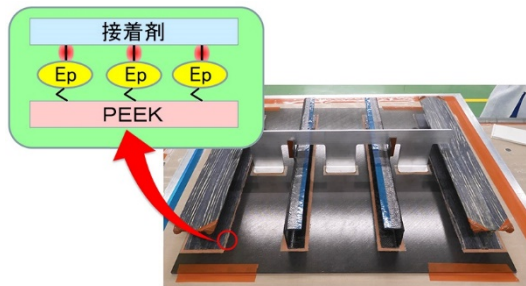


スーパーエンブラ PEEK 樹脂の革新的接着技術の開発

Development of Destructive Surface Modification of PEEK (Poly Ether Ether Ketone) for High Adhesion Strength



高木 清嘉^{*1}
Kiyoka Takagi

加茂 宗太^{*2}
Sota Kamo

長谷川 剛一^{*3}
Koichi Hasegawa

松本 拓也^{*4}
Takuya Matsumoto

西野 孝^{*5}
Takashi Nishino

高原 淳^{*6}
Atsushi Takahara

当社は 1980 年代初頭から炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の航空機構造への適用に向けた研究を継続実施している。近年 CFRP のマトリックスとして熱可塑性樹脂であるポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 樹脂が注目されている。PEEK 樹脂は強度、耐熱性、耐薬品性等が優れているが、安定した接着が難しいという欠点がある。本報にて、当社と神戸大学、九州大学、それぞれで共同開発した PEEK 樹脂の安定した接着が可能となる革新的な表面改質技術について、報告する。本革新的接着技術の適用により、CFRP 構造の低コスト化、軽量化が可能となる。

1. はじめに

航空機の構造材料としては、高強度アルミニウム合金であるジュラルミンと並び、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を炭素繊維に組み合わせた炭素繊維強化プラスチック (CFRP) が多く使用されている。近年部品成形時間の短縮等を狙って、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の代わりに、熱可塑性樹脂を炭素繊維に組み合わせた熱可塑性 CFRP (CFRTP) の航空機構造への適用検討が進められている。熱可塑性樹脂としては、強度、耐熱性、耐薬品性等の観点からスーパーエンジニアリングプラスチックである PEEK 樹脂等が使用され、本報では、PEEK 樹脂を用いた CFRTP を取り扱う。

CFRTP は、高温プレスを用いることによって、短時間に低コストで部品を成形することができる一方、型の大きさ以上の部品 (例えば航空機の外板) を成形することはオートクレーブを使用しない限り困難である。したがって、CFRP と CFRTP を組み付ける技術が必要となるが、ボルトで結合する場合、主要な荷重伝達を担う炭素繊維をボルト孔が切ってしまうことになるため、強度が大幅に低下し、板厚の増加並びに構造重量の増加を招く。このため、ボルトを使用しない結合方法である接着接合が望まれる。

PEEK 樹脂は、接着性が乏しく、何らかの表面処理をしないと接着できない。PEEK 樹脂の表面処理としてはプラズマ処理を実施し、官能基を表面に付与する⁽¹⁾手法があるが、時間が経過するとその効果が落ちる点や、プラズマの強度を定義することが難しいという問題点がある。

本報では、PEEK 樹脂の表面改質手法として、PEEK と接着剤との間に化学的に強固な結合である共有結合を生起する、従来にない新しい手法を、当社は、神戸大学、九州大学それぞれと共同で開発を実施したので、各手法について解説する。なお、使用する接着剤としては、航空機の構造用接着剤として、強度、剛性が優れている点からよく使用されているエポキシ系接着剤を適用する。

*1 防衛・宇宙セグメント 航空機・飛昇体事業部 航空機技術部 次長

*2 防衛・宇宙セグメント 航空機・飛昇体事業部 航空機技術部

*3 総合研究所 製造研究部 複合材研究室 主席研究員

*4 神戸大学大学院 工学研究科 助教 工博

*5 神戸大学大学院 工学研究科 教授 工博

*6 九州大学 先端物質化学研究所 教授 工博

2. フリーデル・クラフツ反応処理(神戸大学処理)

