

繰り返し曲げ変形を受ける CFRP の剛性低下過程†

山田 良穂* 門脇 智彦**
角谷 利彦** 畠 雅彦***

Stiffness Reduction Process of CFRP under the Cyclic Bending Deformation

by

Yoshinori YAMADA*, Tomoaki KADOWAKI**, Toshihiko SUMIYA**, and Masahiko HATA***

Stiffness of carbon fiber reinforced polymer composites (CFRP) under the cyclic loading of bending deformation has been measured at various temperatures and deformation amplitudes. The stiffness of specimens decreases gradually with the number of loading cycles. The stiffness reduction correlates with the decrease in bending strength and the increase in viscoelastic loss, which suggests the stiffness reduction process corresponds to the damage accumulation process under the cyclic loading. The stiffness reduction process whose rates increase with increasing temperature and deformation amplitude, has been proved to be the thermally activated process depending on load stress (deformation amplitude). Analyzing the stiffness reduction curves at various temperatures and loads by means of reduced variable methods, a master curve that can be used to estimate a fatigue life has been composed, and an activation energy and an activation volume are estimated to be $26 \pm 3 \text{ kcal/mole}$ and $1.1 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ respectively. A molecular process for the stiffness reduction is discussed on the basis of the rate process theory.

Key words:

CFRP, Stiffness reduction, Cyclic bending deformation, Rate process theory, Reduced variable method, Activation energy, Activation volume

1 緒 言

高分子材料とその複合材料が繰り返し負荷を受けるとき、疲労破壊以前においても材料の剛性の劣化の生じることが知られている¹⁾。このような剛性劣化現象は材料内部での不均質構造やマイクロクラックの発生に、複合材ではさらに母材高分子の劣化に加え、充填繊維と母材との界面のはく離損傷や繊維自身の劣化等の損傷の累積に伴う組織・構造上の変化に起因すると推測される。微視的観点からは、疲労により生じるミクロな構造変化を捉えるために CFRP 複合材の超音波伝ば特性の評価²⁾、AE 解析³⁾、電気抵抗測定⁴⁾、ポリブチレンテレフタレート(PBT)複合材の X 線 CT 観察⁵⁾などによって検討がなされている。

現象論的観点からは、剛性の劣化過程は最終的疲労破壊の前駆現象であると考えることができ、高分子基複合材について負荷の繰返しにともなう剛性の低下割合(劣化度)を定量化して、それをもとに疲労寿命を予測する検討^{6)~9)}は早くからなされている。剛性の劣化過程に注目した最近の検討としては、著者ら¹⁰⁾の CF 短繊維充填ポリフェニレンサルファイド(PPS)複合材、岡ら⁵⁾の GF 短繊維充填 PBT 複合材についての報告や Paeppegem ら¹¹⁾の GFRP 複合材や Belingardi ら¹²⁾の GF/CFRP 複合材についての報告がある。剛性の劣化のほか、寿命評

価に資する適当な物理的パラメーターの探求も早くからなされており、粘弾性損失(非弾性エネルギー)¹³⁾やポアソン比¹⁴⁾、クリープ特性¹⁵⁾、¹⁶⁾の経時変化などが取り上げられている。

CFRP 複合材の疲労特性に関してはこれまで多くの研究報告があるが、実験的に応力-寿命線図(S-N 曲線)を求めることが基本である。しかし S-N 線図を実験的に求めるためには多くの労力と時間を要することから、宮野ら¹⁷⁾、¹⁸⁾は耐久性加速試験法として、温度・時間換算を行って疲労寿命を推定する方法を提唱している。これは疲労寿命(S-N 線図)の温度依存性に対して温度・時間換算則を適用するものである。非線形現象である大変形を伴う破壊に対して、線形粘弾性において確立された温度・時間換算則を適用することは、WLF 式が報告¹⁹⁾されて間もなく、Smith²⁰⁾がゴムの破断強度について温度と延伸速度との間の換算性を報告したのが最初と思われる。最近では切欠き試験片での疲労き裂進展(Fatigue Crack Propagation: FCP)速度の温度と周波数依存性を速度過程論に基づいて検討した、ポリメチルメタクリレート(PMMA)材についての Cheng らの研究²¹⁾やポリ塩化ビニル(PVC)材についての Kim らの報告²²⁾がある。これらのいずれの場合も破壊を対象としている。先に述べた様に、剛性の劣化過程は疲労損傷の累積過

