

博士論文（要約）

環動高分子とプラズマ改質無機粒子を
用いた複合材料の研究

(Study of composite materials of slide-ring polymer
and plasma-surface-modified inorganic particles)

後藤 拓

目次

1章 序論	1
1.1. はじめに.....	1
1.2. 柔軟機能性材料としてのエラストマー・機能性無機粒子複合材料とその課題	1
1.3. エラストマー・無機粒子複合材料における基礎モデル.....	4
1.3.1. Neo-Hookean solid (理想エラストマー)	4
1.3.2. エラストマー・無機粒子複合材料の力学特性.....	5
1.3.3. 無機粒子エラストマー複合材料の熱伝導モデル.....	5
1.4. 環動高分子とプラズマ表面改質無機粒子を用いた複合材料.....	6
1.4.1. 環動高分子.....	7
1.4.2. 環動高分子と無機粒子をもちいた機能性複合材料.....	10
1.4.3. 液中プラズマ	11
1.5. 研究目的ならびに本博士論文の構成.....	16
2章 液中プラズマによる無機粒子表面改質	18
2.1. はじめに.....	18
2.2. エラストマーコンポジット用放熱フィラーとしての六方晶窒化ホウ素	18
2.3. エラストマーコンポジット用放熱フィラーとしての多層カーボンナノチューブ.....	19
2.4. 放電安定性評価.....	22
2.4.1. 実験方法.....	22
2.4.2. 結果と考察.....	24
2.5. 水中プラズマによる BN 表面改質.....	26
2.5.1. 実験方法.....	26
2.5.2. 試料評価方法	27
2.5.3. 結果と考察.....	27
2.6. 多層カーボンナノチューブ(CNT)の液中プラズマによる表面改質	38
2.6.1. 実験方法.....	38
2.6.2. 結果と考察.....	38
2.7. まとめ	45
3章 プラズマ表面改質窒化ホウ素と環動高分子を用いた高熱伝導柔軟複合材料の創出	47
3.1. はじめに.....	47
3.2. プラズマ表面改質 BN/SR 複合材料の創出・従来複合材料との比較.....	47
3.2.1. 実験方法.....	47
3.2.2. まとめ	58

3.3. 固定架橋エラストマーコンポジットとの比較による可動架橋点が複合材料におよぼす効果の理解.....	59
3.3.1. 固定架橋エラストマー用としての Polycaprolactone-grafted-Hydroxypropyl cellulose	59
3.3.2. 実験方法.....	61
3.3.3. 結果と考察.....	62
3.3.4. まとめ	70
3.4. 本章のまとめ.....	71
4章 一方向電界配向されたプラズマ表面改質マルチスケール多層カーボンナノチューブと環動高分子を用いた異方性高熱伝導コンポジットの創出	72
4.1. はじめに.....	72
4.2. 配向方法ならびに配向解析方法	73
4.2.1. 電界印加によるフィラー配向.....	73
4.2.2. 断面 SEM 画像の 2 次元離散フーリエ変換による配向度評価.....	76
4.3. 実験方法.....	77
4.3.1. 材料.....	77
4.3.2. CNF ならびに CNT 改質手法	77
4.3.3. 複合材料作製	78
4.3.4. サンプルの特性評価	79
4.4. 結果と考察	79
4.4.1. 形態観察.....	79
4.4.2. 熱伝導性評価	82
4.4.3. 力学特性評価	85
4.4.4. 従来複合材料との比較.....	87
4.5. まとめ	90
5章 結論.....	91
謝辞.....	93
References	96
業績リスト.....	103

1章 序論

1.1. はじめに

本章においては、柔軟機能性材料としてのエラストマー・機能性無機粒子複合材料の背景ならびに現状の課題について述べる。そして、複合材料における基礎的なモデルを述べ、エラストマー・無機粒子複合材料における課題を解決するために、本研究で提案する環動高分子とプラズマ表面改質無機粒子を用いた複合材料について述べる。そして、環動高分子ならびに液中プラズマ表面改質について述べ、本研究の目的ならびに本博士論文の構成について述べる。

1.2. 柔軟機能性材料としてのエラストマー・機能性無機粒子複合材料とその課題

近年のフレキシブルデバイスの発展などにより、機能性と柔軟性を両立した材料が求められている。例として、2019年時点での年別の機能性柔軟複合材料(flexible functional composite)関連論文の引用数を図 1-1 に示す。2010年頃からの急激な増加がわかる。

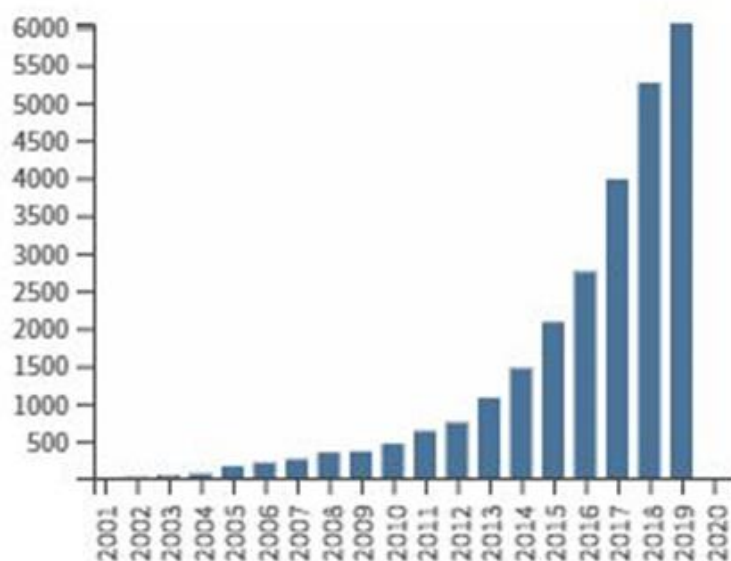


図 1-1 機能性柔軟複合材料(flexible functional composite)関連論文の年別の引用数(Web of Science より取得)

機能性と柔軟性を要求される材料の例として、IC 機器の発展に伴う発熱量の増加にともない、熱層間材料やエレクトロニクス放熱保護膜においては、柔軟性(低ヤング率)と熱伝導性を両立させた材料が要求されている。しかし、従来の工業材料では柔軟かつ高熱伝導な材料は少なく、開拓が望まれている領域である^[1]。そのような材料を作製するためのアプローチとして、近年、硬い高熱伝導性の無機物質(フィラー)と柔軟なエラストマー材料(ゴ

ム材料)を複合化することで柔軟性と熱伝導性を両立させる研究が行われている。

図 1-2 に、従来工業用材料^[1]ならびに代表的な熱伝導性無機粒子とエラストマーの複合材料^[1-9]の熱伝導率とヤング率をプロットする。従来工業用材料では空白であった、柔軟(低ヤング率)かつ高熱伝導の領域を、無機粒子とエラストマーの複合材料が埋めていることがわかる。しかしながら、無機材料の複合材料において、高熱伝導率($>1\text{ W/mK}$)を実現するためには熱伝導性の無機物を数十 wt.%添加する必要があるが、多量の無機材料を添加すると、複合材料は強度の低下等の脆化をおこす。

その例として、図 1-3 にエラストマー・無機粒子複合材料の熱伝導率と、破断強度を機械特性の指標として示す。同一のエラストマーと無機粒子の複合材料の系において、無機粒子含有量を上昇させ熱伝導率を向上させると、強度の低下が起こっていることがわかる。また、複合材料全体として見ても、熱伝導率が上昇するにつれ強度の低下が起こることがわかる。この脆化は熱伝導複合材料に限らず無機材料と有機材料の複合材料では共通の課題であり、従来の複合材料においては機能性と機械特性はトレードオフ関係にある。

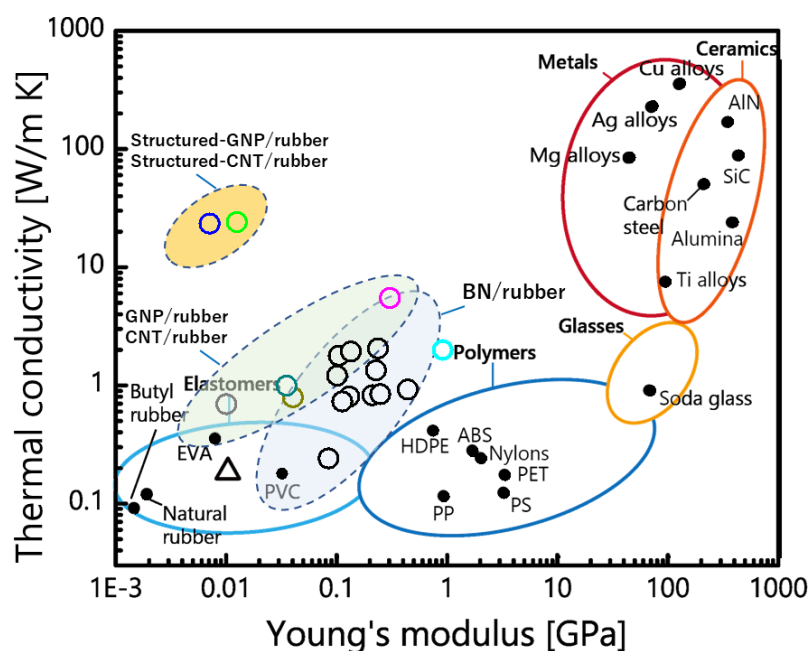


図 1-2 従来工業材料の熱伝導率に対するヤング率ならびにエラストマー・無機粒子複合材料の熱伝導率に対するヤング率のアシュビープロット^[1-9]

