

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05237

研究課題名(和文) 高強度高弾性率、高耐熱性、高熱伝導性剛直高分子ナノファイバーの高性能材料への応用

研究課題名(英文) Fabrication of Rigid Polymer Nanofibers with High-Tensile, High-Elasticity, High Thermal Resistance, and High Thermal Conductivity, and Applications to High-Performance Materials.

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：希薄溶液からの結晶化を利用して、成形加工が困難な剛直高分子Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO)のナノファイバー(NF)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した。得られたPBO NF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った。PBOナノファイバーを複合体に用いると、少量の添加で優れた補強効果を示し、熱伝導性を向上させることがわかった。さらにPBO NFを用いてその積層シートおよび多孔体を作製し、構造と物性について評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

剛直な高分子のナノファイバー形成過程の解明は高分子結晶学の進歩に大きく寄与するものである。また、剛直高分子を用いた高性能ナノファイバーを作製し、その物性の特徴と複合体の構造と物性を明らかにしたことは、実用化に向けての大きな指針が得られた。特に高耐熱性を有し、高熱伝導性を有することがわかったため、5G社会において必要不可欠な高性能電子デバイス用高耐熱性放熱材料への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Generally, Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) nanofibers (NFs) are difficult to prepare by the conventional method. However, using the solution crystallization approach, we were able to generate this crucial material from dilute solutions. The structural aspects of the PBO NFs were analyzed, and their potential in high-performance materials such as composites polymers was investigated. Further, the structural details and physical properties of these composites were evaluated. Our study shows that a small amount of PBO nanofibers in the composite gave an excellent reinforcing effect and improved thermal conductivity. Finally, the PBO NF was used to produce a sheet and porous body, and their structures and properties were also evaluated.

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 (NF) 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、ナノサイズ効果など)。NF の製造方法には電界紡糸 (エレクトロスピンニング) などがある。しかし、これらの方法には特殊な装置や高電圧が必要であり、また、融解しない高分子や有機溶媒に溶解しない高分子は NF 化ができない。

Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) PBO は分子鎖が折れ曲がることのできない剛直高分子である。通常の PBO 繊維 (太さ約 10 μ m) は高強度、高弾性率、高耐熱性、高熱伝導性、電気絶縁性などの優れた物性を示す。そのため PBO を用いた NF の作製が期待されてきた。しかしながら PBO は融解せず、有機溶媒にも溶解しないため、従来の NF 作製法を用いることは困難である。

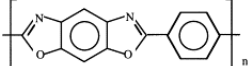
一方、我々はこれまでに濃硫酸を溶媒とした剛直高分子の結晶化を詳細に検討しており (引用文献 1-5)、PBO を希薄溶液から急冷結晶化すると太さがナノメートルサイズの繊維状結晶が得られることを見出している。この現象は、高分子鎖が自己組織化により、秩序構造を有する凝集体 (結晶) を作り上げるものである。そこで我々はこの方法を利用して、特殊な装置は必要なく加熱と冷却だけで高結晶性の PBO NF を作製する方法を検討した。この種の方法はこれまで検討されておらず、結晶化を利用してナノ材料の構造制御を行う斬新なアイデアである。

2. 研究の目的

希薄溶液からの結晶化を利用して、PBO NF を作製し、その構造の特徴と形成機構を明らかにする。得られた PBO NF 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。PBO NF を用いてその積層シートおよび多孔体を作製し、構造と物性について評価する。その結果、剛直高分子のナノファイバー形成機構など学術的に重要な点が明らかになるだけでなく、高性能材料が開発できることから実用化に向けての波及効果も極めて大きい。

剛直高分子

poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)



特徴

- ・折れ曲がることのできない (剛直)
- ・高弾性率
- ・高強度
- ・高熱伝導性、絶縁性
- ・高耐熱性
- ・強酸にしか溶解しない

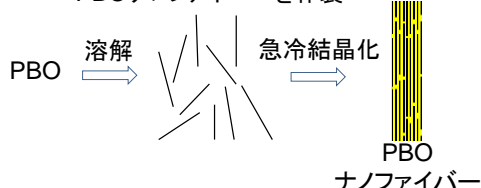
問題点

溶媒が揮発しないことから
エレクトロスピンニング法による
ナノファイバーの作製が不可能

希薄溶液からの結晶化
を用いたナノファイバー
作製法を確立

本研究

強酸への溶解、急冷結晶化により
PBOナノファイバーを作製



3. 研究の方法

PBO を所定濃度の濃硫酸に 120 $^{\circ}$ C で溶解させた (PBO 濃度 0.1wt%)。その溶液を所定の温度 (0 $^{\circ}$ C, 38 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C) まで急冷し PBO NF を作製した。得られた PBO NF を水で洗浄した後、ろ過、乾燥した。水に分散した PBO NF を減圧濾過により積層させた。得られた PBO NF の積層層を真空加熱プレス機で減圧プレスし、積層シート (PBO NF シート) を作製した。また、得られた PBO NF 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た。その構造と物性の関係について検討した。

