

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月1日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560721

研究課題名（和文） ナノ粒子高密度集積化ポリマーナノコンポジットのモルフォロジーと機能性に関する研究

研究課題名（英文） Study on morphology and functionality of nanoparticle highly filled composite nanofibers

研究代表者

小滝 雅也 (KOTAKI MASAYA)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：00282244

研究成果の概要（和文）：

本研究では、エレクトロスピンニング法を用いてナノ粒子高充填ナノファイバー集合体を作製し、それをポリマーと複合化することにより、ナノ粒子高密度集積化ポリマーナノコンポジットを得た。ナノ粒子高充填ナノファイバーにおけるナノ粒子分散モルフォロジーと電気・熱伝導特性の関係を検討した上で、最終目標である「ナノ粒子高密度集積化ポリマーナノコンポジット」のナノ粒子分散モルフォロジーと電気・熱伝導特性の関係を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the following materials and the methodologies to fabricate them were developed: (1) nanoparticle highly loaded composite “nanofibers” and (2) nanoparticle preferentially dispersed “nanocomposites” fabricated via composite nanofibers. In addition, relationship between morphology and thermal conductivity of the nanocomposites were investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：高分子・複合材料、ナノ材料

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ナノ材料、ナノチューブ・フラーレン、複合材料・物性、ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

電気・熱伝導性材料の開発にナノ粒子をポリマー中に分散させる方法が用いられている。ここで、電気・熱伝導特性の発現には、ナノ粒子の分散構造の制御が最も重要な技術の一つである。ナノ粒子分散構造制御には、

(1)ナノ粒子の表面改質、(2)せん断力、(3)電場・磁場・超音波などの外場の利用が試みられている。これらは、ナノ粒子同士の凝集を最小限とし、ナノ粒子の均一分散を得るためのアプローチである。限界はあるものの、ナノ粒子充填量の増加により電気・熱伝導特性の向上が確認されている。しかしながら、

経済的（コスト低減）および力学的特性維持の観点から、より低いナノ粒子充填量で目的の電気・熱伝導特性を得ることが望まれている。そのためには、ナノ粒子の均一分散構造ではなく、効果的な伝導パス、すなわちナノ粒子のネットワーク構造を形成することが必要となる。これを達成するために、ポリマーブレンド／ハイブリッド技術が用いられる。すなわち、連続相を有する多相系材料において、ナノ粒子を一方の連続相にのみ選択的に分散させる方法である。

2. 研究の目的

本研究では、優れた熱・電気伝導性ポリマー材料を達成するために、エレクトロスピンニング法を用いてナノ粒子の分散構造を高度に制御し、導電性ナノ粒子がネットワーク状に高密度に集積化されたポリマーナノコンポジットの作製を試みる。本研究の具体的な目的は、以下の通りである。

- ① ナノ粒子をナノファイバー軸方向に配列させるために必要な、ナノ粒子表面特性および成形因子を明らかにする。
- ② ナノ粒子充填ナノファイバーをポリマー中に分散させるために必要な、ナノファイバー表面特性およびコンポジット成形因子を明らかにする。
- ③ ナノ粒子分散モルフォロジーと熱・電気伝導性の関係を明らかにする。

3. 研究の方法

① ナノ粒子高充填ナノファイバーの作製・特性評価

ナノ粒子をコア部に高充填化させた芯鞘型ナノファイバーを作製する。これを達成するために同軸異径スピナレットを用いる。芯材にナノ粒子を高充填化し、ポリマー（鞘材）でナノ粒子高充填ファイバー（芯材）を覆った芯鞘構造のナノファイバーを作製する。導電性ナノ粒子としてカーボンナノチューブ（CNT）、銀粒子およびアルミナ粒子を用いる。ポリマーには、ポリアミド66（PA66）およびエポキシ樹脂を用いる。ナノ粒子の分散モルフォロジーの観察には、主に透過型電子顕微鏡（TEM）を用いる。ナノファイバー1本の熱・電気伝導性評価の手法は、すでに確立している。この手法を用いて、ナノ粒子高充填ナノファイバーの特性を評価する。

