

## 宇宙材料への適用に向けた非対称熱可塑性ポリイミドの構造と熱的・機械的特性

(日大院理工) 安藤あゆみ、(株式会社カネカ) 宮内雅彦、(日大院理工) ○伊藤信平、荻谷彩香  
(宇宙機構研究開発本部) 石田雄一、(宇宙機構宇宙研) 横田力男

<緒言>我々は、これまでに酸無水物に非対称構造を有する Oxydiphthalic dianhydride(a-ODPA) とジアミンに 4,4'-Oxydianiline(4,4'-ODA) を用いたポリイミドフィルム(ISAS-TPI)が、優れた高温流動性(熱融着性)と極性の高い有機溶媒(NMP、DMAc)に対して高い溶解性を示すことを見出している<sup>1)</sup>。この ISAS-TPI の薄膜(厚さ 7.5 $\mu$ m)は、世界初のソーラーセイル「IKAROS」膜面材料として採用され、宇宙空間における大面積膜の展開・太陽光推進(航行)の成功を導いた。

本報告では、非対称構造 PI の次期大型セイル膜への適用および宇宙薄膜構造体等への用途展開を目的とし、現在の透明性、着色性および成形加工性のさらなる改善に向けて、非対称ジアミンの 2,2'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl(2,2'-BAPB)および aminophenoxybenzene (APB) (いずれもセイカ株製)等の 4 環もしくは 3 環のジアミンを用いた中耐熱(T<sub>g</sub>>200 $^{\circ}$ C)・耐宇宙環境性を有する新規熱可塑性 PI(Figure 1)の作製を行い、その熱的・機械的物性を比較検討した結果を報告する。

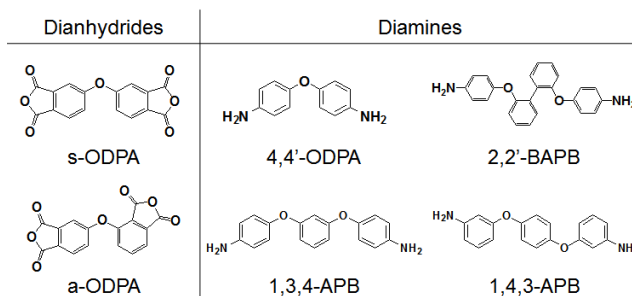


Figure 1. 各種酸無水物及びジアミン

<実験>ポリアミド酸(PAA)溶液の合成は、常法に従い Dimethylacetamide(DMAc)を溶媒に用いて行った。得られた PAA 溶液をガラス基板上に塗工し、60 $^{\circ}$ C で 2h 乾燥した後、150 + 200 (+ 250+300)  $^{\circ}$ C (各 0.5h、真空中)にて段階的に熱イミド化を行い PI フィルムを得た。PI フィルムへの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)にて行った。

### <結果・考察>

#### 1. 各種 PAA 及び PI の粘度測定および T<sub>g</sub> 結果

まず初めに、各種 PAA 及び PI の粘度測定結果と、各種 PI フィルムの DSC・DMA 測定の T<sub>g</sub> 結果及び TGA 測定の T<sub>d5</sub> を Table 1 に示す。その結果、粘度測定の結果からは、いずれの PAA もイミド化過程において分子量が大きく低下していることが分かった。この原因については、イミド化過程において、熱力学的に不安定な非対称 PAA がモノマーへ逆反応を容易に起こしていることによるもの、あるいはイミド化過程における環状オリゴマーの生成によることが考えられている。しかし、予め 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

Table 1. 各種 PAA 及び PI の粘度測定および T<sub>g</sub> 結果

Diamines	[ $\eta$ ] (dl/g)		T <sub>g</sub> ( $^{\circ}$ C)		T <sub>d5</sub> ( $^{\circ}$ C)
	PAA <sup>1)</sup>	PI <sup>2)</sup>	DSC <sup>3)</sup>	DMA <sup>4)</sup>	
4,4'-ODA	1.15	0.42 <sup>5)</sup>	274	270	529 <sup>5)</sup>
1,3,4-APB	0.75	0.49 <sup>5)</sup>	221	218	503 <sup>5)</sup>
1,4,3-APB	0.75	0.54 <sup>6)</sup>	202	200	500 <sup>5)</sup>
2,2'-BAPB	0.63	0.36 <sup>5)</sup>	227	220	500 <sup>5)</sup>

1) Measured in DMAc. 2) Measured in N<sub>2</sub>. Heating rate: 20  $^{\circ}$ C/min.  
4) Measured in air, Heating rate: 10  $^{\circ}$ C/min.  
5) Annealed at 250  $^{\circ}$ C. 6) Annealed at 300  $^{\circ}$ C.

