

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05683

研究課題名(和文) シリカ膜マイクロカプセルを用いた自己修復性炭素繊維強化ポリマーの開発

研究課題名(英文) Development of self-healing carbon fiber reinforced polymers using silica microcapsules

研究代表者

真田 和昭 (Sanada, Kazuaki)

富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：20363872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、シリカ膜マイクロカプセルと開繊炭素繊維ストランドを組み合わせ、自己修復性を有する炭素繊維強化ポリマー(CFRP)積層材料の開発を目指したものである。シリカ中空粒子を用いたシリカ膜マイクロカプセルの試作では、コーティング処理で修復剤の放出速度が遅くなった。また、シリカ中空粒子を用いた自己修復CFRP積層材料の層間せん断試験では、粒子質量分率の増大に伴い見掛けの層間せん断強度は低下するが、ポリマー膜マイクロカプセルの場合に比べて低下の程度が小さくなった。さらに、ポリマー膜マイクロカプセルを用いた自己修復CFRP積層材料と超音波印加したグラフェンを複合した場合、修復率が増大した。

研究成果の概要(英文)：This study aims to develop self-healing carbon fiber reinforced polymers using silica microcapsules and spread carbon fibers. Using hollow silica particles, procedures for making silica microcapsules was investigated. The coating method is effective for preventing dissipation of volatile healing agent from silica microcapsules. Moreover, short beam shear specimens of unidirectional spread carbon fiber (SCF)/epoxy (EP) laminates containing hollow silica particles were fabricated and tested. The apparent interlaminar shear strength of SCF/EP laminates containing hollow silica particles was higher than that of SCF/EP laminates containing urea-formaldehyde microcapsules. Finally, the effect of the addition of ultrasonicated graphenes on the apparent interlaminar shear strength and the healing efficiency of SCF/EP laminates containing urea-formaldehyde microcapsules was discussed. The healing efficiency was increased through the addition of ultrasonicated graphenes.

研究分野：複合材料工学

キーワード：複合材料 マイクロカプセル 開繊炭素繊維 ナノ材料 層間せん断強度 衝撃後圧縮強度 代表体積要素モデル 自己修復

1. 研究開始当初の背景

近年、繊維強化ポリマー (FRP) は、優れた比強度・比剛性を有していることから、航空宇宙、自動車等幅広い分野への適用拡大が期待されている。しかし、使用中の FRP には微小な内部損傷が容易に発生・蓄積し、突発的な破壊を引き起こすという問題点があり、FRP の安全性・信頼性確保に対する要求が非常に高まっている。一方、FRP 廃棄物は年々増加する傾向にあり、環境負荷が大きくなっているのが現状である。そこで、優れた性能を長期間維持できる FRP を内部損傷の自己修復によって実現し、安全性・信頼性確保と環境負荷低減を目指そうとする研究が国内外で活発に行われている。

現在、FRP の自己修復は、修復剤を用いて内部損傷を再接着することで実現しようと試みられている。ブリストル大学の Bond らは修復剤入り中空繊維を用いた手法、イリノイ大学の White らは修復剤入りポリマー膜マイクロカプセルを用いた手法を検討している。しかし、複雑な内部構造を有する FRP 中に強化繊維よりもサイズの大きな中空繊維やマイクロカプセルを均一に配置し、多様な内部損傷に対して高い自己修復能力を発現させることは非常に難しく、中空繊維やマイクロカプセルの凝集が FRP の初期特性を悪化させる要因となっているのが現状である。

これに対し、申請者は、FRP の強化繊維とポリマー間に発生する界面剥離が初期段階から FRP の特性低下に大きな影響を与えることに注目し、界面剥離を積極的に自己修復する手法を提案してきた。これは、White らが提案した手法を応用し、強化繊維ストランド表面に修復剤入りポリマー膜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したものである。コーティングした炭素繊維強化繊維ストランドを用いた一方向 FRP (自己修復 CFRP) の平滑試験片を対象に、繊維と垂直方向の引張試験を行い、界面剥離自己修復による強度回復効果を評価した。その結果、自己修復 CFRP の試験片は、界面剥離で破断し、修復後、引張強度が約 20%回復した。また、界面剥離自己修復効果に及ぼす自己修復 CFRP の内部微視構造 (マイクロカプセル粒径等) の影響を解明した。さらに、自己修復 CFRP の縁き裂材試験片 (SENT 試験片) を対象に、繊維方向引張試験と損傷進展挙動に関する有限要素解析を行い、強度回復効果と損傷進展挙動の関連性を明らかにした。その結果、界面剥離で破壊した自己修復 CFRP の試験片は、修復後、最大荷重が約 98%回復した。最近、申請者は、多様な内部損傷を自己修復することを目的に、炭素繊維ストランドを空気で広げてポリマーの含浸性を改善した開繊炭素繊維ストランドと、修復剤入りポリマー膜マイクロカプセルを用いて自己修復 CFRP 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。マイクロカプセル含有量を増大させると、良好な剛性・強度回復を示したが、初期特性が低下するという問題を残した。

