

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その応用

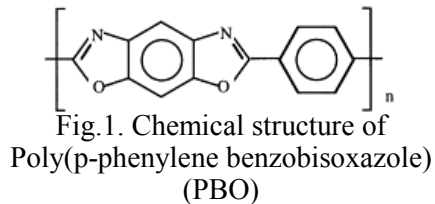
岡山大学大学院自然科学研究科 内田哲也, 古川 勉

[要旨]

剛直高分子 poly(p-phenylene benzobisoxazole)(PBO)は優れた耐熱性や力学的性質を有する。PBO は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、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 を濃硫酸に溶解させ急冷結晶化(自己組織化)することで、これまで困難とされてきた PBO ナノファイバーの作製に成功した。この方法により特殊な装置を用いず簡便な操作だけで高結晶性の PBO ナノファイバーが得られるようになった。さらに作製した PBO ナノファイバーを積層させ、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は高耐熱性、高熱伝導性など優れた物性を示した。

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、高耐熱性などの優れた物性を有する¹⁾⁻⁵⁾。



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、有機 EL、電磁場シールド材、小型蓄電池、人工血管など様々な分野での使用が期待されている⁶⁾⁻¹⁰⁾。ナノファイバーの製造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。その中で最も汎用的に用いられている方法はエレクトロスピンニング法である。しかし、これらの方法では特殊な装置が必要であり、また高電圧も必要である。さらに剛直高分子である PBO は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。

一方、我々はこれまでに、PBO を硫酸を溶媒とした希薄溶液から結晶化すると、様々な形態を有する単結晶が得られることを報告している¹¹⁾。

そこで本研究では PBO の希薄溶液からの急冷結晶化(自己組織化)を利用して PBO ナノファイバーを作製した。続いて得られた PBO ナノファイバーを用いてその積層物(PBO ナノファイバーマット)を作製し、物性を検討した。

2. 実験方法

2.1 PBO ナノファイバーの作製

固有粘度 10.7[dl/g]、重量平均分子量 16,600 の PBO を用いた¹²⁾。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に加熱して PBO を溶解させた。その後、その溶液を 0°Cに急冷し、PBO ナノファイバーを作製した。得られた PBO ナノファイバーを水洗した。

2.2 PBO ナノファイバーの評価

走査型電子顕微鏡(SEM)観察には日本電子社製 JSM 6320F を用いた。透過型電子顕微鏡(TEM)観察には日本電子社製 JEM2000EX II を用い、加速電圧 200kV で行った。比表面積測定には島津製作所社製、GEMINI2370 を用い、150°Cで 15 分間、脱気を行った後、窒素ガス流量 25ml/min の条件で測定を行った。

2.3 PBO ナノファイバーマットの作製

水に分散した PBO ナノファイバーを減圧濾過により積層させた。得られた PBO ナノファイバーの積層物を真空加熱プレス機で減圧プレスし PBO ナノファイバーマットを作製した。

2.4 PBO ナノファイバーマットの評価

引張試験には、今田製作所製、SV-201NA を用い 4mm/min の速度で行った。熱重量分析にはリガク製 Thermo Plus、TG8120 を用い、窒素流下で昇温速度 10°C/min で 900°Cまで加熱した。粘弾性率測定には ORENTEC 社製 RHEOVIBRON (DDV-01FP-AO) を用いた。熱拡散率は BETHEL 社製、Thermowave Analyzer TA-LT を用いて測定した。

3. 結果と考察

得られた PBO ナノファイバー懸濁液(Fig.2)の TEM 観察を行った(Fig.3)。その結果 PBO ナノファイバーは太さ 53 ± 22 [nm]、長さ 6.7 ± 1.1 [μ m]であった。電子線回折像より PBO の分子鎖がナノファイバーの長さ方向に沿って配向していることおよび高結晶性であることが分かった。PBO ナノファイバーの比表面積は 88.4 [m²/g]であり高い比表面積を



