Review

複 合 材 料

高 久 明

1. 緒 言

炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維などを強化材料とする比弾性・比強度の高い複合材料が開発され、新しい工業材料として応用範囲が広がっている。これらの複合材料について多数の研究が報告されているが、なかでもエポキシ樹脂をマトリクスとする炭素繊維～樹脂複合材料(CFRP)を対象とした報告は多い。

現状を見ると、複合材料構成素材および成形方法などが一応定着している。また複合構造と力学的性質などの関係についての研究が発展したことによって、複合材料の設計方法が整いつつある。このような段階での一つの焦点は、実用用途の様々な環境における複合材料の挙動を明らかにして、これを材料設計に正確に反映させることにあると言えよう。プリプレグ成形など従来はほとんど報告のなかった問題を工学的に明らかにしようとする研究が行われていることも注目される。これらはマトリクスに用いられるポリマの性質と直接関連する問題である。

本稿では比弾性・比強度の高いことを特徴とする複合材料の研究のなかでも、樹脂マトリクスとかかわる問題に関した最近の研究を総括した。

2. 環境の影響

構造材料として複合材料の用途が拡大するに伴って種々の環境下、特に温度・湿度条件と耐久性の関係を正確に把握し、材料の寿命を予測することが要請され、この分野の研究が進展している。航空機用途において複合材料は-20～-50℃から分オーダーの時間内に100～150℃の温度変化を受ける。この用途の複合材料ではマトリクスとしてエポキシ樹脂が一般的であるが、エポキシ樹脂は親水性の官能基を有し、含湿雰囲気において吸湿す

る。したがって温度、湿度、およびこれらの相乗効果が複合材料の性能に及ぼす影響が問題となる。

2.1 湿度の影響

エポキシ樹脂の力学的性質に及ぼす湿度の影響に関する多くの報告によると、一般に吸湿によって変形および破壊の様相が変化し、タフネスが増加する^{1~4)}。エポキシ樹脂をマトリクスとする複合材料では特に高温において湿度の影響が顕著である。含湿雰囲気では以下の現象を伴う：(1)水分の拡散、(2)吸湿による転移温度の低下、(3)吸湿による膨潤応力の発生、(4)変形および破壊の様相の変化、(5)吸収された水分と他の環境因子、特に温度、との相互作用による影響。

Morganら⁵⁾は4官能エポキシ樹脂の力学的性質に及ぼす湿度の影響を検討した。吸湿により強度および伸びは低下し、クレーズの発生および成長が促進された。吸湿率は応力(>38 MPa)により増加した。また試料表面を急速に150℃に昇温し、直ちに降温する温度変化(サーマル・スパイク)を与えると樹脂表面にクレーズが発生し、吸湿性が増加することを得た。McKagueら⁶⁾は4官能エポキシ樹脂の250℃に見られるガラス転移状の転移温度は、吸湿による可塑性効果によって100℃以上低下すると報告している。一方、Peyerら⁷⁾はこの250℃の転移温度の吸湿による低下は50℃程度であり、この転移は通常のガラス転移とは異なるものであって、水素結合の切断を伴うと推定している。

ShenおよびSpringer⁸⁾は複合材料内部への水分の移動現象をFick則と複合則に基づいて考察し、理論的解析結果が実験と良く一致することを示した。汎用されているCFRP積層材料の吸湿挙動が評価され⁹⁾、また航空機用途を想定した温度・湿度環境に複合材料が長期間に渡って置かれた場合に複合材料内部の水分分布がどのように変化するかについてシュミレーションを行った¹⁰⁾。

複合材料の吸湿挙動は基本的にはFick則に基づいて記述できるが、Whitneyら¹¹⁾はCFRPが比較的高温・高湿下で2段階の吸湿挙動を示すこと、樹脂単体と積層材料とでは拡散係数の温度依存性が異なることを見出した。複合材料に見られるこれらの現象の原因として、吸

Composite Materials

AKIRA TAKAKU

Department of Textile and Polymeric Materials,
Tokyo Institute of Technology
東京工業大学工学部 助教授(工博)

湿により時間的な遅れをもって発生するクラックおよび拡散係数の応力依存性を推定している。Shirrell¹²⁾はCFRPへの水の拡散は低湿度および高湿度側で非Fick的であると報告している。

複合材料の吸湿性は温度および応力履歴によって変化することがある。McKagueら¹³⁾はCFRPの吸湿率および吸湿速度がサーマル・スパイクによって顕著に増大することを認めた。Gillatら¹⁴⁾はCFRP積層材料について水の拡散に及ぼす外力の影響を検討した。拡散性は外力によって増大し、特に応力および含湿率が、ある臨界値を越えると顕著に増大する。これは吸湿によって積層材料の要素層の繊維軸垂直方向強度が低下し、外力に対して繊維軸が垂直である要素層にクラックが発生することによる。

