

亜麻繊維強化複合材料の力学的性質および
常温保持型エポキシ樹脂の適用性の検討

*Mechanical Properties of A Flax Fiber Reinforced Resin Matrix Composite Material and
Its Applicability to Room Temperature Holding Type Epoxy Resin*

令和3年3月

瀧岡 陽

山口大学大学院創成科学研究科

論文要旨

近年、地球環境保全の見地から、あらゆる産業分野において急速な技術革新が進む中で省エネルギー化や省資源化の意識が高まっており、複合材料分野においても高性能化や持続可能化の動向が注目されている。軽量で高強度・高剛性といった特徴を持つFRP(Fiber Reinforced plastics)は航空宇宙産業や自動車産業において従来の鉄鋼材料やアルミニウム合金を主体とした構造材料の代替材として利活用が進んでおり、量産化の態勢を整えている。しかし、既存の炭素繊維やガラス繊維のような人工繊維は焼却処分が難しく、リサイクル法も確立されていないため、大部分は産業廃棄物として埋め立て処理される。今後成長し続けるであろうFRP市場においても、海洋汚染や土壌汚染、埋め立て地の枯渇問題は看過できないものとなる。

これらに対し、最近では亜麻やラミー、竹等の天然繊維を用いた環境にやさしい複合材料であるグリーンコンポジットが注目されている。植物系天然繊維はその主成分にセルロースマイクロフィブリルの強靱な骨格を有するため、比強度・比剛性に優れており、かつ生分解性を持つ。そのためコンポスト中で微生物に分解され環境負荷を抑えられる。また、焼却処分しても天然繊維はその生育中に二酸化炭素を吸収しているためカーボンニュートラルであり、実質的な二酸化炭素排出量がないという利点がある。このため、欧州を中心に精力的に研究されており、すでに自動車用内装材等に実用化されている。しかしながら、これまでのグリーンコンポジットは短繊維を熱可塑性樹脂と射出成形によって成形するのが主な作製法であった。これは天然繊維の多くが有限長であることと植物系天然繊維特有の自然由来の形状変動によるうねりが強度特性に影響を与えるからである。このような中で近年、亜麻繊維において繊維うねりを解消した紡績加工前の繊維束(スライバー)状の一方方向シートが市場に参入し、天然繊維を長繊維強化複合材料の強化材としての活用の草分けとなっている。長繊維を強化材として使用する場合、積層材として作製する方法が一般的であるが、積層材は面内方向に対しては強化繊維が荷重を受け持つため、よく耐荷することができるが、面外方向には強化繊維は配向されておらず、また繊維と樹脂の界面の脆弱性も相まってその強度は著しく低い。そのため、CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics)においては縫合(スティッチング)や三次元織物等の面外強度手法によりその層間破壊靱性の向上を図っている。しかしながら、これらの手法は層間強度の大幅な改善を図れる一方で、コストや工程の複雑さのみならず、面内特性の影響を大きく損なってしまうという問題がある。そのため近年では特殊針を繊維束中で往復させ、面内繊維を強制的に面外に配向させ、強化効果を得る Zanchor と呼ばれる手法が工程の簡便さに加え、層間強化効果が得られるため、そのニーズが高まっている。以上はCFRPに関する知見であり、元々長繊維強化形態をさほど想定していなかったグリーンコンポジットについては、その力学的性質に及ぼす影響は調査されてい

ない。また、長繊維強化複合材料を作製する際の一般的な方法としては、繊維に樹脂を含浸させた中間素材であるプリプレグを積層して作製される。このプリプレグに用いられるエポキシ樹脂は常温で保存すると硬化反応が進んでしまい、成形できなくなってしまうため、多くの場合冷凍設備により保存する。自動車生産などプリプレグが大量に必要な場合、その保管のための冷凍設備も大型となり、それにかかるコストと電力エネルギーも多大なものとなる。これらのことから、常温で未硬化状態を保持できるエポキシ樹脂用硬化剤も市場に出ているが、これを用いたグリーンコンポジットの強度特性の解明も未だ十分とは言えない。

以上の問題から、本研究では亜麻繊維強化材を取り上げて Zanchor の一手法であるニードルパンチ処理を行い、この処理が単層複合材料に及ぼす面内力学特性への影響を定量的に考察することを目的とした。また、複合材料作製の際に問題となるプリプレグ保管の観点から、亜麻繊維強化複合材料作製に適する常温保持型エポキシ樹脂の作製条件について検討し、この樹脂の適用性について調査した。

第 1 章では近年の環境意識の高まりから複合材料分野の研究動向がどこに向かっていくのか言及し、近年注目の集まるセルロース系天然繊維を強化材とする複合材料の優位性を述べるとともに、従来研究の現状とその課題を概説した。

第 2 章ではうねりを有する亜麻スライバーに対してニードルパンチ処理を行い、繊維配向の変化が及ぼす力学的性質への影響を定量的に調査した。既存の生分解性樹脂とニードルパンチ処理亜麻スライバーを複合化させ、現状のグリーンコンポジットの成型品としての力学特性を論じた。

第 3 章では、一方向亜麻繊維に対してニードルパンチ処理を行い、強度改変のメカニズムを詳細に解明するため、力学特性の安定したエポキシ樹脂をマトリックス材とし、その引張特性について検討した。その後、ニードルパンチ処理した単層複合材料のモデル化を行い、種々の破壊則にあてはめながら、その強度特性、ヤング率特性などを論じ、特性改変の要因を明らかにした。

第 4 章では低温保管を必要とするプリプレグの問題解決のため、既存の常温保持型エポキシ樹脂の複合材料用マトリックスとしての適用性を調査した。樹脂の強度特性が加熱条件とその硬化度によってどのように変化するか調査し、複合材料用マトリックスとして最適な加熱条件の提案を行った。また、実際に複合材料化した際の樹脂の適合性についても力学特性の見地から考察を行った。

第 5 章では第 2 章、第 3 章および第 4 章で得られた結果を総括し、今後の当該研究分野に対する課題と展望をまとめた。

Abstract

In recent years, from the viewpoint of global environmental conservation, awareness of energy and resource saving is increasingly higher. In the field of composite materials, therefore, advanced materials with high performance and sustainability are attracting attention. FRPs (Fiber Reinforced Plastics), which have lightweight, high strength, and rigidity, are being used in aerospace industry and the automobile industry as a substitute for conventional structural materials mainly composed steel and aluminum alloys. Thus, FRPs are nowadays being prepared for mass-production. However, artificial fibers such as carbon and glass fibers are difficult to incinerate, and also recycling method of them hasn't been established completely. From such a background, most of them are currently landfilled as industrial waste. Even in the FRPs market, which will continue to grow in the future, the problems of marine pollution, soil pollution, and landfill depletion cannot be overlooked.

Against these composites, Green Composites (GCs) which are reinforced by natural fibers such as flax, ramie, and bamboo is attracting attention because they are environmentally friendly. Plant-based natural fibers have high specific strength and rigidity because they have a tough constructure as mainly cellulose-microfibril component, as well as biodegradability. Therefore, they are decomposed by microorganisms in compost and the environmental load can be reduced. Even if plant-based natural fibers are incinerated, they are carbon-neutral because they absorb carbon dioxide during their growth, and have the advantage of non-CO₂ emissions. For this reason, GCs have been energetically studied mainly in Europe, and have already been put into practical use as interior materials for automobiles. All plant-based natural fibers have finite length and undulations due to naturally occurring shape changes, which affect the strength properties of GCs. Therefore, the main manufacturing method of GCs was to mold short fibers with thermoplastic resin and injection molding. This is because all plant-based natural fibers have finite length and waviness due to naturally occurring shape changes, affect the strength properties of GCs. Recently, a flax fiber bundle (sliver) with the form of a unidirectional sheet, which eliminates fiber waviness and has no spinning, has entered the market, and this product become a pioneer to utilize natural fibers as reinforcement of long fiber reinforced composite materials. When long fibers are used as a reinforcement, utilization as a laminated material is a common method. Since the fibers bear an applied load in the in-plane direction, the laminated material can withstand the load. However, the fibers in laminated materials are not oriented out-of-plane, and also their interlaminar strength is not necessarily strong. Therefore, in CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic), the interlaminar fracture toughness is improved by stitching or three-dimensional woven fabric. Although these methods can greatly improve the interfacial strength, there are problems not only the cost and the complexity of the process but also the decrease of the in-plane properties. Therefore, a method

called Zanchor is attracting attention, in which special needles reciprocate in a fiber bundle and orient the fibers to out-of-plane to obtain the strengthening effect. As it is a simple process, the use of this method is increasing. The above is the knowledge about CFRP, but the effect on the mechanical properties of GCs has not been investigated. Prepregs lamination is a general method for producing long fiber reinforced composite materials. Prepregs are an intermediate material in which fibers are impregnated with resin in advance and stored in a freezer to prevent resin from curing. Since a large amount of prepreg is required for automobile production, the freezing equipment for its storage becomes large, and also cost and electric energy become extremely large. Thus, a curing agent for epoxy resins maintaining an uncured state at room temperature is also on the market, whereas the strength properties of GC using this agent is still unclear.

From the above background, the purpose of this study is to clarify the effects of needle-punching, one of the Zanchor methods, on mechanical properties of a flax fiber reinforced composite material. In addition, from the viewpoint of prepreg storage, the present study investigated the applicability of a room temperature holding type epoxy resin to a matrix material of a flax fiber reinforced composite material.

Chapter 1 mentions research trends in the field of composite materials due to increasing environmental awareness, and describing the superiority of composite materials using cellulosic natural fibers which is attracted attention in recent years as reinforcement, the current status of conventional research and its problems are outlined.

In Chapter 2, needle-punching was performed on a wavy sliver, and the effect of fiber orientation change on the mechanical properties was quantitatively investigated. A biodegradable resin was combined with the needle-punched flax sliver, and the mechanical properties of the produced GC were discussed.

In Chapter 3, in order to elucidate the mechanism of strength modification in detail by performing needle-punching on unidirectional flax fibers, a general-purpose epoxy resin, stable in mechanical properties, was used as a matrix material and the tensile properties of the composites were examined. After that, the authors modeled the needle-punched single-layer composite material, discussed its strength properties and Young's modulus properties based on various fracture criteria, and clarified the factors of characteristic modification.

In Chapter 4, in order to solve the problem of prepregs that requires low-temperature storage, the applicability of room temperature holding type epoxy resins to a matrix material of composite materials was discussed. It was investigated how the strength properties of the resin change depending on the heating conditions and the degree of curing, and an optimal heating condition for composite materials was proposed. In addition, when it was actually applied to composite materials, the compatibility of the resin was also considered from the mechanical point of view.

Chapter 5 summarizes the results obtained in Chapters 2,3 and 4, and summarizes future issues and prospects for the research field.

目次

第1章 緒言	1
1-1 環境問題と複合材料	1
1-2 グリーンコンポジット	2
1-2-1 従来の研究	2
1-2-2 天然繊維	3
1-2-3 面外強度向上手法	6
1-3 常温保持を実現するプリプレグ	8
1-4 研究目的	8
1-4-1 亜麻繊維強化複合材料の面内特性の解明	8
1-4-2 常温保持型エポキシ樹脂の適用性の検討	9
第1章の参考文献	
第2章 うねりを有する亜麻繊維スライバー強化複合材料の力学的性質	13
2-1 はじめに	13
2-2 実験方法	13
2-2-1 供試材料	13
2-2-2 ニードルパンチ処理	15
2-2-3 Flax/PLA 複合材料の作製方法	17
2-2-4 引張試験方法	19
2-3 結果および考察	21
2-3-1 繊維方向の引張特性と複合則による考察	21
2-3-2 繊維直交方向の引張特性	26
2-3-3 Reuss 則による考察と簡易モデルの提案	27
2-3-4 SEM 観察による界面破壊様相	31
2-4 結言	32
第2章の参考文献	
第3章 一方向亜麻繊維強化複合材料の力学的性質	34
3-1 はじめに	34
3-2 実験方法	34
3-2-1 供試材料	34
3-2-2 ニードルパンチ処理	35
3-2-3 Flax/Epoxy 複合材料の作製方法	36
3-2-4 引張試験方法	38

3-3	結果および考察	38
3-3-1	作製法(i)による実験結果	38
3-3-2	作製法(ii)による実験結果	41
3-3-3	修正 Reuss モデルの適用と考察	44
3-3-4	ランダム層が介入した新規モデルの提案と Halpin-Tsai 則による考察	45
3-3-5	多層化による影響	53
3-4	結言	56
	第3章の参考文献	
第4章	常温保持型エポキシ樹脂の力学的性質とその適用性	59
4-1	はじめに	59
4-2	実験方法	59
4-2-1	供試材料	59
4-2-2	作製方法	60
4-2-3	引張試験方法	60
4-2-4	硬化度測定法	61
4-3	結果および考察	61
4-3-1	ビスフェノール A 型エポキシ樹脂	61
4-3-1-1	キュア条件による引張特性への影響	61
4-3-1-2	脂環剤による引張特性への影響	62
4-3-2	ビスフェノール F 型エポキシ樹脂	64
4-4	天然繊維強化複合材料への適用性の検討	65
4-4-1	天然繊維強化複合材料の作製	65
4-4-2	引張試験とその評価	66
4-5	結言	67
	第4章の参考文献	
第5章	結言	69
5-1	結論	69
5-2	今後の展望	71
5-2-1	亜麻繊維強化複合材料のさらなる工業利用に向けて	71
5-2-2	常温保持型エポキシ樹脂の FRP マトリックス適用性の改善	71
付録 A	直交異方性板の応力-ひずみの関係	72
付録 B	常温保持型エポキシ樹脂の CFRP のマトリックス適用性	78
	謝辞	81

第1章 緒言

1-1 環境問題と複合材料

近年、COVID-19による世界経済への影響がどの分野においても少なからず存在し、人類の脅威となっている。しかしながら科学技術の進歩により、このような状況下においてもリモート化技術等の恩恵に与って人々の生活の豊かさは継続されている。その反面、様々なものが身近に手に入り潤沢している現在の社会では大量生産・大量消費による地球規模での環境問題が深刻な問題となっている。身近な例ではプラスチック製品の大量廃棄による海洋プラスチック問題や地球温暖化がある。WWF ジャパン¹⁾によるとすでに世界の海には1億5千万トンのプラスチックごみが存在しており、年間800万トンが新たに流入していると推定されている。これによる自然の生態系への影響や汚染による被害は計り知れないものがある。このような現状から既存のプラスチックは生分解性プラスチックへの転換が望まれており、世界的に研究が行われている。

また、パリ協定²⁾では気候変動に関する具体的な枠組みがなされ、世界的に環境問題に対する関心が高まり、省エネ化が進んでいる。日本において省エネルギー化におけるこれまでの取り組みとしては、自動車をはじめとする内燃機関を持つ乗り物に対する燃費低減である。近年のハイブリッドカーの普及率³⁾には目覚ましいものがあり、省エネ化の先駆けともいえる事例である。材料分野においてはこの燃費低減を構造材の軽量化によって実現を目指しており、具体的には従来の鉄鋼・アルミニウム合金主体からガラス繊維や炭素繊維を用いた繊維強化複合材料(Fiber Reinforced Plastics：以下、FRPと記す)に転換することである。また、環境負荷低減の観点からバイオマス材料の活用も様々な検討がなされており、麻や竹等の植物系天然繊維を強化材とし、生分解性樹脂や合成樹脂を複合化されて作製されるグリーンコンポジットをFRPの代替材として使用する動きもあり、欧州を中心に精力的に研究が行われている⁴⁾。

ここで複合材料とは異なる2種類以上の材料を複合して、それぞれの長所を生かし短所を補うことで、単体では持ち合わせない特性を持つ材料の総称である。この複合材料は大きく樹脂を繊維によって強化した繊維強化複合材料(FRP)と樹脂に粒子を充填した粒子強化複合材料に分けられるが、ここではFRPについて説明する。FRPは主にエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂をマトリックス材に、ガラス繊維や炭素繊維、アラミド繊維等を強化材に用いて作製される。中でも炭素繊維強化複合材料(Carbon Fiber Reinforced Plastics：以後、CFRPと記す)やガラス繊維強化複合材料(Glass Fiber Reinforced Plastics：以後、GFRPと記す)といった高強度人工繊維を強化材に用いて作製されるFRPが鋼等の金属材料と比べて軽量であり、比強度・比剛性に優れていることから、航空宇宙分野をはじめ自動車産業、スポーツ・レジャー用品等の幅広い分野で使用されている。しか

し、これらの複合材料は再資源化が難しく、現状ではほとんどが廃棄時に埋め立て処理を余儀なくされる。また、CFRP、GFRP は土中で分解されないため土壌汚染を引き起こす原因ともなり、これらの大量生産化に伴って埋め立て地の枯渇も懸念される。以上の背景から前述のグリーンコンポジットが CFRP、GFRP に代わる環境にやさしい複合材料として新たな使用用途や開発に期待が寄せられている^{5)~7)}。

1-2 グリーンコンポジット

1-2-1 従来の研究

繊維強化複合材料(FRP)は合成樹脂を繊維によって強化した複合材料であり、グリーンコンポジットにおいては天然繊維が強化材となる。天然繊維は大きく3つに分類される。一つ目は植物繊維でセルロースの持つ優れた力学的性質により高強度・高弾性である。二つ目は動物繊維で羊毛や絹がこれに当たる。三つ目は鉱物繊維で石綿等である。グリーンコンポジットにおいては比較的高強度を有する植物繊維を用いた研究事例が多い。それに対して動物繊維及び鉱物繊維の使用例は少ないが、蚕の繭から作製される絹(シルク)は延性に富むため、その強化繊維としての利活用に期待が寄せられている⁸⁾。

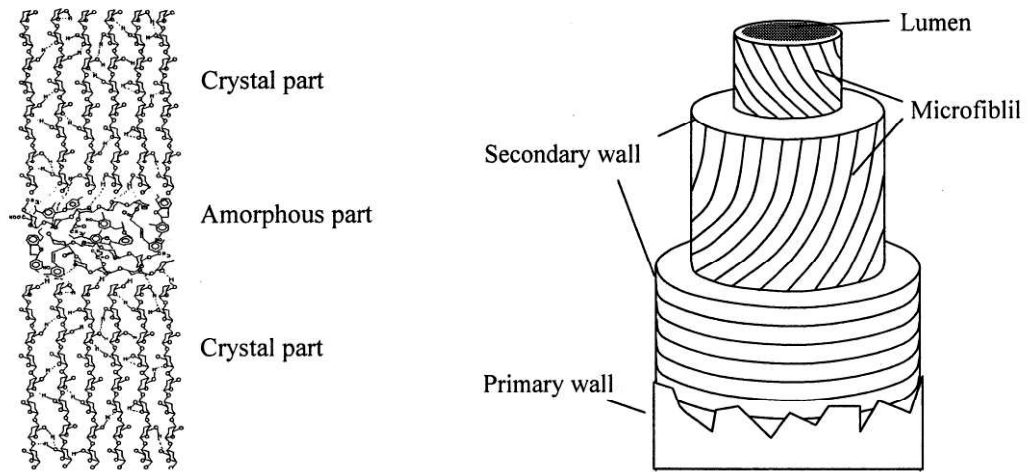
グリーンコンポジットはその名こそパイナップル繊維と PHBV(Poly-hydroxybutyrate-co-valerate)系生分解性樹脂の組み合わせにおいて 20 世紀末の Netravali ら⁹⁾¹⁰⁾の報告に始まったが、製品化については環境負荷低減志向の高まりから 1990 年頃より欧州において行われていた¹¹⁾。循環資源である天然繊維は強度・剛性が比較的高く、安価であり、廃棄時も微生物により容易に生分解する。欧州においては自動車メーカーであるメルセデスベンツが自動車の内装材として天然繊維を活用しており Netravali らの報告以降、天然繊維を複合材料に使用する動きが活発となった。わが国においてもグリーンコンポジット研究は 21 世紀初頭頃から積極的に行われており、藤井ら¹²⁾は竹繊維を強化材に用いたグリーンコンポジットの構造材料への利活用を示唆している。高木ら¹³⁾¹⁴⁾は竹・マニラ麻繊維を対象にその機械的特性、生分解挙動及び加熱処理による影響について研究を行い、竹繊維において 140°C 以下、麻繊維において 160°C 以下の温度であれば加熱処理による強度低下を回避できることを明らかにし、マニラ麻を用いた高強度の一方向グリーンコンポジットの開発を実現している。また、合田ら¹⁵⁾¹⁶⁾はラミー麻やクラワ繊維を用いたグリーンコンポジットの力学的性質をプレス成形法と化学処理の側面から評価しており、木村ら¹⁷⁾は生分解性の不織布裁断屑と綿繊維におけるグリーンコンポジットの機械的特性を調査し、資源再利用に対する可能性を提示している。これらがグリーンコンポジット研究の先駆けとなっており、製品化後の消費者に対する環境負荷低減の意識を高める上で多大な業績となっているが、天然繊維自体の力学的性質は人工繊維である炭素繊維やガラス繊維と比較して劣っている。そのため、構造材料をはじめと

する工業的な利活用には更なる技術革新が必要である。具体的には単なる強度・靱性の向上のみならず、多軸応力下における強度信頼性や疲労特性も加味した総合的な研究である。これらに関して土井ら¹⁸⁾は繰返し引張負荷等の力学処理によりセルロースマイクロフィブリルの傾斜角を小さくすることで繊維単体、そのグリーンコンポジットのどちらにおいても強度を向上できるということを明らかにし、竹村ら¹⁹⁾はジュート繊維を対象にその疲労特性を詳細に報告している。また従来の FRP と差別化できる付加価値を見出すための研究もグリーンコンポジットの新展開として必要なものであろう。これについて近年の研究動向としてはセルロースナノファイバー(以下、CNF と記す)による高機能化である。21 世紀に入り、ナノテクノロジーの発達により、CNF は注目を集めてきており²⁰⁾²¹⁾、その解繊技術も様々なものがあるが、二軸混練機等を用いた強せん断混練法が CNF の複合材料利用において有利である。CNF の特徴としてはセルロース由来の軽量・高強度・低熱膨張性・生分解性を有していることと、ナノサイズであることである。可視光波長よりも十分に細いため、可視光の散乱を起こさずエポキシ樹脂やアクリル樹脂の透明性をほとんど保持したまま強化できる。また、その低熱膨張性から高導電性配線や電極材料、有機半導体デバイスといったエレクトロニクス分野での活用が期待されている。グリーンコンポジット分野においてももちろん CNF の優位性は発現されており、その力学的性質に関する様々な研究が行われている²²⁾²⁸⁾。

1-2-2 天然繊維

前述のように植物系天然繊維はグリーンコンポジットの強化材としてよく用いられている。具体的にはフラックス(亜麻)やラミー(苧麻)、ヘンプ(大麻)、ジュート(黄麻)、ケナフ(洋麻)、などが挙げられる。これら植物系繊維はすべてセルロースを主成分としており、配列の規則正しい結晶部と非晶質部からなるセルロースマイクロフィブリルを構成する²⁹⁾。Fig.1-1 にその様相と構造を示す。また、植物系天然繊維は Table1-1 に示すようにそれぞれが優れた力学的性質を有する。グリーンコンポジットのように植物系天然繊維を強化材として使用する場合、繊維形状は大きく 2 種類ある。一つ目は短繊維状に切り出した繊維を混練機を用いて熱可塑性樹脂内に分散させ、射出成型によって所定の形に成形する方法であり、もう一つは長繊維のまま熱硬化性樹脂を含浸させた中間素材であるプリプレグを積層して加熱硬化させ使用する方法である。長繊維のまま使用の方が繊維の強度特性を大きく活用できるため短繊維強化より有利とされる。繊維工業における天然繊維の生産工程は Table1-1 に示す植物繊維の中でも高強度を有する亜麻繊維を例に挙げると、まず収穫した亜麻の浸漬処理または暴露処理から始まる。その後、破茎工程、梳毛工程を経て繊維が取り出されるが、梳毛工程を経た時点のものはスライバーと呼ばれる。これを紡績糸、または織布に加工し製品となる³⁰⁾³¹⁾。このスライバー状の繊維を強化材として使用できれば紡績工程・織布工程が省略でき、安価に材料の製造が可能となる³²⁾が、簡単な梳毛工程を経た状態での亜麻繊維は自然由来の形状変動

によるうねりを持つ。このうねりが亜麻繊維を強化材とする複合材料の機械的性質に影響を及ぼすこともまた指摘されている。しかしながら、近年、スライバーは新しく製品化され、そのうねりをほど良く取り除いた一方向繊維束状の製品やそれに樹脂を含浸させたプリプレグ³³⁾が市場に参入しており、亜麻スライバーの詳細な力学的性質の解明が期待される。



(a) Structure of cellulose microfibril

(b) Structure of natural fiber

Fig.1-1 Schematic of natural fiber²⁹⁾

Table 1-1 Mechanical properties of natural fibers and artificial fibers³⁴⁾

Fiber	Density [g/cm ³]	Diameter [μ m]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]
Flax	1.5	40-600	345-1500	27.6	2.7-3.2
Hemp	1.47	25-200	690	70	1.6
Jute	1.3-1.49	25-200	393-800	13-26.65	1.16-1.5
Kenaf	-	-	930	53	1.6
Ramie	1.55	-	400-938	61.4-128	1.2-3.8
Nettle	-	-	650	38	1.7
Sisal	1.45	50-200	468-700	9.4-22	3.0-7.0
PALF	-	20-80	413-1627	34.5-82.5	1.6
Abaca	-	-	430-760	-	-
Oil palm EFB	0.7-1.55	150-500	248	3.2	25
Oil palm mesocarp	-	-	80	0.5	17
Cotton	1.5-1.6	12-38	287-800	5.5-12.6	7.0-8.0
Coir	1.15-1.46	100-460	131-220	4.0-6.0	15-40
E-glass	2.55	<17	3400	73	2.5
Kevlar	1.44	-	3000	60	2.5-3.7
Carbon	1.78	5.0-7.0	3400-4800	240-425	1.4-1.8

