

新規付加型ポリイミドTri-A PIを用いた複合材料の開発

(航空宇宙技術研究所) 小笠原俊夫、(宇宙科学研究所) 横田力男
(宇部興産) 小澤秀生、田口三津志

This paper presents experimental results for the processing and mechanical properties of carbon fiber reinforced composites of a newly developed amorphous, asymmetric, and addition type polyimide (Triple-A PI). The imide oligomers were synthesized from the reaction of 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (a-BPDA), 4,4'-oxydianiline (ODA), and phenylethynyl phthalic anhydride (PEPA). Because of amorphous structure, the melting point and melt viscosities of the polymer are relatively lower as compared with similar polyimides such as LaRC™ PETI-5. In spite of the lower molecular weight of the imide oligomer (<2500 g/mole), the cured polymer exhibits excellent mechanical properties because of the irregular and asymmetric structure as well as flexible end-capper. Carbon fiber reinforced composites were fabricated by routing prepreg consolidation. The composites exhibit excellent mechanical properties with high glass transition temperature (>320°C).

1. 緒言

NASAで開発されたフェニルエチニル末端ポリイミド樹脂PETI-5は、成形性と機械的特性を両立させた耐熱ポリマーであり、耐熱接着剤や耐熱複合材料のマトリクスとして優れた特性を有している[1-3]。現在のところ、PETI-5は200°Cまでの温度域における耐熱複合材料のマトリクスとして、最も優れたポリマーのひとつである。

最近、宇宙研の横田らは、フェニルエチニル末端を有し、非対称のビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)を適用した新しい付加型ポリイミドの開発に成功した[4]。このポリイミドは、非晶質 (Amorphous)、非対称 (Asymmetric)、付加型 (Addition type) という3つの大きな特徴から、(非公式ながら) "Triple A Polyimides (Tri-A PI)" と命名されている。(商品名は、宇部興産(株)ユーピレックスAD) 繰り返し構造に非対称のa-BPDAを有することから、イミドオリゴマーは非晶質で、硬化後のポリイミドは特異な非対称立体構造をなす。このような構造は、ガラス転移温度の上昇、熔融粘度の低下、靱性の向上等に大きく寄与し、例えば分子量が小さなオリゴマーを用いて300°C以上のガラス転移点温度のニートレジンとした場合でも、優れた破断伸びを示すことが報告されている [4, 5]。そのため、Tri-A PIは、上述したPETI-5を凌ぐ成形性(低粘度)、強度特性(靱性)、耐熱性(高Tg)を同時に実現することができる可能性を秘めた耐熱ポリマーとして期待されている。

著者らは、付加型ポリイミドTri-A PIを耐熱複合材料へ適用することを目的としてプロセス技術の開発に取り組んでいる[5]。これまでに、プリプレグの試作条件および複合材の成形条件について一通りの目処を得て、現在は複合材物性の評価を開始した状況にある。本報では、これまでの研究結果のうち、プリプレグ成形法による複合材の試作、および試作した織物複合材に対する力学特性評価を行った結果について報告する。

2. 実験

2-1 Tri-A PIの合成

Tri-A PIの合成スキーム詳細については既に報告しているので省略する[4]。a-BPDA (2,3,3',4'-BPDA, mp 172°C)、4,4'-ODA (mp 187°C)、PEPA (mp 151°C) をNMP中で反応させてポリアミック酸/NMP(N-methyl-2-pyrrolidinone)溶液を得た。イミドオリゴマーの繰り返し単位としては、2量体および4量体(計算分子量Mw 1600および2500, g/mol)について検討を行った。試作した樹脂の物性を表1にまとめて示す。PETI-5と比較してガラス転移温度が著しく高いこと、熔融温度および熔融粘度が低いことが特徴である。

Table 1 Physical Properties of Imide Oligomers

	<i>Tri-A PI, n=2</i>	<i>Tri-A PI, n=4</i>	<i>LaRC, PETI-5*</i>
Molecular weight (calc.), Mn	~1600 g/mole	~2500 g/mole	~5000 g/mole
Imide oligomer Tg **	189°C	230°C	210°C
Imide oligomer minimum melt viscosity (Pa sec)	3.4 at 336°C	124 at 347°C	1000 at 371°C
Cured polymer Tg ***	351°C	341°C	270°C

* J. G. Smith Jr et al., *J. Comp. Mater.*, 34 [7], 614-628 (2000).

