

高熱伝導性・耐熱性剛直高分子ナノファイバーの精製方法の最適化と積層マットおよびポリカーボネート複合体フィルムへの応用

(岡山大工¹・岡山大院自然²) ○原田悠汰¹・三津江貴史²・木村尚敬²・内田哲也²

[要旨]

剛直高分子の一つである Poly (*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO)は高い力学物性を有する。先行研究では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) の作製に成功した。しかし PBONF の表面には付着物が確認された。この付着物を取り除くことで精製した精製 PBONF は未精製の PBONF に比べて高い耐熱性を示した。精製 PBONF をポリカーボネート (PC) に添加して作製した精製 PBONF/PC 複合体フィルムと未精製 PBONF/PC 複合体フィルムは PBONF 無添加の PC フィルムより高い力学物性と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より、発生する熱の処理が課題として挙げられており、耐熱・放熱材料の研究開発が行われている。高分子材料は軽量かつ成形加工が容易であり、耐熱・放熱材料として利用されている。Poly (*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO) (Fig. 1) は、剛直な分子構造を持つ。この PBO を液晶紡糸することで得られた PBO 繊維は高熱伝導性、高耐熱性、高弾性率などの優れた物性を有するスーパー繊維として利用されている¹⁾³⁾。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、複合材料の物性を向上させ、機能性を付与することができる。しかし、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、エレクトロスピンング法や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製造が困難であると考えられる。本研究室では、これまで、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の PBO ナノファイバー (PBONF) (Fig.2) の作製を検討してきた⁴⁾。得られた PBONF には粒状の付着物が観察され、この付着物を除去することで、高いアスペクト比の PBONF が作製できると考えられ、超音波処理により付着物のない PBONF の作製に成功している (Fig.2)。本研究では、新たに得られた PBONF と従来の作製方法で作製した PBONF の物性の比較と、少量の添加による複合体フィルムの物性向上について明らかにすることを目的として、精製をした PBONF および未精製の PBONF 積層マットと PBONF/ポリカーボネート (PC) 複合体フィルムの耐熱性、力学物性、寸法安定性の評価を行った。

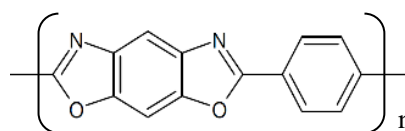


Fig.1 Chemical structure of Poly (*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO)

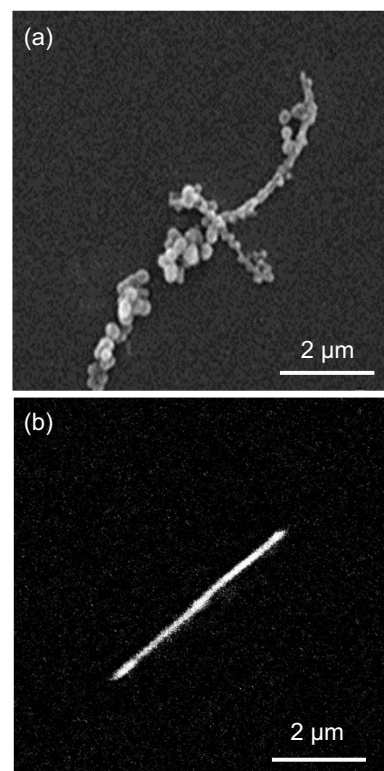


Fig.2 SEM of (a)as-prepared and (b)purified PBONF

[実験]

実験に用いた Poly (*p*-phenylene benzobisoxazole) (PBO) は固有粘度 7.8 dl/g、重量平均分子量 13,900、平均分子鎖長 72 nm であった。ポリカーボネート (PC) は分子量 25,000、MFR 5.3g/10min であった。

1-1. PBONF の作製

PBO 繊維をメタノールで洗浄した後、メタンスルホン酸に PBO 繊維 を 0.1 wt% となるように加え、窒素雰囲気下、70°C で攪拌しながら溶解させた。その後室温まで冷却し、溶液を蒸留水へ攪拌しながら滴下し結晶化物を得た。溶液が中性になるまで蒸留水により洗浄し、回収後、70°C で熱真空乾燥を行い、PBO 粉末を得た。得られた PBO 粉末を 0.1 wt% になるように濃硫酸 (94.5 wt%) に加え、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 の氷浴中に急冷結晶化後、氷浴中で蒸留水に攪拌しながら滴下し、PBONF を回収した。中性になるまで、得られた PBONF を蒸留水により洗浄した後、0.003 wt% PBONF 水分散液を得た。

