

## 非対称ポリイミド PI (a-ODPA/4,4'-ODA) film の性質とその耐宇宙環境性の向上

(日大院理工) ○ 安藤あゆみ、澤口孝志、(九工大) 岩田稔、(宇宙機構) 石田雄一

(宇宙機構 宇宙研) 宮内雅彦、横田力男

### 1. 緒言

我々は、これまでに非対称構造を有する biphenyltetracarboxylic dianhydride (a-BPDA) と 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA) から成る a-BPDA-PI は、対称構造を有する s-BPDA-PI に比べ高いガラス転移温度(Tg)を示すだけでなくアモルファスで高温流動性を示すことを見出した<sup>1)</sup>。また、より屈曲な oxydiphthalic dianhydride (ODPA) の非対称体(a-ODPA)と 4,4'-ODA を用いたフィルム PI (a-ODPA/4,4'-ODA)(ISAS-TPI)におい

ても同様に対称 s-ODPA-PI と比べ、高 Tg、高

温流動性(熱可塑性)を示し容易に熱融着可能であり、さらに有機溶媒(NMP、DMAc)に対し高溶解性を示すことを報告している<sup>2)</sup>。そこで、今回は ISAS-TPI フィルムの物性と耐宇宙環境性について報告する。また、上記の ISAS-TPI は宇宙空間において太陽電池の保護膜等の透明材料として用いる場合、より効率的な発電特性を得るために更なる改良が必要である。そこで、耐宇宙環境性を有し、有機溶剤に可溶性、着色の少ない熱可塑性 PI の開発を目指し、①非対称酸二無水物を用いて平面性を崩すことで分子間の相互作用を減少させたうえで、②ジアミンに芳香環を多く有し、かつ屈曲性と非対称性なものを使用することでイミド基濃度を減少させる、方法からアプローチを試みて研究を進めている。

### 2. 実験

#### 2-1. ISAS-TPI の耐宇宙環境評価

電子線、紫外線、陽子線を照射した ISAS-TPI において UV-vis 測定、DMA 測定、引張り試験を行い、これらの結果より宇宙環境耐久性を評価した。

#### 2-2. 4 環ジアミンを用いた PI の合成

Fig 1. に PI film の作成に使用したモノマーの酸二無水物とジアミンを示す。また、使用したジアミンはいずれも和歌山精化より提供された。ポリアミド酸(PAA)溶液(15, 20 wt%)の合成はジアミンを *N,N*-dimethyl acetamide (DMAc) に溶解し室温もしくは 5°C に冷却した後、酸無水物 a-ODPA(または 3,3',4,4'-oxydiphthalic dianhydride(s-ODPA)) を添加し、6h 攪拌することにより行う。その後、PAA 溶液をガラス基板上に流延製膜し、窒素下、150+200+250+300°C まで各 30 分ずつ熱イミド化を行うことにより、PI film を作製した。

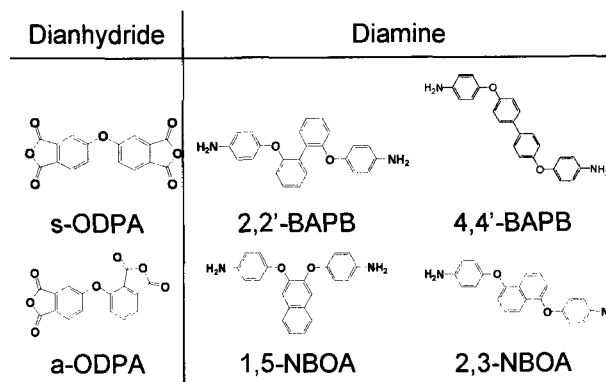


Fig.1. Chemical Structure of Dianhydride and Diamine Monomers

### Development Space Environmental Stability of Asymmetric PI(a-ODPA/4,4'-ODA) film by Introducing Four Aromatic Rings

Ayumi ANDO<sup>1</sup>, Takashi SAWAGUCHI<sup>1</sup>, Minoru IWATA<sup>2</sup>, Yuichi ISHIDA<sup>3</sup>, Masahiko MIYAUCHI<sup>4</sup> and Rikio YOKOTA<sup>4</sup> (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Nihon University, <sup>2</sup>Laboratory of Spacecraft Environment Interaction Engineering, Kyusyu Institute of Technology, <sup>3</sup>Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), <sup>4</sup>Institute of Space and Astronautical Science (ISAS), JAXA, 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229-8510, Japan Tel:+81-42-759-8056

