宇宙機用材料の耐環境性
Material Durability against Space Environment

石澤淳一郎[1]
Junichiro Ishizawa[1]

Abstract:
Materials for spacecraft are required high tolerance against space environment such as radiation, ultraviolet rays, atomic oxygen, etc., over a long duration. Polymeric materials are widely used for spacecraft's thermal control material because of its thermal-optical properties.　However polymeric materials are easily eroded by atomic oxygen in the low-Earth-orbit. JAXA has developed an atomic oxygen protective coating and demonstrated its effectiveness by ground and space experiments.

１．はじめに

人工衛星，探査機，宇宙ステーション等の宇宙機は，過酷な宇宙環境に対し，それぞれに与えられたミッションを実現するまでの期間を耐え抜かなければならない．一部の例外的な宇宙機を除き，宇宙空間に打上げられた後の修理は不可能である．そのため，宇宙環境に直接曝される材料には，耐熱性をはじめとする耐環境性が長期間安定的に発揮されるものを使用する必要がある．金属材料や無機材料（ガラス，セラミックス）と比べ，高分子材料（高分子材料をマトリックスとする複合材料を含む）は耐環境性に劣ることが多い．しかしながら，宇宙機は熱制御の目的で高分子フィルムを積層した多層断熱材によって大部分を覆われている（機能要求から高分子材料が使用される）．そのため，宇宙用材料における耐宇宙環境性の課題は，主としてこれら高分子材料に対するものとなっている．

２．宇宙環境の材料への影響

材料の研究開発の場として利用する場合の宇宙環境は，高真空，微小重力等であるが，材料を劣化させる因子としての宇宙環境は，放射線，紫外線，原子状酸素，温度サイクル等がある．これらは、宇宙機が飛行する軌道により異なってくる．例えば，地球観測衛星や有人宇宙機は低軌道（高度約 700 km 以下）宇宙機であるが，放射線環境は比較的緩く，一方で原子状酸素の厳しい環境である．一方，通信衛星等の静止衛星（高度約 36,000 km）は過酷な放射線環境であるが，原子状酸素がほとんど存在しない環境となる．また，太陽光による紫外線や加熱に寄与するエネルギー量は，太陽からの距離が近い探査機（太陽，水星，金星探査機等）において通常の地球周回軌道環境の数倍となる（水星探査機で約 10 倍）．よって，宇宙機の材料選定の基となる環境条件は，宇宙環境モデルを基に宇宙機毎に解析される．

材料に及ぼす影響も当然環境因子によって異なる．放射線（主に電子線，陽子線，重粒子線）の高分子材料への影響は架橋や分子鎖切断であり，主に機械的特性の劣化（伸びの低下等）である．紫外線は高分子材料を変色させる作用があるが，熱制御材料の太陽光吸収率（太陽光をエネルギーとして吸収する割合を示し，材料の透過及び反射スペクトルから求められる）の増加，光学材料の反射・透過特性の劣化において問題となる．原子状酸素は低軌道環境のガス成分の内，酸素分子が紫外線のエネルギーを受けて生じるものであり，その化学的活性に加え，宇宙機との相対衝突エネルギー（秒速約 8 km 相当）も作用する．原子状酸素は高分子材料をエロージョン（侵食）し，銀（Ag）を酸化させる等，材料に対しに著しい影響を及ぼす．

４．材料の耐宇宙環境性向上への取組み

宇宙用の多層断熱材を構成する熱制御フィルムには，耐熱性，耐放射線性，耐紫外線性に優れるポリイミドが多用されている．一方，原子状酸素には他の高分子材料と同様に耐性が低いため，低軌道環境での使用には宇宙環境に曝露される側に，原子状酸素耐性の高いコーティングを付与する必要がある．これらには SiO_2 等の無機酸化物や酸化耐性を有する金属材料が用いられる．Figure 1 は国際宇宙ステーション（ISS）の太陽電池パドルの端部を撮影（約 1 年間の宇宙環境曝露後）したものである．端部は両面をアルミニウム蒸着した単層のポリイミドフィルムでカバーされていたが，同フィルムが破断に至った．アルムニウムは原子状酸素に対し安定な材料であるが，製造時から存在するミクロな欠陥

１：（独）宇宙航空研究開発機構　電子部品･デバイス･材料グループ、JAXA　Electronic Devices and Materials Group

（ピンホール）を通じて侵入した原子状酸素によって，内層のポリイミドフィルムがエロージョンされたことが地上試験によって明らかにされている[1]．保護被膜を有するポリイミドフィルムの耐原子状酸素性確保は，保護被膜の健全性が非常に重要である．一方の無機酸化物系膜（SiO_2 等）も，製造時や地上取扱いの管理（硬質のため損傷しないように扱う）に注意が必要であり，また透明で欠陥検出が難しい課題がある．

この課題に対し JAXA では，製造から地上取扱いを含め，欠陥が発生しにくい柔軟な耐原子状酸素性膜の研究を行っている．シリコーンは高分子状態で柔軟であり，フィルム等への塗布も可能である．軌道上投入後は原子状酸素との反応で，表面に原子状酸素に対し安定な SiO_2 無機膜，いわば不動態被膜を形成する．これを ISS ロシアサービスモジュール利用材料曝露実験（SM/SEED 実験）[2] で宇宙環境曝露させた結果を紹介する．50 μm 厚のポリイミドフィルム（宇部興産製ユーピレックス®-R）の表面に，3 μm のシリコーン（ポリイミドシロキサンを用いた）をコートし，各試料（コート有，なし）の中心 20mm 径を曝露（2001 年 10 月 15 日から最長 1403 日間））させた．地上回収後に測定した質量変化（曝露前－曝露後の差）と曝露日数のグラフを Figure 2 に示す．シリコーンコートなし試料は原子状酸素によるエロージョンと考えられる質量減少が見られたが，コート有試料では質量減少が見られなかった．コート有試料は電子顕微鏡による観察及び XPS による分析で表面に均質な SiO_2 被膜の形成が確認され，実宇宙環境での耐原子状酸素性が実証された[3]．

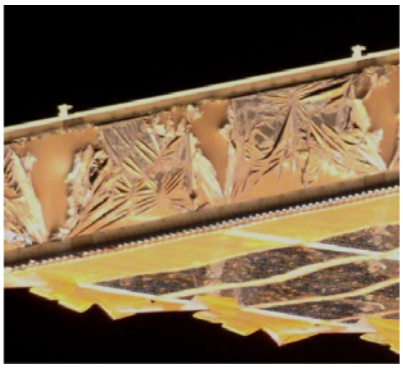


Figure 1　Eroded Kapton film on ISS photovoltaic array [1]

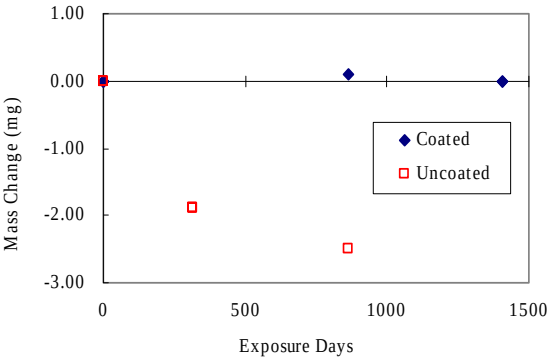


Figure 2　Solar absorptance changes of polyimide-siloxane coated UPILEX-R on SM/SEED experiment [3]

