

# 2-フェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いた KAPTON 構造を有する高耐熱新規付加型ポリイミド/炭素繊維複合材料の 試作と強度物性

(株式会社カネカ) ○宮内雅彦、(宇宙機構研究開発本部) 石田雄一、小笠原俊夫、  
(宇宙機構宇宙研) 横田力男

## <緒言>

これまでに我々は、宇宙航空構造への炭素繊維複合材料の利用を目的とし、耐熱性・成形性・靱性に優れた母材樹脂(熱硬化性イミドオリゴマー)の研究を行ってきた<sup>1)</sup>。特に酸無水物に 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxylic acid(a-BPDA)を、ジアミンに 4,4'-oxydianiline

(4,4'-ODA)を、末端剤に 4-Phenylethynylphthalic anhydride (PEPA)を用いたイミドオリゴマー4量体(TriA-PI)は、これまでにない耐熱性( $T_g=340^{\circ}\text{C}$ )と靱性(破断伸び $>10\%$ )を兼ね備えた特異な性質を有していることを見出している。また、ジアミンに 4,4'-ODA の 2 位にフェニル基を有する非対称構造の 2-Phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (p-ODA)を用いると、平面かつ対称構造を有する代表的な酸無水物である Pyromellitic dianhydride (PMDA)を使用しても、そのイミドオリゴマー4量体は、TriA-PI と同様の易成形性を有しつつ、より高い溶解性(N-methyl pyrrolidone)を示し、容易に高耐熱性樹脂となることを見出している。<sup>2-4)</sup>今回、イミドオリゴマー4量体に立体的にかさ高い構造を有する 9,9-Bis(4-aminophenyl) fluorene (BAFL)を共重合し、溶解性、成形性ならびに硬化樹脂の熱的・力学的物性を比較した。またこれらのイミドオリゴマー4量体を NMP に高濃度(35wt%)で溶解させ、強化繊維に炭素繊維平織材を用いたプリプレグを作製した。さらに、高温真空条件下、プレス機を用いて積層成形し、炭素繊維複合材料を試作した。得られた複合材料の内部観察、熱的・力学的特性評価を行った結果について報告する。

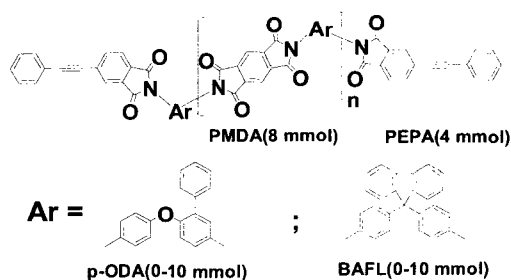


図1. イミドオリゴマーの構造(n=4)

## <実験>

[炭素繊維イミドウエットプリプレグの作成] BAFL を 10%共重合した (PMDA/p-ODA/PEPA) イミドオリゴマー4量体の NMP 溶液(35wt%)に炭素繊維平織材(東邦テナックス社

### Preparation and Mechanical Properties of High Heat-resistance Carbon Fiber Reinforced Plastics Derived from Novel Asymmetric Addition-type Imide Resins based on Kapton-type structures

Masahiko MIYAUCHI<sup>1</sup>, Yuichi ISHIDA<sup>2</sup>, Toshio OGASAWARA<sup>2</sup>, and Rikio YOKOTA<sup>3</sup> (<sup>1</sup>Corporate Research & Development Division, Kaneka Corporation, 5-1-1, Torikai-nishi, Settu OSAKA 566-0072; <sup>2</sup>Aerospace Research and Development Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 6-13-1 Ohsawa, Mitaka, Tokyo 181-0015; <sup>3</sup>Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, 3-1-1, Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510; Tel: +81-42-759-8056, Fax: +81-42-759-4251, E-mail: yokota.rikio@jaxa.jp)

製「ベスファイト IM600-6K」、30cm 角、アセトン処理済)を含浸させ、エアーオープン中で乾燥させることにより作製した。得られたプリプレグは、樹脂量が約 38%、溶媒量が約 17%であり、樹脂が均一に平織材表面に堆積し、外観が非常に良好であった。