† 原稿受理 平成25年7月31日 Received July 31, 2013 ©2014 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 金沢大学大学院自然科学研究科〒920-1192 金沢市角間町
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., Kakuma-machi, 920-1192

** 金沢大学大学院自然科学研究科機械科学専攻 〒920-1192 金沢市角間町
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., Kakuma-machi, 920-1192

*** 金沢大学大学院自然科学研究科人間・機械科学専攻 〒920-1192 金沢市角間町
Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ., Kakuma-machi, 920-1192

程に相当しており, 疲労破壊の前駆現象として捉えるならば, 劣化過程そのものが温度・時間換算によって扱われてよいはずである. しかしながら著者の知る限り, このような観点から劣化過程を扱った報告はこれまで見受けられない. 上述の Belingardi ら¹²⁾の報告は CFRP 材の剛性の劣化過程を扱っているが温度の影響については検討されていない. 著者らはこれまで, 劣化過程に注目して, CF 短繊維充填 PPS 複合材¹⁰⁾, PMMA 材²³⁾, や CFRP 複合材²⁴⁾について曲げ変形負荷を繰り返し付与する時の試験材剛性の経時変化(剛性劣化過程)に及ぼす温度の影響を検討して, 剛性劣化過程を応力依存型の熱活性化過程として扱い得ることを報告している.

本研究では CFRP 複合材について繰り返し曲げ変形を負荷の下での剛性劣化過程に及ぼす環境温度と負荷変形の大さの影響を観測し, 上述の観点から剛性劣化過程を検討した結果を報告するものである.

2 実験方法

2・1 疲労試験

試験材は, プリプレグ(トレカ T800H/#2500)を6層積層し, 熱盤間で加圧成形した, 厚さ1mmで一辺約500mmの正方形板の一方向強化材である. 成形は熱盤温度130~135°Cにおいて, 初めの20min間は5kg/cm², その後1min間で7kg/cm²まで昇圧して3時間保持後, 40min間で45°Cまで冷却して行った.

試験材の諸特性の実測値を Table 1 に示す. 試験片は Fig. 1 に示す矩形形状(L100×W10×t1)であり, 成形板からファインカッターを用いて乾式で切り出して作成した. 繊維配向が試験片の長手方向に平行のもの(L材)と垂直のもの(T材)を用意した. 疲労試験は Fig. 2 に示すジグを用い, 4点曲げ形式両振りりで一定振幅の曲げ変位を負荷した. 周波数は2Hzと低周波数であり, 発熱による影響は小さいものとする. 試験片はテフロンシート(厚さ0.1mm)で包んでジグに取り付けた. 駆動ジグに付与する負荷変位は, L材では±3.6, ±4.8, ±6.0, ±8.0mmとした. これらの振幅はそれぞれ, 負荷率(初期最大曲

Table 1 Characteristics of unidirectional CFRP.

Fiber type/ Resin	T800H/#2500(30wt%)	
Fiber direction	L-specimen	T-specimen
Bending strength (MPa)	1650	68
Bending modulus (GPa)	116	8.1

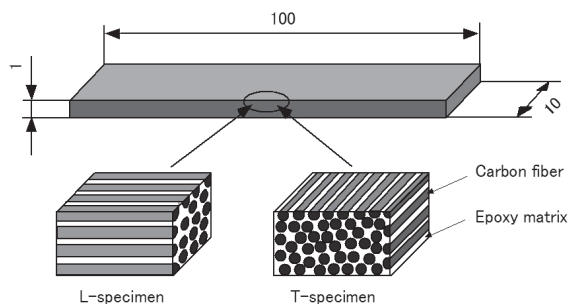


Fig. 1 Dimension and CF orientation of L- and T-specimens

げ応力/曲げ強度)として34%, 45%, 58%, 71%に相当する. T材については負荷変位振幅1.8mm(負荷率47%)とした. 試験温度を30, 60, 90, 120°Cと変化させ, 負荷回数10⁵回までの試験片の剛性(以下では曲げ弾性率で整理する)の経時変化を測定した.

2・2 曲げ強度の測定

疲労試験後, 3点曲げ試験によって未負荷材および負荷材について曲げ強度を測定した. 下部支点間距離40mm, ポンチの送り速度5mm/minである. ポンチおよび支点の先端部(曲率半径1mm)と試験片と間にはテフロンシートを挟んで試験を行った.

2・3 動的粘弾性の測定

負荷試験の前後において, ねじりの自由減衰振動形式の自作の粘弾性測定装置を用い, 測定周波数は約0.5~2Hzで-130~250°Cの温度領域において貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を測定した.

