F. R. P. の 機 械 的 性 質*

(第2報) ガラス繊維補強ポリエステル
樹脂のヤング率

(昭和41年7月2日受理)

前 田 松 夫**
田 中 賢 治
日 比 貞 雄
寛 勝 次

→ 摘 要 ←

目 的

前報の結果から F. R. P. のヤング率はガラスの含有量のみならず、樹脂に充填されるガラスの形態に大きく依存することが明らかとなった。

また、F. R. P. の耐熱性もガラス含有量と同時にガラスの形態によって影響を受けることが前報でわかったので、前報のガラス粒子と対照的な組織構造を持つところのガラス布を、ポリエステル樹脂に補強した F. R. P. のヤング率とガラス含有率の関係を実験的に調査し、その結果を解析することによって F. R. P. を使用する場合の有効な試料、ならびに力学的モデルを提供することを目的とした。

成 果

1) ヤング率はガラスの体積分率に比例してほぼ直線的に増加し、同一組織の場合、ガラスの繊維密度にはあまり関係しない。

2) F. R. P. のヤング率とガラス繊維の体積分率の関係は、2成分系混合モデルにガラス繊維組織の結節効果を考慮して、修正したモデルによって計算できる。

3) ガラス繊維補強 F. R. P. の動的弾性率の、樹脂のガラス転移温度以上での減少率はきわめて緩慢で、ガラス繊維補強による耐熱効果が十分にあらわれる。

4) ガラス繊維を補強することによって F. R. P. の見かけのガラス温度はわずかであるが上昇し、温度—loss $\tan \delta$ 曲線の形はよりゆるやかに幅が広がる。

1. 結 言

F. R. P. の機械的性質がガラス含有量ならびにガラスの形態に依存して大きく変化することはすでに明らかであるが、その原因についてはまだ十分に解析されていない。

そこで第1報でガラス粒子を充填した F. R. P. のヤング率を不均質等方性弾性体理論ならびに2成分混合系力学モデルを用いて、ガラスの体積分率と関係づけたが、本報ではガラス粒子に対して対称的な形態としてガ

ラス繊維を使用した場合の F. R. P. のヤング率とガラス含有量の関係、ならびに耐熱効果を実験的に調査し、モデル論的に解析した結果を述べる。

2. 実 験 試 料

2.1 使用薬剤および補強剤

ポリエステル樹脂：ポリライト 8200 (スチレン 37 % 含有, 比重 1.22)

促進剤：ナフテン酸コバルト

触 媒：メチル エチル ケトン パーオキシサイド

* Mechanical Properties of F.R.P. Part 2: Young's Modulus of Polyester Resin Reinforced with Glass Fiber Woven Fabric. (第1報 19巻9号に所載)

** M. Maeda, K. Tanaka, Member, S. Hibi K. Kakei, Member. 名古屋工業大学

補強剤：口東紡績製の3種類の平織 ガラス 布を使用し、糸密度、比重は下記のとおりであり、以下それぞれ記号G-1, G-2, G-3で示す。

(たて、よこ糸密度同一で、たて、よこ同一糸使用)

G-1： 比 重 2.60, 糸密度 44本/in

G-2： 比 重 2.60, 糸密度 35本/in

G-3： 比 重 2.60, 糸密度 19本/in

2.2 試 料 製 作 法

1) 促進剤および触媒をそれぞれ0.5~0.1% (重量)の割合で樹脂と混合して攪拌し、この際、空気が混入して気泡を生じるために、これが消失するまで放置する。

2) 補強剤 (ガラス布) を金型の中板の大きさ (14 cm × 14 cm) に、たて、よこ方向を糸の方向に合わせて切り取り重量 (W_G) を測定する。

3) 雄金型に離型剤 (セロファン) を敷き、その上に樹脂を流し、さらにガラス布をのせて樹脂を布に十分含浸させながらガラス布のガラスの所定含有量に応じて、糸のたて、よこ方向をそろえて適当な枚数を積層する。

