平成27年度卒業論文

長繊維強化樹脂における固化機構の評価

名古屋大学工学部 物理工学科 応用物理学コース 増渕研究室 学生番号 081221452 氏名 平山 貴也

要旨

近年、繊維強化樹脂の産業への利用が注目されている。繊維強化樹脂は比重の小ささ、比強度の大きさ から様々な分野で金属の代替材料として航空機や自動車の軽量化に大きく貢献することを期待される。し かし、繊維強化樹脂は繊維や樹脂に用いられる材料が多様で、繊維と樹脂の材料の組み合わせも多い。ま た成形法も多様に存在する。これらを用途に応じて最適化する必要があるが、系統的な研究が少ない。広 く繊維強化樹脂が利用されるために研究が必要である。本研究では成形の過程で起こる固化が重要と考え た。本研究では1)液体状態から固体状態へのゾルーゲル転移温度を捉える。2)転移時の臨界ゲル状態を 解析する。3)炭素繊維よるゾルーゲル転移への影響をみる。の3つを見ていく。

試料は樹脂としてナイロン6、繊維は炭素繊維を用いた。ナイロン6と炭素繊維から繊維強化樹脂を用 意した。繊維強化樹脂は炭素繊維の体積分率が0%、20%、30%、の試料を準備した。動的粘弾性試験か らゾルーゲル転移の転移温度を測定し、転移温度での結晶化度をDSC測定から測定した。また転移温度 での動的粘弾性試験結果から臨界ゲルのフラクタル次元を解析した。

結果、転移温度は炭素繊維の体積分率が変化しても大きな変化は見られなかった。しかし、転移温度に おける結晶化度は炭素繊維の有無で変化が見られた。例えば降温測定時において転移温度におけるナイロ ンの結晶化度は1%以下の小さな値だったのに対して、炭素繊維が含まれているものの結晶化度は5%程 度であった。また、フラクタル次元も炭素繊維の有無で違いがみられた。ナイロンでは3程度だったのに 対し、長繊維強化樹脂の方は0.5程度となった。

フラクタル次元と結晶化度から臨界ゲルでの構造モデルを考察した。炭素繊維があると繊維方向に沿っ て構造ができると考えた。結晶化度の違いから、繊維表面の構造はゾルーゲル転移に寄与していないこと が考えられた。

目次

要旨		i
第1章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	先行研究	2
1.3	動的粘弾性試験	3
1.4	臨界ゲル	4
1.5	動的粘弾性試験における臨界ゲル状態の測定	5
1.6	フラクタル次元....................................	8
第2章	実験方法	9
2.1	実験の概要....................................	9
2.2	試料	9
2.3	動的粘弾性試験	12
2.4	DSC による結晶化度測定	16
第3章	結果	18
3.1	動的粘弾性試験	18
3.2	DSC による結晶化度測定	28
3.3	動的粘弾性試験と DSC 測定の比較	36
3.4	まとめ	41
第4章	考察	42
4.1	ゲル化時の $\tan \delta$	42
4.2	結晶化とゲル化の関係	43
4.3	フラクタル次元から想定される臨界ゲルの構造の様子	44
4.4	昇温時、降温時の臨界ゲルの構造	45
4.5	炭素繊維の含有率が臨界ゲルに及ぼす影響	45
4.6	今後の展望	46
第5章	結論	48
謝辞		49

ii

参考文献

50

第1章

序論

1.1 はじめに

近年、繊維強化樹脂の利用が注目されている。工業的な分野ではその関心も高く、現在、飛行機や自動 車、スポーツ用品、宇宙事業、医療分野など多岐にわたる分野で繊維強化樹脂は利用されている¹⁾。繊維 強化樹脂が注目されている理由としてはその軽さと強さにある。アルミニウムや鉄、チタン合金など構造 材料として使われている材料と比べると比重は小さく、比強度も高い²⁾。この特徴から自動車、航空機に おいて繊維強化樹脂は軽量化に大きく貢献する材料である。自動車では、近年の環境問題により電気自動 車が注目されている。それに伴い自動車の重量が電池重量分増加している。重量増加は燃費の悪化を招 き、環境に良くない。そこで電池以外の車体材料のの軽量化は必要とされている。しかし、自動車で繊維 強化樹脂は金属に比べて構造材料としての使用量が少ない³⁾。使用量が少ない理由としては繊維強化樹脂 が金属に比べ加工コストが高価であることが挙げられる。コストを減らすためには多様な繊維と樹脂の組 み合わせ、成形方法と成形条件について材料の利用に応じた最適化が必要となる。最適な材料設計、成形 法設計のためには繊維強化樹脂の物性に対する基礎研究が必要である。

本研究では特に成形の過程で起きる固化が重要であると考えた。繊維強化樹脂がどのように固まるか、 固化機構を明らかにすることを目標とした。本研究で扱う繊維強化樹脂に使われている樹脂は結晶性高分 子のナイロン6⁴⁾である。溶融状態の結晶性高分子は温度を高温側から低くすることで徐々に結晶化す る。高分子は結晶によって徐々に束縛されていき、ある程度以上に結晶化すると、大域的に運動できなく なる。本研究ではこの状態を固化状態とする。また、逆に固化状態から樹脂の温度をあげることで結晶が 融解して分子運動が解放され溶融状態になる。温度を変化させていく過程でどのような構造が形成され、 固化をするかを実験から評価した。実験では動的粘弾性試験を用いて、ゾルーゲル転移を測定することで 物体の固化を観測した。また、DSC を用いて結晶化度を測定した。その二つの実験を比較することによ り固化時の結晶化度や構造を明らかにした。 ここで本論文での用語の定義について述べる

表 1.1 本論文中での言葉、記号の定義

用語	定義
固化	溶融状態から固まるまでの広い状態変化を表す。
固化状態	臨界ゲルになった瞬間の樹脂の構造、パーコレーション状態
ゾル-ゲル転移	臨界ゲル点近傍における変化。固化よりも狭い状態変化を表す。
転移点	ゾルーゲル転移が起きる時
転移温度 (T_{gel})	臨界ゲルになった時の温度、ゾルーゲル転移が起きる温度
臨界ゲル	微結晶によって分子が接続され,系がパーコレートした状態
	※ゾル-ゲル転移、転移点、転移温度、臨界ゲルについては後述

1.2 先行研究

先行研究では3つの研究が挙げられる。1.2.1 は DSC 測定から炭素繊維強化樹脂の結晶化について扱っ ている。本研究ではゾルーゲル転移での結晶化度に注目している。Z. Zhang らの研究⁵⁾では本研究と同 じ繊維と樹脂の組み合わせの試料を使って、炭素繊維が結晶化に与える影響を観察している。ゾルーゲル 転移での結晶化についての評価はされていない。また J. Liang らの研究⁶⁾でも同じ組み合わせの試料か ら炭素繊維の量、温度変化率の影響を観察している。

1.2.2 は粘弾性試験から繊維強化樹脂のゾルーゲル転移を測定している。しかし、本研究と同じ組み合わせの試料ではなく、転移点での結晶化については評価していない。

1.2.3 では粘弾性試験と熱測定を同時に扱ってゾルーゲル転移を評価するという点では本研究と似ている。しかし、粘弾性試験からゾルーゲル転移を評価はされておらず、本研究とは異なる。

1.2.1 繊維強化樹脂の結晶化

Z. Zhang らは炭素繊維を高分子に混ぜたものの結晶化度の変化を DSC で測定している⁵⁾。試料としては本研究と同様の繊維と樹脂の組み合わせである、ナイロン6と炭素繊維を使った繊維強化樹脂を用いている。Z. Zhang らは炭素繊維のナイロン6に対する割合を変えて結晶化の様子の変化を測定をした。その結果、炭素繊維が結晶化の際の核の役割をすることによって、樹脂の結晶化が促進されることが述べられている。

また J. Liang らの研究⁶⁾ でも同様にナイロン6と炭素繊維を使った繊維強化樹脂を用いている。熱測 定の結果から結晶化度を解析している。Z. Zhang らの結果と同じく炭素繊維が結晶化度を上げているこ とがわかる。本実験では Z. Zhang ら、J. Liang らと同様の繊維と樹脂の組み合わせであることから、本 実験でも結晶化が炭素繊維によって促進されるという結果が出ることが期待される。

1.2.2 高分子の固化

Y.Yao らがセルロースにシルクを混ぜたものを使って、臨界ゲル状態を測定している⁷⁾。セルロース はナイロン6と同様に結晶化が起こり固化をする。高分子に繊維を混ぜるという点で本研究と Y. Yao ら の研究は似ている。Y. Yao らの研究ではシルクをセルロースに混ぜる割合が変わることによって臨界ゲ ルでのフラクタル構造が変化することが実験的に示している。また、転移温度もシルクを混ぜることによ り低温側に変化することも観測されている。

しかし、同様の手法でナイロン6と炭素繊維の組み合わせでの測定を試みた研究は報告されていない。 また、Y. Yao らの研究では DSC による評価は行われていない。

1.2.3 動的粘弾性試験と DSC の結果比較

固化の評価においてレオロジーと DSC での測定の結果を比較したものとしては、森高らの多糖類のゾ ルーゲル転移の研究がある⁸⁾。しかし、ここでは前述の Y.Yao らの実験とは異なり、臨界ゲルの評価は なされていない。動的粘弾性試験の貯蔵弾性率、損失弾性率の変化、DSC の測定でのピーク位置の変化 などから物質の状態、食塩の影響を議論している。本研究では臨界ゲル状態に注目しているため、森高ら の研究とは注目している点が異なる。

1.3 動的粘弾性試験

本題に入る前に本研究で用いたレオロジー測定である動的粘弾性試験についてここで触れておく。動的 粘弾性試験では試料にたいして振動ひずみを与える。本研究で用いた実験装置の測定部分の模式図は以下 の図 1.1 である。



図 1.1 回転型レオメーターの模式図

振動ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ に対して、弾性体では $\sigma(t) \propto \cos(\omega t)$ 、粘性体では $\sigma(t) \propto -\sin(\omega t) = \cos(\omega t + \pi/2)$ のように、それぞれひずみと同位相、または $\pi/2$ だけ位相が遅れた応力が生じる。弾性体と粘性体の両方の性質を持つ粘弾性体では弾性体と粘性体の中間の $0 < \delta < \pi/2$ だけ位相のずれた応力が生じる。粘弾性体の応力は

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) = \sigma_1 \cos(\omega t) - \sigma_2 \sin(\omega t)$$
(1.1)

