

博士学位論文審査要旨

2018年1月23日

論文題目： 熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および疲労特性の改善と実用に関する研究

学位申請者： 西田 裕紀

審査委員：

主査：	同志社大学大学院理工学研究科	教授	大窪 和也
副査：	同志社大学大学院理工学研究科	教授	藤井 透
副査：	静岡大学創造科学技術大学院自然科学系教育部	教授	島村 佳伸

要 旨：

近年の省資源・省エネルギー、あるいは高性能化の要求に応じて、航空・宇宙・エレクトロニクス・自動車などの各分野では、より優れた性能を有するものが求められている。このような新素材の開発ニーズの高まりを背景に、異種素材を複合化させ、それぞれの単体では達成できないような優れた性能を発揮する“複合材料”の研究開発が活発に行われている。特に生産性やリサイクル性に優れる熱可塑性樹脂を母材とする CFRTP の産業分野への適用拡大が期待されている。近年開発された熱可塑性エポキシ樹脂は、低分子オリゴマーの状態で強化繊維に含浸させた後に高分子量化させるため、含浸性に優れる。一般に自動車や一般産業機械などに CFRTP を適応しようとする場合、疲労試験など材料の信頼性に関わる評価が必須である。しかしながら、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の機械的特性および疲労特性に及ぼす母材の分子量の影響については言及されておらず、必要な特性が発現する条件を明確にする必要がある。

さらに、CFRTP の産業分野への用途拡大のために自動化技術は必須である。CFRTP を圧縮成形する際に中間材料としてプリプレグシートやテープが用いられる。CFRTP テープやシートは表面にタック性がないため、従来の熱硬化性樹脂を用いた複合材料の自動積層法をそのまま用いることができない。そのため、CFRTP に対応した安価で簡易な自動積層方法及びその装置の実用化が求められている。

本論文では熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および疲労特性の改善とそれを用いた自動積層技術の開発およびその実用性を示している。

第1章は序論であり、金属に代わる材料として期待されている CFRP を構成する材料と CFRTP の現状を記述している。熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP 及び CFRTP の自動積層技術に焦点を当て、現状の課題の解決の必要性やそれを行うための研究の背景や研究動機が説明され、それを実現するために設定した全7章の内容から構成される本研究の概要を記述している。

第2章では熱可塑性エポキシ母材を高分子量化することによって、炭素繊維/母材間の界面せん断強度は向上し、 $M_w=55,000$ 付近に向上率が大きく変化する、変曲点の存在を明らかにしている。また、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の母材の重量平均分子量の増加に伴い、ヒステリシス損失は大きくなり、 $\tan\delta$ も向上することで炭素繊維との接着性が向上すること明らかにしている。

第3章では熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の引張特性に及ぼす重量平均分子量の影響を明らかにし、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の静的引張特性が向上するメカニズム明らかにしている。また、引張疲労寿命は向上の要因及びヒステリシス勾配を用いた疲労損傷の指標を提案しその有用性を示している。

第4章では熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の圧縮特性および曲げ特性に及ぼす分子量の影響を明らかにし、熱可塑性エポキシ母材の重量平均分子量が $M_w=72,000$ までは増加に伴い、CFRTP の圧縮強度は向上しその破壊の様相は界面せん断強度の変曲点前後で異なることを明らかにしている。また、静的曲げ強度向上のメカニズムを明らかにしている。

第5章ではミシステッチを使用した積層方法の提案とその方法の有用性を検証しており、それを用いた、テープ積層板繊維方向の曲げ弾性率および曲げ強度は、繊維含有率の低下を考慮すれば、シート積層板のそれらと同等であることを示している。さらにミシステッチを利用した細幅テープ熱可塑性中間基材積層法は、材料を有効活用し、廃棄物低減を図る手法として、その有用性を示している。

