—新しく炭素材料実験を始める人のために—

ポリマーブレンド法によるナノカーボンの調製

Preparation of nanocarbons using polymer blend technique

山洞輝和, 尾崎純一✧, 大谷朝男

Terukazu Sandou, Jun-ichi Ozaki✧ and Asao Oya

1. はじめに

“ナノカーボン”という語彙も市民権を得たようで、以前のような新鮮さは感じられなくなった。しかし、実用化となると話は別で、必ずしも期待どおりには展開していないようである。安価なナノカーボンの大量供給がないから用途開発が進展しないのか、用途がないから量産が行われないのか！ 前者の色合いが濃いように思われるのだが。

ここで紹介するポリマーブレンドを活用する方法が、即ナノカーボン量産の救世主になるとは毛頭思っていない。むしろ、多様な形状のナノカーボンをデザインし得るユニークな方法であることを読み取っていただければありがたい。そんなわけで、ナノサイズではないが、ユニークな形状のカーボンも一部取り上げた。標題とは合致しないが、あらかじめご承知置き願いたい。この総説がきっかけとなって、量産化に向けてトライしてみようという挑戦者が1人でも現れてくれれば、筆者らにとってこれこそ“望外の喜び”である。内心こんな思惑もあるので、本総説では実験を通して得たノウハウ的な点についても、できる限り記述することにした。

2. ポリマーブレンド法の基本概念

ポリマーブレンド法の基本的な考え方を最初に知っておいていただいたほうが、その後の話を理解しやすいと思われる。Fig.1の模式図で説明しておこう。基本的には、原料として2種類のポ

Fig.1 Fundamental concept of designing nanocarbons using the polymer blend technique.

リマーを使用する。1つは炭素前駆体ポリマー (Carbon Precursor Polymer: CPP) であり、ほかは加熱によって消失する熱消失性ポリマー (Thermally Vanishing Polymer: TVP) である。両ポリマーを用いてブレンドの構造、厳密に言えばCPPの構造をデザインする。Fig.1にはCPP粒子、およびCPPとTVPとからなるコアシェル粒子の例が示されている。デザインには機械混練など、多様な手法を使用できる。ポリマーとしては、加熱によって溶融軟化するもののほうがデザインしやすい。

CPPが熱可塑性ということになると、そのまま炭素化した場合、デザインした構造が再び軟化溶融して崩壊してしまう。これを避けるために、CPPの重縮合を進めて軟化溶融しないようにする。すなわち不融化处理である。他方のTVPは、同じ処理条件下においても熱消失性が維持されるポリマーでなければならない。

不融化处理に供したポリマーブレンド試料を炭素化すればTVPが消失し、その後にCPPの形状を引き継いだ炭素だけが残る。Fig.1の上段には、カーボンナノ粒子 (CNP) とカーボンナノバルーン (CNB) の例が示されている。TVPは2つの役割を有する。1つは、デザインされたCPP間の融着防止であり、ほかはCNBの例で見られる気孔形成材としての役割である。

ポリマーブレンドの紡糸は、デザイン性の幅を拡大するうえで効果的である。とりわけ有用なナノカーボンをデザインし得る点で貴重である。紡糸によって、ポリマーブレンドの構造は一次元に延伸されるので、Fig.1の下段のルートを進めるようになる。CNPに代わってカーボンナノファイバ (CNF) が、CNBに代わってカーボンナノチューブ (CNT) が生成する。

上述の説明からわかるように、ポリマーブレンド法の骨子は“デザインしやすいポリマーの段階でCPPの構造をデザインし、その履歴を炭素化後に残す”ということである。したがって、CPP以外のポリマーにも適用可能である。最後にポリカルボシランを使用したナノ炭化ケイ素の例を簡単に紹介する。

3. デザインの具体例

3.1 繊維軸に沿って配向した連根型細孔を有するカーボンファイバ

活性炭炭繊維 (ACF) は、ヤシ殻炭などの通常の粒状活性炭 (GAC) とは異なる細孔構造を有する。GACがマクロ孔 (直径 > 50 nm)、メソ孔 (2 ~ 50 nm) およびミクロ孔 (< 2 nm) などの広

✧ Corresponding Author, E-mail: jozaki@cee.gunma-u.ac.jp

群馬大学大学院工学研究科: 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Graduate School of Engineering, Gunma University: 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

(平成20年5月2日受理, 平成20年6月9日採択)

Fig.2 A schematic illustration of the continuous melt-spinning apparatus.