複合材料およびマトリクス・エポキシ樹脂の吸湿によるガラス転移温度の変化に関してはBrowningら¹⁵⁾およびDeIasiら¹⁶⁾の報告がある。

吸湿によるマトリクスの膨潤に基づく複合材料の寸法変化についてはSpirrellら¹⁷⁾が検討している。

樹脂マトリクスは吸湿することによって可塑化され、このために複合材料の力学的性質のなかでも、層間せん断のようにマトリクス特性に支配される性質は、吸湿の影響を受けて変化する。一方、繊維配列方向の引張りのように繊維に支配される性質が受ける影響は低い¹⁴⁾。Hancox¹⁸⁾はCFRPのせん断特性に及ぼす高温での水分の影響をボイドとの関連において検討した。吸湿によってねじり剛性およびねじり強度は変化するが、ボイド含有率が小さい場合には、その変化は吸湿～脱湿サイクルによって可逆的である。しかしボイド含有率が1 vol%以上では変化は非可逆的であった。Shenらは種々の積層構造をもつCFRPについて吸湿率および温度が引張強度¹⁹⁾および座屈弾性率²⁰⁾に及ぼす影響を検討している。0°および(0°/±45°/90°)積層材料では、これらの力学的性質の変化は僅少であった。90°積層材料では環境条件に応じて、標準状態における値の40～10%に低下した。積層材料の引張応力および面内せん断応力とひずみの関係についてはBrowningら¹⁵⁾、一方向複合材料の主要な力学的性質についてはLifshitz²¹⁾が報告している。アラミド繊維～エポキシ樹脂複合材料についてはAllredら^{22～24)}が報告している。

Flaggsら²⁵⁾は線型粘弾性モデルに基づいて積層材料の粘弾性的性質の湿度による変化を検討した。時間～湿度換算則を仮定して緩和弾性率のマスター曲線を合成し、長時間の変化を予測した。また吸湿～脱湿による寸法変化、応力～ひずみ挙動、残留熱応力の緩和がクリープ挙動に及ぼす影響を考察した。

複合材料の吸湿挙動の測定方法に関連して、DeIasiら²⁶⁾はCFRPおよびマトリクス樹脂単体の重水吸収を検討した。D(³He, p)⁴He核反応を応用して複合材料内の重水濃度を高感度で測定することが可能であり、水の吸収挙動を重水の吸収挙動によってシミュレーションし得ると結論した。Predeckiら²⁷⁾は積層材料の第1層と第2層の間にAl粒子を介在させ、吸湿による積層材料の内部応力変化に伴ってAl粒子のX線回折が変化するのを利用して、非破壊的に吸湿率を測定した。

2.2 温度の影響

Barkerら²⁸⁾はCFRPおよびマトリクス樹脂単体の引張弾性率、せん断弾性率、ポアソン比の温度変化を-100～170℃にわたって測定した。CFRPの実測値は複合則と積層理論から予測した値と良く一致した。弾性係数のなかでも温度変化を示すのはマトリクスに支配される係数であって、有意な変化はマトリクスのガラス転移温度より高温において見出された。Hancoxら²⁹⁾はCFRPとマトリクス樹脂単体のねじりクリープに及ぼす温度効果を検討した。種々の試料に共通する特徴として短時間側から初期クリープおよび第2次クリープが観測され、第2次クリープが解析された。クリープ速度は硬化剤当量と硬化条件によって変化した。最適条件で成形した試料は繊維の有無にかかわらず5～5.6 kcal/molの見かけの活性化エネルギーを示し、クリープが基本的に共通する機構に基づいていると考えられた。クリープ速度の対数はせん断応力に比例した。Miyanoら³⁰⁾は一方向CFRPの繊維配列方向に垂直な方向の曲げ強度を種々のたわみ速度および温度で測定し、時間～温度換算則を応用して曲げ強度～たわみ速度関係の合成曲線を作成した。同様に時間～温度換算則を応用してマトリクス樹脂単体のクリープ・コンプライアンス～時間関係および引張強度～ひずみ速度関係の合成曲線を求めた。これらの諸合成曲線の作成に要した時間～温度換算因子の温度依存性は、いずれも同じであった。また複合材料の曲げ強度と樹脂単体の引張強度との間には、時間および温度に依存しない特定の換算関係が見出された。

Mazzioら³¹⁾は一方向CFRPに220 Kから422 Kまで変化する温度サイクルを500回まで与え、繊維配列方向に平行および垂直方向の引張弾性率、引張強度、圧縮弾性率、圧縮強度、曲げ強度、層間せん断強度の変化を測定した。これらの力学的性質は、それぞれ温度サイクルによって変化する傾向を示したが、総じて重視すべき変化はないと結論している。Lundemoら³²⁾はThornel 300/NARMCO 5208系積層材料に関し、湿度・温度サイクルによって静的強度および耐疲労性が低下すること、繊維～樹脂界面の剥離が生じること、特に試料が荷重を

負荷された状態で湿度・温度サイクルを受けるときに影響が大きいことを報告している。Loosら³⁸⁾はThornel 300/Fiberite 1034系積層材料について、サーマル・スパイクは吸湿性および力学的性質に顕著な影響を及ぼさないこと、422 Kの飽和水蒸気下では吸湿性がかなり変化し、クラックの発生および質量損失をひき起こすことを得た。また、吸湿性に及ぼすサーマル・スパイクの影響に関する従来の試験結果を整理し、CFRPの種類によって吸湿性はサーマル・スパイクに大きく影響されると推定している。Chamahortら³⁴⁾は高弾性タイプ炭素繊維を用いた複合材料に液体窒素～沸水サイクルを加えた。この環境サイクルによって力学的性質には不連続的な変化は認められなかったが、複合材料内部にマイクロクラックが発生すること、および熱膨張係数がほぼ0となるような積層構造とした複合材料は、マイクロクラックが発生すると熱膨張係数が一方向複合材料と同程度の値に増大することを報告している。

