

令和4年度
修士学位論文

ポリアクリロニトリルフィルムへの
クレーズ層の周期的複合および
周期的に多孔層を有する炭素膜の創生

岐阜大学大学院
自然科学技術研究科
物質・ものづくり工学専攻

永濱 大裕

目次

第一章 緒論	1
1.1 はじめに	1
第二章 実験	5
2.1 試料	5
2.1.1 ポリアクリロニトリル (PAN)	5
2.1.2 ポリスチレン (PS)	5
2.2 ポリアクリロトリルフィルムの作製	6
2.3 フィルムへのクレージング (クレーズ処理)	7
2.4 クレーズの発生促進方法	10
2.4.1 表面コーティング	10
2.4.2 液体塗布	12
2.4.3 炭素微粒子複合	14
2.5 クレーズの緩和抑制 (熱緩和抑制処理)	15
2.6 耐炎化处理	18
2.7 炭素化处理	19
2.8 クレーズの形態評価	21
2.9 フィルムの収縮率測定	23
2.10 力学特性	24
第三章 結果および考察	26
3.1 ポリアクリロニトリルフィルムへの周期クレーズの複合	26
3.1.1 単に PAN にクレージングを行った場合のクレーズの形態評価	26
3.1.2 各種クレーズ発生促進方法によるクレーズの形態評価	30
3.1.2.1 表面コーティング	30
3.1.2.2 液体塗布	34
3.1.2.3 炭素微粒子複合	37
3.2 ポリアクリロニトリルフィルムの炭素化	40
3.2.1 炭素膜創生過程における多孔層の形態評価および収縮率	40
3.2.2 力学特性	43
第四章 結論	45
参考文献	46
謝辞	47
付録 1 熱緩和抑制処理時の応力値について	48

第一章 緒論

1.1 はじめに

高分子材料における破壊の前駆現象として、クレーズと呼ばれるものがある。クレーズの内部構造は、約 $10\sim 50\text{ nm}$ の分子鎖束（フィブリル）と、直径約 $10\sim 20\text{ nm}$ の空孔（ボイド）からなる多孔構造である¹⁾、また、クレーズは、高分子材料に対し力学的に高負荷が加わった場合、貧溶媒が付着した場合に不規則に発生する。そのため、一般的にはクレーズの発生を抑制することが課題である。Fig.1.1にクレーズの模式図、Fig.1.2にPS板に発生したクレーズの外観写真およびクレーズの内部構造を示す拡大写真¹⁾を示す。

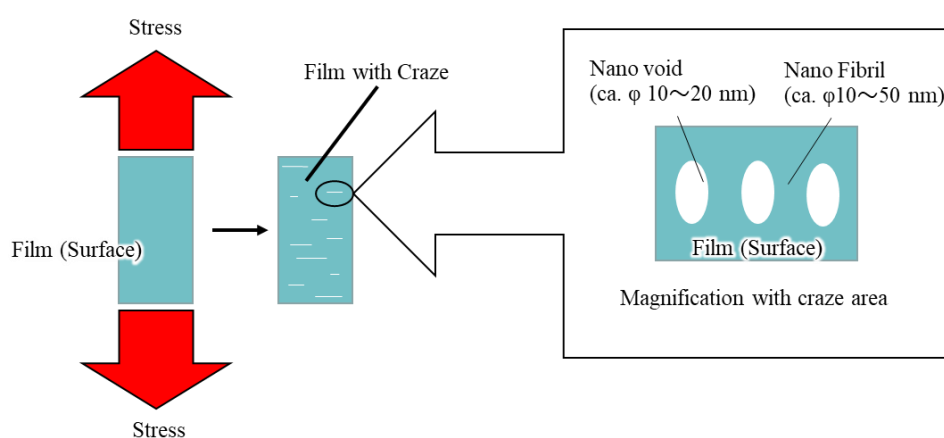


Fig.1.1 Schematic diagram of stress crazing and nano structure of craze.

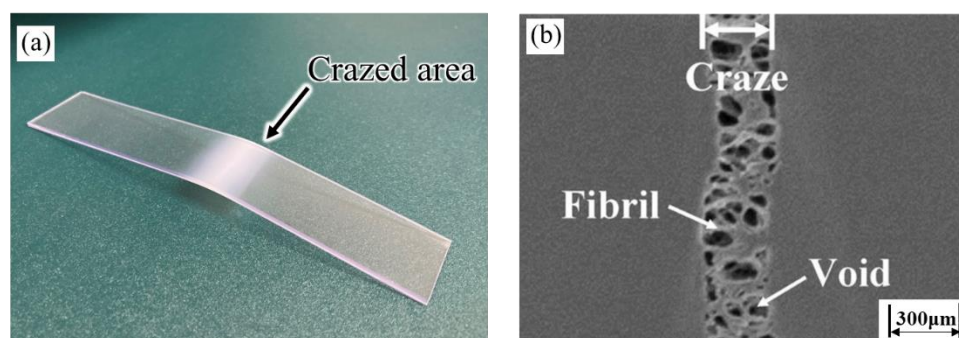


Fig.1.2 Images of craze. (a) Appearance of craze occurs in bend part of polystyrene board, (b) SEM image of nano structure of craze¹⁾.

またクレーズは、 100°C 以下の比較的低温での熱処理によって緩和（ひいては消失）することも知られている。換言すれば、クレーズとは、その内部にナノサイズの多孔構造を有し、さらには 100°C 以下の低温での熱緩和によってその構造のサイズを縮小することも可能であるため、クレーズを材料に対し意図的に制御して発生させることができれば、それらの特徴を活かした機能性材料を

創生できる²⁾。これに対し我々は、鋭い曲げを利用した独自手法²⁾（以後、単に“クレージング”と記載）により、高分子フィルムにクレーズを周期的に発生させることに成功している。高分子材料の周期的な多孔化法の例として、光造形法³⁾やテンプレート法などがあるが、光造形法は、装置導入時や継続的に利用していく際にコストがかかるという問題点があり、テンプレート法では、プロセスが多段階にわたることや、薬品を使うため環境に負荷がかかるという問題点がある^{4,5)}。これらと比較し、鋭い曲げを利用したクレージングは、取り扱う装置のコストが低く、張力を掛けた状態でフィルムを送りながら、刃先で局部的に曲げるだけの非常に簡易な方法であるため（第二章で詳細を示す）、プロセスが容易な上に、薬品を使用することもない。よって、現状の周期的な多孔化技術の問題点を解決できる可能性を秘めると考え、本手法を採用した。

ところで、クレーズ変形（本研究では、高分子材料にクレーズが発生することを示す）の起こりやすさは、高分子種により異なり、 W_u は、クレーズの形成には高分子鎖の絡み合い密度と剛直性が関係していると報告している⁶⁾。ここで、絡み合い密度 ν_e 、分子鎖の剛直性を示す特性比 C_∞ は、以下の式によって示される⁷⁻⁹⁾。

$$\nu_e = \frac{\rho}{M_e} \quad \dots (1-1)$$

$$C_\infty = \frac{\langle R_0^2 \rangle}{nl^2} \quad \dots (1-2)$$

(1-1)式の ρ [g/cm³] は、試料の密度であり、 M_e [g/mol] は絡み合い点間分子量である。また、(1-2)式の l は構成単位の長さ、 n は構成単位の数、 $\langle R_0^2 \rangle$ は同じ長さを有する同数の構成単位からなる実在鎖の平均二乗末端間距離であり、 C_∞ の値が大きいほど分子鎖は剛直であると言える。また、絡み合い点間分子量と特性比は、以下の式の関係にあることも報告されている⁸⁾。

$$M_e = 3M_v \cdot C_\infty^2 \quad \dots (1-3)$$

(1-3)式の M_v [g/mol] は主鎖骨格結合単位（主鎖の基本構成単位とは異なり、鎖の屈曲性の観点で考えられた単位）あたりの分子量である。 W_u は、絡み合い密度が小さく、かつ特性比が大きい高分子材料は、クレーズが発生しやすいとしており、 $\nu_e < 0.15$ mmol/cc、 $C_\infty > 7.5$ の高分子材料ではクレーズ変形が起こりやすいと報告している⁶⁾。ここで、ポリアクリロニトリル（PAN）の絡み合い密度および特性比は、それぞれ $\nu_e = 0.372$ mmol/cc、 $C_\infty = 6.3$ 、であるため⁸⁾、 W_u の報告に従えば、PAN にはクレーズが発生しにくいと予想される。但し、PAN が炭素繊維の原料であることから考えると、PAN にクレーズを周期的に発生さ

せられれば、新規の多孔質炭素の創生につながる。例えば、リチウムイオン電池 (LIB) よりも高いエネルギー密度 (1kg あたりのエネルギー容量) を有するリチウム空気電池 (LAB) の空気極には、現在多孔質炭素が用いられている (Fig.1.3 参照)。但し、LAB の空気極である多孔質炭素 (Fig.1.4(a)) は全体的に多孔化されているため、イオンがその空隙を蛇行することになり、このことが LAB の効率を低下させている¹⁰⁾。そこで、多孔層を周期的に有する炭素膜 (Fig.1.4(b)) を作製することができれば、イオン流路の限定、ひいては、LAB の効率低下の抑制に貢献できると考えられる。そこで本研究では、クレージングを用いて、PAN に多孔構造を周期的に複合し、それを炭素化することで周期的に多孔層を有する炭素膜を作製する。

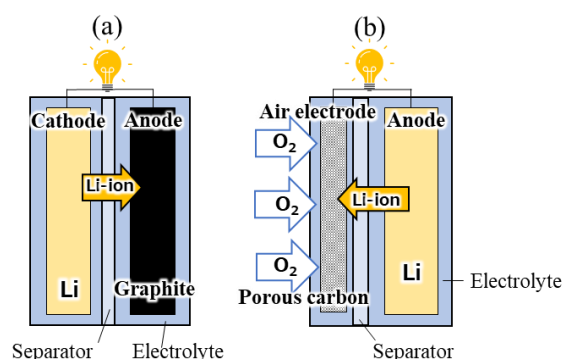


Fig.1.3 Comparison of Lithium batteries (a) Lithium-ion battery (LIB), (b) Lithium-air battery (LAB).

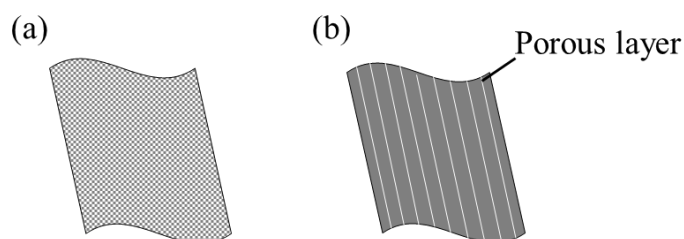


Fig.1.4 Schematic diagram of carbon film. (a) Commonly used porous carbon film, (b) Carbon film to be created this time.

但し、先述したように、PAN にはクレーズが発生しにくいと予想されるため、PAN へのクレーズ発生を促進するために、下記に示す三つの方法を検討し、PAN へのクレーズの複合を試みた。

一つ目は、PAN フィルム表面に PAN よりもクレーズ変形が起こりやすい材料であるポリスチレン (PS) をコーティングし、クレージングを行う方法である。先行研究では、母材表面に、母材よりもクレーズが発生しやすい材料をコーティングしクレージングを行った場合、母材フィルムに発生するクレーズの複合

形態（複合形態の詳細は第二章で示す）はコート層由来のものとなり，その複合形態がコート層の膜厚により制御できるということが示されている¹⁾．これより，PAN よりもクレーズが発生しやすい PS を，PAN フィルム表面にコーティングし，クレージングを行うことで，PAN のクレーズ発生を促進できると考え，本手法を試みた．

二つ目は，PAN フィルム表面の界面自由エネルギーを調整し，クレージングを行う方法である．界面自由エネルギーは，換言すれば，新しい界面を作るために必要なエネルギーであるため，単にクレージングを行った場合の「空気/PAN」界面よりも，界面自由エネルギーの低い界面では，クレーズが発生しやすくなると予想される．そこで本研究では，クレージングの際に液体を塗布することで，PAN フィルム表面の界面自由エネルギーを下げ，クレーズの発生促進を試みた．

三つ目は，PAN フィルム内に微細な炭素粒子を複合し，クレージングを行うことで，微粒子近傍に応力集中を起こし，PAN のクレーズ発生を促進する方法である．

本研究では，上記三つの方法により，PAN へのクレーズの複合を試み，各手法により発生させたクレーズの複合形態を評価した．また，クレージングを行った PAN フィルムに対し炭素化処理を行うことで，周期的に多孔層を有する炭素膜を作製すると共に，炭素化処理の前処理*を行ったフィルムおよび炭素化処理を行ったフィルムについて，各処理によりクレーズが構造変化を起こすか否かを調べるために，クレーズの複合形態を評価した．また，作製した炭素膜の将来的な実用を考えた場合，材料使用上の基本特性である力学特性を知っておく必要がある．そのため，本研究では，作製した炭素膜に対し 3 点曲げ試験を実施することにより，試料の曲げ特性を評価した．

* 本研究では熱緩和抑制処理および耐炎化処理を指す（詳細については第二章参照）．

第二章 実験

2.1 試料

2.1.1 ポリアクリロニトリル (PAN)

ポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile: PAN) (Scientific Polymer Products, Inc. 製, Cat#134) はアクリロニトリルを重合させて作られる熱可塑性樹脂であり, 炭素繊維の原料でもある. Fig.2.1 に化学構造を示す. PAN は溶解性が低く, ジメチルスルホキシド, ジメチルホルムアミドには溶け, アセトン, クロロホルムには不溶である. 耐薬品性, ガスバリアー性, 剛性などに優れており, 食品包装, 化粧品包装, 化学薬品包装など幅広く利用されている.

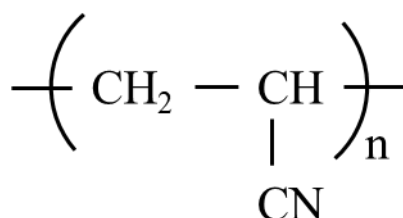


Fig. 2.1 Structural formula of PAN.

2.1.2 ポリスチレン (PS)

ポリスチレン (Polystyrene: PS) (Scientific Polymer Products, Inc. 製, Cat#845) は原油, ナフサを原料としたスチレンモノマーを重合させて作られる熱可塑性樹脂であり, 3 種類の立体異性体 (アイソタクチック, シンジオタクチック, アタクチック) を有しているが, 一般的に PS と言えば非晶性プラスチックであるアタクチック PS のことである. また, PS はポリエチレン, ポリプロピレン, ポリ塩化ビニルと並び 4 大汎用樹脂のひとつとして挙げられ, 加工のしやすさや形状再現性の高さから, 電化製品, 雑貨, 食品容器など幅広い用途に使用されている. Fig.2.2 に化学構造を示す.

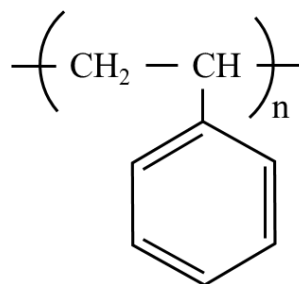


Fig.2.2 Structural formula of PS.

