

---

# 第 1 章 序論

## 1.1 本研究の目的と意義

長期的な資源不足から、石油価格の高騰を招き、世界経済の安定を脅かす要因になってきている。本研究の目的は多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotubes; MWCNT) ナノ複合材技術を用いて、シール機構の耐高温高压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。

人類社会は発電と運輸用燃料以外に、工業の原材料及び農業の肥料・農薬などの幅広い分野において、石油に依存している。現在、石油代替エネルギーの研究は盛んに行われているが、完全代替できるほどの目覚ましい進歩は遂げていない。従って、当面石油は欠かせない資源であり、如何に可採年数を延ばして、石油以外の資源へ代替していくかが世界人類の共通課題である。

石油の可採年数（寿命）を延ばすには、供給能力向上と節約の二つ方法がある。石油資源の埋蔵限度がある上、従来の技術では石油の埋蔵量の約 1/3 程度しか開発・採取できない。イノベーション創出により地下に眠る石油を開発・採取可能になれば、供給能力が向上し石油の可採年数を延ばすことができる。一方、地熱発電の開発に必要な技術は石油開発とほぼ同じであり、地熱発電を本格的に実用化すれば、発電に消費される石油が節約でき、更に、地熱発電と電気自動車技術をあわせれば、運輸に関わる石油使用量も節約できる。

本研究のアプローチは CNT ナノ複合技術を用いて、資源開発に最も重要な技術の 1 つ、高性能シール (seal) 機構の開発及び実用化により、石油供給能力の向上、さらに地熱発電への展開で資源問題の解決に多大なる貢献を果たすものである。シール機構は機械動作以外に、電子部品の保護にも不可欠であるため、シール能力（圧力と温度の限界）が開発

できる油層・地熱層の深度と温度を支配している。資源開発機器の耐高压高温性を向上させることで、現有技術では開発不可能な油層・地熱層から石油を生産できるようになり、資源問題の飛躍的解決に寄与する。

## 1.2 石油・地熱資源の背景、問題点と解決方法

### 1.2.1 資源開発の現状技術

本格的な石油開発から約100年、様々な技術の導入により、過酷環境分野では石油開発技術が最先端技術となっている。例えば、石油業界の標準圧力・温度仕様は140 MPa・175 °C<sup>1,2)</sup>であり、深海及び航空宇宙規格のレベルを遥かに凌ぐ。140 MPaなる圧力は14,000メートル水深に相当し、地球上で最も深い海底より3,000メートルも深い圧力に相当する。温度において、MIL規格や航空宇宙規格など他業界の規格の最高仕様は125 °Cであり、石油業界の175 °Cは電子基板用共晶はんだの融点に近い高温であり、他業界からは想像を絶する領域との声まで上がる。地熱資源開発については、最近の石油価格高騰の影響により、技術開発コストが採算ベースに乗りつつあり、石油開発技術を転用し始めた。現状の圧力・温度仕様は、石油開発分野とほぼ同等であり、最先端の過酷環境分野となっている。

### 1.2.2 供給の問題

国際エネルギー機関 (International Energy Agency, IEA) のレポートによれば、全世界の石油生産量は2006年にピークを迎え<sup>3)</sup>、これを境に、従来技術で採掘可能な石油が徐々に減少し、昨今の石油価格高騰の一因になっている。

### 1.2.3 石油の可採年数

石油の可採年数  $N$  の定義は石油の確認可採量  $Q$  と現在の年間使用量  $P$  (=生産量) の比である(式 1.1). 現在の使用量を継続すると, 石油は後  $N$  年で取れなくなる計算である.

$$\text{石油可採年数 } N = \frac{\text{確認可採量 } Q}{\text{年使用量 } P} \quad \text{式 1.1}$$

BP 社 (石油メジャーである英国石油) のレポート<sup>4)</sup>によれば, 2009 年の確認可採量  $Q$  と年使用量  $P$  は  $1258 \times 10^9$  バレルと  $29.9 \times 10^9$  バレルであり, 石油の可採年数は  $N = Q / P = 42$  年の計算となる.

### 1.2.4 問題解決方法(可採年数)

但し, 確認可採量  $Q$  は従来技術で開発できる量で計算され, 従来 of 技術はほぼ石油の自噴に頼っており, 相対的に浅く低温な油層を中心に開発しているため, 総埋蔵量の 35 % 程度の開発に留まっている<sup>5)</sup>. 耐高圧高温技術の向上により, 今まで発見しながら開発が不可能であった深部の高温油層の開発が可能となり, 供給能力を向上することで石油の可採年数を延ばすことが可能となる. イノベーションにより耐高圧高温技術が向上すれば, 将来の可採率は 70 % 以上<sup>5)</sup>と推定され, 可採率が倍になると, 現在採取中の油田からの可採量  $Q$  は倍となり, 可採年数は倍の 80 年に延ばすことが可能となる. 更に, 地熱発電などの代替エネルギーが本格的に実用化すれば, 節約に合わせ, 可採年数を 100 年にまで延命することも可能となる.

本研究の意義は供給と節約の両面から技術的ブレークスルーを実現し, 将来予測されるエネルギー危機を回避することである. これが実現できれば, 資源問題の解決に一石を投じ, 人類社会の持続的な繁栄に大きく貢献することができる.

### 1.3 耐高圧高温技術の必要性

図 1.1 は油田の概念図である。石油増産のためには、いままで発見しながら開発が不可能であった深い油層から、石油を生産することが必要である。一般的に、地熱の影響により、深くなる程高温になるため、より深い・熱い油層の開発のためには、耐高圧高温技術が不可欠である。現在は 175 °C より低い温度の油層を中心に開発しているが、次世代目標は 260 °C までの未開発油層であり、これを実現するためには、240 MPa・260 °C (35,000 psi・500 °F) を実現する Extreme HPHT<sup>1)</sup> 技術が必要不可欠である。

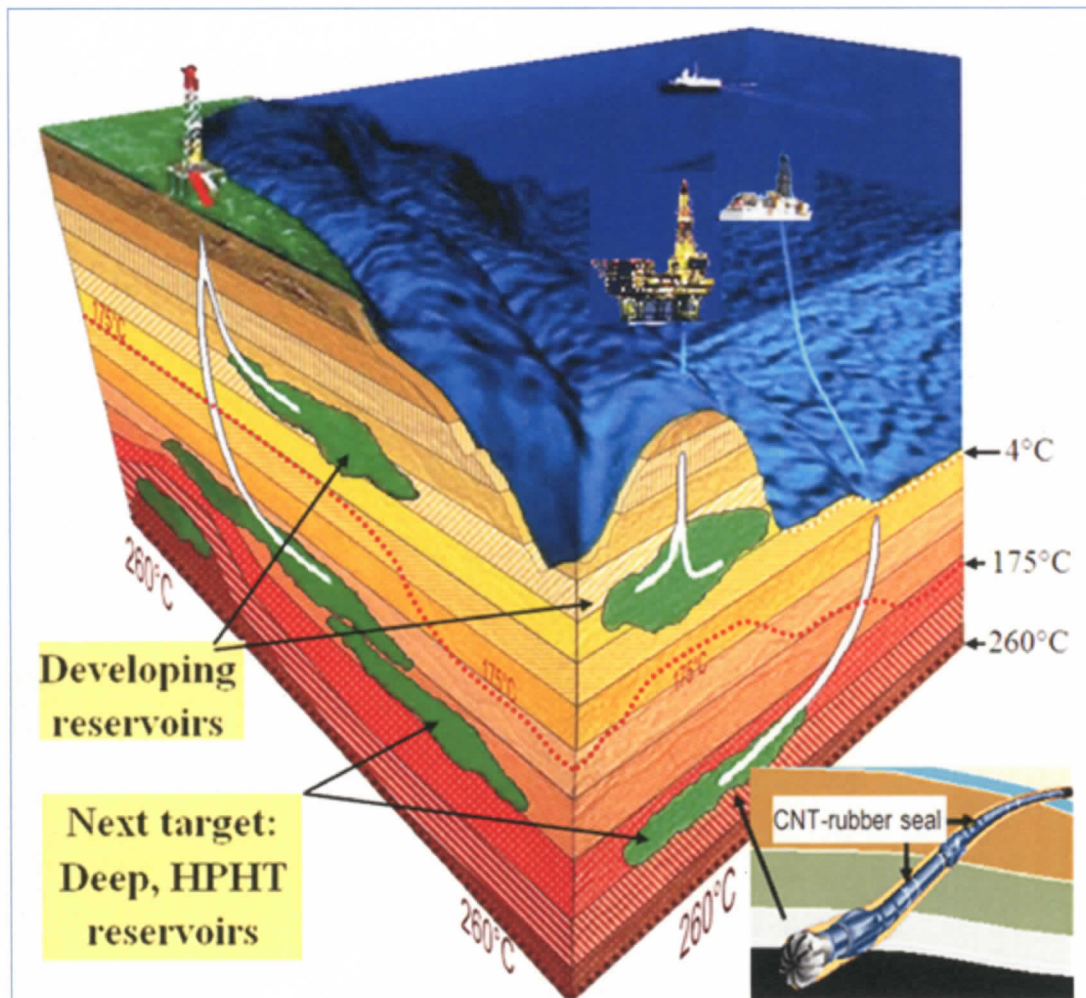


図 1.1 油田の概念図 Copyright: MRB, 発表論文①

Image of underground oil reservoir on land and offshore and a novel sealing is required high pressure from 4 °C at seabed up to 260 °C at hotter reservoirs.

図 1.2 は地熱発電の概念図である．開発熱エネルギー能力  $E$  は温度差  $\Delta T \times$  流量  $Q$  となり，温度差  $\Delta T$  はタービン発電機の入口の温度  $T_2$  (= 開発水蒸気温度) と出口の温度  $T_1$  の差となる(式 1.2)．

$$\text{熱エネルギー能力 } E = \text{温度差 } \Delta T \times \text{流量 } Q = (T_2 - T_1) \times Q \quad \text{式 1.2}$$

タービン技術に関係するが，物理的に  $T_1$  の下限は沸点の  $100^\circ\text{C}$  である． $E$  を向上させるためには， $T_2$  或いは  $Q$  を上げる二つの方法がある．流量  $Q$  を増大させると，設備サイズ (規模) も拡大し，経済効果は低い． $T_2$  を増大させることが効果的であり，石油と同様に高温技術が不可欠となる．

例えば，大分県にある地熱発電所の生産井の温度は約  $150^\circ\text{C}$  であるが，地上配管などの影響により，タービン入口の温度  $T_2$  が約  $130^\circ\text{C}$  となる． $260^\circ\text{C}$  の高温技術があれば，超高温のマグマに近づくことが可能であり， $T_2$  は  $200^\circ\text{C}$  以上となり，計算上  $\Delta T$  は 3 倍以上となるため，発電量は 3 倍にまで増大する．従って，地熱発電においても，更なる高温化技術は最重要かつ必要不可欠なものである．