と表せられる。この時第一項は弾性成分、第二項は粘性成分である。図 1.2 は振動ひずみと応力の時間変 化を示している。弾性応答成分,粘性応答成分の強さを特徴づける量として,粘弾性関数 G'(ω)(貯蔵弾 性率),G''(ω)(損失弾性率)を以下のように定義する⁹⁾。



図 1.2 動的粘弾性試験におけるひずみと応力の時間変化。参考文献 9) より引用

$$G'(\omega) = \sigma_1 / \gamma_0 \tag{1.2}$$

$$G''(\omega) = \sigma_2 / \gamma_0 \tag{1.3}$$

式 1.2,1.3 を応力の式 1.1 に代入すると

$$\sigma(t) = G'\gamma_0 \cos(\omega t) - G''\gamma_0 \sin(\omega t) \tag{1.4}$$

となる。また、式 1.1 は

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos(\omega t) \cos(\delta) - \sigma_0 \sin(\omega t) \sin(\delta)$$
(1.5)

と表されるので、G', G''を書き直すと

$$G'(\omega) = \sigma_0 \cos(\delta) / \gamma_0 \tag{1.6}$$

$$G''(\omega) = \sigma_0 \sin(\delta) / \gamma_0 \tag{1.7}$$

と表せる。G'はエネルギーの貯蔵を表し、G''はエネルギーの損失を表す。この二つの指標の大きさを比べる指標に $\tan \delta$ (損失正接) がある。 $\tan \delta$ は式 1.6,1.7 より G', G''を使って以下のように表すことができる。

$$\tan \delta = (\sigma_0 \sin(\delta)/\gamma_0)/(\sigma_0 \cos(\delta)/\gamma_0) = G''/G'$$
(1.8)

 $\tan \delta$ は粘性と弾性がどちらが強いかを表す指標として使われる。理想弾性体では $\delta = 0$ となるので式 1.8 より $\tan \delta = 0$ となる。理想粘性体では $\delta = \pi/2$ となるので $\tan \delta = \infty$ となる。

1.4 臨界ゲル

ここでは本研究で注目する臨界ゲルについて触れる。樹脂は図 1.3 にあるように高温の溶融状態から低 温の固化状態へと結晶を作りながら固化していく。高温では分子鎖は互いに動いている。温度が下がるに つれて分子鎖は徐々に結晶部を作る。そして十分低温になった段階で結晶の成長が止まる。高分子の結晶 を構成している部分を結晶部、結晶でない部分を非晶部と呼ぶ。



図 1.3 結晶性樹脂の状態変化。左から高温での溶融状態、臨界ゲル状態、低温での固化状態を示す。 黒の細線は非晶状態にある分子鎖、青の太い直線は結晶状態にある分子鎖を示す。中央の臨界ゲル状 態の図のオレンジの太線は結晶によって接続され、ゲルを形成する分子鎖を示す。

固化をする間に、流動性のあったゾルが流動性のないゲルへと変化してく。ゾルーゲル転移の間に有限 の大きさを持つクラスターの集合だったゾルが結晶化によって結合していくことで、無限の大きさのクラ スターを持つゲルへと変化する。一つの無限の大きさを持つクラスターができる時を転移点といい、その 時の温度を転移温度、転移点におけるゲルを臨界ゲルという¹⁰⁾。

ゾルーゲル転移はパーコレーション模型で理解されている¹⁰⁾。パーコレーション理論では系の中でど のように分子が繋がっているかを扱う。そしてパーコレーションにフラクタル次元の考え方を取り入れて 構造を説明している。フラクタル次元については 1.6 に後述する。

1.5 動的粘弾性試験における臨界ゲル状態の測定

Chambon と Winter^{11, 12)} によると、動的粘弾性試験を用いることで臨界ゲル状態を測定することが できる。ここでは、臨界ゲル状態をどのように測定するか、また臨界ゲルを固化とすることについて触 れる。粘弾性固体の状態において一定温度下の動的粘弾性測定では下の図 1.4 のような測定結果が得ら れる。



図 1.4 固体の G'G" の周波数依存性。参考文献 9) より引用

図 1.4 では G' が低周波の極限で平坦になることである。これは時間によらず緩和しない成分がある、 つまり固体成分の存在を示している。G'' はある周波数で極大を取る。この極大値は系内の緩和を示す。 粘弾性固体状態の時 G' はある周波数で増加する。一方を取る。また、粘弾性液体のときの動的粘弾性 は下の図 1.5 のような挙動を示す。



図 1.5 液体の G',G"の周波数依存性(両対数表示)。参考文献 9) より引用

粘弾性液体状態では ω の増加とともに G', G'' は増加する。高周波数側で G' は一定値に近づく。G'' は 低周波数側では流動性、高周波数側では弾性として振舞うと言える。また、図 1.4 と比較すると、図 1.5 においては低周波側で G' が大きく低下している様子が観察される。これはすべての成分が液体であり、 ある緩和時間以上では流れることを示している。

液体と固体の間にゾルーゲルの転移が起きることがある。この時、図 1.4 の固体状態から図 1.5 の液体

状態へと徐々に変化する。この途上で図 1.6 のような挙動が観察されることがある。図 1.4 の固体状態 と図 1.5 の液体状態と比較すると、G', G''が周波数 ω に対してベキ乗則によって単調増加する ¹³⁾。図 1.6¹⁴⁾ のように両対数表示のグラフ上で G', G''が直線的になる。この挙動が現れる時、系がゾルーゲル 転移を起し臨界ゲル状態であるとされる。



図 1.6 臨界ゲルの G'G"の周波数依存性(両対数表示)。参考文献 14) より引用

この性質から本実験ではる臨界ゲル状態を動的粘弾性試験から測定する。

臨界ゲルの状態では G', G''の比が一定となり、周波数によらず $\tan \delta$ (損失正接) の値が一定になる。こ の時以下の関係があることが知られている ¹³⁾。

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n \tag{1.9}$$

$$\tan \delta = G''(\omega)/G'(\omega) = \tan(n\pi/2) = const \tag{1.10}$$

臨界指数 n は臨界ゲル状態でのフラクタル次元を表す数とされている。この臨界指数 n とフラクタル 次元の関係については chap1 フラクタル次元についてで述べる。

G''が式 1.9 で表せられるならば、粘度の式からゼロせん断粘度 η 下の関係を持ち無限大となることが 知られている ¹³⁾。

$$\eta = \lim_{\omega \to 0} (G''/\omega) = \infty \tag{1.11}$$

 η が無限大に発散するので臨界ゲル状態は固体であるから、臨界ゲル状態の転移温度を捉えることができ れば固化温度と呼ぶことは妥当性がある¹¹⁾。

図 1.7 に Y.Yao らの研究 ⁷⁾ でセルロースにシルクを混ぜたものにおける、臨界ゲル状態の測定の例を 示す。この測定では温度を下げてゲル化を起しその過程での $\tan \delta$ の変化を調べている。測定周波数を変 えると $\tan \delta$ の温度依存性が変化するが測定周波数によらず $\tan \delta$ が一定値になる温度がある。この温度 では式 1.10 が満たされている。つまりこの温度で臨界ゲル状態が実現されていることがわかり、この温 度が転移温度と言える ¹²⁾。



図 1.7 臨界ゲルの $\tan \delta$ の挙動。参考文献 7) より引用。それぞれの記号は周波数の違う測定を表す。 転移温度 T_{gel} で周波数によらず一定の $\tan \delta$ になっていることが確認できる。

本研究ではこの方法を用いて $\tan \delta$ のクロスポイントでの温度で転移温度 T_{qel} を決定した。

1.6 フラクタル次元

フラクタル次元とは自己相似性を表す値である。臨界ゲル状態はパーコレーションと関係づけて議論されることから、パーコレーションと同様にフラクタル次元についても議論されている。具体的には,式 1.9 に示したように、*G'* と *G''* の周波数依存性から得られる臨界指数 *n* と、臨界ゲル状態の構造のフラク タル次元 *D_f* との間に、以下の関係があることが知られている^{15,16)}。

$$n = \frac{D_f}{D_f + 2} \tag{1.12}$$

本研究では式 1.12 を使いフラクタル次元を解析した。さらに、フラクタル次元から臨界ゲル状態での構 造を議論する。

第2章

実験方法

2.1 実験の概要

本実験ではナイロン6に炭素繊維を含む試料 (2.2 節) に対して、動的粘弾性試験(2.3 節)から、転移 温度を前章1.5 にあるように測定した。また、DSC による熱分析(2.4 節)も測定した。それぞれの実験 結果からゾルーゲル転移温度、臨界ゲル状態のフラクタル次元、および結晶化度の温度変化を得た。これ らの結果を比較して臨界ゲルでの結晶化度を得た。それぞれの結果に対する炭素繊維の影響も調べた。臨 界ゲル状態の構造モデルは4章で考察する。

2.2 試料

試については以下のものを使用した

• ナイロン6

 $M_W = 50,000$

 $M_W/M_n = 4$

- 長繊維強化樹脂. 炭素繊維のナイロン6に対する体積分率 30% (VF30)
- 長繊維強化樹脂. 炭素繊維のナイロン6に対する体積分率 20% (VF20)

それぞれの試料は名古屋大学ナショナルコンポジットセンター(NCC)より提供された。

2.2.1 ナイロン6の粘弾性測定用試料の作成

- 1. ペレット状の試料を真空乾燥機を用いて、90 ℃で半日乾燥をした
- 2. プレス機、金型を用いてペレット状の試料をコイン状の試料に成形した。成形には東洋精機製作所の Mini Test Press MP-2FH を使用した。成形の条件は表 2.1 に示す。
- 3. さらにコイン状になった試料を実験の直前まで真空乾燥機 100 ℃の中で保管、乾燥を行った。乾燥 時間は 12 時間以上とった。

ナイロン6は非常に吸湿性が高い¹⁷⁾ので真空乾燥機で十分に除湿した試料を使用した。 概要を図 2.1 に示す。

表 2.1 ナイロン6 成形条件

項目	条件
温度	$224\ ^{\circ}\mathrm{C}$
圧縮圧力	5MPa
加圧時間	$5 \mathrm{min}$



図 2.1 ナイロンの準備

作成した試料は以下の図 2.2,2.3 のようなものである。



図 2.2 ナイロン試料.上からの写真

図 2.3 ナイロン試料. 横からの写真

2.2.2 長繊維強化樹脂の粘弾性測定用試料の作成

- 1. NCC において LFT-D 法によって作成された平板上の長繊維強化樹脂を電動ノコギリを用いて一 辺 25mm の正方形に加工した。
- 2. 正方形に加工された試料を実験の直前まで真空乾燥機 100 ℃の中で保管、乾燥を行った。乾燥時間 は 12 時間以上とった。

