

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05630

研究課題名(和文) 希薄溶液からの結晶化を利用した剛直高分子ナノファイバーの作製と高性能材料への応用

研究課題名(英文) Preparation of Rigid Polymer Nanofiber by using Crystallization from Dilute Solution and its application to composite films

研究代表者

内田 哲也 (UCHIDA, Tetsuya)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：90284083

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：急冷結晶化を利用してPoly(p-phenylene benzobisoxazole)(PBO)のナノファイバー(NF)を作製した。PBO NFは高結晶性で長さ方向に高熱伝導性を有し、耐熱性にも優れていた。PBO NFが面内配向した積層シートは面内方向の熱伝導率が厚み方向に比べて非常に高くなった。PBO NFを用いて複合体を作製すると分散性がよく透明性が高いフィルムが得られた。PBO NFがマトリックス中に凝集することなく均一に分散しているため、わずか0.1wt%のPBO NFを添加することで破断伸度が向上した。また熱伝導性はPBO NFが配向した面内方向が大きくなった。

研究成果の概要(英文)：Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) has excellent thermal stability and mechanical properties because of its rod-like rigid structure. Preparing nanofibers of PBO using ordinary methods is difficult (e.g., electrospinning) because PBO is not soluble in organic solvents. Herein, we report the preparation of PBO nanofibers via crystallization from a dilute solution in sulfuric acid. In addition, a PBO nanofiber mat was prepared that exhibited extremely high thermal stability and high thermal diffusivity, etc.

研究分野：高分子構造、高分子物性、高性能複合材料

キーワード：ナノファイバー ナノ材料 高性能複合体 結晶化 剛直高分子

1. 研究開始当初の背景

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、超分子配列効果など)。ナノファイバーの製造方法には複合溶融紡糸、メルトブロー、電界紡糸(エレクトロスピンニング)などの方法がある。その中で最も近年、注目されている方法はエレクトロスピンニング法である。しかし、これらの方法では、特殊な装置が必要であり、また数kV~数十kVもの電圧も必要である。また、有機溶媒に溶解しない高分子ではナノファイバー化ができない。

一方、分子鎖が折れ曲がることのできない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, 図1)を用いて液晶紡糸により作製した繊維は究極的に優れた性能(高強度、高弾性率、高耐熱性、高熱伝導性、化学安定性、電気絶縁性など)を示すことが報告されている。さらなる高性能材料の開発を目的としてPBOナノファイバーの作製が期待されていた。しかしながらPBOは分子鎖の剛直性ゆえに融解せず、強酸にしか溶解しないため、ナノファイバー化することは困難であった。

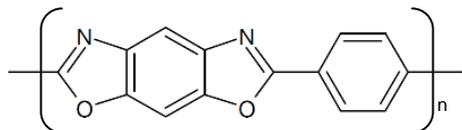


図1 ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール(PBO)の化学構造

2. 研究の目的

希薄溶液からの急冷結晶化を利用することにより、成形加工が困難な剛直高分子PBOのナノファイバーを作製し、その形成機構の解明と高性能材料への応用を検討する。

この場合、特別な操作、装置等は必要とせず、加熱と冷却だけで高結晶性のPBOナノファイバーが得られる。また、得られたPBOナノファイバーを用いて、高分子との複合体を作製し、その構造制御と物性評価を行う。また、PBOナノファイバーを用いてその積層マットを作製し、構造と物性について評価する。

3. 研究の方法

PBOを所定濃度の濃硫酸に溶解させた(PBO濃度0.1wt%)。その溶液を0°Cまで急冷しPBOナノファイバーを作製した。水に分散したPBOナノファイバーを減圧濾過により積層させた。得られたPBOナノファイバーの積層物を真空加熱プレス機で減圧プレスし積層マット(PBOナノファイバーマット)を作製した。また、得られたPBOナノファイ

バーを用いて、ポリカーボネート(PC)との複合体フィルムを溶液キャスト法により作製し、構造と物性を評価した。

4. 研究成果

(1)構造と物性の特徴について

①PBOナノファイバー

得られたPBOナノファイバーは太さ約50nm、長さ約7μmであった(図2)。電子線回折像よりPBOの分子鎖が結晶の長さ方向に沿って配向していることが分かった(図2中の模式図)。PBOナノファイバーの比表面積測定の結果、比表面積は約90(m²/g)であり高い比表面積を有することが分かった。

