ポリカルボジイミドのガラス状炭素フィルムへの 熱的変性に関する研究

前田征児, 橋本寿正, 高久 明, 萩原 敦*, 斉藤一夫*, 鈴木敏夫*

(1994年12月20日受理)

Study of Pyrolytic Conversion of Polycarbodiimide to Glass-like Carbon Film

Seiji Maeda, Toshimasa Hashimoto, Akira Takaku,
Atsushi Hagiwara*, Kazuo Saito* and Toshio Suzuki*

Organic & Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,
O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan
*Tokyo Research Center, Nisshinbo Industries Inc.,
1-18-1 Nishiarai Sakaecho, Adachi-Ku, Tokyo 123, Japan

We have developed a new starting polymer for glass-like carbon film; poly-carbodiimide (PCDI). The purposes of this paper are to determine the structure of the carbonized PCDI and to reveal the mechanism for the carbonization.

After heat treatment at 1000 °C, the total yield was ca. 75 % and the density reached 1.78g/cm³. These values are much higher than the ordinary starting resins, such as phenolic resin, cellulose and PVC. The carbonized PCDI also has higher mechanical strength and gas permeability. These properties can be explained by the high density of the crystalline and the inter-crystalline structures.

The IR spectrum shows that two kinds of crosslinkage, dimer and trimer, are formed densely below 230 °C in air. These crosslinkages come from reactive carbodiimide groups in the molecular main chain of PCDI. Partial oxidation of the sample promote the formation of the trimer from the dimer and the carbodiimide groups, so that the sample becomes more heat stable.

KEYWORDS : Poly-carbodiimide (PCDI), Glass-like carbon film, IR spectroscopy, Mechanical properties, Pre-heat treatments

1. 緒 言

ガラス状炭素材料は、1960年代に開発された炭素材料である。黒鉛材料と比較すると、緻密でガス不透過性が高く、軽量かつ耐摩耗性、耐酸化性が高く、粉落ちしないという

特徴を持つ炭素材料で、電気化学分野の電極材、リン酸型燃料電池用セパレータ板、るつぼや軸受け等の構造材に幅広く応用されている¹⁾⁻⁵⁾。

ガラス状炭素の炭素網面間にはsp³結合が多く残っているために、3000 °C以上の熱処理でも黒鉛化されにくい⁶⁾⁻⁹⁾。ガ

東京工業大学工学部有機材料工学科：〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1

* 日清紡株式会社東京研究センター：〒123 東京都足立区西新井1-18-1

ラス状炭素の炭素網面は狭いリボン状で、三次元的に振れて絡み合っているとされるが⁹⁾、網面内外に欠陥が多く、不對電子が数多く存在している。黒鉛材料とは異なる電気的性質を示すため、導電機構に関して数多くの研究がなされている¹⁰⁾⁻¹³⁾。加えて電極等に利用する際の表面処理に関する研究も多い¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。

一般に、ガラス状炭素は固体高分子の熱処理により得られる。出発物質としては、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリフルフリルアルコール、セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリ α -クロロアクリロニトリルなどが報告されている^{4), 6), 7), 17)}。

カルボジイミド基結合 ($-N=C=N-$) を主鎖に持つ重合体は、触媒存在下でジイソシアネートの脱炭酸縮合反応により合成される事が知られていたが¹⁸⁾、カルボジイミド基結合の反応性が非常に高いために、従来法では十分な分子量に達し得なかった。今西らは原料および反応条件を制御することで、線状ポリカルボジイミド (以下PCDI) の合成に成功した¹⁹⁾。

本論文ではPCDI主鎖の高い反応性に着目し、ガラス状炭素フィルムの出発物質として検討を加える。広角X線回折測定、密度測定、収率測定、元素分析、赤外吸収スペクトル (IR) 測定、導電率測定、ESR 測定、電子顕微鏡観察、各種機械的性質測定により、PCDI炭化フィルムの構造および物性評価を行った。その際、他のガラス状炭素材料と比較しながら、PCDI炭化フィルムの炭化過程および構造の特色を明確化する。