Fig. 2. Suspension of PBO nanofibers

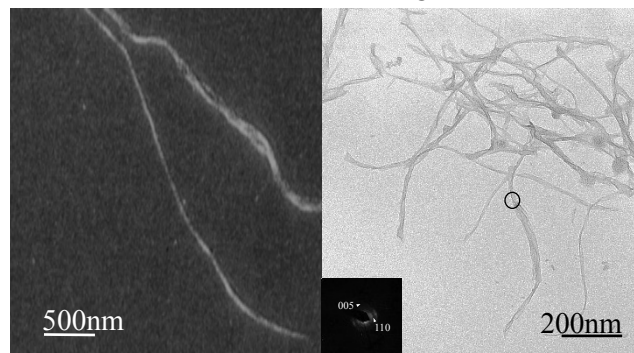


Fig. 3. SEM and TEM photo of PBO nanofibers and a selected area electron diffraction image of the circled area.

有することが分かった。これらのことから、高電圧や特殊装置を用いずに高結晶性の PBO ナノファイバーの作製法を開発できたことがわかる(Table1)。

Table1. Size and specific surface area of the PBO nanofibers.

	直径[nm]	長さ[μm]	比表面積[m^2/g]
PBO ナノファイバー	53 \pm 22	6.7 \pm 1.1	88.4

次に、得られた PBO ナノファイバーを用いて、PBO ナノファイバーマットを作製した(Fig.4)。

前述したように PBO を用いて作製した繊維は、高強度、高弾性率、高耐熱性などの優れた物性を有することから¹⁾³⁾、PBO ナノファイバーマットも優れた物性を示すことが予想される。特に PBO 繊維の熱拡散率が大いことから⁴⁾⁵⁾、PBO ナノファイバーマットの熱拡散率についても高いことが予想される。そこでそれらの物性を評価した。

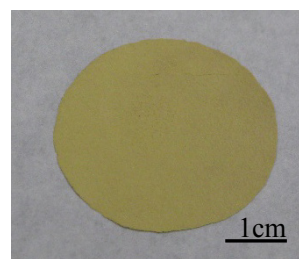


Fig. 4. Photo of the PBO nanofiber mat.

得られた PBO ナノファイバーマットの見かけ密度は 1.10 ± 0.07 [g/cm^3] であった。PBO 繊維密度 1.54 [g/cm^3]¹³⁾ を用いて算出した空隙率は 28.7 ± 4.2 [%] であった。また、PBO ナノファイバーマットは 42.6 [m^2/g] と高い比表面積を有することが分かった。さらにその構造中には多数のメソ孔を有することも分かった。

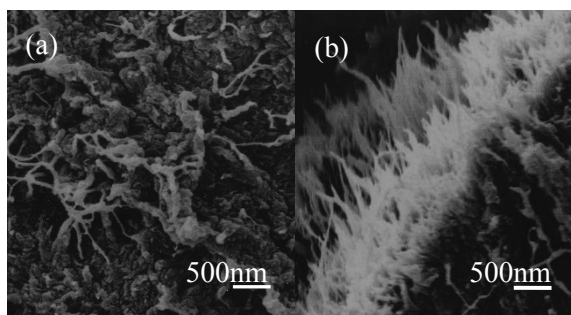


Fig. 5. SEM images of the (a) surface and (b) tensile fracture surface of the PBO nanofiber mat.

PBO ナノファイバーマットの引張試験を行った。その結果、弾性率、降伏強さ、破断強さおよび破断伸度はそれぞれ 1.48 ± 0.14 [GPa]、 54.1 ± 5.7 [MPa]、 54.1 ± 5.7 [MPa]、 6.3 ± 1.0 [%] であった。したがって作製した PBO ナノファイバーマットは多孔性を有しながら力学的性質が優れていることが分かった。またその引張破断面の SEM 観察により、PBO ナノファイバーマットの表面および断面に PBO ナノファイバーが明確に観察された(Fig.5)。

次に Fig.6 に PBO ナノファイバーマットの熱重量分析の結果を示す。PBO ナノファイバーマットの 5%重量減少時の温度は 610 [$^{\circ}\text{C}$]、10%重量減少時の温度は 650 [$^{\circ}\text{C}$] 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。

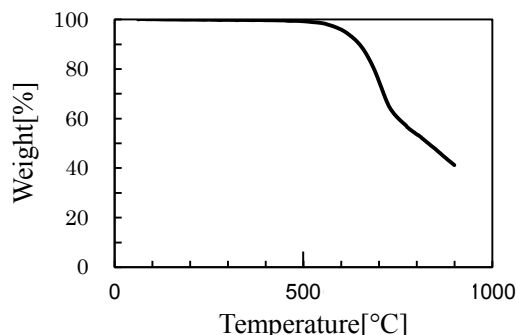


Fig. 6. Thermogravimetric analysis results for the PBO nanofiber mat.