2.3 その他の環境

CFRPを金属と接合すると、金属に電気腐食が生じる可能性がある。この問題について航空機用金属を対象とした試験結果がFischerら³⁶⁾によって報告されている。CFRPとアルミニウム合金の間には約1 Vの電位差が観測され、この電位差は陰極として作用するアルミニウム合金を腐食させる促進力となる。CFRPを面材とするアルミニウム・ハネカム構造には塩水による強力低下が認められたが、その原因は必ずしも電気腐食に基づくものではなかった。一般にCFRPと接合するとアルミニウム合金の腐食は増加したが、応力腐食クラックに及ぼす影響は認められなかった。

Peringら³⁶⁾はCFRPの引張およびせん断特性の火および高温の環境による変化を検討している。実験結果はエネルギー保存式とアレニウス式に基づくモデルによって解析された。せん断特性の低下はCFRP表面から形成される炭化層の厚さに関係し、引張特性の低下はCFRPの質量損失に関係すると結論された。

Phelps³⁷⁾は宇宙空間を模擬した環境下でCFRPの劣化試験を行い、種々の環境因子のなかでも紫外線と420 K以上の高温との共働的な影響が大きいことを報告している。

3. マトリクス効果

CFRPは高弾性・高強度である反面、ぜい性が高く、耐衝撃性が低い。特に航空機の主構造に应用するには、現状では破断伸度およびタフネスが必ずしも十分でない。衝撃による損傷および疲労クラック等に対する信頼性を確保するには、複合材料として約2%の破断伸度が必要

と言われる。

複合材料の破断特性を改良するために種々の観点から研究が行われている。これらのなかでマトリクスに関連した研究は、大別して二つに分類される。その一つはエポキシ樹脂マトリクス自体のタフネスを増大させることによって、クラックの伝播を阻止しようとする検討である。このためにエポキシ樹脂をゴム粒子分散複合系とすることが行われている。他は繊維表面に適切な樹脂をコーティングする等の方法によって、繊維～マトリクス界面でクラックの伝播を制御しようとする試みである。

3.1 ゴム分散マトリクス

ゴム分散エポキシ樹脂を調製するには、液状のエポキシ樹脂にこれと相溶性があって柔軟なセグメントを持つプレポリマーを混合し、キュアリング過程でエポキシ樹脂の硬化が生じる以前にゴム粒子相を析出させる方法、あるいは固体ゴム粒子をエポキシ樹脂成分に混合する方法などが検討されている。

McGarryら^{38,39)}およびRoweら⁴⁰⁾によれば、エポキシ樹脂にゴム分散相を形成させるとタフネスが改良される。ゴム粒子の直径は2~3 μm ないしそれ以下であって、タフネスはゴム分散相をもたない系に比較して10~20倍程度増大する。エネルギー吸収機構として、クラック先端での塑性変形^{39,41)}、クラック先端でゴム粒子が伸長変形することに基づく機構⁴²⁾が提案されている。

ガラス繊維複合材料の場合には、マトリクスをゴム分散系とすることによって伸長疲労過程でマトリクスに発生するクラック頻度が減少し、疲労寿命が改良される等の効果が認められた³⁸⁾。しかしCFRPに関しては評価が定まっていないようである。Scottら⁴³⁾はCFRPについて繊維配列方向へのクラック伝播挙動に及ぼすゴム分散マトリクスの効果を検討した。その結果、ゴム分散系樹脂では樹脂そのものの破壊エネルギーは顕著に増大するが、CFRPとしてはそれほど顕著に増大しないことを認めている。マトリクスのタフネスを複合材料に移転し得ないのは、クラックが繊維配列方向へ伝播する際のマトリクス層の厚さに起因すると考えられている。CFRPの繊維配列方向の力学的性質に関しては、マトリクスにゴム分散系を応用しても多くの改良を期待し難いとの見解もある。

DiSalvoら⁴⁴⁾は、ある種の改良剤を加えてタフネスを高めた熱硬化性樹脂をマトリクスとした一方向CFRPに関する試験結果を示している。炭素繊維にはHercules AS-4(破断伸度, 1.5%)を用いた。CFRPとして測定されたガラス転移温度はベース樹脂のみをマトリクスとした場合に464°Fであったが、この値は改良剤を加えた場合でも変化しなかった。また、一方向CFRPの繊維配

列方向の破断伸度はベース樹脂のみをマトリクスとした場合に1%であったが、改良剤を加えることによって1.5%に増加し、繊維配列方向に垂直な方向の破壊じん性も向上した。CFRPのタフネスにはマトリクス自体のタフネスの他に、成形時の残留応力等の因子が影響を及ぼしていると推察している。

3.2 繊維のコーティング

繊維とマトリクスの両者がぜい性である複合系の強度と繊維～マトリクス界面強度との関連に関して、二つの典型的な事例が見出される。一つは界面強度が低い場合であって、この種の複合系では破面に繊維の“引抜き”が観測される。すなわち繊維はマトリクスに単に包埋された状態にあり、複合系に加わる荷重は不連続媒体中の繊維に十分には伝達されない。したがって複合体の力学的性質は一般に低い。界面強度が高い場合においては、複合体に加わる荷重は繊維に有効に伝達されるが、複合体はぜい性となり、タフネスは低下する。そこで繊維表面を適切な樹脂でコーティングすることによって、構成繊維相互の一体的な破壊を阻止し、界面の剥離および繊維の引抜きを制御することが検討される。研究報告の多くはコーティング層によって複合材料の破壊挙動を制御することに肯定的ではあるが、具体的な解答を得るには至っていないと言えよう。