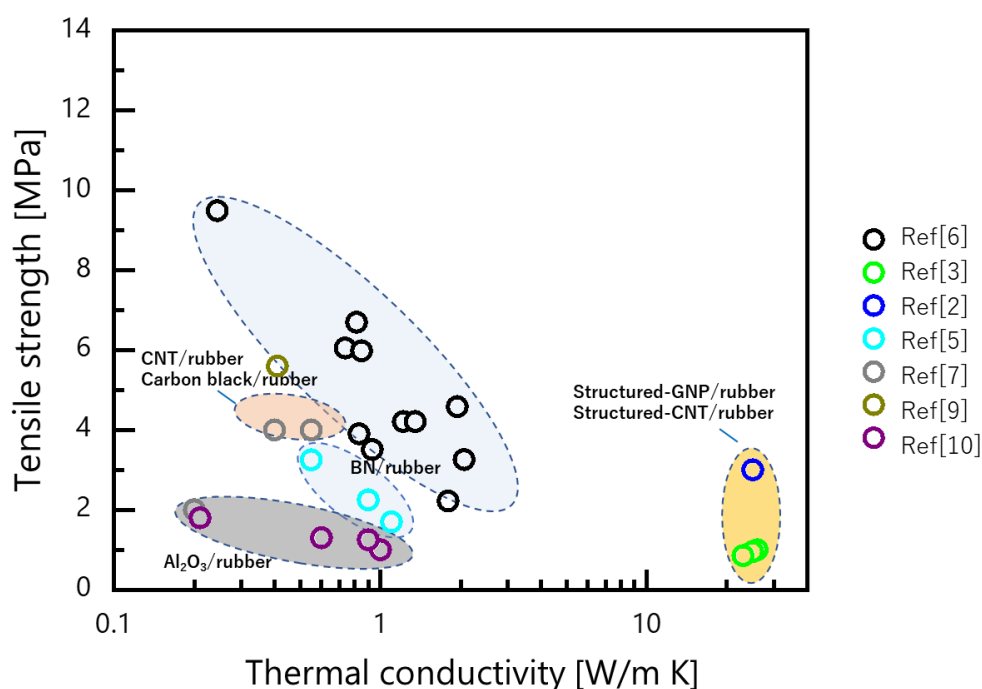


図 1-3 エラストマー・無機粒子複合材料の熱伝導率に対する破断強度^[2,3,6-10]

これらの機械特性の脆化の原因は多岐にわたるが、大別すれば(1)有機材料/無機材料界面での親和性・接着性の不良^[7,11]と(2)有機材量マトリックス中での無機材料の凝集に起因するコンポジット内の無機材料凝集部への応力集中による脆化^[11-13]、また(3)複合材料変形時のフィラー周りのエラストマーマトリックスの応力集中による、エラストマーマトリックス内での応力不均一性によるものが挙げられる^[14-16]。

(1)有機材料/無機材料界面での親和性・接着性を向上させるためのアプローチとして、シランカップリング剤などの修飾剤を用いることにより無機材料表面にポリマーとの親和性が高い官能基を付与するといった手法^[17,18]や、酸化処理等によって無機材料表面に水酸基等を付与する^[19,20]といったアプローチが挙げられる。しかし、これらの手法は無機材料表面への欠陥の生成による、無機材料自身の熱伝導率の低下や、残留した修飾剤が不純物となるといった課題、また化学的安定性が高い無機粒子においては改質が困難といった点がある。特に、2章、3章で用いる六方晶型窒化ホウ素においては、その高い化学的安定性から化学的な改質が困難といった点やシランカップリング剤等による改質の起点がエッジ部分に限られ、表面の大部分を占める面方向の修飾が困難といった課題がある。

また、(2)の有機材料中での無機材料の分散性を向上させる手法として、各種機械的な混練・攪拌による分散性向上や、無機材料表面への官能基付与による静電的な粒子間反発による分散性の向上の手法が挙げられる。機械的な混練・攪拌手法は数十～数マイクロメートル

単位での凝集を防止するには有用な手法ではあるが、サブマイクロメートル以下での分散性向上には静電的な粒子間反発が必要となる^[21]。しかし、上記に述べたように無機材料自身の熱伝導率の低下や、修飾剤由来の不純物の問題が同様にある。特に2章、4章で用いる多層カーボンナノチューブにおいては、高いファンデルワールス力に由来する凝集性、また化学的改質による多量の欠陥の生成による機能性の低下などが課題となっている。

本研究においては、これらのエラストマー・無機粒子柔軟複合材料における、機能性無機粒子の高濃度化にともなう機械特性の脆化、すなわち機能性と力学特性のトレードオフ関係を打破することにより柔軟性・機能性・強靱性を両立した複合材料の創出を目指す。

1.3. エラストマー・無機粒子複合材料における基礎モデル

1.3.1. Neo-Hookean solid (理想エラストマー)^[22]

エラストマーは金属等と比較して弾性率が 1/10000 程度と著しく低く、高伸長かつ変形させても元に戻る復元性を有する。このような性質はゴムの弾性の起源が主に高分子鎖のネットワーク構造変化(エントロピー変化)に起因していることで説明できる。架橋された高分子の隣り合う架橋点間の部分鎖(高分子鎖)を考えた際、非変形時の各部分鎖の架橋点間ベクトル分布(\mathbf{r}_0)は、ガウス分布にしたがっていると仮定する(ガウス鎖)と次のように表せる。

$$\Phi_0(\mathbf{r}_0) = \left(\frac{3}{2\pi\langle r^2 \rangle_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3r_0^2}{2\langle r^2 \rangle_0} \right) \quad (1.1)$$

また、末端間部分鎖一本あたりに蓄えられている自由エネルギーは、ガウス鎖においては

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{3k_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} r^2 \quad (1.2)$$

となる。このとき、 $\langle r^2 \rangle_0$ は架橋点間距離の2乗平均距離である。ここで、 \mathbf{r}_0 が試料の巨視的な変形($\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$)に比例する(アフィン変形)と仮定すると

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{bmatrix} \mathbf{r}_0 = \hat{\lambda} \mathbf{r}_0 \quad (1.3)$$

と表現できる。

このとき、部分鎖の総数を N として体積変化がないと考え、変形時のヘルツホルム自由エネルギー変化 W を考えると

$$W = \frac{1}{3} N \frac{3k_B T}{2\langle r^2 \rangle_0} \langle r^2 \rangle_0 (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) = N \frac{k_B T}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (1.4)$$

となる。このとき、一軸延伸を考えると、応力 σ は

$$\sigma = \frac{\partial}{\partial \lambda} W = N k_B T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = f^* \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1.5)$$

となる。これは Neo-Hookean model もしくはアフィン網目理論と呼ばれ、最も理想的なゴ

ム弾性体のモデルである。しかしながら、実際のエラストマーにおいて、本モデルは微小変形領域においてはよく一致するが、大変形領域になると本モデルから外れることが知られている。これは、大変形時には部分鎖がガウス分布をとらず、伸び切りをするという点、また実際のエラストマー材料においてはアフィン変形(均一変形)がなりたたないといった点から本モデルから逸脱する。

1.3.2. エラストマー・無機粒子複合材料の力学特性

エラストマーと無機粒子複合材料において、通常無機粒子の弾性率はエラストマーの弾性率よりも 10000 倍程度高いため、エラストマー・無機粒子複合材料の変形はエラストマーの変形と考えることができる。この際の複合材料中のエラストマーの変形挙動は無機粒子との相互作用を受け、エラストマー単体のときと力学的挙動が変化する。このエラストマー・無機粒子複合材料の力学特性モデルは未だ発展途上であり、多々未解明部があるが代表的なモデルやメカニズムをいくつか紹介する。

1.3.2.1. Guth's model^[23]

無機粒子充填エラストマーの無機粒子添加による硬化を説明するために、Guth, Gold は Smallwood-Einstein 方程式に基づいて二次項を導入し、充填剤粒子間の相互作用を考慮し、次の方程式を得た。

$$E = E_m(1 + 2.5v + 14.1v^2) \quad (1.6)$$

このとき E が複合材料のヤング率、 E_m がエラストマーのヤング率、 v がフィラーの含有率である。さらに、Guth らは高濃度粒子充填時の急激なヤング率変化を説明するために、フィラーの形状効果を加えて次のモデルを導いた。

$$E = E_m(1 + 0.67\alpha v + 1.62(\alpha v)^2) \quad (1.7)$$

このときの α は粒子の形状に起因する形状因子であり、例えば平板状の場合は形状のアスペクト比(粒子幅/粒子厚み)で与えられる。このように、粒子形状の異方性が高ければ高いほどフィラー含有時に硬化することがわかる。

1.3.2.2. 無機粒子へのポリマー固着による硬化・強化^[24,25]

無機粒子とエラストマーの複合材料において、シリカ充填天然ゴムやカーボンブラック充填天然ゴムにおいてはそれら粒子表面へポリマーが吸着(固着)ないし架橋することにより、粒子付近に数 nm 程度のガラス状の硬化層をつくり、エラストマー複合材料の強化ないしは硬化が発生する。この強化機構は現状定性的な説明にとどまっているが、フィラーまわりの硬化層がエラストマー内でネットワークをつくることによる強化機構や、フィラーに囲まれた硬化ゴム相による強化機構などが提案されている。

1.3.3. 無機粒子エラストマー複合材料の熱伝導モデル

1.3.3.1. マクスウェルモデル^[26]

複合媒体の有効熱伝導率に関する Maxwell による熱伝導モデルは、球状粒子がお互いに接触がなく、ポリマーマトリックス中で均一に分散している仮定のもと均一な熱流束にさ

らされた希薄な分散の定常状態での球座標の伝導熱流束の保存を解くことによって導き出され、次の式で表せる。

$$\frac{2k_m + k_p - 2V(k_m - k_p)}{2k_m + k_p + V(k_m - k_p)} k_m \quad (1.8)$$

このとき、 k_m がポリマーマトリックスの熱伝導率、 k_p が球状粒子の熱伝導、 V が粒子の体積率となる。

1.4. 環動高分子とプラズマ表面改質無機粒子を用いた複合材料

1.2節で述べたエラストマー・無機粒子複合材料における高濃度無機粒子含有時の脆化の原因となる(1)有機材料/無機材料界面での親和性・接着性の不良 (2)有機材料マトリックス中での無機材料の凝集に起因するコンポジット内の無機材料凝集部への応力集中による脆化、また(3)複合材料変形時のフィラー周りのエラストマーマトリックスの応力集中によるエラストマーマトリックス内での応力不均一性を解決するために、本研究においてはエラストマーとして環動高分子を、機能性無機粒子として液中プラズマ表面改質機能性無機粒子を用いて複合材料を作製する。

液中プラズマによって表面改質した機能性無機粒子を用いて複合材料を作製することにより、図 1-4 に示すように液中プラズマから供給される表面電荷もしくは表面官能基によりポリマー内で機能性無機粒子の均一分散をさせることで (2)有機材料マトリックス中での無機材料の凝集に起因するコンポジット内の無機材料凝集部への応力集中を克服する。また上述した環動高分子を架橋させた可動架橋点を有するエラストマーにおけるスライドリング効果(SR 効果)による応力緩和を、高濃度に機能性無機粒子を含有させた複合材料の系において発現させることにより、(3)複合材料変形時のフィラー周りのエラストマーマトリックスの応力集中による複合材料内での応力不均一性を克服する。さらに、図 1-4 に示すように無機粒子表面と環動高分子の環状分子と官能基を介した結合により(1)有機材料/無機材料界面での親和性・接着性の不良の克服を狙う。以下、環動高分子、液中プラズマ表面改質の詳細について述べる。

