

CNT・CNF添加による材料の新機能開発とその応用

信州大学先鋭材料研究所・野口研究室

協力：東京大学磯貝研・(株)富山環境整備・日信工業(株)・バンドー化学(株)・(株)キッツ・ソマールゴム(株)・興和ゴム工業(株)

①機構部材(1.高機能シール材、2.超軽量高強度構造材)の用途開発と社会実装

・高温高圧の過酷状況で動作するポンプ・モーター・各種センサなどの生命線であるシール材料とシール部材を開発する。
・水分野を含めた市場において、世界トップレベルのシステム構成材料としての実装に目途をつける。

②廃プラリサイクル・焼却発電施設への造水技術の応用

・廃プラリサイクル・焼却発電施設では、発電機1基で水90m³/h使用→内60m³/hをリサイクル(30m³消失)しているが、リサイクル水の水質問題、トラブル停止、耐久性が低いなどの課題がある。水の性能や維持管理性に優れた水の造水・リサイクル技術が求められている。

[1]ナノファイバー(CNT)の弾性混練法とセルレーション技術

1.1.CNTの解繊と分散

従来の混練法では、CNTの凝集塊を解繊することが困難なため、CNT複合材料は実用化でなかった。⇒右図
弾性混練法は、CNT凝集塊の解繊とナノ分散を可能にし、CNTとマトリックスとの間に界面相を形成し、界面相を介して連続的な立体構造を形成することが分かった。⇒右図3D-TEM

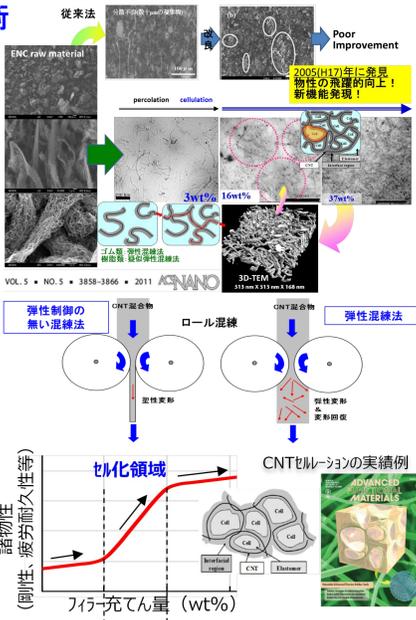
従来法は、高分子の粘性(流動性)を利用してせん断力を加え、CNT凝集塊を細かく砕くのみで解繊できなかった。

一方、弾性混練法は、マトリックスの有する弾性を可能な限り活用する。CNT高分子混合物に大きなせん断力を加え変形を加え、除荷した後に直ちに元の形に復元する手法である。この変形と復元の繰り返しによってCNT凝集塊は解繊されると考えられる。

1.2.セルレーションモデル

CNT高分子複合材料の剛性、強度、耐久性などの諸特性はCNTの低濃度での変化は小さいが、特定の濃度(セルレーション閾値)から大きく増大する。⇒右図
このセルレーションによって大きく向上した優れた複合材料を得ることが出来る。

M.Endo, T.Noguchi, et al., *Adv. Func. Mater.*, 18(2008)3403-3409
T.Noguchi, et al., *SAE Tech. Pap. Ser. SAE-2009-01-0606(2009)*
野口徹ほか：日本ゴム協会誌, 86, 353-359(2013)
T.Noguchi, M.Endo, *nature*, vol552, No7683, (2017)



4.2.その他の応用開発

セルレーション技術の応用によって、多くの企業と連携し、数多くの製品開発を行っている。その中で、製品開発がほぼ完了しているのは右に示すシール部品、ベルト類、ギヤ、ベアリングなどで、これらは量産と販売段階に入っている。

用いられる分野も、油田・ガス田分野が増産するとともに、一般産業用、自動車用などに広がってきている。

本研究室は産研連携推進センター「R」の集積と活用の場による革新的技術創出推進事業(うち知の集積と活用の場による研究開発モデル事業)の支援を受けて行った。また、本研究は、一部、JST, COI, JPMJCE1316の支援を受けたものである。

