

自己修復材料の開発動向と今後の展開可能性

2020年7月

経営イノベーション本部

事業戦略グループ 舟橋 龍之介

1. 自己修復材料とは

損傷が生じて自ら修復する、あるいは簡易な処理を施すことで修復される材料を「自己修復材料」あるいは「自己治癒材料」と呼ぶ。現時点では「自己修復材料」および「自己治癒材料」において明確な用語の定義は存在しないが、本稿では分かりやすさの観点から表記を「自己修復材料」で統一した。自己修復材料は、自己修復機能を有する期間において材料特性をほぼ一定に維持することができるため、製品寿命の延伸によるメンテナンスの負荷軽減や初期不良率の低減に貢献することが期待されている。本稿では、2章で「材料分類」、3章で「修復パターン」を整理した上で、4章で「材料別の開発事例」を紹介する。さらに5章と6章では、自己修復材料の開発における今後の展開可能性を示す。

2. 自己修復材料の分類

自己修復材料の分類方法は複数存在するが、材料特性に着目した場合は、主に金属、セラミックス、ガラス、ポリマー、エラストマーの5点に分類される(図1)。金属は電気・熱伝導性に優れること、セラミックスは靱性(じんせい)が低く脆(もろ)いが、強度や耐熱・耐薬品性に優れること、ガラスはセラミックスと同様に靱性は低いが、光透過性や耐薬品性に優れることが主な特徴である。ポリマーは軽量であり、特に熱可塑性ポリマーの場合は成形加工性に優れることが特徴である。エラストマーはポリマーと同様に軽量であることに加え、伸びることが特徴である。

図1 材料特性に着目した場合の分類

自己修復材料の種類	各材料の一般的な特徴例
金属	<ul style="list-style-type: none"> ・ 靱性が高い(粘り強い) ・ 電気伝導性に優れる ・ 熱伝導性に優れる
セラミックス	<ul style="list-style-type: none"> ・ 強度が高い ・ 靱性が低い(脆い) ・ 耐熱性に優れる ・ 耐薬品性に優れる
ガラス	<ul style="list-style-type: none"> ・ 靱性が低い(脆い) ・ 光透過性に優れる(透明) ・ 耐薬品性に優れる
ポリマー	<ul style="list-style-type: none"> ・ 密度が低い(軽量) ・ 成形加工性に優れる ※特に熱可塑性の場合 ・ 劣化が速い
エラストマー	<ul style="list-style-type: none"> ・ 密度が低い(軽量) ・ 延性が高い(伸びる) ・ 除荷すると元の寸法に戻る ・ 劣化が速い

出所:三菱総合研究所

3. 材料の修復パターン

本稿では、修復成分の要否・供給源(縦軸)と修復にかかる動力の要否(横軸)の2軸で材料の修復パターンを整理した(図2)。以下、それぞれのパターンについて紹介する。

修復成分を用いないパターンで材料が切断・破断された場合、基本的には圧着などの外力を用いた方法で修復することになる。しかし、材料の一部が損傷したのみで破断・切断に至っていなければ、材料が損傷しても自律的に修復されるよう、可逆的な結合などを導入した事例が存在する。

材料・デバイス内部に修復成分を仕込むパターン

技術レポート

で動力を用いないケースとしては、損傷しやすい領域にあらかじめ修復成分を仕込んでおき、材料が損傷して外部刺激を受けると自律的に修復されるように設計した事例がある。他方で、例えば金属材料を修復する場合は基本的に熱や電気エネルギーなどの動力が必要となる。このようなケースでは、デバイス内部に金属ナノ粒子を仕込んでおくことで、材料が損傷しても電気エネルギーで修復されるように設計した事例が存在する。

外部環境から修復成分を取り入れるパターンで動力を用いないケースとしては、バクテリアなどを材料内部に仕込んでおくことで、材料が損傷した際に外部から流入した物質をバクテリアが取り込み、材料を修復した事例がある。一方で、例えばコンクリート構造部材は部材そのものが大きいので、想定される損傷箇所は広域にわたるが、こうしたケースでは動力を用いることが有効となる。コンクリート内部に空洞を張り巡らしておき、材料に損傷が生じた際には動力を用いて外部から修復成分を流入させることで、材料を修復した事例が存在する。

