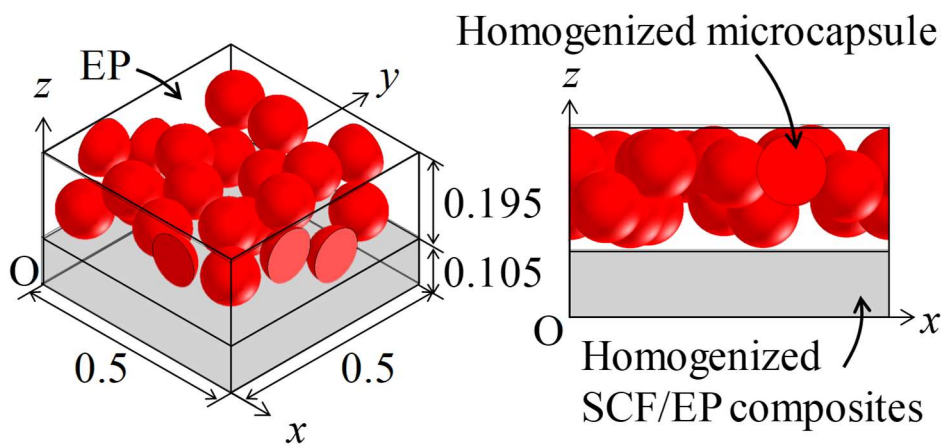


Fig.5-3 Schematic image of aggregation (interlaminar) model (dimensions in mm).

5.2.4 開織炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料モデル

均質化した SCF/EP 複合材料は、 x 方向に配向した SCF（直径 $7\ \mu\text{m}$ ）とエポキシ樹脂の複合材料を均質横等方性材料とし、繊維配置・うねりを無視したものである。図 5-4 に SCF/EP 複合材料モデルを示す。また、SCF は互いに干渉せず、マトリックスと完全接着した状態にあるものと仮定した。

SCF/EP 複合材料中の開織炭素繊維体積分率 $V_f^{\text{SCF}'}$ は、次式で表される。

$$V_f^{\text{SCF}'} = \frac{V^{\text{SCF}}}{V^{\text{SCF}} + V^{\text{M}}} \quad (5.4)$$

ここで、 V^{SCF} は SCF 体積、 V^{M} はマトリックス体積である。SCF/EP 複合材料中の開織炭素繊維体積分率 $V_f^{\text{SCF}'}$ は 12.0～34.2 vol% と変化した。

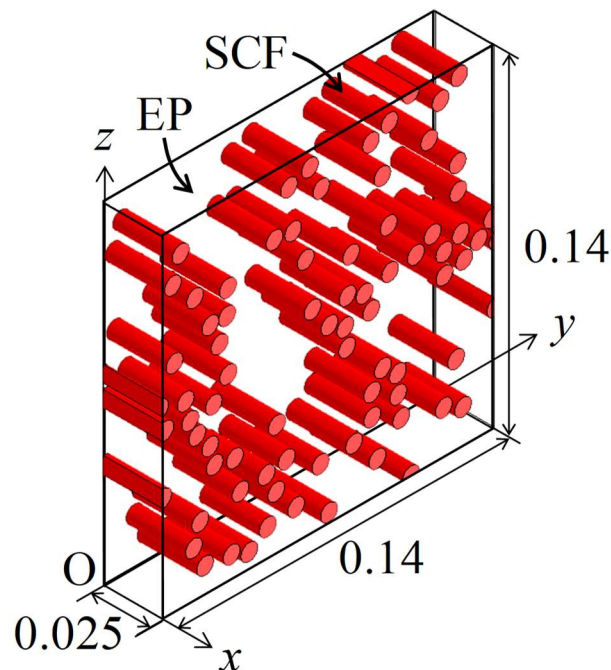


Fig.5-4 Schematic image of unidirectional SCF/EP composite model (dimensions in mm).

5.2.5 代表体積要素モデルの弾性特性評価

本章の 5.2.2 節から 5.2.4 節で述べた各 RVE モデル（コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデル，均質化したマイクロカプセル含有均一分散・凝集モデル，SCF/EP 複合材料モデル）の弾性特性は，Digimat-FE に組み込まれた有限要素解析コード Marc のソルバーを用いて予測した．各 RVE モデルは四面体要素で分割し，表 5-3～5-5 に総要素数と総節点数をまとめた．いずれの RVE モデルでも離散化誤差が小さくなり，結果が収束するように，所有するワークステーション（メモリ：32～128 GB）で計算できる最大に近い要素分割数とした．

Table 5-3 Number of elements and nodes in well-dispersion models.

	Core-shell microcapsules	Homogenized microcapsules
Number of elements	577441 ~ 669927	536575 ~ 615886
Number of nodes	121510 ~ 147454	96108 ~ 109299
V_f^C (vol%)	23	12 ~ 23

Table 5-4 Number of elements and nodes in aggregation models.

	Thickness	In-plane	Interlaminar
Number of elements	550275 ~ 642062	574025 ~ 610497	628313 ~ 744797
Number of nodes	98401 ~ 113643	102333 ~ 108262	111314 ~ 130747
V_f^C (vol%)	12 ~ 23	12 ~ 23	12 ~ 23

Table 5-5 Number of elements and nodes in SCF/EP composite models.

	SCF/EP composite models
Number of elements	915455 ~ 1077204
Number of nodes	163391 ~ 189638
V_f^{SCF} (vol%)	12.0 ~ 34.2

5.3 ショートビーム試験に関する有限要素解析

本章の 5.2 節で述べた RVE モデルから得られた弾性特性を用いて、ショートビーム試験に関する有限要素解析を行った。解析は平面ひずみを仮定し、汎用有限要素解析コード ANSYS を用いて、ショートビーム試験片モデルを対象に行った。図 5-5 はマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の 2 次元ショートビーム試験片モデルとその境界条件を示したもので、 h はショートビーム試験片厚さ、 P は圧縮荷重を表している。ショートビーム試験の最大荷重まで圧縮荷重 P を圧子に負荷した。ショートビーム試験片の対称性を考慮することで 1/2 領域のみをモデル化し、圧子および試験片断面に対称境界条件を設定した。要素は 2 次元 8 節点要素 (PLANE183) を用い、総要素数、総節点数はそれぞれ 6053~8311, 18335~25191 であった。ショートビーム試験片モデルの寸法は、第 2 章で作製したマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の代表的なショートビーム試験片の寸法を用いた (表 5-6)。また、治具は鉄鋼材料とし、治具とショートビーム試験片の接触は、ANSYS に組み込まれたペナルティ法による接触解析を行って表現した。ペナルティ法とは、物体の接触面間にバネを仮定し、物体同士の食い込みが小さくなるように、釣り合いを保つ方法である。

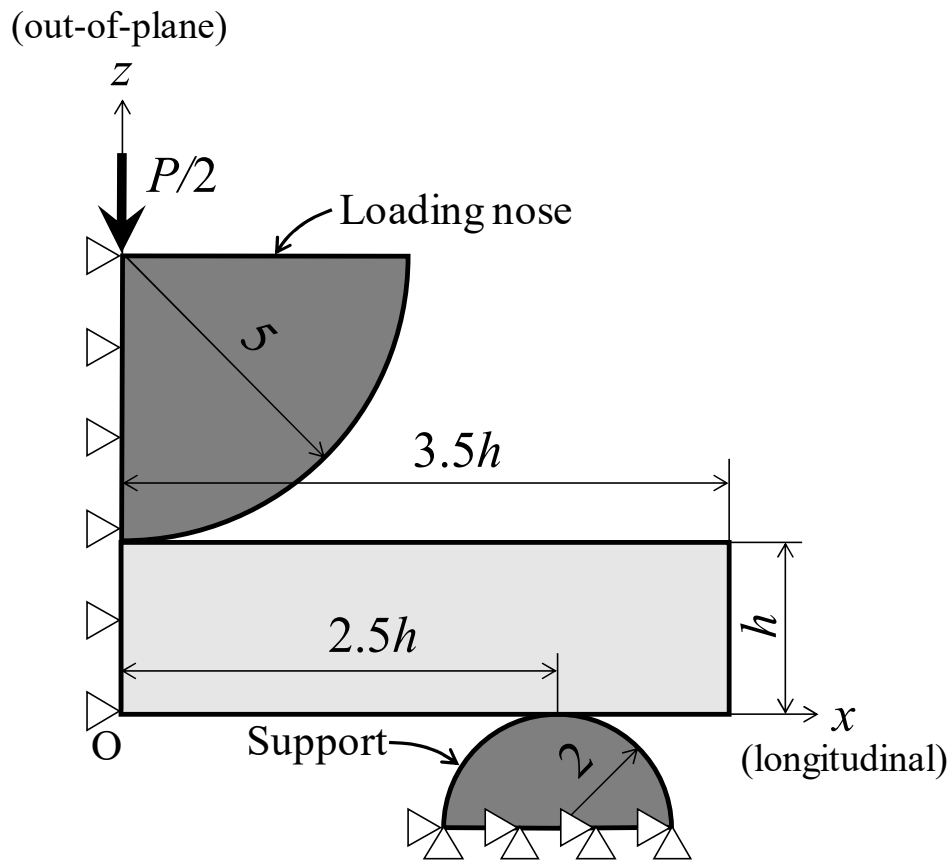


Fig.5-5 Geometry and boundary conditions for 2D short beam shear specimen model.

Table 5-6 Short beam shear specimen geometries.

V_f^C (vol%)	d (μm)	h (mm)	b (mm)
0	-	2.79	9.82
12	113	3.00	10.0
15	113	2.91	9.96
19	113	3.10	10.1
23	113	3.35	9.90
23	20	3.51	9.91
23	50	3.32	10.0
23	250	3.35	9.96

5.4 解析結果および考察

5.4.1 均質化した開繊炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料の弾性特性

表 5-7 はマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルに用いる均質化した SCF/EP 複合材料の弾性特性を示したもので、均一分散モデル、凝集（厚さ方向）モデル、凝集（面内方向）モデルの場合である。また、表 5-8 は表 5-7 と同様に均質化した SCF/EP 複合材料の弾性特性を示したもので、凝集（層間）モデルの場合である。表中、 E_x^H 、 E_y^H は縦弾性係数、 G_{xy}^H は横弾性係数、 ν_{xy}^H 、 ν_{yz}^H はポアソン比である。なお、ポアソン比 ν_{xy} は、垂直応力 σ_{xx} による垂直ひずみを ε_{xx} 、 ε_{yy} とすると、 $\nu_{xy} = -\varepsilon_{yy}/\varepsilon_{xx}$ であり、その他のポアソン比も同様に定義される。この結果を用いて、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルの弾性特性を予測した。

Table 5-7 Predicted elastic properties of the homogenized SCF/EP composites in well-dispersion, aggregation (thickness) and aggregation (in-plane) models.

Properties	V_f^C (vol%)				
	0	12	15	19	23
Young's moduli					
E_x^H (GPa)	30.1	34.0	34.9	36.2	37.9
E_y^H (GPa)	4.51	4.67	4.67	4.77	4.81
Shear modulus					
G_{xy}^H (GPa)	1.69	1.76	1.76	1.80	1.82
Poisson's ratios					
ν_{xy}^H	0.283	0.281	0.281	0.279	0.279
ν_{yz}^H	0.400	0.397	0.397	0.397	0.397

Table 5-8 Predicted elastic properties of the homogenized SCF/EP composites in aggregation (interlaminar) model.

Properties	
Young's moduli	
E_x^H (GPa)	78.4
E_y^H (GPa)	7.01
Shear modulus	
G_{xy}^H (GPa)	2.80
Poisson's ratios	
ν_{xy}^H	0.257
ν_{yz}^H	0.371

5.4.2 弾性特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率・分散状況の影響

図 5-6 から 5-8 はマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の均質化したマイクロカプセルを含む RVE モデルを用いて予測した縦弾性係数 (E_x^C , E_y^C , E_z^C), 横弾性係数 (G_{yz}^C , G_{zx}^C , G_{xy}^C), ポアソン比 (ν_{xy}^C , ν_{xz}^C , ν_{zy}^C) を示したもので, マイクロカプセル体積分率・分散状況との関係を表している. 平均値をプロットし, 最大値と最小値をエラーバーで示した. 全体的な傾向として, 予測した縦弾性係数, 横弾性係数は, マイクロカプセル体積分率の増大に伴い, 低下した. これは, マイクロカプセルの弾性特性がエポキシ樹脂の場合に比べて劣るためである. 一方, ポアソン比は, マイクロカプセル体積分率を変化させてもほとんど変化しなかった.

図 5-6 において, 均一分散モデルの縦弾性係数 E_x^C , E_y^C は, 他の RVE モデルの場合に比べて, 低下する傾向を示した. これは, 剛性の低いマイクロカプセルが均質化した SCF/EP 複合材料内で均一に分散しているためと考えられる. これに対して, 凝集 (層間) モデルと凝集 (面内方向) モデルの場合, 他の RVE モデルに比べて, 縦弾性係数 E_x^C , E_y^C は増大したが, 縦弾性係数 E_z^C は低下した. これは, 面内方向にマイクロカプセルが凝集しているためだと考えられる.

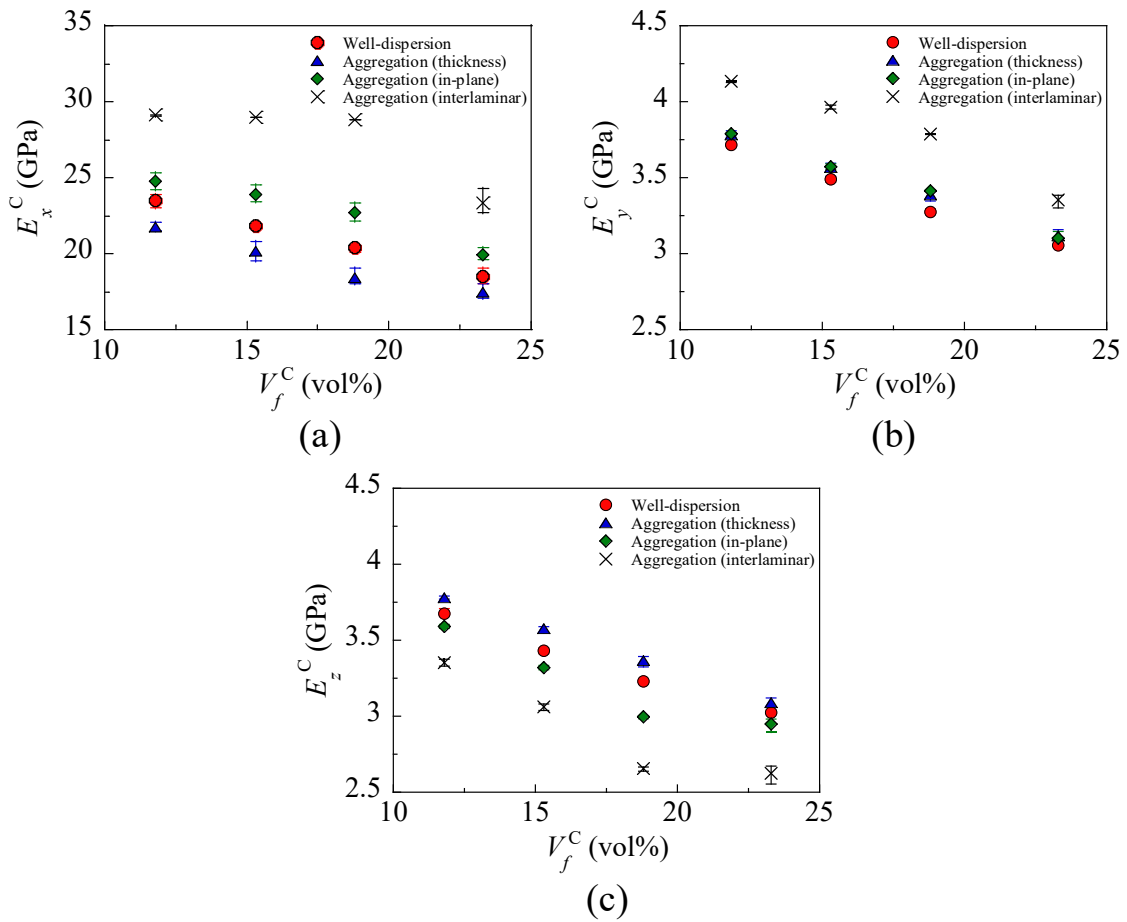


Fig.5-6 Predicted Young's moduli of RVE models containing homogenized microcapsules with different dispersion state: (a) E_x^C ; (b) E_y^C ; (c) E_z^C .