**Thermal and Mechanical Properties of Asymmetric Thermoplastic Polyimides for Space Materials**  
Ayumi ANDOH<sup>1</sup>, Masahiko MIYAUCHI<sup>2</sup>, Shinpei ITO<sup>1</sup>, Ayaka KARIYA<sup>1</sup>, Yuichi ISHIDA<sup>3</sup>, and Rikio YOKOTA<sup>4</sup> (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14, Kandasurugadai, Chiyoda-ku Tokyo 101-8308; <sup>2</sup>Frontier Material Development Laboratories, Kaneka Corporation, 5-1-1 Torikai-nishi, Settu OSAKA 566-0072; <sup>3</sup>Aerospace Research and Development Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency(JAXA), 6-13-1 Ohsawa, Mitaka, Tokyo 181-0015; <sup>4</sup>Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, 3-1-1 Chuoh-ku, Yoshinodai, Sagami-hara city, Kanagawa 229-8510)  
Tel: +81-50-3362-5710, Fax: +81-42-759-4251, E-mail: yokota.rikio@jaxa.jp

下で急速にイミド化を行うことで高い $[\eta]$ を保持した PI を得ることができると前任者が報告をしている<sup>2)</sup>。その為、今後はそのような方法でのイミド化を検討し、また合成方法の違いによる PI フィルムの作製により詳細に検討を行う予定である。次に、それぞれの Tg を比較した結果においては、4,4'-ODA と同様に 1,3,4-APB、1,4,3-APB、2,2'-BAPB でいずれも 200°C 以上の高い Tg を有することが分かった。さらに TGA 測定結果より、Td<sub>5</sub> はいずれのジアミンにおいても 500°C 以上であり、優れた熱安定性を示すことが分かった。

## 2, 各種 PI の DSC・DMA 測定結果

次に、それぞれの PI フィルムにおける DSC 測定の詳細な結果を Figure 2 に示す。ジアミンに 2,2'-BAPB、1,4,3-APB、1,3,4-APB を用いた PI フィルムの Tg は、4,4'-ODA を用いた場合と比較していずれも 50°C 以上低い値が観測された。これは、ジアミン中のエーテル結合の増大に伴い、PI の分子鎖がより柔軟な構造となり分子内での回転がより起こり易くなったためであると考えられる。

さらに Figure 3 にそれぞれの PI フィルムの採取熱処理温度での DMA 曲線を比較した結果を示す。ジアミンに 4,4'-ODA を用いた場合、Tg は 270°C となり、流動領域に達する温度は約 340°C 付近となっている。それに対し、2,2'-BAPB、1,4,3-APB、1,3,4-APB をジアミンに用いた PI フィルムは 200°C 以上の高い Tg を有しつつ、4,4'-ODA と比較してより低温 (250°C 以上) での加工 (熱融着) 特性を期待できることが DMA 曲線から示唆された。

