

# カーボンナノチューブのプラズマ表面処理と 高分子コンポジットフィルムの耐摩耗性向上

中 村 圭 二

## Plasma Surface Treatment of Carbon Nanotubes and its Application for Improvement on Wearing Resistance of Polymer Composite Films

Keiji NAKAMURA

We investigated the effect of plasma-treated multi-walled carbon nanotubes (CNTs) that are composited into a polyurethane (PU) film. This report especially focused on one of mechanical properties of PU film, the wear resistance, to find how the plasma-treated CNTs give contributions to improve the resistance. Our experimental results suggested that plasma-treated CNTs significantly enhanced the wear resistance when the CNTs treated with the plasma that was made of nitrogen–carbon dioxide mixture gas. We also made fluorescence measurements to find the possible causes of the improvement. The measurement showed that the surface of the CNTs treated with nitrogen–carbon dioxide plasma had an indication of isocyanate group, which generally hardens PU film. The plasma likely attached the functional group on CNTs, and then the CNTs added extra wear resistance of a polyurethane film.

**Keywords :** Carbon nanotube, Polyurethane, Composite film, Plasma treatment

### 1. はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon nanotubes, CNTs) は、導電性、熱伝導性、機械的強度、耐薬品性に優れている。この優れた性質を利用して、複合材料、エネルギー、エレクトロニクス、化学、医学など様々な応用ができる可能性があるため、これまで多くの研究がなされてきた<sup>1),2)</sup>。しかし、CNTs は化学的に安定しているため化学的変化を起こしにくく、そのままでの応用は難しい場合がある<sup>1)</sup>。

一般的には化学薬品を用いて官能基を表面に修飾させ、その修飾基を足がかりにして、他の材料と親和性を高めるなどの手法が用いられるが<sup>1)</sup>、プラズマを用いても CNTs を修飾できることが知られており<sup>1)</sup>、特に液体などを嫌う様な場合に使用できる可能性がある。特にプラズマを用いて CNTs に任意の修飾基を付加させるためには、目的の生成物に必要な元素を持つ材料を用いて、プラズマ処理をすればよい。

一方、高分子ポリマーは電気絶縁性を有する安価な素材として広く普及し、フィルムなどに加工されてよく用いられている。その中でもよく用いられている代表例としてポリウレタンがあり、ポリウレタ

ンは主鎖にウレタン結合を持つ高分子化合物で、多価のイソシアネート化合物とポリオール類の重付加反応による生成物である。またゴムのように引っ張ると分子構造自体が変化して伸びることから伸縮性が高く、引っ張り強度に優れているなどの特徴を有している。しかしながら、機械的強度が十分ではなく、耐摩耗性などの高くないなどの課題があり、そのような課題を解決する一つのアプローチとして、高分子材料と CNTs とのコンポジットとすることがあげられるものの、一般的には十分な強度が得られていない場合が多い。

本研究では、ポリウレタンフィルムの耐摩耗性の向上のために、ポリウレタンと CNTs の複合材に着目し、複合材を作製するために用いる CNTs への前処理として、プラズマ表面処理を施すことにより耐摩耗性の向上を試みるとともに、耐摩耗性の向上に対する CNT へのプラズマ表面処理の効果やそのメカニズムについての検討を行った。

## 2. 実験装置および実験方法

### 2.1. CNTs 表面処理用プラズマ処理装置

図 1 はプラズマ処理に使用した装置の概要図である。まずプラズマを生成する前にロータリーポンプ (TASCO, TA150XA) で石英シャーレ (Quartz) 内を真空中に引き (ベース圧力: 40Pa), 使用するガスをガスボンベ (Gas Cylinder) よりマスフローコントローラー (Mass Flow Controller, MFC, HORIBASTEC 製, SEC-421) を介して流した。ガスを流している間は、ポンプを運転しており、比較的新鮮なガスが常時流れるようにしたまま、プラズマ処理しているときはガスバルブ (Gas valve) を開放し、プラズマ処理が終了したときに閉じた。またシャーレの

