

## 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5月10日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350127

研究課題名（和文） 高性能高分子ナノファイバーネットワーク構造体のビルトアップ型調製法の確立

研究課題名（英文） Built-up synthesis of nanofiber networks of high-performance polymers

研究代表者

木村 邦生 (KIMURA KUNIO)

岡山大学・大学院環境学研究科・教授

研究者番号：40274013

研究成果の概要（和文）：剛直高分子は高性能・高機能性材料として期待されるが、その剛直構造ゆえに成型加工が困難である。重合誘起オリゴマー相分離を利用した高性能芳香族高分子ナノファイバーネットワーク構造体のビルトアップ型調製法を検討し、ポリエステル、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ならびにポリエーテルケトンのネットワーク構造体の調製に成功した。更には、ポリエステルイミドのらせん状リボン結晶、ポリアゾメチンや完全ラダー型高分子であるポリベンズイミダゾピロロンナノファイバーの調製にも成功した。

研究成果の概要（英文）：Rigid-rod aromatic polymers are expected to possess many excellent properties. However, many of them do not exhibit processability such as solubility and fusibility because of their rigid-rod structure and they had been given up to use as materials. We examined the reaction-induced phase separation during polymerization in order to overcome the antagonistic problem between the high performance and the less processability. The network structures of polyester, polyimides, polybenzimidazoles and poly(ether ketone) were successfully prepared. And further, helical ribbon of poly(ester-imide) and nanofibers of polyazomethine and polyimidazopyrrolone which is a perfect ladder polymer were also obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	9,800,000	2,940,000	12,740,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子繊維材料

キーワード：(1) ナノファイバー, (2) 高性能高分子, (3) ポリイミド, (4) ポリベンズイミダゾール, (5) 重合相分離, (6) 結晶化, (7) 二液相分離, (8) らせん構造

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

### 1. 研究開始当初の背景

ナノオーダーの繊維状高分子構造体は、その内部や表面の構造や配列を制御することによって新しい機能や性能を創り出すことができ、多くの産業分野で期待されている。過酷環境下での利用やナノテクノロジーへの要求から、更なる高性能化・高機能化が希求されており、機械的特性、耐熱性や耐薬品性に優れた芳香族系高分子のナノファイバー調製が試みられている。高分子ナノファイバーの製造方法としては、自己組織再生誘導法、自己組織化法、変形誘導法、ならびにナノ紡糸の4つの方法に大別されるが、これらの製造方法は可溶性高分子にしか適用できず、成形加工性に乏しい高性能芳香族高分子ナノファイバーを調製することは困難である。

申請者らは、芳香族高分子の高次構造形成を利用した材料化研究を行ってきた。そして、重合誘起型オリゴマー相分離を利用する重合相変化法を用いることで、芳香族ポリエステルナノウイスキーや芳香族ポリイミドナノリボン、さらには、それらの微粒子が調製できることを見出した。この高次構造形成法は、オリゴマーの相分離を利用するために高分子の不溶不融性は全く問題とならない。最近になって、二液相分離と結晶化を組み合わせることによって、ポリ(*p*-オキシベンゾイル)(POB)において、ナノサイズの繊維状結晶が微粒子で三次元的に繋がったナノファイバーネットワーク構造体が調製できることを見出した。更には、ポリベンゾイミダゾール(PBI)においても、重合過程でのオリゴマー結晶化を利用することによってナノファイバーからなる三次元ネットワーク構造体が調製できる可能性を見出している。

### 2. 研究の目的

本研究では、可能性を見出している上記2種類の調製法を深化拡大し、高性能高分子ナノファイバー構造体のビルトアップ型調製法を確立するために、以下の5点について取り組む。

- (1) POB、PBI系ナノファイバー、ならびにそのネットワーク構造体の調製条件の探索と詳細な生成機構の解明
- (2) 生成機構に基づいた構造体の三次元パラメーター（網目間距離、網目密度、ファイバー径、比表面積など）制御技術の確立
- (3) ポリイミドへの展開
- (4) 機能性構造体の調製（ブロックやグラフト共重合化による機能分割）
- (5) 新規用途探索（キャパシター、高性能フィルターなど）

### 3. 研究の方法

重合二相分離法と板状結晶細化法を調製法の軸とし、平成21年度は既に予備的な結果を得ているPOBとPBIについて生成機構を高分子合成のみではなく、相分離や固体構造論など多角的に検討し、構造体パラメーターを制御し、ナノファイバー調製技術を確立する。平成22年以降は、平成21年度に獲得した技術に沿って、ポリイミドなどの他種高分子へと技術を拡大すると同時に、ブロック共重合体などの組成制御技術との融合により技術を体系化する。更には、本調製技術により新規性能を有するナノ材料を創製する。