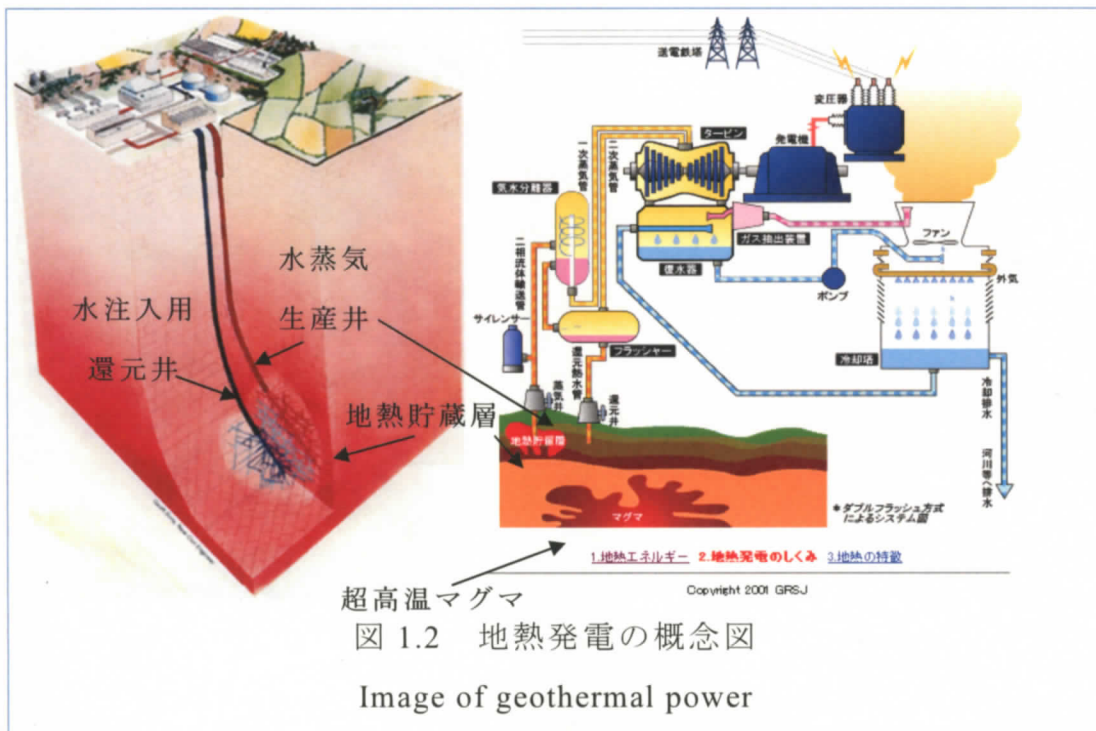


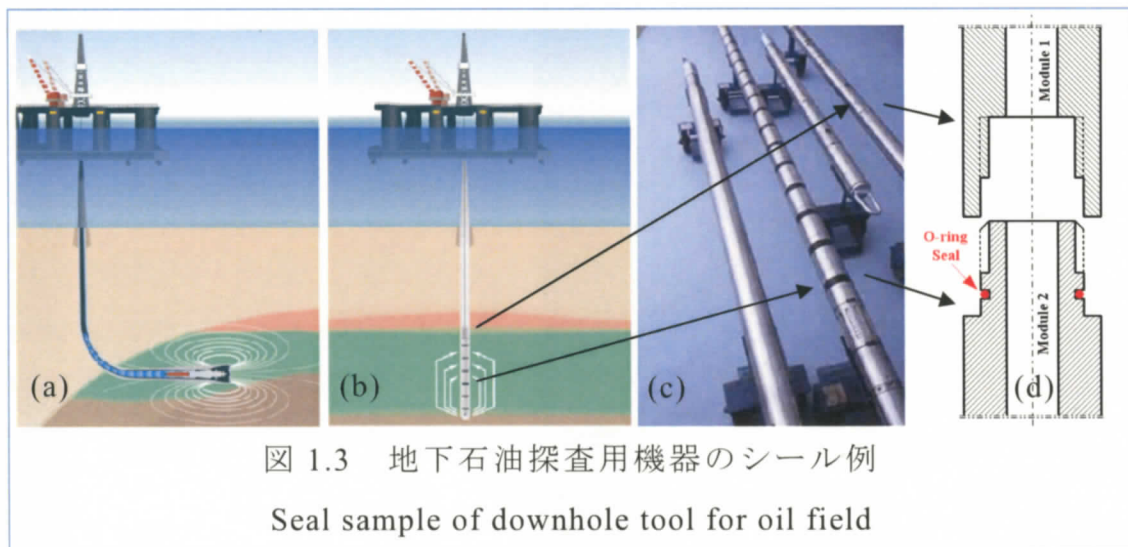
図 1.2 地熱発電の概念図  
Image of geothermal power

## 1.4 シール技術の重要性

260 °Cの環境下において、最も問題となるのは、シールなどに用いられる高分子材料とセンサーを含む電子部品である。石油と地熱開発にはシール機構が不可欠であり、ピストンなどの機械動作以外に、配管や電子機器の保護容器（耐圧防水）には強固な封止性能が要求される。即ち、シール能力（圧力と温度の限界）と電子部品の能力により、開発できる油層・地熱層が決定される。

高圧シールの方法は、金属シールと非金属シールに分けられる。金属シールは高耐圧に耐えられる反面、機器にダメージを与え易く作業性が悪い。特に、構造が複雑でシール部位が多い石油探査機器及び開発機器には不向きであるため、作業性に優れた耐高圧高温ゴムシールが重要となる。

図 1.3 (a)と(b)は石油開発機器の模式図であり、(c)は探査機器の概観写真である。目的と地層によって、測定モジュールの組み合わせを変える必要がある。作業性を考慮して、各モジュールの端部は(d)のようなシール機構があり、O-ring シールを用い簡単に接続出来るようになっている。



---

## 第2章 資源開発用シール技術の現状分析

### 2.1 資源開発用シール技術の現状

#### 2.1.1 シールの種類

石油及び地熱資源開発用シールは、地上用(surface)と地下用(downhole)に分類され、地下用は高温高圧及び腐食に晒され、しかも補修しにくい  
ため、地上用部分に比べて問題が山積している。本論では技術的に困難な地下用のみを分析する。

- **メタルシール：**

メタルシールの長所は構造が簡単で、信頼性が高く、坑井の保護など  
用に入れる鋼管(Casing)間のシールに広く使われている。

一方、次の短所があり：

- **高締め付けトルク：**Casingの両端はオスとメスの管用ネジとなっ  
ており、シールする為に、大型機械を使ってCasingを回転させ、  
シール面を強く押し付ける必要があるため、設備自体が大型化し  
てしまう。大量同種類のCasingシールの場合であれば可能であ  
るが、他の少量多種類のシールには不向きである。
- **短寿命：**硬い金属面を強く押し付けてシールするため、外す際に  
シール面に傷が付き易く、一回或いは数回しか使用できない。安  
価なCasingであれば、直ぐに交換する或いは新しいシール面を  
加工する(Casingは短くなる)ことで対処可能だが、高価な掘削機  
器、探査機器には不向きである。

- **非メタルシール：**

非メタルシールはゴムシール以外に、ガスケットシール(焼結複合材)  
などがある。作業性、寿命、大きさなどを考慮し、地下用掘削機器や探  
査機器のシールは、ゴムシール(O-ring)が主流である。

### 2.1.2 シールに対する要求

地下資源開発からシールに対する要求は次の通りである。

- 最高圧力：240 MPa (前章 1.3 を参照<sup>1)</sup>)
- 使用温度：0~260 °C
- ショック：250~500 g (g：重力加速度)
- 寿命：24 時間から 20 年 (目的と用途による)
- 耐薬品性：耐地下水，オイル，H<sub>2</sub>S，Mud\* など

\*：Mud の補足説明

Mud は井を掘る際に，先端のドリルビットが掘った砂利を地上に上げるための循環液体である。

Mud がシールへ与える影響：坑壁が崩れないこと，砂利を地上に上げ易くするため，Mud の比重は地層・砂利の比重に合わせる必要がある。そのため，Mud に微粒子を大量に添加し，この微粒子がシール面に貼り付き，シールを難しくしてしまう。

Mud がゴムへ与える影響：高温耐性を付与するためや，微粒子が沈殿しないよう，Mud には多数の薬品を添加してある。この薬品と高温の相互作用によりゴムの劣化させ，シール寿命に悪影響を及ぼす。

### 2.1.3 シール耐圧力技術の現状，問題分析と解決方法

#### ● シール耐圧能力の現状

シール圧力の要求は 240 MPa であり，水深 24,000 m もの圧力に相当する。例えば，深海探査船での世界記録は 10,916 m であり，前述深度の半分にも満たない。この技術的な現状と要求の差が更なる石油増産の障壁となっている。

#### ● 問題点

金属部分は，高強度合金の肉厚を増やすことで耐圧性能を上げることができるが，シール部分は深海探査船のハッチのシールと同様に，非金属シールを用いているので，その強度不足が耐圧性の向上を困難にしている。

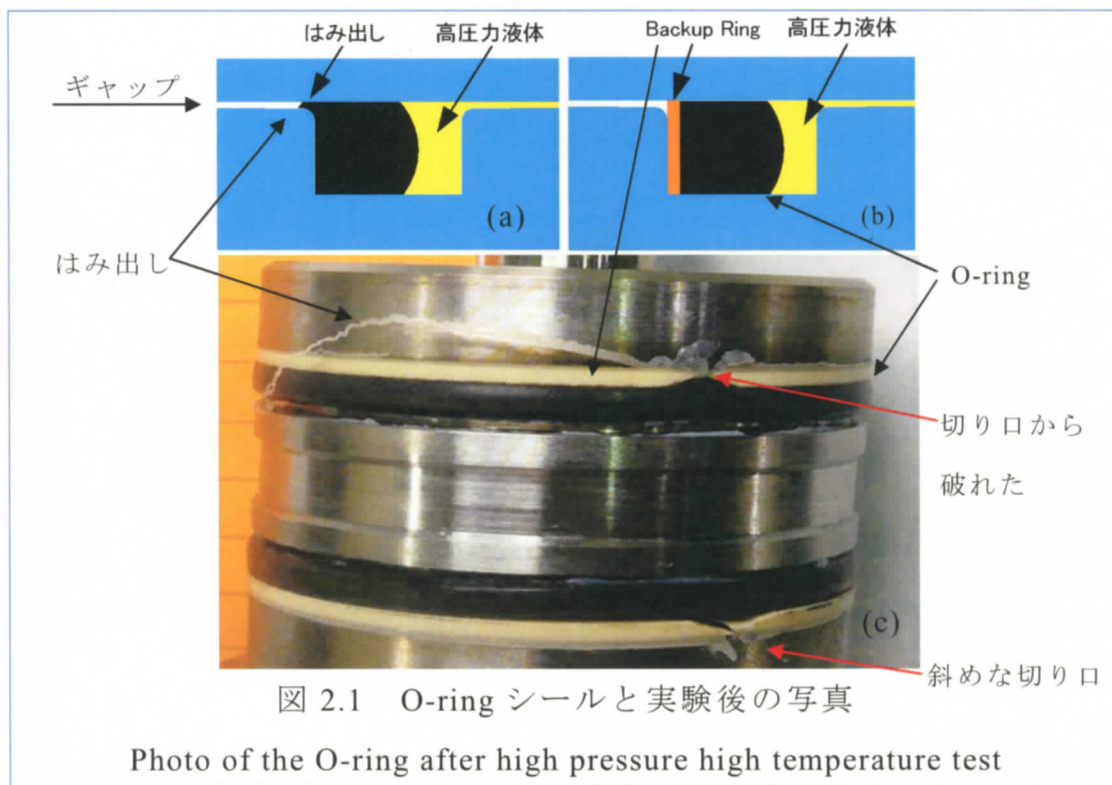


● 高圧によるゴムシール破壊モード

図 2.1 は O-ring シール機構である。図(a) は O-ring によるシールである。組立を考慮すると、ギャップ (Gap, クリアランス) は必ず必要であり、しかも圧力による金属の弾性変形により、ギャップが更に大きくなることもある。高圧力を受けると、O-ring は強く押され、このギャップの存在で、ゴムは押し出され、はみ出しが生じ漏れの原因になる。図(b) は耐み出しを改善する為に、ゴムより高硬度の樹脂で作製した Backup Ring を併用した設計である。図(c)は本研究で実験後のシールの写真である。Backup Ring の材質は、超耐高温高性能 PEEK-HT であるが、260 °C で 300 MPa を掛けることで、高硬度の PEEK-HT 材でもはみ出し破壊が観察される。PEEK 材はゴム材と異なり、弾性が少なく溝に装着するために、斜めの切り口を加工してある。この切り口が高圧により曲げられ、漏れの原因となった。

● 解決方法

本研究は MWCNT ナノ技術を用いて、高強度のゴム複合材を開発し、同時に最適な設計でシール能力を向上させる。



### 2.1.4 使用温度の現状，問題点と解決方法

#### ● 使用温度の現状

シール材の使用温度に対する設計要求は 0~260 °C であり，この温度範囲において，相対的に金属の問題は少なく，ゴムがシール性を左右する問題となっている．石油探査・開発用高温シール材として，フッ素ゴムが最も広く使用されている．ハイグレートフッ素ゴム(FKM)の場合，5~175 °C<sup>6)</sup> までは問題なく使用できる．超高機能パーフルオロエラストマー(FFKM)の場合，40~260 °C<sup>6)</sup>まで使用可能である．

#### ● 問題点

1. 0~260 °C に適用可能なシール材が存在しない．図 1.1 で示した 175 °C 以上の高温海底油田開発の場合，FFKM は 175 °C 以上でも使用可能であるが，開発機器が海底近辺の 4 °C 領域を通過する時，FFKM の弾性が失われ，封止性能を保持することが困難となり，水が電器機器へ浸入し，不良を起す．一方，FKM は 4 °C 領域を問題なく通過できるが，175 °C 以上の油層へ進入できない．従って，現時点で，175 °C 以上の海底油田に眠る石油は採掘不可能とされている．
2. FFKM の価格も問題の一つである．FFKM 製 O-ring の価格は FKM の 100 倍であり，O-ring 単体 (2 グラム) の値段が数千円にもなる．このコストがネックとなり，陸上にある多数の高温油田においても採算上の理由で，開発が進んでいない．

#### ● 解決方法

新材料開発以外に解決方法は皆無と考えられるが，材料開発には長い年月が必要となる．例えば，DuPont 社から 1957 年に発売されたフッ素ゴム(FKM)が半世紀経た現在でも，油田の主力シール材として使用され続けている．

本研究では低温用フッ素ゴムを MWCNT で補強し，0~260 °C まで使用可能なシール材を開発することで問題の解決を試みる．

### 2.1.5 ショック，寿命と耐薬品の分析

#### • 耐ショック

過酷環境と言われている油田開発では，圧力と温度の次に耐ショック性の向上が困難な課題である．機器及び目的(使い方)によるが，一般的の要求は 250~500 g (重力加速度) である．これは他業界を超越する数字である．例えば，重さが1トン以上の掘削機が 500 g のショックを受けると，5 MN (メガニュートン) 以上と言う莫大な力を生じる．最近の掘削機の中には，電子基板が入っており，高温によるはんだの固定能力の低下の影響もあって，通常的设计では IC が基板から剥がれ落ち，最悪の場合には飛び出してしまう不良も生じる．

