

プラズマ表面処理による多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の表面改質

日大生産工(院) ○芦沢 健
日大生産工 藤井 孝宜・平田 光男

【緒論】

カーボンナノチューブ（以下CNT略）は1991年NEC研究開発グループ、主席研究員である、飯島澄男氏によって発見された¹⁾。現在に至る十数年の間に世界中で多くの研究者がこのCNTについて研究を行っている。これは、CNTの構造が明確なナノスケールの超微細管であるという 幾何学的特徴によると考えられる²⁾。また、特にCNTが研究者達を魅了してきた理由としてはCNTが次の二つの希有な特性が備わっているためである。第一の理由として、CNTは半金属であるグラファイトを筒状に巻いた構造をしており、この巻き方によって半導体にも良伝導体にもなる、二番目の理由は、CNTは継ぎ目のない共有結合性物質であるため、金属などに比べ、引っ張りや曲げなどに対する機械的強度が非常に大きいということである³⁾。

このように、新素材及び付加機能の可能性を多様にしたCNTのより良い実用化が期待されている。しかし、CNTの実用化を進める上で妨げとなる要因として、CNTの強いバンドル構造が挙げられる、このバンドル構造をいかにほどこし、溶媒に可溶化するかということが焦点となっている。

そこで本研究では、CNT表面をプラズマ処理を行い、光グラフト重合反応により親水性モノマーを構築する。この事により、バンドル構造をほどこし、水溶液中に分散を目指した。

【実験】

《MWCNT表面のプラズマ処理》

キャスト法によりMWCNTが分散したゼラチン薄膜を作製し、このMWCNT含有ゼラチン薄膜にプラズマを10分間照射することによりMWCNT表面のプラズマ

処理を行った。このプラズマ表面処理後のMWCNT含有ゼラチン薄膜を1 Mの水酸化ナトリウム水溶液を加えた多量の水に溶解、加熱させた。その後、ゼラチンを除去するためにひだ折濾紙を用いて濾過を行った。

《光グラフト重合》

光グラフト重合法のエネルギー源として紫外線(UV)を用いた。多くの研究において、放射線やプラズマ、UVなどをこのエネルギー源として使用している。しかし、放射線やプラズマを用いてグラフト重合を行うと、高エネルギー源であるため、得られる効果は大きい、長時間照射することで基質自体の劣化を引き起こす可能性がある。これに比べ、低エネルギー源であるUVを用いると、長時間の処理でも基質の劣化が少なく光グラフト重合法を行うことができる。

光グラフト重合法を行うにあたり、今回の実験では増感剤としてベンゾフェノン(以下BP略)を使用した。0.25gのBPをアセトン50mlに溶解し、増感剤溶液の調製を行った。プラズマ表面処理を行ったMWCNTをシャーレに回収し、増感剤溶液を塗布し、減圧脱気した水を溶媒として2.0 Mのメタクリル酸(以下MAA略)モノマー溶液を調製した。MAAモノマー溶液20 mlが入った反応管にBPを塗布したMWCNTを入れ、反応温度60℃でUV照射することにより光グラフト重合反応を行った。反応後、反応管から試料を取り出し、蒸留水とメタノール1:1溶液に浸漬し、攪拌することによって未反応のモノマー及びホモポリマーを除去した。その後、濾過を行い、減圧乾燥を行った。

《フーリエ変換赤外分光法解析》

フーリエ変換赤外光度計(以下FT-IR略)を用いて、

The Surface Treatment of the MWCNT by the Plasma
Takeshi ASHIZAWA, Takayoshi FUJII and Mituo HIRATA

光グラフト重合反応を行った、MWCNTのスペクトルを測定した。使用した装置はマイケルソン型干渉計を用い、干渉波形(インターフェログラム)を測定し、コンピュータを用いてスペクトルに変換する。IRは、光源から出た光を固定鏡と可動鏡の各々で反射させ、その光を重ね合わせることで干渉波を作る。この干渉波形を測定し、フーリエ変換することで、スペクトル分布が得られた。