### 3.結果・考察

#### 3-1. ISAS-TPI の耐宇宙環境評価

Table.1. Radiation Stability of PIs

	破断伸び(%)					
	陽子線(MGy)		電子線(MGy)		紫外線(ESD)	
	0	100	0	20	0	150
ISAS-TPI(6~8μm)	78	22	81	76	81	71
Apical-AH(7.5μm)	61	22	62	54	62	62

Fig.2.に市販PIの耐放射線性結果を示す。この結果より、KAPTONに代表される全芳香族PIは優れた耐放射線性を有しており、宇宙環境で長期に使用可能であることが分かる。次に、ULTEMなどの熱可塑性PIの結果をみると、数MGy照射を行った際、フィルムの伸びは半分となっている。これは、Ultemは化学構造に紫外線に脂肪鎖の化学構造を有するためである。このように、市販の熱可塑性PIは宇宙で使用することができない。一方、我々はこれまでに、非対称酸二無水物  $\alpha$ -ODPA と 4,4'-ODA をモノマーとした ISAS-TPI は全芳香族PIでありながら、熱可塑性を示すことを見出した。そこで今回は、ISAS-TPI に対し放射線照射(陽子線、電子線、紫外線)を行い、その後、照射フィルムの力学、光学特性を測定することで耐放射線性の検討を行った。Table.1.に放射線を照射したPIフィルムの引張り試験結果を示す。ISAS-TPIは放射線照射を行った後でも、Apical-AHと比べ、良好な破断伸びを保持することがわかった。このことよりISAS-TPIは電子線、陽子線のみならず、紫外線に対してもApical-AH (PMDA/ODA)(カネカ株)と同等の耐性を有していることがわかった。Fig.3.にISAS-TPI、Ultem、Apical-AHの紫外線照射を行った際の透過率の変化を示した。放射線と同様にUltemは紫外線照射を行った後の透過率が大きく減少する結果となった。これは、Ultemは化学構造に紫外線に弱い脂肪鎖構造を有するためであると考えられる。ここで、照射後のISAS-TPIの透過率も10%程度、低下している。しかし、照射後の透過率の値は他のフィルムと比べ、一番透明度が高く、低下率もApical-AHと同程度低下であることがわかった。この結果より、着色の変化(透過率)においてもISAS-TPIは良好な耐紫外線性を有していることがわかった。ISAS-TPIは2010年5月にH2Aロケットにて金星探査機「あかつき」とともに打ち上げられる予定のsolar/solar cellハイブリットセル「IKAROS」の膜材としてApical-AHと共に用いられる予定である。

