技術資料

一方向強化 CFRP 積層板の引張およびせん断モードにおける損失正接の周波数-温度依存性

足立 廣正*, 長谷川照夫*

(2001 年 8 月 16 日受付)

Frequency-Temperature Dependence of the Loss Tangent in Tensile and Shearing Mode of Unidirectional CFRP Materials

Hiromasa ADACHI* and Teruo HASEGAWA*

(Received August 16, 2001)

1. 緒 言

炭素繊維強化複合材料 (CFRP) は、軽量・高剛性・高強度の優れた特性により、宇宙・航空分野をはじめ、自動車、スポーツ用品、レジャー用品など一般産業用の構造物として幅広く用いられるようになってきた。さらに、最近における構造物の軽量化への要求は CFRP の使用範囲を拡大し、多くなされている剛性・強度の研究に加え、CFRP 材の振動減衰能に関する研究¹⁻⁴⁾が見られるようになった。振動減衰特性を評価するパラメータとしてプラスチック、ゴムなどでは動的粘弾性測定によって求められる損失正接が用いられているが、損失正接は複合材の異方性、界面特性、分散相の分布状態、空孔率などの影響によって変化する。損失正接は構造物において振動減衰特性のほか、ころがり摩擦特性を評価するパラメータとしても使われており⁵⁾、高分子材料の損失正接を含めた線形粘弾性と疲労、破壊挙動と結びつける研究^{6,7)}もなされている。

著者ら⁸⁾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。さらに、著者ら⁹⁾は繊維方向 0° における曲げモードの損失正接において周波数-温度換算則が成立す

ることを明らかにした。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製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。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。平山ら¹¹⁾は、ビニルエステル樹脂の動的粘弾性と曲げクリープ変形の時間、応力、温度依存性を評価し、動的粘弾性パラメータとクリープコンプライアンスのマスター曲線の作成が可能であり、動的粘弾性とクリープ特性は相互に変換が可能であることを明らかにした。一方、ゴム系複合材においてマトリクスと配合物との界面を動的粘弾性測定から明らかにしようとする試みがなされている。児玉¹²⁾は無機フィラ配合加硫ゴムの動的粘弾性パラメータを用いて無機フィラと加硫ゴム間の相互作用と弾性率の関係について述べ、野口¹³⁾は短繊維-ゴム複合材の界面を動的粘弾性パラメータで評価している。

本研究においては、一方向強化 CFRP 材において粘弾性測定器により引張、せん断モードにおける損失正接の周波数、温度特性を明らかにして、各繊維方向における周波数-温度換算則の有効性について検討した。

2. 試料と測定方法

試料は、(株)東レ製で、厚みが 0.13 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

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

Fig. 1 Tensile and shearing tools in the rheological measuring machine.

繊維トレカ 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、引張モード用として長さ 10.0~40.0 mm, 幅 2.5~5.0 mm, 厚み 1.3 mm の形状に切断し、せん断モード用として縦 8.5~10.0 mm, 幅 3.8~5.0 mm, 厚み 1.3 mm の形状に切断した。

使用した粘弾性測定器は(株)レオロジ製 DVE-V4 である。

Fig. 1 に示すように、治具において伸縮変形は引張モードの治具、せん断変形は引張モードの治具に二つの試料を挟んだせん断モードの治具を取り付けたが、引張モードの場合は自動的に張力をかけ、せん断モードの場合は手動で初期荷重を 0 に設定した。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。振動振幅は引張モードで 1.0 μm あるいは 2.0 μm , せん断モ

Fig. 2 Temperature characteristics of loss tangent in tension mode. Frequency 10 Hz.
○: 0°; ●: 22.5°; △: 45°; ▲: 67.5°; □: 90°. Fig. 3 Temperature characteristics of loss tangent in shearing mode. Frequency 10 Hz.
○: 0°; ●: 22.5°; △: 45°; ▲: 67.5°; □: 90°.

ードで 2.5 μm とした。

3. 損失正接の温度特性

Fig. 2 は CFRP 試料についての引張モードにおける損失正接 $\tan \delta$ の温度特性である。マトリクスであるエポキシ樹脂のガラス転移領域の特徴が顕著に現れ、繊維方向 22.5°~90° における $\tan \delta$ のピーク温度は 140°C 近傍にあり、エポキシ樹脂のガラス転移温度 130°C に近い。繊維方向 0° における $\tan \delta$ のピーク温度は他の繊維方向の試料より温度の高い方へ移動しているが、炭素繊維の影響で 80°C から 150°C まで $\tan \delta$ の上昇が抑えられていると考えられる。繊維方向 22.5°~90° においてガラス転移領域において炭素繊維の影響は小さいが、ゴム領域において繊維方向による $\tan \delta$ の差が大きくなる。これは温度が高くなるとマトリクスのエポキシ樹脂が軟化して繊維とマトリクスとの弾性率差が広がり、繊

Fig. 4 Temperature characteristics of loss tangent. Frequency 10 Hz. ○: tensile mode; ●: shearing mode; △: bending mode.