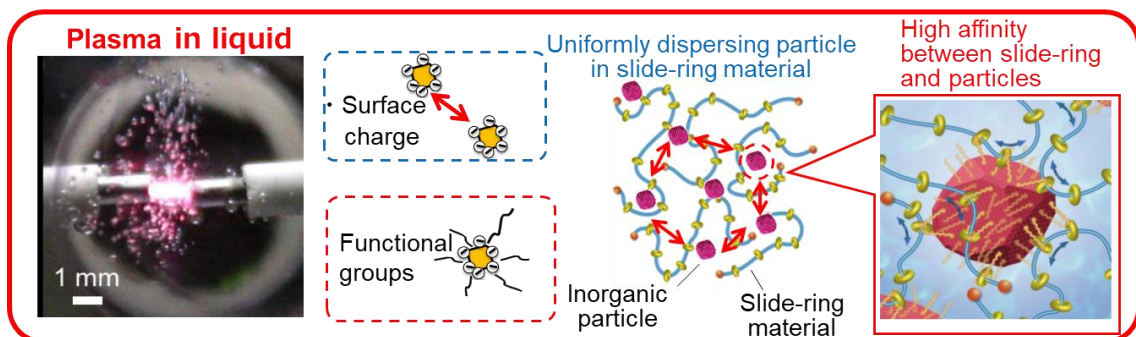


図 1-4 本研究で提案する環動高分子とプラズマ表面改質無機粒子複合材料模式図

1.4.1. 環動高分子

本研究で用いる環動高分子の1例としてポリロタキサン(PR)を図 1-5 に示す。PR は可動な環状分子を持つ高分子材料であり、PR 同士を環状分子(CD)を介して架橋させることによって、可動な架橋点を持つゲルやエラストマーとなる。以降、このような可動架橋点を有するゲルを Slide-ring gel(SR ゲル)、エラストマーを Slide-ring elastomer(SR エラストマー)と呼ぶ。

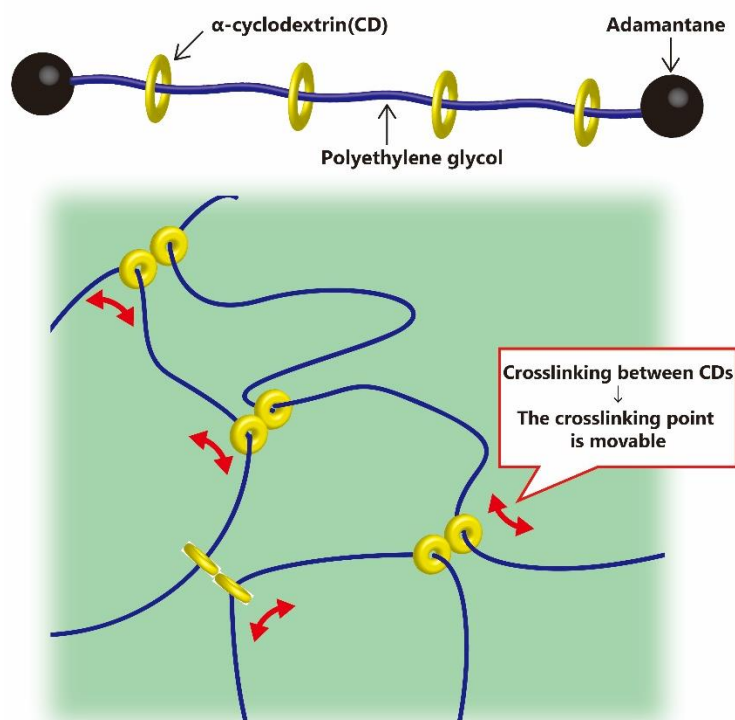


図 1-5 ポリロタキサン (上図) ならびに架橋ポリロタキサン (下図) 模式図^[27]

SR ゲルならびに SR エラストマーの最大の特徴として、架橋点が動くことによりマトリックス内で応力緩和が起き、従来の架橋点が固定されたエラストマー・ゲルと比較して著しく靱性・破断伸びが向上する。例えば、Abu Bin Imran らは温度応答ゲルである Poly N-Isopropylacrylamide(Poly NIPA)ゲル中に図 1-6(g)で示すように PR を導入し、NIPA 同士を PR を介して架橋させることで可動架橋点を有する Poly NIPA ゲル設計した^[28]。その結果、従来架橋剤である N,N'-methylenebisacrylamide(BIS)を用いた固定架橋 NIPA ゲルに対し、可動架橋 NIPA ゲルにおいては図 1-6(f)に示すように最大約 30 倍の破断伸びを示した。さらに、Abu Bin Imran らは、固定架橋 NIPA ゲルと可動架橋 NIPA ゲルの伸長時の小角 X 線散乱パターンと比較によって伸長時のポリマーネットワーク構造を評価し、固定架橋においてはポリマーネットワークが延伸時に不均一になるのに対し、可動架橋点を導入することによりポリマーネットワークの均一性が保たれたまま延伸していくことを明らか

にした。このような可動架橋点によるポリマーネットワークの分子レベルでの均一変形が機械特性の著しい上昇の理由として述べられている。

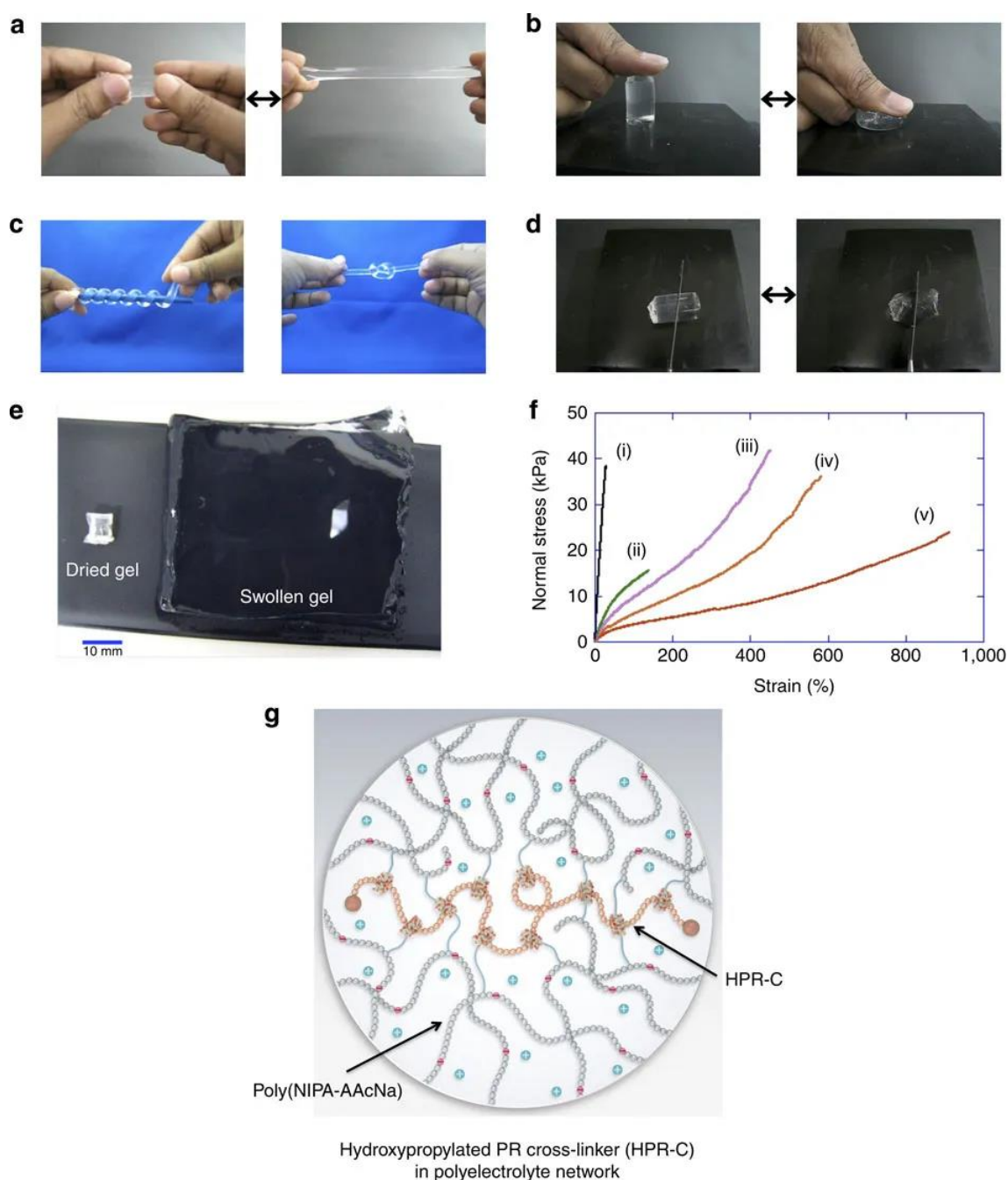


図 1-6 (a)-(d) Polyrotaxane-NIPA ゲルの変形時ならびにナイフで切断時写真 (e) 乾燥 Polyrotaxane-NIPA ならびに膨潤 Polyrotaxane-NIPA ゲル (f) ヒドロゲルの応力-ひずみ曲線: (i) NIPA-AAcNa-BIS (0.65 wt%)、(ii) NIPA-AAcNa-BIS (0.065 wt%)、(iii) NIPA-AAcNa-HPR-C (2.00 wt%)、(iv) NIPA-AAcNa-HPR-C (1.21 wt%)、および (v) NIPA-AAcNa-HPR-C (0.65 wt%)。 (g) NIPA-AAcNa-HPR-C の模式図。 [28]

また、SR エラストマーにおいても同様に、Minato らは架橋点以外が似た構造を有する固定架橋エラストマーと SR エラストマーの力学特性を比較しており^[29]、図 1-7 に示すように SR エラストマーにおいても可動架橋構造により破断伸びが上昇する。また、1.3.1 節で述べたゴムの変形時の応力モデルとして最も理想的な系を仮定した Neo-hookean モデルがある。これは(i)変形時に体積変化をせず(ii)変形時に試料全体が均一変形をした際の応力変化を与えるモデルであり、一軸延伸の際は $\sigma = f^*(\lambda - \lambda^{-2})$, σ : 公称応力, f^* : 定数, λ : 伸長比で与えられる。図 1-7(b)に示すように固定架橋エラストマーと SR エラストマーの f^* を比較すると、固定架橋エラストマーにおいては f^* が一定ではなく、Neo-hookean モデルに従っていないのに対し、SR エラストマーにおいては f^* が伸長比 2 付近まで一定の値を示し、Neo-hookean モデルに従う、すなわち理想ゴムに近い変形が可能な材料であることがわかる。

