

ポリイミドとの出会い

駒場の研究室

1960年代の中頃、300°Cを超える高温環境下で長時間使用できるというプラスチックの常識を覆す高耐熱の高分子ポリイミドKapton[®]-Hがデュポン社(米)から発表された(表1)¹⁾²⁾。この化学構造は不明とされたが、長い棒状平面構造をもつ剛直なフェニルピロメリットイミドが屈曲なエーテル基で結合された一次構造・分子形態(図1)をとると信じられていた。日本大学理工学部4年生の私が駒場の東京大学宇宙航空研究所材料部高分子研究室(神戸博太郎先生)に卒業研究生として受け入れていただいたのはその少し前で

ある。研究所はこの年(1963年)、東京大学生産技術研究所糸川英夫教授のロケットグループを迎えて宇宙航空研究所と名を改め、神戸先生も研究の重点をレオロジーから耐熱高分子に変更されたときにあたる。研究室は神戸先生が高分子物性、フランスから戻って助教となられた三田達先生が高分子合成と反応論と分野を別にし、のちに埼玉大学教授になられた柴崎芳夫助手と技官1名に博士課程最終年の2人を含む5人の大学院生、4人の受託研究員というほぼ完璧な研究体制であった。そのためか個々のテーマは合成、熱分解、溶液論、熱分析、レオロジーと唯一高分子が共通項という幅広さであっ

ポリイミド
次世代宇宙航空材料
を拓く

研究余録

表1 PMDA/4,4'-ODAポリイミド「Kapton-H」の特性

ガラス温度	370~420°C, 非可塑性
弾性率	約3GPa
破断伸び	70~90%
耐熱寿命	250°C 8年, 300°C 3カ月(空气中) 400°C 12時間, 350°C 3年(真空中)
宇宙環境耐久性	10年<

横田 力男 Rikio Yokota

独立行政法人宇宙航空研究開発機構
宇宙科学研究所(JAXA/ISAS) 共同研究員・総合技術研究本部複合材料研究センター/筑波研究開発本部 客員研究員

1963年、日本大学理工学部工業化学科卒業。1990年、東京大学大学院修了。工学博士。専門は高分子科学、特に芳香族耐熱性高分子の構造と固体物性、熱的性質。ポリイミドおよび耐熱性有機材料の開発、高分子材料の宇宙航空部材への応用。



2010年度文部科学省科学政策研究所ナイスステップ研究者として表彰。日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会世話人。著書に『新訂ポリイミド基礎と応用』(分担執筆, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会・編, エヌ・ティー・エス, 2010) など。

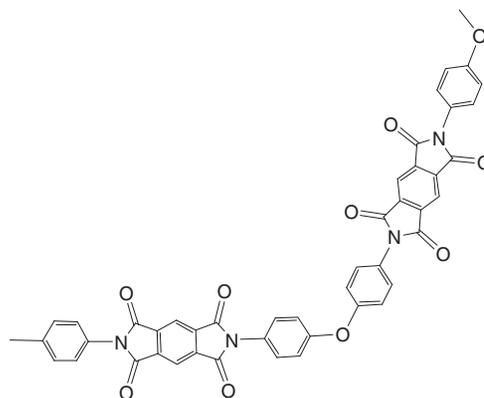


図1 PMDA/4,4'-ODAポリイミド「Kapton-H」の一次構造・分子形態

た。この頃、東京大学本郷の理学部化学教室は高分子のようなものは研究対象にはしないとされていたらしいが、出店に相当する駒場の神戸・三田研では高分子の基礎研究を果敢に選択させたため、先生にもよく理解できないらしいことがしばしば感じられた。そのかわりテーマはさまざまでも、原理にもどって議論することでわからないことを推測し明らかにする手法はそんなに特別ではないことを学んだ。

ものづくりがしたいとの思いで三田先生についた私は、耐熱性高分子とはかなり性格の異なるリビングアニオンによるホルムアルデヒド重合のテーマをいただいた。今日、単分散ポリスチレンの合成法として知られるこの方法は開始剤アニオンの濃度とモノマーの比から重合度が計算できることが特徴である。しかし、開始剤のナトリウムナフタレンは不純物が微量でもあればたちまち失活し思いどおりの高分子は得られないゆえに、実験には職人技が必要とされた。蒸留してガラス真空系に取り付けた溶媒やモノマーをさらに数回分子蒸留し、徹底的に不純物を除去することが何よりの秘訣と知った。学生実験以外に合成の経験はなかったが、私はガラス細工で複雑な反応管をつくることにもすぐ慣れてこの実験にのめり込み、物質の純度の意味と努力すれば結果がついてくる化学のおもしろさを学んだ。翌年の春、徹夜で実験をしたせいか職員にいただいた。ある年の春、いよいよ新規な縮合系耐熱高分子の合成に取り組むこととなり、助手となった亡き堀江一之さんやM1の学生と海賊版のオーガニックシンセシスを片っ端から眺め、耐熱性高分子に活用できそうな有機反応を拾い出すことから始めた。しかし、学会発

表を超える「いい物・耐熱性高分子」はできなかった。

ポリイミドKapton®-Hとの出会い

しばらくたった年度の初め、神戸先生はいつまでたっても物性グループに新規な耐熱高分子を開発供給できない合成グループに対してアメリカからもち帰った黄褐色のフィルムを手に、これからはこのフィルムの物理的・化学的性質をみんなで手分けして調べ「耐熱性の芳香複素環高分子を丸ごと研究」したいと話された。とりあえず手始めにこれと同じポリマーをわれわれの手で合成し、物性を再現することから始めようという提案であった。われわれがデュポン社のポリイミドKapton-H(図1)に初めて出会ったときである。既に米ソは熾烈な宇宙開発競争の真っただ中であつたが、Kapton-Hフィルムがアポロ計画月着探査機の表面を覆

う金色の熱保護膜(MLI)に使われていたことはアポロ計画30年に出版された写真集『フルムーン』を見るまで知る由もなかった(図2)³⁾。ともかく世界中で耐熱性高分子の研究が最も盛んな次期を迎え、神戸先生も本郷の岩倉義男教授・耐熱性高分子合成グループに呼びかけて1968年に研究会を設立された。当然、国内の学会発表も複数の会場で数日続いた。Kapton-Hフィルムの化学構造は開示されていなかったが、Dr. C. E. Sroog(デュポン社)らによるポリイミドの合成と性質が*J.P.S.*に掲載されていた(図1)²⁾。一方、先生がもってこられたKapton-Hフィルムは有機溶剤には不溶のため反射赤外吸収スペクトルをとってみたが、Kapton-Hのジアミンが論文のオキシジアニリンODAらしいことはわかって結合位置が図1のパラ型と断定することは難しかった。

ともかく技官の私がPMDA/4,4'-ODAポリイミドを合成することになった。ところが、今では最も汎用な

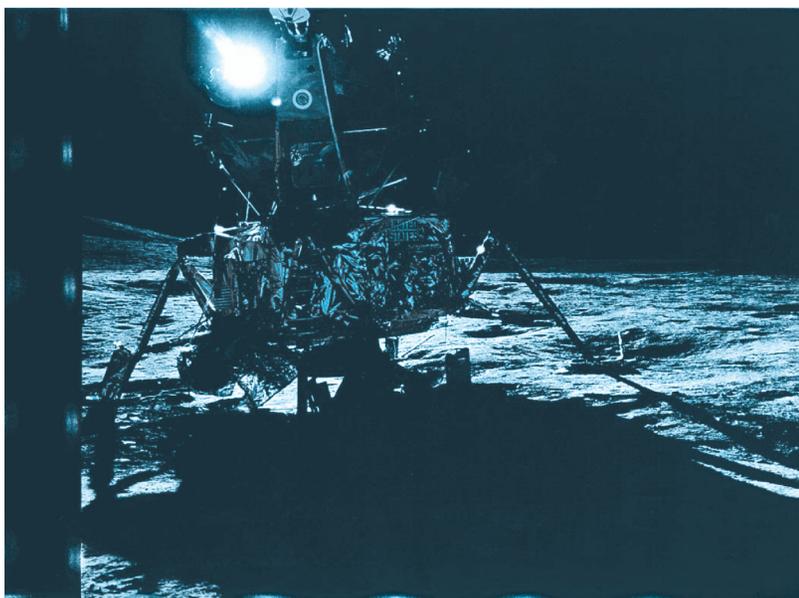


図2 ポリイミドMLIで覆われた月面上のアポロ月探査機

ジアミン4,4'-ODAも当時は購入が難しく、やむなくこの合成から手掛けた。幸運なことにニトロ基を還元して得られた虎の子のジアミンモノマーODAと古川電工株式会社からいただいたピロメリット酸無水物 (PMDA) による前駆体ポリアミド酸 (PAA: PMDA/4,4'-ODA) の合成は、20°Cのジメチルアセトアミド (DMAc) 溶媒中で数時間のうちに終了し (図3)、あまり粘度は高くないが薄黄色のPAA溶液が得られた。今日、実験室におけるポリイミドフィルムの作製は、PAA溶液をガラス板上に流延、乾燥させてPAA

フィルムとしたのち、加熱閉環または化学イミド化する方法で行われる。しかし経験のないわれわれは、PAA溶液を高濃度にして溶液粘度をあげることは考えずに厚い真鍮をくり抜いた型枠の中に溶液を流し込み、減圧乾燥器の中の水平台の上で時間をかけて静かに溶媒を除去して薄いフィルム得る方法をとった。今日のアプリケーターの使用は思いもつかなかったが、それまでにわれわれが試みた耐熱性高分子の合成がほとんど不溶不融の粉末に止まったことに比べると初めてフィルムが得られた。こわごわと端をつまんで引つ

張ってもこわれぬことに一同感動した。その頃、学会発表された多くの重縮合系耐熱性高分子が不溶な生成物を与える不均一重合で進んだことに比べると、PAA溶液を経てポリイミドとする二段階合成法は、私のような素人でもモル比を合わせる以外には大した注意もせずに丈夫なフィルムを得ることができるという意味で大変優れた反応であった。当時、考える余裕もなかったが、図3の酸無水物とジアミンの組み合わせにより新規な化学構造のポリイミドが容易に得られるという反応の素性の良さ・美しさが、今日のポリイミド全盛時代を築く大きな要因と思われる⁴⁾。

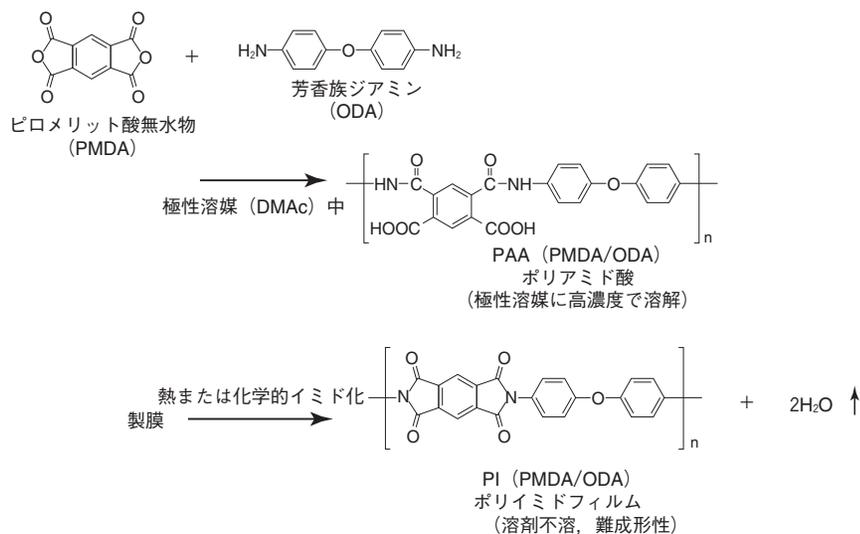


図3 ポリイミドの二段階合成法¹⁾²⁾

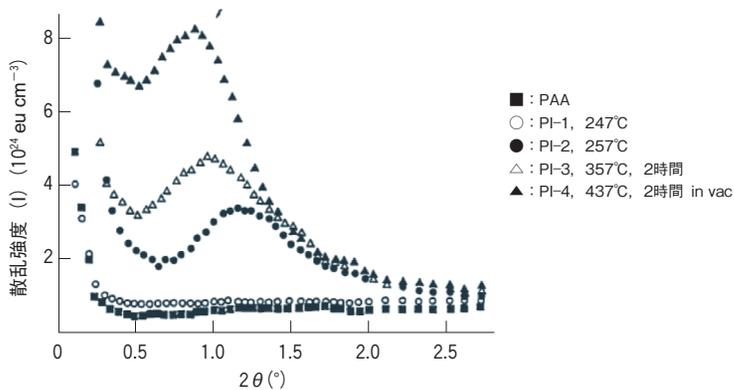


図4 熱イミド化温度・条件の異なるPI (PMDA/4,4'-ODA) フィルムの小角X線散乱測定⁵⁾

ポリイミドの凝集構造 Kapton-Hの再現

図4はこのようにして得たPAA (PMDA/4,4'-ODA) フィルムの熱イミド化条件・温度を変えて作製したポリイミドフィルムの小角X線散乱 (SAXS) の結果である⁵⁾。このデータは、437°Cという高温で一気に熱イミド化されたPAAフィルム (PI-4) のSAXSパターンがKapton-Hと類似の秩序相を与えることを示していた。図1のポリイミドKapton-Hがどうつくられているかは不明としても、秩序相形成にはイミド化温度・条件が大きく関与することと、どうやらKapton-Hのジアミンは100%4,4'-ODAであるらしいことをつかんだ。すなわち、この解析結果は、ビニルポリマーとはまったく異なる一次構造のポリイミド鎖PI (PMDA/4,4'-ODA) (図1) のとる分子間凝集構造・秩序相の厚さは20~40 Åと薄く、分子鎖は伸びきり鎖となって

互いに平行に並び、分子鎖軸とラメラ軸は並行でフィルム面内に配向していること、秩序相の体積分率は30~50%であることを指摘した(図4)。このとき、既に研究室の物性Gに加わっていた古知政勝助手(のちの静岡理工科大学教授)を中心にして、18Åの剛直な棒状平面構造がエーテル酸素と結合した孤立鎖としてみれば屈曲性の指標・回転障害パラメーター(σ)は1.04とPCの1.28より小さく、自由回転が可能であるのに、どうすればPAAのイミド化過程で協同運動をして薄い平たい分子間凝集構造をとりうるのかについて延々と議論した。ついには丸善の分子模型ではベンゼン環の数が間にあわずアクリル樹脂でつくった大きな高分子鎖の模型が机の上に並んだ。1970年代後半のこの時期、汎用ポリマーとは異なる特徴・大きく剛直な分子形態をもつ芳香複素環高分子ポリアイミドを合成し、膜形成・閉環条件、分子間凝集構造、フィルムの熱的機械的特性とすべてを統一して理解しようとした試みはあまり例がなく、個人的にもその後の研究の進め方の基本に分子形態、凝集構造、分子運動性を据えることになったきっかけとして強く心に残る⁴⁾。

さて、製膜条件の異なるポリアイミドフィルムの耐熱性・熱的機械的性質を調べると、高温で一気に熱イミド化し秩序相を形成したPI-4フィルムの応力-ひずみ曲線は降伏点を示すことなく上昇すること、動的粘弾性の T_g における E' の低下はガラス転移点を境に弾性率が大きく低下する通常の熱可塑性高分子とまったく異なってわずかでマイクロブラウン運動に相当するセグメント運動はほとんど起こらないこと、すなわち非可塑性であることが見出された(次回参照)。したがって、 T_g を超える