図 5-7 に示すように，均一分散モデルの横弾性係数 G_{yz}^C ， G_{zx}^C は，凝集（面内方向）モデルと凝集（層間）モデルの場合に比べて，増大した．また，第 2 章で行ったショートビーム試験を考慮して，横弾性係数 G_{zx}^C に着目すると，均一分散モデルの横弾性係数 G_{zx}^C は，全 RVE モデル中で最も大きくなった．一方，凝集（層間）モデルの横弾性係数 G_{xy}^C は，他の RVE モデルの結果に比べて，増大したが， $V_f^C = 23 \text{ vol\%}$ の場合，最小値を示した．これは， $V_f^C = 23 \text{ vol\%}$ の場合，凝集（層間）モデル内のマイクロカプセルがマイクロカプセル／エポキシ樹脂層と均質化した SCF/EP 複合材料層を横切るためと考えられる．これより，マイクロカプセルの均一な分散は，マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の弾性特性を改善することが期待される．

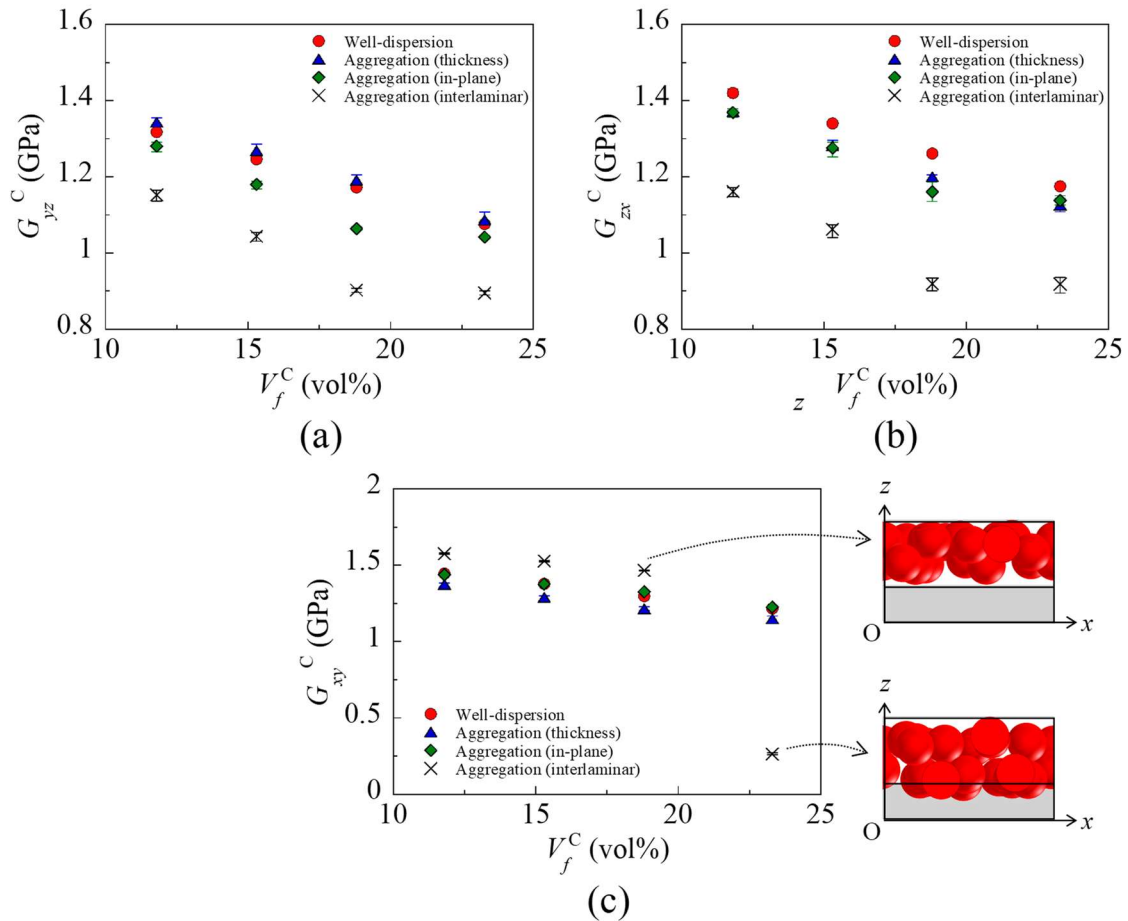


Fig.5-7 Predicted shear moduli of RVE models containing homogenized microcapsules with different dispersion state: (a) G_{yz}^C ; (b) G_{zx}^C ; (c) G_{xy}^C . The inset figures show the aggregation (interlaminar) models at $V_f^C = 19$ and 23 vol\% .

図 5-8 において，均一分散モデルのポアソン比 ν_{xy}^C ， ν_{xz}^C ， ν_{zy}^C は，他の RVE モデルの場合に比べて，増大する傾向を示した．また，凝集（厚さ方向）モデルのポアソン比 ν_{xy}^C ， ν_{xz}^C は，均一分散モデルの結果に比べて約 10%低下し，全 RVE モデル中で最小値を示した．一方，凝集（厚さ方向）モデルのポアソン比 ν_{zy}^C は，全 RVE モデル中で最高値を示した．さらに，凝集（層間）モデルのポアソン比 ν_{zy}^C は，他の RVE モデルの場合に比べて低下した．

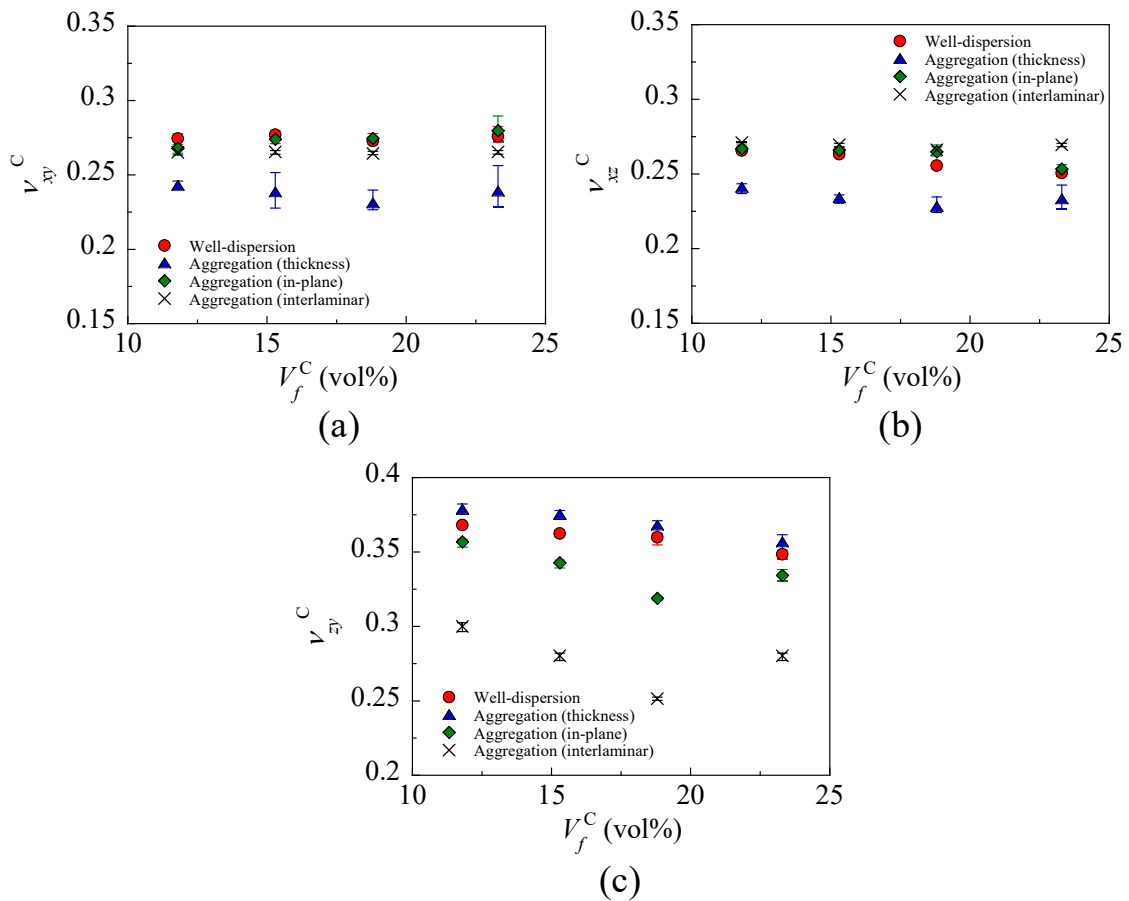


Fig.5-8 Predicted Poisson's ratios of RVE models containing homogenized microcapsules with different dispersion state: (a) ν_{xy}^C ; (b) ν_{xz}^C ; (c) ν_{zy}^C .

図 5-9 は平均せん断ひずみ γ_{zx} を負荷した代表的な RVE モデルから得られたマトリックス (均質化した SCF/EP 複合材料, エポキシ樹脂) 内のせん断応力 τ_{zx} の頻度分布を示したもので, $V_f^C = 19 \text{ vol\%}$ の場合である. 凝集 (層間) モデルの場合, 図 5-9 中, 実線は均質化した SCF/EP 複合材料層内のせん断応力 τ_{zx} の頻度分布, 破線はマイクロカプセル/エポキシ樹脂層内のせん断応力 τ_{zx} の頻度分布を示している. 図 5-9 において, 均一分散モデルの場合, 最も発生頻度の高いせん断応力 τ_{zx}^* は, 約 21 MPa となり, 他の RVE モデルの場合に比べて, 増大した. また, 凝集 (面内方向) モデル内のせん断応力 τ_{zx} は, 最大約 50 MPa に達した.

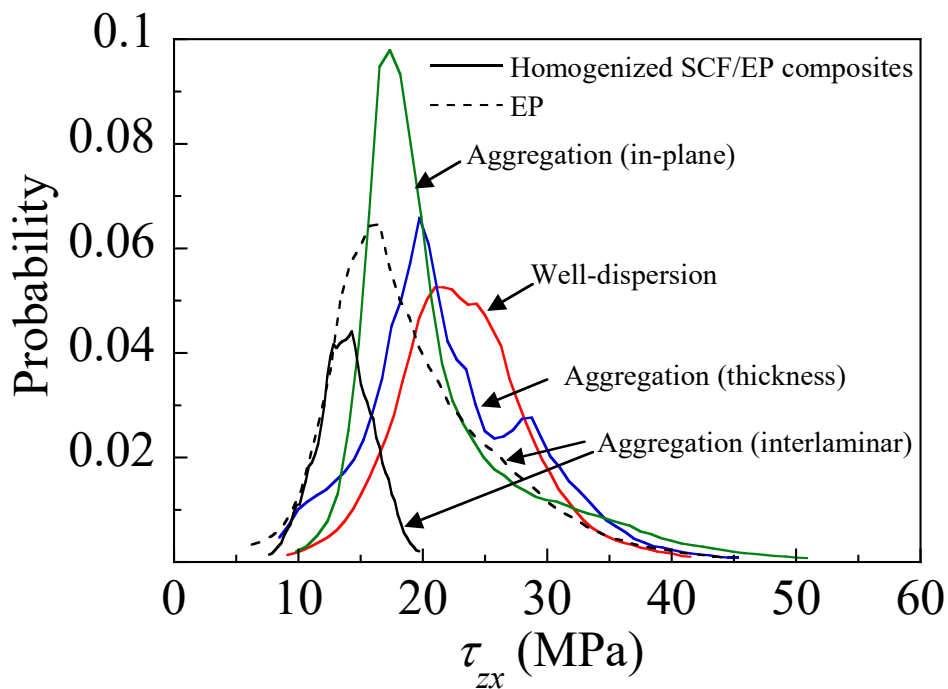


Fig.5-9 Shear stress distributions in the matrix of typical RVE models containing homogenized microcapsules with $V_f^C = 19 \text{ vol\%}$ at the shear strain value of 1.5%.

図 5-10 は均質化したマイクロカプセルを含む RVE モデルから得られたマトリックス（均質化した SCF/EP 複合材料，エポキシ樹脂）内の最も発生頻度の高いせん断応力 τ_{zx}^* を示したもので，マイクロカプセル体積分率・分散状況との関係を表している．平均値をプロットし，最大値と最小値をエラーバーで示した．全体的な傾向として， τ_{zx}^* はマイクロカプセル体積分率の増大に伴い低下した．これより，マイクロカプセルは SCF/EP 積層材料内で効果的にせん断応力を分散させることができると考えられる．また，均一分散モデルの τ_{zx}^* は全 RVE モデル中で最も高い値を示した．これより，マイクロカプセルが均一に分散した SCF/EP 積層材料は，高いせん断応力を保持することができ，弾性特性の改善が期待される．

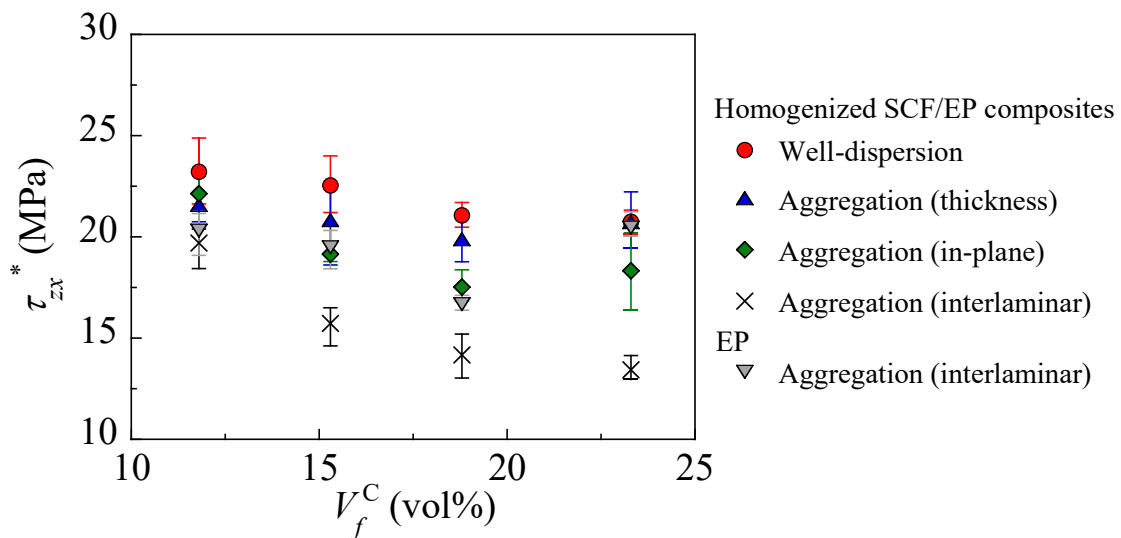


Fig.5-10 Effect of microcapsule volume fraction and dispersion state on shear stress at the peak τ_{zx}^* of RVE models containing homogenized microcapsules.

5.4.3 弾性特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響

図 5-11 にコアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルから得られた弾性特性を示す。均質化したマイクロカプセル含有均一分散モデルと同様のマイクロカプセル配置とし、シェル体積分率 V_f^{shell} を変化させることで、弾性特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響を検討した。コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルの弾性特性は、マイクロカプセル粒径を 20~250 μm と変化させてもほとんど変化しなかった。しかし、コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルの縦弾性係数と横弾性係数は、マイクロカプセル粒径が 20 μm を下回ると、わずかに増大した。これは、マイクロカプセル粒径が小さい場合、シェル体積分率が增大することで、マイクロカプセルの剛性が増大し、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の弾性特性に影響を及ぼすことを示唆している。一方、コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルのポアソン比は、マイクロカプセル粒径を 5~250 μm と変化させてもほぼ一定の値を示した。これより、第 2 章で用いたマイクロカプセル粒径 ($d=20\sim 250 \mu\text{m}$) の場合、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の弾性特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響はほとんど無視できることが明らかとなった。

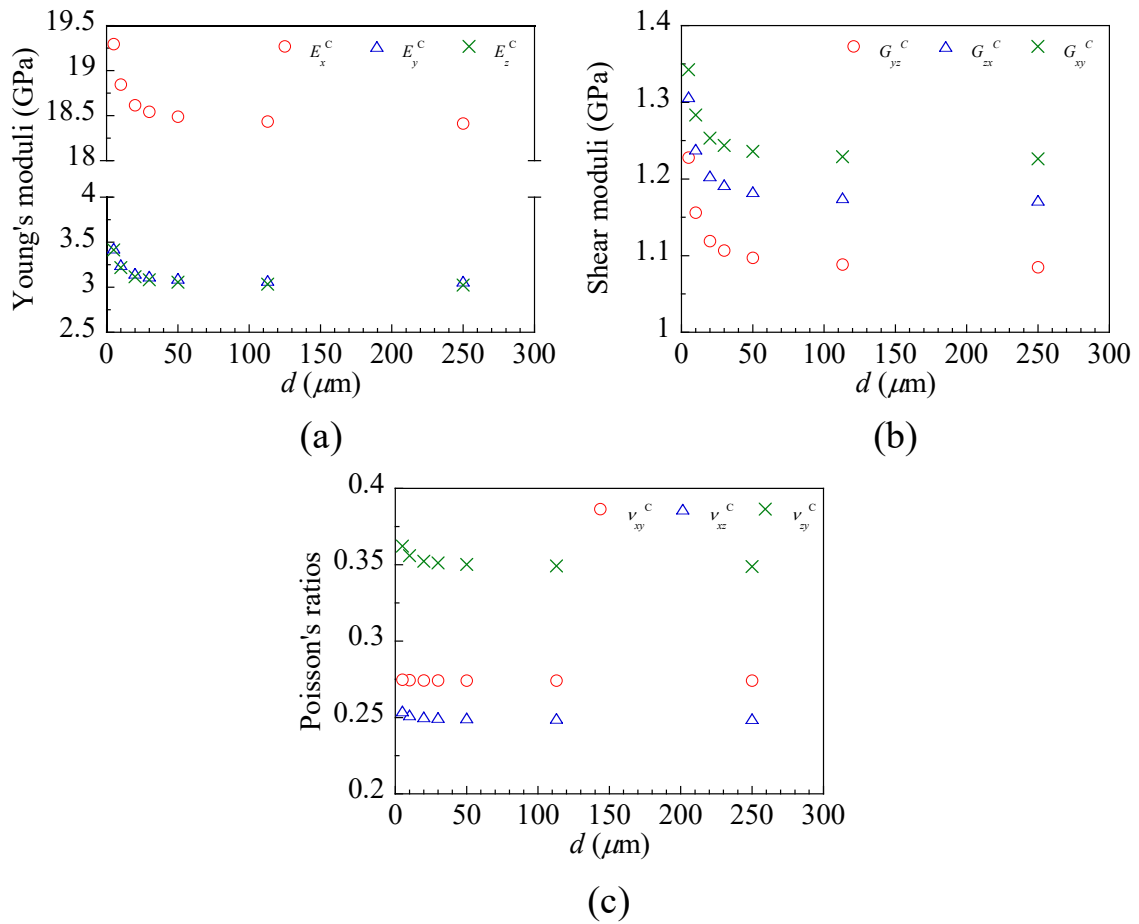


Fig.5-11 Effect of microcapsule diameter on the predicted elastic properties of well-dispersion model containing core-shell microcapsules: (a) Young's moduli; (b) shear moduli; (c) Poisson's ratios.