５．材料の耐宇宙環境性への課題

４項で紹介したシリコーン系の耐原子状酸素性コーティングは，高い耐原子状酸素性付与機能を発揮したが，紫外線反応によって変色し，太陽光吸収率が増加してしまう課題（但し，コートなしよりも太陽光吸収率の増加が小さい結果が SM/SEED 実験で得られた[3]）がある．材料の耐宇宙環境性の向上は，単一の環境のみならず，負荷される環境に対し総合的に優れることが求められる．また，みどり２（ADEOS-2）の帯電放電不具合を受け，JAXA では曝露面に使用される材料の導電化を進めており，ITO（インジウムすず酸化物）膜や，ポリイミドフィルムそのものにカーボンブラックを添加した導電性ポリイミドフィルムの使用が増えている．前者は無機酸化物系であるため，一段の地上取扱いの配慮を有する材料となり，後者は太陽光吸収率の点で劣る課題がある．なお，最近ではスペースデブリ（宇宙ゴミ）が大幅に増加しており，今後は材料の耐デブリ性（自らが耐えるとともに，衝突した際もデブリを増加させないような配慮）が強く求められていくものと思われる．さらに，月・惑星探査機等では通常の地球周回衛星と異なる，新たな耐環境性が求められている．

以上のように，宇宙用材料は過酷な宇宙環境に対し，長期間に亘る耐性が求められる．また，宇宙環境は使用する箇所（軌道）により特徴的に異なり，ミッション毎に求められる特性も当然変わってくる．紹介した耐原子状酸素性コーティングのように，耐性向上研究も各国で進められているが，実用に必要な特性評価に長期間を要するのが実情であり，宇宙開発の範囲拡大に伴う新たな特性要求も増加している．JAXA ではこれらの課題に対し，地上試験や宇宙材料曝露実験を通じた基礎研究を進め，その評価手法の改善向上に取り組んでいる．

５．参考文献

[1] B. Banks, M. Lenczewski, et al.: “Durability Issues for the Protection of Materials from Atomic Oxygen Attack in Low Earth Orbit”, 53rd IAC, 2002.
[2] Y.Kimoto, J.Ishizawa, et al.: “SM/MPAC&SEED Experiment Overview”, Proceedings of International Symposium on SM/MPAC&SEED Experiment, pp.5-9, 2009.
[3] J.Ishizawa: “Material Aging of Siloxane Coated Polyimide Film and Silicone-Based White Paint on SM/SEED Exposure Experiments”, Proceedings of International Symposium on SM/MPAC&SEED Experiment, pp.139-147, 2009.

カプトン型構造を有する耐熱性付加型樹脂の開発

Development of High Heat-resistace Addition-type Imide Resins based on Kapton® -type Structures

宮内雅彦[1]，○風間健一[2]，石田雄一[3]，小笠原俊夫[3]，澤口孝志[4]，横田力男[5]
Masahiko Miyauchi[1], *Ken-ichi Kazama[2], Yuichi Isida[3], Toshio Ogasawara[3], Takashi Sawaguchi[4], Yokota Rikio[5]

Abstract: We have reported that the imide oligomers derived from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) and 2-Phenyl-4,4'- diaminodiphenyl ether (p-ODA) had high solubility and low melt viscosities. In this study, we synthesized novel polyimide and addition-type imide oligomers derived from pyromellitic dianhydride (PMDA) and p-ODA. These thermal and mechanical properties of imide oligomers and the cured resins were evaluated by various thermal analysis and tensile measurements.

１．緒言

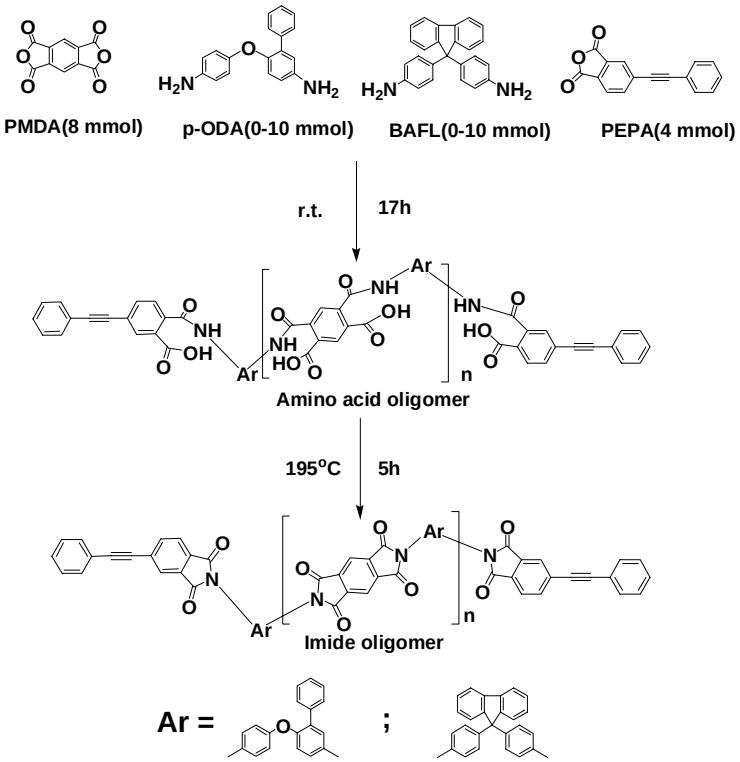
これまでに我々は，宇宙航空構造における炭素繊維複合材料の利用を目的とし，耐熱性・成形性・靭性に優れた母材樹脂（熱硬化性イミドオリゴマー）の研究を行ってきた[1]．これまでに，酸無水物に平面かつ対称構造有する3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic Dianhydride (s-BPDA)を用い，ジアミンに4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA)の側鎖にフェニル基を有する2-Phenyl-4,4'- diaminodiphenyl ether (p-ODA)と，立体的にかさ高い構造を有する9,9-Bis(4-aminophenyl) fluorene (BAFL)を共重合し，末端剤に4-Phenylethynylphthalic anhydride (PEPA)を使用したイミドオリゴマー(Mw=3000(n=4))は，当初の非対称酸無水物を用いた系(TriA-PI)に比べ，NMP溶媒に対し高い溶解性(>33 wt%)を示し、かつ末端硬化樹脂は，高Tg(＞340°C)・高破断伸び（ε_b>10%)を有することを見出した[2].

