

成形温度を考慮した 結晶性熱可塑性樹脂の力学特性予測

Prediction of mechanical properties of thermoplastic resins considering molding temperature

高島利紗¹⁾, 樋口諒²⁾, 大島草太³⁾, 横関智弘⁴⁾, 青木隆平⁵⁾

Risa Takashima, Ryo Higuchi, Sota Oshima, Tomohiro Yokozeki, Takahira Aoki

1) 東京大学 工学系研究科 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: takashima-risa475@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)

2) 博(工) 東京大学 工学系研究科 特任准教授 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1,
E-mail: higuchi@astr.t.u-tokyo.ac.jp)

3) 博(工) 東京都立大学 システムデザイン研究科 助教 / 東京大学 工学系研究科 特任助教
(〒191-0065 東京都日野市旭が丘6-6, E-mail: s_oshima@tmu.ac.jp)

4) 博(工) 東京大学 工学系研究科 教授 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: yokozeki@astr.t.u-tokyo.ac.jp)

5) 博(工) 東京大学 工学系研究科 教授 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: aoki@astr.t.u-tokyo.ac.jp)

Thermoplastic resins used in thermoplastic composite mostly have semi-crystalline properties. It is known that the microscopic structure changes depending on the crystallization temperature and that the mechanical properties change accordingly. In this study, the mechanical properties of thermoplastic resins are predicted by stepwise analyses combining crystallization simulation based on phase field method, followed by finite element analysis using the obtained crystalline structure. In the crystallization simulation the effect of crystallization temperature at isothermal crystallization process is taken into account. The constitutive equations are based on the assumptions that the amorphous phase exhibits elastic or hyperelastic behaviors, whereas the crystalline phase behaves as elastic-perfectly plastic solid. Finally, comparing the simulation result with experimentally obtained Young's modulus, Poisson's ratio and Yield stress, accuracy of this method is validated.

Key Words : Thermoplastics, Phase field method, Finite element analysis, Mechanical property

1. 緒言

近年, 航空宇宙分野で用いられている炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics, CFRP) は比剛性や比強度に優れるという特性を有している. CFRPの母材として用いられる樹脂は, 加熱による架橋反応で不可逆的に硬化する熱硬化性樹脂と, 加熱・冷却により可逆的に軟化溶解・固化する熱可塑性樹脂とに大きく区別される. 熱可塑性樹脂を用いたCFRPは生産性やリサイクル性の観点から, 近年注目を集めている.

航空機部材等の熱可塑CFRPの母材として用いられる熱可塑性樹脂として知られるPolyphenylene Sulfide (PPS) やPolyether Ether Ketone (PEEK), Polyaryl Ether Ketone (PEAK) は結晶性を有しており, 冷却により結晶化が進む. このような樹脂はFig.1[1]に示すような, 結晶相と非晶相が混在した, 半結晶性を有する微細構造を持ち, 結晶構造 (結晶化度, 結晶粒径) は結晶化温度をはじめとした成形条件によって変化する. この性質に加え, 結晶相と非晶相では, 力学特性をはじめとした材料特性が異なることが知られている[2]~[4]. そのため, 半結晶性を有する熱可塑性樹脂の力学特性を予測するには, 成形条件, それに伴う結晶構造, さらに各相の力学特性を考慮することが不可欠である.



Fig.1 POM image of isothermally melt-crystallized PPS [1]

本稿では, 剛性や強度をはじめとする機械的特性に優れた樹脂の1つであるPPSを研究対象とし, 2段階の解析により力学特性の予測を行う. まず, Phase Field法による結晶化解析を行うことで, 等温結晶化過程における結晶化温度で変化する結晶構造の取得を行う. 次に, 得られた結晶化解析の結果に基づき, 結晶相と非晶相で異なる材料定数を用いた有限要素解析を行い, 成形温度の変化に伴う力学特性変化を評価する. 予測結果は実験結果と比較し, 開発手法の妥当性について検証する.

