

# Polymerization of Monomer Reactants (PMR)法を用いた TriA-X ポリイミドの硬化樹脂の性質と炭素繊維複合材料の作製

(日大院理工)○黒田祥平,青柳隆夫,澤口孝志 (カネカ)○古田武史,宮内雅彦  
(宇宙機構航空部門) 石田雄一 (宇宙機構航空部門/カネカ) 横田力男

## [要旨]

これまでに我々は、PMDA と p-ODA から NMP 中で熱イミド化して得られる熱硬化性イミドオリゴマー TriA-X が、優れた高温熔融流動性と耐熱性を示すことを見出している。TriA-X を炭素繊維複合材料(CFRP)のマトリクス樹脂として用いる検討を進めているが、CFRP の成型時に TriA-X 溶液の溶媒である NMP の完全除去が難しく、ボイド(空隙)の原因となることが課題である。そこで、我々は NASA で開発された熱硬化性ポリイミド PMR-15 の作製方法(PMR 法)を元に高品質な複合材料の作製を目指した。PMR 法を用いた TriA-X の作製と一連の熱的・機械的特性の評価を行い、NMP 溶媒を用いた TriA-X と同等の物性を有する樹脂が作製できることを明らかにした。さらに、PMR 法を用いて作製した CFRP はボイドがなく樹脂単独と同等の  $T_g$  を示し、残溶剤のない CFRP を得ることが可能であった。

## [1.緒言]

我々は、*N*-methylpyrrolidone(NMP, b.p.;203°C)溶媒中で溶液熱イミド化して得られた pyromellitic dianhydride(PMDA)と 2-phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether(p-ODA)からなる熱硬化性イミドオリゴマー TriA-X (IO)が、高い溶剤溶解性と優れた高温熔融流動性(<1000Pa·sec)を示すことを見出している。さらに、本 IO が熱硬化後に発現する 350°C 以上の高い  $T_g$  と優れた破断伸び(>10%)などの特性に着目し、本 IO を用いたプリプレグおよび炭素繊維複合材料の作製に取り組んできた<sup>1,2)</sup>。

この TriA-X を用いた複合材料の作製は、まず、本 IO を NMP 溶媒に溶解させて炭素繊維に含浸・乾燥させたプリプレグを作製(IO 法)し、それらを積層して加熱・加圧成形して行われてきた。この成形法の問題点として、特に厚い複合材料を成形する際に、積層板から NMP の完全な除去が難しく、複合材料中にボイド(空隙)が残存し、また耐熱性の低下を引き起こすことが挙げられる。

そこで、これまでに米国航空宇宙局(NASA)で開発された熱硬化性ポリイミド PMR-15 の成形法(PMR 法)を適用し、高品質な複合材料の作製を目指している。この PMR 法の特徴は、①モノマー(エステル化した酸二無水物および末端剤、ジアミン)を低沸点溶媒に溶解させた溶液を用いてプリプレグを作製し、②複合材料成形時にイミド化を経て末端硬化までの一連の現場重合を行うことにより、炭素繊維複合材料を1段階で作製することである。

本報告では、PMR 法を用いて TriA-X および硬化樹脂を作製し一連の熱的・機械的物性を評価し、これまでに作製した NMP 溶媒を用いた TriA-X との比較、さらに炭素繊維複合材料化及び熱的・機械的物性の評価を行った。

## [2.実験]

### 2.1.PMR 法を適用した TriA-X 硬化樹脂の作製

#### 2.1.1. PMR 溶液の作製

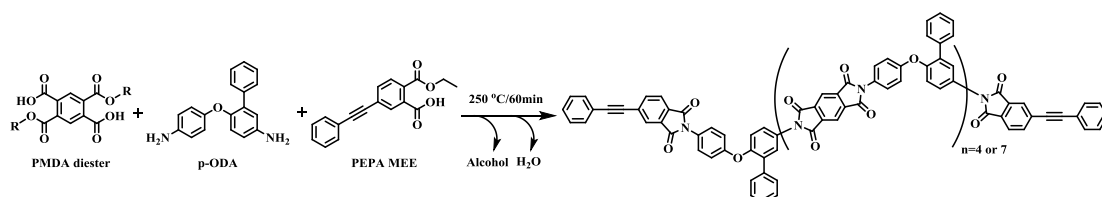
PMDA diester / p-ODA / 4-(phenylethynyl)phthalic acid mono-ethylester(PEPA MEE)粉末を、7:8:2 or 4:5:2 のモル比で 50 ml サンプル瓶に添加後、固形分濃度が 80 wt.%となるように溶媒(MeOH, EtOH or 1,4-dioxane (b.p.104°C))を加え、 $N_2$  雰囲気下で攪拌を行った。