2.2 ポリアクリロトリルフィルムの作製

2.1.1 項の試料を使用して溶媒キャスト法によりフィルムを作製した。Fig.2.3 に本研究で使用したフィルムの作製手順を示す。作製においては、まず、PAN を 6 vol% で溶剤であるジメチルホルムアミド (N,N-dimethylformamide: DMF) (ナカライテスク製) に加え、マグネットスターラー (HS-6AN, AS ONE Corporation) を用いて 24 時間攪拌し溶解させた。次に、水平に置いた平滑なガラス板の上に溶液を流延し、温度を 40°C に設定した真空乾燥機 (VACUUM DRYING OVEN SVD-30P, 株式会社三商) の中に置き、真空乾燥を開始した。その際、初期のゲージ圧は -0.04 MPa であり、24 時間真空乾燥させた。その後温度を 70°C に変更し 24 時間真空乾燥させ、最終的には温度 70°C, ゲージ圧 -0.10 MPa において 48 時間乾燥を行った。得られたフィルムの寸法は直径約 26 cm の円形状であり、平均膜厚は 50 μm 程度であった。また、各フィルムの膜厚が同等となる様、真空乾燥機内を水平に保った状態で溶液を流延し、流延速度についても毎回ほぼ同等となるよう注意して成形を行った。

なお、溶液をガラス板の上に流し込んだ直後に、ガラス板を真空乾燥機に入れた理由は、大気中の水蒸気が原因で起こるフィルムの白化を防ぐためである。また、この方法では、揮発した DMF が凝縮して液体に戻り、それが真空ポンプ (アルバック機工株式会社製, GLD-051) 内に入る恐れがあるため、本実験においては、真空乾燥機と真空ポンプの間にコールドトラップを取り付け、それを液体窒素によって冷却することにより、DMF が真空ポンプ内に入ることを防いだ。

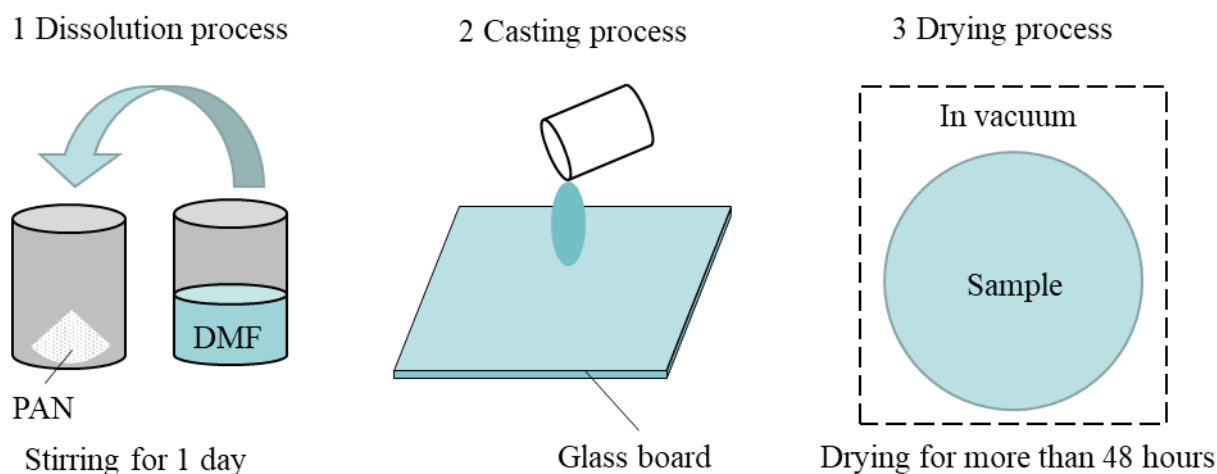


Fig.2.3 Film preparation process.

2.3 フィルムへのクレージング (クレーズ処理)

フィルムへのクレーズの複合には Fig.2.4 に示すような処理装置を使用した。装置は、フィルムの送り機構であるローラー (ウインチ), 張力制御機構となるおもり, および局所的な曲げを担う処理刃から構成されている。なお, 処理刃はステンレス製で, 巨視的には十分に鋭いが, 微視的には先端が曲率を持つ。本実験で用いた処理刃の巨視的な刃角度は 90° である。

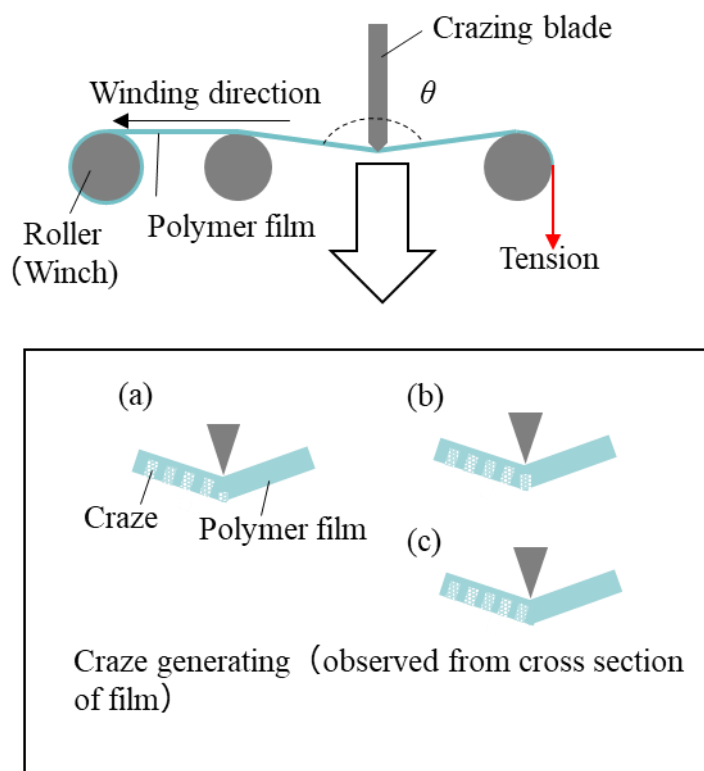


Fig. 2.4 Schematic diagram of craze processing (θ indicates the processing angle). The craze processing device consists of a film feeder, a tension control unit, and a local bending unit. (a) A craze is occurred owing to stress concentration at the tip of the crazing blade. (b) Young's modulus decreases in the area where the craze is occurred. (c) The following craze is not occurred until the crazed area leaves away from the tip of the crazing blade.

クレージングにおいて、フィルムは一定張力（引張応力）下で装置内を送られ、クレーズ処理刃先端で局所的に曲げられる。その際、フィルムの曲げ部分の外周側には、引張応力に加えて曲げによる応力が加わる。この応力の和が、クレーズ発生閾値（クレーズ発生応力）を超えた時、クレーズが発生する。その様子を図で表したものが Fig.2.4 (a) である。このクレーズの層は、フィルムの表面および断面において、処理方向に対し垂直方向に細長く真直ぐ成長し、特に断面では、曲げ外周表面から刃と接触する側の表面に向かって成長する。この時クレーズの生成により、その部分の弾性率が低下するため、曲げ応力は大幅に低下する。その結果、クレーズの発生と同時にフィルムに加わる応力はクレーズ発生応力以下に低下することになり、クレーズの進行はおさまる (Fig.2.4 (b))。次のクレーズは、刃先が十分にクレーズ領域外に移動し、再び応力集中が起こるまでは生じない (Fig. 2.4 (c))。このため、クレーズはクラック、そして破断へと進行することもなく、自発的に繰り返し生じる。

本研究では、2.2 節で作製したフィルムおよび、次節で示す PAN のクレーズ発生を促進した各種フィルムに対しクレージングを行った。各フィルムを、超音波カッター（本多電子株式会社製、USW-334）を用いて幅 10 mm、長さ約 150 mm の短冊状に切り出し、フィルム的一方の端をテープでローラー（ウインチ）に貼り付け、Fig.2.4 に示すようにフィルムが刃先を通る経路で設置した。次に、もう一方の端を両面テープと厚紙で補強し、厚紙部分におもりを取り付けた。その後、装置を作動させ、クレーズを複合した。以後、この方法によりクレーズを複合したフィルムのことを、クレーズ複合フィルムと呼ぶ。Fig.2.5 に、この方法により、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）へクレーズを周期的に複合した例¹⁾を示す。Fig.2.5 (a) はフィルムの表面写真である。写真上下方向の縞がクレーズ層であり、透過光を散乱するため黒く見える。Fig.2.5 (b) は、このフィルムの断面写真であり、Fig.2.5 (a) の左右方向を切断面としている。

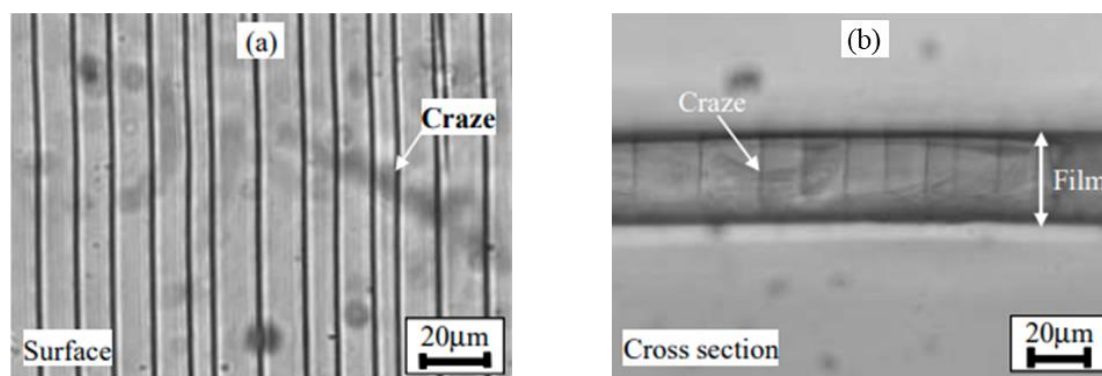


Fig.2.5 Optical micrographs of crazed PMMA film¹⁾. (a) Surface and (b) Cross section.

また、クレージングは室温で行い、フィルムの片方の面に対して 1 回のみとし、処理方向はフィルムを巻き上げる方向である。クレージングにおいては、荷重による応力 T (Processing stress), ステンレス製の刃をフィルムに押し当てた際の角度 θ (Processing angle) (Fig.2.4 参照), およびフィルムを巻き上げる速度 V (Processing rate) によって、クレージング条件を設定できる。Table 2.1 に、2.2 節で作製したフィルムに対しクレージングを行った際のクレージング条件を示す。

Table 2.1 Craze processing condition for PAN film.

Processing condition	Set value
Processing stress [MPa]	29
Processing angle [°]	135
Processing rate [mm/min]	10

2.4 クレーズの発生促進方法

1.1 節でも示したように、本研究で取り扱う PAN はクレーズが発生しにくい材料である。そのため、PAN にクレーズを発生させるための方法として三つの方法を検討し、それぞれの手法により PAN へのクレーズの複合を試みた。

2.4.1 表面コーティング

2.2 節で作製した PAN フィルムに対し、PS の層を形成した。なお、本研究ではディップコーティング法を用いて PS のコーティングを行った。その際の模式図を Fig.2.6 に示す。まず、短冊状に切り出した PAN フィルムおよび PP フィルム (O-CELLO 製) を、図に示すように PP シート (アズワン製) にテープ (日東電工製, No. 501F) で貼り付ける ((1))。この時、PP フィルムは PAN フィルムを引き上げる際のタブの役割を示し、PP シートは PAN フィルムを固定 (テープにより固定) しておくための基板である。次に、PAN フィルムを固定した PP シートを、PS のクロロホルム溶液 (PS : 10 vol%) 内に、PAN フィルムが下側になるように設置し ((2))、これをテンシロン万能試験機 (エー・アンド・デイ製, RTG-1310) により 50 mm/min で引き上げることで、PAN フィルム表面に PS をコーティングした ((3), (4))。コーティングを行ったフィルムを数分自然乾燥させた後、成形真空デシケーター (アズワン製, MVD-300) を用いて 24 時間真空乾燥させることによりコーティングフィルムを得た ((5))。以後、このようにして作製したフィルムを PS/PAN フィルムと表記する。また、先行研究では、母材が PAN ではないが、コーティングフィルムのクレーズ複合形態が、コート層の膜厚により制御できることが示されており、クレーズ間隔について、コート厚率 (コーティングフィルムの膜厚に対するコート厚の割合) が 2.6%程度までは間隔は狭まり、それ以上 (先行研究では 4.8%程度まで) ではコーティングした材料と同等のクレーズ間隔になると記されている¹⁾。但し、コート厚が厚すぎる場合、クレージング時に、母材の曲げ外周面 (刃が接触する側と反対側の面) に発生する曲げ応力が小さくなってしまおうと考えられるため (Fig.2.7 参照)、本研究ではコート層の膜厚を 1~2 μm (平均値および標準偏差は $1.4 \pm 0.3 \mu\text{m}$, コート厚率 2~4%) 程度となるようにした。なお、コート層の膜厚は電磁式・渦電流式膜厚計 (エレクトロフィジック製, ミニテスト 730FN1.5) を用いて測定した。

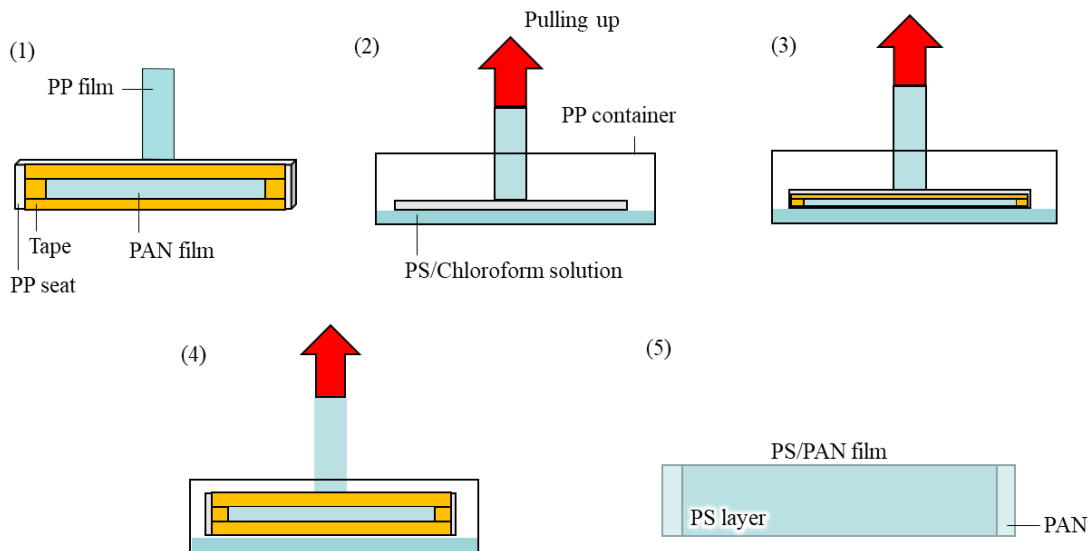


Fig.2.6 Schematic diagram of coating process.

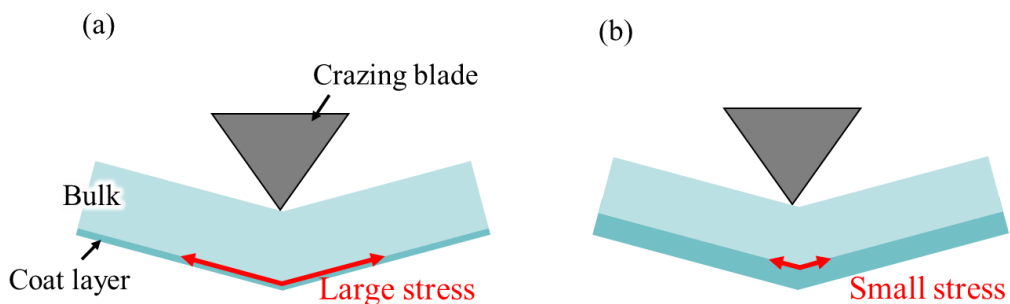


Fig.2.7 Schematic diagram of bending stress at the interface between bulk and coated layer during crazing. (a) Thin coated layer, (b) Thick coated layer.

