

高分子フィルム中におけるカーボンナノファイバーの 分散と配向化の試み*

板屋智之*¹・藤原勝幸*²・押田京一*³

Experiments on Dispersion and Parallel Alignment of Carbon Nanofibers in Polymer Films

ITAYA Tomoyuki, FUJIWARA Katsuyuki and OSHIDA Kyoichi

Dispersion and Alignment of carbon nanomaterials are very important for their utilization in different applications. Here we modified vapor grown carbon fiber (VGCF) with poly(acrylic) acid (PAA) to obtain hydrophilic VGCF (PAA-VGCF). PAA-VGCFs were effectively dispersed in water. And, they were dispersed in hydrophilic poly(vinylalcohol) (PVA) film due to the affinity of PAA with PVA. In addition to these results, the preparation of the VGCF-magnetic particles composites and the parallel alignment of them in poly(styrene) (PS) film were discussed.

キーワード：カーボンナノファイバー，化学修飾，酸化鉄微粒子，分散，配向

1. ま え が き

カーボンナノファイバー(CNF)やカーボンナノチューブ(CNT)に代表されるカーボンナノ材料は、物理的性質・機械的強度に優れ、ナノテクノロジーの中心材料の一つとして注目を集めている^{1),2)}。これらカーボンナノ材料の基本特性の改善および新たな機能性の付加を目指して、これらの複合材料の合成に関する研究が各方面で精力的に行われている^{3),4)}。

カーボンナノ材料を用いた複合体の合成において重要なポイントは、カーボンナノ材料の溶媒中での分散性（可溶性）である。しかしながら、CNF や CNT の分散性はかなり乏しく、このことが CNF や CNT の基本的な操作性・加工性を悪くすると同時に複合体の合成においても大きな障害になっている。さらに、カーボンナノ材料を含む複合材料の性質には、マトリックス材料中における CNF や CNT の配向性も大きく影響を及ぼすと考えられる。マトリックス材料中におけるカーボンナノ材料の分散性と配向性

を同時に制御することができれば、カーボンナノ材料を含む複合材料の飛躍的な性質の向上を達成することができると期待される。

これまで、CNT に関して、その表面を化学修飾したり、CNT と相互作用する物質を共存させるなどして、CNT の分散状態がつくり出されている⁵⁾。一方、気相成長炭素繊維(VGCF)のような CNF に関して、分散を検討した報告例は少ない^{6),7)}。そこで、これまで VGCF の分散性の検討を行ない、アラビアガム、アルギン酸ナトリウム、寒天といった多糖高分子が VGCF の非常に良好な分散剤として働くことを報告してきた。また、得られた VGCF 分散液を用いて VGCF が分散したセラミックスの合成にも成功している⁸⁾。

本研究では、高出力超音波によって、VGCF の表面にポリアクリル酸(PAA)を修飾した親水性の PAA-VGCF を合成し、親水性高分子であるポリビニルアルコール(PVA)フィルム中に PAA-VGCF を分散させた。さらに PAA-VGCF に磁性微粒子を結合させた PAA-VGCF-Fe₃O₄ を含むポリスチレン(PS)フィルムを磁場中で作製することにより、高分子フィルム中における VGCF の磁場配向を試みた結果について報告する。

* 本研究は、第 3 6 回炭素材料学会にて発表

*1 一般科准教授

*2 一般科教授

*3 電子情報工学科教授

原稿受付 2010 年 5 月 20 日

2. 実験方法

本研究で用いたカーボンナノファイバー(CNF)は昭和電工(株)製の気相成長炭素繊維(VGCF)である。

VGCFの化学修飾は、ポリアクリル酸(PAA)(アルドリッチ社製、分子量=2000)の水溶液(0.10g/水20mL)にVGCF(0.010g)を加え、超音波ホモジナイザーを用いて200Wの出力で2時間超音波照射をすることによって行なった。

VGCFへの磁性微粒子の結合は、ポリアクリル酸を修飾したPAA-VGCFの水分散液にマグネタイト微粒子(Fe_3O_4 , サイズ: 10 nm)流体を添加することにより行なった。

PAA-VGCFを含むポリビニルアルコール(PVA)フィルムは、PVAとPAA-VGCFを含む水溶液(水溶液 3 mL 中に PVA(重合度: 1500) 0.25 g と PAA-VGCF 2.5×10^{-3} g を含む)をガラス板に滴下した後、水をゆっくり蒸発させることにより作製した。PAA-VGCF や磁性粒子を結合させた PAA-VGCF- Fe_3O_4 を含むポリスチレン(PS)フィルムは、PVAフィルムを作製するときと同じ濃度条件で、1.3 T の磁場を印加した状態としない状態でクロロホルム溶液からクロロホルムを蒸発させることによって作製した。

