

TriA-X ポリイミド複合材の高温力学特性

(JAXA) ○石田 雄一・久保田 勇希・青木 卓哉
(農工大) 小笠原 俊夫、(カネカ) 古田 武史・横田 力男

【要旨】

有機溶媒 (NMP) に高濃度で可溶かつ高耐熱性の熱硬化性ポリイミド樹脂” TriA-X” を母材とした複合材の成形プロセスを検討したところ、溶媒除去工程を工夫したことにより、オートクレーブ成形で 64 層積層 (厚さ 8.8 mm)、かつガラス転移温度が約 360°C のボイドレス積層板を得ることができた。また、TriA-X 複合材の高温強度特性評価および長期熱安定性試験を実施し、250°Cでの無孔圧縮強度は室温の約 70%保持、250°C 3000 時間暴露後の無孔圧縮強度は未暴露時と比べほぼ低下しないことが示された。

【緒言】

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向けた高耐熱 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) を用いた熱硬化性ポリイミド樹脂 (熱付加型イミドオリゴマー) がある。著者らは複合材成形中に水を発生せず、熔融流動性、溶解性、成形性、耐熱性および力学特性に優れた熱付加型イミドオリゴマー (以降 TriA-X) を開発した^[1]。ポリイミド複合材では、素材であるプリプレグはタック性とドレープ性を持たせるために溶媒を残している。この溶媒 (揮発分) を完全に除去してから硬化させないと、できあがった複合材の内部にボイドが発生したり、残存溶媒が可塑剤として働き T_g を下げてしまう。溶媒を含む TriA-X プリプレグからのオートクレーブ成形では完全な溶媒の除去が難しく、以前に実施した一段階成形法では疑似等方 32 層 (厚さ約 4 mm) でボイドが発生し、一見ボイドレスに見える疑似等方 16 層 (厚さ約 2 mm) の CFRP でも T_g が 300°C程度と、樹脂単体 ($T_g = 356^\circ\text{C}$) に比べ 50°C程度低いものであった^{[2], [3]}。本報告では、前記の課題を解決すべく、効果的な溶媒除去を目的として、成形プロセスを検討した。さらに、得られた複合材の高温力学特性および長期熱安定性について評価を行った。

【実験】

① 素材

・イミドオリゴマーの組成比

今回用いた TriA-X イミドオリゴマーの組成比は、PMDA/p-ODA;BAFL/PEPA = 4 / 4.5;0.5 / 2 である (Fig. 1)。

・イミドウェットプリプレグの作製

イミドオリゴマーの NMP 溶液を濃度調

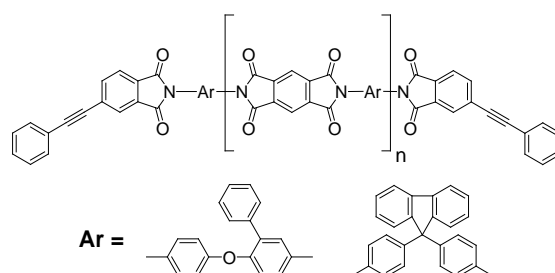


Fig. 1 Chemical structure of the TriA-X imide

整備後、炭素繊維（三菱ケミカル製 MR-50R）に含浸、短時間乾燥させ、一方向材イミドプリプレグを得た。

② 成形

乾燥除去工程では真空中 288℃で 2~4 時間加熱した。オートクレーブ成形では、圧力 0.98 MPa、370℃1 時間で硬化した。

③ 無孔圧縮試験

NAL-II 法により、室温、177℃、250℃、300℃での圧縮強度を測定した。

④ 長期熱安定性評価

エスペック社製エアオーブン中、250℃、270℃、300℃でそれぞれ熱暴露し、吸着水の影響をなくすため 100 時間熱暴露後を原点とした。熱暴露した試験片サイズは 82 x 15 x t 約 2.2 mm である。

【結果と考察】

① 成形プロセスの検討

従来的一段階成形法では、副資材を用いた真空バギングで溶媒除去を行っていたが、弱い真空であっても板厚方向に圧縮の力が加わって面内方向への溶媒の揮発が難しく、結果として積層板中に溶媒が残存していると推測した。そこで、積層した揮発分を完全に除去する目的で、溶媒除去工程と成形工程を分割した二段階成形法を採用した。