この章では神戸大学と共同開発したPEEK樹脂の表面改質手法について概説する⁽²⁾。神戸大学処理は、PEEK樹脂中のアリール基に対し、ルイス酸を使用して反応させるフリーデル・クラフツ(Friedel-Crafts)反応を基に、エポキシ基を表層提示する手法である。エポキシ系接着剤の硬化剤であるアミンとPEEK表面のエポキシ基の開環重合により共有結合が生じ強固な接着が得られる。

2.1 神戸大学処理 改質手順

フリーデル・クラフツ反応で用いられるルイス酸は、エポキシ基と会合すると迅速に開環反応してしまうため、一回の化学反応でエポキシ基をPEEK樹脂に導入することは困難である。このため二つのステップに分けてエポキシ基の導入を行った(図1)。

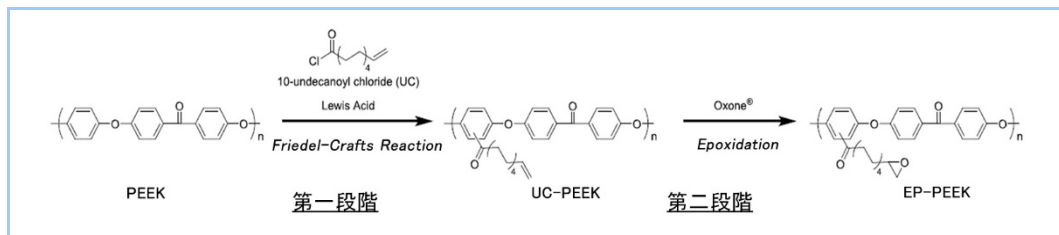


図1 神戸大学処理 改質手順

① 第一段階

ルイス酸として臭化アルミニウム(AlBr_3)をクロロホルムに溶かした溶液を使用し、PEEK樹脂の表面に10-ウンデセノイルクロリド(10-undecenoic chloride: UC)を反応させた(生成物をUC-PEEKと称す)。これによりPEEKのアリール基の末端に炭素の二重結合を導入した。

② 第二段階

末端の炭素の二重結合をエポキシ環で置き換えるため、アセトン／水混合溶媒に溶かしたオキソン(Oxone®, ペルオキシ硫酸カリウム)を、UC-PEEKに滴下し攪拌した。これにより、エポキシ基を表層提示したPEEK樹脂を生成した(生成物をEP-PEEKと称す)。

2.2 神戸大学処理 化学反応の確認

化学反応が想定通り進んでいることを確認するため、EP-PEEKに対しフッ素が組み込まれているアミン(1H, 1H-pentadecafluorooctylamine)を反応させ、エポキシ基部分にフッ素原子を導入した(生成物をAm-PEEKと称す)。Am-PEEKをXPS(X線光電子分光)で観察した結果を図2に示す。観察の結果フッ素が検出され、反応が想定通り行われていると考えられる。

