

自己修復性樹脂を用いた繊維強化複合材料の損傷進展  
および修復モデリング

Modeling of Damage Propagation and Healing of Fiber Reinforced Self-Healing Polymer

樋口 諒<sup>1)</sup>, 熊田 真士<sup>2)</sup>, 西岡 貴優<sup>3)</sup>, 図所 優羽<sup>4)</sup>, 横関 智弘<sup>5)</sup>, 鈴木 貴也<sup>6)</sup>  
Ryo Higuchi, Manato Kumada, Takayu Nishioka, Yu Zusho, Tomohiro Yokozeki, and Takaya Suzuki

- 1) 博(工) 東京大学 准教授 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: higuchi@aastr.t.u-tokyo.ac.jp)
- 2) 東京大学 大学院生 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: kumada-1461-666@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)
- 3) 東京大学 大学院生 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: nishioka-takayu687@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)
- 4) 博(工) 東京大学 特任助教 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: zusho@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)
- 5) 博(工) 東京大学 教授 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: yokozeki@aastr.t.u-tokyo.ac.jp)
- 6) 帝人株式会社 (〒411-8720 静岡県駿東郡長泉町上土狩234, E-mail: takay.suzuki@tejijin.co.jp)

Towards a sustainable society development, the recycling technology of polymer and polyme-based composite material is in a great demand. This study focuses on the vitrimer, one of the self-healing polymer, and carbon fiber reinforced vitrimer (vCFRP), quantitatively evaluates the healing capability of the crack, and proposed healable cohesive zone model (CZM). The proposed healable CZM was successfully verified by comparing the predicted load-displacement responses of intact and healed vCFRP between double cantilever beam experiment and simulation. Thus, it was concluded that the proposed model is useful for the design process of circular usage (including the repair and recycling) of polymer and composite products.

**Key Words :** Self-healing polymer, Progressive damage, Healing, Cohesive zone model

1. 緒言

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は比強度，比剛性に優れるため，軽量構造が必要不可欠な輸送機器や風力発電ブレードへ多く利用されており，今後も更なる需要の増加が見込まれている．一方で，これまで多く利用されているエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を母材とするCFRPは分解，修復，リサイクルが困難であり，CFRP廃棄物の取扱いが課題となっている．

自己修復性ポリマーを母材に使用することによるCFRPの修復，リサイクルは有望な手段の1つと考えられている．中でもLeiblerらが2011年に発表したビトリマーはエポキシ樹脂に動的共有結合を組み込んだ樹脂であり，一定温度以上での結合交換反応による自己修復や二次加工が可能であることが報告されている[1]．過去10年で炭素繊維強化ビトリマー（vCFRP）の試作・評価は飛躍的に進んでいるものの，力学的特性評価や自己修復挙動の観察評価が多く[2-6]，修復後の残留物性の定量評価および数理モデル構築に関する研究はなされていない．

本研究では，動的共有結合としてジスルフィド結合を有するエポキシビトリマーを母材とするvCFRPを対象とし，破壊じん性試験による修復後残留物性の定量評価および修復を考慮したき裂モデルの構築に取り組む．

2. 材料および試験方法

本節では，本研究で用いる材料の構成および実施する特性評価試験の概要および結果について述べる．

(1) 材料構成

本研究で使用するビトリマー樹脂の構成を Table 1 (a)に示す．Bis-A エポキシ樹脂(jER828)を樹脂骨格とし，硬化剤として2,2'-ジチオアニリンを用いる．また，強じん化のための改質剤としてエポキシ相溶性ポリエーテルイミドを用いる．本樹脂では2,2'-ジチオアニリンに含まれるジスルフィド結合が動

Table 1 Material configurations  
(a) Epoxy vitrimer

|                      | phr  | wt % |
|----------------------|------|------|
| Bis-A epoxy          | 100  | 54.5 |
| 2,2'-Dithiodianiline | 38.4 | 20.9 |
| Polyetherimide       | 45   | 24.5 |

