

フルオレニリデン基を有する高溶解性熱付加型イミドオリゴマーの合成とその硬化樹脂の性質 —耐熱複合材料の実用化に向けて—

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

成形中に水を発生しない複合材料用新規ポリイミド樹脂の開発を目的として、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 (BAFL) と 9,9-ビス (4-(4-アミノフェノキシ) フェニル) フルオレン (BAOFL)) 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ウェット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。さらに、ジアミンとして BAOFL を用いた場合には、汎用の対称型ビフェニル酸二無水物 s-BPDA を用いても、高溶解性、易成形性、高耐熱性、高靱性を兼ね備えたポリイミド樹脂が得られることを見出した。

1. 緒言

軽量かつ高強度である炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は近年その適用を急速に増大させており、特に航空宇宙分野での構造材料として欠かせないものとなってきている。従来用いられている CFRP のマトリックスの大半はエポキシ樹脂であり、その実用的な耐熱性は 120°C 程度である。従って、現段階では高温部材にはチタン合金が用いられているが、比強度やコストの面から耐熱複合材料の開発が求められている。特に、表面温度が 200°C 前後と推測される次世代超音速旅客機や、構造部材のみならず熱保護パネルの大幅な軽量化が期待できる宇宙往還機の部材として、あるいは水星・金星探査衛星の部材、さらには再突入カプセルなどにおいて、軽量かつ高耐熱の炭素繊維複合材料は必須になるものと考えられる。

ポリイミドは 1960 年代に航空宇宙用の特殊材料として米国で開発されたものであるが、その卓越した高温特性と高い形状安定性から、今日では電気・電子分野で必須の高性能材料となっている。ただし、その優れた高温特性はすなわち低変形能でもあり、ポリイミドを成形物に適用することは困難である。この解決策として、成形過程にて反応性前駆体を硬化させて樹脂化し、耐熱性と加工性を兼ね備えるという耐熱熱硬化性樹脂が研究されてきた。

この熱硬化性ポリイミドと炭素繊維を組み合わせた耐熱性複合材料としては、NASA によって開発された PMR-15 や LaRC-160 などのポリイミド樹脂 (いわゆる第 1 世代耐熱性樹脂) 複合材料が知られている。しかし、いずれも成形条件が極めて厳しく、また硬化樹脂の耐熱性は高いものの硬くてもろいという欠点があった。このため、繰り返し熱疲労のかかる使用環境では、クラックの発生や界面剥離を引き起こし強度低下の要因となる靱性の欠如が問題となり、軽量・高性能高分子材料の特徴的な応用分野である航空・宇宙機への適用もいまだ実用化に至っていない。そのため、成形条件を改善し靱性を付与した「第 2 世代耐熱性樹脂」ともいべきポリイミド樹脂 (NASA による PETI-5 など) が開発された。しかし、これらの樹脂は成形性と靱性は改善されたが、成形時の熔融流動性を確保すべく軟化温度の低い基本構造を用いているために、結果的に使用限界温度が 200°C 程度にとどまるのが実状である。

1998年、文部科学省宇宙科学研究所（現 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部）と宇部興産によって、高耐熱性と成形時の高熔融流動性（すなわち易成形性）および高靱性のすべてを兼ね備えている画期的なポリイミド樹脂「TriA-PI」（商品名 UPILEX-AD[®]）が開発された²⁾。TriA-PIは基本構造に非対称芳香族イミドを導入することにより、分子集合状態は無定形で硬化前ガラス転移温度の高温側では低粘度（高熔融流動性）となる特性を実現した。さらに、剛直な非対称骨格による立体障害のために分子回転が大きく抑制され、硬化後のガラス転移温度が340℃と極めて高い特徴を有している。平成14年度～16年度に

