繊維強化ポリマーの界面剥離自己修復

真 田 和 昭

Self-Healing of Interfacial Debonding in Fiber Reinforced Polymers

Kazuaki SANADA (Toyama Prefectural University, 5180 Kurokawa, Imizu-shi, Toyama 939-0398, Japan) sanada@pu-toyama.ac.jp

The interface between the fiber and matrix has a major influence on the mechanical properties of fiber reinforced polymers (FRPs). Damages at the interface such as interfacial debonding can cause a reduction in strength and stiffness of FRPs. As a result, the structural capability of the FRP is reduced, and premature failure can result if the damage is not detected and repaired. However, microscopic damage such as interfacial debonding is extremely difficult to detect and repair by conventional methods. The current research suggests that repair of microscopic damage can be accomplished by incorporating repair components into the FRP. This novel concept is that of self-healing. The idea of a self-healing material has led to significant interest in the current literature. Many techniques have focused on the ability to heal microscopic damage in FRPs. In this paper, we present an overview of various self-healing concepts for FRPs, and recent progress and advances that have been made on self-healing of interfacial debonding in FRPs.

Key Words : Composite Material, Microcapsule, Interfacial Debonding, Self-Healing

1. は じ め に

近年、繊維強化ポリマー（Fiber Reinforced Polymer, FRP）の用途は、航空宇宙、自動車、船舶等幅広い分野に拡大しており、FRPの安全性、信頼性の確保に対する社会的要求が非常に高まっている。一方、FRPの利用拡大に伴い、その廃棄物は年々増加する傾向にあるが、再利用、再資源化されているのはごく少量であり、大部分は焼却および埋め立て処分され、環境への負荷が大きくなっているのが現状である。FRPの廃棄物処理による環境問題を解決するためには、優れた強度を長期間維持できるFRPを開発して廃棄物を低減することが、最善の方策である。

FRPの強度低下を引き起こす損傷としては、マトリックス（ポリマー）の微視破壊、繊維とマトリックス間の界面剥離等があるが、これらは微小で材料内部に発生するため、検出して外部から修復することは非常に困難である。また、界面剥離はFRPが不均質材料であるために発生を防ぐことは困難であり、使用の初期段階から容易に発生し、突発的なマクロ破壊の原因となる。そこで、生命体のように、FRP自体に損傷を自己修復させる機能を持たせようとする研究が国内外で活発に行われている。ここでは、国内外の自己修復性を有するFRPの開発動向を述べるとともに、使用時のFRPの強度を著しく低下させる要因であ

る繊維とマトリックス間の界面剥離を自己修復するFRP開発を目指した理論的実験的研究について紹介する。

2. 国内外の自己修復性を有するFRPの開発動向

FRPのマトリックスは、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に大きく分類できるが、構造用部材等としての用途には、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂をマトリックスとしたFRPが多く用いられている。熱硬化性樹脂をマトリックスに用いたFRPの自己修復は、主として修復剤を用いてき裂面を再接着することで実現しようと試みられている。以下に、これまで報告された熱硬化性樹脂をマトリックスに用いたFRPの自己修復に関する研究例を分類して示す。

2.1 中空繊維に液体の修復剤を閉じ込める方法

Dry¹⁾ は、図1に示すように、修復剤を入れた中空繊維を用いて熱硬化性樹脂に自己修復性を付与する手法を提案

真田 和昭；富山県立大学工学部機械システム工学科（〒939-0398 富山県射水市黒河5180）准教授。博士（工学）。平成11年、東北大学大学院工学研究科材料加工学専攻博士課程修了。同年、日立製作所日立研究所入社、平成15年富山県立大学工学部講師、平成21年富山県立大学工学部准教授、現在に至る。専門は、複合材料工学。