2. 結晶化解析

(1) Phase Field法

本研究では, 熱可塑性樹脂の結晶成長を表現する解析手法としてPhase Field法を用いる. Phase Field法とは, Phase Field変数と呼ばれる場の変数 ϕ を導入し, $\phi = 0$ で非晶相, $\phi = 1$ で結晶相, ϕ の勾配が大きい箇所を結晶界面とすることで, 界面移動を ϕ の時間発展方程式として解く

ことにより表現する手法である．本研究では， ϕ を位置 r と時間 t の関数とする以下の支配方程式を用いる．

$$F(\phi) = \int f_{\text{cryst}}(\phi) dV = \int [f_{\text{local}}(\phi) + f_{\text{grad}}(\phi)] dV \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -M_\phi \frac{\delta F(\phi)}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \quad (2)$$

$$f_{\text{local}}(\phi, T) = W \int_0^\phi \phi \left(\frac{1}{2} - \phi - m(T) \right) (1 - \phi) d\phi \quad (3)$$

$$f_{\text{grad}}(\phi) = \frac{1}{2} \kappa^2 (\nabla \phi)^2 \quad (4)$$

式(1)の $F(\phi)$ は自由エネルギー， $f_{\text{local}}(\phi)$ は局所的自由エネルギー密度， $f_{\text{grad}}(\phi)$ は勾配エネルギー密度を表す．また， M_ϕ は界面モビリティ， W はエネルギー障壁に関するパラメータ， κ は勾配係数である． $m(T)$ は温度の関数であり，融点より低い場合には正の値をとる．本解析では以上の式を無次元化した以下の式を用いる．

$$\tau^* \varepsilon^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left[\begin{aligned} & \hat{v} \cdot \left(\frac{1}{2} (\hat{v} \phi)^2 \frac{\partial (\varepsilon^2)}{\partial \hat{v} \phi} \right) + \hat{v} \cdot (\varepsilon^2 \hat{v} \phi) \\ & - W \phi (\phi - 1) \left(\phi - \frac{1}{2} + m(T) \right) + a \phi (1 - \phi) R_v \end{aligned} \right] \quad (5)$$

$$\frac{\partial \hat{T}}{\partial \hat{t}} = \hat{v}^2 \hat{T} + \hat{R} \frac{\partial \phi}{\partial \hat{t}} \quad (6)$$

$$m(\hat{T}) = \frac{a_k}{\pi} \arctan(\gamma(1 - \hat{T})) \quad (7)$$

ここで， $\hat{T} = \frac{T - T_c}{T_m - T_c}$ ， $\tau^* = \frac{k_t}{\rho C_p \varepsilon M_\phi}$ ， $\hat{R} = \frac{\Delta H_c}{C_p (T_m - T_c)}$ であり， ρ は密度， C_p は定圧比熱， k_t は熱伝導率， ΔH_c は潜熱である．また，代表長さ D ，代表時間 $\tau = D^2 \rho C_p / k_t$ を用いて， $d\hat{x} = dx/D$ ， $d\hat{y} = dy/D$ ， $d\hat{t} = dt/\tau$ である．式(5)の $R_v \in [-1/2, 1/2]$ の乱数であり， $a \phi (1 - \phi) R_v$ は界面ノイズを示す．

さらに本稿では，式(8)で表される高分子材料における結晶化速度の温度依存性の性質を導入した，Bahloul ら[5]の解析モデルを用いる．解析に導入の際，結晶化速度の最大値で規格化・単純化した式(9)の形を用い，式(10)，(11)に示すように， \hat{T} の関数として τ^* ， \hat{R} を取り扱う．

$$G(T_c) = G_0 \exp\left(-\frac{U}{k(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K}{T_c(T_m^0 - T_c)}\right) \quad (8)$$

$$H(T_c) = \frac{G(T_c)}{G(T_{\text{cmax}})} \cong h_0 \exp\left(-\frac{h_1}{T_c - T_\infty}\right) \exp\left(-\frac{h_2}{T_m^0 - T_c}\right) \quad (9)$$

$$\tau^*(T_c) = \begin{cases} \tau_0^* & (T_g \leq T_c \leq T_{\text{cmax}}) \\ \tau_0^*/H(T_c) & (T_{\text{cmax}} \leq T_c \leq T_m^0) \end{cases} \quad (10)$$

$$\hat{R}(T_c) = \begin{cases} \hat{R}_0/H(T_c) & (T_g \leq T_c \leq T_{\text{cmax}}) \\ \hat{R}_0 & (T_{\text{cmax}} \leq T_c \leq T_m^0) \end{cases} \quad (11)$$