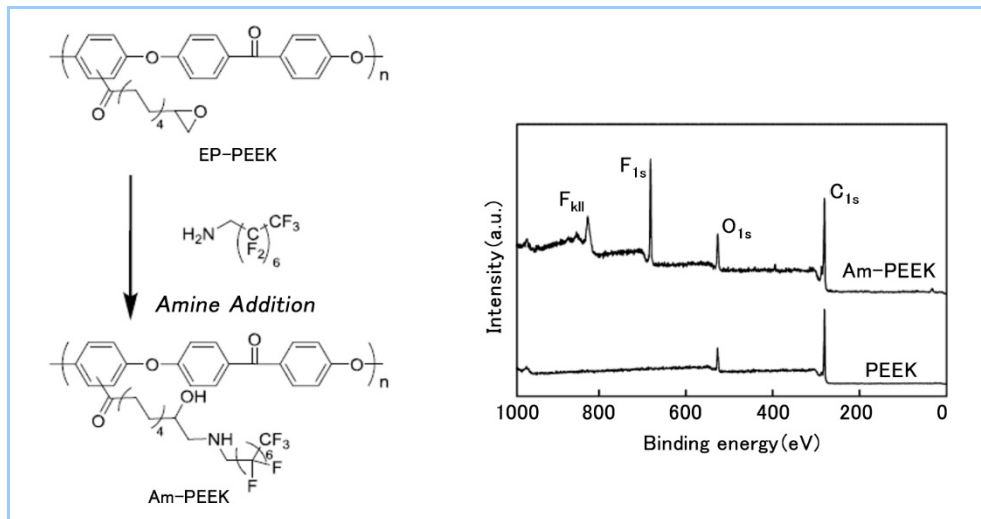


図2 Am-PEEKの生成過程とXPS計測結果

次に、アルゴンイオンクラスタービームを用いて順次表面をエッチングしていくことにより、プラズマ処理の場合と神戸大学処理の場合との改質深さを比較した。プラズマ処理は真空プラズマ装置において、約 1.2Pa の酸素雰囲気下で 100W, 10s のプラズマ照射を実施した。その結果、神戸大学処理はプラズマ処理より深いところまで改質されていると考えられた。プラズマ処理より厚い改質層は、表面の官能基の再配向及び移動を防止又は遅延させる効果がより高いと考えられ、改質効果の持続性に有利に働くと考えられる。

また、PEEK 樹脂は結晶性を有するため、神戸大学処理の前後で XRD (X線回折分析)を実施し、結晶化度を測定した。その結果、処理の前後で結晶化度は 28%と 26%であり、差異はほとんどなかった(図3)。処理の前後で結晶化度に影響がないということは処理による母材強度への影響が小さいことが想定され、表面改質手法としては好ましい。