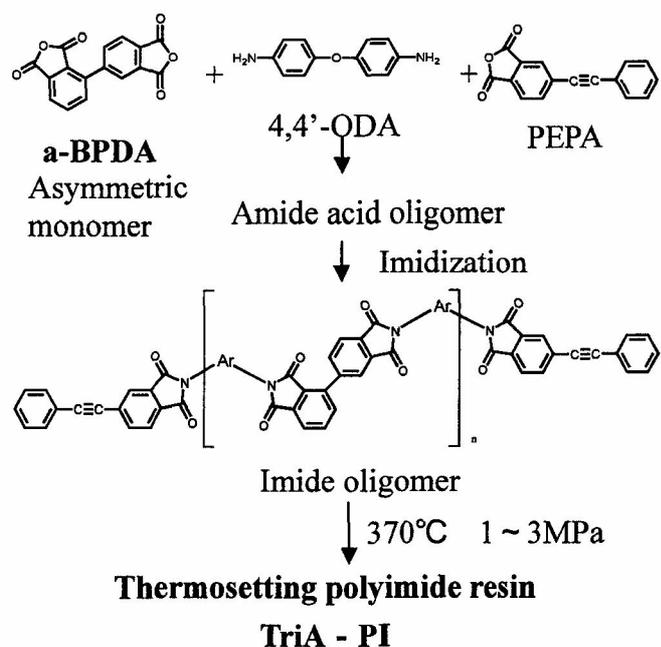


Fig. 1 Chemical structure of TriA-PI.

において、NEDO 基盤技術研究促進事業「新ポリイミド複合材開発と航空エンジンセル等への適用基盤研究」として、この TriA-PI ポリイミド樹脂を炭素繊維複合材料の母材として適用した新規耐熱複合材料の研究が進められた。この中で、ポリイミド複合材料は①アミド酸ウェットプリプレグ、②イミドドライプリプレグ、③イミドウェットプリプレグの3種類の素材（プリプレグ）から試作された。PETI-5やTriA-PIをはじめとする従来の硬化前ポリイミド樹脂（熱付加型イミドオリゴマー）は固体であり、さらに有機溶媒にはあまり溶けないために高濃度のイミドオリゴマー溶液を作製することができず、イミドオリゴマーの可溶性前駆体であるアミド酸オリゴマーの溶液を炭素繊維に含浸させて複合材料の素材であるプリプレグを作製していた。このアミド酸ウェットプリプレグから複合材料を成形・硬化する際に、アミド酸からイミドに化学変化する過程で副生成物の水が生じ、この水抜きを丁寧に行わないと複合材料内部に大きな空隙（ボイド）ができてしまう。すなわち、アミド酸ウェットプリプレグでは煩雑な成形工程を必要とし、かつできあがった成形物の信頼性も高くはない。成形中の水の発生を根本的になくすことを目的として開発されたのがイミドドライプリプレグとイミドウェットプリプレグである。イミドドライプリプレグはイミドオリゴマーの微粉末を炭素繊維に付着させ、これを熱ロールで短時間加熱、樹脂を炭素繊維に熔融含浸させることで得られる。このイミドドライプリプレグは溶剤も含まないため揮発分が全くなく、ボイドのないポリイミド複合材料がこれまでに比べ容易に作製可能となった。しかし、プリプレグのドレープ性（しなやかさ）に欠けるため、平板の作製は容易であるものの、曲面や複雑形状の成形は難しい。一方、ドレープ性を有するイミドウェットプリプレグには、イミドオリゴマーが有機溶媒にも高濃度で溶解できるように基本構造から新たに設計した新規ポリイミド樹脂が必要である。本研究では、高耐熱性・高強度を維持したまま硬化前イミドオリゴマーの溶解性を向上させる目的で、TriA-PIの構造に高いフルオレニリデン基を有するジアミンである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(BAOFI)を導入し、得られたイミドオリゴマーの溶解性、溶液保存安定性や成形性、および硬化後樹脂の耐熱性や力学的性質について調べた。また、これらのイミドオリゴマー溶液が

ら成形中に水を発生しないイミドウエットプリプレグおよびポリイミド/炭素繊維複合材料の試作を行った。さらに、BAOFLを用いた場合には、非対称の a-BPDA のみならず、汎用の対称型ビフェニル酸二無水物である s-BPDA を用いても易成形性、高溶解性、高耐熱性および高靱性のポリイミド樹脂を得ることができたので、ここにまとめて報告する。

