

環境循環型複合材料の耐候性曲げ強度に関する研究

日大生産工 (院) ○上野 雄太
防大 工藤 亮
日大生産工 邊 吾一

1. 緒言

繊維強化プラスチック (FRP) は比強度、比剛性ならびに耐腐食性に優れ、航空機をはじめとした各種構造部材として利用されている。代表的な FRP に不飽和ポリエステル樹脂 (UP) をガラス繊維 (GF) で強化したガラス繊維強化プラスチック (GFRP) があるが、廃棄時の環境負荷が大きい天然由来の材料を基材とした環境循環型複合材料 (GC) の研究・開発に注目が集まっている。

例えば竹繊維を強化材とした GC 材の成形手法の開発や、強度・剛性といった初期の特性の向上を図った研究開発は多分に報告されているが、GC 材の耐候性評価に関する研究報告は極めて少ない。材料の長期的な信頼性の評価や、材料選定という観点からも耐候性を評価することは極めて重要である。

従来の FRP 材の耐候性評価に関する研究では、自然環境における太陽光の紫外線、雨・霧・露の湿気および海塩噴霧が CFRP 材に侵入して強度の減少が起こり¹⁾、これらの一連の暴露を受けると表面の樹脂の劣化に伴う樹脂やせが起こり、強化繊維が露出する形態現象を捉えた報告がある²⁾。また工藤ら³⁾は長期屋外暴露試験、促進暴露試験における CFRP・GFRP 材の耐候性強度とその劣化機構の解明を行っている。これらの複合材料は化学的に合成された強化繊維と熱硬化性樹脂からなる複合材料であり、GC 材のように天然の植物繊維と熱可塑性樹脂を基材とした複合材料に関する劣化機構は未解明な点が多い。従来の複合材料との代替を図る意味でも GC 材の耐候性を明らかにする必要がある。

屋外での耐候性試験は長期間を要し、また複合材料の使用環境の多様化・地球環境の変化に伴う劣化因子の複雑化により劣化因子を確定し難い側面がある。ここでは、工藤らが

報告している促進暴露試験の条件において GC 材の耐候性曲げ強度を評価した。促進暴露試験における GC 材の劣化因子を把握し、工業材料として利用することを目指す。

2. 実験方法

2.1 供試材

3 種類の供試材に対して促進暴露試験を実施した。天然繊維である撚り糸状ケナフ繊維束を強化材、生分解性を有する熱可塑性のポリブチレンサクシネート (PBS) を母材とした 0,90° 板および PBS 樹脂板を用意した。以降では暴露試験に用いた板状の試験片を、それぞれ UD0 板、UD90 板、PBS 樹脂板と表現する。これらの板材の端部は吸水による影響を防ぐためゲルコート材でコーティングした⁴⁾。また GC 材との耐候性強度の比較を目的として、Fig.2 に参考文献 5) の GFRP,UP 板の結果を併記した。これらの供試材に関する詳細を Table 1 に示す。

2.2 促進暴露試験

促進暴露試験はキセノン式促進装置、塩水噴霧装置、恒温恒湿乾燥の 3 工程を 1 週間で行い、これを 1 サイクルとした複合サイクル試験を繰り返した。この試験条件の詳細を Table 2 に示す。参考文献⁵⁾より、同条件における GFRP 板の試験結果より促進暴露試験の約 5 サイクルが屋外暴露試験の約 1 年に相当したという報告がある。

2.3 評価実験

規定の期間、暴露試験を行った供試材をサンプリングし、以下に示す各種評価実験を実施した。Fig.1 に示す規定の寸法に供試材を切り出し、各種評価実験の試験片とした。

Weatherability Flexural Properties of Green Composites

Subjected to Accelerated Exposure Test

Yuta UENO, Ryo Kudo, Goichi BEN

Table 1 Accelerated exposure test specimens

Name	PBS/KENAF UD 0°	PBS/KENAF UD 90°	PBS	GFRP	UP
Reinforcement	Kenaf fiber bundles [Vf: 44 %]	Kenaf fiber bundles [Vf: 44 %]	-	Glass fiber chopped strand mat: 2 plies (30 wt%)	-
Matrix	PBS resin	PBS resin	PBS resin	Isophalic unsaturated polyester resin [69 wt%]	Isophthalic unsaturated polyester resin [99 wt%]
Hardener	-	-	-	Organic peroxide [1 wt%]	Organic peroxide [1 wt%]
Dimensions	140×60×4	140×60×4	140×60×4	140×60×1.5	140×60×3