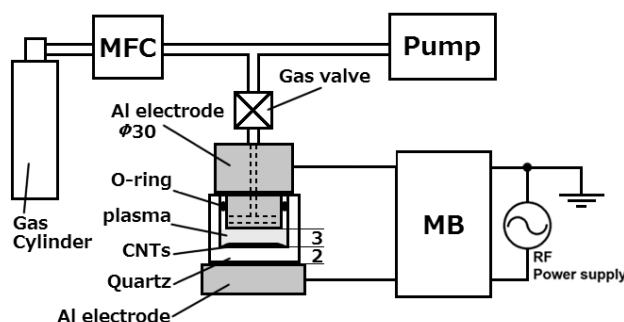


Figure 1. Apparatus for plasma production

下に設けた下部電極と、直径 30mm ( $\Phi 30$ ) のアルミ製上部電極の間でシャーレ底部の誘電体を介してプラズマを発生させる。熱 CVD により作製された重量 15mg のマルチウォールカーボンナノチューブ (MWCNTs: Multi-Wall Carbon NanoTubes, JEIO 製, 純度 95%, 直径 10-30nm) を、石英シャーレの底面に置き、プラズマに曝すことにより表面処理を行った。ここでのプラズマは、周波数が 13.56MHz の高周波電源 (RF Power supply, ADTEC, AX-2000EU II) を用いて、石英シャーレの底面を介した誘電体バリア放電によって生成し、高効率でプラズマに電力(60W)を投入するために、整合器 (Maching Box, MB) によりインピーダンスを整合させて、電力の反射を抑制した。

今回使用したガスは、 $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2 / CO_2$  混合ガス (混合比 1 : 1) のいずれかで、MFC での流量調整により石英シャーレ内の圧力を 400Pa とし、本プラズマ装置で行った CNTs の表面処理時間を 30 分とした。

### 2.2. ポリウレタン (PU)・CNT 複合材高分子フィルムの作製と耐摩耗性の評価

まず前節の要領で CNTs をプラズマ処理した後、石英シャーレ内に直接テトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran, THF, 化学式  $C_4H_8O$ , Wako) に投入し、それを超音波処理 (60℃, 60 分) と遠心分離処理 (900G, 20 分) を行うことにより、分散性が比較的低い凝集した CNTs を分離し、80mg/L の濃度で分散性が比較的高い CNT を含む THF 溶液を作製する。次に、ジメチルホルムアミド (DMF) / メチルエチルケトル (MEK) / テトラヒドロフラン (THF) (重量比 : 20 %wt / 40 %wt / 20 %wt) の混合溶媒に、エーテル系 PU が 20 %wt で溶解している市販の PU 溶液へ、CNT 重量%が 0.02wt%となるように CNT 分

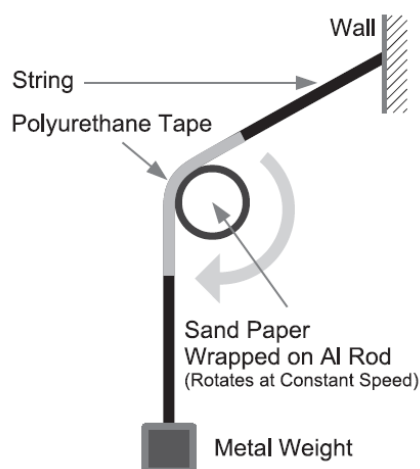


Figure 2. Schematic of device for estimation of wear resistance

散 THF 溶液を投入し、厚さが 100 $\mu$ m 以上となるように、攪拌後、15 時間乾燥させて CNT-ポリウレタンコンポジットフィルムに形成した。さらに、2x30mm<sup>2</sup>の短冊状にフィルムをカットし、その短冊状フィルムを用いて耐摩耗性を評価した。

