

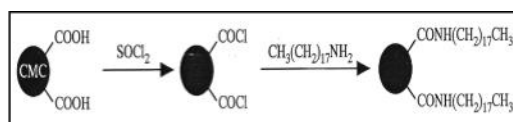
Accounts of Materials & Surface Research

Surface microstructure of microcoil (CMC) and the properties

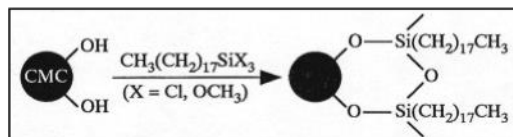
Seiji Motojima

CMC Research & Development Lab. Co., Ltd,
1-23-23 Fukumitsu-higashi, Gifu City, Gifu 502-0813 Japan.
smotojima.cmc@card@salsa.ocn.ne.jp

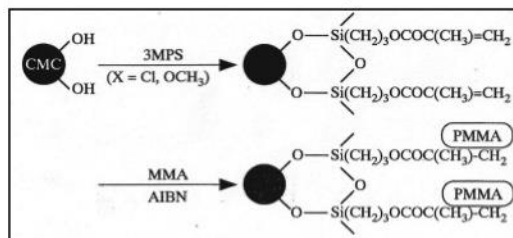
The surface modification of carbon microcoil (CMC) was modified to improve dispersibility in some organic solvents. The CMC having oxidized group such as carbonyl and hydroxyl group was prepared by the reaction of CMC with oxygen gas. Surface modification of the oxidized CMC was performed by two methods. One is the introduction of long alkyl chains onto the CMC surface with amido bonding, and another one is the introduction of PMMA chain after modification of the surface with 3-methylacryloxypropylsilane (3MPS). Modified CMC surfaces were analyzed by FT-IR and ESCA measurement. The dispersibility of the modified CMC in solvent was studied using UV spectra measurement at 750nm wave length. Although improvement of dispersibility of oxidized CMC to hydrophilic solvent such as tetrahydrofuran was not achieved by PMMA modification after 3MPS treatment. High dispersibility to hexane was improved by introducing long alkyl chains onto oxidized CMC surface.



Scheme 1 Modification of CMC with octadecylamine



Scheme 2 Modification of CMC with octadecylamine



Scheme 3. Modification of CMC with MMA

Keyword: carbon microcoil; oxidized carbon microcoil; surface modification; dispersibility

Seiji Motojima received his PhD degree from the Nagoya University. He became a professor in 1990 at Gifu University. His research focus is creation and characterization of 3D-helical/spiral materials, especially of carbon microcoils (CMC) with novel functions. He has received several awards for his research excellence from various societies, such as The Chemical Society of Japan, Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, The Japan Res. Ins. Mater. Technol., etc.



カーボンマイクロコイル(CMC)の表面の微細構造とその性質

元島 栖二

株式会社 CMC 総合研究所

(概要)

アセチレンの触媒活性化熱分解により得られるカーボンマイクロコイル(CMC)は、コイル径が数 μm ~十数 μm で、DNAと同じ二重らせん構造をしており、殆ど非晶質である。しかし、as-grown CMCでも最外表面には厚さが十数nmの結晶化層があり、高温で熱処理すると、コイル形状を保ったまま全体に結晶化(グラファイト化)が進行する。本稿では、as-grown CMC、熱処理 CMC 及び部分酸化処理 CMC について、特に表面の微細構造とその性質について紹介する。また、CMC表面の有機基による表面修飾および種々の有機溶媒に対する分散性を解説する。