つぎに上面にセロファンを重ねて雌金型をはめ、圧力 80~100 kg/cm²、温度 50°C で 30 min プレスして一次硬化を行なう。

4) 一次硬化後、各測定機に適当な寸法の試料を切り取り、これを乾燥器中で温度 60°C に保って 30 min、二次硬化を行ない最終的な試料を得た。

5) 二次硬化後、積層板 (F.R.P.) の重量 (W_T) を測定し、これから W_G を減ずれば樹脂の重量 (W_R) が求まる。

これから次式によって F.R.P. の ガラス 体積分率 (v_g) を求めた。

$$v_g = \frac{(W_G/2.6)}{(W_G/2.6) + (W_R/1.22)} \times 100 (\%)$$

3. 実 験 方 法

3.1 ヤング率の測定

前報と同様、静的方法と動的方法を併用し、使用測定器ならびに測定条件は前報と同一試験機を使用し、その測定条件は、静的な単純引っ張りの場合を除いて同一である。では、つぎにその単純引っ張り試験の場合の試験条件を示す。

- i) 試料チャック間距離 75 mm
- ii) クロス ヘッド速度 50 mm/min
- iii) 変形速度 0.1 %/sec

その他の条件は前報と同一である。なお、各測定に使用した試験片は第1図にそれぞれあらわした。

a. 単純引っ張り試験用

b. バイブロンII型用 c. 振動リード法およびパルス波法用

(第1図) 試験片寸法

3.2 実 験 項 目

- 1) 単純引っ張り試験機による静的ヤング率の測定
 - 2) 動的 方法
 - i) 振動リード法による動的ヤング率の測定 (共振振動数 90~160 c/sec)
 - ii) パルス波の伝播速度法によるヤング率の測定
 - iii) 樹脂のガラス転移温度以上での動的弾性率および $\text{loss } \tan \delta$ の測定
- 直読式粘弾性測定器を用い温度範囲 80~150°C で動的弾性率と $\text{loss } \tan \delta$ を、入力振動数 110 c/sec 一定のもとで測定した。

4. 実験結果と考察

4.1 応力-伸び率曲線

(第2図) 応力-伸び率曲線 (たて糸方向)
引っ張り速度 50 mm/min

(第3図) 応力-伸び率曲線(たて糸と45°方向)
引っ張り速度 50 mm/min

第2, 3図はガラス布G-1を積層したF.R.P.の破壊に至るまでの応力-伸び率曲線であって, 第2図はたて糸方向, 第3図はたて糸と45°方向に引っ張った結果の一例である。

ただし試料は二次硬化後, 約2週間経過したものを使用した。

両図を比較して異方性が明らかであって, たて糸方向の破壊伸びは45°方向の約半分であるが, これと対称的に破壊強度は約1.5~2倍になって織物の異方性がそのままF.R.P.の異方に影響している。

F.R.P.の弾性異方性についてはすでに発表もあり, 重要な機械的性質の1つであるが, 本報では以後, 糸方向のヤング率のみに注目して議論をすすめる。

4.2 ガラス含有量とF.R.P.のヤング率の関係 動的および静的試験によるヤング率の値とガラスの体

(第4図) パルス波法による弾性率と
体積分率との関係

(第5図) 弾性係数とガラス体積分率

積分率の関係を第4図および第5図に示す。

ポリエステル樹脂はすでに述べた二次硬化後も常温において若干架橋がすすみ硬くなるから, 試料製作後3日経過したもの(○印)と約1カ月経過したもの(×印)を比較して示すと第4図になる。

いずれもヤング率はガラス体積分率に比例して増加するが, ガラス体積分率によるヤング率の増加率が異なるために, 製作後30日経過した試料は3日後の試料よりもかなり大きいヤング率になる。

試験片の製作後の経過日数, 動的および静的試験の差異, 積層ガラス織物の糸密度の差異のヤング率に対する影響を検討するために, 各条件に適合する試料を用いてヤング率を測定した結果を第5図に示す。

図の各直線は最小自乗法により計算した直線で, ●印と×印あるいは○印と●印を比較することにより, 試料製作後14日経過した試料と, 製作直後の試料ではヤング率の大きさ, 体積分率に対する増加率ともに前者が大きく, また●印と○印および×印と●印を比較すると, 動的試験結果は静的試験結果にくらべてヤング率の大きさ, その増加率ともに大きい。