さらに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(Fig.7)。

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。面内方向は $5.36 \pm 0.38 \times 10^{-6}$ [m²/s]、厚み方向は $0.29 \pm 0.04 \times 10^{-6}$ [m²/s]であり測定方向により熱拡散率が大きく異なることが分かった。

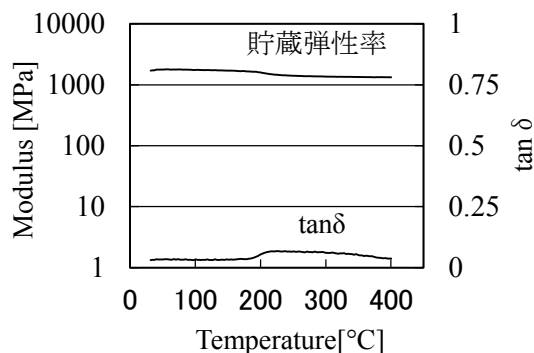


Fig. 7. Storage modulus and $\tan \delta$ of the PBO nanofiber mat.

以上より PBO ナノファイバーマットは優れた物性を示すことが分かった (Table2)。

Table 2. Properties of the PBO nanofiber mat.

密度 [g/cm ³]	空隙率 [%]	弾性率 [GPa]	T ₅ ^a [°C]	T ₁₀ ^b [°C]	比表面積 [m ² /g]	熱拡散率 (面内)[m ² /s]	熱拡散率 (厚み) [m ² /s]
1.10	28.7	1.48	610	650	42.6	5.36×10^{-6}	0.29×10^{-6}

a)5%重量減少時の温度

b)10%重量減少時の温度

4. まとめ

剛直高分子の結晶化(自己組織化)を利用して、高電圧や特殊装置を用いずに、分子鎖が高度に配向して結晶化した PBO ナノファイバーを作製する方法を開発した。濾過、真空加熱プレスなどの簡便な工程だけで 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は高耐熱性、多孔性で優れた力学的性質を示した。また高熱拡散率を示した。特にフィルムの面内方向の熱拡散率が大きく、熱拡散率に異方向性を有することがわかった。

5. 参考文献

1. J. F. Wolfe, B. H. Loo and F. E. Arnold, *Macromolecules*, **14** (1981) 915.
2. E. W. Choe and S. N. Kim, *Macromolecules*, **14** (1981) 920.
3. 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 and W. W. Adams, *Polymer*, **29** (1988) 1354.
4. H. Fujishiro, M. Ikebe, T. Kashima and A. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 5633.
5. X. Wang, V. Ho, R. A. Segalman and D. G. Cahill, *Macromolecules*, **46** (2013) 4937.
6. M. Nogi, S. Iwamoto, A. N. Nakagaito and H. Yano, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 1595.
7. G. Duan, S. Jiang, S. Chen and H. Hou, *Nanomaterials*, **2010** (2010) 1.
8. M. Nogi and H. Yano, *Adv. Mater.*, **20** (2008) 1849.
9. C. Huang, S. Chen, D. H. Reneker, C. Lai and H. Hou, *Adv. Mater.*, **18** (2006) 671.
10. T. Fukumaru, T. Fujigaya and N. Nakashima, *Macromolecules*, **45** (2012) 4247.
11. K. Shimamura, T. Uchida, M. Suzuki and C. Zhang, *SEN'I GAKKAISHI*, **54** (1998) 374.
12. G. C. Berry, P. C. Metzger, S. Venkatraman and D. C. Cotts, *Polym. Prep.*, **20** (1979) 42.
13. D. C. Martin and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **24** (1991) 2450.