3. 実験結果・考察

3-1 VGCFの化学修飾と磁性微粒子の結合

ポリアクリル酸(PAA)水溶液中、超音波洗浄器を用いて100Wで超音波照射してもVGCFを分散させることはできなかったが、超音波ホモジナイザーを用いて200Wで2時間超音波照射を行なったところ、VGCFの黒色分散液が得られた。高出力超音波照射によるCNTへの化学修飾については、超音波照射によって発生したラジカル種がCNTに補足されることによって起こると考えられており^{9,10}、今回の場合も超音波照射によって発生したポリマー鎖ラジカルがVGCFに補足されることによってVGCF表面上にポリマー(PAA)鎖が修飾されると考えられる。その結果、VGCF表面が親水性に変化し、水に分散するようになることが推測される。

本研究で用いたPAAの分子量は小さいため、メンブランフィルターでVGCFに修飾されなかったPAAを取り除くことができ、修飾したVGCFのみを単離することができる。メンブランフィルターでろ過して単離したPAA修飾VGCF(PAA-VGCF)は水を加えるだけでVGCFが分散し、再度分散液が得

られた。

得られたPAA-VGCFは、VGCF表面にカルボキシル基を有することから、金属イオンや金属微粒子を結合させることができる。実際に、PAA-VGCF水分散液に磁性微粒子流体を添加することにより、磁性微粒子をVGCFに結合させることができた。VGCFからVGCF-磁性微粒子複合体までの合成プロセスを図1に示した。得られたVGCF-磁性微粒子複合体(PAA-VGCF- Fe_3O_4)は、図2に示すようにVGCF表面にマグネタイト微粒子が散在的に結合している様子が確認された。

3-2 PVA膜中へのVGCFの分散

VGCF表面にポリアクリル酸を修飾したPAA-VGCFは水に良く分散することから、水溶性

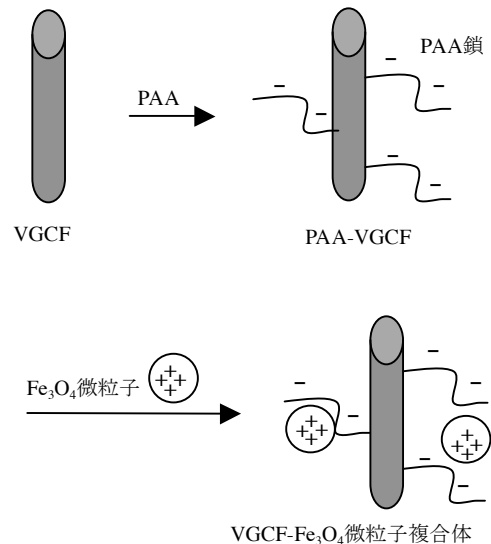


図1 VGCFからPAA-VGCF- Fe_3O_4 複合体までの合成プロセス

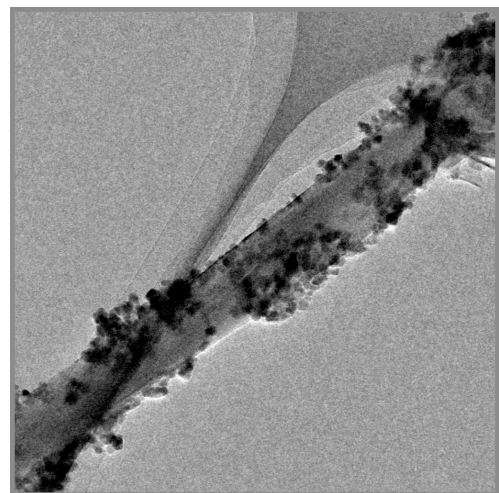


図2 VGCF- Fe_3O_4 微粒子複合体のTEM写真

高分子にも分散させることができると期待された。本研究では、水溶性高分子として、ポリビニルアルコール(PVA)を用いて、VGCFを含むPVAフィルムの合成を行なった。PVA水溶液中においてもPAA-VGCFは非常に良く分散した。その溶液をガラス板上に滴下し、水を蒸発させることによって一様に黒いPVAフィルムを得ることができた。そのフィルムの偏光顕微鏡写真を図3に示す。PAA-VGCFは光って見え、フィルム中に良く分散していることがわかる。これは、親水性を有するPAA-VGCFが同じ親水性高分子であるPAAと親和性が高く、PVAとPAA-VGCFが良く混じり合っていることを示している。