つぎにガラス布の糸密度の影響を調査するために, ×印, △印, □印の各直線を比較すると, ガラス体積分率に対する増加率が異なるために, 体積分率が小さい範囲ではヤング率の値はほぼ同一であるが, ガラス含有量が大きくなると密度の大きいガラス布を使用した試料のヤ

ング率が大になってくる。

これはガラス含有量が増加するとガラスの体積分率 (v_g) のみでなく、ガラス布組織の結節効果およびガラス糸間あるいはガラス繊維間の樹脂の浸透効果がヤング率に影響するためと考えられる。

以上の結果から試料は製作後もゆるやかに硬化し、約 2 週間で飽和するが、もし試料の硬化がこれを構成する樹脂の硬化にのみ原因するならば、製作後各試料と同一の時日を経過したポリエステル樹脂のヤング率(E_R)で、相当する各 F. R. P. 試料のヤング率(E)を割り、 E/E_R と v_g の関係を図示すれば各 $E/E_R - v_g$ 直線は一致することが期待される。

そこで第 3, 4 図の直線の中から適当に選択して, 横軸の原点の値または直線が縦軸を切る点の値で各直線上の測定値を割り, 縦軸に (E/E_R) 横軸に v_g をとって図示すると第 6 図の各点となる.

(第6図) 理論値と実験値の比較

この結果、同一ガラス布 G-1 を用いた試料のヤング率は、製作後 1 週間以上経過すれば、ほぼ同一直線上にのるが、製作後 3 日目の試料および糸密度の粗いガラス布を使用した試料のヤング率は上記直線より勾配の小さい領域に止まる。

したがって製作後間もない試料は、積層ガラス織物の

結節部分の変形や変位が比較的容易であるのに対して、時間の経過とともに樹脂が硬化して製作後約1週間以上過ぎれば、ガラス織物組織の結節点の変形および変位は周囲の樹脂によってほぼ完全に束縛され、樹脂の変形に従う変形のみが許されるようになることがわかる。

また糸密度の極端に小さいガラス織物が積層された場合には、織物の結節点密度もごく少なくなるために変形が容易になってヤング率は低下する。

4.3 たて糸方向のヤング率のモデル論的考察

i) 従来³⁾のモデル

(記号)

ε ; F. R. P. の縦ひずみ	v_g ; ガラスの体積分率
E ; F. R. P. の弾性率	A_R ; エステル樹脂の有効
A_G ; ガラス繊維の全有効	断面積
断面積	E_R ; エステル樹脂のヤン
E_G ; ガラス糸のヤング率	グ率
x ; E_G/E_R	R ; ポリエステル樹脂
A ; F. R. P. の断面積	G ; ガラス

(第7図) 従来モデル

二次硬化が十分でない場合または測定温度が高いときには、たて糸、よこ糸、ポリエステル樹脂、3者の接着が不十分であるからガラス織物の結節点の影響を無視することができるので、外力の方向がたて糸またはよこ糸の方向と一致する場合には、その方向の糸と樹脂のみが外力に抵抗すると仮定すると、ヤング率は第7図aに示すモデルにより以下のように計算できる。

第7図より図の記号を用いて

$$\text{張力} = \varepsilon \cdot A \cdot E = \varepsilon (A_G \cdot E_G + A_R \cdot E_R) \quad \dots\dots\dots (1)$$

本実験試料の場合は、たて糸、よこ糸同一であり、糸密度もたて、よこ同一であるから

$$A_G = A \cdot v_g/2, \quad A_R = A \cdot \left(1 - \frac{v_g}{2}\right)$$

したがって (1) 式より

$$E = E_G \frac{v_g}{2} + E_R \left(1 - \frac{v_g}{2} \right)$$

または

$$\frac{E}{E_R} = x \cdot \frac{v_g}{2} + \left(1 - \frac{v_g}{2}\right) \dots\dots\dots (2)$$