Broutmanら⁴⁶⁾は繊維～マトリクス界面の力学的挙動を考察し、低モジュラスな界面は複合材料のモジュラスを低下させることなく、複合材料のひずみエネルギーを解放しうること示している。Arridgeら^{46,47)}は繊維配列方向に垂直な方向の外力によって繊維周辺に生じる応力分布を計算し、繊維～マトリクス間の中間層として繊維を円筒状にとりまく層の弾性率を適切に設定すれば、繊維周辺のマトリクスに生じる応力集中が低減され、界面の剥離に起因する破壊を防ぎうる可能性があることを示している。Ochiai⁴⁸⁾およびShorshorovら⁴⁹⁾は繊維をとりかこむぜい性な層が繊維の引張強度に及ぼす影響を理論的に考察し、ぜい性層が臨界厚さに達すると繊維の引張強度が低下することを示している。

Hancoxら⁵⁰⁾は炭素繊維表面をシリコーン・ゴムでコーティングすることによって界面せん断強度を系統的に低下させ、コーティング量と複合材料の破断エネルギー、曲げ強度および層間せん断強度の関係を検討した。コーティング量を1%としたとき、破断エネルギーは107%に増加し、曲げ強度はほとんど低下しなかった。曲げ強度を低下させずに破壊エネルギーを増大させうる限度は、この程度であろうと推察している。Peifferら^{51,52)}は種々の厚さにラテックス・ゴムをコーティングしたガラス繊維からなる複合材料の衝撃強度を測定した。衝撃強度は

コーティング・ポリマのガラス転移温度および層厚によって変化した、ガラス転移温度を -56°C にもつポリマをコーティングしたときに最高の衝撃強度が得られた。またコーティング・ポリマのガラス転移温度が異なる場合でも一様に層厚約 $2000\text{ \AA}$ において衝撃強度が極大となることを得ている。Williamsら⁵³⁾は熱可塑性樹脂をコーティングした炭素繊維からなる積層材料の破壊試験を行い、コーティング層が繊維～マトリクス界面の結合制御層として挙動することを得ている。この検討ではコーティング・ポリマとしてポリビニルアルコールとポリスルホン(PPS)が用いられた。積層材料では引張強度、タフネス、衝撃強度のいずれもがPPSをコーティングした繊維を用いた場合に最高値を示した。しかし一方複合材料では、繊維にPPSをコーティングすると、コーティングしない場合よりも高いタフネスが得られたが、引張強度は低下した。Ying⁵⁴⁾は炭素繊維表面にエポキシ樹脂と相溶性のある低弾性率層を形成させ、この繊維をエポキシ樹脂と複合して作製した積層材料の力学的性質を検討している。

上述の検討においてもそうであるが、タフネスを増大させると繊維配列方向の引張強度の若干の低下はまねがれないとの報告が多い。このことから、問題はタフネスの増加と引張強度低下の妥協点をどこに求めるかにあるとの考えがある。これに対してAtkinsは興味ある検討結果を報告している。Atkins⁵⁵⁾は界面せん断強度の強い部分と弱い部分が繊維に沿って周期的に存在する複合材料の強度を考察した。界面せん断強度の弱い部分が存在するために、Cook-Gordonメカニズム⁵⁶⁾によってクラックの伝播距離が長くなる。その結果、繊維の引抜き長さが長くなり、これはタフネスを増大させる方向に作用する。このような観点からボロン繊維～エポキシ樹脂系についてモデル的に行われた実験では、マトリクスとの接着強度を繊維長さ方向に周期的に低下させた繊維からなる複合材料は、タフネスが未処理繊維からなる複合材料の4倍に増加した。他方、引張強度は複合則から推定される値を維持していた。

4. 成形加工

工業材料として、熱硬化性樹脂をマトリクスとする複合材料の応用が発展し、成形物に一層厳密な品質が要求されつつある。このことを反映して、キュアリングにおいて発生する種々の現象を解析し、従来、半ば経験的に設定される傾向にあったキュアリング条件を合理的に設定することによって成形物性能を最適化し、かつ成形サイクルを短縮して経済性を確保することが検討されている。

4.1 キュアリングでの状態変化

熱硬化性樹脂は一般に重合と成形とが同時に単一操作によって行われ、この操作過程すなわちキュアリングにおいてモノマなしプレポリマは網目構造をもつポリマに変化する。キュアリングでの温度上昇に伴って樹脂は通常、流動性の液体状態を経る。キュアリングが進行するにつれて分子量および橋かけ結合が増加するとゲル化し、ついでゴム状態ないしガラス状態に至る。ポリマがガラス状態に達すると内部拡散性が低下し、以降での化学反応は実際上停止する。

液相から固相に至る状態変化と硬化時間および温度との関連は、未硬化樹脂を定速昇温あるいは等温条件下で処理しながら、樹脂の“剛さ”の変化を測定する方法によって検討されている。

