

● シルセスキオキサン誘導体の耐熱用途への展開と宇宙機用保護材料の開発
Expansion of silsesquioxane derivatives to applications requiring heat resistance, and development of protective coating for spacecraft

古田 尚正、藤田 武士
 Naomasa Furuta, Takeshi Fujita

Key Word : Silsesquioxane, Siloxane compound, Heat resistance, Antifouling, Space, Atomic oxygen

1 はじめに

シルセスキオキサンは、 $(R_2SiO_1.5)_n$ の組成式で表されるシロキサン系の化合物であり、シリコーン (R_2SiO) とシリカ (SiO_2) の中間的な存在として位置づけられるため、耐熱性や硬さなどの無機的な特長と柔軟性や有機溶剤可溶性などの有機的な特長を併せ持つ。

当社では、ラジカル重合性のアクリロイル基 (AC) およびメタクリロイル基 (MAC) と、カチオン重合性のオキサニル基 (OX) を架橋性基として有するシルセスキオキサン誘導体「SQ シリーズ」(以後、SQ シリーズと記す) の開発を進めている¹⁾⁶⁾。昨今の電子機器の進歩に伴い、この分野で用いられる材料に対する耐熱性の要求が厳しさを増す中で、SQ シリーズは、無機フィラーの耐熱バインダーや、有機材料への耐熱性付与材として用いられ、良好な評価を受けている。

本稿では、SQ シリーズの耐熱用途への展開について説明し、国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 (以後、JAXA と記す) と共同で開発した宇宙機用保護コーティング剤について、最新のトピックスを交えて紹介する。

2 耐熱用途への展開

2.1 SQ シリーズ「SI グレード」の耐熱性

AC、MAC および OX の各架橋性基を有する SQ シリーズには、シルセスキオキサン骨格の一部にシリコーンを導入した「『SI-20』グレード」がある^{7,8)}。その硬化膜は、膜表面にシリコーンの物性が付与されるため、油性インクを良好にはじくなどの特性を示し、防汚コーティング剤として有用である。さらに、SQ シリーズの中でも特に耐熱特性に優れた結果が得られている。

まずは、耐熱撥油・撥水性について示す (表 1)。鋼板に各 SI-20 グレードを膜厚 1 μm 程度に塗工し、その塗膜表面に滴下した液 (4 μL) の接触角を測定した。AC および MAC 型 (以後、(M)AC 型と記す) においては、オレイン酸/水それぞれで 50° 超/約 100° と特に高い接触角を示し、200°C

で 168 h (7 日間) 加熱しても、その接触角を維持した。このように、SI-20 グレードの防汚コーティングは高い耐熱性も有している。

表 1 耐熱撥液性(オレイン酸/水の各接触角(単位°))

	硬化後 ※1	200°C		
		24 h 後	48 h 後	168 h 後
AC-SQ SI-20※2	52/100	55/101	54/101	52/99
MAC-SQ SI-20※2	51/98	55/102	58/100	53/100
OX-SQ SI-20※3	46/99	46/97	45/97	39/86

※1 高圧水銀、積算光量 3 J/cm²、空気雰囲気

※2 SQ/IRGACURE 184 (BASF ジャパン株式会社) =100/3

※3 SQ/セロキサイド 2021P (株式会社ダイセル) /PHOTO INITIATOR 2074 (ソルベイジャパン株式会社) =90/10/3

次に、加熱時のクラックの発生し難さ (以後、「耐熱クラック性」と記す) を比較した (表 2)。スライドガラス上に 10~20 μm の厚さとなるように SQ を塗布し、200°C で 1 h 加熱して得られた塗膜の外観を比較したところ、シリコーンを導入していない SQ (AC-SQ TA-100、MAC-SQ TM-100 および OX-SQ TX-100) はクラックが発生したのに対し、SI グレードはクラックが発生し難い傾向であった。特に OX-SQ SI-20 は、その傾向が強まった。これは、シリコーン導入による架橋度合いの低下 (官能基当量の増加) などによるものと考えられる。OX 型においては、硬化収縮率が (M)AC 型に比べて低く、内部応力が蓄積し難いと考えられることから、特に優れた耐熱クラック性を示したものと思われる。

