

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：84415

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510137

研究課題名(和文) ナノファイバーから構成される芳香族ポリアミド多孔質体の構造および機能制御

研究課題名(英文) Control of the structure and characteristic features of aromatic polyamide porous structure composed of nanofibers

研究代表者

吉岡 弥生 (Yoshioka, Yayoi)

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：00359407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円、(間接経費) 720,000円

研究成果の概要(和文)：室温下沈澱重合法により、フッ素含有芳香族ポリアミドからナノファイバー(ファイバー径：約50nm)が密に絡み合った多孔質体を得られた。これらは優れた耐薬品性および耐熱性(熱分解温度：約500℃)を示す一方、高温域では相転移が生じ分子構造や特性が変化した。また、ファイバーは、反応初期に形成された粒子が自己組織化により形成されたものであることが明らかとなった。これらの成果は、新たな材料開発や材料特性の制御に活用できるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Fluorine containing aromatic polyamide porous body was prepared under room temperature using a precipitation polymerization method. It was composed of highly-intertwined nanofibers with an average diameter of ca.50 nm, and showed excellent chemical resistance and thermal stability (thermal decomposition temperature: ca. 500°C). Meanwhile, it showed a phase transition behavior in the higher temperature region, in which the molecular structure and properties changed. It was found that many small particles obtained at an initial stage were transformed into nanofibers by self-assembly. These results are expected to be applied for development of novel materials and control of material properties.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノファイバー 芳香族ポリアミド

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、ナノテクノロジーの急速な発展に伴い、国内外を問わずナノ材料やナノ加工に関する様々な研究がなされている。このようなナノ材料の1つに、高分子ナノファイバーがある。これらの形態には、単繊維のほか、繊維状物が2次元あるいは3次的に会合した構造体もあり、それぞれの形態を生かすことによって様々な分野での応用が期待できる。例えば、分離膜や絶縁膜などの多孔質体が近年大きな注目を浴び実用化が試みられている。しかしながら、その報告例は少ない。また、これらの多くは特許出願されているが、学術的な研究報告は殆どなされていない。多孔質体においては、高分子自体が本来有する諸特性（化学的・熱的特性など）以外に、ファイバー径や空隙率などの多孔度がその用途（分離膜、絶縁膜、電池セパレーターなど）を大きく左右する。このようなことから、多孔質体の作製においては、材料特性と多孔度を決定するモルフォロジーとの両面からの制御が必要とされる。

(2) 多孔質体の作製においては、いくつかの手法がこれまでに報告されている。その中でも最近では、相分離から階層構造を構築し、新たな機能の発現を目指した研究が注目されるようになってきている。階層構造の構築においては、高分子と溶媒との相互作用や分子間相互作用などが関与した自己組織化が重要な役割を果たす。このようなことから、ナノ材料の特性や構造を制御するには、これらの形成機構を解明することが必要不可欠であると考えられる。しかしながら、その形成機構は複雑であり、また各反応系で大きく異なることから、未だ不明な点も多い。

2. 研究の目的

(1) ナノファイバーから構成される芳香族ポリアミド多孔質体を作製し、モルフォロジーと特性との相関関係を明らかにする。

(2) 一連の反応機構や高分子と溶媒および分子鎖間の相互作用などを含めた自己組織化による形成機構についても明らかにし、多孔質体の特性およびモルフォロジーをナノレベルから制御する。

(3) これら多孔質体への新たな特性および機能付与などにより新規材料の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 研究代表者がこれまでに開発した沈澱重合法を応用し、様々な反応条件でナノファイバーから構成される多孔質体を作製し、そのモルフォロジーや特性を評価した。また、これらの相関についても検討した。

(2) 様々な評価方法（熱分析、粒度分布測定、粘度測定、赤外・ラマン分光分析、X

線回折測定など）に用い、時間分割測定を行い、一連の反応機構や形成機構を解明した。また、温度変化測定や熱処理を行い、生成物の分子構造および特性の詳細およびこれらの制御について検討した。

(3) 共重合化などを行うことによって、ナノファイバーへの新たな機能性付与の可能性を検討した。

4. 研究成果

(1) 4,4'-ジフェニルジカルボニルクロリドおよび2,2'-トリフルオロメチルベンジンを、水を含むジオキサン中で室温下所定時間反応させ、フッ素含有芳香族ポリアミドナノファイバーから構成される多孔質体を沈澱重合法により合成した。

