

令和 4 年 5 月 9 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04851

研究課題名(和文) 真空紫外光照射がポリイミドの接着強さに及ぼす表面改質効果の物理化学的要件の解明

研究課題名(英文) Study on the surface modification effect of vacuum ultraviolet light irradiation on the adhesive strength of polyimide

研究代表者

石田 雄一 (Ishida, Yuichi)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・航空技術部門・主任研究開発員

研究者番号：20371114

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ポリイミド系耐熱 CFRP (CF/PI) への真空紫外光照射処理が熱可塑性ポリイミド (TPI) フィルム接着剤の接着強度に与える影響について、圧縮せん断強度試験による強度評価を行ったところ、真空紫外光照射での改質により、室温での圧縮せん断接着強度が2倍以上(平均10 MPa 26 MPa)、高温(150、200)でも1.6倍以上向上した(高温強度15 MPa以上)。XPSによる表面分析を行ったところ、真空紫外光を照射することにより、CF/PIではアミド、カルボニル、水酸基の増加、TPIフィルムではアミド結合の増加がみられ、極性の高い結合の増加が接着強度の向上に寄与していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリイミドは優れた化学的安定性、耐宇宙環境性、耐熱性を有するため、人工衛星、ロケット、航空機などの航空宇宙システムで多岐にわたって使用されている。一方で、優れた耐熱性・化学的安定性であるがゆえに、ポリイミドの接着は相当に困難であり、種々の航空宇宙システムにおける構造設計上での大きな制約となっている。そこで本研究では、ポリイミド/炭素繊維複合材料または接着フィルム(熱可塑性ポリイミド)の表面に真空下で紫外線を照射して表面を改質することで接着強度向上を図り、接着強度向上に資する樹脂表面の物理化学的要件を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The effect of vacuum ultraviolet light irradiation treatment on polyimide-based heat-resistant CFRP (CF/PI) on the adhesive strength of the thermoplastic polyimide (TPI) film adhesive was evaluated by a compression shear strength test. Due to the modification by vacuum ultraviolet light irradiation, the compression shear strength at room temperature is more than doubled (average 10 MPa 26 MPa), and even at high temperature (150 °C, 200 °C) is improved by 1.6 times or more (high temperature strengths were 15 MPa or more). Surface analysis using XPS showed that amides, carbonyls, and hydroxyl groups were increased in the case of CF/PI, and TPI film increased amide bonds were increased in the case of TPI film by irradiation with vacuum ultraviolet light. It was suggested that the increase in highly polar bonds contributed to the improvement of adhesive strength.

研究分野：高分子化学、耐熱性高分子、複合材料、航空宇宙工学

キーワード：接着 ポリイミド 表面改質 炭素繊維複合材料 耐熱性高分子 真空紫外光

### 1. 研究開始当初の背景

ポリイミドは耐熱性や化学的安定性に優れるため、人工衛星の多層断熱材 (MLI) や種々の機能部品として多用されている。また熱硬化型ポリイミドをマトリクスとする耐熱炭素繊維強化プラスチック複合材料 (CFRP) は、航空エンジン部品や超音速旅客機の機体材料としての適用が期待されており、国内外で材料開発が進められている。

ポリイミドの優れた化学的な安定性や高い耐熱性は、一方では、不融のため溶着が不可能、かつ接着が容易でないという側面を持つ。ポリイミドと接着剤との化学的な結合があまり期待できないため、接着剤による接着では強度が限定される。ポリイミドの接着が困難であることは、種々の航空宇宙システムにおける構造設計上での大きな制約となっている。例えば、大型のソーラセイル、航空エンジン部品、宇宙探査機や航空機の機体では接着構造が不可欠であり、システムの性能向上を達成するにはポリイミドの飛躍的な接着性改善が必須である。

ポリイミド樹脂のみならず高分子の接着では、その表面改質が極めて重要となる。真空紫外光による接着強度向上は経験的には知られているものの論文等で学術的に実証されている事例は多くなく、ポリイミドや CFRP を対象としたものは提案者が調べた範囲では報告例がない。接着強度向上の条件を把握するためには、向上に要求される表面の物理化学的要件を解明することが核心的に重要である。