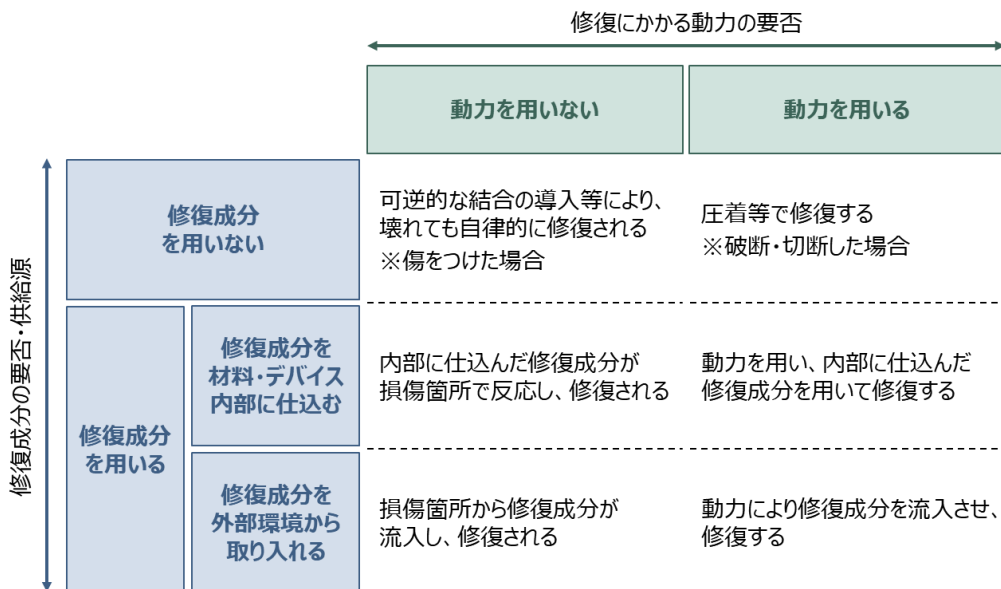
4. 各材料の研究・製品開発事例

金属、セラミックス、ガラス、ポリマー、エラストマーの各材料に関し、研究・製品開発事例を図3に示す。図3には、図2で示した動力の要否と修復成分の要否・供給源のほか、実用化フェーズについても記載している。

4.1 金属

現時点では、金属材料の修復には熱や電気エネルギーを加えることが必要となる。早稲田大学では、金属配線の周囲に金属ナノ粒子を配置した自己修復金属デバイスを開発した(参考文献1)。配線に電圧を加えることで断線部に電界が生じ、その電界によって断線部の周囲に金属ナノ粒子が集まるという電界トラップ現象を利用することで、断線部を選択的に修復することに成功した。研究段階の試作品では3.4秒で導電性が回復した。ただし、断線部の全ての構造が元通りに修復されるわけではないため、デバイスの耐久性や実用性などについては研究の余地があると考えられる。

図2 材料の修復・治癒パターン



出所:三菱総合研究所

技術レポート

4.2 セラミックス

セラミックス材料に関しては、修復成分を外部から取り入れる事例が近年多くなっている。動力の要否は材料特性や製品用途によって異なるため、動力を要する場合と要しない場合の両面で研究や製品開発が進められている。なお、バクテリアを用いた製品については日本国内での販売が間近に迫っている。

日本大学では、コンクリート内部にネットワーク状の空洞を張り巡らせておき、その空洞にエポキシ樹脂を外部からポンプで流し込むことで修復する自己修復コンクリートを開発した(参考文献 2)。幅 3~4mm 程度のひび割れであれば3日程度で修復することができる。コンクリートのひび割れに関しては既存研究や経験を通じて一定の知見が蓄積されているため、この知見を活かしてひび割れの起こりやすい箇所に空洞ネットワークを配置することで、高効率での修復が可能となる。本技術の優れている点は、ひび割れの修復のみならず、曲げ強度を回復する点であり、さらには修復を繰り返すことで元のコンクリートよりも曲げ強度が向上することである。現在は研究段階にあり、ひび割れが生じた後にエポキシ樹脂を流し込むことを想定しているが、実用化に向けてはコンクリート内部のひび割れ検知方法などのオペレーションを含めて検討する必要があると考えられる。