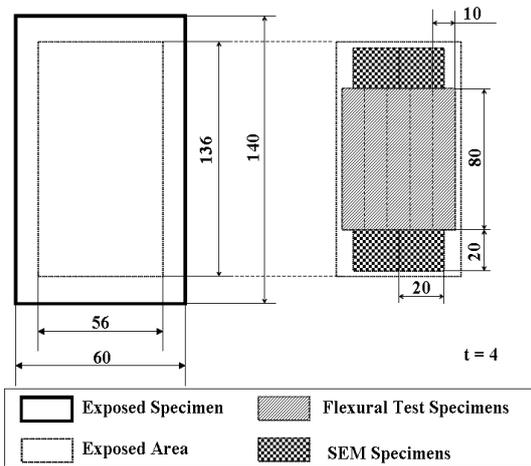


Fig. 1 Dimensions of test specimens

強度の評価は4点曲げ試験 (JIS K 7017) で行った。試験片の本数は5本とし、実験結果はこれらの算術平均値を示した。試験速度、圧子半径、支点間距離はそれぞれ5 mm/min, 5 mm, 66 mmである。

供試材の暴露面の観察には SEM(Scanning Electric Microscope)を用い、2.2 項の暴露試験後の試験片表面の変化を観察した。また、光学式顕微鏡により、試験片断面の観察を行い繊維と樹脂界面の観察を行った。

3. 実験結果および考察

Fig.2 に各種供試材の4点曲げ試験の結果を示す。横軸は暴露期間(サイクル数)、縦軸は規定の期間、暴露試験を行った試験片の曲げ強度を未暴露(0 サイクル)の試験片の曲げ強度で除した強度比で表している。ここで i

Table 2 Conditions of accelerated exposure test

	Black panel temperature [°C]	63±3
Xenon	Ultraviolet rays period [h]	100
Weather	Water spray period [h]	15
Test	Test period [h]	100
	Accumulative dose [MJ/m ²]	28
	Salt condition [%]	5±1
Salt	Temperature [°C]	35±2
Spray	pH-value	5.6~
Test		6.0
	Test period [h]	24
	Temperature [°C]	23±2
Standard	Humidity [%]	50±5
Cndition	Test period [h]	44

は暴露期間, S は曲げ強度を表し, S_0 は0 サイクルの曲げ強度を表している。また, "GF" と "UP" は比較のために併記した結果⁵⁾である。

GF,UP 板と今回実験を行った各種供試材, UD0, 90, PBS 樹脂板の比較を行うと, GF,UP 板の 20 サイクルでの強度保持率は約 80% 以上であり, 暴露期間の増加に伴う強度の低下

は小さかったが、UD0, 90, PBS 樹脂板の強度は大きく低下した。

GFRP 材を強化しているガラス繊維は暴露の影響において繊維強度は変化しないと考えられる⁵⁾。このため母材である UP 板は 20 サイクルで 2 割程度強度が低下したが、GFRP 材はガラス繊維での補強効果により UP 板よりも強度低下は小さくなったと考えられる。一方 UD0, 90 板の強化繊維は天然繊維であるため、暴露期間の増加に伴い、繊維強度が低下したと考えられる。複合材料の力学的特性から考慮しても繊維強度の低下は複合材料の強度に大きく影響するため、UD0, 90 板の曲げ強度は PBS 樹脂板よりも低下し、従来の複合材料に代表される GFRP 材とは異なる結果になったと考えられる。また、UD0, 90 板の母材である PBS 樹脂板の強度低下も大きく、この結果も UD0, 90 材の曲げ強度の低下に起因したと考えられる。

UD90 板では、強度保持率は他の試験片よりも小さく、強度が大きく低下した。90° 方向に強化した一方向材料は繊維と樹脂界面の強度を評価する際に行われることがある。今回の結果は 5 サイクルという少ないサイクル数で強度が大きく減少しており、この減少率は母材である PBS 樹脂板よりも大きくなった。原因としては母材の劣化、繊維と樹脂界面の強度の低下が UD 板の曲げ強度の低下に大きく起因しているものと推察される。

