

# 非対称構造新規熱可塑性ポリイミドの耐放射線性評価

○岩田稔（九工大）、宮内雅彦、石田雄一、横田力男（JAXA）

## 1. 目的および背景

現在、世界中で巨大膜を展開することによって建造する、宇宙軟構造物による宇宙開発が計画されている。例えばインフレーターによる宇宙機・宇宙構造物、ソーラーセイル、および太陽発電衛星などが挙げられ、現在、宇宙航空研究開発機構ではソーラー電力セイル計画の一環としてソーラーセイル電力セイル実証機「Ikaros (Interplanetary Kite-craft Accelerated by Radiation Of the Sun)」が計画されている。これら宇宙機の巨大膜には重量等の観点から、高分子膜を使用するが、この時、使用する高分子膜には高い耐宇宙環境性だけでなく、巨大膜を製作するため熱可塑性が必要となる。熱可塑性を発現させるためには分子構造に屈曲性を持たせる必要があるが、従来の材料は屈曲性を持たせるために導入した化学結合が耐放射線性を低下させてしまうので、高い耐放射線性と良好な熱可塑性との両立は未だに実現できていない。

本研究では、良好な熱可塑性を有しながら耐放射線性に優れる材料を合成し、その耐放射線性を評価することを目的としている。

## 2. 放射線環境

材料を宇宙環境で利用するためには、事前に耐宇宙環境性を評価しなければならない。耐宇宙環境性と一口に言っても、様々な評価項目があるが、ここでは特に耐放射線性について取り上げる。

宇宙空間では低エネルギーの放射線ほど多く存在し、ソーラーセイル膜材のように、極力薄い材料を使用しなければならないミッションにおいて、これらの低エネルギー放射線の影響が支配的となる。

本研究では、静止衛星軌道 10 年分の吸収線量に相当する 100 MGy を目標とする。

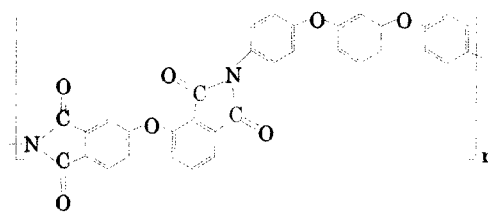
## 3. 実験方法

### 3. 1 試料および実験装置

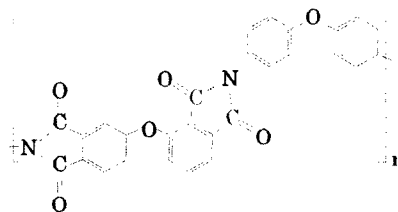
本研究では 3 種類のポリイミドフィルム、Kapton<sup>®</sup>-HN(東レ・デュポン)、Pixeo<sup>®</sup> TP-T(カネカ)、および非対称構造を有する新規熱可塑性ポリイミドを合成・製膜して使用した。膜厚はそれぞれ 25  $\mu\text{m}$ 、25  $\mu\text{m}$ 、および 7  $\mu\text{m}$  である。新規熱可塑性ポリイミド

には図 1 に示す化学構造を持つ 2 種類のポリイミドフィルムを合成・製膜して用いた。

a-ODPA/1,3,4-APB は溶媒に酸二無水物とジアミンを溶解させて得られるポリアミド酸溶液をガラス板に流延・乾燥させ、その後、150°C/0.5h+200°C/0.5h+250°C/0.5h でイミド化し、製膜した<sup>1)</sup>。また a-ODPA/4,4'-ODA は同様の手順で得たポリアミド酸溶液を急速イミド化し、その後、溶媒に溶かした PI 溶液をポリイミド膜を基材として塗工し、150°C/h+190°C/h+250°C/h 乾燥して製膜した。



(a) a-ODPA/1,3,4-APB



(b) a-ODPA/4,4'-ODA

図 1 合成・製膜した新規熱可塑性ポリイミド

本研究では放射線源として陽子線を利用した。陽子線照射は日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所のタンデム加速器で実施した。試料はヒートシンク上に設置され、 $2.6 \times 10^{-4}$  Pa 以下の圧力で照射された。Kapton<sup>®</sup>-HN、Pixeo<sup>®</sup> TP-T、および a-ODPA / 1,3,4-APB は約 60°C で照射したが、a-ODPA/4,4'-ODA は 100 MGy の照射を実現する為に試料台を液体窒素で冷却して照射を実施した。試料温度は熱電対で計測し、約 60°C で照射したが、一部の試料は接触が上手くいかず高温となり、試料が固着した。これらの固着した試料は評価試料から取り除いた。照射後、試料を取り外し、大気中で機械特性によって耐放射線性を評価した。

