

Application News

No. A474

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

TG-FTIR によるポリイミド CFRP の分析

Analysis of Polyimide CFRP by TG-FTIR

炭素繊維複合材料（炭素繊維強化プラスチック：CFRP）に使用される樹脂としてはエポキシ樹脂が一般的ですが、耐熱性に限界があるため、耐熱性の高いポリイミド樹脂を用いた CFRP が開発されています。ここでは、熱可塑性ポリイミドと熱硬化性ポリイミドをマトリックスとし、炭素繊維に含浸させてシート状にした複合材料の中間素材であるプリプレグを TG-FTIR を用いて分析した結果をご紹介します。

S. Takeuchi A. Naganishi

■ ポリイミド複合材料

Polyimide/ Carbon Fiber Composites

エポキシ樹脂を母材とする CFRP は耐熱性が 120 °C 程度のため高温部材に適用することができません。より耐熱性に優れた CFRP としてポリイミド樹脂を用いた研究が進められていますが、加工性に課題があるため熱可塑性にするなどの方法が検討されています。ここでは熱可塑性および熱硬化性ポリイミドのプリプレグを TG-FTIR で分析し発生ガスの定性を行いました。

（試料提供：宇宙航空研究開発機構（JAXA）航空本部 複合材料技術研究センター様）

■ TG-FTIR システム

Composition of TG-FTIR System

測定に用いた装置の外観を Fig. 1 に示します。示差熱・熱重量同時測定装置（DTG-60）とフーリエ変換赤外分光光度計（IRAffinity-1）をガスセルおよび導入パイプによって接続したシステムです。



Fig. 1 TG-FTIR システムの外観
Overview of TG-FTIR System

Table 1 装置および分析条件
Instrument and Analytical Conditions

FTIR	Instrument	: IRAffinity-1/IRTracer-100
	Resolution	: 8 cm ⁻¹
	Accumulation	: 10
	Interval	: 30 sec
	Detector	: DLATGS
DTG	Instrument	: DTG-60
	Heating Rate	: 20 °C/min
	Hold Temperature	: 800 °C
	Atmosphere	: N ₂

■ 分析結果

Results

熱可塑性および熱硬化性ポリイミドプリプレグ各 36.8 mg, 30.9 mg を Table 1 に示した条件で測定を行いました。Fig. 2, 3 は各試料に対する TG-DTA 曲線です。いずれの DTA 曲線にも、250 °C 付近にガラス転移が見られます。また、TG 曲線より 200 °C ~ 400 °C 付近（500 ~ 1000 秒付近）に微量な重量減少が見られます。さらに TG 曲線より 550 °C 付近（1500 秒付近）から大きな重量減少を伴う分解が始まっています。この分解開始温度は耐熱性の指標となり、熱硬化性の方が高くなっています。

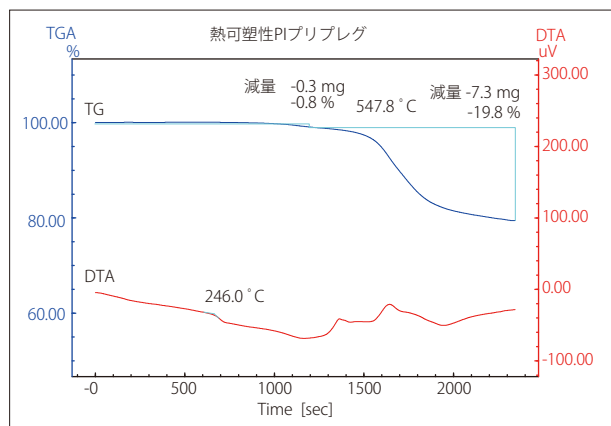


Fig. 2 熱可塑性ポリイミドプリプレグの TG-DTA 曲線
TG-DTA Curves of Thermoplastic Polyimide Prepregs

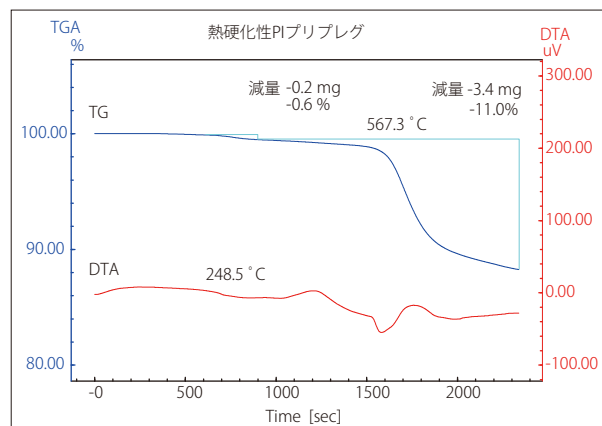


Fig. 3 熱硬化性ポリイミドプリプレグの TG-DTA 曲線
TG-DTA Curves of Thermosetting Polyimide Prepregs

Fig. 4, 5 には、各試料の赤外スペクトルの 3D 表示を示します。TG 曲線の前半部で見られる微量の重量減少に相当する成分を特定するため赤外スペクトルの解析を行いました。Fig. 4 ①、および Fig. 5 ②の矢印で示した位置における赤外スペクトルについて検索を行った結果を Fig. 6, 7 に示します。Fig. 6 の結果より、①における発生ガスはフタル酸エステルの可能性が考えられます。また、Fig. 7 で良好な一致を示した NMP (N-メチル-2-ピロリドン) は熱硬化性ポリイミドを溶解させるために用いられた溶媒に相当します。NMP が残留していると成形時にボイド(空隙)になるだけでなく、ガラス転移温度を下げてしまうので、残留 NMP の確認に TG-FTIR は有効です。