もし、よこ糸の体積分率をそのまま たて糸に導入すると

$$(E/E_R) = x \cdot v_g + (1 - v_g) \quad \dots\dots\dots (3)$$

(2), (3) 式はそれぞれ力線に対して垂直に位置するよこ糸の効果, およびたて, よこ糸の結節効果を過小および過大に評価しているから, 測定値は当然両者の間に存在する。

実験試料に使用した織物を構成する糸のヤング率は, バイブロンⅡ型で測定した結果ガラス繊維G-1, G-3いずれも, 3.4×10^{11} dyne/cm² であり, 第4, 5図から第6図の試料の樹脂のヤング率 E_R は $2.9 \sim 3.4 \times 10^{10}$ dyne/cm² であるから, $E_G/E_R \approx 10$ として (2), (3) 式に代入して E/E_R を計算した結果は第6図の実線 (a), (b) になり, 各測定値は両直線間に存在し, Δ □印は (a) 直線, その他は (b) 直線に近く分布する。

ii) ガラス繊維補強 F. R. P. の力学的モデル

われわれは第1報において, ガラス繊維粒子を充填した F. R. P. のヤング率の計算に第7図bに示す2成分混合系力学モデル⁴⁾が有効であることを見出した。

本報の試料に積層したガラス繊維の構造から考えて図のパラメータを $\varphi = \lambda$ にとって

$$\frac{E}{E_R} = \left[1 - \frac{v_g \cdot (x - 1)}{1 + \sqrt{v_g \cdot (x - 1)}} \right]^{-1} \quad \left(\begin{array}{l} \text{第1報} \\ (9) \text{式} \end{array} \right)$$

に $x = 10$ を代入して計算すると第6図下の鎖線になり, また $x \rightarrow \infty$ の極限でも上式は第6図上の鎖線となって測定値の下にある。

第7図bのモデルで $\varphi \cdot \lambda = v_g$ の関係を保って $\varphi = 1$, $\lambda = v_g$ とすれば (3) 式で示される第7図bのモデルになり, また $\lambda = 1$ とすれば式

$$\left(\frac{E}{E_R} \right)^{-1} = \frac{v_g}{x} + (1 - v_g) \quad \dots\dots\dots (3')$$

で与えられるよこ割りモデルとなってこの両極限の場合に相当して第6図 (b), (c) の直線および曲線が描かれる。

したがって $x = 10$ を固定したままで λ と φ の比を変えれば2成分混合系力学モデルによって, 試料のヤング率とガラス体積分率の関係を表示することも可能である。

このとき実験結果を満足する φ と λ の値の範囲は $1 \geq \varphi \geq \sqrt{v_g}$, $\sqrt{v_g} \geq \lambda \geq v_g$ であることが第6図より明らかであるが, このような φ と λ の比の変動は前述のようにガラス繊維織物の たて, よこ糸の結節効果によるものであるから, さらに積層織物構造について具象

性をもつ つぎの力学モデルの適用を試みた。

積層ガラス織物は組織平織で, たて, よこ糸およびたて糸とよこ糸をそれぞれ平行移動して中央の図のように薄板状の独立な層を作り, さらに たて, よこ糸の結節が無く棒状のたて糸が棒状のよこ糸の上ののっていると仮想すると, ガラス糸は直径 10μ 程度のきわめて細い線状ガラス繊維の多数の集合体であることを考慮すれば, たて糸層はたて1, よこ φ , よこ糸層はたて λ , よこ1の薄板で近似される。

(第8図) 単位立方体2相モデル

また織物構造の条件から $\lambda = \varphi$ でなければならない。

つぎに第8図a右端のごとくに たて糸層, よこ糸層を重ねて単位立方体のモデルを作り, よこ糸層の厚さを μ であらわす。

つぎに, たて糸とよこ糸が交錯して結節点が存在する場合を考えると, 樹脂が十分硬化して たて, よこ糸が結節点で密着すれば結節点におけるたて糸の変形に, よこ糸は強く抵抗するので, この抗力がたて糸層に加わり事実上 μ が減少してたて糸層の厚さが増加することと同一の結果になる。