4. 研究成果

(1)PBO ナノファイバー

各温度で急冷して得られた PBO NF の形態観察結果を Fig.1 に示す。0 $^{\circ}$ C で急冷して得られた PBO NF (Fig.1c) の形態を観察すると太さ約 90 nm、長さ約 12 μ m であった。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おり、高結晶性であることがわかった。PBO NF の比表面積を測定した結果、比表面積は約 90 (m 2 /g) であり高い比表面積を有することがわかった。一方、38 $^{\circ}$ C で急冷結晶化して得られた PBO NF の形態 (Fig.1b) は太さ約 160nm、長さ約 17 μ m であり、0 $^{\circ}$ C で作製した PBO NF より太く、長くなっていることがわかった。さらに高温で結晶化 (Fig.1a) すると、形態が不定形になり、NF は得られなかった。このことから PBO NF の形態は急冷結晶化温度、すなわち過冷却度の依存して決まり、過冷却度が大きいほど、細く短いナノファイバーが得られることがわかった。過冷却度と得られる結晶の形態の関係を Fig.2 に示す。急冷結晶化の場合、過冷却度が大きいと速度論的な制約により分子鎖末端を結晶外に排除できず、配向だけそろえてナノファイバーの形態になったと考えられる。一方、過冷却度が小さい場合には分子鎖末端を結晶外に排除して結晶化が進行し、板状の結晶が得られることがわかっており (引用文献 4)。その中間の過冷却度ではどちらの明確な晶癖があらわれることなく不定形と

なった。以上のことから希薄溶液からの急冷結晶化を利用して、簡便な操作だけで高結晶性 PBO NF を作製する方法を確立した。また、急冷温度を選択することで得られる PBO NF のサイズをコントロールできることもわかった。

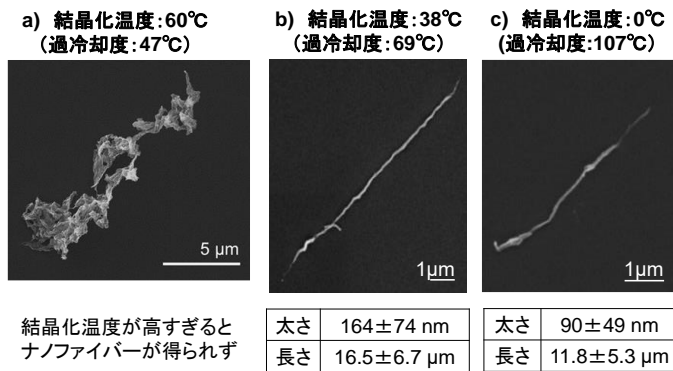


Fig.1 各急冷温度で作製した PBO NF
PBO 分子鎖長:86 nm, PBO 濃度 : 0.1 wt%,
硫酸濃度 : 94.5 wt% (溶解温度 : 107°C)

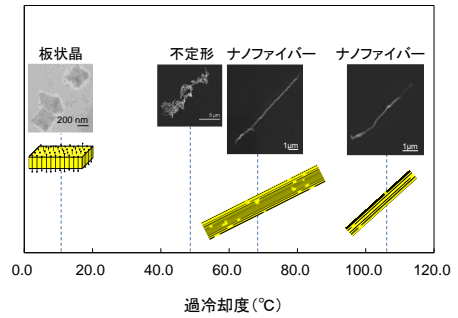


Fig.2 過冷却度と結晶形態の関係

(2)PBO ナノファイバーシート

PBO NF シートを Fig.3 に示す。また PBO NF シートの物性を Table 1 に示す。見かけ密度と PBO 繊維の密度 $1.54 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ⁹⁾を用いて算出した空隙率は約 30 (%)であった。窒素吸着法の結果から高い比表面積($42.6 \text{ (m}^2\text{/g)}$)を有することがわかった。さらに PBO NF シートは高い耐熱性を示した。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わかった。熱拡散率測定の結果、PBO NF シートは高い熱拡散率を示すことがわかった。さらに面内方向の熱拡散率が厚み方向の熱拡散率より極めて大きいことがわかった(熱拡散率異方性)。その原因を明らかにするため、X 線回折法を用いて PBO ナノファイバーの配向を検討した (Fig.4)。その結果、面内方向に(001)および(005)反射が観察された。このことは PBO 結晶の分子鎖軸方向が面内配向していることを示す。すなわち PBO NF が面内配向していることを示す。したがって長さ方向に高熱伝導性を有する PBO NF が面内に配向しているため、面内方向の熱拡散率が大きくなったと考えられる。また線熱膨張係数は比較的小さく、熱に対して寸法安定性に優れていることがわかった。