3 実験結果と考察

3・1 弾性率の経時変化

Fig. 3 と Fig. 4 に L 材の負荷率 34% と 58% の場合について曲げ弾性率と負荷回数との関係を示す. 各温度において負荷回数の増加とともに曲げ弾性率が徐々に低下していくことが観測され, その低下の程度は温度, 負荷率の増加とともに大きくなる傾向があることがわかる. また, Fig. 5 は環境温度 30°C で負荷率を種々に変えた場合の測定結果を示しているが, 負荷率の増加とともに曲げ弾性率の低下の程度が大きくなることがわかる. 曲げ弾性率の低下過程は温度や負荷率の増加とともに促進されること

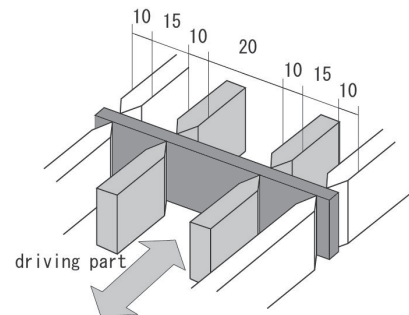


Fig. 2 Jig for loading of cyclic bending deformation.

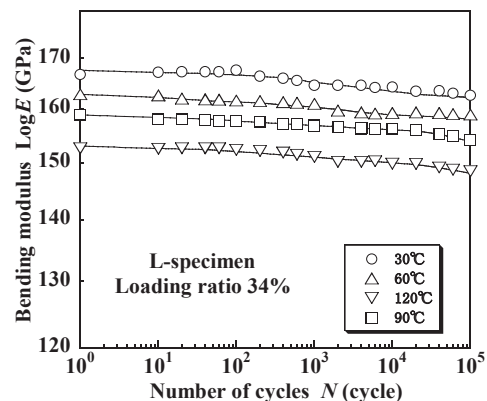


Fig. 3 Relationship between the bending modulus and the number of cycles at various temperatures.

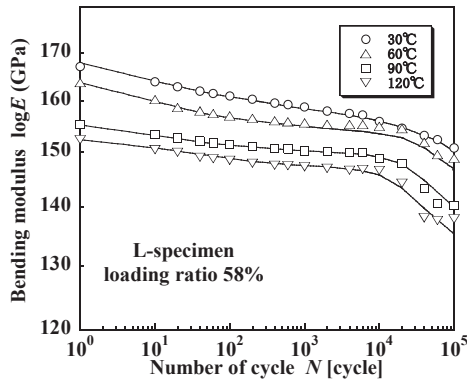


Fig.4 Relationship between the bending modulus and the number of cycles at various temperatures .

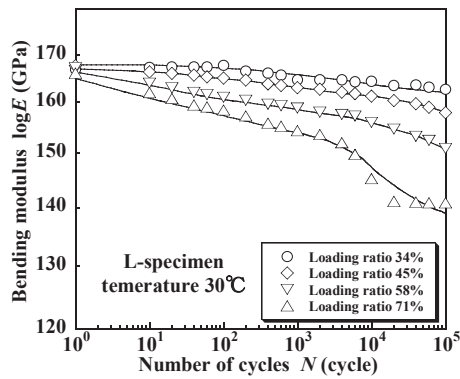


Fig.5 Relationship between the bending modulus and the number of cycles at various loading ratio.

を示しており、このような劣化過程については後の3.4節において速度過程論に基づいた検討考察を行う。

3・2 曲げ強度

曲げ強度 σ_b と負荷材の剛性低下率 (10^5 回負荷時の弾性率低下量 $(E-E_0) / \text{初期弾性率 } E_0$) の関係を Fig.6 に示す. L材, T材ともに負荷試験材では曲げ強度が低下することがわかる. さらに剛性の低下率の増加に対応して曲げ強度も単調に低下していることがわかり, 繰り返し負荷のもとでの剛性低下過程が損傷の発生とその累積過程に相当することを示唆している. なお, T材では実験点が少ないので推測される低下傾向を破線で示してある.

