

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

岡山大学大学院自然科学研究科 古川 勉, 童銅はる香, 内田哲也

[要旨]

剛直高分子 poly(p-phenylene benzobisoxazole)(PBO)は非常に優れた物性を有する。PBO の希薄溶液からの結晶化により分子が繊維方向に配向した高結晶性のナノファイバーの作製に成功した。得られたナノファイバーを用いて作製した積層マット(ナノファイバーマット)は高耐熱性、高熱伝導性、多孔性、異方性で優れた力学性質、寸法安定性を示した。また PBO ナノファイバーをフィラーとして添加することでポリカーボネート(PC)フィルムの力学性質、耐熱性、フィルムの面内方向の熱拡散率が大きく向上した。

1. 緒言

Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO)(Fig.1)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。PBO 繊維は高強度、高弾性率、高耐熱性、高熱伝導性などの優れた物性を有する¹⁻²⁾。

一方、直径が 100nm 以下で、アスペクト比が 100 以上の繊維と定義されるナノファイバーは、近年注目されるナノ材料である。高性能フィルター、複合材料の補強材、航空・宇宙部材、高耐熱性材料、電子部材、透明材料など様々な分野での使用が期待されている³⁻⁸⁾。ナノファイバーの作製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⁹⁾。しかし、剛直高分子である PBO は強酸(濃硫酸)などにしか溶解せず有機溶媒に溶解しないため、従来のナノファイバー作製方法を用いることは困難である。

本研究では PBO の希薄溶液からの結晶化を利用してナノファイバーの作製を検討した。またそれを用いて積層マット(ナノファイバーマット)、複合体フィルムなどの高性能材料への応用を検討した。

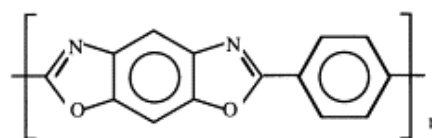


Fig.1 Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO)の化学構造

2. 実験方法

固有粘度 10.7 (dl/g)、重量平均分子量 16,600、重合度 71、平均分子鎖長 73(nm)の PBO を用いた。硫酸濃度 94.5wt%、PBO 濃度 0.1wt%の結晶化溶液をナスフラスコへ加え 120°Cのオイルバスで PBO を溶解させた。PBO の溶解後、急冷、精製し PBO ナノファイバーを作製した。作製した PBO ナノファイバーの走査型電子顕微鏡(SEM)観察および透過型電子顕微鏡(TEM)観察、比表面積測定を行った。得られた PBO ナノファイバーを減圧濾過により積層させ、減圧下、プレスし PBO ナノファイバーマットを作製した。作製した PBO ナノファイバーマットの体積と重量から見かけ密度を測定し空隙率を算出した。作製した PBO ナノファイバーマ

ットの比表面積測定、引張試験、熱重量分析、粘弾性率測定、熱拡散率測定、X線回折、線熱膨張係数測定を行い、物性を評価した。

PBO ナノファイバーを添加したポリカーボネート (PC) との複合体フィルムを作製した。作製したフィルムの紫外可視分光光度測定、引張試験、熱重量分析、熱拡散率測定およびX線回折を行い物性を評価した。

3. 実験結果および考察

PBO ナノファイバーは太さ $53\pm 22\text{nm}$ 、長さ $6.7\pm 1.1\ \mu\text{m}$ であった(Fig.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。PBO ナノファイバーの比表面積測定の結果、比表面積は $88.4(\text{m}^2/\text{g})$ であり高い比表面積を有することが分かった。作製したPBO ナノファイバーの減圧濾過を行った。減圧濾過により得られたPBO ナノファイバー積層物をメンブレンフィルター、ろ紙、アルミ板ではさみ、真空加熱プレス機により減圧下で 60°C まで昇温し、 10MPa の圧力を1時間かけた。この操作によりひびの無い均一なPBO ナノファイバーマットを作製した。得られたPBO ナノファイバーマットの見かけ密度および空隙率をPBO 繊維密度 $1.56(\text{g}/\text{cm}^3)$ 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 $1.10\pm 0.07(\text{g}/\text{cm}^3)$ 、空隙率が $28.7\pm 4.2(\%)$ 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 $42.6(\text{m}^2/\text{g})$ 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 $2\sim 50\text{nm}$) 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い弾性率、降伏強度、破断強度および破断伸度を測定した。その結果、それぞれ $1.48\pm 0.14(\text{GPa})$ 、 $54.1\pm 5.7(\text{MPa})$ 、 $54.1\pm 5.7(\text{MPa})$ 、 $6.3\pm 1.0(\%)$ 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。さらに欠陥となる大きなクラックは観察されなかった。したがって作製したPBO ナノファイバーマットは多