ただし， T_{cmax} は結晶化速度が最大となる温度， h_1, h_2 はパラメータである．

(2) パラメータ同定

式(9)を用いるにあたり， h_1, h_2 のパラメータ同定を行うため，初めに複数の結晶化温度における単一球晶での解

析を行った． $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 、メッシュサイズ 500×500 の解析領域の中心に核を配置した1つの球晶に対し，Fig.2のように x 軸となす角が $0^\circ, 45^\circ$ 付近の中心核からの平均の成長速度を取得し， $H(T_c)$ を算出した．式(9)のLauritzen-Hoffmanの式，Lovingerら[6]の実験による値，そしてパラメータ同定を行った結果をFig.3に示す．以降の解析では本解析・パラメータ同定で得られた $h_1 = 80, h_2 = 66.73$ を用いて解析を行う．

(3) 多結晶解析

Phase Field法では結晶成長しか扱うことができないため，加えて核生成モデルを導入している．高分子材料の均一核生成における核生成速度 dN/dt は，分子鎖の輸送に関するパラメータ C_1 ，一次核形成に関するパラメータ C_2 を用いて，式(12)で表される[7]．

$$\frac{dN(T(t))}{dt} = N_0 \exp\left[-\frac{C_1}{T(t) - T_\infty}\right] \exp\left[-\frac{C_2(T(t) + T_m)}{T(t)^2(T_m - T(t))}\right] \quad (12)$$

核生成速度は結晶化速度とともに，球晶のサイズに影響を及ぼすことが知られている．等温結晶化過程においては， $T_c = 120^\circ\text{C}$ で $10\mu\text{m}$ ， $T_c = 160^\circ\text{C}$ で $20\mu\text{m}$ ， $T_c = 220^\circ\text{C}$ で $30 \sim 40\mu\text{m}$ のサイズの球晶が観察されており[1]，これをもとにフィッティングで得られた C_1, C_2, N_0 の値を解析で用いる．

本研究ではPPS単体での結晶化解析を行う．用いた材料定数をTable 1に示す．ここで， T_g, T_c と T_m の関係式， T_m^0 の

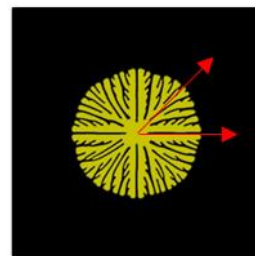


Fig.2 Simulation of PPS crystal and direction for getting crystallization rate

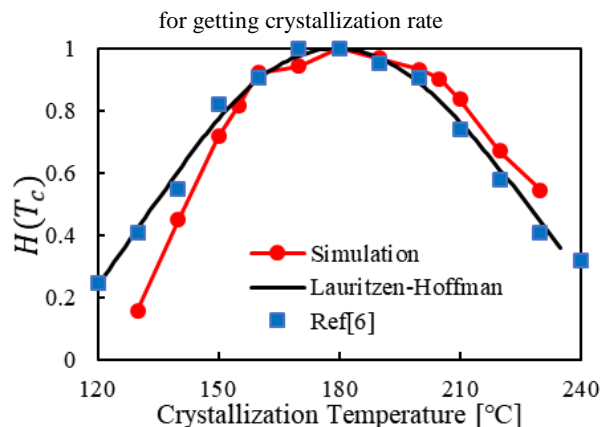


Fig.3 Relationship between crystallization temperature and crystallization rate

値として、加藤ら[8]のDSC試験で取得した値を用いる。その他の材料定数は先行研究[5]と同じ値を用いている。解析は式(5)、(6)を有限差分法により離散化することで実施する。温度条件として、結晶化速度が最大となる結晶化温度 $T_{cmax} = 180^\circ\text{C}$ に加え、 $T_{cmax} \pm 30^\circ\text{C}$ となる $T_c = 150, 210^\circ\text{C}$ の3条件において、等温条件下のもと解析を行う。解析領域は $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 、メッシュサイズ 1000×1000 とし、核生成及び結晶構造のランダム性を考慮するため、各5回の解析を行う。各結晶化温度における結果の一例をFig.4(a)~(c)に示す。