Figure 1 Self-healing concept using hollow fibers

している。これは、熱硬化性樹脂とともに破壊した中空繊維から修復剤および硬化剤（あるいは修復剤のみ）が流出し、き裂に浸透し硬化して、き裂面を接着する手法である。Motuku ら²⁾は、実際のFRPへの中空繊維による自己修復性付与を目指して、通常の繊維と中空繊維を組み合わせで作製したガラス繊維/ビニルエステル樹脂積層板およびガラス繊維/エポキシ樹脂積層板を対象に、衝撃試験を行い、衝撃特性に及ぼす中空繊維の直径（1.15～1.6mm）と素材（ガラス、銅、アルミニウム）の影響について検討している。しかし、積層板の衝撃特性に対する自己修復効果までは議論していない。Bleay ら³⁾は、Dry および Motuku らが検討した中空繊維は、通常の繊維に比べて、外径が大きいので、FRPに適用した場合に破壊の起点となる可能性を指摘し、外径15 μm 、内径5 μm のガラス中空繊維とエポキシ樹脂を用いて作製した積層板を対象に、衝撃試験を行い、衝撃後圧縮強度に対する自己修復効果について検討している。Pang と Bond^{4,5)}は、中空繊維に閉じ込める修復剤の容量増大による自己修復効果向上を目指し、外径60 μm のガラス中空繊維を用いて作製したガラス繊維/エポキシ樹脂積層板を対象に、衝撃負荷後の4点曲げ試験を行い、曲げ強度の回復効果を検討している。また、紫外線蛍光染料を用いて、損傷領域への修復剤の流出状況を観察している。Trask ら^{6,7)}は、外径60 μm のガラス中空繊維を用いて作製したガラス繊維/エポキシ樹脂積層板および炭素繊維/エポキシ樹脂積層板を対象に、衝撃負荷後の4点曲げ試験を行い、曲げ強度に対する自己修復効果について検討している。以上のように、中空繊維を用いたFRPへの自己修復性付与の手法に関しては、大量の修復剤を細い中空繊維で効率良く閉じ込め、FRPの強度低下を最小限にする技術の確立を目指して、研究開発が進められている。

2.2 マイクロカプセルに液体の修復剤を閉じ込める方法

White ら⁸⁾は、図2に示すように、修復剤を内包したマイクロカプセルを用いて熱硬化性樹脂に自己修復性を付与する手法を提案している。これは、熱硬化性樹脂とともに破壊したマイクロカプセルから放出された修復剤が、き裂

Figure 2 Self-healing concept using embedded microcapsules

に浸透し、熱硬化性樹脂中に分散した硬化触媒と接触することにより硬化して、き裂面を接着する手法である。Kessler ら^{9,10)}は、硬化触媒としてGrubbs触媒を分散したエポキシ樹脂を含浸したプリプレグを用いたガラス繊維/エポキシ樹脂積層板を対象に、DCB（double cantilever beam）試験片を用いたモードI層間破壊靱性試験を行い、層間剥離部に修復剤としてジシクロペンタジエン（DCPD）を注入することで、層間剥離が修復することを検証している。また、DCPDを内包したマイクロカプセルとGrubbs触媒を分散したエポキシ樹脂を含浸したプリプレグを用いて自己修復性を付与したガラス繊維/エポキシ樹脂積層板を対象に、WTDCB（width-tapered double cantilever beam）試験片を用いたモードI層間破壊靱性試験を行い、層間破壊靱性に対する自己修復効果について検討している。Yin ら¹¹⁾は、エポキシ系の修復剤を内包したマイクロカプセルと潜在性の硬化触媒を分散したエポキシ樹脂を含浸したプリプレグを用いて自己修復性を付与したガラス繊維/エポキシ樹脂積層板を対象に、DCB試験片を用いたモードI層間破壊靱性試験を行い、層間破壊靱性に対する自己修復効果について議論している。以上のように、マイクロカプセルを用いたFRPへの自己修復性付与の手法に関しては、層間等の樹脂がリッチな部分にマイクロカプセルが凝集してしまうため、層間剥離に対してのみ高い修復効果が確認されているのが現状である。今後、FRP内にマイクロカプセルを均一分散する技術の開発が重要であり、層間剥離以外の損傷に対する自己修復性付与が課題となっている。

2.3 マトリックスに固体の修復剤を直接分散させる方法

固体の修復剤を用いて自己修復性を付与する手法は、損傷部を加熱して固体の修復剤を溶融させ、き裂に浸透させた後、再び修復剤を固化させて、き裂面を接着することで実現している。Zako と Takano¹²⁾は、マトリックス中に室温で粉末状のエポキシ樹脂の粒子（粒径50 μm ）を分散させたガラス繊維/エポキシ樹脂積層板を対象に、3点曲げ試験および疲労試験を行い、剛性および強度に対する自己修復効果を検討している。Hayes ら¹³⁾は、マトリック

