

溶液結晶化による高結晶性ポリイミドナノファイバーの作製

(岡山大院・自然¹、ウイングテクノロジー²)[○]熊野翔太¹、鈴木圭²、松島智士²、五島敏之²、内田哲也¹

[要旨]

本研究では、高結晶性のポリイミドナノファイバー(PINF)を作製することおよびポリイミド(PI)の結晶単位胞を推定し作製した PINF の結晶高次構造を解析することを目的として形態の異なる2種類の PINF(PINF-I、PINF-II)を作製した。濃硫酸に溶解する結晶性PIを用いた溶液結晶化により PINF-I (直径 $12 \pm 2 \text{ nm}$ 、長さ $305 \pm 152 \text{ nm}$)を作製した。PINF-I 水分散液に *t*-butanol を加え凍結乾燥を行うことで PINF-I が繊維状に凝集した直径 $105 \pm 99 \text{ nm}$ の PINF-II を作製した。結晶性を向上させるため PINF-II に熱処理を行い、形態と結晶性を評価した。PI の結晶単位胞[$a=1.21 \text{ nm}$, $b=0.88 \text{ nm}$, $c=2.23 \text{ nm}$ (分子鎖軸方向), 斜方晶]を推定し、熱処理後 PINF-II の結晶高次構造を解析した結果、分子鎖が繊維の長さ方向に配向した高結晶性 PINF を作製できたことがわかった。

1. 緒言

芳香族ポリイミド(PI)は優れた機械的特性、高い熱安定性、電気絶縁性、放射線耐性、耐薬品性を有する高性能ポリマーである。このような優れた特徴からマイクロエレクトロニクス、太陽電池、宇宙航空、ガス分離などの用途で広く使用されている。しかし PI は剛直な構造を有するために一般に有機溶媒に不溶であり、ガラス転

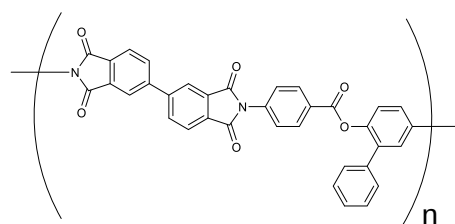


Fig. 1 Chemical structure of PI

移温度や融点が非常に高いため成形加工性が乏しいという欠点がある。そこで分子骨格に嵩高い置換基や屈曲構造、非対称構造などを導入することで機械的特性や耐熱性などの物性を維持したまま溶媒可溶性などの成形加工性に優れる性質を付与した PI が研究されている¹⁾。

一方で、高性能ナノ材料であるナノファイバーはナノサイズであることに加え、比表面積が大きい、繊維内で分子鎖が配向するなどの特徴を有する。これらの特徴から高性能フィルター、複合材料の補強材、透明材料など様々な分野への応用が期待されている。現在、ナノファイバーを作製するにあたり広く用いられている方法が電解紡糸(エレクトロスピンニング)法²⁾である。しかし、エレクトロスピンニング法は特殊な装置や高い電圧が必要であり、有機溶媒に溶解する高分子を使用する必要がある。一般的な PI は有機溶媒に溶解しないため、エレクトロスピンニング法でナノファイバーを作製することが困難である。そこで、分子鎖に屈曲成分などを導入することで溶媒可溶性を付与した PI を用いてエレクトロスピンニング法により紡糸する方法³⁾などで PI ナノファイバー(PINF)の作製が検討されている。しかし溶媒可溶性 PI を用いる方法は溶媒可溶性を付与するために分子骨格に屈曲構造や嵩高い置換基を導入する必要があり、結晶性が低下する。そのため、高結晶性の PINF を作製することが困難である。

我々は、強酸にしか溶解しない剛直高分子である Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO) のナノファイバー(PBONF)を作製する方法を確立している⁴⁾。この方法では高分子希薄溶液の冷却に伴う分子鎖の自己組織化を利用することで高結晶性・高配向性の PBONF の作製することができる。

