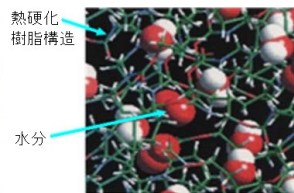


複合材の急速吸湿法の開発

Accelerated Water Absorption Method for Composite Materials



堀 苑 英 毅*¹
Hideki Horizono

石 川 直 元*¹
Naomoto Ishikawa

国 岡 正 雄*²
Masao Kunioka

島 田 富 夫*³
Tomio Shimada

複合材部品を開発する際、長期間運用により吸湿した後の強度、剛性低下を想定して設計を行っている。しかしながら、開発評価時に、吸湿状態を短時間で模擬することは困難であり、高湿度環境で時間をかけて吸湿させる手法が一般的である。本稿では、複合材の評価期間の短縮に向けた、新しい急速吸湿手法について提示する。

1. はじめに

輸送機器、環境エンジニアリング分野では、エポキシ樹脂系複合材など新規複合材の適用が拡大している。エポキシ樹脂複合材は長期間の運用環境に暴露させると、大気中の水分を吸湿し、複合材の強度、剛性が低下する。そこで、複合材の部材設計においては、吸湿による強度、剛性低下分を見込んだ特性をもとに設計を進めている。このような背景から、新規樹脂系複合材部材の開発ステージでは、運用環境での吸湿後の強度、剛性を短時間で評価する技術の精度アップが求められる。

本稿では、エポキシ樹脂複合材を対象に、複合材中への水分の拡散の観点から、急速吸湿条件の設定、検証を行った結果について報告する。

2. 急速の考え方

急速吸湿法の条件設定として、以下のような流れで試験、検討を行った。

- ① 急速吸湿となる条件の設定
- ② 急速吸湿の繰り返しによる再現性の検証と劣化有無の確認

2.1 吸湿付加の必要性

前述のように、エポキシ樹脂複合材は長期間の運用中に大気中の水分を平衡状態に達するまで吸湿する。吸湿によりエポキシ樹脂の運動性が高まるため、複合材の強度、剛性が低下する。そこで、複合材の部材設計においては、吸湿による強度、剛性低下分を見込んだ特性をもとに設計を進めている。具体的には、[図1](#)に示すように成形後の複合材を対象に吸湿パラメータを取得し⁽¹⁾、長期運用環境(複合材の運用温度としては、通常 80°C以下が想定される)における最終的な平衡吸湿量を予測する。その後、その平衡吸湿量に達するまで吸湿させた複合材部材を対象に設計データを取得する流れとなる。

