J191011

常温硬化エポキシ樹脂の機械特性に及ぼす紫外線の影響*

静 宏幸^{*1}, 中村 孝^{*2}, 小熊 博幸^{*2}

Effects of Ultraviolet on Mechanical Properties of Room-temperature Cured Epoxy Resin

Hiroyuki SHIZUKA^{*1}, Takashi NAKAMURA and Hiroyuki OGUMA^{*1} Division of Mechanical and Space Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University
Kita13, Nishi8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-8628, Japan

The room-temperature cured epoxy resin is widely used as surface coatings, bonding agent, matrix of CFRP, and so on. Especially, CFRP using this type of epoxy resin is applicable to the reinforcement of construction members. In such outdoor applications, degradation of epoxy resin resulting from ultraviolet light (UV) should be concerned. In this study, UV irradiation tests with three fluence conditions were carried out on the room-temperature cured epoxy resin. After UV irradiation, tensile tests were conducted to clarify the effect of UV on mechanical properties. As a result, the elongation at break of epoxy resin decreased with increasing UV fluence. Sample weight increased with UV irradiation up to about 40kJ/cm². This showed that photo-oxidation occurred at the irradiated surface. Surface observation of specimens after tensile tests clarified that cracks were initiated on the irradiated surface during elastic deformation. In consequence of fracture surface observation, the fracture process did not change between the UV irradiated and nonirradiated specimens. In the UV irradiated specimens, however, cracks initiated at the irradiated surface became the fracture origins. These cracks can be the main factor to decrease elongation at break of epoxy resin after UV irradiation.

Key Words : High Polymer Materials, Ultraviolet, Photodegradation, Tensile Properties, Crack Propagation, Fractography

1. 緒 言

高分子材料のひとつであるエポキシ樹脂は、主剤と硬化剤を混合することで架橋を形成し硬化する熱硬化性樹脂である。接着性や電気絶縁性、機械的強度に優れるため、接着剤や表面保護膜、電子基板の材料として用いられている⁽¹⁾。またエポキシ樹脂を母材とし、高い強度を有する繊維を組み合わせることで優れた特性を備えた複合材料となる。特に炭素繊維と組み合わせたものは炭素繊維強化プラスチック (CFRP) と呼ばれ、金属材料と比較して比強度が非常に高いことから、軽量、高強度な材料を必要とする航空宇宙用機器からスポーツ用品など幅広い分野で使用されている。さらに近年では、CFRP のシートを柱などの構造物に巻きつけることで耐震補強材としての利用も広がっている。このような用途の CFRP の母材には、大規模な施工を容易に可能とするために常温硬化型のエポキシ樹脂が用いられる。

一方、エポキシ樹脂を屋外で長時間使用すると、太陽からの紫外線 (UV) に曝される。一般的に高分子材料は UV により劣化することが知られており⁽²⁾、エポキシ樹脂に関しても UV の影響による機械特性の変化が懸念される。エポキシ樹脂やそれを母材とした複合材料を屋外で長時間使用する場合、UV による機械特性の変化を把握することは重要である。本研究では、常温硬化エポキシ樹脂の機械特性に及ぼす UV の影響を明らかにするため、UV 照射試験ならびに引張試験を行った。また、破断試料に対して表面と破面の SEM 観察を行い、UV を照射したエポキシ樹脂の破壊形態の詳細を明らかにした。さらに、UV 照射による質量の変化を調べ、機械特性の変化との関連性を検討した。

^{*1} 学生員, 北海道大学大学院 工学院 (〒060-6628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目)^{*2} 正員, 北海道大学大学院 工学研究院

E-mail: nakamut@eng.hokudai.ac.jp

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材にはエポキシ樹脂 EPOTHERM™（三菱化学産資社製）を用いた。この材料は常温で硬化するため屋外での土木、建築、プラント構造物の補強、補修に使用できる。また、接着剤や積層材としても用いられる。主剤と硬化剤を 4:1 の割合で混合し、真空脱泡の後に厚さ 1mm の型に流し込み、室温で硬化させた。48 時間で完全に硬化した後に、試料の乾燥状態を均一にするために湿度 1% のデシケータ内で一週間保管した。

2・2 UV 照射試験

UV 照射にはルミナーエース LA-410UV-2（林時計工業社製）を使用した。光源には 200W 水銀キセノンランプを用いた。放射波長は 240nm から 400nm である。照射範囲内での放射照度を均一にするために均一照射レンズ E5147-06（浜松ホトニクス社製）を使用した。紫外線領域での放射照度は $81.2\text{mW}/\text{cm}^2$ である。照射は外部の光を遮断した照射箱の内部で実施した。照射による温度上昇がエポキシ樹脂に及ぼす影響を排除するため、照射箱内部を送風機により空冷し、UV 照射時の試料温度を 24°C で一定に保持した。引張特性に及ぼす UV の影響を調べるために、 $23.4\text{kJ}/\text{cm}^2$ 、 $46.8\text{kJ}/\text{cm}^2$ 、 $70.1\text{kJ}/\text{cm}^2$ の 3 種類の照射量で UV 照射を行った。