反応溶媒中の含水率が増加（3~9vol%）するとともに得られる生成物のモルフォロジーも楕円状微粒子（長軸：ca. 200~400nm、短軸：ca. 200nm）からファイバー状物（ファイバー径：約50nm）が密に絡み合い結合した構造体（図1）に変化していった。さらに水の含有率が増加（9vol%以上）していくとファイバー形状が崩れて不定形に変化した。また、水を含まない反応溶液で得られた生成物も不定形であった。このようなことから、水の存在は本ファイバーの形成において重要な役割を果たしているものと考えられる。一方、X線回折パターンにおいては、含水率が高くなるにつれ（0~9vol%）、結晶化度が増加し、それ以上では殆ど変化は見られなかった（9vol%以上）。水は分子鎖のコンフォメーションや分子間相互作用等にも何らかの影響を与え、結果的に結晶化度も変化させたと考えられる。

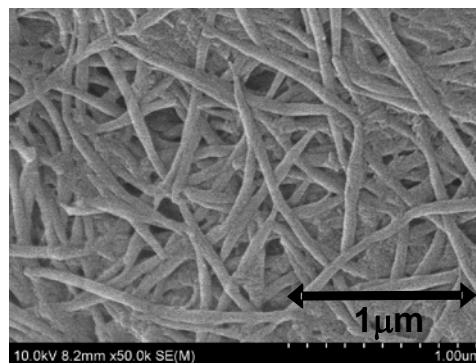


図1 SEM写真

さらに、反応溶液中の含水率以外にもモノマー濃度や反応時間が、生成物のモルフォロジーや結晶化度に影響を与えることが分かった。

また、得られた多孔質体は、濃硫酸やN-メチルピロリドンなどの一部の溶媒にしか溶けず、熱分解温度（5wt%loss）は約500℃を示した。

このようなことから、沈澱重合により耐熱性および耐薬品性に優れたナノファイバー

から構成される多孔質体を作製することができた。また、そのモルフォロジーは作製条件によってある程度制御できることが分かった。本作製手法は、室温下ワンステップで簡便にナノファイバー多孔質体を作製できる手法であることから、工業化においても非常に有用であると言える。

(2) ナノファイバー多孔質体（ファイバー径：約 50nm）が得られる反応系において、その反応機構および形成機構を検討した。

重合開始（モノマー溶液混合）後、約 15 分で反応溶液の白濁が開始し、その後溶液粘度は急速に増加し、約 80 分で一定となった。一方、生成物に基づくラマンバンドも時間とともに増加し、その変化挙動は粘度変化とほぼ同様であった。一方、粒度分布測定では、反応初期に粒子が生成し、その粒子径は時間とともに増加した。さらに白濁開始付近よりその粒子は凝集体へ変化することが分かった。このようなことから、本反応系では最初に粒子が形成され、その後自己組織化によりファイバー状に変化するものと考えられる。また、このようなモルフォロジー変化過程においても、重合は進行していることが明らかとなった。

次に、反応時間がモノフォロジーや特性に及ぼす影響を検討した。反応時間 30 分で得られた生成物は、図 1 に示すようなほぼ均一なファイバー径を有する多孔質体であった。さらに、反応時間を長くすると、生成物のファイバー径が不均一になるなどモルフォロジーは乱れる傾向を示した。一方、分子間の水素結合および結晶化度は増加する傾向が見られた。

(3) ナノファイバー多孔質体における熱処理効果を検討した。

各熱処理温度で処理されたナノファイバー多孔質体の室温での赤外スペクトルを眺めると、各熱処理温度によってスペクトルは変化し、特に 250~300°C の間で顕著な変化が観察された。例えば、アミド基やベンゼン環-アミド基間に基づくバンドが顕著に変化した。また 250°C 以上では、CF₃ 基に基づくバンドが新たに出現する一方、分子間水素結合をしていないアミド基のバンド強度は減少した。一方、X 線回折パターンにおいても、同じ温度域で顕著な変化が見られ、ピークは 250°C 以上でシャープになった（図 2）。このようなことから、250°C 付近で転移が生じ、分子間水素結合は増加し、ベンゼン環-アミド基間のコンフォメーションの乱れなどは小さくなり、結果的に結晶化度も増加するものと考えられる。このように、250°C 以上での熱処理は、分子構造や特性に大きな影響を与えることから、熱処理効果は大きいことが分かった。一方、DSC 測定では 250°C 付近で転移に伴う顕著な変化は観察されなかった。このようなことから、相転移は緩やかに広い