そこで本研究では、分子鎖の剛直性を維持したまま濃硫酸への溶解性を付与した結晶性PI(**Fig.1**)に PBONF 作製の知見を応用し高結晶性 PINF の作製を目指した。高結晶性の PINF を作製すること、PI の結晶単位胞を推定し作製した PINF の結晶高次構造を解析することを目的として、形態の異なる2種類の PINF(PINF- I、PINF- II)を作製した。PI を濃硫酸に溶解させ、溶液結晶化を行うことで PINF- I 水分散液を作製した。次に PINF- I の結晶性をさらに向上させるために PINF- I 水分散液を凍結乾燥により乾燥し、熱処理を行うことを検討した。PINF- I 水分散液をそのまま凍結乾燥すると PINF- I がシート状に凝集した粉末が得られたため、PINF- I 水分散液に *t*-butanol(TBA)を加え凍結乾燥を行うことで PINF- I を繊維状に凝集させた PINF- II を作製した。水と TBA の混合溶媒を用いて凍結乾燥を行うことで、微細な繊維構造を保ったまま乾燥させることができる⁹⁾。そして、結晶性を向上させるため PINF- II に熱処理を行い、X 線回折測定、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。得られた結果から PI の結晶単位胞を推定し、熱処理後 PINF- II の結晶高次構造を解析した。

2. 実験

2-1 試料

ウィンゴーテクノロジー社提供の PI(理論平均分子量=50,000)を用いた(**Fig.1**)。

2-2 溶液結晶化を利用した PINF-I水分散液の作製

PI 濃度 10wt%となるように 97wt%の硫酸を加え、結晶化溶液を調製した。50℃で PI を完全に溶解させた。結晶化溶液を 0℃でエタノールに滴下し、PINF-Iを析出させた。その後、遠心分離による溶媒置換と透析により液性が中性になるまで PINF- I を洗浄した。

2-3 PINF-I分散液(水と TBA の混合溶媒)を凍結乾燥することによる PINF-II (PINF- I を繊維状に凝集させた乾燥物)の作製

PINF-I水分散液に PINF-I濃度 0.01wt%、水と TBA の重量比が 4:1 となるように TBA を加え、15 分間超音波照射を行うことで PINF-I分散液を作製した。PINF-I分散液を冷凍庫で一晩静置した後、凍結乾燥を行うことで PINF-IIを作製した。

2-4 PINF-IIの熱処理

加熱炉(フルテック社製 FT-101S)を用いて窒素流下、350℃で PINF-IIの加熱処理を行った。

2-5 TEM 観察

PINF- I、熱処理後 PINF- II の形態および電子線回折像を TEM(日本電子社製 JEM 2000EXII)を用いて加速電圧 160kV で観察した。TEM 観察用の試料は白金線ループで試料の水懸濁液をグリッド上に乗せ、その後凍結乾燥することにより作製した。熱処理後 PINF- II は水に分散させ、30 分間超音波照射を行うことで断片化し、TEM 観察を行った。

2-6 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

熱処理前後の PINF-IIの形態を SEM(日本電子社製 JSM-IT100)を用いて加速電圧 10kV で観察した。

2-7 X 線回折測定

X 線回折装置(Rigaku 社製 MiniFlex600)を用いて、 2θ 範囲 $3-40^\circ$ で熱処理前後の PINF-II の X 線回折測定を行った。

3. 結果と考察

3-1 PINF-I の TEM 観察結果

PINF-I の TEM 観察像と凝集部分の電子線回折像を **Fig.2** および **Fig.3** に示す。直径 $12 \pm 2 \text{ nm}$ 、長さ $305 \pm 152 \text{ nm}$ の繊維状の形態が観察された。また、電子線回折像においてシャープなリング状の反射が得られた。以上のことから結晶性のナノファイバーを作製することができたことが確認できた。

