

論文名

カーボンナノチューブと高分子材料によるコンポジットフィルムの作製に関する研究

長崎大学大学院生産科学研究科

山口芳文

論文内容の要旨

少子高齢化社会の到来に向けて、高齢者をサポートする介護・自立支援ロボット、いわゆるウェアラブルロボットが開発されている。しかしながら、ロボットの駆動には、電気モータやコンプレッサーなどの空気圧源が使用されているため、構造が堅く、装置全体の重量、動作音および電氣的なノイズが問題となっている。そこで、軽量化で、人間の筋肉のように柔軟な動作ができる高分子アクチュエータが研究されている。これまで、研究・開発された高分子アクチュエータには、① ポリマーゲル ② 誘電エラストマー ③ 導電性ポリマー ④ IMPC (Ionic Polymer Metal Composite)などがある。その中で、構造がシンプルで、成形性に優れている IPMC が注目される。一方、Liquid Crystal Display (LCD)、Flat Panel Display (FPD)および太陽電池の透明電極には、ITO (Indium Tin Oxide)膜が用いられている。その ITO 膜は、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  の混合物で成膜されているが、中国経済の急成長により、In の価格高騰と資源的な問題が指摘されている。そこで、近年、カーボンナノチューブ(CNT)を用いた高分子アクチュエータや透明導電膜に関する研究が報告されている。CNT は、1991 年に飯島澄男博士によって発見された新しい炭素系ナノ材料で、化学安定性、電気伝導性および機械強度に優れ、大きなアスペクト比を持ち、高機能複合材料の開発に新たな道を拓くものと期待されている。しかし、CNT は、そのままでは水や有機溶剤に溶けないため、CNT を何らかの手法で可溶化させる必要がある。CNT の可溶化法は、① 界面活性剤による物理吸着 ② 混酸による親水性官能基の結合 ③ 多核芳香族分子の  $\pi$ - $\pi$  相互作用 ④ DNA による可溶化の 4 種類に分けられる。その中で、耐久性に優れたアクチュエータ電極や CNT 導電膜を作製するには、②の可溶化法で得られた CNT を用い、物理化学的手法により CNT 薄膜を強固に形成することが効率的、且つ効果的なやり方である。それには、まず、絶縁性高分子フィルムの表面を活性化しなければならない。

そこで、装置自体が廉価で、大量処理が可能で、排水や有毒ガスを発生しない紫外線 (UV)ランプによる表面修飾法に注目した。また、IPMC や ITO 膜は、Nafion や PET(ポリエチレンテレフタレート)などのフッ素系・炭化水素系の高分子材料が用いられている。そのため、UV ランプには、185nm(647kJ/mol)と 254nm(472kJ/mol)に代表的な放射エネルギーを持つ短波長の紫外線ランプと、365nm(328kJ/mol)に放射エネルギーを持つ長波長の紫外線ランプの 2 種類を用いた。

つまり、本論文は、短・長波長の紫外線照射による表面修飾法と物理化学的手法(共有結合およびポリイオンコンプレックス)により、CNT 薄膜を有するコンポジットフィルムを作製した研究の成果をまとめたものである。また、低価格、且つ簡易的な手法で高機能性コンポジットフィルムを作製できることは、製造工程数の削減による生産の効率化、および、既存の製造ラインへの適用など、早期に実用化できる可能性を秘めている。

本論文は、全 6 章から構成され、以下に各章の概略を示す。

第 1 章では、本研究の目的および概要を示し、研究の背景となる高分子アクチ

ユエータ、ITO 代替材料、CNT を有した高分子アクチュエータおよび導電性フィルムの開発状況について記述した。

第 2 章では、短波長の紫外線ランプ ( $25\text{mW}/\text{cm}^2$ ) と水溶性重合開始剤のモール塩と (2-carboxyethyl)-2-methylpropionamide を用いて、Nafion フィルムにアクリル酸 (AAc) またはジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAc) をグラフト重合し、グラフト率とグラフト反応速度の結果からグラフト重合条件の最適化を行った。また、2 つの手法 (NHS/EDC による縮合反応とイオンコンプレックス) により、可溶化処理した s-SWNTs (shortened Single-walled carbon nanotubes) をグラフト重合膜に固定化した。コンポジットフィルムの特性は、XPS、Raman、SEM、TG により評価した。

第 3 章では、UV ランプには、長波長の紫外線ランプ (500W) を用い、モノマーと重合開始剤には、[2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (AETMAc) とベンゾフェノンを用いて、PET フィルム上にグラフト重合した。つぎに、ポリイオンコンプレックスにより s-SWNTs を固定化し、AETMAc-g-PET / s-SWNTs コンポジットフィルムを作製した。つぎに、コンポジットフィルムの電気特性を、四端子法による抵抗率計で測定した結果、 $3 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$  の表面抵抗値を示した。このハイブリッドフィルムには、約 0.002 wt % の s-SWNTs を添加しているため、従来法に比べて約 1/5 少ない添加量でパーコレーション閾値を得ることができた。また、s-SWNTs 薄膜の密着性は、Scotch tape 試験前後の可視吸収スペクトルから評価した結果、SWNT 薄膜が強固に結合していることがわかった。

第 4 章では、短波長の紫外線ランプ (20W) によって作製したグラフト重合膜と、CNT 薄膜との間にバインダー層を形成し、コンポジットフィルムの低抵抗化を図った。バインダーには、多数の親水性官能基を導入した Sodium carboxymethyl dextran や Dextran hydroxypropyl trimethylammonium chloride などの Dextran 誘導体を用いた。Dextran 誘導体の吸着は、エタノールと水の二液混合溶液の温度勾配下における Dextran の熱拡散現象 (Soret 効果) を利用した。一方、CNT には、SWNTs よりも安価な MWNTs (Multi-walled carbon nanotubes) を用い、ポリイオンコンプレックスにより、s-MWNTs / Dextran / PET コンポジットフィルムを作製した。また、グラフト重合膜に s-MWNTs を直接固定化した s-MWNTs / PET コンポジットフィルムも作製し、両方のコンポジットフィルムの表面抵抗値から、Dextran 吸着膜の効果について調べた。さらに、Dextran の吸着は、二液混合溶液の温度と体積分率に依存することが判明した。

第 5 章では、湿式オゾンガス + 紫外線照射法により、PET や SWNTs の表基を形成した。その後、脱水縮合反応による N-(6-aminoethyl)aminomethyltriethoxysilane の固定化、およびポリイオンコンプレックスによる s-SWNTs の固定化を行い、s-SWNTs / Silane / PET コンポジットフィルムを作製した。水による接触角と組成分析の結果から、OH 基が結合していることを確認した。また、ビニル基を有する (3-acryloyloxypropyl)methyldimethoxysilane をグラフト重合し、脱水縮合反応により s-SWNTs を固定化した s-SWNTs / Silane / PET コンポジットフィルムを作製し、光学的・電気的特性を評価した。

第 6 章では、本論文で得られた結論の総括を行った。