

2013年1月15日

報道関係者各位

グラフェンをこねて、伸ばして、室温下で自在に成形加工!!

高分子修飾したグラフェンナノシートにほんのわずかな水を加えてこねるだけで
ゲル状からゴム状へ、そしてプラスチックへと変貌
～最先端ナノ材料の新成形加工技術であり環境にもやさしくリサイクル可能～

東京理科大学 科学技術交流センター (承認 TLO)

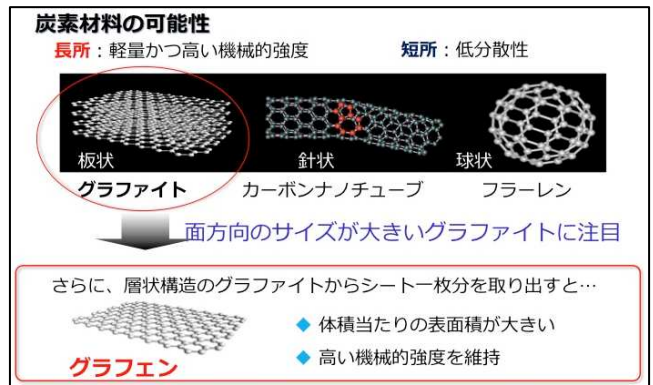
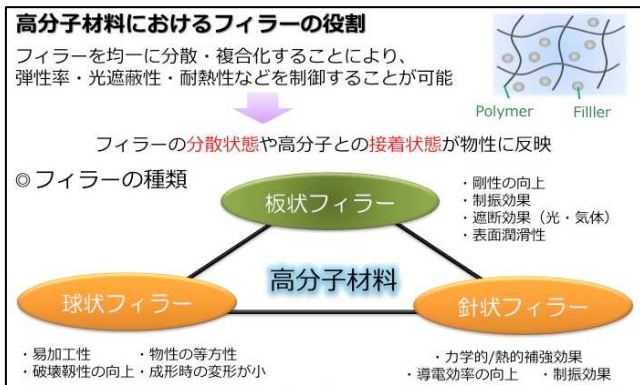
東京理科大学・工学部工業化学科 遠藤 洋史 (えんどう ひろし) 助教と同大学院2年生、河野文彦 (こうの ふみひこ)、同学科学部4年生 金杉 友成 (かなすぎともなり) らの研究グループは、カチオン性(正電荷)高分子を修飾したグラフェンナノシートとアニオン性(負電荷)高分子との静電相互作用を利用して、この2つを乳鉢でほんのわずかな水を加えてこねるだけで柔軟なゴム状へと変換できることを見いだしました。また、柔軟性を生かしてあらゆる形状に室温下で成形加工でき、水の蒸発に伴い樹脂化(プラスチック化)して、非常に固く丈夫な材料へと変化させることが可能となります。グラフェンナノシートは優れた電気伝導性、機械的特性、化学的安定性を有する次世代の炭素材料として非常に注目されています。また扱うカチオン性高分子修飾グラフェンナノシートには光触媒として有名な酸化チタンナノ粒子を高密度で担持できることを見いだしており、よりパフォーマンス性の高い材料設計が可能となります。

なお、本研究については、来る平成25年1月16日から開催される「第24回高分子ゲル研究討論会(会場: 東京大学 山上会館/主催: 高分子学会、高分子ゲル研究会)」にて発表いたします。

【研究の背景】

グラフェンナノシート(GN)とはグラファイトを単層剥離した二次元ナノシートであり、優れた電気伝導性、熱的・機械的強度や化学的安定性を有することから次世代の炭素材料として近年非常に注目されています。2010年にGeim、Novoselovらがノーベル物理学賞を受賞したことに加え、GNをナノフィラーとして高分子母体に分散させ、その力学的強度を飛躍的に向上させる研究が盛んに行われています。二次元GNは板状フィラーに分類され、他の炭素フィラー材と比較して体積当たりの表面積が大きく(理論値: $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)、ヤング率が1TPa程度、引っ張り強度が100GPaと非常に大きい素材です。これまで種々の高分子材料とのコンポジット化が行われてきましたが、靱性(粘り強さ)を加味してソフトからハードマテリアルへの転換・成形加工を行ったGN複合材は存在しませんでした。

本研究では、カチオン性高分子を修飾したグラフェンナノシートをアニオン性高分子母体に静電相互作用を介して架橋し、グラフェンナノシートが母材に均一に分散した状態でコンポジット化することに成功しました。この複合膜はフレキシブル性を兼ね備えており、成形加工が容易で、室温下で放置するだけで、その鋳型形状を維持して非常に丈夫なプラスチックとなります。