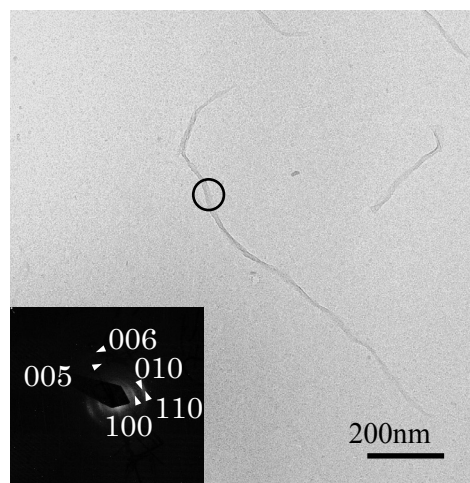


Fig.2 PBO ナノファイバーの TEM 写真および電子線回折像

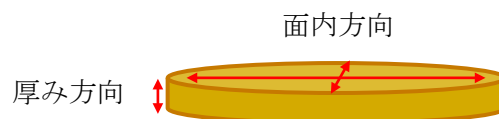


Fig.3 熱拡散率の測定方向

Table 1 PBO ナノファイバーマットの物性

密度 [g/cm^3]	1.10 ± 0.07
空隙率 [%]	28.7 ± 4.2
弾性率 [GPa]	1.48 ± 0.14
線熱膨張係数 [K^{-1}]	-1.42×10^{-5}
T_5^a [$^\circ\text{C}$]	610
T_{10}^b [$^\circ\text{C}$]	650
比表面積 [m^2/g]	42.6
熱拡散率 (面内) [m^2/s]	$5.36\pm 0.38\times 10^{-6}$
熱拡散率 (厚み) [m^2/s]	$0.29\pm 0.04\times 10^{-6}$

a)5%重量減少温度 b)10%重量減少温度

孔性で力学的性質が優れていることが分かった。熱重量分析の結果より 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。したがって高い耐熱性を有することが分かった。粘弾性率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も分かった。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 $5.36 \pm 0.38 \times 10^{-6} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ 、厚み方向の熱拡散率は $0.29 \pm 0.04 \times 10^{-6} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ であり測定方向(Fig.3)により熱拡散率が大きく異なることが分かった。X線回折により PBO ナノファイバーは PBO ナノファイバーマットの面内方向に配向していることが分かった(Fig.4-6)。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 $-1.42 \times 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ 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。

作製した PC フィルムは透明であった。PBO ナノファイバーを添加したフィルムは均一に色づき、光透過率も 50%以上と透明性に優れていることが分かった。光学顕微鏡観察の結果、PBO ナノファイバーを添加したフィルムは析出物が非常に少ないことが観察された。したがって、PBO ナノファイバーがフィルム中でも高い分散性を維持していることが分かった。フィルムの引張試験を行い弾性率、降伏強度、破断強度および破断伸度を測定した(Fig.7)。その結果、PBO ナノファイバーを 0.1wt%添加した PC フィルムの力学物性はそれぞれ弾性率 $1.43 \pm 0.22 \text{ (GPa)}$ 、降伏強度 $65.3 \pm 3.69 \text{ (MPa)}$ 、破断強度 $60.4 \pm 2.59 \text{ (MPa)}$ 、破断伸度 $67.0 \pm 17.3 \text{ (%)}$ であった。PBO ナノファイバーを 0.1wt%添加した PC フィルムは PC フィルム(弾性率 $1.10 \pm 0.07 \text{ (GPa)}$ 、降伏強度 $62.3 \pm 2.83 \text{ (MPa)}$ 、破断強度 $62.3 \pm 2.84 \text{ (MPa)}$ 、破断伸度 $12.5 \pm 1.09 \text{ (%)}$)と比較して力学物性が向上した。熱重量分析結果 PBO ナノファイバーを 0.1wt%添加した場合、5%重量減少時の温度