温度での熱処理は秩序の再配列には有効でなく、一方で、温和な熱イミド化温度のPI-1, PI-2は顕著な構造をもたない(図4)ことから、PAA分子鎖が一気に高温環境にさらされることが秩序化の要件と判明した。芳香複素環高分子に特有ともいえるこの挙動は、秩序相が物理的架橋点として機能し、フィルムの大変形を抑制して耐熱性の向上に寄与することを示すもので、粉末の耐熱性高分子しか触ったことのないわれわれにポリアイミドの優れた高温機械特性をまざまざと認識させたデータである。だが、このような対称性の良い剛直鎖を基本とするポリアイミドの凝集状態・多様な高温物性は、のちに見出された非対称構造ではまったく異なる展開となることに期待していただきたい。

さて、Kapton-Hの再現と並行して、剛直鎖長と蝶番的結合基の異なるポリアイミドの凝集構造の検討をはじめ、手始めに溶液的手法が可能なトイメリット酸無水物と4,4'-ODAからなるポリアミドイミドとPI(PMDA/4,4'-ODA)のピロメリットイミド環をビフェニルイミダゾール環としたポリベンゾイミダゾール(PBI)をとりあげた(図5(a), (b))。ジフェニールエーテルジカルボン酸誘導体とジアミノベンチジンから得たPBIはイミダゾール環の水素結合能により予想通り蟻酸に溶けることがわかり、光散乱を院生が、私が耐熱性の裏返しである熱安定性について調べた。表1のKapton-HのHe中の重量減少は550°C付近から始まるが³⁾、700°Cでも65%の高い重量残存率を示す¹⁾²⁾。PBIのオリゴマー(OBI)も N_2 中では

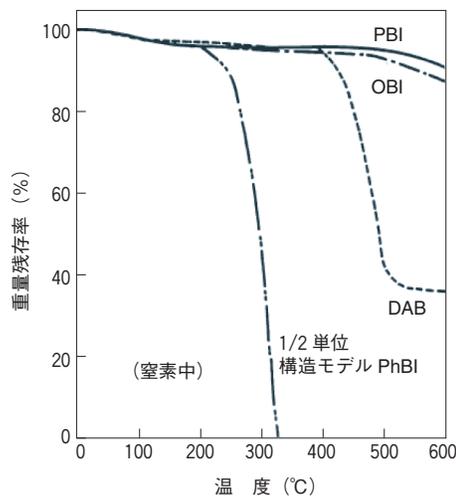
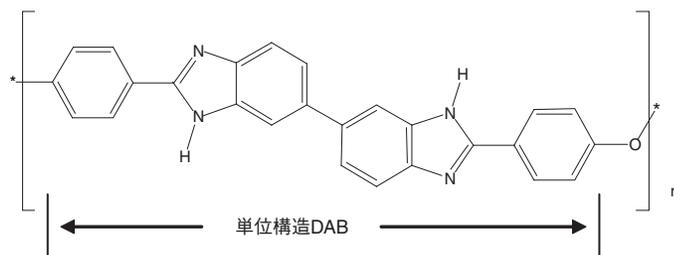


図5 (a) ポリベンゾイミダゾール(PBI)の化学構造単位構造DAB($T_m=347^\circ\text{C}$)
(b) PBIとモデル化合物の N_2 中のTGA曲線⁶⁾

PBI同等の熱重量分析 (TGA) 変化を示し、減圧下では融点347°Cを境にすべて昇華・揮散する単位構造DABもN₂中では40%炭化物として残る (図5 (a), (b))。したがって、剛直な芳香環や芳香複素環がエーテル結合したポリイミドやPBIは高耐熱で、熱切断しても大きな熱分解フラグメントを与え高い熱安定性を示すと理解され、その後の分子設計には常に結合エネルギーを念頭におききかけとなった⁶⁾。一方、この間、神戸先生が作られた企業

も含む研究者のネットワークは、その後の研究に大変大きな力となった。

PMDA/4,4'-ODAが一段落した80年代初めは、スペースシャトルが実用化されて宇宙機構造材料に耐熱性複合材料開発という新しい風が吹き込み、地上ではマイクロエレクトロニクスのベース膜開発に日本の企業が続々と参入する状況を迎え、さまざまな化学構造のポリイミドが入手できるようになった。今回は延伸配向・高強度発現と分子複合について紹介する。

[文 献]

- 1) 東レ・デュボン：Kapton技術資料。
- 2) C.E. Sroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edwards, K.L. Olivier: *J. Polym. Sci. A*, **3**, 1373 (1965)。
- 3) マイケル・ライト・編, 松垣嗣子・訳: フル・ムーン, 新潮社, 1996。
- 4) 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会・編: 新訂 ポリイミド—基礎と応用, エヌ・ティー・エス, 2010。
- 5) S. Isoda, H. Shimada, M. Kochi, H. Kambe: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1293 (1981)。
- 6) 横田力男, 小島敬和: 高分子の熱劣化, 高分子学会・編: 新高分子実験学, 共立出版, 1996, 第4巻7章。



新訂 最新ポリイミド

—基礎と応用—

日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会 編

構造・分子設計、結晶構造と物性および耐熱・熱安定性などの基礎から、生態適合性材料、燃料電池用膜、宇宙材料、電子材料、微粒子化などの応用までを詳述。



発刊 2010年8月
定価 本体51,000円+税
体裁 B5判・554頁
ISBN978-4-86043-273-7

《編集委員》

- 安藤 慎治 東京工業大学大学院理工学研究科教授
- 上田 充 東京工業大学大学院理工学研究科教授
- 柿本 雅明 東京工業大学大学院理工学研究科教授
- 古知 政勝 静岡理工科大学客員教授・名誉教授
- 竹市 力 豊橋技術科学大学環境・生命工学系教授
- 長谷川匡俊 東邦大学理学部教授
- 横田 力男 (独)宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所宇宙構造・材料工学研究系共同研究員

《執筆者》37名

第1編 基礎編

- 第1章 ポリイミドの合成法
- 第2章 重縮合系高分子の1次構造精密制御
- 第3章 ポリイミドの構造と物性
- 第4章 ポリイミドのフィルム化条件と膜物性
- 第5章 ポリイミドの光学特性
- 第6章 芳香複素環高分子材料の構造・分子設計
- 第7章 ポリイミド・芳香族高分子の結晶構造と物性
- 第8章 ポリイミド・芳香族高分子の耐熱性・熱安定性

第2編 応用編

第I部 高性能化を指向した新構造ポリイミド

- 第1章 熱可塑性ポリイミド
- 第2章 非対称ポリイミドの構造と性質
- 第3章 ハイパーブランチポリマー
- 第4章 熱硬化性ポリイミドと複合材料
- 第5章 脂環式ポリイミド
- 第6章 ポリイミド・芳香族高分子の分子複合体
- 第7章 ポリイミド 有機-無機ハイブリッド

第II部 高機能化を指向したポリイミド材料

- 第1章 低熱膨張・低吸湿膨張性ポリイミド
- 第2章 電子材料としてのポリイミド
- 第3章 感光性ポリイミドおよびPBO材料
- 第4章 液晶配向膜としてのポリイミド
- 第5章 ポリイミド分離膜・透過膜
- 第6章 生体適合性ポリイミド
- 第7章 ポリイミド・芳香族系燃料電池膜
- 第8章 宇宙材料としてのポリイミド
- 第9章 ポリイミドフォーム
- 第10章 ポリイミドの熱分解と高品質グラファイト
- 第11章 ポリイミド微粒子

第III部 ポリイミド関連材料

- 第1章 ポリイミド原料
- 第2章 高性能繊維(アラミド繊維, PBO繊維, PBI繊維を中心に)

第3編 資料編

株式会社 エヌ・ディー・エス 〒113-0034 東京都文京区湯島 2-16-16 TEL 03-3814-9151 FAX 03-3814-9152 <http://www.nts-book.co.jp/>

研究余録

横田 力男 Rikio Yokota

独立行政法人宇宙航空研究開発機構
宇宙科学研究所 (JAXA/ISAS) 共同研究員・総合技
術研究本部複合材料研究センター／筑波研究開発本
部 客員研究員

1963年、日本大学理工学部工
業化学科卒業。1990年、東京
大学大学院修了。工学博士。専
門は高分子科学、特に芳香族耐
熱性高分子の構造と固体物性、
熱的性質。ポリイミドおよび耐
熱性有機材料の開発、高分子材
料の宇宙航空部材への応用。



2010年度文部科学省科学政策研究所ナイスステップ
研究者として表彰。日本ポリイミド・芳香族系高分子
研究会世話人。著書に「新訂ポリイミド基礎と応用」
(分担執筆, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究
会・編, エヌ・ティー・エス, 2010) など。

突然のひらめき—高強度分子 複合フィルム

ビフェニル型ポリイミドの 凝集状態

1980年代の初め、Kapton-Hの卓越した高温機械特性は熱イミド化過程を通じた分子間凝集構造・秩序形成によることを明らかにした。その頃、アメリカでは民間航空機の一次構造部材への高性能炭素繊維複合材料の適応が本格化し、宇宙機ではスペースシャトルの登場による宇宙機耐熱性複合材料の開発が精力的に進められた。この流れを受けて日本でも極限性能を求めた材料開発が国家レベルで計画され、マイ

クロエレクトロニクス材料への応用研究が大きく進展した¹⁾。

1982年～1983年には、NASA開発のLARC-TPIやGE社によるポリエーテルイミドUltem[®]など中耐熱熱可塑性ポリイミドが登場し、国内では株式会社カネカがApical[®]-AH (Kapton-Hと同構造)の製造を始めた。なかでも1982年に宇宙興産株式会社から上梓されたビフェニル型ポリイミドs-BPDA/4,4'-ODA (以下BPDA/ODA, Upilex[®]-R) (図1)はPMDA/ODAの長い剛直棒状単位が8.7Åのフェニルフタルイミドに置きかわり、蝶番はエー

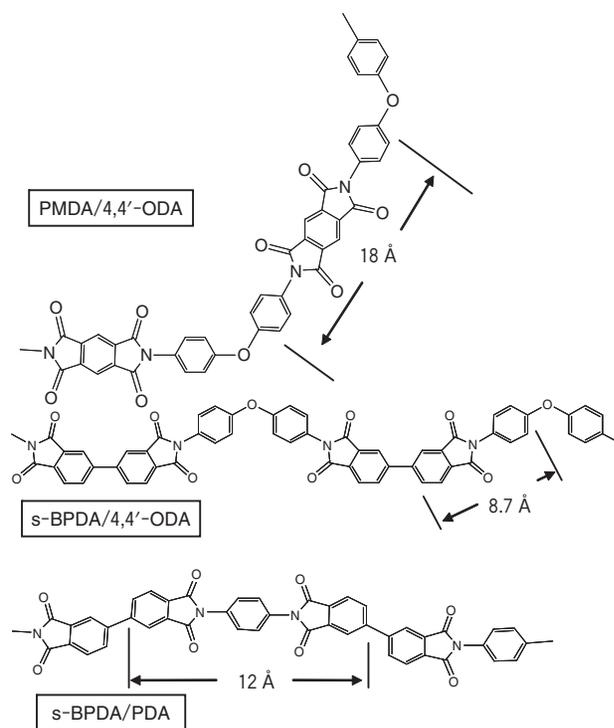


図1 PMDA/4,4'-ODAとs-BPDA/4,4'-ODA, s-BPDA/PDAの分子鎖コンフォーメーション

テル結合に加えて内部回転ができるビフェニル結合を加えて2カ所となり、棒状単位が短く柔軟なことが特徴である。さらに1984年、パラフェニレンジアミン (PDA) を用いたs-BPDA/PDA (以下BPDA/PDA, Upilex-S) (図1) も事業化された。これらはPMDA/ODA : Kapton-Hで得られた知見を系統的に調べる恰好なポリイミドとなった。しかし、工業的に製造されたフィルムではこれらの関係を調べるには限界があるため宇部興産において前駆体ポリアミド酸溶液 (PAA) を提供していただいた。今度は、ガラス板上にこの高粘度溶液を流延してPAAフィルムをつくり減圧下で200°C、5時間熱イミド化し、できるだけ無定形のPIフィルムを製膜し、PMDA/ODAと同様にイミド化条件と秩序形成・熱的力学的性質の関係を調べた。この結果、屈曲なPI (BPDA/ODA) フィルムは300°Cを超えると示差走査熱量測定 (DSC) に結晶化ピークが現れ、密度も1.3619から1.3953に増加するが、動的粘弾性 (DMA) 曲線は明瞭なガラス転移現象を示し製膜条件による凝集構造の変化はほとんどない (図2) ことがわかった²⁾。一方、PI (BPDA/PDA) の場合、剛直単位は12 ÅとPMDA/ODAに比べて短いのが、109°の結合角をもつエーテル結合を含まないゆえに、分子鎖は半棒状で直線性が高いことが特徴である。それゆえ、熱イミド化過程を通じて容易にフィルム面に平行に面内配向・秩序形成し高弾性率、低線膨張率を発現することが判明した。図2のPI (PMDA/ODA) と高温イミド化したPI (BPDA/ODA or PDA) フィルムの動的粘弾性変化を比較すれば一次構造の違いがよくわかる。PAA (BPDA/PDA) 未延伸フィルムの熱機械分析

(TMA) 曲線は、図3(b)のように200°C付近の熱閉環過程を通じ伸びが止まり、PIに対応する小さな線膨張率を高温まで保持する。一方、18 Åの大きな剛直単位をもつPAA (PMDA/ODA) はT_gでわずかに伸びたのち、大きく収縮したままで推移するまったく違ったものとなっている。すなわち、分子鎖が半棒状で直線的なコンフォーメーションをとるPI (BPDA/PDA) はビフェニル結合部分の内部回転が可能

なために秩序構造の制御による多様な物性発現が可能で極限性能・高強度化に有利なことを表している²⁾。このようにしてPMDA/ODAに始まったPIフィルムの製膜条件と凝集構造形成の一連の研究は、マイクロエレクトロニクス材料への応用を目指し多くの電子産業が研究開発に参入した時期と重なったこともあり、耐熱高性能ポリイミドフィルムの開発に一定の役割を果たせたと自負する。