但し，本研究のシール材については，設計上ショックをメタルで受け止め，シール材にかからない構造としているため，本論では言及しない．

#### • 寿命

油田開発の作業時間は様々である．例えば，探査測定は一日弱しかかからないが，井掘削は数週間，油田生産能力調査(試生産)は数ヶ月，本格生産ともなれば数年から数十年を必要とする．作業内容によって要求寿命が様々であるため，一つの研究成果で全てを解決することは不可能である．従って，本研究は探査及び掘削をターゲットとし，最初の目標寿命を 200 時間，評価時間は 400 時間までとする．

#### • 耐薬品(=耐ケミカル，耐液体性)

フッ素ゴムは耐薬品性に優れ，油田の環境下ですぐに分解されることは殆どない．耐薬品性は寿命に反映されることが多い．破壊モード(問題)は薬品の腐食性と温度・圧力の相互作用によって，ゴムは徐々に劣化し，ゴムの物性低下によりシールが機能しなくなる．相互作用によって問題が複雑になり，よく用いられる「標準試験結果から効果を推定する」と言う手段の信頼性は低く，実使用を鑑みた要求特性には適用できない．

本研究のアプローチは先ず油田開発の環境を実験室で再現し，耐油田液体性の評価を実施する．最後は開発した製品を図 1.3(a)と(b)で示した油田の井に入れ，Field Test で実機実地評価を行う．

## 2.2 CNT 複合材の現状，問題点と可能性

### 2.2.1 シール材の現状

前節で説明したように，油田開発はフッ素ゴムが主力である．フッ素ゴムの材料メーカーは海外の DuPont 社,3M-Dyneon 社,Solvay-Solexis 社をはじめ，国内のダイキン工業社と旭硝子社など多数ある．ここ数10年，これら世界的なフッ素ゴムメーカーから革新的な新材料の発売はなく，現状は数10年前の材料が主力のままである．現在の市場ニーズに応えるため，複合材料を用いたシール用新材料の開発に関する研究が盛んに行われている．

### 2.2.2 複合材料の現状

複合材料は FRP をはじめ，航空宇宙，自動車，船舶，建築材料，スポーツ用品まで幅広く実用化されている．母材(プラスチック)の軽さ，耐腐食性などの長所を保ちながら，ファイバー補強により強度が大幅に向上するため，新分野として広がっている．特に，長尺ファイバーを部品の引張応力方向に添って配置すると，応力が金属より強いファイバーで負荷を受けるため，応力方向に対しては類希なる高強度材料となる．複合材料は，軽量かつ高強度材料として，次世代飛行機などの用途にまで

拡大しており，  
図 2.2 に示す  
ように，

Boeing 787 の  
機体材料のうち  
50%を炭素系複合材が  
占めるまで実用化が進んで  
いる．

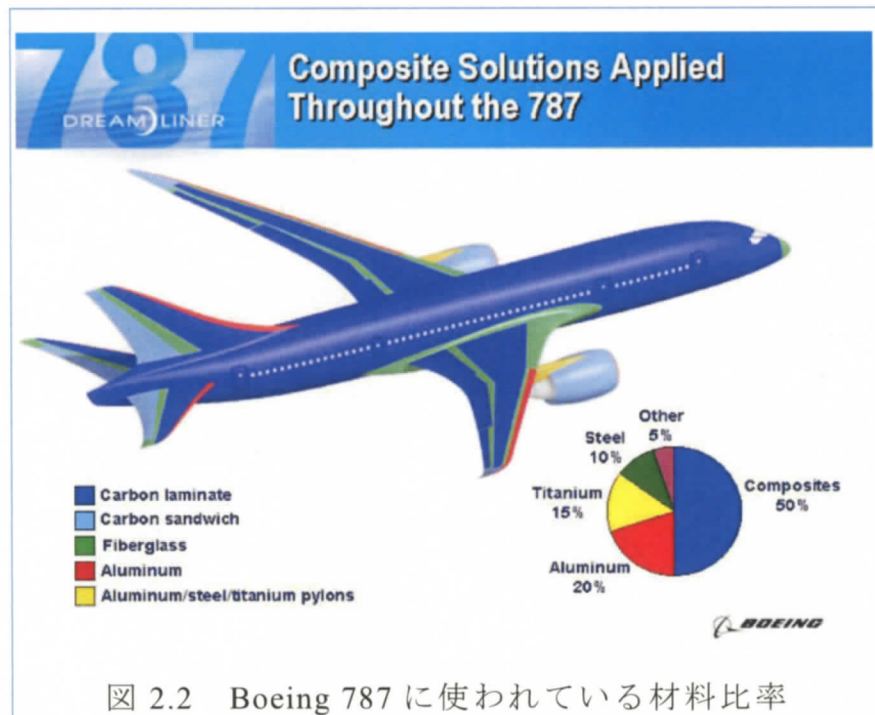


図 2.2 Boeing 787 に使われている材料比率

### 2.2.3 複合材の問題点

ファイバー補強複合材はファイバーの長さから連続ファイバーと短ファイバーに分けられる。

- 連続ファイバー複合材

連続ファイバーの場合、応力をファイバーに受ける様に作られるため、強度は強いが、成型後の機械加工ができないという弱点がある。図 2.3 に示した長尺ファイバーで作った FRP を加工すると、強度が保てなくなる弱点がある。例えば、ネジ孔を開けると、ファイバーが切れ、ネジから伝わった応力が集中するので、強度は大幅に落ちる。この問題を解決する為には成形する前に、ネジを入れ、長いファイバーのままでネジを締める必要がある。

加工が不向きなことに加え、異方性と座屈などに弱く、不向きな分野もある。



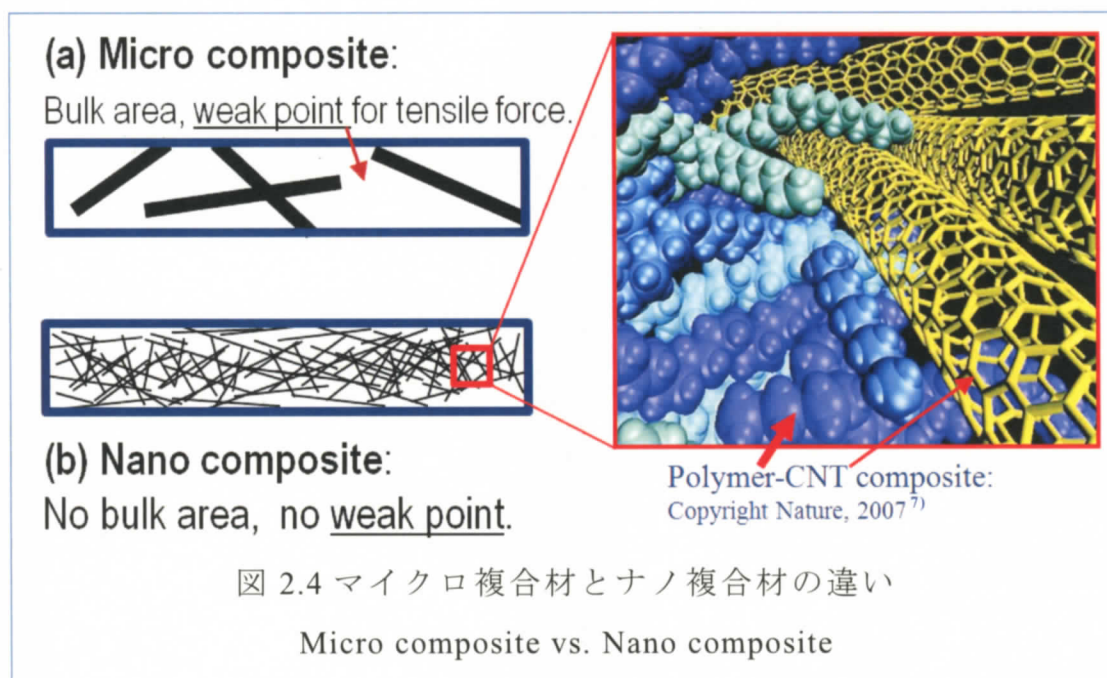
図 2.3 長繊維 FRP  
Longer fiber FRB

- 短ファイバー複合材

連続ファイバー複合材が不向きな分野に、短ファイバーをランダム配列させた短ファイバー複合材も開発されている。短ファイバー複合材は加工できるなど利点がある反面、連続ファイバー複合材に比べ強度が大幅に低下する弱点がある。軟らかい母材程、強度の低下が大きく、硬い樹脂に添加することが多く、ゴムなどの軟らかい母材に短繊維を添加する応用例はベルト、タイヤトレッドの一部に限定されている。

## 2.2.4 シール材用ナノ複合材の必要性

図 2.4 はマイクロ複合材とナノ複合材のイメージ図である。現在主流となるファイバーの直径は数マイクロメートルもあり，ミリメートルオーダーのマクロスケールで観察すれば均一に見えるが，高分子鎖 (Polymer chain) レベルのマクロスケールで見ると，図 (a) の様にファイバーがない空白領域 (Bulk area) 多数が存在し，引っ張り応力を受けると，この部分は大きく伸び，マクロスケールでは剛性が低い。一方，図 (b) の様に，ナノサイズのファイバーで補強すると，高分子鎖とナノファイバーがお互いに絡まるので，空白なく補強できる。



シール材としては，図 2.1 で説明した様にはみ出す(引っ張り切る)より破壊が問題となってくるため，空白なく補強できるナノ複合材が必要となる。ナノファイバーは数多く存在するが，本研究の主目的は実用化である上，コスト面も重要な因子であるため，既に量産化されている MWCNT (Multi-walled Carbon Nanotubes) を用いて，研究を実施する。

## 2.3 CNT ナノ複合材の現状，問題点と可能性

### 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

CNTは1976年に遠藤によって始めて発見され<sup>8)</sup>，触媒気相成長法 (CCVD) 法による生成法を確立し<sup>9)</sup>，いち早く大量生産への道を開き，1991年に飯島が構造解析して以来<sup>10)</sup>，研究開発が活発に行われてきた。これは，CNTの力学的性質，電氣的性質，熱的性質が極めて優れることが明らかになったためである。複合材料のフィラーへの応用検討は1990年ごろから始まり，多くの研究例があるが，実用化の成功例は少ない。特に実用化を阻む難点は分散性と接着性である。

P. M. Ajayan 教授は2007年のNature誌のQ&AコーナーでCNT複合材について<sup>7)</sup>，“最大のチャレンジはCNTの単独完全分散”と“CNTとマトリックス間の弱い界面接触による補強効果の損失”の二点を説明した。L. Bokobza 教授も同じく2007年のPolymer-ELSEVIER誌の総説で<sup>13)</sup>，“poor dispersion and poor interfacial bonding limit the full utilization of carbon nanotubes for reinforcing polymeric media”を説明した。以上二つの権威ある雑誌からは，2007年までCNT複合材の問題点は分散性と接着性であることを証明した。

#### ● ナノスケール

図2.5はナノスケールのイメージを示している。左からCNT，サッカーボール，地球の順であり，それぞれの直径が $10^8$ 倍となっている。サッカーボールと地球の大きさをイメージすれば，ナノサイズの微小さがイメージできる。

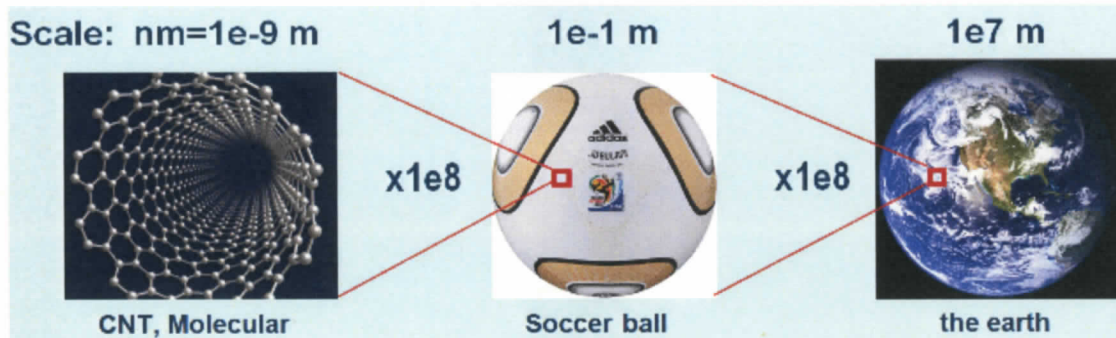


図 2.5 ナノスケールのイメージ図 (Image of Nano scale)

- 分散と接着問題のイメージ

ナノ複合材は感覚的にイメージし難いので、図 2.6 は分散性と接着性を説明するために、同じ複合材である鉄筋コンクリート複合材を例に取る。左図は鉄筋を分散させ、応力に合わせて、沈殿なく立体構造体 (structure) を形成させることの重要性を説明している。右図は鉄筋の表面に凹凸形状を付与して、接着性を向上させる工夫のイメージを説明している。

ナノ複合材も同様に分散と接着が重要であり、構造体の形成及び CNT の表面処理が鍵となる。

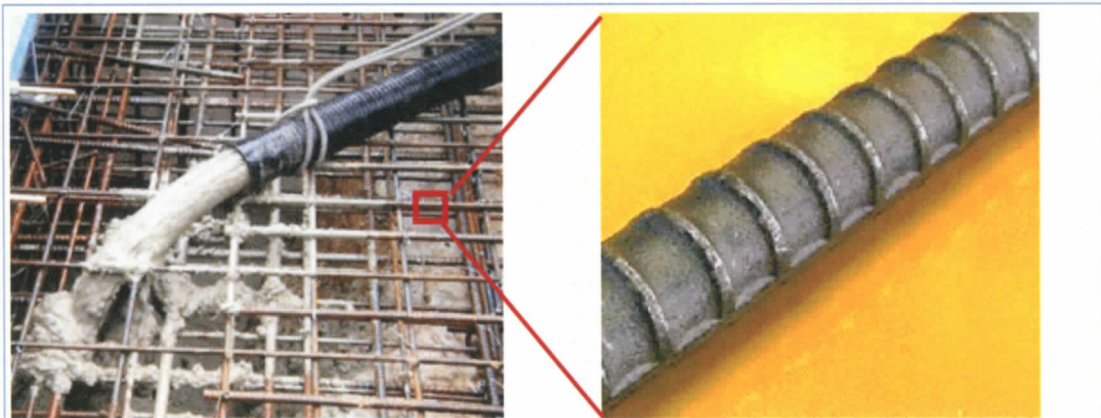


図 2.6 分散性と接着性向上のイメージ：鉄筋コンクリート複合材

Image of better dispersion and bonding: Concrete.

