

熱硬化性CFRPの一方向配向中間基材における
硬化過程の変形特性に関する研究

内藤 悠太

目次

1	緒論	1
1.1	炭素繊維強化複合材料 (CFRP) に対する期待	1
1.2	航空機向け CFRP 部材の成形法および中間基材	2
1.3	オートクレーブ成形で発生する物理現象	4
1.3.1	熱伝導	5
1.3.2	硬化	6
1.3.3	流動	10
1.3.4	残留応力・反り	11
1.3.5	まとめ	12
1.4	熱硬化性プリプレグの成形シミュレーションモデル	13
1.4.1	マトリクス樹脂のモデル	13
1.4.2	流動モデル	20
1.4.3	Integrated Flow–Stress (IFS) モデル	23
1.5	エポキシ樹脂の分子動力学シミュレーション	27
1.5.1	架橋反応シミュレーション	27
1.5.2	エポキシ架橋構造を用いた特性評価	30
1.6	本論文の目的および内容	32
2	炭素繊維 (CF)/エポキシプリプレグにおける流動メカニズムの硬化度依存性	36
2.1	緒言	36
2.2	実験方法	36
2.2.1	供試材	36
2.2.2	高温下圧縮試験	37
2.2.3	Shear flow と Percolation flow の評価方法	41
2.3	実験結果および考察	42
2.3.1	硬化度の影響	42
2.3.2	圧力の影響	44
2.3.3	Shear flow に対するマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の寄与の解析的 検討	48
2.4	結言	50

付録 2.A	圧縮試験中の温度履歴	52
付録 2.B	エポキシ樹脂 NAT1 の硬化モデル	53
付録 2.C	圧縮試験中のマトリクス樹脂のレオロジー特性変化の算出	56
3	硬化過程における CF/エポキシプリプレグの相変化モデルの提案	58
3.1	緒言	58
3.2	ゴム状領域における熱硬化性樹脂の貯蔵せん断弾性率のモデル化	59
3.2.1	モデル式の構築	59
3.2.2	実験方法	61
3.2.3	実験とモデルの比較	61
3.2.4	温度依存性の考慮	63
3.3	硬化過程におけるマトリクス樹脂とプリプレグの貯蔵せん断弾性率の関係性	64
3.3.1	実験方法	64
3.3.2	評価方法	65
3.3.3	実験結果および考察	66
3.4	Solidification factor のモデル化	68
3.4.1	貯蔵せん断弾性率をベースとした Solidification factor モデルの構築	68
3.4.2	Solidification factor モデルの構築結果	72
3.5	結言	74
4	硬化過程におけるエポキシ樹脂の粘度変化と分子構造との関係の評価	75
4.1	緒言	75
4.2	解析方法	76
4.2.1	解析対象	76
4.2.2	架橋反応シミュレーション	76
4.2.3	分子動力学シミュレーションによる粘度評価	79
4.3	実験方法	80
4.3.1	供試材	80
4.3.2	レオメータによる動的粘弾性試験	80
4.3.3	DSC (Differential Scanning Calorimetry) 測定	80
4.4	解析・実験結果	81
4.4.1	飽和硬化度の同定	81
4.4.2	粘度評価の妥当性検証	82
4.4.3	粘度の硬化度・温度依存性	83

4.4.4	自由体積との関係	85
4.4.5	重量平均分子量との関係	90
4.5	結言	92
5	結論	94
5.1	本論文の結論	94
5.2	今後の展望	95
付録 A	CFRP の固体時の粘弾性変形に対するマトリクス樹脂と強化繊維の材料特性の影響	99
A.1	緒言	99
A.2	実験方法	100
A.2.1	SMPC および SMP の作製方法	100
A.2.2	動的粘弾性試験	100
A.2.3	展開試験	101
A.2.4	形状固定率および展開率の評価方法	104
A.3	解析方法	105
A.3.1	試験片のモデル化	105
A.3.2	マトリクス樹脂の粘弾性モデル	105
A.3.3	強化層のモデル化	108
A.3.4	熱伝導モデル	109
A.3.5	解析フロー	110
A.4	実験・解析結果	110
A.4.1	CFRP 中の温度分布のフィッティング	110
A.4.2	展開モデルの妥当性	112
A.4.3	繊維強化層の影響	115
A.5	結言	118
	参考文献	119
	論文・学会発表	129
	謝辞	131

図目次

1.1	Forecast of the number of aircraft in 2039.	2
1.2	UD prepreg.	3
1.3	Autoclave process.	4
1.4	Typical temperature cycles of autoclave process. (a) 1-hold cycle. (b) 2-hold cycle.	6
1.5	Schematic of epoxy–amine reaction.	7
1.6	CHT (Contiuous–Heating–Transformation) cure diagram.	8
1.7	Typical example of overheating in composites’ processing.	8
1.8	Schematic of typical rheological transition in epoxy–amine resin system.	9
1.9	Schematic of the change of specific volume in epoxy–amine resin system during cure.	9
1.10	Schematic of flow mechanism in prepreg.	10
1.11	Schematic of the warpage due to the pre-gelation phenomena. (a) Tool–part interaction. (b) V_f gradient.	12
1.12	Schematic of COMPRO structure and program flow.	14
1.13	Degree of cure (DoC, α) and temperature dependence of shear storage modulus in a thermoset resin.	18
1.14	1D analogy of the effective stress model.	21
1.15	Schematics of the shear directions in unidirectional prepreg.	22
1.16	Geometrical changes of prepreg during compression based on Belnoue’s assumption. (a) An idealised square packing arrangement of fibers, (b) shear flow, and (c) percolation flow.	24
1.17	Schematics of the phase transition in prepreg during cure.	25
1.18	Material properties as a function of the solidification factor.	27
1.19	Schematic of the reaction path on epoxy–amine resin system.	28
1.20	Effect of the free volume fraction on Young’s modulus (epoxy, diglycidyl-ether of bisphenol A; amine, 3, 3’–diaminodiphenyl sulphone).	31
2.1	Experimental setup for compression tests.	38
2.2	Cartesian coordinates of specimens for compression tests.	38

2.3	Development of rheological properties during compression tests. G' , G'' , and μ^* are the shear storage modulus, shear loss modulus, and complex viscosity, respectively.	40
2.4	Dependence of the initial DoC (Degree of cure) on e_z^P of $[0]_{12}$ specimens after compression tests.	43
2.5	Dependence of the initial DoC on e_z^S and e_z^P of $[90]_{12}$ specimens after compression tests.	45
2.6	Dependence of IF (Integrated Flow) index on e_z^S and e_z^P of specimens after compression tests.	46
2.7	Physical meaning of correlation of variable expressing flow amount with IF index. Zone (A) is matrix-viscosity-dominant region and zone (B) is the fiber-bed-elasticity-dominant region.	47
2.8	Schematics of percolation flow in prepreg. Resin flow is stopped by resin gelation or fiber-bed compressibility, whichever comes first.	47
2.9	Effect of pressure on the results of the compression tests using $[90]_{12}$ specimens.	48
2.10	Flowchart of the evaluation for the contribution of the shear storage modulus of the matrix resin to the shear flow.	49
2.11	Shear modulus development of the prepreg during compression tests.	51
2.A.1	Temperature history of the specimen in compression tests.	52
2.B.1	Predictivity of the present cure kinetics model of NAT1.	54
2.B.2	$A(\alpha)$ and $B(\alpha)$ of NAT1.	54
2.C.1	Schematic of the estimation method for rheological properties in matrix resin during compression tests.	56
2.C.2	Result of the rheometry test of NAT1 resin at isothermal 150 °C. G' , G'' , and μ^* are the shear storage modulus, shear loss modulus, and complex viscosity, respectively. (rheometer, MCR502 (AntonPaar); maximum strain, 100%; frequency, 1 Hz; plate gap, 1 mm. As for the temperature conditions, the initial ramp rate to 150 °C was 4 °C /min.)	57
2.C.3	Development of rheological properties in compression tests. G' , G'' , and μ^* are the shear storage modulus, shear loss modulus, and complex viscosity, respectively.	57
3.1	Degree of cure dependence in the p and ψ . Functionality is the maximum number of reactions in amine.	60

3.2	Temperature histories during the rheometry tests.	62
3.3	Fitting result of the proposed model with the shear storage modulus (G'_r) of the matrix resin at $T = 200$ °C. The proposed model is also compared with a theoretical model based on Miller–Macosko equation ($\alpha_{\text{shift}} = 0$).	62
3.4	Development of the shear storage modulus (G'_r) of the matrix resin during the rheometer tests.	63
3.5	Fitting results of the proposed G'_r model with experimental results.	65
3.6	Schematics of the method to construct G' cross-plot.	66
3.7	G' cross-plots of the matrix resin and prepreg.	67
3.8	Schematics of the physical meaning of solidification factor. X refers material properties such as bulk modulus, shear modulus, coefficient of cure shrinkage, and coefficient of thermal expansion. The subscripts mean fiber-bed (fb) and composite (c).	69
3.9	Dependence of G'_r on the slopes of G'_c and G'_{ppg}	70
3.10	Comparison between experiments and modified CCA (Composite Cylinders Assemblage) model in the G' cross-plots of the matrix resin and prepreg ($g_{\text{fb}}=14$ kPa).	71
3.11	Comparison between the proposed solidification factor model and the previous model proposed by Niaki.	72
3.12	Dependence of DoC and temperature on solidification factor.	74
4.1	Epoxy and amine monomers for the present study.	76
4.2	Schematic of Lees–Edwards boundary condition.	79
4.3	Number changes of the unreacted epoxy functions under cross-linking simulations.	81
4.4	Typical results of viscosity evaluation. (DGEBA–4,4'-DDS; Temperature, 453 K)	82
4.5	Effect of number of atoms on the viscosity. (DGEBA–4,4'-DDS; Temperature, 453 K; Degree of cure, 0%)	83
4.6	Effect of degree of cure and temperature on viscosity.	84
4.7	Effect of difference in epoxy monomers on viscosity. (Temperature, 453 K)	84
4.8	Experimental results in the relationship between DoC and viscosity. (Temperature, 453 K)	85
4.9	Relationship between free volume and viscosity. (DGEBA–4,4'-DDS)	87
4.10	Relationship between free volume and viscosity. (TGDDM–4,4'-DDS)	88

4.11	Relationship between free volume and viscosity. (DGEBA2–4,4’-DDS) . .	89
4.12	Relationship between DoC and $\ln \chi$	90
4.13	Effect of probe radius on free volume fraction. (DGEBA–4,4’-DDS; Tem- perature, 363 K; DoC, 0%).	90
4.14	Relationship between DoC and weight averaged molecular weight.	91
4.15	Relationship between viscosity and weight averaged molecular weight in various monomer structures.	92
5.1	Future strategy in composite materials design.	98
A.1	Shape fixity and shape recovery of SMP.	100
A.2	Specimens used in the present study.	102
A.3	Overview of the deployment test in the present study.	103
A.4	Schematic of the parameters that determined the radius of curvature. . . .	104
A.5	Model of SMPC (dimensions in mm).	106
A.6	Viscoelastic functions of SMP.	107
A.7	Relaxation modulus of SMP.	108
A.8	Model of the reinforcing layer.	109
A.9	Model of the thermal conductivity simulation (dimensions in mm).	110
A.10	Thermal images of time change of temperature distribution in Specimen A and B.	111
A.11	Temperature distribution in steady state.	112
A.12	Time changes of temperature in the highest point and the lowest point of the specimen.	113
A.13	Schematic of the measuring area on specimens (dimensions in mm).	113
A.14	Result of the coupled simulation of viscoelastic deformation and heat con- duction in Specimen A and B.	114
A.15	Shape fixity ratio of experimental and simulated results.	115
A.16	Time changes of deployment ratio in simulated results of Specimens A and B ($E_b = 12$ GPa).	116
A.17	Effect of E_t in Specimen A ($E_b = 12$ GPa).	117

表目次

1.1	References where all-atom molecular dynamics was used to study the material properties and mechanical behavior of epoxy resins.	30
2.1	Detail of the CF/epoxy prepreg (T800S/NAT1) employed in the present study.	37
2.2	Detailed composition of the model epoxy resin (NAT1).	37
2.3	Conditions of specimens for compression tests. The specimen temperature was 150 °C (± 3 °C). The number of replicates was 1.	39
2.B.1	Dynamic tests on DSC (Differential Scanning Calorimetry).	55
2.B.2	Isothermal and interrupted isothermal tests on DSC.	55
2.B.3	Parameters for the present cure kinetics model of NAT1.	55
3.1	Detail of the rheometry tests for matrix resin (NAT1) in the present study. The ramp rates until reaching each setting temperature was set to 4 °C/min (initial temperature, 40 °C).	61
3.2	Parameters of the proposed shear modulus model for NAT1 resin.	63
3.3	Detail of the rheometry tests for prepreg (T800S/NAT1) in the present study. The ramp rates until reaching each setting temperature was set to 4 °C/min (initial temperature, 40 °C).	66
4.1	Composition of each resin system.	77
4.2	Activation energy and heat of formation calculated from the semi-empirical molecular orbital method. (Hamiltonian: PM6, A.E. : Activation energy, H.O.F. : Heat of formation, Unit: kcal/mol)	77
A.1	Specimens for the dynamic mechanical analysis (DMA).	101
A.2	Specimen for the deployment test.	102
A.3	Parameters in the thermal conductivity simulation.	111

1 緒論

1.1 炭素繊維強化複合材料 (CFRP) に対する期待

地球温暖化対策に関する世界会議が 1985 年オーストリア・フィラハで初めて開催されて以来、数十年に渡り地球温暖化問題は国際的に議論され続けている [1]。その論調は年々強くなっており、日本においても 2020 年 10 月に菅義偉内閣総理大臣により、2050 年までに温室効果ガスの排出を収支でゼロとする、所謂「2050 年カーボンニュートラル」が宣言され、国を挙げた地球温暖化対策の強化に乗り出している [2]。

このような情勢下において、動力に化石燃料を使用する自動車・航空機等の運輸産業では、二酸化炭素排出量の削減が喫緊の課題であるといえる。その対策として共通するのは燃費の改善である。

炭素繊維強化複合材料 (CFRP) は、その燃費改善への対策の一手として注目を浴びている。CFRP は、鉄やアルミ等の金属と比べ比強度・比剛性に優れるため、置き換えによる軽量化効果が大きい。航空機への適用実績も長く、2009 年に初飛行を遂げたボーイング 787 では機体構造重量の約 50% に CFRP が適用されている [3]。ボーイング 787 では、高効率なエンジンの適用と合わせ、従来の同じクラスの機体と比べて 20% 程度の燃費の改善を実現した [3]。

CFRP は、ボーイング 787、エアバス A350 のような広胴機 (客室内に通路が 2 本以上存在する複通路機) に対しては適用範囲が広がりつつあるが、ボーイング 737、エアバス A320 のような小型の細胴機 (客室内に通路が 1 本のみ存在する単通路機) に対しては、適用が限定的である。この原因としては、主に 2 点考えられる。1 つ目が、部材の小型化である。部材の小型化は、部材の構造の曲率の増大につながる。そのため、成形前の材料を型に対して形状追従させることが難しくなり、成形不良が発生しやすくなるものと推測される。2 つ目がビルドレートの違いである。例えば、2018 年においては、ボーイング 787 の年間の納入機数が 145 機であるのに対し、ボーイング 737 の納入機数は 580 機と約 4 倍であった [4]。そのため、より高レートでの部材の成形が必要となる。つまり、いずれにおいても、細胴機における CFRP の適用領域を拡大するためには、難易度の高い成形を実現していく必要がある。

一方、細胴機で主に使用されているのはアルミ合金である。CFRP を細胴機へ適用することができれば、軽量化による燃費の改善も含め、多くのメリットが見込まれる。例え

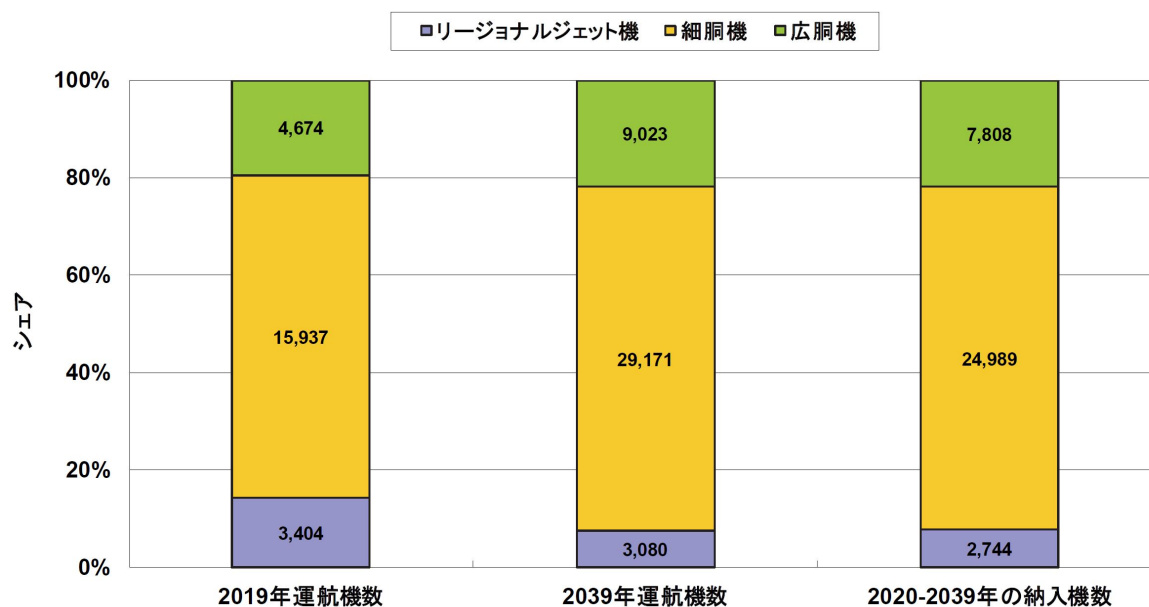


Fig. 1.1: Forecast of the number of aircraft in 2039 [5].

ば、CFRPの適用により、アルミ合金製の主翼と比べて、主翼のアスペクト比を大きくすることが可能である。主翼のアスペクト比の増大は主翼の揚抗比の増大につながり、この揚抗比の増大によって航空機の航続性能を向上させることができる。また、CFRPは耐疲労・環境特性に優れるため、機体のメンテナンス性に優れ、機体の耐用年数も増加するものと考えられる。

細胴機の運行機数が広胴機と比べて多い状況は、今後も続く予想される。Fig. 1.1に、JADC(一般財団法人日本航空機開発協会)が発表した機体のクラス別運航機数と納入機数の予測を示す[5]。2019年においても、細胴機は広胴機の3倍以上運行されており、今後もその傾向は続く予想されている。運行数の絶対数も、2039年時点で倍増するもの予想されている。したがって、航空機産業全体としては材料の置き換えによる燃費の改善の余地は大幅に残っており、細胴機へのCFRPの適用範囲拡大は、今後も大きな期待を寄せられるものと考えられる。

1.2 航空機向け CFRP 部材の成形法および中間基材

CFRPの構造物を設計・作製する上では、CFRP特有の“材料形成と構造形成の同時性”に注意する必要がある[6]。金属等の従来材を用いて構造物を作製する場合、所望の材料特性を有する素材(例えば鋼)を選択し、その加工後の素形材(例えばI型鋼)を選択した後、構造物の形状設計を行う。そこから、加工・接合・組立工程を実施することで最終的

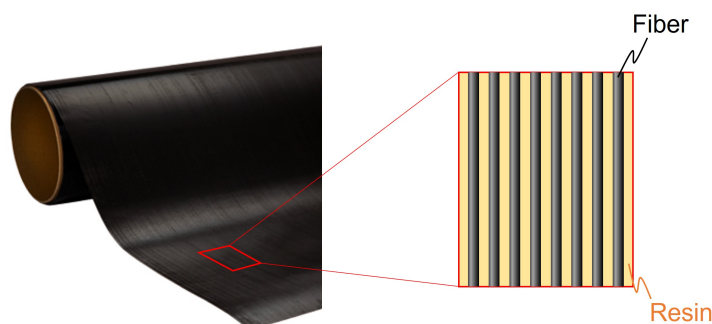


Fig. 1.2: UD prepreg [9].

な構造物を得るのが通常である。

一方、CFRP の場合、素材として炭素繊維とマトリクス樹脂を選択するのみでは材料特性を一意に決定することができない。これは、CFRP の材料特性が炭素繊維の配置や含有率、成形の条件等により変化するためである。それ故、CFRP の構造物を作製する過程では、素材として炭素繊維とマトリクス樹脂を選択した後、材料設計 (繊維・樹脂含有率や積層構成等) と形状設計 (構造物の寸法等) を同時に求められる。その後、CFRP を成形することで構造物を得られるが、この成形過程では、構造物が形成されるだけでなく、構造物を構成する材料自体の形成も同時に進行する。したがって、所望の特性を有する CFRP 構造物を得るためには、成形過程の作り込み、特に中間基材と成形方法の双方を適切に選択・設計することが極めて重要である。

CFRP の成形方法は多種多様であり [7]、アプリケーションに応じて決定される。その中でも、航空機の一次構造部材の代表的な成形法としては、熱硬化性プリプレグを中間基材として使用したオートクレーブ成形が挙げられる。

熱硬化性プリプレグは、強化繊維に未硬化状態の熱硬化性樹脂を含浸させた中間基材である。熱硬化性プリプレグは、成形前から予め決められた一定の樹脂・繊維含有量を有するため、安定した品質の部材を成形することに長けた中間基材である。また、強化繊維として織物を用いたものをクロスプリプレグ、一方向に引き揃えた強化繊維シートを用いたものを UD (Uni-directional) プリプレグ (Fig. 1.2) と呼ぶ [8]。このうち、UD プリプレグは、強化繊維が一方向に引き揃えられていることから強化繊維の含有率を理論上最も高めることが可能であり、力学特性が求められる用途で好適とされる。(以下、断りのない限り、熱硬化性プリプレグは、熱硬化性樹脂を用いた UD プリプレグのことと定義する。)

次に、オートクレーブ成形は、圧力容器の内部で、加熱加圧しながらプリプレグ積層体を成形する手法である。圧力容器内での加熱加圧と同時に、プリプレグ積層体内部を減圧しながら成形することで、材料内部のボイドを極限まで減少させることが可能であり、

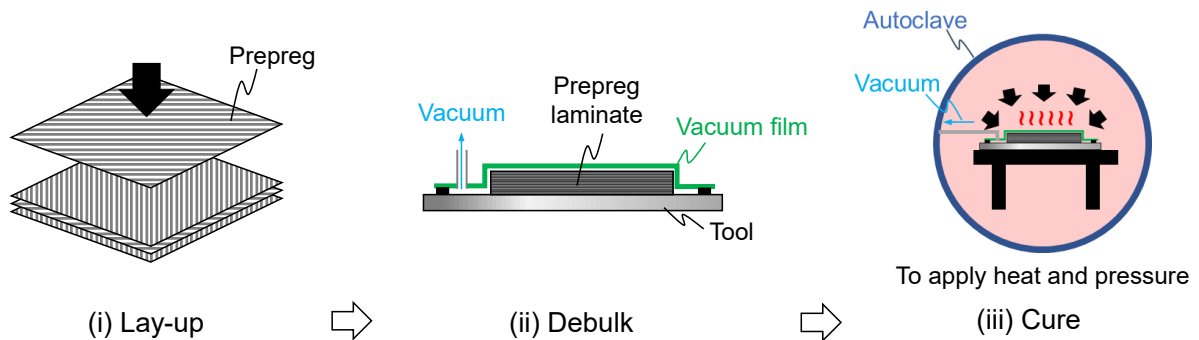


Fig. 1.3: Autoclave process.

こちらでも力学特性が求められる用途に好適な成形法である。

具体的なオートクレーブ成形の工程の模式図を Fig. 1.3 に示す。オートクレーブ成形の工程は、(i) プリプレグを積層してプリプレグ積層体を得る積層工程、(ii) ツールの上のプリプレグ積層体をフィルムで包装し、密閉状態で真空引きするデバルク工程、(iii) 圧力容器の中で加熱加圧することで硬化させる成形工程の3工程に大別できる。(i)の積層工程においては、ツールに対して手で積層する場合もあれば、AFP (Automated fiber placement) や ATL (Automated tape lay-up) と呼ばれる自動機による積層がなされる場合もある。また、(i)の積層工程と(ii)のデバルク工程の間には、比較的単純な形状のプリプレグ積層体をツールに対して変形させながら沿わせる賦形工程がなされる場合もある。

1.3 オートクレーブ成形で発生する物理現象

熱硬化性プリプレグのオートクレーブ成形は、予めプリプレグを所望の形状に形を整えてから加熱加圧する成形法であり、言い換えれば成形下の流動を期待しない成形法であるともいえる。したがって、得られるCFRPの巨視的構造(形状)、および微視的構造(内部の繊維・マトリクス樹脂の配置)は、理想的には初期のプリプレグ積層体のそれらと同一となることが意図されている。しかし、実際には成形過程でプリプレグ積層体の巨視的・微視的構造の両方で変化が生じ、意図しない寸法の変化や力学特性の変化が生じるのが一般的である。

本節では、オートクレーブ成形で発生する様々な物理現象について、先行研究を交えてより具体的に整理する。

1.3.1 熱伝導

Fig. 1.4 に典型的なオートクレーブ成形の設定温度サイクルを示す。オートクレーブ成形では、基本的には数 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、その後一定の硬化温度で保持することで、プリプレグ中のマトリクス樹脂を硬化させる。オートクレーブ成形における昇温速度は比較的遅いものの、設定温度サイクルに対する伝熱遅れや、積層体位置による熱履歴の差異が生じることが知られている。

この原因として、オートクレーブ成形の加熱方式が気体を媒介した方式であることが挙げられる。この加熱方式の場合、プリプレグ積層体は表面から加熱されていくため、プリプレグ積層体表面と内部では必然的に温度傾斜が発生する。また、オートクレーブ内部では、加熱媒体の流れが必ずしも均一ではなく、偏りが生じることが知られている。Slesinger らは、オートクレーブ中の加熱媒体の流れの偏りが生じることが流体シミュレーションで示した [10]。また、この気流の偏りによりオートクレーブ中に熱伝達係数の分布、言い換えれば加熱効率の分布が生じることが、実験的に確認した [10]。すなわち、大型部材を成形するオートクレーブでは容器内の気流の制御が重要である。この観点から、容器内に多数の羽を設置することで、気流を均質化した取り組みの例もある [11,12]。

一方、プリプレグ積層体を支持するツール (治具) の存在の影響も無視することができない。Zobeiry らは、オートクレーブ成形においてプリプレグ積層体を支持するツールが積層体中の熱伝導へ与える影響をサーモグラフィを用いて実験的に検証した [13]。具体的には、凹凸形状を有するツールをオートクレーブの中に入れ、室温から 100°C まで昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温した直後のツール表面の温度分布を計測した。その結果、ツールのみの状態でも、約 20°C 程度の温度分布が生じることが確認した。また、Zobeiry らは、このツールの表面温度分布が (i) ツール形状に依存して生じる気流の分布、(ii) ツールの素材に依存する熱伝導特性、(iii) ツールの支持構造の形状の 3 つで特徴づけられることを、実験と熱伝導解析により示した。

以上を踏まえると、オートクレーブ成形中のプリプレグ積層体の熱履歴を予測するためには、オートクレーブ中の熱伝導現象を考慮したモデル化が必要であると考えられる。なお、オートクレーブ成形の温度分布の予測においては、境界条件として予め熱伝達係数を与えた非定常熱伝導解析を実施した研究例が報告されている [16]。一方、上述の通りツール形状に依存してツール表面の熱伝達係数に分布が生じることから、実際には熱伝達係数分布の同定の難易度は高いものと想定される。これを克服するため、Zobeiry らは、温度分布の情報を得られるサーモグラフィと熱伝導解析とを組み合わせることで、熱伝達係数分布を算出する手法を提案している [13]。

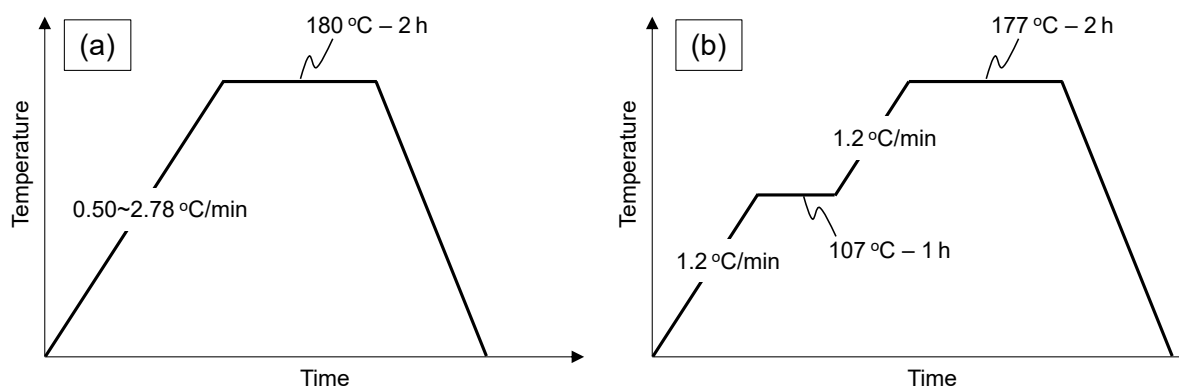


Fig. 1.4: Typical temperature cycles of autoclave process. (a) 1-hold cycle [14]. (b) 2-hold cycle [15].

1.3.2 硬化

熱硬化性プリプレグのマトリクス樹脂である熱硬化性樹脂では、成形時の加熱により主剤と硬化剤に相当する化合物の反応が生じる。熱硬化性樹脂の硬化とは、この主剤と硬化剤の反応により三次元網目構造が形成されることを意味する。本項では、CFRPに使用される代表的な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂(エポキシ-アミン系)を例に挙げ、その硬化挙動を整理する。

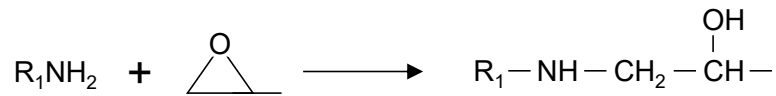
1.3.2.1 エポキシ樹脂の硬化反応機構

エポキシ樹脂は、エポキシ基を有する化合物を主剤とし、硬化剤を用いて架橋反応させた樹脂の総称である。硬化剤としては様々な化合物が用いられるが、代表的な硬化剤としてアミンを挙げることができる。アミンは、アンモニア NH_3 の水素原子を炭化水素基で置換した化合物の総称であり、置換数が1であれば一級アミン、2であれば二級アミン、3であれば三級アミンと呼称される。

エポキシ-アミン間の反応においては、エポキシ基1個とアミンの活性水素1個が反応する。三次元架橋構造を形成するためには、エポキシ樹脂の分子内のエポキシ基が2個以上、かつ活性水素を3個以上持つアミンの組み合わせが必要となる。したがって、アミンとしては2個以上のアミノ基を有するモノマーが主流である [17]。

エポキシ基とアミノ基の反応は、主に2種類の反応が発生する。エポキシ基1個と一級アミンの反応過程を Fig. 1.5 に示す。反応の流れとしては、まず一級アミンの活性水素1個がエポキシ基に付加することで、二級アミンを形成する (Fig. 1.5(a))。次に、二級アミンの活性水素1個が別のエポキシ基に付加することで、三級アミンを形成する (Fig. 1.5(b))。これらの反応系は、一般に一級アミンの反応が優先されるとされている。架橋

(a) Reaction of primary amine



(b) Reaction of secondary amine

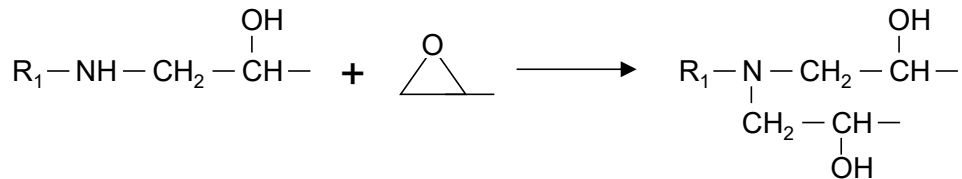


Fig. 1.5: Schematic of epoxy-amine reaction [17].

構造形成の流れとしては、まず直鎖状構造が生成され、その後架橋が生じ、三次元網目構造が形成される [17].

1.3.2.2 硬化過程におけるエポキシ樹脂の相変化

エポキシ樹脂は、硬化による分子構造の変化に伴い、相変化が発生することが知られている。このような相変化を整理した状態図を Fig. 1.6 に示す [18]。なお、 T_g はガラス転移温度、 T_{g0} は未硬化時のガラス転移温度、 $T_{g\infty}$ は完全硬化時のガラス転移温度、および $_{gel}T_g$ はゲル化の T_g とガラス化の T_g が同じとなる温度である。

Fig. 1.6 は、CHT (Continuous-Heating-Transformation) 硬化図と呼ばれる。この図のように、エポキシ樹脂の状態図は、(i) ゾル・ガラス状領域、(ii) 液状領域、(iii) ゲル化・ゴム状領域、(iv) ゲル化・ガラス状領域の 4 領域に大別することができる。例えば、Fig. 1.6 中の矢印線の経路のような一定昇温過程で硬化反応が進む場合を考える。この場合、ゾル・ガラス状領域からガラス転移により液状領域へと移り、ゲル化によりゲル化・ゴム状領域を経て、ゲル化・ガラス状領域へ移る。そこからさらに温度を上げることで再びゲル化・ゴム状領域へと移る。

1.3.2.3 硬化反応が CFRP の成形に与える影響

エポキシ樹脂の硬化反応が CFRP の成形に関して影響を与える点は、大きく分けて 3 つ存在する。1 点目が、成形温度に与える影響である。硬化反応では一般に生成熱が生じるため、設定温度が一定であっても実際の成形温度が上昇する場合がある。特に、厚い CFRP 積層体の成形の場合、中央部で熱が蓄積されることで成形温度が設定温度よりも 10°C 以上高くなる場合があることも報告されている (Fig. 1.7) [10, 15, 19].

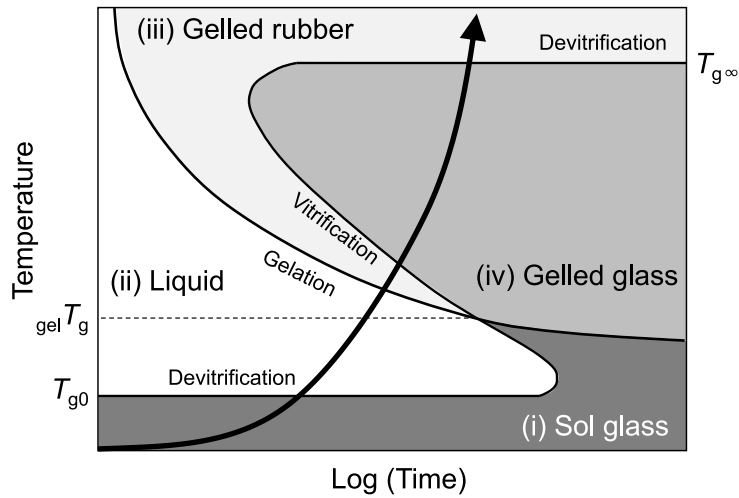


Fig. 1.6: CHT (Continuous-Heating-Transformation) cure diagram [18].

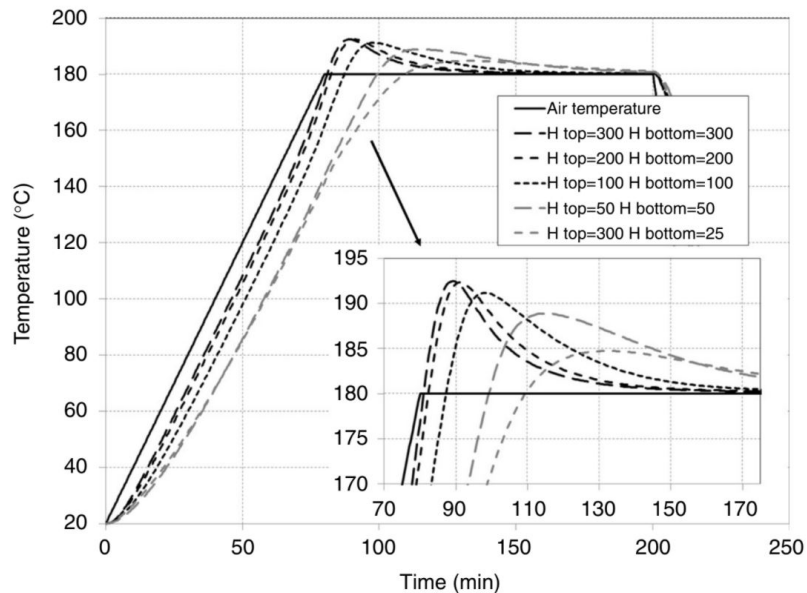


Fig. 1.7: Typical example of overheating in composites' processing [10, 15].

2点目が、マトリクス樹脂の粘弾性特性の変化である。エポキシ樹脂は硬化反応が進行するにつれて分子構造が変化するため、材料特性も変化する。また、上述の通り、エポキシ樹脂は硬化過程においてゲル化に伴う相変化が発生する。Fig. 1.8 に典型的なエポキシ樹脂の硬化過程の粘弾性変化を示す [20–22]。まず、硬化初期においては粘性流体であり、硬化が進行しても粘性成分の増加が支配的である。次に、硬化中期においてある硬化度から弾性成分が顕著に増加し始める、つまりゲル化が開始されることで粘弾性流体となる。その後、弾性成分が粘性成分よりも大きくなることでゲル化が完了し粘弾性固体

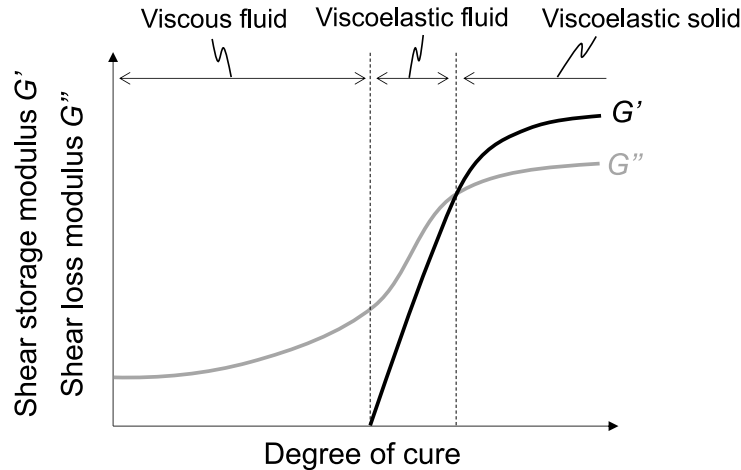


Fig. 1.8: Schematic of typical rheological transition in epoxy-amine resin system [20–22].

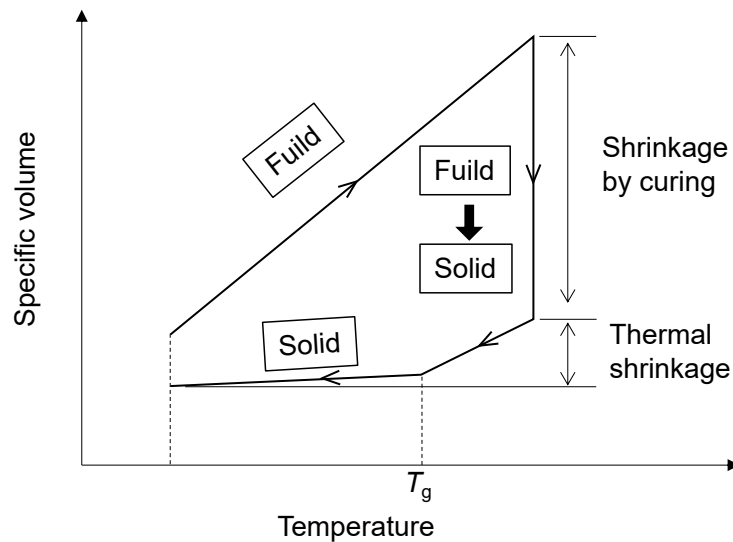


Fig. 1.9: Schematic of the change of specific volume in epoxy-amine resin system during cure [17,23–25].

となる。エポキシ樹脂の粘弾性特性は、マトリクス樹脂が流体状のときはプリプレグの流動に影響を与え、ゲル化後は、CFRPの残留応力の発達に影響を与えるようになる。

3点目が、マトリクス樹脂の体積変化である。硬化過程におけるエポキシ樹脂の比容積変化の模式図を Fig. 1.9 に示す。このように、エポキシ樹脂は初期の昇温過程で比容積が大きくなった後、硬化が進行することで比容積の収縮が発生し、最後の冷却過程でも収縮が発生する。一般に、このマトリクス樹脂の体積収縮は、炭素繊維のそれとは大きく異なるため、成形過程でCFRP中に残留応力が生じ、CFRP成形体の反り発生の原因にもなる。なお、成形過程で残留応力・反りが生じる原因については、1.3.4項で詳細に述べる。

1.3.3 流動

プリプレグは、力学特性が大きく異なる繊維とマトリクス樹脂で構成されるため、一般に複雑な流動形態を示す。このプリプレグの流動は、2種類の流動形態に大別することができる。プリプレグの流動の模式図を Fig. 1.10 に示す。1つ目が、プリプレグの体積変化に伴う流動である。流体状のマトリクス樹脂は、非圧縮、あるいは非圧縮に近い状態であるため、プリプレグが体積変化するためには、マトリクス樹脂がプリプレグから排出される必要がある。このマトリクス樹脂が排出される流動を“Percolation flow”と呼ぶ。2つ目が、プリプレグのせん断変形に相当する流動である。本流動では、プリプレグの体積変化が生じず、マトリクス樹脂と繊維がともに非圧縮な均質体として変形する。本流動は、“Shear flow”と呼称される。

この2種類の流動は、材料特性やプリプレグ中の構造、および成形条件によってその発生傾向が変化する。Hubert らは、プリプレグの一方向積層体を活用し、マトリクス樹脂の粘度や繊維配向が Percolation flow と Shear flow の発生割合に与える影響を実験的に検証した [26]。その結果、繊維配向角が繊維直交方向に近づくほど Shear flow の割合は多くなること、Percolation flow はマトリクス樹脂の粘度の影響を大きく受けることを見出した。また、Hubert らは、樹脂を吸収するブリーダーの有無によっても、Percolation flow と Shear flow の発生傾向が変わることを示した [27]。具体的には、L 字形の CFRP 積層体の成形において、ブリーダーを使用する場合は Percolation flow が支配的であるのに対して、ブリーダーを使用しない場合は Shear flow が支配的となることを報告している。

一方、1.3.2 項でも議論した通り、熱硬化性樹脂は硬化過程で単に粘度が上昇するだけでなく、ゲル化に伴い相変化が発生する。この相変化領域では、粘性成分の増加だけでなく弾性成分の増加も生じる。ゲル化がプリプレグの流動メカニズムに与える影響に関する知見は十分とは言い難く、検討の余地がある領域である。

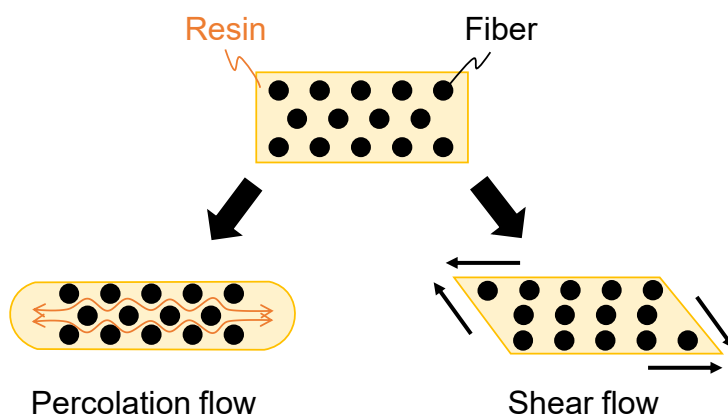


Fig. 1.10: Schematic of flow mechanism in prepreg.

1.3.4 残留応力・反り

CFRP は、成形することで残留応力が蓄積され、場合によっては反りに代表される変形が生じる。その要因は多数存在するが、まず、マトリクス樹脂と炭素繊維の線膨張係数の差の寄与が挙げられる。

一般に、エポキシ樹脂は等方的かつ正の線膨張係数 (10^{-5} K^{-1} オーダー) を有する一方、PAN 系炭素繊維は繊維軸方向では負の線膨張係数 (10^{-7} K^{-1} オーダー)、繊維直交方向では正の線膨張係数 (10^{-6} K^{-1} オーダー) を有する [28, 29]。このエポキシ樹脂と炭素繊維の線膨張係数のミスマッチにより、単層の CFRP 中においても残留応力は蓄積される。実際に、Wisnom らは 100°C 冷却した際に生じる CFRP 中の残留応力を、マトリクス樹脂-炭素繊維の微視的スケールの有限要素解析により計算し、マトリクス樹脂、炭素繊維ともに残留応力が蓄積されることを示している [30]。

この線膨張係数のミスマッチは、巨視的な CFRP 単層としての線膨張係数の異方性 (熱的異方性) を生じさせる。この巨視的な熱的異方性を有する層を様々な配向角で積層・一体化させると、積層板理論からも算出できるように、元々が平板形状であっても反り・ねじれのような三次元的な変形が生じる。

成形中の熱硬化性樹脂の体積変化は、上記の線膨張係数で決まる熱収縮のみでは決まらない点に留意する必要がある。実際には、1.3.2.3 目で議論した硬化反応に伴う硬化収縮や、吸水による体積変化の影響 [31] も受けるため、これらの影響を線膨張係数で特徴付けられる熱収縮に加算していく必要がある。

興味深い点として、上記の体積収縮の効果を考慮するのみでは、実際の CFRP の成形下の反りや残留応力を定量的に予測するのは難しいことが挙げられる。その定量予測の難しさの主原因となっているのは、ゲル化前の変形の影響である。

例えば、プリプレグ積層体を平板状のツール板の上で成形する場合を考える (Fig. 1.11)。ツール板とプリプレグ積層体の線膨張係数が異なる場合、プリプレグ積層体をツール板の上で成形すると、温度上昇につれてツール板とプリプレグ積層体に伸張差が生じる。その結果、ツール板-プリプレグ積層体界面にせん断応力が発生する。例えば、プリプレグ積層体よりもツール板の線膨張係数が大きい場合では、プリプレグ積層体の厚み方向にツール面側から離れるにつれて面内の応力が小さくなるような応力分布が生じる。さらに、脱型時にプリプレグ積層体中の応力が解放されることで、積層体の反りが生じる (Fig. 1.11(a))。Twigg らは、この界面で受けるせん断応力は、金型の素材や離型剤、および離型フィルムの使用の有無等によって変化することを論じた上で [32, 33]、離型剤、および離型フィルムに適する界面の摩擦モデルを提案している [32]。

オートクレーブ成形では、プリプレグ積層体を脱気しながら成形するため、金型逆側

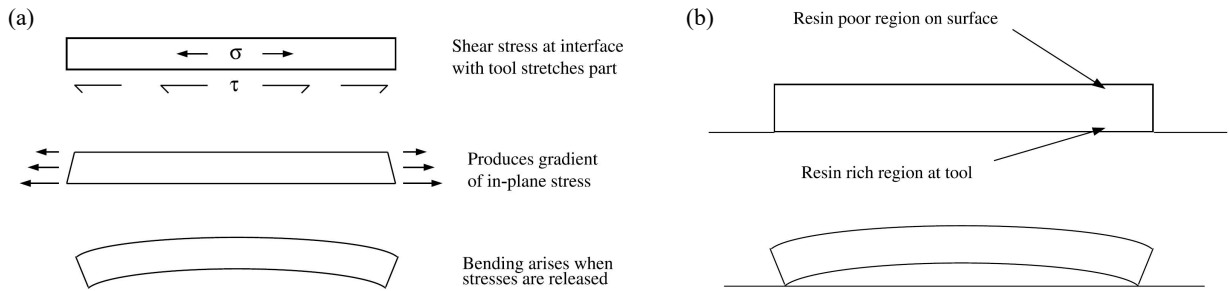


Fig. 1.11: Schematic of the warpage due to the pre-gelation phenomena. (a) Tool-part interaction. (b) V_f gradient [30].

のプリプレグ積層体の面に脱気用のクロスを配置し成形することが多い。この際、Fig. 1.11(b)のように、脱気用のクロス側の面の繊維体積含有率 (V_f) が大きく、金型側の面の V_f が小さくなるような、 V_f の分布が生じる。この V_f の厚み方向の傾斜により厚み方向で体積収縮差が生じるため、成形後に反りが生じる。実際に、Radford は、L 字形の CFRP において積層体厚み方向の V_f 分布が成形後の反りと対応していることを、実験と積層板理論により示している [34].

