

氏 名 武 学麗
授 与 学 位 博士 (工学)
学位授与年月日 平成26年3月20日
学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項
研 究 科 専 攻 秋田県立大学大学院システム科学技術研究科
博士後期課程総合システム科学専攻
学 位 論 文 題 目 Fabrication and Performance Evaluation of Carbon/Polymer
Functional Nanocomposites by Surface Treatment

(表面処理によるカーボン/高分子機能性ナノ複合材料の創製と性能評価)

指 導 教 員 教 授 邱 建輝

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 邱 建輝

副 査 教 授 水野 衛 教 授 倪 慶清 (信州大学)

准教授 金澤 伸浩

論 文 内 容 要 旨

本論文は、共有結合を利用したカーボンへの表面改質法を検討しているものであり、カーボン/ポリマー複合材料の導電性および力学特性などの諸物性に及ぼす表面改質法の影響について主として検討している。本論文は全7章で構成されている。

第1章は緒論であり、カーボン/ポリマー複合材料の作製方法について、既存の研究報告から問題点を挙げ、本研究の目的を述べている。炭素材料は様々な用途に用いられており、現代社会において不可欠なものである。例えば、活性炭は水および空気の浄化のために使用され、カーボンブラックはフィラーとしてタイヤを補強するためなどに使用されている。特に注目されている材料にカーボンナノチューブやグラフェンがあるが、前者はセンサー、アクチュエータ、複合材料などの広い範囲でさまざまな用途に使用されており、後者は電界効果トランジスタ、センサーおよび電気機械共振器として使用されている。近年、自動車業界では製品の軽量化とコスト削減などを目的として、金属材料から高分子材料への切り替えが行われており、それに伴って高分子材料の性能への要求はますます高くなっている。このため、優れた特性を有する炭素材料をフィラーとしたポリマー系複合材料の開発が進められている。カーボン/ポリマー複合材料は、二軸混練と射出成形によるカーボンフィラーと高分子材料の物理的な混合方法が一般的であるが、炭素材料は凝集しやすく、溶剤や高分子材料との相溶性が悪いため、使用が制限されている。このため、高分子材料との親和性を向上させる炭素材料の化学的改質手法への期待が大きい。化学的手法は共有結合と非共有結合に大別でき、そのうちの共有結合方法はそのメカニズムによって“grafting from”方法と“grafting to”方法に分類できる。“grafting from”はカーボン

の官能基とポリマーの反応性末端基の化学結合であり，“grafting to”はカーボンを共有結合で処理し、モノマーと重合する方法である。しかし、これまでの共有結合を用いた手法については多くの研究がなされているが、それらは有機溶剤を用いる方法がほとんどであり、人体への有害性が懸念される。また、作製した複合材料の力学特性が低いため、構造材料への適用が難しい。さらに、複合材料の高導電性フィラーとして用いられるカーボンナノチューブはコストが高いなどの問題がある。

本研究では，“grafting from” (*in situ* 溶液重合、バルクラジカル重合とピカリング乳化重合)と“grafting to”の二種類の共有結合方法によるカーボンへの表面改質を検討することとした。主に、高導電性機能性材料の創製を狙いとして、イオン液体を用いる *in situ* 溶液重合とバルクラジカル重合によるカーボンブラックとカーボンナノチューブの相乗効果について検討し、構造材料としての適用を図るためにピカリング乳化重合によるポリ乳酸との複合化について検討した。各々の手法で作製したカーボン/ポリマー複合材料の導電性や力学特性などの諸物性と表面改質法の関係を検討することで、高性能導電性ナノ複合材料を創製するための作製方法を明らかとすることを目的としている。

第2章では、本研究で用いた材料であるカーボンブラック (CB)、多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) および生分解性高分子材料ポリ乳酸 (PLA) について説明し、カーボンの表面改質方法やその反応メカニズムについて述べている。さらに、ナノ複合材料の導電性、内部構造と分子構造を評価する方法について述べている。各種表面処理を行ったカーボン材料は、高分子材料と二軸押出機により混練し、射出成形により JIS 基準の試験片に成形した後に、引張試験などの力学特性測定や走査型電子顕微鏡観察などの内部構造観察に供した。

第3章では、イオン液体を用いた *in situ* 溶液重合によりカーボンブラック/ポリスチレン (CB/PS) ナノ複合材料を調製について検討した。フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) による分子構造分析結果と走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察結果から、イオン液体中において、一部のスチレンは CB の表面でグラフト重合され、スチレン単体で重合したのも、グラフト重合された CB の表面にコーティングされたことがわかった。また、PS がグラフト重合されることで、イオン液体中での分散性が向上した。熱重量測定 (TGA) の結果から、イオン液体を用いることで PS グラフト率が向上することがわかった。これは、イオン液体が高粘度であることに起因すると考えられる。CB/PS ナノ複合材料の電気導電率は、モノマーおよび開始剤 2,2'-アゾビス (イソプロピロニトリル) (AIBN) 添加量の増加と共に先に上昇し、その後低下した。これは、CB と PS の相溶性と、ラマン分光測定により示唆された CB の構造破壊による影響と推測された。以上より、イオン液体を用いることで、CB の分散性および PS のグラフト率が向上することを示している。

