

# 光弾性皮膜の低温保存

塚田 悠治\* 宮城 靖夫\*\* 天田 重庚\*

## Storing of Photoelastic Coatings in Cold State

By

Yuji TSUKADA, Yasuo MIYAGI and Shigeyasu AMADA

The experimental study on the possibility of keeping the photoelastic properties of photoelastic coatings constant by means of storing them at cold state in refrigerator are reported in this paper.

Epoxy type coatings were refrigerated, and its temperature were kept in the range of  $-30^{\circ}\text{C}$  to  $-5^{\circ}\text{C}$  for 2 to 200 hours.

After the refrigeration, mechanical and photoelastic properties were measured at room temperature and the degrees of polymerization duaring cold status were estimated.

By the results of these experiments it is known that, the photoelastic properties of coatings are able to be kept constant for several days by keeping them at  $-30^{\circ}\text{C}$ .

It is also known that the polymerization of coating materials proceed its degree more or less at higher ( $-20^{\circ}\text{C}\sim-5^{\circ}\text{C}$ ) temperatures.

For conducting photoelastic experiments of contoured sheet method, this method of keeping the materials in cold siate described in this paper would be very helpful to save time and effort of remanufacturing coating materials of same properties.

### 1. ま え が き

光弾性皮膜法により実物の応力分布を測定する場合に、複雑な形状の被測定物に皮膜を貼付ける方法として、いわゆる contoured-sheet 法が広く一般に用いられている。この方法は、皮膜原料の高分子物質に硬化剤を加えて板状に注型し、重合がある程度進行してゲル化し、柔軟性のある板となったものを取出して被測定物の形に沿わせて接着し、そのまま、重合を完了させるものである。貼付時の状態では皮膜の光弾感度は非常に低く、貼付の際に皮膜に大きな変形を与えても光弾性初期歪は殆んど発生しないので、重合完了後、補正を必要とせず、直ちに測定を行なうことができる。

contoured-sheet 法は、今の所、曲面に光弾性皮膜をほどこす確実な方法としては唯一のものであるが、

使用上には色々不便な点も多い。たとえば、高分子材料の重合の進行の途中の操作なので、皮膜をあらかじめ作っておくことができず、貼付のたびに、原料の配合から始まる面倒で時間のかかる仕事を行なわなければならない。貼付操作に最適な皮膜の状態は、光弾性感度が十分低く、ちょうど良い軟らかさでなければならぬが、この状態を見出すことも熟練を必要とする。又、皮膜の特性も不安定で、同じ材料の配合の皮膜でも常に同じ特性を持つとは限らず、そのたびに校正を行なわなければならない精密な測定は望めない。

これらの不便を解決する手段として、光弾性皮膜の冷蔵による保存の可能性について検討を行なった。貼付に最適な状態迄重合を行なった皮膜を、低温に保つことにより、重合の進行を止め、その性質に変化を起さずに保存することができれば、一時に多量の皮膜を製造して冷蔵しておき、必要に応じて取出して来て常温に戻して直ちに使用することができる。又、前もって光弾性感度の検定をしておけば、毎回検定を行なう必要がなくなり、抵抗線ひずみ計と同じ気軽さで使う

\* 機関開発部第2部

\*\* 機関開発部第1部

ことができるわけである。

本研究は、エポキシ系の材料につき、室温で或る程度重合させたものを低温中に保存し、冷蔵温度、冷蔵時間、原料配合などの条件を変え、保存中の重合の進行、特性の変化を調べた。その結果、あまり長期間でなければ保存が可能なのことがわかり、冷蔵や貼付けなどの最適条件についてのデータも得られたので、これについて述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 概要

皮膜は冷蔵後、再び室温で重合させたが、その特性を再重合中と重合完了後の再方について測定した。再重合中は、皮膜の硬さと光弾性感度の時間的変化を求め、冷蔵条件によるこれらの特性の違いから、冷蔵中に皮膜の受けた変化を推察すると共に、被測定物に貼付ける最適条件を求めようとした。重合完了後は、皮膜単体で弾性係数と光弾性感度を測定して、冷蔵条件による影響を調べた。

### 2.2 皮膜の製造と冷蔵

皮膜材料は、一般によく用いられるエポキシ-ポリサルファイド系共重合体（エポキシラバーと呼ばれている）を用いた。配合比は表1のとおりで、ほとんどの実験は配合Iのポリサルファイドの多い軟らかいものを用いた。

表1 皮膜材料の配合（重量比）

	エポキシ樹脂	ポリサルファイド	ジエチレン・トリアミン
I	100	60	8
II	100	20	8

エポキシ樹脂とサルファイドは、それぞれ50°Cに加熱して水分を除去した後混合し、温度40°Cで硬化剤のジエチレン・トリアミンを加え、反応熱で再び50°Cに達した時に注型した。型は厚さ10mmのアルミ板上にポリエチレン・フィルムを張り、この上に枠を置いたものである。（図1）皮膜寸法は100×150×3mmである。