Table 1. Properties of thermosetting polyimides

	TriA-PI	PETI-5	PMR-15
Mn (calc.)	2500	5000	1500
T _g (°C)	340	270	340
Density (g/mL)	1.30	1.3	1.32
Tensile strength (MPa)	115	130	39
Elongation at break (%)	> 14	32	1.1
Min. melt viscosity (Pa·s)	100	6000	-

2. a-BPDA を用いた可溶性イミドオリゴマーの合成と性質

2. 1 実験

2. 1. 1 BAOFL 共重合イミドオリゴマー a-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 (a-BPDA) (2.354 g, 8 mmol) を加え、窒素気流下、室温で 2 時

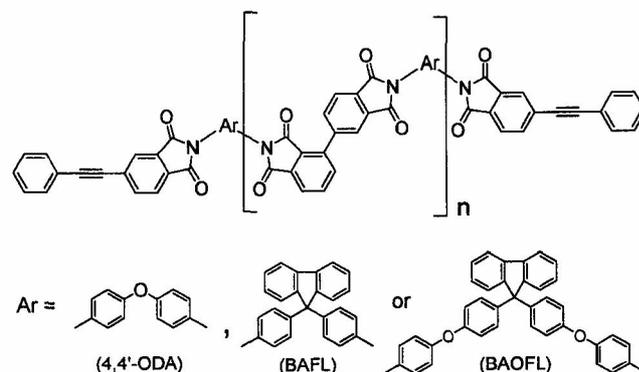


Fig.2 Structure of the additive-type imide oligomer with fluorenylidene groups (n=4).

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 で一晩減圧乾燥した。

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. 1. 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 を取り切ったポリイミドフィルムを型として、メノウ乳鉢で粉砕した a-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. 1. 3 プリプレグ作製用 BAOFL 共重合イミドオリゴマー a-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. 1. 4 プリプレグの作製

上記で得られた a-BAOFL-50 イミドオリゴマーワニス濃度調整後、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。これを乾燥機中で短時間乾燥させた。再度含浸、短時間乾燥させ、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. 1. 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。

2. 2 結果と考察

表 2 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 a-BAFL-10 と略称をつけた。

Table 2. Synthesis of the addition-type imide oligomers with fluorenylidene groups: monomer composition

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

表 3 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ウェット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、a-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。a-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。

表 4 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、a-BAFL-50

Table 3. Solubility and minimum melt viscosities of the imide oligomers

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

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 a-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 4. 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
a-BAFL-10	343	551	2.57	109	7.6
a-BAFL-25	353	552	2.87	122	7.7
a-BAFL-50	362	561	2.65	112	6.9
a-BAFL-100	> 370	566	brittle	brittle	brittle
a-BAOFL-25	332	560	2.64	112	11.6
a-BAOFL-33	329	557	2.64	111	10.7
a-BAOFL-50	325	557	2.47	105	10.6
a-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

a-BAFL-50 と a-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、イミドウェットプリプレグを作製した。図 3 に各プリプレグの TGA 曲線を示す。TriA-PI アミド酸ウェットプリプレグでは 250°C 付近まで揮発物がとび続けている一方、イミドウェットプリプレグはどちらも 150°C 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、イミドウェット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。

a-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 4) 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ウェットプリプレグは、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。

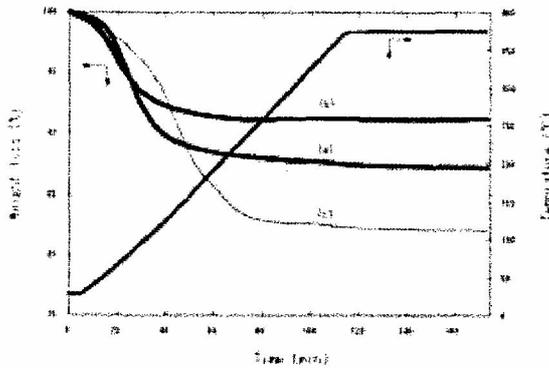


Fig 3. TGA curves of imide and amide acid solution prepregs: (a) a-BAFL-50 imide prepreg (plain woven fabric) from GBL solution ($V_c = 15\%$), (b) a-BAOFL-50 imide prepreg (plain woven fabric) from GBL solution ($V_c = 14\%$), (c) TriA-PI (a-BAOFL-0) amide acid prepreg (uni-directional) from NMP solution ($V_c = 23\%$).