** Estimated on powdered samples by DSC at 10°C/min., *** Cured at 370°C for 1 hr.

2-2 複合材の試作

(一方向複合材) ポリアミック酸/NMP溶液中に炭素繊維ロービング (東レ T-800 12K/bundle) を含浸することによって一方向プリプレグシートを試作した。プリプレグ中に存在する溶媒のNMPと、熱イミド化に伴う副生成物 (水) を除去するため、あらかじめ熱風オープン中で熱イミド化を行った後、オートクレーブ成形を行った。成形条件は圧力0.3MPa, 温度370°C×1時間である。プリプレグ及び複合材の仕様を表2に示す。

(平織り複合材) ポリアミック酸/NMP溶液中に、炭素繊維平織クロス (東レ T-800 12K/bundle) を含浸し、プリプレグを試作した。一方向材と同様にあらかじめ熱イミド化したプリプレグに対してホットプレスによる成形を行った。成形条件は、圧力5.5MPa、成形温度360, 370, 380 °C×1時間とし、複合材物性に及ぼす成形温度の影響についてもあわせて調べた。プリプレグおよび複合材の仕様を表3(a)および表3(b)に示す。

Table 2 UD-Prepreg and UD-Composite Properties

	<i>n=2</i>	<i>n=4</i>
Molecular weight (calc.), Mn	~1600	~2500
Prepreg solids (wt %)	36.4	30.4
Prepreg volatiles (wt %)	15.6	15.3
Carbon fiber	T800H 12K (445TEX)	
Carbon fiber areal weight	240(g/m ²)	
Prepreg areal weight	365(g/m ²)	350(g/m ²)
Composite fiber fraction(vol. %)	64.2	69.6
Composite porosity(vol. %)	0.8	4.0

* Cured at 370°C for 1 hr under 0.3 MPa in a autoclave

Table 3(a) Plain Fabric Prepreg Properties

Carbon fiber	T800H 12K (445TEX)
Carbon cloth areal weight	318(g/m ²)
Number of fiber bundles	9 (for warp and fill) (/inch)
Imide oligomer	n=4, Mn~2500g/mole
Prepreg solids	36 (wt %)
Prepreg volatiles	14 (wt %)
Prepreg areal weight	432 (g/m ²)
Composite architecture	0°/90° Plain woven fabric

Table 3(b) Plain Fabric Composite Properties

	Cure temperature *		
	360°C	370°C	380°C
Composite fiber fraction (vol. %)	66.7	68.7	65.2
Composite resin contents (wt. %)	25.4	22.7	27.0
Composite porosity (vol. %)	1.7	3.3	1.7

* Cured for 1 hr under 5.5 MPa in a hot press

2-3 機械的特性の評価

試作した一方向複合材料に対して、Reometrics社製RSA IIを用いて、動的粘弾性 (DMA) の測定を行った。試験片形状は、幅2mm、厚さ1.1mm、長さ56mmであり、これにスパン幅48mmの三点曲げ負荷を与えた。試験条件は、周波数1 Hz、ひずみ0.02%、昇温速度3.75 °C/minである。

機械的特性としては、ショートビーム層間剪断強度 (SBS, ASTM D2344)、無孔引張り強度 (NHT, SACMA SRM-4R)、無孔圧縮強度 (NHC, SACMA SRM-1Rタブなし)、有孔圧縮強度 (OHC, SACMA SRM-1R方式、孔径6.35、試験片幅25.4mm)、曲げ強度 (ASTM D790M) の評価試験を実施した。試験環境は、SBS, NHT, NHC, 曲げについては大気中25, 177, 250, 300°C (dry)、OHCは25°C (dry)である。圧縮試験は恒温槽中にて、また引張り試験は試験片評定部のみを加熱する部分加熱炉中にて実施した。

3. 結果と考察

(一方向複合材) 一方向材の機械的特性試験結果を表4にまとめて示す。前述したように、イミドオリゴマーを低分子量とすることにより、熔融粘度の低粘度化と、架橋密度増大による耐熱性向上 (高T_g化) が期待される。DMA測定による貯蔵弾性率E'の低下から推定されたT_gは、2量体、4量体に対してそれぞれ340°C および320°Cであった。一方、同時に測定したIM7/PETI-5のT_gは260°Cであり、ニートレジン同様に、T800/Tri-A PI複合材も優れた耐熱性を示すことが確認された。