3. 有限要素解析

結晶化解析で得られた結果をもとに、均質化有限要素解析を行うことにより力学特性の取得を行った。有限要素法の節点として、結晶化解析で用いた差分格子を用い、正方メッシュを自動生成している。ただし、用いた結晶化解析の結果は Phase Field 変数の解析領域全体での平均値の変化が十分に小さくなった時点のものを用い、有次元化した時間 t について、 $T_c = 150^\circ\text{C}$ で $t = 1.67 \times 10^{-4}\text{s}$ 、 $T_c = 180^\circ\text{C}$ で $t = 1.39 \times 10^{-4}\text{s}$ 、 $T_c = 210^\circ\text{C}$ で $t = 1.67 \times 10^{-4}\text{s}$ での結果を用いることとする。また、メッシュサイズは 1000×1000 、2次元ソリッド要素を用いる。解析には有限要素法ソフトウェア Abaqus 2019 を使用した。

(1) 解析材料モデルおよび解析条件

以下の有限要素解析では、有限要素内の各積分点で Phase Field 変数 $\phi < 0.5$ で非晶相、 $\phi \geq 0.5$ で結晶相の材料定数・構成式を用いることとする。

まず、Model 1:非晶相、結晶相ともに線形弾性体、Model 2:非晶相は超弾性体、結晶相は線形弾性体、の2つの仮定のもと、弾性解析を行う。Model 2の超弾性体として、Neo-Hookeanモデルを用いる。Neo-Hookeanモデルにおいて、ひずみエネルギー密度関数 U は、右Cauchy-Greenテンソルの一次不変量 I_1 、変形勾配テンソル \mathbf{F} の行列式 J を用いて、(13)で表される。

$$U = C_{10}(I_1 - 3) + \frac{1}{D_1}(J - 1)^2 \quad (13)$$

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (14)$$

$$J = \det(\mathbf{F}) = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (15)$$

ここで、 C_{10}, D_1 は初期せん断率 G 、体積弾性率 K_0 を用いて $C_{10} = G/2, D_1 = 2/K_0$ と表される材料定数である。また、 λ_i は主ストレッチと呼ばれ、 L_i を変形前の長さ、 u_i を変形長さとする、 $\lambda_i = (L_i + u_i)/L_i$ ($i = 1, 2, 3$) で表される。

弾性解析の結果を踏まえ、Model 3: Model 1にMises応力に基づく完全塑性を導入したモデルの解析により、降伏応力の取得を行う。ここで、取得する降伏応力として0.2%耐力を用いることとした。ヤング率は同じ結晶構造を用いた弾性解析により取得した値を参照している。弾性解析、弾塑性解析ともに、結晶構造が2次元平面内に周期的

Table 1

Material parameters of PPS in crystallization simulation		
$T_g = 100^\circ\text{C}$	$W = 2.0$	$a = 0.02$
$T_m^0 = 280.5^\circ\text{C}$	$\varepsilon = 1/3$	$a_k = 0.9$
$T_{cmax} = 180^\circ\text{C}$	$\bar{K} = 1.4$	$\gamma = 10$
$\tau_0^* = 3.0$	$D = 10^{-7} \text{ m}$	$d\hat{x} = d\hat{y} = 1$
$d\hat{t} = 0.1$		

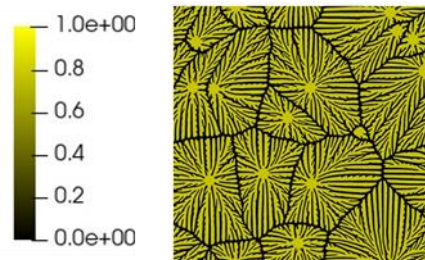
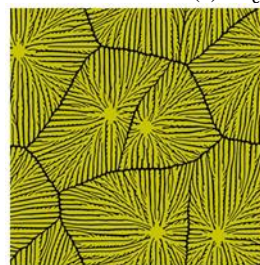
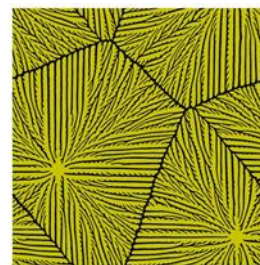
(a) $T_c = 150^\circ\text{C}$ (b) $T_c = 180^\circ\text{C}$ (c) $T_c = 210^\circ\text{C}$

