

超音波照射を用いた剛直高分子ナノファイバーの精製と 積層マットおよび複合体フィルムへの応用

(岡山大学院自然) ○三津江貴史, 内田哲也

【要旨】

剛直高分子 Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)を熱濃硫酸に溶解させた PBO 希薄溶液を急冷結晶化させることで、高熱伝導性をなどの優れた物性を有する PBO ナノファイバー(PBONF)を作製した。PBONF 水分散液に超音波(28kHz)を照射後、濾過することで、付着物が除去された高純度の PBONF の作製に成功した。精製した PBONF を用いて作製した PBONF 積層マットは未精製の PBONF と比べてマット面内方向に高い熱伝導率を示した。また PBONF をフィラーとして作製したポリカーボネート(PC)複合体フィルムおよびエポキシ樹脂複合体フィルムはフィルム面内方向に高い熱拡散率を示した。

【緒言】

分子鎖が折れ曲がることのできない剛直高分子の一つに Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)(Fig. 1)がある。また、PBO は分子鎖の剛直性から強酸にしか溶解しないが、ポリリン酸を用いた液晶紡糸法で太さ約 10 μm の PBO 繊維が得られ高強度、高弾性率、高耐熱性、高熱伝導性などの優れた物性を示すことがわかっている¹⁾³⁾。一方、太さが約 100nm 以下の繊維状ナノ材料であるナノファイバーはナノサイズであることに加え、高比表面積、分子鎖が繊維軸方向に配向している特徴を有している。これらの特徴から、ナノファイバーは高性能フィルターや複合材料のフィラーなど幅広い分野へ応用されている。そのため優れた物性を有する PBO のナノファイバー化は母材の物性向上や機能性の付与が期待できる。汎用的なナノファイバーの作製方法として、エレクトロスピニング(電界紡糸法)、メルトブロー法が挙げられるが、これらの作製方法は、

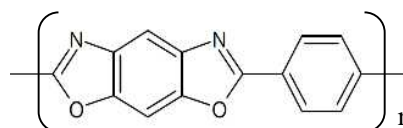


Fig.1 Chemical structure of Poly (*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO)

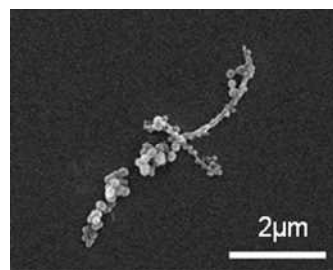


Fig.2 SEM of sonicated PBONF

高分子を溶媒に溶解、または溶融する必要がある、揮発性の溶媒に溶解しない高分子のナノファイバーの作製が困難である。そのため剛直な化学構造から強酸にしか溶解しない PBO は汎用的な方法を用いたナノファイバーの作製が困難である。そこで我々は、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、高結晶性かつ分子鎖が繊維軸方向に配向した PBO ナノファイバー(PBONF)の作製方法を確認してきた⁴⁾。しかし、作製した PBONF には付着物が存在しており(Fig. 2)、直線状のナノファイバーのみが存在する PBONF は作製されていなかった。そこで本研究では、超音波照射を用いた PBONF の精製を目指した。ナノファイバーの付着物を剥がすために、PBONF 水分散液に周波数の異なる超音波を照射することで PBONF の解繊度合いを検討した。また、付着物が取り除き精製した PBONF の物性とフィラーとしての添加効果を評価することを

目的に、PBONF 積層マットおよび、ポリカーボネート(PC)、エポキシ樹脂との複合体フィルムを作製し、それらの物性を評価した。

【実験】

PBO は固有粘度 7.8dl/g、重量平均分子量 13,900、平均重合度 59、平均分子鎖長 72nm を用いた。

PBONF の作製及び精製

PBO 濃度 0.1wt%となるように PBO を熱濃硫酸(94.5wt%)に加え、120℃のオイルバス中で溶解させた。熱濃硫酸に溶解した PBO 溶液を 0℃の氷浴中で急冷した後 0℃の蒸留水に滴下し急冷結晶化することで PBONF を作製した。PBONF を中和ろ過した後、PBONF 水分散液(0.003wt%)を作製した。PBONF 水分散液にホモジナイザー処理後、周波数がそれぞれ異なる超音波(28kHz、45kHz、100kHz)を照射した。超音波照射後メンブレンフィルター(孔径 1.0μm)を用いて水分散液を減圧ろ過し PBONF の精製を行った。