具体的な研究計画・方法を以下に示す。

- (1) POB ナノファイバーネットワーク調製条件の探索

- ① *p*-アセトキシ安息香酸(ABA) の共重合系における調製条件の検討
- ② 共重合成分の化学構造と生成物構造との関係解明

- ③重合条件（溶媒、濃度、温度）と生成物構造との関係解明
- ④ネットワーク構造形成機構の詳細の解明
- (2)POB ネットワークの網目間距離とファイバー径の制御
  - ①重合時に重合温度を下げる self-seeding 法を用いた微粒子径と網目間距離との関係把握
  - ②球状液滴の固化速度制御によるファイバー径の制御
- (3)PBI ナノファイバーネットワーク構造の生成条件の探索
  - ①ネットワーク構造体を与える構造条件の探索
  - ②PBI 構造と最適な反応系（直接脱水重合、または脱フェノール重合）の最適化
  - ③重合系を用いたネットワーク構造形成重合条件の最適化
- (4)PBI ネットワークの網目間距離とファイバー径の制御
  - ①重合条件最適化の検討時に、三次元的なパラメーターに及ぼす重合条件の効果の把握
  - ②重合時に重合温度を下げる self-seeding 法などによる束状結晶のサイズの制御
- (5)ポリイミドへの展開
  - ①上記成果を踏まえたポリイミドネットワーク構造体の調製
- (6)機能性構造体の調製（グロックやグラフト共重合化による機能分割）
  - ①新規機能発現を志向した共重合体ネットワーク構造体の調製、ならびに、ファイバー部分と網目部位とでポリマー構造や組成が異なるネットワーク構造体の調製
- (7)用途探索（キャパシター、高性能フィルターなど）
  - ①形態とポリマー種の特徴に沿った用途

探索

#### 4. 研究成果

本研究で得られた成果を以下にまとめる。

##### (1) POB ナノファイバーネットワーク調製条件の検討

①ABAと3,5-ジアセトキシ安息香酸をジベンジルトルエン混合物中高温下で脱酢酸重合することにより、直径約1 $\mu$ mの針状結晶が球状微粒子を介して三次元的に繋がったネットワーク構造体を調製することができた。さらに、その生成機構を明らかにした。

②オリゴマー析出時の過飽和度を可変パラメーターとして、不織布の平均網目結合点間距離を2 $\mu$ m~6 $\mu$ mの範囲で制御することに成功した。さらに、320 $^{\circ}$ Cで重合することにより直径100nmのナノファイバーから成る不織布を得ることができた。

これらの成果は、不溶不融性である高分子においても不織布的な構造体が調製できることを初めて示すことができ、ネットワーク構造の構造制御技術を確立できた。新しい紡糸繊維製造技術として評価されている。

##### (2)ポリベンズイミダゾールナノファイバーネットワーク構造の調製

①フェニル3,4-ジアミノベンゾエートを用いて重合を行った結果、重合濃度0.5-3.0%において、直径約40-50nm程度のポリ(2,5-ベンズイミダゾール)(PBI)ナノファイバーが三次元的につながった繊維状集合体が調製できた。ナノファイバーは高結晶性であり、優れた耐熱性を示した。

②2-(1,4-カルボフェノキシフェニル)-5,6-ジアミノベンズイミダゾールを用いて芳香族溶媒中高温で重合すると、分子鎖が長さ方向に配向した幅30-110nmのポリ[2,6-(1,4-フェニレンビベンズイミダゾール)]ナノファイバーネットワーク構造体が調製できた。

③ポリ[2,2'-(2,6-ナフタレン)-5,5'-ビベンズイミダゾール]において直径 25~90 nm のナノファイバーネットワーク構造体が生成することを見出した。

これらの成果により、ポリベンズイミダゾールナノファイバーの燃料電池用白金触媒担持媒体としての利用が検討されている。

#### (3)ポリイミドネットワーク構造体の調製

①N-(4'-アミノフェニル)-4-カルボキシ-5-アルコキシカルボニルフタルイミドを重合すると高結晶性のポリ(p-フェニレンテレフタルイミド)針状結晶が生成することを見出した。針状結晶の長さは、0.7-1.8 $\mu\text{m}$  で制御でき、幅は 110nm、厚さは 20nm であった。分子鎖は針状結晶の長さ方向に配向しており、高耐熱性を示した。

②ポリ [4-(1,4-フェニレン)オキシフタルイミド] について、分子鎖が長さ方向と垂直に配向している直径 250nm、長さは 15 $\mu\text{m}$  以上のナノファイバーが得られた。