本手法により作製した PS/PAN フィルムにクレージングを行った際のクレージング条件を Table 2.2 に示す。なお、本手法では、クレーズ発生の起点となるフィルム表面を、PAN よりもクレーズの発生しやすい材料である PS とすることで PAN のクレーズ発生を促進しているため、クレージングの際は、PS をコーティングした面が曲げの外周側の面（刃が接触する側と反対側の面）となるよう装置に設置した。

Table 2.2 Craze processing condition for PS/PAN film.

Processing condition	Set value
Processing stress [MPa]	29
Processing angle [°]	135
Processing rate [mm/min]	10

2.4.2 液体塗布

2.2 節で作製した PAN フィルムにクレージングを行う際に、クレーズ発生の起点となるフィルムの表面に液体を塗布した。液体を塗布した状態でクレージングを行うことで、空気中でクレージングを行う場合よりも、PAN フィルム表面の界面自由エネルギーを下げる事ができる。本研究では、塗布する液体としてエチレングリコール (Ethylene glycol: EG) (ナカライテスク製) を使用した。クレージングの際の模式図を Fig.2.8 に示す。

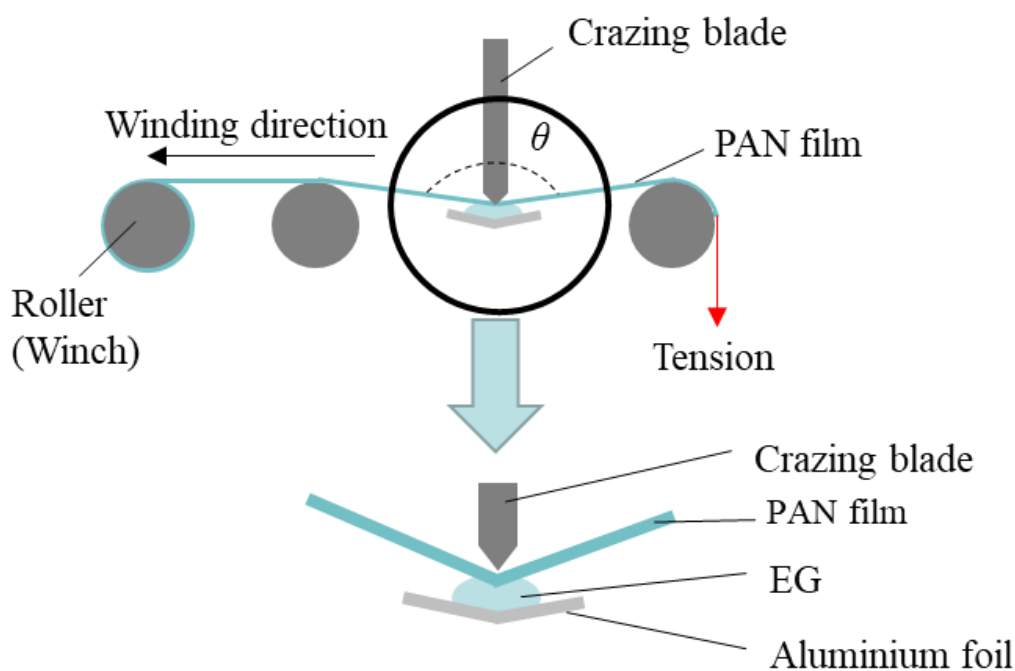


Fig.2.8 Schematic diagram of craze processing with applying EG.

Fig.2.8 に示すように、アルミホイルをフィルムに沿うように折り曲げ、その内側に EG をスポイトで垂らす。装置を作動させる際、フィルムに曲げが生じている部分の外周面に EG を押し当てる。その結果、フィルムと EG との間に表面張力が働き、フィルムに曲げが生じている部分の外周面に均一に EG を塗布することが出来る。また、クレージング開始直後、アルミホイルはフィルムと共にクレージング方向に移動してしまうが、すぐにアルミホイルがフィルムに接触するため、フィルムとアルミホイルの間の摩擦力により、アルミホイルの移動はそこで停止する (Fig.2.9 参照)。これにより、処理中にアルミホイルを手で支えることなく EG をフィルムに塗布できる。

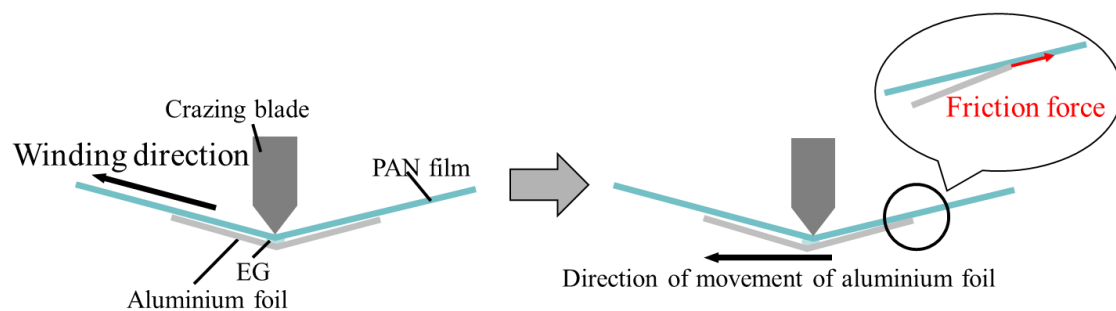


Fig.2.9 Schematic diagram of the stopping of movement of aluminum foil due to friction force with film.

Table 2.3 に、本手法によってクレージングを行った際のクレージング条件を示す。なお、PAN フィルム表面に EG を塗布した状態でクレージングを行う際、発生したクレーズの内部に EG が入り込み、界面が常に EG/PAN 界面となることで、単に PAN フィルムにクレージングを行う場合よりもフィルムが破断しやすくなる（詳細に関しては 3.1.2.2 を参照のこと）。そのため、本手法では、クレージング時にフィルムに与える応力を 19 MPa とした。

Table 2.3 Craze processing condition for EG-applied PAN film.

Processing condition	Set value
Processing stress [MPa]	19
Processing angle [°]	135
Processing rate [mm/min]	10

2.4.3 炭素微粒子複合

作製する PAN フィルム内に炭素微粒子を混合し、クレージングを行うことで、微粒子近傍に応力集中を誘起させ、PAN のクレーズ発生を促進した。フィルムの作製手順としては、2.2 節で溶液を作製する際に、粒子径 1 μm の炭素微粒子（日本カーボン製，ニカビーズ ICB-0120）を固体成分（炭素微粒子および PAN）全量に対し 0.5 vol% もしくは 0.1 vol% になるように加え、その後は PAN フィルム単体と同様の作製手順でフィルムを作製した。以後、このようにして作製したフィルムを炭素微粒子複合 PAN フィルムと表記する。作製した炭素微粒子複合 PAN フィルムに対するクレージング条件を Table 2.4 に示す。なお、このフィルムについては、フィルムに複合した炭素微粒子の近傍において応力集中が起こるため、同一応力で引っ張った場合には PAN フィルム単体よりもフィルムが破断しやすくなる。そのため、本手法においても、クレージング時にフィルムに与える応力を 19 MPa とした。

Table 2.4 Craze processing condition for carbon-particles-filled-PAN film.

Processing condition	Set value
Processing stress [MPa]	19
Processing angle [$^{\circ}$]	135
Processing rate [mm/min]	10

2.5 クレーズの緩和抑制（熱緩和抑制処理）

2.4.1 項でクレージングを行った PS/PAN フィルムから Fig.2.10 に示すように PS 層をテープ（日東電工製，No. 501F）を用いて剥がした後，クレーズが熱によって緩和（ひいては消失）してしまわないようにするための処理を行った（以後，この処理を熱緩和抑制処理と表記する）．その様子を Fig.2.11 に示す．

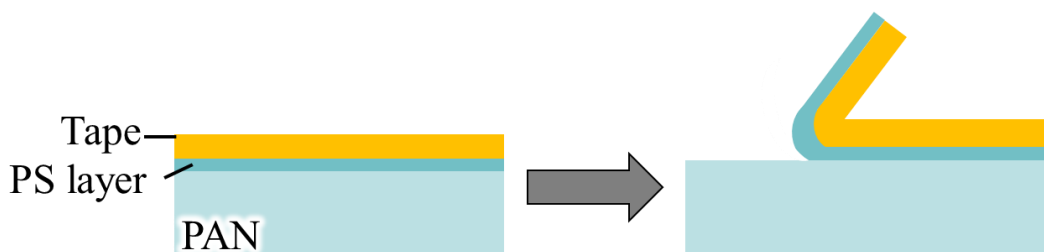


Fig.2.10 Schematic diagram of removing method for the coated layer (PS layer) from crazed PS/PAN film by pressure-sensitive-adhesive tape.

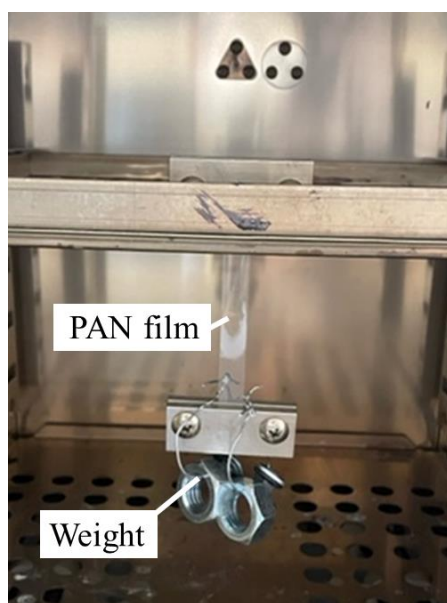


Fig.2.11 Film tensioning process for inhibiting thermal relaxation of craze.

具体的には，150°Cに設定したコンベクションオーブン（ヤマト科学製，DX 300）内に，Fig.2.11 に示すように，2.9 MPa 相当の錘を吊るした PAN フィルムを設置し，15 分間熱処理を行うことによりクレーズの熱緩和を抑制した．なお，熱緩和抑制処理時の応力値を 2.9 MPa に決定した理由については，付録 1 にその詳細を示す．クレーズは，その内部にナノメートルスケールの空孔（ボイド）を有しており，このボイドはラプラス圧の影響により自己収縮しようとしてい

る¹²⁾。そのため、環境温度を上昇させると、ボイド周辺の引張強度が低下していき、ボイドの自己収縮力がボイド周辺の引張強度を上回った時、ボイドは自己閉鎖する。この影響により、高分子種によらず、100°C以下の熱処理によってクレーズは緩和する。但し、ボイドの自己収縮力と同等もしくはそれ以上の応力を印加した状態で熱処理を行うことで、ボイドの自己収縮を抑制することができる（ボイドの自己収縮力以上の応力を印加した場合、ボイドは拡張してしまうため、ボイドの自己収縮力と同等の応力を印加することが望ましい）。今回の場合、PANのガラス転移温度は約125°Cであり¹³⁾、ガラス転移温度以上の温度域においてフィルムに張力を加えることで、その形状を永久形状としてフィルムに固定させている¹⁴⁾。このようにすることで、さらなる高温での熱処理を行っても、多孔構造は永久形状として固定されているため、自己収縮することはない。Fig.2.12に、クレージングフィルムに対して単に熱処理をした場合、Fig.2.13に熱緩和抑制処理を行った後に熱処理を行った場合の熱処理前後の写真を示す。なお、どちらも(a)が熱処理前、(b)が熱処理後である。

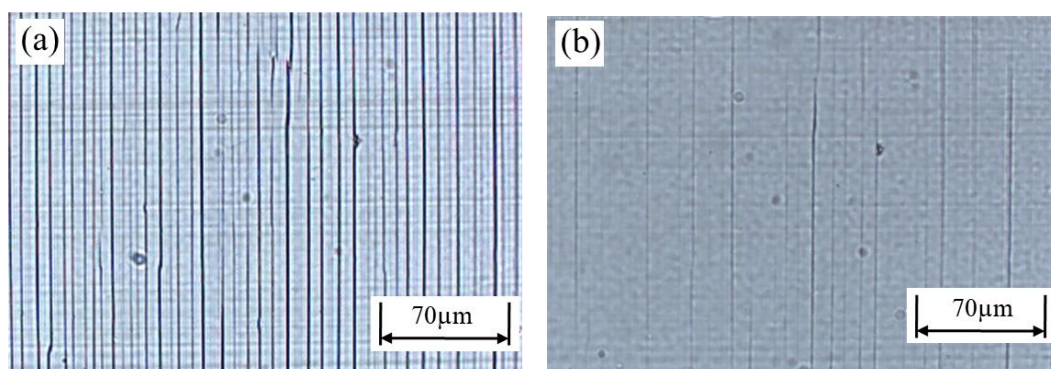


Fig.2.12 Optical micrographs of crazed PAN film without inhibition of thermal relaxation of crazes. (a) Before heat treatment, (b) After heat treatment.

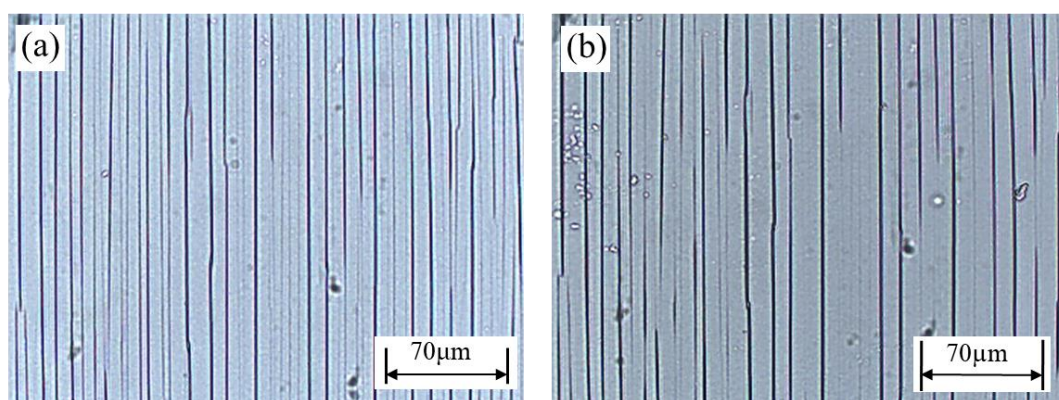


Fig.2.13 Optical micrographs of crazed PAN film with inhibition of thermal relaxation of crazes. (a) Before heat treatment, (b) After heat treatment.

見比べると、単にクレージングフィルムに対し熱処理を行った場合はクレーズが緩和しているのに対し、熱緩和抑制処理を行った後に熱処理を行った場合、クレーズは形状を維持していることがわかる。なお、この処理を行うことによりクレーズはその特徴（熱緩和）を失い、単なる多孔構造となる。よって、この処理以後、クレーズ層を“多孔層”と表記する。

2.6 耐炭化処理

熱緩和抑制処理を行った PAN フィルムに対し、耐炭化処理（不融化处理）を行った。耐炭化処理とは、PAN を炭素化する前工程のことであり、この処理を行うことにより、PAN はさらなる高温に晒されても溶融しないようになる。耐炭化処理では通常、試料を酸化雰囲気下（空气中）において 200~300°C で熱処理することにより、PAN のニトリル基を閉鎖反応させ環化構造を形成する。これにより試料を不融化させる。その際の PAN の構造の変化を、Fig.2.14 に示す。本研究では、炭素板で挟んだ PAN フィルムを電気炉（共栄電気炉製作所、YK-15B）内に静置し、空气中 300°C で 1 時間熱処理を行うことで耐炭化処理を行った。その際の様子を Fig.2.15 に示す。また、耐炭化処理では、シアン化水素（HCN）ガス、アンモニアガスなど、人体に有害なガスが発生するため、十分な換気をしながら実験を行った。

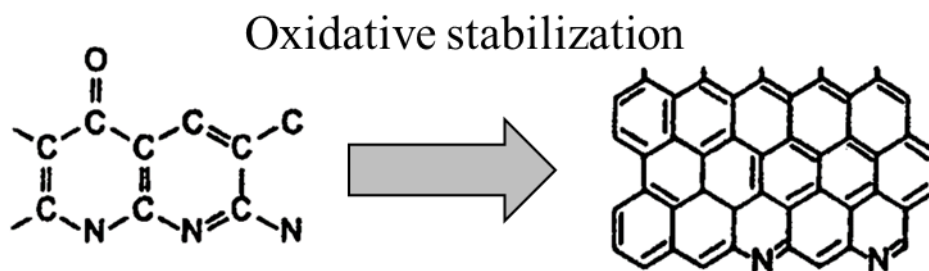


Fig.2.14 Oxidative stabilization of PAN.