(b) Carbon fiber reinforced vitrimer (vCFRP)

|              |                  |
|--------------|------------------|
| Matrix       | Epoxy vitrimer   |
| Carbon fiber | IMS65 830tex 24K |
| CFAW         | 190 gsm          |
| R.C.         | 35%              |

的共有結合として作用し、自己修復性を示す。本研究ではこのビトリマー樹脂に加え、このビトリマーを母材とする炭素繊維強化ビトリマー樹脂 (vCFRP) の評価も実施した。vCFRP の構成を Table 1 (b) に示す。また、比較材料として汎用エポキシ樹脂とその炭素繊維複合材料も用いた。なお、エポキシ樹脂を用いた CFRP の繊維体積含有量は vCFRP と同程度である。

(2) 試験方法

本研究では、各種材料の特性評価試験として、動的粘弾性測定 (DMA) 試験、モード I・モード II での破壊じん性試験 (DCB、ENF 試験)、さらに、DCB・ENF 試験でき裂進展した試験片を修復し、修復後の残留物性を評価する修復後破壊じん性試験の 3 種類の試験を実施した。

まず、DMA 試験を用いて、エポキシ樹脂、ビトリマー樹脂、vCFRP の粘弾性特性を取得した。試験片寸法は 45mm×10mm×3mm であり、DMA7100 (日立ハイテック) を用いて試験を実施した。測定条件を Table 2 に示す。

次に、DCB 試験と ENF 試験を実施し、CFRP および vCFRP のモード I・モード II での層間破壊じん性を計測した。試験片寸法は 150mm×25mm×3mm であり、積層構成は [0]<sub>16</sub> である。試験片の厚さ方向中央の片側に離型フィルムにより予き裂 (長さは vCFRP で 35mm、CFRP で 25mm とした) を挿入し、くさびによりフィルム部から数 mm き裂を進展させた状態から試験を実施した。

DCB 試験では荷重点にピンブロックを接着し、変位速度 0.5 mm/min で荷重を負荷した。開口端変位 (COD) が一定の値 (～10 mm では 0.5 mm 毎、10 mm～20 mm では 1 mm 毎、20 mm 以降は 2 mm 毎) に達した時点での荷重値と、両側面のき裂長さを測定した。き裂進展量が 70mm 程度になった時点で除荷し、試験終了とした。モード I 層間破壊じん性値  $G_I$  の計算には JIS K7086-1993 を参照し、修正コンプライアンス較正法による式(1)を用いた。

$$G_I = \frac{3}{2(2H)} \left( \frac{P_c}{B} \right)^2 \frac{(B\lambda)^{\frac{2}{3}}}{\alpha_1} \tag{1}$$

ここで、 $B$ 、 $H$  は試験片の幅と片持ちはり部分のアームの厚み、 $P_c$  はあるき裂長さにおける限界荷重、 $\lambda$  はコンプライアンスであり、 $\alpha_1$  は修正コンプライアンス較正法におけるき裂長さとコンプライアンスを関連付けるパラメータである。

ENF 試験では変位速度 0.5 mm/min で試験を実施した。き裂進展に伴う荷重の減少が確認された時点で試験終了とした。モード II 層間破壊じん性値  $G_{II}$  の計算には次式を用いた。

$$G_{II} = \frac{9P_c^2 C_1 a_1^2}{2B(2L^3 + 3a_1^2)} \tag{2}$$

ここで、 $P_c$  は初期限界荷重、 $C_1$ 、 $a_1$  は初期限界荷重での荷重点コンプライアンスおよびみかけのき裂長さである。

最後に、vCFRP における修復特性の定量評価を目的として、試験済み (つまりき裂進展済み) の DCB・ENF 試験片をホットプレス機 (東洋精機) で修復し、再度 DCB・

Table 2 Conditions of dynamic mechanical analysis

|                   | Resin     | CFRP      |
|-------------------|-----------|-----------|
| Measurement mode  | Tensile   | Bending   |
| Temperature range | 30~230 °C | 30~230 °C |
| Frequency         | 0.1 Hz    | 0.1 Hz    |