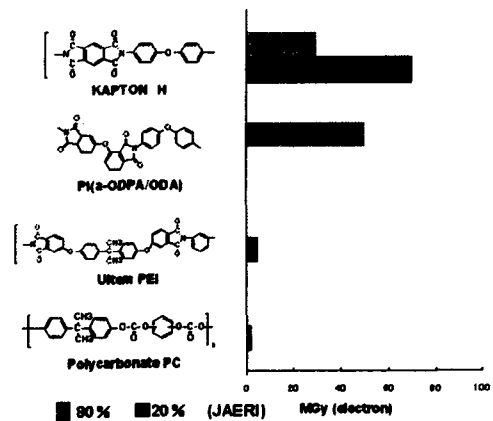


Fig.2. Elongation at break by electron beam

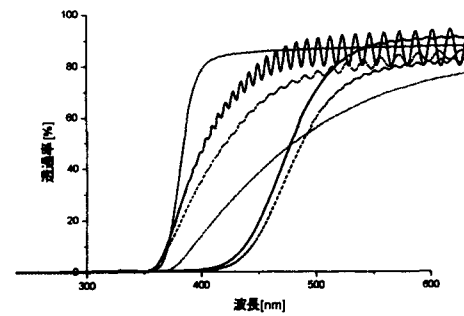


Fig.3. UV-vis spectra of PIs irradiated UV

### 3-2. 4 環ジアミンを用いた PI の性質

Table.2. properties of PIs

		Tg (°C)	[η] <sub>PI</sub> (dl/g)	溶解性			
				DMAc (b.p.:166°C)	γ-butyrolactone (b.p.:204°C)	Cyclopentanone (b.p.:130°C)	THF (b.p.:66°C)
a-ODPA	1,5-NBOA	251	0.56	○	×	×	×
	2,3-NBOA	242	0.42	○	○	○	△
	2,2'-BAPB	-221	0.36	○	○	○	○
	4,4'-BAPB	250	0.46	○	×	△	△
s-ODPA	1,5-NBOA	254	-	×	×	×	×
	2,3-NBOA	240	0.95	○	×	×	×
	2,2'-BAPB	211	0.53	○	△	△	△
	4,4'-BAPB	246	-	×	×	×	×

1) PIs were Annealed at 150+200+250+300°C/30min 2) measured in DMAc 3) A part of PI film annealed at 300°C was insoluble in DMAc 4) PIs were insoluble in DMAc

次に、Table.2.に 4 環ジアミンからなる PI の DMA 測定、DSC 測定より求めた Tg と還元粘度を示す。これら a-ODPA-PI の Tg は 4,4'-BAPB(=221°C), 2,2'-BAPB (=211°C), 2,3-NBOA(=253°C), 1,5-NBOA(=254°C) の順には高い値を示した。酸無水物について比較を行うと s-ODPA を用いた場合よりも a-ODPA を用いた場合の方が高 Tg となった。これは、a-ODPA は非対称構造を有しているため、立体障害により回転運動が抑制されガラス転移現象にはより大きな運動単位が必要となるためであると考えられる<sup>2)</sup>。また、ナフタレン環を用いた PI の Tg はビフェニルのものに比べ約 30°C 高い結果となった。いずれのフィルムも十分な耐熱性(>200°C)を有しており、宇宙環境で使用可能なことがわかった。Fig.4.、Fig.5. に DMA の測定を行った結果を示す。PI(s-ODPA/4,4'-ODA) とパラ型の 4 環ジアミン PI(s-ODPA/4,4'-BAPB) の貯蔵弾性率 E' は 10<sup>7</sup> Pa 付近までの低下となり、分子間の相互作用が強く高温流動性が得られなかった。しかし、その他の 4 環ジアミンを用いた PI は s-ODPA-PI おいても、4,4'-BAPB を除いて E' の十分な低下が観測され高温流動性を示し、熱可塑性が示唆された。a-ODPA-PI は 4,4'-ODA のときと同様に 4 環のジアミンを用いた PI は Tg より高温側で E' が大きく低下し、高温流動性を示した。次に、得られた PI フィルムの有機溶媒に対する溶解性について検討した結果を Table.2. に示す。その結果、非対称の

