

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06610

研究課題名(和文) モールド成形が可能な高耐熱・高強度CNT/ポリイミド複合材料の研究

研究課題名(英文) Development of moldable CNT / polyimide composites having high heat-resistance and high strength

研究代表者

石田 雄一 (Ishida, Yuichi)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・航空技術部門・主任研究開発員

研究者番号：20371114

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：JAXAで開発した熱硬化性ポリイミドTriA-X、熱可塑性ポリイミドISAS-TPI、およびそのブレンドを母材とする配向CNT複合材を作成し、評価を行った。レジンフィルムインフュージョン方式では溶融粘度が高く十分含浸できなかったが、配向CNTシートにポリイミド溶液を含浸、乾燥させたプリプレグ方式により、厚さ0.02～0.1 mmの配向CNT/ポリイミド複合材を作成することができた。配向CNT/ポリイミド複合材は樹脂単体に比べ大幅な引張強度・弾性率の向上が見られた。

研究成果の概要(英文)：An aligned CNT composites based on thermosetting polyimide TriA-X, thermoplastic polyimide ISAS-TPI, and these blends were prepared and evaluated. In the resin film infusion method, it was impossible to sufficiently impregnate because of its high melt viscosity. In the polyimide solution prepreg route, an aligned CNT / polyimide composites having a thickness of 0.02 to 0.1 mm could be prepared. The aligned CNT / polyimide composites showed significant improvements in tensile strength and modulus compared with resin.

研究分野：高分子合成、複合材料、航空宇宙工学

キーワード：ナノコンポジット ポリイミド カーボンナノチューブ 耐熱複合材

1. 研究開始当初の背景

航空機用ターボファンエンジンでは、回転部品の軽量化が燃料消費率の向上に対して効果的である。すでに CFRP 製ファンブレードは実用化されているが、圧縮機(コンプレッサー)ブレードへの適用は全く進んでいない。ターボファンエンジン圧縮機は、ブレードを回転円盤(ディスク)に挿入することによって、圧縮機の動翼および静翼を構成している。個々のブレードは長さが数十～百 mm 程度と小さく、かつダグテールを含む複雑な形状を有している。そのため織物や連続系を用いた CFRP による成形は困難である。また、圧縮機ブレードの温度は中段以降では数百 という高温になる。一般的な CFRP のマトリクス樹脂はエポキシ樹脂であり、その耐熱性は長時間で 80、短時間でも 120 程度にとどまる。更に高い温度で使用可能なマトリクス樹脂として、ビスマレイミド樹脂やシアネートエステル樹脂があるが、これらは一般に脆く、力学特性の面からエポキシ樹脂には到底及ばない。すなわち、圧縮機ブレードに CFRP を適用するためには、

小型/複雑形状の部品を大量に生産する技術

室温～300 の高温に耐えるための耐熱高分子複合材料技術

の確立が不可欠である。しかしながら、これらの技術を確立するためには従来の CFRP 材料技術や成形技術の延長線上での取り組みでは困難であり、少なからぬブレークスルー技術が必要となる。提案者らが調査した範囲では世界中でこれらの技術課題は未だに解決されておらず、ゆえに高分子複合材料製の圧縮機ブレードについてはプロトタイプすら公開されていないのが現状である。

研究代表者らは耐熱性樹脂として熱硬化(付加)型ポリイミドに注目し、2000 年頃よりポリイミドをマトリクスとする耐熱 CFRP の研究を継続して進めている。2008 年には提案者ら独自の高分子設計技術により、世界最高レベルのガラス転移温度(350)と優れた成形性を両立した複合材料用ポリイミド樹脂「略称: TriA-X」の発明に成功した。その後も継続して TriA-X をマトリクスとする CFRP の研究を進めており、平板形状であれば、十分実用に耐える 250 級 CFRP の開発がすでに終了し、基本特許を日欧中などで取得している。

また研究分担者らは、静岡大学井上翼准教授と共同で、一方向に配向した CNT シートを適用した複合材料の研究を進めている。これまでに CNT にエポキシ樹脂を均一含浸する方法を確立し、得られた CNT/エポキシ複合材料が世界最高レベルの弾性率/強度が発現することを実証している。また、引張り弾性率についてはすでに CFRP に匹敵する値が得られている。加えて、マイクロ/ナノスケールにおける力学特性評価・解析も並行して実施している。

2. 研究の目的

本研究は、熱硬化性ポリイミドと配向 CNT 複合材の要素技術を融合することによって、金型などを用いたモールド成形が可能で、かつ世界最高レベルの耐熱性・力学特性を有する CNT/ポリイミド複合材料を新たに創出することを目的とする。具体的には、CNT とイミドオリゴマーからなるプリプレグ(マスターバッチ、MB)を製作し、これを金型に充填して加圧成形することで、CFRP に匹敵する力学特性を有する複合材料を低コストで製作できる可能性がある。この技術が確立されれば、世界で初となる CNT 複合材料製の圧縮機タービンブレードへの道が大きく拓かれる。これは航空エンジンに留まらず、ガスタービン発電機一般に適用できるため、低炭素社会の実現に向けて、その波及効果は大きい。

