微粒子を分散した PEEK 基複合材料の耐紫外線性*

来 生 聡^{*1}, 中 村 孝^{*2}
小 熊 博 幸^{*2}, 岩 井 佳 紀^{*3}Ultraviolet Light Resistance of PEEK-Based Composite
Dispersed with NanoparticlesSatoshi KISUGI, Takashi NAKAMURA^{*4},
Hiroyuki OGUMA and Yoshinori IWAI^{*4} Division of Mechanical and Space engineering,
Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
North 13, West 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 060-8628 Japan

The surface of color and mechanical properties of Poly-ether-ether-ketone (PEEK) films are changed under ultraviolet light (UV) irradiation in low earth orbit (LEO). In this study, PEEK composites dispersed with titanium oxide (TiO₂) were developed to improve the mechanical properties and UV resistance of PEEK. The composites were compressed, being melted when they were produced. The performances and properties of the PEEK/TiO₂ nanocomposites were examined in terms of hardness and surface color change after UV irradiation tests. The results showed that PEEK/TiO₂ nanocomposites enhanced the hardness and improved the UV resistance of PEEK.

Key Words: High Polymer Materials, Composite Material, Molding Methods, Ultraviolet Light, PEEK, Color Science

1. 結 言

高分子材料の中で優れた耐熱性, 比強度を有しているスーパーエンジニアリングプラスチックは, 宇宙用構造物の部材や表面保護膜, 熱遮断膜に使用されている。しかし, 多くの人工衛星や国際宇宙ステーションが運行している高度 100~1000km の低地球軌道 (LEO) では, 電子線 (EB) や紫外線 (UV), 原子状酸素 (AO), 熱サイクルなどの高分子材料を劣化させる因子が存在している。著者らは耐熱高分子材料である PEEK 膜材を実際に宇宙環境へ曝露した実験と, 地上設備で宇宙環境を模擬し, UV, AO, EB を照射させた実験を行い, 両者の結果を比較することで PEEK を劣化させる因子を特定してきた。その結果, AO と UV が PEEK の諸特性に影響を与えており, AO は PEEK 膜厚を減少させ, UV は PEEK 表面を変色させ, さらに破断伸びを減少させていることが明らかになった⁽¹⁾。

本研究では, UV の影響で PEEK 表面が茶褐色に変

色し, 破断伸びが減少したことに着目した。これまでに高分子材料中に金属酸化物の微粒子を分散させることで, 耐 UV 性を向上させた研究の報告がある⁽²⁾。この研究を参考にして, 本研究では PEEK の耐 UV 性を向上させるために, PEEK 中に金属酸化物の微粒子を分散させた新たな複合材料を開発した。そして作成した材料の機械特性を評価するために硬さ試験を行った。さらに UV 照射試験を行い, 材料表面の変色度合を定量的に比較することで耐 UV 性を評価した。

2. 供 試 材

複合材料の母材として, 平均粒子径 50μm の PEEK 粉末 (Victrex 702) を使用した。PEEK は熱可塑性高分子で加工性が良く, 引張強さが約 100MPa, 融点および連続使用温度がそれぞれ 343°C, 260°C と高分子材料の中でも優れた強度, 耐熱性を有している。

複合材料に分散させる微粒子として, 金属酸化物である二酸化チタン (TiO₂) を使用した。TiO₂ は高い UV 遮断効果を有しており, 最もよく利用されている UV 遮蔽剤である。本研究では高屈折率であり, UV 遮蔽能に優れているルチル型結晶形の TiO₂ を用いた。使用した TiO₂ の平均粒子径は 30nm と 270nm である。

* 原稿受付 2009 年 10 月 2 日。

^{*1} 学生員, 北海道大学大学院工学研究科 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8)。^{*2} 正員, 北海道大学大学院工学研究科。^{*3} 北海道大学大学院工学研究科。

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

3. 試料作成方法

3・1 微粒子の分散方法 PEEK 粉末と TiO_2 粉末を容量 200ml のビーカーに入れ、エタノールを分散媒として超音波ホモジナイザーで攪拌した。PEEK 粉末と TiO_2 粉末の質量の合計は 10g となるようにし、加えた TiO_2 粉末量は質量パーセント濃度で平均粒子径 30nm において 1%, 5%, 10%, 平均粒子径 270nm において 1%, 10%, 20% とした。また、混合粉末に加えたエタノールの質量は 20g、攪拌時間は 5 分とした。攪拌後、ビーカーを湯煎にかけてエタノールを蒸発させ、さらに実験室環境で 24 時間以上乾燥させた。