そこで、規定の吸湿量に到達させるには、大型、厚板部材では100日以上という長い時間を要するため、短期間で評価できるよう急速吸湿させる試験法の構築が望まれる。

*1 総合研究所製造研究部複合材研究室 主席研究員

*2 産業技術総合研究所機能化学研究部門高分子化学グループ グループ長

*3 産業技術総合研究所機能化学研究部門高分子化学グループ 研究員

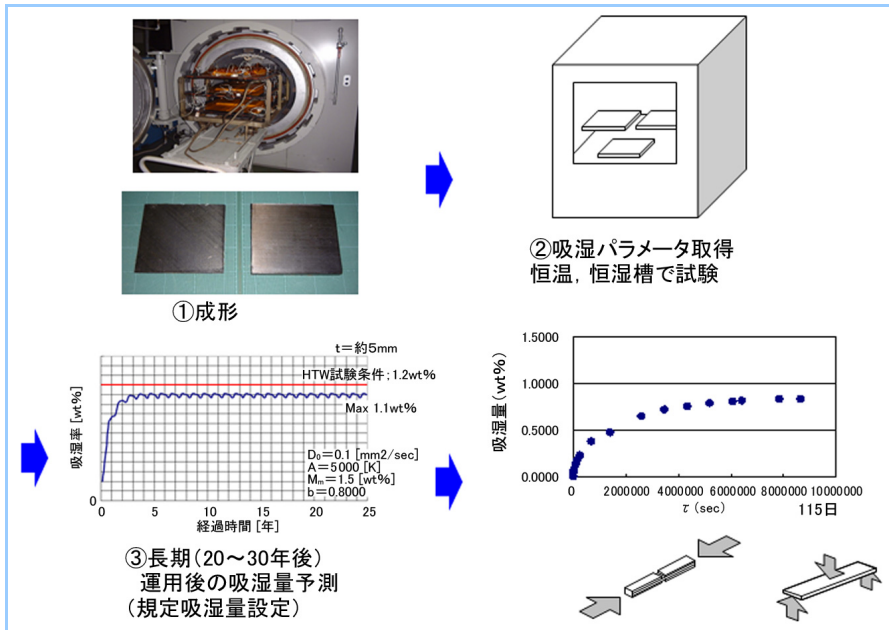


図1 吸湿影響評価の流れ

2.2 吸湿の形態

エポキシ樹脂中への吸湿は、[図2](#)に示すように、樹脂の三次元架橋構造中への水、もしくはクラスターの拡散により生じる。吸湿は表層からの拡散にて進行することが想定される。[図3](#)に示すように、初期は表層での水分濃度が高く、板厚中央では濃度が低い状態であるが、時間経過に伴い、表層、中央での水分濃度が均一化される、という挙動が予想される。

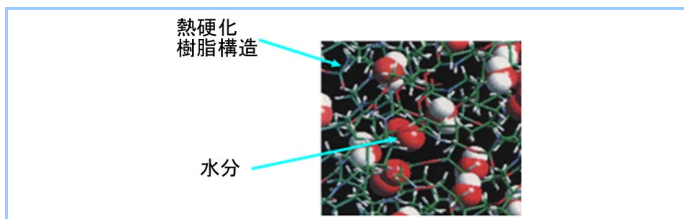


図2 マトリックス樹脂中への水の拡散

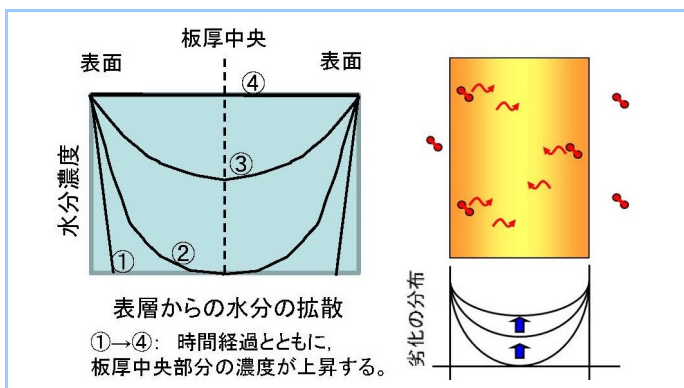


図3 水分拡散における板厚方向濃度分及び劣化の分布

3. 急速吸湿に関する検討

板厚数mmの複合材の平衡吸湿状態を得るためには、温度 80℃、湿度 85%で、半月から1ヶ月以上を要する。[図4](#)に板厚約1mmの供試体を対象にした吸湿挙動を示す。

吸湿速度を上げるためには、温度を上げる必要があるが、100℃以上に温度を上昇させれば、水は蒸発し、単に乾燥状態となってしまふ。そこで、水蒸気を保ったまま温度を上げる方法として、オートクレーブ加圧システムが考えられる。加圧システムは、食料品や医療機器を蒸気滅菌する方法として実績が豊富で、将来性、汎用性が高い。本研究では、[図5](#)に示す国立研究開発法人