2. 研究の目的

本研究は、修復剤を内包した耐熱性の高いシリカ膜マイクロカプセルと、炭素繊維ストランドを空気で広げてポリマーの含浸性を改善した開繊炭素繊維ストランドを組み合わせることで、強化繊維の間隙にシリカ膜マイクロカプセルが均一配置する微視構造を形成した (Fig.1)、自己修復性 CFRP 積層材料の開発を目指した理論的実験的研究を行うもので、優れた初期特性と自己修復機能を両立し、構造物の安全性・信頼性を飛躍的に向上させる新規 CFRP 積層材料の実現に資することを目的とする。

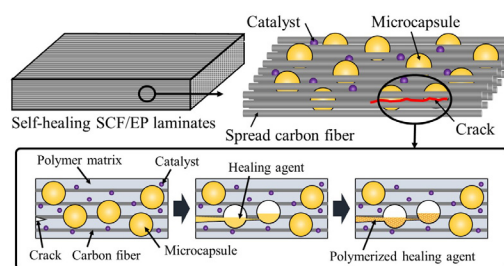


Fig.1 Schematic image of microstructure of self-healing SCF/EP laminates

3. 研究の方法

本研究は、優れた初期特性と自己修復機能を両立した自己修復 CFRP 積層材料の実現を目指し、以下の観点から研究を進めた。

- (1) シリカ中空粒子を作製し、これに外部から修復剤を注入してシリカ膜マイクロカプセルの加工プロセス確立を目指した。
- (2) 自己修復 CFRP 積層材料を対象に、層間せん断試験を行い、層間せん断強度に及ぼす内部微視構造 (シリカ膜マイクロカプセル粒径等) の影響を明らかにした。また、得られた結果とポリマー膜マイクロカプセルを用いた結果を比較し、優位性を検証した。
- (3) マトリックスとして用いるエポキシ樹脂と酸化グラフェン、セルロースナノファイバー等との複合化技術を確立し、自己修復 CFRP 積層材料のさらなる初期特性向上を図った。
- (4) 自己修復 CFRP 積層材料を対象に、衝撃後圧縮 (CAI) 試験を行い、衝撃後圧縮強度と自己修復効果を評価した。
- (5) 高性能な自己修復 CFRP 積層材料の設計指針を見出すために、自己修復 CFRP 積層材料を対象に、代表体積要素モデルを構築し、有限要素法を用いた弾性特性予測を行った。

4. 研究成果

(1) シリカ中空カプセルの作製とマイクロカプセル化

自己修復機能発現のために、産業技術総合研究所において作製した平均粒径 24, 50 μm のシリカ中空粒子のマイクロカプセル化を試みた。まず、シリカ中空粒子に修復剤を注入するため、シリカ中空粒子を修復剤である DCPD モノマーに浸し、真空引きを 20min 行ったところ、真空引き中に多数の泡を確認した (Fig.2)。これは、シリカ中空粒子中の空気が修復剤と入れ替わることで発生したものだと考えられる。これにより、真空置換法を用いてシリカ中空粒子の細孔から修復剤を注入することが可能であることが明らかとなった。一方で、修復剤注入後、室温下で放置したところ、修復剤の揮発性が非常に高いため、修復剤がほとんどシリカ粒子内にとどまらないという問題が残された。この問題を解決するために、修復剤注入後、シランカップリング剤を用いて表面コーティング処理を行い、修復剤の揮発防止を図った。しかしながら、シリカ粒子内に十分な修復剤を保持するまでには至っておらず、さらなる検討が必要である。