Fig.4 Distribution of phase field variable

($\phi = 1$ in crystalline phase, and $\phi = 0$ in amorphous phase)

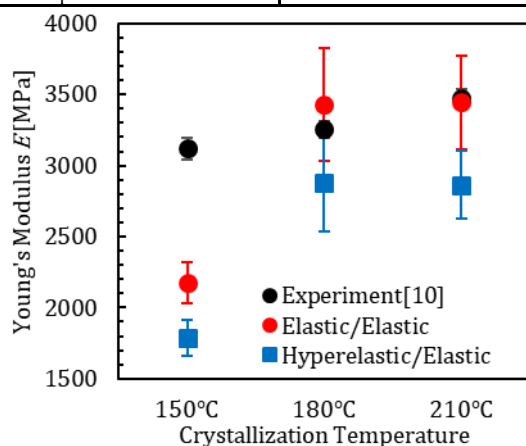
に続くと考え、変位条件での周期境界条件を付加し、平面ひずみ状態での解析を行う。また、変位条件として x 方向もしくは y 方向にのみ 3% の巨視的ひずみを与える。ただし、弾塑性解析において 3% 以下のひずみ範囲において降伏応力の取得が行えなかった条件についてはさらに巨視的ひずみを付加した解析を行った。巨視的ヤング率・ポアソン比、および降伏応力の取得は解析領域の平均応力・与えた巨視的ひずみより行った。また、各有限要素解析で用いた材料定数は Table 2 に示す通りである。ただし、結晶相のヤング率 E_c は先行研究[9]での値を用い、それ以外の*のついた材料定数は推定値を用いている。

(2) 解析結果

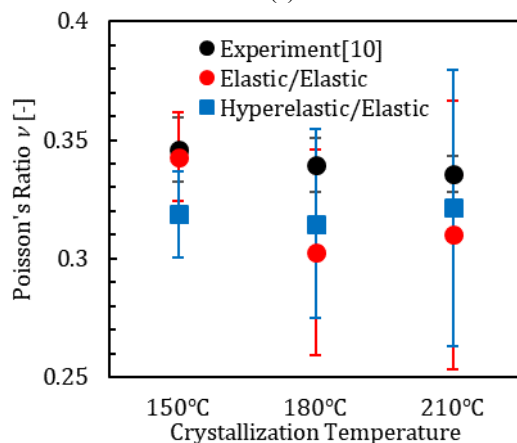
結晶化温度と、弾性解析により得られた巨視的ヤング率・ポアソン比の平均値との関係を Fig.5(a), (b)に示す。ただし、凡例は非晶相/結晶相のモデルについて、誤差範囲は標準偏差を示している。解析における平均値は各結晶化温度で 5 回の解析を行ったのに対し、それぞれ引張方向を x, y 方向の 2 方向、合計 10 回の解析の結果により取得したものである。樋口ら[10]の実験により、 $T_c = 150, 180, 210^\circ\text{C}$ では、結晶化温度が高いほどヤング率は高く、ポアソン比が低くなることが報告されている。Fig.5(a)に示す通り、ヤング率に注目すると、結晶化温度の上昇に

Table 2 Material parameters of PPS in homogenization simulation

Amorphous Phase	Crystalline Phase
$E_a^* = 200 \text{ MPa}$	$E_c = 28000 \text{ MPa}$ [9]
$\nu_a^* = 0.4$	$\nu_c^* = 0.3$
$C_{10}^* = 31.25 \text{ MPa}$	$\sigma_Y^* = 240 \text{ MPa}$
$D_1^* = 0.006 \text{ MPa}^{-1}$	



(a)



(b)

Fig.5 Macroscopic elastic properties gained in FE analysis

(a) Relationship between crystallization temperatures and Young's modulus (b) Relationship between crystallization temperatures and Poisson's ratio