上述したように本研究では、金型などを用いたモールド成形が可能で、かつ世界最高レベルの 250 級の耐熱性を有する CNT/ポリイミド複合材料およびプロセス技術を提案する。研究期間内の目標は下記の通りである。

配向 CNT シートとイミドオリゴマーからなるプリプレグ(もしくはマスターバッチ)の試作プロセスを確立する。

プリプレグを用いた CNT/ポリイミド複合材料のモールド成形プロセスを確立する。

CNT/ポリイミド複合材料の力学特性を評価する。

3. 研究の方法

3.1 配向 CNT シートの作成

静岡大学で開発された手法を適用して CNT アレイを製作した。アセチレンを原料ガス、塩化鉄を触媒のプリカーサとし、化学気相成長法(CVD 法)により SiO₂ 基板上に CNT を垂直に成長させた。得られた CNT アレイの一端から、CNT を引き出して直径 30mm のテフロン円筒に巻きつけることにより CNT シートを作製した。CNT の直径は約 50 nm、長さは約 1.0 mm である。

3.2 ポリイミド樹脂 (TriA-X, ISAS-TPI)

熱硬化型ポリイミド TriA-X は原料が無水ピロメリット酸(PMDA)、2-フェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(p-ODA)、4-フェニルエチニル無水フタル酸(PEPA)からなる末端変性イミドオリゴマーで、約 320 以上で付加架橋反応が進行する。オリゴマーは 4 量体であるが、架橋反応によって高分子化し、ガラス転移温度が 350 前後の硬化物が得られる。

ISAS-TPI は、JAXA 宇宙科学研究所(ISAS)におけるソーラーセイル実証衛星 IKAROS への適用を目的に開発された熱融着が可能な非晶性ポリイミドで、モノマーは 3,4'-オキシジフタル酸無水物(a-ODPA)、1,3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼンからなる。分子量

は、約 Mw 15700, Mn 20700、ガラス転移温度は 250 前後である。

3.3 CNT/ポリイミド複合材料の成形

熱硬化性 PI である TriA-X を用いた材料作製方法は、まず配向 CNT シート上にワニスを広げ、その上から再び配向 CNT シートを重ね、大気オープンを用いて 130、240 min の条件で加熱することによりワニス中に含まれる溶媒 (NMP) を除去した。その後、ホットプレスを用いて 270、0~4.0 MPa、40 min の条件で樹脂を含浸させた。圧力は、含浸性を高めるため、樹脂の溶融に合わせて 10 min ごとに上昇させた。その後、370、4.0 MPa、60 min の条件で樹脂を硬化させ、250 まで圧力を保持したまま自然冷却し、複合材料を成形した。

熱可塑性 PI である ISAS-TPI では、まず CNT シート上にワニスを広げ、ホットプレスを用いて 350、0~8 MPa、130 min の条件で樹脂を含浸させた。

更に本研究では、熱硬化性 PI (TriA-X) と熱可塑性 PI (ISAS-TPI) をブレンドした「混合 PI」についても試作を行った。混合 PI の場合は、CNT シート上に混合 PI のワニスを広げ、ホットプレスを用いて 270~360、0~8 MPa、100 min の条件で樹脂を含浸させた。

いずれの複合材料も、厚さは 15~50 μm のフィルム状である。CNT の繊維体積含有率は、熱天秤による重量減少量から求めた。このとき、CNT の密度は 2.0 g/cm^3 、TriA-X の密度は 1.2 g/cm^3 、ISAS-TPI の密度は 1.3 g/cm^3 とした。

3.4 引張試験

試作したフィルムを繊維方向に 3 mm 幅に切断した後、平行部を 30 mm として両端にアルミニウムのタブを接着した。試験片中央部には標点間距離を 15 mm として、ひずみ測定用のホワイトマーカを表面に貼付した。

引張り試験には、1 kN ロードセルを取り付けたネジ駆動式材料試験機 (Model 5966, Instron) を用いた。試験片の長手方向を試験機の変位軸方向と平行になるように取り付けた後、変位制御 0.2 mm/min で荷重を負荷した。ひずみ測定には、非接触画像伸び計 (AVE, Instron) を用いた。

試験環境は室温大気中である。弾性率はひずみ 0.1~0.3 % の範囲で算出した。

3.5 動的粘弾性測定 (DMA 測定)

高温での力学特性を把握するため、引張モードによる動的粘弾性測定試験 (DMA) を行った。試験片は、成形した材料を繊維方向に 3 mm 幅に切断し、治具間の距離が 15~20 mm となるように試験機に固定した。測定には