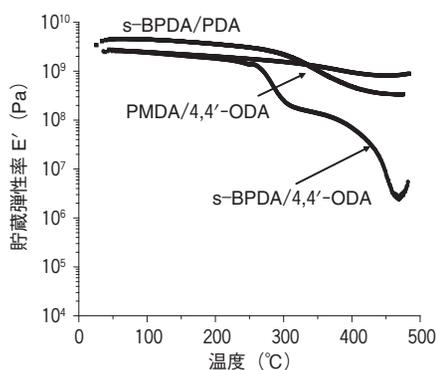


図2 PMDA/4,4'-ODAとs-BPDA/4,4'-ODA, s-BPDA/PDA高温熱イミド化フィルムのDMA曲線・分子運動性

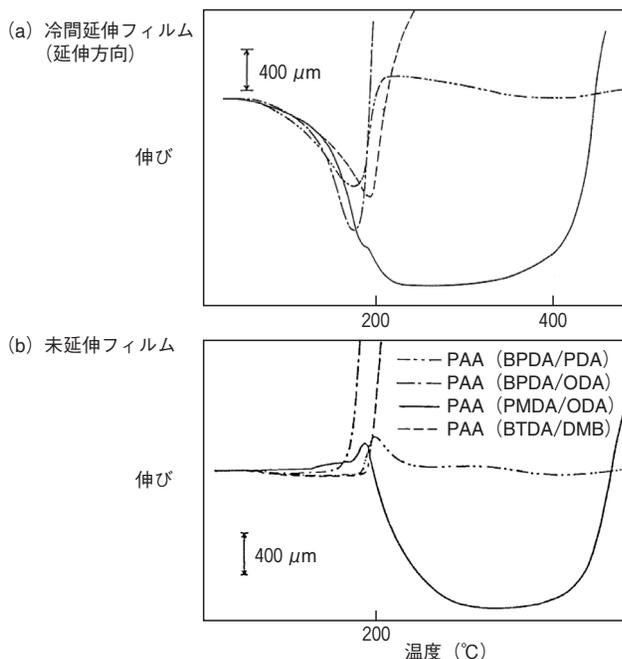


図3 4種のポリアミド酸フィルムのTMA曲線

国産ポリイミド人工衛星の熱保護膜へ

前項のように2種類のBPDA型PIの耐熱特性を明らかにするなかで、Kapton-Hと遜色のない純日本製ポリイミドフィルムUpilex-S, RをKaptonの独占が続く人工衛星・宇宙機の熱保護膜 (MLI) になんとかして使うことができないかと考えていた。当時、宇宙科学研究所のロケットは鹿児島島の最南端内之浦から打ち上げられていたが、100名を超える実験班員は肩書のかんを問わず、みな東京から長旅をして内之浦に移動し、10日から30日を超える長期間逗留し打ち上げ準備をした。そのため、実験場は異なる専門分野の教官、研究・技術者が新しい情報を容易に交換できる格好の場でもあった。ある年の夏、私は実験場で宇宙工学の電気系のボスであった林友直教授にUpilex-Rポリイミドフィルムをお見せして、どんなにすばらしい耐熱性と宇宙環境性、光学特性をもっているかということ話を、人口衛星の熱保護膜 (MLI) に使うよう薦めた。しかし、宇宙機の使用材料には実績と認定制度の厚い壁があり、当時の宇宙開発事業団NASDAではなかなか使ってはもらえないことは容易に想像された。そこで、林研究室で光学的・熱制御特性を評価したのち、まずわれわれ宇宙科学研究所の科学衛星で試してみようということになった。宇部興産に話してUpilex-R, 25 μmフィルムの片側表面にアルミ蒸着したMLIを試作したのが始まりである。このMLIは1989年宇宙研の磁気圏探査衛星EXOS-Dの熱制御膜に初めて使用され、その後は実績を積み上げ、10 cmにもなる申請書類作成という努力の甲斐あってNASDAの

認定品となった。今では多くの国産衛星に使用されている。図4は、アルミ蒸着Upilex-R MLIを用いた惑星探査機「はやぶさ」である (MLI単層の原理を示す)³⁾。

ポリイミドフィルムの極限性能に迫る

剛直で棒状な芳香複素環高分子はポリエチレンやポリエステルに比べて分子鎖を高度に一方向配向させて極限高強度を発現させるには原理的に有利である。このような視点から、既に1974年には高強度繊維・芳香族アミドのケブラーが工業化され、全芳香族ポリベンゾオキサゾール (PBO) やポリベンゾチアゾール (PBT) に関しても多くの研究、たとえば分子鎖の極限強さに関する研究 (田代, 1977年)、完全棒状PBO, PBT (J. F. Wolf, 1981年) の合成や延伸高強度化などの試みがなさ

れ理論値の80%程度に近い高弾性率PBT (320 GPa) やPBO (370 GPa) が報告されていた⁴⁾。しかし、完全棒状ポリイミドPMDA/PDAについては、分子軸の対称性がよく理論弾性率505 GPaと見積もられているにもかかわらず成功例はなかった。この理由には、芳香族ポリイミドはPAAでも既に分子鎖が並行に並び伸びきり鎖の状態ですべて局所的に層構造をとったスメチック状の分子充填状態をとるため、閉環過程を通じて不均一に結晶化することが要因の一つと思われる。

一方、1980年、研究所は神戸先生の退官と同時期に文部省直轄の全国共同利用機関・宇宙科学研究所となり、一部は東京大学にとどまって境界領域研究施設に改組された。境界研の初代センター長となった三田先生は、新組織の方針もあり研究対象に固体高性能材料・極限材料を加えることになり神戸研のポリイミド研究を引き継ぐこととなった。私は宇宙研に移行したが、新

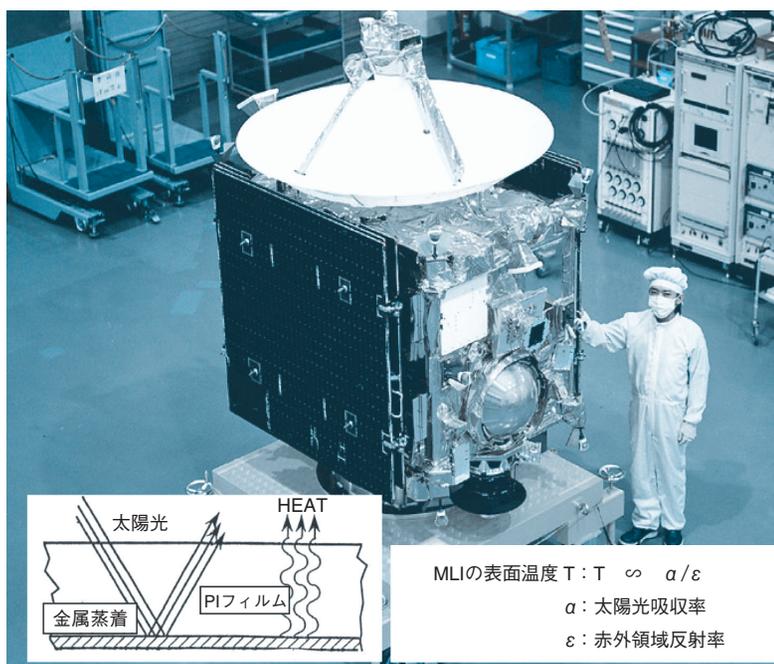


図4 金色のUpilex-R/Al熱保護膜で覆われた惑星探査機はやぶさ

しい相模原のキャンパスには高分子の研究系はなかったために駒場に残っていた宇宙研の一部に実験設備を移し、古知講師や大学院生といっしょにポリイミド高性能化の研究を続けた。先に述べたように、異なる剛直単位の一次構造と集合状態・分子間凝集状態と熱的力学的性質の関係が体系化されつつある中で、ポリイミドの優れた耐熱耐環境性に高強度特性を付与し極限性能を引き出すことができないか思案していた。そもそもほぼすべてのポリイミド前駆体PAAは高濃度に有機溶剤に溶解、完全棒状PIもPAA (PMDA/PDA) 段階では容易にフィルム化されることがPBDOやPBTに比した利点である。しかし、一方向延伸高強度化する試みはPAA溶液からの高強度繊維が主で利用度の拡がり期待できるフィルム状態での試みはなかった。

引張り試験機を用いて幅15 mm、長さ80 mmに切り出したPAAフィルムの冷間延伸をしたところ、2倍程度の延伸率まで可能であった。この延伸フィルムを取縮しないように固定棒で押えて急速熱イミド化 (250°C) するとPI (BPDA/PDA) は棒にピンと張られた状態ではなく延伸方向にやや伸びてゆるんだ状態で見、配向緩和したようにみえた。しかし大変もろい幅5 mm程度のイミド化フィルムの弾性率は、なんと延伸率に比例して直線的に増加し、期待を超えて予測を実証するものとなった。一方、屈曲なPI (BPDA/ODA) に関してはその延伸効果はほとんどなく緩和し、分子鎖の一方方向への配向は難しいことがわかった (図5)。垂直方向にわずかに荷重をかけたTMA測定 (図3(a), (b)) でみると、PAA (BPDA/PDA) 延伸フィルムは、160°CのPAAの T_g まで取縮したのち伸

長するが200°Cを超えると伸びは止まり、イミド化した未延伸フィルムと同等のTMA曲線を与える。ところが屈曲で剛直単位が小さいPI (BPDA/ODA) はPAAの T_g 付近で取縮したのち、伸長し測定限界を超える。配向緩和が低弾性率にとどまる理由とわかる。大きな剛直単位をもつPAA (PMDA/ODA) も延伸効果はみられず低弾性率にとどまるが、TMA曲線 (図3(a)) は

取縮したままで、剛直単位が大きく再配列が難しい一次構造を反映する。また、広角X線回折写真は延伸の有無にかかわらずPI (BPDA/ODA) と同じ無定形性ハローを示す (図6)。高弾性率化するPI (BPDA/PDA) では、延伸PAAフィルムは異方性のある無定形を示すが、熱イミド化後は異方性の高い結晶性パターンを与える。したがって、半棒状で直線性に優れた一次構造

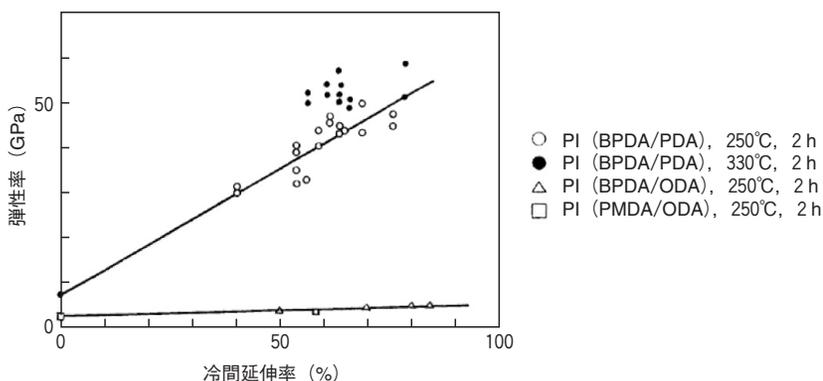


図5 PAAフィルムの冷間延伸率とPIフィルムの弾性率

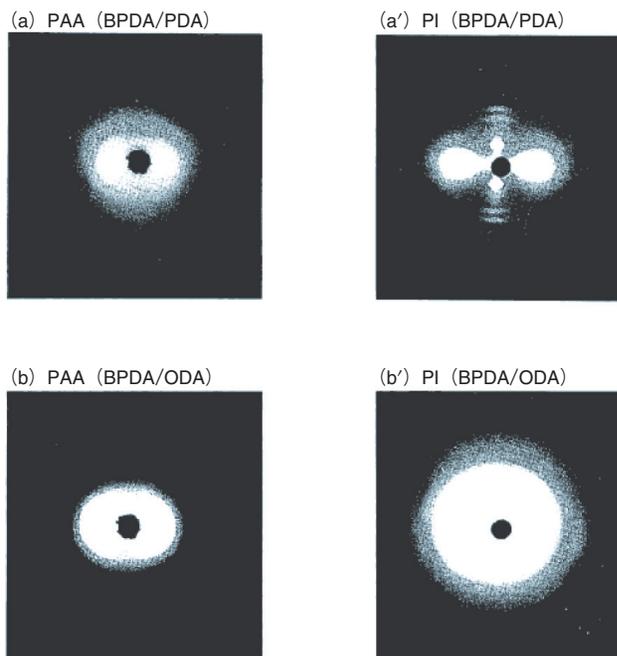


図6 冷間延伸PAA (BPDA/PDA), PAA (BPDA/ODA) フィルムとそれらの熱イミド化PIフィルムの広角X線回折写真

の延伸PAA (BPDA/PDA) フィルムは T_g を過ぎていったん収縮しても、イミド化の進行に伴い分子鎖は一方自己配向し分子間秩序を形成すると理解できる。ちなみに、金属枠に固定しないフィルムでは未延伸と同じ弾性率となる。330°Cの熱処理PI (BPDA/PDA) 延伸フィルムは最高60 GPa、破断強さ1.2 GPaの高強度高弾性を発現する (BTDA/DMBは略)。すなわち、剛直棒状で直線性のよいポリイミドフィルムはPAAフィルムの冷間延伸、熱イミド化により2倍にもみえない延伸率にもかかわらず高強度特性を発現することが初めて見出された⁵⁾⁶⁾。

突然のひらめき—ポリイミド分子複合材料

延伸PIフィルムの強度特性を測るとき、試料は大変もろく、測定機に取りつける際にしばしば割れて実験者泣かせて、破断強さの値はバラつき延伸率との相関がとれない状態であった。なんとか測定の精度をあげられないか悩んだ末に、高強度繊維の場合は繊維を樹脂に埋め込んで一体化した試験片を用いて測定した値から繊維の強度を算出することに気がついた。はじめは炭素繊維複合材料が念頭にあり、エポキシ樹脂をどのようにフィブリル化したフィルムと一体化するか考えていた。そのうちに突然、屈曲なPI (BPDA/ODA) は配向がイミド化過程で緩和し延伸効果がほとんどないことに気がつき、さらにうまいことにPAA (BPDA/ODA) 溶液は容易に分子状混合できそうなことやブレンドしたPAA溶液をフィルム化すれば、エポキシ樹脂にかわるフィブリル化を防ぐ耐熱性母材に

なることを思いついた。ポリイミド分子複合 (MC: Molecular Composite) の始まりである。分子レベルの複合化は、マクロな高強度繊維強化複合材料を分子レベルに敷衍するものとしてそれ自体、大変心が躍る極限材料である。高強度PBOやPBTをポリベンゾイミダゾール (PBI) で分子複合化することは1987年にT. H. Helminiakにより、また、九州大学の高柳素夫先生によるケブラーの分子複合が既に提案されていた⁷⁾。早速、7:3の重量比で10%溶液を混合し、久しぶりにわくわくするような気持ちでPAAブレンドフィルムをつくって冷間延伸した。枠につけるのもどかしく熱イミド化して炉から出した数本のポリイミドフィルムは延伸方向に沿った割れもなく、屈曲なPI (BPDA/ODA) が一方配向してフィブリル化したPI (BPDA/PDA) 分子鎖を十分抑えていることを予想させた。図7はPI (BPDA/PDA)/PI (BPDA/ODA) (7:3) ブレンドフィルムの弾性率変化であ

る。ホモポリマーに比べると相当する延伸率における弾性率の値は混合比に対応するが破断面は揃い、分子複合化によりフィルムが均質なことを表していた。しかも破断強さは、図8のように延伸率に比例して直線的に上昇し1.5 GPaの高強度になり、図中のホモポリマーの値と比べ延伸方向に並んだPI (BPDA/PDA) 分子鎖を屈曲なPI (BPDA/ODA) が分子レベルで絡み合い複合化し一体化していることが感じられた。高強度成分70%という混合割合は繊維強化複合材料の細密充填比にならって決めたもので、実際にも高強度PI成分が90%では破断強さのばらつきは大きく、複合化は十分でないことがわかった⁸⁾。九州工業大学で行われた学会発表は当時の極限材料開発の熱気の中で大きくとりあげられた。同時にポリイミド前駆体溶液を用いたこの手法・ブレンド化に対してIBMを中心