Figure 3 Self-healing system of interfacial debonding in FRPs

ス中に熱可塑性樹脂を分散させたガラス繊維/エポキシ樹脂積層板を対象に、衝撃試験を行い、初期と修復後の損傷領域の大きさで自己修復効果を評価している。以上のように、固体の修復剤によるFRPへの自己修復性付与の手法に関しては、様々な修復剤が提案され、自己修復効果が確認されているが、実際にFRPを機器に適用した場合を想定した損傷部の検出手法と局所的に固体の修復剤を溶解させるための加熱手法の開発が重要となっている。

3. 界面剥離自己修復性を有するFRPの開発

3.1 界面剥離自己修復性付与の手法

図3に筆者らが提案した界面剥離自己修復性付与の手法を示す¹⁴⁾。これは、Whiteらが提案した修復剤入りマイクロカプセルを用いた熱硬化性樹脂に対する自己修復性付与の手法を応用したもので、繊維ストランド表面に修復剤入りのマイクロカプセルと硬化触媒を混合したポリマーをコーティングすることで、界面剥離を積極的に修復する機能を付与している。

3.2 繊維と垂直方向の引張試験による強度回復効果の検証と微視構造最適化

DCPDを内包したマイクロカプセルとGrubbs触媒を混合したエポキシ樹脂をコーティング・半硬化させた繊維ストランドを作製した。この繊維ストランドを用いて一方FRP（自己修復FRP）を作製し、繊維と垂直方向（90°方向）の引張試験を行って、界面剥離に対する修復効果を検討した¹⁴⁾。図4は初期および修復後の自己修復FRPの応力-ひずみ曲線を示したもので、初期の引張試験で試験

Figure 4 Stress-strain curves for Virgin and healed self-healing FRP specimens

片を完全に破断させた後、破断面を合わせて万力で固定し、室温で24時間、さらに80℃で24時間自己修復させて再度試験を行った結果である。引張強度に対する修復率 η は次式より求めた。

$$\eta = \frac{\sigma_C^{\text{healed}}}{\sigma_C^{\text{virgin}}} \quad (1)$$

ここに、 σ_C^{virgin} は初期の試験片の引張強度、 σ_C^{healed} は修復後の試験片の引張強度である。繊維と垂直方向に負荷した場合、自己修復FRPは繊維・マトリックス間の界面剥離によって最終破壊した。また、図4の場合、自己修復FRPの繊維と垂直方向の引張強度に対する修復率は19%となった。

自己修復FRPの微視構造と強度回復効果の関係を明らかにするために、マイクロカプセル粒径、繊維ストランドのフィラメント数等を変化させた繊維と垂直方向（90°方向）の引張試験を行った¹⁵⁾。図5に自己修復FRPの初期および修復後の引張強度・修復率とマイクロカプセル粒径の関係を示す。初期の引張強度はマイクロカプセル粒径の減少に伴い低下した。これは、初期負荷時にマイクロカプセルがエポキシ樹脂と剥離することにより形成される欠陥に起因すると考えられ、小さい粒径のマイクロカプセルほど容易に剥離していると予想される。これに対し、修復後の引張強度は、非常にばらつきが大きく、マイクロカプセル粒径の影響を強く受けなかった。

引張負荷を受けるコーティング層内のマイクロカプセルとエポキシ樹脂との剥離挙動を解明するため、ユニットセルモデルを用いた有限要素解析を行った¹⁵⁾。マイクロカプセルとエポキシ樹脂の剥離は、モードIの剥離のみ生じると仮定したcohesive zoneモデルにより考慮した。図6はマイクロカプセルとエポキシ樹脂の剥離挙動に及ぼすマイクロカプセル粒径の影響を示したもので、縦軸はマイクロカプセルの接着面積の割合、横軸はユニットセルに負荷した変位をユニットセルの寸法で無次元化した量を示して

Figure 5 Tensile strengths for Virgin and healed self-healing FRP specimens, and healing efficiency vs. microcapsule mean diameter