さらに、光学的な耐熱性を比較した。SI-20 グレードの紫外線 (以後、UV と記す) 硬化物の UV-可視光スペクトルを図 1 に示す。UV 硬化後 (耐熱試験前) のスペクトルは、(M)AC および OX 型ともに可視光領域に目立った吸収は見られないが、80°C で 1000 h 加熱した後のスペクトルでは、(M)AC 型の方が UV-可視光領域での吸収が少なく、より高い透明性を維持した。

以上の通り、SI-20 グレードは、耐熱クラック性と加熱後

東亜合成株式会社 R&D 総合センター 応用研究所
 Applied Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

の透明性ともに優れた材料である。(M)AC型は特に透明性が求められる用途に適していると言える。一方、OX型は、特に耐クラック性が求められる用途に適しているが、薄膜形状で使用される場合には着色はほとんど無視できることなどから、様々な耐熱用途への展開が期待できる。

表2 各SQグレードの耐熱クラック性

		AC-SQ		MAC-SQ		OX-SQ	
		TA-100	SI-20	TM-100	SI-20	TX-100	SI-20
官能基当量(理論値、g/eq)		169	207	179	224	209	262
硬化収縮率※1(%)		8.9※2	8.0※2	7.4※2	7.7※2	2.6※3	4.6※4
耐熱クラック性※5,6	大気下	×	○	△	○	△	◎
	窒素下	×	△	×	○	△	○

※1 比重法(UV硬化前後の比重から算出)

UV硬化条件: 高圧水銀灯(60 W/cm)、ランプ高さ30 cm、空気雰囲気中で10分間照射

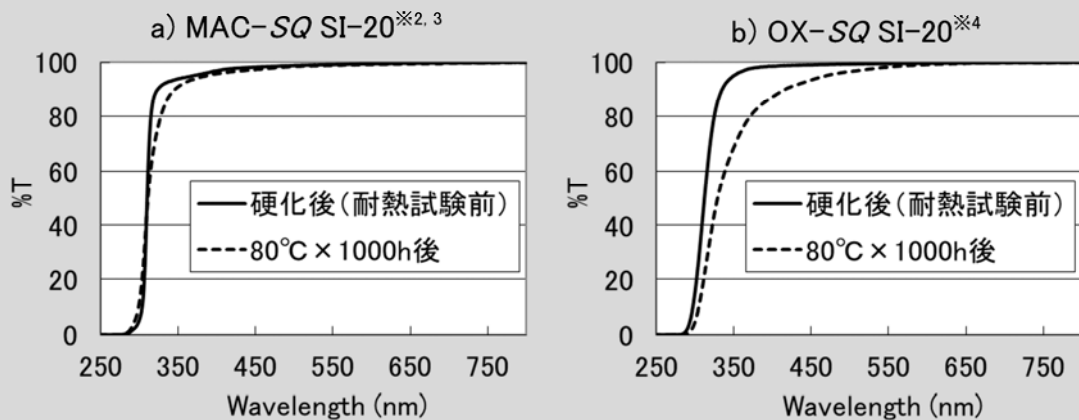
※2 SQ/IRGACURE 1173(BASF ジャパン株式会社)=100/3

※3 SQ/セロキサイド 2021P/PHOTO INITIATOR 2074=90/10/2

※4 SQ/セロキサイド 2021P/PHOTO INITIATOR 2074=100/1.5/1.5

※5 熱硬化物(開始剤なし、SQ単独で熱硬化)

※6 ◎: 全くクラックなし、○: ほとんどクラックなし、△: 部分的にクラックあり、×: 全面にクラックあり



※1 UV硬化物(厚さ1 mm)

硬化条件: 高圧水銀灯(60 W/cm)、ランプ高さ30 cm、空気雰囲気中で10分間照射

※2 SQ/IRGACURE 1173=100/3

※3 AC-SQ SI-20のスペクトルはMAC型とほぼ同じであるため省略

※4 SQ/PHOTO INITIATOR 2074=100/2

図1 UV-可視光スペクトル※1

2. 2 耐熱性の改良

用途によっては、従来の *SQ* シリーズでは耐熱性に関する要求が満たせない場合があるため、特に加熱時のクラックと黄変への耐性に焦点を当て、*SQ* シリーズの架橋度合いなどの分子設計を見直して、新規改良グレードを開発した。