2. 実 験

2.1 試 料

ポリカルボジイミド (PCDI) は、日清紡(株)製の $M_n = 22000$, $M_w = 62500$ のものを使用した。約3%テトラクロルエチレン溶液をフラットシャーレ上にキャストし、一昼夜自然乾燥することにより、フィルム状試料を得た。PCDIとその二量体および三量体の分子構造式を、Fig.1に示す。温風炉中で80℃3時間に続いて120℃3時間熱処理することで、さらに脱溶媒を行った。本論文では、脱溶媒処理後のフィルム試料を出発試料と呼ぶ。この段階でフラットシャーレからPCDIフィルムをはがし、任意の大きさに切り出した。フィルム厚は数 μm ~1mm程度が可能であるが、本実験では100 μm を標準試料として用いた。Table 1にPCDIフィルムの諸物性値をまとめて示す。

炭素化に先立つ不融化处理として、出発試料を空气中で熱処理した。200℃5時間に続く230℃4時間の熱処理を、標準の不融化处理条件とした。

PCDI不融化处理フィルムをアルミナ板にはさみ、250ml/minの窒素気流中で炭化処理を行った。炭化処理温

Fig.1 Molecular structures of polycarbodiimide (PCDI).

(a) Starting Material (b) Dimer (c) Trimer
Ar: Aromatic ring

Table 1 Characteristics of PCDI original film.

	PCDI
Tensile Strength /MPa	137
Elongation/%	250
Density/g cm ⁻³	1.21
Permittivity (at 60Hz)	3.42
Resistivity /10 ¹⁶ Ω cm	4.5
Refractive index	1.73

度は、400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 2200℃とした。所定の処理温度まで10℃/minで連続昇温後、自然放冷して室温まで冷却し、試料を取り出した。

2.2 熱処理過程の解析

2.2.1 収率/重量変化

セイコー電子(株)製SSC/560TG-DTA装置を用い、窒素気流中で10℃/minの昇温過程で得た重量変化から収率を算出した。その際2.1で述べた炭化処理と、ほぼ同一の熱処理条件となるようにした。

2.2.2 元素分析

燃焼試験による窒素、炭素、水素の元素分析を行った。同一条件の処理試料に対して最低3回の測定を行い、平均をとった。

2.2.3 線方向収縮率および密度変化

PCDI出発試料を基準とし、炭化処理後のフィルム面の長手方向の線収縮率を測定した。炭化フィルムの密度測定は、

JIS K7112に基づく密度勾配管法によった。標準フロートは旭硝工製で1,400, 1,500, 1,600, 1,700, 1,800g/cm³ (at 30℃) の5種を用いた。密度勾配液には1, 2-ジブロモエタンおよびトルエンを適宜混合し、調製したものを用いた。

2.2.4 IR測定

日本電子(株)製FT/IR-7000型を用い、不融化試料のFT-IR測定を行った。室温で一定時間の窒素ガス置換後、透過法により測定した。通常のフィルム状試料では吸収が大きすぎるため、薄膜化が必要である。そこで本実験では、赤外域で透明な平滑なシリコン基板上に、1μm以下のPCDIコーティング皮膜を作り、これに2.1の条件で不融化处理を行った。また酸化の影響を比較するため、真空雰囲気(10⁻³Torr)下で2.1と同様の温度プログラムの熱処理を行った。

2.2.5 DSC測定

不融化处理試料に対しDSC測定を行い、ガラス転移温度(T_g)および定圧モル比熱(C_p)を測定した。セイコー電子(株)製SSC/560Sおよび理学電機(株)製DSC8230Dを用いた。200ml/minの窒素気流中において、100～250℃の温度範囲を10℃/minの等速昇温で測定した。