### 2.1.2. IO 作製(Scheme 1, $M_n(\text{calcd.})$ of IO = c.a. 2600 or 4100)

上記で得られた、モノマーが完全に均一溶解した PMR 溶液をシャーレに移し、エアオーブンにて 250 °C / 60 min イミド化(Scheme 1)を行い、得られた発泡体を砕いて粉末状の IO を得た。イミド化の完結は IR 測定により確認した。

### 2.1.3. 硬化樹脂の作製

UPILEX-S フィルム (宇部興産(株)製、厚さ : 75  $\mu\text{m}$ ) の上にさらに、6 x 6 cm のサイズを切り抜いた同フィルムを重ね、その上に上記で得られた IO 粉末を堆積し、ホットプレス上で 310 °C ( $n=7:320^\circ\text{C}$ ) / 5 min / 1 MPa で熔融させた。その後、320 °C / 5 min で数回加圧して脱気を行い、さらに同フィルムを被せて 370 °C / 60 min / 2 MPa で加熱・加圧硬化を行い、硬化樹脂フィルムを得た。



Scheme 1. Synthesis of the thermosetting imide oligomers TriA-X (PMDA diester/p-ODA/PEPA MEE) ( $n=4$  or  $7$ ) by *in situ* PMR method

## 2.2. PMR 法を適用した TriA-X 炭素繊維複合材料(CFRP)の作製と物性評価

実験 2.1 にて作製した PMR 溶液と同組成の溶液 ( $n=7$ )を用いて作製した一方向プリプレグ(炭素繊維 : MR-50R)を、疑似等方積層(16ply [45/0/-45/90]<sub>2S</sub>)によって積層し、真空ホットプレスにて、上記の 2.1.2, 2.1.3 工程に相当するイミド化～末端硬化を現場重合により行った。作製した CFRP の物性評価は CFRP の端部、中心部をそれぞれ、光学顕微鏡観察、DMA (動的粘弾性)試験、SBS(Short Beam Shear)試験を行った。



Figure 1. Carbon fiber/TriA-X composite material prepared by *in situ* PMR method (200×200mm,  $V_f=55\%$ )

## [3.結果と考察]

### 3.1. PMR 溶液の作製

まず、PMR-15 の調製方法<sup>3)</sup>に従って、PMDA dimethyl ester (PMDA DME)、p-ODA、PEPA MEE を、MeOH 溶媒に添加し攪拌を試みたが、完全に溶解しなかった(Table 1)。これは EtOH 溶媒を用いた場合も同様の結果となった。また別の低沸点溶媒である 1,4-dioxane を用いて同様に検討を行ったが、攪拌中に沈殿の形成が見られ均一溶液を得ることが出来なかった。

次に溶解性を向上させるためエステル部位のアルキル鎖が長い PMDA diethyl ester (PMDA DEE)を用い、溶媒に MeOH、EtOH、1,4-dioxane を用いて PMR 溶液の作製検討を行った。MeOH、EtOH を溶媒に用いた場合では、攪拌中に沈殿の析出が見られたが、1,4-dioxane を用いた場合では完全に均一な溶液が得られることが分かった。また、同様に PMDA DEE と 1,4-ジオキサンを用いた系では、IO 法では作製が困難である  $n=7$  量体の作製が可能であった。

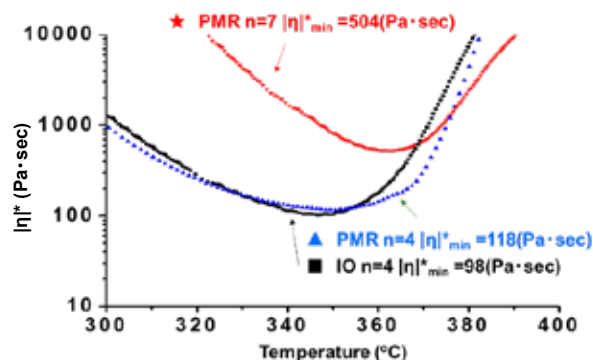
**Table 1. Preparation of PMR solutions using various esters and solvents**