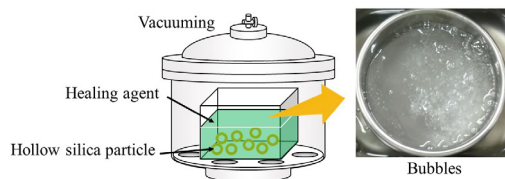


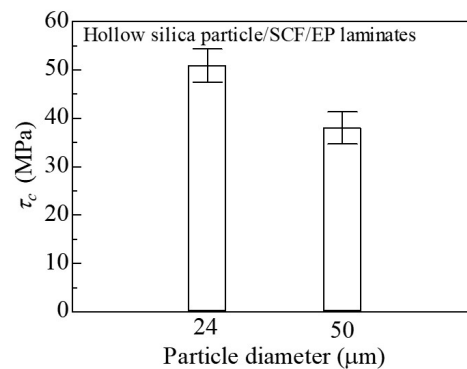
Fig.2 Schematic image of injecting healing agent into hollow silica particles by vacuuming

(2) シリカ中空粒子を用いた自己修復 CFRP 積層材料の層間せん断試験

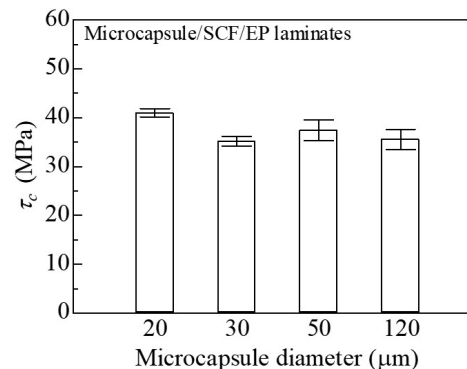
シリカ中空粒子およびポリマー膜マイクロカプセルを用いて、自己修復開繊炭素繊維 (SCF) / エポキシ樹脂 (EP) 積層材料を作製した。マトリックスは、主剤としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂エポコート 828 (三菱化学株式会社)、硬化剤として 2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(アンカミン K54, Air Products and Chemicals)を用いた。シリカ中空粒子は、産業技術総合研究所に作製依頼し、平均粒径 24, 50 μm のものを使用した。ポリマー膜のマイクロカプセルは、株式会社ニッセイテクニカに作製依頼し、修復剤であるジシクロペンタジエン (DCPD) モノマーをマイクロカプセル化した。マイクロカプセルの平均粒径は 20, 30, 50, 120 μm のものを使用した。強化繊維は、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 40mm に広げた SCF (ハーモニ産業株式会社) を用いた。

シリカ中空粒子およびポリマー膜マイクロカプセルを用いて作製した 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に及ぼすシリカ中空粒子の粒径の影響について検討した。

Fig.3 (a) に 13wt%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に及ぼすシリカ中空粒子粒径の影響を示す。平均粒径 24 μm のシリカ中空粒子含有積層材料の見掛けの層間せん断強度は、平均粒径 50 μm のシリカ中空粒子を用いた場合に比べて、著しく増大した。Fig.3 (b) は、Fig.3 (a) と同様なグラフであり、20wt%ポリマー膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の結果である。ポリマー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、粒径の増大に伴い低下する傾向を示した。これは、ポリマー膜マイクロカプセル粒径の増大に伴い層間が破壊しやすくなるためと考えられる。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、ポリマー膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料に比べて増大した。なお、13wt%シリカ中空粒子含有 SCF/EP 積層材料の結果と 20wt%ポリマー膜マイクロカプセル含有 SCF/EP 積層材料の結果を比較した理由は、ポリマー膜マイクロカプセル中の修復剤の影響を考慮したためである。



(a)



(b)

Fig.3 Effect of diameter on the apparent interlaminar shear strength of SCF/EP laminates: (a) 13wt% hollow silica particles; (b) 20wt% microcapsules

(3)マトリックスへの超音波印加酸化グラフェン添加の影響

ポリマー膜マイクロカプセルを用いた自己修復 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自己修復による強度回復効果に及ぼす超音波印加酸化グラフェン (GO) の添加の影響について検討した。

ポリマー膜マイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料を作製した。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(エポコート 828, 三菱化学株式会社), 硬化剤として 2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(アンカミン K54, Air Products and Chemicals)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(富山県中新川郡上市町)に作製依頼し、修復剤である DCPD モノマーをマイクロカプセル化した。マイクロカプセルの平均粒径は 120 μ m である。酸化グラフェン(GO)は、表面処理した i-Gurafen- Σ (株式会社アイテック)を用いた。修復剤を硬化させる触媒は、Grubbs 触媒 (Sigma-Aldrich)を用いた。強化繊維は、フィラメント数 12000 の炭素繊維ストランド(東レ株式会社)を幅 40mm に広げた SCF (ハーモニ産業株式会社)を用いた。修復剤を硬化させる触媒を含有せず、自己修復しないリファレンス SCF/EP 積層材料も同様に作製した。

