

JAERI - M
87-197

PEEKをマトリックスとした繊維強化複合材料の
低温・高温特性に及ぼす電子線照射効果

1987年11月

貴家 恒男・坂井 英男*・小田島敏浩*
中倉 敏行*・升谷 正宏*・瀬口 忠男

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

PEEKをマトリックスとした繊維強化複合材料
の低温・高温特性に及ぼす電子線照射効果

日本原子力研究所高崎研究所開発部

貴家 恒男・坂井 英男*・小田島敏浩*

中倉 敏行*・升谷 正宏*瀬口 忠男

(1987年10月29日受理)

ポリアリルエーテル・エーテル・ケトン (PEEK) をマトリックスとした炭素繊維強化複合材料 (PEEK-CF) を調製し、低温・高温の機械特性に及ぼす電子線照射効果および照射後の熱履歴の効果の検討を行った。PEEK-CFは77Kに冷却すると曲げ強度が室温よりも20%程度大きくなった。照射試料では測定値の偏差が大きくなる傾向を示したが、120MGyの照射後も、77Kにおける強度および弾性率はほとんど変化しなかった。未照射のPEEK-CFの曲げ強度および曲げ弾力率は測定温度の上昇とともに低下し、PEEKのガラス転移温度直下の140℃では室温における値の約70%であった。しかし、照射試料では線量の増大とともに強度および弾性率ともに大きくなり、120MGy照射した試料の140℃における特性値は室温で測定した未照射試料の値とほぼ同程度となった。この様な照射による高温機械特性の改善は放射線架橋によるガラス転移温度の上昇によりもたらされることが粘弾性測定から明らかにされた。

PEEKのガラス繊維強化複合材料 (PEEK-GF) を調製し、その電子線照射を検討した。未照射のPEEK-GFはエポキシ樹脂をマトリックスに用いたGFRPと同等な初期特性を示したが、線量の増大に伴い曲げ強度および弾性率が低下した。層間せん断強度 (ILSS) が線量とともに低下すること、および応力～歪曲線の解析から、層間はく離により破壊していることが明らかとなった。また、破壊面の電子顕微鏡観察から照射により繊維とマトリックスの界面の接着性が低下し、このため層間はく離が起こることが示唆された。

Effects of Electron Beam Irradiation on Mechanical
Properties at Low and High Temperature of Fiber Reinforced
Composites Using PEEK as Matrix Material

Tsuneo SASUGA, Hideo SAKAI*, Toshikazu ODAJIMA*
Toshiyuki NAKAKURA*, Masahiro MASUTANI* and Tadao SEGUCHI

Department of Development
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received October 29, 1987)

Carbon fiber reinforced composite (PEEK-CF) using polyarylether-ether-ketone (PEEK) as a matrix material was prepared and the electron beam radiation effects on the mechanical properties at low and high temperature and the effects of annealing after irradiation were studied. Cooling down to 77 K, the flexural strength of PEEK-CF increased to about 20% than that at room temperature. The data of flexural strength for the irradiated specimens showed some scattering, but the strength and modulus at 77 K were changed scarcely up to 120 MGy. The flexural strength and modulus in the unirradiated specimen decreased with increasing of measurement temperature, and the strength at 140 °C, which is the just below temperature of the glass transition of PEEK, was to 70% of the value at room temperature. For the irradiated specimens, the strength and modulus increased with dose and the values at 140 °C for the specimen irradiated with 120 MGy were nearly the same with the unirradiated specimen measured at room temperature. The improvement of mechanical properties at high temperature by irradiation was supported by a viscoelastic measurement in which the glass transition shifted to the higher temperature by the radiation-induced crosslinking.

A glass fiber reinforced PEEK composite (PEEK-GF) was prepared and

* Mitui Toatsu Chemicals, Inc.

its irradiation effects by electron beam was studied. Unirradiated PEEK-GF showed the same performance with that for GFRP of epoxide resin as matrix material, but by irradiation the flexural strength and modulus decreased with dose. It was revealed that this composite was destroyed by delamination because inter laminar shear strength (ILSS) decreased with dose and analysis of the profile of S-S curve showed typical delamination. Fractography by electron microscopy supported the delamination which is caused by the lowering of adhesion on interface between the fiber and matrix with increase of dose.

Keywords: PEEK, Carbon Fiber Composite, Glass Fiber Composite, Electron Beam, Flexural Strength, ILSS, Fractography, Viscoelastic Properties, Low Temperature Properties, High Temperature Properties

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	1
2.1 試料の調製	1
2.2 電子線照射	2
2.3 物性測定	2
3. 結果と考察	3
3.1 炭素繊維の表面処理による効果	3
3.2 照射による低温・高温特性の変化	3
3.3 照射後の熱履歴	5
3.4 ガラス繊維強化複合材料	5
4. まとめ	6
謝 辞	7
引用文献	7

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Preparation of samples	1
2.2 Irradiation of electron beam	2
2.3 Measurements of properties	2
3. Results and discussion	3
3.1 Effects of treatment of carbon fiber surface	3
3.2 Changes in properties at low and high temperature by irradiation	3
3.3 Effects of thermal treatment after irradiation	5
3.4 Glass fiber reinforced composite	5
4. Summary	6
Acknowledgement	7
References	7

1. はじめに

ポリアリルエーテル・エーテル・ケトン (PEEK)、ポリフェニレンサルファイド (PPS) などの熱可塑性ポリマーをマトリックに用いた炭素繊維強化複合材料の開発が進み、その性能が注目されている^{1,2}。国内では、三井東圧化学³が、ポリエーテルスルホン (PES) および PEEK をマトリックスに用いた炭素繊維 (CF) 強化複合材料 (それぞれ PES-CF, PEEK-CF) を開発している。これらの材料を放射線場で使用するためには、耐放射線性に関する知見が必要である。これまでに PES-CF, PEEK-CF の電子線照射効果の検討を原研と三井東圧化学³との共同研究で行い、PEEK-CF は 180 MGy の大線量照射後でも、曲げ強度、弾性率、層間せん断強度などの室温における機械的特性の低下がほとんど起こらないことを見出した^{3,4}。

実際に材料が使用される環境は多様であり、高速中性子増殖炉、宇宙、核融合環境では高温・低温、あるいは繰り返しの熱応力や機械的応力のもとで大線量の放射線にさらされる。このような環境で材料を使用するためには、高温・低温特性に及ぼす照射効果、照射後の熱履歴による特性変化、応力下での照射効果などに関する知見が不可欠である。本研究では PEEK-CF を電子線照射した後、高温および低温で機械的的特性試験を行い、機械特性に及ぼす照射効果を検討するとともに、照射後の熱履歴による効果の検討を行った。

磁場とじ込め型の核融合炉 (トカマク型) に使用される材料は、速中性子と誘導放射能による大線量の放射線照射を受ける。トカマク型核融合炉に用いられる超電導マグネットの絶縁材料やマグネット容器材料にはガラス繊維強化複合材料の使用が検討されており、高い耐放射線性を有する複合材料が求められている。耐放射線性が高い PEEK-CF はこれらの材料として有望と思えるが、炭素繊維の電気伝導性が問題となる。このことを考慮して、電気絶縁性のガラス繊維 (GF) で補強した PEEK-GF 複合材料の耐放射線性を同時に検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

二種類の PEEK-炭素繊維強化複合材料 (PEEK-CF) を調製した。一つは、前処理を一切していない繊維を用いた材料であり、もう一つは溶媒で洗浄した繊維を使用した材料である。炭素繊維には東レのトレカ # 6142 平織り織布を用い、PEEK を直接熱溶融合浸させ、繊維含有率 (V_f) 58% のプリプレグを調製した。このプリプレグを 500 mm × 500 mm に切出し、130°C で 2 時間温風循環式乾燥機中で乾燥した後、18 枚積層し、390°C の金型に入れて、0.5 MPa で 10 分間予熱後、8 MPa で 30 分間加圧成型した。その後この圧力を保ったまま、10°C/min の冷却速度で 130°C まで降温した。試料の厚さは約 2 mm である。成型後、徐冷しているためにマトリック

1. はじめに

ポリアリルエーテル・エーテル・ケトン (PEEK), ポリフェニレンサルファイド (PPS) などの熱可塑性ポリマーをマトリックに用いた炭素繊維強化複合材料の開発が進み, その性能が注目されている^{1,2}。国内では, 三井東圧化学³が, ポリエーテルスルフォン (PES) および PEEK をマトリックスに用いた炭素繊維 (CF) 強化複合材料 (それぞれ PES-CF, PEEK-CF) を開発している。これらの材料を放射線場で使用するためには, 耐放射線性に関する知見が必要である。これまでに PES-CF, PEEK-CF の電子線照射効果の検討を原研と三井東圧化学³との共同研究で行い, PEEK-CF は 180 MGy の大線量照射後でも, 曲げ強度, 弾性率, 層間せん断強度などの室温における機械的特性の低下がほとんど起こらないことを見出した^{3,4}。

実際に材料が使用される環境は多様であり, 高速中性子増殖炉, 宇宙, 核融合環境では高温・低温, あるいは繰り返しの熱応力や機械的応力のもとで大線量の放射線にさらされる。このような環境で材料を使用するためには, 高温・低温特性に及ぼす照射効果, 照射後の熱履歴による特性変化, 応力下での照射効果などに関する知見が不可欠である。本研究では PEEK-CF を電子線照射した後, 高温および低温で機械的的特性試験を行い, 機械特性に及ぼす照射効果を検討するとともに, 照射後の熱履歴による効果の検討を行った。