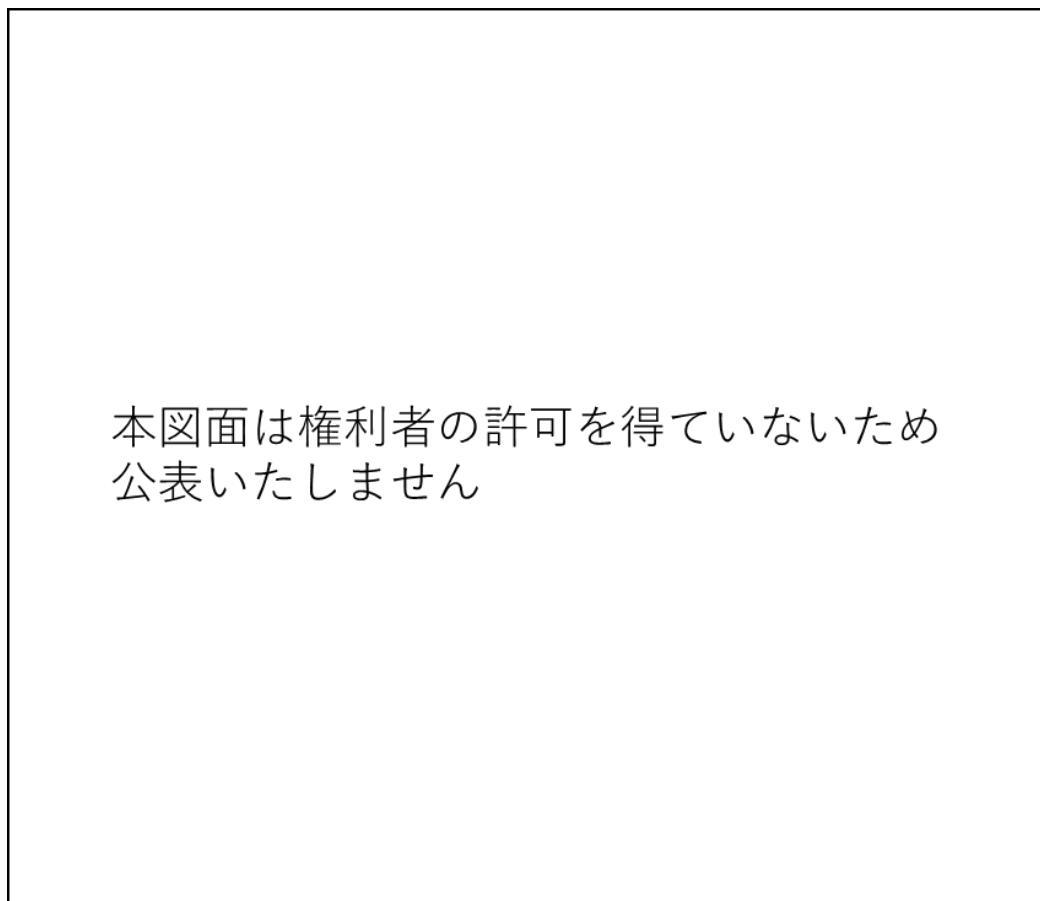


図 1-7 SR エラストマーならびに固定架橋(FC)エラストマーの(a)応力-伸長比曲線ならびに(b)換算応力-伸長比曲線^[29]

本研究においては、これらの SR 材料の変形時の可動架橋点によるミクロなポリマーネットワークの均一性の維持・マクロな変形均一性、言い換えれば変形時の均一な応力分布に着目し、エラストマー・無機粒子複合材料の粒子付近の応力集中の緩和を狙った。

1.4.2. 環動高分子と無機粒子をもちいた機能性複合材料

現在、無機粒子と環動高分子を用いた様々な機能性複合材料が報告されており、以下にそれらをまとめる。

1.4.2.1. 高誘電性 SR コンポジット^[30]

Dan Yang らは高誘電体である BaTiO₃ マイクロ粒子 (平均粒子径 1 μm) と PR を複合化した誘電エラストマーコンポジットを作製し、PR の高い柔軟性を保ちつつ (ヤング率を上昇させずに) BaTiO₃ と複合化し誘電率を向上させている。10wt.% BaTiO₃/PR コンポジットの比誘電率が 10.48 (1000 Hz)、ヤング率が 0.056 MPa であり、誘電率/ヤング率で決定される電界応答性が 2015 年の発表時点で誘電エラストマーコンポジットの中で最高値 (187 MPa⁻¹, 1000 Hz) を示している。

1.4.2.2. 高導電性 SR コンポジット^[31]

Shu-Wei Zhou らはグラフェン (粒子径約 5 μm) と PR を複合化した導電性エラストマーコンポジットを作製し、グラフェンを 3vol.% 含有させて導電率を 10⁻⁹ から 10⁻³ S/cm 程度まで向上させた際でも、ヤング率は 1 MPa から 3.5 MPa までしか上昇せず、柔軟性を保持したまま導電性の向上を達成している。

1.4.2.3. 断熱性 Silica-SR エアロゲル^[32]

Lan Jiang らは Silica 粒子 (粒子径 15–25 nm) をトリエトキシシランによって末端基を変性させた PR と架橋させることによって、Silica-SR エアロゲルを作製した。本エアロゲルは 7.5%PR-Silica エアロゲルにおいて気孔率 83%、熱伝導率 0.015 ± 0.001 W/mK、可視光線透過率が 36.8% (厚さ 10 mm のエアロゲルの 550 nm での可視光線透過率) と透明性と断熱性を両立している。加えて、PR を含まない Silica エアロゲルにおいては 0.04 MPa の圧縮強度であるのに対し、7.5%PR-Silica エアロゲルにおいては 10 MPa を超える圧縮強度を示し、劇的な圧縮強度の上昇を示している。

1.4.2.4. ファイバー状 SR コンポジット^[33]

上記の機能とは性質を異とするが、SR コンポジットの系においても wet-spinning 等を用いることによりファイバー・糸状に加工することも可能である。Araki らはセルロースと PR を重量比 1:4 でコンポジット化し wet-spinning により 180 μm 程度の幅にファイバー化したセルロース/SR コンポジットファイバーを報告している。本ファイバーにおいてはセルロースのみのファイバーと比べ 5 倍近く破断伸びが向上している。

以上、各種機能性を有する SR と無機粒子の複合材料が報告されている。それらすべてが

SR の低ヤング率ならびに高強度を利用した複合材料であり、かつ SR を用いることによる複合材料の明確な力学特性向上が多数確認されている。しかしながら、SR と無機粒子の複合材料において SR の可動架橋による力学特性向上効果がどのような条件において発現するかについては未だ知見が不足している。また、熱伝導性複合材料などで用いられる高濃度 (50wt.%>) に無機粒子を含有させた複合材料の系は報告されておらず、本研究で提案する高濃度無機粒子含有時において可動架橋による応力緩和・力学特性の向上が発現するかはわかっていない。SR と無機粒子の複合材料においてさらなる高機能化・最適化のためにそれらの知見を得ることが求められている。

1.4.3. 液中プラズマ

プラズマは一般に電離した気体を指し、電子、イオン、中性粒子群、またはラジカル種で構成される。プラズマの温度 (エネルギー) を考える際、構成する電子やガス (中性粒子群、原子、分子等)、イオンはそれぞれ個別に温度を定義する必要があり、それぞれ中性粒子群の温度は gas temperature (T_g)、イオンの温度は ion temperature (T_i)、電子の温度は electron temperature (T_e) と呼ばれる。プラズマは T_e と T_g (or T_i) で大まかに区別され数千~数万 K の $T_e \sim T_g \sim T_i$ の温度を有するプラズマは局所熱平衡プラズマ (熱プラズマ) とされる。対して、 $T_e \gg T_i \geq T_g$ の温度を有するプラズマは非平衡プラズマ (低温プラズマ) とされる。図 1-8 に典型的なプラズマの T_g と T_e 圧力依存性とプラズマの分類を示す^[34]。一般的なプラズマ生成機構として、初期電離電子を電界により加速させ中性ガスと衝突させることによってガス種を電離させ、ガス種から電離した電子がさらにガス種と衝突を繰り返す (α 作用) ことによってプラズマを生成する。中性ガス種は電子との衝突によって与えられるため、低圧領域においては電子と中性ガス種との衝突回数が少なく、通常 $T_e \gg T_i \geq T_g$ となり図 1-8 に示すように低温プラズマとなる。圧力を上げていくと電子-中性粒子衝突回数が多くなり電子と中性ガス種の熱交換がすすみ T_e と T_g の差は小さくなる。大気圧領域付近になっていくと、最終的に T_g と T_e は一致し数千~数万 K 程度の熱プラズマとなる。

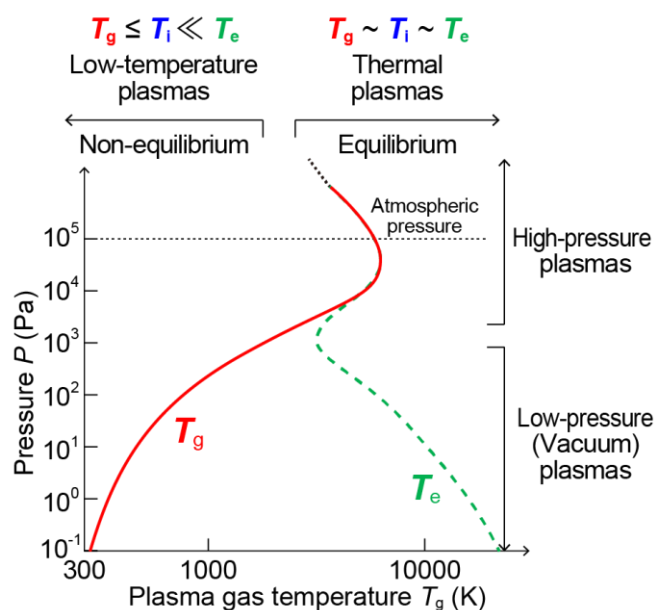


図 1-8 ガス圧力に対する典型的なプラズマの T_g ならびに T_e ^[34]

熱プラズマにおいてはその高い T_g から材料加工や改質においてはダメージを与えるといった点や、水等の液体との相互作用ができないといった点から、大気圧領域においても低温プラズマを用いる必要がある。大気圧領域において低温プラズマを生成する方法として、主に高周波パルス電界によるプラズマ生成が挙げられる。数十 kHz の ns- μ s のパルス電界を印加することにより、電子と中性ガス種の熱交換が進む前にプラズマの生成・消滅を繰り返すことで、大気圧領域においても $T_e \gg T_i \geq T_g$ の温度を有するプラズマを生成が可能である。