ENF 試験を実施した。修復の際には、試験片と同じ幅の溝を掘った下型に試験片、スペーサー、シリコンゴムを設置し、上型により挟み込むことでき裂面に温度、圧力を均一に作用させた (Fig. 1)。スペーサーは DCB・ENF 試験片と同じ材料、厚みであり、層間に熱電対を挿入して温度履歴を計測した。このスペーサー内の熱電対が示す温度を試験片界面での温度とした。シリコンゴムは十川ゴムの K-125 (厚さ 2 mm) を使用しており、試験片にかかる圧力を均等に分散させるためのものである。プレス機の天板の設定温度を 200 °C とし、室温状態で金型をプレスしてから天板の温度を上昇させた。試験片温度が 200 °C に到達したのち一定時間保持して自己修復を行った。温度保持後、圧力を保持したまま、試験片温度が 100 °C 以下になるまで自然冷却した。冷却後、圧力を解放し、金型から試験片を取り出し、再度 DCB・ENF 試験を実施した。

(3) 結果と考察

まず、DMA 試験結果を Fig. 2 に示す。ガラス転移に起因する貯蔵弾性率  $E'$  および損失弾性率  $E''$  の変化はビトリマーとエポキシで共通しており、室温からガラス転移温度までの範囲でエポキシと同様の粘弾性特性を有することが確認された。一方、ビトリマーでは 175 °C 付近を境に  $E''$  の上昇と  $E'$  の緩やかな減少、それに伴う  $\tan\delta$  の上昇も確認された。この挙動は非晶性の熱可塑性樹脂においてよくみられる挙動に類似している。ビトリマーでは、動的共有結合が加熱によって可逆的な結合交換反応を示すため、分子鎖の運動を許容することができる。そのため熱可塑性樹脂のような特徴を示したと考えられる。この結果より 175 °C 以上の温度域では熱可塑性樹脂のような二次加工性、自己修復性を発現し得ることが示唆された。また、同様の特徴が vCFRP の結果でも確認されており、炭素繊維の存在下でも結合交換反応が生じていることが明らかとなった。本試験の結果より、結合交換反応の開始温度であるトポロジー凍結転移温度  $T_v$  は 175 °C であり、以降の修復後残留物性試験での修復条件の目安とする。

(a) DCB specimen (b) ENF specimen  
Fig. 1 Setup of healing of tested specimen by hot press

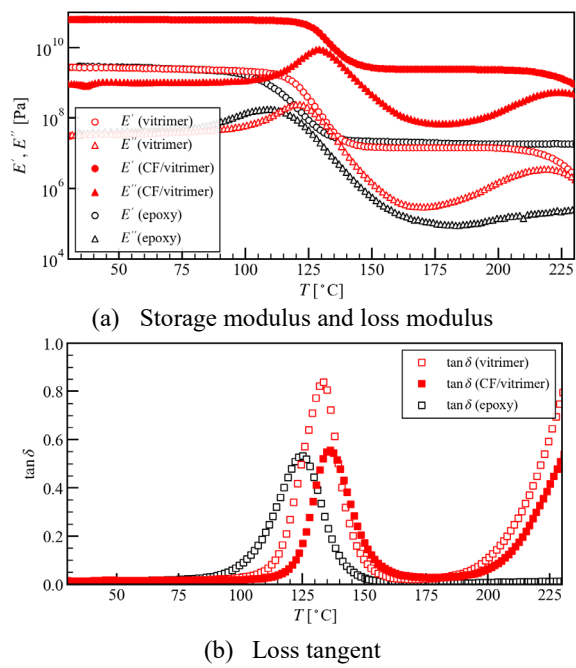


Fig. 2 Comparisons of DMA test results

次に、CFRP および vCFRP の DCB 試験および ENF 試験における荷重－変位線図の比較を Fig. 3、破壊じん性値の比較を Table 3 に示す。弾性域（き裂進展前）の剛性差は、予き裂長さの違いによるものであることに注意されたい。Fig. 3 および Table 3 より、両試験において、ビトリマー樹脂を母材とした vCFRP はエポキシ樹脂を母材とした CFRP に比して優れた初期ピーク荷重および破壊じん性値を有する結果となった。