Gillhamら^{57, 58)}はねじり組紐分析 (Torsional Braid Analysis, TBA) によって熱硬化性樹脂のキュアリング過程における状態変化を検討している。この方法はガラス繊維の組紐を支持体として用い、これに樹脂液を含浸させた樹脂～ガラス組紐複合体を所定の条件でキュアリングしながら、複合体の自由減衰振動を測定し、対数減衰率および相対剛性率を温度あるいは時間の関数として求めるものである。

Gillhamらは等温条件⁵⁹⁾あるいは等速昇温条件⁵⁷⁾下のTBAから得られる樹脂の状態変化を温度～時間平面上に表現したグラフをTime～Temperature～Transformation (TTT) ダイアグラムと呼び、このダイアグラムに基づいて一連のエポキシ樹脂のキュアリング挙動を解析している。

Schneiderら⁶⁰⁾は市販のガラス繊維、炭素繊維およびアラミド繊維一方向プリプレグを直接もちいてTBAと同様のねじり振子法によってキュアリング挙動を解析することを検討した。この検討では一方向プリプレグから切り出した短冊型の試験片が用いられた。ガラス組紐を支持体とした場合との主な相違は、一方向プリプレグ試験片ではゲル化時の力学的ダンピング・ピークが著しく弱く現われることにあったが、等温および定速昇温下での状態変化挙動を十分に観測することが可能であった。

Lewisら⁶¹⁾は種々の条件で硬化させたエポキシ樹脂の動力学的性質を測定し、硬化熱履歴の影響を検討した。等温キュアリングではキュアリング温度を硬化樹脂の最高ガラス転移温度よりも高温としなければ、“完全硬化”は達成できないことを得た。キュアリング温度を比較的低温とした場合には“ポスト・キュア”が必要とされる。キュアリング過程には複数の化学反応が関与することから、キュアリングの昇温速度が成形物の物性に影響を及ぼす可能性がある。この観点から昇温速度の影響を検討

した。昇温速度が速いほど、成形物のガラス転移温度は低下する傾向にあることを見出した。

Ennsら⁶¹⁾はTBAによる観測結果を、FTIRによって得た転化率データと対比し、巨視的なTTTダイアグラムと微視的な分子レベルでのTTTダイアグラムとの関連を考察した。

エポキシ樹脂にゴム分散相を形成させると、タフネスおよび耐衝撃性を改良することができる。Manzioneら⁶²⁾はカルボキシル末端を有するブタジエン～アクリロニトリルコポリマと低分子量のビスフェノールA型エポキシ樹脂との混合物について、キュアリングにおいてゴム分散相が発達する過程を、電子顕微鏡観察、粘度測定、動力学的測定によって検討した。ゴム分散相が形成される程度は熱力学的相溶性と、重合系内での成分の輸送現象との競争効果によって決定され、ゴム領域の発達は最終的にはマトリクス相のゲル化によって停止する。この種の非晶系のモルフォロジーは反応性ゴムの共重合比、キュアリング温度、ゲル化時間によって変化する。キュアリング条件とモルフォロジーの発達および力学的性質との関連が検討された⁶³⁾。

Hognatは⁶⁴⁾炭素繊維～エポキシ樹脂プリプレグのキュアリング過程における曲げ剛さの変化および樹脂の流動性の変化を測定した。また硬化したCFRPの力学的性質、繊維含有率、ボイド含有率を測定し、これらとキュアリング過程での状態変化および加圧のタイミングとの関連を検討している。

4.2 流動挙動

繊維～樹脂間および積層材料の構成層間が完全に接着した成形物を所定の寸法精度で得るためには、適切な成形温度プロファイルを設定して、樹脂がゲル化するに至るまでの流動挙動を十分に制御することが重要である。

Rollerは⁶⁵⁾半硬化状エポキシ樹脂の粘度～時間～温度挙動を数式化するために、等温条件での粘度変化が2重アレニウス型モデルに従うとして、諸パラメータを実験的に決定した。このモデルに基づいて算出された非等温条件での粘度挙動は、樹脂が高度に枝分かれ構造を有する場合を除けば、実験結果と良く一致した。

Tajimaら⁶⁶⁾は2重アレニウス型モデルに限界があることから、WLF式に基づいてエポキシ樹脂の粘度挙動を検討した。この検討ではWLF式に含まれる二つの係数が、硬化剤の濃度に依存するとして実験的に決定された。得られた粘度式による計算値は、キュアリング過程での粘度変化の実験値と良く一致した。

Silva-Nietoら⁶⁷⁾は圧縮成形プロセスにおけるSMCの流動挙動を対象とした検討を行っている。SMCが2枚の平行板によって圧縮される場合の流動挙動を、降伏

応力を有する粘弾性モデルによって考察し、実験と対比した。

4.3 キュアリングの熱量解析

熱硬化性樹脂の硬化反応および構造を検討するためにクロマトグラフ、赤外スペクトル、核磁気共鳴、ラマンスペクトル、化学分析、および粘度測定、あるいは屈折率、密度および電気抵抗などの物理的性質の変化の解析など、これまでに多数の実験手法が応用され、発展した。これらに加えて力学的方法^{69,70)}および示差走査熱量測定(DSC)による方法が発展した。キュアリングに関する熱量測定は定速昇温条件で行われる場合⁷⁰⁾と等温条件で行われる場合^{71,72)}とがある。熱量解析から硬化反応の諸パラメータが決定されるが、一般にこれらの検討は硬化過程での発熱量が反応量に比例するとの仮定に基づいている。また試料の比熱は硬化過程で一定であるか、あるいは定速度での温度上昇に伴って硬化が進行する間に、比熱は温度と直線的な関係をもって変化すると仮定される。