5.4.4 弾性特性に及ぼすマイクロカプセル膜の影響

表 5-9 はコアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルと均質化したマイクロカプセル含有均一分散モデルから得られた弾性特性を比較したもので、 $V_f^C = 23 \text{ vol\%}$, $d = 113 \mu\text{m}$ の場合である。ここで、 Q^C と Q^H はそれぞれコアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルと均質化したマイクロカプセル含有均一分散モデルから得られた弾性特性である。コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルと均質化したマイクロカプセル含有均一分散モデルから得られた弾性特性の差は 0.7%未満であった。これより、コアシェルマイクロカプセルと均質化したマイクロカプセルの弾性特性の差は無視できるほど小さく、膜厚 270 nm のユリア樹脂膜マイクロカプセルは SCF/EP 積層材料の弾性特性にほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

Table 5-9 Comparison of the predicted elastic properties for the well-dispersion models containing the homogenized microcapsules or the core-shell microcapsules.

Properties	Core-shell microcapsule	Homogenized microcapsule	$\frac{Q^C - Q^H}{Q^H} \times 100$ (%)
Young's moduli			
E_x^C (GPa)	18.4	18.4	0.46
E_y^C (GPa)	3.08	3.06	0.59
E_z^C (GPa)	3.03	3.01	0.64
Shear moduli			
G_{yz}^C (GPa)	1.09	1.08	0.64
G_{zx}^C (GPa)	1.18	1.17	0.59
G_{xy}^C (GPa)	1.23	1.22	0.48
Poisson's ratios			
ν_{xy}^C	0.274	0.274	0.0084
ν_{xz}^C	0.249	0.249	0.12
ν_{zy}^C	0.349	0.349	0.18

5.4.5 代表体積要素モデルの検証

まず、マイクロカプセルを含まない SCF/EP 積層材料のショートビーム試験に関する有限要素解析を行った。図 5-12 は本章の 5.4.1 節で予測した SCF/EP 複合材料モデルの弾性特性を用いて、ショートビーム試験片モデルから得られた荷重-変位曲線を示したもので、 $V_f^C = 0 \text{ vol\%}$ 、 $V_f^{\text{SCF}} = 12 \text{ vol\%}$ の場合である。図中、実線は数値シミュレーション結果、破線は第 2 章で得られた実験結果を示している。数値シミュレーション結果は、実験結果と良好な一致を示した。なお、本検討では、弾性解析を行っているため、非線形領域の予測はできない。

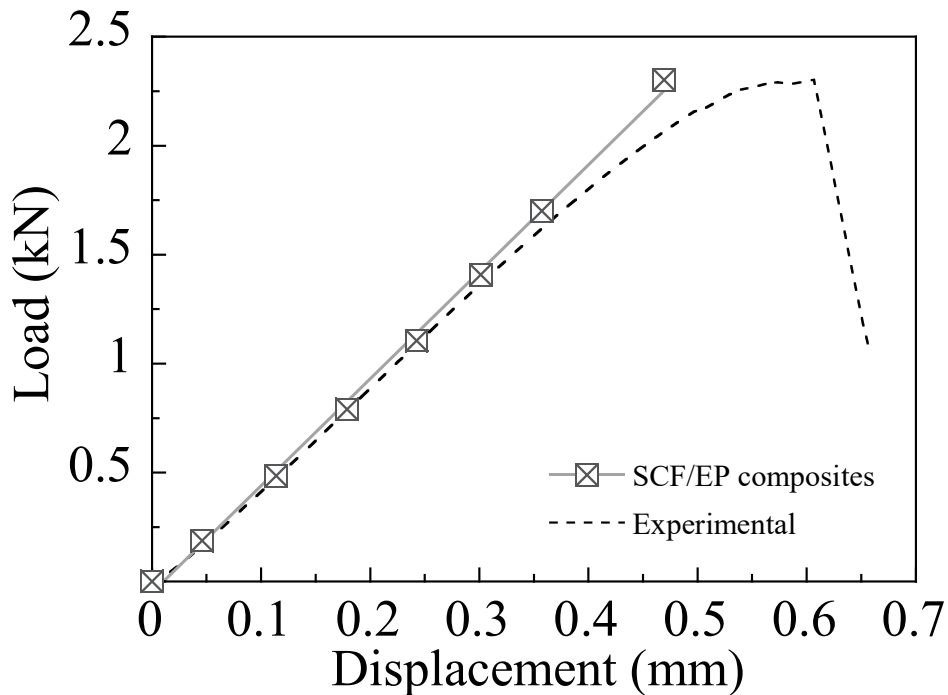


Fig.5-12 Analytical and experimental load-displacement curves for short beam shear specimens with $V_f^C = 0 \text{ vol\%}$ and $V_f^{\text{SCF}} = 12 \text{ vol\%}$.

続いて、マイクロカプセルを含む RVE モデルの妥当性を検証するため、本章の 5.4.2, 5.4.3 節で予測した RVE モデルの弾性特性を用いて、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料のショートビーム試験に関する有限要素解析を行った。図 5-13 は均質化したマイクロカプセル含有均一分散モデルの弾性特性を用いて、ショートビーム試験片モデルから得られた荷重-変位曲線を示したもので、 $V_f^C = 23 \text{ vol\%}$ 、 $d = 113 \mu\text{m}$ の場合である。数値シミュレーション結果は、実験結果と良く一致した。均一分散モデルの荷重-変位曲線の初期勾配は、凝集（厚さ方向）モデル、凝集（層間）モデルの場合に比べて増大したが、凝集（面内方向）モデルの場合に比べて低下した。一方、凝集（厚さ方向）モデルの荷重-変位曲線の初期勾配は、全 RVE モデル中で最も低くなった。しかし、ショートビーム試験片モデルから予測した荷重-変位曲線の初期勾配は、ほぼ一致しており、ほとんど差がない。なお、全てのマイクロカプセル体積分率 ($V_f^C = 12 \sim 23 \text{ vol\%}$) の場合で、同様な傾向を示した。これより、ショートビーム試験片モデルの変形挙動に及ぼすマイクロカプセル分散状況の影響は小さいことが明らかとなった。

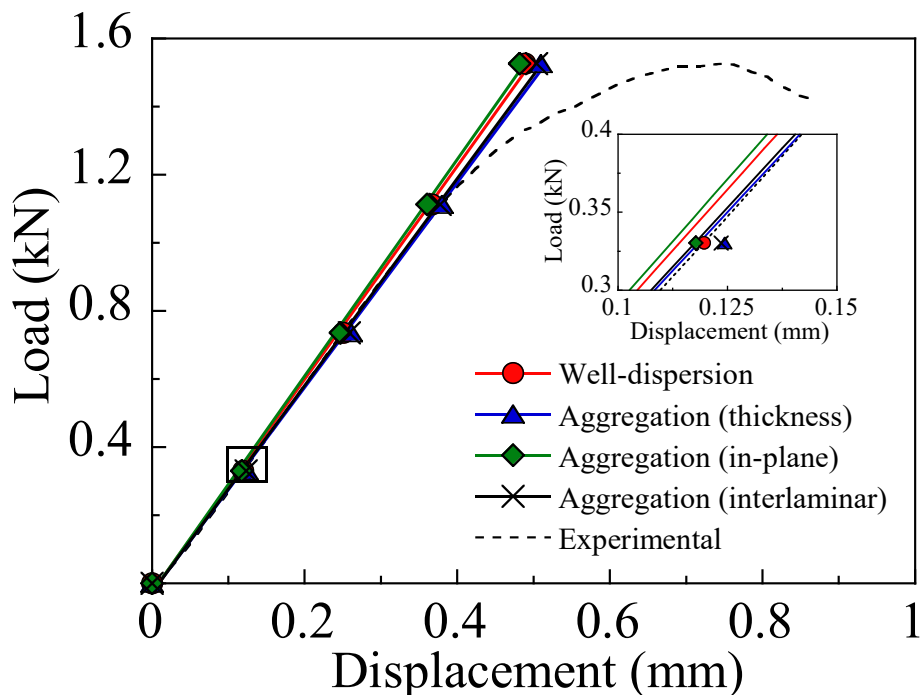


Fig.5-13 Analytical and experimental load-displacement curves for short beam shear specimens with $V_f^C = 23 \text{ vol\%}$. The inset shows a close-up view of the same load-displacement curves.

図 5-14 は均質化したマイクロカプセル含有均一分散モデルの弾性特性を用いて、ショートビーム試験片モデルから得られた見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、マイクロカプセル体積分率を変化させた実験結果と比較している。縦軸は JIS K7078⁽¹⁰⁾規格の見掛けの層間せん断強度に関する式を用いて得られた見掛けのせん断応力を示しており、見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配はショートビーム試験片モデルの剛性を表している。全てのマイクロカプセル体積分率 ($V_f^C = 12 \sim 23 \text{ vol\%}$) の場合で、数値シミュレーション結果は、実験結果と良好な一致を示した。また、数値シミュレーションから得られた見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は、実験結果と同様に、マイクロカプセル体積分率が増大すると、低下した。

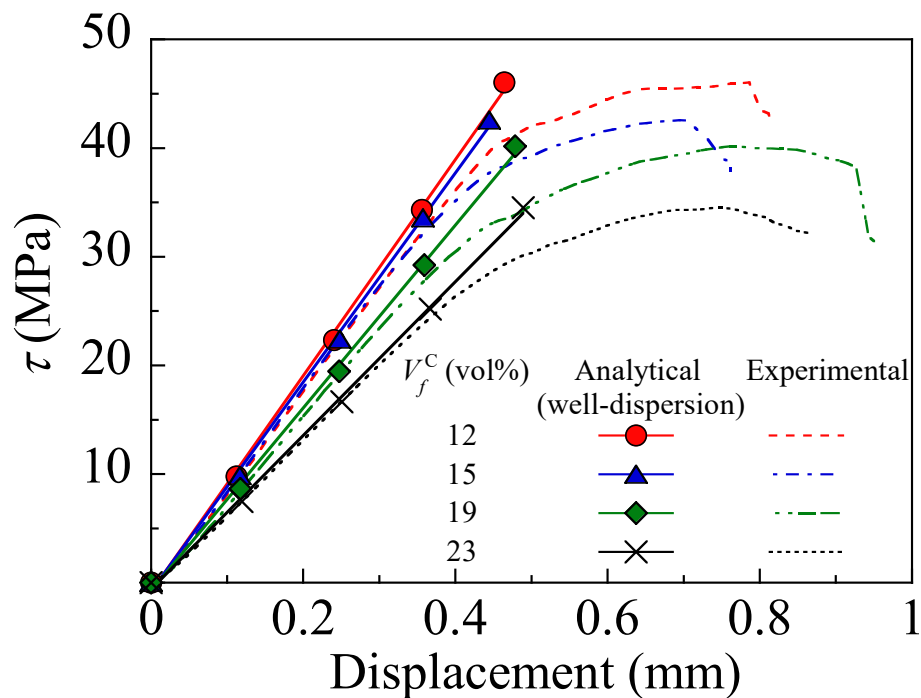


Fig.5-14 Analytical and experimental apparent shear stress-displacement curves for short beam shear specimens with various V_f^C .

図 5-15 はコアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルの弾性特性を用いて、ショートビーム試験片モデルから得られた見掛けのせん断応力-変位曲線を示したもので、マイクロカプセル粒径を変化させた実験結果と比較している。全てのマイクロカプセル粒径 ($d=20\sim 250\ \mu\text{m}$) の場合で、数値シミュレーション結果は、実験結果と良く一致した。また、 $d=50\ \mu\text{m}$ の場合、見掛けのせん断応力-変位曲線の初期勾配は、 $d=20, 250\ \mu\text{m}$ の場合に比べて、わずかに増大したが、ほとんど差がなかった。これより、マイクロカプセル粒径が $d=20\sim 250\ \mu\text{m}$ の場合、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の剛性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響はほとんど無視できることが明らかとなった。

本章の 5.4.5 節で得られた研究成果より、数値シミュレーション結果と実験結果は良好な一致を示し、本章で用いた RVE モデルの妥当性が確認できた。

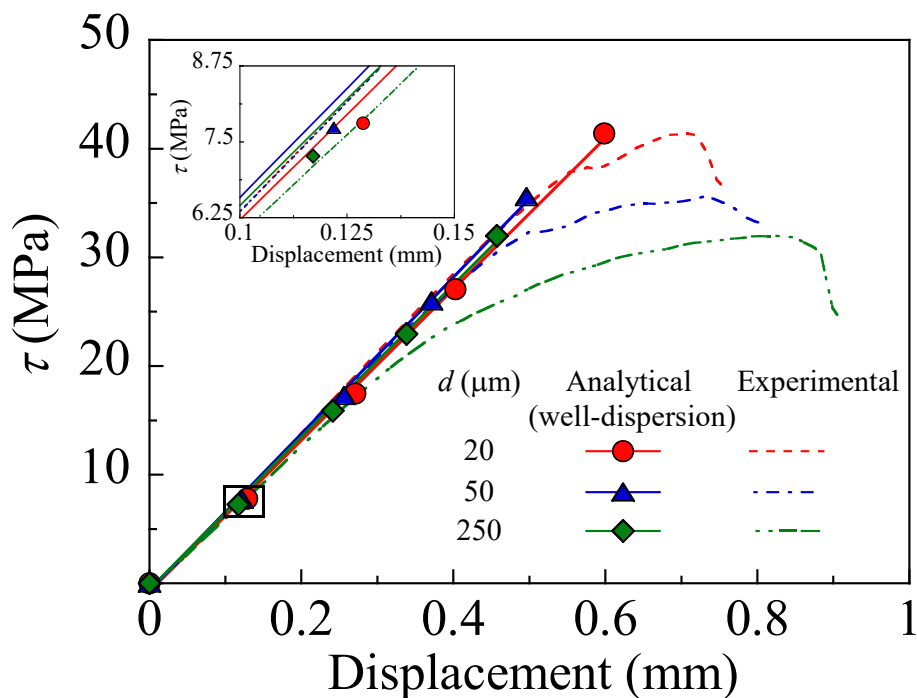


Fig.5-15 Analytical and experimental apparent shear stress-displacement curves for short beam shear specimens with various d . The inset shows detail of the same apparent shear stress-displacement curves.

5.5 結言

本章では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造を表現した RVE モデルを構築し、弾性特性に及ぼす微視構造（マイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況）の影響を明らかにした。また、RVE モデルから得られた弾性特性を用いてショートビーム試験に関する有限要素解析を行い、数値シミュレーション結果と実験結果を比較して、RVE モデルの妥当性を確認した。さらに、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造と弾性特性との関連性について考察を行った。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. 均質化したマイクロカプセル含有 RVE モデルの弾性特性は、マイクロカプセル体積分率の減少に伴い、増大した。また、均質化したマイクロカプセル含有均一分散モデルの横弾性係数 G_{zx} は、凝集モデルの場合に比べて、増大した。これは、SCF/EP 積層材料内にマイクロカプセルを均一に分散させることで、弾性特性が向上することを示唆している。以上より、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の弾性特性は、マイクロカプセルの分散状況・体積分率に依存することが明らかとなった。
2. コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルの弾性特性は、マイクロカプセル粒径が 20~250 μm に変化してもほとんど変わらなかったが、マイクロカプセル粒径が 20 μm 未満になるとわずかに増大した。これより、マイクロカプセル粒径はマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の弾性特性に大きな影響を与えないことが明らかとなった。
3. RVE モデルから得られた弾性特性を用いて、ショートビーム試験に関する有限要素解析を行った結果、ショートビーム試験片モデルの荷重-変位曲線は実験結果と良く一致し、RVE モデルの妥当性を確認できた。また、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料のショートビーム試験片モデルの変形挙動に及ぼすマイクロカプセル分散状況・粒径の影響はほとんど無いことが明らかとなった。しかし、マイクロカプセル体積分率が 12~23 vol% と変化した場合、ショートビーム試験片モデルから得られた見掛けのせん断応力-変位曲線は、実験結果とともに変化した。従って、構築した RVE モデルは、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の弾性特性を予測し、自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造設計に寄与することが期待される。

参考文献

- (1) H. Li, R. Wang and W. Liu, "Preparation and self-healing performance of epoxy composites with microcapsules and tungsten (VI) chloride catalyst", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 31, pp. 924-932, 2012.
- (2) A. Ahmed, K. Sanada, M. Fanni and A.A. El-Moneim, "A practical methodology for modeling and verification of self-healing microcapsules-based composites elasticity", *Composite Structures*, Vol. 184, pp. 1092-1098, 2018.
- (3) K. Sanada, N. Itaya and Y. Shindo, "Self-healing of interfacial debonding in fiber-reinforced polymers and effect of microstructure on strength recovery", *The Open Mechanical Engineering Journal*, Vol. 2, pp. 97-103, 2008.
- (4) K. Sanada, Y. Mizuno and Y. Shindo, "Damage progression and notched strength recovery of fiber-reinforced polymers encompassing self-healing of interfacial debonding", *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, pp. 1765-1776, 2015.
- (5) A.A. Rzeszutko, E.N. Brown and N.R. Sottos, "Tensile properties of self-healing epoxy", *TAM Technical Report*, pp. 1041-1055, 2003.
- (6) "Understanding mechanical properties of epoxies for modeling, finite element analysis (FEA)", *Tech Tip 19*, Epoxy Technology, 2011.
- (7) I.M. Daniel and O. Ishai, *Engineering mechanics of composite materials*, second edition, Oxford University Press, p. 375, 2006.
- (8) M.W. Keller and N.R. Sottos, "Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer", *Experimental Mechanics*, Vol. 46, pp. 725-733, 2006.
- (9) S. Neuser, E. Manfredi and V. Michaud, "Characterization of solvent-filled polyurethane/urea-formaldehyde core-shell composites", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 143, pp. 1018-1025, 2014.
- (10) JIS K7078, 「炭素繊維強化プラスチックの層間せん断試験方法」, 『JIS ハンドブック ②プラスチック I 試験』, 2014.

