

カーボンナノファイバーの化学修飾と配列化の試み*

板屋智之*¹・藤原勝幸*²・押田京一*³

Chemical Modification of Carbon Nanofiber and Experiments on Parallel Assembly of Carbon Nanofibers

ITAYA Tomoyuki, FUJIWARA Katsuyuki and OSHIDA Kyoichi

The dispersion of carbon nanomaterials is very important for their utilization in different applications. Here we report on the dispersion of vapor grown carbon fiber (VGCF) by modification with water-soluble polymers such as poly(acrylic) acid (PAA), poly(ethyleneimine) (PEI) and poly(ethylene glycol) (PEG). VGCFs were effectively dispersed in water by their ultrasonication in the presence of PAA. This suggests that the surface of VGCF is modified with PAA chains. PEI- or PEG-modified VGCFs were also obtained by ultrasonication in the presence of the polymers. In addition to these results, electrostatic self-assembly between PAA-modified VGCF and PEI-modified VGCF was discussed.

キーワード：カーボンナノファイバー，高分子電解質，化学修飾，分散，配列

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。

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、高出力超音波を用いた化学修飾によりVGCF表面上に水溶性高分子(ポリアクリル酸、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコール)鎖を導入し、これらの分散性を検討した。加えて、イオン結合を利用したVGCFの自己集積を行ないVGCFの配列化を試みた結果も併せて報告する。

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に化学修飾させる水溶性高分子として、アルドリッチ社製のポリアクリル酸(PAA;分子量=2000)、ポリエチレンイミン(PEI;分子量=1800)、ポリエチレングリコール(PEG;分子量=2000)を用いた。

VGCFの化学修飾は、PAA、PEI、またはPEG

* 本研究は、日本化学会第 88 春季年会にて発表

*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 2009 年 5 月 20 日

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 の出力で所定時間超音波照射をすることによって行なった。

3. 実験結果・考察

3-1. VGCF の化学修飾と分散性

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、図 1 に示すような 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かと推測される。

本研究で用いた PAA などの水溶性高分子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高分子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 は図 2 に示すように水を垂らすだけで VGCF が分散し、その水が黒くなることから、本研究で用いた方法は VGCF の表面修飾(改質)に非常に有効であることがわかる。

PAA の代わりにポリエチレンイミン(PEI)やポリエチレングリコール(PEG)水溶液中で VGCF の分散を試みたところ、いずれの場合も超音波照射直後においては黒色分散液を得ることはできなかった。そこで、メンブランフィルターで VGCF 単離し、PEI 水溶液中で超音波照射した VGCF は塩酸で処理し PEG 水溶液中で超音波処理した VGCF は各種溶媒中への分散を検討した。PEI 水溶液中で超音波照射した VGCF は塩酸で処理した後は水に分散するようになった。これは、PEI 鎖上のアミノ基が塩酸によりカチオン化されたことにより親水性が増したためであると考えられる。一方、PEG 水溶液中で超音波処理した VGCF は図 3 に示すように、クロロホルムやジメチルホルムアミド(DMF)のような低極性溶媒に分散しやすくなっていることがわかった。PEG 修飾 VGCF の水への分散性が悪くなっている原因は明らかではないが、PEG はいろいろな溶媒に

溶解することから、VGCF の分散性に VGCF の表面に修飾された PEG の効果が現れていると思われる。

3-2. イオン結合を利用した VGCF の集合配列化

カーボンナノ材料を用いて複合材料を開発する場合、カーボンナノ材料の分散が重要であることは前述した通りであるが、さらに、材料中におけるカーボンナノ材料の集合状態や配列状態を制御できればカーボンナノ材料を含む複合材料のより一層の性質の向上が期待できる。そこで、高分子を修飾した VGCF を利用して、VGCF の集合配列化を試みた。PAA を修飾した VGCF(PAA-VGCF)は PAA がアニ