これを或る時間室温中に置き、重合を進行させた後、台板ごと低温室に入れて保存した。一定の保存期間後に低温室から取出した皮膜は再び室温中で重合を行なわせた。又、比較のため、冷蔵を行なわずそのまま重合させるものも各実験毎に行なった。

冷蔵前の重合時間は、冷蔵後も皮膜が十分な軟らかさを保っているよう、予備実験の結果より、室温23°C

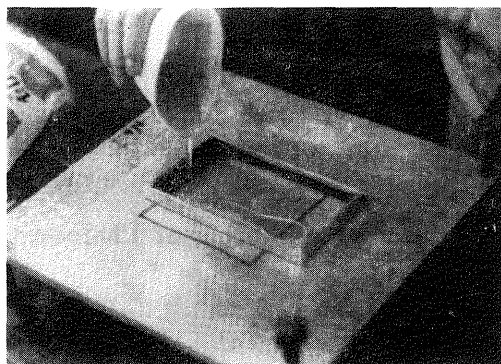


図1 皮膜の注型

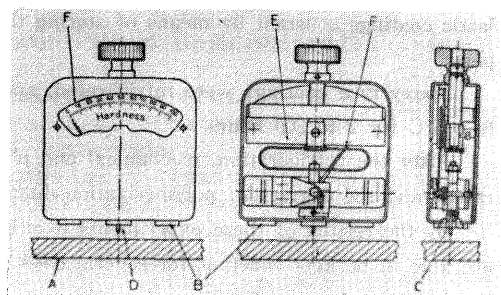


図2 J I S ゴム硬さ試験機

で2.5時間と決めた。低温室は共通工学部所属のもので8×6×2.5m、最低温度は-60°Cである。

### 2.3 再重合中の皮膜特性

冷蔵を終えた皮膜は、前もって室温(23°C)に置いたアルミ台板の上に移して、そのまま重合を完了させた。

再重合中、一定時間毎にJ I S ゴム硬さ試験機により皮膜硬さを測定し、硬化の状況を調べた。ゴム硬さ試験機は図2の構造のもので、被測定面に押付け、針が押込まれる量を指示するものである。試験機は手に持って押込んだが、この状態の皮膜は粘性を有し、指針は一旦高い値を示してから低い値（時には0になることもある。）に落着くので、試験機の押込速度が一定になるよう注意し、指示の最高値を読み、測定値のぼらつきを防いだ。又、一枚の皮膜でも位置により指示が異なることがあるので、位置を変えて数回の測定の平均を求めた。（図3）

再重合中の光弾性感度は、皮膜に一定のひずみを与え、そのまま重合を終えてから残留した縞次数を測定して見掛上の光弾感度を求めた。ひずみを与えるには、皮膜から切取った小片(10×50mm)を半径50mmに曲げて図4のようにアルミ板上に貼付けた。ひずみの大きさは試験片の巾と曲率半径より求められるわけ

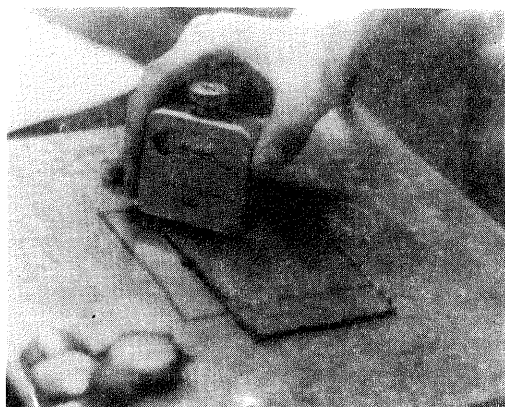


図3 皮膜のかたさ測定

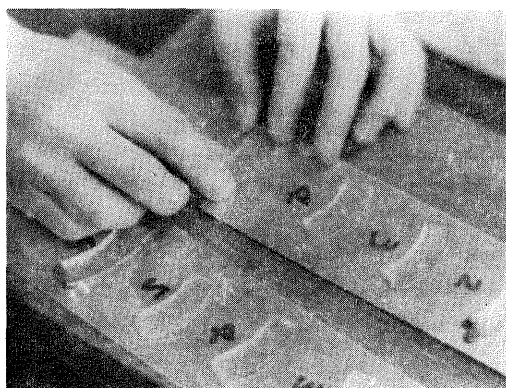


図4 皮膜小片を曲げて貼付

である。重合初期には皮膜はねばついて、切り取りにくかったが、シリコン油を塗ったはさみでどうにか切ることができた。接着剤は合成ゴム系のものが初期接着力が強く最良だったが、それでも硬化の進んだものは曲げが戻ってしまうものもあった。又、純粹曲げが得られるよう、曲げ操作に注意しないと、中立軸が試験中外に出てしまうこともあった。

重合が済んだ後の縞次数測定は、口径70mmの反射型光弾性装置を用い、白色光でカラー撮影と目視観測の併用により、色縞法で測定したが、0.5次以下の次数の測定は困難であった。求めた縞次数とひずみの大きさから光弾性ひずみ感度を得た。

