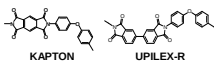


# 宇宙材料への適用に向けた 非対称熱可塑性ポリイミドの構造と熱的・機械的特性

(日大院理工) 安藤あゆみ、○伊藤信平、苅谷彩香 (株式会社力ネ力) 宮内雅彦  
(宇宙機構研開本部) 石田雄一 (宇宙機構宇宙研) 横田力男

## 1. 研究背景

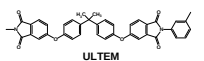
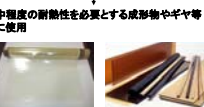
**芳香族PI(KAPTON, UPILEX等)**  
高耐熱性で長期宇宙環境耐久性をもつほとんど唯一の高分子材料



### 問題点

- 加工性に乏しい(非熱可塑性、難溶解性)
- 大規模膜の製造には接着剤が必要

**熱可塑性PI(PEI, ULTEM等)**  
熱可塑性を有し成形加工性が良好、かつ着色が少ない



### 問題点

- 曲面な防熱部材を含むため、宇宙環境で容易に変化・着色する

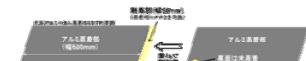
## 2. 実験

### ★研究目的

耐宇宙環境性に優れた易成形性・高溶解性を有する熱可塑性PIの開発

★優れた性質を兼ね備えるISAS-TPIの更なる高性能化に向けての課題点

**課題① 融着条件の緩和** [デバイスへの搭載を容易に低温にて容易な融着による実用化を可能とする]  
T<sub>g</sub>: 280°C → 200°C程度、熱融着温度: 340°C 以上 → 300°C以下



**課題② 溶解性の向上** [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]  
極性溶媒(DMAC, NMP) → 低沸点溶媒(THF, シクロヘキサン)

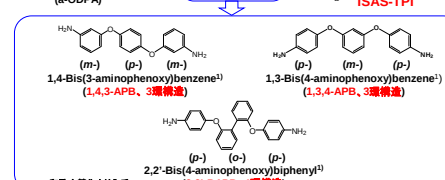
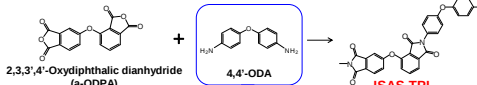
**課題③ 無色・透明性の向上** [太陽電池の表面保護膜等への適用に向けた透明性向上]  
イミド基濃度の低下および分子間の電荷移動錯体の形成を緩和



IKAROSに搭載した薄膜太陽電池

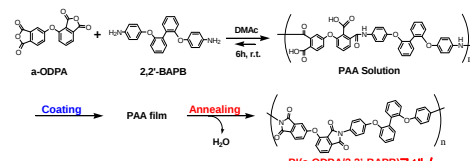
### ★ISAS-TPIの更なる高性能化に向けたアプローチ方法

多環芳香族とエーテル結合を有するジアミンを使用した非対称a-ODPA型PIを構築し検討した



上記3種のジアミンを用いた非対称PIフィルムを構築し、溶解性・熱的・機械的物性について比較検討した。

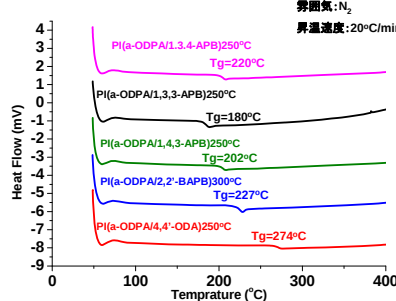
### ★PI(a-ODPA/2,2'-BAPB) フィルムの作製方法



**PI(a-ODPA/2,2'-BAPB) フィルムの作製方法**  
PAA溶液をスライドガラス上に塗布し、乾燥・アニールを行う。

## 3. 結果・考察

### ★示差走査熱量(DSC)測定結果



★ 1,3,4-APB, 1,4,3-APB, 2,2'-BAPBを用いたPIフィルムのT<sub>g</sub>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。  
→ PI膜全体がより柔軟な構造となり分子内での回転がより起こりやすくなったためと考えられる。