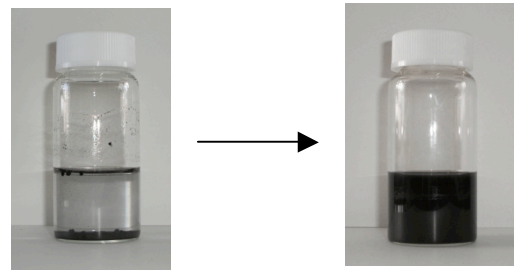


図 1 PAA 水溶液中での超音波照射による VGCF の水への分散化

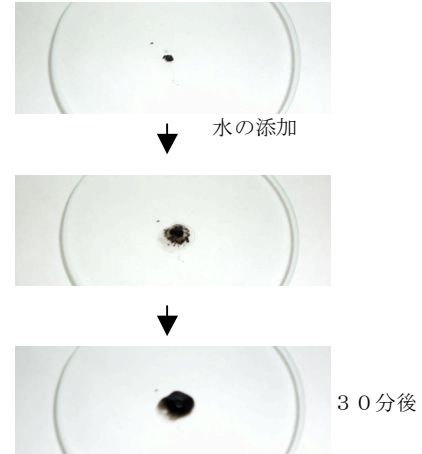


図 2 単離した PAA 修飾 VGCF の水への分散化



クロロホルム DMF 水 メタノール
図 3 PEG 修飾 VGCF の各種溶媒への分散化

オン性高分子電解質であるので、VGCF 表面にマイナス電荷を帯びさせることができ、PEI を修飾した VGCF(PEI-VGCF)は PEI がカチオン性高分子電解質であるので、VGCF 表面にプラス電荷を帯びさせることができる。よって、水溶液中に分散したアニオン性 PAA-VGCF とカチオン性 PEI-VGCF を混合すると、図 4 に示すようにイオン結合（クーロン力）により VGCF が集合配列化するのでないかと考えた。

水酸化ナトリウムを用いてアニオン化した PAA-VGCF と塩酸を用いてカチオン化した PEI-VGCF を 0.010g ずつサンプル瓶に入れ、水 (25mL)を加え超音波洗浄機(100W)中で超音波照射を行ない、PAA-VGCF と PEI-VGCF を分散させると同時に結合させた。その結果、図 6 の透過型電子顕微鏡(TEM)写真に示すように VGCF が 2 本きれいに並んで存在している様子を観測することができた。このように 2 本の VGCF が平行に並んでいる様子はオリジナルの VGCF には観測されなかったことから、それは PAA-VGCF と PEI-VGCF がイオン結合により結合してできたものであると考えられる。

次に、より数多くの VGCF を集合化させるために、以下のような操作を行なった。まず、PEI-VGCF ($1 \times 10^{-4} \text{g}$)よりも PAA-VGCF($5 \times 10^{-4} \text{g}$)を過剰にした状態で混合し結合させ、ろ過して単離した。この試料の表面はアニオン性であると考え、次に、この試料を過剰の PEI-VGCF($3 \times 10^{-3} \text{g}$)と混合し結合させて単離した。この段階における試料の表面はカチオン性であると考え、最後にもう一度、得られた試料を過剰の PAA-VGCF($2 \times 10^{-2} \text{g}$)と混合し結合させた。

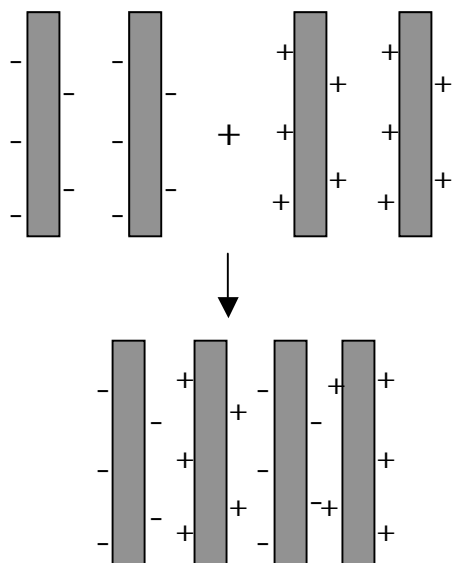


図 4 イオン結合を利用した VGCF の集合配列化

得られた試料の TEM 写真を図 6、図 7 に示す。結果は期待した通り、図 6 のように VGCF が 3 本きれいに並んで存在している様子を観測することができ、

