

## 高熱伝導性剛直高分子ナノファイバーの解纖条件の検討と ポリカーボネート複合体フィルムへの応用

岡山大院・自然 ○三津江 貴史、内田 哲也

### [要旨]

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)が熱濃硫酸に溶解した PBO 希薄溶液を急冷結晶化することにより、PBO ナノファイバー(PBONF)を作製した。PBONF 水溶液に超音波を照射後、精製することで付着物を除去した高純度の PBONF の作製に成功した。また精製した PBONF を用いたポリカーボネート(PC)との複合体フィルムは、未精製の PBONF を用いた複合体フィルムと比較して高い寸法安定性を示した。

### [緒言]

近年、電子機器や電子部品の発達にともない、発生する熱の処理が課題として挙げられ、耐熱・放熱材料の研究開発が行われている。高分子材料は耐熱材料の一つであり、他の耐熱材料である金属材料、セラミック材料と比較して熱物性は劣るが、軽量かつ成形が容易である利点があり、金属、セラミック材料の代替品として用途が拡大している。スーパー繊維である Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO)(Fig. 1)は、繊維として高熱伝導性、高耐熱性、高弾性率などの優れた物性を有する<sup>1)-3)</sup>。またナノファイバーは、ナノサイズ、比表面積が大きい、繊維内で分子鎖が配向するなどの特徴があり、複合材料のフィラーとして母材に添加することで、ナノファイバーの表面積と数密度の増大から、大幅な複合材料の物性の向上や、機能性の付与が見込める。しかし、分子鎖が折れ曲がらない剛直高分子である PBO は熱濃硫酸などの強酸にしか溶解せず、有機溶媒に溶解しないため、電界紡糸法、メルトブロー法などの一般的なナノファイバーの製造方法では高い電圧、特殊な装置が必要であり、PBO の分子骨格を保持したままのナノファイバーの作製は容易ではない。そこで我々は、熱濃硫酸に溶解した PBO 希薄溶液からの急冷結晶化を用いて高結晶性かつ分子鎖が繊維の長さ方向に配向した PBO ナノファイバー(PBONF)(Fig.2)の作製を検討してきた<sup>4)</sup>。しかし、得られる PBONF には粒状の付着物が存在しており、付着物を除去することで、さらなる物性の向上が見込める。そこで本研究では、周波数の異なる超音波を照射し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、PBONF の形態を観察することで PBONF の付着物除去に適切な条件を検討すると共に、付着物が除去された高純度の PBONF の精製を行った。また、精製した PBONF と未精製の PBONF を用いて、汎用エンジニアリングプラスチックの一種である優れた寸法安定性を有するポリカーボネート(PC)との複合体フィルムを作製することで、複合体フィルムの力学物性、熱物性を評価した。

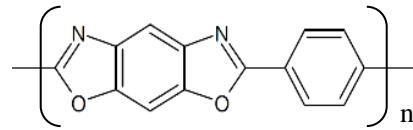


Fig.1 Chemical structure of Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO)

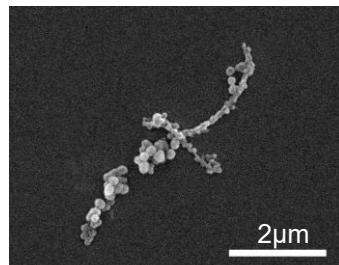


Fig.2 SEM of as-prepared PBONF

## [実験]

固有粘度 10.7dl/g、重量平均分子量 16,600、平均分子鎖長 86nm の PBO を用いた。分子量 25,000、MFR5.3g/10min の PC を用いた。

### 1. 精製 PBONF の作製

#### 1-1. PBONF の作製

硫酸(94.5wt%)に対して、PBO の濃度が 0.1wt% となるように PBO 粉末を加え窒素雰囲気下、120°C で溶解させた。熱濃硫酸に溶解した PBO 希薄溶液を 0°C の氷浴中で急冷結晶化後、氷浴中の蒸留水に滴下することで、PBONF を作製した。析出した PBONF を蒸留水で中性になるまで洗浄後、PBONF 水分散液(0.003wt%)を作製した。

