

博士論文

炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂の
強靱化に関する研究

(Research on toughening of epoxy resins for
carbon fiber reinforced composite materials)

横浜国立大学大学院

工学府 機能発現工学専攻 先端物質化学コース

三角 潤

(Jun Misumi)

学位授与 2018年9月

目次

第1章 序論.....	1
1. 1. 本研究の目的と内容.....	1
1. 2. 緒論.....	4
1. 2. 1. エポキシ樹脂.....	4
1. 2. 2. 炭素繊維強化プラスチック.....	6
3. 研究背景.....	10
1. 3. 1. CFRPの耐衝撃性(耐剥離性)の課題.....	10
1. 3. 2. エポキシ樹脂の強靱化の手法.....	11
1. 3. 3. CFRPの成形方法およびコスト面での課題.....	13
1. 3. 4. 低粘度を維持した上でのエポキシ樹脂の強靱化手法.....	15
1. 3. 5. CFRPの引張強度に対するマトリックス樹脂特性の寄与.....	15
1. 4. 参考文献.....	18
第2章 <i>In situ</i> 重合法によるエポキシ樹脂の強靱化における基礎検討.....	22
2. 1. 緒言.....	22
2. 2. 実験.....	24
2. 2. 1. 使用した化合物.....	24
2. 2. 2. ポリマー添加型改質エポキシ樹脂硬化物の作製.....	25
2. 2. 3. <i>In situ</i> 改質エポキシ樹脂硬化物の作製.....	25
2. 2. 4. 各種特性評価.....	26
2. 3. 結果と考察.....	28
2. 3. 1. 側鎖にポリエチレングリコール鎖を有するビニルモノマーの合成.....	28
2. 3. 2. 改質ポリマー(PMS)へのポリエチレングリコール鎖の導入.....	29
2. 3. 3. ポリマー添加型gPMSEによるエポキシ樹脂の改質.....	32
2. 3. 3. 1. ポリエチレングリコール鎖導入による曲げ強度低下抑制効果.....	32
2. 3. 3. 2. ポリエチレングリコール鎖導入による相溶性改善効果.....	35
2. 3. 4. <i>In situ</i> 生成型gPMSEによるエポキシ樹脂の改質.....	36
2. 3. 4. 1. ラジカル重合開始剤種による重合開始温度の確認.....	36
2. 3. 4. 2. ラジカル重合開始温度の物性およびモルホロジーへの影響.....	38
2. 3. 4. 3. GPCによる改質硬化物中の <i>in situ</i> 生成gPMSE分子量測定.....	40
2. 3. 4. 4. ¹ H-NMRによる <i>In situ</i> 生成gPMSEの構造確認.....	40
2. 3. 4. 5. gPMSE改質エポキシ樹脂のTGA測定.....	42
2. 3. 4. 6. <i>In situ</i> 生成gPMSEにおけるPEG含量の影響確認.....	43

2. 3. 4. 7. <i>In situ</i> 生成型とポリマー添加型の gPMSE によるエポキシ樹脂の改質結果への影響	46
2. 4. 結論	49
2. 5. 参考文献	50
第3章 <i>In situ</i> 重合法の適用による炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料の高性能化	52
3. 1. 緒言	52
3. 2. 実験	54
3. 2. 1. 化合物	54
3. 2. 2. <i>In situ</i> 改質エポキシ樹脂硬化物の作製	55
3. 2. 3. 樹脂組成物の評価	55
3. 2. 4. 樹脂硬化物の評価	55
3. 2. 5. CFRP 硬化板の作製	57
3. 2. 6. CFRP の力学特性評価	58
3. 3. 結果と考察	59
3. 3. 1. <i>In situ</i> 改質エポキシ樹脂の硬化条件の選定	59
3. 3. 2. <i>In situ</i> 改質硬化物中の残存モノマーの調査	61
3. 3. 3. 改質モノマーの溶解度パラメーター調整による相分離構造制御	62
3. 3. 4. 硬化温度の調整による相分離構造の制御	67
3. 3. 5. 相溶化成分との共重合による相分離構造制御	70
3. 3. 6. CFRP の作製および物性評価	74
3. 4. 結論	76
3. 5. 参考文献	77
第4章 CFRP 中のマイクロ領域を想定した樹脂力学特性評価による CFRP の引張強度発現機構の解明	80
4. 1. 緒言	80
4. 2. 実験	83
4. 2. 1. 使用したエポキシ樹脂系	83
4. 2. 2. Bulk エポキシ樹脂硬化物の作製	84
4. 2. 3. マイクロメートルスケールのエポキシ樹脂硬化物の作製	84
4. 2. 4. 樹脂組成物および樹脂硬化物の特性評価	85
4. 2. 5. CFRP 硬化板の作製	88
4. 2. 6. CFRP の引張試験	88

4. 3. 結果と考察.....	89
4. 3. 1. マイクロメートルスケールのエポキシ樹脂試験片作製.....	89
4. 3. 2. Bulk およびマイクロメートルスケール試験片の構造の同一性確認.....	91
4. 3. 3. マイクロメートルスケールのエポキシ樹脂の引張特性.....	91
4. 3. 4. マイクロメートルスケール引張特性におけるサイズの影響.....	95
4. 3. 5. Bulk およびマイクロメートルスケール試験片の降伏応力の比較.....	98
4. 3. 6. マイクロメートルスケールの樹脂特性の CFRP 引張強度への影響.....	99
4. 3. 7. 解析結果の活用について.....	104
4. 4. 結論.....	105
4. 5. 参考文献.....	106
第5章 総括および今後の展望.....	108
謝辞.....	111

第1章 序論

1. 1. 本研究の目的と内容

省エネルギーおよび CO₂ 排出量削減の要求の高まりから、アルミやスチールなどの金属材料に代わる軽量化新素材として炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastics（CFRP）が注目されている。CFRP は従来の金属材料に比べ、軽量かつ優れた強度と剛性を有することが特徴であり、航空機や自動車の構造材料に用いることでの軽量化による燃費向上が期待できる。

CFRP を航空機および自動車用の材料として適用する上で要求される主要な力学特性は、耐衝撃性と圧縮特性および引張特性である。CFRP は、アルミやスチールなどの金属材料に比べ、炭素繊維の軸方向（面内方向）への圧縮および引張には優れた比強度と比剛性を発現することが特徴である。一方で、厚み方向（面外方向）に関しては、強化繊維とマトリックス樹脂の界面の特性に支配され、面内方向に比べて強度は著しく低くなる。そのため、面外方向から衝撃を受けると積層体の層間で剥離が発生し、強度が低下するという課題がある。CFRP の耐衝撃性向上については様々な手法がこれまでに検討されているが、エポキシ樹脂等のマトリックス樹脂を強靱化させることが有効な手法の一つであることが確認されている。

その他の課題として、CFRP はアルミ合金等の金属材料に比べて高コストであるため、航空機および自動車用構造材料への適用を拡大する上で低コスト化が重要となる。航空機用 CFRP では、炭素繊維に樹脂を含浸させたプリプレグと呼ばれるシート状の中間基材を数枚積層し、加熱・加圧により成形する方法が現在は主流となっている。プリプレグは、「樹脂をフィルム化する工程」、および「引き揃えた炭素繊維の上下面からフィルム化した樹脂を重ね、熱により含浸する工程」を経て作製されるため、加工費が加わり原材料費が高くなる。一方で、Resin Transfer Molding（RTM）法は、成形型内に配置した炭素繊維織物に、低粘度の熱硬化性樹脂組成物を加圧により直接注入・含浸させ、加熱により成形する手法であり、プリプレグのように中間基材への加工の必要がないため、原材料費の低下を見込むことができる。プリプレグを用いる成形法では、プリプレグシートの積層時にシート間が貼り付く必要があるため、プリプレグには比較的高粘度で粘着性の樹脂が用いられている。一方 RTM 成形では、炭素繊維束内への樹脂の易含浸性が重要となるため、プリプレグ向けとは異なり低粘度の樹脂が要求される。

以上より、RTM 成形により耐衝撃性に優れた CFRP を作製するためには、高靱性かつ低粘度の熱硬化性樹脂系が必要となる。樹脂硬化物の高靱性化の手法としては、ゴム、熱可塑性ポリマーまたは無機ナノ材料等を添加する方法が主流となっているが、これらの手法は樹脂の粘度を大きく増加させてしまうため、RTM 成形への適用は困難である。

また、航空機および自動車材料用 CFRP の他の主要特性である圧縮強度および引張強度に

は、炭素繊維の力学特性による影響だけでなく、マトリックス樹脂の寄与も大きいことが知られている。CFRP の圧縮強度とマトリックス樹脂特性との相関については理解が進んでおり、マトリックス樹脂の設計指針は把握されている。一方で、CFRP の引張強度に対しては、マトリックス樹脂の寄与の理解が不十分であり、CFRP の高性能化のためにはその設計指針を明らかにすることが必要である。

マトリックス樹脂の CFRP 特性の寄与を考える上で、CFRP 中のマトリックス樹脂の存在領域に着目すると、炭素繊維の直径は 5~10 μm 程度であるため、マトリックス樹脂は炭素繊維間の 1 μm 以下という極めて狭い領域に存在している。一般に、試験片断面積が小さくなると、応力状態が「平面歪状態」から「平面応力状態」へと変化する可能性があり、平面応力状態では厚み方向の拘束がないため、高い破断伸度を示す傾向にある。従来の樹脂力学特性の評価法では数 mm の厚みの試験片を用いており、厚み方向への変形が拘束された「平面歪状態」での特性を評価している。一方で CFRP 中の極小領域では、樹脂は「平面応力状態」としての挙動を示す可能性があり、CFRP 引張強度への樹脂特性の影響を考える上では、マイクロメートルスケールでの樹脂特性の評価が必要と考えられる。一般に、熱硬化性樹脂は硬化反応中の粘度変化が著しく、形状の維持が困難であり、硬化後は不溶不融の状態となり再成形ができない。そのため熱硬化性樹脂のマイクロメートルスケールでの試験片作製は非常に困難な課題であり、マイクロメートルスケールでの熱硬化性樹脂の特性に関する広範な研究は行われていない。

上記の通り、CFRP は燃費向上を目的として、航空機・自動車材料としての実用化が進んでいる。今後、さらに適用範囲を拡大するためには、「低コスト化のための成形方法の適用および耐衝撃性の向上」と「CFRP 引張強度向上のためのマトリックス樹脂設計の理解」が重要となり、その結果、CFRP 用エポキシ樹脂には、「低粘度と高靱性化の両立」および「マトリックス樹脂特性と CFRP 引張強度の関係の明確化」が求められている。よって、本研究ではそれらの課題解決に向けた検討を行い、結果を以下の 5 章の構成にまとめた。

第 1 章 序論

第 2 章 *In situ* 重合法によるエポキシ樹脂の強靱化における基礎検討

第 3 章 *In situ* 重合法の適用による炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料の高性能化

第 4 章 CFRP 中のマイクロ領域を想定した樹脂力学特性評価による CFRP の引張強度発現機構の解明

第 5 章 総括および今後の展望

第 2 章では、CFRP の RTM 成形に適用可能な、低粘度かつ高靱性のエポキシ樹脂系を創出することを目的とし、*in situ* 重合法を用いたエポキシ樹脂硬化物の強靱化の基礎検討を行った。*In situ* 重合法とは、熱硬化性樹脂中に重合性モノマーを配合し、樹脂の硬化反応とモノマーの重合を同時に行うことにより、熱硬化性樹脂の硬化系中で改質ポリマーを生成さ

せる手法である。*In situ* 重合法では、成形前は高分子量成分が存在せず系が低粘度であるため、RTM 成形に適した手法であると考えられる。*In situ* 重合により合成する改質ポリマーは、エポキシ樹脂との反応が起こらない重合反応により生成させる必要があるため、その重合反応機構としてはカチオン重合やアニオン重合ではなく、ラジカル重合が適している。過去の研究において、*N*-フェニルマレイミドとスチレンをラジカル共重合させた *N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体 (PMS) がエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂硬化物の靱性を大きく向上させる有効な改質剤となることが報告されている。一方で、PMS とエポキシ樹脂との相溶性の低さから、ミクロ相分離したエポキシ樹脂硬化物における PMS ドメインとエポキシドメインの界面接着性が低く、その結果として強度の低下が見られるという課題があった。本章では、PMS への相溶化成分の導入によるエポキシ樹脂との相溶性改善、および *in situ* 重合法の適用を検討し、相分離構造と靱性・強度への影響を考察した。

第3章では、*In situ* 重合法の適用による炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料の高性能化を行った。CFRP 用のエポキシ樹脂の硬化剤としては、取扱の容易性および耐熱性の観点からアミン化合物が広範に用いられている。本章では、アミン硬化エポキシ樹脂において *in situ* 重合法による強靱化が行える系を探索し、強度低下を抑制した上でのエポキシ樹脂の高靱性化の検討を行った。続いて、得られた高靱化エポキシ樹脂系を用い、CFRP の耐剥離性 (面外方向層間破壊靱性) の向上効果の確認を行った。

第4章では、CFRP 中のミクロ領域を想定した樹脂力学特性評価による CFRP の引張強度発現機構の解明を行った。本章では、ファイバー形状またはフィルム形状のマイクロメートルスケールのエポキシ樹脂硬化物の試験片の作製方法を検討し、従来のバルク試験片との特性の比較、および CFRP 力学特性とマイクロメートルスケールでの樹脂特性との相関の解析を実施した。

第5章では、本研究の結論および今後の展望についてまとめた。

1. 2. 緒論

1. 2. 1. エポキシ樹脂

熱硬化性樹脂の一種であるエポキシ樹脂は、多官能性エポキシ化合物と硬化剤の反応で形成される3次元網目構造体である [1]。エポキシ樹脂は硬化時の収縮が小さく、接着特性、耐熱性、耐薬品性および力学特性に優れ、良好な取扱性を有することから、接着剤、塗料、電子・電気材料、機械用材料、土木建築用材料などとして多方面で使用されており、炭素繊維強化複合材料のマトリックス樹脂としても広く用いられている [2, 3]。図 1-1 および図 1-2 にエポキシ樹脂と硬化剤の種類と代表的な化合物の構造式を示す。エポキシ樹脂は、大きくグリシジルエーテル、グリシジルアミン、グリシジルエステル、脂環型エポキサイドに分けられ、最も一般的に使用されているのはビスフェノール A 型グリシジルエーテルである。硬化剤はそれ自身が網目構造の一部に組み込まれる重付加型と、開始剂的に働いてエポキシ樹脂を付加重合させる触媒型に分けられる。多くの硬化剤のうち殆どが前者に属し、アミノ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基を持つ化合物などが挙げられ、この中で代表的なものはポリアミンと酸無水物である。

エポキシ樹脂モノマーと各硬化剤の反応を図 1-3 に示す。ポリアミンの硬化剤としての性質及びエポキシ樹脂との組み合わせでの硬化条件、硬化物の特徴などについては、既に多くの成書に記されている [4, 5]。酸無水物は消費量においてアミン硬化剤に次ぐもので、主に電気絶縁用に用いられてきた。一方の触媒型硬化剤としては、アニオン重合型とカチオン重合型に分けられ、前者としては三級アミン及びイミダゾール、後者としてはルイス酸錯体がよく用いられる。各硬化剤により形成されるエポキシ樹脂の架橋モデル構造を図 1-4 に示す。エポキシ樹脂と硬化剤から形成される硬化物の性質は、構成体の性質と架橋密度で決定される。それゆえ、硬化物の性質は硬化剤抜きでは論ずることができず、用途によって選択される硬化剤の種類は異なる。

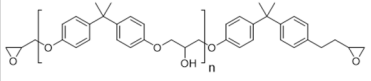
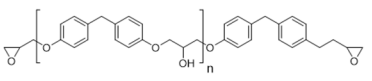
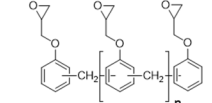
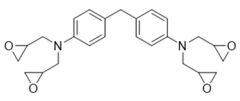
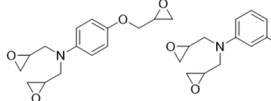
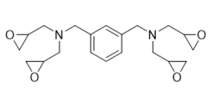
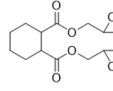
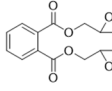
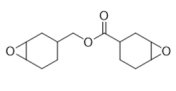
種類	代表例		
グリシジルエーテル型			
	ビスフェノールA型	ビスフェノールF型	フェノールノボラック型
グリシジルアミン型			
	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン	アミノフェノール型	キシレンジアミン型
グリシジルエステル型			/
	ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル	フタル酸グリシジルエステル	
脂環型(酸化型)		/	/
	シクロヘキシル型		

図 1-1 エポキシ樹脂の種類と代表例

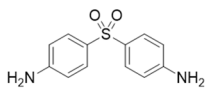
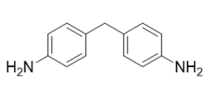
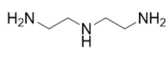
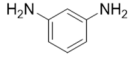
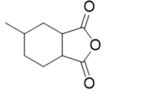
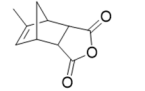
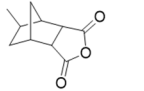
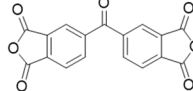
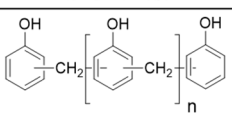
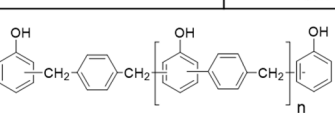
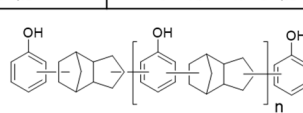
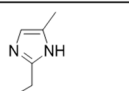
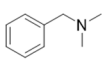
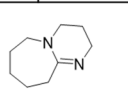
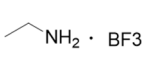
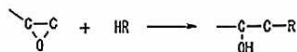
	種類	代表例			
逐次重合型	ポリアミン				
		ジアミノジフェニルスルホン	ジアミノジフェニルメタン	ジエチレントリアミン	フェニレンジアミン
	酸無水物				
		メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	メチルマレック酸無水物	水素化メチルマレック酸無水物	ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物
	ポリフェノール				
		フェノールノボラック	キシリレンノボラック	ジシクロペンタジエンフェノールノボラック	
連鎖重合型	触媒				
		イミダゾール類	3級アミン類	ジアザビシクロウンデセン	ルイス酸型錯体

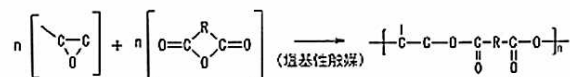
図 1-2 エポキシ樹脂用硬化剤の種類と代表例

① エポキシ基と活性水素化合物との付加反応



活性水素化合物：アミノ基，カルボキシル基，フェノール基，チオールなどを有する酸性あるいは塩基性の化合物。

② エポキシ基と酸無水物基との共重合反応



③ エポキシ基の塩基性あるいは酸性触媒による自己重合

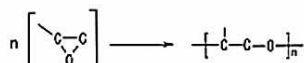


図 1-3 エポキシモノマーと各硬化剤の反応 [6]

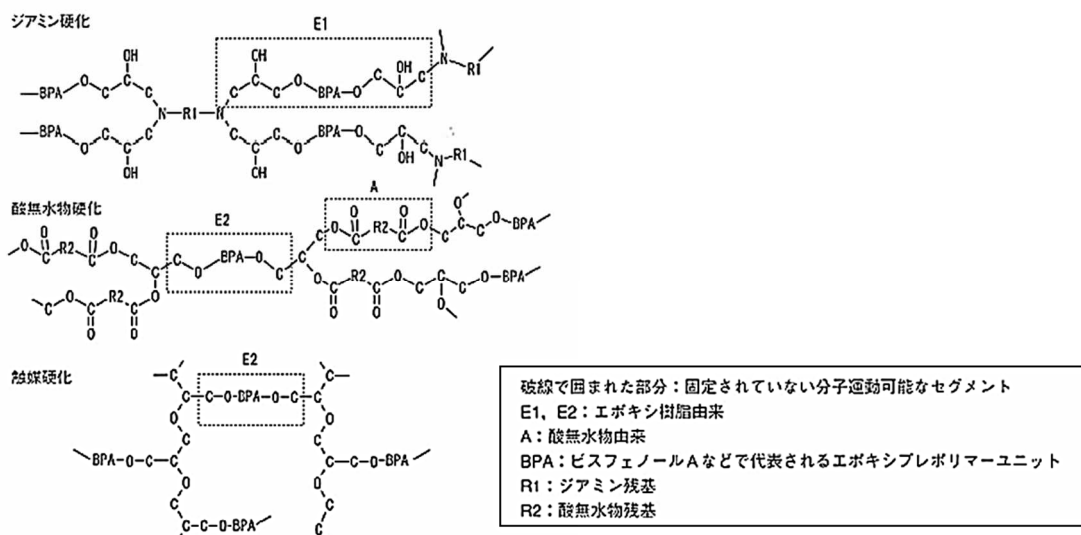


図 1-4 各硬化剤により形成されるエポキシ樹脂の架橋モデル構造 [6]

1. 2. 2. 炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRP))

省エネルギー、CO₂排出量削減の要求の高まりから、従来のアルミやスチールなどの金属材料に代わり、軽量化のための新素材として炭素繊維が注目されている。炭素繊維は、ポリアクリロニトリル (PAN) 繊維あるいはピッチ繊維を原料として製造される、質量比で90%以上が炭素元素により構成された繊維である。炭素繊維の特長は、軽量かつ高い力学特性を有する点であり、比重が約 1.8g/cm³ と、鉄の 7.8g/cm³、アルミの 2.7g/cm³ およびガラス繊維の 2.5g/cm³ と比べても有意に軽く、その上で強度および弾性率に優れている。更に、錆びない、熱膨張が小さい、化学的・熱的に安定といった様々な特徴があり、信頼性の高い材料である。

炭素繊維は主に複合材料として使用され、樹脂をマトリックスとして用いた炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRP)）として用いられることが多い。エポキシ樹脂は、硬化時の収縮が小さく、耐熱性、耐薬品性および力学特性に優れ、良好な取扱性を有することから、CFRPのマトリックス樹脂として広く用いられている。表 1-1 および図 1-5 に各材料の比強度、比弾性率（重量あたりの強度、弾性率）を示しており、CFRPは従来の金属材料およびガラス繊維強化プラスチックに対し、有意に高い比強度・比弾性率を有することがわかる。ここで図 1-6 に示すように、一方向材とは炭素繊維を一方向に配列させた構成であり、異方性を有し繊維軸方向に高い強度と弾性率を発現する。擬似等方材とは、一方向材を様々な角度で多数枚積層することで擬似的に等方性とした構成である。実際の CFRP では、一方向材の異方性を活用し積層構成を工夫することで、各方向に適した特性を発現するよう設計されている。

表 1-1 各材料の比強度・比弾性率 [7]

材料	構成	密度 (g/cm ³)	引張特性			
			強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	比強度 (10 ⁴ m)	比弾性率 (10 ⁶ m)
炭素繊維強化プラスチック (CFRP)	T800H/エポキシ (一方向材 ^{*1})	1.6	2850	160	18.0	10.3
	T800H/エポキシ (擬似等方材 ^{*2})	1.6	820	60	5.0	3.8
ガラス繊維強化プラスチック (GFRP)	Eガラス/エポキシ (一方向材 ^{*1})	2.2	1000	40	4.5	1.9
	Eガラス/エポキシ (擬似等方材 ^{*2})	2.2	300	10	1.4	0.5
アルミ合金	7075-T73	2.8	550	70	2.0	2.5
チタン合金	Ti-6Al6V2Sn	4.4	1300	120	3.0	2.7
スチール	9Ni-4Co0.30C	7.8	1600	200	2.0	2.6

*1 一方向材: 強化繊維を一方向に配列させた、異方性を有する構成

*2 擬似等方材: 一方向材を様々な角度で多数枚積層し、擬似的に等方材料とした構成

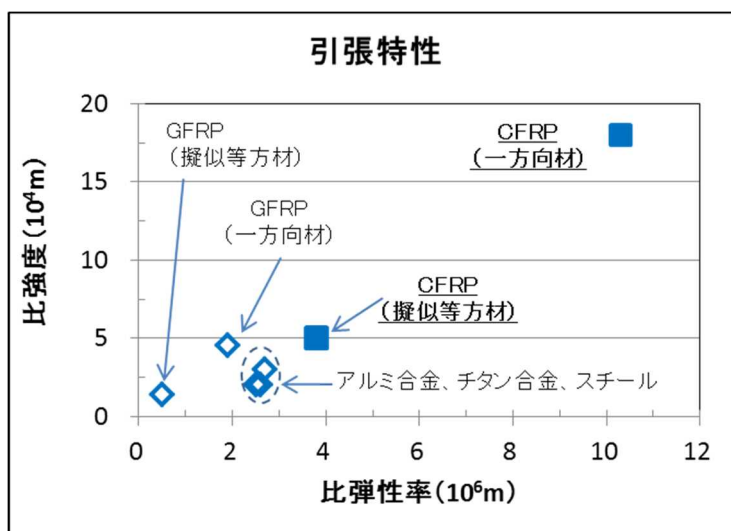


図 1-5 各材料の比強度・比弾性率の比較 [7]

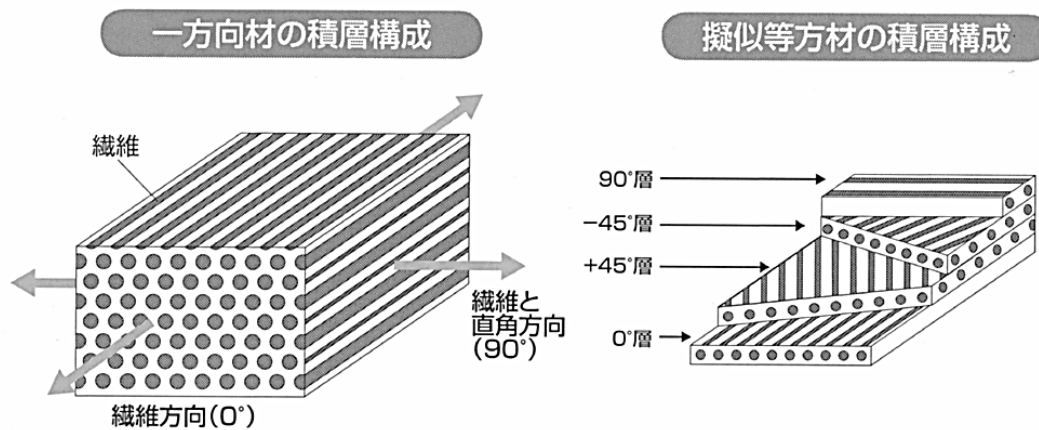


図 1-6 炭素繊維強化複合材料の積層構成 [8]

航空機において、燃費および航続距離の向上の観点から、機体の軽量化は非常に重要な要素であり、軽量かつ強度、剛性に優れる CFRP の導入が進んできている。航空機の手メーカーである米国のボーイング社と欧州のエアバス社では、両社とも 1 機当たりの炭素繊維の使用量を近年増やしており、2011 年から就航した中型機ボーイング 787 および 2015 年に就航したエアバス社 A350 XWB は、いずれも構造重量の約 50% が CFRP であり（図 1-7 参照）、主翼、胴体、尾翼などの主要部位に CFRP が採用されており、燃費および航続距離の向上がなされている。

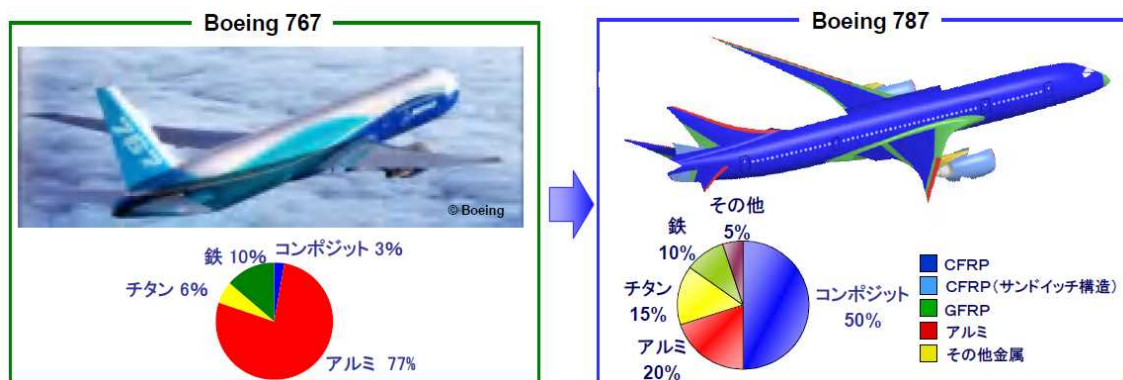


図 1-7 航空機における炭素繊維強化プラスチックの使用割合の変化 [9]

自動車への CFRP 適用について、現在は一部の高級車やスポーツカーに限られているが、欧州を中心に CFRP の展開が進んでおり、日本でも徐々に採用が広がっている。日本国内の一般的な自動車を想定したモデル車両に CFRP 部品を採用した場合の軽量化の効果が試算されており、ボンネットフードやプロペラシャフトの他、ドアモジュール、準構造部品などに CFRP を適用することで、約 400kg (全体重量の 30%相当) の軽量化が可能になると見積もられている (図 1-8 参照) [10]。一方で、CFRP はスチールやアルミなどの既存材料に比べて高価であり、一般の自動車への採用を阻む要因となっている。しかし、自動車の燃費に対する規制は世界中で年々強化されており、車体の軽量化は自動車メーカーにとって最優先の解決課題となる。技術進化により CFRP が低コスト化されることで、今後は一般の自動車への展開も拡大すると予想される。

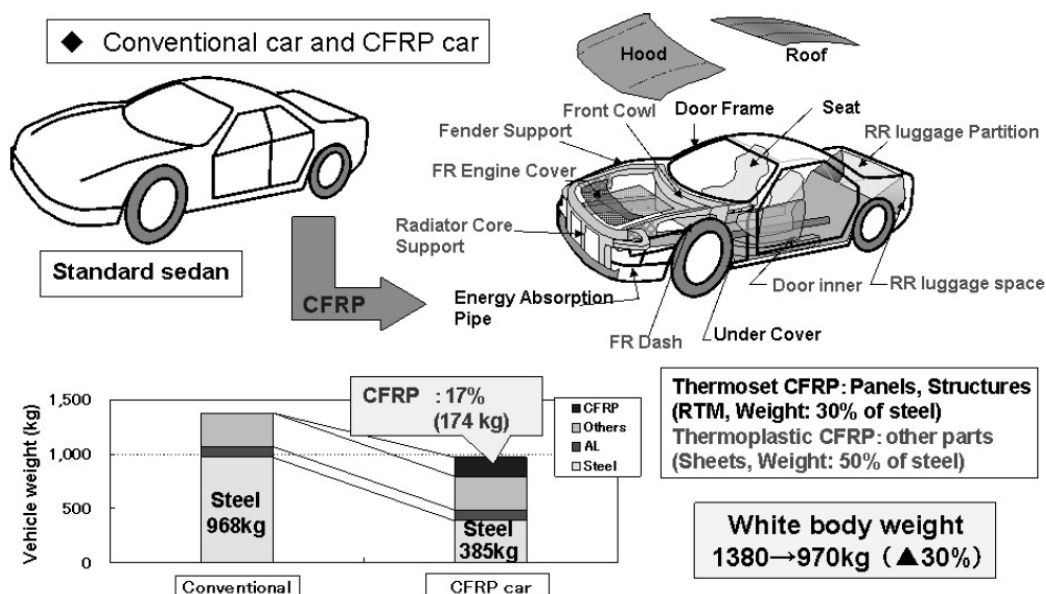


図 1-8 モデル車両への CFRP 適用による車体軽量化効果の試算結果 [10].

3. 研究背景

1. 3. 1. CFRP の耐衝撃性（耐剥離性）の課題

CFRP を航空機および自動車用の材料として適用する上で要求される主要な力学特性は、耐衝撃性と圧縮特性および引張特性である。CFRP はアルミやスチールなどの金属材料に比べ、炭素繊維の軸方向（面内方向）への圧縮および引張には優れた比強度と比剛性を発現することが特徴であるが、厚み方向（面外方向）に関しては、マトリックス樹脂の特性または強化繊維とマトリックス樹脂の界面の特性が支配的であり、面内方向に比べて著しく低い強度を示す。そのため面外方向から衝撃を受けると（航空機構造材では、バードストライクや落雹など）、図 1-9 に示すように CFRP の積層体の層間で剥離が発生する。CFRP はアルミ合金等の金属材料に比べて高強度であるが、衝撃により剥離が生じるとその強度が低下するため、耐衝撃性（耐剥離性）の向上は重要な解決課題の一つである。耐衝撃性の向上に向け様々な手法が検討されており、Huntson らは破壊靱性値(K_{IC})が高いマトリックス樹脂を用いることで、CFRP の面外方向の層間破壊靱性 (G_{IC}) が向上することを報告している [11]。岸らは、ポリエーテルイミドを配合し高靱化させたエポキシ樹脂系を CFRP のマトリックス樹脂として用いることで、図 1-10 に示す通り耐衝撃性（衝撃後の圧縮強度）が向上することを報告している [12]。

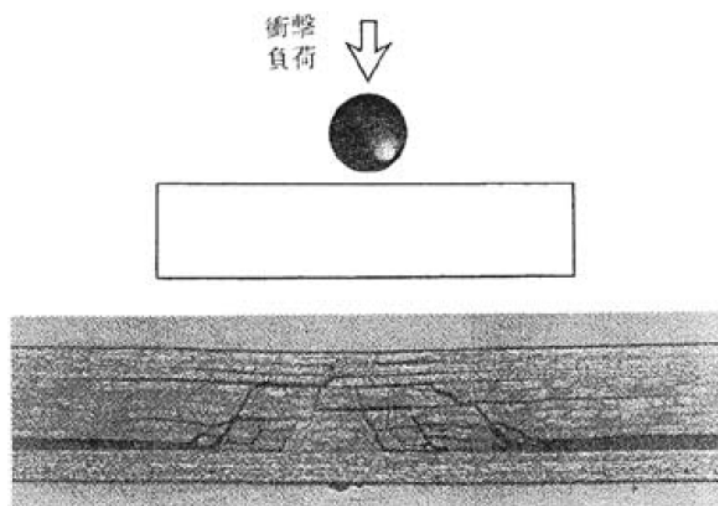


図 1-9 面外方向からの衝撃を受けた場合の層間剥離の様子 [13]

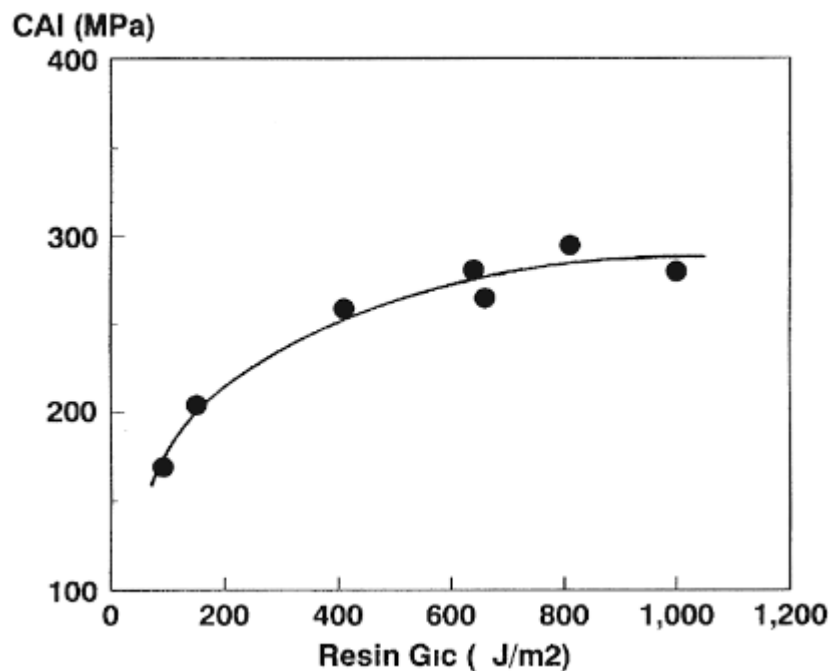


図 1-10 樹脂靱性(G_{IC})と衝撃後の圧縮強度(CAI)の相関 [12]

1. 3. 2. エポキシ樹脂の強靱化の手法

上記で述べた通り、CFRPの耐衝撃性向上にはマトリックス樹脂の強靱化が有効な方法の一つである。しかしながら、エポキシ樹脂は硬化剤との反応により3次元での架橋網目構造を形成するため、耐熱性、力学特性、耐薬品性に優れる反面、架橋構造により分子鎖の変形が制限されるため一般的に脆いという課題がある。繊維強化複合材料用途だけでなく、接着剤、建築材、電子材料用途においても、エポキシ樹脂の脆さは課題であり、これまでに様々な強靱化の研究がなされている[14, 15]。エポキシ樹脂の強靱化には、改質ポリマーを配合する方法が有効であり、柔軟な構造を持つポリマー（ゴム、エラストマー）を添加して硬化樹脂の内部応力の低下や靱性を向上させる方法や、強靱な直鎖状ポリマー（エンジニアプラスチック）を添加して樹脂硬化物を強靱化する方法がある。

ゴム、エラストマーによる改質の場合、樹脂と改質剤が相溶した硬化構造になると硬化樹脂の伸びは増大するが、強度、耐熱性は大幅に低下することが多い。改質剤が樹脂中に微粒子として分散する場合や、逆に改質剤中に樹脂が微粒子として分散したようなマイクロ相分離構造となる場合、エポキシ樹脂の本来の機械的、熱的特性を維持しての高性能化(内部応力の低下や強靱化など)が可能となる。この方法においては、末端にカルボン酸やアミノ酸を有するブタジエン-アクリロニトリルコポリマー（CTBN）を添加する方法が知られている。CTBNによる改質ではエポキシ樹脂との相溶性が重要であり、CTBN中のアクリ

ロニトリル (AN) 含量を変化させることにより制御可能である。AN 含量が 17%の CTBN を 10wt%配合することで、破壊靱性値 (K_{IC}) が未改質系と比較して約 3 倍に増加するということが報告されている [16]。このようなエラストマーによる強靱化のメカニズムについては、図 1-11 のように説明されている [15]。クラック先端部への応力の増大とともに、マトリックス樹脂中のエラストマー粒子がボイド化 (キャビテーション) し、剪断帯が形成されクラック先端領域が塑性変形する (プロセスゾーンまたはプラスチックゾーンの形成) ことでエネルギーが消費され、クラックの成長が抑制される、つまり破壊が抑制されるメカニズムである。

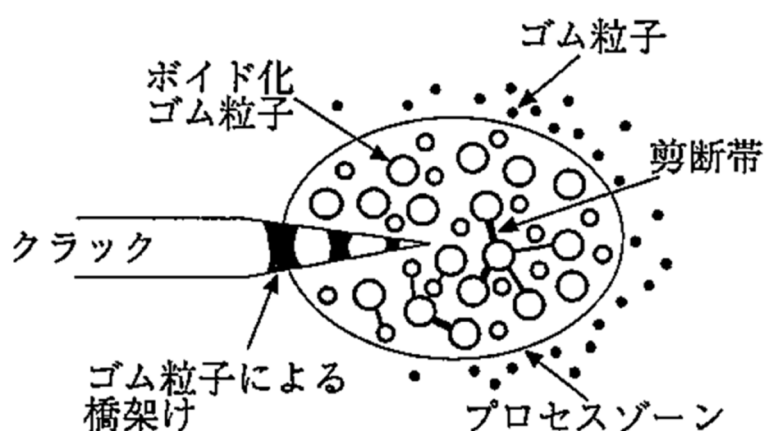


図 1-11 エラストマー改質エポキシ樹脂の強靱化機構 [15]

熱可塑性ポリマー配合によるエポキシ樹脂の改質方法においては、ポリエーテルスルホン [17, 18]、ポリエーテルイミド [12, 19]、ポリエーテルケトン [20] や芳香族ポリエステル [21]などが、高靱性化に有効であることが知られている。参考として、各種熱可塑性ポリマーの破壊靱性値を表 1-2 に示す。エラストマーにより改質されたエポキシ樹脂では、耐熱性を発現できない場合や弾性率の低下を伴うことが多いが、高いガラス転移温度 (T_g) と弾性率を有するエンジニアプラスチック (エンプラ) による改質では、 T_g と弾性率の低下を抑制した上での強靱化が可能となる。