範なサイズの細孔を有するのに対して、ACFは外表面に直接露出した大量のミクロ孔だけから構成される。ACFが大きな吸脱着速度と、大量の物質を吸着できるのはこの構造に起因する。

ACFは、水蒸気や炭酸ガスを用いて850℃前後でカーボンファイバ(CF)を酸化(賦活)して調製される。CFの半分以上が消失するこの賦活は、非経済的なプロセスと言える。賦活を使用せずにACFを調製できないか！ この強い思いが、ポリマーブレンド法によるナノカーボンのデザインングの研究を始めた起点である。

TVPが微小分散したCPPをFig.2に示したような装置を用いて紡糸し、不融化、炭素化すれば、CPPから誘導されるCF中に、TVPの消失した跡が細孔として残るはずである²⁾。細孔容積と細孔径はブレンド比とブレンド構造のデザインングによって制御できるので³⁾、所望する細孔構造をもつACFを作ることができると考えた。ただし、このアイデアを具現化するには、CPPとTVPの残炭の有無に加えて、次のことも必要である。

ACFを調製するとなれば、紡糸は不可欠である。したがって、ポリマーブレンドは紡糸可能なものでなければならず、そのためには紡糸時における熔融粘度の近いCPPとTVPの組み合わせを見つけ出すことが必要である。このことは紡糸性の発現のみならず、繊細なブレンド構造をデザインするうえでも重要である。

しかしながら、実際に熔融粘度を測定することはそう簡単でない。筆者らは熔融粘度の代わりに軟化点を使用しているが、これまでのところあまり不都合は感じていない。こうした要求項目に基づいて、最終的にCPPとして熱可塑性のノボラック型フェノール樹脂(PF)を、TVPにポリエチレン(PE)を選択した。PE:PF=3:7の割合で混練、熔融紡糸、硬化液中で不融化した後、最後に900℃で2時間炭素化した²⁾。

得られたCFは、Fig.3(a)のような破断面を示す。最大でも直径2μm、多くは1μmからサブミクロンの多数の気孔が観察された。Fig.3(b)は破断した繊維側面のSEM写真である。蓮根状の細長い気孔が繊維軸に沿って整然と配列しており、筆者らが当初に想定した通常のACFの細孔構造とはまったく異質なものである。紡糸による延伸を考えれば当然の帰納と言える。この多孔

Fig.3 Carbon fiber containing (a) "lotus root" type pores, cross-sections, and (b) broken side surface.

Fig.4 EPMA profile of Pt along the white line, shown in the SEM image.

質CFをどう使うかはさておき、ポリマーブレンド法を用いてこうしたユニークな細孔構造をもつCFをデザインできることを、まづもって知っていただきたい。

この方法は、細孔表面上に金属粒子を選択的に担持することにも利用できる。TVP中にあらかじめ金属キレート溶解させておけば、TVPが分解消失した後に生じる細孔の表面上に、キレートの分解によって生じた金属粒子が残存する。一例を紹介しておこう。

白金のアセチルアセトン錯体を分散したPEを、PF中に微小粒子として分散させた後に紡糸、不融化、ついで炭素化すると、Fig.3と同様に多数の蓮根型の細孔をもつCFが生成する。得られた試料中における白金の担持状態を検討するために、電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)をFig.4に示された線に沿って走査させた。写真中で見られる細孔が大きいのは、EPMAの分解能を考慮したためであり、多くの細孔はこれよりもはるかに小さい。白金からの強いX線強度を示す位置がちょうど細孔の表面部分に対応している。白金は細孔表面上に選択的に担持され、マトリックスカーボン中には存在しないことがわかる。

3.2 カーボンナノファイバ

3.2.1 低結晶性カーボンナノファイバ

Fig.3で示した蓮根型細孔を有するCFの構造は、ポリマーブレ

Fig.5 Typical image of a PF resin-derived CNF bundle and the diameter distribution histogram obtained from the image.

Fig.6 TEM photographs of a PF resin-derived CNF after heating at 3000 °C and its SAED pattern.