### 2. 研究の目的

真空紫外光の照射効果として、真空紫外光による直接効果と、活性酸素による間接的な効果を分離して評価解析するなど、パラメトリックに実験および評価を行い、ポリイミドの接着強度向上に要求される樹脂表面の物理化学的要件を明らかにすることを目的とする。キセノンエキシマランプから放射される真空紫外光 (波長 172 nm) を、ポリイミドおよびポリイミド CFRP の表面に照射することにより、分子の解離およびダングリングボンド形成効果、活性酸素種による表面酸化効果等を実験・解析する。系統的な真空紫外光の照射実験と表面の分析、接着継手の力学的・材料科学的な評価解析を実施することで、接着強さに及ぼす表面改質効果の予測モデルを構築する。

### 3. 研究の方法

被着体として熱硬化型ポリイミド (TriA-X) をマトリクスとする CFRP を、接着剤として提案者らが発明した熱可塑性ポリイミド (ISAS-TPI) フィルムを主な対象とした。これらの CFRP および接着剤に対して、図 1 に示すようなグローブボックス中にて紫外線照射し、表面改質を行った。代表的な照射条件は、照射時間 4 分、照射距離 (ランプ - ステージ間) 10 mm、酸素濃度  $0.2 \pm 0.1$  % とした。被着体サイズは L12 x W10 mm、接着長さは 7 mm とし、図 2 に示す固定治具を用いて恒温炉で加熱しながら接着させた。試作した接着継手に対して、せん断試験などによって接着強度を測定するとともに、破壊挙動を分析した。接着剤に関しては、より耐熱性の高いポリイミド系の耐熱接着剤が市販されていないことから、提案者らが開発した熱硬化型ポリイミド TriA-X をベースとした接着シートの研究も並行して行った。

接着継手による評価とは別に、ランプ照射後の高分子表面に対して、X 線光電子分析 (XPS)、赤外分光分析 (FT-IR)、分子間力顕微鏡 (AFM) 等によって官能基分析や表面性状観察を実施した。

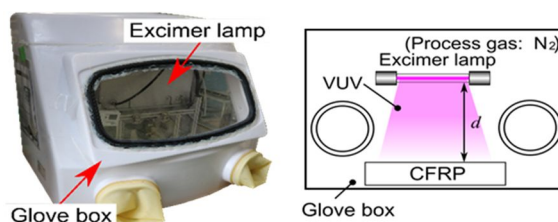


図 1 真空紫外光照射の模式図と照射環境

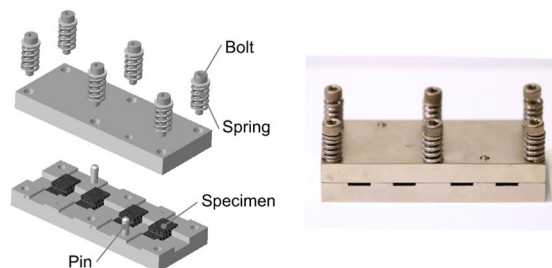


図 2 試験片固定治具

### 4. 研究成果

接着性が低いと予想されるポリイミド系耐熱 CFRP (CF/PI) への真空紫外光照射処理が熱可塑性ポリイミド (TPI) フィルム接着剤の接着強度に与える影響について、Double Cantilever Beam (DCB) 試験と圧縮せん断強度試験による強度評価を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ DCB 試験の結果から、真空紫外光照射は接着剤の界面強度を向上させ、接着接合体の接着強度の向上に寄与することがわかった。DCB 試験から算出された接着破壊じん性値で比較すると、熱

可塑性ポリイミドフィルム接着剤はエポキシ系接着剤と比較して高い接着破壊じん性を示した。

・圧縮せん断試験(図3)では、真空紫外光照射での改質により、室温での圧縮せん断接着強度が2倍以上(平均9.8 MPa 26.0 MPa)向上した。高温(150、200)においても圧縮せん断接着強度は平均16 MPa以上維持し、未照射に比べ1.5倍以上向上した。なお、エポキシ系接着剤では、150での圧縮せん断接着強度は約5 MPaであった。