1-2-3 面外強度向上手法

他の FRP と同様、グリーンコンポジットにおいても異方性を有するため、長繊維強化の積層材として使用する場合にはその積層構成を工夫することで疑似等方性を得ている。また、積層材においての問題として面外強度に乏しいことが挙げられる。長繊維 FRP の積層板では面内繊維を有するプリプレグを積層して成形するので面内方向の荷重に対しては耐えることができるが、面外に対する負荷には強化繊維が配向されていないため、繊維の異方性と相まってその層間強度は極端に低い。これは FRP の強度特性において最も大きな課題の一つであるといっても過言ではなく、CFRP に関しては多くの研究者により各々の層間強度特性の向上に資する報告がなされている³⁵⁾³⁶⁾。CFRP 積層板では衝撃を受けた後の面内圧縮強度が非常に低くなることが知られており、航空機の設計においてその構造の設計許容強度を設定するため、CAI(Compression After Impact)強度や OHC(Open Hole Compression)強度の特性データの取得が必須である。このような問題に対して岩堀ら³⁷⁾³⁹⁾は積層板層間をケプラー糸、炭素繊維糸で縫合することでモードIの限界エネルギー開放率が縫合糸体積含有率の増加に伴ってほぼ線形的に増加していくことを明らかにしており、後に萬浪ら⁴⁰⁾はモードII破壊の抑制への寄与が小さいことを補完している。また、Ruggら⁴¹⁾⁴²⁾は Z-fiber と呼ばれるチタンや炭素繊維等の強化繊維を板厚方向に挿入することで層間強度を向上させ、層間はく離を抑制するのに効果的であることを示唆している。これらの研究から現在では CFRP 等で作製された微小ピンを厚さ方向に挿入することで層間強度を改善する Z-pin の手法が主流となっており、簡便な手法であるにもかかわらず、層間強度の改善が可能であることから多くの研究者によりその効果やコストなどに関する検討が進んでいる⁴³⁾⁴⁵⁾。前述の縫合(ステッチング)や三次元織物を用いた厚さ方向の強化手法は層間強度への改善度合いは高いが、面内の強度・剛性や処理の複雑さ等の問題があり、大量生産・大量消費の昨今では、より簡便で製造コストの低い面外強化手法が望まれる。これにより、三菱重工とシキボウの研究グループにより Zanchor と呼ばれる層間強化手法が開発された⁴⁶⁾。この手法は Fig.1-2 に示すように、繊維束中にバーブと呼ばれる引っ掛かりのついた特殊な針を往復させ、面内繊維を物理的力で面外に配向させることで層間強度を改善させる方法である。日下ら⁴⁷⁾⁴⁸⁾は Zanchor 処理を施した CFRP 積層材について破壊力学的観点からモードI・II破壊じん性やき裂進展挙動を詳細に調査しており、モードIとモードIIでは層間強度向上のメカニズムは異なる一方で、どちらのモードの破壊じん性値も Zanchor 処理密度に比例して大幅に上昇することを明らかにしている。

天然繊維はその繊維長さが有限であり、前節で述べたように植物系繊維特有のうねりを持つことからこれまで長繊維よりも短繊維強化材として射出成形により作製されることが多い。そのため、CFRP 積層材において層間強度改善に関する研究は数多くみられるが、同様に積層材として作製される天然繊維強化複合材料において、層間強度向上に関する報告はあまり見当たらないのが現状である。

長繊維不織布作製に用いられる繊維間結合法は大きく3つありケミカルボンド法、サーマルボンド法、ニードルパンチ法がある。このうちケミカルボンド法は繊維間を化学反応を利用した接着剤で結合する手法であり、サーマルボンド法は低融点ポリマーや自己溶融繊維を混入し、温度を上げることでこれらを溶かし接着する方法であり、両者とも化学的接合法である。これに対してニードルパンチ法は特殊針を繊維ウェブ中で往復させることで物理的な絡みを与え、繊維間を結合する方法であり、前述の Zanchor 効果を有する。ニードルパンチ法はその機構や装置自体も単純でありながら、高目付でバルク性に富む繊維結合ができる。このニードルパンチ法は近年注目され始めており、その機械的特性を調査している事例はいくつかある^{49)~54)}が、いずれもニードルパンチ処理を不織布マットにするために用いており、層間強度を改善する目的で使用された事例は見当たらない。

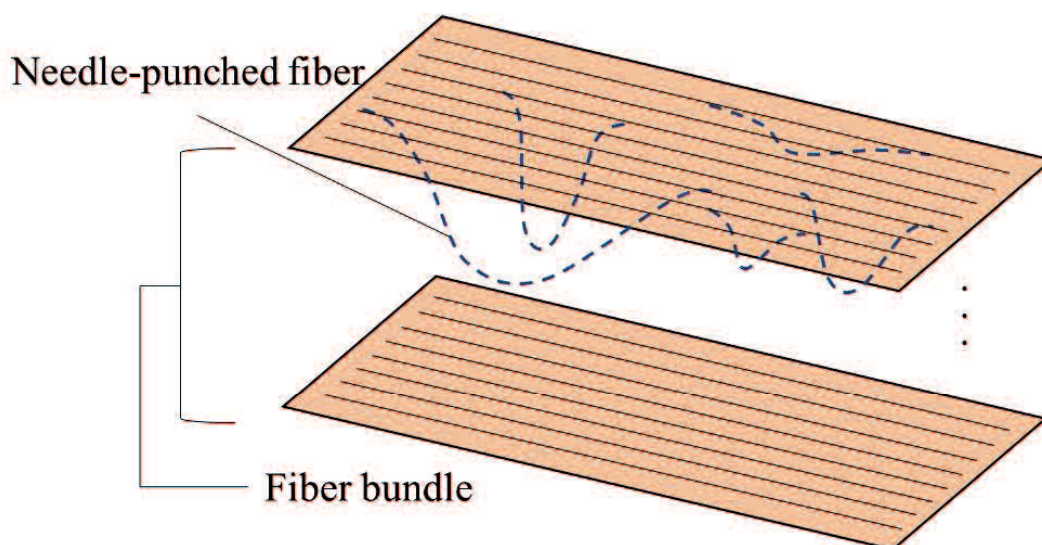


Fig.1-2 Zanchor method to fiber bundle or sliver

1-3 常温保持を実現するプリプレグ

長繊維 FRP の作製法で最も一般的なものは樹脂を繊維に予め含浸させた中間素材(プリプレグ)を型内に積層し、オートクレーブ内で圧力と温度をかけて成型するオートクレーブ成形である。積層の際、繊維配向角を自由に選択できることから、面内での強度特性をある程度制御でき、安定した品質のものを作製可能であるが、オートクレーブの大きさにより成形できるサイズに限界があること、装置とランニングコストが高くなることが欠点として挙げられる。そこで近年では、脱オートクレーブ成形法としてプリプレグを用いない RTM(Resin transfer molding)法や古くから使われてきたハンドレイアップ法やスプレーアップ法でも作製される。しかしながら、品質安定性と大量生産を両立するにはプリプレグを加圧して作製する PCM(Prepreg compression molding)法がよく用いられる。プリプレグを用いる成形の問題点としてプリプレグの保存方法である。大量生産を視野に入れた場合、大量のプリプレグが必要となるが、装置による加圧成型には硬化時間がかかるため加圧されていないプリプレグは保存しておく必要がある。FRP 作製によく使用されている熱硬化性樹脂の一つにエポキシ樹脂がある。このエポキシ樹脂をマトリックスとするプリプレグは常温下では硬化してしまうため、その保管には冷凍設備が必要である。大量のプリプレグを保管するには大型の設備が必要となり、それによるコストと大型設備を運転するための電力エネルギーによる環境負荷は大きなものとなる。常温で液体状態を保持し、高温下において硬化反応が始まる触媒型エポキシ樹脂硬化剤も開発されているが、大量生産を目的とする現在では硬化時間の短縮を目的としたハイサイクル熱硬化性樹脂の開発に焦点が置かれている⁵⁵⁾。そのため、常温保持型熱硬化性樹脂による FRP 適用事例は未だ見当たらない。

1-4 本研究の目的

1-4-1 亜麻繊維強化複合材料の面内特性の解明

長繊維強化複合材料で一般的に用いる積層材では、面内強度と比較して面外の強度が著しく低いため、繊維の優れた力学特性を生かすには面外強化手法を取り入れた積層材の創製が必要となる。前述の縫合(スティッチング)や三次元織物技術は面外強度の大幅な向上を実現できる一方で、面内強度特性を大きく損なう。また、工程の複雑さやコストを考えると実用的とはいえない。対して近年注目されるニードルパンチ処理は面外強度を向上させるに十分な Zanchor 効果を有するが、その層間強度手法が及ぼす面内強度への影響はあまり調査されていない。そこで本研究では、植物繊維の中でも比較的高強度である亜麻繊維を用いてニードルパンチ処理が及ぼす一方向長繊維強化複合材料の面内強度への影響を定量的に解明することを目的とする。

1-4-2 常温保持型エポキシ樹脂の複合材料用マトリックスへの適用性の検討

更なる大量生産が見込まれる FRP 積層板において、そのプリプレグの在庫を保管する設備には多大なコストがかかるのみならず、電力エネルギーによる環境負荷が半永久的に加えられる。プリプレグを常温保存できればこの二つの問題は解決され、環境問題が顕在化する現在においてそのメリットは大きい。そこで本研究では近年開発された、触媒型エポキシ樹脂硬化剤を用いた樹脂の強度特性とその樹脂の天然繊維強化複合材料用マトリックスへの適用性を検討することを目的とする。

第1章の参考文献

- 1) WWF ジャパン (2021), <https://www.wwf.or.jp/activities/basicinfo/3776.html>, Accessed February 15, 2021.
- 2) 外務省 HP(2020), https://www.mofa.go.jp/mofaj/ic/ch/page1w_000119.html, Accessed February 15, 2021.
- 3) 日本自動車販売協会連合会 HP(2021), <http://www.jada.or.jp/>, Accessed February 15, 2021.
- 4) CELC European Scientific Committee, *Flax and Hemp fibres: a natural solution for the composite industry*, (2012) JEC Composites.
- 5) K. Okubo, H. Takagi and K. Goda, *Journal of the Society of Materials Science*, 55(4), pp.438-444(2006).
- 6) H. Takagi, *Journal of the Society of Materials Science*, 59(11), pp.881-886(2010).
- 7) K. Goda, *Journal of the Society of Materials Science*, 59(12), pp.977-983(2010).
- 8) 高木均, 日本機械学会誌, Vol.10, No.1059(2007).
- 9) S. Luo and A. N. Netravali, *Journal of Materials Science*, 34, pp.3709-3719(1999).
- 10) S. Luo and A. N. Netravali, *POLYMER COMPOSITES*, vol.20, No.3, pp.367-378(1999).
- 11) A. S. Herrmann, J. Nickel and U. Riedel, *Polymer Degradation and Stability*, 59, pp.251-261(1998).
- 12) J. Jiang and T. Fujii, *REINFORCED PLASTICS*, vol.45, pp.365-371(1999).
- 13) S. Ochi, H. Takagi and R. Niki, *Journal of the Society of Materials Science*, 51(10), pp.1164-1168(2002).
- 14) S. Ochi and H. Takagi, *Journal of the Society of Materials Science*, 53(6), pp.673-677(2002).
- 15) K. Goda, T. Asai and T. Yamane, *Journal of the Society of Materials Science*, 52(10), pp.1245-1252(2003).
- 16) A. Gomes, T. Matsuo, K. Goda and J. Ohgi, *Composites:Part A*, 38, pp.1811-1820(2007).
- 17) T. Kimura, Y. Kataoka, Y. Kondo and T. Takahashi, *Journal of the Society of Materials Science*, 49(1), pp.111-116(2000).
- 18) T. Doi, M. Ito, T. Kaji, R. Nakamura, K. Goda and J. Ohgi, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, 35(2), pp.56-63(2009).
- 19) H. Katogi, K. Uematsu, Y. Shimamura, K. Tohgo, T. Fujii and K. Takemura, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, 41(1), pp.25-32(2015).
- 20) 西野孝, 日本ゴム協会誌, Vol.85, No.2, pp.28-34(2013).
- 21) 矢野浩之, 日本画像学会誌, Vol.55, No.3, pp.356-360(2016).
- 22) A. Iwatake, M. Nogi and H. Yano, *Composite Science and Technology*, 68, pp.2103-2106(2008).
- 23) H. Takagi and A. Asano, *Composite:Part A*, 39, pp.685-689(2008).

- 24) N. Soykeabkaew, N. Laosat, A. Ngaokla, N. Yodsuwan and T. Tunkasiri, *Composite Science and Technology*, 72, pp.845-852(2012).
- 25) N. H. N. Mohamed, A. N. Nakagaito, *Advanced Materials Research*, Vol.1110, pp.40-43(2015).
- 26) W. J. Lee, A. J. Clancy, E. Kontturi, A. Bismaeck and M. S. P. Shaffer, *Applied Materials and Interfaces*, 8, pp.31500-31504(2016).
- 27) A. Hajlane, H. Kaddami and R. Joffe, *Industrial Crops and Products*, 100, pp.41-50(2017).
- 28) A. N. Nakagaito, S. Kanzawa and H. Takagi, *Journal of Composites Science*, 36, 2(2018).
- 29) C. Baillie, *Green composites ~Polymer Composites and The Environment~*, CRC Press(2005).
- 30) 日本麻紡績協会 HP (2020), <https://asabo.jp/>, Accessed February 15, 2021.
- 31) D. E. Akin, J. A. Foulk, R. B. Dodd and D. D. McAlister, *Journal of Biotechnology*, 89, 193(2001).
- 32) M. Miao and M. Shan, *Composites Science and Technology*, 71, 1713(2011).
- 33) Ecotechnilin HP(2017), <https://eco-technilin.com/en/>, Accessed February 15, 2021.
- 34) Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, *Natural fibres, Biopolymers, and Biocomposites*, Taylor & Francis(2005).
- 35) Y. Iwahori, S. Sugimoto, Y. Hayashi, S. Horikawa, T. Ishikawa and H. Fukuda, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, 32(1), pp.22-31(2006).
- 36) T. Ishikawa, *The Japan Society of Naval Architects and Ocean Engineers*, 26(2009).
- 37) 岩堀豊, 石川隆司, 渡辺直行, 林洋一, 伊藤光, *日本航空宇宙学会論文集*, Vol.55, No.638, pp.141-149(2007).
- 38) Y. Iwahori, T. Ishikawa, N. Watanabe, A. Ito and Y. Hayashi, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, 32(6), pp.244-253(2006).
- 39) Y. Iwahori, T. Ishikawa, Y. Hayashi and N. Watanabe, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, 26(3), pp.90-100(2000).
- 40) Y. Mannami, M. Nakayama, R. Kitamura and S. Ogihara, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, 43(5), pp.193-200(2017).
- 41) K. L. Rugg, B. N. Cox, K. E. Waed and G. O. Sherrick, *Composites:Part A*, 29A, pp.1603-1613(1998).
- 42) K. L. Rugg and B. N. Cox, R. Massabo, *Composites:Part A*, 33, pp.177-190(2002).
- 43) H. Y. Liu, W. Yan, X. Y. Yu and Y. W. Mai, *Composites Science and Technology*, 67, pp.1294-1301(2007).
- 44) H. Cui, M. Yasae, G. Kalwak, A. Pellegrino, I. K. Partridge, S. R. Hallett, G. Allegri and N. Petrinic, *Composites:Part A*, 99, pp.198-207(2017).
- 45) A. R. Ravindran, R. B. Ladani, C. H. Wang and A. P. Mourtiz, *Composites:Part A*, 124,

- 105470(2019).
- 46) シキボウ株式会社 HP(2021), <http://www.shikibo.co.jp/research/crdc/preforms/>, Accessed February 15, 2021.
- 47) T. Kusaka, K. Watanabe, M. Hojo, T. Fukuoka and M. Ishibashi, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, 34(3), pp.102-108 (2008).
- 48) K. Watanabe, T. Kusaka, M. Hojo, T. Fukuoka and M. Ishibashi, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, 34(6), pp.226-232 (2008).
- 49) N. Martin, P. Davies, C. Baley, *Industrial Crops and Products*, 83, pp.194-205(2016).
- 50) T. K. Patnaik and S. S. Nayak, *POLYMER COMPOSITES*, pp.1553-1561(2018).
- 51) M. Habibi, L. Laperriere and H. M. Hassanabadi, *Composites Structures*, 186, pp.175-182(2018).
- 52) N. I. S. Anuar, S. Zakaria, S. Gan, C. H. Chia, C. Wang and J. Harun, *Industrial Crops and Products*, 127, pp.55-65(2019).
- 53) J. J. Kenned, K. Sankaranarayananamy, J.S Binoj and S. K. Chelliah, *Composites Science and Technology*, 185, 107890(2020).
- 54) R. Roy and S. M. Ishtiaque, *Composites Communications*, 22, 100484(2020).
- 55) 富岡伸之, 岡英樹, 本田史郎, ネットワークポリマー, Vol.37, No.3, pp.138-144(2016).

第2章 うねりを有する亜麻繊維スライバー強化複合材料の

力学的性質

2-1 はじめに

第1章で述べたように植物系天然繊維を強化材とするグリーンコンポジットがセルロースマイクロフィブリルの持つ強靱な骨格のため、比強度・比剛性に優れつつ環境にやさしい複合材料として20世紀末頃より注目を集めている。しかしながら天然繊維の繊維長は有限であるため、その用途は熱可塑性樹脂と射出成型によって複合させた短繊維強化複合材料として使用する例が多かった¹⁾。繊維は長繊維として使用する方がその強度特性を十分に生かせるため、短繊維強化で使用されるグリーンコンポジットにはその使用用途に制限がある。そのため天然繊維を長繊維として使用する場合は撚りをかけ、紡績糸にして使用する必要があった。この撚り構造に着目した研究²⁾⁴⁾もあり、今なお検討が進められているが、紡績工程を経ないスライバー状繊維をなるべく長繊維のまま使用すれば、工程を省くことができ、コスト削減にもつながる。

長繊維を強化材として使用する場合、積層材として使用するのが一般的である。しかし、積層板は面内方向に自由に繊維を配向できるため、面内荷重についてはよく耐えることができるが、面外方向には強化繊維が配向されていないため、強度特性が著しく乏しくなる。このための面外強度向上手法としてニードルパンチによる Zanchor 強化を行い、その層間破壊靱性を評価した例はあるが、天然繊維においてその影響を論じた事例は見当たらない。

そこで本章では、うねりを有する亜麻スライバーにおいてニードルパンチ処理がその複合材料にどのような影響を及ぼすのか調査を行った。続いて、実験結果を基にニードルパンチ処理複合材料のモデル化を行い、引張強度及び界面強度についてどのように作用するのか考察を行った。

2-2 実験方法

2-2-1 供試材料

強化材に帝国繊維株式会社製のスライバー状亜麻繊維を使用した。亜麻繊維は植物系天然繊維の中でも高強度であり、冷涼な気候下で栽培される一年草である。古くから衣類や麻袋、テントや帆布等の様々な用途に利用されてきた。供給状態の亜麻スライバーを Fig.2-1 に示す。Fig.2-1 に示すようにスライバー状亜麻繊維は天然由来のうねりを持つ。またマトリックス材にはミヨシ油脂株式会社製の水分散型生分解性樹脂ランディ PL-1000 (以下、PL-1000 と記す) を選定した。Fig.2-2 にその外観を示す。また、Table2-1 に亜麻繊維と PL-1000 の機械的特性を示す。



Fig.2-1 Sliver of flax fiber.

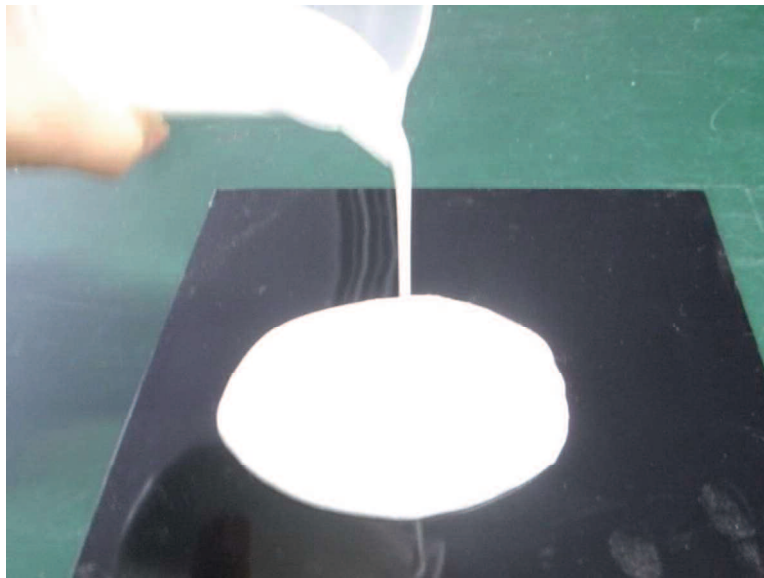


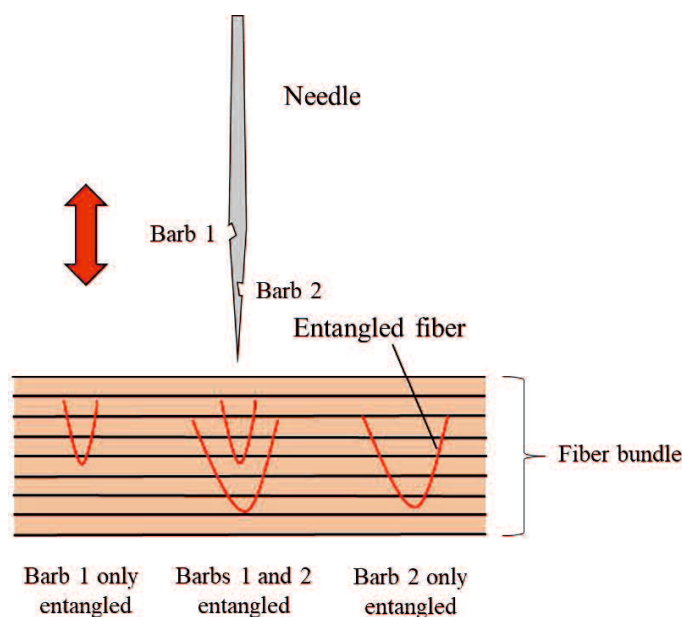
Fig.2-2 Water-dispersible ‘Landy PL-1000’

Table2-1 Properties of the fiber and matrix resin⁵⁾

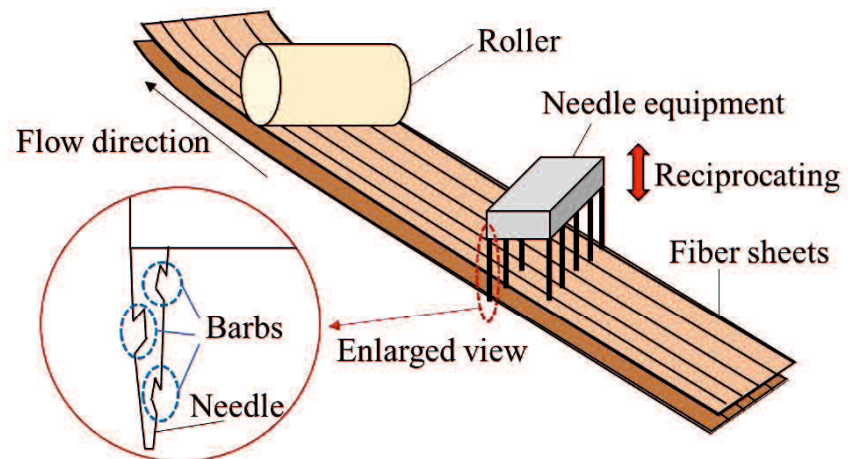
Material	Density [Mg/m ³]	Fiber width [μm]	Tensile strength [MPa]	Fracture strain [%]	Young’s modulus [GPa]
Randy PL-1000	1.20	—	23.8	—	4.25
Flax	1.50	10-30	600-1100	1.5-2.4	40-100

2-2-2 ニードルパンチ処理

ニードルパンチ処理（以後、NP 処理と記す）とは Fig.2-3 に示すようにバーブと呼ばれる微小な引っ掛かりを持った特殊な形状の針を繊維束中に往復させることで繊維同士を絡ませることができる手法であり Zanchor 効果⁶⁷⁾を有する。これにより、層間強度を改善することができる。針の太さや長さ、バーブの形状や往復の深度を変化させることで物性を変えることもできるとされるが、本研究では Fig.2-4 に示すバーブ形状で一針の長さが 40 mm、最厚部の直径が 1.4 mm のフェルト針を用いた。このフェルト針はその先端部に従い、断面形状が円形から三角形に変化し、三角形のそれぞれの角部に 2 つずつ、合計 6 つのバーブを一針中に有している。本研究では、Fig.2-5 に示す圓井繊維機械株式会社製のニードルパンチングマシンを用いてニードルパンチ処理を行った。実際のニードルパンチ処理は Fig.2-5 の紙面奥行き方向に向かって行う。処理を行う針部は Fig.2-6 に示すような針群となっており、進行方向の前側に 14 針、二列目に 15 針を有した横二列構成である。この NP 処理の利点として、三元織物やスティチングなどに比べてプリフォームの作製が容易であるため製造コストの上昇を抑えられること、孔部周辺などへの局所的な補強が可能であることが挙げられる。うねりを持つスライバー状亜麻繊維（以後、WF(Waving Form の略)と記す)での NP 処理方法を説明する。WF を 25cm ほど切り取り、幅を 5cm ほどに広げ、繊維の端をローラーで挟み、一定速度で繊維を繊維軸方向に移動させながら処理を行う。NP 数(単位距離に対するパンチ数)を 50(0.5/mm)、100(1/mm)、200(2/mm)、300(3/mm)、400(4/mm)回でそれぞれ行う。この章での表記方法を以後、NPM-処理回数とする。例として、繊維方向に NP 処理を 400 回行った材料は NPM-400 となる。NPM-400 の外観を Fig.2-7 に示す。



