各種ナノファイバーの高性能高分子材料への応用
～高分子の結晶化を利用したボトムアップ型新規技術～

岡山大学大学院　自然科学研究科　内田哲也　（tuchida@cc.okayama-u.ac.jp）

概要

高分子の結晶化

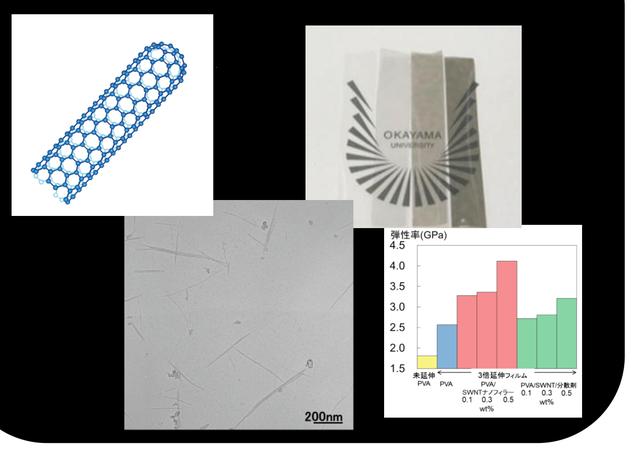
この方法の利点
- 特別な操作、装置不要
- 加熱と冷却のみで秩序構造を形成

この知見を活かして・・・

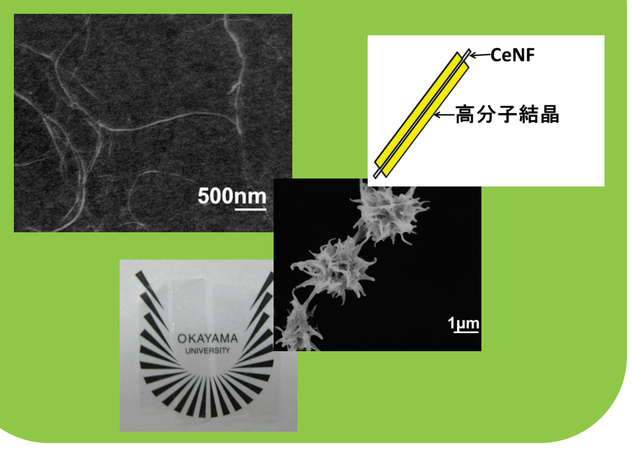
新規材料（ナノファイバー・ナノフィラー）を創製し、その応用を検討している

ナノファイバー・ナノフィラー

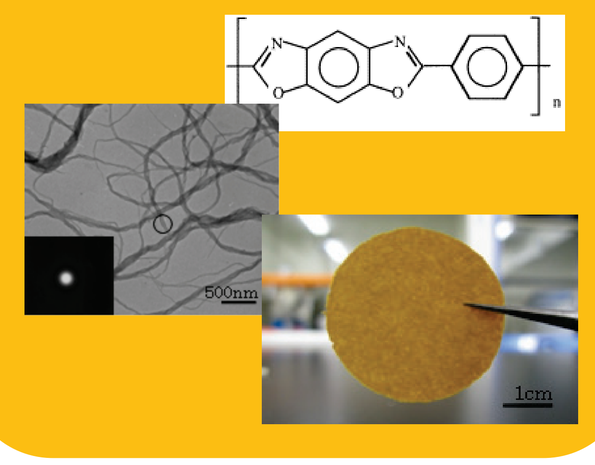
カーボンナノチューブ



セルロースナノファイバー

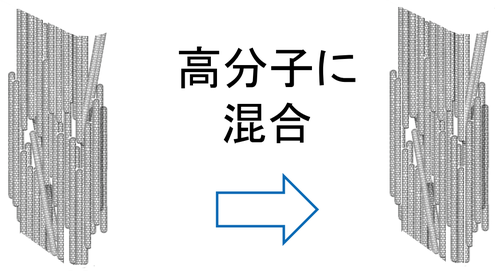


剛直高分子ナノファイバー



単層カーボンナノチューブ（SWNT）の凝集構造制御によるナノフィラー化と複合体への応用

従来の方法

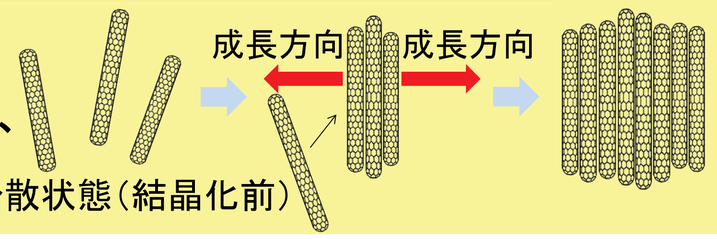


bundle状
SWNT凝集物