産業技術総合研究所保有の実験室滅菌システム用のオートクレーブ(AC)装置 LSX-500 を使用した。

供試体としては、180℃硬化、繊維体積含有率(Vf)が約 55%の炭素繊維強化/エポキシ樹脂マトリックス複合材(CFRP)を適用した。

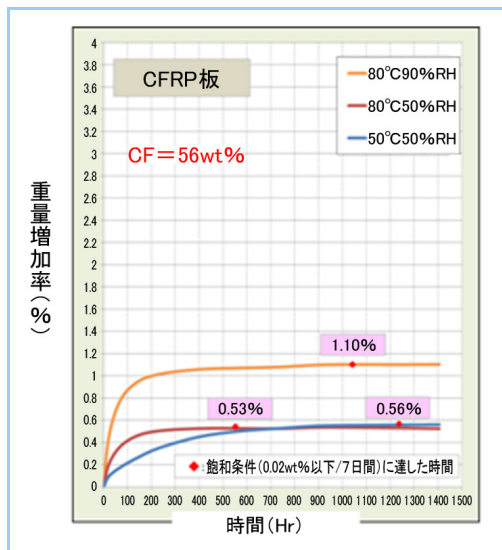


図4 複合材の吸湿挙動



図5 オートクレーブ

3.1 急速吸湿条件の検討

急速吸湿条件の検討として、各温度で急速吸湿挙動を評価した。120℃より高い温度では強度物性の低下が見られたため、温度としてよりマイルドな 120℃を急速吸湿条件として設定した。1.5 mm厚さの CFRP に対する吸湿挙動の結果を図6に示す。120℃、0.2MPa での急速吸湿では 60 時間で飽和に達し、86 時間まで吸湿量が変化せず一定値を示した。96 時間で吸湿量が低下した理由は明確化できていないが、CFRP 物性が低下していないことを確認した上で今回の急速吸湿を付加する時間は“72 時間”とした。この時間は、80℃、90%RH の環境で平衡まで吸湿させるために要する時間(約 700 時間)の 10 倍の加速となっている。

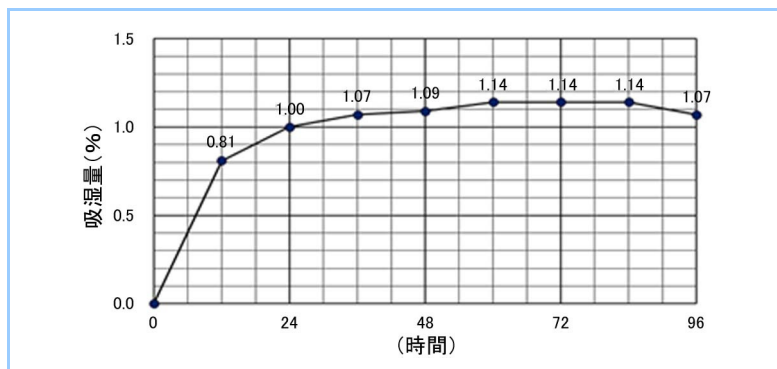


図6 急速吸湿条件(120℃)での吸湿挙動

また、内部への水分の拡散を確認するため、重水を吸湿させ、赤外吸収(IR)による検出を行った結果を表1に示す。基準ピークを 1640cm⁻¹として、重水由来のピーク 2480cm⁻¹を規格化して濃度を検定した。重水の存在量は、表面と板厚中央でほぼ等しいことが確認でき、本急速吸湿条件により内部まで重水が浸透していることが確認できた。

表1 重水ピークの吸光度比

	吸光度比(I ₂₄₈₀ /I ₁₆₄₀)の平均
急速吸湿後の表面	0.12
急速吸湿後の中央	0.11

他の同系統のエポキシ系 CFRP では、水分拡散の活性化エネルギーとして約 47kJ/mol の値を得ており、85℃を基準として考えると、120℃に上げることにより約4倍の加速が見込まれる。温度による拡散の加速、及び環境中(オートクレーブ中)の水分濃度の高濃度化(相対湿度 100% RH)により吸湿が加速されていると考えられる。

3.2 急速吸湿の再現性、及び CFRP 物性への影響評価

図7に急速吸湿-減圧乾燥繰り返しサイクルにおける吸湿率の変化を示す。本試験は同一サンプル(n=3)を飽和後及び絶乾後に質量測定をしたものである。吸湿、乾燥の繰り返しにより、飽和吸湿率が 1.77%から、0.1%ずつ減少した。これは、ゲル等の含水物質でも観測される現象であり、一度、乾燥状態にすると吸湿に関与する分子構造の領域で分子同士の圧密化が進行し、再吸湿の度合いが減少するという現象が考えられる。

次に、急速吸湿-減圧乾燥繰り返しサイクルにおける曲げ強度への影響を評価した。曲げ試験は、15×100×1.5 mmの供試体を適用し、スパン間距離、60 mmの3点曲げ試験で評価を行った。図8に急速吸湿-減圧乾燥繰り返しサイクルにおける曲げ強度を示す。繰り返しによる強度変化は見られず、本条件では劣化は起こっていないことが確認できた。