従来の AC-*SQ* SI-20 と耐熱性を向上した AC-*SQ* 開発品 1 について、加熱と放冷を繰り返した場合のクラックの発生し難さ（以後、「耐熱衝撃性」と記す）を比較した（表 3）。

表3 耐熱衝撃性^{※1,2}

	熱衝撃試験後のクラック発生数 ^{※3}		
	1回目	2回目	3~10回目
AC- <i>SQ</i> SI-20	1/3	3/3	—
AC- <i>SQ</i> 開発品1	0/3	0/3	0/3

※1 塗膜サイズ：1 cm×1 cm×0.1 mmt

※2 硬化条件：IRGACURE 1173 3%添加、高圧水銀、積算光量 3 J/cm²、空気雰囲気

※3 耐熱衝撃性：[260°C×30 秒間←→室温]を最大 10 回まで繰り返し、試験片 3 個中、クラックが発生した試験片数

スライドガラス上に厚さ約 0.1 mm の UV 硬化物を各 3 個作成し、260°C の電気炉に 30 秒間投入したのち室温下に取り出す作業を繰り返した。硬化物にクラックなどの外観異常が認められるまでの繰り返し回数で評価した結果、AC-*SQ* SI-20 では、2 回目までに 3 つすべての試験片に外観異常が認められたが、AC-*SQ* 開発品 1 では、10 回繰り返しても外

観に異常は認められなかった。このような *SQ* 構造の改良により、リフロー法での鉛フリーはんだ付けに対応できるほどの温度域でも、耐熱衝撃性を持たせることができた。

次に、耐熱クラック性に加え耐熱黄変性も向上させた AC-*SQ* 開発品 1、MAC-*SQ* 開発品 1 および同開発品 2 の硬化物を、長期間加熱した耐熱試験の結果について説明する。厚さ約 1 mm の硬化物を作製し、150°C の電気炉で加熱して、硬化物の外観の変化を経時的に評価した。AC-*SQ* SI-20 では、100 h 未滿で試験片全体にクラックが発生し、試験片が顕著に黄変したのに対し、3 種の開発品ではいずれも、1000 h 後もクラックは認められず、加熱前と同様な形状を維持した。MAC-*SQ* 開発品 2 種について、黄色度 (Yellow Index: Y.I.) の経時変化を表 4 に示す。MAC-*SQ* 開発品 1 の硬化物では、1000 h 後の Y.I. が 3.3、MAC-*SQ* 開発品 2 の硬化物のそれは 1.8 と非常に小さい値を維持した。表 4 に示した通り、分子設計を工夫することで、耐熱黄変性を維持しながら、用途に合わせて粘度を調節することもでき、LED 等に用いられる光学材料へ応用することも可能となる。

上述した耐熱性向上のための分子設計のコンセプトは、*SQ* シリーズを他の有機材料へ配合する場合にも適用することができる。配合物の耐熱性を高めるために *SQ* の割合を高めるほど、硬化物は硬く、ひずみ難くなっていく。それが問題になる場合には、*SQ* の分子設計の見直しにより、配合物の諸物性を改善できる。

表4 MAC-*SQ* 開発品^{※1,2}の耐熱黄変性

	硬化物の黄色度 (Y.I.) ^{※3}					硬化前液粘度 (mPa·s)
	0 h	250 h	500 h	750 h	1000 h	
MAC- <i>SQ</i> 開発品 1	1.4	3.0	2.9	2.7	3.3	160
MAC- <i>SQ</i> 開発品 2	データ無	1.9	1.8	1.7	1.8	1290

※1 試験片サイズ：1 cm×1.5 cm×1 mmt

※2 硬化条件：熱開始剤 3%添加、110°C×1h→150°C×1h

※3 耐熱黄変性：150°Cで所定時間加熱後に色差計で Y. I. を測定

3 宇宙機用保護材料の開発

3.1 耐原子状酸素コーティングの必要性と現状

宇宙空間は真空と思われがちだが、国際宇宙ステーション (International Space Station、以後、ISS と記す) が周回する高度約 400 km を含む 200~600 km では、原子状酸素 (Atomic Oxygen、以後、AO と略す) が大気の主成分として存在する⁹⁾。この中を宇宙機が飛行すると、秒速 7~8 km/s という宇宙機の速度で反応性の高い AO と衝突するため、耐酸化性の乏しい金属材料 (銀など) は酸化されて腐食し、有機系材料はガス化して著しく浸食されることが、近年明らかになってきた¹⁰⁾。

