非対称構造a-ODPA/2,2'-BAPBをベースとしたポリイミド共重合体・宇宙材料の開発と熱融着特性

（日大理工）○児玉隆之介　○一倉慎二、澤口孝志、（株式会社カネカ）宮内雅彦
（宇宙機構航空本部）石田雄一、（宇宙機構宇宙研）横田力男

1, 研究背景

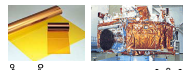
市販ポリイミド膜

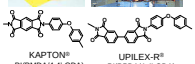
芳香族PI(Kapton, UPILEX等)

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

↓

宇宙材料(MLI, ソーラーパドル等)・電子材料に必須の膜材として使用





問題点

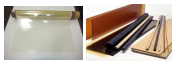
- 加工性に乏しい(非熱可塑、難溶解性)
- 大規模膜の製造に接着剤が必要。

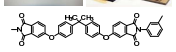
熱可塑性PI(PEI, ULTEM等)

熱可塑性を有し成形加工性が良好、かつ着色が少ない

↓

中程度の耐熱性を必要とする成形物やギヤ等に使用





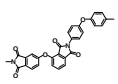
問題点

- 脂肪族骨格を含むため、長期間の宇宙環境での使用において、容易に劣化・着色する。

従来、耐熱性・耐宇宙環境性・加工性を兼ね備えることが難しいとされ長い間研究されてきた

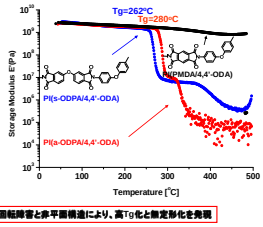
非対称a-ODPAによる可塑性ポリイミドフィルムの開発

ISAS-TPI
(a-ODPA/4,4'-ODA)



弾性率　:2.8GPa
破断応力　:113MPa
伸度　:92%
軟化温度　:280℃
熱融着性　:○(340℃/20s)
溶解性　:樹脂溶媒に可溶 (>20wt%NMP,DMAc)

動的粘弾性(DMA)測定結果



a-ODPA内の回転障害と非平面構造により、高Tg化と無定形化を発現

ISAS-TPIフィルム(7.5μm)を世界初のソーラー電力セイル「IKAROS」の膜材として使用

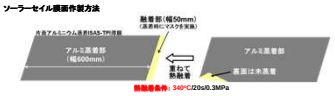
2, 目的

研究目的

次期ソーラーセイル用膜材、接着・熱融着剤への適用に向けた課題の改善

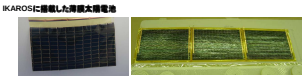
課題① 融着特性の改善　[より低温での容易な熱融着を可能とする]
ISAS-TPIのTg:280℃ ⇒ 200 ℃程度、　ISAS-TPI熱融着温度:340℃ ⇒ 300℃以下

ソーラーセイル展開作製方法



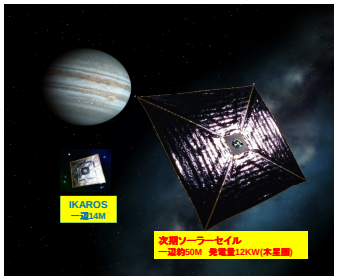
課題② 溶解性の向上　[デバイス(薄膜太陽電池等)への容易なコーティングを可能とする]
極性溶媒(DMAc, NMP)→ 低沸点溶媒(THF (b.p.66℃), シクロペンタノン (b.p.130℃))]

IKAROSに搭載した薄膜太陽電池



3, 次期セイル予想図

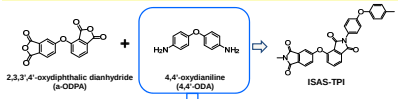
次期ソーラーセイルとIKAROSの比較

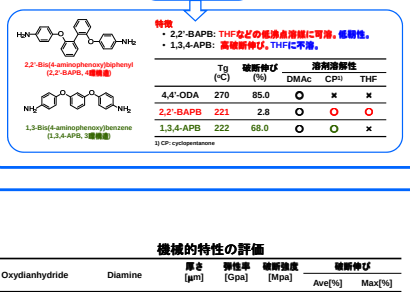


4, 実験

これまでの結果

芳香環とエーテル結合を多く有し、かつ非対称構造を形成するジアミンを適用
➡ ポリイミド膜全体をより柔軟な構造にする ➡ ジアミンに2,2'-BAPBを用いた検討。





