

# 炭素繊維および気相生長炭素繊維表面への ポリマーのグラフト反応とその電気特性

韋

鋼\*

## Surface Modification of Carbon Fiber and Vapor Growth Carbon Fiber by Grafting of Polymers and Their Electric Properties

by Gang WEI

炭素繊維はポリアクリロニトリル繊維の炭化反応により得られ、繊維強化複合高分子材料の、繊維として広く利用されている。しかしながら、炭素繊維表面と高分子マトリックスとの接着性が悪く、炭素繊維表面の表面改質は高性能炭素繊維複合材料を得るための重要な課題の一つとなっている。

一方、気相生長炭素繊維 (VGCF) はカーボンナノチューブと炭素繊維との中間の繊維径をもち、電気特性はカーボンナノチューブに極めて類似している。また、VGCFはカーボンナノチューブよりも安価に製造できることから、新しい炭素材料として近年、益々注目されている。しかしながら、VGCF 繊維は相互に絡み合っているため、ポリマーとの複合系で使用するに当たり、高分子中への均一分散が困難のため大きな問題となっている。

このような背景のもと、本論文では炭素繊維と VGCF の表面改質を目的に、炭素繊維や VGCF 表面への各種ポリマーのグラフト反応について検討した。また、ポリマーをグラフトした VGCF から作成した複合体の電気性質についても検討を行った。

本論文は第 8 章から構成されており、本研究の成

果は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、炭素繊維表面の縮合芳香族環とフェロセンとの配位子交換反応を利用した、炭素繊維表面へのポリマーのグラフト反応について検討した。その結果、ビニルフェロセン (VFE) とメタクリル酸メチル (MMA) とのラジカル共重合反応で合成した poly(VFE-co-MMA) と炭素繊維の反応を、 $\text{AlCl}_3$  触媒と Al 粉末との共存下で行うと、poly(VFE-co-MMA) の炭素繊維表面へのグラフト反応が進行することを見出した。この様な系では、炭素繊維表面の縮合芳香族環と poly(VFE-co-MMA) のフェロセン部位との配位子交換反応が進行していることを明らかにした。

なお、poly(VFE-co-MMA) のグラフト率は 57.5% に達した。また、反応後の炭素繊維表面を SEM で観察すると、poly(VFE-co-MMA) が炭素繊維表面へグラフトしていることが確認できた。

第 3 章では、 $\text{AlCl}_3$  触媒と Al 粉末との共存下における、poly(VFE-co-MMA) と VGCF 表面の縮合芳香族環との配位子交換反応について検討した。その結

\*新潟大学自然科学研究科

現在 中国科学院寧波材料技術研究所

〔新潟大学博士 (工学) 平成 17 年 3 月 24 日授与〕

果, VGCF の系でも, poly(VFE-co-MMA) と VGCF との配位子交換反応により, VGCF 表面へ対応するポリマーがグラフトすることを見出した。

また, ジカルボキシル基フェロセン[ $\text{Fe}(\text{COOH})_2$ ] と VGCF 表面縮合芳香族環との配位子交換反応が進行し, VGCF 表面へカルボキシル基が導入できることを見出した。

さらに, 適当な縮合剤の存在下において, カルボキシル基を導入した VGCF に末端水酸基やアミノ基を持つポリマーを反応させると, VGCF 表面へ対応するポリマーがグラフトすることを見出した。また, ポリエチレングリコールをグラフトした VGCF はメタノール中へ極めて安定に分散することも明らかにした。

第4章ではポリマーを吸着させた VGCF へのガンマ線照射によるグラフト反応について検討した。その結果, ポリエチレンとポリエチレンオキドとのブロック共重合体 (PE-*b*-PEO) を吸着させた VGCF に PE-*b*-PEO の融点以上の温度で,  $\gamma$ 線を照射すると,  $\gamma$ 線の照射により生成したポリマーラジカルが VGCF 表面で捕捉され, VGCF 表面へ対応するポリマーがグラフトすることを見出した。

また, グラフト反応後の VGCF の FE-SEM で観察した結果, VGCF 表面へポリマーがグラフトしていることが確認できた。

第5章では, VGCF 表面へ導入した COOK 基を用いるエポキシドと環状酸無水物とのアニオン開環交互共重合による, VGCF 表面への各種ポリエステルグラフト反応について検討した。その結果, COOK 基を導入した VGCF により, エポキシドと環状酸無水物とのアニオン開環交互共重合が開始され, VGCF 表面へ対応するポリエステルがグラフトすることが分かった。

VGCF 表面へのポリエステルのグラフト化は FT-IR スペクトルにより確認した。また, ポリエステルをグラフトした VGCF は THF などの有機溶媒中へ安定に分散することも見出した。

第6章では, VGCF 表面へ導入したトリクロロア

セチル( $\text{COCCl}_3$ )基と  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  とを組み合わせた系における各種ビニルモノマーのラジカルグラフト重合について検討した。その結果, VGCF 表面の  $\text{COCCl}_3$ 基と  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  とを組み合わせた系でビニルモノマーのラジカルグラフト重合が開始され, VGCF 表面へ対応するビニルポリマーがグラフトすることを明らかにした。なお, VGCF 表面への PMMA とポリスチレンのグラフト率は, それぞれ 40% と 25% に達することが分かった。

さらに, 同様の開始系を用いて, VGCF 表面へ MMA と 1-(*t*-butylperoxy-*i*-propyl)-3-*i*-propenylbenzene (BPPB) との共重合体をグラフトすると, この様な poly(BPPB-co-MMA) をグラフトした VGCF により, ビニルモノマーの2次グラフトが開始され, VGCF 表面へ分岐ポリマーがグラフトできることも明らかにした。

第7章ではポリマーをグラフトした VGCF から作成した複合体のセンシング機能について検討した。その結果, ポリエステルをグラフトした VGCF と結晶性ポリマーとの複合体から作成した抗体をマトリックスポリマーの良溶媒の蒸気に曝すと, その電気抵抗値は急激に上昇し, 乾燥空气中に戻すと初期抵抗値に速やかに復帰することを見出した。

このような現象は 20 回以上繰り返した後も, 優れた再現性を示した。したがって, この様な複合体は新規のガスセンサーとして利用できることを指摘した。また, この様な複合体の電気抵抗値は, 優れた PTC 特性を示すことも明らかにした。

さらに, この様な複合体のセンシング機構や PTC 機構について考察した。

第8章では, 本論文で得られた結果をまとめた。

謝辞: 本研究を遂行するにあたり, 終始暖かい御指導・御鞭撻を賜りました坪川紀夫教授に深く感謝申し上げます。また, 青木俊樹教授, 田中真人教授, 山内 健助教授には, 本論文をまとめるにあたって, 種々の御教授を頂きました。ここに深く感謝致します。