

機関番号：33302  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2009～2010  
 課題番号：21760085  
 研究課題名（和文） 応力場開閉型チャネルを有するマイクロカプセルを用いた自己修復複合材料の創製  
 研究課題名（英文） Creation of Self-healing Composites Using Microcapsules with Stress-activated Channels  
 研究代表者  
 田中 基嗣 (TANAKA MOTOTSUGU)  
 金沢工業大学・工学部・准教授  
 研究者番号：30346085

## 研究成果の概要（和文）：

まず、マイクロカプセル膜厚・寸法を制御する方法をおおまかに確立した。次に、マイクロカプセルの引張破壊挙動のその場観察方法を構築し、本研究で作製したマイクロカプセルの引張強度が77～220[MPa]であることを明らかにした。さらに、第三相磁性体混入後除去法や微小針直接貫通法を用いてマイクロカプセルに微小な穴をあけ、静的・疲労負荷によるマイクロカプセル膜上の穴からの核剤流出挙動をその場観察した。

## 研究成果の概要（英文）：

First, the control method of membrane thickness and diameter of microcapsules was roughly developed. Secondary, the in-situ observation method of tensile fracture behavior of microcapsules was constructed, and tensile strength of prepared microcapsules was evaluated as 77 to 220 [MPa]. Finally, small holes were formed on the surface of microcapsules using the "removing-after-mixing" method of third phase magnetic materials or the direct piercing method of small needle. The flowing behavior of core materials from holes by static and cyclic loading was observed in-situ.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：材料力学・複合材料学

科研費の分科・細目：機械工学 機械材料・材料力学

キーワード：自己修復複合材料，マイクロカプセル，応力開閉型マイクロチャネル

## 1. 研究開始当初の背景

航空機・船舶・自動車・風力発電の風車といった軽量化・高性能化が不可欠な大型構造物の構造材料をはじめとする先端分野への適用が進んでいる炭素繊維強化高分子複合材料などの「軽くて強い」高分子系先進複合材料においては、静的・動的負荷にともなう損傷の発生や環境下・長期間・繰返しの使用

にともなう劣化によって、損傷許容性や耐久性をはじめとする破壊特性が低下する。そのため、設計・製造時の適切な安全率の設定、各種材料試験の結果に基づく寿命予測、非破壊検査に基づく致命的な損傷・劣化を受けた部品の交換といった対策が採られてきた。しかしながら、昨今の地球環境汚染や化石燃料枯渇といった問題を考慮すると、従来の損

傷・劣化に対する対策のコンセプトを根本的に変えるアプローチとして、複合材料内部にセンサ・プロセッサ・アクチュエータの各機能を組み込むことで、自己診断性・自己修復性といった高度な機能を付与することが考えられる。これにより、航空機・船舶・自動車などの複合材料一次構造部材に更なる軽量性・高破壊特性・高信頼性を付与し、ひいては、これらの部材の長寿命化・高燃費化によって地球環境の維持や化石燃料の節約に寄与できるものと期待される。