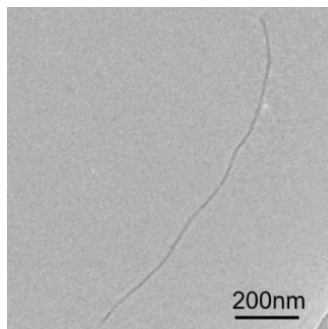


Fig. 2 TEM of PINF-I

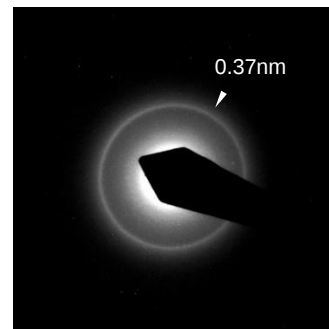


Fig. 3 Electron diffraction of PINF-I

3-2 熱処理前後の PINF-II (PINF-I を繊維状に凝集させた乾燥物) の SEM 観察結果

熱処理前後の PINF-II の SEM 観察結果を **Fig.4** に示す。直径 $105 \pm 99 \text{ nm}$ の繊維状の形態が観察された(**Fig.4a**)。また、PINF-II はネットワーク上の形態であった。熱処理後の PINF-II においても同様の形態が観察された(**Fig.4b**)。このことから熱処理により PINF-II の形態が変化していないことがわかった。

3-3 熱処理前後の PINF-II の X 線回折測定結果

熱処理前後の PINF-II の X 線回折測定結果を **Fig.5** に示す。熱処理を行うことで PINF-II の結晶性が向上していることがわかった。また、X 線回折測定から得た面間隔と PI の繰り返し単位長さ(2.28 nm)から以下のように結晶単位胞を推定した [$a=1.21 \text{ nm}$, $b=0.88 \text{ nm}$, $c=2.23 \text{ nm}$ (分子鎖軸方向), 斜方晶]。

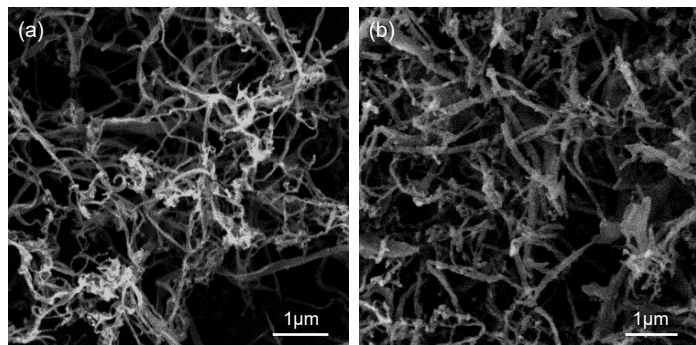


Fig. 4 SEM of (a) untreated and (b) heat-treated PINF-II

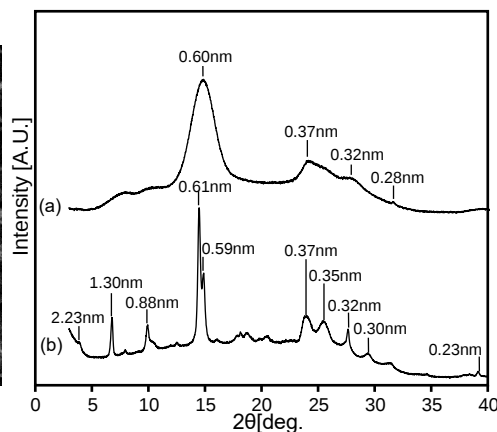


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of (a) untreated and (b) heat-treated PINF-II