PBS 樹脂板の強度保持率は熱硬化性樹脂である UP 板よりも小さかった。PBS 樹脂板は生分解性を有しているため、一般的な樹脂の紫外線による劣化の他に、加水分解による分子量の低下が起こると推察される。Fig. 3 に規定の期間、暴露試験を行った各 PBS 樹脂板の 4 点曲げ試験における代表的な応力ひずみ線図を示す。0 サイクルの試験片については、降伏点までの結果を示した。この試験片はひずみが 5% 以上になっても破断の発生はなかったが、暴露期間が増加するにつれて破断ひずみは顕著に低下した。これは加水分解による分子量の低下によって破断ひずみが減少したものと推測される。また、各試験片の弾性率を比較すると暴露期間に関わらず弾性率の変化は見られなかった。強度の低下は破断ひずみの低下によるものであり、加水分解が強度の低下に影響していると思われる。

Fig. 4 に規定の期間、暴露試験を行った各供試材の暴露面を SEM で観察した結果を示す。0 サイクルの試験片の表面は樹脂で覆われて

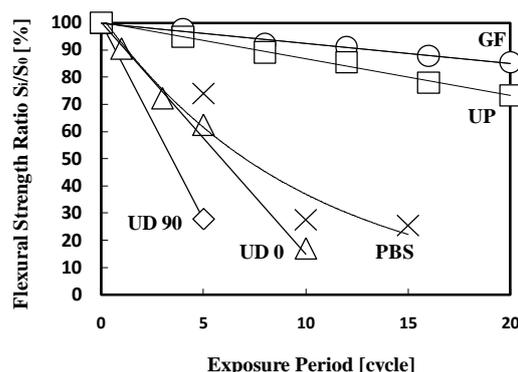


Fig. 2 Flexural Test Results

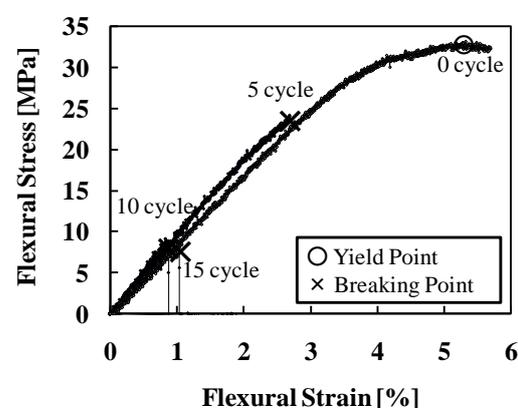


Fig. 3 Stress-Strain Curves on PBS specimens

いるため平らな表面として観察されるが、一定の期間暴露された試験片表面からは強化繊維であるケナフ繊維が観察された。この現象は暴露期間が 1 サイクルの時に既に観察され、暴露期間の増加に伴いケナフ繊維の露出面積が増加する傾向にあった。この現象は熱硬化性樹脂を母材とする FRP 材と同様の傾向である。

一般に樹脂は紫外線の影響によって劣化するといわれており⁶⁾、今回の結果もこの影響によって生じたものと考えられる。紫外線によって劣化した試験片表面の樹脂層が暴露試験中に供試材表面に噴射される水で流されることによって、ケナフ繊維が露出したものと考えられる。

Fig.5 に PBS 樹脂板の観察結果を示す。UD0 板と同様に、暴露期間の増加に伴い試験片表面にクラックが観察された。この現象は 10 サイクルの試験片から見られ、15 サイクルの試験片ではより多くのクラックが観察された。

暴露試験中に人工光源であるキセノンアークランプから放射される光は供試板の片面のみに受ける。今回観察されたクラックは暴露された面のみに観察された。従ってこの亀裂は紫外線の影響によって樹脂表面が劣化し、亀裂が発生したものと推測される。