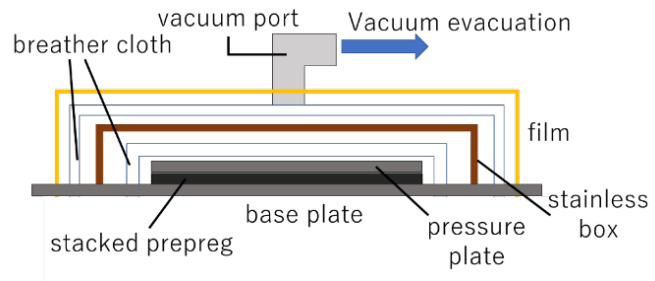


Fig. 2 Figure of solvent removal system

第一段階では、真空圧で積層体に圧力がかからないようにステンレスボックスを用いて、真空引きしながら加熱して溶媒を除去する (Fig. 2)。その後いったん取り出し、オートクレーブにて硬化成形を行う。その結果、Fig. 3 に示すように、64 層の積層板（厚さ約 8.8 mm）においてもボイドやクラックのない品質良好のポリイミド複合材を作製することが可能となった。また、得られた積層板の T_g は 365℃と樹脂単体に近い値となり、成形時の課題解決に向け大きく前進した。

上記二段階成形法を用いて、曲面部材の試作を行った。形状は R 200 mm、長さ 210 mm



Fig. 3 Optical micrograph of TriA-X CFRP of 64 plies (t = 8.8 mm)



Fig. 4 1/4 Cylindrical structure of TriA-X CFRP (R 200 mm, L 210 mm, [-45/0/45/90]_{2S})

の円筒の 1/4、積層構成は疑似等方 32 ply ($[-45/0/45/90]_{2S}$, 厚さ約 4 mm) とした。得られた積層板の外観写真を Fig. 4 に示す。第一段階（溶媒除去工程）での金型に工夫を加えた結果、大きな繊維ずれや膨れなどを起こすことなく、外観良好な成形体を得ることができた。

② 複合材の高温力学特性と長期熱安定性評価

前述の成形プロセスで作製したポリイミド複合材について、直交積層 16 層 ($[90/0]_{4S}$) と疑似等方積層 16 層 ($[45/0/-45/90]_{2S}$) の高温無孔圧縮試験 (NHC) を実施した。Fig. 5 に室温強度に対する高温強度保持率を示す。いずれの積層板も、高温で徐々に強度は低下するものの、300℃で室温強度の約 70%を維持し、十分な高温力学特性を有することが示された。

高分子材料は高温・空気雰囲気下では酸化劣化が進むため、実際にエンジン部品として使用するには、空気中での長期熱安定性を評価することが重要である。そこで、NAL-II 試験片サイズ (82 x 15 x t 約 2.2 mm) の TriA-X 複合材を 250℃、270℃、300℃

でそれぞれ約 1000、2000、3000 時間エアオープンにて熱暴露後、重量変化の測定、および無孔圧縮試験を行った。その結果を Fig. 6 (重量変化) および Fig. 7 (無孔圧縮強度) に示す。250℃では、3000 時間後も重量減少率は 0.5%未満、かつ強度は低下せず、十分な長期熱安定性を示した。

一方、270℃では 2000 時間、300℃では 1000 時間暴露で強度低下がみられた。また、複合材の重量減少率が 1%付近になると、無孔圧縮強度の低下がみられることが分かった。比較として熱暴露したポリイミドフィルム (Apical-AH : Kapton と同じ化学構造) でも 300℃では重量減、および破断伸びの低下がみられたことから、より耐熱酸化性に乏し反応性末端を必須とする熱硬化性ポリイミドでは、300℃では短時間は耐えることができるが長時間の連続使用は難しいと思われる。

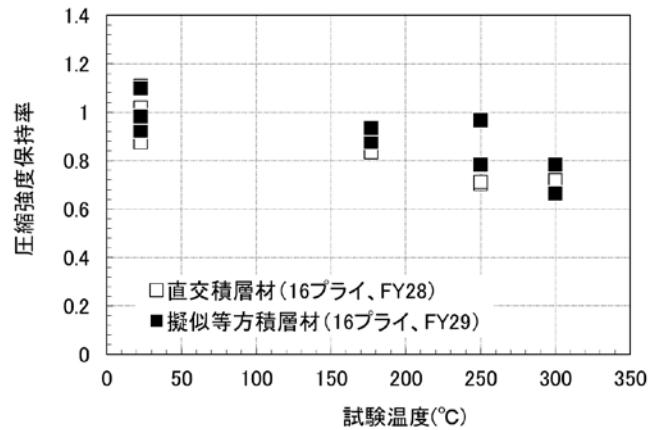


Fig. 5 NHC strength retention of TriA-X composites (test method: NAL-II, test piece : $[0/90]_{4S}$, $[45/0/-45/90]_{2S}$)