第6章 マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／ エポキシ樹脂積層材料の損傷進展解析

6.1 緒言

第2章から第4章では、マイクロカプセル含有開繊炭素繊維（SCF）／エポキシ樹脂（EP）積層材料の力学特性と修復効果に及ぼす微視構造の影響を実験的に検討した。第5章では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造を表現した代表体積要素（RVE）モデルを構築し、弾性特性に及ぼす微視構造の影響を理論的に検討している。予測した弾性特性を用いてショートビーム試験に関する有限要素解析を行い、数値シミュレーション結果と実験結果を比較することで、RVE モデルの妥当性を確認した。また、これまでの研究から、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷進展挙動は、微視構造の影響を顕著に受け、力学特性・修復効果の発現に大きく関与することが明らかとなっている。

複合材料の損傷進展挙動に関する理論的研究は多数行われており、円孔を有する複合材料の強度^{(1), (2)}や織物複合材料の強度・損傷進展挙動^{(3)~(5)}を予測するために、損傷進展解析が試みられている。これに対して、自己修復材料の損傷進展挙動に関する理論的研究^{(6)~(9)}は非常に少ない。Ozaki ら^{(7)~(9)}は、自己修復セラミックス複合材料の損傷進展解析を行った後に、自己修復過程の数値シミュレーションも実施しており、自己修復セラミックス複合材料の修復時間や強度・剛性の修復効果を評価している。自己修復材料の強度回復効果は損傷進展挙動の影響を強く受けるため、数値シミュレーションを用いて損傷進展挙動を予測することで、優れた力学特性・修復効果を有する自己修復材料の微視構造設計指針確立に寄与することが期待される。

本章は、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造を表現した RVE モデルを対象に、損傷進展解析を行ったもので、数値シミュレーションから予測した強度に及ぼす微視構造（マイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況）の影響を理論的に検討した。また、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造と力学特性・損傷進展挙動との関連性を考察した。

6.2 代表体積要素モデル

6.2.1 材料物性

第5章と同様に、マイクロカプセル、エポキシ樹脂 (jER828, アンカミン K54), 開繊炭素繊維は等方性の線形弾性体と仮定した。表 6-1 に各材料の縦弾性係数 E , ポアソン比 ν を示す。

Table 6-1 Material properties of RVE models in chapter 6.

	Microcapsule	Epoxy		SCF
		jER828	Ancamine K54	
E (GPa)	-	3.4 ⁽¹⁰⁾		230 ⁽¹²⁾
ν	-	0.3 ⁽¹¹⁾		0.2 ⁽¹²⁾

6.2.2 コアシェルマイクロカプセルを含む均一分散モデル

第5章と同様に、コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルを用いた。コアシェルマイクロカプセルのシェル (ユリア樹脂膜) は $E = 3.7$ GPa, $\nu = 0.333$ ⁽¹³⁾ の弾性体で、コア (修復剤) は $E = 10^{-6}$ GPa, $\nu = 0.49$ とすることで非圧縮性を考慮した非常に柔らかい弾性体であると仮定した。コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデル内のマイクロカプセル粒径 (113 μm) ・分散状況を固定し、シェル体積分率 V_f^{shell} を 0.33~6.8 vol% に変化させることで、マイクロカプセル粒径 113~5 μm の影響を考慮した。第2章の 2.3.6 節と同様に、マイクロカプセル体積分率 V_f^{C} は 23 vol%, SCF 体積分率 V_f^{SCF} は 12 vol% 一定とした。

6.2.3 均質化したマイクロカプセルを含む代表体積要素モデル

第5章と同様に、均質化したマイクロカプセル含有均一分散モデル、凝集 (厚さ方向) モデル、凝集 (面内方向) モデル、凝集 (層間) モデルを用いた。第2章の 2.3.5 節と同様に、均質化したマイクロカプセル粒径は 113 μm で、マイクロカプセル体積分率 V_f^{C} は 12, 23 vol% と変化させ、SCF 体積分率 V_f^{SCF} は 12 vol% 一定とした。

6.2.4 開繊炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料モデル

第5章と同様に、均質化した SCF/EP 複合材料は、 x 方向に配向した SCF（直径 $7\ \mu\text{m}$ ）とエポキシ樹脂の複合材料を均質横等方性材料としたものである。図 6-1 に SCF/EP 複合材料モデルを示す。SCF/EP 複合材料中の開繊炭素繊維体積分率 V_f^{SCF} は 13.6, 15.7, 34.2 vol% とした。

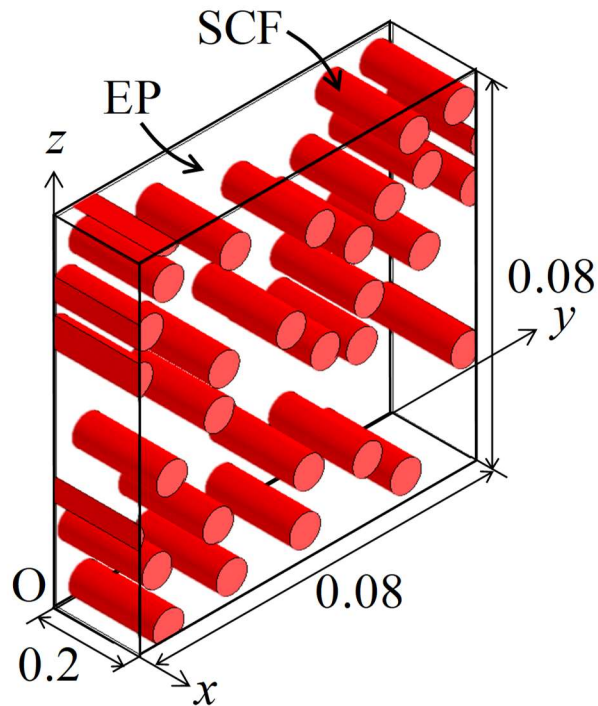


Fig.6-1 Schematic image of unidirectional SCF/EP composite model (dimensions in mm).

6.3 損傷進展解析

6.3.1 代表体積要素モデルの強度評価

本章の 6.2.2 節から 6.2.4 節で述べた各 RVE モデル（コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデル，均質化したマイクロカプセル含有均一分散・凝集モデル，SCF/EP 複合材料モデル）の強度は，Digimat-FE に組み込まれた有限要素解析コード Marc のソルバーを用いて損傷進展解析を行い，得られた応力-ひずみ曲線の最大応力を強度と定義した．本解析では，区間線形理論により，RVE モデルに一定ひずみを与えて，要素の応力が破損則を満たした場合，損傷したと判定し，要素の剛性を 1/100 に低下させることで損傷進展に起因する非線形挙動を模擬した（図 6-2）．増分区間は結果が収束する値とした．各モデルは四面体要素で分割しており，表 6-2 に本章で用いた SCF/EP 複合材料モデルの総要素数と総節点数をまとめた．

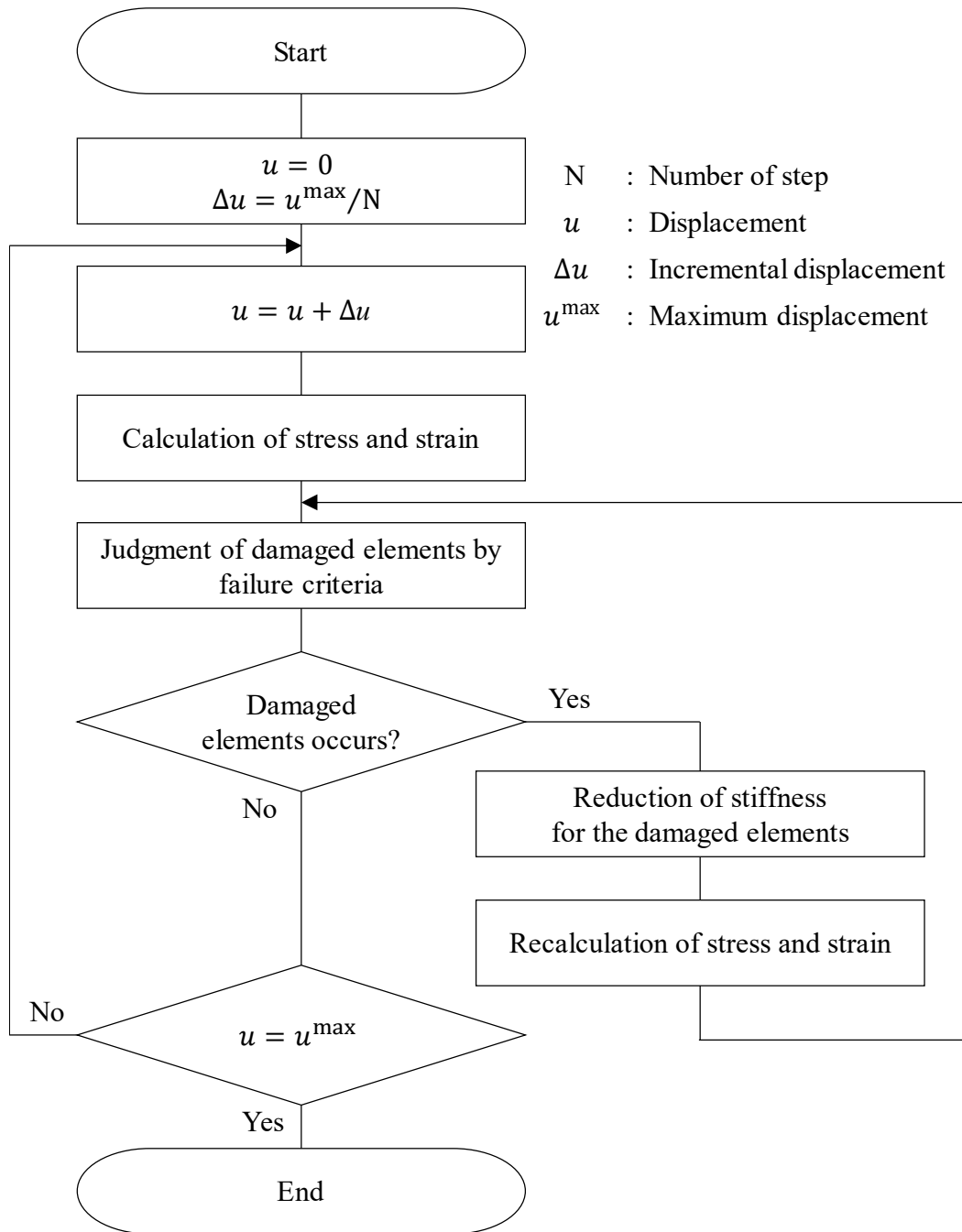


Fig.6-2 Flow chart of damage progression analysis.

Table 6-2 Number of elements and nodes in SCF/EP composite models.

	SCF/EP composite models
Number of elements	454462 ~ 516380
Number of nodes	82244 ~ 92251
V_f^{SCF} (vol%)	13.6 ~ 34.2

6.3.2 破損則

6.3.2.1 開繊炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料モデル

SCF に生じる損傷の発生・進展は，次式に示す Digimat-FE に組み込まれた最大応力説⁽¹⁴⁾を用いて判定した．

$$\sigma_{xx}^f = \begin{cases} F^f & \text{when } \sigma_{xx}^f > 0 \\ -F^f & \text{when } \sigma_{xx}^f < 0 \end{cases} \quad (6.1a)$$

$$\sigma_{yy}^f = \begin{cases} F^f & \text{when } \sigma_{yy}^f > 0 \\ -F^f & \text{when } \sigma_{yy}^f < 0 \end{cases} \quad (6.1b)$$

$$\sigma_{zz}^f = \begin{cases} F^f & \text{when } \sigma_{zz}^f > 0 \\ -F^f & \text{when } \sigma_{zz}^f < 0 \end{cases} \quad (6.1c)$$

$$|\tau_{yz}^f| = F^f \quad (6.1d)$$

$$|\tau_{zx}^f| = F^f \quad (6.1e)$$

$$|\tau_{xy}^f| = F^f \quad (6.1f)$$

ここで， σ_{xx}^f ， σ_{yy}^f ， σ_{zz}^f は垂直応力， τ_{yz}^f ， τ_{zx}^f ， τ_{xy}^f はせん断応力， F^f は SCF の強度である．本章では， $F^f = 3100 \text{ MPa}$ ⁽¹²⁾と仮定した．一方，エポキシ樹脂に生じる損傷の発生・進展は，次式に示す von Mises の破損則⁽¹⁴⁾を用いて判定した⁽⁵⁾．

$$\begin{aligned} & (\sigma_{yy}^m - \sigma_{zz}^m)^2 + (\sigma_{zz}^m - \sigma_{xx}^m)^2 + (\sigma_{xx}^m - \sigma_{yy}^m)^2 \\ & + 6 \{ (\tau_{yz}^m)^2 + (\tau_{zx}^m)^2 + (\tau_{xy}^m)^2 \} = 2(F_t^m)^2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

ここで， σ_{xx}^m ， σ_{yy}^m ， σ_{zz}^m は垂直応力， τ_{yz}^m ， τ_{zx}^m ， τ_{xy}^m はせん断応力， F_t^m はエポキシ樹脂の引張強度で，本章では $F_t^m = 70 \text{ MPa}$ ⁽⁶⁾と仮定した．

6.3.2.2 均質化したマイクロカプセルを含む代表体積要素モデル

均質化した SCF/EP 複合材料に生じる損傷の発生・進展は、次式に示す Digimat-FE に組み込まれた Tsai-Wu の破損則⁽¹⁴⁾を用いて判定した。

$$\begin{aligned} & \frac{(\sigma_{xx}^H)^2}{F_{xt}^H F_{xc}^H} + \frac{(\sigma_{yy}^H)^2 + (\sigma_{zz}^H)^2}{F_{zt}^H F_{zc}^H} + \frac{(\tau_{xy}^H)^2 + (\tau_{zx}^H)^2}{(F_{zx}^H)^2} + \frac{4(\tau_{yz}^H)^2}{F_{zt}^H F_{zc}^H} - \frac{\sigma_{xx}^H \sigma_{yy}^H + \sigma_{xx}^H \sigma_{zz}^H}{2F_{xt}^H F_{xc}^H} \\ & - \frac{2\sigma_{yy}^H \sigma_{zz}^H}{F_{zt}^H F_{zc}^H} + \left(\frac{1}{F_{xt}^H} - \frac{1}{F_{xc}^H} \right) \sigma_{xx}^H + \left(\frac{1}{F_{zt}^H} - \frac{1}{F_{zc}^H} \right) (\sigma_{yy}^H + \sigma_{zz}^H) = 1 \end{aligned} \quad (6.3)$$

ここで、 σ_{xx}^H , σ_{yy}^H , σ_{zz}^H は垂直応力、 τ_{yz}^H , τ_{zx}^H , τ_{xy}^H はせん断応力、 F_{xt}^H , F_{zt}^H はそれぞれ x , z 方向の引張強度、 F_{xc}^H , F_{zc}^H はそれぞれ x , z 方向の圧縮強度、 F_{zx}^H はせん断強度であり、下添字の t , c はそれぞれ引張および圧縮を示す。一方、エポキシ樹脂に生じる損傷の発生・進展は、式 (6.2) に示す von Mises の破損則を用いて判定した。

6.3.2.3 コアシェルマイクロカプセルを含む均一分散モデル

均質化した SCF/EP 複合材料に生じる損傷の発生・進展は、式 (6.3) に示す Tsai-Wu の破損則を用いて判定した。また、コアシェルマイクロカプセルのシェル（ユリア樹脂膜）に生じる損傷の発生・進展は、次式に示す von Mises の破損則を用いて判定した。

$$\begin{aligned} & (\sigma_{yy}^s - \sigma_{zz}^s)^2 + (\sigma_{zz}^s - \sigma_{xx}^s)^2 + (\sigma_{xx}^s - \sigma_{yy}^s)^2 \\ & + 6 \left\{ (\tau_{yz}^s)^2 + (\tau_{zx}^s)^2 + (\tau_{xy}^s)^2 \right\} = 2(F_t^s)^2 \end{aligned} \quad (6.4)$$

ここで、 σ_{xx}^s , σ_{yy}^s , σ_{zz}^s は垂直応力、 τ_{yz}^s , τ_{zx}^s , τ_{xy}^s はせん断応力、 F_t^s はユリア樹脂の引張強度で、 $F_t^s = 76 \text{ MPa}$ ⁽¹⁵⁾と仮定した。

6.4 解析結果および考察

6.4.1 均質化した開繊炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料の強度

表 6-3 に均一分散モデル，凝集（厚さ方向）モデル，凝集（面内方向）モデルに用いる均質化した SCF/EP 複合材料の強度を示す．また，表 6-4 は表 6-3 と同様に均質化した SCF/EP 複合材料の強度を示したもので，凝集（層間）モデルの場合である．表中，圧縮強度 F_{xc}^H ， F_{zc}^H は，一方向炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料の実測された引張強度と圧縮強度（表 6-5）との比を参考として，それぞれ $0.753F_{xt}^H$ ， $4.34F_{zt}^H$ と仮定した⁽¹²⁾．この結果を用いて，マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルを対象に，損傷進展解析を行った．

Table 6-3 Predicted strength of the homogenized SCF/EP composites in well-dispersion, aggregation (thickness) and aggregation (in-plane) models.

Strength (MPa)	V_f^C (vol%)	
	12	23
Tensile strength		
F_{xt}^H	358	411
F_{zt}^H	36.4	38.8
Compressive strength		
F_{xc}^H	270	310
F_{zc}^H	158	169
Shear strength		
F_{zx}^H	16.4	17.2

Table 6-4 Predicted strength of the homogenized SCF/EP composites in aggregation (interlaminar) model.

Strength (MPa)	
Tensile strength	
F_{xt}^H	839
F_{zt}^H	41.0
Compressive strength	
F_{xc}^H	632
F_{zc}^H	178
Shear strength	
F_{zx}^H	18.6

Table 6-5 Strength of unidirectional CFRPs from reference (12).

