

KAPTON[®]型構造を基本とした付加型イミド樹脂の構造と性質 並びにポリイミド/炭素繊維複合材料の開発

(株式会社カネカ) 宮内雅彦、○大城伸明、(日大院理工) 伊藤信平、續石光、風間健一
(宇宙機構研開本部) 石田雄一、小笠原俊夫、(宇宙機構宇宙研) 横田力男

<緒言>

我々は、宇宙航空構造材料におけるポリイミド/炭素繊維複合材料の適用を目的とし、耐熱性・成形性・韌性に優れた熱硬化性イミドオリゴマーの研究を行ってきた。¹⁾ これまでに、酸無水物に平面・対称構造の Pyromellitic dianhydride(PMDA)を用い、ジアミンに 4,4'-ODA の 2 位にフェニル基を有する非平面・非対称構造の 2-Phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (p-ODA)を用いた Phenylethynyl(PEPA)末端イミドオリゴマー[仕込み重合度(n) = 4]が高い溶剤

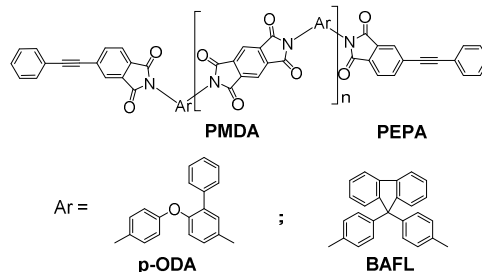


Figure 1. Structures of imide oligomers

溶解性・高温流動性(良成形性)を示すことを見出している(Figure 1)。さらに硬化後の樹脂フィルムは高い T_g と優れた機械的物性[破断伸び(ϵ_b)>10%]を有することを見出した。²⁾ さらに、9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene (BAFL)を共重合したイミドオリゴマー4量体は、上記の物性を損なうことなく長期間の溶液保存安定性を付与できることを見出した。³⁻⁷⁾ 今回、PMDA/p-ODA および PMDA/p-ODA;BAFL を基本骨格として、重合度を変化させたイミドオリゴマー及び硬化樹脂の作製を行い、それらの物性について比較検討を行った。また、この樹脂を用いたプリプレグおよび炭素繊維複合材料積層板を試作し、成形性検討、得られた積層板の物性評価を行った結果について報告する。

<実験>

イミドオリゴマーの合成は、N-methyl pyrrolidone (NMP)を溶媒に用いた常法の溶液熱イミド化により行った。反応後の溶液は純水中に再沈殿し、乾燥後に得られた粉末を 370°C、2MPa で 1 時間プレス成形することによりフィルム形状の硬化 PI 樹脂を得た。

一方向材イミドプリプレグの作製は、上記で作製したイミドオリゴマーの高濃度溶液(約 35wt%)をさらに濃度調整した後に、機械塗工法により三菱レイヨン(株)社製炭素繊維 MR-50R(繊維目付約 140 g/m²)を含浸、乾燥することにより行った(幅: 450mm)。

複合材料積層板の作製は、上記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(AC)もしくは真空ホットプレスにて加熱加圧成形した。作製した積層板のサイズは 300mm x 300mm であり、積層構成は [+45/0/-45/90]_{2S} (16 層) および [+45/0/-45/90]_{4S} (32 層) の疑似等方とした。最終成形条件は 370°C/1 時間とした。

<結果・考察>

PMDA/p-ODA を基本骨格としたイミドオリゴマーの熱的・機械的物性の評価

得られた未硬化イミドオリゴマー(n = 1-3)の NMP 溶液は、いずれも室温下において

Structural Relationships in properties of Addition-type Imide Resins Based on KAPTON-type backbone, and Development of Polyimide/Carbon Fiber Composites

Masahiko MIYAUCHI¹, Nobuaki OHSHIRO², Shinpei ITO³, Hikaru TSUDUKIISHI³, Ken-ichi KAZAMA³, Yuichi ISHIDA⁴, Toshio OGASAWARA⁴, and Rikio YOKOTA⁵

(¹Frontier Material Development Laboratories, Kaneka Corporation; ²New Business Development Division, Kaneka Corporation, 3-2-4, Nakanoshima, Kita-ku Osaka 530-8288; ³Graduate School of Science and Technology, Nihon University; ⁴Aerospace Research of Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA); ⁵Institute of Space and Astronautical Science, JAXA)