### 2.3.2 本研究の成果と CNT ナノ複合材の可能性

本研究を含む信州大学遠藤研究室グループは分散と接着の二つの難点を解決し、2008年に研究成果を *Advanced Functional Materials-Wiley* 誌に発表<sup>12)</sup>、セルレーションモデルを提唱し、実験結果により CNT ナノ複合材が油田開発用シール材に適していることを証明した。

本研究に引き続きセルレーションの理論解明と実用化研究を進め、実験室での評価試験を重ね、五大陸にて計 10 数カ所の油田の実機試験を経て、ナノテク材の油田への実用化を史上初めて成功した<sup>6)</sup>。本論文はこれらの研究成果の詳細を纏めるものである。



---

## 第3章 CNTの均一分散

### 3.1 CNT複合材による機械強度改善困難の原因

CNTはその優れた機械特性、導電性と放熱特性のため、CNT-高分子複合材の研究開発が極めて活発になっている。しかし、強い凝集性を示す極めて細長いCNTは均一分散が困難であり、導電性の改善を目的とする研究は成果を得られているが、機械物性の改善に関する研究発表は少ない<sup>14)</sup>。

L. Bokobza 教授の総説<sup>13)</sup>で示されているように、CNTの充填率が数Vol%の研究が多く、飛躍的な効果が未だ得られていない。特に粘性が高い上に剛性が低いゴムの複合材の力学特性に関する研究成果が比較的少ない。

信州大学の野口徹らが日本ゴム協会誌の総説<sup>15)</sup>で示したように、通常の混錬法ではCNTを分散できず、CNT凝集塊が欠陥となって、高濃度添加する程欠陥が増え、引張強度を低下させる原因になる。

図3.1は本研究に使用した一種MWCNT凝集塊のSEMイメージである。倍率は50倍から100k倍まで徐々に拡大し、5k倍のミクロンスケールまでは粒から粉に見え、20k倍以上で始めて、ファイバー状に見える。100k倍の像を見ると、ファイバーとファイバーの間に空隙が沢山存在することが確認できる。母材(Matrix)がこの空隙に侵入しないと、空隙は気泡となり、応力を受けると、材料の有効断面積が減り、しかも気泡周囲に応力集中が生じるため、引張強度を低下させる原因になる。これらのことが、機械物性の改善に関する報告が少ない要因である。

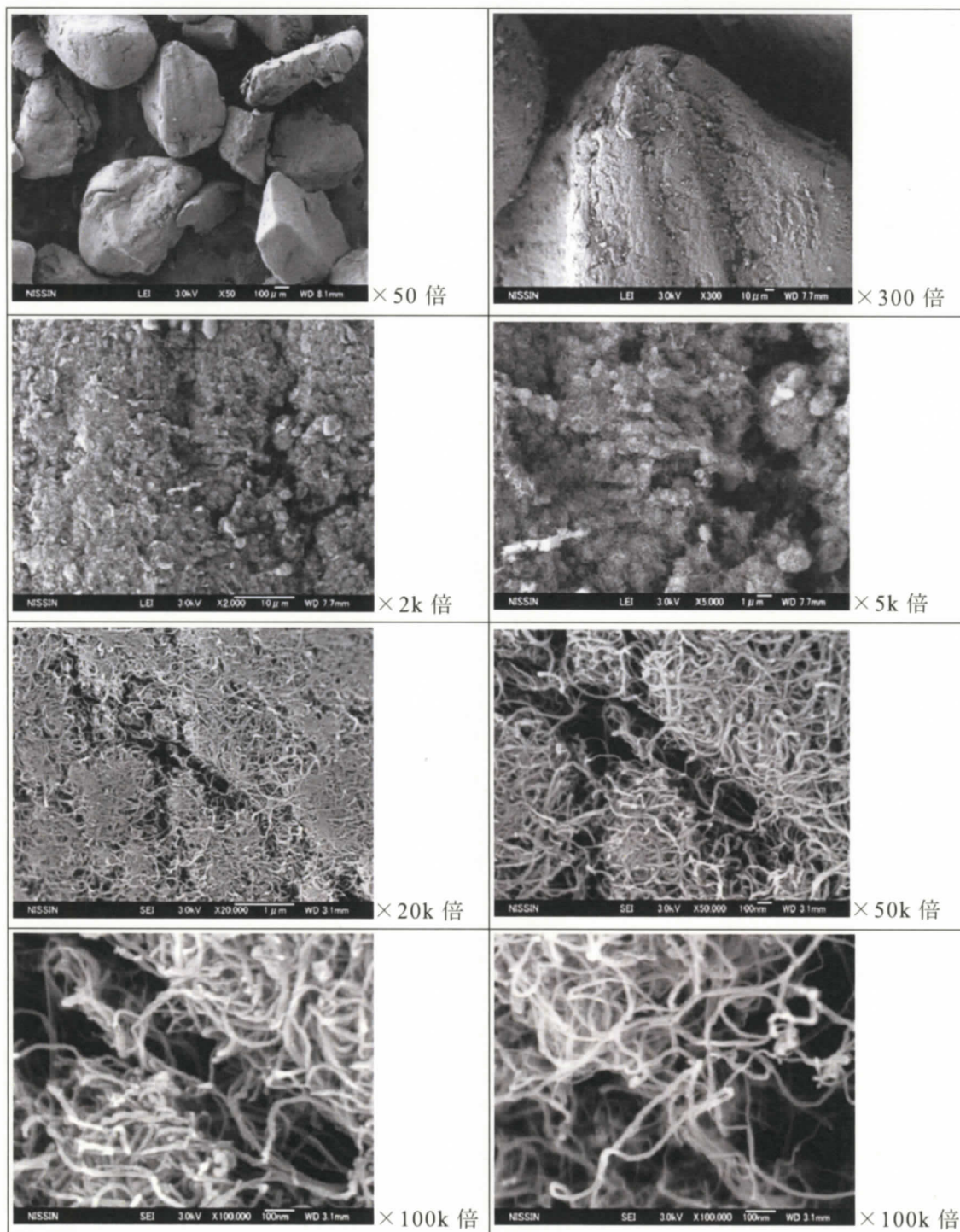


図 3.1 MWCNT 凝集塊の SEM 像  
SEM of MWCNT aggregation (powder)

### 3.2 ゴムを用いた CNT 分散する技術の開発

当グループは2004年に天然ゴムを用いて、CNTを完全分散できる弾性混練法を開発した<sup>17-19)</sup>。弾性混練法に適用できる用件は三つあり：

- ① 加工時にCNT原料の凝集塊に高分子が進入できること
- ② 接触したMWCNTと濡れが良いこと
- ③ 強いせん弾力に対して弾性・復元の繰返し変形が可能なこと

- 母材：母材として複数種3元系(ter-polymer)と2元系(co-polymer)のフッ素ゴムと天然ゴム(比較用)を使用した。
- CNT：CNTはCCVD法にて作成した平均直径が10 nm級から80 nm級まで異なる複数種MWCNTを使用した。

- 均一分散方法の開発：

本研究は地下資源開発のため、高温に強いフッ素ゴムを用いて、CNTを完全分散可能な技術を開発した。フッ素ゴムの粘性は高温域まで天然ゴムより高いため、加工条件などを工夫して、各種母材及びCNTの組み合わせにより、三つの用件を順番に達成する最適加工条件を探し出し、複数種類のMWCNTを完全に均一分散する方法を開発した。

- ▶ 弾性混練法の要点：

弾性混練法を用いて、CNTを分散する方法の要点は、まず、ゴムの温度を上昇させて粘性流動を容易にし、極性基またはフリーラジカルの生成によってCNTとゴムの濡れ性を向上させる。最終的には、ゴム弾性を有する低温状態で強力なせん弾力を与える。混合物は大きなせん弾力によって著しく変形するが、せん弾力が除去されると、直ちに、ゴム自身に元の形に戻ろうとする復元力が発生する。この変形と回復を繰り返す弾性混練によって、CNTは凝集塊から1本1本引き抜かれて解繊

(disentangle)され均一分散される。

加工条件の詳細は4章と5章の試料作成の節で説明する。

### 3.3 CNT 充てん量と強度補強効果

図 3.2 は CNT 添加量と複合材の剛性の関係を示している。CNT は平均直径 80 nm 級の MWCNT を使い、ゴムは 3 元系 FKM を使用した。

測定はアメリカのテスト規格 ASTM D5026 に準拠して、引張モードで測定した。装置は動的粘弾性測定装置 (SII 製 DMS6100) を用いて、 $-100 \sim 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度  $3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1 \text{ Hz}$ 、窒素雰囲気中で測定した。図 3.2 のデータは  $30^{\circ}\text{C}$  時の  $E'$  を取り出したものである。

添加量が 9 wt% までの貯蔵弾性率  $E'$  の向上が限定的であり、CNT を添加してない (0 %) 時に比べ、 $E'$  の改善は数倍程度である。ここも従来の研究は補強効果が限定的であることを証明している。

開発した均一分散法で、CNT を 10 wt% 以上添加すると、 $E'$  は急に増大し、25 wt% になると、0 wt% に比べ  $E'$  は 380 倍以上も向上した<sup>16)</sup>。この飛躍的な向上効果が本研究の将来性を示している。