温度範囲で生じているものと考えられる。

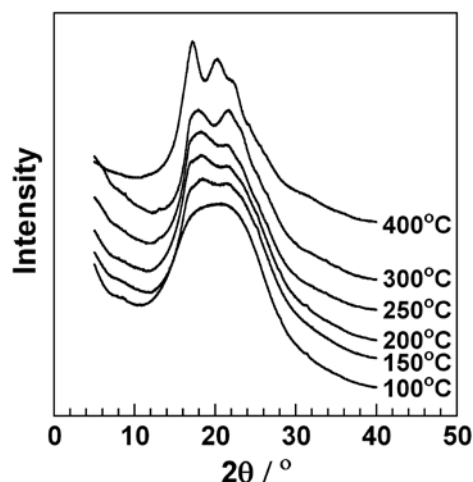


図 2 X 線回折パターン

転移点では、分子構造や結晶化度とともに材料特性も大きく変化することが予想される。このようなことから、本研究における転移に関する情報は材料特性のコントロールや新規材料の材料設計においても大いに活用できるものと考えられる。

(4) ナノファイバーへの新たな機能性付与を目的とし、本研究で用いていた 2,2'-トリフルオロメチルベンジジンとともに、他のアミンモノマーも用い共重合化を試みた。また、得られた生成物については SEM 観察や赤外分光分析などで、評価を行った。その結果、用いるアミンの種類やこれらを反応系に添加するタイミングによって、得られる生成物のモルフォロジーや共重合比は大きく変化した。このようなことから、ナノファイバー形成においては、反応溶媒とモノマーおよびポリマーとの相互作用が非常に重要であることが明らかとなった。

今後は、本研究で解明したファイバーの反応機構および形成機構を踏まえながら、新たな機能および特性を有する新規材料の開発に取り組んでいく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 11 件）

- ① [Yayoi Yoshioka](#), Kohji Tashiro, Self-assembled aromatic polyamide nanofibers with trifluoromethyl groups via precipitation polymerization, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 査読有, 447, 2014, 148-154 DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.082
- ② [Yayoi Yoshioka](#), Control of the size and characteristic features of fluorine-containing aromatic polyamide particles, *Colloid and Polymer Science*, 査読有, 291, 2013,

1641-1648

DOI: 10.1007/s00396-013-2898-9

- ③ Yayoi Yoshioka, Characterization of aromatic polyamide particles containing carboxylic acid and carboxylic acid chloride groups and their modification in water, International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 査読有、18、2013、181-188
DOI: 10.1080/1023666X.2013.753508
- ④ Yayoi Yoshioka, Preparation and characterization of fluorine containing aromatic polyamide nanofibers, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013) book (Proceeding)、査読有、2013、(in USB)
- ⑤ Yayoi Yoshioka, Fabrication and characterization of fluorine-containing aromatic polyamide nanofiber mats, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology、査読有、10、2012、74-78
DOI: 10.1380/ejssnt.2012.74
- ⑥ Yayoi Yoshioka, Change in morphology of polyhydroxyamide, polybenzoxazole and carbon particles by treatments, The Open Surface Science Journal、査読有、4、2012、1-5
DOI: 1876-5319/12
- ⑦ 浅尾勝哉、吉岡弥生、綿野哲、遊星ボールミルを用いたポリイミド粒子とカーボンナノチューブとの複合粒子の開発、粉体工学会誌、査読有、49(7)、2012、521-527
- ⑧ 吉岡弥生、芳香族ポリアミド微粒子の開発および機能化、Polyfile、査読無、2、2012、14-17
- ⑨ Yayoi Yoshioka, Structure and property of self-assembled aromatic polyamide nanofibers, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012) book (Proceeding)、査読有、2012、457(in USB)
- ⑩ 浅尾勝哉、吉岡弥生、綿野哲、溶解度パラメータによる沈殿重合法におけるポリアミド酸粒子のサイズ制御に関する研究、化学工学論文集、査読有、38(1)、2011、39-44
- ⑪ Yayoi Yoshioka, Fabrication and characterization of aromatic polyamide nanofiber, The 6th

International Symposium on Surface Science (ISSS-6) book、(Proceeding)、査読有、2011、255

[学会発表] (計18件)