磁場とじ込め型の核融合炉 (トカマク型) に使用される材料は, 速中性子と誘導放射能による大線量の放射線照射を受ける。トカマク型核融合炉に用いられる超電導マグネットの絶縁材料やマグネット容器材料にはガラス繊維強化複合材料の使用が検討されており, 高い耐放射線性を有する複合材料が求められている。耐放射線性が高い PEEK-CF はこれらの材料として有望と思えるが, 炭素繊維の電気伝導性が問題となる。このことを考慮して, 電気絶縁性のガラス繊維 (GF) で補強した PEEK-GF 複合材料の耐放射線性を同時に検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

二種類の PEEK-炭素繊維強化複合材料 (PEEK-CF) を調製した。一つは, 前処理を一切していない繊維を用いた材料であり, もう一つは溶媒で洗浄した繊維を使用した材料である。炭素繊維には東レのトレカ # 6142 平織り織布を用い, PEEK を直接熱溶融合浸させ, 繊維含有率 (V_f) 58% のプリプレグを調製した。このプリプレグを 500 mm × 500 mm に切出し, 130°C で 2 時間温風循環式乾燥機中で乾燥した後, 18 枚積層し, 390°C の金型に入れて, 0.5 MPa で 10 分間予熱後, 8 MPa で 30 分間加圧成型した。その後この圧力を保ったまま, 10°C/min の冷却速度で 130°C まで降温した。試料の厚さは約 2 mm である。成型後, 徐冷しているためにマトリック

スのPEEKは最高結晶化度（～25%）に近い結晶化度を有している。

ガラス繊維強化複合材料（PEEK-GF）では平織りガラス繊維織布（富士ファイバーFECZ-1820-21G）を用い、アセトンで洗浄後複合化した。試料の調製方法はPEEK-CFの場合と同じで、 V_f はPEEK-CFと同じく58%であるが、繊維径の違いにより、試料の厚さは約1.5 mmとなった。

2.2 電子線照射

電子加速器は日本原子力研究所高崎研究所の2号加速器（ダイナミトロンIEA-3000-25-2型）を用いた。2.3項で述べるような寸法に切出した物性測定用の試料をビーム窓下39.5 cmに置き、加速電圧2.0 MV、電流2.7 mAの電子線を幅6 cm、長さ方向60 cmにスキャンさせ空气中で照射した。CTA（三酢酸セルロース）フィルム線量計を用いて測定した線量率は5 kGy/sであった。このような高線量率で試料をそのまま照射すると試料温度が上昇するので、試料を50 μ mのアルミフォイルに包み、ステンレス製の水冷板に密着させて照射した。この方法で試料温度を50°C以下に押さえることができた。金属盤に試料を密着して照射すると、試料の下面は後方散乱のために吸収線量が増大するが、後方散乱の効果は厚さ方向で100 μ m程度なので、特にこの補正は行わず、線量率と照射時間の積で吸収線量を表示した。

2.3 物性測定

放射線照射による材料の劣化は主に三点曲げ試験およびショートビーム法による層間せん断強度（ILSS）の測定で評価した。これまで、PEEK-CFの曲げ試験は巾15 mm厚さ2 mmの試料に対してスパン64 mm（スパン比32）で行っていたが、照射後に熱処理や高温測定を行うために小型の試料（巾6.5 mm厚さ2 mm）を用い、スパン35 mmで行った。荷重速度はこれまでと同じく2 mm/minである。試験温度は室温、液体窒素温度、および高温（80, 100, 140, 180°C）とした。高温での測定は空気循環式の恒温槽中で行い、液体窒素温度での試験は試料を液体窒素中に浸漬して行った。

試料寸法およびスパン比を変更したことにより、測定値に差が生じ、これまでのデータと直接比較できなくなる恐れがあるため、同じ積層板から切出した未照射の試料についてスパン比の影響を調べた。その結果を下表に示す。

	曲げ強度	弾性率
巾15 mm, スパン64 mm	646 MPa	49.8 GPa
巾6.5 mm, スパン35 mm	655 MPa	43.9 GPa

巾の狭い試料の弾性率はやや小さい値を示すが、これまでのデータとの比較が充分可能であると思われる。

PEEK-GFの曲げ試験は巾8.5 mm厚さ1.5 mm試料に対し、スパン22.7 mmで荷重速度2 mm/minで行い、測定温度は室温のみである。ILSS測定はいずれの試料も15×15 mm、ス

パン 8mm で荷重速度 2mm/min で室温で行った。

放射線照射後の熱履歴効果は、照射した試料を空気循環式の恒温槽で 80, 120 および 150°C でそれぞれ 2 時間熱処理を行った後、室温で曲げ試験で評価した。

動的粘弾性測定は 4 プライの試料を特別に製作し振り自由減衰型の装置 (RESCHA RD-1100 AD) を用い、-160 ~ 320°C, 0.5 ~ 2 Hz の条件で測定した。試料の大きさは 100 mm × 100 mm である。曲げ試験後の破断面観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 炭素繊維の表面処理による効果

洗浄などの処理を一切してない炭素繊維織布を用いて複合化した PEEK-CF 複合材料とあらかじめ炭素繊維織布を溶媒で洗浄後 PEEK と複合化した材料の曲げ強度、曲げ弾性率、ILSS と線量との関係を図 1 に示す。未照射試料では曲げ強度および曲げ弾性率は両試料で変わらず、180 MGy の大線量照射後も未照射試料と同じ値を保持している。ILSS も放射線照射の影響をほとんど受けていない。

図 2 に洗浄していない繊維を用いた材料の曲げ試験後の破断面の状態を示す。10 および 30 MGy 照射した試料ではマトリックスの部分が引き伸ばされ、引き裂かれて破壊した様子を示していることから、この複合材料では繊維とマトリックス間のはく離は起こらず、界面の接着性が良いことが伺われる。大線量照射後の破断面の状態も前報⁴で示した洗浄した繊維を用いた材料の破断面の状態とほとんど一致しており、繊維破断で破壊していることが分かる。

このように、炭素繊維の前処理によって初期特性および照射による特性変化には相違が認められなかったため、以後の実験では洗浄後複合化した材料のみを用いた。

3.2 照射による低温・高温特性の変化

図 3-a, b に照射後、77 K で測定した曲げ強度、曲げ弾性率および亀裂成長エネルギーと線量の関係を示した。亀裂成長エネルギーは最大応力に達したあとの応力を変位で積分して求めた。エポキシ系マトリックスを用いた炭素繊維複合材料では 77 K あるいは 4.2 K の低温における強度、弾性率は室温測定の場合とほとんど変わらないことが報告されているが⁵、未照射の PEEK-CF の強度は室温で測定値よりやや (1.14 倍) 大きくなる。PEEK は 77 K では非常に脆くなることが報告されているが⁶、マトリックス樹脂として用いる場合には低温でも十分な性能を保持していることを示している。照射試料では測定値の誤差が大きくなるが、特性値そのものの低下は少ない。図 3-b に示した亀裂成長エネルギーは線量とともに増大し、層間のはく離がやや起きやすくなっているものと推定されるが、この材料の低温特性は照射によってもほとんど低下しないと結論される。

パン 8mm で荷重速度 2mm/min で室温で行った。

放射線照射後の熱履歴効果は、照射した試料を空気循環式の恒温槽で 80, 120 および 150°C でそれぞれ 2 時間熱処理を行った後、室温で曲げ試験で評価した。

動的粘弾性測定は 4 プライの試料を特別に製作し振り自由減衰型の装置 (RESCHA RD-1100 AD) を用い、-160 ~ 320°C, 0.5 ~ 2 Hz の条件で測定した。試料の大きさは 100 mm × 100 mm である。曲げ試験後の破断面観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 炭素繊維の表面処理による効果

洗浄などの処理を一切してない炭素繊維織布を用いて複合化した PEEK-CF 複合材料とあらかじめ炭素繊維織布を溶媒で洗浄後 PEEK と複合化した材料の曲げ強度、曲げ弾性率、ILSS と線量との関係を図 1 に示す。未照射試料では曲げ強度および曲げ弾性率は両試料で変わらず、180 MGy の大線量照射後も未照射試料と同じ値を保持している。ILSS も放射線照射の影響をほとんど受けていない。

図 2 に洗浄していない繊維を用いた材料の曲げ試験後の破断面の状態を示す。10 および 30 MGy 照射した試料ではマトリックスの部分が引き伸ばされ、引き裂かれて破壊した様子を示していることから、この複合材料では繊維とマトリックス間のはく離は起こらず、界面の接着性が良いことが伺われる。大線量照射後の破断面の状態も前報⁴で示した洗浄した繊維を用いた材料の破断面の状態とほとんど一致しており、繊維破断で破壊していることが分かる。

このように、炭素繊維の前処理によって初期特性および照射による特性変化には相違が認められなかったため、以後の実験では洗浄後複合化した材料のみを用いた。

3.2 照射による低温・高温特性の変化

図 3 - a, b に照射後、77 K で測定した曲げ強度、曲げ弾性率および亀裂成長エネルギーと線量の関係を示した。亀裂成長エネルギーは最大応力に達したあとの応力を変位で積分して求めた。エポキシ系マトリックスを用いた炭素繊維複合材料では 77 K あるいは 4.2 K の低温における強度、弾性率は室温測定の場合とほとんど変わらないことが報告されているが⁵、未照射の PEEK-CF の強度は室温で測定値よりやや (1.14 倍) 大きくなる。PEEK は 77 K では非常に脆くなることが報告されているが⁶、マトリックス樹脂として用いる場合には低温でも十分な性能を保持していることを示している。照射試料では測定値の誤差が大きくなるが、特性値そのものの低下は少ない。図 3 - b に示した亀裂成長エネルギーは線量とともに増大し、層間のはく離がやや起きやすくなっているものと推定されるが、この材料の低温特性は照射によってもほとんど低下しないと結論される。