(a) Needle gives entanglements to the fiber bundle



(b) Appearance of needle-punching process

Fig.2-3 Schematic of needle-punching treatment

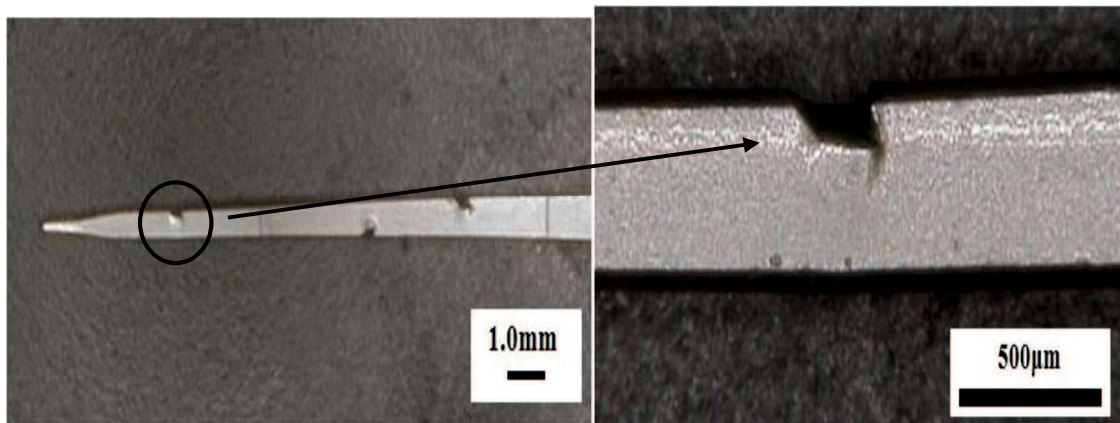


Fig.2-4 Barbs of needle



Fig.2-5 Needle punch machine

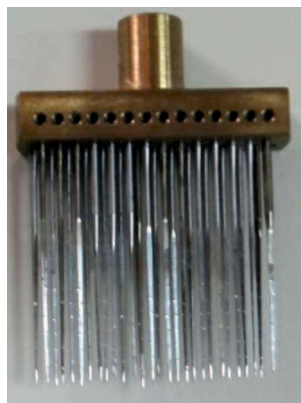


Fig.2-6 Needles and needle fixing jig



Fig.2-7 Appearance of NPM-400

2-2-3 Flax/PLA 複合材料の作製方法

Flax/PLA 複合材料の作製方法として、直接法とニードルパンチ法の 2 種類を採用した。直接法では WF をそのまま使用し、ニードルパンチ法(以後、NPM 法と記す)では NP 処理を行った後、使用する。用いた複合材料試験片作製用金型の外観を Fig.2-8 に示す。長さ 150mm、幅 150mm、高さ 25mm の下型を長さ 125mm、幅 25mm、高さ 19mm の平角棒材で囲み、中心にできた空間に材料を投入し、長さ 100mm、幅 100mm、厚さ 24mm の上型で押さえつけることで複合材料を成形する。

複合材料を作製するため、ホットプレス機（株式会社山本水圧工業所製、APP-50-300YS）を使用した。ホットプレス機の外観を Fig.2-9 に示す。熱盤加熱制御盤装置により加熱温度を調節し、加圧成形ユニットの熱板を上下させることで圧力の調節を行う。

直接法ではスライバー状亜麻繊維を 25cm ほど切り取り、そのまま 100mm×200mm 以

上のプレートの上に広げた。その上から PL-1000 を塗布し、約 24 時間室温で乾燥させた。これを表裏 1 回ずつ行い、100mm×100mm の正方形となるように切り抜き仮成形体とした。仮成形体の外観を Fig.2-10 に示す。その後、Fig.2-8 に示す金型に離型剤を塗布し、仮成形体を 2 枚入れ、熱板温度を 150°C まで上げたホットプレス機で挟み込み 40 分予加熱した。次に圧力 2MPa を 20 分間加えた。その後加熱を止め圧力 2~3MPa を加え、この状態を保ちながら常温まで空冷を行った。

NPM 法では NP 処理を行ったスライバー状亜麻繊維を直接法と同様の手順で仮成形体にする。その後仮成形体 2 枚を金型に入れ、ホットプレス機で挟み込み、150°C で 40 分間予加熱を行った後、5MPa の圧力を加え 20 分間保持した。その後、加熱を止め、圧力 6MPa を加えた状態で常温まで空冷した。

それぞれの方法で作製した複合材料シートを繊維軸から 0° 方向および 90° 方向に幅 15mm 間隔で切り出し、幅方向を #180, #2500 のエメリペーパーで研磨して短冊形にした。

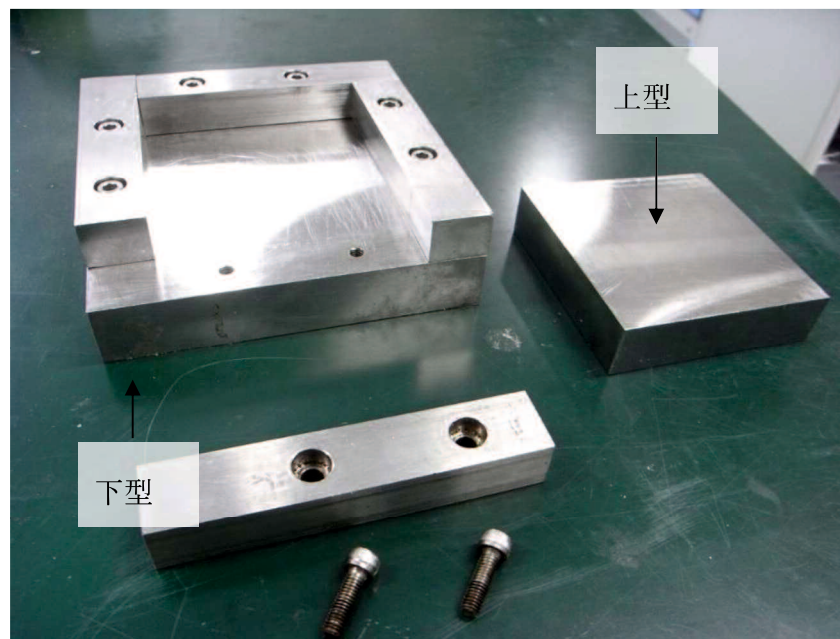


Fig.2-8 Mould.

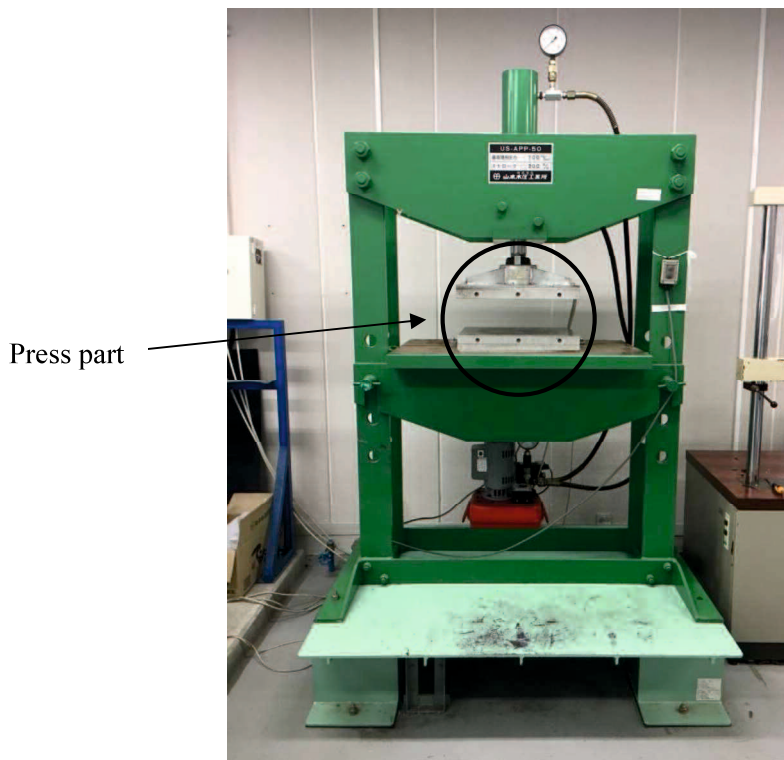


Fig.2-9 Hot press

2-2-4 引張試験方法

直接法と NPM 法で作製した短冊形試験片に 45° のテーパを端部に持ったアルミ製のタブを試験片両端にエポキシ系接着剤(アラルダイト, ニチバン株式会社製)で貼り付け, つかみ部とした. Fig.2-10 に試験片形状とその寸法を示す. 引張試験はインストロン型引張圧縮試験機(オートグラフ IS-5000, 島津製作所製)を用いて, 引張速度 1mm/min として試験片が破断するまでの荷重を測定した. この荷重を予め計測しておいた試験片寸法から求めた試験片断面積で除すことで引張応力を算出した. また, Fig.2-11 に示すように試験片ゲージ部中央の引張方向のひずみをひずみゲージ(KFG-5-12-C1-11, 共和電業製)を用いて測定した. これにより Fig.2-12 に示すように試験片ごとに応力ひずみ線図を作成し以下の式からヤング率を求めた.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2-1)$$

本実験でのデータ取得間隔は 6.25ms であり, この取得間隔で得られた全データの 5%以上を対象に応力ひずみ線図の立ち上がり部の傾きの最大部をヤング率とした. また, 試験片のアルミタブに試験機のつかみ部が食い込む際に応力ひずみ線図に若干ノイズが入るため, その部分は除いた.

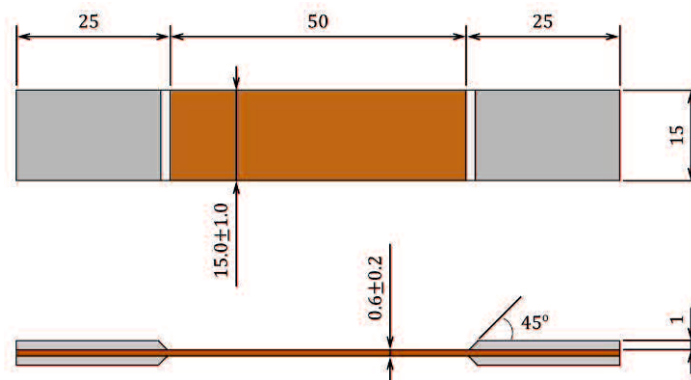


Fig.2-10 Shape and size of specimen

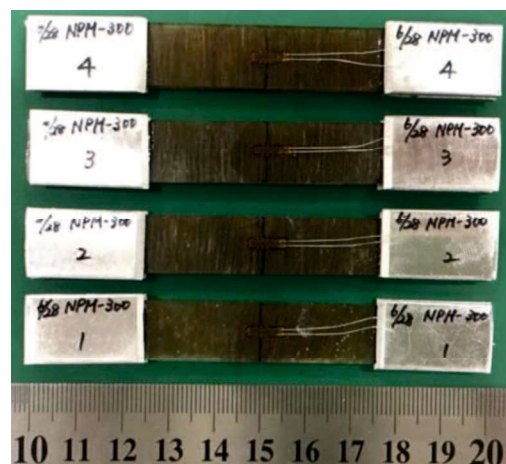


Fig.2-11 Appearance of specimens

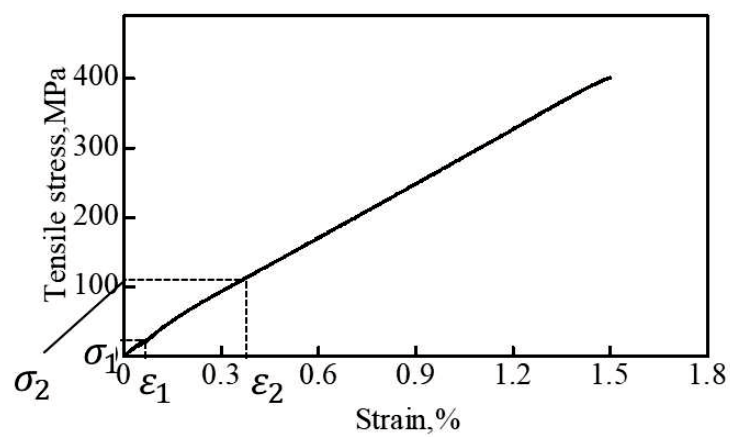


Fig.2-12 Example of stress-strain diagram

2-3 結果および考察

2-3-1 繊維方向の引張特性と複合則による考察

本研究では複合材料製作前の繊維重量を測定し、作製後の重量・寸法を計測することにより、以下の式を用いて繊維体積率 V_f を算出した。

$$V_f = \frac{w_f/\rho_f}{v_c} \quad (2-2)$$

式(2-2)において v_c は測定された寸法から計算した複合材料体積、 w_f は繊維の重量、 ρ_f は繊維の比重量である。また、作製した Flax/PLA 複合材料の断面写真を Fig.2-13 に示す。本作製法で用いたホットプレスによる加圧成形法は試験片部を直接加圧しており余分な樹脂と気泡が金型外に抜けるため、成形体はボイドをほとんど生じない。そのため、式(2-2)においてボイド項を考慮していない。

Table2-2 に WF と NPM の繊維方向の試験結果を示す。なお、各数値の横の括弧内の数値は標準偏差を表す。WF と比較して NPM は繊維体積率が減少傾向にあった。特に NPM-400 では大きく低下しており、この原因として、NP 処理による繊維配向変化により、厚さ方向、もしくはその近傍に繊維が配向し、大域的なうねりを有した WF と比較して繊維間の隙間が潰れにくくなったためであると考えられる。引張強度を見ると、WF が最も高く、NPM では大幅に減少していることがわかる。NPM-400 では他の NPM の条件と比べて強度が高くなっているが、それでも WF の強度には及んでいない。ヤング率も同様な傾向を示しており、WF に比べて NPM は低い傾向であることがわかった。

今回作製した長繊維を強化材とする複合材料の繊維方向の引張特性は一般的に繊維体積率の増減に影響される。そのため、単純な強度とヤング率の差のみで NP 処理の及ぼす影響を判断することはできない。そこで本研究では次に示す応力の複合則を用いて複合材料破断時に繊維が受け持っていた応力 $\overline{\sigma}_f$ を求めることで繊維体積率の変動による影響を除外して引張特性を評価する手法を試みた。算出式は以下のとおりである。

繊維方向の応力に関する複合則：

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (2-3)$$

破断時に繊維が受け持つ応力(以後、バンドル強度と記す)：

$$\overline{\sigma}_f = \frac{\sigma_c^* - \sigma_m' (1 - V_f)}{V_f} \quad (2-4)$$

ここで、 σ_c 、 σ_c^* はそれぞれ複合材料の引張応力、引張強度を表す。 σ_f 、 σ_m はそれぞれ繊維応力、マトリックス応力である。また、 σ_m' は複合材料の破断ひずみに相当するマトリックス応力である。この σ_m' はマトリックス材に用いた PL-1000 の応力ひずみ曲線から求めた。また、応力ひずみ線図を得るために PL-1000 を恒温乾燥して、水分を蒸発させたのち、射出成形機(簡易射出成型機 18D1, 井元製作所製)を用いて射出成型して試験片形状にした成型体に複合材料引張試験と同様にひずみゲージを貼付し引張試験を行った。式(2-4)によるバンドル強度の計算結果を Table2-3 に示す。また、NP 回数との関係

を Fig.2-14 に示す。Table2-3 の結果は平均値を表しており、Fig.2-14 の白抜きのプロットに対応する。これらの結果から、NP 回数 200 回までは減少傾向にあり、それ以降回数を増やすとバンドル強度は回復することがわかった。特に NPM-400 では WF を上回る強度レベルとなっていることが判明した。この原因を調べるため、強化繊維の巨視的な観察を行った。表面状態を Fig.2-15 に示す。供給状態の亜麻スライバーにおいては大域的な繊維うねりが確認されることがわかる。NPM-100 においてはうねりが局部的となり、絡みの影響と思われる繊維配向の乱れがみられた。しかしながら、NPM-400 においては巨視的にはうねりと繊維配向の乱れがほとんどみられず、一方に配列したように視認された。また NP 処理を行った画像では供給状態と比較して奥行き方向に立体的な筋状となっている。この筋状は本 NP 処理における針と針の間隔とほぼ一致した。この筋状の模様をわかりやすくするため、後部から光源を当て撮影した画像を Fig.2-16 に示す。Fig.2-16 の画像より、供給状態から NP 処理を行っていくことにより光源の透過する筋が増えていくことが確認された。また、画像は横方向を繊維軸方向として撮影した結果であるが、供給状態時には存在する斜めに配向する繊維が横方向に矯正され、光源の透過する筋状部に NP 処理により配向の変化した繊維(以後、NP 繊維と記す)が架橋しているような様相がみとれた。このことから、NP 処理を繊維方向に行うことで梳毛効果があり、繊維うねりが解消され、針の間隔ごとにまとまった繊維束状に配向変化すると考えられる。NPM-50 や NPM-100 における低回数の NP 処理ではスライバーの繊維うねりを解消できず、繊維配向の変化が生じるため一度バンドル強度が低下し、繊維うねりが解消された NPM-400 では針間隔ごとに強化繊維がまとまりバンドル強度の向上がみられたと考えられる。一方で小規模にまとまった繊維束間を NP 繊維が架橋することにより、NP 処理回数の高い条件では破断ひずみが若干改善されたと考えられる。

また、針間隔を変化させた場合を考える。本研究でのニードルパンチ処理は Fig.2-6 の針固定具を用いてニードルパンチ処理を行っており、横に隣り合う針と針の中心間距離は 2.5mm である。これが二列構成で互い違いに固定されるため、ニードルの進行方向に対する針の中心間距離は 1.25mm となる。本研究での針の固定治具では針間隔を変えることはできない。この針間隔での NPM-400 における繊維様相(Fig.2-16(f))を模式的に表すと Fig.2-17 のようになる。ここから針間隔を広くしていくことで Fig.2-17 は Fig.2-18 のような様相に変化していくと考えられる。また、Fig.2-17、Fig.2-18 において x 方向が繊維軸方向、y 方向は繊維軸直交方向を表している。まず、針間隔が大きくなることで単位面積当たりの NP 量が減少する。これにより小規模繊維束の一つ一つは針間隔を広くする前よりもサイズが大きくなり、その総数は減少する。これにより、複合化した際は繊維束の分散性が低下し、繊維軸方向の特性はばらつきが大きくなると考えられる。繊維軸直交方向では小規模繊維束の総数の低下により繊維-樹脂界面の表面積が低下し、界面破壊が起こりづらくなることが考えられるが、NP 量も減少しているため繊維束間の架橋繊維も減少し、強度が低下する要因も存在する。また、針間隔を小さくす

るためには針と針の中心間距離を狭めなければならないが、針径以下にはできず、狭めすぎると隣り合う針のバーブの距離が近くなるため繊維の引っ掛かり数を増加させることができなくなる。そのため、針を近づけることにより NP 処理密度は収束していくと考えられる。さらに針同士を近づけるため針径を細くすると、それにもなってバーブのサイズも小さくなり、繊維の引っ掛かり数が減少する。また、ある程度厚さのある繊維束間を針が往復する場合、折れることも想定される。このため針間隔を変化させることによる NP 処理繊維束強化複合材料の力学的性質への影響の実験的評価については今後の課題としたい。

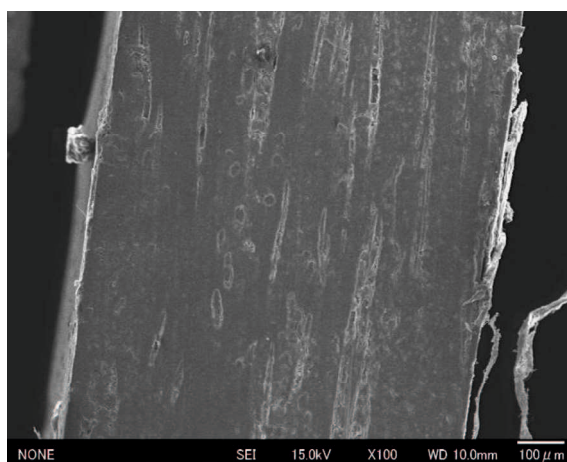


Fig.2-13 SEM observation of Flax/PLA composite (NPM-300)

Table 2-2 Tensile test results of Flax/PLA composites along the fiber direction

Fiber form	Number of samples	Volume fraction of fiber	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]
WF	6	0.65	171 (16.04)	26.8 (2.80)	0.74 (0.09)
NPM-50	4	0.52	98.0 (13.59)	17.3 (3.02)	0.66 (0.13)
	4	0.44	84.5 (26.31)	19.5 (2.39)	0.75 (0.10)
NPM-100	3	0.48	79.2 (10.06)	14.9 (1.55)	0.65 (0.13)
	3	0.49	71.3 (16.06)	11.4 (2.02)	0.82 (0.06)
NPM-200	3	0.45	79.0 (17.83)	15.1 (1.16)	0.69 (0.10)
NPM-300	5	0.41	89.7 (12.91)	13.3 (1.27)	0.97 (0.08)
NPM-400	5	0.33	125 (13.95)	16.7 (2.43)	1.09 (0.05)

Fiber form	Fiber stress at break [MPa]
WF	248
NPM-50	162
NPM-100	137
NPM-200	106
NPM-300	178
NPM-400	321

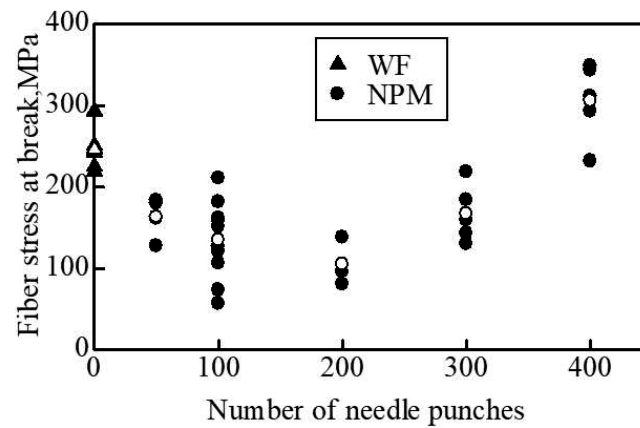


Fig.2-14 Relationship between bundle strength and number of needle punches



(a) As-supplied

(b) NPM-100

(c) NPM-400

Fig.2-15 Photograph of the surface of as supplied and needle-punched sliver

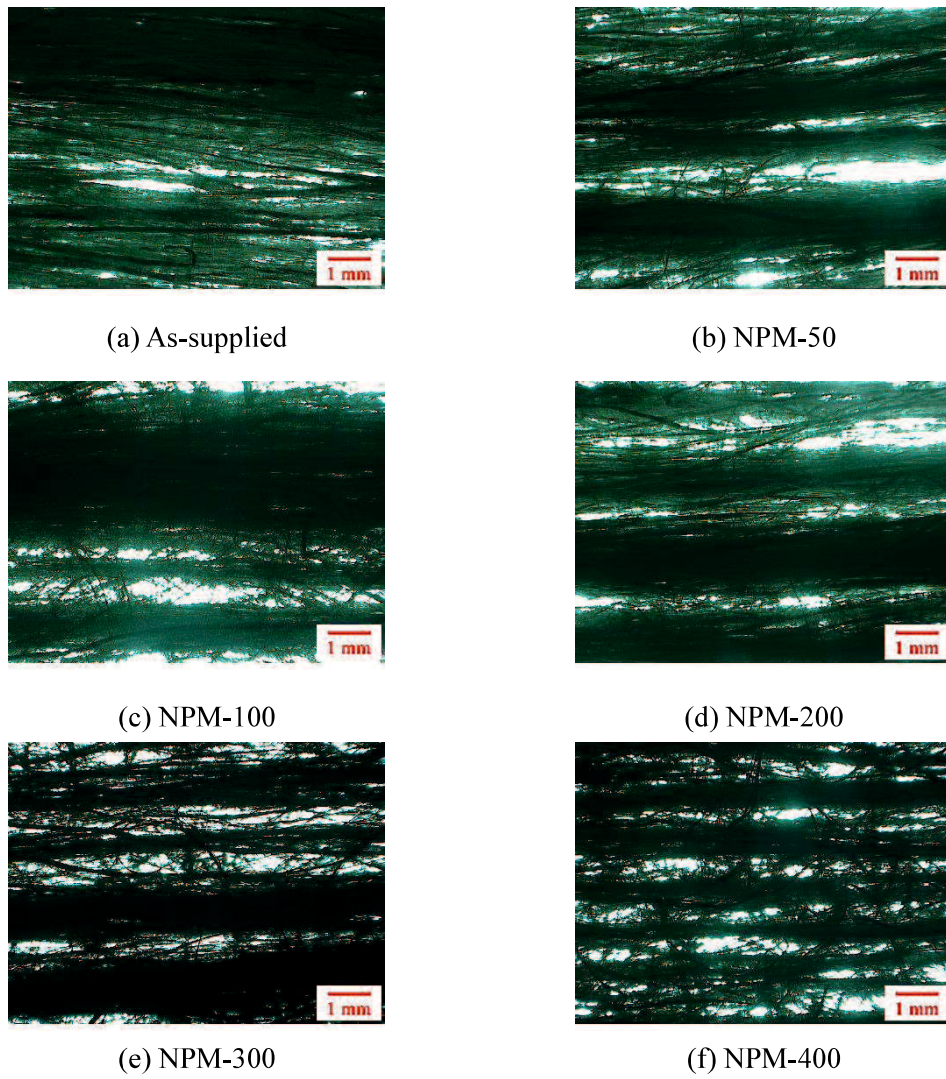


Fig.2-16 Surface morphologies of as-supplied and needle- punched slivers

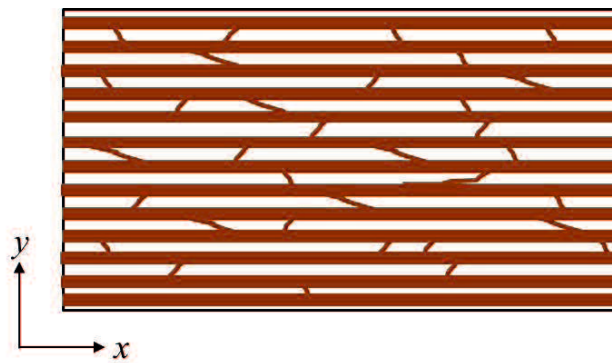


Fig.2-17 Fiber bundle after needle-punching



Fig.2-18 Fiber bundle after needle-punching with widened needle width

2-3-2 繊維直交方向の引張特性

Flax/PLA 複合材料の繊維直交方向の引張強度と NP 回数との関係を Table2-4 に示す. 繊維方向の結果と同様に, WF と比較して NPM の方が繊維体積率が低くなった. NPM-400 においても繊維体積率は大きく低下した. 引張強度は同 NP 回数の条件間でもばらつきがあり, NP 処理回数と引張強度に明確な相関性はみられなかった. また, 繊維体積率が 0.21~0.56 と変化が大きい, この変化に対応するような引張強度の際立った変化はみられず, 各試験片の強度レベルは同程度であった.