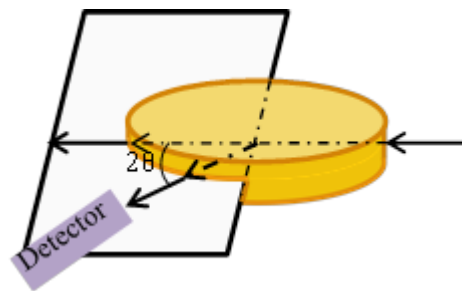


Fig.4 PBO ナノファイバーマットの面内方向の反射を検出する場合のモデル図

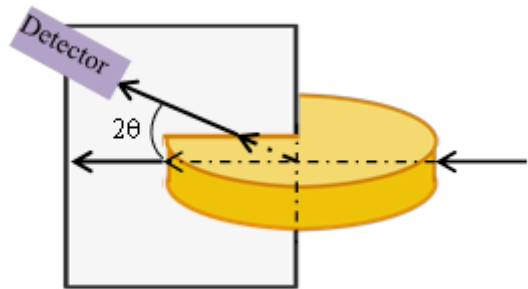


Fig.5 PBO ナノファイバーマットの厚み方向の反射を検出する場合のモデル図

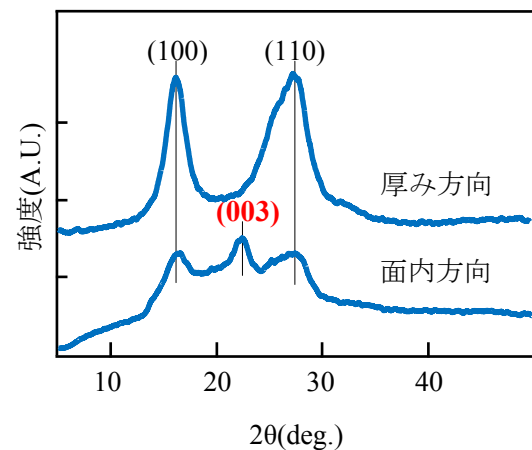


Fig.6 PBO ナノファイバーマットの X 線回折結果

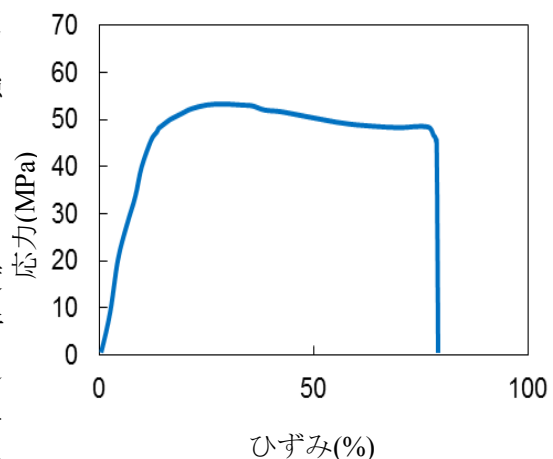


Fig.7 PC/PBO ナノファイバー(0.1wt%) フィルムの応力-ひずみ曲線

447(°C)、10%重量減少時の温度:479(°C)であった。PC フィルム(5%重量減少時の温度:443(°C)、10%重量減少時の温度:465(°C))と比較して耐熱性が向上したことが分かった。PC/PBO ナノファイバーフィルムの熱拡散率測定の結果、面内方向の熱拡散率は $0.82\pm 0.16 \times 10^{-6} (\text{m}^2\text{s}^{-1})$ 、厚み方向の熱拡散率は $0.17\pm 0.01 \times 10^{-6} (\text{m}^2\text{s}^{-1})$ であった。PC フィルム(面内方向の熱拡散率 $0.30\pm 0.02 \times 10^{-6} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ 、厚み方向の熱拡散率 $0.14\pm 0.01 \times 10^{-6} \text{m}^2\text{s}^{-1}$)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(Table 2)。X線回折により PBO ナノファイバーはフィルムの面内方向に配向していることも分かった。

Table 2 PC および PC/PBO ナノファイバー複合体フィルムの物性

	弾性率 [GPa]	破断伸度 [%]	T ₅ ^a	T ₁₀ ^b	熱拡散率	
					(面内方向) [m ² /s]	(厚み方向) [m ² /s]
PC フィルム	1.10±0.07	12.5±1.09	443	465	$0.30\pm 0.02 \times 10^{-6}$	$0.14\pm 0.01 \times 10^{-6}$
PC/PBO ナノファイバー 複合体フィルム (PBO ナノファイバー-0.1wt%)	1.43±0.22	67.0±17.3	447	479	$0.82\pm 0.16 \times 10^{-6}$	$0.17\pm 0.01 \times 10^{-6}$

a)5%重量減少温度 b)10%重量減少温度

4. 結言

- ・剛直高分子の急冷結晶化を利用して、高結晶性・高配向性で比表面積の大きな PBO ナノファイバーを作製する方法を開発した。
- ・減圧濾過、プレスの簡便な工程だけで多孔性と異方性を有したナノファイバーマットを作製した。
- ・PBO ナノファイバーマットは高耐熱性、高熱伝導性で優れた力学性質、寸法安定性を示した。
- ・PBO ナノファイバーは PC との複合体フィルム中でも分散状態を維持していた。
- ・PBO ナノファイバーを添加することにより PC フィルムの力学物性、耐熱性が向上した。
- ・PBO ナノファイバーを添加することにより PC フィルムの面内方向の熱拡散率が向上した。

5. 参考文献

- 1) T.E.Helminiak, J.F.O'Brien, W.W.Adams, Polymer, 29, 1354 (1988)
- 2) X.Wang, V.Ho, R.A.Segalman, D.G.Cahill, Macromolecules, 46, 4937-4943 (2013)
- 3) M.Nogi, S.Iwamoto, A.N.Nakagaito, H.Yano, Adv. Mater., 21, 1595-1596 (2009)
- 4) G.Duan, S.Jiang, S.Chen, H.Hou, Journal of Nanomaterials, 2010, 1-5 (2010)
- 5) M.Nogi, H.Yano, Adv. Mater., 20, 1849 (2008)
- 6) C.Huang, S.Chen, D.H.Reneker, C.Lai, H.Hou, Adv. Mater., 18, 671 (2006)
- 7) T.Fukumar, T.Fujigaya, N.Nakashima, Macromolecules, 45, 4247 (2012)
- 8) T.Fukumar, T.Fujigaya, N.Nakashima, Polym. Chem., 3, 375 (2012)
- 9) 辻 賢司, 「ナノファイバー実用化技術と用途展開の最前線」, シーエムシー出版, 谷岡明彦, 川口武行監修, 1-53 (2012)