分散しない
（SWNTの機能・性能が
発揮できない）

（基盤技術）希薄溶液からの結晶化を利用したSWNTの新規構造制御法の確立

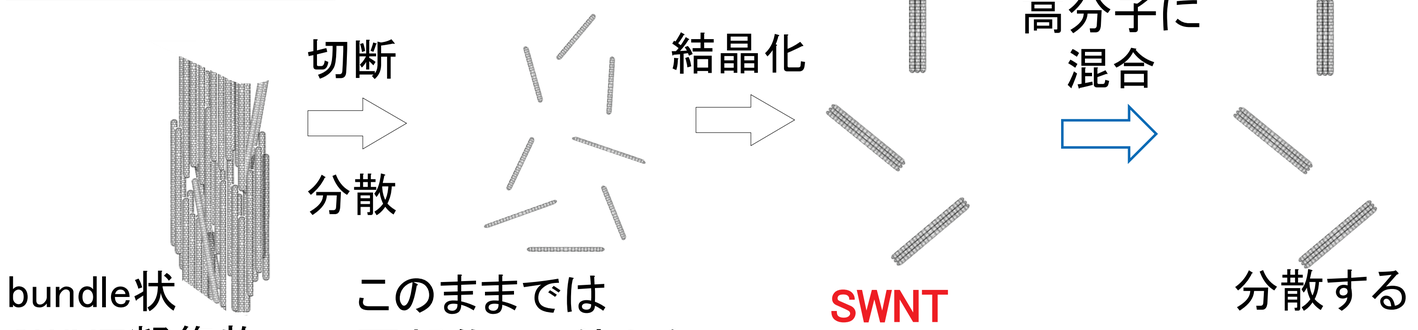
SWNTを希薄溶液から結晶化することで、これまで困難であったSWNTの凝集構造制御を可能とした。その結果、SWNTが配向を揃えて凝集したSWNT結晶を作製した。

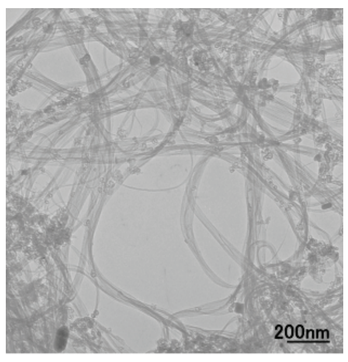


期待される効果

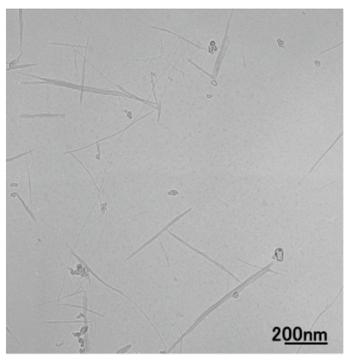
- SWNTナノフィラーの優れた補強効果と軽量、高耐熱性。
- 熱伝導性の向上。耐熱性、放熱性を必要とする精密機器の構造材料や放熱材料への応用。

本研究の方法





もとのSWNT
幅：約40nm
形態：絡み合い有



SWNTナノフィラー
幅：約8nm
形態：直線状

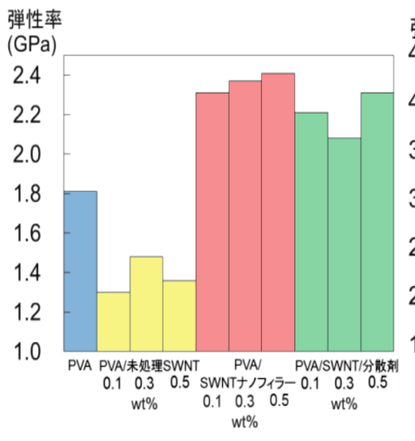
PVAフィルム（左端）とPVA/SWNTナノフィラー複合体フィルム（ナノフィラー0.1wt%（左から2番目），0.3wt%（左から3番目），0.5wt%（右端））