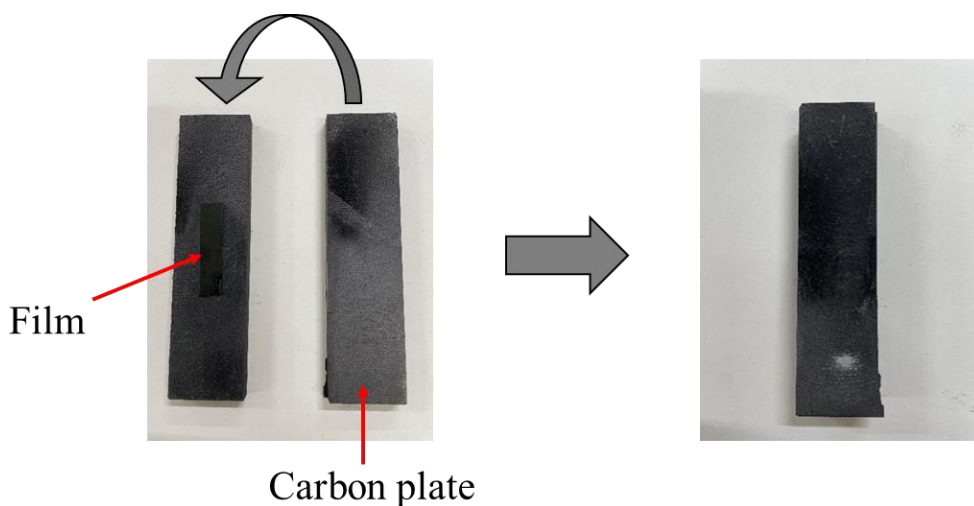


Fig.2.15 Image of sandwiching film between carbon plates.

2.7 炭素化処理

2.6節で耐炎化処理を行ったフィルムに対し、炭素化処理を行った。炭素化処理とは、耐炎化処理を行った PAN を不活性雰囲気下で、800~2000°C 程度で熱処理を行うことである。この処理では、300~400°Cの温度域において PAN 分子の切断および架橋反応が起き、400~900°Cの温度域においては熱分解により炭素構造が構築される¹⁵⁾。また、900°C以上においては、残存していた窒素原子が脱離し、炭素質構造が発達する¹⁵⁾。Fig.2.16 に、耐炎化した PAN を、炭素化する際の構造の変化を示す。

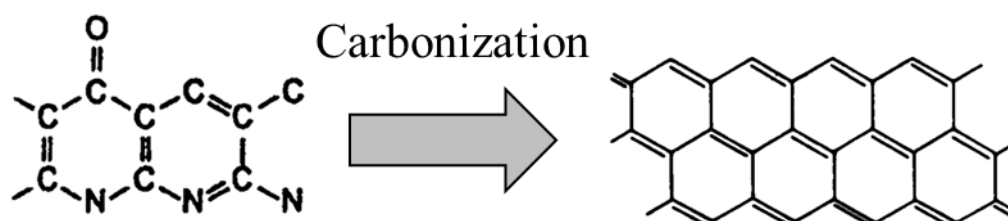
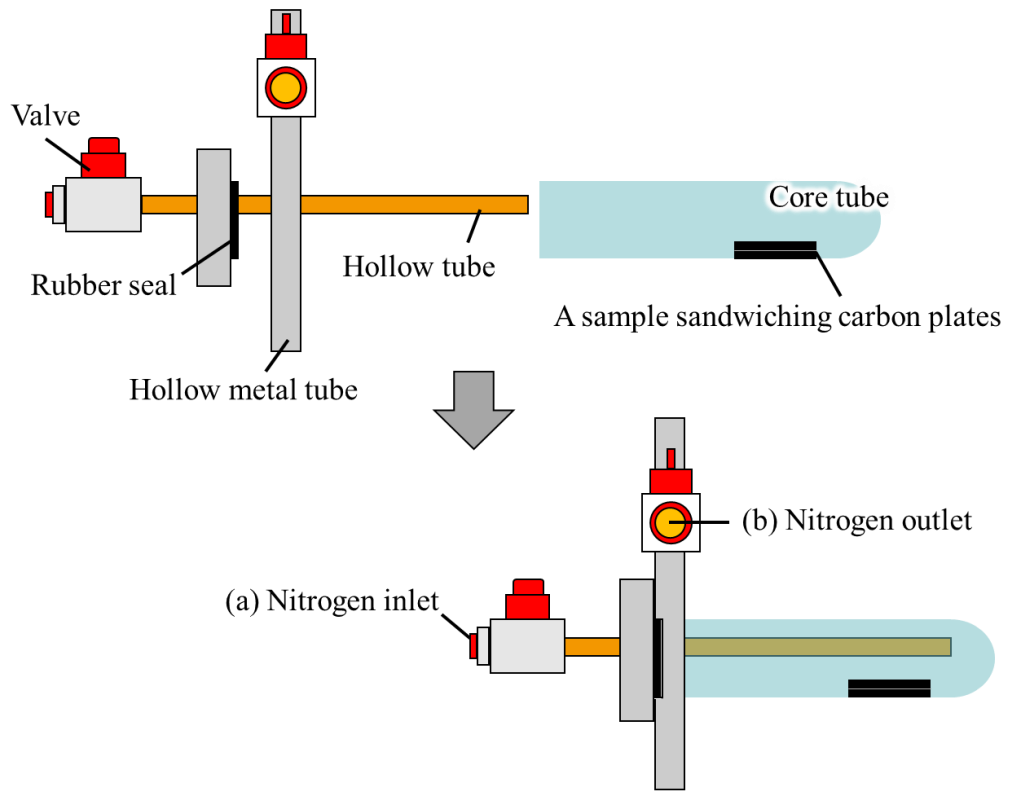


Fig.2.16 Carbonization of oxidative stabilized PAN.

本研究では、耐炎化処理と同様、耐炎化処理後のフィルムを炭素板で挟んだうえで、それを卓上型高温管状真空雰囲気炉（フルテック株式会社製、FT-01VAC-1650）内に静置し、昇温速度を 10 °C/min、熱処理温度を 1500°C、熱処理温度到達後の保持時間を 10 分として、炭素化処理を行った。また、熱処理は窒素ガス雰囲気下で行い、その際の窒素ガス供給圧力を 0.1 MPa とした。その際、炉心管全体に窒素が行き渡るように、窒素を供給する場所を Fig.2.17 の (a) とした。Fig.2.17 中の炉心管内に入れ込む棒（Fig.2.17 中の Hollow tube）は中空となっており、ここから窒素を供給することで、炉心管全体に窒素を行き渡らせることができる。また、供給された窒素は、中空となっている金属部分（Fig.2.17 中の）Hollow metal tube）を通り、最終的に Fig.2.17 中の (b) から大気中へ排出される。なお、炭素化処理中は常に窒素ガスを供給し続けた。また、炭素化の工程では、PAN 中の窒素原子や水素原子、酸素原子が、HCN ガスやアンモニアガスなどとなって放出されるため、耐炎化処理同様、十分換気をして実験を行った。

(1) Side view



(2) Front view

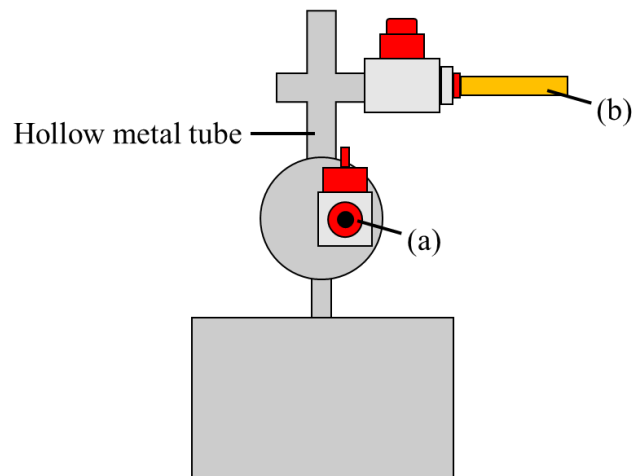


Fig.2.17 Schematic diagram of the position of nitrogen inlet and outlet on carbonization ((a) and (b) are connected internally.).

2.8 クレーズの形態評価

本研究では、単にクレージングを行った PAN フィルム、各クレーズ発生促進法 (2.4 節参照) によりクレーズを複合した PAN フィルム、炭素化処理後のフィルムおよび、炭素化処理の前処理 (熱緩和抑制処理, 耐炎化処理) を行ったフィルムについて、クレーズの形態を評価した. Fig.2.18 にその測定箇所を示す. Fig.2.18 に示すように、測定箇所は、クレーズ領域の長さをクレーズ幅 (Fig.2.18 (a) 中の Width)、あるクレーズの中心から次のクレーズの中心までの長さをクレーズ周期 (Fig.2.18 (b) 中の Period)、フィルムの厚さ方向へ成長したクレーズ (Fig.18 (c) 中の Depth) の、膜厚に対する割合をクレーズ深さとした. また、クレーズ形態は、光学顕微鏡 (Nikon 製 MEASURESCOPE, MM-22) および走査型電子顕微鏡 (HITACHI 製, PC-SEM,S4300) の画像を用いて測定を行った. なお、光学顕微鏡での観察は、観察対象物の色情報が欲しい場合に適しており、分解能は低いながらも容易に拡大像が観察できるため、可視光の波長より大きい物体を観察するのに適している. 一方、SEM は光学顕微鏡に比べ、高倍率、高分解能で対象物を観察することができ、観察物の表面形状を把握したい場合に適している. そのため、高倍率での観察が必要なクレーズ幅については SEM の画像を用いて観察を行い、クレーズ周期およびクレーズ深さについては光学顕微鏡の画像を用いて測定を行った. その際、クレーズ深さの測定では、フィルムの表面から反対面に向かって剃刀替刃 (フェザー安全剃刀製, FAS-10) を垂直に押し込むようにしてフィルムを切断し、その断面を観察した. 但し、耐炎化処理後のフィルムおよび炭素化処理後のフィルムについては、フィルムを刃で切断した際に、切断部が粉碎されてしまい、上手く断面を観察することができなかった. また、炭素微粒子複合 PAN フィルムでは、微粒子の影響により、断面が荒れてしまい、こちらについてもうまく観察することができなかった. そのため、本研究においてクレーズ深さを測定したフィルムは、単にクレージングを行った PAN フィルム、PS/PAN フィルム (PS 除去済み)、EG を塗布した状態でクレージングを行った PAN フィルム、熱緩和抑制処理後の PAN フィルムの 4 つである. また、作製した耐炎化フィルムおよび炭素化フィルムは黒色であり、光を透過しないため、クレーズ周期については、全てのフィルムにおいて、光学顕微鏡の反射光を使用し測定を行った.

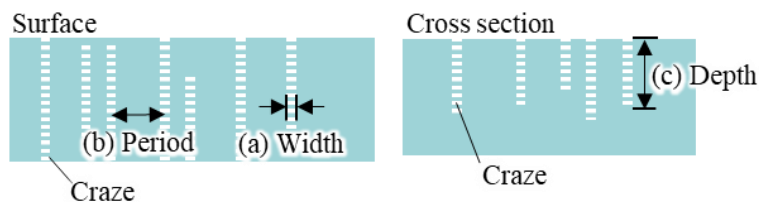


Fig.2.18 Schematic diagram of craze morphology for periodic-crazed film.

クレーズ幅の測定に使用した SEM は、加速電圧の印加によって電子銃から放出された電子線を、電子レンズを通して収束させ、対物レンズによって試料上に焦点を結ばせ、偏向コイルによって細かく絞った電子線を左右に振動させながら上下に走査させ、試料に照射させる。試料表面からその形態や状態を反映した二次電子が放出される。この二次電子を検出器でとらえ、CRT に拡大像を形成させている。SEM では、電子線を利用するために、通常薄い金が蒸着される。本実験で使用する PAN フィルムは導電性がないため、オスmiumコーター（メイワフォーシス製、NE01044）を使用して真空下でオスmiumを薄く蒸着し、観察を行った。SEM の観察条件は、加速電圧 5kV、エミッション電流 10 μ A、ワーキングディスタンス (W.D) 約 15 mm である。

2.9 フィルムの収縮率測定

本研究では、単にクレージングを行った PAN フィルムおよび各クレーズ発生促進法（2.4 節参照）によりクレーズを複合した PAN フィルムに対し、熱処理後のフィルムの収縮率を評価した。また、炭素化処理後のフィルムおよび、炭素化処理の前処理（熱緩和抑制処理、耐炎化処理）を行ったフィルムについても、フィルムの収縮率を測定した。Fig.2.19 にフィルムの測定箇所を示した模式図を示す。収縮率は、フィルムの長さ方向（Fig.2.19 (1) 中の Longitudinal direction）、フィルムの幅方向（Fig.2.19 (2) 中の Width direction）の二箇所において評価し、測定にはデジマチックキャリパ（ミットヨ製，CD-15AX）を用いた。

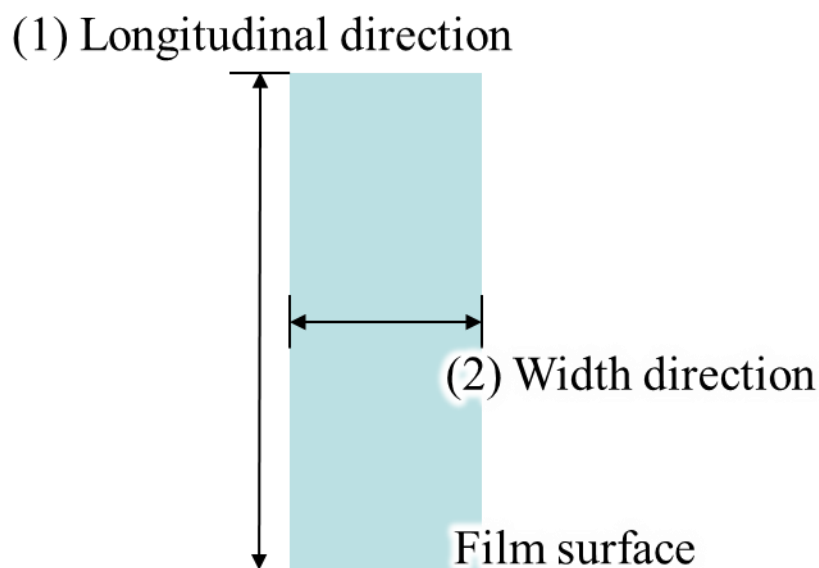


Fig.2.19 Schematic diagram of measurement points on PAN film before and after heat treatment for shrinkage measurement.

2.10 力学特性

本研究では、作製した炭素膜の力学特性を調べるため、テンシロン万能試験機（エー・アンド・デイ製，RTG-1310）により 3 点曲げ試験を行い，データ処理システム（エー・アンド・デイ製，TACT）を用いて荷重と変位を記録した。また，記録した値をもとに曲げ応力，曲げひずみおよび曲げ弾性率を算出した。なお，試験片形状は短冊形試験片であり，寸法は長さ $l=30$ mm，幅 $b=7.0\sim 7.5$ mm，厚さ $t=0.030$ mm 前後とした。試験条件は，支点間距離 $L=24$ mm，試験速度 $v=0.5$ mm/min とし，試験については，50N ロードセル（エー・アンド・デイ製，J-JFM-50N）および当研究室自作の曲げ試験治具（圧子の半径 $R_1=5$ mm，支持台の半径 $R_2=5$ mm）を用いて行った。試験の様子を Fig.2.20 に示す。



Fig.2.20 Image of three-point bending test.