1. 序論

カーボンマイクロコイル(CMC)は、微量の硫黄化合物を含むアセチレンをNi触媒存在下で、750-800°Cで熱分解することにより得られる。この際、Ni触媒粒を頭にして約60rpmで回転してDNAと同じ二重らせん構造を形成しながら、原料のアセチレンガスの導入方向に向かって成長する。すなわち、コイルの成長点はNi触媒粒(単結晶)である。この際、単結晶の各結晶面における触媒活性が異なる(異方性)ため、本来直線的に成長する気相成長炭素繊維(VGFC)が連続的にカールしながら成長してコイル状となる。コイル径は一般に5-10 μm 、コイル長は反応時間が2時間では10mm位である。得られたas-grown CMCは、非常に伸縮性が優れており、合成条件によっては、元のコイル長の10-15倍伸張し、元の長さまで完全にもどることができる超弾力性を示す。As-grown CMCは殆ど非晶質構造で、マイクロなグラファイト構造の短距離秩序は存在するが、その配向方向は3次的にバラバラ

である。これが超弾力性をもたらす理由の一つと考えられる。As-grown CMCを高温で熱処理すると、コイル形状を保ったまま結晶化(グラファイト化)が進行する。この際、グラファイト面は、コイル先端の触媒結晶面に平行に発達し、コイルを形成しているファイバー断面が円形のものでは3枚のグラファイト面が、又矩形の場合には4枚のグラファイト面がファイバー軸に沿って成長するが、グラファイト面間隔はファイバー軸から外側(ファイバーの外表面)に行くに従い大きくなり、グラファイト面の方向が螺旋状に変化するため、コイル形態は完全に保持されて結晶化が進行する。比表面積は100-300 m^2/g 位で比較的大ききので、表面にはマイクロなナノポアが多数存在していると考えられる。

2. As-grown CMC, 熱処理 CMC 及び部分的に酸化処理した CMC の最外表面の微細構造

As-grown CMC 及び as-oxidized CMC (酸化条件: O_2 ガス流量=5 sccm, 温度=770°C, 酸化時間=30分)のTG/DTA分析結果をFigure 1に示す。ここで、空気中で10°C/minの速度で900°Cまで加熱した。As-grown CMCでは、540°Cで酸化に伴う重量減少が観察された。一方、as-oxidized CMCでは、30-65°C (Figure 1 (b)の矢印(B))で僅かな重量減少が観察されるが、これは吸着されていたガスの放出によるものと考えられる。重量減少の開始温度(STWL)はas-grown CMCの場合より低い514°Cで観察されるが、酸化処理により表面がより活性化されたためと考えられる。Figure 2にas-grown CMCのSTWLに対する反応時間の影響を示す。STWL値は、反応時間が180分の場合、15分の場合(539°C)より30°C高い値(511°C)を示している。

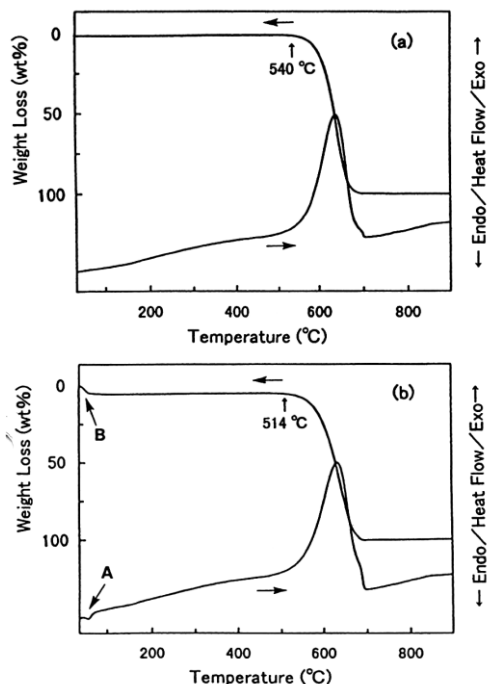


Figure 1. TD/DTA curves of the carbon coils. (a) As-grown, (b) as-oxidized (30 min at 770 °C, O₂=5 sccm, Ar=50 sccm).

