

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-146038

(P2007-146038A)

(43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 33/20	(2006.01)	CO8L 33/20	4J002
CO8K 7/06	(2006.01)	CO8K 7/06	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-344006 (P2005-344006)	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成17年11月29日(2005.11.29)	(71) 出願人	301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
		(74) 代理人	100080609 弁理士 大島 正孝
		(74) 代理人	100109287 弁理士 白石 泰三
		(72) 発明者	本多 勸 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、機械的物性、寸法安定性に優れた樹脂組成物および成形体を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、ポリアクリロニトリル100重量部および窒化ホウ素ナノチューブ0.01~100重量部を含有する樹脂組成物である。また本発明は、溶媒に窒化ホウ素ナノチューブを分散させた後、ポリアクリロニトリルを添加、溶解してポリアクリロニトリルと窒化ホウ素ナノチューブよりなる混合溶液を調製し、溶媒を除去することからなる樹脂組成物の製造方法である。本発明は、前記樹脂組成物からなる成形体を包含する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアクリロニトリル 100 重量部および窒化ホウ素ナノチューブ 0.01 ~ 100 重量部を含有する樹脂組成物。

【請求項 2】

窒化ホウ素ナノチューブは、平均直径が 0.4 nm ~ 1 μm、アスペクト比が 5 以上である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリアクリロニトリルの 50 重量%以上がアクリロニトリル成分である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリアクリロニトリルが、(i) 80 重量%以上 100 重量%未満のアクリロニトリル成分および(ii) 0 重量%を超え 20 重量%未満の、アクリル酸成分とアクリル酸エステル成分とで構成される共重合成分、からなる請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

溶媒に窒化ホウ素ナノチューブを分散させた後、ポリアクリロニトリルを添加、溶解させ、ポリアクリロニトリル、窒化ホウ素ナノチューブおよび溶媒を含有する溶液を調製し、溶媒を除去することからなる樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 記載の樹脂組成物からなる成形体。

【請求項 7】

フィルム状である請求項 6 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ポリアクリロニトリルと窒化ホウ素ナノチューブとを均一に分散させた樹脂組成物およびその成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、従来にない機械的物性、電気的特性、熱的特性等を有するためナノテクノロジーの有力な素材として注目を浴び、広範な分野で応用の可能性が検討され、一部実用化が開始されている。ポリマーコンポジットとしては、フィラーにカーボンナノチューブを用いてポリマーに添加することで、ポリマーの機械的物性、導電性、耐熱性等を改質する試みも行われている。

【0003】

ポリアクリロニトリルとカーボンナノチューブからなるポリマーコンポジットに関しては、例えばポリアクリロニトリルと単層カーボンナノチューブとの繊維組成物に関する報告例(非特許文献 1)やポリアクリロニトリルと多層カーボンナノチューブとからなるフィルム等が報告されている。(非特許文献 2)

一方、カーボンナノチューブと、構造的な類似性を有する窒化ホウ素ナノチューブも、従来にない特性を有する材料として注目を浴びている(特許文献 1 参照)。窒素ホウ素ナノチューブは、カーボンナノチューブに匹敵する優れた機械的物性、熱伝導性を有するだけでなく、化学的に安定でカーボンナノチューブよりも優れた耐酸化性を有することが知られている。また、絶縁性であるため、絶縁放熱材料としても期待できる。さらには、カーボンナノチューブと異なり白色であることから着色を嫌う用途にも応用できる。しかし、ポリアクリロニトリルに窒化ホウ素ナノチューブを添加して成形することにより機械的物性、寸法安定性の改善された成形体を得たとの報告はない。

【特許文献 1】特開 2000 - 109306 号公報

【非特許文献 1】Advanced Materials 2004, 16, 58-61

【非特許文献 2】Advanced Engineering Materials 2002, 4, 109-114

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、マトリックス樹脂であるポリアクリロニトリル単体に比較して、機械的物性、寸法安定性に優れた樹脂組成物および成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、窒化ホウ素ナノチューブをポリアクリロニトリルに添加することにより、機械的物性に優れ、寸法安定性に優れた樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