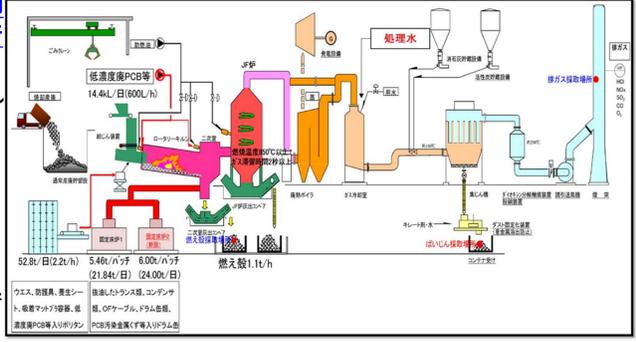
4.3.水関連技術の実用化

北九州プラントでの応用評価を開始した。高機能シール材O-ring 3種類を試作し、右図の海水淡水化プラントにて実証実験中。

- ①依頼先：日信工業(株)(シール材：FKM-LT/(シールンベルジェ(株)向けに量産中)
- ②設置箇所：RO膜モジュールの前後と他の一か所
- ③2019年3月26日装着
- ④O-ring規格・AS568-342 ・AS568-115 ・AS568-116

4.4.廃プラ・リサイクル・焼却発電施設で用いる造水技術の開発

造水システムの試験先として、(株)富山環境整備の廃プラ・リサイクル・焼却発電施設への適用を検討する。発電機1基当たり90m³/hrの水が必要施設であり、発電した電力を用いたビニルハウス農業(水耕栽培)では60-80m³/hrの大量の水を用いている。今後、廃プラの大量滞留に伴い、処理量が大幅に増加し、設備建設も進むにつれて、さらに、多量の水を必要としている。施設で用いる水の品質は多種にわたり、現行では多くの問題を抱えながら稼働していることが分かった。評価実施にあたっては、脱塩モジュールの完成待ちの状態である。



[2]カーボンナノチューブ(CNT)とセルロースナノファイバー(CNF)

2.1.CNTとCNFの形状

これまで数多くのナノファイバー系複合材料の実用化が検討されたが、大きな成功例は見られない。これは大きな効果が見られなかったこと、およびコスト面などがあげられる。現在、強い興味を持たれ活発な研究開発が行われているのは、CNTとCNFである。100nm以下の直径の繊維状物質はCNT、CNFともに数種存在する。⇒右図

2.2.CNTとCNFの表面の性質

両者の相違は、断面形状と表面の化学的性質である。CNTの断面は円形のチューブであるのに対し、CNFは正方形、長方形、六角形状である。一方、CNTの表面は親油性が強いのにに対しCNFは強い親水性基を有している。これらの相違が、ナノ複合体作製の困難さ、ナノ複合体の諸特性に影響を与えるのは想像に難くない。

CNTは1976年に遠藤らによって報告され、そのCCVD法による量産法は1983年に遠藤によって特許出願されている。一方、CNFは古くから知られ、複合材料のフィラーとして用いられているが、数100nm以上と直径が太く主に、増量材的な用途が多いように思われる。

2006年に磯貝らによって発見・開発されたTEMPO酸化法による直径(幅)3nmの超極細繊維状物質(TOCN)が報告され、一躍、注目を集めた。表面が水酸基で覆われ、非常に強い水素結合で凝集した陸上植物の最小単位のナノセルロースの表面水酸基の一部を酸化してカルボキシ基に変換し、それらの斥力により小さい機械力で容易にCNFが分離される。発見以後、CNFは磯貝らが精力的に基礎研究すると同時に、様々な分野で応用が検討されてきた。CNTをフィラーとするナノ複合材料も同様であるが、現在、大きな成功例は見られていない。