今回、得られたVGCFを含むPVAフィルムを延伸することによって、PVAフィルム中のVGCFを配向させることを試みたが、作製したPVAフィルムの強度が弱く、延伸させたフィルムを得ることができなかった。

3-3 PS膜中へのVGCFの分散と磁場配向

代表的な汎用高分子であるポリスチレン(PS)フィルムへのVGCFの分散を試みた。PSフィルムを作製するときに用いるクロロホルムにPAA-VGCFが分散性を示したので、まずPAA-VGCFを用いて、PAA-VGCFを含むPSフィルムを作製した。図4にPAA-VGCFを含むPSフィルムの偏光顕微鏡写真を示す。PVAフィルム中のようにPAA-VGCFがフィルム中で均一に分散しているのではなく、フィルム中にPAA-VGCFが均一に分散しているところとPAA-VGCFが集合しているところが観測された。このことは、PSのような有機溶媒に溶解する疎水性高分子フィルム中にVGCFを均一に分散させるためには、まずVGCFが有機溶媒に良く分散するように疎水化しておく必要があることを示唆してい

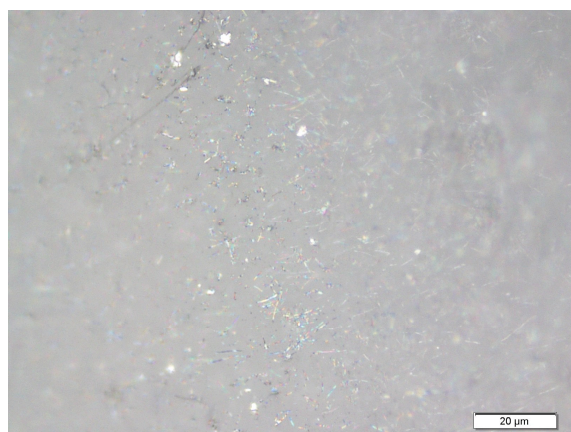


図3 VGCFを含むPVAフィルムの偏光顕微鏡写真

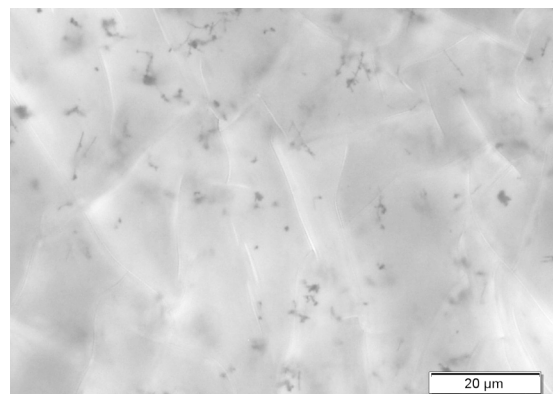


図4 PAA-VGCFを含むPSフィルムの偏光顕微鏡写真

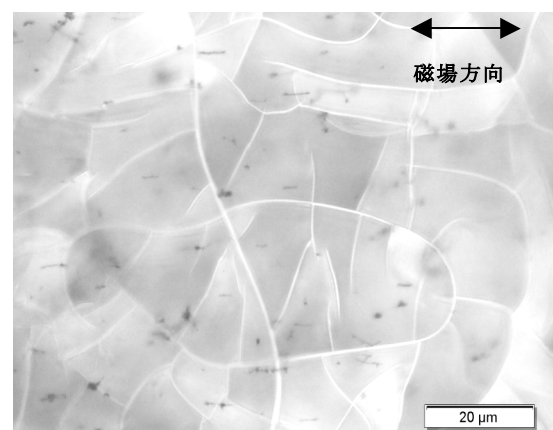


図5 磁場中で作製したPAA-VGCF-Fe₃O₄を含むPSフィルムの偏光顕微鏡写真

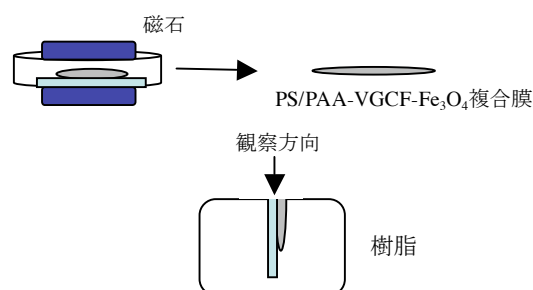


図6 磁石を用いPAA-VGCF-Fe₃O₄を含むPSフィルムの作製方法と偏光顕微鏡による観察方法

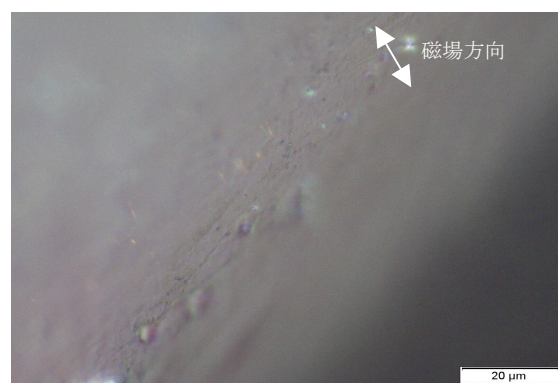


図7 磁場中で作製したPAA-VGCF-Fe₃O₄を含むPSフィルムの偏光顕微鏡写真

る。

図5に磁場中で作製した磁性微粒子を結合させた PAA-VGCFを含むPSフィルムの偏光顕微鏡写真を示す。一本ずつ分散している PAA-VGCF-Fe₃O₄ は磁場の影響を受け、フィルム中で磁場方向と平行に配向していることがわかった。VGCFの磁場配向については、オリジナルの VGCF も磁場配向することが知られており¹⁰⁾、磁性微粒子を結合させていない PAA-VGCF においても同条件で磁場配向するかどうか調べたところ、PAA-VGCF は配向するものの、一部の PAA-VGCF に配向の乱れが観測された。この結果から、PAA-VGCF に結合させた磁性微粒子がVGCFの配向に影響を与え、VGCFをより配向させやすくしているものと考えられる。

次に、図6のようにネオジウム磁石ではさみながらフィルムを作製することにより、フィルム中でフィルム面に対して VGCF を垂直に配向させることを試みた。得られたフィルムを樹脂で固め、図6で示す方向から観察した偏光顕微鏡写真を図7に示す。ここでも図5と同様に磁場方向に配向した PAA-VGCF-Fe₃O₄ が観測された。図5と図7の結果は、高分子フィルム中における VGCF の配向を制御できる可能性を示している。

