

信州大学審査学位論文

MWCNT ナノ技術を用いた地下資源開発用  
超高機能シール材の開発及び応用に関する研究

2011 年 9 月

伊藤 正栄



---

# MWCNT ナノ技術を用いた地下資源開発用 超高機能シール材の開発及び応用に関する研究

Keywords: MWCNT/FKM composite, Nano material, Mechanical properties,  
Sealant, High pressure-High temperature, Oilfield, Geothermal

## 論文要旨

人類社会は発電と運輸用の燃料以外に、工業原材料及び農業用肥料・農薬などの幅広い分野において、石油資源に依存している。長期的な資源不足から、石油価格の高騰が続いており世界経済の安定を脅かす要因になりかけている。本研究の目的は、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) ナノ複合材技術を用いて、シール機構の耐高温高圧化等のイノベーションによる資源問題の解決に貢献することである。

人類は 100 年前から石油開発を行っているが、石油の自噴に頼っている従来技術では、埋蔵量の僅か 1/3 程度しか生産できず、大部分が地下に取り残された状態となっている。シール技術と電気システムの技術革新により、現在開発が不可能な石油の採取が可能となるだけでなく、マグマ地熱などの新資源開発も可能となり、国内外を問わずエネルギー問題の緩和、超低炭素社会の実現等に貢献できる。

MWCNT は、その優れた力学的性質、電気的性質により複合材料のフィラーとして注目を集めている。しかし、強い凝集性を示す細長い MWCNT は、均一分散が難しいとされていたが、当研究グループでは、エラストマーの独特な性質である粘性と弾性に極性やフリーラジカルなどを制御した弾性混練法を開発し、エラストマー中への均一分散に成功した。MWCNT がエラストマー中に均一分散した複合材は、カーボンブラックなどの従来の補強では得られない耐熱性や高剛性、高柔軟性を有することが分かり、その原因となる現象をセルの集合体セルレーションと名付けて報告してきた。

本研究では、フッ素ゴム(FKM)/MWCNT 複合材を作製し、理論研究ならびに各種実験評価を行い、石油探査・掘削用ゴムへの応用を検討した。本研究で得られた主な成果以下にまとめて示す：

第一に、MWCNT と FKM の接着問題を解決した。MWCNT 製造時の焼成温度と酸化処理の両面から MWCNT の表面状態を制御した。常態物性試験から引張強度、モジュラスの向上を確認し、引張断面の SEM 観察から、MWCNT の接着性の改善を確認した。成果は日本接着学会誌に発表した。

第二に、天然ゴム系で開発した弾性混練法を用い、FKM 用の MWCNT 完全分散法を確立した。また、ナノ構造の解明と均一分散効果を確認するため、3D-TEM 解析を導入し、理論解明と開発成果確認方法の確立を行った。この手法を用いた結果は、ACS(American Chemical Society)の *ACS\_NANO* 誌に発表した。

第三に、MWCNT 補強材の優れた高温特性のメカニズムを解明した。その詳細を Elsevier 社の材料研究専門誌である *MRB* (Materials Research Bulletin)誌に発表した。

第四に、セルレーション仮説の理論解明と今後の材料開発の最適化・効率化のため、本研究では MWCNT 複合強化理論に関する研究を行った。実験結果より、従来の Guth, Haplin-Tsai 又は Nielsen 理論では、開発した高濃度 MWCNT 複合材に対応できないことを確認し、セルレーション化した MWCNT 複合材の新しい理論を提案した。なお、かかる研究結果は原著論文として未発表であるが、論文構成上必要と判断したため、掲載した(第5章の一部)。これについては、更に研究を発展させたいと考えている。

第五に、中国北京の清華大学のナノ力学センターと共同研究を行い、ナノメカニクス手法を用いて、MWCNT 複合材の補強メカニズムの解明を行った。本研究で提供した計 13 配合の引張試験データ、TEM 像より、モデル計算の検証を行い、計算が 150 %の大変形域まで対応可能であることを確認した。その成果を清華大学と連名で *ACS\_NANO* 誌及び

