

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：21401

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14161

研究課題名（和文）局所的熱イミド化反応を用いた新規PI/CNT複合材3D積層造形プロセスの創出

研究課題名（英文）A Novel PI/CNT Composite Additive Manufacturing Technology Using Localized Thermal Imidization Reaction

研究代表者

藤井 達也（FUJII, Tatsuya）

秋田県立大学・システム科学技術学部・助教

研究者番号：10780489

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、粒子内部までCNTが均一分散したPAA被覆CNT粉末とレーザー照射による局所的熱イミド化反応を組み合わせることで、超高濃度かつ良分散状態のPI/CNT複合材の造形技術を提案した。複合材の熱影響域は、粉末充填量に依存せず、レーザー出力の増加により急激に拡大した。破壊強度は、粉末充填量ならびにレーザー出力の増加により向上した。FT-IR分析の結果、レーザー出力320mW以上においてイミド化率100%を示した。積層造形を試みた結果、照射回数によらず積層界面で剥離が見られた。熱イミド化反応による積層造形を行うためには、さらなる造形条件の検討が必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、高耐熱性と高耐宇宙環境性を両立する実用的なPI/CNT複合材の実現に向けて、PI/CNT複合材の低コスト3D積層造形プロセスの確立を目指した。この技術の問題はPIの成形性の低さと樹脂中へのCNTのナノスケール分散が困難なことにある。問題解決のため、粒子内部までCNTが均一分散したPAA被覆CNT粉末とレーザー照射による局所的熱イミド化反応を利用することで、超高濃度かつ良分散状態のPI/CNT複合材の単層造形に成功した。この成果は上記目標達成に貢献し、PI/CNT複合材の新たな造形技術になると期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we proposed a fabrication technique for PI/CNT composites with ultra-high concentration and good dispersion by combining PAA-coated CNT powder with homogeneous CNT dispersion inside the particles and local thermal imidization reaction by laser irradiation. The heat-affected zone of the composite expanded rapidly with increasing laser power, independent of the powder loading. FT-IR analysis showed that the imidization ratio was 100% at laser powers above 320 mW. The results of the laminate fabrication showed that delamination was observed at the laminate interface regardless of the number of irradiation times. Further investigation of fabrication conditions is necessary for the thermal imidization reaction to be used for layered fabrication.

研究分野：加工学，生産工学，複合材料

キーワード：ポリイミド カーボンナノチューブ 複合材料 熱イミド化 積層造形

1. 研究開始当初の背景

芳香族 PI は耐熱性、耐宇宙環境性に優れ、高強度、高靱性、高弾性率、低熱膨張等の特徴を持つ唯一の高分子材料であり、宇宙機の熱保護膜 (MLI) やフレキシブル基板等に必須の膜材として使用されている。一方、その熱的・化学的安定性に優れることの裏返しとして、非熱可塑性ならびに難溶解性であるため、フィルム形状以外への成形が極めて困難な材料でもある。成形性を改善する手法として、PI の耐熱性を下げて熱可塑性 PI とする方法等が挙げられる。熱可塑性 PI は射出成形による 3D 成形品への加工を実現する一方、芳香族 PI と比べて耐熱性が中程度であり、宇宙環境にて容易に劣化する。さらに、高分子量体のために熔融粘度が高く、厚板や先進複合材料等への適用は困難である。

CNT は引張強度、弾性率に優れ、高熱伝導性、高電気伝導性、低比重等の特徴に加えて、電磁シールド特性を持ち、宇宙用材料の開発に向けた PI 樹脂複合材の強化・充填材としては極めて有用である。しかし、CNT は凝集性が非常に強く、樹脂中へのナノスケール分散は困難であり、超高濃度の CNT を複合化した PI 樹脂を製造することは技術的ハードルが高い。したがって、宇宙用材料への適用に向けては耐熱性、耐宇宙環境性、機械的特性のすべてを兼ね備えた PI/CNT 複合材の創成とその低コスト成形法の創出が必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、粒子内部まで CNT が均一分散した PAA 被覆 CNT 粉末とレーザー照射による局所的熱イミド化反応を利用し、超高濃度かつ良分散状態の PI/CNT 複合材の低コスト 3D 積層造形プロセスを開発することである (図 1)。本研究開発の学術的独自性と創造性として、

