

技術報告

地球低軌道衛星向け原子状酸素耐性シロキサン変性ポリイミド樹脂

Atomic-Oxygen Tolerant Material “Siloxane Block Polyimide” for Low & Very Low Earth Orbit Satellites

森 亮*
Akira MORI

抄 録

地球低軌道では、地球大気由来の酸素分子に宇宙環境に存在するエネルギーが大きい紫外線が当たることで発生する原子状酸素 (AO) と高速で飛行する人工衛星などの宇宙船が衝突し、船外材料が浸食されることが問題となっている。その中でシロキサン変性ポリイミド樹脂 (BSF シリーズ) を宇宙船外表面に用いれば、地球低軌道に宇宙船が放出された後に AO と反応することで自己組織的に材料表面に二酸化珪素 (SiO₂) 被膜を形成し AO による浸食劣化を防ぐことが宇宙曝露実証試験で実証された。その詳細を述べる。

Abstract

In the low Earth orbit, Atomic Oxygen (AO) generated when oxygen molecules from the Earth’s atmosphere are exposed to high-energy ultraviolet rays in the space environment collide with spacecraft such as artificial satellites flying at high speeds, causing erosion of the outer materials of the spacecraft. In space exposure tests, siloxane-block polyimide resin (BSF series) used for the outer surface of spacecraft has been proven to prevent erosion and degradation caused by AO by reacting with AO to form a self-organized silicon dioxide (SiO₂) layer on the material surface after the spacecraft is ejected into the low Earth orbit. The details are described below.

1. 緒 言

近年、宇宙空間のビジネス活用の急成長に伴い宇宙開発も急速に進んでいる。かつては官主体であった宇宙開発は今や世界的に民間企業が主体となってきており、宇宙関連市場規模も 2040 年には 140 兆円規模へ成長する予測がある¹⁾。今後の市場拡大に伴いロケットや人工衛星の打ち上げ基数も大幅に増加することが予想されている。

その中で人工衛星について着目する。人工衛星などの宇宙機が飛行する軌道上ではその宇宙機は地上とは異なる特殊な環境に曝露されることになる。その環境因子としては、宇宙放射線、太陽から発せられる強い紫外線、残留大気成分、スペースデブリ (宇宙ゴミ) やメテオロイド (流星物質)、高真空、高低差の激しい温度サイクルなどが例として挙げられる。これら環境因子は人工衛星の飛行する高度により影響度合いが異なることから、飛行高度に環境耐性のある

材料を選定して使用する必要がある。

その中で低軌道衛星に着目する。地球低軌道とは一般的に地上 2000km 以下を指し、この軌道を飛行する衛星を低軌道衛星と呼ぶ。低軌道衛星は、主に国際宇宙ステーション、地球観測衛星、通信衛星などが該当し最も広く宇宙利用されている人工衛星であり、打ち上げは今後更に急増する見込みである。しかしこの地球低軌道では、地球の大気の残留成分から発生する原子状酸素 (AO) の存在割合が多く、高度が低いほどその濃度は高くなる (図 1)。AO は地球大気に由来する酸素分子が太陽から発せられる強い紫外線を吸収し原子状の酸素に解離することで発生する。この AO は化学的に非常に活性である上に、秒速約 8km と高速で飛行する人工衛星が衝突することで人工衛星の船外材料、その中でも特に有機系材料は化学的・物理的に強い酸化を受けることが知られている。宇宙空間において極めて高い化学的安定性、耐熱性、冷熱サイクル特性、耐放射

* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) ディスプレイ材料事業部 エスファイン営業部 (兼)経営企画本部 戦略企画部 シニアマネジャー
東京都中央区日本橋 1-13-1 〒103-0027

線性に優れる材料として開発された芳香族ポリイミドであっても AO による激しい浸食を受け表面は凸凹にえぐられた状態になってしまうためその耐久性が課題となっていた (図 2)。本報ではこの地球低軌道において強い AO 耐性を発現するシロキサン変性ポリイミド樹脂の AO 耐性発現メカニズムや地上および宇宙空間での曝露試験の結果につ