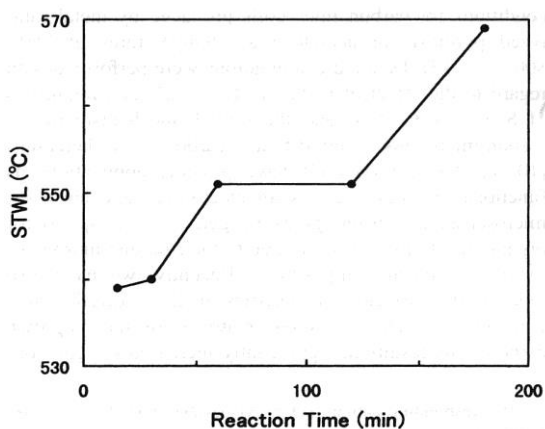


Figure 2. Effect of the reaction time on the STWL of the as-grown carbon coils (reaction temperature:770 °C).

このことは表面の最外層の微細構造は反応時間に依存して変化することを示唆している。しかし、O1s/C1s 比及び比表面積(SSA)は殆ど一定値で、それぞれ、3.1-3.4 at% 及び 100-125 m²/g である。**Table 1** に、as-grown CMC を異なる酸化時間で処理したサンプルの O1s/C1s、SSA 及び STWL 値を、市販の VGCF の値と共に示す。STWL 値は酸化時間が長くなると上昇するが、O1s/C1s および

Table 1. Effect of the reaction time of the as-grown carbon coils oxidation-treated on the O1s/C1s ratio, SSA and STWL.

Sample ^a	Reaction time ^b (min)	O1s/C1s (at.%)	SSA (m ² /g)	STWL (°C)
Oxidation 1	60	10.5	333	493
Condition 2	180	9.7	196	511
VGCF ^c		4.6	14.3	624

^a Oxidation conditions: temperature=770°C, time=30 min, O₂ flow-rate=5 cm³/min.
^b Preparation time of the as-grown carbon coils.
^c Supplied by Syowa Denko (Tokyo, Japan, as-received).

SSA 値は減少している。一方、VGCF の STWL 値は CMC より 100°C 以上高い値を示し、一方、O1s/C1s および SSA 値は CMC よりかなり小さな値を示している。これは VGCF はグラファイト構造を有しているためである。**Figure 3** に、770 °C、60min の条件で得られた as-grown CMC のラマンスペクトルの Lorentzian 法によるカーブフィティングを示す。

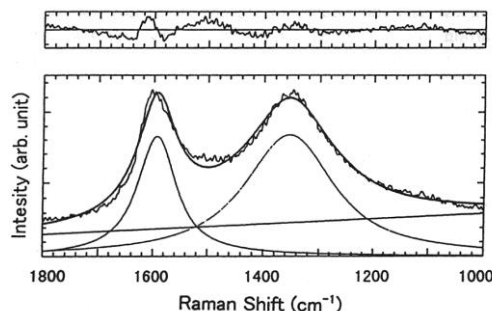


Figure 3. Curve fitting of the Raman spectrum of the as-grown carbon coils

かなり良い一致が観察される。**Table 2** に as-grown CMC 及び Ar 中で熱処理した CMC のラマンスペクトルの D-バンド及び G-バンド特性を示す。As-grown CMC のグラファイト化には不活性ガス中、2500-3000°C で 5-10 時間熱処理する必要がある。さらに、グラファイト化は、コイル径が小さな (0.1-1 μm) CMC では、コイル径が大きな (5-10 μm) 市販の PAN 系やピッチ系のカーボンファイバーより困難である。しかしながら、as-grown CMC では、反応時間がより長くなると G-バンドピーク(波数)は小さい方に、また D-バンドの FWHM 及び R 値は小さい方にシフトしている。この現象は、as-grown CMC の再結晶化が少し加速された

Table 2. Effect of the reaction time, the heat treatment in Ar and the characteristics of the Raman spectra of the as-grown carbon coils