国立研究開発法人物質・材料研究機構および横浜国立大学では、航空機エンジン向けの自己修復セラミックス材料を開発した(参考文献 3)。自己修復を促進させる修復活性層として、セラミックス中で亀裂が入りやすい箇所に酸化マンガンを配置することで効率的な自己修復を実現した。酸化マンガンを0.2%(v/v)添加した自己修復セラミックス材料では、1000°Cの環境下で亀裂を10分で自己修復することが可能である。また、元の曲げ強度が1000MPaの

場合、亀裂が生じると強度は200MPaに低下するが、自己修復によって強度を800~900MPaまで回復することが可能である。航空機エンジンのタービンで用いられているニッケル合金などをセラミックスに代替することにより、航空機の燃費を14.8%向上できると試算されているが、従来のセラミックス材料はニッケル合金と比して脆いため、エンジン後段で小さな異物が衝突することによってセラミックス部材が損傷するとの課題があった。自己修復セラミックス材料の採用により、飛行中に損傷が生じて自己修復することができれば、航空機の軽量化に大きく貢献する可能性がある。現在は研究段階にあるが、航空機用途で認証を取得するには実績が求められるため、自動車などの他分野での展開を視野に入れる必要があると考えられる。

デルフト工科大学では、バクテリアを用いた自己修復コンクリートを開発した(参考文献 4、5)。コンクリートのひび割れから浸透した水と酸素でバクテリアが活性化する。活性化したバクテリアは、内部に仕込んでおいた乳酸カルシウムを酸素によって分解し、炭酸カルシウムを生成させる。この炭酸カルシウム生成プロセスの副産物として水と二酸化炭素が生じるが、コンクリート中の未水和セメントとこれらの副産物を反応させることで、炭酸カルシウムをさらに生成するプロセスを構築している。最大1mm幅のひび割れを2カ月程度で修復することが可能である。日本国内では會澤高圧コンクリートが独占販売権を有しており、国内向け製品を2020年内に販売する予定である。現状ではひび割れの修復に時間を要し、また強度は元通りに回復しないため、用途の拡大に向けてはこれらの点を改善することが求められると考えられる。

4.3 ガラス

東京大学では、ポリエーテルチオ尿素という高分子材料を用い、世界で初めて自己修復性のある有

技術レポート

機ガラスを開発した(参考文献 6)。一般的に、自己修復性高分子材料は柔らかい材料特性を有するポリマーやエラストマーで研究や製品開発が進んでいる。こうした柔らかい自己修復性高分子材料が破断すると、破断面の間に高分子鎖が侵入し、互いに貫入(かんにゅう)・絡み合った結果として材料が修復される。しかし、ガラスなどの固い材料を構成する高分子鎖では、その運動が非常に緩慢であるため、加熱・溶融しない限りは修復できなかった。本研究

では、可逆的に結合・解離する非共有結合の一種である水素結合を巧みに用いることで、高分子材料としては極めて高い強度(32MPa)および弾性率(>1GPa)を有する自己修復材料を開発した。室温で数時間圧着することにより、機械的強度を同程度まで回復させることが可能である。現在は研究段階にあるが、実用化に向けては、ガラスとしての光透過性の向上や材料の大規模化などが求められると考えられる。