第4章では、多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) とカーボンブラック (CB) の相乗効果を期待して、多層カーボンナノチューブ-カーボンブラック/ポリスチレン (M-C/PS) ナノ複合材料を作製することとし、その最適な混合比と添加量を検討している。比較として、多層カーボンナノチューブ/ポリスチレン (MWCNTs/PS)、カーボンブラック/ポリスチレン (CB/PS) 複合材料も作製した。また、第3章で使用したイオン液体はコストが高く、モノマーとの分離が困難であるという問題があったため、表面改質はバルクラジカル重合により行った。異なるカーボンの添加量および MWCNTs/CB 混合比の複合材料を用いて、電気伝導性、グラフト率、力学特性などを検討した。作製したナノ複合材料は良好な電気伝導性をもっており、M-C/PS ナノ複合材料は、CB/PS ナノ複合材料に比べて、PS のグラフト率と複合材料の導電率が高くなった。特に M-C (混合比率 2/3) を 4wt% 添加した M-C/PS ナノ複合材料の導電率は、CB/PS 複合材料より 5 桁も向上した。この微細構造を観察した結果、M-C/PS ナノ複合材料は、CB 間で MWCNTs が架け橋の役目を果たし、ネットワークを形成していることが明らかとなった。このネットワークの形成が導電率の向上に寄与したものと推測される。また、MWCNTs は CB より力学特性が高いため、M-C/PS ナノ複

合材料の力学特性は MWCNTs/CB 比率の増加に連れて上昇した。しかし、MWCNTs と CB の総添加量の増加は、M-C/PS ナノ複合材料の力学特性の下降につながった。この現象は、一部のカーボンでグラフト重合ができておらず、ナノ複合材料中の欠陥となってしまったためと考えられ、脆性材料である PS が欠陥の存在により敏感であるためである。以上より、MWCNTs と CB の相乗効果により高導電率をもつ材料創製が可能となることを示している。

第 5 章では、導電性構造材料としての適用を図るために、現在注目されている PLA との二軸混練および射出成形による複合化について検討している。まず、PLA との相溶性を向上するため、MWCNTs 表面に PLA と相溶性の良いポリ(メチルメタクリレート) (PMMA) をピカリング乳化重合することとした。ピカリング乳化重合において、ナノ材料である MWCNTs は界面活性剤の役割を果たす。まず、これにより調製された MWCNT/PMMA 複合材料の分子構造、内部構造、熱安定性と導電性を調査した。特に、モノマーであるメチルメタクリレート (MMA) の添加量と MWCNTs/PMMA 複合材料の電気的特性との関係を調べた。MWCNT/PMMA 複合材料の導電率は、MMA の量が 8ml 以上で急激に低下した。SEM および TEM 観察結果において、MMA 量が少ない場合、複合材料は MWCNTs が固定剤となって PMMA 粒子を包んだ形態となっていたのに対し、MMA 量が 8ml 以上では逆に PMMA が MWCNTs の外側を包んだ形態となっていたことから、この形態の変化が導電性の低下につながったと推測される。また、TGA の結果から、MWCNTs が固定剤となるため、MWCNTs/PMMA 複合材料の熱安定性が向上することがわかった。この複合材料は、触媒、センサー、環境浄化機およびエネルギー貯蔵器など幅広い用途での使用が期待できる。次に、この MWCNTs/PMMA 複合材料を PLA と二軸混練し、JIS 基準の試験片に射出成形した。PLA 基複合材料の力学特性を調べた結果、MWCNTs/PMMA と PLA の相溶性が良いことにより、MWCNTs 添加量を増大させても 40MPa 程度の引張強度を維持できることが明らかとなった。以上より、高導電性をもつ新規高分子系構造材料を提案している。