#### 2・4 単軸引張試験

重合の完了した皮膜は、再重合開始後約1週間の後単体のまま単軸引張試験を行ない、又、光弾性装置を併用して、縦弾性係数と光弾性感度を求めた。試験片は図5のとおりで平行部長さ50mm、巾10mm、厚さ約3mm、裏面にアルミ箔を張って反射面とした。(箔

による補強効果为了避免のために、ややゆるめて張る必要があった。後に銀ラッカーを吹付けて反射面にしたが、この方が具合が良かった。) 引張試験機は100kgレバー型、伸はダイヤルゲージで1/100mm迄読んだ。光弾性装置は前項と同じ反射型で、単色光源を用い目視観測を行なった。

### 3. 実験結果

#### 3・1 再重合中の硬化

ゴム硬さ試験機により測定した再重合中の皮膜硬さの上昇を、重合時間との関係で表わすと図6のようになる。重合時間は、皮膜の注型を起点に、経過時間から冷蔵時間を差引いたもの——つまり、室温で重合を行なった延時間になる——で表わしてある。曲線の左端で硬度の高いものがあるが、低温室から取出したばかりで皮膜温度が未だ低く、硬度が高くなっているものである。この部分を除けば、いずれの曲線もほぼ同じ形状であり、冷蔵条件の違いによりさまざまな時間的間隔を置いて並んでいると見ることができる。冷蔵温度 $-30^{\circ}\text{C}$ では曲線はほとんど一致している。又、図6(d)は、原料の配合の異なる皮膜の硬化曲線であるが、硬化が早いことを除いてはほぼ同じ傾向の曲線となっている。図7は予備実験として、冷蔵前の重合時間を変えたもので、他の条件は同一にしてある。ここに用いた冷蔵条件で、冷蔵直後に皮膜硬さが0で、その直後に硬さが増え始めるように冷蔵前重合時間を2.5時間と決定した。

重合時間の定義により、もし冷蔵中に皮膜に変化が全然なければ、曲線はすべて一致するはずであり、このように一致していない事は、冷蔵中に皮膜内部に何等かの変化があったことを示すものである。実験結果からは、冷蔵温度が高い程、冷蔵時間が長い程変化が大きいことがわかる。ここでは、この変化を冷蔵中に起った重合のみによるものと考え、その他の要素による響影は少ないものとした。この仮定によれば、冷蔵中の重合の進行の量を、重合曲線の時間的間隔を表わすことができることになる。

