

## 溶液結晶化を利用した高結晶性・高熱伝導性 ポリイミドナノファイバーの作製と複合体フィルムへの応用

(岡山大院自然<sup>1</sup>、ウイングテクノロジー<sup>2</sup>)○二宮良太<sup>1</sup>、松島智士<sup>2</sup>、五島敏之<sup>2</sup>、木村尚敬<sup>1</sup>、内田哲也<sup>1</sup>

### [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)を作製し、複合体に応用することを目的とした。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、*t*-butanol を加え凍結乾燥を行うことで 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。熱処理後 PINF- II を用いて積層マットを作製した結果、空隙の存在が確認された。空隙の影響により、PINF- II 積層マットは高い熱伝導率を示さなかった。熱処理後 PINF- II の添加効果を検討するため、複合体を作製し物性評価を行った結果、熱処理後 PINF- II を添加することで熱伝導率が向上することが示された。

### 1. 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

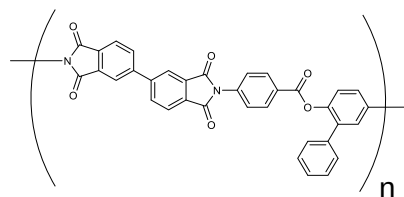


Fig.1 Chemical structure of PI

が期待されている。ポリイミド (PI) は高耐熱性・高熱伝導性あり、PI ナノファイバー (PINF) 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 複合体を作製できると考えられる。しかし PI は剛直な化学構造を持ち、有機溶媒に不溶で、融点が非常に高いことから成形加工性が乏しい。そこで分子骨格に屈曲構造や嵩高い置換基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た PI が開発されてきた<sup>1)</sup>。しかし、溶媒可溶性を付与する過程で分子骨格に屈曲構造や嵩高い置換基を導入するため、結晶性が低下する。そのため、高結晶性の PINF を作製することは困難であった。我々は、溶液結晶化を利用して剛直高分子である 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<sup>2)</sup>。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結晶性 PINF- I の作製をおこなった。そして、結晶性の向上を目的とし、熱処理を行い、熱処理前後の PINF- II の形態と結晶性を X 線回折測定、電子顕微鏡観察を用いて評価した。次に、熱処理後 PINF- II の物性を評価するため熱処理後 PINF- II を用いて積層マットを作製し、熱拡散率を測定することで熱伝導率を算出した。しかし、積層マットには多くの空隙が確認され、空隙の影響により熱処理後 PINF- II の熱伝導率の評価を十分に行えなかった。そこで、熱処理後 PINF- II の物性評価と添加効果を検討することを目的として、熱処理後 PINF- II と親和性の高い PI を母材に用いた PINF 複合体を作製し、作製したフィルムの熱拡散率を測定することで熱伝導率を算出した。

## 2. 実験

### 2-1 試料

ウィンゴーテクノロジー社提供の PI(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の作製と水と TBA の混合溶媒を凍結乾燥することによる PINF-IIの作製

PI を 97wt%の硫酸に加えた結晶化溶液を 50°Cで加熱し PI を完全に溶解させた。氷浴中でエタノールに滴下後、10 分静置し、遠心分離と透析により液性が中性になるまで洗浄し、PINF-I水分散液を得た。PINF-I 水分散液に水と *t*-butanol(TBA)の重量比が 4:1 となるように TBA を加えて PINF-I 分散液を調製し、凍結乾燥により PINF-IIを作製した。

### 2-3 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°Cで PINF-IIの加熱処理を 1 時間行った。

### 2-4 TEM 観察

熱処理後の PINF-II を水に分散させ、30 分間超音波照射を行うことで PINF-II を断片化し、水分散液を調製した。PINF-I 水分散液と PINF-II 水分散液をカーボン支持膜付き銅グリッドに移し、凍結乾燥した。PINF-I、PINF-II の形態および電子線回折像を TEM(日本電子社製 JEM 2000EXII)を用いて観察した。加速電圧は 160kV とした。

### 2-5 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

熱処理前後の PINF-II を SEM(日本電子社製 JSM-IT100)を用いて観察した。加速電圧は 10kV とした。

### 2-6 X 線回折測定

X 線回折装置(Rigaku 社製 MiniFlex600)を用いて、熱処理前後の PINF-IIの X 線回折測定を行った。

### 2-7 PINF-II 積層マットの作製

PINF-IIを良溶媒である TBA に加え、超音波照射を行うことで、PINF-II /TBA 分散液を作製した。次に、減圧濾過を行い、得られた残渣を真空加熱プレス機を用いて、プレス成型した。加熱炉を用いて窒素流下、350°Cで加熱処理を 1 時間行い PINF-II積層マットを作製した。

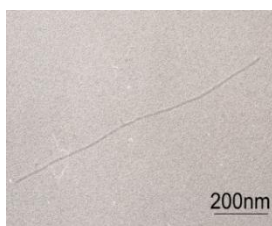
### 2-8 PINF-II /AlN / PI 複合体フィルムの作製

ポリイミドと窒化アルミニウム (AlN) の重量比が 1:4 となるように PI に AlN を加え、混練にて AlN /PI 複合体を作製した。熱処理した PINF-IIを AlN /PI 複合体に対し 0.5wt% となるように添加し、再度混練を行った後、プレス成型することで PINF-II /AlN /PI 複合体フィルムを作製した。比較として AlN / PI 複合体に対し PINF-IIを添加していない blank フィルムも同様の手順で作製した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 PINF-Iの TEM 観察と熱処理前後の PINF-IIの SEM 観察