2.2.6 導電率

PCDI炭化フィルムの導電率測定は、デジタルマルチメータ(YOKOGAWA社製7552)を用い、四端子法で行った。試料サイズは1×8×0.1mmとし、長手方向に測定した。測定は減圧したクライオスタット(10⁻³Torr)中で、液体窒素温度から200℃の範囲で行った。

2.2.7 ESR

PCDI炭化試料を用い、XバンドESR測定を室温で行った。発振器に日本電子製MICROWAVE UNIT ES-SCXAを、空調共振器に日本電子製JES-UCX-2を用いた。十分乾燥した試料を試料管に入れ、10⁻⁶Torrに減圧後、封入した。マイクロ波出力は1mWを標準とした。スピン濃度の校正試料にVarian社製ストロングピッチ(3×10¹⁵spins/cm³)を用いた。

2.2.8 力学物性値測定

テンシロン引張試験機を用いて炭化フィルムの引張試験を行い、応力-ひずみ曲線から引張強度および弾性率を求めた。ひずみ速度は4mm/minとした。引張試験片は3×50×0.01mmを用いた。加えて三点曲げ弾性率試験を行い、曲げ強度を求めた。曲げ試験片は13×50×0.3mmとした。

3. 結果と考察

3.1 不融化处理過程

未処理のPCDIは、直接不活性ガス雰囲気中で炭化することが困難である。このため230℃前後の空气中で熱処理を行い、分子間架橋または主鎖の共役化により耐熱性を付与する必要がある。しかし出発試料を直接230℃に加熱する

Fig.2 DSC curves of pre-heattreated PCDI.

と、軟化および熱分解を生じ、形態が保持できない。このため230℃処理前に、まず200℃程度で十分処理する必要がある。

PCDI出発試料および不融化試料のDSC曲線をFig.2に示す。出発試料のDSC曲線は、150～200℃で二段階に変化する点が、その他の試料と異なる。すなわち、一度発熱側に变化後、急激に吸熱側にシフトしている。DSC曲線の不連続変化は試料のガラス転移を示唆する。したがって、出発試料を直接230℃処理時に生じる変形は、ガラス転移による軟化に起因すると推察される。また230℃以上で再度生じる発熱側へのシフトは、発熱反応を示唆している。

200℃5時間処理試料も200℃前後でガラス転移を生じるが、出発試料に現れた発熱ピークは出現せず、一段階変化となっている。一方230℃以上の発熱側へのシフトは、出発試料と同程度に出現している。出発試料と異なり、200℃5時間処理試料は230℃処理中に変形しないので、200℃処理中に何らかの反応が生じて分子鎖が剛直化すると言える。出発試料の200℃付近に出現する発熱ピークに相当する反応が、分子鎖の剛直化に寄与すると推察される。230℃で長時間処理した試料程、ガラス転移温度が高温に移動し、転移における変化幅が小さく、230℃以上の発熱ピークが小さい傾向を示す。したがって、DSC曲線の230℃以上の大きな発熱ピークに相当する反応が、230℃処理中に徐々に進行する結果、試料のガラス転移が観測されなくなると言える。

以上の考察から、PCDIの不融化過程では、少なくとも二種類の発熱反応が生じると考えられる。一方は、不融化初期段階の試料中で200℃前後で生じ、試料の軟化による変形を妨げる構造が形成されると言える。もう一方は230℃

Fig.3 IR spectra of PCDI film heat-treated at 200 °C for 5hrs.

以上で生じ、炭化処理過程での耐熱性を有する構造が形成されると言える。

PCDI不融化過程の構造変化は、IR スペクトルで追跡可能である。典型的な例として、200 °C 5 時間処理試料のIR スペクトルをFig.3に示す。吸収ピークのうち、2141cm⁻¹はカルボジイミド基 (-N=C=N-)、1685cm⁻¹はカルボジイミド基の二量化物、1630cm⁻¹はカルボジイミド基の三量化物にそれぞれ帰属される²⁰⁾。二量化物および三量化物はFig.1に示す構造と予想される。