【0006】

すなわち、本発明は、ポリアクリロニトリル100重量部および窒化ホウ素ナノチューブ0.01~100重量部を含有する樹脂組成物である。また本発明は、溶媒に窒化ホウ素ナノチューブを分散させた後、ポリアクリロニトリルを添加、溶解させ、ポリアクリロニトリル、窒化ホウ素ナノチューブおよび溶媒を含有する溶液を調製し、溶媒を除去することからなる樹脂組成物の製造方法である。本発明は、前記樹脂組成物からなる成形体を包含する。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、ポリアクリロニトリル中に窒化ホウ素ナノチューブが均一に分散している樹脂組成物が得られる。本発明の樹脂組成物は、優れた熱伝導性、力学特性、寸法安定性を有する。本発明の樹脂組成物は、溶液紡糸、フィルム成形などの任意の成形方法により、所望の形状に成形できる。本発明の成形体は、機械部品などの樹脂成形品、衣料・産業資材などの繊維、電気電子用途などに使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

(窒化ホウ素ナノチューブ)

本発明において、窒化ホウ素ナノチューブとは、平均直径がおおよそ0.4nm~1 μ m、長さがおおよそ数nm~数 μ mの窒化ホウ素からなるチューブ状材料であり、理想的な構造としては六角網目の面がチューブ軸に平行に管を形成し、一重管もしくは多重管になっているものである。ここでいう平均直径とは、一重管の場合、その平均外径を、多重管の場合は最外管の平均外径を意味する。窒化ホウ素ナノチューブの平均直径は、好ましくは0.4nm~1 μ m、より好ましくは0.6~500nm、さらに好ましくは0.8~200nmである。長さは、好ましくは10 μ m以下、より好ましくは5 μ m以下である。またアスペクト比は好ましくは5以上、より好ましくは10以上である。アスペクト比の上限については、平均長さが10 μ m以下であれば限定されるものではないが、上限は実質25000である。よって窒化ホウ素ナノチューブは、平均直径が0.4nm~1 μ m、アスペクト比が5以上であることが好ましい。

【0009】

窒化ホウ素ナノチューブの平均直径およびアスペクト比は、電子顕微鏡による観察から求めることが出来る。例えばTEM(透過型電子顕微鏡)測定を行い、その画像から直接窒化ホウ素ナノチューブの平均直径および平均長さを測定することが可能である。また組成物中の窒化ホウ素ナノチューブの形態は例えば繊維軸と平行に切断した繊維断面のTEM(透過型電子顕微鏡)測定により把握することが出来る。

【0010】

窒化ホウ素ナノチューブは、アーク放電法、レーザー加熱法、化学的気相成長法を用いて合成できることが知られている。また、ホウ化ニッケルを触媒として使用し、ボラジンを原料として合成する方法も知られている。また、カーボンナノチューブを鋳型として利用して、酸化ホウ素と窒素を反応させて合成する方法もが提案されている。本発明に用いられる窒化ホウ素ナノチューブは、これらの方法により製造されるものに限定されない。

10

20

30

40

50

窒化ホウ素ナノチューブは、強酸処理や化学修飾された窒化ホウ素ナノチューブも使用することができる。

【0011】

本発明の樹脂組成物は、ポリアクリロニトリル100重量部に対して、窒化ホウ素ナノチューブを、0.01~100重量部含有する。ポリアクリロニトリル100重量部に対する窒化ホウ素ナノチューブの含有量の下限は、0.01重量部であるが、特に、0.05重量部以上が好ましく、より好ましくは0.1重量部以上である。一方、ポリアクリロニトリル100重量部に対する窒化ホウ素ナノチューブの含有量の上限は、上述したように100重量部以下である。さらに上限は80重量部以下であることが好ましく、50重量部以下であることがより好ましい。上記範囲内とすることにより、窒化ホウ素ナノチューブをポリアクリロニトリルに均一に分散させることが可能となるからである。また、窒化ホウ素ナノチューブが過度に多い場合は、均一な樹脂組成物を得ることが困難となり好ましくない。よって本発明の樹脂組成物は、ポリアクリロニトリル100重量部に対して、窒化ホウ素ナノチューブを好ましくは0.05~80重量部、より好ましくは0.1~50重量部含有する。本発明の樹脂組成物は、窒化ホウ素ナノチューブに由来する窒化ホウ素フレーク、触媒金属等を含む場合がある。

