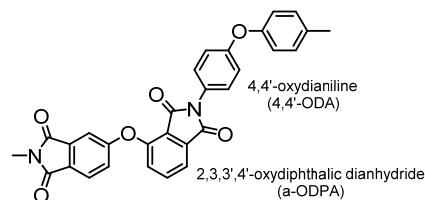


# 熱可塑/熱硬化ポリイミド混合系からなる高耐熱性フィルム接着剤の開発

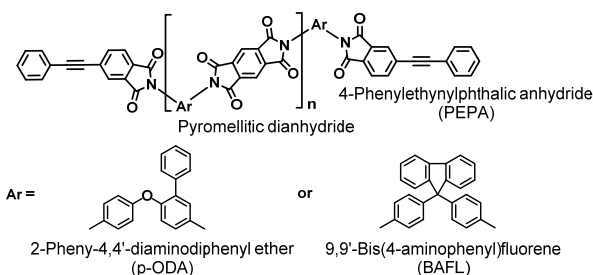
(日大院理工) ○伊藤信平、澤口孝志、(株式会社カネカ) 宮内雅彦  
(宇宙機構航空本部) 石田雄一、(宇宙機構宇宙研) 横田力男

## <緒言>

炭素繊維複合材料(CFRP)とは、炭素繊維に樹脂を含浸させ硬化させたもので、金属材料よりも軽量かつ強い材料である。例えば、エポキシ系 CFRP などは航空宇宙分野において広く用いられており、その需要が年々増加している。しかし、航空機のエンジンセル等の 200℃以上の温度領域で連続的に使用可能な高耐熱性 CFRP は未だ得られていない。一方、300℃を越える温度領域で連続的に使用可能な唯一の高分子として、芳香族ポリイミド(PI)が挙げられる。KAPTON に代表される芳香族 PI は高耐熱性や長期宇宙環境性などの優れた物性を有している。しかし、これらは分子鎖が剛直・平面構造であるため、不溶・不融で成形性に乏しいと言う難点を有している。しかし近年、宇宙科学研究所の横田らにおいて、分子構造内に非平面・非対称構造を導入することでこの難点を克服し、耐熱性と成形性が両立可能な化学構造を見いだし、耐熱熱可塑性芳香族 PI[ISAS-TPI (Scheme 1)]<sup>1)</sup>、及び熱硬化性イミドオリゴマー(TriA-X、Scheme 2)<sup>2)</sup>が開発された。



Scheme 1. Structure of ISAS-TPI



Scheme 2. Structure of TriA-X imide oligomer

Table 1. Properties of ISAS-TPI

Solubility (NMP, wt-%)	T <sub>g</sub> (°C, DMA)	Modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at Break (% Max)
>20	280	2.8	113	92

Table 2. Properties of TriA-X imide oligomers

wt% of BAFL	Imide Oligomer		Cured Resin	
	Solubility (NMP, wt-%)	Melt Viscosity (Pa s)	T <sub>g</sub> (°C, DMA)	Elongation at Break (% Max)
10	>33	154	356	15.2
20	>33	1754	372	12.0
25	>33	1323	369	13.2