末端にヒドロキシル基を有するポリエーテルスルホン (重量平均分子量 39,000) をエポキシ樹脂に 10 wt%を配合することで、ポリエーテルスルホン rich 相が島状に分散した、海島型の相分離構造を示し、 K_{IC} が未改質系対比約 1.5 倍に向上するという結果が報告されている [17]。また、岸らによるポリエーテルイミドを用いた改質では、エポキシ樹脂としてレゾルシノールグリシジルエーテル、硬化剤として 4,4'-ジアミノジフェニルスルホンを用い、末端にアミノ基を有するポリエーテルイミドを改質ポリマーとして 30 wt%配合することで、樹脂の臨界歪みエネルギー開放率 (G_{IC}) が最大で約 9 倍 (1.34 kJ/m²)に向上するという結果が示されている。この系において、ポリエーテルイミドがエポキシ樹脂中に均一に

相溶した場合は G_{IC} の向上効果はそれほど大きくないが、ポリアーテルイミド rich 相とエポキシ樹脂 rich 相が互いに連続相となった「共連続相構造」または、ポリアーテルイミド rich 相が海相となった「逆海島型構造」を形成することで、 G_{IC} が飛躍的に向上することが報告されている [12]。

表 1-2 各種熱可塑性樹脂の破壊靱性値 [14]

ポ リ マ ー	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	ポ リ マ ー	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})
高密度ポリエチレン*1	2.6~2.7	ポリアセタール	4.25
ポリプロピレン*2	5.00	ポリアーテルスルホン	2.4
ポリスチレン	1.05	ポリアーテルイミド	3.6
ポリメタアクリル酸メチル	1.8	ポリブチレンテレフタレート	2.73
ポリ塩化ビニル	2.45	ポリアーテルエーテルケトン	7.0
ナイロン6,6	5.0	ポリカーボネート	2.2

* 1 : at -70℃, * 2 : at -60℃

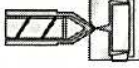

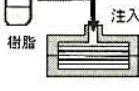

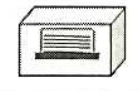

1. 3. 3. CFRP の成形方法およびコスト面での課題

CFRP の成形方法を表 1- 3 に示す。航空機用 CFRP では、炭素繊維に樹脂を含浸させたプリプレグと呼ばれるシート状の中間基材を数枚積層し、オートクレーブを用いて加熱・加圧により成形する方法が現在は主流となっている。プリプレグは炭素繊維の配向性が高く、優れた力学特性を発現することが特徴である。一方で、プリプレグは「樹脂をフィルム化する工程」、および「引き揃えた炭素繊維の上下面からフィルム化した樹脂を重ね、熱により含浸する工程」を経て作製されるため、加工費が加わり原材料費が高くなる。2016 年における、炭素繊維の平均的な価格は 2700 円/kg、プリプレグは 6500 円/kg とされている [24]。一方で、アルミ合金の価格は約 200 円/kg であり [25]、大きく差があることがわかる。

従来の金属材料に対する CFRP 使用の利点は、燃費向上や高い耐久性によるメンテナンスの削減などであり、ライフサイクルアセスメント（ライフサイクル全体（資源採取→原料生産→製品生産→消費・使用→廃棄・リサイクル）の各段階におけるコスト・環境負荷を定量的に評価する手法）での評価により、金属材料とのトータルコストの比較はなされるが、原材料費が高いことが航空機または自動車用材料への適用範囲を拡大する上での課題となっていることも事実である。

原材料費低下のための成形法として、Resin Transfer Molding (RTM) 法がある。RTM 法は成形型内に配置した炭素繊維織物に、低粘度の熱硬化性樹脂組成物を加圧により直接注入・含浸させ、加熱により成形する手法であり、プリプレグ等の中間基材への加工の必要がないため、原材料費の低下を見込むことができる。さらに、織物基材のような連続した繊維の状態を用いるため、高い力学特性を発現する。プリプレグを用いる成形法では、プリプレグシートの積層時にシート間が貼り付く必要があるため、プリプレグには比較的高粘度で粘着性の樹脂が用いられている。一方でRTM 成形では、加圧により炭素繊維束内に樹脂を含浸させる必要があるため、樹脂の易含浸性が重要であり、プリプレグ向けとは異なり樹脂組成物として低粘度であることが要求される。

表 1-3 CFRP 部材の各種成形方法の比較 [23]

成形方法		使用材料	対象部材	特徴	力学特性 (軽量化)	量産性
射出		ペレット 長繊維ペレット BMC	内装・外装 など多数	複雑形状 大量生産 小型部品	×	◎
プレス		各種シート材 SMC, GMT プリプレグ	内装・外装 構造部材	平坦形状 大量生産 大型部品	×-△	◎
スプレーアップ /RTM		繊維 (カットして スプレー)	内装・外装 構造部材	複雑形状 中・大量生産 中・大型部品	×-△	○
RTM Resin Transfer Molding		プリフォーム (織物, マット他)	外装 構造部材	複雑形状 中量生産 高い力学特性	○-◎	△
FW Filament Winding		繊維 (ロービング)	プロペラシャフト ガスタンク	筒型形状 中・大量生産 高い力学特性	○-◎	△-○
オープン		セミプレグ プリプレグ	外装 構造部材	平坦形状 少量生産 高い力学特性	○-◎	×-△
オート クレーブ		プリプレグ	外装 構造部材	平坦形状 少量生産 高い力学特性	◎	×

1. 3. 4. 低粘度を維持した上でのエポキシ樹脂の強靱化手法

以上のことから、CFRP の低コスト化のために RTM 法を適用しつつ、CFRP として優れた衝撃性を発現させるためには、「樹脂組成物としての低粘度」と「樹脂硬化物としての高靱性」を両立させる必要がある。一方、1. 3. 2. で述べた従来のエポキシ樹脂の強靱化の方法は、高分子量成分を配合するため樹脂組成物としての粘度の上昇が著しく、RTM 成形法への適用は困難であった。

低粘度と高靱性を両立させるための改質手法として、釜江らは約 100 nm の粒径のポリマー粒子をエポキシ樹脂に配合することで、低粘度を維持した上で (70 °C で 120 mPa・s) 靱性が向上する (G_{IC} : 122 J/m², K_{IC} : 0.7 MPa・m^{0.5}) ことを報告しているが、ポリエーテルイミド配合による強靱化のような大幅な靱性の向上には至っていない [26]。Fröhlich らは、コアシェル型のハイパーブランチブロックコポリマーを酸無水物硬化エポキシの強靱化材として配合しており、低粘度を維持した上で (80 °C で 81 mPa・s)、破壊靱性値 (K_{IC}) が 0.67 MPa・m^{0.5} から 1.00 MPa・m^{0.5} へと 50%向上するという結果が報告されている。しかしながら、柔軟な構造のハイパーブランチ型コポリマーの配合により、引張弾性率が 3.4 GPa から 2.9 GPa に低下するという課題も見られている [27]。よって、樹脂組成物としての低粘度とを維持した上で、樹脂硬化物としての強度・弾性率の低下を抑えつつ高靱性化することは、解決困難な課題であった。

本研究では、「弾性率、強度、靱性を含む優れた力学特性」と、「樹脂組成物としての低粘度」を両立させるため、“*in situ* ラジカル重合法”をエポキシ樹脂の強靱化に適用した。*In situ* ラジカル重合法とは、ビニルモノマーとラジカル重合開始剤をエポキシ樹脂組成物中に配合することで、ビニルモノマーのラジカル重合とエポキシ樹脂の硬化反応を同時に進め、ビニルモノマー由来の熱可塑性ポリマーをエポキシ樹脂中で生成する方法である。この方法では、エポキシ樹脂組成物中に高分子量体が存在しないため、低い粘度を維持でき、熱可塑性ポリマーの存在により高靱性化が期待できる。

1. 3. 5. CFRP の引張強度に対するマトリックス樹脂特性の寄与

CFRP に求められる主要な力学特性として、耐衝撃性 (耐剥離性)、圧縮強度、引張強度の 3 つが挙げられる。例として、航空機用構造材料では主翼上面には圧縮荷重がかかり、主翼下面は引張荷重がかかる。また、胴体においても内外圧差による膨張するため引張荷重がかかる。面外方向の特性である CFRP の耐衝撃性の向上については、1. 3. 1. で述べた通り、マトリックス樹脂の高靱性化が有効な手法であることがわかっている。一方で、炭素繊維の軸方向の特性である圧縮強度および引張強度にも、炭素繊維の力学特性による影響だけでなく、マトリックス樹脂の寄与が大きいことが知られている。CFRP の圧縮強度とマトリックス樹脂特性との相関については明確化されており、マトリックス樹脂の弾性

率が影響することが報告されており [28]、圧縮強度向上のためのマトリックス樹脂の設計指針は理解が進んでいる。一方で CFRP の引張強度に対するマトリックス樹脂特性の相関は明確化されておらず、更なる CFRP の引張強度向上のためには、樹脂特性の寄与を明らかにすることが重要となる。

CFRP の繊維軸方向の引張試験時の破壊メカニズムは、すでに多くの研究がなされており、以下のように説明されている (図 1-12) [29-31]。マトリックス樹脂は CF に比べて高い破断歪を有するため、先に CF の破断が起きる。CF の破断が起きた際、破断繊維は荷重伝達能を局部的に失うが、周囲のマトリックス樹脂に剪断荷重が加わり破断繊維へ応力を伝達するため応力の回復が起きる。図 1-12 に示すように、破断点から応力回復点までの距離を応力回復距離 (Stress recovery length) と呼ぶ。また、破断繊維の周辺では、応力の再分配により周辺繊維への応力集中が起こる。応力集中の度合いは応力集中係数 (Stress concentration factor) として表され、応力集中係数の増加は近接糸の破断確率の増加につながり、破断領域が拡大して限界のサイズに達すると全体破壊に至る。よって、CFRP 引張強度の予測に「応力回復距離」と「応力集中係数」は重要な役割を果たす。

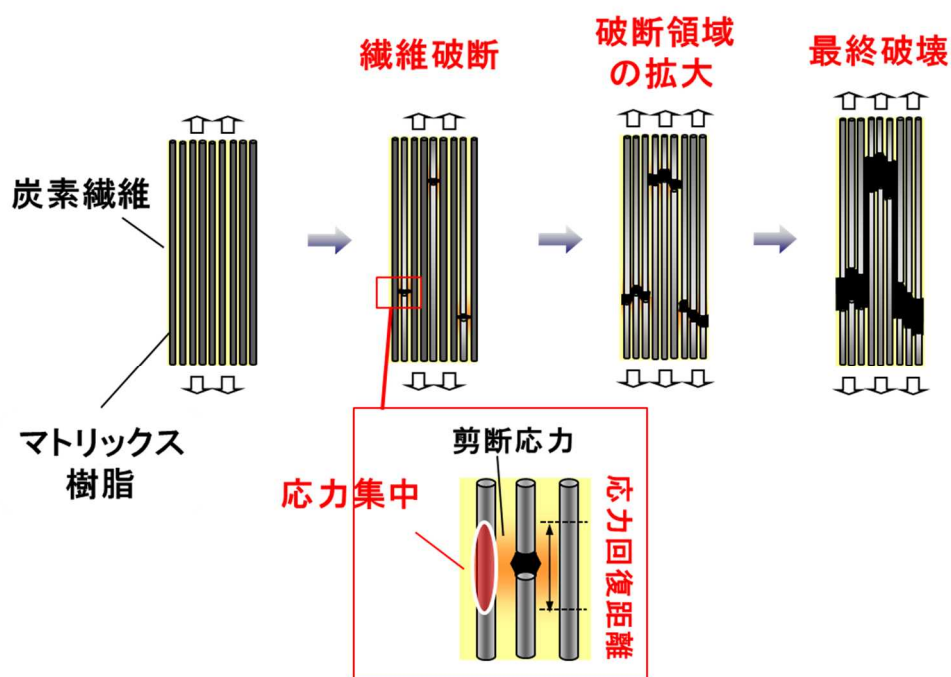


図 1-12 CFRP 引張試験時の破壊過程

また、過去の研究において、CFRP 引張強度へのマトリックス樹脂特性の影響が考察されている [30-34]。Behzadi や Foreman らは、有限要素法でのシミュレーションにより、マトリックス樹脂の降伏挙動 (弾塑性) が、炭素繊維を一方向に配列させた CFRP の引張強度に

強く影響することを報告している。圧縮試験中の樹脂の降伏挙動を測定し、その結果を有限要素法のモデルに使用しており、マトリックスの剪断降伏が破断繊維に隣接した繊維への応力集中を低減する効果があることを述べている。

マトリックス樹脂の CFRP 特性への寄与を考える上で、CFRP 中の樹脂の存在領域を考えると、炭素繊維の直径が $5\ \mu\text{m}$ で CFRP 中の炭素繊維の体積割合が 60% の場合、マトリックス樹脂は炭素繊維間の $1\ \mu\text{m}$ 以下という極めて狭い領域に存在している。一般に、試験片断面積が小さくなると、応力状態が「平面歪状態」から「平面応力状態」へと変化する可能性があり、平面応力状態では厚み方向の拘束がないため、高い破断伸度を示す傾向にある。従来の樹脂力学特性の評価法では数 mm の厚みの試験片を用いており、厚み方向への変形が拘束された「平面歪状態」での特性を評価している。一方で、CFRP 中の極小領域では、樹脂は「平面応力状態」としての挙動を示す可能性があり、CFRP 力学特性への樹脂特性の影響を考える上では、マイクロメートルスケールでの樹脂特性の評価が必要と考えられる。

様々な材料における試験片サイズの物性への影響は、すでに多くの研究がなされており、一般的な傾向として、いくつかの広範囲の論評がなされている [35, 36]。一方で熱硬化性樹脂の特性へのサイズ効果に関する検討例はごくわずかである。熱硬化性樹脂は硬化反応中の粘度変化が著しく形状の維持が困難であり、硬化後は不溶不融の状態となり再成形ができないため、熱硬化性樹脂のマイクロメートルスケールでの試験片作製は非常に困難な課題である。

Odom らは、高架橋密度のエポキシ樹脂 (Hercules3501-6) を用い、機械加工により Dog-bone 型の試験片の厚みを $0.5\ \text{mm}$ から $10.9\ \text{mm}$ まで変化させ、サイズの力学特性への影響を検証している。試験片厚みの低下により、引張強度は $41\ \text{MPa}$ から $94\ \text{MPa}$ まで変化することを確認したが、最小厚みの試験片でも $0.5\ \text{mm}$ であり、CFRP 中の樹脂の存在領域には遠かった [37]。Hobbiebrunken らは、繊維状のエポキシ樹脂試験片を作製する方法を開発し、引張強度を測定している。エポキシ樹脂 (RTM6) を用いて直径が $22.3\ \mu\text{m}$ - $51.4\ \mu\text{m}$ の繊維状試験片を得ており、通常のリミートルスケールの Dog-bone 型試験片に対し、試験片サイズが小さくなることで引張強度が $87\ \text{MPa}$ から $135\ \text{MPa}$ まで向上するという結果が得られている [38]。しかしながら、降伏挙動を含む応力歪み曲線と破断伸度が評価されておらず、降伏挙動の理解は不十分であった。さらに、試験片中には気泡が混入していることが報告されており、強度に影響を与えた可能性も考えられる。したがって、気泡や表面欠陥の少ない高品位のマイクロメートルスケール試験片得る方法を確立することは、マイクロメートルスケールでのより正確な樹脂特性を把握する上で重要となる。

本研究では、CFRP 引張強度へのマトリックス樹脂特性の寄与を解明することを目的として、高品位のマイクロメートルスケールの試験片の作製方法を確立し、マイクロメートルスケールでのエポキシ樹脂の力学特性評価法を構築することを検討した。さらに、CFRP 引張強度との得られたマイクロメートルスケールでの樹脂特性との相関を解析することで、CFRP 引張強度向上のためのマトリックス樹脂の設計指針を得ることを目標とした。

1. 4. 参考文献

- [1] 垣内弘. (1985). 新エポキシ樹脂. (株) 昇晃堂, P.1-4.
- [2] エポキシ樹脂技術協会編. (2003). 総説 エポキシ樹脂 第3巻 応用編I.
- [3] エポキシ樹脂技術協会編. (2003). 総説 エポキシ樹脂 第4巻 応用編II.
- [4] エポキシ樹脂技術協会編. (2003). 総説 エポキシ樹脂 第1巻 基礎編I.
- [5] 室井宗一、石村秀一. (1998). 入門エポキシ樹脂, 高分子刊行会.
- [6] エポキシ樹脂技術協会編. (2003). 総説 エポキシ樹脂 第1巻 基礎編I, P.119,120.
- [7] 福田博, 邊吾一, 末益博志監修. (2011). 新版 複合材料・技術総覧. (株) 産業技術サービスセンター, P.155.
- [8] 平松徹. (2012). トコトンやさしい炭素繊維の本. 日刊工業新聞社, P.45.
- [9] 東レ (株) Web サイト資料ライブラリ, 東レの炭素繊維複合材料事業戦略, http://www.toray.co.jp/ir/library/lib_007.html (2018年6月現在).
- [10] 清水信彦. (2010). 炭素繊維複合材料 (CFRP) の開発状況について. レーザー研究, 38(8), 603-608.
- [11] Hunston, D. L., Moulton, R. J., Johnston, N. J., & Bascom, W. (1987). Matrix resin effects in composite delamination: mode I fracture aspects. In Toughened composites. ASTM International
- [12] Kishi, H., & Odagiri, N. (2001). Toughened thermoset resin matrix composites. Series in Materials Science and Engineering, 187.
- [13] 平博仁. (2012). CFRP に関わる密着性の課題. 表面技術, 63(12), 746-750.
- [14] エポキシ樹脂技術協会編. (2003). 総説 エポキシ樹脂 第2巻 基礎編II, P.57-94.
- [15] 友井正男. (1999). エポキシ樹脂の強靱化-最近の動向について. ネットワークポリマー, 20(2), 97-110.
- [16] Pearson, R. A., & Yee, A. F. (1986). Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. Journal of materials science, 21(7), 2475-2488.
- [17] Grishchuk, S., Gryshchuk, O., Weber, M., & Karger-Kocsis, J. (2012). Structure and toughness of polyethersulfone (PESU)-modified anhydride-cured tetrafunctional epoxy resin: Effect of PESU molecular mass. Journal of Applied Polymer Science, 123(2), 1193-1200.
- [18] Mimura, K., Ito, H., & Fujioka, H. (2000). Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins. Polymer, 41(12), 4451-4459.
- [19] Su, C. C., & Woo, E. M. (1995). Cure kinetics and morphology of amine-cured tetraglycidyl-4, 4'-diaminodiphenylmethane epoxy blends with poly (ether imide). Polymer, 36(15), 2883-2894.
- [20] Iijima, T., Tochimoto, T., & Tomoi, M. (1991). Modification of epoxy resins with poly (aryl ether ketone) s. Journal of applied polymer science, 43(9), 1685-1692.
- [21] Iijima, T., Tomoi, M., Tochimoto, T., & Kakiuchi, H. (1991). Toughening of epoxy resins by modification with aromatic polyesters. Journal of applied polymer science, 43(3), 463-474.

- [22] エポキシ樹脂技術協会編. (2003). 総説 エポキシ樹脂 第2巻 基礎編II, P.75.
- [23] 金原勲、松井醇一監修. (2010). 自動車軽量化のためのプラスチックおよび繊維強化複合材料. CMC 出版, P.101.
- [24] (株) 富士経済. (2018). 炭素繊維複合材料(CFRP/CFRTP)関連技術・用途市場の展望, P.68,69.
- [25] 金属材料活用事典編集委員会. (1999). 金属材料活用事典. 産業調査会事典出版センター, P.48,49.
- [26] Kamae, T., Kochi, S., Wadahara, E., Shinoda, T., & Yoshioka, K. (2009). Advanced-VaRTM System for Aircraft Structures Material Technologies. Proceedings of the ICCM-17, 2009.
- [27] Fröhlich, J., Kautz, H., Thomann, R., Frey, H., & Mülhaupt, R. (2004). Reactive core/shell type hyperbranched blockcopolyethers as new liquid rubbers for epoxy toughening. *Polymer*, 45(7), 2155-2164.
- [28] Sohi, M. M., Hahn, H. T., & Williams, J. G. (1987). The effect of resin toughness and modulus on compressive failure modes of quasi-isotropic graphite/epoxy laminates. In *Toughened Composites*. ASTM International.
- [29] Mishnaevsky L, Brøndsted P. (2009). Micromechanical modeling of damage and fracture of unidirectional fiber reinforced composites: A review. *Computational Materials Science*, 44(4), 1351–9.
- [30] Swolfs Y, Gorbatiikh L, Romanov V, Orlova S, Lomov S, Verpoest I. (2013). Stress concentrations in an impregnated fibre bundle with random fibre packing. *Composites Science And Technology*, 74, 113–20.
- [31] Behzadi S, Curtis PT, Jones FR. (2009). Improving the prediction of tensile failure in unidirectional fibre composites by introducing matrix shear yielding. *Composites Science And Technology*, 69(14), 2421–7.
- [32] Foreman JP, Behzadi S, Porter D, Jones FR. (2010). Multi-scale modelling of the effect of a viscoelastic matrix on the strength of a carbon fibre composite. *Philosophical Magazine*, 90(31-32), 4227–44.
- [33] Heuvel PVD, Peijs T, Young R. (2000). Failure phenomena in two-dimensional multi-fibre microcomposites. Part 4: a Raman spectroscopic study on the influence of the matrix yield stress on stress concentrations. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 31(2), 165–71.
- [34] Heuvel PVD, Goutianos S, Young R, Peijs T. (2004) Failure phenomena in fibre-reinforced composites. Part 6: a finite element study of stress concentrations in unidirectional carbon fibre-reinforced epoxy composites. *Composites Science And Technology*, 64(5), 645–56.
- [35] Harter, H. L. (1977). A Survey of the Literature on the Size Effect on Material Strength (No. AFFDL-TR-77-11). AIR FORCE FLIGHT DYNAMICS LAB WRIGHT-PATTERSON AFB OHIO.

- [36] Bazant, Z. P., & Chen, E. P. (1997). Scaling of structural failure. *Applied Mechanics Reviews*, 50(10), 593-627.
- [37] Odom EM, Adams DF. (1992). Specimen size effect during tensile testing of an unreinforced polymer. *J Mater Sci Journal Of Materials Science*, 27(7), 1767–71.
- [38] Hobbiebrunken T, Fiedler B, Hojo M, Tanaka M. (2007). Experimental determination of the true epoxy resin strength using micro-scaled specimens. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 38(3), 814–8.

第 2 章

In situ 重合法によるエポキシ樹脂の 強靱化における基礎検討

第2章 *In situ* 重合法によるエポキシ樹脂の強靱化における基礎検討

2. 1. 緒言

第1章で述べた通り、CFRPはアルミやスチールなどの金属材料に比べ、炭素繊維の軸方向（面内方向）への圧縮および引張には優れた強度と剛性を発現する反面、耐衝撃性（耐剥離性）が低く、重要な解決課題の一つである。耐衝撃性の向上に向け様々な手法が検討されており、破壊靱性値(K_{IC})が高いマトリックス樹脂を用いることで、CFRPの面外方向の層間破壊靱性 (G_{IC}) が向上することが報告されている [1, 2]。

また、CFRPはスチールやアルミなどの既存材料に比べて高価であり、航空機または自動車用材料への適用範囲を拡大する上での課題となっている [3]。原材料費低下のための成形法として Resin Transfer Molding (RTM) 法がある [4]。RTM法は成形型内に配置した炭素繊維織物に、低粘度の熱硬化性樹脂組成物を加圧により直接注入・含浸させ、加熱により成形する手法であり、プリプレグ等の中間基材への加工の必要がないため、原材料費の低下を見込むことができる。RTM成形では加圧により炭素繊維束内に樹脂を含浸させる必要があるため、樹脂の易含浸性が重要であり、プリプレグ向けとは異なり樹脂組成物として低粘度であることが要求される。よって、RTM法により耐衝撃性に優れたCFRPを作製するためには、高靱性かつ低粘度の熱硬化性樹脂系が必要となる。樹脂硬化物の高靱性化の手法としては、ゴム、熱可塑性ポリマーまたは無機ナノ材料等を添加する方法が主流となっているが、これらの手法は樹脂の粘度を大きく増加させてしまうため、RTM成形への適用は困難である。

本章では、CFRPのRTM成形に適用可能な、低粘度かつ高靱性のエポキシ樹脂系を創出することを目的とし、*in situ* 重合法を用いたエポキシ樹脂硬化物の強靱化を行った。*In situ* 重合法とは、熱硬化性樹脂中に重合性モノマーを配合し、熱硬化性樹脂の硬化反応とモノマーの重合反応を同時に行うことにより、熱硬化性樹脂の硬化系中で改質ポリマーを生成させる手法である。*In situ* 重合法では、成形前は高分子量成分が存在せず系が低粘度であるため、RTM成形に適した手法であると考えている。*In situ* 重合により合成する改質ポリマーは、エポキシ樹脂との反応が起こらない重合反応により生成させる必要があるため、その重合反応機構としてはカチオン重合やアニオン重合ではなく、ラジカル重合が適している。そのため、*In situ* 重合に適用するビニルモノマーは、ラジカル重合が可能である系である必要がある。

飯島、友井らは、スチレンと *N*-フェニルマレイミドをラジカル共重合させた、*N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体 (PMS) がエポキシ樹脂などの靱性を大きく向上させる有効な改質剤となることを報告している [5-7]。PMSによる改質の利点としては、PMSが約 220 °C の高い T_g を有しており、硬化物の耐熱性を損なう可能性が低いこと、一般のエンジニアリングプラスチックに比べて低コストで合成できることなどが挙げられる。三村らは *in situ* 重合法を用いたフェノール硬化エポキシ樹脂の強靱化の研究を行っており、スチ

レンと *N*-フェニルマレイミドとベンジルメタクリレートとを改質モノマーとして使用することで、100 °C で 65 mPa・s という低粘度を維持した上で、フェノール硬化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の K_{IC} が、1.0 MPa・m^{0.5} から最大で 2.5 倍に向上することを報告している [8]。

一方で飯島、友井らの研究では、PMS とエポキシ樹脂が共連続相構造を形成した場合、 K_{IC} が大きく向上する反面、強度が大幅に低下するという課題があった。その原因として、PMS とエポキシ樹脂の相溶性の低さから、ミクロ相分離したエポキシ樹脂硬化物における PMS rich ドメインとエポキシ rich ドメインの界面接着性が低く、その結果として強度が低下したとされている。飯島らは、エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応させ、界面の接着性を向上させる目的で改質ポリマーにヒドロキシル基を導入しており、強度の低下が抑制される効果を見出している。しかし、 K_{IC} が 2 倍以上に向上した改質系では、曲げ強度は未改質系対比 20%以上低下しており、強度維持と大幅な靱性の向上の両立には至っていない [9]。

我々は、界面の接着性を向上させる方法として、改質剤中にポリエチレングリコール(PEG)のようなエポキシマトリックスと相溶性の高いユニットを導入することにより、エポキシマトリックスと改質ポリマー相との相溶性を改善し、結果として界面での接着性を向上させることが可能になると考えた。そこで本研究では、新規モノマーとして α -*p*-ビニルベンジル- ω -メチル-ポリエチレングリコール (VBPEG) を合成し、PMS を主鎖骨格とし、ポリエチレングリコールユニットを側鎖に導入した新規グラフト共重合体 (gPMSE) を合成し、エポキシ樹脂との相溶性改善の検証を行った。さらに、gPMSE の *in situ* 重合法の適用を検討し、相分離構造と靱性・強度への影響を考察した。

2. 2. 実験

2. 2. 1. 使用した化合物

本章で使用した化合物を表 2-1 に示す。この内スチレンについては、蒸留により重合禁止剤を除去して用いた。

表 2-1 第 2 章で使用した化合物

Category	Chemical structure	Chemical name	Products name	Maker	Remarks
Epoxy resin		Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA)	jER® 828	Mitsubishi Chemical	Epoxy equivalent weight: 189 g/eq.
Curing agent		4,4'-diaminodiphenylsulphone (DDS)	-	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	Active hydrogen equivalent weight: 62 g/eq.
		Methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA)	Epiclon® B-650	DIC corporation	Acid anhydride equivalent weight: 170 g/eq.
Curing accelerator		N,N-Dimethylbenzylamine (BDMA)	-	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	-
Modifier monomer		Styrene (St)	-	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	Distilled before use for removing polymerization inhibitor
		N-phenyl maleimide (PMI)	-	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	-
		α -p-vinylbenzyl- ω -methyl-polyethyleneglycol (VBPEG)	-	-	-
Modifier polymer		Poly (N-phenylmaleimide-alt-styrene)-graft-polyethyleneglycol (gPMSE)	-	-	-
Radical polymerization initiator		Dicumyl peroxide (DCP)	-	Sigma Aldrich Co. LLC	One-hour half-life temperature: 136 °C
		Benzoyl peroxide (BPO)	-	Acros organics	One-hour half-life temperature: 90 °C

2. 2. 2. ポリマー添加型改質エポキシ樹脂硬化物の作製

エポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ (DGEBA)、硬化剤として 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS) またはメチルヘキサヒドロフタル酸無水物 (MHHPA) を用いた。硬化剤として DDS を用いた場合は、まず DGEBA にあらかじめ合成した gPMSE を 150°C で溶解し、120°C まで冷却したのちに DDS を加え、1 時間攪拌することで溶解させた。その後、真空下で脱泡した後、85°C に予備加熱しておいたガラス注型板に熔融混合物を注型し、120°C/1h+180°C/5h の条件で硬化させ、室温まで自然冷却し目的の硬化物を得た。硬化剤として MHHPA を用いた場合は、まず DGEBA にあらかじめ合成した gPMSE を 150°C で溶解し、80°C まで冷却したのちに硬化剤として MHHPA を加え、更に硬化促進剤として DGEBA に対して 1 phr の *N,N'*-ジメチルベンジルアミン (BDMA) を添加して攪拌した。その後、真空下で脱泡した後、85°C に予備加熱しておいたガラス注型板に熔融混合物を注型し、85 °C/5h+150 °C/15h の条件で硬化させ、室温まで自然冷却し目的の硬化物を得た。得られた板状の樹脂硬化物をダイヤモンドカッターにより切り出し、サンドペーパー (#240、#800、#2000) で表面を研磨することにより、物性測定用の試験片を作製した。

2. 2. 3. *In situ* 改質エポキシ樹脂硬化物の作製

エポキシ樹脂として DGEBA、硬化剤として MHHPA を用いた。改質剤モノマーである S スチレン (St)、合成した VBPEG、*N*-フェニルマレイミド (PMI) を DGEBA 中に配合し、さらに MHHPA を加えて攪拌し、50°C で溶解させた。さらに、ラジカル重合開始剤として全改質モノマーに対して 1mol% の過酸化ベンゾイル (BPO) またはジクミルペルオキシド (DCP) を加えた。その後硬化促進剤として DGEBA に対して 1phr の BDMA を加え、得られた熔融混合物を 85 °C に予備加熱しておいたガラス注型板に注型した。ラジカル重合開始剤として BPO を用いた場合は 85 °C/5h+100 °C/6h+150 °C/15h、DCP を用いた場合は 85 °C/5h+150 °C/15h、の条件で硬化させ、室温まで自然冷却し目的の硬化物を得た。得られた板状の樹脂硬化物をダイヤモンドカッターにより切り出し、サンドペーパー (#240、#800、#2000) で表面を研磨することにより、物性測定用の試験片を作製した。

2. 2. 4. 各種特性評価

● 樹脂硬化物の破壊靱性値 (K_{IC}) 評価

ASTM-E399に基づき、3点曲げ試験 (Single edge notched bending (SENB)試験) により、島津製作所 (株) 製オートグラフ AGS-500B 型を用いて測定した。ダイヤモンドカッターを用いてノッチ(切り欠き)を入れ、ノッチ先端にカッターの刃を当て小槌でたたくことによりクラックを挿入した。

- ・試験片サイズ：長さ 80mm、幅 14 mm、厚さ 7 mm
- ・クロスヘッド速度 (試験速度)：1 mm/min
- ・支点間距離：58.8 mm

● 樹脂硬化物の曲げ試験

JIS K 7203に基づき、3点曲げ試験により、島津製作所 (株) 製オートグラフ AGS-500B 型を用いて測定した。

- ・試験片サイズ：長さ 80 mm、幅 10 mm、厚さ 4 mm
- ・クロスヘッド速度 (試験速度)：2 mm/min
- ・支点間距離：56 mm

● 樹脂硬化物の動的粘弾性分析

SII ナノテクノロジー (株) 製 DMS-6100 型を用いて、両持ち曲げモードにより測定を行った。得られたチャートの $\tan \delta$ ピークを硬化物の T_g として算出した。

- ・試験片サイズ：長さ 10mm、幅 4mm、厚さ 2mm
- ・昇温速度：5°C/min、
- ・測定周波数：1Hz

● 樹脂硬化物の相分離構造の観察

K_{IC} 評価後の硬化物破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察することで、相分離構造の確認を実施した。

[SEM] ダイヤモンドカッターを用いて破断面を薄く切り出し、60°C/3h 乾燥させた後、白金蒸着を施し磁気テープ上に固定して観察した ((株) 日立ハイテクノロジーズ製走査型電子顕微鏡 S - 2600N)。加速電圧 10~15kV。

[TEM] ダイヤモンドカッターにて硬化物を 10mm×5mm×4mm 程度に切り出し、60°C/3h 乾燥させた後、ミクロトームで極薄切片を作製し、四酸化ルテニウムで染色した後に観察した (日本電子 (株) 製透過型電子顕微鏡 JEM2000FX®)。

- 核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$)

日本電子 (株) 製 EX-270 (270MHz) を用いて、合成した gPMSE またはエポキシ樹脂中で *in situ* 生成した gPMSE の構造確認を行った。エポキシ樹脂中で *in situ* 生成した gPMSE については、破碎後のエポキシ樹脂硬化物を重クロロホルムに浸漬し、gPMSE を抽出することで測定を行った。
- gPMSE および *in situ* 生成 gPMSE の平均分子量評価
(ゲル透過クロマトグラフィー (GPC))

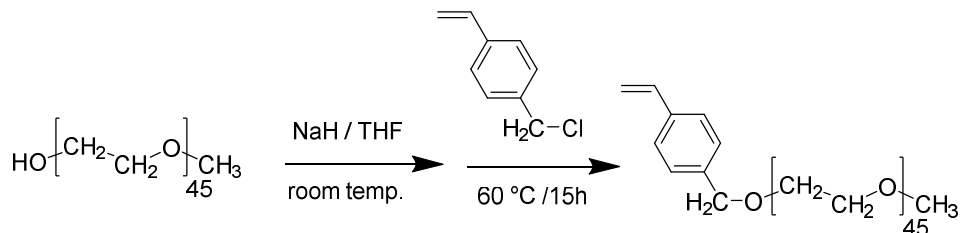
東ソー (株) 製 GPC-8020 (移動相溶媒 DMF、溶出速度 1,000 $\mu\text{l}/\text{min}$ 、ポリスチレン換算) を用い、合成した gPMSE またはエポキシ樹脂中で *in situ* 生成した gPMSE の分子量評価を行った。エポキシ樹脂中で *in situ* 生成した gPMSE については、破碎後のエポキシ樹脂硬化物を DMF 中に浸漬し、gPMSE を抽出することで測定を行った。
- エポキシ樹脂組成物の示差走査熱量分析 (DSC)

島津製作所 (株) 製 DSC-60 を用いて行った (窒素雰囲気下、昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

2. 3. 結果と考察

2. 3. 1. 側鎖にポリエチレングリコール鎖を有するビニルモノマーの合成

Scheme 1 に示す方法で、 α -*p*-ビニルベンジル- ω -メチル-ポリエチレングリコール (VBPEG) の合成を行った。ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル (Sigma Aldrich 社製 Mn=2,000) の THF 溶液を、アリーン冷却器、滴下ロート、攪拌装置を備えた四つ口フラスコに仕込み、室温で窒素雰囲気下にて、3 当量の水素化ナトリウムと反応させた。水素の発生が無くなったことを確認したのちに、5 当量のクロロメチルスチレンを、滴下ロートを用いて少量ずつ滴下し、60°C で 15 時間反応を行った。反応終了後、酢酸/THF 溶液を加え、生成した沈殿物を遠心分離により除去した。得られた上澄み液を、滴下ロートを用いて少量ずつジエチルエーテル中に滴下し、再沈殿による精製を行った。沈殿物を吸引ろ過により回収し、室温で一晩減圧乾燥することで白色の固体を得た (収率 80%)。¹H-NMR スペクトルにより得られた白色固体の構造確認を行い、得られたスペクトルを図 2-1 に示す (全てのピークが見やすくなるように拡大表示してあるため PEG 部位のピーク e と f は途中で切れている)。積分強度比の値が計算値と一致したため、目的物が合成できていると判断した。



Scheme 1 VBPEG の合成

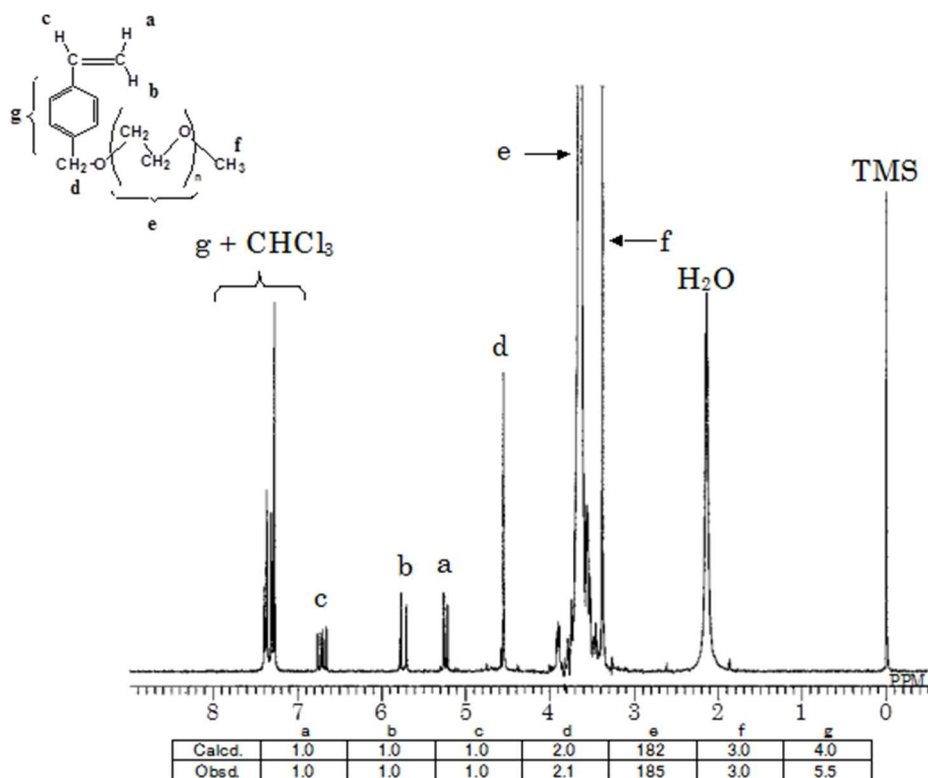
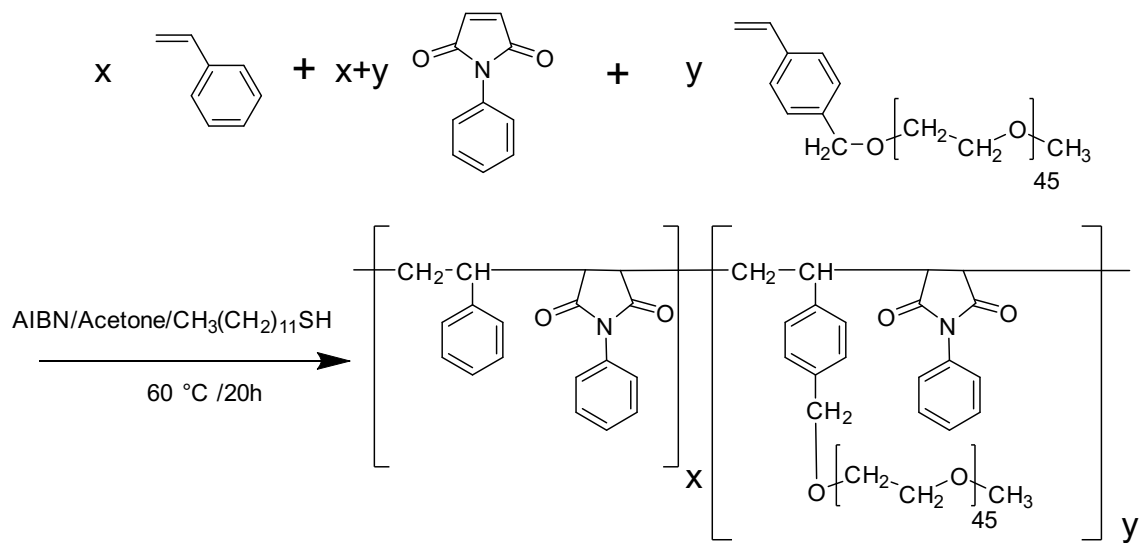


