



高耐熱性新規付加型ポリイミド/炭素繊維複合材料の 試作と強度物性

(株式会社 カネカ) 宮内雅彦

(宇宙機構 研究開発本部) 石田雄一・小笠原俊夫

(宇宙機構 宇宙研) 横田力男



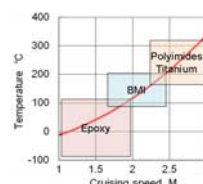
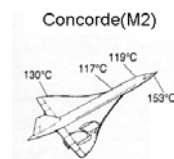
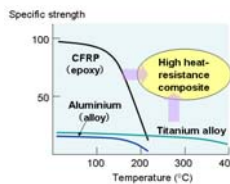
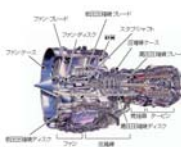
背景①:航空機への耐熱複合材料の適用



- 航空宇宙分野において、機体の軽量化、強度向上、コスト低減を目指し、軽量かつ高強度のエポキシ炭素繊維複合材料(エポキシGFRP)の使用比率は急増(B787:約50%)。
- 航空機のエンジン部品、ナセル、パイロンなど、200℃以上の高温部材において使用可能な耐熱複合材料への潜在的な需要は極めて高い。

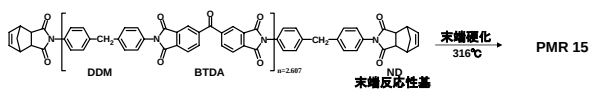


B787 Dream liner



背景② 複合材料用ポリイミド マトリックス樹脂の開発①:NASA

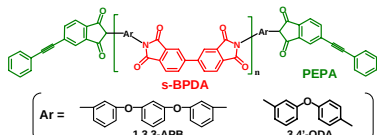
① 第1世代樹脂:PMR-15



<長所>高耐熱性(硬化樹脂T_g>300℃)

<欠点>脆い
耐酸化性が低い(ND)
複合材の成形性が良くない
発がん性物質(DDM)の使用

② 第2世代樹脂:PETI-5



<長所>高靱性、高耐酸化性(PEPAの使用)
良成形性(大型構造物成形可能)

<欠点>成形性向上のための柔軟な一次構造を導入し、耐熱性の低下(最高使用温度:200~220℃)

耐熱性と成形性を両立したポリイミドマトリックス樹脂の開発は困難であった

背景③ :複合材マトリックス用ポリイミド樹脂の開発①:JAXA

① TriA-PI: 非対称・非平面構造である酸無水物a-BPDA/4,4'-ODAを適用

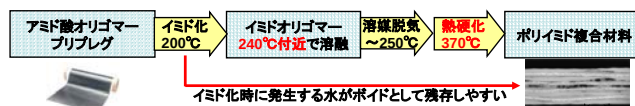


- 硬化樹脂T_g=343℃
- さらなる成形性の向上
- 溶解性の大幅な向上

	Mn	Imide oligomer		Cured resin	
		[η] ^a (Pa.s) ^a	Solubility(wt-%)	T _g (°C)	ε _g (%) ^c
PMR-15	1,500	—	—	340	1
PETI-5 (n=10)	5,000	6,000	<1	270	32
TriA-PI (n=4)	2,500	100	20	343	21

a) [η]^a: Min. melt viscosity, measured by rheometer, b) ε_g: tensile strength c) ε_g: elongation at break

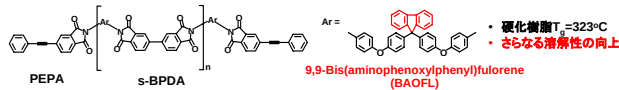
成形性、耐熱性を両立した複合材料用イミドマトリックスの開発に成功



イミドオリゴマーが30wt%以上の濃度でNMPに溶解すれば、イミドプリブレグの作製が可能となり、高品質の複合材料を容易に作製しやすくなる

背景④ :複合材マトリックス用ポリイミド樹脂の開発②:JAXA

② TriA-SI: 非(軸)対称・非平面構造であるジアミンBAOFLを適用



- 硬化樹脂T_g=323℃
- さらなる溶解性の向上

	Mn	Imide oligomer		Cured resin	
		[η] ^a (Pa.s) ^a	Solubility(wt-%)	T _g (°C)	ε _g (%) ^c
PMR-15	1,500	—	—	340	1
PETI-5 (n=10)	5,000	6,000	<1	270	32
TriA-PI (n=4)	2,500	100	<20	343	21
TriA-SI (n=4)	2,500	1000	>30	321	10

a) [η]^a: Min. melt viscosity, measured by rheometer, b) ε_g: tensile strength c) ε_g: elongation at break