動的粘弾性測定装置 (Q 800, TA Instruments) を使用し、30~450 までの温度範囲で、昇温速度 3 /min、周波数 1 Hz、最大ひずみ 0.1 % のひずみ制御下で測定を行った。

4. 研究成果

4.1 成形性の評価

図 1 に作製した材料の切断面の FE-SEM 画像を示す。いずれの複合材料においても、厚み方向にわたって樹脂が均一に含浸しており、高倍率の観察を行っても目立ったボイドなどは認められなかった。SEM 観察の結果から、3 種類の PI を適用した CNT/PI 複合材料において、概ね良好な成形性を確認することができた。

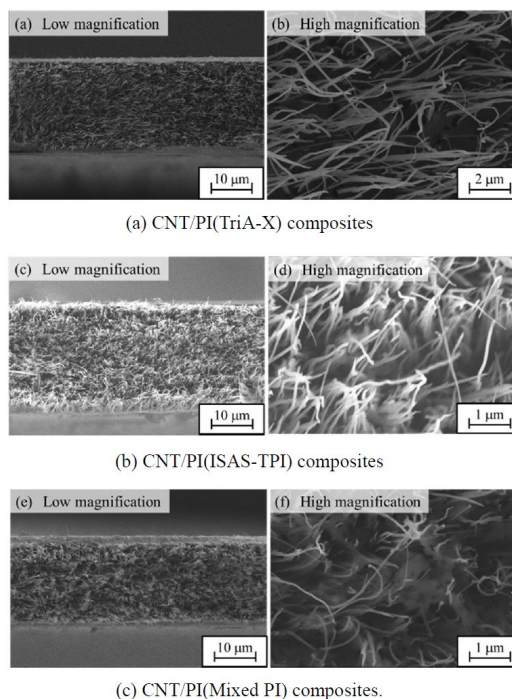


図 1 配向 CNT/ポリイミド複合材の断面 SEM 写真

4.2 引張試験結果

3 種類の PI-film (樹脂単体) および CNT 体積含有率が約 20 % 程度の CNT/PI 複合材料の引張試験を実施した。樹脂単体と比較すると、CNT/TriA-X 複合材料ではヤング率は約 8.2 倍、引張強度は約 2.0 倍となり、また、CNT/ISAS-TPI 複合材料ではヤング率 約 8.6 倍、引張強度は約 1.9 倍となった。これに対して混合 PI を用いた複合材料では、樹脂単体と比較しヤング率は約 13.0 倍、引張強度は約 2.1 倍に向上していることがわかった。これらの結果から、いずれの複合材料についても、CNT が強化材として十分に機能していることが確認できた。

図 2 および図 3 に、各材料の CNT 体積含有率とヤング率・引張強度の関係を示す。いずれの材料に関しても、ヤング率、引張強度ともに、概ね CNT 体積含有率に伴って上昇する傾向が得られた。ヤング率については、TriA-PI 単体および ISAS-TPI 単体に比較して、混合 PI を用いた複合材料が高い傾向にある。一方、引張強度については、熱硬化 PI が最も高い傾向にあるが、繊維体積含有率が 20%以上では混合 PI とほぼ同程度である。

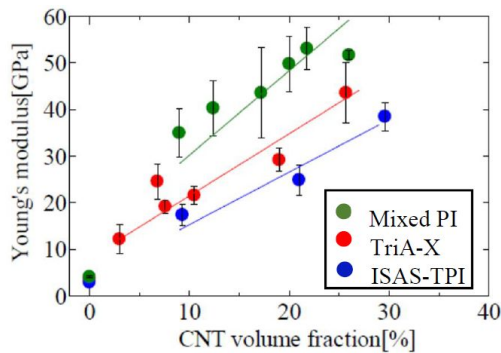


図2 CNT 繊維体積率とヤング率の関係

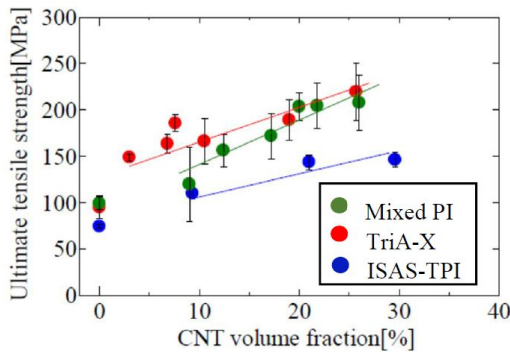


図3 CNT 繊維体積率と引張強度の関係

4.3 DMA 測定結果

PI 樹脂単体 (TriA-X、ISAS-TPI、ブレンド) およびそれぞれに対応する CNT 複合材の DMA 測定を行った。PI フィルムおよび複合材料の貯蔵弾性率の値を比較すると、CNT 分散により、ガラス転移温度以上における貯蔵弾性率の急激な低下が抑制されていることがわかった。この原因としては、ガラス転移温度以上における樹脂の分子鎖の運動を CNT が拘束し、その結果複合材料の熱特性を向上させたものと思われる。

