技術資料

一方向強化 CFRP 積層板の曲げ振動による
損失正接の周波数-温度依存性

足立 廣正*, 長谷川照夫*

(1998 年 12 月 28 日受付)

Frequency-Temperature Dependence of the Loss Tangent under
the Flexural Vibration of Unidirectional CFRP Materials

Hiromasa ADACHI* and Teruo HASEGAWA*

(Received December 28, 1998)

1. 緒 言

一般に、高分子材料をマトリクスとしている繊維強化プラスチック (FRP) の機械的性質は、マトリクスである樹脂と同じように時間あるいは周波数により著しく変わることが予想される¹⁾。そこで、著者らは一方向強化 CFRP 積層板に伸縮振動と曲げ振動を与えた場合の振動減衰能について、それぞれ引張モードと曲げモードの治具を用い、粘弾性測定器により繊維の方向を考慮して周波数特性、温度特性を明らかにした²⁾。動的粘弾性測定において、損失正接が振動減衰特性、ころがり摩擦特性を評価するパラメータとして使われているほか³⁾、高分子材料の線形粘弾性と疲労、破壊挙動とを結びつける研究もなされている^{4,5)}。それらの研究を遂行する上で高い周波数領域のデータを必要とするが、現在使われている粘弾性測定器は、周波数の 100 Hz 以上において損失正接のデータの信頼性に乏しい。

FRP の時間-温度換算則については多くの研究⁶⁻¹²⁾がなされている。宮野ら⁹⁾は、不飽和ポリエステル樹脂をマトリクスとした平織りガラスクロス強化プラスチックおよびエポキシ樹脂をマトリクスとした平織りガラスクロス強化プラスチックおよびエポキシ樹脂をマトリクスとした CFRP 繊維直角方向のそれぞれについて曲げクリープ変形をガラス転移温度 T_g を含む広範囲で求め

た。その結果、クリープ変形はそれぞれのマトリクス樹脂に成立するものと同一の時間-温度換算則の成立すること、および T_g 以下の温度範囲について、厳密に時間-温度換算則は成立せず、提案の修正時間-温度換算則および複合則を用いれば、クリープ変形に対する正確な長期の予測が可能であることを報告している。また、古江¹⁰⁾は、CFRP、GFRP (ガラス繊維強化プラスチック) およびそれを用いて作成した三層板について、異なる温度による短時間のクリープ曲げ弾性率-時間曲線を求め、それらに時間-温度換算則を適用した。そして、CFRP の場合試料の長手方向に対する繊維方向角 $\theta = 0^\circ \sim 45^\circ$ のすべてで時間-温度換算則が成立することを報告している。したがって、これら静的粘弾性挙動と同じように、動的粘弾性挙動においても周波数-温度換算則が成立することが予想される。

本研究においては、一方向強化 CFRP 積層板の曲げモードにおける損失正接の周波数、温度特性について粘弾性測定器により測定し、高い周波数領域の損失正接を予測する手法としての周波数-温度換算則の有効性について検討した。さらに、無定形高分子において成立する WLF 式、時間-温度換算移動因子のアレニウス式への適応についても検討した。

2. 試料と測定方法

試料は、東レ製で、厚みが 0.135 mm のプリプレグと呼ばれる薄いシート状のものを何枚か積み重ねて、硬化条件を $140^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ でオートクレープ成形し、一つの板としたものである。このプリプレグは炭素繊維にエポキシ樹脂を含浸させたものであり、高強度タイプ炭素繊維

* 名古屋市工業研究所 (456-0058 名古屋市熱田区六番 3-4-41)

Nagoya Municipal Industrial Research Institute,
3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya 456-0058,
Japan

Table 1 Physical properties of samples.

Carbon fiber	
Tensile strength (MPa)	3,530
Tensile Young's modulus (GPa)	230
Elongation (%)	1.5
Density (g/cm ³)	1.76
Epoxy resin	
Tensile strength (MPa)	82.4
Tensile Young's modulus (GPa)	2.65
Elongation (%)	4.4
Bending strength (MPa)	107
Specific gravity	1.23-1.28
Glass transition temperature (°C)	130

Fig. 1 Bending tool at rheological measuring machine.