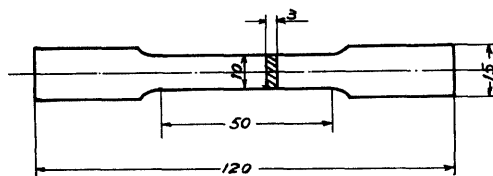


図5 引張試験片

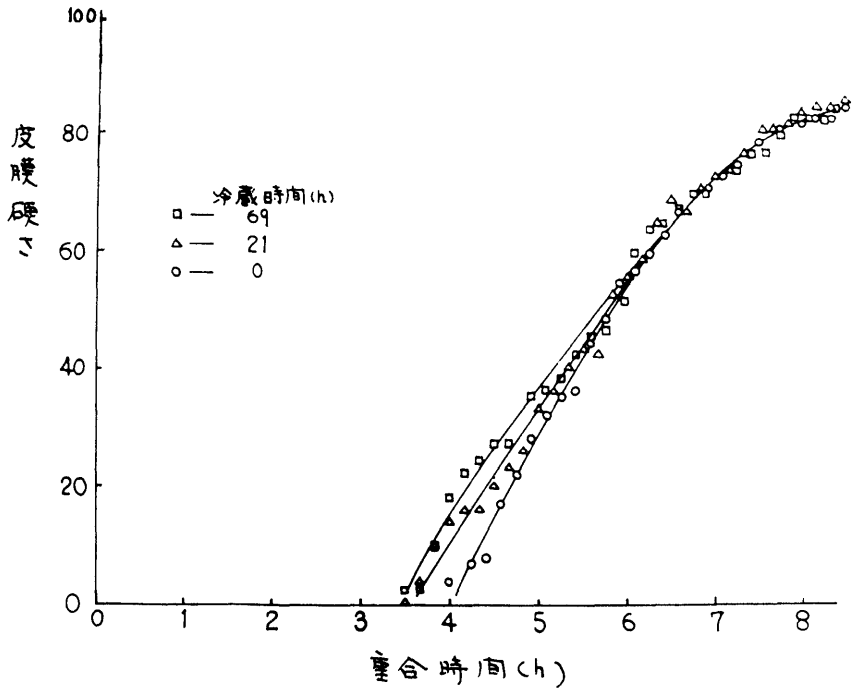
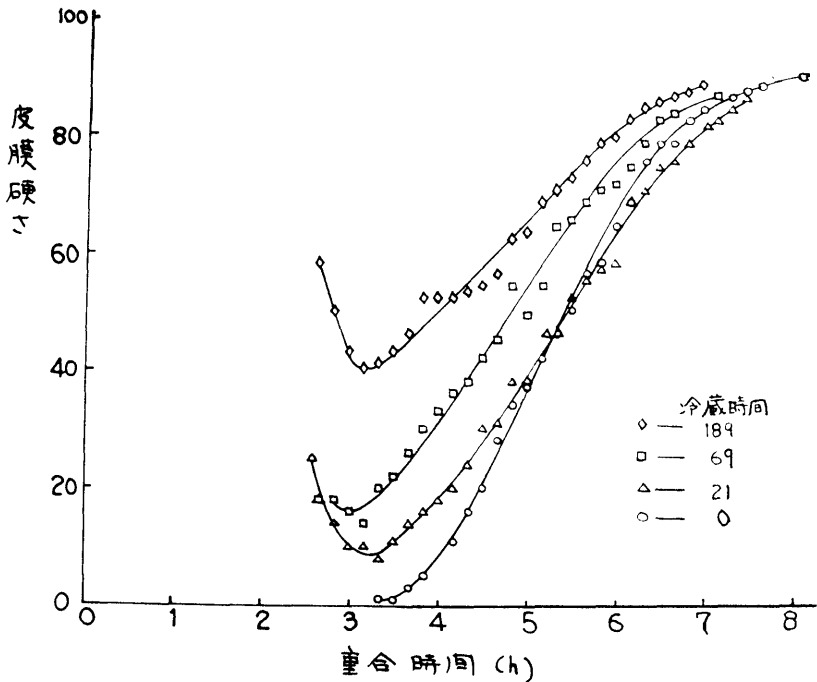
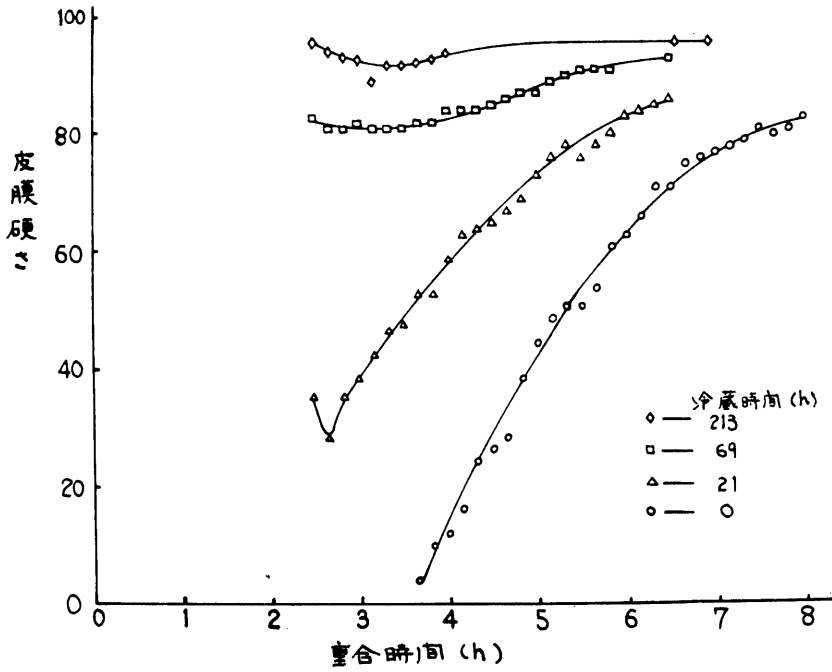


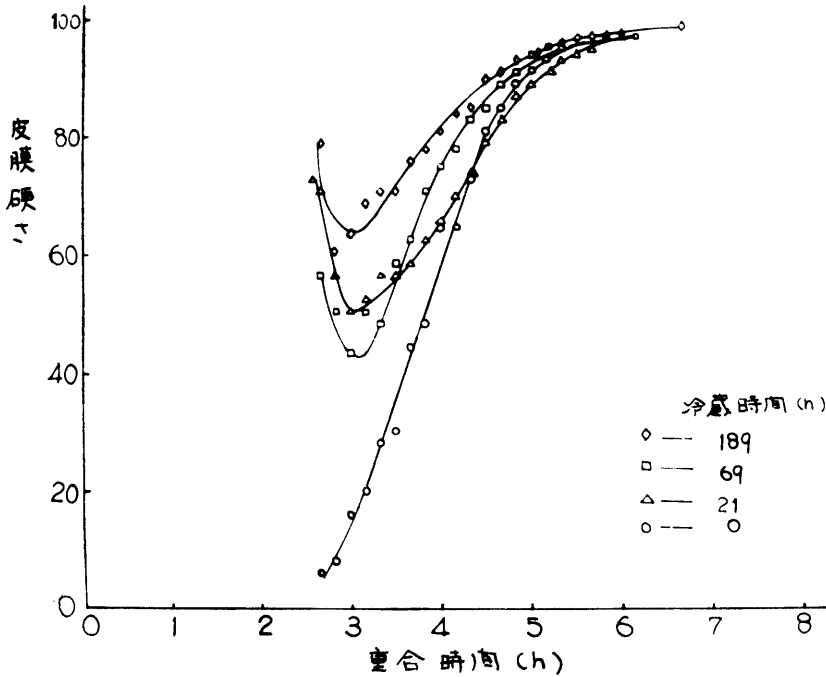
図6 重合による皮膜の硬化 a) 冷蔵温度  $-30^{\circ}\text{C}$   
(配合比 エポキシ:サルファイド:アミン, 100:60:8)