PEEK-CFを120 MGyまで電子線照射した後、室温、100、140、180°Cで測定した曲げ強度および曲げ弾性率の線量に対する変化を図4-a, bに示す。室温で測定した場合には、120 MGyまでの照射では曲げ強度および曲げ弾性率は変化していないと見做せる。測定温度を100°Cに上げると、未照射試料の曲げ強度および弾性率はやや低下するが、照射試料では線量とともに大きくなり、60 MGy以上照射した試料では、室温における値とほぼ同等になる。PEEKのガラス転移温度(153°C)直下の140°Cで測定すると、未照射試料の曲げ強度は約500 MPaと室温における値の70%に低下する。同時に曲げ弾性率も低下するが、強度の低下に比べて少ない。これに対して、照射試料の曲げ強度および弾性率は線量とともに増大し、120 MGy照射した試料の曲げ強度はほぼ室温における未照射試料の値に近づいている。PEEKのガラス移転温度以上の180°Cで測定すると、未照射試料の強度は室温の値の約半分まで低下し、弾性率も約70%に低下する。しかしこの温度でも、照射によって強度および弾性率は線量の増大とともに大きくなるのが認められる。

図5は未照射試料および照射した試料の代表的な応力～歪曲線(S-Sカーブ)である。未照射試料のS-Sカーブは、測定温度100°Cまでは最大応力に達した後、一挙に応力が低下するが、140°C以上では最大応力に達した後、段階的に応力が低下する。このことは100°C以下では繊維破断が一挙に起こるのに対して、高温になるとマトリックスが軟化するため、繊維の破断が段階的に起こるようになったためと解釈できる。

一方、照射試料では線量の増大とともに最大応力に達した後の段階的な応力の低下が認められなくなる。これは照射によりマトリックス中で架橋が進み、軟化温度が高温に移動した結果、140°Cでも未照射試料を室温で測定したS-Sカーブに近い挙動を示すようになったと考えられる。

図6はPEEK-CFの未照射試料および照射した試料の力学損失と剛性率の温度依存性を示したものである。未照射試料には-100°C付近と150°Cに損失ピークが認められる。それぞれを α および β 分散ピークと名付ける。PEEKのような剛直性の分子鎖を持つポリマーの α 分散は主鎖そのものの局所的な分子運動に帰属されている。具体的にはジフェニルエーテル、ジフェニルケトンおよびこれらがいくつか連なったセグメントの運動と考えてよい。照射により α 分散ピーク温度と形状が変化する。このことは運動モードが変化していることを意味し、これらのユニットが損傷を受けていることが分かる。特に、-40°Cから室温にかけて損失強度が低下するのは結晶と非晶との界面に存在する分子鎖が損傷を受けたためと解釈されている⁷。

β 分散域では剛性率が低下する。この事実および非晶性PEEKの粘弾性挙動の解析から、 β 分散はガラス転移に伴う三次元的な分子運動に帰属される。この測定のような低周波数領域の実験から得られる β 分散のピーク温度はディラトメリー法など比較的ゆっくりとした昇温速度で測定して得られるガラス転移温度(T_g)とよく一致する。したがって、図6の結果は照射により T_g が上昇することを意味し、30 MGyの照射で T_g は153°Cから156°Cに、120 MGyの照射で177°Cに上昇したことになる。照射による T_g の上昇は分岐の生成あるいは架橋の生成が起きたことを示唆するが、非結晶のPEEKについての同様な実験から、架橋が生成したためであることが明らかにされている⁷。これらの粘弾性挙動の解析からPEEKは電子線照射により、主に架橋が起きると結論される。

分子運動性の変化と照射後の高温特性の変化と間に良い相関が見られる。すなわち、未照射試料のガラス転移温度直下の 140°C ではすでに分子鎖の三次元的運動が起り始めているために、未照射試料では強度および弾性率が低下するが、照射試料ではガラス転移温度の上昇と架橋の生成のために線量と共に強度、弾性率とも増大したと説明できる。

3.3 照射後の熱履歴

図7はPEEK-CFに電子線を30～120 MGy照射し、80, 120, 150°Cの各温度で2時間熱処理した後、室温で測定した曲げ強度および曲げ弾性率と線量との関係を示したものである。この実験結果から、照射後の短時間の熱処理は機械的特性にほとんど影響を与えないことが分かる。図8は先の図7で30 MGy, 120 MGy照射後、80, 120, 150°Cで熱処理した試料のS-Sカーブである。いずれの場合も一挙に応力が低下しており、繊維破断で破壊していることが分かる。したがって、照射後もマトリックスの熱安定性は損なわれていないことを示している。

一方、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM) をジアミノジフェニルスルホン (DDS) で硬化したエポキシ樹脂をマトリックスに用いた炭素繊維強化複合材料は 100 MGy 以上の照射を受けても、室温における曲げ強度等の低下は認められないが、30 MGy 以上照射した後に 130°C 前後の短時間の熱履歴を与えると強度が急激に低下することが報告されている^{8,9}。これは照射によって、架橋点間の分子鎖の切断が起り架橋構造が損傷を受けるが、室温では分子鎖の“からみ合い”のために分子の立体的な構造に大きな変化がなく物性低下として観測されないと考えられる。しかし、熱履歴によって分子運動が活発になると、“からみ合い”など物理的な結合が解ける効果と、照射によって起きた化学構造上の損傷部位の劣化が加熱によって促進され、放射線劣化が顕在化した結果と解釈されている。PEEKの場合には照射により架橋が進むこと、および損傷を受けた部位が熱に対して安定なために、熱履歴の効果がほとんどないものと考えられる。

3.4 ガラス繊維強化複合材料

図9にPEEKをガラス繊維で補強したPEEK-GFを電子線照射した時の曲げ強度、曲げ弾性率、ILSSの線量依存性を示す。未照射試料の強度は550 MPa、弾性率19 GPa、ILSS強度50 MPaとエポキシ系マトリックスを用いたガラス繊維強化複合材料と同等の良好な初期物性値である。しかし照射による特性変化はPEEK-CFの場合とは異なり、10 MGyの比較的低線量の照射で強度およびILSSが低下し始め、線量と共に低下する。線量に対する諸特性値の低下の挙動は前報⁴で示したPEEK-PES-CF(炭素繊維の表面をPESで処理した繊維を用いたPEEKの複合材料)の場合に良く似ている。図10はPEEK-GFのS-Sカーブの変化をPEEK-CF, PEEK-PES-CFのそれと比較して示したものである。PEEK-CFでは180 MGyの照射によっても繊維破断で破壊し、PEEK-PES-CFでは90 MGy以上の照射で繊維破断型から層間はく離型に移行することを示している。これに対して、PEEK-GFでは10 MGy照射ですでに層間はく離型の破壊が加わったS-Sカーブを示し、線量の増大に伴い、層間はく離で

破壊するようになることを示している。

PEEK-PES-CFの場合は耐放射線性の低いPESの放射線劣化により繊維とマトリックスの界面が損傷を起こし、高線量域で複合材料の機械的特性が劣化したと解釈された^{3,4}。PEEK-GFの線量に対する特性低下の挙動がPEEK-PES-CFのそれと良く似ているので、PEEK-PES-CFの場合と同様な解釈が成り立つとも考えられる。図11に未照射および10MGy照射したPEEK-PES-CFの場合にはマトリックスが引き伸ばされ引き裂かれた様相を示し、この線量では繊維とマトリックスの界面は健全であることを示している。これに対して、PEEK-GFの場合は10MGyの照射でガラス表面が露出し、繊維とマトリックスとの間の接着性が乏しくなっていることがうかがわれる。このため、放射線照射により複合材料の特性が低下したものと解釈される。PEEK-GFはさらに複合化の条件の検討が必要である。

4. ま と め

PEEK-CFの低温および高温下における機械的特性に及ぼす照射効果、照射後の熱履歴の効果、PEEK-GFについての照射効果の結果は、次のようにまとめられる。

- (1) 未照射のPEEK-CF複合材料は140℃以上で機械特性が低下する。しかし、線量の増大とともに高温特性が改善され、120MGy照射後のPEEK-CFでは未照射試料の室温での特性と同等になった。これは、照射により架橋が進みPEEKのガラス転移温度が高温へ移動したことによると結論された。
- (2) PEEK-CF複合材料は照射後の熱処理によって機械特性はほとんど低下せず、照射後も熱安定性が良好であった。このことから、高温～低温の熱サイクルを受けながら照射される材料として有望であると思われる。
- (3) PEEK-GFは放射線照射により機械特性の劣化が顕著に観測された。S-Sカーブの解析および破面観察から、繊維とマトリックスの間ではく離が起これ複合材料の機械的特性を低下させる大きな要因であることが示唆された。

以上PEEK-CFは非常に高い耐放射線性を有する材料であることが明かとなった。しかし、宇宙環境等での使用を考慮すると150℃以上の耐熱性が望まれる。今後、衝撃、繰返し応力などの動特性に及ぼす照射効果の研究を行うと同時に、耐放射線性・耐熱性に優れた熱可塑性樹脂をマトリックスに用いた複合材料の検討を進めることが必要である。また、PEEK-GF複合材料はまだ開発途上の材料であり、複合化条件の検討などを行い優れた材料に成長させる努力を続けることが望まれる。

