

TriA-X をベースとした RTM 用熱硬化性ポリイミドの 高温流動性と熱的性質

(日大院理工) ○遠藤圭悟・青柳隆夫・澤口孝志、(カネカ) 宮内雅彦
(宇宙機構航空本部) 石田雄一、(宇宙機構航空本部/カネカ) 横田力男

【要旨】

我々はこれまでに非対称熱硬化性ポリイミド TriA-X の耐熱性を活かした RTM 用ポリイミド樹脂の開発を目的とし、TriA-X(n=1)に低熔融粘度が期待される酸無水物あるいはジアミンを共重合させ、耐熱性や熔融流動性などの特性を評価した。今回、その樹脂を母材として炭素繊維複合材料(CFRP)を作製して熱的・機械的特性を評価した。

【緒言】

炭素繊維複合材料 (CFRP) は、軽量かつ高強度な材料として知られており、特に航空宇宙材料などで使用が拡大している。現在幅広く用いられているエポキシ系 CFRP の使用最高温度は 120°C程度であり、エンジン部品の軽量化、および将来の超音速機・極超音速機や宇宙往還機への適用には高耐熱 CFRP の開発が望まれている。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) を用いた熱付加型イミドオリゴマー (IO) がある。中でも、著者らは主鎖構造に剛直かつ非対称構造を導入すると、立体障害による非平面効果により秩序形成が抑制され高流動性を得ると同時に高 T_g を有することを見出した(TriA-PI¹⁾や TriA-X²⁾など)。ポリイミド CFRP の成形において、一般的なプリプレグ法では、繊維に樹脂溶液を含浸、半乾燥させたシート状のプリプレグを積層し、オートクレーブなどで熱硬化させて成形するが、成形時に高沸点溶剤やイミド化時に副生する水を完全に除去することが課題である。一方、レジントランスファーモールドイング (RTM) 法では、成形品の形に繊維を配置、これに低熔融粘度の樹脂を高温で直接注入し、続けて加熱硬化させる。樹脂はあらかじめイミド化しており、揮発溶剤を含まない点が RTM 成形のメリットである。RTM 用樹脂の最も重要な要求特性として、樹脂が繊維間に十分含浸できるようにできるだけ熔融粘度が低い、すなわち 1Pa・sec 以下であることがあげられるが耐熱樹脂でその達成は容易ではなく、PETI-330³⁾ (最低熔融粘度 0.6 Pa・sec、 $T_g = 330^\circ\text{C}$) が開発されているに過ぎない。

これまで、TriA-X IO は主に $n = 4\sim 7$ のプリプレグ用として開発してきた。RTM 成形用に TriA-X IO (PMDA/p-ODA/PEPA)を $n = 1$ (以下 A) とすると $T_g = 359^\circ\text{C}$ (DMA)と耐熱性に優れる一方で、最低熔融粘度が $|\eta^*| = 0.79 \text{ Pa}\cdot\text{sec}$ と PETI-330 に比べて若干高い。そこで、本研究では、最低熔融粘度 0.6 Pa・sec 以下、硬化後の $T_g > 330^\circ\text{C}$ を目標値とし、さらなる低熔融粘度化のため、非対称構造を有する a-ODPA を用いた IO(a-ODPA/p-ODA/PEPA) $n = 1$ (以下 B)、モノマーが低コストで柔軟なジアミン(1,3,3-APB)を用いた IO(PMDA/1,3,3-APB/PEPA) $n = 1$ (以下 C) をそれぞれさまざまな重量比で混合させた試料を作製し、キャラクタリゼーションを行い、目標値を満たすポリイミド樹脂を作製した。⁴⁾

また、作製したポリイミド樹脂が炭素繊維に十分に含浸される最適な条件検討を目的に、樹脂量・圧力を変化させて卓上のホットプレスを用いて CFRP の作製を試みた。

【実験① RTM 用樹脂作製】

イミドオリゴマー IO(PMDA/p-ODA/PEPA) $n = 1$ の合成 窒素雰囲気下、20 mmol のジアミン p-ODA を溶媒 N-メチル-2-ピロリドン (NMP)に投入し、攪拌した。溶解後、酸二無水物 PMDA を 10 mmol 加え、完全に溶解するまで攪拌した。この溶液に、反応性末端剤 PEPA を 20 mmol 量り入れ、攪拌、溶解させてアミド酸オリゴマー溶液を得た。この溶液を窒素雰囲気下 180 °C で 5 時間加熱して溶液熱イミド化させ、濃度 30 wt.% の IO 溶液を得た。この溶液を純水に再沈殿させ、メタノールで洗浄後、100 °C で 5 時間真空乾燥して IO 粉末を得た。これ以外の IO も同様の手順で合成を行った。