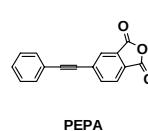
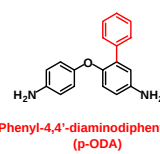
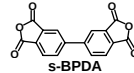
- BAOFLを導入したTriA-SIは、硬化樹脂の高断伸び(>10%)を維持したまま、イミドオリゴマーの更なる溶解度の向上(>30wt-%)に成功し、イミドプリブレグの作製が可能となった(詳細: 次発表)。
- しかし、柔軟なエーテル結合を複数有するが故に、硬化樹脂のT_gは20℃程度低下した。

対称・平面構造を有する酸無水物用いても、ジアミン側に非対称構造を有するモノマーを使用することで、イミドオリゴマーの溶解性・成形性が大きく向上することが分かった。

本研究の目的:高溶解性・易成形性を有する新規非対称イミドオリゴマーを用いた 高耐熱性炭素繊維複合材料の開発

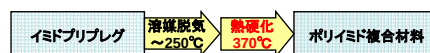
酸二無水物:汎用の対称・平面構造を有する酸二無水物(s-BPDA、PMDA)

ジアミン:4,4'-ODAに1つフェニル基を導入した、非平面・非対称構造を有するジアミン(p-ODA)



発表内容

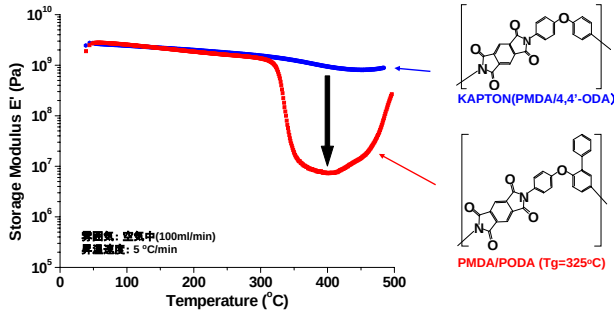
- 高耐熱性複合材料用イミドオリゴマーを合成し、熱的・力学的物性について検討。
- 炭素繊維イミドプリブレグの作製と真空ホットプレス/オートクレーブを用いた複合材積層板を成形。



- 複合材料の熱的・機械的性質をTriA-PI系、-SI系と比較検討した。

PI(PMDA/4,4'-ODA)とPI(PMDA/p-ODA)のDMA測定結果

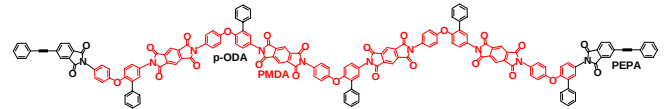
まず、PMDA/p-ODA構造のポリイミドフィルムを作製し、動的粘弾性測定から、高温状態における分子運動性(凝集状態)について検討



- PI(PMDA/p-ODA)では T_g を越えると E' が 10^9 Paから 10^7 Paまで大きく低下
- 主鎖の回転障害による無定形化により分子運動が著しく活発化
- PMDA/p-ODAを基本骨格とするイミドオリゴマーは、良高温流動性が期待される

PMDA/p-ODA/PEPAイミドオリゴマー(4量体)

- PMDA/4,4'-ODAおよびPMDA/p-ODAを基本骨格としたイミドオリゴマーをそれぞれ合成。
- p-ODAの非平面・非対称構造が、溶解性・成形性、熱的・機械的物性に及ぼす効果を、比較検討。



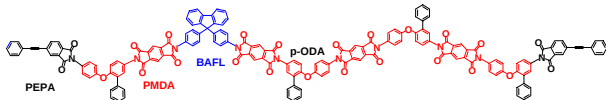
ジアミン	イミドオリゴマー(4量体)		末端硬化樹脂 ^{a)}			
	Solubility in NMP(wt-%)	$[\eta]^*_{min}$ (Pa s) ^{b)}	T_g (°C) ^{c)}		ϵ_b (%) ^{d)}	
			DSC	DMA	Ave.	Max.
4,4'-ODA	不溶	不融	成形性なし			
p-ODA	>33 (1日後ゲル化)	208 (343°C)	354	346	15.7	17.4

a) Cured at 370°C for 1h. b) $[\eta]^*$: Min. melt viscosity, measured by a rheometer. c) Determined by DSC at a heating rate of 10°C/min under nitrogen. d) ϵ_b : elongation at break