図3 各材料の研究・製品開発事例

材料の種類	研究・製品開発事例	動力の要否	修復成分の要否・供給源	実用化フェーズ
金属	早稲田大学は、断線を自己修復する金属配線を開発。金属ナノ粒子を分散させた液体あるいはゲルを金属配線の周囲に配置している。金属配線が断線した場合、配線への電圧印加で断線部に電界が生じ、その電界によって断線の周りに金属ナノ粒子が集まるという電界トラップ現象を用いることで、過修復を抑制し、断線部のみを選択的に修復する。試作品では3.4秒で導電性が回復した	必要 (電圧印加)	内部に仕込む (金属ナノ粒子)	研究
セラミックス	日本大学は全自動自己修復システム(ASRS)を取り入れたコンクリートを開発。コンクリート内部にネットワーク状の空洞を張り巡らせ、ひび割れが生じた際に空洞中にエポキシ樹脂を流し込むことで修復する。エポキシ樹脂の粘度を変えることで、幅3~4mmのひび割れを3日程度で修復することが可能。また、荷重や地震によるひび割れは引っ張り力が発生する側に生じることが分かっているため、効率的な空洞ネットワークの構築が可能	必要 (ポンプ駆動)	外部から取り入れる (エポキシ樹脂)	研究
	国立研究開発法人物質・材料研究機構と横浜国立大学は、自己修復セラミックスを開発。修復部の結晶化を最大限に促進させる修復活性相を探索した結果、MnO(酸化マンガンを)を選択。また、セラミックスに亀裂が入りやすいAl ₂ O ₃ (酸化アルミニウム)粒界やAl ₂ O ₃ とSiC(炭化ケイ素)の界面に限定してMnOを0.2%(v/v)添加することにより、航空機エンジンが作動する1000℃の環境下で亀裂を10分で修復した	必要 (加熱)	外部から取り入れる (酸素)	研究
ガラス	オランダのデルフト工科大学のJonkers准教授が技術開発。日本では會澤高圧コンクリート社が独占販売権を有する。コンクリートのひび割れから水と酸素が浸透し、バクテリアを活性化。バクテリアが酸素を用いて乳酸カルシウムを分解し、炭酸カルシウム、水、および二酸化炭素を生成。コンクリート中の未水合セメントと水との反応で生じた水酸化カルシウムが二酸化炭素と反応し、炭酸カルシウムをさらに生成。最大1mm幅のひび割れを2か月程度で修復する	不要 ※バクテリアの活性化には水と酸素が必要	外部から取り入れる (酸素)	製品化 ※日本向け製品は2020年内に実用化予定
	東京大学は、ポリエーテルチオ尿素と呼ばれる高分子材料を素材とした有機ガラスを開発。ゴムやゲル状態の柔らかい高分子材料とは異なり、高強度(32MPa)および高弾性率(>1GPa)を有する。室温で数時間圧着すると、機械的強度が破損前と同程度まで回復する	必要 ※ガラスは破断しやすいため、多くの場合で圧着を要する	不要	研究
ポリマー	自己修復性とは弾力性の材料が凹んでも元通りに回復する性質であるため、自己修復性と硬さはトレードオフの関係にあった。大阪大学では、ポリロタキサンのみも状分子に沿った輪分子の動きを利用した「物理的自己修復」と、分子レベルで切れてもつながる可逆的結合を利用した「化学的自己修復」の組合せにより、自己修復性と硬さを両立。ゲル状態では10分以内に強度が80%以上回復し、フィルム状態では30分以内に傷がほぼ100%修復される	不要 ※切断の場合は圧着を要する	不要	研究
	東レ社では、独自の界面制御技術により表面から内部に向けてポリマー組成を変え、弾性率を連続的に数倍変化させたコート層にすることで、自己修復性とコート層全体としての硬さを両立。日常的な使用で表面につくような細かなかすり傷のほか、偶発的な強い力による深い傷の修復も可能である	不要 ※切断の場合は圧着を要する	不要	製品化
エラストマー	理化学研究所は、独自に開発したスカンジウム触媒を用いて極性オレフィンとエチレンを精密共重合することで、外部から刺激やエネルギーを加えることなく、大気中および酸/アルカリ性水溶液中で自己修復するエラストマーを開発。伸長率は2200%。大気中で切断した場合は、室温で3分程度圧着することで再び伸長可能となる。水中で切断した場合は、5分程度で傷が修復される	不要 ※切断の場合は圧着を要する	不要	研究
	タイヤは通常、架橋反応の一種である加硫を経て製造されているが、タイヤが破損した際は加硫を再度施す必要がある。ドイツのライプニッツ高分子研究所では、タイヤで汎用されているプロモバルゴムに対し、可逆的結合性を示すイオン性架橋を導入することで、自己修復性エラストマーを開発した	不要 ※修復時間は加熱により短縮される	不要	研究