いて述べる。

2. シロキサン変性ポリイミド樹脂とAO耐性発現メカニズム

シロキサン変性ポリイミド樹脂は芳香族ポリイミド樹脂の主骨格の中にシロキサンユニットを導入した化学構造となる。剛直な芳香族ポリイミド骨格の中にシロキサンユニットを導入することで下記の特徴が発現する (図 3)。

- ①シロキサンユニットも耐熱性が高く、芳香族ポリイミドに近い耐熱性 (熱分解温度) を保持する
- ②ガラス転移温度が芳香族ポリイミドより低く低温加工が可能となる

シロキサン変性ポリイミドは宇宙空間で十分使用できるレベルでの耐熱性、放射線耐性、冷熱サイクル耐性を保持している。一方、一般的な芳香族ポリイミドは軟化温度が非常に高いため、接着剤として使用することは極めて困難だが、シロキサン変性ポリイミドの場合は接着剤を介することなく人工衛星構成部材に対して接着材料として 200℃以下の低温で熱圧着することが可能となることから、ハンドリング性も格段に向上することも大きな特長である。

次に AO 耐性発現メカニズムを述べる。一般的な芳香族ポリイミドの場合は、AO に衝突した際は強い酸化を受け表面は円錐状の突起構造を取りながら、一酸化炭素 (CO) や二酸化炭素 (CO₂) などに分解しながら表面から膜の深部まで浸食が進む (図 4)⁴⁾。他方、シロキサン変性ポリイミドの場合は表面の浸食は殆ど起こらない (図 5)⁵⁾。地上での AO 照射を行った試験片と AO 非照射試験片の XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X 線光電子分光) による化学構造分析を行ったところ、非照射サンプルではシロキ

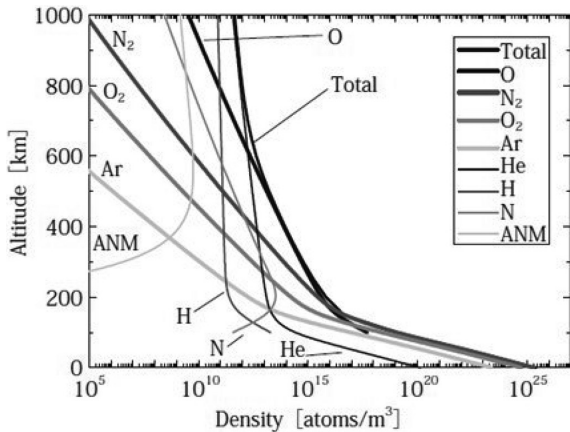


図 1 高度と大気および大気由来元素の濃度²⁾
Relationship between altitude and concentration of atmospherically derived elements²⁾