破壊するようになることを示している。

PEEK-PES-CFの場合は耐放射線性の低いPESの放射線劣化により繊維とマトリックスの界面が損傷を起こし、高線量域で複合材料の機械的特性が劣化したと解釈された^{3,4}。PEEK-GFの線量に対する特性低下の挙動がPEEK-PES-CFのそれと良く似ているので、PEEK-PES-CFの場合と同様な解釈が成り立つとも考えられる。図11に未照射および10MGy照射したPEEK-PES-CFの場合にはマトリックスが引き伸ばされ引き裂かれた様相を示し、この線量では繊維とマトリックスの界面は健全であることを示している。これに対して、PEEK-GFの場合は10MGyの照射でガラス表面が露出し、繊維とマトリックスとの間の接着性が乏しくなっていることがうかがわれる。このため、放射線照射により複合材料の特性が低下したものと解釈される。PEEK-GFはさらに複合化の条件の検討が必要である。

4. ま と め

PEEK-CFの低温および高温下における機械的特性に及ぼす照射効果、照射後の熱履歴の効果、PEEK-GFについての照射効果の結果は、次のようにまとめられる。

- (1) 未照射のPEEK-CF複合材料は140℃以上で機械特性が低下する。しかし、線量の増大とともに高温特性が改善され、120MGy照射後のPEEK-CFでは未照射試料の室温での特性と同等になった。これは、照射により架橋が進みPEEKのガラス転移温度が高温へ移動したことによると結論された。
- (2) PEEK-CF複合材料は照射後の熱処理によって機械特性はほとんど低下せず、照射後も熱安定性が良好であった。このことから、高温～低温の熱サイクルを受けながら照射される材料として有望であると思われる。
- (3) PEEK-GFは放射線照射により機械特性の劣化が顕著に観測された。S-Sカーブの解析および破面観察から、繊維とマトリックスの間ではく離が起これ複合材料の機械的特性を低下させる大きな要因であることが示唆された。

以上PEEK-CFは非常に高い耐放射線性を有する材料であることが明かとなった。しかし、宇宙環境等での使用を考慮すると150℃以上の耐熱性が望まれる。今後、衝撃、繰り返し応力などの動特性に及ぼす照射効果の研究を行うと同時に、耐放射線性・耐熱性に優れた熱可塑性樹脂をマトリックスに用いた複合材料の検討を進めることが必要である。また、PEEK-GF複合材料はまだ開発途上の材料であり、複合化条件の検討などを行い優れた材料に成長させる努力が続けることが望まれる。

謝 辞

電子線照射で協力を頂いた当所照射施設課の須永博美, 上松敬の両氏, 電子顕微鏡観察に協力を頂いた当所技術開発課伊藤洋氏, および低温における機械特性の測定を担当した第4開発室江草茂則博士に感謝の意を表します。また, 本研究の推進に全般的な御援助をいただいた開発部長田村直幸博士に感謝します。

引 用 文 献

1. J. H. Hathness, 29 th National SAMPE Symposiun, 29, 459 (1984).
2. C. C Martin et al. *ibid.*, 29, 753 (1984).
3. 貴家, 萩原, 小田島, 坂井, 中倉, 升谷, 電気学会絶縁材料研究会資料
4. 貴家, 萩原, 小田島, 坂井, 中倉, 升谷, JAERI-M 87-048 (1987).
5. S. Egusa and M. Hagiwara, *Cryogenics*, 26, 417 (1986).
6. H. Yamaoka and K. Miyata, *J. Nucl. Mater.*, 133/134, 788 (1985).
7. T. Sasuga, M. Hagiwara, *Polymer*, 26, 501 (1985).
8. 宇田川, 貴家, 萩原, 瀬口, 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-86-133 (12986).
9. 宇田川, 貴家, 伊藤, 萩原, 高分子論文集, 44, 631 (1987).

謝 辞

電子線照射で協力を頂いた当所照射施設課の須永博美，上松敬の両氏，電子顕微鏡観察に協力を頂いた当所技術開発課伊藤洋氏，および低温における機械特性の測定を担当した第4開発室江草茂則博士に感謝の意を表します。また，本研究の推進に全般的な御援助をいただいた開発部長田村直幸博士に感謝します。

引 用 文 献

1. J. H. Hathness, 29 th National SAMPE Symposiun, 29, 459 (1984).
2. C. C Martin et al. *ibid.*, 29, 753 (1984).
3. 貴家, 萩原, 小田島, 坂井, 中倉, 升谷, 電気学会絶縁材料研究会資料
4. 貴家, 萩原, 小田島, 坂井, 中倉, 升谷, JAERI-M 87-048 (1987).
5. S. Egusa and M. Hagiwara, *Cryogenics*, 26, 417 (1986).
6. H. Yamaoka and K. Miyata, *J. Nucl. Mater.*, 133/134, 788 (1985).
7. T. Sasuga, M. Hagiwara, *Polymer*, 26, 501 (1985).
8. 宇田川, 貴家, 萩原, 瀬口, 電気学会絶縁材料研究会資料, EIM-86-133 (12986).
9. 宇田川, 貴家, 伊藤, 萩原, 高分子論文集, 44, 631 (1987).

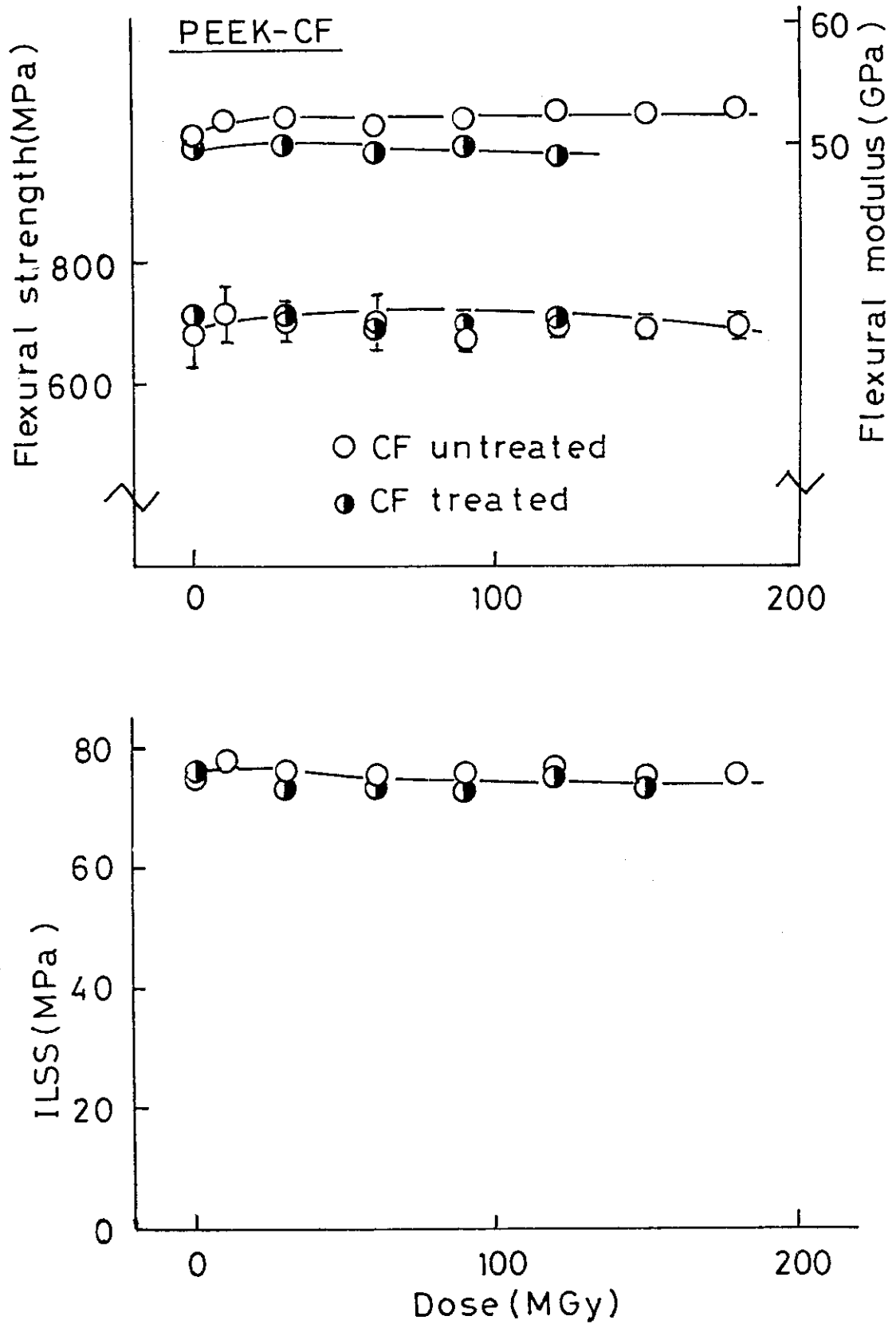


Fig. 1 Mechanical properties at room temperature vs. dose for PEEK-CF composite irradiated with electron beam up to 180 MGy