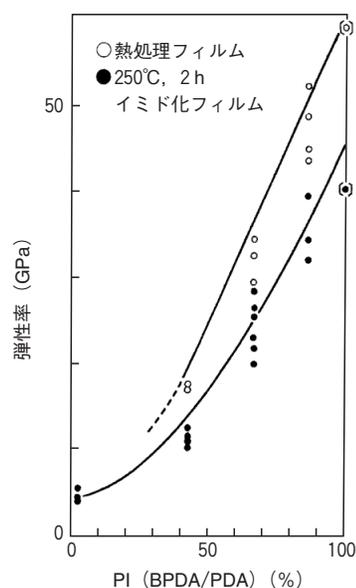


図7 PI (BPDA/PDA)/PI (BPDA/ODA) MCフィルムの弾性率 (延伸方向) 変化

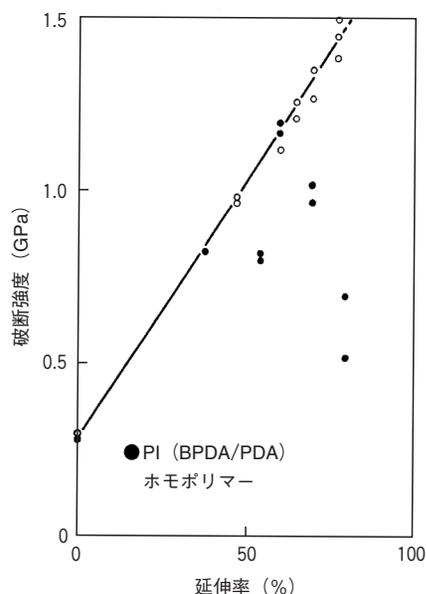


図8 PI (BPDA/PDA)/PI (BPDA/ODA) (7 : 3) MCフィルムの破断強さ (延伸方向)

を示し、ブレンドは相溶であった。彼らの主張は、希釈溶液を用いたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による分子量の異なる混合溶液の分布は時間とともに単一ピークとなることにより交換説を実証したとするものである。だが、材料化を目指した高粘度溶液を用いたブレンド化フィルムでは、数カ月後に製膜したフィルムも同組成の共

重合PIとはまったく異なり、ブレンド比を反映した熱的力学的物性・低い線膨張率を保持することも明らかになった。実際にもこの手法により低線膨張率材料PIフィルムが工業化されている。科学的事実の把握の難しさを表す例である。

近年、カーボンナノチューブを用いた材料開発や無機・有機ナノ材料の開

発が盛んである。ここで紹介したPI/PI MC・分子複合フィルムは、ミクロなレベルにおいて母材耐熱可塑性PIの熱融着張り合わせ・多層複合化によりマイクロ膜材の高性能材料を目指すものである。本稿の最終章でこの可能性にふれる。今回は研究の発展を人のつながりからみる。

[文 献]

- 1) K.L. Mittal, editor: *Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications*, Elsevier, 1983.
- 2) K. Kochi, R. Yokota, T. Horigome, I. Mita: *Proceedings of 2nd International conference on Polyimides*, Oct. 30–Nov. 1, 1985, Ellenville, New York, USA, Society of Plastics engineers, Inc., 1986, pp.454–468.
- 3) はやぶさ実験計画書 衛星編, 宇宙科学研究所, 2003.
- 4) 日本ポリイミド研究会, 今井淑夫, 横田力男・編: 最新ポリイミド—基礎と応用, エヌ・ティー・エス, 2002, 第1編基礎編第7章.
- 5) M. Kochi, T. Uruji, T. Iizuka, I. Mita, R. Yokota: *J. Polymer Sci. : Part C, Polymer Letters*, **25**, 441 (1987).
- 6) M. Kochi, R. Yokota, T. Iizuka, I. Mita: *J. Polymer Sci.: Part B, Polymer Physics*, **28**, 2463 (1990).
- 7) 高柳素夫: *工業材料*, **52** (1), 37 (1984).
- 8) R. Yokota, R. Horiuchi, M. Kochi, H. Soma, I. Mita: *J. Polymer Sci.: Part C, Polymer Letters*, **26**, 215 (1988).

人と人の交わり—産・官・学の連携

米国ポリイミド国際会議と NASA ラングレー研究所

1982年11月、ニューヨークのマンハッタンから100マイルほど入ったニュージャージー州エレンビルのリゾートホテルでIBMワトソン研究所が中心となって第1回ポリイミド国際会議 (Technical Conference on Polyimides held by the Mid-Hudson Section of the Society of Plastics Engineers) が開催された。3年に1度、2000年まで7回続いた会議のきっかけは、会議録編者であるIBMのDr. Mittalの巻頭言 (図1) によれば、高耐熱で優れた環境耐性をもつポリイミドの電子材料素材としての重要性をIBMがあらためて認識したことが動機である。しかしもう一つの理由は、開発から20年が過ぎても限らない発展性を秘めるポリイミドという高分子素材を、航空宇宙、電子、医療といった分野の異なる人たちがいっしょに討論しCross pollination (交配) を図り、互いの世界をひろげポリイミドの可能性をふくらませることを期待したものである¹⁾。今日、驚くほどの発展

をとげたコンピューターの出現をみればこの会議のねらいが納得される。

この1年前、1981年4月にスペースシャトルコロンビア号 (図2) が初飛行して耐熱性複合材料への期待が高まったこともあり、会議にはNASAライス研究センター (現・グレン研究センター) の耐熱熱硬化性ポリイミドPMR-15の発明者であるDr. T. T. SerafiniやNASAラングレー研究所の研究者を中心に航空宇宙分野からも多数が参加し、総勢9カ国300名を超えて盛会であった。日本の4件を含む74の講演は2冊計1,182ページの会議録として編纂された¹⁾。

ビフェニルポリイミド (BPDA-PI) の凝集構造形成と高温力学特性について発表 (本連載第2回参照) した第2回会議 (1985年) では、耐熱性高分子開発のリーダー格であるP. M. Hergenrother (NASA) の基調講演があり、人里離れたリゾート地に幽閉された参加者は食事も毎日いっしょのテーブルでとるので自然と知り合いになるといった、Mittalの思惑どおり普通の学会にはない人と人の出会いがあった。

So it was deemed that a conference on polyimides was both timely and needed. This conference was designed to provide a forum for discussion of various ramifications of polyimides, to bring together scientists and technologists interested in all aspects of polyimides and thus to provide an opportunity for cross-pollination of ideas, and to highlight areas which needed further and intensified R&D efforts. If the comments from the attendees are a barometer of the success of a conference, then this event was highly successful and fulfilled amply its stated objectives.

図1 第1回ポリイミド国際会議報告書のK. L. Mittalの巻頭言から

ポリイミド
次世代宇宙航空材料
を拓く

研究余録

横田 力男 Rikio Yokota

独立行政法人宇宙航空研究開発機構
宇宙科学研究所 (JAXA/ISAS) 共同研究員・総合技術研究本部複合材料研究センター／筑波研究開発本部 客員研究員

1963年、日本大学理工学部工業化学科卒業。1990年、東京大学大学院修了。工学博士。専門は高分子科学、特に芳香族耐熱性高分子の構造と固体物性、熱的性質。ポリイミドおよび耐熱性有機材料の開発、高分子材料の宇宙航空部材への応用。

2010年度文部科学省科学政策研究所ナイスステップ研究者として表彰。日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会世話人。著書に「新訂ポリイミド基礎と応用」(分担執筆、日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会・編、エヌ・ティー・エス、2010) など。





図2 1981年4月12日、打ち上げ前のスペースシャトル初号機コロンビア号 (NASAアーカイブスより)

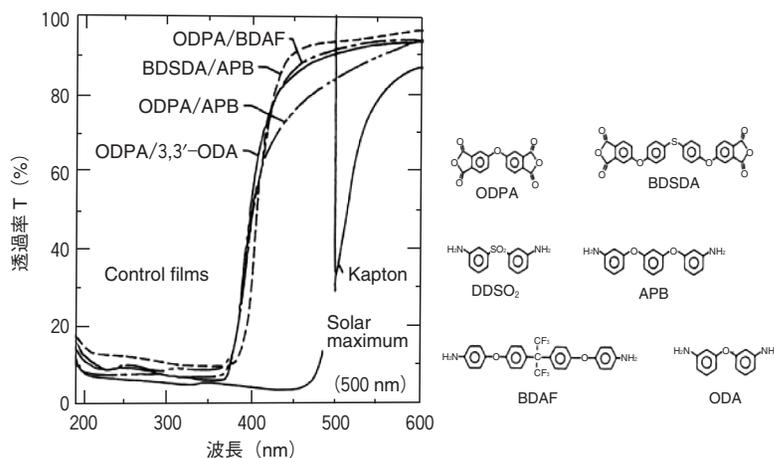


図3 F系ジアミンを含む各種ポリイミドの光透過性²⁾

第2回会議のあと、私はスペースシャトル開発の拠点であったバージニア州のNASAラングレー研究所を訪問しDr. T. L. St. Clairにより約80名を擁する複合材料と先端高分子材料部門を案内していただいた。ここの耐熱性高分子の開発研究は、はじめ10 gの少量で試験合成し、少し見込みがあるものは100 gで基礎物性を取得、評価する。さらに、見込みのあるものは1 kgにてドラムワインドによる複合材料プリプレグの試作や成型性、接着特性、ある

いは長期耐熱性や宇宙環境性などの材料評価まで実施することを知った。これは宇宙航空機部材への適応条件をにらんで実験段階からデータを評価するものであり、明確な開発目標がなく論文で終わりとする研究スタイルを進めてきた私には大きな衝撃であった。そのとき、St. Clairさんに渡された透明性ポリイミドの投稿原稿はフッ素系PIと芳香族PIの着色(光透過性)の要因について化学構造を系統的に変化させて論じたものである(図3)²⁾。だが

本当のねらいは可視部に強い吸収端をもつゆえに黄褐色を呈するKapton[®]-Hフィルムの透明性を改善して、衛星の熱保護膜MLIとしての使用に際して太陽光(可視部)吸収率を下げ表面温度を低下させる(本連載第2回図4参照)ことにあった²⁾。一見、基礎研究とみえる論文の背景に明確な使用目的にもとづく要求特性・評価判定の存在を知った。この訪問以来、ラングレーとの交流が続く。

一方、成功したかにみえた会議は、1988年11月の第3回会議の前年に発生したスペースシャトル・チャレンジャー号の大惨事を受けて航空宇宙分野からの参加者は大きく減少し、極限材料・航空宇宙材料関連は大きく後退した。それを反映するように、第1回に14%であった大学関連の参加者が約半数になり主題も電子材料が中心となった。第5回会議の主催者の一人、IBMのDr. C. Fegerにマンハッタンまでの車の中で話を聞くと、IBMの戦略がポリイミドから低誘電率材料にシフトしたことをあげた。第6回の会議名は“Advances in Polyimides and Low Dielectric Polymers”となり設立当初の熱気は消えつつあった。

卓越したポリイミドの耐熱特性をスペースシャトルの構造材料に応用するという80年代当初の壮大な計画はチャレンジャー号の事故とともに消え、シャトル計画そのものも2003年の耐熱タイル損傷によるコロンビア号の空中分解により昨年、幕を閉じた。図4は厳しい熱環境に耐えて帰還する在りし日のコロンビア号である。抜群の高温特性をもつポリイミドを成形体として宇宙航空機構造へ展開できる日を思い続けた私にとって極限状態に近い熱環境に曝される宇宙往還機シャトルの存



図4 機体背面をエアロブレーキとして地球へ帰還するコロンビア号 (NASAアーカイブスより)

第一回ポリイミド研究会招待講演	
序章 芳香族ポリイミドの化学構造と高次構造制御 三田 達	
第1章 合成と化学構造制御	
1) ポリイミド生成反応における副反応の制御	今井淑夫
2) 蒸着重合法によるポリイミド薄膜の作成	高橋義和, 飯島正行
3) 架橋サイトを利用したポリイミドの高性能化	竹市 力
4) 感光性ポリイミドの高感度化の分子設計	
第2章 高次構造と物性	
1) 剛直鎖ポリイミドを原料とするキャストフィルムの機械的物性	向井誠一
2) ポリアミド酸ゲルを前駆体とした芳香族ポリイミドフィルムの性質	永田康久
3) BTDAを用いたポリイミド	永野広作, 岡田好史
4) ポリアミド酸を用いたポリイミド分子ブレンドと共重合体の構造と物性	横田力男
5) 光学用フッ素化ポリイミドの複屈折と高次構造	
第3章 秩序のキャラクタリゼーション	
1) ポリイミドフィルムの秩序構造の諸問題	
2) 芳香族ポリイミドおよび共重合体の示す極限力学物性の分子論的予測	田代孝二
3) 熱可塑性ポリイミドの高次構造	高橋利禎
4) 蛍光色素を用いたポリアミド酸のイミド化反応の追跡	長谷川匡俊

図5 第1回ポリイミド研究会講演題目と講演者名

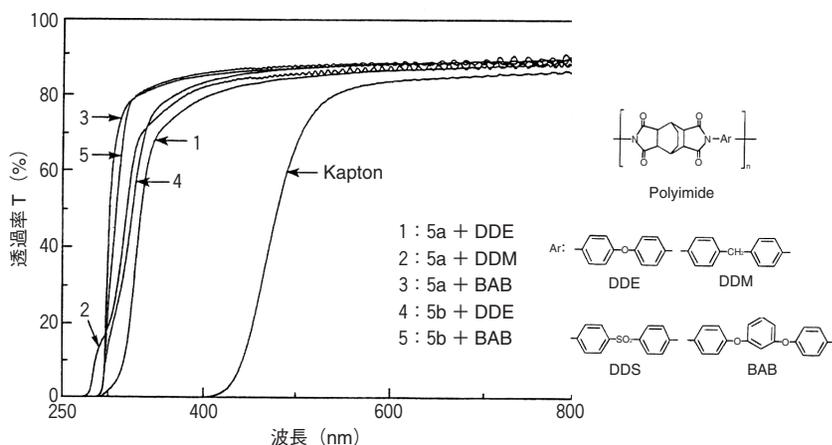
在は特別であった。なぜなら、シャトルは直径4.5 m、長さ10 mの10 tを超える宇宙機をそのまま荷物室に収納し地上にもち帰ることができる唯一の往還機であって、複雑な宇宙環境に耐える材料、機器の開発に計り知れない情報をもたらしたことだけをとってもほか類のないものである。残念ながら、

もち帰る荷物の大きさを優先させれば安全に帰還するための熱防護システムへの冗長系の備えは不十分となる³⁾。現在の宇宙機の実力のゆえである。たった数枚の熱防護タイルの損傷によりとりかえしのつかない事態を迎えたのである。材料研究者として言葉がな

1992年10月、ポリイミド研究会の誕生

米国ポリイミド会議の方向が電子材料中心となるのに呼応して、日本でもポリイミド研究は高機能材料に大きく転換しつつあった。一方、三田達先生とこの会議に出席するたびに日本でもこのような研究会ができないかと話し合っていたところ、高分子学会にマイクロシンポジウムへの資金援助制度ができたことを知った。さっそく応募して承認されたのがポリイミド研究会のはじまりである。しかしアメリカでの国際会議のような泊りがけは大変なので開催は1日とすることとし、高分子学会極限材料研究会の運営委員会でごいっしょしていた現・東京工業大学名誉教授の今井淑夫先生に相談したところ、二つ返事で賛成していただいた。第1回は私たち駒場の東京大学・境界領域研究施設で開くこととなった。

さて私は、かねて機能は優れた材料特性があつてこそ成り立つものと考え、機能高分子全盛の状況をなんとかしたいという思いがあつた。そこで、第1回研究会のテーマは、ポリイミドの材料特性の現状を知り新たな出発点とすることを目的に「芳香族ポリイミドの化学構造と高次構造制御」とした(図5)⁴⁾。また、これを契機に名称を「ポリイミド研究会」として任意団体を組織し、東京大学・宇宙科学研究所と東京工業大学側(今井淑夫・柿本雅明研究室)が交互に世話人となって研究の情報の交換の場と研究者・技術者間の交流の場とすることとし、毎年継続して開催することが決まった。さらに、関心のある人はだれでも参加できるように会費は無料で、毎回の会議録は冊子として残すことが今井先生か



copyright 1997 American Chemical Society.