1.3.5 まとめ

以上のように、熱硬化性プリプレグのオートクレーブ成形は、化学反応を含む多種多様な物理原理で構成されており、複雑である。中でも、流動を意図しないオートクレーブ成形でも流動が発生し、CFRP 部材の形状などの巨視的構造、および V_f などの微視的構造が、ともに変化する点は興味深い。これらの巨視的・微視的構造の変化により、設計寸法の許容値の逸脱、あるいは力学特性の低下が生じた場合は、部材の補修工程や部材の作り直しが必要となり、部材の製造に多大な時間やコストを浪費してしまう。

このような不必要な工程を省くためには、原因となるプリプレグ積層体の流動を制御する必要がある。この流動を制御するために、まず巨視的・微視的な流動が共存するプリプレグの流動を成形過程で包括的に理解することが重要である。その観点では、1.3.3 項で述べたように、一方向積層体の一方向流動のような単純な系において Shear flow と Percolation flow の発生傾向が報告されているものの、これらの先行研究ではプリプレグの流動に影響を与えるマトリクス樹脂の材料特性として、粘度のみに着目している [26]. 実際には、熱硬化性樹脂では、成形過程で単に粘度が変化するだけではなく、ゲル化に伴う相変化も発生する。この相変化領域は、1.3.2.3 目で述べたように、マトリクス樹脂が粘性流体から粘弾性流体へと遷移していく領域であり、粘度のみで相変化領域の挙動を特徴付けられる保証はない。したがって、プリプレグの流動を成形過程で包括的に理解

する上では、この相変化領域の挙動を明らかとする必要がある。

オートクレーブ成形中のプリプレグの流動、あるいはプリプレグの流動の影響を受けた CFRP 部材の成形後の最終形状を定量的に予測する上では、成形シミュレーションが非常に強力なツールといえる。次節では、熱硬化性プリプレグの成形シミュレーションの研究動向について、先行研究を交えながら述べる。

1.4 熱硬化性プリプレグの成形シミュレーションモデル

1.3 節で示した多種多様な物理原理で構成される熱硬化性プリプレグの成形過程をモデル化する上では、それぞれの素過程に対応するモデルを組み合わせて全体の成形過程の挙動を再現する必要がある。この全体の成形過程のモデリングを実現する比較的単純なアプローチとして、Sub-model アプローチと呼ばれる手法が提案されている。

Sub-model アプローチは、ゲル化前の流動解析とゲル化後の応力解析を別々に行う手法である。本アプローチは Loos らにより CFRP のオートクレーブ成形に初めて適用された [35]。その後、Poursartip らの研究グループにより二次元平面応力モデルが提案され [16]、汎用有限要素ソフトウェアへの実装も進められた [36]。現在では汎用ソフトウェア“COMPRO”として商用化されており、三次元シミュレーションも実施可能となっている [37]。

ここで、Sub-model アプローチの具体例として、商用ソフトウェアの COMPRO の解析フローを Fig. 1.12 に示す。オートクレーブ成形のシミュレーションにおいては、(i) オートクレーブの内部温度と圧力の時間変化の解析、(ii) 材料・金型の熱伝導、および材料の硬化度の時間変化の解析、(iii) ゲル化前の流動解析、(iv) ゲル化後の応力解析を解析結果を引き継ぎながら計算し、併せて成形後の CFRP 中の残留応力と反りを予測する。

本節では、特にゲル化前の流動解析において重要なマトリクス樹脂の材料モデル、およびプリプレグの流動モデルについて紹介する。また、近年ではゲル化前の流動解析にゲル化後の応力解析を組み込んだ Integrated Flow–Stress (IFS) モデル [38–43] も提案されており、こちらについても紹介する。

1.4.1 マトリクス樹脂のモデル

1.4.1.1 硬化モデル

成形時に、熱硬化性樹脂では硬化反応により刻一刻とその分子構造が変化するため、その分子構造変化の程度を示す硬化度が、成形時の材料特性の変化を記述する上で必要不可欠なものとなる。したがって、成形シミュレーションにおいては、この硬化度の変化を記述する硬化モデルが様々な材料モデルの基礎となる。

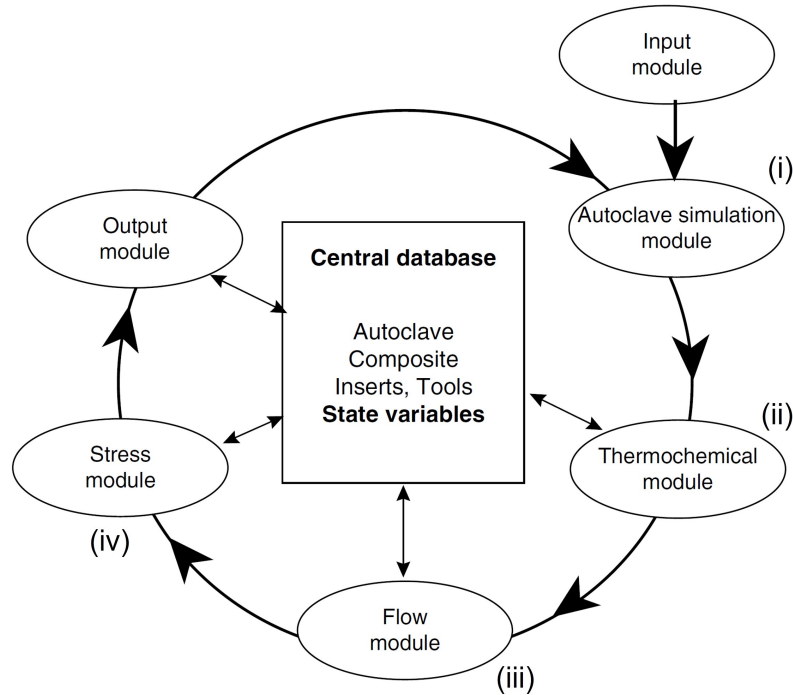


Fig. 1.12: Schematic of COMPRO structure and program flow [15, 16].

硬化モデルは2種類のアプローチに大別することができる。1つ目が物理ベースのアプローチである。このアプローチでは、あらかじめ硬化速度を記述する関数系を決め、定数の実験とのフィッティングで決定する。代表的なモデルとして次の Kamal の式 [44] がよく知られている。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (1.1)$$

$$k = Ae^{-\Delta E/RT} \quad (1.2)$$

なお、 α は硬化度 ($0 \leq \alpha \leq 1$)、 t は時間、 k は反応速度定数、 ΔE は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度、 A 、 m 、 n は定数である。Kamal の式は、エポキシ樹脂の反応において、反応後に生成される水酸基による自触媒効果を考慮したモデルである。一方、Kamal の式は非常にシンプルなモデルであり、一般的なエポキシ樹脂に適用させる場合には、Kamal の式を複雑化させたモデルが採用されることも多い [45–48]。

Kamal の式では、エポキシアミン間の反応性のみを考慮しているが、硬化が進行していくにつれ反応原子同士の近接が困難となり、反応速度が反応性律速から拡散性律速となる。この拡散性律速の領域をモデル化する上では、次の有効反応速度定数 k_{eff} を反応

速度定数として適用するアプローチが提案されている [49–51].

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad (1.3)$$

なお、 k_r は反応性に関する反応速度定数、 k_d は拡散性に関する反応速度定数である。さらに、拡散性は分子構造中の自由体積の大きさに依存すると仮定した上で、 k_d は次式で表現できる [51].

$$k_d = A_d e^{-B_d/f} \quad (1.4)$$

$$f = g(T - T_g) + h \quad (1.5)$$

なお、 f は自由体積分率を示し、 T は温度、 T_g はガラス転移温度、 A_d 、 B_d 、 g 、 h は定数である。

2つ目が、モデルフリーのアプローチである。本アプローチでは、物理理論ではなく実験結果から硬化モデルの関数系を構築する。したがって、複雑な樹脂組成や樹脂組成が未知な場合に有益な手法である。

モデルフリーアプローチの一例 [52] を示す。まず、硬化速度が次のアレニウス型の温度依存性を示すと仮定する。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) \exp\left[-\frac{B(\alpha)}{T}\right] \quad (1.6)$$

なお、 $A(\alpha)$ 、 $B(\alpha)$ は硬化度の関数、 T は温度である。さらに、(1.6) 式の自然対数をとると次式のような線形関係が得られる。

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A(\alpha) - \frac{B(\alpha)}{T} \quad (1.7)$$

モデルフリーアプローチでは、硬化度を固定し、ある硬化度における硬化速度と温度の逆数との関係を実験結果から取得していくプロセスを硬化度 0~100% の間で繰り返すことで、関数 $A(\alpha)$ と $B(\alpha)$ を決定していく。あくまで実験結果をベースとしたモデルであるため、例えば実験結果から逸脱した範囲の予測に関しては信頼性に劣る点には注意する必要があるが、その関数系の自由度から硬化モデルの精度もよく、正確な硬化度の予測が求められる成形シミュレーションに有益なアプローチである。

1.4.1.2 粘度モデル

成形時の熱硬化性樹脂の粘度変化を予測する際には、温度による粘度変化と、硬化による粘度変化を記述する必要がある。その観点から、硬化過程における熱硬化性樹脂の粘度 η は、次のように温度 (T) 依存の項と硬化度 (α) 依存の項の積として表現されるのが一般的である。

$$\eta(T, \alpha) = X(T)Y(\alpha) \quad (1.8)$$

熱硬化性樹脂においては、硬化時の粘度変化を予測する際に硬化反応に起因する分子構造変化の影響をいかにモデルに組み込むかという点に焦点を当て、複数の種類のモデルが提案されている。

分子構造変化の影響を比較的単純な形で導入したのが次のアレニウス型モデルである [53–55]。アレニウス型モデルでは次の (1.9) 式を基礎とする。

$$\eta(t) = \eta_0 e^{k_\eta t} \quad (1.9)$$

なお、 η_0 は未硬化時の粘度、 k_η は反応速度定数である。Roller は、温度依存性を考慮するため、次式のように k_η と η_0 がアレニウス型の温度依存性で記述されると仮定することで、(1.9) 式の拡張モデル式を提案した [54]。

$$\eta_0 = \eta_\infty e^{\Delta E_\eta / RT} \quad (1.10)$$

$$k_\eta = A_\eta e^{\Delta E_k / RT} \quad (1.11)$$

なお、 η_∞ は温度無限大の時の粘度、 ΔE_η は流動の活性化エネルギー、 ΔE_k は硬化反応の活性化エネルギー、 A_η は定数である。このように、(1.9)～(1.11) 式で構成されるアレニウス型モデルでは、硬化反応による粘度変化をアレニウス型の式で記述できると仮定した比較的シンプルな考え方に基づいている。

一方、より直接的に分子構造の影響を組み込んだのが、重量平均分子量ベースのモデルである [56,57]。重量平均分子量は、熱硬化性樹脂の粘度の硬化度依存性を議論する上で重要な分子構造因子であることが Flory により報告されている [58]。また、熱硬化性樹脂の重量平均分子量の硬化度依存性については、Flory–Stockmayer の架橋理論を拡張した重量平均分子量モデルが Macosko らにより提案されている [59]。熱硬化性樹脂がモノマー Ω_1 と Ω_2 で構成されるとすると、粘度の硬化度依存性は、本重量平均分子量モデルを活用することで、次の関係式で記述できる [57]。

$$\eta = \eta_0 [M_w(\alpha) / M_{w0}]^\xi \quad (1.12)$$

$$\frac{M_w(\alpha)}{M_{w0}} = 1 + \frac{\alpha f_{\Omega_1} [\alpha (f_{\Omega_1} - 1) M_{\Omega_2}^2 + \alpha (f_{\Omega_2} - 1) M_{\Omega_1}^2 + 2 M_{\Omega_1} M_{\Omega_2}]}{M_{w0} M_{\Omega_1} (1 + m_{\Omega_2 0} / m_{\Omega_1 0}) [1 - \alpha^2 (f_{\Omega_1} - 1) (f_{\Omega_2} - 1)]} \quad (1.13)$$

なお、 $M_w(\alpha)$ は硬化度 α の時の重量平均分子量、 M_{w0} は未硬化時の重量平均分子量、 M_{Ω_1} および M_{Ω_2} はそれぞれモノマー Ω_1 および Ω_2 の分子量、 $m_{\Omega_2 0} / m_{\Omega_1 0}$ は未硬化時の各モノマーの質量比、 f_{Ω_1} および f_{Ω_2} はモノマー Ω_1 および Ω_2 の官能性を表す。 ξ は重量平均分子量の増加に対する粘度の感度を表現する定数であり、1～7 程度の値となることが報告されている [56,57]。

また、分子構造因子である自由体積との関係を出発点とした粘度モデルとして、WLF (Williams–Landel–Ferry) 式をベースとしたモデルも提案されている。本モデルでは、WLF 式中の定数が架橋構造により変化するとした上で、次のように粘度の硬化度依存性を表現する [60].

$$\ln \frac{\eta}{\eta_{T_g}} = \frac{-C_1(\alpha)[T - T_g(\alpha)]}{C_2(\alpha) + [T - T_g(\alpha)]} \quad (1.14)$$

$$T_g(\alpha) = T_{g0} + \frac{\zeta\alpha(T_{g\infty} - T_{g0})}{1 - (1 - \zeta)\alpha} \quad (1.15)$$

なお、 η_{T_g} はガラス転移温度 T_g における粘度、 $C_1(\alpha)$ および $C_2(\alpha)$ は硬化度に依存する関数である。また、(1.15) 式は、DiBenedetto 式と呼ばれる T_g の硬化度依存性を表現する半経験的モデル [61] であり、 T_{g0} は未硬化時のガラス転移温度、 $T_{g\infty}$ は完全硬化時のガラス転移温度、 ζ は定数である。

さらに、より現象論的なモデルとして、ゲル化点で粘度が無限大となる点に着目したモデルも提案されている [62]。本モデルでは、熱硬化性樹脂の粘度の硬化度依存性を次式のように表現する。

$$\eta = \eta_0 \left[\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right]^{(D_1 + D_2\alpha)} \quad (1.16)$$

なお、 α_{gel} はゲル化点における硬化度、 D_1 および D_2 は定数である。

以上のように、粘度モデルについては多くのモデルが提案されている。成形シミュレーションに粘度モデルを活用する場合は、簡易的にモデルを構築できる (1.16) 式のゲル化モデルが適用されることが多い [52]。一方、材料設計の観点からはマクロな挙動を予測するだけではなく、元となる分子構造から物性が発現するメカニズムを理解する必要がある。その観点においては、上記の重量平均分子量ベースのモデルや自由体積ベースのモデルが、一定の見通しを与えている。しかし、これらのモデルでは熱硬化性樹脂の分子構造や反応性の影響を十分に議論しきれないというのも事実である。

1.4.1.3 弾性率モデル

1.3.2.3 目で示したように、熱硬化性樹脂はゲル化により、ある硬化度から弾性成分が顕著に増加し始める。

Fig. 1.6 の CHT 硬化図から、熱硬化性樹脂は、(i) ゾル・ガラス領域、(ii) 液状領域、(iii) ゲル化・ゴム状領域、(iv) ゲル化・ガラス状領域の 4 領域を、その時点の温度と時間 (硬化度) に応じて取り得る。この 4 領域の弾性率変化を理解するために、弾性率の硬化度・温度依存性を、幅広い硬化度、温度範囲で取得した先行研究例がいくつか存在する [63–66].

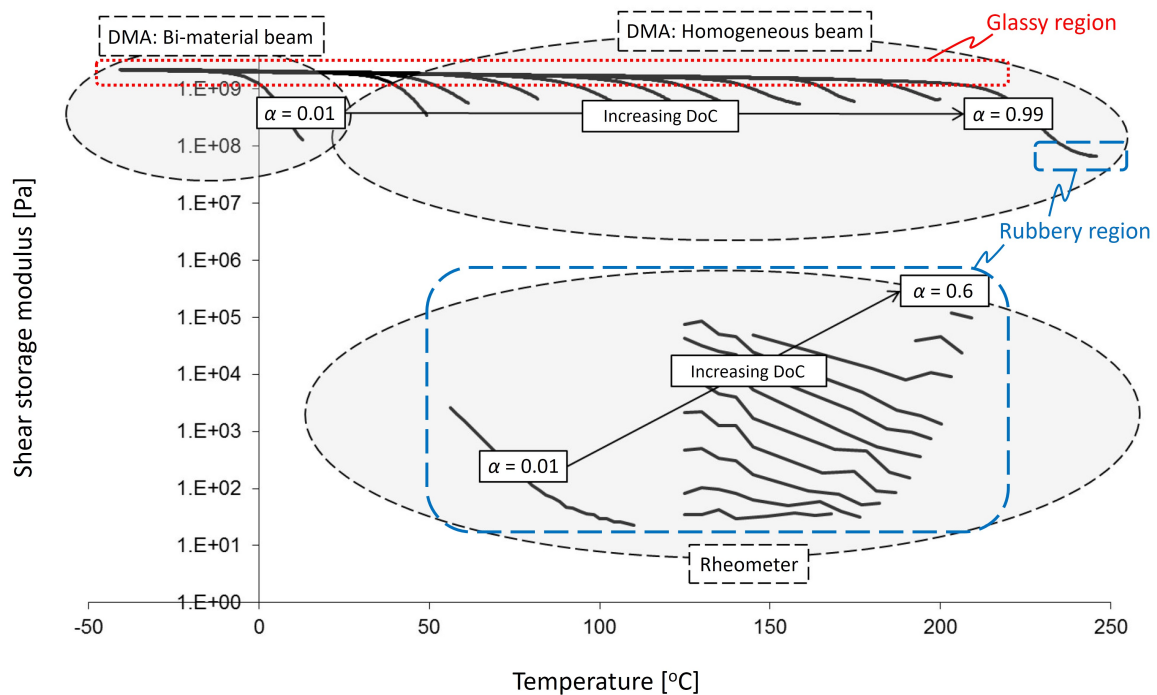


Fig. 1.13: Degree of cure (DoC, α) and temperature dependence of shear storage modulus in a thermoset resin [66].

その代表例として、Fig. 1.13 に、エポキシ樹脂の貯蔵せん断弾性率の硬化度・温度依存性を実験的に評価した例を示す [66]。本研究例では、せん断弾性率が高い領域を動的粘弾性試験 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA)、せん断弾性率が小さい領域をレオメータにより評価し、1つの図にプロットしている。なお、硬化度が1%のエポキシ樹脂のDMAでは、薄い金属板の上にエポキシ樹脂を塗布した平板状試験片 (Bi-material beam) を使用し、それ以外の硬化度のエポキシ樹脂のDMAでは、エポキシ樹脂単体の平板状試験片 (Homogeneous beam) を使用している。

この結果から、熱硬化性樹脂のせん断弾性率は次の2つの特徴を有することがわかる。まず、ガラス状領域における貯蔵せん断弾性率の絶対値の硬化度依存性は非常に小さい。硬化度0%から100%までガラス状領域の貯蔵せん断弾性率の曲線は上下方向にはずれず、硬化度が大きくなるにつれて高温側へと水平方向のみにシフトしている。その一方で、ゴム状領域の貯蔵せん断弾性率の硬化度依存性は大きい。

上記を踏まえ、熱硬化性樹脂の緩和せん断弾性率は、次式のような一般化 Maxwell モ

デルで現象論的に表現される [64].

$$G(t, \alpha, T) = G^r(\alpha, T) + [G^u - G^r(\alpha, T)] \sum_{i=1}^n G_i e^{-t/a_{\alpha,T}\tau_i} \quad (1.17)$$

なお, G^r はゴム状領域のせん断弾性率, G^u はガラス状領域のせん断弾性率, $a_{\alpha,T}$ は硬化度および温度に依存するシフトファクター, G_i は i 番目の Maxwell 要素のせん断弾性率, τ_i は i 番目の Maxwell 要素の緩和時間である.

シフトファクターについては, 種々の熱硬化性樹脂に対して, 現象論的に硬化の効果を考慮したモデル [63, 65], WLF 則をベースにガラス転移温度 T_g の硬化度依存性モデルを活用したモデル [64], T_g の硬化度依存性をモデル化した上でシフトファクターを $T - T_g$ の関数としてみなしたモデル [66] など, 様々なモデルが提案されている.

ゴム状領域のせん断弾性率についても, いくつかモデルが提案されている [64, 65]. 特に, Simon らは熱硬化性樹脂の架橋構造の発達過程を考慮した物理的なモデルを提案している [64]. Simon らのモデルでは, 確率論的に硬化度と架橋密度との関係を導いた次の Miller-Macosko の式 [67] を活用する.

$$\psi = (1 - p)^4 + \frac{1}{2}p(1 - p)^3 \quad (1.18)$$

$$p = \left(\frac{1}{r\alpha^2} - \frac{3}{4} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \quad (1.19)$$

ψ は有効架橋密度, p は任意の反応末端 (この反応末端は, 硬化途中の分子の反応末端ではなく, 硬化前の主剤と硬化剤における反応末端を意味する) が有限の網目にのみつながっている確率, r は化学量論比である. なお, (1.18), (1.19) 式は 2 官能性を有するモノマーと 4 官能性を有するモノマーの組み合わせの場合であることに留意したい. Simon らはこの有効架橋密度とゴム弾性の式を活用して, 次のように熱硬化性樹脂のゴム状領域のせん断弾性率をモデル化した [64].

$$G^r(\alpha, T) = \frac{G_{\alpha=1}^r T \psi}{T_{G_{\alpha=1}^r} \psi_{\alpha=1}} \quad (1.20)$$

なお, $G_{\alpha=1}^r$ は基準せん断弾性率 (硬化度 100% のときのせん断弾性率), $T_{G_{\alpha=1}^r}$ は $G_{\alpha=1}^r$ を測定した基準温度, $\psi_{\alpha=1}$ は基準有効架橋密度 (硬化度 100% のときの有効架橋密度) である.

Simon らのモデルは, 平均的な分子構造の変化を可視化できる点で見通しが良いモデルである. 一方, このモデルでは, 全反応の反応性が同一であるものとして取り扱い, また分子量や物理架橋の影響も排除しているなど, 数式を導出する上で現実の系との乖離

につながる仮定が複数置かれている。したがって、一般的な樹脂組成の熱硬化性樹脂に活用する場合は、定量性を向上させるために、ケースバイケースのフィッティングが必要となるものと考えられる。

1.4.2 流動モデル

1.4.2.1 Percolation flow モデル

プリプレグの Percolation flow のモデルとして最初期に提案されたのは、Springer の Sequential compaction モデルである [68]。Springer は、面外方向に圧力を加えた際のプリプレグ積層体の挙動について、(i) 上部に位置するプリプレグの層から順に圧縮されること、(ii) プリプレグの圧縮は一層ずつ単独で生じることを仮定することで、プリプレグ積層体の面外方向に生じる Percolation flow をモデル化した。また、Loos らは、樹脂の流出方向が面外方向のみであった Springer のモデルを面内、面外ともに流動可能なモデルへと拡張した [35]。

一方、Sequential compaction モデルは現象の単純化の度合いが強く、平板形状以外に適用することが困難であった。そこで、Gutowski らは、Terzaghi の有効応力モデル [69] を活用した Percolation flow の一般化三次元モデルを提案した [70]。

有効応力モデルでは、系全体の応力 σ を、繊維層に加わる“有効”応力 $\bar{\sigma}$ と流体に加わる圧力 P を用いて次式のように表現する。

$$\sigma = \bar{\sigma} + P \quad (1.21)$$

ここで、有効応力モデルを説明するため、一次元の場合の本モデルの模型を Fig. 1.14 に示す [71]。有効応力モデルは、間隙流体に満たされた容器の中に、容器の底と穴付きの蓋につながれたバネが存在する模型で表現できる。この蓋の上に荷重を加えることで、蓋の穴から間隙水が排水されながらバネが圧縮されていく。この圧縮変位が大きくなるにつれて、バネに加わる荷重が大きくなり、それに伴い間隙水に加わる荷重が小さくなる。最終的には、蓋に与えられた荷重とバネの復元力が釣り合うことにより、間隙水の排水が止まる。プリプレグにおいては、マトリクス樹脂を間隙水、繊維層をバネとしてみなした有効応力モデルにより、Percolation flow を再現することができる。

なお、繊維層は、プリプレグの標準的な繊維体積含有率である 60% 前後から、圧縮応力を保持するようになることが報告されており [72]、成形時の挙動を計算する上で、繊維層を“バネ”として表現するモデルは妥当であることが理解される。さらに、繊維層に対するマトリクス樹脂の相対速度 v は、繊維層の浸透係数 S_{fb} 、マトリクス樹脂の粘度 η を

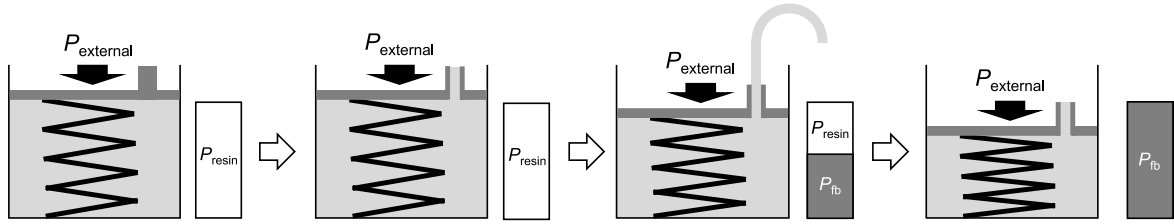
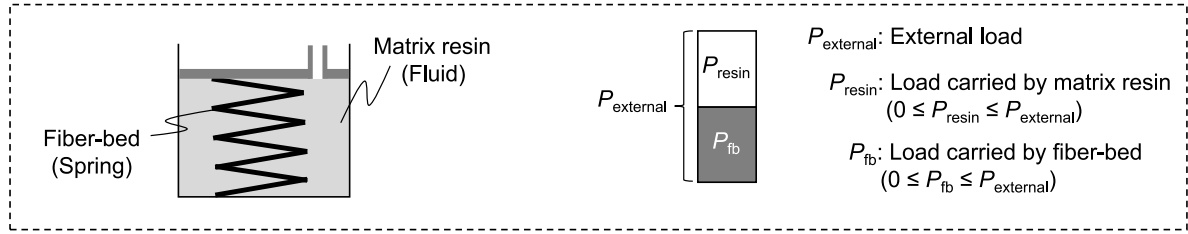


Fig. 1.14: 1D analogy of the effective stress model [71].

用いて次の Darcy 則で表現することができる [70].

$$v = \frac{S_{fb} dP}{\eta dx} \quad (1.22)$$

その後、Poursartip らの研究グループにより、有効応力モデルは、前述の Sequential compaction モデルに包含されることが示された [73]. さらに、二次元有限要素モデルへと実装され、適用できるプリプレグ積層体の形状の自由度が高められた [74]. 有効応力モデルは、現在においても Percolation flow を表現する主流なモデルとなっている.

1.4.2.2 Shear flow モデル

Shear flow はマトリクス樹脂と繊維が一体となる流動であり、連続体としてのモデル化を中心に検討が進められてきた. Rogers は、プリプレグのような一方向配向の強化繊維を含む流体の応力-ひずみ速度関係について、(i) 流体はニュートン流体、(ii) 繊維方向の特性は剛体、(iii) 強化繊維は理想的な一方向配置であることを仮定した上で導出した [75]. 本モデルにおいては、流体の全応力は、流体の非圧縮性および繊維方向の剛体的特性に起因して生じる応力と、ひずみ速度により生じる応力の和で表現される. 流動を記述する上で重要な後者の応力 τ については、次式のように表現される.

$$\tau_{ij} = 2\eta_T d_{ij} + 2(\eta_L - \eta_T)(a_i a_k d_{kj} + a_j a_k d_{ki}) \quad (1.23)$$

なお、 \mathbf{a} は単位ベクトル、 \mathbf{d} はオイラーのひずみ速度テンソルである. また、 η_T および η_L はプリプレグのそれぞれ横方向 (Fig. 1.15(a)) および長手方向 (Fig. 1.15(b)) のせん断粘度を示す. その後、(1.23) 式は、プリプレグ表面の摩擦を 0 とした場合やプリプレグ表

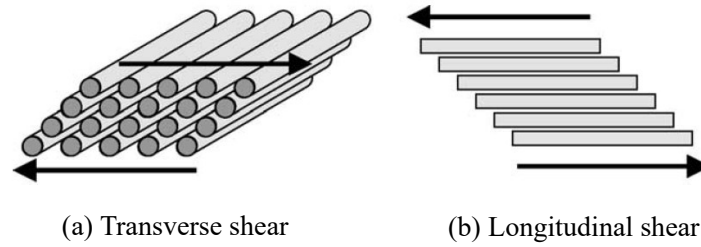


Fig. 1.15: Schematics of the shear directions in unidirectional prepreg [81].

面を固定境界とした場合の Squeeze flow の解析解の導出に用いられ、さらに、隣接するプリプレグの層間の影響を考慮した解析解 [76] や、プリプレグ表面の境界条件が摩擦 0 と固定境界との中間状態の場合の解析解 [77] も導出された。

(1.23) 式では、 η_T と η_L がプリプレグのマクロな流動をモデル化する上で重要な材料特性である。 η_T と η_L の関数形についてはすでに様々なモデルが提案されている。例えば Binding らは、 η_L の上下界に相当するモデルを提案した [78]。Christensen は、プリプレグの η_T と η_L における半経験的な数値モデルを提案した [79]。Coffin らは、プリプレグに一定のせん断変形を与えた際の繊維間の樹脂の変形を、繊維を剛体と仮定することで算出し、その上で η_T と η_L を表現する式を導出した [80]。Harrison らは、さらに繊維の配向性を考慮した η_L のモデルを提案した [81]。

これらのモデルの関数形に着目すると、繊維の配置が決まれば、プリプレグの粘度はいずれもマトリクス樹脂の粘度と繊維体積含有率で表現できる。一方、これらのモデルはいずれも実験で得られる粘度を過小評価していることも指摘されている。この原因は、繊維配置の不均一性、繊維の弾性、せん断変形下の繊維の配置変化の効果等を見逃したことによると考察されている [82]。また、これらのモデルではマトリクス樹脂をニュートン流体として仮定しているため、マトリクス樹脂の硬化が進み、弾性の効果が顕れてくる領域では、実験値との乖離がより大きくなると考えられる。

1.4.2.3 Percolation flow と Shear flow の連成モデル

ここまで Percolation flow と Shear flow がそれぞれ独立して存在する場合のモデルを紹介してきた。実際には、1.3.3 項で議論したように Percolation flow と Shear flow は共存するのが一般的である [26,27]。しかし、これらの流動の共存を再現したモデルは限られており、Belnoue らのモデル [83] が唯一存在する。Belnoue らのモデルは、Shear flow のモデルをベースに Percolation flow の影響を加味したモデルであり、次式のようにプリプレグの巨視的な粘度 η_{app} を表現している。

$$\eta_{app}(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = \eta_{micro}(\varepsilon)\eta_{ply}(\varepsilon)\eta_{rate}(\dot{\varepsilon}) \quad (1.24)$$

なお、 η_{micro} はマイクロメカニクスに基づく微視的な粘度の項、 η_{ply} は層レベルの寸法の影響を示す粘度の項、 η_{rate} はひずみ速度に依存する粘度の項である。本モデルでは、流動初期に Shear flow が単独で発生し、その後ある臨界的なひずみ (Critical strain) に到達することで Percolation flow が発生する Subsequential な流動現象であることを仮定している。また、Critical strain がプリプレグ中の繊維構造の幾何的効果で決まることを仮定した上で、Shear flow と Percolation flow の両立を η_{micro} と η_{ply} のモデルの遷移により表現している。本モデルは、Nixon–Pearson らの流動試験 [84] で指摘された、温度や積層構成 (各層の厚み) がプリプレグ積層体の巨視的な厚み変化に与える影響を予測できることも、Belnoue らにより報告されている [83]。

また、繊維層に起因する流動限界に着目した点自体も、Belnoue らのモデルの重要な点である。1.4.2.2 目で紹介した Shear flow のモデルでは、プリプレグを均質な流体と仮定した上で定式化されていたが、これに対し変形が大きくなると繊維層に起因する流動限界が現れる実験事実も報告されている [84]。Belnoue らは、この流動限界を導出した。ここでは、繊維体積含有率が一定であるという仮定の下で、せん断変形を大きくした際に繊維同士が幾何構造的に干渉し変形がロックされるひずみを解析的に算出し、このひずみを Critical strain としてプリプレグの流動モデルに用いた (Fig. 1.16)。

一方、流動限界は必ずしも繊維層の幾何的なロッキングだけで決まるとは断定できない。その理由として、実際のプリプレグにおいては、繊維配置は理想的な一方向配向ではなく、繊維のうねりやミスアライメントが存在する [72, 85]。その状態で繊維層が変形するため、繊維同士の絡み合いによるロッキングが発生する可能性もある。流動限界の発現メカニズムについては今後更なる検討が必要である。

この Belnoue らの研究では、このプリプレグの巨視的な粘度モデルを三次元横等方超弾性–粘弾性モデルに導入することで、Percolation flow と Shear flow が連成するプリプレグ積層体の三次元的な流動についても再現されている。なお、Belnoue らの検討では、弾性項を繊維方向の流動の拘束するために導入していたが、実際にはその他の方向の弾性効果も考慮可能なモデルであるため、プリプレグの粘弾性流動を再現する上で非常に有用なモデルとも考えられる。

1.4.3 Integrated Flow–Stress (IFS) モデル

IFS モデルは、ゲル化前の Percolation flow を予測する流動解析と、ゲル化後の残留応力・反りを予測する応力解析を統合化したモデルである。IFS モデルは、Haghshenas らによって提唱され [38, 39]、その後 Niaki らによりプリプレグ積層体中のボイド分布の影響も考慮可能なモデルまで改良が進められている [41, 43]。

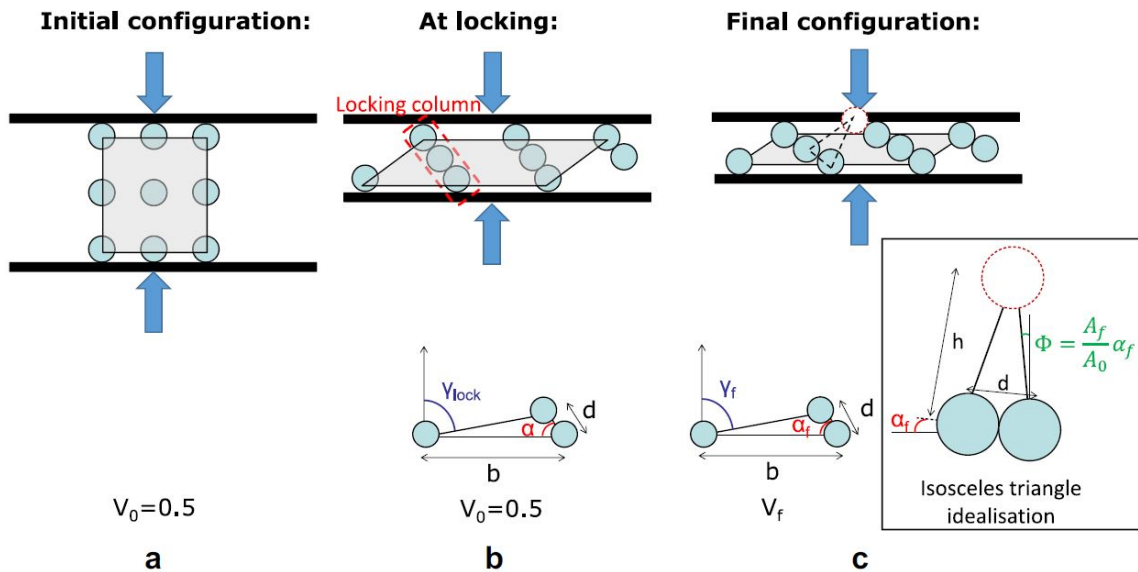


Fig. 1.16: Geometrical changes of prepreg during compression based on Belnoue's assumption. (a) An idealised square packing arrangement of fibers, (b) shear flow, and (c) percolation flow [83].

ゲル化前後の解析を統合化するメリットとしては3点挙げられる。1つ目は、シミュレーションプロセスを簡素化できる点である。IFSモデルでは、Sub-modelアプローチで必須であるゲル化前後での解析の切り替えに伴うジオメトリ(解析対象の形状を表現するモデル)の引き継ぎが必要でない。Sub-modelアプローチで成形後の残留応力・反りを計算するためには、ゲル化前の流動解析で計算した変形後のジオメトリを、初期のジオメトリとして引き継いだ上でゲル化後の応力解析を行う必要がある。

2つ目は、プリプレグ積層体中の不均一な硬化過程を自然に再現できる点である。1.3.1項に示したように、オートクレーブ成形では一般に不均一な温度分布が生じるため、プリプレグ積層体の場所によって熱履歴が異なる。この熱履歴の分布は、マトリクス樹脂において、流体状の領域と固体状の領域の共存を生み出す。Sub-modelアプローチでは、全領域のマトリクス樹脂が流体状、あるいは固体状と仮定して、流動解析と応力解析を分割してシミュレーションする必要があるため、この共存状態を扱えない。一方、IFSモデルでは連続的にマトリクス樹脂の相変化を取り扱うことができるため、その制約がなく、より精密な解析が可能である。

3つ目は、ゲル化前に発生する応力の考慮を容易に考慮できる点である。IFSモデルでは、流動解析と応力解析を統合化しているため、ゲル化前の領域から応力の発達過程を計算することができる。実際、Haghshenasらは、ゲル化前に生じる応力をIFSモデル

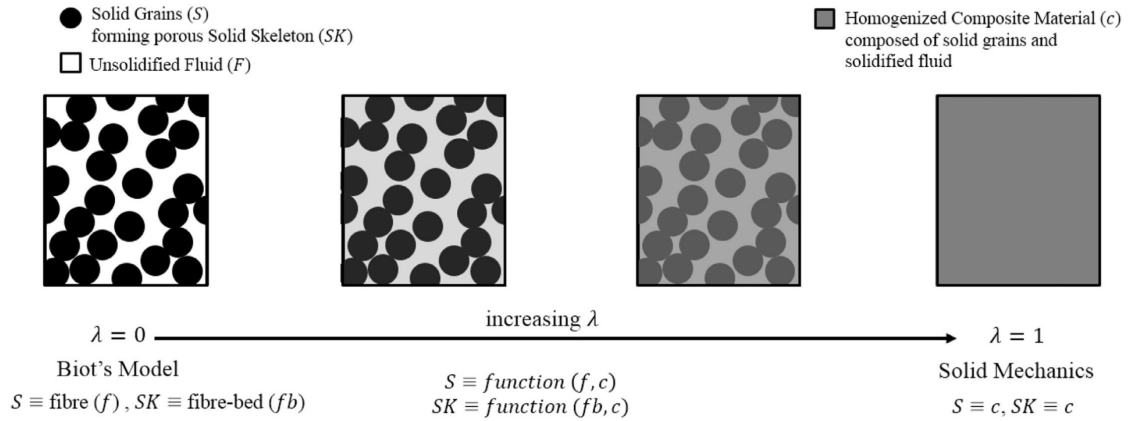


Fig. 1.17: Schematics of the phase transition in prepreg during cure [40].

で考慮することで、最終的に計算される CFRP 中の残留応力が変化することを示している [39].

IFS モデルのベースとなるプリプレグの相変化の模式図を Fig. 1.17 に示す。IFS モデルでは、Biot の有効応力モデル [86] をベースに、ゲル化前の樹脂流出を伴う繊維体積含有率変化を予測する。本モデルでは、系全体の応力 σ_{ij} を次式のように表す [40–43].

$$\sigma_{ij} = \sigma_{SK_{ij}} - b_w P \delta_{ij} \quad (1.25)$$

$$b_w = 1 - \frac{K_{SK}}{K_S} \quad (1.26)$$

なお、 $\sigma_{SK_{ij}}$ は固体骨格の有効応力、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタである。また、 b_w は Biot–Wills 係数であり、固体骨格の体積弾性率 K_{SK} とその骨格を構成する固体の体積弾性率 K_S で記述される [86]。ここで、IFS モデルの流動解析は、Percolation flow のようなミクロな流動の解析であって、Shear flow のようなマクロな流動の解析ではない点に注意していただきたい。

マトリクス樹脂のゲル化が開始する前は、プリプレグ中の固体骨格 (SK) は繊維層 (fb)、固体 (S) は繊維 (f) とみなすことができる。一方、マトリクス樹脂のゲル化が完了した後は、プリプレグ中の固体骨格 (SK) と固体 (S) の材料特性は分離されず、同一 (コンポジット (c)) としてみなすことができる。IFS モデルは、この中間領域の存在を仮定し、マトリクス樹脂の固化度合いを表す状態変数として、Solidification factor (λ) を導入することでプリプレグの相変化を記述した点に特徴がある。Solidification factor は、硬化度の関数として導入され次式のように表現される [40–43].

$$\lambda = \begin{cases} 0 & (\alpha \leq \alpha_a) \\ \frac{1}{\alpha_b - \alpha_a}(\alpha - \alpha_a) & (\alpha_a < \alpha < \alpha_b) \\ 1 & (\alpha_b \leq \alpha) \end{cases} \quad (1.27)$$

なお、 α_a と α_b は、 $\alpha_a < \alpha_b$ かつ $0 \leq \alpha_a, \alpha_b \leq 1$ を満たす定数である。プリプレグの各材料定数 (X) は、Solidification factor を用いて繊維層支配の材料特性からコンポジット支配の材料特性への遷移が記述される (Fig. 1.18)。具体的には、プリプレグの体積弾性率 K_{SK} 、せん断弾性率 G_{SK} 、硬化収縮率 CS_{SK} 、および線膨張係数 CTE_{SK} を、Solidification factor λ を用いて次式のように表現される。

$$K_{SK}(\alpha, T) = (1 - \lambda)K_{fb} + \lambda K_c(\alpha, T) \quad (1.28)$$

$$G_{SK}(\alpha, T) = (1 - \lambda)G_{fb} + \lambda G_c(\alpha, T) \quad (1.29)$$

$$CS_{SK}(\alpha, T) = \lambda CS_c(\alpha, T) \quad (1.30)$$

$$CTE_{SK}(\alpha, T) = (1 - \lambda)CTE_{fb} + \lambda CTE_c(\alpha, T) \quad (1.31)$$

α は硬化度、 T は温度であり、添字の fb と c はそれぞれ繊維層とコンポジットを表す。ここで、固化前の材料特性が硬化や温度依存性が無関係な繊維層の材料特性に支配される一方、固化後の材料特性は硬化度・温度依存性を有するコンポジットの材料特性に支配されることに注意が必要である。

また、プリプレグ中の固体骨格を構成する固体の体積弾性率 K_S も、Solidification factor に依存して次式の変化すると仮定する。

$$K_S(\alpha, T) = (1 - \lambda)K_f + \lambda K_c(\alpha, T) \quad (1.32)$$

添字の f は繊維を表す。(1.28) 式と (1.32) 式により、Biot-Wills 係数 b_w ((1.26) 式) は、 $\lambda = 0$ で $b_w > 0$ の状態から、 $\lambda = 1$ で $b_w = 0$ へと遷移する。つまり、IFS モデルは、この Biot-Wills 係数の遷移により、Percolation flow のようなマトリクス樹脂と繊維とが一体化しないミクロな流動を表現するモデルから、コンポジットの粘弾性変形のようなマトリクス樹脂と繊維が一体となって振る舞うマクロな変形を表現するモデルへの遷移を記述したモデルである。

このように、IFS モデルの登場により、プリプレグのゲル化に伴う相変化領域を連続的にシミュレーションで取り扱うことができるようになりつつある。一方、Solidification factor は現状 (1.27) 式のようにモデル化されているが、具体的な α_a と α_b の決定方法については提案されていない [40–43]。また、Fig. 1.6 の CHT 硬化図からも考察されるように、プリプレグの相変化は硬化度だけでなく温度の影響も受けるため、Solidification factor をモデル化する上では温度依存性についても議論が必要である。

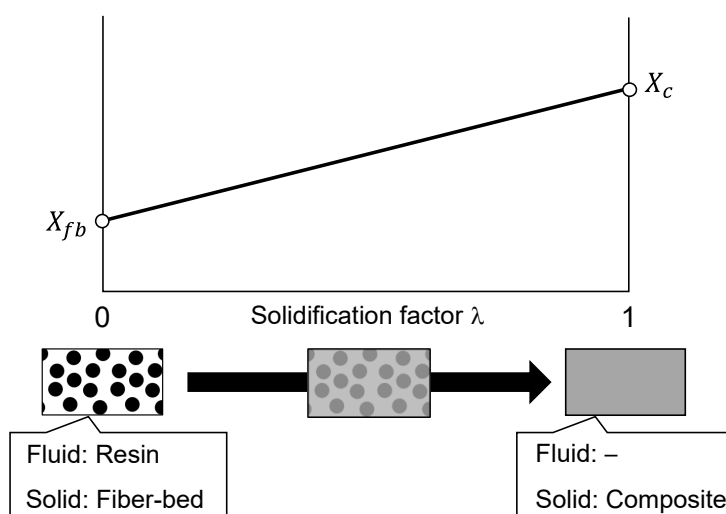


Fig. 1.18: Material properties as a function of the solidification factor [40].

1.5 エポキシ樹脂の分子動力学シミュレーション

前節までは、成形過程における熱硬化性プリプレグの流動や、成形後の反り・残留応力を予測することを目的とした連続体力学ベースの成形シミュレーションモデルについて、紹介した。一方、このような熱硬化性プリプレグの成形時の挙動は、マトリクス樹脂を構成する主剤や硬化剤といった化合物の影響を強く受けるため、プロセスに適合する、あるいは良好な成形性を有する熱硬化性プリプレグを設計する上では、分子構造レベルの観点からの議論も重要である。

本節では、熱硬化性プリプレグの代表的なマトリクス樹脂であるエポキシ樹脂に焦点を当てて、力学特性と分子構造との関係を検証可能な、分子シミュレーションについて紹介する。なお、エポキシ樹脂の架橋反応は、主剤と硬化剤の分子構造や反応性の影響を強く受ける。そのため、エポキシ樹脂の分子シミュレーションに関する研究においては、力学特性を評価することを目的としたシミュレーションだけでなく、架橋構造を形成することを目的とした架橋反応シミュレーションも重要な研究対象である。そこで、本節では架橋反応シミュレーション、および形成した架橋構造を用いた特性評価に関する先行研究について紹介する。

1.5.1 架橋反応シミュレーション

全原子分子動力学法により熱硬化性樹脂の架橋反応を再現する手法については、複数の手法が提案されてきた。架橋反応という一つの現象に対して、複数の手法が存在する

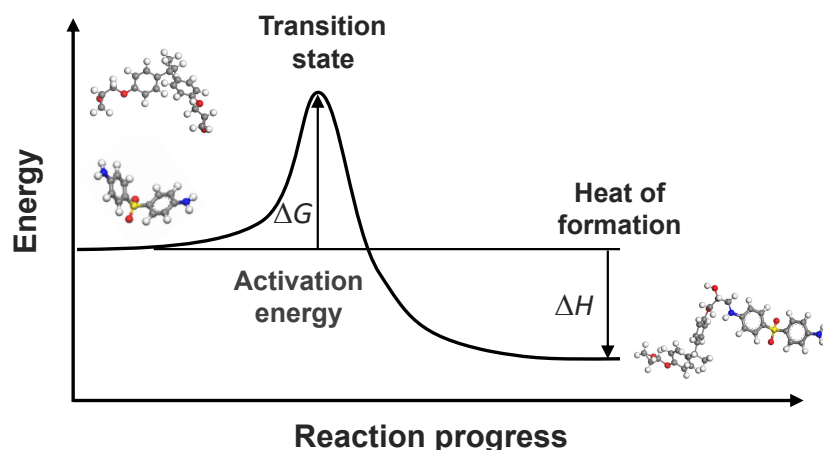


Fig. 1.19: Schematic of the reaction path on epoxy-amine resin system.