表　PVA／SWNTナノフィラー複合体の熱拡散率測定結果

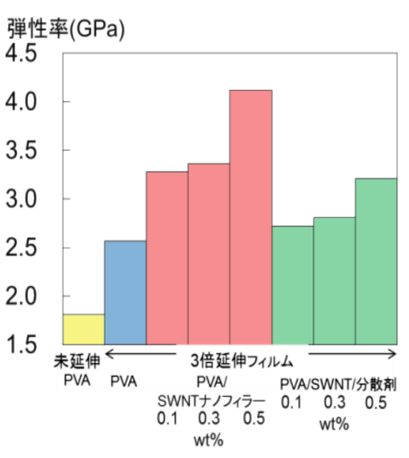
フィルム	SWNT濃度(wt%)	測定方向	熱拡散率（×10^{-6} m^2/s）
PVA	-	厚さ方向 面内方向	0.24 0.5以下
PVA/SWNTナノフィラー	0.5	面内方向	0.84
3倍延伸PVA	-	厚さ方向 面内（延伸）方向	0.31 0.5以下
3倍延伸PVA/SWNTナノフィラー	0.5	延伸方向	1.6

SWNT：単層カーボンナノチューブ
PVA：ポリビニルアルコール

面内方向の熱伝導性が向上した。



作製したフィルムの引張弾性率



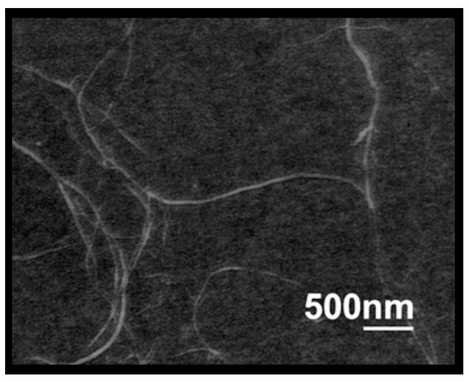
延伸フィルムの引張弾性率

細い直線状のナノフィラーができた。フィルム中でも均一に分散。

わずか0.1%添加で弾性率が飛躍的に向上。延伸物では約2倍。

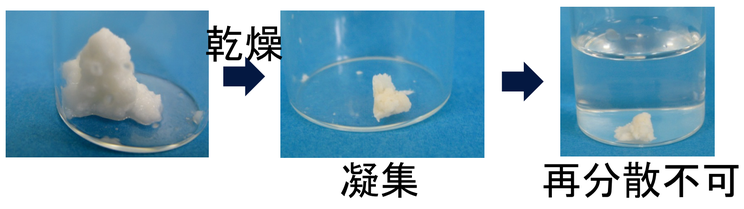
セルロースナノファイバー/高分子　コアシェルナノ複合体繊維の作製と複合体への応用