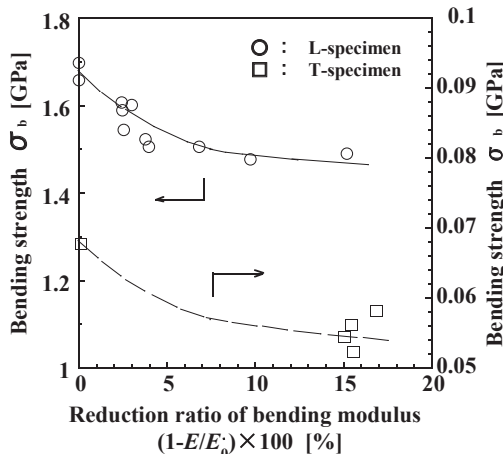


Fig.6 Relationship between bending strength and retaining ratio of bending modulus.

3・3 動的粘弾性特性

粘弾性損失と疲労劣化との関係は早くから注目されており, 劣化度の指標となる粘弾性パラメーターの探究もなされている. 佐々木ら¹³⁾は CFRP 材の疲労試験において非弾性エネルギー (ヒステリシス損失) の経時変化を測定して, 負荷回数とともにヒステリシス損失は直線的に増加すること, その後直線関係から外れることを観測し, その時の繰返し負荷回数を疲労寿命の目安として採用している.

Fig.7 に劣化材について負荷試験後に行った動的粘弾性測定によって測定した貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の温度変化の例を示す. 母材エポキシ樹脂のガラス転移に対応して, G' の 100°C 付近からの急激な低下に対応して, $135\sim 140^\circ\text{C}$ 付近で G'' のピークが, ミクロブラウン運動による主分散 (α 分散) として観測される. また, 短い分子鎖セグメントの分子運動によって生じる β 分散は -80°C 付近に観測される.

Fig.8 に α 分散と β 分散の損失弾性率のピーク値 (G''_{max}) と剛性低下率との関係を示す. Fig.8 の結果は, ばらつきが大きい剛性低下率の増加とともに α 分散, β 分散共に粘弾性損失 G''_{max} が増加する傾向が見られ, 母材樹脂分子鎖の破断や繊維・母材樹脂界面のはく離が生じ分子鎖

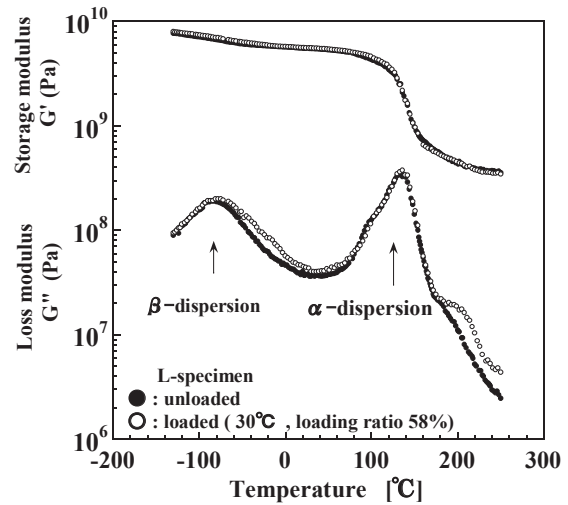


Fig.7 Temperature variations of storage and loss moduli.

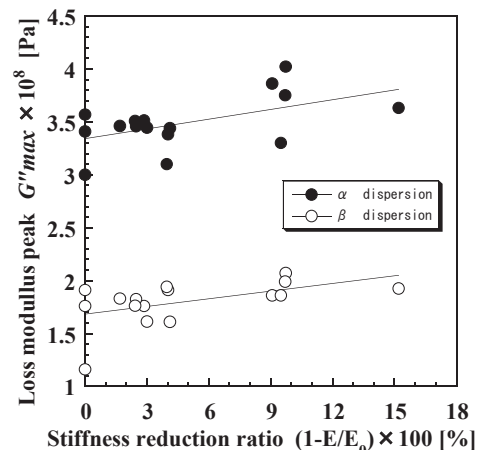


Fig.8 Relationship between loss modulus peak and reduction ratio of bending modulus.

