

TriA-X ポリイミド樹脂を母材とした炭素繊維複合材料の開発 —オートクレーブ成形方法の検討—

宇宙機構航空本部 ○石田 雄一・小笠原 俊夫
(株)カネカ 宮内 雅彦・大城 伸明・稲田 敬、宇宙機構宇宙研 横田 力男

1. 緒言

航空宇宙用途をはじめとする様々な分野において、軽量かつ高強度を有する炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の需要が拡大している。現在、航空用途で用いられている CFRP のマトリックスは主にエポキシ樹脂であり、将来の超音速機・極超音速機や宇宙往還機への適用には高耐熱性の CFRP の開発が望まれる。高耐熱 CFRP の有望なマトリックスのひとつとして、末端剤に 4-フェニルエチニル無水フタル酸 (PEPA) を用いた熱硬化性ポリイミド樹脂 (熱付加型イミドオリゴマー) がある。著者らは成形中に水を発生しない複合材料用の高溶解性熱付加型イミドオリゴマーとして、ジアミンとして 2-フェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (p-ODA) と少量の 9,9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン (BAFL) を用いると、酸無水物として凝集力の強い無水ピロメリット酸 (PMDA) を用いても熔融流動性、溶解性、成形性、耐熱性および力学特性に優れた熱付加型イミドオリゴマー (以降 TriA-X) が得られることを見出した¹⁾。このイミドオリゴマー溶液と炭素繊維からなるプリプレグおよびポリイミド複合材の作製を行ったところ、オートクレーブ成形により得られた複合材の Tg が樹脂単体に比べ 30°C (平織積層) ~60°C (疑似等方積層) 程度低い値となった^{2,3)}。これは、できあがった複合材中に溶媒の NMP が残存し、可塑剤として働いているためと推測される。一方、真空ホットプレスを用いた成形では、疑似等方 16 層積層板において Tg = 352°C と高い値が得られている⁴⁾。これは、オートクレーブ成形では副資材を用いた真空バギングが必要となるため、弱い真空であっても板厚方向に圧縮の力が加わって面内方向への溶媒の揮発が難しくなるのに対し、真空ホットプレスでは槽内全体が真空になり、積層されたプリプレグは板厚方向に力がかからないため層間に隙間があり、面内方向への溶媒の揮発が容易となるため、結果として残存溶媒が少なく Tg の高い積層板が得られたものと思われる。ただし、真空ホットプレス成形では、サイズ、あるいは複雑形状への適用などに制限がある。本報告では、オートクレーブ成形において溶媒除去の課題を解決すべく、ポストキュア条件、プリプレグ個別事前乾燥、ダブルバキュームバッグ法について検討した。

2. 実験

・イミドオリゴマーの組成比

TriA-X イミドオリゴマーの組成比は、PMDA/p-ODA:BAFL/PEPA = 4 / 4.5:0.5 / 2 である (図 1)。

・イミドウエットプリプレグの作製

イミドオリゴマーの NMP 溶液を濃度調整後、炭素繊維に含浸、短時間乾燥させ、平織および一方向材イミドプリプレグを得た。

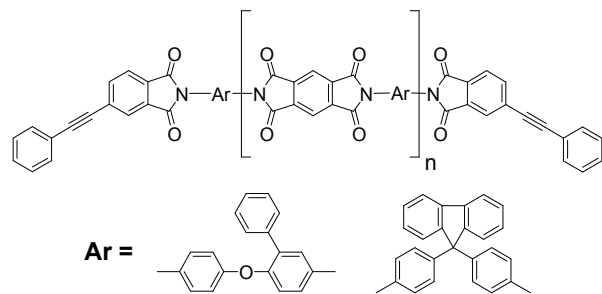


Fig.1 Chemical structure of the PMDA/p-ODA;BAFL/PEPA (TriA-X) imide oligomer (n = 4).