概要を図 2.4 に示す。



1.一辺 25mm の正方形に切断



- 2.真空乾燥機内で
 90℃で保管、乾燥
- 図 2.4 長繊維強化樹脂の準備

作成した試料は以下の 2.5,2.6 のようなものである。



図 2.5 長繊維強化樹脂試料.上からの写真

図 2.6 長繊維強化樹脂試料. 横からの写真

本来、試料は動的粘弾性試験で使う装置の治具に合わせて円形でなければいけない。治具からはみ出し た部分の影響が結果に出てしまうことがある。ナイロン試料は治具に合うように円形にした(図 2.2 参 照)。一方、長繊維強化樹脂では加工上の利便性から図 2.5 に示すように方形とした。

長繊維強化樹脂の予備実験として事前に角を切り8角形にして円形に近づけた長繊維強化樹脂の試料 と、正方形の試料図2.5の二つで測定を行った。その結果、二つの試料の測定結果に大きな違いは見られ なかった。試料の形状による影響はないものとした。

また、試料の厚みもナイロン6と長繊維強化樹脂では異なる。厚みを揃えられていない理由は加工の難 しさである。試料の厚みの違いにより、試料に与えられるひずみ、温度の均一性に違いが現れる可能性が ある。また、試料厚みよりも長い炭素繊維の影響も本来考慮される必要がある。これらの影響は本研究で は考慮できなかった。今後の課題である。

2.3 動的粘弾性試験

レオメーターは Anton paar 社の MCR-301 を使用した。実験中は試料の劣化を防ぐため窒素で実験装置内を満たして実験を行った。窒素の流量は 200ln/h 以上とした。

2.3.1 ナイロン6の動的粘弾性試験

時間変化

ナイロン6は温度、時間によって物性が変化する¹⁷⁾。試料の時間変化が結果にもたらす影響を評価するため一定周波数、一定温度の条件下で粘弾性応答の時間変化を観察した。

試験は以下の表 2.4 の条件で行った。

条件	值
治具	25mm パラレルプレート
角周波数	$30 \mathrm{rad/s}$
ひずみ振幅	1%
温度	$250~^\circ\mathrm{C}$
gap	$0.8\mathrm{mm}$

表 2.2 時間変化:測定条件

ここからナイロン6が時間的に安定になるまでの時間を決定し、次の温度を変化させる実験における待 機時間を決定した。

温度変化

動的粘弾性試験は表 2.3 の条件で行った。

条件	值
治具	25mm パラレルプレート
待機時間	3h
温度変化率	$1.5~^{\circ}\mathrm{C/min}$
角周波数	1, 3, 10, 30 rad/s
ひずみ振幅	1%
温度範囲	195∼240 °C
法線応力	0.5N

表 2.3 温度変化:粘弾性試験条件 (ナイロン 6)

表 2.3 の条件にした理由を述べる。

• 温度変化率

実験の利便性と試料内の温度分布の抑止の観点から温度変化率は $1.5 \,^{\circ}$ C/min とした。温度の変化 は $0.8 \,^{\circ}$ C/min, $1.0 \,^{\circ}$ C/min, $5 \,^{\circ}$ C/min でもそれぞれ測定を行った。まず $0.8 \,^{\circ}$ C/min, $1.0 \,^{\circ}$ C/min に ついて。測定では試料による誤差をなくす為にに一つの試料で異なる周波数の実験を行っている。 $0.8 \,^{\circ}$ C/min, $1.0 \,^{\circ}$ C/min では実験が長時間になり利便性が悪く、測定に適さなかった。 $5 \,^{\circ}$ C/min について。温度変化が大きいとレオメーターの温度の測定値と実際の試料の温度に差が生じてしま うことを考えた。 $5 \,^{\circ}$ C/min では試料内の温度分布の均一性が疑わしかった。

• 角周波数

動的粘弾性試験では 0.5 ℃の温度の変化の間に 3 周期必要とされている ¹⁸⁾。温度変化が 1.5 ℃で あるため 20 秒の間に 3 周期測定できる最小の周波数が 1rad/s である。また、フラクタル次元の解 析で角周波数の対数を取る。そのことを考慮に入れ、対数表示した際に等間隔になるように他の周 波数を 3,10,30rad/s と決めた。

- ひずみ振幅ひずみ振幅は線形粘弾性挙動が確保されるように、測定結果にひずみ振幅依存性がない
 範囲かつ十分な信号強度が得られるように選ばれるべきである。本研究では、まず温度一定、角周
 波数一定の条件でひずみ振幅を変化させる実験を行い、上記の条件を満たす振幅範囲を決めた。次
 に tan δ の温度依存性を見る実験において、ひずみ振幅を変えてゾル-ゲル転移の観測に適したひずみ振幅を1%と選んだ。
- 温度範囲

まず、広い範囲で温度を変化させおおよその転移温度を見積もった。結果に基づきゾルーゲル転移 を観測できる最狭の温度範囲に設定した。

法線応力試料に加えるひずみを制御するため、本来、動的粘弾性試験では治具とステージの間の間隔(gap)を一定にする必要がある。本研究でもまずgapを一定に保つ実験を行った。しかし、転移点付近で急激に粘度、G'、G"が上昇、下降すること、ゾルーゲル転移によって試料の体積が収縮、膨張してしまうこと、および試料の収縮によって試料と治具の間で滑りが発生することによりgap及びひずみ振幅が一定に保てず、良好な測定ができなかった。このような問題を解決するため、本研究ではある一定の応力を法線方向に加え、治具を試料に押し付けて実験を行った。法線応力を法線応力を与えたことによる結果への影響は評価できておらず、今後の課題である。

温度変化の測定については 30 rad/s 降温測定 $\rightarrow 30 \text{rad/s}$ 昇温測定 $\rightarrow 10 \text{rad/s}$ 降温測定 $\rightarrow \cdots \rightarrow 1 \text{rad/s}$ 昇 温測定の順番で測定を行った。試料は同じものを用いて、試料ごとの違いは測定できていない。

2.3.2 長繊維強化樹脂の動的粘弾性試験

時間変化

ナイロンと同様に時間による変化を実験した。時間変化の試験は以下の表 2.4 の条件で実験を行った。

条件	值
治具	20mm パラレル/スパイクプレート
角周波数	$30 \mathrm{rad/s}$
ひずみ振幅	0.1%
温度	$250~^\circ\mathrm{C}$
法線応力	$5\mathrm{N}$

表 2.4 時間変化:測定条件

ここから長繊維強化樹脂が時間的に安定になるまでの待機時間を決定し、次の温度変化の試験を行った。

温度変化

実験条件は以下の表表 2.5 の通りである。

条件	值
治具	20mm パラレル/スパイクプレート
待機時間	$10 \mathrm{min}$
温度変化率	$1.5~^\circ\mathrm{C/min}$
角周波数	$1,3,10,30 \mathrm{rad/s}$
ひずみ振幅	0.1%
温度範囲	195~240 °C
法線応力	$5\mathrm{N}$

```
表 2.5 温度変化:測定条件
```

表 2.5 の条件にした理由を述べる。

治具について。ナイロンと同様の 25mm パラレルプレートで長繊維強化樹脂を測定した。測定結果か らパラレルプレートがスリップすることが原因で測定できなかった。そこでスリップを防ぐためにスパイ クのついた治具を使った。

温度変化、角周波数、ひずみ振幅、温度範囲、法線応力についてはナイロンと同様の検討をして設定 した。

温度変化の測定については 30rad/s 降温測定→ 30rad/s 昇温測定→ 10rad/s 降温測定→…→ 1rad/s 昇 温測定の順番で測定を行った。

長繊維強化樹脂はナイロン6よりもさらに試料による誤差が大きい。測定を複数回、それぞれ別の試料

で行った。そこから試料による誤差を評価した。長繊維強化樹脂の VF20、VF30 について 3 つずつ測定 をした。それぞれのサンプルを VF20-1、VF20-2、VF20-3、VF30-1、VF30-2、VF30-3 とし区別をし た。全ての試料について同条件で準備をした。

2.4 DSC による結晶化度測定

DSC 測定は TA INSTRUMENTS 社の Q2000 を使用して測定した。

2.4.1 ナイロン6のDSC 測定

ナイロンは動的粘弾性試験で使用したコイン状に成形した試料図 2.2, 2.3 を切断して使用した。実験条件は以下の通りである。

表 2.6 ナイロン 6:測定条件

条件	値
温度変化	$1.5~^{\circ}\mathrm{C/min}$
温度範囲	170∼240 °C
試料重量	$23 \mathrm{mg}$

DSC では動的粘弾性試験の条件に合わせて温度変化を 1.5 ℃/min とした。DSC では測定の安定性を 確かめるために昇温と降温を3回繰り返し、十分に再現性が得られるデータが取れるまで行った。2回目 と3回目でほぼ同じ測定データが得られ、再現性が確かめられた。解析には2回目のデータを使用した。 測定は一回のみで試料による違いは考慮していない。

2.4.2 長繊維強化樹脂の DSC 測定

長繊維強化樹脂はは動的粘弾性で使用している試料図 2.5, 2.6 を削り取ったものを使用した。

長繊維強化樹脂では使用する試料重量が少ない。その為、長繊維強化樹脂を削り出した段階で試料の炭 素繊維の体積分率が設定している値と異なる可能性がある。本実験ではこの可能性については考慮してい ない。また DSC の測定は1 試料でのみ行った。

実験条件は以下の通りである。

条件	値
温度変化	$1.5~^{\circ}\mathrm{C/min}$
温度範囲	170∼240 °C
試料重量	VF30 14mg
	VF20 $12mg$

表 2.7 長繊維強化樹脂:測定条件

長繊維強化樹脂では、VF30、VF20ともに同じ条件で測定している。 DSC の実験データから結晶化度を解析した。解析方法は以下の通りである。

- 1. 熱容量のグラフにおいてベースラインを決定する。この時に決めたベースラインは赤線で第3章図 3.9,3.12,3.15 に示した。
- 2. 熱容量を温度で積分をして転移エンタルピーを算出した。

3. 転移エンタルピーを 1g あたりのものに変換する。その際、試料重量の値を使った。炭素繊維が混 合されている試料では、ナイロンの質量を求める際にナイロンと炭素繊維の密度が必要となる。そ の際、以下の表 2.8 の値を使った。