また，曲げ応力および曲げひずみはそれぞれ，次式(2-1)，(2-2)より算出した。

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \dots (2-1)$$

$$\varepsilon = \frac{6sh}{L^2} \quad \dots (2-2)$$

ここで， σ を曲げ応力， F を荷重， b を試験片の幅， h を試験片の厚さ， ε を曲げひずみ， s をたわみとした。

なお，試験に使用したロードセルの定格荷重が 50N（本研究室の所有するロードセルの中では定格荷重最小）であったため，本試験において得られた曲げ応力-曲げひずみ曲線では応力値の変動が激しかった。このことから，本来であれば，応力-ひずみ曲線のグラフ原点付近における初期勾配から曲げ弾性率を

算出するが，本研究においては得られた応力—ひずみ曲線を線形近似し，近似した直線の傾きを曲げ弾性率とした．

第三章 結果および考察

3.1 ポリアクリロニトリルフィルムへの周期クレーズの複合

3.1.1 単に PAN にクレージングを行った場合のクレーズの形態評価

まず初めに, PAN の Stress-Strain 曲線を Fig.3.1 に示し, Table 3.1 に PAN のヤング率, 引張強度, 破断ひずみの測定値の平均値, 標準偏差を示す¹⁶⁾. なお, 表中の E はヤング率, σ_u は引張強度, ε_b は破断ひずみを各々示している.

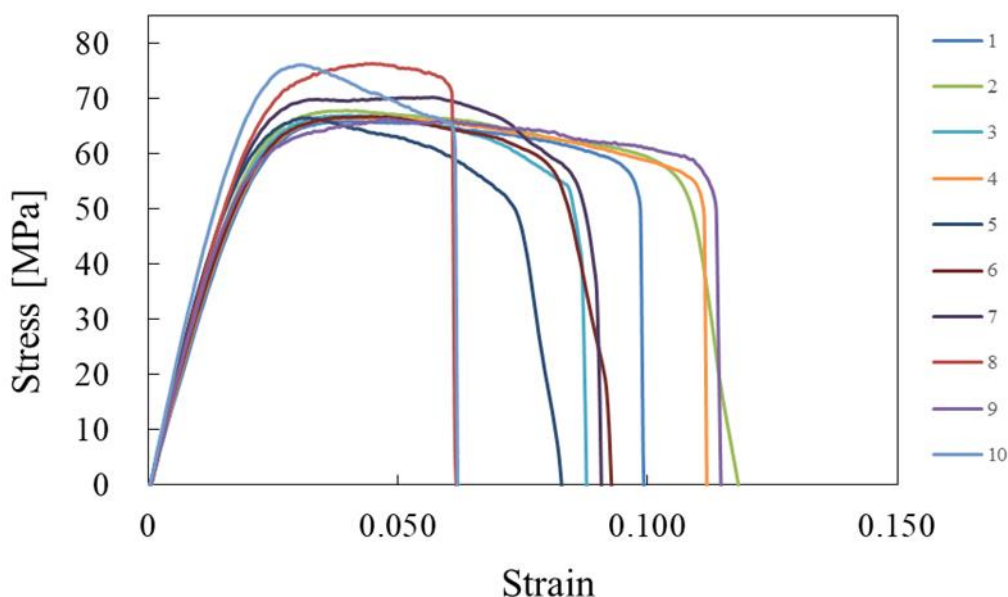


Fig.3.1 Stress-strain curves of PAN films¹⁶⁾. Numbers of legend are specimen number.

Table 3.1 Young modulus, tensile strength and breaking strain of PAN film¹⁶⁾.

E [GPa]	σ_u [MPa]	ε_b
3.2 ± 0.2	68.6 ± 3.9	0.090 ± 0.018

Wu によると, クレーズ発生応力 σ_c (クレーズ発生の閾値となる応力) は絡み合い密度の 0.5 乗に比例し, 以下の関係式(3-1)が得られている⁶⁾.

$$\log_{10} \sigma_c \cong \log_{10} \nu_e^{0.5} + 1.83 \pm 0.03 \quad \dots (3-1)$$

(3-1)式に, $\nu_e=0.372$ を代入し PAN のクレーズ発生応力を求めると, $\sigma_c=41.2$ MPa となった. ここで, Table 3.1 より PAN の引張強度は $\sigma_u=68.6$ MPa であるため, クレーズ発生応力は引張強度の 60.1%ではあるが, 1.1 節でも示したように, 絡み合い密度および分子鎖の剛直性から考えると, PAN は常温においてはせん断

降伏を起こしやすい材料であり、クレーズは発生しにくい。

ここで、2.2 節で作製した PAN フィルムに対し、Table 2.1 に示す条件で実際にクレージングを行った際のフィルム表面の光学顕微鏡写真を Fig.3.2 に示す。

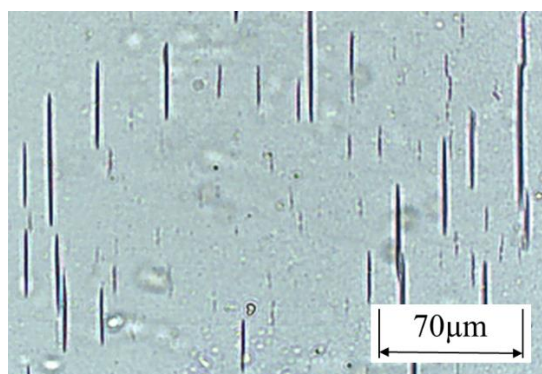


Fig.3.2 Optical micrograph of crazed PAN film.

図の上下方向に不規則に発生した黒く見えるものがクレーズと思わしき構造である。Fig.3.2 の左右方向がクレージング時の移動方向であるため、黒く見えるものは刃先の摩擦によって生じた引っかき傷でない事がわかる。また、仮にこれが、刃のスティックスリップ現象（以下、SS 現象と呼ぶ）による傷であれば、傷は刃が接触した側と同じ側の面に発生するはずである。しかし、この黒い傷のようなものは、刃の接触面と反対側の面に発生していたため、SS 現象による傷でもないと分かる。この不規則に発生したものがクレーズであるかを確認するために、Fig.3.2 のフィルムに対し、空气中 100°Cで 3 時間熱処理を行った。ここで、PAN のガラス転移温度は 125°Cであるため¹³⁾、100°Cでは、ガラス転移温度以上で起こるミクロブラウン運動に起因する構造の変化の心配はない。Fig.3.3 (a) が熱処理前、Fig.3.3 (b) が熱処理後である。

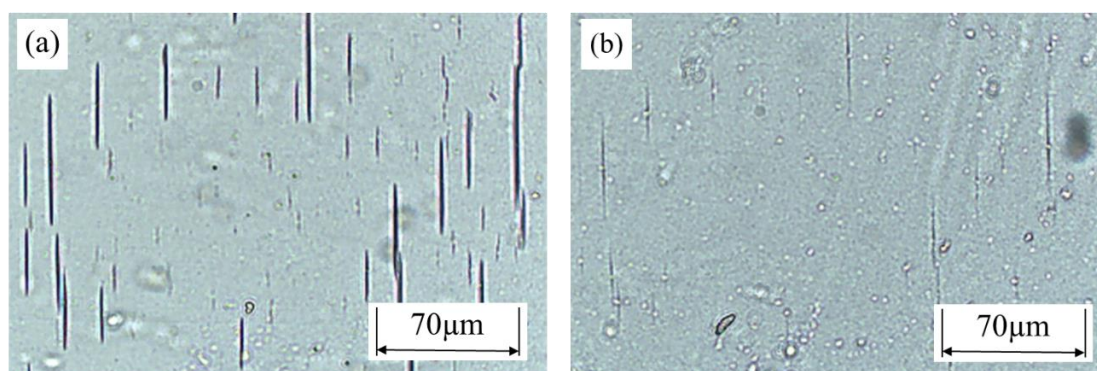


Fig.3.3 Optical micrographs of crazed PAN film. (a) Before heat treatment, (b) After heat treatment (100°C,3h).

Fig.3.3 の (a) と (b) を見比べると、クレーズと思わしき黒い線が薄くなっている。ここで、熱処理後におけるフィルムの収縮率の、平均値および標準偏差を Table 3.2 に示す。なお、表の値は熱処理前のフィルムの寸法を 100%とした場合の値を示し、測定数は $n=3$ である。また、熱処理をした際に、フィルムが成形時の残留ひずみの解放によって収縮した可能性を考え、Table 3.3 に、クレージングを行っていない PAN フィルムに対し、空气中 100°C で 3 時間熱処理を行った際の、熱処理後におけるフィルムの収縮率の、平均値および標準偏差を示す。なお、測定数は $n=3$ である。

Table 3.2 Heat shrinkage of crazed PAN film after heat treatment.

Timing of measurement	Shrinkage of crazed PAN film	
	Longitudinal direction [%]	Width direction [%]
Before heat treatment	100.00 ± 0.00	100.00 ± 0.00
After heat treatment	95.55 ± 0.29	96.15 ± 0.14

Table 3.3 Heat shrinkage of PAN film after heat treatment.

Timing of measurement	Shrinkage of PAN film	
	Longitudinal direction [%]	Width direction [%]
Before heat treatment	100.00 ± 0.00	100.00 ± 0.00
After heat treatment	97.26 ± 0.12	95.76 ± 3.37

まず、フィルムの長さ方向とは、クレーズの幅方向と同様の方向を示し、フィルムの幅方向は、クレーズの長さ方向と同様の方向を示す。ここで、Table 3.3 より、クレージングを行っていないフィルムに対し熱処理を行った場合には、フィルムの長さおよび幅の両方向において収縮が生じていることより、これは残留ひずみの解放に起因する収縮であると考えられる。また、Table 3.2 および Table 3.3 より、フィルムの幅方向への収縮率は、その標準偏差を考慮すると、クレージングを行っていない PAN フィルムとクレージングを行った PAN フィルムでほぼ同等の値である。これより、クレージングを行った PAN フィルムに対し熱処理を行った場合に、フィルムの幅方向にて生じた収縮は、クレージングを行っていない PAN フィルムと同じく、残留ひずみの解放に起因する収縮であると言える。一方、Table 3.2 および Table 3.3 より、フィルムの長さ方向への収縮率は、クレージングを行った PAN フィルムの方が、クレージングを行っていない PAN フィルムよりも約 2%大きい。ここで、クレーズ内のフィブリルは、クレージングによってバルク部分から引き出された分子鎖の束であり、Fig.3.4 に示すようにクレージング方向（フィルムの長さ方向）と同方向に配向する。つまり、クレージングを行った PAN フィルムに対し熱処理を行った場合に、フ

フィルムの長さ方向（フィブリルの軸方向）にて生じた収縮は、残留ひずみの解放とクレーズの熱緩和（ボイドの自己収縮に起因）の両者に起因する収縮であると考えられ、このことはクレージングによりフィルム中に不規則に発生した構造が、クレーズであるという一つの証拠である。但し、作製した PAN フィルムは、発生したクレーズの数が少なく、さらには周期性も低い。つまり、本研究での目的である”周期的に多孔層を有する炭素膜の創生”を達成するためには、クレーズの発生数および周期性を向上させた PAN フィルムを作製することが必要である。そこで、次項からは、2.4 節で示したクレーズ発生促進方法により PAN フィルムに発生させたクレーズについて、その複合形態を評価していく。

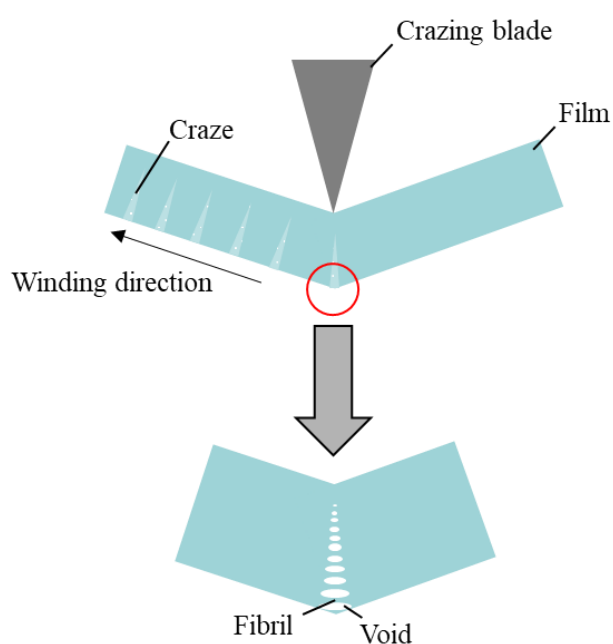


Fig.3.4 Schematic diagram of fibril growth direction during crazing.

3.1.2 各種クレーズ発生促進方法によるクレーズの形態評価

3.1.2.1 表面コーティング

2.4.1 項で作製した PS/PAN フィルムに対し、Table 2.2 に示す条件でクレージングを行った際の PAN フィルム表面の光学顕微鏡写真を Fig.3.5 (a) に示し（コート層である PS は除去済みである）、このフィルムに対し空气中 100°C で 3 時間熱処理を行った後のフィルムの光学顕微鏡写真を Fig.3.5 (b) に示す。また、比較のために、PAN フィルムに対し単にクレージングを行った場合の PAN フィルム表面の光学顕微鏡写真（3.1.1 項の Fig.3.2）を Fig.3.5 (c) として再掲する。

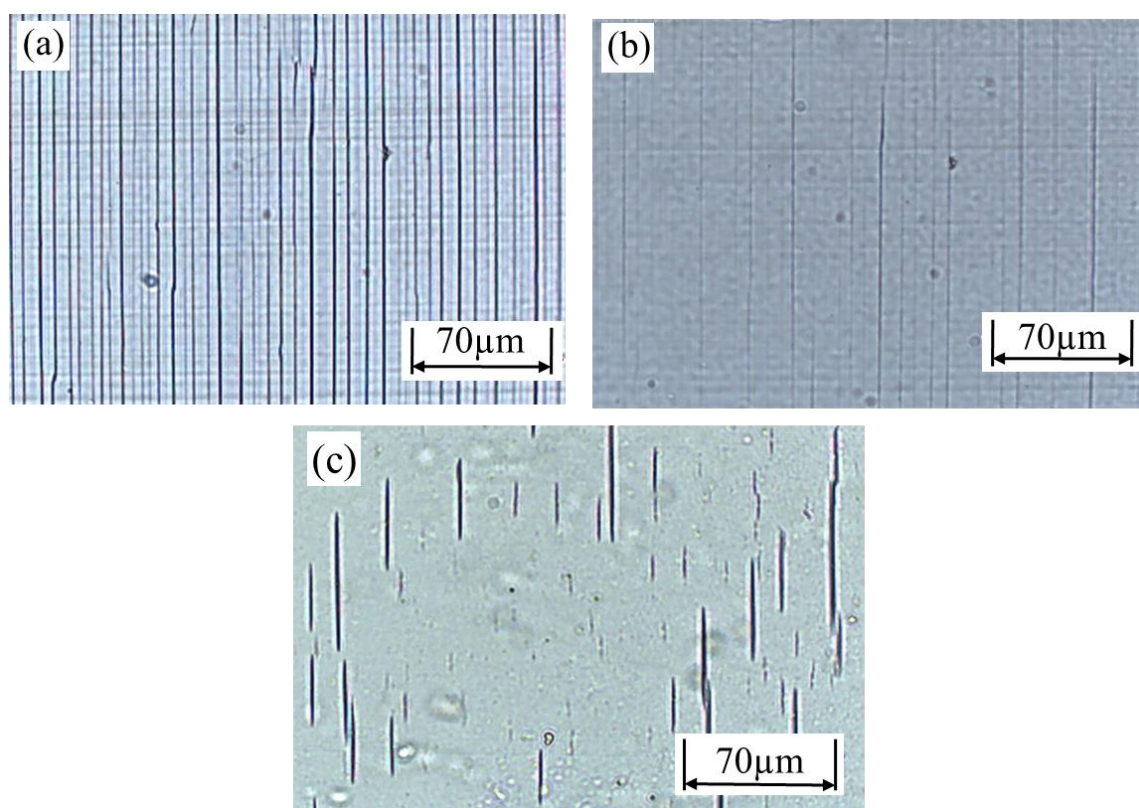


Fig.3.5 Optical micrographs of crazed PAN films. (a) Crazed PAN film obtained by removing the PS layer from crazed PS/PAN film, (b) Crazed PAN film after heat treatment (100°C, 3h) for (a), (c) Simply crazed PAN film.