Development of TriA-X Polyimide / Carbon Fiber Composites - Examination of Fabrication Methods Using an Autoclave

Yuichi ISHIDA¹⁾, Toshio OGASAWARA¹⁾, Masahiko MIYAUCHI²⁾, Nobuaki OHSHIRO²⁾, Takashi INADA²⁾ and Rikio YOKOTA³⁾ (¹⁾Institute of Aeronautical Technology, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 6-13-1 Ohsawa, Mitaka-shi, Tokyo 181-0015, Japan, ²⁾Frontier Material Development Laboratories, Kaneka Corporation, ³⁾Institute of Space and Astronautical Science (ISAS), Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA))

¹⁾Tel: +81-50-3362-4006, Fax: +81-422-40-3548, E-mail: ishida.yuichi@jaxa.jp

・積層板の作製

積層板のサイズは平織が 250 mm x 250 mm の単純積層 24 ply、一方向材が 300 mm x 300 mm ・ [+45/0/-45/90]_{4S} (32 ply) の疑似等方積層とした。プリプレグを所定のサイズに裁断、積層し、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・考察

3. 1 ポストキュア条件の検討

緒言で述べたように、通常のオートクレーブ成形では積層板中に溶媒等が残留していることが示唆されたため、積層板作製後に残存溶媒を除去する目的で、ポストキュア条件の検討を行った。ポストキュアは、積層板サイズ 100 mm x 100 mm または 150 mm x 300 mm で、真空ホットプレスを用いて（ただし圧力はかけない）、室温から 370°C まで昇温速度 5°C/min または 0.2°C/min、370°C での保持時間を 1 時間または 6 時間とし、プレス槽内雰囲気は空气中または真空中とした。16 層の積層板において、5°C/min でのポストキュアでは、板の中央部に溶媒の揮発が原因と思われる大きな膨れ（層間剥離）が見られた。一方、0.2°C/min の昇温速度では、ポストキュア前後での板厚変化はほとんど見られなかった。この昇温速度において 370°C での保持時間が 1 時間の場合は得られた積層板の T_g=346°C、保持時間 6 時間の場合は T_g=356°C と、ポストキュア前 (T_g=約 300°C) に比べ明らかに T_g が上昇した。このことから、急激に加熱すると溶媒は板厚方向に拡散する前に気化して積層板の層間剥離を引き起こす一方、ゆっくりと加熱することにより層間剥離を防ぎながら溶媒除去できることがわかった。保持時間 6 時間の場合、T_g においては空气中と真空中での差はほとんど見られなかったが、樹脂の熱酸化劣化の可能性を考慮すると、真空中で行った方が望ましい。また、32 層の積層板では、0.2°C/min の昇温速度でも層間剥離による膨れが見られ、溶媒が多く残っている積層板ではより長い時間をかけてポストキュアするべきと思われる。

Table 1. Effect of post cure condition

| 積層板 | | ポストキュア 条件 | 板厚変化 | T _g (°C) |
|-----|-------------|--------------|------|------------------------|
| 層数 | サイズ (mm) | | | |
| 16 | 150x300 | 1 | 層間剥離 | — |
| 16 | 100x100 | 2 | 無し | 346 |
| 16 | 100x100 | 3 | 無し | 356 |
| 16 | 150x300 | 3 | 無し | 353 |
| 32 | 100x100 | 3 | 層間剥離 | — |
| 16 | 100x100 | 4 | 無し | 352 |

ポストキュア条件

- 1: 30→370°C (昇温速度 5°C/min) + 370°C 1 時間
- 2: 30→370°C (昇温速度 0.2°C/min) + 370°C 1 時間
- 3: 30→370°C (昇温速度 0.2°C/min) + 370°C 6 時間
- 4: 30→370°C (昇温速度 0.2°C/min) + 370°C 6 時間真空中

3. 2 プリプレグ個別事前乾燥法

まず、平織プリプレグを 1 枚ずつエアオーブンで事前乾燥した。プリプレグの乾燥条件は、50°C 1 時間 + 100°C 30 分 + 150°C 30 分 + 200°C 30 分 + 230°C 1 時間とした。乾燥後のプリプレグは表面に細かな気泡は存在するものの、大きな気泡は見られなかった (図 2)。また、タック性はなく、ドレープ性も低くなった。このプリプレグを 24 枚積層し、オートクレーブを用いて従来の条件により成形した。その結果、得られた積層板の外観は良好で、超音波探傷でも内部欠陥は見られなかった (図 3)。この積層板の T_g は 343°C で、樹脂単体の T_g (356°C)

に比べ 15°C以内に収まった。乾燥時にばらけない織物プリプレグかつ平板成形の場合には、プリプレグ事前乾燥法が有効であることが示された。



Fig.2 The picture of the dried cloth preregs.