出所:参考文献1~11を基に三菱総合研究所作成

技術レポート

4.4 ポリマー

大阪大学では、ひも状の高分子に多数の輪分子を貫通させた構造を有するポリロタキサンという特殊なポリマーを用いて自己修復材料を開発した(参考文献 7)。従来、ポリマー材料における自己修復性とは、弾力性の材料が凹んでも元通りに回復する性質であったため、自己修復性と硬さはトレードオフの関係にあった。本研究では、ポリロタキサンの輪分子がひも上を自由に運動することで自己修復する「物理的自己修復」概念と、分子レベルで切れてもつながる可逆的結合で自己修復する「化学的自己修復」概念の組み合わせにより、自己修復性と(ポリマーレベルでの)硬さを両立した。現在は研究段階にあるが、ゲル状態では10分以内の修復時間で強度が80%以上回復し、フィルム状態では30分以内の修復時間で傷がほぼ100%修復される。一般的に、ゲルは圧力をかけると崩れ、また大気中に放置すると乾燥するため、実用化に向けては耐圧力性や耐乾燥性などが求められる可能性がある。

東レでは、大阪大学とは異なるアプローチで自己修復性と硬さを両立させた(参考文献 8、9)。同社は、独自の界面制御技術により表面から内部に向けてポリマー組成を変え、弾性率を連続的に数百倍変化させたコート層とし、表面は自己修復性を有しながらも内部までは傷が達しにくい構造にすることで、自己修復性とコート層全体としての硬さの両立を実現した。現在、同社から既に製品が販売されている。日常的な使用で表面につくような細かなかすり傷を瞬時に修復するほか、偶発的な強い力で生じた深い傷の修復も可能としている。

4.5 エラストマー

理化学研究所では、希土類金属触媒を用いた極性オレフィンとエチレンとの精密共重合により、約2200%の優れた伸び率を示す自己修復性エラストマーを開発した(参考文献 10)。外部から刺激やエ

ネルギーを与えることなく、大気中および酸/アルカリ性水溶液中で自己修復される。このエラストマー材料はアニシルプロピレンとエチレンの交互ユニットに加え、エチレン-エチレン連鎖を有する。アニシルプロピレンとエチレンの交互ユニットは柔らかい成分として動くが、エチレン連鎖は分子間相互作用によって集合し、固い結晶ユニットを形成する。固い結晶ユニットが架橋点として作用することで、エラストマー物性や自己修復性が発現している。この自己修復性エラストマーを大気中で切断した場合は室温で3分程度圧着することで再び伸長可能となり、水中で切断した場合は5分程度で傷が修復される。現在は研究段階にあるが、実用化に向けては、各機能を長期間維持する耐久性や繰り返し応力に対する耐疲労性などが求められると考えられる。

ライブニッツ高分子研究所では、タイヤへの応用を視野に入れた自己修復性エラストマーを開発した(参考文献 11)。本研究はタイヤの製品寿命の延伸に貢献する可能性がある。一般的に、タイヤは加硫(架橋反応の一種)を経て製造されているが、タイヤが破損した際はこの加硫を再度施す必要があった。同研究所では、タイヤで汎用されているブROMOPチルゴムに対し、可逆的結合性を示すイオン性架橋を導入することで自己修復性エラストマーを調製している。現在は研究段階にあるが、タイヤは過酷な環境の中で使用されることが多く、また燃費改善に向けた開発が進められていることから、実用化に向けては耐久性の向上や転がり抵抗の低減などが求められると考えられる。