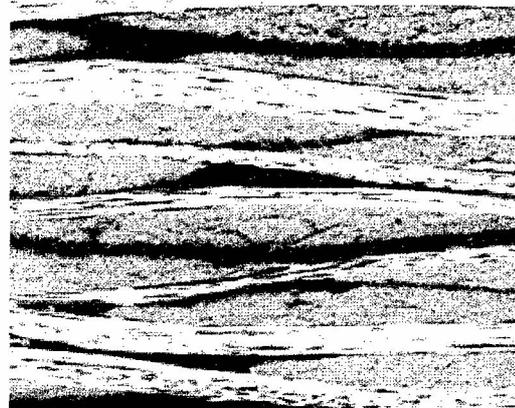


Fig.4 Optical micrograph of the a-BAOFL-50 / carbon fiber composite.

2. 3 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°C 以上と高耐熱性を示した。BAFL の導入により最低溶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 の導入では最低溶融粘度、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ウェット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、ポ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。

3. s-BPDA を用いた可溶性イミドオリゴマーの合成と性質

3. 1 実験

3. 1. 1 s-BPDA/BAOFL 系イミドオリゴマー-s-BAOFL-100 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) (2.663 g, 5 mmol) と NMP (8.8 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、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) (1.177 g, 4 mmol) を加え、窒素気流下、室温で 2.5 時間、 60°C で 1.5 時間、室温で 1 時間攪拌し、その後、4-フェニルエチニル無水フタル酸 (PEPA) (0.497 g, 2 mmol) を加え、室温で 19 時

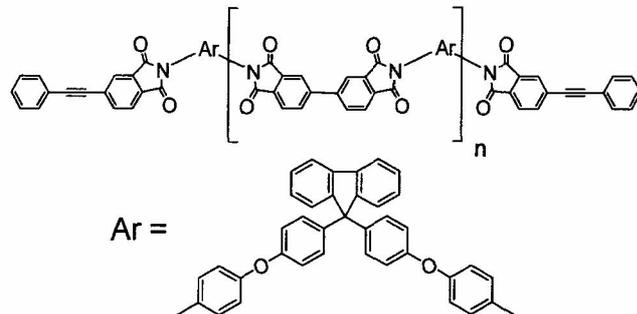


Fig.5 Structure of the additive-type imide oligomer based on s-BPDA and BAOFL (s-BAOFL-100, $n=4$).

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、残りの反応溶液を 10 mL の NMP で希釈した後、200 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 80 mL のメタノールで 30 分洗浄した。減圧濾過後、60°C で一晩減圧乾燥した。

3. 1. 2 ホットプレスによる硬化フィルムの作製

2. 1. 2 項と同様の手順でフィルム状の硬化樹脂を得た。

3. 2 結果と考察

イミドオリゴマー合成中の挙動は、s-BPDA を加えたところ室温では溶け残りが見られたため 60°C に加熱したところ均一に溶解した。この溶液を室温まで冷却しても白濁や沈殿は見られなかった。また、175°C で 5 時間イミド化させた後も溶液は均一のままであり、このイミドオリゴマーは NMP に対して高濃度で溶解することが示された。

このイミドオリゴマーは 260°C 台から軟化が始まり、347°C において最低熔融粘度 326 Pa s と低い粘度を示した。このイミドオリゴマーは熔融開始温度が低く熔融流動性も高いため、ホットプレスを用いた成形で容易に硬化フィルムを作製することができた。

Table 5. Properties of the imide oligomer based on s-BPDA and BAOFL

	Solubility (wt.%) (NMP, r.t.)	Min. melt viscosity (Pa s)	Processability
s-BAOFL-100	33	326 (347°C)	good

フィルム状とした硬化後樹脂の耐熱性と力学的特性を表 6 に示す。DSC によるガラス転移温度 (T_g) は 321°C、熱重量分析による 5% 重量減少温度 (T_{d5}) はアルゴン気流下で 551°C であり、優れた耐熱性を示した。