Table2-4 Tensile test results of Flax/PLA composites along the transverse direction to the fiber

Fiber alignment method	Number of samples	Volume fraction of fiber	Tensile strength [MPa]
WF	4	0.44	7.14 (1.13)
	5	0.46	6.81 (1.54)
	3	0.55	5.31 (0.74)
NPM-50	5	0.42	10.9 (2.51)
	4	0.49	6.72 (0.25)
NPM-100	2	0.42	11.1 (0.36)
	5	0.56	12.7 (1.73)
NPM-200	3	0.44	12.2 (0.43)
NPM-300	4	0.40	7.77 (0.74)
NPM-400	6	0.13	11.7 (1.97)
	5	0.21	5.37 (1.08)

Values in parentheses show 'standard deviation'

2-3-3 Reuss 則による考察と簡易モデルの提案

一般に Reuss 則⁸⁾は繊維直交方向の特性を Fig.2-19 に示すような繊維とマトリックスのモデルを一つのユニットとした複合材料モデルをベースにその平均量を求める手法である。Fig.2-19 中の R は繊維中心間距離の半長であり、 r は繊維半径を表す、つまり繊維軸が横方向を向いており、縦方向に応力を負荷するモデルである。この複合材料に応力 σ_c を負荷すると、繊維に $2r\sigma_f/E_f$ 、マトリックスに $2(R-r)\sigma_m/E_m$ の伸びが生じる。ここで E_f 、 E_m はそれぞれ繊維とマトリックスのヤング率を表す。これにより、複合材料全体のひずみは次式で表される

$$\varepsilon_c = \frac{\frac{\sigma_f}{E_f}r + \frac{\sigma_m}{E_m}(R-r)}{R} \quad (2-5)$$

また、このモデルにおいて繊維とマトリックスの横断面積は同じなので、 $\sigma_c = \sigma_f = \sigma_m$ が成立するので、

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma_m}{E_m} \left\{ \left(\frac{E_m}{E_f} - 1 \right) \frac{r}{R} + 1 \right\} \quad (2-6)$$

と表せる。繊維直交方向の破壊は多くの場合、マトリックスの破壊もしくは繊維-マトリックス界面の破壊により起こる。つまりマトリックスの強度 σ_{mu} または繊維-マトリックスの界面強度 σ'_{mu} により決定づけられる。PL-1000 は生分解性樹脂であり、分子量が低く、脆性であるためマトリックスが塑性変形をほとんど起こさず、繊維も塑性変形を伴わずに破壊したと仮定すると複合材料のひずみは

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma_c^*}{E_c} \quad (2-7)$$

となる。式(2-7)を式(2-6)に代入すると

$$\sigma_c^* = \frac{E_c \sigma_{mu} \left\{ 1 - \frac{r}{R} \left(1 - \frac{E_m}{E_f} \right) \right\}}{E_m} \quad (2-8)$$

が得られる。式(2-8)はマトリックス破壊により強度が決定づけられる場合を表している。また、繊維中心間距離 $2R$ と繊維直径 $2r$ は繊維体積率によりその関係性が決定づけられるが、複合材料内の繊維の配列にも影響を受ける。本研究ではこの繊維配列を Fig.2-16 に示す正方配列と六方配列の2パターンを仮定した。Fig.2-20 の繊維とマトリックスの面積分率から繊維体積率との関係性を計算すると、

$$\text{正方配列} : \frac{r}{R} = \sqrt{\frac{4V_f}{\pi}} \quad (2-9)$$

$$\text{六方配列} : \frac{r}{R} = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}V_f}{\pi}} \quad (2-10)$$

が求められる。これらから式(2-8)を正方配列と六方配列で計算した結果を Fig.2-21 に示す。式(2-8)中の複合材料ヤング率については Reuss 則より

$$E_c = \frac{E_f E_m}{V_f E_m + (1 - V_f) E_f} \quad (2-11)$$

とし、 σ_{mu} には PL-1000 単体の引張試験を行い求めた 23.8[MPa]を用いた。Fig.2-21 をみると、正方配列・六方配列の両者とも V_f の増加により引張強度は PL-1000 単体より減少していくことがわかる。しかしながら、減少の割合はそれほど大きくなく、特に六方配列の場合は繊維体積率 20% 付近からはほとんど変化がないことがわかる。

以上の議論は NP 処理による繊維絡みがなく、強化繊維全てが引張方向に対して垂直に配向している場合である。本節では Fig.2-19 に示す Reuss モデルを修正して NP 繊維の影響をさらに深く考察していく。新たに提案するモデルを Fig.2-22 に示す。通常の Reuss モデルの繊維とマトリックスの並びを修正 Reuss モデルでは繊維層とマトリックス層の並びに置き換えたものとなる。マトリックス層に NP 繊維が少量介入し、その体積分にあったマトリックスが繊維層に介入したことを表しており、全体的な繊維体積率の変化はない。このモデルに基づくと式(2-11)で表される Reuss 則は以下のように修正できる。

$$E_c = \frac{E_f^c E_m^c}{V_f E_m^c + (1 - V_f) E_f^c} \quad (2-12)$$

式(2-12)は Reuss 則の E_f 、 E_m がマトリックス、NP 繊維の介入により、それぞれ E_f^c 、 E_m^c に変化したことを意味する。繊維層とマトリックス層のヤング率 E_f^c 、 E_m^c はそれぞれ

$$E_f^c = \frac{E_f E_m}{(1 - \omega_f) E_m + \omega_f E_f} \quad (2-13)$$

$$E_m^c = \frac{\omega_f V_f}{1 - V_f} E_f + \left(1 - \frac{\omega_f V_f}{1 - V_f}\right) E_m \quad (2-14)$$

と表せる。ここで、 ω_f とは複合材料内に含まれる繊維量のうち NP 処理により繊維配向が変化した繊維率を表す。そのため $0 \leq \omega_f \leq 1$ であり、 $\omega_f = 0$ のとき、繊維配向変化はなく繊維層とマトリックス層のヤング率は繊維とマトリックスのヤング率となり、式(2-12)も元の Reuss 則となる。これにより、式(2-7)の理論強度式も以下のように変わる。

$$\sigma_c^* = \frac{E_f^c \sigma_{mu}^c \left\{1 - \frac{r}{R} \left(1 - \frac{E_m^c}{E_f^c}\right)\right\}}{V_f E_m^c + (1 - V_f) E_f^c} \quad (2-15)$$

ここで σ_{mu}^c はマトリックス層の強度を表す。また NP 処理による配向変化を伴う繊維率 ω_f は、NP 処理を 1 回だけ行った時の繊維の引っ掛かり数を調査することで以下の式を用いて求めた。

$$\omega_f = \frac{(\text{NP 処理 1 回により配向変化を起こした繊維数}) \times (\text{繊維断面積})}{(\text{NP 処理を 1 回行う際のスライバー相当面積})} \quad (2-16)$$

亜麻スライバーに対して針を刺した場合バープ 1 つにつき繊維の引っ掛かり数が 3~10 本であり平均が 6 本であることを手作業により確認した。また、亜麻繊維の繊維幅は 10~30 μm であり、本研究では最大の 30 μm を仮定した。また、前述したように本研究で

の NP 処理は 15 針と 14 針の 2 列構成であり、針と針間の距離は 1.25mm であった。1 回 NP 処理をしてから次の NP 処理をするまでの移動距離が 1mm なのでスライバー相当面積は 1.25 mm^2 とした。これらの数値を用いて計算すると NPM-400 において $\omega_f = 0.0173$ であることが判明した。また、この ω_f の値が微小であったため、式(2-15)におけるマトリックス層の強度 σ_{mu}^c はマトリックスの強度 σ_{mu} と等しいと仮定した。以上の算出した数値と仮定を用いて式(2-15)を正方配列、六方配列で計算した結果を Fig.2-21 に追加したグラフを Fig.2-23 に示す。NP 処理による繊維配向変化を考慮することで正方配列、六方配列のどちらの結果でも理論強度が増加することがわかった。しかしながら、その増分は繊維体積率が向上するに伴って大きくなってはいるが、強度が徐々に減少していくことには変わりはない。また本研究での NPM-400 の繊維体積率は 13%~21% であり、NP 処理は強度向上にあまり影響を与えないと考えられる。また、Fig.2-19 に示す理論強度に対して引張強度の実験値は 5.31MPa~12.7MPa の域にあり、全般的に低い。Fig.2-23 に示す理論値は、材料の破断が繊維間のマトリックス部で破断することを仮定しており、この結果から Flax/PLA 複合材料ではマトリックスの破断応力よりも低応力域で繊維-マトリックスの界面破壊が起きたと考えられる。

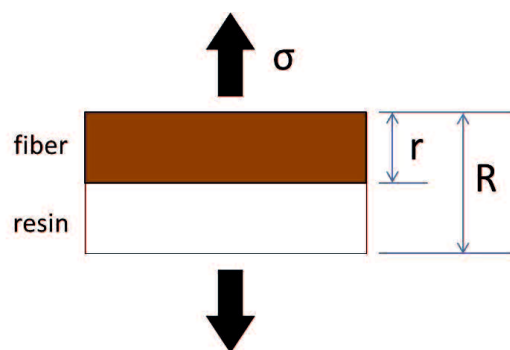
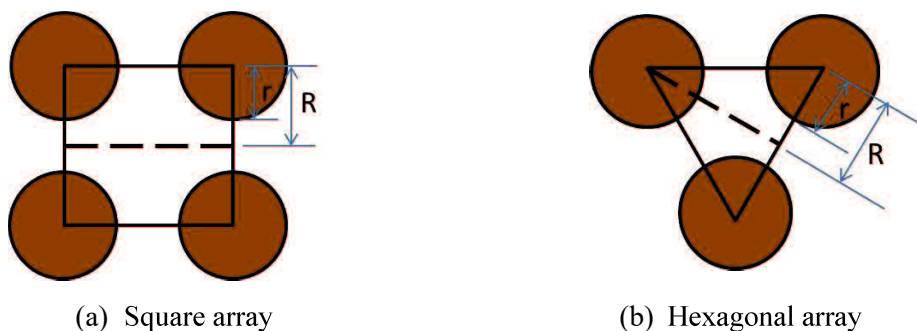


Fig.2-19 Schematic of Reuss model



(a) Square array

(b) Hexagonal array

Fig.2-20 Alignment of fiber

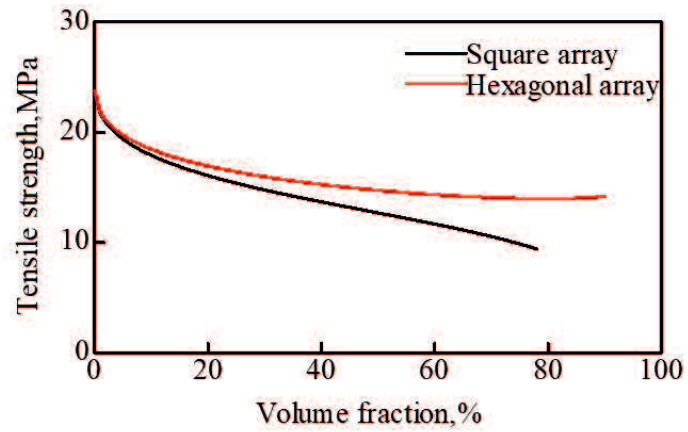


Fig.2-21 Calculation result of the theoretical value of transverse tensile strength

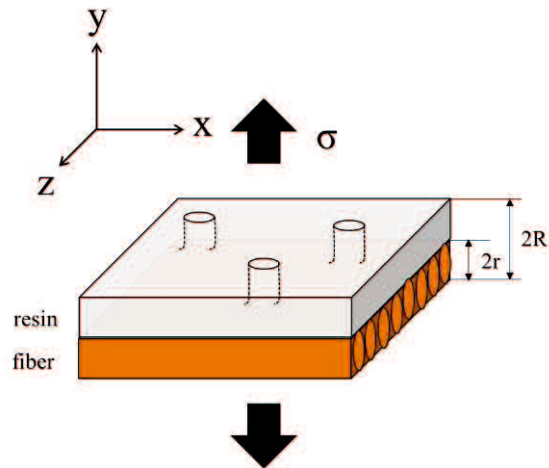


Fig.2-22 Modified Reuss model

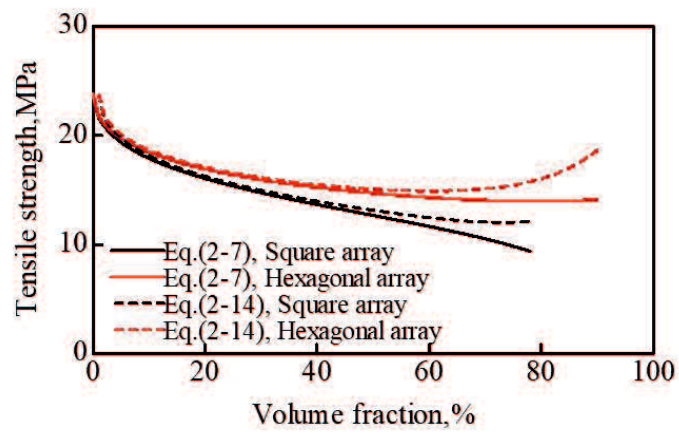


Fig.2-23 Calculation result of theoretical tensile strength considered NP

2-3-4 SEM 観察による界面破壊様相

本研究で作製した Flax/PLA 複合材料の引張強度は 5.31~12.7[MPa]の範囲にあり, NP 繊維を介入させた修正 Reuss モデルから計算した正方配列・六方配列の理論値 σ_c^* より一般的に低かった. これは今回の修正 Reuss モデルでの計算値はマトリックス破壊を仮定した解析であり, この破壊が起こる前により低い応力レベルで繊維-マトリックス界面の破壊が起きたためであると考えられる. そこでこの仮説を検証するため SEM(走査型電子顕微鏡, JSM-7000F, 日本電子株式会社製)による破面観察を行った. WF と NPM の代表的な破面写真を Fig.2-24 に示す. 画像から繊維表面に PL-1000 の付着はほとんどみられず, 繊維のみが露出している様相であった. また, NPM 試験片では繊維束巻を横断した NP 繊維の引き抜け穴が確認され, Fig.2-24(c)では繊維がはく離した後と思われる樹脂の凹部が確認された. これらから, 本研究における Flax/PLA 複合材料の界面接着性が良好ではなく, 低応力で界面破壊し強度低下を引き起こす原因となっているということがわかった.

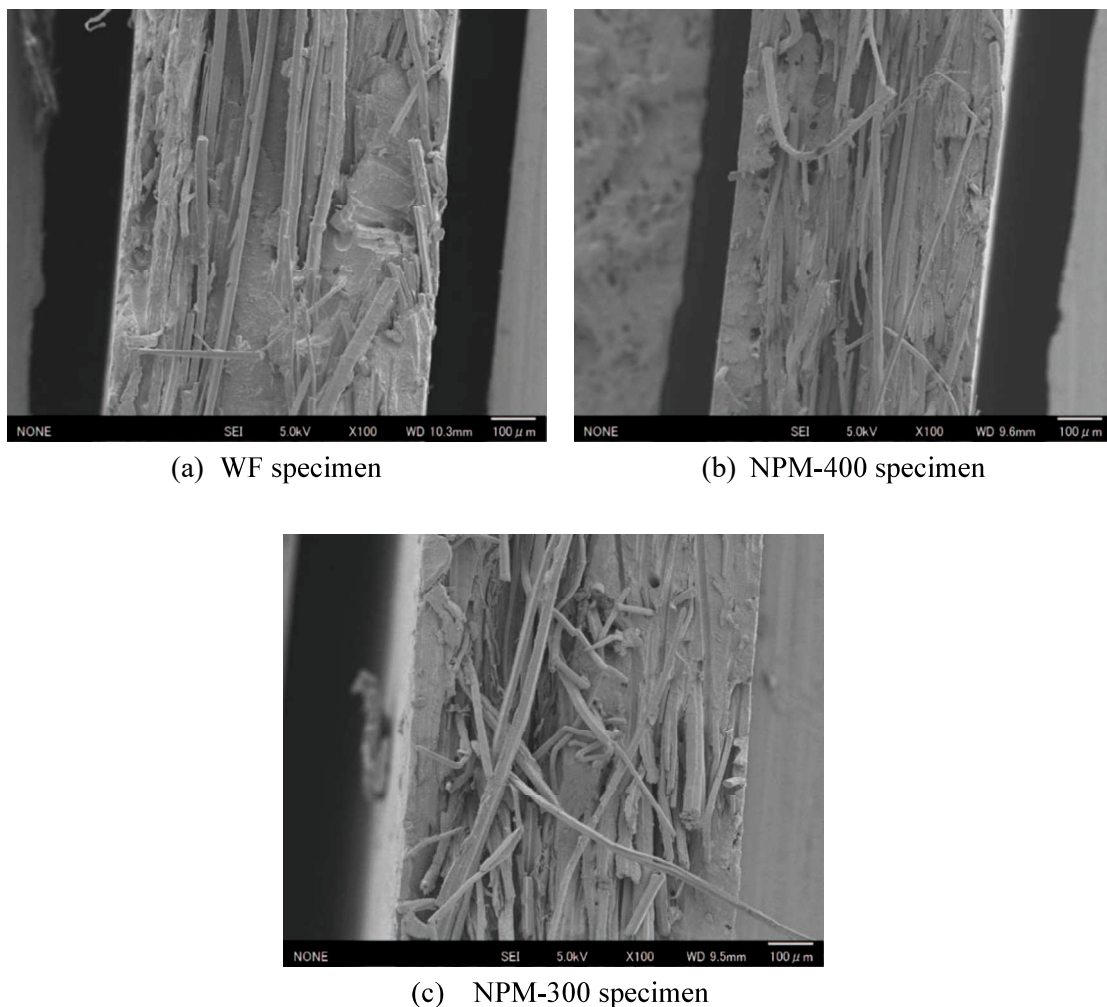


Fig.2-24 SEM observation of Flax/PLA composites along the transverse direction to the fiber

2-4 結言

本章では亜麻繊維スライバーと生分解性樹脂からなる長繊維複合材料を作製し、その力学的性質の解明を試みた。まず、亜麻繊維スライバーは自然由来のうねりを有しており、その繊維に層間強化手法であるニードルパンチ処理を行い、引張特性を評価した。そして、ニードルパンチ処理を行った繊維を強化材とする複合材料のモデル化を図り、ニードルパンチ処理が面内強度特性に及ぼす影響について考察した。得られた知見を以下に示す。

- (1) NP 処理を行うことにより、本研究で用いた加圧成形では複合材料の繊維体積率は減少する。これは NP 処理された繊維が厚さ方向もしくはその付近の方向に絡みをとまって配向することに起因すると考えられる。
- (2) 繊維方向引張試験では NP 処理により、その複合材料の引張強度とヤング率は低下する。しかし、NP 処理を継続していくことで NP 数 3/mm 以上になると、その複合材料の破断ひずみは WF の条件より向上する。
- (3) 本研究では繊維方向の強度特性についてバンドル強度を用いて繊維体積率の影響を除外して比較を行った。その結果 NP 処理により一度バンドル強度が落ち、その後回復する挙動がみられた。NP 数 4/mm では供給状態である WF の複合材料よりも高いバンドル強度を得られた。
- (4) 供給状態と NP 処理条件ごとのスライバー表面を観察したところ、NP 処理により繊維のうねりが解消され、小規模な繊維束となり一方向に配列しその間を少数の繊維が架橋するような様相を呈することがわかった。このような繊維構造の変化がバンドル強度向上に寄与したと考えられる。
- (5) 繊維垂直方向の強度は NP 数が変化しても明らかな相関性はみられなかった。また、繊維体積率の変化に対しても複合材料強度の変化は鈍感であった。そこで NP 処理を行った複合材料をモデル化し、Reuss 則に基づいて理論強度を解析したが、理論値も繊維体積率の変化に対して鈍感であった。しかしながら、ごく高繊維体積率のところでは NP 処理による理論強度の改善が理論値により示された。
- (6) SEM による破面観察結果では破断した繊維に樹脂の付着痕は確認できず、界面接着性が低いことがわかった。このことが実際の実験値が理論値を大きく下回っていた一因であると考えられる。

第2章の参考文献

- 1) 新田悠二, マルチセル構造を有する天然繊維の強度評価と特性発現性の解明, 山口大学大学院理工学研究科博士論文(2014).
- 2) K. Yoshida, T. Kurose, R. Nakamura, J. Noda and K. Goda, *Journal of the Society of Materials Science*, 61(2), pp.111-118(2012).
- 3) E. Yamasaki, S. Sakurada, R. Nakamura and K. Goda, *Journal of the Society of Materials Science*, 64(3), pp.215-222(2015).
- 4) Y. Hironaka, E. Yamasaki and K. Goda, *Journal of Fiber Science and Technology*, 73(11), pp.309-316(2017).
- 5) T. Piyatuchsananon, A. Furuya, B. Ren, K. Goda, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, Article No. 345398 (2015).
- 6) T. Kusaka, K. Watanabe, M. Hojo, T. Fukuoka, M. Ishibashi, *Journal of the Japan Society for Composite Materials*, 34, 102-108 (2008).
- 7) T. Itabashi, Y. Iwahori, N. Watanabe, M. Ishibashi, F. Takeda, T. Ishikawa, CD-ROM Proceedings of 16th International Conference on Composite Materials (ICCM-16), (Kyoto, 2007).
- 8) Shinji Ogihara, Chapter 3, 71-86, *Mechanics of Composite Materials, Introduction to Engineer Beginners*, edited by Hiroshi Suemasu, (2009) Baifukan

第3章 一方向亜麻繊維強化複合材料の力学的性質

3-1 はじめに

第1章で述べたように植物系天然繊維スライバーは紡績工程を経ず、これを長繊維強化複合材料の創製に用いることができれば、作製工程を短縮でき、なおかつ安価に製作可能となる。しかし、繊維の自然由来の形状変動によるうねりの影響をその力学的性質に受ける¹⁾ため、これまで実用性に乏しかった。Gomes²⁾らはクラワ繊維スライバーを用いて Direct method と Pre-forming method, Prepreg sheet method の3つの手法で創製したグリーンコンポジットの機械的性質を調査しており、スライバーの繊維うねりを改善することで機械的特性の向上が可能であることを指摘している。一方で近年、亜麻繊維スライバーの繊維うねりをある程度取り除いた一方向繊維シートや、そのプリプレグが市場に参入しており³⁾、亜麻繊維スライバーの力学的性質の詳細な解明が期待されている。また、第2章で述べたように長繊維を強化材として用いる場合、積層材として作製するのが一般的であるが、面外方向に強化繊維が配向されていないことに起因する層間強度の低下がある。そのため強度向上手法が多岐にわたって研究が行われている⁴⁾が、その研究範囲が植物系天然繊維を強化材とするグリーンコンポジットまで及んでいないのも前述のとおりである。

そこで本研究では、近年、面内強度の低下を抑え、層間を補強できるため注目されている Zanchor の一手法であるニードルパンチ処理を一方向亜麻繊維シートに行い、この処理繊維がその複合材料及ばず、力学的性質への影響の解明を試みた。続いて、ニードルパンチ処理により繊維に引き起こされる現象のモデル化を行い、考察を深めた。

3-2 実験方法

3-2-1 供試材料

強化材に EcoTechnilin 社製の一方向亜麻繊維シート FLAXTAPE200 および FLAXTAPE50 を用いた。FLAXTAPE の後につく数字はそれぞれ繊維の目付であり、FLAXTAPE200, FLAXTAPE50 はそれぞれ $200[\text{g}/\text{m}^2]$ および $50[\text{g}/\text{m}^2]$ の量の繊維を有する。FLAXTAPE は繊維うねりを矯正して一方向に揃えた繊維シートであり、サイジング剤により片面を固められている。FLAXTAPE200 および FLAXTAPE50 を Fig.3-1, Fig.3-2 にそれぞれ示す。また、マトリックスには主剤に株式会社 ADEKA 製のアデカレジン EP-4901(以後、EP-4901 と記す)、硬化剤に HUNTSMAN 社製のジェファーミン T-403(以後、T-403 と記す)を用いた。どちらも無色透明の液体である。

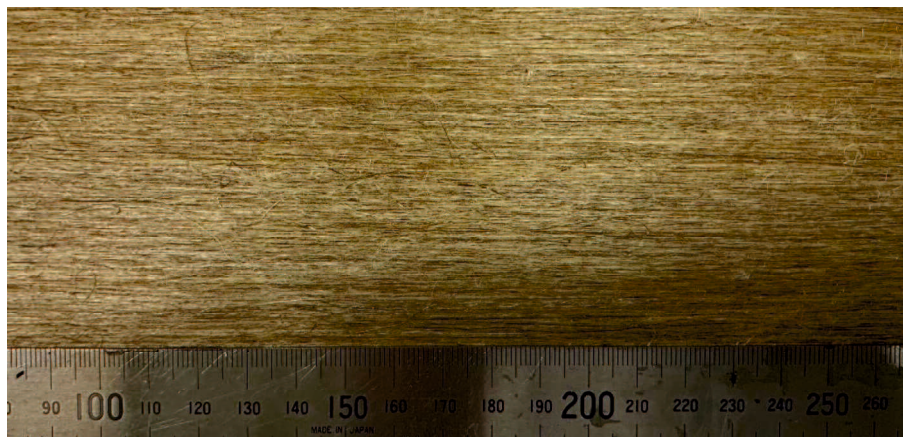


Fig.3-1 Appearance of FLAXTAPE200



Fig.3-2 Appearance of FLAXTAPE50

3-2-2 ニードルパンチ処理

ニードルパンチ処理(以後、NP 処理と記す)の装置・機構については 2-2-2 節に示すとおりである。ここでは、FLAXTAPE200、FLAXTAPE50 に対する NP 処理の方法を説明する。FLAXTAPE200 に対しては繊維軸方向の長さ 50cm、幅 10cm に切り出し、サイジング剤の付いていない側を上にして NP 処理を行った。その際、FLAXTAPE200 の端をローラーに挟み一定速度で繊維を移動させながら均一に処理を行った。NP 数(単位距離に対するパンチ数)を 1/mm、2/mm、3/mm、4/mm 回でそれぞれ行った。前章での表記方法と混同しないように、この章での表記方法を以後、NP の後に 1mm 当たりのパンチ回数をつけることで表す。例として、繊維方向に NP 処理回数を 4/mm 行った材料は NP4 となる。また、NP 処理を行っていない繊維は一方向材であるので UD(Unidirectional)と表記する。

3-2-3 Flax/Epoxy 複合材料の作製方法

本研究では2種類の作製法を行った。(i)テフロン型による低繊維体積率試験片の作製(ii)ホットプレス成形による高繊維体積率の試験片作製の2つである。以下にそれぞれの説明を行う。

(i)テフロン型による低繊維体積率試験片の作製

この作製法では厚さ2mmのテフロン板を長さ100mm、幅15mmの短冊形に切り抜いたテフロン製の型を使用した。テフロン型の外観をFig.3-3に示す。まず、マトリックス主剤のEP4901と硬化剤のT-403を100:46の割合で混合し、真空槽で脱気した。150mm×150mmの離型剤を塗布したガラス板上にテフロン型を並べ、切り抜いた短冊部に樹脂を流し込んだ。その上から供給状態、もしくは所定の回数NP処理を行ったFLAXTAPE200を繊維軸方向(以後、しばしば 0° 方向と記す)と繊維直交方向(以後、しばしば 90° 方向と記す)に長さ100mm、幅15mmで5層分切り出し、重量を計測した後、投入した。さらに上から樹脂を補填し、繊維に十分含浸させた。その後、下地のガラス板と同様のものを気泡が入らないように上から被せ、上下のガラス板がずれないように金属棒で回りを囲った。その後、被せたガラス板の上に金属製の重りを置き、恒温乾燥機(MOV-112F、サンヨー電気株式会社製)で 25°C で24時間、 60°C で6.5時間保持することで硬化させた。作製した試験片は重量を測定して繊維体積率を算出した後、幅方向を研磨し、形を整えた。本研究では幅方向に一樣に繊維が入っていると仮定し、幅方向の研磨による繊維体積率の増減はないものと仮定した。その後、幅15mm、長さ25mm、厚さ1mmの端部に 45° のテーパのついたアルミ製タブを試験片の端部の裏表4か所にエポキシ系接着剤で貼り付け、つかみ部とした。作製した試験片の外観をFig.3-4に示す。

(ii)ホットプレス成形による高繊維体積率試験片の作製

テフロン型による作製法は恒温乾燥機により全体を均等に加熱することができるが、テフロン型の試験片作製部に手入れで入れることのできる繊維量には限りがある。また、繊維が重なり合う部分は空気が閉じ込められ膨らむため成形体にボイドが発生することが懸念される。そこでホットプレスを用いて加熱と加圧を同時に行える作製法で高繊維体積率の複合材料創製を試みた。まず、前作製法と同様にEP-4901:T-403=100:46でよく混合し、真空乾燥機で脱泡し樹脂を作製した。その後Fig.2-8に示した金型を用いて下型の複合材料シート作製部にエポキシ樹脂を塗った。供給状態、もしくは所定の回数NP処理を行ったFLAXTAPE200を 0° 方向と 90° 方向に長さ100mm、幅100mmに4層分切り出し、重量を計測した後、予め樹脂を塗った金型に1層ずつ繊維を投入し、1層投入するごとに樹脂を補填し手で加圧し、よく含浸させた。4層全て含浸させたのち、上型を被せ、ホットプレス機で挟み込み、加圧力8~15MPaをかけ、 25°C で24時間 60°C で6.5時間加熱し硬化させた。硬化後は重量を計測した後、 0° 方向、 90° 方向に15mm幅で切り出し(i)と同様につかみ部を設けた。切り出し前の作製した複合材料シートを

Fig.3-5 に示す. 成形体には繊維の偏り等は確認されなかったため, 本作製法では切り出した試験片は全て同繊維体積率であると仮定した.