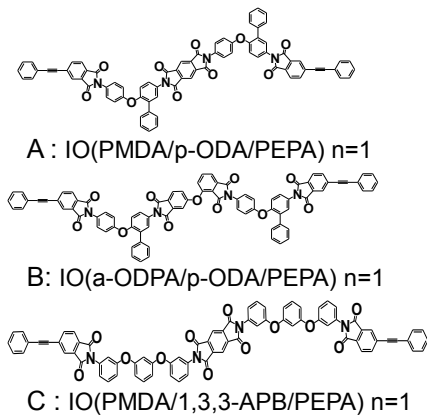
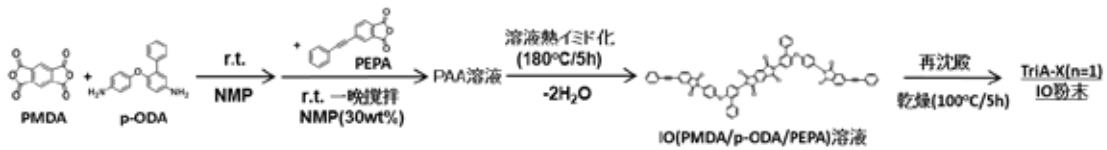


Figure 1 Chemical Structure of IOs



Scheme 1 Synthesis of IO(PMDA/p-ODA/PEPA) n=1

硬化樹脂フィルムの作製

得られた IO 粉末を 370 °C/1 h, 2 MPa の条件下でプレス成形を行い、硬化樹脂フィルムを作製した。

混合試料の作製

Table 1、Table 2 に示す IO の組み合わせで混合試料を作製した。混合試料は各重量比で総重量が 0.5 g となるようにそれぞれの IO を量りとり、2つの IO を乳鉢に投入してすりつぶした。得られた混合粉末を 370 °C/1 h, 2 MPa の条件下でプレス成形を行い、硬化樹脂フィルムを作製した。

IO のキャラクタリゼーション

IO の T_g 、溶融粘度、分子量分布、硬化樹脂の粘弾性、破断伸び等を DSC、レオメーター、GPC、DMA、引張り試験を用いて測定した。

【結果・考察① RTM 用樹脂】

イミドオリゴマーの分子量分布

IO(A)の分子量分布を Figure 2 に示す。1 量体(27%前後)のほかに 2 量体以上(38%前後)、0 量体(ジアミンを反応性末端剤が封止した化学構造)(38%前後)が含まれることが分かった。また、作製した 3 種類の IO はいずれもほぼ同様の分子量分布となり、1 量体が含まれる割合はどの IO でも縮合重合法を反映してほぼ等しいことが GPC 測定結果より確認された。今後、合成法が分子量分布に与える影響について検討を行う予定である。

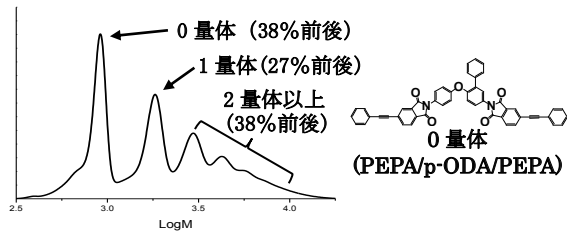


Figure 2. Molecular weight distribution of IO (A)

なお、今回全ての IO はこのまま使用した。

ガラス転移温度(T_g) (耐熱性)

混合試料① (IO(A),IO(B)および混合試料② (IO(A),IO(C)) の熱的・機械的物性を Table 1 および 2 に示す。A, B, C 単独の T_g の値と混合比から予測して、硬化後の T_g が 330°C を超えると推定される混合比において検討を行った。その結果、混合試料 AB の場合では 7:3 で目標値の硬化後 $T_g = 330°C$ を達成し、混合試料 AC の場合は 8:2 で目標値を達成した。Figure 3 および 4 に示す DMA 測定および DSC 測定から、硬化物のガラス転移温度が 1 つであり、混合試料の硬化物は均一混合 (相溶) されていることが分かった。

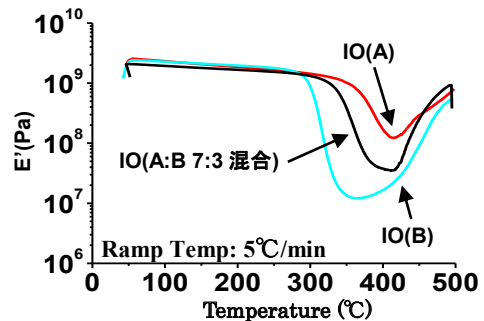


Figure 3. DMA curves of resin derive from IO(A·B·ABmix)