図 2 に耐摩耗性評価装置に示す。#240 のサンドペーパーを巻き付けた直径 6mm のアルミニウム製ロッドが短冊状 PU フィルムと接するように糸を介して固定し、おもり 20 g によって荷重をかける。評価装置本体を温度 32.0 $^{\circ}$ C、湿度 80%の恒温湿槽内に設置し、アルミニウム製ロッドを 7300rpm で回転させ、PU フィルムが切断するまでの時間を測定する。フィルム厚とフィルム幅を考慮しながら、切断時間から削り率を算出し、それを耐摩耗性の指標として用いた。なお本評価方法において、5 本以上のサンプルで削り率を算出し、それらのうち最大値と最小値を除外した残りのサンプルに関する平均値を求めることによって、様々な要因によって生じるデータの確度を高めた。

### 2.3. 蛍光試薬を用いた官能基を有する CNTs の評価

ポリウレタンの耐摩耗性を向上させる要因には様々なものがあるが、その一つとしてポリウレタンの硬さを制御することが考えられ、その場合、ポリウレタンの硬化を促進する物質がその鍵となるものと予想される。そのような物質のひとつとして、本研究では、ポリウレタンの硬化剤によく用いられるイソシアネート基 ( $-N=C=O$  基) に注目し、プラズマ表面処理により CNTs 上に修飾されたイソシアネート基の定量的な評価を蛍光試薬を用いて試みた。ここでは、イソシアネート基と反応し、かつ蛍光を発する分子構造を有する蛍光試薬として、アクリジンイエロー (Acridine Yellow, AY) を用いた<sup>3)</sup>。NCO 基と AY との化学反応を図 3 に示す。CNTs の表面がイソシアネート基で修飾されている場合、蛍光をもたらす AY のベンゼン環と結合している  $NH_2$  基がイソシアネート基と反応するので、イソシアネート基を有していた CNTs の定量分析が AY 由来の蛍光により行うことが可能である。PMMA における AY の吸収ピーク波長は 443nm で、蛍光ピーク波長は 500.3nm であることから<sup>3)</sup>、ここでは波長 450nm の固体レーザーの励起光を用いて得た蛍光強度からイソシアネート基を有する CNT を評価した。図 4 は蛍光測

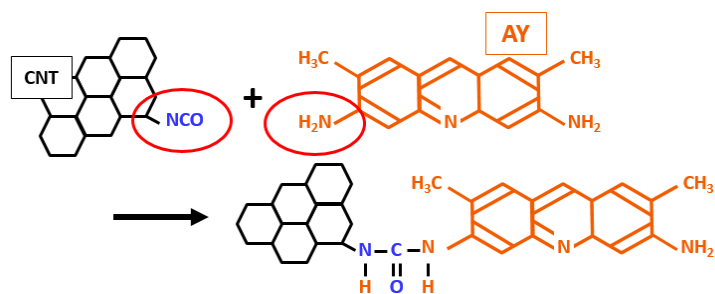


Figure 3. Reaction of Acridine Yellow with isocyanate-functionalized CNTs

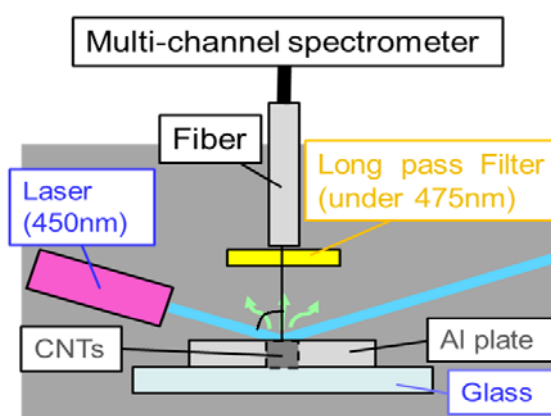


Figure 4. Evaluation of isocyanate-functionalized CNTs with photoluminescence

定に使用した装置の概要図である。スライドガラス（Glass, TOSHINRIKO）上にあるアルミプレートの直径 0.45mm の穴に、AY と反応させた CNTs を詰め、そこに波長 450nm、出力 200mW の固体レーザ光を照射することによって AY の蛍光を励起した。蛍光は、励起光を減衰させるための長波長透過フィルタ（カットオフ波長：475nm）を介して光ファイバに導かれ、分光器（Multi-channel spectrometer, MODEL CLP-100）により蛍光スペクトルを観測した。蛍光測定をする際には、暗幕を被せ、外部からの光を遮断するとともに、暗幕内の状態を一定に保つようにした。