理由としては、対象の熱硬化性樹脂の架橋反応の時間スケールと分子動力学法で取り扱うことのできる時間スケールのギャップに起因する。例えば、エポキシ樹脂の硬化反応は、一般に 10^1 s 以上の時間スケールで起こる現象である [17]。その一方で、全原子分子動力学法で扱う時間スケールは 10^{-9} s 程度と極めて小さく [87]、エポキシ樹脂の硬化反応をそのまま表現するのは困難である。実際、Seveno らは分子の反応を取り扱うことのできる反応力場 ReaxFF [88] を活用し、エポキシド 1 個とアンモニア 1 個の反応を試みた上で、実際のエポキシ-アミンの樹脂系の反応への適用が難しいことを述べている [89]。つまり、熱硬化性樹脂の架橋反応シミュレーションを全原子分子動力学法で実現するためには、反応を 10^{-9} s 程度の時間スケールで強制的に生じさせる操作 (以下、反応の加速と記す) が必要となる。

ここで、まず代表的な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の反応過程を整理する。エポキシ樹脂の架橋反応過程の模式図を Fig. 1.19 に示す。エポキシ樹脂の架橋反応は、エポキシ (主剤) とアミン (硬化剤) が一定の距離に近づくことにより進行する。また、単に近づくだけでそのまま反応が生じるわけではなく、一度遷移状態を経てから最終生成物が得られる。遷移状態は、原形から反応生成物へ化学的に反応する上で最も分子の持つエネルギーが高い状態であり、言い換えれば反応するためには遷移状態となりうるだけのエネルギーが必要である。この原形 (ここでは反応前の主剤と硬化剤) と遷移状態との間のエネルギー差を活性化エネルギーと呼び、化学反応における反応障壁として作用する。また、エポキシ-アミンの樹脂系においては、エポキシ基の三員環が不安定な構造であるため、一般には反応生成物の方がエネルギー的には小さくなる。したがって、反応によってエネルギー的に安定な構造となるため、そのエネルギー差が生成熱を生む。

架橋反応シミュレーションにおける反応の加速を実現する手法のうち、最も簡便な

手法としては、反応原子間の距離のみを反応のクライテリオンとする手法が挙げられる [90–97]。本手法では、上記の反応過程を最大限簡略化し、主剤と硬化剤に含まれる反応原子同士があらかじめ設定した閾値となる距離（カットオフ距離）内に近づいた時点で、強制的に結合を生成させる。本手法は、計算負荷も小さいため、本手法を活用した研究例も多い。また、Liらは、得られる架橋構造の確からしさを高めることを目的に、エポキシアミンの反応系において反応時にのみ原子の電荷が大きく変化するという計算結果を根拠に、反応後に EEM (Electronegativity equalization method) に基づく電荷の更新を行うプロセスを本架橋反応シミュレーションに組み込む手法を提案した [93]。一方、本手法は反応のダイナミクスを考慮していないという点に問題点がある。上述の通り、化学反応時には、反応分子同士が近づくだけでなく活性化エネルギーを乗り越えるプロセスが必要である。つまり、本手法では活性化エネルギーの大小で特徴づけられるような反応分子同士の反応しやすさを考慮していない点が課題である。

反応のダイナミクスの考慮が可能な手法としては、上記でも触れた反応力場 ReaxFF を活用した架橋反応シミュレーションが挙げられる。これに関して、Vashisthらにより Bond-boost 法と呼ばれる架橋反応の加速化手法が提案されている [98]。本手法では、エポキシアミン間の反応に寄与する炭素、水素、酸素、および窒素原子が特定の距離に近接した際に、架橋反応の活性化エネルギーに相当するエネルギー量を与えることで、反応を加速化させる。また、本手法を活用することで、Bisphenol A 型エポキシと芳香族アミン、脂肪族アミン、脂環式アミンの 3 種類の組み合わせのエポキシアミン樹脂系において、硬化後の弾性率やガラス転移温度を概ね予測できることも報告されている [99]。現時点では、ReaxFF では計算コストの高さから計算可能な原子数が限られるが、反応過程を可能な限り考慮できる手法として、今後の発展が期待される。

さらに、第 3 の手法として、岡部らは反応のダイナミクスの考慮と計算負荷の低減を両立した手法を提案している [100]。本手法は、カットオフ距離を活用した距離判定の手法がベースであり、ReaxFF のような反応力場ではなく、結合の生成と破断を取り扱うことができない古典的力場を使用する。本手法では、さらにカットオフ距離内に入ったすべての反応原子のペアにおいて、次式で示すアレニウス則に基づく反応確率 k_{MD} を活用したモンテカルロ計算を行うことにより反応判定を行う。

$$k_{MD} = A_{MD} e^{-\Delta E/RT} \quad (1.33)$$

なお、 A_{MD} は加速定数、 ΔE は活性化エネルギー、 R は気体定数、および T は温度である。(1.33) 式による反応判定では、Fig. 1.19 に示す活性化エネルギーの大きさを考慮することが可能である、言い換えれば、活性化エネルギーの大きさに支配される反応性を考慮することができる。(1.33) 式の反応条件を満たした場合は、その反応原子のペアを強制的

Table 1.1: References where all-atom molecular dynamics was used to study the material properties and mechanical behavior of epoxy resins.

	References
Young's modulus	Odegard et al. [90], Radue et al. [91], Fan et al. [92], Li et al. [93, 94, 97], Vashisth et al. [99], Okabe et al. [101], and Sirk et al. [103]
Poisson ratio	Odegard et al. [90], Radue et al. [91], Li et al. [93, 94], and Sirk et al. [103]
Shear modulus	Fan et al. [92], and Li et al. [95]
Bulk modulus	Li et al. [95]
Storage modulus	Sirk et al. [103]
Glass transition temperature	Fan et al. [92], Li et al. [93–95], Vashisth [98, 99], Okabe et al. [101], and Sirk et al. [103]
Specific heat	Li et al. [94], and Sirk et al. [103]
Gel point	Fan et al. [92]
Yielding	Odegard et al. [90], Radue et al. [91], Fan et al. [92], Li et al. [94, 97], and Sundar et al. [104]
Fatigue	Li et al. [96]
Fracture	Koo et al. [105]

に結合させる。さらに、生成熱による温度上昇を考慮するため、反応判定と生成熱分のエネルギーを反応原子に与える。このサイクルを複数回繰り返すことで、エポキシ樹脂の架橋構造を形成する。

岡部らは、本手法に半経験的分子軌道法により算出した活性化エネルギー、および生成熱を活用することで、様々なエポキシ-アミン樹脂系において硬化後の弾性率や密度を概ね予測できるだけでなく、反応性の序列についても予測できることを示した [100, 101]。また、大矢らは活性化エネルギーおよび生成熱を非経験的分子軌道法により算出例についても示している [102]。

以上より、いくつか現象を単純化しているものの、現時点でも主剤-硬化剤間の反応性を考慮した架橋反応シミュレーションが実現できる状況である。

1.5.2 エポキシ架橋構造を用いた特性評価

Table 1.1 に、全原子分子動力学法によりエポキシ樹脂の材料特性や力学的な現象を議論した先行研究を示す。このように、1.5.1 項で紹介した架橋反応シミュレーションにより得た架橋構造を用いることで、多くのエポキシ樹脂の材料特性や力学的な現象が議論されている。

全原子分子動力学法を活用することで、実験系では直接観測不可能な分子構造因子が力学特性に及ぼす影響を評価できる。その例として、Li らの検討 [97] を紹介する。Li ら

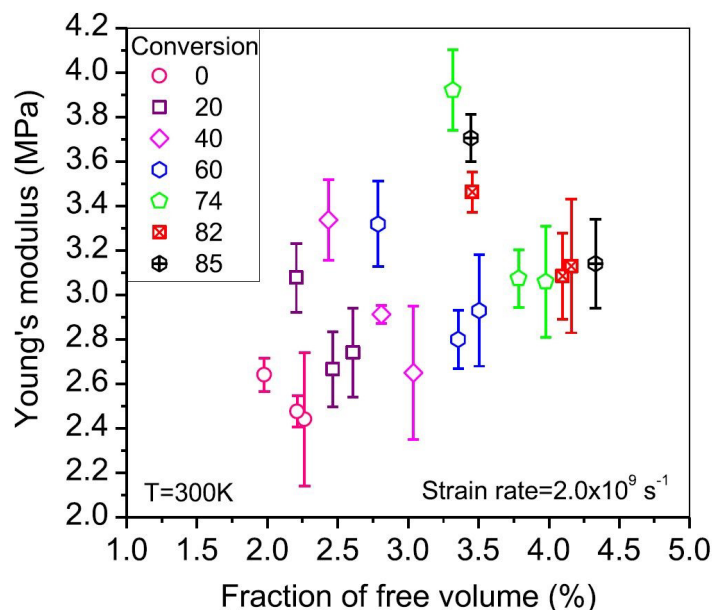


Fig. 1.20: Effect of the free volume fraction on Young's modulus (epoxy, diglycidyl-ether of bisphenol A; amine, 3, 3'-diaminodiphenyl sulphone) [97].

は、エポキシ樹脂の架橋構造中の自由体積と弾性率との影響を評価するため、架橋反応シミュレーションにおける境界条件、および評価前の架橋構造のアニーリング条件を変化させることで、同一硬化度でも自由体積の異なる架橋構造を用意した上で、硬化度別に自由体積と弾性率との関係を行った (Fig. 1.20)。その結果、硬化度が同一である場合、自由体積分率が小さいほど弾性率が向上することが解析的に明らかとなった。

自由体積を実験的に評価する手法としては、陽電子消滅寿命法 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS) [106] も存在する。PALS は、試料に対して陽電子を入射し、その陽電子が消滅するまでの時間 (寿命) を計測することで、空孔半径を推定する手法である。この手法は、陽電子が試料に入射され試料中の空孔に入った際に、空孔壁の電子と対消滅する性質 (ここでは、照射した陽電子が空孔壁の電子と結合することで、 γ 線を放出しながら消滅する性質)、およびその消滅に要する時間と空孔半径との間に相関関係があることを利用して評価している。PALS を用いることで、空孔半径のヒストグラムが得られるため、巨視的な自由体積分率も概ね推定できる。一方、PALS は、あくまで自由体積分率と相関性を有する中間パラメータを用いた間接評価であり、自由体積の計測精度には問題がある。その点、全原子分子動力学法の場合は、架橋構造のモデルから直接空孔の体積を取得することが可能である。

以上より、全原子分子動力学法は、様々な力学特性や力学的な現象に対して分子構造が及ぼす影響を直接的に議論できることから、非常に魅力的な手法であるといえる。しか

し、先行研究では、基本的には完全硬化後のエポキシ樹脂を対象とした評価が現状主であり、プリプレグの成形過程で重要となる硬化途中での材料特性の評価は限られている。また、粘度のようなプリプレグの流動に大きな影響を与えるマトリクス樹脂の材料特性については、著者の知る限り、先行研究例は存在していない。

1.6 本論文の目的および内容

以上のように、熱硬化性プリプレグの成形過程で発生する物理現象や、熱硬化性プリプレグの成形シミュレーション、更には熱硬化性樹脂の分子動力学シミュレーションについて、先行研究の検討状況について示した。冒頭で述べたように、CFRPの構造への適用は、航空機をはじめとする運輸分野において、燃費や航続性能を向上させる重要な手法として大きな期待が寄せられている。

CFRPでは、金属等の従来材と異なり、成形過程において構造物の形成だけでなく材料の形成も同時に進行するため、その成形過程で発生する物理現象が最終的に得られるCFRPの特性に対して大きな影響を与える。また、CFRPの成形は多くの物理現象が連成した複雑な現象であり、特に成形過程で微視的・巨視的スケールで流動が生じるため、初期のプリプレグ積層体の構造から成形後のCFRPの形状やCFRP内の V_f 分布を単純には予測できない。この現象の複雑さは、部材の製造条件を確立する上で多大な時間的・金銭的成本を生み、最悪の場合プリプレグや成形装置を変更しない限り、解となる製造条件がない場合も考えられる。それ故、CFRPの成形をシミュレーション上で再現することで、実際の部材製造時のリスクを低減する要望も強く、成形を構成する物理現象を実験的に検証し読み解いた上で、再現可能な成形シミュレーションモデルが提案されている。

しかし、これまで提案されている成形シミュレーションモデルでは、成形過程全体をモデル化した上で、熱硬化性樹脂特有の硬化に伴う相変化が生じる領域を扱った例は少ない。IFSモデルのように、相変化を考慮したモデルも提案されつつあるが、プリプレグの相変化モデルは構成式を予め仮定した上で現象論的に決めている。

その原因としては、マトリクス樹脂の相変化領域におけるプリプレグの力学的挙動に対する理解が不足していることが挙げられる。この相変化領域のプリプレグの流動を取り扱った先行研究は著者の知る限り存在しない。マトリクス樹脂の粘度の大きさがプリプレグの流動に対して与える影響について整理した先行研究例は存在するが、マトリクス樹脂の相変化領域では、硬化により単にマトリクス樹脂の粘性が上昇するだけでなく、弾性も上昇する。プリプレグの成形では繊維層からのマトリクス樹脂の流出であるPercolation flowや、マトリクス樹脂と繊維が一体となったプリプレグとしての流動であるShear flowといった形態の異なる2種類の流動が生じる。これらの流動に対して、相

変化時のマトリクス樹脂のレオロジー特性の影響が同一であるとは保証されていない。

CFRP の成形シミュレーションは、所望の形状および V_f 分布を有する CFRP 部材を得るための成形条件の設計に利用するだけでなく、このためのプリプレグの材料設計を明確化することにも利用されることが期待される。成形シミュレーションは、マトリクス樹脂の材料特性が CFRP の成形時の挙動に及ぼす影響を定量化する解析であるため、所望の成形時の挙動を実現するために必要な、マトリクス樹脂の材料特性に関する情報を得ることができる。この情報をマトリクス樹脂の材料設計に還元するためには、その材料特性を実現するための分子構造設計を行う必要がある。しかし、CFRP の形状や V_f 分布を制御する上で重要な、プリプレグの流動に対して大きな役割を果たすことが知られているマトリクス樹脂のレオロジー特性に対して、硬化過程における分子構造の変化が及ぼす影響は現状では十分に整理されていない。それ故、実験結果をベースとしたトライアンドエラーによる材料設計に頼らざるを得ない状況である。

そこで、本研究では、プリプレグの変形特性について、実験とマイクロメカニクス、および熱硬化性樹脂の分子スケールの解析を用いた評価を通じて、ゲル化に伴う相変化領域を含む硬化過程全体で理解し、そのモデル化の指針を立てることを目的とした。

本研究の概要は次の通りである。まず、硬化過程におけるプリプレグの流動量の硬化度依存性について、相変化を含む領域で実験的に評価した。本評価では、Shear flow と Percolation flow の流動量がマトリクス樹脂の硬化度によってどのように影響を受けるのかについて系統的に検証した。また、マトリクス樹脂のレオロジー特性として、相変化領域で顕著に上昇する貯蔵せん断弾性率を検証し、粘度とも対比することで、各流動に対するマトリクス樹脂のレオロジー特性の役割についても整理した。

その結果、プリプレグの Percolation flow がマトリクス樹脂としての固化を示すゲル化点以降発生しなくなる一方、Shear flow はマトリクス樹脂のゲル化点以降でも発生すること、さらに Shear flow の流動限界を支配する材料特性として繊維層とマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の関数であるプリプレグの貯蔵せん断弾性率が重要であることがわかった。つまり、Percolation flow はマトリクス樹脂自体のレオロジーが重要であるのに対し、Shear flow は巨視的なプリプレグとしてのレオロジー特性が重要であることが確認できた。

次に、Shear flow の流動量を支配するプリプレグの貯蔵せん断弾性率に着目し、プリプレグとしての相変化モデルの構築を試みた。本モデルを構築する前段階として、プリプレグマトリクス樹脂間のそれぞれの貯蔵せん断弾性率の関係の評価を実施し、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率が硬化により増大することで、Voigt 平均から Reuss 平均へと近似可能なマイクロメカニクスモデルの遷移が発生することを確認した。このマイク

ロメカニクスモデルの上下界間の遷移は、プリプレグ中の力学状態の大きな変化を意味する。この遷移を相変化と捉えることで、プリプレグの相変化モデルを構築した。

さらに、マトリクス樹脂のレオロジー特性の中でも、プリプレグの流動の経時変化を記述する上で重要なマトリクス樹脂の粘度を対象に、硬化過程の分子構造と粘度との関係についての全原子分子動力学シミュレーションによる評価を実施した。未反応状態のエポキシ樹脂の構造を出発点として、架橋反応シミュレーションとクエット流れを模擬したシミュレーションを組み合わせることで、主剤を変更した場合の粘度の上昇傾向を再現できることを実験との比較を通じて明らかとした。その上で、それぞれの硬化途中の分子構造の差が粘度へ与える影響について考察を深めた。従来から、熱硬化性樹脂の粘度変化を支配する分子構造因子として、自由体積や重量平均分子量は度々議論されてきた。一方、熱硬化性樹脂においては、硬化過程の粘度モデルを表現する目的で分子構造因子の寄与を仮定した上で導入されており、これらの分子構造因子の寄与が直接的に検証されていたわけではない。本研究では、全原子分子動力学シミュレーションを活用し、分子構造と粘度との関係を直接比較することで、硬化過程の分子構造と粘度との関係性について理解を深めることを目指した。

各章で議論した具体的な内容については以下の通りである。

第2章 炭素繊維 (CF)/エポキシプリプレグにおける流動メカニズムの硬化度依存性

2章では、プリプレグの2種類の流動機構 (Shear flow と Percolation flow) の硬化度依存性について、ゲル化領域も含んだ上で実験的に評価した。具体的には、一方向の流動が生じるように設計した金型を活用した圧縮試験により、一方向積層体の繊維方向と繊維直交方向のプリプレグの流動量を検証した。なお、本評価では、圧縮前の予備加熱時間を変化させることで、各流動機構に対する硬化度の寄与を明確化した。その結果、Percolation flow がマトリクス樹脂のゲル化点以降で発生しなくなるのに対して、Shear flow はマトリクス樹脂のゲル化点を超えても生じることを明らかとした。また、Shear flow の流動限界に対しても、実験、およびマイクロメカニクスを活用した考察を進めることで、繊維層とマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率により記述されるプリプレグの貯蔵せん断弾性率が、Shear flow の流動限界に対する重要な材料特性であることを示した。

第3章 硬化過程における CF/エポキシプリプレグの相変化モデルの提案

2章において、マトリクス樹脂と繊維が一体となって流動する Shear flow に対してはプリプレグの貯蔵せん断弾性率が重要であることが判明したことから、本章では貯蔵せん断弾性率をベースにプリプレグとしての相変化モデルを構築することを試みた。レオメータを用いた動的粘弾性試験により、逐次的にプリプレグとマトリクス樹脂の間の貯蔵

せん断弾性率の関係を評価し、この関係を記述可能なマイクロメカニクスモデルが何か検討することで、硬化過程において近似可能なマイクロメカニクスモデルが Voigt 平均から Reuss 平均へと遷移していくことで表現される、プリプレグ中の応力状態の大きな変化が生じることがわかった。そこで、このプリプレグマトリクス樹脂間の貯蔵せん断弾性率の関係をベースに、IFS モデル上のプリプレグの相変化モデルである Solidification factor モデルを構築した。また、一般的な熱硬化性樹脂の貯蔵せん断弾性率を精度良く予測できる半経験的な貯蔵せん断弾性率モデルの構築も併せて実施することで、成形時の材料の状態を記述する上で重要な硬化度と温度が Solidification factor に与える影響についても議論した。

第4章 硬化過程におけるエポキシ樹脂の粘度変化と分子構造との関係の評価

4章では、マトリクス樹脂の粘度の材料設計に必要な分子レベルの知見を深めることを目的に、CFRP の代表的なマトリクス樹脂であるエポキシ樹脂と分子構造との関係について、全原子分子動力学シミュレーションによる評価を実施した。まず、架橋反応シミュレーションとクエット流れを模擬したシミュレーションを組み合わせた硬化過程の粘度評価手法の妥当性を、実験との比較を通じて議論した。その上で、過去に提案された粘度モデルにおいて粘度を支配する分子構造因子として議論されている、自由体積と重量平均分子量の変化を分子モデルから取得し、発現される粘度との関係を評価した。

2 炭素繊維 (CF)/エポキシプリプレグにおける流動メカニズムの硬化度依存性

2.1 緒言

1章で述べたように、成形過程においてプリプレグには、繊維間隙をマトリクス樹脂が流れ出る Percolation flow とマトリクス樹脂と繊維が一体となって流動する Shear flow が発生する。Hubert らは、これらの2種類の流動に対して、プリプレグの一方向積層体に流動方向を一方向に制限する金型を用いて、マトリクス樹脂の粘度や繊維の配向方向が与える影響について実験的に検証した [26]。しかし、Hubert らは、マトリクス樹脂の役割として粘度の影響のみを評価しており、硬化過程全体を取り扱っていない。熱硬化性樹脂は、硬化過程で単に粘度が増大するだけでなく、ゲル化に伴う相変化により樹脂の弾性成分も増大するため、粘度一定の条件下での評価から、相変化領域を含む硬化過程の流動を包括的に把握することは困難である。

本研究では、ゲル化に伴う相変化領域含む硬化過程全体において、Percolation flow と Shear flow の流動傾向を理解することを目的に、上記の Hubert らの評価手法 [26] に基づく実験的評価を実施した。具体的には、プリプレグの流動として最も単純な一方向積層体の一方向流動を対象に、プリプレグの流動前の加熱処理によりプリプレグの硬化度 (Degree of Cure, DoC) を制御した流動試験を実施した。この流動前の硬化度をゲル化領域も含む範囲で包括的に変化させることで、Percolation flow と Shear flow の硬化度依存性、およびマトリクス樹脂のレオロジー特性との関係を明確化することとした。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

本研究で用いたプリプレグの詳細を Table 2.1 に示す。プリプレグの炭素繊維としては T800SC-24K-10E [107]、マトリクス樹脂としては二官能エポキシとジアミンで構成されるエポキシ樹脂 NAT1 を使用した。具体的な NAT1 の樹脂組成を Table 2.2 に示す。NAT1 は、2種類の二官能エポキシ (jER825 (エポキシ当量: 170–180 g/eq), jER1001 (エポキシ当量: 450–500 g/eq)) を主剤、4,4'-Diamino diphenyl sulfone (4,4'-DDS) を硬化剤としたエポキシ樹脂である。

Table 2.1: Detail of the CF/epoxy prepreg (T800S/NAT1) employed in the present study.

Carbon fiber	Resin	Ply thickness [mm]	Fiber volume fraction [%]	Initial DoC [%]
T800SC-24K-10E	NAT1	0.19	57.5	6.7

Table 2.2: Detailed composition of the model epoxy resin (NAT1).

Material	Weight fraction [%]
Epoxy jER825	34.6
Epoxy jER1001	47.0
4,4'-DDS	18.4

本プリプレグを、幅 25 mm かつ長手方向に所定の長さで裁断した後、積層することで 2.2.2 項の高温下圧縮試験用の試験片として用いた。なお、本試験では 0° を積層体長手方向として、 $[0]_{12}$ 、および $[90]_{12}$ の 2 種類の積層構成の試験片を活用した。

2.2.2 高温下圧縮試験

2.2.1 項のプリプレグ積層体を用いて、高温下での圧縮試験を行った。Fig. 2.1 に、本圧縮試験で用いた治具の写真と模式図を示す。試験治具としては、凹断面の下型により、長手方向のみ流動を許容した金型を用いた。なお、金型のキャビティ幅は、プリプレグ積層体の幅と同じ 25 mm である。本治具を用いて圧縮試験を実施することで、試験片幅方向 (Fig. 2.2 の y 方向) の流動を抑制しつつ、試験片の厚み変化 (Fig. 2.2 の z 方向) とともに、試験片長手方向 (Fig. 2.2 の x 方向) の流動を生じさせることができる。本治具は、恒温槽付きの万能試験機 (オートグラフ AG-Xplus-10kN (島津製作所)) に設置して用いた。試験手順としては次の通りである。

- (1) 恒温槽内の治具を、恒温槽の設定温度 160°C で 2 時間加熱。
- (2) 積層体を治具にセットし、所定の時間加熱。
- (3) 加熱を継続した状態で、 1 mm/min で圧縮を開始。
- (4) 圧縮荷重が所定の荷重に達した後、荷重一定で圧縮を継続。

なお、上型と下型の温度については、予備検討により手順 (1) で一定となることを確認

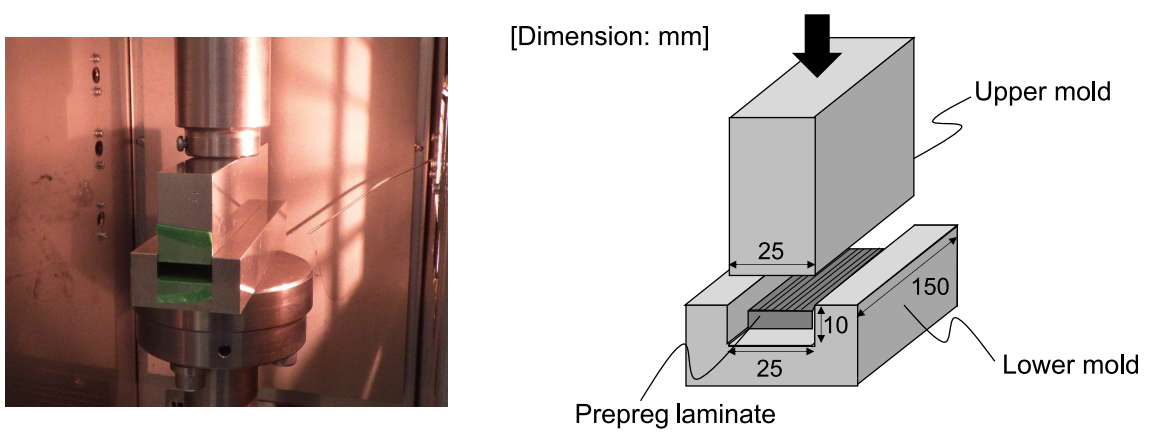


Fig. 2.1: Experimental setup for compression tests.

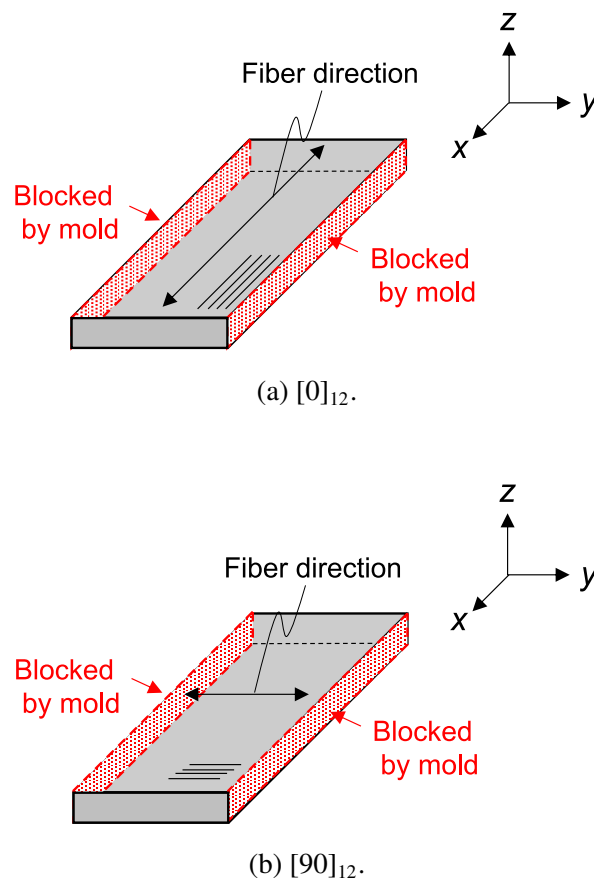


Fig. 2.2: Cartesian coordinates of specimens for compression tests.

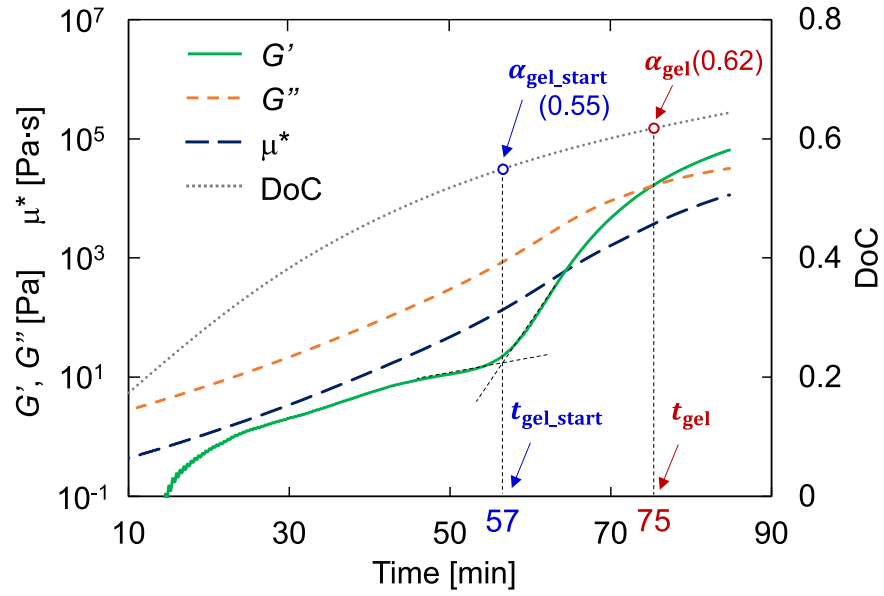
Table 2.3: Conditions of specimens for compression tests. The specimen temperature was 150 °C (± 3 °C). The number of replicates was 1.

Stacking sequence	Specimen width [mm]	Specimen length [mm]	Compression load [N]	Preheating time [min]	Initial DoC at start of compression		
[0] ₁₂	25	75	200	10	0.17		
				30	0.38		
				50	0.52		
				60	0.56		
				80	0.63		
[90] ₁₂	25	75	200	10	0.17		
				30	0.38		
				50	0.52		
				60	0.56		
				70	0.60		
		80	0.63				
		110	0.70				
		35				600	
						500	
						700	10
900							
1200							

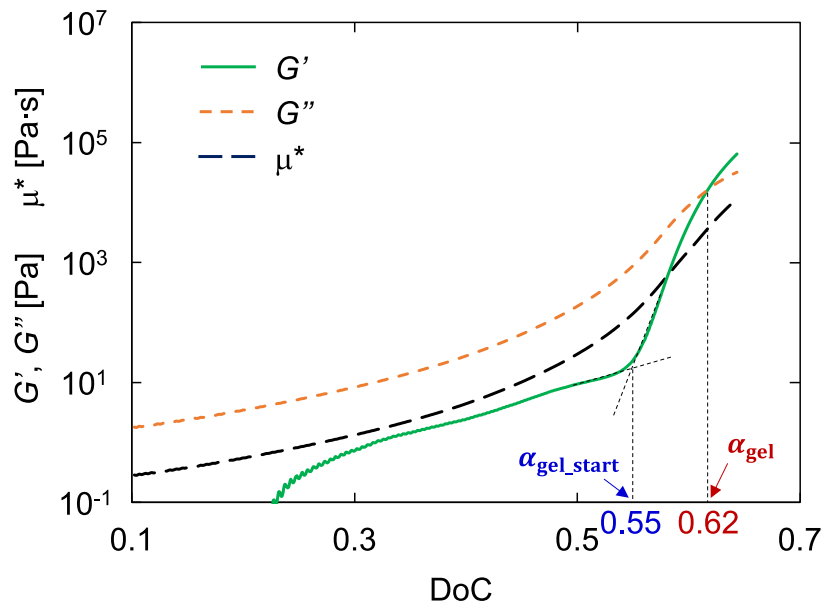
した。具体的には、2時間の加熱により、上型の下面中央部と下型の上面中央部の温度が一定となることを確認した。また、熱電対を埋め込んだ別の予備試験により、2分間の加熱以降、試験片の実温が150 °C等温となることも確認した。この試験片の実温の詳細については、付録2.Aに示した。

Table 2.3に、本圧縮試験の試験条件を示す。本試験では、圧縮前の予備加熱時間を変化させることで、圧縮前の初期硬化度 (Initial DoC) を変化させた。本操作により、Shear flow と Percolation flow の硬化度依存性を評価することを意図している。この熱履歴によるマトリクス樹脂の硬化度の変化については、別途構築した硬化モデル (付録2.B) により定量化した。

また、この熱履歴を与えた際のマトリクス樹脂のレオロジー特性 (粘度、貯蔵・損失せん断弾性率) の変化についても、付録2.Cに示す手法により算出した。Fig. 2.3に、算出した本圧縮試験中のマトリクス樹脂のレオロジー特性の変化を示す。本圧縮試験において、マトリクス樹脂は加熱開始後57分 (硬化度55%) でゲル化の開始点を迎え、その後75分 (硬化度63%) でゲル化点に到達する。Table 2.3の予熱時間は、これらの特徴点の本圧縮試験の試験水準の初期硬化度の範囲内に含まれるように設定した。



(a) Variation in time space.



(b) Variation in DoC space.

Fig. 2.3: Development of rheological properties during compression tests. G' , G'' , and μ^* are the shear storage modulus, shear loss modulus, and complex viscosity, respectively.

[90]₁₂ の試験片については、さらに Shear flow の圧力依存性を評価するため、圧縮荷重や試験片長さを小さくした試験を実施した。なお、後者の試験では、Shear flow の圧力依存性を評価する上で、流動量の増加によりプリプレグが金型から流出するのを防ぐことを目的としている。

2.2.3 Shear flow と Percolation flow の評価方法

2.2.2 項の圧縮試験で得られた結果から、Shear flow と Percolation flow の評価を行った。本評価においては、次の Hubert–Poursartip の評価手法を活用した [26]。

Fig. 2.1 のように、 y 方向の流動が制限された実験系においては、次の 3 種類の流動が発生しうる。

- (A) 樹脂と繊維がともに x 方向に流動する Shear flow.
- (B) 繊維層から樹脂のみが x 方向に流出する Percolation flow.
- (C) (A) と (B) が連成した流動.

したがって、Shear flow は試験片における x 方向のひずみ、Percolation flow は樹脂流出量から計算される体積ひずみで評価可能である。

初期位置を基準配置とした各方向の Green–Lagrange ひずみ e は、試験前後の試験片の寸法変化から、次式のように表される。

$$e_x = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{L_1 - L_0}{L_0} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.1)$$

$$e_y = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{W_1 - W_0}{W_0} \right)^2 - 1 \right] = 0 \quad (2.2)$$

$$e_z = \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{H_1 - H_0}{H_0} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.3)$$

L は試験片の長手 (x) 方向長さ、 W は試験片の幅 (y) 方向長さ、 H は試験片の厚み (z) 方向長さであり、添字の 0 は試験前、1 は試験後を表す。なお、2.2.2 項の圧縮試験においては、 y 方向の流動が制限されていることから、 $e_y = 0$ となる。

体積ひずみ ε_v については、樹脂の流出量を基準として、次式から算出できる。

$$\varepsilon_v = \frac{1}{\rho_r} \frac{M_1 - M_0}{L_0 W_0 H_0} \quad (2.4)$$

M は試験片の質量、 ρ_r はマトリクス樹脂の密度 (1.2 g/cm^3) である。

本研究では、Shear flow と Percolation flow を等価に評価するため、厚み変化に対する Shear flow と Percolation flow の寄与を評価することとした。ここで、 ε_v は Green-Lagrange ひずみ e_x , e_y および e_z によって、次式のように表すことができる。

$$\varepsilon_v = (e_x + e_y + e_z) + (e_x e_y + e_y e_z + e_z e_x) + e_x e_y e_z \quad (2.5)$$

本研究では、(2.5) 式をベースに、各流動形態における e_z を導出することとした。まず、Shear flow については、下記の 2 つの仮定を置いた。

(S-1) Shear flow は、樹脂と繊維が一体となった流動であり、繊維層の x 方向の変形に相当する。 ($e_x \neq 0$)

(S-2) 材料が非圧縮性を有する。 ($\varepsilon_v = 0$)

次に Percolation flow についても同様に、下記の 2 つの仮定を置いた。

(P-1) Percolation flow は、繊維層に対する樹脂の相対的な流動であり、 x - y 平面で繊維層が変形しない。 ($e_x, e_y = 0$)

(P-2) 材料が圧縮性を有する。 ($\varepsilon_v \neq 0$)

これらの仮定と (2.5) 式より、Shear flow および Percolation flow による厚み方向の Green-Lagrange ひずみ (それぞれ e_z^S および e_z^P) は、次式のように表される。

$$e_z^S = \frac{e_x}{1 + e_x} \quad (2.6)$$

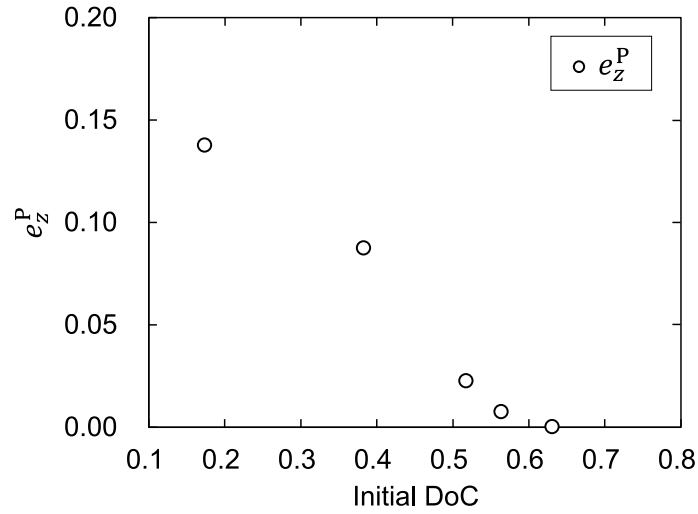
$$e_z^P = -\varepsilon_v \quad (2.7)$$

以上より、Shear flow と Percolation flow の評価にあたっては、試験後の e_z^S および e_z^P を用いることとした。

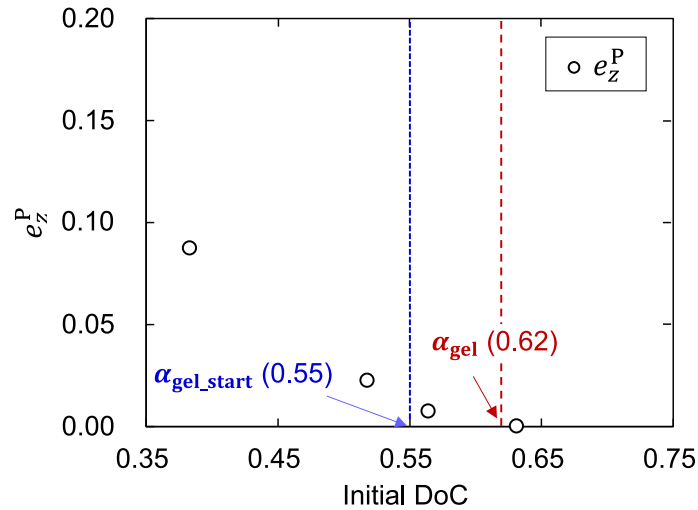
2.3 実験結果および考察

2.3.1 硬化度の影響

Fig. 2.4 に、 $[0]_{12}$ における e_z^P と、圧縮開始時の硬化度 (以下断りのない限り、初期硬化度と記載する) との関係を示す。なお、 $[0]_{12}$ では、繊維方向と流動方向が同じであるため、Shear flow が発生しない。このように、初期硬化度が大きくなるにつれて、 e_z^P が徐々に小さくなることがわかった。また、Percolation flow は、初期硬化度 63% の試験



(a) Results in the whole range of DoC.



(b) Results around gelation stage (the same data as the figure (a)).

Fig. 2.4: Dependence of the initial DoC (Degree of cure) on e_z^P of [0]₁₂ specimens after compression tests.

片では発生しなかった。マトリクス樹脂のゲル化点の硬化度が62%であることを鑑みると、マトリクス樹脂のゲル化点は Percolation flow 発生のカイテリオンであることが示唆された結果と言える。Percolation flow はマトリクス樹脂自身の流動であること、先行研究 [108] においても、マトリクス樹脂の流動が、硬化過程で貯蔵せん断弾性率と損失せん断弾性率が等しくなった点で定義されたゲル化点で停止していたことを鑑みると、初期硬化度がゲル化点付近の試験片で Percolation flow が発生しなかったことは妥当であると考えられる。

Fig. 2.5 に、 $[90]_{12}$ における e_z^S および e_z^P と、初期硬化度との関係を示す。 e_z^P については、 $[0]_{12}$ の試験と同様に、初期硬化度が大きくなるにつれて小さくなっており、マトリクス樹脂のゲル化点付近で Percolation flow は発生しなくなった。一方、 e_z^S については、ゲル化が開始される硬化度よりも小さい硬化度領域でほぼ一定であった。また、 e_z^S はマトリクス樹脂のゲル化が進むことで徐々に小さくなったが、興味深い点としてゲル化点直後の初期硬化度 (63%) の試験片においても Shear flow は発生した。ゲル化の開始点が貯蔵せん断弾性率の上昇開始点であることも踏まえると、 e_z^S は樹脂の粘性と弾性の比で議論される固化ではなく、樹脂の貯蔵せん断弾性率自体に支配されていることが示唆された。

ここで、流動時間を考慮した上で e_z^S と e_z^P を評価するため、Integrated Flow (*IF*) と呼ばれる材料の粘度変化の履歴を考慮した流動量の大小を示す指標値と比較した。*IF* は、次式のように表される。

$$IF = \int_{\alpha=\alpha_{\text{start}}}^{\alpha=\alpha_{\text{gel}}} \frac{1}{\mu_m} dt \quad (2.8)$$

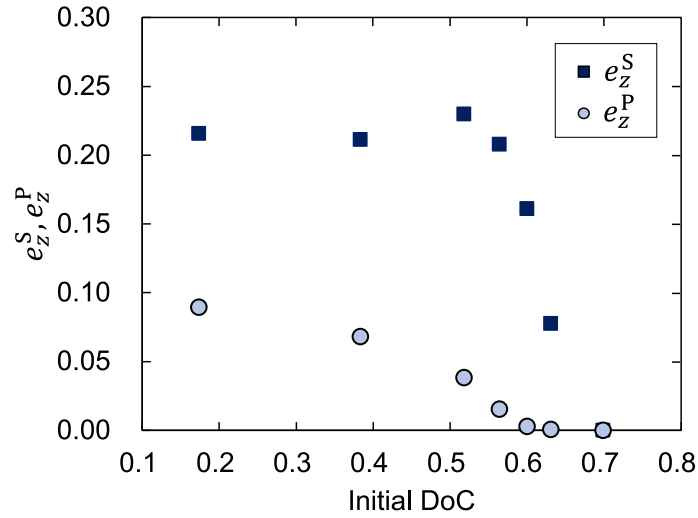
α_{start} は初期硬化度、 α_{gel} はゲル化点における硬化度 (62%)、 μ_m はマトリクス樹脂の粘度である。なお、プリプレグの粘度は、 V_f が一定の場合、マトリクス樹脂の粘度に定数を乗じることで表現できるため [78–80]、*IF* はプリプレグの流動量の指標値とみなすことも可能である。

Fig. 2.6 に、 e_z^S および e_z^P と *IF* との関係を示す。 e_z^P については、低 *IF* 領域で線形的に増加した後、一定値に漸近することがわかった。この挙動は次のように解釈できる。初期硬化度がゲル化点に近い低 *IF* 領域では、流動限界がマトリクス樹脂の粘度に支配される (Fig. 2.7(A))。一方、初期硬化度が小さくなることで、流動限界が繊維層の弾性に支配されるようになる (Fig. 2.7(B))。実際、この挙動は、すでにプリプレグの Percolation flow モデルで活用されている有効応力モデル [70] と類似の挙動を示している (Fig. 2.8)。

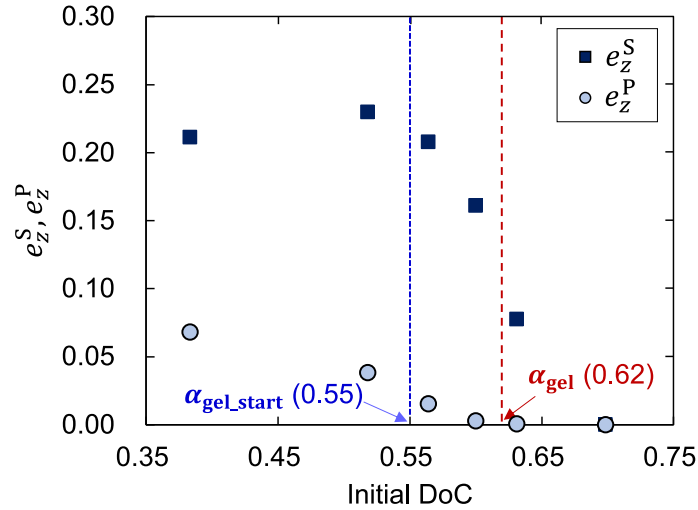
一方、 e_z^S と *IF* との関係は、 e_z^P の場合と大きく異なっている。 e_z^S は、*IF* = 0 の点においても 0 とならず、非常に小さい *IF* の値から一定値に到達する。この挙動は、Shear flow の量がマトリクス樹脂の流動量よりも、繊維層の弾性に大きく依存していることを示している。次項では、 e_z^S の圧力依存性の議論を通じて、Shear flow の流動限界のメカニズムの明確化を行う。

2.3.2 圧力の影響

Fig. 2.9(a) に、圧力を変化させた場合の $[90]_{12}$ (初期硬化度 17%) の厚み変化を示す。なお、Fig. 2.9 中の圧力は、圧縮荷重を“試験後”の試験片の面積で割った値である。また、圧力 0.09 MPa の結果は、前項の $[90]_{12}$ の試験結果 (初期硬化度 17%) と同じである。Fig. 2.9(a) に示す全結果において、 $[90]_{12}$ の厚みが、マトリクス樹脂のゲル化時間 (75



(a) Results in the whole range of DoC.



(b) Results around gelation stage (the same data as the figure (a)).

Fig. 2.5: Dependence of the initial DoC on e_z^S and e_z^P of $[90]_{12}$ specimens after compression tests.

min) と比べて、はるかに短い時間で一定となることがわかった。つまり、本試験における $[90]_{12}$ の厚み変化は、マトリクス樹脂のゲル化ではなく繊維層の弾性力により停止することが確認できた。

Fig. 2.9(b) に、高温下圧縮試験後の $[90]_{12}$ における e_z^S の圧力依存性を示す。このように、 e_z^S は 0.2 MPa 以下の圧力では線形的に増加し、0.4 MPa 以上の圧力ではほぼ一定となることがわかった。

炭素繊維は非常に高い剛性を有するため、仮に繊維の形状や配置から最大せん断ひずみ

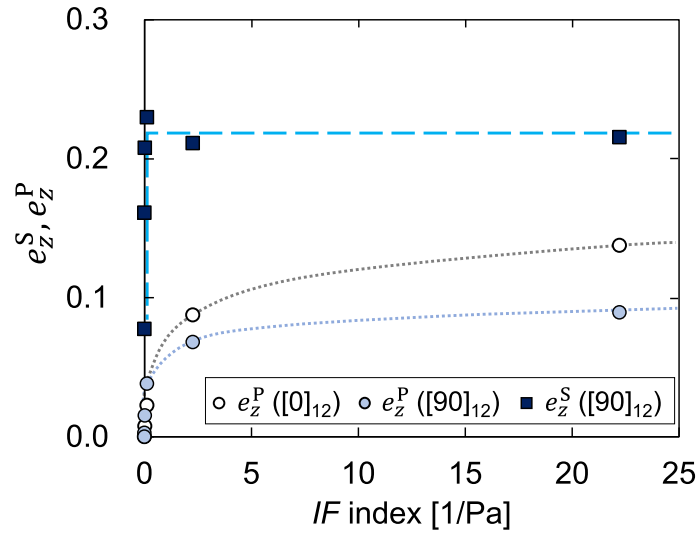
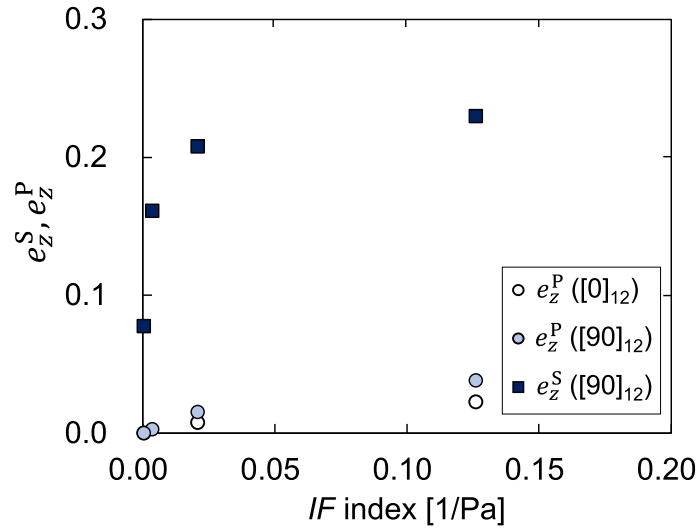
(a) Results in the whole range of IF index.(b) Results of IF index less than 0.20 Pa^{-1} (the same data as the figure (a)).

Fig. 2.6: Dependence of IF (Integrated Flow) index on e_z^S and e_z^P of specimens after compression tests.