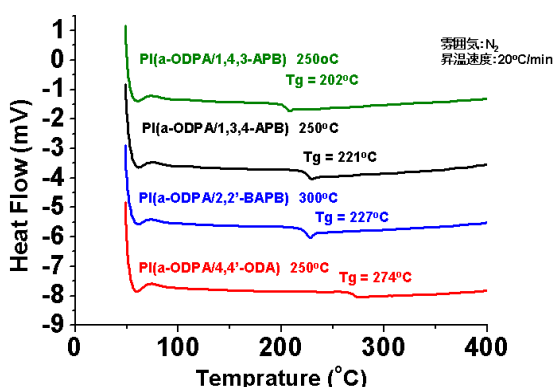


Figure 2. 各種 PI の示差走査熱量 (DSC) 測定結果

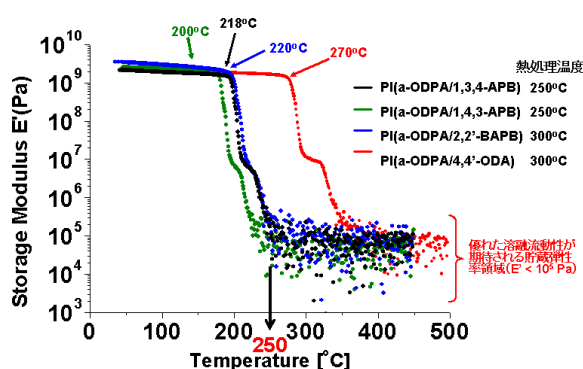


Figure 3. 各種 PI の動的粘弾性 (DMA) 測定結果

## 3, 各種 PI の機械的性質 (引張試験)<sup>3)</sup>

得られた各種 PI フィルムの引張試験結果を Table 2 に示す。その結果、1,3,4-APB を用いた PI フィルムの破断伸びは 4,4'-ODA を用いた PI フィルムと同様に優れた値を示した。しかし、1,4,3-APB 及び 2,2'-BAPB を用いた PI フィルムの破断伸びはいずれも想定していた値よりもはるかに低い値を示した。このような低い値が観測された原因としては、1) 製膜条件 (イミド化温度) との関係でフィルムの状態が良好ではなかったこと。実際にも PI フィルムは溶媒に再度溶解させ遠沈分離を行ったところ、沈殿物の中には微小な塵のようなものが含まれていたことから示唆された。

Table 2. 各種 PI フィルムの機械的性質

	熱処理温度 [°C]	厚さ [μm]	弾性率 [GPa]	破断強度 [MPa]	破断伸び [%]
4,4'-ODA <sup>a)</sup>	350	25	3.2	206	88.8
1,3,4-APB	250	32	3.1	106	58.0
1,4,3-APB	250	20	3.2	104	7.8
	300 <sup>b)</sup>	11	3.2	104	16.4
2,2'-BAPB	250	35	2.8	72	2.8
	300 <sup>b)</sup>	22	3.0	95	3.8

a) 上海合成樹脂研究所にて合成 (化学イミド化)、藤森工業㈱にて製膜 b) 急速イミド化にて合成

また2点目は、Table 1でも説明したようにPAAからPIへのイミド化過程において分子量が低下したことにより、フィルムが脆くなったことが考えられる。しかしこの点では1,3,4-APBを用いたPIフィルムの破断伸びが高いことから可能性は低いと推定される。以上から、1,3,4-APBを用いたPIフィルムが本実験の目的である中耐熱( $T_g > 200^\circ\text{C}$ )・耐宇宙環境性を有する新規熱可塑性PIとして有望であると判断された。

#### 4. 各種PIフィルムの有機溶剤に対する溶解性評価

次に各種PIフィルムの有機溶剤に対する溶解性評価の結果をTable 3に示す。溶剤の種類はNMP, DMAc及びこれらと同様の極性溶媒である $\gamma$ -ブチロラクトン、更に低沸点溶媒であるシクロペンタノン, THFの以上5種類で検討を行った。その結果、いずれのPIフィルムも、4,4'-ODAを用いたPIフィルムよりも種々の溶媒に溶解することが分かった。また特に、2,2'-BAPBを用いたPIフィルムはTHFに完全に溶解することが分かり、デバイス機器(薄膜太陽電池)へのスプレーなどの容易なコーティングを可能とすることが示唆された。

Table 3. 各種PIフィルムの有機溶剤に対する溶解性評価結果

	O:可溶, $\Delta$ :一部可溶, $\times$ :不溶				
	NMP (b.p.203°C)	DMAc (b.p.166°C)	$\gamma$ -butyrolactone (b.p.204°C)	Cyclopentanone (b.p.130°C)	THF (b.p.66°C)
4,4'-ODA	○	○	$\times$	$\times$	$\times$
1,3,4-APB	○	○	○	○	$\Delta$
1,4,3-APB	○	○	○	○	$\Delta$
2,2'-BAPB	○	○	○	○	○

#### 5. 耐放射線性評価

ここまでの結果より、特に溶解性に優れたPI(a-ODPA/2,2'-BAPB)フィルムに対し、耐紫外線性評価の検討を行った結果をFigure 4に示す。測定方法は、宇宙環境での太陽光照射50日に相当する紫外線量を10倍加速の条件下にて真空中にて照射し、照射前後のPIフィルムの透過率(着色)変化を比較した。比較として、ジアミンに4,4'-ODAを用いたPIフィルムとULTEMの結果を併せて示す。その結果、屈曲な脂肪族基を含むULTEMは紫外線照射前は非常に高い透過率を示すが、照射後には著しいピークシフトが観測され着色変化が起き、全体にわたって透過率の低下が観測された。しかし、2,2'-BAPBは照射前の透過率と照射後の透過率が変化が比較的小さく、ISAS-TPIと同等の優れた耐紫外線性を有していることが分かった。