#### 1-2. PBONF の精製方法

PBONF 水分散液(0.003wt%)に対して、ホモジナイザー処理 5 分を行った後、水分散液を 3 つのビーカーに移し、周波数がそれぞれ異なる 28kHz、45kHz、100kHz の超音波を照射することで PBONF の解纖と共に、付着物の除去を行った。続いて、メンブレンフィルター(口径 1.0μm)を用いて、超音波(28kHz)を照射した水分散液を PBONF の精製を行うことで精製 PBONF を得た。精製 PBONF 水分散液(0.003wt%)に超音波(28kHz)を 5 分照射後、凍結乾燥することで精製 PBONF 粉末を作製した。

### 2. PC/PBONF 複合体フィルムの作製と物性評価

テトラヒドロフラン(THF)に対して、精製 PBONF の濃度が 0.005wt% となるように精製 PBONF 粉末を加え超音波(42kHz)照射を用いて分散させた。精製 PBONF/THF 分散液に、PBONF との比率が(PC:PBONF=100:1)となるように PC を加え、60°C で溶解させた。PC が溶解した精製 PBONF/THF 分散液が室温になるまで静置後、蒸留水を滴下することで PC を析出させた。PC が析出した PC/精製 PBONF を THF と蒸留水を用いて洗浄後、熱真空乾燥することで PC/精製 PBONF マスターbatch(PC/精製 PBONF MB)を作製した。PC/精製 PBONF MB に対して、MB と同様の手順で作製した PC 粉末を加え、溶融混練を用いて目的の濃度(0.1wt%、0.3wt%)の PC/精製 PBONF 複合体を作製した。続いて、真空加熱プレス機を用いて PC/精製 PBONF 複合体をプレス後、氷浴中で急冷することで PC/精製 PBONF 複合体フィルムを作製した。同様に PC/未精製 PBONF 複合体フィルム、PBONF 未添加 PC フィルムを作製した。引張試験、熱機械分析、熱拡散率測定を行うことで複合体フィルムの物性を評価した。

## [結果・考察]

### 1. 超音波を照射した PBONF の SEM 観察結果

周波数の異なる超音波照射後の PBONF の SEM 観察結果を Fig. 2 に示す。周波数 28kHz の超音波照射では、周波数 45kHz、100kHz の超音波と比較して PBONF の解纖が早く起こった。また、周波数 28kHz の超音波においてのみ、超音波照射を行うことで、粒状の付着物が剥

がれた PBONF と共に、剥がれた付着物が PBONF 付近に観察された。周波数 28kHz の超音波は周波数 45kHz、100kHz の超音波と比較して波長が大きいため解纖が進みやすく<sup>5)</sup>、超音波照射を行う前の凝集物を解纖しやすいためであると考えられる。

Table 1 Size of as-prepared PBONF

	Frequency (kHz)	irradiation time (h)	width (nm)	length (μm)	aspect ratio
Purified PBONF	28	0.5	101±21	3.2±0.9	33±11
	45	1.0	154±76	3.2±1.7	22±12
		2.0	235±72	4.3±1.9	19±10
		3.0	101±75	3.7±1.4	18±7.5
	100	1.0	187±57	3.1±1.2	17±8.0
		2.0	110±26	3.9±1.5	36±17
		3.0	130±40	3.9±1.5	32±16
As-prepared PBONF	42	12	94±21	4.4±1.8	46±22