ンド法でCNFを調製し得ることを示唆している。CPPとTVPの混合比を逆にすれば、Fig.3の気孔の部分が炭素になる、すなわちCNFが生成する。噴霧法を用いて、2 μm以下の微細なPF粒子をPEマトリックス中にPF:PE=3:7の割合で分散させ、熔融紡糸後に不融化、ついで900℃で10分間炭素化した。不融化繊維の破断面には、引き抜かれた多数のPFナノファイバが観察され、炭素化後にはFig.5のようなCNFの束が生成した⁴⁾。

PEに対するPFの割合が増すと、当然のことながら得られるCNFの束は密になる。CNFの生成効率を考えれば、PFの割合をできるだけ大きくしたい。ところが、PFの割合が増すとPF粒子が融着しやすくなって、CNF径の増大やバラツキの原因になる。

CNFの径のヒストグラムを、同じくFig.5に示した。バラツキが見られるものの、平均径はほぼ200~300 nmである。CNF径を小さくするには、TVP中に分散するCPPの粒子径を小さくし、紡糸時の延伸率を上げればよい。しかし二相構造のポリマーブレンドは、単一相のポリマーに比べて紡糸性の低下は避けられず、こうした低下を抑制し得る手法の導入も必要である。

Fig.6は3000℃で処理したPF系CNFのTEM写真である。繊維表面は凹凸状であり、また難黒鉛化性炭素特有の絡まったりボン構造が観察される⁵⁾。一般に難黒鉛化性のCFは柔軟で可撓性に優れるが、その反面で機械的強度や導電性は低い。こうした性

Fig.7 Comparison of the appearances of the AR resin-derived CNF by two different spinning techniques ; (a) melt-blow method, (b) continuous melt-spinning method.

質を活用する用途はそれなりに存在するのだろうが、ここではこの対極に位置する高結晶性CNFを次に紹介する。

3.2.2 高結晶性カーボンナノファイバ

CNF調製法としてのポリマーブレンド法の利点の1つは、高結晶性のCNFを調製できることであろう。紡糸延伸時にTVPマトリックスにかかる剪断力が、内包されるCPP粒子にも作用して構成分子の配向性を向上させるためである。この際に、配向しやすいCPPを原料に選択することはもちろん必要で、筆者らが選択したのはメソフェーズピッチである⁶⁾。通常メソフェーズピッチは軟化点が高いために紡糸はそう簡単でないとされるが、HF/BF₃超強酸触媒を用いてナフタレンを重合したAR樹脂(ピッチ)は、軟化点が低く格段に紡糸しやすい⁷⁾。

上述したように、高い紡糸性を有するポリマーブレンドの調製には、軟化点の近いCPPとTVPの組み合わせが必要である。経済性を考えれば問題はあろうが、AR樹脂のパートナーとなるTVPとしてポリメチルペンテン(PMP)を選択した⁶⁾。炭素残渣を生じないという前提条件に加えて、軟化点がAR樹脂に近いことを優先したためである。ところが、10~20 μmほどのポリマーブレンド繊維では、PMP中に内包されたAR樹脂繊維の空気不融化はきわめて難しい。紡糸繊維を細くできれば、内包AR樹脂繊維までの酸素の拡散距離が短くなり、それだけ不融化は容易になるはずである。同時に、内包AR樹脂の繊維径も小さくなるだろう。

そこで筆者らは、単孔のメルトブロー紡糸装置を試作した⁶⁾。この装置の特徴は、加圧によって紡糸孔から押し出された繊維が、高速の加熱空気によって再延伸されることである。この装置と、Fig.2の連続熔融紡糸装置を用いて紡糸した繊維の写真を、比較のためにFig.7に示した。メルトブローでは数μm、条件によってはサブミクロンの径の繊維の紡糸も可能である。

調製されたメソフェーズ系CNFを3000℃で黒鉛化処理した。そのTEM写真をFig.8(a)に示した。直径はほぼ100 nmである。Fig.8(b)にこのCNTの格子像を示す。高い結晶構造が鮮明に見てとれる。ちなみに、このCNFの d_{002} は0.338 nm、結晶子の厚さ $L_{c(002)}$ は57 nmである。上市されているCNFとしては気相成長炭素繊維(VGCF)がよく知られている⁸⁾。150 nm径のVGCFのカタログによれば、 d_{002} が0.339 nm、 $L_{c(002)}$ は40 nmである。高結晶性CNFを調製するうえでのポリマーブレンド法の有効性を知ることができる。

Fig.8 TEM images of the AR resin-derived CNF heat-treated at 3000 °C ; (a) bright field image, (b) lattice image with SAED pattern.

