

## PEEK 膜材の宇宙環境劣化と保護技術開発に関する研究

## 学位論文内容の要旨

高度 100~1000km の低地球軌道(LEO)は、国際宇宙ステーション(ISS)をはじめ数多くの人工衛星が運行する重要な高度領域である。この軌道では、放射線、紫外線(UV)、また酸素分子が UV によって分解され生成された原子状酸素(AO)などによる高分子材料の劣化が懸念されている。高分子材料を宇宙機の部材や次世代宇宙技術であるインフレタブル構造体を使用する場合には、振動や内圧などによって材料に応力が負荷された状態で宇宙環境に曝される。これまで宇宙環境による高分子材料の損傷現象について化学特性、熱特性、光学特性に関する研究が行われてきたけれども、機械特性に着目した研究は少ない。このため、宇宙環境に曝された後の材料強度や、応力負荷時の損傷挙動を解明することは、宇宙構造物の安全な設計指針を立てるために非常に重要である。

本研究では、宇宙環境による材料損傷現象の解明のために、宇宙航空研究開発機構(JAXA)が統括する ISS を利用した宇宙実験(MPAC&SEED)に参加している。この実験の中で著者は、耐熱高分子材料である PEEK 膜材に一軸引張応力を負荷した状態で宇宙環境に曝露する試験を担当してきた。2005年11月の時点で、10ヶ月および28ヶ月間宇宙に曝した試料を回収している。これに並行して JAXA の地上施設を用いて LEO 環境を模擬した AO、電子線(EB)、UV の照射試験を実施した。これらの結果から、LEO 環境に曝された高分子材料の強度特性の解明および応力負荷下での損傷挙動の解明を試みた。

一方、今後の宇宙構造物は、宇宙ステーションのようにより長期間の運用が望まれる。このため、使用される材料にはこれに耐える高い耐久性が必要とされる。特に LEO では、AO に曝されることで高分子材料の体積が減少し、使用期間が長引くにつれ材料の残留強度が低下する恐れがある。そこで、宇宙環境での材料の信頼性を向上させるために、AO から材料を保護する方法の開発に取り組んだ。従来、テフロンなど分子構造内にフッ素を含む高分子材料が高い耐 AO 性を示すことに着目し、ガスフッ化法を用いて、PEEK 膜材表面にフッ素を導入する方法を試みた。そして、処理条件が材料特性に及ぼす影響を検討した。さらに、処理を行った試料に対し AO および UV 照射試験を行い、フッ素化 PEEK 材の耐宇宙環境性を評価した。

本論文は5章からなる。得られた結果は以下のように要約される。

第1章では、LEO 環境における高分子材料の損傷現象および AO から材料を保護する方法について、これまで行われてきた研究から得られた知見を概説した。そして、それらの研究の問題点を指摘し、本研究の位置付けを示した。

第2章では、JAXA の地上施設を用いて LEO 環境を模擬した AO、EB、UV 照射試験の結果を示した。AO を照射した試料は、試料表面に深さ数  $\mu\text{m}$  程度の剣山状の凹凸を有し、激しい損傷を受けていた。また、照射によって試料の膜厚が減少した。照射時の負荷応力と材料の損傷量との間に明瞭な関係は見られなかった。引張試験に際して、照射による膜厚減少を考慮し AO 照射試料の応力を算出したところ、照射前後で試料の引張強さにほとんど

変化が認められなかった。これらの結果から、AO 照射によって生じた材料表面の剣山状の凹凸は材料強度に影響を及ぼさず、膜厚の減少分だけ強度が低下することが示された。さらに膜厚の減少は、AO 照射量にほぼ比例することから、曝露期間から AO 照射後の残留強度を予測できることが明らかになった。一方、EB を照射した後の試料には、材料特性の変化が見られなかった。このことから、PEEK は電子線に対し非常に高い耐性を有しているため、本研究で用いた ISS 軌道 6 ヶ月相当の EB 照射では、その材料特性に変化を及ぼさないことが示された。UV を照射した試料では、化学分析、熱分析の結果から分子鎖の切断と架橋反応が生じたことが明らかになった。特に、分子鎖中の芳香族エーテル結合が切断され、エステル結合および OH 結合が生成されたことが示された。無負荷で UV を照射した試料では、架橋反応によって降伏強さが増加し破断伸びが減少した。応力負荷下で UV を照射した試料の降伏強さは、無負荷試料よりも低い値を示した。これは、照射時の負荷応力により分子鎖の切断が促進され、降伏強さに見られた架橋の効果を阻害したためである。以上の結果から、AO 照射により試料の材料強度が低下し、UV 照射によって主に破断伸びが減少することが明らかになった。