今回，酸無水物にpyromellitic dianhydride(PMDA)を用いたポリイミド(PI)を作製し，得られた膜物性・粘弾性挙動の知見をもとに，新規熱硬化型ピロメリットイミドオリゴマー(n=4)を作製したところ，これまでに見られない特性を示し，初のカプトン型構造を有する耐熱性付加型樹脂となることを発見したので，これについて報告する。

２．実験操作

イミドオリゴマー粉末の作製：窒素気流下でジアミン(10 mmol)をNMP に溶解させた後，酸無水物(8 mmol)を加え，室温にて２時間攪拌して溶解させた．その後PEPA を添加し，窒素気流下，室温にて17 時間反応させ，アミド酸オリゴマー溶液を得た．さらに，バス温195℃で5 時間攪拌することによりイミドオリゴマー溶液を得た．純水中に再沈殿させ，吸引濾過，メタノール洗浄，減圧乾燥することによりイミドオリゴマー粉末を得た．

末端硬化 PI 樹脂の作製：市販 PI フィルム(10x15cm，75um)上に，あらかじめ 5x8cm のサイズで切り取った同じ厚さの PI フィルムを重ね，イミドオリゴマー粉末を約 0.5g 堆積した後に，下層と同じサイズの PI を重ねて，310℃で 1～2MPa の圧力を保持しながら 5～10 分間プレスした後に，そのまま 370℃まで昇温し，約 1 時間プレスすることにより，末端硬化 PI 樹脂を得た．



Scheme 1. Synthsesis of Imide Oligomer(n=4)

１：株式会社カネカ　２：日大理工・院・応化　３：宇宙機構・研究開発本部　４：日大理工・教員・応化　５：宇宙機構・宇宙研

3．結果・考察

Figure 1 に PI (PMDA/4,4'-ODA)および PI(PMDA/p-ODA)の動的粘弾性変化を示す．PI (PMDA/p-ODA)は Tg=325°C を示し，また，貯蔵弾性率 E'は Tg の高温側で 10^7 程度まで大きく低下することが示された．ペンダントの無い PMDA/4,4'-ODA は，分子間相互作用により秩序構造を形成し，Tg を越えても分子運動が拘束されるが，PMDA/p-ODA では 4,4'-ODA の側鎖に結合したフェニル基が凝集構造の形成を阻害し，分子鎖の運動性を著しく向上させることが分かった．これらの知見をもとに作製したイミドオリゴマー(PMDA/p-ODA/PEPA) (n=4) は，NMP 溶媒に対し 33wt%以上の高い溶解性を有していたが、その NMP 溶液は 1 日後にゲル化が見られた．また，このイミドオリゴマーは良好な高温流動性かつ成形性を有していた(|η|*<208Pa·sec)．これらの結果は，PMDA/4,4'-ODA ではピロメリットイミドの強い相互作用により不溶かつ不融となるが，p-ODA ではジアミンの非対称構造がイミドオリゴマー 同士の分子間凝集状態を乱して無定形となり，高溶解性･高流動性発現に寄与するためと考えられる．さらに，硬化 PI 樹脂は 346 °C の高い Tg と高破断伸び(>10%)を有することが分かった(Table 1)．

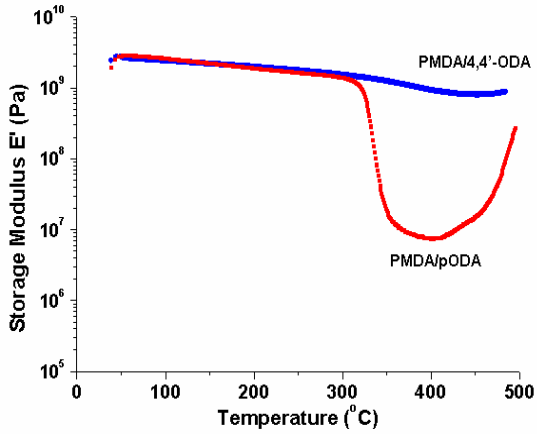


Figure 1. DMA curves of PI(PMDA/4,4'-ODA) and PI(PMDA/p-ODA).

Figure 2 に PI(PMDA/p-ODA; BAFL/PEPA)の DMA 曲線を示す．BAFL を p-ODA に対し 10, 25%共重合させた PI フィルムの Tg は，350°C 以上を示し，さらに動的粘弾性測定における E'は Tg の高温側で 10^7 程度まで低下が観測された．これらの知見をもとに作製したイミドオリゴマー は，BAFL の共重合割合が 50%以下の場合に，NMP 溶媒に対し 33wt%以上の高い溶解性を有していることが分かった．また，いずれのイミドオリゴマーも，最低溶融粘度値は 2000 Pa.sec 以下を示し，良好な成形性を有していることが分かった．また，プレス成形にて得られた末端硬化 PI 樹脂は，350°C以上の高い Tg と高破断伸び(>10%)を有することが分かった(Table 1).

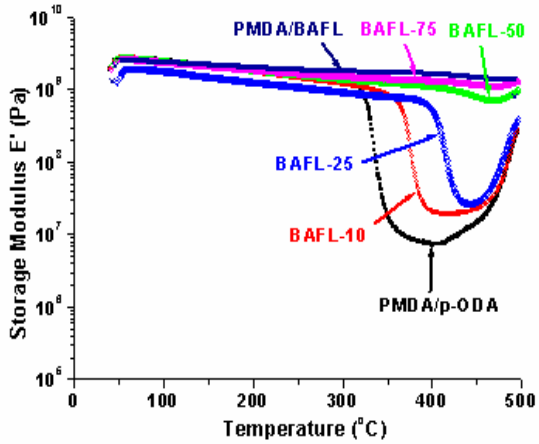


Figure 2. DMA curves of PIs(PMDA/p-ODA; BAFL).

Table 1. Properties of TriA-PIs(PMDA/p-ODA;BAFL/PEPA)

p-ODA/BAFL ratio	imid oligomer		cured resin				
	Solubility in NMP (wt%)	Min.melt viscosity (Pa･s)	Tg (°C) DSC	Tg (°C) DMA	T_{d5} (°C)	ε_b (%) Ave.	ε_b (%) Max.
0/100	>33 (gelation after a day)	208 (343°C)	354	346	540	15.7	17.4
5/95	>33	226 (340°C)	353	350	535	11.7	15.2
10/90	>33	154 (325°C)	371	356	538	11.3	13.2
25/75	>33	1323 (351°C)	392	369	544	7.4	8.2
50/50	>33	731 (320°C)	(>400)	n.d.	535	4.7	6.2

4．結言

ジアミンに p-ODA を用いることで，分子間相互作用の大きいカプトン型構造(PMDA/4,4'-ODA)の秩序形成を著しく抑制し、無定形で高耐熱性(Tg=325°C)となることがわかった．また，PMDA/p-ODA を主構造とする TriA-PI(PMDA/p-ODA/PEPA) (n=4) は，成形性と耐熱性を両立し、なおかつ高破断伸びを示し，初めてのカプトン構造を有する耐熱性付加型樹脂を誕生させた．さらに，ジアミンに BAFL を共重合することにより，幅広い分子設計が可能となった．

5．参考文献

[1] R. Yokota. et al.：*High Performance Polymers*, *13*, S61-72, **2001**.
[2] 宮内，石田，小笠原，横田　高分子討論会予稿集，P2004, **2008**.

高耐熱・易成形性ポリイミド複合材料の研究開発

Research and Development of polyimide matrix composites with high thermal resistance and processability

○石田雄一[1]，小笠原俊夫[1]，宮内雅彦[2]，横田力男[3]
*Yuichi Ishida[1], Toshio Ogasawara[1], Masahiko Miyauchi[2], Rikio Yokota[3]

Abstract: Novel “amorphous, asymmetric, addition-type” imide oligomers and polyimide / carbon fiber composites were developed by JAXA. Both the imide oligomers and cured polymers have stiff and asymmetric structures, resulting in low melting temperatures and low melt viscosities for the imide oligomers, and high glass transition temperatures for the cured polymers. Furthermore, introduce of bulky side chain improved solubility of the resulting imide oligomers. The imide-solution prepregs prepared from highly soluble imide oligomers and carbon fibers do not generate water during molding composites. Polyimide / carbon fiber composites without voids and cracks were obtained from the imide-solution prepregs.

