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

納所 泰華* 廣岡 進之介** 真田 和昭***

Visualization and Self-Healing of Damage in Spread Carbon Fiber/Epoxy Laminates Containing Microcapsules

by

Yasuka Nassho*, Shinnosuke HIROOKA** and Kazuaki SANADA***

Damage behavior of spread carbon fiber (SCF)/epoxy (EP) laminates containing microcapsules for self-healing was investigated experimentally. The SCF/EP laminates with the microcapsules containing a healing agent mixed with a UV fluorescent dye were fabricated. The apparent interlaminar shear strength and the healing efficiency of the laminates were evaluated by short beam shear tests. Damage areas of tested specimens were observed under UV light to investigate the relation between the damage behavior and the strength recovery of the laminates. Results showed that the cracks propagating through microcapsules could be visually observed under UV light because the healing agent containing the UV fluorescent dye flowed out from broken microcapsules into cracks. It can be considered that the damage behavior of the laminates affected the apparent interlaminar shear strength and the healing efficiency.

Key words

Short beam shear testing, Composite material, Microcapsule, Fluorescent dye, Interlaminar shear strength, Self-healing

1 緒言

炭素繊維強化高分子材料 (Carbon fiber reinforced polymer, CFRP) は比強度・比剛性に優れることから,航空宇宙分 野をはじめとして,自動車や船舶等の幅広い分野で適用 拡大している.しかし,CFRP の構造部材への適用には, 熱的・力学的負荷による微小な損傷が容易に発生・蓄積し, 突発的な破壊を引き起こすという問題点がある.CFRP の 損傷は,材料内部で発生する場合が多く,外部からの検 出・修復は困難であるため,損傷挙動を把握することが非 常に重要である.一方,CFRP はリサイクルに課題があり, 廃棄処分による環境への負荷が大きいというのが現状で ある.

このような状況下で,生物と同様に自ら傷を治す自己 修復機能を付与した材料が注目を集めている.2001年に White ら¹)によって,高分子材料の自己修復法が報告され た.これは,修復剤を内包し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 性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.自己修復高分子材 料は,同年代から繊維強化高分子材料(Fiber reinforced polymer, FRP) への適用研究が進められている²⁾⁻⁸⁾. Kessler ら²⁾は,修復剤としてジシクロペンタジエン (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 キシ樹脂をガラス繊維/エポキシ樹脂積層材料や炭素繊維 /エポキシ樹脂積層材料のマトリックスとして使用し,層 間破壊靭性の回復について検討している.また,Sanada ら ³⁾⁻⁵は,FRP の力学特性を著しく低下させる要因である界 面はく離を自己修復する手法を提案した.これは,マイク ロカプセルと Grubbs 触媒を混合し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することで,FRP に 自己修復性を付与する手法である.一方,Patelらのは,ガ ラス繊維/エポキシ樹脂積層材料を対象に,衝撃後圧縮試 験を行い,衝撃損傷の自己修復を検討した.彼らは,損傷 領域に十分な修復剤を浸透させることで,修復効果を改 善することができると報告している.

これまで著者らは、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(Spread carbon fiber, SCF)とWhite らの提案したマイクロカプセルを用 いる自己修復方法を組み合わせて作製した自己修復 SCF/EP 積層材料の修復率を評価した^{7,8}. Fig.1 に自己修 復 SCF/EP 積層材料の模式図を示す.強化材として SCF を 用いることで、繊維の隙間にマイクロカプセルが入り込

[†] 原稿受理 令和2年7月9日 Received July 9, 2020 ©2021 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 学生会員 富山県立大学大学院工学研究科機械システム工学専攻 〒939-0398 射水市黒河

Department of Mechanical Systems Engineering, Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural University, Kurokawa, Imizu, 939-0398 ** 富山県立大学大学院工学研究科機械システム工学専攻 〒939-0398 射水市黒河

Department of Mechanical Systems Engineering, Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural University, Kurokawa, Imizu, 939-0398 *** 正 会 員 富山県立大学大学院工学研究科機械システム工学専攻 〒939-0398 射水市黒河

Department of Mechanical Systems Engineering, Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural University, Kurokawa, Imizu, 939-0398