2.3.TOCNの解繊とCWSolid法

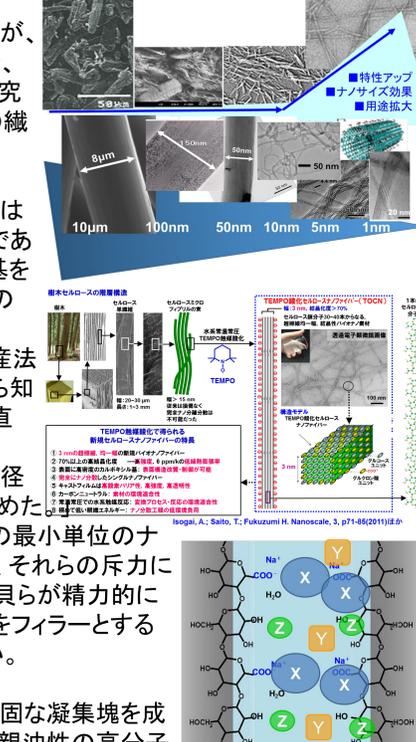
TOCNは表面の多数の水性基による強い水素結合により極めて強固な凝集塊を成しているため、約100倍の多量の水中で単離されて安定化している。親油性の高分子と複合するには水を除去しなければならないが、水が減少すると直ちにTOCNは凝集するため、ナノ解繊したTOCNと高分子の複合材料を作製することは困難だった。

[3]ナノファイバーの解繊とナノ複合材料の作製

CNT凝集塊は弾性混練法で解繊されナノ複合体を作製可能であることを示した【1】。一方、TOCNでは、TOCN水分散液にカルボキシ基に吸着するx、水を代替するy、水酸基に吸着するzを予め加え、乾燥した後、この粉末を高分子に加え弾性混練法で複合体を作製した。x、y、zをTOCNと水の間の一時的に仮置きする手法である。

従来の他方で作製した複合体の断面は下図のSEM像Aで分かるように、TOCNの凝集塊が多数みられるのに対し、CWSolid法で作製した複合体は凝集塊は見られず(B図)、また、TEM像から幅3nmに単離されたTOCNが認められた。

Toru Noguchi, Morinobu Endo, Kenichi Niihara, Hiroshi Jinnai, Akira Isogai, *Composites Science and Technology* 188 (2020) 10800



[7]理論的バックボーン

6.1.セルレーションモデル：エラストマー系におけるセルレーションモデルを提唱

● *Adv. Funct. Mater.* (2008), 18, 3403-3409

6.2. Eshelby理論による検証：応力-ひずみ曲線とセルレーション構造の破壊を予測

● *ACS NANO*, 5, 3858-3866(2011)

6.3. 導電メカニズム：炭素 TANSO, 2012[No.252]1-5

・考察1：ホッピング伝導(VRHモデル) ⇒励起過程が存在するトンネリング
 $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \left(\frac{1}{d+1}\right)$

・考察2：アンダーソン-ソンの弱局在理論 ⇒Phonon-assisted tunneling

■一般化並列モデルにて近似でき、導電性は、10phr以上の充てん率で半導体型&アーレニウス型となる。活性化エネルギーからセル化によりトンネリング型へ移行

6.4. 応力緩和によるメカニカルモデリング：一般化Maxwellモデルを応力緩和弾性率G(t)のProny級数近似により求める。

$$G(t) = G_0 + \sum G_k \exp(-t/\tau_k) \quad E(t) = E_0 + E_1 \exp(-t/\tau_1) + E_2 \exp(-t/\tau_2) + E_3 \exp(-t/\tau_3)$$

6.5. 樹脂セルレーションモデル

CNT解繊クラスターが増加するにつれて連続的・立体的に連結され、セルレーション現象の発現とともに直列型から並列型類似の構造に変化する。メカニカルモデリングでは、4要素型Maxwellモデルで近似され、弾性率の強化が著しい。