1-2. PBONF の精製方法

0.003 wt% PBONF 水分散液に対して、ホモジナイザー処理を 30 分間行い解繊した後、超音波照射を 28 kHz で 30 分間行い付着物を除去した。減圧ろ過により付着物を除去した精製 PBONF を回収した。0.003 wt% 精製 PBONF 水分散液に対して超音波照射を 28 kHz で 5 分間行い、その後凍結乾燥することで精製 PBONF 粉末を得た。精製前の PBONF (未精製 PBONF) と精製 PBONF の比表面積測定と X 線回折測定を行い、X 線回折測定結果から結晶化度を測定した。

2-1. PBONF 積層マットの作製と耐熱性評価

0.1 wt% 未精製 PBONF 水分散液および精製 PBONF 水分散液に対してホモジナイザー処理を 5 分間行い、超音波照射を 28 kHz で 5 分間行った。その後減圧ろ過により PBONF 積層物を得、真空下、60°C、10MPa で 1 時間プレスすることで PBONF 積層マットを作製した。PBONF 積層マットの重さと厚さを測定し、見かけ密度を算出した。また PBO 繊維密度である 1.54 g/cm³ を用いて空隙率を算出した。PBONF 積層マットの耐熱性を熱重量測定 (TG) により評価した。

2-2. PBONF/PC 複合体フィルムの作製と形態評価、力学物性および寸法安定性評価

未精製および精製 PBONF をテトラヒドロフラン (THF) に分散させ、超音波照射を 42 kHz で行い 0.005 wt% PBONF/THF 分散液を得た。PBONF/THF 分散液に、PBONF に対して重量比が 200 の PC を加え、60°C で溶解させた。PC/PBONF/THF 分散液を室温で静置し、攪拌しながら蒸留水を滴下し PBONF/PC 粉末を回収した。PBONF/PC 粉末を THF と蒸留水により洗浄後、熱真空乾燥した。同様の手順で PBONF 無添加の PC 粉末を得た。熔融混練を行い、真空下、250°C、4 MPa でプレス後、氷浴中に急冷し PBONF/PC 複合体フィルムと PC フィルムを得た。得られた未精製 PBONF/PC 複合体フィルム、精製 PBONF/PC 複合体フィルムおよび PC フィルムの光学顕微鏡観察、引張試験および熱機械分析測定を行った。

【結果と考察】

未精製および精製 PBONF の比表面積および結晶化度測定結果を **Table 1** に示す。どちらの PBONF も同程度の高比表面積を示した。また精製することで付着物を取り除かれ、PBONF の結晶化度が上昇した。そのため精製 PBONF は未精製 PBONF よりも結晶性が高いことが確認できた。未精製および精製 PBONF 積層マットの見かけ密度および空隙率を **Table 2** に示す。PBONF を精製することで見かけ密度が増加し、空隙率が減少した。これは PBONF の表面に存在していた付着物を取り除くことで表面の凹凸がなくなり、PBONF 間の間隙が少なくなったからであると考えられる。未精製および精製 PBONF 積層マットの熱重量測定結果を **Fig.3** に示す。未精製 PBONF 積層マットの 10 % 重量減少温度が 642°C、精製 PBONF 積層マットの 10 % 重量減少温度が 663°C であり、どちらも高い耐熱性を示した。これは PBO の有する複素環が共鳴をすることで化学構造が安定化し、耐熱性の上昇に寄与したためであると考えられる。また **Table 1** に示したように、精製 PBONFの方が未精製 PBONF よりも結晶化度が高いため、精製 PBONF 積層マットの方がより高い耐熱性を示したと考えられる。先行研究より、精製 PBONF 積層マットは未精製 PBONF 積層マットよりも面内方向の熱伝導率が約 1.5 倍大きいということが確認されている⁵⁾。これは **Table 2** で示したように、精製 PBONF 積層マットの方が見かけ密度が大きく空隙率が小さいことで、PBONF 積層マットが

