

耐熱複合材用高溶解性熱付加型イミドオリゴマーの合成と性質

宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部 ○石田 雄一、小笠原 俊夫
宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 横田 力男

要旨

フルオレン環を有するジアミン、非対称ビフェニル型酸二無水物と熱硬化性末端剤を主骨格とする新規熱付加型イミドオリゴマーを合成した。これらのイミドオリゴマーはいずれも NMP に対し 35wt% 以上の高溶解性を示した。また、成形性に優れ、硬化後のガラス転移温度も 317°C 以上と高い耐熱性を示した。さらに、フルオレン環を有する 2 種類のジアミン (9,9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレンと 9,9-ビス (4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) フルオレン) の比較を行った。このイミドオリゴマー溶液から成形中に水を発生しないイミド溶液プリプレグおよびポリイミド/炭素繊維複合材料を試作した。

1. 緒言

非対称骨格である 2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物 (α -BPDA)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,4'-ODA) と熱硬化性末端剤 4-フェニルエチニル無水フタル酸 (PEPA) からなる熱付加型ポリイミド TriA-PI は易成形性 (高熔融流動性)、高靱性かつ高耐熱性 (ガラス転移温度 340°C) を有する。TriA-PI をはじめとする熱硬化性ポリイミド/炭素繊維複合材料は従来アミド酸オリゴマー溶液を炭素繊維に含浸させて得られるアミド酸溶液プリプレグを積層、加熱硬化して得られるが、アミド酸出発では成形中にイミド化に伴う水が発生し、複合材内部にボイドが生じるおそれが大きい。本研究では、TriA-PI の骨格を基に、耐熱性を下げずにイミドオリゴマーの溶解性を向上させる目的で、ジアミンとして 9,9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン (BAFL)、または 9,9-ビス (4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) フルオレン (BAOFL) を導入し、得られたイミドオリゴマーの溶解性と成形性、および硬化後樹脂の耐熱性、力学的性質を調べた。さらに、これらのイミドオリゴマー溶液から成形中に水を発生しないイミド溶液プリプレグおよびポリイミド/炭素繊維複合材料を試作した。

2. 実験

2. 1 BAOFL 共重合イミドオリゴマー α -BAOFL-25 の合成

攪拌子、窒素導入管を備え付けた 100 mL 三口フラスコに 9,9-ビス (4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) フルオレン (BAOFL) (1.332 g、2.5 mmol)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,4'-ODA) (1.502 g、7.5 mmol)、NMP (12.5 mL) を加え、窒素気流下で攪拌しながら溶解させた。この溶液に、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (α -BPDA) (2.354 g、8 mmol) を加え、窒素気流下、室温で 2 時間攪拌し、その後、4-フェニルエチニル無水フタル酸 (PEPA) (0.993 g、4 mmol) を加え、室温で 21 時間攪拌した。続けて、オイルバス温 175°C で 5 時間攪拌しイミド化を行った。反応後、溶液保存安定性を見るために反応溶液を一部取り出し、残りの反

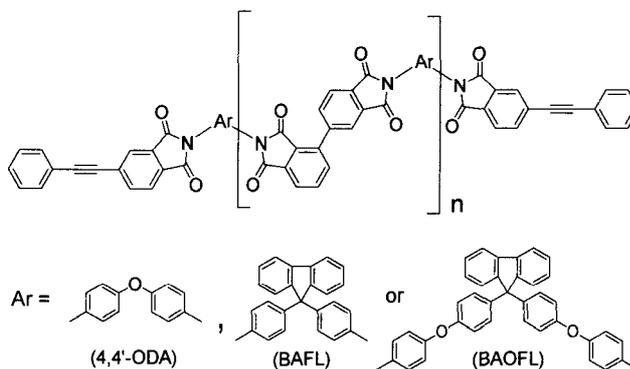


Fig.1 Structure of the additive-type imide oligomer with fluorenylidene groups (n=4).

