屋外曲げばく露負荷を受ける GFRP 材の耐候性強度*

邊 吾 一^{*1}, 工 藤 亮^{*2}
北 島 義 之^{*3}, 平 田 光 男^{*4}

Weatherability Strength of GFRP Subjected to
Steady Flexural Load in Outdoor Exposure

Goichi BEN (O-II BYON), Akira KUDO,
Yoshiyuki KITAJIMA and Mitsuo HIRATA

Two kinds of GFRP under steady flexural load have been exposed outdoors since 1980. One of them is made of unsaturated polyester resin and chopped glass mat strands and the other is made of the same constituent materials but is covered with weatherable resin. In order to clarify the dependence of the weatherability strength on the exposure period, the four-point flexural test is used. The variations of flexural strengths, flexural moduli, fiber volume fractions and hydrolytic decomposition of polyester chains well fitted with Weibull distribution function. The relationships of these strengths to the exposure period and the effect of weatherable resin are reported in this paper. Furthermore, some cracks at the surface of specimens have been observed using an electron microscope.

Key Words: GFRP, Weatherability, Flexural Strength, Outdoor Exposure, Weibull Distribution

1. 緒 言

GFRP 材は比強度, 比剛性, 耐腐食性に優れ, 各種の構造材料として利用されるにつれて, 長期使用の際の耐候性強度が重要な問題として検討されなければならない。また, GFRP 材を用いた構造や製品の信頼性および耐久性という観点からもその寿命を予測するために耐候性強度を明らかにする必要がある。

従来, GFRP 材の耐候性に関与する要因が現象的な面(外的要因)と組成・構成(内的要因)の両面から注意深く追求した研究がなされた。例えば, 外観変化および強度変化に関する耐候性を向上させるための対策としてガラス繊維および界面処理剤⁽¹⁾, 樹脂の組成選択⁽²⁾, 硬化条件および硬化剤の種類⁽³⁾の影響などが報告され, 特に GFRP 表面に特殊な樹脂でコーティングし, ばく露からガラス繊維と樹脂の界面を保護することによって, 最外層にガラス繊維の露出がなく, その有効性⁽⁴⁾が指摘された。しかし, GFRP が構造体と

して利用される場合には長期の負荷をも受けるため, 負荷の影響によるコーティング材のクラック発生が考えられ, 天候劣化は免れない場合もありうる。したがって, 負荷を受けながらばく露される GFRP の耐候性試験方法が必要とされ, 特に曲げ負荷は表面層の劣化がただちに強度低下となって現れると考えられ, 耐候性強度特性は設計基準の基礎データとして重要とされている。負荷を受けながら促進ばく露試験⁽⁵⁾および屋外ばく露試験⁽⁶⁾による耐候性曲げ強度も報告されたが, いずれもばく露期間が短く, 10 年以上の荷重一定負荷形式の結果はまだ報告されていない。

そこで著者らは, GFRP 構造の耐用年数を考慮して, 耐候性樹脂のコーティング有無の 2 種類の GFRP 材に曲げ負荷を与えながら屋外ばく露を 1980 年から継続して行い, 曲げによる力学的特性の経年変化を検討し, ばく露開始後 2 年ではコーティングの有無にかかわらず強度の劣化は認められなかった。その後, 引き続き 5 年後の報告⁽⁷⁾では無コーティングの GFRP 材の外観および強度に変化が現れはじめ, より長期の耐候性試験の必要性を認め, さらにばく露を継続した。