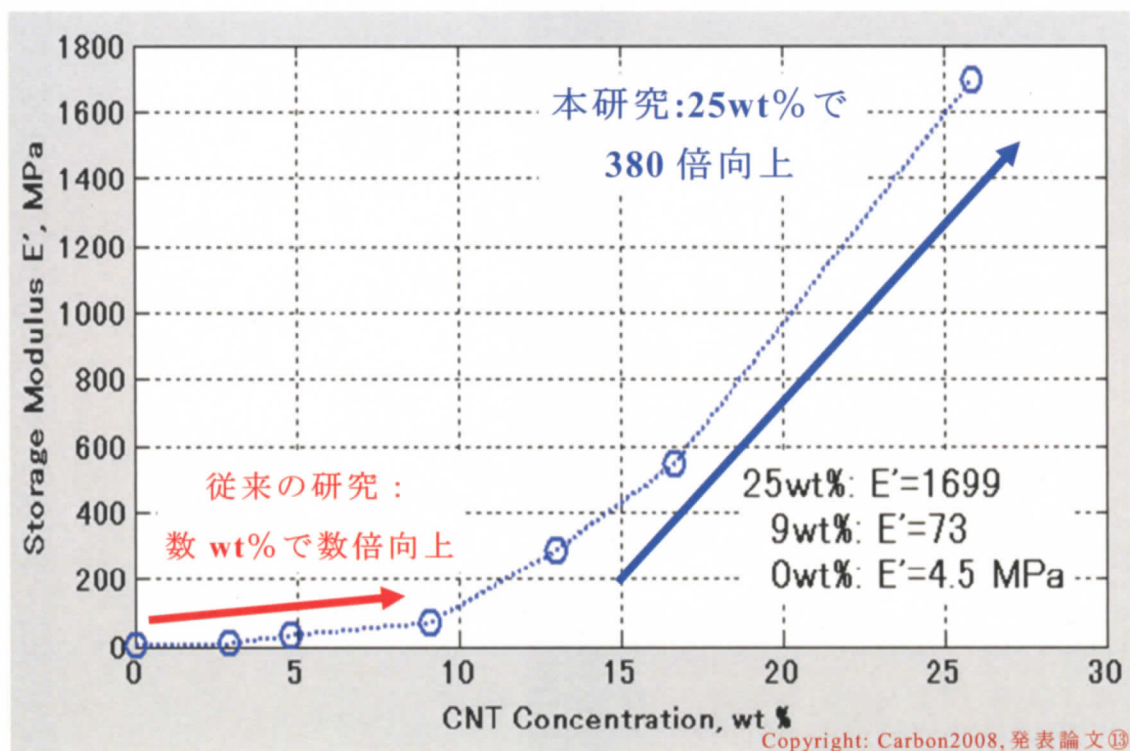


図 3.2 CNT 充てん量と複合材の剛性の関係

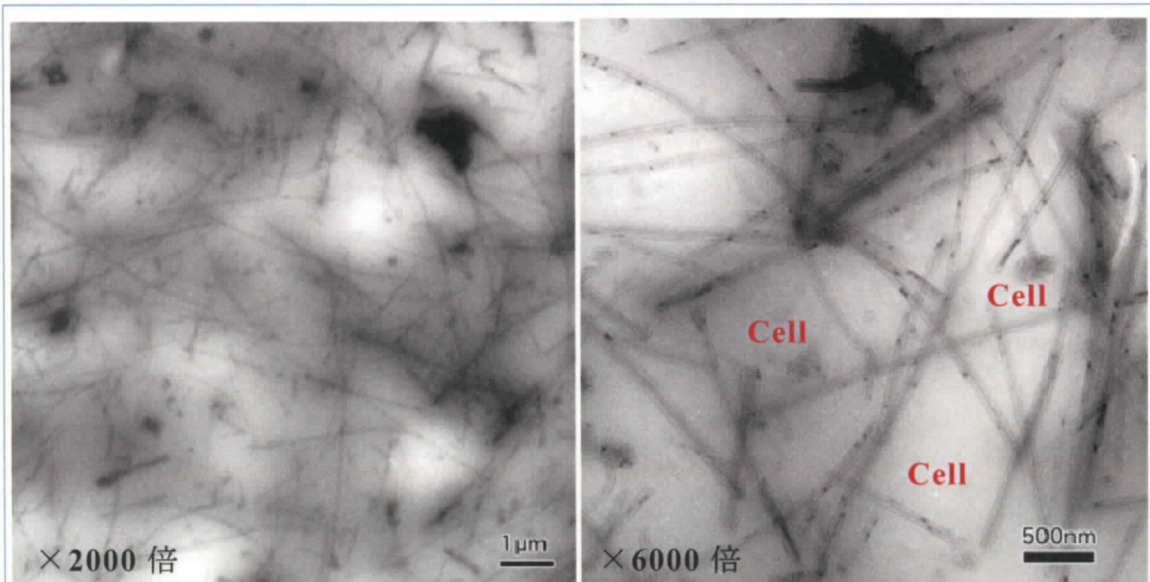
Mechanical properties reinforce effect vs. CNT concentrations

### 3.4 TEM像よる分散効果の確認

図 3.3 から図 3.6 までは分散効果を確認するため、CNT 複合材の TEM の 2D 像と 3D 像である。

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) 観察は、日本電子(株)製 JEM-2200FS を用いて、加速電圧 200 kV で行った。試料はライカ社製ウルトラカット UCT を用い-100℃、ダイヤモンドナイフを使用して、平均直径が 80 nm 級 MWCNT の試料は約 130 nm 厚の超薄切片を作製し、10 nm 級の試料は約 90 nm 厚の超薄切片を作製した。

図 3.3 は 80 nm 級 MWCNT を 16 wt% 添加した複合材の TEM 像である。左の TEM 像の倍率は 2,000 倍であり、広範囲にわたって、CNT が均一分散していることが確認できる。16 wt% の高濃度になると、CNT はお互いに繋ぎ、CNT がメッシュ状のナノ構造体(structure)となり、この硬い CNT で構築した構造体が複合材の機械物性向上に貢献し、図 3.2 で示した飛躍的な改善を実現している。右の図は更に拡大した 6,000 倍の TEM 像である。CNT は図 3.1 の CNT より太く、真っ直ぐになっている。図の真中に数本の CNT で多辺形のセル(Cell)構造を形成していることが観察できる。当研究グループはセルレーションモデルとして 2005 年に国内で提唱した<sup>17-19)</sup>。セルレーションの詳細は第 5 章で説明する。



Copyright: Adv. Funct. Mater. 発表論文<sup>③</sup>

図 3.3 平均直径 80 nm 級 MWCNT を 16 wt% 添加した複合材の TEM 像

A typical TEM image of cellulated composite with 16 wt% MWCNT

本研究で最終的に実用化した製品<sup>6),12)</sup>は平均直径 80 nm 級 MWCNT を用いたフッ素ゴム複合材であるので、図 3.1 と 3.2 は同様の MWCNT のデータを使用した。但し、TEM 像観察用試料として、80 nm 級 MWCNT は太すぎるため、試料の厚さを厚くする必要がある。しかし、試料が厚くなると、CNT が重なって観察され、高濃度試料の観察は分かり難くなるので、3D(三次元)TEM 像の観察は細い 10 nm 級 MWCNT の試料で行う。

➤ 機械補強効果：

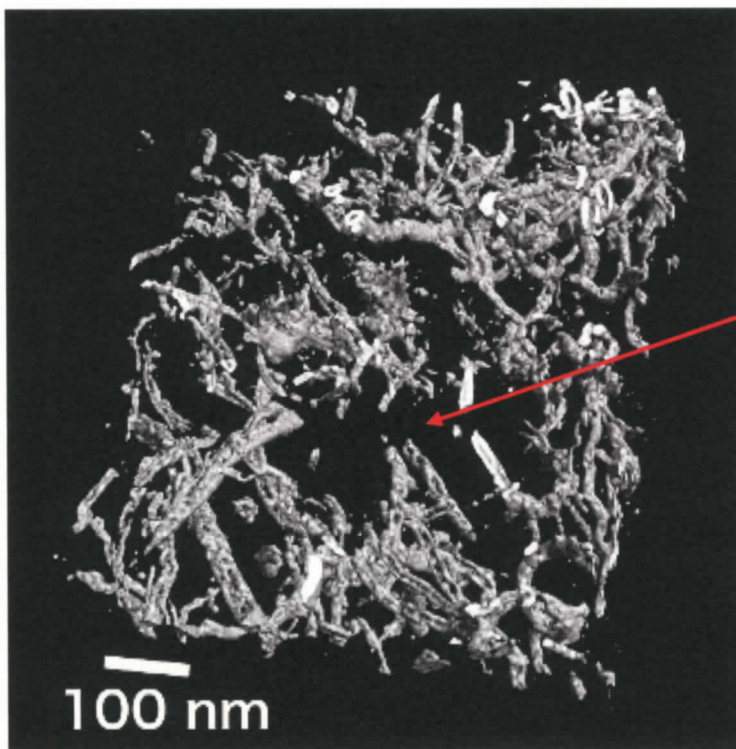
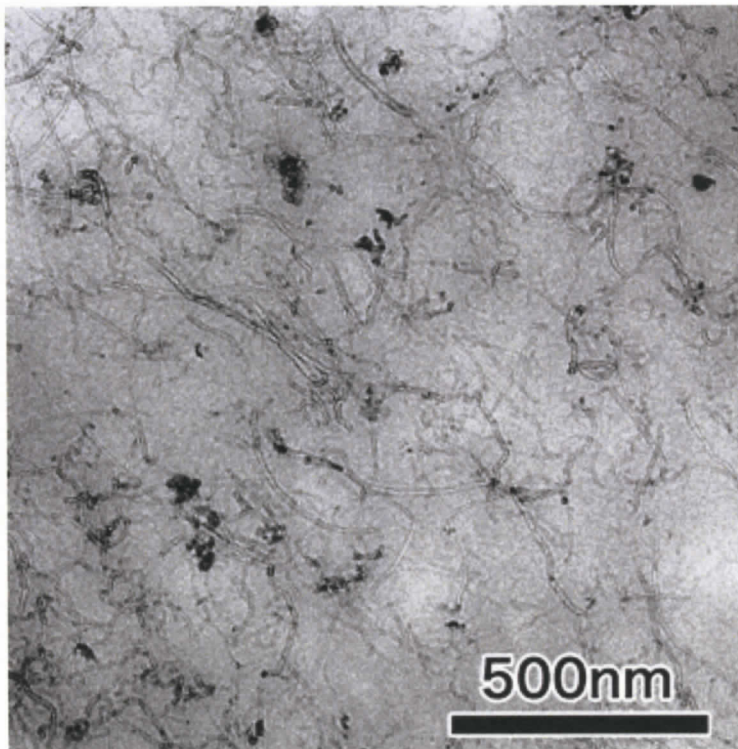
図 3.4 は 5 wt% 平均直径 10 nm 級 MWCNT 複合材の TEM 像である。上は 2D イメージで下は 3D イメージである。上の 2D イメージでは CNT が重なり、空白なく補強しているように見えるが、下の 3D イメージでは斜め方向に、大きな空白空間が存在することが確認できる。この空白領域が応力を受けると、ゴム本来の剛性のままで大きく変形するので、マクロスケールから看ると、この変形が複合材の全体の剛性を下げ、補強効果向上の妨げになる。

図 3.5 は 9 wt% MWCNT 複合材の TEM 像である。充てん量の増加で、空白空間がかなり小さくなり、補強効果が飛躍的に向上し始める。

図 3.6 は 16 wt% MWCNT 複合材の TEM 像である。空白空間は完全になくなり、CNT は三次元立体構造体のように構築され、この CNT 構造体が複合材の剛性を飛躍的に向上させる。

➤ 均一分散の確認：

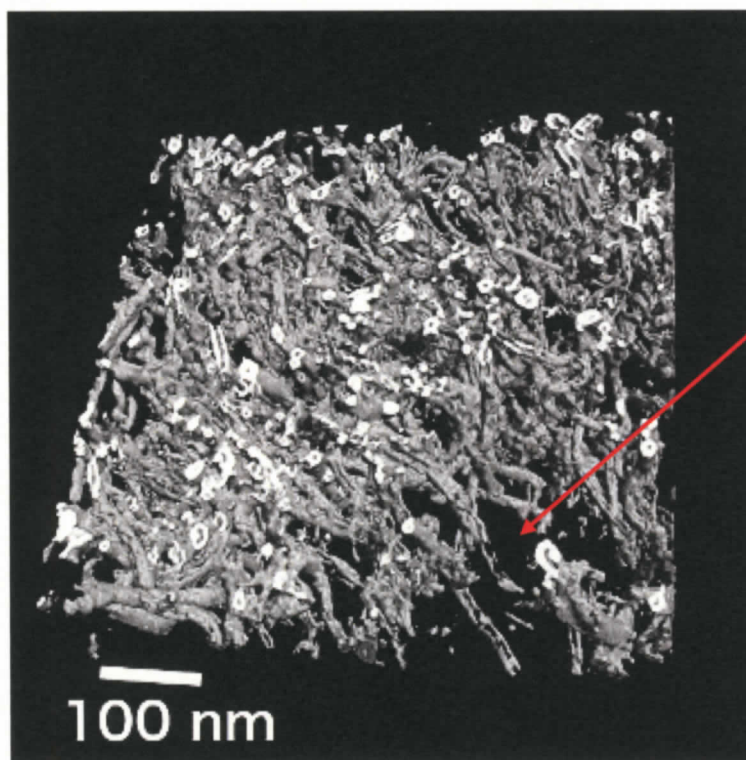
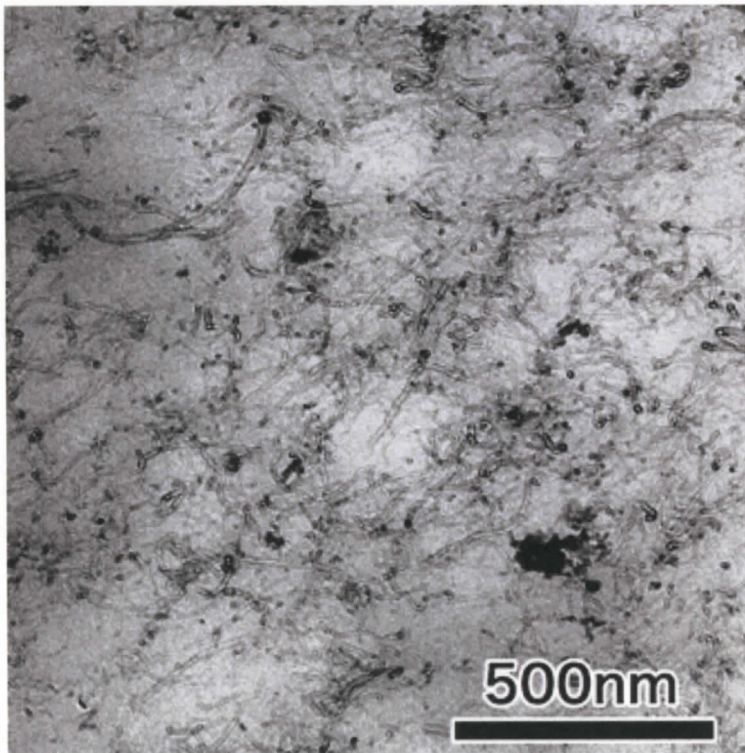
図 3.6 (上図)から分かるように、従来の 2D-TEM 像では、CNT が重なって観察されるため、高濃度になると、均一分散の効果確認が困難になる。本研究は 3D-TEM 像の導入により、CNT の分散効果の確認が可能となり、下の 16 wt% 複合材の 3D-TEM 像で示したように、CNT は凝集塊ではなく、1 本 1 本が完全に均一分散し、立体構造を形成していることを証明している。



補強されていない  
大きな空白領域  
(Bulk area) が存在する為、  
補強効果は限定的である  
(Non reinforced).