応溶液を 5 mL の NMP で希釈した後、150 mL のイオン交換水に投入してイミドオリゴマーを析出させた。そのまま 30 分攪拌後、減圧濾過を行った。濾物を 60 mL のメタノールで 30 分洗浄した。減圧濾過後、60°C で一晚減圧乾燥した。

他のイミドオリゴマーは上記と同様の反応条件で合成した。

2. 2 ホットプレスによる硬化フィルムの作製

下層にポリイミドフィルム、中層に中心部 5 cm × 8 cm を切り取ったポリイミドフィルムを型として、メノウ乳鉢で粉碎した *o*-BAOFL-25 イミドオリゴマーの粉末 0.5 g を加え、ホットプレート温度 310°C で 20 分加熱して熔融させた。上層にポリイミドフィルムをセットし、310°C、0.5MPa で 5 分、310°C、2MPa で 10 分加熱した後、370°C まで 3°C/min で昇温した。そのまま 370°C 1 時間加熱硬化させた。250°C まで冷却後に圧力を開放し、フィルム状の硬化樹脂を得た。

2. 3 プリプレグ作製用 BAOFL 共重合イミドオリゴマー *o*-BAOFL-50 の合成

温度計、メカニカルスターラー、窒素導入管を備え付けた 5000 mL 三口フラスコに BAOFL (199.74 g, 375 mmol)、4,4'-ODA (75.09 g, 375 mmol)、γ-ブチロラクトン (1050 g) を加え、窒素気流下、60°C で攪拌しながら溶解させた。冷却後、この溶液に *a*-BPDA (176.53 g, 600 mmol) を加え、窒素気流下、室温で 4 時間攪拌した。その後、PEPA (74.47 g, 300 mmol) を加え、室温で 19 時間攪拌した。続けて、内温 180°C で 5 時間攪拌しイミド化を行った。冷却後、反応溶液をプリプレグ作製に供した。

2. 4 プリプレグの作製

上記で得られた *o*-BAOFL-50 イミドオリゴマーワニスを濃度調整後、サイジング剤除去処理した 300 mm × 300 mm の東邦テナックス (株) 社製炭素繊維 IM600 6K の平織材 (W-6E01、繊維目付 195 g/m²) に含浸させた。これを乾燥機中、100°C で 10 分乾燥させた。再度含浸、100°C で 10 分乾燥させ、イミドウェットプリプレグを得た。得られたプリプレグ中の樹脂含有量は 39%、残存揮発分含有量は 14% であった。

2. 5 積層板の作製

オーブンでプリプレグを 230°C で 3 時間加熱して溶媒を除去した。100 mm × 100 mm のプリプレグを 8 層積層し、真空バックした後にオートクレーブにて加熱加圧成形した。最終成形温度は 370°C で 1 時間とした。

3. 結果と考察

表 1 に合成したイミドオリゴマーのモノマー組成比をまとめた。理論平均重合度を 4 に固定し、例えば全ジアミンに対する BAFL のモル比が 10% の場合には *o*-BAFL-10 と略称をつけた。

Table 1. Synthesis of the addition-type imide oligomers with fluorenylidene groups: monomer composition

	<i>a</i> -BPDA (mmol)	BAFL (mmol)	BAOFL (mmol)	4,4'-ODA (mmol)	PEPA (mmol)
TriA-PI	8	0	0	10	4
<i>o</i> -BAFL-10	8	1		9	4
<i>o</i> -BAFL-25	8	2.5		7.5	4
<i>o</i> -BAFL-50	8	5		5	4
<i>o</i> -BAFL-100	8	10		0	4
<i>o</i> -BAOFL-25	8		2.5	7.5	4
<i>o</i> -BAOFL-33	8		3.3	6.7	4
<i>o</i> -BAOFL-50	8		5	5	4
<i>o</i> -BAOFL-100	8		10	0	4