１．緒言

近年，軽量かつ強度に優れた炭素繊維複合材料（炭素繊維強化プラスチック：CFRP）が，特に航空宇宙分野で広く用いられるようになった．航空機に用いられる CFRP の母材としては主にエポキシ樹脂が用いられているが，一般的な使用上限温度は 120℃程度であり，高温部材に適用することはできない．一方，代表的な耐熱性高分子材料である芳香族ポリイミドはその優れた耐熱性，力学的特性，電気的性質から，携帯電話やパソコンのフレキシブル回路基板など，電子材料を中心に幅広く利用されている．しかし，芳香族ポリイミドは一般的に不溶不融であったり，高温での流動性に乏しいため，フィルム形状以外への成形性に難がある．成形性を改善する手段として，(1) ポリイミドの耐熱性を下げ、熱可塑性とする，(2) 溶媒可溶性とする，などが挙げられるが，高分子量体のため溶融粘度が高く，厚板や炭素繊維複合材料などへの適用は容易ではない．そこで，成形材料や炭素繊維複合材料の母材として，主鎖のイミドの分子量を小さくし，末端を熱硬化性基で修飾した熱硬化性ポリイミド（熱付加型イミドオリゴマー）が開発されている[1,2]．熱付加型イミドオリゴマーは硬化前の分子量を小さくすることで軟化温度および溶融粘度を成形可能範囲まで下げ，これをさらに加熱硬化することによって熱硬化性基同士が反応，高分子量化（樹脂化）させることで高耐熱性の成形体を得ることができる．本発表では，主に炭素繊維複合材料の母材として開発された熱硬化性ポリイミドに関して，宇宙航空研究開発機構（JAXA）を中心に行っている成形性を改善したポリイミド複合材料の研究開発について紹介する．

２．成形性を改善したポリイミド複合材料の研究開発

２．１　TriA-PI

炭素繊維複合材料の母材や成形材料用途として，これまでにいくつかの熱硬化性ポリイミド樹脂が開発されている．1960 年代に NASA によって開発された PMR-15 はガラス転移温度（Tg）が 340℃と高いものの，大型の成形が困難であること，および硬化後の樹脂がもろいという大きな課題を持っていた．1994 年，同じく NASA により末端熱硬化性基にフェニルエチニル基を導入したポリイミド樹脂 PETI-5 が開発され，硬化後樹脂の破断伸びが 30%以上と熱硬化性樹脂としては極めて靱性が高いものを得ることに成功した．しかし，成形時の溶融成形性を持たせるために柔軟なジアミンを用いていることにより，硬化後樹脂の Tg が 270℃と耐熱性にはやや劣る．一方，1998 年，宇宙科学研究所（現宇宙航空研究開発機構　宇宙科学研究本部）の横田らが，非対称骨格である a-BPDA を用いた新規ポリイミド樹脂 TriA-PI を開発した．名前の TriA は，「非晶質・非対称・付加型（Amorphous, Asymmetric, Addition-type）」に由来する．一般的には，非対称構造を導入することにより分子間のパッキングが悪くなり自由体積が増加し，さらに分子間力も弱まるために，溶融流動性は高くなるがガラス転移温度は低下する．しかし，横田らの縮合系および熱硬化性ポリイミドの一連の研究により，非対称かつ剛直な化学構造では，立体障害により結合間の回転運動が阻害され，結果として高いガラス転移温度を有することが示された．特に，熱硬化性ポリイミドにおいては，非対称骨格導入による成形性向上の

１：宇宙航空研究開発機構　研究開発本部　Aerospace Research and Development Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency
２：株式会社カネカ　Kaneka Corporation　３：宇宙航空研究開発機構　宇宙科学研究本部　Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency

効果は大きく，対称型の s-BPDA では溶融流動性を示さない 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-ODA）を用いても十分な成形性を有し，Tg が 343℃と PMR-15 並みの高耐熱性を示す．さらに破断伸びも 14%以上と優れた靱性を示し，易成形性，高耐熱性，高靱性を併せ持つこれまでにない画期的な樹脂ということができる．

２．２　TriA-SI

PETI-5 や TriA-PI をはじめとする硬化前のポリイミド樹脂（熱付加型イミドオリゴマー）は固体であり，さらに有機溶媒にはあまり溶けないために高濃度のイミドオリゴマー溶液を作製することができず，イミドオリゴマーの可溶性前駆体であるアミド酸オリゴマーの溶液を炭素繊維に含浸させて複合材料の素材であるプリプレグを作製している．このアミド酸ウェットプリプレグから複合材料を成形・硬化する際に，アミド酸からイミドに化学変化する過程で副生成物の水が生じ，この高温で生じる水を丁寧に除去できないと複合材料内部に大きな空隙（ボイド）ができてしまう．この課題に対し，イミド化後のオリゴマーの溶解性を高め，NMP などの有機溶媒に 30%以上可溶となれば，イミドオリゴマー溶液から直接イミドウェットプリプレグを作製可能となり，複合材料成形中の水の発生をなくすことができる．溶解性を高める手段のひとつとして，嵩高い置換基の導入が挙げられる．特に，カルド構造であるフルオレン環は剛直で立体障害も大きいため，高い耐熱性を維持したまま溶解性を高めることが知られている．著者らは，フルオレン環含有ジアミンである 9,9-ビス［(4-アミノフェノキシ）フェニル］フルオレン（BAOFL），対称型酸無水物 s-BPDA と末端剤 PEPA からなる新規ポリイミド樹脂 TriA-SI を合成した．TriA-SI は NMP に対し 33%以上可溶であり，成型中に水を発生しないイミドウェットプリプレグの作製を可能とした．さらに，硬化後樹脂の Tg は約 320℃，破断伸びは約 10%と，TriA-PI に比べると若干劣るものの高いレベルを維持しており，嵩高いフルオレニリデン基と柔軟なエーテル基を有するジアミン BAOFL を用いることにより，対称型酸二無水物 s-BPDA を用いても，高溶解性，易成形性，高耐熱性，高靱性を併せ持つ熱付加型イミドオリゴマーを得ることができた．現在，TriA-SI を母材とした炭素繊維複合材料の開発を進めており，300 mm 角 x 4 mm 厚の大きさでもボイドやクラックのない積層板が得られている．

２．３　TriA-SI-2

これまで，縮合型ポリイミドでは広く使用されている無水ピロメリット酸（PMDA）では，溶融成形性のある熱硬化性ポリイミドは存在しなかった．しかし，ジアミンとして側鎖にフェニル基を有する 2-フェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いると，PMDA との組み合わせでも良好な成形性を有し，かつ溶解性，硬化後の耐熱性も優れたポリイミド樹脂を得ることができた．特に，ジアミンとして 9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン（BAFL）を少量共重合させることにより，硬化後樹脂の Tg が約 370℃，破断伸びは 11%と，TriA-SI に比べて溶解性・成形性・靱性を下げることなく，耐熱性を大幅に向上させた樹脂が得られた．

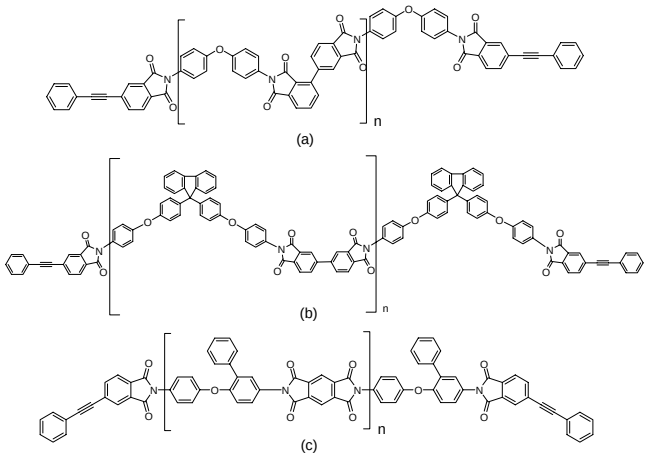


Figure 1. Chemical structures of (a) TriA-PI, (b) TriA-SI and (c) TriA-SI-2.

