

非対称熱可塑性ポリイミド薄膜(a-ODPA/4,4'-ODA)の熱的機械的質と次期宇宙大型膜構造体への展開

(宇宙機構宇宙研)横田力男、宮内雅彦、(日大院理工)鈴木基受、風間健一、安藤あゆみ、高久大地、伊藤信平、(宇宙機構研究開発本部)石田雄一、石澤淳一郎

【要旨】 宇宙環境長期耐久性をもち容易に熱融着可能な非対称構造ポリイミド (ISAS-TPI)の大量合成の現状とソーラーセイル IKAROS 膜への適用・開発状況をまとめ、次期宇宙大型膜構造物開発への課題を一覧する。

【緒言】我々はこれまでに非対称酸二無水物 2,3,3',4'-oxydiphthalic dianhydride (a-ODPA) とジアミン 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA) から成るポリイミド PI(a-ODPA/4,4'-ODA)(ISAS-TPI) は、対称酸無水物である 3,3',4,4'-oxydiphthalic dianhydride(s-ODPA)を用いたPI に比べ、高いガラス転移温度(Tg)を示すだけでなく、Tg の高温側では活発な分子運動性を示し、熱可塑性を発現することを報告している(図 1)¹⁾。ISAS-TPI は、a-ODPA の向き合う 2 つのフタルイミド環の立体障害による非対称効果により、PI 分子鎖の非平面および無定形化を発現するだけでなく、さらに高い宇宙環境性をも兼ね備えていることを発見し、2010 年 5 月に打ち上げられた世界初のソーラー電力セイル「IKAROS」の膜材として使用された(図 2)。IKAROS の宇宙展開により 20m クラスの薄膜構造物の製造-収納-展開技術は第一関門を越え、その成果は次期大型薄膜構造物・次期セイル開発に確実に反映させることが重要である²⁻⁴⁾。

そこで今回、高分子薄膜複合化の基盤技術を確立し次期宇宙大型膜構造物への用途展開を目的とし、比較的大量の高分子量 ISAS-TPI を安定的に得る最適方法の開発と溶液イミド化による合成、ISAS-TPI フィルムの熱的・力学的性質、次期宇宙大型膜構造物への検討事項について報告する。

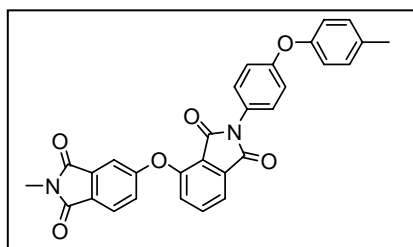


図 1、ISAS-TPI の化学構造

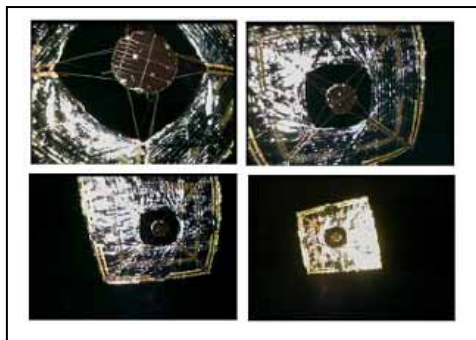


図 2、宇宙展開した IKAROS ソーラーセイル

Thermal and Mechanical Properties of ISAS-TPI(a-ODPA/4,4'-ODA) and Application for Large Thin Film Spacecraft

Rikio YOKOTA¹⁾ Masahiko MIYAUCHI¹⁾, Motoyasu SUZUKI, Ayumi ANDOH, Kenichi KAZAMA²⁾, Yuichi ISHIDA, and Jun-ichirou ISHIZAWA³⁾(¹Institute of Space and Astronautical Science(ISAS), Japan Aerospace Exploration Agency(JAXA),3-1-1 Yoshinodai Chuo-Ward Sagami-hara-City Kanagawa 252-5210; Tel: +81-42-759-8056, Fax: +81-42-759-8056, E-mail: yokota.rikio@jaxa.jp; ²Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14 Kanda surugadai Chiyoda-ku Tokyo 101-8308; ³ Aerospace Research and Development Directorate, JAXA, 6-13-1 Ohsawa, Mitaka city, Tokyo 181-0015;

【結果】表 1 に IKAROS 膜材への適用に向けて研究室内で ISAS-TPI の大量合成検討を行った際の各段階における収量と粘度を示す。No.1 ではポリアミド酸の $[\eta]_{PAA}$ が 0.98 であるのに対し、イミド化後の $[\eta]_{PAA}$ は 0.57 と低下がみられ、イミド化過程で逆反応が進行しやすいことが明らかとなった。そこで、あらかじめ PAA の分子量をより高分子量化した上で PAA を濃縮し(>50wt%)、高温下で迅速にイミド化させることにより No.2. のように十分なフィルム特性が期待できる高い $[\eta]$ の PI を得た。また、同様の手順で操作を行ったが分子量が十分ではない PI (No.3)は、更に 330°C/2h 熱処理(post cure)を行うことによりさらに高分子量化させることに成功した。しかしこの方法の大量合成・工業化にはイミド閉環法に課題があり、現在大量合成・化学イミド化法が中国上海合成樹脂研究所で試行されている⁵⁾。