が決まるのであれば、圧力依存性は存在しないか、非常に小さくなるものと想定される。一方、現実のプリプレグにおいては、繊維層の中で繊維同士の絡み合いが存在している。したがって、圧力が十分に小さければ、繊維の幾何形状・配置起因の流動限界 (Fig. 2.9(b) (II) Geometrical locking dominant) に到達するまでもなく、絡み合った繊維がせん断変形に対して抵抗を持つことで、比較的小さなひずみで“みかけ上の”流動限界 (Fig. 2.9(b) (I) Entanglement dominant) に到達するようになるものと考えられる。さらにいえば、マ

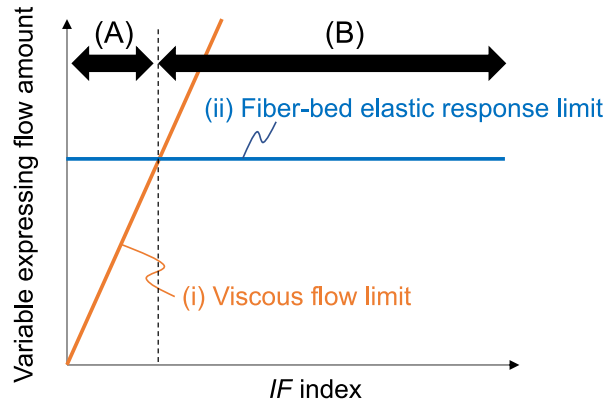


Fig. 2.7: Physical meaning of correlation of variable expressing flow amount with IF index. Zone (A) is matrix-viscosity-dominant region and zone (B) is the fiber-bed-elasticity-dominant region.

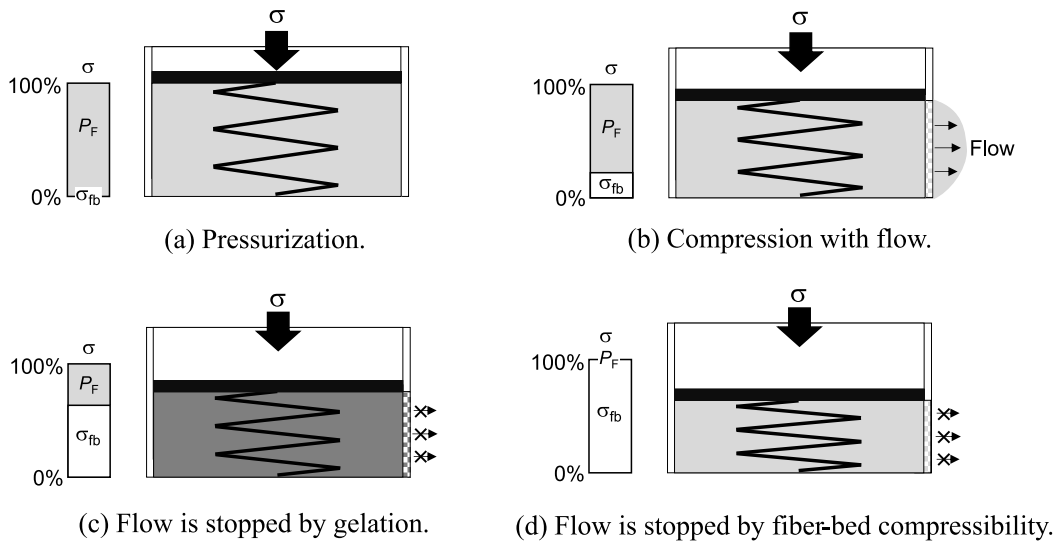
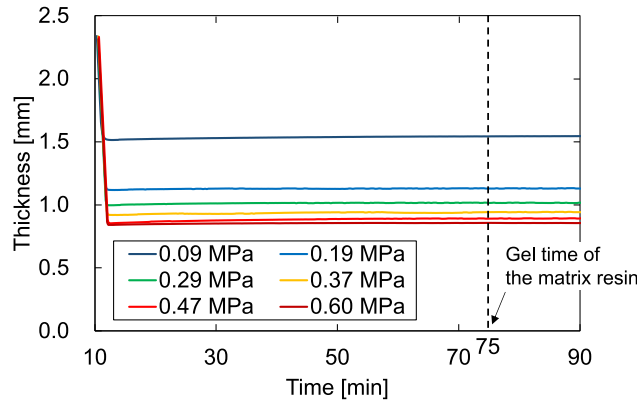
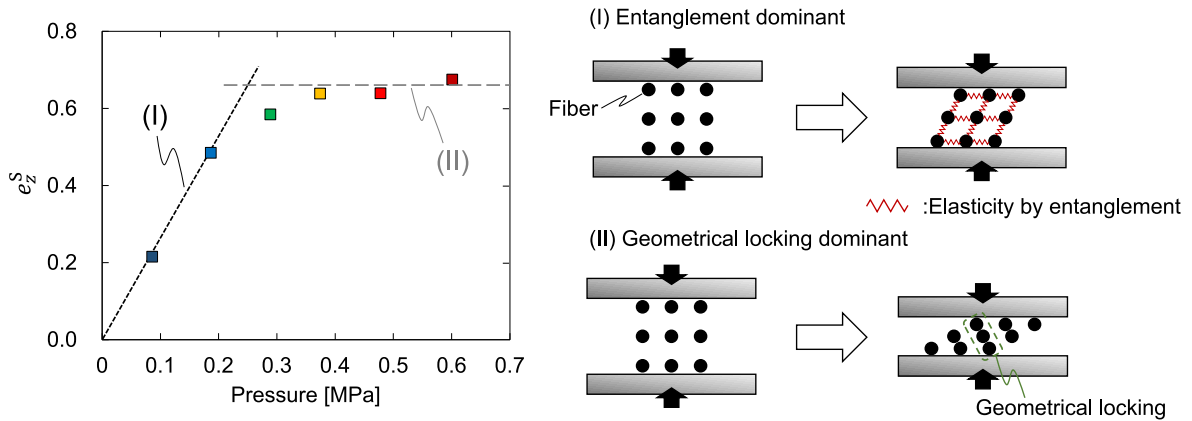


Fig. 2.8: Schematics of percolation flow in prepreg. Resin flow is stopped by resin gelation or fiber-bed compressibility, whichever comes first [70].

トリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率が著しく増大し始める硬化度 (Fig. 2.5(b) α_{gel_start}) から e_z^S が徐々に減少することから、流動限界は繊維の絡み合いや繊維の幾何形状・配置だけでなく、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率によっても決定されると考えられる。次項では、この後者の寄与についてさらに検証することとした。



(a) Thickness change of $[90]_{12}$ specimens during compression tests.



(b) Pressure dependence of e_z^S of $[90]_{12}$ specimens after compression tests. Zone (I) is the entanglement-dominant region and zone (II) is the geometrical-locking-dominant region.

Fig. 2.9: Effect of pressure on the results of the compression tests using $[90]_{12}$ specimens.

2.3.3 Shear flow に対するマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の寄与の解析的検討

Fig. 2.10 に、本項における評価のフローチャートを示す。まず、高温下圧縮試験の結果から、プリプレグの面外せん断弾性率 (G_{flow}) を逆算する。ここで、本圧縮試験におけるプリプレグ積層体の Shear flow が、積層体と金型の上に発生しない平板間のスクイズフローであり、かつ積層体が粘弾性流体で本圧縮試験後に完全に緩和したものと仮定すると、 G_{flow} は次式のように決定することができる。

$$G_{\text{flow}} = \frac{P_{\text{end}}}{3e_z^S} \quad (2.9)$$

P_{end} は流動後の圧力であり、圧縮試験後の試験片形状と圧縮荷重から算出される。

次に、プリプレグの構成要素であるマトリクス樹脂と繊維の材料特性から、プリプレ

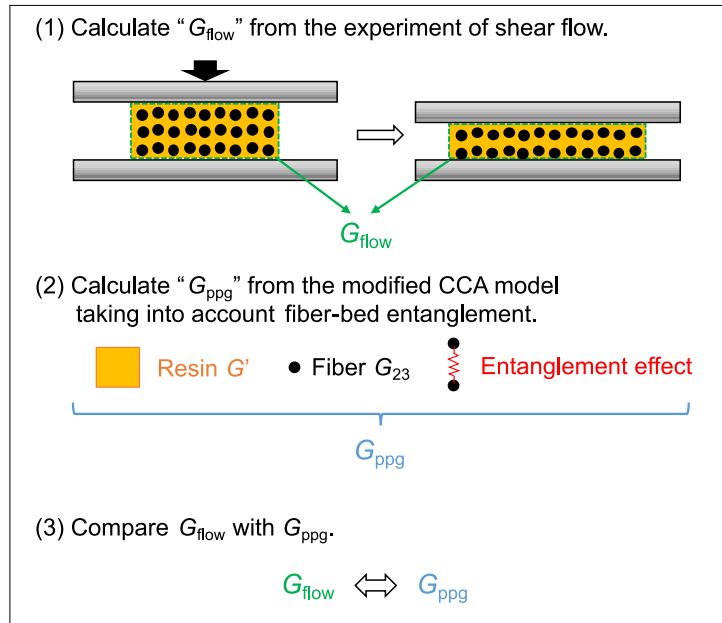


Fig. 2.10: Flowchart of the evaluation for the contribution of the shear storage modulus of the matrix resin to the shear flow.

グの面外せん断弾性率 (G_{ppg}) を算出する。プリプレグの面外せん断弾性率については、Composite Cylinders Assemblage (CCA) モデル [109] を修正することで、プリプレグのゲル化前後の面外せん断弾性率の変化を現象論的に記述したマイクロメカニクスモデルが、Malekmohammadi らにより提案されている [110]。具体的には、マトリクス樹脂のせん断弾性率に、繊維層の絡み合いの寄与を考慮することで、次式のようにプリプレグの面外せん断弾性率を表現できる。

$$G_{\text{ppg}} = \frac{G_m [K_r (G_{23f} + G_m) + V_f K_r (G_{23f} - G_m) + 2G_{23f} G_m]}{K_r (G_{23f} + G_m) + 2G_{23f} G_m + V_f (K_r + 2G_m) (G_{23f} - G_m)} \quad (2.10)$$

$$G_m = G_r + g_{\text{fb}} \quad (2.11)$$

なお、 K_r はマトリクス樹脂の体積弾性率、 G_{23f} は繊維の面外せん断弾性率、 G_r はマトリクス樹脂のせん断弾性率、 g_{fb} は繊維の絡み合いを表現する定数、 V_f は繊維体積含有率である。本研究では、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率を G_r として活用した。

Fig. 2.11(a) に、(2.10) 式および (2.11) 式を用いて計算した G_{ppg} を示す。ここで、 G_{23f} は 6.15 GPa [111] であり、 g_{fb} は、 $G_r = 0$ の時の G_{ppg} が、Fig. 2.9(b) の繊維の絡み合い支配の領域 (I) の結果 (圧力 0.09, 0.19 MPa, 硬化度 17%) から算出した平均の G_{flow} (0.13 MPa) に対応するように決定した ($g_{\text{fb}} = 30.5$ kPa)。 K_r については未知の材料特性であったため、過去の先行研究 [112] で報告された硬化過程のエポキシ樹脂の K_r の最大値 (3.2

GPa), 最小値 (0.62 GPa) の両方を適用したが, K_r の影響は無視できるほど小さいことを確認した.

Fig. 2.11(b) に, G_{ppg} と G_{flow} の比較を示す. なお, G_{flow} については, 初期硬化度と試験片の厚み変化が完了した硬化度の範囲を示すため, 横棒により表現している. また, 試験片の厚み変化が完了した硬化度は, 試験後の厚みに比べて 1% 大きい厚みとなった硬化度で定義した. このように, 圧縮試験後の形状から算出したプリプレグのせん断弾性率 (G_{flow}) は, プリプレグの弾性特性から算出したせん断弾性率 (G_{ppg}) と一致することがわかった. G_{ppg} 中の材料特性のうち硬化過程でその値が変化するものは, K_r を除けばマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率のみであることも鑑みると, 本結果はマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率が Shear flow の流動限界の支配因子の 1 つであるという 2.3.2 項の考察が妥当であることを支持している.

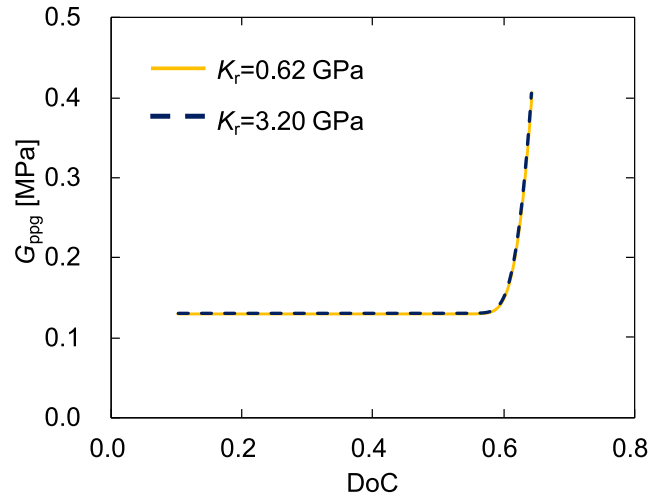
2.4 結言

本章では, 硬化過程におけるプリプレグの流動メカニズムを評価するために, プリプレグ積層体の繊維方向と繊維直交方向の Shear flow と Percolation flow の硬化度依存性を評価した. 得られた結論を以下に示す.

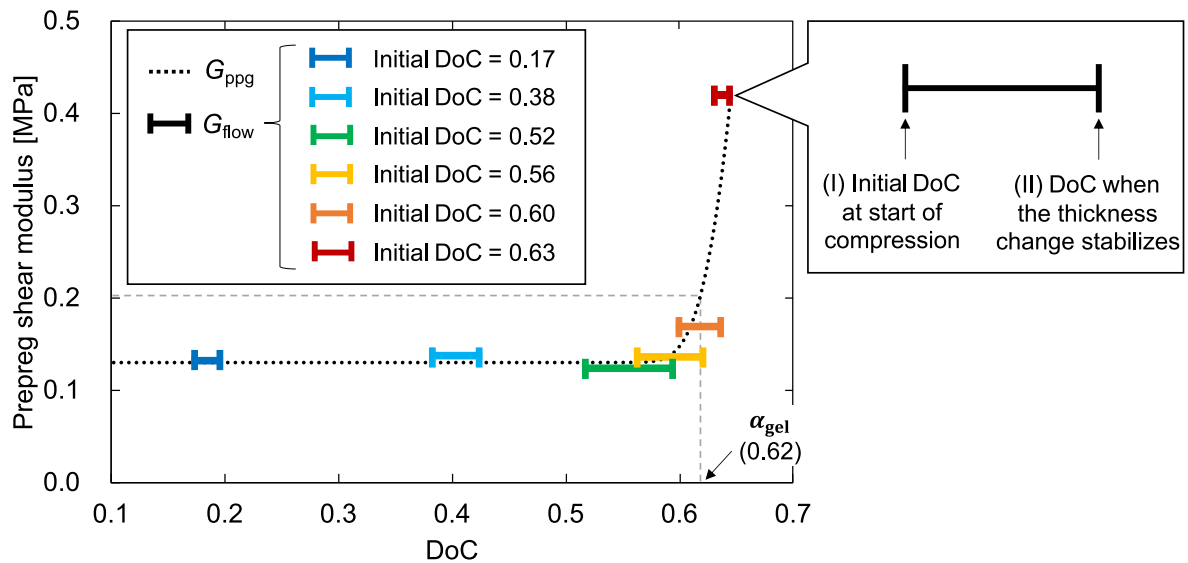
- (1) Shear flow の最大量は, 繊維層の弾性力によって決まる流動限界に支配される.
- (2) マトリクス樹脂のゲル化点を迎えると Percolation flow は発生しなくなる一方, Shear flow は引き続き発生する. この現象は, Shear flow の量がマトリクス樹脂単体における流体から固体への相変化のみに支配されているわけではないことを示唆している.
- (3) ゲル化領域における Shear flow の流動限界は, 繊維層のせん断弾性率とマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の複合効果で決定される.
- (4) Shear flow の流動限界は, 圧力が大きくなるにつれ大きくなり, 最終的には一定値となる. また, この流動限界の圧力依存性は, プリプレグの流動限界が繊維の形状や配列だけで決定されるのではなく, 低圧領域においては繊維の絡み合いのような弾性的な効果によっても決まることを示唆している.

ここで, 硬化過程のプリプレグの実際の流動をモデル化するには, 粘性応答の考慮が不可欠であるということを強調したい. 本章では, プリプレグの流動メカニズムを明らかにすることに重点を置き, 過渡応答を評価していない. ゲル化領域も含む包括的なプリプレグの Shear flow と Percolation flow の連成モデルの構築は, 今後の課題としたい.

本章の議論を踏まえると, マトリクス樹脂のレオロジー特性の影響は次のように総括することができる. まず, マトリクス樹脂の粘度は, Shear flow と Percolation flow の両



(a) Variation in prepreg shear modulus G_{ppg} with DoC predicted using the modified CCA approach. The prediction is insensitive to the uncertainty in the bulk modulus.



(b) Comparison of back-calculated G_{flow} from experiments with G_{ppg} predicted from modified CCA. Each G_{flow} is plotted as a horizontal bar spanning the range of DoC during the test. The left vertical line (I) of the bar means the initial DoC at the start of compression and the right vertical line (II) means the DoC obtained when the thickness change stabilizes.

Fig. 2.11: Shear modulus development of the prepreg during compression tests.

方の流動メカニズムの流速を支配する。一方、それぞれの流動メカニズムで、流動の終了点を決定するレオロジー特性は異なる。具体的には、Percolation flow の終了点はマトリクス樹脂自体のゲル化の影響を受けるのに対し、Shear flow の終了点はプリプレグとしての貯蔵せん断弾性率、つまりプリプレグとしての巨視的なレオロジー特性の影響を受ける。Percolation flow が繊維層の影響も受けるもののマトリクス樹脂自体の流動であるのに対し、Shear flow では繊維とマトリクス樹脂が一体となったプリプレグとしての流動であることから、この結果は自然なものと考えられる。

付録 2.A 圧縮試験中の温度履歴

恒温槽の設定温度と試験片の実温度に差があることが予想されたため、[0]₁₂ のプリプレグ積層体に熱電対を埋め込んだ予備試験を実施した。なお、熱電対は、プリプレグ積層体の 6 番目と 7 番目の層間の中心に埋め込んだ。

Fig. 2.A.1 に、得られた温度履歴を示す。プリプレグ積層体の温度は、加熱開始から 2 分で 149.3 °C となり、2 時間後には最大 153.0 °C となることがわかった。したがって、本圧縮試験では、加熱開始 2 分後から 150 °C (±3 °C) 等温となるものとみなした。

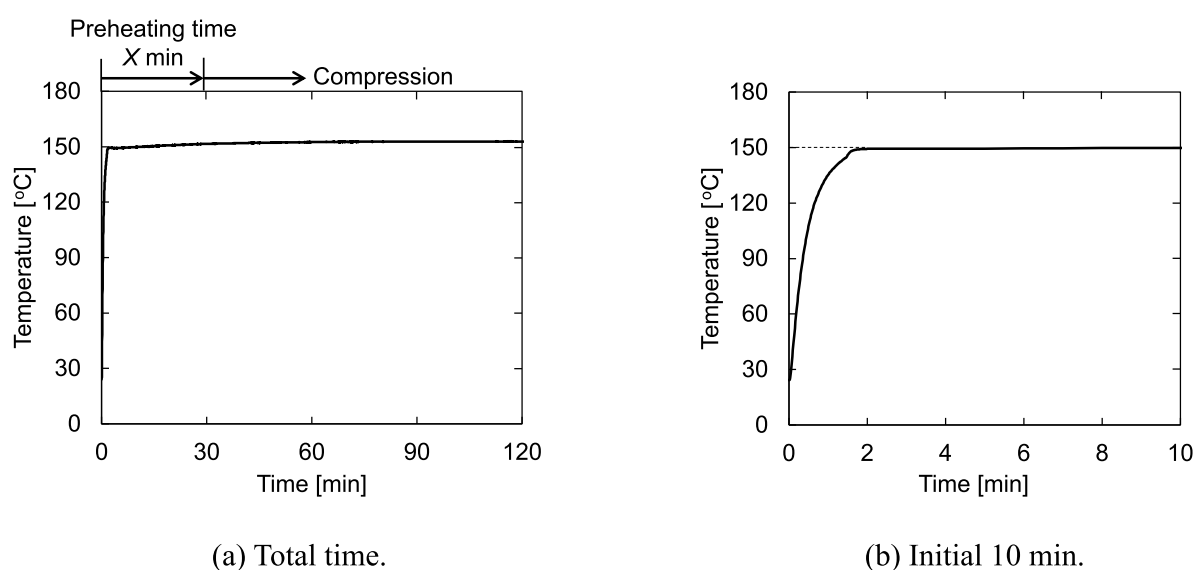


Fig. 2.A.1: Temperature history of the specimen in compression tests.

付録 2.B エポキシ樹脂 NAT1 の硬化モデル

エポキシ樹脂 NAT1 の硬化モデルは、次のモデル式をベースに構築した [52].

$$\dot{\alpha} = \left(\frac{1}{\dot{\alpha}_c} + \frac{1}{\dot{\alpha}_d} \right)^{-1} \quad (2.12)$$

$$\dot{\alpha}_c = A(\alpha)e^{-\frac{B(\alpha)}{T}} \quad (2.13)$$

$$\dot{\alpha}_d = A_d e^{-\frac{B_d}{f}} \quad (2.14)$$

$$f = g(T - T_g) + h \quad (2.15)$$

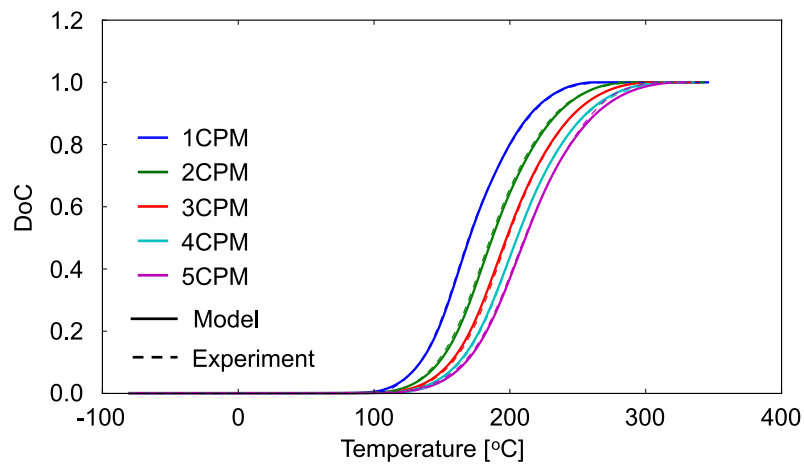
$$T_g(\alpha) = T_{g0} + \frac{\zeta\alpha(T_{g\infty} - T_{g0})}{1 - (1 - \zeta)\alpha} \quad (2.16)$$

なお、 α は硬化度、 T は温度、 T_g はガラス転移温度、 $\dot{\alpha}_c$ は反応性支配の硬化速度、 $\dot{\alpha}_d$ は拡散性支配の硬化速度、 f は自由体積分率、 T_{g0} は未硬化時 (硬化度 0%) のガラス転移温度、 $T_{g\infty}$ は完全硬化時 (硬化度 100%) のガラス転移温度、 $A(\alpha)$ と $B(\alpha)$ は硬化度の関数、 A_d 、 B_d 、 g 、 h 、 ζ は定数である。(2.13) 式は主剤—硬化剤間の反応性、(2.14) 式は分子の拡散性に依存する硬化速度を表す。(2.16) 式は、 T_g の硬化度依存性を表現する DiBenedetto 式である [61]. 硬化モデルの構築においては、データフィッティングソフトウェア KERMODE を用いた [113].

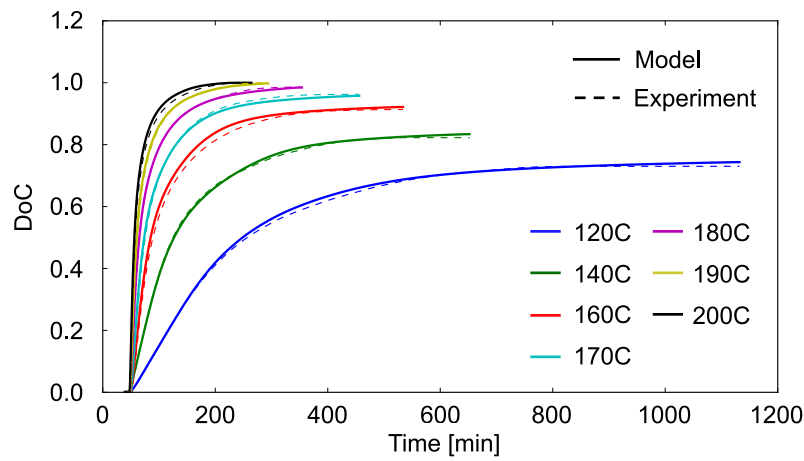
硬化モデルを構築するのに十分なデータセットを得るため、示差走査熱量 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 測定を実施した。示差走査熱量計としては、Q2000 (TA Instruments) を用いた。Table 2.B.1 および 2.B.2 に、具体的な DSC 測定の水準を示す。昇温測定 (Dynamic tests) では、Table 2.B.1 に示す昇温速度で、 $-80 \sim 350$ °C の温度範囲における熱流を計測した。等温測定 (Isothermal tests, Interrupted isothermal tests) では、Table 2.B.2 に示す保持温度での熱流を測定するだけでなく、等温測定後の残存反応熱と T_g も測定するため、次の手順で測定を行った。

- (1) -80 °C で平衡化した後、 50 °C/min で Table 2.B.2 に示す各設定温度まで昇温。
- (2) 各設定温度に応じた保持時間で、温度を保持。
- (3) -80 °C で平衡化。
- (4) 4 °C/min で 350 °C まで加熱。

Fig. 2.B.1 に、DSC 測定の昇温測定、等温測定における本硬化モデルの予測結果を示す。なお、 $A(\alpha)$ と $B(\alpha)$ については Fig. 2.B.2 に、その他の定数については Table 2.B.3 に示す。このように、実験結果を高精度で予測可能な硬化モデルを構築することができた。

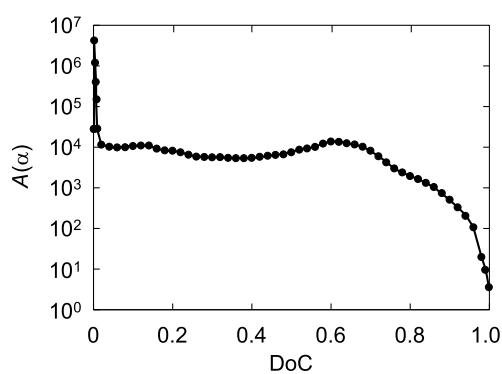


(a) Dynamic tests.

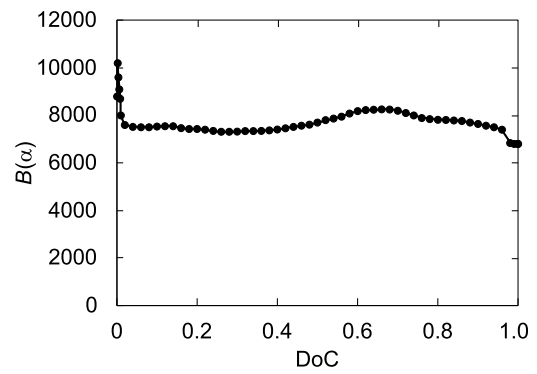


(b) Isothermal tests.

Fig. 2.B.1: Predictivity of the present cure kinetics model of NAT1.



(a) $A(\alpha)$.



(b) $B(\alpha)$.

Fig. 2.B.2: $A(\alpha)$ and $B(\alpha)$ of NAT1.

Table 2.B.1: Dynamic tests on DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Ramp rate [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	
1CPM	1
2CPM	2
3CPM	3
4CPM	4
5CPM	5

Table 2.B.2: Isothermal and interrupted isothermal tests on DSC.

	Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	Duration time [min]
120C	120	1080
140C	140	600
160C	160	480
170C	170	400
180C	180	300
190C	190	240
200C	200	210
160C-10min		10
160C-20min		20
160C-30min		30
160C-45min	160	45
160C-60min		60
160C-90min		90

Table 2.B.3: Parameters for the present cure kinetics model of NAT1.

A'	B'	C [$1/^{\circ}\text{C}$]	D	T_{g0} [$^{\circ}\text{C}$]	$T_{g\infty}$ [$^{\circ}\text{C}$]	ζ
1.0×10^9	4.0×10^3	1.0	94	6.4	158.0	0.55

付録 2.C 圧縮試験中のマトリクス樹脂のレオロジー特性変化の算出

レオメータの温度条件は、一定の昇温速度または等温の測定に限定されるため、圧縮試験の温度履歴をレオメータで再現するのは困難である。そこで、本研究では圧縮試験中の試験片が加熱開始後 2 分で 150 °C に到達したと仮定した上で、150 °C 等温条件下でのレオメータによる動的粘弾性試験の結果から、硬化度を基に圧縮試験中のマトリクス樹脂のレオロジー特性の変化を推定した。

Fig. 2.C.1 に、本算出法の模式図を示す。本算出法においては、換算時間 t' を次式から算出した。

$$t' = t_{\text{DoC}=10\%}^{\text{exp}} + t^{\text{rheo}} - t_{\text{DoC}=10\%}^{\text{rheo}} \quad (2.17)$$

ここで、 $t_{\text{DoC}=10\%}^{\text{exp}}$ は圧縮試験で硬化度 10% に到達した時間、 t^{rheo} は動的粘弾性試験での時間、 $t_{\text{DoC}=10\%}^{\text{rheo}}$ は動的粘弾性試験で硬化度 10% に到達した時間である。なお、硬化度については、付録 2.B で構築した硬化モデルを活用して算出した。

Fig. 2.C.2 に、150 °C 等温条件下でのレオメータによるマトリクス樹脂の動的粘弾性試験の結果を示す。この結果を基に本算出法を用いることで、圧縮試験中のマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率、損失せん断弾性率、および粘度変化を算出することができた (Fig. 2.C.3)。

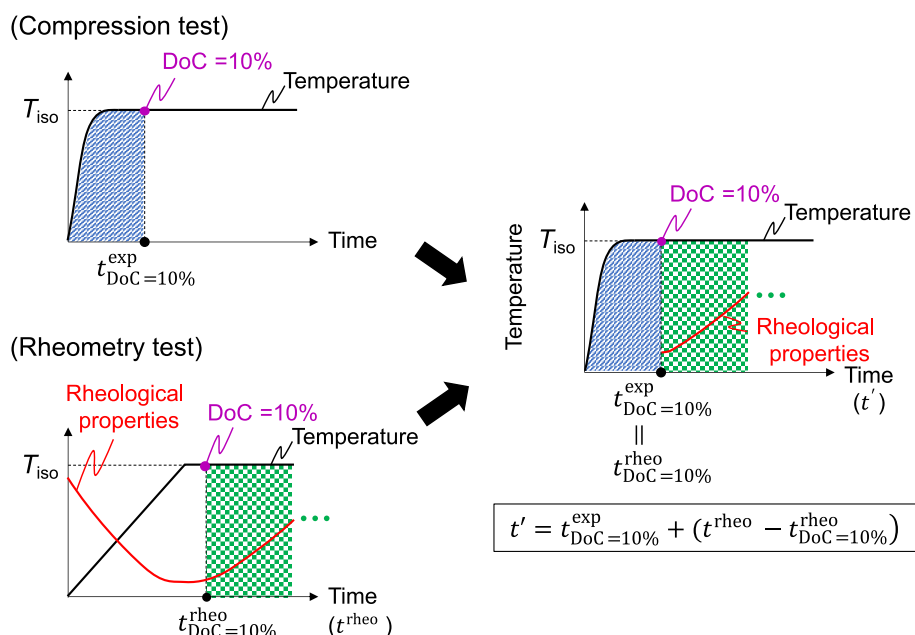


Fig. 2.C.1: Schematic of the estimation method for rheological properties in matrix resin during compression tests.

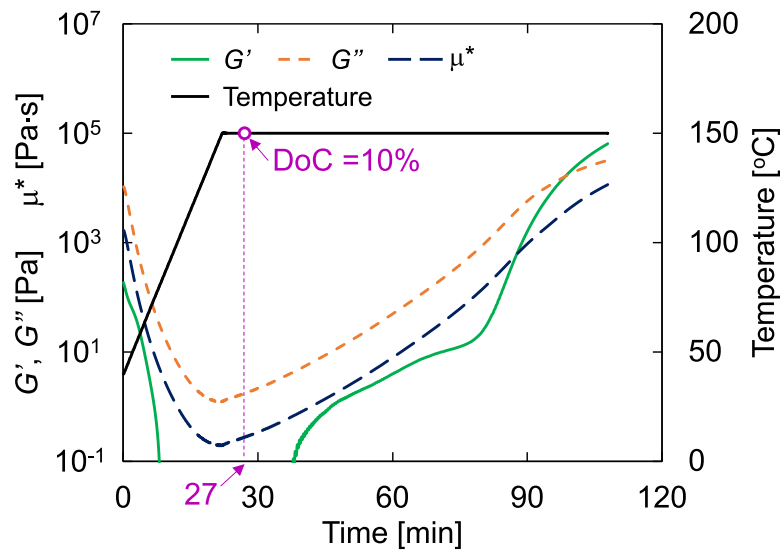


Fig. 2.C.2: Result of the rheometry test of NAT1 resin at isothermal 150 °C. G' , G'' , and μ^* are the shear storage modulus, shear loss modulus, and complex viscosity, respectively. (rheometer, MCR502 (AntonPaar); maximum strain, 100%; frequency, 1 Hz; plate gap, 1 mm. As for the temperature conditions, the initial ramp rate to 150 °C was 4 °C /min.)

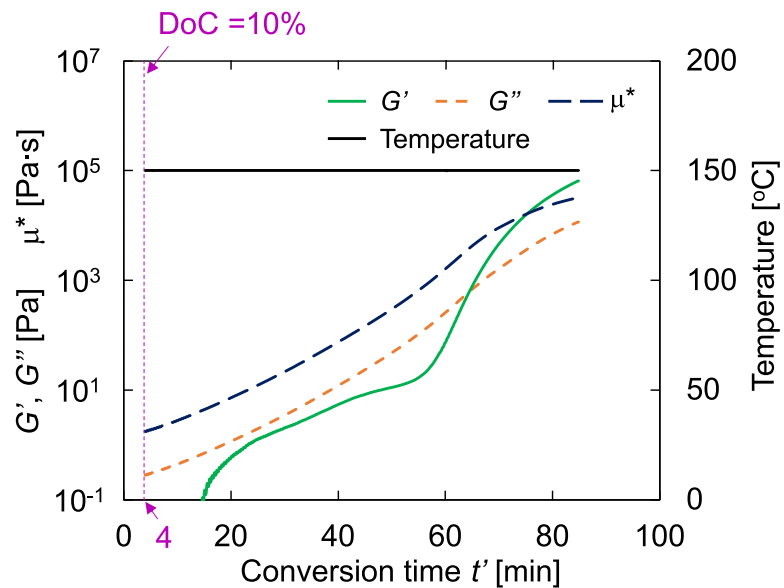


Fig. 2.C.3: Development of rheological properties in compression tests. G' , G'' , and μ^* are the shear storage modulus, shear loss modulus, and complex viscosity, respectively.

3 硬化過程における CF/エポキシプリプレグの相変化モデルの提案

3.1 緒言

2章の相変化領域を含む硬化過程におけるプリプレグの流動メカニズムの検討において、Percolation flow がマトリクス樹脂自体のレオロジー特性に支配されるのに対し、Shear flow はプリプレグとしての巨視的なレオロジー特性に支配されることを示した。つまり、プリプレグは、本質的にマトリクス樹脂としての相変化(ゲル化)だけでなく、プリプレグとしての巨視的な相変化という2種類の相変化を有する材料である可能性がある。

後者を理解する上では、1章で紹介した、プリプレグの相変化領域を連続的に記述した Integrated Flow–Stress (IFS) モデル [40–43] における、材料定数の遷移の考え方が興味深い。IFS モデルでは、プリプレグの弾性定数が、ゲル化前の流動解析では繊維層の弾性定数、ゲル化後の弾性解析ではコンポジットとしての弾性定数で記述されることに着目し、この弾性定数の遷移をプリプレグの相変化として捉えた。また、この遷移を Solidification factor という新たな状態変数を導入することにより記述した。一方、この相変化の考え方はあくまでモデル上の仮定であり、実験的に確かめられたものではない。

そこで、本章では、実験的な材料特性評価からプリプレグとしての巨視的な相変化について検証するとともに、IFS モデルで活用できるような Solidification factor モデルの構築手法を提案する。また、プリプレグとしての巨視的な相変化を議論する上では、2章で Shear flow の流動量を記述する上で重要であることを確認した貯蔵せん断弾性率に着目した。

具体的には、本章では次の検討を実施した。まず、一般的な樹脂組成に適用可能な、マトリクス樹脂のゴム状領域における貯蔵せん断弾性率モデルを構築した。ゲル化による相変化が生じる領域では、一般にマトリクス樹脂はゴム状領域にある。1章で述べたように、硬化過程のゴム状領域の貯蔵せん断弾性率を記述する物理モデルは、硬化反応や分子構造の影響を単純化した上で定式化されているため、本モデルを一般的な熱硬化性樹脂におけるゴム状領域の貯蔵せん断弾性率の定量予測に活用するのは難しい。次に、同一硬化度・温度において、マトリクス樹脂とプリプレグの貯蔵せん断弾性率のクロスプロットを構築し、その関係性を考察した。最後に、プリプレグの貯蔵せん断弾性率をベースとする Solidification factor モデルを提案した。

3.2 ゴム状領域における熱硬化性樹脂の貯蔵せん断弾性率のモデル化

3.2.1 モデル式の構築

Simon らは、確率論的に硬化度と架橋密度との関係を導いた次の Miller–Macosko 式 [67] を活用した上で、二官能エポキシと四官能性を有するアミンにより構成されたエポキシ樹脂における、ゴム状領域のせん断弾性率を次式のように表現した [64].

$$G^r(\alpha, T) = \frac{G_{\alpha=1}^r T \psi}{T_{G_{\alpha=1}^r} \psi_{\alpha=1}} \quad (3.1)$$

$$\psi = (1 - p)^4 + \frac{1}{2} p (1 - p)^3 \quad (3.2)$$

$$p = \left(\frac{1}{r\alpha^2} - \frac{3}{4} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \quad (3.3)$$

なお、 G^r はゴム状領域のせん断弾性率、 α は硬化度、 T は温度、 $G_{\alpha=1}^r$ は基準せん断弾性率 (硬化度 100% のときの G^r)、 $T_{G_{\alpha=1}^r}$ は $G_{\alpha=1}^r$ を測定した基準温度、 $\psi_{\alpha=1}$ は基準有効架橋密度 (硬化度 100% のときの有効架橋密度)、 ψ は有効架橋密度、 p は任意の反応末端 (この反応末端は、硬化途中の分子の反応末端ではなく、硬化前の主剤と硬化剤における反応末端を意味する) が有限の網目にのみつながっている確率、 r は化学量論比である。(3.2)、(3.3) 式が、熱硬化性樹脂の有効架橋密度を記述する Miller–Macosko 式である。また、二官能性を有するモノマーと三官能性を有するモノマーの組合せや、二官能性を有するモノマーと五官能性を有するモノマーの組み合わせも、同様に導出可能である [67].

一方、本モデルは主剤–硬化剤間の反応性、分子量、および物理架橋等の影響を考慮できず、適用可能な樹脂組成は限定的である。そこで、本研究では、貯蔵せん断弾性率 G' において有効架橋密度を活用したモデルが活用できることを仮定した上で、Miller–Macosko 式を半経験化したモデルを考案することとした。

Fig. 3.1 に、アミンの官能基数を変化させた場合の ψ と p の硬化度依存性を示す。ゲル化が開始する硬化度を $\alpha_{\text{gel_start}}$ とすると、次のように境界条件はまとめることができる。

$$p = 1, \psi = 0 \quad (\alpha = \alpha_{\text{gel_start}}) \quad (3.4)$$

$$p = 0 \quad (\alpha = 1) \quad (3.5)$$

$p = 1$ の時の硬化度は、分子量無限大のネットワークが生成される臨界点であり、ゴムのような架橋構造のでき始めを示している。硬化が進むにつれ架橋構造の一部となるモノマーが増加 (p が単調減少) し、最終的には全てのモノマーが架橋構造の一部となる

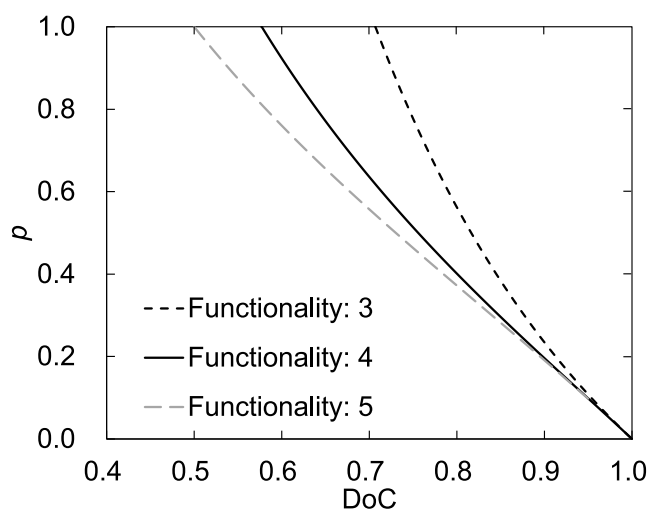
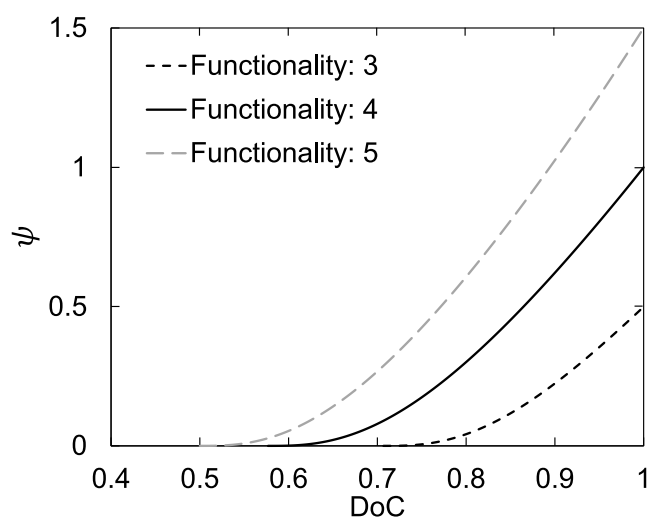
(a) p .(b) ψ .

Fig. 3.1: Degree of cure dependence in the p and ψ . Functionality is the maximum number of reactions in amine.

($p = 0$). 架橋密度も硬化度 100% の状態に近づいていく (ψ が単調増加). また, p の関数形としては, 硬化度に対する負の指数関数を含む.

以上を踏まえ, 四官能性を有するアミンにおける一般化式として ψ と p を定式化した上で, マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率 G'_r を次式のように表現した.

$$G'_r(\alpha, T) = \frac{G'_{r,\alpha=1} T \psi}{T G'_{r,\alpha=1} \psi_{\alpha=1}} \quad (3.6)$$

$$\psi = ap^3(1-p) + bp^2(1-p)^2 + cp(1-p)^3 + (1-p)^4 \quad (3.7)$$

$$p = \frac{(\alpha_{\text{gel_start}})^\gamma}{1 - (\alpha_{\text{gel_start}})^\gamma} \left[\frac{1}{\alpha^\gamma} - 1 \right] \quad (3.8)$$

なお、 $G'_{r,\alpha=1}$ は基準貯蔵せん断弾性率 (硬化度 100% のときの G'_r)、 $T_{G'_{r,\alpha=1}}$ は $G'_{r,\alpha=1}$ を測定した基準温度、 a 、 b 、 c 、 γ は定数である。次項以降では、本モデルの有効性について議論する。

3.2.2 実験方法

マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の硬化度依存性を議論するため、レオメータによる動的粘弾性試験を実施した。マトリクス樹脂としては、2章で用いたプリプレグのマトリクス樹脂である、2種の二官能エポキシと1種のジアミン (四官能性を有するアミン) で構成されるエポキシ樹脂 NAT1 を使用した。

具体的な試験条件を Table 3.1 に示す。レオメータとしては、MCR502 (Anton-Paar) を使用し、直径 25 mm の平行平板を用いて測定を実施した。Fig. 3.2 に本試験の温度条件を示す。本試験では、測定前の初期温度を 40 °C とし、各設定温度 (T_{iso}) への昇温速度は 4 °C/min とした。

3.2.3 実験とモデルの比較

Fig. 3.3 に、提案モデルを用いて 200 °C 等温時のマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の変化とフィッティングした結果、Table 3.2 にフィッティングに使用した定数の値を示す。なお、実験結果の硬化度については、2章で構築した NAT1 の硬化モデルにより算出した。このように、本提案モデルを用いることで、精度良く実験値を記述できることが確認できた。

Table 3.1: Detail of the rheometry tests for matrix resin (NAT1) in the present study. The ramp rates until reaching each setting temperature was set to 4 °C/min (initial temperature, 40 °C).

Thickness during isothermal tests [mm]	Control method	Frequency [Hz]	Maximum strain [%]	Isothermal temperature T_{iso} [°C]
0.75	Gap control (0.75 mm)	10	1.0	140, 160, 170, 180, 200

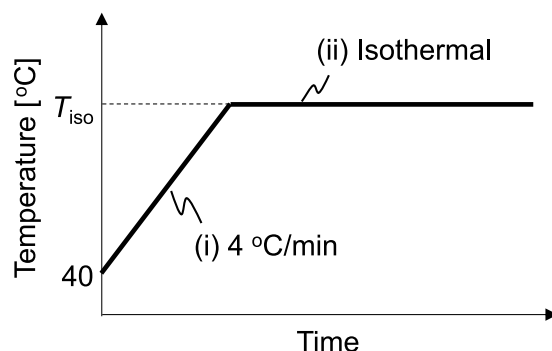


Fig. 3.2: Temperature histories during the rheometry tests.

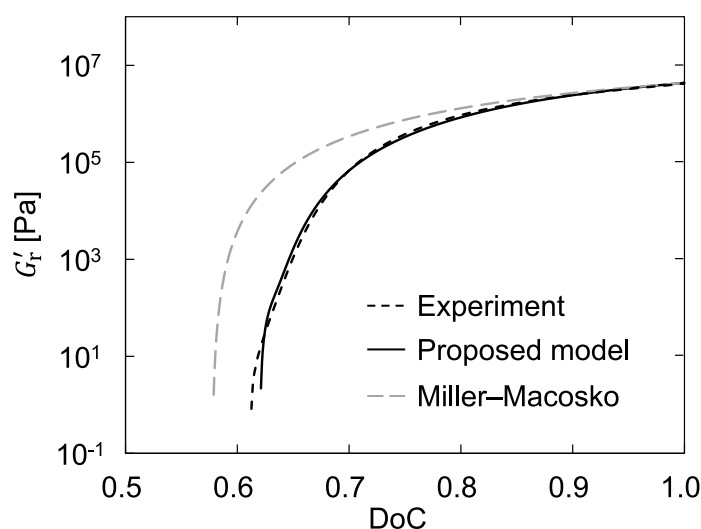


Fig. 3.3: Fitting result of the proposed model with the shear storage modulus (G'_r) of the matrix resin at $T = 200$ °C. The proposed model is also compared with a theoretical model [64] based on Miller–Macosko equation [67] ($\alpha_{\text{shift}} = 0$).

また、Fig. 3.3 には、比較のため Miller–Macosko のモデル式 ((3.1)～(3.3) 式) による予測結果も同時に示す。NAT1 は、2 種類の二官能エポキシと四官能性を有するアミンで構成されているため、(3.1)～(3.3) 式で予測できるとも解釈できる。しかし、実際には実験結果を定量的に予測することは困難であった。したがって、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の硬化度依存性を定量的に予測する上では、半経験的な本提案モデルが有効であることが示唆された。

一方、レオメータによる動的粘弾性試験で、保持温度を変えた場合のマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の硬化度依存性 (Fig. 3.4) を確認すると、高温ほど高硬化度領域で貯蔵せん断弾性率が増大することがわかった。本提案モデル ((3.6)～(3.8) 式) から温度依存性を考察すると、温度依存性はエントロピー弾性を表す (3.6) 式のみで表現されているた

Table 3.2: Parameters of the proposed shear modulus model for NAT1 resin.