2・3 引張試験

試験片形状は平行部長さ 40mm、平行部幅 6mm のダンベル型とした。作製した厚さ 1mm のエポキシ樹脂板から、NC 加工により試験片を切り出した。加工時に試験片の切削面に生じたバリを除去するため、#600～#1500 のエメリー紙で平行部側面を研磨して試験片を仕上げた。UV 照射範囲は試験片の平行部全域とした。また、照射面は片面とした。

引張試験には万能引張圧縮試験機 TCM10000（ミネベア社製）を使用した。標点間距離は 40mm とした。その他の試験条件は ASTM D882-95a に準拠し、ひずみ速度は 0.1min^{-1} とした。引張試験の 48 時間前から試験片を温度 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\pm 5\%$ の環境に保持した。試験は温度 $23\pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $20\pm 5\%$ の環境で行った。試験本数は各照射量につき 3 本とした。

試験から得られた荷重データを試験片の初期断面積で除すことにより公称応力を算出した。また、試験機のクロスヘッドの変位量から公称ひずみを算出した。

2・4 質量測定

試験片形状は縦 35mm、横 10mm の長方形とした。UV を試験片に対して照射量 $75\text{kJ}/\text{cm}^2$ まで照射した。その間、照射量 $2.5\text{kJ}/\text{cm}^2$ ごとに質量測定を実施した。測定には電子天秤 JL-200（チョウバランス社製）を用いた。

3. 実験結果

3・1 引張試験結果

図 1 に非照射試料ならびに UV 照射量 $23.4\text{kJ}/\text{cm}^2$ の試料の応力ひずみ線図の例を示す。縦軸は公称応力、横軸は公称ひずみを表す。

非照射試料の場合、試験開始直後からひずみの増加に比例して応力が上昇した。そして、降伏が生じた後、ひずみの増加に従い応力は低下した。その後、ひずみが約 0.06 に達した時に試験片は破断した。照射量 $23.4\text{kJ}/\text{cm}^2$ 、 $46.8\text{kJ}/\text{cm}^2$ 、 $70.1\text{kJ}/\text{cm}^2$ の試料の応力ひずみ線図の形状も同様な傾向を示したものの、非照射試料と比較して破断伸びは低下した。

非照射試料において、降伏後に平行部の一部で応力白化が見られた後、白化部内で破断が生じた。照射量 $23.4\text{kJ}/\text{cm}^2$ 、 $46.8\text{kJ}/\text{cm}^2$ の試料においても非照射試料と同様の現象が観察された。一方、照射量 $70.1\text{kJ}/\text{cm}^2$ の試料は応力白化を起こさずに破断が生じた。図 2～図 4 に各試料の UV 照射量に対する弾性率、引張強さ、破断伸びを示す。弾性率、引張強さは照射量が増加しても大きな変化は見られなかった。一方で破断伸びは、照射量の増加に伴い低下する傾向が見られた。照射量 $23.4\text{kJ}/\text{cm}^2$ 、 $46.8\text{kJ}/\text{cm}^2$ 、 $70.1\text{kJ}/\text{cm}^2$ の試料の破断伸びは非照射試料と

Fig. 1 Typical stress-strain curves of pristine and UV irradiated specimens.

Fig. 2 Elastic modulus of pristine and UV irradiated specimens.

Fig. 3 Tensile strength of pristine and UV irradiated specimens.

Fig. 4 Elongation at break of pristine and UV irradiated specimens.

比較してそれぞれ 17%, 31%, 41%低下していた。

3・2 質量測定結果

図 5 に質量測定の結果を示す。図の縦軸は試料の初期質量に対する変化の割合、横軸は UV 照射量である。照射量 40 kJ/cm² 程度まで、エポキシ樹脂の質量は増加する傾向が見られた。それ以上の照射量では質量が緩やかに減少していた。高分子材料に UV を照射すると試料表面近傍で光酸化反応がおり、分子鎖に大気中の酸素が結合して質量が増加することが報告されている⁽³⁾。エポキシ樹脂においてもこの光酸化反応がおこったため質量が増加したものと考えられる。質量の減少は、光酸化反応が完了した後に表面の分子がガスとして揮発する光分解反応によって生じた可能性がある。

4. 表面観察および破面観察結果

UV が試料の破壊形態に及ぼす影響を明らかにするため、破断試料に対して UV 照射面および破面の観察を行った。観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) S-3200N (日立ハイテクノロジーズ社製) を用いた。非照射試料と照射量 70.1 kJ/cm² の試料の破断部周辺の照射面の様子を図 6 ならびに図 7 に示す。UV を照射した試料の照射面には、引張荷重と垂直な方向に多数のき裂が見られた。このき裂の数密度を測定した結果、UV 照射量の増加に伴いき裂数密度も増加していた。さらにこのき裂が発生する時期を確認するために、UV を照射した試料 (照射量

Fig. 5 Relationship between the weight ratios of specimen and UV fluence.

Fig. 6 Surface of pristine specimen after tensile test.

Fig. 7 Surface of UV irradiated specimen after tensile test (46.8 kJ/cm²).