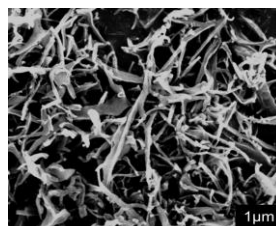
PINF-Iの TEM 観察像 **Fig.2** に示す。直径 12nm、長さ 1005nm の繊維状の形態が観察された。用いた PI の分子鎖長が 175 nm とナノファイバー直径よりも大きいため、**Fig.3** に示す PINF-Iのモデル図のように溶液結晶化により PI 分子鎖が配向をそろえて凝集し、PINF-Iを形成したと考えられる。PINF-I水分散液に TBA を加え凍結乾燥すると **Fig.4** に示すように、直径約 250nm のネットワーク状の形態を有する PINF-II が観察された。また熱処理後の PINF-II も同様に直径約 250nm で繊維状形態を有しており、熱処理前後で変化は見られなかった。



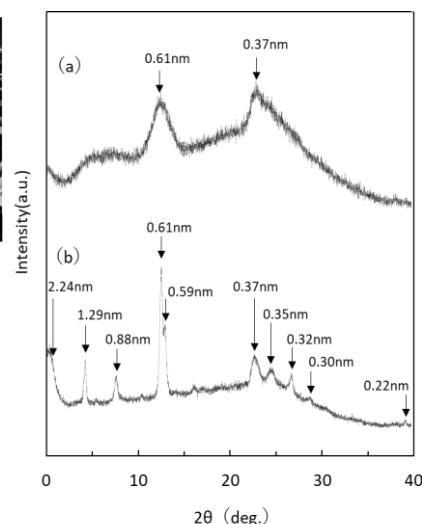
**Fig. 2** TEM of PINF-I



**Fig. 3** An image of TEM of PINF-I



**Fig.4** SEM of untreated PINF-II



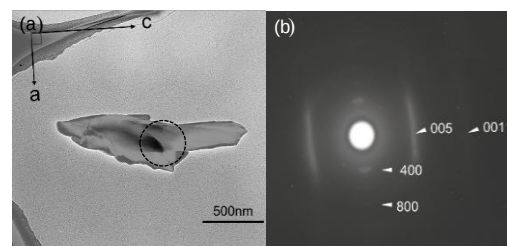
**Fig.5** X-ray diffraction pattern of (a) untreated and (b) heat-treated PINF-II

#### 3-2 熱処理前後の PINF-IIの X 線回折測定

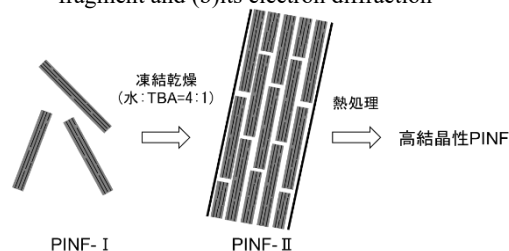
熱処理前の PINF-IIの X 線回折測定結果を **Fig.5(a)**に、熱処理後の PINF-IIの X 線回折測定結果を **Fig.5(b)**に示す。熱処理前に比べ、熱処理後には回折ピークの数が増加し、また回折ピークが鋭くなったことから、熱処理を行うことで PINF-IIの結晶性が向上していることが分かった。また、X 線回折測定から得た面間隔と PI の繰り返し単位長さ(2.28nm)から以下のように結晶単位胞を推定した。[ $a=1.24$  nm,  $b=0.88$  nm,  $c=2.24$  nm(分子鎖軸方向), 斜方晶]。

#### 3-3 熱処理後 PINF-IIの TEM 観察

熱処理後 PINF-IIの TEM 観察結果を **Fig.6(a)**に示す。繊維の断片のような形態が観察された。また **Fig.6(b)** に示す電子線回折像より、繊維軸方向に  $c$  軸由来のスポットが観察できたことから、PINF-IIは PI 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。また、PINF-IIの電子線回折像より  $a$  軸と  $b$  軸、 $a$  軸と  $c$  軸がそれぞれ直行していることがわかった。以上のことから、X 線回折測定結果と TEM 観察結果から得た面間隔と PI の繰り返し単位長さから PINF-IIの結晶単位胞は [ $a=1.21$  nm,  $b=0.88$  nm,  $c=2.23$  nm(分子鎖軸方向), 斜方晶]とわかった。つぎに、PINF-IIは繊維の長さ方向に分子鎖が配向していることから、PINF-IIの構造形成について考察した(**Fig.7**)。PINF-Iの分散液を凍結乾燥する過程で、PINF-Iが配向をそろえて凝集し、PINF-IIが形成した。さらに、PINF-IIの熱処理により、非晶領域や不安定な結晶領域が溶融再結晶し、分子鎖が繊維の長さ方向に配向した高結晶性の PINF-IIが形成したと考えられる。



