

令和 4 年 4 月 25 日現在

機関番号：33910

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15043

研究課題名（和文）ポリイミド複合材料におけるフィラー修飾鎖長の効果および高性能化に関する研究

研究課題名（英文）Studies on the effect of chemical structure of modified filler for high performance polyimide composites

研究代表者

守谷 せいら（森棟せいら）（Morimune-Moriya, Seira）

中部大学・工学部・講師

研究者番号：30748942

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ナノダイヤモンド（ND）存在下でポリイミド（PI）を合成することによりナノ複合材料を作製した。相溶性を高めるため、ND表面の化学修飾により種々の鎖長を有するアルキル基を導入した。各種NDを充てんすることにより、力学物性や熱物性および熱伝導性が大きく増加した。NDの修飾鎖長の増加に伴い、弾性率および熱伝導性が増加する傾向を示した。すなわち、フィラー表面の修飾鎖長を含む化学構造がナノ複合材料中の化学的相互作用のみならず物理的相互作用に大きな影響を与えることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フィラーがポリイミド（PI）中にて高分散する新規複合化手法を開発した。本手法は他材料にも適用可能であり、他材料との複合化に限界が生じていたPI系複合材料に広く普及すると予測できる。また、高分子複合材料において、フィラー表面の化学構造は構造および物性に大きく影響するにも関わらず、これまでフィラーの修飾鎖長と複合材料の構造・物性との関係の詳細を統計的に解析した例はない。本研究によりフィラー表面の修飾鎖長がどのように複合材料の構造・物性に影響するのか詳細を明らかにしたことは、今後の高分子複合材料の設計において非常に有用な指標となる。

研究成果の概要（英文）：Nanodiamond (ND) reinforced polyimide (PI) nanocomposites were prepared by in-situ polymerization. In order to improve the compatibility of PI and ND, alkyl groups with various chain lengths were introduced on the ND surface by chemical modifications. The mechanical properties, thermal resistances and thermal conductivities were increased by the incorporation of NDs. The Young's modulus and the thermal conductivity increased by the increasing of the chain length on ND surface. It was revealed that the chemical interaction and the physical interaction at the interface between ND and PI were largely affected by the chemical structure of the fillers.

研究分野：高分子系複合材料，高分子構造・物性

キーワード：ポリイミド ナノダイヤモンド 高分子系ナノ複合材料 力学物性 熱物性 熱伝導性 補強効果 化学修飾

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

高速化・高集積化に伴う機器内の緻密化により、発熱密度は著しく増加する。特に電気自動車・燃料電池自動車をはじめ次世代を担う機器を支える半導体デバイスや基板などは、部材の高熱伝導化が急務となる。これは、放熱シートの世界市場が2016年と比較して2021年には2倍になるという予測にも表れている【2017年 熱制御・放熱部材市場の現状と新用途展開, 富士経済(2017).】。ポリイミド (PI) は半導体デバイスの絶縁膜や表面保護膜および基板などに用いられる樹脂であるが、熱伝導率が低いため機器の進化へのボトルネックとなっている。これまで高熱伝導性フィラーによるPIの高熱伝導化が試みられてきたが、フィラーの凝集および界面のボイドが原因となり、熱伝導性の向上に成功した例はほとんどない。分散性および界面相互作用を改善するため、化学修飾を施したフィラーを用いた報告も多い。しかしながら、化学修飾による影響の詳細を明らかにしたものはなく、特に修飾鎖長に着目した例はない。フィラー表面の化学構造は複合材料の構造および物性に大きく影響を与えているにも関わらず、PI以外の高分子複合材料においても同様である。

ナノダイヤモンド (ND) はダイヤモンド由来の高弾性率、高熱伝導性、高絶縁性など優れた物性を示す。これまで申請者は、化学修飾などによりさまざまな高分子中にてNDの分散性および界面相互作用を制御する手法を開発し、熱伝導性をはじめとする諸物性の向上に成功した。[1-10] 最近では、未修飾ND存在下でPIの前駆体であるポリアミド酸 (PAA) を合成 (*in-situ* 重合) することによりPI中にてNDが良好に分散し、ごく少量の充てんで諸物性が向上することを見出した。[10,11]

2. 研究の目的

疎水化ND存在下でPIの前駆体であるポリアミド酸 (PAA) を合成する手法である *in-situ* 重合にて複合化することにより、NDがナノ次元で高分散したPI/NDナノ複合材料を合成する。NDに鎖長の異なるアルキル基を導入し、PI中における分散性を高めると同時に良好な界面相互作用を得る条件を明らかにする。疎水化NDの修飾鎖長による複合材料の構造・物性への影響の詳細を明らかにする。PI/NDナノ複合材料における高熱伝導化のメカニズムを解明することにより、従来の問題を克服した新規高熱伝導性PI材料を開発する。