Fig.3.5 (a), (b)より、熱処理の前後で構造が緩和している。ここで、熱処理後におけるフィルムの収縮率の、平均値および標準偏差を Table 3.4 に示す。なお、表の値は熱処理前のフィルムの寸法を 100%とした場合の値を示し、測定数は $n=3$ である。

Table 3.4 Heat shrinkage of crazed PS/PAN film (after PS removal).

Timing of measurement	Shrinkage of crazed PAN film	
	Longitudinal direction [%]	Width direction [%]
Before heat treatment	100.00±0.00	100.00±0.00
After heat treatment	95.26±0.23	96.98±0.77

Table 3.3 および Table 3.4 より、フィルムの幅方向への収縮率は、その標準偏差を考慮すると、クレージングを行っていない PAN フィルムと PS をコーティングしクレージングを行った PAN フィルムでほぼ同等の値である。つまり、3.1.1 項と同様に、フィルムの幅方向への収縮率は、残留ひずみの解放に起因する収縮であると考えられる。一方、フィルムの長さ方向への収縮率は、Table 3.3 および Table 3.4 より、PS をコーティングしクレージングを行った PAN フィルムの方が、クレージングを行っていない PAN フィルムよりも約 2%大きい。つまり、こちらも 3.1.1 項同様、フィルムの長さ方向（フィブリルの軸方向）にて生じた収縮は、残留ひずみの解放とクレーズの熱緩和（ボイドの自己収縮に起因）の両者に起因する収縮であると考えられ、このことはクレージングによりフィルム中に発生した黒い線状のものが、クレーズであるという一つの証拠である。Table 3.5 に、単に PAN フィルムに対しクレージングを行った場合と、PS/PAN フィルムに対しクレージングした場合のクレーズ複合形態（クレーズ周期、クレーズ幅およびクレーズ深さ）の結果を示す。なお、測定数は全て $n=30$ である。

Table 3.5 Comparison of craze morphology between crazed PAN film and crazed PS/PAN film (after PS removal).

Sample	Craze period	Craze width	Craze depth
	[μm]	[nm]	[%]
Crazed PAN film	24.0±16.3	578.7±282.6	47.7±12.7
Crazed PS/PAN film (after PS removal)	7.7± 2.8	131.3± 99.0	47.1± 9.2

Fig.3.5 (a), (c)より、PAN フィルム表面に PS をコーティングしクレージングを行ったことで、単に PAN フィルムにクレージングを行った場合よりも、クレーズ発生数は増加した。また、Table 3.5 より、PS をコーティングしクレージングを行ったフィルムは、単に PAN フィルムにクレージングを行った場合よりも、クレーズ周期の標準偏差が小さいことから、クレーズの周期性が向上したことがわかる。まず、Fig.3.6 に PS の Stress-Strain 曲線を示し、Table 3.6 に PS のヤング率、引張強度、破断ひずみの測定値の平均値、標準偏差を示す¹⁷⁾。

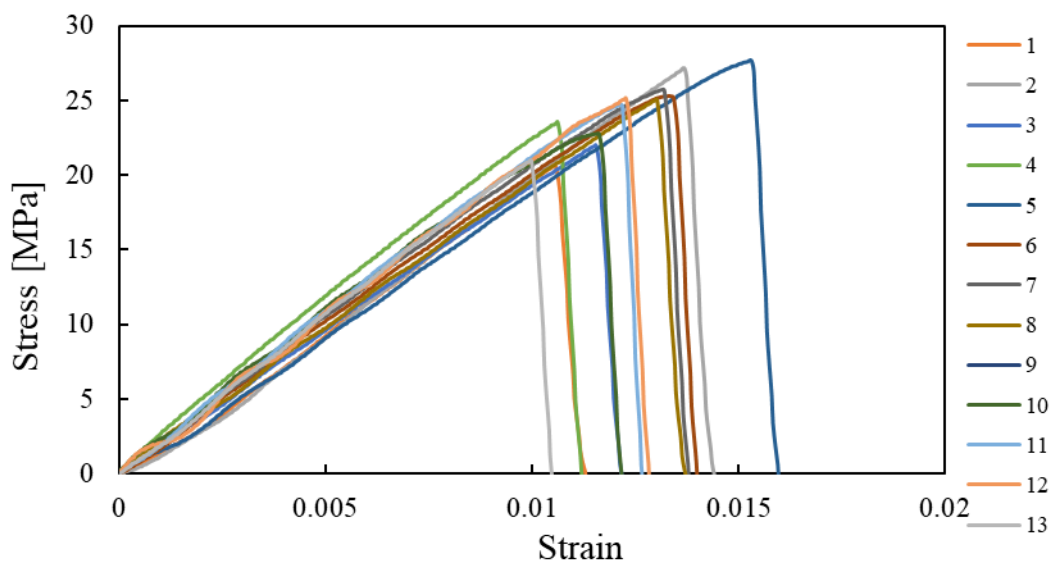


Fig.3.6 Stress-strain curves of PS films ¹⁷⁾. Numbers of legend are specimen number.

Table 3.6 Young modulus, tensile strength and breaking strain of PS film ¹⁷⁾.

E [GPa]	σ_u [MPa]	ϵ_b
2.07 ± 0.08	24.4 ± 2.2	0.013 ± 0.002

また、PS の v_e および C_∞ は、それぞれ $v_e = 0.056$ mmol/cc, $C_\infty = 10.8$ であり ⁸⁾, $\sigma_c = 16.0$ MPa であることから、PS は PAN ($\sigma_c = 41.2$ MPa) よりもクレーズが発生しやすいことがわかる。したがって、クレーズ発生 の 起 点 と なる フィルム 表 面 が PS である PS/PAN フィルムは、PAN と PS のクレーズ変形の起こりやすさの違いから、単なる PAN フィルムよりもクレーズが発生しやすくなったのだと考えられる。また、PS から発生したクレーズが PAN まで進行する原因については、空気/PAN 界面および PS/PAN 界面との界面自由エネルギーの差から推測する。界面自由エネルギーとは、いわば新たな界面を作り出すために必要なエネルギーであるため、界面自由エネルギーが低いほど、クレーズは発生しやすいと考えられる。まず、空気/PAN 界面の界面自由エネルギーは、 $\gamma_{air/PAN} = 44$ mJ/m² である ¹⁸⁾。また、PS/PAN 界面の界面自由エネルギーは、2 相の表面自由エネルギーから下記の式 (Berthelot 則) を用いて求めることができる ¹⁹⁾。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1\gamma_2)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (3-2)$$

γ_1 は相 1 の表面自由エネルギー [mJ/m²], γ_2 が相 2 の表面自由エネルギー [mJ/m²], γ_{12} は界面自由エネルギー [mJ/m²] である。ここで、PAN と PS の表面自由エネルギーはそれぞれ、 $\gamma_{PAN} = 44$ mJ/m², $\gamma_{PS} = 33$ mJ/m² であり ¹⁸⁾, これらの値を代入す

ると、 $\gamma_{12}=0.79 \text{ mJ/m}^2$ である。先ほど示した、空気/PAN 界面の界面自由エネルギーと比較すると、PS/PAN 界面の界面自由エネルギーの方が低いため、PS に発生したクレーズが PAN にも進行したのではないかと考えられる。但し、式(3-2)は固体/液体間の界面自由エネルギーを求める際に用いられる式であるため、固体間の界面自由エネルギーに適応可能か否かは議論の余地がある。また、PS をコーティングしクレーズングを行ったフィルムの周期性が向上した原因は、Fig.3.5 (a), (c)より、PS をコーティングしクレーズングを行ったことで、フィルムの幅方向に対するクレーズの成長が向上したことであると考えられる。ここで、PS をコーティングしクレーズングを行ったことで、フィルムの幅方向へのクレーズの成長が向上した原因については、PS と PAN の結晶構造の点から考える。まず、PS/PAN フィルムのクレーズ周期の値は、クレーズ発生面である PS から発生したクレーズが PAN へと進行しているため、PS に発生させたクレーズの周期と同等であると言える。ここで、2.1 節でも示したように、PS は非晶性高分子であり、PAN は特定の条件下で加熱する場合に融点を持つ半結晶性高分子である²⁰⁾。そのため、PS は PAN に比べ、結晶によるクレーズ発生や成長に対する阻害が少ないため、クレーズング方向と垂直方向（フィルムの幅方向）に、鋭く直線的なクレーズが複合されたのだと考えられる。これに対し PAN は、結晶の影響により、フィルムの幅方向へのクレーズの成長が抑制されたことで、クレーズ周期の標準偏差の値が大きくなったのだと考えられる。

また、先行研究では、高分子フィルム表面に異種の高分子材料をコーティングし、クレーズングを行った結果、コーティングフィルムのクレーズ深さについては、膜厚の 90%以上を占めている高分子材料のクレーズ深さと同等の値となることが記されている¹⁾。2.4.1 項でも示したように、本研究における PS/PAN フィルムは、コート厚率が 2~4%程であるため、PS/PAN フィルムのクレーズ深さは、単にクレーズングを行った PAN フィルムのクレーズ深さの値と同等となると考えられる。これを踏まえ、Table 3.5 より、クレーズ深さについての値は、単にクレーズングを行った PAN フィルムと、PS/PAN フィルム（PS 除去済み）とで、標準偏差を考慮すると、ほぼ同等の値であることがわかる。このことから、PS をコーティングしクレーズングを行った場合であっても、母材内部へのクレーズの進行は促進されないことがわかった。

3.1.2.2 液体塗布

2.2 節で作製した PAN フィルムに対し，2.4.2 項で示した方法およびクレージング条件でクレージングを行った際の PAN フィルム表面の光学顕微鏡写真を Fig.3.7 (a) に示す．なお，比較のため，PAN フィルムに対し単にクレージングを行った場合の PAN フィルム表面の光学顕微鏡写真（3.1.1 項の Fig.3.2）を Fig.3.7 (b) として再掲する．また，Table 3.7 に，単にクレージングを行った PAN フィルム，EG を塗布した状態でクレージングを行った PAN フィルム，クレージングを行った PS/PAN フィルム（コート層である PS は除去済みである）の，クレーズ複合形態（クレーズ周期，クレーズ幅およびクレーズ深さ）の結果を示す．なお，測定数は全て $n=30$ である．

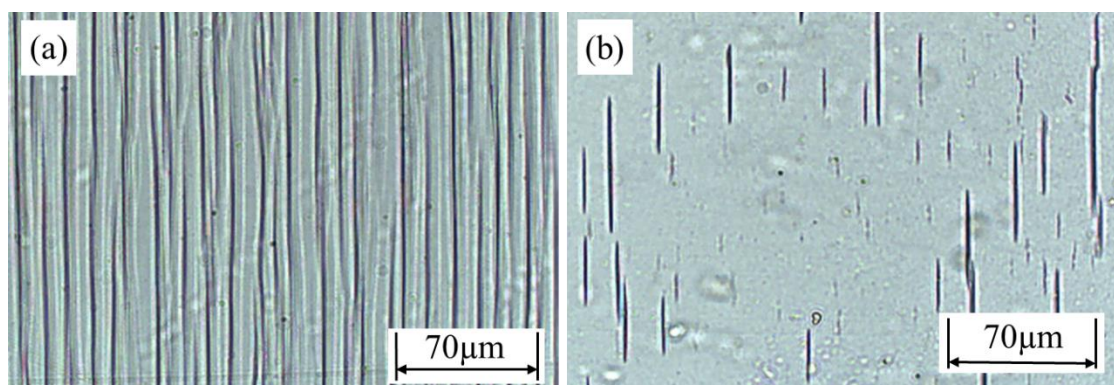


Fig.3.7 Optical micrographs of crazed PAN film. (a) Crazed EG-applied PAN film (after EG removal), (b) Simply crazed PAN film.

Table 3.7 Comparison of craze morphology between crazed PAN film, crazed EG-applied PAN film (after EG removal) and crazed PS/PAN film (after PS removal).

Sample	Craze period [μm]	Craze width [nm]	Craze depth [%]
Crazed PAN film	24.0 ± 16.3	578.7 ± 282.6	47.7 ± 12.7
Crazed EG-applied PAN film (after EG removal)	11.6 ± 4.6	115.3 ± 36.7	53.5 ± 12.4
Crazed PS/PAN film (after PS removal)	7.7 ± 2.8	131.3 ± 99.0	47.1 ± 9.2

まず，Fig.3.7 および Table 3.7 より，PAN フィルム表面に EG を塗布した状態でクレージングを行ったことで，単に PAN にクレージングを行った場合よりも，クレーズ発生数が増加し，周期性も向上させることに成功した．この理由についても，3.1.2.1 同様，空気/PAN 界面および EG/PAN 界面の界面自由エネルギーの差から推測する．まず，空気/PAN 界面の界面自由エネルギーは，3.1.2.1 同様

$\gamma_{\text{air/PAN}}=44 \text{ mJ/m}^2$ である¹⁸⁾。また、PANの表面自由エネルギーおよびEGの表面自由エネルギーはそれぞれ $\gamma_{\text{PAN}}=44 \text{ mJ/m}^2$ 、 $\gamma_{\text{EG}}=47.7 \text{ mJ/m}^2$ であり¹⁸⁾、これらの値を式(3-2)に代入すると、 $\gamma_{\text{SL}}=0.075 \text{ mJ/m}^2$ となる。先ほど示した、空気/PAN界面の界面自由エネルギーと比較すると、EG/PAN界面の界面自由エネルギーの方が低いため、単にPANフィルムにクレージングを行った場合よりも多くのクレーズが発生したのではないかと考えられる。また、PS/PAN界面の界面自由エネルギーは、3.1.2.1より $\gamma_{12}=0.79 \text{ mJ/m}^2$ 、EG/PAN界面の界面自由エネルギーは $\gamma_{\text{SL}}=0.075 \text{ mJ/m}^2$ であり、界面自由エネルギーの値のみを考えた場合、より界面自由エネルギーの値が小さいEG/PAN界面からの方が、クレーズが発生しやすいと考えられる。ここで、PS/PAN界面およびEG/PAN界面の、クレーズ発生のしやすさを比較するために、クレーズ割合を考える。クレーズ割合とは、クレージングフィルム表面に占めるクレーズ領域の割合であり、クレーズ周期およびクレーズ幅の値を用いて下記の式より求められる。

$$\text{Craze ratio} = \frac{\text{Craze width}}{\text{Craze period}} \quad \cdot \cdot \cdot (3-3)$$