最後に、vCFRP の修復後残留物性試験の結果として、修復後 DCB 試験および修復後 ENF 試験における荷重－変位線図の比較を Fig. 4 に示す。図中の凡例は修復温度と保持時間を示しており、例えば 200-30 は 200°C で 30 分保持したことを示している。また、実線が健全材料での試験結果、点線が修復後試験片での試験結果を示している。Fig. 4(a) より、修復後 DCB 試験においては、両修復条件において、修復前より低い荷重ででき裂進展が確認された。また、き裂が不安定進展したことによる荷重低下が確認された。COD が 10 mm に到達した段階で、1 回目の試験でき裂が進展した領域までき裂が進展したため、COD が 10 mm 以上の範囲では 1 回目試験の除荷時のラインに沿って荷重と COD が推移する結果となった。Fig. 4(b) に示す修復後 ENF 試験でも同様の傾向であり、全ての修復条件において、修復後試験では修復前より低い荷重ででき裂の進展が確認された。一方で、例えば同じ 200°C 60min での修復条件で DCB 試験結果と ENF 試験結果を比較すると、ENF 試験、つまりモード II での開口で高い修復特性を示すことが分かる。これは先行研究[7]でも報告されているように、複合材料のモード I では繊維／樹脂界面ではなく離が支配的であり、モード II では樹脂中でのき裂進展が支配的であるためである。本研究での材料構成では樹脂中のき裂は結合交換反応により修復可能

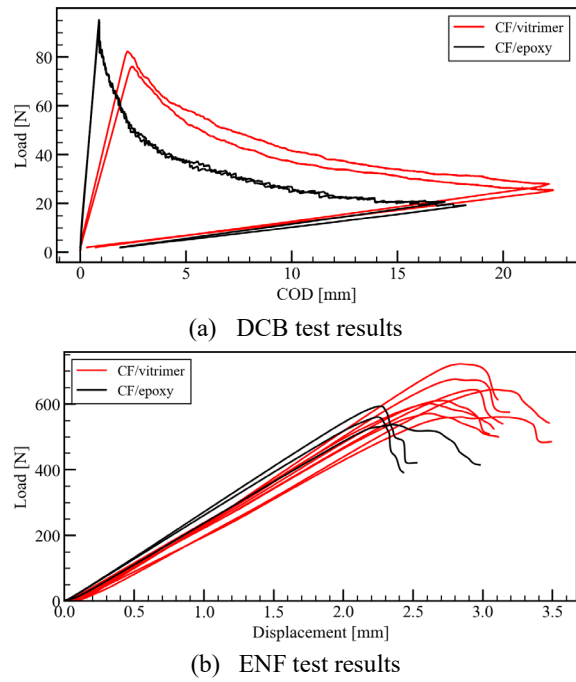


Fig. 3 Comparisons of load-displacement curves

Table 3 Conditions of dynamic mechanical analysis

|       | $G_I$ [kJ/m <sup>2</sup> ] | $G_{II}$ [kJ/m <sup>2</sup> ] |
|-------|----------------------------|-------------------------------|
| vCFRP | 0.297 (sdv. 0.009)         | 0.944 (sdv. 0.089)            |
| CFRP  | 0.208 (sdv. 0.014)         | 0.608 (sdv. 0.014)            |