第 6 章では、“grafting to” 方法の検討として、グラファイト (GP) の官能化により耐摩耗性高分子材料ポリアミド 6 (PA6) との複合材料を作製し、その内部構造と力学特性を調査している。まず、GP を過酸化水素で酸化し、グラファイトにヒドロキシ基を導入した (GP-OH)。次に、ヘキサメチレンジイソシアナートで改質し、GP-NH₂ を生成させた。これを X 線光電子分光分析 (XPS)、元素分析、TGA および X 線回折 (XRD) に供した結果、本手法により GP の改質が行われたことが証明された。次に、未処理の GP および GP-OH、GP-NH₂ を用いて、PA6 と二軸押出機により熔融混練した後、JIS 基準の試験片を射出成形した (GP/PA、GP-OH/PA および GP-NH₂/PA 複合材料)。それらの内部構造を観察した結果、表面処理された GP は PA6 と良好な相溶性を示すことがわかった。また、それらの引張試験および曲げ試験を行ったところ、表面処理後では力学特性、特に破断ひずみが向上することが示された。

第 7 章は結言であり、本研究で得られた結果および知見を次のようにまとめている。本研究では、共有結合を利用した化学的手法によりカーボンへの表面処理を行い、それより作製された複合材料の導電性や力学特性などの諸特性を調査した。表面処理後のカーボンは、ポリマーとの相溶性が良くなり、導電性、熱安定性および力学特性の向上につながったが、一方でカーボンの構造破壊も行われるため、“grafting from” 方法ではグラフト率が高くなりすぎると導電率が低下することが明らかとなった。また、MWCNTs と CB の相乗効果を利用したバルクラジカル重合による M-C/PS ナノ複合材料は、M-C (混合比率 2/3) を 4wt% 添加することで CB/PS 複合材料よりも導電率が 5 桁向上した。さらに構造材料への適用を期待して PMMA のピカリング乳化重合により作製した MWCNTs/PMMA/PLA 複合材料は、MWCNTs/PMMA 添加量を増加させても引張強度 40MPa 以上を維持することがわかった。本論文で得られたこれらの成果は、機能性を有する高性能ナノ複合材料を主とする分野に大いに寄与することが期待される。

論文提出者氏名	武 学麗
論文題目	Fabrication and Performance Evaluation of Carbon/Polymer Functional Nanocomposites by Surface Treatment (表面処理によるカーボン/高分子機能性ナノ複合材料の創製と性能評価)
指導教員	邱 建輝
論文審査委員	主査 教授 <u>邱 建輝</u> 副査 教授 <u>水野 衛</u> 教授 <u>倪 慶清 (信州大学)</u> 准教授 <u>金澤 伸浩</u>

論文審査結果要旨

本論文は、“grafting from”方法(*in-situ* 溶液重合、バルク重合、ピッカリング乳化重合)の重合改質と“grafting to”方法に分類される共有結合により、カーボンにポリマーによる表面改質を実施し、カーボン/ポリマー複合材料の導電性および力学特性などの諸物性に及ぼす表面改質法の影響を検討し、高性能ナノ複合材料を創製することを主な目的としている。本論文は全7章で構成されている。

第1章は緒論であり、カーボン/ポリマー複合材料の作製方法について、既存の研究報告から問題点を挙げ、本研究の目的を述べている。第2章では、用いた材料であるカーボンブラック(CB)、多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)及び生分解性高分子材料ポリ乳酸(PLA)について説明し、さらに、表面改質、ナノ複合材料の作製方法及び評価方法について述べている。第3章では、イオン液体を用いた *in-situ* 溶液重合により CB/PS ナノ複合材料を作製し、そのナノ複合材料の分子構造、内部構造と導電性を検討している。それよりイオン液体を用いることで、CBの分散性およびPSのグラフト率が向上することを示している。第4章では、MWCNTsとCBの相乗効果を期待して、M-C/PS ナノ複合材料を作製している。それより M-C/PS ナノ複合材料は、CB間でMWCNTsが橋渡しの役目を果たすネットワークを形成するため、CB/PS ナノ複合材料に比べて、PSのグラフト率と複合材料の導電率が高くなっており、特にM-C(配合比率2/3)を4wt%添加したM-C/PS ナノ複合材料の導電率はCB/PS複合材料より5桁も向上することが示している。第5章では、構造材料への適用を狙いとして、MWCNTsにPLAと相溶性の良いPMMAをピッカリング乳化重合させ、それを用いて二軸混練および射出成形によりPLA基複合材料を作製している。それより、PLA基複合材料の力学特性は、MWCNTs/PMMAとPLAの相溶性が良くなるため、添加量を増大させても40MPa程度を維持することを明らかにしている。第6章では“grafting to”方法によりグラフト(GP)に表面処理を行い、GP/PA複合材料を作製し、その内部構造と力学特性について検討している。第7章では、全体の結論であり、本研究で得られた結果及び知見をまとめている。

以上、本論文は学術的、工学的価値が高く、その研究成果は、機能性を有する高性能ナノ複合材料を主とする分野に大いに寄与できるものと考えられる。また、研究業績として、査読付き学術論文3編(掲載済)、国際会議3件、国内会議3件を公表している。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。