照射したポリイミドフィルムの機械特性の測定に

は引張試験機（オリエンテック TENSILON UTM-II）を用い、試料サイズは 3 mm×30 mm、チャック間距離 20 mm、クロスヘッドスピード 5 mm/min とした。

### 3. 2 評価結果および考察

図 2 に a-ODPA/1,3,4-APB の陽子線照射後の機械特性変化を示す。50~60 MGy の照射によって、従来の熱可塑性ポリイミドの破断伸びは初期値の 52%まで減少した。一方、a-ODPA/1,3,4-APB は初期値の 21%まで減少している。研究室試作の新規熱可塑性ポリイミドの機械特性は製品フィルムに比べて大きくばらつく傾向がある。このため図 3 に破断伸びの最大値を用いて再度比較した結果を示す。図 3 より従来の熱可塑性ポリイミドは初期値の 46%、a-ODPA/1,3,4-APB は初期値の 50%まで減少する結果となった。これらの結果から、a-ODPA/1,3,4-APB は従来品と比べて優位性は認められず、分子構造と分子量、製膜方法との関係の改善が必要であることが分かった。

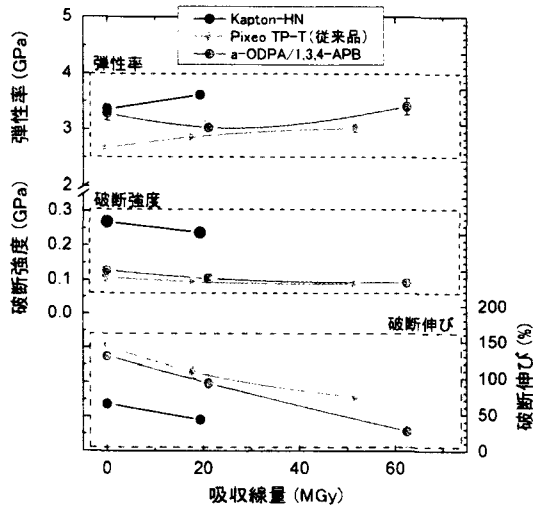


図 2 a-ODPA/1,3,4-APB の陽子線照射による機械特性変化

a-ODPA/1,3,4-APB ではこの結果からは従来の熱可塑性ポリイミドに対して優位性が認められなかったため、a-ODPA/1,3,4-APB よりもエーテル結合の少ない a-ODPA/4,4'-ODA を合成し、その合成・製膜方法を検討することによる分子量改善と、セイル膜製造を目指した半工業的プロセスを用いた製膜により、耐放射線性の向上を図った。図 4 に a-ODPA/4,4'-ODA の陽子線照射による機械特性変化を示す。約 50 MGy 照射後で初期値の 67%まで破断伸びが低下

した。また図 5 に示した破断伸びの最大値では初期値の 77%の減少となった。これらの結果から、エーテル結合を減らすことによって耐放射線性向上が見込めることが分かり、従来の熱可塑性ポリイミドよりも優れた特性が期待できることが明らかになった。

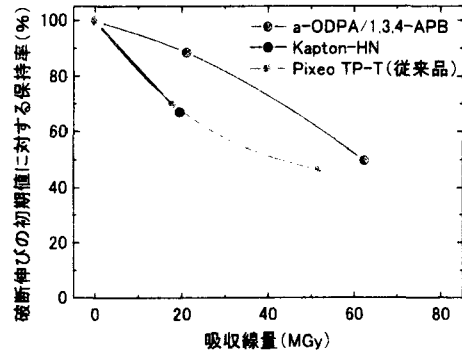


図 3 a-ODPA/1,3,4-APB の陽子線照射による破断伸び変化 (最大値)