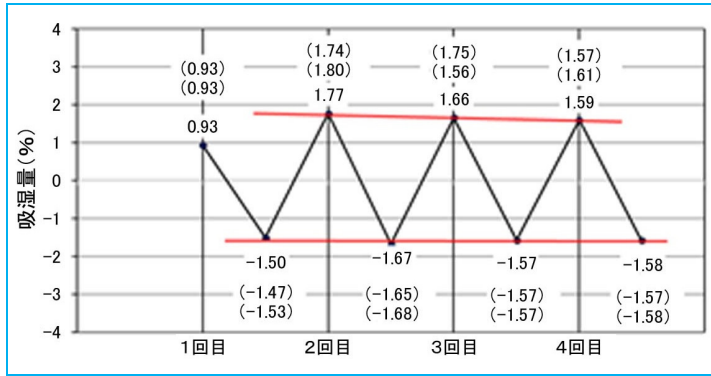


図7 高速吸湿(120℃, AC3日間)と減圧乾燥(100℃, 3日)を繰り返した際の吸湿率変化

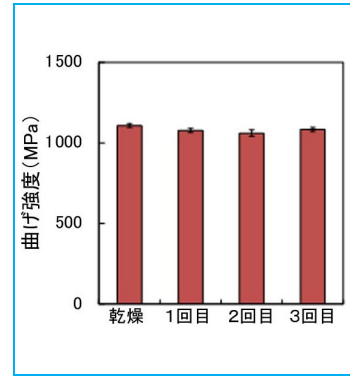


図8 高速吸湿(120℃, AC3日間)と減圧乾燥(100℃, 3日)を繰り返した際の曲げ強度

さらに、急速吸湿-減圧乾燥繰り返しサイクルにおける粘弾性特性への影響を評価した。まず、強度が低下する条件(160℃×7日)での粘弾性特性の変化を図9に示す。特に、損失弾性率(歪変化に遅れて反応する弾性率)、tan δ (損失弾性率と貯蔵弾性率の比。粘性特性が顕著になると増加する)の変化が顕著に表れる。損失弾性率を見ると、2つのピークが観察され、初期は2つのピーク高さ比率(低温ピーク/高温ピーク)はほぼ1だが、160℃×7日負荷後の条件では、温度に対して右肩下りの挙動を示す。tan δ に関しても、2つのピーク比率に着目すると、初期は 0.24 だが、160℃×7日負荷の条件では、低温側のピークが大きくなり、比率が 0.54 と変化する。

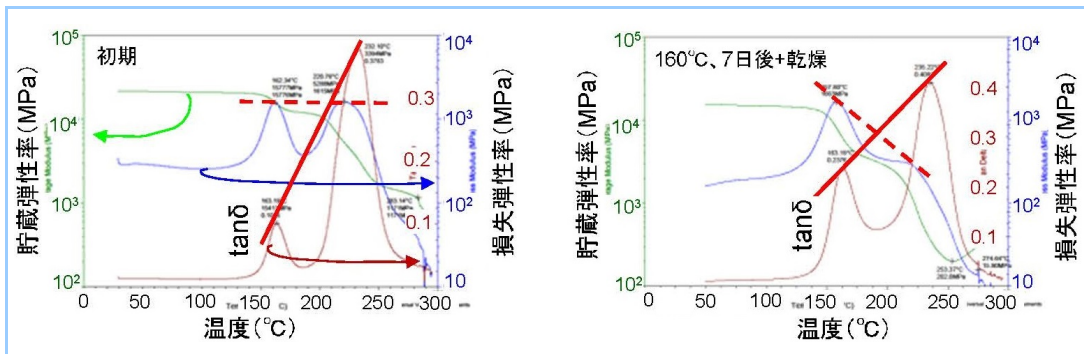


図9 高速吸湿(160℃, AC7日間)と減圧乾燥(100℃, 3日)後の粘弾性特性の変化

一方、急速吸湿条件での繰り返しサイクル(絶乾後)における粘弾性特性の変化を図 10 に示す。損失弾性率のピーク比率はほぼ1で繰り返しにより変化しない。また、 $\tan \delta$ の2つのピーク比率は、初期の0.24 に対し、繰り返し後でも0.23~0.26を示す。このように、貯蔵弾性率(歪変化に直接反応する弾性率)、損失弾性率及び $\tan \delta$ のピーク位置やピーク比率は変化しておらず、マトリックス樹脂の分子運動性に影響するような変化は起こっていないことが推測される。