$G'_{r,\alpha=1}$ [MPa]	a	b	c	$\alpha_{\text{gel_start}}$	γ
4.36	4.7×10^{-6}	0.015	-0.16	0.62	2.53

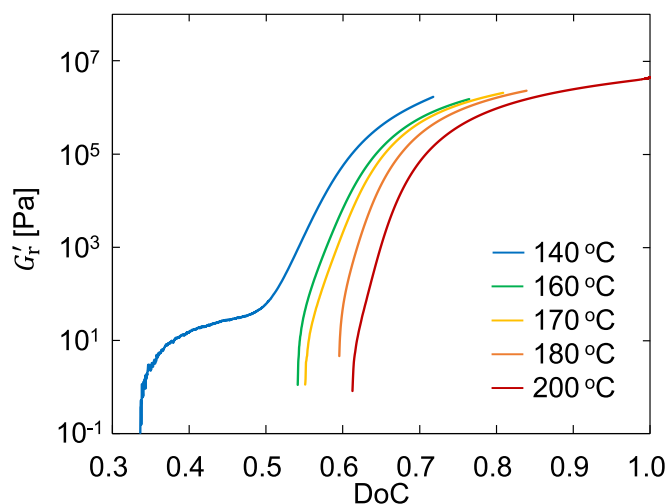


Fig. 3.4: Development of the shear storage modulus (G'_r) of the matrix resin during the rheometer tests.

め、むしろ Fig. 3.4 の実験結果とは逆の傾向となる。

この原因としては、半硬化状態の架橋ネットワークの不完全性が関係しているものと推定する。半硬化状態では、完全硬化の状態と比べて架橋構造の形成が不十分であるため、分子構造の取りうる配置の自由度は高く、分子同士の絡み合いのような物理的な架橋構造が比較的容易に形成されるものと考えられる。物理的な架橋は、共有結合等の化学的な結合と比べ、温度上昇により容易に架橋が解消される傾向にあるため、Fig. 3.4 のようなマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の温度依存性が生じた可能性が挙げられる。

この仮説の立証については今後の課題とする。本研究では、この実験結果を定量的に予測するため、提案モデルの更なる修正を行うこととした。

3.2.4 温度依存性の考慮

Fig. 3.4 の各保持温度におけるマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の硬化度依存性を確認すると、140 °C の硬化度 50% 以下の領域を除き、硬化度軸に対して水平にシフトすることで、その結果を予測可能であることがわかる。そこで、(3.8) 式を次のように修正す

ることで温度依存性を考慮した。

$$p = \frac{(\alpha_{\text{gel_start}})^\gamma}{1 - (\alpha_{\text{gel_start}})^\gamma} \left[\frac{1}{\{\alpha - \alpha_{\text{shift}}(T)\}^\gamma} - 1 \right] \quad (3.9)$$

$\alpha_{\text{shift}}(T)$ は、温度 200 °C を基準とする硬化度のシフトファクターである。 $\alpha_{\text{shift}}(T)$ の関数形について未知であるため、保持温度 140, 160, 170, 180 °C のそれぞれの実験結果に対して $\alpha_{\text{shift}}(T)$ をフィッティングすることで、 $\alpha_{\text{shift}}(T)$ の関数形も含めて決定することとした。

Fig. 3.5(a) に、各保持温度での実験結果とのフィッティング結果を示す。このように、 $\alpha_{\text{shift}}(T)$ のみのフィッティングにより、各保持温度の実験結果を予測できることがわかった。140 °C の結果については、実験結果との乖離が大きくなっているが、これは本温度が比較的低温領域であるため、物理的な架橋の効果が大きくなったためと推定する。

Fig. 3.5(b) に、適用した $\alpha_{\text{shift}}(T)$ の値を示す。このように、 $\alpha_{\text{shift}}(T)$ は温度と線形関係にあり、基準温度 $T_{\text{ref}} (= 200 \text{ °C})$ を用いた次の線形モデルで概ね表現できることがわかった。

$$\alpha_{\text{shift}}(T) = 1.72 \times 10^{-3}(T - T_{\text{ref}}) \quad (3.10)$$

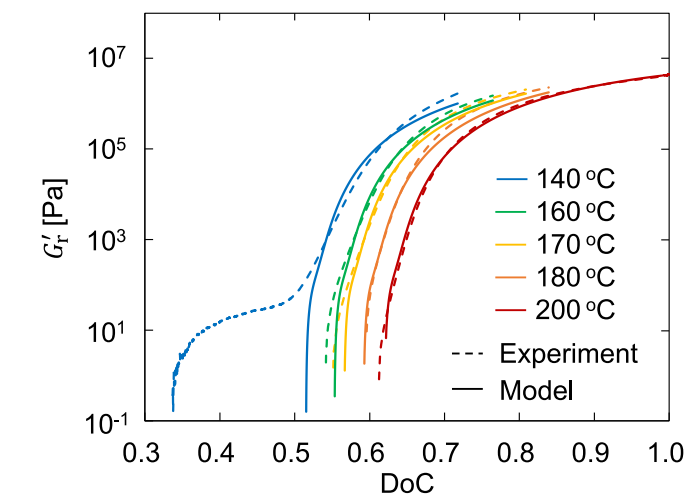
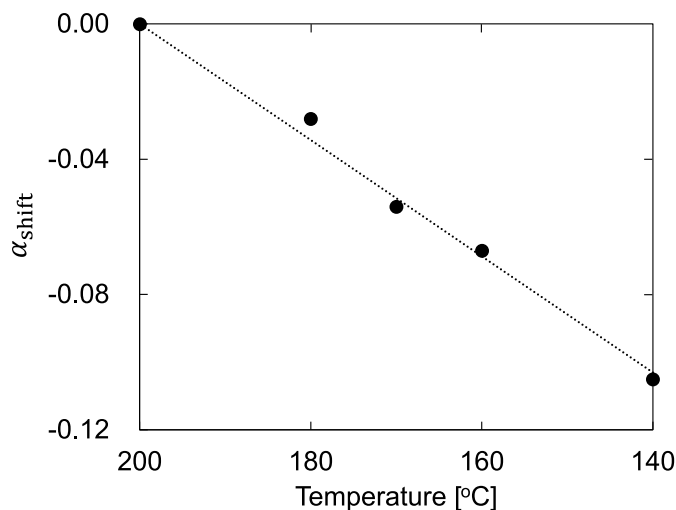
一方、本評価は限られた温度範囲 (140~200 °C) の結果であり、適用可能な範囲は評価した温度範囲に限定される。汎用的な $\alpha_{\text{shift}}(T)$ モデルの構築については、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率における温度依存性の発現メカニズムの明確化と合わせて、今後の検討課題としたい。

3.3 硬化過程におけるマトリクス樹脂とプリプレグの貯蔵せん断弾性率の関係性

本節では、レオメータによる動的粘弾性試験を通じた、硬化過程におけるマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率とプリプレグの面外貯蔵せん断弾性率 (G'_{23}) の関係性の評価について述べる。

3.3.1 実験方法

マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率とプリプレグの G'_{23} の関係性を評価する上で、3.2.2 項に記載のマトリクス樹脂の動的粘弾性試験だけでなく、プリプレグの動的粘弾性試験についても実施した。プリプレグとしては、2章と同様に、T800S/NAT1 (炭素繊維；T800S, マトリクス樹脂；NAT1, 繊維体積含有率 Vf；57.5%, 公称厚み；0.19 mm) を用いた。また、レオメータによる動的粘弾性試験の条件を Table 3.3 に示す。概ね 3.2.2 項

(a) DoC v.s. G'_r .(b) $\alpha_{\text{shift}}(T)$ derived from model fitting.Fig. 3.5: Fitting results of the proposed G'_r model with experimental results.

のマトリクス樹脂の試験と同じ試験条件ではあるが、プリプレグの試験では、プリプレグに常に圧力が加わるように、平行平板間の制御を変位一定ではなく、荷重一定で試験を実施した。温度条件は、マトリクス樹脂の試験と同じく、Fig. 3.2 に示す温度履歴を与えた。

3.3.2 評価方法

マトリクス樹脂とプリプレグの動的粘弾性試験の結果から、同一硬化度・温度における貯蔵せん断弾性率のクロスプロットを構築した。構築方法の模式図を Fig. 3.6 に示す。

クロスプロットの構築にあたっては、同一の保持温度のマトリクス樹脂とプリプレグの貯蔵せん断弾性率の値を活用し、同一硬化度の点をマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率—プリプレグの面外貯蔵せん断弾性率空間にプロットすることで、各保持温度における貯蔵せん断弾性率の関係性を評価した。なお、クロスプロットの開始点は、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の増大開始点とした。

3.3.3 実験結果および考察

Fig. 3.7 に、動的粘弾性試験により構築したプリプレグの面外貯蔵せん断弾性率 G'_{23} (以下、 G'_{ppg} と記載) とマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率 (以下、 G'_r と記載) のクロスプロットを示す。まず、硬化過程における G'_{ppg} と G'_r の関係は、温度に依存しないことがわかった。硬化度と温度は、成形中の材料の状態を記述する上で重要な状態変数であるが、成形過程の G'_{ppg} の変化を記述する上では、このクロスプロットを取得し、 G'_r の温度・硬

Table 3.3: Detail of the rheometry tests for prepreg (T800S/NAT1) in the present study. The ramp rates until reaching each setting temperature was set to 4 °C/min (initial temperature, 40 °C).

Stacking Sequence	Control method	Frequency [Hz]	Maximum strain [%]	Isothermal temperature T_{iso} [°C]
[0/90] ₂	Load control (1 N)	10	1.0	140, 160, 170, 180, 200

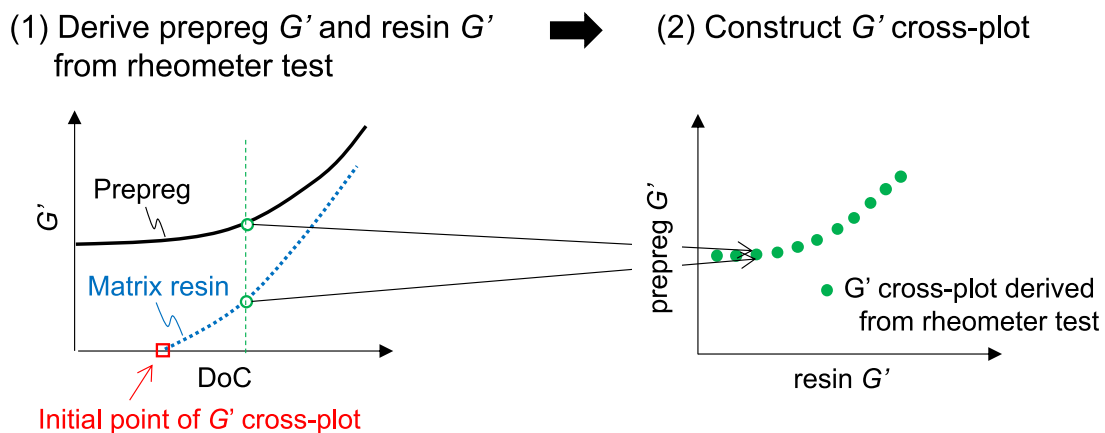
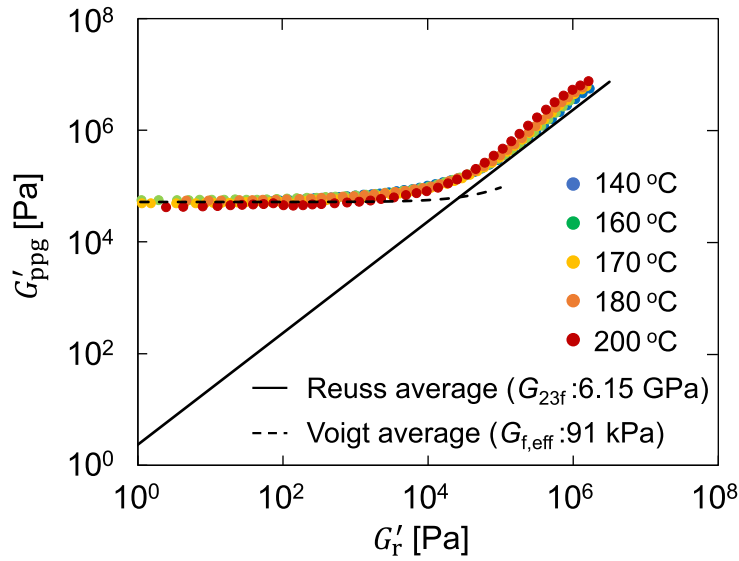


Fig. 3.6: Schematics of the method to construct G' cross-plot.

Fig. 3.7: G' cross-plots of the matrix resin and prepreg.

化度依存性を適切にモデル化することが重要であり、かつ十分であることが示唆された。また、このクロスプロットについてもモデル化が可能であり、後の節で比較を行う。

次に、 G'_{ppg} と G'_r との関係を実験可能なマイクロメカニクスモデルに着目すると、記述可能なモデルが G'_r の大きさにより異なることがわかった。例えば、マトリクス樹脂が十分硬化した領域、つまり G'_r が十分大きい領域では、繊維とマトリクスの混合体中で等応力状態を仮定した次の Reuss 平均で概ね G'_{ppg} を記述可能である。

$$\frac{1}{G'_{\text{ppg}}} = \frac{V_f}{G_{23f}} + \frac{1 - V_f}{G'_r} \quad (3.11)$$

ここで、 G_{23f} は繊維の面外せん断弾性率 (6.15 GPa [111])、 V_f は繊維体積含有率 (57.5 %) である。一方、 G'_r が小さい領域では、Reuss 平均では実験結果との乖離が大きくなり、むしろ等ひずみ状態を仮定した次の Voigt 平均で記述することができる。

$$G'_{\text{ppg}} = V_f G_{f,\text{eff}} + (1 - V_f) G'_r \quad (3.12)$$

ここで、 $G_{f,\text{eff}}$ は繊維の有効せん断弾性率であり、実験結果とフィッティングすることで決定した ($G_{f,\text{eff}} = 91 \text{ kPa}$)。

面外貯蔵せん断弾性率において、このようなマイクロメカニクスモデルの遷移が発生する原因としては、繊維の絡み合いによる効果と推定する。仮にプリプレグの繊維が理想的な一方向配列をしていた場合、マトリクス樹脂の弾性率が非常に小さくなると、繊維間の接触がないため応力を伝達できないものと考えられる。一方、実際のプリプレグで

は繊維同士が絡み合っているため、仮に繊維層のみの状態で面外せん断変形を与えたとしても、応力を伝達することが可能である。

つまり、マトリクス樹脂の弾性率が大きい領域では繊維間の応力伝達が主にマトリクス樹脂を介していたものが、マトリクス樹脂の弾性率が小さい領域ではこの絡み合いの効果が支配的にあらわれるようになったものと推定する。また、このマトリクス樹脂の弾性率が小さい領域の G'_{ppg} を記述するためには、マイクロメカニクスモデルに代入する繊維のせん断弾性率を、実際の繊維の弾性率よりも非常に小さな値とする必要があった。これは、絡み合いによる繊維間の応力伝達が存在するため、繊維としてのせん断弾性率ではなく、繊維層としてのせん断弾性率を繊維の体積で代表したせん断弾性率を用いて、マイクロメカニクスモデルに反映する必要があったためと推定する。

以上をまとめると、プリプレグの面外貯蔵せん断弾性率においては、硬化過程で混合体のマイクロメカニクスモデルの上下界を遷移するような、劇的な力学状態の変化が生じることが示唆された。次節では、この遷移をプリプレグとしての巨視的な相変化とみなした上で、IFS モデルにおける相変化を記述する状態変数である Solidification factor のモデル化を行った。

3.4 Solidification factor のモデル化

3.4.1 貯蔵せん断弾性率をベースとした Solidification factor モデルの構築

Fig. 3.8 に、IFS モデルにおける Solidification factor λ による相変化の表現の模式図を示す。IFS モデルでは、次の仮定を置いた上で相変化を表現する。

- (I) プリプレグの固化が完了した場合、材料定数は繊維とマトリクス樹脂の特性で記述される一般的なコンポジットの複合則に従う。 ($\lambda = 1$)
- (II) プリプレグの固化が開始されていない場合、材料定数は繊維層の特性に従う。 ($\lambda = 0$)
- (III) (I) と (II) の中間領域が存在し、この中間領域では連続的な遷移が生じる。 ($0 < \lambda < 1$)

ここで、「コンポジット」とは、「固体のマトリクス樹脂と繊維で構成される複合材料」を意味する。また、「固化」は、「流体から固体への遷移」を意味することを強調しておく。例えば、固化が完了した (I) の領域でも、硬化が進行することで弾性率等は増大する。

この考え方は、3.3 節で述べた、硬化過程におけるプリプレグの面外貯蔵せん断弾性率のマイクロメカニクスモデルの遷移とも対応している。具体的には、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率が大きい領域では、コンポジットの G_{23} に通常用いられる Reuss 平均

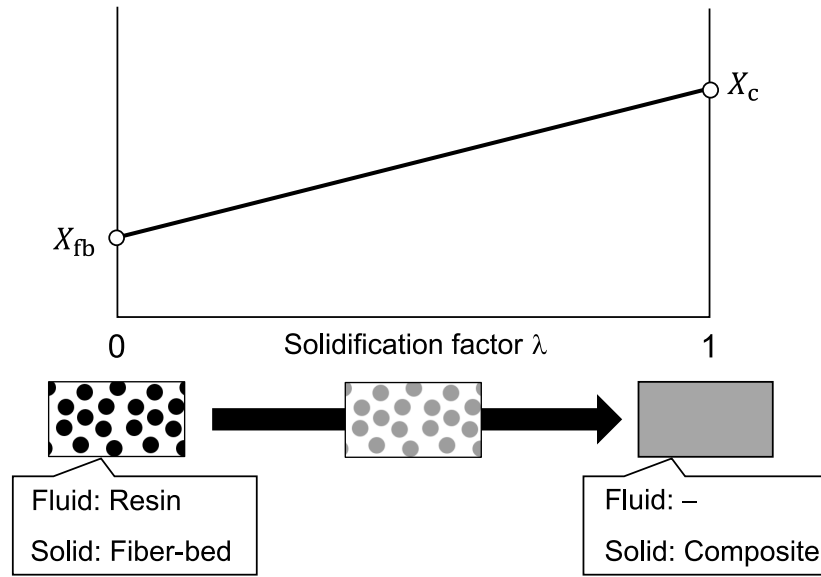


Fig. 3.8: Schematics of the physical meaning of solidification factor. X refers material properties such as bulk modulus, shear modulus, coefficient of cure shrinkage, and coefficient of thermal expansion. The subscripts mean fiber-bed (fb) and composite (c) [40–43].

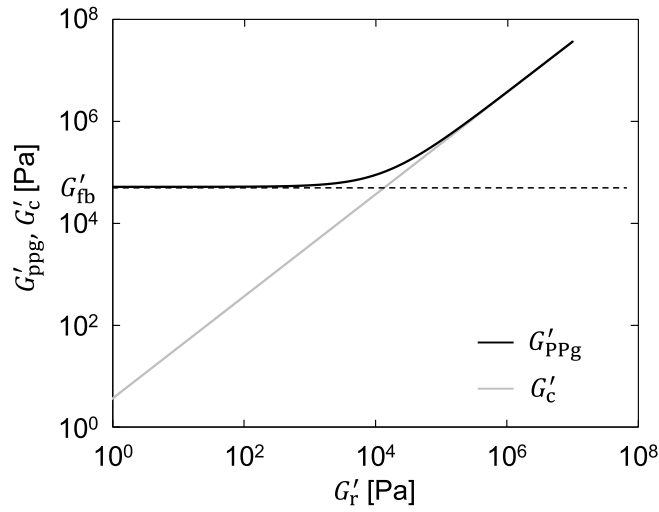
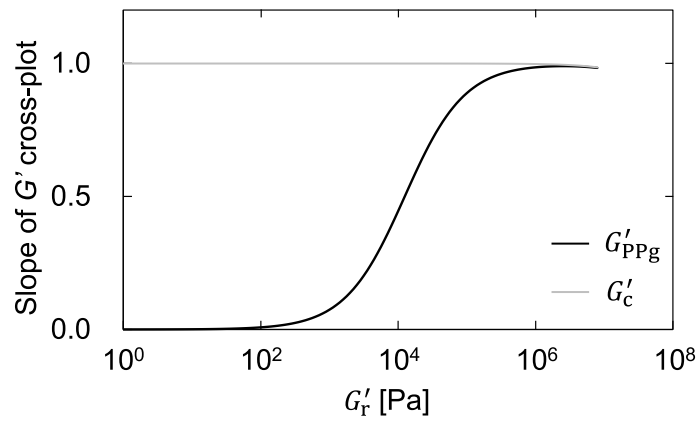
で記述されており、上記の (I) に対応する。一方、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率が小さい領域では、Reuss 平均は用いることができず、繊維がほぼ全ての応力を負担する Voigt 平均で記述されており、上記の (II) に対応する。

そこで、3.3 節の G'_{ppg} と G'_r の関係を用いて、Solidification factor モデルの構築を行った。Fig. 3.9(a) に、コンポジット、およびプリプレグの貯蔵せん断弾性率 (それぞれ G'_c , G'_{ppg}) のモデルを示す。ここで、 G'_{ppg} については、2 章でも活用した次の現象論的な修正 CCA (Composite Cylinders Assemblage) モデルを活用した [110]。

$$G'_{ppg} = \frac{G_m[K_r(G_{23f} + G_m) + V_f K_r(G_{23f} - G_m) + 2G_{23f}G_m]}{K_r(G_{23f} + G_m) + 2G_{23f}G_m + V_f(K_r + 2G_m)(G_{23f} - G_m)} \quad (3.13)$$

$$G_m = G'_r + g_{fb} \quad (3.14)$$

なお、 K_r はマトリクス樹脂の体積弾性率、 G_{23f} は繊維の面外せん断弾性率、 g_{fb} は繊維の絡み合いを表現する定数である。これらの値は、2 章と同様 $G_{23f} = 6.15 \text{ GPa}$ [111], $V_f = 57.5 \%$, $K_r = 0.62, 3.2 \text{ GPa}$ [112] とした。また、 g_{fb} については実験結果と合うように 14 kPa と設定することで、Fig. 3.7 の実験結果を精度よく予測できることを確認した (Fig. 3.10)。

(a) G' cross-plot.(b) Slope of the G' cross-plot.Fig. 3.9: Dependence of G'_r on the slopes of G'_c and G'_{ppg} .

また、 G'_c については次の CCA モデル [109] で記述した。

$$G'_c = \frac{G'_r [K_r (G_{23f} + G'_r) + V_f K_r (G_{23f} - G'_r) + 2G_{23f} G'_r]}{K_r (G_{23f} + G'_r) + 2G_{23f} G'_r + V_f (K_r + 2G'_r) (G_{23f} - G'_r)} \quad (3.15)$$

V_f , K_r , G_{23f} については、 G'_{ppg} モデルに適用した値と同じである。

本項の冒頭の議論を鑑みると、Solidification factor は次の 2 種類のモデル化手法が考えられる。1つ目が、ある硬化度 (ある G'_r) における貯蔵せん断弾性率自体の大きさを基準とするものである。この場合、過去に提案された Solidification factor による材料定数の遷移モデル [40–43] を式変形することで、Solidification factor λ は次式のように表現で

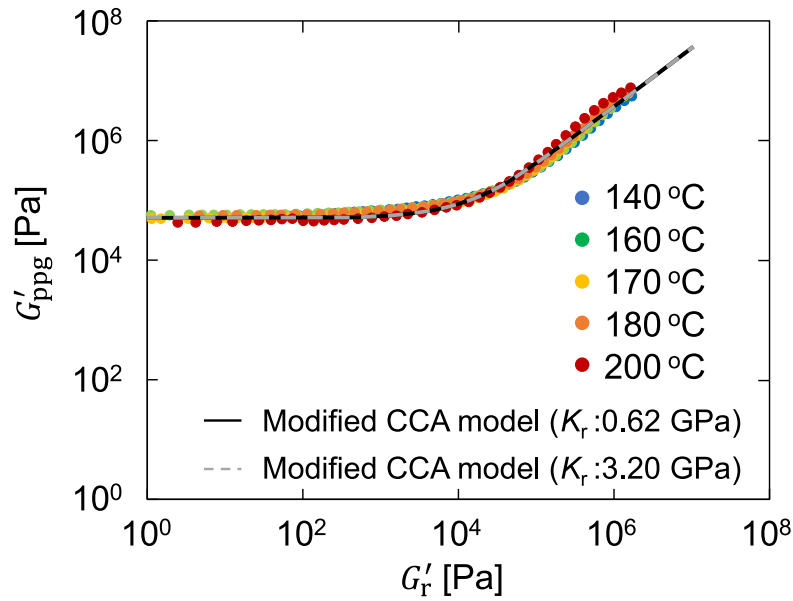


Fig. 3.10: Comparison between experiments and modified CCA (Composite Cylinders Assemblage) model in the G' cross-plots of the matrix resin and prepreg ($g_{fb}=14$ kPa).

きる。

$$\lambda = \frac{G'_{ppg} - G'_{fb}}{G'_c - G'_{fb}} \quad (3.16)$$

G'_{fb} は繊維層の面外貯蔵せん断弾性率 G'_{23} であり、(3.14) 式の $G'_r = 0$ とした際の G'_{ppg} に相当する。

2つ目が、 G' のクロスプロットの傾きを基準とするものである。 G' のクロスプロットの傾きは、ある硬化度・温度における瞬間的な G'_{ppg} への G'_r の寄与の程度を表す。したがって、 G'_{ppg} と G'_c の傾きに注目することで、プリプレグがコンポジットとして振る舞うか逐次的に評価できる。

Fig. 3.9(b) にプリプレグとコンポジットにおける G' のクロスプロットの傾きを示す。 G'_{ppg} の傾きは、硬化の進展 (G'_r の増大) により、0 から徐々に G'_c の傾きに漸近していく。さらに、Solidification factor が複合則との比較で議論されることを鑑みると、Solidification factor モデルは、 G'_c の傾きに対する G'_{ppg} の傾きの比として次式で定義できる。

$$\lambda = \frac{\partial(\log_{10} G'_{ppg}) / \partial(\log_{10} G'_r)}{\partial(\log_{10} G'_c) / \partial(\log_{10} G'_r)} \quad (3.17)$$

次項では、まず (3.16) 式と (3.17) 式の違いを議論した上で、成形シミュレーションにおいて重要な状態変数である硬化度・温度に対する依存性を示す。また、マトリクス樹脂の流体—固体遷移の代表点であるゲル化点と比較することで、Solidification factor とマト

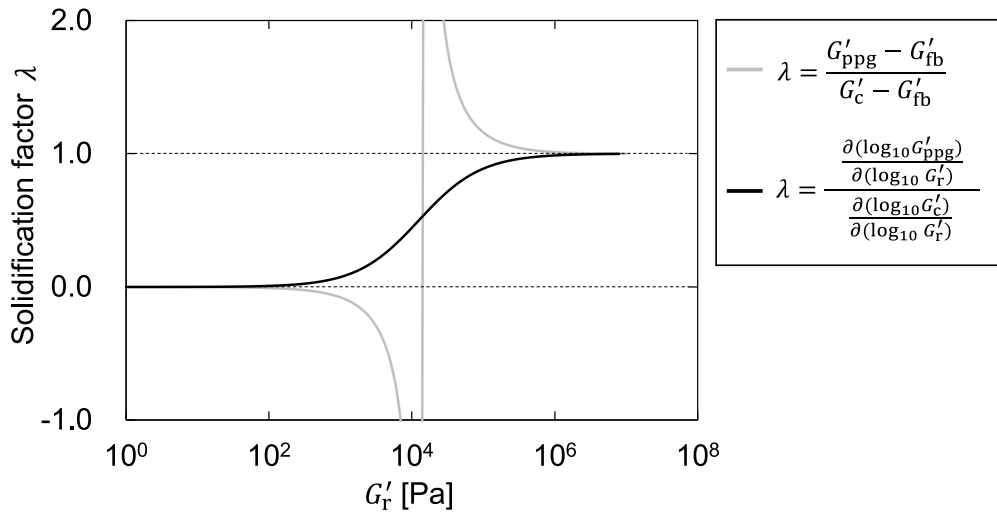


Fig. 3.11: Comparison between the proposed solidification factor model and the previous model proposed by Niaki [40–43].

リクス樹脂のゲル化との関係についても議論する。

3.4.2 Solidification factor モデルの構築結果

Fig. 3.11 に、(3.16) および (3.17) 式により構築した Solidification factor モデルを示す。まず、それぞれのモデルでマトリクス樹脂が液相としてみなされる領域 ($\lambda = 0$)、マトリクス樹脂が固相としてみなされる領域 ($\lambda = 1$) となる領域に着目すると、(3.16) 式と (3.17) 式が重なることが確認できる。

しかし、Solidification factor の遷移領域に着目すると、(3.17) 式では $0 < \lambda < 1$ の間を連続的に遷移していくのに対して、(3.16) 式では不連続的な遷移を示す。これは G'_r が小さい領域では、 G'_c が G'_{fb} よりも小さくなることが原因である。硬化が進むにつれて G'_c のみ増加することで、(3.16) 式の分母が 0 に近づき、 λ は ∞ に発散してしまう。したがって、Solidification factor をモデル化する上では、逐次的な G'_r の寄与を示す貯蔵せん断弾性率のクロスプロットの傾きの活用した (3.17) 式が有効であることが確認できた。

以上より、Solidification factor モデルは、3.2 節で構築した G'_r のモデルを組み合わせることで、Solidification factor λ の硬化度・温度依存性を次式のように整理できる。

$$\begin{aligned}
\lambda &= \frac{\partial(\log_{10} G'_{\text{ppg}})/\partial(\log_{10} G'_r)}{\partial(\log_{10} G'_c)/\partial(\log_{10} G'_r)} \\
G'_{\text{ppg}} &= \frac{G_m[K_r(G_{23f} + G_m) + V_f K_r(G_{23f} - G_m) + 2G_{23f} G_m]}{K_r(G_{23f} + G_m) + 2G_{23f} G_m + V_f(K_r + 2G_m)(G_{23f} - G_m)} \\
G_m &= G'_r + g_{\text{fb}} \\
G'_c &= \frac{G'_r[K_r(G_{23f} + G'_r) + V_f K_r(G_{23f} - G'_r) + 2G_{23f} G'_r]}{K_r(G_{23f} + G'_r) + 2G_{23f} G'_r + V_f(K_r + 2G'_r)(G_{23f} - G'_r)} \\
G'_r &= \frac{G'_{\alpha=1} T}{T_{G'_{\alpha=1}} \psi_{\alpha=1}} ap^3(1-p) + bp^2(1-p)^2 + cp(1-p)^3 + (1-p)^4 \\
p &= \frac{(\alpha_{\text{gel_start}})^\gamma}{1 - (\alpha_{\text{gel_start}})^\gamma} \left[\frac{1}{\{\alpha - \alpha_{\text{shift}}(T)\}^\gamma} - 1 \right] \\
\alpha_{\text{shift}}(T) &= 1.72 \times 10^{-3}(T - T_{\text{ref}})
\end{aligned} \tag{3.18}$$

(3.18) 式を用いて 140, 160, 170, 180, 200 °C 一定時の Solidification factor の硬化度依存性を示したのが Fig. 3.12 である。このように、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の硬化度・温度依存性に従い、Solidification factor も硬化度・温度依存性を示すことがわかる。IFS モデルの先行研究例 [40–43] では、Solidification factor は温度によらない硬化度のみの関数として使用されていたが、実際には温度の影響も考慮してモデル化する必要があることが示唆された。

また、Fig. 3.12 には、硬化により貯蔵せん断弾性率と損失せん断弾性率が等しくなる硬化度で定義されるマトリクス樹脂のゲル化点についても示した。このように、マトリクス樹脂のゲル化点は、Solidification factor の遷移過程に位置することが確認できた。ここで、Solidification factor が 0 の領域は Fig. 3.7 において Voigt 平均で記述される領域、Solidification factor が 1 の領域は Fig. 3.7 において Reuss 平均で記述される領域である。3.3.3 項で Voigt 平均から Reuss 平均へのマイクロメカニクスモデルの遷移をプリプレグの相変化と捉えたが、Fig. 3.12 でマトリクス樹脂のゲル化点がこの遷移の中間点に位置していることから、このマイクロメカニクスモデルの遷移はマトリクス樹脂の流体から固体への遷移に関係して発生していることが示唆された。

一方、Fig. 3.12 からは、温度によってゲル化点における Solidification factor の値は変化することも確認された。本章冒頭で、プリプレグではマトリクス樹脂単体の相変化とプリプレグとしての巨視的な相変化の 2 種類の相変化が発生する材料である可能性を指摘したが、これらの相変化は定性的には対応するものの厳密にはその傾向が異なるため、それぞれ独立に考慮する必要があることが示唆された結果であると考えられる。

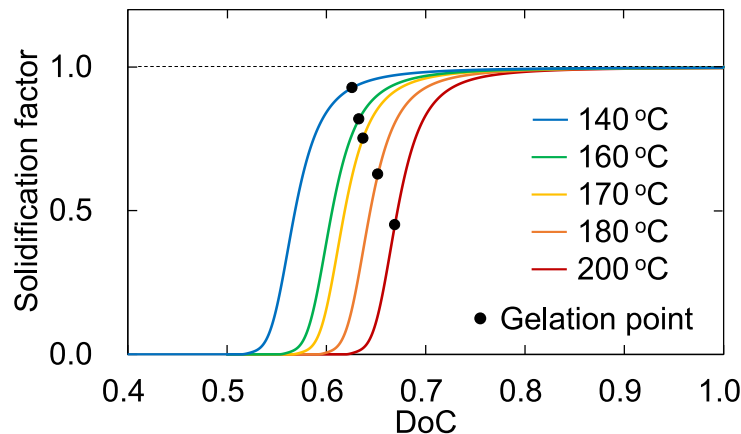


Fig. 3.12: Dependence of DoC and temperature on solidification factor.

3.5 結言

本章では，Shear flow の流動量を記述する上で重要な，貯蔵せん断弾性率の硬化過程における変化に着目し，プリプレグとしての巨視的な相変化について実験的に検証するとともに，IFS モデルで活用できるような Solidification factor モデルをマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率モデルからビルドアップする手法を構築した．要旨を下記する．

- (1) 熱硬化性樹脂のゴム状領域の貯蔵せん断弾性率の硬化度依存性を表現する Miller–Macosko 式を半経験化することにより，より一般的な樹脂のゴム状領域の貯蔵せん断弾性率の硬化度依存性を定量的に記述可能なモデルを構築できた．
- (2) 熱硬化性樹脂においてゴム状領域の貯蔵せん断弾性率の温度依存性を表現するためには，Miller–Macosko 式の半経験化だけでは不十分であることを示した．また，硬化度にシフトファクターを導入することで，このモデル化ができることがわかった．
- (3) プリプレグの面外貯蔵せん断弾性率 G'_{23} を記述可能なマイクロメカニクスモデルが何か検討し，その結果，硬化過程で混合体のマイクロメカニクスモデルの上下界を遷移するような劇的な力学状態の変化が生じることがわかった．
- (4) プリプレグの面外貯蔵せん断弾性率 G'_{23} におけるマイクロメカニクスモデルの遷移に着目することにより，プリプレグの相変化を表現する Solidification factor モデルを構築することができた．また，この相変化の中間点にマトリクス樹脂のゲル化点が存在することから，このマイクロメカニクスモデルの遷移をプリプレグの相変化と捉える妥当性が説明できた．

4 硬化過程におけるエポキシ樹脂の粘度変化と分子構造との関係の評価

4.1 緒言

2章および3章では、連続体ベースで相変化領域を含む硬化過程のプリプレグの挙動を検討した。一方、実際に所望のレオロジー特性を有するマトリクス樹脂を設計する上では、そのレオロジー特性を発現するための分子設計を考える必要がある。しかし、硬化過程における熱硬化性樹脂のレオロジー特性を満たす分子設計をすべて理論的に考えるのは実際には非常に難易度が高い。これは、硬化により分子構造が変化するため、単に選択した主剤と硬化剤を混ぜた未反応状態の材料特性だけでなく、硬化過程における分子構造の変化を考慮した分子設計が求められるためである。

過去にも、熱硬化性樹脂の分子構造変化とマトリクス樹脂のレオロジー特性変化を予測しようとする試みは存在する。例えば、Reboredoらは、熱硬化性樹脂の重量平均分子量の硬化度依存性を確率論的に解いたMacoskoらのモデル[59]を活用し、粘度の硬化度依存性を表現する物理モデルを構築した[57]。一方、数式ベースの物理モデルにおいては、定式化において多くの仮定を置かざるを得ない場合も多い。例えば、Macoskoらの重量平均分子量モデル[59]では、硬化反応による重量平均分子量の変化を見通しよく整理できる一方、分子構造の影響を官能性と分子量で代表させた上で主剤-硬化剤間の反応性を常に一定にするという仮定があり、また、分子内反応も扱うことができない。

そこで、本章では、原子レベルで構成された分子構造から、硬化過程における熱硬化性樹脂のレオロジー特性の変化を理解することを目的として、全原子分子動力学シミュレーションを実施した。特に、マトリクス樹脂のレオロジー特性の中でも流動速度を支配する粘度に焦点を当て、代表的なCFRPの熱硬化性マトリクス樹脂であるエポキシ樹脂を対象とした解析を実施した。本解析においては、全原子系の力場、および原子が形成する構造に基づく全原子分子動力学シミュレーションにより、エポキシ樹脂の硬化に伴う粘度変化と分子構造の変化との関係を検証した。具体的には、モノマーの鎖長や官能基数を振った初期構造を用意し、反応性を考慮した架橋反応シミュレーションにより、硬化途中の分子構造を取得した後、非平衡分子動力学法を活用した粘度評価を実施した。その後、得られた分子構造と粘度から、過去に熱硬化性樹脂の粘度モデルで重要な分子構造因子として議論されてきた自由体積および重量平均分子量と、粘度との関係を議論す

ることで、原子ベースでこれらの議論の正当性を検討した。

4.2 解析方法

4.2.1 解析対象

Fig. 4.1 に解析に使用するモノマー群，Table 4.1 にその配合量を示す．硬化剤を 4,4'-Diamino diphenyl sulfone (4,4'-DDS) とし，官能基数や鎖長の異なる 3 種類のエポキシモノマーを用意した．具体的なエポキシモノマーは，二官能エポキシの Diglycidyl ethers of bisphenol A (DGEBA)，四官能エポキシの Tetraglycidyl diamino diphenyl methane (TGDDM)，2つの DGEBA が縮合反応したモノマー (単純化のため，以下 DGEBA2 と記載) である．配合量については，エポキシ基とアミノ基の個数比が 1:1，かつ全原子数が 10000~11000 となるように各種モノマーの個数を設定した．また，粘度評価における原子数の妥当性を検証するため，DGEBA については，原子数を 1/8，1/4，1/2，2，および 4 倍とした水準についても用意した．

4.2.2 架橋反応シミュレーション

架橋反応計算では，反応障壁と生成熱を考慮した岡部らの解析手法 [100] を用いた．各反応における活性化エネルギーと生成熱を Table 4.2 に示す．活性化エネルギーと生成熱

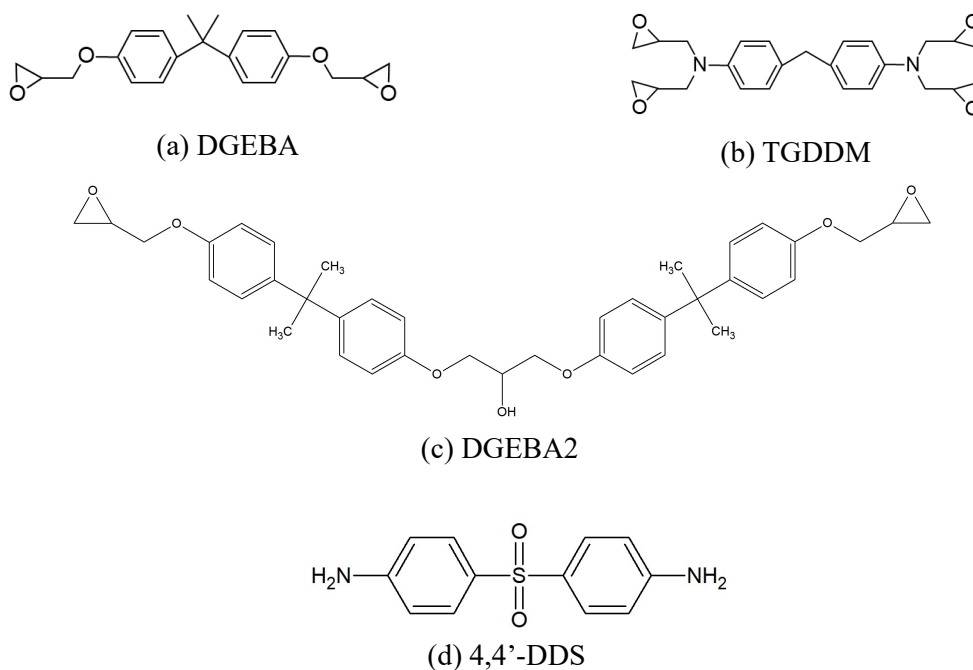


Fig. 4.1: Epoxy and amine monomers for the present study.

Table 4.1: Composition of each resin system.

Name	Epoxy	Number	Amine	Number	Atom number
DGEBA	DGEBA	160	4,4'-DDS	80	10160
TGDDM	TGDDM	120	4,4'-DDS	120	10800
DGEBA2	DGEBA2	100	4,4'-DDS	50	10185

Table 4.2: Activation energy and heat of formation calculated from the semi-empirical molecular orbital method. (Hamiltonian: PM6, A.E. : Activation energy, H.O.F. : Heat of formation, Unit: kcal/mol)

Epoxy	Amine	1st reaction		2nd reaction	
		A.E.	H.O.F.	A.E.	H.O.F.
DGEBA	4,4'-DDS	42.01	28.31	40.79	22.05
TGDDM	4,4'-DDS	43.68	26.07	43.81	28.87
DGEBA2	4,4'-DDS	41.37	32.04	39.40	37.06

については、半経験的分子軌道法における値を採用した。なお、ハミルトニアンは PM6 を用いた。これらのうち、DGEBA と 4,4'-DDS、および TGDDM と 4,4'-DDS における値については、岡部らの結果 [100] を引用した。DGEBA2 と 4,4'-DDS の活性化エネルギーと生成熱については、遷移状態構造を分子シミュレーションソフトウェア ADF2018 (MOLSI) で取得し、その後分子軌道計算ソフトウェア Winmostar (クロスアビリティ) で固有反応座標解析 (IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) 解析) を行うことで取得した。

分子動力学シミュレーションのプラットフォームとしては Materials Studio 2019 (ダッソーシステムズ) を使用した。まず、ユニットセル内に各モノマーを Table 4.1 に記載の数の通りにランダムに投入し、密度 0.6 g/cm^3 の構造を取得した。次に、圧力 0.1 MPa 、温度 298 K の下、 50 ps の間 NPT (constant number of particles, pressure and temperature) アンサンブルによる計算を行い、架橋反応前の初期構造を取得した。なお、原子間の力場については COMPASS II 力場 [114] を適用した。

次に、得た初期構造に対し架橋反応解析を 453 K の等温下で行った。架橋反応解析は、(I) モンテカルロ計算、(II) 構造緩和計算の二種の解析で構成される。(I) のモンテカルロ

計算では、次のアレニウス式に基づく反応確率 k_{MD} を基準とした。

$$k_{\text{MD}} = A_{\text{MD}} e^{-\Delta E/RT} \quad (4.1)$$

なお、 A_{MD} は加速定数、 ΔE は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。本解析においては、現実的な計算時間で硬化度の大きい構造を取得するため、加速定数を 10^{12} と非常に大きな値とした。

このモンテカルロ計算では、先行研究をベースにカットオフ距離を炭素—窒素原子間結合の4倍である 5.64 \AA とし [93]、カットオフ距離内に入る全ての反応原子に対して行った。エポキシとアミンの反応における遷移状態探索を密度汎関数理論 (Density functional theory, DFT) 計算で実施した先行研究例によれば、遷移状態における炭素原子と窒素原子間距離は、約 2.2 \AA である [115]。したがって、今回設定したカットオフ距離は、現実系と比べ大きな値であると考えられる。一方、カットオフ距離が現実系に近いと硬化が進まないため、先行研究例 [93] にしたがって設定した。

その後、モンテカルロ計算に基づき新しい共有結合を生成させた後、その共有結合を形成する二原子の運動エネルギーに、生成熱分のエネルギーを加えた。次に構造緩和計算として、圧力 0.1 MPa 、温度 453 K の下、 50 ps の間 NPT アンサンブルによる計算を行った。なお、原子間力の力場については初期構造計算と同様とした。一方、モンテカルロ計算において、新しい共有結合が生成されなかった場合は、 453 K の下、 50 ps の間 NVT (constant number of particles, volume and temperature) アンサンブルによる計算を行った。本研究では、このサイクルを 200 回繰り返した。

なお、上述の通り本架橋反応計算では、 10^1 s 以上の時間スケールで起こるエポキシ樹脂の架橋反応を全原子分子動力学法で扱える時間スケールで取り扱うため、大きな加速定数およびカットオフ距離を設定している。また、カットオフ距離内に入れば、すべて同一の反応確率で架橋構造を形成するか判断するが、厳密には距離に応じて反応確率が変化するものと推察される。本検討においては、解析で得られた架橋構造における分子構造と粘度との関係性に焦点を当てているため、解析手法が反応後の架橋構造に与える影響については詳細に議論しない。一方、活性化エネルギーと生成熱を考慮することで、反応性の序列を考慮することができるため、反応性を考慮せず原子間距離のみで結合判定を行う手法 [90, 93] と比べ、より現実系に近い分子構造が得られているものと推定する。実際、本解析手法を用いることで、実験系における様々なエポキシ樹脂の硬化の進展しやすさについて、その序列を予測できることが報告されている [100, 101]。

4.2.3 分子動力学シミュレーションによる粘度評価

粘度評価においては、Lees–Edwards の境界条件を適用した [116]. Fig. 4.2 に本境界条件の模式図を示す. Fig. 4.2 のように、速度傾斜を生じさせる方向 (Fig. 4.2 の y 方向) のセルを一定の速度でせん断変位させることに特徴がある. なお, Fig. 4.2 の V_d は、 y 方向に隣接するセルとの相対速度の絶対値を示し、せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ 、立方体セル一辺の長さを L とおくと、次式で表される.

$$V_d = \dot{\gamma}L \quad (4.2)$$

また、ユニットセル内においても、ユニットセルの中心点を原点としたとき、座標 (x, y, z) ($-L/2 \leq x, y, z \leq L/2$) に存在する原子に対して、次式で表される速度 ΔV を与える.

$$\Delta V = V_d \frac{y}{L} \quad (4.3)$$

(4.2), (4.3) 式 of 速度を各原子に与えることで、無限遠方まで一様なせん断流れを再現する. 本境界条件を活用することで、単一セルの場合に発生する上下面の局所的なエネルギー変化を取り除くことができ、疑似的に大スケールのせん断流れを再現することが可能である.

本研究では、上記の Lees–Edwards の境界条件を適用しつつ、NVT アンサンブルの下で、せん断流れのシミュレーションを行った. 4.2.2 項の架橋反応シミュレーションで取得した硬化過程の構造群を初期構造とし、せん断ひずみ速度 $0.1 / \text{ps}$ で 100 ps の間シミュレーションを行い、十分にせん断応力が一定となる $5 \sim 100 \text{ ps}$ 間のせん断応力の平均値をせん断ひずみ速度で除した値を対象構造の粘度として評価した. なお、本研究では粘度のせん断ひずみ速度依存性については議論しないが、一般に高分子の粘度はせん断ひず

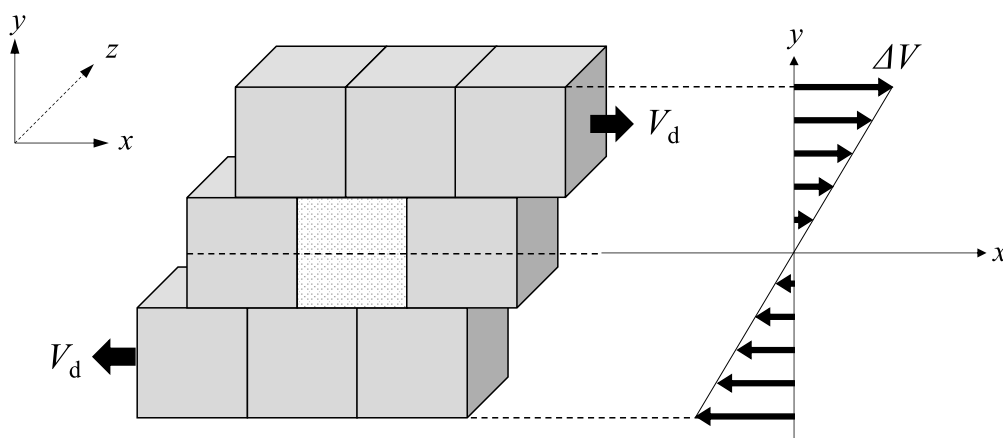


Fig. 4.2: Schematic of Lees–Edwards boundary condition.