維とマトリクスとの界面における内部エネルギーの消耗が大きくなると考えられる。短繊維-ゴム複合体では繊維の直角方向では $\tan \delta$ への繊維の影響はほとんどないことが明らかにされている¹³⁾が、長繊維の場合においてマトリクス、繊維の弾性率や繊維の方向性が $\tan \delta$ へ影響を与えると考えられる。

Fig. 3 は CFRP 試料についてのせん断モードにおける損失正接 $\tan \delta$ の温度特性である。マトリクスのガラス転移領域における $\tan \delta$ のピーク温度は繊維方向 $0^\circ \sim 67.5^\circ$ において 140°C 近傍であり、繊維方向 90° においてマトリクスのガラス転移温度である 130°C により近くなるが、ピーク温度の $\tan \delta$ は繊維方向 0° を除いた引張モードの場合より小さい。低温のガラス領域における繊維方向による $\tan \delta$ の差は大きく、特に繊維方向 90° の $\tan \delta$ が大きく、繊維方向 45° の $\tan \delta$ は小さい。一方、ゴム領域における $\tan \delta$ の差は引張モードの場合より小さくなる。せん断モードの場合、ゴム領域においてマトリクスと繊維との弾性率差が広がっても界面にお

ける内部エネルギーの消耗の増加につながらず、ガラス領域において弾性率差が界面における内部エネルギーの消耗の増加につながる適当な値であると考えられる。

Fig. 4 は CFRP 試料について各繊維方向における損失正接 $\tan \delta$ の温度特性である。繊維方向 $0^\circ, 22.5^\circ$ においては引張モード、せん断モードの他に、文献⁹⁾における曲げモードのデータを加えた。繊維方向 0° において $\tan \delta$ のピーク温度は曲げモードの場合が 130°C 近傍、せん断モードの場合が 140°C 近傍、引張モードの場合が 150°C 近傍と温度の高い方へ移動しているが、ピーク温度の $\tan \delta$ は小さくなっている。ガラス領域の $\tan \delta$ はせん断モードの場合が大きい。ガラス転移領域において曲げモードの場合が炭素繊維の影響がとりわけ受けにくいと考えられる。繊維方向 22.5° においてピーク温度は 140°C 近傍とどのモードとも同じであり、引張モードと曲げモードにおけるピーク温度の $\tan \delta$ が近い値である。ゴム領域において繊維方向 0° の場合と異なり、引張モードの $\tan \delta$ のみ小さい。繊維方向 $45^\circ \sim 90^\circ$ にお

いてピーク温度は 140°C 近傍と引張モード、せん断モードとも同じであるが、ピーク温度の $\tan \delta$ は引張モードの場合が大きく、ガラス、ゴム領域の $\tan \delta$ はせん断モードの場合が大きく、特にガラス領域の $\tan \delta$ が大きい。

実用的に自動車分野において、粘弾性高分子材を鋼板に貼り付けた非拘束型制振鋼板といわれるものや粘弾性

Fig. 5 Non-restricted and restricted types of composite vibration-damping steel sheets.

高分子材を鋼板で挟んだ拘束型制振鋼板といわれるものが多く使われており、曲げ振動の場合に鋼板のみより著しく制振性能が向上する。非拘束型制振鋼板、拘束型制振鋼板の断面図を Fig. 5 に示すが、前者は粘弾性高分子材の伸縮変形を利用しており、後者は粘弾性高分子材のせん断変形を利用している。拘束型制振鋼板が非拘束型制振鋼板より制振性能が良いが、Fig. 4 における低温域であるガラス領域におけるせん断モードの $\tan \delta$ が引張モードより大きいことから、粘弾性高分子材に長繊維で強化した材料を使用すればさらに制振性能を向上できる可能性があると考えられる。

4. 損失正接のマスターカーブ

無定形高分子の粘弾性挙動は広く検討され、力学的性質に関しては時間-温度換算則が成立し、その時間-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。最近、CFRP 材のような複合材の長時間にわたる力学特性を把握する必要性から

Fig. 6 Master curves of the frequency- $\tan \delta$ at various temperatures for tension mode. Standard temperature 100°C .

