

カーボンブラックおよびカーボンマイクロコイル表面への ポリマーのグラフト化とそのセンサ材料への応用

諸 橋 春 夫*

Surface Grafting of Polymers onto Carbon Black and Carbon Microcoil and their Application to Sensor Material

by Haruo MOROHASHI

カーボンブラック (CB) は、優れた特性を持つことから高分子材料へのフィラーとして工業的に使用されており、ポリマー /CB 複合体は、センサや PTC 材料への多機能材料として応用されている。また最近、ポリマーがグラフト化された CB とポリマーとの複合体は、ガスセンサや溶媒中における汚染物質センサへ応用できることが見出されており、このことから、各種機能を持ったポリマーを CB へグラフトすることにより新規センサの開発が期待できる。

一方、カーボンマイクロコイル (CMC) は、コイル径がマイクロメートルオーダーで 3D-ヘリカル/らせん構造を有する気相成長炭素繊維であり、各種センサ、電磁波吸収材、水素吸蔵材への活用が期待されている。CMC は、その構造から電気的等価回路として LCR 共振回路を形成しており、弾性樹脂中に CMC が分散した複合体では、LCR 複合共振回路が形成されるため、この複合体の変形による LCR の変化を電気信号としての検出が期待できる。しかし、CMC は相互に絡み合っているため樹脂中への均一分散が困難であり、このことは CMC を樹脂との複合系で使用する場合の大きな問題となっている。

このような背景のもと、本論文では新規センサ材料への応用を目的に、CB と CMC 表面への各種ポリ

マーのグラフト反応について検討を行い、さらにポリマーをグラフトした CB および CMC から作製した複合体の電気的特性についても検討を行った。

本論文は第 6 章から構成されており、本論文の概要と研究成果は以下の通りである。

第 1 章では、本研究の背景、目的について示した。

第 2 章では、ポリアミドとポリエチレンオキシドのブロック共重合体 (PA-b-PEO) をグラフトした CB と PA-b-PEO とから作製した複合体のセンシング機能について検討した。まず、CB 表面への PA-b-PEO のグラフト反応は、PA-b-PEO を吸着させた CB へガンマ線を照射することにより行った。次いで、PA-b-PEO グラフト化 CB から導電性複合体を作製した。

この様な複合体をグラフト鎖の良溶媒蒸気に曝すと、その電気抵抗値は急激に上昇し、乾燥空气中に戻すと初期抵抗値に速やかに復帰することを見出した。

また、この抵抗体をグラフトしたポリマーの良溶媒を含むヘキサン溶液中や水溶液中に浸すと、その電気抵抗値が大幅かつ鋭敏に増大することが分かった。さらに、抵抗体の電気抵抗値とヘキサン溶液中の THF、クロロホルム、フェノールの濃度との関係について検討した結果、ヘキサン溶液中のこれらの

*新潟大学自然科学研究科

現在 財団法人にいがた産業創造機構

〔新潟大学博士 (工学) 平成19年 3月22日授与〕

溶質濃度と応答倍率との間には、よい直線関係が認められ、この抵抗体は、ヘキサン溶液中での THF、クロロホルム、フェノールの濃度計としての利用が期待できることを指摘した。

第3章では、両親媒性のポリマーをグラフトした CB から作製した複合体のセンシング機能について検討した。まず、CB 表面へのポリ N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) およびポリジエチルアクリルアミド (PDEAA) のグラフト反応は、CB の存在下で 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤に用いて NIPAM および DEAA を熱重合させることにより行った。

得られた PNIPAM グラフト化 CB から作製した抵抗体をクロロホルム、メタノール、トリクロロエタンや THF 蒸気中に曝すと、その抵抗値が大幅かつ鋭敏に増大することが分かった。また、この抵抗体をクロロホルム、メタノール、クレゾール、THF や環境ホルモンであるジオクチルフタレートを含むヘキサン溶液中に浸すと、その抵抗値が大幅かつ鋭敏に増大することを明らかにした。

第4章では、CMC 表面の縮合芳香族環とフェロセンとの配位子交換反応を利用した CMC 表面へのポリマーのグラフト反応について検討した。その結果、ビニルフェロセン (VFE) とメタクリル酸メチル (MMA) との共重合体 (poly (VFE-co-MMA)) と CMC とを、 AlCl_3 触媒と Al 粉末との共存下で反応させると、poly (VFE-co-MMA) のフェロセン部位と CMC 表面の縮合芳香族環との配位子交換反応が進行し、CMC 表面へ対応するポリマーが効率よくグラフトすることを見出した。

また、poly (VFE-co-MMA) グラフト化 CMC は、グラフト化ポリマーの良溶媒中へ安定に分散するこ

とも明らかにした。

さらに、poly (VFE-co-MMA) グラフト化 CMC とシリコーンゴムとの複合体を作製し、各種溶媒蒸気に対する電氣的応答性について LCR メーターを用いた測定を行ったが、応答性は見られなかった。これは、poly (VFE-co-MMA) のガラス転移温度がシリコーンゴムよりも高いことに起因するものと推察した。

第5章では、CMC を硝酸で酸化すると、CMC 表面へ COOH 基が導入できることを明らかにした。さらに、COOH 基を導入した CMC に縮合剤の存在下でポリエチレングリコール (PEG) を反応させると、CMC 表面へ PEG がグラフトできることが分かった。また、CMC 表面の COOH 基により、イソブチルビニルエーテル (IBVE) やポリ N-ビニルカルバゾールのカチオン重合が開始され、CMC 表面へ対応するポリマーがグラフトすることを明らかにした。polyIBVE グラフト化 CMC は、グラフトポリマーの良溶媒およびシリコーンゴム中へ安定に分散することを見出した。

さらに、PEG および polyIBVE グラフト化 CMC とシリコーンゴムとの複合体は、アセトン蒸気に対してインダクタンス L が良好に応答することも見出した。

第6章では、本論文で得られた結果をまとめた。

謝辞：本研究を遂行するにあたり、終始温かい御指導・御鞭撻を賜りました坪川紀夫教授に深く感謝申し上げます。また、青木俊樹教授、田中真人教授、山内 健助教授には、本論文をまとめるにあたって、種々の御教授を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。