真空紫外光照射前後のCF/PIおよびTPIフィルムについて、表面の化学構造変化を推定するため、XPSによる表面分析を行った。真空紫外光を照射することにより、CF/PIではアミド、カルボニル、水酸基の増加(図4) TPIフィルムではアミド結合の増加がみられた。CF/PIに真空紫外光照射を施した際に生じる接着強度の変化は、イミド環の局所的な化学結合の切断(すなわちアミド結合の増加)と、雰囲気中に残存する酸素によるポリイミドの酸化によって生じたカルボニル基と水酸基の増加によってもたらされている可能性が示唆された。これらの反応によって生じた官能基は、接着剤であるTPIフィルムとの結合に寄与し、結果として高い接着強度が発現したものである。

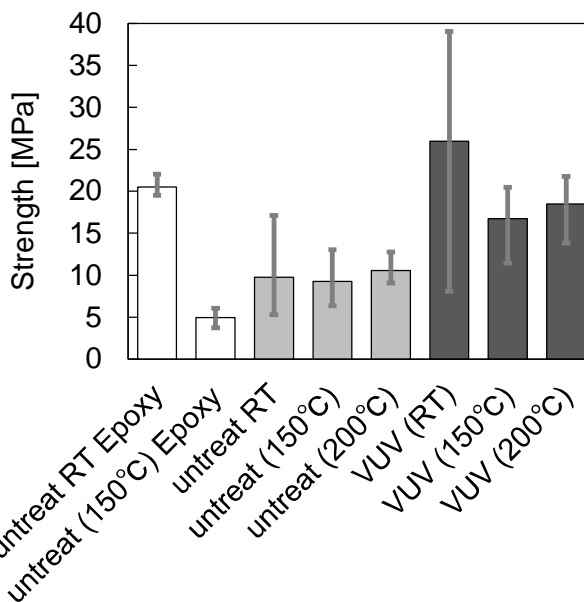


図3 熱可塑性ポリイミド接着剤およびエポキシ接着剤を用いた、真空紫外光照射前後の圧縮せん断強度

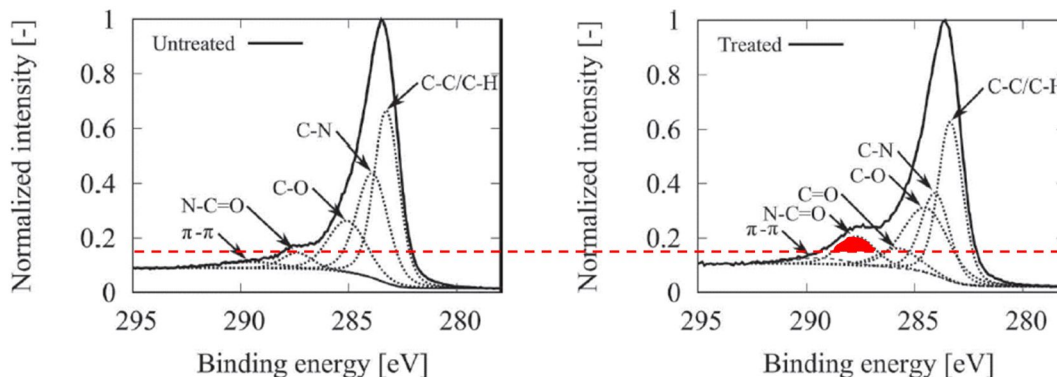


図4 PI/CFの紫外光照射前後のXPS測定結果:(左)照射前、(右)照射後

XPS表面分析により、PI/CF表面の紫外光照射時間に対する元素量割合を調べたところ、図5に示すように、O1sの割合増加(酸化)は照射10秒で終了、F1sの割合低下(コンタミの洗浄)は30秒程度でほぼ完了しており、短時間で酸化・洗浄できることがわかった。