特徴
- 2,2'-BAPB: THFなどの低沸点溶媒に可溶。低剛性。
- 1,3,4-APB: 高破断伸び。THFに不溶。

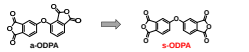
	Tg (℃)	破断伸び (%)	溶剤溶解性 DMAc	CP[1)]	THF
4,4'-ODA	270	85.0	○	×	×
2,2'-BAPB	221	2.8	○	○	○
1,3,4-APB	222	68.0	○	○	×

1) CP: cyclopentanone

本研究

目的　下記の物性を兼ね備える新規PIフィルムの分子設計を行い、熱的・機械的物性の検討を行う。
- Tg　:200～220℃ ⇒ 熱融着温度:～270℃
- 破断伸び:50%以上を有する高い靭性。
- 溶解性　:低沸点溶媒(THFなど)に高濃度で溶解可能。

準備実験
2,2'-BAPBの特異な屈曲構造が膜靭性に与える影響を検討する。
対称構造のs-ODPAを用いたPIフィルムの熱的・機械的物性およびに溶解性を比較



アプローチ方法
ジアミン例:2,2'-BAPBに高靭性を発現するジアミンを(1：1)で共重合させる。
2種のジアミンにおける2,2'-BAPBとの共重合効果の違いを比較

5, 結果・考察

Ⅰ, 各種ホモポリマー及びコポリマーの物性評価

合成したPAAおよびPIの性質

Oxydianhydride	Diamine	[η](dL/g) PAA	PI	Tg(℃) DSC	DMA
a-ODPA	4,4'-ODA[1)]	1.15	0.42	274	270
	1,3,4-APB[1)]	0.75	0.49	220	218
	2,2'-BAPB	0.62	0.25	220	220[1) 2)]
	2,2'-BAPB;4,4'-ODA	0.63	0.29	239	234
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB	0.57	0.24	221	—
s-ODPA	2,2'-BAPB	0.68	0.42	223	212
	2,2'-BAPB;4,4'-ODA	0.80	0.72	240	232
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB	0.78	0.79	221	220

1) 高熱熱処理温度250℃　熱無水物はジアミン比:1で合成　1) 前任者共同研究等学会論文(2012)より抜粋　2)最終熱処理温度300℃

- 2,2'-BAPBを用いると、酸無水物側の構造の違いが熱イミド化過程での分子量(粘度)低下量に影響を与えることが分かった。
  酸無水物が非対称構造 ——— 分子量低下大
  このことが2,2'-BAPB をベースにしたPIフィルムの膜靭性に影響すると考えられる。
- 2,2'-BAPBと1,3,4-APBを共重合させたフィルムは220℃付近のTgを示すことが分かった。

機械的特性の評価

Oxydianhydride	Diamine	厚さ [μm]	弾性率 [Gpa]	破断強度 [Mpa]	破断伸び Ave[%]	Max[%]
ISAS-TPI [4)]		25	2.6	100	85.0	122.2
a-ODPA	4,4'-ODA	44	2.4	88	42.9	57.8
	1,3,4-APB	40	2.6	96	68.0	111.0
	2,2'-BAPB	53	3.0	66	2.3	2.7
	2,2'-BAPB;4,4'-ODA	51	3.1	98	4.1	6.5
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB	73	2.2	70	4.5	5.9
s-ODPA	2,2'-BAPB	35	3.4	124	5.3	5.7
	2,2'-BAPB;4,4'-ODA	59	3.5	121	39.8	160.2
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB	45	3.0	107	79.7	167.0

4) 上海合成樹脂研究所にて合成(化学イミド化)、弾性工業株式会社製

- 2,2'-BAPBを用いた共重合フィルムはPI化の過程での粘度減少による破断伸びへの影響が観測された。
  酸無水物=a-ODPA、分子量(粘度)減少が大きく、破断伸びの向上は見られなかった。
  酸無水物=s-ODPA、分子量(粘度)減少が小さく、両共重合フィルムとも高い破断伸びを記録。
  特に、s-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APBは平均80%と高い値を記録。
  ⇒1,3,4-APBおよび4,4'-ODAを共重合させたことによる
  2,2'-BAPBの屈曲性の緩和が確認できた。

