

京都大学	博士 (工学)	氏名	内藤 悠太
論文題目	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		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、比強度・比剛性に優れることから、航空機産業をはじめとする運輸産業において、軽量化による燃費改善を実現する構造材料として大きな期待が寄せられている。一方、CFRP は成形過程でその形状や内部構造を変化させるため、所望の形状および内部構造を有する CFRP 部材を得るためには、成形時の挙動を包括的に理解して制御することが重要である。本論文は、熱硬化性 CFRP の一方向配向中間基材であるプリプレグを対象に、プリプレグを構成する熱硬化性樹脂特有の硬化に伴う相変化が生じる領域におけるプリプレグの変形特性とレオロジー特性の関係について、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を用いて、工学的な観点から研究した成果についてまとめたものであり、5章からなる。</p> <p>第1章は緒論であり、研究背景および本論文の目的を述べている。航空機構造部材向けの CFRP の成形法としては、マトリクス樹脂に熱硬化性樹脂を用いたプリプレグを中間基材とするオートクレーブ成形が主流である。第1章では、このプリプレグのオートクレーブ成形に関して、成形過程で発生する物理現象や、プリプレグの成形シミュレーション、さら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示した。その上で、成形過程全体を一気通貫にモデル化する統合型成形シミュレーションの重要性について述べた上で、相変化領域のプリプレグの流動メカニズムを明らかとし、相変化領域のモデル化の指針を立てることの重要性について述べている。</p> <p>第2章では、ゲル化に伴う相変化領域を含む硬化過程におけるプリプレグの変形特性を理解することを目的に、プリプレグの流動限界の硬化度依存性を評価した。具体的には、プリプレグの変形特性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。プリプレグの流動形態としては、繊維間隙からマトリクス樹脂が流出する流動である Percolation flow と、繊維と樹脂が一体となった流動である Shear flow の2種類の流動形態が存在する。それぞれの流動形態に対する考察の結果、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で、Shear flow は依然として発生し続けることがわかった。また、本実験系においては、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としては、Percolation flow の流動限界において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 の流動限界において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というマトリクス樹脂の役割の違いが明らかとなった。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。Shear flow に</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	内藤 悠太
<p>対する従来のモデルは、その流動限界が繊維の形状や配列などの幾何形状で決定されると仮定していたが、本結果により、低圧領域においては繊維の絡み合いによる弾性的な効果によっても決まる可能性が示された。</p> <p>第3章では、第2章で明らかとなったプリプレグの 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、プリプレグとしての巨視的な相変化を記述するモデルを提案した。硬化過程における貯蔵せん断弾性率の変化を記述することを目的に、レオメータ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とマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の関係性は、硬化度・温度によらず一意に定まること、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応力状態の変化が生じることが示された。そこで、この相変化によって生じる応力状態の遷移を基にして、硬化過程において連続的に相変化を表現する Solidification factor の定式をマトリクス樹脂の貯蔵せん断弾性率の半経験的モデルと関連づけて提案した。この応力状態の遷移過程でマトリクス樹脂がゲル化点を迎えることから、応力状態の遷移がマトリクス樹脂の相変化と定性的に関係していることを明らかにした。</p> <p>第4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に、全原子分子動力学シミュレーションを実施した。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の粘度と分子構造との関係について評価した。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。そこで、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、粘度との関係について原子モデルから直接的に評価し、熱硬化性樹脂の粘度の温度依存性が自由体積分率に支配され、硬化に伴う粘度の上昇率が重量平均分子量によって決定されることを、原子モデルから明らかとした。</p> <p>第5章は結論であり、本論文で得られた成果と今後の展望について要約している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、熱硬化性炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の代表的な一方向配向中間基材であるプリプレグを対象に、プリプレグを構成する熱硬化性樹脂特有の硬化に伴い相変化が生じる領域における、プリプレグの変形特性とレオロジー特性の関係について、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を用いて、工学的な観点から研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) 初期硬化度を変化させたプリプレグの平行平板を用いた圧縮試験により、プリプレグの2種類の流動機構である Shear flow と Percolation flow の流動限界が、それぞれマトリクス樹脂単体のレオロジー特性、および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に支配されるという、マトリクス樹脂の役割の違いについて明確に整理した。
- 2) プリプレグとマトリクス樹脂のレオメータ試験により、これらの硬化過程における貯蔵せん断弾性率の関係性を逐次的に評価し、プリプレグの面外貯蔵せん断弾性率について、混合体のマイクロメカニクスモデルが、硬化の進行により Voigt 平均から Reuss 平均へと遷移することを示した。また、このマイクロメカニクスモデルの遷移から、プリプレグとしての巨視的な相変化モデルを提案した。
- 3) 全原子分子動力学シミュレーションを用いて硬化過程のマトリクス樹脂の粘度を評価し、モノマー種を変化させた場合の実験的傾向を再現できることを実証した。また、自由体積が粘度の温度依存性を支配し、重量平均分子量が硬化に伴う粘度の上昇率を決定することを、原子モデルから明らかとした。

以上のように本論文は、プリプレグの相変化領域の変形特性に関して、流動限界に関するレオロジー特性の役割を明らかにするとともに、相変化領域のモデル化の指針を合理的に提案している。また、プリプレグの変形特性を支配するマトリクス樹脂の特性に関して、分子スケールの議論により、分子構造と関連づけて材料設計を行うための知見を確立している。得られた成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また令和4年1月6日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。