- 溶解性・流動性・成形性の大幅な改善が見られた。
- 末端硬化樹脂は、高耐熱性を有し、かつ良好な破断伸びを示した
- イミドオリゴマー溶液は、一日後にゲル化し(可逆)、さらなる溶解性の向上が望まれる。

PMDA/PODA;BAFL系 イミドオリゴマー (n=4)および末端硬化樹脂

さらなる溶解性向上のために、PMDA/p-ODA/PEPAの基本構造に対し、溶媒和の向上と分子鎖の規則性を乱すため、BAFLを共重合したイミドオリゴマーを作製



イミドオリゴマーと硬化樹脂の熱的・機械的物性

ジアミン共重合比 p-ODA/BAFL	未硬化イミドオリゴマー(n=4)		硬化樹脂 ^{a)}			
	Solubility in NMP(wt-%)	$[\eta]^*_{min}$ (Pa s) ^{b)}	T_g (°C) ^{c)}		ϵ_b (%) ^{d)}	
			DSC	DMA	Ave.	Max.
100/0	>33 1日後ゲル化	208	354	346	15.7	17.4
90/10	>33 数ヶ月溶液状態	154	372	356	11.3	13.2

a) Cured at 370°C for 1h. b) $[\eta]^*$: Min. melt viscosity, measured by a rheometer. c) Determined by DSC at a heating rate of 10°C/min under nitrogen. d) ϵ_b : elongation at break

- BAFLを少量添加することでイミドオリゴマーは硬化樹脂の 高 T_g ($>350^\circ\text{C}$)、かつ高破断伸びを維持したまま、高溶解性(良保存安定性)を付与できることが分かった。
- 10%BAFL添加系を用いて、炭素繊維プリプレグならびに複合材料積層板の作製検討を行った。

新規PMDA/p-ODA系イミドオリゴマーを用いた炭素繊維複合材料の作成(1)

1. 炭素繊維イミドプリプレグの作製

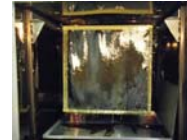


BAFL10%共重合 PMDA/p-ODA/PEPA 4量体 NMP溶液(35wt%)



東邦テナックス製 IM-600 6K デザイズクロス 目付量:195g/m²

<プリプレグの乾燥>



空気循環式オープン
乾燥条件:100°C/10min
サイズ:30cm x 30cm

<乾燥後のプリプレグ>



樹脂含有量 W_m :平均37.8%
溶媒量 :17%(TGA)

溶解粘度と作製した際の状況について(含浸す、乾燥時吸湿)

新規PMDA/p-ODA系イミドオリゴマーを用いた炭素繊維複合材料の作成(2)

2. 真空ホットプレス成形による積層板の作製

真空ホットプレス機

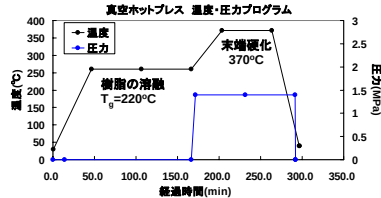


積層数:12Ply

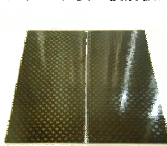
<成形後の積層板>



成形後には樹脂の流出が見られたものの、作製したイミドオリゴマーを用いて外観、樹脂量が良好な複合材料を作成できることが分かった。

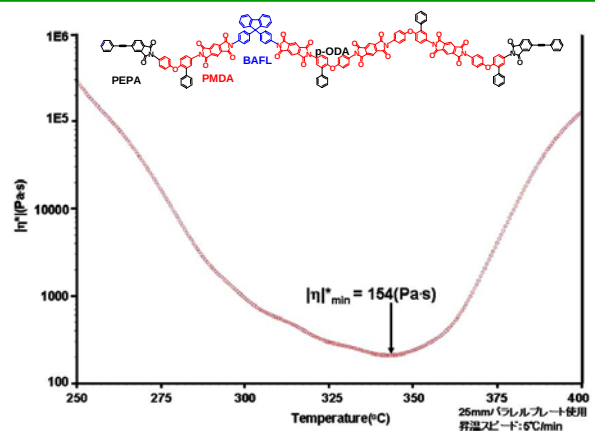


<トリミング後の積層板>



樹脂含有率 :32.7%
繊維体積含有率(V_f):59.8%

新規PMDA/p-ODAイミドオリゴマーの溶解粘度

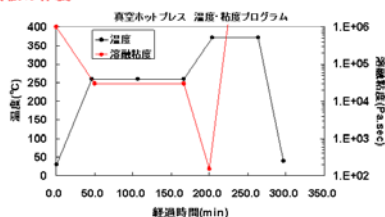


新規PMDA/p-ODA系イミドオリゴマーを用いた炭素繊維複合材料の作成(2)

