積層 GRP 板の圧縮特性*

鈴木 克 人** 宮 野 靖** 天 城 滋 夫***

Compressive Properties of GRP Laminates

by

Katsuhito SUZUKI, Yasushi MIYANO and Sigeo AMAGI

(Hitachi Research Laboratory of Hitachi Ltd., Hitachi)

This paper is concerned with the time- and temperature dependences on the compressive properties of the plain fabric glass cloth reinforced laminates (GRP) and on the tensile properties of the epoxy resins used as the matrices of the GRP.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The master curves of the relaxation moduli for the epoxy resins and the creep compliances for the GRP can be constructed, using their thermo-rheological simple properties. As for the time- and temperature shift factors, they are in good agreement each other quantitatively.

(2) It was found that the relation between the relaxation moduli of the matrix and the creep compliances of the GRP at low temperatures in the short time range can be uniquely determined by the rule of mixture for viscoelastic materials, independent of the conditions of their circumstance such as time and temperature.

(3) The above-mentioned results (1) and (2) are similar to those obtained in the previous paper concerning with the flexural properties of the unsaturated polyester resins and GRP containing these resins. Therefore, these results seem to hold generally in the stress-strain relations of various GRP under any load conditions.

(4) The time-temperature shift factors of the epoxy resin and the unsaturated polyester resin can be approximately expressed by the two Arrhenius equations having different activation energies. The boundary temperatures of the two equations are nearly equal to the glass transition temperatures of the resins.

(Received Apr. 25, 1974)

1 緒 言

一般に高分子材料は時間や温度によりその機械的性質が著しく変化するという粘弾性の性質をもっている。したがって熱硬化性樹脂をマトリックスとしている繊維強化プラスチック (FRP) もこのような粘弾性挙動を示すことが当然予想される。

前報¹⁾では FRP のマトリックスとしてよく使用される不飽和ポリエステル樹脂、およびこれをマトリックスとした平織ガラス布のガラス繊維強化プラスチック (GRP) について、曲げ試験を行ない、クリープコンプライアンス $D_c(t)$ の時間および温度依存性を検討した。その結果、樹脂ならびに GRP の $D_c(t)$ には時間-温度換算則が適用でき、そのとき得られる両者の時間-温度移動因子 $a_{T_0}(T)$ はよく一致すること

がわかった。また樹脂の $D_c(t)$ と GRP の $D_c(t)$ の相関関係は複合則により一義的に決まり、時間や温度といった環境条件には依存しないことも明らかとなった。

本報は前報で得た結論が樹脂や応力負荷条件が変わった場合にも成立するか否かについて検討したものである。すなわち、樹脂としては GRP のマトリックスとしてよく使用されるエポキシ樹脂を取り上げ、またこれをマトリックスとした平織ガラス布の積層 GRP 板について積層方向の圧縮クリープ試験を行ない、樹脂および GRP の応力-ひずみ関係の時間および温度依存性、ならびに両者の相関関係について考察した。

2 実験方法

粘弾性挙動を示す材料の応力-ひずみ関係を求める方法は種々あるが²⁾、本報では、樹脂について引張応力緩和試験、GRP について圧縮クリープ試験をそれぞれ行ない、応力-ひずみ関係の時間および温度依存性

* 原稿受理 昭和49年4月25日

** 正 会 員 (株)日立製作所日立研究所 日立市久慈町

*** (株)日立製作所日立研究所 日立市久慈町

を求めた。以下実験方法について述べる。

2・1 樹脂の応力緩和試験

実験に用いた樹脂の成分等を Table I に示す。樹脂は無水酸で硬化した脂環式エポキシ樹脂であり、そのガラス転移点 T_g は 200°C である。

Fig. 1 (a) に引張応力緩和試験用試料の形状および応力負荷方法を示す。試験は恒温槽付応力緩和試験機（東洋測器製、最大容量 1 ton）で行なった。すなわち試験片を $120^\circ\text{C} \sim 226^\circ\text{C}$ の 8 段階の一定温度に保ち、時刻 $t=0$ においてチャック間に一定変位 Δl_0 を与え、荷重応答 $W(t)$ を時間範囲 $t=4.2 \times 10^{-3}h$ (15 sec) $\sim 20h$ でロードセルにより測定した。リラクセーションモジュラス $E_r(t)$ は次式により求まる。

$$E_r(t) = \frac{l \cdot W(t)}{bd \cdot \Delta l_0} \quad (1)$$

ここで l : チャック間距離

b : 試験片の幅

d : 試験片の厚さ

なお、一定ひずみ量 $\epsilon_0 (= \Delta l_0 / l)$ はこの試験片の線形領域内である 1% とした。したがって求めた $E_r(t)$ はすべて線形領域での値である。