本研究では, 母材を不飽和ポリエステル樹脂および強化材をチョップドストランドマットとする通常のマ

* 1995 年 8 月 23 日 日本機械学会材料力学部門講演会において基調講演, 原稿受付 1995 年 12 月 18 日。

^{*1} 正員, 日本大学生産工学部(〒275 習志野市泉町 1-2-1)。

^{*2} 正員, 防衛大学校航空宇宙工学教室(〒239 横須賀市走水 1-10-20)。

^{*3} 学生員, 日本大学大学院。

^{*4} 日本大学生産工学部。

ット GFRP 材(以下 CSM 材と略記)と、ゲルコート樹脂をコーティングしたマット GFRP 材(以下 GCSM 材と略記)の 2 種類を用い、両材料に曲げ負荷を与えながら屋外ばく露を 14 年 6 箇月もの長期間行い、コーティングの影響、樹脂の高分子鎖切断率、外観の観察と曲げによる力学的特性の経年変化の関連性について考察した結果について述べる。

2. 試験方法

2・1 供試板と屋外ばく露試験 屋外曲げばく露試験に用いた CSM 材と GCSM 材の材料構成および成形寸法を表 1 に示す。両材料はハンドレイアップ法により、ともに 1 m 角に成形され、GCSM 材のゲルコート樹脂は、表と裏の両面に塗布されている。これらの供試板をそれぞれ 3 枚ずつ製作し、1 枚の供試板より長さ 770 mm、幅 65 mm の帯板を 16 枚ずつ採取して、1 種類につき合計 48 枚のばく露用帯板を用意した。図 1 に示すように 7 mm 以上の切りしろがあるため、帯板については特に端面処理を行わなかった。また、同供試板の多くの場所から CSM、GCSM 両材ともに 51 本ずつの曲げ試験片(長さ 110 mm、幅 15 mm)を採取し、基準となる未ばく露の諸性質を求め

た。ばく露用帯板には、初期曲げ強度の 25%程度の応力が発生する四点曲げ負荷(CSM 材の場合は 75 N、GCSM 材の場合は 65 N)をデッドロードとして、地表からの高さがおおよそ 17 m の日大生産工学部実験棟の屋上に設置されたばく露試験台に取付け、屋外ばく露試験を行った。

2・2 曲げ特性試験(強度および弾性率) 各ばく露期間を経過した帯板から、図 1 に示すように曲げモーメント一定部と、曲げモーメント直線分布部とに区別して、曲げ試験片(未ばく露試験片と同寸法)を 18 本採取した。

曲げ特性試験は負荷点での圧縮破壊が起こり難く、負荷点間で一定の曲げモーメントのみが作用する四点曲げ試験法を用い、スパン l は 84 mm、圧子半径 r は 3 mm とし、クロスヘッド速度 4 mm/min として行った。

2・3 繊維体積含有率の測定 GFRP 材の曲げ強度、曲げ弾性率は、おもにガラス繊維の含有量に影響されている。したがって、CSM 材と GCSM 材の曲げ試験後の試験片から小片を採取し、燃焼法により繊維体積含有率 V_f を測定した。

2・4 樹脂の高分子鎖切断率の測定 前述のように、GFRP 材の強度はおもにガラス繊維の含有量に依存するが、樹脂は内力を伝達および分散する役割をもつので、屋外ばく露により樹脂の高分子鎖の切断が生じ、樹脂が劣化すればガラス繊維間の力の伝達が弱まり、応力集中が生じる恐れがある。このことが、GFRP 材全体の強度低下につながることも考えられるため、図 2 に示すソックスレー抽出器により、高分子鎖切断率を求めたが、この概要を次に示す。

Table 1 Composition of Specimen

Material	CSM	GCSM
Reinforcement	GF Mat 4 plies	GF Mat 3 plies
Matrix	UP(3,130g)	UP(2,650g) and Gelcoat(900g)
Curing	Parmec-N (31.3g)	Parmec-N (35.5g)
Coloring agent		Polyton color cream (45g)
Dimension [L×W×h]	1m×1m×0.003m	1m×1m×0.003m

