

## 多層カーボンナノチューブ (MWNT)への高分子鎖の導入

日本大生産工(院) ○小川紀子・芦沢健・角田洋幸  
日本大生産工 藤井孝宜・長谷川健・平田光男

### 【緒論】

カーボンナノチューブ(CNT)は、様々な分野で注目を集め、研究、開発が行なわれている物質である。これはCNTの構造が非常に特徴的であり、多くの特性を発現することによる。CNTの歴史は浅く、1991年、アーク放電法によるフラーレン作成に使用された炭素電極中の煤の顕微鏡観察時に発見され、中空状で真っ直ぐな炭素だけで構成される物質であることが知られている<sup>2)</sup>。グラフェンシートと呼ばれるグラファイト層を丸めてつなぎあわせた構造を有し、このグラフェンシートの巻き方の違いによってCNT自身の電氣的性質は金属、半導体と変化する。また機械的強度が大きく、新たな材料としての可能性が期待されている。しかし、CNTはバンドルとよばれる凝集構造を形成する。このため、水および有機溶媒中で安定した分散状態を保持することが困難であり、応用化の妨げとなっている。

本研究では、MWNT表面に親水性高分子の導入を行い、分散性の向上を検討した。MWNT表面は不活性であるため、あらかじめ酸素プラズマ処理により酸素含有基をMWNT表面に導入し、反応の活性点とした。その後プラズマ重合反応によって親水性高分子をMWNT表面に形成し、表面改質を行った。酸塩基滴定によりプラズマ重合反応によって導入された高分子鎖の定量を行い、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いて改質によるMWNTへの官能基の導入、紫外可視吸光光度測定により分散性の変化を調査した。

### 【実験】

#### 《酸素プラズマ処理》

反応性の低いMWNT表面への高分子鎖の導入を容易にするため、酸素含有基を表面に形成したMWNT(MWNT-OH)を作製した。MWNTを酸素雰囲気下、放電周波数13.56 MHz、酸素ガス圧力100 Pa、放電出力100 Wで所定時間プラズマ照射を行ない、MWNT表面に酸素含有基を形成した。

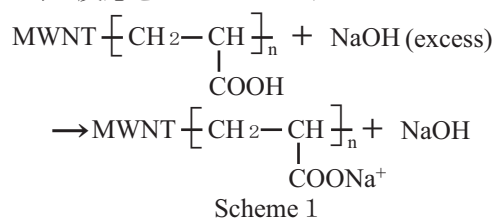
#### 《プラズマ重合法》

酸素プラズマ処理後のMWNT表面の酸素含有

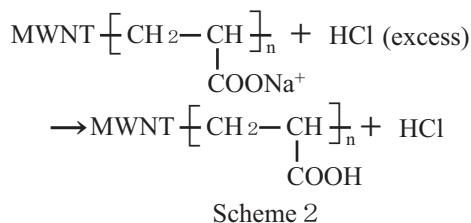
基を反応部位とし、放電周波数13.56 MHz、モノマーガス圧力100 Pa、放電出力50 Wの条件下プラズマ重合反応を行った。モノマーとして親水性官能基を有するアクリル酸(AA)を用いた。以上の操作によりMWNT表面に高分子鎖を形成した。

#### 《酸塩基滴定》

プラズマ重合反応により高分子鎖を導入したMWNT(PAA-g-MWNT)に対して酸塩基滴定を行い、滴定値から高分子量を算出した。PAA-g-MWNTを10 mg秤量後、1.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させ1時間超音波処理を行い、十分にカルボキシル基の中和を行なった。この時の反応をScheme 1に示した。



この時生成したナトリウム塩を純水で洗浄後、濾別し、回収した。ナトリウム塩を0.1 mol/Lの塩酸水溶液に浸漬し、超音波処理を行ない、十分に反応させた。この時の反応をScheme 2に示した。



濾別により得られた濾液に対して1.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定を行い、過剰な塩酸水溶液の濃度を決定した。この塩酸水溶液濃度から、カルボキシル基の量を算出した。カルボキシル基は高分子繰り返し単位中1つが含有されるので、カルボキシル基の数と高分子鎖の繰り返し単位の数は一一致し、MWNTの炭素数に対する高分子量の割合を求めることができる。

#### 《フーリエ変換赤外分光法による解析》

MWNT、MWNT-OHおよびPAA-g-MWNTの

## Introduction of polymer chains onto multi-walled carbon nanotubes (MWNT).

Noriko OGAWA, Takeshi ASHIZAWA, Hiroyuki KAKUDA, Takayoshi FUJII,  
Takeshi HASEGAWA and Mitsuo HIRATA.

