(昭和60年1月23日受理)

ガラス繊維—エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂系複合材料の引張強度のひずみ速度、温度依存性

岐阜大学工学部 三輪 実・大沢直志・佐藤匡生

STRAIN RATE AND TEMPERATURE DEPENDENCES OF TENSILE STRENGTH FOR EPOXY-GLASS FIBER AND UNSATURATED POLYESTER-GLASS FIBER COMPOSITES

By Minoru Miwa, Tadashi Ohsawa and Masao Sato

(Faculty of Engineering, Gifu University,
1-1, Yanagido, Gifu 501-11, Japan)

Dependences on strain rate and temperature for the tensile strength of epoxy resin and unsaturated polyester resin reinforced with random-planar orientation of short glass fibers were studied.

In both composites, the tensile strength increased with increasing strain rate and was independent on the nature of interfacial treatment. This increment in tensile strength became slightly large with temperature. The strain rate-temperature reduction held for all composite samples made of epoxy and unsaturated polyester resins along with glass fibers treated with coupling and release agents. The strain rate and the temperature dependences of tensile strength could be estimated based on those dependences of the mechanical properties of matrix resins, the interfacial yield shear strength, and the critical fiber length. The strain rate and the temperature dependences of the tensile strength of the composites resembled the behavior of the interfacial yield shear strength rather than that of the tensile strength of matrix resins.

(Received January 23, 1985)

1. 緒 論

繊維強化高分子材料の強度^{1~4)}、クリープ^{5~10)}などの力学的性質のひずみ速度、温度依存性は、いまだで、マトリックスである高分子材料の力学的性質のひずみ速度、温度依存性を基礎として、実験的に検討されてきたのがほとんどである。

ところで、よく知られているように、短繊維で強化された複合材料の力学的性質は、繊維とマトリックスとの界面領域の降伏せん断強度あるいはこれによって決定される臨界繊維長に強く支配されるので、複合材料の引張強度のひずみ速度、温度依存性を検討するとき、マトリックスの強度のひずみ速度、温度依存性のみでなく、界面領域の降伏せん断強度及び臨界繊維長のひずみ速度、温度依存性も考慮する必要があると思われる。しかし、短繊維強化複合材料の引張強度のひずみ速度、温度依存

性を界面領域の降伏せん断強度あるいは臨界繊維長のひずみ速度、温度依存性の観点から検討した報告はほとんどみられない。

そこで、本報では、まず、前報^{11~14)}と同一のガラス繊維—エポキシ樹脂系及び不飽和ポリエステル樹脂系を用いて、実際に、二次元ランダム短繊維強化高分子材料を作成し、その引張強度のひずみ速度、温度依存性を調べた。ついで、前報¹⁴⁾で得られた界面領域の降伏せん断強度及び臨界繊維長のひずみ速度、温度依存性をこれらの複合材料に適用し、その引張強度のひずみ速度、温度依存性を解析した。

2. 試料及び実験方法

試料の作成には、前報^{11~14)}と同じガラス繊維とマトリックスを用いて、前報^{12,13)}と同じ条件で二次元ランダム短繊維強化高分子材料を作成した。すなわち、強化材

Table 1 Mechanical properties of materials (20 °C).

Properties Materials	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Thermal expansion coefficient (°C ⁻¹)	Poisson's ratio
Glass fiber	87.5	2.09 ^{a)}	6.61×10^{-6}	0.21
Epoxy resin	1.90	0.072 ^{b)}	5.92×10^{-5}	0.30
Unsaturated polyester resin	2.41	0.048 ^{b)}	5.14×10^{-5}	0.29

^{a)} Test length : 10cm, strain rate : 0.05/min

^{b)} Strain rate : 0.091/min

としてEガラス繊維(R2220 MA859 XL16, 直径 $d=12.73\mu\text{m}$, 旭ファイバーグラス(株)製), マトリックスとしてエポキシ樹脂(エポコート828, 油化シェルエポキシ(株)製)及び不飽和ポリエステル樹脂(リゴラック2004 WM-2, 昭和高分子(株)製)を用いた。それらの諸性質は表1に示すようである。そして, 前報^{12,13)}と同様の方法でカップリング処理試料及び離型処理試料を作成した。なお, 本実験では, 強化に用いる繊維の長さ $\bar{L}$ は3.01mmと一定とした。また, ガラス繊維の体積分率 V_f は, エポキシ樹脂系では, 10.4%, 不飽和ポリエステル樹脂系では, 9.9%の一定体積分率とした。