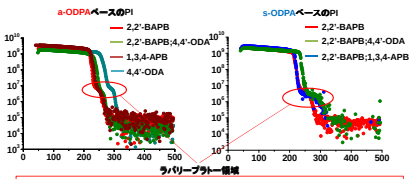
各種PIフィルムの有機溶剤に対する溶解性評価

Oxy dianhydride	Diamine	γ-butyro lactone (b.p.204℃)	NMP (203℃)	DMAc (166℃)	Cyclo pentanone (130℃)	THF (66℃)
a-ODPA	4,4'-ODA	×	○	○	×	×
	1,3,4-APB	○	○	○	○	×
	2,2'-BAPB	○	○	○	○	○
	2,2'-BAPB;4,4'-ODA	○	○	○	○	△
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB	○	○	○	○	○
s-ODPA	2,2'-BAPB	○	○	○	△	△
	2,2'-BAPB;4,4'-ODA	×	○	×	×	×
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB	×	○	○	×	×

○:フィルムが完全に溶解　△:フィルムが部分的に溶解　×:不溶

- 酸無水物側の構造の差異がフィルムの溶解性に影響を与えていることが分かった。
  酸無水物=s-ODPA：　酸無水物側の分子内結晶化が促進され、溶解性低下。
  酸無水物=a-ODPA：　非対称効果により分子内結晶化が阻害され、溶解性向上。
- a-ODPA/ 2,2'-BAPB;1,3,4-APBはa-ODPA/ 2,2'-BAPB同様、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。

DMA測定結果



- a-ODPAベースのPIは、s-ODPAベースのPIと比較してラバリープラトー領域が現れる温度範囲が短くなっていることが分かる。
  ⇒ 高温でのフィルムの融着においては、a-ODPAベースのPIの方が、Tg以降で急激な貯蔵弾性率の低下が観測され、融着性を高めることができると、示唆された。
- 特にTg 220℃であり、低沸点溶媒に溶解可能なa-ODPA/ 2,2'-BAPBに注目し、その融着条件について、以降で検討した。

Ⅱ, a-ODPA/2.2'-BAPB;1,3,4-APBベース新規PIの合成と物性

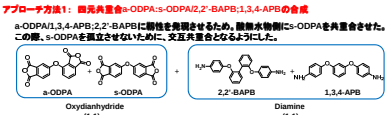
a-ODPA/2.2'-BAPB;1,3,4-APBの膜靭性の向上

・上記で得られたODPA/2,2'-BAPBをベースとするPIの性質

	熱融着性	溶解性	機械特性
a-ODPA-PI	◐	◐	△
s-ODPA-PI	○	△	○

アプローチ方法1：四元共重合a-ODPA:s-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APBの合成

a-ODPA/1,3,4-APB;2,2'-BAPBに靭性を発現させるため、酸無水物側にs-ODPAを共重合させた。この際、s-ODPAを孤立させないために、交互共重合となるようにした。



アプローチ方法2：a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APBのジアミン比の変更

溶解性を低下させ熱融着性を向上させることを目標とし2,2'-BAPB;1,3,4-APBの割合を(3:7),(2:8)としたPIを合成し、物性評価を行う予定である。

a-ODPA;s-ODPA/2.2'-BAPB;1,3,4-APB の物性

・機械的特性評価

[η](dL/g) PAA	PI	Tg(℃) DSC	DMA	厚さ [μm]	弾性率 [Gpa]	破断強度 [Mpa]	破断伸び Ave[%]	Max[%]
0.73	0.42	218	215	58	3.0	111	7.0	11.8

・溶解性評価

γ-butyro lactone (b.p.204℃)	NMP (203℃)	DMAc (166℃)	Cyclo pentanone (130℃)	THF (66℃)
△	○	○	×	△

- 破断伸びは平均7%と非常に低い値に止まった。
  ⇒ 酸無水物側:ODPA:s-ODPA比:1:1の共重合ではPI化の際の分子量低下の抑制が不十分で柔軟性となったと考えられる。
- 低沸点溶媒への溶解性は見られなかった。
  ⇒ s-ODPAの共重合効果により、結晶化が起きるため、溶解性が低下したと考えられる。
- 四元共重合では、目標(靭性と溶解性)の両立が容易ではない。

Ⅲ, 上記PIを用いたAPICAL-AH・デバイスへの表面塗工と熱融着特性

次期ソーラーセイルに多くのデバイスが搭載予定 ⟶ 宇宙環境でも長期使用できる耐熱接着剤 が必要

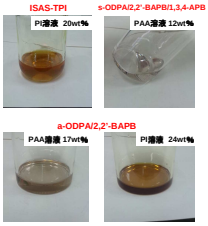
開発した熱可塑性PI	Tg	低沸点溶媒に対する溶解性
ISAS-TPI	260	X
a-ODPA/2,2'-BAPB	220	○