大気圧領域における低温プラズマ技術の発展にしたがい、近年、プラズマと液相との相互作用による新規反応や、プラズマによって誘起された液相反応の応用が注目を集めている。プラズマ中の数千 K の高エネルギー電子と液相との反応や、付随して発生する高密度なラジカル種(\cdot OH, \cdot H, \cdot O 等)、高エネルギーの紫外線等により、水質浄化や、殺菌・滅菌、細胞死滅、水中ナノ粒子合成等への応用、また水中での無機粒子改質などが広く研究されてきている。図 1-9 に水-プラズマ相互作用による典型的な反応活性種ならびにその生成機構を示す。

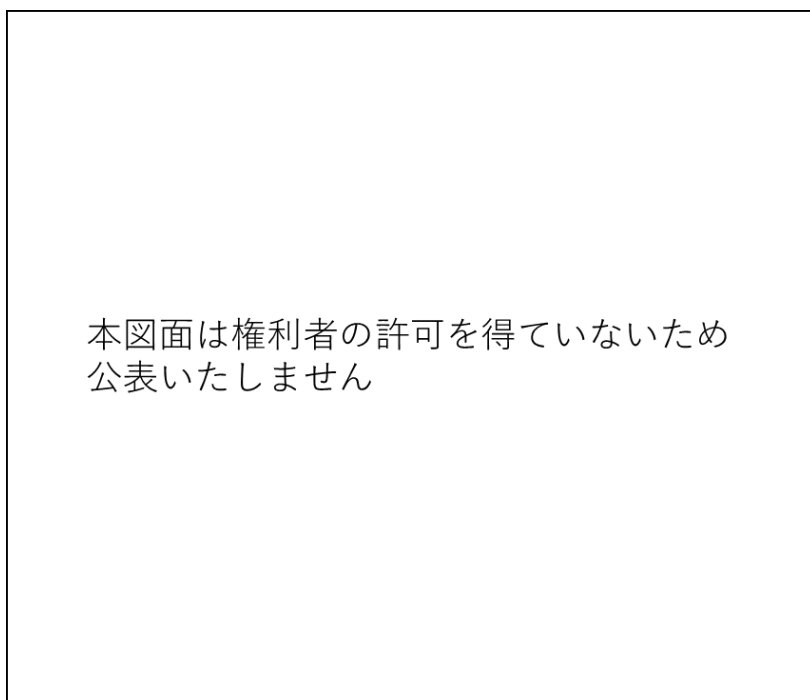


図 1-9 水-プラズマ相互作用による典型的な反応活性種ならびにその生成機構^[35]

プラズマと水を相互作用させる方法は主に 2 つに分けられ、液面へのプラズマ照射と液中でのプラズマ生成に分けられる。本研究で用いる液中プラズマは液中でのプラズマ生成であり、その特徴として水そのものをプラズマ化することで、高密度な溶媒に由来する高い電子密度、高い反応活性種密度等が挙げられる。表 1-1 に、液中プラズマ(Direct liquid discharge)、ならびに各種液面照射プラズマ(DC air glow discharge, Pulsed jet, Filamentary dielectric barrier discharge(DBD))のプラズマパラメータを示す。

液面照射プラズマと比較して、液中プラズマはおおよそ 1 桁程度高いラジカル密度、~5 桁程度高い電子密度を有していることがわかる。

表 1-1 液中プラズマ(Direct liquid discharge)、ならびに各種液面照射プラズマ(DC air glow discharge, Pulsed jet, Filamentary dielectric barrier discharge(DBD))のプラズマパラメータ^[35]

	Direct liquid discharge	DC air glow discharge	Pulsed jet (non-touching)	Filamentary DBD (single filament)
Medium/gas	Water	Humid air	He-Ar	Air

1 章 序論

Plasma generation time	1–10 μs	Continuous	10–100 ns	1–10 ns
Electron density (m^{-3})	10^{24} – 10^{26}	10^{18} – 10^{19}	10^{19} – 10^{20}	10^{19} – 10^{21}
Pressure (bar)	10^4 (peak)	1	1	1
Gas temperature (K)	1000–7000	2000–3000	300–400	300–400
Ionization degree	1 – 10^{-3}	10^{-5} – 10^{-7}	10^{-5} – 10^{-6}	10^{-5} – 10^{-6}
Energy/power	1 J per pulse	5–100 W	<10 μJ per pulse	<10 μJ per pulse
Power density	$\leq 10^{15}$ W m^{-3}	$\sim 10^6$ W m^{-3}	$< 10^{12}$ W m^{-3}	$< 10^{12}$ W m^{-3}
Current	~ 1 A	5–100 mA	2–10 mA peak	<100 mA
Electron temperature (eV)	1 (close to LTE)	1–2	1–2	2–3
Electric field (kV cm^{-1})	$\sim 10^3$	1 (in positive column)	1–10	10–100
Ion density at interface (m^{-3})	10^{24}	10^{18} – 10^{19}	$\leq 10^{16}$	10^{20} – 10^{21}
UV ($\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Broadband UV emission	Strong UV (NO(A-X), OH(A-X), N ₂ (C-B))	5×10^{22}	5×10^{23}
Radical density (e.g. $\bullet\text{OH}$ and $\text{O}\bullet$) m^{-3}s	$\sim 10^{24}$	10^{21} – 10^{23}	10^{19} – 10^{21}	10^{20} – 10^{21}

1章 序論

Reactive species flux ($\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	Extremely large gradients	$10^{23}\text{--}10^{25}$	$5 \times 10^{21}\text{--} \times 10^{23}$	$5 \times 10^{22}\text{--}5 \times 10^{23}$
Flow effects	Shockwaves	Thermal convection	Forced flow	Convective

また、液中プラズマを図 1-10 に示す無機粒子の改質、すなわち水中でのプラズマと無機粒子が混在する系といった面で見ると、液面照射プラズマと比較して界面反応を積極的に用いることができるという利点がある。水-プラズマ相互作用においては、高い反応性を有する $\cdot\text{H}$ や $\cdot\text{OH}$ ラジカル、また水和電子(e_{aq})などが生成されるが、それらの寿命は短く $\text{ns}\text{--}\mu\text{s}$ 程度となる。液中プラズマにおいては、粒子をプラズマ/液相界面へ輸送、もしくはプラズマ部に直接輸送することでこれら短寿命活性種を積極的に利用できるという利点がある。

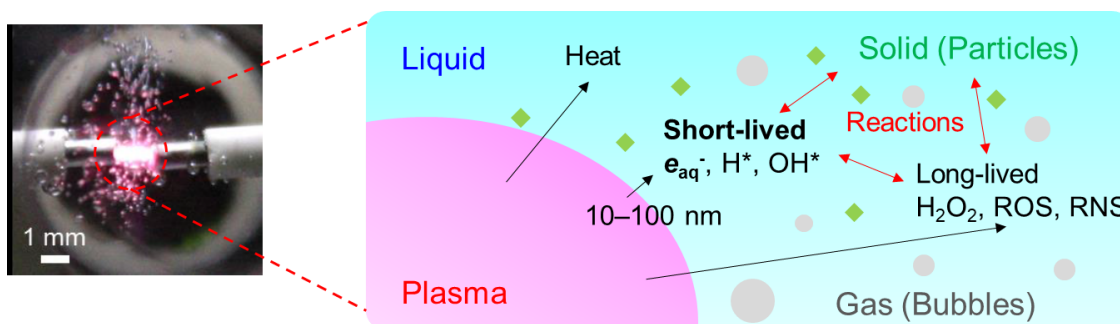


図 1-10 水中での無機粒子-プラズマ混在系における反応模式図

このように、高い反応性を有する液中プラズマであるが、特に、水中プラズマを無機粒子の表面改質に用いた場合、従来の化学的改質と比較して短時間での表面改質が可能といった点や、欠陥の導入が抑制されるといった利点がある。先行研究において、Imasaka らは疎水性のカーボンナノチューブを図 1-11 で示す液中プラズマで改質を行った^[36]。図 1-12(a) に示すように疎水性のカーボンナノチューブは水中での分散性が低く、凝集・沈殿を起こすが、液中プラズマ改質により図 1-12(b,c)に示すように親水性となり水中で分散が可能となる。改質メカニズムとしては、水中プラズマで発生する $\cdot\text{OH}$ ラジカル等により、 $-\text{OH}$ 官能基等が付与されたことによるものだと考えられている。また、液中プラズマによる CNT の改質においては従来の強酸等による改質と比してアモルファス由来のラマンピークの上昇が少なく、官能基付与ともなう結晶性の乱れが抑制される。

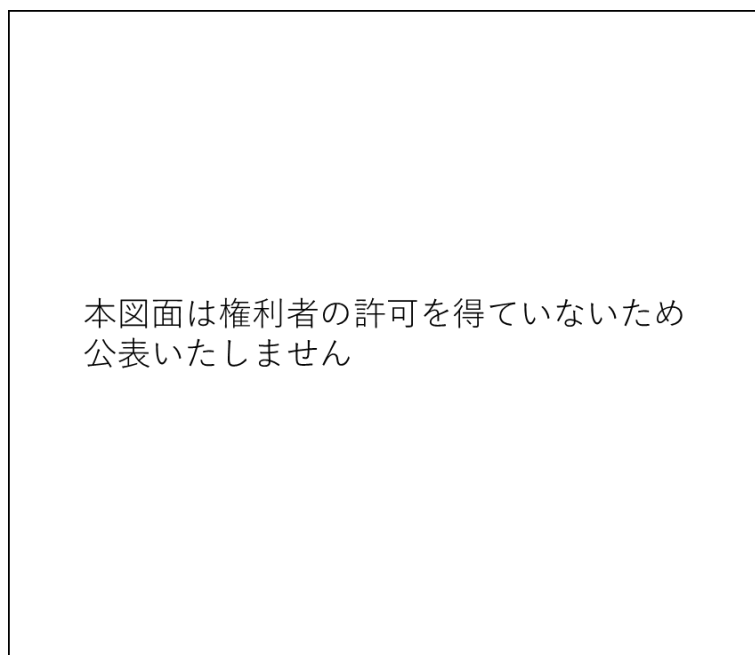


図 1-11 line to plate 水中マイクロプラズマ発生写真^[36]