このように作成した複合材料から, JIS K7113にしたがって, 1号形ダンベル試験片を切り出し, テンシロンUTM-I-2500型(東洋ボールドウィン(株)製)を用いて引張試験を行った。なお, 測定温度は20~80℃まで20℃毎とし, ひずみ速度は $9.1 \times 10^{-3} \sim 9.1/\text{min}$ の範囲で4段階に変化させた。

3. 実験結果及び考察

それぞれの系における複合材料の引張強度とひずみ速度の対数との関係をそれぞれ図1, 2に示す。また, マトリックス自身についての同様の結果を図3に示す。いずれの樹脂及び複合材料においても, 引張強度はひずみ速度が増加するにつれて増大する。そして, その増加傾向は温度が上昇するにつれて著しくなる。

また, カップリング処理試料の方が離型

処理試料より増加傾向は著しく, ひずみ速度依存性が著しいことが認められる。

先に, 筆者らは, 二次元ランダム短繊維強化高分子材料の引張強度 $\sigma_{c,s}$ は次式で与えられ, 繊維-マトリックス界面領域の降伏せん断強度 τ に大きく依存することを報告した^{12,13)}。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{c,s} &\doteq \frac{2\tau}{\pi} \left[2 + \ln \left\{ \frac{(1-l_c/2L) \cdot \sigma_f \cdot \sigma_m' \cdot V_f + \sigma_m \cdot \sigma_m' \cdot V_m}{\tau^2} \right\} \right] \\ L &\geq l_c \\ \sigma_{c,s} &\doteq \frac{2\tau}{\pi} \left[2 + \ln \left\{ \frac{\tau \cdot (L/d) \cdot \sigma_m \cdot V_f + \sigma_m^2 \cdot V_m}{\tau^2} \right\} \right] \\ L &< l_c \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで, L , d はそれぞれ強化繊維の長さ及び直径, l_c は臨界繊維長, σ_f , σ_m , V_f , V_m はそれぞれ繊維とマトリックスの引張強度及び体積分率, σ_m' は繊維の破壊ひずみに等しいひずみにおけるマトリックスの応力である。

また, 本実験の場合のように, ガラス繊維-高分子材料系では, 熱膨張係数が著しく異なるため, かなり大き

Fig. 1 Relation between strain rate and tensile strength at various temperatures for the epoxy-glass fiber composites.

(a) Good bonding, (b) poor bonding. ○ : 20°C, △ : 40°C, ● : 60°C, ▲ : 80°C, — : value calculated from eq. (3).

Fig. 2 Relation between strain rate and tensile strength at various temperatures for the unsaturated polyester-glass fiber composites. (a) Good bonding, (b) poor bonding. ○: 20°C, △: 40°C, ●: 60°C, ▲: 80°C, —: value calculated from eq. (3).

Fig. 3 Relation between strain rate and tensile strength at various temperatures for matrix resins. (a) Epoxy resin, (b) unsaturated polyester resin. ○: 20°C, △: 40°C, □: 50°C, ●: 60°C, ■: 70°C, ▲: 80°C.

な熱応力が潜在し、実際の複合材料の引張強度は式(1)で与えられる強度よりも熱応力だけ小さい値であることも報告した^{12,13)}。そして熱応力 $[\sigma_r]_T$ は

$$[\sigma_r]_T = \frac{2(\alpha_m - \alpha_f) \cdot E_m \cdot \Delta T}{(1 + \nu_m) + (1 + \nu_f)(E_m/E_f)} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 α は熱膨張係数、 E はヤング係数、 ν はポアソン比、 ΔT は成形温度からの温度差、添字 m, f はそれぞれマトリックスと繊維を表わす。

式(1), (2)から、二次元ランダム短繊維強化高分子材料の熱応力を考慮した引張強度 $[\sigma_{cs}]_T$ は

$$[\sigma_{cs}]_T = \sigma_{cs} - [\sigma_r]_T \quad (3)$$

で与えられる。

ところで、式(3)による計算値を求めるには、式(1)からわかるように、繊維-マトリックス界面領域の降伏せん断強度 τ あるいはそれによって決定される臨界繊維長 l_c を知る必要がある。