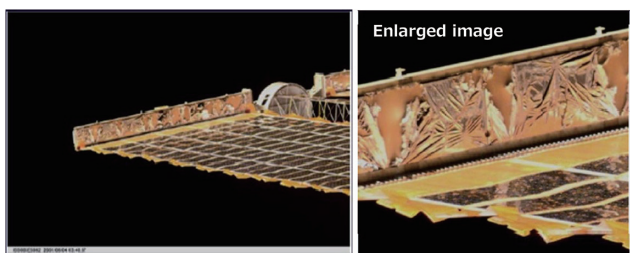


図 2 AO により浸食を受けた芳香族ポリイミド³⁾
Aromatic polyimide eroded by AO³⁾

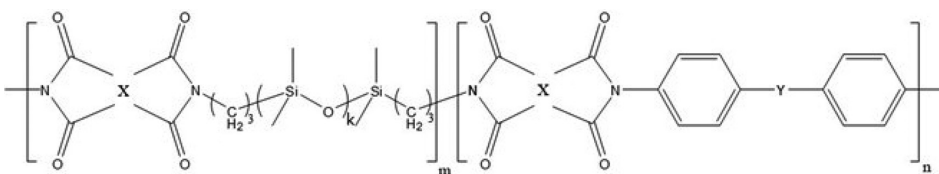
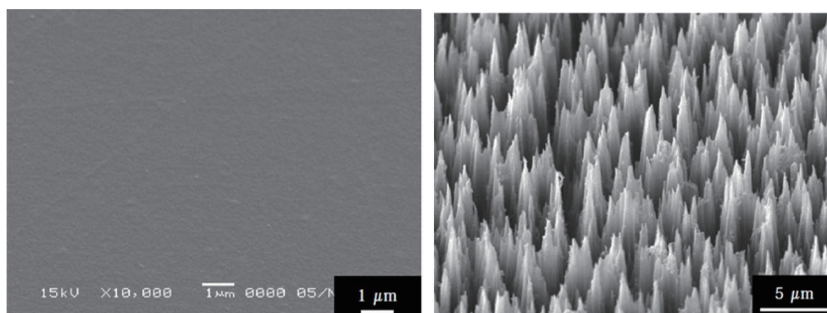
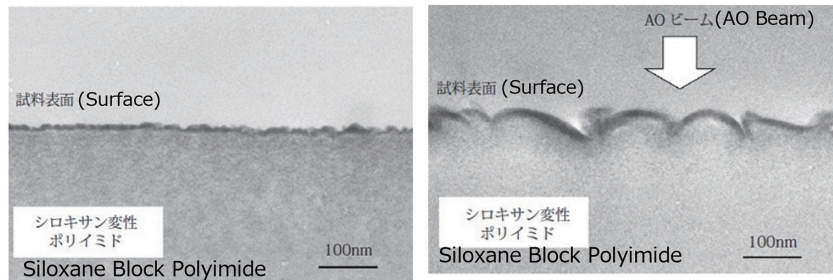


図 3 シロキサン変性ポリイミド化学構造概要
Overview of the chemical structure of siloxane block polyimide



Before AO irradiation After AO irradiation (Atomic oxygen fluence 8.5×10²⁰ [atoms/cm²])

図 4 芳香族ポリイミドへの AO 照射前後の表面画像
Surface image of aromatic polyimide before and after AO irradiation



Before AO irradiation

After AO irradiation (Atomic oxygen fluence 2.4×10^{20} [atoms/cm²])

図5 シロキサン変性ポリイミドへのAO照射前後の表面画像
Surface image of siloxane block polyimide before and after AO irradiation