伴いヤング率が高くなる傾向を捉えることができています。結晶化温度の変化に伴いこのような傾向が表れる要因として、球晶サイズとそれに伴う非晶相の分布が挙げられ、特に $T_c = 150^\circ\text{C}$ の結果において顕著である。Fig.4 のように、他の結晶化温度に比べ、球晶間に弾性率の小さい非晶相が厚く存在していることが原因であり、結晶化解析における改善が必要な点であると考えられる。また、球晶数が多いことにより、球晶間の非晶相の影響が大きく影響し、結果ヤング率の過小評価につながったと考えられる。ポアソン比については、解析領域内の球晶の様子に大きく影響を受け、球晶数が最も少ない $T_c = 210^\circ\text{C}$ において標準偏差が最も大きいという結果が得られた。この点は解析領域を拡大し、より粗視化したモデルでの解析により改善を図りたい。

Model3 を用いた解析における、各弾塑性解析で得られた応力ひずみ線図を Fig.6 に、結晶化温度と降伏応力との関係を Fig.7 に示す。引張試験[10]において、結晶化温度が高いほど降伏応力が高い傾向が報告されているが、今回の解析ではその逆の結果となった。特に $T_c = 150^\circ\text{C}$ とした場合の結晶構造で降伏応力が高くなっている原因として、非晶相の割合が他に比べて高いことにより、ひずみを大きくした際の結晶相の塑性変形の寄与が小さく、巨視的に弾性ひずみが大きくなることが挙げられる。よって、結晶構造を用いた降伏応力の予測には、非晶相の弾塑性構成式の導入が不可欠であると考えられる。ここで、結晶構造内部の詳細な変形メカニズムを調べるため、 $T_c = 180^\circ\text{C}$ での結晶化解析結果の1つについて、Phase Field 変数の分布を Fig.8 に、その結晶化解析を用いた弾塑性解析の結果として引張方向(x方向)の弾性ひずみ・塑性ひずみ分布を Fig.9 に示す。ただし、この結晶構造においては、均質化力学特性として $E_{\text{macro}} = 3029[\text{MPa}]$, $\nu = 0.356$, $\sigma_Y = 83.38[\text{MPa}]$ を得ている。弾性ひずみ分布においては非晶相、特に球晶間に存在する非晶相のほうに優位であることがわかる。さらには球晶内の非晶相において、引張方向とは垂直に伸びた非晶相の箇所により顕著

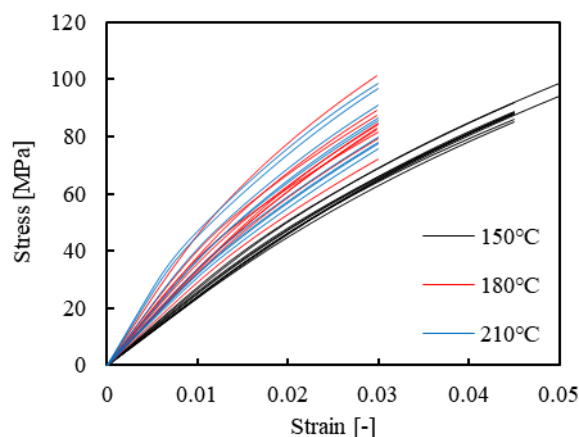


Fig.6 Stress-strain curves of obtained by linear elasticity model for amorphous and perfectly plasticity model for crystal.

