

# カーボンナノチューブ／ファイバーの作製，構造・物性と機能

○沖野不二雄<sup>a</sup>，大村陽子<sup>a</sup>，小島佐知子<sup>a</sup>

東原秀和<sup>a</sup>，木村 睦<sup>b</sup>，白井汪芳<sup>b</sup>

信州大学 繊維学部 素材開発化学科<sup>a</sup>，機能高分子学科<sup>b</sup>

## 1. 緒言

カーボンファイバーは有機高分子繊維の炭素化によって得られ，高強度，高弾性率，高電気伝導度，高比表面積，高吸着性などのすぐれた性質を示し，C/C複合材料，電子デバイス，吸着材，エネルギー関連材料，環境保全材料などに応用されている。本研究では，PBO (Poly *p*-phenylene benzobisoxazole)系繊維やポリアミジン(ポリビニルアミン誘導体)の繊維前駆体としてのフィルムの炭素化および黒鉛化による，高強度・高弾性率をもったカーボンファイバーや，マクロな形態とマイクロなスペースが制御された新機能性炭素材料の創製を目的とし，その基礎的なデータを得た。

PBO系炭素繊維は高強度・高弾性率を有し，また，耐熱性・難燃性においても既存の有機繊維の中で最高の特性を示すことで知られており，タイヤ，ホースなどのゴム資材用補強繊維や高温用耐熱ろ過フィルターなどに利用されている。ポリアミジンは *N*-ビニルホルムアミド(NVF)とアクリロニトリルを共重合後酸化処理して得られる五員環のアミジン環をもつポリマーであり，凝集性，増粘性などを示す。アミジン環の窒素の孤立電子対にCu, Ni, Coなどの金属を配位させることができ，金属の触媒作用と五員環の相乗効果による高い黒鉛化が期待される。

## 2. 実験

PBO系繊維にはZylon(東洋紡)を，ポリアミジンは厚さ約0.1 mmのフィルムを短冊状(0.1×1×30 mm<sup>3</sup>)に切断したものを試料として用いた。不融化温度の決定にはTG-DTA (Seiko TG/DTA 220)，DSC (Seiko DSC 220)を用いて熱分析を行った。炭素化，黒鉛化には超高温電気炉(倉田技研，SCC-110/150)を用い1000℃(真空下)，1500℃，2000℃，2500℃，2800℃(以上アルゴン雰囲気下)で15分間所定温度で保持した。HTT (heat-treatment temperature)の後に熱処理温度を付けて試料名とした。試料の解析には元素分析，引張試験，X線回折測定，SEM，IR，ESCA測定を行なった。引張試験には万能引張試験機(東洋ポールドウイン UTM-

II20)，X線回折測定にはX線回折装置(リガク RINT2200)を用いた。

## 3. 結果および考察

Zylonは500℃までのTG-DTA，DSC測定でピークが観測されなかったことより不融化の必要がないことがわかった。ポリアミジンフィルムのTG-DTAをFig. 1に示す。約300℃から発熱ピーク，大きな重量減少が観測されたので，不融化によって熱的に安定化させるため，昇温速度0.325℃/min，不融化温度280℃で1000分間空気フロー下で均熱処理した。

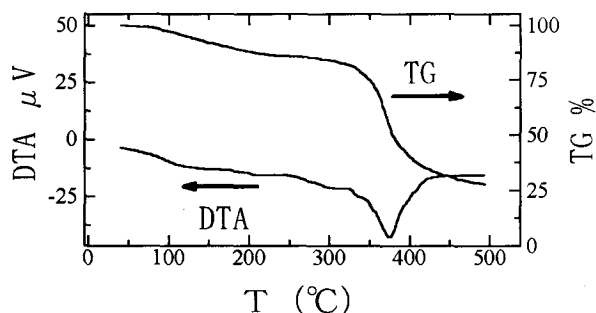


Fig. 1. TG-DTA curves of polyamide film.

Table 1に熱処理によるZylonの重量変化および元素分析結果を示す。HTT820-1, 2はそれぞれ窒

Table 1. Weight change of Zylon fibers upon heat treatment and elemental analytical data in percent.

	Weight change	C	N	H	O
Pristine (Theo.)	71.5 (71.8)	12.0 (12.0)	2.4 (2.6)	14.1 (13.7)	
HTT820-1	69.7	78.8	8.4	1.4	11.4
HTT820-2	68.6	80.2	8.0	1.2	10.6
HTT1000	65.9	88.3	7.5	0.5	3.7
HTT1500	57.7	94.9	1.3	-	3.8
HTT2000	58.7	96.3	-	-	3.6
HTT2500	59.4	100.0	-	-	-

素雰囲気下で800分、200分かけて820°Cまで昇温し15分間保持した試料である。熱処理温度の上昇とともに炭素化が進行し、2500°Cではほぼ完全に炭素化されていると考えられる。

Fig. 2に熱処理によるZylonのX線回折図の変化を示す。黒鉛の(002)回折線に相当するブロードなピークがHTT1500から現れ、HTT2000、HTT2500になるにつれてピークがシャープになり黒鉛化が進んでいることがわかる。