Fig. 1 Exposed plate in outdoor under flexural load

Fig. 2 Soxhlet extraction test

まず小片の試験片重量を測定した後、ソックスレー抽出器に入れ、①のフラスコ内の抽出溶剤(アセトン)を加熱する。加熱されたアセトンは蒸発し②を通り、③まで上昇して冷却され、④に液体となって滴下し、落ちてきたアセトンは小片中の樹脂の分子鎖切断部分を溶かす。このアセトンが蓄積し⑤の管を通して①に戻り、樹脂の溶けた部分を①に残して再び蒸発する。これを平衡状態となるまで繰返し、その後、減圧乾燥して抽出後の小片重量を測定する。小片の空中重量 W_1 、ソックスレー抽出後の小片重量を W_2 とすれば、樹脂の高分子鎖切断重量は $W_1 - W_2$ より求まり、この切断率 $W_m[\%]$ は次式によって得た。

$$W_m = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

2.5 外観の観察 174 箇月ばく露後の CSM 材と GCSM 材の帯板のモーメント一部より小片を採取し、両材ともにばく露面の状態を電子顕微鏡を使用して倍率 45~3 000 倍の範囲内で観察し、結果を写真に撮った。

3. 試験結果および考察

3.1 ワイブル分布関数による統計処理⁽⁸⁾ 曲げ強度、曲げ弾性率、繊維体積含有率および高分子鎖切断率の各試験結果は未ばく露 51 本、各ばく露期間ごとに 16 本のデータが得られるが、これらを式(2)に示す 3 母数ワイブル分布関数を用いて統計処理を行った。

$$F(x) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{x - \gamma}{\beta} \right)^\alpha \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式(2)において α は形状母数、 β は尺度母数、 γ は位

置母数を表す。3 母数の最適値を求めた手法に最小二乗法を用いたが、その際に γ をパラメータとして逐次計算を行い、相関係数の値が最も 1 に近いときの γ を採用し、その結果を最適値とした。

図 3 は CSM 材、GCSM 材の曲げ強度の試験値と累積頻度の関係を示す例図である。未ばく露を○印、ばく露 168 箇月を●印、ばく露 174 箇月を▲印で示し、前述の手法で求めたワイブル分布関数を実線で示したが、試験結果とワイブル分布関数はよく一致している。したがって以下の議論は 3 母数 α, β, γ によって表される式(3)のワイブル分布関数の平均値 μ を用いて考察する。

$$\mu = \beta \Gamma \left(\frac{1}{\alpha} + 1 \right) + \gamma \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 Γ はガンマ関数を表す。

3.2 各種試験結果とばく露期間の関係 図 4 は CSM 材についての各ばく露期間の曲げ強度 $\bar{S}$ 、曲げ弾性率 $\bar{E}$ 、繊維体積含有率 $\bar{V}_f$ 、高分子鎖切断率 $\bar{W}_m$ のワイブル分布における平均値と未ばく露の場合の諸量の平均値 $\bar{S}_0, \bar{E}_0, \bar{V}_{f0}, \bar{W}_{m0}$ との比 $\bar{S} / \bar{S}_0, \bar{E} / \bar{E}_0, \bar{V}_f / \bar{V}_{f0}, \bar{W}_m / \bar{W}_{m0}$ とばく露期間の関係を示す。GCSM 材においても同様の関係を図 5 に示す。また、両図中の破線は最小二乗法により直線近似した結果である。

図 4 より、CSM 材の曲げ強度比 ($\bar{S} / \bar{S}_0$) と曲げ弾性率比 ($\bar{E} / \bar{E}_0$) はばく露期間の経過に伴い減少傾向にあり、本試験において最長の 174 箇月の曲げ強度比は初期値の 91% を保持しているが、曲げ弾性率比は初期値の 83% である。繊維体積含有率比 ($\bar{V}_f / \bar{V}_{f0}$) は、

Fig. 3 Relations of flexural strength to cumulative distribution

Fig. 4 Relations of flexural strength, flexural modulus, fiber volume fraction and hydrolytic decomposition of polyester chains ratio to exposure period for CSM