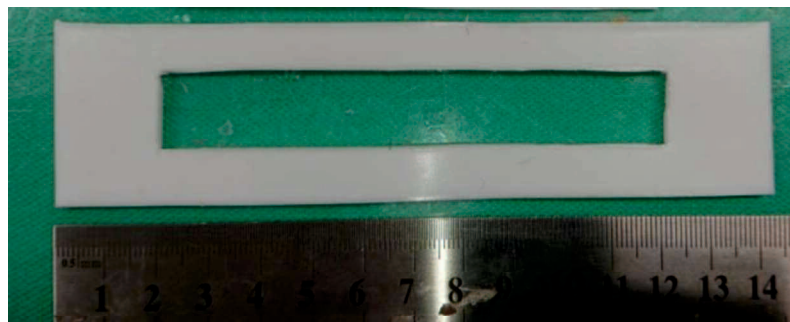


Fig.3-3 Teflon mould



Fig.3-4 Appearance of specimen (NP2)

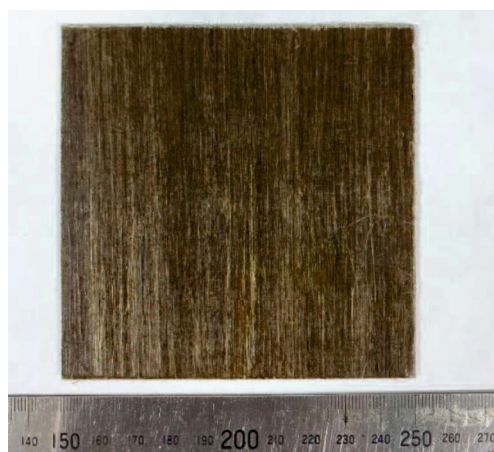


Fig.3-5 Composite material sheet

3-2-4 引張試験方法

繊維方向の引張試験については2-4節と同様に行った。繊維直交方向の引張試験はより精度よく荷重を測定するため、試験機を小型卓上引張圧縮試験機(LSC-1/30D, JT トーシ株式会社製)を用いて引張速度 1mm/min で破断までの荷重を測定した。

3-3 結果および考察

3-3-1 作製法(i)による実験結果

0° 方向の引張試験結果を Table3-1 に示す。NP 処理を行った条件では UD と比較して V_f が 4.0~7.3% 分低下していた。これは NP 処理を行うと繊維が横方向に広がるため、単位面積当たりの繊維量が少なくなるからである。また、本作製法ではテフロン板を切り出した部分に繊維と樹脂を投入してその上下をガラス板で挟まれているため、投入した繊維-樹脂を密閉することはできるが、加圧して樹脂のみを外部に出し繊維体積率を向上させることはできない。また、引張特性を比較すると、強度・ヤング率は UD と比較して明らかに NP 処理を行った条件の方が低下しており、破断ひずみには相関性はみられなかった。しかしながら、2-3-1 節でも言及した通り、単層板の 0° 方向引張特性はその繊維体積率の変化に大きく左右される。そこで本節においても式(2-2)、式(2-3)に示すバンドル強度を求めた。また本節においてはこのバンドル強度を用いて次式に示す補正式で繊維体積率を V_f' に基準化した際の理論引張特性の計算値を算出した。

$$\text{引張強度} : \sigma_{CN}^* = \frac{\sigma_c^* - \sigma_m'(1 - V_f)}{V_f} V_f' + \sigma_m'(1 - V_f') \quad (3-1)$$

$$\text{ヤング率} : E_{CN} = E_f V_f' + E_m(1 - V_f') \quad (3-2)$$

σ_{CN}^* , E_{CN} は、それぞれ基準化後の強度、ヤング率を表す。Table3-1 の試験結果において NP 処理を行った条件は NP 繊維を含んでいるため、厳密に言えば一方向材ではないが、2-3-3 節において NP 繊維の割合を簡易的に算出した結果 1.78% 程度であったので式(3-2)の E_f は複合材の実験値 E_c からヤング率の複合則を逆算して計算した。その際、マトリックスヤング率 E_m が必要となるが、マトリックス単体の引張試験を行い求めた。手順としては EP-4901 と T-403 を 100:46 の割合で混合して、真空槽で脱泡した後、テフロン型に気泡が入らないように注入し、Flax/Epoxy 複合材料と同様に 25°C で 24 時間、 60°C で 6.5 時間、恒温槽で加熱した。出来上がった試験片は端部の面を除く試験片部となる 4 面を #180, #600, #1000, #2500 のエメリペーパーで段階的に研磨していき形状と表面粗さを整えた。その後バフ研磨を施し鏡面見上げをした。その後、複合材料と同様にアルミタブによるつかみ部を設け同様の条件で引張試験を行った。エポキシ樹脂単体の試験結果を Table3-2 に示す。以下ではエポキシ樹脂の物性値を Table3-2 の実験値を基に議論する。式(3-1)(3-2)による計算結果を Table3-3 に示す。Table3-3 の結果から、一般的に UD と比較して NP 処理を行った条件では強度ヤング率は減少傾向にあることがわかった。しかしながら、NP1 と UD ではほとんど基準化強度・ヤング率・バンドル強度と

もに際立った変化はなく，NP4 においては 10.6~14.8%程度の減少が確認された．NP2~NP4 では繊維方向に配向する繊維割合が減少したためであると考えられる．NP1 ではNP 処理が低回数であるため，繊維方向に配向する繊維割合の減少が小さく，影響を受けにくかったことに加え，NP 処理により膨らみを持った分，若干の繊維分散性が向上したためであると考えられる．ここで，繊維方向の実験結果の各条件の代表的な応力ひずみ線図を Fig.3-6 に示す．すべての条件でほぼ線形的に伸びて破断しており，UD と NP 処理をした条件でヤング率のちがいが顕著に表れた．

次に， 90° 方向の実験結果を Table3-4 に示す． 0° 方向の結果と同様に NP 処理をした条件は UD より繊維体積率が低くなった．しかしながら強度・ヤング率・破断ひずみは全て NP 処理をした方が高くなる傾向にあった．UD と比較して引張強度は NP4 において 46%，ヤング率は NP1 において 10%，破断ひずみは NP4 において 63%と大きな向上を得た．ここで，繊維直交方向の実験結果の UD と NP4 の代表的な応力ひずみ線図を Fig.3-7 に示す．重なる部分が多くみにくかったため，UD と NP4 のみを示しているが残りの条件については UD と NP4 の間の傾きをとり，UD と NP4 の間の破断ひずみで破断していた．UD では立ち上がりから破断までほとんど線形的である．それに対して NP4 ではひずみ 0.6%付近から多少非線形部が出ており，NP 処理により複合材料の靱性が若干改善されることがわかった．

Table3-1 Tensile test results of Flax/Epoxy composite made by method (i) along the fiber direction

Fiber form	Volume fraction [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]
UD	18.7	166	16.0	1.59
NP1	12.5	128	11.6	1.51
NP2	11.4	117	9.1	1.64
NP3	14.7	130	10.3	1.55
NP4	12.8	115	10.3	1.50

Table3-2 Tensile test results of only epoxy resin

	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]
EP-4901/T-403	65.2	3.21	5.0

Table3-3 Calculation results of normalized tensile properties of Flax/Epoxy composites made by method (i)

Fiber form	Normalized tensile strength [MPa]	Normalized Young's modulus [GPa]	Fiber stress at break [MPa]
UD	142	13.5	697
NP1	144	13.3	706
NP2	139	11.0	679
NP3	132	10.4	626
NP4	127	11.5	594

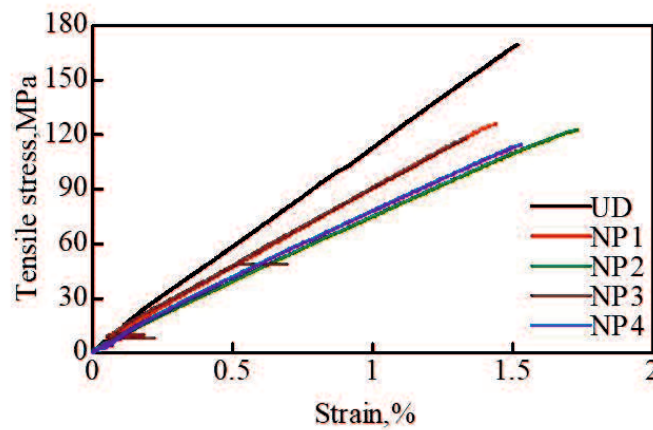


Fig.3-6 Stress-Strain curve of Flax/Epoxy composites made by method (i) along the fiber direction

Table3-4 Tensile test results of Flax/Epoxy composites made by method (i) along the vertical direction to the fiber

Fiber form	Volume fraction [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]
UD	18.0	17.5	3.53	0.52
NP1	15.0	17.6	3.90	0.57
NP2	13.6	22.1	3.88	0.71
NP3	13.0	21.1	3.85	0.69
NP4	11.1	25.6	3.79	0.85

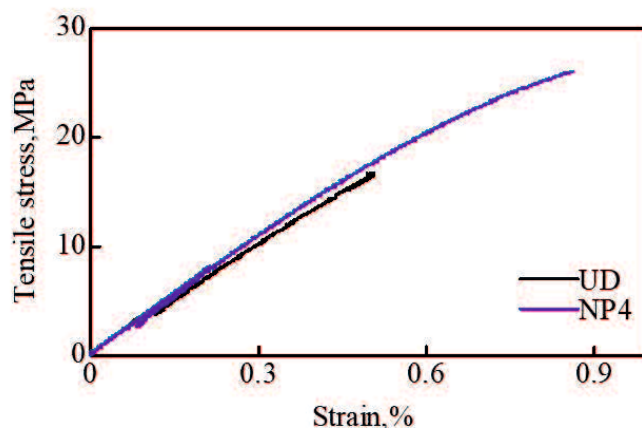


Fig.3-7 Stress-Strain curve of Flax/Epoxy composite made by method (i) along the vertical direction to the fiber

3-3-2 作製法(ii)による実験結果

0° 方向の引張試験結果を Table3-5 に、各試験条件の代表的な応力ひずみ線図を Fig.3-8 に示す。Table3-5 中の括弧内に示す数値はそれぞれの特性値の標準偏差である。ホットプレス機で試験片部を加圧する際 UD, NP1 では加圧力を 8MPa で行い、NP2, NP3 では 10MPa, NP4 では 15MPa で加圧しながら作製したが、NP 処理をした条件では全般的に UD より繊維体積率が低くなった。2-3-1 節でも述べたが、やはり NP 処理をした条件では NP 繊維が厚さ方向もしくはその付近の方向に配向し、その影響で圧縮成型時に抵抗が生まれ、樹脂が効率よく抜けきれなかったためであると考えられる。本研究での結果では繊維体積率が $60 \pm 3\%$ 程度とある程度安定しているが、本作製法でも同繊維体積率の精細な調整は難しい。Fig.3-8 の応力ひずみ線図をみると、すべての条件において破断までその線形性を保っており、UD と NP 処理をした条件でヤング率のちがいが表れていた。Table3-5 の実験結果では作製法(i)と同様、NP 処理をした条件において強度とヤング率は明らかに UD より低い結果となった。しかしながら、破断ひずみには若干の向上がみられた。また、本作製法の結果においても少量ではあるが繊維体積率のばらつきによる影響を除外するため式(3-1), (3-2)で示す基準化された強度・ヤング率、また、バンドル強度を求めた。結果を Table3-6 に示す。強度とヤング率の基準化については繊維体積率を UD の 62.6%となるように計算した。基準化された強度とバンドル強度においては UD より NP の方が全般的に特性が劣ることに加えて、NP 処理回数の増加に伴って減少していくことがわかった。ヤング率に関しては低回数の NP1 および NP2 で大きく下がり、その後は変化が少なかったように窺えた。

続いて 90° 方向の引張試験結果を Table3-7 に、各条件の代表的な応力ひずみ線図を Fig.3-9 に示す。応力ひずみ線図をみると、NP 処理を行った条件は UD とは明らかに傾

きが異なっており、ひずみ 0.15%付近から非線形的な挙動を呈して破壊まで至った。UD においてもひずみ 0.35%付近から若干非線形部を含んでおり、作製法(i)による 90°方向の結果とは異なった挙動を示した。この原因として NP 処理によって Fig.2-14 に示したものと同一ように小規模な繊維束が針間隔で配列することにより、その隙間にマトリックスが入り込みやすくなったため、マトリックスの非線形性が色濃く表れたと考えられる。また、それにより破断ひずみが若干上昇したと考えられる。Table3-7 の結果では、NP 処理をした条件が UD より繊維体積率が低下したのは 0°の結果と同様であった。しかしながら、強度とヤング率に関しては UD と比較して大幅な向上があった。引張強度においては NP4 で 52%、ヤング率も 59%向上し、NP 処理の有用性が期待できる値となった。破断ひずみにおいては作製法(i)とは異なり、NP 回数との相関性はみられず、NP4 を除いては同程度の値となった。

Table3-5 Tensile test results of Flax/Epoxy composites made by method (ii) along the fiber direction

Fiber form	Volume fraction [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]
UD	62.6	412(12.5)	37.0(5.50)	1.47(0.15)
NP1	57.1	368(24.4)	31.8(3.54)	1.62(0.08)
NP2	61.7	384(29.3)	32.4(2.54)	1.69(0.11)
NP3	62.5	362(14.5)	33.2(1.48)	1.80(0.06)
NP4	62.4	336(27.6)	33.9(2.29)	1.61(0.10)

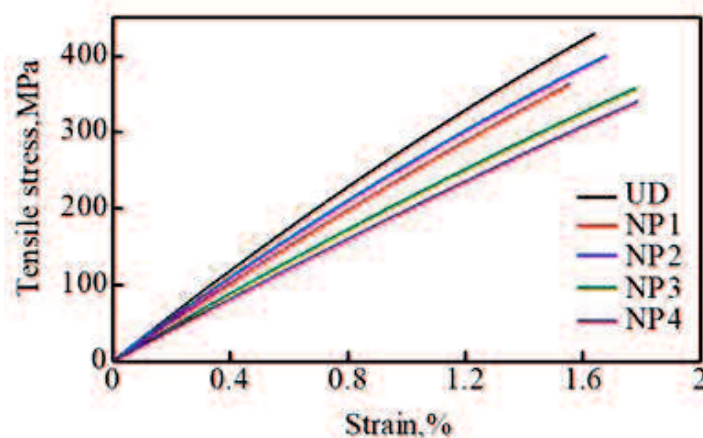


Fig.3-8 Stress-Strain curve of Flax/Epoxy composites made by method (ii) along the fiber direction

Table3-6 Calculation results of normalized tensile properties of Flax/Epoxy composites made by method (ii)

Fiber form	Normalized tensile strength [MPa]	Normalized Young's modulus [GPa]	Fiber stress at break [MPa]
UD	412	37.0	629
NP1	399	34.5	609
NP2	389	32.8	592
NP3	363	33.3	551
NP4	337	33.9	510

Table3-7 Tensile test results of Flax/Epoxy composites made by method (ii) along the vertical direction to the fiber

Fiber form	Volume fraction [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]
UD	69.7	10.9(0.21)	3.36(0.25)	0.46(0.07)
NP1	61.1	13.9(0.34)	5.35(0.93)	0.42(0.09)
NP2	62.7	12.3(0.54)	4.55(0.08)	0.48(0.08)
NP3	59.5	12.1(1.53)	4.41(0.15)	0.43(0.09)
NP4	61.8	16.6(0.76)	5.34(0.27)	0.71(0.19)

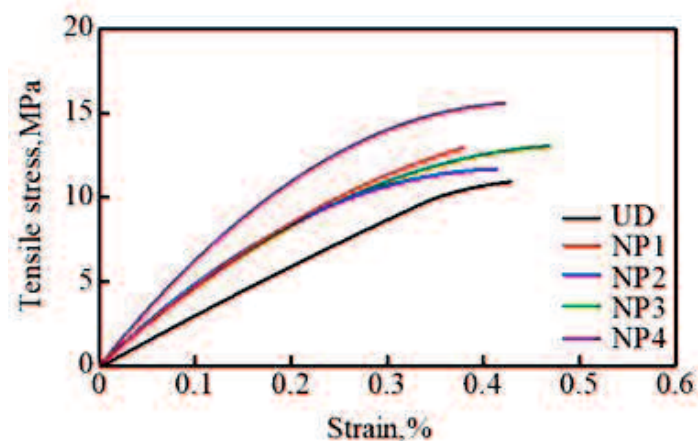


Fig.3-9 Stress-Strain curve of Flax/Epoxy composites made by method (ii) along the vertical direction to the fiber

3-3-3 修正 Reuss モデルの適用と考察

作製法(i)と(ii)の実験結果において、 0° 方向の結果ではどちらも NP 処理を行った条件の方が引張特性は低くなることがわかった。しかしながら、作製法(ii)の方がその減少度は大きく、低 NP 処理回数でも変化が顕著であった。これは作製法(ii)の方が高繊維体積率であるからであると考えられる。繊維束の面積当たりの NP 処理回数は同じであるため、繊維体積率の高い複合材料の方が NP 繊維を含有する量が多いからと考えられる。そのため 0° 方向の引張特性は低繊維体積率では NP 処理回数を 2~3/mm 程度行わないとその影響を受けづらく、逆に高繊維体積率では 1/mm の少量の NP 処理でも影響を受けやすくなると考えられる。 90° 方向の結果においては 0° 方向の引張特性の低下に釣り合わないほどの大幅な特性向上がみられた。元来 90° 方向の引張強度およびヤング率は繊維体積率の変化に対して鈍感であることが報告されている⁸⁾⁹⁾が、本研究における NP 処理を行った条件では、作製法(i)と(ii)のどちらでも強度とヤング率に向上がみられる。特に高繊維体積率を意図して作製した作製法(ii)ではヤング率の向上幅がはっきり表れた。しかしながら、高繊維体積率にした作製法(ii)では作製法(i)のような破断ひずみの向上がみられなかった。試験片形状とサイズはほぼ同一であるため、作製法(ii)では繊維-マトリックス界面の総量が増加したことにより低応力域での界面破壊が起きたことに起因すると考える。そこで、本節でも Flax/Epoxy 複合材料においても 2-3-3 節で用いた修正 Reuss モデルを用いて理論界面強度の算出を行い評価する。2-3-3 節で用いた理論強度式を今一度、本節で示す。

$$\sigma_c^* = \frac{E_f^c \sigma_{mu}^c \left\{ 1 - \frac{r}{R} \left(1 - \frac{E_m^c}{E_f^c} \right) \right\}}{v_f E_m^c + (1 - v_f) E_f^c} \quad (3-3)$$

式(3-3)は Fig.2-18 に示す修正 Reuss モデルに基づいてマトリックス層での破壊を仮定して繊維体積率ごとの理論強度を予測する式である。2-2-3 節では繊維介入割合である ω_f が微小であったため、繊維全体の ω_f [%] の NP 繊維がマトリックス層に介入した時のマトリックス層強度 σ_{mu}^c をマトリックスの破壊強度 σ_{mu} と等しいと近似して理論強度を予測した。また、この際の繊維配列を正方配列および六方配列としている。繊維垂直方向強度 σ_c^* は多くの場合、マトリックスより繊維の方が剛性が高いので、マトリックスの破壊、または繊維-マトリックス界面での破壊により決まる。つまり、繊維-マトリックス界面での破壊が起こっているならば、式(3-3)において実験値の引張強度を σ_c^* として代入することで次式を用いて σ_{mu}^c を理論界面強度として算出できる。

$$\sigma_{mu}^c = \frac{\sigma_c^* \{ v_f E_m^c + (1 - v_f) E_f^c \}}{E_f^c \left\{ 1 - \frac{r}{R} \left(1 - \frac{E_m^c}{E_f^c} \right) \right\}} \quad (3-4)$$

式(3-4)を用いて算出した理論値を Fig.3-10 に示す。結果は NP1 においては多少低下がみられ、その後は上昇傾向にあった。NP2 以降の条件では UD より界面強度が高く、NP4 においては UD より 32%の上昇がみられた。これは、繊維軸方向に並ぶ繊維間に NP 繊維が横断したことによるものであると考えられる。繊維-マトリックス間の界面破

壊により複合材料強度が決まる場合、Fig.3-10 に示す条件ごとの理論界面強度が得られたが、どの値も実際実験値よりもはるかに大きい。実際の破壊は最初、界面がはく離した場所から荷重を受け持てなくなり破壊が進むと考えられるため、本手法で求めた繊維-マトリックスの界面強度は上限値であると考ええる。

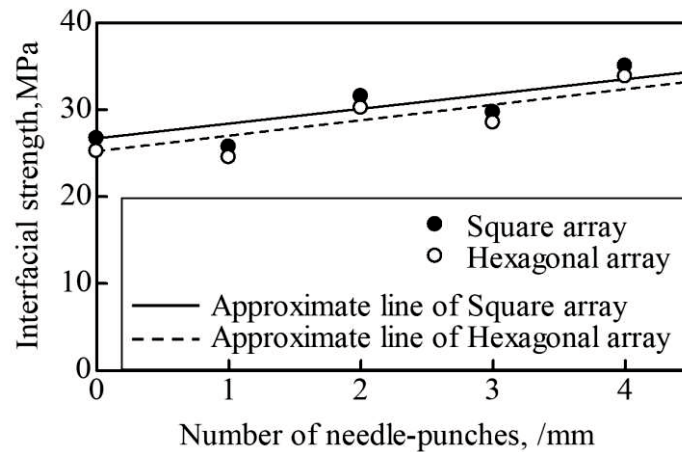


Fig.3-10 Theoretical value of interfacial strength

3-3-4 ランダム層が介入した新規モデルの提案と Halpin-Tsai 則による考察

NP 処理は面外に繊維を物理的力で強制的に配向させる手法であるが、実際には繊維を面内に押しえつける力も働いている。処理後の繊維束に実際に起こっていると考えられる現象を Fig.3-11 に示す。Fig.2-3(b)にも示すように NP 処理の際、一定の頻度で高速に処理を続けていくには繊維のドライプリフォームをローラーで引きながら処理をしていくことになる。そのため、ローラーによる加圧力により厚さ方向に押し出されてドライプリフォームの厚さ分を超えた部分の NP 繊維は面内に再配向される。また、作製法(ii)では成形時にホットプレス機で常に加圧しながら硬化させるため、より面内に配向されやすい。また、再配向されるとき配向角は必ずしも 2-3-3 節に示すように繊維直交方向とは限らない。そこで本節ではモデル中のマトリックス層のヤング率 E_m^c についてさらに考慮を加える。まず、NP 繊維が実際にどのような配向を持って面内に配向しているのか調査するため以下の手順で繊維配向の計測をした。

- (1) FLAXTAPE200 と白紙を重ねて NP 処理を行った。この際、白紙を下側にし、NP 繊維のみが紙から飛び出すように行った。
- (2) 紙から飛び出した NP 繊維に速乾性のラッカースプレーで染色した。
- (3) 紙を繊維束から剥がし、成形時にかかる圧力を模した加圧を行った。

(4) デジタルスコープ(GR130XGA2, 株式会社松電舎製)を用いて染色した繊維の配向角を測定した。

横軸に 1° ごとの配向角をとり、縦軸にその頻度を示したグラフを Fig.3-12 に示す。これから、 $\pm 90^\circ$ 付近で多少盛り上がりはあるものの、ほぼランダムで配向することが確認された。また、実際に配向測定に使用した繊維の様相を Fig.3-13 に示す。Fig.3-13 より、染色された繊維が繊維束表面で多様な方向に配向しているのがわかる。また背後に画像の横方向に配列する繊維束の繊維軸も確認できる。このように NP 処理をした繊維束は本来の繊維軸のその表面に NP 処理されたランダムな配向を有する層(以後、しばしばランダム層と記す)が作られることがわかった。本研究では 4 層程度の NP 処理した繊維束を積層して作製しているので層間に少なくとも 3 層のランダム層を有している。既存の複合則による繊維と母材の体積割合のみをパラメータにした特性平均値を求める手法ではこのランダム層の力学特性を説明するのは困難である。そこでこれらの現象を基に本節ではランダム層が介入した新規モデルを基に、また、第 2 章での結果を踏まえて