スペクトルを測定し、プラズマ処理、プラズマ重合反応によるMWNT表面の変化を調査した。また、ナトリウム塩を測定し、Scheme 1の反応においてPAA-g-MWNTに導入されたカルボキシル基中の水素がナトリウムに置換されたことを確認した。

《紫外可視吸光度測定》

未処理のMWNTおよび各表面改質後のMWNT水溶液を作成し、紫外可視光線を照射して、透過率の違いから分散性の評価を行った。

セルにMWNT, OH-MWNTおよびPAA-g-MWNTをそれぞれ1.0 mgずつ秤量し、4.0 mLの水を加え30分間超音波処理を行った。調製した各溶液を測定波長650 nmで透過率測定を行った。

【結果および考察】

図1にMWNT, MWNT-OHおよびPAA-g-MWNTのFT-IRスペクトルを示した。MWNTは双極子モーメントがつかうことから、吸収強度が観測されず、直線状の特徴的なスペクトルが得られる(図1, a)。これに対し、MWNT-OHのスペクトル(図1, b)において3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ にOH伸縮振動、1400  $\text{cm}^{-1}$ にC-O-H伸縮振動、1320  $\text{cm}^{-1}$ にOH面内変角振動、920  $\text{cm}^{-1}$ にOH面外変角振動が観測されたことから、MWNT表面に酸素含有基の形成が示唆された。PAA-g-MWNTのスペクトル(図1, c)では、2850, 2920  $\text{cm}^{-1}$ に炭化水素に由来する伸縮振動、1710  $\text{cm}^{-1}$ にC=O伸縮振動が観測された。この結果よりMWNT表面への高分子鎖の導入が示唆された。

図2にPAA-g-MWNTおよびナトリウム塩のFT-IRスペクトルを示した(図2, c, d)。スペクトルcにおいて観測されていた1710  $\text{cm}^{-1}$ にカルボキシル基由来のC=O伸縮振動の吸収が観測されなかった。これは、酸塩基滴定の過程において高分子鎖中のカルボキシル基水素がナトリウムに置換されたことが示唆される。

図3にMWNT, MWNT-OHおよびPAA-g-MWNTの吸光度の変化を示した。MWNTは吸光度測定の結果より、ほとんど分散状態が観測されなかった。MWNT-OHにおいては分散状態が得られ、一定時間経過後、吸光度の減少が観測されなかった。また、PAA-g-MWNTにおいてより安定した分散状態が確認され、一定時間経過後、吸光度の減少が観測されなかった。この結果よりも酸素プラズマ処理、プラズマ重合反応によるMWNT表面改質による分散性の向上が確認された。

【結論】

プラズマ処理、プラズマ重合法によりMWNT表面の改質を行い、FT-IR測定により、

酸素含有基および高分子鎖の導入が示唆された。また、表面改質後のMWNTは水中で安定した分散状態を示した。

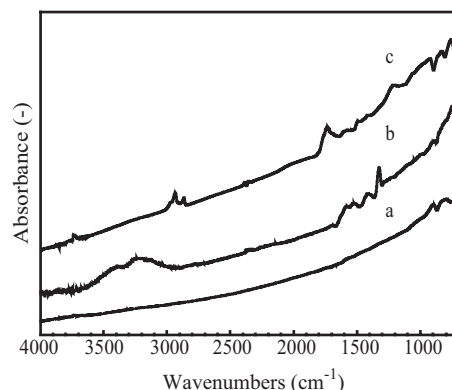


Figure 1 FT-IR spectra of MWNTs: (a) MWNT, (b) MWNT-OH, (c) PAA-g-MWNT.

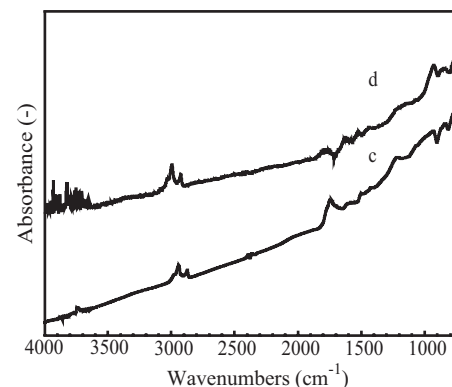


Figure 2 FT-IR spectra of MWNTs : (c) PAA-g-MWNT, (d) PAA-g-MWNT titrated by NaOH aqueous.

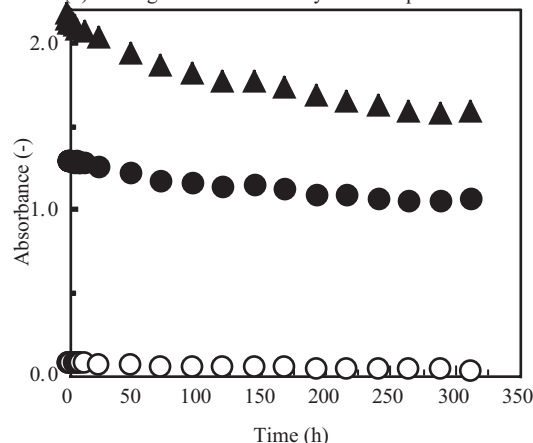


Figure 3 Changes in the absorbance at 650 nm of MWNT, MWNT-OH and PAA-g-MWNT.

○: MWNT, ●: 100 W, MWNT-OH, ▲: PAA-g-MWNT.

【参考文献】

- 1) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56(1991).
- 2) ナノカーボン研究センター編, 「産総研シリーズ ナノカーボン材料」 丸善株式会社, 88-89, (2004).
- 3) 芦沢健, 小川紀子, 川嶋将之, 角田洋幸, 藤井孝宜, 長谷川健, 黒澤茂, 平田光男. 第54回高分子討論会予稿集, 1Pe127, 5428.