図 2-1 合成した VBPEG の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3 , rt)

2. 3. 2. 改質ポリマー (PMS) へのポリエチレングリコール鎖の導入

Scheme 2 に示す方法で、ポリ(*N*-フェニルマレイミド-*alt*-スチレン) - *graft* - ポリエチレングリコール (gPMSE) の合成を行った。アリーン冷却器、攪拌装置を備えた四つ口フラスコにスチレン、*N*-フェニルマレイミド、VBPEG を種々のモル比で仕込み、溶媒としてアセトンを加え、更に連鎖移動剤としてドデカンチオール、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えた後、窒素雰囲気下、 60°C で 20 時間反応を行った。反応終了後室温に戻し、得られた溶液をメタノールに加え目的物を沈殿させた。沈殿物を吸引ろ過により回収し、 60°C で一晚減圧乾燥し目的物を得た。GPC を用いた平均分子量測定、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる構造確認を行った。得られた $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 2-2 に示す。積分強度比の値が計算値と一致したため、目的物は生成できていることが確認された。



Scheme 2 gPMSE の合成

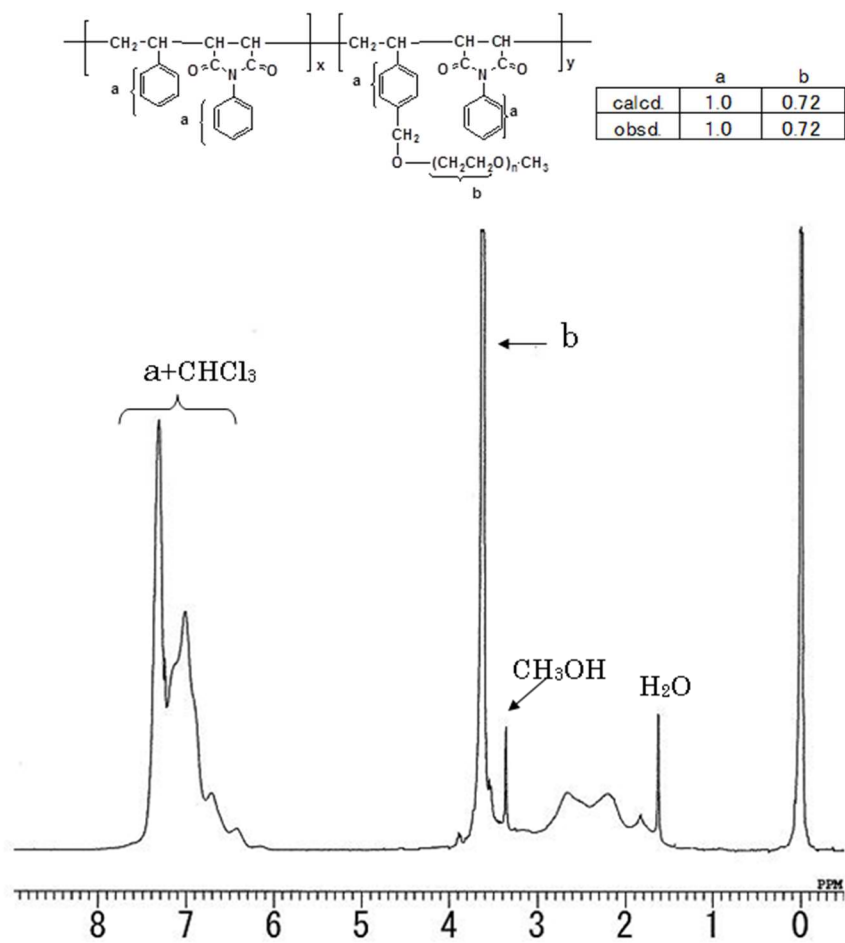


図 2-2 合成した gPMSE の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

gPMSE の平均分子量および PEG 含有量のエポキシ樹脂の改質効果への影響を確認するため、St と VBPEG の配合比を変更し gPMSE 中に含まれる PEG 量を変更したもの、連鎖移動剤（ドデカンチオール）を配合して平均分子量を調整したものなど、様々な gPMSE を合成した。得られた gPMSE の特性を表 2-2 に示す。表中に記載の gPMSE 中の PEG 含量については、¹H-NMR スペクトル中の a と b のピーク比より算出した。gPMSE の収率は 80~90% のものがほとんどであったが、gPMSE 中の PEG 含量が 30wt%程になると収率が 70%まで低下した(gPMSE23)。これは gPMSE 中の PEG 含量が増加することで、再沈殿溶媒であるメタノールに溶解しやすくなり、精製の際の回収率が低くなったことが原因と考えている。また、溶媒をアセトンからテトラヒドロフラン（THF）に変更すると、重量平均分子量が低下する傾向が見られた（gPMSE38→gPMSE33）。この理由については、溶媒による成長ラジカルの連鎖移動定数の差と考えている。

表 2-2 合成した gPMSE の特性

Entry	St	PMI	VBPEG	AIBN	Mn of PEG ^{*1}	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SH (mol%)	Acetone (ml)	Reaction condition	Yield (%)	PEG ^{*3}	Mw ^{*4} (×10 ⁴)	Mw/Mn ^{*4}
										gPMSE (wt%)		
gPMSE12	400	400	8	8	2000	0.24	1500	60 °C/20h	97	12.6	24.2	3.8
gPMSE10	400	400	16	8	2000	-	1000	60 °C/20h	85	22.7	18.4	3.7
gPMSE38	380	400	20	8	2000	-	800	60 °C/20h	87	26.5	21.2	2.4
gPMSE23	373	400	27	8	2000	0.25	1500	60 °C/20h	70	32.5	18.1	2.3
gPMSE33	376	400	24	8	2000	-	800 ^{*2}	60 °C/20h	79	28.6	5.0	2.0

*1 PEG unit in VBPEG

*2 Using THF instead of Acetone

*3 Determined by ¹H-NMR

*4 Determined by GPC

2. 3. 3. ポリマー添加型 gPMSE によるエポキシ樹脂の改質

2. 3. 3. 1 ポリエチレングリコール鎖導入による曲げ強度低下抑制効果

ポリエチレングリコール (PEG) 鎖導入による物性および相溶性への効果の検証を行うため、gPMSE の重量平均分子量が 20 万程度で、gPMSE 中の PEG 含量が 12.6~32.5wt%である 4 種類の gPMSE (Scheme 2 中の x:y = 49:1, 24:1, 19:1, 14:1) を改質剤として用いた。本改質系ではエポキシ樹脂として DGEBA、硬化剤として DDS を使用し、当量比で混合した。得られた樹脂硬化物の物性を表 2-3 と図 2-3 に示す。また、gPMSE を 13wt% 添加した系での PEG 含量の K_{IC} および曲げ強度への影響を図 2-4 にまとめており、gPMSE 中の PEG 含有量が増加することで、曲げ強度の低下が抑制される傾向が確認された。gPMSE 中の PEG 含量が 26.5wt% の系では、gPMSE を 14wt% 添加することで未改質系対比弾性率の低下はなく、強度低下を 11% に抑制した上で、 K_{IC} が 79% 向上した (EE58)。gPMSE 中の PEG 含量が 32.5wt% の系では、gPMSE を 13wt% 添加することで、未改質系対比強度低下を 14% に抑制した上で、 K_{IC} が 94% 向上したが、弾性率が 6% 低下した (EE41)。弾性率の低下については、gPMSE 中の PEG 量の増加に伴い gPMSE 自体の弾性率が低下したためと推測する。以上の結果より、PMS に PEG 鎖を導入することで、曲げ強度の低下抑制に有効であることが確認された。また、樹脂硬化物の外観は、未改質硬化物は黄色透明であったが、gPMSE 配合樹脂硬化物は全て不透明であったことから、可視光の波長以上のサイズの相分離構造を有していると考えられる。

表 2-3 エポキシ樹脂硬化物の物性表 (gPMSE 中の PEG 含量変更)

Entry ^{*1, *2}	Modifier			SENB test		3-point bending test					Tg ^{*4} (°C)	Appearance of cured resin
	Entry of gPMSE	gPMSE content (wt%)	PEG/ gPMSE ^{*3} (wt%)	K_{IC} (MPa·m ^{0.5})		Strength (MPa)		Modulus (GPa)		Failure strain (%)		
				Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.		
Control	-	-	-	0.67	0.04	159	4	3.0	0.1	9.9	195	Transparent
EE28	gPMSE12	8	-	0.97	0.02	162	5	3.1	0.1	10.6	195	Opaque
EE27	xy=49:1	10	12.6	1.36	0.04	103	2	3.1	0.1	4.1	198	Opaque
EE26	Mw=24.2×10 ⁴	13	-	1.81	0.03	86	2	3.0	0.1	3.1	196	Opaque
EE25	gPMSE10	11	-	1.00	0.01	144	5	3.0	0.1	7.4	198	Opaque
EE24	xy=24:1	12	22.7	1.40	0.07	115	4	3.1	0.1	5.6	198	Opaque
EE22	Mw=18.4×10 ⁴	13	-	1.71	0.11	110	3	3.0	0.1	5.7	198	Opaque
EE59	gPMSE38	13	-	1.06	0.05	143	4	3.0	0.1	9.5	196	Opaque
EE58	xy=19:1	14	26.5	1.20	0.03	140	3	3.0	0.1	9.0	197	Opaque
EE61	Mw=21.1×10 ⁴	16	-	1.18	0.06	129	6	3.0	0.1	6.9	196	Opaque
EE44	gPMSE23	11	-	1.13	0.04	141	2	2.8	0.1	12.8	197	Opaque
EE41	xy=14:1	13	32.5	1.30	0.04	137	2	2.8	0.1	13.1	196	Opaque
EE42	Mw=18.1×10 ⁴	15	-	1.31	0.05	141	2	2.9	0.0	12.6	195	Opaque

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: DDS (Epoxyde/N-H = 1/1 (molar ratio))

*2 Curing condition: 120 °C/5hour+180 °C/2hour

*3 Determined by ¹H-NMR

*4 Determined by tan δ peak temperature in DMA analysis

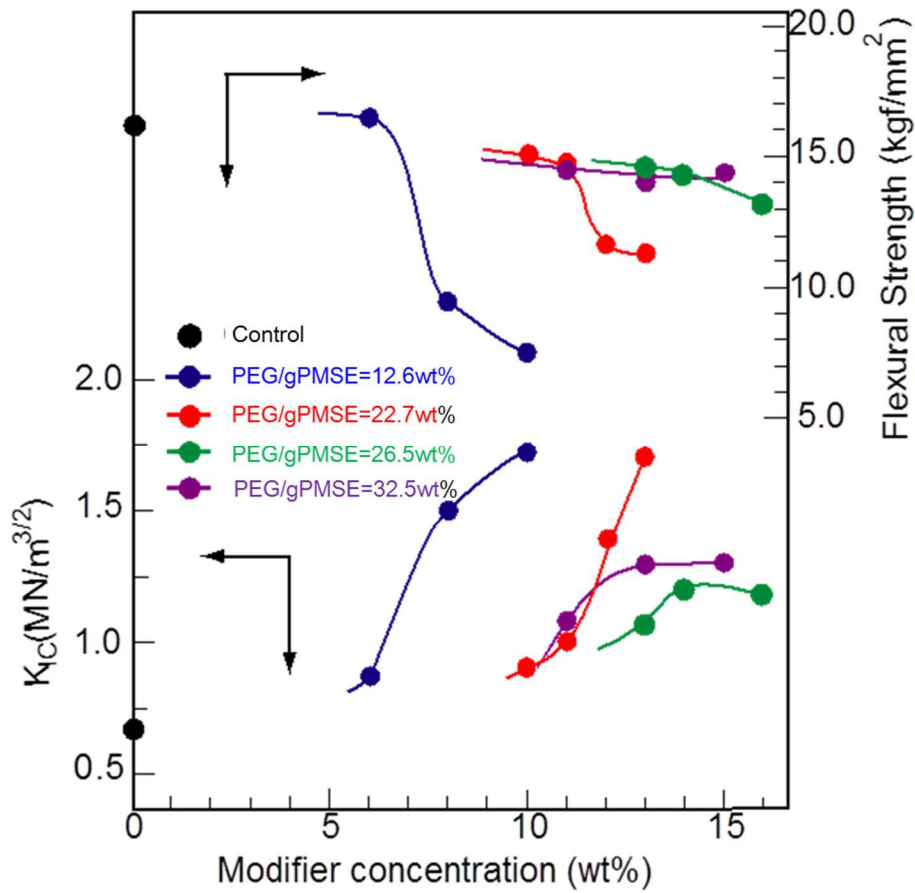


図 2-3 PEG 含量の異なる gPMSE の配合量と K_{IC} および曲げ強度との関係

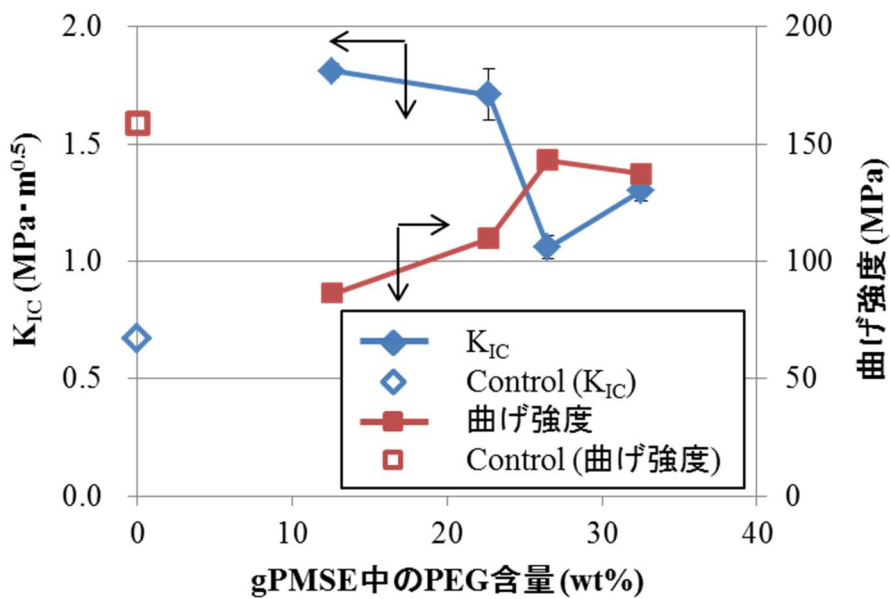


図 2-4 gPMSE 中の PEG 含量の K_{IC} および曲げ強度への影響 (gPMSE 配合量 : 13wt%)

図 2-5 に PEG 含量の異なる gPMSE をそれぞれ 13 wt% 添加した改質硬化物の動的粘弾性試験の結果を示す。改質ポリマー (gPMSE) の T_g を表す α 緩和ピークは、gPMSE 中の PEG 含量が増加するごとに低温側にシフトしていることを確認した。これは gPMSE 中の PEG 含量が増加することで gPMSE の T_g が低下することに起因していると考えられる。また、エポキシ樹脂硬化物の T_g を表す α 緩和ピークは gPMSE 中の PEG 含量に関係なく、195~200°C の間で一定であった。

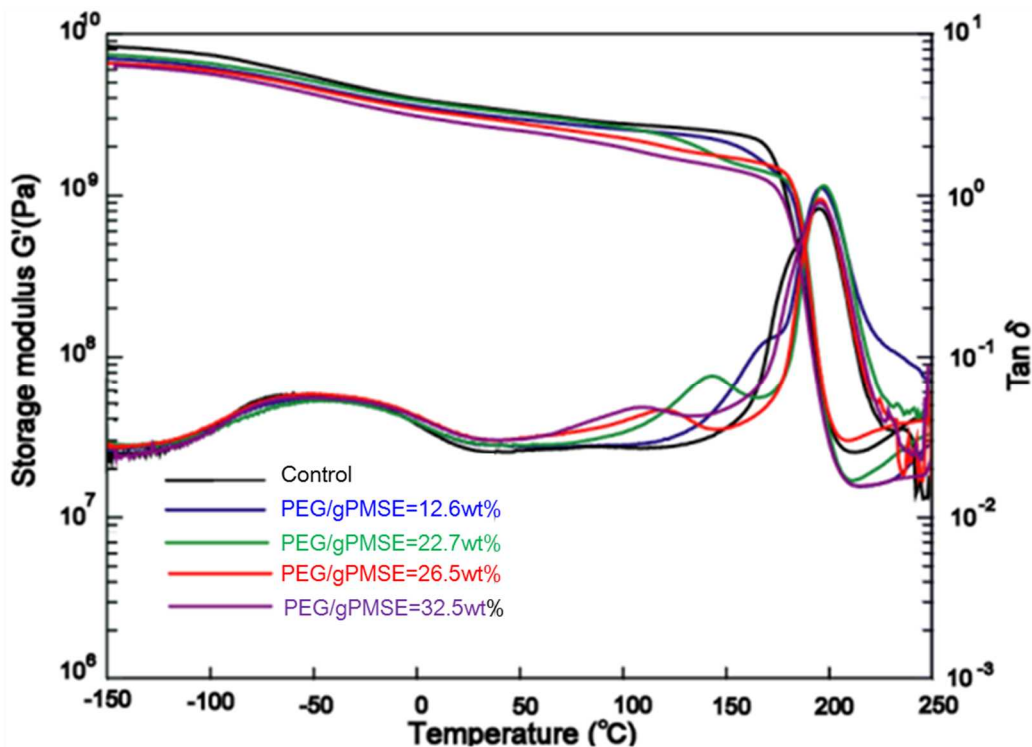


図 2-5 PEG 含量の異なる gPMSE を用いた硬化物の DMA チャート (gPMSE 配合量:13wt%)

2. 3. 3. 2. ポリエチレングリコール鎖導入による相溶性改善効果

図 2-6 に PEG 含量の異なる gPMSE をそれぞれ 13wt% 添加した改質硬化物の破断面 SEM 観察の結果を示した。gPMSE 中の PEG 量が 12.6 wt% と 22.7 wt% の gPMSE による改質では改質剤が凝集したような部分が見られ、共連続相構造のようなモルホロジーを示していた。gPMSE 中の PEG 量が 26.5 wt% の gPMSE を配合した系では 1-2 μm 程度のドメインを有する海島型相分離構造を示しており、さらに PEG 含量が 32.5 wt% の系では明確な相分離の見られない相構造を示していた。以上より、gPMSE 中の PEG 含量が増加するにつれてエポキシマトリックスと gPMSE の相溶性が向上することを確認した。また、 K_{IC} の値に関しては gPMSE 中の PEG 量が 12.6 wt% と 22.7 wt% の系での共連続相に近い相構造において最も向上しているが、曲げ強度の低下を抑制しつつ靱性を向上させるには PEG 量が 32.5 wt% の gPMSE での改質における明確な相分離の見られない相構造が適していることがわかった。

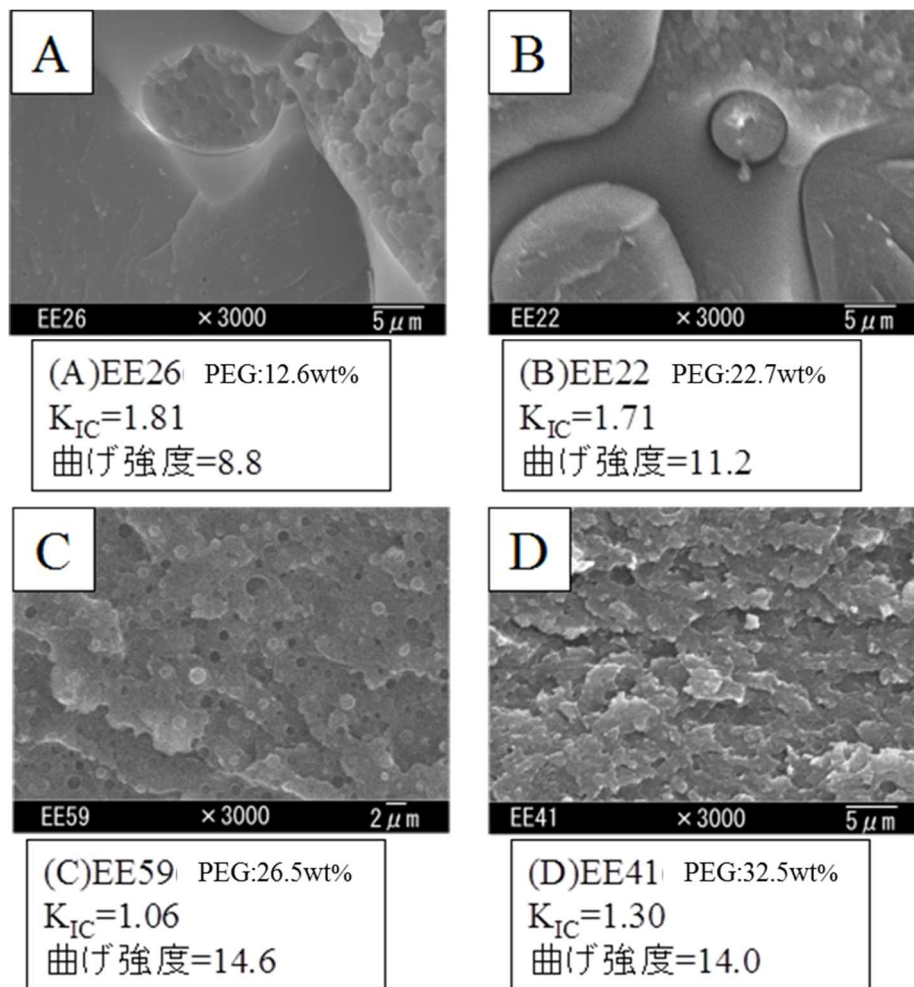


図 2-6 SEM 観察による PEG 含量の相分離構造への影響確認 (gPMSE13wt%配合系)
(単位: K_{IC} :MPa \cdot m^{0.5}, 曲げ強度: kgf/mm²)

2. 3. 4. *In situ* 生成型 gPMSE によるエポキシ樹脂の改質

2. 3. 4. 1. ラジカル重合開始剤種による重合開始温度の確認

ポリマー添加型の改質において、gPMSE の改質ポリマーとしての有効性が確認されたため、*in situ* 重合法による gPMSE での改質を検討した。*In situ* 重合に用いるラジカル重合開始剤として、ジクミルペルオキシド (DCP) (1 時間半減期温度：136 °C) と過酸化ベンゾイル (BPO) (1 時間半減期温度：90 °C) を用いて、重合開始温度の違いによる物性への影響を調査した。エポキシ樹脂の硬化反応およびラジカル重合の反応開始温度を確認するため、「エポキシ樹脂+硬化剤 (DGEBA+MHHPA+BDMA)」のサンプルと「改質モノマー (St, PMI, VBPEG) を DGEBA に溶解させ、DCP または BPO を加えた」サンプルについて、それぞれ DSC 測定を行った。測定結果を図 2-7 に示す。エポキシ樹脂の硬化反応の開始温度は約 100 °C であり、発熱ピークは 127 °C であった。また、DCP を開始剤として用いた場合の重合反応の開始温度は約 122 °C であり、BPO を開始剤として用いた場合の重合反応の開始温度は約 62 °C であった。さらに、BPO を開始剤として用いた場合は 150 °C 付近より開始する反応ピークも確認された。St, PMI, VBPEG を DGEBA に溶解させ、DCP または BPO の開始剤を加えず DSC 測定を行ったところ、150 °C 付近より開始するピークが見られたため、これは熱重合による反応ピークと思われる。スチレンでは重合開始剤を含まない場合は、二つのスチレンモノマーが Diels-Alder 中間体を生成し、さらにもう一つのスチレンモノマーが反応して 2 個のラジカルを生成する機構が Hui らにより報告されている [10]。Hui らの結果では、開始剤を含まない場合のスチレンの熱重合では、反応率が 80%に到達するまでの時間が、140 °C では約 5 時間、160 °C では約 90 分と、150 °C 付近で大きく反応速度が変化することが示されている。よって、本実験の 150 °C 付近より開始するピークについては、スチレンより発生したラジカルによる熱重合に由来した発熱反応であると考えられる。

以上の結果より、DCP を開始剤として用いた場合は、まずエポキシ樹脂の硬化反応が開始し、続いて gPMSE の重合反応が開始することがわかる。また、BPO を開始剤として用いた場合はまず gPMSE の重合反応が開始し、続いてエポキシ樹脂の硬化反応が開始することがわかる。以降ではエポキシ樹脂硬化物の成形条件を、DCP を用いた場合は 85 °C5h+150 °C15h、BPO を用いた場合は 85 °C5h+100 °C6h+150 °C15h とし、エポキシ樹脂として DGEBA、硬化剤として MHHPA、硬化促進剤として BDMA を用いて硬化物を作製した。BPO を用いた場合は、85 °C での保持の間に先行して gPMSE が生長し、その後エポキシ樹脂の硬化反応が進行すると考えられる。また DCP を開始剤として用いた場合は、85 °C での保持の間にエポキシ樹脂の硬化反応が一部進行し、150 °C での保持過程において、エポキシ樹脂の硬化反応と gPMSE のラジカル重合が進むと考えられる。

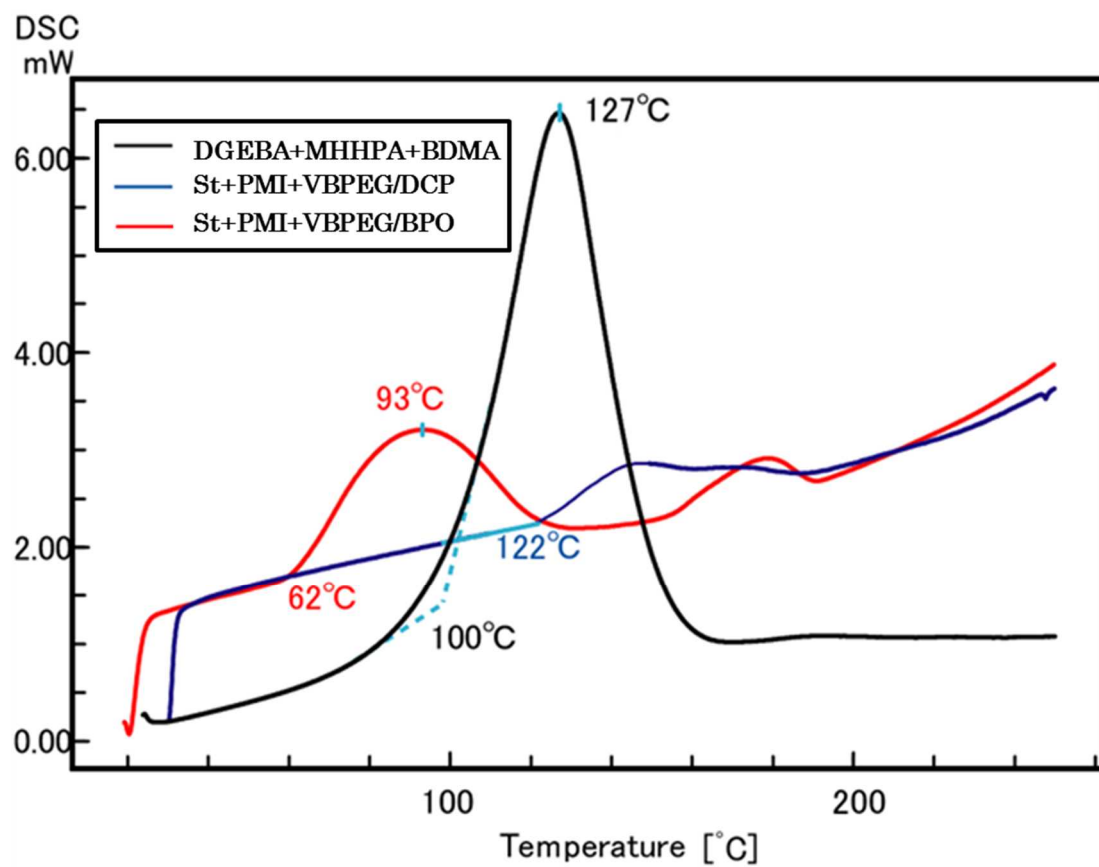


図 2-7 DSC 測定結果 (エポキシ樹脂または改質モノマーの反応開始温度)

2. 3. 4. 2. ラジカル重合開始温度の物性およびモルホロジーへの影響

作製した硬化物の力学特性評価の結果を表 2-4 に示す。DCP を開始剤として用いた改質系と BPO を開始剤として用いた改質系の物性を比較すると、改質モノマーを 14wt%または 16wt%添加した系では、ともに強度の低下を抑制した上で、靱性の大幅な向上が見られた。18wt%添加系では特性に大きな差が見られ、DCP を開始剤として用いた iEA5 は未改質系対比 10%の曲げ強度低下に抑制したのに対し、BPO を開始剤として用いた iEA6 では、曲げ強度が未改質系対比 35%低下した。最も良い物性を示したのは iEA2(開始剤:DCP、改質剤 16wt%添加)で、曲げ強度の低下を未改質系比 9%に抑制しつつ K_{IC} の値が未改質系の 2.5 倍まで向上した。以上の結果より、*in situ* 重合により生成した gPMSE も、ポリマー添加型による改質同様に、曲げ強度の低下を抑制した上で、 K_{IC} を大幅に向上させる効果が得られることを確認した。さらに、重合開始剤として DCP を用いた改質系の方が BPO を用いた場合に比べて優れた破壊靱性と強度のバランスを示す傾向が得られた。

表 2-4 樹脂硬化物力学特性評価結果 (重合開始剤の影響)

Entry ^{*1}	Modifier			SENB test		3-point bending test			T _g ^{*5} (°C)	Appearance of cured resin		
	Radical polymerization initiator ^{*4}	Total monomer content (wt%)	PEG/ Total monomer (wt%)	K _{IC} (MPa·m ^{0.5})		Strength (MPa)		Modulus (GPa)			Failure strain (%)	
				Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.				σ
Control ^{*2}	-	-	-	0.59	0.03	144	2	3.1	0.2	11.6	139	Transparent
iEA1-3 ^{*2}		14	30	1.35	0.04	128	3	2.9	0.1	15.5	136	Transparent
iEA2 ^{*2}	DCP	16	30	1.48	0.09	131	1	3.0	0.0	13.7	137	Transparent
iEA5 ^{*2}		18	30	1.07	0.06	129	1	2.9	0.0	8.6	138	Opaque
iEA3 ^{*3}		14	30	1.24	0.04	134	2	3.1	0.2	12.1	136	Transparent
iEA4 ^{*3}	BPO	16	30	1.43	0.1	132	1	2.9	0.0	13.1	139	Transparent
iEA6 ^{*3}		18	30	0.87	0.03	94	4	2.8	0.1	3.8	134	Opaque

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: MHPA, Accelerator: BDMA (Epoxide/Acid anhydride group = 1/1 (molar ratio))

*2 Curing condition: 85 °C/5hour+150 °C/15hour

*3 Curing condition: 85 °C/5hour+100 °C/6h+150 °C/15hour

*4 Initiator content was 1 mol% in total modifier monomers

*5 Determined by tan δ peak temperature in DMA analysis

硬化物中の相構造を確認するため、硬化物の K_{IC} 評価後破断面の SEM 観察を実施した。SEM 観察画像を図 2-8 に示す。開始剤に DCP または BPO を用いた系を比較したところ、改質モノマーを 16wt% 添加した系 (iEA2, iEA4) では、共に明確な相分離構造は見られず、 K_{IC} および曲げ強度も同等の値を示した。18wt% 添加系では相構造に大きな違いが見られ、DCP を開始剤として用いた iEA5 ではマイクロメートルスケールの海島構造を有していたが、BPO を開始剤として用いた iEA6 では共連続相構造のような表面の荒い相構造を示していた。このことが iEA6 の曲げ強度が大きく低下した理由であると思われる。飯島らは、PMS を用いたエポキシ樹脂の改質において、共連続相構造を示した場合は強度低下が大きいことを報告しており、本系でもそれと一致する傾向を示した [5, 9]。

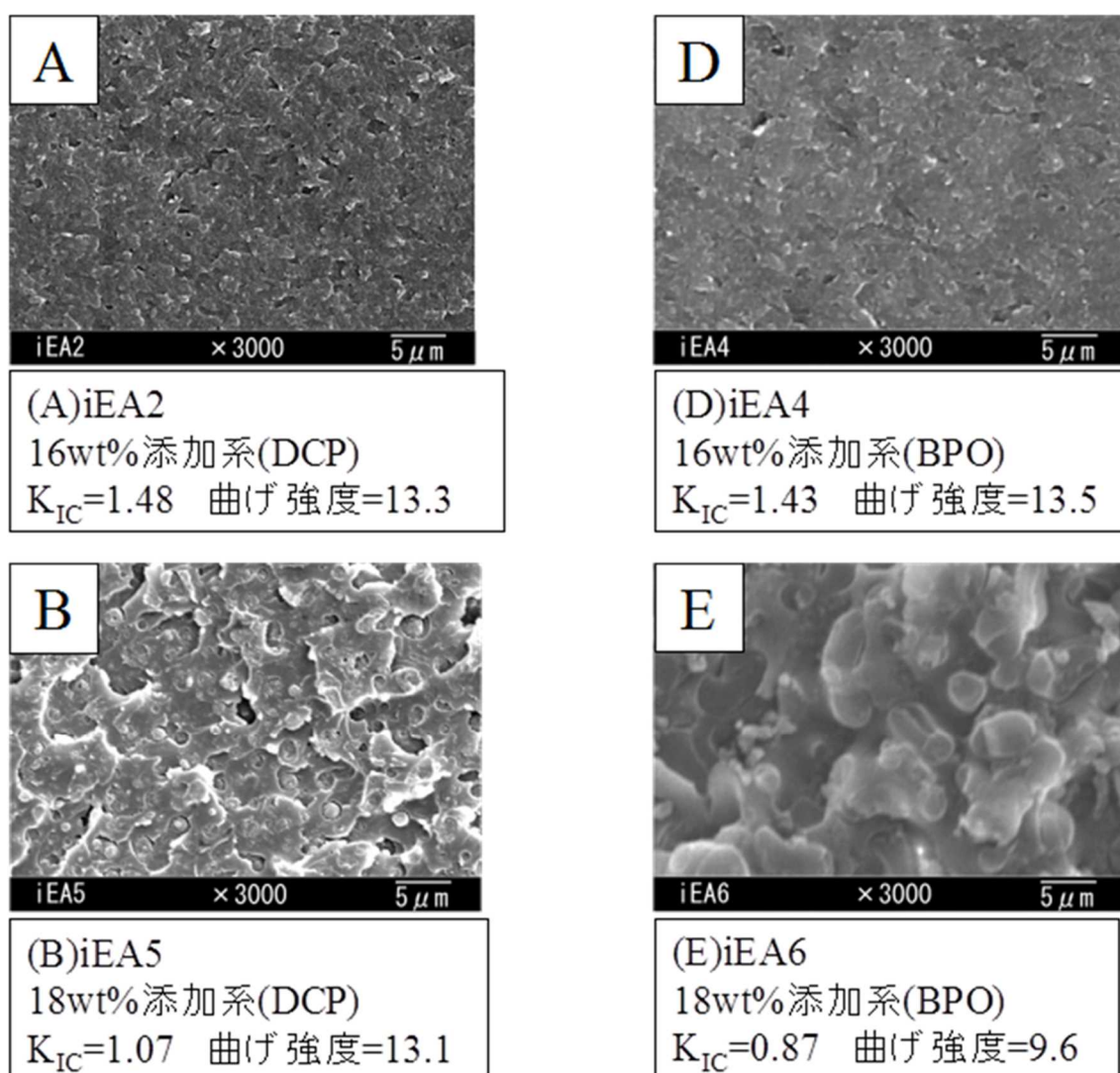


図 2-8 SEM による硬化物のモルホロジー確認 (開始剤の影響調査)
(単位 : K_{IC} :MPa · m^{0.5}, 曲げ強度: kgf/mm²)

2. 3. 4. 3. GPCによる硬化物中の *in situ* 生成 gPMSE 平均分子量測定

改質エポキシ樹脂硬化物を DMF に 3 日~1 週間浸漬することで、*in situ* 生成した硬化物中の gPMSE を抽出し、GPC 測定を行った。その結果、iEA2 (改質剤総量 16wt% 開始剤 : DCP) では $M_w=5.0 \times 10^3$ 、iEA4 (改質剤総量 16wt% 開始剤 : BPO) では $M_w=3.8 \times 10^4$ という値を示した。参考として重合後の gPMSE33 ($M_w=5.0 \times 10^4$) を 10wt% 添加したポリマー添加型改質硬化物 (EA5) についても、DMF 抽出により GPC 測定を行ったところ、 $M_w=5.3 \times 10^4$ という値を示した。iEA5 (改質剤総量 18wt% 開始剤 : DCP) と iEA6 (改質剤総量 18wt% 開始剤 : BPO) についても同様の方法による測定を行ったところ、iEA5 では $M_w=16.1 \times 10^4$ 、iEA6 では $M_w=10.4 \times 10^4$ という値を示した。iEA5 と iEA6 では gPMSE rich 相がマイクロメートルスケールで島相または連続相を形成しているのに対し、iEA2 と iEA4 は gPMSE rich 相の明確なドメインがなく、後の TEM 観察において iEA2 は 100-200nm 程度のサイズで gPMSE rich 相が分散している様子が確認されている。また、ポリマー添加型改質硬化物 (EA5) も、マイクロメートルスケールの海島型相分離構造を有していることを確認している (図 2- 15 (A))。iEA2 および iEA4 ではエポキシ rich 相と gPMSE rich 相の絡み合いが強く、DMF 中に gPMSE が溶解しにくいと予想され、低分子量の gPMSE が優先して溶解したことが、GPC 測定において平均分子量が低い値が出た理由と推測している。よって、実際は iEA5 および iEA6 に近い平均分子量 ($M_w=10$ 万~20 万程度) を有していると考えている。

2. 3. 4. 4. $^1\text{H-NMR}$ による *in situ* 生成 gPMSE の構造確認

iEA2 (改質剤総量 16wt% 開始剤 : DCP) と iEA4 (改質剤総量 16wt% 開始剤 : BPO) を重クロロホルムに 4 日間浸漬することで硬化物中の gPMSE を抽出し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行った。iEA2 のスペクトル (図 2- 9) では 5.5~7.0 ppm あたりに St, PMI, VBPEG のビニル基由来のシグナルは確認されなかったため、未反応モノマーは残っていないと考えられる。また、a と b のシグナル強度比から gPMSE 中の PEG 含量を算出したところ、22.9wt% という値であり仕込みの 30wt% という値を下回った。しかし、a のシグナルはクロロホルムのシグナルと重なっており、正確な gPMSE 中の PEG 含量より低く算出されるため、実際の値は仕込みの PEG 含量に近いものと推測される。また、2.5~3.5ppm 辺りの複数のシグナルは gPMSE の主鎖由来のものと推測される。iEA4 のスペクトル (図 2- 10) では 5.5~7.0ppm 付近にビニル基由来のシグナルが確認され、硬化物中に未反応モノマーが残っていることが示唆された。再度 iEA2 と iEA4 を同様の方法で処理し、抽出物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行うことにより再現性の調査を行ったが同様の結果であった。また、iEA5 (改質剤総量 18wt% 開始剤 : DCP) と iEA6 (改質剤総量 18wt% 開始剤 : BPO) についても同様の方法で抽出物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行ったところ、iEA5 ではビニル基由来のシグナルは確認されず、iEA6 ではビニル基由来のシグナルが確認された。よって、これらの結果より