Fig. 7 Master curves of the frequency- $\tan \delta$ at various temperatures for shearing mode. Standard temperature 100°C.

時間-温度換算則に関する文献がみられるようになった。岩本ら¹⁴⁾は熱可塑性ポリイミドをマトリクスとするCFRTPにおいて曲げクリープコンプライアンスのマスターカーブの作成によりアレニウス型の時間-温度換算則が成立し、繊維含有率の異なるマスターカーブの比較により繊維含有率の増加が耐クリープ特性を向上させることを確認した。中村ら¹⁵⁾は、金属と樹脂からなる二層積層体の反り変形量と残留応力との関係を調べる過程においてエポキシ樹脂に石英フィラを60~70 vol%充填している複合材料が著しい粘弾性を示し、かつ時間-温度換算則が成立することを明らかにした。

それぞれの繊維方向の一方向強化CFRP材において、マトリクスのガラス転移温度より低い100°Cを基準温度として、40°Cから250°Cまでの周波数特性の曲線を周波数軸に沿って平行移動し、重ね合わせた引張モードにおける損失正接 $\tan \delta$ のマスターカーブが、Fig. 6である。各温度の周波数は1 Hz, 3.5 Hz, 10 Hz, 35 Hzである。低い温度領域から高い周波数領域へと換算した曲

線の一部にばらつきがあり、特に繊維方向0°において顕著である。全体に1本の滑らかな曲線が得られ、繊維方向0°を除けば 10^{-14} ~ 10^5 Hzという広い周波数範囲にわたる $\tan \delta$ の推定が可能である。すべての繊維方向においてピーク周波数はほぼ同じであり、繊維方向0°のピーク周波数の $\tan \delta$ は他の繊維方向の場合より小さい。同様に重ね合わせたせん断モードにおける損失正接 $\tan \delta$ のマスターカーブが、Fig. 7である。繊維方向0°の場合は全体に1本の滑らかな曲線が得られ、 10^{-14} ~ 10^8 Hzという広い周波数範囲にわたる $\tan \delta$ の推定が可能である。他の繊維方向の場合はマスターカーブの低い周波数域および高い周波数域のばらつきが大きいが、マトリクスのガラス転移領域にあたる90°Cから180°Cまでの周波数特性の曲線を周波数軸に沿って平行移動し、重ね合わせたマスターカーブは1本の滑らかな曲線が得られる。ピーク周波数の $\tan \delta$ はすべての繊維方向においてほぼ同じであるが、繊維方向22.5°~45°のピーク周波数はほぼ同じであり、繊維方向0°のピーク周波

数は低周波数側へ、繊維方向 90° のピーク周波数は高周波数側へ移動している。

5. 活性化エネルギー

最近、アレニウス式や活性化エネルギーを物性評価に利用しようとする文献がみられるようになった。佐々木ら¹⁶⁾は原子レベル摩擦・磨耗挙動について分子動力学を用いてシミュレーションを行う過程で、膜の動きやすさや膜厚の違いによる平均摩擦係数の温度依存性の変化はアレニウスプロットにより定性的に記述できる可能性を示唆した。平山ら¹¹⁾はビニルエステル樹脂をマトリクスとするガラス繊維強化プラスチックの動的粘弾性とクリープ挙動は二つの直線で近似できるアレニウス式で表すことができ、両者の活性化エネルギーは等しいことを明らかにした。そして、クリープ速度の温度依存性から求めた見かけの活性化エネルギーを遅延スペクトルの形を反映する定数と分子運動の温度依存性を反映する真の活性化エネルギーで表した。

マスターカーブが1本の滑らかな曲線となる基準温度 100°C におけるマトリクスのガラス転移領域にあたる 90°C から 180°C までの周波数特性の曲線について、マスターカーブ作成時の対数時間軸の平行移動量である時間-温度換算移動因子と移動温度との関係より活性化エネルギー ΔH が一定の次式に示すようなアレニウス式の1本の直線で表される。

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

ΔH : 活性化エネルギー (kJ/mol)

R : ガス定数 8.31451 kJ/mol・K

T : 測定温度 (K)

T_0 : 基準温度 (K)

Table 2 に引張モードとせん断モードにおける活性化エネルギーを示す。全体として大きな差はないが、せん断モードの場合において繊維方向が 0° から大きくなるほ

Table 2 Activation energies in tension and shearing mode.