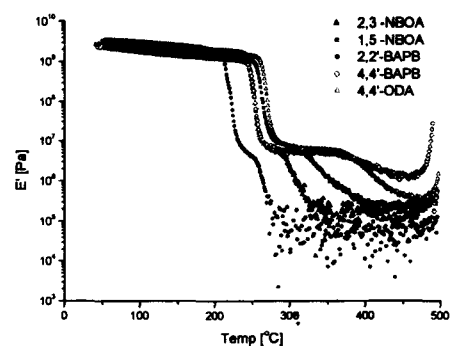


Fig.4. DMA curves of s-ODPA-PI

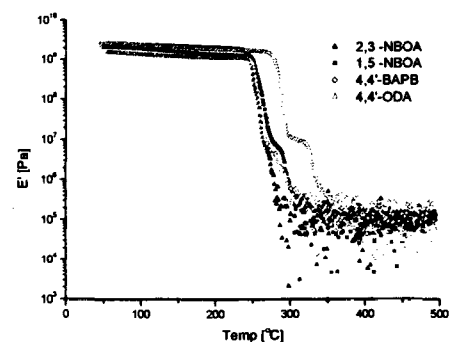


Fig.5. DMA curves of a-ODPA-PI

a-ODPA-PI は s-ODPA-PI に比べ良好な溶解性を示すことがわかった。その上、屈曲性の高い 2,2'-BAPB を用いた PI フィルムは溶解性が最も高く、軽沸点溶剤である THF にも溶解性を持ち、2,3-NBOA、4,4'-BAPB、1,5-NBOA の順に溶解度が低下した。このことより、屈曲性の高い 4 環モノマーの導入は、耐放射線性を損なうことなく、溶解性を向上させることがわかった。Fig.6、Fig.7.に UV-vis 測定結果を示す。ジアミンに関して比較すると s-ODPA-PI(Fig.6)は 4,4'-ODA > 1,5-NBOA > 2,3-NBOA > 2,2'-BAPB > 4,4'-BAPB の順に高波長側まで吸収が観測され、より着色していることが分かり、イミド基濃度の減少によるものであると考えられる。また、酸無水物について比較すると、予想に反し a-ODPA を用いたフィルム(Fig.7.)より s-ODPA を用いたフィルムの方がより高い透明性を保持していた。この理由については、今後の検討課題である。Fig.8.に紫外線(50ESD)照射を行ったフィルムの UV-vis 測定結果を示す。2 環ジアミンと 4 環ジアミンを用いたフィルムの透過率変化の度合いは、やや、4 環を用いた PI の方が濃色化したものの、ほぼ同様の低下率を示した。したがって、4 環ジアミンを用いた場合でも 2 環ジアミンを用いた場合と同様に、耐紫外線性を有していた。このことより、芳香環の環数の増加は、耐紫外線性を低下させることなく溶解性を向上させることが分かった。

#### 4.まとめ

s,a-ODPA と 4 環ジアミンによる PI は、1,5-NBOA > 4,4'-BAPB > 2,3-NBOA > 2,2'-BAPB の順に Tg は高い値を示した。いずれも宇宙環境で使用可能な十分な耐熱性を有することが分かった。非対称性の強い 4 環ジアミンは s-ODPA を用いた場合でも Tg を超えると十分な高温流動性を示し、熱可塑性であることが示唆された。溶解性の向上に関しては、a-ODPA と 2,2'-BAPB を使用したものは低沸点溶剤にも溶解することがわかった。紫外線、陽子線に対する宇宙環境安定性は、ジアミン側の芳香環の環数が増えても ISAS-TPI(2 環)と変化なく。ただし、紫外線による着色は観測された。透明性の向上に関しては予想と反し、a-ODPA では 4,4'-BAPB を除いて 4 環ジアミンを用いたフィルムは、2 環(4,4'-ODA)を用いたフィルムに比べ長波長まで吸収端があり(透過率が低く)、より着色していることがわかった。

#### 【参考文献】

- 1)Chen.C.et.al High Performance Polymers,2005 17,317
- 2)横田力男 ポリイミド・芳香族系高分子 最新の進歩 2008

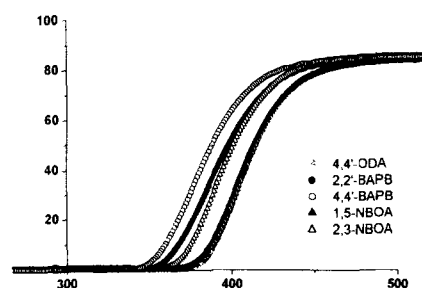


Fig.6. UV-vis spectra of s-ODPA-PI

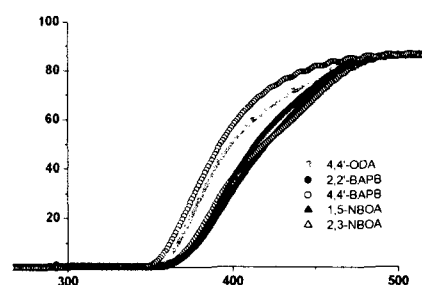


Fig.7. UV-vis spectra of a-ODPA-PI

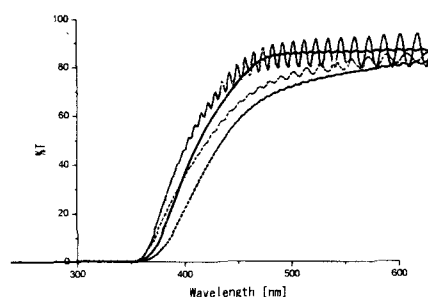


Fig.8. UV-vis spectra of PIs irradiated UV