Figure 6 Effect of microcapsule diameter on debonding behavior

Figure 7 Predicted debonding damage growth pattern in the unit cell model

いる。マイクロカプセル粒径の減少に伴い小さな変位でマイクロカプセルとエポキシ樹脂との剥離が発生しており、粒径の小さなマイクロカプセルほど容易に剥離する傾向を示した。また、この傾向は、図5に示すマイクロカプセル粒径の減少に伴い初期の引張強度が低下する原因がマイクロカプセルとエポキシ樹脂との剥離に関係していることを裏付けた。図7に有限要素解析で得られたマイクロカプセルとエポキシ樹脂との剥離の進展パターンを示す。マイクロカプセルとエポキシ樹脂との剥離は、A点から発生し、負荷した変位の増大に伴いB点に向かって進展した。エポキシ樹脂中を進展するき裂は、A点付近に到達すると考えられるため、剥離の初期段階でもマイクロカプセルの破壊が生じにくくなると予想される。

3.3 繊維方向の引張試験による強度回復効果の検証と損傷進展解析

マイクロカプセルを用いて界面剥離自己修復性を付与し

たFRPの緑き裂材試験片（SENT試験片）を対象に、繊維方向（0°方向）引張試験と紫外線蛍光剤による損傷領域観察を行い、界面剥離自己修復による強度回復効果を評価した¹⁶⁾。まず、DCPDを内包したマイクロカプセルとGrubbs触媒を混合したエポキシ樹脂をコーティングした繊維ストランドを用いて、自己修復FRPを作製し、引張試験を行った。図8は初期および修復後の自己修復FRPの荷重-変位曲線を示したもので、2回大きく荷重降下した時点で初期試験を中断し、除荷後、室温で10日間自己修復させて再度試験を行った結果である。最大荷重に対する修復率は次式より求めた。

$$\eta = \frac{P_C^{\text{healed}} - P^{\text{residual}}}{P_C^{\text{virgin}} - P^{\text{residual}}} \quad (2)$$

ここに、 P_C^{virgin} は初期の試験片の最大荷重、 P_C^{healed} は修復後の試験片の最大荷重、 P^{residual} は初期試験を中断した時の荷重である。修復後の荷重-変位曲線に修復効果が認められ、修復後の最大荷重は、初期の結果とほぼ同じ値を示した。また、図8の場合、自己修復FRPの最大荷重に対する修復率は98 %となった。次に、自己修復効果を検証するために、マイクロカプセルだけを混合したエポキシ樹脂

Figure 8 Load-displacement curves for Virgin and healed self-healing FRP specimens

Figure 9 Load-displacement curves for Virgin and damaged reference FRP specimens

Figure 10 Optical micrograph of damages observed in a self-healing FRP containing the microcapsules with a UV fluorescent dye

をコーティングした繊維ストランドを用いてリファレンスFRPを作製し、引張試験を行った。リファレンスFRPは、Grubbs触媒を未混合とすることで、マイクロカプセルから放出された修復剤が硬化しないようにしたもので、自己修復効果を示さないFRPである。図9は初期および損傷後のリファレンスFRPの荷重-変位曲線を示したもので、2回大きく荷重降下した時点で初期試験を中断し、除荷後、ただちに再度試験を行った結果である。再試験で得られたリファレンスFRPの最大荷重は、初期試験を中断した時点の荷重とほぼ一致し、図8に示す最大荷重の回復は界面剥離自己修復による効果であることが明らかとなった。しかし、試験片によって損傷進展挙動が大きく異なり、修復率が大きくばらつく結果となった。図10に紫外線蛍光剤とDCPDを内包したマイクロカプセルを用いた自己修復FRPの紫外線照射による損傷領域観察結果を示す。破壊したマイクロカプセルから流出したDCPDがマトリックスの微視き裂に浸透している様子が観察でき、界面剥離（繊維ストランド表面のコーティング層内での破壊）が生じていることを確認した。

自己修復FRPの縁き裂材引張試験に関する損傷進展解析を行い、損傷進展挙動に及ぼす試験片厚さ等の影響を検討した¹⁷⁾。解析は、対称性を考慮し、SENT試験片の4分の1の領域について行った。図11に試験片厚さ2 mmのSENT試験片の損傷進展解析結果を示す。試験片厚さ2 mmの場合、マトリックスの微視破壊は、予き裂先端から発生し、繊維ストランドに到達後、顕著なコーティング層の微視破壊を伴い繊維ストランドに沿って進展した。この場合、コーティング層内のマイクロカプセルが顕著に破壊し、修復剤が放出されるため、自己修復効果を示す可能性が高い。しかし、試験片厚さ3 mmの場合、マトリックス

