

TriA-X ポリイミド複合材料の高温力学特性と長期熱安定性

古田武史¹・久保田勇希²・青木卓哉²・石田雄一²・小笠原俊夫³・横田力男¹

¹ 株式会社カネカ *Material Solutions Research Institute*

² 宇宙航空研究開発機構 航空技術部門

³ 東京農工大学 大学院工学研究院

要旨

熱硬化性ポリイミド TriA-X の炭素繊維複合材料(CFRP)の高温環境における使用可能性を評価するため、高温での無孔圧縮(NHC)試験および空気中の長期熱安定性試験を実施した。高温 NHC 試験では既存のエポキシ樹脂 CFRP よりも高い強度保持率を示し、300°C のような高温でも室温の約 60%の強度を維持した。240°C および 270°C で 3100h 長期熱暴露した後の NHC 強度は、240°C ではほぼ変化せず、270°C では未暴露品の約 50%にまで低下した。よって、ごく短時間、高温で負荷がかかる環境では 300°C まで、長期連続使用を想定すると 250°C 程度までの温度で用いることが可能な材料であることが示唆された。

1. 緒言

近年、航空機の軽量化による燃費向上を目的として、機体の多くの部分に炭素繊維複合材料(CFRP)が使用されている。主にエポキシ樹脂を母材とした CFRP が用いられており、例えばボーイング B787 では機体重量の 50%を占めている。しかし、樹脂の耐熱性が不足しているため、CFRP は高温のエンジン内部には未だ適用されていない。そこで、これまでに NASA や JAXA において成形性に優れる熱硬化性ポリイミドを用いた耐熱 CFRP の研究開発が行われてきた^{1,2,3,4)}。種々の熱硬化性ポリイミドが開発されたものの、耐熱性、熔融流動性、溶解性、機械特性等、一連の物性を高い水準で満足する樹脂の開発は困難であった。このような背景の下、最近我々は PMDA と 2-フェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(p-ODA)を主骨格とする、高溶解性(> 30 wt.% in NMP)、高熔融流動性(< 1000 Pa s)、高 T_g (> 350°C)、高破断伸び(> 10%)を示す熱硬化性ポリイミド TriA-X を開発した^{5,6)}。これまでに TriA-X の NMP 溶液からのプリプレグ作製、および TriA-X CFRP の成形・評価に取り組んできている。

ポリイミドを母材とした耐熱 CFRP の実用化に向けては、特に航空機エンジン内部への適用を考えた場合、熱的物性(T_g)や常温での機械特性のような基礎物性の評価に加えて、より実用的な評価が必要となる。そこで本報では、長期間高温の空気に曝され荷重負荷を受ける環境を想定し、TriA-X CFRP の高温での機械試験および長期の熱安定性試験を実施し、高温環境における使用可能性について検討したので報告する。

2. 実験

2-1. イミドオリゴマーの合成と CFRP の作製

常法^{5,6)}により TriA-X イミドオリゴマーを NMP 中、溶液熱イミド化法で合成した(モル比 PMDA / p-ODA ; 9,9-ビス(4-アミノフェニルフルオレン)(BAFL) / 4-フェニルエチニル無水フタル酸 (PEPA) = 4 / 4.5 ; 0.5 / 2, 溶液濃度 33 wt.%)。この溶液を一方向炭素繊維(MR50R, 三菱ケミカル)に含浸させ、樹脂含有率約 33~37 wt.%, 揮発分含有率約 10~15 wt.%, 繊維目付け 140~145 g m⁻² のプリプレグを作製した。プリプレグを 30 cm 角に切り出し直交積層([90/0]_{4s}, 16ply)した後、真空ホットプレス成形(260~288°C にて NMP 除去→370°C/1h/1.4MPa で熱硬化)により TriA-X CFRP(厚さ約 2.1mm, T_g = 約 370°C)を得た。

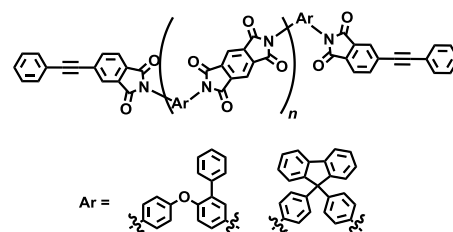


Figure 1. Molecular structure of TriA-X imide oligomer.