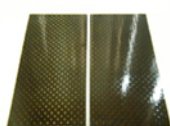
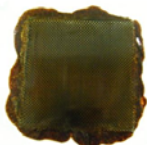
2. 真空ホットプレス成形による積層板の作製



積層数: 12Ply



<成形後の積層板>



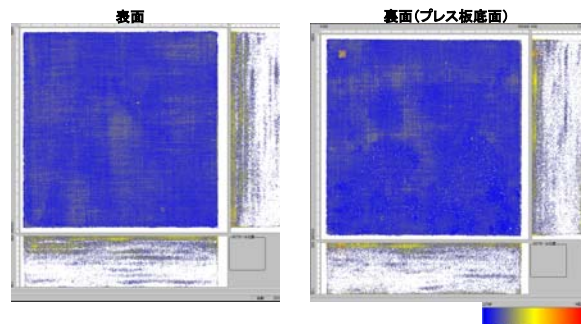
樹脂含有率 : 32.7%
繊維体積含有率(V_f): 59.8%

成形後には樹脂の流出が見られたものの、作製したイミドオリゴマーを用いて外觀、樹脂量が良好な複合材料を作成できることが分かった。

超音波探傷試験の結果

Cスキャン: 表面走査

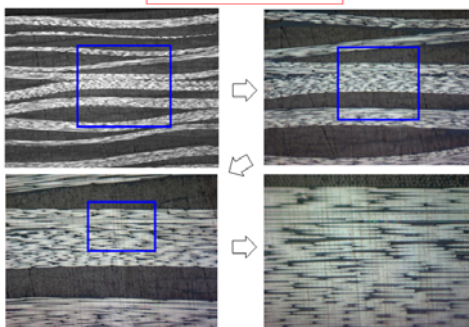
ボイドや相間剥離の有無について検討



積層板中には、インジケーションは見られず、全体的に炭素繊維中に樹脂が均一に分散されていることが分かり、良好な積層板が作成できていることが分かった。

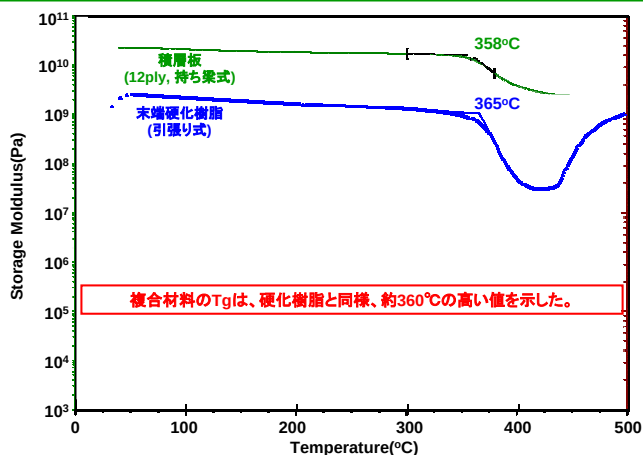
光学顕微鏡観察結果

断面観察



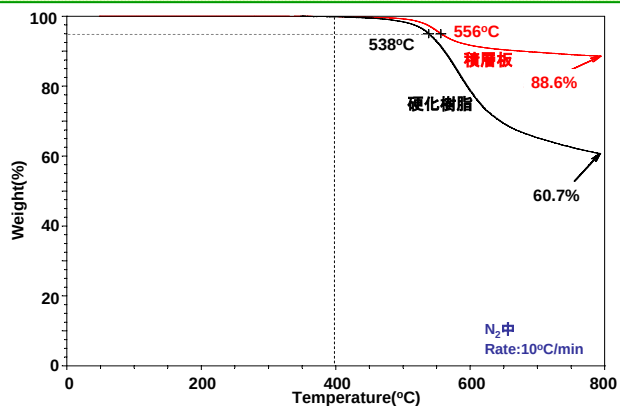
複合材積層板中には、
① プリプレグ中の残存溶媒、気泡噛みによって発生するボイド
② 成形時の樹脂割れによるクラック
③ 樹脂-繊維間の界面剥離
が無いことを確認でき、良好な積層板が作成できていることが分かった。