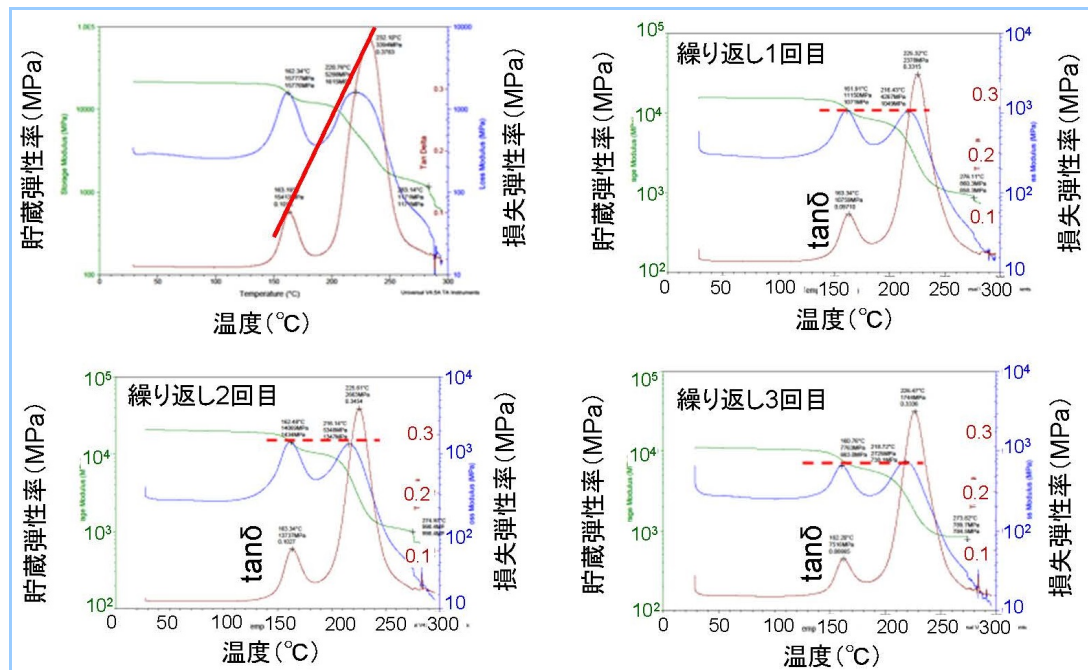


図 10 高速吸湿(120°C, AC3日間)と減圧乾燥(100°C, 3日)を繰り返した際の粘弾性特性の変化

以上のことから、120°C、0.2MPa×72 時間という条件で急速吸湿が可能であり、かつ劣化が起きない条件であることを確認できた。一方、規定の吸湿量に達するまでに時間がかかる厚板部材については、吸湿時間経過後の物性についてクーポンレベルで強度、粘弾性等に変化がないことを確認した上で、本急速吸湿条件を適用する必要がある。

本急速吸湿法は、産業技術総合研究所にてISO規格化に向けた活動を進めており、日本プラスチック工業連盟規格部会に設置されている技術委員会において審議中である。

4. まとめ

物性に影響しないレベルでの急速吸湿手法を検討し、以下の知見を得た。

- ・ 板厚約1.5mmの部材を対象に、120°C、0.2MPa×72時間の条件で、10倍程度の急速吸湿が可能であった。
- ・ 急速吸湿と乾燥の繰り返しも可能であり、強度、粘弾性に影響がなく、劣化が起きない条件であることを検証した。

このような急速吸湿手法の適用により新規複合材の部材開発、設計期間の短縮化に繋がってきたい。最後に、本研究は産業技術総合研究所との共同研究の成果によるものであり、ご支援に対し感謝致します。

参考文献

- (1) Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials, ASTM D5229/D5229-14, 2014