セルロースナノファイバー（CeNF）



特徴
ナノサイズ
（直径5～50nm）
高アスペクト比
高強度（2～3GPa）
高弾性率
（約100GPa）
低熱膨張性

問題点
自己凝集性が強く一度凝集すると再分散不可

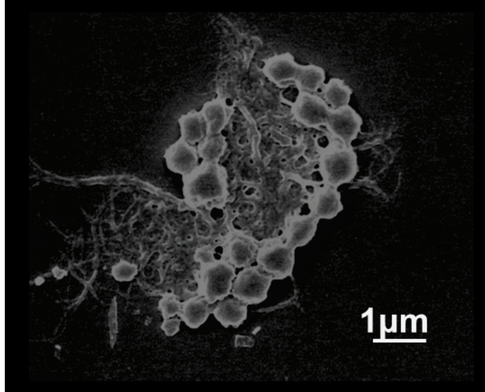


分散剤等を用いた検討が一般的 ⇒ 界面剥離？

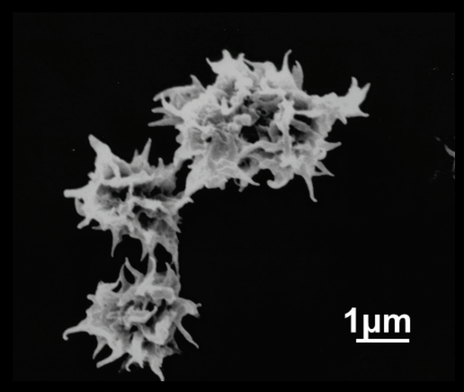
本研究
CeNF/高分子結晶ナノ複合体繊維を作製

CeNFを高分子結晶で覆い、凝集性をなくす

CeNF/ポリビニルアルコール（PVA）ナノ複合体繊維

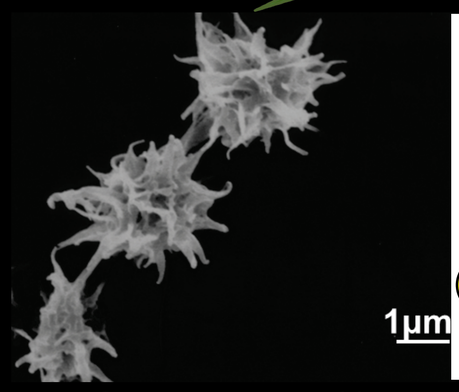


CeNF0.002wt%
PVA0.01wt%
直径：0.58±0.05μm

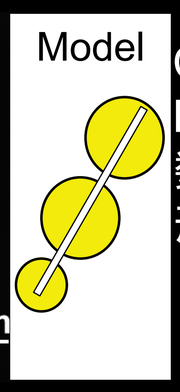


CeNF0.002wt%
PVA0.05wt%
直径：1.60±0.20μm

数珠状繊維



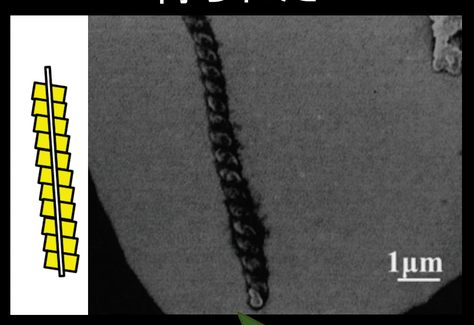
CeNF0.002wt%
PVA0.1wt%
直径：2.54±0.35μm



CeNFを芯として
PVAの球晶が
数珠つなぎになった
形態が観察された

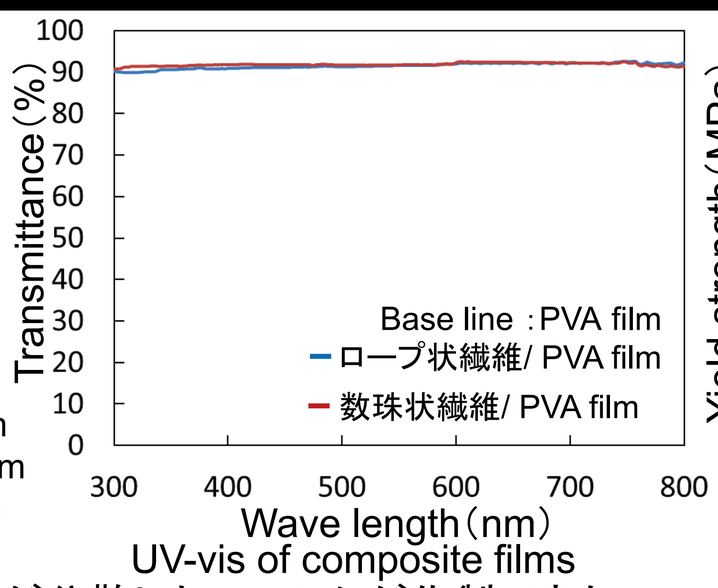