一方向材のショートビーム層間剪断 (SBS) 強度は、同時に測定したIM7/PETI-5と比較して同等以上の結果が得られた。IM7/PETI-5では、177°Cにおいて既にかんりの塑性変形が認められたのに対して、T800/Tri-A PIでは層間剪断モードで破壊した。ガラス転移温度の差を反映して、200°Cを越える温度域では2量体の方が4量体よりも高いSBS強度を示した。ただし、250°Cを越える温度域では塑性変形著しく、いずれの材料においても明確な層間剪断破壊は認められなかった。以上の傾向は、曲げ試験においても同様であった。一方向材の最大引張り強度は繊維強度が強く反映されるため、温度依存性はあまり顕著ではないが、試作した複合材が300°Cまで高い引張り強度を保持していることが確認された。

Table 4 Mechanical Properties of UD-Composites

Mechanical Properties	Temp. (°C)	T800H/ Tri-A PI (1600)	T800H/ Tri-A PI (2500)	IM7/ PETI-5*
Molecular weight Mn (g/mole)		~1600	~2500	~5000
Tg estimated by DMA (°C)		340	320	260
SBS strength (MPa)	25	124.1	123.6	106.5
	177	87.7	83.1	62.8
	250	60.9	plastic	—
	300	plastic	plastic	—
0° Tensile strength (MPa)	25	-	2672	2929
	177	-	2735	-
	250	-	2364	-
	300	-	2504	-
Young's modulus (GPa)	25	-	190	-
	177	-	190	-
	250	-	190	-
0° Flexural strength (MPa)	25	2151	2194	1788
	177	1865	1440	1442
	250	1657	1434	-
	300	1280	863	-

* T.H. Hou, B. J. Jensen and P. M. Hergenrother, *J. Comp. Mater.*, 30 [1], 109-122 (1996).

(平織り複合材) 織物複合材の機械的特性試験結果を表5にまとめて示す。試作した複合材は平織にもかかわらず、300℃までの温度域において優れた強度特性を示した。NHC試験では、360℃成形材において端部破壊（ブルーミング）が生じたため、実際のNHC強度はここで得られた値よりも大きいと考えられる。全体に360℃成形材が最も高い強度を示しているが、これは樹脂の末端における架橋構造が最も柔軟であることに起因していると思われる。

この樹脂は、高い耐熱性と優れた強度特性を両立できる可能性を有しており、次世代の耐熱複合材料マトリクスとして大いに期待される。また、このような優れた特性は、非晶質/非対称/付加型というこのポリマーが有している特性に起因するものであり、ポリイミドの新しい分子設計の方向性として注目される。

Table 5 Mechanical Properties of Plain Fabric Composite

Mechanical Properties	Temp. (°C)	Cure temperature (°C)		
		360	370	380
Tensile strength (MPa)	25	939	838	866
	177	988	843	849
	250	838	846	803
	300	784	788	771
Compressive strength (MPa)	25	545*	465	412
	177	435*	386	395
	250	386*	308	325
	300	301*	233	253
OHC strength (MPa)	25	289	287	288

* Brooming fracture at the loading edge of the specimen

4. 結論

新しい付加型ポリイミドTri-A PIを用いた炭素繊維強化複合材料の試作を行い、強度特性評価を実施した。

1. プリプレグ成形法による複合材料の成形プロセスにおいて、一応の目処が得られた。
2. Triple A-PIを適用することにより、高い耐熱性（高Tg）と優れた強度特性を有する複合材料が得られる可能性が示唆された。
3. Tri-A PIにおける優れた強度特性、耐熱性は、非晶質/非対称という高分子骨格構造に起因すると考えられ、ポリイミドの新しい分子設計の方向性として注目される。

5. 参考文献

1. P. M. Hergenrother, and J. G. Smith, Jr, *Polymer*, 35(22), 4857 (1994)
2. T. H. Hou, B. J. Jensen and P. M. Hergenrother, *J. Comp. Mater.*, 30[1], 109-122 (1996)
3. J. G. Smith, Jr., J. W. Connell, and P. M. Hergenrother, *J. Comp. Mater.*, 34[7], 614-628 (2000)
4. Y. Yokota, T. Sawaguchi, M. Hasegawa, H. Yamaguchi, H. Ozawa, and R. Sato, *High Perform. Polym.*, 13, S61-S72 (2001)
5. T. Ogasawara, Y. Yokota et al., *Adv. Comp. Mater.*, 11 [3], *in press* (2002)

謝辞

複合材のオートクレーブ成形にあたって多大なるご協力を賜りました(株) IHIエアロスペース 宮川清氏、重成有氏、川崎重工業(株) 板東舜一氏、伊牟田守氏、後藤淳氏、與田光恭氏に深く感謝致します。また、比較材料として、PETI-5樹脂およびIM7/PETI-5複合材をご提供頂いたNASA Langley のHergenrother博士に深謝致します。