図4に繊維体積含有率とガラス転移温度の関係を示す。本研究で作製した複合材料は樹脂単体に比べ、ガラス転移温度がわずかながら上昇していることがわかる。同様の試験結果は、ランダム配向 CNT/ポリイミド複合材料でも確認されており、高温におけるポリマー分子鎖の運動が CNT によって抑制された効果によるものと考えられる。

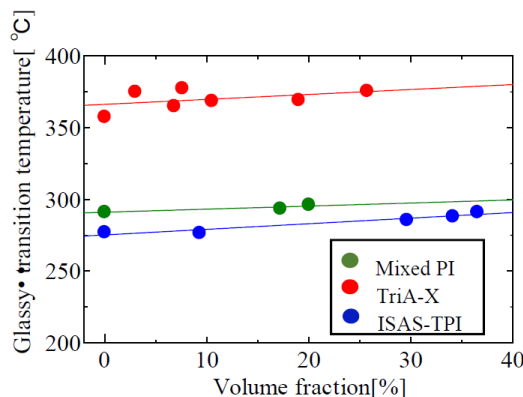


図4 繊維体積率とガラス転移温度の関係

4.4 積層板の作成

前項で、厚さ 0.015~0.05 mm のフィルム状配向 CNT/ポリイミド複合材の作成方法はほぼ確立できた。そこで、厚さ 0.1 mm 程度の積層板の作成を検討した。母材となる樹脂は、TriA-X ; ISAS-TPI = 1 : 2 のブレンドとした。まず、積層方法として、まずポリイミドブレンドフィルムを作成し、このフィルムと配向 CNT シートを交互に積層、ホットプレスで含浸・成形させるレジフィルムインフュージョン (RFI) 方式を検討した。この方法により作成した複合材料の断面観察を行ったところ、CNT の層と PI フィルムの層がはっきりと分かれており、含浸が不十分であることが確認された。この原因は PI の溶融粘度が高すぎたためと思われる。次に、配向 CNT シートにポリイミド溶液を含浸、乾燥させたプリプレグ方式を検討した。プリプレグを 5 枚積層し、ホットプレスで成形したところ、断面 SEM 観察により、厚さ約 0.1 mm の配向 CNT/ポリイミド複合材においても CNT 繊維間に PI 樹脂が十分入り込んでいることが確認された (図5)。

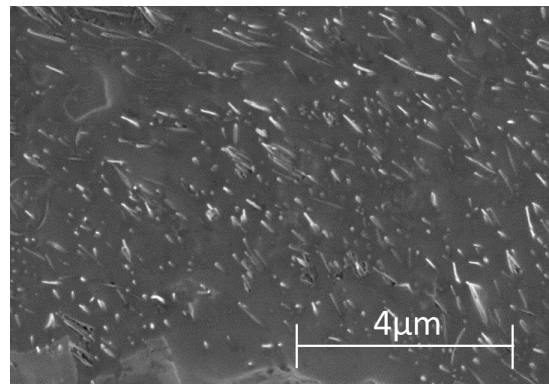


図5 配向 CNT/ポリイミド複合材 (5 枚積層、厚さ約 0.1 mm) の断面 SEM 写真

4.5 まとめ

レジフィルムインフュージョン (RFI) 方式でポリイミドフィルムと配向 CNT シートを交互に積層しモールド成形を行ったが、溶融粘度が高いため含浸不十分で樹脂層と CNT 層が分離していた。

配向 CNT シートにポリイミド溶液を含浸後、溶媒を乾燥除去したプリプレグを製作し、これを数枚重ねてモールド成形したところ、厚さ約 0.02~0.1 mm の配向 CNT/ポリイミド複合材を製作することができた。

配向 CNT/ポリイミド複合材は樹脂単体に比べ大幅な引張強度・弾性率の向上が見られた。

ガラス転移温度は樹脂単体に比べわずかに上昇した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計1件)

瓦林亘(青学大院) 小笠原俊夫(農工大)
石田雄一(JAXA) 久保田勇希(JAXA) 文淑
英(JAXA) 小川武史(青学大) 配向カーボ
ンナノチューブ/ポリイミド複合材料の力学
特性、第7回日本複合材料会議(JCCM-7)
2016年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 雄一 (Ishida Yuichi)
国立研究開発法人宇宙航空研究開発機
構・航空技術部門・主任研究開発員
研究者番号：20371114

(2) 研究分担者

小笠原 俊夫 (Ogasawara Toshio)
東京農工大学・工学研究院・教授
研究者番号：20344244