2・2 GRP の圧縮クリープ試験

試料は Table I に示すように、マトリックスとして上述のエポキシ樹脂を用いた平織ガラス布の積層板

Table I. Composition of resin and GRP.

	Resin	GRP
Composition	Epoxide : Cycloaliphatic epoxide Hardner : Acid anhydride	Epoxy resin + Plain fabric glass cloth 63 Layers and 15 mm thickness Volume fraction of resin $V_r=51.6\%$
Cure schedule	70°C・15 hr+120°C・15 hr+150°C・15 hr	
T_g	200°C	—

Fig. 1. Specimen and load condition.

である。ここでガラス布は経糸と緯糸が交互になるよう積層した。

Fig. 1 (b) に圧縮クリープ用試験片の形状および応力負荷方法を示す。応力は試験片の積層方向に負荷した。クリープ試験は樹脂の場合と同じ恒温槽付応力緩和試験機（クリープ試験可能）で行なった。すなわち試験片を $120^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ の 6 段階の一定温度に保ち、時刻 $t=0$ において試験片の厚さ方向（積層方向）に一定荷重 W_0 を負荷し、厚さ変化 $\Delta l(t)$ を時間範囲 $t=4.2 \times 10^{-3}h$ (15 sec) $\sim 20h$ でダイヤルゲージ（最小目盛 1/1000 mm）により測定した。クリープコンプライアンス $D_c(t)$ は次式で求まる。

$$D_c(t) = \frac{S \cdot \Delta l(t)}{l \cdot W_0} \quad (2)$$

ここで S : 試験片の断面積

l : 試験片の厚さ

なお一定荷重としては試験片に負荷される応力 σ_0 が 6 kg/mm^2 , 10 kg/mm^2 となるように 2 段階の条件とした。

3 実験結果および考察

3・1 各測定温度における樹脂のリラクセーションモジュラス $E_r(t)$ および GRP のクリープコンプライアンス $D_c(t)$

各測定温度におけるエポキシ樹脂の $E_r(t)$ を Fig. 2 に、積層 GRP 板の積層方向の $D_c(t)$ を Fig. 3 に示す。

Fig. 2 より明らかなように、樹脂の $E_r(t)$ は測定温度 $T=180^\circ\text{C}$ より低温側および $T=220^\circ\text{C}$ より高温側では時間や温度に対してあまり変化せず、それぞれガラス状弾性、ゴム状弾性を示す。また $T=180^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ の範囲では時間や温度に対して $E_r(t)$ は著しく変化し、粘弾性を示している。

一方、Fig. 3 は一定応力 $\sigma_0=6 \text{ kg/mm}^2$, 10 kg/mm^2 を負荷した場合の積層 GRP 板の積層方向の $D_c(t)$ で

Fig. 2. Relaxation modulus $E_r(t)$ of epoxy resin.

Fig. 3. Creep compliance $D_c(t)$ on flatwise direction of GRP. (a) $\sigma_0 = 6 \text{ kg/mm}^2$ (b) $\sigma_0 = 10 \text{ kg/mm}^2$

ある。これらの図より、樹脂の場合と同じく $T = 180^\circ\text{C}$ より低温側では $D_c(t)$ はそれほど変化しないが、高温側では時間や温度に対して大きく変化していることがわかる。これは定性的にはマトリックスである樹脂の特性から予想されることである。

3.2 樹脂の $E_r(t)$ および GRP の $D_c(t)$ のマスター曲線

種々の温度で測定した樹脂の $E_r(t)$ および GRP の $D_c(t)$ に時間-温度換算則を適用して、これらのマスター曲線を求める。

まず、Fig. 4 の左側の各測定温度の $E_r(t)$ の曲線を対数時間軸に沿って平行移動すると Fig. 4 の右側に示すようなきれいな 1 本の曲線に重なり合い、基準温

Fig. 4. Master curve of relaxation modulus $E_r(t')$ of epoxy resin.