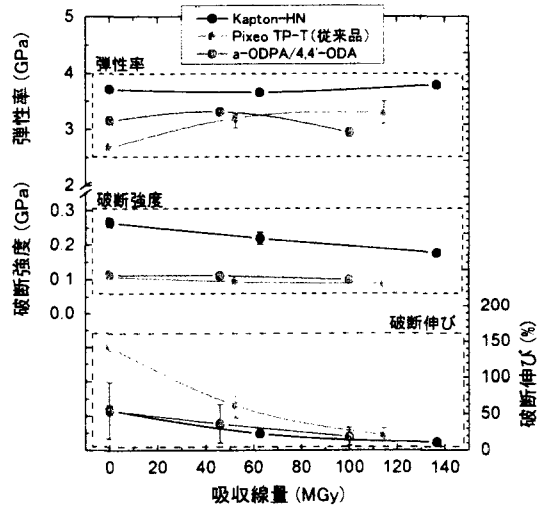


図 4 a-ODPA/4,4'-ODA の陽子線照射による機械特性変化

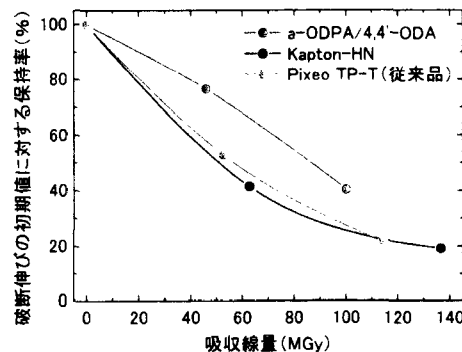


図 5 a-ODPA/4,4'-ODA の陽子線照射による破断

伸び変化 (最大値)

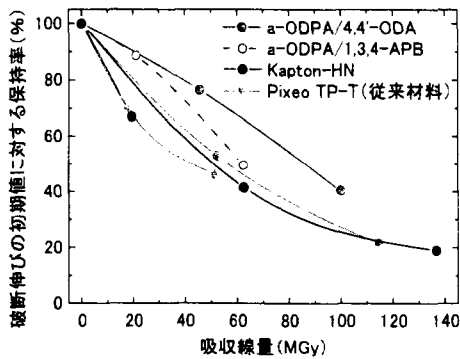


図6 a-ODPA/4,4'-ODA の陽子線照射による破断伸び変化のまとめ

図7に電子線照射結果を示す。電子線照射は20 MGyまで実施し、Kapton<sup>®</sup>-HNおよびa-ODPA/4,4'-ODAに対して実施した。20 MGy照射後、破断伸びの低下はどちらも同程度であり、陽子線照射結果と比較しても特異な劣化は認められない。最大値と比較すると図8に示すように破断伸びは初期値の70%程度まで低下する。

紫外線照射の結果を図9に示す。実宇宙環境150日間相当(ESD: Equivalent Sun Day)の紫外線照射でもKapton<sup>®</sup>-HNと類似構造を有するApical<sup>®</sup>-AHおよびa-ODPA/4,4'-ODAには顕著な機械特性の低下は認められなかった。

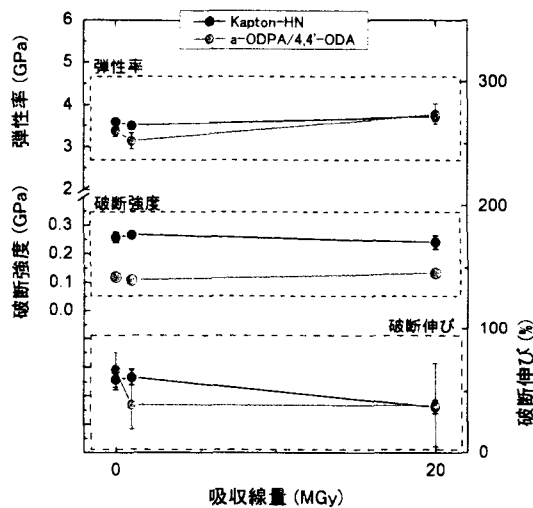


図7 a-ODPA/4,4'-ODA の電子線照射による機械特性変化

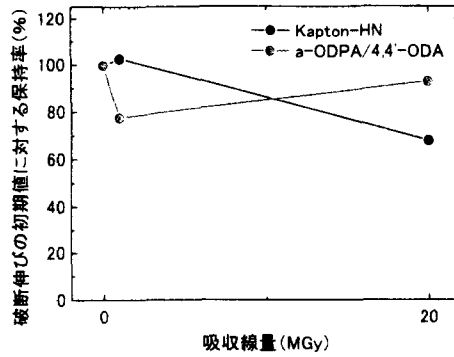


図8 a-ODPA/4,4'-ODA の電子線照射による破断伸び変化 (最大値)