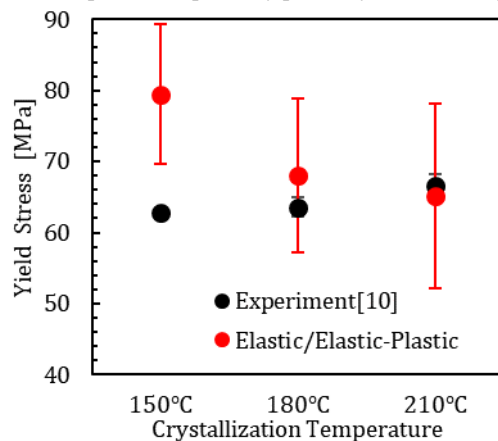


Fig.7 Relationship between crystallization temperature and yield stress

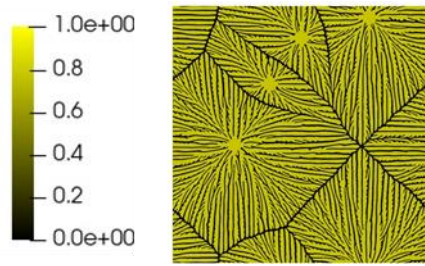
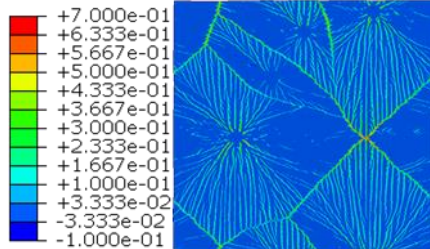
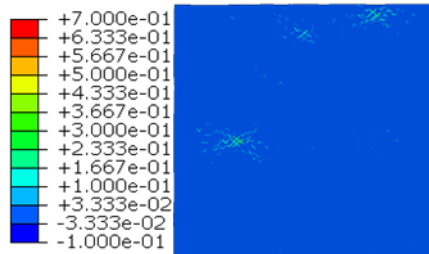


Fig.8 Distribution of phase field variable at $T_c = 180^\circ\text{C}$
($\phi=1$ in crystalline phase, and $\phi=0$ in amorphous phase)



(a) Elastic strain distribution



(b) Plastic strain distribution

Fig.9 Comparisons of (a) elastic and (b) plastic strain distributions in the crystal structure formulated at $T_c = 180^\circ\text{C}$

なひずみが確認された。

また、塑性ひずみ分布においては、弾性ひずみが非晶相に比べ小さい結晶相の中でも、核付近でデンドライトをつなぐ方向に塑性ひずみが大きい箇所が存在している。また、デンドライトにおいても結晶の成長方向を切る方向に塑性ひずみが優位な箇所が存在し、弾性変形の大きい非晶相との関係性を確認することができた。

4. 結言

本研究では、結晶性を有する熱可塑性樹脂の1つであるPPSを対象に、結晶化温度を変化させた場合の等温結晶化解析を行った。結晶化速度や核生成速度に関するパラメータ同定を行い、結晶化温度に伴う結晶構造の変化をとらえた。結晶化解析で得られた微細構造を用い、結晶相と非晶相で異なる材料定数・構成式による有限要素

解析によって巨視的な弾塑性特性の取得を行い、ヤング率については結晶化温度との間に、実験と定性的な一致が見られた。一方で、実験で報告されている傾向をとらえることができていない巨視的な力学特性・結晶化温度が存在し、Phase Field法での結晶化解析だけでなく、有限要素解析で適用する構成式の発展や弾性異方性の導入による高精度化が求められる。

参考文献

- [1] Furushima, Y., et al.: Crystallization-melting kinetics and morphological analysis of polyphenylene sulfide, *Macromolecular Chemistry and Physics.*, vol.219, 1700481, 2018.
- [2] Gao S.L. and Kim J. K.: Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion,... *Composites Part A*, vol.31, pp.517-530, 2000.
- [3] Gao S.L. and Kim J. K.: Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part II: interlaminar fracture toughness, *Composites Part A*, vol.32, pp.763-774, 2001.
- [4] Gao S.L. and Kim J. K.: Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part III: impact damage performance, *Composites Part A*, vol.32, pp.775-785, 2001.
- [5] Bahloul A., et al.: An enhanced phase field model for the numerical simulation of polymer crystallization, *Polymer Crystallization*, vol.3, 2020.
- [6] Lovinger A. J., et al.: Kinetic analysis of the crystallization of poly (p-phenylene sulphide), *Polymer*, vol.26, pp.1595-1604, 1985.
- [7] R. Pantani, et al.: Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers, *Progress in Polymer Science*, vol.30, pp.1185-1222, 2005.
- [8] 加藤ら: PPS および CF/PPS の結晶化挙動に関する実験的・解析的研究, 日本複合材料学会誌, vo50(1), pp. 8-18, 2024.
- [9] Nishino, T., et al.: Elastic modulus of crystalline regions of poly(ether ether ketone), poly(ether ketone) and poly(p-phenylene sulphide), *Polymer*, vol.33(4), pp. 736-743, 1992.
- [10] 樋口ら: 熱可塑性樹脂および熱可塑CFRPの結晶構造依存の力学応答予測に関するマルチフィジックス解析, 第14回日本複合材料会議講演論文集, 1B11 2023.