DCP を開始剤として用いた場合は硬化物中に未反応モノマーは残らず、BPO を開始剤として用いた場合は硬化物中に未反応モノマーが一部残ることが明らかとなった。

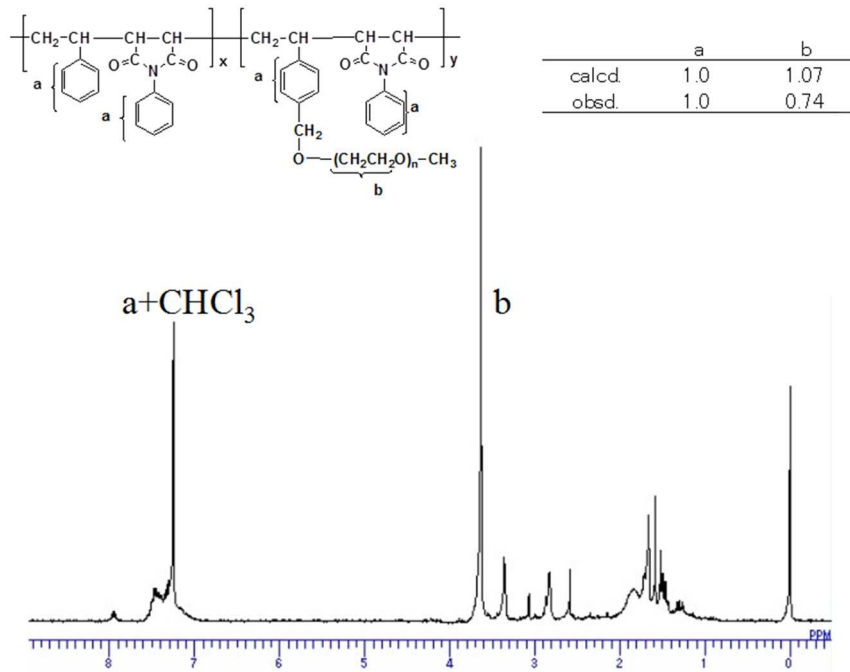


図 2-9 改質硬化物 (iEA2, 開始剤:DCP) の重クロロホルム抽出物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

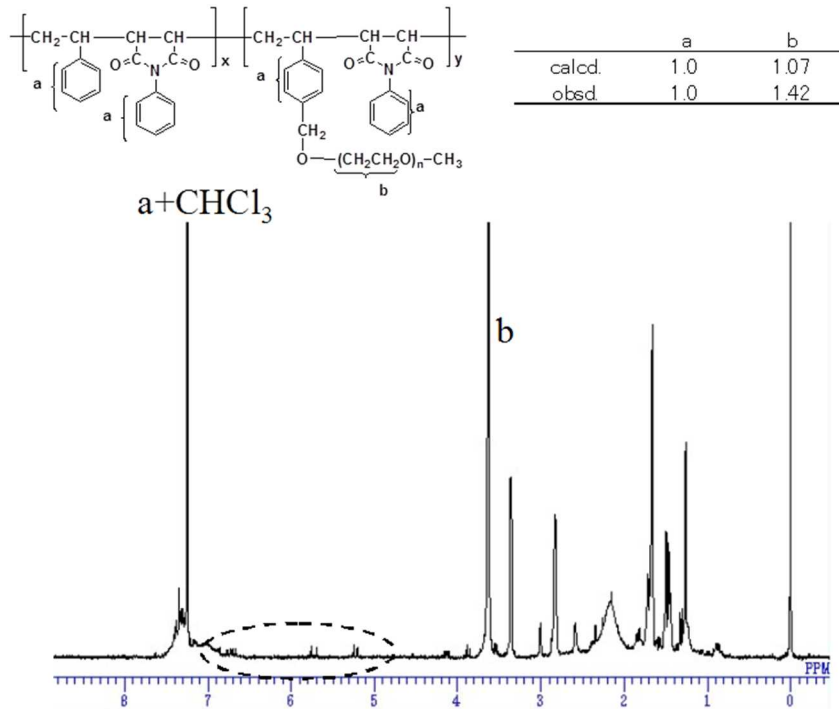


図 2-10 改質硬化物 (iEA4, 開始剤:BPO) の重クロロホルム抽出物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

2. 3. 4. 5. gPMSE 改質エポキシ樹脂の TGA 測定

In situ 法改質エポキシ樹脂硬化物中の未反応の改質剤モノマーの残存有無について、熱重量減少測定 (TGA) でも検証を実施した。*In situ* 生成型改質硬化物の iEA1-3 (開始剤: DCP、PEG/gPMSE=30 wt% 改質剤総量:14wt%) とポリマー添加型改質硬化物の EA4-2 (gPMSE33 ($M_w=5.0 \times 10^4$ 、PEG/gPMSE=28.6 wt%) 14wt% 添加) の熱重量減少を比較した。図 2-11 に TGA 測定結果を示す。*In situ* 生成型 (iEA1-3) とポリマー添加型 (EA4-2) の熱重量減少を比較すると T_{d5} 、 T_{d10} の値とも同等または iEA1-3 の方が少し上回っている結果であった。コントロール (未改質エポキシ樹脂) と比較しても iEA1-3 は同等の T_{d5} 、 T_{d10} の値を示しているため、*in situ* 型の改質において改質剤モノマーは残っておらず、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定結果を裏付ける結果となった。また、iEA1-3 と未改質系の T_{d5} 、 T_{d10} が同等であったことから、*in situ* 生成 gPMSE は耐熱分解性の低下を招かないことが確認できた。

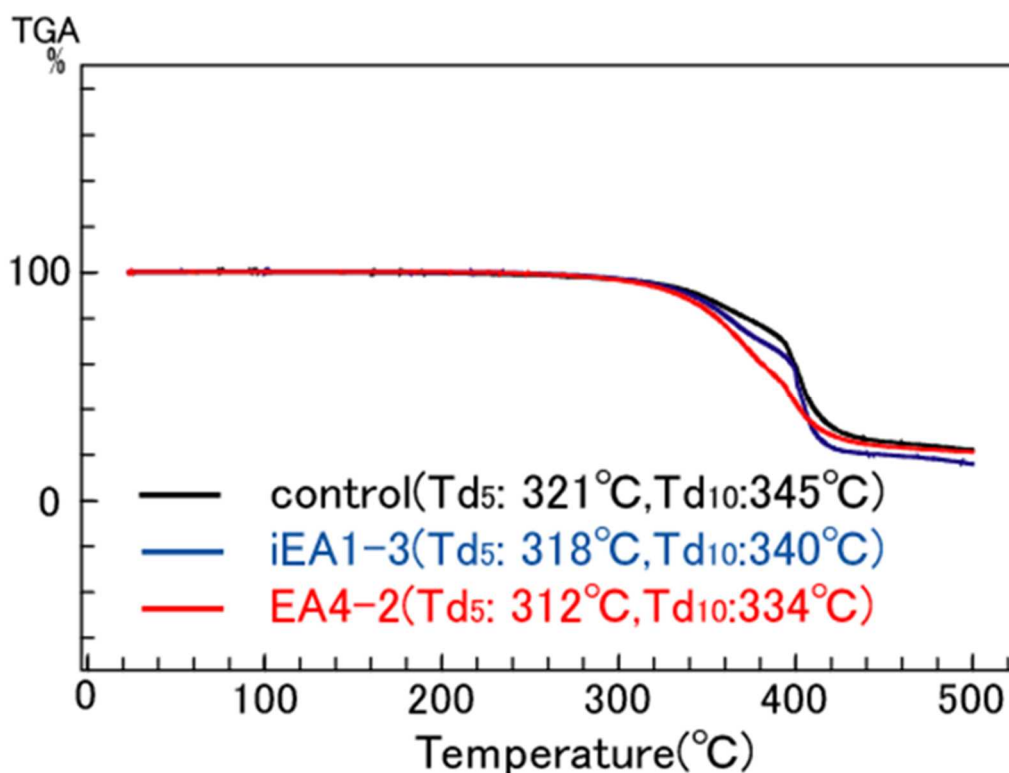


図 2-11 樹脂硬化物の TGA 測定結果

2. 3. 4. 6. *In situ* 生成 gPMSE における PEG 含量の影響確認

In situ 生成 gPMSE によるエポキシ樹脂の改質における、gPMSE 中の PEG 含量の影響を確認した。物性試験の結果を表 2-5 に示す。また、gPMSE 配合量が 16wt% の改質系における、gPMSE 中の PEG 含量の物性への影響を図 2-12 に示す。PEG 含量が増加するにつれて、 K_{IC} と破断伸びが向上し、弾性率が若干低下する傾向にあった。これは gPMSE 中の PEG 含量が増加することで gPMSE の柔軟性が増し、それともなって硬化物の弾性率が低下したと考えられる。また弾性率の低下にともない、強度にも若干の低下が見られた。*In situ* 重合法での改質ではポリマー添加系での傾向と異なり、PMS 改質系 (iEA7,8,11) においても 18 wt% 配合まで強度は未改質系同等を維持していた。これは後述するように、硬化物中のモルホロジーが海島型の相分離であり、共連続相構造にならなかったため強度が維持されたと考えられる。PEG 含量が 30wt% と 40wt% の gPMSE による改質において曲げ強度の低下を抑制しつつ K_{IC} の大幅な向上が達成された。今回の結果では PEG 含量が 30wt% と 40wt% の gPMSE において高い靱性を示したが、PEG 含量が 40wt% の gPMSE による改質では弾性率が未改質系に比べて低下しているため、PEG 含量が 30wt% の gPMSE が MHHPA 硬化エポキシ樹脂の *in situ* 型改質に適していると考えられる。

表 2-5 樹脂硬化物の力学特性評価結果 (gPMSE 中の PEG 量の影響確認)

Entry ^{*1,*2}	Modifier ^{*3}		SENB test		3-point bending test				T _g ^{*4} (°C)	Appearance of cured resin	
	Total monomer content (wt%)	PEG/ Total monomer (wt%)	K _{IC} (MPa·m ^{0.5})		Strength (MPa)		Modulus (GPa)				Failure strain (%)
			Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ			
Control	-	-	0.59	0.03	144	2	3.1	0.2	11.6	139	Transparent
iEA7	14		0.87	0.04	148	1	3.2	0.0	6.5	138	Opaque
iEA8	16	0	0.85	0.05	143	0	3.3	0.1	5.4	137	Opaque
iEA11	18		0.86	0.02	141	0	3.6	0.1	4.6	136	Opaque
iEA16	14		0.99	0.03	143	0	3.1	0.0	8.4	142	Translucent
iEA9	16	20	1.25	0.04	143	0	3.1	0.1	10.9	141	Translucent
iEA14	18		1.08	0.07	138	0	2.9	0.1	9.6	141	Translucent
iEA1-3	14		1.35	0.04	128	3	2.9	0.1	15.5	136	Transparent
iEA2	16	30	1.48	0.09	131	1	3.0	0.0	13.7	137	Transparent
iEA5	18		1.07	0.06	129	1	2.9	0.0	8.6	138	Opaque
iEA13	14		1.22	0.03	130	1	2.8	0.1	11.8	140	Transparent
iEA10	16	40	1.55	0.03	125	2	2.7	0.0	20.8	140	Transparent
iEA12	18		1.60	0.06	120	4	2.8	0.1	11.3	136	Transparent
iEA15	20		1.45	0.05	113	1	2.5	0.0	15.0	140	Transparent

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: MHHPA, Accelerator: BDMA (Epoxide/Acid anhydride group = 1/1 (molar ratio))

*2 Curing condition: 85 °C/5hour+150 °C/15hour

*3 DCP content was 1 mol% in total modifier monomers

*4 Determined by tan δ peak temperature in DMA analysis

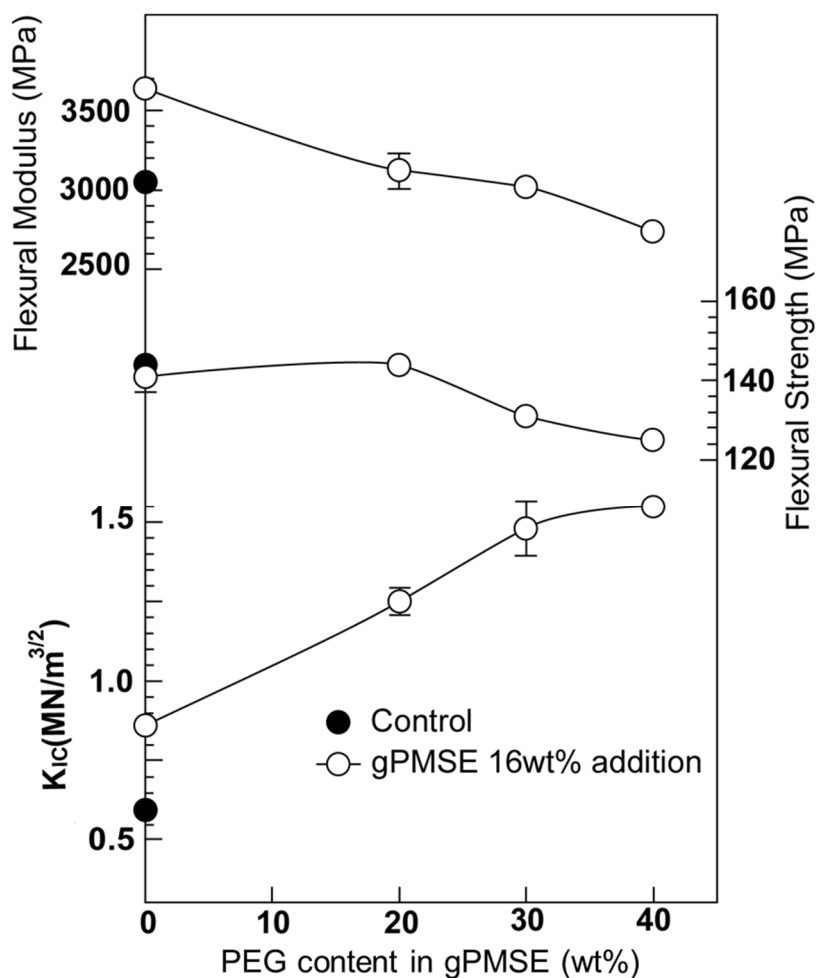
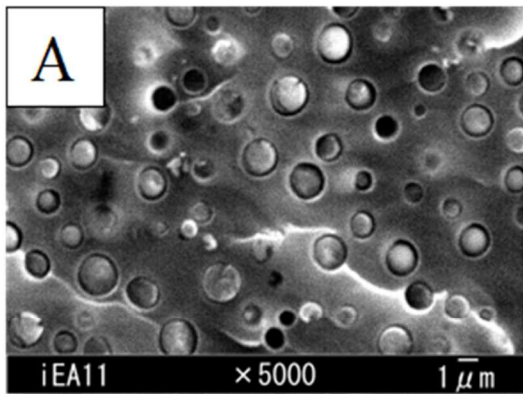
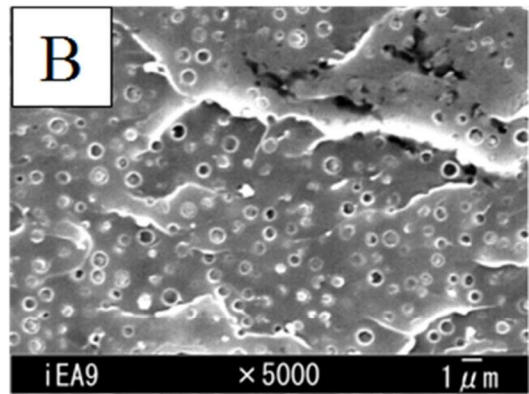


図 2-12 gPMSE 中の PEG 含量の K_{Ic} および曲げ強度への影響 (gPMSE 配合量 : 16wt%)

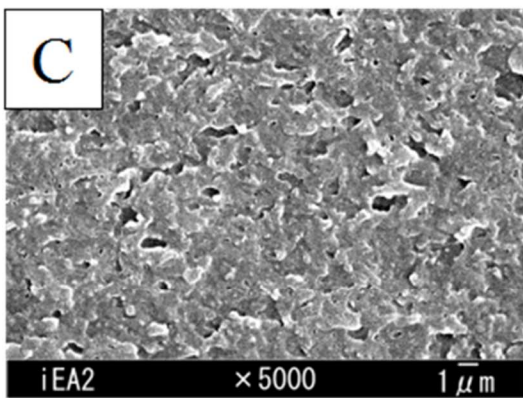
図 2-13 に *in situ* 重合により生成した PMS または gPMSE を 16wt% 含む硬化物の SEM 観察の結果を示した。PMS 改質系の iEA11 では平均粒径が約 1 μm の海島構造を示しており、PEG/gPMSE=20 wt% の iEA9 では平均粒径が約 0.5 μm の海島構造を示していた。また、gPMSE 中の PEG 含量が 30wt% 以上の iEA2 と iEA10 では明確な相分離は確認されなかった。この結果より、gPMSE の PEG 含量が増加するにつれて、*in situ* 重合により生成した改質剤においてもエポキシマトリックスとの相溶性が向上することが示された。ここで、iEA11 と iEA9 は共に海島型相分離構造を有しているが、 K_{Ic} は PEG 鎖を含む iEA9 がはるかに優れた値を示した。これは海相であるエポキシ rich 相中にも gPMSE が含まれており、これによって海相自体の靱性が上がっている効果と考えている。また、PMS 改質系 (iEA11) と gPMSE 改質系 (iEA9) の相分離界面を比較すると、iEA11 では界面に溝が見られるが、iEA9 では溝が埋まっていることがわかる。このことより、PEG 導入によって改質剤とエポキシ樹脂との親和性が向上していることが示唆される。



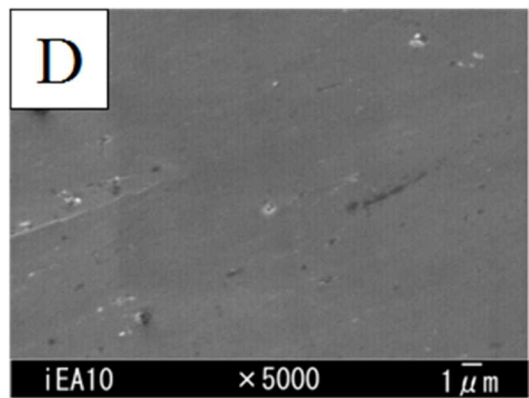
(A)iEA11
PEG 0 wt% (PMS)
 $K_{IC}=0.86$ 曲げ強度=14.4



(B)iEA9
PEG 20 wt%
 $K_{IC}=1.25$ 曲げ強度=14.6



(C)iEA2
PEG 30 wt%
 $K_{IC}=1.48$ 曲げ強度=13.3



(D)iEA10
PEG 40 wt%
 $K_{IC}=1.55$ 曲げ強度=12.7

図 2-13 SEM 観察による PEG 含量の相分離構造への影響確認 (*in situ* 生成 gPMSE16wt% 配合) (単位: K_{IC} :MPa · m^{0.5}, 曲げ強度: kgf/mm²)

2. 3. 4. 7. *In situ* 生成型とポリマー添加型の gPMSE によるエポキシ樹脂の改質結果への影響

gPMSE33 (Mw=5.0×10⁴, PEG/gPMSE=28.6 wt%)を改質剤としたポリマー添加型改質硬化物を比較サンプルとして用い、*in situ* 法とポリマー添加法の gPMSE による改質結果の違いを調査した。物性試験の結果を表 2-6 および図 2-14 に示す。gPMSE33 を 10, 12, 14 wt% 添加した EA5,EA6,EA4-2 を作製したところ、最も良い物性を示したのは 10 wt% 添加した EA5 であり、曲げ強度はそれほど低下することなく K_{IC} の値は約 80% 上昇した。一方、*in situ* 重合生成 gPMSE による改質結果では、曲げ強度はそれほど低下することなく K_{IC} の値は最大で約 150% 上昇しており (iEA2)、*in situ* 法による改質の方が優れた物性が得られた。この結果より *in situ* 法による改質の方が MHPA 硬化エポキシ樹脂の靱性向上に適していることが確認された。

表 2-6 樹脂硬化物の力学特性評価結果 (ポリマー添加型と *in situ* 生成型改質の比較)

Entry ^{*1,*2}	Modifier		SENB test		3-point bending test					T _g ^{*5} (°C)	Appearance of cured resin	
	Entry of gPMSE	Total monomer content (wt%)	PEG/Total monomer (wt%)	K _{IC} (MPa·m ^{0.5})		Strength (MPa)		Modulus (GPa)				Failure strain (%)
				Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ			
Control	-	-	-	0.59	0.03	144	2	3.1	0.2	11.6	139	Transparent
iEA1-3	<i>In situ</i>	14	30	1.35	0.04	128	3	2.9	0.1	15.5	136	Transparent
iEA2	generated	16	30	1.48	0.09	131	1	3.0	0.0	13.7	137	Transparent
iEA5	gPMSE ^{*3}	18	30	1.07	0.06	129	1	2.9	0.0	8.6	138	Opaque
EA5	gPMSE33 Mw=5.0×10 ⁴	10	28.6 ^{*4}	1.05	0.07	134	6	3.1	0.1	6.7	141	Opaque
EA6		12	28.6 ^{*4}	0.71	0.03	128	5	3.1	0.1	5.8	143	Opaque
EA4-2		14	28.6 ^{*4}	0.65	0.02	83	28	3.0	0.1	3.1	142	Opaque

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: MHPA, Accelerator: BDMA (Epoxy/Acid anhydride group = 1/1 (molar ratio))

*2 Curing condition: 85 °C/5hour+150 °C/15hour

*3 DCP content was 1 mol% in total modifier monomers

*4 Determined by ¹H-NMR

*5 Determined by tan δ peak temperature in DMA analysis

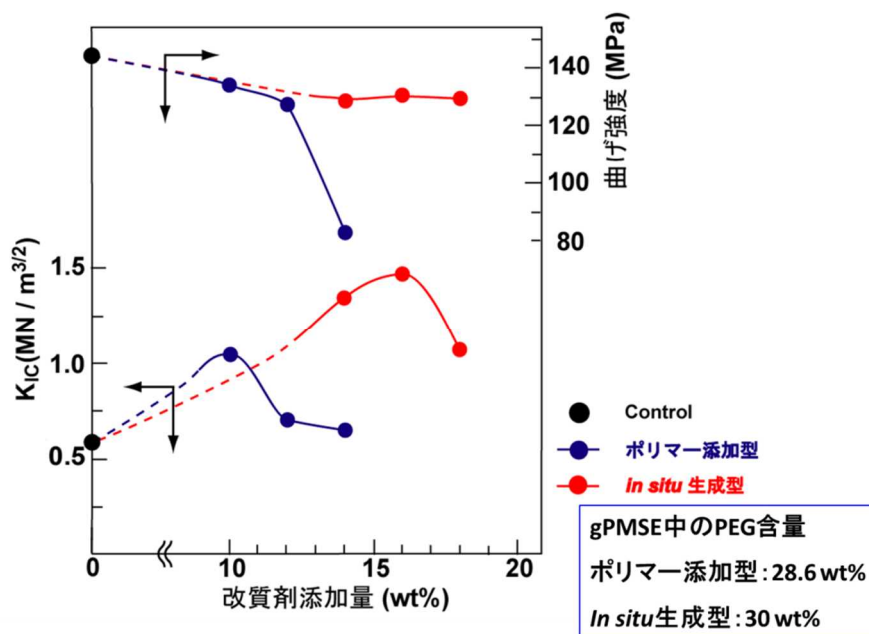


図 2-14 ポリマー添加型と *in situ* 生成型改質の力学特性比較 (gPMSE16wt%添加系)

図 2-15 にポリマー添加型改質系と *in situ* 改質系硬化物の K_{IC} 評価後破面の SEM 観察の結果を示す。gPMSE33 を 10wt% 添加した EA5 (A) は海島構造を示しており、gPMSE33 添加量を 12wt% (B) または 14wt% (C) に増加させると破断面が荒くなり相構造が変化した。一方、改質剤添加量が 14wt% の *in situ* 型改質系の iEA1-3 では、粒径が数百 nm 程度の海島構造が確認された。改質剤配合量が同じく 14wt% である EA4-2 と iEA1-3 の相構造の比較から、*in situ* 生成 gPMSE の方がエポキシ樹脂との相溶性がよいことが明らかとなった。井上らは、エポキシ樹脂とポリエーテルスルホンのスピノーダル分解後期の相分離過程について図 2-16 の概念図のように説明している [11]。すなわち、最初に均一溶液の状態から、エポキシ樹脂の硬化による高分子量化によりスピノーダル分解型相分離が開始し、微細な分散相が形成される (a)。その後、「(a) → (d) での分散相の凝集によりドメインが粗大化し、(d) でエポキシ rich 領域が硬化により網目構造を形成してドメインの連続性が保持され、(d) → (e) で界面張力により球形化」あるいは「(a) → (b) → (c) で分散相の凝集によりドメインの連続性を喪失し、(c) → (e) でドメインが粗大化」のいずれかの経路により連結粒子構造である (e) に至ると説明されている。相分離過程がこのようなメカニズムであるならば、改質ポリマーの分子量が低い場合にはスピノーダル分解の開始が遅くなるため、エポキシ樹脂のガラス化までの時間が一定であるとすれば相分離ドメインが小さい状態で構造が固定化されると考えられる。*In situ* 重合では、改質ポリマーの分子量が初期状態では低く、かつエポキシ樹脂のガラス化までの時間はポリマー添加型と差がないため、相分離ドメインが小さい状態で構造が固定化されたと考えられる。以上の結果より、*in situ* 重合はポリマー添加型に比べ、相分離ドメインの微細化にも有効な手法であることが確認された。

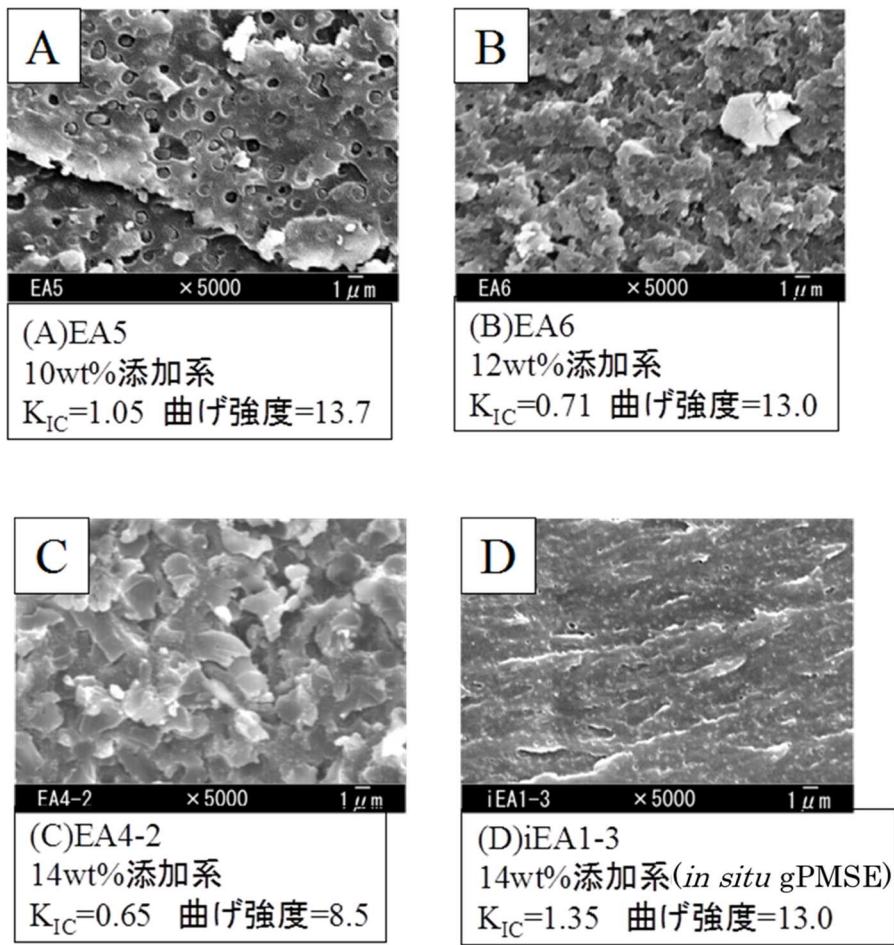


図 2-15 ポリマー添加型と *in situ* 生成型改質によるモルホロジーの比較

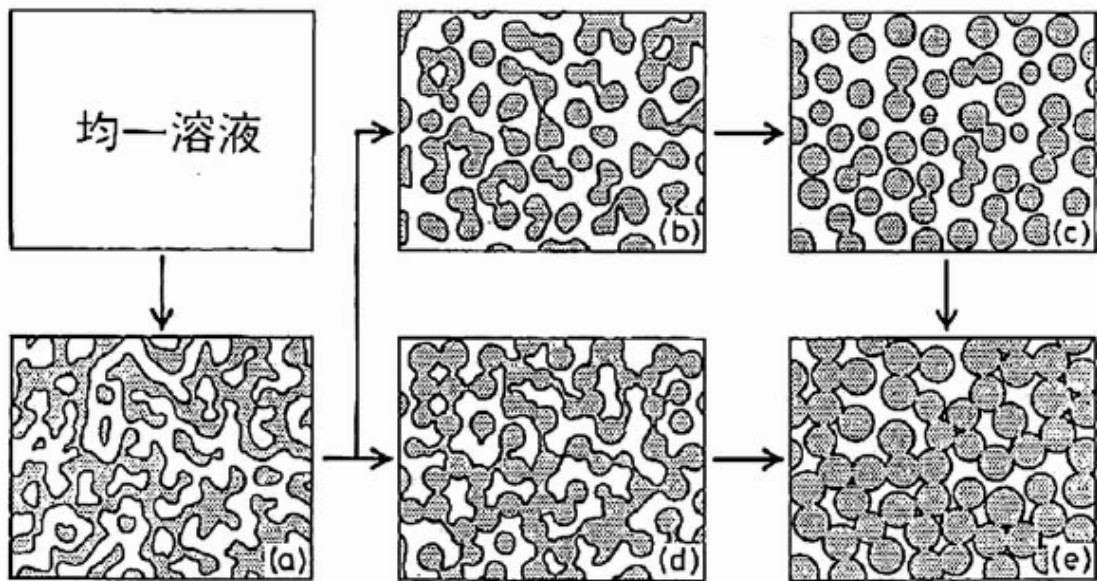


図 2-16 エポキシ樹脂中でのポリマーのスピノーダル型相分離過程の概念図 [11]

2. 4. 結論

CFRP の RTM 成形に適用可能である低粘度かつ高靱性のエポキシ樹脂系を創出することを目的とし、*in situ* 重合法を用いたエポキシ樹脂硬化物の強靱化を行った。*In situ* 重合により合成する改質ポリマーは、エポキシ樹脂との反応が起こらない重合反応により生成させる必要があるため、ラジカル重合により生成可能かつ高靱化の実績のある PMS を改質モノマーとして選定した。

本章では、PMS への相溶化成分の導入によるエポキシ樹脂との相溶性改善、および *in situ* 重合法の適用を検討し、相分離構造と靱性・強度への影響を考察した。ポリエチレングリコール鎖を相溶化剤として PMS に化学的に導入した gPMSE を改質ポリマーとして用いることで、硬化物における相分離構造が微細化し、従来課題であった強度の低下が抑制されることを確認した。gPMSE の *in situ* 重合法への適用を行った結果、ポリマーとして添加した場合と同様に曲げ強度の低下を抑制した上で、ポリマー添加法より大幅な靱性の向上がなされることが明らかとなった。さらに、改質エポキシ硬化物を溶媒に浸漬し、*in situ* 生成 gPMSE を抽出することで GPC および $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる解析を実施し、重量平均分子量が約 15 万の gPMSE が生成されていることを確認した。

「*in situ* 重合法」と従来の「ポリマー添加法」による改質結果を比較した結果、*in situ* 重合法による改質の方がより相分離構造が微細化し、靱性向上と強度維持に優れた硬化物が得られることを確認した。これらの結果より、適切な相溶性をもつ改質ポリマーを用いた *in situ* 重合法が、エポキシ樹脂の改質において有効な手法であることを明らかにした。

2. 5. 参考文献

- [1] Hunston, D. L., Moulton, R. J., Johnston, N. J., & Bascom, W. (1987). Matrix resin effects in composite delamination: mode I fracture aspects. In Toughened composites. ASTM International
- [2] Kishi, H., & Odagiri, N. (2001). Toughened thermoset resin matrix composites. Series in Materials Science and Engineering, 187.
- [3] 清水信彦. (2010). 炭素繊維複合材料 (CFRP) の開発状況について. レーザー研究, 38(8), 603-608.
- [4] 金原勲、松井醇一監修. (2010). 自動車軽量化のためのプラスチックおよび繊維強化複合材料. CMC 出版, P.101.
- [5] 飯島孝雄, & 友井正男. (1997). マレイミド系コポリマーによる熱硬化性樹脂の改質. ネットワークポリマー, 18(2), 85-95.
- [6] Iijima, T., Fukuda, W., Tomoi, M., & Aiba, M. (1997). Modification of Acid Anhydride-cured Epoxy Resins By N-Phenyl-maleimide-Styrene Copolymers and N-Phenylmaleimide-Styrene-p-Hydroxystyrene Terpolymers. Polymer international, 42(1), 57-66.
- [7] Iijima, T., Arai, N., Takematsu, K. I., Fukuda, W., & Tomoi, M. (1992). Toughening of epoxy resins by N-phenylmaleimide-styrene copolymers. European polymer journal, 28(12), 1539-1545.
- [8] Mimura, K., Ito, H., & Fujioka, H. (2001). Toughening of epoxy resin modified with *in situ* polymerized thermoplastic polymers. Polymer, 42(22), 9223-9233.
- [9] Iijima, T., Suzuki, N., Fukuda, W., & Tomoi, M. (1995). Toughening of aromatic diamine-cured epoxy resins by modification with N-phenylmaleimide-styrene-p-hydroxystyrene terpolymers. European polymer journal, 31(8), 775-783.
- [10] Hui, A. W., & Hamielec, A. E. (1972). Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study. Journal of Applied Polymer Science, 16(3), 749-769.
- [11] 井上隆. (1991). ポリマーブレンドの相分離と機能発現—反応誘起型相分解. 高分子, 40(10), 672-675.