不融化処理に伴う各吸収強度の経時変化を、出発物質の強度で規格化し、Fig.4に示す。空气中200 °C 5 時間の処理後、カルボジイミド基は約二割減少するが、二量化物と三量化物は増加する。続く230 °C 処理中では二量化物および残余カルボジイミド基が急減し、三量化物が倍増する。以上の結果から、PCDIは不融化処理に伴い、主鎖に存在するカルボジイミド基結合が開裂し、二量化物あるいは三量化物等の分子間架橋構造を形成すると言える。二量化構造は200 °C前後の熱処理で形成され、三量化物と比較して不安定であるが、第一段階の安定化に貢献している。続く230 °Cの処理により耐熱性の高い三量化構造に移行する。DSC 曲線に現れる200 °C付近の発熱ピークは二量化反応に、230 °C以上の発熱ピークは三量化反応に相当すると解釈できる。

PCDIの不融化過程は空気中で行われるため、試料中に酸化の影響が少なからず現れると予想される。Fig.4によると、200 °C処理を真空雰囲気下で行った場合、空气中と比較してカルボジイミド基の減少速度は低下するが、二量化物形成は増加する。さらに真空雰囲気下で230 °Cまで昇温すると、試料は極端に収縮し、二量化物が急減する。一方、三量化物は真空中の不融化処理を通じてほとんど変化しない。以上の結果から、二量化構造は酸素の有無にかかわらず200 °C処理中に生じ、試料の形態保持に寄与するが、230 °C以上での耐熱性が低いと言える。二量化構造が耐熱性の高

Fig.4 Variations of the normalized IR absorbances with pre-heattreatment time.

(a) 2141cm⁻¹ (b) 1685cm⁻¹ (c) 1630cm⁻¹

○treated in air ●treated in vacuum

い三量化構造に迅速に移行するには、酸素分子の存在が必須と言える。

空气中の不融化処理で、IR スペクトル中のC=O伸縮吸収 (1720cm⁻¹) および試料の重量増加が観測されないの

Table 2 Characteristics of glassy carbons.

	PCDI	Phenol	Cellulose
Density/g cm ⁻³	1.60~1.67	1.50~1.55	1.55
Permeability/cm ² s ⁻¹	10 ⁻¹⁶ ~10 ⁻¹⁸	10 ⁻¹¹ ~10 ⁻¹³	10 ⁻¹²
Tensile Strength /MPa	300~500	118	98
Bending Strength /MPa	250	60~80	180
Young's modulus /GPa	30	22	28
Shore hardness	130~	130	95
Coefficient of Linear Expansion /10 ⁻⁶ °C	1.9	3.2	3.4
Resistivity /10 ⁻⁴ Ωcm	40	4.5	40

で、試料内への酸素分子の導入は極微量であると言える。不融化处理中の三量化反応は、少量の酸化により分子鎖中に生じる活性部位に促進されると推察される。

3.2 炭素化過程

Table 2 にPCDI1000℃炭化物の各種物性値をまとめて示す。比較のために、同じく1000℃処理したフェノール系およびセルロース系ガラス状炭素フィルムの文献値を示した。PCDI炭化物の破断面は鋭利であり、非常に緻密で光沢を持つ。加えて物性面では、高ガスバリア性を示す。これらはフェノール樹脂を炭化して得られるガラス状炭素材料の特徴と一致する。したがって、PCDI炭化物はガラス状炭素構造を有すると言える。従来のフェノール系ガラス状炭素材料と比較すると、酸素のガスバリア性は室温で三桁以上高い。また、密度も15%程度高く、黒鉛微粒子の圧縮成形物である高密度等方性炭素材に匹敵する²¹⁾。これはPCDI炭化物特有の、緻密な炭素網面構造を反映していると思われる。