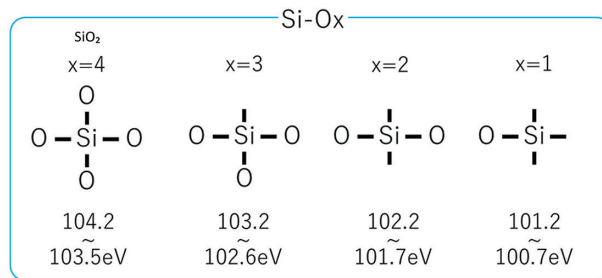
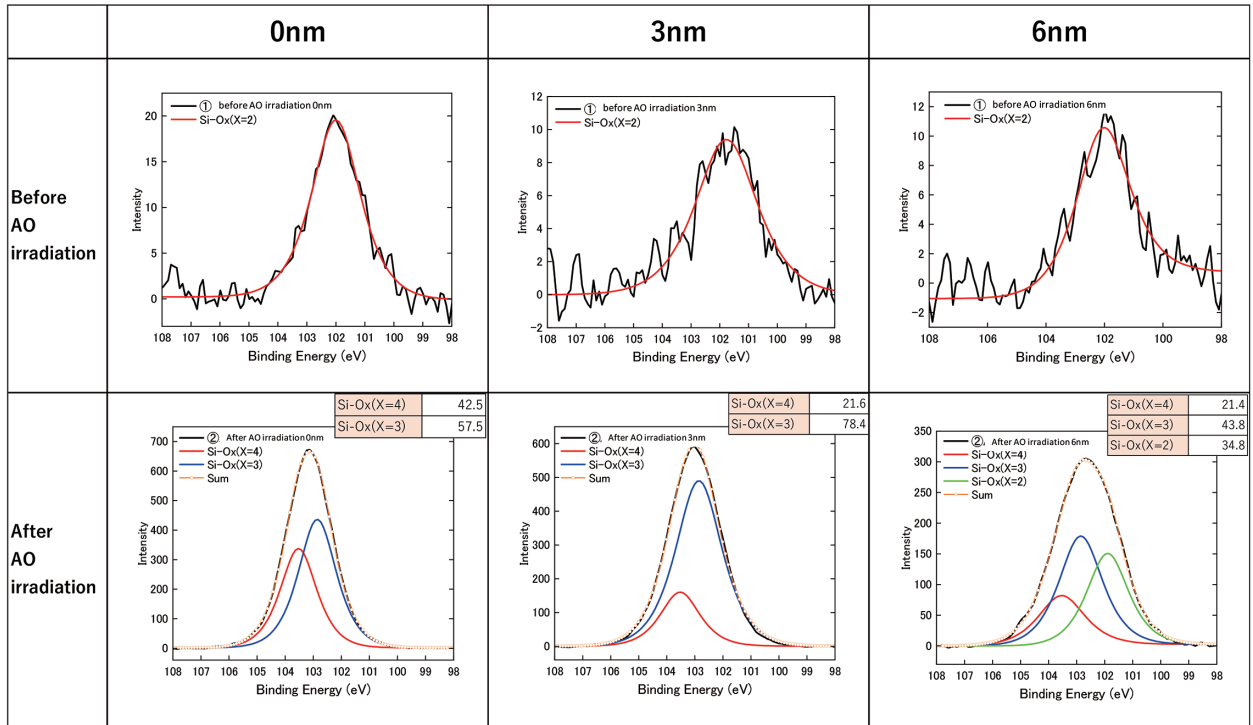


図6 シロキサン変性ポリイミドへのAO照射前後での表面のXPS分析
XPS analysis of the surface of siloxane block polyimide before and after AO irradiation

サン骨格由来のピーク (101.7~102.2eV) のみが検出されるのに対し、AO照射した試験片ではシロキサン骨格由来のピークの消失と共にSiO₂由来のピーク (103.5~104.2eV) が生成していることが分かる。また表層ほどその変換率は高く、表層から数nmの深さにおいてはSiO₂の濃度も低下していることを確認した(図6)。このことはシロキサン変性ポリイミド樹脂の場合は、当該材料が宇宙空間でAOに曝露された際に、AOによりポリイミド樹脂骨格中の珪素(Si)が酸化され表面に10nm程度厚みの薄いSiO₂被膜を

形成しこのSiO₂被膜が耐AO保護膜として機能し、AOによる材料の酸化劣化を防ぐことが分かった(図7)。また顕微IR(光学顕微鏡とFT-IRを組み合わせた微小物質の化学構造の分析に使用する装置)を用い、AO非照射サンプルとAO照射面の裏面側からの構造分析を行ったところ化学構造に差異は認められなかったことから、AO照射による化学構造変化は表層のみの変化に留まっているものと思われる(図8)。更に、AOの照射量と材料の重量減少の関係から芳香族ポリイミドユニットの酸化分解速度とシロキサ