第3章

In situ 重合法の適用による 炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料の高性能化

第3章 *In situ* 重合法の適用による炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料の高性能化

3. 1. 緒言

第2章での検討において、*in situ* 重合法がエポキシ樹脂の強靱化に有効な手法であり、ポリエチレングリコール鎖を導入することで、*N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体 (PMS) とエポキシ樹脂との相溶性が改善されて相分離構造が微細化し、曲げ強度の低下抑制に効果があることを確認した。一方、CFRP 用のエポキシ樹脂の硬化剤としては、取扱の容易性および耐熱性の観点からアミン化合物が広範に用いられているが、アミン化合物中の1級アミンはマレイミド中の二重結合とマイケル付加反応を起こすことが知られている [1, 2]。よって、アミン化合物による PMS の *in situ* ラジカル重合の阻害が想定されるため、アミン硬化エポキシ樹脂には PMS による改質は適用できないと考える。

本章では最初に、アミン硬化エポキシ樹脂において *in situ* 重合法による改質ポリマーの生成が行えるビニルモノマー系の探索を行った。直鎖ポリマーの配合によるエポキシ樹脂の改質において優れた靱性と強度を両立させるには、直鎖ポリマーの物性に加え、形成する相分離構造も重要な要因となることが過去の検討よりわかっている。Mimura らは、ポリエーテルスルホン (PES) をエポキシ樹脂に配合した際の相構造の靱性への効果を検証しており、PES とエポキシ樹脂が均一相となっている場合の K_{IC} の向上は未改質系に対して 60 % であるのに対し、共連続相構造を形成することで大幅な K_{IC} の向上 (90 % 増) が達成されることを報告している [3]。

飯島、友井らは、PMS をエポキシ樹脂の改質ポリマーとして用い、マイクロメートルレベルの共連続相構造を形成した場合、 K_{IC} が大きく向上する反面、強度が大幅に低下することを報告している [4]。強度低下の原因としては、PMS とエポキシ樹脂の相溶性の低さから、ミクロ相分離したエポキシ樹脂硬化物における PMS ドメインとエポキシドメインの界面接着性が低いことが挙げられている。飯島らは、エポキシ基との反応により界面の接着性を向上させる目的で、PMS 中のスチレン末端の一部にフェノール性ヒドロキシル基を導入しており、実際に強度の低下が抑制される効果を見出している。一方、 K_{IC} が2倍以上に向上した改質系はマイクロメートルレベルの共連続相構造であり、曲げ強度は未改質系対比20%以上低下しており、強度維持と大幅な靱性の向上の両立には至っていない。ヒドロキシル基の導入量の増加により分散性を大きく向上させると、共連続相構造から明確な相分離のない均一相と変化し、曲げ強度は未改質系同等まで回復するが、 K_{IC} も未改質系同等となってしまう靱性の向上がなされないことを示している [5, 6]。

岸らは、異なる分子量分布を有する7種のビスフェノールA型エポキシ樹脂を用い、相構造の変化による物性への影響を調査している [7]。岸らの検討においては、ナノメートルレベルの共連続相構造を形成することで、圧縮強度を維持した上で最も高い K_{IC} を発現する

ことが報告されている。これらの研究結果を総合すると、改質ポリマーとマトリックスが均一相となった場合は靱性の向上が不十分で、マイクロメートルレベルの共連続相構造を形成した場合は強度の低下が大きい傾向にあり、強度を維持した上でのエポキシ樹脂の強靱化には、ナノメートルレベルでの共連続相構造の形成が最も有効であると考えられる。本章では、強度を維持した上での *in situ* 重合法による強靱化を目的として、改質ポリマーの相溶性の制御によるナノメートルレベルでの共連続相構造の形成を検討した。さらに、見出した改質系による CFRP の高性能化の効果の検証を行った。

3. 2. 実験

3. 2. 1. 化合物

表 3-1 に本章で使用した化合物を示す。DGEBA をエポキシ樹脂として、3,5-diethyl-2,4-toluenediamine (DETDA) を硬化剤として使用した。In situ ラジカル重合用のモノマーとして、benzyl methacrylate (BzMA)、isobornyl methacrylate (IMA)、N-phenyl methacrylamide (PMA)、poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMEMA) および lauryl methacrylate (LMA) を使用した。また、dicumyl peroxide (DCP) をラジカル重合開始剤として用いた。BzMA、IMA、PEGMEMA および LMA は、蒸留により重合禁止剤を除去して使用した。

表 3-1 第3章で使用した化合物

Category	Chemical structure	Chemical name	Products name	Maker	Remarks
Epoxy resin		Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA)	jER® 828	Mitsubishi Chemical	Epoxy equivalent weight: 189 g/eq.
Curing agent		3,5-diethyl-2,4-toluenediamine (DETDA)	Aradur® 5200	Huntsman Advanced Materials	Active hydrogen equivalent weight: 45 g/eq.
Modifier monomer		Benzyl methacrylate (BzMA)	-	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.	Distilled before use for removing polymerization inhibitor
		Isobornyl methacrylate (IMA)	EM90	Eternal Chemical Co., Ltd.	
		N-phenyl methacrylamide (PMA)	-	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.	-
		Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMEMA)	-	Sigma Aldrich Co. LLC	Distilled before use for removing polymerization inhibitor
		Lauryl methacrylate (LMA)	EM315	Eternal Chemical Co., Ltd.	
Radical polymerization initiator		Dicumyl peroxide (DCP)	-	Sigma Aldrich Co. LLC	One-hour half-life temperature: 136 °C

3. 2. 2. *In situ* 改質エポキシ樹脂硬化物の作製

DGEBAに *in situ* ラジカル重合用のモノマーを配合し、60 °C~100 °Cで溶解させた後、60 °Cまで降温して DCP を配合し、目視で溶解を確認した。その後、エポキシ基に対し当量比となるよう DETDA を配合して混練し、真空オープン中で 60 °C30 分保持することで脱泡した。得られた樹脂組成物をガラス注型板に注型し、120°C/5h+180°C/2h の条件で硬化させ、室温まで自然冷却することで目的の硬化物を得た。得られた板状の樹脂硬化物をダイヤモンドカッターにより切り出し、物性測定用の試験片を作製した。

3. 2. 3. 樹脂組成物の評価

- 示差走査熱量分析 (DSC)

TA Instrument 社製 DSC Q2000 を用いて、窒素気流下で測定を行った。

- ・昇温速度：10 °C/min
- ・サンプルパン：アルミニウム
- ・測定温度範囲：0~300 °C

- 粘度測定

TA Instrument 社製 Ares Rheometer を用い、平行プレートを用いた動的剪断モードにより樹脂組成物の粘度測定を行った。

- ・平行プレート直径：40 mm (プレート間距離:1 mm)
- ・昇温速度：1.5 °C/min、
- ・測定温度範囲：40~160 °C
- ・測定周波数：0.5 Hz

3. 2. 4. 樹脂硬化物の評価

- 樹脂硬化物の破壊靱性値 (K_{Ic}) 評価

ASTM D5045 に基づき、3 点曲げ試験 (Single edge notched bending (SENB) 試験) により、Instron 社製万能試験機 Instron 5565 を用いて測定した。ダイヤモンドカッターを用いてノッチ(切り欠き)を入れ、ノッチ先端にカッターの刃を当てて小槌でたたくことによりクラックを挿入した。

- ・試験片サイズ：長さ 60 mm、幅 12.7 mm、厚さ 6mm
- ・クロスヘッド速度 (試験速度)：10 mm/min
- ・支点間距離：50.8 mm

- 樹脂硬化物の曲げ試験

ISO178 に基づき 3 点曲げ試験により、Instron 社製万能試験機 Instron 5565 を用いて測定した。

 - ・試験片サイズ：長さ 60 mm、幅 10 mm、厚さ 2 mm
 - ・クロスヘッド速度（試験速度）：2.5 mm/min
 - ・支点間距離：32 mm

- 樹脂硬化物の動的粘弾性分析

TA Instrument 社製 DMA Q800 を用いて、両持ち曲げモードにより測定を行った。ガラス転移温度は、得られた貯蔵弾性率－温度のチャートにおいて、ガラス領域の接線とガラス転移領域の接線を外挿して得られる交点の温度と定義して算出した。

 - ・試験片サイズ：長さ 35 mm、幅 12.7 mm、厚さ 2 mm
 - ・昇温速度：5 °C/min
 - ・測定温度範囲：40~250 °C
 - ・測定周波数：1 Hz

- 樹脂硬化物の相分離構造の観察

K_{IC} 評価後の硬化物破断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）により観察することで、相分離構造の確認を行った。

(観察条件)

 - ・SEM...ダイヤモンドカッターを用いて破断面を薄く切り出し 60 °C/3h 乾燥させた後、白金パラジウム蒸着を施し磁気テープ上に固定して、(株) 日立ハイテクノロジーズ製走査型電子顕微鏡 S - 4800 により観察した（加速電圧 5 kV）。
 - ・TEM...ダイヤモンドカッターにて硬化物を 10 mm×5 mm×4 mm 程度に切り出し 60 °C/3h 乾燥させた後、マイクロトームで極薄切片を作製し、四酸化ルテニウムで染色後、日本電子（株）製透過型電子顕微鏡 JEM-2100F により観察した。

- 核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$)

BRUKER 社製 DRX300 spectrometer (300 MHz)を用いて、エポキシ樹脂中で *in situ* 生成したポリマーの構造確認および残存モノマーの確認を行った。破碎後のエポキシ樹脂硬化物を重 DMSO に 24 時間浸漬し、*in situ* 生成したポリマーまたは残存モノマーを抽出することで測定を行った。

- *In situ* 生成ポリマーの分子量評価（ゲル透過クロマトグラフィー（GPC））
島津（株）製 Prominence GPC（移動相溶媒 DMF、溶出速度 1,000 $\mu\text{l}/\text{min}$ 、ポリスチレン換算）を用い、エポキシ樹脂中で *in situ* 生成したポリマーの分子量評価を行った。破碎後のエポキシ樹脂硬化物を DMF に 24 時間浸漬し、*in situ* 生成したポリマーを抽出することで測定を行った。
- 硬化物の TGA 測定
Bruker 社製 AXS TD-DTA 2000S を用いて、窒素気流下で測定を行った。
 - ・昇温速度：10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 - ・サンプルパン：アルミニウム
 - ・測定温度範囲：40~500 $^{\circ}\text{C}$

3. 2. 5. CFRP 硬化板の作製

炭素繊維（TORAYCA[®] T800S-24K-10E）を一方向に配列させたノンクランプ型織物（単位面積あたりの炭素繊維量：190 g/m^2 ）を強化繊維基材として使用し、Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding (VaRTM)法により CFRP 硬化板を作製した。詳細の構成は図 3-1 に示す通りであり、以下の手順で実施した。20 枚のノンクランプ型織物を同じ方向に積層し、離型処理したアルミ製のツール板上に配置した。13 μm の厚みのポリテトラフルオロエチレンフィルムを積層体の 10 層目と 11 層目の間の端から 40 mm の位置に配置することで、 G_{IC} および G_{IIC} 評価用の予備クラックを形成させた。また、織物内部への樹脂の含浸を加速させる目的で、通気媒体を積層した織物の上に配置した。吸引用のノズルを配置し、ポリアミド製の bagging フィルムでアルミ製ツール板を覆い、60 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間真空吸引することで、エポキシ樹脂組成物を織物内部に含浸させた。その後、オープン中で 120 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間硬化させ、CFRP 硬化板を取り出し、更に 180 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間後硬化することにより目的の CFRP 硬化板を得た。

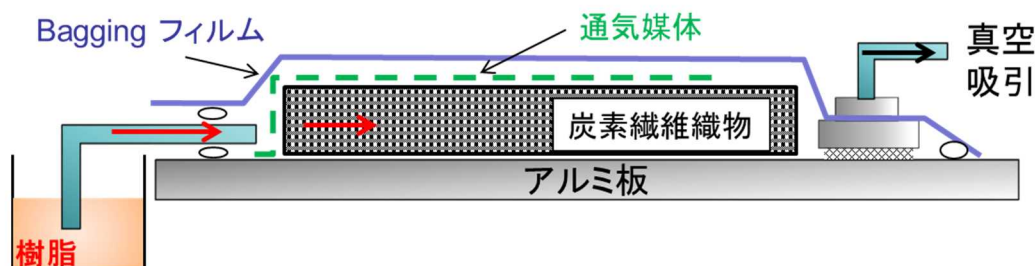


図 3-1 本検討で行った VaRTM 成形法の構成

3. 2. 6. CFRP の力学特性評価

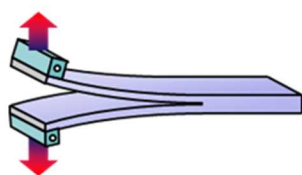
Instron 社製万能試験機 5565 型を用いて、JIS K7086 に従い Double cantilever beam (DCB) 試験により開口型（モードI）層間靱性（ G_{IC} ）を、End notched fracture (ENF) 試験によりせん断型（モードII）破壊靱性（ G_{IIC} ）を測定した。

[G_{IC} 評価]

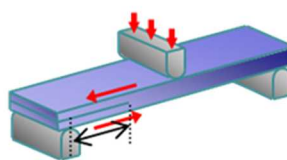
- ・試験片サイズ：長さ 140 mm、幅 20 mm、厚さ 3.8 mm
- ・予備クラック長さ：40 mm
- ・クロスヘッド速度（試験速度）：0.5 mm/min（クラック伸展 20 mm まで）
1.0 mm/min（クラック伸展 20 mm 以降）

[G_{IIC} 評価]

- ・試験片サイズ：長さ 140 mm、幅 20 mm、厚さ 3.8 mm
- ・予備クラック長さ：40 mm
- ・クロスヘッド速度（試験速度）：0.5 mm/min
- ・支点間距離：100 mm



G_{IC}
開口型（モードI）
層間靱性



G_{IIC}
開口型（モードII）
層間靱性

図 3-2 CFRP の G_{IC} および G_{IIC} 試験法のイメージ図

3. 3. 結果と考察

3. 3. 1. *In situ* 改質エポキシ樹脂の硬化条件の選定

エポキシ樹脂の硬化反応およびラジカル重合の反応開始温度を確認するため、「エポキシ樹脂+硬化剤 (DGEBA+DETDA)」のサンプルと「改質モノマー (BzMA) にラジカル重合開始剤 (DCP) を溶解させた」サンプルについて、それぞれ DSC 測定を行った。ラジカル重合開始剤は、第 2 章で用いた中で優れた硬化物特性が得られた DCP を選択した。測定結果を表 3-2 および図 3-3 に示す。発熱立ち上がり温度は、エポキシ樹脂/硬化剤が 136 °C で、BzMA/DCP が 122 °C であった。一般に、高分子材料の分子量と強度の関係は、「分子量が一定量を超えると強度は急速に増大し、以降はゆっくりと増加し、飽和に至る傾向をもつ」ことが知られている [8]。よって、改質ポリマーとして優れた力学特性を発現するには、エポキシ樹脂が硬化反応によりガラス化する前に、改質モノマーを十分に高分子量化させる必要がある。そのため第一段階として 120 °C で硬化させ、第二段階として 180 °C で完全硬化させる硬化条件を設定した。未改質系および BzMA を 20wt% 配合した改質エポキシ樹脂系 (B20) において、120 °C/5 h+180 °C/2 h の温度条件での硬化を行った。*In situ* 生成改質ポリマーの分子量を測定する目的で、硬化物を破砕し DMF 溶媒に 24 時間浸漬することで改質ポリマーを抽出し、抽出液の GPC 測定を行った。結果を表 3-2 および図 3-4 に示す。BzMA20 wt% 配合系 (B20) は、数平均分子量 (M_n) が 5.0×10^4 、重量平均分子量 (M_w) が 9.6×10^4 という値を示した。比較として測定した未改質系では明確なピークが見られなかったことから、B20 で検出されたピークは、*in situ* 重合によりポリマー化した BzMA 由来であると判断でき、適用した硬化条件で高分子量化していることが確認された。

表 3-2 DSC および GPC 測定結果

Entry	Epoxy resin ^{*1}	Curing agent ^{*1}	Modifier content		DSC ^{*3}	GPC ^{*4}	
			BzMA (wt%)	DCP (wt%)	Exothermic onset temperature (°C)	Mn	Mw
Control	DGEBA	DETDA	-	-	136	No peak	
BzMA/DCP	-	-	98.5	1.5 ^{*2}	122	Not measured	
B20	DGEBA	DETDA	20.0	0.3 ^{*2}	Not measured	5.0×10^4	9.6×10^4

*1 Epoxide/N-H = 1/1 (molar ratio)

*2 BzMA/DCP = 99/1 (molar ratio)

*3 Uncured resin

*4 Extract from the cured resin with DMF

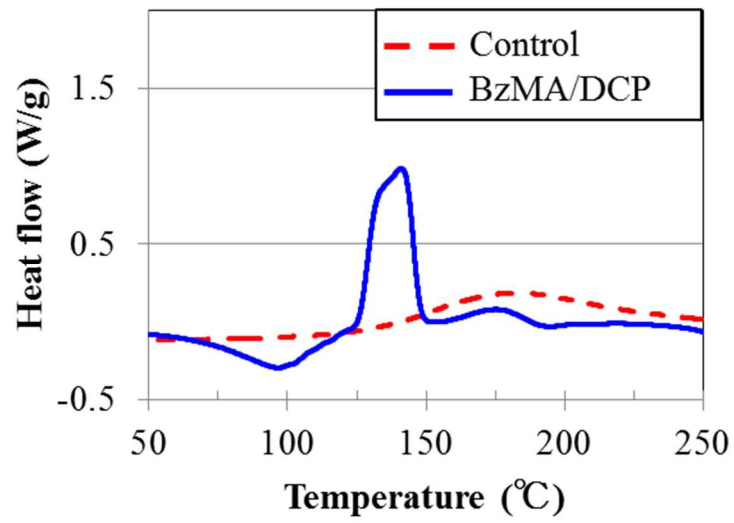


図 3-3 未改質エポキシ樹脂 (Control) と改質モノマー (BzMA/DCP) の反応開始点の比較 (DSC チャート)

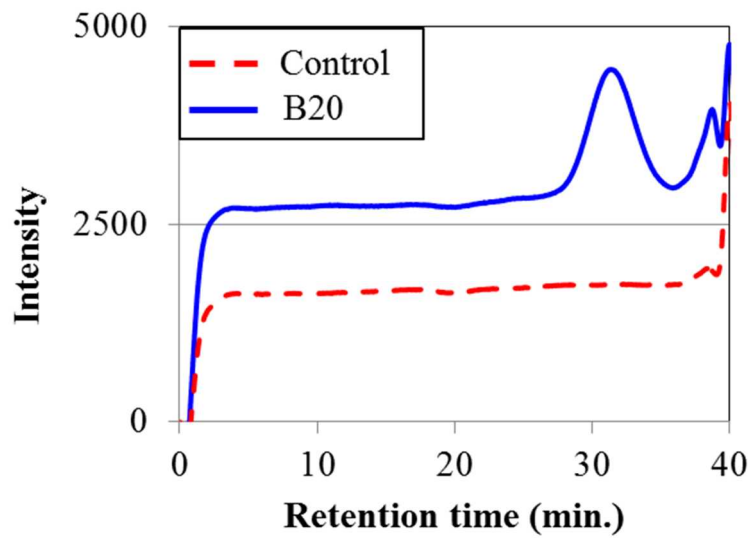


図 3-4 未改質系 (Control) および *in situ* 改質系 (B20) エポキシ樹脂硬化物の DMF 抽出液の GPC 測定結果

3. 3. 2. *In situ* 改質硬化物中の残存モノマーの調査

In situ ラジカル重合による改質において、一部の改質モノマーがエポキシ樹脂の成形工程で高分子量化せず、未反応の状態で硬化物中に残存する可能性がある。よって、残存モノマーの存在の有無を確認するため、BzMA 20 wt%配合改質系 (B20) を重 DMSO に 24 時間浸漬することにより未架橋成分を抽出し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル評価を実施した (図 3-5)。また、未改質系も同様の方法で評価し比較を行った。その結果、B20 では 6.1 ppm および 5.7 ppm にビニル基に由来するピークおよび高分子量化した BzMA に由来するブロードピークが 0.5-1.2 ppm に確認された。一方、未改質系では 6.1 ppm および 5.7 ppm 付近にピークは確認されなかった。これらの結果より、高分子量化した BzMA だけでなく、モノマー状態としての BzMA も硬化物中に存在することが明らかとなった。しかしながら、BzMA モノマーは高分子量化した BzMA よりも抽出されやすいと考えられるため、硬化物中の実際の存在割合は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定でのピーク比より算出される存在割合より低い可能性がある。そこで、硬化物中の残存モノマーの量を調査するため、B20 および未改質硬化物の熱重量減少測定 (TGA) を実施した。大気圧中での BzMA の沸点は 233°C であり、さらに数%程度の水分または不純物が一般的にエポキシ樹脂硬化物に含まれている。したがって、BzMA モノマーの残存量は、未改質系と B20 硬化物の 233°C 付近における重量減少の差から算出した数値に相当すると考えた。TGA 測定の結果を図 3-6 および表 3-3 に示す。未改質系および B20 の重量減少は、200°C 付近までは同等の値を示しており、約 1.5 wt%の水分または不純物が本系のエポキシ樹脂硬化物に含まれていることを示唆している。さらに、B20 と未改質系の重量減少差は、233 °C で 0.4 wt%、250 °C で 0.6 wt%であり、硬化物中に残存する改質モノマーの量は 0.4 wt%から 0.6 wt%程度と見積もられる。この数値が実用上問題ないかの判断は用いられる用途での材料の要求特性次第となるが、硬化物中の残存水分および不純物よりも低い値であり、大きな支障のない範囲と考えている。

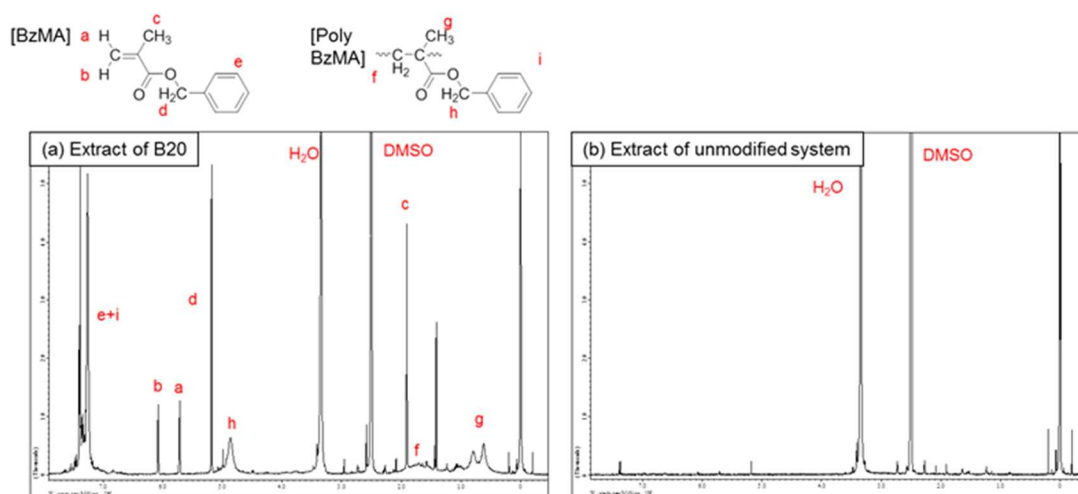


図 3-5 BzMA 改質系 (B20) および未改質系の重 DMSO 抽出物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

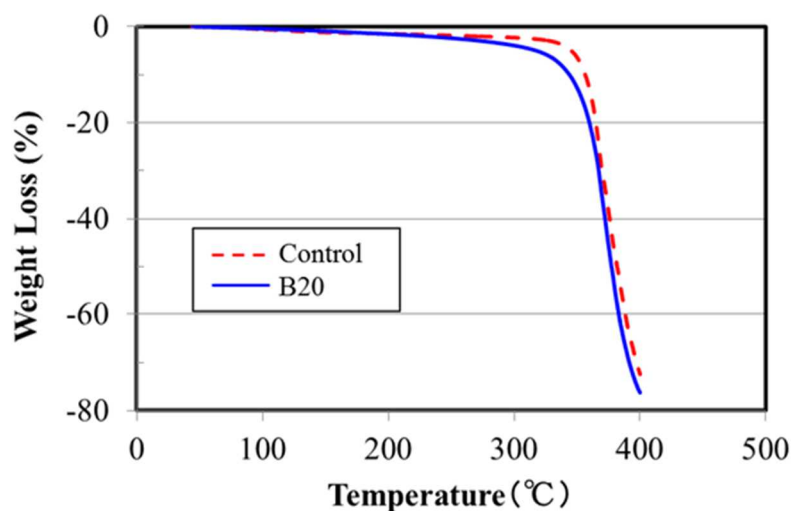


図 3-6 未改質系と *in situ* 改質系樹脂硬化物の TGA 測定結果

表 3-3 TGA 測定時の未改質系と *in situ* 改質系の重量減少差

	Weight loss (%)					
	at 100°C	at 200°C	at 233°C	at 250°C	at 300°C	at 350°C
Control	0.6	1.5	1.7	1.8	2.3	6.4
B20	0.4	1.6	2.1	2.4	3.9	12.7
Δ weight loss	0.2	0.1	0.4	0.6	1.6	6.3

3. 3. 3. 改質モノマーの溶解度パラメーター調整による相分離構造制御

改質エポキシ樹脂硬化物の相分離構造を制御するため、エポキシ樹脂に対して相溶性の異なる改質モノマーを選定し、相分離構造との関係の把握を行った。まず、Fedors の方法 [9] にてエポキシ樹脂および硬化剤の Solubility parameter (SP 値) を算出した結果、硬化後の構造でそれぞれ 12.8 と 11.8 であった (表 3-4 参照)。DGEBA と DETDA は 2:1 のモル比で混合しているため、エポキシ樹脂硬化物の SP 値は 12.6 と算出される。このエポキシ樹脂硬化物の SP 値に対し、SP 値に近いものとして PMA を選定した。また、エポキシ樹脂硬化物の SP 値から少し離れたものとして BzMA、さらに差が大きいものとして IMA を選定した。上記 3 種のモノマーをそれぞれ 10 wt% または 20 wt% 配合し、エポキシ樹脂の物性への影響および相分離構造を確認した。

表 3-4 *In situ* 改質に用いたモノマー、エポキシ樹脂および硬化剤の SP 値

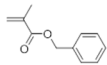
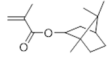
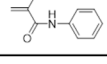
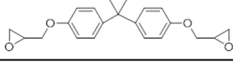

	化合物名	モノマー構造	モノマー SP 値	重合後 SP 値
改質 モノマー	Benzyl methacrylate (BzMA)		10.0	10.8
	Isobornyl methacrylate (IMA)		9.0	9.5
	N-phenyl methacrylamide (PMA)		11.7	12.8
エポキシ 樹脂	Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA)		10.6	12.8
硬化剤	3,5-diethyl-2,4-toluenediamine (DETDA)		10.8	11.8

表 3-5 に硬化物の物性、図 3-7 に K_{IC} 評価後の破面の SEM 観察結果を示す。10 wt% 添加系において、BzMA を配合した B10 は、200 nm 程度の粒子状のドメインを有する海島型相分離構造を示しており、 K_{IC} が未改質系に対して 25% 向上した。IMA を配合した I10 は、1 μm から 3 μm 程度の粒子状のドメインを有する海島型相分離構造を示しており、 K_{IC} が未改質系に対して 10% 向上した。PMA を配合した P10 は、明確な相分離構造は確認されず、 K_{IC} の値も未改質系同等であった。B10 および I10 は、粒子状のドメインの存在により、クラックの迂回または分岐が起こることでクラック先端の応力が低下し、靱性の向上につながったと考えられる。改質モノマー 20 wt% 添加系の K_{IC} 評価後の破面の SEM 観察結果を図 3-8 に示す。10 wt% 添加系に BzMA 20 wt% 添加系 (B20) では、1 μm 程度の粒子状のドメインに加え、一部は粒子状ドメインが連結した相分離構造を示しており、 K_{IC} が未改質系に対して 2 倍に向上したが、曲げ強度は 29 % 低下した。B20 の K_{IC} が B10 に対して飛躍的に向上した理由として、改質ポリマー-rich 相が連続相となっており、クラックがそこを必然的に進展するためであると考えられる。一方で、B20 は曲げ強度が未改質系対比で大きく低下しており、改質ポリマーとエポキシマトリックスの界面での接着性が低く、この粒子ドメインが凝集した連結相が、曲げ荷重がかかった際に破壊の基点となったものと考えられる。改質ポリマーがマイクロメートルスケールの共連続相構造を形成した際に強度が著しく低下する傾向は、飯島らの *N*-フェニルマレイミドとスチレンの交互共重合対体を用いたエポキシ樹脂の改質においても同様の傾向が報告されている [4]。PMA20 wt% 添加系 (P20) では、10wt% 添加系同様に明確な相分離構造は確認されず、 K_{IC} も未改質系から向上は見られなかった。

表 3-5 *In situ* 改質エポキシ樹脂硬化物の物性

Entry ^{*1, *2}	Modifier content ^{*3}			SENB test		3-point bending test						Tg ^{*4} (°C)	Appearance of cured resin
	BzMA	IMA	PMA	K _{IC} (MPa·m ^{0.5})		Strength (MPa)		Modulus (GPa)		Failure strain (%)			
	(wt%)			Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ		
Control	-	-	-	0.61	0.05	125	1	2.9	0.0	11.7	1.5	172	Transparent
B10	10	0	0	0.76	0.09	125	7	3.1	0.0	10.7	4.1	149	Translucent
I10	0	10	0	0.67	0.08	132	1	3.1	0.0	14.3	0.1	147	Opaque
P10	0	0	10	0.61	0.03	136	1	3.4	0.0	14.8	1.6	142	Transparent
B20	20	0	0	1.23	0.04	89	2	3.0	0.1	3.5	0.0	163	Opaque
P20	0	0	20	0.56	0.08	141	1	3.4	0.1	11.0	3.3	149	Transparent

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: DETDA (Epoxide/N-H = 1/1 (molar ratio))

*2 Curing condition: 120 °C/5hour+180 °C/2hour

*3 DCP content was 1 mol% in total modifier monomers

*4 Determined by onset temperature of storage modulus curve from DMA measurement

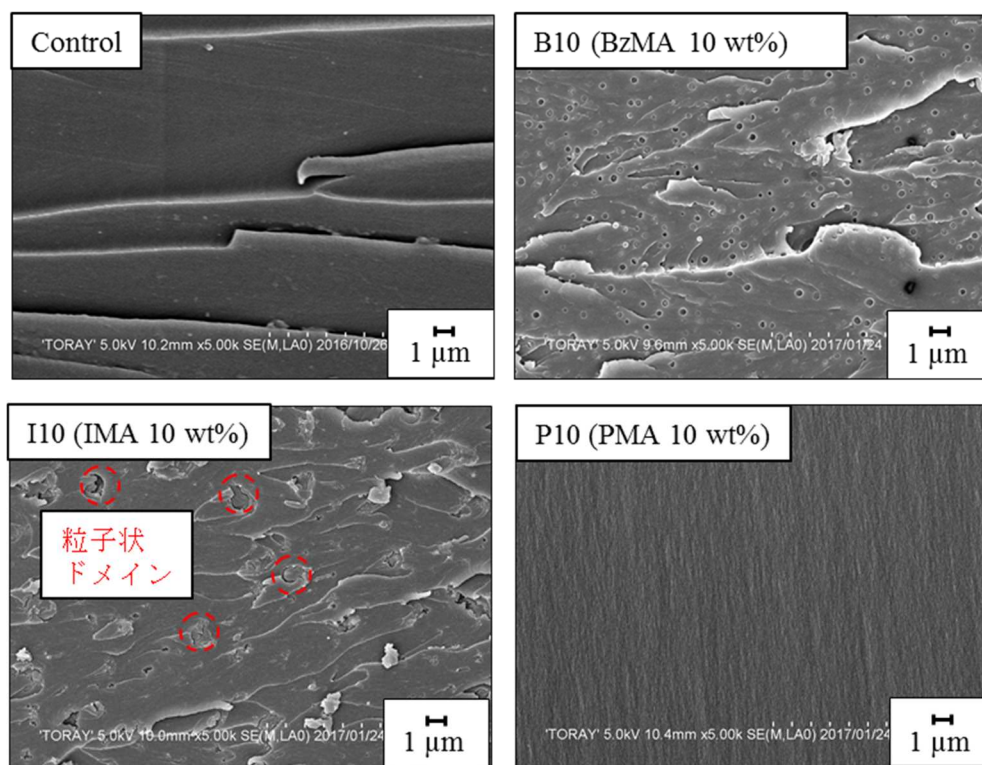


図 3-7 改質モノマー種の硬化物相分離構造への影響確認 (K_{IC} 破面の SEM 観察)

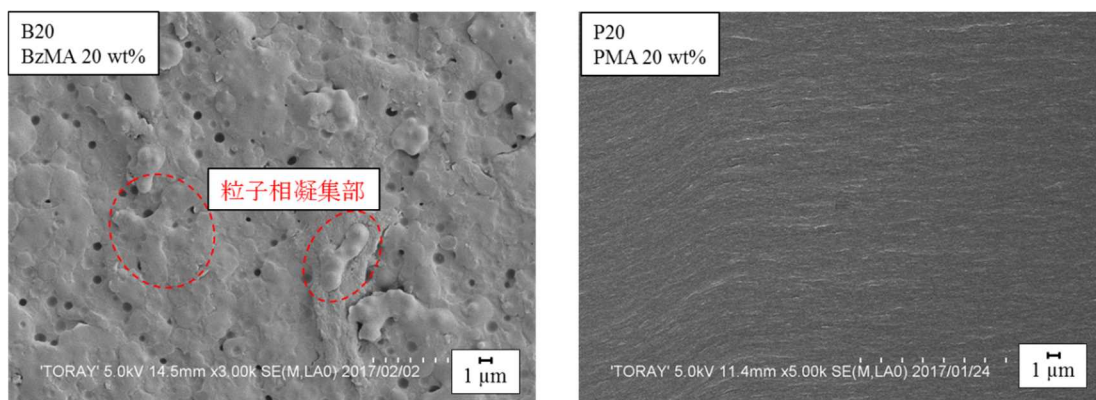


図 3-8 改質モノマー20 wt%添加系の硬化物相分離構造 (K_{IC} 破面の SEM 観察)

以上の結果より、上記 3 種のモノマー単独ではナノメートルレベルでの共連続相構造は形成されず、強度低下を抑制した上での大幅な靱性向上は難しいことがわかった。ここで、スピノーダル分解に従うポリマーブレンド中の相分離構造の時間発展は、図 3-9 のように説明されている [10]。スピノーダル分解初期はナノメートルサイズの連結相を有しており、時間経過とともに凝集が進んでいき、次第に球形へと近づいていく。井上らは、エポキシ樹脂とポリエーテルスルホンのスピノーダル分解後期の相分離過程について図 3-10 概念図のように説明している [11]。すなわち、図 3-10 中の (a) → (d) で分散相の凝集によりドメインが粗大化し、(d) でエポキシ rich 領域の硬化に伴う網目構造の形成によりドメインの連続性が保持され、(d) → (e) で界面張力により球形化し連結粒子構造に至る過程と、(a) → (b) → (c) での分散相の凝集によりドメインの連続性を喪失し、その後 (c) → (e) でドメインが粗大化し (e) に至る過程の二つの過程が考えられる。相分離がこのようなメカニズムで進むならば、相分離速度と反応速度の大小関係が相分離構造の形態およびサイズが制御されるはずである。よって、エポキシ樹脂のガラス化を早め、スピノーダル分解の初期で構造を固定化することを目的として、次項において硬化温度が相分離構造および物性に及ぼす影響を確認した。

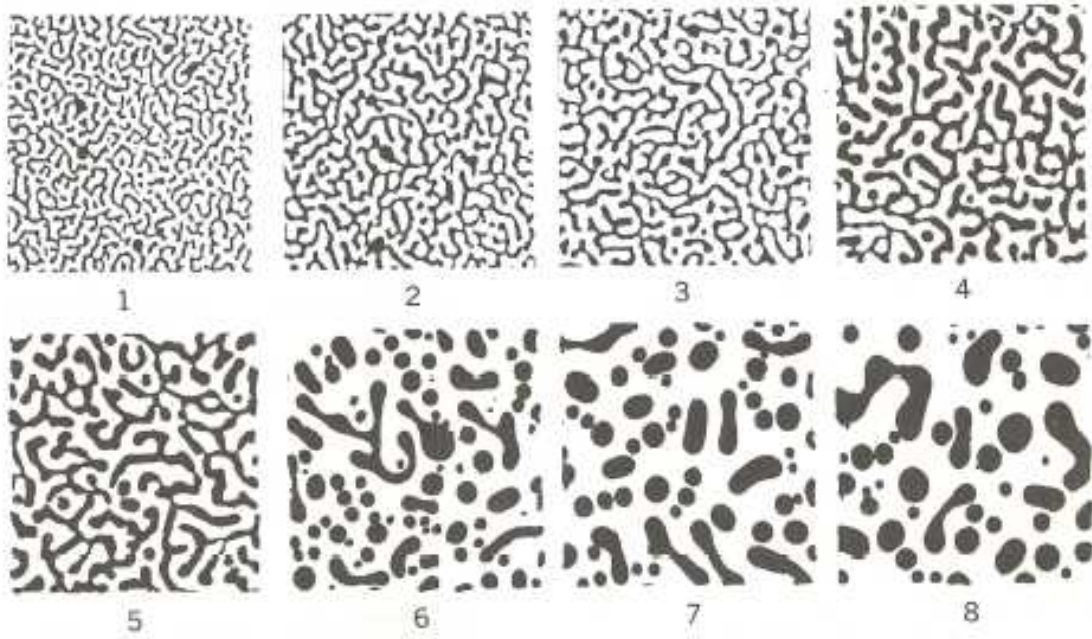


図 3-9 スピノーダル分解に従うポリマーブレンド中の相分離構造の時間発展 [10]

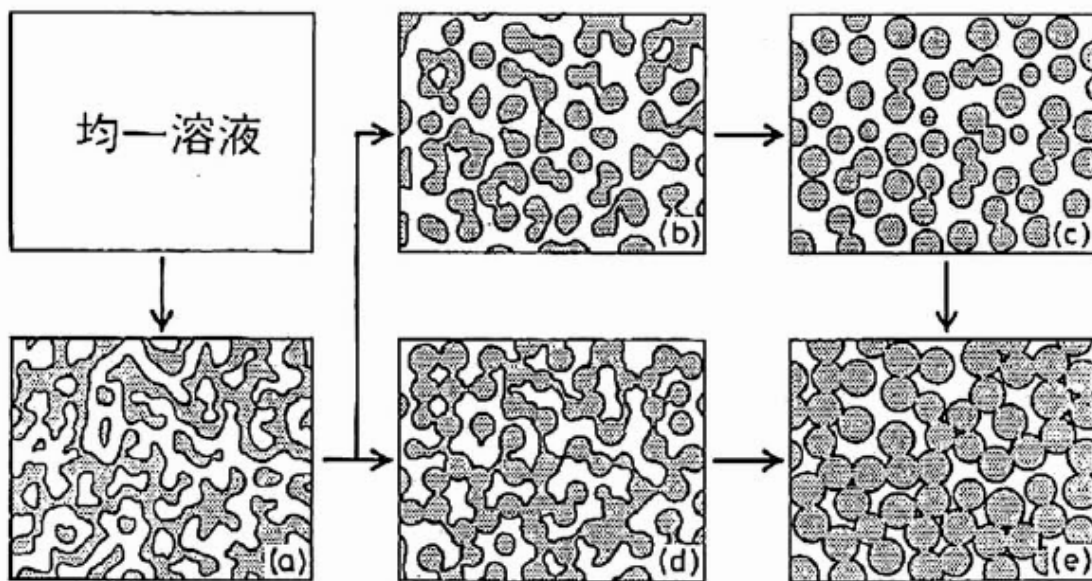


図 3-10 エポキシ樹脂中でのポリマーのスピノーダル型相分離過程の概念図 [11]

3. 3. 4. 硬化温度の調整による相分離構造の制御

エポキシ樹脂のガラス化を早め、スピノーダル分解の初期で構造を固定化し、ナノメートルレベルでの共連続相構造を形成させるため、第一段階の硬化温度 (*in situ* 重合温度) を 120 °C から 140 °C に変更し、相分離構造および物性への影響を確認した。第一段階の硬化温度を 140 °C にすることで、ラジカル重合性モノマーの高分子量化も加速するが、図 3-3 の DSC 測定結果に示すとおり、エポキシ樹脂と硬化剤の発熱開始点は 136 °C 付近であるため、相対的にエポキシ樹脂の硬化反応が加速される割合が高いと考えた。BzMA20 wt%添加系において、成形条件を 140 °C/5 h+180 °C/5 h とし、相分離構造の確認を行った。K_{IC} 評価後の破面の SEM 観察結果を図 3-11 に示す。B20-140 は 500 nm 以下の粒径の海島型相分離構造を示しており、120 °C/5 h+180 °C/5 h 硬化 BzMA20 wt%配合系 (B20) と比較して相分離ドメインが微細化していることを確認した。これは目的通りエポキシ樹脂の早期ガラス化により、相分離ドメインが粗大化する前に構造が固定された効果と考えられる。一方で、目標であるナノメートルレベルでの共連続相構造は未だ得られていない。表 3-6 に硬化物の物性を示す。B20-140 は、未改質系同等の曲げ強度を示しており、これは粒子相が凝集した連結構造が存在しないためと考える。一方で、K_{IC} の向上効果は高くなく、これも連結構造が存在しないことに起因していると考えられる。

硬化温度が *in situ* 生成ポリマーの分子量に与える影響を確認するため、B20 および B20-140 の硬化物を破砕し、DMF 溶媒に 24 時間浸漬することで改質ポリマーを抽出し、抽出液の GPC 測定を行った。その結果、B20 からは重量平均分子量 9.6×10^4 のピークが確認されたが、B20-140 からはピークが確認されなかった。そこで、高分子量化した BzMA の存在有無を確認するため、B20 および B20-140 の硬化物を破砕し、重 DMSO に 24 時間浸漬して未架橋成分を抽出し、¹H-NMR スペクトル評価を実施した (図 3-12)。B20-140 では、高分子量化した BzMA の存在を表すピーク (図 3-12 中の f および g) は確認されず、GPC 測定と相関のある結果であった。B20-140 において、高分子量化した BzMA 由来のピークが GPC または ¹H-NMR スペクトルで確認されなかった原因として、「BzMA が高分子量化していない」または「BzMA は高分子量化しているが、DMF または重 DMSO 中に溶出していない」という二つの可能性が考えられる。DMF または重 DMSO 中に溶出しない現象が起こる理由としては、BzMA 中のエステルと硬化剤中のアミンがエステル-アミド交換反応を起こし、架橋構造を形成した可能性が考えられる。図 3-13 に未改質系 (Control)、B20 および B20-140 の硬化物の DMA チャートを示す。B20 では高分子量化した BzMA 由来と考えられる tan δ ピークが 68 °C に確認されており、B20-140 においても tan δ ピークが 82 °C に見られている。一方で、Control には 70 °C から 80 °C にピークが存在しないことから、B20-140 においても、B20 同様 BzMA は高分子量化されていると考えられる。さらに、SEM 観察にて B20-140 硬化物中には海島型相分離が確認されていることから、B20-140 中で BzMA は高分子量化していると考えている。よって、¹H-NMR スペクトルおよび GPC にて B20-140

にポリマー由来のピークが検出されなかった理由は、「BzMA は高分子量化しているが、重DMSO または DMF に溶出しなかった」ことが原因と考えられ、BzMA 中のエステルと硬化剤中のアミンのエステル-アミド交換反応により架橋構造を形成した可能性が考えられる。ここで、BzMA 中のエステルと硬化剤中のアミンの反応により、改質ポリマーとエポキシ樹脂の相溶性が向上し、B20-140 の相分離ドメインが B20 と比較して微細化した可能性も考えられる。相分離構造の微細化に対し、「エポキシ樹脂の早期ガラス化」と「BzMA 中のエステルと硬化剤中のアミンの反応」のどちらの寄与が大きいかは判断できないが、硬化温度も *in situ* 改質法の相分離構造に影響を与える因子であり、この選択により相分離構造を制御可能であることを確認した。一方で、*in situ* 重合条件温度の調整だけでは本系において目標の相分離構造を得るには十分ではなく、次項において共重合成分の配合による制御を行った。

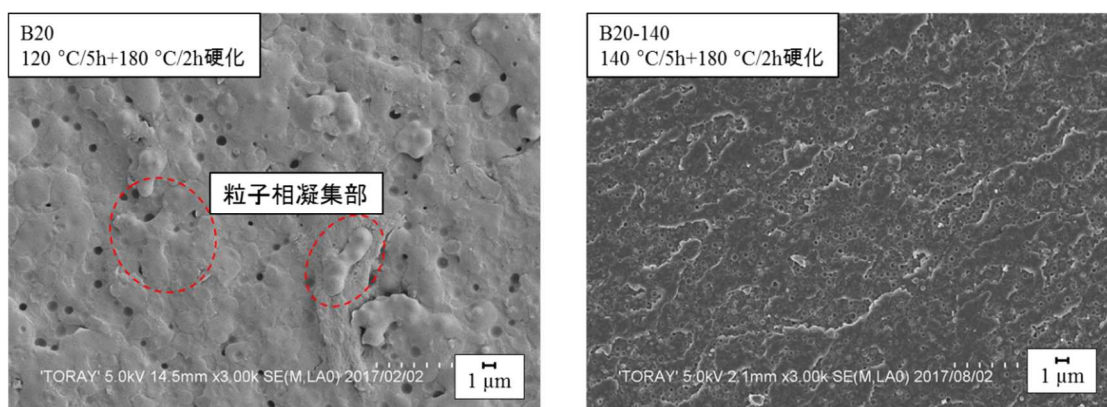


図 3-11 *In situ* 重合温度の相分離構造への影響 (SEM 画像)