これらの成果は、電極材料の前駆体材料として研究がすすめられ、高性能炭素電極材料の開発へと展開されている。

#### (4)ポリエステルイミドの高次構造形成

①N-(4-カルボキシフェニル)-4-アセトキシフタルイミド(CAP)を高温度で重合すると、らせん状の繊維状結晶が生成することを見出した。らせんピッチは重合温度に依存しており、重合温度が高くなるにつれてピッチが増大し、330°C では 1291nm になった。分子鎖はらせん状結晶の長さ方向に配向しており、高結晶性であることが分かった。

②CAP と ABA の共重合において、ABA の添加時期や添加量を調整することによって、らせん状形態と非らせん状形態をブロック的に制御することができた。

これらの成果は、アキラルナ高分子のらせん状リボンの最初の合成例であり、注目され

ている。また、らせん-非らせん形態の制御技術も開発でき、新しい形態ブロック付与技術である。

#### (5)ポリアゾメチンエステルナノファイバーの調製

アゾメチン結合を内包した自己縮合型アセトキシカルボン酸を用いて重合を行うと、幅 50nm から 1 $\mu\text{m}$  の高結晶性ポリアゾメチンエステルのフィブリル状結晶が得られた。

#### (6)ポリエーテルケトンナノファイバーの調製

芳香族求核置換反応によって、長さ 1.4  $\mu\text{m}$ 、幅 300 nm の高結晶性のポリエーテルケトン紡錘型結晶やそれらが連結したナノファイバーネットワーク構造体が調製できた。芳香族求核置換反応を用いたナノファイバー調製の最初の例である。

#### (7)ポリベンズイミダゾピロロンナノファイバーの調製

N,N'-ジ(2-ピリジル)ピロメリットイミド)とテトラミンの仕込み比率を最適化することによって、長さ 0.6 $\mu\text{m}$ 、幅 0.1  $\mu\text{m}$  の完全ラダー型高分子であるポリイミダゾピロロンナノファイバーを調製することができた。不溶不融性完全ラダー型高分子の材料化は初めての例であり、究極的高性能高分子材料と言える。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

1. Masahiro Kihara, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Preparation of poly(2-oxy-6-naphthoyl) and copolymers using reaction-induced phase separation during direct polymerization in the presence of boronic anhydride, Polymer Chemistry, 査読有, Vol. 2, No. 5, 2011, pp.1195-1202, 2011
2. Masahiro Kihara, Shin-ichiro Kohama, Shota

- Umezono, Kanji Wakabayashi, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Preparation of Poly(*p*-oxybenzoyl) Crystals using Direct Polymerization of *p*-Hydroxybenzoic Acid in the Presence of Boronic Anhydrides, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 査読有, Vol. 49, 2011, pp.1088-1096
3. Kanji Wakabayashi, Tetsuya Uchida, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Micro-flowers of Poly(*p*-phenylene pyromellitimide) Crystals, Polymer, 査読有, Vol. 52, No. 3, 2011, pp.837-843
4. Jin Gong, Tetsuya Uchida, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Morphology Control of Various Aromatic Polyimidozoles - Preparation of Nanofibers -, Journal of Applied Polymer Science, 査読有, Vol. 12, No. 5, 2011, pp.2851-2860
5. Kanji Wakabayashi, Tetsuya Uchida, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Preparation of Poly(*p*-phenylene pyromellitimide) Microspheres with Rugged Surface Using Crystallization during Isothermal Polymerization, Macromolecular Chemistry and Physics, 査読有, Vol. 212, No. 2, 2011, pp.159-167
6. Jin Gong, Yasuhide Yakushi, Tetsuya Uchida, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, One-pot Preparation of Aromatic Poly(azomethine ester) Fibrillar Crystals Using Reaction-induced Crystallization, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 査読有, Vol. 49, No. 1, 2011, pp.127-137
7. Jin Gong, Tetsuya Uchida, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Poly[2,6-(1,4-phenylene)-benzobisimidazole] Nanofiber Networks, Macromolecular Chemistry and Physics, 査読有, Vol. 211, 2010, pp.2226-2232
8. Kazuya Kimura, Jin Gong, Shin-ichiro Kohama, Shinichi Yamazaki, Tetsuya Uchida, Kunio Kimura, Poly(2,5-benzimidazole) Nanofibers prepared by Reaction-induced Phase Separation, Polym. J. 査読有, Vol. 42, No. 5, 2010, pp.375-382
9. Kunio Kimura, Kazufumi Kobashi, Haruki Yasuda, Kentaro Kobayashi, Tetsuya Uchida, Shinichi Yamazaki, Direct Synthesis of Aromatic Polyamides by Using Reaction-induced Crystallization, Macromolecules, 査読有, Vol. 42, No. 16, 2009, pp.6128-6135
- ②学会発表、  
〔図書〕(計2件)
- 1.高分子の合成(下)開環重合・重縮合・配位重合, 木村邦生, 上田充, 他共著, 講談社, 2010, 575-579, 686-694, 695-702, 703-730
2. 新訂「最新ポリイミドー基礎と応用ー」日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, 木村邦生, 横田力男, 他共著, 2010, 150-169, 2010
- 〔学会発表〕(計46件)
- Kunio Kimura, Shinichi Yamazaki, Tetsuya Uchida, Preparation of High-performance Nanofibers without Spinning, 6<sup>th</sup> International Conference on Advanced Fiber / Textile Materials 2011, Dec. 9, 2011, Ueda, Japan
  - Kunio Kimura, Preparation of polybenzimidazole nanofibers, 11th Asian Textile Conference (ATC-11), 11/3, 2011, Daegu, Korea
  - Takuya Ohnishi, Miki Nakagawa, Tetsuya Uchida, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Preparation of Helical Poly(ester-imide) Fibers by Crystallization during Polymerization, 11th Asian Textile Conference (ATC-11), 11/2, 2011, Daegu, Korea
  - K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, Micro-flowers of Poly(*p*-phenylene pyromellitimide) Crystals, Frontiers in Polymer