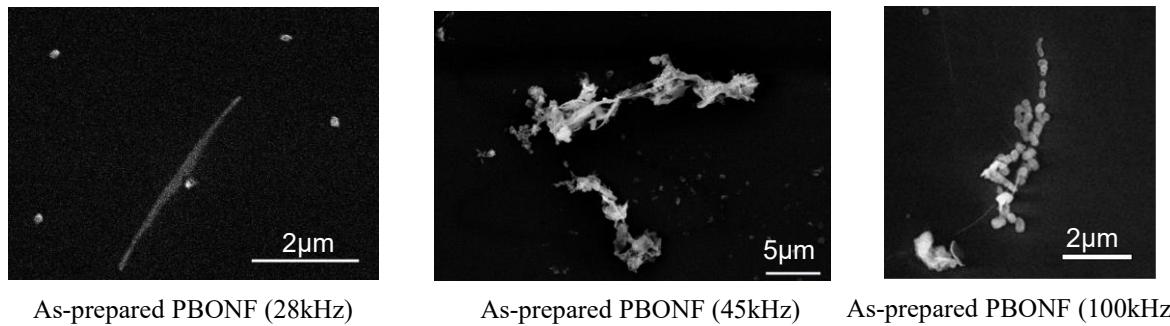


Fig.2 SEM of As-prepared PBONF

## 2. 精製した PBONF の SEM 観察結果

超音波(28kHz)を照射後、メンブレンフィルター(口径 1.0μm)を用いて濾過した精製 PBONF の SEM 観察結果を Fig.3 に示す。分散し、付着物が存在しない纖維状の PBONF が観察された。濾過することで、粒状の付着物が除去された PBONF 単体のみを精製することができた。

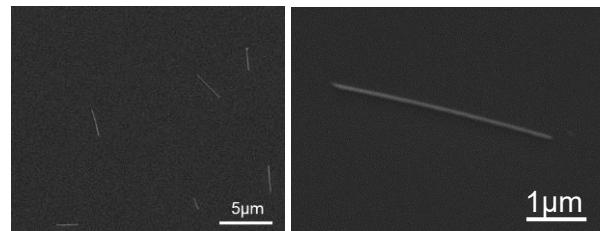


Fig.3 SEM of purified PBONF

## 3. PC/PBONF 複合体フィルムの観察と物性評価

### 3-1. PC/PBONF 複合体フィルムの光学顕微鏡観察結果

作製した PC/PBONF 複合体フィルムの光学顕微鏡観察結果を Fig. 4 に示す。いずれの複合体フィルムにおいても凝集物が観察された。PBONF の添加濃度の増加に伴って、凝集物の数も増加しているため、フィルムに見られる凝集物は PBONF 由来のものであると考えられる。

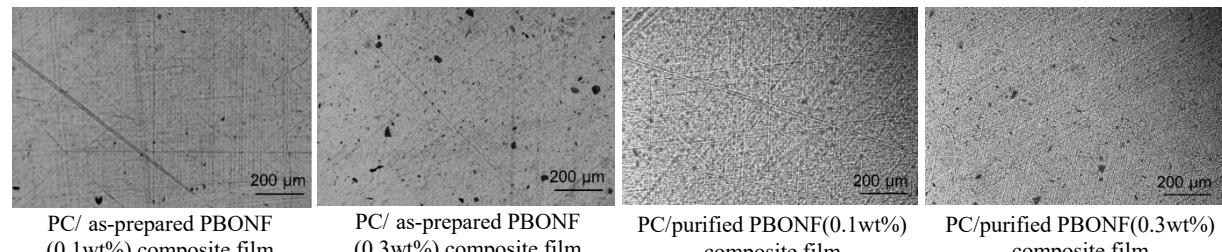


Fig.4 Photomicrographs of PC/PBONF composite films

### 3-2. PC/PBONF 複合体フィルムの SEM 観察結果

液体窒素中で割断した PC/PBONF 複合体フィルムの割断面の SEM 観察結果を Fig.5 に示す。精製 PBONF、未精製 PBONF を用いたいずれの複合体フィルムの割断面においても、水分散液中で観察された PBONF と同様の幅の PBONF が観察された。また、PC との接着面に向かうにつれて PBONF の幅が太くなっていることから、PBONF と PC は、真空加熱プレス機のプレスにより物理的な接着をしているものと考えられる。