トレカ T300 と、エポキシ樹脂 2500 からなる。試料の物性を Table 1 に示す。一方向強化 CFRP 材の繊維の長手方向に対して、繊維方向を 0°, 22.5°, 45°, 67.5°, 90° の 5 種類の試料を、長さ 10.0~40.0 mm, 幅 2.5~5.0 mm, 厚み 1.35 mm の形状に切断した。

使用した粘弾性測定器はレオロジ製 DVE-V4 である。Fig. 1 に示すように曲げ振動に対応する曲げモードの治具を使用し、手動で初期荷重を 0 とし、ディスプレイ上において力と変位の正弦波を確認して測定を開始した。振動振幅は 20 μ m とした。ここで、求める損失正接 $\tan \delta$ は複素弾性係数における損失弾性係数と貯蔵弾性係数との比である。治具部は恒温槽内にあり、以下に図中に示す温度はこの恒温槽内の雰囲気温度を意味する。

3. $\tan \delta$ のマスターカーブ

無定形高分子の粘弾性挙動は広く検討され、力学的性

Fig. 2 Relation between the loss tangent and the frequency at 80°C-120°C. ○ 120°C; △ 110°C; ● 100°C; ▲ 90°C; □ 80°C.

Fig. 3 Master curve at the standard temperature of 100°C.

質に関しては周波数-温度換算則が成立し、その周波数-温度換算移動因子の温度依存性については WLF 式が成立することがよく知られている。一方、CFRP 材のような複合材の周波数-温度換算則については例が見あたらなく、また上述の理由により検討する余地がある。

Fig. 2 に繊維方向 0° の場合における 80°C から 120°C まで 10°C 間隔で測定した $\tan \delta$ と周波数との関係を示す。各温度の周波数は 1 Hz, 3.5 Hz, 10 Hz, 35 Hz である。ここで 100°C を基準温度として、他の温度の曲線を周波数軸に沿って 100°C の曲線につながるよう移動させる。同じように、繊維方向 0° の場合において 40°C から 250°C までの 10°C 間隔で測定した周波数特性の曲線を周波数軸に沿って平行移動し、重ね合わせた $\tan \delta$ のマスターカーブが、Fig. 3 である。210°C 以上における高い温度領域から低い周波数領域へと換算した曲線に

ばらつきがみられるが、全体に1本の滑らかな曲線が得られ、広い周波数範囲にわたる $\tan \delta$ の推定が可能である。特に、振動減衰特性に必要な $10^2 \sim 10^4$ Hz の範囲の $\tan \delta$ が正確に把握できる。マスターカーブにはピークがみられるが、当然ながら基準温度が大きくなるほどこのピークは対数周波数軸の正方向へ移動し、マトリクスのガラス転移温度 130°C より幾分高い基準温度において、 $10^2 \sim 10^4$ Hz の範囲の $\tan \delta$ が最大になることがうかがわれる。

4. WLF 式

Williams, Landel および Ferry は物質についてある特性温度を T_a 、測定温度を T とし、マスターカーブ作製の際の対数周波数軸の平行移動量である周波数-温度換算移動因子である a_T を $T - T_a$ に対してプロットすると、ポリマーの種類にかかわらずひとつの曲線で与えられるという WLF 式を実験的に導き出した¹³⁾。

$$\log a_T = -C_1(T - T_a)/(C_2 + T - T_a)$$

ここで、 C_1 、 C_2 は温度に無関係な定数である。 T_a は各物質に固有の標準温度であるが、Williams らは T_a としてガラス転移温度 T_g を使えば、 $C_1 = 17.44$ 、 $C_2 = 51.6$ となることを見いだしている。この式を変形すると、

$$\frac{T - T_a}{\log a_T} = -\frac{T - T_a}{C_1} - \frac{C_2}{C_1}$$

繊維方向 0° の場合における基準温度 100°C のマスターカーブにおいて、 T_a を基準温度 T_0 と同じ 100°C とした場合の $(T - T_0)/\log a_T$ と T との関係を表したのが Fig. 4 である。マトリクスのガラス転移温度以上のかんりの範囲において良好な直線関係にある。すなわち、

Fig. 4 Relation between $(T - T_0)/\log a_T$ and the temperature at the standard temperature of 100°C .