10

【0012】

(ポリアクリロニトリル)

本発明におけるポリアクリロニトリルは、アクリロニトリル成分を50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上含有する。ポリアクリロニトリルは、共重合成分を含有していてもよい。共重合成分は50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下含有する。

20

【0013】

共重合成分として、アクリル酸成分、不飽和カルボン酸成分、メタクリル酸成分、イタコン酸およびこれらのエステルが挙げられる。エステルとしてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、*t*-ブチル基、シクロヘキシルから選ばれる炭素数1~6のアルキル基を有するエステルが挙げられる。また他の共重合成分として、メタクリロニトリル成分、酢酸ビニル成分、アクリルアミド成分、無水マレイン酸成分、*N*-ビニルピロリドン成分のような極性ビニルモノマー、スチレン成分、ビニルピリジン成分、ビニルイミダゾール成分のような芳香族ビニル化合物などが挙げられる。これらは共重合の結果、アクリロニトリルとランダムな配列となるランダムコポリマー、あるいはアクリロニトリル連鎖と他の共重合成分の連鎖がブロックを形成するブロックコポリマーが得られる。

30

共重合成分としてアクリル酸成分およびアクリル酸エステル成分が特に好ましい。よって、ポリアクリロニトリルは、(i)80重量%以上100重量%未満のアクリロニトリル成分および(ii)0重量%を超え20重量%未満の、アクリル酸成分とアクリル酸エステル成分とで構成される共重合成分、からなることが好ましい。

【0014】

(充填剤)

また本発明の樹脂組成物は、その物性を損なわない範囲で各種充填剤を含有していてもよい。機械的強度、耐熱性、寸法安定性、電気的性質の性能に優れた成形品を得るためには配合することが好ましい。尚、本発明の目的を逸脱しない範囲で、他の熱可塑性樹脂、例えばポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート系樹脂、天然ゴム、合成ゴム等の熱可塑性樹脂、或いは難燃剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、離型剤、発泡剤、架橋剤、着色剤等の添加剤を加えても差し支えない。

40

【0015】

(樹脂組成物の製造)

本発明の樹脂組成物は、ポリアクリロニトリル、窒化ホウ素ナノチューブおよび溶媒を含有する溶液を調製した後、溶媒を除去せしめることにより製造することができる。

【0016】

50

(溶液の調製)

溶液は、A) 溶媒に窒化ホウ素ナノチューブを分散させた後、ポリアクリロニトリルを添加、溶解させて調製することができる。また、B) 溶媒にポリアクリロニトリルを溶解させた樹脂溶液に窒化ホウ素ナノチューブを添加して分散させて調製することができる。また、C) 溶媒にポリアクリロニトリルと窒化ホウ素ナノチューブとを添加して調製することができる。本発明では何れかの方法を単独で用いるか、あるいは何れかの方法を組み合わせても良い。中でも、A) の窒化ホウ素ナノチューブ分散液にポリアクリロニトリルを添加、溶解させる方法が好ましい。A) ~ C) の方法において、窒化ホウ素ナノチューブは、溶媒 100 重量部に対し、好ましくは 0.0001 ~ 10 重量部の割合で添加する。ポリアクリロニトリルは、溶媒 100 重量部に対し、好ましくは 1 ~ 30 重量部の割合で添加する。

10

よって、溶媒に窒化ホウ素ナノチューブを分散させた後、ポリアクリロニトリルを添加、溶解させ、ポリアクリロニトリル、窒化ホウ素ナノチューブおよび溶媒を含有する溶液を調製し、溶媒を除去することが好ましい。溶液を調製する際に、例えば窒化ホウ素ナノチューブを溶媒中でビーズミル処理したり、超音波処理を施したり、強力なせん断処理を施したりすることにより、窒化ホウ素ナノチューブの分散性を向上することができる。中でも、超音波処理を施す方法が好ましい。上記 A) の方法においては、分散液にポリアクリロニトリルを添加して、超音波処理を施すと、窒化ホウ素ナノチューブの分散性が飛躍的に向上する。