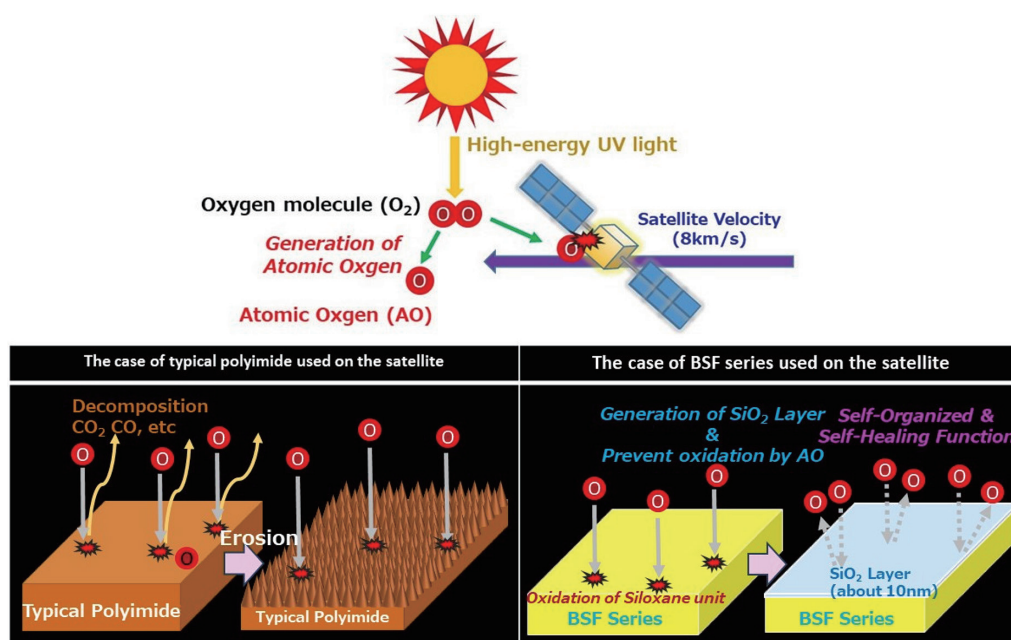


図7 AO耐性発現メカニズムの概要
Overview of the mechanism of siloxane block polyimide's AO resistance

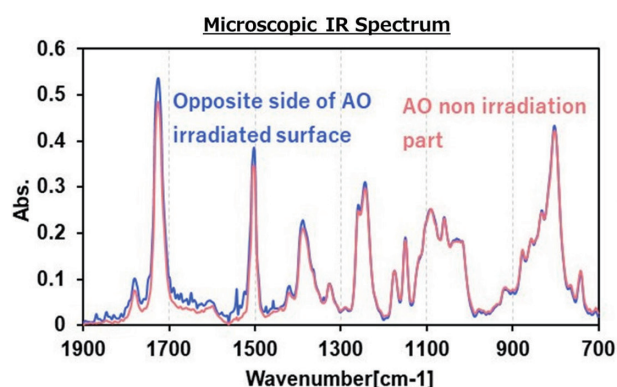


図8 シロキサン変性ポリイミドへのAO照射裏面とAO非照射の顕微IRチャート
Microscopic IR chart of AO irradiated/non irradiated siloxane block polyimide

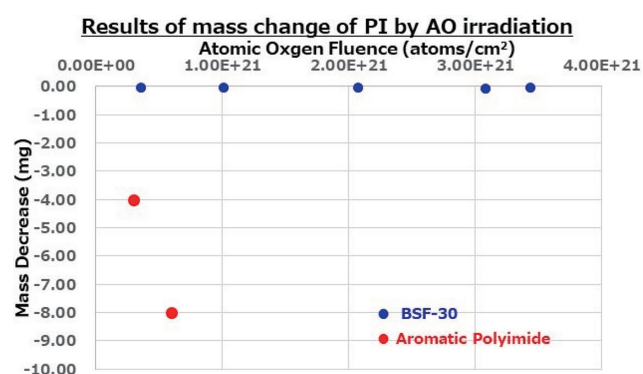


図9 地上AO照射における重量変化挙動 (JAXA 提供)
Weight change behavior by AO irradiation in ground tests (provided by JAXA)