3・2 試料作成手順 試料を作成するにあたり混合粉末に圧縮負荷を加えながら熔融成形できる構造の成形機を開発した。粉末を入れる金型部の直径は 40mm とし、金型部の上下に棒状のヒーターを装着した構造である。

試料作成手順を以下に述べる。乾燥させた混合粉末を金型部に投入し、12MPa の圧縮負荷を加えた状態でヒーターの電源を入れて粉末を熔融させた。加熱する際は、温度を PEEK の融点以上に上昇させ、その状態をしばらく維持させた後、ヒーターの電源を切った。金型部の温度が低下するにつれ、熔融した混合粉末が徐々に凝固し体積が減少することで荷重値が低下するので、常に 12MPa の負荷が加わるように調整した。そして金型部の温度が 70℃ 以下になったところで試料を取り出した。

4. 硬さ試験

4・1 試験方法 作成した試料について硬さ試験を行った。測定にはビッカース硬度計（明石製作所、MVK-G3）を使用し、試験は JIS Z2244 に準拠して行った。各試料に対して試験を 10 回ずつ行い、同一条件の下で測定することで相対的に硬さを評価した。

4・2 試験結果と考察 図 1 に粒子径 30nm と粒子径 270nm の TiO_2 をそれぞれ PEEK に混合して作成した試料の硬さ試験の結果を示す。各試料において平均値と最大値、最小値を記した。比較のため PEEK 粉末だけで作成した試料の硬さ試験結果も示してある。作成した複合材料は PEEK よりも硬さが 5~10Hv 程度増加していた。 TiO_2 粒子径 30nm と 270nm それぞれの複合材料は両者とも混合した TiO_2 濃度によらず同程度の硬さを示した。濃度に比例して硬さが増加していない原因は TiO_2 微粒子の分散性が十分でないことによると考えられる。粒子径 30nm の TiO_2 を混合した試料の硬さは TiO_2 濃度 5% の試料を除き、粒子径 270nm の TiO_2 を混合した試料よりもわずかに大きかった。

Fig. 1 Micro vickers hardness of PEEK and composites

5. UV 照射試験

5・1 試験方法 UV 照射はルミナエース（林時計工業、LA-410UV-2）を使用して行った。本装置は 200W 水銀キセノンランプを光源としている。本装置から照射される UV の波長域は 240nm~400nm である。照射する際には本装置にライトガイドを介し、その先端に照射強度分布を均一にするための均一照射レンズ（浜松ホトニクス、E5147-06）を装着した。本試験における照射強度は 365nm 付近の波長において 28.9 mW/cm² であり、UV 照射量は 2.04×10^3 J/cm² とした。

5・2 変色度合いの評価法 試料の照射前後の変色度合いを数値で比較するために色差測定を行った。以下にその方法を述べる。まず図 2 に示すような UV 照射前後の試料の写真を撮影した。このとき照射前後の試料間に基準の色となる PEEK シート材を入れた。画像処理ソフト（WinROOF）を用いて照射前後の試料の写真を取り込み、図 2 で示す領域において、モニター上における RGB 値を求めた。測定された RGB 値を定量的に評価するため、国際照明委員会（CIE）の定める XYZ 表色系に変換した。変換式を以下に示す⁽³⁾。

$$X = 39.33 \cdot \left(\frac{R}{255}\right)^{2.2} + 36.51 \cdot \left(\frac{G}{255}\right)^{2.2} + 19.03 \cdot \left(\frac{B}{255}\right)^{2.2} \quad (1)$$

$$Y = 21.23 \cdot \left(\frac{R}{255}\right)^{2.2} + 70.10 \cdot \left(\frac{G}{255}\right)^{2.2} + 8.58 \cdot \left(\frac{B}{255}\right)^{2.2} \quad (2)$$

$$Z = 1.82 \cdot \left(\frac{R}{255}\right)^{2.2} + 11.17 \cdot \left(\frac{G}{255}\right)^{2.2} + 95.70 \cdot \left(\frac{B}{255}\right)^{2.2} \quad (3)$$

