

補助事業番号 2023M-393

補助事業名 2023年度 分子動力学法を用いたCFRP用熱硬化性樹脂の損傷評価 補助事業

補助事業者名 東京理科大学先進工学部マテリアル創成工学科 大矢 豊大

## 1 研究の概要

CFRP用熱硬化性樹脂における微視的損傷を再現可能な古典分子動力学手法を開発し、本手法を用いた繰り返し負荷解析を通じて、微視的損傷の定量的評価を行った。その結果、熱硬化性樹脂に特有の脆性破壊挙動を再現するとともに、共有結合の破断数などのミクロスケールの損傷指標と、比熱やエントロピーといったマクロスケールの熱力学量との間に、強い正の相関関係が存在することを明らかにした。

## 2 研究の目的と背景

軽量かつ高強度な炭素繊維強化複合材料(CFRP)は、現在、大型輸送機産業において不可欠な構造材料となっている。しかしながら、金属材料と比較して破壊挙動が極めて複雑であるため、設計上は安全率を過度に高めざるを得ず、CFRP本来の性能を十分に引き出せていないのが現状である。CFRPの破壊は、多くの場合、マトリクスである熱硬化性樹脂中の共有結合の破断を起点として進行する。したがって、その微視的破壊メカニズムを解明するためには、実験的手法では困難な高解像度の解析技術が求められている。そこで本研究では、共有結合の破断を表現可能な分子動力学法を開発し、熱硬化性樹脂特有の脆性破壊挙動の再現およびそのミクロスケールにおける力学的起源の解明を目的とする。さらに、疲労解析を通じて繰り返し負荷によって蓄積する微視的損傷を定量評価するとともに、共有結合の破断数と相関する、実験で観測可能なマクロスケールの熱力学量の指標化を試みる。

## 3 研究内容

(1) 共有結合の組み換えを考慮した分子動力学法の開発および機械特性評価

<https://www.rs.tus.ac.jp/koyanagi/home.html>

### ①脆性破壊挙動の再現

本研究の目的は、炭素繊維強化複合材料(CFRP)のマトリクス樹脂である熱硬化性樹脂に対し、一軸引張状態における応力-ひずみ曲線を全原子古典分子動力学法(古典MD)によって再現することである。従来の古典MD法では、高分子のトポロジーが引張前後で保存されることが前提とされており、そのため実験における応力-ひずみ応答を正確に再現することが困難であった。本研究では、この課題を克服するために「共有結合の破断」を明示的に取り入れた手法を導入し、応力-ひずみ応答の再現性向上を図る。具体的には以下の2つのアプローチを採用した。