Fig.6 に光学式顕微鏡で観察した UD0 板の試験片断面を示す。0 サイクルの写真の黒丸で囲まれた部分が強化材であるケナフ繊維束であり、それ以外の部分が母材である PBS 樹脂である。両者の写真を比較すると 15 サイクルの試験片では 0 サイクルでは見られない色の変化が見られる。光学式顕微鏡では異物や空孔などのいわゆる欠陥部分は他の部分とは異なる色で観察される。15 サイクルの写真から強化繊維束の周囲に色の変化が見られることから繊維と樹脂界面で剥離が生じているものと推察される。キセノン及び塩水噴霧試験における水分の吸収と乾燥過程における水分の蒸発に伴う、UD 板の膨潤・収縮の繰り返しによって繊維と樹脂界面で剥離が生じたものと考えられる。

4. 結言

促進暴露試験を実施し、天然繊維であるケナフ繊維を強化材、生分解性樹脂である PBS 樹脂を母材とした環境循環型複合材料の耐候性曲げ強度を評価した。GC 材は強化繊維、樹脂、そして界面強度の低下によって劣化し、暴露試験における曲げ強度の変化は従来の複合材料よりも大きい。GC 材のような天然由来の材料を基材とした複合材料の耐候性を評価することは極めて重要である。GC 材の劣化は水や光といった環境因子が大きく影響し、大気環境の影響を強く受ける屋外での使用にはこれらの環境因子の影響を防ぐ工夫が必要である。

[参考文献]

- 1) Norris, J.F. et al., Composite (1976), 165-172
- 2) Gibbins, M.N. et al., NASA CR-3502 (1982), 50-110
- 3) 工藤亮, 上野雄太, 邊吾一, 大気暴露における CFRP 材の耐候性強度とその劣化機構(2010), 日本機学会第 18 回機械材料・材料加工技術講演会論文集
- 4) Yuta Ueno, Ryo Kudo, Goichi Ben, Proceedings of IWGC-6 (2010), 202-205
- 5) Goich Ben, Ryo Kudo, Weatherability of Flexural properties of GFRP Materials under steady flexural load

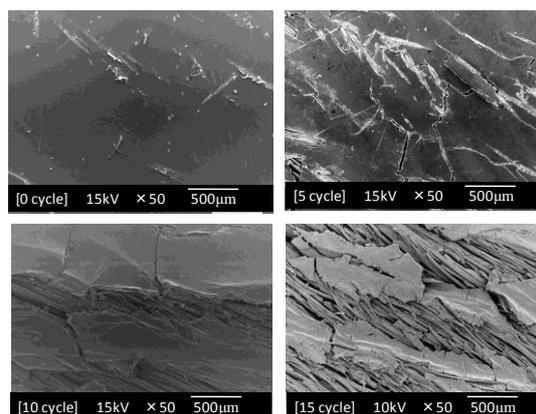


Fig. 4 Photographs of SEM on UD 0 Exposed Surface

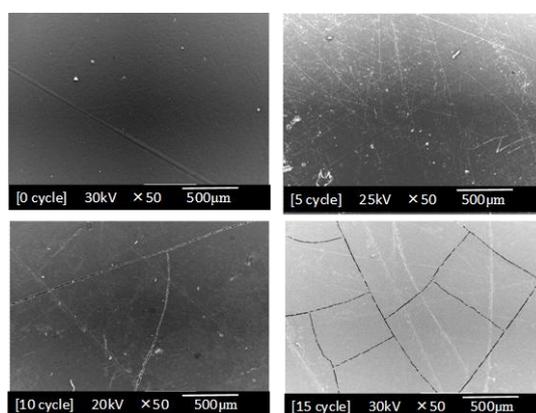


Fig. 5 Photographs of SEM on PBS Exposed Surface

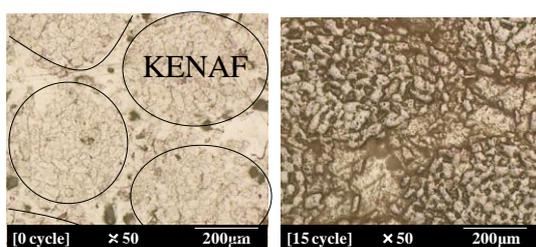


Fig. 6 Photographs of UD 0 with Optical Microscope

- 6) プラスチック成形材料の耐候性, ユーテス編, 3-5