Fig.9 Preparation procedure of PMMA / PAN core-shell polymer particles.

3.3 カーボンナノチューブ

CNTは中空構造をもつCNFである。CNF中に中空構造を導入できさえすれば、ポリマーブレンド法を用いてCNTを調製できるはずである。そのために考案されたアイディアは、**Fig.1**で示したTVPコアとCPPシェルとからなるコアシェル型ポリマー粒子の使用である^{9), 10)}。

コアシェル粒子の調製は至って簡単である。いわゆる二段階ソープフリー重合法を用いればよい。**Fig.9**に、コアにTVPのポリメチルメタクリレート (PMMA)、シェルとしてCPPのポリアクリロニトリル (PAN) を使用したコアシェル粒子の調製法を示した。ただ、調製されたコアシェル粒子をそのまま紡糸すると、シェルのPAN同士が融着し、その結果、融着状態のCNTが生成することが懸念される。融着を回避するために、コアシェル粒子をさらにPMMAで被覆した。**Fig.9**のプロセスに加えてよい。

得られたコアシェル粒子のSEM写真を**Fig.10 (a)**に示した。500 nmのきわめて均一な粒子である。コアシェル粒子を、**Fig.2**の装置を用いて紡糸した繊維のSEM写真が**Fig.10 (b)**である。メジャーが入っていないが、繊維径は数十 μm である。この繊維が、**Fig.10 (b)**のモデル図のような内部構造を有するとすれば、不

Fig.10 SEM photographs of the precursors at different preparation stages ; (a) the three layered core-shell particles and (b) the spun fibers. The superimposed picture on the fiber shown in (b) indicates our speculation how the three-layered particles are elongated by the spinning process.

Fig.11 (a) The developed centrifugal spinning equipment. The maximum speed and the spinning temperatures were increased up to 6000 rpm and 350 °C, respectively. (b) The improvements were enabled by the newly developed mesh heater.

融化、炭素化後にCNTの束が生成されることが考えられる。ところが現実にはCNTはほとんど生成しない。紡糸孔を通過する前の熔融状態で、コアシェル粒子がPANとPMMAとに相分離するためである。コアシェル粒子を相分離することなく紡糸することが、CNT調製の鍵である。

これに対して、2つの解決法が考えられる。1つは、熔融状態で長時間保持しても相分離しない安定なコアシェル粒子を調製すること、ほかはコアシェル粒子が相分離する前に迅速に紡糸することである。前者の試みはうまくいかず、後者を達成するための紡糸装置の開発が行われた。それが遠心紡糸装置である。**Fig.11 (a)**は、幾多の改良を加えた末に試作された装置の全体像で、最大のポイントは**Fig.11 (b)**に示した帯状のメッシュヒーターにある¹¹⁾。写真で見られるメッシュの孔径は0.5 mm ϕ である。

ローターに取り付けた直径15 cmのメッシュヒーターのリングは350 °Cにまで加熱でき、最大回転数は6000 rpmである。ローター中央部の孔から投入されたコアシェル粒子はメッシュヒーター表面に運ばれて加熱され、軟化熔融すると遠心力によって即座

Fig.12 Electron beam induced deformation of the carbon nanotubes carbonized at 600 °C. (a) The initial state of the CNT and (b) the deformed CNT by the electron beam irradiation for several minutes.

Fig.13 TEM micrograph of carbon nanotubes prepared by using the centrifugal spinning apparatus shown in Fig.11.