観測する CNTs のサンプルは、AY との反応処理との 2 つのプロセスを経て作製する。まず 20 分間のプラズマ前処理を終えた後、ガスバルブに接続されたガスの供給ラインと排気ラインを取り外し、その代わりにガスバルブに取り付けた容器を THF で満たしてからバルブを開くことで石英シャーレ内を THF で満たす。これによりプラズマ前処理をした CNTs を大気に触れることなく外部に取り出すことができる。次に AY との反応処理として、プラズマ前処理した CNTs を含んだ THF に、濃度 2.0mg / L の AY 溶液を加え、30 分間の超音波処理を行うことで CNTs と AY を反応させた。その後、遠心分離処理により AY と反応させた CNTs を沈殿させて取り出した。さらに CNTs の洗浄処理として、CNTs の沈殿物を試験管に戻して THF を加え、10 分間の超音波処理および 3 分間の 13500G での遠心分離処理を 4 回繰り返して、CNTs と未反応な AY を除去した。そして最後に得られた CNTs の沈殿物に対して蛍光測定を行った。

### 3. 実験結果および検討

#### 3.1. CNTs へのプラズマ前処理が及ぼす CNTs-PU コンポジットフィルムの耐摩耗性への影響

図 5 に各サンプルにおける削り率を調べた結果を示す。ここで比較を行ったフィルムは、CNTs を含まない通常の PU フィルム、プラズマ前処理を施していない Pristine の CNTs を混合させた PU コンポジットフィルム、CO<sub>2</sub> プラズマで前処理を施した CNTs を混合させた PU コンポジットフィルム、N<sub>2</sub> プラズマで前処理を施した CNTs を混合させた PU コンポジットフィルム、および混合比が 1:1 の N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> プラズマで前処理を施した CNTs を混合させた PU コンポジットフィルム、の 5 つである。

プラズマ前処理を施していない未処理 CNTs の有無による PU フィルムを、PU と Pristine で比較すると、未処理 CNT 有の削り率は約 630nm/s であるのに対して、未処理 CNT 無の削り率は約 400nm/s であることから、未処理でも CNT を混合させることによって削り率は 40%程度低下し、耐摩耗性はおよそ

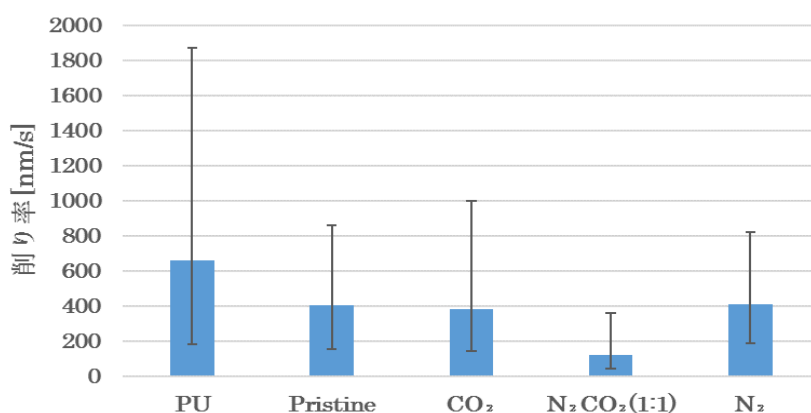


Figure 5. Wear rate measurements of CNTs-polyurethane (PU) composite films in comparison with pure PU films. The CNTs for the composite films were functionalized with plasmas of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixture gas