表2に得られたイミドオリゴマーのNMPに対する溶解性とレオメーターで測定した最低熔融粘度を示す。フルオレン環のない TriA-PI では NMP に対し 20wt%の溶解性にとどまるが、BAFL や BAOFL を導入することで溶解性は 35wt%以上に向上し、イミドオリゴマー溶液から直接イミド溶液プリプレグを作製可能となった。また、TriA-PI イミドオリゴマー溶液は数日後にゲル化を起こしてしまうが、フルオレン含有ジアミン 25mol%以上含むオリゴマーは2週間後も安定な溶液であった。最低熔融粘度に関しては、BAFL では BAFL の量が増えるとともに粘度も上昇し、o-BAFL-100 では熔融流動性が見られなかった一方、BAOFL ではそれほど大きな差はみられず、低粘度を維持した。o-BAFL-100 以外のイミドオリゴマーはいずれも成形性良好であった。

Table 2. Solubility and minimum melt viscosity of the imide oligomers in NMP

	Solubility (NMP)	Minimum melt viscosity (Pa s)		Solubility (NMP)	Minimum melt viscosity (Pa s)
TriA-PI	20	86 (344°C)			
o-BAFL-10	35	100 (336°C)			
o-BAFL-25	40	338 (348°C)	o-BAOFL-25	40	50 (340°C)
			o-BAOFL-33	40	67 (346°C)
o-BAFL-50	40	1810 (349°C)	o-BAOFL-50	40	120 (339°C)
o-BAFL-100	40	No flow	o-BAOFL-100	40	167 (337°C)

表3にイミドオリゴマーをホットプレスで成形した硬化フィルムの熱的および機械的性質をまとめた。ガラス転移温度は BAFL の割合が増加すると上昇し、o-BAFL-50 では 362°Cであった。一方 BAOFL の割合が増えるごとにわずかに低下したものの、317°C以上と高耐熱性を維持した。5%重量減少温度 (T_{d5}) はいずれも 550°C以上であった。硬化フィルムの引張試験結果において、弾性率や破断強度には大きな影響はみられなかった。破断伸びに関しては BAFL は少量含むだけで破断伸びは大きく低下したが、BAOFL では o-BAOFL-100 でも BAFL 共重合体の破断伸びよりも高い値であり、BAFL に比べ靱性の改善が見られた。これらのことは、フルオレニリデン基の濃度よりも、長い剛直鎖の存在 (BAFL 共重合体ではビフェニルジイミド-フルオレン環-ビフェニルジイミドと続く骨格) が熔融粘度、ガラス転移温度、破断伸びに大きな影響を与えることを示唆している。

Table 3. Thermal and mechanical properties of the cured resin films

	T_g ^{a)} (°C) (DSC)	T_{d5} ^{b)} (°C) (Argon)	E ^{c)} (GPa)	σ_b ^{c)} (MPa)	ε_b ^{c)} (%)
TriA-PI	337	553	2.55	118	15.5
o-BAFL-10	343	551	2.57	109	7.6
o-BAFL-25	353	552	2.87	122	7.7
o-BAFL-50	362	561	2.65	112	6.9
o-BAFL-100	> 370	566	brittle	brittle	brittle
o-BAOFL-25	332	560	2.64	112	11.6
o-BAOFL-33	329	557	2.64	111	10.7
o-BAOFL-50	325	557	2.47	105	10.6
o-BAOFL-100	317	551	2.65	107	9.5

a) Determined by DSC at a heating rate of 10°C/min under argon. b) Determined by TGA at a heating rate of 10°C/min under argon. c) Obtained by tensile tests. E: tensile modulus, σ_b : tensile strength, ε_b : elongation at break

o-BAFL-50 と o-BAOFL-50 のイミドオリゴマー溶液 (γ -ブチロラクトン溶媒) と炭

素繊維の平織材から、イミド溶液プリプレグを作製した。図2に各プリプレグのTGA曲線を示す。TriA-PIアミド酸溶液プリプレグでは250℃付近まで揮発物がとび続けている一方、イミド溶液プリプレグはどちらも150℃付近でおおよその揮発物は除去されている。より低温で揮発物が除去できることは、イミド溶液プリプレグは硬化成形中のボイドの発生を大きく抑えられる可能性を示唆している。

o-BAOFL-50のイミド溶液プリプレグから、オートクレーブを用いて加熱硬化することによりポリイミド複合材料を作製した。得られた積層板の断面顕微鏡写真(図3)や超音波探傷結果から、複合材内部にボイドやクラックがないことが確認された。成形中に水を発生しないイミド溶液プリプレグは、内部品質良好なポリイミド複合材料を容易に得られる可能性を示した。