筆者らは、先に、一本の十分に長い繊維を高分子マトリックス中に埋蔵し、その試片に繊維の破壊ひずみより大きい引張ひずみを与えることによって得られる繊維の破断片の長さから、界面領域の降伏せん断強度及び臨界繊維長を求める方法を提案した^{11,13)}。さらに、この方法を用いて、界面領域の降伏せん断強度及び臨界繊維長のひずみ速度、温度依存性を検討した¹⁴⁾。その結果、埋蔵する繊維の強度分布を考慮した界面領域の降伏せん断強度のひずみ速度、温度依存性 $\tau_{i,T}$ は次式で表わされた。

$$\tau_{i,T} = K_1 + K_2 \log(\dot{\epsilon} \cdot a_T) \quad (4)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、添字 T は温度を表わす。また、 a_T は移動係数、さらに、 K_1, K_2 は複合材料の種類と界面の接着状態及び基準温度によって決まる定数であり、本実験の系では、表2に与えられるようである。

また、平均臨界繊維長 $\bar{l}_c$ のひずみ速度、温度依存性 $(\bar{l}_c)_{i,T}$ は、式(4)で与えられる $\tau_{i,T}$ の値を用いて、次式で表わされた。

$$(\bar{l}_c)_{i,T} = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \tau_{i,T}} \quad (5)$$

ここで、 σ_f は繊維の引張強度、 d は繊維の直径である。

図1, 2に示した実線は、式(4), (5)から、各ひずみ速度及び温度における $\tau_{i,T}$, $(\bar{l}_c)_{i,T}$ を求めそれらの値を用いて、式(1)~(3)から得られた $[\sigma_{cs}]_T$ の計算値である。なお、 σ_m は図3に示した各ひずみ速度、温度における値を、また、 σ'_m は図4に示す値を用いた。さらに、熱応力 $[\sigma_r]_T$ は表3に示すようである。また、 σ_f は、本実験の範囲内では、ひずみ速度及び温度依存性は極めてわずかであると考えて、近似的に一定とみなし、リンク(長さ: 5mm)の平均強度($\sigma_f = 368$ GPa)を用いた¹³⁾。図1, 2からわかるように、計算値と実測値はほぼ一致しており、 τ , l_c のひずみ速度、温度依存性を考慮して、式(3)を

Table 2 Values of constant in equation (4).

Matrix	Interface condition	Constants (MPa)	
		K_1	K_2
Epoxy resin	Good bonding	38.1	3.30
	Poor bonding	26.2	2.13
Unsaturated polyester resin	Good bonding	20.1	2.02
	Poor bonding	13.9	1.06

Fig. 4 Relation between strain rate and tensile stress for matrix resins at the fiber breaking strain at various temperatures.

(a) Epoxy resin, (b) unsaturated polyester resin.

—○—: 20°C, —△—: 40°C, —□—: 50°C, —●—: 60°C,
—■—: 70°C, —▲—: 80°C.

Table 3 Thermal stress, $[\sigma_r]_T$ (MPa).

Temperature (°C)	20	40	60	80
Epoxy resin	10.0	7.0	3.6	0.25
Unsaturated polyester resin	10.4	7.1	2.8	0.13

用いて、各ひずみ速度及び温度における複合材料の引張強度を推定することができる。

しかし、常温付近の高ひずみ速度域では、実測値は計算値よりかなり低い値を示す。この原因は、試料作成時に試片の側面に生じた細孔のため、応力集中が生じ、特に、常温における高ひずみ速度域では、その影響が著しいためであると考えられる。すなわち、本実験では、JISにしたがいダンベル試験片を作成したが、その際、試料の側面付近に埋蔵されている繊維は切削されるため、かなりの割合の繊維がその系の臨界繊維長以下になり、強化効果を発揮しなくなる。そして、それらの繊維が埋蔵されている場所は、細孔としてふるまい、あたかもクラックが存在しているかのような影響を及ぼす。一般に、

クラックの影響はぜい性破壊する材料ほど大きい。本実験のエポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂は、高温、低ひずみ速度域に比べて、常温、高ひずみ速度域では、ヤング係数は約二桁大きく、破断ひずみは約一桁小さい。そのため、高温、低ひずみ速度域では延性破壊を呈するが、常温で高ひずみ速度域ではぜい性破壊を呈する。したがって、クラック敏感性が著しくなる。このような原因のため、式(1)～(3)から期待される引張強度が得られなかったものと思われる。

また、前報^{11,18,14)}で報告したように、不飽和ポリエステル樹脂系の臨界繊維長は、エポキシ樹脂系のそれより長く、さらに、同じ樹脂系では、離型処理試料の方がカップリング処理試料より長い。このことを考慮すると、強化効果を発揮できない繊維数、すなわち、クラックとして作用する個所は、不飽和ポリエステル樹脂系の離型処理試料が最も多く、エポキシ樹脂系のカップリング処理試料では最も少ない。したがって、前述したクラック敏感性がより著しい常温の高ひずみ速度域において、実測値が計算値より低く、その傾向は、エポキシ樹脂系より不飽和ポリエステル樹脂系の方が、さらに、カップリング処理試料より離型処理試料の