表 2.8 ナイロンと炭素繊維の密度

項目	密度 $[g/cm^3]$
ナイロン6	1.13
炭素繊維	1.80

4. ナイロン6の 100% 結晶の融解熱の文献値 159J/g⁴⁾ を使い結晶化度を求めた。 結晶化度 ϕ は測定で得られた転移エンタルピー H と 100% 結晶時の融解熱 ΔH_{100} をつかって以下のように知られている。

$$\phi = \frac{H}{\Delta H_{100}} \tag{2.1}$$

以上の方法から結晶化度の温度変化を示した図が第3章図 3.10, 3.13, 3.16 である。

また、ベースラインの第3章の図 3.9, 3.12, 3.15 にそれぞれの熱容量のピーク温度を示している。

第3章

結果

3.1 動的粘弾性試験

3.1.1 ナイロン6

時間変化

測定を表 2.4 の条件で行い、tan δ の時間変化を観測した。結果は以下の図 3.1 である。赤の線は実際の測定結果、青の線は実験結果をフィッティングしたものである。フィッティング関数は

$$y = y_0 + A \exp\left\{\frac{-(x - x_0)}{\tau}\right\}$$
(3.1)

を使った。

図 3.1 とのフィッティングパラメーターは $y_0 = 9.34, A = 19.8, \tau = 55.3, x_0 = 0.03$ である。



図 3.1 250 °Cでのナイロンの $\tan \delta$ の時間変化。横軸は時間(分)、縦軸は $\tan \delta$ 。赤線は測定値。青線は式 3.1 によってフィッティング結果。

測定結果から180分経過したところで試料が安定し、試料の時間変化が測定結果に与える影響は10%以下になったことを確認した。この結果から次節に述べる実験の測定前の処理条件を以下の表3.1のように 設定した。

表 3.1 ナイロン:測定前の熱処理条件

条件	値
待機時間	3h
温度	250 °C

温度変化

時間変化の測定から表 3.1 の条件で試料を準備した。準備した試料を使い、動的粘弾性試験で tan δ の 温度変化を測定した。図 3.2 はそれぞれの周波数でのグラフを色で分けたものである。昇温測定と降温 測定を一緒にグラフにしてある。図 3.2 を見ると角周波数によらず tan δ の値が一定値になっている温度 が存在する (クロスポイント)。この温度が転移温度 T_{gel} となる。 T_{gel} のおおよその温度はグラフに示 す。正確な温度については後述する表 3.5 に示す。また、tan δ の値は高温側の方が大きく、低温側では 小さい。前章 1.3 で述べたように、ナイロンは高温では粘性体的であり、低温側では弾性体的であると言 える。ただし、 T_{gel} での tan δ の値は 1 よりも大きく、臨界ゲル状態においても G'' > G' である。いず れにしても、低温になることで樹脂が固化していく状態変化を図 3.2 はあらわしている。

また「高温→低温」の固化と「低温→高温」の溶融では転移温度が異なる。結晶性高分子では固化温度 と融解温度が異なることから、転移温度の違いが観測されるのは妥当である¹⁹⁾。



図 3.2 ナイロン6の tan δ の温度依存性。Cooling は降温測定、Heating は昇温測定を示す。横軸は 温度、縦軸は tan δ を表す。線の色の違いは測定の角周波数の違いを表し、青、赤、橙、緑の順に 1, 3, 10, 30rad/s である。 T_{qel} の矢印の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわかる。

転移温度 *T_{gel}* は 3.1.4 節の表 3.5 のように決められた。代表転移温度とした温度の算出、誤差範囲については 3.1.4 で述べる。

3.1.2 長繊維強化樹脂の動的粘弾性試験

時間変化

ナイロン 6 と同様に試料の時間変化の試験を行った。その結果が図 3.3 である。赤の線は実際の測定 結果、青の線は実験結果をフィッティングしたものである。フィッティング関数は式 3.1 を使用した。 フィッティングパラメーターは $y_0 = 0.404, A = 0.331, \tau = 4.32, x_0 = 0.03$ である。



図 3.3 250 ℃での長繊維強化樹脂-VF30 の tan δ の時間変化。横軸は時間(分)、縦軸は tan δ。赤線 は測定によって実際に得られた値。青線はフィッテイング関数 3.1 によってフィッティングされた結 果。測定値が乱れているのは測定中に試料がずれたことによると考えられる。

この結果から10分で安定し、試料の時間変化が測定結果に与える影響は10%以下になったことを確認した。ナイロンに比べて安定化までの時間が短い。これはNCCでのLFT-D過程における熱履歴のためだと考えられる。途中計測に乱れがあるが、装置内の試料が測定による振動によってずれたことによる誤差だと考えられる。この結果から長繊維強化樹脂での待機時間は10分にした。

ここから長繊維強化樹脂での測定は以下の表 3.2 ように設定した。

表 3.2 長繊維強化樹脂:測定前の熱処理条件

条件	値
待機時間	$10 \mathrm{min}$
温度	$250\ ^\circ\mathrm{C}$

温度変化

VF30

VF30 では試料を変えて3回測定を行った。長繊維強化樹脂の VF30-1 での tan δ の温度変化は図 3.4 のようになった。ナイロンの測定結果図 3.2 と同様に図 3.4 はそれぞれの周波数でのグラフを色で分けてある。昇温測定と降温測定を一緒に示した。

クロスポイントの温度が転移温度 T_{gel} となる。 T_{gel} の温度はグラフに記載してある。正確な温度については後述する表 3.6 を参照。転移温度はナイロンとほとんど変わらなかった。高温側では tan δ が大き



図 3.4 長繊維強化樹脂 VF30-1 の tan δ の温度依存性。Cooling は降温測定、Heating は昇温測定。 横軸は温度、縦軸は tan δ を表す。線の色の違いは測定の角周波数の違いを表し、青、赤、橙、緑の 順に 1, 3, 10, 30rad/s である。 T_{gel} の矢印の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわ かる。

く、低温側では tan δ が小さい。ただし T_{gel} においては tan $\delta < 1$ であり、臨界ゲルでは G'' < G' であ る点がナイロンと異なる。いずれにしても、ナイロンと同様に固化、溶融を表している。

ナイロンと比較すると $\tan \delta$ の値が全体的に小さい。高温の状態でもすでに $\tan \delta < 1$ であることから、 弾性的な要素が大きことがわかる。これは繊維が入ることによって強度が上がっていることから妥当な結 果である。

各角周波数の大小関係がナイロンと異なる。ナイロンでは 1rad/s が最も大きく 30rad/s が最も小さい。一方長繊維強化樹脂では 30rad/s が最も大きく 1rad/s が最も小さい。

また、転移温度近傍、特に降温測定に特徴的な挙動が見られる。転移温度になる前に一度 $\tan \delta$ が大き くなり、その後減少をしている。この $\tan \delta$ の変化はナイロンでは観察されなかったものである。この $\tan \delta$ の変化については第4章の考察で述べる。

VF20%

VF20 では試料を変えて3回測定を行った。長繊維強化樹脂の VF20-1 での $\tan \delta$ の温度変化は以下の 図 3.5 のようになった。

図 3.5 はそれぞれの周波数でのグラフを色で分けてある。昇温測定と降温測定を一緒に示した。

クロスポイントの温度が転移温度 T_{gel} となる。 T_{gel} のおおよその温度はグラフに記載してある。正確 な温度は後述する表 3.6 を参照。



図 3.5 長繊維強化樹脂 VF20-1 の tan δ の温度依存性。Cooling は降温測定、Heating は昇温測定。 横軸は温度、縦軸は tan δ を表す。線の色の違いは測定の角周波数の違いを表し、青、赤、橙、緑の 順に 1, 3, 10, 30rad/s である。 T_{gel} の矢印の部分で線が交差しており臨界ゲル状態であることがわ かる。

VF20は VF30と似た結果となり、炭素繊維の体積分率は結果に大きな違いを及ぼさなかった。

3.1.4 節の表 3.6 にそれぞれの長繊維強化樹脂試料の T_{gel}の結果をまとめる。長繊維強化樹脂試料は VF20、VF30 についてそれぞれ3つずつ測定をした。代表転移温度とした温度の算出、誤差範囲につい ては 3.1.4 で述べる。

降温測定、昇温測定ともに VF20 の方が *T_{gel}* がわずかに高い。しかし誤差を含めると同程度と言える。 また全体として誤差範囲は1℃程度になった。

試料による誤差、測定の曖昧さを考慮して以下の計算を行い結果をまとめる。

各試料の誤差範囲から最も大きい誤差を全体の誤差とした。代表転移温度を平均して転移温度を求めた。その結果が以下の表 3.3 である。

試料名	測定条件	転移温度
ナイロン	降温測定	$204.6^\circ\mathrm{C}\pm0.5^\circ\mathrm{C}$
	昇温測定	$224.5^\circ\mathrm{C}\pm0.4^\circ\mathrm{C}$
VF30	降温測定	$203.{}_8^\circ\mathrm{C}\pm0.5^\circ\mathrm{C}$
	昇温測定	$220.{_2}^\circ\mathrm{C}\pm0.4~^\circ\mathrm{C}$
VF20	降温測定	$2053^\circ\mathrm{C}\pm0.6~^\circ\mathrm{C}$
	昇温測定	$2214^{\circ}\mathrm{C}\pm0.7^{\circ}\mathrm{C}$

表 3.3 動的粘弾性試験による転移温度結果まとめ

3.1.3 フラクタル次元の解析

動的粘弾性試験の結果から、臨界ゲル状態での結晶のフラクタル次元を解析する^{15,16)}。フラクタル次 元の導出については前章 1.6 で述べた。

フラクタル次元の解析をするために式 1.9 の臨界指数 n を求める。n は動的粘弾性試験のデータから求 められる。T_{gel} での各角周波数の損失弾性率(G'')と貯蔵弾性率(G')の値を取得し、その値を周波数 に対して示すと図 3.6 のようになる。以下の図 3.6 はナイロン 6 の実験結果のものを取り出した。



図 3.6 ナイロン6の T_{gel} における G'G'' 周波数依存性. 横軸は角周波数の対数を取った値。縦軸は G', G''の対数をとったもの。+が実験値、直線がベキ乗則でのフィッティング結果を示す。青い線は G''を、赤い線は G'を示している。温度は Cooling 側が 204.3 °C、Heating 側が 224.0 °Cでの値。