【研究成果の概要】

1. 酸化グラフェン(GO)への高分子修飾

複合膜を作製するにあたり、はじめにグラファイト粉末から化学的酸化処理(既往の modified Hummers法)、超音波処理を經由して酸化グラフェン(以下GO)を得ました。GOには酸化処理に伴うエポキシ基(COC)、水酸基(COH)、カルボニル基(CO)、そしてカルボン酸基(COOH)といった酸素官能基が導入されるため、ナノシート二次元性に起因して化学的機能性を最大限に引き出すことが可能となります(つまり化学修飾が容易に行えます)。また、剥離後の膜厚測定(原子間力顕微鏡(AFM)使用)から、GOの大きさが約 $1\ \mu\text{m}^2$ で膜厚が約1 nm(GO2~3層分に相当)のナノシートとして取り出せます(図1)。

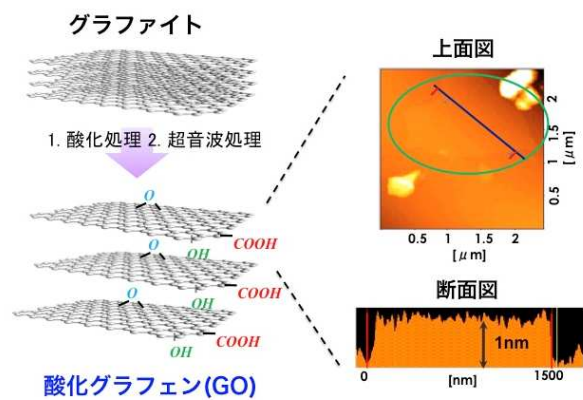


図 1: GO ナノシート生成

次にGO表面に原子移動ラジカル重合(ATRP)によりカチオン性ポリマーとしてpoly[2-(N,N-dimethylamino)ethylmethacrylate] (PDMAEMA)を導入したPDMAEMA-GOを合成しました。このPDMAEMAは温度応答性やpH応答性といった刺激応答機能や酸化チタン担持能(後述)も有しています(図2)。

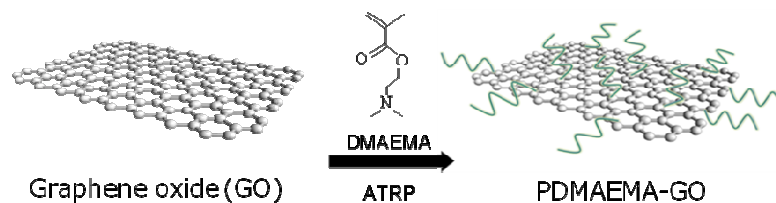


図 2: ATRP 法によるカチオン性高分子導入

2. 高分子修飾 GO のコンポジット化

得られたPDMAEMA-GO分散溶液に、アニオン性高分子としてポリアクリル酸（PAA）を添加しました(図3)。その結果、ポリオンコンプレックスゲルとして沈殿が生じました。GO単体にPAAを加えても分散したままであったことから、GOに修飾したPDMAEMA鎖とPAA鎖間で有効な静電相互作用が生じ、3次元架橋が促進されたことが明らかになりました。粘度測定からも3次元架橋を確認しています。

しかし、このゲル状態では水分制御が困難なため、PDMAEMA-GOとPAA粉末をわずかな水に分散させた状態で力学的刺激により混合するというメカノケミカル法を適用しました(図4)。乳鉢で2-3分こねるだけで、柔らかいゲル状態から固いゲル(ゴム状)状態へと変化しました。この固形物をプレスしてフィルム化し電子顕微鏡観察すると、断面図からPDMAEMA-GOの凝集は確認されませんでした(図5)。つまり、PAA母体中にPDMAEMA-GOが均一に分散していることが分かります。薄膜を引っ張り試験した結果、破断時の応力、伸長率1%時から求められるヤング率の値に大幅な増加がみられました。PDMAEMA-GO含有フィルムは、高分子修飾のないGO単体含有フィルムと比較して破断応力が2倍以上、ヤング率が5倍程向上しました。さらに応力-ひずみ曲線が明確な降伏点を迎えることがない熱可塑性エラストマーに近い挙動を示しました。高分子母材（この場合PAA）中ではPDMAEMA-GOが均一に3次元架橋され拘束されていることが要因と考えられます。一方、GO単体を混合した場合にはGOが凝集し不均一に分散されていると考えられます(図6)。