Table.1. Scale-up synthesis of ISAS-TPI

No.	Polyamide acid		Concentrated PAA* ¹		Thermal imidization* ²		Post cure* ³	
	Yield _{PAA} [g]	$[\eta]_{PAA}$ [dl/g]	Yield _{PAA2} [g]	$[\eta]_{PAA2}$ [dl/g]	Yield _{PI} [g]	$[\eta]_{PI}$ [dl/g]	Yield _{PI2} [g]	$[\eta]_{PI2}$ [dl/g]
1	37.40	0.98			60.89* ⁴	0.57		
2	105.34	3.17	105.34	2.80	96.94	0.97		
3	106.29	2.39	106.29	2.39	97.82	0.71	97.51	0.98

*¹>50wt% of PAA in DMAc *²annealed at 330°C/3h *³ annealed at 330°C/2h *⁴annealed at 300°C/1h

その結果、すでに 10kg 程度の樹脂がわれわれに供給され、工業的手法によるフィルムや金属蒸着膜が試行され IKAROS 膜と同品質なことが確認されている。

表 2、ISAS-TPI (ISAS 合成、藤森工業製造膜) の熱的、機械的性質

	Tg (DMA)	溶解度(NMP)	熱融着条件 (0,1MPa)	機械的性質		
	()	(%)	(375 - 20sec)	弾性率 (GPa)	引き張り強さ MPa	破断伸び %
ISAS-TPI	265 280	>20	膜強度同等	3.2	132	90

ISAS-TPI (上海合成樹脂研究所製) を用いた膜厚の異なる長尺フィルム試作と評価

ISAS-TPI を化学イミド化により大量合成した上海合成樹脂研究所製 P I 粉末について下記のフィルムを藤森工業 (株) にて作成し評価した結果を示す。

1) 7.5um ロールフィルムの試作

2) 7.5um/Al 蒸着ロールフィルムの試作

E=2.8GPa, b=82% (MD) E=2.6GPa, b=91% (TD)

3) 25um ロールフィルムの試作 ; E=2.3GPa, b=78% (TD)

同時に 12.5um 膜の試作も行い市販ポリイミドフィルムと同等膜厚は製造法を確認

4) これらのフィルムの熱融着特性はすべて薄膜と同等と確認された (含む超音波法)

図 3 は ISAS-TPI の溶融流動性の温度変化である。表 2 の熱融着条件に対応して 3 5

0 を超えると溶融粘度は 1000Pa・sec に低下する。図 4 にはこの特性を非可塑性ポリイミド APICAL-AH12.5um の両表面に ISAS-TPI を 2um 接着層として用いたポリイミド膜である。図 5 はそのフィルムの熱融着写真である。表面層 2um の ISAS-TPI 層により熱融着された APICAL-AH 12.5um 膜の接着強さは膜強度の 90%を超えることが確認された。

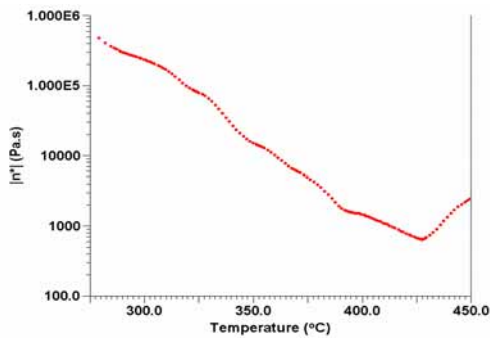


図 3、ISAS-TPI の溶融流動性



図 4、ISAS-TPI 両面コート APICAL-AH12.5um



図 5、両面コート APICAL-AH12.5um の熱接着

次期セイル膜材 開発項目

- 1、強度特性: RIP-STOP(裂け防止)技術
ISAS-TPI/繊維強化およびナノ複合化薄膜
- 2、接着特性: シリコン接着剤フリーとする熱融着性ISAS-TPIによる接着
非可塑性ポリイミド表面へのコーティング(熱融着)
- 3、光学特性: 宇宙太陽光紫外線・UV耐久性
新たな分子設計とUV 吸収剤の表面コーティング
- 4、表面コーティング用透明ポリイミドの開発
汎用溶剤可溶性ポリイミドの分子設計

図 6、次期セイル膜材開発項目

次期ソーラセイル用太陽電池、薄膜デバイス開発に向けて⁶⁻⁷⁾

一片 40m を超える次期ソーラセイル計画には薄膜太陽電池による発生電力を用いたイオンエンジンを安定な推進機構とする案が有力である。近未来の大型宇宙展開構造物には図 6 のようにさまざまな高分子薄膜複合化技術の開発が必須とされる。