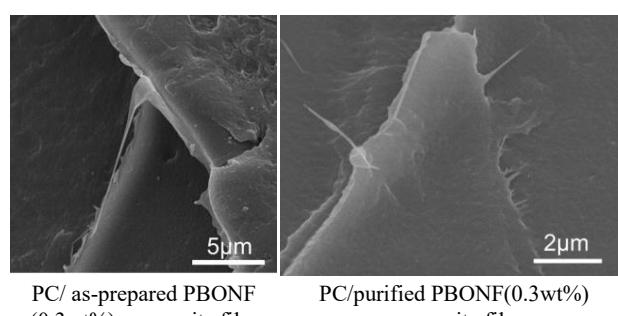


Fig.5 SEM of PC/PBONF composite films

## 3-3. PC/PBONF 複合体フィルムの物性評価

作製した PC/PBONF 複合体フィルムの引張試験、熱機械分析、熱拡散率測定結果を **Table 2** に示す。未精製 PBONF を添加することで複合体フィルムの降伏強度、破断強度、精製 PBONF を添加することで複合体フィルムの破断強度、破断伸度が向上した。特に PC/精製 PBONF 複合体フィルムにおいて、破断伸度と破断伸度の増加から、複合体フィルムの破断エネルギーが大幅に向上した。また、PBONF を添加することで複合体フィルムの線熱膨張係数が小さくなり、寸法安定性が向上した。複合体フィルム中に分散している負の線熱膨張係数を持つ PBONF が PC の分子鎖の熱運動を抑制しているためであると考える。特に、精製 PBONF を用いた複合体フィルムでは顕著な寸法安定性の向上がみられた。添加した同量のフィラーにおいて、未精製 PBONF には粒状の付着物と PBONF が混在している一方で、精製 PBONF には PBONF 単体のみが存在しているため、付着物が除去された PBONF の剛直な形態が複合体フィルムの顕著な寸法安定性の向上に影響したと考えられる。また、PBONF を添加することで複合体フィルム面内方向の熱拡散率が向上した。繊維軸方向に高い熱伝導性を有する PBONF が複合体フィルム作製時のプレスによって、フィルム面内方向へ配向しているためであると考える。

**Table 2** The results of tensile test liner thermal expansion and thermal diffusivity measure for PC/PBONF composite films

	Modulus (MPa)	Yield strength (MPa)	Breaking strength (MPa)	Breaking energy (MJ/m <sup>3</sup> )	Liner thermal expansion ( $\times 10^{-5}$ /K)	Thermal diffusivity ( $\times 10^{-7}$ m <sup>2</sup> /s)	
						Thickness direction	In-place direction
PC	947	42.3	36.7	7.6	23.4	1.50	3.19
PC/ As-prepared PBONF(0.1wt%)	1040	48.3	42.3	6.5	18.2	1.50	3.18
PC/ As-prepared PBONF(0.3wt%)	917	47.5	41.7	13.3	15.4	1.85	3.88
PC/Purified PBONF(0.1wt%)	714	38.8	45.5	42.6	8.1	1.66	3.21
PC/Purified PBONF(0.3wt%)	730	41.9	44.6	40.2	7.6	1.83	3.75

## [結論]

- ・熱濃硫酸に溶解した PBO 希薄溶液を急冷結晶化することで PBONF を作製した。
- ・PBONF 水分散液にホモジナイザー処理、超音波(28kHz)照射後、メンブレンフィルターを用いて濾過することで、付着物が除去された高純度の PBONF を作製した。
- ・PC に PBONF を添加し作製した PC/PBONF 複合体フィルムは、PBONF 未添加の PC フィルムと比較して、破断エネルギー、寸法安定性、フィルム面内方向の熱拡散率が向上した。
- ・精製 PBONF を用いて作製した PC/精製 PBONF 複合体フィルムは PC/未精製 PBONF 複合体フィルムと比較して高い破断エネルギーと寸法安定性を示した。

## [参考文献]

- 1) T.E.Helminiak, J.F.O'Brien, W.W.Adams, *Polymer*, 29, 1354 (1988).
- 2) J.F.Wolfe, F.E.Arnold, *Macromolecules*, 14, 909-915 (1981).
- 3) H.Fujishiro, M.Ikebe, T.Kashima, A.Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 5633 (1997).
- 4) T.Uchida, M.Furukawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 27, 177-180 (2014).
- 5) Y.Takawa, K.Gotou. *Sensyoshi.*, 57, 551-559 (2016).