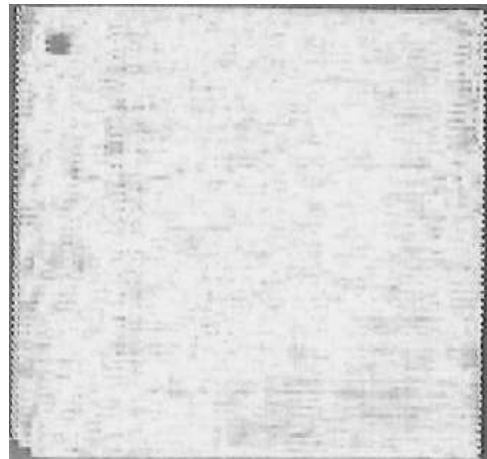


Fig.3 The NDI picture of the polyimide composite (24 plies) fabricated from dried cloth preregs.

3. 3 ダブルバキュームバッグ法

揮発分の抜け道を確保する目的で、真空バギング中に真空圧で積層体に圧力がかからないよう、ステンレスボックスを用いて、内側バッグ内真空圧を外側より若干高く保持しながら溶媒を除去し、いったん取り出した後にオートクレーブ成形を行うダブルバキュームバッグ法を検討した (図 4)。

第一段階での溶媒除去温度を 260°C としたところ、成形後の平織 24 層積層板、疑似等方 32 層積層板とも超音波探傷結果からは大きなボイドは観察されなかった。これらの積層板の熱物性を DMA により測定したところ、平織 24 層積層板では $T_g = 345^\circ\text{C}$ と十分に高い値が得られた。一方、疑似等方 32 層積層板の T_g は 321°C であり (図 5 点線)、これまでの $T_g = \text{約 } 300^\circ\text{C}$ に比べ改善が見られたものの、十分ではないものであった。そこで、溶媒除去温度を 288°C と上げたところ、超音波探傷結果は良好で、かつ T_g は 347°C となり、大きな T_g の上昇が見られた (図 5 実線)。この積層板の衝撃後圧縮試験 (CAI; 衝撃付与エネルギー 6.7 J/mm) を行ったところ、破断強度は室温で 202 MPa、 250°C で 153 MPa であり、それぞれの試験片の損傷面積の違いがあり単純な比較はできないものの、高い高温強度を示した (表 2)。

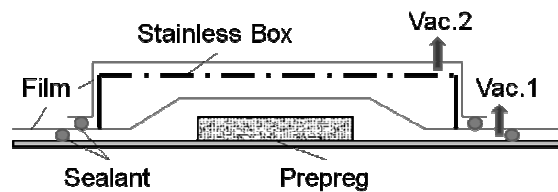


Fig.4 Figure of double vacuum bag process (Vac.1 < Vac.2).

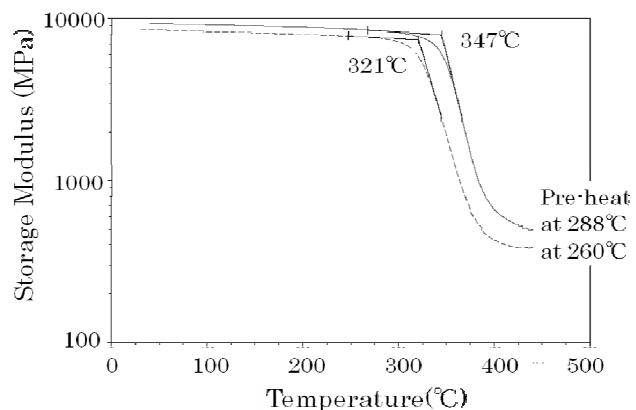


Fig. 5 DMA curves of the polyimide composites (quasi-isotropic 32 plies laminates) prepared by a double vacuum bag process.

