

## 38 エンジニアリング・プラスチック系ナノファイバー製造技術の調査研究

中野恵之, 東山幸央, 瀬川芳孝, 有年雅敏

### 1 目 的

エンジニアリング・プラスチック系高分子材料は、耐薬品性や耐摩耗性が強いなどの機能性を有し、工業材料に広く利用されている。本研究では、溶媒に溶け難いエンジニアリング・プラスチックを用いたナノファイバー製造技術に関する調査研究を行った。一般的に、エンジニアリングプラスチックのような高分子材料は、繊維製造工程において内部結晶構造に配向性を有することが知られている。

一方、現在のナノファイバー製造技術は、自己成長法とエレクトロスピニング法が注目されている。自己成長法は、分子を繋げて成長させる方法で、微小な繊維が製造可能であるが高コストである。エレクトロスピニング法は、電気的反発を利用したナノファイバー製造法であり、高分子をナノファイバー化する場合は、溶液に溶かすのが一般的で、溶媒の価格が製造コストに大きく影響する。そのため、水溶性高分子は安価に製造できるが、有機溶媒を用いる場合は高コストとなる。そこで、本研究では、エンジニアリング・プラスチックから配向性の高いナノファイバーを製造する調査研究を実施した。

### 2 調査内容

#### 2.1 配向性高分子材料について

文献調査などから、エンジニアリング・プラスチックで配向性の高いナノファイバー炭素材料の開発に適していると思われるのはポリアミド樹脂であることがわかった。そこで、ポリアミド樹脂に関する研究会を2回開催した。その結果、ポリアミド樹脂は炭化処理するとグラファイト構造になるなど配向性が高いが、一方で溶剤が無く耐熱性も高いため繊維化が難しいことも明らかとなった。このような特徴を生かして、ポリアミド樹脂は様々な工業資材として活用されている(表1参照)。

表1 ポリアミド樹脂の特徴

弾性率	3-7 GPa
破壊強度	200-600 Mpa
伸度	40-90 %
線膨張係数	10-40 ppm/°C
融点	なし
熱分解温度	>500°C
電気特性	高い電気絶縁性

表2にポリアミド樹脂の主な用途を示す。ポリアミド樹脂のナノファイバーの製造技術を開発することによって、新規な工業資材の創出を目指した。

ポリアミド樹脂は、繰り返し単位にイミド結合を含む高分子の総称で、通常は芳香族化合物が直接イミド結合で連結された芳香族ポリアミドを示す。芳香族ポリアミド樹脂は、芳香族と芳香族がイミド結合を介して共役構造を持つため、直線的で強固な分子構造を持ち、かつイミド結合が強い分子間力を持つため、すべての高分子中で最も高い熱的、機械的および化学的性質を有する。その特性を生かして電子回路の絶縁層に利用されている。しかし、このポリアミド樹脂の特徴は、繊維等へ成型する場合に大きな課題となる。そこで本研究では、ポリアミド樹脂を製造する際の間接物質であるポリアミド酸について繊維化し、その後ポリアミド樹脂化を行うことにより課題の解決を試みた。

### 3 実 験

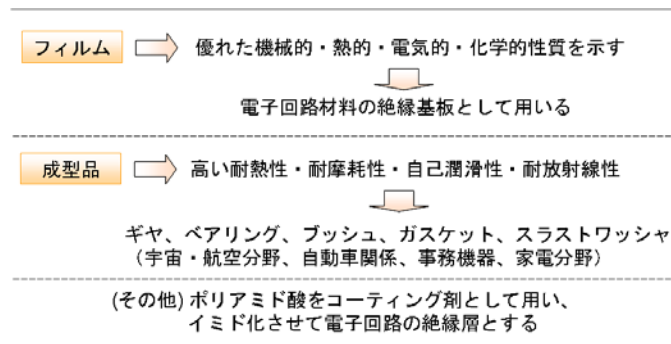
#### 3.1 ポリアミド樹脂

代表的な市販のポリアミド樹脂と熱可塑性ポリアミド樹脂について繊維化試験を行なった。熱可塑性ポリアミド樹脂は、構造が直線的なポリアミドを故意に曲げた構造にすることにより熱に溶解させることが可能になったポリアミド樹脂である。

#### 3.2 ポリアミド酸の合成

市販のポリアミドでは、熱や溶剤では溶けないので、ポリアミド樹脂を加熱処理する前工程の物質であるポリアミド酸を合成して繊維化を試みた。図1にポリアミド樹脂の製造方法を示す。4,4'-ジアミノフェニルエーテル