したがってこの場合は $\mu \ll 0.5$ である。

樹脂の硬化が完全でない場合, あるいはガラス織物の糸密度が粗になれば たて, よこ糸の結節効果は減少して μ は増加し0.5に近づく。またこのような結果は試料の温度を上げた場合も同様であって, 樹脂のガラス転移温度よりかなり高温になると μ は0.5以上になり, たて糸に対してよこ糸の存在が無視できるようになるから (2)式 (第6図(a)直線) であらわされるようになる。

織物が1枚積層された場合の μ の増加は, (2)式 ($\mu \approx 0.60$) までであるが, 2枚以上の織物が積層された場

合は相当する第8図aのモデルは異なる織物のたて糸あるいはよこ糸をそれぞれ全部平面上に平行にならべ、つぎに薄板状たて糸層とよこ糸層を結節強度にしたがって接着させる形式になるから、結節強度パラメータ $1-\mu$ の中にはたて、よこ糸の交錯および積層織物相互の接触の2つの効果を含むことになる。したがって2枚以上の織物を積層したF.R.P.では温度の上昇とともにたて、よこ糸交錯点の結節強度の低下のみならず、積層織物相互の接触が弛緩するために、樹脂のガラス転移温度よりかなり高温では、 μ は(2)式に相当する値よりさらに増加し1に近づくことが予想される。

以上のようによこ糸層の厚さを定義して、 $1 \times \varphi \times (1-\mu)$ のたて糸層と $\lambda \times 1 \times \mu$ のよこ糸層(ただし $\lambda = \varphi$) およびポリエステル樹脂からなる単位立方体モデルを第8図a右端のように設定し、第8図bにしたがってF.R.P.のヤング率 E を計算すると以下のようになる。

ガラスの体積分率を v_g とすると第8図aから

$$\mu \cdot \lambda \cdot 1 + \varphi \cdot (1-\mu) \cdot 1 = v_g \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4)式に $\lambda = \varphi$ を代入すると

$$\lambda = \varphi = v_g \quad \dots\dots\dots (5)$$

第8図bより第7図の記号を用いて

$$E = \frac{\mu \cdot E_G \cdot E_R}{\lambda \cdot E_R + (1-\lambda) E_G} + (1-\mu) \{ (1-\varphi) E_R + \varphi E_G \}$$

(5)式を代入して

$$\frac{E}{E_R} = \frac{\mu E_G}{E_G - v_g (E_G - E_R)} + (1-\mu) \left\{ 1 + v_g \left(\frac{E_G}{E_R} - 1 \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

さらに $x = E_G/E_R$ を用いて変形すると

$$\frac{E}{E_R} = 1 + v_g(x-1) - \frac{\mu \cdot v_g \cdot (1-v_g)(x-1)^2}{x - v_g(x-1)} \quad \dots\dots\dots (6')$$

となる。

$\mu = 0$ および $\mu = 1$ とすれば(6')と(6)式からただちに両極端な場合として、(3)式および(3')式が得られる。

つぎに $x = 10$ として(6')式の実験結果への適用を試みた結果(第6図参照)、製作後1週間以上経過したG-1ガラス布積層試料は、いずれも $\mu = 0.125$ の曲線上にあり、G-3ガラス布積層試料および製作後3日目の試料はそれぞれほぼ $\mu = 0.4$ 、 $\mu = 0.5$ の曲線上にあって、すでに述べたように結節効果が減少していることを後2つの試料は示している。

以上のように単位立方体2相モデルが常温におけるヤ

ング率とガラス体積分率の関係を表示するのに有効であることが認められたので、以後高温におけるF.R.P.の動的弾性率と $\tan \delta$ を測定して、モデルの適用性を検討する。

4.4 高温におけるF.R.P.の動的弾性率と

$\tan \delta$

積層G-1ガラス布1枚と2枚($v_g = 6.24\%$, 15.5% 、製作後14日経過)のF.R.P.を試料に選んで樹脂のガラス転移温度付近から 200°C にいたるF.R.P.の $\tan \delta$ の変化と、樹脂の $\tan \delta$ の変化を第9図に示す。