PBONF 積層マットの作製および物性評価

蒸留水に対して、精製 PBONF を加え、精製 PBONF 懸濁液(0.1wt%)を作製した。懸濁液に対して、ホモジナイザー処理、超音波(28kHz)処理を施した後、メンブレンフィルター(孔径 0.4μm)を用いて PBONF 懸濁液を減圧濾過した。真空加熱プレス機(井元製作所製 IMC-11FD)を用いて、60℃、プレス圧 10MPa、プレス時間 1h の条件下で精製 PBONF 積層物をプレスすることで精製 PBONF 積層マットを作製した。作製した PBONF 積層マットを用いて X 線回折測定および熱拡散率測定を行い PBONF 積層マットの物性を評価した。

PC/PBONF 複合体フィルムの作製

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℃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 マスターバッチ(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、溶融混練法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。

エポキシ樹脂/PBONF 複合体フィルムの作製

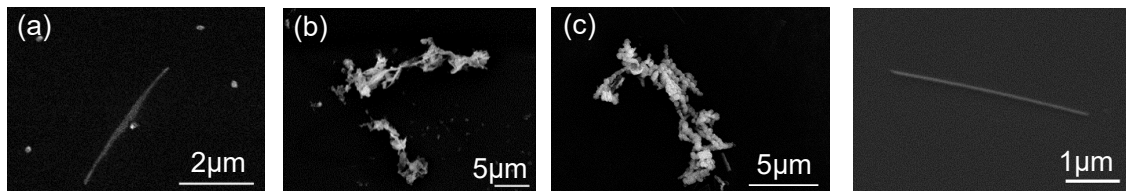
メチルエチルケトン(MEK)に対して精製 PBONF を加え、精製 PBONF/MEK 分散液を作製した。分散液中に精製 PBONF 濃度が 0.1wt%、0.3wt%、0.5wt%となるようにエポキシ樹脂を加え、超音波を照射した後、脱泡処理を行った。続いて、エポキシ樹脂が溶解した PBONF/MEK 分散液に硬化剤である 2-Eethyl-4-methylimidazole (EMI)をエポキシ樹脂との比率が(エポキシ樹脂 : EMI=20:1)となるように加え、十分に分散させた後、脱泡処理を行った。混合溶液を 80℃で乾燥後、真空加熱プレス機を用いて、120℃、プレス圧 4MPa、プレス時間 2h の条件下でエポキシ樹脂/精製 PBONF 複合体をプレスするこ

とでエポキシ樹脂/精製 PBONF 複合体フィルムを作製した。

【結果と考察】

異なる周波数の超音波を照射した PBONF の SEM 観察結果

異なる周波数の超音波を照射した PBONF の SEM 観察結果を **Fig. 3** に示す。周波数 28kHz の超音波を照射した PBONF 水分散液においてのみ、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。また、超音波(28kHz)を照射後、メンブレンフィルターを用いてろ過した精製 PBONF の SEM 観察結果を **Fig. 4** に示す。ろ過することで付着物が除去された幅 $101 \pm 21 \text{ nm}$ 、長さ $3.2 \pm 0.9 \mu\text{m}$ の直線状の PBONF のみを精製することができた。



(a) PBONF sonicated at 28kHz (b) PBONF sonicated at 45kHz (c) PBONF sonicated at 100kHz

Fig.3 SEM of PBONF sonicated in distilled water

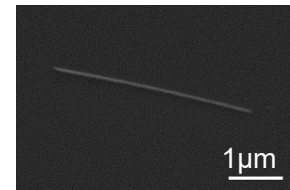


Fig.4 SEM of purified PBONF

PBONF 積層マットの構造および物性評価

PBONF 積層マットの X 線回折測定結果

精製 PBONF 積層マット面内方向から X 線を入射した X 線回折測定結果を **Fig. 5** に示す。マット面内方向の反射においてのみ PBO(001)面、(005)面のピークが観察されたことから PBONF 積層マットにおいて精製 PBONF が面内方向に配向していることが分かった。

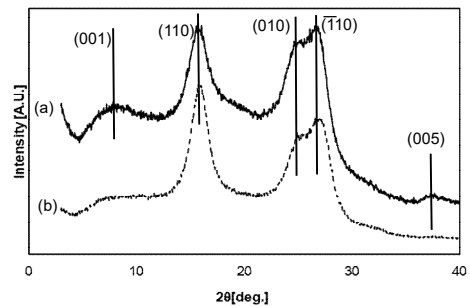


Fig.5 X-ray diffraction pattern of (a) in-plane direction and (b) thickness direction of purified PBONF mat

PBONF 積層マットの熱伝導率測定結果

精製 PBONF 積層マットおよび未精製 PBONF 積層マットの熱拡散率測定結果と熱伝導率測定結果を **Table 1** に示す。精製 PBONF 積層マットは未精製 PBONF と比較して密度とマット面内方向の熱拡散率が向上した。そのため、精製 PBONF 積層マットの面内方向における熱伝導率が未精製 PBONF 積層マットと比較して約 1.5 倍向上した。未精製 PBONF 積層マットには付着物と PBONF が混在している一方で、精製 PBONF 積層マットには直線状の PBONF のみが密に面内配向しているため積層マット面内方向の熱伝導性が向上したものとする。