表 3-6 *In situ* 重合温度を変更した系での物性評価結果

Entry ^{*1}	BzMA content ^{*2} (wt%)	Curing condition	SENB test		3-point bending test						Tg ^{*3} (°C)	Appearance of cured resin
			K _{IC} (MPa·m ^{0.5})		Strength (MPa)		Modulus (GPa)		Failure strain (%)			
			Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ		
Control	-	120 °C/5hour+180 °C/2hour	0.61	0.05	125	1	2.9	0.0	11.7	1.5	172	Transparent
B20	20	120 °C/5hour+180 °C/2hour	1.23	0.04	89	2	3.0	0.1	3.5	0.0	162	Opaque
B20-140	20	140 °C/5hour+180 °C/4hour	0.86	0.08	120	3	3.1	0.1	12.4	3.7	155	Opaque

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: DETDA (Epoxide/N-H = 1/1 (molar ratio))

*2 DCP content was 1 mol% in total modifier monomers

*3 Determined by onset temperature of storage modulus curve from DMA measurement

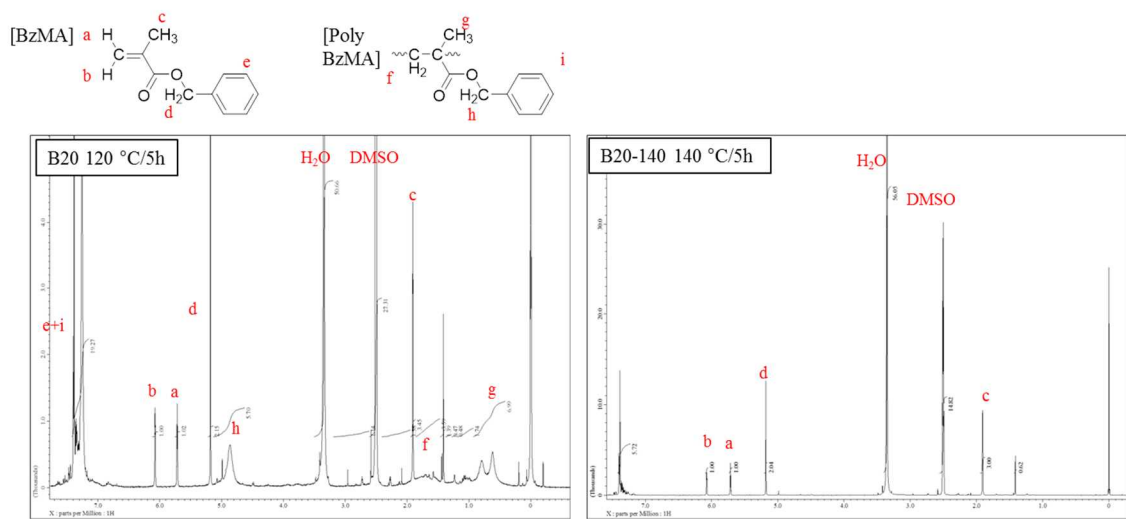


図 3-12 120 °C 硬化系 (B20) および 140 °C 硬化系 (B20-140) の重 DMSO 抽出物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

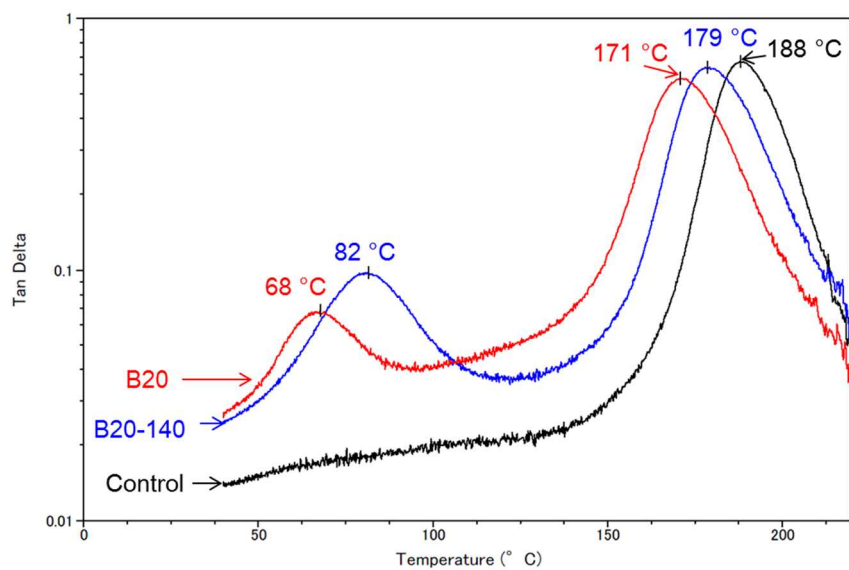


図 3-13 120 °C 硬化系 (B20) および 140 °C 硬化系 (B20-140) の DMA チャート

3. 3. 5. 相溶化成分との共重合による相分離構造制御

BzMA の系については、第 2 章での PMS の相溶性改善と同様に、ポリエチレングリコール鎖を導入することで相溶性が改善され、曲げ強度の低下を抑制した上での強靱化が達成されることを期待し、Polyethylene glycol methyl ether methacrylate (PEGMEMA) との共重合を選択した。BzMA に PEGMEMA を配合し、相分離構造および物性への影響を確認した。また、比較として BzMA に疎水性の脂肪族鎖を有する Lauryl methacrylate (LMA) を配合し、相分離構造の粗大化の効果の検証を行った。改質モノマー10wt%添加系において、BzMA / PEGMEMA = 3 / 1 (重量比) (B8P2) と BzMA / LMA = 3 / 1 (重量比) (B8L2) で配合して改質硬化物を作製し、 K_{IC} 評価後の破面の SEM 観察を実施した (図 3-14)。B8P2 は、明確な相分離構造は見られず、ポリエチレングリコール鎖導入により相溶性が改善することを確認した。また、BzMA10 wt%配合系 (B10) の粒子状ドメインが数百 nm であるのに対し、B8L2 は粒子状ドメインのサイズが 1~3 μm であり、相分離を誘発する効果があることを確認した。BzMA に対する PEGMEMA の量を変更した系の物性を表 3-7 に示す。

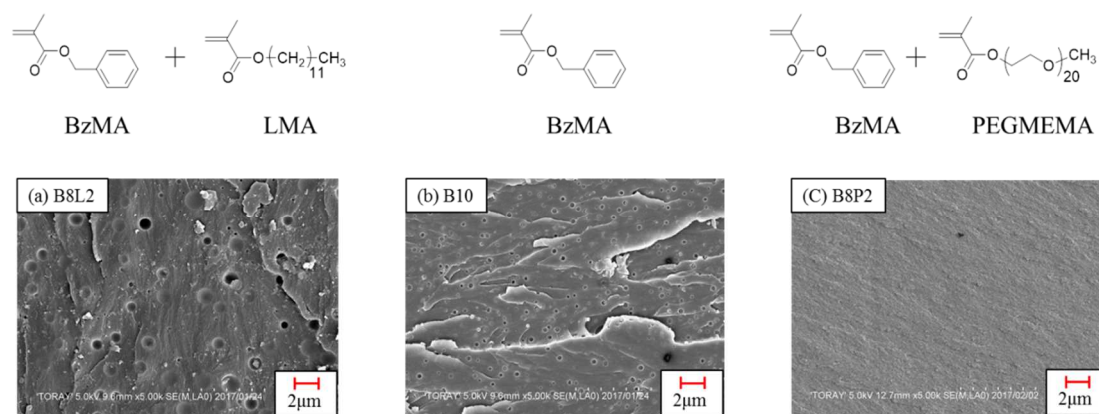


図 3-14 BzMA と LMA および PEGMEMA 共重合系の硬化物破面 SEM 観察画像

表 3-7 PEGMEMA 配合量変更系の樹脂硬化物物性

Entry ^{*1, *2}	Modifier content ^{*3}				SENB test		3-point bending test				T_g ^{*4} (°C)	Appearance of cured resin		
	BzMA	PEGMEMA	LMA	PEG/ Total monomer	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$)		Strength (MPa)		Modulus (GPa)				Failure strain (%)	
					Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ			Ave.	σ
Control	-	-	-	-	0.61	0.05	125	1	2.9	0.0	11.7	1.5	172	Transparent
B10	10	-	-	-	0.76	0.09	125	7	3.1	0.0	10.7	4.1	149	Translucent
B20	20	-	-	-	1.23	0.04	89	2	3.0	0.1	3.5	0.0	163	Opaque
B8L2	7.5	-	2.5	-	0.75	0.06	121	1	3.0	0.0	8.3	1.7	144	Opaque
B8P2	7.5	2.5	-	22.6	0.66	0.11	128	3	3.2	0.0	10.3	3.6	140	Transparent
B11P4	11.3	3.7	-	22.6	0.94	0.04	126	1	3.1	0.0	9.8	0.9	147	Transparent
B17P3	16.7	3.3	-	14.9	1.26	0.09	111	2	2.8	0.1	9.3	3.4	156	Transparent
B15P5	15	5	-	22.6	1.01	0.03	123	6	3.1	0.1	12.8	3.4	150	Transparent
B13P7	13.3	6.7	-	30.3	0.89	0.04	117	2	2.9	0.0	9.6	3.9	147	Transparent

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: DETDA (Epoxyde/N-H = 1/1 (molar ratio))

*2 Curing condition: 120 °C/5hour+180 °C/2hour

*3 DCP content was 1 mol% in total modifier monomers

*4 Determined by onset temperature of storage modulus curve from DMA measurement

改質モノマー20 wt%添加系 (B17P3, B15P5, B13P7) においては、PEGMEMA 配合量が増えるほど曲げ強度の低下が抑制され、PEGMEMA 量が 5wt%を超えると K_{IC} が若干低下する傾向を示し、B17P3 が未改質系に近い曲げ強度を維持した上で、最も高い K_{IC} を示した (図 3- 15)。 K_{IC} 評価後の破面の SEM 観察結果を図 3- 16 に示す。 BzMA20wt%添加系 (B20) は、マイクロメートルスケールの改質ポリマー-rich ドメインの存在が確認されているが (図 3- 11 参照)、PEGMEMA 配合系 (B17P3, B15P5, B13P7) では明確な相分離構造は確認されなかった。改質ポリマー-rich ドメインの存在有無を確認するため、樹脂硬化物をテトラヒドロフラン (THF) に 24 時間浸漬し、SEM 観察を行った (図 3- 17)。 B17P3 では改質材 rich 相が抽出されたことによるものと考えられる 100 nm 程度の空洞が確認され、B17P3 には nm スケールでのドメインが存在することを示唆している。一方で、PEGMEMA 量が多い B15P5 および B13P7 は、THF による 24 時間浸漬後の SEM 観察において、ポリマー-rich 相の抽出による空洞は見られなかった。B17P3、B15P5 および B13P7 の詳細なモルホロジーについて、TEM 観察により確認を実施した (図 3- 18)。 PEGMEMA 配合量が 3.3 wt%の B17P3 は、ナノメートルサイズの共連続相構造を有していることが確認された。この相構造では、クラックがエポキシ樹脂 rich 層だけでなく改質ポリマー-rich 層を必ず進展するため、未改質系対比靱性が飛躍的に向上したと考える。また、B17P3 がポリエチレングリコール鎖を含まない B20 に比べて曲げ強度が向上した理由について考えると、B17P3 におけるナノメートルスケールの共連続相構造は、B20 の凝集した相構造のように曲げ試験時の破壊の起点となる部位を有さず、さらにエポキシ樹脂と改質ポリマー相の界面強度が PEGMEMA の導入により向上したことが影響したと考えられる。 PEGMEMA 配合量が 5 wt%および 6.7 wt%の B15P5 および B13P7 では、nm スケールの連結した改質ポリマー-rich 相のドメインは確認されているが、エポキシ rich 相との境界は B17P3 に比べて不明瞭となっており、相溶性が向上し均一系に近い状態になっていることが示唆される。硬化物のガラス転移温度については、B17P3 は未改質系の値 172 °C から低下が見られたが、156 °C という高い値を維持しており、エポキシ樹脂の高耐熱構造化により調整可能であるため、実用に支障のない範囲であると考えられる。

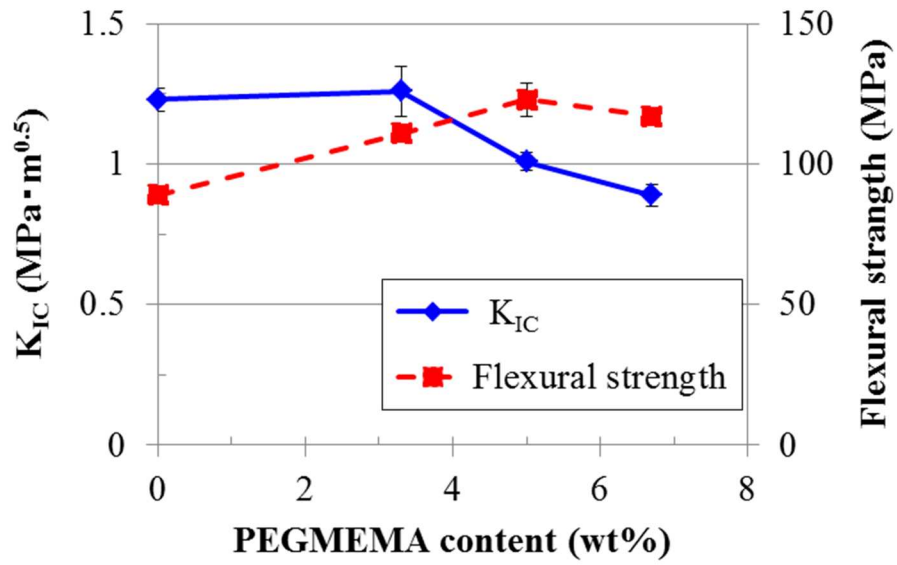


図 3-15 PEGMEMA 配合量の K_{IC} および曲げ強度への影響
(改質モノマー20 wt%配合系)

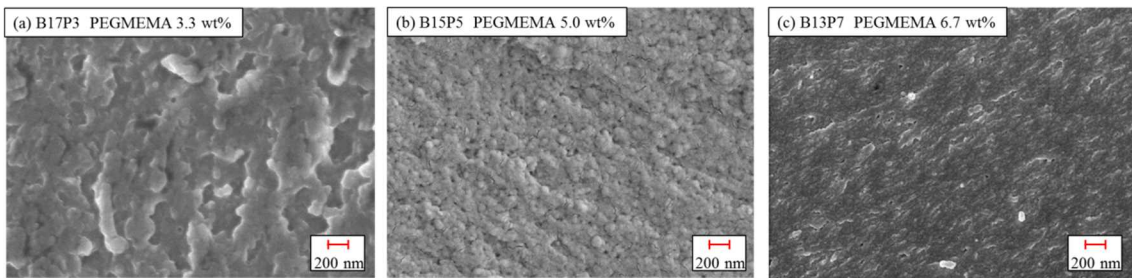


図 3-16 PEGMEMA 配合量変更系の硬化物破面 SEM 観察画像

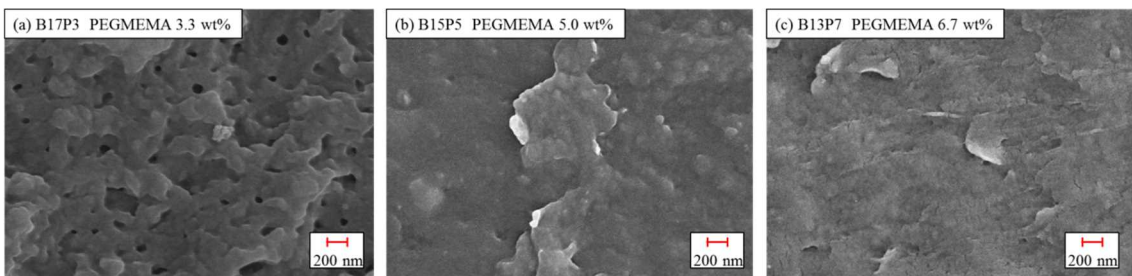


図 3-17 PEGMEMA 配合量変更系の硬化物破面 SEM 観察画像 (THF24 時間浸漬処理後)

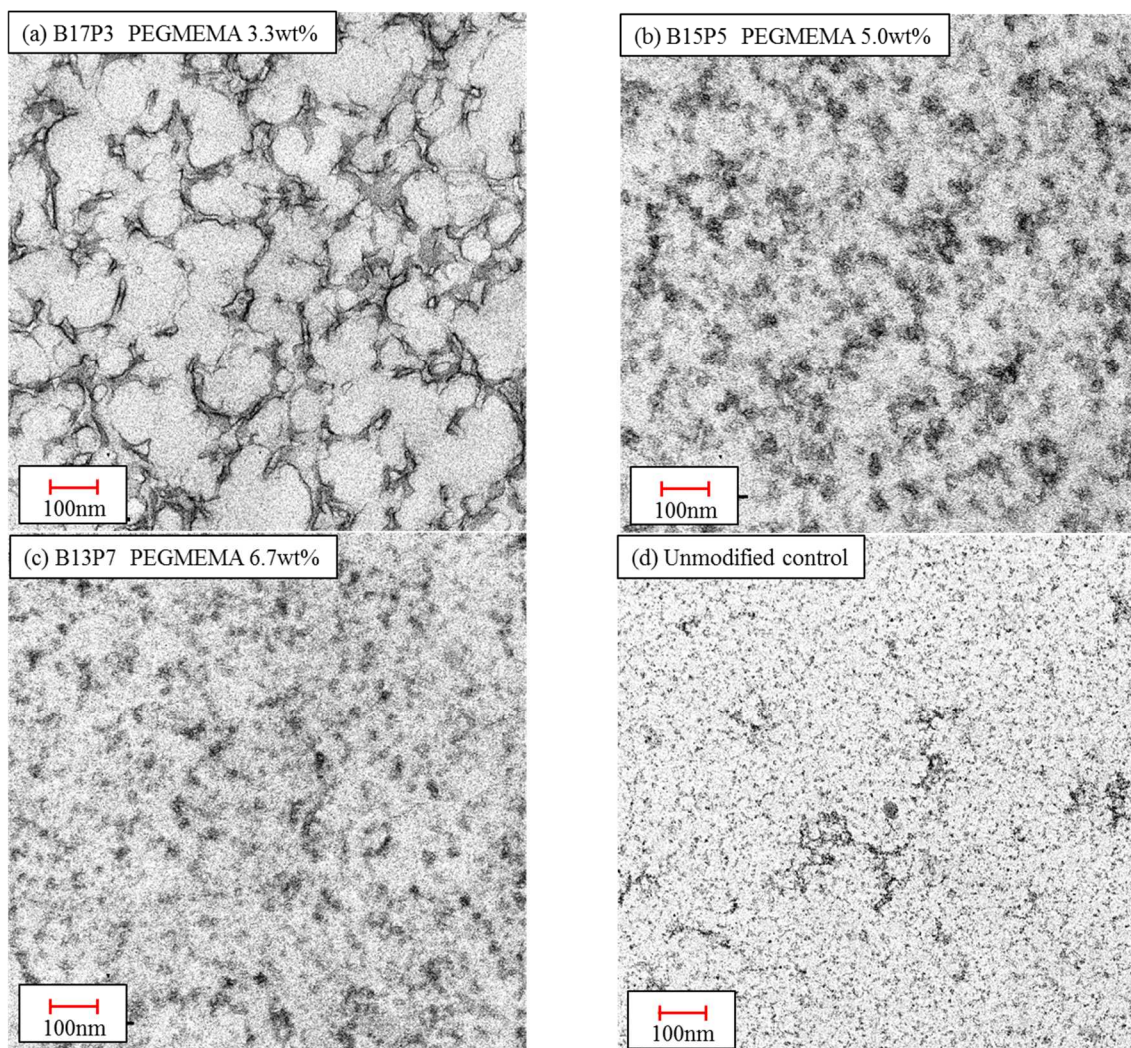


図 3-18 PEGMEMA 配合量変更系の TEM 観察画像

(RuO₄ 染色 白色部：エポキシ rich ドメイン、黒色部：改質ポリマー rich ドメイン)

PMA の系については、エポキシ樹脂との相溶性が高く相分離構造を形成しにくいいため、靱性の向上効果が低かったと考えられる。よって、相溶性を低下させる構造を導入することで靱性向上に有効な相分離構造を形成し、強靱化がなされることを期待した。相溶性を低下させるための構造として、疎水性の脂肪族鎖の導入を考え、Lauryl methacrylate (LMA) を選択した。PMA に LMA を配合し、物性および相構造への影響を確認した。物性評価結果を表 3-8 に、K_{IC} 評価後の SEM による破面観察画像を図 3-19 に示す。PMA / LMA = 5 / 1 の重量比で 20wt% の改質モノマーを配合した系 (P17L3) は、強度は優れた値を示したが、K_{IC} については未改質系から大きな向上は得られなかった。また、SEM 観察の結果においても、明確な相分離構造は有しておらず、相溶に近い構造であると考えられる。LMA 配合量をさらに増やすことで相分離構造を形成する可能性があり、今後の検討としたい。

表 3-8 PMA 改質系樹脂硬化物物性

Entry ^{*1, *2}	Modifier content ^{*3}		SENB test		3-point bending test						Tg ^{*4} (°C)	Appearance of cured resin
	PMA	LMA	K _{IC} (MPa·m ^{0.5})		Strength (MPa)		Modulus (GPa)		Failure strain (%)			
			Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ		
Control	-	-	0.61	0.05	125	1	2.9	0.0	11.7	1.5	172	Transparent
P10	10	0	0.61	0.03	136	1	3.4	0.0	14.8	1.6	142	Transparent
P20	20	0	0.56	0.08	141	1	3.4	0.1	11.0	3.3	149	Transparent
P17L3	16.7	3.3	0.70	0.07	137	1	3.4	0.0	11.0	2.9	130	Transparent

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: DETDA (Epoxide/N-H = 1/1 (molar ratio))

*2 Curing condition: 120 °C/5hour+180 °C/2hour

*3 DCP content was 1 mol% in total modifier monomers

*4 Determined by onset temperature of storage modulus curve from DMA measurement

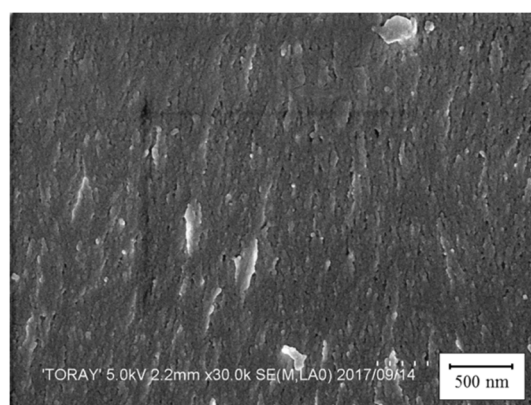


図 3-19 PMA/LMA 共重合改質系の破面モルホロジー (SEM 観察)

3. 3. 6. CFRP の作製および物性評価

In situ ラジカル改質系において、最も優れた特性を示した B17P3 の改質系について、VaRTM 成形法による CFRP 作製を実施した。VaRTM 法の適用可能性を検証するため、B17P3 および未改質系の粘度測定を実施した。結果を図 3-20 に示す。B17P3 は未改質系に対して低い粘度を示しており、これは改質モノマーである BzMA および PEGMEMA の粘度が、エポキシ樹脂および硬化剤である DGEBA と DETDA の粘度に比べて低いことに起因している。炭素繊維束内部への含浸には樹脂組成物が低粘度であるほど好ましく、CFRP 用 RTM 用途で広く用いられている HexFlow RTM6 の粘度 (60 mPa·s@100°C) [12] に対して、B17P3 の粘度は更に低く (14 mPa·s@100°C)、VaRTM 法の適用に好適な粘度と判断した。続いて、B17P3 および未改質系について VaRTM 法を用いた CFRP 作製を行ったところ、ボイド等のない高品位な CFRP 板の作製に成功した。そこで、得られた CFRP 板について G_{IC} および G_{IIC} の評価を行った。

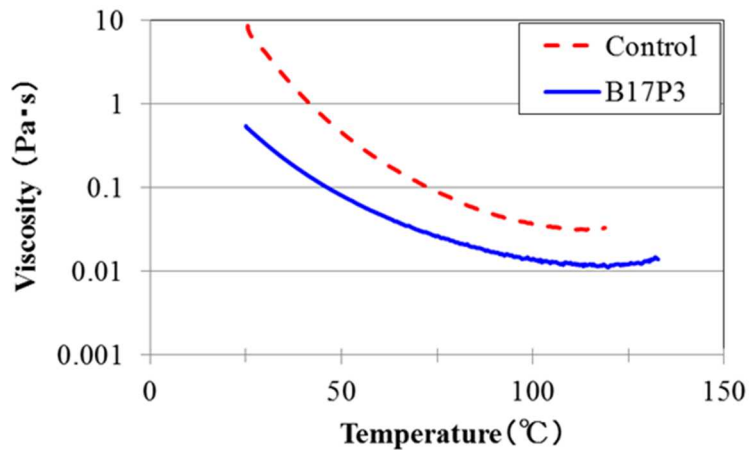


図 3-20 未改質系および *in situ* 改質系樹脂組成物の粘度測定結果

図 3-21 に CFRP の層間破壊靱性の評価結果を示す。 G_{IC} は未改質系に対して改質系では 30%の向上が見られ、樹脂靱性の向上による寄与であると考えられる。一方、 G_{IIC} は未改質系に対して改質系では 12%の低下が見られた。以上の結果より、*in situ* ラジカル重合法が、樹脂組成物を低粘度に維持した上で、モード I の破壊靱性向上に有効であることが確認された。一方で、マトリックス樹脂靱性が向上したにもかかわらず、 G_{IIC} が向上しなかった理由は不明確である。しかし、本研究での G_{IC} および G_{IIC} の関係は、過去のいくつかの研究における樹脂靱性と CFRP の層間靱性の関係との結果と整合性がとれた結果である [13, 14]。また、別の要因として、炭素繊維とマトリックス樹脂の界面強度も G_{IC} および G_{IIC} に影響したと考えられる。本検討では G_{IIC} の向上はなされなかったが、炭素繊維の表面処理およびサイジング剤の調整とともに、*in situ* ラジカル重合によりマトリックス樹脂を高靱性化することにより、 G_{IIC} の向上も達成されると考えている。

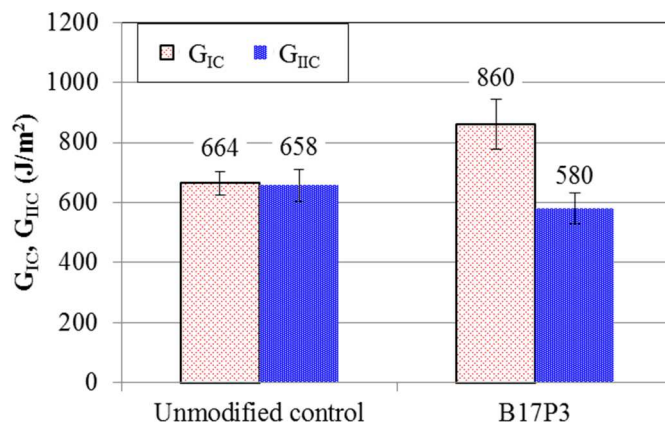


図 3-21 CFRP の層間破壊靱性評価結果

3. 4. 結論

CFRP の RTM 成形に適用可能である、低粘度かつ高靱性のエポキシ樹脂系を創出することを目的とし、アミン硬化エポキシ樹脂において *in situ* 重合法による改質ポリマーの生成が行えるビニルモノマー系の探索を行った。また、過去の研究結果より、強度を維持した上でのエポキシ樹脂の強靱化には、ナノメートルレベルでの共連続相構造の形成が有効であると考え、①改質ポリマーとエポキシ樹脂の溶解度パラメーター、②硬化温度の調整によるスピノーダル分解初期での相分離構造凍結、③共重合成分配合による相溶性制御の3つの観点で相分離構造の制御を実施した。

溶解度パラメーターの異なる3種のビニルモノマーを改質剤として使用し、適度にエポキシ樹脂と SP 値に差があるベンジルメタクリレートでは、数百 nm のサイズの相分離構造を有する硬化物を作製可能であることを確認した。しかし、ベンジルメタクリレート単独では、靱性が大きく向上した系でのモルホロジーはマイクロメートルスケールの共連続相構造であり、単独では目標のモルホロジーが得られないことがわかった。

第一段階での硬化温度 (*in situ* 重合温度) を 120 °C と 140 °C に設定し比較した結果、エポキシ樹脂の早期ガラス化がおきる 140 °C 硬化系では、相分離のドメインがより微細化する効果が確認された。しかし、硬化温度の調整においても、目標となるナノメートルレベルでの共連続相構造は得られなかった。

ベンジルメタクリレートを主成分モノマーとした改質ポリマーに相溶化剤としてポリエチレングリコール鎖を導入することにより、数百 nm 以下のサイズで改質ポリマーがエポキシマトリックス中に共連続的に分散した相構造が形成され、強度低下を抑制した上でのエポキシ樹脂の強靱化が達成されることが確認された。

この改質エポキシ樹脂系は RTM 成形に適用可能な低い粘度を有しており、VaRTM 成形を行った結果、品位に問題のない成形物ができることを確認した。さらに、*in situ* 改質法を適用したエポキシ樹脂を、CFRP のマトリックス樹脂として用いることによって層間破壊靱性 (G_{IC}) が 30%向上することが明らかとなった。以上の結果より、*in situ* 重合法が、CFRP の層間破壊靱性の向上に有効な改質手法であることを確認した。

3. 5. 参考文献

- [1] Ji, Y., Niu, H., Zhang, H., Wu, W., Cai, J., Wang, C., & Wang, W. (2014). Synthesis and electrochromic properties of polybismaleimides containing triphenylamine units. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(6), 1537-1544.
- [2] Kaliavaradhan, K., & Muthusamy, S. (2016). Synthesis and characterization of various phenylene diamine-based bismaleimide-containing phthalonitrile resins. *Polymer Bulletin*, 73(7), 1921-1938.
- [3] Mimura, K., Ito, H., & Fujioka, H. (2000). Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins. *Polymer*, 41(12), 4451-4459.
- [4] Iijima, T., Arai, N., Takematsu, K. I., Fukuda, W., & Tomoi, M. (1992). Toughening of epoxy resins by N-phenylmaleimide-styrene copolymers. *European polymer journal*, 28(12), 1539-1545.
- [5] 飯島孝雄, & 友井正男. (1997). マレイミド系コポリマーによる熱硬化性樹脂の改質. *ネットワークポリマー*, 18(2), 85-95.
- [6] Iijima, T., Suzuki, N., Fukuda, W., & Tomoi, M. (1995). Toughening of aromatic diamine-cured epoxy resins by modification with N-phenylmaleimide-styrene-p-hydroxystyrene terpolymers. *European polymer journal*, 31(8), 775-783.
- [7] Kishi, H., Naitou, T., Matsuda, S., Murakami, A., Muraji, Y., & Nakagawa, Y. (2007). Mechanical properties and inhomogeneous nanostructures of dicyandiamide-cured epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(12), 1425-1434.
- [8] 中野詔彦, & 長谷川澄子. (1984). ポリスチレンの引張強度に及ぼす分子量の影響. *材料*, 33(372), 1206-1212.
- [9] Fedors, R. F. (1974). A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polymer Engineering & Science*, 14(2), 147-154.
- [10] Utracki, L. A., & 西敏夫. (1991). ポリマーアロイとポリマーブレンド. 西敏夫訳, 東京化学同人.
- [11] 井上隆. (1991). ポリマーブレンドの相分離と機能発現—反応誘起型相分解. *高分子*, 40(10), 672-675.
- [12] Hexcel corporation, Product Data sheet, “HexFlow® RTM 6”
http://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/HexFlow_RT6_DataSheet.pdf
- [13] Sprenger, S., Kothmann, M. H., & Altstaedt, V. (2014). Carbon fiber-reinforced composites using an epoxy resin matrix modified with reactive liquid rubber and silica nanoparticles. *Composites Science and Technology*, 105, 86-95.
- [14] Tang, Y., Ye, L., Zhang, Z., & Friedrich, K. (2013). Interlaminar fracture toughness and CAI strength of fibre-reinforced composites with nanoparticles—A review. *Composites Science and Technology*, 86, 26-37.

第4章

CFRP 中のマイクロ領域を想定した樹脂力学特性
評価による CFRP の引張強度発現機構の解明

第4章 CFRP 中のミクロ領域を想定した樹脂力学特性評価による CFRP の引張強度発現機構の解明

4. 1. 緒言

CFRP に求められる主要な力学特性として、耐衝撃性（耐剥離性）、圧縮強度、引張強度の3つが挙げられる。例として、航空機用構造材料では、主翼上面には圧縮荷重がかかり、主翼下面は引張荷重がかかる。また、胴体においても内外圧差により膨張するため、胴体外板には引張荷重がかかる。第1章で述べた通り、面外方向の特性である CFRP の耐衝撃性の向上についてはマトリックス樹脂の高靱性化が有効な手法である。CFRP の圧縮強度とマトリックス樹脂特性との相関についても、マトリックス樹脂の弾性率が影響することが報告されており、耐衝撃性および圧縮強度向上のためのマトリックス樹脂の設計指針の理解は進んでいる。一方で、CFRP の引張強度に対するマトリックス樹脂特性の相関は明確化されておらず、CFRP の更なる引張強度向上のためには、樹脂特性の寄与を明らかにすることが重要となる。

CFRP の繊維軸方向の引張試験時の破壊メカニズムはすでに多くの研究がなされており、第1章の図 1-12 に示す破壊過程で説明されている。マトリックス樹脂は CF に比べて高い破断歪を有するため、先に CF の破断が起きる。CF の破断が起きた際、破断繊維は荷重伝達能を局所的に失うが、周囲のマトリックス樹脂に剪断荷重が加わり破断繊維へ応力を伝達するため応力の回復が起きる。破断点から応力回復点までの距離を応力回復長さと呼ぶ。また、破断繊維の周辺では、応力の再分配により周辺繊維への応力集中が起こる。応力集中係数の増加は近接糸の破断確率の増加につながり、破断領域が拡大して限界のサイズに達すると全体破壊に至る。よって、CFRP 引張強度の予測に、応力回復長さと同様に応力集中係数は重要な役割を果たす。

第1章 1. 3. 5. で述べたとおり、過去の研究において CFRP 引張強度へのマトリックス樹脂特性の影響が考察されている。Behzadi や Foreman らは、有限要素法でのシミュレーションにより、マトリックスの剪断降伏は破断繊維に隣接した繊維への応力集中を低減する効果があることを述べている [1, 2]。マトリックス樹脂の CFRP 特性への寄与を考える上で CFRP 中の樹脂の存在領域を考えると、マトリックス樹脂は炭素繊維間の $1\ \mu\text{m}$ 以下という極めて狭い領域に存在している。一般に、試験片断面積が小さくなると、応力状態が「平面歪状態」から「平面応力状態」へと変化する可能性があり、平面応力状態では厚み方向の拘束がないため、高い破断伸度を示す傾向にある。従来の樹脂力学特性の評価法では数 mm の厚みの試験片を用いており、厚み方向への変形が拘束された「平面歪状態」での特性を評価している。一方で、CFRP 中の極小領域では、樹脂は「平面応力状態」としての挙動を示す可能性があり、CFRP 力学特性への樹脂特性の影響を考える上では、マイクロメートルスケールでの樹脂特性の評価が必要と考えられる。

様々な材料における試験片サイズの物性への影響は、すでに多くの研究がなされており、一般的な傾向としていくつかの広範囲の論評がなされている [5, 6]。一方で熱硬化性樹脂の特性へのサイズ効果に関する検討例はごくわずかである [7-9]。

Odom らは、機械加工によりサイズの異なるエポキシ樹脂引張試験片を作製し、引張強度への試験片サイズ効果を検証している [7]。エポキシ樹脂としては Hercules 社の 3501-6 を使用しており、図 4-1 に示すように、試験片サイズの低下により強度が向上する傾向が確認されている。しかし、切削加工であるため、幅 0.5mm、厚み 2.5mm、試験長 51mm の試験片が最小であり、CFRP 中の繊維間に比べるとそのサイズははるかに大きく、試験片の微細化は不十分であった。

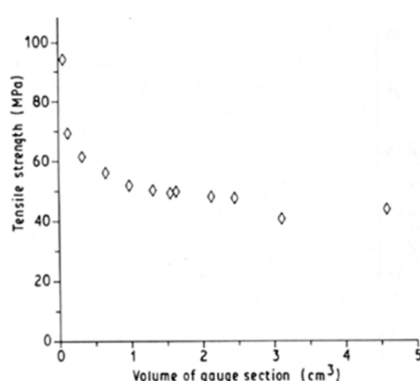


図 4-1 Odom らの検討による樹脂引張強度と試験片体積の関係の検証結果 [7]

Hobbiebrunken らは、CFRP 中の繊維間を想定したサイズでのエポキシ樹脂特性の評価を目的とし、繊維状のエポキシ樹脂引張試験片を用いて引張強度の測定を行っている [8]。Hexcel 社製エポキシ樹脂 RTM6 を用い、繊維状試験片の作製を図 4-2 に示す方法で実施している。すなわち、硬化前のエポキシ樹脂を 2 枚のアルミプレートで挟み、オープン内にて増粘させた後、プレートを引きはがすことで繊維状のエポキシ樹脂を得ている。その後、繊維状のエポキシ樹脂を紙枠に固定し、オープン中にて硬化させることで目的の試験片が得られたことを報告している（繊維平均直径 40 μm ）。この系における引張強度と試験片体積との関係については、図 4-3 に示すように試験片体積の低下により引張強度が著しく向上することを確認している。一方で、測定した特性は破断強度のみで、降伏挙動、破断伸度等の情報は得られていない。また、試験片内にはボイドが含まれていることが報告されており、試験片品位の改善も必要であった。

本章では CFRP 引張強度へのマトリックス樹脂特性の寄与を解明することを目的として、高品位のマクロメートルスケールの試験片の作製方法を確立し、マイクロメートルスケールでのエポキシ樹脂の力学特性評価法を構築することを検討した。さらに、CFRP 引張強度と得られたマイクロメートルスケールでの樹脂特性との相関を解析することにより、CFRP 引張強度向上のためのマトリックス樹脂の設計指針を得ることを目標とした。

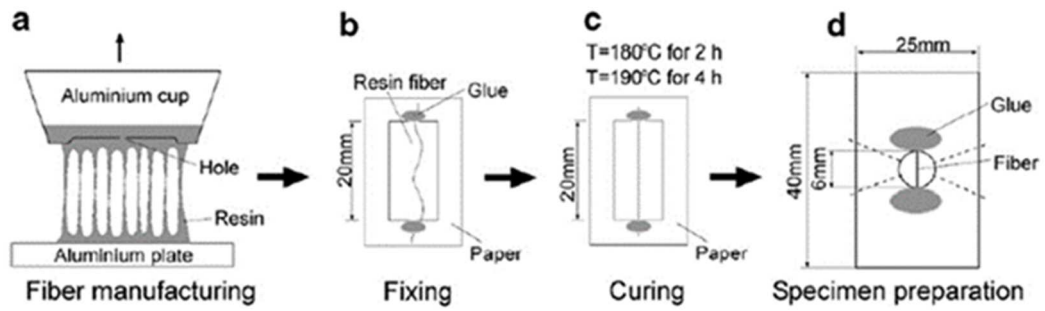


図 4-2 Hobbiebrunken らによる繊維状エポキシ樹脂試験片の作製方法 [8]

