

Polymerization of Monomer Reactants (PMR)法を用いた TriA-X ポリイミドと炭素繊維複合材料の開発

古田武史¹・宮内雅彦²・黒田祥平³・久保田勇希⁴, 石田雄一⁴・横田力男^{1,4}

¹ 株式会社カネカ 先端材料開発研究所

² KANEKA US Material Research Center, Kaneka Americas Holding, Inc.

³ 日本大学大学院理工学研究科

⁴ 宇宙航空研究開発機構 航空技術部門

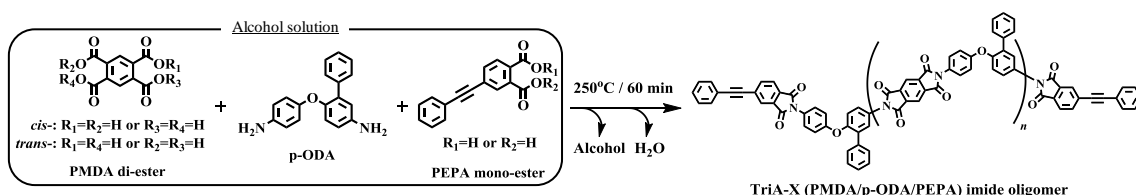
要旨

Polymerization of Monomer Reactants (PMR)法を用いて熱硬化性ポリイミド TriA-X を作製し、その熱的・機械的物性と長期熱安定性を評価した。また、PMR 型 TriA-X をマトリクスとした炭素繊維複合材料(CFRP)の作製も検討し、ボイドがなく T_g も樹脂と同等な CFRP が得られた。

1. 緒言 これまでに我々は、主骨格が PMDA と 2-phenyl-(4,4'-diaminodiphenyl ether) (p-ODA) からなり、4-phenylethynylphthalic anhydride (PEPA) で末端封止された熱硬化性ポリイミド(TriA-X)を開発してきた¹⁾。TriA-X は高い溶剤溶解性(> 30 wt.% in NMP)、高温での熔融流動性(< 1000 Pa s)、熱硬化後の高い T_g (> 350°C)、および高破断伸び(> 10%)を示し、高耐熱性の炭素繊維複合材料(CFRP)のマトリクス樹脂として好適である。すでに TriA-X の NMP 溶液を炭素繊維に含浸させた NMP プリプレグを作製し、CFRP の成形・評価を行ってきた²⁾、積層したプリプレグの加熱・加圧成形中に溶媒である NMP の完全な除去が難しく、空隙(ボイド)の発生と樹脂の可塑化による T_g の低下が課題となっている。そこで現在、NASA で開発された熱硬化性ポリイミド PMR-15³⁾の成形法(PMR 法)の適用を検討している⁴⁾。PMR 法は、モノマーを低沸点溶媒(アルコール)に溶解させた溶液を用いてプリプレグを作製し、CFRP 成形時に重合・イミド化・末端硬化までをその場で行うという特徴を有する。易揮発性のアルコールを使用するため、上記の NMP 溶液を用いた場合の課題を解決できると期待される。

本報では、PMR 法を用いて種々の重合度の TriA-X イミドオリゴマー及び硬化樹脂を作製し、その一連の熱的・機械的物性と長期熱安定性を評価した。さらに PMR 型 TriA-X をマトリクスとした CFRP の作製も検討したので報告する。

2. 実験 TriA-X の PMR 溶液は、PMDA di-ester, p-ODA, PEPA mono-ester を所定のモル比(PMDA di-ester / p-ODA / PEPA mono-ester = $n / n + 1 / 2$, n : degree of polymerization)で、窒素雰囲気下アルコール溶媒に溶解させて作製した。このモノマー原料が均一に溶解した PMR 溶液を、大気オープン中にて 250°C 60 min 加熱することで重合・イミド化し TriA-X イミドオリゴマー(IO)を得た(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of TriA-X imide oligomer from the PMR solution

この IO 粉末を 370°C 60 min ホットプレス成形することで、末端 PEPA の熱硬化反応により硬化樹脂フィルムを作製した。

3. 結果と考察 設定重合度を変えた TriA-X イミドオリゴマーおよび硬化樹脂フィルムを作製し、熱的・機械的物性を評価した結果を Table 1 に示す。PMR 法で合成した TriA-X($n = 4$)は、従来の NMP 中で溶液熱イミド化した TriA-X($n = 4$)と同等の高い硬化樹脂 T_g (341°C)、優れた熔融流動性(118 Pa s)および破断伸び($\epsilon_b = 13\%$)を発現し、PMR 法が TriA-X の合成法として適用可能であることが示された。また、溶液熱イミド化法では溶

液の流動性が消失してしまうため作製が困難な高重合度体 ($n=7, 10$)でも、PMR法では容易に溶液作製が可能であった。

設定重合度の増加に伴いIOの T_g と最低溶融粘度は増加していったが、これは高分子量化することで分子運動に必要なエネルギーが増すとともに、分子間の相互作用が増加することで高温での流動性が低下したためと考えられる。また、硬化樹脂においては設定重合度の増加に伴い T_g は低下していったが、破断伸びは増加傾向を示した。主構造(PMDA/p-ODA)の分子量増加に伴い架橋点間分子量が増加(架橋密度が低下)し、また分子間相互作用が増大したためと推測される。別途用意した硬化樹脂フィルムの大気中 270°C 3000 h の長期熱暴露試験では、3000 h 後の重量減少率は $n=4$ 量体(7.6%)よりも $n=7$ 量体(5.4%)の方が小さく、さらに TriA-X の主構造に対応する PMDA/p-ODA リニアポリマー(ポリアミド酸溶液を基板上に塗布→熱イミド化で作製)で最小(0.56%)となった (Figure 1)。