【 0 0 1 7 】

溶媒は、ポリアクリロニトリルを溶解させることができる溶媒である。溶媒として、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアセトアミドなどが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、必要に応じて溶媒を選ぶことができる。溶解性を損なわない範囲で、メタノール、エタノール、ブタノール、トルエン、キシレン、オルトクロロフェノール、アセトン、酢酸エチル、エチレングリコール、クロロホルム、クロロベンゼン、水といった溶媒が含まれていても差し支えない。

20

【 0 0 1 8 】

(溶媒の除去)

溶媒の除去方法としては特に限定はされないが、溶媒が蒸発する温度以上で乾燥する方法、ポリアクリロニトリルの貧溶媒に浸漬して再沈殿する方法、これらの方法を合わせて使用する方法等が挙げられる。

30

【 0 0 1 9 】

(成形体)

本発明の成形体は、前記樹脂組成物を成形したもので、繊維、フィルムが例示される。成形体は、ポリアクリロニトリル、窒化ホウ素ナノチューブおよび溶媒を含有する溶液を調製した後、成形し溶媒を除去することにより製造することができる。例えばフィルムの場合、ガラス、金属といった基板上にキャストして成形したのち、乾式製膜あるいは湿式製膜、乾式製膜と湿式製膜の併用によりフィルムを作製することが可能である。また繊維の場合は、湿式、乾式、乾式湿式の併用いずれを用いても良い。紡糸工程において、流動配向、せん断配向、又は延伸配向させる事によりポリアクリロニトリルおよび窒素ホウ素ナノチューブの配向を高め機械特性を向上させることが出来る。

40

【 実施例 】

【 0 0 2 0 】

以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

【 0 0 2 1 】

(1) 電子顕微鏡による平均直径、平均長さ

透過型電子顕微鏡 (TEM) により 50 点の窒化ホウ素ナノチューブを観察し、その直径の平均をとることで窒化ホウ素ナノチューブの平均直径、および平均長さを算出した。

50

(2) 強伸度測定

強伸度は、50 mm × 10 mmのサンプルを用い、引張速度5 mm / 分で行いオリエンテックUCT-1Tによって測定した。

(3) 熱膨張係数

熱膨張係数は、TAインストルメント製TA2940を用いて30～80の範囲で測定し、セカンドスキャンの値を熱膨張係数とした。

【0022】

<参考例1> 窒化ホウ素ナノチューブの製造

窒化ホウ素製のるつぼに、1:1のモル比でホウ素と酸化マグネシウムを入れ、るつぼを高周波誘導加熱炉で1,300に加熱した。ホウ素と酸化マグネシウムは反応し、気体状の酸化ホウ素(B_2O_2)とマグネシウムの蒸気が生成した。この生成物をアルゴンガスにより反応室へ移送し、温度を1,100に維持してアンモニアガスを導入した。酸化ホウ素とアンモニアが反応し、窒化ホウ素が生成した。1.55gの混合物を十分に加熱し、副生成物を蒸発させると、反応室の壁から310mgの白色の固体が得られた。続いて得られた白色固体を濃塩酸で洗浄、イオン交換水で中性になるまで洗浄後、60で減圧乾燥を行い窒化ホウ素ナノチューブ(以下、BNNTと略することがある)を得た。得られたBNNTは、平均直径が27.6nm、平均長さが2460nmのチューブ状であった。

10

【0023】

<実施例1>

0.15重量部のBNNTを100重量部のジメチルホルムアミドに添加して、超音波バスにて1時間処理を行い分散液を調製した。上記分散液に0.15重量部のポリアクリロニトリル(アルドリッチ製181315番)を添加して超音波バスにて30分処理を行ったところ、飛躍的にBNNTの分散性が向上した。続いて14.85重量部のポリアクリロニトリルを添加して60でポリアクリロニトリルが溶解するまで攪拌した。得られたBNNT含有ポリアクリロニトリル溶液をガラス基板上に200 μ mのドクターブレードを使用してキャストした後、80で1時間乾燥させた。続いて、乾燥したフィルムをイオン交換水中に投入しフィルムをガラス基板上より剥離し、1時間洗浄を行った。得られたフィルムを金枠に固定して80減圧乾燥を1時間実施した。フィルムの厚みは20 μ m、熱膨張係数は73.1ppm/、引張弾性率は3.3GPa、引張強度は72.2MPaであった。