1.5 倍程度向上した．これは一般的に報告されている CNT のコンポジット材料での効果に相当しているものと考えられる．

次にプラズマ前処理を施さない未処理 CNT を混合させた PU コンポジットフィルムと比較しながら，各種放電ガスでプラズマ前処理を施してプラズマ処理 CNT を混合させた PU コンポジットフィルムの削り率を検討する．放電ガスを  $\text{CO}_2$  や  $\text{N}_2$  としたプラズマ前処理を施した CNTs を混合させた場合の削り率は各々約  $390\text{nm/s}$  および約  $400\text{nm/s}$  となっており，いずれも未処理 CNT を混合させた場合の削り率とほぼ同じ値となっている．それに対して，放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ （混合比 1:1）としてプラズマ前処理を施した CNTs を混合させた場合の削り率は約  $120\text{nm/s}$  となっており，未処理 CNT を混合させた場合の削り率に比べて  $1/3$  以下となり，耐摩耗性は 3 倍以上向上した．すなわち，放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ （混合比 1:1）にしてプラズマ前処理を CNTs に施すと，耐摩耗性は顕著に向上し，CNTs を含まない通常の PU フィルムを基準にすると，耐摩耗性は 5 倍以上向上したことになる．

このときフィルム内における CNTs の分散の様子を顕微鏡で観察したところ，各フィルムでの CNTs の分散具合には顕著な違いが見られなかったことから，フィルム内での CNTs の分散性のような物理的効果は，ここで見られた耐摩耗性の向上にはあまり寄与しておらず，それ以外の効果，たとえば化学反応の基づく化学的效果などが寄与しているものと考えられる．

### 3.2. プラズマ前処理後の CNTs が有する修飾基の蛍光測定

プラズマ前処理によって施される CNTs 表面の化学的效果を検討するために，ここでは蛍光試薬である AY を用いたイソシアネート基 ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) の定量評価を試みた．

2.3 節で述べた手順と装置により，AY と反応させた CNTs の蛍光スペクトルの一例を示す．図 6 はプラズマ前処理を施していない未処理 CNTs の蛍光スペクトルで，図 7 は放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ （混合比 1:1）にしてプラズマ前処理を施した CNTs の蛍光スペクトルである．

それらのスペクトルを見ると，プラズマ前処理を施していない未処理 CNTs，および放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ （混合比 1:1）にしてプラズマ前処理を施した CNTs とともに，蛍光スペクトルのピーク波長は  $475\text{nm}$  付近にあることがわかる．ただしその波長は，文献とは異なる長波長透過フィルタのカットオフ波長と一致していることから，ここで得られたピークの波長は，実際の蛍光におけるピーク波長とは異なる可能性がある．しかしながら波長によらず，イソシアネート基との化学反応により CNTs 表面に存在している AY と蛍光強度とは比例するものと仮定し，ここでは  $475\text{nm}$  での蛍光強度をイソシアネート基の数の指標として用いる．一方，プラズマ前処理を施していない未処理 CNTs と，放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$ （混合比 1:1）にしてプラズマ前処理を施した CNTs での  $475\text{nm}$  における蛍光強度を比較すると，前者は 600 程度であるのに対して，後者は 15000 程度で前者の

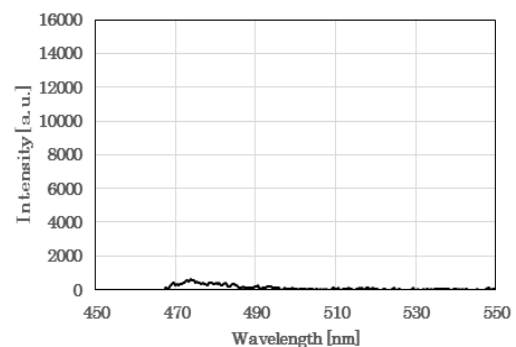


Figure 6. Luminescence spectrum of pristine CNTs

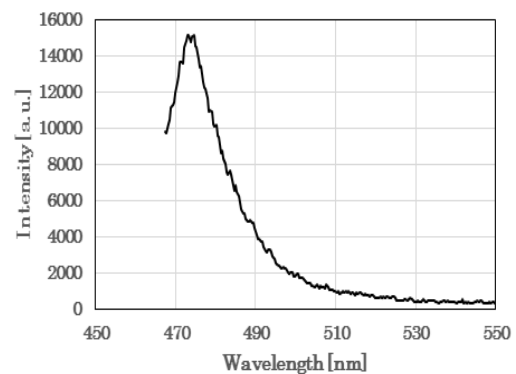


Figure 7. Luminescence spectrum of CNTs treated by  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  plasmas