積層板と末端硬化樹脂のDMA曲線の比較



複合材料のTgは、硬化樹脂と同様、約360°Cの高い値を示した。

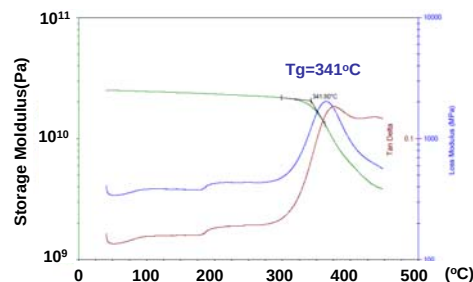
熱重量分析測定結果



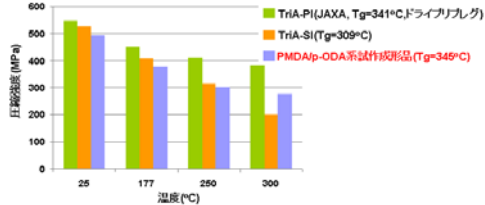
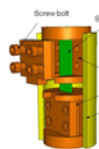
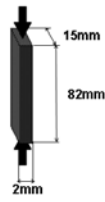
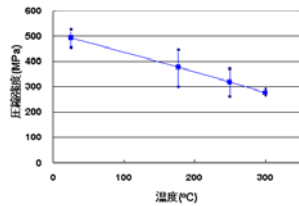
板厚効果により、積層板の $T_{5\%}$ は硬化樹脂より高い値を示し、また、残炭率も積層板に含まれる樹脂量(33wt%)から計算した理論値(80.1%)よりも高い値を示した。

オートクレーブ成形による複合材の作成

- 以上の結果より、BAFLを共重合した高溶解性PMDA/p-ODA/PEPA(4量体)イミドオリゴマーを用いて、ボイドの無い良好な高耐熱性複合材料を作成出来ることが分かった。
- 次に、同様の圧力/温度プログラムにより、オートクレーブ(AC)を用いた複合材料の試作を行った。
- AC成形後の積層板は、同様に樹脂の流出が見られ $V_f=62.5\%$ とやや高い値を示し、また、DMA測定の結果、積層板中の溶媒残存による可塑化効果が見られ、Tgの低下($\approx 341^\circ\text{C}$)が観測された。

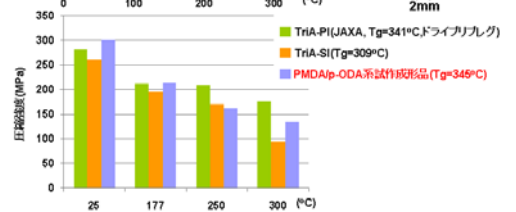
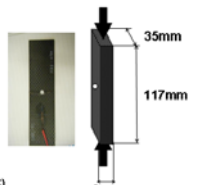
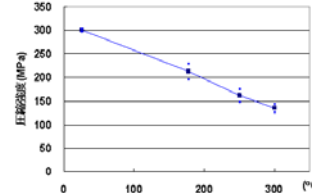
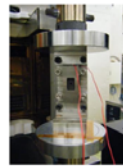


本発表では、オートクレーブ成形にて試作した複合材料の力学的性質を把握するために、圧縮試験(無孔・有孔)、ショートビームせん断試験を行い、従来のTriA-PI-Si系と比較検討した。

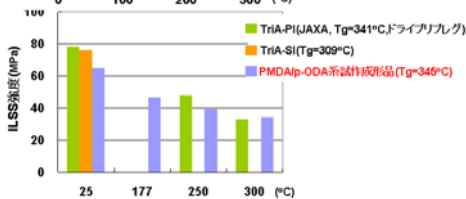
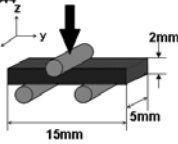
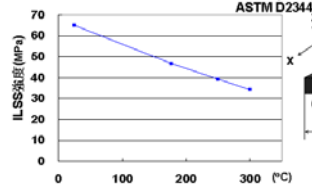
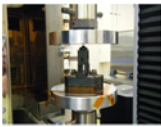


有孔壓縮試驗結果

穴を空けた試験片に対する圧縮試験(複合材同士を螺子・リベットで接合した際の圧縮加重を想定)



複合材料中の樹脂/繊維界面のみかけの相間せん断強度(ILSS)を測定



	特徴
イミドオリゴマー	高溶解性(33wt%)、良高流動性(150Pa.sec)・易成形性
末端硬化樹脂	高Tg(>350℃)、高破断伸び(13%)
複合材料	高Tg(>350℃)、無ポイド、高い機械強度