	PMDA DME	PMDA DEE
MeOH	溶解せず	溶解途中で沈殿析出
EtOH	溶解せず	溶解途中で沈殿析出
1,4-dioxane	溶解途中で沈殿析出	完全均一溶解

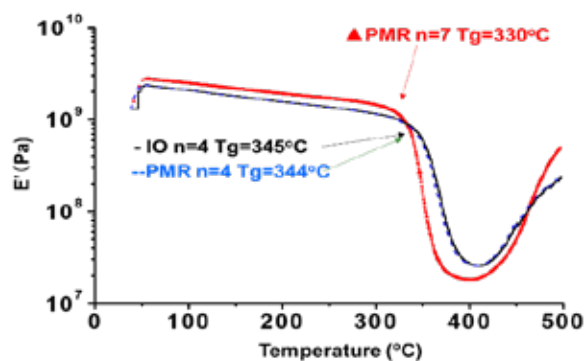
### 3.2. IO 法と PMR 法で作製したイミドオリゴマーの熱的・機械的物性の比較

IO 法で作製した 4 量体 IO は、DSC 測定の結果、 $T_g=219^\circ\text{C}$  に観測され、最低熔融粘度 ( $|\eta|^*_{\min}$ ) は  $98\text{Pa}\cdot\text{sec}$  ( $348^\circ\text{C}$ ) を示した。硬化樹脂の熱的・機械的物性は、DMA で  $T_g=345^\circ\text{C}$ 、引張試験では、破断伸びが 14% となった。

上記、1,4-dioxane 溶媒の PMR 溶液から作製した 4 量体 IO (PMDA DEE/p-ODA/PEPA MEE) の DSC 測定を行った結果、イミドオリゴマーの  $T_g$  は  $215^\circ\text{C}$  に観測された。また、レオメーター測定の結果、最低熔融粘度 ( $|\eta|^*_{\min}$ ) は  $118\text{Pa}\cdot\text{sec}$  ( $350^\circ\text{C}$ ) を示した。本測定結果を元に実際にプレス成形を行った結果、表面が非常に平滑で、かつ膜厚が均一な硬化樹脂フィルム (約  $100\ \mu\text{m}$ ) が得られ、PMR 法で作製したイミドオリゴマーは良好な成形性を有していた。作製した硬化樹脂の  $T_g$  (DMA) は  $344^\circ\text{C}$  で、引張試験における破断伸びは平均 13% であり、PMR 法で作製した TriA-X はこれまでの IO 法で作製した TriA-X と同様の熱的・機械的性質を有していることが分かった。また、PMR 法で作製した 7 量体 IO の硬化樹脂の  $T_g$  は  $330^\circ\text{C}$ 、破断伸びは 19%、最低熔融粘度 ( $|\eta|^*_{\min}$ ) は  $504\text{Pa}\cdot\text{sec}$  ( $365^\circ\text{C}$ ) と、4 量体同様に優れた値を示した (Table 2)。



**Figure 2. Melt viscosity measurements of imide oligomers**



**Figure 3. DMA curves of cured resin films**

**Table 2. Shelf life of PMR solutions and properties of imide oligomers and cured resins**

Monomer	Degree of polymerization (n)	Synthetic Method of IOs <sup>a)</sup>	Shelf life of PMR solution (days)	$ \eta ^*_{\min}$ of IOs (Pa·sec)	Cured resins <sup>c)</sup>				
					$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )		$E$ (GPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\varepsilon_b$ (%) <sub>ave</sub>
					DSC	DMA			
PMDA	4	1	-	98	356	345	3.0	127	14.1
PMDA DEE	4	2	17 <sup>b)</sup>	118	352	344	2.9	128	13.4
PMDA DEE	7	2	14 <sup>b)</sup>	504	344	330	2.8	127	19.0

a) 1 (IO method): imidization with p-ODA/PEPA in NMP at  $200^\circ\text{C}/6\text{h}$  and reprecipitation in  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 (PMR method): imidization with p-ODA/PEPA MEE in 1,4-dioxane. b) in 1,4-dioxane at r.t. c)  $E$ : Modulus,  $\sigma_b$ : Tensile strength,  $\varepsilon_b$ : Elongation at break.

