

剛直高分子ナノファイバーおよび単層カーボンナノチューブ ナノフィラーの作製と複合体への応用

(岡山大学院・自然) 大寺建光、高谷竜成、藪根亮太、○内田哲也

[緒言] 結晶性高分子を溶液に溶解させたのち冷却すると、それぞれの高分子に特有の形をした結晶が得られる。この方法には特別な装置が不要であり、加熱と冷却だけで秩序構造を有する結晶が得られる。そこで我々は希薄溶液からの結晶化を利用して剛直高分子 Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO(Fig.1))のナノファイバー (NF) および単層カーボンナノチューブ(SWNT)の凝集体(SWNT ナノフィラー)を作製し複合体への応用を検討した。

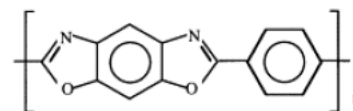


Fig.1 Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO)

[実験] <PBO NF の作製> 固有粘度 10.7 [dl/g] の PBO を用いた。濃硫酸に PBO (濃度 0.1wt%) を完全に溶解させた後、急冷結晶化により PBO ナノファイバーを作製した。

<SWNT ナノフィラーの作製> SWNT (名城ナノカーボン SO-P) を混酸(98wt%硫酸 : 69wt%硝酸 = 3 : 1) に加え、超音波を 10 時間照射し SWNT を切断した。その後水酸化ナトリウムを加えメタノールで溶媒置換することで SWNT ナノフィラーを作製した。

<構造評価と複合体フィルムの物性評価> 作製した PBO NF および SWNT ナノフィラーの形態を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。得られた試料を用いて、ポリカーボネート (PC) またはポリビニルアルコール (PVA) との複合体フィルムを溶液キャスト法で作製した。作製した複合体フィルムを光学顕微鏡及び TEM で観察した。また作製した PVA フィルムを湿潤空気下に静置し吸湿させた後、2 倍あるいは 3 倍に延伸した。得られたフィルムの引張試験及び熱拡散率測定を行った。

[結果と考察] <PBO ナノファイバーとその複合体> 太さ約 50 nm、長さ 10 μ m 程度の PBO ナノファイバーが得られた。電子線回折像から PBO 分子鎖はナノファイバーの長さ方向に配向しており、高配向、高結晶性が確認された。PBO ナノファイバーを 0.1 wt% 添加したポリカーボネート (PC) との複合体フィルムでは面内方向の熱拡散率が大きく向上した。X 線回折測定からは PBO ナノファイバーが複合体フィルム中に面内配向していることがわかった。複合体フィルムに存在する PBO 結晶の分子鎖方向に熱が流れやすくなったと考えられる。

<SWNT ナノフィラーとその複合体> SWNT ナノフィラーの TEM 観察結果から SWNT ナノフィラーは直線状の形態であり、絡み合いがなく分散していることがわかった(Fig.2)。そのサイズは長さ約 400 nm、幅約 15 nm であった。光学顕微鏡および TEM 観察結果から PVA/ SWNT ナノフィラー複合体フィルム中において SWNT ナノフィラーが凝集することなく分散状態を維持していることがわかった。延伸フィルムの偏光顕微鏡観察の結果、PVA 分子鎖が延伸方向に配向していることがわかった。また偏光ラマンスペクトル測定結果から、SWNT ナノフィラーが長さ方向の軸を延伸方向に向けて配向していることがわかった。フィルムの引張試験結果(Table 1)から、延伸により弾性率が向上し、SWNT ナノフィラーを添加することでも弾性率が向上することがわかった。またフィルムの熱拡散率測定結果から、SWNT ナノフィラーの添加により熱拡散率が向上することを確認した。それらフィルムを延伸すると SWNT ナノフィラーが配向し、延伸に対し水平方向と垂直方向で熱拡散率が異なるフィルムが得られた。

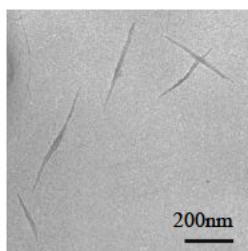


Fig.2 SWNT ナノフィラーの TEM 写真

Table 1 作製したフィルムの弾性率

フィルム	SWNT 濃度 (wt%)	弾性率(GPa)		
		未延伸	延伸 2 倍	延伸 3 倍
PVA	-	1.60±0.35	2.02±0.42	3.18±0.29
PVA/SWNT ナノフィラー 複合体	0.1	1.83±0.27	2.61±0.40	3.52±0.67
	0.3	2.02±0.24	2.80±0.64	3.71±0.86
	0.5	2.11±0.48	3.51±0.44	3.88±0.42
	0.7	2.63±0.19	3.39±0.42	測定不可

Preparation of PBO Nanofiber and Single-Walled Carbon Nanotube Nanofiller by Using Crystallization from Dilute Solution

Takeru OTERA, Ryusei TAKATANI, Ryota YABUNE, Tetsuya UCHIDA (Graduate School of Natural Sci. and Tech., Okayama University, 3-1-1 Tusima-naka, Okayama 700-8530, Japan) Tel: +81-86-251-8103,
E-mail: tuchida@cc.okayama-u.ac.jp