

宇宙航空材料・ポリイミドへの期待

文部省 宇宙科学研究所 飛翔体開発課 横田力男

1) 先端材料としてのポリイミド・開発の系譜

ポリイミドは、80年代を境に耐熱・耐環境性の高い高性能素材として電子機器をはじめとした先端技術に重要な役割を担い、ますます多くの産業分野に技術展開が期待される真の先端高分子材料である。しかし1960年代にKAPTON-Hフィルムとして商品化されてから約20年は航空宇宙分野の特殊材料としての使用に限られていた。このようなポリイミドの歴史的経過を、化学構造と物性から見ると3つの流れに大別される。第一には、KAPTONのような幾何学的平面構造を持つピロメリットイミド環やユーピレックス-Sのようなセミアフレキシブルなビフェニルイミド環を各種の芳香環で結合した芳香族ポリイミドは化学構造に帰因した耐熱、耐環境性に加えて面内配向のような高次構造制御により低熱膨張性や寸法安定性の高い膜材料としての高性能発現を可能にしたことである。今日では製膜条件との関係を含め膨大な報告がなされ、一段落したかにみえる(1-2)。第2は、この流れの中から機能としての電気的あるいは光学的性質と関連した透明性や低誘電特性の改善としてある(3)。単位構造中の水素原子のフッ素原子への置き換えやナノ構造化、あるいは分子間CT構造から着色の要因としてあげられる芳香族イミド環や芳香環をシクロヘキサンのような脂環構造へ置き換える試みとしてあり、透明性脂環ポリイミドの研究が活発に展開されていることである(4-5)。そして最後は、ガラス温度が200-250°Cと中程度の耐熱性をもつ真の熱可塑性ポリイミドの開発である。KAPTONのモノマーであるオキシジアニリン(ODA)でさえも実験室で合成していた昔とは言わず、つい最近までポリイミドのモノマーは一部のジアミンを除いて簡単に入手することが難しかったため、いわゆる分子設計を実地に試すことの障害となっていた。しかし近年、第2の流れともからみ酸無水物モノマーも含めて国内、外から多様なモノマーが入手可能になったことから、これらを用いて数多くのポリイミドの合成が試みられ、長い間唯一、汎用ポリマーに近い熱可塑性ポリイミドであったULTEMに新たな熱可塑性PIの登場を期待できる状況ある(5-6)。

一方、付加型ポリイミドを耐熱性複合材料のマトリックス樹脂として用いる研究はスペースシャトルの登場以来、米国でPMR-15やThermidを中心に精力的にすすめられ、1980年後半には日本でも次世代産業技術として開発研究が実施された(7)。しかし成形条件の厳しさに加えて社会的状況も変化し宇宙機器への使用は未だに実現されず、僅かにPMR-15が日本版スペースシャトルHOPEのCFRP製垂直尾翼のマトリックス樹脂として