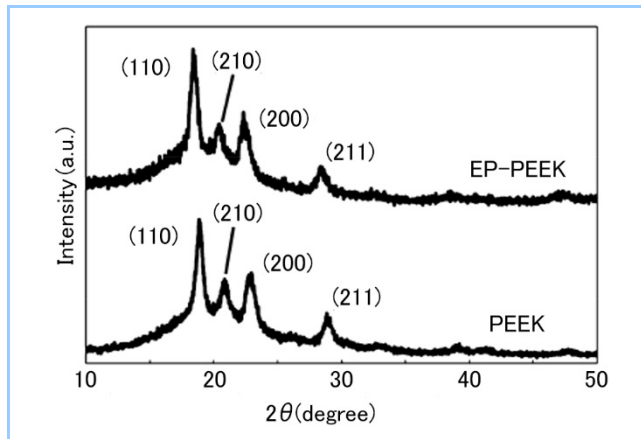


図3 神戸大学処理後の XRD 測定結果

2.3 神戸大学処理 強度特性

神戸大学処理を実施した供試体について、接着せん断強度を評価する目的で図4に示すようなシングルラップシェア試験を実施した。

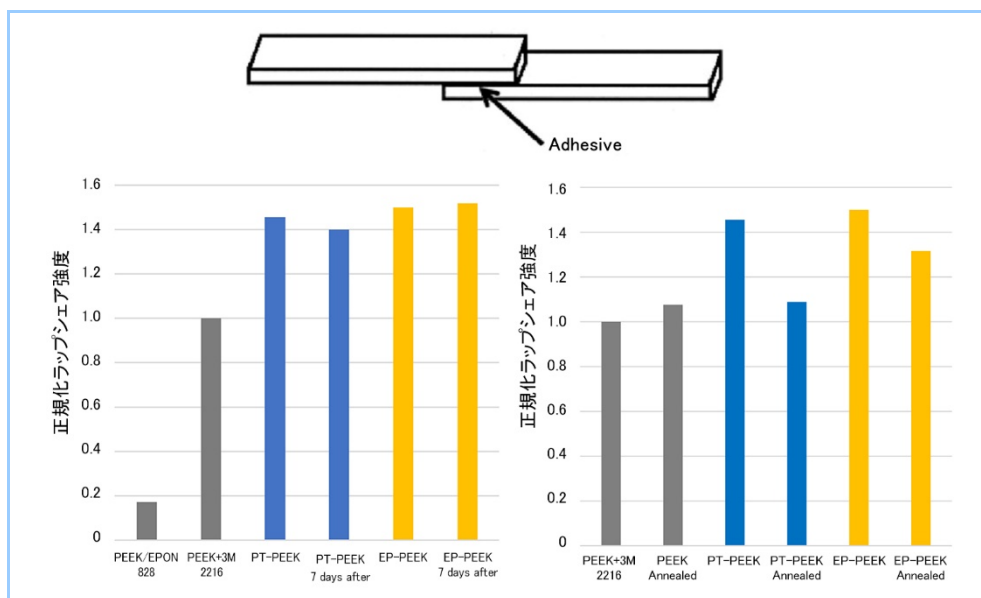


図4 神戸大学処理 強度試験結果

(左図 効果持続性確認、右図 アニール後強度確認)

供試体の母材は PEEK 樹脂をマトリックスとする炭素繊維複合材を使用した。接着剤は比較のために 3M 社製スコッチウェルド 2216 B/A Gray と EPONTM Resin 828 硬化剤1メチルイミダゾールの2種類を使用した。接着前処理としては神戸大学処理との比較のため、プラズマ処理を実施した供試体(PT-PEEK と称す)も同時に試験した。接着面積については 13mm×13mm で接着した。

試験内容は、①接着剤を変更した場合、②改質効果の持続性を確認するために、処理後7日間放置した後接着した場合、③表面改質のロバスト性を確認するために、処理後 150℃でアニーリング後に接着した場合について強度データの取得を行った。結果を図4に示す。図4では PEEK を表面処理なしに 3M 社製 2216 で接着した場合の強度を 1.0 として正規化して示した。

強度試験の結果、

①接着剤を EPONTM828, 硬化剤1メチルイミダゾールを用いて表面処理なしで接着した場合はほとんど接着強度が生じなく、接着剤を 3M 社製 2216 の場合はある程度の接着強度が得られた。2216 に加え神戸大学処理を加えたものはさらなる強度向上が確認された。

②改質効果の持続性についてもプラズマ処理したものは7日間で強度低下がみられたのに対して、神戸大学処理したもの (EP-PEEK) は強度低下がみられなかった。

③表面改質のロバスト性についても、アニーリング後の強度低下は、プラズマ処理に比べて神戸大学処理の方が強度低下は小さかった。これは、神戸大学処理がプラズマ処理より処理深さが深く、官能基の再配向を防止する効果が高いため、強度低下が少なかったと考えられる。

3. ポリマーブラシ導入処理(九州大学処理)

この章では、九州大学と共同で開発した処理方法について概説する⁽³⁾⁽⁴⁾。九州大学処理は、PEEK 樹脂の化学構造が、光重合開始剤の一種であるベンゾフェノン単位からなることに着目。PEEK 樹脂に紫外線 (UV) を照射し、樹脂中にフリーラジカルを発生させ、高密度のエポキシ基を有するポリマーブラシを導入する手法である(図5)。