(1) 距離基準による破断: 原子間共有結合が所定の距離に達した時点で破断させる方法。

(2) エネルギー基準による破断: 共有結合が蓄えるひずみエネルギーが所定の閾値(EBD)を超え

た場合に破断を行う方法。

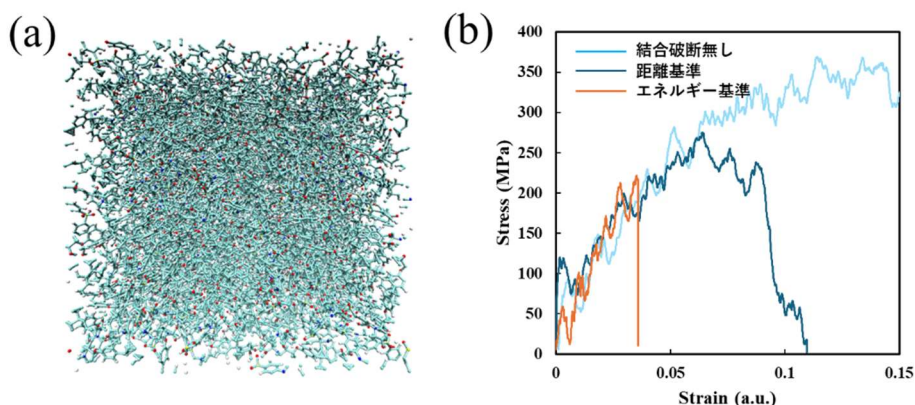


図 1. (a)架橋エポキシ樹脂のスナップショット、(b)各応力・ひずみ曲線。

これらの手法を、架橋エポキシ樹脂に対する一軸引張計算に適用し、その有効性を検証した。図1(a)に、引張計算前におけるエポキシ樹脂の平衡構造のスナップショットを示す。硬化度は約83%であり、一般的な熱硬化性樹脂と同様に、稠密な架橋ネットワークが形成されていることが確認できる。図1 (b)には、得られた3種類の応力-ひずみ曲線を示す。破断を考慮しない場合には、変形が進行しても応力の減少は見られなかった。一方、破断を導入した2つの手法では、最大応力以降に明確な応力の低下が確認された。さらに、距離基準による破断モデルでは、最大応力以降に緩やかな応力の低下(テール)が見られたのに対し、エネルギー基準による破断モデルでは、脆性的な急激な応力の低下が再現された。ひずみが大きくなるにつれ、高ひずみエネルギーを持つ共有結合が系内のいたるところ分布し、それらが一斉に乖離エネルギーの基準を超えて連鎖的な破壊を起こしたためである。

## ②繰り返し応力負荷状態における微視的損傷量の定量評価

上述の架橋エポキシ樹脂に対して繰り返し応力負荷解析を行い、サイクルの進行に伴って増大する微視的損傷量を定量的に評価した。その結果、疲労負荷に起因する熱硬化性樹脂の材料劣化に関するミクロスケールでの要因の一端を明らかにすることができた。

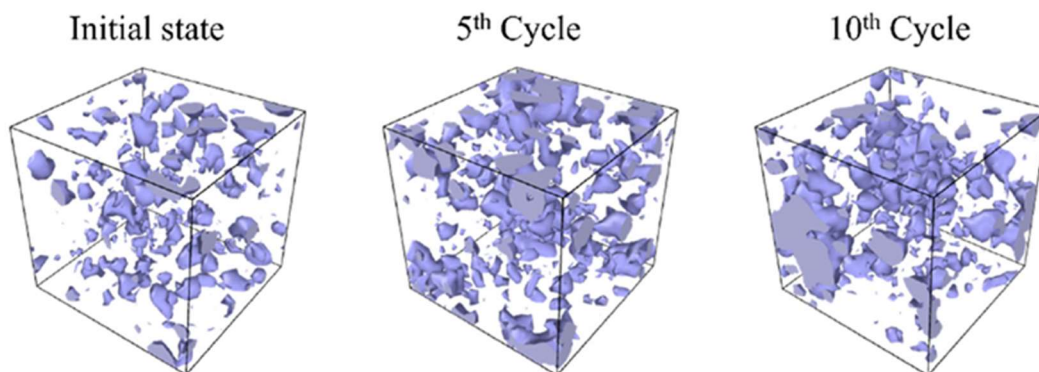


図 2. サイクル数に応じて発展するマイクロボイドのスナップショット。

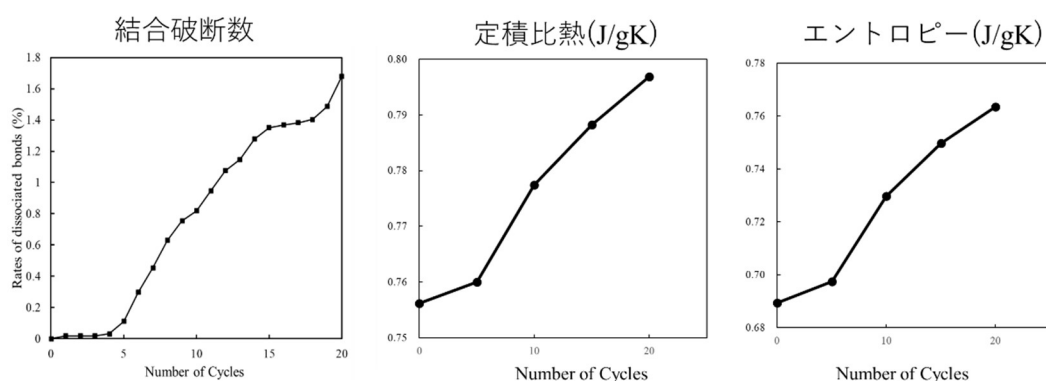


図 3. サイクル数に対する、共有結合破断数、定積比熱、エントロピー。

共有結合の破断に至る主なメカニズムとして、以下の過程が確認された。

- (1) 応力負荷により、分子鎖が荷重方向へと配向する。
- (2) 個々の共有結合に加わる応力が増大し、破断が生じる。
- (3) 破断後、残存する結合に応力が集中し、破断が連鎖的に進行する。