4. ま と め

今回、VGCF をポリアクリル酸(PAA)で化学修飾を行ない、VGCFを親水化した。そして、PAAを修飾した PAA-VGCF とさらに磁性微粒子(Fe₃O₄)を結合させた PAA-VGCF-Fe₃O₄を含む高分子フィルムの作製を行なった。その結果は以下のようにまとめることができる。

- (1) 親水性の PAA-VGCF が均一に分散したポリビニルアルコールフィルムを作製することができた。
- (2) PAA-VGCF-Fe₃O₄ 含むポリスチレンフィルムを磁場中で作製したところ、それらは配向

した。また、PAA-VGCF-Fe₃O₄はオリジナルの VGCF よりも配向しやすいと考えられる。

謝 辞

本研究は、「文部科学省の指定による長野・上地域域的クラスター創成事業」の一環として実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 飯島澄男: カーボンナノチューブ-期待される材料開発-, 1, シーエムシー (2001).
- 2) 湯村守雄, 吾郷浩樹, 大島哲, 斎藤毅: ナノカーボン材料-夢ふくらむ新素材-, 202-205, 丸善 (2004).
- 3) B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin: *Science*, 290, 1331-1334 (2000).
- 4) A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, R. H. Baughman: *Nature*, 423, 703 (2003).
- 5) 中嶋直敏: 超分子科学-ナノ材料創製に向けて-, 431-440, 化学同人 (2004).
- 6) 佐藤栄治, 高橋辰宏, 夏目拓, 小山清人: 炭素 (*TANSO*), No.209, 159-164 (2003).
- 7) J. Samuel, H. Awano, T. Takahashi, K. Yonetake, K. Koyama: 炭素 (*TANSO*), No.223, 188-190 (2006).
- 8) 板屋智之, 藤原勝幸, 押田京一, 森山実: 炭素 (*TANSO*), No.223, 183-187 (2006).
- 9) A. Koshino, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima: *Nano Lett.*, 1, 361-363 (2001).
- 10) L. Jing, L. Gao: *Carbon*, 41, 2923-2929 (2003).
- 11) 高橋辰宏, 安田健, 大久保貴啓, 栗野宏, 米竹孝一郎: 炭素 (*TANSO*), No.223, 194-205 (2006).