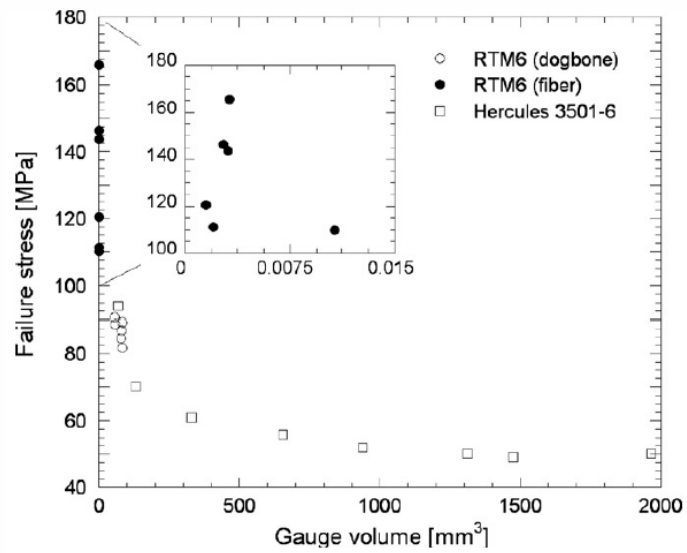


図 4-3 Hobbiebrunken らの検討による樹脂引張強度と試験片体積の関係の検証結果 [8]

4. 2. 実験

4. 2. 1. 使用したエポキシ樹脂系

本章で使用したエポキシ樹脂および硬化剤を表 4-1 に示す。表 4-2 に示す 6 種の樹脂組成を調製し検討を行った。DM-A1 および DM-A2 は TGDDM に別種のエポキシ樹脂化合物を添加した組成である。硬化剤については、VaRTM 成形法にて CFRP を作製するため、液状のジアミン化合物である DETDA または POPDA を用いた。

表 4-1 第 4 章で使用したエポキシ樹脂、硬化剤

Category	Chemical structure	Chemical name	Products name	Maker	Epoxy equivalent weight (g/eq.)	Active hydrogen equivalent weight (g/eq.)
		Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM)	Araldite MY721	Huntsman Advanced Materials	115	-
Epoxy resin		Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA)	Araldite GY6010	Huntsman Advanced Materials	185	-
		Tetraglycidyl-m-aminophenol (TGMAP)	Araldite MY0610	Huntsman Advanced Materials	98	-
Curing agent		3,5-diethyl-2,4-toluenediamine (DETDA)	Aradur 5200	Huntsman Advanced Materials	-	45
		Polyoxypropylene diamine (POPDA)	JEFFAMINE D230	Huntsman Advanced Materials	-	57

表 4-2 第 4 章で調製した樹脂組成

Entry	Epoxy resin ^{*1}					Curing agent ^{*1}	
	TGDDM	DGEBA	TGMAP	Epoxy compound	Epoxy compound	DETDA	POPDA
				α	β		
			(phr) ^{*2}		(phr) ^{*2}		
DM-1	100	-	-	-	-	39	-
BA-1	-	100	-	-	-	24	-
AP-1	-	-	100	-	-	46	-
DM-A1	70	-	-	30	-	35	-
DM-A2	70	-	-	-	30	39	-
POP-1	-	100	-	-	-	-	31

*1 Epoxide/N-H = 1/1 (molar ratio)

*2 phr = parts per hundred resin

4. 2. 2. Bulk エポキシ樹脂硬化物の作製

エポキシ樹脂および硬化剤を秤量し、60°C に加熱して均一になるまで攪拌した後、真空脱泡を行い、樹脂組成物を調製した。厚さ 3.2 mm (引張試験用) または 6mm (圧縮試験用) のテフロン製スペーサーを用いた、幅 200 mm のモールドの中に樹脂組成物を流し入れ、以下の条件で加熱硬化させた。以降では、ミリメートルスケールのエポキシ樹脂試験片を“Bulk 試験片”または“Bulk エポキシ樹脂硬化物”と呼称する。

・硬化条件：130 °C 1hour+180 °C 2hour (昇温速度：5°C/min、降温速度：2.5°C/min)

4. 2. 3. マイクロメートルスケールのエポキシ樹脂硬化物の作製

本研究で確立したファイバー形状のマイクロメートルスケールのエポキシ樹脂硬化物の作製方法を図 4-4 に示す。エポキシ樹脂組成物 2~5g を直径 4 cm のアルミカップにいれ、オープン中で 130 °C で増粘するまで保持した。増粘までに要する時間は樹脂種によって異なり、25 分から 60 分の保持時間が必要となる。エポキシ樹脂組成物が増粘した後に、オープン中で直径 0.7 mm の針をさし、エポキシ樹脂を繊維状に長さ 10 cm まで引き出した。引き出したエポキシ樹脂の半硬化物を、はさみで 3 cm 程度にカットし、耐熱テープで紙枠に固定した後、80 °C/1hour → 130 °C/30min → 180 °C/2hour (昇温速度：5 °C/min) の条件で硬化させた。硬化後の繊維状エポキシ樹脂硬化物を、引張試験用に中央の空洞部長さが 12.7 mm の別の紙枠にテープと接着剤で固定し、把持部に厚紙をタブとして取り付け、引張試験片を作製した。引張試験において測定治具に試験片を設置した後、紙枠の左右をカットして試験を行った。以降では、マイクロメートルスケールのファイバー状エポキシ樹脂硬化物を”Epoxy micro fiber”と呼称することがある。

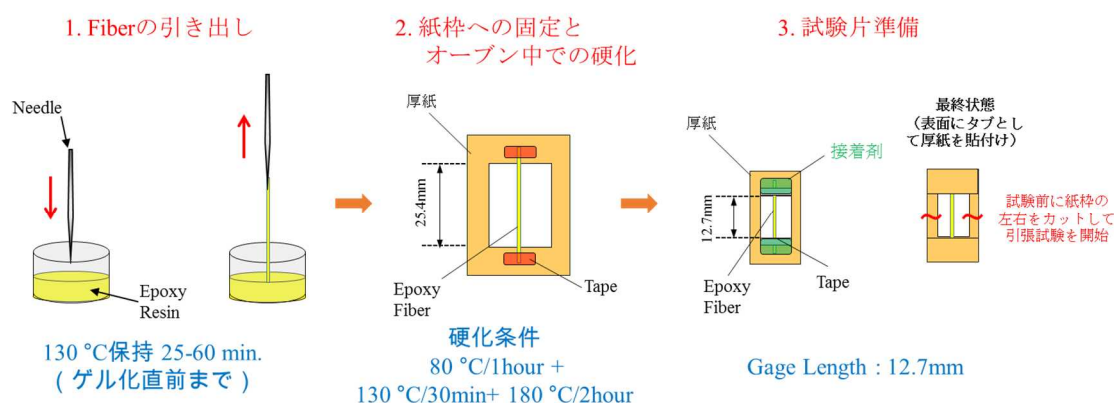


図 4-4 マイクロメートルスケールのファイバー形状エポキシ樹脂の作製方法

4. 2. 4. 樹脂組成物および樹脂硬化物の特性評価

- 示差走査熱量計(DSC)測定

樹脂組成物、Epoxy micro fiber、Bulk エポキシ樹脂硬化物を用いて、以下の条件で測定した。DSC 測定におけるガラス転移温度は、ガラス転移時の階段上変化部分の midpoint より算出した。硬化度は以下の式 1 より算出した。

- ・測定装置 : 示差走査熱量計 (Mettler Toledo DSC1)
- ・測定温度 : 50 °C~350 °C
- ・昇温速度 : 5 °C/min

$$\text{硬化度} = (1 - \text{硬化物の残存発熱ピーク面積} / \text{未硬化物の発熱ピーク面積}) \times 100 \quad (\text{式 1})$$

- ファイバー形状のマイクロメートルスケールのエポキシ樹脂硬化物の直径測定

KEYENCE 製レーザー顕微鏡 VK-X100 を用いて Epoxy micro fiber の直径を測定した。試験片の端から 2.5mm 毎に 4 点測定し、平均値をその試験片の直径とした (試験片長:12.7mm)。

[試験片選択条件]

Fiber 引張試験を実施するにあたり、精度良い測定のため、長手方向で直径にムラがあるものは排除した。また、繊維直径が破断伸度への影響が強いと予測されるため、一定の範囲の直径のものを選定することとし、以下の①と②の両方を満たす試験片のみを試験に用いた。

①測定した 4 点の直径全てが、平均直径の±5%以内に入る。

②平均直径が 100~150 μm (断面積 0.008~0.018 mm²) の範囲。

- ファイバー形状のマイクロメートルスケールのエポキシ樹脂硬化物の引張試験

ASTM C1557 に基づき下記条件で試験を行い、引張特性を算出した。

- ・ 測定装置 : Instron Micro Tester 5848 ロードセル 5N
- ・ クロスヘッドスピード : 1.27 mm/min
- ・ サンプル数 : n=5 以上
- ・ Gage Length : 12.7 mm

[歪測定について]

試験片の歪については、ASTM C1557 に基づき Machine Compliance 補正を行い、クロスヘッド移動量より算出した。Machine Compliance 測定は、Stainless Steel Wire（直径 260 μ m、弾性率 260GPa）を用いて引張試験を行い、図 4-5 の $\delta L/F - 10/A$ のグラフより Y 切片の値 0.0178mm/N を Machine Compliance とした。ここで、 $\delta L/F$: 荷重-クロスヘッド移動量曲線の傾きの逆数、 $10/A$: Gage Length / 試験片断面積 を示す。算出した Machine Compliance の値を用い、以下の式 2 より試験片歪量を求めた。エネルギー吸収量については、応力-歪曲線の面積より算出した。

$$\text{試験片歪量} = (\text{クロスヘッド移動量} - \text{Machine Compliance} \times \text{荷重}) / \text{Gage length} \quad (\text{式 2})$$

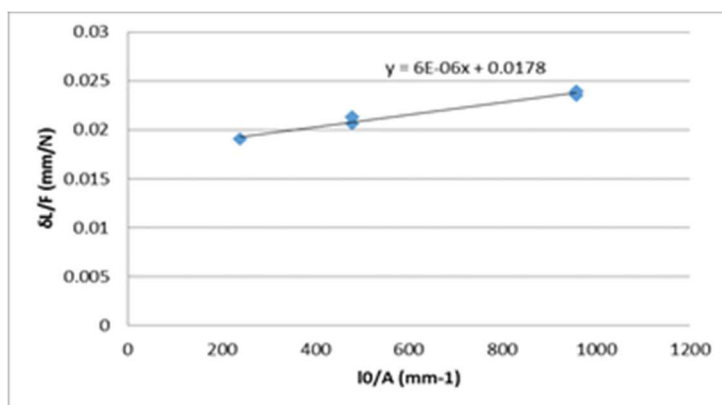


図 4-5 Stainless steel wire の引張試験による Machine Compliance 測定

- Bulk エポキシ樹脂硬化物の引張試験

ASTM D638 に基づき下記条件で試験を行い、引張特性を評価した。試験片形状は Dog-bone 型であり、板状硬化物からレーザー加工により切り出し、研磨による鏡面仕上げを行った。エネルギー吸収量については、応力-歪曲線の面積より算出した。

- ・測定装置 : インストロン 5567 型万能試験機 ロードセル 5kN(0.5t)
- ・クロスヘッドスピード : 1.27 mm/min
- ・サンプル数 : n=5
- ・試験片サイズ : 図 4-6 図の通り作製した。厚みは 3.2mm
- ・歪測定 : Vishay 社製 SR-4 Strain Gage を使用

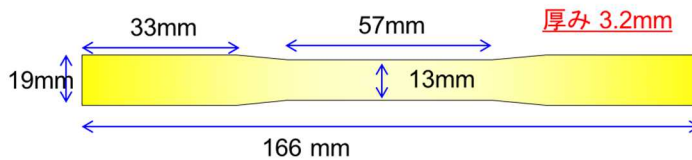


図 4-6 Bulk 樹脂硬化物の Dog-bone 型引張試験片

- Bulk エポキシ樹脂硬化物の圧縮試験

ASTM D695 に基づき下記条件で試験を行い、圧縮特性を測定した。

- ・測定装置 : インストロン 5567 型万能試験機 ロードセル 30kN(3t)
- ・クロスヘッドスピード : 1.27 mm/min
- ・サンプル数 : n=5
- ・試験片サイズ : 幅 6 mm、長さ 6 mm、厚さ 6 mm

4. 2. 5. CFRP 硬化板の作製

炭素繊維 (TORAYCA® T700S-24K-50C) を一方向に配列させたノンクリンプ型織物 (単位面積あたりの炭素繊維量 : 422 g/m²) を強化繊維基材として使用し、Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding (VaRTM)法により、CFRP 硬化板を作製した。2枚のノンクリンプ型織物を同じ方向に積層し、離型処理したアルミ製のツール板上に配置した。また、織物内部への樹脂の含浸を加速させる目的で、通気媒体を積層した織物の上に配置した。吸引用のノズルを配置し、ポリアミド製のバギングフィルムでアルミ製ツール板を覆い、60 °C で 30 分間真空吸引することで、エポキシ樹脂組成物を織物内部に含浸させた (図 4-7 参照)。その後、130 °C で 1 時間硬化させ、CFRP 硬化板を取り出し、更に 180 °C で 2 時間後硬化することで目的の CFRP 硬化板を得た。

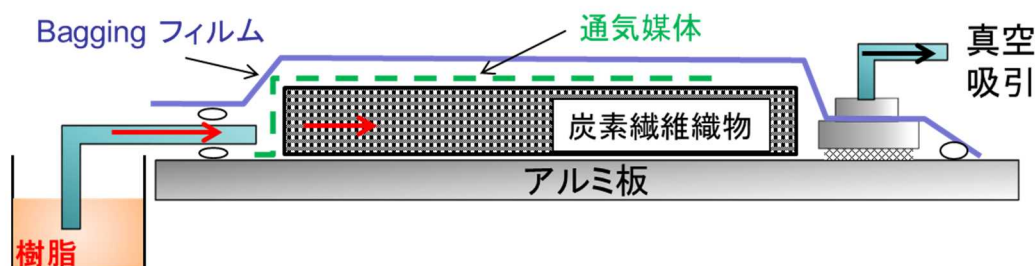


図 4-7 本検討で行った VaRTM 成形法の構成

4. 2. 6. CFRP の引張試験

Instron 社製万能試験機を用いて、ASTM D3039 に基づき引張強度および弾性率を評価した。試験片の歪みは歪みゲージを用いて測定した。応力および弾性率は、(式 3) および (式 4) により炭素繊維の体積割合 (V_f) が 60%の状態に換算して正規化した。式中で、 V_f は炭素繊維の体積割合、 σ_{60} は V_f 60%に正規化した応力、 σ は応力、 E_{60} は V_f 60%に正規化した弾性率、 E は弾性率を示す。

- ・試験片サイズ : 長さ 250 mm、幅 12.7 mm、厚さ 1.0 mm (タブ長さ 40 mm)
- ・クロスヘッド速度 (試験速度) : 1.27 mm/min

$$\sigma_{60} = \sigma \times 60 / V_f \quad (\text{式 3})$$

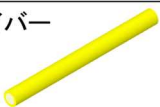
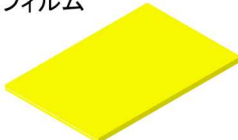
$$E_{60} = E \times 60 / V_f \quad (\text{式 4})$$

4. 3. 結果と考察

4. 3. 1. マイクロメートルスケールのエポキシ樹脂試験片作製

マイクロメートルスケールのエポキシ樹脂試験片として、ファイバー形状とフィルム形状の2種を考えた(表 4-3)。ファイバー形状については、「エポキシ樹脂が反応により増粘した段階で延伸する手法」、フィルム形状についてはスピンのコーティングまたはホットプレスでの方法を検討した。スピンのコーティングを用いたフィルム化では、厚みが約 10 μm の薄膜の作製に成功したが、シリコンウェハー基板から引きはがす際に強い力が必要であり、表面に欠陥が発生する可能性があるため、力学特性評価には不適と判断して別の作製方法の検討に進んだ。ホットプレスによる方法では、膜厚が 20 μm から 100 μm のフィルムが作製できたが、膜厚が不均一かつボイドが存在したため、ボイド部で容易に破断し、品位のよい試験片は得られなかった。

表 4-3 検討したマイクロメートルスケールの試験片作製方法

形状	作製手法	想定される課題
ファイバー 	延伸	➤ 延伸後の形状維持
フィルム 	スピンのコーティング	➤ 溶媒の残存 ➤ 基板からの引き剥がし時の破損
	ホットプレス	➤ 膜厚の均一性

ファイバー形状の試験片作製の初期検討として、Hobbiebrunken らの報告に記載の方法を実施した(図 43 参照)。金属板に樹脂を挟み、オープン内で昇温し樹脂を増粘させたところで板を引き離し、その際にできる繊維形状のエポキシ樹脂を取り出して硬化させる方法である。しかし、取り出した繊維状のエポキシ樹脂がその後の硬化過程で熔融してしまい、繊維形状を保ったまま硬化させることができなかった。金属板を引き離すタイミングの判断が重要で、早過ぎると硬化時に熔融し、遅いと引き剥がせなくなるため、結局この方法では目的の試験片が得られなかった。

増粘時にファイバー化する方法では、増粘開始までの時間の判断が必要となるため、130 $^{\circ}\text{C}$ 等温保持状態での粘度変化を測定した。図 4-8 および表 4-4 に測定結果を示す。各樹脂系により増粘開始のタイミングは異なり、25-60 分の間で増粘開始が起こることを確認した。また、樹脂粘度が 5 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ に達した際の硬化度は 40~68%であり、半硬化状態であることがわかった。ファイバー化の方法について検討した結果、増粘したエポキシ樹脂に針を刺し引き出すことで、マイクロメートルスケールのファイバーが得られることが明らか

かとなった。針でファイバー状に引き出した後、紙枠に固定し硬化することで、最小で直径 $5\ \mu\text{m}$ のファイバー状のエポキシ樹脂硬化物が得られた。本研究で確立したマイクロメートルスケールのファイバー形状のエポキシ樹脂試験片の作製方法を図 4-4 に示す。以降では本試験片を”Epoxy micro fiber “と呼称することがある。針を用いることで随時ゲル化の状態（粘度）を確認することができ、繊維を引き出すタイミングの微調整を行うことが可能となった。また、金属板を用いる場合に比べて繊維状試験片にボイドが含まれにくくなると期待される。温度条件について検討した結果、 $150\ ^\circ\text{C}$ や $180\ ^\circ\text{C}$ の高温で短時間にゲル化させるよりも、 $130\ ^\circ\text{C}$ の比較的低温で保持する方が粘度の上昇が緩やかであり、繊維引出しに最適な粘度を保持する時間が長いため、多くの試験片を作製することが可能となった。また、紙枠への繊維の固定後、 $130\ ^\circ\text{C}$ での再硬化時に繊維状の半硬化エポキシ樹脂が溶融し、消失することがある。そこで、 $80\ ^\circ\text{C}$ で 1 時間保持し硬化度をあげることで、 $130\ ^\circ\text{C}$ での再硬化時に溶融しにくくなり、80%程度の高い確率で繊維形状を保ったまま硬化物が得られるまでになった。上記検討結果より、最終的な硬化条件は、「 $80\ ^\circ\text{C}/1\text{hour}\rightarrow 130\ ^\circ\text{C}/30\text{min}\rightarrow 180\ ^\circ\text{C}/2\text{hour}$ （昇温速度： $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ）」と定めた。

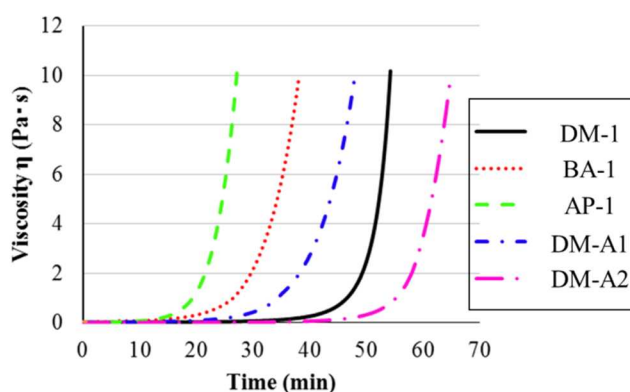


図 4-8 130°C 保持での各種未硬化エポキシ樹脂の増粘曲線

表 4-4 130 °C 保持での未硬化樹脂の増粘挙動および硬化度測定

	130 °C で樹脂粘度が 5 Pa·s に達するまでの時間 (min)	樹脂粘度が 5Pa·s に達した際の 硬化度 (%) ^{*1}
DM-1	52	45
BA-1	34	68
AP-1	25	40
DM-A1	44	48
DM-A2	62	50

*1: Evaluated by DSC

4. 3. 2. Bulk およびマイクロメートルスケール試験片の構造の同一性確認

Epoxy micro fiber と Bulk 試験片では体積あたりの表面積が大きく異なるため、蓄熱の差により硬化度に違いが生じる可能性がある。硬化度に差がある場合、力学特性に影響する可能性があるため、DSC により硬化度の確認を行った。表 4-5 に示す通り、Epoxy micro fiber と Bulk 試験片で同等の硬化度を示しており、両者で硬化状態に差がないことを確認した。

表 4-5 Epoxy micro fiber と Bulk 硬化物の硬化度比較 (DSC 測定)

Sample name	Degree of cure(%)	
	Epoxy resin fiber	Macroscopic specimen
DM-1	93	92
BA-1	100	100
AP-1	99	98
DM-A1	95	92
DM-A2	99	99

4. 3. 3. マイクロメートルスケールのエポキシ樹脂の引張特性

Epoxy micro fiber の引張試験を行い、Bulk 試験片との比較を行った。結果を表 4-6 に、応力-歪曲線を図 4-9 および図 4-10 に、Epoxy micro fiber 引張試験の様子を図 4-11 に示す。Bulk 試験片の応力-歪曲線では降伏点は見られず、脆性材料の挙動を示したと対照的に、Epoxy micro fiber は延性材料としての挙動を示し、全ての水準において降伏点を確認された。Epoxy micro fiber の破断強度・伸度は、Bulk 試験片に比べて著しく高く、例として DM-1 系では破断伸度が約 10 倍、最大応力（降伏応力または破断応力）は約 2 倍に増加する結果を示した。

Bulk 試験片対比 Epoxy micro fiber が高い破断強度・伸度を示した理由として、3つの要因が考えられる。1つ目は「欠陥の存在確率」であり、試験片サイズの低下とともにエポキシ樹脂中の平均欠陥サイズが低下し、破壊につながる欠陥の存在確率が小さくなったことで強度が増加したと考える。これは、Odom らの報告の傾向とも合致する [7]。2つ目の要因として、「応力状態の変化」が考えられる。Epoxy micro fiber は Bulk 試験片に比べて試験片断面積が非常に小さいため、応力状態が平面歪状態から平面応力状態へと変化した可能性がある。平面応力状態では、厚み方向の拘束がないため、高い破断伸度を示す傾向にある。3つ目の要因としては、「試験片の表面粗さ」が考えられる。図 4-12 に Bulk 試験片および Epoxy micro fiber 表面の SEM 観察結果を示した。Bulk 試験片では切削加工を行った後に研磨して表面を平滑にするのに対し、Epoxy micro fiber は機械加工を経ず作製している

ため、表面が非常に平滑であることがわかった。表面の粗さはクラック発生の原因となり破断伸度に影響を与えるため、表面の平滑性の差も Bulk 試験片と Epoxy micro fiber の破断伸度の差に影響したと考えられる。材料特性のポテンシャル確認のためには、表面粗さの影響を可能な限り排除したいため、高品位（平滑表面）の試験片が得られる点も Epoxy micro fiber の手法の優れた点の一つであると考えている。本結果より、マイクロメートルスケールのエポキシ樹脂は極めて高い延性と強度を有し、Bulk 試験片の特性とは大きく異なることを確認した。

また、降伏応力については DM-A2 が最も高い値を示し、以下 AP-1, DM-1, DM-A1, BA-1 の順であった。Bulk 試験片の最大応力の序列は、BA-1=AP-1>DM-A1>DM-A2>DM-1 となっており大きく異なる結果となった。弾性率について、Epoxy micro fiber にはサイズの関係で歪ゲージを取り付けられないため、クロスヘッドの移動量を変位として弾性率を算出している。弾性率に関しては、Epoxy micro fiber と Bulk 試験片は同等の値であり、Epoxy micro fiber の引張試験時に把持部での滑りは起きていないことがわかった。よって、Epoxy micro fiber で得られた破断伸度に把持部の滑りは含まれておらず、純粹に試験片の伸度を表していることがわかる。また、ファイバー試験片作製工程での延伸時に分子配列が起きる可能性があるが、弾性率に大きな差が生じていないことから、著しい分子配列は発生していないと考えている。

表 4-6 Epoxy micro fiber および Bulk 試験片の引張試験結果

Entry	Yield Stress (MPa)		Failure Stress (MPa)		Failure Strain (%)		Modulus (GPa)		Energy Absorption (mJ/mm ³)		
	Avg.	SD.	Avg.	SD.	Avg.	SD.	Avg.	SD.	Avg.	SD.	
Epoxy fiber specimen	DM-1	103	6	107	10	25	11	3.1	0.2	2368	1142
	BA-1	84	6	89	11	42	18	2.9	0.2	3328	1623
	AP-1	106	5	112	10	22	15	3.4	0.3	2082	1550
	DM-A1	100	6	104	4	21	6	3.0	0.2	1857	582
	DM-A2	114	6	107	5	20	9	3.3	0.2	1981	987
Macroscopic Specimen	DM-1			51	5	1.7	0.2	3.6	0.1	46	11
	BA-1			70	4	4.9	0.6	2.9	0.0	215	39
	AP-1			70	16	2.3	0.8	4.3	0.3	97	55
	DM-A1			63	14	2.6	0.9	3.4	0.0	97	61
	DM-A2			60	19	1.7	0.7	4.3	0.2	62	44

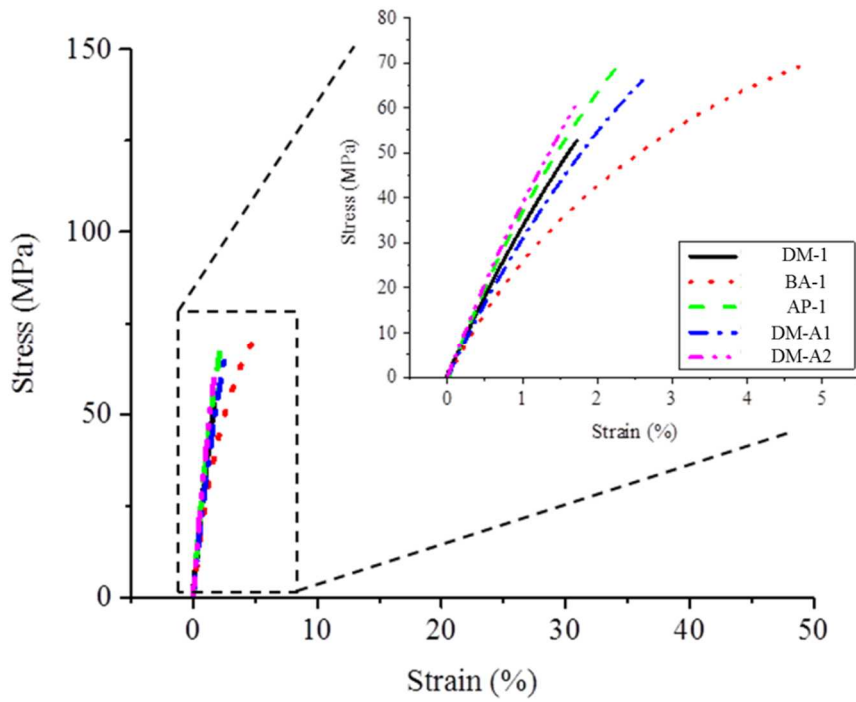


図 4-9 Bulk 試験片の引張試験時の Stress-Strain Curve

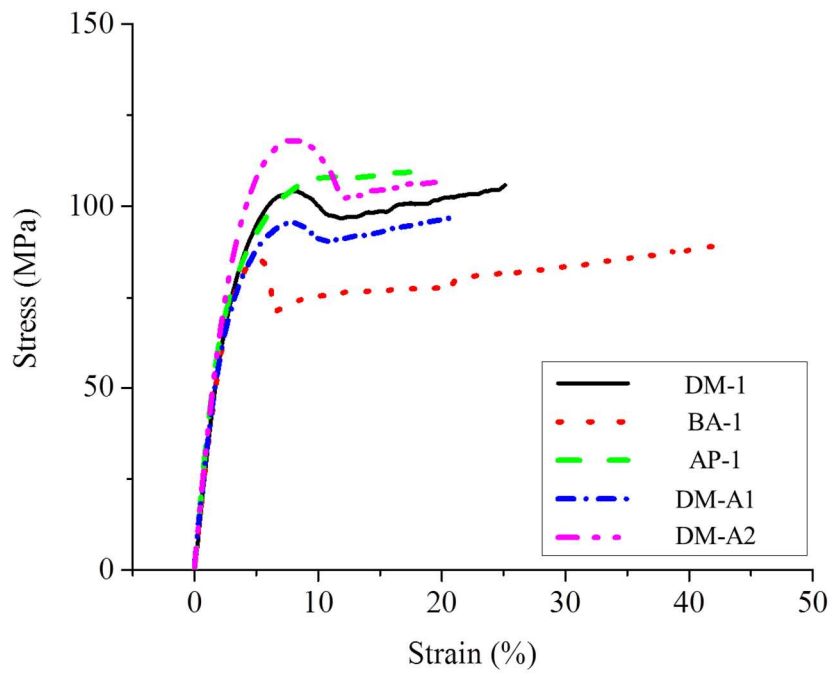


図 4-10 Epoxy micro fiber 引張試験時の Stress-Strain Curve

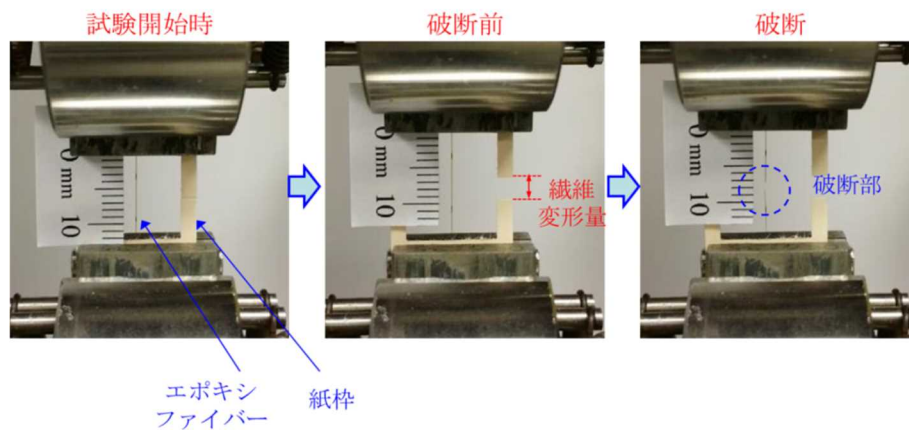


図 4-11 Epoxy micro fiber 引張試験の破断までの様子

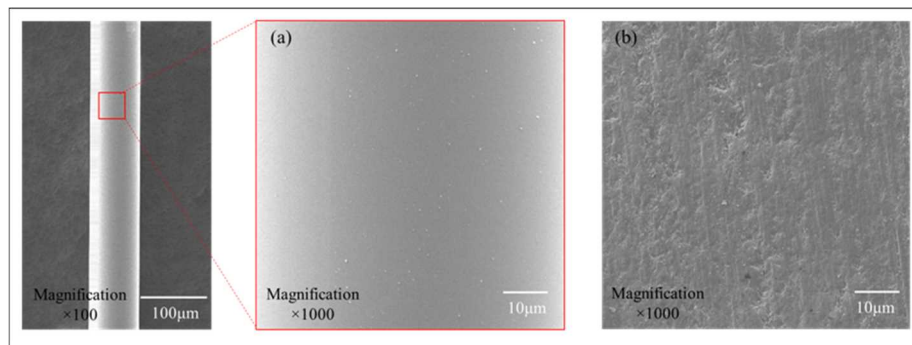


図 4-12 試験片表面の SEM 観察結果 (a)Epoxy micro fiber (b)Bulk 試験片

レーザー顕微鏡による Epoxy micro fiber の引張試験後の断面観察の結果を図 4-13 に示す。全ての試験片の破断面でボイドは観察されず、試験片の品質が良好であることを確認した。破壊起点については、約 80% が試験片表面からのもので、約 20% が内部からの破壊であった。さらに図 4-13 (右) のように断面が楕円形状の試験片が存在し、それらは初期断面積がレーザー顕微鏡による直径からの計算からは算出できないため、試験結果から除外した。

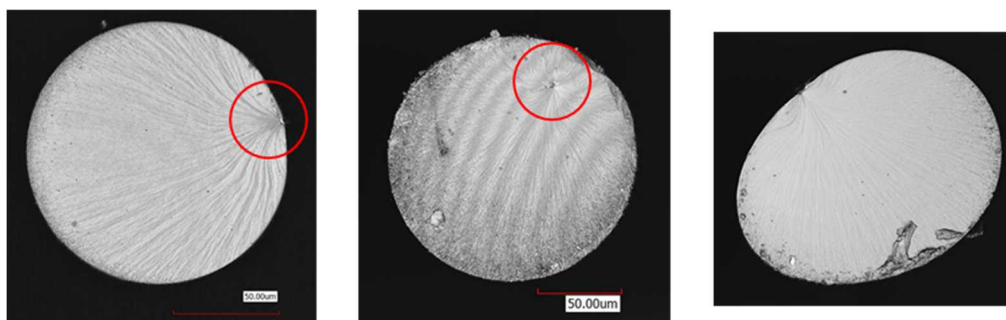


図 4-13 Epoxy micro fiber 破面観察 (左) 表面破壊 (中) 内部破壊 (右) 楕円形

4. 3. 4. マイクロメートルスケール引張特性におけるサイズの影響

試験片直径を 50~400 μm (試験片体積 0.05~2 mm^3) の範囲で変更し、各種特性へのサイズの影響を検証した。試験片体積と降伏応力、破断強度、弾性率、破断伸度の関係を、それぞれ図 4-14、図 4-15、図 4-16、図 4-17 に示す。また、図中の破線は、Bulk 試験片の値を示す。降伏応力および破断強度に関しては Bulk 試験片の最大応力 (破断時応力) に対して高い値を示しており、50~400 μm の範囲の試験片直径の差は降伏応力に影響しないことが確認された。また、想定通り弾性率への試験片の直径の影響は見られず、ほぼ一定の値であった。一方、破断伸度は試験片体積の低下に伴い増加する傾向が見られた。この傾向は、Odom らの報告にもあるように [7]、試験片が小さくなるほど破壊につながる欠陥の存在確率が低下することに起因していると考えている。この結果からも、各水準で破断伸度を比較する際は試験片のサイズを限定する必要があることがわかる。また、試験片直径が小さくなるほど、レーザー顕微鏡にて直径を測定した際の誤差が、応力および弾性率に与える影響が大きくなるため、直径 100~150 μm の範囲での比較が好ましいと判断した。本測定に用いた試験片サイズは、CFRP 中での CF 間 (数 μm 以下) に対して未だ大きい、本結果の傾向より、数 μm 以下まで試験片サイズが小さくなっても、破断伸度は更に高くなるが、弾性率・降伏応力に関しては本試験の結果と同等と判断してよいと考えている。

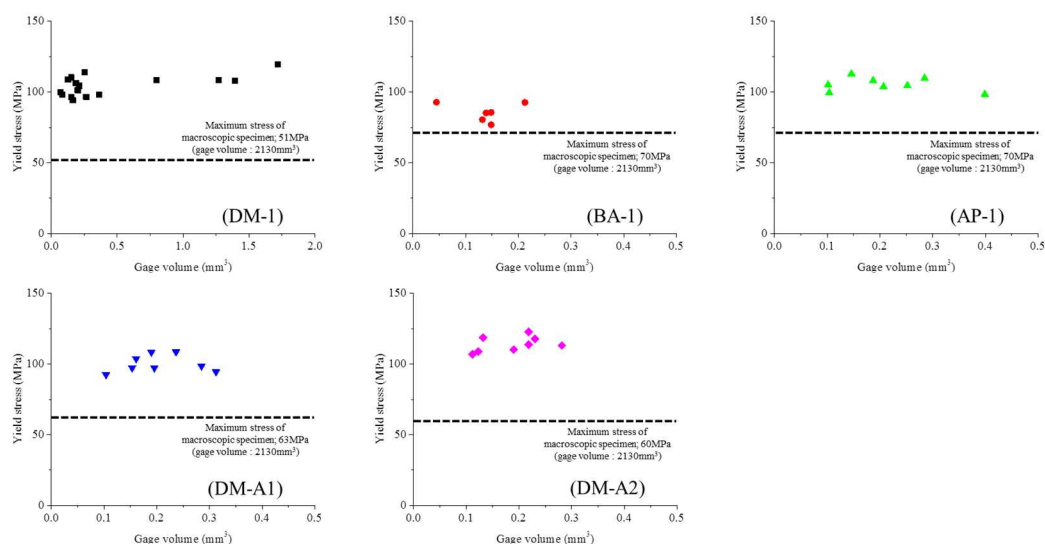


図 4-14 Epoxy micro fiber 体積と降伏応力の関係

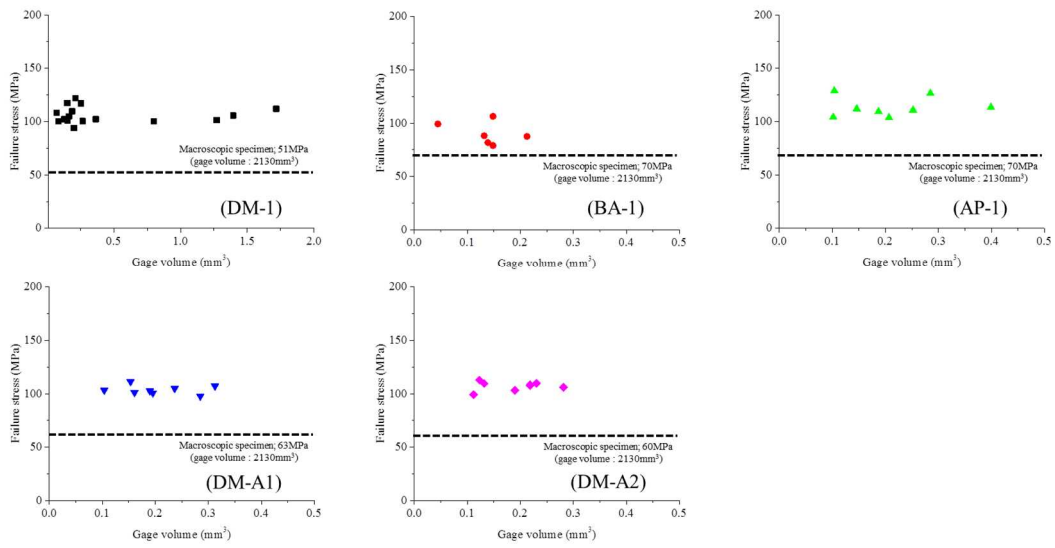


図 4-15 Epoxy micro fiber 体積と破断強度の関係

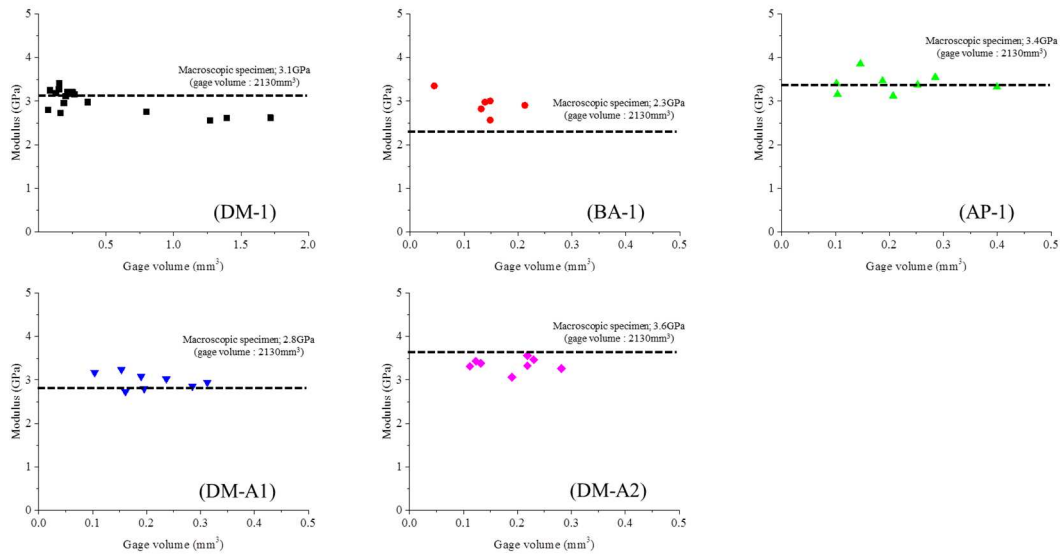


図 4-16 Epoxy micro fiber 体積と弾性率の関係

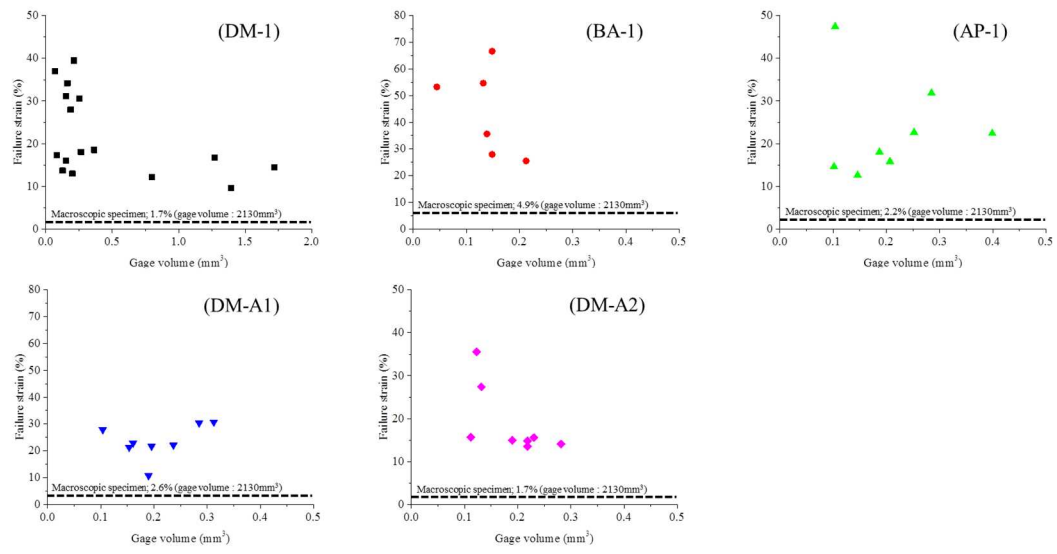


図 4-17 Epoxy micro fiber 体積と破断伸度の関係

4. 3. 5. Bulk およびマイクロメートルスケール試験片の降伏応力の比較

樹脂圧縮試験では破壊歪が引張試験に比べて高く、降伏挙動を確認することができるため、従来の Bulk 試験片でも降伏応力が算出可能である。Bulk 試験片での樹脂圧縮試験を実施し、Epoxy micro fiber 引張試験から得られる降伏応力との比較を行った。結果を表 4-7 に、応力-歪曲線を図 4-18 に示す。樹脂圧縮試験から得た降伏応力の序列は、AP-1>DM-A2>DM-1>DM-A1>BA-1 であったが、Epoxy micro fiber 引張試験では、DM-A2 が AP-1 より降伏応力が高く、DM-A2>AP-1>DM-1>DM-A1>BA-1 の順であった。この結果より、Epoxy micro fiber 引張試験と Bulk 圧縮試験とでは、各水準の降伏応力の序列が異なることがわかった。そこで次項において、各樹脂を用いた CFRP 引張強度の測定を行い、相関関係の検証を行った。