Strength (MPa)	CFRPs	
	AS4/3501-6	IM6G/3501-6
Tensile strength		
F_{xt}	2280	2240
F_{zt}	57	46
Compressive strength		
F_{xc}	1725	1680
F_{zc}	228	215

6.4.2 力学特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率・分散状況の影響

図 6-3 は平均せん断ひずみ $\gamma_{zx} = 1.5\%$ を負荷したマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の均質化したマイクロカプセル含有 RVE モデルから得られた応力-ひずみ曲線を示したもので、 $V_f^C = 23 \text{ vol\%}$ の場合である。均一分散モデルの応力-ひずみ曲線の初期勾配は、凝集（厚さ方向）モデル、凝集（面内方向）の場合に比べてわずかに増大し、全 RVE モデル中で最も高くなった。これより、マイクロカプセルが均一に分散した SCF/EP 積層材料は、剛性の向上が期待される。しかし、凝集（厚さ方向）モデル、凝集（面内方向）の応力-ひずみ曲線の初期勾配は、ほとんど差がなかった。一方、凝集（層間）モデルの応力-ひずみ曲線の初期勾配は、他の RVE モデルの場合に比べて、低下した。なお、 $V_f^C = 12 \text{ vol\%}$ の場合も同様な傾向を示した。

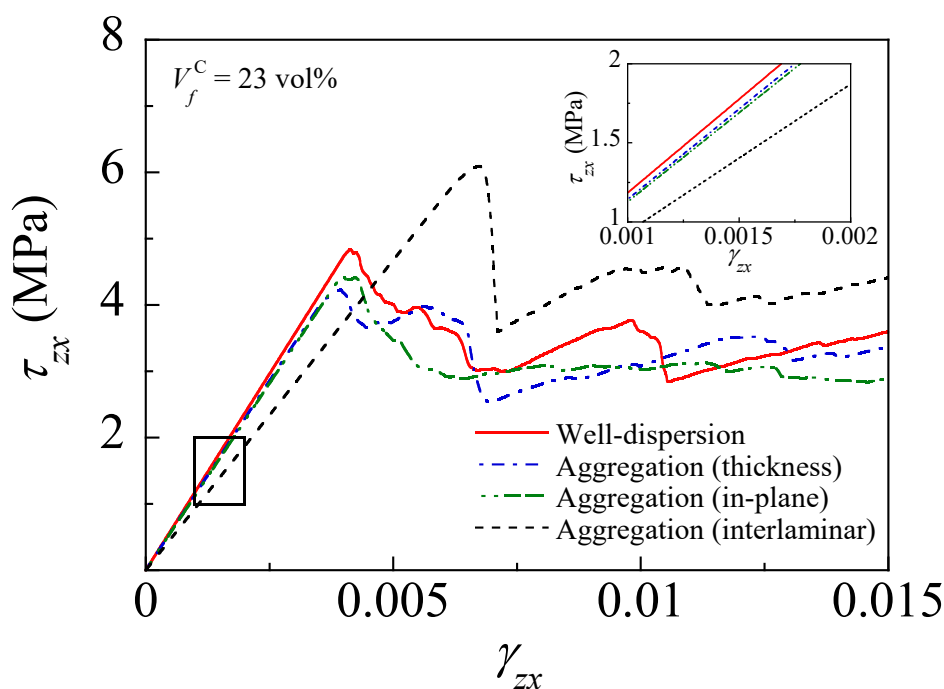


Fig.6-3 Predicted shear stress-strain curves for RVE models containing homogenized microcapsules with $V_f^C = 23 \text{ vol\%}$ and different dispersion state. The inset shows a close-up view of the same predicted shear stress-strain curves.

図 6-4 は図 6-3 と同様な均一分散モデル, 凝集 (層間) モデルから得られた応力-ひずみ曲線を示したもので, $V_f^C = 12, 23 \text{ vol\%}$ の場合を比較している. 全体的な傾向として, 応力-ひずみ曲線の初期勾配は, マイクロカプセル体積分率の増大に伴い, 減少した. これは, 第 2 章の 2.3.5 節で得られた実験結果と同様な傾向である. なお, 凝集 (厚さ方向) モデルおよび凝集 (面内方向) モデルの場合でも同様な傾向を示した.

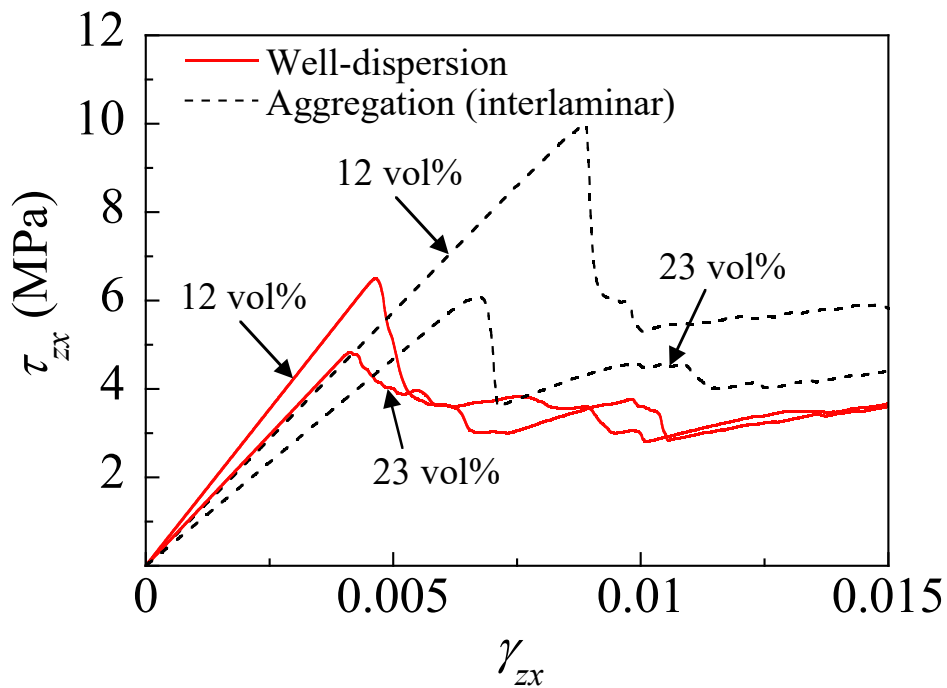


Fig.6-4 Predicted shear stress-strain curves for well-dispersion and aggregation (interlaminar) models with $V_f^C = 12$ and 23 vol\% .

図 6-5 はマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の均質化したマイクロカプセル含有 RVE モデルのせん断強度に及ぼすマイクロカプセル分散状況の影響を示したもので、 $V_f^C = 12, 23 \text{ vol\%}$ の場合である。なお、均質化したマイクロカプセル含有 RVE モデルから得られた応力-ひずみ曲線の最大応力をせん断強度と定義した。棒グラフは平均値を、エラーバーは最大値と最小値を示している。全体的な傾向として、せん断強度はマイクロカプセル体積分率の増大に伴い低下し、第 2 章の 2.3.5 節で得られた実験結果と同様な傾向を示した。また、凝集（層間）モデルのせん断強度は、マイクロカプセル体積分率が 12 から 23 vol% に増大すると、約 40% 低下した。これは、 $V_f^C = 23 \text{ vol\%}$ の凝集（層間）モデルの場合、マイクロカプセルがマイクロカプセル/エポキシ樹脂層と均質化した SCF/EP 複合材料層を横切るためと考えられる。さらに、均一分散モデルのせん断強度は、凝集（厚さ方向）モデルおよび凝集（面内方向）モデルの場合に比べて増大したが、凝集（層間）モデルの場合に比べて低下した。これは、凝集（層間）モデルの場合、マイクロカプセル/エポキシ樹脂層と均質化した SCF/EP 複合材料層の界面付近で応力集中が生じ、マイクロカプセル含有の影響がほとんど無視されたためと考えられる。この結果は、第 2 章の 2.3.6 節で得られた実験結果と類似しており、実験では、他の試験片に比べて、見掛けの層間せん断強度が向上した試験片で、マイクロカプセルが自己修復 SCF/EP 積層材料の層間に凝集している様子が観察されている。本章でも同様に、マイクロカプセルが層間に凝集した自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度は、マイクロカプセルが均一に分散した場合に比べて、増大する可能性が示唆された。

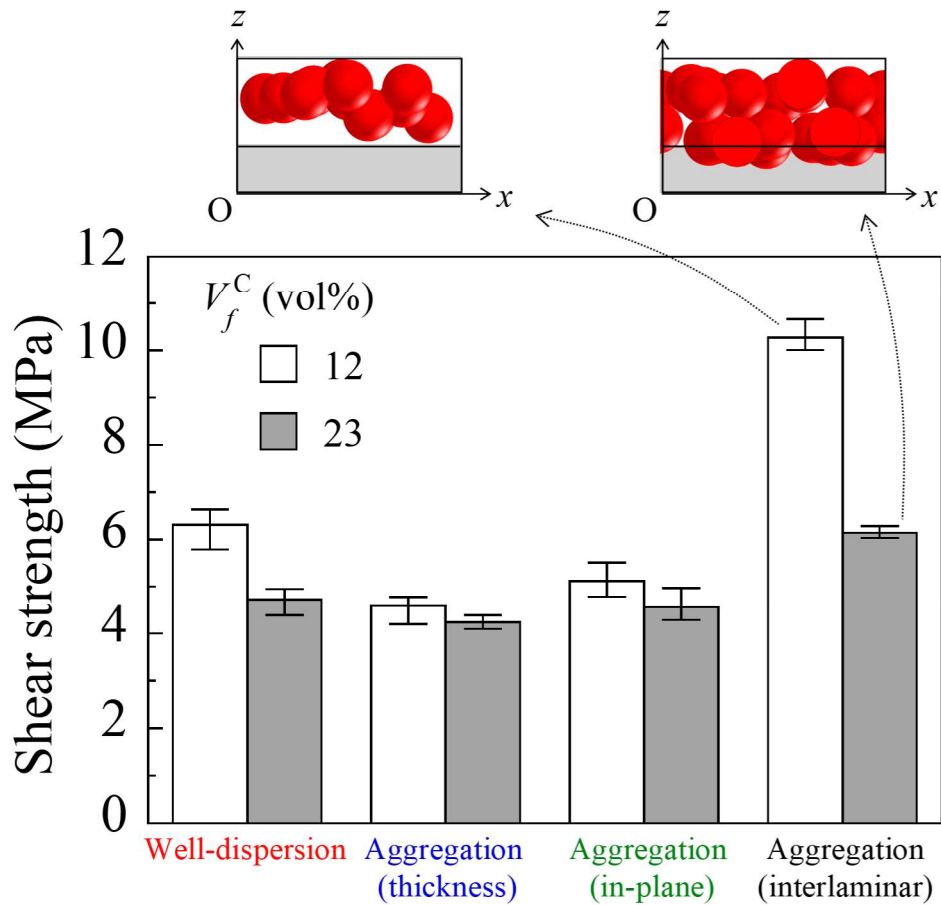


Fig.6-5 Predicted shear strength for RVE models containing homogenized microcapsules with $V_f^C = 12$ and 23 vol% and different dispersion state. The inset figures show the aggregation (interlaminar) models at $V_f^C = 12$ and 23 vol%.

図 6-6 から 6-9 はマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の均質化したマイクロカプセル含有 RVE モデルの応力-ひずみ曲線と RVE モデル内部で損傷が生じた断面の損傷進展状況を示したもので、応力-ひずみ曲線中の点 A~F における結果を示している。図 6-6 は均一分散モデル、図 6-7 は凝集（厚さ方向）モデル、図 6-8 は凝集（面内方向）モデル、図 6-9 は凝集（層間）モデルの結果である。図中、赤い領域は損傷を表している。図 6-6 点 A において、均一分散モデルの損傷は、マイクロカプセル/エポキシ樹脂界面で生じ、その後、せん断応力によってマイクロカプセルを橋掛けするように斜め 45 度に進展した。また、図 6-7, 6-8 に示すように、凝集（厚さ方向）モデルおよび凝集（面内方向）モデルの損傷は、均一分散モデルの場合と同様に、マイクロカプセル/エポキシ樹脂界面で生じ、マイクロカプセルを橋掛けするように進展した。これは、第 3 章で観察されたき裂進展挙動と類似している。これに対して、図 6-9 に示すように、凝集（層間）モデルの損傷は、均一分散モデルの場合と同様に、マイクロカプセル/エポキシ樹脂界面で生じたが、その後、エポキシ樹脂マトリックスと均質化した SCF/EP 複合材料の界面に沿うように進展した。これは、凝集（層間）モデルのエポキシ樹脂マトリックスと均質化した SCF/EP 複合材料の界面に応力が集中し、マイクロカプセル含有の影響がほぼ無視されたためと考えられる。なお、図 6-6 から 6-9 に示した損傷進展状況は、他の断面でも同様の傾向が見られた。

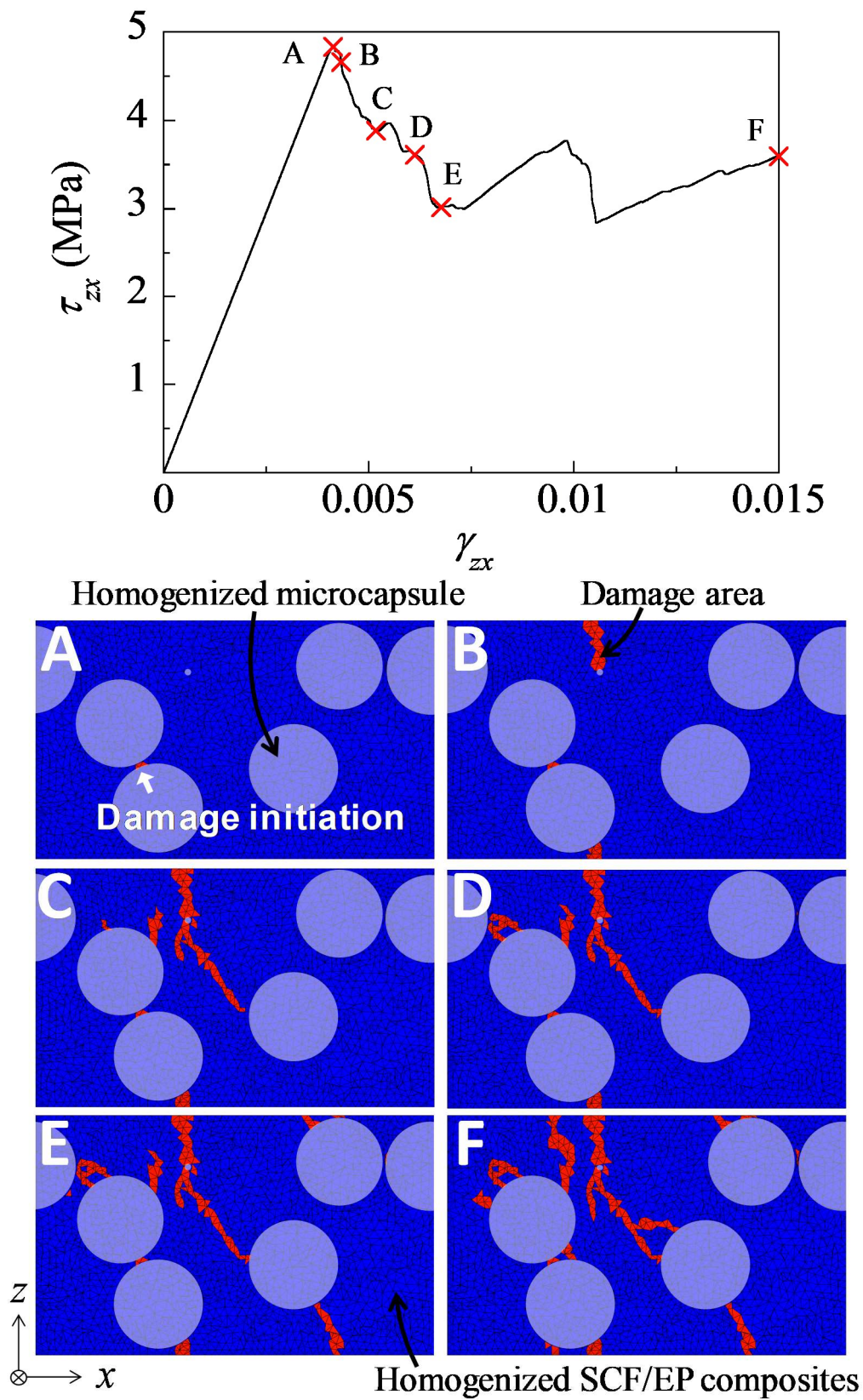


Fig.6-6 Predicted shear stress-strain curve and damage progressions in well-dispersion model with $V_f^C = 23$ vol%.

