

高分子化合物を前駆体とする カーボンフィルム/ファイバーの作製、構造・物性と機能

○沖野不二雄, 川崎晋司, 東原秀和
信州大学 繊維学部 素材開発化学科

1. 緒言

ポリアミジンはポリビニルアミンの前駆体である *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持つポリマーである。有機高分子繊維の炭素化によるカーボンファイバーの創製や、芳香族高分子フィルムの炭素化による黒鉛フィルムの創製の研究が盛んに行われている。このような炭素材料は、高強度、高弾性率、高電気伝導性、吸着性を示し、C/C 複合材料、電子デバイス、吸着剤、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。本研究ではポリアミジンフィルムの炭素化、黒鉛化による新機能性炭素材料の創製を目的とした。

2. 実験

ポリアミジン粉末は三菱化学から提供されたもの (ダイクリヤーMK64, 分子量 100000 以上) を用いた。ポリアミジン水溶液をテフロン板上にキャストした後、デシケーター内で真空に引きながら乾燥させてフィルムを作製し、不融化、炭素化、黒鉛化を行った。不融化処理は空気流量 50 ml/min のもとで室温から 280°C まで 800 分で昇温し、280°C で 1000 分間均熱した。不融化処理を行ったフィルムと未処理のフィルムの炭素化、黒鉛化には、超高温電気炉 (倉田技研, SCC-100/150) を用いた。熱処理温度は、1000, 1500, 2000, 2500, 2800°C である。熱処理時間はそれぞれ 15 分とした。試料の解析には XRD, XPS, ラマン分光法を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 の (A) に不融化処理を行わずに熱処理を行った試料の、(B) に不融化処理後熱処理を行った試料の X 線回折図を、Pristine とともに示す。熱処理を行った試料については、HTT (heat-treatment temperature) のあとに熱処理温度を付けて試料名とした。どちらとも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。このことにより、熱処理温度が高くなるにつれて (002) 面が発達し、面間隔が小さくなっていることがわかる。同じ熱処理温度においては、

不融化処理を行った試料のほうが 002 回折線がシャープで、高角側にある。熱処理温度 1500~2000°C 以上では 10 回折バンドも見られ、不融化処理後の熱処理温度 2800°C では 100 と 101 回折線に分離している。このことにより、三次元的な黒鉛構造が発達していることがわかる。

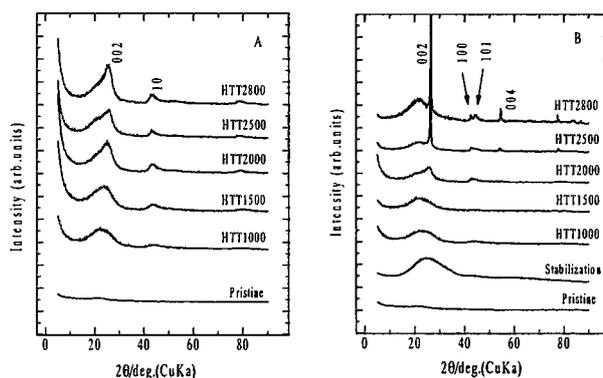


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of pristine and heat-treated polyamide films, (A) without, and (B) with stabilization.

Fig. 2 の (A) に不融化処理を行わずに熱処理を行った試料の、(B) に不融化処理後熱処理を行った試料の Raman 分光測定の結果を示す。炭素材料に特徴的な 2 つの Raman 散乱バンドが 1580 cm^{-1} (Graphitic band) と 1355 cm^{-1} (Disordered band) に観測された。低い熱処理温度ではブロードなバンド形状を示し、熱処理温度が高くなるにつれてピークがシャープになる。不融化の有無に関わらず熱処理温度が高くなるにつれ、D-band のピークが減少しており、熱処理により黒鉛化が進むことが確認された。不融化処理後の熱処理温度 2800°C で D バンドと G バンドの強度比 R の値は 0.054 であり、黒鉛化度が高いフィルムが得られることがわかった。

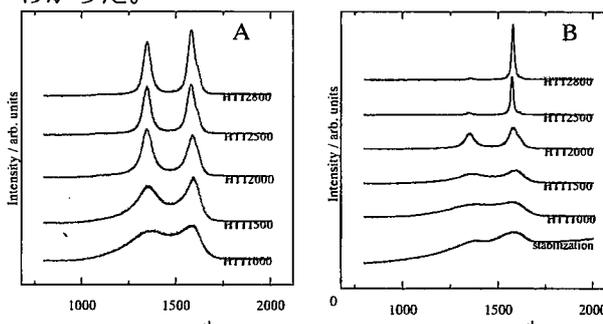


Fig. 2 Raman spectra of heat-treated polyamide films, (A) without, and (B) with stabilization.