ガラス状炭素の標準的な構造モデルとしては、リボンモデルが提唱され^{9), 21)}、広く認められている。これによると、数層重なって振れたリボン状の炭素網面結晶子が、三次元的に絡み合い、リボン間に数Åの空隙を多数有する構造をとり、黒鉛よりも低密度だが、高いガスバリア性を示す。Table 2によると、従来のガラス状炭素と比較して、PCDI炭化物はリボン状結晶子間の空隙がより狭い構造を形成すると推察される。

Table 2によると引張強度、弾性率、曲げ強度の点で、PCDI炭化物は従来のガラス状炭素フィルムに勝っている。これらの良好な機械的性質は、緻密で空隙が少ない結晶子構造に起因すると言える。PCDI炭化フィルムは、10μm~1mmの厚さで作製可能であった。いずれも柔軟で、厚さ10μm試料でも、曲率半径10cm程度の曲げ変形も可能であった。

炭化収率および元素分析測定結果から算出した構成元素重量比と炭化処理温度の関係を、ヒストグラム化してFig.5

Fig.5 Atomic compositions of PCDI as a function of HTT.

■ H ▨ N ▩ O □ C

Fig.6 Variation of the spins/g of PCDI with HTT.

に示す。PCDIは1000℃炭化時で、73.6%の高収率を示している。出発試料から炭素以外のすべての成分元素が失われた場合の収率を、理論収率と定義すると、PCDIの場合74%であり、実測収率と非常に近い。一方フェノール系、セルロース系およびPAN系炭素の場合、1000℃の炭化処理後に40%程度の重量減少を生じる⁷⁾⁻⁹⁾。フェノール系の理論収率は約80%であり、実測収率は理論収率と比較してかなり低い。特に炭化初期の重量減少や収縮が大きいため、1~5℃/min以下の非常に緩やかな昇温条件が要求される。PCDIでは迅速かつ高収率な炭化処理が可能である。

炭化処理温度に対する構成元素の変化に注目すると、500℃以上で脱ガス反応が開始し、主として脱水素および

Fig.7 Shrinkages of carbonized PCDI along film surface with HTT.

Fig.9 Variation of Young's modulus of pyrolysed PCDI with HTT.

Fig.8 Variation of bending strength with HTT.

Fig.10 Changes of electrical conductivity of various kinds of carbon film with HTT.

○Cellulose △Phenol □PAN ×Soft Cabon
◇PCAN ☆Kapton ●PCDI

脱窒素により重量減少することがわかる。ESR 測定から算出したスピン密度は、700℃処理炭素で最大となる (Fig.6)。元素分析の結果を考慮すると、スピン密度の極大は、脱窒素および脱水素反応による結合切断後のフリーラジカル増加に起因すると解釈される。処理温度上昇とともに脱ガス量が減少するにもかかわらず、スピン密度は900℃で再び極大を示す。剛直な炭素網面が発達し、フリーラジカル同士の再結合を阻害すると考えられる。

炭化処理温度とフィルム収縮率の関係を Fig.7 に示す。400～700℃で最も顕著に収縮するが、900～1500℃ではほとんど収縮しない。Fig.8 および Fig.9 に示した機械的性

質に関しても、900℃までは処理温度上昇とともに向上するが、900℃以上ではほとんど一定である。以上の結果から、PCDI 炭素網面結晶子の基本的な配置は、900℃前後で固定し、より高温の処理後も変化しないと言える。これはガラス状炭素等の難黒鉛化炭素が示す大きな特徴である。

炭化試料の導電率は結晶構造に大きく影響される。そこで種々の出発物質の炭化試料に関し、室温の導電率と炭化処理温度の相関性を Fig.10 に比較して示す。いずれの試料

Fig.11 Density changes of glassy carbons as a function of HTT.