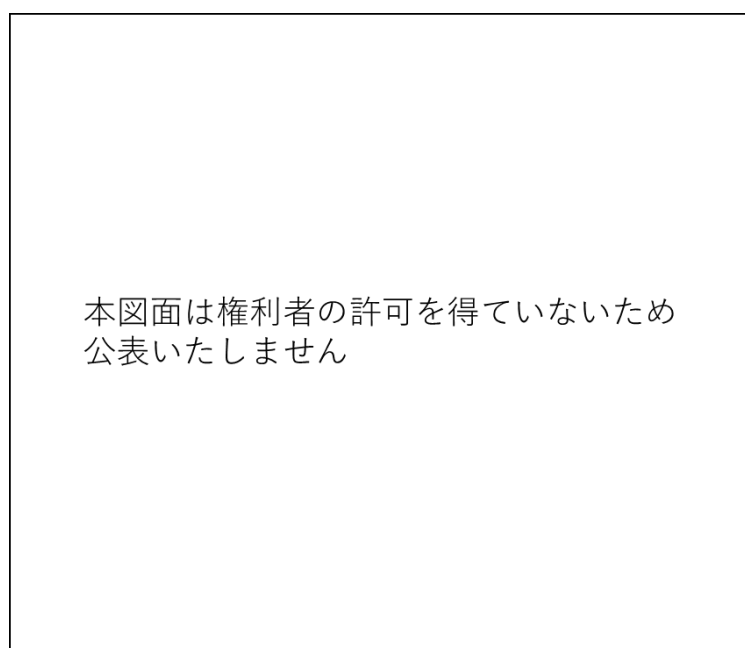


図 1-12 水中プラズマ改質されたカーボンナノチューブ分散水溶液 (a)未改質 CNT (b)水中プラズマ改質 CNT (c)O₂ガス導入水中プラズマ改質 CNT^[36]

本研究においては、このような液中プラズマによる無機粒子への官能基付与ならびに電子の付与を通じて、環動高分子中での無機粒子の均一分散ならびに環動高分子との親和性の向上ないしは官能基を介した結合を狙った。

1.5. 研究目的ならびに本博士論文の構成

本研究においてはエラストマー・無機粒子複合材料における機能性と機械特性のトレードオフ関係を打破することで、柔軟性と機能性、強靱性を併せ持つ材料の創出を目的とし、そのために環動高分子とプラズマ表面改質無機粒子を用いた新たな複合材料を作製する。

本博士論文においては、2章では本研究で用いた六方晶窒化ホウ素ならびに多層カーボンナノチューブの液中プラズマによる表面改質について述べる。3章では、熱伝導と柔軟性を両立した材料を実現すべく、プラズマ表面改質窒化ホウ素と環動高分子を用いた高熱伝導柔軟複合材料の創出について述べる。4章では、金属領域にいたる高熱伝導の発現のために、一方向電界配向されたプラズマ表面改質マルチスケール多層カーボンナノチューブと環動高分子を用いた異方性高熱伝導コンポジットの創出について述べる。5章では本博士論文の結論ならびに今後の展望について述べる。

本博士論文の2-5章は近い将来において刊行される期待があるため、インターネットでの公表をする事が出来ません(5年以内に出版予定)。

謝辞

本研究の遂行にあたり、東京大学新領域創成科学研究科の寺嶋和夫教授には実験指導や様々な議論、助言を頂き丁寧に御指導していただきました。また寺嶋和夫先生には研究者の心構えや研究に対するセンス、モノ・コトのとらえ方まで多種多様な刺激・ご指導をいただきました。特に、先生から教わった、あらたな軸をつくるという発想なくして本研究は成り立たなかったと思います。博士課程の間、御指導御鞭撻いただいたことを深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

同じく、東京大学新領域創成科学研究科の伊藤剛仁准教授には大阪大学工学部4回生のころから今の今まで、実験指導や様々な議論、助言を頂き丁寧に御指導していただきました。伊藤剛仁先生には、あまりにチャランポランだった私を、辛抱強く丁寧に御指導、また時には叱咤激励、そしてプラズマ凝縮相混相系の奥深さ・面白さをご教授いただきました。私の研究能力のベースは先生からのご指導で成り立っております。何度か逃走しかけた私が、どうにかこうにか今までやってこられたのは先生のおかげです。学部一修士一博士課程の間御指導御鞭撻いただいたことを深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

また、同じく東京大学新領域創成科学研究科の伊藤耕三教授には様々な議論、助言を頂き丁寧に御指導していただきました。ポリロタキサンという刺激的な材料を扱わせていただき、その面白さ、奥深さに深く感銘を受けました。また、ご多忙のなか数多のご教授をいただき、本研究を遂行・発展させることができました。博士課程の間、御指導御鞭撻いただき深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

同じく東京大学新領域創成科学研究科の眞弓皓一特任講師には実験指導や様々な議論、助言を頂き丁寧に御指導していただきました。眞弓先生には、まるで高分子の素人であった私へ懇切丁寧に御指導いただきました。先生のご指導なくして、本研究を遂行することは不可能だったと思われまます。博士課程の間、御指導御鞭撻いただき深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

同じく東京大学新領域創成科学研究科の前田利菜助教には実験指導や様々な議論、助言を頂き丁寧に御指導していただきました。前田先生には、DSCやNMRの使い方など、本研究を遂行するうえで必要不可欠な機器取り扱いや解釈のしかた等、様々なご指導いただきました。博士課程の間、御指導御鞭撻いただき深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

産業技術総合研究所の伯田幸也ラボチーム長には実験指導や様々な議論、助言を頂き丁寧に御指導していただきました。私がこの博士課程の間何不自由なく研究を行えたの

は、伯田様のご支援・ご指導のおかげです。また、すぐに明後日の方向に突撃してしまう私が軌道修正できたのは、伯田様との議論、ご指導、ご助言のおかげです。ご多忙の中、私や本グループの皆様へのご助言・ご指導に多大な時間を割いていただきました。博士課程の間、御指導御鞭撻いただき深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

また、同じく産業技術総合研究所の清水禎樹ラボチーム長には実験指導や様々な議論、助言を頂き丁寧に御指導していただきました。清水様には大阪大学の頃から、ご多忙の中たくさんのご指導や電子顕微鏡観察などのご協力をいただきました。清水様の微粒子に対する知識、考察のするどさ、特に清水様が撮影された電子顕微鏡写真の美しさには圧倒されるばかりです。学部一修士一博士課程の間御指導御鞭撻いただいたことを深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

また、同じく産業技術総合研究所の畠山一翔博士には実験指導や様々な議論、助言を頂き丁寧に御指導していただきました。畠山様には AFM 測定やミーティングでの議論など、2次元粒子の専門家としての観点から様々なご助言をいただきました。博士課程の間、御指導御鞭撻いただき深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

東京大学新領域創成科学研究科の木村薫教授、北原功一助教には様々な議論、助言、実験指導を頂き丁寧に御指導していただきました。本研究においては、先生方が所有されているレーザーフラッシュ法による熱伝導率測定を使用させていただきました。本研究はこの測定なくして成り立ちませんでした。博士課程の間、御指導御鞭撻いただき深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

東京大学新領域創成科学研究科の寺嶋和夫教授、同じく東京大学新領域創成科学研究科の伊藤耕三教授、同じく東京大学新領域創成科学研究科の内藤昌信准教授、産業技術総合研究所の伯田幸也ラボチーム長、東京大学新領域創成科学研究科の伊藤剛仁准教授、同じく東京大学新領域創成科学研究科の徳永祐介准教授にはお忙しい中、本論文の審査をしていただき感謝申し上げます。

産業技術総合研究所の池田様、大坪様には数多の事務手続きを手伝っていただきました。私の事務処理の苦手さから、多大なご迷惑をおかけしましたが、毎回快くお手伝いいただきました。深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

また、寺嶋・伊藤研究室秘書の伊藤希和様には膨大な事務手続きを処理していただきました。私なら 100%パンクする手続きを、バッサバッサと処理していく様にまことに敬服しておりました。くわえて、伊藤希和様に幾度も Cheer up いただき、なんとかやってこられました。

した。深く感謝し、心より御礼を申し上げます。

妻木正尚君には、大阪大学の頃から、様々な相談や遊び、実験に付き合ってくださいました。楽しい研究生生活を送れたのも妻木君のおかげだと思っています。深く感謝し、心より御礼を申し上げます。新天地でも頑張ってください。ご結婚おめでとうございます。

寺嶋・伊藤研究室の学生の皆様とは、3年間の研究室生活において、研究はもちろん、公私にわたり良い関係を築けたことが、本研究の遂行において大きな支えとなりました。この場をお借りして感謝御礼申し上げます。

本研究はJSPS 科研費 (No. 19J13044)の助成を受けたものです。また、2章の ESR 測定は名古屋大学低温プラズマ科学研究センター共同利用の設備を利用して遂行いたしました。本結果の解釈にご助言いただきました、名古屋大学の石川健治特任教授に感謝御礼申し上げます。また、東京大学新領域創成科学研究科の劉暢博士には力学試験測定のご指導をいただきました。感謝御礼申し上げます。また、同じく東京大学新領域創成科学研究科の姜嵐特任助教には NMR 測定 of 解釈をご指導いただきました。感謝御礼申し上げます。

本研究は、これまで述べたように数多くの方々のご支援のもと遂行されたものです。重ねて御礼申し上げます。

最後に、研究生生活を支えてくれた家族に心から感謝します。

References

1. Ashby MF, Bréchet Y. Designing hybrid materials. *Acta materialia* 2003;51(19):5801-5821.
2. Uetani K, Ata S, Tomonoh S, Yamada T, Yumura M, Hata K. Elastomeric Thermal Interface Materials with High Through - Plane Thermal Conductivity from Carbon Fiber Fillers Vertically Aligned by Electrostatic Flocking. *Adv Mater* 2014;26(33):5857-5862.
3. Fang H, Zhang X, Zhao Y, Bai S. Dense graphene foam and hexagonal boron nitride filled PDMS composites with high thermal conductivity and breakdown strength. *Composites Sci Technol* 2017;152:243-253.
4. Araby S, Saber N, Ma X, Kawashima N, Kang H, Shen H, Zhang L, Xu J, Majewski P, Ma J. Implication of multi-walled carbon nanotubes on polymer/graphene composites. *Materials & Design (1980-2015)* 2015;65:690-699.
5. Che J, Wu K, Lin Y, Wang K, Fu Q. Largely improved thermal conductivity of HDPE/expanded graphite/carbon nanotubes ternary composites via filler network-network synergy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2017;99:32-40.
6. Zhang J, Wang X, Yu C, Li Q, Li Z, Li C, Lu H, Zhang Q, Zhao J, Hu M. A facile method to prepare flexible boron nitride/poly (vinyl alcohol) composites with enhanced thermal conductivity. *Composites Sci Technol* 2017;149:41-47.
7. Gu J, Meng X, Tang Y, Li Y, Zhuang Q, Kong J. Hexagonal boron nitride/polymethyl-vinyl siloxane rubber dielectric thermally conductive composites with ideal thermal stabilities. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2017;92:27-32.
8. Kemaloglu S, Ozkoc G, Aytac A. Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites. *Thermochimica Acta* 2010;499(1-2):40-47.
9. Araby S, Zhang L, Kuan H, Dai J, Majewski P, Ma J. A novel approach to electrically and thermally conductive elastomers using graphene. *Polymer* 2013;54(14):3663-3670.
10. Zhou W, Qi S, Tu C, Zhao H. Novel heat-conductive composite silicone rubber. *J Appl Polym Sci* 2007;104(4):2478-2483.
11. Fu S, Feng X, Lauke B, Mai Y. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering* 2008;39(6):933-961.
12. Thio YS, Argon AS, Cohen RE. Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles. *Polymer* 2004;45(10):3139-3147.