3. 研究の方法

オクタデシルアミン (ODA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$)、デシルアミン (DA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$) およびエチルアミン (EA, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) を用いてNDの表面化学修飾を行った。混酸 (硫酸, 硝酸) にて酸化処理を施したNDを十分に洗い、次いで SOCl_2 を反応させることによりアシル化した。これにEA, DAまたはODAと反応させることによりEA修飾ND (ND-EA), DA修飾ND (ND-DA) またはODA修飾ND (ND-ODA) を作製した。また、比較用サンプルとして未修飾NDも用いた。

PIは不溶不融であることから、PIの前駆体であるポリアミド酸 (PA) と各種NDとの複合化を行った後、イミド化することにより各種PI/NDナノ複合材料を作製した。なお、各種ND存在下でPAを合成する *in-situ* 重合を用いて試料作製を行った。ジメチルアセトアミドに各種NDを加えて超音波照射を施すことにより、各種NDを十分に分散させた。これに3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および *p*-フェニレンジアミンを加えて *in-situ* 重合を行い、PAAと各種NDとの複合体を作製した。各種PAA複合体をフィルム状に成形し、予備乾燥を行った後、加熱処理にてイミド化を行うことにより各種PI/NDナノ複合材料を作製した。なお、各種フィラーの充てん率は0.1 wt%とし、作製したナノ複合材料の厚みはおよそ50 μm とした。

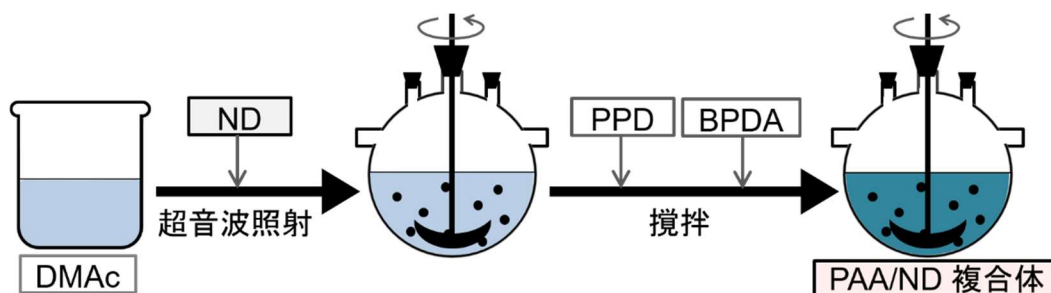


図1 In-situ 重合によるPAA/ND複合体の作製方法

4. 研究成果

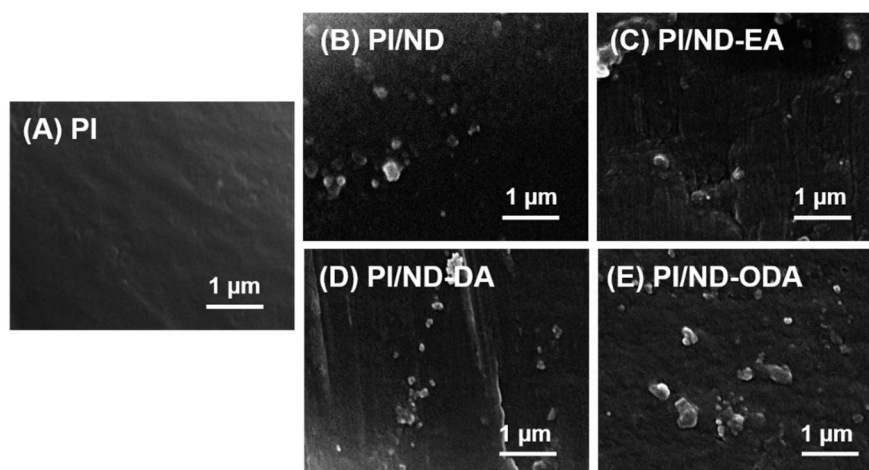


図2 PI および各種 PI/ND ナノ複合材料の断面の SEM 画像。(A) PI, (B) PI/ND, (C) PI/ND-EA, (D) PI/ND-DA および(E) PI/ND-ODA。充てん率は 0.1 wt%。