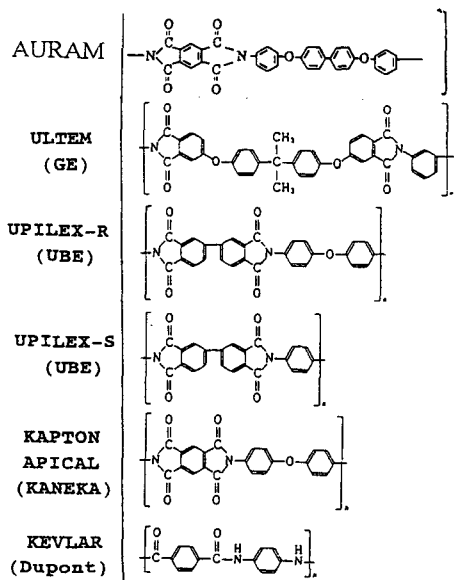


図1、宇宙材料として利用されるポリイミド

Multilayer Polyimide Thermal Blanket Composition for EPEX

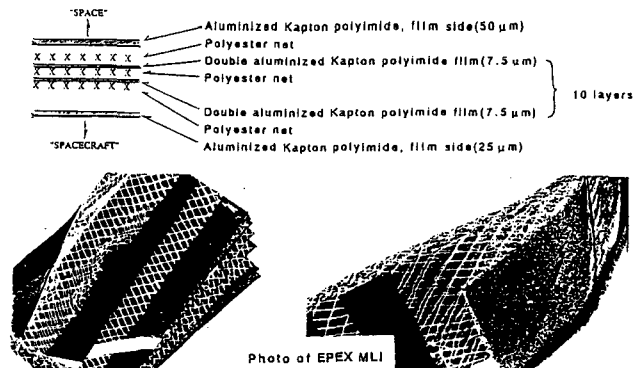


図2、熱保護膜 (MLI) PIの構成図

採用される状況に留まっている。それでも先に述べたポリイミドの開発の流れのなかでモノマーや付加末端基の選択が大幅に広がり、次世代超音速機(SST)の国際共同開発もすすむなかでようやく新たな段階に入ったと思われる。多くの高分子材料の中でポリイミドが有つ優れた特性は、開発当初の航空宇宙材料として厳しい特殊環境における高度な信頼性に応える結果としてあると思われる(8-9)。そこで本稿では宇宙航空材料へのポリイミドの利用状況を概観し先端材料としての新たな可能性を検討する。

2) 航空・宇宙環境

航空も宇宙も地上から離れるという点では大差はないが、濃密な大気で覆われた20-30kmまでの航空機の環境と超高真空の宇宙環境ではかなり異なる。使用環境を熱環境からみると航空機ではエンジン部分と飛行速度マッハ2.0以上の空力加熱による翼が代表的部位で、宇宙機器ではスラスタ近傍と太陽光直下の構造体表面が代表例である。しかし何れも高温環境にいくつかの複合条件、即ち航空機では雨や霧による湿熱や燃料、燃焼ガスによる膨潤と化学劣化が問題となる。吸湿性は寸法安定性や層間剥離と関連して宇宙でも問題となるが、それ以上に重要なのが紫外線や放射線、原子状酸素等と-150°C～+130°Cの温度サイクルによる熱歪みの加わった複合環境劣化である。紫外線に加えて原子状酸素による劣化が無視出来ないスペースシャトルや宇宙ステーションの飛ぶ低軌道(LEO)と、宇宙方射線の比重の増す静止衛星軌道(GEO)では材料選択の条