●PCDI □phenolic resin⁶⁾
○furfuryl alcohol resin⁹⁾

も600～800℃にかけて、炭素網面の発達を反映して導電率が急激に増加している。ポリイミド(Kapton)等の易黒鉛化性炭素と、セルロースやフェノール等の難黒鉛化性炭素を比較すると、処理温度に対する導電率の変化傾向が大きく異なっている。難黒鉛化性炭素は三次元的な架橋構造により炭素網面が発達し難いため、同じ処理温度の易黒鉛化性炭素と比較して低い導電率を示す⁹⁾。PCDI炭化フィルムの場合、難黒鉛化性炭素に近い変化傾向を示している。

PCDI炭化試料の密度を、炭化処理温度の関数としてFig.11に示す。同図にはフェノール系およびフルフリルアルコール系炭素の文献値を併記した^{6), 9), 15)}。PCDIの密度は従来のガラス状炭素を大きく上回り、900℃で1.78g/cm³に達する。導電率がほぼ等しいにもかかわらず高密度であることから、導電パスとなるリボン状結晶子自体の厚さや広がり等は等しく、結晶子間の空隙が緻密になる結果、高密度な構造が達成され则认为られる。

PCDIの大きな特徴として、不融化段階に分子間架橋が高密度に形成される点を指摘できる。不融化試料の高密度な分子間架橋構造が炭化試料中に引き継がれる結果、炭素網面の成長および再配列による黒鉛化を阻害し、炭素結晶子間の空隙が少ない緻密なガラス状炭素構造を形成すると推察される。

4. 結 論

PCDIフィルムは200℃前後にガラス転移を有する熱可塑性高分子である。しかし、分子主鎖に反応性の高いカル

ボジイミド基が存在するため、適切な熱処理条件により、出発フィルムの形状を保持した強靱なガラス状炭素フィルムを形成可能である。従来のガラス状炭素と比較して炭素網面結晶子間凝集性が高いため、PCDI炭化フィルムは高収率、高密度、高ガスバリア性等の優れた特徴を示す。高密度な結晶子構造を、固体高分子の単純な熱処理のみで形成可能である点で、PCDIは非常に興味深い材料である。

PCDIの熱処理過程の中でも、不融化処理には特に注意深い処理条件の選択を要する。試料のガス化を防ぎ、高収率の炭化を達成するには、200℃前後で十分に処理を行い二量化物を形成する必要がある。二量化物は230℃以上での耐熱性を有さないが、より強固な三量化物形成まで、試料の形態保持に役立つ。炭化処理中の耐熱性に寄与する高密度な三量化構造発現には、230℃の昇温に加えて酸素の存在が不可欠である。強固で高密度な三量化構造が炭化処理後にも引き継がれる結果、PCDI炭化物は容易に黒鉛化しない反面、緻密なガラス状炭素構造となる。

PCDIはさまざまな形状に成形し、炭化可能である。良好な機械特性を生かし、コーティング等の技術で従来にない非常に精密な薄膜化が可能である。処理温度800℃以下の低導電率の炭化フィルムでも、薄膜化により電気抵抗を低減可能なため、電池電極材料等への応用も十分可能である。

文 献

- 1) S. Yamada and H. Sato, *J. Chem. Soc. Jpn.* **65** (1962) 1139.
- 2) S. Yamada, H. Sato and T. Ishii, *Carbon* **2** (1964) 253.
- 3) T. Noda, M. Inagaki and S. Yamada, *J. Non-Cryst. Solids* **1** (1969) 285.
- 4) E. Fitzer, K. Mueller and W. Schaefer, *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol.7, pp.237, edited by P.L. Walker Jr., P.A. Thower, Marcel Dekker Inc. 1971, N.Y.
- 5) M. Inagaki, *DENKI KAGAKU* **59** (1991) 86.
- 6) E. Fitzer, W. Schaefer and S. Yamada, *Carbon* **7** (1969) 643.
- 7) E. Fitzer and W. Schaefer, *Carbon* **8** (1970) 353.
- 8) K. Kawamura and G.M. Jenkins, *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 262.
- 9) G.M. Jenkins K. Kawamura and L.L. Ban, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **327** (1972) 501.
- 10) I.L. Spain, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.16, pp.119, edited by P.L. Walker Jr., P.A. Thower, Marcel Dekker Inc. 1981, N.Y.