ンユニットの酸化速度を比較すると、シロキサンユニットの酸化速度の方が圧倒的に早くその結果、表面に SiO_2 被膜を形成したことが示唆される。AOの照射量が増加するにつれて一般的な芳香族ポリイミドフィルムの重量は大きく減少するが、シロキサン変性ポリイミド樹脂 (BSF-30) については殆ど重量減少が見られずAOに対して高い耐性を有していることが確認された (図9)。

芳香族ポリイミドのAO対策技術として、芳香族ポリイミド表面に地上で事前にシリコン系塗料、 SiO_2 やITO (酸化インジウムスズ) のような無機物を塗布することでAO耐性を付与されることも多いが、ピンホールなどの欠陥があればその箇所を起点にAOによる浸食を受けることになる。地上で人工衛星に保護膜を貼り付ける際は欠陥が出ないように慎重な組み立てに細心の注意を払わなければならない。更には長時間AOに曝露されることで保護層が破損

した例もあり十分な信頼性を担保するには未だ完成度の高い技術に至っていない。シロキサン変性ポリイミド樹脂の興味深い点は、AOに曝露されて初めてAO耐性被膜を自己組織的に形成することであり、地上での事前のAO耐性付与の処理は不要である。またAO照射したシロキサン変性ポリイミド樹脂の表面を意図的に傷つけ、形成していた SiO_2 被膜に損傷を加えた状態で更にAO照射し、損傷箇所を起点にAOによる材料劣化が起こるか確認する検証実験が行われたが、損傷個所で保護膜が再生しAOによる浸食を防ぐ機能が再び発現する自己修復機能を有していることも確認されている。

3. 宇宙曝露試験実施状況とその結果

シロキサン変性ポリイミド樹脂フィルム (BSF-30) は、2009年7月に国際宇宙ステーション (ISS) 内の日本実験棟“きぼう”にて、国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構

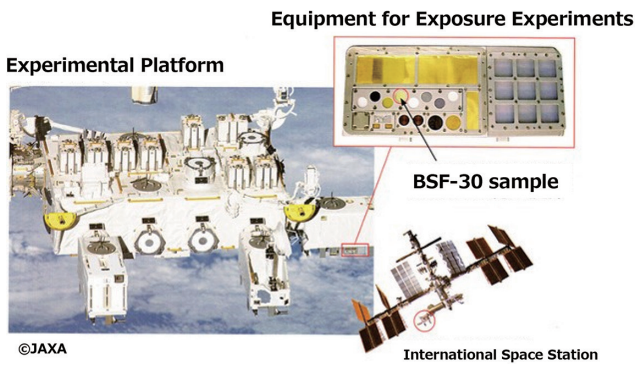


図 10 2009 年国際宇宙ステーションでの耐宇宙環境性試験 (JAXA ご提供)
Space environment resistance test on the International Space Station in 2009 (provided by JAXA)

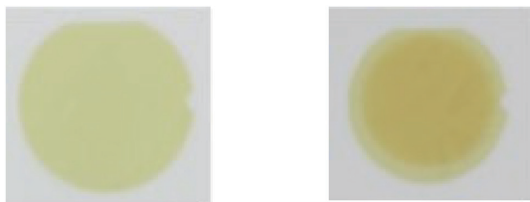


図 11 2009 年耐宇宙環境性試験前後のシロキサン変性ポリイミドの写真 (JAXA ご提供)
Image of siloxane block polyimide before and after space environment resistance test in 2009 (provided by JAXA)

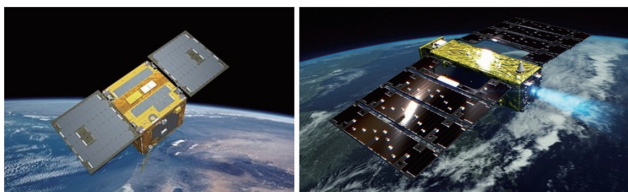


図 12 宇宙曝露試験例 (左) SDS-4, (右) SLATS ©JAXA
Exposure test examples (Left) SDS-4, (Right) SLATS ©JAXA