- 1) PAA 被覆 CNT 粉末の作製技術を使って従来の造形技術では実現できなかった超高濃度かつ良分散状態の PI/CNT 複合材を製造すること、
- 2) レーザー照射による局所的熱イミド化反応を用いることで PAA 被覆 CNT 粉末の 3D 積層造形を実現すること、
- 3) 石英ガラス多孔体を用いて熱イミド化反応中の PAA 被覆 CNT 粉末を加圧造形することで PI/CNT 複合造形体の高強度化を図ること、
- 4) PAA 被覆層のレーザー吸収率が低いレーザー波長を選択することで PAA-CNT 界面から熱イミド化反応を進行させてポイド形成を抑制すること、
- 5) PI/CNT 複合造形体の機械的・熱的特性を総合的に評価することで宇宙用材料への適用に向けた 3D 造形条件の最適化を図ること、

が挙げられる。PAA 被覆 CNT 粉末の作製技術は本研究室の鈴木 (秋田県立大学) の特許技術であり、20 wt% 以上の高濃度 CNT を含有した PAA 被覆 CNT 粉末を製造できる唯一無二の技術である。粒子内部まで CNT が均一分散した PAA 被覆 CNT 粉末を用い、それをレーザー照射により局所的に熱イミド化反応させながら積層造形できれば、超高濃度かつ良分散状態の PI/CNT 複合造形体を製造できる。さらに、熱イミド化反応は 200~250°C の温度域で進行するため、金属 3D 造形技術として一般的に使用されている粉末焼結積層造形法 (SLS) と異なり、石英ガラス多孔体を用いて熱イミド化反応中の PAA 被覆 CNT 粉末を加圧造形することができる。加えて、CNT の超高濃度化は原料費の高い PAA 溶液の使用量を減少できるとともに、PAA 被覆層を薄膜化することができ、副生成物である水の除去が容易となることで PI 樹脂のポイド形成を抑制することができる。高耐熱性と高耐宇宙環境性を両立する実用的な PI/CNT 複合材の実現は、宇宙用材料としての用途のみならず、自動車・航空機などの金属部材を代替できる可能性があり、軽量化による省エネへの貢献も期待できる。

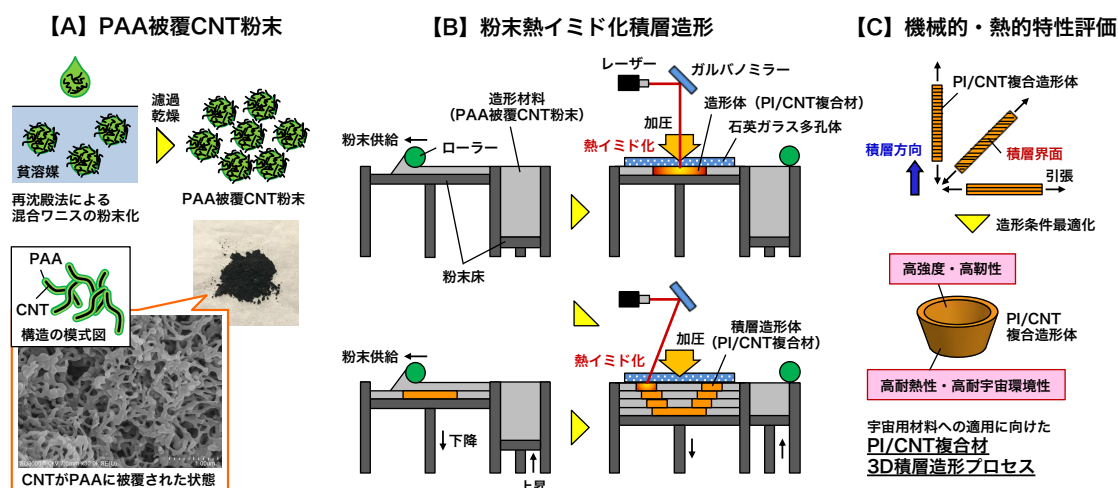


図1 本研究の取り組み概要 (局所的熱イミド化反応を用いた新規PI/CNT複合材3D積層造形プロセスの創出)

### 3. 研究の方法

本研究では、PAA 被覆 CNT 粉末と局所的熱イミド化反応を利用し、超高濃度かつ良分散状態の PI/CNT 複合材を造形する。PAA に対する CNT の重量比が 30 wt% となるように PAA/NMP 溶液と CNT/NMP 分散液、および NMP 溶媒を混合し、超音波ホモジナイザーを用いて混合溶液を均質化する。混合溶液を貧溶媒である IPA 中へ滴下し、NMP 溶媒を除去した後、吸引濾過、常温乾燥させることで PAA 被覆 CNT 粉末を作製する。作製した PAA 被覆 CNT 粉末を乳鉢で粉碎し、ふるいを用いて 53  $\mu\text{m}$  以下の粉末を選別する。図 2 に単層の PI/CNT 複合材の作製工程を示す。選別した PAA 被覆 CNT 粉末を内径 10 mm の金型に充填し、プレス機を用いて厚さ 1 mm になるまで加圧する。加圧した粉末に対して複合型 3D プリンター (Snapmaker 社製 Snapmaker 2.0 A250T, レーザー波長 450 nm) を用いてレーザー照射する。焼結体を含む粉末を取り出し、純水中で超音波洗浄することで未焼結の粉末を除去し、PI/CNT 複合材を得る。本研究では、金型への粉末充填量とレーザー出力を変化させて複合材を造形する。