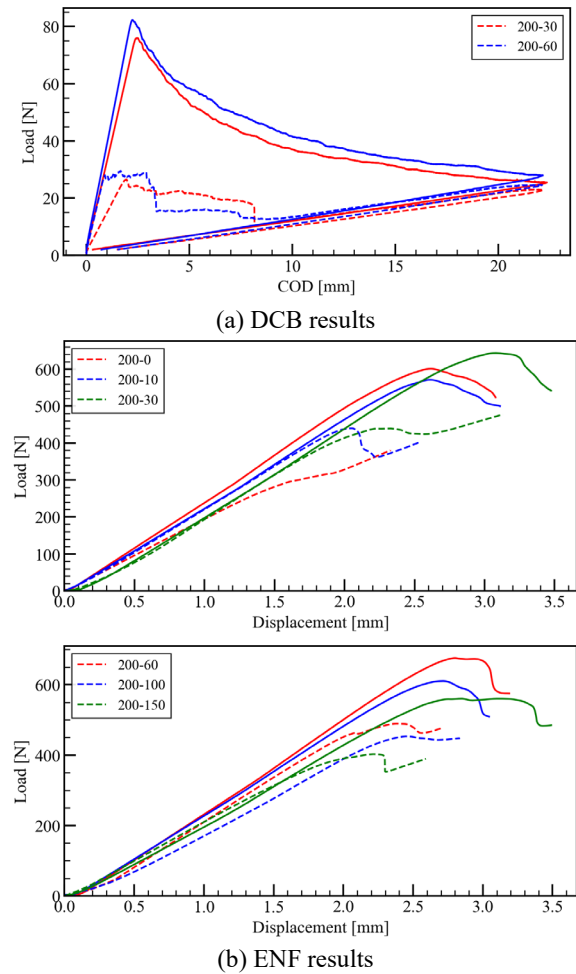


Fig. 4 Comparisons of load-displacement curves before and after repair with different repair time

であるが、繊維／樹脂界面の剥離は結合交換反応が生じ得ないため修復不可能である。このため、モード I での修復率が低いものと考えられる。

また、DCB, END 試験のいずれにおいても、基本的には保持時間が長いほど修復後のピーク荷重が向上する傾向が得られた。なお、保持時間が 0 min の場合にも一定の修復が生じているのは、結合交換反応の開始温度が 175 °C であり、ホットプレスでの昇温・冷却過程において試験片温度が 175 °C 以上の状態が 20 min 程度存在したためである。このため、修復時間を試験片温度が 175 °C 以上であった時間として定義した際の、修復時間と修復特性の関係を Fig. 5 に示す。ただし、図中の縦軸は修復率  $h$  (修復後の破壊じん性値を修復前の破壊じん性値で除した値)、横軸は修復時間の平方根である。ここでは、熱可塑性樹脂を母材とした CFRP の修復に関する先行研究[8]を参考に、de Gennes のレプテーションモデル[9]に基づく高分子の相互拡散理論を踏まえて時間の平方根で整理している。Fig. 5 より、モード I, モード II ともに一定時間までは修復率が時間の平方根に比例する傾向が確認された。保持時間が長すぎる場合に修復率が低下する現象については、熱劣化に起因するものと考えられる。

### 3. 解析

本節では、前節までで得られた試験結果に基づき、修復を考慮したき裂モデルの構築を試みる。具体的には、複合材料で一般に用いられる双線形の結合力モデル[10]に基づき、修復後の残留物性を考慮可能なモデルを構築する。修復可能な結合力モデルの概要および妥当性検証解析について以下に概説する。

#### (1) 修復可能な結合力モデル

本研究で提案する修復を考慮した結合力モデルの概念図を Fig. 6 に示す。ここでは簡単のため、単一モードでのき裂開口とその修復について議論する。また、修復過程では健全材料の損傷進展時の軟化曲線上を戻ると仮定する。まず、損傷進展過程に線形軟化を仮定した健全材料での構成応答は次式で記述できる。

$$t = \begin{cases} K\delta & (\delta < \delta_0^{\text{int}}) \\ (1-d)K\delta & (\delta_0^{\text{int}} < \delta < \delta_f) \\ 0 & (\delta_f < \delta) \end{cases} \quad (1)$$