３．まとめ

剛直かつ非対称骨格を導入する新たなコンセプトにより，成形性・耐熱性・力学特性のすべてを兼ね備えた熱硬化性ポリイミド樹脂を得ることができた．さらに，側鎖に嵩高い置換基を持たせることで有機溶媒に対する溶解性を大幅に向上させ，成形中に水を発生しないイミドウェットプリプレグ，およびそれを用いたボイドレス・クラックレスの炭素繊維複合材料の開発に成功した．今後，ポリイミド/炭素繊維複合材料の実用化に向けた研究開発を引き続き進めていく予定である．

４．参考文献

[1] 今井淑夫，横田力男編著，「最新ポリイミド　基礎と応用」，エヌ・ティー・エス，2002

[2] P.M. Hergenrother, “The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: An Overview”, *High Perform. Polym.*, Vol.12, No.3, pp.3-45, 2002

ポリイミド薄膜を用いた一片 15m の角型ソーラーセールの開発
世界初の熱可塑性ソーラセール膜材開発

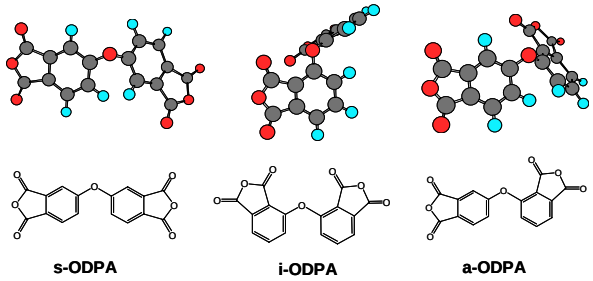
Development of heat resistant thermoplastic polyimides having excellent space environmental stability - a heat sealable very thin polyimide film for solar sail 'IKAROS' membrane

宇宙機構宇宙研　横田力男
JAXA/ISAS Rikio YOKOTA

Heat resistant, thermoplastic polyimides having excellent space environmental stability have been developed. The sterically bent/distorted but rotation-restricted structure introduced by aromatic dianhydrides isomers give a new concept, which can be applied to the novel processable high-Tg polyimides(PI) materials. According to this concept, heat sealable, very thin polyimide film was developed for first solar sail 'IKAROS' membrane.

1,はじめに

抜群の耐熱・耐環境性高分子材料として知られる芳香族ポリイミド(PI)は宇宙航空分野を超えて電子材料や機能材料としても重要な高分子素材となっている[1)]。一方、分子鎖が屈曲し捩れ、非平面となる非対称 PI の研究から対称芳香族 PI では難しいと考えられていたフィルム形状以外の成形体を可能とする高耐熱・高靱性 PI 材料が見出された[2－4)]。更に非対称構造の特異な溶融物性を利用し長期宇宙環境耐久性をもつ耐熱熱可塑性 PI の材料化が可能と成った[5，6)]。本論は、耐熱ポリイミド材料の大きな課題であったフィルムから成形樹脂への展開を世界で初めて実現させた非対称構造ＰＩ研究に基づく世界初のソーラセール宇宙実証機開発に焦点をあて紹介する。



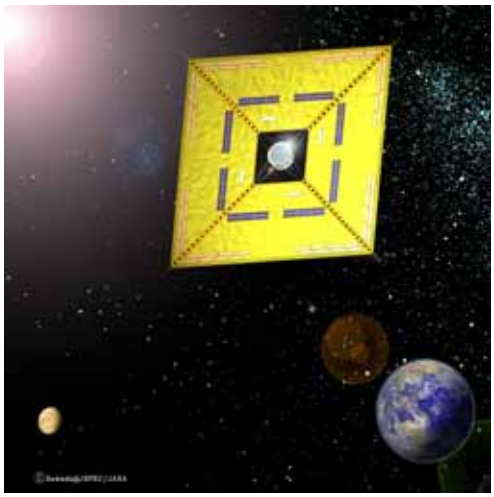
Asymmetric ODPA structures

２、航空宇宙環境と高分子

地上の数百倍の紫外線や放射線に曝される宇宙は有機材料にとって極めて過酷な世界で PI(PMDA/4,4'-ODA: デュポン KAPTON-H に代表されるＰＩが 50MGy(10 年相当)の放射線に耐えるほぼ唯一の高分子膜材料で熱制御膜や太陽光発電パドルに欠くことのできない素材である[1)]。しかし大規模膜製造には接着剤が必要で宇宙環境耐久性のある熱融着性高分子膜の開発が必要である[6)]。

３、小型ソーラ電力セール実証機IKAROS[5)]

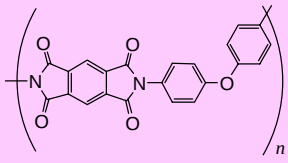
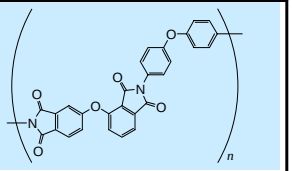
ソーラセールとは宇宙空間の強烈な太陽光を大面積の金属蒸着高分子薄膜(5-8um)に受け、光子の運動量により反力を得て宇宙を航行する宇宙軟構造物である。しかしこれまでソーラセールの宇宙実証例はない。その要因の一つには大規模な膜製造が容易で宇宙環境長期耐久性も併せもつ高分子膜材料が見当たらないことが推定される[1,6)]。



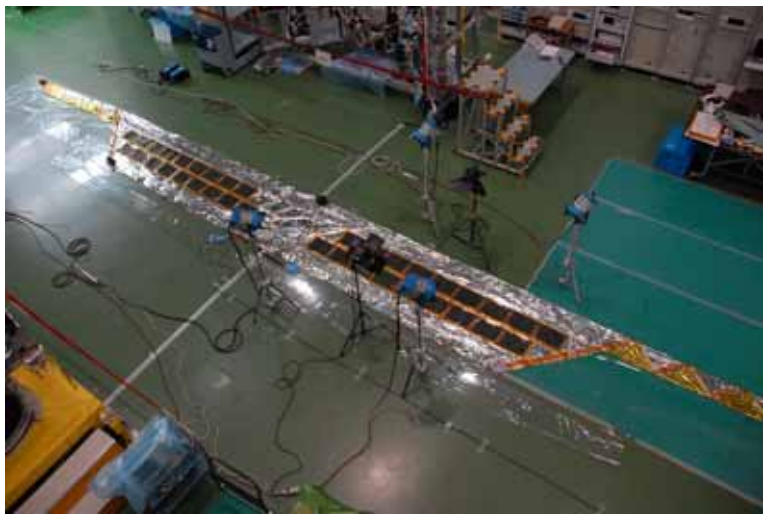
図は宇宙機構が進める小型ソーラ電力セール実証機IKAROSの想像図で来年5月打ち上げが予定されている。中心部展開システムと探査機バス部、それを取り巻く厚さ7μmの一片14mのPI製角型セールで構成される。展開システムに折りたたみ巻きつけられたセールは打ち上げ分離後、スピンアップされ、遠心力で伸展展開され太陽光を受けて宇宙航行する。セール膜材は新規材料設計された表１の非対称a-ODPA

