

新規非対称熱付加型ポリイミド樹脂を用いた 高耐熱性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

<要旨>

我々は、平面かつ対称構造のピロメリット酸二無水物(PMDA)に、ジアミンとして非対称構造の 2-Phenyl-4,4'-oxydianiline (p-ODA)および 9,9-Bis(4-aminophenyl) fluorene (BAFL)を用いた、Phenylethynyl 末端のイミドオリゴマー4量体が、従来の TriA-PIと同様の易成形性を有しつつ、より高い有機溶剤溶解性を示し、容易に $T_g > 350^\circ\text{C}$ の高耐熱樹脂となることを見出している。今回、このイミドオリゴマーを用いて作製した炭素繊維一方向材プリプレグを用いて真空プレス成形にて炭素繊維複合材料を試作し、その熱的・力学的特性評価を行った結果について報告する。

<緒言>

近年、宇宙航空構造体の軽量化をめざした高耐熱性炭素繊維複合材料による金属部材の代替は、燃費向上に繋がることなどから、その適用に向けた材料開発が求められている。我々は、これまでに易成形性・韌性に優れた高耐熱性複合材料用の母材樹脂(熱硬化性イミドオリゴマー)の研究を行ってきており、特に酸無水物に 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxylic acid(a-BPDA)を、ジアミンに 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($T_g=340^\circ\text{C}$)と韌性(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。¹⁾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

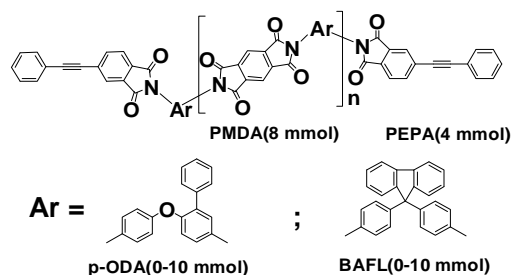


図1. イミドオリゴマーの構造(n=4)

(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。²⁻⁷⁾さらに、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)を共重合することで、上記性質を損なうことなく、炭素繊維プリプレグ作製時のイミドオリゴマー溶液の長期保存安定性を改善することに成功した。今回、こ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一方向材を用いたプリプレグを作製し、高温真空条件下、プレス機を用いて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。

<実験>

[一方向材炭素繊維イミドウエットプリプレグの作成]イミドオリゴマー4量体の NMP 溶液 (35wt%)に炭素繊維 (CF、三菱レーヨン社製「MR-50R」)をあらかじめデサイズ処理することなく一方向に引きそろえた後に含浸させ、樹脂量および NMP 量を調整しながら、乾燥させることにより作製した(樹脂量:約 35-37%、揮発分量:約 15-17%)。得られたプリプレグは、樹脂が均一に炭素繊維の表面に堆積、内部に含浸され、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 16 枚を、積層構成が 45°、0°、-45°、90°の順に 2 回上下面で対称となるように積層(擬似等方積層)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(炭素繊維体積含有率:約 58%)。

<結果・考察>

得られたイミドオリゴマーの溶解度、最低溶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、溶融流動性を示すことがわかっていく。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 1 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 ^{b)}	
	Solubility (wt%) ^{a)}	Min. melt viscosity (Pa.sec)	T _g (°C) ^{b)}	ε _b (%) ^{c)}
100/0	>33 ^{d)}	208	346	17.4
90/10	>33 ^{e)}	154	356	13.2

a) Cured at 370°C for 1h. b) Determined by DMA under air. c) ε_b: 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、一方向材炭素繊維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、樹脂が均一に溶融含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。超音波探傷試験の結果では、一部にボイドの残存によるインジケーションが点在して観測されたものの、複数の箇所における断面観察の結果では、成形時の気泡噛み、揮発分の

残存などで発生する大きな空隙(ポイド)やクラックは観測されなかった。また、図5に積層板



図2. 成形後の積層板

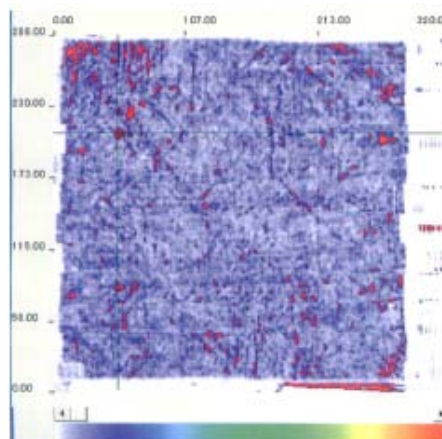


図3. 超音波探傷試験の結果

の断面について SEM 観察を行った結果を示す。その結果、特に繊維/樹脂界面における割れ等は観測されず、密着性は非常に良好であることが分かった。上記の結果から、本イミド