(3-3)式より、PS/PAN界面およびEG/PAN界面におけるクレーズ割合の値を求めると、それぞれPS/PAN : 1.71%、EG/PAN : 0.99%であり、界面自由エネルギーの値が大きいPS/PAN界面の方が、クレーズ領域の割合が大きいことがわかる。この原因の一つとして、クレージング時の応力値の違いが考えられる。EGを塗布した状態でクレージングを行う場合、クレーズ発生後、EGがクレーズ内に入り込み、その界面が常にEG/PAN界面となることで、フィルムが破断しやすくなる。そのため、PS/PANフィルムにクレージングを行う際の応力値である29 MPaでは、クレージングを行うことが出来なかった。そこで、クレージング条件を統一した状態で、PS/PAN界面およびEG/PAN界面のクレーズ発生のしやすさを比較するために、PS/PANフィルムに対し、処理応力19 MPaでクレージングを行った（処理速度および処理角度は液体塗布と同様の条件である）。その結果、19 MPaでクレージングを行ったPS/PANフィルムのクレーズ割合の値は0.90%となり、EG/PAN界面よりも、クレーズ割合が小さくなった。このことから、EGを塗布した状態でクレージングを行ったフィルムと、PSをコーティングしクレージングを行ったフィルムのクレーズ発生のしやすさは、同様のクレージング条件でクレージングを行った場合、より界面自由エネルギーの値が低いEG/PAN界面の方が、クレーズが発生しやすいことがわかった。

また、クレーズ深さについては、EGを塗布した状態でクレージングを行ったフィルムの値が、最も大きくなっている。これは、先述したように、EGは

液体であるため、クレーズが発生すると、EGがクレーズの内部に入り込み、クレーズ発生面は常にEG/PAN界面となる。そのため、他のフィルムと比較した際に、最も膜厚方向へのクレーズの成長が著しかったと考えられる。

3.1.2.3 炭素微粒子複合

2.4.3 項で示した方法により作製した炭素微粒子混合 PAN フィルムに対し、Table 2.4 に示す条件でクレージングを行った後のフィルムの光学顕微鏡写真を Fig.3.8 示す。なお、Fig.3.8 (a) が炭素微粒子 0.1 vol%であり、Fig.3.8 (b) が 0.5 vol%である。また、Table 3.8に、体積分率 0.1%もしくは0.5%で作製した炭素微粒子複合 PAN フィルムにクレージングを行った場合と、単に PAN フィルムに対しクレージングを行った場合のクレーズ複合形態（クレーズ周期，クレーズ幅およびクレーズ深さ）の結果を示す。なお、測定数は全て $n=30$ である

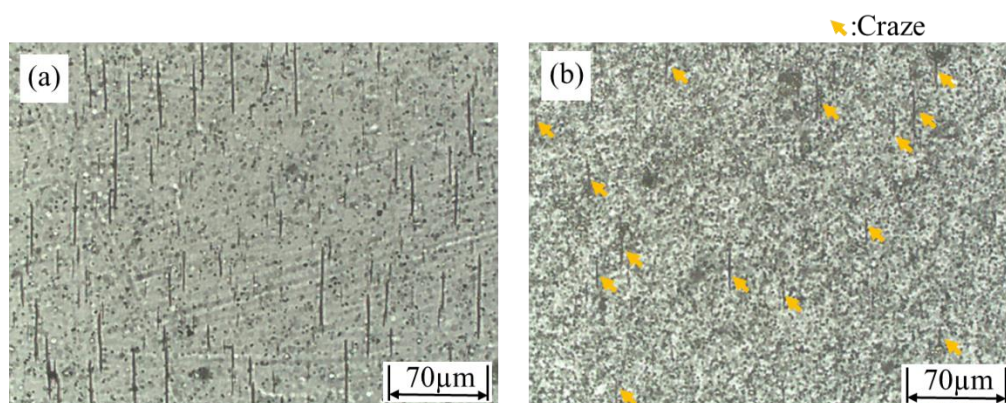


Fig.3.8 Optical micrographs of crazed carbon-particles-filled-PAN film. (a) $\varphi_f = 0.1$ vol%, (b) $\varphi_f = 0.5$ vol%. (φ_f indicates volume fraction of carbon particle.)

Table 3.8 Comparison of craze morphology between crazed PAN film and crazed carbon-particles-filled-PAN film at each volume fraction.

Sample	Craze period [μm]	Craze width [nm]
Crazed PAN film	24.0 ± 16.3	578.7 ± 282.6
Crazed carbon-particles-filled-PAN film [0.1 vol%]	18.6 ± 16.5	343.3 ± 79.4
Crazed carbon-particles-filled-PAN film [0.5 vol%]	18.9 ± 13.1	347.6 ± 126.4

まず、Table 3.8 の、各体積分率での炭素微粒子複合 PAN フィルムのクレーズ複合形態を比較すると、0.5 vol%および0.1 vol%との比較においては、クレーズ複合形態に大きな差は見られなかった。また、単に PAN フィルムにクレージングを行ったものと比較すると、クレーズ周期が小さくなっていることがわかる。ここで、実際にクレージング時の粒子近傍に発生する応力値を求めることは困難であるため、粒子近傍の応力集中を、円孔を有する平板に見立てると、Fig.3.9 のように表せる。

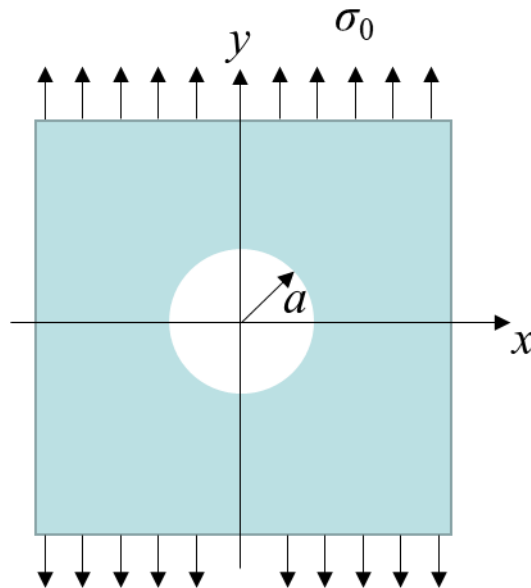


Fig.3.9 Schematic diagram of stressed disk with a circular hole.

Fig.3.9 の平板は，幅，長さが無限であり，中央に半径 a の穴が開いている．また，板の y 軸方向に一様な応力 σ_0 が発生している．ここで，円孔を有する平板の応力度を求める式は，下記の式で表される．

$$\sigma_y = \sigma_0 \left(1 + \frac{a^2}{2x^2} + \frac{3a^4}{2x^4} \right) \quad \dots (3-4)$$

(3-4)式の σ_y [MPa]は x での応力値， σ_0 [MPa]は応力， a [m]は円孔の半径である．穴近傍の応力は， $x=a$ のときであり，その値は $\sigma_y=3\sigma_0$ となる．したがって，最も応力の大きい円孔の縁には三倍の応力がかかることになる．これより，粒子近傍にも，単純な一軸方向への引張応力を考えたとき，その粒子近傍には 3 倍の応力が発生していると考えられる．このように，粒子をフィルム内に複合することで，粒子近傍に応力集中を誘起させ，単に PAN フィルムに対しクレージングを行う場合よりも，クレーズの発生を促進することができた．しかし，発生したクレーズの，フィルムの幅方向に対しての進行度合いは，他のクレーズ発生促進方法と比べ，小さくなった．これは，発生したクレーズが粒子から遠くなるにつれ，応力集中は小さくなり，次第に単なる PAN フィルムと同じようになるため，フィルム幅方向への進行度合いが小さくなったと考えられる．また，発生したクレーズの周期性についても，他のクレーズ発生促進方法と比べ，低いものとなった．この原因については，複合した炭素微粒子はフィルム内にラ

ランダムに配置されているため、粒子近傍の応力集中もランダムに起こり、結果として周期性の低いクレージングフィルムとなったことが考えられる。

3.1.2.1 から 3.1.2.3 において、各クレーズ発生促進方法により、PAN へのクレーズの複合を試みた結果を示してきた。その結果、どのクレーズ発生促進方法においても、単に PAN フィルムにクレージングを行った場合よりも、クレーズの発生を促進することに成功した。また、表面コーティングおよび液体塗布においては、クレーズの周期性およびフィルムの幅方向へのクレーズの成長も著しく向上した。これらの結果を踏まえ、次節では、クレーズを複合した PAN フィルムを、実際に炭素化することで炭素膜とし、2.5 から 2.7 節で示した各処理後におけるクレーズ（多孔層）の複合形態を評価した。なお、実際に炭素膜とするクレージングフィルムについては、最もクレーズのクレーズ間隔を狭く複合することに成功した、表面コーティング法によって作製したフィルムを採用した。

3.2 ポリアクリロニトリルフィルムの炭素化

3.2.1 炭素膜創生過程における多孔層の形態評価および収縮率

Fig.3.10 に、熱緩和抑制処理前後の PAN フィルム表面の光学顕微鏡写真を示す。(a) が処理前、(b) が処理後である。

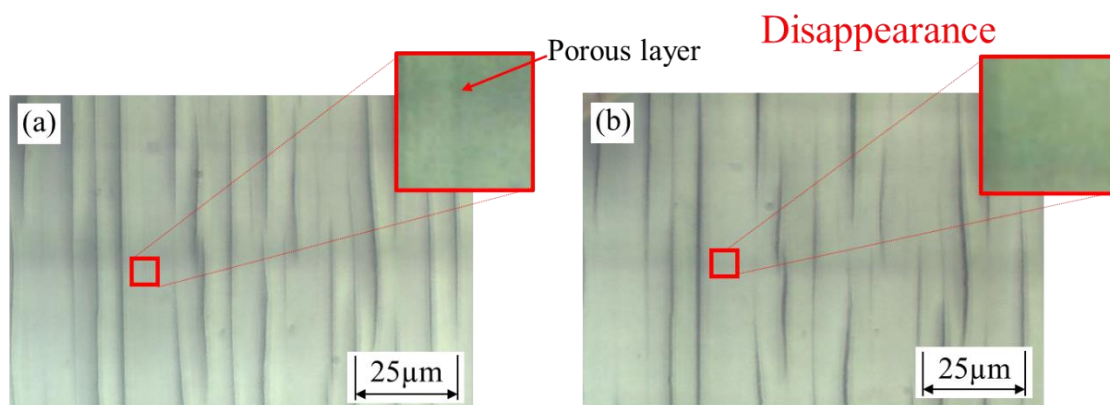


Fig.3.10 Optical micrographs of crazed PAN film (The film of which PS layer was removed from crazed PS/PAN film). (a) Before inhibition of thermal relaxation of crazes, (b) After inhibition of thermal relaxation of crazes.

Fig.3.10 の (a) と (b) を見比べると、ほとんどの多孔層は元の形状を維持している一方で、拡大写真に示す多孔層は、処理前は存在しているのに対し、処理後は消失していた。ここで、熱緩和抑制処理の際に印加した応力は、クレーズ内のフィブリルに優先的に印加されるため、膜厚方向に浅く発生したクレーズと、深く発生したクレーズとでは、フィブリルに印加される応力に差はないと考えられる。つまり、フィルム表面に浅く発生したクレーズが熱緩和抑制処理によって消失した原因は、クレーズ内のボイドの自己収縮力の差であると考えられる。また、ボイド自身が有している力は、液体中に存在する気泡が有している圧力として取り上げられるラプラス圧としても考えることができ、ラプラス圧は下記の式を用いて求めることができる¹²⁾。

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \dots (3-5)$$

(3-5) 式の ΔP [Pa] はラプラス圧、 γ [N/m] は表面張力、 R , R_1 , R_2 [m] はボイド径 (R_1 , R_2 は楕円の長軸と短軸径に対応) である。この式より、膜厚方向に浅く発生したクレーズと、深く発生したクレーズとでは、表面張力は同じであるため、ボイド径の大きさが大きく影響しており、ボイド径が小さい場合に、ボイドのラプラス圧は大きくなると考えられる。ここで、クレージングにより発生したクレーズの先端部分は、クレーズ発生部およびクレーズ進行部と比べ、ボイ

ド径が小さいことが考えられる。つまり、発生したすべてのクレーズにおいて、熱緩和抑制処理後にその先端部分は熱緩和していると考えられる。また、Fig.3.10 (a)の拡大写真に示すような、フィルムの表面に浅く発生したクレーズは、PS/PANフィルムからコート層であるPSを除去しているため、PSから発生したクレーズの先端部分である。そのため、フィルムの表面に浅く発生したクレーズは、消失しなかったクレーズと比べ、クレーズ全体に対する先端部分の割合が大きいため、熱緩和抑制処理によって消失したのだと考えられる。

Table 3.9 に、各処理後におけるクレーズ形態の、測定値の平均値および標準偏差を示し、Table 3.10 に各処理後のフィルムの収縮率の平均値および標準偏差を示す。なお、測定数は、クレーズ形態については全て $n=30$ とし、収縮率については $n=4$ である。

Table 3.9 Morphology of porous layer after each process.

Timing of measurement	Period [μm]	Width [nm]	Depth [%]
After crazing	7.7 ± 2.8	131.3 ± 99.0	47.1 ± 9.2
After inhibition of thermal relaxation	8.7 ± 3.3	343.9 ± 289.3	45.5 ± 9.5
After oxidative stabilization	7.8 ± 3.0	206.7 ± 105.0	-
After carbonization	6.6 ± 2.7	393.5 ± 237.3	-

Table 3.10 Shrinkage of PAN film after each process.

Timing of measurement	Shrinkage of crazed PAN film	
	Longitudinal direction [%]	Width direction [%]
After crazing	100.00 ± 0.00	100.00 ± 0.00
After inhibition of thermal relaxation	105.27 ± 0.75	87.68 ± 1.44
After oxidative stabilization	95.27 ± 0.37	85.70 ± 0.80
After carbonization	77.05 ± 0.68	66.09 ± 0.37

Table 3.9 より、まず熱緩和抑制処理後において、クレーズ周期およびクレーズ幅が増加している。クレーズ周期が増加した原因については、2.8節でも示したように、クレーズ周期とは、あるクレーズの中心から次のクレーズの中心までの長さのことであるため、クレーズ幅の値が増加したことよりも、クレーズ（多孔層）間の母材（バルク）が、熱緩和抑制処理によって引き伸ばされたことが、クレーズ周期増加の原因として考えられる。ここで、Table 3.10 より、熱緩和抑制処理後の長さ方向（熱緩和抑制処理時の引張方向およびクレーズの幅方向）の寸法は、5.27%増加していることがわかる。この値を用いて、熱緩和抑制処理後のクレーズ周期を求めると、約 $8.1 \mu\text{m}$ となり、実際の熱緩和抑制処理後のクレーズ周期の値に比べ、小さいことがわかる。このことから、熱緩和抑制処理後のクレーズ周期の増加は、熱緩和抑制処理によって、多孔層間の母材が引き伸ばされたことも影響しているが、最も大きな要因としては、先述し

た、熱緩和抑制処理時の、多孔層の一部が消失したこと、であると考えられる。

また、熱緩和抑制処理後のクレーズ幅の増加については、熱緩和抑制処理時に印加する応力値が大きく影響している。2.5節でも示したように、本来であれば、熱緩和抑制処理時に印加する応力値は、クレーズ内ボイドの自己収縮力と同等程度が望ましい。しかし、付録 1 でも示すように、実際にボイドの自己収縮力を測定すると、2.9 MPa 程度の試料も存在したが、2.9 MPa 以下のものも存在した。ここで、付録 1 でも示すように、本研究では、多孔層を複合した炭素膜の作製が目的であるため、測定した試料の中で最大の応力値を熱緩和抑制処理時に印加しなければ、多孔層が緩和してしまう可能性がある。そのため、Table 3.9 の、熱緩和抑制処理後のクレーズ幅増加の原因は、ボイドの自己収縮力を、熱緩和抑制処理時に印加した応力 (2.9 MPa) が上回ったことで、クレーズが拡張してしまったことが考えられる。