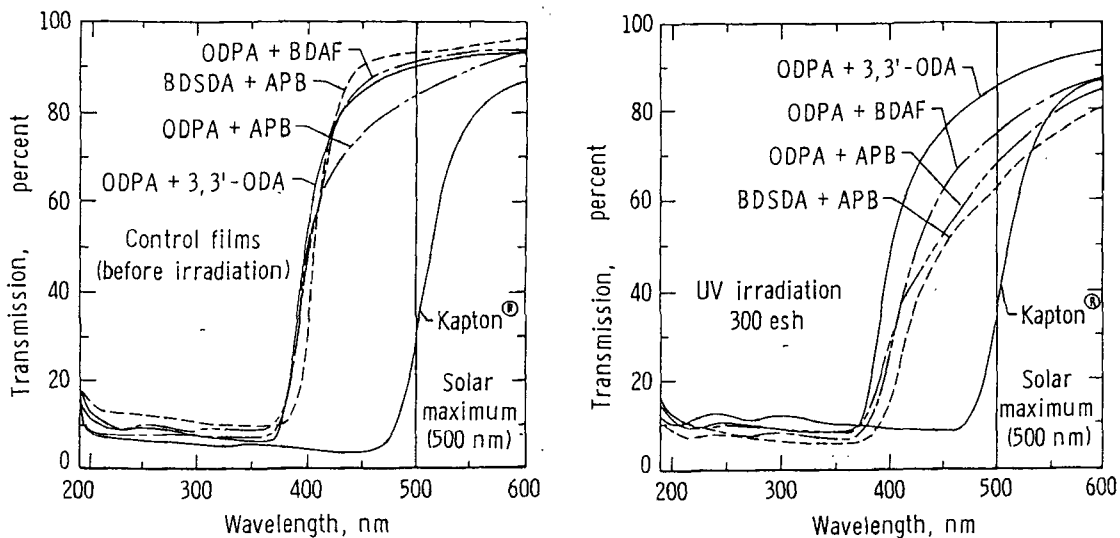


図3、透明性PIフィルムの紫外線劣化による吸収率変化

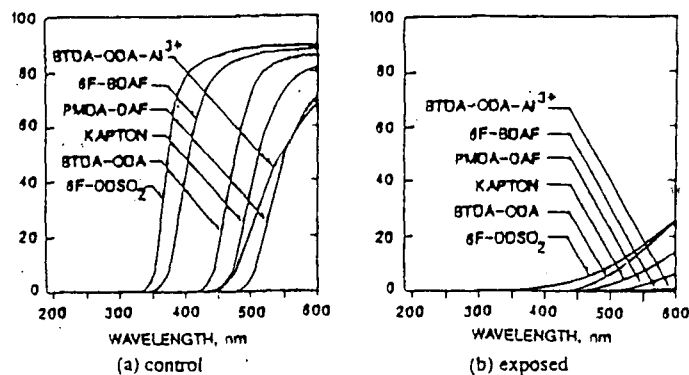


図4、宇宙空間に10カ月曝されたELDF搭載各種PIフィルムの吸収率変化

件が変わる(10)。また直径1mm以下の物質との衝突の確率が100m²当り年間0.1回と大きくLEOでは、材料に高韌性も求められる。

3) 宇宙飛翔体の熱保護膜(MLI)・ポリイミド

高分子材料は軽量であるため要求性能さえ満たされれば膨大な打ち上げコストのかかる宇宙飛翔体や宇宙構造物の構造材料として極めて有利な材料である。スペースシャトルが回って半世紀近くが経過し、今では多くの高分子材料が宇宙用材料として使用されている。なかでもエポキシ樹脂とポリイミドは最も用途展開が進む高分子材料で、現在飛んでいる人工衛星の殆ど全ての主構造は繊維強化エポキシ樹脂複合材料で構成されている。エポキシ樹脂が高分子の最大の利点である軽量性を生かしつつ高強度炭素繊維を強化材に用いて高強度化されその上プラスチックの弱点とされた不安定要素（信頼性のなさ）を克服して宇宙材料としての用途を広げたのに対して、ポリイミドは他の高分子材料にはない優れた材料特性（耐熱、耐宇宙環境性）から用いられていることが特徴である(11)。

ポリイミドは図1のKaptonやUpilexのように主鎖が剛直な芳香環とイミド環からなるためにT_gが高く、200°Cを越える高温でも長時間の連続使用に耐える。ポリイミドの太陽光や放射線に対する安定性も耐熱性同様に化学構造の芳香複素環に基づく。アポロ計画の月探査機にMLIとして使用されたKAPTONの開発はこのような宇宙空間の耐環境性を念頭においた結果と推測される。このようなポリイミドの宇宙材料としての代表例は宇宙船の熱保護膜（フレキシブル サーマルブランケット、MLI、図2）で科学雑誌などで見かける人工衛星や月着陸船の周囲を覆う金色に輝く膜がこの熱保護膜（MLI）である。通常MLIは図2に示すようにポリイミドやポリエステル（Dacron）の10-50μmのフィルムにAlやGoldなどの金属を数百オングストローム蒸着させたものを基本単位とし制御する熱環境によって多層で構成される。膜間はDacronネットを用いて熱的に分離されるため何重にも重なった魔法瓶のような役割をする。このシステムは人工衛星内部を常に運用適正温度に保つことを目的としたもので衛星外部からの太陽光照射による熱の流入と搭載機器から発生する熱放射をMLIによってうまくコントロールすることにある。MLIの原理は個々の金属蒸着膜の熱放射特性がフィルムの可視部の太陽光吸収率 α と半球放射率 ε に関係し、表面の温度はこの比によって決まることに基づいている。KaptonやUpilex-Rなど芳香族ポリイミドフィルムは、可視部に吸収端があり着色しているので α はおおきいが耐熱性が高いのでMLIの最外層に用いることができる。図2の50μm Kapton MLIの場合では α/ε は0.55となり表面温度は100°C以下にとどまって長期の使用に耐える。Dacron MLIでは $\alpha=0.2$ と小さいが $\alpha/\varepsilon=0.2/0.05$ と大きく表面は120°Cとなって最外層への使用はできない。これらのポリイミドMLIは毛布のようなキルト状の多層膜で構成され軽量で複雑な形状の人工衛星にも装着が容易なことが多くのスペースクラフトに用いられる由縁である。スペースシャトルのペイロードベイドアには反射率の高い金蒸着Kaptonを最外装にして20層からなるMLIが使用されている。1995年に打ち上げられたSFUには図2のようなAl蒸着KAPTON型PIが、1993年打ち上げられたX線天文衛星“あすか”にはUpilex-RのMLIが国産ポリイミドとして初のフル実装されている。一般に高分子フィルムは劣化すると二重結合が増し着色する。MLIに求められる特性には初めから色のないフィルムでしかも宇宙空間で劣化して α/ε などの光学定数が変化しないことが要求される。透明性芳香族PIにはF含有ポリイミドなどの研究がなされている。脂環PIは耐紫外線性が問題となろう。図3は透明性PIフィルムの可視部吸収率の電子線照射前後の変化である(12)。図4はLEOで10カ月宇宙曝露されたLDEFの高分子フィルムの吸収率変化である。先に述べたようにLEOの劣化要因には原子状酸素が無視できずPIも激しく劣化する(13)。これにはFやSi、Pなどの導入が有効である。