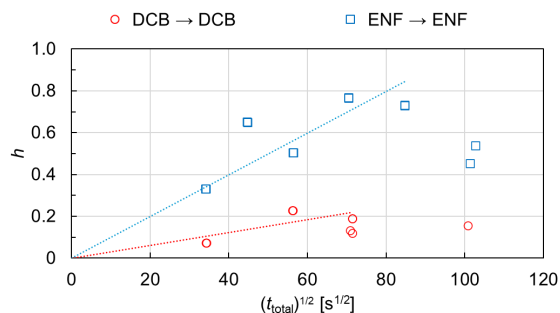
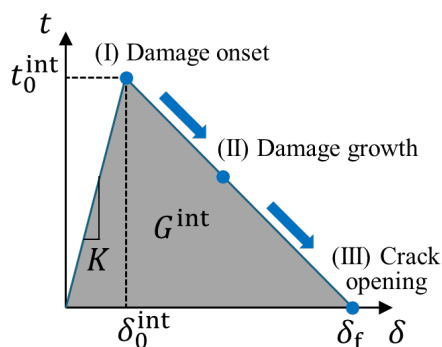
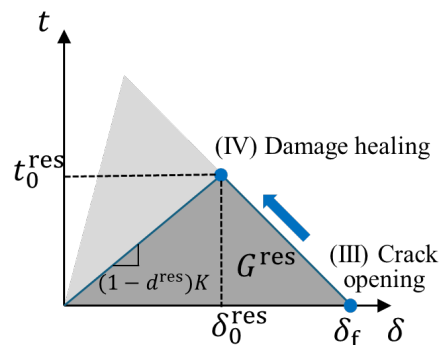


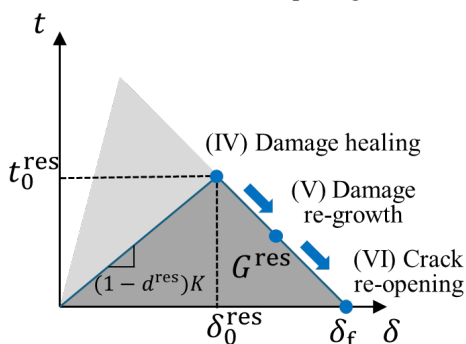
Fig. 5 Relationship between healing rate of interlaminar fracture toughness and repair time



(a) Conventional bi-linear cohesive zone model up to final fracture (i.e., crack opening)



(b) Damage healing (i.e., recover of damage variable) after crack opening



(c) Damage re-growth after

Fig. 6 Conceptual figure of healable cohesive zone model

ここで、 $t$ は界面に作用するトラクション、 $\delta$ は開口変位量、 $K$ はトラクションー変位関係の初期剛性である。 $\delta_0^{\text{int}}$ および $\delta_f$ は健全材料における損傷開始時および損傷が完全に進展する際の変位であり、健全材料での界面強度 $t_0^{\text{int}}$ および破壊じん性値 $G^{\text{int}}$ を用いて次式で定義できる。

$$\delta_0^{\text{int}} = t_0^{\text{int}}/K \quad (2)$$

$$\delta_f = 2G^{\text{int}}/t_0^{\text{int}} \quad (3)$$

また、線形軟化を仮定した際の損傷変数の進展則は変位 $\delta$ の関数として次式で表される。

$$d = \frac{\delta_f(\delta - \delta_0^{\text{int}})}{\delta(\delta_f - \delta_0^{\text{int}})} \quad (4)$$

次に、損傷修復過程を考える。修復後の状態として、昇温保持によって修復率 $h$ まで回復することを考え、その際の残留損傷変数を $d^{\text{res}}$ 、残留界面強度を $t_0^{\text{res}}$ 、修復後の損傷開

始変位を $\delta_0^{\text{res}}$ として定義する。このとき、損傷修復が健全材料での軟化曲線上を戻り、損傷の再進展時には同じ軟化曲線上を再び進むと仮定すると、式(4)を整理して

$$\delta_0^{\text{res}} = \frac{\delta_f \delta_0^{\text{int}}}{\delta_f - (\delta_f - \delta_0^{\text{int}})d^{\text{res}}} \quad (5)$$