図 3.6 から *G'*, *G''* を ω の指数関数でフィッティングし,臨界指数 n を求めた。n の値から式 1.12 より フラクタル次元を求める。*G'* と *G''* は本来同じ傾きになるはずだが、測定では多少のズレが生じた。フ ラクタル次元としては *G'* から算出されたものを使う。なお誤差の算出時に *G''* の傾きも使用する。誤差 については後述する。

以下の表に各試料で計算した結果を 3.1.4 節の表 3.7 にまとめる。代表フラクタル次元の算出、誤差範 囲については 3.1.4 で述べる。 また、この結果から誤差範囲が最も大きいものを全体の誤差範囲とした。フラクタル次元については平 均を求める。試料についてまとめたものが表 3.4 となった。

試料名	測定条件	フラクタル次元
ナイロン	降温測定	6 ± 4
	昇温測定	3 ± 1.5
VF30	降温測定	0.34 ± 0.1
	昇温測定	0.26 ± 0.03
VF20	降温測定	0.40 ± 0.09
	昇温測定	0.12 ± 0.05
-		

表 3.4 動的粘弾性試験によるフラクタル次元まとめ

フラクタル次元はナイロンでは高い値となり、長繊維強化樹脂では低い値となった。VF20 と VF30 で は大きな差は見られなかった。

昇温測定と降温測定でフラクタル次元に差があることがわかった。すべての試料で降温測定の方が昇温 測定に比べて低い。このことから、昇温と降温で臨界ゲル状態での構造が違うことが考えられる。

このフラクタル次元から臨界ゲル時のモデルを第4章で考察した。

3.1.4 誤差の導出

解析方法および実験における誤差の算出について述べる。

下の図 3.7 はナイロン6の測定ナイロン6の測定図 3.2 の降温測定のクロスポイント付近を拡大したものである。



図 3.7 転移温度の温度範囲。ナイロン6の測定図 3.2 で降温時のデータを拡大したものである。点線の間が臨界ゲル状態になっていると判定した範囲を示す。

測定の曖昧さから、クロスポイントが一点には定まらない。そこで本研究では、異なる周波数でのデー タ系列間で得られたすべてのクロスポイントを取得した。クロスポイントにおける温度が最大の箇所と最 小の箇所から転移温度の範囲を定義した。これが図 3.7 の点線の範囲である。この時決めた転移温度の温 度範囲が表 3.5, 3.6 の誤差範囲になる。

表 3.5 ナイロンの T_{gel} (誤差付き)

	代表転移温度	誤差範囲
降温測定	204.6 °C	203.9∼204.9 °C
昇温測定	$224.5\ ^\circ\mathrm{C}$	223.9 ~ 224.6 °C

表 3.6 長繊維強化樹脂の T_{gel} (誤差付き)

試料名	測定条件	代表転移温度	誤差範囲
VF30-1	降温測定	204.0 °C	203.9~204.2 °C
	昇温測定	$220.4~^\circ\mathrm{C}$	220.0~220.7 °C
VF30-2	降温測定	204.0 °C	203.9 ~ 204.2 °C
	昇温測定	220.3 °C	219.7 ~ 220.7 °C
VF30-3	降温測定	203.3 °C	203.1~203.5 °C
	昇温測定	219.9 °C	219.4 ~ 220.3 °C
VF20-1	降温測定	$205.4~^\circ\mathrm{C}$	$205.0 \sim 205.7 \ ^{\circ}\text{C}$
	昇温測定	$221.5\ ^\circ\mathrm{C}$	220.9 ~ 221.8 °C
VF20-2	降温測定	$205.3~^{\circ}\mathrm{C}$	$204.9 \sim 205.6 \ ^{\circ}\text{C}$
	昇温測定	$221.5~^{\circ}\mathrm{C}$	220.8 ~ 222.0 °C
VF20-3	降温測定	$205.2~^\circ\mathrm{C}$	$204.5 \sim 205.6 \ ^{\circ}\text{C}$
	昇温測定	221.3 °C	220.4~221.9 °C

転移温度の温度範囲にあるすべての温度でフラクタル次元を解析する。本来なら G' と G" からそれぞ れ出されたフラクタル次元が同じ値を持つことが望ましい。本測定では同じ値にはならなかった。そこ で、転移温度の温度範囲で G' と G" からそれぞれ出されたフラクタル次元が最も近い値を持つ時の温度 を代表の固化温度、その時のフラクタル次元を代表のフラクタル次元とした。

この計算で求められた温度、フラクタル次元が表 3.5,3.6の代表温度、表 3.7のフラクタル次元である。

試料名	測定条件	フラクタル次元	誤差範囲
ナイロン	降温測定	6	$2\sim 9$
	昇温測定	3	$1\sim\!\!\!\!\sim 4$
VF30-1	降温測定	0.36	$0.30 \sim 0.40$
	昇温測定	0.30	$0.24 \sim 0.30$
VF30-2	降温測定	0.33	$0.27 \sim 0.36$
	昇温測定	0.23	$0.21 \sim 0.26$
VF30-3	降温測定	0.33	$0.22 \sim 0.40$
	昇温測定	0.26	$0.23 \sim 0.26$
VF20-1	降温測定	0.46	$0.39 \sim 0.47$
	昇温測定	0.15	0.11~0.17
VF20-2	降温測定	0.35	$0.31 \sim 0.36$
	昇温測定	0.10	0.08~0.12
VF20-3	降温測定	0.40	$0.30 \sim 0.42$
	昇温測定	0.11	$0.09 \sim 0.17$

表 3.7 臨界ゲルのフラクタル次元の結果

この表の誤差で最も大きい範囲の誤差を使って、表 3.4 を計算した。

3.2 DSC による結晶化度測定

ナイロン6のDSCでは1回目の結果が2回目3回目と比べずれていることがわかる。このズレは試料の履歴によるもので採用しない。そこで、2回目のデータを使用した。ナイロンの測定結果の3回目の データと2回目のデータで熱容量の値を比べると相対誤差は2%以下であった。

熱容量の固化時のピーク温度を T_{pc} 、融解時のピーク温度を T_{pm} とした。



3.2.1 ナイロン6の DSC 測定

図 3.8 ナイロン6の熱容量の温度変化。横軸は温度、縦軸は熱容量を表す。下側の線が降温時、上側の線が昇温時の挙動を示す。各線の色が何回目のデータなのかを表す。

図 3.8 にナイロン6の熱容量の温度変化を示す。下側の線が降温時、上側の線が昇温時の結果を示す。 熱容量のピークは結晶化発熱と融解吸熱に対応する。系の非平衡性により結晶化は融解よりも低温で観察 される。一回目の測定データが2回目3回目に比べてずれていることがわかる。一方2回目3回目はずれ が少ない。結果が異なるのは試料の熱履歴によるものと考え、以降の解析には使用しなかった。図 3.8 か ら2回目の実験データを使って結晶化度を計算した。



図 3.9 ナイロン6の2回目の熱容量測定結果に対するベースラインとピーク温度。横軸は温度、縦軸 は熱容量を表す。赤い線が結晶化度の測定で設定したベースラインを示す。 T_{pc} は固化時のピーク温 度、 T_{pm} は融解時のピーク温度をそれぞれ示す。

Z.Zhang らの研究 ⁵⁾ では $T_{pc} = 180 \,^{\circ}$ C、 $T_{pm} = 223 \,^{\circ}$ C となった。試料の状態、温度変化の速度が違う ため正確な比較は難しいが、 T_{pc} 、 T_{pm} ともに Z.Zhang らの研究におおよそ近い値が測定された。



図 3.10 ナイロン6の結晶化度の温度変化。横軸は温度、縦軸は結晶化度 ϕ を表す。(0 < ϕ < 1) 赤 い線は昇温測定、青い線は降温測定の結果を示す。

十分低温で結晶化度はおよそ 30% になった。この値は J. Liang らの研究⁶⁾の値に近く、妥当な結果 となった。昇温と降温で到達結晶化度(結晶化度のグラフで結晶化度に温度による変化が見られなくなっ た時の結晶化度。)に違いが出ている。これはベースラインの取り方によるもので、実験誤差である。

3.2.2 長繊維強化樹脂の DSC 測定

VF30%



図 3.11 長繊維強化樹脂 VF30 における熱容量の温度変化。横軸は温度、縦軸は熱容量を表す。下側の線が降温時、上側の線が昇温時の挙動を示す。各線の色が何回目のデータなのかを表す。

図 3.11 長繊維強化樹脂 VF30 における熱容量の温度変化を示す。下側の線が降温時、上側の線が昇温 時の挙動を示す。ナイロンの場合と同様に、結晶化は溶融よりも低温で観測されている。また1回目の データは試料の熱履歴の影響が大きいと考えて2回目の実験データを使って結晶化度を計算した。3回目 のデータがないが、3回目の実験は2回目と変化が小さいことを確認して、測定を途中で中止した。その ため、3回目のデータは掲載していない。



図 3.12 長繊維強化樹脂 VF30 に対する 2 回目の熱容量測定におけるベースラインとピーク温度。横軸は温度、縦軸は熱容量を表す。図 3.11 の 2 回目の実験データを青線で示す。赤い線が結晶化度の測定で設定したベースラインを示す。*T_{pc}* は固化時のピーク温度、*T_{pm}* は融解時のピーク温度を示す。

Z.Zhang らの研究 ⁵⁾ では体積分率 30% での測定はされておらず T_{pc} 、 T_{pm} を比較することはできな かった。ナイロンと比べると T_{pc} は高温側に、 T_{pm} は低温側になっている。このことから、繊維が入るこ とによってピーク温度がより早い段階で来ることがわかる。



図 3.13 長繊維強化樹脂 VF30 の結晶化度の温度変化。横軸は温度、縦軸は結晶化度 ϕ を表す。 (0 < ϕ < 1) 赤い線は昇温測定、青い線は降温測定の結果をそれぞれ示す。

十分低温で結晶化度はおよそ 50% になった。ナイロンに比べると結晶化度は大きくなった。繊維に よって結晶化が促進されていることが考えられる⁵⁾。しかし、この結果は J. Liang らの研究⁶⁾とは異 なった。J. Liang らの研究では炭素繊維が多すぎる(20% くらい)と逆に結晶化度が下がっている結果 になっている。本研究で用いたナイロン6では炭素繊維が多すぎる状態になっておらず、結晶化が促進さ れている考えられる。ナイロンの測定と同じく昇温と降温で到達結晶化度に違いが出ている。これはベー スラインの取り方によるもので、実験誤差である。