Fiber direction	Activation energy (kJ/mol)	
	Tensile mode	Shearing mode
0°	520	523
22.5°	480	472
45°	448	464
67.5°	419	432
90°	445	371

ど活性化エネルギーが小さくなる。一方、引張モードの場合において繊維方向 90° を除けば同様な傾向がある。活性化エネルギーは分子運動が起こるのに必要なエネルギーで、振動や回転などの内部エネルギーが分子運動の起こり易さに大きく影響を与えることが明らかにされている¹⁷⁾。したがって、CFRP 試料の繊維とマトリクスのヤング率は繊維方向のヤング率 230 GPa、繊維と直角方向のヤング率 16.7 GPa、マトリクスのヤング率 2.65 GPa であり、繊維方向 0° の場合において CFRP 試料の長手方向における繊維とマトリクスとのヤング率差がとりわけ大きいので、界面での内部エネルギーの消耗が一番大きくなり、活性化エネルギーが引張、せん断モードともに一番大きくなると考えられる。せん断モードにおいて活性化エネルギーの大小から繊維方向が大きくなるほど界面での内部エネルギーの消耗が小さくなる。また、 $\tan \delta$ の温度特性から繊維方向による差は把握しにくい、せん断モードにおけるアレニウス式の活性化エネルギーから繊維方向の区別ができる。

6. 結 論

一方向強化 CFRP 材について、粘弾性測定器により引張、せん断モードにおける損失正接 $\tan \delta$ の周波数、温度特性について検討した。低温領域であるガラス領域においてせん断モードの $\tan \delta$ は引張モードより大きいことにより、拘束型制振鋼板の粘弾性高分子材に長繊維強化したものを使用すれば制振性能が向上する可能性がある。

100°C を基準温度として、重ね合わせた $\tan \delta$ のマスターカーブを求めたところ、マトリクスのガラス転移領域にあたる 90°C から 180°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は引張モード、せん断モードとも全体に1本の滑らかな曲線が得られた。特に、せん断モードの繊維方向 0° において 40°C から 250°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は全体に1本の滑らかな曲線が得られ、 $10^{-14} \sim 10^8$ Hz という広い周波数範囲にわたる $\tan \delta$ の推定が可能であることがわかった。

また、基準温度 100°C における 90°C から 180°C までの周波数特性の曲線から求めたマスターカーブ作成時の対数時間軸の平行移動量である時間-温度換算移動因子と移動温度との関係より、活性化エネルギー ΔH が一定である1本のアレニウス式の直線で表されることがわかった。活性化エネルギーは、引張、せん断モードとも繊維方向 0° が一番大きく、せん断モードにおけるアレニウ

ス式の活性化エネルギーは繊維方向が大きくなるほど小さくなった。

参 考 文 献

- 1) 藤本 淳, 田村徹也, 金原 勲, 谷本敏夫: 日本複合材料学会誌, **20** (1994), 144-153.
- 2) 藤本 淳, 田村徹也, 金原 勲, 谷本敏夫: 日本複合材料学会誌, **20** (1994), 154-161.
- 3) “特集: 制振材料”, 騒音制御, **23**, 6 (1999).
- 4) 上田宏樹, 井上喜雄: 日本機械学会論文集(C編), **64** (1998), 831-837; **66** (2000), 2115-2121.
- 5) 古川博明, 東山和康, 山本武志: 自動車技術, **49** (1995), 24-29.
- 6) 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.
- 7) 自念栄一, 鈴木 恵, 中村 信: 高分子化学, **28** (1971), 659-667.
- 8) 足立廣正, 長谷川照夫: 日本複合材料学会誌, **24** (1998), 230-237.
- 9) 足立廣正, 長谷川照夫: 日本複合材料学会誌, **25** (1999), 231-235.
- 10) 古江治美: 材料, **43** (1994), 441-444.
- 11) 平山紀夫, 三木恭輔: 日本複合材料学会誌, **27** (2001), 146-154.
- 12) 児玉総治: 日本ゴム協会誌, **27** (2001), 218-222.
- 13) 野口 徹: 日本ゴム協会誌, **27** (2001), 223-229.
- 14) 岩本典之, 宗宮 詮: 日本機械学会論文集 (A編), **61** (1995), 1951-1956.
- 15) 中村省三, 長谷部昭男, 芹沢弘二, 高坂 崇, 春田亮: 高分子論文集, **51** (1994), 806-812.
- 16) 佐々木直哉, 岩崎富生, 千葉矩正, 阿部康夫, 川久保洋一: 日本機械学会論文集 (A編), **62** (1996), 1389-1395.
- 17) 慶伊富長, 小野嘉夫: 活性化エネルギー, 共立出版, 東京 (1997).