3-4 熱処理後 PINF-II断片の TEM 観察結果

3-3 で結晶系を斜方晶と推定したが、 a , b , c の間の角である α , β , γ の角度がわかっていないため、熱処理後 PINF-II 断片の TEM 観察を行い、角度を確認した。熱処理後 PINF-II 断片の TEM 観察結果を Fig.6 および Fig.7 に示す。Fig.6, Fig.7 いずれにおいても繊維の断片のような形態が観察された。Fig.6(b)の電子線回折像から繊維断片の長手方向に対して直角方向に $h00$ 反射に相当する回折が、長手方向に $00l$ 反射に相当する回折が観察された。このことから、結晶 a 軸が繊維断片の長手方向に対して直角方向に、結晶 c 軸が長手方向に対応しており、結晶 a 軸と結晶 c 軸が直交していることがわかった。また、繊維内で分子鎖が繊維の長さ方向に配向していることがわかった。Fig.7(b)の電子線回折像から $hk0$ 反射に相当する回折が繊維断片の長手方向に対して直角方向に、 $00l$ 反射に相当する回折が長手方向に観察された。このことから、 $[110]$ 方向が繊維断片の長手方向に対して直角方向に、結晶 c 軸が長手方向に対応しており、結晶 b 軸と結晶 c 軸が直交していることがわかった。また、結晶 a 軸と結晶 b 軸が直交していることがわかった。これらのことから、PI の結晶単位胞が $[a=1.21$ nm, $b=0.88$ nm, $c=2.23$ nm (分子鎖軸方向), 斜方晶]であることがわかった。

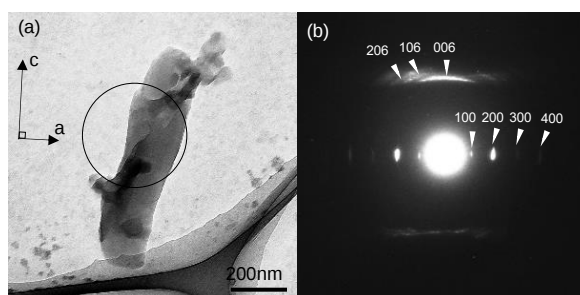


Fig. 6 (a)TEM of the heat-treated PINF-II fragment and (b)its electron diffraction

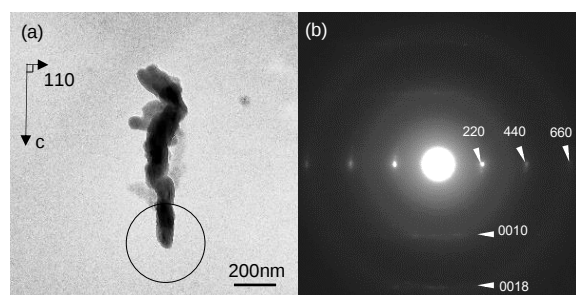


Fig. 7 (a)TEM of the heat-treated PINF-II fragment and (b)its electron diffraction

4. 結論

溶液結晶化を利用して直径約 10nm の PINF(PINF-I) を作製した。また、PINF-I 分散液(水と TBA の混合溶媒)を凍結乾燥することで直径約 100nm の PINF(PINF-II) を作製した。続いて PINF-II を熱処理することで結晶性を向上させることができた。熱処理後 PINF-II の X 線回折測定結果と TEM 観察結果から PI の結晶単位胞が $[a=1.21$ nm, $b=0.88$ nm, $c=2.23$ nm(分子鎖軸方向), 斜方晶]であること、熱処理後 PINF-II は分子鎖が繊維の長さ方向に配向していることがわかった。PBONF の作製方法を剛直性を有する結晶性 PI に応用できたことから、剛直性を有する可溶性結晶性高分子は溶液結晶化を利用してナノファイバーを作製できることがわかった。

5. 参考文献

- 1) A. Ghosh, SK. Sen, et al., *RSC Adv.*, **2**, 5900-5926(2012)
- 2) T. Subbiah, GS. Bhat, et al., *J Appl Polym Sci.*, **96**, 557-569(2005)
- 3) H.R. Qi, Y. Zhang, et al., *Fibers Polym.*, **23**, 37-47(2022)
- 4) T. Uchida, M. Furukawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27(2)**, 177-180 (2014)
- 5) A. Borisova, MD. Bruyn, et al., *Macromol Rapid Commun.*, **36**, 774-779(2015)