Table 2. CAI strengths of TriA-X composite prepared by a double vacuum bag process (pre-heated at 288°C)

| Temperature | 23°C | 250°C |
|---------------------------------|------|-------|
| Damaged area (mm ²) | 1196 | 956 |
| CAI strength (MPa) | 202 | 153 |

Impact energy: 6.7 J/mm

3. 4 プリプレグの揮発分分析

昇温過程におけるイミドプリプレグからの NMP の揮発状況を調べる目的で、熱重量分析 (TGA) から発生したガスを FT-IR にリアルタイムに測定し、NMP 由来の 1736 cm⁻¹ の強度に着目して、温度に対する NMP 揮発量を定性的に調べた (図 6)。NMP の沸点 202°C に対し、イミドプリプレグからの NMP 揮発量は 156°C にピークを持つ。しかし、200°C では NMP は揮発しきらず、さらに沸点を超えた 200~300°C においてショルダーを持つことが確認された。これは、イミドオリゴマーのガラス転移温度 (約 230°C) 以下の温度では、NMP が完全に放出されないことを示しているものと思われる。

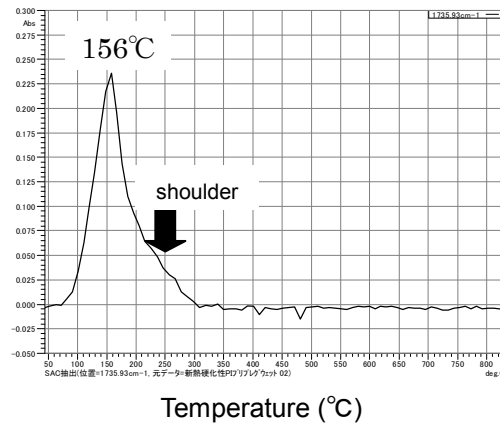


Fig. 6 Profile of NMP volatilization from TriA-X imide prepreg measured by TGA-FTIR.

4. まとめ

TriA-X ポリイミド樹脂をマトリックスとした炭素繊維複合材の作製において、効果的な溶媒除去を目的としたオートクレーブ成形方法の検討を行った。ポストキュアでは、16 層積層板において、0.2°C/min のゆっくりとした昇温速度とすることで膨れを発生せずに T_g を上昇させることができた。プリプレグ個別乾燥法では、平織 24 層、250mm 角の平板において、超音波探傷結果から大きなボイドは見られず、また T_g = 343°C (DMA) で樹脂単体 (356°C) に比べ 15°C 以内に収まり、この方法が適用可能であることを示した。また、ダブルバキュームバッグ法では、事前熱処理温度 260°C においては平織 24 層では T_g = 345°C と十分に高い値が得られた一方、疑似等方積層では 32 層積層板の T_g は 321°C にとどまった。そこで、事前熱処理温度を 288°C に上げたところ、疑似等方 32 層の T_g = 347°C と、所望の T_g の積層板を得ることができた。これにより、これまで大きな課題であったポリイミド複合材の溶媒除去および厚肉化に目途が立ったといえる。得られた積層板の衝撃後圧縮試験を行ったところ、破断強度は室温で 202 MPa、250°C で 153 MPa であり、高い高温強度を示した。

謝辞

オートクレーブによる複合材の成形に関しまして三菱重工業株式会社殿に深く感謝いたします。TGA-FTIR 測定に関しまして、株式会社島津製作所殿に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Miyauchi M., Ishida Y., Ogasawara T., Yokota R., *Polymer Journal*, **44**, pp.959-965 (2012)
- 2) Ishida Y., Miyauchi M., Ogasawara T., Yokota R., *Proceedings of the 18th International Conference on Composite Materials (ICCM-18)*, Jeju, Korea, USB memory (2011)
- 3) 石田雄一ほか, 高分子学会予稿集, **61**(2), 3910 (2012)
- 4) 石田雄一ほか, 第 37 回複合材料シンポジウム, 189 (2012)