b) 冷蔵温度  $-20^{\circ}\text{C}$  (配合比 100:60:8)



c) 冷蔵温度  $-5^{\circ}\text{C}$  (配合比 100 : 60 : 8)



d) 冷蔵温度  $-20^{\circ}\text{C}$  (配合比 100 : 20 : 8)

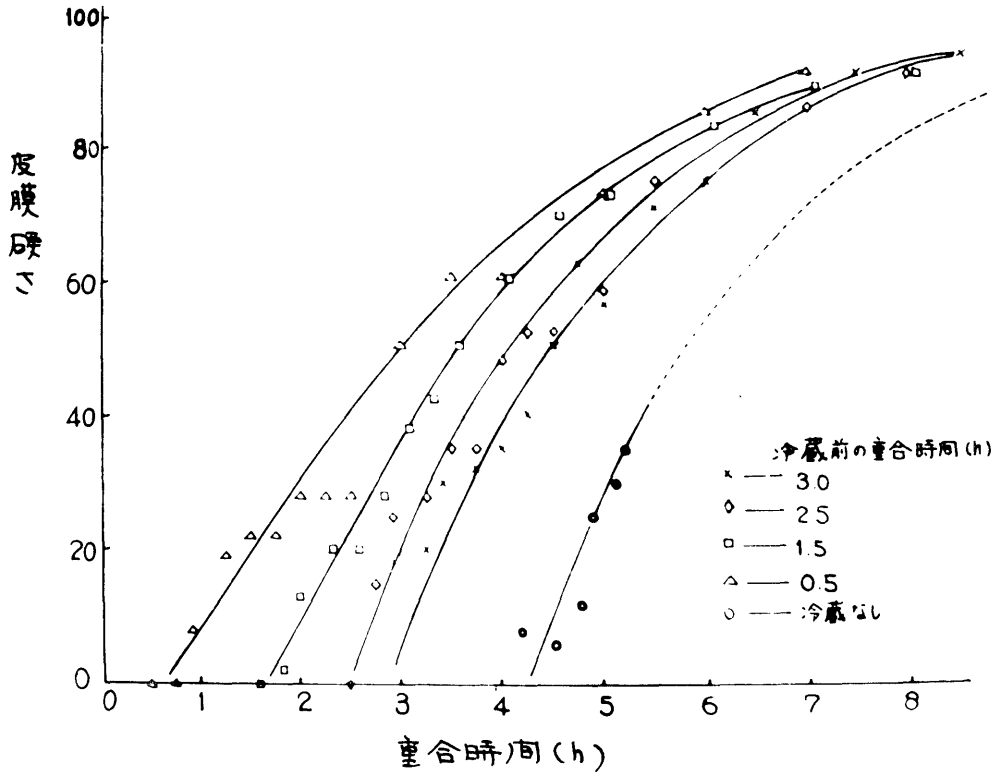


図7 冷蔵前重合時間を変化した皮膜の硬化曲線 (冷蔵温度  $-20^{\circ}\text{C}$  冷蔵時間 23h 配合 100:60:8)

重合曲線から時間々隔を求める場合、原点には冷蔵0時間のものを用い、冷蔵直後の皮膜温度変化の遅れを避けるために、冷蔵後、或る時間の経過した後の曲線により比較を行なった。冷蔵温度 $-5^{\circ}\text{C}$ で長時間冷蔵したものは、冷蔵中の硬化が著しく、硬化曲線の形が変わって比較は難しかった。 $-20^{\circ}\text{C}$ で冷蔵0時間と21時間の曲線が重なっているが、これは、冷蔵前後の気温の急激な変化に対して皮膜温度が追いつかず、ゆっくり変化するので、その間の重合により見掛上硬化曲線が移動するが、冷蔵0時間のもは、冷蔵を行なっていないので、その影響はなく、このようになったと考えられる。

図8は、この重合の進行量を冷蔵時間、温度との関係で示したもので、時間軸は対数目盛であるが、どれもほぼ直線関係を示している。重合中の皮膜は既に固体に近い状態なので、液体や気体の状態での反応速度の関係がそのまま適用できるかどうか疑問であり、又ゴム硬度計による測定値や冷蔵中の重合の進行を表わす方法が反応速度の取扱いに適當であるかどうかなど問題はあがるが、実験結果からは、一応、指数函数的関