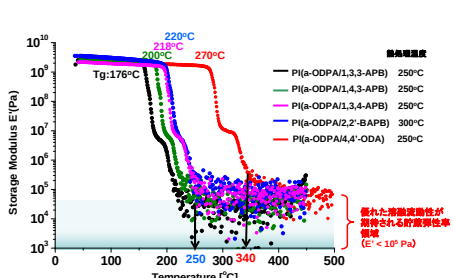
### ★各種PAA及びPIの粘度測定およびT<sub>g</sub>結果

| Diamines  | PAA <sup>1)</sup> | PI <sup>1)</sup>   | DSC <sup>2)</sup> | DMA <sup>3)</sup> |
|-----------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 4,4'-ODA  | 1.15              | 0.42 <sup>4)</sup> | 274               | 270               |
| 1,3,4-APB | 0.86              | 0.51 <sup>4)</sup> | 180               | 176               |
| 1,4,3-APB | 0.75              | 0.54 <sup>5)</sup> | 202               | 200               |
| 2,2'-BAPB | 0.63              | 0.36 <sup>5)</sup> | 227               | 220               |

1) Measured in DMAC. 2) Measured in N<sub>2</sub>, Heating rate: 20 °C/min. 3) Measured in air, Heating rate: 10 °C/min. 4) Annealed at 250 °C. 5) Annealed at 300 °C.

★ PAAからPIへのイミド化過程において[η] (分子重) が大きく低下していることが分かった。  
⇒ 原因については、①イミド化過程において、非対称PAAからモノマーへ逆反応が容易に起こっていること、②イミド化過程における環状オリゴマーの生成による可能性として考えられる。  
★ T<sub>g</sub>の比較結果においては、すべてメタ型結合した1,3,4-APBのPIフィルムにおいて、最も低いT<sub>g</sub>が観測され、1,4,3-APB, 2,2'-BAPBではいずれも200°C以上の高いT<sub>g</sub>を有することが分かった。

### ★動的粘弾性(DMA)測定結果(T<sub>g</sub>, ΔE'の比較)



いずれのジアミンを用いたPIフィルムの貯蔵率率は、4,4'-ODAを用いた場合と同様に、T<sub>g</sub>より高温側で急激な低下が観測された。  
→ いずれのジアミンを用いたPIにおいても、優れた分子運動性を示すことが分かった。  
→ 200°Cの宇宙環境で使用するには十分なT<sub>g</sub>を有しつつ、より低温(>250°C)での優れた加工(熱融着)特性が期待される。

### ★機械的性質(引張試験結果)

|                        | 熱処理温度<br>[°C]     | 厚さ<br>[μm] | 弾性率<br>[GPa] | 破断強度<br>[MPa] | 破断伸び<br>[%] |
|------------------------|-------------------|------------|--------------|---------------|-------------|
| 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) 上高成造部材研究所にて合成(化学イミド化)、産業工業部にて製造 b) 急速イミド化にて合成

1,4,3-APBと2,2'-BAPBの破断伸びは予想された数値よりも低いことがわかった。しかし、1,3,4-APBは良好な破断伸びを示すことがわかった。

### ★各種PIフィルムの有機溶剤に対する溶解性評価結果

|           | NMP (b.p.203°C) | DMAC (b.p.166°C) | γ-butyrolactone (b.p.204°C) | Cyclopentanone (b.p.130°C) | THF (b.p.66°C) |
|-----------|-----------------|------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------|
| 4,4'-ODA  | ○               | ○                | ×                           | ×                          | ×              |
| 1,3,4-APB | ○               | ○                | ○                           | ○                          | △              |
| 1,4,3-APB | ○               | ○                | ○                           | ○                          | △              |
| 2,2'-BAPB | ○               | ○                | ○                           | ○                          | ○              |

★ 3種の多環ジアミンを用いたPIフィルムは、いずれも4,4'-ODAと比較して様々な極性溶媒に溶解することが分かった。  
★ 特に2,2'-BAPBを用いたPIフィルムは、低沸点のTHFに完全に溶解することが分かった。特に、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。

### ★PI(a-ODPA/1,3,4-APB)フィルム同士の熱融着結果



★ 300°Cでの熱融着において、ISAS-TPIでも可能であることが分かった。  
⇒ 張り合わせは可能であるが、均一な融着していないことが観測された。  
★ PI(a-ODPA/1,3,4-APB)250°Cフィルムは、ISAS-TPIフィルムの熱融着温度(340°C)よりも低い温度での均一な融着の貼り合わせが観測された。  
⇒ 300°C以下の容易な貼り合わせが可能であることが分かった。

## 4. 結言

- 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。
- 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<sub>g</sub>(>50°C)の低下させることに成功した。また、T<sub>g</sub>の高温側において著しいE'の低下が観測された(>250°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る。
- 多環ジアミンを使用した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。
- 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。
- 1,3,4-APBを用いたa-ODPA型非対称PIフィルム同士を熱融着した結果、従来のISAS-TPIと比較して、熱融着温度が約70°C低下できることがわかった。