図6 脂環酸無水物を用いたポリイミドの光透過性⁵⁾

ら提案された。『ポリイミド最近の進歩1992』である⁴⁾。この出版が、のちの大部な『最新ポリイミド—基礎と応用』の出版につながることになろうとは予想だにできなかった。記録として残すことの大切さを思う。

2003年には、芳香族系高分子材料を対象としてきたことを踏まえて研究会名を「ポリイミド・芳香族系高分子研究会」に変更した。この間の注目すべき変遷をあげれば、開発当初に宇宙航空分野の特殊材料として高分子設計された耐熱耐環境性を担う主骨格・芳香環ポリイミドにかわり、脂環に代表される多様な化学構造が導入され、透明性や低誘電性、低線膨張性あるいは液晶性、感光性等の電子材料分野からの強い要請に応えた機能を付与し、基礎科学と実用材料をつなげた形で発展進化したことである。図6は酸無水物を脂環構造としたポリイミドの化学構造と光透過性である⁵⁾⁶⁾。図3と対比されたい。着色の要因である分子間電荷移動を断つことの効果が顕著である。

さて今年12月には、第20回先端芳香環高分子研究会（ポリイミド・芳香族系高分子研究会）を開催予定である。

ポリイミドという高分子についてこれほど長期にわたって任意団体である会が続いたことは、いかにこの物質がMittalのいうRamifications(分岐と派生)できる有機材料であるかを証明するものである。同時に、研究会が目指した、研究の情報の交換と研究者・技術者間の人と人がみえる交流の場の深化が実感される。積極的なCross Pollinationによる新たなポリイミドと先端芳香族高分子の展開が期待される。

人のつながり，中日先端芳香族高分子セミナー

国内の研究会がスムーズに滑り出した1995年、高分子学会のAlloy, Blend, Composite研究会(ABC)により初の中日(ABC)セミナーが、かつて日本で学ばれた吉林大学の呉忠文先生と上海市合成樹脂研究所の賀飛峰先生のお力で上海にて開催された。これを受けて、翌年の1996年10月、中日先端芳香環高分子セミナーが上海市合成樹脂研究所に事務局を置く中国芳環高分子研究会と日本のポリイミド研究会の共催と

して上海で開催されることとなった。この会議は、ポリイミド研究会同様に両国の研究・技術者の交流と研究の情報の交換を図ることを目的とした。それゆえ、2日間のセミナーと歓迎および答礼晩さん会に続いて3日目は皆でバスに乗り、工場見学と市内観光にかけた。特に、会議の発表は互いの母国語で行い、両先生をはじめ多くの日本留学経験者により同時解説をする方式にしたことが特徴である。だれもが討論に参加できたことは制限時間を越えたたくさんの質問からも明らかであった。

その後、このセミナーは2年に1度、主として中国で開催されている。上海(1996年)、桂林(1998年)、成都(2000年)、東京(2001年)、長春(2002年)、杭州(2004年)、東京(2006年)、西安(2008年)、蘇州(2010年)である。参加者も最近では150名近くに達し、11月には台湾で第10回の記念会議を迎える。当時予想もできなかった中国のこの分野の著しい発展には、中国側関係者の心からの協力があることを記し深く感謝するものである。図7は1996年10月に上海で開催された第1回中日ポリイミドセミナーの開幕式でご挨拶をいただく上海合成樹脂研究所総工務師賀飛峰先生である。この会議の成果として、参加者の交流を通じて多くの中国人留学生が日本に来るきっかけとなったばかりでなく、国を越えた技術情報の交換により個々による工業材料・原料の企業間取引が大いに進展したことがあげられる。

継続は力、『最新ポリイミド—基礎と応用』の出版⁷⁾⁸⁾

1999年5月、京都宝ヶ池の国際会議



図7 第一回中日先端芳香族高分子会議の開幕式（1996年10月，上海）

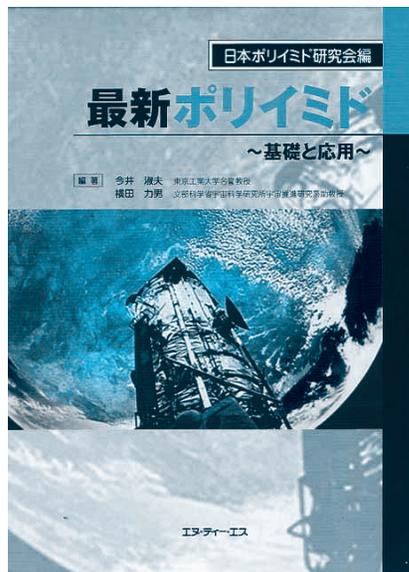


図8 2002年に出版された研究会の成果

場で開かれた第48回高分子学会年次大会は、高機能材料に関する発表が非常に多く見受けられた。現・山梨大学名誉教授の功刀利夫先生と1階ホールで軽食をとりながら、希薄になった感のある「高分子の材料」としての視点の重要性をなんとかしなければということが話題になった。私は、さっそく帰りの新幹線のなかでこの話題をポリイミドについて単行本の出版として実現することはできないか考え、これまで

に原稿執筆をお願いすることで、ほかに類のない出版物ができそうに感じた。すぐさま車中で含まれるべき項目を簡条書きにし、翌日、今井先生にFAXし、電話でお話したのがきっかけである。2002年、10年目の成果として出版されたこの本は、基礎と応用の名のごとくほかに類のないポリイミド・芳香環高分子材料の書物としてまとめられている⁷⁾。一昨年にはこの発展形として最新の情報が網羅された『新訂 最新ポリイミド—基礎と応用』が刊行された⁸⁾。

初版本の査読はすべて今井先生にお願いし原稿は短期間にもかからず計画どおり提出され非常に短期間で立派な出版物となった。しかし、私が編集責任となった新訂版は原稿の集まりに幾分苦労した。重みの違いと納得している。

私は1974年～1975年に神戸研究室からニューヨークの北にあるクラークソン工科大学（現・クラークソン大学）にリサーチアソシエイトとして留学の機会を得た。受け入れ先の熱分解の世界的権威H. H. G. Jellinek教授がサバティカルで駒場の研究室に半年間滞在していたことがきっかけで招いていただいた。滞在中には、多くのアメリカの研究室を先生の紹介で訪問することができて大変親切にいただいた。それから時がたち、今度は私たちが若い人を日本に招くこととなり、今ではそのまた学生さんが国を越えてこの分野の研究を支えている。人と人のみえる交流の場こそ、なにより大切である。

【文 献】

- 1) K.L.Mittal, editor: *Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications*, Vol.I, II, Plenum, NewYork, 1984.
- 2) A.K. St. Clair, T.L. St. Clair: *ACS Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55**, 396 (1986).
- 3) 横田力男：航空機のような翼をもち大気圏再突入・帰還するスペースシャトルの熱防護システムと材料，*化学と教育*，**59** (2)，88 (2011).
- 4) 横田力男，山下俊，長谷川匡俊，古知政勝・編：ポリイミド最近の進歩1992，レイテック，1993.
- 5) T. Matsumoto, T. Kuroski: *Macromolecules*, **30** (4), 993 (1997).
- 6) 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会・編：新訂 最新ポリイミド—基礎と応用，エヌ・ティー・エス，2010，基礎編第5章，pp.102-126.
- 7) 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会・編：最新ポリイミド—基礎と応用，エヌ・ティー・エス，2002.
- 8) 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会・編：新訂 最新ポリイミド—基礎と応用，エヌ・ティー・エス，2010.

ポリイミド
次世代宇宙航空材料
を拓く

研究余録

横田 力男 Rikio Yokota

独立行政法人宇宙航空研究開発機構
宇宙科学研究所 (JAXA/ISAS) 共同研究員・総合技術研究本部複合材料研究センター／筑波研究開発本部 客員研究員

1963年、日本大学理工学部工業化学科卒業。1990年、東京大学大学院修了。工学博士。専門は高分子科学、特に芳香族耐熱性高分子の構造と固体物性、熱的性質。ポリイミドおよび耐熱性有機材料の開発、高分子材料の宇宙航空部材への応用。



2010年度文部科学省科学政策研究所ナイスステップ研究者として表彰。日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会世話人。著書に『新訂ポリイミド基礎と応用』（分担執筆、日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会・編、エヌ・ティー・エス、2010）など。

幸運な発見—非対称構造ポリイミド

ポリイミド成形材料、開発の流れ

芳香族ポリイミドは高温大気中でも長時間使うことのできる、他に類のない耐熱性高分子であるが、不溶不融のため成形材料への展開はこれまで限定されていた。1970年代後半、まだ初飛行もしていないスペースシャトルの主構造に耐熱性樹脂複合材料を適応して機体重量を軽減し高性能化を図るといふNASAのプロジェクト (CASTS)¹⁾が始まり、4種のPIが選択された。なかでも熱硬化性ポリイミド樹脂PMR-15 (図1、本連載第3回参照) は、原料モ

ノマーとしてベンゾフェノンテトラカルボン酸誘導体 (BTDE)、芳香族ジアミン (MDA) と末端反応性のナジン酸誘導体 (NE) を直接メタノールの高濃度混合物とし強化繊維に含浸させてプリプレグをつくり、金型に沿って積層したのちオートクレーブ中で末端NEを熱硬化させ樹脂化するものである。この樹脂は、PMR (in situ Polymerization of Monomer Reactants, モノマー現場重合法) の名のとおりポリイミドの弱点である難溶性を逃れて流動性の確保と架橋硬化反応を巧みに分けた点が特徴である²⁾。PMR-15は最有力樹脂として膨大な費用をかけて

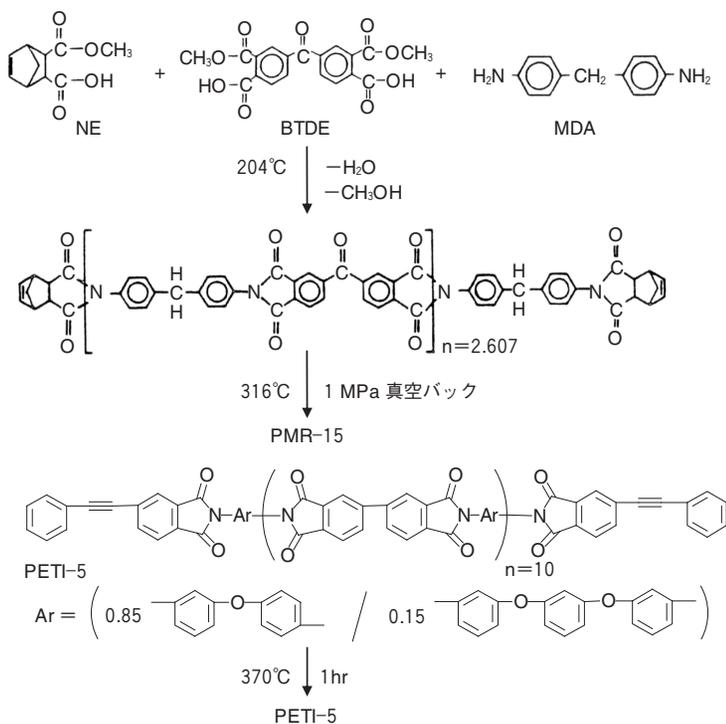


図1 熱硬化性ポリイミドPMR-15とPETI-5の化学構造と反応スキーム¹⁾

大型翼構造物まで試作され、これを用いた日本版スペースシャトル (HOPE) も1994年まで技術検討された。しかし、架橋間分子量の小さい硬化樹脂は脆く、主構造分子は低分子量であっても強い分子間相互作用により秩序化するため大型構造物製造の成形条件は大変厳しく、チャレンジャーの悲劇 (1987年) により中断され、日本の計画も立ち消えた。

1994年になると、繰り返し提案されていた次世代超高速民間機 (HSCT) 開発の一つがボーイングとNASAにより始められた (図2)。この計画は、コンコルドに勝る軽量高性能化のために主翼を含めて機体構造には耐熱性複合材料が必須とされ、NASAラングレー研究所のPETI-5がそれにこたえるものとして開発された。PETI-5はPMR-15の難点、脆さと難成形性を克服する

ために主鎖分子量を5,000として架橋密度を下げ破壊靱性を格段に向上させると同時に、反応性末端基として酸化安定性の高いフェニールアセチレンを導入した樹脂である (図1)³⁾。しかし、分子量5,000の主鎖分子は成形時に十分な溶融流動性 (成形性) を求められるため2種の屈曲性ジアミンを用いて秩序化の抑制を図っている。そのため耐熱性は $T_g=260\sim 270^\circ\text{C}$ にとどまり、HSCTの表面温度を 170°C に抑えることが必要となって、巡航速度はマッハ1.7に減速された。いずれにせよ、この樹脂は後述のように大変優れた特性をもつ初の熱硬化性ポリイミドであるが、1997年には財政的理由とエンジン開発などの遅れから中断された。



最高速度：マッハ2.4、構造重量：67.5 t、乗客数：250～300、複合材料：～70%

図2 次世代超高速旅客機High Speed Civil Transport (HSCT) の想像図

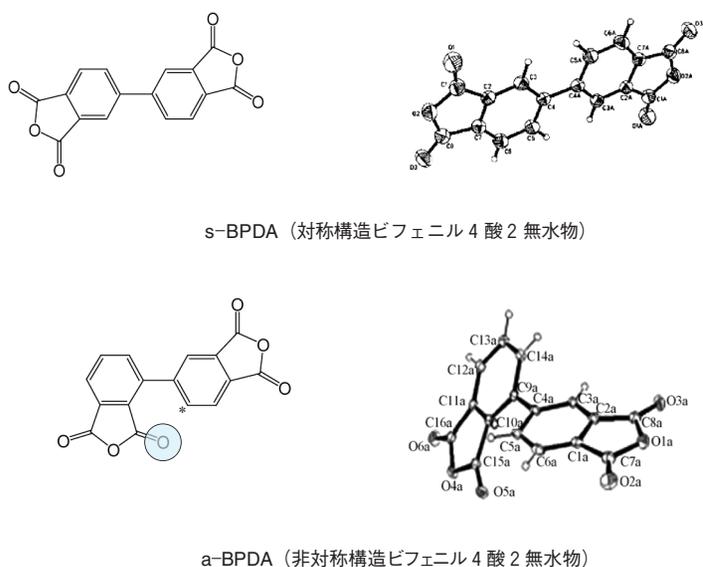


図3 対称および非対称ビフェニル4酸2無水物 (s- or a-BPDA) の化学構造と立体構造

ビフェニル酸無水物 (BPDA) の異性体

1980年代末のある日、のちにPETI-5の生みの親となるNASAのM. Hergenrotherさんを案内して宇部興産株式会社を訪ねたとき、Upilexの原料モノマーBPDAに異性体a-BPDAが存在する (図3)⁴⁾ことやその利用法について相談された (オルト型i-BPDAも存在する)。そこで、融点が $199\sim 200^\circ\text{C}$ と対称s-BPDAに比べて 100°C も低いこの異性体の用途として、とっさに思い浮かんだのが複合材料への応用であった。それから数年、提供していただいたa-体を用いてPMR型樹脂をつくり硬化過程を調べた。しかし、大気圧下ではNEの硬化反応制御が難しく半ば断念したところに、PETI-5が登場した。そこで、PETI-5の末端基PEPAの優れた性質を思い浮かべ、あらためてa-体とPEPAとを用いた硬化