ISAS-TPI は酸無水物に非対称構造を有する 2,3,3',4'-oxydiphthalic dianhydride (a-ODPA)とジアミンに 4,4'-Oxydianiline (4,4'-ODA)を用いた無定形 PI であり、Table 1 に示すとおり N-methyl pyrrolidone (NMP)等の極性溶媒に高濃度で可溶及び 280℃の高いガラス転移温度(Tg)を有している。また、TriA-X は 4,4'-ODA の側鎖にフェニル基を 1 つ結合させた非対称構造ジアミン 2-Phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (p-ODA)、酸二無水物は PMDA を用いた Kapton 構造を基本骨格にかさ高い 9,9-Bis(4-aminophenyl) fluorene (BAFL)を少量混合し、熱硬化末端剤に 4-Phenylethynylphthalic anhydride (PEPA)を用いたイミドオリゴマーである。この TriA-X は Table 2 に示すとおり硬化前には高い溶剤溶解性と優れた溶融流動性を示し、フェニルエチニル末端を熱硬化させた後には、高耐熱性と高破断伸びを発現する。既に我々は TriA-X を母材樹脂として用いた高耐熱性 CFRP 積層板の開発に成功している<sup>3)</sup>。一方、CFRP の航空機構造への適用の際には、ハニカム等のコア材と接着させ、ハニカムサンドイッチ構造体として使用される。ここで高耐熱性 CFRP サンドイッチ構造体を作製する際の接着剤には高耐熱性及び一体化成型時の工程の観点からフィルム形状であることが要求される。しかし現状は高温で長期連続使用に耐えるフィルム状接着剤の開発は知られていない。そこで本研究の目的は、TriA-X・CFRP への適応を目標として、自己支持性を有する Tg が 300℃以上を有する上に高温での溶融流動性と接着性に優れた耐熱性接着剤フィルムを開発することである。

## <実験>

### OPI 混合フィルムの作製と基礎物性評価方法

ポリイミド混合系の調製は、ISAS-TPI と TriA-X (BAFL 含有量 10%)の粉末を NMP 中に高濃度で溶解させ、混合溶液を調製した。その後、ガラス基板上に流延塗布、乾燥してフィルム化した。この混合 PI フィルムを 370°C/1 h, 2 MPa の条件にて熱処理し硬化 PI フィルムを作製し、熱的・力学的性質を評価した。なお、TriA-X (BAFL 含有量 10%)を用いた場合は全混合比(Figure 1)で混合を行い、TriA-X (BAFL 含有量 20, 25%)を用いた場合は 50:50 でのみ混合を行った。

### O作製したフィルムの接着特性評価方法

熱硬化に伴う PI フィルムの接着特性については、一次評価として作製した混合 PI フィルムを 2 枚の 50  $\mu\text{m}$  ポリイミドフィルム(APICAL AH)間に挿入し、370°C/30 min, 2 MPa の条件で加熱・加圧成形して一体化・接着させ、せん断強度試験を行った。被着体に TriA-X・CFRP 成形板を用いた実使用の検討として、310°C/15 min, 0.1 MPa  $\rightarrow$  370°C/1 hr, 0.1 MPa の条件で同様に接着させ、圧縮強度試験を行った。また、圧縮強度試験においては圧縮強度の接着フィルム膜厚依存性及び圧縮強度の試験温度依存性について検討をおこなった。

## <結果・考察>

### OPI 混合フィルムの物性

#### ・ISAS-TPI と TriA-X 混合比の最適化

ISAS-TPI が 50%以上混合されている PI 混合フィルムはいずれも柔軟で自己支持性に優れていることが分かった。370°C で熱処理した PI 硬化フィルムは DMA 測定の結果、全混合比において単一の  $T_g$  が確認できた。このことから PI 硬化フィルムでは TriA-X と ISAS-TPI は分子レベルで相溶していることが分かった(Figure 1)。また、TGA 測定の結果、いずれの混同比においても 5%重量減少温度は、500°C以上に観測され、優れた熱安定性を有していることがわかった(Figure 2)。また、TriA-X 成分が少量でも混合されることで、ISAS-TPI よりも高い残炭率を示す事がわかった。これは、均一混合されている TriA-X の硬化により 30%を超えると一部化学架橋が起こり、均一混合及び相溶に基づいて、semi-IPN 構造の形成に伴って ISAS-TPI の分子鎖が拘束され、熱分解物の揮散が阻害された結果であると推測できる。

