

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04494

研究課題名(和文)フルオロアルキル修飾POSS合成を基軸とした耐原子状酸素性材料の分子設計最適化

研究課題名(英文)Molecular design optimization of atomic oxygen resistant materials based on fluoroalkyl POSS synthesis

研究代表者

行松 和輝 (Yukumatsu, Kazuki)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・研究開発員

研究者番号：30867966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：地球低軌道に存在する原子状酸素(AO)は、相対速度が約8 km/sで宇宙機を構成する高分子材料に衝突し、表面を浸食し機能を劣化させる。本研究では、耐AO性コーティング材としてかご型シルセスキオキサン(POSS)に着目し、その有機ユニットの化学構造が耐AO性に与える影響の解明を目的とした。フッ素系樹脂が低浸食率であることに着想を得て、フルオロアルキル修飾POSS薄膜を作製したところ、同程度の鎖長をもつアルキル修飾POSSほどの耐AO性をもたなかった。耐AO性の向上には、POSSの化学組成に加え、POSSや形成シリカの化学構造を考慮した有機ユニットの最適化が必要とわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、耐AO性の高いフッ素系高分子を参考に、フルオロアルキルPOSSを合成し、AOとの反応量を評価したが、予想に反してフルオロアルキルPOSSの耐AO性が低かった。これは、有機無機ハイブリッド材料であるPOSSの耐AO性が、有機ユニットの耐AO性のみでは決定されないことを示しており、有機ユニットの適切な設計の重要性が明らかになった。これらの知見は、原子状酸素密度の大きい低地球軌道や超低地球軌道の宇宙機のための耐AO性材料設計への貢献が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Atomic oxygen (AO) in low Earth orbit collides with polymeric materials of spacecraft with a relative velocity of ~8 km/s, eroding and degrading the surface. This study focuses on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as an AO-resistant coating and aims to clarify the effects of chemical structure of the organic units on AO resistance. Some fluoroalkyl-substituted POSS films were prepared because fluoropolymers have relatively low erosion yield in general. Interestingly, the AO resistance was not as high as that of alkyl POSS with similar chain length. In order to improve the AO resistance, it would be needed to optimize organic units for POSS considering not only the chemical composition but also the chemical structure of the POSS and the formed silica.

研究分野：航空宇宙工学

キーワード：原子状酸素 かご型シルセスキオキサン フルオロアルキルPOSS

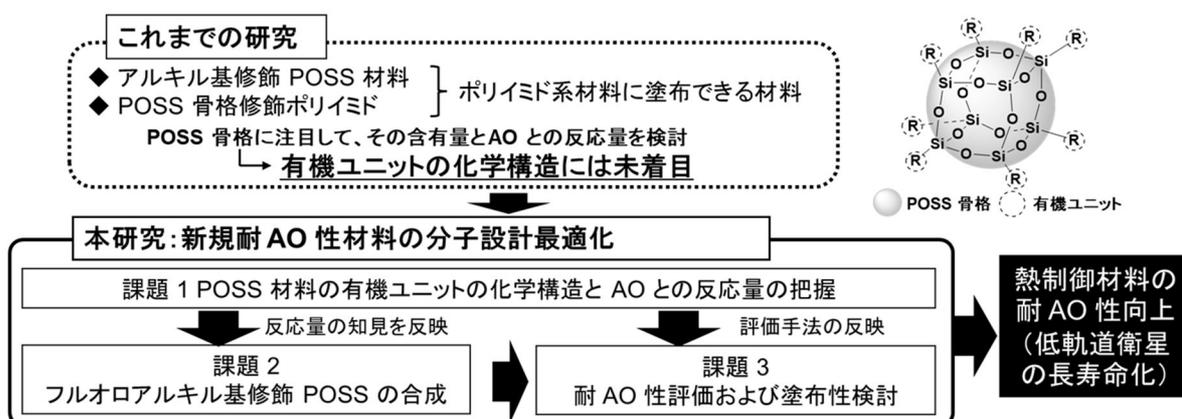
1. 研究開始当初の背景

原子状酸素 (Atomic Oxygen: AO) は、地球周回低軌道 (Low Earth Orbit: LEO) に存在する残留大気の 1 つである。宇宙機は約 8 km/s の周回速度で飛行しているため、熱制御材料として用いられる高分子材料は、AO との衝突により、表面が酸化及び浸食され、その機械的特性や熱光学特性が低下する。近年、衛星ビジネスの拡大に伴い、LEO を用いた衛星利用要求が高まっており、AO からの防護技術の重要性が増している。