そのため、国内では東京大学・東京工業大学・大阪市立大学・千葉大学・信州大学など、国外ではブリストル大学（英国）・イリノイ大学アーバナシャンペーン校（米国）・ミシガン大学（米国）・スウェーデン王立工科大学（スウェーデン）・香港理工大学（中国）・中国石油大学（中国）・韓国科学技術院（韓国）といった諸大学・研究機関において、自己修復材料やその要素技術の創製原理を確立する試みが、これまでに多数なされてきた。なかでも、Okabeらは、繊維強化高分子複合材料中にFiber Bragg Gratingセンサを埋め込んで反射波のピークシフトを計測することによるヘルスマニタリングシステムを提案し、トランスバースクラックや界面はく離の検出および材料内部の熱残留ひずみの評価などをおこなった。また、Zhengらは、アクチュエータとして形状記憶合金を用いることによる複合材料のスマート化技術を提案した。さらに、Yangらは、これら二つの要素技術を同時に組み込んだスマート複合材料を試作した。しかしながら、いったん材料内部で多数発生した損傷・劣化が力学的相互作用を及ぼしあう複雑なモードとなった場合、センサ（損傷・劣化の感知）とアクチュエータ（損傷・劣化の修復）をつなぐプロセッサ（損傷・劣化修復挙動の解析・指示）に集積される莫大な情報を適切・迅速に処理することが困難となることが考えられる。そのため、複雑な内部微視構造を有する複合材料部材にこれらの技術を適用することを考慮すると、センサ・プロセッサ・アクチュエータの各要素技術を別々に開発して組み合わせる要素還元論的なアプローチの限界も指摘され始めている。そこで、WhiteとBrownらは、ジシクロペンタジエンを注入したマイクロカプセルと硬化反応を促進させる触媒粒子を高分子材料中に分散させ、き裂進展にともなってマイクロカプセルが破断してジシクロペンタジエンがき裂内に流れ出すことで損傷進展を感知し、触媒粒子に触れることによりき裂内で硬化して自己修復させるシステムを考案した。また、PangとBondは、ガラス繊維強化エポキシ複合材料の $0^\circ/90^\circ$ 積層板において、未硬化樹脂と硬化剤を別々に注入した中空繊維をそれぞれ $0^\circ$ 層と $90^\circ$ 層

に配置した自己修復システムを考案した。これらの斬新なアイデアは、いずれもプロセッシングを省略してセンシングとアクチュエーティングが連続的に生じるメカニズムを創出した点で極めて優れており、現在指摘されている要素還元論的なスマートマテリアル創製アプローチの欠点を解決するポテンシャルを秘めている。将来的には、損傷の繰返し修復・完全修復が可能なスマート複合材料の実現が期待される。

## 2. 研究の目的

申請者は、これまでに、繊維強化複合材料における微視的損傷の発生・進展・集積とそれともなう巨視的破壊特性発現のメカニズムの解明に取り組んできた。また、一方で、生体内においてすでに実現されている究極のスマート複合材料である骨組織の自己修復機能に関して、骨組織内部に存在し骨組織に対する力学的負荷を感知する役割を持つ骨細胞を対象として、その力学刺激感知・伝達メカニズムの解明にも取り組んできた。骨細胞は、骨組織の変形やそれともなう骨組織内の間質液流れにより生じる細胞膜のせん断変形によって細胞膜上に存在するナノチャンネルが力学的に開く。これにより、周囲のカルシウムイオンを取り込み、カルシウムイオンの流入によって開始される代謝活動の結果、力学刺激を感知し、周囲に情報伝達物質を分泌する。これらの異分野での研究経験より、マイクロカプセルを骨細胞に見立て、周囲の応力場に応じて開閉するチャンネルをマイクロカプセルに付与し、損傷・劣化が生じる可能性の高い部位に局在させることで、初期段階の損傷・劣化を繰返し自己修復可能なスマートマテリアルを創製するという着想を得るに至った。

そこで、本研究では、応力場開閉型チャンネルを有するマイクロカプセルを開発し、これを高分子系先進複合材料に組み込むことで、繰返し損傷の自己修復が可能なスマート複合材料を創製する原理を確立することを目的とした。具体的には、

- 1) マイクロカプセル膜厚・直径の制御方法を確立する
- 2) 膜厚・寸法を変化させたマイクロカプセルの変形・破壊特性を評価する
- 3) マイクロカプセルに対して応力場開閉型チャンネルを付与する原理を創製する
- 4) 付与したマイクロカプセルから繰返し内容物が放出されることをその場観察することを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) マイクロカプセルの膜厚・直径の設計・制御法の確立

マイクロカプセルは、水中油型エマルジョ

ン中でのその場合重合法によって作製した。具体的には、エチレン無水マレイン酸共重合体の水溶液に尿素・塩化アンモニウム・レゾルシノールを混合・攪拌した後、pH コントロール下において油滴をゆっくり混合・攪拌してエマルジョンを形成させ、ホルムアルデヒド水溶液を加えて熱処理することにより、内部に油滴を含有する尿素ホルムアルデヒド樹脂製のマイクロカプセルを自己組織化的に作製した。