130°C から 200°C までの周波数特性の曲線を重ね合わせたマスターカーブにおいて周波数-温度換算則である WLF 式が成り立つ。ここで、基準温度 100°C の場合は $C_1 = 23.33$ 、 $C_2 = 97.49$ であるが、マトリクスのガラス転移温度と同じ温度である基準温度 130°C の場合は $C_1 = 17.86$ 、 $C_2 = 127.29$ であり、Williams らが導いた $C_1 = 17.44$ 、 $C_2 = 51.6$ と比較して C_2 値がかなり大きい。

5. 活性化エネルギー

宮野ら⁶⁻⁹⁾によればFRPのクリープコンプライアンスにおいてマスターカーブ作成の際の対数時間軸の平行移動量である時間-温度換算移動因子は次式のような2本のアレニウス式¹⁴⁾で表せ、2本のアレニウス式の接続点における温度はマトリクスのガラス転移温度に近いことを明らかにしている。

$$\log a_T = -\frac{\Delta H}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

ΔH : 活性化エネルギー (kJ/mol)

R : ガス定数 8.31451×10^{-3} kJ/mol $\cdot$ K

T : 測定温度 (K)

T_0 : 基準温度 (K)

$\tan \delta$ の周波数特性についてもクリープコンプライアンスにおける対数時間軸を対数周波数軸に置き換え、同様にアレニウス式について検討した。繊維方向 0° の場合における基準温度 100°C におけるマスターカーブ作成の際の対数周波数軸の平行移動量である周波数-温度換算移動因子と温度との関係を Fig. 5 に示す。活性化エネルギー ΔH が一定の4本のアレニウス式の直線で表され、接続点の温度の一つはマトリクスのガラス転移温度

Fig. 5 Relation between $\log a_T$ and the temperature at the standard temperature of 100°C .

に近い値である。また、宮野らの文献⁶⁻⁹⁾において、クリープコンプライアンスにおける高い温度域の活性化エネルギーは360~812 kJ/mol, 低い温度域の活性化エネルギーは151~200 kJ/molである。繊維方向0°の場合におけるCFRPの $\tan \delta$ の活性化エネルギーは328~689 kJ/molであるので、クリープコンプライアンスにおける高い温度域の活性化エネルギーに近い値である。宮野ら⁶⁻⁹⁾はFRPのクリープコンプライアンスにおいて2本のアレニウス式の接続点における温度を境に変形の形式が異なると推測しているが、繊維方向0°の場合におけるCFRPの $\tan \delta$ は活性化エネルギーの差が小さいので、変形の形式の差が小さいことがうかがわれる。また、文献5)によれば基準温度100°Cにおけるマトリックスのエポキシ樹脂と繊維方向のCFRP材のクリープコンプライアンスの時間-温度換算則はまったく同じで、活性化エネ

Fig. 6 Temperature characteristics of the loss tangent. ○ 1 Hz; △ 3.5 Hz; ● 10 Hz; ▲ 35 Hz.

Fig. 7 Master curves at the standard temperature of 100°C. ○ 40°C; ● 50°C; △ 60°C; ▲ 70°C; □ 80°C; ■ 90°C; × 100°C; ⊙ 110°C; ▽ 120°C; ▼ 130°C.

ルギの接続点の温度はガラス転移温度に近い値である。しかし、これら静的粘弾性挙動と比べて、動的粘弾性挙動において接続点の数が違うことは注目すべきである。

Fig. 6は、繊維方向 0° の場合について周波数1, 3.5, 10, 35 Hzにおける $\tan \delta$ の温度特性である。周波数が大きくなるほど、ピークは温度の高い方へ移動し、10 Hzにおけるピークの温度がマトリックスのガラス転移温度に一番近い。

Fig. 5において接続点の温度は95.1 $^\circ$ C, 133.5 $^\circ$ C, 202.4 $^\circ$ Cであるが、Fig. 6において $\tan \delta$ はガラス状領域からガラス転移領域に移る100 $^\circ$ Cぐらいから上昇し、120 $^\circ$ C~140 $^\circ$ Cにピークを持ち、ガラス転移領域からゴム状領域に移る200 $^\circ$ Cぐらいで安定することから、接続点の温度は $\tan \delta$ の温度特性における傾きが大きく変わる温度に近く、ガラス領域からゴム領域へ移る温度を把握できる。また、WLF式が成立する130 $^\circ$ C~200 $^\circ$ CにおいてFig. 6の $\tan \delta$ がガラス転移点近傍のピークから減少するガラス転移領域に一致する。