さらに XYZ 表色系から CIEL*a*b* 表色系に変換した。

$$L^* = 116 \cdot (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (4)$$

$$a^* = 500 \cdot \left\{ \left((X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3} \right) \right\} \quad (5)$$

Fig. 2 Photograph of the specimen surfaces intended to evaluate color difference of samples

$$b^* = 200 \cdot \left\{ \left(Y/Y_n \right)^{1/3} - \left(Z/Z_n \right)^{1/3} \right\} \quad (6)$$

ただし, $X_n=98.072$, $Y_n=100$, $Z_n=118.225$ とした。これらは光源により決まる定数である。CIEL*a*b*表色系において L^* は明暗, a^* は赤緑, b^* は黄青をそれぞれ表している。色差は式(7)で表される。

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

図2において UV 照射前の試料の領域①と UV 照射後の試料の領域④でそれぞれ L^* , a^* , b^* 値を測定し, ΔE を求めた。また PEEK シート材の領域②と③の色差 ΔE_{error} も求めた。これは照明のあたる角度の違いなどが原因で生じる差を考慮するためである。本試験では $\Delta E_{error}=1.0 \sim 1.3$ であり, 照射前後の試料の色差にはこの誤差が含まれることになる。

5.3 試験結果と考察 色差測定の結果を図3に示す。圧縮成形で作成した PEEK の UV 照射前後での色差 ΔE は 23.8 であった。図3より粒子径 30nm の TiO_2 を混合した試料の ΔE は TiO_2 濃度 1%, 5%, 10% において, PEEK に比べそれぞれ約 1.9, 約 0.8, 約 7.0 減少した。粒子径 270nm の TiO_2 を混合した試料の ΔE は TiO_2 濃度に比例して減少した。PEEK と比較した ΔE の減少値は TiO_2 濃度 1%, 10%, 20% において, それぞれ約 0.6, 約 3.8, 約 7.3 であった。誤差 ΔE_{error} を考慮すると, 粒子径 30nm の TiO_2 を混合した試料の中で TiO_2 濃度 1% と 5% の試料, また粒子径 270nm の TiO_2 を混合した試料の中で TiO_2 濃度 1% の試料において, ΔE は PEEK と同程度であった。一方, TiO_2 濃度 10% 以上の試料における ΔE は, いずれの TiO_2 粒子径とともに PEEK に比べて明らかに減少した。

Fig. 3 Color difference of PEEK and composites

今回圧縮成形で作成した試料のうち最も色差が小さかったのは粒子径 270nm の粒子を 20% 混合した材料であった。材料表面の変色度合いが小さいことは表面部の化学的構造が UV によって変化しにくいことを表している。この観点で材料の耐 UV 性を評価すると, この材料が本実験で作成した材料の中で最も高い耐 UV 性を備えていると判断できる。

6. 結 言

PEEK の耐 UV 性を向上させるために PEEK に TiO_2 の微粒子を分散させた新たな複合材料を作成し, 硬さ試験と UV 照射試験を行った。以下に結果を示す。

- (1) 複合材料に硬さ試験を行なった結果, PEEK 粉末のみで作成した材料よりも硬さを増加させることができた。これにより複合材料の作成指針を得ることができた。
- (2) 複合材料に UV 照射試験を行った。そして UV 照射による材料の変色度合いを定量的に評価することを試みた。その結果, 粒子径 270nm の TiO_2 を 20% 混合した材料が最も高い耐 UV 性を示した。

文 献

- (1) Nakamura, T., Nakamura, H. and Shimamura, H., Effects of LEO Environment on Tensile Properties of PEEK Films, *Proceedings of the 9th International Conference, Protection of Materials and Structures from Space Environment*, American Institute of Physics, (2009), pp. 127-136.
- (2) Hongxia, Z. and Robert, L., A study on the photo-degradation of zinc oxide filled polypropylene nanocomposites, *Polymer*, Vol.47, (2006), pp. 3207-3217.
- (3) The Color Science Association of Japan ed., *Handbook of Color Science*, (1999), p1141, University of Tokyo Press.