度 $T_0 = 120^\circ\text{C}$ における $10^{-2} \sim 10^{11} \text{ h}$ の広い時間範囲のマスター曲線が求まった。すなわち、このエポキシ樹脂は時間-温度換算則が成立し、熱レオロジー的に単純な材料であることがわかった。なお、一般にマスター曲線を作成する場合、 $E_r(t)$ にはゴム弾性による温度補正を行なうが、本報告ではガラス転移点より低い温度領域での検討が主であるため、ここではこの補正は省略した。

つぎに、この時間-温度換算則を GRP にも適用した。樹脂の場合と同様に Fig. 5 の左側に示す各測定温度で得た $D_c(t)$ 曲線を対数時間軸に沿って平行移動すると、Fig. 5 の右側に示すように 1 本の曲線に重なる。

Fig. 5. Master curve of creep compliance $D_c(t')$ of GRP. (a) $\sigma_0 = 6 \text{ kg/mm}^2$ (b) $\sigma_0 = 10 \text{ kg/mm}^2$

り合い、基準温度 $T_0 = 120^\circ\text{C}$ における $10^{-2} \sim 10^9 \text{ h}$ の広い時間範囲のマスター曲線が求まった。これより、積層 GRP 板の積層方向の応力-ひずみ関係には時間-温度換算則が成立することがわかった。

このようにして求められた樹脂の $E_r(t)$ および GRP の $D_c(t)$ のマスター曲線について考察する。まず Fig. 4 の樹脂の $E_r(t)$ のマスター曲線をみると、基準温度 $T_0 = 120^\circ\text{C}$ において $10^4 \sim 10^{10} \text{ h}$ の時間範囲で $E_r(t)$ は顕著な時間依存性すなわち粘弾性を示すことがわかる。またこれより短い時間範囲ではガラス状弾性、長い時間範囲ではゴム状弾性を示し、 $E_r(t)$ は時間に対してあまり変化しない。そしてこれら三つの領域は割合ははっきりと識別できる。

一方、前報¹⁾で取り上げた不飽和ポリエステル樹脂

の $D_c(t)$ については、Fig. 4 の破線で示すように三つの領域ははっきり識別できず、非常に広い時間範囲にわたってゆるやかに変化している。このようにエポキシ樹脂と不飽和ポリエステル樹脂では粘弾性挙動に違いがあり、今後詳細について検討する予定である。

一般に GRP は構造材料にも適用され、使用条件（温度、時間）の下でクリープや応力緩和しないことが必要である。これは当然 GRP の構成材料である樹脂についても要求されることである。ここで取り上げたエポキシ樹脂と前報の不飽和ポリエステル樹脂を比較すると、非常に広い時間範囲で $D_c(t)$ が変化する不飽和ポリエステル樹脂より、あまり時間依存性を示さないガラス状弾性域にあるエポキシ樹脂の方が GRP 用樹脂として適切である。もちろんエポキシ樹脂の選定にあたっては、使用条件下で粘弾性域に入らないようにガラス転移点の充分高い樹脂にする必要がある。

Fig. 5 より積層 GRP 板の積層方向の $D_c(t)$ は基準温度 $T_0=120^\circ\text{C}$ で $10^{-2}h$ から 10^6h の間で約 2 倍に変化する。とくに樹脂の粘弾性域である 10^4h より長い時間領域における変化が著しい。Fig. 5 (b) の一定応力 $\sigma_0=6\text{ kg/mm}^2$ と $\sigma_0=10\text{ kg/mm}^2$ の曲線を比較すると、 $D_c(t)$ の小さい、つまりひずみ量の小さい領域では両者は一致し線形領域であるが、 $D_c(t)=2.0 \times 10^{-3}\text{ mm}^2/\text{kg}$ 、ひずみ $\varepsilon(t) (=D_c(t) \times \sigma_0) = 2\%$ を越えると両者は一致せず非線形領域に入る。