- ① NP 処理による繊維の面内配向変化
- ② 面外繊維によるランダム層の生成

の 2 つのファクターによる影響を考察する。作製法(i)(ii)の両者とも応力ひずみ線図の立ち上がりのちがいが強度特性の差異に大きく影響されていたので、①に基づく影響と考えられる。そのためここでは、ヤング率を基に①②の影響について考える。まず、Fig.3-14 にランダム層を含む新規モデルを示す。このモデルは繊維層と樹脂層に NP 繊維を包含したランダム層を追加した 3 層を 1 つのユニットとした並列モデルである。便宜上、繊維層と樹脂層を合わせたものをしばしばオリジナル層と呼ぶ。このランダム層は NP 処理により繊維層および樹脂層から繊維と樹脂がランダム層に移行し、形成されるものとし、元来あった全繊維の ω_f と全樹脂の ω_m の割合で構成されるものと仮定した。このとき、複合材料全体に対してランダム層が占有する割合を P_r 、オリジナル層が占有する割合を P_o とおくと

$$P_r = \omega_f V_f + \omega_m (1 - V_f) \quad (3-5)$$

$$P_o = (1 - \omega_f) V_f + (1 - \omega_m) (1 - V_f) \quad (3-6)$$

と表させる。但し、 $P_r + P_o = 1$ である。このランダム層を含むモデルにおいてオリジナル層には従来の複合則・Reuss 則を適用するため、これに含まれる繊維層は一方向繊維とする。そのため①の NP 処理による繊維の面内配向変化の影響を含んでいないモデルであるが、②の面外繊維によるランダム層の生成の影響を含んでいるため、これを実験結果と対比することで①の影響も同時に考察する。オリジナル層の繊維体積率を V_f とし、全体の繊維体積率を変化させないようにするためには $\omega_f = \omega_m$ である必要がある。このときランダム層の繊維体積率も V_f である。また、複合材料全体の 0° 方向(x 方向)、 90° 方向(y 方向)のヤング率をそれぞれ E_L 、 E_T とすると、

$$E_L = E_{ox}P_o + E_rP_r \quad (3-7)$$

$$E_T = E_{oy}P_o + E_rP_r \quad (3-8)$$

ここで E_{ox} 、 E_{oy} はそれぞれ、オリジナル層の 0° 方向(x方向)、 90° 方向(y方向)のヤング率であり、 E_r はランダム層のヤング率である。ランダム層では Fig.3-12 で示したような繊維配向をとっていると考えられるので、式(3-7)(3-8)の E_r は x-y 平面において引張方向に影響されず、等価として扱う。

以上述べてきた新規モデルではオリジナル層のヤング率を既存の複合則・Reuss 則を用いて計算し、ランダム層のヤング率を計算できれば、それぞれの層の占有割合から複合材料全体のヤング率を推測できる。しかしこのモデルで仮定しているのは複合材料内部の繊維配向変化とその組成であるため、繊維体積率が変化することに対応できない。また、実際の実験結果では NP 処理をした条件では UD と比較して繊維体積率が低くなることが明らかとなっている。原因は NP 処理による面外配向を持った繊維の中で厚さ方向、もしくはその付近に配列した繊維が圧縮成型時に抵抗するため、ランダム層中で樹脂が金型外に抜けにくくなることに起因するものである。そこで、ランダム層内に残留してしまう樹脂分を UD の実験結果を基にして、残留樹脂率 α として定義した。 α を加えることによりモデル中に起こる変化を Fig.3-15 に示す。これにより、ランダム層に $\alpha(1 - V_f)$ の割合に相当する樹脂が残留することになり、全体量に加えることになるので、複合材料全体の繊維体積率は

$$V_f' = \left\{ 1 / \left(1 + \alpha(1 - V_f) \right) \right\} V_f \quad (3-9)$$

と変化する。これにより、ランダム層の占有率 P_r は

$$P_r = \frac{\omega_f + \alpha(1 - V_f)}{1 + \alpha(1 - V_f)} \quad (3-10)$$

と修正される。また、

$$V_f' = \frac{1 - P_r}{1 - \omega_f} V_f \quad (3-11)$$

とも表せる。本研究では残留樹脂介入前の繊維体積率 V_f を UD の実験結果における繊維体積率とし、残留樹脂介入後の繊維体積率 V_f' を NP 処理を行った条件の各繊維体積率とした。これにより、 ω_f がわかれば式(3-11)から P_r を求められ、 α も得られる。オリジナル層のヤング率 E_{ox} および E_{oy} は既存の複合則・Reuss 則によって求めたが、 E_{oy} に関して、次式の Halpin-Tsai 則¹⁰⁾でも求めた。

$$E_{oy} = E_m \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad (3-12)$$

ここで、

$$\eta = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + \xi} \quad (3-13)$$

$$\xi = 2 + 40V_f^{10} \quad (3-14)$$

である。形状ファクター ξ には Hewitt ら¹¹⁾が提案した式(3-14)を用いた。

ここで、ランダム層中の繊維のヤング率について考える。UD の条件において複合則により繊維の 0° 方向のヤング率を逆算したところ、 $E_f(0^\circ) = 57.1$ GPaが得られた。しかしながら、Reuss 則で繊維の 90° 方向のヤング率を逆算すると $E_f(90^\circ) = 3.43$ GPaであった。同様に Halpin-Tsai 則を用いて 90° 方向のヤング率を計算した結果は $E_f(90^\circ) = 3.43$ GPaであり、Reuss 則での計算結果と小数点第二位まで同値であった。このことから 0° 方向と 90° 方向の繊維のヤング率が明らかに異なっていることがわかる。これは、亜麻繊維の持つ異方性が強いことを示唆しており、この異方性挙動は古くは Hearle ら¹²⁾が天然繊維内でマイクロフィブリルがらせん構造をとるため異方性挙動を呈することを指摘しており、また、Baley ら¹³⁾⁻¹⁶⁾は横方向およびせん断負荷に対して亜麻繊維の弾性特性が極めて低いことを指摘している。このように植物系天然繊維の異方性についての問題は本研究に限らず、報告されているが、複合材料分野では今なお、繊維のヤング率特性に対して負荷方向による弾性挙動のちがいを考慮しないことがあるが、弾性挙動の抜本的な解明のためには考慮すべき事項である。これらから、本研究では Baley らが提案しているように亜麻繊維をマイクロフィブリル強化材、非晶質をマトリックスとする直交異方性を持った複合材料として考える。ここで、単層の直交異方性板理論によると、角度 θ 方向によるヤング率 $E_f(\theta)$ は

$$\frac{1}{E_f(\theta)} = \frac{\cos^4 \theta}{E_1} + \frac{\sin^4 \theta}{E_2} + \cos^2 \theta \sin^2 \theta \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{2\nu_{12}}{E_1} \right) \quad (3-15)$$

と表せる。ここで E_1 は繊維方向のヤング率、 E_2 は繊維直交方向のヤング率、 G_{12} は面内のせん断弾性率、 ν_{12} はポアソン比である。本研究では $E_1 = E_f(0^\circ) = 57.1$ GPa、 $E_2 = E_f(90^\circ) = 3.43$ GPaと実験から得られた値を用い、面内せん断弾性係数とポアソン比においては同材料を用いていた Baley らの文献値¹⁵⁾を参考に $G_{12} = 2.41$ GPa、 $\nu_{12} = 0.498$ を使用した。これらの値を代入して計算した角度ごとの $E_f(\theta)$ を Fig.3-16 に示す。この結果から亜麻繊維は繊維軸直交方向に対して $\pm 30^\circ$ 付近までの範囲ではほとんど繊維直交方向のヤング率と変化しておらず、強い異方性を持つことがわかる。

前述したようにランダム層中の繊維は面内に一様分布となっていると仮定している。つまり、ランダム層内では負荷方向にかかわらずヤング率は同値である。ランダム層内の繊維配向分布の確率密度関数を $f(\theta)$ とすると、ランダム層内の繊維の平均ヤング率 $\overline{E_f}$ は

$$\overline{E_f} = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} E_f(\theta) f(\theta) d\theta \quad (3-16)$$

と表される。また、Fig.3-17 に確率密度を模式的に表した図を示す。Fig.3-17 の分布は円の原点を中心に半径方向に伸びたバーを確率素分としており、本研究での分布は一様分布を仮定しているため Fig.3-17 は円形分布となる。仮に繊維配向が 0° 方向(x 方向)に

偏りを持っていた場合、 0° 方向に長辺を持つ楕円形分布となる。この円の半径を r としたとき

$$\int_0^r r d\theta \times dr = \frac{r^2}{2} d\theta \equiv f(\theta) d\theta \quad (3-17)$$

となり、確率密度は $r^2/2$ となるが、確率密度の総面積である 1 に対応させるため、円の面積 πr^2 で除すことで $f(\theta) = 1/2\pi$ が得られる。この確率密度関数と式(3-15), (3-16)を用いて $\bar{E}_f = 12.8$ GPaが得られた。ここで、Fig.3-15 から、残留樹脂割合 $\alpha(1 - V_f)$ と $\omega_f = \omega_m$ の条件から、ランダム層の繊維体積率 V'_{fr} を

$$V'_{fr} = \frac{\omega_f V_f}{\omega_f + \alpha(1 - V_f)} \quad (3-18)$$

と表すことができる。よってランダム層のヤング率 E_r は以下の式から得られる。

$$E_r = \bar{E}_f V'_{fr} + E_m(1 - V'_{fr}) \quad (3-19)$$

ここで、ランダム層の占有率 P_r 、またランダム層の繊維体積率 V'_{fr} を求めるには ω_f の値を決定する必要がある。また、これまで簡易的に求めた NP4 における $\omega_f = 0.0173$ の値は NP4 が 1mm 当たりの NP 数が 4 回であることを考える 4 回のうち同じような場所に刺さり、引っ掛かり数が減少する可能性を考慮できていないため、さらに詳しく NP1 から NP4 に対してニードルによる繊維の引っ掛かり数の調査を行った。その結果を Table3-8 に示す。結果は NP4 において 0.0183 となり、簡易的に求めた手法より若干高くなったが、それほどずれはなく有意なデータであると考えられる。また、NP 数に比例して ω_f が増えるわけではないことが確認でき、NP4 においても繊維の絡み量がそれほど高くないこともわかった。ここで、 ω_f の値を基に P_r の変化に伴うヤング率の理論曲線と、UD および NP における実験値をプロットした結果を Fig.3-18 に示す。図中に示す点線は $\alpha = 0$ を代入した地点であり、 ω_f がこの位置に当たる。すなわち、 P_r がこのレベルを起点に増加していくことを意味する。また、Fig.3-18 で示す理論ヤング率は NP4、つまり $\omega_f = 0.0183$ の場合である。本節でのモデルは②面外繊維によるランダム層の生成をモデル化したものであるためヤング率の理論線はその影響のみ具有している。 0° 方向の実験結果では P_r の増加により UD のヤング率レベルから減少していくことがわかる。実験結果のプロットも徐々に低下しており、理論線と同様の傾向がみられた。対して 90° 方向の青実線で示す理論線では P_r が増加しても UD のレベルとあまり変わらないことがわかった。このヤング率の理論線は両者とも②の影響のみを考慮した場合であり、①の NP 処理による面内の配向変化については考慮できていない。つまり Fig.3-18 中の実験点と理論線の両者の開きが①の影響となる。このことから、 0° 方向においては $P_r = 0.05$ 以下の低いところでは①の影響を受けやすく、 P_r が向上していくにつれて②の影響が大きくなってくると考えられる。一方、 90° 方向の結果では全体的に②の影響が小さい。この理由として、実験結果のプロット点がある $P_r = 0.128 \sim 0.187$ の範囲で、ランダム層の繊維体積率 V'_{fr} が 5.6~8.8%程度と小さくなってしまいうことに起因すると考える。

このため、 E_r の値が4GPa程度となってしまう、式(3-8)に代入したときにランダム層によるヤング率向上があまり見込めないからである。また、Fig.3-18においてはNP4を例に理論ヤング率を計算したが、その他の ω_f 値を代入しても解析結果にほとんど差はなかった。これらから、 90° 方向では①による面内の繊維配向変化によるヤング率向上効果がランダム層によるヤング率向上効果よりその影響が大きいと考えられる。以上より、NP処理による繊維配向変化が弾性挙動に及ぼす影響は 0° 方向においても 90° 方向でも①NP処理による面内配向変化の影響度合いが大きく、NP処理時にランダム層が発生しにくいような手法をとることで、 90° 方向のヤング率向上のみでなく 0° 方向のヤング率を大きく損なわずに維持できると推測される。

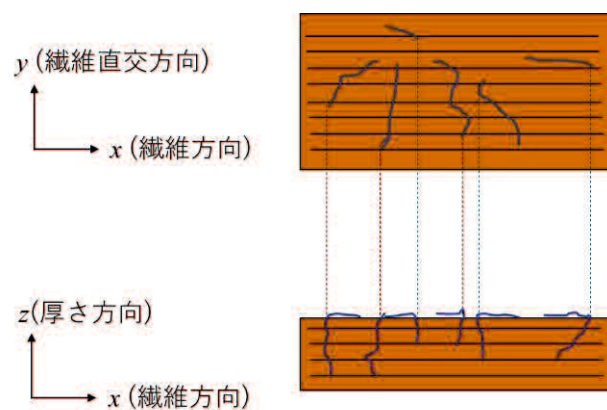


Fig.3-11 Fiber orientation by NP

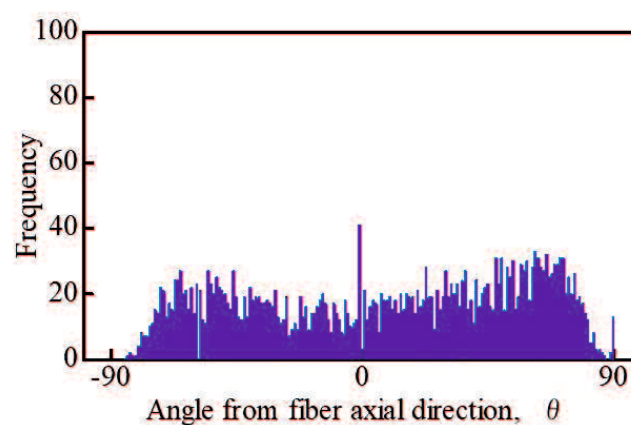


Fig.3-12 In-plane orientation angle distribution of needle-punched fibers emitted out of plane

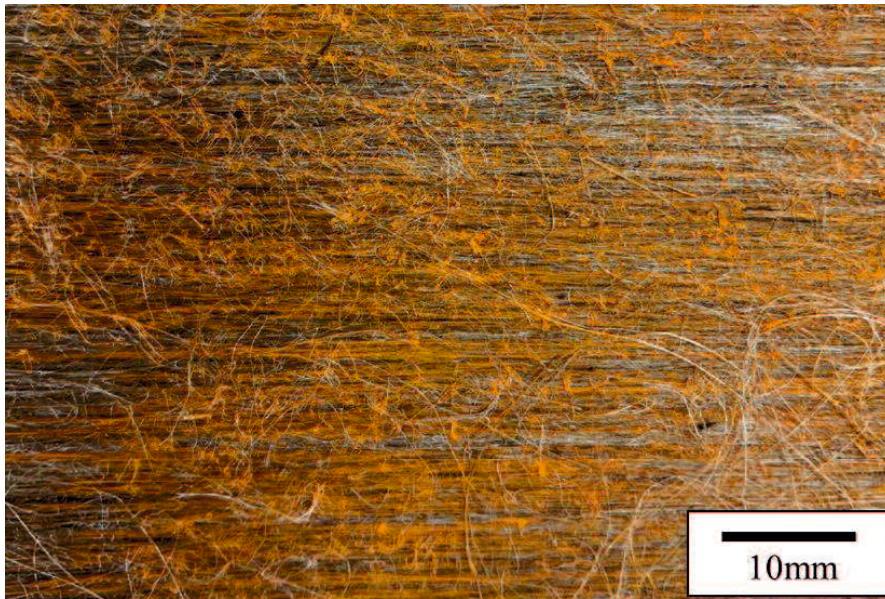


Fig.3-13 Appearance of needle-punched fiber bundle

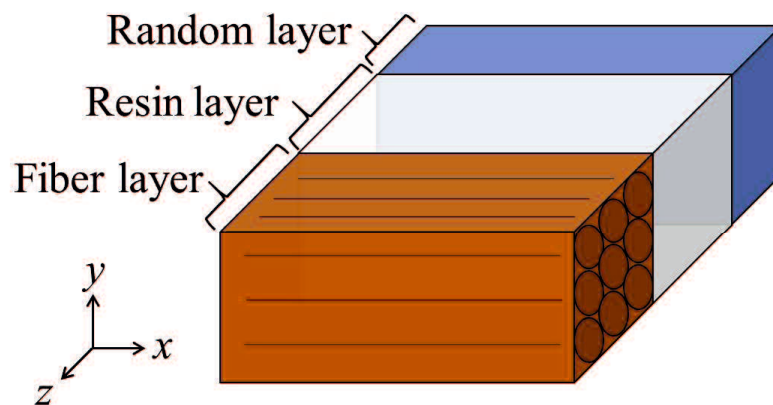


Fig.3-14 Proposed model include random layer and original layer including fiber and resin layers

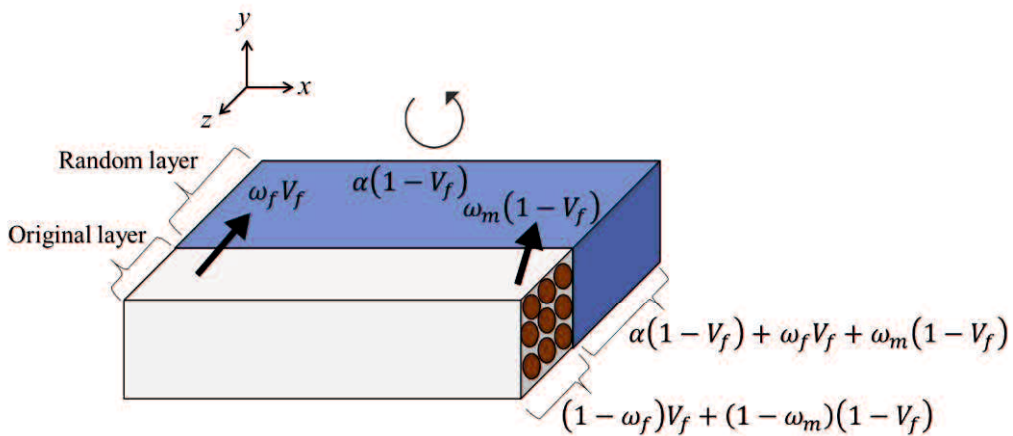


Fig.3-15 Proposed model influenced residual resin

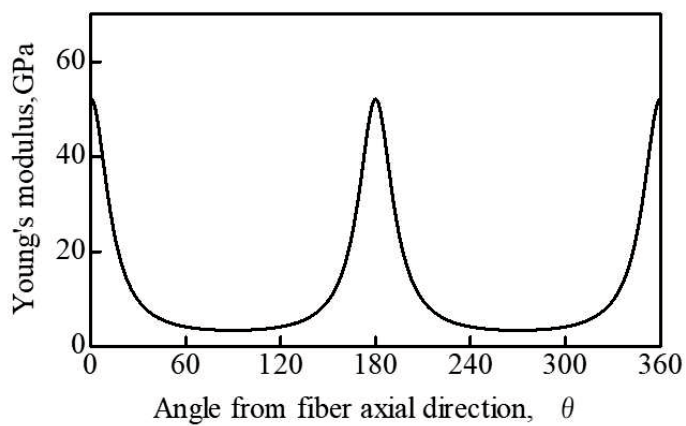


Fig.3-16 Calculation result of fiber Young's modulus by orthogonal anisotropic plate theory

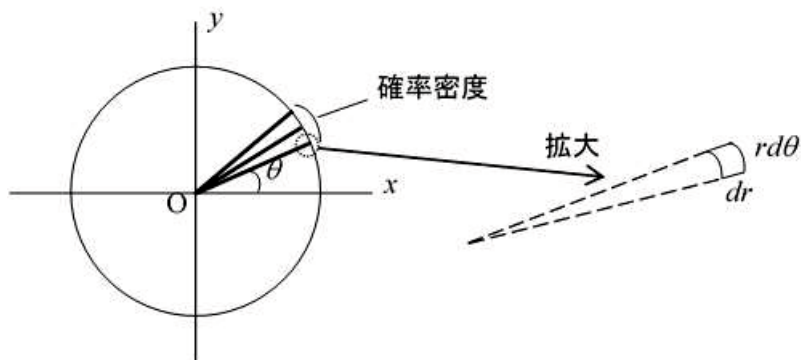


Fig.3-17 Probability density distribution

Table3-8 Fiber content flowing into the random layer

Fiber form	N_f (/1.25mm ²)	ω_f	Ratio to NP1
NP1	9.6	0.00543	1.00
NP2	18.7	0.0106	1.95
NP3	27.4	0.0155	2.85
NP4	32.3	0.0183	3.37

N_f : Number of fibers

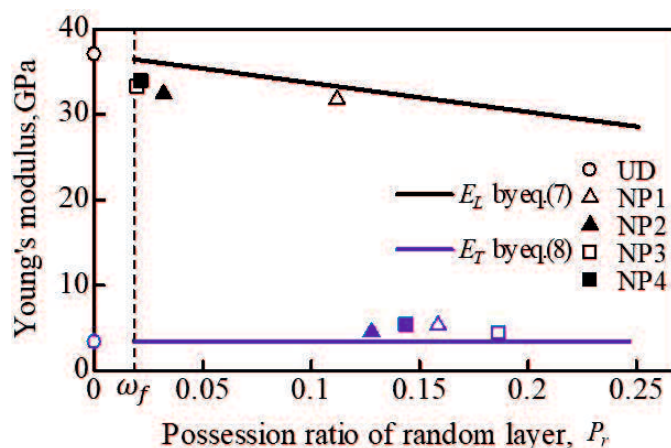


Fig.3-18 Calculation results of theoretical Young's modulus

3-3-5 多層化による影響

前節でNP処理により繊維束表面にランダム層が生成され、それが複合材料の面内力学特性に少なからず影響を及ぼすことを論じた。これまでは、NP処理した繊維束4層による亜麻繊維強化複合材料を創製してきた。この場合複合材料内に生成するランダム層は4層となる。これを増やすことによってNP処理の影響を複合材料全体により均一に伝えることができ、力学特性の安定した複合材料が作製できるのではないかと考えた。そこで、3-2-3節に示す作製法(ii)を用いてランダム層が厚さ方向に分散した多層NP処理試験片の創製を行い、その力学的性質の調査を行った。多層試験片を作製するに当たり、寸法効果の影響をなくすため、4層試験片と近いサイズでの作製を試みた。そのため、FLAXTAPE50を2層分重ねた状態でNP2、NP4相当のNP処理を行ったものを26

層分強化材に用いた。試験方法、試験条件等は 3-2-4 節と同様に行った。試験結果を Table3-9 に示す。参考のため 4 層の結果もともに示す。Table3-9 よりどの条件においても 26 層試験片の方が高い強度を発現した。0° 方向に関しては 26 層試験片の方が繊維体積率が高いことにも起因するが、多層にすることでヤング率をあまり落とさず安定した特性を発現できることがわかった。また、特筆すべきは 90° 方向試験片である。4 層の条件ですら UD と比較して NP は 52~59%程の強度・ヤング率の増加がみられたが、26 層ではそれをさらに上回る特性改善がみられた。これらから、試験片内のランダム層数を増やすことは 0° 方向の結果においては厚さ方向にランダム層が分散することにより、4 層のときよりも安定した特性を得られ、90° 方向の結果においてはさらなる特性改善が見込めることがわかった。

ここで、本研究では多層 NP 処理試験片においてヤング率を高水準で保てることに着目して次式を用いて面内せん断弾性係数 G_{12} の算出を行った。

$$G_{12} = \frac{1}{\frac{4}{E_{45}} - \frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} + \frac{2\nu_{12}}{E_1}} \quad (3-19)$$

ここで、 E_{45} は 45° 方向のヤング率であり ν_{12} は面内の繊維方向に対する繊維直交方向のポアソン比である。本研究では 45° 方向の引張試験を行うことにより E_{45} を求めた。また同時に 45° 方向のポアソン比 ν_{45} もこのとき測定し、

$$G_{12} = \frac{E_{45}}{2(1+\nu_{45})} \quad (3-20)$$

でも同様に算出した。45° 方向の引張試験を行うに当たっては試験片の面内カップリング効果による引張応力によりせん断ひずみが生じてしまう。そのため、試験片の長さと同幅の比を 10:1 としてこの影響を抑えた。また、この時点で ν_{12} を実験的に求めることができていなかったため、同材料を用いた文献値を基に $\nu_{12} = 0.443$ を用いた。これらを用いて求めたせん断弾性係数を Table3-10 に示す。式(3-19)により求めた G_{12} の方が若干計算結果が高めに出たが式(3-20)とも数値・傾向とも概ね一致しており、Baley らの文献値¹⁶⁾でも UD のせん断弾性係数が $G_{12} = 1.9\sim 2.0$ であったので信頼性は高いと思われる。NP 処理を行った条件では、どちらの式の計算結果においても NP 処理回数につれて上昇しており、NP4 においては 68~70%もの改善がみられた。このことから NP 処理によって、せん断変形を起こしづらくなることが確認された。

Table3-9 Tensile test results of multilayer NP processing test piece

Fiber form	Number of layers	Volume fraction [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]
NP2(0)	FLAXTAPE200×4	61.7	384	32.4	1.69
	FLAXTAPE50-2×26	69.4	391	36.0	1.81
NP4(0)	FLAXTAPE200×4	62.4	336	33.9	1.61
	FLAXTAPE50-2×26	64.1	372	37.3	1.58
NP2(90)	FLAXTAPE200×4	62.7	12.3	4.55	0.48
	FLAXTAPE50-2×26	65.2	14.4	4.20	0.46
NP4(90)	FLAXTAPE200×4	61.8	16.6	5.34	0.71
	FLAXTAPE50-2×26	62.7	17.7	5.26	0.47

Table3-10 Calculation results of in-plane shear modulus

Fiber form	In-plane shear modulus, G_{12}	In-plane shear modulus, G_{12}
	by eq.(3-19)	by eq.(3-20)
UD	2.05	1.92
NP2	2.32	2.39
NP4	3.45	3.28

3-4 結言

植物系天然繊維スライバーはそのうねりの影響で複合材料強化材としての使用用途は限定的であった。しかし、近年の技術の発達によりほど良くうねりを取り去り一方向に揃えた長繊維が作製されるようになったことで活躍の幅が広がりを見せ始めている。そこで本研究の第3章では一方向亜麻繊維シートに対して Zanchor 効果を有するニードルパンチ処理を行ってその力学的性質の解明を試みた。以下に得られた成果を列挙する。