/4.4’-ODA(a-ODPA-PI) 熱融着性PIと
PMDA/4,4’-ODA　(Apical AH　7.5μm、カネカ)で構成される。

４、セール膜・熱融着性PI薄膜
全芳香族PI ：Apical AHは宇宙で長期に使用できるが表から明らかなよう非可塑で膜製造には接着が必要である。一方唯一の熱融着性PI(市販ポリエーテルイミド (ULTEM,GE)) は宇宙環境耐久性がなく数ヶ月で劣化する。表１の非対称a-ODPA-PIはs-ODPA-PI(Tg = 266℃)に比べ高耐熱Tg = 280℃となりフィルムは340℃、10秒で熱融着する。ソーラセール膜材の耐熱性は片面Al蒸着PIでは200℃と見積もられる。a-ODPA/1,3,4-APB（Tg =225℃）も検討されたが、物性に余裕のあるODAが選定されている。表はPIソーラセール膜a-ODPA-PIとApical AHの特性である。20%DMAc溶液PIから基盤フィルム上に塗工して得られた厚さ7μmフィルムは50MGyプロトン照射にも安定である[5,6)]。

	Membrane1 PMDA/4,4’-ODA	Membrane2 a-ODPA/4,4’-ODA
material	Kaneka APICAL-AH(7.5 μm) Polyimide film/Al	ISAS-TPI thermo-plastic Polyimide film(7-8 μm)
Chemical structure		
properties	modulus:3.0GPa, elong.n:80% Tg:420℃, heat sealing:×	modulus:2.8GPa, elongn.:92% Tg:280℃, heat sealing:○
Area (173.63 m²)	154.28 (88.9%)	19.35 (11.1%)
thicness(μm)	7.5	7.5-8.0
Sail wt. (1.849 kg)	1.643	0.206
metal	aluminum	aluminum
thickness(nm)	80	80

５、おわりに
苛酷な宇宙環境に長期間使用可能な高分子材料は今のところ芳香族PIの他にない。しかし芳香族PIは剛直で分子間秩序を形成するため不溶、不融で薄膜製造や熱融着によるは張り合わせ、あるいは,成形材料への展開が難しかった。ところが最近の芳香環非対称構造の研究から非対称PIが特異な耐熱、溶融物性を有することが明らかになり新たな材料設計に道が拓かれた。右の写真はIKAROSソーラーセール実証機膜のクリーンルームにおける部分展開・太陽電池評価のカットである。来年5月打ち上げられるIKAROSが宇宙で大きく展開し、太陽光をいっぱいに受けて宇宙帆走に成功するとき、新たな宇宙膜構造物開発時代の幕開けとなろう。



謝辞
IKAROS 膜開発に関する非対称芳香族高分子の研究開発は原料モノマー入手から材料化に至るまで多くの研究者、機関、企業の全面的な協力のもとに行われていることを報告し関係各位に深く感謝いたします[5,6)]。

文献：1,ポリイミド　基礎と応用、今井淑雄、横田力男編、日本ポリイミド研究会、NTS出版、2002年、2, M.Hasegawa,R.Yokota et al,Macromolecules, **32** 387, (1999)
3,C.Chen, R.Yokota et al., High Perform. Polymer, **17**, No.3, p317 (2005)
4,M.Kochi, R.Yokota et al, High Perform. Polymer, **17**, No.3, p335 (2005)
5,第８回宇宙科学シンポジウム講演集、宇宙機構宇宙研, (2008)
6,横田、高分子学会誌、57巻９号 p747(2008)

耐宇宙環境性を有する熱可塑性ポリイミドの研究

Space Environmental Stability of Thermoplastic Polyimides

○安藤あゆみ [1], 澤口孝志 [1], 宮内雅彦 [2], 横田力男 [2]
Ayumi ANDO[1], Takashi SAWAGUCHI[1], Masahiko MIYAUCHI[2], Rikio YOKOTA[2]

Abstract: PI films prepared from oxydiphthalic dianhydride(a-ODPA) and 4,4'-oxydianiline showed high Tg value and excellent thermoplasticity with high space environmental stability. Now, we prepared the novel colorless PI films using diamine monomers such as 2,2-bis(4-aninophenoxy)biphenyl having four aromatic rings to reduce the concentration of imide structure. These thermal and optical properties and space environmental stabilities were studied by various thermal analysis and UV-visible spectroscopy.

【緒言】

Kapton に代表されるポリイミド(PI)は、対称平面構造をとる芳香複素環を有し、剛直構造であるため、高いガラス転移温度(Tg)を示す耐宇宙環境性に優れた高分子として、人工衛星の熱保護膜、ソーラーパドル等の軟構造体などに使用されている [1)]。しかし、上記の PI は不溶・不融であるため加工性に乏しく、また、高分子鎖において分子間、分子内で電荷移動錯体が形成されることにより、一般に film は赤褐色となる。一方、GE 社により開発された Ultem は熱可塑性と溶解性、高い透明性を有するポリエーテルイミドであるが、分子構造に屈曲性基を導入しているため放射線に弱く耐宇宙環境性が低いという問題を有する。これまでに宇宙研では、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)を用いた PI film が透明性・高耐熱性・高い耐宇宙環境性を有し、さらに高温流動性を備えており熱融着も可能であることを見出している。[2)]しかし、上記の PI film 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、やや着色しているために十分とは言えず、更なる改良が必要である。そこで、本研究では、耐宇宙環境性を有し、より着色の少ない透明な熱可塑性 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。

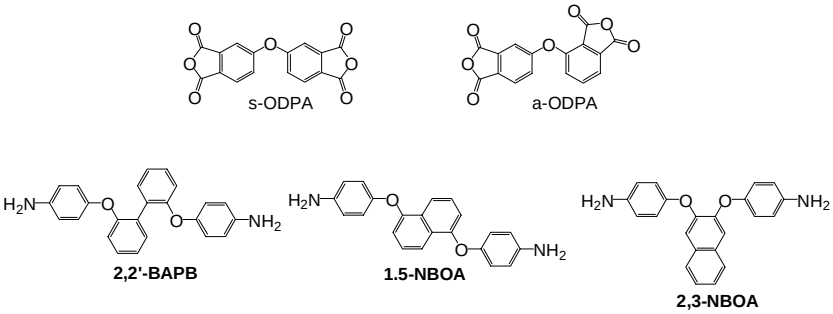


Fig 1.　Structures of dianhydride and diamine monomers

【実験】

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。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℃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 撹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℃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。