- 11) R.R. Sexena and R.H. Bragg, *J. Non-Cryst. Solids* **28** (1978) 45.
- 12) D.F. Baker and R.H. Bragg, *J. Non-Cryst. Solids* **58** (1983) 57.
- 13) L. Soukup, I. Gregora, L. Jastrabik and A. Konakova, *Mater. Sci. Eng.* **B11** (1992) 355.
- 14) G.N. Kamau, W.S. Willis and J.F. Rusling, *Anal. Chem.* **57** (1985) 545.
- 15) K.M. Sundberg, L. Atanasoska, R. Anasoski and W.H. Smyrl, *J. Electroanal. Chem.* **220** (1987) 161.
- 16) G.N. Kamau, *Analytica.Chimica. Acta* **207** (1988) 1.
- 17) M. Kinoshita, K. Okuno, T. Hashimoto and A. Takaku, *炭素* **1986** [No.127] 157.
- 18) H.G. Knorana, *Chem. Rev.* **53** (1953) 145.
- 19) Y. Imashiro and T. Suzuki, *プラスチック* **40** [9] (1989) 71.
- 20) L.J. Bellamy, *The Infra-red spectra of complex molecules*, 3rd ed., Chapman and Hall, London (1975).
- 21) 大谷朝男, 改訂炭素材料入門, 炭素材料学会編 (1984) p.163.

日本学術振興会炭素材料第117委員会第234回委員会

1. 日時：1995年7月28日(金) 9:30～17:30

2. 会場：主婦会館

3. 提出資料

117-234-A-1 ZrCの酸化における界面反応と析出炭素を含む酸化層の高分解能電子顕微鏡観察

(北大工) 嶋田志郎, 稲垣道夫

117-234-A-2 炭素網面のずれの確率関数と乱層構造シミュレーション

(大阪ガス) 藤本宏之

117-234-A-3 フルオレン電解重合膜の炭素化・黒鉛化挙動

(群馬大工) 原 和美小鍛冶和己大谷朝男

(資環研) 山田能生, 羽鳥浩章, 吉澤徳子, 白石 稔

117-234-A-4 炭素繊維P-100SのX線パラメーターと微細組織

(武蔵工大) 菱山幸宥, 吉田 明

117-234-B-1 Linear Dependence of Transverse Magnetoresistance on Magnetic Field in Kish Graphite

(Musashi Inst. of Technology) Y. Kaburagi and Y. Hishiyama

117-234-B-2 CVD法によるC_xN化合物の合成

(京大工) 中島 剛, 高明天

117-234-B-3 CsC₂₄によるエチレン吸蔵のホスト効果

(東京高専) 阿久沢 昇, (中央大理工) 高橋洋一

117-234-B-4 電極材料としてのC₆₀

(信州大繊維) 東原秀和

117-234-C-1 PAFC向炭素繊維のキャラクタリゼーション

(東海カーボン) 榎本三男, 畑都美雄, 大橋敏孝, 鈴木義雄

117-234-C-2 CF/リン酸塩複合材の強度に及ぼす諸因子の影響

(群馬高専) 星井進介, 小島 昭, (東海大開発工) 大谷杉郎

117-234-C-3 黒鉛円板の局所加熱法による熱衝撃破壊における確率論的検討

(いわき明星大) 佐藤千之介, 木村隆久, 植木信行

117-234-C-4 黒鉛のき裂先端の孔明けによる見掛けの破壊強靱性の変化

(いわき明星大) 佐藤千之介, 木村隆久, 仲田清孝, (富士電機) 辻 延昌

117-234-C-5 黒鉛円板の局所偏心加熱による熱衝撃抵抗の測定

(いわき明星大) 佐藤千之介, 木村隆久, 高橋 洋

117-234-C-6 縁き裂を有する黒鉛円板の局所偏心加熱による熱衝撃破壊靱性の測定

(いわき明星大) 佐藤千之介, 木村隆久, えき田道明