3) フレキシブル宇宙大型膜構造物への応用

ポリイミドの耐環境特性を最大限に活かした宇宙材料の用途は、最近話題のフィルム膜構造物である。宇宙空間で展開し大面積の軟構造物となるフレキシブルソーラーアレイは将来の大規模太陽発電への道を開く重要な開発技術である。図5は、SFUのポリイミドフィルム製ソーラーアレイである。フィルムを張る中央の

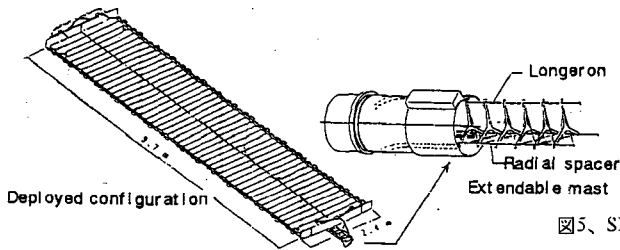
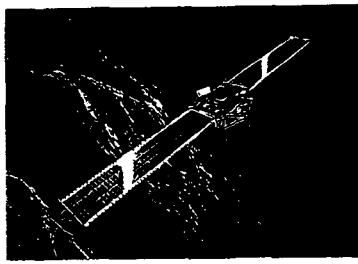