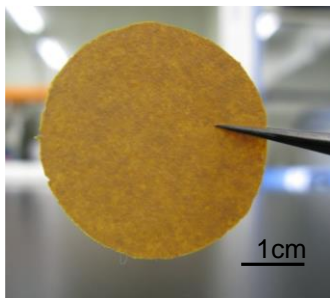


Fig.3 PBO NF シート

Table 1 PBO NF シートの物性

	物性値
みかけ密度	$1.10 \pm 0.07 \text{ (g/cm}^3\text{)}$
空隙率	$28.7 \pm 4.2 \text{ (%)}$
比表面積	$42.6 \text{ (m}^2\text{/g)}$
弾性率	$1.48 \pm 0.14 \text{ (GPa)}$
耐熱性 (10%重量減少温度)	$650 \text{ (}^\circ\text{C)}$
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	$-1.42 \times 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$

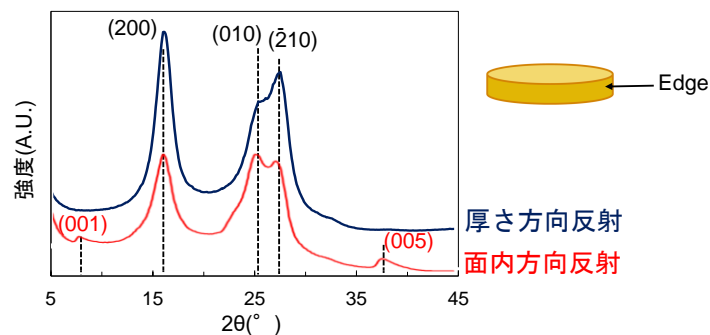


Fig.4 PBO NF シートの X 線回折結果 (X 線を edge 方向から照射して面内方向と厚み方向の回折を測定)

(3) PBO NF / ポリカーボネート (PC) 複合体フィルム

PBO NF を 0.1wt% 添加した PC 複合体フィルムは、光透過率が 80% 以上であり透明性を有していた。光学顕微鏡観察の結果、0.1wt% の添加量では PBO ナノファイバーの凝集は観察されず、複合体フィルム中で PBONF が凝集することなく分散していることが確認された。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 (Table 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が厚み方向の熱拡散率より 3 倍程度大きいことがわかった (Table 3)。この原因を明らかにするため X 線回折法により検討した。その結果、前述の PBO NF シートの場合と同様に複合体フィルム中で PBO ナノファイバーが面内配向がしていることがわかった。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。この分散効果は線熱膨張係数の結果にも確認され、PBO NF 0.1wt% の少量添加で複合体の線熱膨張係数が減少した (Table 4)。

Table 2 PC および PBO/PC 複合体フィルムの力学的性

	弾性率 (GPa)	降伏強さ (MPa)	破断伸び (%)	破断エネルギー ($\times 10^9$ J/m ³)
PC	0.85 \pm 0.07	42.8 \pm 3.4	28.4 \pm 24.2	2.0
PC/PBO NF(0.1wt%)	0.75 \pm 0.10	44.2 \pm 4.6	92.8 \pm 48.8	3.9
PC/PBO NF(0.3wt%)	0.55 \pm 0.06	46.5 \pm 4.1	86.5 \pm 34.3	3.9
PC/PBO NF(0.5wt%)	0.61 \pm 0.05	42.3 \pm 5.3	115.6 \pm 49.3	4.2
PC/PBO NF(1.0wt%)	0.61 \pm 0.12	45.8 \pm 3.0	148.9 \pm 34.4	5.9

Table 3 PC および PBO NF /PC 複合体フィルムの熱拡散率

	熱拡散率 ($\times 10^{-6}$ m ² s ⁻¹)	
	面内方向	厚さ方向
PC	0.28 \pm 0.05	0.16 \pm 0.03
PC/PBO NF(0.1wt%)	0.51 \pm 0.17	0.18 \pm 0.04
PC/PBO NF(0.3wt%)	0.32 \pm 0.03	0.19 \pm 0.04
PC/PBO NF(0.5wt%)	0.38 \pm 0.11	0.20 \pm 0.02
PC/PBO NF(1.0wt%)	0.29 \pm 0.04	0.20 \pm 0.03