23.4 kJ/cm²) に対して弾性域、降伏直後、破断直前までの引張荷重を加え、表面を観察した。その結果、き裂は弾性域内ですでに発生していることが明らかとなった。非照射試料と照射量 46.8 kJ/cm² の試料の破面の様子を図 8 ならびに図 9 に示す。照射試料の照射面は図 9 の下側である。非照射試料の破面には、起伏に富んだ様相を示す領域 (図中 A 領域) と、全体として細かな凹凸で形成される領域 (図中 B 領域) が観察された。A 領域では厚さ方向への塑性変形が見られた。一方、B 領域内において、A 領域との境界近くに放射状の模様が観察された。このような放射状模様は PMMA 等の硬質高分子材料の破面において、不安定破壊の起点部に観察されている⁽⁴⁾。UV 照射試料の破面も同様に、起伏に富んだ様相を示す A 領域と、細かな凹凸が広がる B 領域が見られ、それらの境界近くには放射状模様が観察された。しかし、非照射試料とは異なり、UV 照射試料の破壊起点は UV 照射面の複数の箇所 (図 9 丸部) に見られた。

5. 考 察

非照射試料と UV 照射試料のどちらも、A 領域内で塑性変形を伴う延性的なき裂進展を経たのちに、放射状模様の部分から不安定破壊を起こし B 領域でき裂が急速に進展することによって最終破断に至ったと思われる。UV 照射試料について、照射面に生じた複数のき裂が破壊起点となっている様子が観察された。このき裂が破断伸びの低下に影響を及ぼしたと思われる。同様のき裂は、他の高分子材料に UV を照射し引張試験を行った場合にも観察されている⁽⁵⁾。一方、UV 照射による質量の増加は、試料表面での光酸化反応によるものと考えられる。高分子材料の光酸化反応は、分子が励起してラジカル化した後に、大気中の酸素が結合するとともに分子鎖同士の架橋構造の形成を引き起こす⁽³⁾。架橋構造化した高分子は、元の状態と比較して脆性的な特性を示す。このことから、エポキシ樹脂に UV を照射すると照射面近傍で分子が架橋構造化した脆化層が形成されることが考えられる。そこに引張荷重を加えるとその脆化層が内部の延性を保っている層よりも先にひずみの限界値に達し、き裂が生じるとみられる。照射量 70.1 kJ/cm² の試料においては脆化層が塑性変形を妨げたために応力白化が生じなかった可能性がある。また、UV 照射量の増加に伴いき裂の数密度も増加しており、複数のき裂が起点となったため UV 照射量の増加に応じて破断伸びが低下したと推察される。

6. 結 言

常温硬化エポキシ樹脂に及ぼす UV の影響を明らかにするために、UV を照射した試料を用いて引張試験を行った。その結果、UV 照射量の増加に伴い破断伸びは低下した。また、引張試験後の試料表面を観察した結果、照射試料の表面に多数のき裂が見られた。さらに、このき裂は弾性変形時に発生していることが確認された。

常温硬化エポキシ樹脂に UV を照射すると、初期段階では照射量の増加に伴い質量が増加した。照射量 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 程度で質量の増加は止まりその後緩やかに減少した。質量が増加したことから照射面では光酸化反応が生じていると推察される。

破面観察の結果、非照射試料、UV 照射試料双方とも、塑性変形を伴う延性的なき裂進展を生じた後に不安定破壊を起こして破断したことが明らかになった。UV 照射試料については、照射面に生じたき裂が破壊起点となっている様子も観察された。

以上のことから、UV 照射による光酸化反応の結果、分子が架橋構造化したことで脆化層がエポキシ樹脂の照射面に形成されたとみられる。この脆化層においてき裂が発生し、複数のき裂を起点とする破壊が生じたため破断伸びは低下したと考えられる。

Fig. 8 Fracture surface of pristine specimen.

Fig. 9 Fracture surface of UV irradiated specimen ($46.8\text{ kJ}/\text{cm}^2$).

文 献

- (1) Dan Rosu, Constantin N. Cascaval, Liliana Rosu, "Effect of UV radiation on photolysis of epoxy maleate of bisphenol A", *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 177 (2006), pp.218-224.
- (2) Halina Kaczmarek, "Changes to polymer morphology caused by u.v.irradiation: I. Surface damage", *Polymer*, Volume 37 Number 2 (1996), pp.189-194.
- (3) Dan Rosu, C. N. Cascaval, C. Ciobanu, D. Rosu, E.D. Ion, C. Morosanu, M. Enachescu "Effect of UV radiation on the semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy maleate of bisphenol A", *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 169 (2005), pp. 177-185.
- (4) 上田芳伸, 清水真佐男, 国尾武, "エポキシ樹脂の破面形態と力学特性との関係", 日本機械学会論文集, Vol.44, No.378 (1978), pp.433-441.
- (5) 佐々木望, 中村孝, 小熊博幸, 島村宏之, "紫外線を照射した PEEK 膜材の強度特性", 日本機械学会論文集 A 編, Vol.76, No.764 (2010), pp.60-62.