Sample	T_R^a (min)	T_{HT}^b (min)	G-band		D-band		R-value ^c
			Peak-top (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Peak-top (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	
As-grown	1	60	1604	87	1348	192	2.25
Carbon	2	60	1595	90	1354	190	2.18
Coils	3	150	1596	85	1348	161	2.15
	4	150	1593	86	1350	173	2.22
VGCF ^d	-	-	1581	23.4	1364	40.9	0.20
VGCF ^e	-	-	1583	82	1358	174	2.15
Graphite ^f	-	-	1587	25.1	1359	39.7	0.69

^a Reaction time of the as-grown carbon coils.
^b Heat treatment time of the as-grown carbon coils at 770°C in Ar.
^c Area intensity ratio of D-band to G-band.
^d Supplied by Syowa Denko (as-received).
^e Mixture of VGCF-Sample 1=1/250 (wt.%).
^f Supplied by Katayama Chemicals (Osaka, Japan, as-received).

事を示唆している。Figure 4に酸化したCMCのラマンスペクトルを示す。

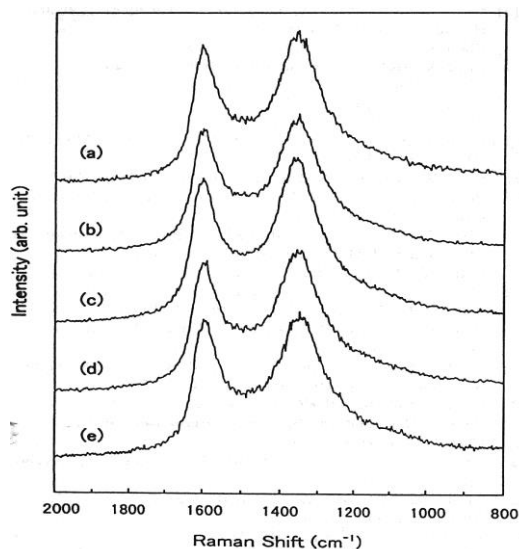


Figure 4. Raman spectra of the oxidized carbon coils. (1) Oxidation conditions of the as-grown carbon coils: (a) O₂ flow rate=5sccm, temperature=600°C, time=30min; (b) O₂=5sccm, 600°C, 90min; (c) O₂=7.5 sccm, 700°C, 30min; (d) O₂=5 sccm, 770°C, 30min; (e) heat treatment (820°C, 60min) in Ar after oxidation treatment of condition (a). (2) Representative characteristics: (a) O1s/C1s=11at.%; (b) and (c) O1s/C1s=3,5-4.5 at%.

3. CMCの表面改質と溶媒への分散性

(3-1) As-grown CMCの有機溶媒中における

分散性: As-grown CMCを各種(14種)溶媒中に入れ、超音波振動(28, 45, 100KHz)下で分

散させた。その後、これを濾紙を用いて濾過した際の濾紙上でのCMCの分散状態を観察し、濾紙溶媒のS.P値との関連性を検討した。S.P.(Solubility parameter)値は、通常溶剤接合に(接着)に於いてプラスチックに対する活性を有する溶媒選択の目安に用いられる値である。これを式(1)に示す。

式(1)

$$(SP)^2 = C.E.D. = \Delta E/V = (\Delta H - RT)/V = C(\Delta H - RT)/M$$

ΔE : 蒸発エネルギー(cal/Mol), V : 分子容, C : 密度, ΔH : 蒸発潜熱, M : g 分子量, R : 気体恒数, T : 絶対温度

このS.P.値は、物理的に1ccの液体を蒸発させるのに必要なエネルギー量を表している。プラスチックと溶剤のS.P.値が近似するとき、そのプラスチックはその溶媒に最も良く溶解することになる。Table 3に、各溶媒中での