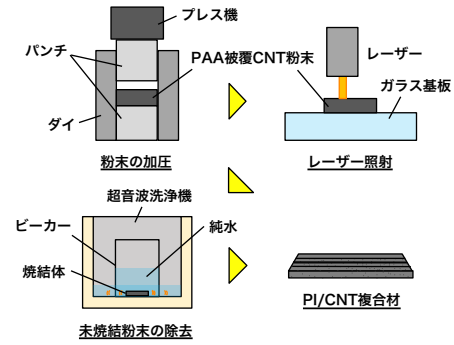


図2 単層のPI/CNT複合材の作製工程

PI/CNT 複合材の造形条件を検討するため、複合材の熱影響域、機械的特性、およびイミド化率を評価する。複合材には、レーザー照射範囲の周囲に熱伝導により粉末が焼結された領域が見られ、熱影響域が存在する。本研究では、複合材の造形精度を評価する指標として、焼結体における面内方向の熱影響域の広がり測定する。自作の 4 点曲げ試験装置を用いて複合材の強度試験を行い、破壊強度とヤング率を評価する。さらに、複合材の FT-IR 分析を行い、イミド化率を評価する。

### 4. 研究成果

粉末充填量と複合材の熱影響域、および厚さとの関係性を評価した。粉末充填量の変化による熱影響域は 0.91~0.98 mm となり、粉末充填量は複合材の熱影響域に影響を及ぼさないことがわかった。このことは、レーザー照射による発熱が粉末の固体連続相を通して熱伝導することを示唆している。一方、複合材の厚さは粉末充填量の増加とともに増加した。これは、粉末充填量の減少とともにレーザー照射による粉末の飛散量が増加するためと考えられる。図 3(a)に粉末充填量と複合材の破壊強度、およびヤング率との関係をそれぞれ示す。粉末充填量 15 mg の複合材の破壊強度は 0.05 MPa であり、粉末充填量の増加とともに破壊強度が上昇し、粉末充填量 35 mg において 0.93 MPa の最大破壊強度が得られた。ヤング率も破壊強度と同様の傾向を示した。粉末充填量の増加により複合材の空隙率が減少し、粉末の接触点が増加したためと考えられる。

レーザー出力と複合材の熱影響域、および厚さとの関係性を評価した。レーザー出力の増加とともに複合材の熱影響域、および厚さが増加することがわかった。これは、レーザー照射範囲における発熱量の上昇によるものと考えられる。図 3(b)にレーザー出力と複合材の破壊強度、およびヤング率との関係をそれぞれ示す。レーザー出力 16 mW の複合材の破壊強度は 0.15 MPa であり、レーザー出力の増加により破壊強度が上昇し、320 mW 以上のレーザー出力において約 0.9 MPa の破壊強度が得られた。ヤング率も破壊強度と同様の傾向を示した。ヤング率は材料固有値であるため、レーザー出力の増加により PAA の熱イミド化反応が促進されたと考えられる。