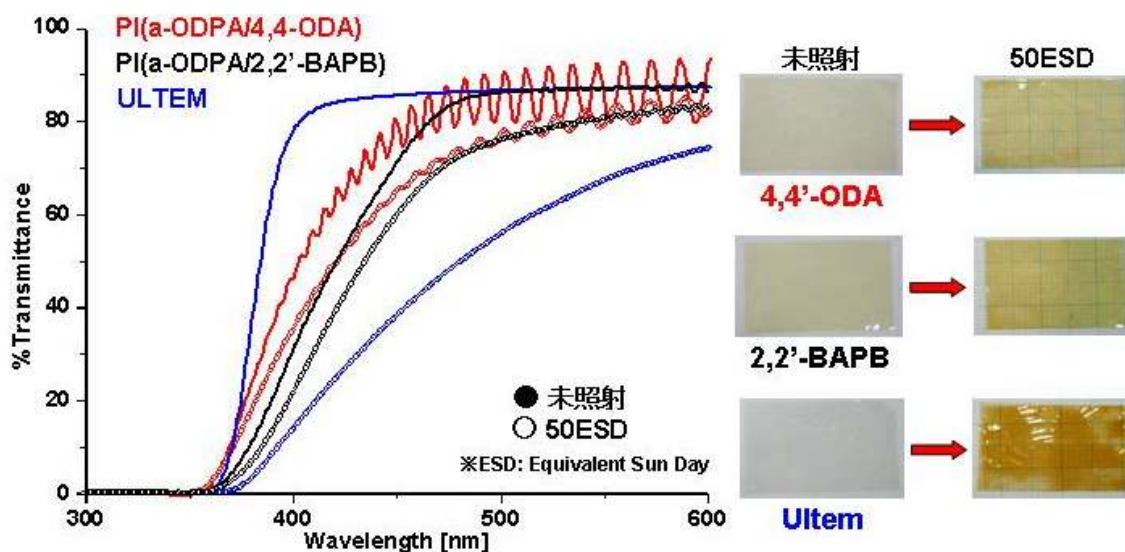


Figure 4. 耐紫外線性評価試験

### <まとめ>

本実験では、中耐熱( $T_g > 200^\circ\text{C}$ )・耐宇宙環境性を有する新規熱可塑性 PI の作製を目的とし、その熱的・機械的性質の比較検討を行った。

ジアミンに多環芳香環とエーテル結合を有し、かつ非対称構造を有するモノマー (1,3,4-APB、1,4,3-APB、2,2'-BAPB) を用いた非対称 a-ODPA 型 PI フィルムを作製したところ、いずれの PI フィルムにおいても、ISAS-TPI と比較して大幅な  $T_g$  ( $> 50^\circ\text{C}$ ) の低下させることに成功した。また、 $T_g$  の高温側において著しい  $E'$  の低下が観測された ( $> 250^\circ\text{C}$ )。この結果から、いずれも ISAS-TPI と比較して低温条件における優れた加工特性が期待されたが、1,4,3-APB 及び 2,2'-BAPB をジアミンに使用した PI フィルムの破断伸びはいずれも低い値であった。これは粘度測定の結果、イミド化時における PAA の逆反応による分子量の低下、環状オリゴマー生成が原因として考えられる。しかし、1,3,4-APB をジアミンに使用した PI フィルムはそれら 2 種のジアミンよりも ISAS-TPI 同様に優れた破断伸びを有することが分かり、「ISAS-TPI ver.2」として融着条件を緩和させる必要のある各種デバイスへの接着層として、応用展開が可能となった。さらに多環ジアミンを使用した PI フィルムは、NMP・DMAc だけでなく、様々な極性溶媒に溶解し、溶解性が向上されていることが分かった。特に、2,2'-BAPB を用いた PI フィルムは THF に完全に溶解することがわかり、デバイス機器 (薄膜太陽電池等) への容易なコーティングを可能とすることが示唆された。2,2'-BAPB を用いた a-ODPA 型非対称 PI フィルムへの紫外線照射試験の結果、従来の ISAS-TPI と比較して、芳香環の数の増大に伴う透過率低下の差異は見られず、優れた耐紫外線性を有することが分かった。

### <参考文献>

- 1) Yokota, R. *Polymer Preprints, Japan*, **2011**, 60(2), 2191-2193.
- 2) 横田力男, ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩, **2012**, 178-179
- 3) 横田力男, 第 13 回宇宙科学シンポジウム後刷り講演集, **2013**, P2-129