性樹脂に興味をもった。まず、非対称構造a-BPDA/4,4'-ODAを合成し、集合状態・分子運動性とフィルムの力学的性質を調べたのがTriA-PI誕生の始まりである。しかしこのとき、a-BPDAの極端に曲がった分子形態からしてa-BPDA/4,4'-ODAポリイミドフィルムの機械的性質、特に破断伸びはあまり期待できないと予想していた。

非対称構造ポリイミドの特異性、常識の危うさ

ところが、a-BPDA/4,4'-ODAポリイミドフィルムは予想に反してs-体と同様に80%以上の高い破断伸びをもつことがわかり、予想は喜ばしいことに覆された⁵⁾。さらに驚いたことに、a-BPDA/4,4'-ODAフィルムの高熱特性・分子運動性(図4)は、 T_g がs-体に比べて50°Cも高く(i-BPDAでは約70°C)、 T_g を超えると弾性率 E' は大きく低下することを示し、分子間秩序形成により E' がわずかしち変化しないs-体とはきわめて対照的な結果となっていた⁵⁾⁻⁷⁾。一般に、パラ型に比べてa-BPDAのような屈曲構造・メタ型の芳香族ジアミンを用いた高分子は T_g の低下をもたらす。ではなぜa-BPDA-PIの T_g が大きく上昇するのか。図3のa-BPDAに注目すると、*位の核水素と○に囲まれたカルボニル酸素は干渉して立体障害を起しビフェニル結合の内部回転を阻害する結果、分子鎖はどうやらエーテルと次のエーテル酸素間は、ねじれて長周期に折れ曲がった剛直構造をとるために高い T_g を与えると推定された(図5)。すなわち、直線的な分子鎖コンフォメーションをとり内部回転可能なs-BPDA/4,4'-ODAと

大きく異なる分子形態にもとづくものと理解される。実際、このことはエネルギー計算によっても裏づけられている。そのうえ、ビフェニルの相対するフタルイミド環は常にねじれて非平面となり、s-体のように容易に重なる分子間秩序形成が不可能となって大きな自由体積変化をもたらす高溶融流動性を与えると推定される。言いかえれば、これまでポリイミドへの成形加工性付

与に大きく立ちはだかつていた宿命ともみえる、平面性の高い対称構造特有の強い分子間相互作用・秩序・難溶融流動性を非対称構造は容易に乱す。そして、化学的な耐熱性を損なうことなく活発な分子運動性を確保し、高い溶融流動性の付与が可能になることを示している。

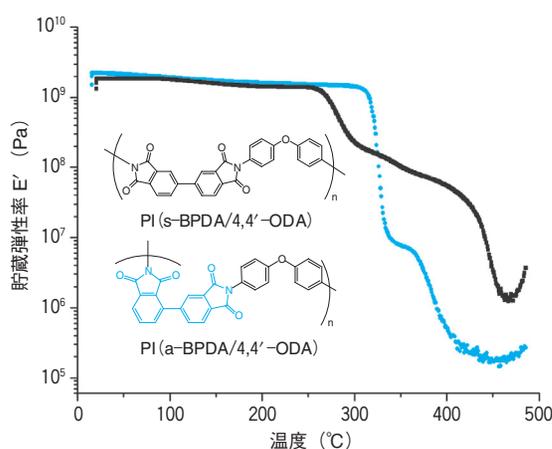


図4 立体構造の異なるBPDA/4,4'-ODAポリイミドの分子運動性

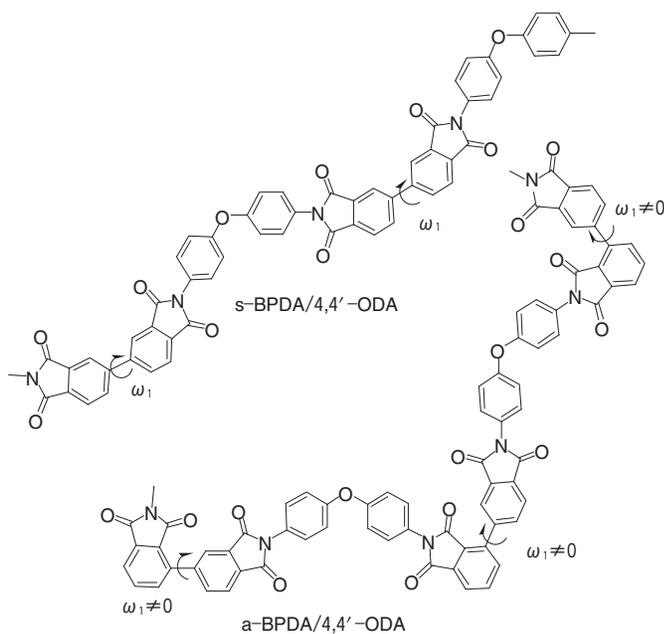


図5 s-BPDA/4,4'-ODAとa-BPDA/4,4'-ODAのコンフォメーション

高耐熱・高靱性で易成形性を兼ね備えた付加形ポリイミドの誕生

非対称構造a-BPDA/4,4'-ODAポリイミドの常識を覆す高温特性をみたとき、これまで対称構造ではほぼ不可能ではないかと考えられていた耐熱性ポリイミドに易成形性を付与できる念願の基本骨格を見出したと感じた。早速、PETI-5にならって付加型ポリイミド樹脂を合成しTriA-PI(Asymmetric Aromatic Addition-PI)と命名した(図6)。表1はNASA開発耐熱性PI樹脂とTriA-PIの特性である。TriA-PIはPETI-5のs-BPDAを非対称構造a-BPDAにかえただけである。しかし、それによりTriA-PIは秩序化からフリーとなり、屈曲なジアミン混合物にかわって耐熱なパラ型4,4'-ODAを使える結果、PMR15と同等の高耐熱を発現する。そのうえ、破断伸びはPETI-5に近く高靱性で、課題の熔融流動性はPETI-5に比べて一桁以上も低く、これまでに例のない成形材料としての特性をもつことが明らかとなった⁵⁾。ここでPETI-5の32%という高い破断伸び(高靱性)の値については、架橋間分子量によるとの推測にも増して末端基PEPAの硬化反応が架橋にいたらず、鎖長延長でとまると信じられている。TriA-PIについてもオリゴマーの分子量2,500からは信じられない21%という大きな破断伸びを示し、鎖長延長説が有力である。

1998年、豊橋技術科学大学で開かれた第8回ポリイミド研究会で初めてTriA-PIを発表した。その数カ月前、末端基PEPAがようやく手に入りTriA-PIの4量体アミド酸オリゴマーを合成した。ガラス板上で熱イミド化後、掻

きとって粉末としたイミドオリゴマーは示差走査熱量測定(DSC)により400°C付近に末端アセチレンの硬化発熱を観測し2nd Runでは340°C付近にT_gを観測した。いよいよ成形性をみることになり、ホットプレス中に50 μmポリイミドフィルムで5 cm四方の成形枠を作り粉末を均一に拡げたのち、その上にはく離性のよいUpilex-Sでカバーし370°C、1時間プレス成形した。なんと取り出した硬化TriA-PIはキャストフィルムのように均質で、二つに折り曲げても壊れないほど期待を超えて丈夫であった⁵⁾。いつかPMDA/ODAを初めて合成しフィルムを手にしたとき(本連載第1回)の感動がよみがえった。それから1~2カ月実験を重ね、a-BPDAを提供していただいている宇部興産と権利化の相談をし、発表する段

取りをつけたのが研究会発表の1カ月前である。このとき、特許についてNASAから分厚いクレームが宇部興産に届いたときが、まったく新しい発見であることの主張が通り海外でも権利化された⁸⁾。

TriA-PI耐熱複合材料と航空機構造材料の開発

従来、日本の航空産業の材料開発は海外で話題の材料を国の支援のもとに各社分担して評価・検討することが慣例のように感じられる。あるとき、私はその勉強会でTriA-PIを紹介したところ、何人かの方から「これまで中身がわからない材料ばかり扱ってきたがようやく日本からこういう樹脂が発信

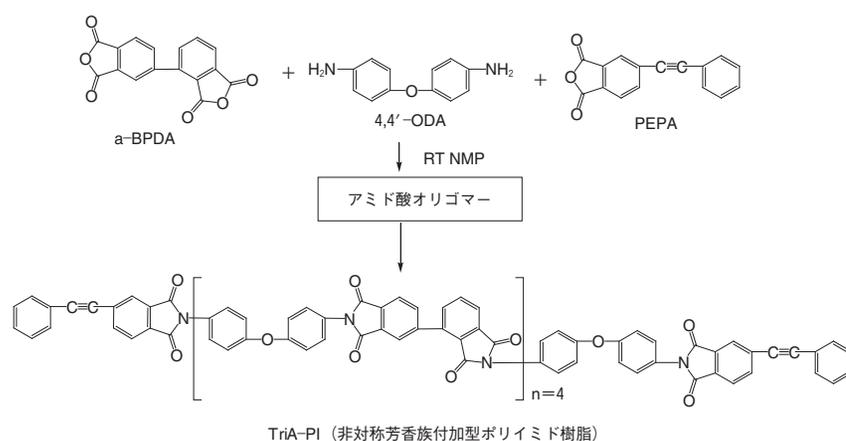


図6 高耐熱・高靱性と易成形性を兼ね備えた非対称構造ポリイミド樹脂TriA-PI

表1 TriA-PIとNASA耐熱性PI樹脂の特性

	PMR-15	PETI-5	TriA-PI
M _n	1,500	5,000	2,500
T _g (°C)	340	260	343
密度	1.32	1.3	1.3
引張り強さ (MPa)	39	130	115
破断伸び (%)	1.1	32	> 14
熔融粘度 (poise)	—	60,000	1,000

された」と大変喜んでいただいた。これをきっかけに2002年、日本発のポリイミド耐熱複合材料を世界に発信する計画が始められた。さて、強度特性に優れた繊維を樹脂で固め繊維の極限性能を引き出し軽量高性能複合材を開発することは大きな価値をもつ。しかし航空機構造材料の場合、新材料の開発は人の命にかかわるだけに非常に厳しい信頼性が要求され、通常、長期にわたる国家規模のプロジェクトで初めて可能になる。一例として、軽量で高強度な炭素繊維複合材料を航空機一次構造に適用し民間航空機のエネルギー消費を抑えるという米国の Aircraft Energy Efficiency (ACEE) 計画でなされた CFRP (Carbon-fiber-reinforced plastic) 材料の長期信頼性評価結果を示す(表2)⁹⁾。1973年から10年かけてさまざまな路線を飛ぶ機体に搭載し、実に約300万個を超える膨大な評価試験がなされ、耐久性が確認された結果、民間航空機への使用となった。今日、機体重量の約50%を複合材料に置き換えた最新鋭機ボーイング787は、その果実である。したがって、耐熱構

造材料の開発にはそれにも増して技術の集積と長期にわたる莫大な経費を必要とする。このような状況のもとに2002年、国の援助を得てTriA-PIの耐熱複合材料の航空機構造への適応研究が、NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) の基盤事業 (5年間) として採択された¹⁰⁾。プロジェクトの目的としてまず第一に、航空機設計データを発信することとし、チームの構成も樹脂設計から成形物製造、評価まで各段階におけるプロによる垂直展開方式をとった。川崎重工業株式会社、宇部興産、宇宙科学研究所 (現・JAXA)、航空宇宙技術研究所 (現・JAXA) の4機関である。しかし、理想とみえた垂直展開方式は困難な課題への意志の疎通が不十分であったためか残念なことに3年で中断となった。現在は、TriA-PI発明当時に非対称構造ポリイミドの幅ひろい発展を願って提供したa-体を評価したNASAラングレー研究所のライセンスを受けた、宇部興産によるPETI系材料開発とJAXA/株式会社カネカによる新たな非対称構造ポリイミドCFRP開発が進行中である。しかし、

長い研究の積み重ねによりようやく光がみえてきた耐熱性芳香族ポリイミドの成形材料への適応化は、ACEEをみるまでもなく容易ではない。技術課題を超えた力学による結末を残念に思う。

非対称構造ポリイミド樹脂の新たな展開、分子形態の妙み

TriA-PIイミドオリゴマーは、極性溶剤DMAcやNMPに対してCFRPプリプレグ製造に必要な35%の溶解性は達成できていないゆえに、プリプレグ製造にはPETI-5同様に前駆体アミド酸溶液を用いる。それにより成形中のイミド化により副生するH₂Oのためにボイドの発生が懸念されることから、NEDOでの提案当時から可溶性イミドオリゴマーの開発が検討されていた。私は、プロジェクトの中断後、非対称構造の可能性をひろげる目的もあり、供給体制に難のあるa-BPDAにかわって酸無水物はもとより芳香族ジアミンの非対称性も探索することを始めた。

表2 先進複合材料の航空機構造への適応計画 (ACEE) の試験概要⁹⁾

AIRCRAFT COMPONENT	TOTAL COMPONENTS	START OF FLIGHT SERVICE	CUMULATIVE FLIGHT HOURS	
			HIGH-TIME AIRCRAFT	TOTAL COMPONENT
L-1011 FAIRING PANELS	18	JANUARY 1973	29,310	480,840
737 SPOILER	108	JULY 1973	29,430	1,996,880
C-130 CENTER WING BOX	2	OCTOBER 1974	6,700	13,300
DC-10 AFT PYLON SKIN	3	AUGUST 1975	24,700	66,700
DC-10 UPPER AFT RUDDER	14*	APRIL 1976	27,600	243,100
727 ELEVATOR	10	MARCH 1980	12,600	108,000
L-1011 AILERON	8	MARCH 1982	7,110	53,110
S-76 TAIL ROTORS AND HORIZONTAL STABILIZERS	14	FEBRUARY 1979	4,200	41,300
206L FAIRING, DOORS, AND VERTICAL FIN	144**	MARCH 1981	3,050	176,000
CH-53 CARGO RAMP SKIN	1	MAY 1981	600	600
737 HORIZONTAL STAB.	4***	MARCH 1984	—	—
GRAND TOTAL	326			3,179,830

*) 6 MORE RUDDERS TO BE INSTALLED
 **) 16 MORE COMPONENTS TO BE INSTALLED
 ***) 6 MORE STABILIZERS TO BE INSTALLED

そこで、原料メーカーに協力していた
だき非対称の化学構造・分子形態を系
統的に変化させたポリイミドを合成し
て特異性を調べた。図7は、その大き
な成果である。Kapton-Hの基本構造、
PMDAとフェニル基をペンデントにつ
けた非対称p-ODAジアミンとのポリ
イミドの高温特性・分子運動性であ
る。このジアミンの発想は、これにも
う一つフェニルエーテルがついた3環
ジアミンp-TPEQがポリイミドの秩序

形成の抑制に有効なことの実験結果に
もとづくものである。そこで、耐熱性
を損なうことなく特異性を期待できる
ジアミンとしてp-ODAを和歌山精化
工業株式会社につくっていただきポリ
イミドとした。本当に驚いたことに
PMDA/p-ODAは典型的な非可塑性挙
動をとるPMDA/4,4'-ODAとは対照的
にT_gが高く、その高温域では大きく貯
蔵弾性率E'を低下し、活発な分子運動
性を表すものとなった。さて、TriA-