図5、SFUのポリイミドソーラーアレイ概念図

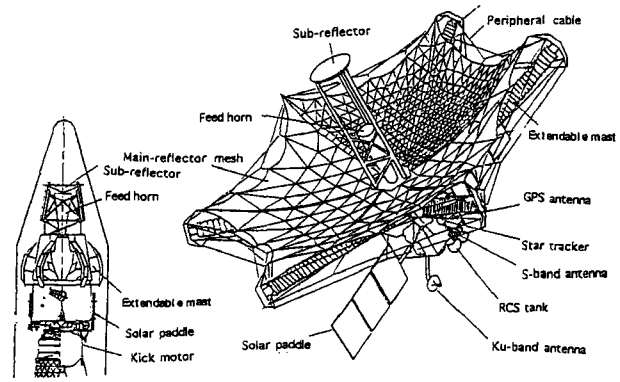


図6、MUSES-B 宇宙パラボラアンテナ

張力部材にはプラスチックのひずみエネルギーを利用した伸展構造物のマストが用いられている。太陽電池を張り付けた基盤の膜材は2.4m幅のUpilex-Sが40cmの短冊状になって折り畳まれ、マストによって展開すると9.7mx2.4mのフレキシブルソーラーアレイとなる。ヨーロッパ共同体のリモートセンシングサテライトERS-1のソーラーアレイもこの方法が採用され2.4mx12mのKaptonに22,260個の高性能太陽電池とりつけられ最大1kwの電力が得られるよう設計されている。大型構造物を宇宙空間で収納・展開する技術は制約の厳しい宇宙への輸送手段との兼ね合いのなかで極めて重要な技術である。図6は昨年打ち上げられた6,000本の高強度ケブラー149繊維で構成される直径8mの宇宙パラボラアンテナ (MUSES-B、はるか)も直径2.2mのロケット先端部に収納され宇宙で展開された。これら展開型軟構造物は太陽発電技術などの近未来の宇宙ステーションや大型且つ高性能化するスペースクラフトなどのソーラーアレイとして最も技術開発の高い分野で高分子材料のなかで宇宙環境性に優れたポリイミドへの期待は大きい。現在のソーラーアレイはシリコン系接着剤を介してシリコンセルと接着され、発電された電力はアレイの端部にあるPI製FPCをとうして母船に供給される。したがって膜材に要求される物性は寸法安定性が高く高強度・高弾力で裂けにくいことであるがPI接着剤や加工性の良い熱可塑性PIが登場すれば技術的選択はいっそう深まると思われる(11,14)。

4) 耐熱性付加型ポリイミド樹脂(7)

付加型ポリイミド複合材料は、スペースシャトルの大気圏再突入時の空力加熱から機体構造を護る耐熱材料として開発された。要求耐熱性316°C、500時間は、Tgが250C前後のBMIでは厳しく、さりとて縮合型ポリイミドでは構造材料としての成形が難しい。80年代はじめに試みられた多くの付加型PIのなかでNASAのPMR-15が現在でもその代表例である。PMR-15の原料モノマの、芳香族テトラカルボン酸誘導体とMDAはこのままでは縮合型ポリイミドになるが、これにナジック酸誘導体を適当な比率で混合して付加型としたものである。これは耐熱性樹脂のもつ難溶性を3種の原料をそのままアルコールに溶解させ、強化繊維に含浸させプリプレグすることで巧みに逃れている。硬化反応は、PMR、Poylmerization of Monomer Reactantsの名のように積層したプリプレグに含浸されたモノマーが加熱成形中にイミド化しポリイミドオリゴマーとなり、ついでナジン酸末端が付加反応・硬化する形で進行すると説明される。PIオリゴマーの平均分子量は1500程度で、イミド化反応は、水とアルコールを副成し200°C付近で進行する。架橋に進むナジック酸末端の付加反応は316°Cの高い温度で起こり、原理的には揮発物のない状態で最終成形できることがPMR-15の特徴である。このように耐熱性を犠牲にすることなく加工性を付与出来るPMR型の開発が様々の付加型ポリイミドを誕生させている。LARC-160は、アミンを液状の多価アミンに代えることにより溶剤のアルコールを不要とした一方、Themnid 600 は付加型末端基をアセチレンとして耐熱性を更に向上させている。末端基ni

はシクロヘキセン、マレイン酸、メチルナジン酸、N-プロパギル酸等も用いられ耐高温酸化性をフッ素化合物を導入して向上させたもの(PMR-II)も報告されている。しかしPMRタイプの樹脂は、最上級の耐熱性を目

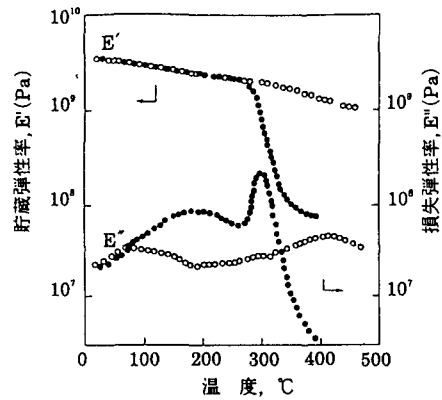


図7、イミド環の異なる2種のPIフィルムの動的粘弾性変化

指した故に化学構造は剛直で、BMI以上に樹脂の流動性が悪く、成形には高温、高圧を必要とする。先にも述べたようこのクラスの付加型マトリックス樹脂はスペースシャトルのAl合金からなる機体構造に再突入時翼表面のシリカタイルからの熱流入を緩和し構造重量の削減をねらったものである。宇宙も経済性が前面にかがげられる時代となり、厳しい成形条件に加えて高度な信頼性を要求される宇宙機に実機として使用されるための障害は大きい。近未来に全面再使用型単段式宇宙往還機の開発を控えその成否をにぎる技術目標である(7,15)。