み、マイクロカプセルの凝集を抑制する.また、SCFは、 従来の炭素繊維ストランドに比べて、ポリマーの含浸性 に優れており、FRPの耐損傷性が向上することが多数報 告されている^{9,12)}.そのため、優れた力学特性と修復効果 を両立した CFRPの実現が期待される.しかし、マイクロ カプセル含有量を増大させると、良好な修復効果は得ら れるが、力学特性が低下し、トレードオフの関係にあるこ とが明らかとなった.また、自己修復 SCF/EP 積層材料の 損傷進展挙動の複雑さから、力学特性・修復効果と損傷進 展挙動との関連性は十分に解明されていないのが現状で ある.

自己修復材料の損傷進展挙動や修復剤の浸透状況を検 討するために蛍光塗料を使用した報告が幾つかある 5,8, ¹³⁾⁻¹⁵⁾. 例えば, Noh と Lee¹³⁾は, 高分子材料単体に修復剤 と蛍光塗料を内包したマイクロカプセルを分散させ、損 傷後の修復剤浸透状況を可視化している.しかし,これら の研究は、修復剤浸透状況の可視化のみにとどまってお り,自己修復材料の力学特性・修復効果との関連性につい て十分に検討されていない. そこで,本研究では,自己修 復 SCF/EP 積層材料の力学特性・修復効果と損傷進展挙動 との関連性を解明することで,優れた力学特性と修復効 果を両立する微視構造設計指針の確立に資することを目 的とした.具体的には、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 験を行い、見掛けの層間せん断強度と修復率を評価した. また,試験後の試験片の損傷領域に紫外線を照射し,修復 剤浸透状況や損傷進展挙動の可視化を試みた. さらに, 損 傷進展挙動と見掛けの層間せん断強度・修復効果との関 連性について検討し、優れた力学特性と修復効果を両立 する自己修復複合材料の微視構造について考察を加えた.



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

2 蛍光塗料含有修復剤の照度測定

はじめに,修復剤に蛍光塗料を混合した溶液の照度に 及ぼす蛍光塗料含有量の影響を検討するため,照度測定 を行った.修復剤である DCPD モノマー(Acros Organics) が入ったスクリュー菅瓶に,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) ブレニー技研)(配合比 3:1)を少量ずつ 滴下し、室温下、撹拌速度 500 rpm で混合した. その後、 さらに卓上超音波洗浄機(発振周波数:50 kHz)を用い て、修復剤中に蛍光塗料を十分に分散させた. 混合溶液 中の蛍光塗料は、3、5、10、15 wt%と変化させた. スク リュー管瓶内の混合溶液にピーク波長 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))を液面と平行な方向から照射した. 測定 は、スクリュー管瓶の底面にポータブル照度計(testo 540, (株)テストー)の受光部を設置し、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.

一方,混合溶液が Grubbs 触媒と接触した際の照度を 調査するため,DCPD モノマーに蛍光塗料を5 wt%混合 した溶液をシャーレに移し,Grubbs 触媒(Grubbs catalyst 1st generation,シグマアルドリッチ)を添加した.Grubbs 触媒の添加量は,混合溶液中で均一分散しやすくするた め,1 wt%とした.ポータブル照度計の受光部をシャー レの底面に設置し、ペン型紫外線 LED をシャーレの上 部から照射した.比較のため,Grubbs 触媒を添加する前 にシャーレ内の混合溶液の照度を同様に測定した.

3 自己修復SCF/EP積層材料の作製および試験方法 3・1 供試材

本研究では、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))を開繊幅 40 mm に広げた SCF((株) ハーモニー 産業)を用いた.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))、 硬化剤としてアンカミン K54(Air Products and Chemicals) を用いた.マイクロカプセルは、修復剤である DCPD モ ノマー(純正化学(株))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.なおマイクロカプセルの作製は (株)ニッセイテクニカにて行った.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 を硬化させる触媒として、Grubbs 触媒を用いた.