溶融流動性

上記の混合比で溶融粘度測定を行った結果、混合試料 AB は 0.6 Pa·sec、混合試料 AC は 0.56 Pa·sec であった。特に 1,3,3-APB は少量でも低溶融粘度化に大きく影響を与えることがわかった。

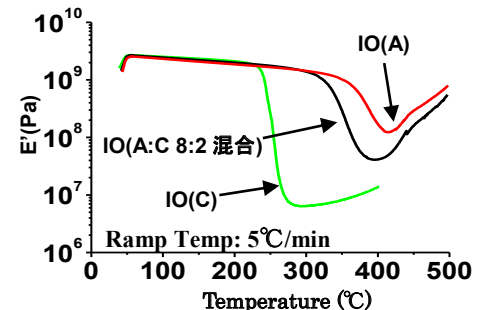


Figure 4. DMA curves of resin derive from IO (A·C·ACmix)

機械的特性

3 種の IO と混合試料の硬化樹脂の性質は硬化前オリゴマーの分子量が小さい (すなわち架橋密度が高い) にも関わらず、優れた強度と破断伸びを示した。

Table 1. Thermal and Mechanical Properties of IO (A,B) Mixture and Cured Resins

Oligomer A : B	Tg (°C)		Min Melt Viscosity (Pa·s)	Modulus E (GPa)	Stress at break σ_b (MPa)	Elongation at break ϵ_b (%)
	DSC	DMA				
0 : 10	289	296	0.45	3.13	132	7.5
7 : 3	337	331	0.60	2.97	131	8.2
10 : 0	367	359	0.79	2.88	122	8.3

Table 2. Thermal and Mechanical Properties of IO (A,C) Mixture and Cured Resins

Oligomer A : C	Tg (°C)		Min Melt Viscosity (Pas)	Modulus E (GPa)	Stress at break σ_b (MPa)	Elongation at break ϵ_b (%)
	DSC	DMA				
0 : 10	235	238	0.17	2.88	113	6.0
3 : 7	259	264		3.02	110	7.5
5 : 5	281	282	0.48	2.92	120	9.4
7 : 3	308	312	0.62	3.07	123	8.6
8 : 2	326	332	0.56	2.88	130	10.9
9 : 1	346	347	0.71	2.94	130	8.7
10 : 0	367	359	0.79	2.88	122	8.3

【実験② 複合材作製】

今回、樹脂量、圧力を変化させて最適な複合材作製条件を検討した。用いる炭素繊維は東邦テナックス製 W-6E01 平織りである。用いる樹脂は混合試料② (IO(A),IO(C)) (8:2) である。準備実験として、炭素繊維平織り一枚(1ply)で検討を行った。その後 4ply での作製を試みた。

サイジング材除去

繊維間を結束させているサイジング材を除去するため、アセトンに半日浸した。

樹脂量算出

複合材料は炭素繊維 (密度 $d=1.8\text{g/cm}^3$) と母材樹脂 (密度 $d=1.3\text{g/cm}^3$) を体積比 1:1 で作製することが定石である。10 cm×10 cmに切り取った炭素繊維の重量から体積を算出し、その体積に対応した樹脂量を算出した。

複合材作製方法

ホットプレスにて、UPILEX-S(75 μm) (宇部興産) を敷いたステンレス板にスペーサーを設置して、樹脂、炭素繊維、樹脂の順に試料を設置して 340°C、10 分の条件で樹脂を熔融させた。次にUPILEX-S を載せ、ステンレス板を被せ、圧力をかけて 370°C、1 時間で成形した。(Fig. 6)

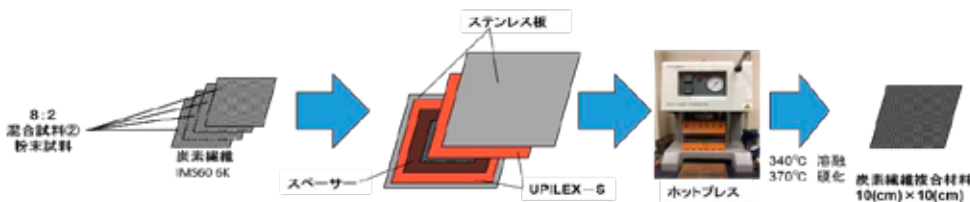
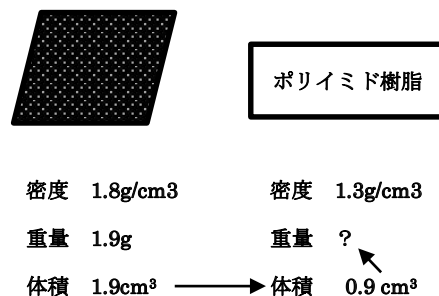