5) 分子運動の温度依存性からみたPIの分子設計と亜音速機(SST)翼材CFR-PI

図1のフェニルエーテルで連結された $T_g=428^\circ\text{C}$ のピロメリットイミドと $T_g=303^\circ\text{C}$ のビフェニルイミドのPIの T_g におけるの 125°C の温度差はどこから来るのだろうか。これにはUpilex型PIをみると2つのイミド環は一重結合で分けられ、主鎖の回転運動が可能となって屈曲性が増したと説明される。汎用な非晶性高分子のガラス温度前後における弾性率の変化は3桁を越えこの温度の数10度高温で熔融粘度は 10^5Pa 程度に下がり成形可能となる。 T_g の低いこれらの高分子は僅かの張力をかけながら行う動的粘弾性測定中に、しばしば試験片の軟化により T_g の高温側の測定が難しいほど流動する。図7に示す耐熱性PIの一つのUpilex-R型はそれらの汎用高分子のように 300°C 付近で弾性率 E' が大きく低下しており T_g を越えると一応「軟化」する。一方、エーテル酸素を除いて単位構造に屈曲点を含まない棒状構造をとるKapton型PIでは T_g 前後の E' の変化はごく僅かで T_g を越えてもフィルムの形態はほとんど変化しない。しかしUpilex R型PIの「軟化」は汎用高分子に比べると小さく T_g の高温側でもフィルムの形態を保持することから分かるように一般的 T_g の概念から異なる。この粘弾性挙動は、他の耐熱性芳香複素環高分子も含めた特徴的な現象でゴム状流動を抑制する分子間秩序の存在や高温架橋などに帰因する。つまり仮に T_g より十分高温にしても高分子が熱劣化しない場合でも流動性は期待しにくいことを意味し、高温熔融成形は困難なことを示す。

日本とアメリカを3時間で1日2往復する前提で計画が進む国際共同開発機(SST)は巡航速度マッハ2.0-2.2が必要で、その主翼表面は $200-220^\circ\text{C}$ になる(図8)。熱可塑性PIで $T_g=250^\circ\text{C}$ のPIはこの条件に近い。最近、剛直性基と屈曲性基の割合を変えて T_g や T_m を調節する試みから開発されたAURAMも候補にあげられている(9,16)。PIの単位構造中の芳香環の連結基、 $-X-$ を変化させた時のPIの T_g 変化ではピロメリットイミドとイミド芳香環が一重結合で連結されたビフェニルイミドでは、 X を連結基なしにしたPMDAで $T_g=271^\circ\text{C}$ を有するものが主鎖の回転可能なBPDAで 36°C 、 T_g が低下する。一方、 X を $-\text{CO}-$ から $-\text{S}-$ へと屈曲性を増加させるとPMDA系で 54°C 、BPDAで 36°C 、 T_g が低温に移る。AURAMに付加型構造を導入したPIXAも次に示すNASAのPETI-5と比較検討されている(5,16)。

ここでPIに比べ耐熱性のやや低い芳香族熱可塑性樹脂CFRPの機械的性質をエポキシ樹脂と比較すると耐熱性熱硬化性樹脂に比べれば成型条件が確立されているエポキシ樹脂でも層間せん断破壊靱性(GHC)は可塑性樹