● *Composite B*, 91, 2016, 422-430

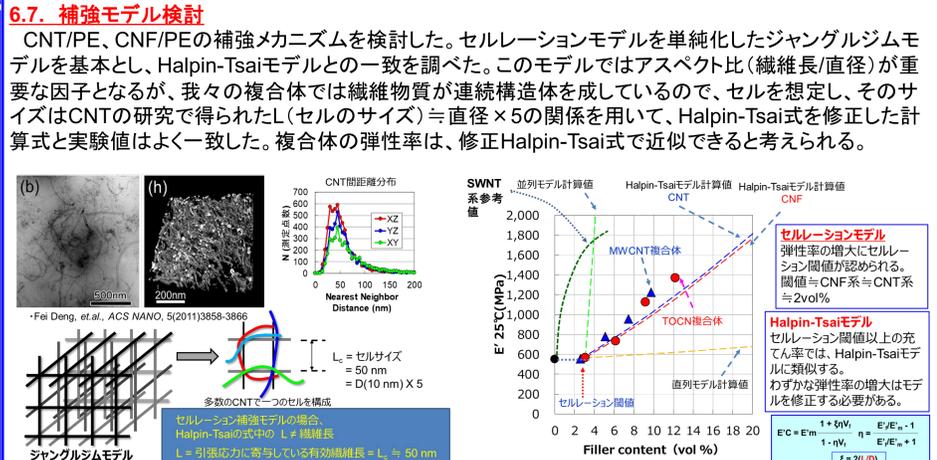
6.6. TOCN/H-NBRの特性改善

対イオンによる複合体の力学的性質に及ぼす影響を解明。

● *Composites Science and Technology* 167 (2018) 339-345

6.7. 補強モデル検討

CNT/PE、CNF/PEの補強メカニズムを検討した。セルレーションモデルを単純化したジャングルジムモデルを基本とし、Halpin-Tsaiモデルとの一致を調べた。このモデルではアスペクト比(繊維長/直径)が重要な因子となるが、我々の複合体では繊維物質が連続構造体を成しているため、セルを想定し、そのサイズはCNTの研究で得られたL(セルのサイズ)≒直径×5の関係を用いて、Halpin-Tsai式を修正した計算式と実験値はよく一致した。複合体の弾性率は、修正Halpin-Tsai式で近似できると考えられる。



[4]機構部材(1.高機能シール材、2.超軽量高強度構造材)の用途開発と社会実装

4.1.CNTゴム複合体の油田・ガス田への応用

CNTセルレーション技術を用いて作製したゴムマトリックスの複合体の代表的な物性を下図左に示した。(a)図の50%引張応力は剛性の尺度であり、実用の可能性を示唆し、実用上の強度を表す指標である。従来から用いられているカーボンブラック系に比べ、CNT系は応力が著しく高く、直径が小さいほど顕著であった。(b)図の引裂き強さ、(c)図の動的疲労性(クラック進展速度)もCNT系も著しく優れている。10nm級直径のCNT充てん率は5wt%から、これらの物性の向上が明確に表れた。

一方、この複合体で作製したシール材は、油田・ガス田向けシール材として実用化された。⇒右図

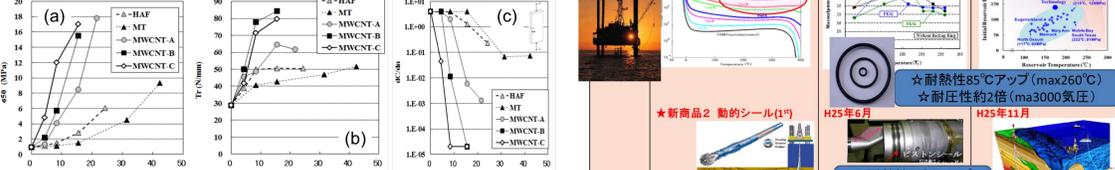


図5 各種のCNT/EPDM複合体の50%引張応力(a),引裂き強さ(b),および疲労時の亀裂進展速度(c)
Masaki Ito, Toru Noguchi, Hiroyuki Ueki, Kenji Takeuchi, Morinobu Endo, *Materials Research Bulletin* 46 (2011)
野口徹ほか：日本ゴム協会誌, 86, 353-359(2013)