が得られる。さらに、残留強度 $t_0^{\text{res}}$ および残留破壊じん性値 $G^{\text{res}}$ は幾何学的な関係より

$$t_0^{\text{res}} = (1 - d^{\text{res}})K\delta_0^{\text{res}} \quad (6)$$

$$G^{\text{res}} = \frac{1}{2}t_0^{\text{res}}\delta_f = \frac{1}{2}(1 - d^{\text{res}})K\delta_0^{\text{res}}\delta_f \quad (7)$$

として与えられる。第2節で定義したように修復率 $h$ を健全材料と修復材料の残留破壊じん性値の比として定義し、式(2), (3), (5), (7)を代入して整理すると

$$h = \frac{G^{\text{res}}}{G^{\text{int}}} = \frac{(1 - d^{\text{res}})\delta_f}{(1 - d^{\text{res}})\delta_f + \delta_0^{\text{int}}d^{\text{res}}} \quad (9)$$

となり、 $d^{\text{res}}$ について整理すると

$$d^{\text{res}} = \frac{(1 - h)\delta_f}{(1 - h)\delta_f + \delta_0^{\text{int}}h} \quad (10)$$

が得られる。これにより、健全材料での結合力要素パラメータおよび修復率 $h$ により、修復後の状態を記述することが可能となる。

最後に、修復率 $h$ についてはFig. 5に示すように修復時間の平方根と比例関係があり、また修復温度や圧力にも依存すると考えられるため、経験則的に温度と時間の関数として次式のようにモデル化することが想定される。

$$h = f(T, P, t) \quad (11)$$

ただし、本稿では修復率に関する限定的なデータしか得られていないため、式(10)に関する具体的な関数形を提示することはせず、次節の検証解析では試験結果で得られた修復率を入力パラメータとして直接入力する。

## (2) 検証解析

前節で構築した修復可能な結合力モデルの妥当性検証のため、DCB 試験の解析モデルを構築し、健全材料および修復材料の解析を実施した。使用した vCFRP の弾性特性を Table 4、結合力モデルのパラメータを Table 5 に示す。ここで、前節で述べた通り、本稿では修復率の修復条件に対する数値モデルは導入せず、試験結果で得られた修復率を入力パラメータとして直接入力した。ここでは、200°C 60 分で修復した際の修復率を用い、提案モデルにより修復後の荷重－変位線図の再現が可能かを検証する。

Table 4 Material properties of intact and healed vCFRP.

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| Longitudinal Young's modulus | 153 GPa   |
| Transverse Young's modulus   | 8000 MPa* |
| Longitudinal Poisson's ratio | 0.341     |
| Transverse Poisson's ratio   | 0.45*     |
| Longitudinal shear modulus   | 6800 MPa  |

\* Assumed value

Table 5 Parameters of healable cohesive zone model.

| Parameters for intact vCFRP  |              |
|------------------------------|--------------|
| Initial stiffness            | 1.0E+05 N/mm |
| Maximum mode I traction      | 50 MPa       |
| Fracture toughness           | 0.297 N/mm   |
| Parameters for healed vCFRP* |              |
| Healing rate                 | 0.228        |
| Residual fracture toughness  | 0.066 N/mm   |
| Residual damage variable     | 0.988        |

\*Parameters for vCFRP healed by 200°C 60 min.

健全材料および修復材料での荷重－変位線図について、実験と解析での比較結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 に示す通り、提案モデルでは修復後のピーク荷重を過大評価し、途中の不安定進展を予測出来ないものの、荷重－変位曲線を概ね再現可能であることが分かる。実験における初期の損傷進展および途中の不安定進展は樹脂からはく離れた繊維が障害となって界面が均一に接触せず、修復が均一でないことに起因していると考えられ、本稿で扱うスケールではモデル化は困難である。一方で、提案モデルは修復率という 1 つのパラメータのみで修復後の荷重－変位曲線の概形を再現可能、すなわちモード I でのき裂進展挙動、修復挙動、修復後残留特性までを再現可能であり、過去にこのようなモデルは提案されていない。提案モデルは今後必要となる修復・リサイクルを考慮した複合材料の資源循環設計において有用であると考えている。