の運動性が増して粘弾性損失も増加したものと考えられる。β分散の G''_{max} も増加することが注目される。

3・4 剛性低下過程の速度過程論的検討

先に剛性の低下過程が温度と負荷の大きさに依存することを示したが、このような曲げ弾性率の低下について温度と時間（負荷回数）との間の換算性について検討する。Fig.3 に示す各温度の弾性率の経時変化曲線の初期部分が重なるように縦シフトした後に通常の横シフトを行って作製したマスターカーブを Fig.9 に示す。また横シフト量 a_n の対数と絶対温度 T の逆数との関係を Fig.10 に示す。本実験では変位制御の試験であるため、試験温度が高くなると初期負荷応力は低下することになるので、縦シフトはこのための補正を意味し、かつ剛性低下率が初期負荷応力に比例することを仮定していることになるが、このことは Fig. 5 の実験結果からみて妥当である。

Fig.10 に示すように $\log a_n$ と $1/T$ との間にはいずれの負荷率の場合にもアレニウス型の直線関係が成立し、温度と負荷回数の間での換算が可能であることを示しており、シフト量（温度の増加に伴う負荷回数（時間）の減少量）の対数 $\log a_n$ は熱活性化過程として次式で表わされる。

$$\log a_n = -\frac{Ha}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \quad (1)$$

Ha : 見掛けの活性化エネルギー k : ボルツマン定数
 T : 任意の絶対温度 T_s : 基準の絶対温度

そこで Fig.10 の直線の傾きから Ha を求めると L 材では負荷率 34%, 45%, 58% に対してそれぞれ 19, 14, 6kcal/mol となり、負荷率の増加とともに Ha は低下することが分り、応力依存型の熱活性化過程であることが分る。なお T 材で 9kcal/mol と求まる。

先に示した Fig.5 の結果は負荷応力と繰返し数との間の換算の可能性を示唆している。そこで負荷率についての換算性を検討するために、L 材の各負荷率におけるマスターカーブ (Fig.9 (a), (b), (c)) および Fig.5 の曲線を横にシフトして作製した合成曲線を Fig.11 に示す。その際の横シフト量 $\log a_n$ と初期最大応力 σ_{max} との関係は Fig.12 に示すように良好な直線関係を示すことから

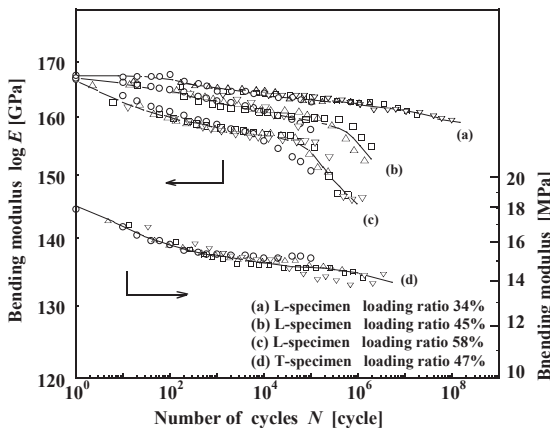


Fig.9 Master curves for bending modulus at various loading ratio reduced to the standard temperature of 30°C.

負荷応力と負荷回数との間でも換算可能であることがわかる。

シフト量の応力依存性は、劣化過程が応力依存型の熱活性化過程であることを示している。即ち応力 σ の作用によってエネルギー $V\sigma$ (V は活性化体積) だけ、素過程の活性化エネルギー H が低下して劣化が促進される。したがって見掛けの活性化エネルギー Ha が $H - V\sigma$ となるので素過程の反応速度 $v(T, \sigma)$ の温度と応力依存性は次式(2)で表わされる。

$$v(T, \sigma) = A \exp\left(-\frac{H - V\sigma}{kT}\right) \quad A: \text{定数} \quad (2)$$

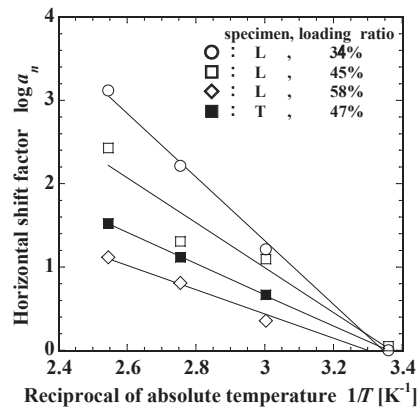


Fig.10 Logarithm of horizontal shift factor as a function of reciprocal of absolute temperature.

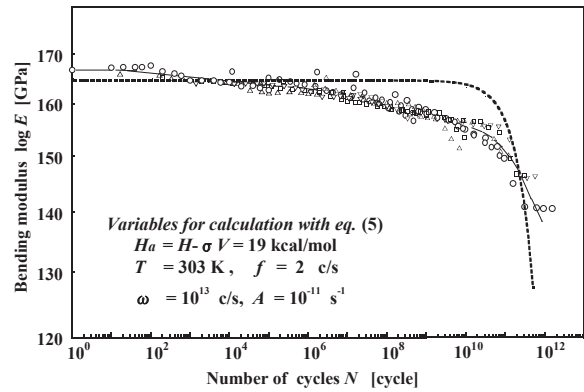


Fig.11 Master curve for bending modulus reduced to the standard loading ratio of 34% and standard temperature of 30°C.