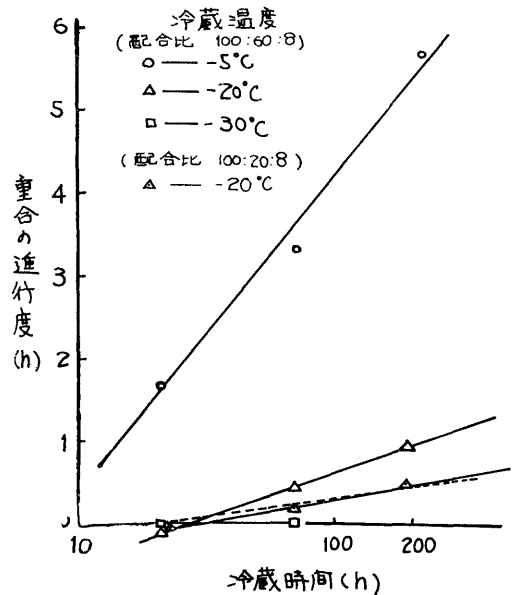


図8 冷蔵中の重合の進行 (破線は $-30^{\circ}\text{C}$ の進行曲線を他のデータより推定したもの)



図9 重合中に曲げを与えた皮膜の光弾性写真

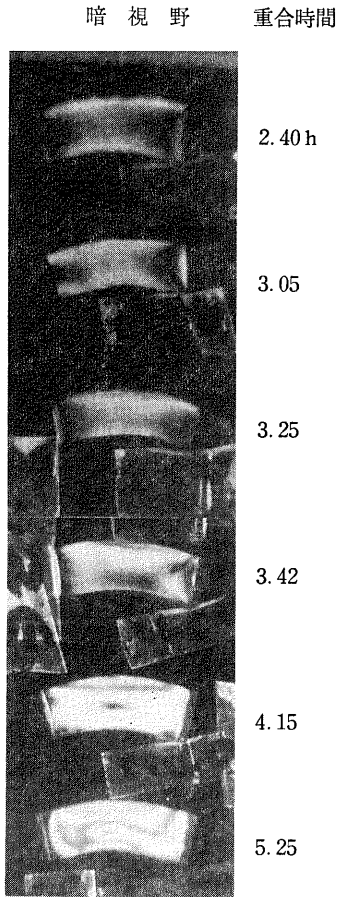
a) 冷蔵時間0

配合比 100 : 60 : 8

係が成立している。冷蔵温度についても一般の化学反応のばあいと同様の指数関係が成立つとして $-5^{\circ}\text{C}$ と $-20^{\circ}\text{C}$ の数値を使って $-30^{\circ}\text{C}$ における重合の進行を表わすと図中の点線のようになる。(冷蔵23時間の点を原点にしてある。)

### 3・2 再重合中の光弾性感度

再重合中の光弾性感度を求めるために、アルミ板上に曲げて貼った皮膜の重合が完了してからの光弾性写真を図9に示す。原画がカラー写真であるので縞の鮮



b) 冷蔵温度  $-20^{\circ}\text{C}$ , 冷蔵時間 72h  
配合比 100 : 60 : 8

明さを欠いている部分もあるが、最大で4次程度の縞が出てくる。これにより求めた光弾性ひずみ感度と重合時間との関係は、ばらつきが大きく思わしい結果が得られなかったため、皮膚硬度との関係を冷蔵条件に関係なく、全測定値をプロットした所、一応或る傾向がつかめた。(図10) 硬度が高くなると曲げにくくて、実験例数も多く取れなかったため、余りはっきりはしないが、硬さ70以上で感度は急に上昇している。皮膚原料の配合が異なるばあいは、この関係も違って来るのはもちろんである。この実験では、皮膚にひずみを与えたまま重合を完了させた後に縞次数測定を行なっているため、正確な意味での重合中の光弾性感度ではなく、いわば見掛上の光弾性感度であるが、contoured-sheet 法を行なう際には重合が終了後の残留ひずみが問題になるので、この方法を採用した。この実

験結果を用いて、貼付最適条件の判定や、貼付後に皮膚に残留する光弾性縞次数を推定することができる。又、光弾性感度が重合の進行と共に増加する過程が冷蔵条件によって違うことから、冷蔵中に皮膚に生じた変化を知る1つの方法にする予定であったが、精度不足のため果せなかった。

### 3.3 重合の終わった皮膚の性質

重合の完了した皮膚の単軸引張試験より縦弾性係数 ( $E$ )、光弾性応力感度 ( $\alpha = N/2\sigma t$ )、光弾性ひずみ感度 ( $\beta = N/2\epsilon t$ )、( $N$ : 縞次数,  $\sigma$ : 応力,  $\epsilon$ : ひずみ,  $t$ : 皮膚厚さ) を求めた。図11は冷蔵によるこれらの特性の変化を示したもので、縦弾性係数は冷蔵時間と共に大巾に低下し、冷蔵温度  $-20^{\circ}\text{C}$  と  $-5^{\circ}\text{C}$  ではその程度はほぼ同じである。応力感度は時間と共に増加するが、冷蔵温度が高い程その程度は大きい。ひずみ感度は、最初やや増加し以後ゆっくり低下するが、その程度は比較的小さい。いずれも  $-30^{\circ}\text{C}$  では冷蔵による変化は少ないようであるが、冷蔵時間が短かったため、はっきりした結論は得られていない。図12は配合比の異なる硬いもの (エポキシ 100 : サルフェイド 20 : アミン 8) の結果であるが、ほぼ同様の傾向が認められる。