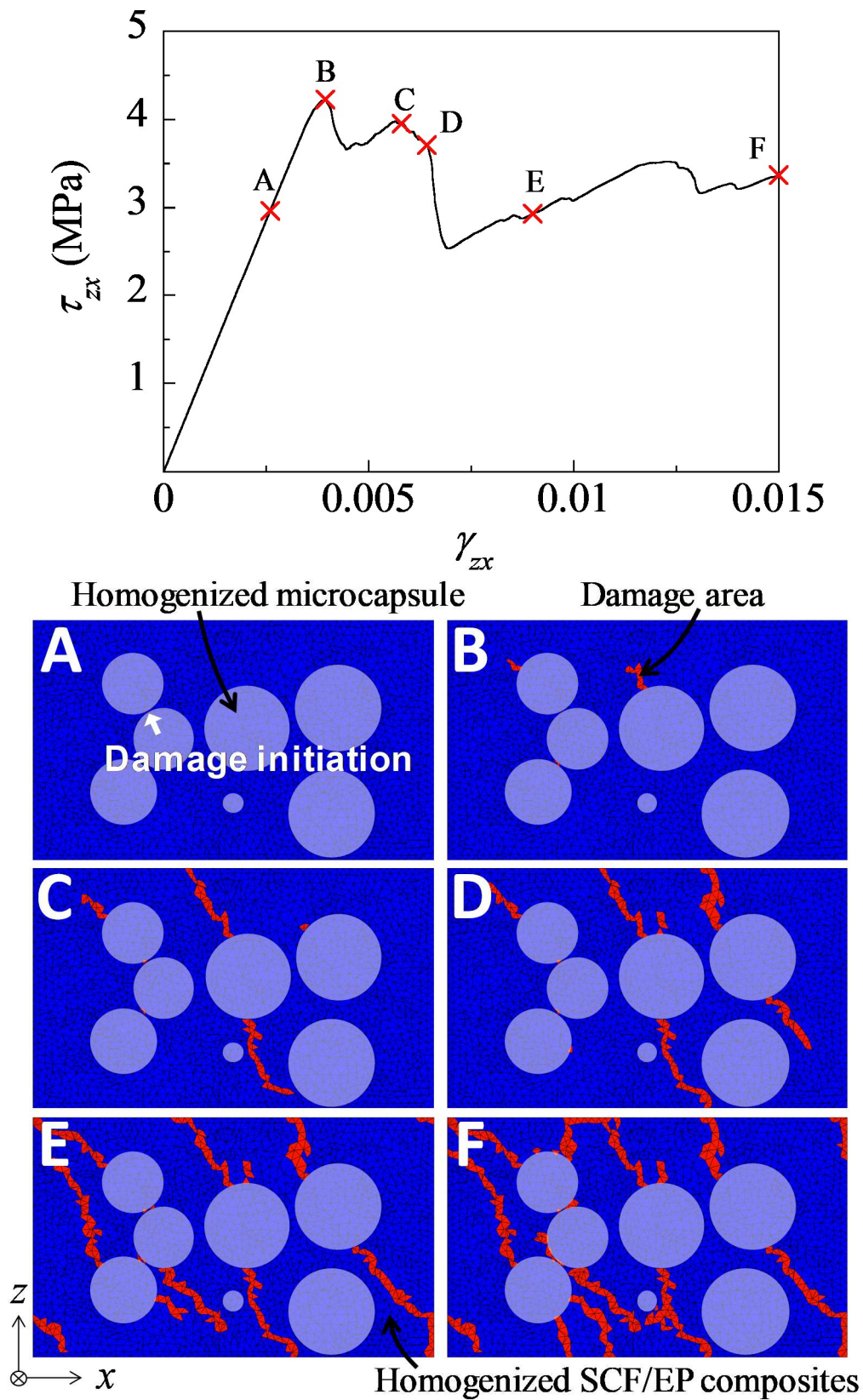


Fig.6-7 Predicted shear stress-strain curve and damage progressions in aggregation (thickness) model with $V_f^C = 23$ vol%.

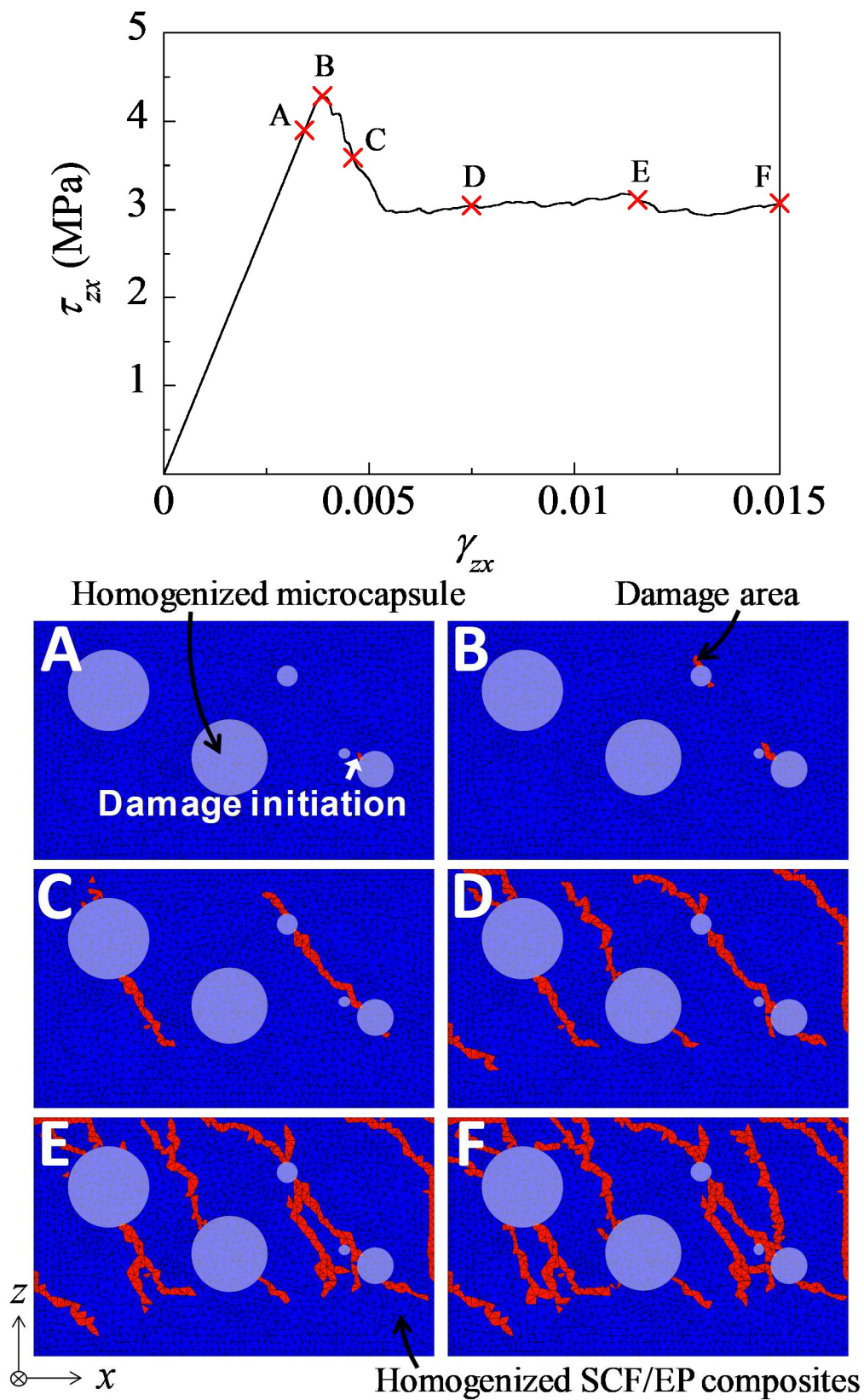


Fig.6-8 Predicted shear stress-strain curve and damage progressions in aggregation (in-plane) model with $V_f^C = 23$ vol%.

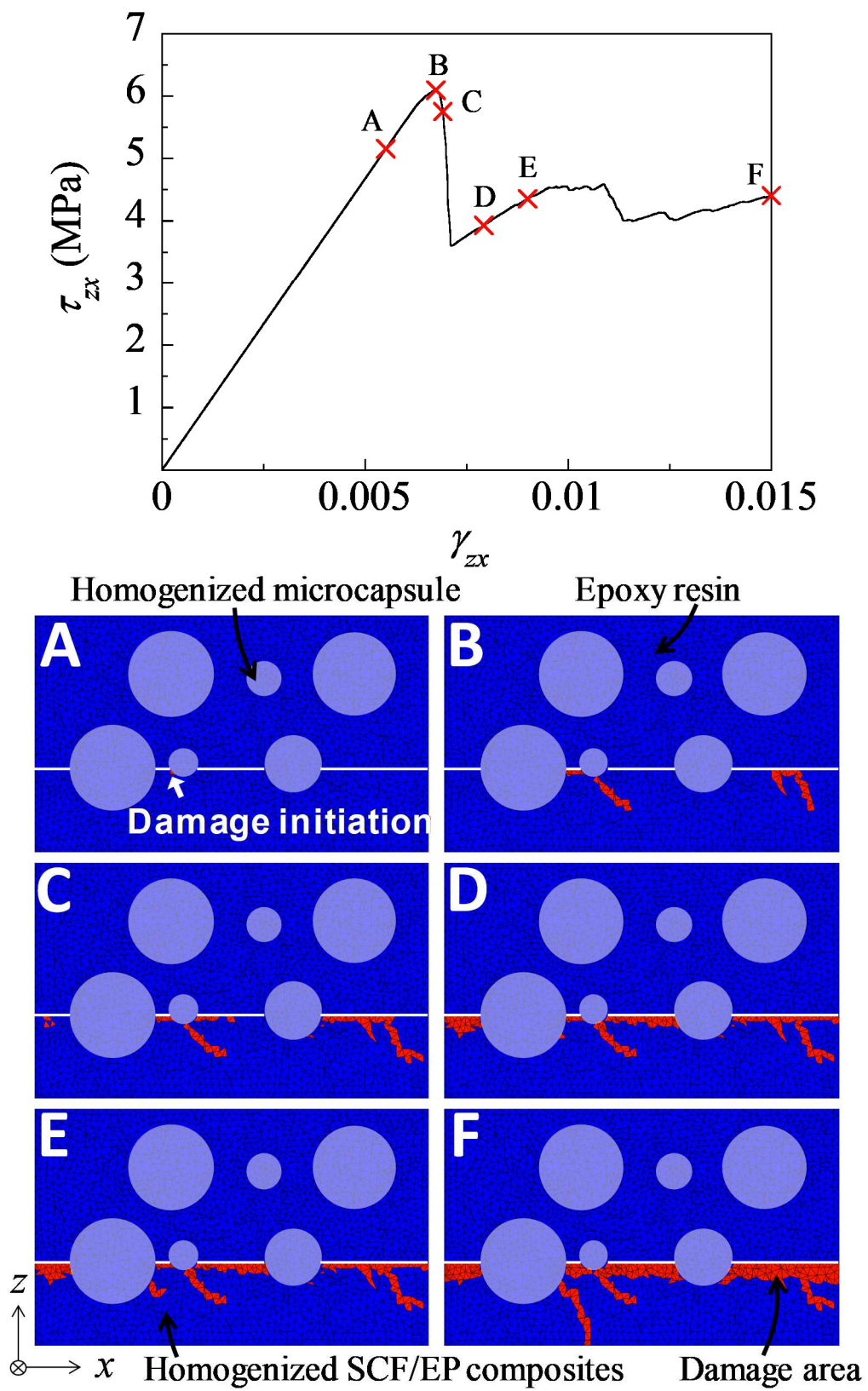


Fig.6-9 Predicted shear stress-strain curve and damage progressions in aggregation (interlaminar) model with $V_f^C = 23 \text{ vol}\%$.

図 6-10 は損傷進展を考慮せずに平均せん断ひずみ $\gamma_{zx} = 1.5\%$ を負荷したマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の均質化したマイクロカプセル含有 RVE モデルから得られたせん断応力 τ_{zx} の分布図を示したもので、(a)は均一分散モデル、(b)は凝集（厚さ方向）モデル、(c)は凝集（面内方向）モデル、(d)は凝集（層間）モデルの場合である。均一分散モデル、凝集（厚さ方向）モデル、凝集（面内方向）モデルの場合、マイクロカプセル周辺の均質化した SCF/EP 複合材料で高い応力が発生していることを確認した。これに対して、凝集（層間）モデルの場合、マイクロカプセル/エポキシ樹脂層と均質化した SCF/EP 複合材料層の界面付近でも応力集中が生じていた。

本章 6.4.2 節の研究成果より、マイクロカプセル体積分率・分散状況は、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルの損傷進展挙動とせん断強度に影響を与えることが明らかとなった。

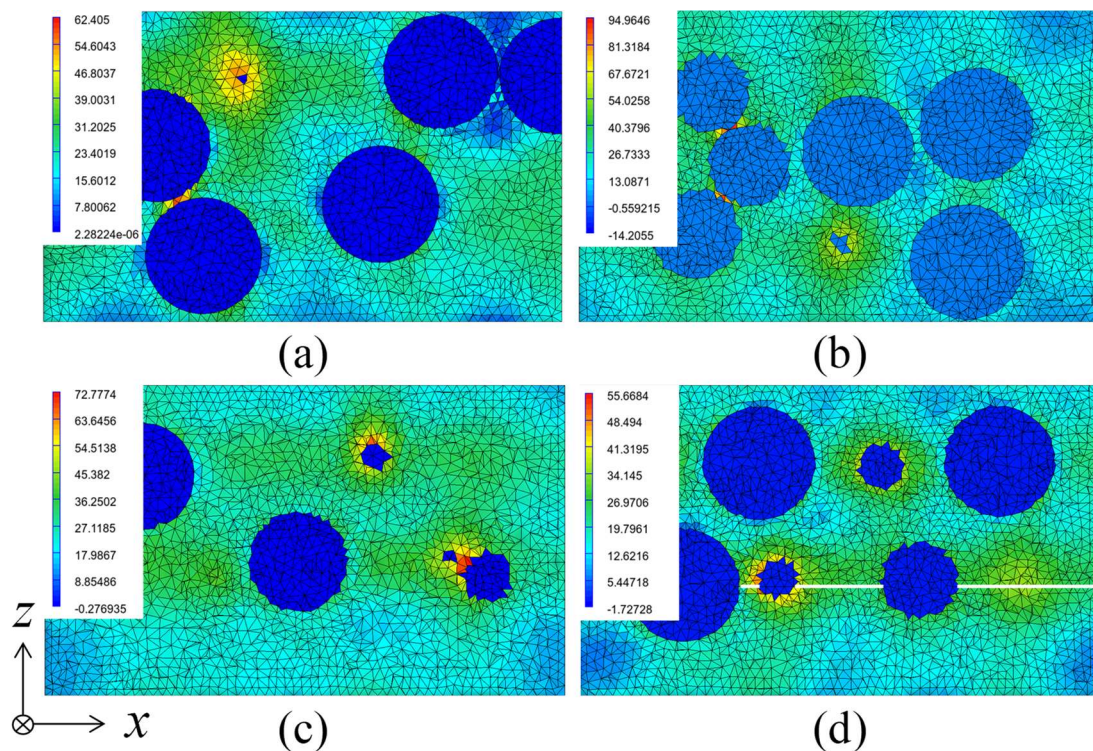


Fig.6-10 Shear stress τ_{zx} distribution of RVE models containing homogenized microcapsules with $V_f^c = 23$ vol% and different dispersion state: (a) well-dispersion; (b) aggregation (thickness); (c) aggregation (in-plane); (d) aggregation (interlaminar).

6.4.3 力学特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響

図 6-11 は平均せん断ひずみ $\gamma_{zx} = 1.5\%$ を負荷したマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料のコアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルから得られた応力-ひずみ曲線を示したもので、 $d = 5, 20, 50, 113 \mu\text{m}$ の場合である。応力-ひずみ曲線の初期勾配は、第 2 章の 2.3.6 節で得られた実験結果と同様に、マイクロカプセル粒径の増大に伴って減少する傾向を示した。 $d = 5 \mu\text{m}$ の場合、応力-ひずみ曲線の初期勾配は、 $d = 20 \sim 113 \mu\text{m}$ の場合に比べて増大し、全 RVE モデル中で最も高くなった。一方、 $d = 50, 113 \mu\text{m}$ の場合、応力-ひずみ曲線の初期勾配は、ほとんど差がなかった。

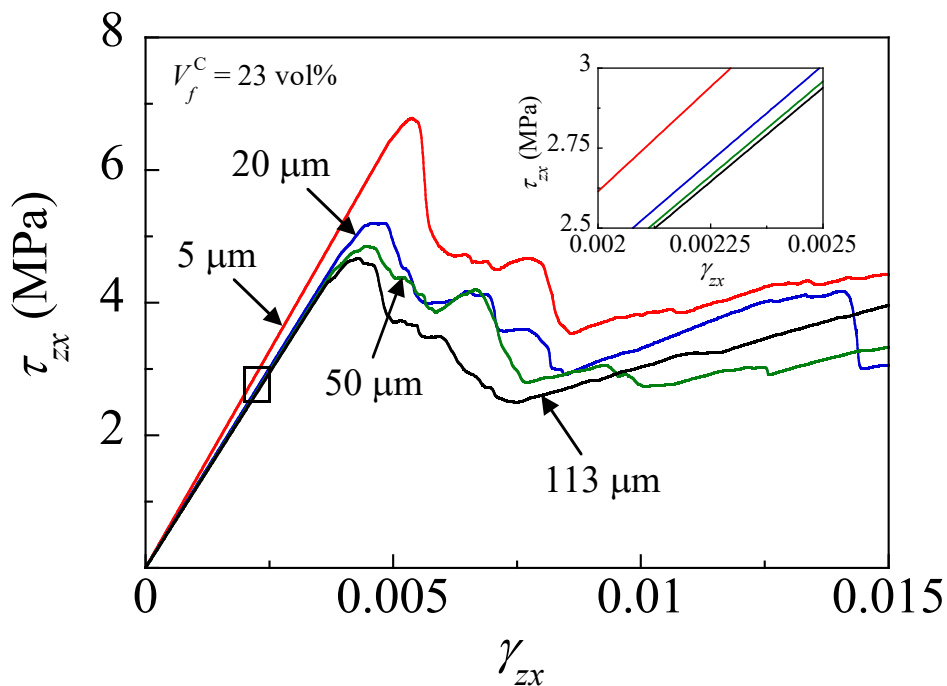


Fig.6-11 Predicted shear stress-strain curves for well-dispersion models containing core-shell microcapsules with $V_f^C = 23 \text{ vol}\%$ and various d . The inset shows detail of the same predicted shear stress-strain curves.