References

13. Marouf BT, Mai Y, Bagheri R, Pearson RA. Toughening of epoxy nanocomposites: nano and hybrid effects. *Polymer Reviews* 2016;56(1):70-112.
14. Ata S, Kobashi K, Yumura M, Hata K. Mechanically durable and highly conductive elastomeric composites from long single-walled carbon nanotubes mimicking the chain structure of polymers. *Nano letters* 2012;12(6):2710-2716.
15. Ismail H, Ramly AF, Othman N. The effect of carbon black/multiwall carbon nanotube hybrid fillers on the properties of natural rubber nanocomposites. *Polym Plast Technol Eng* 2011;50(7):660-666.
16. Li C, Chou T. Multiscale modeling of compressive behavior of carbon nanotube/polymer composites. *Composites Sci Technol* 2006;66(14):2409-2414.
17. Xie Y, Hill CA, Xiao Z, Militz H, Mai C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2010;41(7):806-819.
18. Sabzi M, Mirabedini SM, Zohuriaan-Mehr J, Atai M. Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. *Progress in Organic Coatings* 2009;65(2):222-228.
19. Chen J, Chen Q, Ma Q. Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. *J Colloid Interface Sci* 2012;370(1):32-38.
20. Kim K, Kim M, Kim J. Thermal and mechanical properties of epoxy composites with a binary particle filler system consisting of aggregated and whisker type boron nitride particles. *Composites Sci Technol* 2014;103:72-77.
21. Huang YY, Terentjev EM. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. *Polymers* 2012;4(1):275-295.
22. L. R. G. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2005.
23. Wu Y, Jia Q, Yu D, Zhang L. Modeling Young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composite theories. *Polymer Testing* 2004;23(8):903-909.
24. Berriot J, Lequeux F, Monnerie L, Montes H, Long D, Sotta P. Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a ¹H NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2002;307-310:719-724.
25. Mujtaba A, Keller M, Ilisch S, Radusch H-, Thurn-Albrecht T, Saalwächter K, Beiner M. Mechanical Properties and Cross-Link Density of Styrene-Butadiene Model Composites Containing Fillers with Bimodal Particle Size Distribution. *Macromolecules* 2012;45(16):6504-6515.

References

26. Shaker M, Birgersson E, Mujumdar AS. Extended Maxwell model for the thermal conductivity of nanofluids that accounts for nonlocal heat transfer. *International Journal of Thermal Sciences* 2014;84:260-266.
27. 後藤拓, 飯田雅樹, 劉暢, 眞弓皓一, 前田利菜, 北原功一, 畠山一翔, 伊藤剛仁, 清水禎樹, 横山英明. プラズマ表面改質窒化ホウ素と環動高分子を用いた高熱伝導タフコンポジット開発: プラズマ表面改質がおよぼす効果. *日本金属学会誌* 2018;JAW201809.
28. Imran AB, Esaki K, Gotoh H, Seki T, Ito K, Sakai Y, Takeoka Y. Extremely stretchable thermosensitive hydrogels by introducing slide-ring polyrotaxane cross-linkers and ionic groups into the polymer network. *Nature communications* 2014;5:5124.
29. Minato K, Mayumi K, Maeda R, Kato K, Yokoyama H, Ito K. Mechanical properties of supramolecular elastomers prepared from polymer-grafted polyrotaxane. *Polymer* 2017;128:386-391.
30. Yang D, Ge F, Tian M, Ning N, Zhang L, Zhao C, Ito K, Nishi T, Wang H, Luan Y. Dielectric elastomer actuator with excellent electromechanical performance using slide-ring materials/barium titanate composites. *Journal of Materials Chemistry A* 2015;3(18):9468-9479.
31. Zhou S, Wang J, Wang G, Jiang Z, Ren H. Nanocomposite of polyrotaxane derivative and graphene with increased dielectric constant. *Polymer Bulletin* 2018;75(1):289-306.
32. Jiang L, Kato K, Mayumi K, Yokoyama H, Ito K. One-pot synthesis and characterization of polyrotaxane-silica hybrid aerogel. *ACS Macro Letters* 2017;6(3):281-286.
33. Araki J, Kataoka T, Katsuyama N, Teramoto A, Ito K, Abe K. A preliminary study for fiber spinning of mixed solutions of polyrotaxane and cellulose in a dimethylacetamide/lithium chloride (DMAc/LiCl) solvent system. *Polymer* 2006;47(25):8241-8246.
34. M. N. Hirsh and H. J. Oskam. in *Gaseous Electron. Electr. Discharges*. New York: Academic Press, 1978.
35. Bruggeman PJ, Kushner MJ, Locke BR, Gardeniers JG, Graham WG, Graves DB, Hofman-Caris R, Maric D, Reid JP, Ceriani E. Plasma-liquid interactions: a review and roadmap. *Plasma Sources Sci Technol* 2016;25(5):053002.
36. Imasaka K, Kato Y, Suehiro J. Enhancement of microplasma-based water-solubilization of single-walled carbon nanotubes using gas bubbling in water. *Nanotechnology* 2007;18(33):335602.
37. Wang Y, Xu N, Li D, Zhu J. Thermal properties of two dimensional layered materials. *Advanced Functional Materials* 2017;27(19):1604134.

References

38. Sainsbury T, Satti A, May P, Wang Z, McGovern I, Gun'ko YK, Coleman J. Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets. *J Am Chem Soc* 2012;134(45):18758-18771.
39. Li X, Hao X, Zhao M, Wu Y, Yang J, Tian Y, Qian G. Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides. *Adv Mater* 2013;25(15):2200-2204.
40. Al-Saleh MH, Sundararaj U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* 2009;47(1):2-22.
41. Balasubramanian K, Burghard M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *small* 2005;1(2):180-192.
42. Zhang W, Zhu Z, Wang F, Wang T, Sun L, Wang Z. Chirality dependence of the thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology* 2004;15(8):936.
43. Baughman RH, Zakhidov AA, De Heer WA. Carbon nanotubes--the route toward applications. *Science* 2002;297(5582):787-792.
44. Chua TP, Mariatti M, Azizan A, Rashid AA. Effects of surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes on the properties of poly (dimethyl siloxane) nanocomposites. *Composites Sci Technol* 2010;70(4):671-677.
45. Han Z, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science* 2011;36(7):914-944.
46. Li F, Lu Y, Liu L, Zhang L, Dai J, Ma J. Relations between carbon nanotubes' length and their composites' mechanical and functional performance. *Polymer* 2013;54(8):2158-2165.
47. Das A, Stöckelhuber KW, Jurk R, Saphiannikova M, Fritzsche J, Lorenz H, Klüppel M, Heinrich G. Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution-styrene-butadiene and butadiene rubber blends. *Polymer* 2008;49(24):5276-5283.
48. Shenogin S, Bodapati A, Xue L, Ozisik R, Koblinski P. Effect of chemical functionalization on thermal transport of carbon nanotube composites. *Appl Phys Lett* 2004;85(12):2229-2231.
49. Ata S, Subramaniam C, Nishizawa A, Yamada T, Hata K. Highly Thermally Conductive Yet Flexible Composite of Carbon Fiber, Carbon Nanotube, and Rubber Obtained by Decreasing the Thermal Resistivity at the Interface between Carbon Fiber and Carbon Nanotube . *Adv Eng Mater* 2017;19(2):1600596.
50. Heremans J, Rahim I, & Dresselhaus M. S. Thermal conductivity and Raman spectra of carbon fibers. *Physical Review B*, 1985;32(10), 6742.
51. Miron C, Bratescu MA, Saito N, Takai O. Time-resolved Optical Emission Spectroscopy in Water Electrical Discharges. *Plasma Chem Plasma Process* 2010;30(5):619-631.

References

52. Peak D, Luther GW, Sparks DL. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003;67(14):2551-2560.
53. Li W, Lv G, Cheng X, Sang R, Ma X, Zhang Y, Nie R, Li J, Guan M, Wu Y. Palladium(II)-Schiff base complex immobilized covalently on h-BN: An efficient and recyclable catalyst for aqueous organic transformations. *Tetrahedron* 2016;72(52):8557-8564.
54. Sajid A, Reimers JR, Ford MJ. Defect states in hexagonal boron nitride: Assignments of observed properties and prediction of properties relevant to quantum computation. *Phys Rev B* 2018;97(6):064101.
55. Toledo JR, de Jesus DB, Kianinia M, Leal AS, Fantini C, Cury LA, Sáfar GAM, Aharonovich I, Krambrock K. Electron paramagnetic resonance signature of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride. *Physical Review B* 2018;98(15).
56. Andrei, E. Y., Katzir, A., Suss, J. T. Point defects in hexagonal boron nitride. III. EPR in electron-irradiated BN. *Physical Review B*, 1976;13(7).
57. Weng Q, Kvashnin DG, Wang X, Cretu O, Yang Y, Zhou M, Zhang C, Tang D, Sorokin PB, Bando Y, Golberg D. Tuning of the Optical, Electronic, and Magnetic Properties of Boron Nitride Nanosheets with Oxygen Doping and Functionalization. *Adv Mater* 2017;29(28):1700695.
58. Le VT, Ngo CL, Le QT, Ngo TT, Nguyen DN, Vu MT. Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2013;4(3):035017.
59. Castillejos E, Bachiller-Baeza B, Pérez-Cadenas M, Gallegos-Suarez E, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A, Tamargo-Martinez K, Martinez-Alonso A, Tascón JMD. Structural and surface modifications of carbon nanotubes when submitted to high temperature annealing treatments. *Journal of Alloys and Compounds* 2012;536:S460-S463.
60. Shirafuji T, Noguchi Y, Yamamoto T, Hieda J, Saito N, Takai O, Tsuchimoto A, Nojima K, Okabe Y. Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Solution Plasma Processing in Ammonia Aqueous Solution and Preparation of Composite Material with Polyamide 6. *Jpn J Appl Phys* 2013;52(12):125101-6.
61. 稗田 純子, 白藤 立, 野口 陽平, 齋藤 永宏, 高井 治, ソリューションプラズマ表面修飾を用いた ナノカーボン分散コンポジット材料の作製. *日本金属学会誌* 2009;73(12):938-942.
62. Goto T, Iida M, Tan H, Liu C, Mayumi K, Maeda R, Kitahara K, Hatakeyama K, Ito T, Shimizu Y, Yokoyama H, Kimura K, Ito K, Hakuta Y, Terashima K. Thermally conductive