VF20%



図 3.14 長繊維強化樹脂 VF20 における熱容量の温度変化。横軸は温度、縦軸は熱容量を表す。下側の線が降温時、上側の線が昇温時の挙動を示す。各線の色が何回目のデータなのかを表す。

一回目のデータが試料の履歴で2回目3回目に比べてずれていることがわかる。一方2回目3回目はず れが確認できないほどであった。図 3.14 から2回目の実験データを使って結晶化度を計算した。



図 3.15 長繊維強化樹脂 VF20 に対する 2 回目の熱容量測定におけるベースラインとピーク温度。横軸は温度、縦軸は熱容量を表す。図 3.14 の 2 回目の実験データを青線で示す。赤い線が結晶化度の測定で設定したベースラインを示す。*T_{pc}* は固化時のピーク温度、*T_{pm}* は融解時のピーク温度を示す。

Z.Zhang らの研究 ⁵⁾ では $T_{pc} = 187 \, ^{\circ} \mathbb{C}$ 、 $T_{pm} = 223 \, ^{\circ} \mathbb{C}$ であり温度変化率が異なるため正確な比較はで きないものの、 T_{pc} 、 T_{pm} ともに近い値となった。また、VF30 の T_{pc} 、 T_{pm} とほぼ同じ値が測定された。



図 3.16 長繊維強化樹脂 VF20 の結晶化度の温度変化。横軸は温度、縦軸は結晶化度 ϕ を表す。 (0 < ϕ < 1) 赤い線は昇温測定、青い線は降温測定の結果をそれぞれ示す。

十分低温で結晶化度はおよそ 50% になった。VF30 同様、炭素繊維によって結晶化が促進されている

ことが確認できる。到達結晶化度はナイロンと VF30 の中間の結果になった。ナイロンの測定と同じく 昇温と降温で到達結晶化度に違いが出ている。これはベースラインの取り方によるもので、実験誤差で ある。

以上の 3.2 の結果からすべて試料における結晶化度の温度変化を図 3.17 に、 T_{pc} 、 T_{pm} を表 3.8 にまとめた。



図 3.17 全試料の結晶化度の温度依存性。横軸は温度、縦軸は結晶化度 ϕ を表す (0 < ϕ < 1)。左側 が降温時、右側が昇温時の挙動を示す。各線の色が各試料を表し、赤、青、緑の線がそれぞれナイロン 6、VF20、VF30 を示す。

試料名	T_{pc}	T_{pm}
ナイロン6	199 °C	$223~^{\circ}\mathrm{C}$
VF30	$203~^\circ\mathrm{C}$	220 °C
VF20	$203 \ ^\circ \mathrm{C}$	220 °C

表 3.8 ナイロンと長繊維強化樹脂の熱容量のピーク温度 Tpc、Tpm

ナイロン6の到達結晶化度は 30% と J. Liang らの研究⁶⁾ とおおよそ一致する。また、長繊維強化樹 脂の結晶化度が高くなっていることも Z.Zhang らの研究⁵⁾の結果と同じになった。炭素繊維が結晶化を 促進していることを支持する結果となった。到達結晶化度は VF30 が高く、VF30 に比べると VF20 では 低いことがわかる。炭素繊維の体積分率が大きいほど結晶化が進みやすいと言える。またこのことから、 少なくとも DSC で使った試料は VF20 と VF30 で炭素繊維の体積分率に違いがあったと言える。また想 定している炭素繊維の体積分率の値に近い割合だったとのではないかと考えた。

 T_{pc} 、 T_{pm} はナイロンと長繊維強化樹脂(VF30,VF20)の間では違いがあった。しかし VF20、VF30の間では違いが見られなかった。Z.Zhang らの研究では炭素繊維の量の違いでも T_{pc} 、 T_{pm} の変化は観測

されている。本実験では Z.Zhang らとは炭素繊維と樹脂の比率が異なる。Z.Zhang らはもっと低い炭素 繊維の割合で測定を行っているため、低い炭素繊維の割合で試験をすれは炭素繊維の体積分率の違いが現 れると考えられる。

3.3 動的粘弾性試験と DSC 測定の比較

3.1,3.2 の結果から動的粘弾性試験の結果と DSC の結果を比較する。 $\tan \delta$ と結晶化度の温度変化を試料ごとに比較したものが下の図 3.18,3.19,3.20 である。図中では特に、動的粘弾性試験から得られる転移 温度 T_{gel} を緑色の縦線で示した。この線から T_{gel} での結晶化度の値が評価できる。

3.3.1 ナイロン



図 3.18 ナイロン6における結晶化度(上図)と tan δ (下図)の温度変化。図 3.2 と図 3.10 のグラフを同温度軸で上下に並べた。横軸は温度、下の縦軸は tan δ を、縦軸は結晶化度 $\phi(0 < \phi < 1)$ を表す。Cooling の青線は降温測定、Heating の赤線は昇温測定。緑色の縦線は転移温度 T_{gel} を表す。転移温度での結晶化度は上の結晶化度 ϕ のグラフに矢印で示されている。

転移温度での結晶化度を見ると降温時では $\phi \ll 1\%$, 昇温時では $\phi \sim 1\%$ と小さいことがわかる。この 結果から臨界ゲル状態では結晶化度が小さいことがわかる。降温時と昇温時では結晶化度だけでなくフラ クタル次元も異なっており、臨界ゲルの構造が違うことが示唆される。臨界ゲルの構造については第4章 で考察する。



図 3.19 長繊維強化樹脂 VF30 における結晶化度(上図)と tan δ (下図)の温度変化。図 3.4 と 図 3.13 のグラフを同温度軸で上下に並べた。横軸は温度、下の縦軸は tan δ を、縦軸は結晶化度 $\phi(0 < \phi < 1)$ を表す。Cooling の青線は降温測定、Heating の赤線は昇温測定。緑色の縦線は転移温 度 T_{qel} を表す。転移温度での結晶化度は上の結晶化度 ϕ のグラフに矢印で示されている。

降温測定の転移温度での結晶化度を見ると $\phi \sim 5\%$ とナイロン6に比べれば大きいものの、小さい値と なった。長繊維強化樹脂 VF30 でも降温時の臨界ゲル状態では結晶化度が低いことがわかる。一方昇温測 定の転移温度での結晶化度は $\phi = 21\%$ と降温測定やナイロンの結果と比べると大きい。ナイロンでも昇 温測定と降温測定の結晶化度の違いは見られたが VF30 では昇温測定と降温測定の結晶化度の違いがよ り顕著に現れた。この原因は繊維周辺での結晶化によるものと考えられるが、詳細は第4章で考察する。



図 3.20 長繊維強化樹脂 VF20 における結晶化度(上図)と $\tan \delta$ (下図)の温度変化。図 3.5 と 図 3.16 のグラフを同温度軸で上下に並べた。横軸は温度、下の縦軸は $\tan \delta$ を、縦軸は結晶化度 $\phi(0 < \phi < 1)$ を表す。Cooling の青線は降温測定、Heating の赤線は昇温測定。緑色の縦線は転移温 度 T_{gel} を表す。転移温度での結晶化度は上の結晶化度 ϕ のグラフに矢印で示されている。

VF20 では、降温時の転移温度 T_{gel} での結晶化度が $\phi \sim 1\%$ となり、ナイロンと VF30 の中間の結果 となった。長繊維強化樹脂 VF20 でも降温時、結晶化のはじめの段階で、臨界ゲル状態になっていること がわかる。臨界ゲルの状態は繊維の量によって変化することが分かった。炭素繊維の量が多いと T_{gel} で の結晶化度も大きくなる傾向がある。一方、昇温測定の転移温度での結晶化度は $\phi = 12\%$ と降温測定や ナイロンの結果と比べると大きい。昇温測定の転移温度での結晶化度もナイロンと VF30 の転移温度で の結晶化度の中間の結果となった。

3.3.4 *G'*, *G''* の温度変化

ナイロンと長繊維強化樹脂の G', G'' を比較する。下の図 3.21,3.22 はナイロン6 と長繊維強化樹脂 VF30-1 の動的粘弾性試験から得られる降温測定の 30rad/s の G', G'' の温度変化を示したものである。



図 3.21 ナイロン6の G', G" の温度変化. 縦 軸が G', G" の対数プロット、横軸が温度を表 す。ナイロン6の降温測定の 30rad/s 測定結 果を G', G" にして示した。赤線が貯蔵弾性 率 G'、青線が損失弾性率 G" を表す。

図 3.22 長繊維強化樹脂の G', G" の温度変 化. 縦軸が G', G" の対数プロット、横軸が温 度を表す。長繊維強化樹脂 V30-1 の 30rad/s 降温測定の測定結果を G', G" にして示した。 赤線が貯蔵弾性率 G'、青線が損失弾性率 G" を表す。

図 3.21,3.22 から *G'*,*G''* の変化に違いが見られる。図 3.21 では *G'*,*G''* 共にほぼ同じ上がり方をして いることがわかる。一方、図 3.22 では先に *G''* が上がり始め、それに続いて *G'* が上がり始める。そのの ちに *G'* の上昇が著しくなっている。

この変化は $\tan \delta$ にも現れている。図 3.21,3.22 を $\tan \delta$ にして比較したものが図 3.23 である。



図 3.23 ナイロン 6 と長繊維強化樹脂 V30-1 の $\tan \delta$ の温度変化。横軸は温度、縦軸は $\tan \delta$ の対数 プロット。赤線がナイロン 6 を、青線が長繊維強化樹脂 V30-1 を表す。

図 3.23 を見ると長繊維強化樹脂 V30-1 が 205 ℃付近で一度上昇して極大を取っていることがわかる。 これは G'と G" の上昇の違いによって現れている。ナイロンでは長繊維強化樹脂 V30-1 のような極大は 見られない。この挙動については第4章で考察する。

3.4 まとめ

以上の第3章 3.1,3.2,3.3 の結果を表にしてまとめると以下の表 3.9,3.10 のようになる。

表 3.9 降温時の転移温度、フラクタル次元、熱容量のピーク温度、転移温度での結晶化度

試料名	転移温度 T_{gel}	フラクタル次元	ピーク温度: T_{pc}	T_{gel} での結晶化度
ナイロン	$204.6^\circ\mathrm{C}\pm0.5~^\circ\mathrm{C}$	6 ± 4	199 °C	$\ll 1\%$
VF30	$2038^\circ\mathrm{C}\pm0.5~^\circ\mathrm{C}$	0.34 ± 0.1	203 °C	$\sim 5\%$
VF20	$2053^\circ\mathrm{C}\pm0.6~^\circ\mathrm{C}$	0.40 ± 0.09	203 °C	$\sim 1\%$