第 3 章では、宇宙環境に曝露した試料の分析結果を示した。そして、宇宙実験の結果と第 2 章に示した地上実験の結果を比較し、宇宙環境に曝された材料の劣化現象の解明を試みた。宇宙から回収した試料表面には、ケイ素を含む付着物が存在した。これは、ISS の機体部材に使用されていたケイ素を含む材料が軌道上に放出され、試料表面に付着したものと考えられる。この付着物表面では、LEO で AO との反応により酸化ケイ素が形成されていた。一方、宇宙環境に曝露した試料は、膜厚が減少した。地上実験の結果を考慮すると、この膜厚減少は、軌道上で AO に曝されたことによって生じたと考えられる。しかし、地上実験の結果と比べ、曝露期間に対して膜厚の減少量が明らかに少なかった。これは、ISS の飛行姿勢によって実際の AO 照射量が想定量よりも少なかったことと、材料表面の酸化ケイ素によって、AO による損傷が妨げられたことに起因する。引張試験の結果、試料の破断伸びが減少した。地上実験の結果から、この破断伸びの減少は LEO 軌道上で UV に曝されたことに起因すると考えられる。一方、曝露時に応力を負荷した試料と無負荷試料の破断伸びの間に、UV の照射量が少ない際と類似した傾向が見られた。これは、試料表面に形成された酸化ケイ素によって UV が遮断され、曝露期間に対して UV の実照射量が少なかったことに起因する可能性が高い。

第 4 章では、ガスフッ化処理を施した PEEK 膜材について、処理条件による材料特性の違いを検討した。また、処理後の試料に対し AO および UV を照射し、フッ素化 PEEK 材の耐宇宙環境性を評価した。化学分析の結果から、処理時の温度を高くすることおよび、処理時間を長くすることにより、材料中に  $CF_3$  結合がより多く生成されることが明らかになった。一方、処理時のフッ素の圧力を下げることで、 $CF_3$  結合の生成を抑制する可能性が示された。質量測定の結果より処理時の温度を高くすること、および処理時のフッ素圧力を高くすることにより、単位時間に導入されるフッ素の量が増加することが明らかになった。表面粗さをもとに耐 AO 性を評価したところ、フッ素化処理を行った試料の耐 AO 性が向上した。質量変化をもとに耐 UV 性を評価した結果、フッ素化処理を行った試料の耐 UV 性が若干低下した。AO および UV 照射試験の結果から、 $CF_3$  結合を多く含むと耐 AO 性があまり向上せず、さらに耐 UV 性の低下が大きくなった。したがって、 $CF_3$  結合の生成を抑制するように条件設定を行うことで、耐 UV 性を維持したまま耐 AO 性を向上できることが示され、より高い耐宇宙環境性を付与できることが明らかになった。

第 5 章では、本研究の成果を総括した。

# 学位論文審査の要旨

主査	助教授	中村	孝
副査	教授	成田	吉弘
副査	教授	野口	徹
副査	教授	藤田	修
副査	助教授	田畑	昌祥

## 学位論文題名

### PEEK 膜材の宇宙環境劣化と保護技術開発に関する研究

高度 100~1000km の低地球軌道(LEO)は、国際宇宙ステーション(ISS)をはじめ多くの人工衛星が運行する重要な高度領域である。しかし LEO では、放射線、紫外線(UV)に加え、活性な原子状酸素(AO)が存在するため、宇宙機に使用される高分子材料の劣化が問題となっている。従来、高分子の耐宇宙環境性については、主として化学特性、熱特性、光学特性に着目した研究が行われてきた。一方、ISS を始め、今後の宇宙構造物には長期間の運用が期待されており、宇宙環境における材料の強度信頼性を評価することが強く望まれている。この問題に答えるために本研究では、宇宙航空研究開発機構(JAXA)が統括する「ISS ロシアサービスモジュールを利用した宇宙実験(MPAC&SEED)」に参加し、耐熱高分子 PEEK の膜材に引張応力を加えながら宇宙に曝露する実験を行ってきた。本論文は、ISS 軌道に 10 ヶ月および 28 ヶ月間曝した試料と、地上施設で AO、電子線(EB)、UV を照射した試料を分析・比較することによって、実宇宙環境での材料劣化機構を明らかにするとともに、耐宇宙環境性向上を目的とする表面改質技術の開発を試みたものである。

