

## GFRP材の耐候性曲げ強度に関する研究

邊 吾一 (機械工学科)

### 1. 緒言

GFRP材は比強度、比剛性、耐腐食性に優れ、航空機をはじめ車両や船舶、海洋構造物、エネルギー関連など各種の構造部材として利用されている。このように製品の種類や利用サイクルが急速に進むにつれて、使用環境の多様化が起こり、劣化要因も単純なものだけではなく、複雑な複合作用が考えられる。また、有効に使命を發揮するために劣化要因を追求し、劣化機構を的確に評価しなければならない。さらに、信頼性や耐久性という観点から寿命を予測するためにも、耐候性強度を明らかにする必要がある。そこで、本研究では高分子材料の劣化要因を主に光、熱、水であることに着目し、GFRP材と樹脂単体材の試験片を用い、屋外暴露試験および複合サイクル促進暴露試験を行い、耐候性曲げ強度、曲げ弾性率、樹脂の体積含有率および赤外線吸収率の経時変化を明らかにする。さらに、屋外暴露と促進暴露の相関性についても報告する。

### 2. 実験方法

**2.1 試験板と暴露試験** 屋外および促進暴露試験ではイソフタル酸系不飽和ポリエスチル樹脂を母材とし、ガラスチョップドストランドマット材で強化した材料（GF材）と、GF用母材と同等の不飽和ポリエスチル樹脂のみの材料（UP材）を暴露供試板として用いた。供試板の材料構成および寸法を表1に表す。

屋外暴露試験は自然環境に直接暴露させるため、日本ウェザリングセンター（千葉県銚子市）に設置された暴露試験台に供試板を取り付け行い、未暴露を含め、0,3,6,12,18,24,30,36,42,48ヶ月間まで屋外暴露を受けたGF材およびUP材の供試板をサンプリングした。次に、促進暴露試験では、実際の使用環境に近い条件を再現した複合サイクル促進暴露試験を行った。本試験の手順は3つの行程から成り、①塩水噴霧試験を24時間、②サンシャインカーボンアーケ灯式耐候性試験を100時間、③恒温恒湿放置を44時間の順で行い、合計168時間を1サイクルとした。このような手順で促進暴露試験を行い、4,8,12,16,20サイクル経過後にサンプリングした。

**2.2 評価試験** 暴露試験後の供試板は、試験板周辺における水分浸透の影響を避けるため、全周の端末より6mm切り取り、曲げ試験片（長さ138mm、幅10mm）を5本ずつ採取した。次に、4点曲げ試験を行い、曲げ弾性率および曲げ強度を求めた。その後、試験片の破損部分から離れた端部付近より小片を採取し、樹脂体積含有率測定および赤外線吸収率測定を行い、曲げ強度との関係を検討した。なお、赤外線吸収率測定はFTIR-KBr法を用いて行い、暴露表面および内部の樹脂の成分変化を求めた。

### 3. 実験結果および考察

図1はGF材の未暴露の曲げ強度 ( $S_{G,i}$ )、曲げ弾性率 ( $E_{G,i}$ )、樹脂体積含有率 ( $V_{mG,i}$ )、赤外線吸収率 ( $A_{pG,i}$ )、高分子鎖切断率 ( $W_{mG,i}$ ) の平均値と、屋外暴露および促進暴露のそれぞれの平均値の比 ( $\overline{S_{G,i}}/\overline{S_{G,0}}$ )、( $\overline{E_{G,i}}/\overline{E_{G,0}}$ )、( $\overline{V_{mG,i}}/\overline{V_{mG,0}}$ )、( $\overline{A_{pG,i}}/\overline{A_{pG,0}}$ )、( $\overline{W_{mG,i}}/\overline{W_{mG,0}}$ )と月数 ( $X_m$ )、あるいはサイクル数 ( $X_C$ )の関係を示す。ここで、添え字記号 G は GF 材、U は UP 材、i は屋外暴露の場合は月数および促進暴露の場合はサイクル数を示す。なお、図中の●印は屋外暴露、○印は促進暴露の実験の平均値を示し、破線（屋外）および実線（促進）はそれを最小二乗近似の結果である。

表1 供試板の材料構成および寸法

Plate	GF	UP
Reinforcement	Glass fiber chopped strand mat 2 plies (30wt%)	-
Matrix	Unsaturated polyester resin of isophthalic base (69wt%)	Unsaturated polyester resin of isophthalic base (99wt%)
Curing	Organic peroxide (1wt%)	Organic peroxide (1wt%)
Dimension of exposed plate (L×b×t) [mm]	150×70×1.5	150×70×1.5