このような共有結合の破断は、局所的な微視的ボイドの形成を引き起こすのみならず、図2に表されるように、小さなボイドが大きなボイドへと吸収されることで核成長的に拡大し、最終的に樹脂の強度や剛性といった機械的特性の低下につながる。これらの知見は、熱硬化性樹脂における材料劣化メカニズムの解明に資するものである。

このようなミクロスケールでの損傷過程は、実験的に直接観察することが極めて困難であるため、共有結合の破断数と相関を持つマクロスケールの熱力学量を特定することが重要となる。本研究では、図3に示す通り、共有結合の破断数と比熱およびエントロピーとの間に強い相関関係があることを示した。比熱は非破壊的手法により計測可能な物性値であるため、本成果は構造材料のヘルスマonitoring技術や長期信頼性評価において重要な示唆を与えるものである。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究で開発した分子動力学手法は、熱硬化性樹脂の微視的損傷を原子レベルで再現可能であり、CFRPの寿命予測や設計精度の向上に貢献する。特に、共有結合の破断数と比熱・エントロピーとの強い相関により、非破壊的に劣化状態を評価できる可能性が示された。これにより、実構造物のヘルスマonitoringや保守最適化が期待され、輸送機やインフラ分野における信頼性向上に資する展望が開けると考えている。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまで、複合材料用樹脂の化学反応と静的特性の解析に取り組んできたが、本事業では、従来困難だった動的損傷現象に挑戦し、有意義な成果を得ることができた。分子動力学に加え、有限要素法や機械学習を活用することで、今後の複合材料の信頼性評価やマルチスケール解析に向けた基盤技術を構築できたと考えている。

## 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

### 【国際学術論文】

1. N. Yamada, M. Morita, M. Takamura, M. Takahiro, Y. Oya\*, J. Koyanagi, Molecular dynamics simulation for cumulative fatigue damage of a thermosetting crosslinked polymer, *Polymers* 16 (13), (2024), 1813.
2. M. Takamura, M. Isozaki, S. Takeda, Y. Oya, J. Koyanagi, Evaluation of true bonding strength for adhesive bonded CFRTP, *Materials* 17 (2), (2024), 394.

### 【国際会議口頭発表】

3. Y. Oya, N. Yamada, J. Koyanagi, Molecular dynamics simulation of brittle fracture behavior of a thermosetting polymer, 2023 US–Japan Joint Symposium for Composite Materials, Jun 14–15, 2023, Tokyo.
4. Y. Oya, N. Yamada, M. Morita, M. Takamura, J. Koyanagi, Stability of polymer matrix composites: A molecular dynamics study, World summit and expo on polymers and composite materials, Nov. 14–16, 2024, Rome.
5. N. Yamada, M. Morita, M. Takamura, T. Murashima, Y. Oya, J. Koyanagi, Molecular dynamics simulation for cumulative fatigue damage of a thermosetting crosslinked polymer, World summit and expo on polymers and composite materials, Nov. 14–16, 2024, Rome.
6. T. Uyama, Y. Oya, N. Kishimoto, J. Koyanagi, Molecular dynamics investigation of microscopic mechanisms in the self-healing behavior of a vitrimer with disulfide bonds, World summit and expo on polymers and composite materials, Nov. 14–16, 2024, Rome.
7. M. Katabira, Y. Oya, J. Koyanagi, Predicting tensile modulus of polymeric materials using deep learning and proposing new materials, World summit and expo on polymers and composite materials, Nov. 14–16, 2024, Rome.

## 7 補助事業に係る成果物

### (1)補助事業により作成したもの

該当なし

### (2)(1)以外で当事業において作成したもの

該当なし

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京理科大学先進工学部学部(トウキョウリカダイガクセンシンコウガクブ)

住 所: 〒125-8585

東京都葛飾区新宿6丁目3-1

担 当 者: 嘱託助教 大矢 豊大(オオヤユタカ)

担 当 部 署: マテリアル創成工学科(マテリアルソウセイコウガクカ)

E - m a i l : oya@rs.tus.ac.jp

U R L : <https://www.rs.tus.ac.jp/koyanagi/home.html>