また、Table 3.9 より、耐炎化処理後および炭素化処理後においては、ともにクレーズ周期が減少していることがわかり、Table 3.10 より、耐炎化処理後および炭素化処理後のフィルムは、ともに長さ方向および幅方向に収縮していることがわかる。このことから、耐炎化処理後および炭素化処理後におけるクレーズ周期の減少は、各処理においてフィルムが収縮したことが原因であると考えられる。ここで、耐炎化処理では、2.6節でも示したように、PANのニトリル基が閉鎖反応を起こし、環化構造を形成する。この時の、分子間での環化構造の形成および、処理時の脱水素反応により、フィルムが収縮したと考えられる²¹⁾。一方、炭素化処理時の収縮については、耐炎化フィルム内に残存していた窒素原子が処理によって脱離し、炭素質構造が発達することで起こったのだと考えられる¹⁵⁾。また、炭素化処理後のフィルムについては、フィルムが長さ方向に収縮したにも関わらず、クレーズ幅が増加している。ここで、炭素化処理によりフィルムが収縮する際、先述したように、窒素脱離によりフィルムは収縮すると考えられる。この時、フィルムの外表面だけでなく、バルク表面（多孔層とバルクの界面の意）およびフィブリル表面においても、窒素の脱離は起こっていると考えられる。そのため、フィルムの縦横寸法が減少した一方、クレーズ幅は拡大したのだと考えられる。

3.2.2 力学特性

Fig.3.11 に、2.7 節で作製した炭素膜に対し、三点曲げ試験を行った際の、応力-ひずみ曲線を示す。

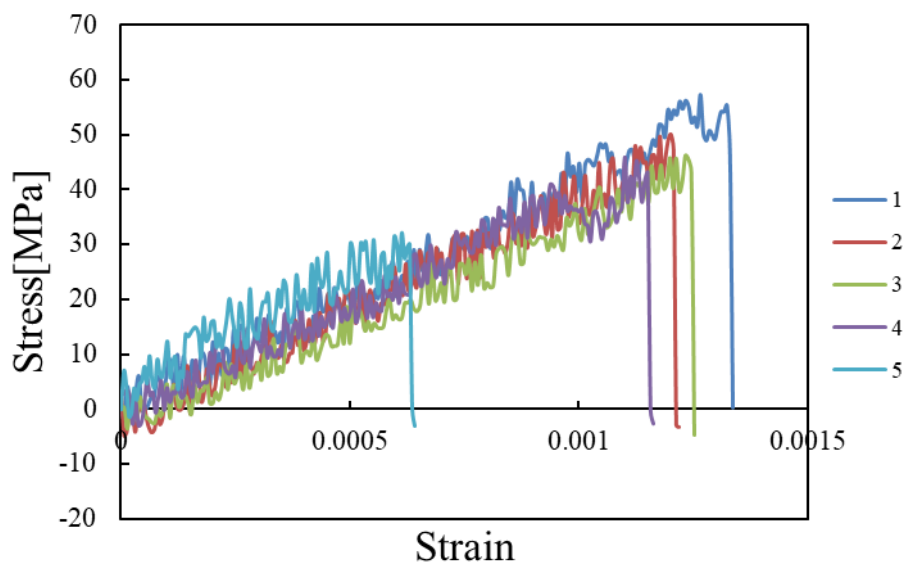


Fig.3.11 Stress-strain curves of carbonized PAN films. Numbers of legend are specimen number.

まず、試験に使用したロードセルの定格荷重が 50N（本研究室の所有するロードセルの中では定格荷重最小）であったため、本試験において得られた応力-ひずみ曲線では応力値の変動が激しかった。そのため、本研究では各曲線を Fig.3.12 に示す様に線形近似し、それを基に試料の曲げ弾性率を算出した。また、Table 3.11 に、作製した炭素膜の曲げ弾性率および最大曲げ応力の平均値、標準偏差を示す。なお、表中の E はヤング率、 σ_u は最大曲げ応力を示している。

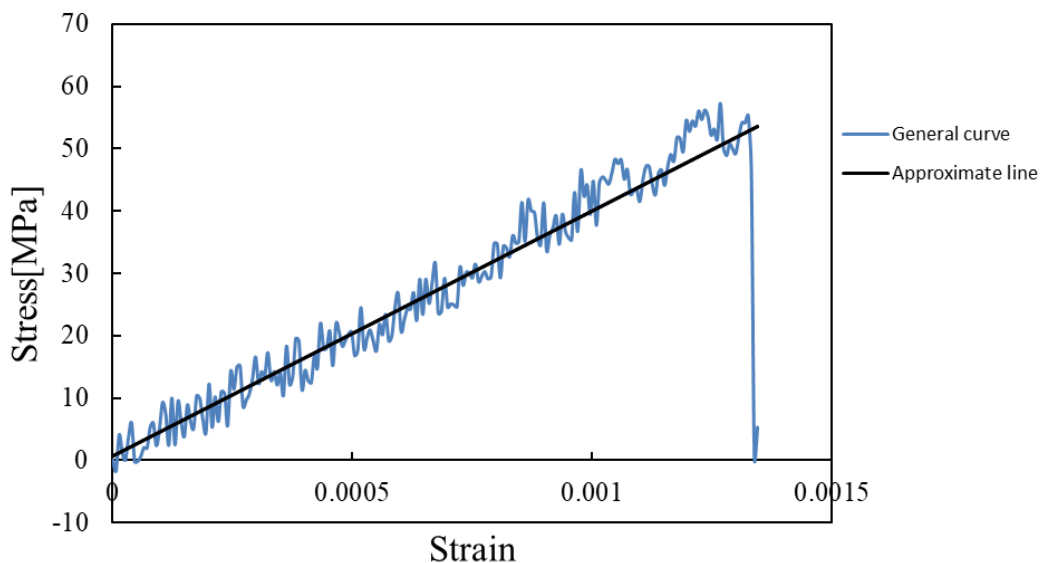


Fig. 3.12 A example of approximation line of stress-strain curve.

Table 3.11 Bending modulus and bending strength of carbonized PAN film.

E [GPa]	σ_u [MPa]
37.1 ± 1.7	44.1 ± 8.6

ここで、作製した炭素膜の力学特性との比較として、Table 3.12 に、製鋼用の黒鉛電極として利用されている人造黒鉛材料の曲げ弾性率および曲げ応力の文献値を示す²²⁾。

Table 3.12 Bending modulus and bending strength of artificial graphite²²⁾.

E [GPa]	σ_u [MPa]
10.8	14.7

Table 3.11 および Table 3.12 より、本研究で作製した炭素膜は人造黒鉛材料と比較すると、曲げ弾性率および曲げ応力ともに、値が大きくなっている。但し、本研究で作製した炭素膜は、膜厚が非常に小さく、弾性率が高いため、膜をピンセットでつかむ程度の力を加えただけでも、膜が破壊されるほどであった。そのため、膜厚の大きい炭素膜を作製することで、より実用的な多孔炭素膜を作製することができると考えられる。

第四章 結論

本研究では、鋭い曲げを利用した独自手法クレージングを用いて、比較的クレーズの発生しにくい材料である PAN に周期的なクレーズの複合を試みた。また、PAN のクレーズ発生を促進するために三つの方法を検討し、それにより複合したクレーズの形態を評価した。さらには、クレーズを複合した PAN フィルムを炭素化することで、多孔構造を周期的に内包した炭素膜を作製し、各処理後における多孔層の形態を評価した。その結果、以下のことが明らかになった。

1. PAN フィルム表面にクレーズの発生しやすい材料である PS をコーティングしクレージングを行った結果、PAN のクレーズ発生が促進された。これは単にクレージングを行う場合の界面（空気/PAN 界面）よりも、PS をコーティングしクレージングを行う場合の界面（PS/PAN 界面）の方が、界面自由エネルギーの値が低く、新たな界面を生成しやすいためである。
2. 同一のクレージング条件であれば、表面コーティングにより形成される PS/PAN 界面よりも、液体塗布により形成される EG/PAN 界面の方が、界面自由エネルギーが低いため、クレーズが発生しやすいということが明らかとなった。但し、液体塗布によりクレーズの発生を促進した場合、EG がクレーズ内部に入り込むことより、新生面が常に EG/PAN 界面となるため、フィルムが破断しやすくなる。よって、本研究では表面コーティングによりクレーズを複合したフィルムを炭素化処理の対象とした。
3. クレージングを行った PAN フィルムに対し熱緩和抑制処理を行った後、炭素化処理を行うことで、周期的に多孔構造を内包した炭素膜を作製することに成功した。また、作製した炭素膜の力学特性が人造黒鉛よりも高いことが明らかとなった。

以上より、比較的クレーズの発生しにくい材料である PAN にも、クレーズ発生を促進するための処理を行うことで、周期性の向上したクレーズが複合されることが明らかとなった。特に、クレーズ発生の起点となるフィルム表面の界面自由エネルギーが、クレーズ発生のしやすさに大きく関係しており、フィルム表面の界面自由エネルギーを下げることで、クレーズの発生が著しく向上することがわかった。今後、本研究の結果を応用することにより、エンジニアリングプラスチック等にも周期性の向上したクレーズを複合することができれば、クレーズの応用がさらに広がると考えられる。

参考文献

1. 内藤圭史, 岐阜大学博士論文 (2013)
2. 武野明義, 成形加工, 26(6), 253-257 (2014)
3. 坂田誠一郎, 日本機械学会, G010012 (2012)
4. 西山憲和. 田中俊輔, 炭素, 2011(247), 70-74 (2011)
5. 藤正督, 粉碎, 52, 19-24 (2009)
6. S. Wu, Polym. Eng. Sci., 30(13), 753-761 (1990)
7. S. Wu, J. Polym. Sci. Polym, Phys., 27, 723-741 (1989)
8. S. Wu, Polym. Eng. Sci., 32(12), 823-830 (1992)
9. S. Wu, Polym. Eng. Sci., 33(5), 289-292 (1993)
10. M. K. Song. et al., Materials Science and Engineering R, 72(11), 203-252 (2011)
11. 杉本 拓己, 澤井 大輔, 金元 哲夫, 炭素, 2007(226), 13-18 (2007)
12. 堀口結以, 岐阜大学博士論文 (2020)
13. Scientific Polymer Products,Inc.製品情報
14. 中山和郎, 日本ゴム協会誌, 63(9), 529-534 (1990)
15. 麻生宏実, 間鍋徹, 炭素, 2007(227), 115-121 (2007)
16. 永濱大裕, 岐阜大学卒業論文 (2020)
17. 藤村侑樹, 岐阜大学修士論文 (2021)
18. 杉田和之, 日本ゴム協会誌, 60(5), 246-255 (1987)
19. KINO Scientific Instrument Inc., article, Calculation of surface free energy (SFE) from contact angle results
Calculation of surface free energy (SFE) from contact angle results, measurement of contact angles on solids yields data that reflect the thermodynamics of a liquid/solid interaction.-KINO Scientific Instrument Inc. (surface-tension.org)
20. A. K. Gupta, D. K. Paliwal, P. Bajaj, Applied Polymer, 70(13), 2073-2079 (1998)
21. E. Fitzer, M. Heine, 16th BIENNIAL CONFERENCE ON CARBON, 501-502 (1983)
22. 黒田孝二, 炭素, 2006(221), 61-68 (2006)

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切なるご指導を頂きました内藤圭史助教、屋代如月教授に心より深く感謝申し上げます。また、炭素化处理およびXRD測定を実行する際に、炭素化炉およびXRD装置をお貸しいただき、さらには助言をいただいた岐阜大学の入澤寿平准教授に厚く御礼申し上げます。また、XRD測定を行う際に助言をいただいた入澤研・技術補佐員の山田裕之様に厚く御礼申し上げます。最後に、日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂いた屋代・内藤研究室の皆様感謝いたします。

付録1 熱緩和抑制処理時の応力値について

熱緩和抑制処理時の応力値については、動的粘弾性装置（TA Instrument 製，DMA2980，DMA）を用いて，クレーズが熱緩和する際の応力値を測定し，その結果から決定した．DMA は本来，固体材料の粘弾性特性を測定する目的で使用されるのが一般的であるが，本研究では，PAN フィルムの両端を固定した状態で，温度を上昇させる際に，クレーズが緩和した時の応力値の最大値から，熱緩和抑制処理時の応力値を決定した．Table 2.2 で示す条件でクレージングを行った PS/PAN フィルムから PS を除去した後，10×30 mm の短冊状試験片を切り出し，それを試料とした．また，本研究では DMA Iso-Strain モード測定を行い，測定条件はそれぞれ，測定温度が 30°C 前後から 150°C，昇温速度が 5°C/min，静的張力（Static force: DMA 測定時に試料に加える初期張力）が 0.01 N（0.02 MPa に相当），ひずみを 0.01 % とした．なお，測定数は $n=3$ である．Fig.A-1 に横軸を温度，縦軸を応力としたグラフを示す．

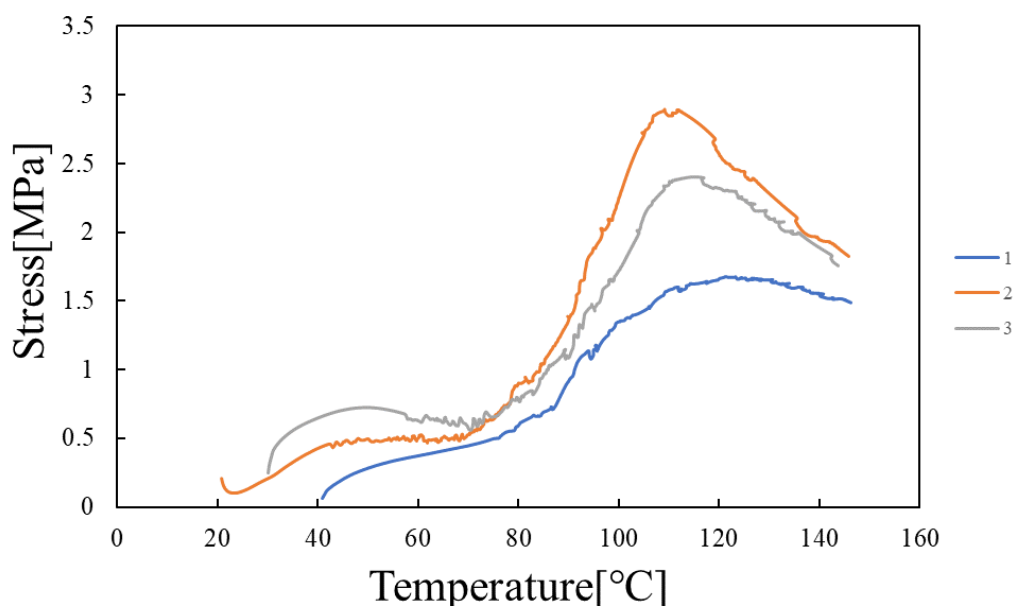


Fig.A-1. Temperature dependence of required stress to maintain iso-strain for crazed PS/PAN film (after PS removal). Numbers of legend are specimen number.

また，クレーズが熱緩和する際の応力値の最大値の，平均値および標準偏差は 2.32 ± 0.50 MPa となった．但し，Fig.A-1 中の sample 2 のように，測定した試料の中には，応力値が 2.9 MPa 程度のもも存在したため，平均値である 2.3 MPa

程度の錘を取り付けて熱緩和抑制処理を行った場合に、クレーズが緩和してしまう可能性がある。反対に、応力値 2.9 MPa では、Fig.A-1 中の sample 1, 3 のような試料では、熱緩和抑制処理によってクレーズが拡張してしまう可能性が考えられる。しかし、本研究では、多孔層を複合した炭素膜の作製が目的であるため、多孔層の緩和を抑制することが重要である。そのため、本研究では熱緩和抑制処理時の応力値を、測定した試料の中での最大値である 2.9 MPa とした。