### 3.3. PMR 法を用いた炭素繊維複合材料(CFRP)の熱的・機械的性質

作製した CFRP(200mm×200mm) は、厚さ :2mm, Vf(Fiber volume content)=55%であった。光学顕微鏡で CFRP の断面観察を行ったところ、ポイドは見られず、PMR 法を適用した効果によりポイドレスな CFRP の作製が可能であった(Figure 4)。次に CFRP 切断機により端部と中心部を小さく切り出した試験片を用いて DMA 測定を行った。端部、中心部ともに  $T_g=330^{\circ}\text{C}$  以上を示し、樹脂単独と同等の  $T_g$  を有していた。NMP 溶媒を用いた作製法では端部よりも中心部の方が溶媒が抜けにくく、中心部の  $T_g$  が低下しやすくなるが、本実験の結果から PMR 法で作製した CFRP は中心部でも溶媒が除去できていることが示唆された。さらに、CFRP の機械強度を測定するために、SBS 試験(複合材料の見掛けの層間せん断強度を測定する試験)を実施した。試験片の破壊モードはせん断破壊であり、平均の層間せん断強度は、PMR 法 TriA-X の CFRP と IO 法 TriA-X の CFRP で同等であった。

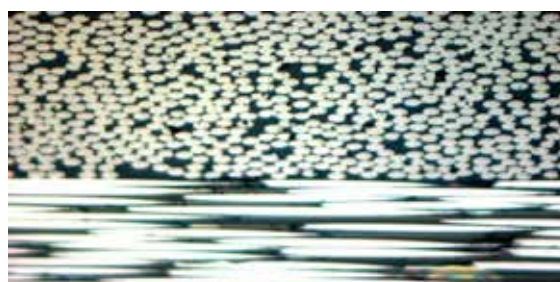


Figure 4. Optical microscope observation of cross section of carbon fiber/PMR-type TriA-X(n=7) composite

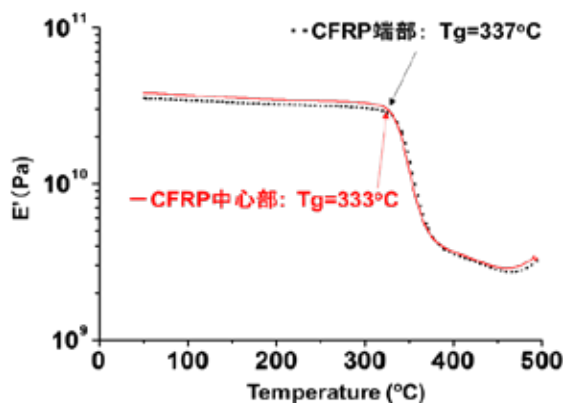


Figure 5. DMA curves of carbon fiber/PMR-type TriA-X composite

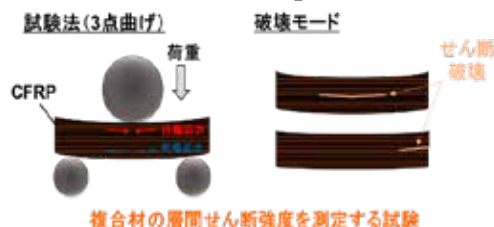


Figure 6. SBS(Short Beam Shear)test

#### [4.結言]

以上より、今回 PMR 法を適用して合成した TriA-X (n=4,7)は、従来の IO 法を適用した硬化樹脂と同様に優れた成形性と熱的機械的特性を示した。また、PMR 法を用いた TriA-X をマトリクスとした CFRP は、ポイドがなく優れた耐熱性と強度を有していた。

#### [5.参考文献]

- 1) 横田力男 他、新訂最新ポリイミド 基礎と応用、エヌ・ティー・エス、2010、224-227
- 2) M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara, R. Yokota, *Polymer Journal*, 2013, 45, 594-600
- 3) T. T. Serafini, P. Delvigs, G. R. Lightsey, *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, 16, 905-915

Table 3. Mechanical properties of TriA-X CFRP

樹脂	層間せん断強度 (MPa)
PMR 法 TriA-X	65.9
IO 法 TriA-X <sup>a)</sup>	64.0

試験規格：ASTM D2344. a) MR-50R, 疑似等方積層 16ply, 真空ホットプレス成形, TriA-X(n=4); PMDA/(p-ODA:BAFL)/PEPA=4/(4.5:0.5)/2