

溶液結晶化を利用したポリイミドナノファイバーの作製と熱処理効果

(岡山大・工¹, 岡山大院・自然²) ○二宮良太¹, 熊野翔太², 内田哲也²

【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ポリイミドを用いた溶液結晶化によりPINF-I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。X線回折、電子線回折を用いてPIの結晶単位胞を検討した結果、分子鎖が繊維の長さ方向に配向した高結晶性PINFを得られたことがわかった。

【緒言】

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、比表面積が大きく、また結晶性のナノファイバーは繊維の長さ方向に熱伝導性が高い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。そのため、高性能ポリマーの一種である

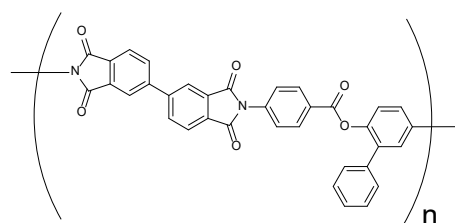


Fig. 1 Chemical structure of PI

ポリイミド(PI)を用いてPIナノファイバーを作製し、フィラーとして添加することで、高耐熱性・高熱伝導性のPINF複合体が実現すると考えられる。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⁾。

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では、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)に溶液からの結晶化を利用した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 の結晶単位胞を検討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 PINF シートが得られたため、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ったのは、微細な繊維構造を有する乾燥物が得られるためである⁹⁾。そして、結晶性を向上させるため PINF- II に熱処理を行い、作製した PINF の形態と結晶性を X 線回折測定、電子顕微鏡を用いて評価した。また、得られた結果から PI の結晶単位胞を検討した。

【実験】

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 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。

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。

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。

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。

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。

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 で熱処理前後の PINF-IIの X 線回折測定を行った。

【結果と考察】

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 $1005\pm 152\text{nm}$ 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できたことが分かった。

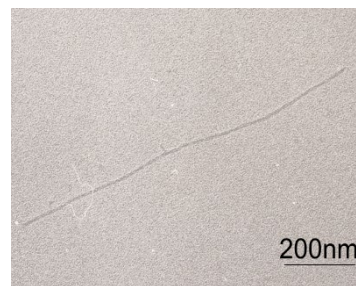


Fig. 2 TEM of PINF-I

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

PINF-I水分散液をそのまま凍結乾燥すると **Fig. 4** に示すように PINF-Iがシート状に凝集した形態が観察された。一方で TBA を加え凍結乾燥すると **Fig. 5** に示すように、直径 $250\pm 72\text{nm}$ のネットワーク状の形態を有する PINF-II が観察された。熱処理後の PINF-IIの SEM 観察結果を **Fig.6** に示す。PINF-IIは熱処理後においても同様の形態が観察された。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。