6. 繊維方向の違いによる $\tan \delta$ のマスターカーブ

繊維方向 0° の場合と同様に繊維方向22.5 $^\circ$, 45 $^\circ$, 67.5 $^\circ$, 90 $^\circ$ の場合においても $\tan \delta$ のマスターカーブを求めた。これらの繊維方向の試料では炭素繊維の影響が大きい繊維方向 0° を除き、ガラス転移温度以上になると試料が軟化し、自動的に初期荷重がかけられる引張モードの場合と違い、曲げモードの場合は測定不能になる。したがって、Fig. 7のように40 $^\circ$ Cから130 $^\circ$ Cまでの10 $^\circ$ Cごとに測定した周波数特性の曲線を周波数軸に沿って平行移動し、重ね合わせて、マスターカーブを求めた。比較のため繊維方向 0° の場合における40 $^\circ$ Cから130 $^\circ$ Cまで重ねあわせたマスターカーブも示す。どの繊維方向の場合も同じような1本の滑らかな曲線が得られるが、はっきりとしたピークがみられる繊維方向 0° と異なり、他の繊維方向では繊維方向22.5 $^\circ$ にピークの可能性があるのみでまったくピークがみられない。繊維方向 0° , 22.5 $^\circ$ の低い周波数領域のピークの傾向からして、繊維方向が大きくなるほどピークは周波数の低い方向へ移動することが予測される。また、繊維方向 0° の場合は繊維方向22.5 $^\circ$, 45 $^\circ$, 67.5 $^\circ$, 90 $^\circ$ の場合より振動減衰特性に必要な $10^2 \sim 10^4$ Hzの範囲の $\tan \delta$ において他の繊維方向の場合より小さい。

7. 結 論

一方向強化CFRP積層板について、粘弾性測定器により曲げモードにおける損失正接 $\tan \delta$ の周波数、温度特性について測定した。そして、100 $^\circ$ Cを基準温度として $\tan \delta$ のマスターカーブを求めたところ、繊維方向 0° の場合は高い温度領域から低い周波数領域へと換算した曲線の一部にばらつきがあるが、全体に1本の滑らかな曲線が得られた。

また、ガラス転移温度以上の130 $^\circ$ Cから200 $^\circ$ CにおいてWLF式が成立すること、周波数-温度換算移動因子と温度との関係から活性化エネルギー ΔH が一定のアレニウス式の4本の直線で表されることが明らかになった。 $\tan \delta$ の温度特性と活性化エネルギーの接続点の温度から、接続点の温度は $\tan \delta$ のピークの傾向に合っているように考えられる。さらに、40 $^\circ$ Cから130 $^\circ$ Cまで測定し、重ね合わせて求めたマスターカーブから、繊維方向22.5 $^\circ$, 45 $^\circ$, 67.5 $^\circ$, 90 $^\circ$ の場合においても同じような1本の滑らかな曲線が得られることが予測される。

参 考 文 献

- 1) 白鳥英亮, 池上皓三, 服部敏雄: 材料, **22** (1972), 850-857.
- 2) 足立廣正, 長谷川照夫: 日本複合材料学会誌, **24** (1998), 230-237.
- 3) 古川博明, 東山和康, 山本武志: 自動車技術, **49** (1995), 24-29.
- 4) 日本レオロジー学会編: 講座・レオロジー, 高分子刊行会, 京都 (1996), pp. 111-119.
- 5) 自念栄一, 鈴木 恵, 中村 信: 高分子化学, **28** (1971), 659-667.
- 6) 鈴木克人, 宮野 靖, 天城滋夫: 材料, **24** (1974), 308-313.
- 7) 宮野 靖, 鈴木克人: 材料, **25** (1974), 1057-1062.
- 8) 鈴木克人, 宮野 靖: 材料, **25** (1975), 302-308.
- 9) 宮野 靖, 金光 学, 國尾 武: 材料, **28** (1979), 1098-1103.
- 10) 古江治美: 材料, **43** (1994), 441-444.
- 11) 岩本典之, 宗宮 詮: 日本機械学会論文集A編, **61** (1995), 1951-1956.
- 12) 古江治美: 材料, **45** (1996), 507-510.
- 13) 種谷真一: やさしいレオロジー工学, 工業調査会, 東京 (1992), pp. 73-80.
- 14) 慶伊富長, 小野嘉夫: 活性化エネルギー, 共立出版, 東京 (1997).