5. 自己修復分野における新たな展開

自己修復材料の新たな展開として、複合材料に対する自己修復性の付与、損傷を受けると材料特性が強化される自己強化材料の開発、および自己修復メカニズムの他分野展開の3点を紹介する。

技術レポート

5.1 複合材料に対する自己修復性の付与

自動車や航空機分野では、燃費改善に向けた車体軽量化の手段として、従来のプラスチックよりも高強度で薄肉化が可能な炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の採用が進んでいる。材料への自己修復性の付与は、図1に示した個々の材料に加え、複合材料においても研究が進められている。

富山大学では、修復剤を内包したシリカ膜マイクロカプセルを CFRP に導入することで、自己修復性複合材料を開発した(参考文献 12)。CFRP では、フィラーである炭素繊維とマトリックスであるプラスチックとの間に生じる界面剥離が材料特性の低下に大きな影響を与えている。そこで同大学では、修復剤入りシリカ膜マイクロカプセルと触媒の混合物を炭素繊維表面にコーティングすることで、界面剥離を自己修復する CFRP の開発を進めている。

5.2 自己強化材料の開発

本稿では自己修復材料を紹介してきたが、負荷をかけると強度などの材料特性が強化されるという自己強化材料の開発も進んでいる。

北海道大学では、力学負荷をかけると機械的特性が向上する自己強化ポリマー材料を開発した(参考文献 13)。同大学は既存研究において、脆い高分子網目とよく伸びる高分子網目の 2 種類の網目を有するダブルネットワークゲル(DN ゲル)を開発していた。本研究では、DN ゲルに力学負荷を加えた際、材料内部で脆い高分子網目が破壊され、ラジカルと呼ばれる物質が大量に生じることを明らかにした。このラジカルを用いることでモノマーから高分子網目を生成することができるため、DN ゲルにモノマーを包含させて力学負荷を加えたところ、強度は 1.5 倍、弾性率は 23 倍に増加した。今後は本研究成果を活かし、負荷の大きい箇所を自発的・選択的に強化する長寿命材料の開発が進展することが期待されている。

5.3 自己修復メカニズムの他分野展開

自己修復現象を「同一ポリマー材料間の接着」と捉えた上で、「異種ポリマー材料間の接着」に応用できるのではないかと発想から、自己修復メカニズムを接着分野に横展開した事例が見られる。現在、自動車や航空機分野においては、部材や接着剤を使わずに異種材料を接着することで、車体の軽量化、ひいては燃費向上を目指す動きがある。

東京工業大学は既存研究において、特定の外部刺激によって組み換え可能な共有結合(動的共有結合)を架橋ポリマーの一部に導入することで、ポリマー材料の内部や界面で共有結合が組み換わる、自己修復性架橋ポリマー材料を開発していた。同大学は上記の研究成果を活かし、複数の架橋ポリマー粉末を混合・加熱することで、異種架橋ポリマー粒子の界面を分子レベルで接着することに成功している(参考文献 14)。動的共有結合は一般的な高分子合成法で架橋ポリマーに導入することができ、また異種架橋ポリマー粒子の接着方法も簡便であるため、異種材料の革新的な接着技術としての応用が期待されている。

6. 生物が持つ自己修復メカニズムのさらなる活用

人間は古来より、動物や植物が有する構造やシステム、これらによって発現される機能を模倣してものづくりを行ってきた。ルネサンス期に、イタリアのレオナルド・ダ・ヴィンチが鳥の飛翔の精緻な観察を通じて飛行機械を設計した話は特に有名である。このように、生物の観察や分析から得た着想をものづくりに活かす科学技術を「バイオミメティクス(生物模倣)」と呼ぶ(バイオミメティクスに関しては前稿「バイオミメティクスの活用が製造業にもたらす新たな変革」に詳しく記載している)。