【結果・考察】

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 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、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 [2)]。DMA 測定を行った結果、a-ODPA-PI では 4,4’-ODA のときと同様に 4 環のジアミンを用いた PI は Tg より高温側で高温流動性を示した。また、4,4’-BAPB を除く 4 環のジアミンと s-ODPA の PI フィルムにおいても Tg より高温側で E’が大きく低下し熱可塑性の発現が示唆された。次に UV-vis 測定の結果を報告する。Fig.2.に s-ODPA-PI の UV-vis 測定結果を示す。ジアミンに関して比較すると 1,3,4-APB> 4,4’-ODA >1,5-NBOA>2,3-NBOA >2,2’-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った。これは、第一にイミド基濃度が減少したため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 film より s-ODPA を用いた film の方がより高い透明性を保持していた。一方、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変わらず、a-ODPA/4,4’-ODA(ISAS-TPI)同様に、安定であることがわかった。Fig.2.に紫外線(50ESD)照射による変化を示す。紫外線による変化はプロピリデン結合を持つ 4 環の Ultem に比べ十分安定であるが着色が観測された。

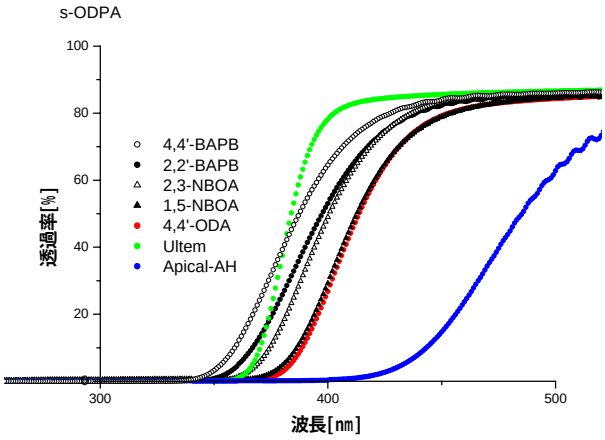


Fig 3. UV-vis spectra of PI films derived from s-ODPA

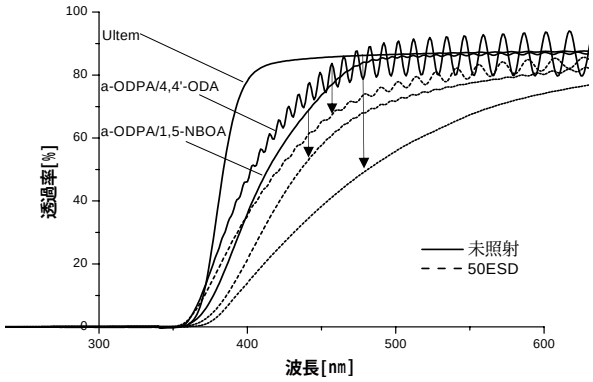


Fig.2. UV-vis spectra of PI films

【まとめ】

今回合成した PI film は 200℃以上の高い耐熱性と良好な高温流動性を有していることが分かった。s-ODPA を用いた場合、ジアミンに芳香環を多く有するものを使用することでイミド基濃度が減少し film の透明性が高くなることが分かった。非対称性の高い a-ODPA と 4 環のジアミンを用いた PI では s-ODPA を用いたフィルムに比べ着色が大きく、予想と反する結果となった。

【参考文献】

[1] 最新ポリイミド～基礎と応用～(2002)　今井淑夫、横田力男

[2] ポリイミド・芳香族系高分子　最新の進歩 2008　34-37

* ([1]College of Science and Technology,Nihon University, [2]Institute of Space and Astronautical Science(ISAS) Japan Aerospace Exoloration Agency(JAXA), 3-1-1 Yoshinodai, Sagamihara city, Kanagawa 229-8510; Tel: +81-42-759-8056, , E-mail: yokota.rikio@jaxa.jp)

ソーラーセイル実証機 IKAROS のセイル膜構造

Sail Membrane Structure of Solar Sail Demonstration craft IKAROS

○宮崎康行[1]，森治[2]
Yasuyuki Miyazaki[1], Osamu Mori[2]

Abstract: The Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA) has been developing the world's first solar power sail craft named IKAROS (Interplanetary Kite-craft Accelerated by Radiation Of the Sun). IKAROS has large thin polyimide membranes which gets the solar radiation pressure for the photon propulsion. The flexible thin solar cells are attached on the membranes to generate a large amount of electric power. The sail membrane is wrapped around the main spacecraft boy in the launch configuration, and will be deployed in space. Thus IKAROS will demonstrate the deployment of the large membrane structure in space, the photon propulsion, and the large amount of solar power generation. In this presentation, the overview of the structural design of the sail membranes and the deployment dynamics of the sail membranes.

１．はじめに

（独） 宇宙航空研究開発機構（JAXA）では，平成 22 年度に，金星探査機 Planet-C との相乗りで，ソーラー電力セイル IKAROS（Figure 1）の打ち上げを予定している[1]．IKAROS は，対角 20m の四角形型の，ポリイミド性薄膜を軌道上で展開し，太陽光の圧力を利用して推進する光圧推進機能と，薄膜にフレキシブル・太陽電池セルを貼付し，大電力を発生させる機能を有する実験機で，その技術目標は，(1) 大型膜面の展張・展開，(2) 電力セイルによる発電，(3) ソーラーセイルによる加速実証，(4) ソーラーセイルによる航行技術の獲得の 4 つである． これらのうち，(1)，(2)がミニマム・サクセスに相当する．(2)の発電ミッションは，将来の深宇宙探査の際にはイオンエンジンを搭載し，電気推進と光圧推進と合わせたハイブリッド推進を念頭においたミッションである．筆者は，IKAROS デモンストレーションチームのメンバーとして，主として(1)を担当し，セイル膜の構造解析モデルや展開シミュレーション・ソフトを作成し，それらを用いてセイル膜面の強度設計や展開予測を行なってきた．本発表では，IKAROS のセイル膜構造の概要と，高分子材料を宇宙機の構造材料に用いる場合の構造設計の視点から見た注意点について報告する．