各ばく露期間における変化は微少ではあるが増加傾向にある。これはばく露試験において紫外線の影響により樹脂中の高分子鎖切断を起こし、切断した鎖部は雨水などで流され、樹脂含量が少なくなったためと考えられる。高分子鎖切断率比 ($\bar{W}_m / \bar{W}_{m0}$) は、ばく露期間の経過とともに増加傾向にあり、174 箇月の高分子鎖切断率比は初期の約 3.5 倍にも達している。したがって、高分子鎖切断率の増加が CSM 材の曲げ強度低下の一因と考えられる。

図 5 において、GCSM 材の曲げ強度比はほとんど変化していないが、CSM 材に比べてばらつきが大きい。曲げ弾性率比は CSM 材と同様に減少傾向にあるが、CSM 材に比べて低下率は低く、174 箇月の値は初期値の 86% である。この材料の繊維体積含有率比はほとんど変化していないが、各ばく露期間におけるばらつきが非常に大きく、原因としてはゲルコート樹脂自体の残留による測定誤差の影響であると思われる。し

Fig. 5 Relations of flexural strength, elastic modulus and fiber volume fraction ratio to exposure period for GCSM

Fig. 6 Relations of coefficient of variation in flexural strength to exposure period

たがって、コーティングの効果により GCSM 材は CSM 材よりばく露による影響は少ない。

曲げ強度の変動係数とばく露期間の関係を図 6 に示す。これより、両材ともに初期の変動係数は 9.2% 程度であり、CSM 材ではばく露期間の経過に伴って変動係数が増加しているが、GCSM 材ではばく露期間にかかわらず変動係数が変化していない。したがって、GCSM 材より CSM 材のほうが、ばく露による影響でばらつきが増加したと思われる。

3.3 繊維体積含有率の違いを修正した耐候性強度

図 7 は CSM 材の未ばく露の曲げ強度と繊維体積含有率の関係を最小二乗法によって直線近似した結果であり、本実験で用いた供試材は採取位置により、繊維体積含有率が 14%~24% と変化し、これに伴い強度も変化している。

もし仮に、ばく露により強度が低下しないとすれば、各ばく露期間の強度値は各ばく露期間の繊維体積含有率に応じて、この直線上を分布すると考えられる。そ

Fig. 7 Relations of flexural strength to fiber volume fraction in CSM before exposure

Fig. 8 Relations of flexural strength difference in CSM to exposure period

ここで、各ばく露期間の曲げ強度値 S と、各ばく露期間の繊維体積含有率を用いて図 7 の直線から求めた曲げ強度値 S_0' との差を $\Delta S = S - S_0'$ として、その結果を CSM 材の場合を図 8, GCSM 材の場合を図 9 に示す。また、図中の式と実線は各プロットを最小二乗法により直線近似した結果を表す。図 8 の実線から CSM 材における強度差 ΔS はばく露期間の経過に伴い大きくなり、強度低下は繊維体積含有率の違いではなく、ばく露による強度低下と言える。さらに、54 箇月経過したときまでのデータで求めた結果(破線)⁽⁷⁾ に比べて、減少率 ($-0.5X$) は小さくなる。よって、CSM 材の耐候性強度の減少率は初期の場合が大きく、年数を経るに従って小さくなり、強度の減少率は緩和される。図 9 の GCSM 材はばく露期間が経過してもほとんど強度差が変化せず、図 6 の強度の変化と同様の結果が得られた。

3・4 負荷作用の違いによる比較 曲げ負荷の大きさがばく露の強度に与える結果を検討するために、図 10 は帯板の曲げモーメント一定部と曲げモーメント直線分布部の各位置から採取した試験片の結果をそ

Fig. 9 Relations of flexural strength difference in GCSM to exposure period

Fig. 10 Comparison of flexural strength under constant moment to under linear variation of moment for CSM

れぞれに分けて、CSM 材の強度差を最小二乗法の直線のみで比較したが、モーメント一定部の予想線がモーメント直線分布部よりも減少率大きい。当然であるがモーメント一定部のほうはばく露中の負荷が大きく、その影響が強度に現れた。