第6章では第5章で提案した積層方法を安価で簡易なミシステッチを用いた自動装置を作成し、それを用いた積層体から積層板の静的3点曲げ試験を行い、開発装置の有用性を示している。また、開発した CFRTP テープ自動積層装置を用いた場合、トランスバースメンバーを想定すると従来の CFRTP シートを手動で積層する場合と比べ、50%の廃棄材料の削減と75%の作業時間の削減ができる可能性を示している。

このように本論文は、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および疲労特性の改善を行うとともに、その実用の可能性を広げるようなミシステッチを利用した CFRTP テープ自動積層手法を確立する有用な技術開発を行っており工学的のみならず、工業的にも価値ある成果を得ている。よって、本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2018年1月23日

論文題目： 熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および
疲労特性の改善と実用に関する研究

学位申請者： 西田 裕紀

審査委員：

主査：	同志社大学大学院理工学研究科	教授	大窪 和也
副査：	同志社大学大学院理工学研究科	教授	藤井 透
副査：	静岡大学創造科学技術大学院自然科学系教育部	教授	島村 佳伸

要 旨：

本論文提出者は、2007年3月に「愛媛大学工学部応用化学科 学士課程」を卒業後、同志社大学大学院入学試験出願資格認定審査を経て、2015年4月に、同志社大学大学院 理工学研究科 博士課程（後期課程）に進学した。本論文提出者は、2008年4月から広島県立総合技術研究所に就職後、プラスチック系複合材料の成形及び物性評価に関する研究を進めており、本学の博士課程に進学後には、本学の中でその研究を一層に進めた。

本論文の主たる内容は、日本複合材料学会誌、強化プラスチック誌、Open Journal of Composite Materials、日本接着学会誌などの主要な専門雑誌に少なくとも4編の学术论文に掲載されており、十分な評価を受けている。また本論文提出者はこれらの内容を、専門の国際会議や国内会議において多数発表しており、同じく高い評価を得ている。

2018年1月19日13時より約1時間40分にわたり学術講演会が行われ、各種の質疑応答が行われた結果、提出者の説明により十分な理解が得られた。また講演会終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題につき口頭試問を実施した結果、十分な学力を有することが確認できた。なお、提出者は英語の学力審査に合格し、英語によるその他の論文発表や学会で発表を行っていることから、十分な語学力を有しているものと認められる。よって、総合試験の結果は合格であると認める

博士學位論文要旨

論文題目： 熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および
疲労特性の改善と実用に関する研究

氏名： 西田 裕紀

要旨：

近年の省資源・省エネルギー、あるいは高性能化の要求に応じて、航空・宇宙・エレクトロニクス・自動車などの各分野では、より優れた性能を有するものが求められるようになってきている。このような新素材の開発ニーズの高まりを背景に、異種素材を複合化させ、それぞれの単体では達成できないような優れた性能を発揮する“複合材料”の研究開発が活発に行われている。特に生産性やリサイクル性に優れる熱可塑性樹脂を母材とする CFRTP の産業分野への適用拡大が期待されているが、熱可塑性樹脂の高い溶解粘度のため強化繊維に含浸させる際に高温・高圧の高いエネルギーが必要となる。近年開発された熱可塑性エポキシ樹脂は、低分子オリゴマーの状態で強化繊維に含浸させた後に高分子量化させるため、含浸性に優れる。熱可塑性エポキシ樹脂の機械的特性は重量平均分子量に依存することが知られている。また、一般に自動車や一般産業機械などに CFRTP を適応しようとする場合、疲労試験など材料の信頼性に関わる評価が必須である。しかしながら、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の機械的特性および疲労特性に及ぼす母材の分子量の影響については言及されていない。また、CFRTP を構造物に適用する際に必要以上の高分子量化をしてしまうと、重合時間が長くなりタクトタイムが長くなる。したがって、使用目的に応じて必要な特性が発現する条件を明確にする必要がある。