図 6-12 にマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料のコアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルのせん断強度に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響を示す。なお，コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルから得られた応力-ひずみ曲線の最大応力をせん断強度と定義した。せん断強度はマイクロカプセル粒径の増大に伴い低下する傾向を示した。これは，第 2 章の 2.3.6 節で得られた実験結果と同様な傾向である。

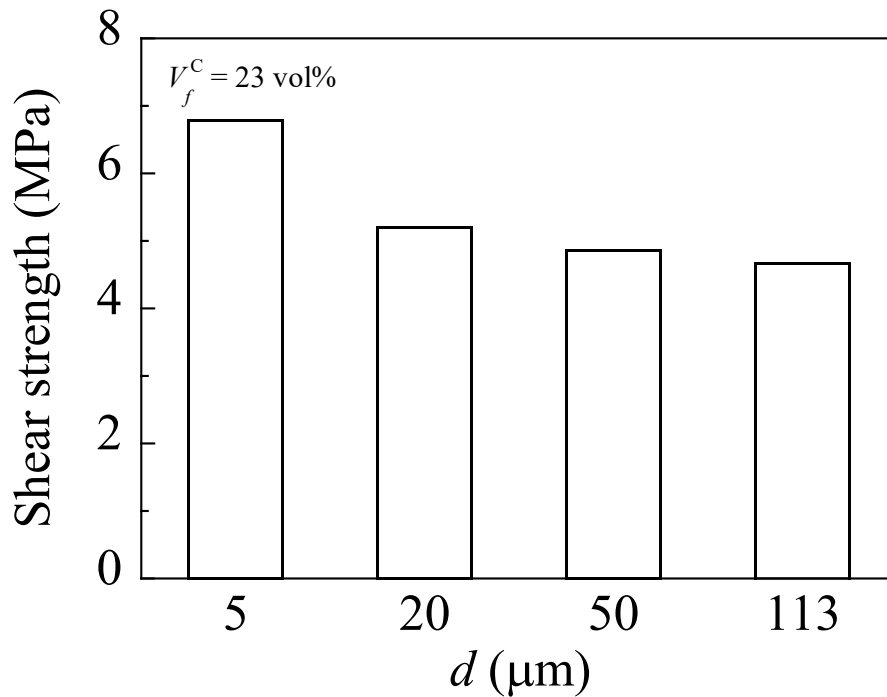


Fig.6-12 Predicted shear strength for well-dispersion models containing core-shell microcapsules with $V_f^C = 23 \text{ vol\%}$ and various d .

図 6-13 と 6-14 はマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料のコアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルの応力-ひずみ曲線とモデル側面の損傷進展状況を示したもので、応力-ひずみ曲線中の点 A~F における結果を示している。図 6-13 は $d=5\ \mu\text{m}$ 、図 6-14 は $d=113\ \mu\text{m}$ の結果である。図中、赤い領域は損傷を表す。 $d=5\ \mu\text{m}$ の場合、損傷はマイクロカプセル/エポキシ樹脂界面で生じ、図 6-13 の点 C~F において、マイクロカプセル外周のマトリックスを通過してマイクロカプセルを避けるように進展した。これに対して、 $d=113\ \mu\text{m}$ の場合、図 6-14 の点 A において非常に小さいひずみ ($\gamma_{zx} = 0.2\%$) で、損傷はコアシェルマイクロカプセルのシェルから生じ、その後、せん断応力によってマイクロカプセルを橋掛けするように斜め 45 度に進展した。これは、第 2 章の 2.3.6 節で述べたように、マイクロカプセル粒径の変化に伴い、見掛けのせん断応力-ひずみ曲線における損傷の開始点が変化する実験結果と類似している。なお、図 6-13 と 6-14 に示した損傷進展状況は、モデル内部の他の断面でも同様の傾向が見られた。

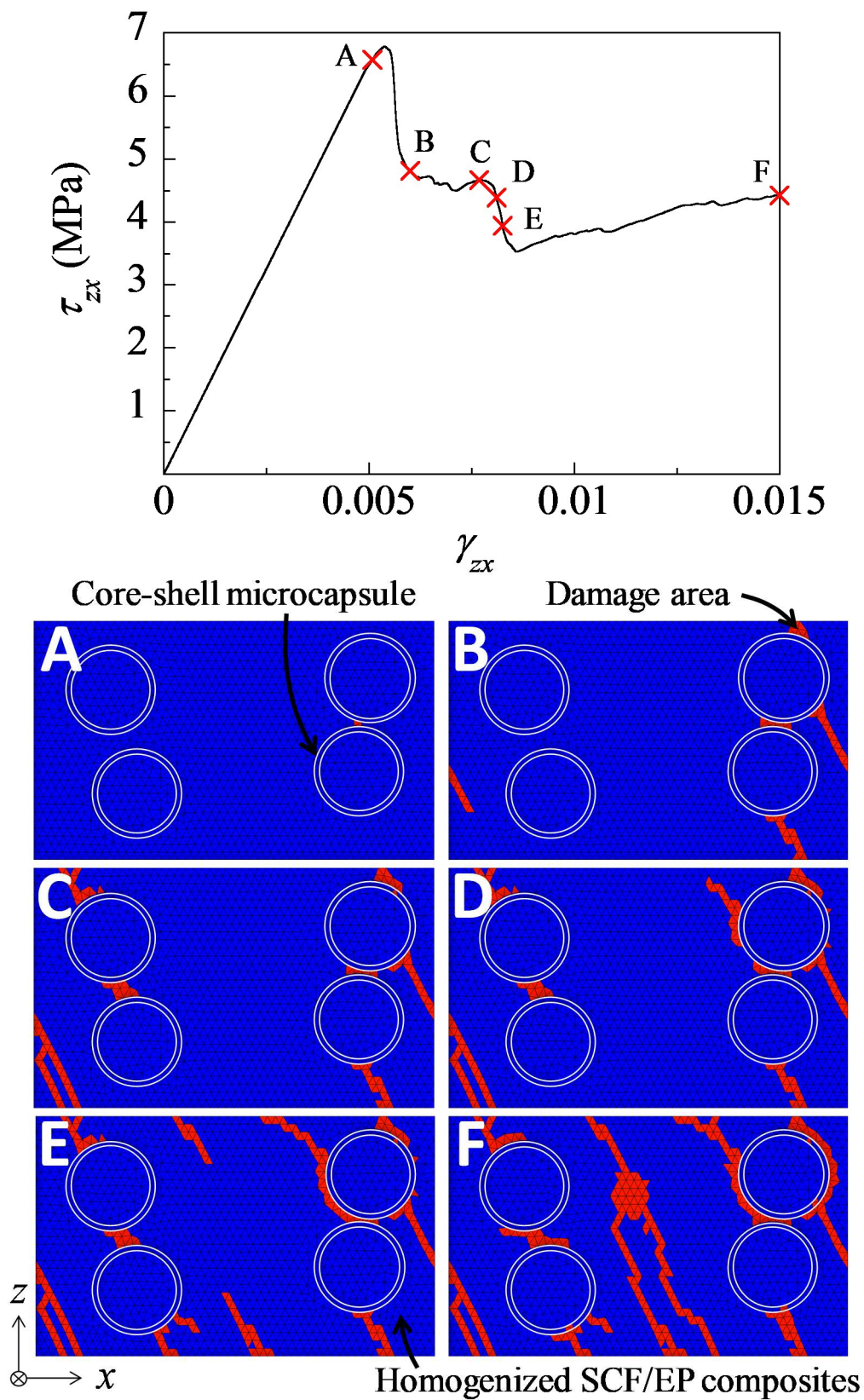


Fig.6-13 Predicted shear stress-strain curve and damage progressions in well-dispersion model containing core-shell microcapsules with $V_f^C = 23$ vol% and $d = 5 \mu\text{m}$.

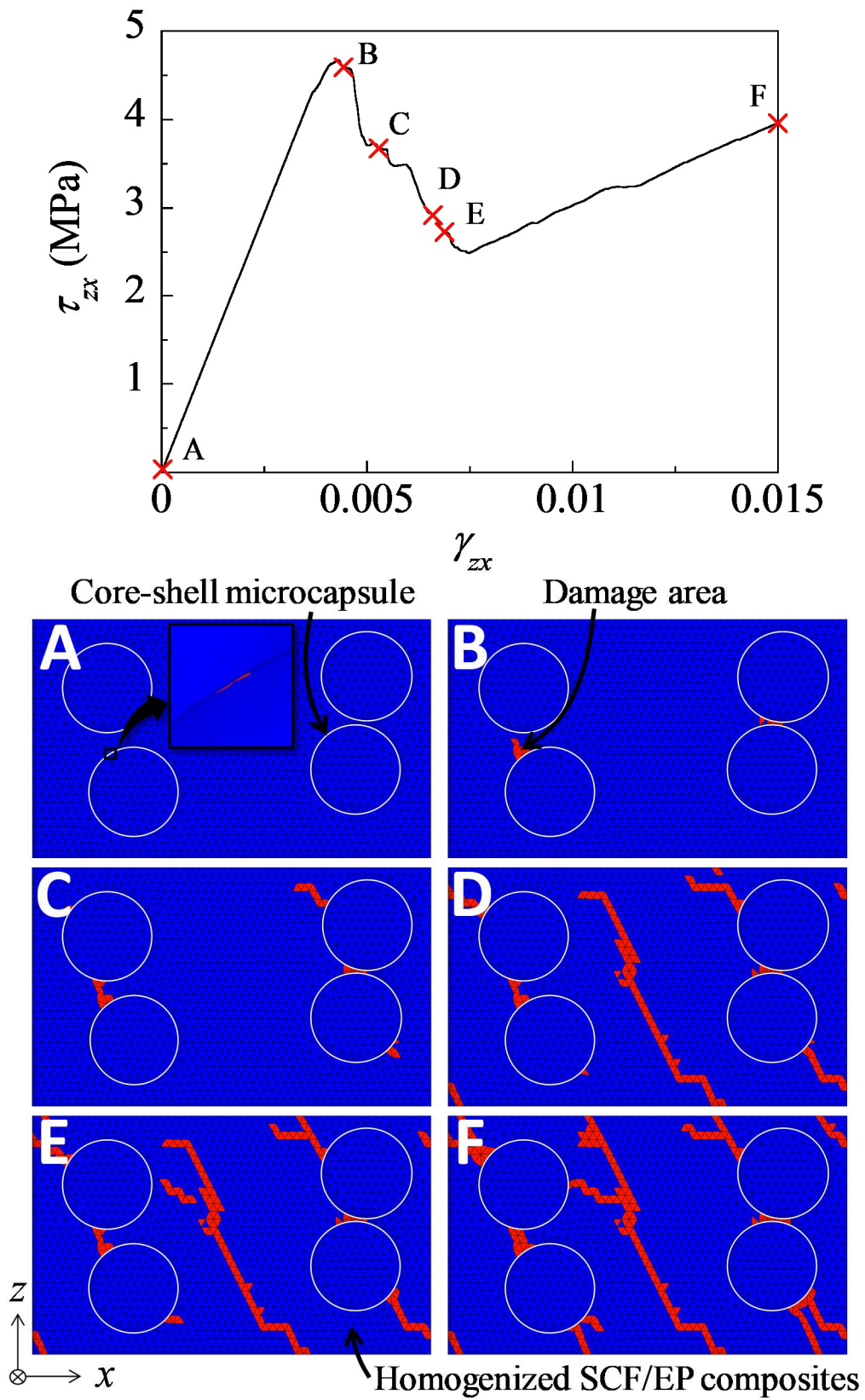


Fig.6-14 Predicted shear stress-strain curve and damage progressions in well-dispersion model containing core-shell microcapsules with $V_f^C = 23$ vol% and $d = 113$ μm .

図 6-15 は平均せん断ひずみ $\gamma_{zx} = 1.5\%$ 時のマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料のコアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデル側面の損傷進展状況を示したもので、(a)は $d = 5 \mu\text{m}$ 、(b)は $d = 20 \mu\text{m}$ 、(c)は $d = 50 \mu\text{m}$ 、(d)は $d = 113 \mu\text{m}$ の場合である。図中、赤い領域は損傷を表す。マイクロカプセルの粒径が減少すると、損傷はマイクロカプセルを避けるようにマイクロカプセル外周のマトリックスを通して進展する傾向を顕著に示した。これは、粒径が小さいマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の場合、マイクロカプセルとマトリックス間の界面はく離が生じ、十分な修復剤が損傷領域に放出されない可能性を示唆している。

本章 6.4.3 節の研究成果より、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルの損傷進展挙動とせん断強度は、マイクロカプセル粒径に影響を受けることが明らかとなった。

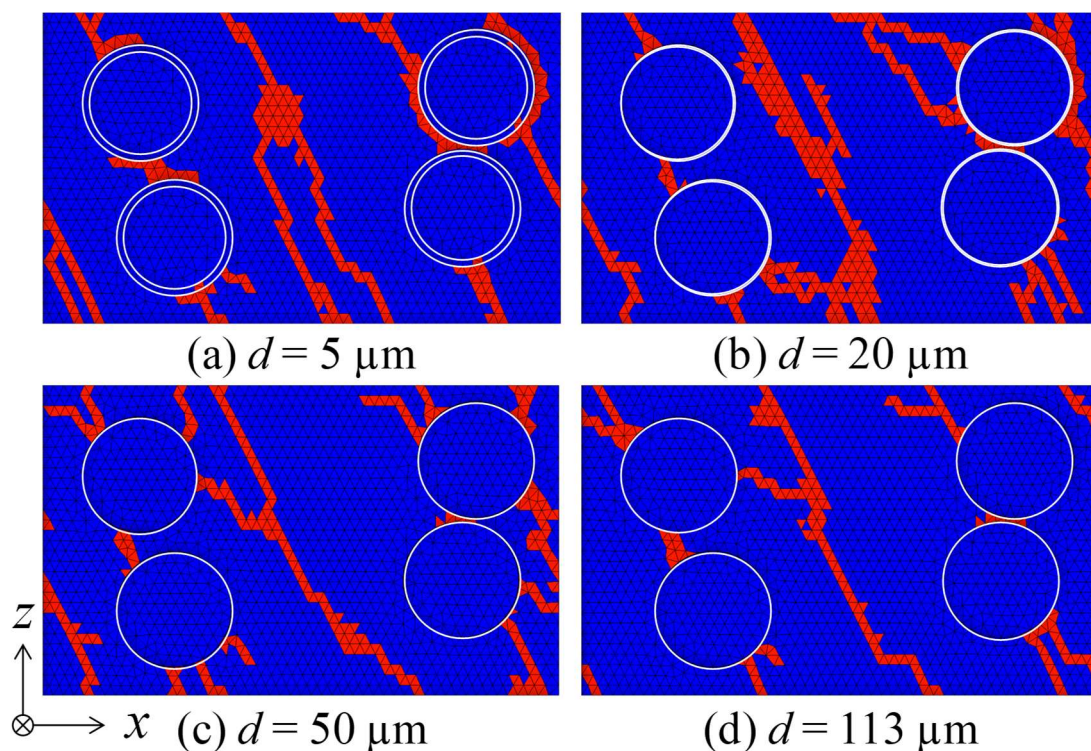


Fig.6-15 Damage progressions in well-dispersion models containing core-shell microcapsules with $V_f^C = 23 \text{ vol}\%$ and various d at $\gamma_{zx} = 1.5\%$: (a) $d = 5 \mu\text{m}$; (b) $d = 20 \mu\text{m}$; (c) $d = 50 \mu\text{m}$; (d) $d = 113 \mu\text{m}$.

6.5 結言

本章では、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルを用いて、損傷進展解析を行い、強度に及ぼす微視構造（マイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況）の影響を理論的に検討した。また、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造と力学特性・損傷進展挙動との関連性について考察を行った。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルの剛性は、マイクロカプセル体積分率・粒径の減少に伴い、増大した。また、均一分散モデルの剛性は、全ての凝集モデルの場合に比べて、増大した。これより、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の剛性は、マイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況に依存し、SCF/EP 積層材料内にマイクロカプセルを均一に分散させることで、向上することが明らかとなった。
2. マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルのせん断強度は、マイクロカプセル体積分率・粒径の減少に伴い、増大した。また、均一分散モデルのせん断強度は、凝集（厚さ方向）モデル、凝集（面内方向）モデルの場合に比べて、増大したが、凝集（層間）モデルの場合に比べて、低下した。これより、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の層間におけるマイクロカプセルの凝集は、せん断強度を改善する可能性が示唆された。
3. 均一分散モデル、凝集（厚さ方向）モデル、凝集（面内方向）モデルの損傷は、マイクロカプセル/エポキシ樹脂界面で生じ、その後、マイクロカプセルを橋掛けするように斜め 45 度に進展した。これに対して、粒径の小さなコアシェルマイクロカプセルを想定した均一分散モデルの損傷は、マイクロカプセルを避けるように外周のマトリックスを通過して進展した。これらは、実験で得られた結果と類似している。従って、構築した RVE モデルは、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の剛性・せん断強度を予測し、自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造設計指針確立に寄与することが期待される。

参考文献

- (1) V.K. Goyal, N.R. Jaunky, E.R. Johnson and D.R. Ambur, “Intralaminar and interlaminar progressive failure analyses of composite panels with circular cutouts”, *Composite Structures*, Vol. 64, pp. 91-105, 2004.
- (2) 清水紗利子, 佐藤光桜, 小柳潤, 末益博志, 向後保雄, 「楕円孔を有する CFRP 積層板の圧縮破壊に関する数値シミュレーション」, 『日本複合材料学会誌』, 第 45 卷, 第 5 号, pp. 205-213, 2019.
- (3) K. Sanada and Y. Shindo, “Cryogenic damage and fracture behaviors of G-11 woven glass-epoxy laminates”, *JSME International Journal*, Vol. 48, pp. 91-99, 2005.
- (4) K. Sanada and Y. Shindo, “Characterization and modeling of fracture and damage behavior of notched woven fabric GFRP laminates under three-point bending at cryogenic temperatures”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 26, pp. 1429-1440, 2007.
- (5) L.G. Zhao, N.A. Warrior and A.C. Long, “Finite element modelling of damage progression in non-crimp fabric reinforced composites”, *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 36-50, 2006.
- (6) K. Sanada, Y. Mizuno and Y. Shindo, “Damage progression and notched strength recovery of fiber-reinforced polymers encompassing self-healing of interfacial debonding”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 49, pp. 1765-1776, 2015.
- (7) S. Ozaki, T. Osada and W. Nakao, “Finite element analysis of the damage and healing behavior of self-healing ceramic materials”, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 100-101, pp. 307-318, 2016.
- (8) M. Nakamura, K. Takeo, T. Osada and S. Ozaki, “Finite element analysis of self-healing and damage processes in alumina/SiC composite ceramics”, *Technologies*, Vol. 5, 40, 2017.
- (9) S. Ozaki, M. Nakamura and T. Osada, “Finite element analysis of the fracture statistics of self-healing ceramics”, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 21, pp. 609-625, 2020.
- (10) A.A. Rzeszutko, E.N. Brown and N.R. Sottos, “Tensile properties of self-healing epoxy”, *TAM Technical Report*, pp. 1041-1055, 2003.
- (11) “Understanding mechanical properties of epoxies for modeling, finite element

- analysis (FEA)”, *Tech Tip 19*, Epoxy Technology, 2011.
- (12) I.M. Daniel and O. Ishai, *Engineering mechanics of composite materials*, second edition, Oxford University Press, pp. 373-383, 2006.
- (13) M.W. Keller and N.R. Sottos, “Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer”, *Experimental Mechanics*, Vol. 46, pp. 725-733, 2006.
- (14) *Digimat user’s manual release 2019.1 – October 2019*, MSC Software Company, 2019.
- (15) 朝倉邦造, 「高分子辞典 第3版」, 『高分子学会』, pp. 728-729, 2005.