方が著しくなるものと思われる。

次に、図1, 2の各温度での曲線を横軸に沿って移動すると、図5, 6に示されるような合成曲線が得られる。なお、基準として、いずれの樹脂系とも60°Cの曲線を用いた。また、常温付近では、前述のような理由から、低ひずみ速度域における実測値を重視して移動した。これらの合成曲線はある程度のばらつきをもつが、近似的には、一本の曲線とみなすことができる。すなわち、ひずみ速度—温度の換算性が成立することが認められる。

図中の実線は、それぞれ移動したひずみ速度における $\tau_{i,T}$, $(\bar{\tau}_c)_{i,T}$ を式(4), (5)から求め、それらの値を用いて、式(1)～(3)から得られた計算値 $[\sigma_{cs}]_T$ である。なお、移動したひずみ速度におけるマトリックスの引張強度 $(\sigma_m)_{i,T}$ 及び繊維の破壊ひずみに等しいひずみにおけるマトリックスの応力 $(\sigma'_m)_{i,T}$ は、60°Cを基準として、図3, 4に示した各温度における曲線を横軸に沿って移動して得られた合成曲線(図7, 8)から得られる値を用いた。いずれの樹脂系においても、また、いずれの界面処理においても、計算値と実測値とはほぼ一致している。

Fig. 5 Tensile strength plotted against shifted strain rate for epoxy-glass fiber composites at the reference temperature of 60°C. (a) Good bonding, (b) poor bonding. ○ : 20°C, △ : 40°C, ● : 60°C, ▲ : 80°C, — : value calculated from eq. (3).

Fig. 6 Tensile strength plotted against shifted strain rate for unsaturated polyester-glass fiber composites at the reference temperature of 60°C. (a) Good bonding, (b) poor bonding. ○ : 20°C, △ : 40°C, ● : 60°C, ▲ : 80°C, — : value calculated from eq. (3).

なお、高ひずみ速度域における実測値が計算値より低いのは、前述したように、ダンベル試片作成時に、試片側面に生じたその系の臨界繊維長以下の無効繊維が応力集中体として作用するためであると考えられる。

図9は、図5、6に示した合成曲線を求めるために必要な移動係数の対数 $\log a_T$ と絶対温度の逆数との関係

を示したものである。図には、比較のために純マトリックスの引長強度 σ_m 及び繊維の破壊ひずみに等しいひずみにおけるマトリックスの応力 σ'_m についての移動係数も示してある。エポキシ樹脂系では、60～65°C付近でこの配が変化しているが、いずれの樹脂系においても、界面処理のいかんを問わず、ほぼ直線的であり、移動係数は

Fig. 7 Tensile strength plotted against shifted strain rate for matrix resins at the reference temperature of 60°C. (a) Epoxy resin, (b) unsaturated polyester resin. ○ : 20°C, △ : 40°C, □ : 50°C, ● : 60°C, ■ : 70°C, ▲ : 80°C.

Fig. 8 Tensile stress of matrix resins at the fiber breaking strain plotted against shifted strain rate at the reference temperature of 60°C. (a) Epoxy resin, (b) unsaturated polyester resin. ○ : 20°C, △ : 40°C, □ : 50°C, ● : 60°C, ■ : 70°C, ▲ : 80°C.

アレニウス型の温度依存性を示すと考えられる。また、いずれの樹脂系においても、界面処理が異なっても、移動係数はほぼ同じ値である。さらに、それらの移動係数の値は、それぞれのマトリックスの引張強度に関する移動係数の値より、それぞれの系における界面領域の降伏せん断強度について得られた移動係数の値¹⁴⁾に近似している。ここで、図9に示した直線のこう配から、それぞれのみかけの活性化エネルギー ΔH を求めると、表4に示

すようである。いずれの樹脂系においても、マトリックスの引張強度 σ_m について得られた ΔH がそれぞれの複合材料について得られたそれより大きい。

なお、繊維-マトリックス界面領域の降伏せん断強度のひずみ速度、温度依存性の実験では、ガラス繊維-エポキシ樹脂系¹⁴⁾では、398~431 kJ/mol (30~100°C)、ガラス繊維-不飽和ポリエステル樹脂系¹⁴⁾では、247~343 kJ/mol (50~120°C)のみかけの活性化エネルギー ΔH

Fig. 9 Shift factors as a function of the reciprocal of temperature. (a) Epoxy-glass fiber system, (b) unsaturated polyester-glass fiber system. —○— : Tensile strength of composites (good bonding), —●— : tensile strength of composites (poor bonding), —△— : tensile strength of matrix resin, —▲— : tensile stress of matrix resin at the fiber breaking strain.