²Tel: +81-6-6226-4697, Fax: +81-6-6226-4719, E-mail: Nobuaki_Ooshiro@kn.kaneka.co.jp

長期間安定な溶液状態を保持し、高い溶解性を示すことが分かった。次に、重合度別のイミドオリゴマーの DSC 測定を行った結果、 n の増加と共に T_g の上昇が観測され、1 量体から 10 量体において約 100°C に渡って大きく異なることが分かった。また、イミドオリゴマーの溶融粘度測定の結果、1-6 量体までは優れた溶融粘度 ($|\eta|^* < 2,500 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$) を示し、さらに $n=10$ においてもプレス成形が可能であることが分かった (Figure 2)。これらの優れた溶融特性は p-ODA の側鎖に 1 つ導入した芳香環による立体障害とランダムな繰返しユニット (Head-to-tail, Head-to-head, Tail-to-tail) の形成に基づき、分子間での秩序構造の形成が抑制された非対称効果と考えられる。

一方、硬化樹脂の動的粘弾性 (DMA) 測定結果では、いずれも約 340°C 以上の高い T_g を示し、さらに n の減少に従って T_g の上昇が観測されると共に、 T_g より高温側における貯蔵弾性率の低下 ($\Delta E'$) は小さくなることが分かった (Figure 3)。これは n の低下による末端基 (PEPA) 間の架橋密度の増加により、高温での高い分子運動性が著しく抑制された結果であると考えられる。また、硬化樹脂の破断伸びは $n=1$ においても約 10% の非常に高い値を示し、 $n=4$ および $n=6$ は約 16% と優れた値を示すことが分かった。このことから、硬化反応時において末端基は三次元的架橋には至らず、大部分が鎖延長に留まっていることが考えられる。⁸⁻⁹⁾

PMDA/p-ODA;BAFL を基本骨格としたイミドオリゴマーの熱的・機械的物性の評価

上記の結果から、作製したイミドオリゴマーは、高い溶解性・優れた溶融特性及び硬化後の高 T_g ・高破断伸びを兼ね備えることが分かった。特に $n=4$ 及び $n=6$ のイミドオリゴマーは熱的・機械的物性のバランスに優れていることが分かったが、それらの高濃度 NMP 溶液 (33wt%) は、イミド化反応終了後に、反応溶液を室温下で 1 日静置するとゲル化する現象が観測された。このことから、炭素繊維複合材料の作製に向けて、本イミドオリゴマー溶液 (35wt%) への炭素繊維の含浸 (single dipping 法) によるイミドウエットプリプレグの作製において、さらなる溶解性 (溶液貯蔵安定性) の向上が必要であることが示唆された。そこで、かさ高い置

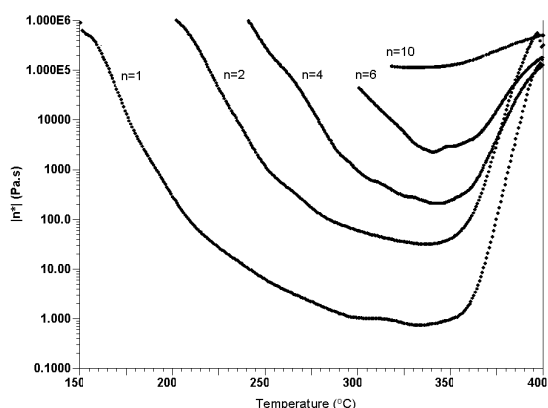


Figure 2. Melt viscosity curves of (PMDA/p-ODA/PEPA) imide oligomers (Ramp rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$, in air).

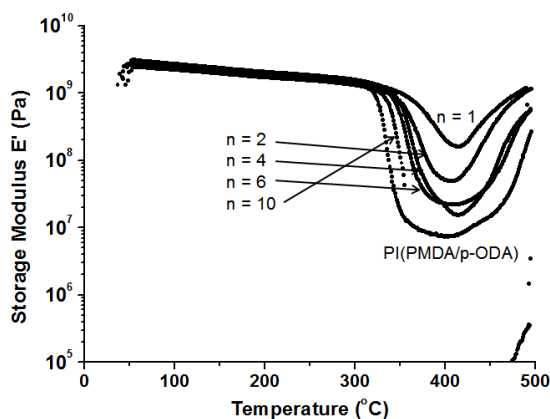


Figure 3. DMA curves of (PMDA/p-ODA/PEPA) cured resins (Ramp rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, in air).