(JAXA) による宇宙用途としての利用が期待される材料の耐宇宙環境性試験 (JEM/MPAC&SEED 実験) に搭載され、8 ヶ月半にわたって宇宙空間に曝露された後、2010 年 4 月に地上回収された (図 10)。フライト前後での重量変化はフライト前の重量 15.300mg に対しフライト後は 15.289mg と 0.11mg の減少に留まり、表層には薄い SiO_2 被膜の形成が確認され地上での AO 照射試験と同様のメカニズムで AO 耐性が発現していることが確認された (図 11)。

その後、2012 年の SDS-4 プロジェクトや 2015 年の ISS “きぼう” 曝露部搭載 MDM2、超低高度衛星技術試験機 (Super Low Altitude Test Satellite: SLATS) 搭載 MDM (2017 年 12 月) などにおいて複数回宇宙曝露試験が行われその有効性を確認することができた (図 12)。特に SLATS はより AO 濃度が高くなる領域での AO 曝露試験であり、更に過酷な環境でも AO 耐性が発現することが確認された。

4. 結 言

シロキサン変性ポリイミドは、AO 耐性を長期間に渡り十分発現することが期待できることから低軌道衛星の長寿命化に貢献できると考えている。また、既存の材料を地球低軌道で使用する場合は、人工衛星の運用される期間を考え、AO 耐性のない材料を厚くし使用すること、また事前に地上で AO 耐性コートを施し使用する方法などがあるが、宇宙環境の信頼性が不十分である上に人工衛星の重量が増してしまうことで打ち上げコストの増加につながる。また AO 耐性コートを使用する際は、人工衛星の組み立てには最新の注意を払う必要があるが、シロキサン変性ポリイミドではその必要はなく作業性は格段に向上することも期待される。人工衛星の中でこの材料の使用が期待される箇所としては、多層断熱材 (MLI) がある。MLI は熱制御のために多くの人工衛星の表面に使用されており耐熱性と耐放射線性の観点で芳香族ポリイミドが使用されることが多いが、AO で酸化劣化すると MLI の熱バランスが変化し衛星の熱制御が困難になる上、ポリイミドの機械的強度も低下させてしまうため好適な適応箇所の一つとして検討されている。その他、人工衛星に搭載される太陽電池パドルの基板材料としての適応も検討されている。

他方、最近では地球低軌道でのスペースデブリ (宇宙ゴミ) 発生を抑制するための素材としても着目されている。スペースデブリは主にミッションを終えた宇宙船やミッションに関連する小型の分解された物体などが宇宙空間を浮遊するものであり、特に宇宙活動の大半を占める地球低軌道 (LEO) に多く集中している。人類の宇宙開発が活発になるに従い、近年スペースデブリの数も急激に増えており 10 cm 以上の物体で 2.3 万個、1cm 以上は 50~70 万個、1mm 以上は 1 億個を超えるスペースデブリが地球の周囲を飛び交い、軌道上での宇宙船の活動はスペースデブリの対策なしには困難になっている。このスペースデブリも飛行速度が非常に速く他の宇宙機への衝突によって更に多くのスペースデブリを発生させるため宇宙環境における大きな問題となる。この問題に対しシロキサン変性ポリイミドは次の 2 点で貢献できる。1 つは炭素繊維強化プラスチック (CFRP) などをシロキサン変性ポリイミドで被覆することで CFRP が AO により破壊されスペースデブリとして宇宙空間に放出されることを抑制する技術である。もう 1 つはミッションを終えた人工衛星のスペースデブリ化を防ぐ Drag Sail 技術である (図 13)。この技術は人工衛星がミッションを終えた後、宇宙空間で帆を展開させることで軌道上の僅かな抵抗をとらえ大気圏への再突入を早め、軌道上に長期間滞留させることなく機体を燃焼させるもので、このスペースデブリ発生問題を解決する手段として主に日本や欧米にて検討されている。ここで使用する帆は AO 濃度の高い軌道を通過するため、帆に使用する材料は高い AO