2-2. 物性評価

機械試験として樹脂の物性を反映しやすい圧縮試験を選択し、高温での静的負荷に対する応答を評価した。CFRP を 82 x 15 mm サイズへ切断した後、NAL-II 法⁷⁾により各温度(23, 177, 250, 300°C)で無孔圧縮(Non-hole compression : NHC)試験を実施し圧縮強度を測定した。また、空気中における長期的な耐久性を評価するため、NASA の PMR-15 の熱暴露温度⁸⁾を参考に、実験環境の制約も考慮して、同サイズの CFRP を 240°C および 270°C の空気循環オープン中で 3100 h(初期の 100 h は吸湿分を除去するための時間)熱暴露した際の重量・寸法および圧縮特性変化を測定した。合わせて、TriA-X の硬化樹脂フィルムでも同様に熱暴露試験を実施し、樹脂単独での熱劣化挙動も評価した。

3. 結果と考察

3-1. 高温無孔圧縮試験

各試験温度における TriA-X CFRP の NHC 強度を Figure 2(a)に、NHC 強度保持率を Figure 2(b)に示す。Figure 2(b)には比較としてエポキシ樹脂 CFRP の値も記載している。

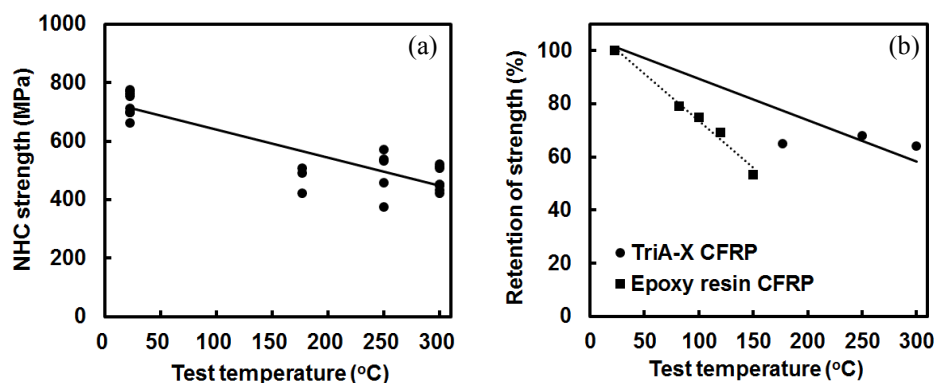


Figure 2. (a) NHC strength of TriA-X CFRP at elevated temperature and (b) retention of NHC strength of TriA-X CFRP and Epoxy resin CFRP⁹⁾ at elevated temperature. Epoxy resin CFRP ([+45/0/-45/90]_{2S} laminates) was made from T800S/#3900-2B (Toray Industries) prepreg and tested by NAL-II method⁹⁾.

試験温度の増加に伴い徐々に NHC 強度は低下していったが、エポキシ樹脂を用いた CFRP よりも NHC 強度保持率は高い値を示した。特に 300°C のような高温においても対室温強度比で 64%を維持し、高温での短時間の負荷に対しては良好な応答を示した。なお、試験片ごとに強度値のばらつきが大きいのは、試験片の加工精度の問題や繊維の不整配向等が原因と推測され、特に後者は今後の検討課題である。

3-2. 長期熱安定性試験

次に、CFRP の長期熱暴露試験における重量・寸法変化を Figure 2 に示す。熱暴露温度が高い方が重量減少しやすく、270°C では劣化の進行が示唆された。また、長手・短手方向には寸法変化は生じなかったが、240, 270°C とともに厚みが徐々に減少する傾向を示した。別途実施した樹脂の長期熱安定性試験における空気中と真空中の重量減少率の違い(Figure 3)、及び熱暴露後の XPS スペクトルから求めた元素組成比の変化(Table 1, 炭素が減少し酸素が増加)から、樹脂が熱酸化分解により劣化していくことが判明し、CFRP の厚み減少はマトリクス樹脂の熱酸化分解に起因すると考えられる。

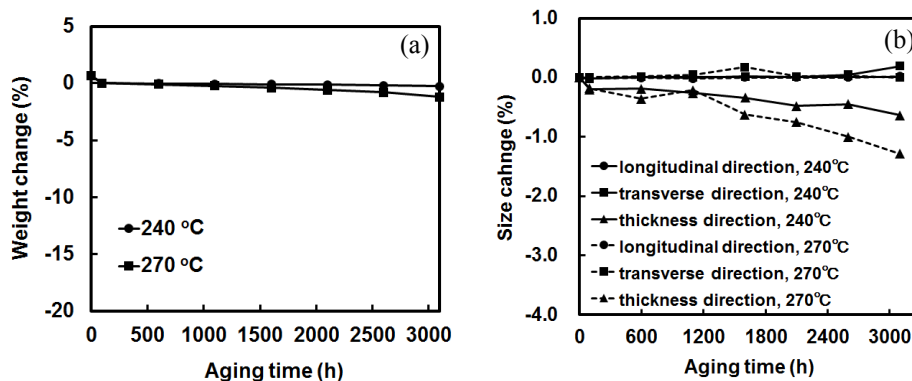


Figure 2. (a) Weight change and (b) size change of TriA-X CFRP in long-term thermal oxidation stability test at 240 and 270°C.