同時に、宇宙機は低温から高温に亘る過酷な温度環境下にさらされる。このような厳しい温度サイクルから宇宙機の電気・電子機器を保護するため、人工衛星の表面は、耐熱、耐放射線、耐紫外線といった耐宇宙環境性に優れたポリイミド (以後、PI と記す) フィルム等を積層した多層断熱材 (以後、MLI と記す) で覆われることが一般的である。

PI は、他の一般的な高分子材料と同様、AO に浸食されるため¹¹⁾、その最表面に耐 AO コーティングが施されることが多い。従来の耐 AO コーティングとして、無機系のコーティングが使われており、また、シリコン系コーティングが試験的に評価されたが、それぞれ種々の欠点を有している^{6,11)}。例えば、ITO やシリカ等の酸化物膜の無機系コーティングは硬くて脆いことから、製造工程またはその後の取扱いに起因する欠陥が表面に多数存在している。それらに AO を照射すると欠陥の内部へ AO が入り込み、より広い範囲で基材の PI フィルムを浸食することが分かっている。一方、シリコン系コーティングは UV 照射による着色に起因して太陽光を吸収 (蓄熱) しやすくなったり、真空中でシリコン由来の揮発成分 (アウトガス) が他の部位に再凝縮して汚染原因になったりするなどの問題がある。

3.2 SQ による耐 AO コーティング PI フィルムの開発

当社は、JAXA と共同で、シリカのような無機系材料とシリコン系材料の中間的な特性を有する SQ シリーズを応用し、上述の欠点を克服した画期的な耐 AO コーティング剤を開発した^{6-8,12-14)}。塗工プロセスを考慮して硬化性も確保した上で、本用途に適した SQ に最適化した。その SQ に光重合開始剤と溶剤 (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート: PGMEA) を加えて塗料とし、PI フィルムに (株) カネカ製のアピカル AH [幅約 1 m、厚さ 25 μm 、片面 Al 蒸着 (太陽光を反射するため)] を用いて、Roll-to-Roll 方式 (以後、R2R と記す) での量産化を検討した。Al 蒸着を施していない面へ、硬化後に SQ の厚さが 1 μm となるよう塗工し、塗布、乾燥、UV 硬化、巻取りの各工程の条件を最適

化し、R2R 工業化プロセスを確立した¹⁵⁾ (写真 1)。SQ 塗膜と基材である PI との密着性 (クロスカット法) や屈曲時の SQ 塗膜の損傷の有無 (マンドレル屈曲試験) などの一般的な物性評価と、宇宙環境を想定した各種の地上試験を実施し、いずれも良好であった。当該製品は、宇宙空間での実使用はもちろんのこと、地上での組み立て作業でも安心して取り扱えるものと考えている。

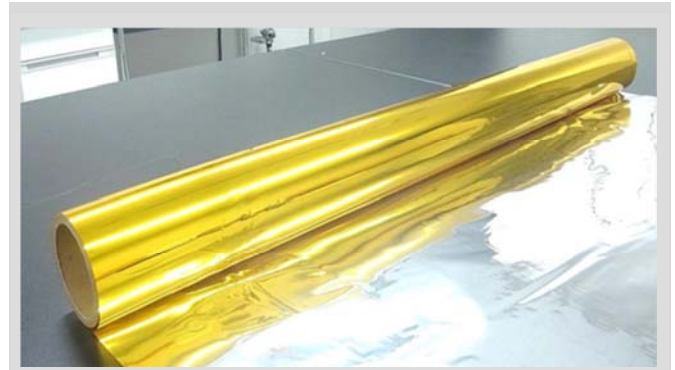


写真1 SQ コーティング後の PI ロールフィルム

3.3 SQ コーティングにおける耐 AO 性能の発現メカニズム

JAXA が、地上で AO 照射を行った SQ 塗膜の XPS (X 線光電子分析: X-ray Photo electron Spectroscopy) 分析や、塗膜断面の TEM (透過電子顕微鏡: Transmission Electron Microscope) および STEM (走査透過電子顕微鏡: Scanning Transmission Electron Microscope) 観察などを行った結果、その最表面に厚さ約 20 nm のシリカ (SiO_2) 膜が形成されていることを確認した (図 2 のグレーコントラスト層)¹⁶⁾。このごく薄いシリカ膜によって AO によるフィルムの浸食が強く抑制されているものと推測される。さらに、SQ 塗膜では、屈曲試験等の負荷試験後に極僅かに発生することがある欠陥部に AO を照射しても、さらなる浸食は認められなかった。これは、仮に最表面のシリカ層に欠陥が生じて、その内部に控える SQ 層が酸化されて新たなシリカ層が形成されるためと推測される。