IOPscience の *Nanotechnology* 誌に発表した。モデル解析の結果からも、セル同士が複合材料の強度を支配していることを証明したので、今後、この観点から、更に複合材の高性能、高機能化を目指したい。

第六に、上述の開発技術を用いて、使用温度 175 °C の FKM ゴム材を、CNT 補強により 260 °C へ引き上げることに成功した。セルレーション構造より、従来二律背反の特性であった剛性と伸張性の両立が可能であることを見出した。これらの成果を生かして、機構設計の最適化などを実施し、従来のシール機構の耐温度/圧力限界 5~175 °C / 140 MPa から 0~260 °C / 240 MPa まで大幅に向上させることに成功した。耐久試験を経て、世界五大陸 10 数カ所の海底及び陸上高温高压油田で数々の実機試験を行い、全てで成功を収め、2010 年に商品化した。この成果は、材料研究の権威である *AFM* (Advanced Functional Materials) 誌に投稿した。また、知的財産権に関しては、2011 年 4 月現在、国際特許出願(PCT 出願)5 件と国内特許出願 4 件の計 9 件を出願した。そのうち数々の検証を経て実証された発明価値を記す代表的特許は世界 10 カ国へ出願済みである。

結論として、最も過酷なメキシコ湾と北海油田での数々の実機試験成功により、従来採取不能な石油が採取可能になり、本研究の目的を達成した。

また、*AFM* 誌、*MRB* 誌での成果発表、ならびに日本でのプレス発表により、石油資源問題解決の期待が一気に高まり、*NHK* ニュースをはじめ、*朝日新聞*、*日本経済新聞*、*毎日新聞*、*日刊工業新聞*など大々的に報道された。

今後の課題と展望は、セルレーション仮説の証明などの理論解明、複合材の耐薬品性向上を実現する CNT 表面活性サイトの最適制御及び更なる応用開発である。

---

---

# 目 次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 本研究の目的と意義 .....	1
1.2 石油・地熱資源の背景, 問題点と解決方法.....	2
1.2.1 資源開発の現状技術.....	2
1.2.2 供給の問題.....	2
1.2.3 石油の可採年数 .....	3
1.2.4 問題解決方法(可採年数) .....	3
1.3 耐高压高温技術の必要性.....	4
1.4 シール技術の重要性 .....	6
<b>第 2 章 資源開発用シール技術の現状分析</b> .....	<b>7</b>
2.1 資源開発用シール技術の現状 .....	7
2.1.1 シールの種類 .....	7
2.1.2 シールに対する要求.....	8
2.1.3 シール耐圧力技術の現状, 問題分析と解決方法.....	8
2.1.4 使用温度の現状, 問題点と解決方法 .....	10
2.1.5 ショック, 寿命と耐薬品の分析 .....	11
2.2 CNT 複合材の現状, 問題点と可能性 .....	12
2.2.1 シール材の現状 .....	12
2.2.2 複合材料の現状 .....	12
2.2.3 複合材の問題点 .....	13
2.2.4 シール材用ナノ複合材の必要性 .....	14
2.3 CNT ナノ複合材の現状, 問題点と可能性.....	15
2.3.1 CNT ナノ複合材の現状と分散及び接着に関する問題.....	15
2.3.2 本研究の成果と CNT ナノ複合材の可能性 .....	16