20

30

【0024】

<実施例2>

0.75重量部のBNNTを100重量部のジメチルホルムアミドに添加して、超音波バスにて1時間処理を行い分散液を調製した。上記分散液に0.75重量部のポリアクリロニトリル(アルドリッチ製)を添加して超音波バスにて30分処理を行ったところ、飛躍的にBNNTの分散性が向上した。図1にポリアクリロニトリルの添加前後の写真を示す。ポリアクリロニトリルの添加前(左)は、BNNTが完全に沈降しているが、添加後(右)は均一な分散液になっていることがわかる。

続いて14.25重量部のポリアクリロニトリルを添加して60でポリアクリロニトリルが溶解するまで攪拌した。得られたBNNT含有ポリアクリロニトリル溶液をガラス基板に200 μ mのドクターブレードを使用してキャストした後、80で1時間乾燥させた。続いて、乾燥したフィルムをイオン交換水中に投入しフィルムをガラス基板上より剥離し、1時間洗浄を行った。得られたフィルムを金枠に固定して80減圧乾燥を1時間実施した。フィルムの厚みは20 μ m、熱膨張係数は29.7ppm/、引張弾性率は4.32GPa、引張強度は63.5MPaであった。

40

【0025】

<比較例1>

BNNTを用いない以外は、実施例1と同様にフィルムを作製した。フィルムの厚みは20 μ m、熱膨張係数は89.3ppm/、引張弾性率は3.2GPa、引張強度は6

50

8.2 MPaであった。

【産業上の利用可能性】

【0026】

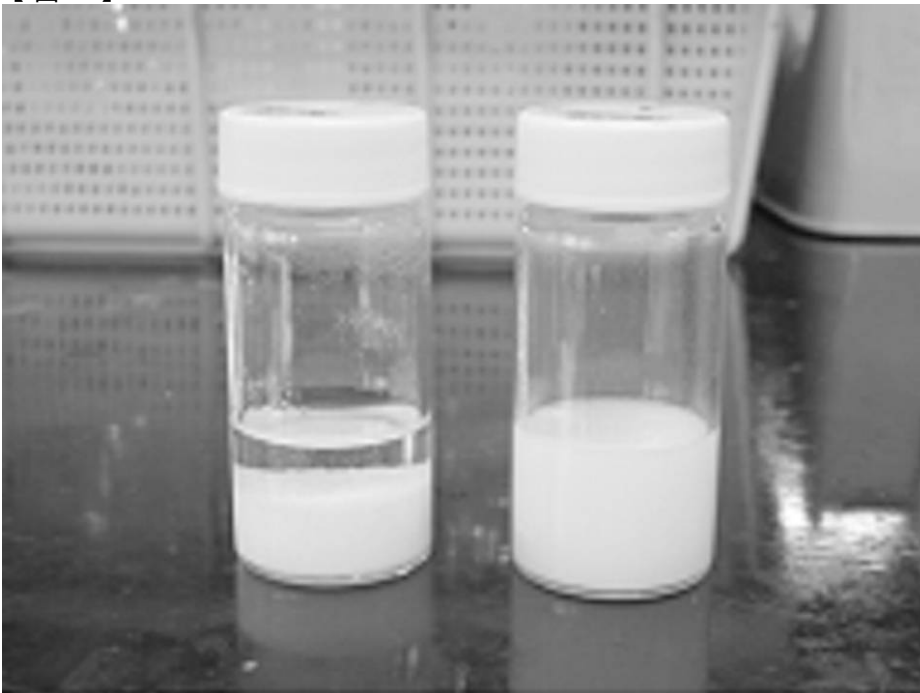
本発明の樹脂組成物および成形体は、機械部品、衣料・産業資材、電気電子用途に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施例2におけるポリアクリロニトリルの添加前後の写真を示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 桑原 広明

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 板東 義雄

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人 物質・材料研究機構内

(72)発明者 チュンイ・ズィ

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人 物質・材料研究機構内

(72)発明者 チェンチュン・タン

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人 物質・材料研究機構内

(72)発明者 デミトリー・ゴルバーク

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人 物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4J002 BG101 DK006 FA036 FD016 FD206 GK01 GM00 GQ00