第7章 結論

7.1 本研究の主要な成果

本論文は、航空宇宙分野をはじめとして、産業やスポーツ・レジャー等の幅広い分野で利用されている炭素繊維強化高分子材料（CFRP）に自己修復機能を付与した、自己修復開繊炭素繊維（SCF）／エポキシ樹脂（EP）積層材料を提案し、力学特性・修復効果に関する実験的理論的研究を行ったものである。

自己修復 SCF/EP 積層材料は、自己修復機能を付与するために、修復剤を内包したユリア樹脂膜マイクロカプセルを SCF/EP 積層材料中に分散させたもので、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有によって著しく SCF/EP 積層材料の力学特性が悪化するという重要な課題が残されている。また、自己修復 SCF/EP 積層材料の破壊挙動は複雑で、力学特性・修復効果の発現メカニズムは十分に解明されておらず、優れた力学特性・修復効果を両立するための微視構造設計指針は確立されていない。

CFRP 積層材料は、繊維方向に比べて層間の強度が極めて低く、層間はく離が生じると力学特性が著しく低下する。そこで、本研究では、自己修復 SCF/EP 積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験および有限要素法を用いた数値シミュレーションを行い、力学特性・修復効果に及ぼす開繊幅、マイクロカプセル含有量・粒径・分散状況・膜材質・分散方法の影響を詳細に検討し、力学特性・修復効果の発現メカニズムを解明した。本章の 7.1.1 節から 7.1.5 節に各章で得られた主要な結果および考察の要約を示す。

7.1.1 マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の層間せん断強度および修復率

第 2 章にて、自己修復 SCF/EP 積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行い、力学特性と修復効果に及ぼす開繊幅、マイクロカプセル重量分率・粒径の影響を実験的に調査し、微視構造最適化を行った。得られた結果を要約すると以下の通りである。表 7-1 に自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性・修復効果とマイクロカプセル重量分率・粒径の関係を簡略化して示す。

- 自己修復 SCF/EP 積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行った結果、開繊幅 40 mm の自己修復 SCF/EP 積層材料は、20 mm の場合に比べて、見掛けの層間せん断強度・剛性が増大した。これは、開繊幅 40 mm の積層材料の場合、20 mm の場合に比べて、マイクロカプセルが層間に凝集せずにランダムに分散していたためと考えられる。これより、開繊幅 40 mm の積層材料は、マイクロカプセルの凝集による力学特性低下の抑制が期待される。
- また、自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度・剛性は、マイクロカプセル重量分率・粒径の減少に伴い、増大する傾向を示した。これは、エポキシ樹脂に比べてマイクロカプセルの強度・剛性が低いためと考えられる。さらに、マイクロカプセルの強度・剛性は、マイクロカプセル粒径の減少に伴い、増大するため、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性が変化したと考えられる。
- 加えて、ショートビーム法による層間せん断試験から得られた自己修復 SCF/EP 積層材料のひずみエネルギーを用いて修復率を評価した。自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率は、マイクロカプセル重量分率・粒径の増大に伴い、増大する傾向を示した。これは、マイクロカプセルが材料中にたくさん存在することで破壊しやすくなり、損傷に対して十分な修復剤が放出されたためと考えられる。しかし、マイクロカプセル粒径 50 μm 以上のマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率は、一定値に近づいた。これは、マイクロカプセル粒径の増大に伴いき裂長さが増大し、損傷の修復が困難になった、または、マイクロカプセル粒径の増大に伴い、マイクロカプセル個数が減少して、マイクロカプセルが十分に破壊しなかったためと考えられる。
- 自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造最適化を定量的に評価するため、見掛けの層間せん断強度の低下率と修復率の比 γ を計算した結果、開繊幅 40 mm、マイクロカプセル重量分率 16 wt%、マイクロカプセル粒径 120 μm の場合で、見掛けの層間せん断強度は 35 MPa、修復率は 50%となり、見掛けの層間せん断強度と修復率のバランスが最も良くなる試験片の作製条件が明らかとなった。

Table 7-1 Summary of chapter 2.

	Microcapsule concentration (W_f^C) / Microcapsule diameter (d)	
	Low / Small	High / Large
Stiffness	Increase ↑	Decrease ↓
Apparent interlaminar shear strength (τ_c)	Increase ↑	Decrease ↓
Healing efficiency (η)	Decrease ↓	Increase ↑

7.1.2 マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の損傷の可視化

第3章にて、さらなる微視構造最適化のため、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷の可視化を試み、力学特性・修復効果と損傷進展挙動の関連性を明らかにした。得られた結果を要約すると以下の通りである。表 7-2 に自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性と損傷進展挙動の関連性を簡略化して示す。

- ・ 修復剤とともに紫外線蛍光塗料を内包したマイクロカプセルを用いて、自己修復 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行った結果、自己修復 SCF/EP 積層材料中に発生したき裂は、層間だけでなく、マイクロカプセルを橋掛けするように斜め 45 度に進展している様子を明瞭に観察することができた。また、マイクロカプセル粒径が大きい場合、大きなき裂が発生するが、マイクロカプセル粒径が小さい場合、小さなき裂が様々な場所に発生していた。これより、マイクロカプセル粒径の増大に伴い、自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度が低下する要因が、発生するき裂の大きさと関連していることが明らかとなった。
- ・ 修復剤とともに紫外線蛍光塗料を内包したマイクロカプセルを用いて、自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷領域観察を行うことで、き裂への修復剤浸透状況も明瞭に確認することができた。大きなき裂が生じた場合、または、破壊したマイクロカプセルが少なかった場合、き裂に十分な修復剤が浸透しないため、き裂が接着されず、修復率が低くなることが実証された。

Table 7-2 Summary of chapter 3.

	Microcapsule diameter (d)	
	Small	Large
Crack	Short	Long
Apparent interlaminar shear strength (τ_c)	Increase ↑	Decrease ↓

7.1.3 シリカ中空粒子含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料とシリカ中空粒子のマイクロカプセル化

第4章にて、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有による SCF/EP 積層材料の力学特性低下の問題を解決するため、ユリア樹脂膜マイクロカプセルに比べて、強度・剛性が高いシリカ中空粒子に着目した。シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料を作製し、ショートビーム法による層間せん断試験を行って、力学特性と損傷進展挙動について、ユリア樹脂膜マイクロカプセルを用いて作製した SCF/EP 積層材料の結果と比較を行った。得られた結果を要約すると以下の通りである。表 7-3 に比較した結果を簡略化して示す。

- ・ ショートビーム法による層間せん断試験から得られたシリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の見掛けの層間せん断強度・剛性は、ユリア樹脂膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の場合に比べて、増大した。これより、シリカ中空粒子をマイクロカプセル化したシリカ膜マイクロカプセルを用いることで、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性向上が期待される。

Table 7-3 Summary of chapter 4.

	Reference SCF/EP laminates	
	Hollow silica particle	UF shell microcapsule
Stiffness	High ↑	Low ↓
Apparent interlaminar shear strength (τ_c)	High ↑	Low ↓

また、第4章では、シリカ中空粒子をマイクロカプセル化したシリカ膜マイクロカプセルを開発するための初期段階の研究を行った。シリカ中空粒子の表面にコーティング剤処理を施し、シリカ膜マイクロカプセルを作製して、シリカ

膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の力学特性・修復効果を評価した。さらに、遊星式ミキサーまたはふるいを用いて、シリカ膜マイクロカプセルまたはシリカ中空粒子を分散させた積層材料を作製し、力学特性に及ぼすシリカ膜マイクロカプセル（シリカ中空粒子）分散方法の影響を検討した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- ・ シリカ中空粒子にシランカップリング剤処理を行うことで、シリカ中空粒子の表面に薄い膜を形成することができた。
- ・ シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料を対象に、ショートビーム法による層間せん断試験を行った結果、見掛けの層間せん断強度は、未処理のシリカ中空粒子を用いた場合に比べて、増大した。これは、シリカ中空粒子の表面にシランカップリング剤が付着することで、エポキシ樹脂との接着性が改善したためと考えられる。しかし、シリカ膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料は修復効果を示さなかった。これは、シリカ膜マイクロカプセル内に十分な修復剤を保持することができなかつたためである。
- ・ さらに、ふるいではなく遊星式ミキサーを用いて、シリカ中空粒子を分散させることで、積層材料の力学特性が向上した。しかし、試験片作製時にシリカ中空粒子が破壊する恐れがあり、適切な強度・剛性を有するシリカ中空粒子を作製する必要がある。

7.1.4 マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料のモデル化および弾性特性予測

第5章にて、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の微視構造を表現した代表体積要素（RVE）モデルを対象に、有限要素解析を行い、弾性特性に及ぼすマイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況の影響を理論的に検討した。得られた結果を要約すると以下の通りである。表 7-4 にマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルから予測した弾性特性とマイクロカプセル体積分率・粒径の関係を簡略化して示す。

- ・ マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルを対象に有限要素解析を行った結果、RVE モデルの弾性特性は、マイクロカプセル体積分率

の減少に伴い、増大した。また、ショートビーム試験を考慮して横弾性係数 G_{zx} に着目すると、均一分散モデルの G_{zx} は、凝集モデルの場合に比べて、増大した。これより、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の弾性特性は、マイクロカプセルの体積分率・分散状況に依存することが明らかとなり、自己修復 SCF/EP 積層材料内にマイクロカプセルを均一分散させることで、自己修復 SCF/EP 積層材料の弾性特性向上が期待される。

- さらに、コアシェルマイクロカプセルを含む均一分散モデルを構築し、シェル体積分率を変化させることで、RVE モデルの弾性特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響を検討した。コアシェルマイクロカプセル含有均一分散モデルの弾性特性は、マイクロカプセル粒径を 20~250 μm に変化させてもほとんど変わらず、マイクロカプセル粒径が 20 μm 未満になるとわずかに増大した。これより、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の弾性特性に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響は小さいことが明らかとなった。

Table 7-4 Summary of chapter 5.

	Microcapsule volume fraction (V_f^C) /	
	Microcapsule diameter (d)	
	Low / Small	High / Large
Shear modulus (G_{zx})	Increase ↑	Decrease ↓

また、第 5 章では、RVE モデルから予測した弾性特性を用いて、ショートビーム試験に関する有限要素解析を行い、数値シミュレーション結果と実験結果を比較することで、構築した RVE モデルの妥当性を検証している。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルから予測した弾性特性を用いて、ショートビーム試験に関する有限要素解析を行った結果、数値シミュレーション結果と実験結果は良好な一致を示し、構築した RVE モデルの妥当性を確認することができた。

7.1.5 マイクロカプセル含有開繊炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料の損傷進展解析

第6章にて、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルを対象に損傷進展解析を行い、強度に及ぼすマイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況の影響を調査した。得られた結果を要約すると以下の通りである。表 7-5 にマイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルから予測した剛性・せん断強度とマイクロカプセル体積分率・粒径の関係を簡略化して示す。

- ・ マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルを対象に損傷進展解析を行った結果、RVE モデルのせん断強度・剛性は、マイクロカプセル体積分率・粒径の減少に伴い、増大した。この傾向は、実験結果と同様である。また、均一分散モデルの剛性は、凝集モデルの場合に比べて増大したが、均一分散モデルのせん断強度は、凝集（層間）モデルの場合に比べて低下した。これより、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の強度・剛性は、マイクロカプセル体積分率・粒径・分散状況に依存することが明らかとなり、マイクロカプセルを均一分散させることで剛性の向上が、マイクロカプセルを層間に凝集させることで強度の向上が期待される。
- ・ さらに、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の RVE モデルの損傷は、マイクロカプセル／エポキシ樹脂界面で生じた後、マイクロカプセルを橋掛けするように斜め 45 度に進展した。一方、粒径の小さなコアシェルマイクロカプセルを含む RVE モデルの損傷は、マイクロカプセルを避けるようにマイクロカプセル外周のマトリックスを沿って進展した。これは、実験結果と同様な傾向を示している。従って、構築した RVE モデルは、マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の力学特性を予測し、自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造設計指針確立に寄与することが期待される。

Table 7-5 Summary of chapter 6.

	Microcapsule volume fraction (V_f^C) / Microcapsule diameter (d)	
	Low / Small	High / Large
Stiffness	Increase ↑	Decrease ↓
Shear strength	Increase ↑	Decrease ↓

7.2 今後の課題

本章の 7.1 節で示したように、本論文では自己修復 SCF/EP 積層材料を対象に、力学特性・修復効果に及ぼす開繊幅、マイクロカプセル含有量・粒径・分散状況・膜材質・分散方法の影響について、実験的理論的に解明し、優れた力学特性・修復効果を有する微視構造設計指針の確立に資する数多くの知見を得た。しかし、実用化に向けて、修復剤を内包するマイクロカプセルを含有させることで、積層材料の力学特性が著しく低下する等の重要な課題が残されている。また、本研究において、自己修復 SCF/EP 積層材料の力学特性・修復効果は、マイクロカプセル粒径・分散状況等に影響を受けることが明らかとなっており、粒度分布を考慮し、分散状況を定量的に評価等することで、より詳細な微視構造設計が可能になると考えられる。さらに、本研究では、主にショートビーム法による層間せん断試験を行い、自己修復 SCF/EP 積層材料の層間せん断強度と修復効果を評価してきたが、実際の航空機構造部材等は製造時や使用時に様々な要因で損傷を受ける可能性がある。従って、今後は自己修復 SCF/EP 積層材料を対象とした落錘試験や破壊じん性試験等を行い、様々な損傷を与えた際の力学特性や修復効果、寸法効果等を検討する必要がある。加えて、自己修復 SCF/EP 積層材料の微視構造を表現した RVE モデルを対象に有限要素解析を行い、弾性特性や強度を予測してきた。しかし、本研究で構築した RVE モデルは、マイクロカプセルとマトリックスが完全に接着した状態を仮定したため、マイクロカプセルとマトリックス間の界面はく離の影響を考慮できなかった。そのため、今後は **cohesive zone** モデル等を取り入れ、界面強度を考慮した数値シミュレーション等を行う必要があると考えている。今後も予測の精度を上げるために、材料特性を慎重に選定し、実験結果と数値シミュレーション結果の比較検証を行って、適切な RVE モデルを構築する必要がある。

最後に、自己修復 CFRP に関する研究は、国内外で盛んに行われているが、複雑な微視構造を有する材料中にマイクロカプセル等をどのように組み込むかが重要な課題となっている。本論文で提案した開繊炭素繊維を用いる手法は、他の研究では見られない全く新しい試みであり、複合材料の破壊が要因となる社会・交通インフラの事故を未然に防ぎ、安全性を高める自己修復複合材料の発展に寄与する重要な研究となることを期待している。

謝辞

本研究に取り組み、学位論文をまとめるに当たり、多くのご支援とご指導を賜りました。お世話になった皆様に、この場をお借りして感謝申し上げます。

富山県立大学工学部機械システム工学科教授の真田和昭先生には、指導教官としてご指導ご鞭撻を賜りました。基礎的な知識をはじめ、研究の面白さや難しさ等、研究に関するあらゆることを教えていただきました。また、数多くのご助言とご指摘を賜り、研究がより良いものになるよう指導してくださいました。さらに、論文執筆や学会発表等の際には、励ましのお言葉をいただき、何事にも前向きに取り組むことができました。心より感謝申し上げます。

学位論文審査において、ご指導を賜りました金沢工業大学工学部機械工学科教授の田中基嗣先生、富山県立大学工学部機械システム工学科教授の坂村芳孝先生、鈴木真由美先生、堀川教世先生に深く感謝申し上げます。審査を通じて大変貴重なご意見をいただきました。

産業技術総合研究所上級主任研究員の藤原正浩氏には、シリカ中空粒子に関する研究において多くのご支援をいただきました。富山県立大学工学部機械システム工学科客員教授の永田員也先生には、特にシランカップリング剤を用いた研究で貴重なご意見、ご指導を賜りました。また、様々な面で数多くのご助言をいただき、非常に励みになりました。心から感謝申し上げます。

富山県立大学工学部機械システム工学科元教授の川越誠先生、同学科准教授の遠藤洋史先生、棚橋満先生には、日々の研究において、多くのご指摘、ご助言を賜りました。元研究補助員の森井多美子氏、研究補助員の岡田哲朗氏には、日々実験を行うための環境を整備していただきました。いつも温かく見守ってください、深く感謝いたします。

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP15K05683 の助成を受けて実施しました。ここに記して感謝の意を表します。

研究の遂行に当たり、材料設計加工学研究室の皆様にはお世話になりました。特に、藤崎力哉氏には、実験機器の使い方や実験の進め方を教えていただきました。Abdalla Ahmed 氏には、初めて国際会議に参加する際に、多くの助言をいただきました。松沢健斗氏、町尻大樹氏、廣岡進之介氏には、実験を進める上で多大な協力をいただき、研究を円滑に進めることができました。御礼申し上げます。

最後に、私の意思を尊重し、全力で支援してくださった家族に感謝いたします。