Fava⁷⁰⁾はエポキシ樹脂について、未硬化樹脂および前もってある状態まで硬化させた樹脂を温度走査して観測される熱量から硬化反応を解析する方法を示した。また硬化樹脂のガラス転移温度と硬化条件の関連を検討した。硬化反応が進行するにつれて硬化物のガラス転移温度は逐次上昇するが、ガラス転移温度がキュアリング温度に達するとガラス状態での反応の進行は極端に制約された。

エポキシ樹脂の硬化反応は自己触媒型であって⁷¹⁾、熱量解析では等温反応速度を n 次機構として表わす場合が多い。 n 値は温度に依存して0.5~2.1の範囲で変化する⁷³⁾。Crane⁷⁴⁾およびKaelble⁷⁵⁾は定速温度走査実験から得られる反応熱の温度勾配およびこれの温度微分から、指数 n と活性化エネルギーを算出する方法を検討した。Cizmecioglu⁷⁶⁾はCraneおよびKaelbleらの方法によって、Narmco 5028樹脂の硬化挙動を解析している。

Sourour⁷²⁾は、エポキシド基が水素結合供与体および反応生成物に存在する水酸基の両者の触媒作用によって消費されるとのモデルに基づいた反応式を用いて熱量解析した。このモデルは反応機構が拡散律速となる硬化過程の後期には適用できないが、それ以前の過程については、モデルから計算される等温硬化速度と硬化時間の関係は、実験値と±5%の範囲で一致した。

樹脂単体の硬化に加えて、プリプレグの硬化挙動についても検討されている⁷⁷⁾。Dutta⁷⁸⁾はエポキシ樹脂～充填剤系の硬化発熱量を解析している。この検討では充填剤がエポキシ樹脂の硬化反応に対して活性効果をもつことを考慮した反応速度モデルが考察され、このモデル

に基づいて反応速度パラメータに及ぼすカーボン・ブラックおよびシリカ充填剤濃度の影響が検討された。

4.4 キュアリング

熱硬化性樹脂のキュアリングにおける反応は、モールド壁からの伝熱と反応熱によって進行する。ポリマは一般に熱伝導性が低いので、成形物の温度および反応速度は、成形物の質量、特に厚さによって異なる。すなわちキュアリングでの反応は不均一な反応であって、硬化度は硬化反応による内部発熱、熱伝導、および成形物表面での熱交換のバランスによって決定され、時間および成形物内部の位置の関数となる。

Progelhof⁷⁹⁾およびBroyer⁸⁰⁾はキュアリングの理論的モデルを提案し、これに基づいて成形物内部の温度、ゲル・ポイント、硬化度およびヤング率のプロファイルを示した。キュアリングのモデルは内部発熱を伴う非定常熱伝導方程式で表わされる。内部発熱速度は n 次機構の反応速度に比例すると仮定され、反応速度の温度依存性はアレニウス式で表わされる。Adabbo⁸¹⁾は成形スラブの厚さ、熱伝導率および反応速度の影響を中心に検討した。Barone⁸²⁾はモールド内部において成形物が加圧による流動を伴う場合を検討した。

Lee⁸³⁾は遊離基重合機構の詳細を考慮に入れたモデルによってSMC内部の温度プロファイルを計算し、実験と比較した。またSMC内のガラス繊維はキュアリング過程で熱伝導体として挙動し、キュアリングでの最大発熱量を低下させるとともに、硬化所要時間を短縮する効果をもつことを示した。

Pusatcioglu⁸⁴⁾は成形物内部の熱移動と残留応力分布の関連を検討している。

プリプレグ・シートを用いて高品質の積層材料を成形するには、オートクレーブ成形が応用される。この成形方法を対象として、Loos⁸⁵⁾はプリードを用いたプリプレグ成形を解析している。成形過程における樹脂の流動、化学反応と発熱、ボイドの生成、残留応力の発生のもそれぞれについて、理論的なモデルに基づいた計算と実験を行っている。なおLee⁸⁷⁾は、航空機用途等に現在もちいられているプリプレグ用樹脂の典型であるHercules 3501-6樹脂について反応熱、硬化度および粘度のキュアリング温度および時間による変化を測定し、結果を解析的な式で示している。

プリプレグ成形は、通常、温度および湿度を管理した雰囲気で行われる。しかし成形物を修理する場合などにおいては、必ずしも成形雰囲気を制御しようとは限らない。したがってプリプレグが成形時の雰囲気によって、どのように挙動するかが問題となる。Sanjana⁸⁸⁾はこのような観点から、Hercules 3501-6/AS プリプレグを

対象として、硬化反応に及ぼす温度の影響を検討した。高湿度の雰囲気ではエージングしたプリプレグでは反応速度の増加を伴って見かけの活性化エネルギーが減少し、またモノマからポリマへの転化率が增大するとの結果を得た。