約 25 倍も大きいことがわかる。このことは、放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (混合比 1:1) にしてプラズマ前処理を施した CNTs の方が未処理の CNTs よりも多くのイソシアネート基を有していることを示唆している。

このような測定を、放電ガスを  $\text{N}_2$  や  $\text{CO}_2$  にしてプラズマ前処理を施した CNTs に対しても同様に行い、未処理 CNTs での蛍光強度をバックグラウンドとして考慮すると、各プラズマ前処理で得られた CNTs の蛍光強度は図 8 のような結果となった。放電ガスを  $\text{N}_2$  や  $\text{CO}_2$  にしてプラズマ前処理を施した CNTs は同程度の傾向強度になっている一方、それらに比べて、放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (混合比 1:1) にしてプラズマ前処理を施した CNTs の方が強い蛍光強度を得た。そのことより、今回の条件では、プラズマ前処理での放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (混合比 1:1) にすることによって、最も多くのイソシアネート基を CNTs 表面に修飾できることを意味している。これは図 5 に示したように、放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (混合比 1:1) にしてプラズマ前処理を施した CNTs を用いたときに最も高い耐摩耗性が得られたことによく一致しており、イソシアネート基が PU フィルムの耐摩耗性の向上に重要な官能基であることを示唆している。

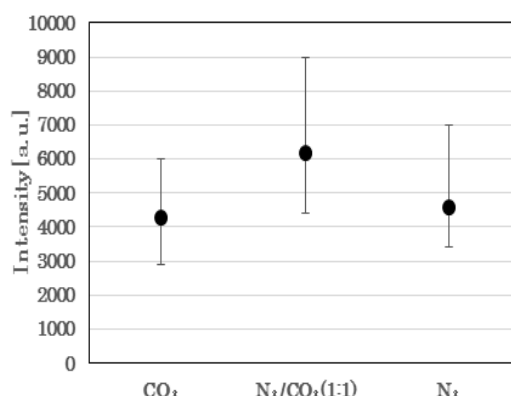


Figure 8. Luminescence intensity of CNTs treated by  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  (1:1) and  $\text{N}_2$  plasmas

#### 4. おわりに

本研究では、CNTs を混入させたポリウレタンコンポジットフィルムにおいて、CNTs をプラズマ前処理したことによるフィルムの耐摩耗性の向上と、そのメカニズムを CNTs 表面に修飾されたイソシアネート基の観点から検討した。CNTs を混入させたポリウレタンコンポジットフィルムの耐摩耗性を向上させるために、CNTs に対するプラズマ前処理は有効であり、特に放電ガスを  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  にした場合に顕著にその効果が得られた。一方、ポリウレタンの硬さに影響を及ぼす官能基であるイソシアネート基に着目し、蛍光試薬を用いた蛍光測定によってプラズマ前処理を行った CNTs 表面のイソシアネート基の定量測定を行ったところ、放電ガスとして  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  を用いてプラズマ前処理を行ったときに最も強い傾向が得られ、ポリウレタンコンポジットフィルムの耐摩耗性の向上にイソシアネート基が貢献していることがわかった。なお本研究の計測方法では、CNTs を修飾しているイソシアネート基の全体量しか評価できていないので、サイズ依存性など、CNTs の諸特性との関連性は不明で、今後の課題としたい。

#### 謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成 28 年度のプロジェクト 1 の援助を受け遂行されたものであり、ここに謝意を表します。また本研究を推進するにあたり多大なるご支援をいただいた電気システム工学科講師 小川大輔氏ならびに電子情報工学科准教授 内田秀雄氏に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 高分子学会：カーボンナノチューブ・グラフェン，共立出版株式会社，3-32 (2014)
- 2) フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会：カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック，コロナ社，212-219, 229-261, 282-289 (2011)
- 3) 日口洋一，宮坂宣利，中村賢市郎：イソシアネート-アクリジン色素オリゴマーの合成と波長変換フ

中村圭二

イルムへの応用, 高分子論文集, Vol.49 No.1, 1-6 (1992)