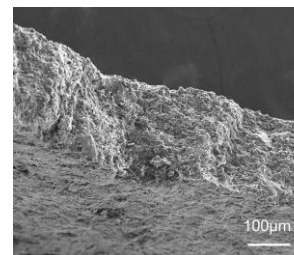
**Fig.6** (a)TEM of the heat-treated PINF-II fragment and (b)its electron diffraction



**Fig.7** An image of PINF-II growth

### 3-4 PINF-II積層マットの作製と熱拡散率測定

PINF-II積層マットの熱拡散率、密度、比熱の結果より算出した熱伝導率を **Table 1** に示す。PINF-II積層マットは、プレス成型によって PINF-IIが面内配向しており、厚み方向よりも面内方向の熱伝導率が高いことが確認された。しかし、PINF-II積層マットの空隙率は、見かけ密度  $1290 \text{ kg/m}^3$  および理論密度  $1548 \text{ kg/m}^3$  より算出した結果約 17%であり、**Fig.8** に示す破断面の SEM 観察結果からも空隙の存在が確認された。これらのことから、PINF-II積層マットから算出した熱伝導率は空隙が存在するため、高い熱伝導率を示さなかった。



**Table 1** Thermal conductivity of PINF mat

**Fig.8** SEM of PINF-II mat

|          |           | Density<br>( $\text{kg/m}^3$ ) | Specific heat capacity<br>( $\text{J/kg} \cdot \text{K}$ ) | Thermal diffusivity<br>$\times 10^{-7} \text{ (m}^2/\text{s)}$ | Thermal conductivity<br>( $\text{W/m} \cdot \text{K}$ ) |
|----------|-----------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| PINF mat | Thickness | 1290                           | 875                                                        | 0.38                                                           | 0.43                                                    |
|          | In-plane  | 1290                           | 875                                                        | 0.84                                                           | 0.95                                                    |

### 3-5 PINF-II / AlN / PI 複合体フィルムの熱拡散率測定

PINF-II / AlN / PI 複合体フィルムの熱拡散率、密度、比熱の結果より算出した熱伝導率を **Table 2** に示す。作製した PINF-II 複合体フィルムは blank フィルムと比較して、0.5wt%の少量添加にも関わらず、厚み方向が 1.2 倍、面内方向が 1.4 倍熱伝導率が向上した。よって PINF-II を複合体に添加することで熱伝導性を向上できることがわかった。

**Table 2** Thermal conductivity of blank films<sup>1)</sup> and PINF-II composite films<sup>2)</sup>

|                         |           | Density<br>( $\text{kg/m}^3$ ) | Specific heat capacity<br>( $\text{J/kg} \cdot \text{K}$ ) | Thermal diffusivity<br>$\times 10^{-7} \text{ (m}^2/\text{s)}$ | Thermal conductivity<br>( $\text{W/m} \cdot \text{K}$ ) |
|-------------------------|-----------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| blank films             | Thickness | 1874                           | 660                                                        | 1.63                                                           | 2.01                                                    |
|                         | In-plane  | 1874                           | 660                                                        | 1.95                                                           | 2.41                                                    |
| PINF-II composite films | Thickness | 1815                           | 696                                                        | 1.94                                                           | 2.45                                                    |
|                         | In-plane  | 1815                           | 696                                                        | 2.75                                                           | 3.47                                                    |

1) blank films; polyimide resin : aluminum nitride = 20 : 80 weight ratio.

2) PINF-II composite films; polyimide resin : aluminum nitride : PINF-II = 20 : 80 : 0.5 weight ratio.

## 4. 結論

- 溶液結晶化を利用した PBONF 作製の知見を応用し、PI/硫酸結晶化溶液から溶液結晶化を行うことで PI 分子鎖が配向をそろえて凝集した直径約 10nm の PINF-I を作製できた。
- PINF-I/水/TBA を凍結乾燥することで、PINF-I が配向をそろえて凝集した直径約 250 nm のネットワーク状態を有する PINF-II を作製できた。
- PINF-II の物性向上を目的として熱処理を行った結果、結晶性の向上が確認できた。
- 熱処理により非晶領域や不安定な結晶領域が熔融再結晶し、分子鎖が繊維の長さ方向に配向した高結晶性の PINF-II が形成したことがわかった。
- 熱処理後 PINF-II の物性評価のため熱処理後 PINF-II を用いて積層マットを作製できたが、フィルム内に空隙が確認され、空隙の影響により積層マットは高い熱伝導率を示さなかったと考えられる。
- 熱処理後 PINF-II を添加した複合体フィルムは、blank フィルムと比較して高い熱伝導率を示したことから、PINF-II と親和性の高い PI 樹脂を母材に用いて、PINF-II を添加し複合体を作製することで、熱伝導率の向上が可能であることがわかった。

## 5. 参考文献

- 1) A. Ghosh, SK. Sen, et al., *RSC Adv.*, **2**, 5900-5926(2012)
- 2) T. Uchida, M. Furukawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27(2)**, 177-180 (2014)