さらに、CFRTP の産業分野への用途拡大のために自動化技術は必須である。CFRTP を圧縮成形する際に中間材料としてプリプレグシートやテープが用いられる。CFRTP テープやシートは表面にタック性がないため、従来の熱硬化性樹脂を用いた複合材料の自動積層法をそのまま用いることができない。そこで本研究ではそのような背景を考え本研究では熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および疲労特性の改善とそれを用いた自動積層技術の開発およびその実用性を検証することを目的とした。

第1章では金属に代わる材料として期待されている CFRP を構成する材料と CFRTP の現状を記述した。さらに熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に対して現場重合型樹脂の位置づけや特徴を示した。熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の課題として、その静的や疲労特性に及ぼす重量平均分子量の影響が未知であることを挙げた。また、CFRTP の産業分野への用途拡大のために特に、CFRTP の自動積層する技術に焦点を当て、現状の課題を示した。本研究ではそのような背景を考え、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および疲労特性の改善とそれを用いた自動積層技術の開発およびその実用性を検証することを目的としそれを実現するために設定した全7章の内容から構成される本研究の概要を記述した。

第2章では使用した熱可塑性エポキシ樹脂の特徴を述べ、その後、複合材料の母材として熱可塑性エポキシを用いる場合を想定し、熱可塑性エポキシの重量平均分子量の違いによる炭素繊維との界面せん断強度の変化、その接着特性や特徴と母材の高分子量化が $\tan\delta$ や母材から発生したき裂の進展経路に与える影響を評価した。その結果、熱可塑性エポキシ母材を高分子量化することによって、炭素繊維/母材間の界面せん断強度は向上し、 $M_w=55,000$ 付近に向上率が大きく変化する、変曲点が存在することが判明した。また、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の母材の重量平均分子量の増加に伴い、ヒステリシス損失は大きくなり、 $\tan\delta$ も向上することで炭素

繊維との接着性が向上すると考えられる。

第3章では熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の引張特性に及ぼす重量平均分子量の影響を検討した。その際、試験片表面の主ひずみを画像相関 (DIC) 法を用いて測定することで重量平均分子量の違いによる主ひずみの分布の変化やモデル試験片を用い炭素繊維周辺の母材の状態を調査した。引張疲労試験においては引張疲労損傷に伴う剛性およびヒステリシスループ勾配の変化の2つを評価指標として用い、母材の重量平均分子量が引張疲労寿命に及ぼす影響を調査した。その結果、静的引張試験においては局所的に生じる大きな欠陥の発生を抑制し、欠陥付近に生じる応力集中を抑制することができたために、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の静的引張特性は向上したと考えられる。熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の疲労損傷は、き裂の発生による剛性低下と界面近傍の母材部のヒステリシスによるエネルギー損失を包括した現象であり、特に母材を高分子量化した際のき裂進展には、き裂の前方にあるひずみエネルギーのヒステリシス損失を生む事が付随的に必要となるため、内部き裂は進みにくくなり、結果として引張疲労寿命は向上したと考えられる。

第4章では熱可塑性エポキシを母材とする平織 CFRTP の圧縮特性および曲げ特性に及ぼす分子量の影響を評価した。曲げ特性の評価では静的3点曲げ試験と片振り三点曲げ疲労試験を実施し、それらに及ぼす分子量の影響を検討した。その結果、熱可塑性エポキシ母材の重量平均分子量が $M_w=72,000$ までは増加に伴い、CFRTP の圧縮強度は向上しその破壊の様相は界面せん断強度の変曲点前後で異なることが判明した。静的曲げ強度は母材の高分子量化により母材のき裂発生を抑制したこと、および界面せん断強度の向上により、き裂進展経路が変化し、母材中に生じた複数の微小なき裂の連結を抑制できたことにより、結果的に大きな欠陥への成長を遅延させたため、CFRTP の曲げ強度が向上したと考えられる。