5. 結 言

次世代の主構造用材料として現在の複合材料を眺めると、比弾性・比強度に優れる反面において、タフネスが必ずしも十分ではない。“剛性”とタフネスを同時に満足させようと言うのは、この種の複合材料が開発された当初からの課題でもある。また高伸度の炭素繊維など優れた性能の繊維が開発されつつあるが、複合材料として耐熱性を満足し繊維性能を最大限に発現させるについても、多くはこれからの問題と見受けられる。今後の研究を期待する分野である。

文 献

- 1) S. Mostovoy and E. J. Ripling; *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 641 (1971)
- 2) A. D. S. Diggwa; *Polymer*, **15**, 101 (1974)
- 3) S. Yamani and R. J. Young; *Polymer*, **18**, 1075 (1977)
- 4) R. J. Morgan, J. E. O'Neal and D. B. Miller; *J. Mater. Sci.*, **14**, 109 (1979)
- 5) R. J. Morgan, J. E. O'Neal and D. L. Fanter; *J. Mater. Sci.*, **15**, 751 (1980)
- 6) E. L. McKague, Jr., J. D. Reynolds and J. E. Halkias; *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1643 (1978)
- 7) P. Peyser and W. D. Bascom; *J. Mater. Sci.*, **16**, 75 (1981)
- 8) Chi-Hung Shen and G. S. Springer; *J. Compos. Mater.*, **10**, 2 (1976)
- 9) A. C. Loos and G. S. Springer; *J. Compos. Mater.*, **13**, 131 (1979)
- 10) G. S. Springer; *J. Compos. Mater.*, **11**, 107 (1977)
- 11) J. M. Whitney and C. E. Browning; Advanced Composite Materials - Environmental Effects, ASTM STP 658, Am. Soc. for Test. and Mater., pp. 43-60 (1978)
- 12) C. D. Shirrell; Advanced Composite Materials - Environmental Effects, ASTM STP 658, Am. Soc. for Test. and Mater., pp. 21-42 (1978)
- 13) E. L. McKague, Jr., J. E. Halkias and J. D. Reynolds; *J. Compos. Mater.*, **9**, 2 (1975)
- 14) O. Gillat and L. J. Broutman; Advanced Composite Materials - Environmental Effects, ASTM STP 658, Am. Soc. for Test. and Mater., pp. 61-83 (1978)
- 15) C. E. Browning, G. E. Husman and J. M. Whitney; Testing and Design (Fourth Conference), ASTM STP 617, Am. Soc. for Test. and Mater., pp. 481-496 (1977)
- 16) R. Delasi and J. B. Whiteside; Advanced Composite Materials - Environmental Effects, ASTM STP 658, Am. Soc. for Test. and Mater., pp. 2-20 (1978)
- 17) C. D. Shirrell and J. Halpin; Testing and Design (Fourth Conference), Am. Soc. for Test. and Mater., pp. 514-528 (1977)
- 18) N. L. Hancox; *J. Mater. Sci.*, **16**, 627 (1981)
- 19) Chi-Hung Shen and G. S. Springer; *J. Compos. Mater.*, **11**, 216 (1977)
- 20) Chi-Hung Shen and G. S. Springer; *J. Comp. Mater.*, **11**, 250 (1977)
- 21) J. M. Lifshitz; *Compos. Tech. Rev.*, **4**, 14 (1982)
- 22) R. E. Allred; *J. Compos. Mater.*, **15**, 100 (1981)
- 23) R. E. Allred; *J. Compos. Mater.*, **15**, 117 (1981)
- 24) R. E. Allred and D. K. Roylance; *J. Mater. Sci.*, **18**, 652 (1983)
- 25) D. L. Flagg and F. W. Crossman; *J. Compos. Mater.*, **15**, 21 (1981)
- 26) R. J. Delasi and R. L. Schulte; *J. Compos. Mater.*, **13**, 303 (1979)
- 27) P. Predecki and C. S. Barrett; *J. Compos. Mater.*, **16**, 260 (1982)
- 28) A. J. Barker and H. Vangerko; *Composites*, **14**, 52 (1983)
- 29) N. L. Hancox and D. C. C. Minty; *J. Mater. Sci.*, **13**, 797 (1978)
- 30) Y. Miyano and M. Kanematsu; *Fibre Sci. Tech.*, **18**, 65 (1983)
- 31) Y. F. Mazzio and R. L. Mehan; Testing and Design (Fourth Conference), ASTM STP 617, Am. Soc. for Test. and Mater., pp. 466-480 (1977)
- 32) C. Y. Lundemo and Sven-Erik Thor; *J. Compos. Mater.*, **11**, 276 (1977)
- 33) A. C. Loos and G. S. Springer; *J. Compos. Mater.*, **13**, 17 (1979)
- 34) J. L. Camahort, E. H. Rennhack and W. C. Coons; Environmental Effects on Advanced Composite Materials, ASTM STP 602, Am. Soc. for Test. and Mater., pp. 37-49 (1976)
- 35) P. Fischer and J. J. DeLuccia; Environmental Effects on Advanced Composite Materials, ASTM STP 602, Am. Soc. for Test. and Mater., pp. 50-66 (1976)
- 36) G. A. Pering, P. V. Farrell and G. S. Springer; *J. Compos. Mater.*, **14**, 54 (1980)
- 37) H. R. Phelps and E. R. Long, Jr.; *J. Compos. Mater.*, **14**, 334 (1980)
- 38) F. J. McGarry; *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A. 319**, 39 (1970)
- 39) J. N. Sultan, R. C. Laible and F. J. McGarry; *Appl. Polym. Symposia*, No. 16, 127 (1971)
- 40) E. H. Rowe, A. R. Siebert and R. S. Drake; *Modern Plastics*, **4**, No. 8, 110 (1970)
- 41) W. D. Bascom, R. Y. Ting, R. J. Moulton, C. K. Riew and A. R. Siebert; *J. Mater. Sci.*, **16**, 2657 (1981)
- 42) S. Kunz-Douglass, P. W. R. Beaumont and M. F. Ashby; *J. Mater. Sci.*, **15**, 1109 (1980)
- 43) J. M. Scott and D. C. Phillips; *J. Mater. Sci.*, **10**, 551 (1975)
- 44) G. D. M. Disalvo and S. M. Lee; *SAMPE Quarterly*, **14**, No. 2, 14 (1983)
- 45) L. J. Broutman and B. D. Agarwal; *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 581 (1974)
- 46) R. G. C. Arridge; *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 757 (1975)
- 47) G. Marom and R. G. C. Arridge; *Mater. Sci. Eng.*, **23**, 23 (1976)
- 48) S. Ochiai and Y. Murakami; *J. Mater. Sci.*, **14**, 831