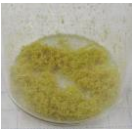



Table 4 PC および PBO NF/PC 複合体フィルムの線熱膨張係数

	線熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$ /K)
PC	64.7
PC/PBO NF(0.1wt%)	58.2
PC/PBO NF(0.3wt%)	56.4
PC/PBO NF(0.5wt%)	60.6
PC/PBO NF(1.0wt%)	55.8

(4) PBO NF 多孔体

PBO NF 水分散液を用いて凍結乾燥することにより PBO NF の多孔体を作製した。水分散液の PBONF 濃度を選択することにより、得られる多孔体の空隙率を制御できることがわかった。その比表面積は比較的大きく、PBO NF が凝集することなく多孔体を形成していることがわかった。

Table 5 PBO NF 多孔体の外観、空隙率および比表面積

PBONF 水分散液	0.1 wt%	0.25 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
				
空隙率 (%)	—	—	99.6	99.2
比表面積 (m ² /g)	129.6	110.2	120.9	123.1

<文献>

- 1) 島村 薫, 石飛三千夫, 内田哲也, 鈴木 信, 繊維学会誌, 50, 101-104 (1994)
- 2) 島村 薫, 内田哲也, 鈴木 信, 張 春暁, 繊維学会誌, 54, 374-378 (1998)
- 3) K.Shimamura, T.Uchida, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.*, B39, 667-677 (2000)
- 4) K.Shimamura, T.Uchida, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.*, B41, 529-537 (2002)
- 5) K.Shimamura, N.Michiaki, T.Ikeda, T.Uchida, M.Hirao, *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.*, B43, 1015-1024 (2004)
- 6) D.C.Martin and E.L.Thomas, *Macromolecules*, 24, 2450 (1991)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 0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 内田哲也	4. 巻 71
2. 論文標題 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	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 繊維機械学会誌	6. 最初と最後の頁 233-238
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 内田哲也	4. 巻 2018(10)
2. 論文標題 希薄溶液からの結晶化を利用した高性能高分子ナノ材料の作製と複合体への応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 コンパーテック10月号	6. 最初と最後の頁 75-81
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 内田哲也	4. 巻 74
2. 論文標題 希薄溶液からの結晶化を利用した高性能ナノファイバーの創製と複合体への応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 繊維学会誌	6. 最初と最後の頁 489-492
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 内田哲也	4. 巻 48
2. 論文標題 簡便な温度制御で、エンブラをナノファイバー化 高分子結晶を表面に被覆、CNFの分散性向上	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 コンパーテック	6. 最初と最後の頁 71
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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11件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大寺建光、高谷竜成、藪根亮太、内田哲也
2. 発表標題 剛直高分子ナノファイバーおよび単層カーボンナノチューブナノフィラーの作製と複合体への応用
3. 学会等名 繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田麟太郎、内田哲也
2. 発表標題 高熱伝導性剛直高分子ナノファイバー/ポリプロピレン複合体の作製と熱伝導性および力学特性の評価
3. 学会等名 中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藪根亮太、川上夏美、童銅はる香、内田哲也
2. 発表標題 高耐熱性、高熱伝導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
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 内田哲也
2. 発表標題 希薄溶液からの結晶化を利用した高性能ナノファイバーの創製と複合体への応用
3. 学会等名 福井大学大学院工学研究科附属繊維工業研究センター研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 内田哲也
2. 発表標題 希薄溶液からの結晶化を利用した高性能ナノファイバーの創製と複合体への応用
3. 学会等名 繊維学会年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 内田哲也
2. 発表標題 希薄溶液からの結晶化を利用した高性能ナノファイバーの創製と複合体への応用
3. 学会等名 繊維学会夏季セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川上夏美、童銅はる香、内田哲也
2. 発表標題 希薄溶液からの結晶化を利用した高耐熱性，高熱伝導性ナノファイバーの作製と応用
3. 学会等名 繊維機械学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田麟太郎、内田哲也
2. 発表標題 剛直高分子ポリパラフェニレベンゾピスオキサゾールナノファイバーを用いた複合体フィルムの作製とその力学的性質
3. 学会等名 繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田麟太郎、山田雄士、内田哲也
2. 発表標題 剛直高分子ポリパラフェニレベンゾビスオキサゾールナノファイバーを用いた複合体フィルムの作製とその力学的性質
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田雄士、山田麟太郎、内田哲也
2. 発表標題 高熱伝導性剛直高分子ナノファイバーの作製および複合体フィルムへの応用
3. 学会等名 高分子学会中国四国支部若手研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内田哲也
2. 発表標題 ポリエチレンフィルムを用いた人工網膜および高分子の溶液結晶化を利用した高性能ナノ材料の開発
3. 学会等名 繊維学会西部支部若手研究会（招待講演）
4. 発表年 2020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
---------	---------