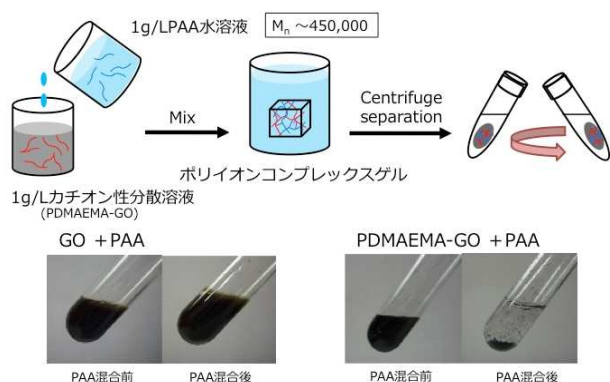


図 3: ポリオンコンプレックスゲル形成

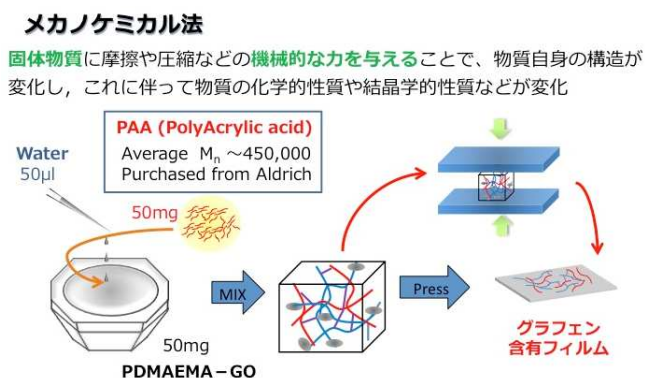


図 4: メカノケミカル法とプレスによる薄膜作製

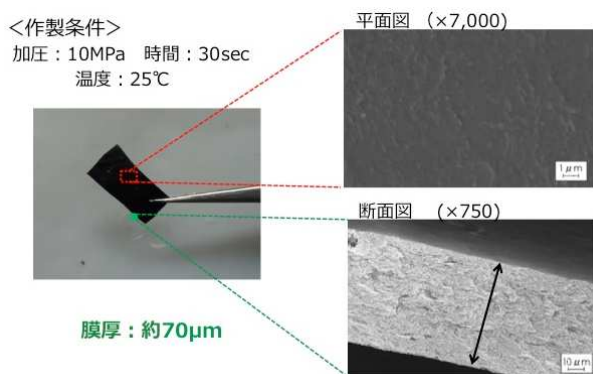


図 5: 薄膜の電子顕微鏡写真

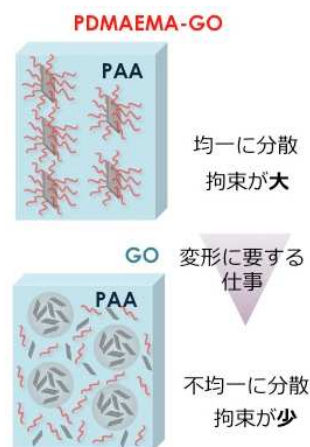


図 6: 母材中のモデル図

3. フレキシブル成形加工

作製したフィルムは伸縮性と靱性を兼ね備えていることから自由自在に成形加工することや、PDMAEMA-GO 含有率を調節することでフィルムを 2 倍以上伸ばすことが可能となります。例えばフィルムをピンセットに巻きつけ室温下で乾燥させると、鑄型となるピンセットの形状を維持して取り出せることが判明しました (図 7)。さらに負荷をかけてもプラスチック化しているために丈夫であり、写真ではコイン 3 枚のみ乗せていますが、実際は非常に固く、熱可塑性エラストマー様の伸長性が成形加工を容易にし、グラフェンの機械的強度が形態維持に大きく影響を及ぼしています。また、成形後も熱安定性に優れ、200°C 高温下でも形態は維持されていました。一方、グラフェンを含まない PDMAEMA と PAA から成るフィルムの場合では、まだ水分がある状態ではある程度伸張できますが、水分が蒸発してしまうと収縮してしまい形状を維持できない結果となりました。