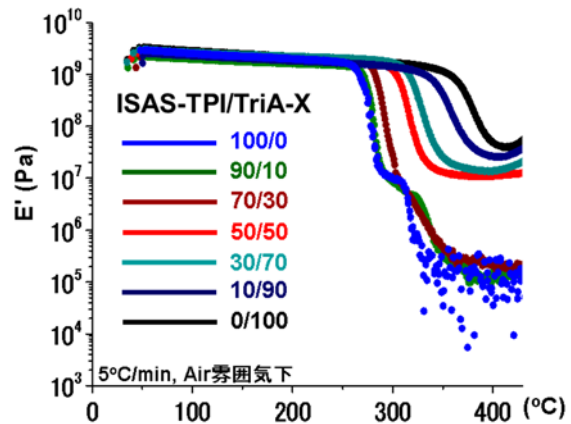


Figure 1. DMA curves of miscible TriA-X/ISAS-TPI films

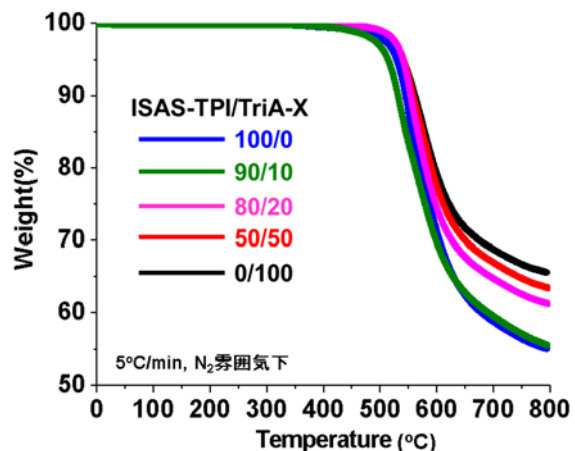


Figure 2. TGA curves of miscible TriA-X/ISAS-TPI films

・ TriA-X 成分 BAFL 含有量最適化

TriA-X 中の BAFL 含有量が増加しても単一の Tg が観測されたことから、BAFL 含有量に関わらず相溶となることがわかった(Figure 3)。さらに、BAFL 含有量の増加につれて混合硬化樹脂フィルムの Tg は上昇し、BAFL 含有率 20%以上のとき、目標とする 300°C を超える高い Tg を発現することが分かった。また、熔融粘度を測定した結果、BAFL 含有量によらず優れた高温流動性を示したことから、いずれも被着体との一体化成形時に優れた接着性を発現することが示唆された<sup>4)</sup>。

また、各混合系で作製した混合硬化樹脂フィルムの引張強度試験をおこなった結果、弾性率と破断強度は ISAS-TPI 及び TriA-X とほぼ同等の値を示した。しかし、破断伸びはいずれも TriA-X と同等の値(約 6~7%)を示した(Table 3)。TGA 測定結果で示唆された semi-IPN 構造が起因していると考えられ、硬化(化学架橋)した TriA-X の分子鎖が ISAS-TPI の分子鎖を拘束し、TriA-X が破断伸びを支配していると推測した。

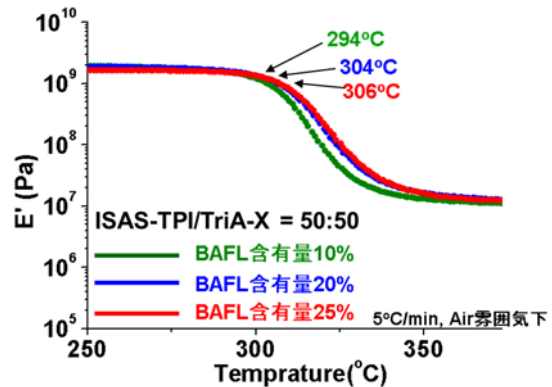


Figure 3. DMA curves (storage modulus) of BAFL content distinction miscible TriA-X/ISAS-TPI film

Table 3. Mechanical property of BAFL content distinction miscible TriA-X/ISAS-TPI films