**【炭素繊維複合材料（積層板）の試作】** 上記で得られたプリプレグを 12 枚積層し、真空条件下、370°C で 1 時間、約 1.4MPa にてプレス成形することにより、平板状の炭素繊維複合材料を得た（樹脂含有量：33%、炭素繊維体積含有率：60%）。

### <結果・考察>

得られたイミドオリゴマーの溶解度、最低熔融粘度および硬化樹脂の熱的・機械的物性を表 1 に示す。これまでの検討により、(PMDA/p-ODA/PEPA) 4 量体イミドオリゴマーは、p-ODA の非対称・非平面構造に起因し、優れた溶解性、熔融流動性を示すことがわかっている。唯一の課題点であった溶液保存安定性については、35wt%イミドオリゴマーの NMP 溶液において調整一日後にゲル化が観測されていたが、10%の BAFL の共重合により、熱的・機械的物性を損なうことなく、飛躍的に溶解性を向上させることが分かった。これは、BAFL のかさ高い立体構造による溶媒和の向上と、イミドオリゴマー分子の規則性をさらに乱すことで、溶液中の分子間凝集状態を阻害したためであると考えられる。

表 1. PMDA/p-ODA/イミドオリゴマーおよび硬化樹脂の熱的・力学的性質

p-ODA/BAFL ratio(%)	Imide oligomers		Cured resins <sup>b)</sup>	
	Solubility (wt%) <sup>a)</sup>	Min. melt viscosity (Pa.sec)	Tg (°C) <sup>b)</sup>	ε <sub>b</sub> (%) <sup>c)</sup>
100/0	>33 <sup>d)</sup>	208	346	17.4
90/10	>33 <sup>e)</sup>	154	356	13.2

a) Cured at 370°C for 1h. b) Determined by DMA under air. c) ε<sub>b</sub>; elongation at break d) gel after 1 day e) solution for a few month

上記の優れた物性を兼ね備える BAFL10%共重合体のイミドオリゴマーを用いて、炭素繊維（平織材）プリプレグの作製を行った。さらに、真空ホットプレス機を用いて積層板の試作を行った。得られた積層板は、表面が非常に平滑であり、樹脂が均一に溶融合浸されていることが分かった。（図 2）。

得られた積層板の超音波探傷試験および断面顕微鏡観察の結果をそれぞれ図 3、4 に示す。その結果、成形時の気泡噛み、揮発分の残存などで発生する空隙（ボイド）やクラックは観測されず、炭素繊維への含浸性が優れていることが分かった。