## 4. 結言

本研究では、自己修復性ポリマーの 1 つであるビトリマー樹脂、およびビトリマーを母材とした炭素繊維強化複合材料 vCFRP を対象とし、基礎材料特性およびき裂進展特性、修復特性の定量評価および修復を考慮したき裂進展モデルの構築を行った。DMA 試験の結果、ビトリマー樹脂はエポキシ樹脂では発現しない高温域での粘度上昇を示し、熱硬化性樹脂でありながら熱可塑性樹脂のような二次加工性、修復・リサイクル性を有することが示された。vCFRP を対象とした破壊じん性試験および修復後残留破壊じん性試験では、vCFRP は CFRP に比して優れたじん性を有し、CFRP では発現しない修復性を有するこ

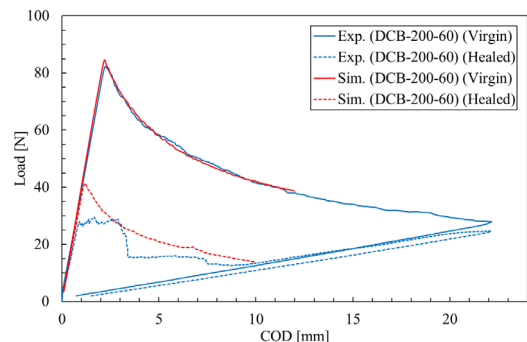


Fig. 7 Comparisons of experimental and numerical load-displacement curves of intact and healed vCFRP in the DCB test.

とが示された。得られた結果に基づき、修復を考慮可能な結合力モデルが提案され、追加パラメータ1つ(修復率)で修復前後のき裂進展が再現可能であることが示された。

#### 謝辞

本研究の一部は、SIP 第3期課題「サーキュラーエコノミーシステムの構築」(課題番号: JPJ012290)の委託研究の成果によるものである。ここに謝意を表する。

#### 参考文献

- [1] Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F., Leibler, L.: Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, Vol. 334 (6058), pp.965-968, 2011.
- [2] de Luzuriaga, A. R., Martin, R., Markaide, N., Rekondo, A., Cabañero, G., Rodríguez, J., Odriozola, I.: Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites. *Materials Horizons*, Vol. 3(3), pp.241-247, 2016.
- [3] Si, H., Zhou, L., Wu, Y., Song, L., Kang, M., Zhao, X., Chen, M.: Rapidly reprocessable, degradable epoxy vitrimer and recyclable carbon fiber reinforced thermoset composites relied on high contents of exchangeable aromatic disulfide crosslinks. *Composites Part B: Engineering*, Vol. 199, 108278, 2020.
- [4] Memon, H., Wei, Y., Zhang, L., Jiang, Q., Liu, W.: An imine-containing epoxy vitrimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon fiber reinforced composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 199, 108314, 2020.
- [5] Tangthana-umrung, K., Gresil, M.: Interlaminar fracture toughness behaviour of carbon fibre reinforced polymer with epoxy-dicarboxylic acid vitrimer matrix. *Composites Communications*, Vol. 32, 101182, 2022.
- [6] Kamble, M., Vashisth, A., Yang, H., Pranompont, S., Picu, C. R., Wang, D., Koratkar, N.: Reversing fatigue in carbon-fiber reinforced vitrimer composites. *Carbon*, Vol. 187, pp.108-114, 2022.
- [7] Hojo, M., Ando, T., Tanaka, M., Adachi, T., Ochiai, S., Endo, Y.: Modes I and II interlaminar fracture toughness and fatigue delamination of CF/epoxy laminates with self-same epoxy interleaf. *International journal of fatigue*, Vol. 28(10), pp.1154-1165, 2006.
- [8] Wool, R., O'connor, K. M.: A theory crack healing in polymers. *Journal of applied physics*, Vol. 52(10), pp.5953-5963, 1981.
- [9] de Gennes, P. G.: Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The journal of chemical physics*, Vol.55(2), pp.572-579, 1971.
- [10] Camanho, P. P., Dávila, C. G.: Mixed-mode decohesion finite elements for the simulation of delamination in composite materials. NASA/TM-2002-211737, 2002.