つぎに、マスター曲線作成の際の対数時間軸の平行移動量である時間-温度移動因子 $a_{T_0}(T)$ について考察する。Fig. 6 はここで用いた樹脂および GRP の応力-ひずみ関係の $a_{T_0}(T)$ と温度の関係である。この図から明らかにように樹脂の $a_{T_0}(T)$ とそれをマトリックスとした GRP の $a_{T_0}(T)$ は全く一致している。すなわち、両者には同じ時間-温度換算が成立する。また両者の $a_{T_0}(T)$ は次式に示すアレニウス式において、

Fig. 6. Time-temperature shift factor $a_{T_0}(T)$.

活性化エネルギー ΔH を低温側において $\Delta H=48\text{ kcal/mol}$ 、高温側では $\Delta H=194\text{ kcal/mol}$ としたときの曲線とほとんど一致する。

$$\log a_{T_0}(T) = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3)$$

ここで ΔH : 活性化エネルギー (kcal/mol)

R : ガス定数 $1.69 \times 10^{-3}\text{ kcal/deg}^\circ\text{C} \cdot \text{mol}$

T : 測定温度 ($^\circ\text{C}$)

T_0 : 基準温度 ($^\circ\text{C}$)

また、二つのアレニウス式の境の温度は約 200°C であり、樹脂のガラス転移点 $T_g=200^\circ\text{C}$ と同じである。さらに Fig. 6 には不飽和ポリエステル樹脂の応力-ひずみ関係の $a_{T_0}(T)$ を示してあるが、これよりエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂ともにその $a_{T_0}(T)$ は、ガラス転移点を境にして活性化エネルギーの異なる二つのアレニウス式で表わせることがわかった。

3.3 樹脂の $E_r(t)$ と GRP の $D_c(t)$ の関係

任意の測定温度、時間における樹脂の $E_r(t)$ と同じ温度、時間における GRP の $D_c(t)$ の関係を示すと Fig. 7 (a)(b)となる。(a)より、樹脂の $E_r(t)$ とそれをマトリックスとした GRP の $D_c(t)$ の関係は、時間や温度条件が異なってもすべて 1 本の曲線で表わされることがわかる。しかし(b)では GRP の $D_c(t)$ の大きいところで多少データのばらつきが大きい。これは(b)の場合 GRP の積層方向の圧縮応力 $\sigma_0=10\text{ kg/mm}^2$ が(a)

Fig. 7. Relationship between $E_r(t)$ of resin and $D_c(t)$ on flatwise direction of GRP. (a) $\sigma_0=6\text{ kg/mm}^2$ (b) $\sigma_0=10\text{ kg/mm}^2$

の $\sigma_0 = 6 \text{ kg/mm}^2$ より大きく, GRP の変形が非線形領域に入ったためと考えられる. したがって, 変形の小さい線形領域では樹脂と積層 GRP 板の積層方向の応力-ひずみ関係の相関関係は時間や温度に関係なく一義的に決まるといえる.

つぎに上述の実験で求めた樹脂の $E_r(t)$ と積層 GRP 板の積層方向の $D_c(t)$ の関係を複合則を用いて検討した. 複合則の適用にあたっては, 供試 GRP の材料特性を次のようにした.

(1) 繊維の体積含有率 $V_f = 48.4\% \cdots \cdots$ 比重より求めた実測値

(2) ガラス繊維の縦弾性係数 $E_f = 7400 \text{ kg/mm}^2 \cdots \cdots$ 文献値⁴⁾
 ガラス繊維のポアソン比 $\nu_f = 0.20$ } $\cdots \cdots$ 文献値⁵⁾
 樹脂のポアソン比 $\nu_m = 0.35$

また供試 GRP のモデルを Fig. 8 に示し, 次のことを仮定した.

Fig. 8. The model by separation of GRP plate to three parts.

(3) Fig. 8 の力学モデルは繊維束 A, B および樹脂部分 C よりなり, これらが応力負荷方向に対して直列に配列する. また A, B および C の x, y 方向の変形は互いに拘束している.