第 1 章では、本研究の背景と目的、および本論文の構成を述べている。

第 2 章では、JAXA の地上施設を用いて、PEEK 膜材に AO、EB、UV の照射試験を行い、各因子の材料特性に与える影響を調べている。AO 照射試験の結果、試料表面に深さ数  $\mu\text{m}$  程度の剣山状の凹凸が生じ、照射領域の光沢が失われた。また、試料の膜厚は照射量に比例して減少し、最大で初期厚さの約 10% が消失した。しかし、これらの変化に照射中の引張応力は明瞭な影響を与えなかった。引張試験の結果、AO 照射は膜厚の減少分だけ試料の負荷能力を低下させるけれども、試料表面に生じた微細な凹凸は強度に影響を及ぼさないことが明らかとなった。以上の知見は、AO 照射量すなわち曝露期間を知ることによって、材料の負荷能力の低下が予測できることを示している。UV 照射試験の結果、試料表面に茶色の変色が認められた。また XPS、FTIR、DSC 測定によって、UV 照射後の化学特性と熱特性に変化が見出された。特に、エーテル結合の切断と、エステル結合および OH 結合の生成が示され、分子鎖の切断と架橋反応が同時に生じたと推察された。引張試験の結果、UV 照射

後の破断伸びは照射前の3~5%まで低下した。無負荷で照射した試料には降伏強さの増加が認められたのに対し、引張応力を与えながら照射した試料にはその効果が見られなかった。このことから、UV照射時の引張応力は分子鎖の切断を促進し、架橋を抑制する傾向があると指摘している。EB照射試験の結果、外観、化学特性、熱特性、引張特性すべてに有意な変化は生じなかった。これはISS軌道のEB環境に対してPEEKが高い耐性をもつことを示している。以上から、材料の機械・強度特性に影響を与える環境因子としては、AOとUVが特に重要であり、前者は試料の負荷能力を低下させ、後者は破断伸びを低下させると結論付けている。

第3章では、ISS軌道に曝露した試料を分析し、地上実験の結果と比較することで、材料劣化挙動の解明を試みている。宇宙曝露試料の表面は光沢を失い茶色に変色した。膜厚は曝露期間にほぼ比例して減少し、最大で初期厚さの約3%が消失した。また、引張試験の結果、破断伸びは照射前の20%~60%に低下したが、降伏強さに変化は見られなかった。照射中の引張応力は降伏強さに影響を及ぼさなかったけれども、破断伸びの低下を抑制する効果を示した。地上実験との比較から、膜厚減少はISS軌道上のAOに起因し、試料表面の変色と破断伸びの低下はUVによって生じたものと判断できる。しかし、この膜厚減少量はAO照射試験から想定された値より少ないこと、さらに破断伸びと曝露中の引張応力の関係がUV照射量の小さい場合の挙動に類似していることが見出された。一方、試料表面の元素分析の結果、曝露領域に酸化ケイ素膜の形成が認められた。これはISSの機体部材に含まれるケイ素成分が軌道に放出され、試料表面に再付着した後、AOとの反応によって生成されたものである。試料の劣化が想定より小さかった理由は、この酸化ケイ素膜がAOとUVの遮断効果を示したためであると考察している。

第4章では、テフロンなど分子構造内にフッ素を含む高分子材料が高い耐AO性を示すことに着目し、ガスフッ素化法を用いて、温度、フッ素分圧、処理時間を種々に変えて試料表面のフッ素化を試みている。化学分析の結果、処理温度と処理時間の増大により、フッ素の導入量が増加し、特にCF<sub>3</sub>結合がより多く生成されることが明らかとなった。一方、フッ素分圧を下げることで、CF<sub>3</sub>結合の生成が抑制された。フッ素化処理材についてAOおよびUV照射試験を行った結果、耐UV性には若干の低下が認められたけれども、耐AO性は全ての処理条件で向上した。特にCF<sub>3</sub>結合の生成が少ない処理条件では、耐AO性の向上が大きく、耐UV性の低下が小さかった。以上から、CF<sub>3</sub>結合の生成を抑制する条件設定を行うことで、耐UV性を維持したまま耐AO性を向上できることを示し、本手法の有効性を明らかにしている。

第5章は総括であり、本研究で得られた主な成果をまとめている。

以上のように本論文は、宇宙環境におけるPEEK膜材の劣化特性とその要因を明らかにするとともに、耐宇宙環境性を向上させる新たな表面改質法を提案したものであって、宇宙工学ならびに材料強度学の分野に貢献するところ大である。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。