- (1) 本研究ではテフロン型による恒温槽でキュアする作製法(i)とホットプレス機を用いて加熱と加圧を同時に行いながら成形する作製法(ii)の 2 つの方法で試験片の作製を行った。しかしどちらの作製法においても NP 処理を行った条件は UD と比較して繊維体積率が低くなる傾向にあった。これは繊維配向が厚さ方向に変化したことによる繊維の抵抗力が上がったことに起因すると考えられる。
- (2) 作製法(i)においても(ii)においても繊維方向のバンドル強度はNP処理によって低下したが、NP2 まではその低下量は小さい。しかし、それ以上の NP 処理回数では大きなバンドル強度の低下がみられた。加えて基準化強度・基準化ヤング率は NP 処理数に応じて低下していくことがわかった。
- (3) 繊維直交方向の試験結果は作製法(i), (ii)のどちらにおいても NP 処理をした条件と UD では明らかに強度・ヤング率が向上した。特に作製法(ii)では NP4 において UD より強度において 52%, ヤング率で 59%, 破断ひずみにおいて 54%の大幅な引張特性の向上がみられた。
- (4) 作製法(ii)の繊維方向の応力ひずみ線図では全ての条件においてが立ち上がりから線形的な挙動のまま破壊に至るのに対して、繊維直交方向では NP 処理を行った条件はひずみ 0.35%付近から非線形性が色濃く出始めた。ここでは NP 処理により小規模な繊維束が針間隔ごとに整列し、その隙間にマトリックスが入り込みその特性が発現したものであると考えられる。
- (5) 上記の引張特性向上の原因を探るべく、第2章で提案した修正 Reuss モデルを用いて作製法(i)における理論界面強度の算出を行った。その結果 NP 処理を行っていくにつれて、正方配列・六歩配列のどちらの繊維配列においても上昇傾向がみられた。
- (6) NP 処理された繊維束の表面観察、配向観察から NP 処理により繊維束表面にランダム層が形成されることが判明した。またランダム層中の繊維配向は面内においてほぼ一様に分布することが確認された。

- (7) ①NP 処理による面内繊維の配向変化と②面外繊維によるランダム層の生成の二つが NP 処理が複合材料に及ぼす影響であると仮定し、②の影響のみを含むモデルを作成してヤング率を対象に解析を行った。その結果、実験値と比較することでモデル化の難しい①の影響を②のみを含む解析値との差から推測可能となった。
- (8) 上記のモデルからの解析結果より繊維方向のヤング率においては①②の双方の影響を受けるが、ランダム層の占有率が大きくなるにつれて②による影響が大きくなることがわかった。繊維直交方向では②の影響は少なく主に①によるヤング率向上が強いと判断された。

第3章の参考文献

- 1) T. Piyatuchsananon, B. Ren, K. Goda, Chapter 4, 57-76, *Natural and Artificial Fiber-Reinforced Composites as Renewable Sources*, edited by Ezgi Günay, (2018) IntechOpen.
- 2) A. Gomes, T. Matsuo, K. Goda and J. Ohgi, *Composites:Part A*, 38, pp.1811-1820(2007).
- 3) Ecotechnilin HP(2017), <https://eco-technilin.com/en/>, Accessed February 15, 2021.
- 4) G. Zhao, B. Wang, H. Hou, W. Hao and Y. Luo, *Polymer Testing*, 87, 106562(2020).
- 5) J. Hoffman and G. Scharr, *Composites:Part A*, 115, pp.228-235(2018).
- 6) V. Damodaran, A. G. Castellanos, M. Milostan and P. Prabhakar, *Materials and Design*, 157, pp.60-73(2018).
- 7) V. Dikshit, S. K. Bhudolia and S. C. Joshi, *Fibers*, 5(38), pp.1-27(2017).
- 8) Shinji Ogihara, Chapter 3, 71-86, *Mechanics of Composite Materials, Introduction to Engineer Beginners*, edited by Hiroshi Suemasu, (2009) Baifukan
- 9) T. Nomura, Y. Kataoka, Y. Date, K. Goda, *Journal of Fiber Science and Technology*, 75(6), pp.63-71(2019).
- 10) J.C. Halpin, S.W. Tsai, Effects of environmental factors on composite materials AFM-TR-67-423 (1969).
- 11) Hewitt RL. An approximation for longitudinal shear modulus of continuous fiber composites. *J Compos Mater*, ;4:280.(1970).
- 12) Hearle JWS. The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers. *J Appl Polym Sci*. pp.1207-1223(1963).
- 13) Baley, C. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(7), 939-948 (2002).
- 14) Baley, C., Perrot, Y., Busnel, F., Guezenoc, H., & Davies, P. *Materials Letters*, 60(24), 2984-2987(2006).
- 15) Scida, D., Bourmaud, A., & Baley, C. *Materials and Design*, 122, 136-145. (2017).
- 16) Baley, C, A. Kervoelen, A. L. Duigou and C. Goudenhooff, *Materials Letters*, 185, pp.534-536(2016).

第4章 常温保持型エポキシ樹脂の力学的性質とその適用性

4-1 はじめに

FRP の量産化と環境負荷低減両方の早期実現が求められる昨今の FRP 産業界では成形時間の短い熱可塑性樹脂を選択されることが多々あるが、全般的に熱硬化性樹脂より機械的強度が低く耐熱性が低いというデメリットから適用できる工業材料には限りがある。対して熱硬化性樹脂は成型前には流動性を持ち耐薬品性や電気絶縁性など熱可塑性樹脂には無い特性を持ったものも数多くあるが、成形時間が長いこととその作製工程においてデメリットがある。熱硬化性樹脂の中で FRP のマトリックスとしてよく用いられる樹脂にエポキシ樹脂がある。一般的にエポキシ樹脂を使用した FRP 作製は繊維に樹脂を含浸させた中間素材であるプリプレグが用いられるが、このプリプレグは常温で硬化してしまうものがほとんどであるためプリプレグの保管には冷凍庫等の大型の冷却設備が用いられる。大量生産化が進むと、このプリプレグの保管量も増えるためそれに応じて冷却設備も巨大化してくる。それにかかるコストと電力エネルギーは膨大なものであり、環境問題が顕在化する現在では早急に解決されるべき問題となっている。また、第1章でも述べたように常温で液体状態を保持し、高温下において硬化反応が始まる触媒型エポキシ樹脂硬化剤も開発されているが、大量生産を目的とする現在では硬化時間の短縮を目的としたハイサイクル熱硬化性樹脂の開発¹⁾に焦点が置かれているため、常温保持型エポキシ樹脂の FRP 適用事例は未だ見当たらない。そこで本章では常温保持型エポキシ樹脂の複合材料用マトリックスとしての特性調査とその亜麻繊維強化複合材料の適用性について検討を行った。

4-2 実験方法

4-2-1 供試材料

本研究ではエポキシ樹脂としてビスフェノール A 型とビスフェノール F 型の 2 種類を用意した。ビスフェノール A 型は最も一般的なエポキシ樹脂でビスフェノール A とエピクロルヒドリンの混合によって作製される²⁾。ビスフェノール F 型は A 型より粘度が低く作業性に優れた樹脂でグラム当たりのエポキシ含有量が高く、硬化物性は A 型と同等である。本研究ではビスフェノール A 型のエポキシ樹脂主剤として三菱ケミカル製の jER828, F 型として ADEKA 製のアデカレジジン EP-4901 を用いた。また、エポキシ樹脂硬化剤として三新化学工業株式会社製のカチオン重合開始材サンエイド SI-100(以後, SI-100 と記す)を用いた。第3章で用いたエポキシ樹脂硬化剤である T-403 等はエポキシ基と付加作用し結合する重付加型硬化剤であるが、SI-100 はエポキシ基のも

つ大きなひずみエネルギーを開放するカチオンの触媒作用により付加重合を起こす触媒型硬化剤である³⁾。この触媒作用は高温下でその硬化反応が進むため常温では反応が起こりにくく硬化しづらいことにより硬化剤混合後のエポキシ樹脂組成物を常温保管可能となる。また、マトリックスに柔軟性を与える脂環材として株式会社ダイセル製のエポリド PB3600(以後、エポリドと記す)を用いた。強化繊維には第3章でも用いた FLAXTAPE200 を使用した。

4-2-2 作製方法

樹脂試験片の作製方法

エポリドを添加する場合は主剤である jER828 もしくは EP-4901 全体の 0~20%の所定量となるように混合し、手動で時間をかけ完全に混ざるまで攪拌した。その後エポリドを含めた主剤全体の 2%の SI-100 を添加しよく混合した。その後、真空槽で内部温度を 30~50°C程度に上げ気泡が完全になくなるまで真空引きした。気泡の除去が完了した樹脂をガラス板上に長さ 100mm、幅 15mm の試験片部を設けたテフロン型を置き、その中に流し込んだ。その上から下地と同様のガラス板を被せガラス板を動かさないように固定し上から金属製の重りを載せた。樹脂の硬化には恒温乾燥機を用いて3段階の加熱処理によって効果を行った。一段階目をプレキュアと呼び 80°Cで 2 時間行った。二段階目をポストキュアと呼び 120°Cで 1 時間もしくは 6 時間行った。三段階目をアフターキュアと呼び未処理、150°Cで 2 時間、150°Cで 4 時間、150°Cで 6 時間、180°Cで 2 時間のいずれかを行った。硬化後、型から取り外し、試験片表面の凹凸を除去するため、試験片端面を除く 4 つの面を#180, #600, #1000, #2500 のエメリペーパーで研磨し、最後にバフ研磨による鏡面仕上げを行った。作製した試験片外観を Fig.4-1 に示す。

常温保持型エポキシ樹脂を用いた天然繊維強化複合材料の作製方法

上記作製法と同様に主剤・硬化剤を混合後、3-2-3 節で述べた作製法(i)および(ii)の手法を用いて試験片作製を行った。



Fig.4-1 Appearance of resin only specimen using SI-100

4-2-3 引張試験方法

引張試験は 2-2-4 節と同様の引張速度、試験片形状で行った。

4-2-4 硬化度測定法

本研究では三新化学工業(株)のご協力の下、ATR(Attenuated Total Reflection)法を用いてエポキシ樹脂硬化物の反応率の評価を行った。ATR法⁴⁾⁵⁾はクリスタルと試料を接触させ、赤外光をクリスタル内部に透過させることで、界面で全反射させる方法である。全反射の際に試料に赤外光が入り込むので、全反射光を調査することで試料表面のFT-IRスペクトルを得られる。本研究ではフーリエ変換赤外分光分析装置(Perkin-Elmer 製)を用いた。スペクトル分析結果の一例を Fig.4-2 に示す。jER828 においては jER828 由来の 1510cm^{-1} のピーク A に対する重合により減少するエポキシ基 916cm^{-1} ピーク B との比率を求め、硬化に使用した樹脂組成(エポリド：0~20%)における分析結果との相対値を求めることで反応率とした。EP-4901 においてはピーク A が 1508cm^{-1} 、ピーク B が 913cm^{-1} で現れる。

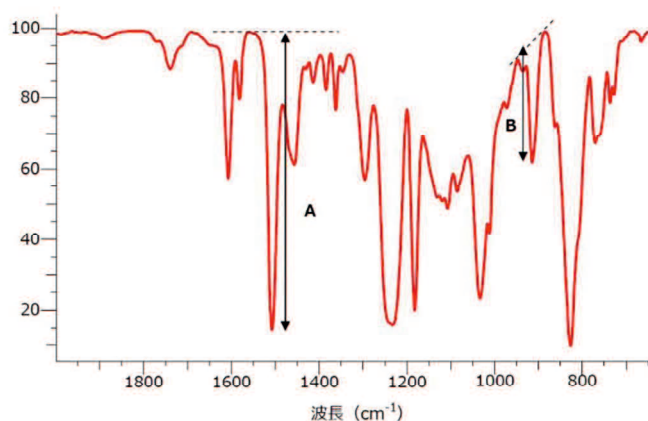


Fig.4-2 Spectrum analysis of epoxy resin

4-3 結果および考察

4-3-1 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

4-3-1-1 キュア条件による引張特性への影響

キュア条件ごとの引張試験結果と硬化度測定結果を Table4-1 に示す。アフターキュアを行わずプレキュア時間の短い条件が全条件中で最も高い引張強度と破断ひずみを有していた。しかしながら、この条件はヤング率と反応率が全条件中最も低い結果となった。Table4-1 は加熱条件が緩やかな条件を上から並べて列記しているが、最初の条件以降はキュア時間・温度を増やしていくごとに強度と破断ひずみの低下がみられ、それとは対照的に反応率は向上した。アフターキュア $150^{\circ}\text{C}6$ 時間、 $180^{\circ}\text{C}2$ 時間行った条件では反応率 90%以上を有しており特性が安定状態に入っていると考えられる。しかしながら、強度・破断ひずみはアフターキュアをしなかった条件と比較して半分以下となっており、ヤング率が向上していることから脆性が大きく向上していることがわかった。こ

の結果から jER828 が有している強度特性を十分発現できていないと考えられる。引張特性のみに着目した場合、80°C2 時間、120°C1 時間、アフターキュアなしの最初の条件が最も複合材料用マトリックスに適用可能な特性値を有していると考えられるが、製品化を視野に入れた場合、エポキシ樹脂の反応率が 90%以上発現されなければ、ライフサイクル中に紫外線や気温の影響で樹脂の特性が変化してしまうため適当ではない。

Table4-1 Tensile test results and reaction rate measurements of jER828/SI-100 resin

Pre-cure	Post-cure	After-cure	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]	Reaction rate [%]
80°C2h	120°C1h	-	59.6	1.86	3.23	57.8
80°C2h	120°C6h	-	48.5	3.09	1.62	75.6
80°C2h	120°C1h	150°C2h	44.9	2.82	1.62	85.8
80°C2h	120°C1h	150°C4h	40.2	2.61	1.60	89.3
80°C2h	120°C1h	150°C6h	28.3	2.79	1.11	91.9
80°C2h	120°C1h	180°C2h	26.0	2.72	1.16	95.4

4-3-1-2 脂環剤による引張特性への影響

一般的にエポキシ樹脂を合成する場合、その用途に応じて酸化防止剤や難燃剤といったような添加剤を混ぜて成形する。前節の結果ではアフターキュアを行い、そのキュア温度条件と時間を上げていくことにより、反応率を向上させることができたが、それとは対照的に強度と破断ひずみは落ちていき、脆性が色濃く表れた。そこで本研究においても樹脂に柔軟性を付与し、高反応率でも破断ひずみを高水準で保つ韌性を持ったエポキシ樹脂の創製を試みる。そのために脂環剤として jER828 にエポリドを混合して、再度引張特性を評価した。反応率がある程度高い条件のうち引張強度が 40[MPa]以上であったプレキュア 80°C2 時間、ポストキュア 120°C6 時間の条件、またプレキュア 80°C2 時間、ポストキュア 120°C1 時間に加え、アフターキュア 150°C2 時間、アフターキュア 150°C4 時間の条件についてエポリドを主剤中に 20%含有した樹脂の試験結果を Table4-2 に示す。比較のため、エポリドなしの条件と併せて示す。Table4-2 から、どのキュア条件においてもエポリドを混合した条件がエポキシ基の反応率を下げるということがわかった。また、引張特性に及ぼすエポリドの影響としてはヤング率を下げる柔軟性向上効果はあったが、破断ひずみを向上させるには至らなかった。加えて引張強度も低下しているためエポリドを添加することでエポキシ基の付加重合が阻害され、反

応率が上がらなかったと考えられる。そこで、さらに強いキュア条件の 180°C2 時間でアフターキュアをした条件においてエポリードの影響を混合率を 5%ごとに作製し比較した。試験結果を Table4-3 に示す。Table4-3 からエポリード含有率が大きくなるにつれて少しずつ反応率が下がっていることがわかる。また、180°C2 時間のアフターキュアであればエポリード含有率を 20%まで上げてても反応率を 90%以上に保てることもわかった。しかしながら、引張特性に着目すると、エポリード含有率を上げていくことによりヤング率が減少していつていることから柔軟性は付与されてはいるが、破断ひずみの向上は他のアフターキュア条件と同様みられなかった。またヤング率が下がっていることから強度レベルもさらに下落した。

Table4-2 Tensile test results and reaction rate measurements of jER828/SI-100 resin containing EPOLEAD

Pre-cure	Post-cure	After-cure	EPOLEAD content [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]	Reaction rate [%]
80°C2h	120°C6h	-	0	48.5	3.09	1.62	75.6
80°C2h	120°C6h	-	20	35.3	2.79	1.38	66.3
80°C2h	120°C1h	150°C2h	0	44.9	2.82	1.62	85.8
80°C2h	120°C1h	150°C2h	20	38.1	2.48	1.60	72.1
80°C2h	120°C1h	150°C4h	0	40.2	2.61	1.60	89.3
80°C2h	120°C1h	150°C4h	20	31.3	2.47	1.28	75.1

Table4-3 Comparison of tensile properties by EPOLEAD content in the jER828/SI-100 specimen

Pre-cure	Post-cure	After-cure	EPOLEAD content [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]	Reaction rate [%]
			0	26.0	2.72	1.16	95.4
			5	23.6	2.83	0.84	96.0
80°C2h	120°C1h	180°C2h	10	29.6	2.65	1.21	93.5
			15	20.7	2.77	0.79	92.0
			20	22.9	2.58	0.87	90.1

4-3-2 ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

ビスフェノール F 型のエポキシ樹脂は前述した通り A 型と比較してかなり粘度が低く、成形性に優れるため、FRP 用のマトリックスとして用いられることが多々ある。そのため、常温保持を実現する触媒型硬化剤の高い適用性が望まれる。

キュア条件ごとの試験結果を Table4-4 に示す。Table4-4 より、アフターキュアを行った条件では、ほぼすべての条件で反応率が 90%となっており、十分な特性安定性が期待できる。引張特性に着目すると jER828 とは対照的にアフターキュアを行った条件においても引張強度は下がることなく、破断ひずみに関しては大きく向上した。また引張強度の応力レベルは jER828 の少なくとも 24%は高く、最も大きいアフターキュア 150°C6 時間の条件では jER828 の条件と比較して最大 145%もの応力差があった。これらから、EP-4901 を用いて作製した常温保持型エポキシ樹脂において複合材料用マトリックスとして適用可能な力学的性質を有していると考えられる。特にアフターキュア 150°C6 時間を行った条件では破断ひずみが 5%を超えており、繊維より十分に靱性を持つと考えられるため、複合材料化した際に繊維が破断しても効率よくその応力を受け持てることが期待できる。

また、EP-4901/SI-100 においてもエポリードによる柔軟性効果を発現するのか調査を行った。結果を Table4-5 に示す。Table4-5 より、EP-4901 においても jER828 と同様にエポリードを混合すると反応率が下がる傾向がみられた。しかしながら、アフターキュアを行っていない条件では強度は若干下がったものの、ヤング率が 0.58GPa 分下がり、破断ひずみが 1.45 倍に増加する結果が得られた。jER828 を用いた条件ではどれもエポリードによる破断ひずみの改善はみられなかったが EP-4901 においてはアフターキュアを行っていない条件に限り破断ひずみ向上に寄与することがわかった。他のアフターキュアを行った条件では、エポリードを混合することで強度・ヤング率・破断ひずみの全ての特性が大幅に低下した。これらのことからエポリードの柔軟性骨格はキュア温度が低いときに作用し、150°C以上の高温によるキュア処理を行う際にはその反応を阻害する働きがあると結論付けられた。

Table4-4 Tensile test results and reaction rate measurements of EP-4901/SI-100 resin

Pre-cure	Post-cure	After-cure	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]	Reaction rate [%]
80°C2h	120°C1h	-	60.4	3.58	2.88	68.1
80°C2h	120°C1h	150°C2h	66.5	3.15	3.90	88.9
80°C2h	120°C1h	150°C6h	76.7	3.19	5.34	90.7
80°C2h	120°C1h	170°C2h	70.1	3.12	4.96	93.0
80°C2h	120°C1h	180°C2h	75.8	3.29	4.98	91.7

Table4-5 Comparison of tensile properties by EPOLEAD content in the EP-4901/SI-100 specimen

Pre-cure	Post-cure	After-cure	EPOLEAD content [%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]	Reaction rate [%]
80°C2h	120°C1h	-		56.2	3.00	4.18	37.5
80°C2h	120°C1h	150°C6h	20	43.7	2.88	2.10	81.0
80°C2h	120°C1h	180°C2h		56.1	2.68	3.30	85.3

4-4 天然繊維強化複合材料への適用性の検討

4-4-1 天然繊維強化複合材料の作製

SI-100 を用いて作製した常温保持型エポキシ樹脂の引張特性はビスフェノール A 型である jER828 においては全般的に脆性的な挙動をとっており、その脆性は脂環剤であるエポリードを用いても改善は見込めなかった。しかし、ビスフェノール F 型である EP-4901 を主剤に用いた場合、その引張特性は jER828 を用いた時より全ての引張特性において優れていた。jER828 がアフターキュアを加えることで脆性が助長されるのに対し、EP-4901 ではアフターキュアを加えた方が靱性が高くなり、よく伸びるマトリックスを作製可能であった。そこで複合材料用マトリックスとして EP-4901 を用いたアフターキュアを行った条件を複合材料作製に使用することとした。

強化材には第 3 章でも用いた一方向亜麻繊維シート FLAXTAPE200(EcoTechnilin 製)を用いた。試験片作製法は 3-2-3 節で示した作製法(i)および(ii)で行った。試験片形状、試験条件ともに 3-2-4 節に示す方法と同様に行った。

4-4-2 引張試験とその評価

作製法(i)により作製した条件の引張試験結果を Table4-6 に示す. 本章では試験片は Fig.4-3 に示すように表面にボイドが残ったため, 繊維量は重量割合で評価する. 繊維重量率の増加に伴って引張強度とヤング率は向上する傾向にあるが, EP-4901/SI-100 の樹脂のみのときより引張強度は低下しており, 繊維による補強効果がみられなかった. また, 反応率も樹脂のみの条件より減少する傾向にあり, その減少量は繊維重量率とエポリードにも影響されることがわかった.

作製法(ii)により作製した条件の引張試験結果を Table4-7 に示す. 作製法(ii)においても作製した複合材料シートには表面に凹凸がみられタック性があった. 繊維重量率は作製法(i)より向上させることができたが作製法(i)と同様に引張強度は樹脂のみの条件より低い結果となった. また, 反応率は繊維重量率が増えることで大幅に下がった.

EP-4901/SI-100による常温保持型エポキシ樹脂を用いた天然繊維強化複合材料を作製する場合, 作製法(i)(ii)のどちらにおいても繊維を投入することで樹脂のみの作製条件とは明らかに硬化の進行が異なることがわかった. その硬化反応はエポリードによるものと繊維量によるもののどちらによっても妨げられる. また, 亜麻繊維の複合化により, ヤング率は若干向上するが, 引張強度に向上はみられず, 反応率が低いにもかかわらず脆化が助長されていた. このことから EP-4901/SI-100 による常温保持型エポキシ樹脂は亜麻繊維強化複合材料のマトリックス適用性は現段階では低く, 化学的要因を考慮に入れた硬化条件の再検討が必要であると考えられる.

Table4-6 Tensile test results and reaction rate measurements of Flax/Epoxy composites made by method (i)

EPOLEAD content [%]	Fiber weight ratio [wt%]	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]	Reaction rate [%]
0	5.77	35.2	4.67	0.82	87.2
20	11.8	46.0	7.33	0.77	76.9
0	12.0	56.9	8.09	0.73	72.0

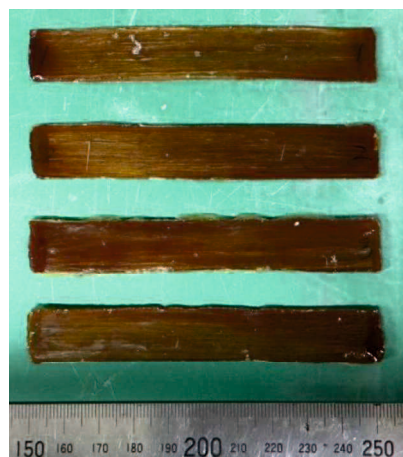


Fig.4-3 Appearance of specimens made by method (i)

Table4-7 Tensile test results and reaction rate measurements of Flax/Epoxy composites made by method (ii)

Fiber weight ratio[wt%]	Tensile strength[MPa]	Young's modulus[GPa]	Fracture strain[%]	Reaction rate[%]
38.0	72.1	11.6	0.80	56.5
40.8	64.8	18.5	0.55	53.2

4-5 結言

本章では FRP の創製に必要となるプリプレグについて、その常温保存が可能となるエポキシ樹脂の複合材料用マトリックスへの適用性を検討した。以下に得られた知見を以下に示す。

- (1) jER828/SI-100 において加熱温度、時間を上げることで反応率は向上するが、引張強度、破断ひずみが低下し脆性的な挙動を示した。そこで柔軟性を付与すべく、脂環剤であるエポリド PB-3600 を混合したが効果はみられず未混合のものよりも反応率が下がることがわかった。
- (2) EP-4901/SI-100 において加熱温度、時間を大きくすることで jER828/SI-100 とは対照的に反応率、引張強度、破断ひずみが向上する傾向がみられた。この常温保持型エポキシ樹脂において 80°C2 時間のプレキュア、120°C1 時間のポストキュアに加えて、150°C6 時間のアフターキュアを行うことで最適な力学的性質を有することが判明した。
- (3) EP-4901/SI-100 においても jER828/SI-100 と同様にアフターキュアを行った条件では脂環剤であるエポリド PB-3600 の柔軟性効果はみられなかった。しかし、アフ

ターキュアを行っていない条件では破断ひずみが向上していることからアフターキュアを行うことでエポリドが熱劣化すると考えられる。

- (4) 亜麻繊維を強化材に EP-4901/SI-100 と複合化させ、マトリックス適用性の調査を行った。その結果、作製された複合材料表面にはボイドや窪みがみられ、硬化の進行が樹脂のみの時とは明らかに異なっていた。引張試験結果においても樹脂のみより力学的性質が劣っており、現段階では亜麻繊維強化複合材料のマトリックスへの適用性は低いと結論付けられた。

第4章の参考文献

- 1) 富岡伸之, 岡英樹, 本田史郎, ネットワークポリマー, Vol.37, No.3, pp.138-144(2016).
- 2) 田中良平, 色材, 64(10), pp.655-665(1991).
- 3) 鬼塚賢三, 日本接着学会誌, Vol.53, No.4, pp.122-128(2017).
- 4) T. Tsuchibuchi, *Journal of Surface Analysis*, 15(1), pp.85-88(2008).
- 5) 熊本卓哉, 化学と教育, 58 巻 3 号, pp.132-135(2010).