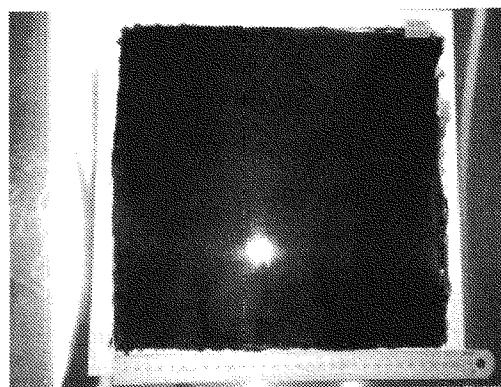


図 2. 成形後の積層板

次に、積層板の動的粘弾性測定（片持ち梁式測定、周波数 1 Hz、空气中）を行った結果を硬化樹脂（引張り式測定）の結果と併せて図 5 に示す。

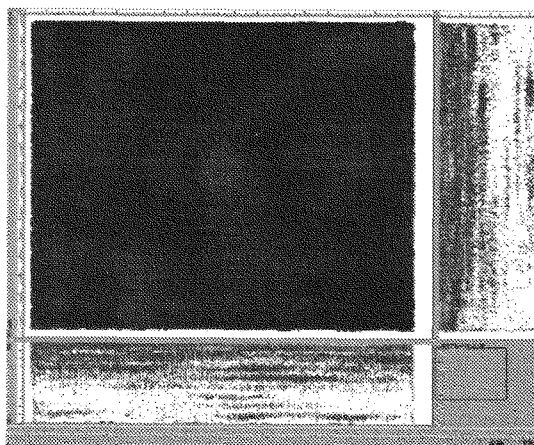


図 3. 超音波探傷試験の結果

その結果、硬化樹脂単独の場合とほぼ同じ、非常に高いガラス転移温度 ( $T_g=358^{\circ}\text{C}$ ) を有していることが分かった。また、硬化樹脂と比較して、 $T_g$  の低下が観測されなかったことから積層板中に可塑化効果を与える溶媒成分が残存していないことも明らかとなった。

上記の通り、今回開発した高溶解性・易成形性を有するイミドオリゴマーを用いて作製したイミドウエットプリプレグにより、容易に高耐熱性複合材料を作製することが出来ることが明らかとなった。

次に、これらの樹脂を用いて、同温度/圧力条件にてオートクレーブ (AC) 成形を実施し、積層板の作製を行った。

その結果、オートクレーブ成形により得られた積層板についても、真空ホットプレス成形品と比較して、外観および断面観察の結果では同様に良好であったものの、DMA 測定により得られた  $T_g$  は  $341^{\circ}\text{C}$  であり、やや低下が観測された。このことから、積層板中にプリプレグ作製に使用した NMP 溶媒の僅かな

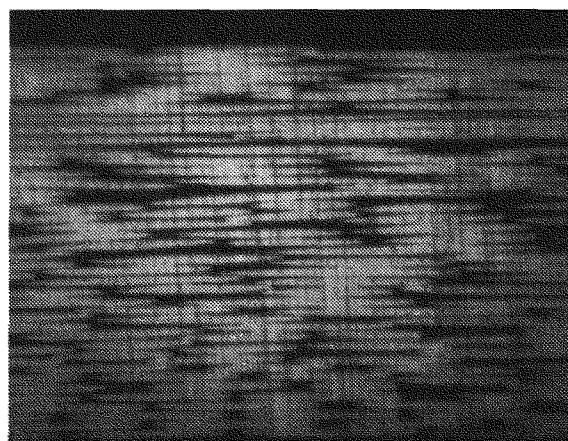


図 4. 光学顕微鏡による断面観察の結果

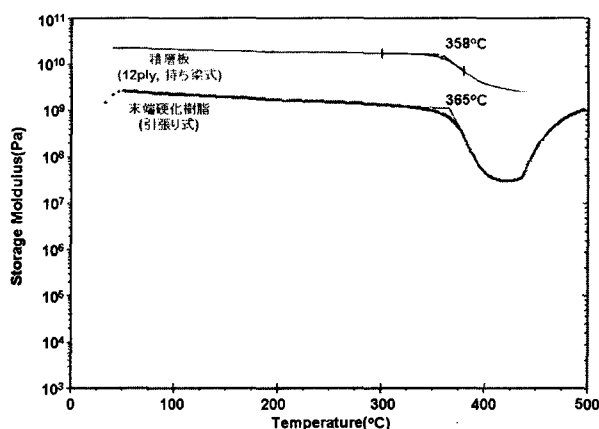


図 5. 積層板と硬化樹脂の DMA 測定の結果

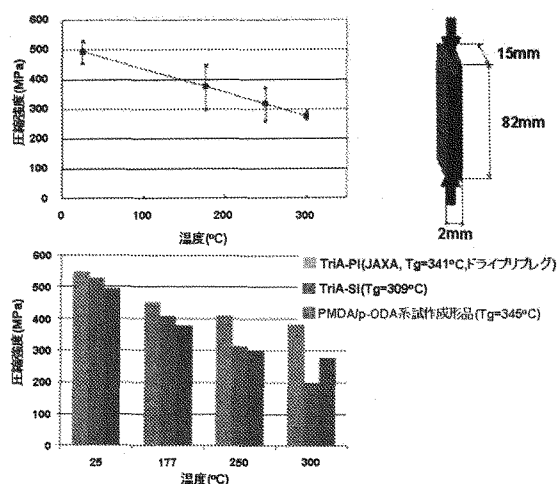


図 6. 温度変化無孔圧縮試験の結果（各温度において左から、TriA-PI、TriA-SI、今回の AC 試作品）

残存が示唆された。

次に積層板の温度変化に対する機械強度値を測定するために、無孔圧縮強度、ショートビームシヤ試験を実施し、従来の TriA-PI (ドライプリプレグより作製、 $T_g=341^{\circ}\text{C}$ )、TriA-SI ( $T_g=309^{\circ}\text{C}$ ) と比較した結果を図 6、7 に示す。