そこで耐 AO 性材料として、有機無機ハイブリッド材料であるかご型シルセスキオキサン (polyhedral oligomeric silsesquioxane: POSS) の検討が進んでいる。この材料は、Si-O-Si 結合から形成される「POSS 骨格」と、側鎖である「有機ユニット」から構成されている (図 1 右上)。POSS 材料が AO に照射されて形成されるシリカ膜が AO により浸食されにくいいため、POSS は耐 AO 性が高い材料の 1 つである。これまでの研究では、POSS 修飾ポリイミドにおいて、POSS 含有率と AO フルエンスに応じた質量損失の相関が報告されている [ACS Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 492-502. など]。しかし、POSS の有機ユニットの化学構造 (分子量や修飾基の種類など) と、AO との相互作用の議論は進んでおらず、耐 AO 性材料としての有機ユニットは最適化されていない。そこで、これまで数多くの研究が行われているアルキル基修飾 POSS ではなく、フルオロアルキル基を修飾した POSS に注目した。その理由は、国際宇宙ステーションを用いた宇宙環境曝露実験などで、テフロンなどのフッ素系樹脂の耐 AO 性が、ポリイミドに比べて高いからである [NASA/TM-2019-219982]。そこで、フルオロアルキル基修飾 POSS やアルキル基修飾 POSS を合成し、AO との相互作用を評価することで、有機ユニットの分子設計を最適化し、耐 AO 性を高めた POSS 材料を設計できると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、新規耐 AO 性コーティング材料の創出に向け、POSS 材料の有機ユニットの化学構造と AO との相互作用を明らかにし、分子設計を最適化することを目的とし (図 1) フルオロアルキル基修飾 POSS を中心に AO との相互作用に関する研究を行った。



3. 研究の方法

(1) サンプル作製

直鎖アルキル基を修飾した POSS (炭素数が 8, 10, 16) [Macromolecules 2013, 46, 988-1001.] と直鎖フルオロアルキル基を修飾した POSS (炭素数が 3, 6) [Angew. Chem. 2008, 120, 4205-4208.] をそれぞれ合成し、前処理を施した Si 基板に、最大 1 μm 程度の厚みで成膜した。これらの成膜材に対して、(2) で示す AO ビームを照射した。

(2) AO 照射実験

宇宙航空研究開発機構 (JAXA) が所有するレーザーデトネーション型 AO 装置 [J. Spacecrafts. Rockets 2009, 46, 241-247.] を用いて、サンプルに対して、AO を照射した。AO フルエンスは反応効率が既知であるカプトンフィルム (3.0×10^{-24} cm³/atom) を、サンプルと共に設置し、その質量減少量から評価した。

(3) AO 照射に伴う質量減少量、表面形状、シリカ形成厚さ評価

AO 照射に伴う質量減少量と表面形状変化、サンプル深さ方向の化学組成変化を、ミクロ電子天秤、走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、X 線光電子分光法 (XPS) や断面走査透過電子顕微鏡 (STEM) にてそれぞれ評価した。XPS 分析では、Ar 単原子イオンビームを用いて、エッチングを行いながら、深さ方向の組成分析を実施し、シリカ形成厚さを評価した。

4. 研究成果

(1) フルオロアルキル基修飾 POSS とアルキル基修飾 POSS の AO 照射に伴う質量減少量

AO ($1-6 \times 10^{20}$ atoms/cm²) を照射したときの質量減少量の結果を、**図 2** に示す [行松ら, 第 67 回宇宙科学連合講演会, 2023]。AO フルエンスが 2×10^{20} atoms/cm² のとき、カプトンフィルムの質量減少量は、約 0.9 mg/cm² と計算される。そのため、これまでに報告されている POSS 含有材料 [J. Spacecra. Rockets 2016, 53, 1028-1034. など] と同様に、今回実験した POSS は、ポリイミド材料と比較して、AO による質量減少量は小さいことが示された。

アルキル基修飾 POSS である Octyl POSS (炭素数:8) に比べて、フルオロアルキル基修飾 POSS である FP (炭素数:3) と FH POSS (炭素数:6) の質量減少量が再現性良く大きかった。この結果は、POSS 材料の耐 AO 性が有機ユニットそのものの耐 AO 性で決定されないことを示している。

(2) AO 照射に伴う表面構造変化や酸化層形成厚さ

AO と POSS との反応により形成される酸化層 (シリカ) の厚さを XPS にて測定したところ、フルオロアルキル基修飾 POSS の方が大きかった。これは POSS 試料中の AO 到達深さがフルオロアルキル基修飾 POSS の方が大きい、つまり形成されたシリカ層の耐 AO 性が低いことを示しており、フルオロアルキル基修飾 POSS の質量減少量が大きいことも定性的に一致している。AO 照射後のフルオロアルキル基修飾 POSS は、表面にマイクロオーダーの幅のクラックが形成されたことが、FE-SEM 観察にて明らかになった (**図 3**) [行松ら, 第 67 回宇宙科学連合講演会, 2023]。その一方、アルキル基修飾 POSS では同様のクラックは形成されず、照射後の表面構造も大きく異なった。