Table 1. Solubility and rheological properties of (PMDA/p-ODA;BAFL/PEPA) imide oligomers and thermal and mechanical properties of their cured resins

n	Imide oligomers			Cured resins	
	Molar ratio of p-ODA/BAFL	Solubility in NMP (wt%)	Min. melt viscosity (Pa·s) ^b	T_g ($^\circ\text{C}$) ^c	$\epsilon_{b, \text{ave}}$ (%) ^d
4	100/0	Δ^a	208	347	15.7
4	90/10	\circ	752	356	11.3
6	100/0	Δ^a	2239	343	16.9
6	90/10	\circ	9036	356	14.8
10	100/0	Δ^a	11100	337	11.9
10	90/10	Δ^a	— ^e	347	— ^e
10	80/20	\circ	— ^e	— ^e	— ^e

a) gelation within 3 days. b) Determined by rheometer at a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in air c) Determined by DMA at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air. d) Elongation-at-break e) Not detected

換基を有する BAFL を少量(10%)共重合し、繰り返し単位の規則性をさらに乱すと共に、溶媒和を向上したイミドオリゴマーを、重合度を変えて作製した。

Table 1 に BAFL を 10%および 20%共重合した(PMDA/p-ODA)イミドオリゴマーの重合度別の熱的・機械的性質を上記と比較して示す。まず、 $n=4$ 及び $n=6$ の場合には、BAFL を 10%共重合するだけで、高濃度のイミドオリゴマー溶液 (35wt%) の貯蔵安定性は顕著に向上し、数ヶ月後もゲル化は観測されず溶液状態を保持出来ることが分かった。また、硬化樹脂の DMA 測定の結果では、BAFL を共重合することで T_g は大きく上昇し、また、 T_g より高温側において E' の大きな低下が観測されたことから依然として高い分子運動性を維持出来ていることが分かった。また、硬化樹脂の破断伸びも約 14%と良好な値を示した。一方、 $n=10$ の場合、BAFL を 10%共重合したイミドオリゴマー溶液においても調製後にゲル化が観測されたものの、BAFL を 20%共重合することにより十分な貯蔵安定性が得られることが分かった。しかし、それらのイミドオリゴマーはいずれも成形性が低く、良好な硬化樹脂を得ることは困難であった。

TriA-X イミドオリゴマー4 量体溶液を用いたプリプレグの作製

上記の結果から特に溶解性、成形性、熱的・機械的性質に優れた(PMDA/p-ODA;BAFL/PEPA)4 量体イミドオリゴマーを用いて、炭素繊維プリプレグならびに炭素繊維強化複合材料の作製を行った。

まず、イミドオリゴマー溶液のスケールアップ合成を行い、ラボスケール品と熱的・機械的物性に変化が無いことを確認した後、この溶液を用いて従来の機械塗工方法を用いて一方向材プリプレグを作製した。¹⁰⁾ この試作で得られたプリプレグ中の樹脂含有率は約 33~37 wt%、残存揮発分含有量は約 13 wt%であった。

オートクレーブ成形による複合材料積層板の作製

前項で得られた一方向材イミドプリプレグを裁断、積層し、AC を用いてポリイミド複合材料積層板を作製した結果、16 層の擬似等方積層板では断面観察より大きなポイドやクラックは確認されなかった (Figure 3)。一方、32 層の積層板では中央部に若干ポイドが観測された。得られた積層板の T_g は約 300°C と、樹脂単体の $T_g=356^\circ\text{C}$ に比べて大幅に低い値で得られた。この結果は、積層板中に残留溶媒 (NMP) が均一分散して残存し、樹脂を可塑化しているためと推測される。



Figure 3. Optical micrograph of the TriA-X polyimide composite (16 plies) by using an autoclave.