自己修復材料は元々、生物の自己修復機能を模

技術レポート

倣することで開発されてきた。実際、4.2章の国立研究開発法人物質・材料研究機構および横浜国立大学による自己修復セラミックスの開発事例では、人間の骨の構造を参考にして修復活性層である酸化マンガンを配置している。また、5.2章の北海道大学による自己強化材料の開発事例では、力学負荷による構造破壊と外部から取り入れた栄養による構造再形成によって材料が強化される現象を、トレーニングによって筋肉が強くなる代謝反応のステップに見立てて説明している。

生物が有する自己修復メカニズムをより詳細に明らかにし、その知見を高度に活用することで、自己修復機能のさらなる高度化を実現できる可能性がある。自己修復分野の今後の発展を担う鍵は、われわれの身の回りに潜んでいるのかもしれない。

7. 参考文献

- 1) 早稲田大学「断線を自己修復する金属配線およびこれを用いた電子デバイス」
https://shingijst.go.jp/var/rev0/0000/5988/2018_waseda_1.pdf (閲覧日:2020年7月4日)
- 2) コンクリートメディカルセンター「生物のように傷を治癒?自己治癒するコンクリートの世界」(會澤高圧コンクリート株式会社)
<https://concrete-mc.jp/self-healing/#3-1>
(閲覧日:2020年7月4日)
- 3) MONOist「従来比 6 万倍の速さで自己修復するセラミックス、人間の骨と同じ治り方だった」(アイティメディア株式会社)
<https://monoist.atmarkit.co.jp/mn/articles/1712/28/news043.html> (閲覧日:2020年7月4日)
- 4) 有限会社スギテック「自己修復コンクリートがついに市場に」
<https://www.sugitec.net/8501/> (閲覧日:2020年7月4日)
- 5) EMIRA「道路補修工事がなくなる!?'自己治癒するコンクリート&アスファルト」のすごい効果」(EMIRA 編集委員会)
<https://emira-t.jp/special/14802/> (閲覧日:2020年7月4日)
- 6) 東京大学「割れてもなおるガラスの開発に世界で初めて成功 ~画期的な自己修復機能により、加熱溶融不要のポリマーガラス再利用を実現~」
https://www.t.u-tokyo.ac.jp/shared/press/data/setnws_201712151126279241637212_338950.pdf (閲覧日:2020年7月4日)
- 7) 国立研究開発法人 科学技術振興機構「凹み傷も切り傷も自己修復できるコーティング材料を開発 ~車のコーティングから止血シートまで幅広い分野で製品化に繋がる可能性~」
<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20161111/index.html> (閲覧日:2020年7月4日)
- 8) 東レ株式会社「ハードコートフィルム タフトップ®」
<https://www.films.toray/products/tuftop/> (閲覧日:2020年7月4日)
- 9) 東レ株式会社「タフトップ®自己修復コートフィルム」のラインナップ拡充 -耐指紋タイプ、高伸度タイプに加え、新たに“高硬度タイプ”を開発-」
<https://cs2.toray.co.jp/news/toray/newsrrs01.nsf/0/F62B48F1077F53D249257F450018DB8A> (閲覧日:2020年7月4日)
- 10) 国立研究開発法人 理化学研究所「新しい機能性ポリマーの開発に成功 -さまざまな環境で自己修復できる実用材料の開発に期待-」
https://www.riken.jp/press/2019/20190207_2/ (閲覧日:2020年7月4日)

技術レポート

- 11) A. Das *et al.* Ionic Modification Turns Commercial Rubber into a Self-Healing Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 20623–20630.
<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.5b05041> (閲覧日:2020年7月4日)
- 12) 文部科学省、日本学術振興会「科学研究費助成事業 研究成果報告書 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」
<https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-15K05683/15K05683seika.pdf> (閲覧日:2020年7月4日)
- 13) 北海道大学「トレーニングで強くなるゲルを開発! ~外部から“栄養”を取り込み、力学負荷で強く大きく成長する高分子材料~」
https://www.hokudai.ac.jp/news/190201_pr1.pdf (閲覧日:2020年7月4日)
- 14) 東京工業大学「異なる架橋高分子材料を接着する新手法を開発」
<https://www.titech.ac.jp/news/2020/046126.html> (閲覧日:2020年7月4日)