表2 ポリアミド樹脂の主な用途



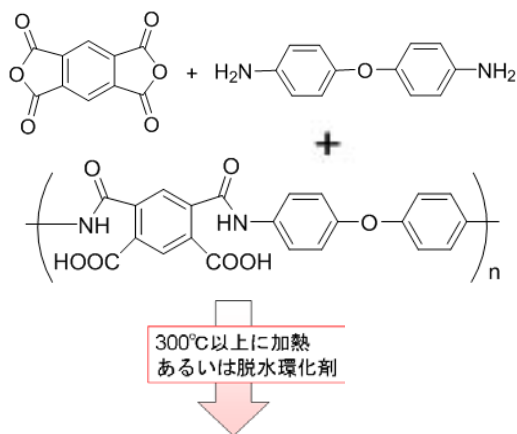


図1 ポリイミド樹脂の製造方法  
(ポリイミド樹脂 (下段) ポリアミド酸 (中段))

を乾燥窒素気流下、室温において乾燥ジメチルホルムアミドに溶解し、その後無水ピロメリット酸を加えてポリアミド酸を合成した。このポリアミド酸を 300°C 以上に加熱するか、脱水環化するとポリイミド樹脂になる。

### 3.3 ポリイミド樹脂およびポリアミド酸の繊維化

図2にポリイミド樹脂の繊維化方法を示す。ポリイミド樹脂を加熱し、溶解させてエレクトロスピンニングした。印加電圧は 25 kV、加熱温度はポリアミド樹脂は 400°C 前後、ポリアミノ酸は 66°C で行った。

## 4 結果と考察

### 4.1 ポリイミド樹脂の繊維化試験

ポリイミド樹脂は、熱や溶剤に溶かすことができず、繊維化することができなかった。熱可塑性ポリイミド樹脂は、直径が数  $\mu\text{m}$  から 10  $\mu\text{m}$  程度の繊維を得ることができた。しかし、製造途中で高分子材料の粘度が上がり連続して製造することが困難であることがわかった。この原因は、熱分析結果から加熱により樹脂がゲル化するためと考えられた。

### 4.2 ポリアミド酸の繊維化試験

ポリイミド樹脂を加熱処理する前工程の物質であるポリアミド酸を合成して繊維化する実験を行なった結果、直径 200nm のポリアミド酸の繊維化に成功した。図3に試作したポリアミド酸繊維の電子顕微鏡写真を示す。直径 200nm 程度のポリアミド酸繊維が得られたが、まだ繊維直径は不均一で、一部に太い繊維も混在していた。今後の課題として、直径の揃ったナノファイバー製造条件を見出す実験が必要であることがわかった。

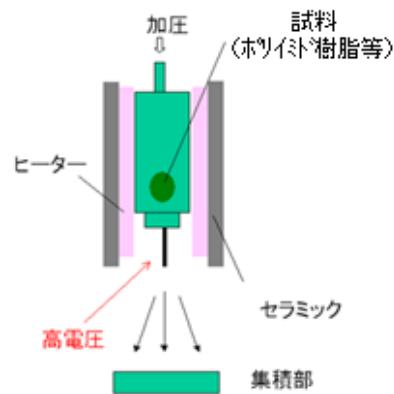


図2 エレクトロスピンニング装置の概略

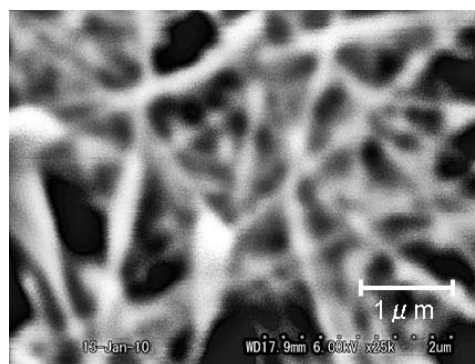


図3 試作したポリアミド酸繊維の電子顕微鏡写真

## 5 結論

工業材料に広く利用されている溶媒に溶け難いエンジニアリング・プラスチック系ナノファイバー製造技術に関する調査研究を行い、以下のことが明らかになった。

- 1) 文献調査などから、エンジニアリング・プラスチックで配向性の高いナノファイバー炭素材料の開発に適しているのはポリイミド樹脂であることがわかった。
- 2) ポリイミド樹脂は、熱や溶剤に溶解せず、本実験範囲では繊維化することができなかった。
- 3) 市販の熱可塑性ポリイミド樹脂では、直径 2  $\mu\text{m}$  程度の繊維化は可能だったが、熱により樹脂がゲル化して連続で繊維化を進めることはできなかった。
- 4) 直径 200nm のポリアミド酸の繊維化に成功した。しかし、繊維直径は不均一で、太い繊維も混在していた。今後の課題として、直径の揃ったナノファイバー製造条件を見出す実験が必要であることがわかった。

(文責 中野恵之)

(校閲 有年雅敏)