PI 中にて、未修飾 ND を含む種々の ND は良好に分散している様子を確認した。図 2 には、PI および各種 PI/ND ナノ複合材料の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示した。未修飾 ND と化学修飾 ND の分散性を比較したところ、いずれの材料中にもサイズが 200 nm~300 nm 前後のクラスターが部分的に見られ、化学修飾による分散性への影響はほとんど見られなかった。これは、ND の化学修飾を行う過程で ND が凝集体を形成したため、化学修飾 ND は、仕込み時点でのサイズが未修飾 ND より大きくなったと考えられる。したがって、化学修飾により PI との相溶性は高まったものの、サイズが大きくなってしまったことから、最終的に PI 中にて凝集した未修飾 ND と同様のサイズとなったと推測された。今後は、ND の化学修飾の過程で、生成する凝集体を破碎するビーズミル処理を導入する必要がある。

図 3 には、PI, PI/ND, PI/ND-EA, PI/ND-DA および PI/ND-ODA ナノ複合材料の引張り試験より得られた応力-ひずみ曲線を示した。PI と比較して、各種 ND を充てんしたナノ複合材料の弾性率および強度は大きく増加した。未修飾の ND を充てんしたナノ複合材料では、弾性率が約 1.5 倍となったが、引張強度の増加はわずかであった。一方、化学修飾を施した ND を充てんしたナノ複合材料は、弾性率のみならず引張強度も大きく増加した。一番修飾鎖の長い ND-ODA を充てんしたナノ複合材料が最高弾性率 (7.8 GPa) および最高引張り強度 (208 MPa) が発現した。アルキル鎖を導入したことにより、本来親水性であった ND の表面が疎水化され、PI との良好な相互作用が得られたと考えられる。また、最も修飾鎖の長い ND-ODA が高い弾性率を示したことから、修飾鎖と PI 分子鎖が絡み合い、物理的相互作用が生じたことが示唆された。破断ひずみにおいては、いずれの複合材料も大きな低下がみられなかった。特に、ND-DA および ND-ODA を充てんしたナノ複合材料が比較的高い破断ひずみを保持していた。引張りに応じて修飾鎖と PI 分子鎖との絡み合いが徐々に解け、破断ひずみが保持されたと考えられる。一方、未修飾 ND は PI との相互作用が小さく、界面からの破壊が生じやすかったため、破断ひずみが小さくなったと考えられた。

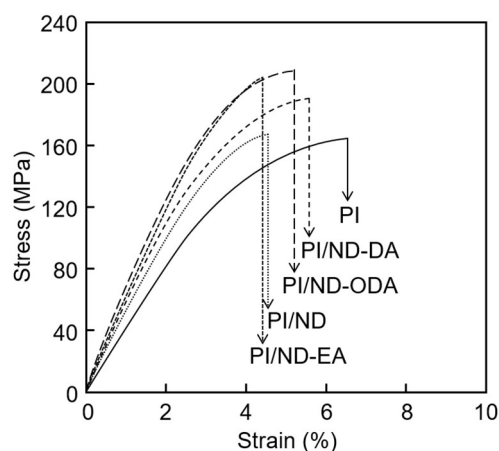


図2 PI および各種 PI/ND ナノ複合材料の応力-ひずみ曲線。

ND は表面にグラフェンライクのアモルファスカーボン有しており、したがって PI との界面にて π - π スタッキングによる化学的相互作用が生じると考えられる。これに加えて、ND 表面の修飾基の化学構造により新たな物理的相互作用が生じ、その力学物性に大きく影響を与えることが明らかとなった。

図 3 には、PI, PI/ND, PI/ND-EA, PI/ND-DA および PI/ND-ODA ナノ複合材料の厚み方向 (out-of-plane) と面内方向 (in-plane) の熱伝導率を示した。一般に、ND のようにアスペクト比の小さい粒子の添加では、パーコレーションが生じにくく、熱伝導率や導電率が増加しにくい。それにも関わらず、各種 PI/ND ナノ複合材料では、わずか 0.1 wt% の充てんにより、熱伝導率は大き

く増加した。厚み方向においては、各種 ND の充てんにより、熱伝導率は2倍以上となった。これは、ND の存在により、ND 近傍の PI の構造(配向や結晶化度)が変化し、熱伝導経路の形成に寄与したためであると考えられる。

以上より、各種 ND を充てんすることで PI の力学物性、熱物性および熱伝導率が大きく増加した。ND 表面の修飾種の化学構造により、PI との界面における化学的相互作用に加えて物理的相互作用が生じ、ナノ複合材料の構造および物性に大きな影響を与えた。すなわち、高分子系ナノ複合材料において、ナノフィラー表面の化学構造が非常に重要な役割を担うことが明らかとなった。