PI(a-ODPA/2,2'-BAPB)は熱融着条件を緩和することが可能であり、被着体(膜面・デバイス)への容易なコーティングが可能であることが示唆された。

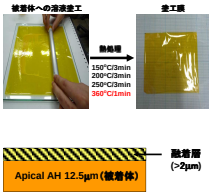
実際に、a-ODPA/2,2'-BAPBをベースとするPIを被着体に塗工、熱融着した後、熱融着特性を評価した

熱融着フィルム作製方法および熱融着特性の評価方法

1)塗工溶液の調製方法



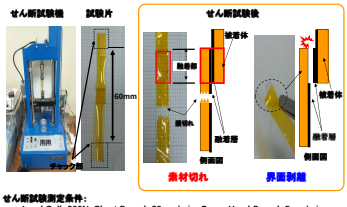
2)塗工膜の作製方法



3)貼り合わせ条件(熱融着条件)

熱融着条件：　温度330℃、圧力1.0kgf、時間15sec

4)せん断試験方法



せん断試験測定条件:
Load Cell: 200N, Chart Speed: 20mm/min, Cross Head Speed: 5mm/min
試料サイズ: 幅 5mm, 縦 60mm

熱融着特性評価

:素材切れ　:界面剥離

熱可塑性PI	R_0 (%)	塗工法	融着性	平均破断強度(N/mm) プラズマ処理 大	中	小	コロナ処理 NPP	AHP	融着性
ISAS-TPI	85	PAA[a)]	3.43	○					
		PI[b)]	2.52	×	2.56	2.76	2.61	2.56	2.41	×
a-ODPA/ 2,2'BAPB	2	PAA	2.08	×	2.73	2.63	2.79	3.09	2.82	○
		PI	1.59	×	2.45	2.42	2.33	2.04	1.84	×
s-ODPA /2,2'BAPB; 1,3,4APB	80	PAA	3.31	○					
		PI[c)]	—	—	—	—	—	—	—	—

a) カネカより提供、b)中国上海合成樹脂研究所作製の粉末を使用(化学イミド化物末)、c) 不溶のため実験不可

- ISAS-TPI、s-ODPA/2,2'BAPB;1,3,4APB、a-ODPA/BAPBのPAA由来のサンプルにおいて、前者の2つは素材切れ、後者は界面剥離を示した。 ⟹ 原因:分子量の違いからだと推測
- 接着性を改善するために被着体に表面処理を施したところ、a-ODPA/BAPBのPAA由来サンプルは素材切れを起こし、融着強度の向上が見られた。
- ISAS-TPI と a-ODPA/BAPBのPI溶液由来のサンプルは、共に被着体への表面処理の効果は見られなかった。
- ISAS-TPIのPAA由来の塗工膜を用いて太陽電池と熱融着したところ、素材同士の場合の約70%に達する高い融着強度(2.38N/mm)を示すことが分かった 。

6, 結言

- 酸無水物側の構造の違いが熱イミド化過程での分子量(粘度)低下量に影響を与えることが分かった。
- s-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APBは平均80%と高い値を記録した。
- a-ODPA/ 2,2'-BAPB;1,3,4-APBはa-ODPA/ 2,2'-BAPB同様、THFに完全に溶解 することが分かり、デバイス機器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。
- 四元共重合では、目標(靭性と溶解性)の両立が容易ではないことがわかった。
- ISAS-TPI、s-ODPA/2,2'BAPB;1,3,4APB、a-ODPA/BAPBのPAA由来のサンプルにおいて、前者の2つは素材切れ、後者は界面剥離を示した。
- 被着体に表面処理を施したところ、a-ODPA/BAPBのPAA由来サンプルは融着強度の向上が見られた。
- ISAS-TPI と a-ODPA/BAPBのPI溶液由来のサンプルは、共に被着体への表面処理の効果は見られなかった。
- ISAS-TPIのPAA由来の塗工膜を用いて太陽電池と熱融着したところ、高い融着強度(2.38N/mm)を示すことが分かった 。

This document is provided by JAXA.

謝辞:プラズマ処理をして頂いた河村産業株式会社様、並びに、コロナ処理をして頂いた株式会社カネカ様に深く感謝を申し上げます。