図 11 は GCSM 材の曲げ強度差を同様に整理したが、モーメント一定部とモーメント直線分布部の変化の違いは CSM 材と比べてさほど現れていない。

3・5 外観の観察 図 12 は 174 箇月ばく露後の CSM 材の曲げモーメント一定部から採取したばく露面の電子顕微鏡写真(200 倍)である。写真より樹脂の微細なクラックが生じていることがわかり、クラック長さは 150 μm 程度である。

図 13 は GCSM 材の 174 箇月ばく露後の曲げモーメント一定部から採取したばく露面の写真(200 倍)である。ばく露面にはゲルコート樹脂のクラックが線状に発生していることがわかり、クラック幅は 50 μm 程度と大きく割れている。また、ゲルコート層の厚さは片面に 0.2 mm~0.3 mm 程度であり比較的厚く、クラックの深さは GFRP 層まで達しているものもある。今後、両材ともクラックが増加するものと考えられる。

Fig. 11 Comparison of flexural strength under constant moment to under linear variation of moment for GCSM

Fig. 12 Photograph of surface on CSM after 174 months exposure

Fig. 13 Photograph of surface on GCSM after 174 months exposure

4. 結 論

不飽和ポリエステル樹脂をともに母材とした CSM 材と GCSM 材の 2 種類の GFRP 材を用い、初期曲げ強度の 25% 程度の負荷を定常的に加えた状態で 174 箇月間屋外ばく露試験を行った結果、次の結論を得た。

(1) CSM 材では、ばく露 174 箇月で曲げ強度は 9%、曲げ弾性率は 17% 低下すると考えられる。樹脂の層が少なくなり、繊維体積含有率は多少増加しているが、樹脂の高分子鎖切断率は強度に逆比例して増加している。

(2) CSM 材の曲げ強度の変動係数はばく露期間の経過に伴い増加傾向にある。さらに曲げモーメント一定部のほうが曲げモーメント直線分布部よりも曲げ強度の減少率が大きい。

(3) CSM 材はばく露の初期に曲げ強度や曲げ弾性率が大きく減少し、その結果で長期の屋外ばく露による曲げ強度や弾性率を予測した場合は、実際にばく

露を行って得た値よりも小さくなるので、強度に関して安全側の結果を与える。

(4) GCSM 材では、ばく露 174 箇月で曲げ弾性率は 14% 程度低下すると考えられる。曲げ強度と繊維体積含有率、曲げ強度の変動係数はほとんど変化していない。これは、表面に塗布されたゲルコート樹脂のため当然の結果であり、ゲルコート樹脂の有効性が確認された。

(5) CSM 材のばく露面には樹脂の微細なクラックが生じ、GCSM 材のばく露面にもゲルコート樹脂層にクラックが生じていた。今後は耐候性曲げ強度と高分子鎖切断率の定量的な関係を明らかにし、この値をキーワードとして屋外ばく露強度と促進ばく露強度の関係を求めたい。

末筆ながら、長期にわたる本研究を遂行する上で実験およびデータ整理にご協力をいただいた日本大学生産工学部産研究室の卒業生に謝意を表す。

文 献

- (1) Erickson, P. W., *Mod. Plastics*, 41-141 (1964-8), 141-188.
- (2) 鈴木智, 強化プラスチック, 17-9 (1971), 385-392.
- (3) 村田収・柳昭一・ほか 1 名, 強化プラスチック, 30-9 (1984), 386-392.
- (4) 鈴木智, 強化プラスチック, 18-9 (1972), 385-391.
- (5) 牧広・島村昭治, 強化プラスチック, 8-15 (1962), 231-243.
- (6) Rugger, G. R. and Titus, J. B., ガラス繊維強化プラスチックの耐候性, (1970), 27, 堀越研究所.
- (7) 太田浩・邊吾一・ほか 3 名, 強化プラスチック, 32-4 (1986), 145-152.
- (8) 真壁肇, ワイブル確率紙の使い方, (1981), 33, 日本規格協会.