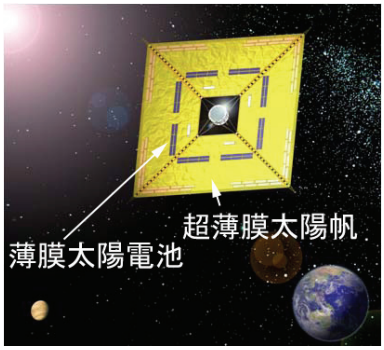


Figure 1. IKAROS

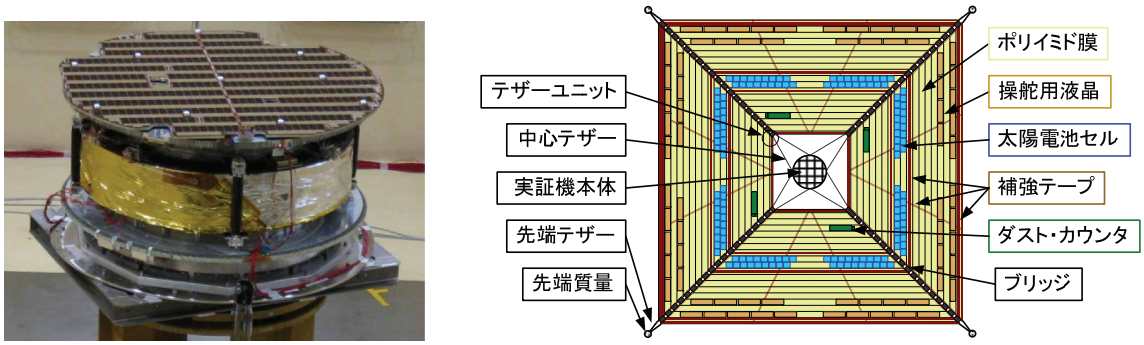
２．IKAROS のセイル膜構造

Figure 2 に IKAROS の膜面収納時および展開時のセイル膜面の状態を，Figure 3 に展開シーケンスをそれぞれ示す．セイル膜面は，台形の 4 つの膜（以下，ペタルと称す）をブリッジ膜でつなぎ（結合にはベルクロを用いる），立体的に配置された 16 本の中心テザーで直径約 1.6m，高さ約 1m の実証機本体の側面に結合する．膜面の四箇所の先端には，テザーを介して集中質量（先端質量）を配置する．膜面は，打ち上げ時には折り畳まれて，実証機本体側面に巻き付けられている．そして，軌道上で，スピンをしている実証機本体から，まず，先端質量を解放し，実証機本体と膜部を相対回転させることで，先端質量に作用する遠心力を利用して，膜面を引き出してゆく（一次展開（1st Stage））．ただし，膜面は 4 本のガイド・バーで押さえられているため，Figure 3(a)の通り，膜面は枝状に伸展してゆく．そして，伸展終了後，ガイド・バーを倒すことで膜面を完全解放し，遠心力を利用して膜面全体を展開する（二次展開（2nd Stage））．膜面には Figure 2(b)に示す通り，太陽電池セル，理学ミッション用ダスト・カウンタ，セイル操舵用液晶が貼付されている（液晶は，電圧付加により反射率を変化させることができ，これを用いて各所の液晶の光圧による推進力を変化させることでトルクを発生させて姿勢を変化することで，光圧による推進力ベクトルの方向・大きさを制御する）．膜面の厚さは 7.5μm，密度は約 1.42kg/m^3 で，ブリッジ，先端質量等を含め，膜部は約 13kg，実証機本体が約 302kg であるである．膜面はロール成形されたものを切り出して，膜面同士をシリコーン系の接着剤で接着している．膜面と太陽電池セル等の貼付物との結合も同様である．

３．セイル膜の構造設計

セイル膜構造は，実証機の質量分布や H-IIA ロケットからの放出時の姿勢擾乱等の最悪値に対し，展開時 に膜面各

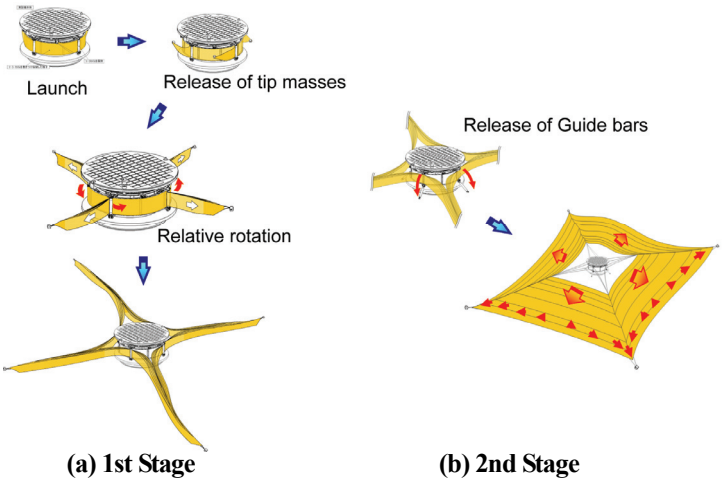
１：理工・航宇・教員，　２：JAXA



(a) 膜面収納時　　(b) 展開時

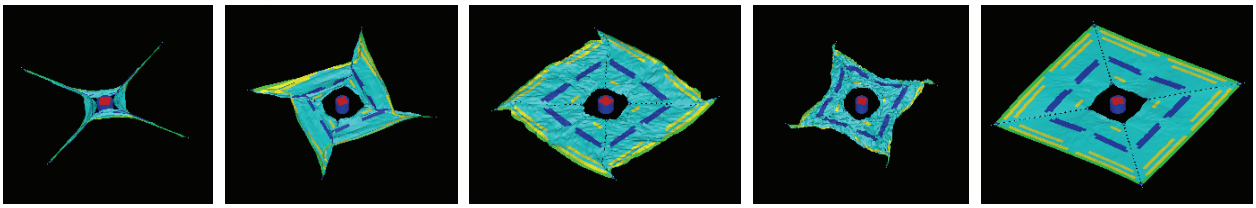
Figure 2. IKAROS のセイル膜面

部に作用する荷重をシミュレーションにより求め（Figure 4），それに安全率を掛けたものに対して耐えるよう設計し，強度試験で確認した．特に，中心テザーと膜面との結合部（テザーユニット）や，先端テザーと膜面の結合部については，Figure 5 に示す角速度履歴からもわかる通り，二次展開時に膜面がヨーヨー状に伸展・収縮を繰り返し，その際に衝撃に近い荷重を受けるため，これに耐えうるよう，補強を施している．また，膜面の周辺にも Kapton の補強テープを，また，内部にも，膜面に亀裂が生じた場合に備え，補強テープを配している．そして，材料特性のばらつきや製造誤差の影響を感度解析により評価している．特に前者については，高分子材料の場合，大きな問題であり，熱や紫外線等の環境の影響による変化もクリティカルに成りえる．それゆえ，IKAROS の膜構造は，やや過剰設計になってしまったが，打ち上げ後の軌道上データをもとに，シミュレーションの精度や材料特性について評価することで，次期深宇宙探査機ではより洗練された設計ができるものと考えている．



(a) 1st Stage　　**(b) 2nd Stage**

Figure 3. Deployment of Sail Membranes



(a) 1 秒後　(b) 2 秒後　(c) 3 秒後　(d) 10 秒後　(e) 2000 秒後

Figure 4. Deployment of Mem brane (2nd Stage)

4．最後に

JAXA が平成 22 年度に打ち上げ予定の世界初のソーラーセイル実証機 IKAROS について，セイル膜構造の概要を述べた．紙面の都合上，詳細は省いたが，当日の発表ではできる限り，具体的に述べたい．

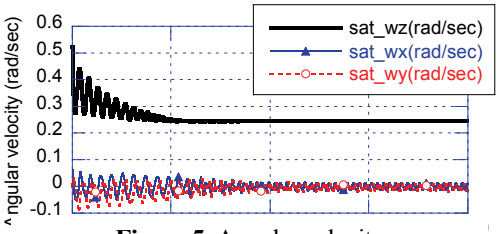


Figure 5. Angular velocity

5．謝辞

セイル膜の構造設計や展開ダイナミクス予測に関しては，JAXA ソーラーセイル・ワーキンググループや IKAROS デモンストレーションチームのメンバーには様々な貴重なご議論をいただいてきた．ここに深くお礼申し上げます．

6．参考文献

[1] 森治，「小型ソーラー電力実証機（IKAROS）の計画概要」，平成 21 年度宇宙開発委員会資料・委 27-2，2009 年．

[2] Y. Shirasawa, et. al., “Demonstration of Solar Sail Deployment System using a High Altitude Balloon”, Proc. 27th International Symposium on Space Technology and Science, 2009-d-36, pp.1-4, July, 2009.