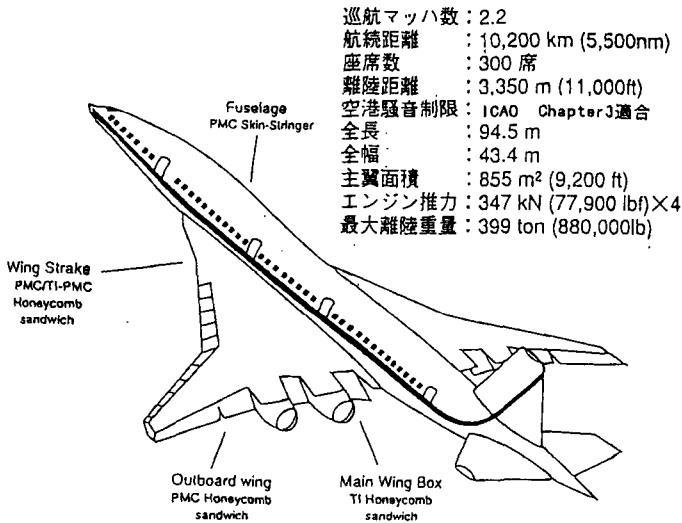


図8、亜音速国際共同開発機の概要と使用材料

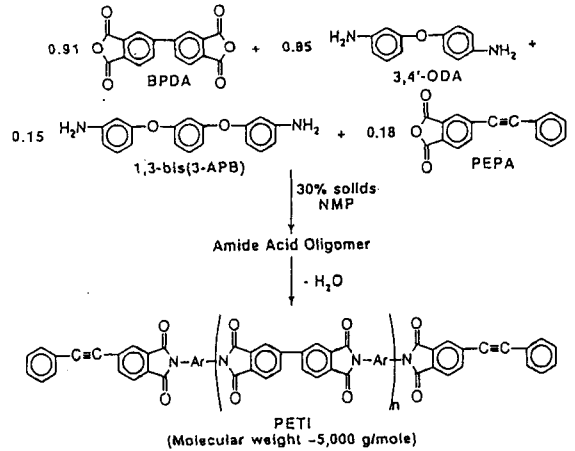


図9、PETI-5の合成スキーム

脂の20%以下である。このように靱性を付与することも耐熱性熱硬化性樹脂のもう一つの課題である。この目的で開発されたPETIの合成スキームである。PETIはPMR-15の末端基のナジン酸に比べ耐酸化性の高いフェニルエチニル末端をもち、直鎖状PIに近い分子量5,000の付加型PIで1本の高分子鎖中で末端付加・網目、主鎖高分子靱性と役割分担を狙った最近の熱硬化性樹脂開発の一つの方向を示す樹脂である(17)。しかし分子量を5,000としても高温流動性がなければこの試みは破綻するゆえに分子構造は図4の4種のようにT_gは300°C以下の主鎖構造が前提となる(7)。

6) 宇宙航空材料としての新規PIへの期待

すでに述べたように付加型PIで最も耐熱性の高いPMR-15は表面CFRPと桁やリムなどCFRPの構造要素との一体成形技術の開発などから軽量化が実証され実機へのハードルを越えたとみえ、またSST主翼表面への熱可塑性PIの適用も長期評価試験に入り具体的検討が進められている(16)。図10は耐熱性付加型PIの問題点を項目別にまとめたものである。300°Cを越える使用温度と熱安定性を付与する方法は主鎖構造には分子量分布の狭いオリゴマーの合成法の開発とT_gが高くかつ高温流動性を兼ね備えた分子構造を見いだすことにある。この問題を解決してくれる可能性の高いモノマーとしてジフェニル型PIの異性体*a*-BPDAが注目される。これを用いたPIは図11のようにT_gの高温側では流動性が非常に高く、かつT_gまでの温度依存性は*s*-BPDAより優れた耐熱性を有する(18)。*a*-BPDA/4,4'ODA;3,4'ODAに末端基として耐酸化性の高いPEPAを用いた付加型PIは高流動性と高いT_gおよび耐酸化性のマトリックスPI樹脂として検討されている。

