

2021年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

「5G 社会での社会実装を指向した高耐熱性、高熱伝導性ポリイミドナノファイバーの開発」

[岡山大学学術研究院自然科学学域・研究教授] [内田 哲也]

[岡山大学研究推進機構 URA 室・上級 URA] [古谷 浩行]

1. はじめに

ポリイミドは高分子材料の中でも耐熱性、力学的性質等が最高峰に位置する高性能高分子材料として知られており、電気部品分野や、半導体分野、航空宇宙分野等に広く用いられている。しかしながら高性能ゆえに成形性が乏しく、重合後の成形が困難であるため、ポリアミック酸を経由した二段階重合が主に行われている。溶媒に溶けることのできる可溶性ポリイミドも存在するが、可溶性を付与するために分子構造中に規則性を低下させる構造を導入しており、結晶性や物性が低下してしまうことが問題であった。この問題を解決すべく、本研究会の参加企業であるウィンゴーテクノロジー社は独自の方法により、高結晶性の可溶性ポリイミドを開発している。

一方、太さがナノメートルサイズの繊維状物質、いわゆるナノファイバーは、そのサイズや構造を制御することにより、新しい機能や性能を創り出すことが可能である（超比表面積効果、ナノサイズ効果など）。ナノファイバーの製造方法には電界紡糸（エレクトロスピンング）などがある。しかし、これらの方法には特殊な装置や高電圧が必要であり、また、融解しない高分子や有機溶媒に溶解しない高分子は NF 化ができない。筆者らはこれまでに濃硫酸を溶媒とした剛直高分子の結晶化を詳細に検討しており、剛直高分子ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール（PBO）を希薄溶液から急冷結晶化すると太さがナノメートルサイズの繊維状結晶が得られることを見出している。この現象は、高分子鎖が自己組織化により、秩序構造を有する凝集体（結晶）を作り上げるものであり、特殊な装置は必要なく加熱と冷却だけで高結晶性の PBO ナノファイバーを作製する方法を確立した。この種の方法はこれまで検討されておらず、結晶化を利用してナノ材料の構造制御を行う斬新なアイデアであり、独創性、新規性が高い。

また社会的背景を考えると、サイバー空間（仮想空間）とフィジカル空間（現実空間）を高度に融合させたシステムにより、経済発展と社会的課題の解決を両立した人間中心の社会を構築するには、5G などに対応する最先端の電子機器が必要である。電子機器の高性能化とともに問題となるのが部品からの熱の発生である。発生した熱が蓄積されると部品が高温となり、性能の低下や故障をもたらしてしまう。そのため優れた性能を有する放熱材量が求められている。金属や炭素材料を用いた放熱材量が開発されているが絶縁性能を必要とする電子機器への利用は制限がある。前述した高結晶性のポリイミドを用いてナノファイバーが作製できれば絶縁性でありながら高熱伝導性を有するため、前述の諸問題を解決することができる。また、高分子でありながら 400℃以上安定な高耐熱性も有することから、その使用

分野は広い。したがって本研究の成果が実用化できれば文科省、経産省が掲げている「マテリアル革新力強化」に大きく貢献できる。

このような考えの下、本研究では可溶性結晶性ポリイミドを用いて溶液からの結晶化法を用いてナノファイバーを作製することを目的に検討を行った。

2. 概要

筆者らがこれまで行ってきた溶液結晶化を用いたナノファイバー作製の方法を参加企業が独自に開発した可溶性結晶性ポリイミドに適用することで両者の独自性・新規性を融合させ、これまで得られていなかったポリイミドのナノファイバーの作製法を確立した。得られたポリイミドナノファイバーの構造、物性を詳細に検討することで用途探索を行った。得られた知見をもとに作製法の最適化とポリイミドナノファイバーの構造最適化を行い、実用化に向けた基礎的技術を確立した。

3. 研究成果および今後の課題

3.1 実験

ウィンゴーテクノロジー社製の **Fig. 1** に化学構造を示す結晶性 PI の高分子量物(理論平均分子量=60,000)を PI01、低分子量物(理論平均分子量=2,040)を PI04、**Fig. 2** に化学構造を示す結晶性 PI(理論平均分子量=50,000)を PI05 とする。PI04 濃度 0.5wt%、硫酸濃度 75wt%に調製した結晶化溶液を 120°Cに加熱し、PI を完全に溶解させた。25°Cで 2 週間静置し結晶化させた後、液性が中性になるまで遠心分離により溶媒置換を行った。作製した等温結晶化物を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。また、PI01、PI05 を用いて各 PI 濃度 10wt%となるように硫酸(97wt%)を加え、結晶化溶液を調製した。PI を完全に溶解させた後、結晶化溶液を氷浴中でエタノールに滴下した。液性が中性になるまで遠心分離により溶媒置換を行い、作製した急冷結晶化物を TEM を用いて観察した。

3.2 結果と考察

作製した PI04 等温結晶化物の TEM 観察結果を **Fig. 3** および **Fig. 4** に示す。**Fig. 3** に示すひし形の形態と **Fig. 4** に示す細長い棒状の形態が観察された。いずれの結晶からも明瞭なスポット状の反射の電子線回折像が得られた。形態および電子線回折像を詳しく解析した結果、ひし形の形態と細長い棒状の形態は同じ種類の結晶であり、観察方位が異なるだけであることがわかった。また、電子線回折像の面間隔とモノマー単位の長さから結晶単位胞を以下のように推定することができた[$a=0.44$ nm, $b=0.55$ nm, $c=1.28$ nm(分子鎖軸方向), 斜方晶]。この結果をもとに得られた形態と結晶方位の関係を考察した結果を TEM 写真中に矢印で記載した。