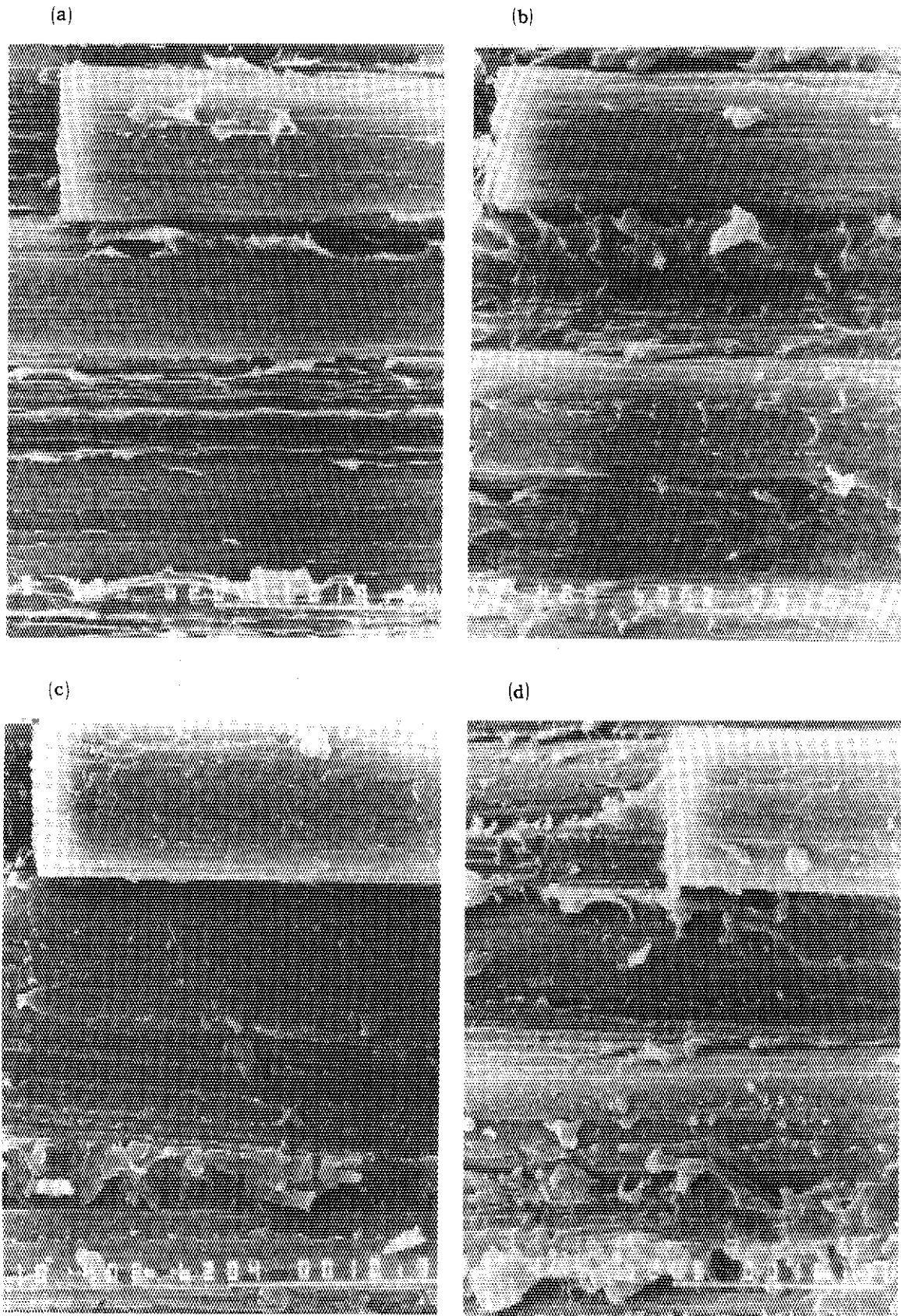


Fig. 2 Fractography of PEEK-CF composite using untreated carbon fiber by electron irradiation, (a); 10 MGy, (b); 30 MGy, (c); 120 MGy, (d); 180 MGy

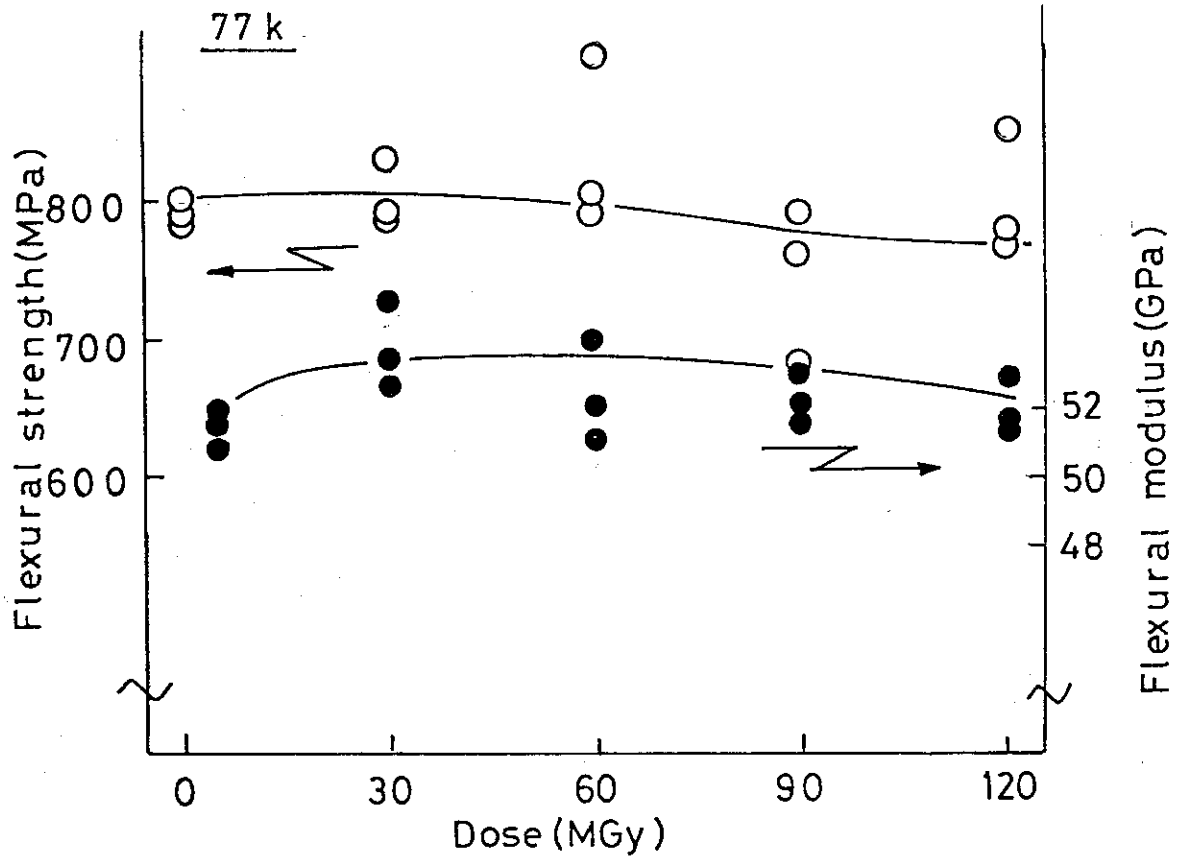


Fig. 3-a Dose dependence of flexural strength and modulus of PEEK-CF measured at 77 K