ISAS-TPI/TriA-X 混合比	BAFL 含有量 [%]	弾性率 [GPa]	破断強度 [MPa]	破断伸び [%]ave.
100 / 0	-	2.6	100	85.0
100 / 0	-	2.7	108	39.1
50 / 50	10	2.7	123	6.9
50 / 50	20	2.8	100	6.6
50 / 50	25	3.2	110	6.2
100 / 0	-	Not Well Molding (Not detected)		
0 / 100	10	2.8	120	9.3

○接着特性の評価

・ 一次評価

以上の結果に基づき、接着特性の一次評価として実際に上記の混合 PI フィルムを接着層として用いて PI: APICAL AH 50µm の熱融着一体化フィルムを作製し、せん断強度試験を行った。その結果、BAFL 含有量によらず被着体 APICAL AH 部分において破断が起こり、高い接着強度を示すことが分かった。

・ 二次評価

更に最も耐熱性に優れていた BAFL 含有量 25%の混合 PI フィルムと、被着体に TriA-X・CFRP 成形板を用いて同様に熔融接着を行い、圧縮強度試験を行った。その結果、膜厚 25µm の接着フィルムを用いた場合、破断応力はおよそ 10MPa と良好な値を示す事が分かった。また、50 µm, 100

Table 4. Compressive strength test of thickness distinction TriA-X/ISAS-TPI(1:1)films

接着フィルムの膜厚 (µm)	破断応力 (MPa)	接着性
25	10.2	界面剥離
50	12.5	界面剥離
100	15.4	CFRP内凝集破壊

Table 5. Compressive strength test of test temperature distinction TriA-X/ISAS-TPI(1:1)films

試験温度 (°C)	破断応力 (MPa)	接着性
200	13.8	凝集破壊
250	12.3	凝集破壊
300	4.93	凝集破壊

μm と異なる膜厚の接着フィルムを用いて同様の試験を行った結果、破断応力はそれぞれ 12 MPa, 15 MPa となり、膜厚の上昇につれて破断応力は上昇することがわかった (Table 4)。更に破断強度が最も高い値を示した膜厚 100 μm の混合 PI フィルムを使用して、高温条件下にて同様に圧縮強度試験を行った結果、250°Cの高温条件下においても 12.3MPa と室温時の約 80%の高い強度保持率を示すことがわかった (Table 5)。

#### <まとめ>

TriA-X・CFRP への適応を目的に、T<sub>g</sub> が 300°C以上を有する熱可塑 (ISAS-TPI)/熱硬化 (TriA-X)ポリイミド混合系からなる高耐熱性フィルム状接着剤の開発検討をおこなった。その結果、まず ISAS-TPI と TriA-X の両者は溶液混合法を用いることで相溶となることがわかった。また、ISAS-TPI が 50%以上のとき、自己支持性を有し、かつ、優れた高温熔融流動性を有する接着フィルムを作製できた。更に TriA-X 中の BAFL 含有量が 20%以上の時、硬化後の樹脂フィルムは 300°C以上の高い T<sub>g</sub> を示すことがわかった。接着性の初期検討として PI 同士を接着した試験片のせん断強度測定の結果、非常に高い接着強度を示した。次に実使用を目的に CFRP 同士を接着した試験片の圧縮強度測定を行った結果、非常に高い接着強度を示すことが示唆された。また、膜厚が増加するにつれて、接着強度は増加していくことが示唆された。更に、250°Cの高温条件下でも 12.3MPa と室温時の約 80%の強度を保持できることがわかった。以上の結果より、接着性に優れた耐熱性接着剤フィルムの実用化が可能であることを見出した。

#### <参考文献>

- 1) 横田力男, *ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩 2011 年*, **2011**, 5-12.
- 2) Miyauchi M. et al, *Polym. J.*, **2012**, *44*, 959-965.
- 3) 宮内雅彦, *高分子論文集*, **69**. **2012**, 580-587
- 4) Ito S. et al. *Polymer Preprints, Japan* **2013**, *62(1)*, 1235.