以上のように、冷蔵により皮膚の機械的、光弾性的性質が相当に変化することが認められたが、その原因としては、冷蔵中に進行した重合によってできた重合組織が常温の重合組織と異なっているためと思われる。(エポキシ樹脂では、重合温度が比較的高い場合は網状組織であるが、低温では鎖状組織を形成するとされている) 又、弾性係数には大きな変化が見られるが、光弾性ひずみ感度には影響が少ないことは、重合組織中、光弾性効果に関係する組織には余り変化はな

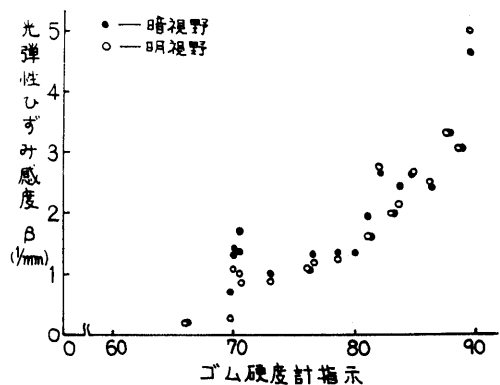
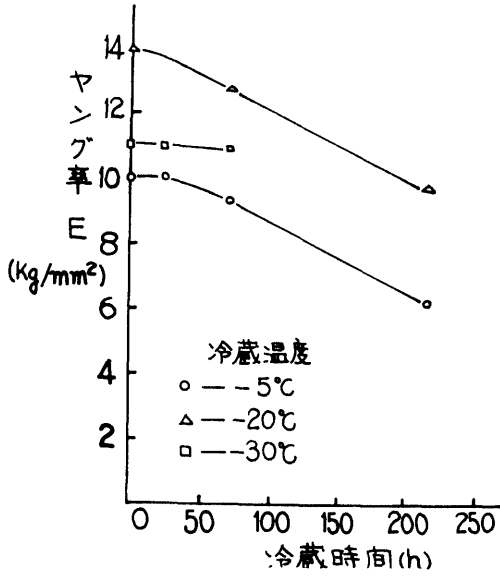
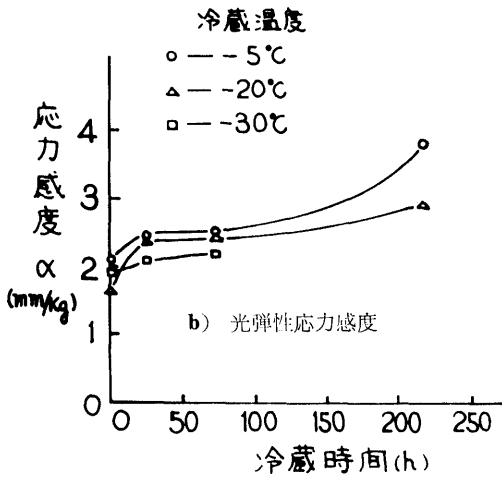


図10 重合の進行による光弾性感度の変化

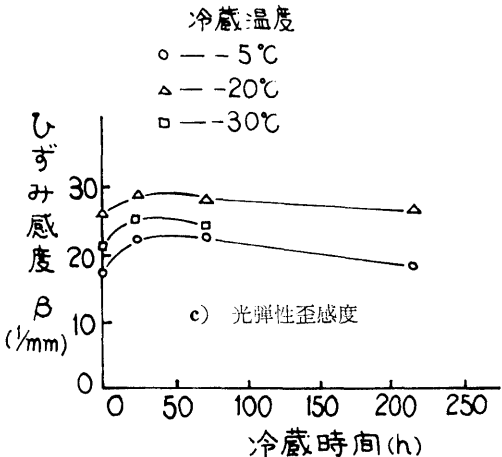




a) 縦弾性係数



b) 光弾性応力感度



c) 光弾性歪感度

図11 冷蔵による皮膜特性の変化(1)  
(配合比 100 : 60 : 8)

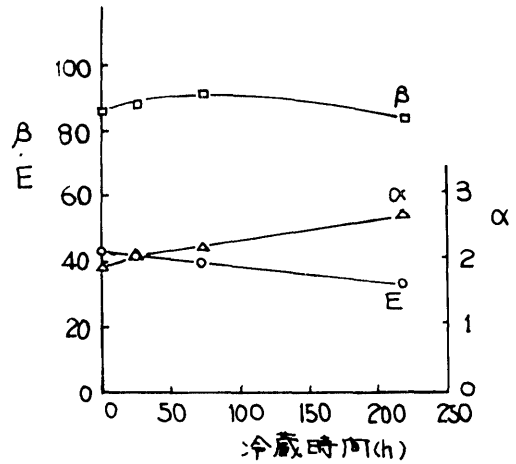


図12 冷蔵による皮膜特性の変化(2)  
(配合比 100 : 20 : 8)