PIにこの主構造を用いたTriA-X (図8)
n=4は表3のようにPMDA/4,4'-ODAオ
リゴマーではまったく不溶不融である
のに対して、非常に高い溶融流動性を
示し硬化樹脂の耐熱性はKapton同等
のものとなる。さらに、念願のプリプ
レグ製造に十分な溶解性をもつことが
明らかとなった。フェニル基がペンデ
ントに1個ついただけでエーテル酸素
の周りの自由回転が阻害され非平面と
なって、PMDAの強い分子間集合状態
を乱し高耐熱で易成形性の発現に成功
したと判断される。現在、これを用い
た航空機用耐熱複合材料の開発が進行
中である¹¹⁾。分子の形が織りなす集合
状態は無限で、なんと絶妙である。
次回は非対称構造ポリイミドソーラ
ーセルについて紹介する。

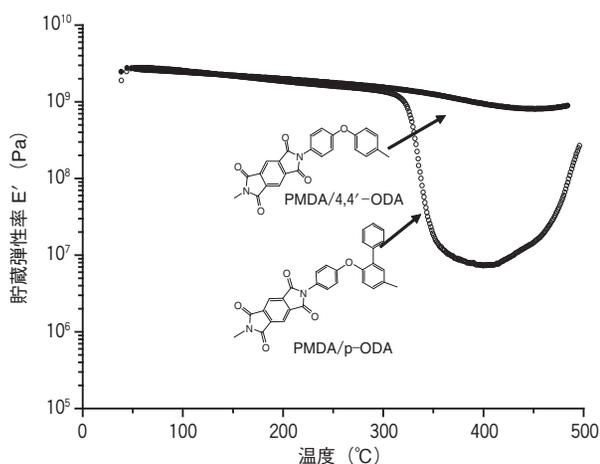


図7 PMDA/p-ODAとPMDA/4,4'-ODAの分子運動性(空气中, 1 Hz)

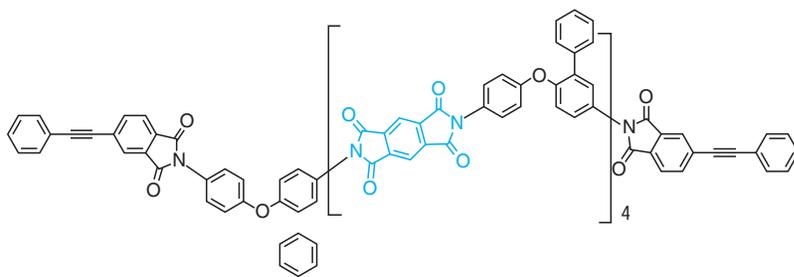


図8 代表的ポリイミドのKapton構造を用いた初の高耐熱熱硬化性樹脂TriA-X

表3 TriA-X n=4イミドオリゴマーの性質と硬化樹脂の物性

ジアミン	イミドオリゴマー (未硬化)			硬化樹脂		
	溶解性 (NMP, %)	T _g (°C, DSC)	最低溶融粘 度 (Pasec)	T _g (°C, DMA)	破断伸び (%)	
4,4'-ODA	不溶	不融	不融	成形性なし		
p-ODA	>33 (1日後ゲル化)	213	208	346	Ave. 15.7	Max. 17.4

[文 献]

- 1) H.B. Dexter, J.G. Davis, Jr., editors: *Graphite/Polyimide Composites*, NASA-CP-2079, Hampton, Feb. 1979.
- 2) T.T. Serafini, et al.: *J. of Polymer Sci.*, **16**, 905 (1972).
- 3) M. Hergenrother, J.G. Smith, Jr.: *Polymer*, **35** (22), 4857 (1994).
- 4) Y. Tong, W. Huang, J. Luo, M. Ding: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1425 (1999)
- 5) R. Yokota, S. Yamamoto, M. Hasegawa, H. Yamaguchi, H. Ozawa, R. Sato: *High Perform. Polymer*, **13**, 61 (2001).
- 6) C. Chen, R. Yokota, M. Hasegawa, M. Kochi, K. Horie, P. Hergenrother: *High Perform. Polymer*, **17** (3), 317 (2005).
- 7) M. Kochi, C. Chen, R. Yokota, M. Hasegawa, P. Hergenrother: *High Perform. Polymer*, **17** (3), 335 (2005).
- 8) R. Yokota, M. Hasegawa, A. Yamaguchi: US Pat. 6, 281, 323.
- 9) B. Dexter: *ACEE Composite Structures Technology: Review of selected NASA research on composite materials and structures*, NASA-CP-2321, Seattle, Aug. 1984, pp.17-50.
- 10) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 基盤技術研究促進事業, 新ポリイミド複合材料開発と航空エンジンナセル等への適用基盤研究, 2002-2006.
- 11) M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara, R. Yokota: *Polymer Journal*, **44**, 959 (2012).

ポリイミド
次世代宇宙航空材料
を拓く

研究余録

横田 力男 Rikio Yokota

独立行政法人宇宙航空研究開発機構
宇宙科学研究所 (JAXA/ISAS) 共同研究員・総合技術研究本部複合材料研究センター／筑波研究開発本部 客員研究員

1963年、日本大学理工学部工業化学科卒業。1990年、東京大学大学院修了。工学博士。専門は高分子科学、特に芳香族耐熱性高分子の構造と固体物性、熱的性質。ポリイミドおよび耐熱性有機材料の開発、高分子材料の宇宙航空部材への応用。

2010年度文部科学省科学政策研究所ナイスステップ研究者として表彰。日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会世話人。著書に『新訂ポリイミド基礎と応用』（分担執筆、日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会・編、エヌ・ティー・エス、2010）など。



ポリイミド薄膜宇宙にひらく ——世界初の「宇宙帆船」IKAROSソーラーセイル

ソーラーセイル勉強会

大きく広げた「帆」（セイル）に太陽の光をいっぱいを受けて、光子の圧力で宇宙を航行するという夢の宇宙機「ソーラーセイル」の構想は100年も前に提案されていたが、これまで世界の誰もなしえなかった。その大きな理由は、超軽量の「帆」を小さくたたんでロケットに載せ宇宙で大きく展開させる技術の難しさにあるが、微弱な光子の力を推進力とするための軽くて宇宙環境に強い膜材とそれを大面積に張り合わせる製造技術がなかったことも要因としてあげられる。

1980年代中期、ロケットや人工衛星の構造材に炭素繊維強化エポキシ樹脂複合材料が話題になりつつある頃、宇宙科学研究所ではミウラ折りを提唱して高名であった宇宙構造工学の三浦公亮先生（現・JAXA宇宙科学研究所名誉教授）が呼びかけてソーラーセイル勉強会がもたれ、私も材料屋ということで加わっていた。ポリイミドが電子材料として注目されるようになり、宇宙では人工衛星に国産MLI (Multi layer Insulation) の試験使用が始められたときにあたる（本連載第2回参照）。ソーラーセイルのことを初めて知ったこの勉強会は、システム工学研究の気鋭・長友信人先生もまじえて国際的な月ヨットレースに参加することを目指していた¹⁾。しかし、フランスやアメリカは相変わらず宇宙環境性に優れた

Kapton[®]-Hを使う計画を提案していた。だが、大きな「帆」の製造に用いる接着剤からの揮発物・推進力を排除するために接着による膜製造を禁じたレース規約との関係は何も論じていないありさまで、実現性を疑わせるものであった。私は唯一の熱可塑・熱融着性ポリイミドUltem[®]や開発間もないNASA／三井東圧化学（現・三井化学株式会社）製造の熱可塑性ポリイミドLARC-TPI（本連載第1回参照）を入手し、熱融着による張り合わせを試みていた。しかし、Ultemは宇宙環境耐性が十分ではなく薄膜供給にも難があり、LARC-TPIも膜特性から推奨できる素材ではなかった。結局、欧米のように接着剤を必要とする全芳香族ポリイミドのほかは見あたらなかったことをもどかしく感じていた。この思いの中で1998年秋、運よく見出した非対称構造ポリイミドの特異な高温特性により（本連載第4回参照）、これまで難しかった高耐熱と易成形性の両立、見方をかえれば耐熱易成形材料ばかりでなく宇宙環境耐性に優れた熱可塑性材料の開発にも可能性がみえたことである²⁾。

システム工学の川口淳一郎先生からソーラーセイルを今、計画することの考えを聞かせてほしいとの話があったのは2000年の夏である。そこで私は、ポリイミドフィルムの工業生産量は日本が世界の約70%を占めることやポリイミド研究は日本がリードしているこ

と、われわれポリイミド研究会を核とする産学の協力体制も十分にあり、これを伝えて2001年、ソーラーセイルワーキンググループ(セイルWG)が発足しプロジェクト化に向けたさまざまな課題の解決に取り組んだ。たとえば、2003年の観測ロケットを用いた数分の宇宙展開実験をはじめ真夜中のスケートリンクにおけるセイル展開実験やスピントーブルにおけるポリイミド薄膜の展開挙動の把握等である³⁾。しかし、宇宙科学研究所や所内宇宙工学委員会へのプロジェクト提案はたくさんの難しい課題を理由に容易に認められず数年が過ぎた。一方、2005年には宇宙機関のJAXAへの統合により衛星打ち上げに大型ロケットH2Aを使用することになり、それまで打ち上げ能力2tのM-Vを想定して進められていた金星探査機の重量調節搭載物(つまり一種のダミーウエイト)として2007年夏、突然、条件つきで提案が認められた。探査機重量は約300 kg、打ち上げ時期は2010年5月の金星探査機に従うこと、すなわち開発期間は2年半であった。これがIKAROSである。JAXAに統合したことで難しいと予想した提案が大型化の隘路から可能となったわけで、何が幸いするかわからないとは、このことである。

小型ソーラー電力セイル実証機 IKAROS⁴⁾とは

セイルWGは、世界でまだ誰もなしえていないソーラーセイルを宇宙で展開実験する大きな機会をとらえ、この突然の厳しい提案を受けた。さて、セイルの成功には、大面積の超軽量膜の

製造と折りたたみ、収納法もさることながら、いかに確実に展開・展張するかが最大の技術課題である。幸いなことに、セイルWGはこれまで積み重ねた実験結果から展開方法についても、欧米や三浦研勉強会で有力であったマストによる伸展・形状維持の方式とは異なる遠心力展開法を迷わず採用することができた。ところで、IKAROSの名称は Interplanetary Kite-craft Accelerated Radiation Of the Sunの頭文字をとってギリシャ神話の「イカロス」とかけたものであるが、命名には神話のように燃え尽きてもいいのかとの議

論もあった。「なに、燃え尽きるぐらい遠くに行ければ本望」ということで決まったといわれる。

さて、全重量約300 kgのIKAROSは直径1.6 mの探査機側面にセイルを巻きつけた展開システムとバス部(図1)および一片13.6 mのポリイミド薄膜で構成される。また、重量約1.6 kgの角型セイル薄膜には次期大型セイルの主役として期待されるポリイミド薄膜太陽電池が約10 m²(48枚)接着装着され、外周域にはポリイミドの薄膜液晶を用いた斬新な操舵デバイス(72枚)が取り付けられている。セイル本体は台形



図1 IKAROS探査機(重量296 kg, 直径160 cm, 高さ83 cm)

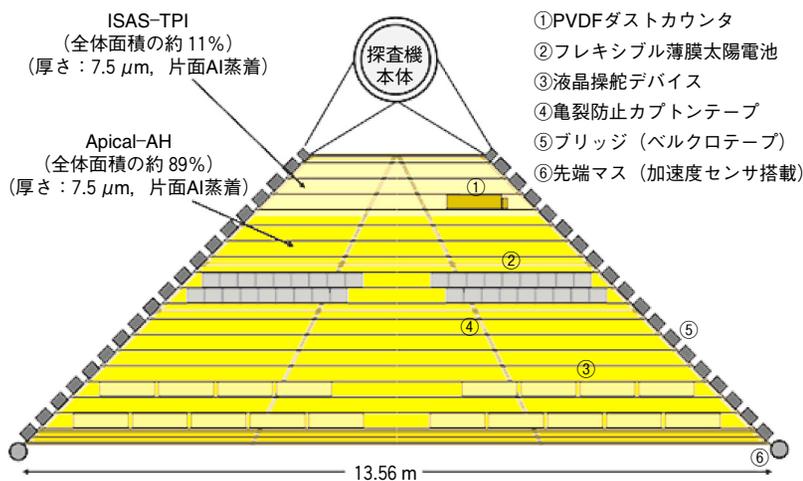


図2 1/4IKAROSセイル1ペダルの概要

状の4つのペダル(図2)からなりそれぞれはブリッジで結合され、直径1.6mmのアラミドロープで展開システムと結ばれている。また、各ペダルは約30cmの带状に17折にたたまれて探査機側面ドラムに巻きつけられている。このような概要からなるIKAROSミッションは次のことが達成目標とされた。①セイルの完全宇宙展開、②薄膜太陽電池による発電と取電、③太陽光・光子による推進力の実証、④液晶デバイスによる姿勢制御の実証である⁵⁾。

長期宇宙環境耐久性をもつ 熱融着ポリイミドの分子構造

通常よく用いられる汎用高分子の宇宙放射線耐久性は1年にも満たないが、全芳香族系ポリイミドApical[®]-AH, Kapton-H, Upilex[®]-S等は、唯一長期使用可能な膜材として知られMLIとして人工衛星や探査機に使用されている(本連載第2回参照)。しかしこれらの

ポリイミドは大面積膜製作には張り合わせに接着剤を必要とすることが長年の課題として残されていた。一方、熱融着性を付与したポリイミドUltem[®]は柔軟な脂肪鎖を含むために容易に劣化し使用は難しい⁶⁾。最も実証機IKAROSのミッション期間は半年であり、汎用高分子膜材やUltemでも使用可能であるが、セイルWGとしては次期大型セイルへの適応を目標とし電子線やプロトン(50MGy)10年の耐性を要求値とした。Apical-AH, Kapton-H, Upilex-Sは太陽光紫外線についても比較的安定であり、芳香複素環の π 共役にもとづく梯子状芳香複素環構造の寄与が大きいと推定される。また、これをつなぐ化学結合としては-S-, -SO₂-, -C(CF₃)₂-に比べてエーテル結合が安定である⁸⁾。結論として、接着剤を用いないで膜製造ができる化学構造としてはエーテル結合のほかは芳香複素環により構成されることが肝要と思われる⁹⁾。

熱融着性ポリイミド・非対称構造 a-ODPA/4,4'-ODA (ISAS-TPI) をつくる

直線性に優れた対称構造s-ODPA/4,4'-ODAは粘弾性挙動からみるとPMDA/4,4'-ODAほど非可塑性ではないが、容易に分子間で秩序化し250°C付近のガラス温度を超えても貯蔵弾性率E'は3桁の低下・ゴム状態にとどまり、熱融着性は期待できない。一方、s-ODPAにかわって非対称構造酸無水物の一つa-ODPAを用いれば無定形となり、宇宙環境耐久性と熱融着性の両立が可能と予測⁹⁾したのがISAS-TPIの始まりである。そこでs-ODPAの製造メーカーであるマナック株式会社にお問い合わせしてa-ODPAを少量試作していただき、約10gのa-ODPA/4,4'-ODAを研究室で合成した。その結果、このポリイミドはDMAcに20%以上も溶解することがわかりPI溶液からA4 1枚ほどのフィルムを製膜してセイル膜の要求特性である機械的性質、熱融着性、宇宙環境耐久性等をすべて評価し