第5章 結言

5-1 結論

第1章では、大量生産・大量消費により顕在化している環境問題に対する、材料分野におけるこれまでの研究、また、これから展開される将来について述べた。環境負荷低減の観点からグリーンコンポジットの台頭が強く望まれており、それには実際に使用される形態での植物繊維の有する力学的性質の解明が必要であり、その手始めとして亜麻繊維を用いた繊維強化複合材料の力学的性質の解明を本研究の目的として位置付けた。

第2章では、亜麻繊維スライバーと生分解性樹脂からなる長繊維強化複合材料を作製し、それに及ぼす面外強化手法の一つであるニードルパンチ処理の影響を調査した。その結果、繊維軸方向ではニードルパンチ処理によってバンドル強度が一時減少し、その後回復し、4回/mmの条件ではWFより高くなった。破断ひずみも3回/mm以上の条件で向上することがわかった。また繊維の表面状態を観察すると、供給状態の繊維うねりがニードルパンチ処理を行うことにより徐々に解消され、小規模繊維束帯に変化することがわかった。これによりバンドル強度が向上したと考える。繊維直交方向においてReussモデルに、ニードルパンチ処理を考慮した修正Reussモデルを作成し、理論強度の計算を行ったところ、ニードルパンチ処理を行うことで若干処理前より強度が向上することがわかった。しかしながら、ニードルパンチ処理の有無にかかわらず繊維体積率20~70%程では繊維体積率の変化に対して理論強度の変化は鈍感であった。実際の実験結果はこの理論強度より低い値を示しており、破断面観察から繊維-樹脂界面が脆弱であることが示唆された。

第3章では、近年市場に参入した一方向亜麻繊維シートを用いた長繊維強化複合材料の力学的性質を調査した。スライバーのうねりをほど良く除去し、一方向材としたこの製品の参入により亜麻繊維の長繊維強化複合材料としての利活用の幅が広がっている。一方で、長繊維強化複合材料の面外強度の脆弱性は植物繊維を強化材とするグリーンコンポジットにおいても同様であるため、その先駆けとして本研究では面外強化手法であるニードルパンチ処理を採用し、複合材料に及ぼす力学的性質への影響の解明を試みた。その結果、ニードルパンチ処理を行うことで厚さ方向に配列する繊維が生まれるため、その抵抗により繊維束を積層する成形法では繊維体積率が減少することがわかった。また、繊維軸方向ではニードルパンチ処理により軸方向に配向する繊維量が減少するため、バンドル強度、基準化強度、基準化ヤング率は減少することがわかった。繊維直交方向の結果ではUDと比較して明らかに応力ひずみ線図の立ち上がりから異なっており、引張強度52%、ヤング率59%、破断ひずみ54%の大幅な向上が確認された。この原因はニードルパンチ処理された繊維束の画像調査から①ニードルパンチ処理による一方向亜麻繊維の面内配向変化と②ニードルパンチされて面外に押し出された繊維が面内に再

配向されることによって生成されるランダム層によるものであると考えられた。そこで、2章で作成した修正 Reuss モデルをさらに改良することで②のランダム繊維層を含む新規モデルを提案しヤング率特性を対象に理論値計算を行った。その結果、ニードルパンチ処理により繊維体積率が減少することに起因するランダム層の占有率の増加にともなう繊維軸方向ではヤング率が減少していき、繊維直交方向ではほぼ変わらないことが判明した。このことからランダム層の生成を抑え、面内の繊維配向変化を与えることで、繊維軸方向の特性を損なわず繊維直交方向の力学的性質の向上が期待できることがわかった。

第4章では長繊維強化複合材料を作製する際に必要となるプリプレグについて常温保管可能となる新規エポキシ樹脂を用いてその適用性の調査を行った。その前段階として本研究では FRP の創製に十分な力学的性質を有するエポキシ樹脂になりうるかどうか判断するため、最適な加熱硬化条件の調査から行った。ビスフェノール A タイプである jER828 では基本となる 80°C2 時間のプレキュア、120°C1 時間のポストキュアのみを行った条件が最も引張強度が高い結果となった。しかしながら、ヤング率とエポキシ基の反応率が低く実用的に使用できるレベルには至らなかった。そこでアフターキュア条件を 150°C および 180°C で行うと、加熱条件がシビアになるのにもない反応率は向上がみられたが、引張強度と破断ひずみは大幅に低下し脆化の傾向がみられた。この脆化は脂環剤を添加しても改善されず、脂環剤自体の熱劣化が推測された。ビスフェノール F タイプの EP-4901 では A タイプとは対照的に基本のプレキュア、ポストキュアに加えアフターキュアを行うことで引張強度、破断ひずみ、反応率が向上した。天然繊維を強化材とする複合材料に使用する際、その主成分であるセルロースの熱劣化を防ぐため本研究においては 80°C2 時間のプレキュア、120°C1 時間のポストキュアに加え、150°C6 時間のアフターキュアが最適加熱条件であると結論付けた。しかしながら、この加熱条件のエポキシ樹脂を用いて作製した亜麻繊維強化複合材料は作製状態が安定せず、力学的性質はエポキシ樹脂単体よりも低い結果となった。亜麻繊維をはじめ、強化材に用いられる天然繊維はリグニンやヘミセルロースといった自然由来の成分を含んでおり、また、本研究で用いた FLAXTAPE はサイジング剤により繊維を一方向に束ねているため、それらとエポキシ樹脂の化学的親和性の不一致があったと考えられる。このことから、現段階において本研究における EP-4901/SI-100 の亜麻繊維強化複合材料への適用性は低く作製条件および作製方法の再検討が必要であると考えられる。

5-2 今後の展望

5-2-1 亜麻繊維強化複合材料のさらなる工業利用に向けて

FRP は比強度，比剛性に優れており，すでに様々な製品として利活用されており，逐次構造物への適用が進んでいる．天然繊維を強化材に用いたグリーンコンポジットにおいては未だ黎明期であり，さらなる製品化には天然繊維の内部構造，マトリックス材との界面接着性などの要因を加味した詳細な解析が必要であると考えられる．また面外強度向上手法を取り入れた長繊維強化複合材料の力学的性質については面内の繊維配向乱れを定量的に評価すること，また，面内と面外での繊維配向変化を同時に評価するために3次元でのFEM解析を行っていく予定である．

5-2-2 常温保持型エポキシ樹脂のFRPマトリックス適用性の改善

常温保持を実現するエポキシ樹脂をFRPマトリックスに使用できれば，元来冷凍保管されていたプリプレグを保管するための設備が不要となり，設備のコストとそれに用いる電力エネルギー削減による環境負荷低減が期待できる．本研究により調査したEP-4901/SI-100の樹脂の特性をFRP作製時においても十分に生かすには繊維-樹脂間の界面接着性をはじめ，繊維に行われた化学処理やサイジング剤と樹脂の化学的な影響を考慮したアプローチが必要であると考えられる．具体的には繊維にシラン処理を行い，樹脂との接着性の改善を図る予定である．

付録 A 直交異方性板の応力-ひずみの関係

ここでは第 3 章において用いた直交異方性板理論の理解を容易にするため直交異方性材料の応力-ひずみの関係について一般的な記述を行う。まず、一般的な異方性材料では全ての応力成分とひずみ成分が互いに関連するので

$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= Q_{11}\varepsilon_x + Q_{12}\varepsilon_y + Q_{13}\varepsilon_z + Q_{14}\gamma_{yz} + Q_{15}\gamma_{zx} + Q_{16}\gamma_{xy} \\
 \sigma_y &= Q_{21}\varepsilon_x + Q_{22}\varepsilon_y + Q_{23}\varepsilon_z + Q_{24}\gamma_{yz} + Q_{25}\gamma_{zx} + Q_{26}\gamma_{xy} \\
 \sigma_z &= Q_{31}\varepsilon_x + Q_{32}\varepsilon_y + Q_{33}\varepsilon_z + Q_{34}\gamma_{yz} + Q_{35}\gamma_{zx} + Q_{36}\gamma_{xy} \\
 \tau_{yz} &= Q_{41}\varepsilon_x + Q_{42}\varepsilon_y + Q_{43}\varepsilon_z + Q_{44}\gamma_{yz} + Q_{45}\gamma_{zx} + Q_{46}\gamma_{xy} \\
 \tau_{zx} &= Q_{51}\varepsilon_x + Q_{52}\varepsilon_y + Q_{53}\varepsilon_z + Q_{54}\gamma_{yz} + Q_{55}\gamma_{zx} + Q_{56}\gamma_{xy} \\
 \tau_{xy} &= Q_{61}\varepsilon_x + Q_{62}\varepsilon_y + Q_{63}\varepsilon_z + Q_{64}\gamma_{yz} + Q_{65}\gamma_{zx} + Q_{66}\gamma_{xy}
 \end{aligned} \tag{A-1}$$

のようになり，行列を用いて

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} & Q_{14} & Q_{15} & Q_{16} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} & Q_{24} & Q_{25} & Q_{26} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} & Q_{34} & Q_{35} & Q_{36} \\ Q_{41} & Q_{42} & Q_{43} & Q_{44} & Q_{45} & Q_{46} \\ Q_{51} & Q_{52} & Q_{53} & Q_{54} & Q_{55} & Q_{56} \\ Q_{61} & Q_{62} & Q_{63} & Q_{64} & Q_{65} & Q_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} \tag{A-2}$$

と表現することができ，式(A-2)の 6×6 の行列は弾性定数行列と呼ばれる。また，ひずみを応力で表すと

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} \tag{A-3}$$

となり，式(A-3)の 6×6 の行列はコンプライアンス行列と呼ばれ，弾性定数行列の逆行列である。式(A-2), (A-3)はエネルギー保存則が成り立つ場合，弾性行列の対称性($Q_{ij} = Q_{ji}$)があるので，

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} & Q_{14} & Q_{15} & Q_{16} \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{23} & Q_{24} & Q_{25} & Q_{26} \\ Q_{13} & Q_{23} & Q_{33} & Q_{34} & Q_{35} & Q_{36} \\ Q_{14} & Q_{24} & Q_{34} & Q_{44} & Q_{45} & Q_{46} \\ Q_{15} & Q_{25} & Q_{35} & Q_{45} & Q_{55} & Q_{56} \\ Q_{16} & Q_{26} & Q_{36} & Q_{46} & Q_{56} & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \quad (\text{A-4})$$

のように表現でき、21個の独立な係数となる。

ここで直交異方性材料とは異方性の性質が直交する3つの面に関して対称な材料のことであり、ポアソン比 ν_{ij} (i 方向に引っ張ったときの j 方向のポアソン比)とヤング率の関係が対称性から

$$\begin{aligned} \frac{\nu_{12}}{E_1} &= \frac{\nu_{21}}{E_2} \\ \frac{\nu_{23}}{E_2} &= \frac{\nu_{32}}{E_3} \\ \frac{\nu_{31}}{E_3} &= \frac{\nu_{13}}{E_1} \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$

となるので、一般化されたフックの法則からひずみを応力で表すと

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/E_1 & -\nu_{21}/E_2 & -\nu_{31}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{12}/E_1 & 1/E_2 & -\nu_{32}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{13}/E_1 & -\nu_{23}/E_2 & 1/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{23} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{12} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} \quad (\text{A-6})$$

であり、独立な弾性定数が9個になっていることがわかる。式(A-6)中の 6×6 行列の逆行列を求めることで

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{23} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{13} & Q_{23} & Q_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \quad (\text{A-7})$$

であり、これらの係数は各軸の引張試験から得られるヤング率とポアソン比等から

$$\begin{aligned}
Q_{11} &= \frac{1-\nu_{23}\nu_{32}}{\Delta} E_1, & Q_{12} &= \frac{\nu_{21}+\nu_{23}\nu_{31}}{\Delta} E_1 = \frac{\nu_{12}+\nu_{13}\nu_{32}}{\Delta} E_2 \\
Q_{22} &= \frac{1-\nu_{13}\nu_{31}}{\Delta} E_2, & Q_{13} &= \frac{\nu_{31}+\nu_{21}\nu_{32}}{\Delta} E_1 = \frac{\nu_{13}+\nu_{23}\nu_{12}}{\Delta} E_3 \\
Q_{33} &= \frac{1-\nu_{12}\nu_{21}}{\Delta} E_3, & Q_{23} &= \frac{\nu_{23}+\nu_{21}\nu_{13}}{\Delta} E_3 = \frac{\nu_{32}+\nu_{12}\nu_{31}}{\Delta} E_2 \\
Q_{44} &= G_{23}, & Q_{55} &= G_{31}, & Q_{66} &= G_{12}
\end{aligned} \tag{A-8}$$

$$\text{ここで, } \Delta = 1 - \nu_{12}\nu_{21} - \nu_{13}\nu_{31} - \nu_{23}\nu_{32} - 2\nu_{23}\nu_{31}\nu_{12}$$

となる。また、一方向繊維強化複合材料においては Fig.A-1 に示すように繊維直交方向には等方性とみなせる(横等方性)。このとき、 y - z 平面の方向 θ に関係なく弾性特性が一定であると仮定でき、

$$\begin{aligned}
\nu_{13}/E_1 &= \nu_{31}/E_3 \\
\nu_{12} &= \nu_{13} \\
\nu_{21} &= \nu_{31} \\
\nu_{23} &= \nu_{32}
\end{aligned} \tag{A-9}$$

となるので、弾性定数行列は

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{vmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & Q_{23} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{23} & Q_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(Q_{22} - Q_{23}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{66} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{66} \end{vmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \tag{A-10}$$

と簡単になり、独立な弾性定数は 5 個となる。ここで実際の複合材料では多くの場合、薄い板として使用される場合が多く、二次元的に考えることができることが多々ある。このとき、板の厚さ方向の応力は非常に小さくなるため平面応力状態($\sigma_z = \tau_{zx} = \tau_{yz} = 0$)とみなすと応力-ひずみの関係は

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{vmatrix} \widetilde{Q}_{11} & \widetilde{Q}_{12} & 0 \\ \widetilde{Q}_{12} & \widetilde{Q}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \widetilde{Q}_{66} \end{vmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \tag{A-11}$$

となる。これらの係数を工学的弾性定数を用いて表すと、

$$\begin{aligned}\widetilde{Q}_{11} &= Q_{11} - \frac{Q_{13}^2}{Q_{33}} = \frac{E_1}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} \\ \widetilde{Q}_{22} &= Q_{22} - \frac{Q_{23}^2}{Q_{33}} = \frac{E_2}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} \\ \widetilde{Q}_{12} &= Q_{12} - \frac{Q_{13}Q_{23}}{Q_{33}} = \frac{\nu_{12}E_2}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} \\ \widetilde{Q}_{66} &= Q_{66} = G_{12}\end{aligned}\tag{A-12}$$

となり、一方向単層板での応力-ひずみ関係が得られる。異方性材料において45°方向試験において計測したヤング率 E_{45} を用いると

$$G_{12} = \frac{1}{\frac{4}{E_{45}} - \frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} + \frac{2\nu_{12}}{E_1}}\tag{A-13}$$

である。次にこの単層板を様々な方向に引張を加える場合を考える。Fig.A-2のように繊維方向(Longitudinal direction)と繊維直交方向(Transverse direction)をそれぞれX軸方向、Y軸方向とする。このときX,Y座標系が x,y 座標系から反時計回りを正として角度 θ 回転していると仮定したとき、応力とひずみは

$$\begin{Bmatrix} \sigma_X \\ \sigma_Y \\ \tau_{XY} \end{Bmatrix} = [T] \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix}\tag{A-14}$$

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_X \\ \varepsilon_Y \\ \varepsilon_{XY} \end{Bmatrix} = [T] \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_{xy} \end{Bmatrix}\tag{A-15}$$

のように書かれる。 $[T]$ は回転変換行列であり、テンソルの変換公式に方向余弦を代入することで求められるもので以下に示すとおりである。

$$T = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin^2 \theta & 2 \sin \theta \cos \theta \\ \sin^2 \theta & \cos^2 \theta & 2 \sin \theta \cos \theta \\ -\sin \theta \cos \theta & \sin \theta \cos \theta & \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \end{pmatrix}\tag{A-16}$$

ここで、式(A-14)より

$$\begin{aligned}
\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} &= [T]^{-1} \begin{Bmatrix} \sigma_X \\ \sigma_Y \\ \tau_{XY} \end{Bmatrix} \\
&= [T]^{-1} [Q] \begin{Bmatrix} \varepsilon_X \\ \varepsilon_Y \\ \varepsilon_{XY} \end{Bmatrix} \\
&= [T]^{-1} [Q] [T] \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_{xy} \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{A-17}$$

と変形できる．ここで，式(A-11)で用いた工学せん断ひずみはテンソルひずみと

$$\gamma_{xy} = 2\varepsilon_{xy} \tag{A-18}$$

の関係となっているので，

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & 0 \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 2\bar{Q}_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_{xy} \end{Bmatrix} \tag{A-19}$$

のようになる．よって，式(A-17)の弾性定数部分を $[\bar{Q}]$ としたとき，

$$[\bar{Q}] = [T]^{-1} [Q] [T] = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}'_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}'_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}'_{66} \end{bmatrix} \tag{A-20}$$

であり，式(A-17)に代入すると

$$\begin{aligned}
\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} &= \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}'_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}'_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}'_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_{xy} \end{Bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \frac{1}{2}\bar{Q}'_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \frac{1}{2}\bar{Q}'_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \frac{1}{2}\bar{Q}'_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{A-21}$$

となる. ここで, $l = \cos \theta$, $m = \sin \theta$ とおくと, Fig.A-2 のように反時計回りに角度 θ 回転したときの弾性特性は

$$\begin{aligned}
 \overline{Q}_{11} &= l^4 \widetilde{Q}_{11} + 2l^2 m^2 (\widetilde{Q}_{12} + 2\widetilde{Q}_{66}) + m^4 \widetilde{Q}_{22} \\
 \overline{Q}_{12} &= l^2 m^2 (\widetilde{Q}_{11} + \widetilde{Q}_{22} - 4\widetilde{Q}_{66}) + (l^4 + m^4) \widetilde{Q}_{12} \\
 \overline{Q}_{22} &= m^4 \widetilde{Q}_{11} + 2l^2 m^2 (\widetilde{Q}_{12} + 2\widetilde{Q}_{66}) + l^4 \widetilde{Q}_{22} \\
 \overline{Q}_{66} &= l^2 m^2 (\widetilde{Q}_{11} + \widetilde{Q}_{22} - 2\widetilde{Q}_{12}) + (l^2 - m^2) \widetilde{Q}_{66} \\
 \overline{Q}_{16} &= l^3 m (2\widetilde{Q}_{66} - \widetilde{Q}_{11} + \widetilde{Q}_{12}) - l m^3 (2\widetilde{Q}_{66} - \widetilde{Q}_{22} + \widetilde{Q}_{12}) \\
 \overline{Q}_{26} &= l m^3 (2\widetilde{Q}_{66} - \widetilde{Q}_{11} + \widetilde{Q}_{12}) - l^3 m (2\widetilde{Q}_{66} - \widetilde{Q}_{22} + \widetilde{Q}_{12})
 \end{aligned}
 \tag{A-22}$$

となり, 式(A-12)に示した工学的弾性定数を代入することで導かれる.

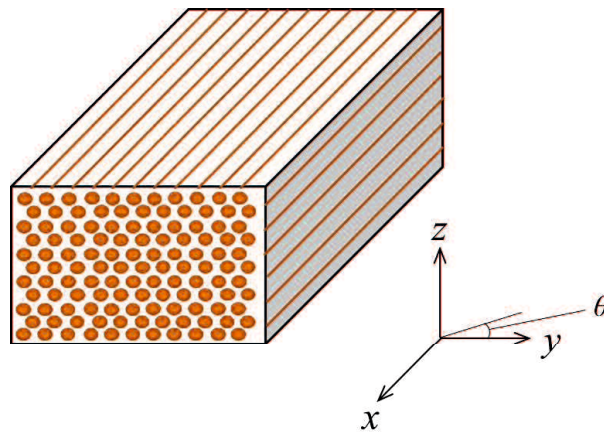


Fig.A-1 Unidirectional fiber reinforced composite

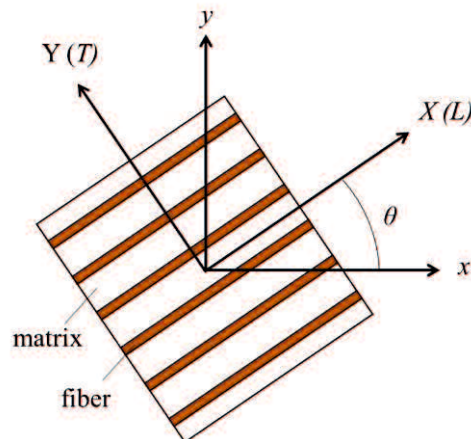


Fig.A-2 Axis of unidirectional fiber reinforced composite

付録 B 常温保持型エポキシ樹脂の CFRP のマトリックス適用性

B-1 はじめに

常温保持型エポキシ樹脂を長繊維を強化材とする FRP を作製する際のプリプレグに用いることができれば保管用冷凍庫等の設備が不要になること、電力エネルギー削減による環境負荷低減が期待できることから、大量生産・大量消費の現代においてコスト・環境面のどちらにおいても有利になる。4章においてはその常温保持型エポキシ樹脂の最適加熱硬化条件を調査するとともに亜麻繊維を強化材とする FRP においてその適用性を検討した。この章は4章に付随しており、現在最も注目されており、製品化の進んでいる FRP である炭素繊維強化複合材料(CFRP)において常温保持型エポキシ樹脂の適用性の調査を行った結果を記述する。

B-2 実験方法

B-2-1 供試材料

常温保持型エポキシ樹脂においては第4章で用いた EP-4901/SI-100 を用いた。強化材には三菱ケミカル製の CF トウ TR50S-12L を用いた。Fig.B-1 に TR50S-12L の様相を示す。TR50S-12L は一方向に揃えられた炭素繊維 12000 本をサイジング剤により束ねられ、テープ状に加工された製品である。TR50S-12L の物性を TableB-1 に示す。



Fig.B-1 Appearance of TR50S-12L

TableB-1 Properties of TR50S-12L

Total number of filaments	Weight per length [g/m]	Tensile strength [GPa]	Tensile modulus [GPa]	Density [g/cm ³]
12000	0.8	4.90	235	1.82

B-2-2 試験片作製法

EP-4901:SI-100 を 100:2 の割合で添加し、手動でよく攪拌した。Fig.2-8 に示す金型に作製した樹脂を塗布し CF トウを二層ずつ歪まないように重ね合わせ設置し、樹脂が含浸するように刷毛で塗布した。その後、ホットプレス機で圧力があまりかからないように挟み込み、80°Cで2時間プレキュア、120°Cで1時間ポストキュア、180°Cで4時間もしくは6時間アフターキュアを行った。

B-2-3 引張試験方法

第2, 3 および4章と同様の方法で引張試験を行った。

B-2-4 硬化度測定方法

第4章と同様の方法で硬化度測定を行った。

B-3 結果及び考察

TableB-2 に実験結果を示す。第4章で示したアフターキュアを150°C6時間行った樹脂の最適加熱硬化条件ではCF(Carbon Fiber)/Epoxy 複合材料においてもFlax/Epoxy 複合材料と同様に十分硬化しなかったが、アフターキュア180°C4時間、もしくは6時間行うことで反応率90%以上が得られ硬化可能であった。結果において引張強度1000[MPa]以上であり、ヤング率も100[GPa]以上を示しており高強度、高剛性であった。また、本エポキシ樹脂の常温保持安定性を調査するためSI-100混合後のEP-4901において室温で1週間、また4カ月保持し、その樹脂を用いて同様に試験片を作製し引張試験を行った。結果をTableB-3に示す。繊維体積率のちがいはあるものの保持期間1週間、4カ月のどちらにおいてもTableB-2の試験結果と同様に高強度、高剛性を保持していた。このことから、EP-4901/SI-100はCFトウTR50S-12LとのCFRPにおいてマトリックス適用性が高いということがわかった。

TableB-2 Tensile test results of CF/Epoxy composites

Heat condition	Volume fraction of fiber	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]	Reaction rate [%]
80°C2h 120°C1h 180°C4h	49.5	1265	106.4	1.14	91.2
80°C2h 120°C1h 180°C6h	59.4	1582	126.7	1.29	-

TableB-3 Tensile test results of CF/Epoxy composites holding at room temperature

Heat condition	Holding term at room temperature	Volume fraction of fiber	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Fracture strain [%]
80°C2h 120°C1h 180°C4h	1 week	49.2	1264	107.1	1.20
80°C2h 120°C1h 180°C4h	4 months	54.6	1743	130.4	1.45

謝辞

本研究の遂行にあたり、多くの方々に終始適切なるご指導、ご協力賜りました。至らず、ご迷惑をおかけしたことも多かったと思います。心から感謝申し上げます。

本学部機械工学科材料信頼性工学講座 合田公一教授には 5 年間にわたり、研究の意義、研究者としての心構えを終始ご指導いただきました。また、多くの成長のための機会を与えていただき、様々な学識を得ることができました。心から感謝いたしますと同時に満腔の敬意を表します。

同講座、MACADRE ARNAUD PAUL ALAIN 准教授には 3 年間にわたり多くの助言と知見を賜りました。また、その前向きかつ謙虚な姿勢に薫陶を受けましたこと、心より感謝の意を示します。

また本論文を審査いただき、有益なご教示をいただきました本学部機械工学科 陳献教授、大木順司教授、社会建設工学科 吉武勇准教授には心より感謝申し上げます。

また、供試材料の材料にご協力くださいました三新化学工業株式会社様に厚く御礼申し上げます。

また、FT-IR 分析による反応率測定の際、ご協力いただき専門的知見をご教示いただいた三新化学工業株式会社の高下勝滋氏、河岡良明氏に厚く御礼申し上げます。

また、実験の遂行およびデータの整理にあたりご協力頂きました材料信頼性工学研究室 山口大学大学院博士前期課程 2 年、岩元柁樹君、尾崎健仁君、小田卓也君、亀井健吾君、清水誠人君、住田和希君、同 1 年、石橋卓磨君、高村優希君、實近康平君、中崎翔君、橋本樹慶君、原直也君、松島匠君、学部 4 年生、中野大樹君、梅崎壮太郎君、金尾紀子さん、北崎心朗君、小林ひかるさん、近藤匡浩君、大門主明君、林大智君、春山滉太君に深く感謝の意を表します。

最後に、私の長い学生生活において経済的、精神的支援はもとより常に温かく見守り続けてくれた家族に対し、心から感謝の意を表します。

河岡 陽