まず、無孔圧縮試験の結果、室温での圧縮強度は、従来の TriA-PI、TriA-SI 同様に非常に高いことが分かった。また、温度変化に対し線形的な強度低下が見られているが、TriA-SI 系は、特に  $T_g$  付近、 $300^{\circ}\text{C}$  においては樹脂の軟化に伴い、

急激な強度の減少が観測される一方、TriA-PI 系との比較では、 $300^{\circ}\text{C}$  での強度は相対的に低いものの、絶対値としては非常に高い強度値を示した。

また、ショートビームシヤ試験により得られた層間せん断強度 (ILSS) は、室温では相対的にやや低い値であったものの、 $300^{\circ}\text{C}$  の高温においては、TriA-PI 系と比較して、ほぼ同様に非常に高い値を有することが分かった。

#### [まとめ]

今回、PMDA/p-ODA/PEPA 4 量体に立体的にかさ高い構造を有する BAFL を 10% 共重合したイミドオリゴマーは、従来の熱的・機械的物性を損なうことなく、飛躍的に溶解性を向上させることが分かった。また、このイミドオリゴマー 4 量体を高濃度 (35wt%) で NMP 溶媒に溶解させ、平織材を用いたイミドウエットプリプレグを作製した。さらに、高温真空条件下、プレス機を用いて積層成形して炭素繊維複合材料を試作した。その結果、得られた積層板は外観が良好で、かつ内部にポイドやクラックは観測されず、また  $T_g$  は  $350^{\circ}\text{C}$  以上の非常に高い値を示し、容易に高耐熱性複合材料が作製できることが分かった。また、オートクレーブ成形にて得られた積層板は、若干の  $T_g$  の低下が見られたものの、それらの室温ならびに高温での機械強度は非常に良好であることが分かった。今回の結果から、今後、成形条件を最適化することにより、初めて実用可能な高耐熱性複合材料が作製できると確信できた。

#### [参考文献]

- 1) Yokota R. et al. High Performance Polymers, 2001, 13, S61.
- 2) Miyauchi M. et al. Polymer Preprints, Japan, 2010, 59(1), 1382.
- 3) Kazama K. et al. Polymer Preprints, Japan, 2010, 59(1), 1390.
- 4) Miyauchi M. et al. ECCM-14 Proceedings, 2010, ID754.

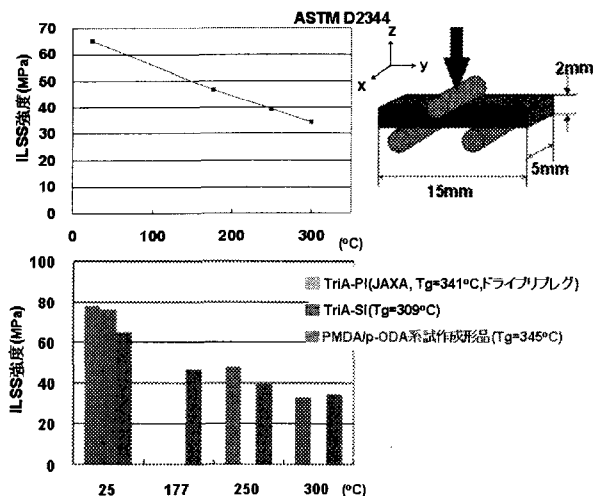


図 7. 温度変化ショートビームシヤ試験の結果 (各温度において左から、TriA-PI、TriA-SI、今回の AC 試作品)