Table 3. The dispersion state of CMC on a filter paper

溶媒	超音波周波数			溶媒	超音波周波数		
	28kHz	45kHz	100kHz		28kHz	45kHz	100kHz
1 酢酸メチル	E	C	D	10 n-プロピルアミン	E	E	C
2 アセトニトリル	C	C	D	11 ベンジルアルコール	C	D	D
3 ジエチルエーテル	E	D	D	12 1-ブタノール	A	B	D
4 テトラヒドロフラン	C	B	C	13 四塩化炭素	A	B	C
5 ベンゼン	C	B	C	14 クロロホルム	B	B	D
6 メタノール	C	C	E	15 DBSS水溶液 10%	E	E	D
7 トルエン	C	B	E	16 DBSS水溶液 1%	E	E	E
8 キシレン	A	C	E	17 水	E	E	E
9 酢酸	A	A	C				
10 n-プロピルアミン	E	E	C				

(A) 濾紙上でCMCが非常に均一に分散していた
 (B) かなり分散が良く、片開路は少なかった
 (C) 部分的に塊ができていたが、それ以外の部分では分散していた
 (D) 分散が悪く、沢山の塊ができていた
 (E) 分散性が殆どなく、一つの大きな塊となっていた

CMC の分散状態を超音波振動の周波数を変えて調べた結果を示す。

周波数により、分散より分散状態が異なることがわかる。Figure 5 に、分散性が一番良かったキシレンの分散性を 1.0、分散性が殆どなかった水の場合を 0.0 とし、種々の溶媒に対する S.P. 値との関係を示す。ここで CMC の分散性は、Table 3 における 3 種類の周波数での値の平均値とした。

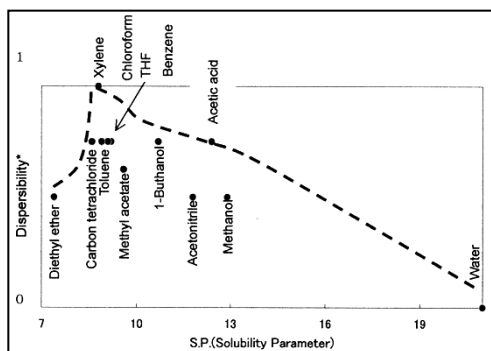


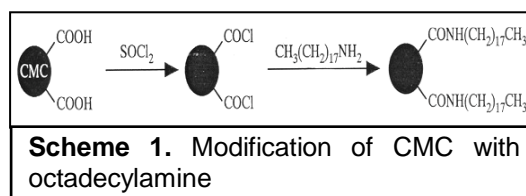
Figure 5. Effect of the S.P. value on the dispersibility of as-grown CMC.

(3-2)表面改質法: CMC は、大きい(コイル径)が μm オーダーで二重らせん構造という特異構造の為、電磁波を効率良く吸収する特性がある。電磁波吸収材として使用する際には、樹脂中に均一に分散させることが必要である。CMC は微粉末状であるため、電磁波吸収材など、多くの応用に際しては一般に樹脂中へ均一分散させてシート化・成形して使用する。しかし、非晶質で炭素質であるため溶媒や樹脂との濡れ性が悪く均一分散化が困難である。これは、as-grown CMC の表面には、溶媒や樹脂との濡れ性をもたらす反応性官能基が殆どないためである。そこで、予めその表面を部分酸化させてカルボキシル基や水酸基等の酸素含有官能基を生成させた CMC を用い、その表面にさらにアミド結合で長鎖炭化水素鎖やシリカカップリング剤による有機基の導入を行った。さらにこの表面改質 CMC の溶媒に対する分散性の向上効果を検討した。CMC 原料としては、as-grown CMC を低酸素気流中で、 600°C 、30分或いは120分間加熱・酸化処理を行い、COOH 基や OH 基などの酸素含有官能基を形成させたものを使用した。処理

