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

岡山大院・自然 〇三津江 貴史、内田 哲也

[緒言] Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO)(Fig.1)は PBO 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い。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特徴があり、PBO のナノファイバー化はフィラーとして母材の物性向上や機能性の付与が見込める。しかし、剛直高分子である PBO は強酸にしか溶解しないため、一般的なナノファイバーの製造方法では PBO のナノファイバー化が困難である。そこで我々は PBO 希薄溶液から急冷結晶化することにより高結晶性で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)の作製を検討してきた 4)。また、得られる PBONF には、粒状の PBO 結晶化物が存在しており、超音波照射による PBONF の解繊と濾過によって、直線状のナノファイバーのみが存在する PBONF の精製に成功した。そこで本研究では、精製した PBONFを用いて積層マットおよびポリカーボネート(PC)との複合体フィルムを作製し、その物性を評価した。

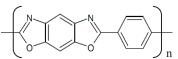


Fig. 1 Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole)(PBO)の化学構造



Fig. 2 精製 PBONF の SEM 写真

[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。熱濃硫酸(120° C)に対して PBO 濃度が 0.1wt%になるように調整した PBO 希薄溶液を 0° Cで急冷後、氷浴中の蒸留水に滴下し、急冷結晶化することで PBONF を作製した。PBONF 水分散液(0.003wt%)に対してホモジナイザー処理、超音波照射を行った後、メンブレンフィルターを用いて水分散液を濾過することで PBONF の精製を行った。精製 PBONF をフィラーとして用いて、溶融混練法により作製した PC/精製 PBONF 複合体をプレスすることで PC/精製 PBONF 複合体フィルムを作製した。また、精製 PBONF 水分散液を作製し、減圧濾過し得られた残渣をプレスすることで PBONF 積層マットを作製した。

[結果] 作製した **PBONF** 積層マットの TG 測定、熱機械分析および熱拡散率測 定結果を Table 1 に示す。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拡散 率及び熱伝導率を示した。 これは精製 PBONF 積層マットには直線的な PBONF のみが密に面内配向しているためである と考えられ、その PBONF の配向は X線回折測定により確認されている。次に、 PC/PBONF 複合体フィルムの熱機械分析 および熱拡散率測定結果を Table 2 に示 す。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。これは負の線熱膨張 係数を有する 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ら れる。また複合体フィルムのフィルム面 内方向の熱拡散率が向上した。 これは PBONF がフィルム面内方向に配向しているためであると考えられる。

Table 1 積層マットの TG 測定、熱機械分析および熱拡散率測定結果

	10% 熱重量減少 温度 (°C)	線熱膨張 係数 (×10 ⁻⁶ /K)	熱拡散率 (×10 ⁻⁶ m ² /s)		熱伝導率 (W/m·K)	
			厚み方向	面内方向	厚み方向	面内方向
未精製 PBONF	642	-33	0.33	2.47	0.54	4.00
精製 PBONF	670	-16	0.33	3.17	0.68	6.61

Table 2 複合体フィルムの熱機械分析、熱拡散率測定結果

	線熱膨張係数 (×10 ⁻⁵ /K)	熱拡散率 (×10 ⁻⁷ m /s)		
	(×10 /K)	厚み方向	面内方向	
無添加 PC	23.4	1.50	3.19	
未精製 PBONF(0.1wt%)	8.5	2.14	3.02	
未精製 PBONF(0.3wt%)	7.2	1.42	3.88	
精製 PBONF(0.1wt%)	8.1	1.66	3.21	
精製 PBONF(0.3wt%)	7.6	1.83	3.75	

「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.*, <u>36</u>, 5633 (1997).
- 4) T.Uchida, M.Furukawa, J. Photopolym. Sci. Technol., 27, 177-180 (2014).

Preparation of rigid polymer nanofibers and their application to nanofiber mat and polycarbonate composite films

<u>Takafumi MITSUE</u>, Tetsuya UCHIDA(Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku Okayama 700-8530, Japan) Tel: +81-86-251-8103, E-mail: tuchida@cc.okayama-u.ac.jp