表 3.10 昇温時の転移温度、フラクタル次元、熱容量のピーク温度、転移温度での結晶化度

試料名	転移温度 T_{gel}	フラクタル次元	ピーク温度: T_{pm}	T _{gel} での結晶化度
ナイロン	$224.5^\circ\mathrm{C}\pm0.4^\circ\mathrm{C}$	3 ± 1.5	223 °C	$\sim 1\%$
VF30	$220.{_2}^\circ\mathrm{C}\pm0.4~^\circ\mathrm{C}$	0.26 ± 0.03	220 °C	$\sim 20\%$
VF20	$2214^\circ\mathrm{C}\pm0.7~^\circ\mathrm{C}$	0.12 ± 0.05	220 °C	$\sim 10\%$

 T_{gel} とピーク温度 T_{pc} , T_{pm} を比較する。降温測定では T_{gel} とピーク温度 T_{pc} に違いが見られる。傾向 としては T_{gel} の方が T_{pc} に比べて大きい値が出ている。一方、昇温測定で T_{gel} とピーク温度 T_{pm} の違い は小さい。

第4章

考察

4.1 ゲル化時の $tan \delta$

図 3.2,3.4,3.5 のゲル化近傍の tan δ の値に注目すると、ナイロンでは速やかに値は減少しているが、長 繊維強化樹脂では一度値が上昇したのちに、減少していることがわかる。これは VF30、VF20 ともに観 測されている。

この $\tan \delta$ の上昇については高橋²⁰⁾ は以下のように予想している。ゾルーゲル転移の初期には分子鎖 の延長が起こる。粘度の上昇によって損失弾性率が著しく増加する。しかし、網目構造は形成されていな いので貯蔵弾性率の増加はそれほどではない。この段階では $\tan \delta$ が増加をする。その後に網目が形成さ れるにつれて $\tan \delta$ は減少を始める。一方、分子量が高い時は網目構造が形成されやすく、 $\tan \delta$ の上昇 は観測されないと予想している。

また、同様の研究結果が Hodgson²¹⁾ らの実験によって報告されている。Hodgson らは TEOS を使っ て、モノマーからのゲル化を *pH* の時間変化によって計測している。Hodgson らによると、ゾルーゲル 転移の際、徐々に結晶の核の割合が成長していく。すると、 $\tan \delta$ の大きさが大きくなり、あるところで 極大を迎える。その後、 $\tan \delta$ は物質が空間的にクラスターを成長させることによって急速に下がると Hodgson らは考えている。

高橋と Hodgson らの考えを元に本研究の結果を見る。本研究では図 3.23 にあるようにナイロン6の測定の時は tan δ の増加は見られないことから、ナイロン6 は分子鎖が長く網目構造が形成されやすい物質と推測される。しかし、長繊維強化樹脂では図 3.23 にあるように tan δ の増加が見られる。図 3.21、3.22 はナイロン6 と LFT-VF30 の 30rad/s のデータの貯蔵弾性率と損失弾性率のグラフである。わかりやすくするためにそれぞれグラフを縦方向に移動して比較している。図 3.22 のグラフから、長繊維強化樹脂では損失弾性率が先に上昇を始め、その後に貯蔵弾性率の上昇が著しくなっていることがわかる。以下の図 4.1 は Hodgson らのデータを引用したものであるが、本研究から得られた図 3.23 の転移点近傍と似た結果が得られている。



図 4.1 30 °C、pH = 3.1 での TEOS のゲル化過程における tan δ の時間変化。参考文献 21) より引用。横軸は時間、縦軸は tan δ を表す。それぞれの記号は異なる周波数での測定を表し、下から 6200, 2600, 1060, 431, 104Hz である。

長繊維強化樹脂ではゾルーゲル転移の初期では粘度上昇が起きている。しかし、ナイロン6単体では実 験結果より網目構造が作りやすい物質であるはずなので、炭素繊維が網目構造の形成を邪魔しているこ とが考えられる。炭素繊維近傍ではナイロン6同士が絡み合うよりも、炭素繊維とナイロン6が絡み合 う方が早い。絡み合いのしやすさの違いがナイロンと長繊維強化樹脂の tanδの違いに出ていると考えら れる。

4.2 結晶化とゲル化の関係

動的粘弾性試験と DSC データの比較からナイロン6および長繊維強化樹脂は低い結晶化度でゲル化を していることが観測された。結晶化した構造が全体に対して僅かではあるが、互いの分子鎖が結びつき、 全体の構造を支えることができていると言える。なぜこのように低い結晶化度にもかかわらず全体の構造 を支えられ、レオロジーでの力学特性に現れたかの考察はフラクタル次元に関する考察を交えて、次節 4.3 で述べる。

高分子は結晶化をする前になんらかの中間状態を経ていると考えられている²²⁾。この中間状態では分 子運動をなんらかの形で束縛すると考えれば DSC のような熱的な測定には寄与しない一方で、粘弾性的 な測定では固化として観測される可能性がある。分子シミュレーションでは分子の密度が高くなり、その 中から結晶化する部分が現れる²³⁾ことが言われている。また実験的にも X 線を用いた実験で結晶化の前 の段階を示唆するものがある²⁴⁾。

4.3 フラクタル次元から想定される臨界ゲルの構造の様子

第3章3.1.3の表3.4からフラクタル次元がナイロンと長繊維強化樹脂で大きく異なっていることが分かる。フラクタル次元は臨界ゲルでの構造を表している。そこでフラクタル次元を元に以下の図4.2,4.3のような臨界ゲルの構造モデルを考えた。



図 4.2 ナイロン6の臨界ゲルの構造モデル。図左の円柱は試料全体を示す。右の図は試料内部の分子 構造の模式図を表す。黒い線は非晶のナイロン分子、青い太線はナイロンの結晶部を示す。



図 4.3 長繊維強化樹脂の臨界ゲルの構造モデル。図左の円柱は試料全体を示し黒い線分は炭素繊維を 示す。中央の図は炭素繊維近傍の拡大図を示し、青い部分は結晶により相互に繋がれたナイロン分子 部分の領域を示す。右の図は炭素繊維表面の拡大図を示し、分子構造の模式図を表す。黒い線は非晶 のナイロン分子、青い太線はナイロンの結晶部を示す。

図 4.2 にナイロン6の臨界ゲルモデルを示す。ナイロン6ではフラクタル次元が高いことが表 3.4 からわかる。特に、本実験のナイロン6の実験で得られた式 1.9 の臨界指数 n はのパーコレーションモデルの理想的な枝分かれ構造の値に近かった¹⁵⁾。この値から図 4.2 のように、微結晶で接続された分子が等方的な枝分かれ構造を作る。フラクタルな構造が臨界ゲルの構造と推測される。結晶化度が低いことから、

少ない微結晶(図 4.2 右図の青太線)で分子同士が効率的に接続され、力学的に全体を支える構造となっていることが考えられる。

次に長繊維強化樹脂の場合を図 4.3 から考える。長繊維強化樹脂では、ナイロン6に比べてフラクタル 次元が低いことが表 3.4 からわかる。構造のフラクタル次元が1次元程度かそれより低いことから、図 4.3 中央図のように炭素繊維に沿って構造が作られていることが予想される。炭素繊維は結晶化の核とし て働き結晶化を促進して、炭素繊維の表面に結晶構造が集中すると考えられる。表面にある構造は力学特 性には現れない。力学測定で固体として検知されるのは、互いの炭素繊維がナイロン分子の構造で結ばれ た構造である。このように、炭素繊維表面にあって力学応答に寄与しない結晶が、長繊維強化樹脂の臨界 ゲルにおける結晶化度を引き上げていると考えられる。

4.4 昇温時、降温時の臨界ゲルの構造

昇温時、降温時では表 3.4 から臨界ゲルのフラクタル次元の値が異なっていることがわかる。特に、 VF20 では顕著に違いが表れているように、降温時の方が昇温時よりも高いフラクタル次元を示す。一 方、臨界ゲルでの結晶化度は昇温時の方が降温時に比べて大きいことが分かった。これらの結果から、臨 界ゲルの構造が降温時と昇温時では異なることがわかる。長繊維強化樹脂では降温時には繊維表面に先に 結晶化することが本研究の実験結果から示唆されている。昇温時にも繊維表面の表面での結晶は比較的高 温まで残り、繊維同士をつなぐ結晶が先に融解することが示唆される。ナイロンでは繊維がないため、融 解時も固化時も低い結晶化度での臨界ゲルが見られると考察できる。昇温時と降温時の結晶のでき方、融 解の違いが昇温時と降温時のフラクタル次元に表れていると予想される。

4.5 炭素繊維の含有率が臨界ゲルに及ぼす影響

樹脂に混ぜる炭素繊維の体積分率の違い(VF30とVF20の違い)が臨界ゲルに及ぼす影響について考察する。

• 転移温度

転移温度については表 3.9,3.10 を見ると温度の変化は見られなかった。Y.Yao らの研究⁷⁾ではシ ルクの有無で比較すると転移温度が低温側にずれることが言われている。しかし、シルク有る状態 でシルクの混ぜるの割合の変化による転移温度の変化は見られない。Y.Yao らの研究同様、本実 験でも繊維の有無での転移温度の違いは見られたが、繊維の割合と転移温度の間に相関は見られな かった。

• フラクタル次元

フラクタル次元は炭素繊維の含有量が変わるとわずかに変化した。炭素繊維の量が少なくなると降 温時の臨界ゲルでのフラクタル次元が上昇していることから、図 4.3 を元に考えると、炭素繊維の 量が少なくなると、結晶成長の方向を決めていた物質が少なくなる。このように、炭素繊維による 構造形成の異方性が抑えられると考えれば、フラクタル次元が下がることが説明できる。

一方、昇温時の臨界ゲルでは炭素繊維の含有量が減るとフラクタル次元が上がることが確認された。フラクタル次元が上がった原因については不明であり今後深く検討する必要がある。

• 結晶化度

臨界ゲルにおける結晶化度はナイロン、VF20、VF30を比べた図 3.17を見ると、炭素繊維が増え

るにつれて結晶化度が上がっていることが確認できた。これは先行研究にある Zhang らの炭素繊 維樹脂の結晶化の研究⁵⁾ で言われているように炭素繊維が結晶の核の役割をするためであると考 えられる。