み速度依存性を有することに留意する必要がある。

なお、本評価においては、分子がゲル化、つまり無限大のネットワークを形成すると、せん断流れの表現が不可能となるため、その直前の硬化度の構造まで粘度評価を実施した。また、本評価の温度条件については、363, 393, 423, 453 K の 4 種類とした。

4.3 実験方法

4.3.1 供試材

4.2 節の解析結果の妥当性を検証するため、本解析系を模擬した樹脂組成による粘度評価を実施した。DGEBA, TGDDM, および DGEBA2 に相当するエポキシとして、それぞれ jER825 (エポキシ当量 170~180, 三菱ケミカル), MY721 (エポキシ当量 109~116, Huntsman), jER834 (エポキシ当量 230~270, 三菱ケミカル) を用いた。これらのエポキシと、アミンである 4,4'-DDS (セイカキュア S, 和歌山精化工業) を、当量比が 1 となるように混合した。なお、jER834 のエポキシ当量は、DGEBA2 で想定されるエポキシ当量である 312 と比べ小さいが、鎖長が長くなった DGEBA として定性的に比較を行うこととした。

4.3.2 レオメータによる動的粘弾性試験

4.3.1 項の材料を用いて、レオメータによる動的粘弾性試験を実施した。レオメータとしては、ARES-G2 (TA Instruments) を使用した。直径 40 mm, プレート間ギャップ 1.0 mm の円形プレート間に樹脂を配置し、周波数を 1 Hz, 最大せん断ひずみ 100 % で粘度を測定した。温度条件としては、初期温度 40 °C とし、10 °C/min で 180 °C まで昇温し、180 °C で 2 時間保持した。

4.3.3 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 測定

4.3.2 項の動的粘弾性試験中の樹脂の硬化度 (Degree of cure, DoC) を同定するため、DSC 測定を実施した。装置としては、Q2500 (TA Instruments) を使用した。なお、硬化度については、樹脂の全硬化発熱量 Q_{all} とある時間 t における総発熱量 $Q(t)$ から次のように定義した。

$$\text{DoC} = \frac{Q_{\text{all}} - Q(t)}{Q_{\text{all}}} \quad (4.4)$$

本 DSC 測定の手順は次の (i)~(iii) の通りである。

- (i) 初期温度 40 °C から 180 °C まで 10 °C/min で昇温。
- (ii) 180 °C で 2 時間保持。

(iii) 50 °C で平衡化した後, 50 °C から 350 °C まで 5 °C/min で昇温.

なお, (ii) で硬化発熱はほぼ 0 となったため, 本測定によって, (ii), (iii) の総発熱量を計算した. 一方, (i) の総発熱量については, 熱流カーブのベースラインが決められないため, 本測定のみでは計算できない. したがって, 別途 10 °C/min の昇温測定 (温度範囲: -15~350 °C) を実施することで, 180 °C に到達するまでの総発熱量を算出した.

4.4 解析・実験結果

4.4.1 飽和硬化度の同定

DSC 測定で定義される硬化度については, 硬化反応熱を基準に定義するため, 未反応の官能基の存在を考慮することができない. したがって, 解析結果と実験結果を比較する上では, 全エポキシ官能基数を n_{all} , 反応したエポキシ官能基数を n_r , 硬化が飽和した際の未反応のエポキシ官能基数を $n_{\text{ur,saturated}}$ とし, 解析結果の硬化度を次式で定義することとした.

$$\text{DoC} = \frac{n_r}{n_{\text{all}} - n_{\text{ur,saturated}}} \quad (4.5)$$

Fig. 4.3 に, 架橋反応解析における未反応のエポキシ官能基の数変化を示す. このように, 200 サイクルでエポキシ官能基の消費がほぼ終了していることがわかる. したがって, 200 サイクル後の未反応のエポキシ官能基数を $n_{\text{ur,saturated}}$ として, 解析結果の硬化度を定義することとした. (具体的な値は, DGEBA は 51, TGDDM は 100, DGEBA2 は 54 である.)

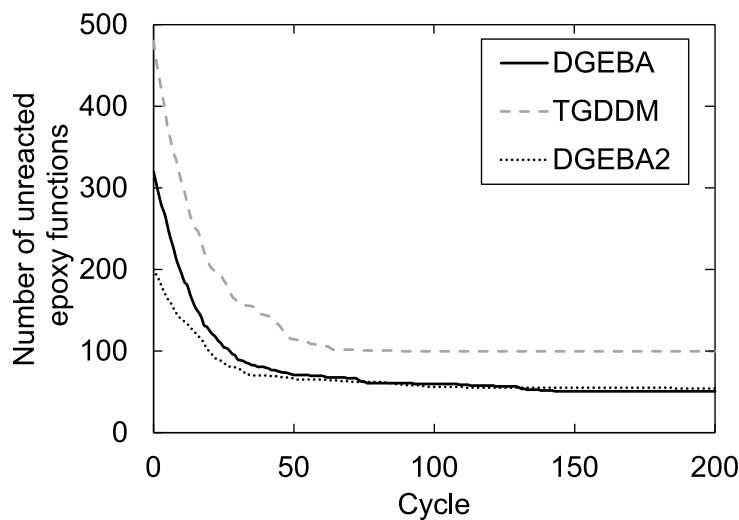


Fig. 4.3: Number changes of the unreacted epoxy functions under cross-linking simulations.

4.4.2 粘度評価の妥当性検証

Fig. 4.4 に、4.2.3 項の粘度評価において得られた DGEBA-4,4'-DDS のせん断応力—せん断ひずみ線図の例を示す。なお、黒の実線は、時間 5~100 ps のひずみに相当する 50~1000% の間のせん断応力を、最小二乗法により線形近似した直線である。近似直線に多少傾きは存在しているものの、せん断ひずみ速度一定でせん断ひずみが増大していく挙動に対して、せん断応力がおおむね一定となる粘性流体的な挙動を示した。したがって、本解析で粘度を評価できるものと判断した。

また、Fig. 4.5 に DGEBA-4,4'-DDS において、解析のセル内の原子数を変化させたときの粘度を示す。なお、本結果は温度 453 K、硬化度 0% のときの粘度を比較している。このように、少なくとも約 40000 原子以下の原子数では、原子数によらず得られる平均粘度は一定であることがわかった。また、原子数が小さくなるほど粘度のばらつきが大きくなることがわかった。つまり、精度の高い結果を得るためには、原子数を大きくしていく必要があるが、原子数を大きくすると計算コストが非常に大きくなる。本検討では、計算コストと精度のバランスを鑑みて、本検討で選択した約 10000 の原子数は、評価上問題ないものとして検討を進めた。

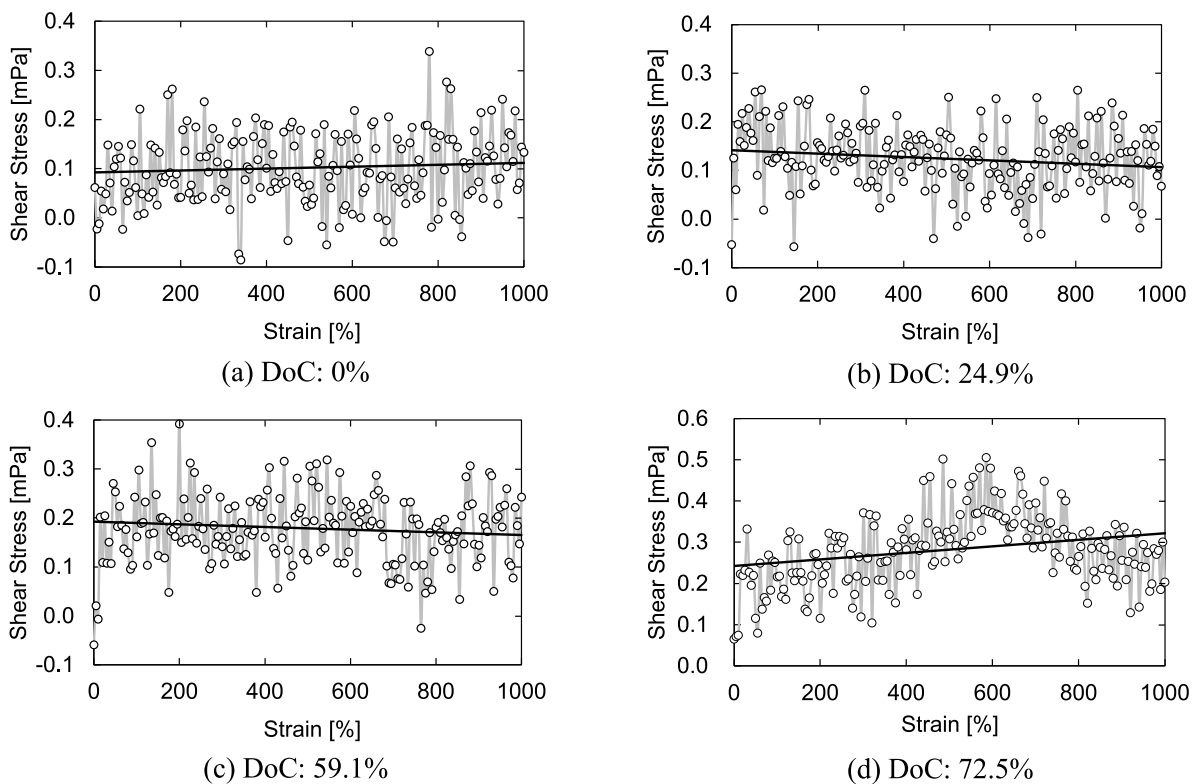


Fig. 4.4: Typical results of viscosity evaluation. (DGEBA-4,4'-DDS; Temperature, 453 K)

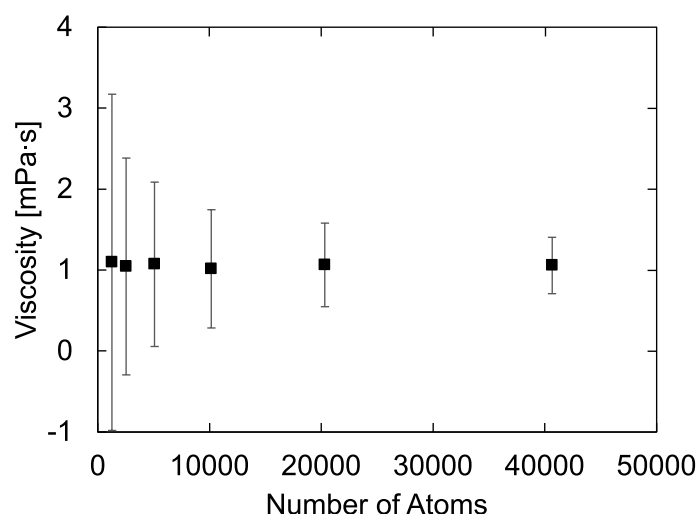


Fig. 4.5: Effect of number of atoms on the viscosity. (DGEBA–4,4'-DDS; Temperature, 453 K; Degree of cure, 0%)

4.4.3 粘度の硬化度・温度依存性

Fig. 4.6 に各樹脂組成の硬化に伴う粘度変化を示す。全ての樹脂組成において、温度上昇に伴う粘度低下、硬化度の上昇に伴う粘度の上昇が確認された。また、Fig. 4.7 に、温度 453 K での各樹脂組成の粘度の比較を示した。このように、初期のモノマーの選択により、三者三様の粘度発展を見せることがわかった。TGDDM は、DGEBA と比べ硬化度 0% の粘度が大きく、粘度の上昇率も大きい。また、DGEBA2 は、DGEBA と比べ、硬化度 0% の粘度が大きいものの、粘度の上昇率は小さい。

さらに、モノマー種による粘度の差異の妥当性を検証するため、Fig. 4.8 に、4.3 節の実験により得られた各樹脂の粘度と硬化度の関係を示す。このように、本解析は、粘度の実験値の上昇傾向を定性的に予測できることがわかった。つまり、少なくとも本解析により、初期のモノマー構造から硬化に伴う粘度変化を横並びで評価できることが示唆されている。

一方、粘度の絶対値としては、解析と実験で乖離していた。また、硬化度が大きくなるにつれてその乖離度合いは大きくなった。この原因としては、本解析のせん断ひずみ速度、およびセルサイズの 2 点が関係しているものと考えられる。前者については、粘度の分子量依存性はせん断速度が大きくなるほど小さくなることが知られており [117]、せん断速度が極めて大きな本解析系では、特に硬化度が大きな領域で実験値と比べ粘度が小さくなったことが考えられる。一方、後者については、ユニットセルの一辺の長さが数 nm に制限されているため、硬化に伴い発達したネットワークを完全に模擬できていない可能性がある。4.4.2 項では、原子数を変化させることで間接的にセルサイズの影響を検証し、

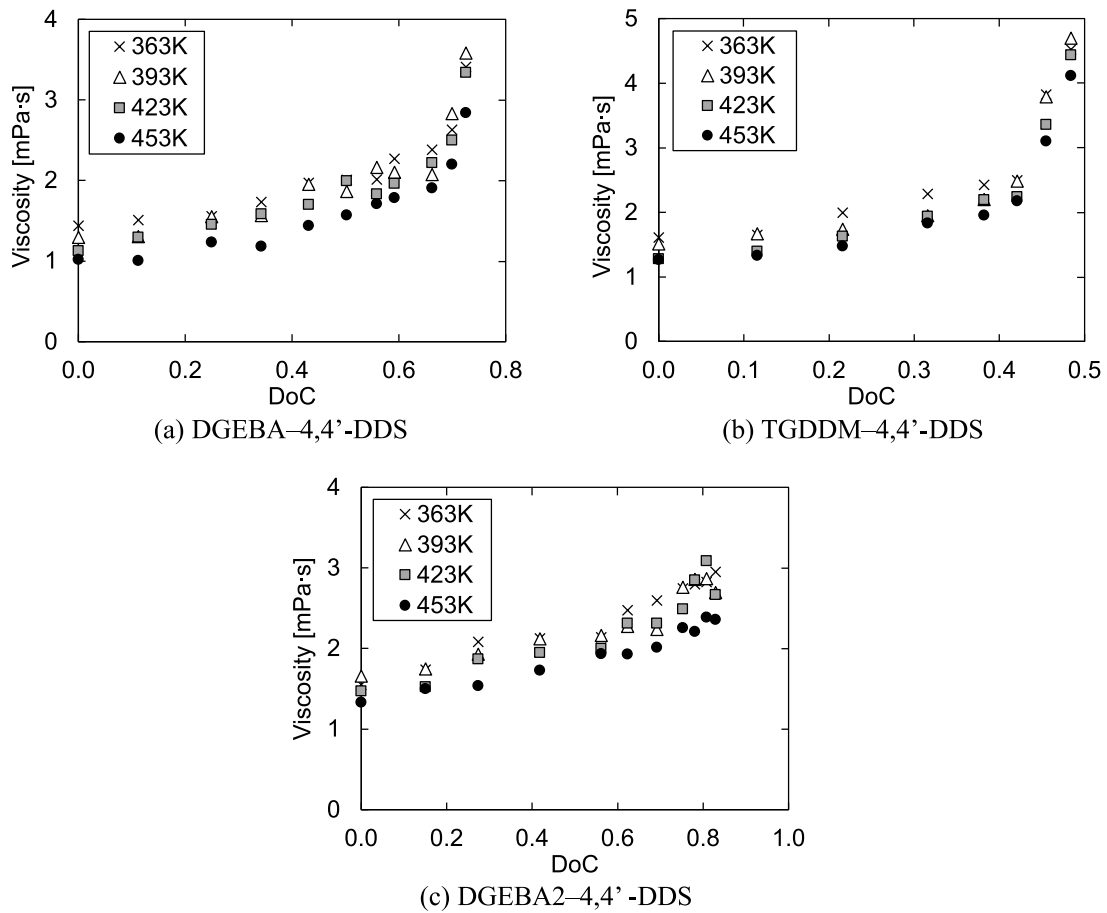


Fig. 4.6: Effect of degree of cure and temperature on viscosity.

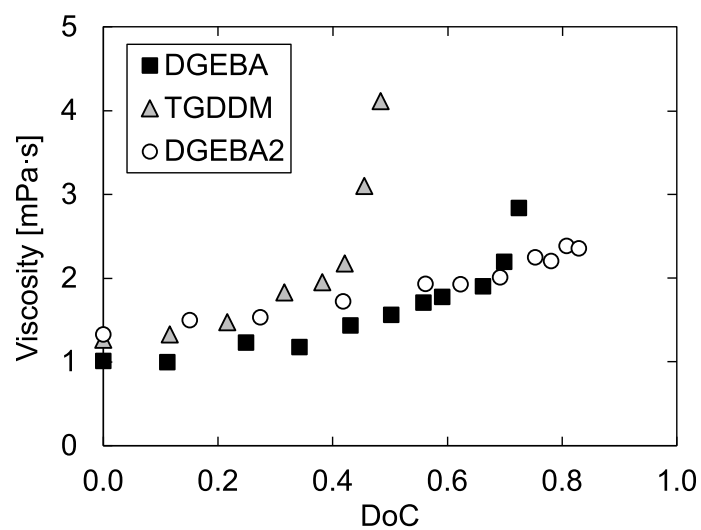


Fig. 4.7: Effect of difference in epoxy monomers on viscosity. (Temperature, 453 K)

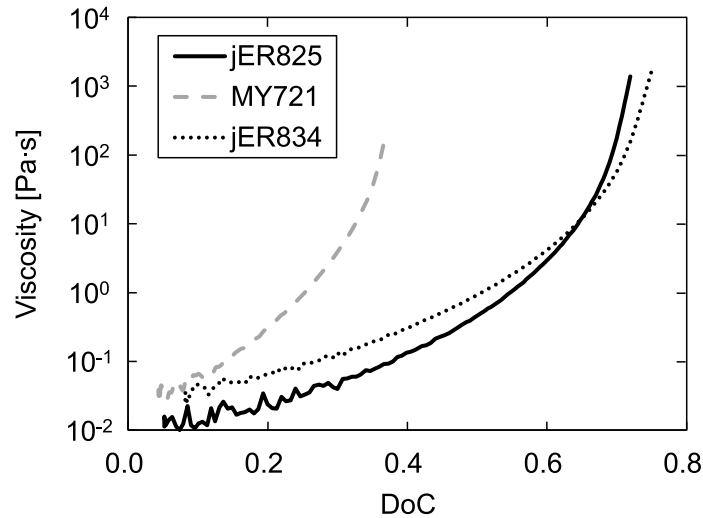


Fig. 4.8: Experimental results in the relationship between DoC and viscosity. (Temperature, 453 K)

この検証範囲において粘度のセルサイズ依存性がないことを確認したが、さらにユニットセルのサイズが大きくなることで、取得される粘度が変化することは否定できない。

以上より、全原子分子動力学法による粘度評価は、硬化度が大きくなった領域では乖離があるものの、実験同様の温度・硬化度依存の挙動、およびモノマーの違いによる粘度変化の違いまで議論できることを確認できた。次項以降では、過去の粘度モデル [56,57,60] において、温度・硬化度により変化する粘度の支配的な分子構造因子としてモデルに活用されている、自由体積と重量平均分子量に着目した考察を進めた。

4.4.4 自由体積との関係

高分子の粘度と自由体積の関係としては、次の Doolittle の粘度式が知られている [118]。

$$\eta = \chi \exp\left(\frac{\beta}{f}\right) \quad (4.6)$$

なお、 η は粘度、 f は自由体積分率、 χ および β は定数である。マクロなモデルの場合、自由体積分率は温度とガラス転移温度の差分 ($T - T_g$) の一次関数で表現される。

ここで、(4.6) 式の両辺の自然対数をとると、次のようになる。

$$\ln \eta = \ln \chi + \frac{\beta}{f} \quad (4.7)$$

つまり、粘度の自然対数は、 $1/f$ の一次関数として表すことができる。本研究では、粘度と分子構造との関係の議論の第一ステップとして、各樹脂組成の硬化度・温度別の構造

の自由体積と粘度の関係が (4.7) 式で整理できるか検証を行った。

自由体積については、ユニットセル内の原子体積と排除体積の和である占有体積 V_{occupied} とユニットセルの全体積 V_{all} から、次式で計算した。

$$f = 1 - \frac{V_{\text{occupied}}}{V_{\text{all}}} \quad (4.8)$$

占有体積の計算方法としては、次の通りである。まず、ユニットセル内に一定間隔の三次元グリッドを設定した。なお、本検討においては、グリッドの格子間隔を 0.25 \AA とした。次に、原子のファンデルワールス半径内に入る格子点を抽出し、それらの節点群の最外部に位置する節点で等値面を形成した。その後、グリッドで形成されるボクセル 1 個の体積を v としたときに、各グリッドの占有体積に対する寄与を次のように決め、それらの総和を占有体積 V_{occupied} として計算した。

- (i) グリッドの全ての格子点が等値面の内側に位置している $\dots v$
- (ii) グリッドの格子点のうち、3~7 個が等値面の内側に位置している $\dots v/2$
- (iii) グリッドの格子点のうち、2 個が等値面の内側に位置している $\dots v/4$
- (iv) グリッドの格子点のうち、1 個が等値面の内側に位置している $\dots v/8$
- (v) グリッドが等値面の外側に位置している $\dots 0$

なお、本評価についても、Materials Studio 2019 を活用した。

Fig. 4.9, Fig. 4.10, および Fig. 4.11 に、DGEBA-4,4'-DDS, TGDDM-4,4'-DDS および DGEBA2-4,4'-DDS における自由体積と粘度の関係をそれぞれ示す。なお、各硬化度において、温度 363, 393, 423, 453 K の粘度をプロットしている。また、Fig. 4.9~4.11 中の直線は、(4.7) 式において β を硬化によらない定数、 $\ln \chi$ をフィッティングパラメータとして、最小二乗法により決定したフィッティング曲線である。Fig. 4.9~4.11 に示したように、全ての樹脂組成の硬化過程において、(4.7) 式の関係が成立することを確認できた。なお、DGEBA-4,4'-DDS, TGDDM-4,4'-DDS および DGEBA2-4,4'-DDS における β については、それぞれ 1.330, 1.175, 1.264 であった。

また、Fig. 4.12 に、DGEBA-4,4'-DDS, TGDDM-4,4'-DDS および DGEBA2-4,4'-DDS 系における $\ln \chi$ の硬化度依存性をそれぞれ示す。このように、硬化に伴い $\ln \chi$ が増加しており、その傾向は Fig. 4.7 の硬化度と粘度の関係に類似していた。つまり、分子構造が同一であれば自由体積で粘度の温度依存性を整理できるものの、自由体積のみでは硬化を伴う粘度変化を予測しきれないことも示唆されており、他の分子構造因子について検証する必要がある。

なお、本解析により得られた自由体積分率については、約 35~39% と、類似の樹脂組成において陽電子消滅寿命法 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS) で得られ

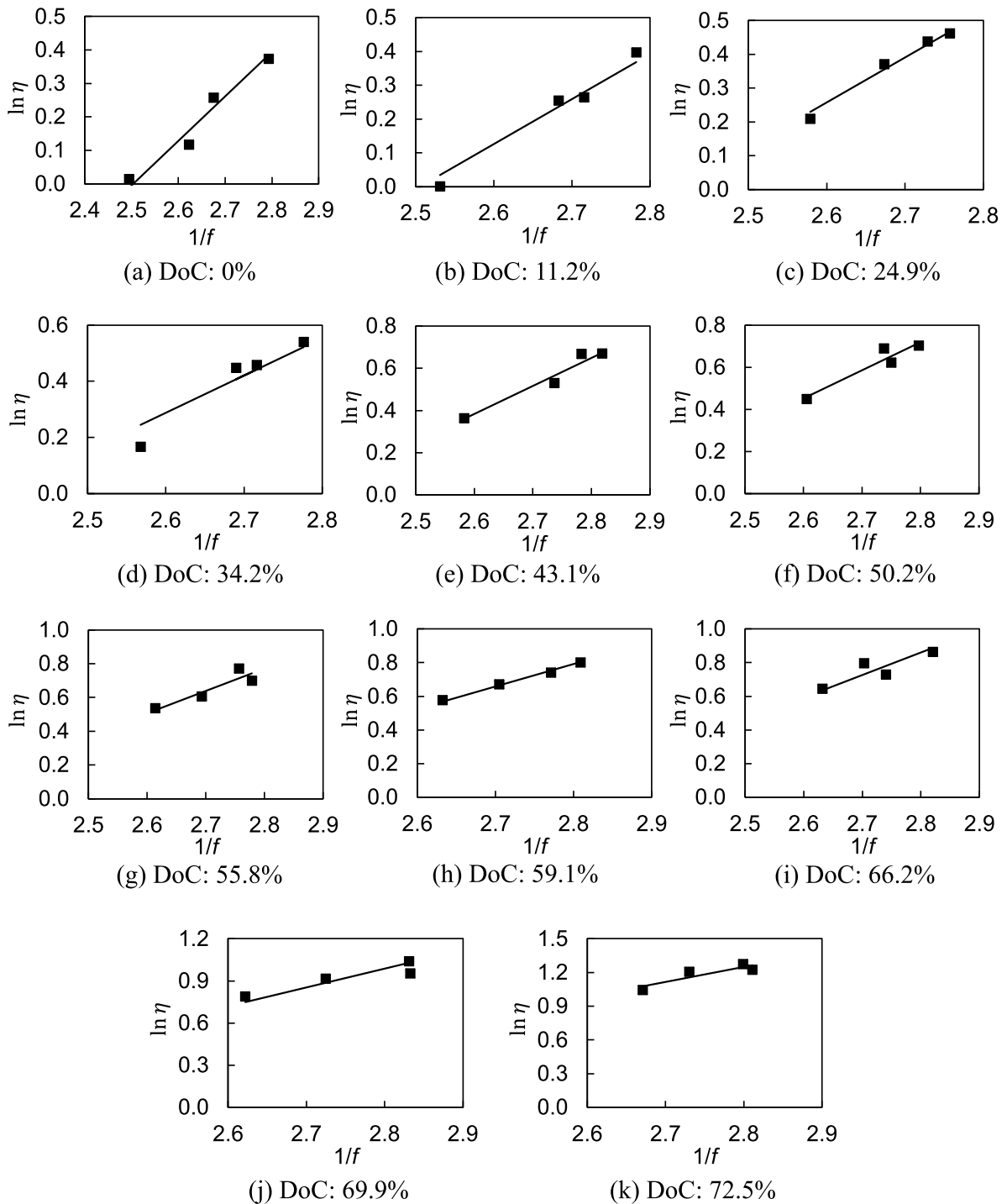


Fig. 4.9: Relationship between free volume and viscosity. (DGEBA-4,4'-DDS)

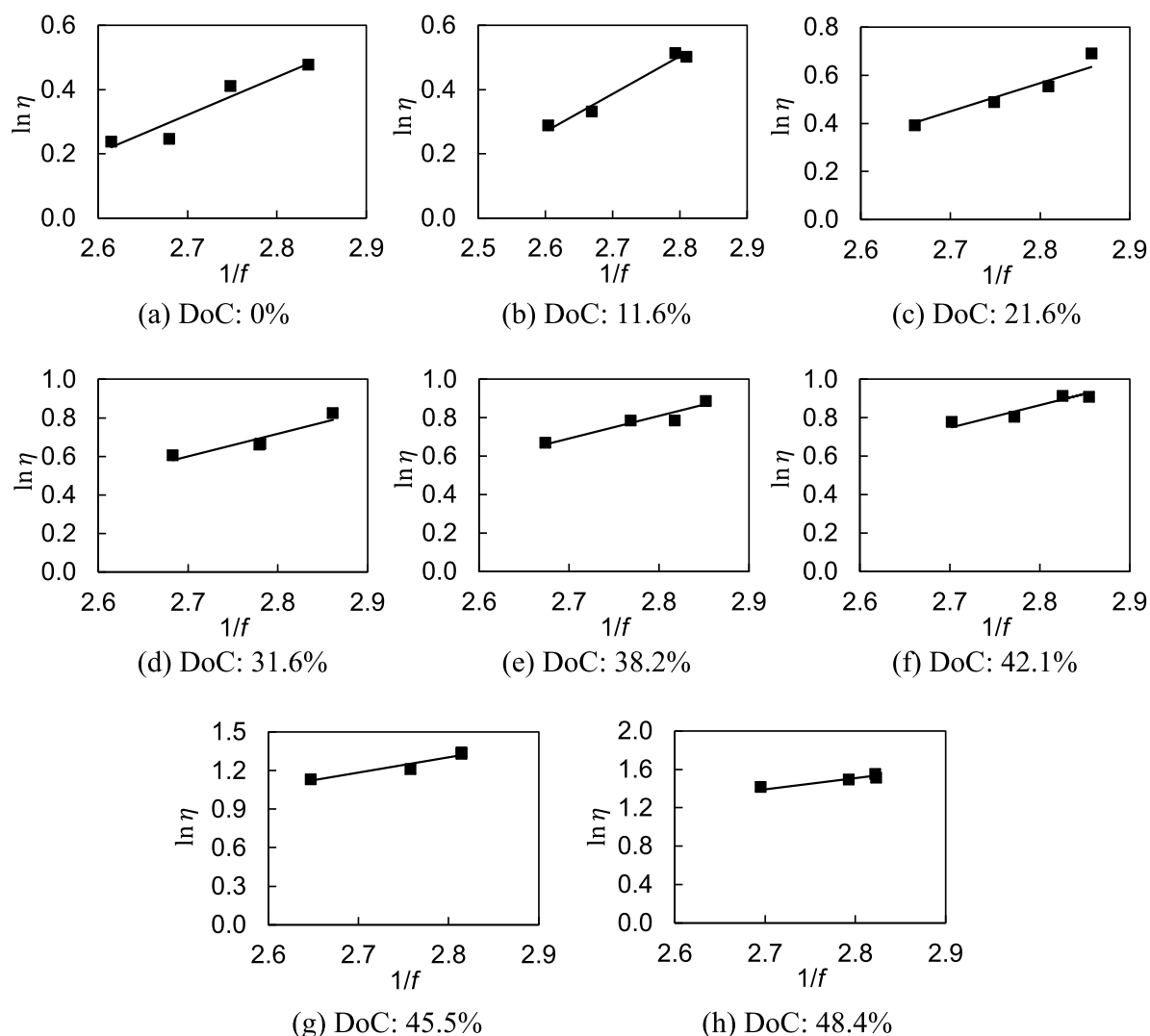


Fig. 4.10: Relationship between free volume and viscosity. (TGDDM-4,4'-DDS)

た値 (2% 前後) と比べ極めて大きい [119]. この原因としては、本解析で得られた自由体積が、分子構造から厳密に計算される占有体積であるのに対して、PALS では直接的に評価可能なのが空孔半径であるため、自由体積分率としては低めに出たためと推定している。PALS と類似の自由体積評価法としては、Connolly 表面 [120] を基準とした研究例が存在する [121]. ここで、硬化度 0%, 温度 363 K の DGEBA-4,4'-DDS 系において、自由体積分率評価においてプローブ半径を変化させた場合の Connolly 表面基準の自由体積を Fig. 4.13 に示す. このように、自由体積はプローブ半径の影響を大きく受けること、プローブ半径が 1.5~2.0 Å で、PALS で得られた実験値のオーダーとなることが確認できる. 本検討では、分子内に存在する空隙を物理量として評価するため、占有体積をベースに自由体積の影響を評価する方が妥当と判断した.

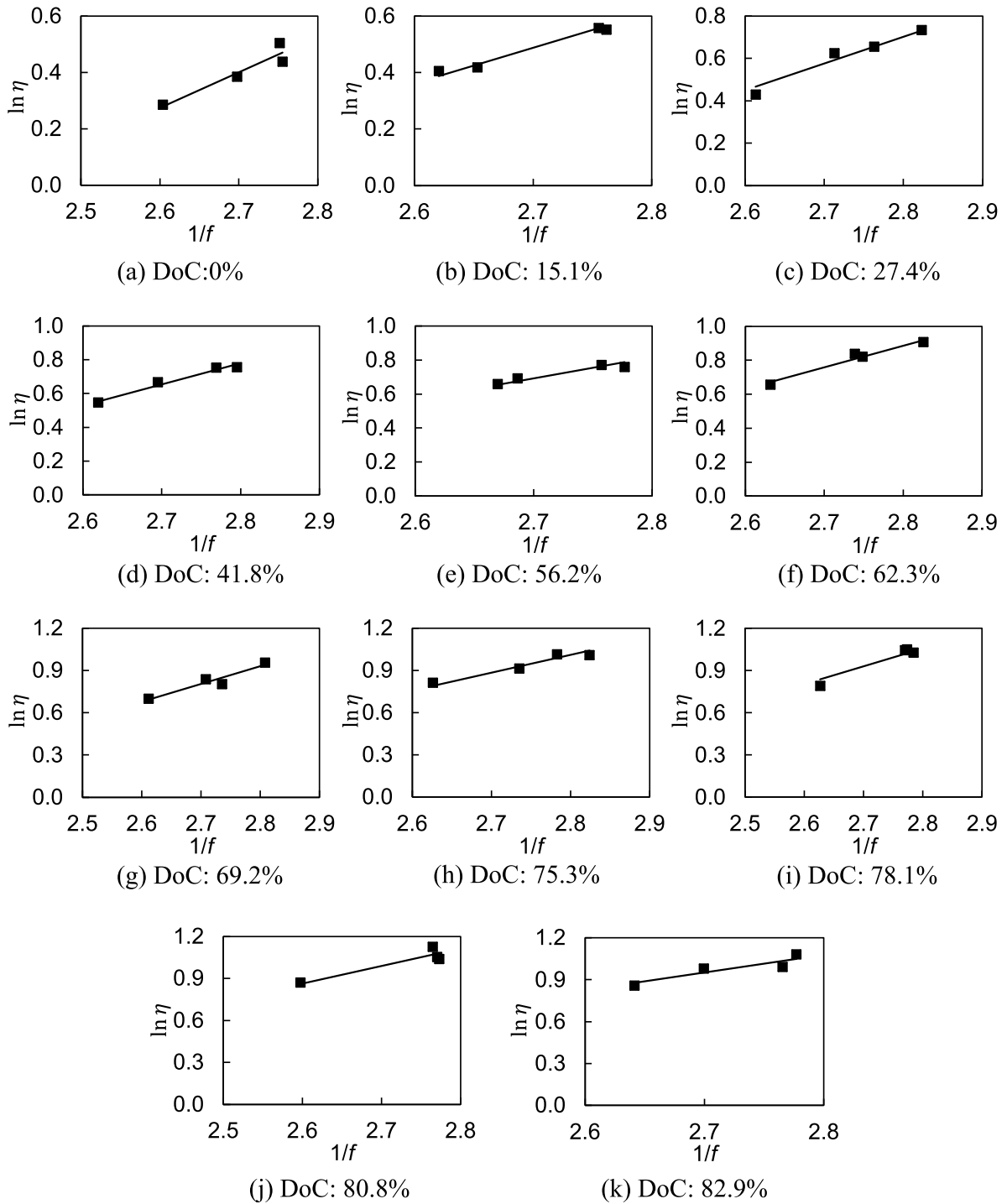


Fig. 4.11: Relationship between free volume and viscosity. (DGEBA2-4,4'-DDS)

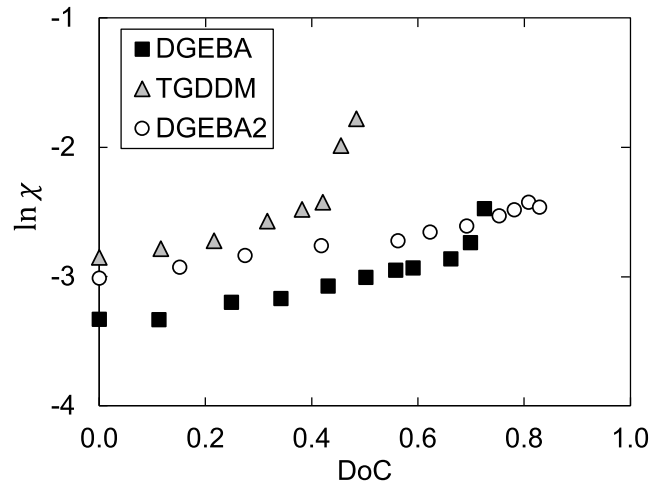
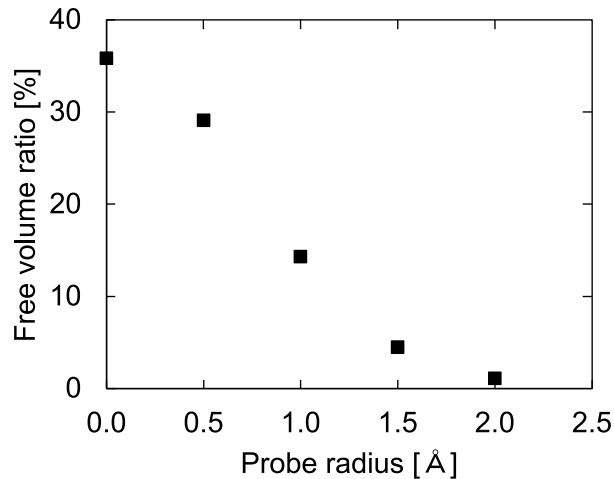
Fig. 4.12: Relationship between DoC and $\ln \chi$.

Fig. 4.13: Effect of probe radius on free volume fraction. (DGEBA-4,4'-DDS; Temperature, 363 K; DoC, 0%).

4.4.5 重量平均分子量との関係

等温条件下において、熱硬化性樹脂の硬化過程の粘度 η は、重量平均分子量 M_w と次の関係が成り立つことが報告されている [57].

$$\frac{\eta(\alpha)}{\eta(0)} = \left[\frac{M_w(\alpha)}{M_w(0)} \right]^\xi \quad (4.9)$$

なお、 ξ は定数、 $\eta(\alpha)$ および $M_w(\alpha)$ はそれぞれ硬化度 α のときの粘度および重量平均分子量である。本関係式は、硬化に伴う粘度の上昇率が、重量平均分子量の上昇率で記述できることを意味している。そこで、自由体積以外の分子構造因子が関係しうる (4.7) 式

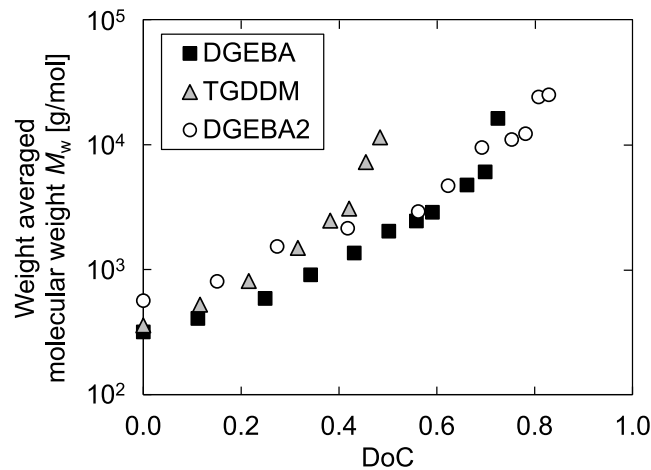


Fig. 4.14: Relationship between DoC and weight averaged molecular weight.

の $\ln \chi$ と、分子動力学シミュレーションによって得られた重量平均分子量との関係を検証した。

Fig. 4.14 に、各樹脂組成における、硬化度と重量平均分子量の関係を示す。重量平均分子量については、三者三様の傾向が見られた。TGDDM は、DGEBA および DGEBA2 対比で重量平均分子量の発達率が大きい。DGEBA2 は、DGEBA と比べ硬化度 0% の状態から重量平均分子量が大きく、TGDDM と比べ重量平均分子量の発達は緩やかである。また、注目すべき点として、この傾向は Fig. 4.12 の硬化度と $\ln \chi$ との関係に類似していることがわかった。

次に、Fig. 4.15(a) に $\ln \chi(\alpha)/\ln \chi(0)$ と $\ln M_w(\alpha)/\ln M_w(0)$ の関係を示す。このように、硬化初期においては、全ての樹脂組成で概ね一意の直線に載ることがわかった。一方、重量平均分子量が大きくなるにつれ、モノマー種による影響が現れる。具体的には、 $\ln M_w(\alpha)/\ln M_w(0)$ が 3~4 で、 $\ln \chi(\alpha)/\ln \chi(0)$ が TGDDM > DGEBA > DGEBA2 となる。つまり、モノマーの官能基数が増加する、あるいは鎖長が小さくなることで、高分子としての絡み合いの効果が大きくなることが示唆されている。

一方、Fig. 4.15(b) では、硬化度 0% からの増加率ではなく絶対値での比較を示す。このように、全ての樹脂組成で $\ln M_w$ と $\ln \chi$ がおおむね線形関係にあるものの、硬化初期においても一意の直線には載らないことがわかった。つまり、硬化度 0% の状態においては、重量平均分子量だけで粘度は決まらず、モノマー種により粘度が変化する。この硬化初期の粘度については、各モノマーの構造や分子間力の強さにより決定される絡み合いの影響によって支配されていると推定している。その後、硬化初期においては絡み合いの程度が変わらず、重量平均分子量の増大に従って粘度が増大し、ゲル化点直前では、それまで各モノマーの分子構造や反応性によって枝分かれ構造が変化する大きな分子どう

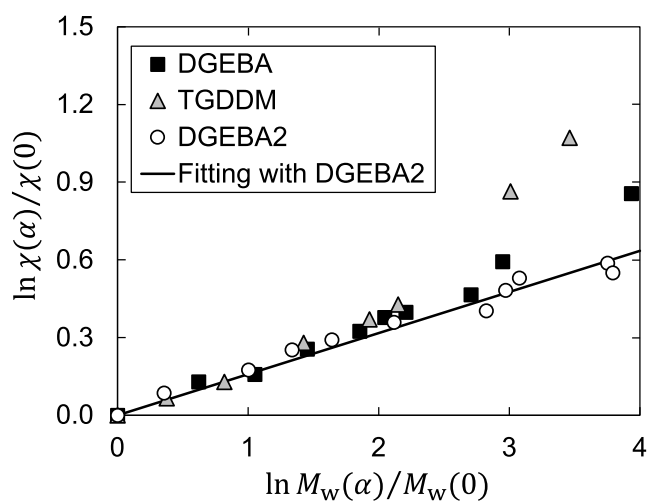
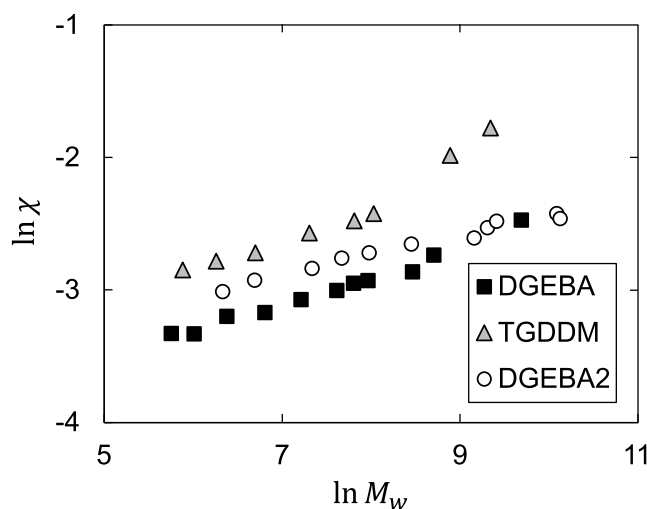
(a) $\ln \chi(\alpha) / \ln \chi(0)$ v.s. $\ln M_w(\alpha) / \ln M_w(0)$.(b) $\ln \chi$ v.s. $\ln M_w$.

Fig. 4.15: Relationship between viscosity and weight averaged molecular weight in various monomer structures.