Fig.4 にアンカミン K54 と MEK の溶媒中で超音波印加した 0.46wt% GO を用いた自己修復 SCF/EP/0.46wt% GO 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超音波印加時間の影響を示す。なお、修復率 η は、自己修復 SCF/EP 積層材料およびリファレンス 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、超音波印加時間 120min までは、見掛けの層間せん断強度は増大するが、超音波印加時間 240min になると、見掛けの層間せん断強度は低下する傾向を示した。一方、修復率は超音波印加時間 120min で大きく低下した。

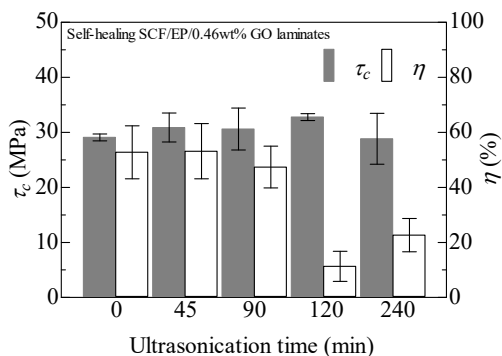


Fig.4 Effect of ultrasonication time on the apparent interlaminar shear strength and the healing efficiency of self-healing SCF/EP/0.46wt% GO laminates

Fig.5 にアンカミン K54 と MEK の溶媒中で 45min 超音波印加した GO を用いた自己修復 SCF/EP/GE 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 GO 含有量の影響を示す。見掛けの層間せん断強度は、GO 含有量に依存せずほぼ同じ値を示した。一方、修復率は、0.05wt% GO または 0.1wt% GO の場合で最大値を示し、0.2wt% GO の場合に大きく低下する傾向を示した。

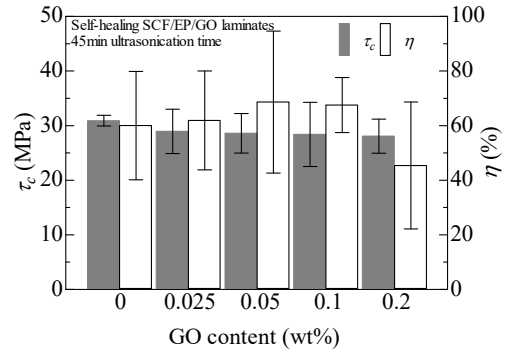


Fig.5 Effect of GO weight fraction on the apparent interlaminar shear strength and the healing efficiency of self-healing SCF/EP laminates

Fig.6 に自己修復 SCF/EP 積層材料と 0.75h 超音波印加した GO を用いた自己修復 SCF/EP/0.05wt% GO 積層材料の損傷領域観察結果を示す。なお、結果は初期試験後に観察したものである。自己修復 SCF/EP/0.05wt% GO 積層材料中に発生したき裂は、自己修復 SCF/EP 積層材料の場合に比べて微小となり、多数発生していることが明らかとなった。これは、GO の添加によりマトリックスの破壊特性が変化したためだと考えられる。従って、自己修復 SCF/EP/0.05wt% GO 積層材料の修復率の増大は、微小なき裂が多数発生することでマイクロカプセルが効率良く破壊して、十分な量の修復剤がき裂面へ放出したためだと考えられる。

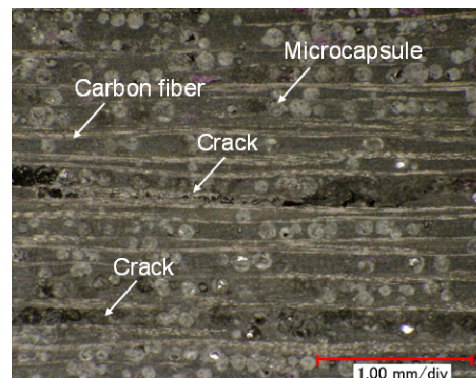


Fig.6 Optical micrographs of damaged areas of self-healing SCF/EP/0.05wt%GO laminates after virgin tests

