

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 CHA INOH
 学位 博士 (工学)
 学位記番号 新大院博 (工) 第 409 号
 学位授与の日付 平成 26 年 3 月 24 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 博士論文名 Surface Modification of Nano Carbons by Grafting of Polymers
 (ポリマーのグラフト化によるナノカーボンの表面改質)

論文審査委員 主査 教授・山内 健
 副査 教授・青木 俊樹
 副査 教授・金子 隆司
 副査 教授・八木 政行

博士論文の要旨

本論文はナノダイヤモンド (ND) へのポリマーのグラフト化による表面改質による分散性の向上と、グラフェンナノシートへの各種ポリマーのグラフト反応を目的に酸化グラフェン(GO)を合成し、GO表面へのポリマーのグラフト化を行い、分散性について検討したものである。本論文は以下の5章で構成されている。

第1章では、本研究の背景および本研究の目的と意義について述べ、最後に各章の構成内容について述べられている。

第2章では、ND表面へのカルボキシル(COOH基)の導入反応について検討した。その結果、ジカルボキシフェロセンとND表面の芳香族環との配位子交換反応により、ND表面へCOOH基が導入できることを見出した。ついで、脱水縮合剤である、*N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミドの存在下でND-COOHとPOEとの脱水縮合反応を行うと、ND表面へのPOEのグラフト反応が進行することを明らかにした。

さらに、ND表面への芳香族環とフェロセン含有ポリマーとの配位子交換反応によるND表面へのポリマーのグラフト反応についても検討した。その結果、 $AlCl_3/Al$ 触媒の存在下で、ビニルフェロセン(Vf)とビニルポリマーとの共重合体との配位子交換反応を行うと、ND表面への対応するコポリマーのグラフト反応が進行し、高グラフト率のものが得られることを見出し、その反応機構について考察を加えた。

さらに、NDと炭素繊維(CF)及びカーボンマイクロビーズ(CMB)との複合体の合成についても検討した。CFとND、あるいはCMBとNDとの共存下でVf含有ポリマーとの配位子交換反応を行うことによりNDで被覆されたCFやCMBの新規の複合体が合成できることを見出した。

第3章では、ND表面のラジカル捕捉性を利用したPOEのグラフト反応、及びカチオン性官能基やアニオン性官能基の導入についても検討した。

その結果、主鎖中にアゾ基を持つPOE(Azo-POE)の熱分解で生成したPOEポリマーラジカルがND表面に捕捉され、POEがND表面へグラフトすることを明らかにした。また、NDをカチオン性アゾ開始剤やアニオン性アゾ開始剤で処理すると、粒子表面へそれぞれ、カチオン性官能基やアニオン性官能基が導入でき、イオン反発により、NDへの水中への分散性が著しく向上することを見出した。

さらに、アニオン性官能基を導入した ND を分散させた Ni-P メッキ液を用いると、ND 複合メッキが可能であり、この様な複合メッキ被膜では摩擦係数の低下、耐摩耗性、相手材への攻撃性が大幅に改善されることを指摘した。

第4章では、GO の表面の縮合芳香族環と Vf 含有ポリマーとの配位子交換反応について検討した。その結果、 $AlCl_3/Al$ 触媒の存在下で Vf 含有ポリマーとの配位子交換反応が進行し、GO 表面へ Vf 含有ポリマーがグラフトできることを明らかにした。

また、GO 存在下における、スチレンのラジカル重合の遅延現象を発見し、GO が強力なラジカル捕捉性を持つことを明らかにした。次いで、Azo-POE の熱分解で生成した POE ラジカルが、GO 表面で捕捉され、GO 表面へ POE がグラフトすることを見出した。さらに、配位子交換反応やラジカル捕捉法で合成した上記のポリマーグラフト化 GO は、ポリマーの良溶媒中へ安定に分散安することを明らかにし、その応用展開について考察した。

第5章では、本論文の研究で得られた成果についてまとめ、今後期待される応用分野の展望について述べている。

審査結果の要旨

本論文は、以下のような学術的、および工学的に有用な新しい知見を含んでいる。

1. ナノダイヤ(ND)表面の芳香族環とジカルボキシフェロセンとの配位子交換反応により、ND 表面へカルボキシル(COOH)基を優先的に導入することに成功した。さらに、ND 表面の COOH 基をベースとするポリオキシエチレン(POE)グラフト反応が進行すること、ND-POE は多彩な溶媒中へ安定に分散することを明らかにした。
2. ビニルフェロセン(Vf)とビニルポリマーとの共重合体との配位子交換反応を行うと、ND 表面への対応するコポリマーのグラフト反応が進行することを見出し、その反応機構について考察を加えた。さらに、ND と炭素繊維(CF)及びカーボンマイクロビーズ(CMB)の共存下で Vf 含有ポリマーとの配位子交換反応を行うと、新規 ND で被覆された CF や CMB の複合体が合成できることを明らかにした。
3. ND のラジカル捕捉性を見出し、ラジカル捕捉性を利用した POE のグラフト反応やイオン性官能基の導入に初めて成功した。さらに、アニオン性官能基を導入した ND は Ni-P メッキ液中へ安定に分散性することを見出し、ND 複合メッキへの応用について検討した。
4. グラフェンオキシサイド(GO)表面と Vf 含有ポリマーとの配位子交換反応が進行し、GO 表面へ Vf 含有ポリマーがグラフトできることを明らかにした。また、GO が強力なラジカル捕捉性を持つことを発見し、Azo-POE の熱分解で生成した POE ラジカルが、GO 表面で捕捉され、GO 表面へ POE がグラフトすることを見出した。

したがって、本論文は博士（工学）の博士論文として十分であると判定した。