② ナノ粒子高密度集積化複合体の作製

芯鞘構造を有するナノ粒子高充填ナノファイバーの一軸／多軸配向集合体とエポキシ樹脂の複合体を作製する。ナノ粒子が高密度にネットワーク状に集積化された複合体

を作製することが目的である。回転ディスクコレクターを用いることにより、一軸／多軸配向ナノファイバー集合体を作製した。

③ ナノ粒子高密度集積化複合体のモルフォロジー・特性評価

ナノ粒子高密度集積化複合体のナノ粒子分散モルフォロジーと伝導特性の関係を明らかにし、さらなる高性能化のためのモルフォロジー制御技術を検討する。ナノ粒子の分散モルフォロジーの観察には、主に透過型電子顕微鏡（TEM）を用いる。ナノ粒子高密度集積化複合体の電気特性評価は、標準化されたASTM法により行った。

4. 研究成果

① ナノ粒子高充填ナノファイバーの作製・特性評価

同軸異径スピナレットを用いたエレクトロスピンニング法により、ナノ粒子をコア部に高充填化させた芯鞘型ナノファイバーを作製する技術を確立した。伝導性ナノ粒子としてカーボンナノチューブ（CNT）、銀粒子およびアルミナ粒子を用いた。母材として、ポリアミド66（PA66）およびポリアクリロニトリル（PAN）/シランアルコキシド・ブレンドを用いた。ナノ粒子がコア部に高密度に集積化したモルフォロジーを得るためには、（1）溶液押出速度および（2）芯材溶液と鞘材溶液の相溶性の制御が重要であることを見出し、その最適条件を明らかにした。ナノ粒子の分散モルフォロジーの観察には、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた。得られたナノ粒子高充填ナノファイバーの力学試験を行い、コア部に高密度にナノ粒子を集積化した芯鞘構造を形成することにより、ナノ粒子高充填化にともなう引張強度低下を抑制できることを示した。すなわち、ナノ粒子充填ナノファイバーの複合化に必要な要素技術が確立できた。

② ナノ粒子高密度集積化複合体の作製

「ナノ粒子高充填ナノファイバー集合体」にエポキシ樹脂を含浸させ、複合体を作製する手法を検討した。ナノファイバー集合体には繊維-繊維間に数ミクロンの空隙が存在するため、複合体成形時には多数のボイドが発生することが問題であったが、ボイド発生を抑制するための成形手法を確立した。これより、本研究で創製を目指す「ナノ粒子高密度集積化ポリマーナノコンポジット」作製のための要素技術（①ナノ粒子高充填ナノファイバー集合体作製技術、②ナノファイバー基複合成形体作製技術）が確立できた。

アルミナ粒子充填複合成形体を作製し、ナ

ノ粒子充填量と熱拡散率を測定した。低ナノ粒子充填量 (6wt%) において熱拡散率 $1.7 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ を示し、ナノ粒子ネットワーク構造が形成されていることが示唆された。ただし、目標の熱拡散率を達成するには、ナノ粒子のさらなる高密度集積化が必要であることが明らかとなった。

③ ナノ粒子高密度集積化複合体のモルフォロジー・特性評価

本研究において確立した「ナノ粒子高密度集積化ポリマーナノコンポジット」作製のための要素技術 (①ナノ粒子高充填ナノファイバー集合作製技術、②ナノファイバー基複合成形体作製技術) により、ナノ粒子分散モルフォロジーを高度に制御したナノコンポジットの創製が可能となった。アルミナ粒子充填複合成形体の熱拡散率 $1.7 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ を如何に向上できるかに取り組んだ。具体的には、①マイナス電源を用いたナノファイバーの高密度化、②回転ディスクコレクターを用いたナノファイバーの配向化により、さらなるナノ粒子の高密度集積化を目指した。その結果、熱拡散率を約 $2.0 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ にまで増加させることに成功した。これにより、ナノ粒子を高密度に集積化したポリマーナノコンポジットの創製技術を確立したばかりでなく、それにより、限られたナノ粒子充填量により高い熱拡散率を達成できることを実証した。本研究において得られた成果は、熱伝導性のみならず、電気伝導性、機械的特性など、ナノ粒子の分散性に依存するあらゆる物性に対して有効なナノコンポジットに関する知見であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① W. Rungswang, M. Kotaki, T. Shimojima, G. Kimura, S. Sakurai, S. Chirachanchai, Directing Thermoplastic Elastomer Microdomain Parallel to Fiber Axis: A Model Case of SEBS with Benzoxazine through π - π Stacking, *Macromolecules*, 44(2011), 9276-9285, 2011. (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