Table 1 Thermal diffusivity and thermal conductivity of PBONF mat

	Thermal diffusivity ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)		Thermal conductivity ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	
	Thickness	In-plane	Thickness	In-plane
Sonicated PBONF mat	0.332	2.47	0.537	4.00
Purified PBONF mat	0.329	3.17	0.684	6.61

PBONF を用いた複合体フィルムの構造および物性評価

エポキシ樹脂および PC との複合フィルムの走査プローブ顕微鏡(SPM)観察結果

エポキシ樹脂/精製 PBONF 複合体フィルムおよび PC/精製 PBONF 複合体フィルムの SPM 観察結果を **Fig. 6** に示す。いずれの添加濃度の複合体フィルムにおいても PBONF が繊維状の形態を保ったまま分散している形態が観察された。特にエポキシ樹脂複合体

フィルムでは 0.3wt%、0.5wt%、PC 複合体フィルムでは 0.3wt%の複合体フィルムにおいて、ごく少量の添加量にも関わらず精製 PBONF が繊維状の形態を保ったままネットワーク構造を形成するパーコレーション現象を起こした形態が観察された。

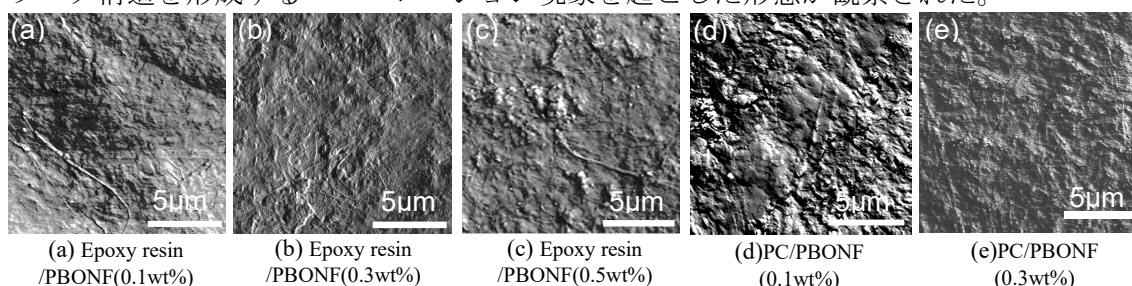


Fig. 6 SPM (DMT modulus image) of Epoxy resin/PBONF composite films and PC/PBONF composite films

3-2 エポキシ樹脂および PC との複合体フィルムの熱拡散率測定結果

エポキシ樹脂および PC との複合体フィルム中の熱拡散率測定結果を **Table 2** に示す。ごく少量の添加にも関わらず、精製 PBONF の添加濃度の増加に伴って、複合体フィルム面内方向の熱拡散率が向上した。面内方向に高い熱伝導率を有する精製 PBONF が複合体フィルム中において面内配向した状態でネットワーク構造を形成するパーコレーションを起こしているため複合体フィルム面内方向の熱拡散率が向上したものと考ええる。

Table 2 Thermal diffusivity of Epoxy resin/PBONF composite films and PC/PBONF composite films

	thermal diffusivity ($\times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)	
	thickness	In-plane
Epoxy resin	1.47	3.56
Epoxy resin/purified PBONF(0.1wt%)	1.14	3.93
Epoxy resin /purified PBONF (0.3wt%)	1.50	4.66
Epoxy resin /purified PBONF (0.5wt%)	2.05	4.94
PC	1.50	3.19
PC/purified PBONF (0.1wt%)	1.66	3.21
PC/purified PBONF (0.3wt%)	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 PBONF を作製した。
- ・精製 PBONF 積層マットは未精製 PBONF 積層マットと比較してマット面内方向に高い熱伝導性を示した。
- ・PBONF を用いて作製した複合体において PC 複合体では添加濃度 0.3wt%、エポキシ樹脂複合体では添加濃度 0.3wt%、0.5wt%において PBONF がネットワーク構造を形成するパーコレーション現象を起こした形態を有していた。
- ・PBONF を用いて複合体フィルムは、複合体中で PBONF がネットワーク構造を形成することでフィルム面内方向に高い熱拡散率を示した。

【参考文献】

- [1] S. J. Krause, T. B. Haddock, D. L. Vezie, P. G. Lenhert, W. F. Hwang, G. E. Price, T. E. Helminiak, J. F. O'Brien, W. W. Adams, *Polymer*, **29**, 1354-1364 (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**, 5633-5637 (1997)
- [4] T. Uchida, M. Furukawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**(2), 177-180 (2014)