Table 4 Activation energy, ΔH (kJ/mol).

Matrix Condition	Epoxy resin		Unsaturated polyester resin
	Low temperature range	High temperature range	
Unreinforced	363	680	434
Good bonding	172	585	323
Poor bonding	171	498	256

が得られている。本実験において、エポキシ樹脂系及び不飽和ポリエステル樹脂系複合材料の引張強度に関して得られた ΔH は、これらの界面領域の降伏せん断強度について得られた値とより近似している。

ところで、エポキシ樹脂系では、移動係数 a_T に関する直線は60~65℃付近で屈曲点を生ずるが、これは、別報¹⁶⁾に示したように、この温度付近に存在するマトリックス自身の割分散に寄因するものと考えられる。

以上のように、複合材料の引張強度に関して得られた移動係数 a_T 及びみかけの活性化エネルギー ΔH が、繊維—マトリックス界面領域の降伏せん断強度に関して得られたそれぞれの値とより近似することは、これらの複合材料の引張強度のひずみ速度、温度依存性は、マトリックス自身の引張強度についてよりも、界面領域の降伏せん断強度のひずみ速度、温度依存性に近似していることを示唆している。

4. 結 論

強化材としてガラス繊維、マトリックスとしてエポキ

シ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂を用いて、二次元ランダム短繊維強化高分子材料を作成し、その引張強度のひずみ速度、温度依存性を検討した結果、つぎのことが明らかとなった。

いずれの樹脂系においても、界面処理のいかんを問わず、複合材料の引張強度はひずみ速度が増加するにつれて増加し、その増加傾向は温度が上昇するにつれて著しくなる。また、いずれの樹脂系及び界面処理においても、引張強度のひずみ速度—温度の換算性が成り立ち、それらの実測値は、マトリックス自身の力学的性質と繊維—マトリックス界面領域の降伏せん断強度及び臨界繊維長のそれぞれのひずみ速度、温度依存性に基づいて推定することができる。なお、高ひずみ速度域では、実測値は計算値より小さいが、これは、試片の作成時に生じた無効繊維による応力集中のためであると思われる。換算に必要な移動係数はアレニウス型の温度依存性を示し、いずれの樹脂系においても、そのこう配はマトリックス自身の引張強度に関する値が最も大きく、界面処理が異なってもほぼ同じ値である。また、複合材料の引張強度の

ひずみ速度, 温度依存性はマトリックス自身の強度についてよりも, 界面領域の降伏せん断強度のひずみ速度, 温度依存性により近似する。

文 献

- 1) 白鳥英亮, 池上皓三, 服部敏雄, 材料, **22**, 850 (1973)
- 2) 鈴木克人, 宮野 靖, 材料, **25**, 302 (1976)
- 3) 宮野 靖, 金光学, 国尾 武, 材料, **29**, 1208 (1980)
- 4) 金光学, 宮野 靖, 国尾 武, 材料, **33**, 869 (1984)
- 5) 宮野 靖, 鈴木克人, 材料, **23**, 1057 (1974)
- 6) G. W. Weidmann, R. M. Ogorkiewicz, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1670 (1974)
- 7) 鈴木克人, 宮野 靖, 天城滋夫, 材料, **24**, 308

(1975)

- 8) N. L. Hancox, D. C. C. Minty, *J. Mater. Sci.*, **13**, 797 (1978)
 - 9) 平石俊一, 成定信男, 岩崎精吾, 内川 剛, 遠藤了, 強化プラスチック, **25**, 9 (1979)
 - 10) 宮野 靖, 金光学, 国尾 武, 材料, **28**, 1098 (1979)
 - 11) 大沢直志, 中山 晃, 三輪 実, 長谷川 明, 織学誌, **33**, T-1 (1977)
 - 12) 三輪 実, 中山 晃, 大沢直志, 長谷川 明, 織学誌, **33**, T-6 (1977)
 - 13) 三輪 実, 大沢直志, 田原健二, 織学誌, **35**, T-19 (1979)
 - 14) 三輪 実, 大沢直志, 服部公司, 宿谷良彦, 織学誌, **35**, T-190 (1979)
 - 15) 三輪 実, 大沢直志, 足立幸繁, 織学誌, **41**, T-223 (1985)
-