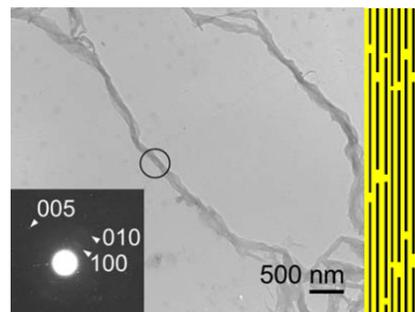


図2 PBOナノファイバーの透視型電子顕微鏡写真、電子線回折像および分子鎖充填の模式図

②PBOナノファイバーマット

PBOナノファイバーマットを図3に示す。その見かけ密度および空隙率をPBO繊維の密度1.54(g/cm³)を用いて算出した。その結果、PBOナノファイバーマットは見かけ密度が1.10(g/cm³)、空隙率が約30(%)であった。さらに比表面積測定の結果、PBOナノファイバーマットの比表面積は42.6(m²/g)と高い比表面積を有することが分かった。さらにナノファイバーマットは多数のメソ孔(孔径2~50nm)を有することも分かった。PBOナノファイバーマットの引張試験を行った。その結果、弾性率、降伏強度、破断強度および破断伸度がそれぞれ1.48±0.14(GPa)、54.1±5.7(MPa)、54.1±5.7(MPa)、6.3±1.0(%)であった。SEM観察により、PBOナノファイバーマットの引張破断面および表面にPBOナノファイバーが観察された(図4)。これらのことから作製したPBOナノファイバーマットは多孔性で力学的性質が優れていることが分かった。熱重量分析の結果からPBOナノファイバーマットの5%重量減少時の温度は610(°C)、10%重量減少時の温度は650(°C)であった。したがってPBOナノファイバーマットは高い耐熱性を有することが分かった。粘弾性測定によると少なくとも400°Cまでは弾性率が低下しないことが分かった。熱拡散率測定の結果、PBOナノファイバーマットは高い熱拡散率を示すことが分かった。さらに面内方向の熱拡散率は5.36±0.38×10⁻⁶(m²s⁻¹)、厚み方向の熱拡散率は0.29±0.04×10⁻⁶(m²s⁻¹)

であり測定方向により熱拡散率が大きく異なることが分かった(熱拡散率異方性)(表1)。X線を用いた検討により、PBO ナノファイバーマット内で PBO ナノファイバーが面内方向に配向していることが分かった。そのため面内方向の熱拡散率が大きくなったと考えられる。線熱膨張係数測定によると、PBO ナノファイバーマットの線熱膨張係数は $-1.42 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ と負の線熱膨張係数を有し、熱に対して寸法安定性に優れていることが分かった。

以上のことから、溶解、急冷だけで剛直高分子のナノファイバー化が可能となり、得られたナノファイバーおよびナノファイバーマットは高耐熱性、高熱伝導性、寸法安定性、高比表面積など優れた物性を示すことが明らかとなった。

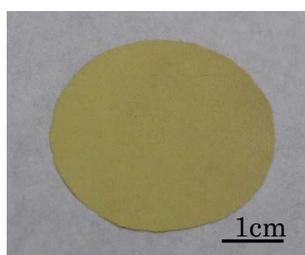


図3 PBO ナノファイバーマット

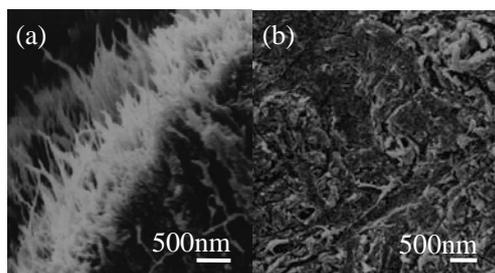


図4 PBO ナノファイバーマットの(a) 引張破断面(b) 表面の走査型電子顕微鏡写真

表1 PBO ナノファイバーマットの物性

	物性値
密度	$1.10 \pm 0.07 (\text{g/cm}^3)$
空隙率	$28.7 \pm 4.2 (\%)$
比表面積	$42.6 (\text{m}^2/\text{g})$
弾性率	$1.48 \pm 0.14 (\text{GPa})$
耐熱性	$650 (\text{°C})$
熱拡散率 面内方向	$5.36 \pm 0.38 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$
厚み方向	$0.29 \pm 0.04 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$
線熱膨張係数	$-1.42 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$