(4) 衝撃後圧縮 (CAI) 試験

自己修復 CFRP 積層材料を対象に、衝撃後圧縮 (CAI) 試験を行い、衝撃後圧縮強度と自己修復効果を評価した。

落錘衝撃試験は、INSTRON Ceast9350 型を用いて行い、ASTM D7137/D7137M を参考にした試験治具を用いた。衝撃後圧縮試験は、INSTRON5982 型を用いて行い、ASTM D7137/D7137M に準拠した試験治具を用いた。自己修復は、室温で 24h 放置した後、80°C で 24h 加熱する条件で行った。

Fig.7 にポリマー膜マイクロカプセルを用いた自己修復 SCF/EP 積層材料の落錘衝撃試験後の修復前後の破壊・損傷形態観察結果を示す。落錘衝撃負荷により、衝突面裏側の試験片中央付近において繊維に沿ったき裂 (試験片長さ方向) が生じた。また、修復後にき裂が一部閉口しているように見える箇所があったが、修復前後の変化は明確に観察できなかった。

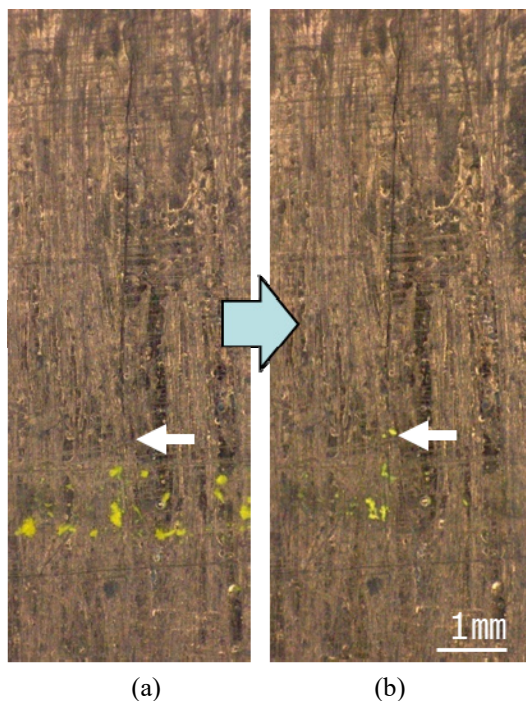


Fig.7 Microphotographs of surface damages of self-healing SCF/EP laminates:(a) before healing; (b) after healing

衝撃負荷を受けていない場合の圧縮強度は平均 144MPa であったが、1.7J の衝撃負荷を受けた場合の圧縮強度は 124MPa に低下した。1.5J の衝撃負荷を受けた場合の修復後の圧縮強度は 138MPa となり、自己修復効果が確認できた。しかし、試験片によっては修復後の圧縮強度が 121MPa となり、ばらつきの大きな結果となった。また、衝撃負荷を受けていない場合の剛性は平均 11GPa であったが、1.7J の衝撃負荷を受けた場合の剛性は 9.3GPa に低下した。1.5J の衝撃負荷を受けた場合の修復後の剛性は 10.1GPa, 10.3GPa となり、自

己修復効果が確認できた。

(5) 代表体積要素モデルの構築と有限要素法を用いた弾性特性予測

Table 1 に各材料のヤング率 E およびポアソン比 ν を示す。本研究で対象とするマイクロカプセルは、ユリア樹脂 (UF) 膜内に非圧縮性流体を含むコアシェル型である。UF 膜は非常に薄いため、マイクロカプセルは、球状の均質等方性材料とした。

Table1 Material properties used in this study

Material	Microcapsule	SCF	Epoxy matrix
E (GPa)	10^{-30}	230	3.4
ν	0.499999	0.2	0.3

複合材料モデリングソフト Digimat-FE (MSC ソフトウェア) を用いて、代表体積要素 (Representative volume element, RVE) モデルを生成した。Fig.8 に RVE モデルを示す。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、マイクロカプセル (体積分率 23.1 vol%)、 x 方向に配向した SCF (体積分率 12.4 vol%) を考慮している。マイクロカプセル粒径は $113 \mu\text{m}$ とした。また、SCF と EP の複合材料を均質横等方性材料として繊維配置を無視した。さらに、Fig.8(a)は、マイクロカプセルが均一に分散した状態、Fig.8(b)は、マイクロカプセルが凝集した状態を考慮している。