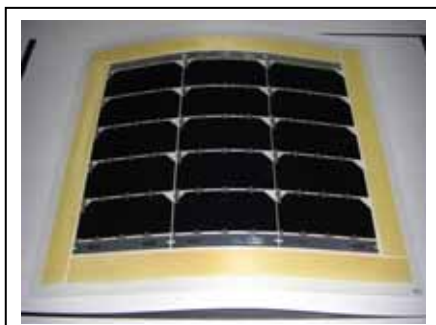


図 6、ISAS-TPI 保護膜をつけた PI 薄膜太陽電池

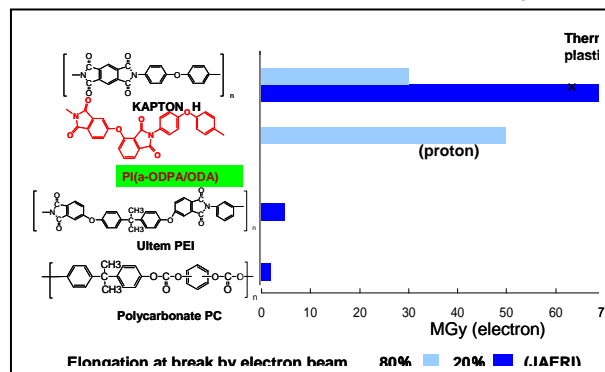
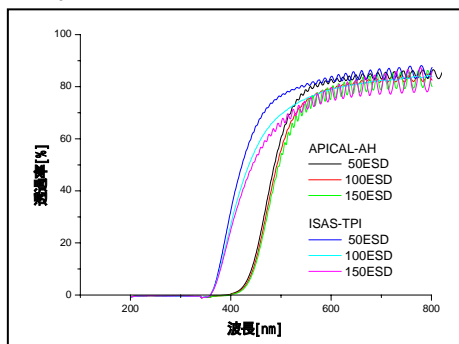


図 7、ISAS-TPI の宇宙環境耐久性 (プロトン)

しかし、このような環境で用いることのできる宇宙材料は、ポリイミドを除いて見当

たらないのが現状で、特に唯一の接着剤・シリコン樹脂の宇宙環境耐久性が必ずしも十分でないことからポリイミドの大型構造への利用に際しても接着・張り合わせ部材として ISAS-TPI の熱融着かつ優れた宇宙環境耐性は非常に重要なコア材料である



	Tg (DMA) (°C)	破断伸び (%)							
		Proton (MGy)			Electron (MGy)		UV(ESD)		
		0	45	100	0	1	20	0	150
APICAL-7.5AH 樹力ネカ	>360	61		22	62	58	54	62	62
ISAS-TPI (FM) ISAS/藤森工業株	265	78	73	22	81	63	76	81	71

表 3、ポリイミド薄膜の宇宙環境耐久性（伸び）

図 8、ISAS-TPI と APICAL-AH 7.5um 膜の吸収スペクトル

図 7、表 3 は ISAS-TPI 7.5um フィルムの耐放射線性で長期宇宙環境使用が可能であることを示す。しかし図 8 の太陽光紫外線への光学的安定性（透明性）に関してはポリイミドも十分ではない。即ち図 6 のような表面保護膜としての使用は長期には着色・吸収強度の低下をもたらす発電効率の劣化に至る。カルボニル基をもつポリイミド・高分子は本質的に難しいように見え、無機物のコーティングとの併用が検討されている。

ISAS-TPI 薄膜の引き裂き耐性の向上⁷⁾ ポリイミドに限らず一般にガラス温度の低温側で用いられる PET やナイロン等の高分子フィルムの引き裂き耐性は極めて低い。ISAS-TPI 薄膜を大面積展開構造物に用いる際、膜構造の信頼性・安定性の確保は宇宙機の成立性を左右する。IKAROS 膜構造はPI 補強テープと融着部分により亀裂伝播を抑制する仕組みをとっているが薄膜自身の引き裂き耐性の強化は大きな開発項目の一つである。いくつかの市販 PI と PET の引き裂き強さを調べた結果は、いずれも膜厚に比例して高い値となるが、7.5um 膜厚で 0.2 g/um 50um では 0.5g/um 程度にとどまり容易に裂けることが分かった。この対策として繊維・ナノ材料との複合化が有効であるが、通常高強度繊維の繊維径は IKAROS 使用 ISAS-TPI の膜厚 7.5um と拮抗し補強効果は期待できない。試行として十分繊維径に比べて厚い 20-25um フィルムにテクノ ラ単繊維を複合・製膜した繊維入り ISAS-TPI フィルムの引裂き強度は 0.6-0.8g/um と大幅な向上が見られた。一方、繊維長を 5-25mm と変えたときの繊維長による依存性は顕著でなく亀裂伝播はナノサイズの複合化でも有効に働くことを推定させ、ごく微量の CNP 添加との複合化の成果が期待される。

参考文献；1)横田力男、新訂「ポリイミド基礎と応用」2 編 1 部 2 章、NTS 出版、2010 年、2)IKAROS 実験計画書、2010 年 5 月、JAXA、3)Y. Tsuda et. al、2010 IAC A3.6.8、4)横田力男、ポリイミド最近の進歩 2011、p5、2011 年、5)Yokota R et al, *Polymer Preprints, Japan*, **2011**, 60(2), 2191-2193, 6) Miyauchi M et al, *Proceedings of the 10th ICPMSE-10J*, **2011**, 84. 7) 高久大地、卒業論文（日大理工 H24 年 3 月）