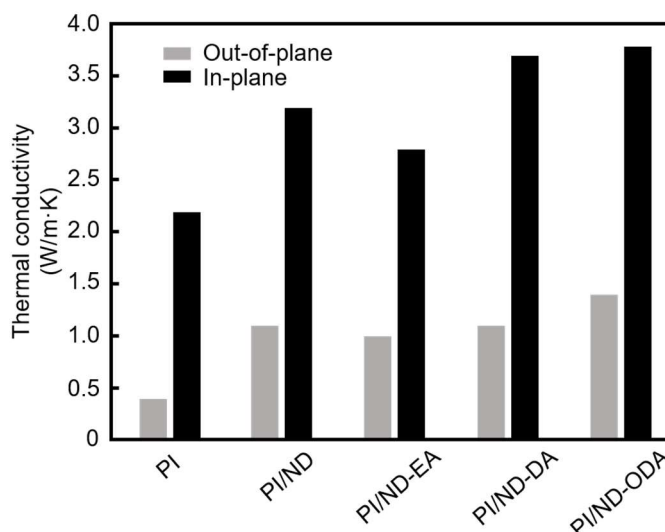


図3 PI および各種 PI/ND ナノ複合材料の熱伝導率。

参考文献

- [1] S. Morimune-Moriya, T. Goto, T. Nishino, Effect of Aspect ratio of Graphene Oxide [2] on Properties of Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites, *Nanocomposites*, 5 (2019) 84–93.
- [3] S. Morimune-Moriya, M. Ariyoshi, T. Goto, T. Nishino, Ultradrawing of Poly (vinyl alcohol)/Graphene Oxide Nanocomposite Fibers toward High Mechanical Performances, *Compos. Sci. Technol.* 152 (2017) 159–164.
- [4] S. Morimune, M. Kotera, T. Nishino, K. Goto, K. Hata, Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites with Nanodiamond. *Macromolecules* 44 (2011) 4415–4421.
- [5] S. Morimune-Moriya, M. Salajkova, Q. Zhou, T. Nishino, L. A. Berglund, Reinforcement Effects from Nanodiamond in Cellulose Nanofibril Films. *Biomacromolecules* 19 (2018) 2423–2431.
- [6] S. Morimune-Moriya, T. Kato, R. Haga, T. Hashimoto, H. Tanahashi, Reinforcement Effects of Nanodiamond on Natural Rubber nanocomposites. *J. Soc. Rubber Sci. Technol., Jpn.* 92 (2019) 235–241.
- [7] S. Morimune-Moriya, S. Yada, N. Kuroki, S. Ito, T. Hashimoto, T. Nishino, Strong Reinforcement effects of Nanodiamond on Mechanical and Thermal Properties of Polyamide 66. *Comp. Sci. Technol.* 199 (2020) 108356.
- [8] S. Morimune-Moriya, T. Nishino, Strong, Tough, Transparent and Highly Heat-resistant Acrylic Glass Based on Nanodiamond. *Polymer* 222 (2021) 123661.
- [9] S. Morimune-Moriya, T. Hashimoto, R. Haga, H. Tanahashi, Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Nanodiamond Reinforced Low Density Polyethylene Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 50929.
- [10] S. Morimune-Moriya, K. Obara, M. Fuseya, M. Katanosaka, Development and Characterization of Strong, Heat-Resistant and Thermally Conductive Polyimide/Nanodiamond Nanocomposites. *Polymer* 230 (2021) 124098.
- [11] S. Morimune-Moriya *et. al.*, 18th European Conference on Composite Materials, 2018.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Morimune-Moriya Seira, Obara Keiya, Fuseya Marika, Katanosaka Masashi	4. 巻 230
2. 論文標題 Development and characterization of strong, heat-resistant and thermally conductive polyimide/nanodiamond nanocomposites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124098 ~ 124098
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2021.124098	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 守谷（森棟）せいら，小原慶也
2. 発表標題 化学修飾ナノダイヤモンドを充てんしたポリイミドナノ複合材料の構造と物性 Structure and properties of polyimide nanocomposite reinforced with chemically modified nanodiamond
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 守谷（森棟）せいら 小原慶也
2. 発表標題 種々のナノダイヤモンドを充てんしたポリイミドナノ複合材料 Polyimide nanocomposite reinforced with various nanodiamond
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 守谷せいら，永谷優亮
2. 発表標題 酸化グラフェンによるポリイミドの補強
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Seira Morimune-Moriya, Sayumi Yada, Nanako Kuroki, Satoshi Ito
2. 発表標題 Chemical and Physical Effect of Nanocarbons on Polymer Nanocomposites
3. 学会等名 7th International Conference on Mechanical Structures and Smart Materials ICSSM (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関