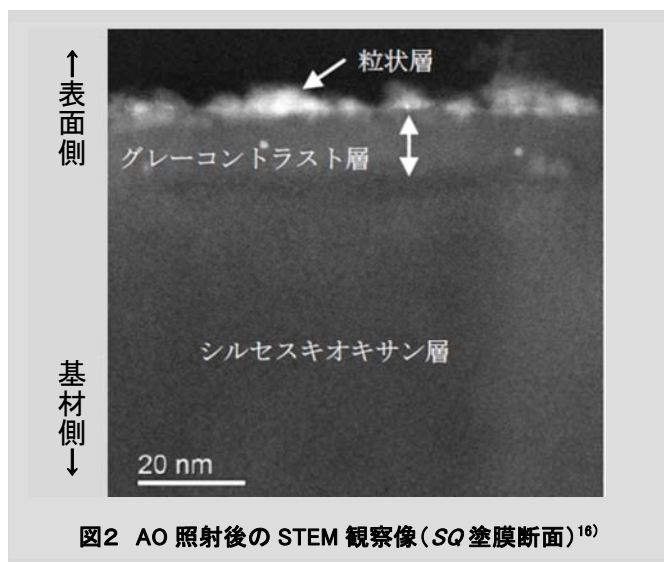


図2 AO照射後のSTEM観察像(SQ塗膜断面)¹⁶⁾



写真2 HTV5号機に搭載されたデブリセンサ(拡大部分)

3. 4 MLI以外の用途での耐AOコーティング適用例

3. 4. 1 宇宙ステーション補給機の機体識別マーク

従来のITOなどの酸化系耐AOコーティングは、スパッタリング等の製膜が必要なのに対し、SQコーティングはこれまでにない、“塗れる保護膜”として、小ロットの宇宙用品への適用や、さらには宇宙機組立中の補修などへの応用が期待されている。

塗れる保護膜としての特長を活かし、PI以外の材料に対しても適用を検討しており、実際に宇宙ステーション補給機「こうのとり」(以後、HTVと記す)3~6号機の機体識別マーク(日の丸とHTVおよびJAPANのロゴ)の保護材料として宇宙空間で用いられた^{6,7)}。

3. 4. 2 デブリセンサ

HTV5号機に搭載された、JAXA等で開発を進めている宇宙環境観測装置「KASPER」(Kounotori Advanced SPace Environment Research equipment)には、2種のデブリ(宇宙ゴミ)センサが組み込まれており、その一方[KASPER-SDM(Space Debris Monitor)、以後、SDMと記す]の表面にSQコーティングが施された(写真2)。SDMは、HTV5号機がH-IIBロケットから切り離された2015年9月19日から大気圏再突入の同年9月30日まで連続運用され、期待通り100μm程度のデブリの検出に成功した¹⁷⁾。その間、SQはAOによる浸食からSDMを保護し、耐AOコーティングとしての使命を完遂した。

3. 4. 3 ロボットアーム用高精度平面マーカ

ロボットアーム用ターゲットマーカの代替として期待されている高精度平面マーカ(軌道上実証実験用サンプル)を宇宙実験中に保護するためにSQが採用された。従来のターゲットマーカは、棒状の突起を備えた立体形状であることから、宇宙飛行士やロボットアームとの接触を避ける位置にしか設置できないなどの課題がある。一方、高精度平面マーカは、国立研究開発法人産業技術総合研究所(以後、AISTと記す)によって発明された「ArrayMark」を基にしている。このものは、厚みは僅か1mmでありながら、微小なドットとレンズの列を組み合わせることで、中央の黒点の位置が見る角度によって変わり、奥行きをもっているかのように見せられる機能を持つ。現在、JAXAとAISTが共同で宇宙での実用化に取り組んでおり、2015年5月26日から2016年6月10日までの間、宇宙空間での実用性や耐久性などを見極めるために、ISSの日本実験棟「きぼう」のExHAM(船外簡易取付機構)に装着し、曝露試験を行った。SQコーティングが施されたカバーを装着したマーカであれば、6か月の曝露後も十分な機能を発揮することを確認した^{18,19)}。現在、このマーカは地上に帰還し、詳細な評価が進められている。