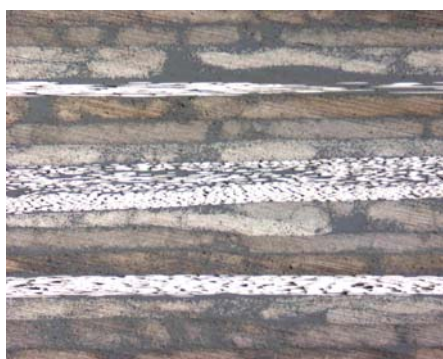


図4. 光学顕微鏡による断面観察の結果

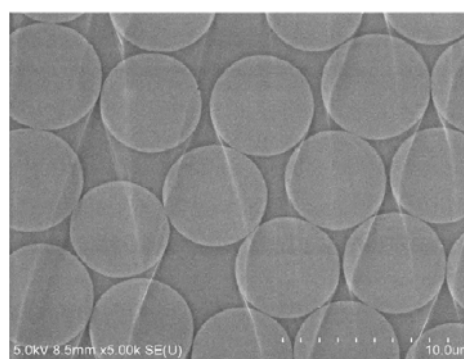


図5. SEM 測定による断面観察の結果

樹脂による炭素繊維束への含浸性が非常に優れていることが分かった。

次に、積層板の動的粘弾性測定(片持ち梁式測定、周波数1Hz、空气中)を行った結果を図6に示す。

その結果、硬化樹脂単独の場合と同様に非常に高いガラス転移温度($T_g=371^\circ\text{C}$)を有していることが分かった。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、従来の平織り材での検討結果と同様に、積層板中に可塑化効果を与える NMP 溶媒成分が残存していないことも明らかとなった。

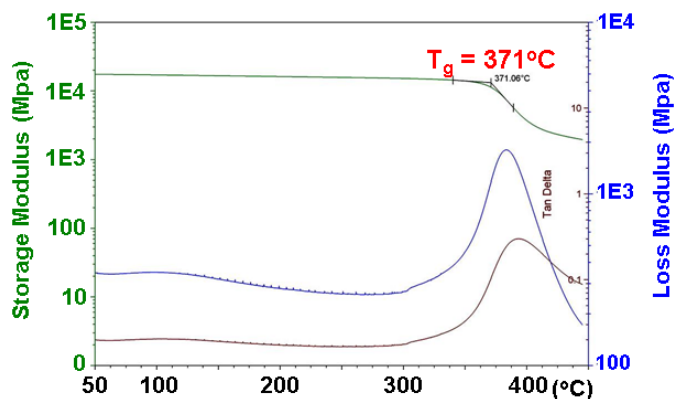


図6. 積層板と硬化樹脂の DMA 測定の結果

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一方向材イミドウエットプリプレグを用いて、容易に高耐熱性炭素繊維複合材料を作製することが出来た。⁸⁾

[まとめ]

今回、PMDA/p-ODA/PEPA4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、飛躍的に溶液保存安定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量体の高濃度(35wt%)のNMP溶媒中に炭素繊維を含浸させ、一方向材イミドウエットプリプレグを作製した。さらに、擬似等方積層成形した後に高温真空条件下、プレス機を用いて炭素繊維複合材料を試作した結果、得られた積層板は外観および内部状態が非常に良好であり、またT_gは371°Cと非常に高い値を示した。以上の結果から、本イミド樹脂を用いた高耐熱性炭素繊維複合材料を容易に作製できることが分かった。

[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) Miyauchi M. et al. Polymer Journal, 2011, 43(10), 866.
- 4) Kazama K. et al. Polymer Preprints, Japan, 2010, 59(1), 1390.
- 5) Miyauchi M et al. In Recent Advances in Polyimides 2009, 139-141.
- 6) Miyauchi M et al. in Proc. of 14TH European Conference on Composite Materials 2010, ID:754.
- 7) Miyauchi M. et al. Polymer Journal, 2012, 44(11), in press.
- 8) Miyauchi M. in Proc. of Society for the Advancement of Material and Process Engineering, (Long beach, USA, 2011).