に紡糸される仕組みになっている。それでもCNTはまったくと言ってよいほどに生成しなかった。**Fig.12 (a)**は、**Fig.11**よりもいくぶん性能の低い初期の遠心紡糸装置を用いて調製されたCNTの束で、丹念に観察した末にようやくして見出されたものである。直線性に優れ、チューブの外径は数十nm、最小のものは15 nmで、CNTの中空構造は非常に細い。

さて、この研究が行われていた頃は、CNTの調製に関する論文が数多く見られた。問題になったのは、CNTが銅グリット上の炭素膜中にあらかじめ存在していたものではないかという疑念である¹²⁾。幸いなことに、**Fig.12**のCNTは600 °Cで炭素化された、すなわち生焼き状態であった。そのためにTEM観察中に**Fig.12 (b)**のように変形し、このことがコアシェル型ポリマー粒子から調製されたことの決め手になったのである。

Fig.11の改良型遠心紡糸装置で調製されたCNTを**Fig.13**に示した。不融化が不完全であったために変形しているが、この視野にはCNT以外の不純物炭素はいっさい存在しない。こうした部分が全体に占める割合は、多く見積もってもせいぜい10%止まりである。しかしこのTEM写真は、ポリマーブレンド法の調製条件を最適化することで、高純度CNTを量産し得る可能性を示唆している点で重要である。

もう1つの興味は、こうして調製されたCNTの微視的構造であ

Fig.14 Two examples of unique carbon materials prepared by the polymer blend technique. The lower illustrations show the various types of the core-shell polymers for each unique structure.

る。これまで1000 °C以上に加熱したことはなく、得られたCNTはすべて結晶性の低いものである。黒鉛化処理による構造変化を検討したいのだが、何分にも十分な量のCNTが得られていない。そうしたわけで、CNTの収率向上が当面の課題となっている。遠心紡糸法よりも低温、すなわち相分離しにくい高溶解粘度で紡糸できるような装置についても研究を続けている。

蓮根型細孔表面への白金の選択的担持について上述したが、この手法はCNTにもそのまま適応できる。CNT内表面上への金属粒子の選択担持の可能性を付け加えておく。

3.4 ユニークな形状のカーボン

ポリマーブレンド構造を繊細に制御し得る技術が開発されれば、さらに複雑な形状のカーボンのデザインが可能になる。例えば、**Fig.14 (a)**は、径が40 μm前後のカーボンチューブで、多数のCNFを内包している²⁾。このユニークな材料は、下に示されているコアシェル型ポリマー粒子の紡糸で作られるはずであるが、これまでのところ粒子を合成できていない。このカーボンは、次のような“トリッキー”な方法で調製されたものである。微小分散したPF粒子を内包するPEを連続溶解紡糸し、ついで紡糸繊維をPFのメタノール溶液に通してPFで被覆する。乾燥後に不融化、炭素化した。筆者らの興味は、CNFを内包するこのカーボンチューブにポリマーを含浸して、CNF補強繊維を作ることである。一体どんな力学特性が発現するだろうか？

Fig.14 (b)は多層カーボンチューブである。ただし、CNTではなくμmサイズのカーボンチューブである。TVPの極細繊維表面を、PF樹脂のメタノール溶液とポリスチレン (PS) のトルエン溶液を用いてPF層とPS層で交互に被覆し、不融化、炭素化して作られた。下に示すコアシェル粒子を調製できれば、紡糸だけでこのカーボンチューブの調製は可能だろう。

2つのデザインングの例を示した。ポリマーブレンド法は、アイディア次第でさまざまな形状のカーボンをデザインングし、調製し得ることをおわかりいただけたと思う。

Fig.15 Application of the polymer blend technique to the preparation of silicon nanofibers with polycarbosilane.

Fig.16 Hetero-double-walled tubular structure by applying the polymer blend technique. The inner wall is carbon and the outer one is silicon carbide.

3.5 他材料への適用

炭化ケイ素の前駆体として知られるポリカルボシラン (PCS) は、加熱により軟化熔融し、空気酸化や電子線照射により不融化することができる^{13), 14)}。したがって、ナノカーボンの場合とまったく同じ手法で、多様な形状のナノ炭化ケイ素を調製できる。PCS から調製される試料の化学量論は厳密には“SiC”でないが、ここでは紛らわしさを避けるために炭化ケイ素と呼ぶことにする。2つのデザインングの例を簡単に紹介する。

最初は炭化ケイ素ナノファイバである。ここでは上述したCNFの調製に用いた方法を、そのまま使用することはできなかった。PCSの不融化が難しいために、得られるナノファイバが融着するからである¹⁵⁾。