Figure 11 Predicted damage growth pattern in the SENT specimen with thickness of 2 mm at the applied displacement value of 0.5 mm

の微視破壊は繊維ストランドに沿って進展しなかった。この場合、マイクロカプセルがほとんど破壊しないため、自己修復効果を示さない。実験においても、試験片厚さ2mmの場合、損傷が繊維ストランドに沿って進展し、自己修復効果を示した試験片が、試験片厚さ3mmの場合に比べて多かった。

4. お わ り に

国内外の自己修復性を有するFRPの開発動向を述べるとともに、界面剥離を自己修復するFRP開発を目指した理論的実験的研究について紹介した。FRPは、不均質な内部構造を有し、破壊挙動が複雑なため、高分子材料単体の場合に比べて、高い効果を発現する自己修復性を付与することは困難である。しかし、自由に材料設計できるという複合材料の利点を生かして、多くの自己修復機能付与の手法が提案され、実用化に向けた開発が進んでいる。今後、FRPの利用分野はより一層拡大し、信頼性・耐久性に対する要求は厳しくなり、環境負荷への配慮も必須となるため、FRPへの自己修復性付与は必要不可欠になると予想される。

Reference

- 1) Dry, C.: *Compos. Struct.*, **35**, 263 (1996)
- 2) Motuku, M.; Vaidya, U. K.; Janowski, G. M.: *Smart Mater. Struct.*, **8**, 623 (1999)
- 3) Bleay, S. M.; Loader, C. B.; Hawyes, V. J.; Humberstone, L.; Curtis, P. T.: *Composites:Part A*, **32**, 1767 (2001)
- 4) Pang, J. W. C.; Bond, I. P.: *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1791 (2005)
- 5) Pang, J. W. C.; Bond, I. P.: *Composites:Part A*, **36**, 183 (2005)
- 6) Trask, R. S.; Williams, G. J.; Bond, I. P.: *J. R. Soc. Interface*, **4**, 363 (2007)

- 7) Williams, G. J.; Trask, R. S.; Bond, I. P.: *Composites: Part A*, **38**, 1525 (2007)
- 8) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S.: *Nature*, **409**, 794 (2001)
- 9) Kessler, M. R.; White, S. R.: *Composites: Part A*, **32**, 683 (2001)
- 10) Kessler, M. R.; Sottos, N. R.; White, S. R.: *Composites: Part A*, **34**, 743 (2003)
- 11) Yin, T.; Zhou, L.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.: *Smart Mater. Struct.*, **17**, 015019 (2008)
- 12) Zako, M.; Takano, N.: *J. Intell. Mater. Sys. Struct.*, **10**, 836 (1999)
- 13) Hayes, S. A.; Zhang, W.; Branthwaite, M.; Jones, F. R.: *J. R. Soc. Interface*, **4**, 381 (2007)
- 14) Sanada, K.; Yasuda, I.; Shindo, Y.: *Plast. Rubber Compos.*, **35**, 67

- (2006)
- 15) Sanada, K.; Itaya, N.; Shindo, Y.: *Open Mech. Eng. J.*, **2**, 97 (2008)
- 16) Sanada, K.; Mizuno, Y.; Shindo, Y.: *Nippon Kikaigakkai 2009endo Nenjitaikai Kouenronbunshu*, **8**, 9 (2009)
- 17) Sanada, K.; Mizuno, Y.; Shindo, Y.: *Nippon Kikaigakkai M&M2011 Zairyou Rikigaku Conference CD-ROM Ronbunshu* (2011)

日本語表記参考文献

- 16) 真田和昭, 水野雄太, 進藤裕英: 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集, **8**, 9 (2009)
- 17) 真田和昭, 水野雄太, 進藤裕英: 日本機械学会 M&M2011 材料力学カンファレンス CD-ROM 論文集 (2011)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴ ム 用 語 辞 典

B 6 版 400 頁
(1997.10 発行)

定 価	4,725 円 (税込)
会員価格	4,252 円 (税込)
送 料	450 円

〔 ゴム産業に係わる技術用語, 製品用語を幅広く収録したものです。収録用語約 4,500 語。 〕

- * お申込の場合は, 必要事項(送付先住所, 勤務先, 氏名, 電話番号など)をご記入のうえ, FAX して下さい。

一般社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03 (3401) 4143