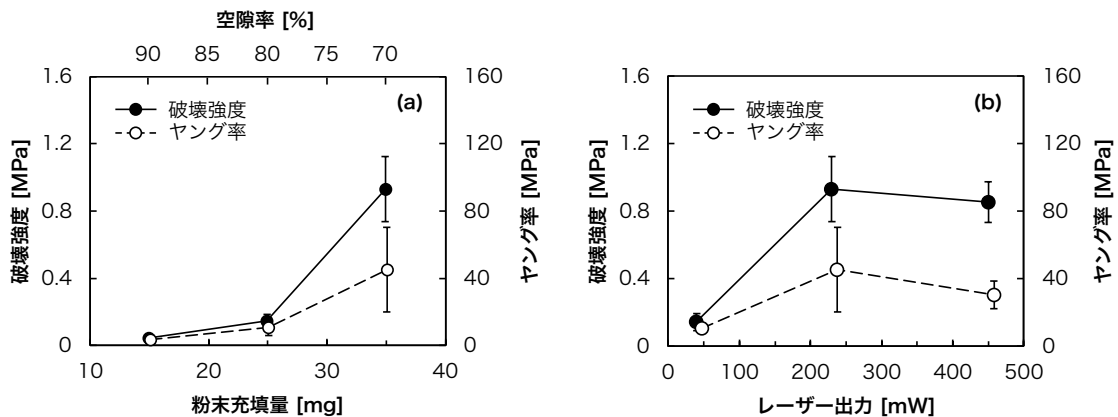


図3 (a)粉末充填量、(b)レーザー出力とPI/CNT複合材の機械的特性との関係

図 4 に FT-IR による複合材のイミド化率の測定結果を示す。各試料の造形条件は、No. 1 と No. 2 がレーザー出力 16 mW と 320 mW であり、No. 3 は PAA のイミド化を完了させるために、No. 2 の試料をホットプレート上で 350°C、2 時間熱処理した。No. 3 の試料のイミド化率を 100% と仮定し、イミド基 (1775  $\text{cm}^{-1}$ ) ならびにベンゼン環 (1499  $\text{cm}^{-1}$ ) の吸収ピーク比を算出した。レ

レーザー出力 16 mW, 320 mW で造形した複合材のイミド化率はそれぞれ 30.6%, 99.7%であり, 320 mW のレーザー照射により PAA のイミド化が完了したことを確認した。

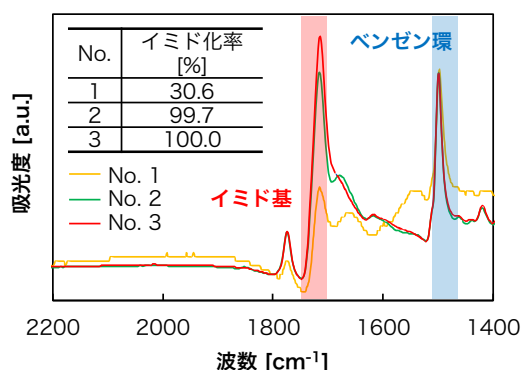


図4 FT-IRによるPI/CNT複合材のイミド化率の測定結果

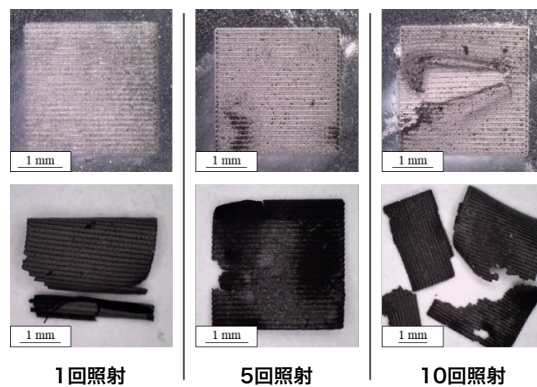


図5 レーザー照射後と超音波洗浄後のPI/CNT複合材

PAA 被覆 CNT 粉末の充填とレーザー照射による焼結とを繰り返すことで, PI/CNT 複合材の積層造形を試みた. 厚さ方向の熱伝導により焼結体の層間を化学反応させるため, 粉末充填時の1層の厚さを 0.05 mm に変更した. さらに, レーザー照射後の焼結体表面のイミド化を抑制するため, レーザー出力を 8 mW に下げ, レーザーの照射回数を変更しながら積層回数3回の条件で積層造形を行った. 図5にレーザー照射後と超音波洗浄後のPI/CNT複合材を示す. レーザー照射後の複合材は, レーザー照射回数の増加により表面が荒れ, 10回照射において破損が見られた. これは, 照射回数が増加することで粉末の熱イミド化反応が進行し, 反応ガスが多く発生したためと考えられる. 超音波洗浄後の複合材は, 照射回数によらず積層境界面で剥離が見られた. レーザー照射後の焼結体表面においてイミド化が完了し, 新たに充填した粉末と熱イミド化反応が起こらなかったためと想定される. したがって, 熱イミド化反応による積層造形を行うためには, さらなる造形条件の検討が必要である.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松本拓真、藤井達也、鈴木庸久、野村光由
2. 発表標題 局所的熱イミド化反応によるポリアミック酸被覆カーボンナノチューブ粉末の三次元造形
3. 学会等名 日本機械学会第30回機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 滝田雅章、藤井達也、鈴木庸久、野村光由
2. 発表標題 レーザー照射によるポリアミック酸膜のイミド化と炭化を利用した湿度センサの開発
3. 学会等名 2023年度精密工学会東北支部学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松本拓真、鈴木庸久、藤井達也
2. 発表標題 局所的熱イミド化反応を用いたCNT複合PI多孔質体の造形条件の検討
3. 学会等名 本荘由利テクノネットワーク学生発表会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

秋田県立大学先端加工技術研究室HP  
[http://www.akita-pu.ac.jp/system/mise/material\\_structure/amt-lab/index.html](http://www.akita-pu.ac.jp/system/mise/material_structure/amt-lab/index.html)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------