4. 結論

嵩高いフルオレニリデン基を有するジアミン(BAFL, BAOFL)を導入することにより、イミドオリゴマーの有機溶媒に対する溶解性および溶液保存安定性が大幅に改善された。硬化樹脂のガラス転移温度はいずれも315℃以上と高耐熱性を示した。

BAFLの導入により最低熔融粘度とガラス転移温度は上昇、破断伸びは低下した。一方、エーテル基を含むBAOFLの導入では最低熔融粘度、ガラス転移温度、破断伸びのいずれに対しても大きな影響を与えなかった。さらに、高濃度のイミドオリゴマー溶液から直接イミドプリプレグを作製した。このイミドプリプレグを積層、加熱硬化することにより、ボイドのないポリイミド/炭素繊維複合材料を得ることができた。

謝辞

イミドオリゴマー溶液作製に関しまして宇部興産(株)の小澤秀生氏、田口三津志氏に、プリプレグ作製に関しまして(株)有沢製作所の浅野幸雄氏、町井暁彦氏、今井一成氏に、複合材料の成形に関しまして川崎重工業(株)の後藤淳氏、渡辺俊孝氏にそれぞれ深く感謝いたします。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構の平成16年度基盤技術研究促進事業(民間基盤技術研究支援制度)による委託試験研究業務として実施されたものである。

参考文献

- 1) R. Yokota et al.: *High Perform. Polym.*, 13 (2001), S61-S72.

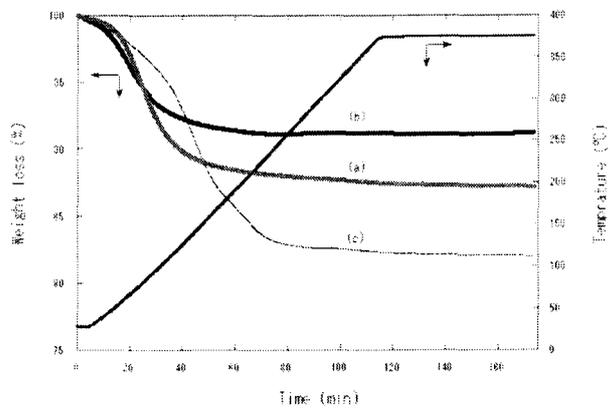


Fig. 2. TGA curves of imide and amide acid solution prepregs: (a) o-BAFL-50 imide prepreg (plain woven fabric) from GBL solution ($V_c = 15\%$), (b) o-BAOFL-50 imide prepreg (plain woven fabric) from GBL solution ($V_c = 14\%$), (c) TriA-PI (o-BAOFL-0) amide acid prepreg (uni-directional) from NMP solution ($V_c = 23\%$).

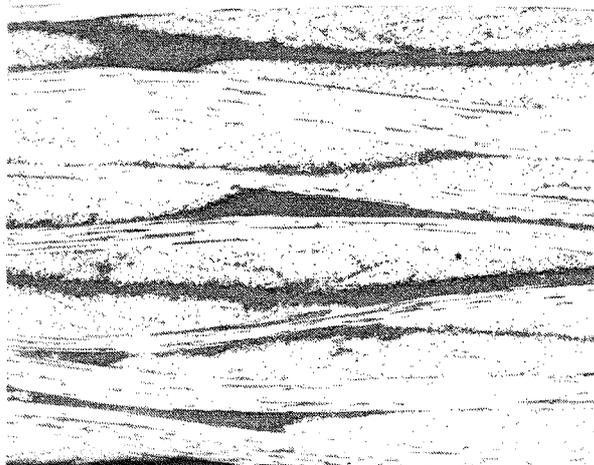


Fig.3 Optical micrograph of the o-BAOFL-50 / carbon fiber composite.