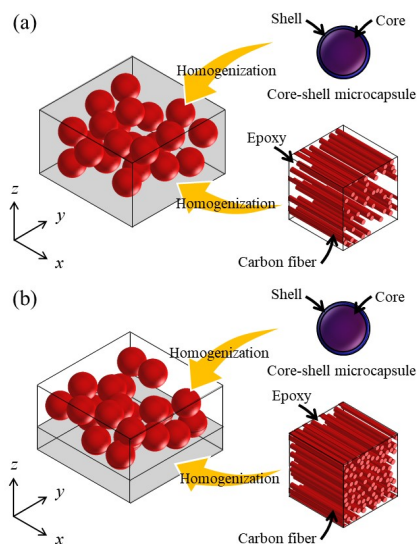


Fig.4 Schematic images of RVE models: (a) well-dispersion model; (b) aggregation model.

マイクロカプセルが均一に分散した状態を考慮したモデルの横弾性係数 G_{xz} は 1.14 GPa、マイクロカプセルが凝集した状態を考慮したモデルの G_{xz} は 0.901 GPa となった。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向上させることが明らかとなった。今後構築した RVE モデルを用いて損傷進展解析を行い、マイクロカプセルが効率良く破壊する内部微視構造を明らかにして、高性能な自己修復 CFRP 積層材料の設計指針を見出す予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) A. Abdalla, K. Sanada, F. Mohamed and A.E.M. Ahmed, A practical methodology for modeling and verification of self-healing microcapsules- based composites elasticity, Composite Structures, Vol.184, 2018, 査読有
- (2) 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, Vol.66 No.4, 2017, 査読有

[学会発表] (計 19 件)

- (1) 松沢健斗, 真田和昭, 納所泰華, 永田員也, 開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の自己修復と強度回復に及ぼすセルロースナノファイバー添加の影響, 日本機械学会北陸信越支部学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会, 2018
- (2) 納所泰華, 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弾性特性に関する有限要素解析, 日本機械学会北陸信越支部第 55 期総会・講演会, 2018
- (3) 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, 2017
- (4) K. Sanada, R. Fujisaki and Y. Nassho, Interlaminar Shear Strength and Self-Healing of Spread Carbon Fiber/ Epoxy Laminates Containing Ultrasonicated Graphenes, 6th International Conference on Self- Healing Materials, 2017
- (5) Y. Nassho and K. Sanada, Self-Healing and Microstructure Optimization of Spread Carbon Fiber / Epoxy Laminates, 6th International Conference on Self-Healing Materials, 2017
- (6) K. Sanada, Microstructural design and evaluation of self-healing polymer composites, International Conference on Materials Science and Engineering: Recent Advances and Challenges (招待講演), 2018
- (7) 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開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の層間せん断強度, 日本機械学会北陸信越支部 第 54 期総会・講演会, 2017

- (8) K. Sanada, R. Fujisaki and K. Nagata, Ultrasonic Dispersion of Graphenes and Self-Healing of Spread Carbon Fiber/Epoxy Laminates Containing Graphenes, EMN Meeting on Polymer, 2017
- (9) 真田和昭, 藤崎力哉, 永田員也, 開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の自己修復と強度回復に及ぼす炭素ナノ材料添加の影響, 日本機械学会材料力学部門講演会 M&M2016, 2016
- (10) 納所泰華, 真田和昭, 自己修復性を有する開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の強度回復と微視構造最適化, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 2016
- (11) 藤崎力哉, 真田和昭, 永田員也, グラフェンの超音波分散とグラフェン含有開繊炭素繊維/エポキシ樹脂積層材料の自己修復, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 2016
- (12) R. Fujisaki, K. Sanada and K. Nagata, Self-healing of spread carbon fiber/epoxy laminates and effect of addition of graphenes on the strength recovery, Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2016, 2016
- (13) K. Sanada, T. Suyama and R. Fujisaki, Interlaminar Shear Strength and Self-Healing of Carbon Fiber/Epoxy Laminates Fabricated by Tow-Spreading Technology, E-MRS 2015 Fall Meeting, 2015

6. 研究組織

(1) 研究代表者

真田 和昭 (Sanada Kazuaki)
富山県立大学・工学部・教授
研究者番号：20363872

(2) 研究分担者

藤原 正浩 (Fujiwara Masahiro)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・
材料・化学領域・上級主任研究員
研究者番号：90357921

北條 正弘 (Hojo Masahiro)
国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・
その他部局等・研究開発員
研究者番号：60371100