炭化ケイ素は、炭素に比べて高い耐酸化性を示す。PCSから誘導される炭化ケイ素も同様である。TVPの代わりにCPPであるPFをマトリックスポリマーに使用すると、1000℃程度の熱処理後には、PFから生じる炭素マトリックス中に、PCSからのナノファイバが内包された繊維が得られる。炭化ケイ素ナノファイバは、炭素マトリックスに比べて耐酸化性が高いので、得られた繊維を酸化、例えば硝酸酸化すれば、マトリックス炭素が選択的に消失して炭化ケイ素ナノファイバが遊離してくる。

Fig.15はこの方法によってPCSから調製した炭化ケイ素ナノファイバである。径は数百nm前後で、大きなアスペクト比を有

する長いナノファイバである。PCSから調製される炭化ケイ素繊維の高温強度は、酸素の導入量が増すにつれて低下することが知られている¹⁶⁾。可能な限り酸素の導入されない条件で酸化処理することが必要である。

次の例は、内外側がそれぞれ炭素と、PCS由来の炭化ケイ素とから構成される一種の複合ナノチューブである。Fig.16にTEM写真を示した。この複合ナノチューブは、コアのPMMA粒子上にPANシェル、さらにその上をPCSで被覆したコアシェル粒子から調製されたものである。局所元素分析から、複合ナノチューブであることを確認した。このナノチューブは通常のCNTに比べて、優れた耐酸化性を示すことが期待される。ただし、原料コアシェル粒子の調製法から再考しないことには高い収率は望むべくもなく、このままでは今後の展開は期待できそうにない¹⁷⁾。

4. ポリマーブレンド法の利点と問題点

ポリマーブレンド法の利点と問題点をお気づきになられたかと思うが、最後にそれらを整理しておくことにしよう。先に利点から述べる。

- i) 多様な形状のナノカーボンのデザインングが可能で、このことはμmサイズのカーボンに対しても同様である。ポリマーブレンド構造の制御技術の発展によって複雑なブレンド構造の構築が可能になれば^{18), 19)}、形状の多様化は一層拡大するはずである。
- ii) 構造を制御しやすい。触媒化学気相析出法 (CCVD法) のような気相法では、生成物が瞬時に生じるので構造制御は容易でない。一方、ポリマーブレンド法はいくつかの独立したプロセスから構成され、それぞれのプロセスごとに確実な構造制御が可能である。CNTの例で言えば、①コアポリマーとシェルポリマーの混合割合、②重合条件、③巻き取り速度をはじめとする紡糸条件などであり、これら因子を組み合わせることにより、CNTの繊細な構造制御が可能になる。
- iii) 不純物含有量が少ない。上述したCNTのように、現時点では収率がわずかに10%程度で、大部分が不純物炭素というものもある。しかし、Fig.1のスキームどおりにプロセスが進めば、不純物はいっさい生成しないはずである。一方の気相法では、不純物炭素の生成は避けられず²⁰⁾、この不純物除去が容易でないことはよく知られている。
- iv) 量産に適する。ポリマーブレンド技術は、ポリマーの分野では量産に使用されている汎用技術である。紡糸、不融化、炭素化も量産技術として現在工業的に使用されている。
- v) 炭化ケイ素のような他材料に適応でき、また複合ナノ材料の調製にも利用できる。

逆にポリマーブレンド法が幾多の問題点を含むのも事実である。その主なものは、

- i) 構成ポリマーの残炭生成の有無に加えて、不融化や炭素化の過程で両ポリマー間の反応によって熱的挙動の変化しないことが必須条件である。また繊細なポリマーブレンド構造を構築するには、軟化点の近いCPPとTVPの組み合わせが不