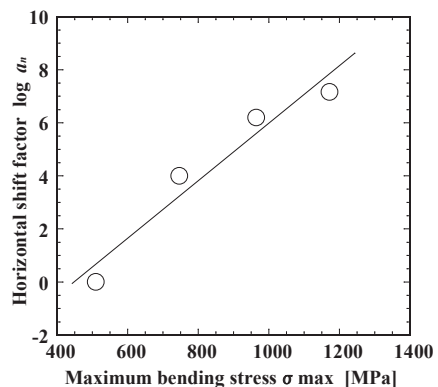


Fig.12 Relationship between horizontal shift factor and maximum bending stress.

また、シフト量の応力依存性は次式(3)となる。

$$\log a_n = \frac{V}{kT} (\sigma - \sigma_s) \quad \sigma_s: \text{基準応力} \quad (3)$$

Fig.11 のマスターカーブは劣化が負荷回数 10^{10} 回まで緩やか進行し、その後“急激”となって寿命に達するまでの様子を示している。剛性の一定率低下（たとえば初期剛性の25%）をもって疲労寿命 N_f を定義するとき、約 10^{12} 回と推測される。これは基準温度 303K、基準負荷率 34% の場合であるから、任意の温度と応力（負荷率）に対する疲労寿命は換算則を用いて評価できる。

宮野らの耐久性加速試験は温度・時間換算則を適用して任意の温度における疲労寿命を推定する手法^{17),18)}であるが、静的破断強度の周波数(時間)変化およびクリープの温度依存性から評価したシフトファクターを疲労寿命の温度依存性に適用できることを仮定し、S-N 曲線に対して換算則を用いて疲労寿命を予測するものである。本研究は劣化過程(剛性低下曲線)、損傷の累積過程そのものの温度依存性を換算則で扱う点で異なるものである。しかし、この前駆過程を経て最終的な疲労破壊に至るものとする本実験結果と同等のものと考えることができる。

最近、成瀬ら²⁵⁾ はビスマレイミド母材の一方強化CFRP材を用いて、高い温度(150~180°C)に種々の時間保持して熱劣化した試験材について疲労試験温度 120°C における疲労強度保持率（熱劣化の有無による疲労強度の比）と熱劣化時間（高温保持時間）との間のアレニウスの関係を求め、120°C における熱劣化していない試験材の劣化時間を評価する温度劣化加速試験法を報告しているが、熱的負荷と力学的負荷とを同等と見なしているように思われる。疲労強度を扱う点では宮野らの耐久性加速試験と同等である。

Fig.12 に示した負荷応力と横シフト量とは直線関係を示すので、その傾きから式(3)によって活性化体積 V は $1.1 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ と求まる。PMMA 材について Cheng ら²¹⁾ は FCP（疲労き裂成長）過程の V として $10 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ 、またクレーズ生成過程の V として著者ら²³⁾ は $7.5 \sim 16 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ の値を得ている。これらの分子鎖間のすべりが関与するプロセスの V に比してここで求めた V は1ケタ小さい。一方、tert-ブチルペルオキシド分子 $((\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 内の O-O 結合の熱ラジカル分解過程に対する V 、 $0.89 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ ²⁶⁾ よりは1ケタ大きい。

活性化体積 V の値と先に求めた見かけの活性化エネルギー H_a の値とを用いて、劣化の素過程の活性化エネルギー H を求めると $26 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ となる。宮野らはエポキシ樹脂の粘弾性 α 緩和の温度域におけるクリープの温度依存性から H_a の値、 48 kcal/mol を得ている。上述の成瀬らの熱劣化のデータをもとに熱劣化過程の H_a を算出すると約 20 kcal/mol の値が求まる。ところでエポキシ樹脂を構成している C-C、C-O 共有結合の結合エネルギーはそれぞれ 82.5 kcal/mol と 85.5 kcal/mol である²⁷⁾。

著者らの結果も含めて、劣化過程から求まる活性化エネルギーの値はこれらの半分程度であり、上述の様に活性化体積も結合の直接破断のそれよりも大きかった。これらのことは劣化過程を支配する素過程としてエポキシ樹脂の分子鎖破断とは考え難く、より弱い結合（たとえば繊維と樹脂との界面の物理的結合のような）の破断の発生・累積によることを示唆している。