(4) 繊維束 A と B は同じものであり, 繊維束内の繊維含有率 $V_{fA} = V_{fB} = 70\%$ とする. これと $V_f = 48.4\%$ とから, 樹脂部分 C の全体に占める割合 $V_c = 30.9\%$ となる.

(5) 繊維束 A, B 内のガラス繊維の断面形状は, すべて径が等しい円であり, また正方配列をしている.

(1)~(5)の実測値および仮定のもとに複合則を適用した. この場合厳密には粘弾性体に対する複合則を適用する必要があるが, 簡単のため近似解として弾性体に対する複合則⁴⁾⁵⁾を適用した.

計算の詳細は省略して結果を Fig. 7 (b)の一点鎖線で示す. この図から明らかなように, 理論値と実験値

は樹脂の $E_r(t)$ の大きい低温, 短時間側のガラス状弾性領域では傾向がほぼ一致しているが, $E_r(t)$ の小さい粘弾性からゴム状弾性領域では大幅に異なる. この原因としては, 複合則を適用した Fig. 8 のモデルが実際の試料の構成を正確に表わしていないこともある. しかしもっと大きい原因としては, 樹脂は粘弾性からゴム状弾性へ移るに従いそのポアソン比は大きくなり, 0.5 に近づくが, 複合則の適用にあたっては計算がかなり複雑となるためこれを考慮しなかったことが考えられる. この点今後検討する予定である.

4 結 言

エポキシ樹脂の応力-ひずみ関係, およびこの樹脂をマトリックスとした平織ガラス布強化の積層 GRP 板の積層方向の応力-ひずみ関係について時間依存性, 温度依存性を調べた結果, 次のことがわかった.

(1) エポキシ樹脂および GRP は熱レオロジー的に単純な材料であり, 時間-温度換算則が適用できる. これよりこれらの応力-ひずみ関係のマスター曲線が求まった. またこのときの時間-温度移動因子 $a_{T_0}(T)$ は樹脂と GRP では全く同じ値を示し, 活性化エネルギーの異なる二つのアレニウス式で近似できる.

(2) エポキシ樹脂の $E_r(t)$ とそれをマトリックスとした積層 GRP 板の積層方向の $D_c(t)$ との関係は, 時間や温度によらず一義的に決まる. また両者の関係は高温, 長時間領域を除き複合則による理論値と傾向がほぼ一致する.

(3) 前報において, 不飽和ポリエステル樹脂の $D_c(t)$ とそれをマトリックスとした積層 GRP 板の曲げによる $D_c(t)$ について上述の(1)~(2)と全く同じ結論を得ている. したがって, この結論はエポキシ樹脂, 不飽和ポリエステル樹脂といった GRP 用のごく一般的な樹脂を用いた積層 GRP 板の任意の応力負荷条件の応力-ひずみ関係にまで拡大することができる.

(4) エポキシ樹脂は不飽和ポリエステル樹脂より一般にガラス状弾性域での応力-ひずみ関係の時間依存性が少ない. したがってクリープや応力緩和の少ないことが要求される構造材料用 GRP のマトリックスには, 使用温度条件より充分ガラス転位点の高いエポキシ樹脂がよい.

(5) ここで用いたエポキシ樹脂および不飽和ポリエステル樹脂の応力-ひずみ関係の時間-温度移動因子 $a_{T_0}(T)$ は, ガラス転移点 T_g を境にして活性化エネルギーの異なる二つのアレニウス式で近似できる.

終わりに本研究に対して多大のご助力を賜った慶応義塾大学工学部国尾武教授, 日立製作所日立工場西政隆氏, 渡辺精治氏, 日立製作所中央研究所室井忠博士ならびに日立研究所紫藤延彦博士に対して心から感謝します.

参 考 文 献

- 1) 宮野 靖, 鈴木克人, 材料, **23**, 1057 (1974).
- 2) 国尾 武, M. L. Williams, 日本機械学会誌, **68**, 83 (1965).
- 3) たとえば, 佐藤良泰, 高分子, **15**, 665 (1966).
- 4) 林 毅編, “複合材料工学”, p.86 (1971) 日科技連
- 5) Adams, D. F., D. R. Doner, and R. L. Thomas, Tech. Report, AFML-TR-67-66 (1967).