(第9図) $\tan \delta$ の温度依存性

ガラス織物積層F.R.P.の温度分散のピークはきわめて小さく、ガラス体積分率の増加とともに減少して右に移動する。

これらの傾向は第1報のガラス繊維粒子充填の場合と同様であるが、はるかに曲線の形が偏平であるのが特長である。

第10図はガラス転移温度付近における、F.R.P.とポリエステル樹脂の動的弾性率および損失弾性率の変化を示し、太い実線はいずれも実験結果であって、温度上昇による樹脂の動的弾性率 E'_R の低下にくらべてF.R.P.の動的弾性率の低下はきわめて少なく、ガラス織物を積層することによって耐熱性がいじじるしく向上することがわかる。

(第10図) 積層板の温度特性と力学的モデルのあてはめ

つぎに(6')式の x に、第10図の E'_G と E'_R の比を代入して各温度の E'/E'_R を(6')式から計算し、実験結果に適するようにパラメータ μ を決定すると、 $v_g=15.5\%$ のF.R.P.に対して $\mu=0.78\sim0.82$ 、また $v_g=6.24\%$ に対して $\mu=0.615\sim0.635$ を得る。

これらの値は第6図の $\mu=0.125$ に比べて非常に大で、すでに述べたように高温のためにガラス織物の結節効果が減少し、 $v_g=6.24\%$ の場合は(2)式の表示に近づき、よこ糸の存在はたて糸にくらべて無視できることを意味し、 $v_g=15.5\%$ の場合は2枚の積層ガラス織物相互間の接触による束縛が減少して $\mu\approx0.6$ より大きくなったものと考えられる。

以上の考察によると μ は温度の関数であって、温度上昇とともに第6図の値0.125より次第に増加し、 80°C 以上で急に大きくなると予想されるが、パイロンII型の性能から 80°C 以下の低温では試料のヤング率が過大で実験不能のため、上記の推定を確かめることはできなかった。

また第1図bの試料寸法から考えて、試料中には5～

6本のたて糸が含まれるのみであるから、第10図の μ の値はいくぶん大きくあらわれているものと考えられる。

ガラス糸および樹脂の動的損失 E''_G 、 E''_R の測定値を用いて(6')式よりF.R.P.の動的損失 E'' を計算した結果は、第10図の下方に点線および鎖線で示される。

この場合、 E'' の実験値と計算値はかなりの差を生じ、とくに温度依存性の傾向に大きな違いがあるが、元来織物のたて糸方向に働く力の関係から織物の幾何学的構造に基づいて作ったモデルを、内部摩擦による力の関係に適用することはこの際明らかに行き過ぎであって、第10図にあらわれる程度の差は当然であろう。

5. む す び

われわれは常温におけるF.R.P.のヤング率と体積分率の関係および樹脂のガラス転移温度付近の動的弾性率の挙動を、単位立方体2相モデルを用いることによって定性的に説明し、実験結果を解析することができた。

しかしさらにモデルの適用性を確実にするためにはモデルのパラメータの値に理論的根拠を与え、定量的な説明も与え得るようにする必要がある、弾性異方性の解析と合わせて以後検討を進める予定である。

最後に本研究に対してご協力いただいた富士化工株式会社、東洋測器株式会社、ガラス繊維およびポリエステル樹脂試料を提供していただいた日東紡績株式会社、大日本インキ株式会社ならびに実験にご協力された岡田武敏君、床島義孝君、杉浦邦彦君、足立時一君に衷心より謝意を表する。

なお、本研究は昭和40年度文部省科学研究費補助金によるものである。

文 献

- 1) 前田, 田中, 日比, 寛; 本誌, **19**, T213 (1966-9)
- 2) 林; 応用物理, **31**, 808 (1962)
B. W. Shaffer; S. P. E. Trans., **4**, 1 (1964)
強化プラスチック(委員会報告 2), **9**, 65 (1963)
- 3) 川田, 小林, 宮川; 強化プラスチック, **11**, 230 (1965)
上田; 強化プラスチック, **2**, 148 (1956)
- 4) たとえば
河合, 宗四; 高分子, **12**, 752 (1963)