重合度が大きいほど、すなわち末端の構造中の濃度が低いほど重量減少率が小さいことから、TriA-X 硬化樹脂の高温大気中における劣化は、主構造よりも末端 PEPA の硬化後の構造が劣化することが主要因であると示唆された⁵⁾。

以上より、溶融流動性、硬化樹脂 T_g 、機械特性(特に破断伸び)、および長期熱安定性の観点で良好な結果を示した $n=7$ 量体をマトリクス樹脂として、CFRP の作製を試みた。TriA-X($n=7$)の PMR 溶液を一方向(UD)炭

Table 1. Characterization of TriA-X imide oligomers (IO) and the cured resin films

Synthetic method of IO	Degree of polymerization (n, IO)	Imide oligomer		Cured resin				
		T_g (°C, DSC)	Min. melt viscosity (Pa s)	T_g (°C)			Tensile properties ²⁾	
				DSC	DMA	E (GPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
NMP ¹⁾	4	221	114	349	345	3.0	127	14
PMR	4	214	118	349	341	2.9	128	13
PMR	7	248	630	338	334	2.8	127	19
PMR	10	255	2373	336	334	3.0	136	25

1) Solution imidization of PMDA/p-ODA/PEPA in NMP at 180 °C / 5 h and reprecipitation in H₂O
2) E : tensile modulus of elasticity, σ_b : tensile strength at break, ϵ_b : elongation at break

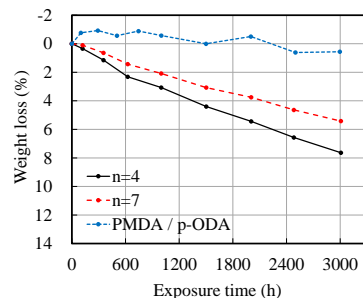


Figure 1. Long-term thermal oxidation stability test of PMR-type TriA-X cured resin films ($n=4, 7$) and PMDA/p-ODA film. TriA-X cured resin films were prepared from PMR solutions using an ether solvent. The size of three films is about 100 x 50 x 0.06~0.13 mm.

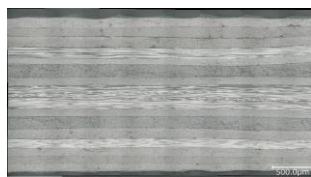


Figure 2. Cross-sectional view of TriA-X CFRP.

素繊維に含浸させて PMR プリプレグを作製、疑似等方積層[+45/0/-45/90]_{2S} (16ply)にてプリプレグを積層した後、オートクレーブ成形を実施した。成形条件等を工夫した結果、300 x 300 x 2 mm、繊維体積含有率(V_f)64%(試算値)の CFRP が得られた。CFRP の超音波探傷試験では欠陥はみられず、断面の光学顕微鏡観察でもボイドや繊維束内部の未含浸部などは存在しなかった (Figure 2)。さらに、DMA 測定では積層板の中央部と端部のどちらにおいても樹脂と同等の T_g が観測され、CFRP 中に残溶剤がほぼないことが示唆された (Figure 3)。これらの結果より、PMR 法の適用が、従来の NMP プリプレグの課題(ボイド発生、溶剤の残存による T_g の低下)の解決に有効であることが示された。

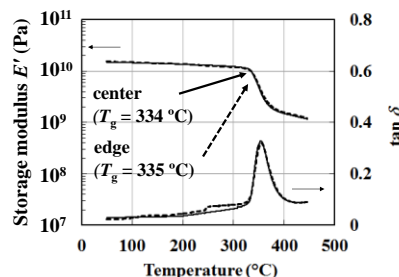


Figure 3. DMA curves of TriA-X CFRP. Solid line is the center of CFRP and dotted line is the edge of CFRP.

4. 結論 PMR 法で作製した TriA-X は、従来の溶液熱イミド化で作製した TriA-X と同等の物性を示した。また、溶液熱イミド化では作製が困難であった高重合度体 ($n=7, 10$) も、PMR 法を用いることで簡便に溶液および樹脂作製が可能であった。各物性が良好な PMR 型 TriA-X ($n=7$) の CFRP の作製を検討した結果、ボイド等の欠陥は観察されず、 T_g も樹脂と同等であり、PMR 法の適用により高品質な CFRP が得られた。

5. 参考文献 1) M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara, R. Yokota, *Polymer Journal*, **2012**, *44*, 959. 2) M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara, R. Yokota, *Polymer Journal*, **2013**, *45*, 594. 3) T. T. Serafini, P. Delvigs, G. R. Lightsey, *Journal of Applied Polymer Science*, **1972**, *16*, 905. 4) S. Kuroda, T. Sawaguchi, T. Aoyagi, Y. Ishida, Y. Kubota, T. Furuta, M. Miyauchi, R. Yokota, *Polym. Prepr. Jpn.*, **2016**, *65*(1), 3Pd076. 5) Y. Kubota, T. Furuta, Y. Ishida, R. Yokota, M. Miyauchi, T. Aoki, T. Ogasawara, *High Performance Polymers*, in press.