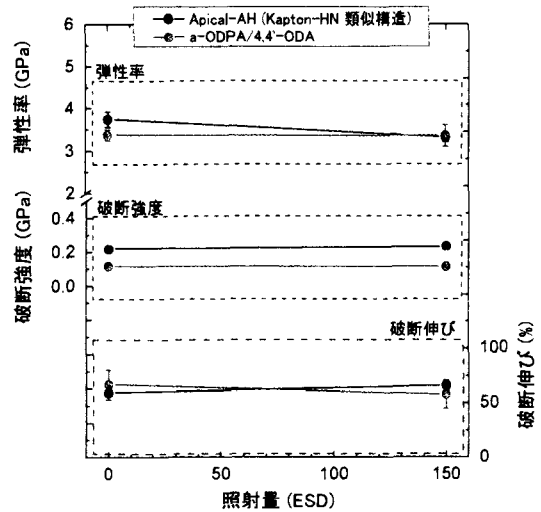


図9 a-ODPA/4,4'-ODA の紫外線照射による機械特性変化

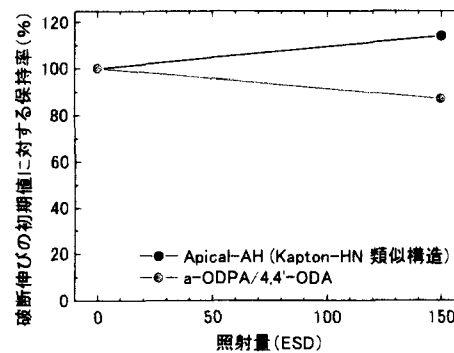


図10 a-ODPA/4,4'-ODA の紫外線照射による破断伸び変化 (最大値)

本研究で合成製膜した a-ODPA/4,4'-ODA は陽子線・電子線といった荷電粒子放射線に対しては従来よりも高い耐性を有し、紫外線に対しては従来と同様に耐性を有することが明らかとなった。ソーラーセイルではこのフィルムを熱融着によって接続し、巨大膜を製作する。したがってフィルム単体に加え、この融着部の耐性評価が求められる。本研究では合成製膜した a-ODPA/4,4'-ODA を試作熱融着機（藤倉航装株式会社）を用いて 20 秒間 350~375°C で熱融着した。熱融着部に対して引張試験を実施したところ、融着部での破断は確認できず、破断強度もフィルム単体とほぼ同等の値となった。この融着部に対して陽子線・電子線・紫外線を照射し、破断強度の変化を測定した結果を図 11 に示す。放射線に対してはフィルム単体と同様に良好な耐性を示しているが、紫外線照射による融着部の破断強度低下が若干大きい傾向が認められた。フィルム単体ではこのような変化は生じていないため、融着部固有の現象であると考えられるが、原因は不明であり、今後のさらなる研究の継続が必要である。

#### 4. おわりに

本研究で合成・製膜した新規熱可塑性ポリイミドフィルム a-ODPA/4,4'-ODA は従来の熱可塑性ポリイミドフィルムよりも優れた耐宇宙環境性が見込めることが分かった。今後、機械特性のみではなく、熱光学特性を用いて耐宇宙環境性を評価する予定である。

本研究は（財）日本宇宙フォーラムが推進している「宇宙環境利用に関する地上研究公募」プロジェクトの一環として行ったものである。

#### 参考文献

- 1) 鈴木基妥、矢野彰一郎、岩田稔、石田雄一、横田力男：“新規非対称熱可塑性ポリイミドの構造と性質(III)”、高分子学会予稿集、第 56 巻、1 号、pp.1896、(第 56 回高分子学会年次大会、2007 年 5 月 29~31 日) 2007。

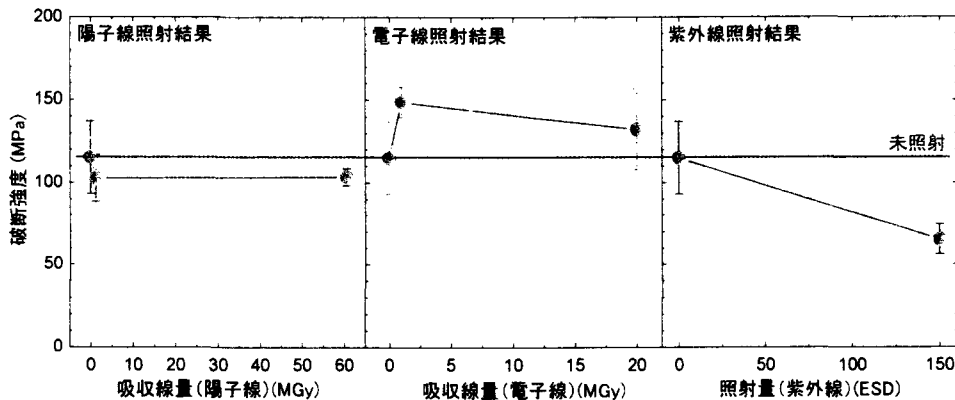


図 11 陽子線・電子線・紫外線照射による a-ODPA/4,4'-ODA の熱融着部の破断強度変化