3・2 プリプレグの作製方法

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,表面に所定量のマイクロカプ セルを散布して,40×100 mm の寸法のプリプレグを作 製した.jER828 とアンカミン K54 の配合比は 10:1 で, Grubbs 触媒はマトリックス樹脂とマイクロカプセルの 質量に対して 2.5 wt%添加した.なお,積層材料表面に 用いるプリプレグには,マイクロカプセルを散布しなか った.

3・3 積層材料の作製方法

プリプレグを金型に 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℃で1h保

持した.その後,電気炉内で温度 60℃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,後述の 修復率を算出するため,Grubbs 触媒を用いていないリフ 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.硬化した積層材料を水冷式ダ イヤモンドカッターで Fig.2 に示す JIS K7078¹⁶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.図中の h は積層材料の厚さである.マイクロカプセル質量分率 は20 wt%,開繊炭素繊維質量分率は18 wt%一定とした. Table 1 に作製した試験片の作製条件を纏めた.



Fig.2 Specimen geometry.

Table 1 Summary of specimen types.

Specimen type	Grubbs catalyst	d (µm)	Microencapsulated healing agent
Reference SCF/EP laminates	None	50, 120	DCPD
	None	30 ~ 250	DCPD with 5 wt% fluorescent dye
Self- healing SCF/EP laminates	2.5 wt%	50, 120	DCPD
	2.5 wt%	50 ~ 250	DCPD with 5 wt% fluorescent dye
	2.5 wt%	50, 120	DCPD with 10 wt% fluorescent dye

3・4 ショートビーム試験方法

ショートビーム法による層間せん断試験は JIS K7078 規格に準拠して行った.試験は,電気油圧式材料試験機 (EHF-FB10KN-10LA,(株)島津製作所)を用い,室温 下,試験速度 0.65 mm/min,3 点曲げ負荷で行った.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,最大荷重を示した後,明確な荷重降下が生じ た時点で負荷を中断した.除荷後,発生したき裂が閉じ 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℃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.

$$\tau_c = \frac{3P_c}{4bh} \tag{1}$$

ここで, *P*_cは初期試験で得られた最大荷重, *b*は試験片の 幅である.

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⁷.

$$\eta = \frac{U_c^{\text{healed}} - U_c^{\text{damaged}}}{U_c^{\text{virgin}} - U_c^{\text{damaged}}}$$
(2)

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ひずみエネルギーである. なお,この修復率の評価方法については,既報⁷で詳細 に述べられている.

3・5 損傷領域観察方法

損傷領域観察は、初期試験後の試験片を対象に、デジ タルマイクロスコープ VH5500((株) キーエンス)を用 いて行い、繊維方向に対して垂直方向の断面を観察した. また、ペン型紫外線 LED を 2 本用いて、試験片断面に 紫外線を照射した.なお、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 結果および考察

4・1 蛍光塗料含有修復剤の照度

Fig.3 に修復剤と蛍光塗料の混合溶液の照度に及ぼす 蛍光染料含有量の影響を示す. 混合溶液の照度は, 蛍光 塗料含有量の増大に伴い, 増大したが, 増大傾向は徐々 に緩やかになった. これより, 混合溶液の照度は, 蛍光 塗料含有量を著しく増大させても, 一定値に収束すると 予想される. そこで自己修復 SCF/EP 積層材料の作製で は, 蛍光塗料を5, 10 wt%含有した修復剤を用いたマイ クロカプセルを使用した.



Fig.3 Effect of fluorescent dye content on the illuminance of DCPD/fluorescent dye solution.

Table 2 に修復剤と蛍光塗料の混合溶液の照度に及ぼ す Grubbs 触媒添加の影響を示す. Grubbs 触媒を 1 wt% 添加した混合溶液の照度は, Grubbs 触媒を添加しない場 合と比べて, 75%程度低下した. これは, 混合溶液中の 蛍光塗料と Grubbs 触媒との化学的反応, もしくは Grubbs 触媒による DCPD モノマーの重合反応の影響で, 蛍光塗 料が失活したと考えられるが, 今後詳細な検討が必要で ある.

Table 2 Change of illuminance of DCPD/fluorescent dye solution by addition of Grubbs catalyst.