Copyright: ACS\_NANO, 発表論文④

図 3.4 5 wt%MWCNT 複合材の 2D/3D-TEM 像  
2D/3D-TEM image of 5 wt%MWCNT composite

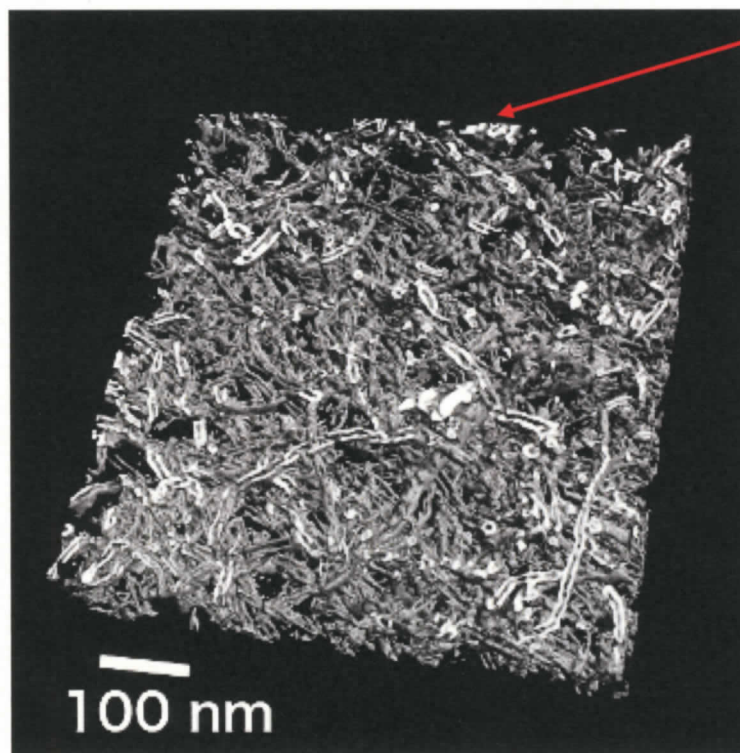
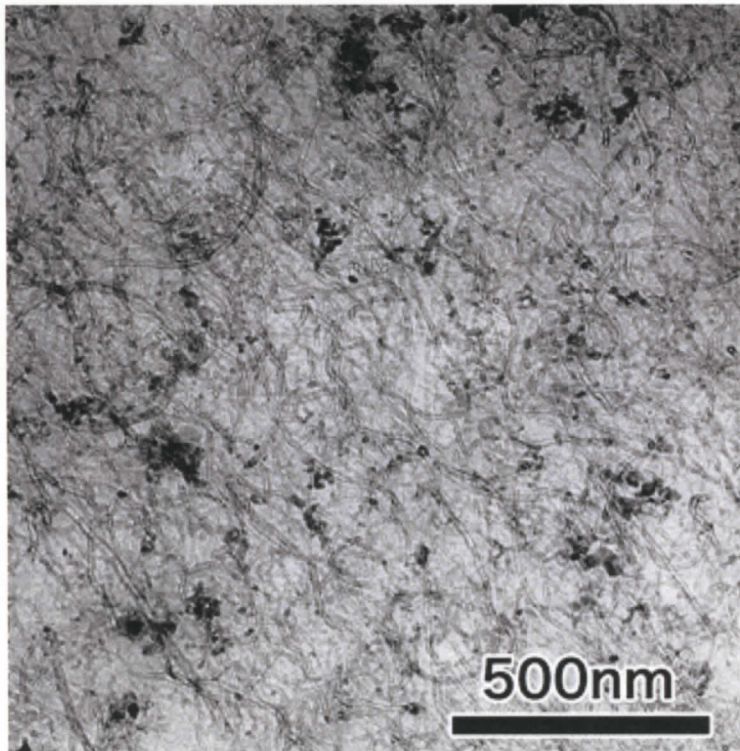


空白空間はかなり小さく  
立体構造の形成開始を証明している。  
Become 3D network  
(structure)

Copyright: ACS\_NANO, 発表論④

図 3.5 9 wt% MWCNT 複合材の 2D/3D-TEM 像  
2D/3D-TEM image of 9 wt% MWCNT composite





CNTは凝集塊ではなく、  
1本1本が完全均一分散し、  
立体構造になっていることを証明している。  
(Fully dispersion,  
perfect 3D network)

Copyright: ACS\_NANO, 発表論文④

図 3.6 16 wt% MWCNT 複合材の 2D/3D-TEM 像  
2D/3D-TEM image of 16 wt% MWCNT composite

---

## 第4章 接着改善のための CNT 表面処理

### に関する研究

CNT とゴムの間の接着は、複合材において解決しなければならない重要な問題の一つである。特にフッ素ゴムはフッ素含有量が約7割であり、元来フッ素系材料は接着をしにくいいため、接着性の向上はより重要となる。

本研究ではこの問題を解決するため、MWCNT の表面処理技術とそれがフッ素ゴムの複合材料の特性に及ぼす影響を調べた。

#### 4.1 実験

##### 4.1.1 母材と CNT

母材として3元系フッ素ゴム (Ter-Polymer, FKM) を用いた。

黒鉛化した MWCNT は CCVD 法にて生成の平均直径 80 nm 級、平均長さ 9  $\mu\text{m}$  の MWCNT-1 を用いた。黒鉛化は、MWCNT 生成後アルゴン (Ar) 雰囲気中 2800  $^{\circ}\text{C}$  で 2 時間熱処理した。MWCNT 表面の影響を調べるために、CNT 生成後、1300  $^{\circ}\text{C}$  で熱処理した CNT を MWCNT-1A とした。また、黒鉛化した MWCNT-1 の表面は非常に不活性であるため、表面を酸化する熱処理を施した。予め熱重量分析 (TGA) にて熱処理条件を検討し、空気中熱処理による重量減少率がおよそ 2%、10%、20%となる条件を調べ、空気中の 615  $^{\circ}\text{C}$ 、650  $^{\circ}\text{C}$ 、690  $^{\circ}\text{C}$  で 2 時間熱処理して酸化した MWCNT-1 を、それぞれ MWCNT-1Bw、MWCNT-1Bm、MWCNT-1Bs とした。それぞれの重量減少率は 2%、8%、18%であった。また、比較の MWCNT として生成後熱処理しない (as grown) 平均直径 18 nm の MWCNT-2 (長さ 1~5  $\mu\text{m}$ ) を用いた。通常 FKM には加工性を考慮し MT カーボンブラックやオースチンブラックの併用系がよく用いられるが、ここでは比較のため、高補強性フィラーとして知られる HAF カーボンブラック (HAF-CB) を用いた。

#### 4.1.2 複合材料作成

6インチオープンロールにロール間隙1mm程度で所定量のFKMを巻きつけた。FKMの粘性は低いため、ロールの温度は100~200℃に保った。その後、所定量のMWCNTを徐々に加え、混合が終了したら、一旦、ロールから取り出す。ロール回転速度は22rpmと20rpmで、速度比1.1でせん弾力を加えた。次に、ロールの温度を15~20℃に冷やし、ロール間隙を0.1mmに狭めて混合物を5回薄通ししてMWCNT凝集塊を解繊した。最後に、ロール間隙1mmに戻し、混練物を巻きつけて受酸剤(酸化亜鉛)および架橋剤(トリアリルイソシアヌレートおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペロキシ)ヘキサン)をそれぞれ3phr加えて、厚さ1.1mmのシートに圧延した。このシートを170℃、7分プレス成形して1mm厚の架橋試料とし、200℃の高温槽中で24時間ポストキュアした。

#### 4.1.3 測定

MWCNTの特性として、窒素比表面積、ラマンスペクトルによるD/G比を求めた。また、XPS(X線光電子分光)分析から、酸素の割合を求め、MWCNT表面の酸化の程度を調べた。

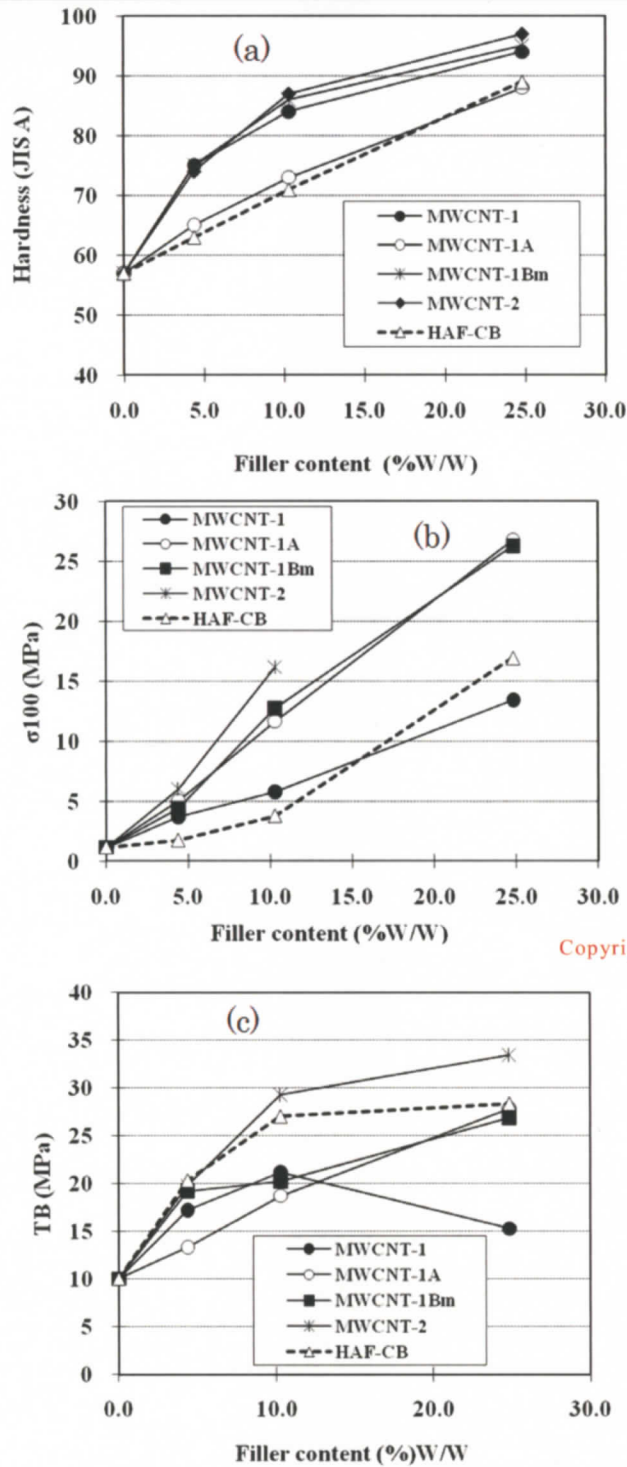
引張試験は、JIS K 6251に準拠して、3号ダンベル片に打ち抜いた試料を500mmの速度で伸張し、100%伸張時の応力( $\sigma_{100}$ )、引張強さ(**TB**)、破断伸び(**EB**)を測定した。硬さは、JIS K 6253に準拠して、タイプAデュロメータを用いて測定した。形態観察は、FE-SEM(日本電子製JSM-7400F)を用いて引張破断面を観察した。MWCNTの表面状態観察は、MWCNTをアルコールに分散させ、HR-TEM(日本電子製JEM-2100F)を用いて観察した。貯蔵弾性率  $E'$  は、動的粘弾性測定装置(SII製DMS6100)を用いて、-100~300℃、昇温速度3℃/min、1Hz、窒素雰囲気中で測定した。耐熱性の指標としてクリープ試験を行った。負荷は、比較的低い250kPaおよび非常に厳しい1MPaの2水準で、260℃にて試料の寸法変化をTMA(SII製TMA/SS6100)にて測定し、120分以内の初期変形、120~900分までの定常クリープ状態のクリープ速度を求めた。

## 4.2 結果と考察

### 4.2.1 引張特性と形態

ゴム・エラストマー類の使用に当たっては剛性が指標となる。何故なら、剛性によって使用できる用途が初めに決定されるためである。剛性は変形に対する抵抗性と考えられるが、その尺度は硬度や低伸張時の応力 ( $\sigma_{100}$ ) などが用いられる。硬度は剛性の尺度とされる以外にも、製品仕様を決める上で最も基本的な特性値となる。

図 4.1(a)に各種 MWCNT と比較である HAF-CB の FKM への充てん率に対する FKM/MWCNT 複合材料の硬度を示した。いずれのフィラー系も充てん率の増加につれて硬度が増大するが、MWCNT-1A 以外の MWCNT 系の増大が大きいことが分かる。図 4.1(b) に、もう一つの剛性の尺度である  $\sigma_{100}$  の上昇を示した。一般に耐圧性は  $\sigma_{100}$  に依存する傾向があり、石油探査用のように 140~240 MPa シールと言う非常に高い耐圧性が要求される用途にとっては非常に重要な特性である。いずれのフィラー系も充てん率の増加につれて  $\sigma_{100}$  が増大するが、HAF-CB および MWCNT-1 の  $\sigma_{100}$  の増大は小さく、同程度であった。図 4.1(a) に示したように MWCNT-1 は、硬度上昇は大きかったが、 $\sigma_{100}$  の増大が小さいのは MWCNT-1 と FKM の接着が不足しているためと思われる。MWCNT-1 のように硬度は増大しても  $\sigma_{100}$  が増大しなければ実使用は難しい。一方、他の酸化処理した MWCNT-1Bm, より細かい MWCNT-2, さらに硬度上昇が小さかった MWCNT-1A の  $\sigma_{100}$  の増大は、著しく大きいことが分かる。25 wt% MWCNT-2 は、100%以下で破断したため  $\sigma_{100}$  の測定はできなかった。以上のように、特に機械設計の立場から硬度とモジュラスは必ずしも傾向が一致しないことに注意すべきである。図 4.1(c) には、 $TB$  の上昇を示した。MWCNT-1Bm は、充てん率の増加につれて増大するが、他のフィラー系は 10 wt%を境に停滞するか低下した。これは、剛性のアップに伴う伸びの低下によるものである。



Copyright: 日本接着学会誌

発表論文②

図 4.1 各種 MWCNT と HAF-CB 添加率が FKM/MWCNT 複合材料物性へ及ぼす影響. (a):硬度, (b)剛性  $\sigma_{100}$ , (c)引張強度  $TB$

CNT surface improvement and size effect on mechanical properties of MWCNT/FKM composites; hardness (a),  $\sigma_{100}$  (b) and tensile strength (c).