硬化フィルムの力学的特性は、引張弾性率 2.78 GPa、破断強度 110 MPa、破断伸び 10.2 % であった。

Table 6. Thermal and mechanical properties of the cured resin

	T_g ^{a)} (°C) (DSC)	T_{d5} ^{b)} (°C) (Argon)	E ^{c)} (GPa)	σ_b ^{c)} (MPa)	ϵ_b ^{c)} (%)
s-BAOFL-100	321	551	2.78	110	10.2

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

BAOFL の特性を把握するため、他のジアミンとの比較を行った。比較に用いたジアミンは 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,4'-ODA) と 1,3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (1,3,4-APB) である。モノマー組成比はいずれも s-BPDA/ジアミン/PEPA = 4/5/2 とし、理論平均重合度は 4 量体である。各イミドオリゴマーおよび硬化後樹脂の性質を表 7 にまとめた。フルオレン環を持たない 4,4'-ODA や 1,3,4-APB では、イミド化反応中にイミドオリゴマーの析出が見られ、NMP に対してほとんど溶けなかった。また、柔軟なエーテル基をモノマー中に 2 つ有する BAOFL と 1,3,4-APB は高い熔融流動性を示しホットプレスによる成形性も良好であったが、エーテル基をひとつしか持たない 4,4'-ODA では熔融流動性を示さず、良好な硬化フィルムを得ることができなかった。硬化後樹脂のガラス転移温度は 1,3,4-APB が 250°C であるのに対し、BAOFL

では 321°C と高い耐熱性を示した。5%重量減少温度では大きな差は見られず、いずれも 550°C 前後であった。BAOFL モノマーはフルオレン環が溶解性と耐熱性の向上に寄与し、エーテル基が成形性（と靱性）に寄与していることが示唆され、非常にバランスの取れた特殊なモノマーであるといえる。

Table 7. Properties of the imide oligomers and cured resins based on s-BPDA

	Diamine	Imide oligomer		Cured resin		
		Solubility (NMP)	Processability	T _g ^{a)} (°C)	T _{d5} ^{b)} (°C)	
s-BAOFL-100	BAOFL	soluble (33 %)	good	321	551	
	s-ODA	4,4'-ODA	insoluble	poor	296 ^{c)}	552
	s-APB	1,3,4-APB	insoluble	good	250	548

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) Annealed at 450 °C in DSC.

3. 3 結論

嵩高いフルオレニリデン基と柔軟なエーテル基を有するジアミン BAOFL を用いることにより、対称型酸二無水物 s-BPDA を用いても、高溶解性、易成形性、高耐熱性、高靱性を併せ持つ熱付加型イミドオリゴマーを得ることができた。成形可能な s-BPDA 系ポリイミド樹脂で硬化後のガラス転移温度が 300°C を超えた初めての例と思われる。

4. まとめ

成形中に水を発生しない複合材料用新規ポリイミド樹脂の開発を目的として、フルオレン環を有するジアミン (BAFL および BAOFL)、非対称ビフェニル型酸二無水物 a-BPDA と熱硬化性末端剤 PEPA 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、イミドオリゴマー溶液から直接イミドウェットプリプレグを作製可能とした。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。イミドプリプレグからのポリイミド/炭素繊維複合材料の試作では、小スケールながらも内部品質良好な積層板を得ることができた。さらに、ジアミンとして BAOFL を用いた場合には、汎用の対称型ビフェニル酸二無水物 s-BPDA を用いても、高溶解性、易成形性、高耐熱性、高靱性を兼ね備えたポリイミド樹脂が得られることを見出した。

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)殿に、プリプレグ作製に関しまして(株)有沢製作所殿に、複合材料の成形に関しまして川崎重工業(株)殿にそれぞれ深く感謝いたします。

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構の平成 14~16 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) 小笠原俊夫・石田雄一・横田力男、日本航空宇宙学会誌、54 (2006), 161-167
- 2) R. Yokota et al.: *High Perform. Polym.*, 13 (2001), S61-S72