作製した PI01 急冷結晶化物の TEM 観察結果を Fig. 5 に示す。繊維状の形態が観察された。また、電子線回折像よりリング状の結晶性反射が得られたことから、結晶性であることがわかった。

作製した PI05 急冷結晶化物の TEM 観察結果を Fig. 6 に示す。

太さ $12 \pm 2 \text{ nm}$ 、長さ $305 \pm 152 \text{ nm}$ の直線状の形態が観察された。また、電子線回折像よりリング状の結晶性反射が得られた。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された。

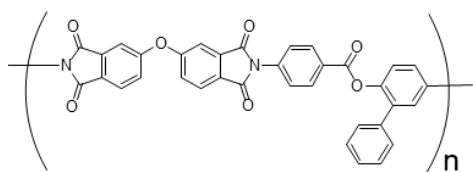


Fig.1 PI01,04 の化学構造

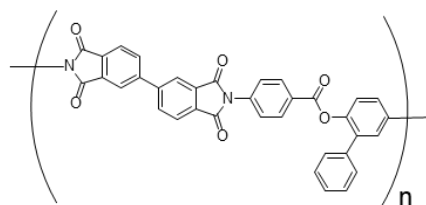


Fig.2 PI05 の化学構造

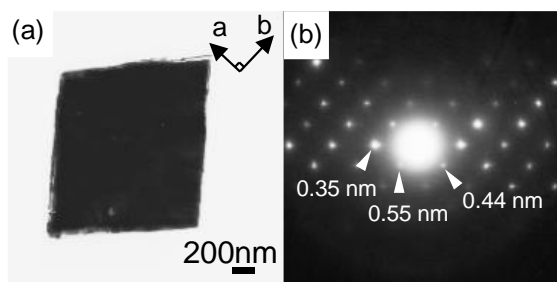


Fig. 3 (a) PI04 等温結晶化物（等温結晶化温度 25°C ）の透過型電子顕微鏡写真 (b) 電子線回折像

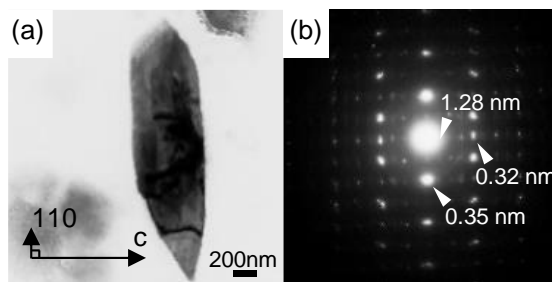


Fig. 4 (a) PI04 等温結晶化物（等温結晶化温度 25°C ）の透過型電子顕微鏡写真 (b) 電子線回折像

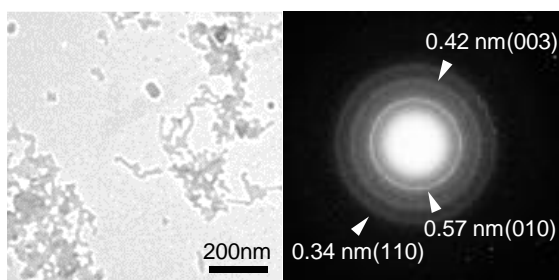


Fig. 5 (a) PI01 等温結晶化物（等温結晶化温度 0°C ）の透過型電子顕微鏡写真 (b) 電子線回折像

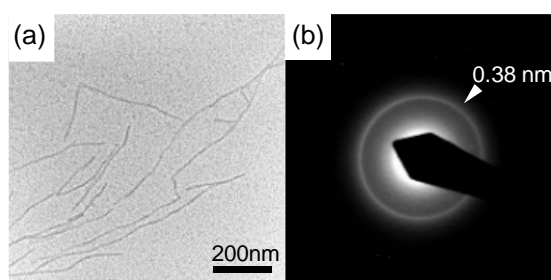


Fig. 6 (a) PI05 等温結晶化物（等温結晶化温度 0°C ）の透過型電子顕微鏡写真 (b) 電子線回折像

3.3 今後の課題

実用化に向けての用途探索検討のために必要なサンプル量を確保するため、スケールアップや連続生産方法を確立する必要がある。

4. おわりに

以上のように、高分子の結晶化を利用して、結晶性ポリイミドのナノファイバーを作製し、その構造と物性の特徴を明らかにしてきた。これらの方法では、自己組織化で構造を形成させるため、特別な装置や高電圧などの特殊な条件を必要としない。したがって実用化にあたっても比較的容易に生産設備を構築できるものと考ええる。また、通常の方法では作製できない構造制御したナノ材料が得られることから、新規高性能ナノ材料の作製法の一つとして有用であると考えられる。

5. 本研究の今後の計画

スケールアップや連続生産方法を構築して実用化へのステップを進めていく予定である。

6. その他

(1) 出願特許

「ポリイミドナノファイバーおよびその製造方法並びに複合材料」

特願 2021-91869, 発明者：内田哲也, 五島敏之, ウィンモーソー

特許権者：岡山大学, ウィンゴーテクノロジー

(2) 投稿論文

「可溶性ポリイミドの希薄溶液からの結晶化」繊維学会年次大会 (2021. 6. 9-11)

「溶液からの結晶化を利用したポリイミドナノファイバーの作製とその結晶形態」

中国地区高分子若手研究会 (2021. 11. 4-5)

「溶液からの結晶化を利用したポリイミドナノファイバーの作製」

繊維学会秋季研究発表会 (2021. 11. 18-19)

(3) 本研究会の参加企業・団体名

ウィンゴーテクノロジー株式会社



この報告書は、競輪の補助により作成しました。

<https://jka-cycle.jp>