【結果および考察】

プラズマ処理前後のMWCNT試料のFT-IRスペクトルを比較し、活性種であるヒドロペルオキシド基の有無を確認した。その結果をFigure 1に示す。プラズマ処理前のスペクトルを(-)処理後のスペクトルを(+)とした。1054 cm^{-1} の第1級アルコール由来のC-O伸縮振動が観測された。3420 cm^{-1} 付近にはO-H伸縮振動のブロードが観測された。(+)、(-)両ピークを比較すると、(+)のピークにおいて2917 cm^{-1} に炭化水素由来のC-H伸縮振動が出現したことから、プラズマ処理によって活性種が導入されたと考えられる。また、Figure 2に光グラフト重合前後のFT-IRの比較を示した。光グラフト重合前のスペクトルを(-)、重合後のスペクトルを(+)とした。どちらのスペクトルにも2918 cm^{-1} に炭化水素のC-H伸縮振動、1400 cm^{-1} にC-H面内変角運動、さらに696 cm^{-1} にC-H面外変角運動のピークが現れた。また、1075 cm^{-1} に第1級アルコールのC-O伸縮振動、3430 cm^{-1} 付近にO-H伸縮振動が見られた。グラフト重合の前後でスペクトルに大きな変化がみられなかった。しかし、明らかにグラフト重合反応前後で観測スペクトルに変化があり、微量の高分子鎖の修飾が考えられる。

【参考文献】

- 1) 塩田博幸, 「C60・フラーレンの化学」, 化学同人, p152, (1993).
- 2) 中嶋直敏, 「超分子科学」, 化学同人, p431, (2004).
- 3) 田中一義, 「カーボンナノチューブ: ナノデバイスへの挑戦」, 化学同人, p254, (2001).
- 4) Michael J. O'Connell, Peter Boul, Lars M. Ericson,

Chad Huffman, Yuhuang Wang, Erik Haroz, Cynthia Kuper, Jim Tour, Kevin D. Ausman and Richard E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 342, 265(2001).

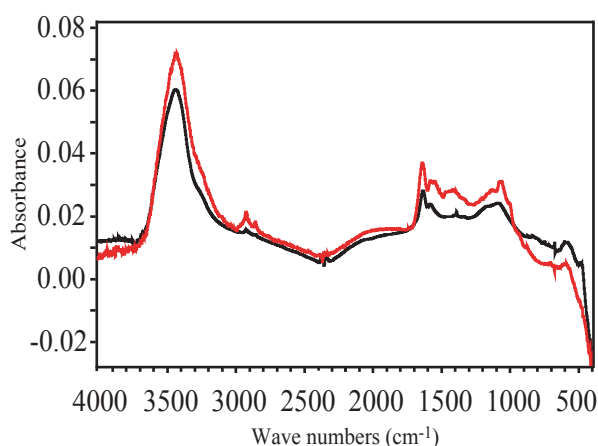


Figure1 FT-IR spectrum of MWCNT (-) and plasma treated MWCNT (+)

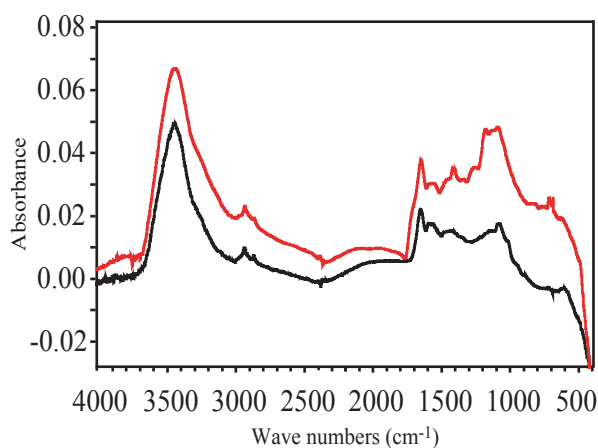


Figure 2 FT-IR spectrum of plasma treated MWCNT (-) and grafted MWCNT (+)