可欠である。こうした要求項目をすべて満足するポリマーの組み合わせを見出すことは、そう簡単なことではない。

- ii) 上述したように、TVPマトリックス中に埋包されたCPPの不融化が難しい。解決策としては、高いガス透過性を有するTVPの使用、ブレンド試料の外表面積を可及的に大きくする、すなわち微小化すること、強力な不融化試剤の使用²¹⁾などがある。効果的な不融化法の開発が、ポリマーブレンド法の今後の発展の成否を決する鍵と言ってもよいだろう。
- iii) 量産化を想定すると、TVPに関する問題の発生が想定される。低結晶性CNFの例で言えば、マトリックスとして使用するPEの処理である。炭素化過程で炉内に大量に滞留するPEをどう取り除くか、またTVPの使用がナノカーボン製品の価格を押し上げることは言うまでもない。できるだけ安価なTVPの使用が望まれる。
- iv) 微小化に限界? ポリマーブレンドの紡糸においては、小さなCPP粒子ほど剪断力を受けにくい。すなわち延伸率が小さくなる。したがって、繊維径の細さに限界があるかもしれない。

5. おわりに

ポリマーブレンド法によるナノカーボン、一部はマイクロカーボンのデザイン例について紹介した。若干厳密を欠いた雑駁な内容ではあるが、ナノカーボンをデザインするうえでのポリマーブレンド法の有効性や面白さを、何とかご理解いただけたかと思う。デザイン例の詳細は引用文献をご覧ください。

この類の研究は、工業化されてなんばの世界である。実を言えば、上述したナノカーボンの中には、企業化研究の対象になったものもある。しかしながら、いまだに量産化には至っていない。大学の研究室レベルの研究では見えなかった問題点が多々現れてくるためである。そうかといつて的確なアドバイスをすることもできないでいる。何とも歯がゆいが、改めて工業化、スケールアップの難しさを痛感している。大学は“シーズを提供すればよい”ということだけではすまされないのが昨今の風潮のようにも

見える。これまでは、もっぱらこの研究がもつ“パズルの”面白さを満喫してきたが、そろそろ軌道修正を考えなければならない時期なのかもしれないと考えている。

文 献

- 1) L. H. Peebles, *Carbon Fibers* (1995) CRC Press.
- 2) N. Patel, K. Okabe and A. Oya, *Carbon*, **40** (2002) 315-320.
- 3) A. Oya, N. Kasahara and R. Horigome, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** (2001) 409-411.
- 4) A. Oya and N. Kasahara, *Carbon*, **38** (2000) 1141-1144.
- 5) G. M. Jenkins and K. Kawamura, *Polymeric Carbons* (1976) Cambridge University Press.
- 6) H. Ono and A. Oya, *Carbon*, **44** (2006) 682-686.
- 7) I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, H. Otsuka and S. Fujiyama, *Carbon*, **26** (1988) 843-852.
- 8) M. Endo, *Chemtech*, **18** (1988) 568-576 [in Japanese].
- 9) D. Hulicova, K. Hosoi, S. Kuroda, H. Abe and A. Oya, *Adv. Mater.*, **14** (2002) 452-455.
- 10) D. Hulicova, K. Hosoi, S. Kuroda, A. Oya and H. Abe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **388** (2002) 107-112.
- 11) T. Sandou and A. Oya, *TANSO*, **2006** [No.225] 344-346 [Japanese].
- 12) P. J. F. Harris, *Carbon*, **39** (2001) 909-913.
- 13) S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi and M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, **23** (1978) 2569-2576.
- 14) A. Idesaki, M. Narisawa, K. Okamura, M. Sugimoto, S. Tanaka, Y. Morita, T. Seguchi and M. Itoh, *J. Mater. Sci.*, **36** (2001) 5565-5569.
- 15) N. Patel, R. Kawai and A. Oya, *J. Mater. Sci.*, **39** (2004) 691-693.
- 16) T. Shimoo, I. Tsukada, M. Narisawa, T. Seguchi and K. Okamura, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105** (1997) 559-563.
- 17) Z. Correa, T. Sandou, C. Ida and A. Oya, *TANSO*, **2006** [No.226] 336-339.
- 18) P. Cassagnau and A. Michel, *Polymer*, **42** (2001) 3139-3152.
- 19) I. Luzinov, C. Pagnoulle and R. Jerome, *Polymer*, **41** (2000) 3381-3389.
- 20) Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim, D. C. Chung, D. J. Bae, K. Y. An, S. C. Lim, X. Y. Zhu and Y. H. Lee, *Carbon*, **39** (2001) 655-661.
- 21) Y. Tanabe, F. Tanaka, M. Takahashi, T. Iiyama, N. Miyajima, S. Fujisawa and E. Yasuda, *Carbon*, **42** (2004) 1555-1564.