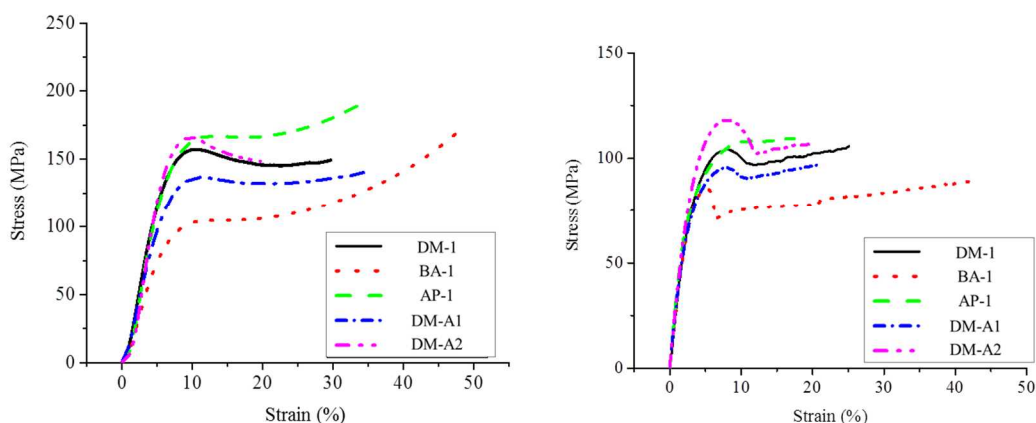


図 4-18 (左) Bulk 樹脂圧縮試験、(右) Epoxy micro fiber 引張試験の Stress-Strain Curve

表 4-7 Bulk 樹脂圧縮試験と Epoxy micro fiber から得られる降伏応力の比較

Sample name	Bulk compression test		Micro fiber tensile test	
	Yield stress (MPa)	Relative value against DM-1	Yield stress (MPa)	Relative value against DM-1
DM-1	174	100%	103	100%
BA-1	120	69%	84	82%
AP-1	190	109%	106	103%
DM-A1	153	88%	99	96%
DM-A2	183	105%	114	111%

4. 3. 6. マイクロメートルスケールの樹脂特性の CFRP 引張強度への影響

5 種のエポキシ樹脂を用い、VaRTM 法により CFRP 平板を作製し、CFRP 引張強度の評価を実施した。結果を表 4-8 に示しており、記載の強度および弾性率は炭素繊維の体積割合を 60% に正規化した場合の換算値である。使用した炭素繊維 T700SC の弾性率は 230 GPa であり、複合則に従うと繊維軸方向の CFRP の弾性率は炭素繊維の体積割合が 60% の際は約 138GPa となる。本試験結果の弾性率は 131 GPa~140 GPa と合理的な値であり、炭素繊維の配向など試験片の品位および測定に問題がなかったことを示している。

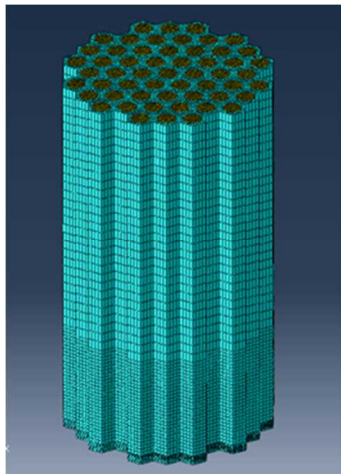
表 4-8 CFRP 引張試験結果

Entry	Strength(MPa)		Failure strain (%)		Modulus (GPa)	
	Avg.	S.D.	Avg.	S.D.	Avg.	S.D.
DM-1	2068	131	1.55	0.07	137	4
BA-1	2304	60	1.67	0.06	138	2
AP-1	2198	120	1.59	0.04	137	3
DM-A1	2122	222	1.57	0.07	140	3
DM-A2	2415	168	1.76	0.18	131	3

Carbon fiber: T700SC-24K-50C non-crimp fabric

Strength and Modulus were normalized to 60% fiber volume fraction

最も高い樹脂降伏応力を示した DM-A2 からなる CFRP は、最大の引張強度を示した。Heuvel らはマトリックス樹脂の降伏応力が増加することで、応力回復距離は短くなることを述べている [3, 4]。そこで、有限要素法による解析により、本系樹脂での応力回復距離を算出した。有限要素法の条件を図 4-19 に、有限要素法による応力回復と破断点からの距離の関係を図 4-20 に示す。有限要素法での解析には、Epoxy micro fiber 引張試験より得られた降伏応力、弾性率を用いている。また、応力回復距離は「破断繊維の応力が 90% まで回復した点」と定義した。図 4-20 に示した結果においても、樹脂の降伏応力の向上により応力回復距離が低下する傾向を示しており、DM-A2 が最も短い応力回復距離を示した。これらの結果より、応力回復距離が低下した効果によって CFRP の引張強度が向上したものと考えている。



[解析条件]

- 炭素繊維弾性率：230 GPa
- 炭素繊維直径：7 μm
- 繊維体積割合：60%
- 六方細密充填構造

図 4-19 有限要素法による応力回復距離の解析条件

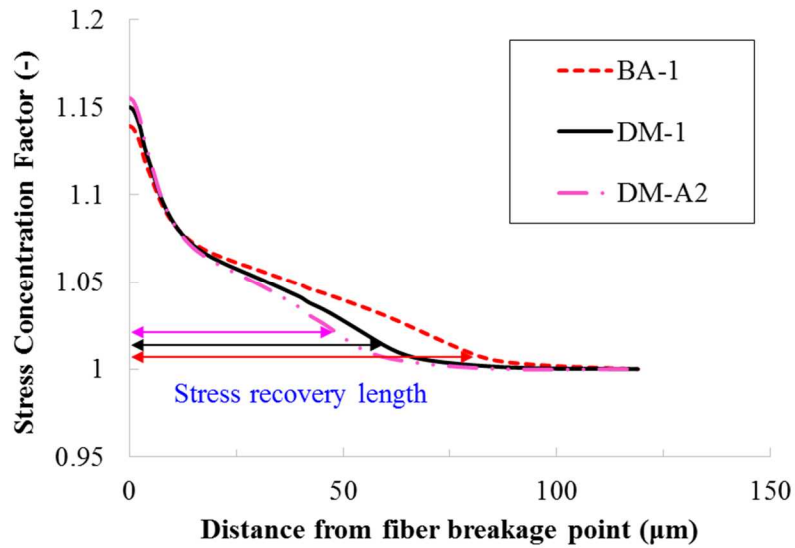


図 4-20 有限要素法解析による繊維破断部周辺の応力回復挙動

最も高い樹破断伸度を示した BA-1 よりなる CFRP は、二番目に高い CFRP 引張強度を示した。Ganesh らは、ガラス繊維強化プラスチックの引張試験において、繊維破断部周辺のマトリックス樹脂の歪みは 20%以上であることをシミュレーション解析により報告している [10]。本 CFRP 系においても、繊維破断部周辺のマトリックス樹脂の歪み量の解析を、図 4-19 に示す条件での有限要素法解析により実施した。結果を図 4-21 に示しており、繊維破断部周辺では、マトリックス樹脂は最大で 50%以上の歪みを受けることが確認された。今回の有限要素法解析では、マトリックス樹脂の破壊はモデルに入れておらず、樹脂の降伏のみを考慮したモデルを使用している。ここで BA-1 のような高伸度の樹脂系では、炭素繊維の破断により 50%程度の高い破断歪みが生じた場合でも樹脂の破壊がおこらず、マトリックスクラックが生じない可能性がある。その結果、隣接繊維への応力集中を低下することで、CFRP の引張強度が向上したものと考えている。

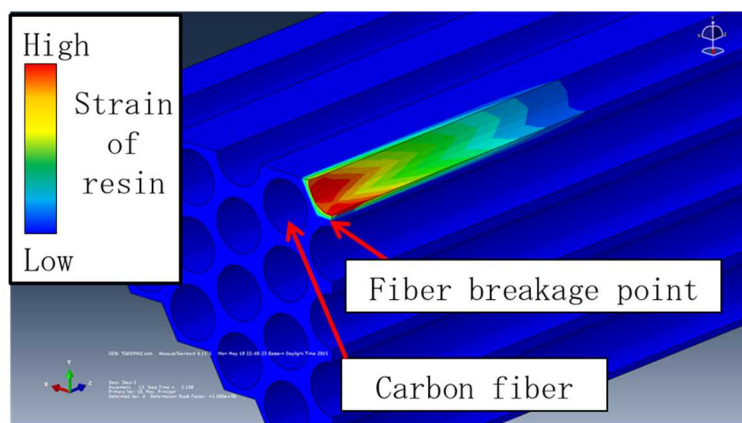


図 4-21 炭素繊維破断部周辺のマトリックス樹脂の歪み量（有限要素法解析）

破断伸度の CFRP 引張強度への影響を検証するため、BA-1 よりもさらに破断伸度の高い樹脂系を用いて CFRP 引張強度を評価した。BA-1 の硬化剤を芳香族アミンである DETDA から脂肪族長鎖アミンである POPDA へと変更し、柔軟かつ架橋点間距離の長い構造とした (POP-1)。POP-1 のエポキシマイクロファイバーの引張試験結果を表 4-9 に、応力-歪み曲線を図 4-22 に示す。想定通り、マイクロファイバー試験において POP-1 の破断伸度は高く、94%という BA-1 に比べて 2 倍以上の極めて高い値を示した。一方で、Bulk の引張試験では POP-1 の破断伸度は BA-1 以下の値であった。Bulk 試験片において POP-1 の破断伸度が BA-1 対比で低かった理由としては、レーザー加工による試験片切り出し時の表面の熱分解によるもの（レーザー加工後に研磨による鏡面仕上げを行っている）、またはマイクロメートルスケールと Bulk での特性の違いが可能性として考えられるが、現時点では確認はできていない。POP-1 を用いた CFRP の引張試験結果を図 4-23 に示す。POP-1 を用いた CFRP の破断強度は、BA-1 から 14%、DM-A2 から 9%増加しており、これはマイクロメートルスケール特性評価での樹脂の破断伸度向上による効果と考えている。

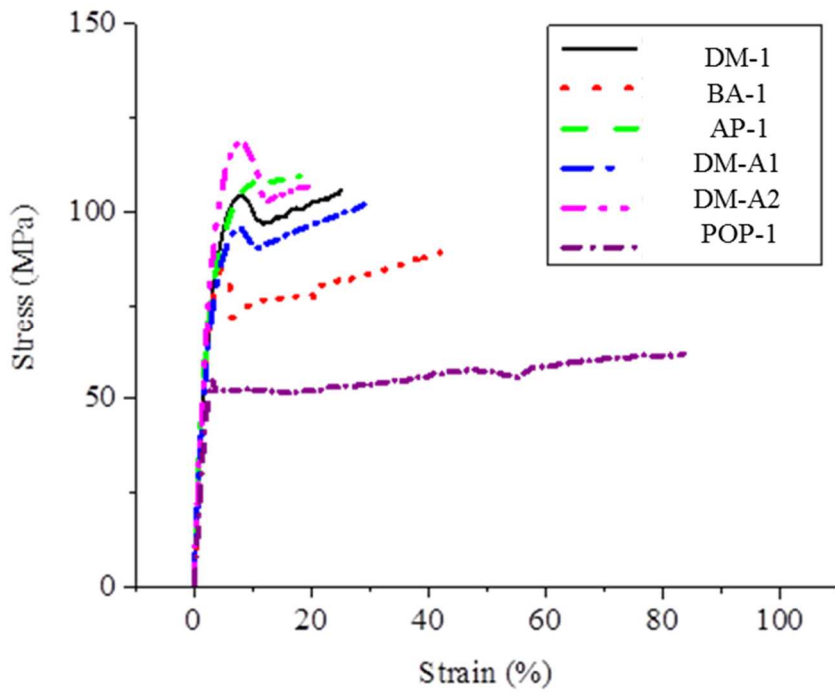


図 4-22 Epoxy micro fiber 引張試験の Stress-Strain Curve

表 4-9 Epoxy micro fiber および Bulk 試験片の引張試験結果

	Entry	Yield Stress		Failure Stress		Failure Strain		Modulus	
		Avg.	SD.	Avg.	SD.	Avg.	SD.	Avg.	SD.
Epoxy fiber specimen	DM-1	103	6	107	10	25	11	3.1	0.2
	BA-1	84	6	89	11	42	18	2.9	0.2
	AP-1	106	5	112	10	22	15	3.4	0.3
	DM-A1	100	6	104	4	21	6	3.0	0.2
	DM-A2	114	6	107	5	20	9	3.3	0.2
	POP-1	54	1	74	15	94	24	2.3	0.3
Macroscopic Specimen	DM-1			51	5	1.7	0.2	3.6	0.1
	BA-1			70	4	4.9	0.6	2.9	0.0
	AP-1			70	16	2.3	0.8	4.3	0.3
	DM-A1			63	14	2.6	0.9	3.4	0.0
	DM-A2			60	19	1.7	0.7	4.3	0.2
	POP-1			49	12	2.2	1.1	3.3	0.1

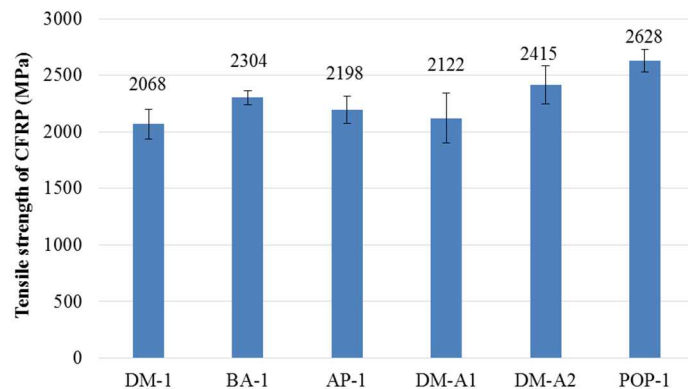


図 4-23 CFRP 引張試験結果

本結果より、マイクロメートルスケールでの樹脂特性において降伏応力が高い樹脂または破断伸度が高い樹脂が、CFRP 引張強度向上に有効であることがわかった。一方で、一般には樹脂の破断伸度と降伏応力の向上は両立せず、破断伸度を向上させると降伏応力が低下するトレードオフの傾向がある。BA-1 および POP-1 を除く、破断伸度が 20-30% で比較的近い他の 4 種の樹脂系において、降伏応力と CFRP 引張強度の関係を図 4-24 に整理した。これらの結果より、マイクロメートルスケールの樹脂降伏応力と CFRP の引張強度には相関があることがわかる。一方で、樹脂の Bulk 圧縮試験より得られた降伏応力では、図 4-24 (右) に示す通り降伏応力と CFRP の引張強度は明確な相関が得られていない。よって、破断伸度が近い系であればマイクロメートルスケールの樹脂降伏応力により CFRP の引張強度を予測することができることが明らかとなった。高伸度樹脂系 (POP-1 と BA-1) の結果を考えると、降伏応力が低下しても破断伸度が著しく向上することで CFRP 引張強度が有意に向上していることから、降伏応力と破断伸度では、破断伸度の向上の方が CFRP 引張強度向上への寄与が大きいことがわかった。これは応力回復距離と応力集中では、応力集中の方が CFRP 引張強度への影響が強いことを意味するものと考えている。

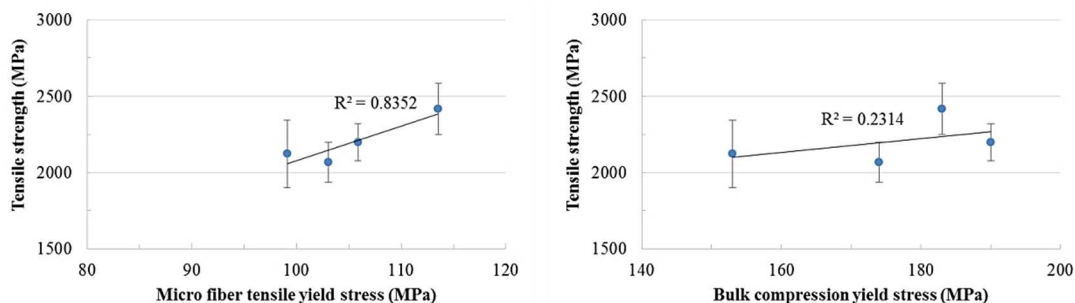


図 4-24 樹脂降伏応力と CFRP 引張強度の相関関係

(左) Epoxy micro fiber 引張試験から得た降伏応力 (右) Bulk 圧縮試験から得た降伏応力

4. 3. 7. 解析結果の活用について

CFRPの引張強度において、マイクロメートルスケールでの樹脂の破断伸度が重要であることが確認された。ここで *in situ* 重合では、靱性・延性の高い熱可塑性樹脂ポリマーをエポキシマトリックス中にナノメートルスケールで微分散することが可能となるため、破断伸度の向上も期待できる。第二章および第三章の検討において、Bulkでの曲げ試験の結果ではあるが、*in situ* 重合による改質系の一部で破断伸度の向上が見られている(表 4-10、表 4-11)。第二章および第三章の検討では、耐衝撃性の向上を目的として、破壊靱性(K_{IC})の向上に向けた熱可塑性ポリマー設計および相分離構造の制御を行ったが、破断伸度向上に向けた設計を行うことで、改質エポキシ樹脂の破断伸度をさらに向上することが期待できる。以上の通り、*in situ* 重合を適用し、破断伸度向上に向けた設計を行うことで、CFRPの引張強度向上にも貢献できる可能性が見いだされた。

表 4-10 第2章での改質結果 (表 2-5 一部抜粋)

Entry ^{*1,*2}	Modifier ^{*3}		SENB test		3-point bending test					Tg ^{*4} (°C)	Appearance of cured resin
	Total monomer content (wt%)	PEG/ Total monomer (wt%)	K _{IC} (MPa·m ^{0.5})		Strength (MPa)		Modulus (GPa)		Failure strain (%)		
			Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ			
Control	-	-	0.59	0.03	144	2	3.1	0.2	11.6	139	Transparent
iEA1-3	14	30	1.35	0.04	128	3	2.9	0.1	15.5	136	Transparent
iEA2	16		1.48	0.09	131	1	3.0	0.0	13.7	137	Transparent
iEA13	14	40	1.22	0.03	130	1	2.8	0.1	11.8	140	Transparent
iEA10	16		1.55	0.03	125	2	2.7	0.0	20.8	140	Transparent

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: MHHPA, Accelerator: BDMA (Epoxide/Acid anhydride group = 1/1 (molar ratio))

*2 Curing condition: 85 °C/5hour+150 °C/15hour

*3 DCP content was 1 mol% in total modifier monomers)

*4 Determined by tan δ peak temperature in DMA analysis

表 4-11 第3章での改質結果 (表 3-5 一部抜粋)

Entry	Modifier content ^{*3}			SENB test		3-point bending test					Tg ^{*4} (°C)	Appearance of cured resin	
	BzMA	IMA	PMA	K _{IC} (MPa·m ^{0.5})		Strength (MPa)		Modulus (GPa)		Failure strain (%)			
				Ave.	σ	Ave.	σ	Ave.	σ				
Control	-	-	-	0.61	0.05	125	1	2.9	0.0	11.7	1.5	172	Transparent
I10	0	10	0	0.67	0.08	132	1	3.1	0.0	14.3	0.1	147	Opaque
P10	0	0	10	0.61	0.03	136	1	3.4	0.0	14.8	1.6	142	Transparent

*1 Epoxy resin: DGEBA, Curing agent: DETDA (Epoxide/N-H = 1/1 (molar ratio))

*2 Curing condition: 120 °C/5hour+180 °C/2hour

*3 DCP content was 1 mol% in total modifier monomers

*4 Determined by onset temperature of storage modulus curve from DMA measurement

4. 4. 結論

CFRP の引張強度に対するマトリックス樹脂特性の寄与の明確化を目的として、CFRP 中のマトリックス樹脂の存在領域を想定した、マイクロメートルスケールでのエポキシ樹脂特性の評価手法の構築を行った。マイクロメートルスケールでのエポキシ樹脂試験片の作製方法について鋭意検討し、最小で直径 5 μm のファイバー状のエポキシ樹脂硬化物を得ることに成功した。得られたマイクロメートルスケールのエポキシ樹脂試験片と従来の Bulk 樹脂硬化物の引張特性を比較すると、マイクロメートルスケールのエポキシ樹脂は極めて高い延性と強度を有し、Bulk 試験片の特性とは大きく異なることを確認した。

6 種のエポキシ樹脂組成物を調製し、CFRP の引張強度とマイクロメートルスケールの樹脂引張特性との相関の確認を実施した結果、高い樹脂降伏応力または高い破断伸度を有する樹脂系が、高い CFRP 引張強度を示した。メカニズムについて有限要素法により解析した結果、高い樹脂降伏応力を有する樹脂系は応力回復距離が低下する傾向を示しており、応力回復距離の低下により CFRP の引張強度が向上したのと考えている。また、CFRP 中の繊維破断部周辺のマトリックス樹脂の歪み量を有限要素法により解析した結果、マトリックス樹脂は最大で 50% 以上の歪みを受けることを確認した。高伸度の樹脂系では、50% の高い破断歪みが生じた場合でもマトリックスクラックが発生しない可能性があり、隣接繊維への応力集中を低減することで、CFRP の引張強度が向上したのと考えている。

本結果より、マイクロメートルスケール樹脂特性での「降伏応力」および「破断伸度」が CFRP 引張強度に寄与することが明らかとなった。破断伸度が 20-30% で比較的近い樹脂系において、マイクロメートルスケールの樹脂降伏応力と CFRP の引張強度との間に相関があることを確認した。一方で、樹脂の Bulk 圧縮試験により得られた降伏応力では、降伏応力と CFRP の引張強度には明確な相関が得られていないことから、降伏応力と CFRP 引張強度の相関は、マイクロメートルスケール特性によって成り立つことが明らかとなった。

高伸度樹脂系 (POP-1 と BA-1) の結果を考えると、降伏応力が低下しても破断伸度が著しく向上することで CFRP 引張強度が有意に向上していることから、降伏応力と破断伸度では、破断伸度の向上の方が CFRP 引張強度向上への寄与が大きいことがわかった。これは応力回復距離と応力集中では、応力集中の方が CFRP 引張強度への影響が強いことを意味するものと考えている。

以上の通り、CFRP の引張強度において、マイクロメートルスケールでの樹脂の破断伸度が重要であることが示された。In situ 重合法では、改質ポリマーをエポキシマトリックス中にナノメートルスケールで微分散することが可能となるため、破断伸度の向上も期待でき、実際に第二章および第三章の検討において、Bulk 試験片での結果ではあるが、改質系の一部で破断伸度が向上している。よって、in situ 重合を適用し、破断伸度向上に向けた設計を行うことで、CFRP の引張強度向上にも貢献できる可能性が見いだされた。

4. 5. 参考文献

- [1] Behzadi, S., Curtis, P. T., & Jones, F. R. (2009). Improving the prediction of tensile failure in unidirectional fibre composites by introducing matrix shear yielding. *Composites Science and Technology*, 69(14), 2421-2427.
- [2] Foreman, J. P., Behzadi, S., Porter, D., & Jones, F. R. (2010). Multi-scale modelling of the effect of a viscoelastic matrix on the strength of a carbon fibre composite. *Philosophical Magazine*, 90(31-32), 4227-4244.
- [3] Van den Heuvel, P. W. J., Peijs, T., & Young, R. J. (2000). Failure phenomena in two-dimensional multi-fibre microcomposites. Part 4: a Raman spectroscopic study on the influence of the matrix yield stress on stress concentrations. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 31(2), 165-171.
- [4] Van den Heuvel, P. W. J., Goutianos, S., Young, R. J., & Peijs, T. (2004). Failure phenomena in fibre-reinforced composites. Part 6: a finite element study of stress concentrations in unidirectional carbon fibre-reinforced epoxy composites. *Composites science and technology*, 64(5), 645-656.
- [5] Harter, H. L. (1977). A Survey of the Literature on the Size Effect on Material Strength (No. AFFDL-TR-77-11). AIR FORCE FLIGHT DYNAMICS LAB WRIGHT-PATTERSON AFB OHIO.
- [6] Bazant, Z. P., & Chen, E. P. (1997). Scaling of structural failure. *Applied Mechanics Reviews*, 50(10), 593-627.
- [7] Odom, E. M., & Adams, D. F. (1992). Specimen size effect during tensile testing of an unreinforced polymer. *Journal of materials science*, 27(7), 1767-1771.
- [8] Hobbiebrunken, T., Fiedler, B., Hojo, M., & Tanaka, M. (2007). Experimental determination of the true epoxy resin strength using micro-scaled specimens. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(3), 814-818.
- [9] Towse, A., Potter, K., Wisnom, M. R., & Adams, R. D. (1998). Specimen size effects in the tensile failure strain of an epoxy adhesive. *Journal of materials science*, 33(17), 4307-4314.
- [10] Ganesh, R., Sochalingam, S., Misumi, J., Abu-Obaid, A., Gillespie, J. W. (2014). Three-Dimensional Modeling of Unidirectional Composites with Fiber Fracture: Role of Matrix Properties. *Proceedings of the American Society of Composites 29th Technical Conference*

第5章

総括および今後の展望

第5章 総括および今後の展望

省エネルギーおよび CO₂ 排出量削減の要求の高まりから、アルミやスチールなどの金属材料に代わる軽量化新素材として CFRP が注目されている。CFRP を航空機および自動車用の材料として適用する上で要求される主要な力学特性は、耐衝撃性と圧縮特性および引張特性であるが、面外方向から衝撃を受けると積層体の層間で剥離が発生し、強度が低下するという課題がある。

CFRP はアルミ合金等の金属材料に比べて高コストであるため、その低コスト化も重要となる。Resin Transfer Molding (RTM) は、成形型内に配置した炭素繊維織物に、低粘度の熱硬化性樹脂組成物を加圧により直接注入・含浸させ、加熱により成形する手法であり、プリプレグ等の中間基材への加工の必要がないため、原材料費の低下を見込むことができる。しかしながら、RTM 成形では炭素繊維束内への樹脂の易含浸性が重要となるため、プリプレグ向けとは異なり低粘度の樹脂が要求される。ここで、CFRP の耐衝撃性向上にはマトリックス樹脂の靱性の向上が有効であることが報告されているが、従来の強靱化の手法はポリマーやエラストマーをエポキシ樹脂に添加する手法であり、樹脂の粘度上昇を引き起こすため、低粘度と強靱化の両立は達成困難な課題であった。

また、航空機および自動車材料用 CFRP の他の主要特性である圧縮強度および引張強度には、炭素繊維の力学特性による影響だけでなく、マトリックス樹脂の寄与も大きいことが知られている。CFRP の圧縮強度とマトリックス樹脂特性との相関は明確化されている一方で、CFRP の引張強度に対しては、マトリックス樹脂の寄与の理解が不十分であり、CFRP の高性能化のためにはその設計指針を明らかにすることが重要である。

上記の通り、CFRP は燃費向上を目的として、航空機・自動車材料として実用化が進んでおり、今後適用範囲を拡大する上で、「低コスト化のための成形方法の適用および耐衝撃性の向上」と「CFRP 引張強度向上のためのマトリックス樹脂設計の理解」が重要となる。そして、CFRP 用エポキシ樹脂には、「低粘度と高靱性化の両立」および「マトリックス樹脂特性と CFRP 引張強度の関係の明確化」が求められている。

このような背景のもと、エポキシ樹脂の低粘度と高靱性の両立のため、*in situ* 重合法による強靱化の手法をエポキシ樹脂の改質に適用した。*In situ* 重合法は、樹脂の硬化反応とモノマーのラジカル重合を同時に行うことにより硬化系中で改質ポリマーを生成させる手法である。成形前は高分子量成分が存在しないため低粘度であり、成形後は生成した改質ポリマーの存在により強靱化が期待できる。さらに、得られた改質エポキシ樹脂を CFRP のマトリックス樹脂として適用し、力学特性の向上効果の検証を実施した。

また、CFRP 引張強度へのマトリックス樹脂特性の寄与を解明することを目的として、マイクロメートルスケールの試験片の作製方法を確立し、マイクロメートルスケールでのエポキシ樹脂の力学特性評価法を構築することを検討した。さらに、CFRP 引張強度との得られたマイクロメートルスケールでの樹脂特性との相関を解析することで、CFRP 引張強度向

上のためのマトリックス樹脂の設計指針を得ることを目標として検討を行った。

本論文の第1章では、航空機および自動車の構造材料用 CFRP の技術動向と要求される諸特性について述べたのちに、それらの特性を達成するにあたってエポキシ樹脂に求められている課題、および本研究で行う「*in situ* 重合法を用いたエポキシ樹脂の強靱化」のもつ優位性について説明した。また、エポキシ樹脂について、歴史や特徴、種類および強靱化に関する過去の研究例をいくつかのデータに触れながら解説し、本研究の意義を明らかにした。

続いて、第2章では、*in situ* 重合法によるエポキシ樹脂の強靱化における基礎検討について述べた。*In situ* 重合により合成する改質ポリマーは、エポキシ樹脂との反応が起こらない重合反応により生成させる必要があるため、その重合反応機構としてはカチオン重合やアニオン重合ではなく、ラジカル重合が適している。過去の研究において、*N*-フェニルマレイミドとスチレンをラジカル共重合させた *N*-フェニルマレイミド-スチレン交互共重合体 (PMS) がエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂硬化物の靱性を大きく向上させる有効な改質剤となることが報告されている。一方で、PMS とエポキシ樹脂との相溶性の低さから、ミクロ相分離したエポキシ樹脂硬化物における PMS ドメインとエポキシドメインの界面接着性が低く、その結果として強度の低下が見られるという課題があった。

そこで本章では、PMS への相溶化成分の導入によるエポキシ樹脂との相溶性改善、および *in situ* 重合法の適用を検討し、相分離構造と靱性・強度への影響を考察した。ポリエチレングリコール鎖を相溶化剤として PMS に化学的に導入することにより、硬化物における相分離構造が微細化し、強度の低下が抑制されることを確認した。また、同一の改質ポリマーを用いて「*in situ* 重合法」と従来の「ポリマー添加法」による改質結果の比較を行い、*in situ* 重合法による改質の方がより相分離構造が微細化し、靱性向上と強度維持に優れた硬化物が得られることが明らかにした。これらの結果より、適切な相溶性をもつ改質ポリマーを用いた *in situ* 重合法がエポキシ樹脂の改質において有効な手法であることを確認した。

第3章では、*in situ* 重合法の適用による炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料の高性能化について述べた。CFRP 用のエポキシ樹脂の硬化剤としては、取扱の容易性および耐熱性の観点からアミン化合物が広範に用いられているが、第2章で改質ポリマーとして用いた PMS は、系中にアミン化合物が存在する場合にラジカル交互共重合が阻害され、ポリマー鎖が生長しないという課題があった。よって本章では、アミン硬化エポキシ樹脂において *in situ* 重合法による強靱化が行える系を探索し、見出した改質系による CFRP の高性能化を検討した。改質剤ポリマーの探索の結果、ベンジルメタクリレートの主成分モノマーとした改質ポリマーに相溶化剤としてポリエチレングリコール鎖を化学的に導入することにより、数百 nm 以下のサイズで改質ポリマーがエポキシマトリックス中に共連続的に分散した相構造が形成され、強度低下を抑制した上でのエポキシ樹脂の強靱化が達成されることが確認された。このエポキシ樹脂系は RTM 成形に適用可能な低い粘度を有しており、CFRP のマトリックス樹脂として用いることによって層間破壊靱性 (G_{IC}) が 30% 向上することが明らか

かとなった。

さらに、第4章においては、CFRPの引張強度に対するマトリックス樹脂特性の寄与の明確化を目的として、CFRP中のマトリックス樹脂の存在領域を想定した、マイクロメートルスケールでのエポキシ樹脂特性の評価手法の構築を行った。フィルム形状およびファイバー形状での試験片作製方法を種々の方法で試みた結果、最小で直径5 μm のファイバー状のエポキシ樹脂硬化物を得ることに成功した。得られたマイクロメートルスケールのエポキシ樹脂試験片の引張特性は、従来のBulk樹脂硬化物と比較して極めて高い延性と強度を有しを確認した。また、6種のエポキシ樹脂組成物を調製し、CFRPの引張強度とマイクロメートルスケールの樹脂引張特性との相関の確認を実施した結果、高い樹脂降伏応力または高い破断伸度を有する樹脂系が高いCFRP引張強度を示すことが明らかとなった。引張試験過程でのマトリックス樹脂特性の影響を有限要素法により解析した結果、「降伏応力向上による応力回復距離の低下」および「破断伸度向上による応力集中の低減」が、CFRPの引張強度向上に寄与することが示唆された。さらに、高伸度樹脂系の結果を考慮すると、降伏応力が低下しても破断伸度が著しく向上することでCFRP引張強度が有意に向上していることから、降伏応力と破断伸度では、破断伸度の向上の方がCFRP引張強度向上への寄与が大きいことがわかった。これは応力回復距離と応力集中では、応力集中の方がCFRP引張強度への影響が強いことを意味するものと考えている。

以上の結果より、CFRPの引張強度において、マイクロメートルスケールでの樹脂の破断伸度が最も重要であることが明らかとなった。*In situ*重合法では、改質ポリマーをエポキシマトリックス中に微分散することが可能となるため、破断伸度の向上も期待できる。実際に本研究において、改質系の一部でBulk試験片での破断伸度が向上している。*In situ*重合法を適用し、破断伸度向上に向けた設計を行うことで、CFRPの引張強度のさらなる向上にも貢献できる可能性が期待できる。

謝辞

横浜国立大学大学院工学研究院 大山俊幸教授には、著者が学部生として在籍した頃から現在に至るまで、先生の高分子化学に対する深いご見識による御指導を頂き、本論文を完成することができました。心より感謝申し上げます。また、審査を引き受けて頂き多くの御助言を頂きました、同工学研究院 羽深等教授、跡部真人教授、生方俊准教授、上野和英准教授に厚く御礼申し上げます。同工学研究院 高橋昭雄元教授には、企業での研究のあり方を交えた御指導と心暖かい励ましにより、研究の面白さを教えて頂きました。深く感謝申し上げます。同工学研究院 友井正男元教授には、研究の進め方、心構えなど、私の研究者としての基礎を築いて頂きました。厚く御礼申し上げます。同工学研究院 飯島孝雄元准教授には、熱硬化性樹脂に関する深い見識と経験に基づき、様々な御助言を頂きました。深く感謝申し上げます。横浜国立大学大学院工学府の伊豆佳祐氏、佐藤亮太氏には、本研究を進めるにあたり、実験面で様々なサポートを頂きました。厚く御礼申し上げます。

米国デラウェア大学の Center for Composite Materials 所長である John W. Gillespie Jr. 教授には、客員研究員として在籍した2年間の留学期間中において、豊富なご経験から有意義なご助言を多く頂きました。厚く御礼申し上げます。また、同大学 Center for Composite Materials 所属の Subramani Sockalingam 博士、Raja Ganesh 氏には、シミュレーション解析において様々なサポートを頂きました。深く感謝申し上げます。

東レ株式会社複合材料研究所の元所長である北野彰彦博士、遠藤真部長には、2年間の海外留学の機会を与えて頂き、本研究を進める上で多大な御助力を頂きました。同複合材料研究所の現所長である吉岡健一博士には、業務と並行して博士課程での研究を行うことに様々な御配慮、御支援を頂きました。厚く御礼申し上げます。同複合材料研究所の坂田宏明主任研究員には、研究を進める上で様々な御助言を頂きました。深く感謝申し上げます。同じく複合材料研究所の山下直史氏、坂本真理子氏には、実験面で多大な御助力を頂きました。お二人の精度の高い実験によって、本研究を順調に進めることができました。心より感謝申し上げます。Toray composite materials America 社の小柳アンドリュー氏には、投稿論文作成時に多くの御助言を頂きました。深く感謝申し上げます。

最後になりますが、エンジニアとしての視点で私を激励し、継続した努力の必要性を見せてくれた父、暖かい言葉でいつも私を応援してくれた母、弟妹に手本を示し、二人を引っ張ってくれた兄、様々なことに挑戦し、私に海外への興味を持たせてくれた妹に深く感謝いたします。また、博士課程への進学を喜んでくれ、博士号取得を楽しみにしてくれた両親に感謝いたします。二人が喜んでくれることも、私のやる気の源の一つとなりました。そして、子育てで忙しい時期にも関わらず、博士課程への進学に理解を示し私を支えてくれた妻、笑い声と笑顔で私に元気を与えてくれた長女杏奈、次女花奈に心より感謝いたします。

三角 潤