上記で使用したTPIフィルムのガラス転移温度は230程度であるため、より高い温度での接着強度向上を目指して、CF/PIの母材と同じ熱硬化性ポリイミド(ガラス転移温度約360)を含浸させた薄層テーププリプレグを接着シートとして、同様に接着試験ならびに圧縮せん断試験を行った。その結果を図6に示す。強度のばらつきが大きいものの、250の高温でも強度を維持していることが確認

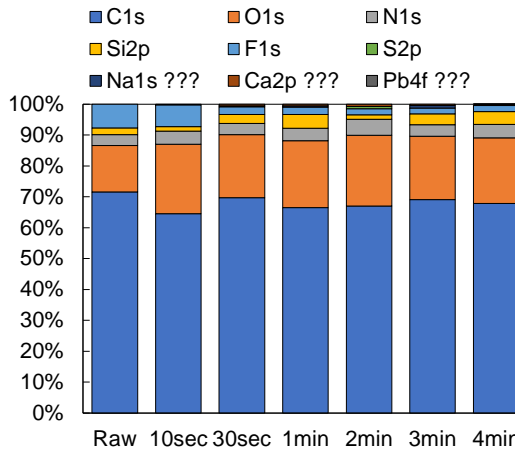


図5 XPS測定によるPI/CF表面の紫外光照射時間に対する元素量割合変化

された。ただし、接着層として使用した薄層テーププリプレグの樹脂含有率などの品質が均一でなく、接着面積が 10 x 7 mm と小さいことがばらつきの原因になったと思われる。

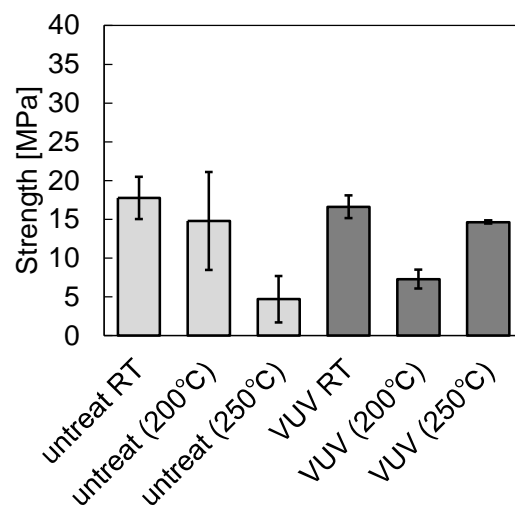


図6 熱硬化性ポリイミド薄層テーププリプレグを用いた、真空紫外光照射前後の圧縮せん断強度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 川崎翔大、山崎誠仁、小笠原俊夫、石田雄一	4. 巻 46 (4)
2. 論文標題 熱可塑性ポリイミドを介した炭素繊維ポリイミド複合材料の熱融着強度に及ぼす真空紫外光照射の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本複合材料学会誌	6. 最初と最後の頁 143-149
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山崎誠仁、川崎翔大、小笠原俊夫、石田雄一
2. 発表標題 ポリイミド系耐熱CFRPの高温接着強度に及ぼす真空紫外光照射の影響
3. 学会等名 第12回日本複合材料会議（JCCM-12）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川崎翔大、小笠原俊夫、石田雄一
2. 発表標題 真空紫外光による表面改質を施した炭素繊維強化ポリイミド複合材料の表面改質効果の検証
3. 学会等名 第45回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川崎翔大、石田雄一、小笠原俊夫
2. 発表標題 炭素繊維強化樹脂の接着強度に及ぼす窒素雰囲気下における真空紫外光照射の効果
3. 学会等名 第11回日本複合材料会議（JCCM-11）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川崎翔大、山崎誠仁、小笠原俊夫、石田雄一
2. 発表標題 真空紫外光照射がポリイミド複合材料の高温接着強度に与える影響とその表面分析
3. 学会等名 第46回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	小笠原 俊夫 (Ogasawara Toshio)  (20344244)	東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授  (12605)	
研究分担者	川崎 翔大 (Kawasaki Shota)  (40825949)	金沢工業大学・革新複合材料研究開発センター・研究員  (33302)	

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
---------	---------