CeNFとPVAの
ナノ複合体繊維

このような形態の繊維も
得られた



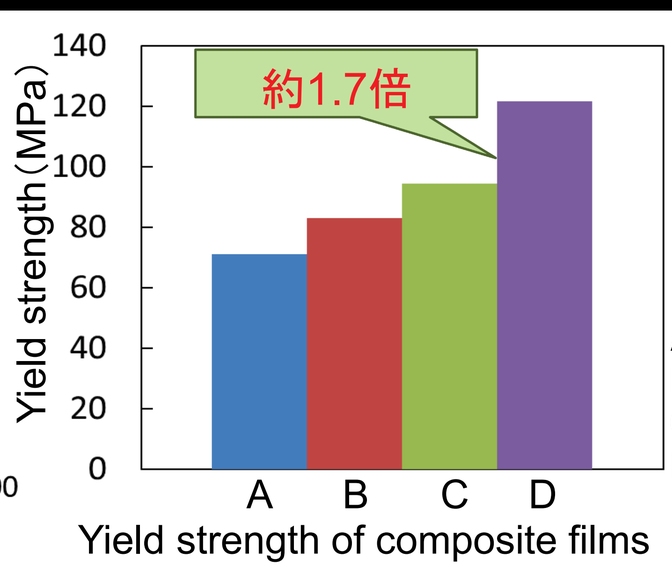
ロープ状繊維

左から…
・PVA film
・もとのCeNF/PVA film
・ロープ状繊維/PVA film
・数珠状繊維/PVA film
それぞれ0.1wt%添加



UV-vis of composite films

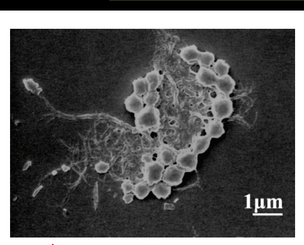
透明でフィラーが分散したフィルムが作製できた

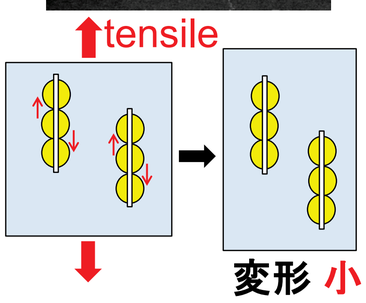


Yield strength of composite films

A:PVA
B:もとのCeNF/PVA
C:ロープ状繊維/PVA
D:数珠状繊維/PVA

降伏強さ等力学物性が向上していた

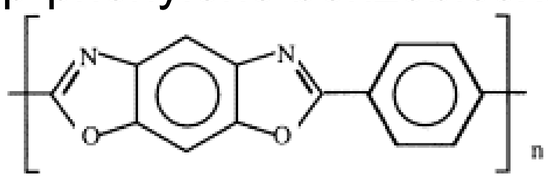




数珠状繊維になることで表面凹凸大
→アンカー効果大　→降伏強さ大

剛直高分子ナノファイバーの作製とその積層マット

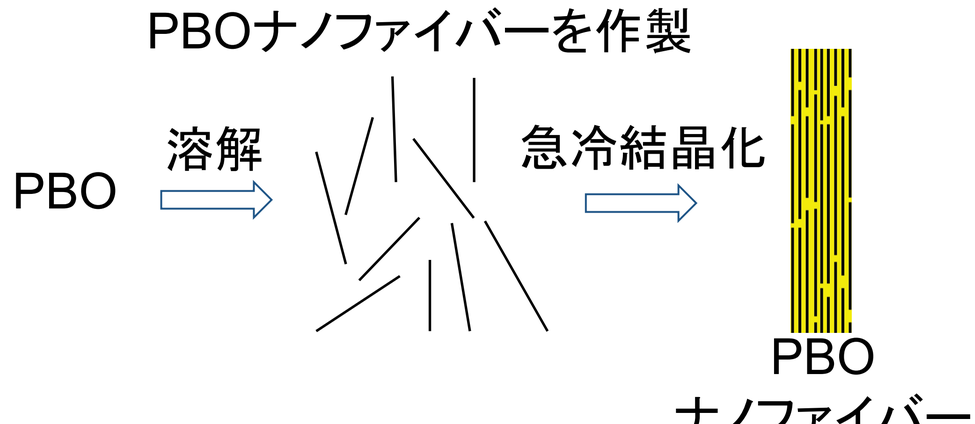
剛直高分子
poly(p-phenylene benzobisoxazole)(PBO)