この際、攪拌回転数や pH などのパラメータを変化させることで、膜厚・直径の異なるマイクロカプセルの作製が可能となると期待される。これらの反応パラメータをふって試行錯誤・条件探索することにより、マイクロカプセルの膜厚・寸法を制御する方法を確立する。作製したマイクロカプセルは、蒸留水での希釈後に保留粒子 7[ $\mu\text{m}$ ]のろ紙を用いて過して回収し、24-48[h]乾燥させた。

(2) その場観察用マイクロカプセル分散高分子試験片の作製

引張試験をおこなうために、透明な母材高分子中にマイクロカプセルを分散させた試験片を作製した。まず、平滑なアルミニウム板の上に、厚さ 75[ $\mu\text{m}$ ]の離型フィルム(クレハエステック製、テラシーO-100)を置き、その上からビニルエステル樹脂をスポイトで滴下した。ビニルエステル樹脂には、硬化剤としてメチルエチルケトンパーオキサイドジメチルフタレート(日本油脂製、パーメック N)を 1[wt%]、硬化促進剤としてナフテン酸コバルトを 0.5[wt%]加えて使用した。

次に、滴下したビニルエステル樹脂の上に、マイクロカプセルを数個できるだけ凝集しないように置き、離型フィルムをもう一枚気泡が入らないように重ね、常温で硬化させた。

その後、離型フィルムをビニルエステル樹脂からはがし、マイクロカプセルが試験片の中央付近に存在するように、はさみと 400 番の紙やすりを用いておよそ幅 7[mm]、長さ 60[mm]の試験片寸法に切出した。チャック部の応力集中を緩和するために、作製した試験片にガラス繊維強化プラスチック製タブをエポキシ系接着剤であるアラルダイトスタンダードで貼付け、クリップで圧力を掛けながら常温硬化させた。

(3) マイクロカプセル分散高分子試験片の引張試験のその場観察

試験片内部のマイクロカプセルの変形・破壊挙動を高解像度レンズを有する録画システムを用いてその場観察した。録画した画像を解析することにより、試験片内部のマイクロカプセルの変形・破壊挙動を評価した。引張試験には、油圧サーボ式試験機(島津製作所製、EHF-FB5KN-10LA)を用いた。引張試験用治具には、上下双方に紙やすり 2 枚を両面テープを用いて貼付けた。試験速度 2.08×

10<sup>-3</sup> [mm/s]で引張試験を行い、試験片内部のマイクロカプセルの状態を観察倍率 40[倍]・撮影速度 15[fps]でその場観察した。

(4) マイクロカプセルに対するチャンネルの付与

ここでは、以下に説明する「第三相磁性体混入後除去法」あるいは「微小針直接貫通法」を用いてマイクロカプセル表面に微小な穴(チャンネル)をあける。まず、「第三相磁性体混入後除去法」について説明する。磁性体にはマグネタイト微粒子(三井金属製、MG-7000, 0.15[ $\mu\text{m}$ ])を使用し、(1)で説明したマイクロカプセル作製手順の途中でマグネタイト粒子を混入させた。マグネタイトを混入したマイクロカプセルを作製後、マイクロカプセルに磁石を近づけ、マグネタイトを除去することを試みた。次に、「微小針直接貫通法」について説明する。ここでは、線径 0.38[mm]の針金の先端を尖らせ、慎重にマイクロカプセルに直接貫通させて穴をあけた。このとき、穴の位置をわかりやすくするため、目標位置にインクで目印をつけた。このようにすることで、インクの色が消えた部分に穴があいたことが確認できるようになる。以上のように作製したチャンネル付きマイクロカプセルを(2)で説明した方法でビニルエステル樹脂に埋め込み、引張負荷に対する挙動のその場観察可能な試験片を作製した。