**3. 1 各種試験結果** 曲げ強度比は、暴露試験を開始して3ヶ月後は初期の曲げ強度よりも約1.05倍増加している。これは成形後の樹脂の後硬化が考えられるが、促進暴露では曲げ強度が増加した傾向は表われず、促進を開始して4サイクルでは、すでに後硬化を経て劣化の傾向に進んでいることが考えられる。さらに、曲げ強度は暴露月数およびサイクル数の経過に伴い、減少傾向にあり、48ヶ月では14.7%，20サイクルでは14.5%低下している。また、初期の変動係数は4.9%程度であり、仮に曲げ強度比が95.1%未満は初期のばらつきの範囲外で低下するため暴露の影響があると仮定するならば、近似式から屋外においては約15ヶ月以上、促進においては約7サイクル以上は影響があると考えられる。曲げ弾性率も曲げ強度と同様な傾向を示している。また、暴露月数およびサイクル数の増加とともに、樹脂体積含有率比は、樹脂量の減少により低下傾向を示している。さらに、高分子鎖切断率比は、初期値に比べ20ヶ月では約3.3倍、20サイクルでは約3.7倍に増えている。これにより、樹脂の分子切断が増えることは成分が変化していることが考えられ、試験片表面のメチレン基について赤外線吸収率の測定を行った。図(e)は屋外暴露における赤外線吸収率比と深さ $t_d$ の関係を示した図であり、3ヶ月から18ヶ月までは深さ0.1mmまで減少し、24ヶ月から30ヶ月までは深さが0.2mm、36ヶ月から42ヶ月までは深さ0.3mm、48ヶ月では深さ0.4mmまで減少している。なお、図には示していないが、促進暴露の場合も同様な傾向を示している。

**3. 2 GF材の屋外暴露と促進暴露の相関性** 前節においてGF材の各種実験結果を述べたが、両暴露ともに同様な傾向を示している。そこで、図1(a)～(d)の図中に両暴露の相関結果を示した。曲げ強度間による相関結果は、屋外1年が約5.1サイクルに相当する。曲げ弾性率比については約5.5サイクルの相当し、曲げ強度比とほぼ同等の値である。樹脂体積含有率比は約4.8サイクル、板厚の場合も4.8サイクルである。さらに、高分子鎖切断率比は約5.5サイクル、赤外線吸収率は5.3サイクルに相当する。したがって、促進暴露と屋外暴露の相関結果はどの試験項目も屋外1年が約5サイクルに相当することがわかる。これは促進暴露試験を行うことにより、曲げ強度の低下を引き起こす樹脂の減少や劣化を短時間で再現することが可能であることを示唆している。

**3. 3 UP材の実験結果** UP材の曲げ強度比および曲げ弾性率比と各暴露期間の関係は、GF材の場合よりも暴露月数およびサイクル数の増加に伴い減少傾向が大きく、曲げ強度は最長48ヶ月では約28%，最長20サイクルでは約25%低下している。また、曲げ弾性率比は屋外48ヶ月で約18.7%低下し、促進20サイクルでは17%低下している。これらをGF材の低下傾向と比較すると、曲げ強度比は約1.8倍低下し、曲げ弾性率比は約2.0倍も低下している。その原因是UP材の減少および樹脂内の劣化の浸透が深いことが考えられ、逆にGF材はガラス繊維が暴露の劣化を軽減している。また、屋外と促進の相関結果は、曲げ強度比については、屋外1年が約5.19サイクル、曲げ弾性比は約5.13サイクルに相当する。

#### 4. 結 言

- (1) 促進暴露および屋外暴露におけるGF材は主に紫外線と、湿気に関する因子によって、樹脂の減少および酸化がGF材の曲げ強度および曲げ弾性率を低下する要因であると考えられる。
- (2) 促進暴露と屋外暴露の曲げ強度間における相関関係は屋外1年が約5サイクルに相当し、これは促進暴露試験を行ってGF材の曲げ強度の低下を短時間で再現できることを示している。
- (3) UP材の実験結果において曲げ強度および曲げ弾性率はGF材よりも約1.9倍低下し、その原因是UP材の減少および劣化の浸透深さが深いことが考えられる。また、逆にガラス繊維は暴露による劣化を軽減していると思われる。

参考文献 省略

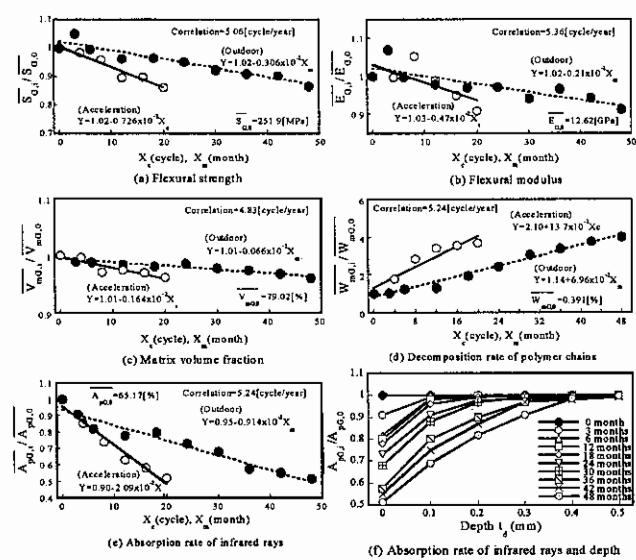


図1 GFRP材評価結果