このようにフィラー充てんによって硬度や $\sigma_{100}$ を増大させ、使用範囲を広げることができるが、一般に、どのような材料も剛性が上昇すると柔軟性が低下するという、二律背反に悩まされる。図4.2(a)に硬度と $EB$ の関係を、図4.2(b)に $\sigma_{100}$ と $EB$ との関係を各々示した。比較試料であるHAF-CBは硬度および $\sigma_{100}$ の増加につれて $EB$ は単調に低下したが、これは柔軟性が低下することを示している。このHAF-CB系を中心にみると、MWCNT-1A系では、柔軟性が著しく低下している一方で、他のMWCNT系は剛性アップに伴う柔軟性の低下が小さいことを示している。

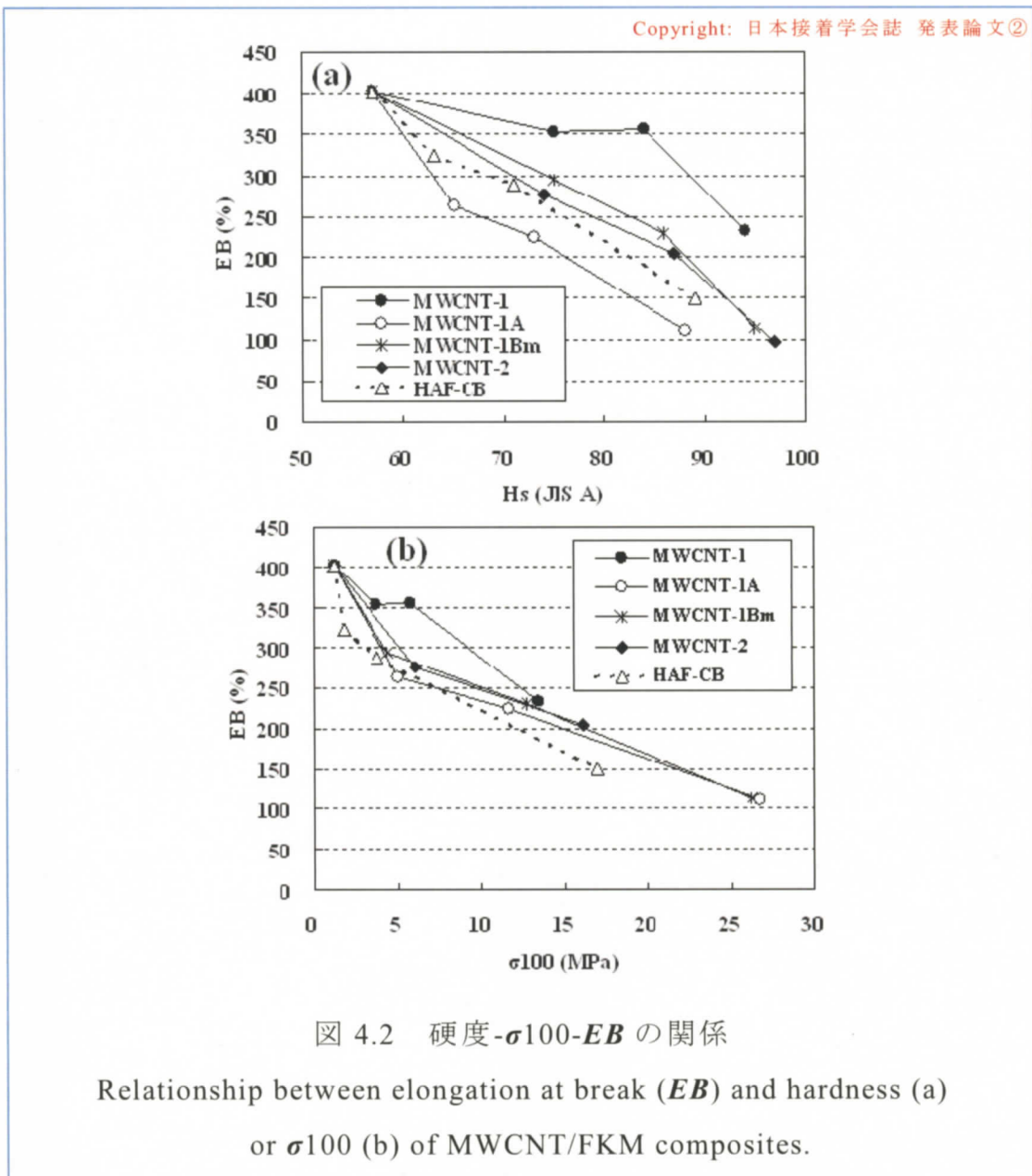
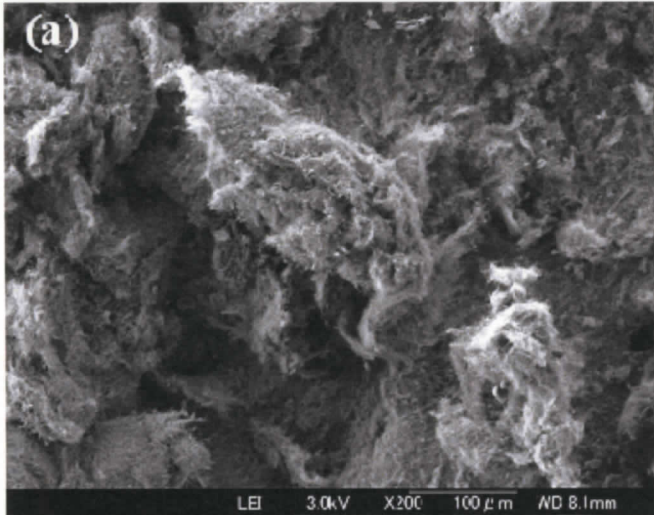


図 4.3 に MWCNT-1 の原料図 4.3 (a), 3 wt% MWCNT-1/FKM の引張破断面像を図 4.3 (b), およびその拡大像を図 4.3 (c)に示した. 一般に CNT の原料はバンドル構造, もしくは非常に複雑に絡み合った凝集体粉末である図 4.3 (a), (b)から, 弾性混練法によって, この凝集塊から MWCNT は解繊され, マトリックスの FKM に均一に分散していることが分かる<sup>12),18)</sup>. しかし, 図 4.3 (c) から分かるように, 引張破断面には MWCNT/FKM 界面の亀裂, MWCNT の抜けや, また, 抜けた穴が見られる. これは, MWCNT と FKM マトリックスの濡れ, 接着が不十分なためと考えられ, これら接着不良が図 4.1, 4.2 に示したモジュラス増大が小さく, 伸びが大きいことの原因と思われる.

図 4.4 (a)に黒鉛化した MWCNT-1, 図 4.4(b)に低温焼成した MWCNT-1A, および図 4.4 (c)に 3 wt% MWCNT-1A/FKM 複合材料の引張破断面の拡大図を示した. 図 4.4 (a) より黒鉛化により結晶化が促進されているが, 図 4.4 (b) の低温焼成では原料表面は鋭角さを失い, 結晶化が低下し, アモルファスに近い構造をとっていると思われる.

表 4.1 に用いた MWCNT の基本特性を示した. ラマンスペクトルによる  $D/G$  比はこの結晶性とアモルファス構造を裏付けている. この MWCNT-1A を用いた複合材料の引張破断面像図 4.4 (c)は, 図 4.3 (c)に比べて MWCNT と FKM マトリックスがよく接着し, MWCNT-1A 自身が破断していることが分かる. この強い接着が高モジュラスをもたらしたと考えられる. 表 4.1 に示すように, MWCNT-1A の窒素吸着比表面積は MWCNT-1 に比べると増大しているが MWCNT-2 ほどではない. XPS による酸素量(残りは全て炭素)も低く, これらの接着の改善は主に, 低温焼成のために存在する MWCNT 表面の活性サイトにあると考えているが, 確証は得ていない. MWCNT-1A は FKM との優れた接着によって高モジュラスが得られるが, 図 4.2 (a), (b)に示したように柔軟性が大きく低下すること, また, SEM 像から推定される MWCNT 自身の強度特性が低いこと等が実用上問題となる可能性がある.

Copyright: 日本接着学会誌, 発表論文②



図(a)  
MWCNT-1 の  
SEM イメージ.  
×200 倍



図(b)  
3 wt% MWCNT-1/FKM  
複合材の引張断面の  
5000 倍 SEM イメージ.  
長い CNT が観察され,  
接着不良を生じている.

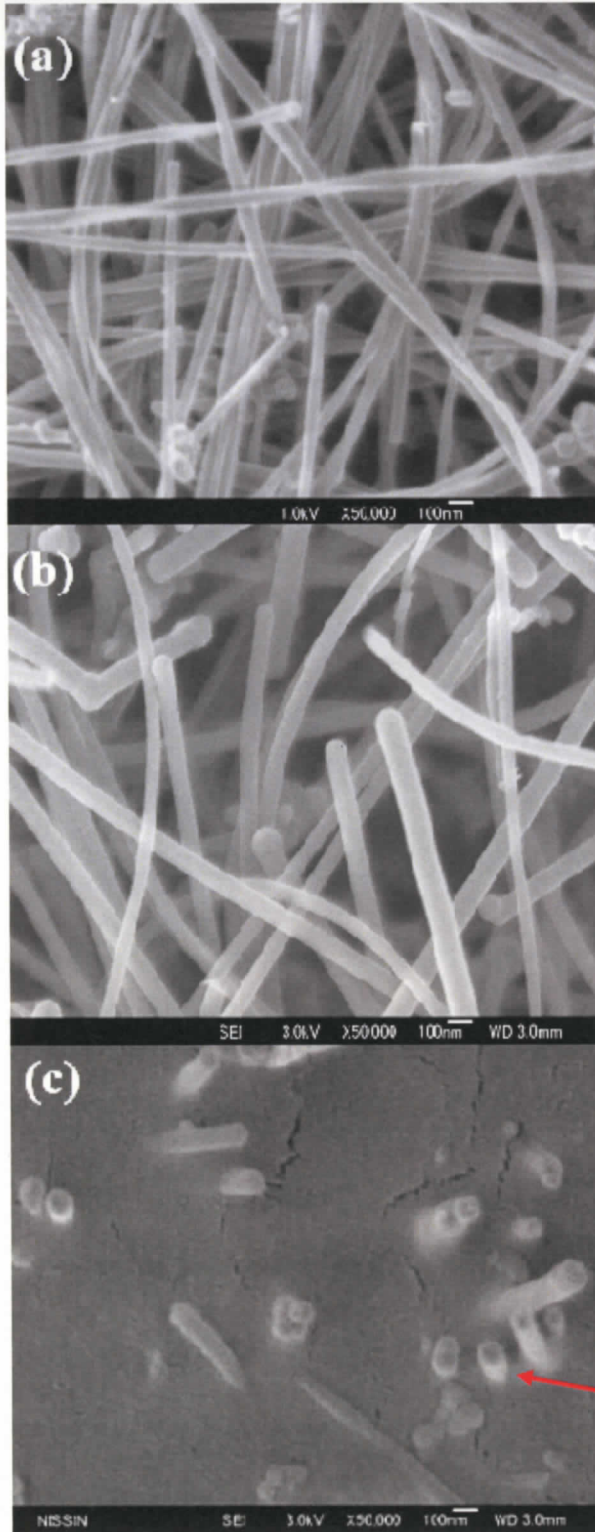


図(c)  
図(b)の Zoom up,  
20000 倍.  
接着不良により CNT  
が引き抜かれている.