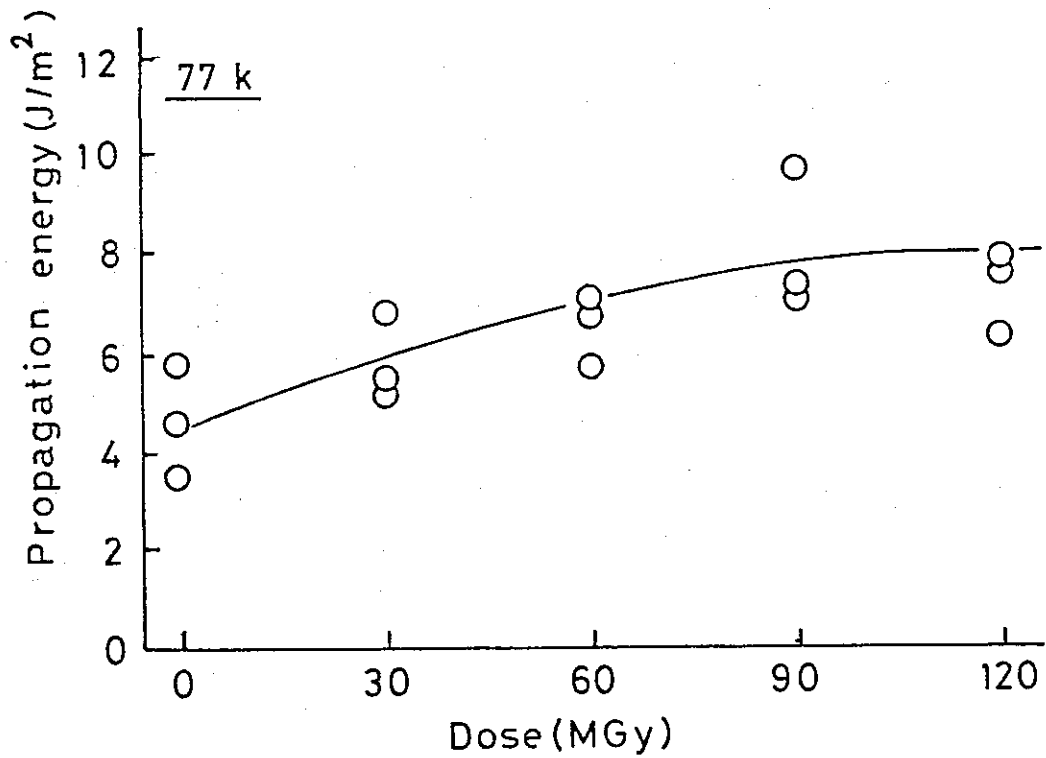


Fig. 3-b Dose dependence of propagation energy of PEEK-CF

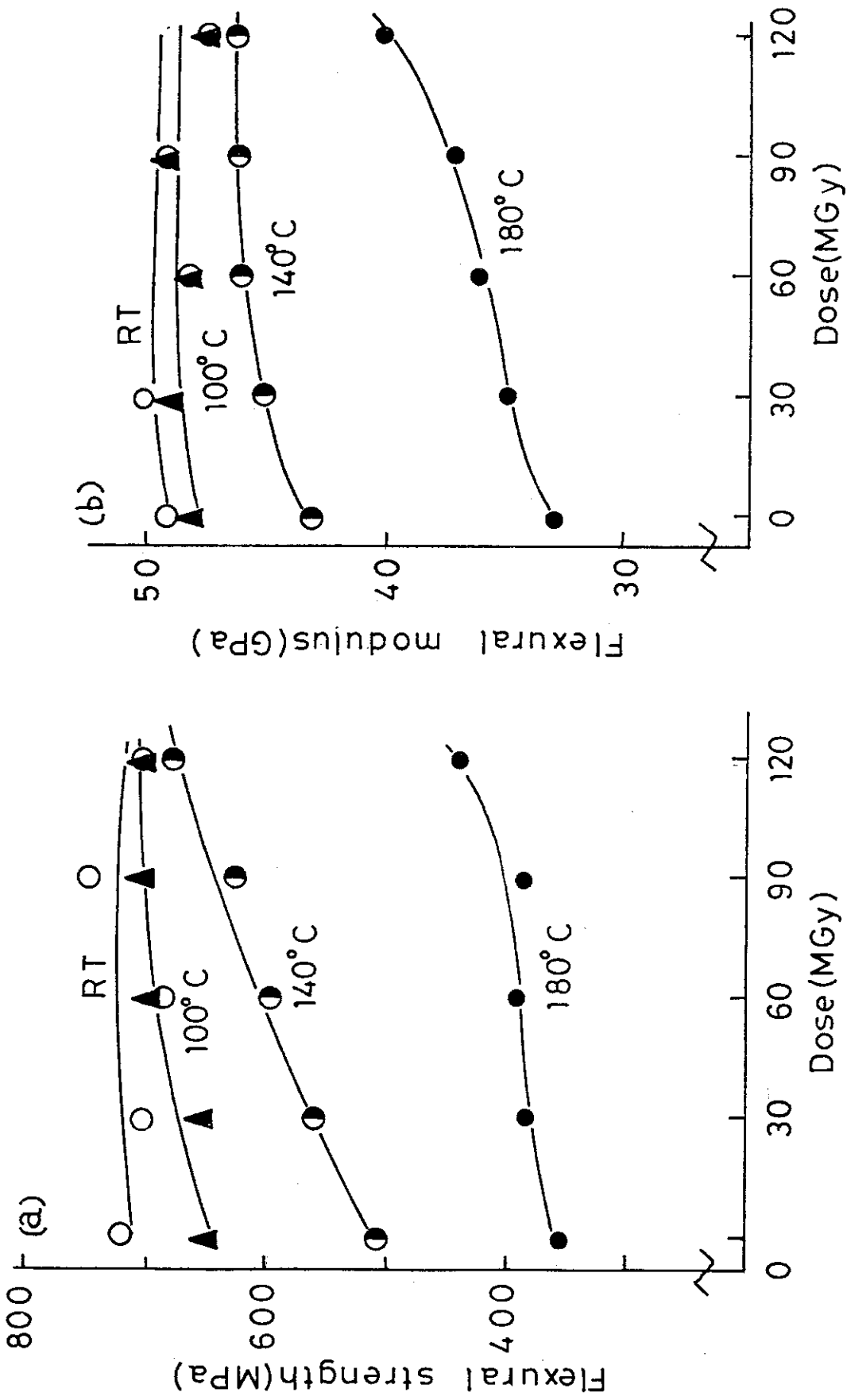


Fig. 4 Flexural strength and modulus at various temperatures against dose for PEEK-CF composite

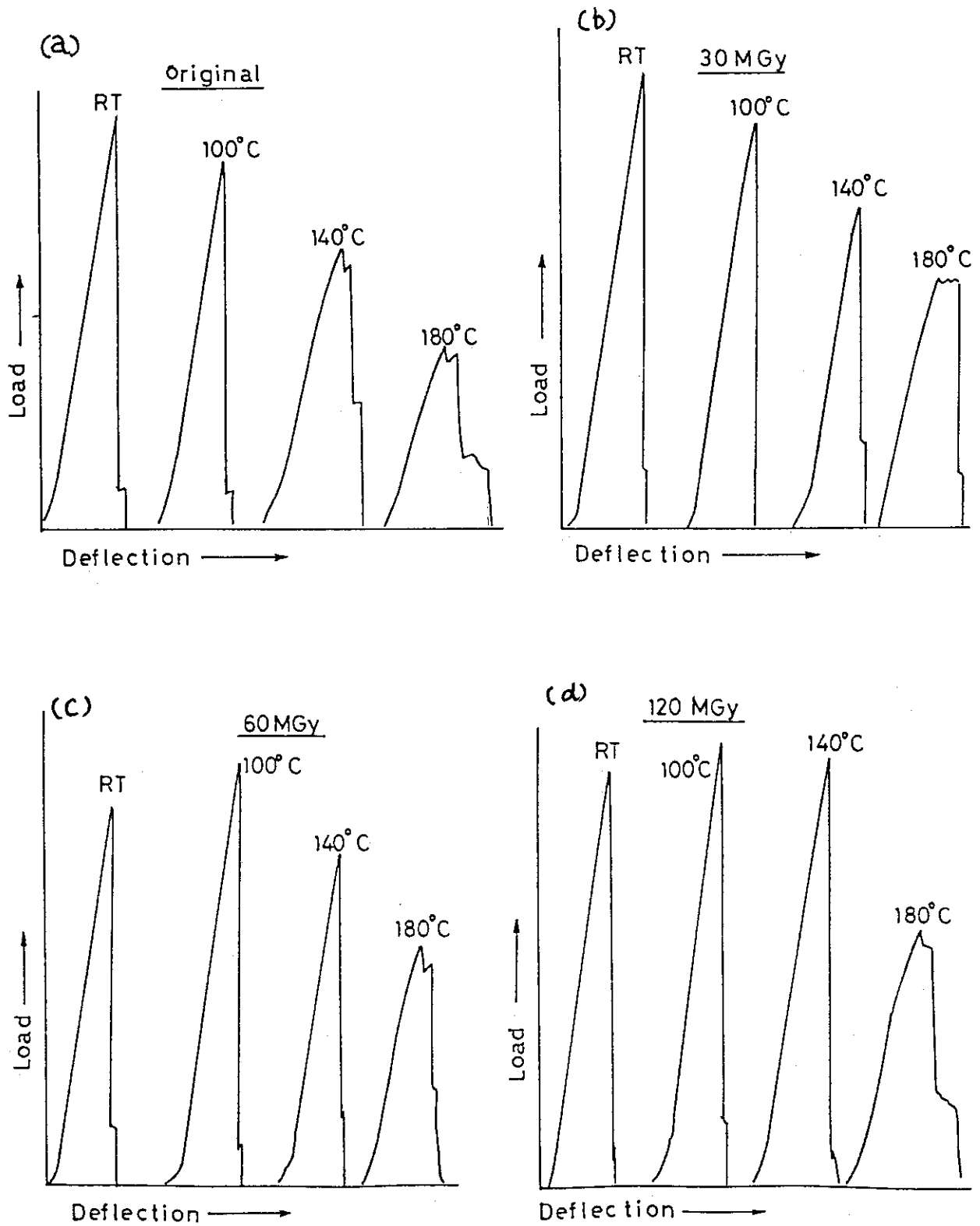


Fig. 5 Typical stress-strain curves of PEEK-CF measured at various high temperatures