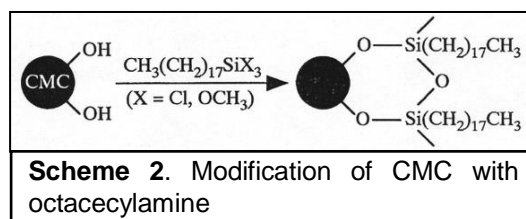
法の概要は以下の通りである。

(1) オクタデシルアミン(ODA)による CMC の表面改質: Scheme 1 に示したように塩化チオニルで処理後、ODA を加えて 94°C で 96 時間加熱環流した。

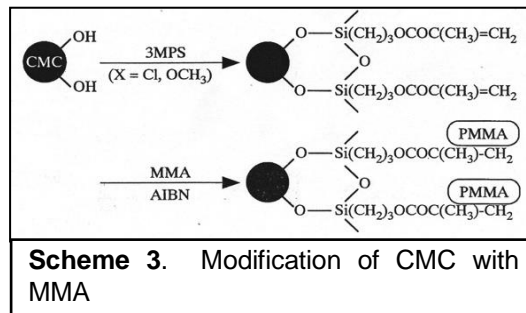
(2)オクタデシルシラン(ODS)による CMC の表面改質: Scheme 2 に示したようにオクタデシルトリクロロシラン(ODS-Cl) 或いは**(3)ポリメタクリル酸メチル(PMMA)による CMC の表面改質:** 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(3MPS-M) 或いは、3-メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラ(3PMS-Cl) 溶液中で処理、その後メタクリル酸メチル中、 60°C 、20 時間加熱環流したデシルトリメトキシシラン(ODS-M) 溶液と共に 20 時間加熱環流、分離後 150°C で 30 分間加熱処理した。このような表面改質をした CMC に付いて ESCA 分析を行った。ODS により長鎖アルキル基を導入した CMC の ESCA による O_{1s} のピーク分離の結果から、ODS-Cl で改質した場合には 532.2eV 付近のピーク面積が、未改質 CMC と比較して増加した。このピークは、シランカップリング剤の加水分解及び重合による Si-O の生成を示している。一方、ODS-M で改質した場合は、このピーク面積の増加は確認されな



Scheme 1. Modification of CMC with octadecylamine



Scheme 2. Modification of CMC with octadecylamine



Scheme 3. Modification of CMC with MMA

かった。これは、メキシ基の加水分解速度が Cl 基に比べて遅いためと思われる。

(3-3) 改質 CMC の分散性評価

(a) 長鎖アルキル基を導入した CMC の分散性: ODA により表面改質した CMC について、FT-IR 分析では、反応で生じるアミド結合に由来するピークは観察されなかった。ESCA による N_{1s} ピーク面積から、改質率(表面元素に対する目的元素の割合)を算出した結果、ODA-30 では 2.88at%, ODA-120 では 1.95mo%であった。これは酸化時間の増加に伴い、CMC の表面に微細な微細構造が生じ、表面積が増大したためと考えられる。つまり、微細構造の深部まで改質が行われず未改質部分が存在したため、改質率が減少したものと思われる。改質 CMC のヘキサンに対する吸光度測定結果を **Figure.6** に示す。長鎖アルキル基を導入することにより、改質試料のヘキサンへの分散性が向上していることが分かる。又、改質率の増加に伴う分散性の向上が見られたが、これはオクタデシル基の炭化水素系溶媒に対する高い親和力によるものと思われる。酸化時間が長い CMC がより高い分散性を