劣化の負荷回数依存性（経時変化）について、Buche²⁸⁾ の熱振動論にならって述べる。多数の結合からなる系に負荷が作用し、熱振動（振動数 ω ）のもとで結合が破断してその数が減少することで劣化が進行すると考える。強度・破壊の問題では未破断から破断状態への遷移確率は応力依存型速度過程における速度に比例すると考えることができる²⁹⁾。そこで式(2)の v は結合が破断する確率とする。最初の結合の数 M_0 、時刻 t における結合の数を M とすると dt 時間内に破断する結合の数（結合の減少数） dM は $-Mvd$ に等しいので M の時間変化は次式で表わされる。

$$M(T, \sigma) = M_0 \exp(-v\omega t) \quad (4)$$

ここで、時間 t に相当する負荷回数 N は $N=ft$ (f : 負荷周波数)である。材料の剛性（弾性率） E は残存結合数 M に比例するとすれば、温度 T 、応力 σ の条件下での N 回負荷後の弾性率 $E(N, T, \sigma)$ は式(5)で表わされる。

$$E(N, T, \sigma) = E_0 \exp\left(-\frac{v\omega}{f} N\right) \quad (5)$$

ここで、 E_0 は初期弾性率である。Fig.11 に破線で示した式(5)の結果はマスターカーブを定性的には表現できているが、定量的には不十分であり、改善の必要があるが今後の課題である。

4 結 言

CFRP の劣化過程を現象論的に観測して考察を行った。観測された劣化過程に対応するミクロな構造変化（損傷の内容と累積過程）の直接的観測が今後の課題である。昨今の高精度のX線 CT などを用いて剛性劣化過程との同時リアルタイムでの観測がなされることが望まれる。ここで検討したものは単純な一方強化材であるが、積層材、2次元や3次元織物を基材とする複合材において、また層間はく離などのよりマクロな損傷の進展過程においても同様の検討は有効であろうと考えている。

本研究で得られた結果は以下のようである。

- 1) 繰り返し負荷回数の増加とともに材料の剛性は劣化し、その劣化の速度は高温ほど、また負荷の大きいほど大きく、応力依存型熱活性化過程として扱える。
- 2) 剛性の劣化過程について、温度と時間および応力と時間との間に換算則を適用して劣化過程のマスターカーブを合成できる。そのマスターカーブをもとに任

意の温度, 応力における疲労寿命を評価できる.