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

4・2 荷重-変位曲線

Fig.4 は、修復剤に蛍光塗料を 5 wt%混合した d = 120µm のマイクロカプセルを用いたリファレンスおよび自 己修復 SCF/EP 積層材料の代表的な荷重一変位曲線であ る. リファレンス SCF/EP 積層材料の場合、損傷後試験 で得られた荷重一変位曲線は、初期試験の結果と大きく 異なったが、自己修復 SCF/EP 積層材料の場合、修復後 試験で得られた荷重一変位曲線は、初期試験の結果と近 い挙動を示すようになり、自己修復効果が認められた.



Fig.4 Typical load-displacement curves of (a) reference SCF/EP laminates and (b) self-healing SCF/EP laminates containing 120 µm microcapsules with 5 wt% fluorescent dye.

4・3 見掛けのせん断応カー変位曲線

Fig.5 に修復剤に蛍光塗料を 0, 5, 10 wt%混合した d= 120 μm のマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積 層材料の初期試験で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(1)を用いて得られた 見掛けのせん断応力を示しており,曲線の初期勾配は試 験片の剛性を表している.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,蛍光塗料 含有量に関わらず,ほぼ同等であることが明らかとなっ た.これより,マイクロカプセルの剛性に及ぼす蛍光塗 料の影響は小さいと考えられる.



Fig.5 Apparent shear stress-displacement curves of selfhealing SCF/EP laminates containing 120 μ m microcapsules with various fluorescent dye content.

4・4 見掛けの層間せん断強度と修復率

Fig.6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含有量の影響 を示したもので, (a)は d = 120 µm, (b)は d = 50 µm の場 合である.修復剤に蛍光塗料を 5,10 wt%混合した d = 120 µm 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および修復率は、修復 剤に蛍光染料を混合しないマイクロカプセルを用いた 場合とほぼ同等の値を示した.これより,修復剤に蛍光 染料を混合しても自己修復 SCF/EP 積層材料の見掛けの 層間せん断強度および修復率に影響を及ぼさないこと が明らかとなった.しかし、蛍光塗料を5,10 wt%混合 した $d = 50 \mu m$ 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、蛍光染料を混合しないマ イクロカプセルを用いた場合に比べて, 著しく減少した. これは、 $d = 50 \, \mu m \, O \, \forall r \, d = 120 \, \mu m$ のマイクロカプセルの場合に比べて,マイクロカプセル 製造時に, 蛍光塗料添加による修復剤の粘度変化の影響 を強く受けて、内包する修復剤が少なくなった可能性が あると考えられる.

一方で、蛍光塗料を 5,10 wt%混合した d = 50 µm 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、蛍光染料を混合しないマイ クロカプセルを用いた場合とほぼ同等の値を示した.こ れより,修復剤に蛍光塗料を混合したマイクロカプセル を用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の損傷進展挙動は, 蛍光染料を混合しないマイクロカプセルを用いた場合 と同じ挙動を示すと考えられる.



Fig.6 Effect of addition of fluorescent dye to healing agent 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) $d = 50 \ \mu\text{m}$.

4・5 損傷領域におけるき裂進展挙動

Fig.7 は, d=250 µm のリファレンス 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 紫外線を照射せずに観察した場合,(b)は紫外線を照射し て観察した場合である.見掛けの層間せん断強度は,35 MPa を示した.Fig.7(a)では,き裂が複数発生しているこ とが確認できるが,き裂の進展挙動や修復剤放出の有無 が不明瞭である.それに対して,Fig.7(b)では,修復剤が 浸透した箇所が青白く光っており,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が明瞭に観察で 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 けする様に斜め45度に進展していることも確認できた.





(b)

Fig.7 Optical micrographs of damage areas of reference SCF/EP laminates containing 250 μ m microcapsules with 5 wt% fluorescent dye: (a) without UV irradiation; (b) with UV irradiation.