(5) 負荷を加えたチャンネル付きマイクロカプセルからの核材流出挙動のその場観察

(3)に示した要領で、引張負荷に対するチャンネルからの核材流出挙動をその場観察した。引張試験には、油圧サーボ式試験機(島津製作所製、EHF-FB5KN-10LA)を用いた。引張試験用治具には、上下双方に紙やすり 2 枚を両面テープを用いて貼付けた。試験速度 2.08×10<sup>-3</sup> [mm/s]で引張試験を行い、試験片内部のマイクロカプセルの状態を観察倍率 100[倍]・撮影速度 15[fps]でその場観察した。

#### 4. 研究成果

(1) マイクロカプセルの膜厚・直径に及ぼす攪拌回転数と pH の影響

pH を 3.5 とし、攪拌回転数を 250[rpm]、500[rpm]、750[rpm]、1000[rpm]の 5 条件に設定してマイクロカプセルを作製した。作製したマイクロカプセルを、条件ごとに無作為に 200[個]選出し、直径・厚さを計測するとともにその性状を調べた。まず、250[rpm]の場合、平均直径は約 700[ $\mu\text{m}$ ]であり、ばらつきが非常に大きかった。作製されたマイクロカプセルの表面は滑らかであり、膜厚は 10[ $\mu\text{m}$ ]から 20[ $\mu\text{m}$ ]であった。なお、作製されたマイクロカプセルの中には、歪な形のもの多数存在した。500[rpm]の場合、平均直径は約 350[ $\mu\text{m}$ ]であり、ばらつきが小さくなった。作製され

たマイクロカプセルの表面は滑らかであり、膜厚は 10[ $\mu\text{m}$ ]から 20[ $\mu\text{m}$ ]であった。作製されたマイクロカプセルの表面には若干の凹凸があり、膜厚は 10[ $\mu\text{m}$ ]から 20[ $\mu\text{m}$ ]であった。750[rpm]の場合、平均直径は約 170[ $\mu\text{m}$ ]であり、ばらつきは小さかった。作製されたマイクロカプセルの表面は滑らかであり、膜厚は 10[ $\mu\text{m}$ ]から 20[ $\mu\text{m}$ ]であった。作製されたマイクロカプセルの表面の凹凸は 500[rpm]の場合よりも小さかったが、膜厚の測定が困難であった。1000[rpm]の場合、平均直径は約 140[ $\mu\text{m}$ ]であり、ばらつきは小さかった。作製されたマイクロカプセルの表面は滑らかであり、膜厚は 10[ $\mu\text{m}$ ]から 20[ $\mu\text{m}$ ]であった。作製されたマイクロカプセルの表面には微小な凹凸があり、膜厚は 3[ $\mu\text{m}$ ]以下であった。以上のように、攪拌回転数を大きくすると、直径およびそのばらつきが大きく減少すること、膜厚についても緩やかに減少することがわかった。

次に、攪拌回転数を 500[rpm]とし、pH を 2.6, 3.5, 4.4 の 3 条件に設定してマイクロカプセルを作製した。作製したマイクロカプセルを、条件ごとに無作為に 200[個]選出し、直径・直径を計測するとともにその性状を調べた。まず、pH2.6 の場合、平均直径は約 400[ $\mu\text{m}$ ]であり、マイクロカプセル表面の凹凸が 500[rpm]・pH3.5 の場合と比べて非常に大きかった。なお、膜厚の測定は困難であった。pH4.4 の場合、平均直径は約 500[ $\mu\text{m}$ ]であり、マイクロカプセル表面の性状は 500[rpm]・pH3.5 の場合と類似であった。膜厚は、10[ $\mu\text{m}$ ]から 30[ $\mu\text{m}$ ]であった。以上より、実験の範囲では、pH の上昇とともに、緩やかに直径・膜厚が増加することがわかった。また、水中油型エマルジョン中でのその場合重合法によってマイクロカプセルを作製する際の攪拌回転数・pH・といった反応パラメータを変化させることで、マイクロカプセルの膜厚・寸法を制御する方法をおおまかに確立した。