References

- tough flexible elastomers as composite of slide-ring materials and surface modified boron nitride particles via plasma in solution. *Appl Phys Lett* 2018;112(10):101901.
63. Joseph S, Sreekala MS, Oommen Z, Koshy P, Thomas S. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres. *Composites Science and Technology* 2002;62(14):1857-1868.
64. Ku H, Wang H, Pattarachaiyakoop N, Trada M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering* 2011;42(4):856-873.
65. Wattanakul K, Manuspiya H, Yanumet N. Effective surface treatments for enhancing the thermal conductivity of BN-filled epoxy composite. *J Appl Polym Sci* 2011;119(6):3234-3243.
66. Xu Y, Hong W, Bai H, Li C, Shi G. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure. *Carbon* 2009;47(15):3538-3543.
67. Micheal D. Hayes, Dale B. Edwards, Anand R. Shah. *Fractography in Failure Analysis of Polymers*. USA: Elsevier, 2015.
68. 斎藤 肇, 安藤 勲, 内藤 晶. *NMR 分光法－基礎と応用－*. 東京都: 東京化学同人.
69. Koyama Y. Synthesis of topologically crosslinked polymers with rotaxane-crosslinking points. *Polym J* 2014;46(6):315-322.
70. Shi R, Burt HM. Synthesis and characterization of amphiphilic hydroxypropylcellulose-graft-poly(ϵ -caprolactone). *J Appl Polym Sci* 2003;89(3):718-727.
71. Zhu Y, Ma C, Zhang W, Zhang R, Koratkar N, Liang J. Alignment of multiwalled carbon nanotubes in bulk epoxy composites via electric field. *Journal of Applied Physics* 2009;105(5):54319.
72. Cao Y, Liu W, Sun J, Han Y, Zhang J, Liu S, Sun H, Guo J. A technique for controlling the alignment of silver nanowires with an electric field. *Nanotechnology* 2006;17(9):2378-2380.
73. Oliva-Avilés AI, Avilés F, Sosa V, Oliva AI, Gamboa F. Dynamics of carbon nanotube alignment by electric fields. *Nanotechnology* 2012;23(46):465710.
74. Ayres CE, Jha BS, Meredith H, Bowman JR, Bowlin GL, Henderson SC, Simpson DG. Measuring fiber alignment in electrospun scaffolds: a user's guide to the 2D fast Fourier transform approach. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 2008;19(5):603-621.
75. Sardone L, Palermo V, Devaux E, Credgington D, de Loos M, Marletta G, Cacialli F, van Esch J, Samorì P. Electric-Field-Assisted Alignment of Supramolecular Fibers. *Adv Mater* 2006;18(10):1276-1280.

References

76. Marquez JP. Fourier analysis and automated measurement of cell and fiber angular orientation distributions. *International Journal of Solids and Structures* 2006;43(21):6413-6423.
77. Lorenz H, Fritzsche J, Das A, Stöckelhuber KW, Jurk R, Heinrich G, Klüppel M. Advanced elastomer nano-composites based on CNT-hybrid filler systems. *Composites Science and Technology* 2009;69(13):2135-2143.
78. Pak SY, Kim HM, Kim SY, Youn JR. Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and multi-walled carbon nanotube fillers. *Carbon* 2012;50(13):4830-4838.
79. Yu A, Ramesh P, Sun X, Bekyarova E, Itkis ME, Haddon RC. Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet – Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites. *Adv Mater* 2008;20(24):4740-4744.
80. Satapathy BK, Weidisch R, Pötschke P, Janke A. Tough-to-brittle transition in multiwalled carbon nanotube (MWNT)/polycarbonate nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2007;67(5):867-879.
81. Tonpheng B, Yu J, Andersson BM, Andersson O. Tensile Strength and Young's Modulus of Polyisoprene/Single-Wall Carbon Nanotube Composites Increased by High Pressure Cross-linking. *Macromolecules* 2010;43(18):7680-7688.
82. Guth E. Theory of Filler Reinforcement. *J Appl Phys* 1945;16(1):20-25.
83. Miyauchi M, Miao J, Simmons TJ, Lee J, Doherty TV, Dordick JS, Linhardt RJ. Conductive Cable Fibers with Insulating Surface Prepared by Coaxial Electrospinning of Multiwalled Nanotubes and Cellulose. *Biomacromolecules* 2010;11(9):2440-2445.
84. Hou H, Ge JJ, Zeng J, Li Q, Reneker DH, Greiner A, Cheng SZD. Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers Containing a High Concentration of Well-Aligned Multiwall Carbon Nanotubes. *Chem Mater* 2005;17(5):967-973.

業績リスト

本博士研究に関わる投稿論文

1. Taku Goto, Masaki Iida, Helen Tan, Chang Liu, Koichi Mayumi, Rina Maeda, Koichi Kitahara, Kazuto Hatakeyama, Tsuyohito Ito, Yoshiki Shimizu, Hideaki Yokoyama, Kaoru Kimura, Kohzo Ito, Yukiya Hakuta, Kazuo Terashima “Thermally conductive tough flexible elastomers as composite of slide-ring materials and surface modified boron nitride particles via plasma in solution” *Appl. Phys. Lett.* 112.10, pp.101901(1)-(5), 2018.
2. 後藤 拓, 飯田 雅樹, タン ヘレン, 劉 暢, 眞弓 皓一, 前田 利菜, 北原 功一, 畠山 一翔, 伊藤 剛仁, 清水 禎樹, 横山 英明, 木村 薫, 伊藤 耕三, 伯田 幸也, 寺嶋 和夫. プラズマ表面改質窒化ホウ素と環動高分子を用いた高熱伝導タフコンポジット開発: プラズマ表面改質がおよぼす効果. *日本金属学会誌*, JAW201809.
3. Taku Goto, Tsuyohito Ito, Koichi Mayumi, Rina Maeda, Yoshiki Shimizu, Kazuto Hatakeyama, Kohzo Ito, Yukiya Hakuta, and Kazuo Terashima “Movable Cross-linked Elastomer with Aligned Carbon Nanotube/Nanofiber as High Thermally Conductive Tough Flexible Composite” *Composites Sci. Technol.* in press.
他 2 件投稿準備中

その他の投稿論文

1. Taku Goto, Yoshiki Shimizu, Hidehira Yasuda, Tsuyohito Ito “Photoexcited ZnO nanoparticles with controlled defects as a highly sensitive oxygen sensor” *Appl. Phys. Lett.*, AIP Publishing, 109.2, pp.023104 (1)-(4), 2016.
2. Mitsuhiro Honda, Taku Goto, Tatsuki Owashii, Alex G. Rozhin, Shigeru Yamaguchi, Tsuyohito Ito, Sergei A. Kulinich “ZnO nanorods prepared via ablation of Zn with millisecond laser in liquid media” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry, 18.34, pp. 23628-23637, 2016.
3. Taku Goto, Mitsuhiro Honda, S.A. Kulinich, Yoshiki Shimizu, Tsuyohito Ito, “Defects in ZnO nanoparticles laser-ablated in water-ethanol mixtures at different pressures”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Publication Center for Pure and Applied Physics, 54.7, pp. 070305(1)-(4), 2015.

特許

1. 特願 2017-226266 号、「高熱伝導率・高機械的強度コンポジットとその製造」、寺嶋和夫、伯田幸也、清水禎樹、後藤拓、飯田雅樹、畠山一翔、伊藤剛仁、伊藤耕三、眞弓皓一、前田利菜、北原功一、2017 年 11 月
2. 特願 2019-121160 号、「高放熱・高柔軟・高靱性ナノコンポジットとその製造方法」、寺嶋和夫、伯田幸也、清水禎樹、後藤拓、畠山一翔、伊藤剛仁、伊藤耕三、眞弓皓一、

2019年6月

3. 特願 2019-001304 号「強柔軟・高誘電性エラストマーとその製造方法」寺嶋和夫、伯田幸也、清水禎樹、後藤拓、長山海斗、畠山一翔、伊藤剛仁、伊藤耕三、眞弓皓一、2019年9月

書籍

1. 高熱伝導材料 第7章 高熱伝導エラストマー、炭素材料の開発 第1節 水中プラズマ表面改質窒化ホウ素と環動高分子を用いた高熱伝導性タフコンポジット開発 後藤拓 伊藤剛仁 伯田幸也 寺嶋和夫 (株) 技術情報協会より出版 (2019年7月)
2. フレキシブルデバイス用マテリアルの開発と市場 第9章 フレキシブル基板用エラストマーコンポジット 後藤拓 伊藤剛仁 伯田幸也 寺嶋和夫 シーエムシー出版より出版 (2019年2月)

学会発表

国際会議 (口頭発表)

1. (Invited)T. Goto, T. Ito, Y. Hakuta and K. Terashima “Plasma-surface modification of carbon or related materials in aqueous solution for highly functional, flexible, and tough composite materials with slide-ring materials” International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia, parth, Australia, September 2019
2. T. Goto, T. Ito, K. Mayumi, T. Maeda, Y. Shimizu, K. Ito, Y. Hakuta and K. Terashima” Plasma-surface-modification of inorganic materials in aqueous solution for high functional, flexible, and tough composite material” 10th International Workshop on Microplasmas, Kyoto, Japan, May 20-24, 2019, O-23.

国際会議 (ポスター発表)

1. Taku Goto, Hiroataka Suzuki, Masato Koizumi, Tsuyohito Ito “Conversion of high-pressure carbon dioxide by laser-induced plasma”, *69th Annual Gaseous Electronics Conference*, HT6.00129, Bohm, Germany (November 2016)
2. Taku Goto, Yoshiki Shimizu, Tsuyohito Ito “Oxygen sensitivity of zinc oxide nanoparticles produced via laser-ablated plasma in pressurized liquid”, *68th Annual Gaseous Electronics Conference*, LW1.00169, Hawaii, USA (November 2015)

他1件

国内学会・シンポジウムにおける発表

1. 後藤拓、飯田雅樹、タンヘレン、劉暢、眞弓皓一、前田利菜、北原功一、畠山一翔、伊藤剛仁、清水禎樹、横山英明、木村薫、伊藤耕三、伯田幸也、寺嶋和夫「プラズマ改質窒化ホウ素と環動高分子を用いた高熱伝導性タフコンポジット開発」『日本金属学会 2018年春季 (第162回) 講演大会』, 154 千葉工業大学, 千葉(2018.3) (口頭発表)
他9件 (口頭発表4件 (すべて筆頭・発表者、査読なし)、ポスター発表5件 (すべて筆頭・発表者))