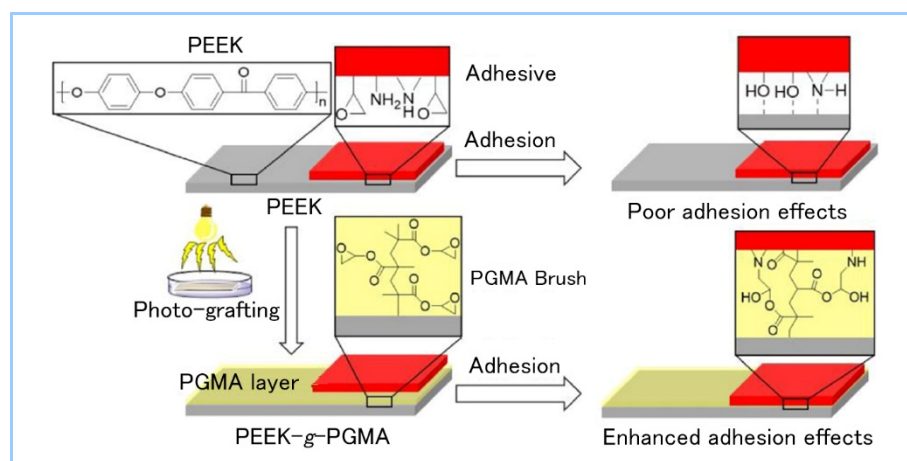


図5 九州大学処理の概要

3.1 九州大学処理 改質手順

PEEK 樹脂を洗浄後、グリシジルメタクリレート (glycidyl methacrylate: GMA) に浸漬し、室温条件下で紫外線 (UV) 照射 (波長 240~400nm) を行う。これにより、PEEK 樹脂表面に官能基であるエポキシ基を多数有するポリグリシジルメタクリレート (PGMA) を導入した (生成物を PEEK-g-PGMA と称す)。UV の照射時間は 120 分を基本とし、以下の検証試験では照射強度を低 (2mW/cm²) と高 (8mW/cm²) の二つのパターンを実施して改質効果を検証した (それぞれ PEEK-g-PGMA2-120, PEEK-g-PGMA8-120 と称す)。

3.2 九州大学処理 化学反応の確認

PEEK-g-PGMA の XPS による C1s 結合エネルギーの計測結果を図6に示す。比較のため PEEK 樹脂単体に 2 mW/cm²-120 分 (図 6-b'), 8 mW/cm²-120 分 (図 6-c') UV 照射した結果も記載した。PEEK 単体 (図 6-a) では、3つのピークがみられる。284.5eV の C-C 結合, 286.5eV の C-O 結合, 291.1eV に現れるややブロードなピークは芳香環由来の $\pi-\pi^*$ 結合のサテライトピークである。UV照射あるいは PGMA の導入によって、COO (288.7eV) が生じることがわかる。さらに、C-O 結合と C-C 結合のモル比を見ると、UV照射のみではその比率はあまり変化はないが、

PGMA を導入したものは C-O 結合の比率が大きくなっていることがわかる。これらの理由から PGMA が PEEK 表面に導入されていると考えられる。また、PEEK-g-PGMA₂₋₁₂₀ と PEEK-g-PGMA₈₋₁₂₀ を比較すると、COO 結合、C-O 結合の比率が PEEK-g-PGMA₈₋₁₂₀ の方が高くなっており、より深い位置まで表面改質が行われていると考えられる。

水の接触角についても計測実施した。PEEK 樹脂単体(表面改質なし)が $79.3^{\circ} \pm 1.8^{\circ}$ に対し PEEK-g-PGMA₂₋₁₂₀ は $62.2^{\circ} \pm 2.3^{\circ}$ であり、水の接触角の低下が認められた。また PGMA を PEEK 表面に単にスピンのコーティングしただけのものは $63.0^{\circ} \pm 2.9^{\circ}$ で PEEK-g-PGMA₂₋₁₂₀ に近い値となった。

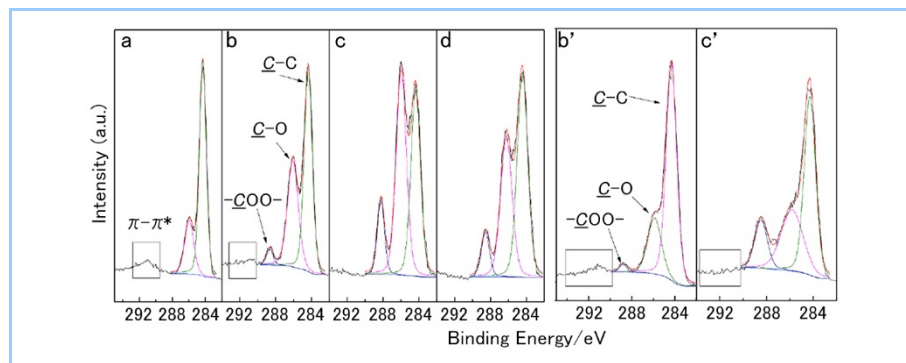


図6 XPS C1s

a: PEEK 単体, b: PEEK-g-PGMA₂₋₁₂₀, c: PEEK-g-PGMA₈₋₁₂₀, d: PEEK 表面上の PGMA スピンのコーティング膜