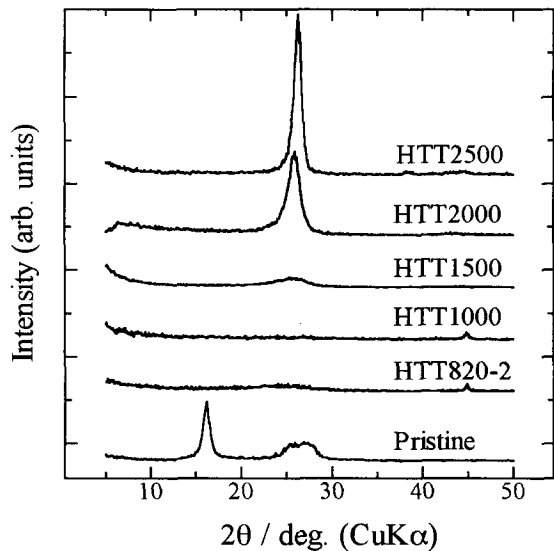


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of pristine and heat-treated Zylon.

Fig. 3に不融化を行ったポリアミジンフィルムと行っていないフィルムの熱処理における重量変化を示す。図より不融化処理による収率の増加が確認された。

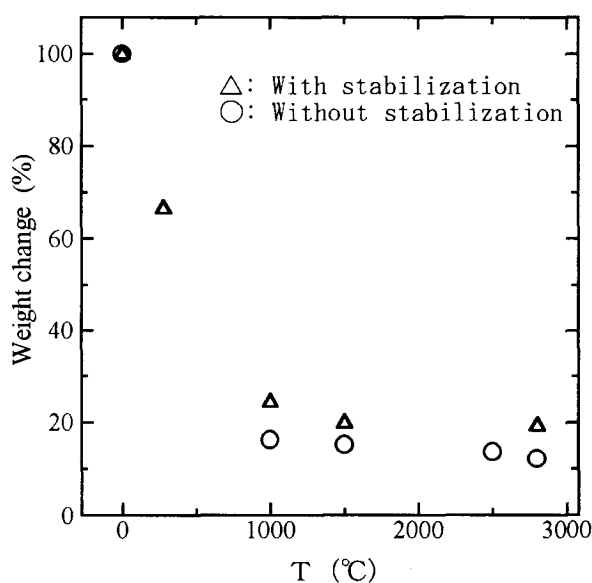


Fig. 3. Weight changes of polyamide films upon heat treatment with and without stabilization.

Fig. 4に熱処理によるポリアミジンフィルムのX線回折図の変化を示す。Aは不融化処理なし、Bは不融化処理を行ったものである。A、Bともに熱処理温度が高くなるにつれて(002)回折線がシャープになり、高角側にシフトしている。さらに同温度での処理ではAよりもBのほうがシャープであると言える。熱処理温度1000°C以上では(10)回折バンドも見られ、不融化処理HTT2800では(10)バンドは(100)と(101)に分離しており、三次元的な黒鉛構造の発達が確認された。また元素分析結果から、熱処理により炭素の割合が確実に増加していることもわかっており、ポリアミジンフィルムの炭素化において不融化処理の効果が認められ、不融化処理を施したフィルムの2800°Cでの熱処理により、比較的黒鉛化度の高い黒鉛フィルムが得られることがわかった。

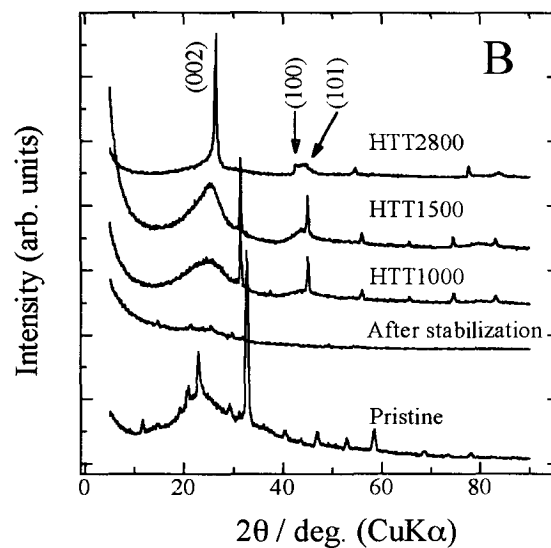
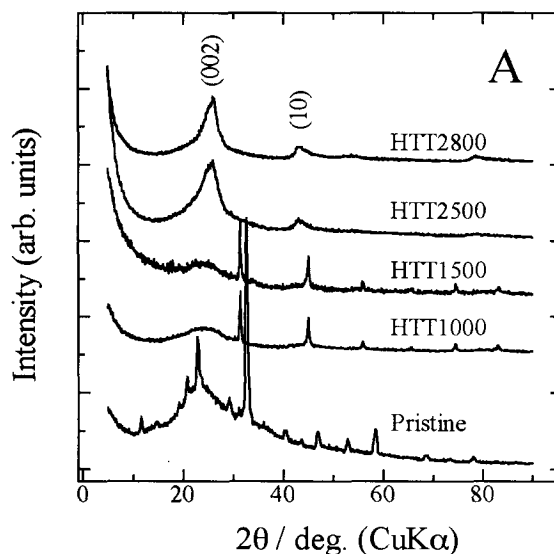


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of pristine and heat-treated polyamide films, (A) without, and (B) with stabilization.