これら以外にも、宇宙空間でのSQの利用が検討されており、今後の進展が期待される。

4 おわりに

様々な分野での耐熱性の要求の高まりとともに利用が拡大している「SQ シリーズ」の、耐熱用途への展開と宇宙材料への開発について述べた。

本稿では伝えきれなかったが、SQ の置換基の種類や合成条件を適切に選択することで、粘度や分子量、屈折率なども変更可能である。また、SQ を配合して用いる場合には、組み合わせる有機材料との相溶性も調整することが可能である。これらの特長を活かし、耐熱用途を中心にした高機能材料として、SQ シリーズのさらなる展開を図っていく。

5 謝辞

SQ の宇宙機用保護コーティング剤としての開発は、国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 研究開発部門 第一研究ユニットと共同で実施したものです。同機構には多大なご協力を頂きましたので、ここに深く感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 鈴木浩, 東亜合成研究年報, **3**, 27 (2000).
- 2) H. Suzuki, S. Tajima, and H. Sasaki, *Photoinitiated Polymerization*, ACS SYMPOSIUM SERIES, **847**, 306 (2003).
- 3) 田島誠太郎, 東亜合成研究年報, **7**, 37 (2004).
- 4) 古田尚正, 鈴木浩, 東亜合成グループ研究年報, **12**, 27 (2009).
- 5) 古田尚正, 北村昭憲, 東亜合成グループ研究年報, **14**, 16 (2011).
- 6) 古田尚正, 北村昭憲, 鈴木浩, 石澤淳一郎, 木本雄吾, 田村高志: 東亜合成グループ研究年報, **16**, 10 (2013).
- 7) 北村昭憲: “ケイ素化学協会誌”, **30**, 25 (2013).
- 8) 北村昭憲, 鈴木浩: “シルセスキオキサン材料の最新技術と応用”, 伊藤真樹 監修, シーエムシー出版, 242 (2013).
- 9) Y. Kimoto, E. Miyazaki, J. Ishizawa, and H. Shimamura: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **52**, 475 (2009).
- 10) B. A. Banks, K. K. de Groh, S. K. Miller: “Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions With Spacecraft Materials”, Materials Research Society Symposium, Boston, Massachusetts, 2004-11-29/12-3 (2004).
- 11) 井口洋夫 監修: “宇宙環境利用のサイエンス”, 210, 裳華房 (2000).
- 12) 石澤淳一郎, 木本雄吾, 田村高志, 古田尚正, 北村昭憲, 鈴木浩: 第 55 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 1B01 (2011).

- 13) J. Ishizawa, Y. Kimoto, T. Tamura, N. Furuta, A. Kitamura, and H. Suzuki: *12th International Symposium on Materials in the Space Environment, Final Program*, 63 (2012).
- 14) 石澤淳一郎, 木本雄吾, 田村高志, 古田尚正, 北村昭憲, 鈴木浩: 第 56 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 1L09 (2012).
- 15) Y. Kimoto, T. Fujita, N. Furuta, A. Kitamura, and H. Suzuki: *Journal of Spacecraft and Rockets*, **53**, 1028 (2016).
- 16) 和気美幸, 木本雄吾: 第 60 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 2H01 (2016).
- 17) 奥平 修, 松本晴久, 北澤幸人, 上野遥, 小林正規: 宇宙航空研究開発機構特別資料: 第 12 回宇宙環境シンポジウム講演論文集, p. 321 (2016).
- 18) 鈴木悟史, 田中秀幸, 成田伸一郎, 渡邊恵佑, 上田敦史, 武井悠人, 松村祐介, 森本仁: 第 59 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 2F07 (2015).
- 19) 鈴木悟史, 田中秀幸, 成田伸一郎, 渡邊恵佑, 上田敦史, 和田勝, 森本仁, 松村祐介, 及川幸揮: 第 60 回宇宙科学技術連合講演会講演集, 3F15 (2016).