- (1979)
- 49) M. Kh. Shorshorov, L. M. Ustinov, A. M. Zirlin, V. I. Olefirenko and L. V. Vinogradov; *J. Mater. Sci.*, **14**, 1850 (1979)
- 50) N. L. Hancox and H. Wells; *Fibre Sci. Tech.*, **10**, 9 (1977)
- 51) D. G. Peiffer and L. E. Nielsen; *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2253 (1979)
- 52) D. G. Peiffer; *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1451 (1979)
- 53) J. H. Williams, Jr.; *Fibre Sci. Tech.*, **11**, 83 (1978)
- 54) L. Ying; *SAMPE Quarterly*, **14**, No. 3, 26 (1983)
- 55) A. G. Atkins; *J. Mater. Sci.*, **10**, 819 (1975)
- 56) J. Cook and J. E. Gordon; *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A 282**, 508 (1964)
- 57) A. F. Lewis, M. J. Doyle and J. K. Gillham; *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 683 (1979)
- 58) J. K. Gillham; *Appl. Polym. Symposia*, No. 2, 45 (1966)
- 59) J. K. Gillham; *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 676 (1979)
- 60) N. S. Schneider and J. K. Gillham; *Polym. Compos.*, **1**, 97 (1980)
- 61) J. B. Enns and J. K. Gillham; *Am. Chem. Soc., Appl. Polym. Sci., Div. Org. Coat. Plast. Chem., Preprints*, **46**, 592 (1982)
- 62) L. T. Manzione and J. K. Gillham; *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889 (1981)
- 63) L. T. Manzione and J. K. Gillham; *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 907 (1981)
- 64) J. Hognat; *Fibre Sci. Tech.*, **18**, 109 (1983)
- 65) M. B. Roller; *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 406 (1975)
- 66) Y. A. Tajima and D. Crozier; *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 186 (1983)
- 67) R. J. Silva-Nieto, B. C. Fisher and A. W. Birley; *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 499 (1981)
- 68) R. P. Krehling and D. E. Kline; *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2411 (1969)
- 69) P. G. Bayayevsky and J. K. Gillham; *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2067 (1973)
- 70) R. A. Fava; *Polymer*, **9**, 137 (1968)
- 71) K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita and H. Kambe; *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 1357 (1970)
- 72) S. Sourour and M. R. Kamal; *Thermochimica Acta*, **14**, 45 (1976)
- 73) M. A. Acitelli, R. B. Prime and E. Sacher; *Polymer*, **12**, 335 (1971)
- 74) L. W. Crane, P. J. Dynes and D. H. Kaelble; *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **11**, 533 (1973)
- 75) D. H. Kaelble and T. Smith; *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **12**, 473 (1974)
- 76) M. Cizmeciogly and A. Gupta; *SAMPE Quarterly*, **13**, No. 3 — Aprile, 16 (1982)
- 77) L. T. Pappalardo; *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 809 (1977)
- 78) A. Dutta and M. E. Ryan; *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 635 (1979)
- 79) R. G. Progelhof and J. L. Thorne; *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 690 (1975)
- 80) E. Broyer and C. W. Macosko; *AIChE Journal*, **22**, 268 (1976)
- 81) H. E. Adabbo, A. J. Rojas and R. J. J. Williams; *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 835 (1979)
- 82) M. R. Barone and D. A. Caulk; *Int. J. Heat Mass Transfer*, **22**, 1021 (1979)
- 83) L. J. Lee; *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 483 (1981)
- 84) S. Y. Pusatcioglu, J. C. Hassler, A. L. Fricke and H. A. McGee; *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 381 (1980)
- 85) A. C. Loos and G. S. Springer; *J. Compos. Mater.*, **17**, 135 (1983)
- 86) G. S. Springer; *J. Compos. Mater.*, **16**, 400 (1982)
- 87) W. I. Lee, A. C. Loos and G. S. Springer; *J. Compos. Mater.*, **16**, 510 (1982)
- 88) Z. N. Sanjana and J. R. Ray; *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 474 (1981)

(昭和 59 年 2 月 1 日受理)