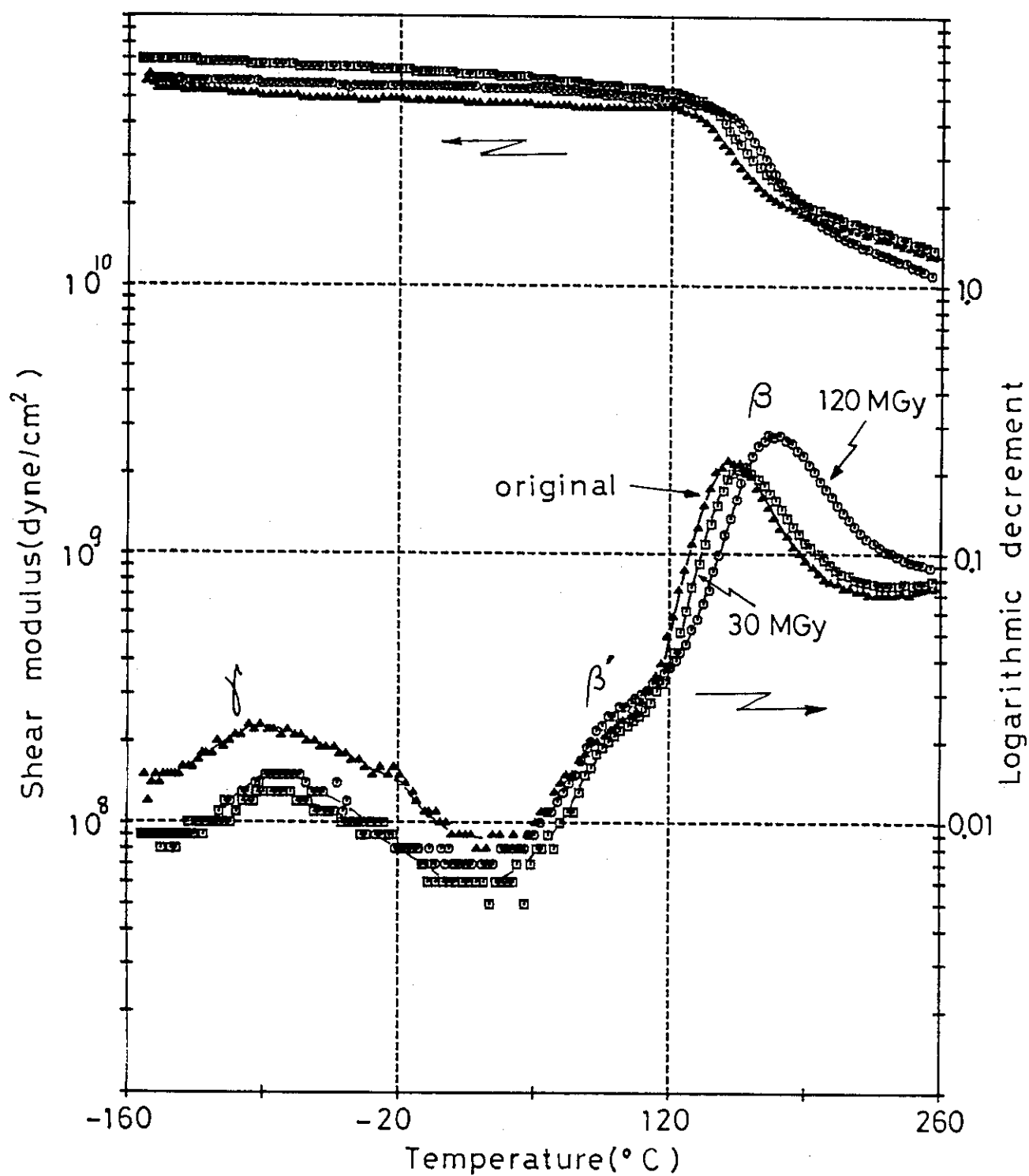


Fig. 6 Viscoelastic spectra of PEEK-CF irradiated to various doses

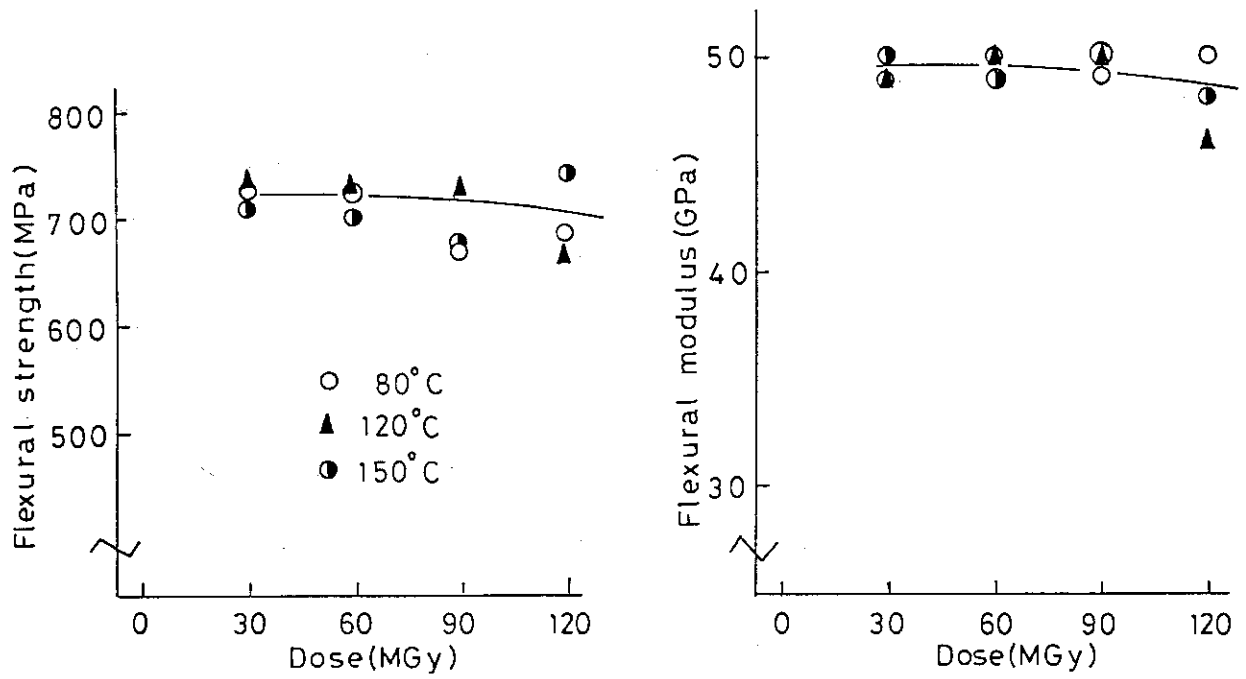


Fig. 7 Flexural strength and modulus vs. dose for PEEK-CF composite annealed at various temperatures after irradiation