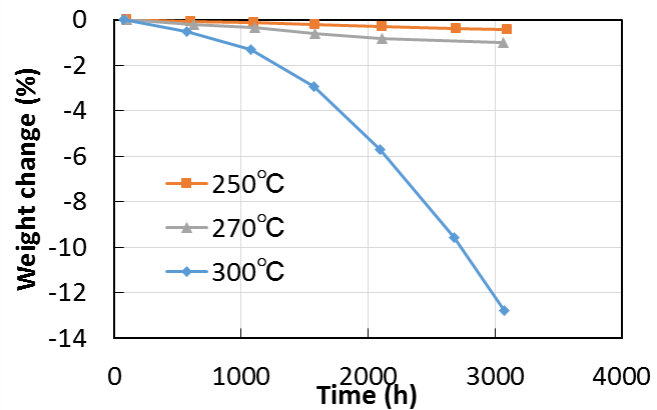


Fig. 6 Results of long-term thermal stability of TriA-X composites evaluated by weight loss

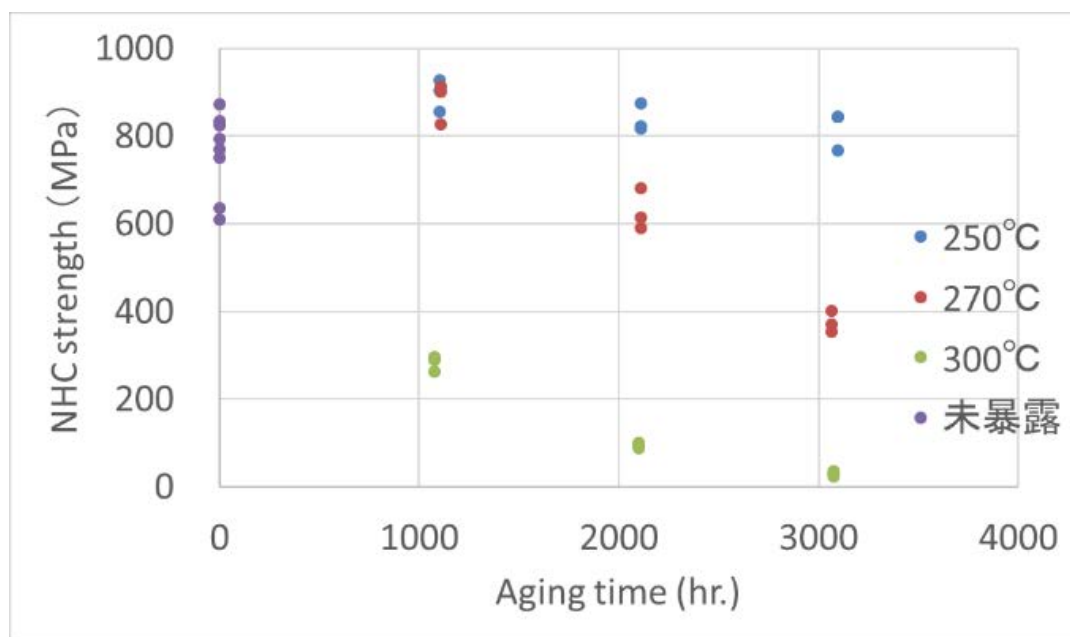


Fig. 7 Results of long-term thermal stability of TriA-X composites evaluated by NHC strength

【結論】

- ・ポリイミド複合材の成形では、これまでは溶媒除去が大きな課題であったが、二段階成形法の適用により、厚肉化に目途が立った。
- ・ポリイミド複合材の T_g は約 360°C 前後、 300°C での無孔圧縮強度は室温強度の約 70% であり、 300°C 短時間での高温耐久性が示された。
- ・空気中での 250°C 3000 時間熱暴露後も大きな強度低下は見られなかった。一方、 270°C や 300°C では強度低下が確認された。

謝辞

本研究は内閣府総合科学技術・イノベーション会議の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」(管理法人: JST) の支援により実施したものであり、関係各位ならびに参画機関の皆様に深く感謝いたします。

【参考文献】

- [1] Miyauchi M., Ishida Y., Ogasawara T., Yokota R., *Polymer Journal*, **44**, 959 (2012)
- [2] Ishida Y., Miyauchi M., Ogasawara T., Yokota R., *Proceedings of the 18th International Conference on Composite Materials (ICCM-18)*, Jeju, Korea, USB memory (2011)
- [3] 石田雄一ほか, 高分子学会予稿集, **61**(2), 3910 (2012)