しの絡み合いが支配的になることで、再びモノマー種の特徴が顕著に現れてきているものと推定する。

4.5 結言

CFRPの成形性に影響を与える熱硬化性マトリクス樹脂の粘度を対象に、全原子系の力場、原子が形成する構造に基づく全原子分子動力学シミュレーションにより、エポキシ樹

脂の硬化に伴う粘度変化と、分子構造の変化との関係の評価した。その結果、下記の結論を得た。

- (1) 架橋反応シミュレーションと Lees-Edwards の境界条件による非平衡分子動力学シミュレーションの併用により、熱硬化性樹脂の硬化に伴う粘度変化を評価できることがわかった。
- (2) 全原子分子動力学シミュレーションを活用した粘度評価では、モノマー種が熱硬化性樹脂の粘度に与える影響を定性的に評価可能であることがわかった。
- (3) 熱硬化性樹脂の硬化過程における粘度が、自由体積と重量平均分子量によって記述できることが、原子モデルから確認できた。

以上より、熱硬化性樹脂の粘度においては、自由体積が温度依存性を表現し、硬化に伴う粘度の上昇率が重量平均分子量によって表現されることが、原子モデルから明らかとなった。具体的には、ゲル化前においては、自由体積分率、重量平均分子量、および初期粘度により、熱硬化性樹脂の粘度を議論できることが示唆された。

分子シミュレーションを用いた検討においては、反応性を考慮できる点も大きなメリットである。本検討で用いた架橋反応シミュレーションは反応過程を完全に解いているわけではないものの、モノマー同士の近接と反応障壁の大小で議論される反応過程を見通し良く議論することが可能である。本検討では、分子軌道法で得た活性化エネルギーと生成熱を活用した。硬化過程の粘度を設計する上では、これらの感度解析により分子の構造設計だけでなく反応性を加味した粘度設計が可能である。

5 結論

5.1 本論文の結論

CFRP の構造部材への適用は、航空機産業をはじめとする運輸産業において、燃費や航続性能を向上させる重要な手法として大きな期待が寄せられている。一方、CFRP の成形過程では、成形条件に依存し微視的・巨視的スケールで流動が生じる。所望の形状および V_f 分布を有する CFRP 部材を得るためには、成形時の挙動を包括的に理解・制御することが非常に重要である。本研究では、熱硬化性 CFRP の一方向配向中間基材であるプリプレグの変形特性について、流動実験とそのマイクロメカニクス、および樹脂の分子スケールの解析を用いた評価に基づき、相変化領域を含む成形過程全体を理解し、そのモデル化の指針を立てることを目的とし、種々の検討を行った。以下に各章で得られた結論について述べる。

1 章では、熱硬化プリプレグの成形で発生する物理現象や、熱硬化プリプレグの成形シミュレーション、更には熱硬化性樹脂の分子動力学シミュレーションに関して、先行研究の検討状況と課題をまとめ、本論文の研究目的を示した。

2 章では、ゲル化に伴う相変化領域を含む硬化過程において、プリプレグの 2 種類の流動形態である Percolation flow と Shear flow の流動傾向を理解することを目的に、一方向積層体を用いた実験的な評価を実施した。具体的には、プリプレグの変形として最も単純な一方向積層体の一方向流動を対象に、プリプレグの流動前の加熱処理によりプリプレグの硬化度を制御した流動試験を実施した。その結果、マトリクス樹脂のゲル化点を超えると、Percolation flow が発生しなくなる一方、Shear flow は依然として発生し続けることがわかった。また、今回の実験系においては、Shear flow の流動限界が、繊維層のせん断弾性率とマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率で記述されるプリプレグとしての貯蔵せん断弾性率で概ね記述できることがわかった。つまり、各流動機構の流動限界に対するマトリクス樹脂の役割は、Percolation flow ではマトリクス樹脂単体のレオロジー特性が重要であるのに対して、Shear flow では、繊維層と複合化されたプリプレグとしての巨視的なレオロジー特性の影響を受けることが示唆された。また、Shear flow の圧力依存性の評価を通じ、Shear flow の流動限界は圧力が大きくなるにつれ大きくなり、最終的には一定値となることがわかった。従来の Shear flow のモデル化においては、その流動限界は繊維の形状や配列のような幾何形状で決定されると仮定していたが、本結果は低圧領域においては繊維の絡み合いのような弾力的な効果によっても決まる可能性を示唆している。

3 章では、プリプレグの巨視的な相変化モデルの構築を行った。プリプレグの Shear

flow の流動限界を記述する上で重要な貯蔵せん断弾性率に着目し、レオメータを用いた動的粘弾性試験によりプリプレグとマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の関係性を逐次的に評価した。その結果、硬化過程におけるプリプレグの面外貯蔵せん断弾性率 G'_{23} とマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の関係は硬化度・温度によらず一意に決まること、硬化過程で Voigt 平均から Reuss 平均へと混合体のマイクロメカニクスモデルの上下界を遷移するような劇的な力学状態の変化が生じることが示唆された。そこで、この力学状態の遷移を相変化によるものと仮定し、連続的に相変化領域を記述した IFS モデルの相変化を表現する状態変数である Solidification factor モデルを構築した。なお、本モデルの構築にあたっては、マトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率モデルの構築からビルドアップするため、一般的な樹脂組成にも適用可能な、ゴム状領域の熱硬化性樹脂の貯蔵せん断弾性率の半経験的モデルについても同時に構築した。最後に、Solidification factor の遷移領域、すなわちプリプレグの面外貯蔵せん断弾性率 G'_{23} を記述可能なマイクロメカニクスモデルの遷移領域にマトリクス樹脂のゲル化点が存在することを確認し、このマイクロメカニクスモデルの遷移がマトリクス樹脂の相変化にも定性的に関係していることを示した。

4 章では、硬化過程における熱硬化性樹脂のレオロジー特性の変化を分子構造から理解することを目的に、マトリクス樹脂のレオロジー特性の中でも流動速度を支配する粘度に焦点を当て、検討した。ここでは、代表的な CFRP の熱硬化性マトリクス樹脂であるエポキシ樹脂の粘度と分子構造との関係について、全原子分子動力学シミュレーションによる評価を実施した。本評価では、反応性を考慮した架橋反応シミュレーションにより硬化途中の分子構造を取得した後、それぞれの分子構造に対して、クエット流れを再現した粘度評価シミュレーションを行うことで、硬化度別の粘度を評価した。本評価をモノマーの鎖長や官能基数を振った初期構造で実施し、さらにその初期構造に相当する材料を用いて実験的に得られた粘度と比較することで、本シミュレーションでモノマー種がエポキシ樹脂の粘度に与える影響を定性的に評価可能であることがわかった。また、過去に熱硬化性樹脂の粘度モデルで重要な分子構造因子として議論されてきた自由体積および重量平均分子量と、粘度との関係を議論することで、エポキシ樹脂の粘度の温度依存性が自由体積によって表現され、硬化に伴う粘度の上昇率が重量平均分子量によって表現されることが、原子モデルからも明らかとなった。

5.2 今後の展望

今後は、本研究により明らかとなった相変化時のプリプレグの挙動に関する基礎的な知見や構築した相変化モデルが、相変化領域を連続的に記述する成形シミュレーション

モデルの発展へと活用されることを期待する。従来の Shear flow のモデルでは、マトリクス樹脂の粘度に繊維の幾何的な増粘効果を積で与えることでプリプレグとしての巨視的な粘度を算出するものが主流であるため、Percolation flow と同様にマトリクス樹脂のゲル化点で流動が停止するモデルとなっていた。本研究では、マトリクス樹脂のゲル化点自体が Shear flow の流動限界を決定しないことを明らかとした上で、むしろ粘弾性体としてモデル化することが重要であることについても示しており、相変化領域を含む硬化過程の Shear flow をモデル化するための指針の明確化に貢献できたものとする。材料設計の観点では、Shear flow と Percolation flow の流動限界を支配するマトリクス樹脂の特性が異なるという点は、これらの流動を個々に制御するポテンシャルがあることも示唆している。すなわち、Percolation flow がプリプレグ構造内の V_f 分布や樹脂の流出を支配する一方、Shear flow は巨視的なプリプレグの形状変化を支配しており、それぞれ成形時の役割が大きく異なる。本研究により、これらを支配するマトリクス樹脂の材料特性が明らかとなったことで、材料設計時に必要なマトリクス樹脂のレオロジー特性の制御の基準を明確とすることができたものとする。

Shear flow の流動限界については、先行研究でもモデル化する重要性が示されており、プリプレグの巨視的な粘度にひずみ依存の項を導入することで現象論的に流動限界を考慮するモデルも存在する。一方、現状は繊維の形状や配列のような幾何形状で決定される圧力に依存しない流動限界として導入されており、本研究の Shear flow の圧力依存性の議論や流動限界を決めるメカニズムの考察により、Shear flow のモデルをより正確なものとするができるものとする。材料設計の観点では、プリプレグ中の繊維の配置や繊維同士の絡み合いを考慮した繊維構造の設計が、Shear flow の流動制御において効果的であることを示唆した結果であるとする。

3章では、プリプレグの面外貯蔵せん断弾性率 G'_{23} を記述可能なマイクロメカニクスモデルの考察から、物理的な根拠を有するプリプレグとしての相変化モデルを構築することができた。IFS モデル上で相変化を記述する Solidification factor は、これまで現象論的に決めざるを得ない状況であったが、本研究で構築した手法により材料特性から決定することができるようになり、より実用的なモデルに近づいたものとする。

本研究では、硬化過程のゲル化による相変化を取り扱ったが、マトリクス樹脂ではガラス転移による相変化も生じる。本研究の相変化モデルでは、貯蔵せん断弾性率をベースとしているため、このガラス転移による相変化についても記述できる可能性が高いと考える。CFRP は、積層、デバルク、および硬化のように複数の工程を経て成形されるが、積層工程においては加熱することでプリプレグを軟化させた上で複雑な形状へと賦形させる場合も多い。従来は、それぞれの工程で別々のシミュレーションモデルが活用されてきたが、ゲル化による相変化とガラス転移による相変化をともに考慮できれば、単一の

モデルで CFRP の成形プロセス全体を連続的に再現することが期待できる。この統合型シミュレーションが実現すれば、積層工程からプリプレグ中に蓄積される応力を考慮した上で、成形後の CFRP に蓄積される残留応力や反りを議論可能である。つまり、製造プロセス依存の CFRP の特性を、より正確に理解することが可能になるものと考えられる。

さらに、本研究では全原子分子動力学法により硬化過程における熱硬化性樹脂の粘度と分子構造との関係性を評価する手法を構築することができた。本手法により、直接的に分子構造との関係性を評価することで、マトリクス樹脂の粘度設計において重要な分子構造因子を明確に主張できるようになり、トライアンドエラーに頼る材料設計から一歩進むことができるものと考えられる。また、上記のような相変化領域まで踏み込むためには、マトリクス樹脂の粘度だけでなく、貯蔵せん断弾性率のようなマトリクス樹脂の他のレオロジー特性を評価できる状態とする必要がある。特に、本研究で構築した半経験的な貯蔵せん断弾性率モデルをより物理的に妥当なモデルへと改良するためには、分子レベルの知見が必要となり、分子シミュレーション等による考察が必要不可欠であると考えられる。

成形前後で巨視的構造 (部材の形状等) および微視的構造 (V_f 等) が大きく変わる材料は、設計者にとっては取り扱いが難しい材料である。予測が困難な構造変化は、基本的には設計上のリスクとして捉えられる。それ故、CFRP のポテンシャルを活かしきるような攻めた設計ができず、歯痒い思いを抱いている設計者は、材料側にも構造体製造側にも少なからず存在しているだろう。

一方、年々 CFRP の活用先が増加しているのも事実である。これは、CFRP の材料としての魅力、そして社会からの期待の高さを示す証拠ではないかと考える。この社会の期待に応えるためには、成形前のプリプレグから CFRP の力学特性を予測する仕組みが必要である。さらに、成形プロセスに適した材料設計の情報を抽出できるようになれば、材料設計者—構造設計者—成形プロセス設計者間での密接な連携が実現し、CFRP の設計自由度を最大限活用できる未来が待っている。本研究の成果が、少しでもこのような世の中の実現へと貢献する一助となることに期待したい。

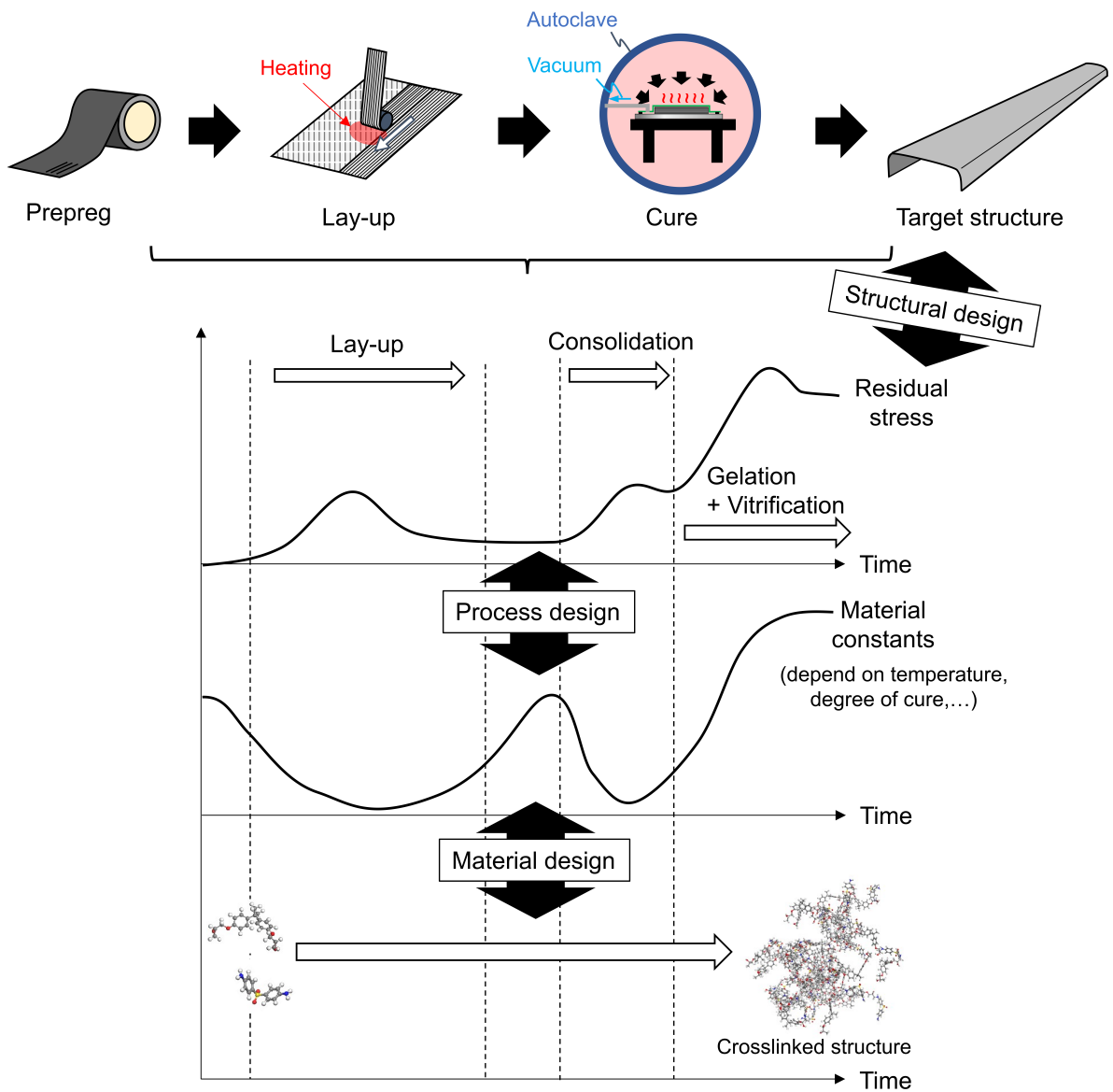


Fig. 5.1: Future strategy in composite materials design.

付録 A CFRP の固体時の粘弾性変形に対するマトリクス樹脂と強化繊維の材料特性の影響

A.1 緒言

本論文では、硬化過程の相変化領域におけるプリプレグの変形特性に焦点を当てて検討を進めてきた。一方、1章で述べたように、最終的な CFRP の反りや残留応力は、ゲル化後の硬化収縮や熱収縮、および粘弾性特性に基づく応力緩和やクリープの影響を受ける。このうち、粘弾性特性に基づく応力緩和やクリープの影響は、硬化収縮や熱収縮に依存して発現するため、その影響を分離しつつ理解することが難しい。

CFRP の中には、この粘弾性特性を存分に活用した機能性材料も存在する。その機能性材料とは、形状記憶ポリマー (Shape memory polymers, SMP) をマトリクス樹脂とした形状記憶複合材料 (Shape memory polymer composites, SMPC) である。

Fig. A.1 に、SMP の形状記憶挙動を示す。SMP は、ガラス転移温度以上に加熱した後、変形を与えた状態でガラス転移温度以下まで冷却することで、その変形を維持する (形状固定性)。その形状固定状態にある SMP をガラス転移温度以上に再度加熱すれば、変形前の形状へと回復する (形状回復性)。SMP は、他の形状記憶材料と比べ、形状回復量に著しく優れる特徴がある [122]。この優れた形状回復性を活かして、人工衛星の展開構造等への適用が期待されており [123]、宇宙空間での展開実験も、小さな試験片レベルではあるが成功している [124]。

SMP の形状記憶挙動は、粘弾性特性で記述されることが知られており [125–127]、一定の変形を予め与えた際の粘弾性変形に相当する。そこで、本付録では、CFRP のマトリクス樹脂が粘弾性固体である時の変形特性、特にガラス転移温度前後の変形特性に関する検討例として、SMPC の形状固定および形状回復挙動 (展開挙動) を粘弾性モデルで記述した検討例について示す。特に、本検討では、CFRP 特有の強化繊維層 (以下、断りのない限り強化層と記す) の弾性力に着目し、この強化層の弾性力が SMPC の形状固定性および展開特性に対して与える影響を、解析と実験との比較から検証した。

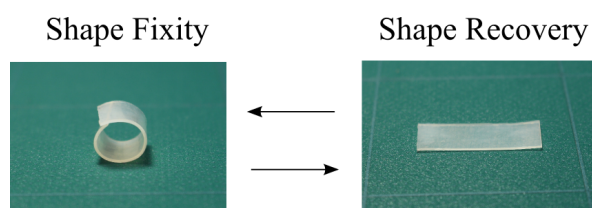


Fig. A.1: Shape fixity and shape recovery of SMP.

A.2 実験方法

A.2.1 SMPC および SMP の作製方法

SMPC のマトリクス樹脂にはポリウレタン系 SMP (MM5520 (SMP テクノロジーズ)), 強化繊維には炭素繊維 (CF) 織物 (3K200TEX (丸勝), CF: 高強度・標準弾性率 PAN 系 CF (引張強度: 約 4 GPa, 引張弾性率: 約 220~250 GPa)) を用いた。

SMPC の成形手順は次の通りである。まず, SMP のフィルム (厚さ 47 μm) と CF 織物を長さ 240 mm, 幅 150 mm に裁断した。その後, 10 枚の SMP フィルムと 1 枚の CF 織物を積層し, プレス成形で 0.61 mm 厚の SMPC 板を得た。なお, CF 織物は, 10 枚の SMP フィルムの 5 枚目と 6 枚目の間に積層した。成形条件としては, 加圧時間を 50 分, 温度を 180 $^{\circ}\text{C}$ とした。また, 圧力についてはプレス開始後 30 分間は 0.2 MPa とし, 30 分以降は 1.4 MPa とした。

また, SMP 板についても同様に作製した。SMPC と同じ熱履歴を与えることを目的に, 長さ 240 mm, 幅 150 mm の SMP フィルム (厚さ 47 μm) を 14 枚積層した後, SMPC と同じ成形条件でプレス成形を行った。本成形により, 0.65 mm 厚の SMP 板を得た。

A.2.2 動的粘弾性試験

SMPC の時間依存型の変形をモデル化するため, マトリクス樹脂である SMP の粘弾性特性を, 動的粘弾性試験 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) により評価した。

まず, A.2.1 項で作製した SMP 板を長さ 30 mm, 幅 5 mm に裁断し, 試験片とした。本試験片を用いて, 引張モードにて DMA を実施した。試験条件としては, 最大ひずみを 0.05 %, 周波数を 1 Hz, 温度範囲を 30~100 $^{\circ}\text{C}$, 昇温速度を 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。また, SMPC についても, 強化繊維層の引張弾性率を同定する目的で, 同じ試験条件で DMA を実施した。実際の試験片の寸法, および繊維体積含有率 (V_f) については, Table A.1 に示す。なお, 試験装置としては, Q800 (TA instruments) を用いた。

Table A.1: Specimens for the dynamic mechanical analysis (DMA).

	Width [mm]	Length [mm]	Thickness [mm]	V_f [%]
SMPC	5.3	30.0	0.610	23.7
SMP	5.4	30.1	0.650	–

A.2.3 展開試験

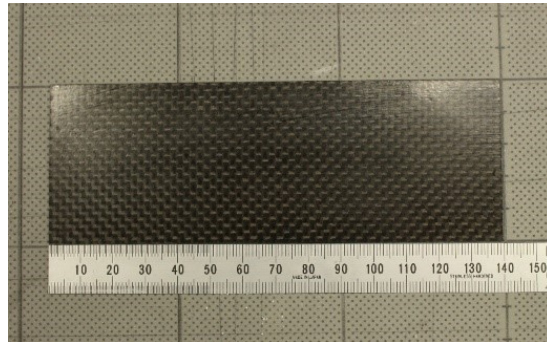
本展開試験では、予め変形を与えて形状固定させた SMPC 試験片に対して、電熱線を介した加熱を行い、その展開挙動を評価した。

本展開試験で用いた試験片の作製手順については次の通りである。まず、A.2.1 項で作製した SMPC 板を長さ 140 mm、幅 50 mm に裁断した (Fig. A.2(a))。次に、1200 mm のニクロム線 (直径 0.23 mm、抵抗値 26.23 Ω /m) を、試験片に対して直列、等間隔にポリイミドテープで貼り付けた (Fig. A.2(b))。なお、温度分布を変化させた場合の展開挙動を評価することを目的に、電熱線の間隔を変化させた 2 種類の試験片を用意した。最後に、放射率 0.94 の黒体スプレーを試験片の両面に塗布し、12 時間以上デシケータ内で試験片を乾燥した。

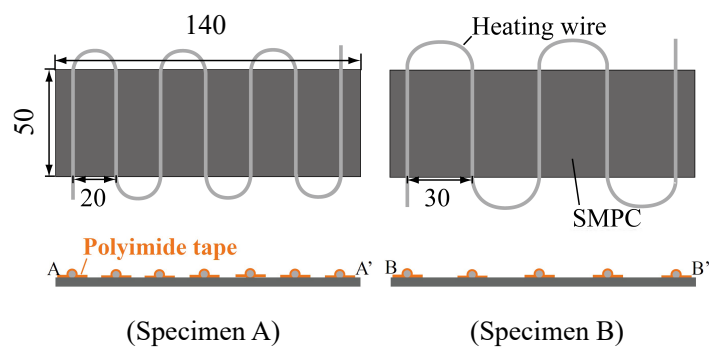
次に、展開試験の手順について述べる。Fig. A.3(a) に、本展開試験の過程で試験片に与えられた熱と変形の履歴を示す。まず、試験片全体を 75 $^{\circ}$ C で 2 分加熱し、直径 74 mm の円筒に添わせて固定した。なお、円筒に沿わした際の試験片表面の最大ひずみは 0.86% である。また、本手順で層間はく離が発生していないことを目視により確認した。次に、試験片を円筒に固定したまま 22 $^{\circ}$ C に冷却した。その後、試験片の円筒への固定をやめ、12 時間デシケータ内で試験片を乾燥した。なお、形状固定率は固定時間に依存し、特に除荷後まもないうちは容易に形状が変化することが知られている [128]。そのため、本研究では、除荷後に十分長い無負荷状態の時間を設けた。その後、Fig. A.3(b) に示すように、試験片の一端をクランプで固定し、カメラと電源を設置した。最後に、電熱線に電圧を印加し、試験片形状の変化を 1 時間カメラで撮影した。

Table A.2 に、試験片の寸法、 V_f 、電熱線の間隔 (d_{wire})、および印加電圧 (ϕ) を示す。Specimen A は高温側の条件となるように、 d_{wire} を小さく ϕ を大きく設定し、Specimen B は低温側の条件となるように、 d_{wire} を大きく ϕ を小さく設定した。

加熱時の温度分布については、円弧状に形状固定させていない平板状の試験片で測定した。展開時における温度分布の再現という点では、展開と同時に試験片の温度分布を測定することが理想である。しかし、保有する赤外線カメラでは、三次元の温度分布が二



(a) SMPC made using hot pressing.

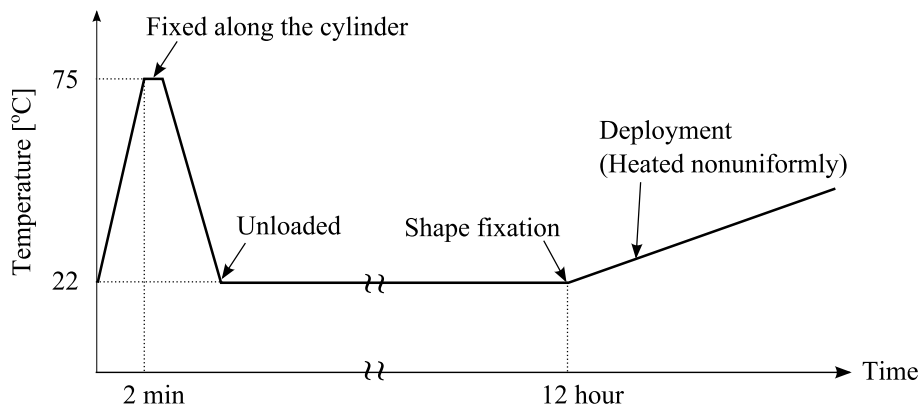


(b) SMPC with a heating wire (dimension is mm).

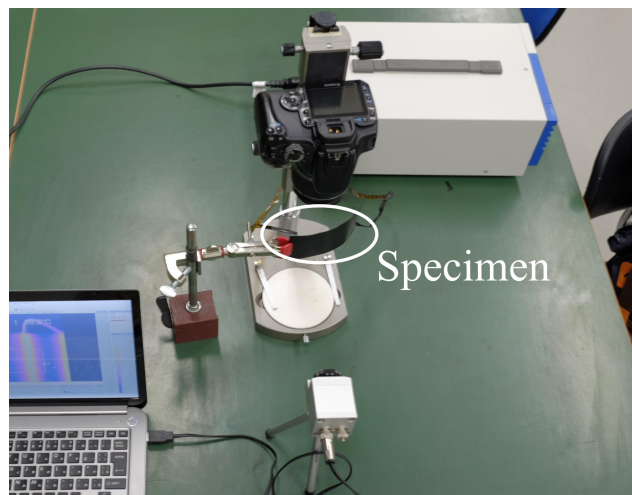
Fig. A.2: Specimens used in the present study.

Table A.2: Specimen for the deployment test.

	Width [mm]	Length [mm]	Thickness [mm]	V_f [%]	d_{wire}	ϕ [V]
Specimen A	50.0	140	0.620	17.9	20	24
Specimen B	49.8	140	0.619	18.2	30	22



(a) Schematic of the procedure of the deployment test.



(b) Image of the deployment test.

Fig. A.3: Overview of the deployment test in the present study.

次元の投影図として得られる、面外変形によりカメラの焦点が試験片の一部にしか合わないといった問題があり、三次元的な温度分布計測が困難であった。そこで、本研究では温度測定自体の精度を優先し、平板状の試験片で同一の加熱条件での温度分布の測定を、展開試験とは別で実施した。

温度分布測定は、赤外線カメラ PI200 (Optris) を用いた。なお、PI200 の温度分解能は 0.1 K、空間解像度は 0.5 mm/pixel である。温度分布測定の手順については次の通りである。まず、展開試験の後、試験片が平らになるまで加熱した。その後、展開試験と同様に試験片の一端をクランプで固定し、展開試験と同一の加熱条件で加熱し、その温度分布を赤外線カメラで測定した。なお、温度分布測定は 3 回実施し、再現性があることを確認した。

A.2.4 形状固定率および展開率の評価方法

本項では、形状固定率と展開率の定義について述べる。形状固定率と展開率の算出においては、次式により算出される試験片の表面ひずみ ε を用いた。

$$\varepsilon = \frac{H}{2\varrho} \quad (\text{A.1})$$

ϱ は曲率半径、 H は試験片の厚みである。ここで、 ϱ は、A.2.3 項に記載の展開試験時の試験片の形状から決定される。形状固定率 R_f と展開率 R_r は、試験片の表面ひずみ ε を用いて次式のように定義した。

$$R_f = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} \times 100 \quad (\text{A.2})$$

$$R_r = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1} \times 100 \quad (\text{A.3})$$

なお、添字の 0, 1, および 2 は、それぞれ円筒固定時、空冷・除荷後の形状固定状態、および展開中の値を表す。

形状固定率と展開率の算出に必要な曲率半径 ϱ については、展開試験で得られた試験片形状の写真から算出した。Fig. A.4 に、展開試験における試験片形状の模式図を示す。Fig. A.4 の l_L と l_T より、次式から ϱ を算出した。

$$\varrho = \frac{l_L^2}{8l_T} + \frac{l_T}{2} \quad (\text{A.4})$$

実際には、展開中の試験片には不均一な温度分布が与えられるため、完全な円弧形状ではない点に注意する必要がある。本研究では、(A.4) 式で求めた曲率半径を平均値とみなした上で、形状固定率と展開率の算出に活用した。

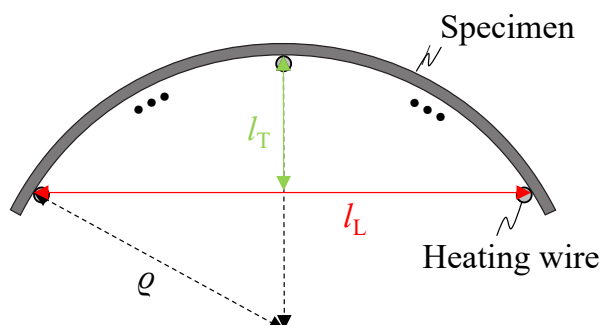


Fig. A.4: Schematic of the parameters that determined the radius of curvature.

A.3 解析方法

本節では、展開モデルの構築方法、および展開シミュレーションの手順について述べる。なお、本解析では、非線形有限要素法解析プログラム Marc2013 を活用した。

A.3.1 試験片のモデル化

本研究で用いた SMPC は、炭素繊維織物で強化した単層板である。織物のモデル化は煩雑な作業となるため、本研究では簡易的な三層モデルによる表現を行った。

Fig. A.5(a) に、本研究で用いた SMPC の構造と提案する三層モデルの模式図を示した。本モデルでは、織物の代わりに強化層を導入した。強化層は、試験片内の織物の厚さと等しく、織物の弾性的な挙動に支配されるものとし、完全な弾性体と仮定した。強化層の上下には SMP の層が存在し、この SMP の層では SMP の粘弾性挙動に支配されるものとした。

Fig. A.5(b) に、本展開モデルの代表例として、Specimen A の有限要素モデルを示す。本モデルは、8 接点アイソパラメトリック四辺形要素から構成される。また、各要素の力学特性については、平面ひずみ状態、等方性と仮定し、ポアソン比を 0.3 とした。なお、熱力学特性については直交異方性を仮定した。また、Specimen A と B の要素数はそれぞれ 2700, 3600, 節点数はそれぞれ 8719, 11619 とした。

A.3.2 マトリクス樹脂の粘弾性モデル

線形粘弾性、および熱レオロジー的に単純であることを仮定すると、SMP の構成式は次式のように表現できる。

$$\sigma(t, T) = \int_{-\infty}^t E(t-u) \dot{\varepsilon}(u) du \quad (\text{A.5})$$

$$E(t, T) = E_e + (E_g - E_e) \int_{-\infty}^{+\infty} H_{T_R} \left(\frac{\tau}{a_{T_R}(T)} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} d \ln \tau \quad (\text{A.6})$$

ここで、 σ は応力、 ε はひずみ、 E は緩和弾性率、 t は時間、 T は温度、 T_R は基準温度、 E_g はガラス状領域の弾性率、 E_e はゴム状領域の弾性率、 $H_{T_R}(\tau)$ は基準温度 T_R における緩和スペクトル、 $a_{T_R}(T)$ は基準温度 T_R におけるシフトファクターである。 E_g と E_e については、A.2.2 項の DMA により得られた SMP の緩和弾性率から決定した。また、 T_R については、A.2.2 項の DMA により得られた SMP の $\tan \delta$ のピーク温度 (51.83 °C) から決定した。

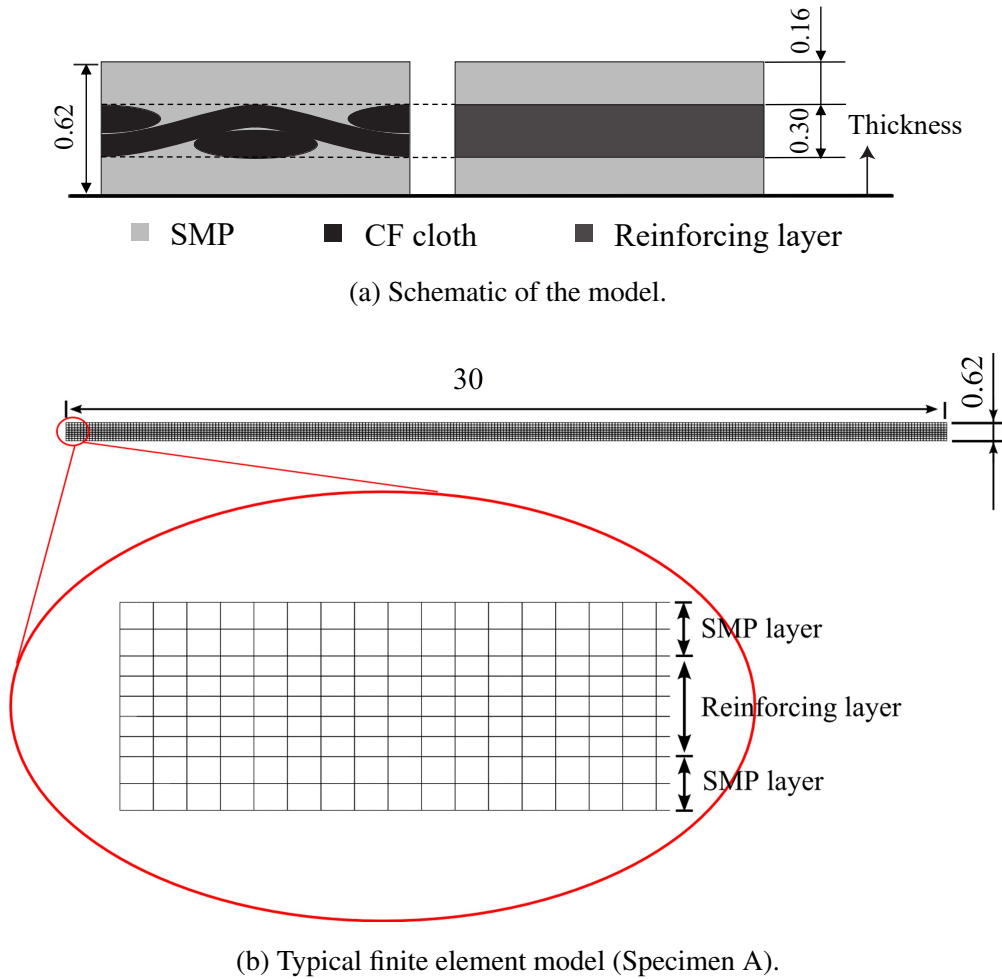


Fig. A.5: Model of SMPC (dimensions in mm).

シフトファクター $a_{T_R}(T)$ については、線形粘弾性、および熱レオロジー的に単純であることを仮定した上で、Azra らにより導出された次のシフトファクターを用いた [127].

$$\log a_{T_R}(T) \approx \int_{T_R}^T \frac{\pi}{2} \frac{\left[\frac{\partial \log E'(\omega, u)}{\partial u} \right]_{\omega}}{\tan \delta(\omega, u)} du \quad (\text{A.7})$$

なお、 ω は周波数である。先行研究 [129, 130] では、Williams–Landel–Ferry (WLF) 式、あるいは Arrhenius 式によりシフトファクターを算出していた。しかし、WLF 式はガラス転移温度以下で精度が悪いという欠点 [127]、Arrhenius 式は様々な周波数の複数の実験結果からシフトファクターを決定する必要があるため、構築に労力がかかるという欠点がある。一方、(A.7) 式では、単一の周波数における温度スイープを DMA で取得することで、シフトファクターを算出可能である。また、WLF 式よりも精度が良いことが報告されており [127]、本研究では (A.7) 式をシフトファクターとして用いた。

緩和スペクトル $H_{TR}(\tau)$ については、次の Tschoegl の近似式を用いて算出した [131].

$$H_{TR}(\tau/2) = \left[\frac{dE'(\omega)}{d \ln \omega} + \frac{1}{2} \frac{d^2 E'(\omega)}{d \ln^2 \omega} \right]_{\omega=1/\tau} \quad (\text{A.8})$$

Fig. A.6(a) と (b) に、DMA で得られた貯蔵弾性率と $\tan \delta$ をそれぞれ示す。また、Fig. A.6(c) と (d) には、(A.7), (A.8) 式により算出したシフトファクターと緩和スペクトルをそれぞれ示す。なお、シフトファクターと緩和スペクトルの算出には、貯蔵弾性率と $\tan \delta$ のフィッティング曲線 (Fig. A.6(a), (b) 中の破線) を用いた。

Marc でのシミュレーションの便宜上、緩和スペクトルは離散化する必要があり、緩和弾性率は最終的に Prony 級数 [131] として表現した。Fig. A.7 に、緩和弾性率の実験値、フィッティング曲線、および Prony 級数により表現した値を示す。このように、緩和スペクトルを離散化し Prony 級数で表現した影響は小さく、計算結果に対する離散化の影響は無視できるものとして検討を進めた。

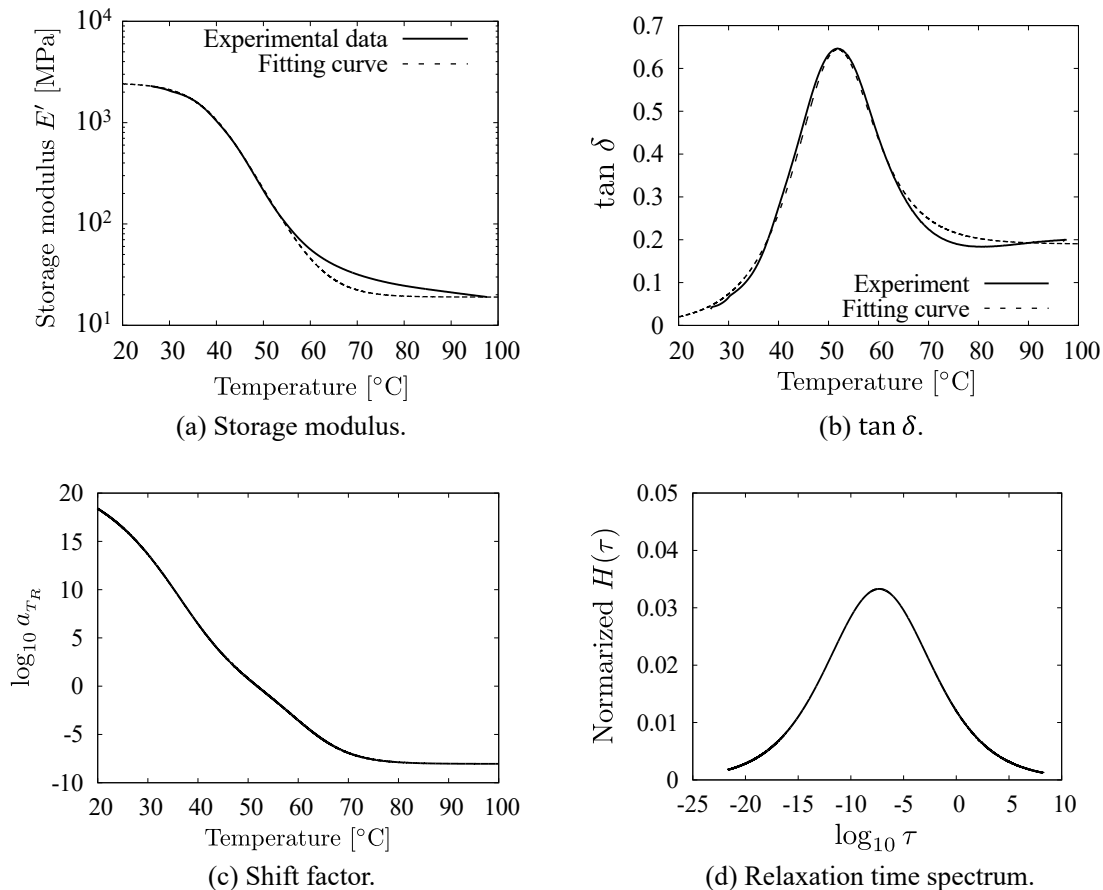


Fig. A.6: Viscoelastic functions of SMP.

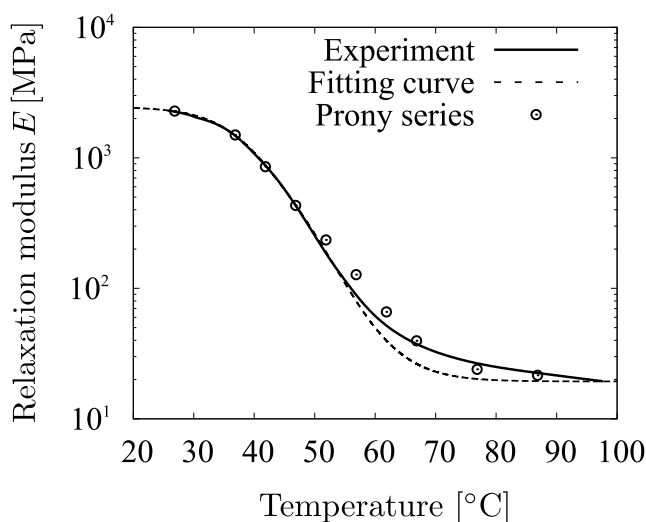


Fig. A.7: Relaxation modulus of SMP.

A.3.3 強化層のモデル化

Fig. A.5(a) に示したように、強化層の領域は CF 織物の厚みで決定したため、強化層中の V_f は SMPC の巨視的な V_f よりも非常に大きくなる。そこで、本研究では、強化層では CF 織物の弾性的な挙動が支配的で、強化層の弾性率は CF 織物の弾性率が支配的であると仮定した。

また、一般に織物は引張と曲げの弾性率が大きく異なる。本研究では、この引張と曲げの弾性率の違いを表現するため、強化層を Fig. A.8 のような 3 層モデルで表現した。Material 1 と Material 2 の弾性率をそれぞれ E_1 , E_2 とすると、強化層の巨視的な引張弾性率 E_t および曲げ弾性率 E_b は次式で表現できる。

$$E_t = \frac{E_1 + 4E_2}{5} \quad (\text{A.9})$$

$$E_b = \frac{E_1 + 124E_2}{125} \quad (\text{A.10})$$

言い換えれば、 E_1 , E_2 をパラメータとして振ることで、強化層の E_t と E_b を変化させることができる。なお、Fig. A.5(b) の有限要素モデルでは、SMPC の強化層を 5 層で表現している。したがって、強化層の弾性率をモデル化する上では、中央の 1 層に Material 1 の弾性率、上下 2 層ずつに Material 2 の弾性率をそれぞれ適用した。

本研究では、 E_1 と E_2 を変化させることで、強化層の影響を評価した。まず、強化層の引張弾性率を固定した状況下で、強化層の曲げ弾性率が SMPC の形状固定性及び展開特性へ与える影響を評価した。この際の引張弾性率は、A.2.2 項の DMA で得た SMPC のガラス状領域の緩和弾性率 (17.37 GPa) から算出した値 (32.80 GPa) とした。本評価で

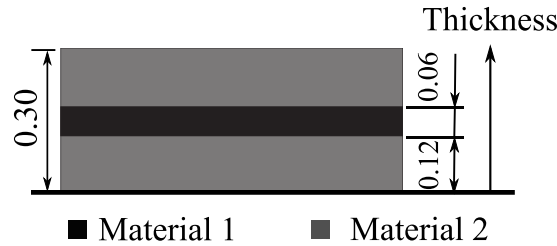


Fig. A.8: Model of the reinforcing layer.

は、形状固定性と展開特性を共に説明可能な曲げ弾性率の存在の有無から、モデルの妥当性を検証した。また、形状固定性と展開特性を共に説明できる曲げ弾性率で固定した状態で、引張弾性率を振った場合についても検証した。

A.3.4 熱伝導モデル

熱伝導のモデル化においては、次の方程式を用いた。

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vartheta_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \vartheta_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (\text{A.11})$$

$$q = \epsilon \sigma (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0) \quad (\text{A.12})$$

ここで、 ρ は密度、 c_p は比熱、 ϑ_x と ϑ_y はそれぞれ x , y 方向の熱伝導率、 T は温度、 t は時間、 q は熱流束、 ϵ は放射率、 σ は Stefan–Boltzmann 定数、 h は熱伝達係数、 T_0 は雰囲気温度である。(A.11) 式は材料内の非定常熱伝導、(A.12) 式は輻射と対流を考慮した境界条件を表現する式である。

Fig. A.9 に、本研究における熱伝導モデルの模式図を示す。本モデルでは、試験片内の温度分布を再現するため、熱流束 q_{wire} を導入することで電熱線のジュール発熱を表現した。放射率 ϵ については、試験片表面の放射率 (0.94) を適用した。雰囲気温度 T_0 については、展開試験を実施した際の室温 (22 °C) を適用した。熱伝導率 ϑ_x と ϑ_y については、CF の熱伝導率 (繊維方向 : 9 W/mK, 繊維直交方向 : 0.75 W/mK) と SMP の熱伝導率 (0.3 W/mK) から、複合則により決定した。比熱 c_p 、熱伝達係数 h 、および熱流束 q_{wire} については、実験結果とのフィッティングにより決定した。本研究では、SMPC の展開挙動のモデル化と力学的な材料特性の影響の評価に焦点を当てているため、SMPC の熱伝導モデルについては実験系の温度分布を再現することのみを目的としている。したがって、熱伝導については、フィッティングによるモデル化で十分であるとみなした。また、本解析モデルでは、試験片中の電熱線間の領域 1 つのみをモデル化しているため、熱伝導モデルの各定数をパラメータフィッティングで決定する際には、実験系における電熱線間の全領域の平均値と合うように決定した。

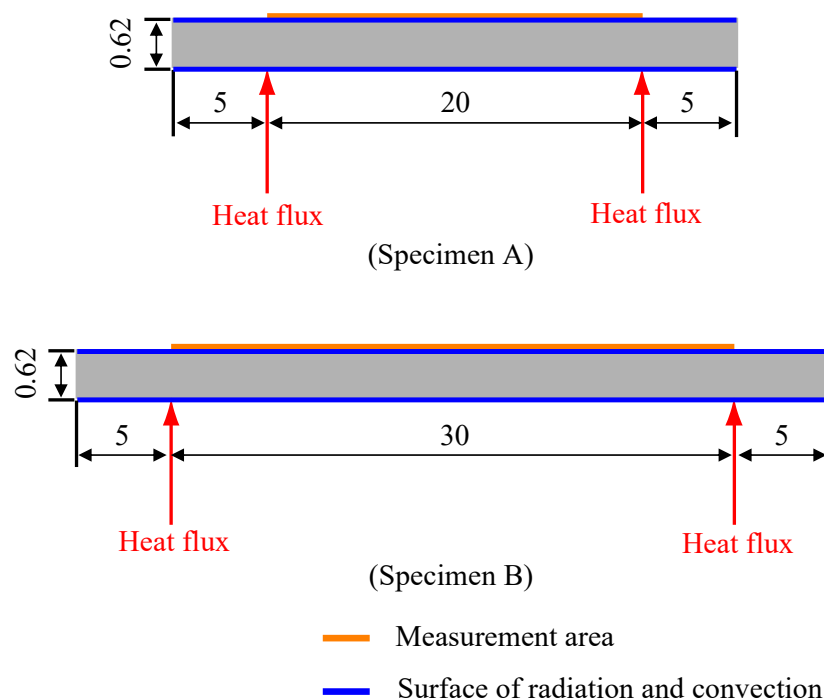


Fig. A.9: Model of the thermal conductivity simulation (dimensions in mm).

A.3.5 解析フロー

本解析は、次の手順で実施した。

- (1) モデルの温度が 75 °C 一定となるように加熱。
- (2) モデルの曲率半径が 37 mm (モデルの表面ひずみが 0.86%) となるように荷重を与え、固定。
- (3) モデルの温度が 22 °C 一定となるように冷却。
- (4) モデルの固定を解除し、12 時間 22 °C 一定で放置。
- (5) 熱流束 q_{wire} をモデルに与えることで 1 時間加熱、モデルの展開挙動を評価。

形状固定率と展開率については、実験と同様に A.2.4 項に記載の手法で算出した。

A.4 実験・解析結果

A.4.1 CFRP 中の温度分布のフィッティング

Fig. A.10 に、電熱線による加熱開始後 10, 60, 360 秒後の熱画像を示す。このように、狙い通り Specimen A と Specimen B で温度分布に差が生じていることを確認した。

次に、本熱伝導モデルの予測精度を示す。Fig. A.11 に、定常状態における電熱線間の

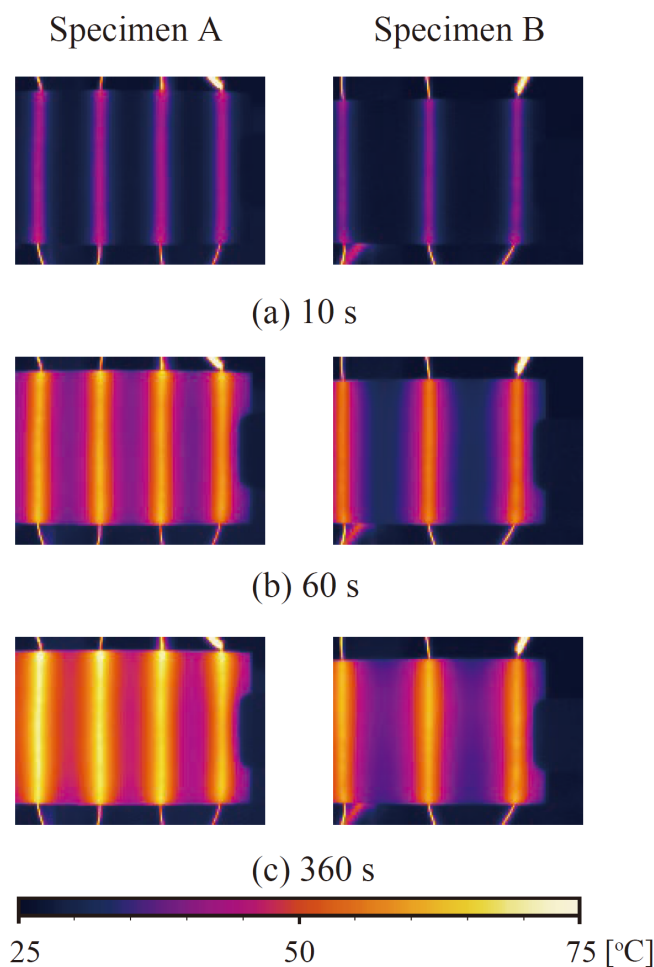


Fig. A.10: Thermal images of time change of temperature distribution in Specimen A and B.

温度分布を示す。また、Fig. A.12 に、電熱線間の温度のうち、最も温度の高い点と低い点における温度の時間変化を示す。(なお、Fig. A.12 の実際の温度の計測点については Fig. A.13、解析モデルに用いた各定数については Table A.3 に示した。) このように、本熱伝導モデルが実験結果を精度よく予測できることを確認した。

Table A.3: Parameters in the thermal conductivity simulation.

	ϑ_x [W/mK]	ϑ_y [W/mK]	h [W/m ² K]	c_p [J/kgK]	ρ [kg/m ³]	q_{wire} [W/m ²]
Specimen A	1.86	0.336	3.42	950	1.35×10^3	2.18×10^{-3}
Specimen B	1.88	0.338	1.20	950	1.35×10^3	1.65×10^{-3}

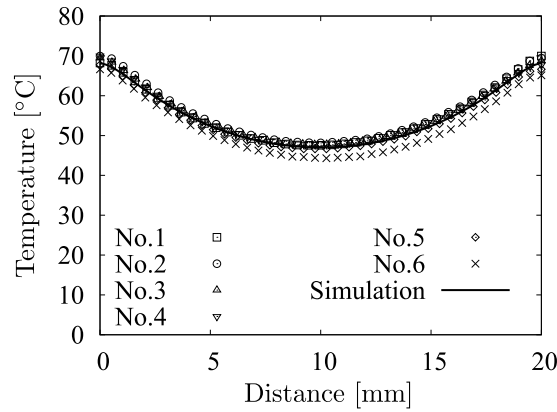
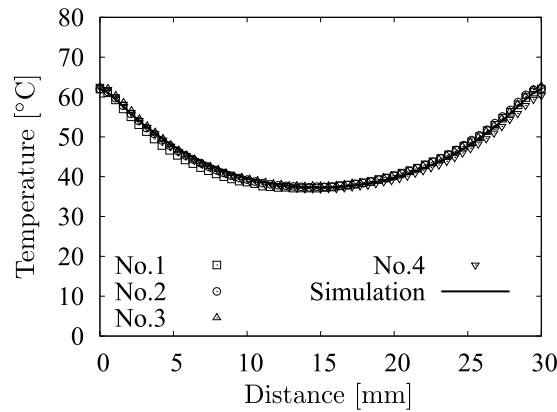
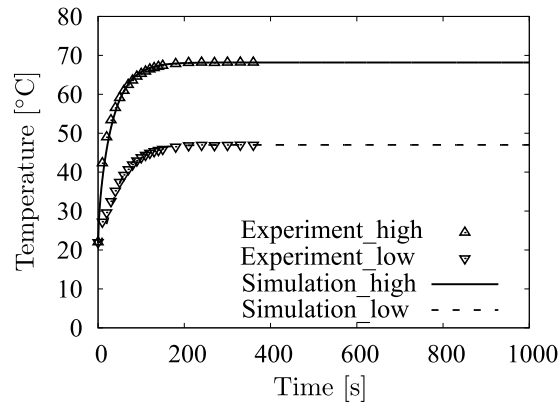
(a) Specimen A ($d_{\text{wire}} = 20 \text{ mm}$, $\phi = 24 \text{ V}$).(b) Specimen B ($d_{\text{wire}} = 30 \text{ mm}$, $\phi = 20 \text{ V}$).