b': PEEK 単体に UV 照射 2mW/cm², 120 分, c': PEEK 単体に UV 照射 8mW/cm², 120 分

3.3 九州大学処理 強度特性

九州大学処理を施した供試体についてシングルラップシヤ試験を実施した。

供試体の母材は、PEEK 樹脂単体を使用(厚さ 0.2mm の薄膜と厚さ 4mm の厚板を用意)、接着剤は EPONTM Resin 828, 硬化剤はエチレンジアミンを使用した。供試体の大きさは 5mm×20mm で、接着部は 5mm×5mm である。試験結果を図7に示す。試験結果は PEEK-g-PGMA₂₋₆₀ のラップシヤ強度で正規化した。未処理のものに比べ、PEEK-g-PGMA₂₋₁₂₀ は6倍程度まで接着強度が向上した。さらに、UV照射時間を 2mW/cm² 一定で 20 分から 120 分まで照射時間を変更して強度試験を実施したところ、延長するほど接着強度が向上した。UV照射時間が長いものほど PGMA の導入量が多いと考えられるため、PGMA のエポキシ基と接着剤のアミンが化学反応して生成される共有結合の量が接着強度に直接影響していることがわかった。

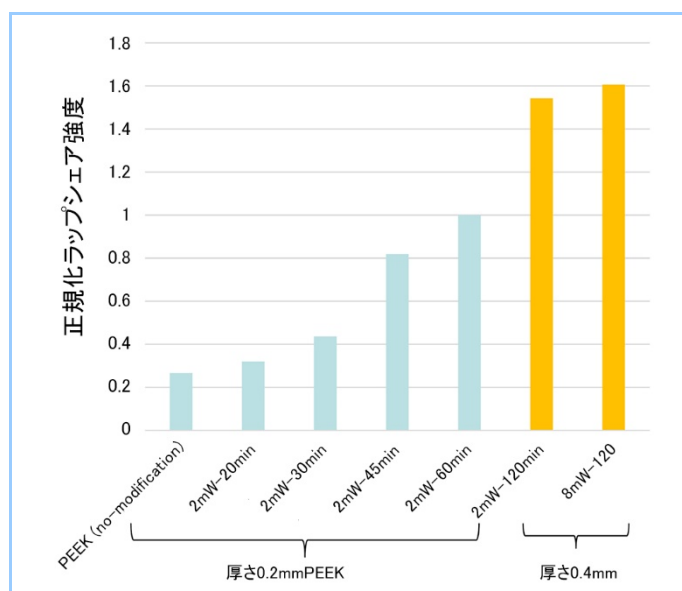


図7 九州大学処理 強度試験結果

4. パネルの試作評価

上記の両大学との共同研究にて、難接着性の PEEK 樹脂の表面改質技術をクーポン試験片レベルで確立した。実際の航空機構造の組立に適用するための事前検証として、当社にて、航空機構造の基本構造様式である、スキン・ストリンガーパネルの試作を実施した。構造の概要を図8に示す。外側の2本のI型ストリンガーとクリップは PEEK 樹脂の CFRTTP で製造、スキンは熱硬化複合材 (CFRP)、リブはアルミニウム合金でそれぞれ製造した。神戸大学処理は溶液に浸漬させる手法のため、大面積、複雑形状の箇所での処理に有利である。一方、九州大学処理は、UV照射をするのみで短時間かつ手間がかからない手法である。このため、ストリンガーに神戸大学処理を、クリップに九州大学処理をそれぞれ実施し接着組立を行った。完成した供試体の写真を図9に示す。