Fig.8は、リファレンス 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 d = 120 μm, (b)は d = 30 µm のマイクロカプセルを用いた場合である. Fig.8(a), (b)の試験片は, それぞれ 38, 41 MPa の見掛け の層間せん断強度を示した.いずれの場合もき裂の進展 挙動を観察することができた.しかし, Fig,8(b)では, 破 壊されたマイクロカプセルを視認できなかった.本研究 で用いるマイクロカプセルの膜厚は, 粒径に関わらずほ ぼ一定であると考えられるため、マイクロカプセルの粒 径が減少すると、マイクロカプセルの強度が向上する 17. そのため、マイクロカプセルを避ける様に、き裂が進展 し、破壊されたマイクロカプセルが少ない可能性がある. また, Fig.7(b)と Fig.8(a), (b)を比較すると、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.これは、 マイクロカプセル粒径の増大に伴い、マトリックスでの 応力集中の度合いが増大したためと考えられ, 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 8)要因であると考えられる.



(a)



(b)

Fig.8 Optical micrographs of damage areas of reference SCF/EP laminates containing microcapsules with 5 wt% fluorescent dye and various d: (a) $d = 120 \mu m$; (b) $d = 30 \mu m$.

Fig.9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、(a)は d=250 µm, (b)は d = 120 μm, (c)は d = 50 μm のマイクロカプセルに蛍光 塗料を5wt%混合した場合である. Fig.9(a), (b), (c)の試 験片は、それぞれ 25、32、33 MPa の見掛けの層間せん 断強度, 48, 60, 25 %の修復率を示した. Fig.9(a)では, 修復剤がき裂面に浸透している様子を観察できた.しか し, Fig.9(b), (c)から, き裂の進展挙動を把握することは 困難であった.これは、Table2に示す様に、Grubbs 触媒 を添加することで,修復剤と蛍光塗料の混合溶液の照度 が低下したためと考えられる. また, 前述した Fig.9(a), (b)の修復率を比較すると、120 µm のマイクロカプセル を用いた試験片の修復率は,250 µm のマイクロカプセル を用いた場合に比べて、増大した. これは、マイクロカ プセル粒径の増大に伴い,き裂長さが増大するため,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.



(a)



(b)



(c)

Fig.9 Optical micrographs of damage areas of self-healing SCF/EP laminates containing microcapsules with 5 wt% fluorescent dye and various d: (a) $d = 250 \,\mu\text{m}$; (b) $d = 120 \,\mu\text{m}$; (c) $d = 50 \,\mu\text{m}$.

Fig.10 に蛍光塗料を 10 wt%混合した $d = 120 \mu m$ のマ イクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の損 傷領域観察結果を示す. Fig.10(a), (b)の試験片は, それ ぞれ 29, 32 MPa の見掛けの層間せん断強度, 61, 38 % の修復率を示した. Fig.9(b)に比べて, き裂の進展挙動を 明瞭に可視化することができた. これは, Fig.3 に示す様 に, 蛍光塗料含有量の増大により, 修復剤に蛍光塗料を 混合した溶液の照度が増大したためと考えられる. また, Fig.10(a)では、き裂は多くのマイクロカプセルを橋掛け する様に進展し、修復剤が十分にき裂面に浸透する様子 が観察できた.これより、複数のき裂が多数のマイクロ カプセルを破壊したため、多くの修復剤が放出し、高い 修復率を示したが、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考えられる.それに対 し、Fig.10(b)では、き裂はマイクロカプセルを橋掛けす る様に進展しているが、破壊したマイクロカプセルや放 出した修復剤は比較的少なかった.そのため、低い修復 率を示したと考えられる.以上より、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 び修復率が変化することが明らかとなった.





(b)

Fig.10 Optical micrographs of damage areas of self-healing SCF/EP laminates containing 120 μ m microcapsules with 10 wt% fluorescent dye: (a) high healing efficiency (61 %); (b) low healing efficiency (38 %).

Fig.11 は Fig.10 と同様な損傷領域観察結果を示したも ので、 $d = 50 \mu m$ のマイクロカプセルを用いた場合であ る. Fig.11(a)、(b)の試験片は、それぞれ 37、40 MPa の見 掛けの層間せん断強度、32、11%の修復率を示した. d =50 μm のマイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積 層材料でも蛍光塗料含有量を 10 wt%とすることで、き裂 の進展挙動を明瞭に可視化することができた. Fig.11(a) では、き裂は閉じられ、その部分に蛍光塗料の強い発光 が観察された.これは、多くのマイクロカプセルから修 復剤が放出され、十分にき裂面へ浸透したためと考えら れる.それに対し、Fig.11(b)では、き裂が閉じられてい ない状況が明瞭に観察できた.これは、大きなき裂進展 が生じたため、き裂面に十分な修復剤が浸透しなかった ためと考えられる.