- 3) 換算によって求めた劣化の素過程の活性化エネルギーは $26 \pm 3 \text{ kcal/mol}$ であり, エポキシ樹脂を構成する化学結合の結合エネルギーの半分以下である.
 - 4) 剛性低下率の増加に対応して曲げ強度は低下し, 損失弾性率は増加する傾向があり, 劣化過程は損傷の累積過程に相当する.
- 参考文献**
- 1) R. W. Hertzberg and J. A. Manson, "Fatigue of engineering plastics", chapter 2, p.54, and chapter 5, p.245(1990) Academic Press.
 - 2) A. P. Moritz, C. Townsend and M. Z. Shah Khan, "Non-destructive detection of fatigue damage in thick composites by pulse-echo ultrasonics", *Composites Science and Technology*, Vol.60, pp.23-32(2000).
 - 3) K. Tanaka, Y. Kanagawa, and S. Murakami, "Study on evolution of internal damage in CFRP in fatigue process", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.47, No.5, pp.440-445(1998).
 - 4) N. Angelidis, C. Y. Wei and P. E. Irving, "The electrical resistance response of continuous carbon fiber composites laminates to mechanical strain", *Composites Part A*, Vol.35, pp.1135-1147 (2004).
 - 5) H. Oka, R. Narita, Y. Akiniwa, and K. Tanaka, "Low-cycle-fatigue characteristics of short glass fiber reinforced polybutyleneterephthalate", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.56, No.5, pp.406-413 (2007).
 - 6) S. S. Wang and E. S.-M. Chim, "Fatigue damage and degradation in random short-fiber SMC composite", *Journal of Composite Materials*, Vol.17, pp.114-134(1983).
 - 7) Z. Hashin, "Cumulative damage theory for composite materials: residual life and residual strength methods", *Composites Science and Technology*, Vol.23, pp.1-19(1985).
 - 8) W. Hwang and K. S. Han, "Fatigue of composites-fatigue modulus concept and life prediction", *Journal of Composite Materials*, Vol.20, pp.154-165(1986).
 - 9) I. Hayashi, H. Yoshizawa, K. Kobayashi and N. Iwata, "The fatigue process of GFRP and CFRP laminates under cyclic impact loading", *Proceedings of The 31st Japan Congress on Materials Research*, pp.151-157 (1988).
 - 10) Y. Yamada, H. Fujimoto and T. Kurobe, "Effect of temperature on the stiffness reduction process of PPS composite subjected to alternating bending", *Nihon-kikaigakkai Hokuriku-shinetsu-shibu, Dai36ki-Sokai-Koen-kai Kouenronbunshu*, pp.99-100 (1999).
 - 11) W. Van Paepegem and J. Degrieck, "Experimental set-up for and modeling of bending fatigue experiments on plain woven glass/epoxy composites", *Composite structures*, Vol.51, pp.1-8(2001).
 - 12) G. Belingardi, M.P. Cavatora, C. Frasca, "Bending fatigue behavior of glass-carbon/epoxy hybrid composites", *COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Vol.66, pp.222-232(2006).
 - 13) K. Sasaki and H. Ishikawa, "Observation on cyclic inelastic deformation and fatigue failure of CFRP", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.44, No.498, pp.332-337 (1995).
 - 14) S. Bando, M. Zako, T. Shiino, T. Krashiki and K. Matsumura, "On the detection of fatigue damage in CFRP by measuring poisson's ratio", *Journal of Japan Society for Composite Materials*, Vol.28, pp.3-10(2002).
 - 15) C. Hiwa, A. Ohira, Y. Komatsu and Y. Ikai, "Analysis on fatigue process of composites by rheological behavior", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.44, No.449, pp.418-422 (1995).
 - 16) Y. Kanagawa, T. Fujii and A. Sato, "Fatigue life prediction of CFRP using evolution of creep property", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.45, No.5, pp.502-506 (1996).
 - 17) M. Nakada, Y. Miyano, M. Suzuki and Y. Hattori, "Time-temperature dependence of fatigue behavior of C/A hybrid unidirectional FRP laminates", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.40, No.449, pp.199-204 (1991).
 - 18) Y. Miyano, M. Nakada, H. Kudoh and R. Muki, "Prediction of tensile fatigue life for unidirectional CFRP", *Journal of Composite Materials*, Vol.34, pp.538-550(2000).
 - 19) M. L. Williams, R. F. Randel and J. D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids", *Journal of American Chemical Society*, Vol.77, pp.3701-3707.
 - 20) T. L. Smith, "Dependence of the ultimate properties of a GR-S rubber on strain rate and temperature", *Journal of Polymer Science*, Vol.32(124), pp.99-113(1958).
 - 21) W. M. Cheng, G. A. Miller, J. A. Manson, R. W. Hertzberg and L. H. Sperling, "Mechanical behaviour of poly(methyl methacrylate) Part 3 Activation processes for fracture mechanism" *Journal of Materials Science*, Vol.25, pp.1931-1938(1990).
 - 22) H. S. Kim and X. M. Wang, "Temperature and frequency effects on fatigue growth of uPVC", *Journal of Materials Science*, Vol.29, pp.3209-3214(1994).
 - 23) Y. Yamada, T. Kurobe, Y. Ando and M. Hori, "Effects of temperature on the stiffness reduction process of Poly(Methyl Methacrylate) subjected to alternating bending", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.48, No.6, pp.598-603(1999).
 - 24) Y. Yamada and T. Sumiya, "Stiffness reduction process of CFRP under the cyclic bending deformation", *Proceedings of The 51st Japan Congress on Materials Research*, pp.61-62(2007).
 - 25) T. Naruse, T. Hattori, H. Miura and K. Takahashi, "Tension test and thermal degradation of fatigue strength for unidirectional CFRP ring", *Society of Materials Science, Japan*, Vol.53, No.7, pp.806-811(2004).
 - 26) Kobunshi-gakkai-hen, "Kouseinou-koubunshi-fukugou-zairyuu", p.51 (1990) Maruzen Co., Ltd.
 - 27) *ibid.*, p.13 (1990) Maruzen Co., Ltd.
 - 28) F. Buche, "Tensile strength of plastics below the glass temperature", *Journal of Applied Physics*, Vol.28, pp.784-787 (1957).
 - 29) T. Yokobori, "Zairyoukyoudogaku" 2nd ed., p.180 (1979) Iwanami-Shoten.