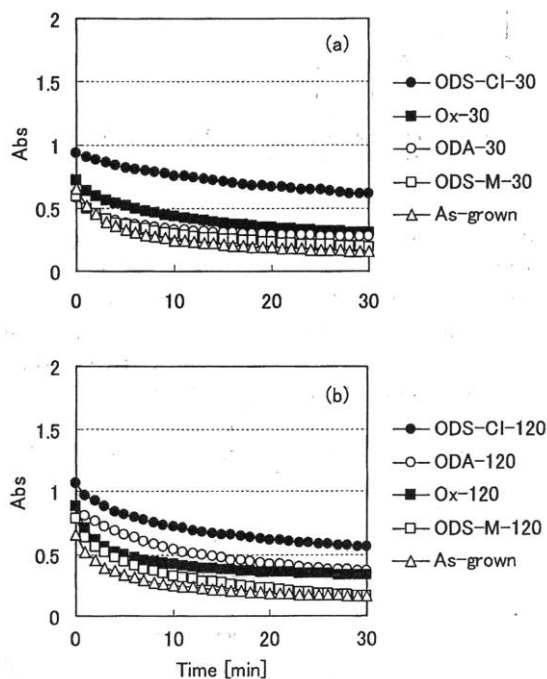


Figure 6. Dispersibility to hexane of modified CMC with octadecyl group. Oxidation time: (a) 30min, (b) 120min

示したが、これは酸化により疎水性の表面積が増加したこと、酸化部位に長鎖アルキル基が入ったことにより、さらに疎水性が増大した事によるものと考えられる。

(b) ポリマーにより改質した CMC の分散性: THF に対する吸光度測定結果を **Figure 7** に示す。3PMS により表面にメタクリル基を導入し、さらに、MMA と重合させた PMMA を被覆したもののいずれも、THF に対する分散性は、未改質 as-grown よりも低い分散性を示した。

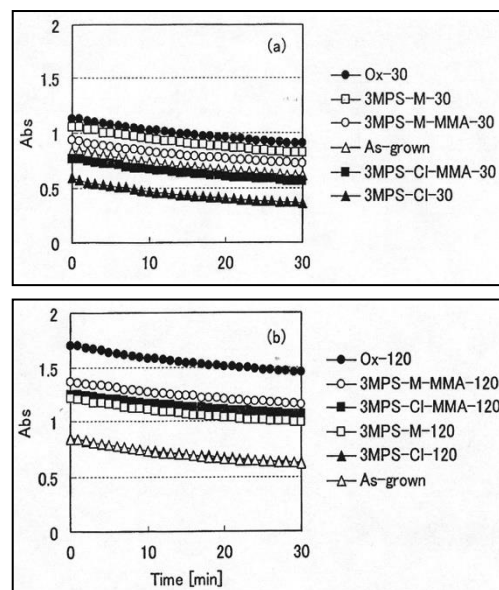


Figure 7. Dispersibility to THF of modified CMC with PMMA. Oxidation time: (a) 30min, (b) 120min

Ox-120 を表面改質した場合についてみると、表面に MMA を重合させる事により as-grown を超える分散性を示した。以上の事から、表面の THF に対する親和性の順序は、”表面酸化>PMMA 表面>As-grown-CMC>3PMS 表面”となる結果を得た。PMMA 表面が As-grown 表面に比べて高い親和性を示すにもかかわらず、PMMA 表面が As-grown より低い親和性を示すのは、親水的な Si 原子が存在するためであろう。なお、PMMA 表面にも 3PMS に由来する Si 原子が存在するものの Si 原子は PMMA により被覆され、親水的な影響が弱まったものと考えられる。その他、5 種類の有機溶媒中について、改質 CMC の分散性を調べた。その結果、ヘキサンが最も低い分散性を示し、THF が最も高い分散性を示し

た。

参考文献

- 1) 好野則夫、小高一義、近藤行成、星谷佐知子、元島栖二, *Mater. Technol.*, **2004**, 22, 50-56.
- 2) K. Shibagaki and S. Motojima, *Carbon*, **2001**, 39, 411-417.
- 3) K. Shibagaki, S. Motojima, Y. Umemoto, and Y. Nishitani, *Carbon*, **2001**, 39, 1337-1342.
- 4) K. Shibagaki and S. Motojima, *Carbon*, **2000**, 38, 2087-2093.
- 5) K. Shibagaki, S. Motojima and M. Hashimoto, *Master. Technol.*, **2000**, 18, 400-405.
- 6) K. Shibagaki and S. Motojima, *Carbon*, **2001**, 39, 1605-1616.