- ① Y. Ikeda, X. Zhang, K. K. H. Chan, C. Tsai, S. Wong, M. Kotaki, Effect of Plasma Treatment on Structure and Properties of Electrospun Poly-L-Lactic Acid Nanofibers, The 40th Textile Research Symposium at Kyoto, Kyoto Terra, 2011.08. 26.
② K. H. K. Chan, R. Nakagawa, M. Kotaki,

Coaxial Electrospinning as A Technique to Produce Composite Nanofibers With Improved Mechanical, The 40th Textile Research Symposium at Kyoto, Kyoto Terra, 2011.08. 26.

- ③ M. Kotaki, Morphology and Properties of Electrospun Composite Nanofibers, the 6th Biennial International Conference on Materials for Advanced Technologies(ICMAT2011), Suntec, Singapore, 2011. 06. 27.
④ M. Kotaki, Electrospun conducting polymer nanofibers for solar cells, International Symposium on Advanced Materials for Energy Sectors and Greener Environment, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan, China, 2011. 05. 31.
⑤ H. Ito, Y. Hanamura, K. K. H. Chan, M. Kotaki, Structure and Morphology of Nylon 6 Fibers Produced by Nozzle-Less Electrospinning, Annual Technical Conference on Society of Plastic Engineers, Hynes Convention Center and Boston Marriott Copley Center Hotel, Boston, USA, 2011. 05. 03.
⑥ K. H. K. Chan, M. Kotaki, Structure and Properties of Electrospun Polymer Nanofibers, Vancouver Convention & Exposition Centre, Vancouver, Canada, ASME2010, 2010. 11. 15.
⑦ Z. Xiwen, C. K. H. Kent, M. Kotaki, Structure and properties of electrospun biodegradable polymer nanofibers, Electorspin 2010, Langham Hotel, Melbourne Australia, 2010. 01. 28.
⑧ K. H. K. Chan, R. Nakagawa, M. Kotaki, Morphology and Properties of Electrospun Composite Nanofibers, SAMPE ASIA 2010, Kuala Lumpur Convention Center, Kuala Lumpur, Malaysia, 2010. 01. 19.
⑨ K. H. Chan, S. Y. Wong, W. C. Tiju, X. Li, Y. Z. Zhang, P. C. Lim, C. T. Lim, M. Kotaki, C. B. He, Structure and Properties of Electrospun Poly [(R) -3- Hydroxyvalerate] -co-(R) -3- Hydroxyvalerate] (PHBV) and Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT) Composite Fibers, The 10th Asian Textile Conference, 信州大学、長野県、2009. 09. 08.
⑩ R. Nakagawa, Y. Ono, M. Kotaki, Morphology and Properties of Conductive Nanoparticle-based Electrospun Nanofibers, The 10th Asian Textile Conference, 信州大学、長野県、2009. 09. 08.
⑪ 仲川亮平、小野泰治、小滝雅也、粒子充填ナノファイバーのモルフォロジーと引張特性, 第 17 回複合材料シンポジウム, 京都工芸繊維大学、京都市、2009. 04. 23.

[図書] (計 1 件)

- ① 小滝 雅也 他、ナノファイバーの実用
化技術と用途展開の最前線、株式会社シ
ーエムシー出版、2012. 6、226

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小滝 雅也 (KOTAKI MASAYA)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教
授

研究者番号：00282244

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：