(2)PBO ナノファイバー / ポリカーボネート (PC) 複合体フィルム

PBO ナノファイバーを添加した PC との複合体フィルムは、光透過率が 80% 以上であり透明性を有することが分かった。光学顕微鏡観察の結果、PBO ナノファイバーが複合体フ

ィルム中で高い分散性を維持していることが分かった。引張試験により力学的性質を検討したところ、PBO ナノファイバーを 0.1wt% 添加した複合体フィルムの力学物性は、未添加の PC フィルムに比べ降伏強さと破断伸びが大きく向上することが明らかとなった(表2)。PBO ナノファイバーを 0.1wt% 添加した複合体フィルムの熱拡散率測定の結果、面内方向の熱拡散率は $0.51 \pm 0.17 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$ 、厚み方向の熱拡散率は $0.18 \pm 0.04 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$ であった(表2)。未添加の PC フィルム(面内方向の熱拡散率 $0.28 \pm 0.05 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$ 、厚み方向の熱拡散率 $0.16 \pm 0.03 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$)と比較して PBO ナノファイバーを添加することにより面内方向の熱拡散率が大きく向上することが分かった。X線回折により PBO ナノファイバーのフィルム内での面内配向が確認されている。高熱伝導性の PBO ナノファイバーがフィルムの面内方向に配向しているため、複合体フィルムの熱伝導性が向上したものと考えられる。

表2 PC/PBO ナノファイバー複合体フィルムの引張試験、熱拡散率測定結果

フィルム	降伏強度 (MPa)	破断伸び (%)	熱拡散率 ($\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)	
			面内方向	厚さ方向
PC	42.8 ± 3.4	28.4 ± 24.2	0.28 ± 0.05	0.16 ± 0.03
PC/PBO NF (0.1wt%)	44.2 ± 4.6	92.8 ± 48.8	0.51 ± 0.17	0.18 ± 0.04

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2件)

①内田哲也、希薄溶液からの結晶化を利用した新規ナノファイバーの作製と高性能高分子材料への応用、繊維機械学会誌、査読無、71巻、2018、233-238

②内田哲也、剛直高分子をナノ材料化する古くて新しい方法 ~希薄溶液からの結晶化を利用した剛直高分子ナノファイバーの作製と応用~、加工技術、査読無、50巻、2015、323-328

[学会発表] (計18件)

①Tetsuya Uchida, Preparation of Rigid Polymer Nanofiber and Nanosheet by using Crystallization from Dilute Solution and its application to composite films (Keynote Lecture), 14th Asian Textile Conference (ATC-14), 2017.6.27-30, 香港(中国)

②童銅はる香、内田哲也、高熱伝導性高耐熱性剛直高分子ナノファイバーおよびナノシ

ートの作製と複合体フィルムへの応用、平成 29 年度繊維学会年次大会、2017.6.7-9、東京
③童銅はる香、内田哲也、結晶化を用いた剛直高分子ナノ材料の構造制御と高耐熱性多孔性材料への応用、平成 29 年度高分子学会年次大会、2017.5.29-31、幕張

④Tetsuya Uchida, Masashi Furukawa, Haruka Dodo, Preparation of Rigid Polymer Nanofiber by using Crystallization from Dilute Solution and its application, 13th Asian Textile Conference (ATC-13), 2015.113-6, ジーロング (オーストラリア)
他 14 件

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

①名称：多孔質体の製造方法
発明者：内田哲也、童銅はる香
権利者：岡山大学
種類：特許
番号：特許願 2016-196707
出願年月日：2016.10.4
国内外の別：国内

②名称：ポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)結晶体及びその製造方法、並びに複合材料及びその製造方法
発明者：内田哲也
権利者：岡山大学
種類：特許
番号：PCT/JP2016/063600
出願年月日：2016.5.2
国内外の別：国内、国外

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等
該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

内田 哲也 (UCHIDA Tetsuya)
岡山大学・大学院自然科学研究科
・准教授
研究者番号：90284083

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

該当なし