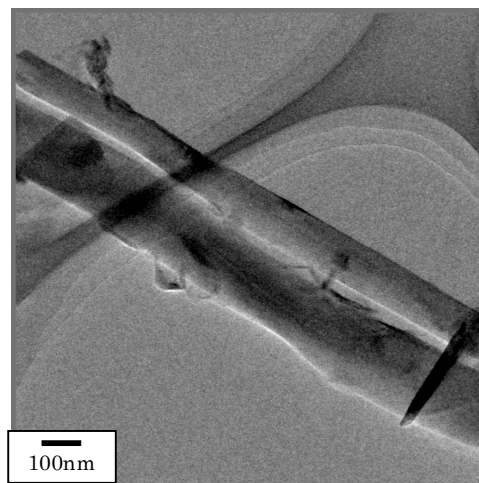


図 5 TEM 写真(PAA-VGCF と PEI-VGCF の集合状態 1)

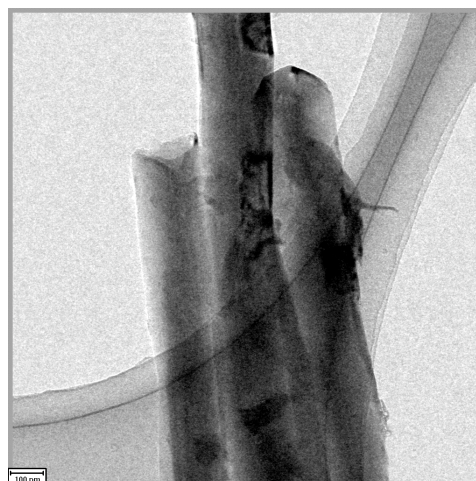


図 6 TEM 写真(PAA-VGCF と PEI-VGCF の集合状態 2)

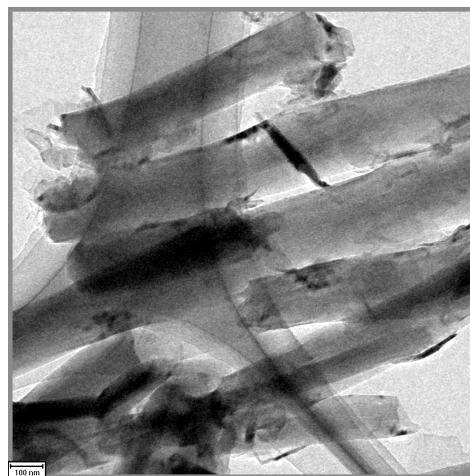


図 7 TEM 写真(PAA-VGCF と PEI-VGCF の集合状態 3)

さらに、図7のように数本のVGCFが並んで集合しているところも存在することがわかった。

本研究で行なったVGCFの高分子修飾方法は、VGCFを分散させるだけではなく、高分子修飾VGCFを利用することで、VGCFを集合化させるだけではなく、いろいろな物質をVGCFに結合させることができると考えられ、VGCFの機能化に応用できると思われる。

4. ま と め

今回、VGCFを低分子量の水溶性高分子を用いて修飾を行ない、VGCFを水中に分散させた。さらに、イオン結合を利用したVGCFの集合配列化を試みた。その結果は以下のようにまとめることができる。

- (1) 200Wの高出力超音波照射によって、VGCF表面上に高分子鎖を修飾することができ、水などの溶媒に分散させることができた。
- (2) 高分子修飾したVGCF同士をイオン結合により並べて集合化させることができた。

謝 辞

本研究は、「文部科学省の指定による長野・上田地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).