以上、炭素繊維が臨界ゲルの構造に及ぼす影響をまとめて考察した。しかし、それぞれの結果が炭素繊 維の量による影響なのか、試料のばらつきによる影響なのかを判断するのは難しい。より低い繊維の体積 分率(例えば体積分率5%)で実験を行えば、さらなる知見が得られると期待できる。また、NCCにお いて LFT-D 法によって作成された平板には、製法の都合上、炭素繊維の濃度と配向が均一にならない。 より均一な試料を作るために試料の作成条件を検討する必要がある。

4.6 今後の展望

以上のことを踏まえて、今後の実験方法などについて述べる。

4.6.1 別の手法によるゾルーゲル転移の観察

実験の結果から、ナイロン6と長繊維強化樹脂では結晶化、ゲル化の様子が違うことが確認された。特 に臨界ゲルの構造は大きく異なることが示唆されており、この構造を動的粘弾性試験以外の方法で直接観 察する必要がある。このゲル時の構造を実際に観測することでより構造の解析ができると考えられる。具 体的には TEM、X 線、NMR などで臨界ゲル中の微結晶または中間状態を捉えることができるのではな いかと考えている。例えば、X 線では Imai ら²⁴⁾の研究で SAXS、WAXS で結晶化の緩和段階を見るこ とができている。同様の実験からナイロン6と長繊維強化樹脂の臨界ゲルの構造の様子を見ることができ る可能性がある。

4.6.2 等温測定

本研究の実験では温度変化による測定から転移温度を求めた。しかし温度と時間ともに変化させる測定 では、対象とする物性の温度依存性と時間変化の二つの異なる側面を同時に測定してしまう。また、温度 を時間変化させると、装置自体の熱による膨張などで粘弾性測定に誤差が生じる。本実験では温度を十分 遅く変化させていると仮定して時間による系の変化は考慮していない。また物質の待機時間を作ることで 試料の時間劣化もないと仮定して考慮していない。しかし、時間による系の変化が無視できるかどうかは 不明である。このことを確認するためには、等温下での時間変化を観察する測定を行う必要がある。試料 の温度を瞬時に設定の値に動かす工夫が必要となり、特に本研究の力学測定のように大きな試料を用いる 場合、実験の難易度は高い。しかし、等温下での観察ができれば、臨界ゲルの形成過程のダイナミクスに 関する情報が得られる。上記 4.6.1 の別の装置での結晶化の実験でも温度制御での難しさはあるが実施で きれば有益な知見が得られると期待できる。先行研究(例えば^{15,21)}など)では臨界指数を求める際に等 温条件で実験が行われている。

また、DSC での等温結晶化の結果が得られれば核生成と結晶の成長様式が求められる¹⁹⁾。結晶そのも のの成長機構と、臨界ゲルの構造を比較、検討することは興味深い。

4.6.3 別の試料を用いた測定

本研究はナイロン6での測定だったが、他の高分子でも同様な結果が得られるのかを測定する。また、 炭素繊維以外のガラス繊維などを使い、繊維による影響も測定する。結果の物質依存性を調べることで、 臨界ゲルの構造と物質の化学的構造との関係を考察したい。

4.6.4 温度変化率の影響

結晶の様子は冷却速度に依存することが知られている。結晶の様子が変化するのであれば冷却速度の違いが臨界ゲルの構造を変化させる可能性がある。

第5章

結論

本研究では長繊維強化樹脂の固化に注目をし、その機構を明らかにしようとした。

測定条件を適切に設定することで、長繊維強化樹脂においてもレオロジーによる固化の測定が可能と なった。具体的には粘弾性測定からゾルーゲル転移を測定できた。ナイロンと長繊維強化樹脂では転移温 度に違いは見られなかった。DSC による熱測定の結果から、転移温度での結晶化度を見るとナイロンで は降温測定では $\phi \ll 1\%$ となり、長繊維強化樹脂では $\phi \sim 5\%$ となった。いずれも少量の結晶化が臨界 ゲル構造を作っていることを示している。レオロジーの結果からは臨界ゲル状態のフラクタル次元も解析 された。ナイロンの方が長繊維強化樹脂に比べてフラクタル次元が高いことがわかった。フラクタル次元 の解析からナイロンと長繊維強化樹脂では臨界ゲル状態の構造が異なっていることが分かる。

得られた結果から臨界ゲルの構造を考察した。転移温度での結晶化度の低さから少しの結晶が全体の構 造を作っていることが考えられる。フラクタル次元の結果を合わせて考えることにより、臨界ゲル時の構 造の違いが考えられる。ナイロンでは枝分かれ的な構造が考えられた。長繊維強化樹脂では繊維に沿った 方向にナイロン分子が配向している。配向の結果としてフラクタル次元がナイロンに比べて下がっている と思われる。また炭素繊維が結晶化において核の役割を果たしているとも考えられ、炭素繊維の表面に結 晶が集中し、結晶化することも説明できる。ナイロンと長繊維強化樹脂の転移温度での結晶化度の違いは 炭素繊維表面の結晶化の分に現れていると思われる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導を頂いた卒業論文指導教員の増渕雄一教授、山本哲也助教授に感謝致 します。また、日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた増渕研究室、磯田君に感謝します。

副研究室の生田研究室の生田先生並びに先生方、学生の皆さんには研究報告会を通じて多くの助言をいただきまして感謝いたします。

また、サンプルを提供してくださった NCC では、山中先生、寺田先生にはひとかたならぬお世話になりました。NCC にて報告を聞いてくださった皆様にもお世話になりました。ありがとうございました。

最後になりましたが、ここに至るまでの間、支え続けてくれた家族に、心より感謝します。ありがとう ございました。



- 1) 炭素繊維の最先端技術. シーエムシー出版, 2007.
- 2) JRCM 一般財団法人金属系材料研究開発センター. 航空機用等の炭素繊維強化プラスチック(CFR P)の加工技術の開発に関するフィージビリティスタディ(報告書). 2010.
- 3) 石川隆司. 炭素繊維強化プラスチック (cfrp) の次世代自動車への適用の展望 (特集拡大する炭素繊維 強化プラスチックとクルマへの応用). 自動車技術, Vol. 68, No. 11, pp. 4–11, 2014.
- プラスチック成形加工学会.成形加工におけるプラスチック材料.テキストシリーズプラスチック成 形加工学.シグマ出版,1998.
- Z. Zhang, T. Kitano, and T. Hatakeyama. Crystallization behavior of carbon-fiber-reinforced polyamides .1. dynamic and isothermal crystallization. *International Polymer Processing*, Vol. 10, No. 2, pp. 165–171, 1995.
- 6) Jicai Liang, Yuqiang Xu, Zhiyong Wei, Ping Song, Guangyi Chen, and Wanxi Zhang. Mechanical properties, crystallization and melting behaviors of carbon fiber-reinforced pa6 composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 115, No. 1, pp. 209–218, 2014. 7.
- 7) Y. B. Yao, X. L. Xia, K. S. Mukuze, Y. M. Zhang, and H. P. Wang. Study on the temperatureinduced sol-gel transition of cellulose/silk fibroin blends in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride via rheological behavior. *Cellulose*, Vol. 21, No. 5, pp. 3737–3743, 2014. Yao, Yongbo Xia, Xiaolin Mukuze, Kanukai Susan Zhang, Yumei Wang, Huaping 1572-882x.
- 8) 森高初恵, 島田淳子. 寒天, κ-カラギーナンとジェランガムのゾル-ゲル転移に及ぼす塩化ナトリウム の影響. 日本家政学会誌, Vol. 57, No. 6, pp. 393–401, jun 2006.
- 9) レオロジーの世界: 基本概念から特性・構造・観測法まで. 工業調査会, 2004.
- 10) 高分子架橋と分解の新展開. ファインケミカルシリーズ. シーエムシー出版, 2015.
- F. Chambon and H. H. Winter. Linear viscoelasticity at the gel point of a cross-linking pdms with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology*, Vol. 31, No. 8, pp. 683–697, 1987. 699.
- 12) C. Michon, G. Cuvelier, and B. Launay. Concentration-dependence of the critical viscoelastic properties of gelatin at the gel point. *Rheologica Acta*, Vol. 32, No. 1, pp. 94–103, 1993. 140.
- 13) H. H. Winter and F. Chambon. Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, Vol. 30, No. 2, pp. 367–382, 1986.
- 14) 中村邦男. ゲルとはどのような状態か 食品ゲルの固体的性質と液体的性質. 化学と生物, Vol. 36, No. 1, pp. 61–65, jan 1998.
- 15) W. Hess, T. A. Vilgis, and H. H. Winter. Dynamical critical-behavior during chemical gelation and vulcanization. *Macromolecules*, Vol. 21, No. 8, pp. 2536–2542, 1988. Hess, w vilgis, ta winter, hh Vilgis, Thomas/J-1115-2014; MPIP, Theory/I-9884-2014 Vilgis, Thomas/0000-0003-

2101-7410;.

- 16) M. Muthukumar and H. H. Winter. Fractal dimension of a cross-linking polymer at the gel point. *Macromolecules*, Vol. 19, No. 4, pp. 1284–1285, 1986. Muthukumar, m winter, hh.
- D. J. Dijkstra. Guidelines for rheological characterization of polyamide melts. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 81, No. 2, pp. 339–349, 2009.
- 18) レオロジー測定の実務とデータの活かし方: 図解でわかる.日刊工業新聞社, 2015.
- 19) 高分子の構造と物性. 講談社, 2013.
- 20) 高橋雅興. 転移点近傍における高分子ゲル. 日本ゴム協会誌, Vol. 66, p. 237, 1993.
- D. F. Hodgson and E. J. Amis. Dynamic viscoelastic characterization of sol-gel reactions. *Macro-molecules*, Vol. 23, No. 9, pp. 2512–2519, 1990.
- 22) 西田幸次, 小西隆士, 金谷利治. 結晶性高分子におけるメゾ相. 繊維学会誌, Vol. 63, No. 12, pp. P412-P416, 2007.
- 23) H. Takeuchi. Structure formation during the crystallization induction period of a short chainmolecule system: A molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 109, No. 13, pp. 5614–5621, 1998.
- 24) M. Imai, K. Mori, T. Mizukami, K. Kaji, and T. Kanaya. Structural formation of poly(ethyleneterephthalate) during the induction period of crystallization .1. ordered structure appearing before crystal nucleation. *Polymer*, Vol. 33, No. 21, pp. 4451–4456, 1992.