Fig. A.11: Temperature distribution in steady state.

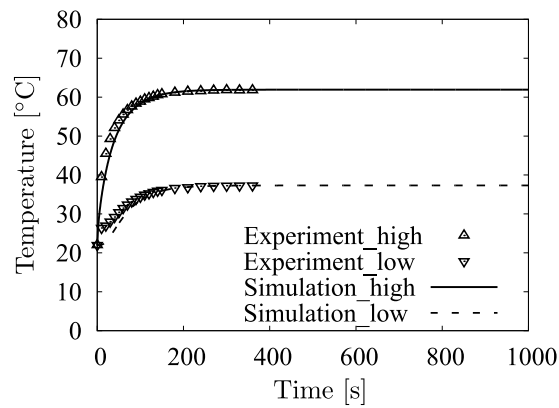
A.4.2 展開モデルの妥当性

Fig. A.14 に、熱伝導と粘弾性変形の連成解析の結果の例を示す。なお、 E_b については 12 GPa とした。このように、モデル内の温度変化によって、SMPC の形状固定および展開挙動を解析モデルで再現できることがわかった。

Fig. A.15 に、形状固定率と強化層の曲げ弾性率 E_b との関係を示す。なお、この際の強化層の引張弾性率は全て同じ値 (32.80 GPa) を用いた。このように、強化層の曲げ弾性率が大きくなるにつれて、形状固定率が低下することがわかった。また、Specimen A と B の形状固定率の実験値との比較を通じて、本解析モデルで強化層の E_b を 12 GPa とすることで、形状固定率の実験値を再現できることがわかった。なお、Specimen A と B は同じ材料構成の SMPC であり、形状固定までのプロセスで各試験片に与えられる熱と変形の履歴も同じである。したがって、Specimen A と B の形状固定率が同一であることは妥当な結果と考えられる。

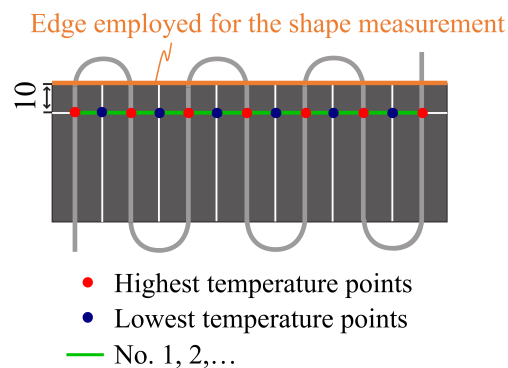


(a) Specimen A ($d_{\text{wire}} = 20 \text{ mm}$, $\phi = 24 \text{ V}$).



(b) Specimen B ($d_{\text{wire}} = 30 \text{ mm}$, $\phi = 20 \text{ V}$).

Fig. A.12: Time changes of temperature in the highest point and the lowest point of the specimen.



(These numbers ascend from the left to the right.)

Fig. A.13: Schematic of the measuring area on specimens (dimensions in mm).

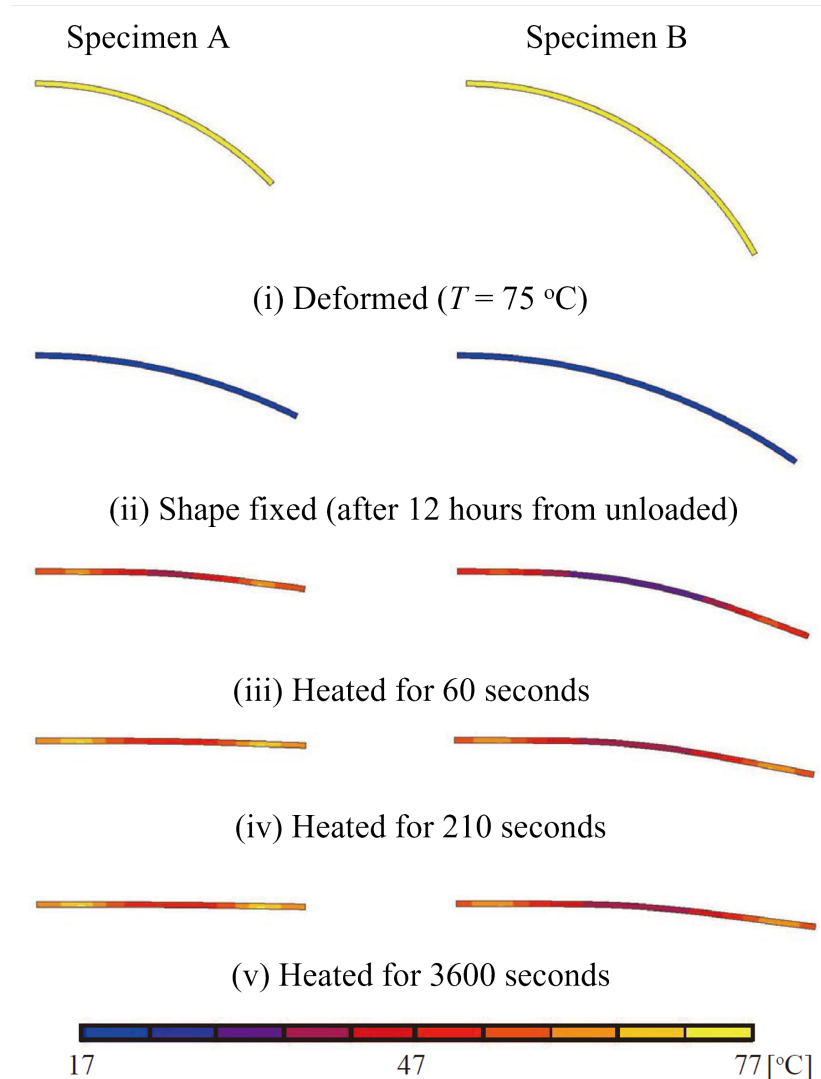


Fig. A.14: Result of the coupled simulation of viscoelastic deformation and heat conduction in Specimen A and B.

Fig. A.16(a) と (b) に、Specimen A と B における展開率の時間変化と強化層の曲げ弾性率 E_b との関係を示す。このように、 $E_b = 12 \text{ GPa}$ とすることで、Specimen A においては精度良く、Specimen B においては概ねその展開率の時間変化を予測できることがわかった。また、Specimen B では、Specimen A と比べ温度が低くなるように条件を設定していたが、Specimen B の展開率の時間推移が Specimen A と比べ遅くなる様子についても、本解析により表現できていることが確認できた (Fig. A.16(c))、したがって、実験系の形状固定率と展開率を同じ強化層の曲げ弾性率から再現できたこと、Specimen A と B の展開率の時間推移の差を再現できていることから、本解析モデルの妥当性を確

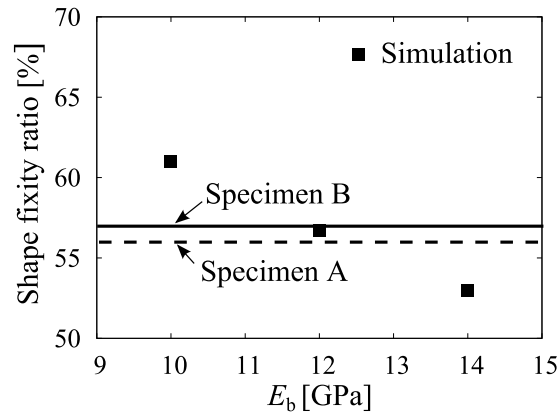


Fig. A.15: Shape fixity ratio of experimental and simulated results.

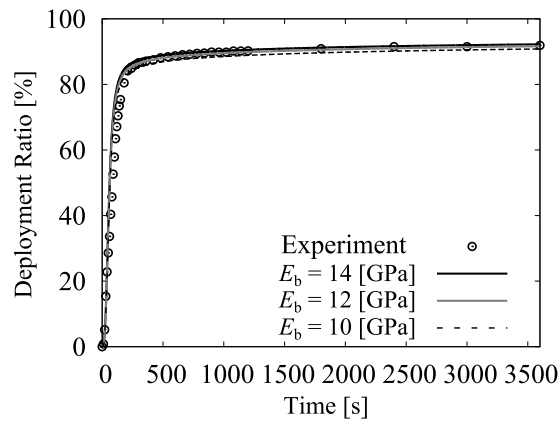
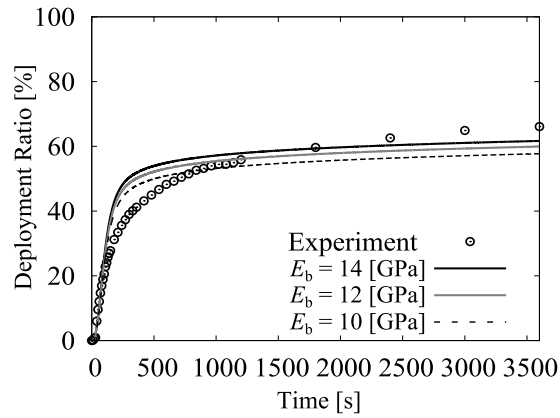
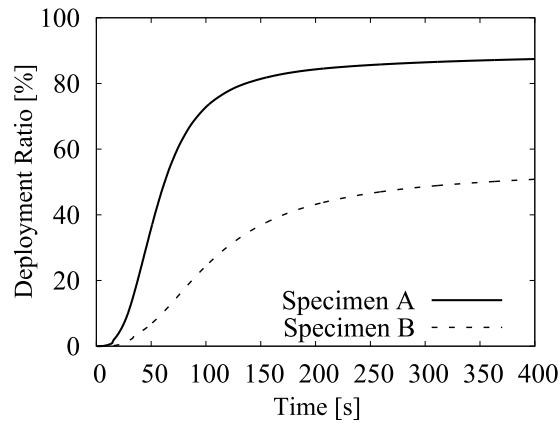
認することができた。

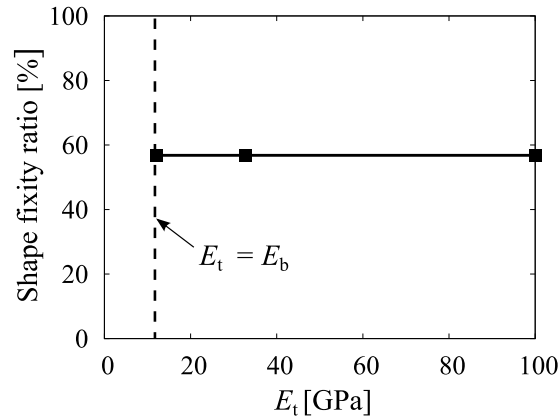
一方、Specimen B については、200～800 秒の間で実験と解析の乖離が大きくなっている。この差の原因としては複数考えられる。1つ目は SMP の構成式である。本研究では、SMP を線形粘弾性体と仮定してモデル化したが、実際には SMP の変形はひずみにも依存する。2つ目はモデル構築時に適用した種々の近似である。本研究では、貯蔵弾性率や $\tan \delta$ のフィッティングに多少の誤差があり、緩和スペクトルにおいても離散化した状態で解析モデルに反映している。これらの誤差が積み重なることで、実験と解析結果の乖離へとつながった可能性は否定できない。3つ目は SMPC 中の強化層のモデルである。本研究では、強化層を構成する繊維周りの約 37% の SMP を粘弾性体ではなく弾性体としてモデル化している。したがって、この SMP の存在による展開時の抵抗力が過小評価されている可能性がある。実際、Specimen B 中の温度は Specimen A よりも低い。そのため、Specimen B 中の SMP は Specimen A 中のそれと比べて大きな抵抗力を持つことが考えられ、Specimen B で実験と解析の間の展開速度の差が大きく生じたことに対して齟齬がない。低温域の展開挙動を精度良くモデル化する上では、より詳細な強化層のモデル化が必要となるものと考えられる。

A.4.3 繊維強化層の影響

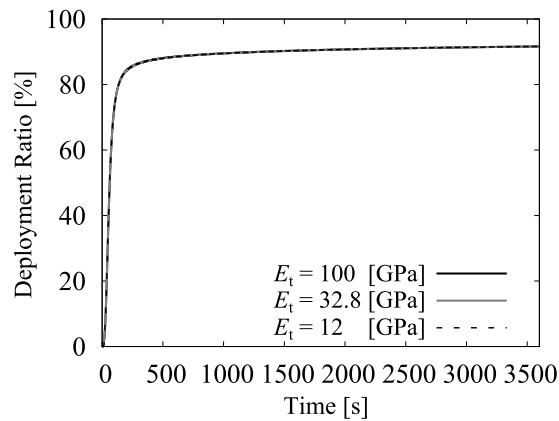
A.4.2 項では、強化層の引張弾性率 E_t を固定し、曲げ弾性率 E_b を変化させた場合の形状固定率 (Fig. A.15)、および展開率の時間変化 (Fig. A.16) の解析結果について示した。本項では、逆に強化層の曲げ弾性率 E_b を固定し ($E_b = 12$ GPa)、引張弾性率 E_t を変化させた場合の結果について示す (Fig. A.17)。Fig. A.17 に示すように、強化層の引張弾性率は、形状固定率と展開率に対して影響を及ぼさないことがわかった。

この結果は、純曲げからの展開挙動では、強化層の引張弾性率を考慮する必要がないこ

(a) Specimen A ($d_{\text{wire}} = 20 \text{ mm}$, $\phi = 24 \text{ V}$).(b) Specimen B ($d_{\text{wire}} = 30 \text{ mm}$, $\phi = 20 \text{ V}$).(c) Comparison in simulation results ($E_b = 12 \text{ GPa}$).Fig. A.16: Time changes of deployment ratio in simulated results of Specimens A and B ($E_b = 12 \text{ GPa}$).



(a) Shape fixity.



(b) Time change of deployment ratio.

Fig. A.17: Effect of E_t in Specimen A ($E_b = 12$ GPa).

とを意味している。モデル化の観点では、強化層の引張弾性率を評価を省略することが可能である。そのため、本展開モデルを構築する際に必要な実験は、単一周波数におけるDMAの温度スイープ、温度分布計測、形状固定試験の3種となる。したがって、より少ない数の実験でSMPCの展開モデルを構築することが可能である。

また、材料設計の観点では、形状固定性と展開性能に対して、引張弾性率が無関係であることに着目したい。例えば、SMPCを展開構造へ適用する際の課題として、剛性と形状固定性のトレードオフの関係が存在している。繊維強化によって展開構造に必要な剛性を確保したとしても、繊維の弾性によって形状固定性の劣化が生じる。仮に、引張弾性率で剛性を確保しつつ、曲げ弾性率を抑えて形状固定性の劣化を抑える設計ができれば、このトレードオフの関係を解決する一手となりえる。もちろん、引張弾性率と曲げ弾性率の関係は強化層の構造に依存しているため、一般にはこれらの弾性率は独立な関係で

はない。一方、織物の場合、その織構造の設計により引張・曲げ弾性率の大小を制御できる可能性があるため、強化層の弾性率設計の最適化は可能であると考えられる。

A.5 結言

本付録では、形状記憶ポリマー (SMP) をマトリクス樹脂とした形状記憶複合材料 (SMPC) の形状記憶特性と展開特性のモデル化、およびこれらの特性に対する繊維強化層の弾性力の影響について検討した。要旨を下記する。

- (1) 粘弾性特性を考慮した表面の SMP 層と、弾性体とみなした強化層の三層モデルにより、SMPC の形状固定性と展開特性を概ねモデル化できることを実験と解析から明らかとした。
- (2) 純曲げからの SMPC の形状固定率と展開率は、強化層の曲げ弾性率の影響を受け、引張弾性率の影響は無視できることがわかった。
- (3) (1) および (2) 項より、純曲げからの SMPC の形状固定率と展開率を予測する解析モデルは、単一周波数における DMA の温度スイープ、温度分布測定、および形状固定試験のみで構築できることがわかった。

参考文献

- [1] 独立行政法人 環境再生保全機構. <https://www.erca.go.jp/erca/ondanka/inter/index.html>.
- [2] 環境省. https://www.env.go.jp/earth/2050carbon_neutral.html.
- [3] 川崎重工業株式会社. <https://www.khi.co.jp/rd/technologies/air/air2.html>.
- [4] The Boeing Company. <https://www.boeing.com/company/about-bca/washington/2018-deliveries-strong-finish.page>.
- [5] 一般財団法人 日本航空機開発協会. 民間航空機に関する市場予測 2020–2039.
- [6] 北條正樹. 複合材料の現状と動向. 素形材, Vol. 55, No. 9, pp. 2–8, 2014.
- [7] B Middleton. 3 – Composites: Manufacture and Application. In *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality*, pp. 53–101. Elsevier Inc., 2016.
- [8] 平野啓之. 熱硬化性 CFRP の成形法と材料への要求. ネットワークポリマー, Vol. 36, No. 1, pp. 38–45, 2015.
- [9] 東レ株式会社. https://www.torayca.com/lineup/product/pro_003.html.
- [10] N Slesinger, T Shimizu, ARA Arafath, and A Poursartip. Heat transfer coefficient distribution inside an autoclave. *Proceedings of ICCM-17*, 2009.
- [11] KM Nelson, T Wu, and CH Lin. Airflow in autoclaves, U.S. Patent 10 203 157, 2019.
- [12] A Poursartip. Digital disruption of composites manufacturing and design, Purdue University’s Global Composite Experts Webinar Series, 2020.
- [13] N Zobeiry, J Park, and A Poursartip. An infrared thermography-based method for the evaluation of the thermal response of tooling for composites manufacturing. *J. Compos. Mater.*, Vol. 53, No. 10, pp. 1277–1290, 2019.
- [14] C Chen, A Poursartip, and G Fernlund. Cure-dependent microstructures and their effect on elastic properties of interlayer toughened thermoset composites. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 197, 108241, 2020.
- [15] P Hubert, G Fernlund, and A Poursartip. 13 – Autoclave processing for composites. In *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*, pp. 414–434. Woodhead Publishing, 2012.
- [16] A Johnston, R Vaziri, and A Poursartip. A plane strain model for Process-Induced deformation of laminated composite structures. *J. Compos. Mater.*, Vol. 35, No. 16, pp. 1435–1469, 2001.
- [17] 垣内弘. 総説 エポキシ樹脂 基礎編 I. エポキシ樹脂技術協会, 2003.
- [18] X Wang and JK Gillham. T_g -temperature property (T_g TP) diagram for thermosetting

- systems: Anomalous behavior of physical properties vs. extent of cure. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 47, pp. 425–446, 1993.
- [19] T Shimizu, JC Kotlik, AR Arafath, and A Poursartip. Evaluation of temperature profiles in thick composite parts during autoclave processing. *Proceedings of 23rd ASC Technical Conference*, 2008.
- [20] CYM Tung, PJ Dynes, and T Oaks. Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 27, pp. 569–574, 1982.
- [21] J Ampudia, E Larrauri, EM Gil, M Rodriguez, and LM Leon. Thermal scanning rheometric analysis of curing kinetic of an epoxy resin. i. an anhydride as curing agent. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 71, No. 8, pp. 1239–1245, 1999.
- [22] Y Eom, L Boogh, R Michaud, P Sunderland, and JA Månson. Time-Cure-Temperature superposition for the prediction. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 40, No. 6, pp. 1281–1292, 2000.
- [23] IC Choy and DJ Plazek. The physical properties of bisphenol-a-based epoxy resins during and after curing. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, Vol. 24, No. 6, pp. 1303–1320, 1986.
- [24] DJ Plazek and IC Choy. The physical properties of bisphenol-a-based epoxy resins during and after curing. II. creep behavior above and below the glass transition temperature. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, Vol. 27, No. 2, pp. 307–324, 1989.
- [25] M Ogata, N Kinjo, and T Kawata. Effects of crosslinking on physical properties of phenol–formaldehyde novolac cured epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 48, No. 4, pp. 583–601, 1993.
- [26] P Hubert and A Poursartip. A study of the interaction between percolation and shear flow in processing of thermoset matrix composites. *Proc. Am. Soc. Compos.*, pp. 319–326, 2000.
- [27] P Hubert and A Poursartip. Aspects of the compaction of composite angle laminates: An experimental investigation. *J. Compos. Mater.*, Vol. 35, pp. 2–26, 2001.
- [28] SR White and Yeong K Kim. Process-induced residual stress analysis of AS4/3501-6 composite material. *Mech. Compos. Mater. Struct.*, Vol. 5, No. 2, pp. 153–186, 1998.
- [29] 吉岡健一, 熊谷裕太, 樋口諒, D Lee, 岡部朋永. 一方向強化 CFRP 複合材の斜め方向引張試験における破断延性に関するマルチスケールモデリング. *材料システム*, Vol. 34, pp. 7–13, 2015.
- [30] MR Wisnom, M Gigliotti, N Ersoy, M Campbell, and KD Potter. Mechanisms generating residual stresses and distortion during manufacture of polymer–matrix composite

- structures. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 37, No. 4, pp. 522–529, 2006.
- [31] YJ Wu, T Takatoya, K Chung, and JC Seferis. Development of the transient simulated laminate (TSL) methodology for moisture ingress studies using unsymmetric laminates. *J. Compos. Mater.*, Vol. 34, No. 23, pp. 1998–2015, 2000.
- [32] G Twigg, A Poursartip, and G Fernlund. An experimental method for quantifying tool–part shear interaction during composites processing. *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 63, No. 13, pp. 1985–2002, 2003.
- [33] G Twigg, A Poursartip, and G Fernlund. Tool–part interaction in composites processing. part i: experimental investigation and analytical model. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 35, No. 1, pp. 121–133, 2004.
- [34] DW Radford. Volume fraction gradient induced warpage in curved composite plates. *Compos. Eng.*, Vol. 5, No. 7, pp. 923–934, 1995.
- [35] AC Loos and GS Springer. Curing of epoxy matrix composites. *J. Compos. Mater.*, Vol. 17, No. 2, pp. 135–169, 1983.
- [36] ARA Arafath. Efficient numerical techniques for predicting process-induced stresses and deformations in composite structures. *The University of British Columbia, PhD Thesis*, 2007.
- [37] Convergent Manufacturing Technologies Inc. <https://www.convergent.ca/products/compro-simulation-software>, 2021.
- [38] SM Haghshenas, R Vaziri, and A Poursartip. Integration of resin flow and stress development in process modelling of composites: Part I – isotropic formulation. *J. Compos. Mater.*, Vol. 52, No. 23, pp. 3137–3155, 2018.
- [39] SM Haghshenas, R Vaziri, and A Poursartip. Integration of resin flow and stress development in process modelling of composites: Part II – transversely isotropic formulation. *J. Compos. Mater.*, Vol. 52, No. 23, pp. 3157–3171, 2018.
- [40] SA Niaki, A Forghani, R Vaziri, and A Poursartip. A two-phase integrated flow-stress process model for composites with application to highly compressible phases. *Mech. Mater.*, Vol. 109, pp. 51–66, 2017.
- [41] SA Niaki, A Forghani, R Vaziri, and A Poursartip. A three-phase integrated flow-stress model for processing of composites. *Mech. Mater.*, Vol. 117, pp. 152–164, 2018.
- [42] SA Niaki, A Forghani, R Vaziri, and A Poursartip. An orthotropic integrated Flow-Stress model for process simulation of composite Materials—Part i: Two-Phase systems. *J. Manuf. Sci. Eng.*, Vol. 141, No. 3, 031010, 2019.

- [43] SA Niaki, A Forghani, R Vaziri, and A Poursartip. An orthotropic integrated Flow-Stress model for process simulation of composite Materials—Part II: Three-Phase systems. *J. Manuf. Sci. Eng.*, Vol. 141, No. 3, 031011, 2019.
- [44] MR Kamal and S Sourour. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 13, No. 1, pp. 59–64, 1973.
- [45] WI Lee, A Loos, and G Springer. Heat of reaction, degree of cure, and viscosity of hercules 3501-6 resin. *J. Compos. Mater.*, Vol. 16, pp. 510–520, 1982.
- [46] P Hubert, A Johnston, A Poursartip, and K Nelson. Cure kinetics and viscosity models for hexcel 8552 epoxy resin. 2001.
- [47] C Brauner, S Nakouzi, L Zweifel, and J Tresch. Co-curing behaviour of thermoset composites with a thermoplastic boundary layer for welding purposes. *Advanced Composites Letters*, Vol. 29, pp. 1–9, 2020.
- [48] Donna Dykeman. Mimizing uncertainty in cure modeling for composites manufacturing. *The University of British Columbia, PhD Thesis*, 2008.
- [49] S Matsuoka, X Quan, HE Bair, and DJ Boyle. A model for the curing reaction of epoxy resins. *Macromolecules*, Vol. 22, No. 10, pp. 4093–4098, 1989.
- [50] WM Sanford and RL McCullough. A free-volume-based approach to modeling thermoset cure behavior. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, Vol. 28, No. 7, pp. 973–1000, 1990.
- [51] SL Simon and JK Gillham. Reaction kinetics and TTT cure diagrams for off-stoichiometric ratios of a high-tg epoxy/amine system. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 46, No. 7, pp. 1245–1270, 1992.
- [52] Convergent Manufacturing Technologies Inc. COMPRO Model Documentation. 2017.
- [53] FG Mussatti and CW Macosko. Rheology of network forming systems. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 13, No. 3, pp. 236–240, 1973.
- [54] MB Roller. Characterization of the time-temperature-viscosity behavior of curing b-staged epoxy resin. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 15, No. 6, pp. 406–414, 1975.
- [55] AV Tungare, GC Martin, and JT Gotro. Chemorheological characterization of thermoset cure. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 28, No. 16, pp. 1071–1075, 1988.
- [56] SD Lipshitz and CW Macosko. Rheological changes during a urethane network polymerization. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 16, No. 12, pp. 803–810, 1976.
- [57] MM Reboredo, AJ Rojas, and RJJ Williams. Kinetic and viscosity relations for thermosetting polyurethanes. *Polym. J.*, Vol. 15, No. 1, pp. 9–14, 1983.

- [58] P J Flory. Molecular size distribution in three dimensional polymers. ii. trifunctional. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 63, No. 11, pp. 3091–3096, 1941.
- [59] CW Macosko and DR Miller. A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers. *Macromolecules*, Vol. 9, No. 2, pp. 199–206, 1976.
- [60] PL Chiou and A Letton. Modelling the chemorheology of an epoxy resin system exhibiting complex curing behaviour. *Polymer*, Vol. 33, No. 18, pp. 3925–3931, 1992.
- [61] JP Pascault and RJJ Williams. Relationships between glass transition temperature and conversion. *Polym. Bull.*, Vol. 24, No. 1, pp. 115–121, 1990.
- [62] J M Castro and Chris Macosko. Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection molding systems. In *Soc. Plast. Eng. Tech. Pap. Annu. Tech. Conf., 38th, Plast. Prog.*, 1980.
- [63] YK Kim and SR White. Stress relaxation behavior of 3501-6 epoxy resin during cure. *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 36, No. 23, pp. 2852–2862, 1996.
- [64] SL Simon, GB Mckenna, and O Sindt. Modeling the evolution of the dynamic mechanical properties of a commercial epoxy during cure after gelation, 2000.
- [65] DJ O'brien, PT Mather, and SR White. Viscoelastic properties of an epoxy resin during cure. *J. Compos. Mater.*, Vol. 35, No. 10, pp. 883–904, 2001.
- [66] RJ Thorpe. Experimental characterization of the viscoelastic behavior of a curing epoxy matrix composite from pre-gelation to full cure. *The University of British Columbia, PhD Thesis*, 2012.
- [67] DR Miller and CW Macosko. A new derivation of post gel properties of network polymers. *Macromolecules*, Vol. 9, No. 2, pp. 206–211, 1976.
- [68] GS Springer. Resin flow during the cure of fiber reinforced composites. *J. Compos. Mater.*, Vol. 16, No. 5, pp. 400–410, 1982.
- [69] K Terzaghi. *Theoretical Soil Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., 1943.
- [70] TG Gutowski, T Morigaki, and Z Cai. The consolidation of laminate composites. *J. Compos. Mater.*, Vol. 21, pp. 172–188, 1987.
- [71] DW Taylor. *Fundamentals of soil mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., 1948.
- [72] TG Gutowski, Z Cai, S Bauer, D Boucher, J Kingery, and S Wineman. Consolidation experiments for laminate composites. *J. Compos. Mater.*, Vol. 21, No. 7, pp. 650–669, 1987.
- [73] GD Smith and A Poursartip. A comparison of two resin flow models for laminate processing. *J. Compos. Mater.*, Vol. 27, No. 17, pp. 1695–1711, 1993.
- [74] P Hubert, R Vaziri, and A Poursartip. A two-dimensional flow model for the process

- simulation of complex shape composite laminates. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, Vol. 44, No. 1, pp. 1–26, 1999.
- [75] TG Rogers. Rheological characterization of anisotropic materials. *Composites*, Vol. 20, No. 1, pp. 21–27, 1989.
- [76] PV Kaprielian and JM O’Neill. Shearing flow of highly anisotropic laminated composites. *Composites*, Vol. 20, No. 1, pp. 43–47, 1989.
- [77] R Balasubramanyam, RS Jones, and AB Wheeler. Modelling transverse flows of reinforced thermoplastic materials. *Composites*, Vol. 20, No. 1, pp. 33–37, 1989.
- [78] DM Binding. Capillary and contraction flow of long- (glass) fibre filled polypropylene. *Compos. Manuf.*, Vol. 2, No. 3-4, pp. 243–252, 1991.
- [79] RM Christensen. Effective viscous flow properties for fiber suspensions under concentrated conditions. *J. Rheol.*, Vol. 37, No. 1, pp. 103–121, 1993.
- [80] DW Coffin, RB Pipes, and P Simacek. First-order approximations for the effective shearing viscosities of continuous-fiber suspensions. *J. Compos. Mater.*, Vol. 29, No. 9, pp. 1180–1196, 1995.
- [81] P Harrison, MJ Clifford, AC Long, and CD Rudd. A constituent-based predictive approach to modelling the rheology of viscous textile composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 35, No. 7, pp. 915–931, 2004.
- [82] J Wang, X Ge, Y Liu, Z Qi, L Li, S Sun, and Y Yang. A review on theoretical modelling for shearing viscosities of continuous fibre-reinforced polymer composites. *Rheol. Acta*, Vol. 58, No. 6, pp. 321–331, 2019.
- [83] J P-H Belnoue, OJ Nixon-Pearson, D Ivanov, and SR Hallett. A novel hyper-viscoelastic model for consolidation of toughened prepregs under processing conditions. *Mech. Mater.*, Vol. 97, pp. 118–134, 2016.
- [84] OJ Nixon-Pearson, JH Belnoue, DS Ivanov, KD Potter, and SR Hallett. An experimental investigation of the consolidation behaviour of uncured prepregs under processing conditions. *J. Compos. Mater.*, Vol. 51, No. 13, pp. 1911–1924, 2017.
- [85] K Potter, C Langer, B Hodgkiss, and S Lamb. Sources of variability in uncured aerospace grade unidirectional carbon fibre epoxy preimpregnate. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 38, No. 3, pp. 905–916, 2007.
- [86] MA Biot and D Willis. The elastic coefficients of the theory of consolidation. *J. Appl. Mech.*, Vol. 24, pp. 594–601, 1957.
- [87] Y Li, BC Abberton, M Kröger, and WK Liu. Challenges in multiscale modeling of polymer dynamics. *Polymer*, Vol. 5, No. 2, pp. 751–832, 2013.

- [88] ACT van Duin, S Dasgupta, F Lorant, and WA Goddard. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, No. 41, pp. 9396–9409, 2001.
- [89] D Seveno and ACT van Duin. Curing of epoxy resins: A nanoscale view. *20th International Conference on Composite Materials*, 2015.
- [90] GM Odegard, BD Jensen, S Gowtham, J Wu, J He, and Z Zhang. Predicting mechanical response of crosslinked epoxy using ReaxFF. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 591, pp. 175–178, 2014.
- [91] MS Radue, BD Jensen, S Gowtham, DR Klimek-McDonald, JA King, and GM Odegard. Comparing the mechanical response of di-, tri-, and tetra-functional resin epoxies with reactive molecular dynamics. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, Vol. 56, No. 3, pp. 255–264, 2018.
- [92] J Fan, A Anastassiou, CW Macosko, and EB Tadmor. Molecular dynamics predictions of thermomechanical properties of an epoxy thermosetting polymer. *Polymer*, Vol. 196, 122477, 2020.
- [93] C Li and A Strachan. Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers. *Polymer*, Vol. 51, No. 25, pp. 6058–6070, 2010.
- [94] C Li and A Strachan. Molecular dynamics predictions of thermal and mechanical properties of thermoset polymer EPON862/DETDA. *Polymer*, Vol. 52, No. 13, pp. 2920–2928, 2011.
- [95] C Li, GA Medvedev, EW Lee, J Kim, JM Caruthers, and A Strachan. Molecular dynamics simulations and experimental studies of the thermomechanical response of an epoxy thermoset polymer. *Polymer*, Vol. 53, No. 19, pp. 4222–4230, 2012.
- [96] C Li, E Jaramillo, and A Strachan. Molecular dynamics simulations on cyclic deformation of an epoxy thermoset. *Polymer*, Vol. 54, No. 2, pp. 881–890, 2013.
- [97] C Li and A Strachan. Free volume evolution in the process of epoxy curing and its effect on mechanical properties. *Polymer*, Vol. 97, pp. 456–464, 2016.
- [98] A Vashisth, C Ashraf, W Zhang, CE Bakis, and ACT van Duin. Accelerated ReaxFF simulations for describing the reactive cross-linking of polymers. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 122, No. 32, pp. 6633–6642, 2018.
- [99] A Vashisth, C Ashraf, CE Bakis, and ACT van Duin. Effect of chemical structure on thermo-mechanical properties of epoxy polymers: Comparison of accelerated ReaxFF simulations and experiments. *Polymer*, Vol. 158, pp. 354–363, 2018.
- [100] T Okabe, T Takehara, K Inose, N Hirano, M Nishikawa, and T Uehara. Curing reaction of epoxy resin composed of mixed base resin and curing agent: Experiments and

- molecular simulation. *Polymer*, Vol. 54, No. 17, pp. 4660–4668, 2013.
- [101] T Okabe, Y Oya, K Tanabe, G Kikugawa, and K Yoshioka. Molecular dynamics simulation of crosslinked epoxy resins: Curing and mechanical properties. *Eur. Polym. J.*, Vol. 80, pp. 78–88, 2016.
- [102] Y Oya, M Nakazawa, K Shirasu, Y Hino, K Inuyama, G Kikugawa, J Li, R Kuwahara, N Kishimoto, H Waizumi, M Nishikawa, A Waas, N Odagiri, A Koyanagi, M Salviato, and T Okabe. Molecular dynamics simulation of cross-linking processes and material properties for epoxy resins using first-principle calculation combined with global reaction route mapping algorithms. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 762, 138104, 2021.
- [103] TW Sirk, KS Khare, M Karim, JL Lenhart, JW Andzelm, GB McKenna, and R Khare. High strain rate mechanical properties of a cross-linked epoxy across the glass transition. *Polymer*, Vol. 54, No. 26, pp. 7048–7057, 2013.
- [104] V Sundararaghavan and A Kumar. Molecular dynamics simulations of compressive yielding in cross-linked epoxies in the context of argon theory. *Int. J. Plast.*, Vol. 47, pp. 111–125, 2013.
- [105] B Koo, N Subramanian, and A Chattopadhyay. Molecular dynamics study of brittle fracture in epoxy-based thermoset polymer. *Compos. B. Eng.*, Vol. 95, pp. 433–439, 2016.
- [106] 鈴木健訓. 高分子材料の自由体積と陽電子消滅. ネットワークポリマー, Vol. 19, No. 3, pp. 156–166, 1998.
- [107] Toray Composite Materials America. Inc. TORAYCA® Technical Manual, https://www.toraycma.com/wp-content/uploads/torayca-technical-manual_4-28-2020.pdf.
- [108] M Mohseni, N Zobeiry, and G Fernlund. Process-induced matrix defects: Post-gelation. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 137, 106007, 2020.
- [109] Z Hashin. Theory of fiber reinforced materials. *NASA CR-1974*, 1972.
- [110] S Malekmohammadi, R Thorpe, and A Poursartip. Evaluation of temperature profiles in thick composite parts during autoclave processing. *Proceedings of 26th ASC Technical Conference*, 2011.
- [111] M Tane, H Okuda, and F Tanaka. Nanocomposite microstructures dominating anisotropic elastic modulus in carbon fibers. *Acta Mater.*, Vol. 166, pp. 75–84, 2019.
- [112] P Prasatya, GB Mckenna, and SL Simon. A viscoelastic model for predicting isotropic residual stresses in thermosetting materials: Effects of processing parameters. *J. Compos. Mater.*, Vol. 35, No. 10, pp. 826–848, 2001.

- [113] KERMODE v.1.4.1. <https://www.convergent.ca/products>.
- [114] H Sun, Z Jin, C Yang, Reinier LC Akkermans, SH Robertson, NA Spenley, S Miller, and SM Todd. COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases. *J. Mol. Model.*, Vol. 22, No. 2, 47, 2016.
- [115] J-E Ehlers, NG Rondan, LK Huynh, H Pham, M Marks, and TN Truong. Theoretical study on mechanisms of the epoxy–amine curing reaction. *Macromolecules*, Vol. 40, No. 12, pp. 4370–4377, 2007.
- [116] AW Lees and SF Edwards. The computer study of transport processes under extreme conditions. *J. Phys. C Solid State Phys.*, Vol. 5, No. 15, pp. 1921–1928, 1972.
- [117] 小野木重治, 増田利史郎. 分子構造と溶融高分子の性質. *高分子*, Vol. 17, No. 196, pp. 640–664, 1968.
- [118] AK Doolittle. Studies in newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free–space. *J. Appl. Phys.*, Vol. 22, No. 12, pp. 1471–1475, 1951.
- [119] YC Jean, Q Deng, and TT Nguyen. Free–volume hole properties in thermosetting plastics probed by positron annihilation spectroscopy: Chain extension chemistry. *Macromolecules*, Vol. 28, No. 26, pp. 8840–8844, 1995.
- [120] ML Connolly. Computation of molecular volume. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 107, No. 5, pp. 1118–1124, 1985.
- [121] X Dong, Q Liu, L Cui, Y Yu, and M Zhang. Molecular simulation and experimental study on propylene dehumidification through a PVA–PAA blend membrane. *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.*, Vol. 2, No. 39, pp. 16687–16696, 2014.
- [122] 戸伏寿昭, 堀川宏, 松本実, 田中喜久昭. 形容記憶材料とその応用. コロナ社, 2004.
- [123] Y Liu, H Du, L Liu, and J Leng. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review. *Smart Mater. Struct.*, Vol. 23, 023001, 2001.
- [124] 石澤淳一郎, 木元雄吾, 渡邊秋人, 堀利行, 伊藤裕明. SIMPLE 材料実験の成果と新たな宇宙材料曝露実験手法. 第 58 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 1E-08, 2015.
- [125] H Tobushi, T Hashimoto, S Hayashi, and E Yamada. Thermomechanical constitutive modeling in shape memory polymer of polyurethane series. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, Vol. 8, pp. 711–718, 1997.
- [126] H Tobushi, K Okamura, S Hayashi, and N Ito. Thermomechanical constitutive model of shape memory polymer. *Mech. Mater.*, Vol. 33, pp. 545–554, 2001.
- [127] C Azra, CJG Plummer, and JA Manson. Tailoring the time-dependent recovery of shape memory polymers. *Proceedings of SPIE*, 8342, 2012.
- [128] XL Wu, MN Huang, and HX Tan. Characterization of shape recovery via creeping

- and shape memory effect in ether-vinyl acetate copolymer (eva). *J. Polym. Res.*, Vol. 20, No. 8, 150, 2013.
- [129] T Sakai, T Tao, and S Somiya. Viscoelasticity of shape memory polymer: Polyurethane series DiARY. *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, Vol. 1, No. 4, pp. 480–489, 2007.
- [130] J Chen, L Liu, Y Liu, and J Leng. Thermoviscoelastic shape memory behavior for epoxy-shape memory polymer. *Smart. Mater. Struct.*, Vol. 23, No. 5, 055025, 2014.
- [131] NW Tschoegl. *The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.

論文・学会発表リスト

論文

1. Y Naito, M Nishikawa, and M Hojo. Effect of reinforcing layer on shape fixity and time-dependent deployment in shape-memory polymer textile composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 76, pp. 316-325, 2015.
2. 松谷浩明, 武田一朗, 内藤悠太. 粒子法を用いた一方向不連続プリプレグの流動シミュレーション. 日本複合材料学会誌, Vol. 43, No. 6, pp. 234-243, 2017.
3. 内藤悠太, 西川雅章, 大矢豊大, 岡部朋永, 松田直樹, 北條正樹. 全原子分子動力学法を活用した熱硬化性樹脂の分子構造と粘度変化との関係の評価. 日本複合材料学会誌, Vol. 47, No. 3, pp. 97-108, 2021.
4. Y Naito, M Nishikawa, C Mobuchon, A Poursartip, N Matsuda, and M Hojo. Effect of rheological transitions in matrix resin on flow mechanism of carbon fiber/epoxy prepreg. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 151, 106612, 2021.
5. Y Naito, A Poursartip, C Mobuchon, M Nishikawa, N Matsuda, and M Hojo. Experimental characterization of resin and prepreg mechanical properties for flow and stress modelling (仮題). 投稿準備中.

学会発表

1. 内藤悠太, 西川雅章, 北條正樹. 形状記憶複合材料の展開性能に加熱温度が及ぼす影響. M&M2013 材料力学カンファレンス, 2013.
2. 内藤悠太, 西川雅章, 北條正樹. 形状記憶複合材料の展開のための加熱温度分布の検討. 第5回日本複合材料会議 (JCCM-5), 2014.
3. 内藤悠太, 西川雅章, 北條正樹. 展開時間を考慮した形状記憶複合材料の展開モデルの検討. 第58回宇宙科学技術連合講演会, 2014.
4. M Nishikawa, Y Naito, Y Sekiya, and M Hojo. Finite element analysis for application of shape memory polymer composite to flexible active components of future aerospace structures. *2nd Turkey-Japan Workshop (TJC) on Polymeric Composite Materials*, 2015.
5. 西川雅章, 内藤悠太, 金崎真人, 北條正樹. 炭素繊維熱可塑性複合材料の加熱成形プロセスに関する熱伝導特性と粘弾性変形の連成解析. 2016年度 JCOM 若手シンポ

- ジウム, 2016.
6. M Nishikawa, K Nagata, Y Naito, and M Hojo. Dynamic finite element analysis for deployment process of shape morphing composite structures. *10th Asian–Australasian Conference on Composite Materials (ACCM–10)*, 2016.
 7. M Nishikawa, K Nagata, Y Naito, M Hojo, and N Matsuda. Development of dynamic deployment simulation of thin composite layer for shape morphing structure. *21st International Conference on Composite Materials (ICCM–21)*, 2017.
 8. Y Naito, S Matsuda, M Nishikawa, N Matsuda, and M Hojo. Multi-scale evaluation for effect of reinforcements on viscoelasticity of shape-memory polymer composites. *ASC 33rd Annual Technical Conference & 18th US–Japan Conference on Composite Materials*, 2018.
 9. 西川雅章, 内藤悠太, 松田直樹, 北條正樹. ReaxFF を用いたエポキシ樹脂の粘弾性特性に関する分子シミュレーション法の検討. 2018 年度 JCOM 若手シンポジウム, 2018.
 10. Y Naito, M Nishikawa, N Matsuda, and M Hojo. Molecular dynamic simulation of curing process for epoxy resin using ReaxFF with fbMC method. *The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018)*, 2018.
 11. M Nishikawa, Y Naito, N Matsuda, and M Hojo. Finite element modeling of layup process with heat transfer and deformation process of CFRTP. *22nd International Conference on Composite Materials (ICCM–22)*, 2019.
 12. 内藤悠太, 西川雅章, 大矢豊大, 岡部朋永, 松田直樹, 北條正樹. 全原子分子動力学法によるエポキシ樹脂の粘度評価. 2020 年度 JCOM 若手ウェビナー, 2020.
 13. 内藤悠太, C Mobuchon, A Poursartip, 西川雅章, 松田直樹, 北條正樹. 硬化過程における熱硬化性樹脂のゴム状態せん断弾性率モデル. 第 12 回日本複合材料会議 (JCCM–12), 2021.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、非常に多くの方々よりご指導、ご協力を賜りました。

京都大学工学研究科 機械理工学専攻 北條正樹教授には、博士研究の進め方について多くのご助言を賜りました。また、本論文の執筆においても、丁寧かつ熱心にご指導いただきました。機械理工学専攻 西川雅章准教授には、本研究のテーマ設定、進め方や具体的なアプローチについて、有益なご助言とご教示を賜りました。また、なかなか研究がうまく行かない時期も、絶えず温かい声や激励をいただきました。両先生方には、学部時代から長年に渡ってご指導いただき、私の研究者としての基礎を築いていただきました。心より感謝いたします。

機械理工学専攻 平方寛之教授、マイクロエンジニアリング専攻 井上康博教授には、本論文に対して有益なご助言とご教示を賜りました。機械理工学専攻 松田直樹助教には、論文執筆にあたり多くのご助言を賜りました。

ブリティッシュコロンビア大学 (The University of British Columbia) の Anoush Poursartip 教授には、半年間の海外留学期間だけでなく、留学後においても、本研究に対して多くの有益なご助言とご教示を賜りました。また、同大学 Christophe Mobuchon 氏, Suzana Topic 氏, Cheng Chen 氏, Scott Nesbitt 氏をはじめとする Composite Research Network の皆様には、慣れないカナダでの生活、研究の立ち上げなど、留学中の様々な場面で支えていただきました。Convergent Manufacturing Technology Inc. の Alastair McKee 氏には、熱硬化性樹脂の硬化・粘度モデルの構築にあたって、懇切丁寧なご指導を賜りました。

東北大学 岡部朋永教授、大矢豊大助教 (現東京理科大学) には、全原子分子動力学法を用いた架橋反応シミュレーションの実施にあたって、ご支援いただきました。

東レ株式会社 複合材料研究所 所長である吉岡健一氏には、入社間もないにもかかわらず、博士後期課程への編入学、国際会議での発表、海外留学など、多くの貴重な機会を与えていただきました。同研究所 前所長の遠藤真氏には、新入社員の頃から大きな期待をかけていただき、成長の機会を与えていただきました。同研究所 本間雅登氏には、海外留学の実現にご助力いただくとともに、CFRP に関する世界最大級の展示会への参加など、世界の動向を知るための機会を多く与えていただきました。同研究所 越智隆志氏には、会社業務と博士研究の両立に関してご支援いただくとともに、企業研究者としてあるべき姿についてご指導いただきました。オートモーティブセンター 唐木琢也氏には、博士後期課程への編入学にあたり、多大なご支援を賜りました。また、複合材料研究所 武田一朗氏、佐藤成道氏 (現株式会社 IHI)、アドバンスドコンポジットセンター 橋本雅弘氏のご助言と後ろ姿がなければ、博士後期課程への編入学には踏み切れませんでした。

複合材料研究所 松谷浩明氏, Toray Composite Materials America 釜江俊也氏, 古川浩司氏には, 海外留学, ならびに本研究の遂行にあたり, 様々なご支援を賜りました。複合材料研究所 三角潤氏 (現トヨタ自動車株式会社), 化成品研究所 小西大典氏には, 本研究で用いたプリプレグの樹脂設計について, ご助言いただきました。複合材料研究所 小林博氏, 山下直史氏, 坂本真理子氏には, プリプレグの作製に関してご助力いただきました。アドバンスドコンポジットセンター 津村祐介氏には, 京都大学時代からの先輩として, 会社生活の様々な場面でご支援いただきました。株式会社東レリサーチセンター 高橋秀明氏には, レオロジーに関する基礎や評価法について, 懇切丁寧なご指導を賜りました。同社 古島圭智氏には, 熱硬化性樹脂の熱分析についてご助言を賜りました。

最後に, 今でも変わらず温かく見守ってくれている両親, そしていつも支えてくれている妻と息子に心から感謝します。

2022年1月 内藤 悠太