Science, 30 May 2011, Centre de Congrès, Lyon, France

• J. Gong, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, Nanofiber networks of aromatic polybenzimidazole, (T4 - OP106), EUROPEAN POLYMER CONGRESS EPF2011, June 28, 2011, Granada, Spain

• M. Kihara, S. Kohama, S. Umezono, K. Wakabayashi, S. Yamazaki, K. Kimura, Morphology control of poly(p-oxybenzoyl) crystals using direct polymerization of p-hydroxybenzoic acid in the presence of boronic anhydrides, (T4-324), EUROPEAN POLYMER CONGRESS EPF2011, June 26 - July 1, 2011, Granada, Spain

• 木村邦生, 重合相変化を利用した高性能高分子の構造制御ーポリイミドナノファイバーの調製ー, ナノ粒子/ナノファイバーの自己組織化を活用した機能性複合材料に関する研究会, 2011年3月4日

• 木村邦生, 芳香族高分子の高次構造制御, 第60回高分子学会年次大会, 2011年5月27日

• Miki NAKAGAWA, Kanji WAKABAYASHI, Yuko MAKI, Tetsuya UCHIDA, Shinichi YAMAZAKI, Kunio KIMURA, Preparation of Helical Crystal of Poly(ester imide) by using Crystallization during Polymerization, Polycondensation 2010, Sep. 7, 2010, pp. 81-82, pp. 139-140, Rolduc Abbey, The Netherlands

• Kanji WAKABAYASHI, Takashi SAWAI, Tetsuya UCHIDA, Shinichi YAMAZAKI, Kunio KIMURA, Preparation of Poly(p-phenylene pyromelliteimide) Needle Crystal, Polycondensation 2010, Sep. 6-7, 2010, Rolduc Abbey, The Netherlands

• Toshimitsu Ichimori, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Composition Control of Aromatic Copolyester by means of Controlling Shear Flow,

The 9th of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, pp. 254-261, Oct. 22, 2010, Suzhou, China

• 木村邦生, 芳香族高分子の高次構造制御, 第10回関西若手高分子セミナー, 2010年11月5日

• Kanji Wakabayashi, Tetsuya Uchida, Shinichi Yamazaki, Kunio Kimura, Preparation of Poly(p-phenylene pyromelliteimide) Needle-like Crystal, *The 10th Asian Textile Conference*, Sep. 8, 2009, Ueda, Japan

• Kazuya Kimura, Jin Gong, Shin-ichiro Kohama, Shinichi Yamazaki, Tetsuya Uchida, Kunio Kimura, Poly(2,5-benzimidazole) Nanofibers prepared by Reaction-induced Crystallization, *The 10th Asian Textile Conference*, Sep. 9, 2009, Ueda, Japan

[その他] (計1件)

1. 木村邦生, 相分離を伴う重合によって新しい高分子材料を作る, 化学と教育, Vol. 58, No. 6, 2010, pp. 264-265

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

木村 邦生 (KIMURA KUNIO)

岡山大学・大学院環境学研究科・教授

研究者番号: 40274013

### (2) 研究分担者

山崎 慎一 (YAMAZAKI SHINICHI)

岡山大学・大学院環境学研究科・准教授

研究者番号: 40397073

内田 哲也 (UCHIDA TETSUYA)

岡山大学・大学院自然科学研究科・講師

研究者番号: 90284083