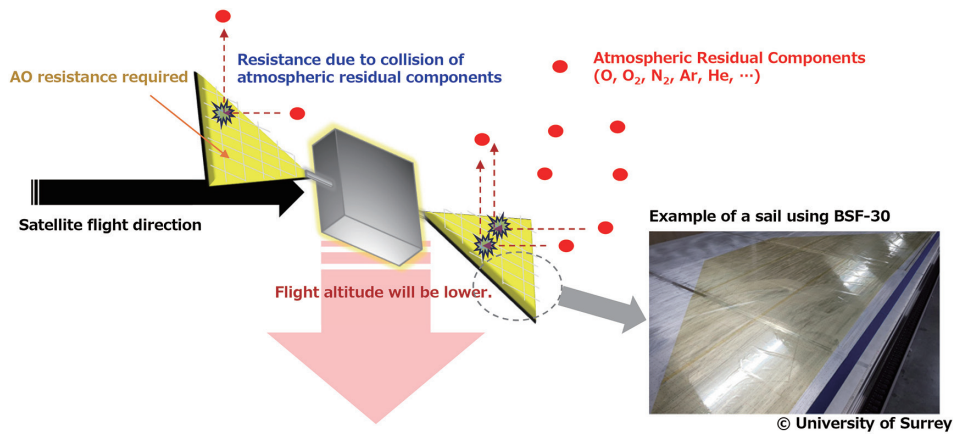


図 13 Drag Sail
Drag Sail

耐性が要求されることから適応に向けた評価が行われている。

宇宙開発への貢献は日鉄ケミカル&マテリアル(株)の経営理念である地球環境や社会発展に貢献することに繋がるものであることから日鉄ケミカル&マテリアルの保有技術を最大限に活かしていきたい。

謝 辞

最後に、シロキサン変性ポリイミドの共同開発において多大なご協力を賜りました宇宙航空研究開発機構 (JAXA) の宮崎英治氏、木本雄吾氏、梅田花織氏、久保優子氏をはじめとする研究開発部門諸氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/seizo_sangyo/pdf/016_04_00.pdf
- 2) 木本雄吾, 宮崎英治, 石澤淳一郎, 島村宏之: 低軌道におけ

- る宇宙用材料への原子状酸素の影響とその地上評価. J. Vac. Soc. Jpn. 52 (9), 475 (2009), <https://doi.org/10.3131/jvsj2.52.475>
- 3) Banks, B.A. et al.: "Issues and Consequences of Atomic Oxygen Undercutting of Protected Polymers in Low Earth Orbit." NASA/TM-2002-211577, 2002
- 4) Shimamura, H., Nakamura, T.: Mechanical Properties Degradation of Polyimide Films Irradiated by Atomic Oxygen. Degradation and Stability. 94 (9), 1389-1396 (2009)
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.013>
- 5) Material Stage. 10 (10), (2011)
- 6) Miyazaki, E., Yokota, R., Kimoto, Y.: Flight Experiment Results of the Polysiloxane-Block-Polyimide "BSF-30" on the JEM/MPAC&SEED Mission on the ISS, Kleiman, J., Tagawa, M., Kimoto, Y. (eds): Protection of Materials and Structures From the Space Environment. Astrophysics and Space Science Proceedings. vol 32. Springer, Berlin, Heidelberg.
- 7) <https://www.env.go.jp/content/900442397.pdf>



森 亮 Akira MORI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
ディスプレイ材料事業部 エスファイン営業部
(兼)経営企画本部 戦略企画部
シニアマネジャー
東京都中央区日本橋1-13-1 〒103-0027