Figure 6 Fabrication of CFRP using IO(A,C) mixture 8:2 4ply

評価方法

Vf (fiber volume content : 複合材内の炭素繊維体積含有率) : 炭素繊維、樹脂の重量から炭素繊維の複合材含有割合を算出する。これにより、樹脂の含浸度合いがわかる。断面観察、DMA 測定

【結果・考察② 複合材作製】

1plyにおいて、炭素繊維に樹脂が十分に含浸した時の板厚は $215\ \mu\text{m}$ である（炭素繊維、樹脂の体積からの計算値）。実験Ⅰの場合、圧力をかけていないことで繊維間に樹脂が十分に含浸していないことがわかった。実験Ⅱでは樹脂量を算出した樹脂量の1.5倍、スペーサーを用いて複合材を作製した。しかしながら、圧力をかけていないために、繊維間に樹脂が十分に含浸していないことがわかった。実験Ⅲでは樹脂量を1.5倍、圧力を2MPaかけた。板厚は $230\ \mu\text{m}$ と計算値に近い値であった。そこで、樹脂量は算出した樹脂量の1.5倍、圧力は2MPaが最適であること考え、4plyでの複合材作製を試みた。

4plyにおいて、炭素繊維に樹脂が十分に含浸した時の板厚は $856\ \mu\text{m}$ である。作製した複合材料の板厚は $778\ \mu\text{m}$ であった。この複合材のDMA測定からは T_g が 339°C に観測され、目標の T_g を達成していることがわかった。また、その断面観察では、樹脂が十分に含浸している部分があるが、そうでないところも散見された。今回、今後真空ホットプレスを用いて同様の条件で複合材作製を試みる予定である。

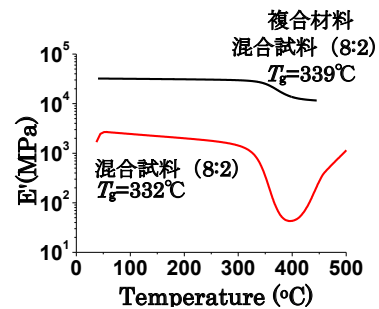


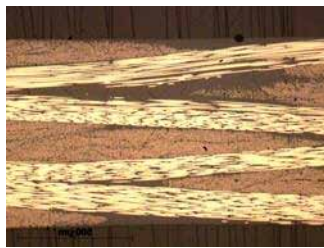
Figure 7. DMA curves of CFRP using resin derive from IO mixture

Table 3 Resin content and pressure of CFRP (1ply)

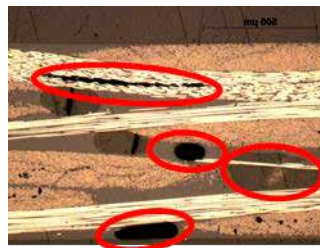
	樹脂量 (倍)	圧力 (MPa)	スペーサー	板厚 (μm)	Vf (%)
準備実験Ⅰ	1.1	-	なし	290	50
準備実験Ⅱ	1.5	-	あり	267	56
準備実験Ⅲ	1.5	2	あり	230	63
準備実験Ⅳ	1.5	10	あり	214	57

Table 4 Resin content and pressure of CFRP (4ply)

	樹脂量 (倍)	圧力 (MPa)	スペーサー	板厚 (μm)	Vf (%)
実験Ⅰ	1.5	2	あり	778	62

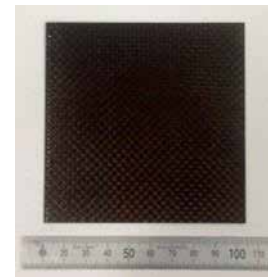


樹脂の含浸が十分



樹脂の含浸が不十分

Figure 7 Result of cross-sectional observation



炭素繊維複合材料
(10 cm×10 cm)

【結論】

今回の実験は複合材作製時における条件検討が目的である。卓上ホットプレスを用いた簡易的な方法で実験を行った結果、複合材作製の展望が開けた。今後は、RTM用樹脂のさらなる実用化に向けて、作製条件を詳細に検討していき、我々が最終目的とするRTM法での成形を試みる予定である。

【参考文献】

- 1) Yokota, R. et al., *High Perform. Polym.*, **13**, S61 (2001),
- 2) Miyauchi, M. et al., *Polymer J.*, **44**, 959 (2012)
- 3) Smith, J.G.Jr. et al., *47th International SAMPE Symposium* (2002)
- 4) 遠藤圭悟ほか 第64回高分子学会年次大会予稿集, 64(1), 2Pe065 (2015)