(b)

Fig.11 Optical micrographs of damage areas of self-healing SCF/EP laminates containing 50 μ m microcapsules with 10 wt% fluorescent dye: (a) high healing efficiency (32 %); (b) low healing efficiency (11 %).

5 結言

本研究では,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,紫外線照射下で損傷領域観察を行い,き裂進展挙 動と見掛けの層間せん断強度・修復効果との関連性につ 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) 蛍光塗料含有修復剤の照度は、蛍光塗料含有量の 増大に伴い増大したが、増大傾向は徐々に小さく なった.また、5 wt%蛍光塗料含有修復剤に硬化触 媒(Grubbs 触媒)を1 wt%添加すると、照度は75% 程度低下した.Grubbs 触媒には、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 蛍光塗料の照度を弱める作用があることが明ら かとなった.

- (2) リファレンス SCF/EP 積層材料の場合,5wt%蛍光 塗料含有マイクロカプセルを用いるとき裂進展 状況が明瞭に観察できた.しかし、自己修復 SCF/EP 積層材料の場合,5wt%蛍光塗料含有マイ クロカプセルでは照度が低く、き裂進展状況が観 察できなかったが、10wt%蛍光塗料含有マイクロ カプセルではき裂進展状況が明瞭に観察できた.
- (3) 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様に斜め45度に 進展していることも確認できた.また,大きな粒 径のマイクロカプセルでは,大きなき裂が発生す るが,小さな粒径のマイクロカプセルでは,小さ なき裂が様々な場所に多数発生することが確認 できた.マイクロカプセル粒径増大に伴い見掛け 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.
- (4) 修復剤のき裂への浸透状況も明瞭に確認できた. また、マイクロカプセル粒径減少に伴うマイクロカプセル強度向上で破壊したマイクロカプセル が少なかった場合、または、マイクロカプセル粒 径増大で大きなき裂が生じた場合は、き裂に十分な修復剤が浸透しないため、き裂が再接着されず、 修復率が低くなることが確認できた.

本研究の一部は, JSPS 科研費 JP15K05683 の助成を受けて実施した. 記して謝意を表す.

参考文献

- 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).
- M. R. Kessler, N. R. Sottos and S. R. White, "Selfhealing structural composite materials", Composites: Part A, Vol.34, pp.743-753 (2003).
- 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).
- 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).
- K. Sanada, Y. Mizuno and Y. Shindo, "Damage progression and notched strength recovery of fiberreinforced polymers encompassing self-healing of interfacial debonding", Journal of Composite

Materials, Vol.49, pp.1765-1776 (2015).

- 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, Vol.41, pp.360-368 (2010).
- K. Sanada, T. Suyama and Y. Nassho, "Interlaminar shear strength and self-healing of spread carbon fiber/epoxy laminates containing microcapsules", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.66, pp.299-305 (2017).
- 8) 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, in press.
- 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).
- 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).
- 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).
- 12) H. M. EL-Dessouky and C. A. Lawrence, "Ultralightweight carbon fibre/thermoplastic composite material using spread tow technology", Composites: Part B, Vol.50, pp.91-97 (2013).
- H. H. Noh and J. K. Lee, "Microencapsulation of selfhealing agents containing a fluorescent dye", eXPRESS Polymer Letters, Vol.7, pp.88-94 (2013).
- 14) J. W. C. Pang and I. P. Bond, "A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing selfhealing and enhanced damage visibility", Composites Science and Technology, Vol.65, pp.1791-1799 (2005).
- 15) G. Williams, R. Trask and I. Bond, "A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications", Composites: Part A, Vol.38, pp.1525-1532 (2007).
- 16) JIS K7078, "Testing method for apparent interlaminar shear strength of carbon fiber reinforced plastics by three point loading method", JIS Handbook, pp.1223-1225 (2014).
- 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).