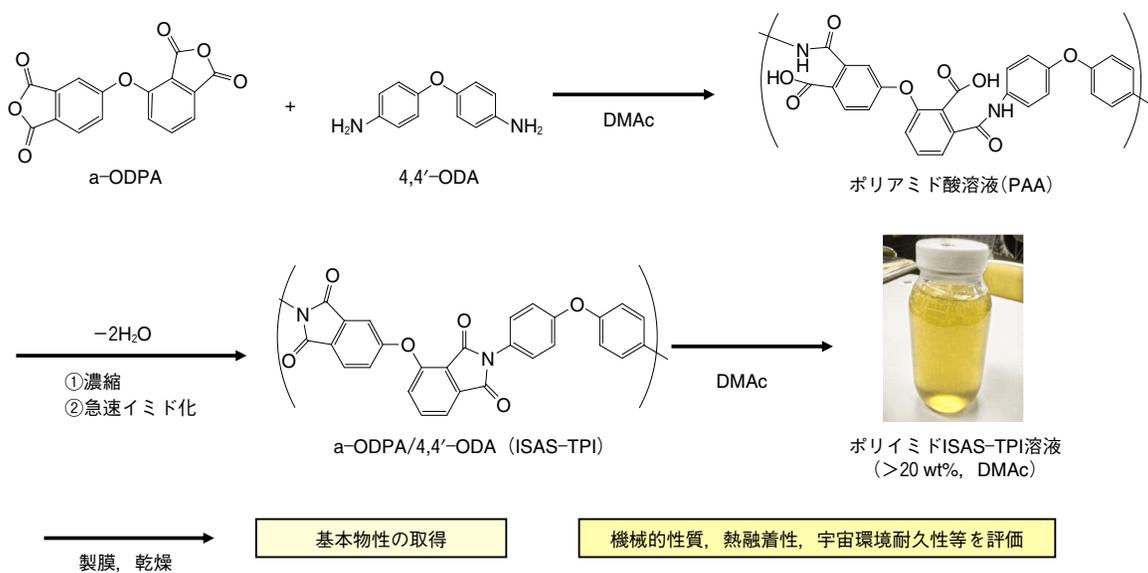


図3 a-ODPAを用いたa-ODPA/4,4'-ODA (ISAS-TPI)の合成方法

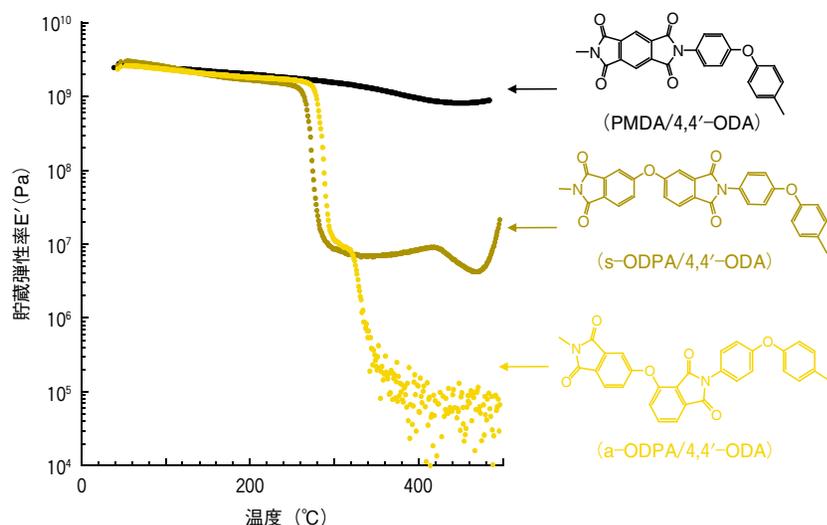


図4 非対称構造の特異性を示すa-ODPA/4,4'-ODA (ISAS-TPI) のDMA挙動

表1 セイル膜として用いられたISAS-TPIとApical-AHの性質と宇宙環境耐久性

ポリイミド	T _g (DMA) (°C)	溶解性 (NMP) (%)	熱融着性 ^{a)} 強度保持率 (%)	放射線耐久性 (破断伸びε _b 保持率%) ^{b)}					
				プロトン (MGy)		電子線 (MGy)		紫外線 (ESD)	
				0	100	0	20	0	150
ISAS-TPI ^{c)} a-ODPA/4,4'-ODA (8 μm)	265	>20	>80	100	28	100	93	100	87
				78	22	81	76	81	71
Apical-AH PMDA/4,4'-ODA (7.5 μm)	>360	(不溶)	(実験不可)	100	36	100	87	100	100
				61	22	62	54	62	62

a) 熱融着条件340°C, 10 sec, b) 下段は伸びの実測値, c) 最終熱処理温度250°C

た(図3)。DMA変化からは、T_gが対称構造s-ODPA/4,4'-ODAに比べて高く、その高温側では予想どおりの高い分子運動性・大きなE'の低下を示して容易に熱融着できることを推測させた(図4)⁹⁾。実際、膜厚7.5 μmのフィルムは340°C、20秒(0.3 MPa)で十分容易に融着することが確認された。合格である。肝心の宇宙環境性についても高崎原子力研究所とJAXAつくばセンターで評価され、非可塑性全芳香族ポリイミド同等の値をもつことが確かめられた(表1)。そこで、このa-ODPA/4,4'-ODAをかつてのNASAラン

グレー研究所開発によるLARC-TPIにならってISAS開発熱融着ポリイミドとしてISAS-TPIと名づけた。すなわち、ISAS-TPIの化学組成は全芳香族に近いにもかかわらず、原料酸二無水物が非対称構造ゆえに回転障害から非平面となって分子間の密な集合が抑制される結果、高いT_gと宇宙環境性をそなえたうえに十分な熱融着性を示すものである。長年の夢・ソーラーセイルを実現する一歩が拓かれたときである。このとき、2008年初春であった。

だが、開発期間は限られており、IKAROSプロジェクトに、この新しい

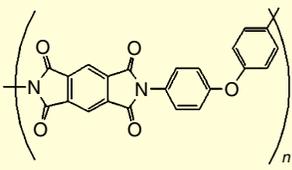
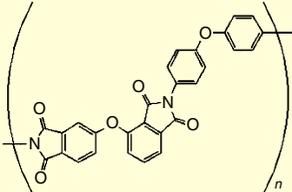
ポリイミドを使用するには短期間のうちに原料の大量合成技術の目途が立つかどうかの検討や確実な薄膜製造法の見きわめ、熱融着条件の最適化と融着機の開発、失敗の許されない薄膜表面へのアルミ蒸着技術の確立等、山のような仕事が続いていた。しかし、なにより困ったことは、a-ODPAは試作原料のために大量合成法がいまだ開発段階にあり短期間に十分な原料供給が難しいことであった。実験室データからはすばらしいポリイミドであるが、限られた原料から確実にフライト品に向けたISAS-TPIを委託合成するには時間的猶予もなく、やむなく最も確実な方法により研究室で合成することとなった¹⁰⁾。通常ではありえないこのような選択ができた裏には、ISAS-TPIの優れた特性を次期本格的セイルに必ず必要なものにとらえたシステムグループや構造グループの強い支持があった。

IKAROSセイル膜—アルミ蒸着7.5 μm厚ISAS-TPIフィルム

設計当初、セイル膜材には長期宇宙環境耐久性をもつApical-AH7.5 μmにアルミ蒸着した膜をベースとし、ISAS-TPIの開発状況によって併用あるいは置き換える計画であった。結果としてIKAROSのセイル膜(FM膜)には、片面アルミ蒸着Apical-AH7.5 μm薄膜とISAS-TPI7.5 μmが使用されている(表2)。

さて、ISAS-TPIの実機セイルに向けた膜開発はポリアミド酸からポリイミドへの閉環過程で起きる分子量低下をできるだけ抑えることを第一とし、研究室に高温真空乾燥機を並べて減圧

表2 IKAROSセイルに用いたポリイミド薄膜の諸元

材料	Apical-AH薄膜 (株式会社カネカ製)	熱融着可能ISAS-TPI薄膜
化学構造式		
面積 (m ²)	154.28	19.3536
暑さ (μm)	7.5	7.5~9.0
重量 (kg)	1.643	0.206
蒸着種	アルミニウム	アルミニウム
蒸着厚み (nm)	80	80

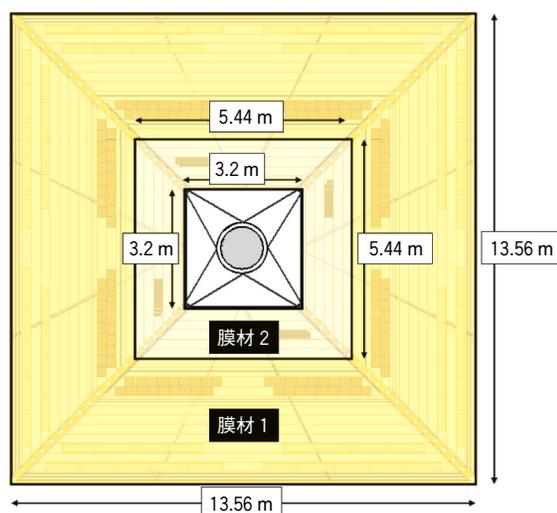


図5 ソーラーセイルIKAROSの膜面構成

下の急速熱イミド化法を用いて熱イミド化した。次いでシフォンケーキのように膨れたISAS-TPIを削り取り高濃度DMAc溶液に再溶解・調整した。これを用いて最もロスが少なくフィルム化が可能な塗工法をもつ藤森工業株式会社に相談し、同社で幅66 cmのロールフィルム上に塗工、乾燥、製膜(7.5 μm)された。続いて東レKPフィルム株式会社に依頼し80 nmの片面アルミ蒸着を施したのち裁断し、ベースフィルムから離して虎の子のアルミ蒸

着ISAS-TPI7.5 μm薄膜を得た。セイル膜は藤倉航装株式会社により製造された。ISAS-TPIの実機への使用はIKAROS膜の中心部、約11%にとどまった。研究室に残ったFM膜は2mにも満たなかったことは言うまでもない。IKAROS膜面(図5)の残り89%にはアルミ蒸着Apical-AH7.5 μmが用いられ、比較的宇宙環境耐久性の高いシリコーン樹脂接着剤(シラスコン® RTV4086, 東レ・ダウコーニング株式会社)で張り合わされた。ちなみに、

この接着剤を含めてシリコーン樹脂の宇宙環境耐久性は長期使用には十分ではないゆえに次期大型セイルへの適応は難しく熱融着ポリイミドに置き換えられる予定である。表2はIKAROSセイルに用いたポリイミド薄膜の諸元である。また、図6はIKAROSセイル膜FM品1ペダルの地上展開(ポリイミド面)である⁴⁾¹¹⁾¹²⁾。

ポリイミド薄膜宇宙にひらく 一夢の実現

2010年5月21日早朝、種子島宇宙センターよりH2A17号機で打ち上げられたIKAROSは、分離後スピンアップされ、同年6月10日、世界で初めてソーラーセイルの宇宙展開に成功した。セイル膜面に搭載された薄膜太陽電池や薄膜液晶を用いた操舵デバイスも正常に動作し、念願の太陽光による加速も含めて、ミッションはほぼ完全に達成された。図7はセイル完全展開後に探査機から上方に飛び出した分離カメラが撮影した映像である。太陽光を膜面いっぱいを受けて光り輝くIKAROSの姿が感動的である。IKAROSは現在も地球から約2億kmの宇宙を航行中である。

さて、本連載は今回が最終回である。大学卒業時、たまたま宇宙航空研究所にきたことがポリイミドにかかわったきっかけであるが、半世紀たった今日までこれほどポリイミドに深くかかわるとは驚きで、まして著しい発展をとげてなお盛んな表題の航空宇宙材料への展開に微力ながら関与し続けられたことにあらためて偶然の幸運を思う。Kapton-Hの化学構造と集合状



図6 IKAROSセイル膜1ペダルの地上展開評価(ポリイミド面)

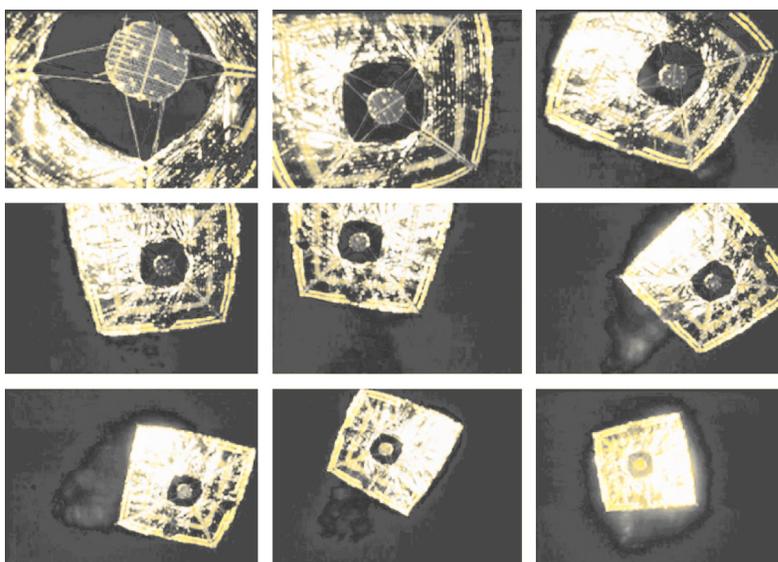


図7 分離カメラによる世界初のソーラーセイルIKAROSの宇宙展開画像

態の関係を調べた若き日の駒場時代に
比べ、今では分子鎖もその集合状態も
直接観察可能となり、新しい機能や性

能の付与に精密な分子構造設計の道が
拓かれたといえる。チルト角の立った
脂環構造ポリイミドによるラビング液

晶配向膜の例をとるまでもなく、酸二
無水物とジアミンの選択により無限と
もいえる構造制御・新材料の創造が可
能なモンスターマテリアル・ポリイミ
ドは、これからも人類の未来に大きく
寄与するものと信じる。

[文 献]

- 1) 三浦公亮, 長友信人: ソーラーセイル—宇
宙帆船とルナカップレース, 丸善, 1993.
- 2) 横田力男: 非対称ポリイミドの構造と性
質; 新訂 最新ポリイミド—基礎と応用, エ
ヌ・ティー・エス, 2010, 第2編第1部第2章.
- 3) 津田雄一, 遠藤達也, 宮内雅彦, 三榎裕也,
船瀬龍, 白澤洋次, 森治, 横田力男, 川口
淳一郎: 日本航空宇宙学会誌, **60** (10),
357 (2012).
- 4) IKAROS実験計画書, JAXA, 2010年5月.
- 5) Y. Tsuda, O. Mori, R. Funase, H. Sawada, T.
Yamamoto, T. Saiki, T. Endo, J. Kawaguchi: *61st
International Astronautical Congress*, 2010, IAC
-10.A3.6.8.
- 6) 貴家恒夫, 萩原幸; 三田達・監: 最新耐熱
性高分子, 総合技術センター, 1987, pp.129
-141.
- 7) A.K. St. Clair, W.S. Slemp: *NASA Technical
Memorandum*, TM-86341 (1985).
- 8) A.K. St. Clair, T.L. St. Clair, W.S. Slemp, K.S.
Ezzell: *NASA Technical Memorandum*, TM-
87650 (1985).
- 9) 横田力男: 高分子討論会招待講演, 3A081L,
60 (2), 2191 (2011)
- 10) 横田力男: ISASメールマガジン, 2010年12
月20日.
- 11) 横田力男: 石油学会誌ベトロテック, **35**
(9), 32 (2012).
- 12) 遠藤達也, 横田力男, 宮内雅彦, 三榎裕也,
松本純, 船瀬龍, 白澤洋次, 森治: 日本航
空宇宙学会誌, **60** (11), 413 (2012).