<b>第 3 章 CNT の均一分散 .....</b>	<b>17</b>
3.1 CNT 複合材による機械強度改善困難の原因 .....	17
3.2 ゴムを用いた CNT 分散する技術の開発 .....	19
3.3 CNT 充てん量と強度補強効果 .....	20
3.4 TEM 像よる分散効果の確認 .....	21
<b>第 4 章 接着改善のための CNT 表面処理に関する研究 .....</b>	<b>26</b>
4.1 実験 .....	26
4.1.1 母材と CNT .....	26
4.1.2 複合材料作成 .....	27
4.1.3 測定 .....	27
4.2 結果と考察 .....	28
4.2.1 引張特性と形態 .....	28
4.2.2 高温特性 .....	37
4.3 CNT 表面処理に関する研究の結論 .....	41
<b>第 5 章 複合材の補強理論 .....</b>	<b>42</b>
5.1 セルレーションモデルの仮説 .....	42
5.2 CNT 複合材の高温性能向上のメカニズム .....	44
5.2.1 高温補強のメカニズム .....	44
5.2.2 補強効果：各要素の内訳 .....	44
5.3 CNT 複合材補強理論 .....	46
5.3.1 実験 .....	46
5.3.2 結果と考察 .....	47
5.3.2.1 貯蔵弾性率 $E'$ の温度特性 .....	47
5.3.2.2 高温での剛性 $E'$ と伸張性 $EB$ の強化機構に関する考察 .....	52
5.3.2.3 従来の複合理論 1：粒子系補強モデル .....	55
5.3.2.4 実測値よる粒子系補強の検証 .....	57
5.3.2.5 従来の複合理論 2：繊維系補強モデル .....	58

---

5.3.2.6	実測値よる繊維系補強理論の検証.....	60
5.3.2.7	CNT 複合材の異方性の確認 .....	62
5.3.2.8	実験値を用いて従来複合理論の検証と考察.....	63
5.3.2.9	緩和時間測定よるエントロピーの確認 .....	64
5.3.2.10	CNT 複合材用新補強理論の提案 .....	65
5.3.3	CNT 複合材補強理論の結論.....	66
5.4	モデル計算による理論解明の可能性.....	67
5.4.1	分子間力学モデルによる理論解明 .....	67
5.4.1.1	CNT を相対移動に必要なエネルギー .....	67
5.4.1.2	分子間力学モデル計算及び実験値による検証 .....	69
5.4.2	FEM モデリングよる検討 .....	73
5.5	今後の課題.....	74
5.5.1	CNT 用複合材強化理論 .....	74
5.5.2	分子力学よる計算解明.....	74
5.5.3	FEM よるモデリング計算 .....	74
<b>第 6 章 資源開発用シール機構の開発及び検証試験.....</b>		<b>75</b>
6.1	実用配合の研究開発 .....	75
6.1.1	開発プロセス .....	75
6.1.2	シーズ・ニーズとのマッチングおよび仕様の設定 .....	76
6.2	シール機構及び材料開発と検証試験.....	78
6.2.1	シール機構の開発 .....	78
6.2.2	材料の開発.....	79
6.2.3	検証試験 .....	80
6.2.3.1	試験方法 .....	80
6.2.3.2	各温度での最大シール能力(特に低温能力).....	81
6.2.3.3	耐久試験.....	82
6.2.3.4	高温寿命 .....	83
6.2.4	高温及び低温寿命 .....	83

---

6.2.5	試験結果 .....	86
6.2.5.1	既存材 FKM の高温寿命 .....	86
6.2.5.2	開発品 FKM-CNT 複合材の高温寿命 .....	86
6.2.5.3	開発品 FKM-CNT 複合材の高温及び低温時の寿命 ....	86
6.2.5.4	寿命の推定 .....	90
6.2.5.5	他の耐耐久試験 .....	91
6.3	油田実機検証試験 .....	91
<b>第 7 章</b>	<b>総括.....</b>	<b>94</b>
7.1	本研究で得られた成果 .....	94
7.2	本研究の工学的意義と今後の展望.....	96
<b>研究業績</b>	<b>.....</b>	<b>99</b>
•	発表論文.....	99
•	口頭発表 .....	101
•	ポスター発表 .....	102
•	社内国際会議発表 .....	103
•	本研究と直接関係ある特許.....	104
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>106</b>
<b>謝辞</b>	<b>.....</b>	<b>110</b>