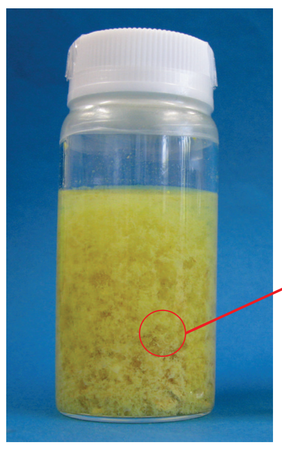


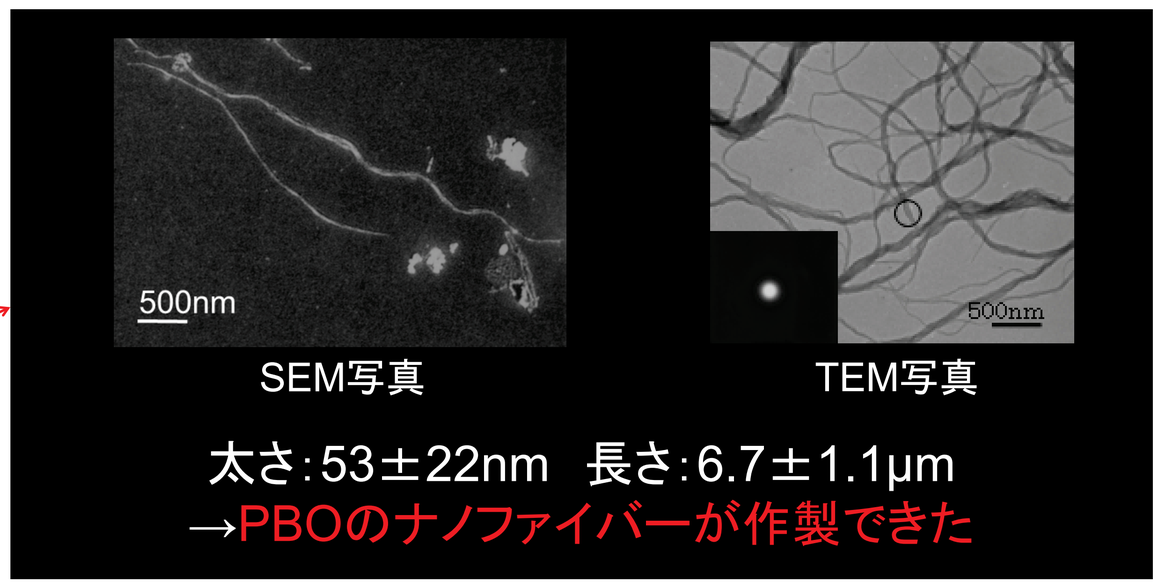
特徴
・折れ曲がることができない（剛直）
・高弾性率　　・高耐熱性
・高強度　　・強酸にしか溶解しない

問題点
溶媒が揮発しないことから
エレクトロスピニング法による
ナノファイバーの作製が不可能

本研究
強酸への溶解、急冷結晶化により
PBOナノファイバーを作製

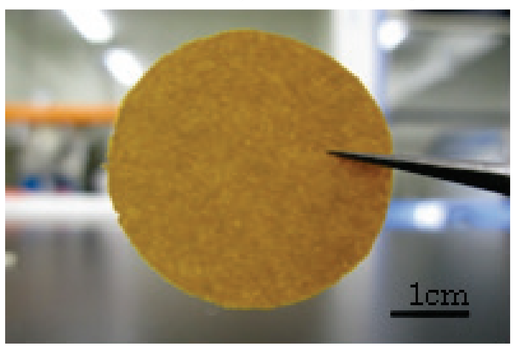




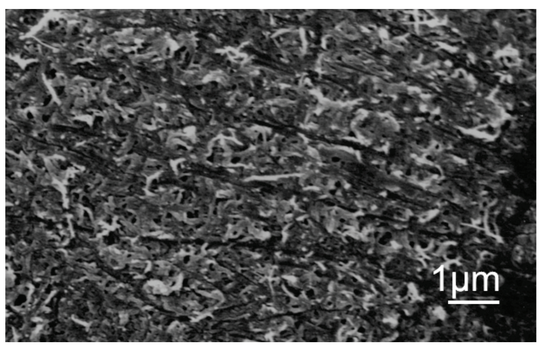


太さ：53±22nm　長さ：6.7±1.1μm
→PBOのナノファイバーが作製できた

積層＋減圧プレス



厚みが均一な
PBOナノファイバーマットが
作製できた



ナノファイバーマット表面のSEM写真

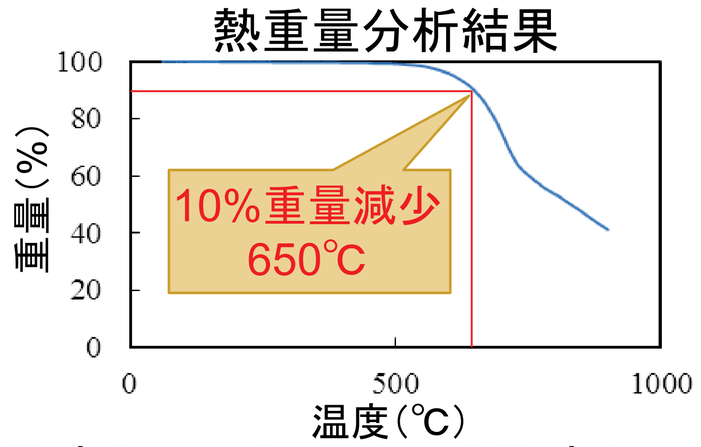
マットには無数の空隙が存在した
空隙率：28.7±4.2%
見かけ密度：1.10±0.07g/cm^3

引張試験結果

ナノファイバーマット力学物性	
弾性率	1.48±0.14GPa
降伏強さ	54.1±5.7MPa
破断強さ	54.1±5.7MPa
破断伸度	6.3±1.0%

多孔性にもかかわらず
優れた力学特性を示した

熱重量分析結果



5%重量減少：620℃　10%重量減少：650℃
高い耐熱性を示した