く、弾性係数にのみ寄与する組織に大きな変化があったことを示している。

いずれの特性の変化にも共通して云えることは、冷蔵初期の変化にそれ以後とは違った傾向が認められる点で、光弾性感度はこの間の変化が特に大きく、弾性係数は変化は特に小さくなっている。しかも、冷蔵温度にかかわらずほぼ一定の変わり方であるので、冷蔵したものとしらないもの間に、冷蔵温度に関係なく、或る相違があると考えられる。これについては、たとえば、冷蔵を開始してからの皮膜の温度が下る過程が或る温度迄は冷蔵温度が変わっても大差ないものとする、その間に重合がかなりの程度進み、皮膜の重合組織に相当の影響を与えることになる。或る温度以下では重合の進行も遅く、重合組織に対しても違った影響が現われる。このような考え方で一応の説明はできる。

この実験結果の取扱いで特に問題になった点は皮膜特性の不安定なことで、同一条件で作った皮膜でも、必ずしも同じ特性が得られなかったことである。たとえば、同一組成で冷蔵をしていないもので、弾性係数は10~14kg/mm<sup>2</sup>の違った値を示している。この3種類の皮膜は異なった時期に製造したものであるが、配合比、配合方法、注型方法、重合温度など、製造条件は同じになるよう厳しく管理している。考えられる原因としては実験の途中で原材料が不足し、止むを得ず異なるロットの材料を用いたことがある。又、重合の大部分の期間は23°Cに空調された室内で行なうが、後半の期間は夜間となり空調を止めるもので季節によってはこの間に温度が相当に変化することなど

も関係があるものと思われる。しかし、この2つの原因では説明できない現象も多くあり、高分子の特質として、わずかな条件の違いが特性に大きく効いて来ることもあると考えられる。

このように各特性値が製造条件により絶対値が異なっても、それぞれに対する冷蔵の影響は同じ傾向なので、比較には一応差支えないものとしてそのまま用いたが、より精密な比較を行なう場合には、この点に何等かの対策が必要であろう。

この外に、硬化曲線においても同一条件で異なる結果が得られたこともあった。これには、上述の原因の外に、冷蔵を終えて低温室から空調された室内に移す間に、外気に触れる時間が2~3分間ある。この間の皮膜温度の上昇は外気温度の高低に左右されるが、これの、以後の硬化に与える効果は無視できないようである。

#### 4. 皮膜冷蔵法に関する検討

以上の実験によれば、冷蔵中にも重合は進行し、その結果、機械的性質や光弾性的性質が変化している。その他の、たとえばクリープ特性などにももちろん影響があるものと思われる。唯、光弾性ひずみ感度の変化が比較的小さいことは、冷蔵法の実用のために、大変有利な点である。

-30°C では重合の進行は非常に遅くなるが、長期間の保存には未だ不十分なようである。冷蔵温度をこれ以下に長期間保つことは色々困難が生じると思われるので、材料の組成の面で、より保存に適したものを選ぶ必要がある。又、冷蔵直後の皮膜の温度の低下の途中での特性変化を防ぐためには、急速冷凍技術の応

用も必要だろう。

この外、高温多湿の空気中に冷蔵皮膜を取出すと表面に結露する現象が見られたが、これも皮膜に良くない影響を及ぼすので対策が必要である。

#### 5. む す び

-30°C 程度の低温で保存する冷蔵法により、貼付に最適の状態の光弾性皮膜を、数日間は保存し得ることがわかった。より長期間の保存のためには、冷蔵温度を低くすること、皮膜の組成を冷蔵に適したものにすることの外に、冷蔵技術の面でもいくつかの問題を解決せねばならない。

重合中の皮膜の硬さをゴム硬さ試験機で測定することにより、簡単な装置と操作で比較的高い精度で皮膜の硬化の状況や冷蔵中の重合の進行を知ることができた。これにより、皮膜の貼付は硬さ70以下（皮膜原料配合 100:60:8 の場合）で行なわねばならぬことがわかった。他の配合の場合も皮膜硬さを測定することにより、同様に貼付時期を判定することができる。

なお、実験施設の面で、共通工学部、原子力船部の御協力を得ましたことを感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) 河田, 機械学会誌 61—476 (1958) 1055
- 2) F. Zandman, Proc. SESA 17—2 135
- 3) J.R.Linge, Aircr. Eng. Aug—Sep. 1960
- 4) 辻, 西田, 河田, 光弾性実験法(1965) 日刊工業新聞社
- 5) 大石, 館川, エポキシ樹脂 (1961) 日刊工業新聞社
- 6) 葛生, 光弾性応力解析講習会資料 (1963)

(原稿受付 1965. 12. 20)