(2) マイクロカプセル分散高分子試験片の引張試験のその場観察

試験速度  $2.08 \times 10^{-3}$  [mm/s] で引張試験を行い、試験片内部のマイクロカプセルの状態を観察倍率 40[倍]・撮影速度 15[fps] でその場観察した。なお、以下に示す試験結果においては、試験開始直後を 0[s] と定義した。まず、試験開始から 45[s]・荷重 20[N] に達するまでは、マイクロカプセルに変化は無かったが、荷重 20[N] でマイクロカプセルの左下付近に微小なき裂が発生した。試験開始から 94[s] 後・荷重 40[N] で、マイクロカプセルの中央付近に別のき裂が発生した。これ以降、き裂は荷重が大きくなるにつれて進展し、徐々にはっきりと確認できるようになった。試験開始から 154[s]・荷重 62[N] で、マイクロカプセルの中央付近に発生したき裂から気泡の発

生が確認された。これ以降、小さな気泡がマイクロカプセル内部に発生し、それが一つなることで、気泡は徐々に大きくなっていった。試験開始から 240[s] 後・荷重 90[N] で、観察面のビニルエステル樹脂の一部が破断し始めた。試験開始から 268[s] 後・荷重 96[N] で、マイクロカプセルは完全に破断し、縦長に引き伸ばされ始めた。試験開始から 319[s] 後・荷重 105[N] で、観察面を覆ったビニルエステル樹脂の破断が目視で確認され、MC 内部と外部を繋ぐ穴も目視で確認された。試験開始から 486[s] 後・荷重 107[N] で、マイクロカプセルから側面を拘束していたビニルエステル樹脂にき裂の進展が確認された。以上より、マイクロカプセルに初期損傷が入る瞬間や、破断の瞬間といったマイクロカプセルが破壊に至るまでの挙動を撮影することができた。

次に、マイクロカプセルの引張強度をおおまかに評価した。マイクロカプセルが破壊した際の試験片の公称応力にマイクロカプセルの空洞部も含めた断面積をかけた後、マイクロカプセルの膜断面積で割り、マイクロカプセルの膜部分の引張強度を概算した。膜厚を 30[ $\mu\text{m}$ ] として計算した場合マイクロカプセルの引張強度は 77[MPa] となり、膜厚を 10[ $\mu\text{m}$ ] として計算した場合マイクロカプセルの引張強度は 220[MPa] となった。なお、マイクロカプセル付近の応力集中は無視しているため、真の引張強度よりも若干小さい評価値となると考えられる。実際に、一般的なユリア樹脂の引張強度は 70[MPa] であるため、マイクロカプセル化した場合でも、バルク材の引張強度と同等の特性を有することが考えられる。

(3) チャネルを付与したマイクロカプセル分散高分子試験片の引張試験のその場観察

まず、「第三相磁性体混入後除去法」でチャネル付与を試みた結果、マグネタイト粒子の混入および除去プロセス自体は問題なく行うことができたが、マイクロカプセル表面に貫通チャネルを形成することができなかつた。これは、使用したマグネタイト粒子の大きさが不十分であったためであると考えられる。マグネタイト粒子の直径を大きくした場合には凝集体のサイズが大きくなりすぎることで予想されるため、今後は、凝集を回避しつつ大きい粒径のマグネタイトを使用する必要がある。

次に、「微小針直接貫通法」を用いた場合、マイクロカプセル表面に貫通穴（チャネル）を形成することに成功した。このチャネル付きマイクロカプセルをビニルエステル樹脂に埋め込み、その場観察用の試験片を作製した。(2) と同様、試験開始直後を 0[s] と定義し、試験片の静的引張試験を行い、チャネルからの核材流出挙動をその場観察した。その

結果、試験開始から 150[s]・荷重 100[N]に達すると、マイクロカプセル内の核材が流出してくるのが確認できた。マイクロカプセル自体にき裂の発生は認められなかったため、チャンネルから核材が応力によって流出したと考えられる。また、試験開始後 210[s]・荷重 130[N]になると、マイクロカプセル内に気泡ができていくのが確認できた。このことから、核材が徐々に漏れ続け、マイクロカプセル内に空間が生じたことがわかる。以上より、負荷した応力に対応してチャンネルから核材を流出させることに成功したといえる。