今回のパネル試作を通して、コスト試算、重量試算を実施した。その結果、従来の複合材のボルト組立構造の場合と比較して、組立コストは約 30%低減する見込みを得た。重量については、接着組立を使用することにより約 15%低減する見込みを得た。

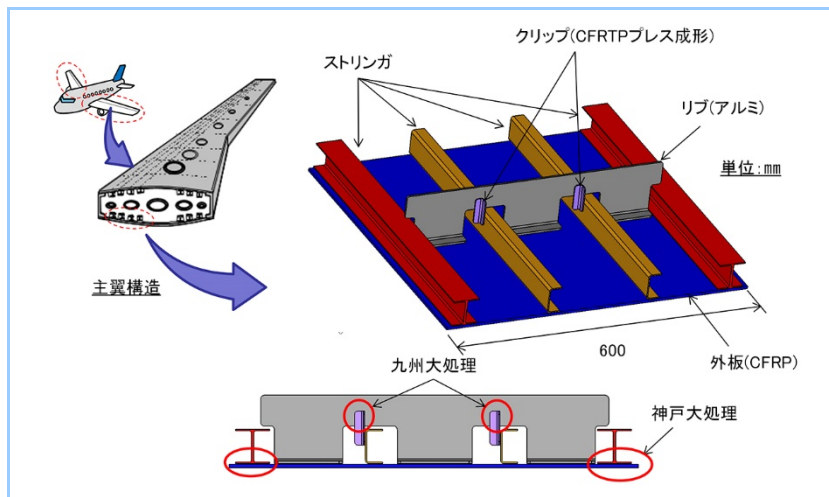


図8 スキン・ストリンガーパネル概要図

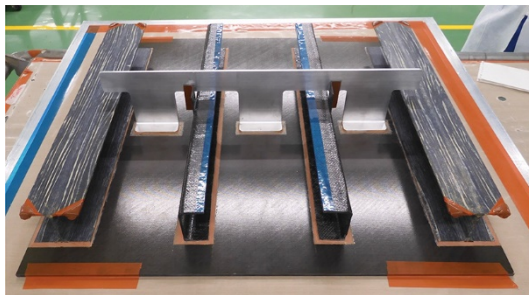


図9 スキン・ストリンガーパネル完成写真

5. まとめ

当該開発では、難接着性で知られる PEEK 樹脂に対し、接着可能となる表面改質処理を神戸大学、九州大学との共同研究により開発確立した。これらの手法はどちらも、PEEK 樹脂表面にエポキシ基を導入し、接着剤の硬化剤(アミン)と化学反応することにより、化学結合の中で最も強固な結合である共有結合を明確に実現できるものであり、画期的な手法である。更に、当社にて、これら手法を小型のスキン・ストリンガーパネルの試作に適用し、重量、コスト試算を行った。結果、接着組立により重量、コスト低減効果を確認した。今後は航空機の実大構造への適用を目指していきたい。一方 PEEK 樹脂は、高強度、低摩擦摺動性の他、その安定性から生体適合性が高い物質であることも知られており、本技術が航空機以外の分野でも活用されることが期待される。

なお、この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものである。

参考文献

- (1) Hiroyuki Yamane, et al., Physical and chemical imaging of adhesive interfaces with soft X-rays, Communications materials, (2021) 2: 63
- (2) Akira Miyagaki, et al., Surface Modification of Poly (ether ether ketone) through Friedel-Crafts Reaction for High Adhesion Strength, Langmuir, (2019) 35, 9761-9768
- (3) Yucheng Zhang, et al., Adhesion enhancement of Poly (etheretherketone) via surface-initiated Photopolymerization of glycidyl methacrylate, Polymer, 209 (2020) 122971
- (4) Yucheng Zhang, et al., Enhanced adhesion effect of epoxy resin on carbon fiber-reinforced Poly (etheretherketone) via surface initiated photopolymerization of glycidyl methacrylate, Polymer, 209 (2020) 123036