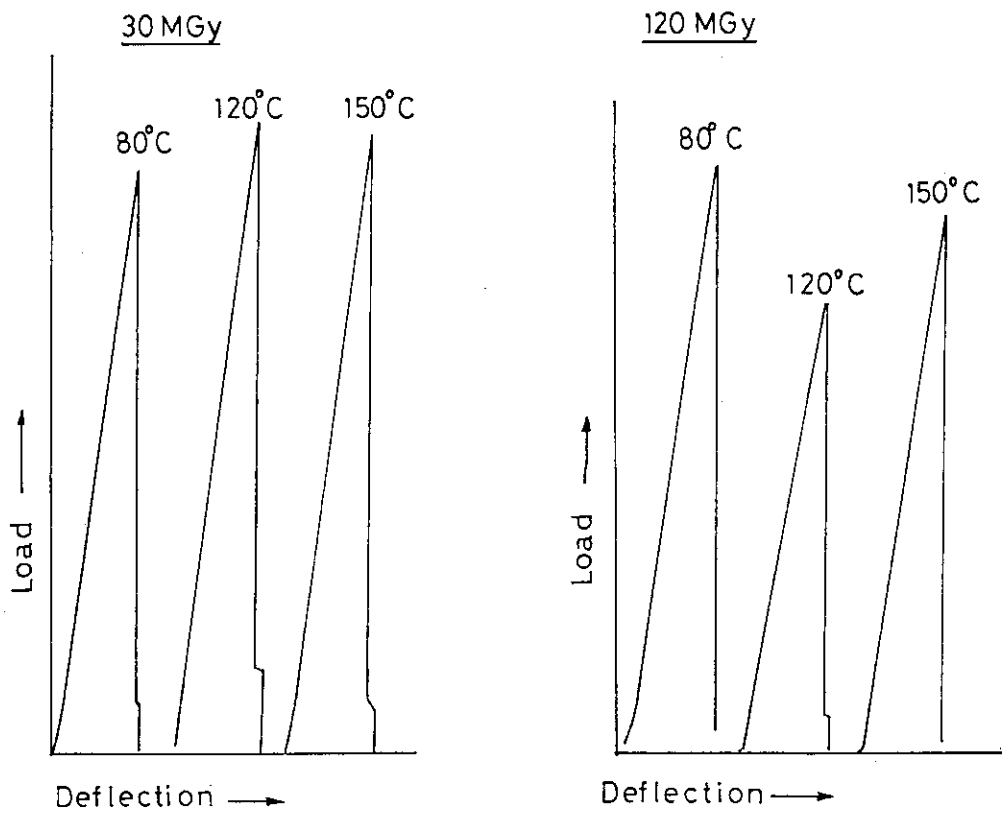


Fig. 8 Typical stress-strain curves of PEEK-CF annealed after irradiation

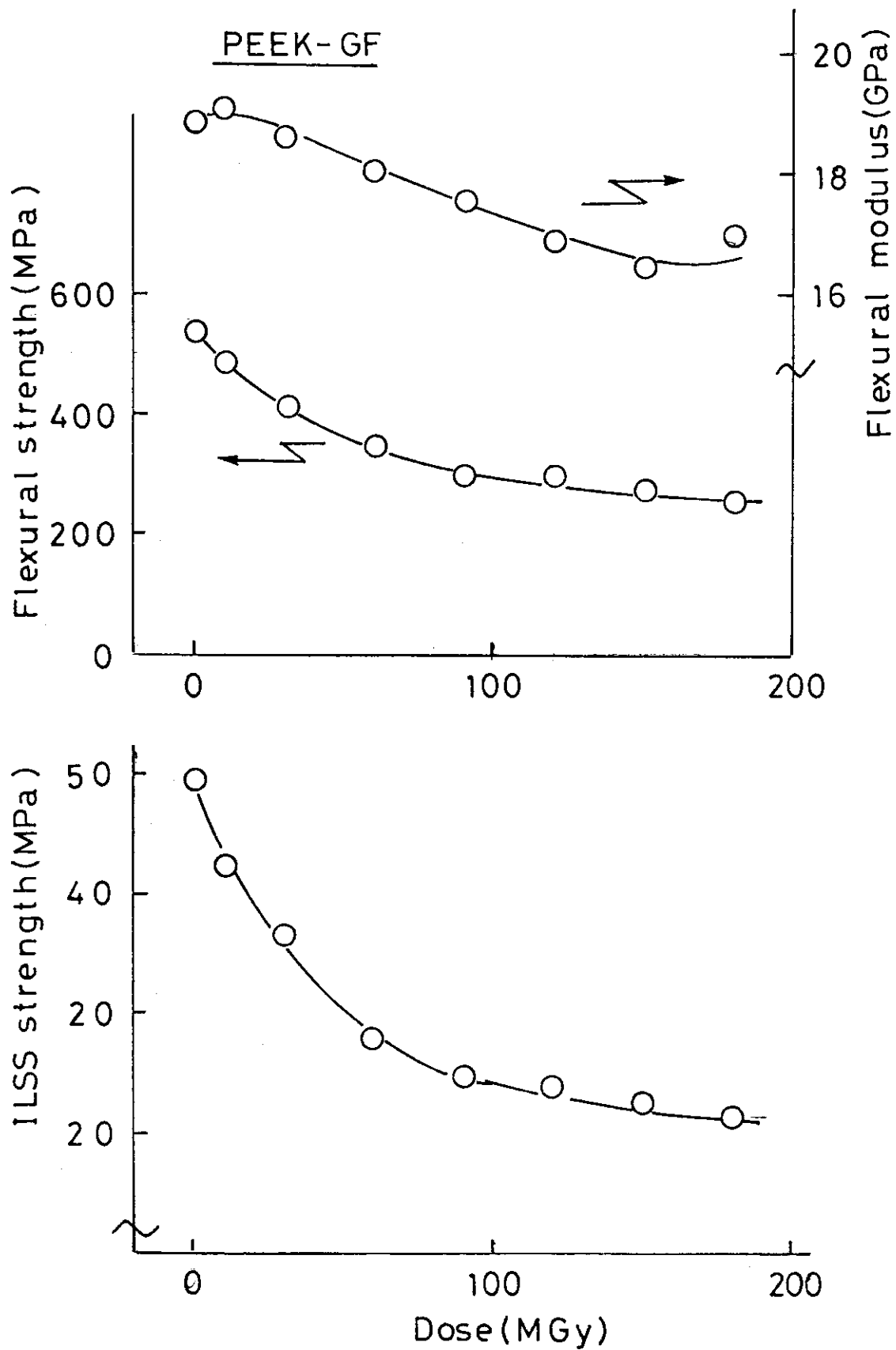


Fig. 9 Dose dependence of mechanical properties of the PEEK-GF composite

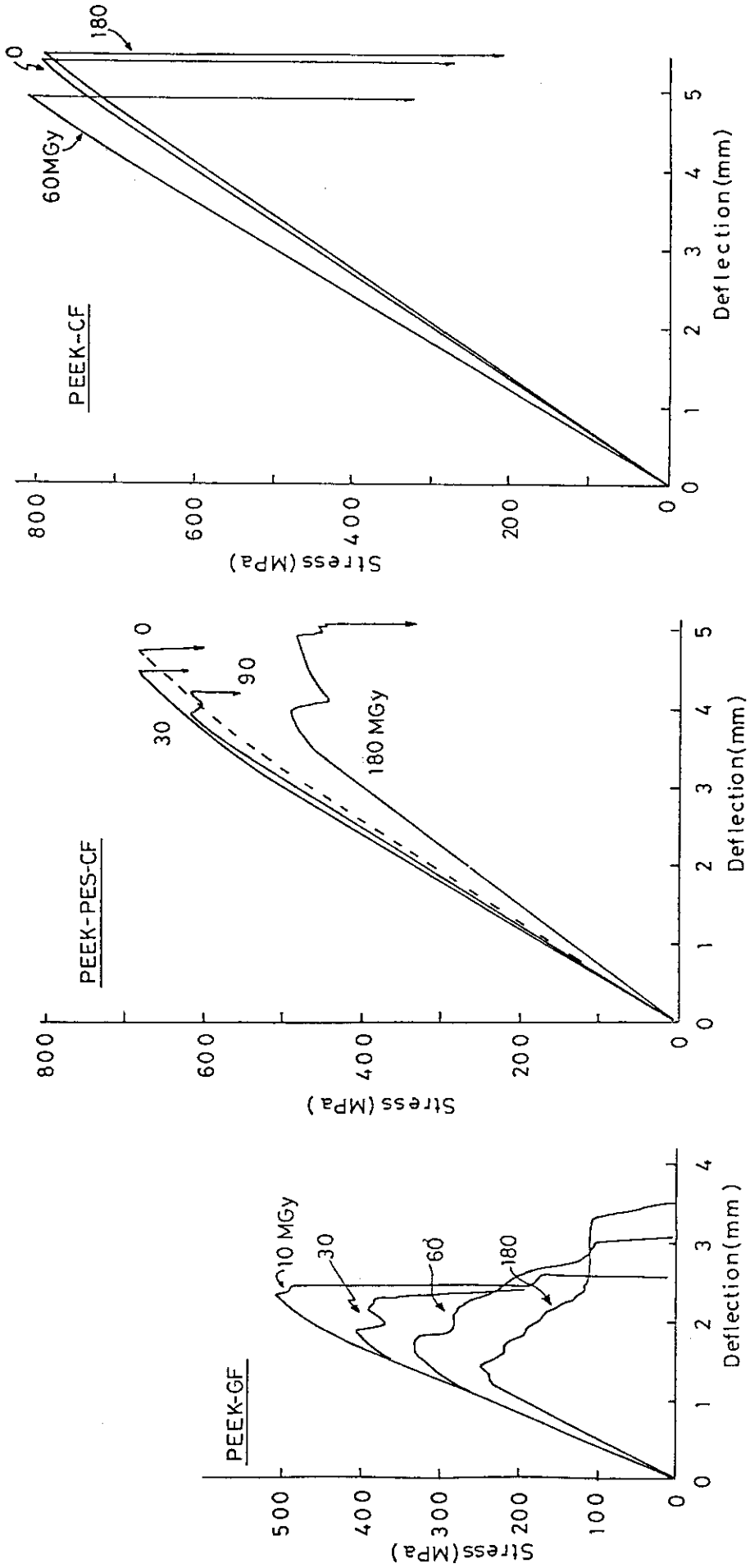


Fig. 10 Changes in typical stress-strain curves of PEEK-GF, PEEK-PES-CF and PEEK-CF by irradiation

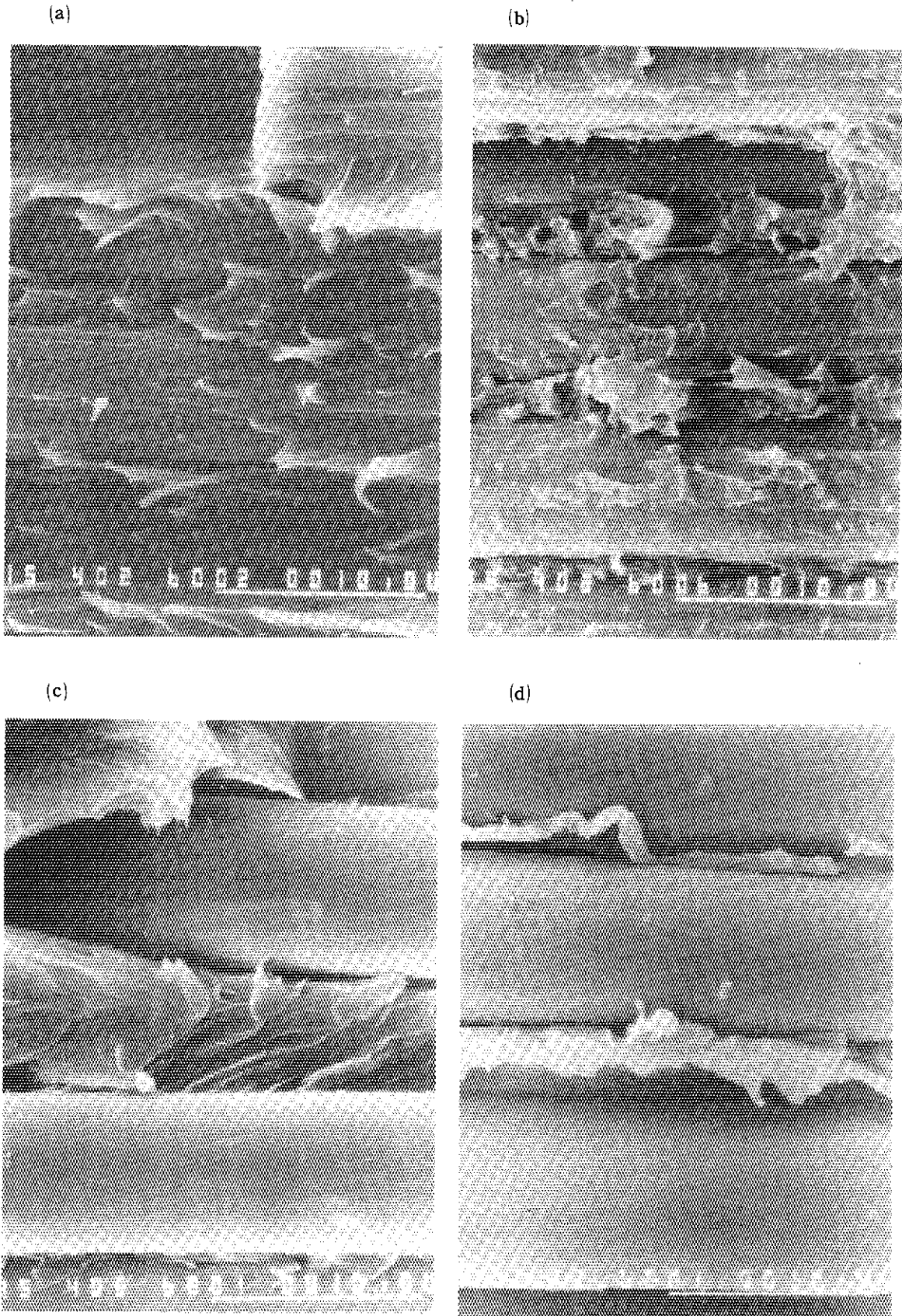


Fig. 11 Fractographic features of PEEK-GF and PEEK-PES-CF composites, (a); PEEK-PES-CF unirradiated, (b); PEEK-PES-GF 10 MGy, (c); PEEK-GF unirradiated, (d); PEEK-GF 10 MGy