- ① 吉岡弥生、田代孝二、ナノファイバー状芳香族ポリアミドの転移に伴う構造変化、第60回高分子研究発表会、2014年7月24日、兵庫県民会館
- ② 吉岡弥生、官能基を有する芳香族ポリアミド微粒子の作製およびキャラクタリゼーション、第60回高分子研究発表会、2014年7月24日、兵庫県民会館
- ③ 吉岡弥生、ナノファイバー状芳香族ポリアミド構造体の創製、大阪府立産業技術総合研究所研究発表会、2014年3月11日、大阪府立産業技術総合研究所
- ④ 吉岡弥生、芳香族ポリアミド微粒子およびナノファイバーの創製、第27回東海支部若手繊維研究会、2013年12月21日、豊田工業大学
- ⑤ 浅尾勝哉、ポリイミド粒子の設計とその応用に関する研究、第21回日本ポリイミド・先端芳香環高分子研究会、2013年12月6日、岡山大学
- ⑥ Yayoi Yoshioka, Preparation and characterization of fluorine containing aromatic polyamide nanofibers, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC2013)、2013年11月18日、Grand Hi-Lai Arena (Kaohsiung, Taiwan)
- ⑦ 吉岡弥生、浅尾勝哉、ナノファイバー状フッ素含有芳香族ポリアミドの構造および特性変化に関する検討、第62回高分子討論会、2013年9月12日、金沢大学
- ⑧ 吉岡弥生、フッ素含有芳香族ポリアミドを用いた自己組織化によるナノファイバー状構造体の作製、繊維学会秋季研究発表会、2013年9月6日、豊田工業大学
- ⑨ 吉岡弥生、ナノファイバー状フッ素含有芳香族ポリアミドのキャラクタリゼーション、第62回高分子学会年次大会、2013年5月31日、京都国際会館
- ⑩ 吉岡弥生、ナノ・サブミクロンサイズの機能性芳香族ポリアミド微粒子の作製、次世代ナノテクフォーラム、2013年2月19日、千里ライフサイエンスセンター
- ⑪ Yayoi Yoshioka, Structure and property of self-assembled aromatic polyamide

nanofibers、The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012)、2012年12月13日、神戸国際会議場

- ⑫ 吉岡弥生、浅尾勝哉、沈澱重合法によるナノファイバー状芳香族ポリアミド構造体の作製、繊維学会秋季研究発表会、2012年9月25日、福井大学
- ⑬ 浅尾勝哉、吉岡弥生、遊星ボールミルを用いたポリイミド粒子とカーボンナノチューブとの複合粒子の開発、第58回高分子研究発表会、2012年7月13日、兵庫県民会館
- ⑭ 吉岡弥生、浅尾勝哉、ピリジンおよび水添加系で作製された芳香族ポリアミド微粒子の比較、第61回高分子学会年次大会、2012年5月31日、パシフィコ横浜
- ⑮ Yayoi Yoshioka、Fabrication and characterization of aromatic polyamide nanofiber、The 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6)、2011年12月14日、タワーホール船堀
- ⑯ 吉岡弥生、浅尾勝哉、共重合化によるフッ素含有芳香族ポリアミド微粒子の機能化、第60回高分子討論会、2011年9月28日、岡山大学
- ⑰ 吉岡弥生、浅尾勝哉、沈澱重合法によるナノファイバー状芳香族ポリアミドの調製、第63回コロイドおよび界面化学討論会、2011年9月9日、京都大学
- ⑱ 吉岡弥生、浅尾勝哉、CF₃基およびNH₂基を有する芳香族ポリアミド微粒子のキャラクタリゼーション、第57回高分子研究発表会、2011年7月15日、兵庫県民会館

〔図書〕(計1件)

- ① Yayoi Yoshioka、(Vol. Ed. : Shishir Sinha & N.K. Navani, Exec. Ed. J.N. Govil)、Studium Press LLC、Nanotechnology Series: Multi-volume Set: 1 to 10 Vols. Vol.2: Synthesis and Characterization、Chapter 14、2013、407-427

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉岡 弥生 (YOSHIOKA Yayoi)
地方独立行政法人 大阪府立産業技術総合研究所・研究員
研究者番号：00359407

(2) 研究分担者

浅尾 勝哉 (ASAO Katsuya)
地方独立行政法人 大阪府立産業技術総合研究所・研究員
研究者番号：00359374