図10、熱硬化性樹脂の構成と諸因子

項目	効果	課題	
主鎖構造	剛直性の増加 フッ素化 高分子量化 分子量分布の狭小化	耐熱の向上 耐熱の向上、高流動性 耐熱の向上 流動性の改善	流動性の確保 経済性、安全性 流動性の確保 合成法の開発
側鎖	-CH ₂ 化 -CF ₂ 化 -C ₆ H ₄	物理的耐熱性の向上・溶解性 物理的耐熱性の向上・溶解性 物理的耐熱性の向上・溶解性	熱安定性の低下 経済性 合成法
末端基	マレイン酸・MA ナジン酸誘導体・NE ビニルアニリン・V-CAP アセチレン・APA フェニルエチニル・PEPE バイフェニル・BEC	易反応性 高反応性 高反応性、耐熱性 耐熱、耐酸化性の向上 耐熱、耐酸化性の向上 耐熱、耐酸化性の向上	耐熱性の低下 耐熱性の低下、反応制御、安定性 難反応制御 流動性の確保 合成法の開発 合成法の開発
添加物	反応性芳香族素環 溶剤	高流動性、易成形性 易積層性	耐熱性の確保 成形条件、ガイド

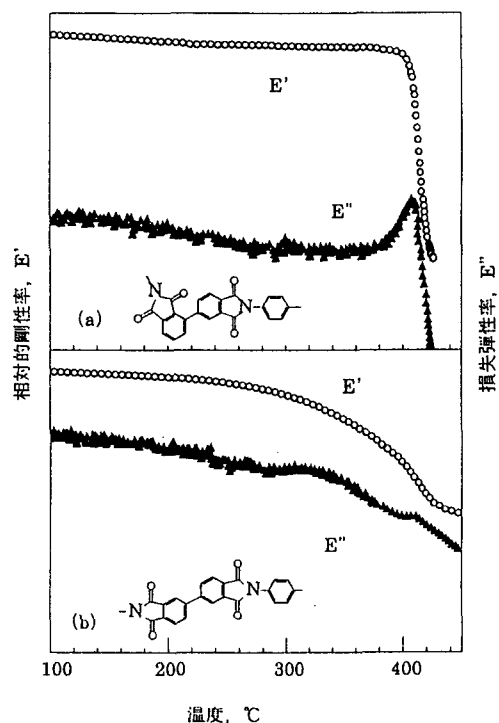


図11、a-BPDAを用いたPIとS-BPD-PIとの粘弾性挙動

参考文献

- 1) R. Yokota, Photopolyimides, Chapter 3, ed.by K.Horie and T.Yamashita, TECHNOMIC (1996)
- 2) Polyimides Fundamentals and Applications ed.,by K.L.Mittal and M.K.Ghosh
- 3) 安東慎治、ポリイミド最近の進歩1995、p11、横田、長谷川編、レイテック社、1996
- 4) T. Matsumoto et al, Proc. of 2ne China Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, 1998.10.12-13
- 5) 太田正博、新素材、1997,1 p6 (1997) 日本工業出版
- 6) 施 沢民ら、第7回日本ポリイミド研究会要旨、1998年11月26日、日本ポリイミド研究会
- 7) 横田 力男、強化プラスチック、43巻、No.6、p205、No.9、p14 (1997)
- 8) 水野 宏、先端材料技術第156委員会 研究会要旨、1997, 7 学術振興会
- 9) 平成9年度' 次世代航空機等調査開発成果報告書、日本航空宇宙工業界
- 10) R.Yokota, Proceedings of 7th Int. Sympto. on Materials in a Space Environment, p (1997) ESA/ONERA
- 11) R.Yokota, Proceedings of 1st Oxford Kobe Materials : Aerospace Materials, St Catherine's College Kobe Institute, 1998.9
- 12) A.K.St.Clair et.al, SAMPE J, July/Aug. p28 1985
- 13) NASA CP3134 Part1-3 (1992)、CP3164 Part1-2 (1992)、CP3194 Part1-3 (1993)
- 14) Y.Shibayama et.al, Proceedings of the Eur. Space power Conf., Florence, p135 Italy 1991
- 15) 横田力男、高分子学会誌、vol.45, No.1, p14, (1996)
- 16) 耐熱複合材料の長期耐久性に関する調査報告書、次世代金属、複合材料開発協会/日本航空宇宙工業界、1998年3月
- 17) T.H.Hou et al., J. of Composite Mats., vol.30, No.1, p109 (1996)
- 18) 泉水伸幸、長谷川匡俊、横田力男、ポリイミド最近の進歩1997、レイテック社