より密になり熱伝達の効率が向上したためであると考えられる。未精製および精製 PBONF/PC 複合体フィルムの光学顕微鏡観察結果を **Fig.4** に示す。**Fig.4 (b)** および **Fig.4 (c)** に示すように、PBONF はフィルム中で凝集をしながらも分散していた。また未精製 PBONF/PC 複合体フィルムの方が、凝集物が大きく数も多かった。未精製および精製 PBONF/PC 複合体フィルムの引張試験結果および熱機械分析測定結果を **Table 3** に示す。PBONF 無添加のフィルムと比べて

Table 1 Specific surface area and crystallinity of as-prepared and purified PBONF

PBONF	Specific surface area m ² /g	Crystallinity %
As-prepared	78	33.6
Purified	86	44.5

Table 2 Apparent density and porosity of as-prepared and purified PBONF mats

PBONF mat	Apparent density g/cm ³	Porosity %
As-prepared	0.830	46.1
Purified	1.070	30.4

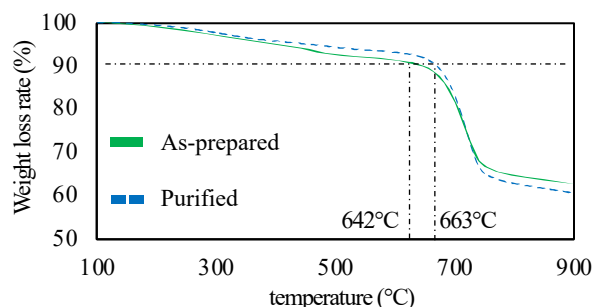


Fig.3 TG of as-prepared and purified PBONF mats

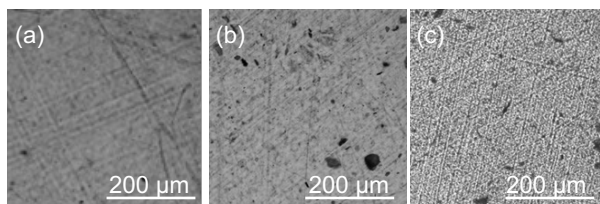


Fig.4 Optical microscope of (a)PC film, (b)As-prepared and (c)Purified PBONF added.

PBONF を添加したフィルムはどちらも破断強度、破断伸度、破断エネルギーが上昇した。また PBONF 無添加のフィルムと比べて PBONF を添加したフィルムはどちらも線熱膨張係数が小さくなり、寸法安定性が向上した。PBONF は負の線熱膨張係数を有することから PC 分子鎖の熱運動が抑制されることで PBONF/PC 複合体フィルム線熱膨張係数が減少したと考えられる。未精製 PBONF/PC 複合体フィルムと精製 PBONF/PC 複合体フィルムの力学物性と線熱膨張係数は同程度であった。

Table 3 Thermomechanical analysis and tensile testing of PBONF/PC composite films

PBONF/PC	linear thermal expansion $10^{-5}/K$	Tensile Elasti Modulu MPa	Yield strength MPa	Fracture strength MPa	Fracture elongation %	Fracture energy MJ/m ³
blank	23.4	947±111	42.3±6.6	36.7±5.5	22.2±11.9	7.6±5.0
As-prepared	7.2	770±73	42.0±3.6	47.1±6.5	105±49.0	44.1±26.4
Purified	7.6	730±98	41.9±6.3	44.6±8.3	98.3±44.5	40.2±23.5

[結論]

本研究は、PBONF の物性の比較と PBONF を PC に少量添加したことによる複合体フィルムの物性向上について明らかにすることを目的とした。未精製および精製 PBONF はどちらも高比表面積であった。また精製をすることで PBONF の結晶化度が上昇したことから、精製 PBONF は未精製 PBONF よりも結晶性が高いことが確認できた。精製 PBONF 積層マットは未精製 PBONF 積層マットに比べて見かけ密度が増加し、空隙率が減少した。精製 PBONF 積層マットは未精製 PBONF 積層マットに比べて高い熱分解温度を示した。0.3 wt%未精製 PBONF/PC 複合体フィルムと 0.3 wt%精製 PBONF/PC 複合体フィルムはどちらも破断強度、破断伸度、破断エネルギーが上昇し、寸法安定性が向上した。

[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 (1997)
- 4) T.Uchida, M.Furukawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, 177-180 (2014)
- 5) 三津江貴史他、第 31 回ポリイミド・芳香族系高分子会議会議録、P7 (2023)