これらの結果から、有機ユニットの化学構造の違いが AO との反応 (表面形状や酸化層の形成厚さ) に影響を及ぼすことが明らかとなった。この要因として、POSS 骨格間距離、シリカ層の組成の違いや、有機ユニットの分子量などの違いによるものと考えられる。フッ素系樹脂の耐 AO 性は高いものの、POSS の有機ユニットとしてフルオロアルキル基を修飾した場合、耐 AO 性が高くなるとは限らない結果から、有機ユニットの化学構造を耐 AO 性の観点から適切に設計することが重要と言える。

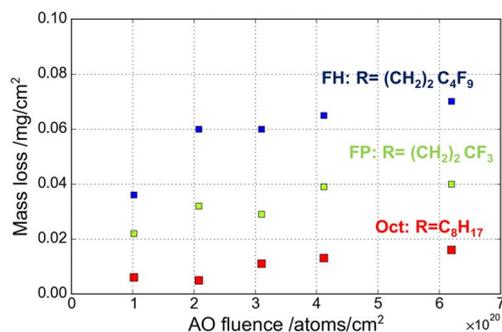


図 2 AO 照射に伴う質量減少量

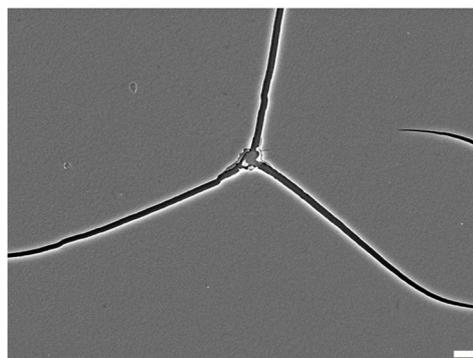


図 3 AO 照射後の FP POSS の FE-SEM 観察像 (照射量: 2×10^{20} atoms/cm², スケールバーは 1 μm を示す)

(3) まとめと今後の展望

本研究では、様々な有機ユニットが修飾可能な POSS に対して、フルオロアルキル基またはアルキル基を修飾して POSS を合成・成膜し、有機ユニットの違いが AO との反応量の違いに与える影響を評価した。フルオロアルキル基修飾 POSS は AO 照射に伴う質量減少量やシリカ形成厚さが大きく、AO との反応量が大きい結果であった。この結果より、有機ユニットの化学構造の耐 AO 性がそのまま POSS 材料の耐 AO 性に反映されるわけではなく、POSS 材料として有機ユニットを適切に設計する重要性が明らかになった。今後、熱制御材料として用いられているポリイミド材料を中心に簡便な方法での耐 AO 性を付与するために、適切な POSS 分子設計を進めていく。また実宇宙環境での適用に向け、耐 AO 性、耐紫外線性、耐熱性を併せ持つ POSS 材料の創出を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 行松和輝、後藤亜希、横山創一、家裕隆、木本雄吾
2. 発表標題 異なる側鎖をもつかご型シルセスキオキサン原子状酸素耐性
3. 学会等名 第67回宇宙科学連合講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 行松和輝、横山創一、後藤亜希、丸山幹人、木本雄吾、家裕隆
2. 発表標題 アルキル基修飾POSSの耐原子状酸素特性
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Kazuki Yukumatsu, Aki Goto, Soichi Yokoyama, Yutaka Ie, Yugo Kimoto
2. 発表標題 Reaction amount evaluation of fluoroalkyl and alkyl POSS with atomic oxygen
3. 学会等名 15th International Symposium on Materials in the Space Environment and 13th International Conference for Protection of Materials and Structures from Space Environment (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 行松和輝、後藤亜希、横山創一、家裕隆、木本雄吾
2. 発表標題 シルセスキオキサン薄膜の耐原子状酸素特性評価
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 コーティング組成物、コーティング品の製造方法、コーティング品およびシルセキスオキサン誘導体	発明者 行松和輝、後藤亜希、木本雄吾、家裕隆、横山創一	権利者 宇宙航空研究開発機構、大阪大学
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2024/13881	出願年 2024年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	横山 創一 (Yokoyama Soichi) (40811211)	大阪大学・産業科学研究所・助教 (14401)	
研究分担者	後藤 亜希 (Goto Aki) (90794074)	国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・研究開発部門・研究開発員 (82645)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	家 裕隆 (Ie Yutaka)		
研究協力者	木本 雄吾 (Kimoto Yugo)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------