第5章ではミシステッチを使用した積層方法の提案とその方法を用いた積層体の評価をした。具体的には従来のシート材料を用いた場合とテープ材料をミシステッチした場合の比較を行い、それぞれの積層体からなる積層板の静的3点曲げ試験を実施し、本開発法の有用性を検証した。その結果、細幅テープ基材をミシステッチ積層して得られた積層板の繊維含有率は、通常のシート状基材を成形した積層板のそれに比べて4~6%程度低下した。これは、本積層工程における樹脂製副資材の追加によるものであった。テープ積層板繊維方向の曲げ弾性率および曲げ強度は、繊維含有率の低下を考慮すれば、シート積層板のそれらと同等であることが判明した。ミシステッチを利用した細幅テープ熱可塑性中間基材積層法は、材料を有効活用し、廃棄物低減を図る手法として、その実用性に期待できることが分かった。

第6章では第5章で提案した積層方法の自動装置化を行った。ミシステッチを利用した自動積層装置を使用してテープ積層した場合と手動でシートを積層した場合のそれぞれの積層体から作られた積層板の静的3点曲げ試験を行い、装置の実用性を検証した。また、自動化による積層速度およびテープ化による歩留まり向上の効果と供試材として熱可塑性エポキシを母材とした CFRTP を用いた場合の検討をした。その結果、開発した CFRTP テープ自動積層装置を使用することにより次のことが可能となった。

- 安価な刺繍機を改造して製作した CFRTP テープ自動積層装置であるため、設備投資のコストを抑えることができる。

- 非接着性の CFRTP テープは、材料の溶融プロセスなしに基板にしっかりと固定できる。

- CFRTP テープを迅速かつ自動的に配置し積層することが可能である。

また、開発した CFRTP テープ自動積層装置を用いた場合、従来の CFRTP シートを手動で積層する場合と比べ、トランスバースメンバーを想定すると 50%の廃棄材料の削減と 75%の作業時間の削減ができる可能性があることが判明した。さらに、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP テープをミシステッチ法により積層し、その静的3点曲げ強度を従来の熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP シートと比較したところ、副資材をできるだけ除くことにより、強度の低下は

ほとんど起こらなかった。また、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の繊維強化形態の異なる織物と一方向材のいずれにおいても分子量を向上させることで層間剥離を抑制することができたことから、母材の高分子量化による炭素繊維と母材の界面強度向上と層間剥離の抑制により静的3点曲げ強度が向上したと考えられる。

以上の各章で得られた結果より、

熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP の静的特性は、母材の高分子量化により母材のき裂発生を抑制したこと、および界面せん断強度の向上により、き裂進展経路が変化し、母材中に生じた複数の微小なき裂の連結を抑制できたことにより、結果的に大きな欠陥への成長を遅延させたため向上したと考えられる。疲労損傷は、き裂の発生による剛性低下と界面近傍の母材部のヒステリシスによるエネルギー損失を包括した現象であり、特に母材を高分子量化した際のき裂進展には、き裂の前方にあるひずみエネルギーのヒステリシス損失を生む事が付随的に必要となるため、内部き裂は進みにくくなり、結果として疲労寿命は向上したと考えられる。

それらの特性は界面せん断強度の変曲点 ($M_w=55,000$) 前後で大きく異なるものが多いため、熱可塑性エポキシを母材とする CFRTP を静的負荷および疲労負荷がかかる構造体として使用する際には $M_w=55,000$ 以上に高分子量化する必要があることを明らかにした。

また、ミシステッチを利用した CFRTP テープ自動積層法は設備投資コストを低減しながら非接着性の CFRTP テープは、材料の溶融プロセスなしに迅速かつ自動的に配置し基板にしっかりと積層することが可能なため、樹脂副資材による V_f 低下および、通針による繊維の折損を制御すれば、非常に実用的であることを明らかにした。

本研究ではこれらを通じて、熱可塑性エポキシ樹脂を母材とする CFRTP の静的および疲労特性の改善を行うとともに、その実用の可能性を広げるようなミシステッチを利用した CFRTP テープ自動積層手法を確立する有用な技術開発を行った。