さらに、チャンネルから核材の流出が認められた時点で引張試験を中断・除荷し、再び負荷を加える繰返し試験を行った。まず、試験開始から 110[s]・荷重 60[N]になると、穴から核材が出てくる様子が確認できたため、試験を中止し、除荷した。除荷後、再び試験を開始した。2 回目の試験開始から 120[s]・荷重 65[N]になると、再び核材の流出を確認できた。つまり、マイクロカプセル表面に形成したチャンネルから核材を繰返し放出することに成功した。きわめてプリミティブな内容ではあるが、このような高機能を有するマイクロカプセルの開発例はなく、先駆的研究と位置づけられる。再度除荷し、3 回目の引張試験を行った。しかし、3 回目の引張試験ではマイクロカプセル内から核材流出を確認できずに破断してしまった。これは、2 回目の核材流出の際にマイクロカプセル内の核材が少量となったためであると考えられる。

以上のように得られた知見から、繰返し損傷の自己修復が可能なスマート複合材料の創製原理を提案する。今後は、まず、マイクロカプセル同士のネットワーク化などで、マイクロカプセル間で核材の補充をおこなえるシステムを構築することが望まれる。また、「第三相磁性体混入後除去法」を精微化することで、設計どおりの穴径を持つチャンネルを形成できると期待される。その後、マイクロカプセルを収縮させることができれば、最適な応力開閉型チャンネルを有するマイクロカプセルの創製が高い再現性を持って可能となると考えられる。

#### 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 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

① TANAKA MOTOTSUGU, HAMA TOMOKI, KUSANO HIDEAKI, HIRANO YOSHIYASU, AOKI YUICHIRO, SAITO HIROSHI, KIMPARA ISAO, Development on Ultra-high-speed In-situ Observation Method for

Tensile Fracture Behavior of Model Fiber-reinforced Composite, The 7th Asian-Australasian Conference on Composite Materials, 2010 年 11 月 15~18 日, Taipei, Taiwan

② 濱智樹, 瀬戸泰久, 田中基嗣, 草野英昭, 平野義鎮, 青木雄一郎, 齊藤博嗣, 金原勲, モデル UD 複合材料の引張破壊過程の超高速その場観察, 日本複合材料学会第 35 回複合材料シンポジウム, 2010 年 10 月 13~14 日, 広島県情報プラザ

③ TANAKA MOTOTSUGU, HAMA TOMOKI, OHTA KAZUKI, HONDO TAKAYUKI, KUSANO HIDEAKI, HIRANO YOSHIYASU, AOKI YUICHIRO, SAITO HIROSHI, KIMPARA ISAO, Ultra-high-speed In-situ Observation of Tensile Fracture Process of Two-dimensional UD Model Composite, The 14th European Conference on Composite Materials, 2010 年 6 月 7~10 日, Budapest, Hungary

④ 田中基嗣, 本藤啓之, 草野英昭, 平野義鎮, 青木雄一郎, 齊藤博嗣, 金原勲, モデル UD 複合材料の微視的破壊挙動に及ぼす界面制御の影響の超高速その場観察, 日本複合材料学会第 34 回複合材料シンポジウム, 2009 年 9 月 24~26 日, 金沢工業大学

⑤ TANAKA MOTOTSUGU, HONDO TAKAYUKI, KUSANO HIDEAKI, HIRANO YOSHIYASU, AOKI YUICHIRO, SAITO HIROSHI, KIMPARA ISAO, High-Speed In-Situ Observation of Tensile Fracture Process in Interface-Controlled Model UD Composites, The 14th Composites Durability Workshop, 2009 年 6 月 1~3 日, Los Angeles, United States

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等: なし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 基嗣 (TANAKA MOTOTSUGU)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 30346085

(2) 研究分担者: なし

(3) 連携研究者: なし