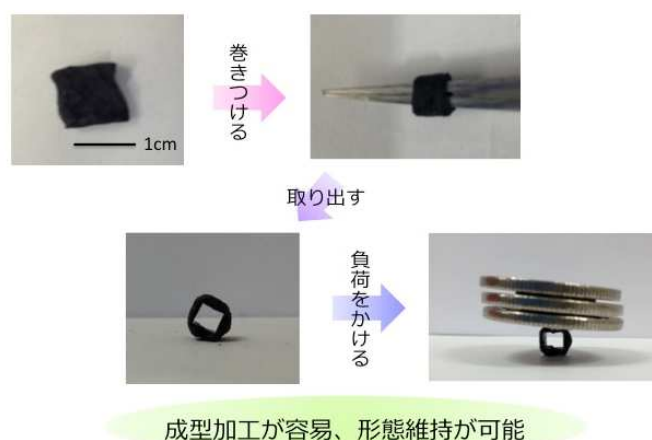


図 7: 成形加工過程

4. PDMAEMA-GO の応用

PDMAEMA-GOには上記の他にも酸化チタン(TiO_2)ナノ粒子を高密度に担持できる特徴があります。 TiO_2 を代表とする光触媒は、強力な酸化分解力と超親水性により防汚・抗菌・空気清浄材料など幅広い環境浄化材料として展開されています。最近ではカテーテルへのコーティングなど医療分野への応用も検討されています。酸化チタンに、そのバンドギャップ(3~3.2eV)以上の光(紫外光)を照射すると電子(e^-)が伝導帯へ励起され、電子の抜けた正孔(h^+)が生成します。この励起した電子と正孔が酸化チタン表面に吸着する物質と酸化反応と還元反応の化学反応を起こします。グラフェンは TiO_2 からの光誘起電子のアクセプターとして機能し、グラフェンの高伝導性に伴い TiO_2 の電荷分離を促進することになります。 TiO_2 をグラフェンへ高密度に担持できればより効果的な光触媒として機能することになります。

PDMAEMA-GO の水/エタノール分散液へチタニア前駆体である tetra-*n*-butyl titanate (TBT)を加えゾル-ゲル反応により PDMAEMA 層へ選択的に TiO_2 を吸着させました。X 線光電子分光(XPS)および透過型電子顕微鏡(TEM)観察より GO 表面全体に TiO_2 担持を確認しました(図 8)。本系では PDMAEMA-GO/ TiO_2 ハイブリッド体を焼成することで、 TiO_2 は触媒活性の高いアナターゼ型へ転移すると同時に GO は伝導性の高い還元体の rGO に還元する(sp^3 結合部位から sp^2 結

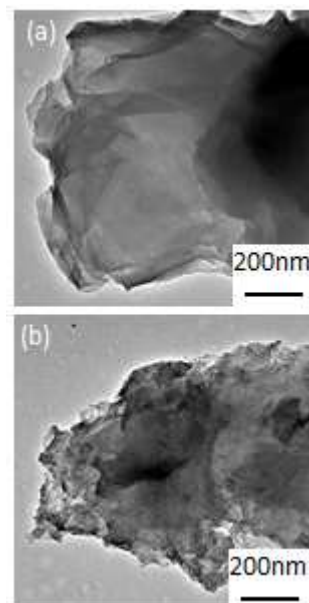


図 8: TiO_2 担持前(a)と後(b)の PDMAEMA-GO の TEM 像

合部位が増加すること)という特長があります。実際、XRD 測定から結晶構造がアナターゼ型となり、ラマン測定(励起波長:532 nm)から sp^3 炭素や構造欠陥に起因する D band が減少し、 sp^2 炭素骨格に起因する G band が増加しました。以上のように、GO 全体をコア-シェル構造様に高分子で覆い、かつ選択的に TiO_2 を高密度担持できることが明らかとなりました。

【今後の期待と課題】

本技術のコンセプトを利用することで、多様な高分子素材へ適用でき、成形体は水で分解できるため再利用も行えます。また、環境に配慮し、ごくわずかな水(有機溶媒不要)を使用するだけであらゆる形状を作り出すことが可能となります。さらに、酸化チタン配合の高性能プラスチック材の開発にもつながると考えられます。しかしながら光触媒作用により、基材自身が分解、劣化してしまう可能性が危惧されます。今後、高分子の選定やグラフェン存在下の影響を調べていく予定です。

【ご参考】

第 24 回高分子ゲル研究討論会開催概要

・主催：高分子学会、高分子ゲル研究会

・会期：2013 年 1 月 16(水)～17 日(木)

・会場：東京大学 山上会館(東京都文京区本郷 7-3-1)

・問い合わせ：高分子学会第24回高分子ゲル研究討論会係、Tel:03-5540-3770

【本研究内容に関するお問合せ先】

■河合研究室

助教 遠藤 洋史 03-3260-4272 (内線 5723)
(endo@ci.kagu.tus.ac.jp)

【当プレスリリースの担当事務局】

■東京理科大学 科学技術交流センター (承認 TLO)

企画管理部門 担当：宮田、松下 Tel: 03-5228-8090
Fax: 03-5228-8091

*本資料中の図等のデータはご用意しております。上記、TLO 関係者までご連絡頂ければ幸いです。