なお、後半部に発生するガス成分として、Fig. 5 ③における赤外スペクトルを検索しました。Fig. 8 からわかるように CO₂、CO に加えてフェノールが認められます。これらは芳香族ポリイミドの分解物と予想され、Fig. 4 の熱可塑性ポリイミドにおいても同様に確認できました。

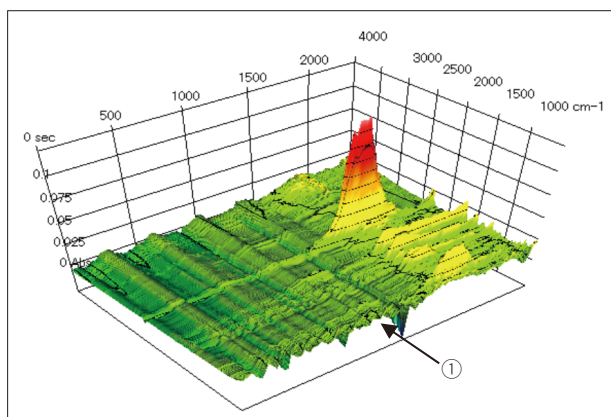


Fig. 4 熱可塑性ポリイミドプリプレグの赤外スペクトル 3D 表示
3D Display of IR Spectrum of Thermoplastic Polyimide Prepreg

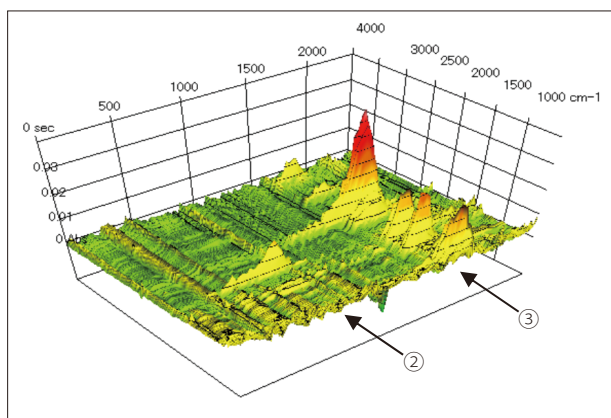


Fig. 5 熱硬化性ポリイミドプリプレグの赤外スペクトル 3D 表示
3D Display of IR Spectrum of Thermosetting Polyimide Prepreg

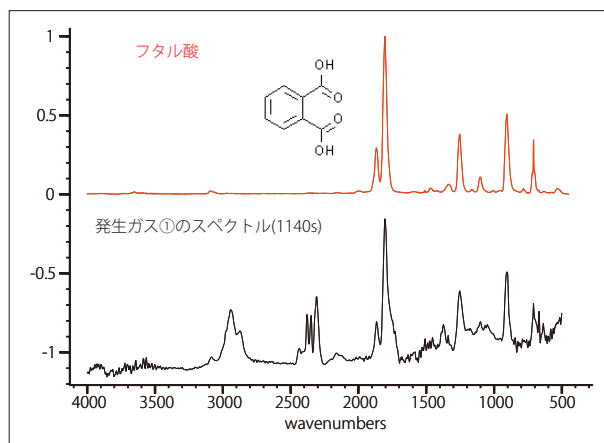


Fig. 6 発生ガス①の検索結果(フタル酸)
Search Result of Generated Gas ①

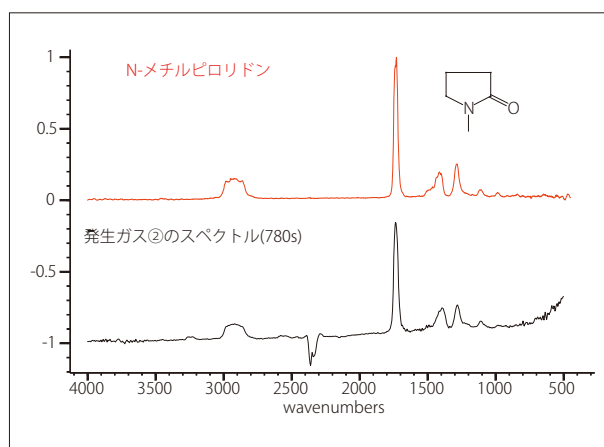


Fig. 7 発生ガス②の検索結果(N-methylpyrrolidone, NMP)
Search Results of Generated Gas ②

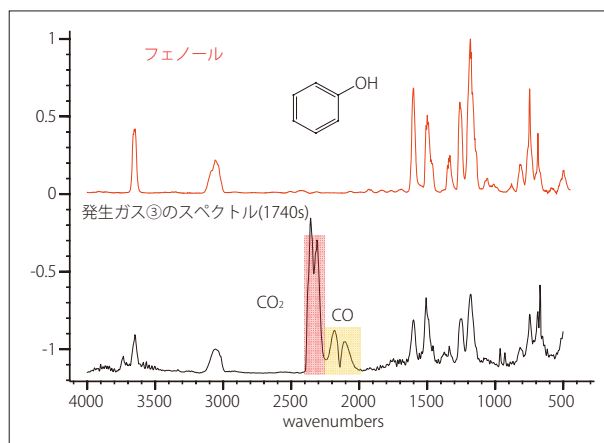


Fig. 8 発生ガス③の検索結果(フェノール)
Search Result of Generated Gas ③