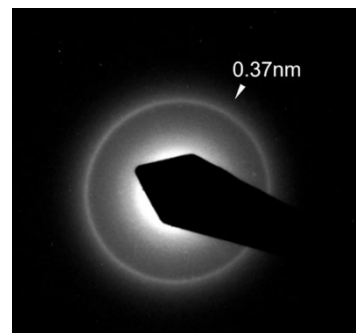


Fig. 3 Electron diffraction of PINF-I

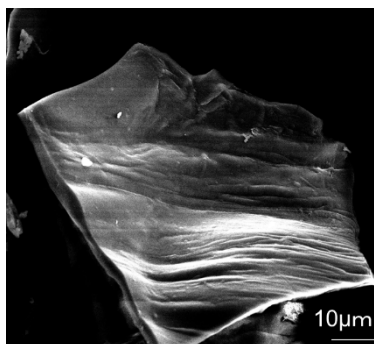


Fig. 4 SEM of sheet of aggregated PINF-I

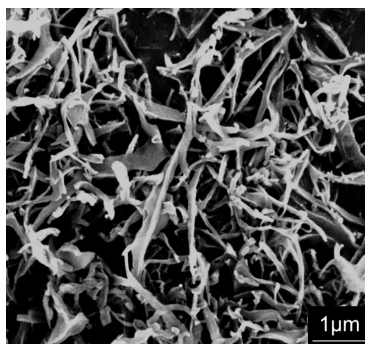


Fig. 5 SEM of untreated PINF-II

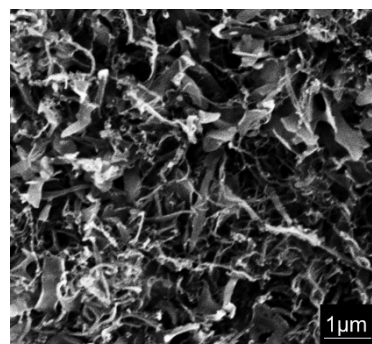


Fig. 6 SEM of heat-treated PINF-II

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.7** 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(2.28nm)から以下のように結晶単位胞を推定した[$a=1.24\text{ nm}$, $b=0.88\text{ nm}$, $c=2.24\text{ nm}$ (分子鎖軸方向), 斜方晶]。

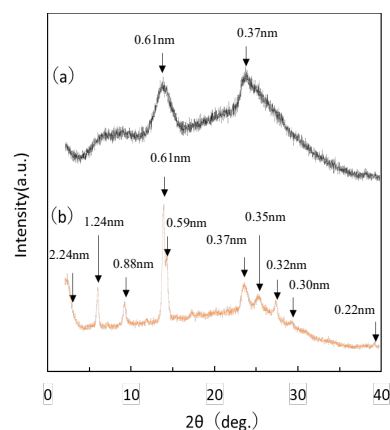


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of (a) untreated and (b)heat-treated PINF-II

4 熱処理後 PINF-II断片の TEM 観察結果

熱処理後 PINF-II断片の TEM 観察結果

を Fig.8 および Fig.9 に示す。Fig.8, Fig.9

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.8(b)の電子線回折像から繊維断片の長手方向対して直角方向に 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.9(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示差された。これらのことから、PI の結晶単位胞が[a=1.24 nm, b=0.88 nm, c=2.24 nm (分子鎖軸方向), 斜方晶]であることがわかった。

【結論】

溶液結晶化を利用して直径約 10nm、長さ 1000nm 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 250nm のネットワーク状形態を有する PINF(PINF-II)を作製した。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=1.24 nm, b=0.88 nm, c=2.24 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。

【参考文献】

- [1] 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)

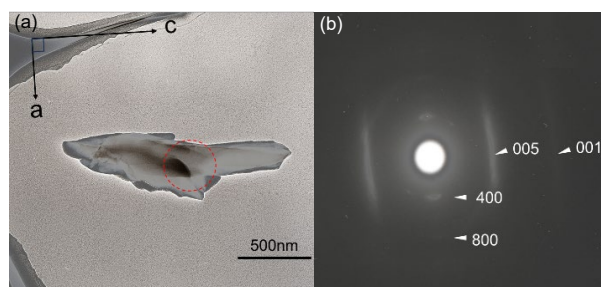


Fig. 8 (a)TEM of the heat-treated PINF-II fragment and (b)its electron diffraction

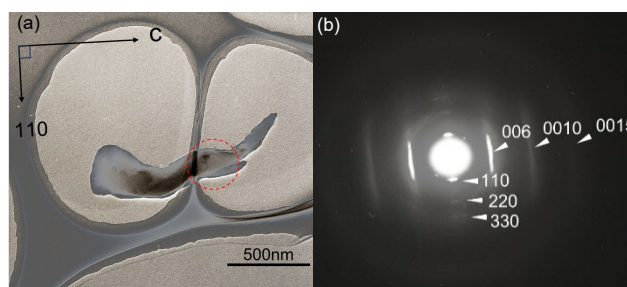


Fig. 9 (a)TEM of the heat-treated PINF-II fragment and (b)its electron diffraction