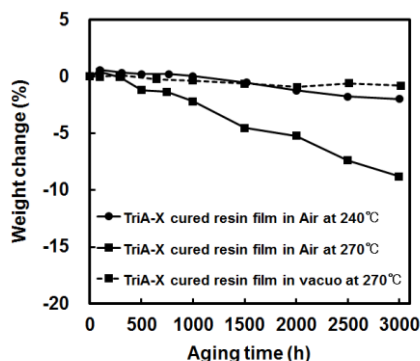


Figure 3. Weight change of TriA-X cured resin film in long-term thermal oxidation stability test at 240 and 270°C.

Table 1. Change of elemental composition ratio of TriA-X cured resin film aged at 270°C

Aging time (h)	at. % ^{a)}				
	C	N	O	Si	Ca
0 (Theoretical)	82.8	5.0	12.3	0.0	0.0
0	83.9	5.0	11.1	0.0	0.0
2996	78.3	5.6	16.0	0.2	<0.1

^{a)} Value at the depth of approximately 100 nm from the surface of the film

また、熱暴露後の NHC 強度は 240°C においてはほぼ初期値から変化なかった一方、270°C では 3100 h 後に初期の約 50%にまで低下した(Figure 4)。熱暴露後の試験片の断

面観察および圧縮破壊後の試験片の X 線 CT 測定より、マトリクス樹脂の劣化に伴う収縮によって表層からクラックが発生し、さらに圧縮破壊の様相が表層と内部で異なることが判明した(本稿では画像未記載)。マトリクス樹脂の熱酸化分解が進行し、CFRP の層としての劣化がある程度の深さまで進行すると荷重負担能力が低下するのだと推測される。実際は、酸化の挙動は試験片サイズ(比表面積)の影響を大きく受けるため、材料の採否を決定するには実寸大の部品形状での試験が必要であるが、今回のクーポン(試験片)レベルの試験結果からは 200°C 中盤の温度域で数千時間以上使用できる可能性が示された。

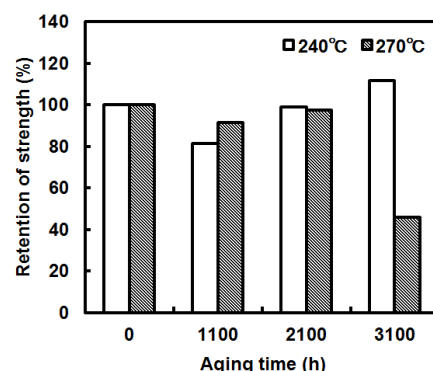


Figure 4. Retention of NHC strength of TriA-X CFRP after long-term thermal oxidation stability test at 240 and 270°C.

4. まとめ

熱硬化性ポリイミド TriA-X CFRP の高温環境における使用可能性を評価するため、高温での無孔圧縮試験および空気中での長期熱安定性試験を実施した。高温無孔圧縮試験では 300°C においても室温強度の約 60%を維持し、ごく短時間の負荷に対しては良好な応答を示した。長期熱安定性試験後の無孔圧縮強度保持率は、240°C/3100 h 熱暴露では未暴露品と比較してほぼ変化がなかった一方、270°C では 3100 h 後に未暴露品の約 50%にまで低下した。よって、クーポンレベルでの試験結果からは、TriA-X CFRP はごく短時間では 300°C まで、長期連続使用を想定すると 250°C 程度までの温度で用いることが可能だと示唆された。

5. 参考文献

- 1) T. T. Serafini, P. Delvigs, G. R. Lightsey, *Journal of Applied Polymer Science*, **1972**, *16*, 905.
- 2) P. M. Hergenrother, J. G. Smith Jr, *Polymer*, **1994**, *35*(22), 4857. 3) R. Yokota, S. Yamamoto, S. Yano, T. Sawaguchi, M. Hasegawa, H. Yamaguchi, H. Ozawa, R. Sato, *High Performance Polymers*, **2001**, *13*, S61. 4) 石田 雄一, 小笠原 俊夫 (特許権者 独立行政法人 宇宙航空研究開発機構), 可溶性末端変性イミドオリゴマーおよびワニス並びにその硬化物, 特許第4214531号, 2009-01-28. 5) M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara, R. Yokota, *Polymer Journal*, **2012**, *44*, 959. 6) M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara, R. Yokota, *Polymer Journal*, **2013**, *45*, 594. 7) 小笠原俊夫, 石川隆司, *日本複合材料学会誌*, **2010**, *36*(2), 33. 8) K. J. Bowles, D. S. Papadopoulos, L. L. Inghram, L. S. McCorkle, O. V. Klan, *NASA Technical Memorandum*, **2001**, NASA/TM-2001-210602. 9) H. Katoh, T. Ogasawara, S. Sugimoto, T. Ishikawa, *Durability of Carbon Fiber / Epoxy Composite under the Elevated Temperatures*, **2010**, in proceedings of the 15th Composites Durability Workshop, Kanazawa, Session 10-2.

6. 謝辞

本研究は戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」の支援により実施したものであり、関係各位並びに参画機関の皆様に深く感謝致します。