ポストキュアによる T_g 向上効果 (溶媒脱揮) の検討

上記の結果から、積層板中から残留溶媒を除去するためにポストキュアを実施を試みた。ポストキュア条件は、積層板サイズを 100 mm x 100 mm または 150 mm x 300 mm とし、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気中または真空中とした。その結果、16 層の積層板において、5°C/min でポストキュアを行った場合、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。0.2°C/min 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 は 346°C、保持時間 6 時間の場合は 356°C と、ポストキュア前 (T_g =約 300°C) に比べ明らかな T_g の上昇が観測された。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、蒸気圧により積層板の層間剥離を引き起こす一方、低い昇温速度により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明らかとなった。370°C での保持時間が 6 時間の場合、空気中と真空中で実施した後の積層板の T_g にはほとんど差異が見られなかったが、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と考えられる。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、残存溶媒が多い積層板においては、より長時間のポストキュアを行う必要性が示唆された。

真空ホットプレスを用いた積層板の作製

真空ホットプレスを用いて、オートクレーブとほぼ同じ加熱加圧条件により、 $[+45/0/-45/90]_{2S}$ の擬似等方積層板を作製した。断面観察においてボイドやクラックは確認されず、また、得られた積層板の T_g は約 350°C であり、オートクレーブ成形に比べて高い値であり、良好な積層板が作製出来ていることが分かった。この結果は、先の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、板厚方向に圧縮の力が加わり面内方向への溶媒の揮発が困難となるのに対し、真空ホットプレスでは装置の構成上、槽内全体が真空となり、積層されたプリプレグには板厚方向に力がかからず層間の隙間から面内方向へ NMP 溶媒が容易に揮発したためであると考えられる。この真空ホットプレス成形にて得られた積層板の有孔圧縮試験 (JIS K7093; Figure 4) を行ったところ、室温で 283 MPa、300°C では 184 MPa であり、室温強度に対する 300°C での強度保持率が 65% と優れた高温強度特性を示した。

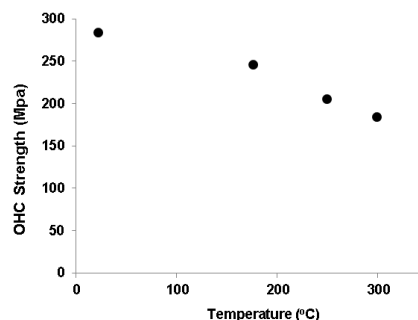


Figure 4 The open-hole compressive strength of the polyimide composite by using a vacuum hot press.

<まとめ>

今回合成した、BAFL を 10% 共重合した (PMDA/p-ODA/PEPA) イミドオリゴマー 4 量体及び 6 量体は、従来の成形性、硬化樹脂の優れた熱的・機械的物性を損なわずに溶液貯蔵安定性 (さらなる高溶解性) を付与できることが分かった。イミドオリゴマー 6 量体では熔融粘度の大幅な上昇が見られたが、硬化樹脂は依然として容易に作製可能であった。一方、10 量体については熔融時の流動性が低いため、複合材料の成形は困難であることが分かった。また、イミドオリゴマー 4 量体の高濃度溶液を使用して作製した炭素繊維一方向材プリプレグを作製した。さらにこのプリプレグを用いて AC 成形により作製した擬似等方積層板は、内部に大きなボイドやクラックは観測されなかったものの、溶媒の残存による可塑化効果により硬化樹脂単体に比べ T_g が低いことが分かった。しかし、この積層板 (16 層) を 0.2°C/min と低い昇温速度でポストキュアを実施することにより、積層板を膨れさせることなく T_g を上昇出来ることが分かった。また、真空ホットプレス成形では、成形中の揮発分除去が容易なため、 T_g の高い積層板を得ることができ、高温においても非常に高い機械強度を有していることが分かった。

<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。

<参考文献>

- 1) Yokota, R. et al. *High Perform. Polym.* **2001**, *12*, S61-72.
- 2) Miyauchi, M. et al. *Polymer J.* **2011**, *43(10)*, 866-868.
- 3) Ishida Y., Miyauchi M., Ogasawara T., Yokota R. *Proceedings of the 18th International Conference on Composite Materials (ICCM-18)*, Jeju, Korea, USB memory (2011)
- 4) Miyauchi, M. et al. *Polymer J.* **2012**, *44*, 959-965.
- 5) Miyauchi, M. et al. *Polymer J.* **2013**, *45*, in press.
- 6) Miyauchi, M. et al. *Japan Energy & Technology Intelligence*, **2012**, *6*, 17-19.
- 7) Miyauchi, M. *Kobunshi Ronbunshu* **2012**, *69(10)*, 580-587.
- 8) McGrath, J. E. et al. *Polymer* **2000**, *41*, 4965-4990.
- 9) Nakamura, K. et al. *Polymer* **2001**, *42*, 4045-4054.
- 10) Ogasawara, T. et al. *Advanced Composite Material* **2003**, *11*, 277-286.