図 4.3 3 wt% MWCNT-A/FKM の引張破断面図(標準 CNT)  
SEM micrographs of MWCNT-1 raw materials Fig.3 (a) ×200,  
3 wt% MWCNT-1/FKM composite Fig.3 (b) ×5k, and zoom in Fig.3 (c) ×20k



Copyright: 日本接着学会誌, 発表論文②



図(a)  
黒鉛化した MWCNT-1

図(b)  
低温焼成した MWCNT-1A

図(c)  
低温焼成 MWCNT-1A/FKM  
複合材の引張破断面。  
全ての CNT は引張切れ, 接着性が改善されている。

図 4.4 3 wt% MWCNT-1A/FKM の引張破断面(改良 CNT)

SEM micrographs of MWCNT-1 raw materials (a)  $\times 50k$ , MWCNT-1A raw materials, (b)  $\times 50k$ , and tensile cross-section of 3 wt% MWCNT-1A/FKM composite (c)  $\times 50k$ .

そこで、一旦、黒鉛化したMWCNT-1を、熱処理によって表面を酸化する方法を検討した。その一部はMWCNT-1Bmとして図4.1, 4.2に示し、高いモジュラスを有しながら、柔軟性も大きく低下しないことを既に示している。さらに酸化処理の最適化を検証するために、酸化度が複合材料の特性に及ぼす影響を調べた。

表 4.1 各種 MWCNT の基本特性 (Characterization of MWCNTs)

Copyright: 日本接着学会誌, 発表論文②

	Diameter	N2	Ramann	XPS
	nm	m <sup>2</sup> /g	D/G ratio	O (atm%)
MWCNT-1	87	25	0.11	2.1
MWCNT-1A	87	35	1.29	1.5
MWCNT-1Bw	87	37	0.14	2.7
MWCNT-1Bm	87	43	0.19	3.5
MWCNT-1Bs	87	53	0.21	3.6
MWCNT-2	18	250	1.7	3.6

図 4.5 (a)に酸化処理 MWCNT-1 系複合材料の  $\sigma_{100}$  と図 4.5 (b)に引張強さ  $TB$  を示した。図から明らかなように、 $\sigma_{100}$  も  $TB$  も MWCNT の酸化処理により増大することがわかる。しかし、処理温度 650 °C を境に  $\sigma_{100}$  および  $TB$  の増大は停滞し、650 °C と 690 °C では殆ど相違は見られなかった。

表 4.1 から分かるように、MWCNT の酸化処理温度を高くするにつれて、酸素量は、無処理(MWCNT-1)の 2.1 atm% から、615 °C(MWCNT-1Bw) が 2.7 atm%、650 °C(MWCNT-1Bm) が 3.5 atm% と増加するが、690 °C(MWCNT-1Bs) では 3.6 atm% と、650 °C(MWCNT-1Bm) の 3.5 atm% とあまり変わらない。この物性の向上と酸素量の対応はよく一致していることから、MWCNT 表面に反応した酸素が極性作用を有して FKM との接着性を高めたと推定される。また、ラマンスペクトルの  $D/G$  比は処理温度とともにわずかに高くなり、MWCNT 表面の結晶性に乱れが生じていることを示唆している。

Copyright: 日本接着学会誌, 発表論文②

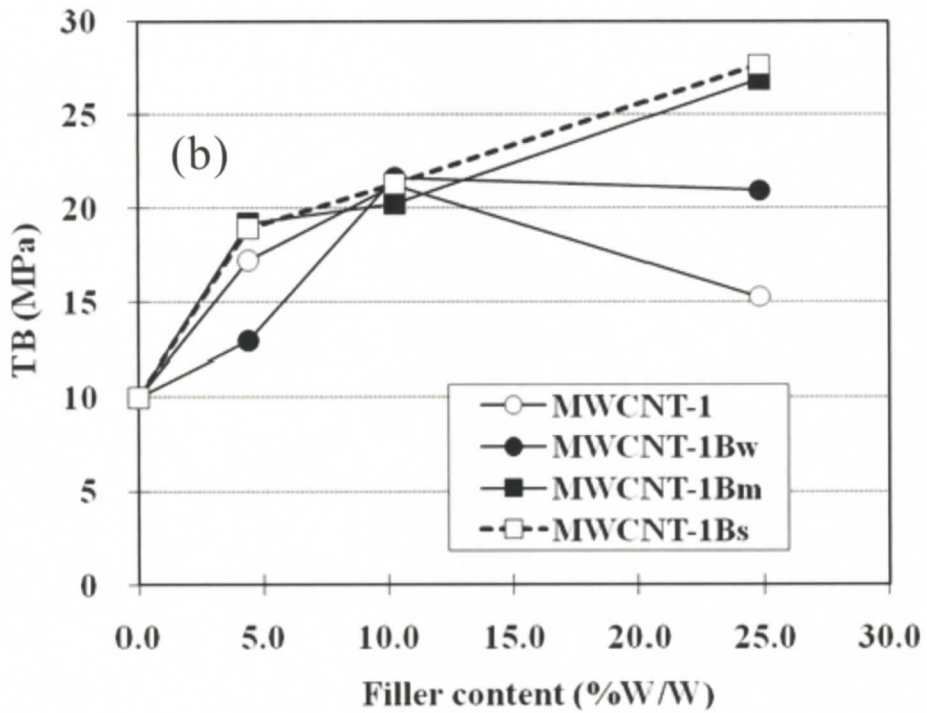
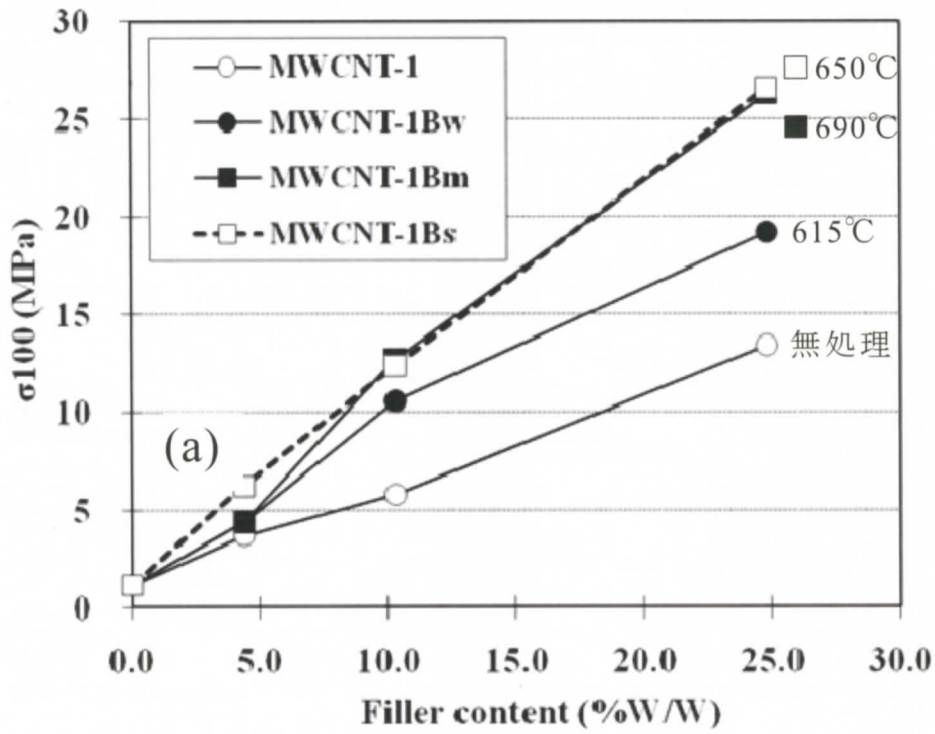


図 4.5 酸化処理 MWCNT-1 系複合材料の  $\sigma_{100}$  と引張強さ  $TB$   
 Oxidizing effect on  $\sigma_{100}$  (a) and  $TB$  (b) for MWCNT-1s/FKM composites

図 4.6 に酸化処理した MWCNT-1 系原料の TEM 像を示した。これらの図から、酸化処理を施した MWCNT-1, Bw, Bm, Bs は、径が細くなったり、破断したと思われる MWCNT が観察されている。また、処理温度が高くなるにつれて、径はより細くなり、破断したと思われる MWCNT が多数観察された。おそらく MWCNT-1 の欠陥部分から酸化を受けたと考えられる。XPS から求めた酸素量の増加は、先に示した重量減少率に比べてあまりに低い。これは、欠陥部から優先的に酸化を受け  $\text{CO}_2$  となって重量減少したの多いと考えられ、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の熱処理は MWCNT の損傷が増すだけと思われる。従って、ここでは最適熱処理は、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ とした。以上より、MWCNT と FKM の有効な表面改質は、焼成温度を調整するか、黒鉛化した後、酸化する方法で、非常に高いモジュラスを得ることが出来ることが分かった。

Copyright: 日本接着学会誌, 発表論文②

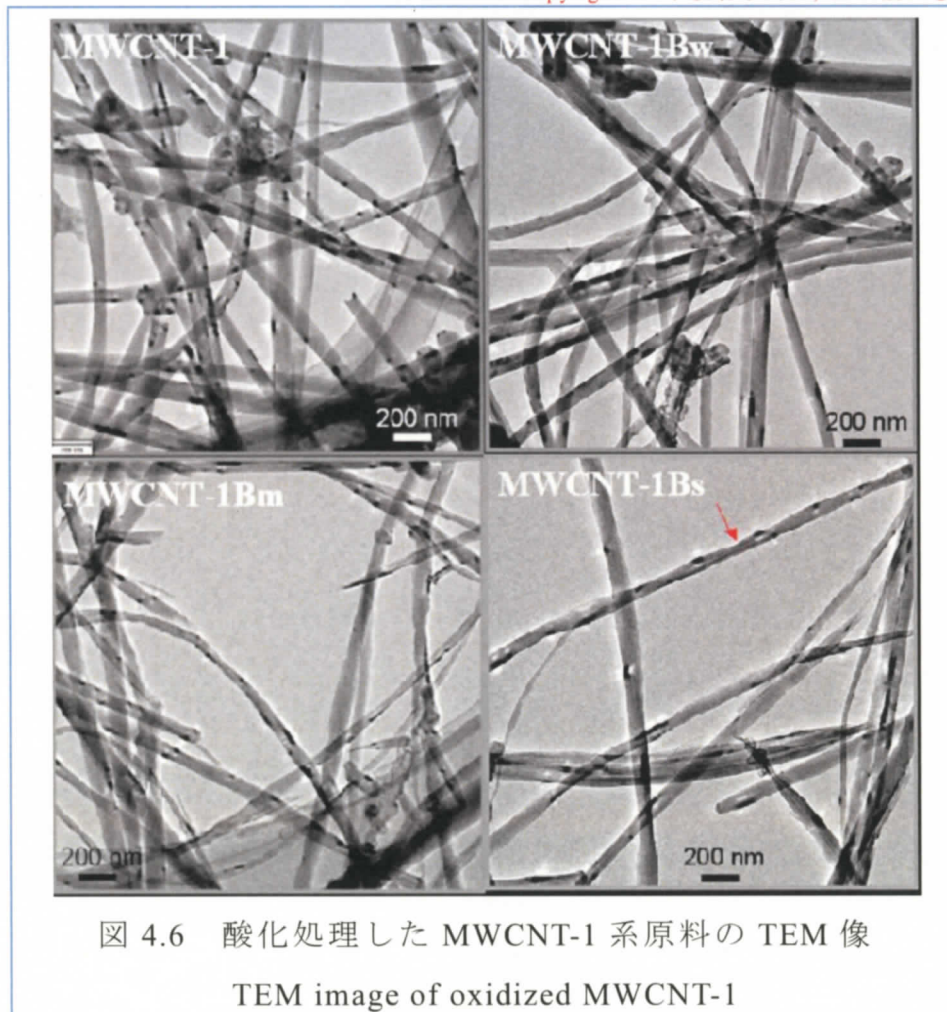


図 4.6 酸化処理した MWCNT-1 系原料の TEM 像

TEM image of oxidized MWCNT-1

### 4.2.2 高温特性

石油開発の歴史を辿れば、「より深く」、「より高圧で」、「より高温帯で生産する」ことの進化を繰り返している。技術的イノベーションによる高温高圧技術を向上できれば、発見しながらも開発困難であった油層から石油生産ができるようになり、その可採率を飛躍的に上げ、また、調査不能の油田の埋蔵量自体も増加する可能性があるため、高温特性は最も重要な因子である<sup>1-6)</sup>。

金属機械部品と組み合わせて用いられるゴム部材の中で、特にシール機構に用いられる材料は、熱膨張と収縮の繰返しにより大きな損傷を受けるため、線膨張係数は低いほど有利となる。また、幅広い応力範囲で使用できることも大きな特徴となる。図 4.7 (a)に室温(25 °C)から 260 °Cまでの平均線膨張係数と  $\sigma_{100}$  を、また、図 4.7 (b)に 250 kPa の比較的低い負荷で、260 °C定常状態の 120 分~3000 分までのクリープ速度と  $\sigma_{100}$  の関係を示した。図 4.7 (a)に示した線膨張係数グラフにおいて、HAF-CB 系および MWCNT-2 系は剛性が增大しても、平均線膨張係数の低下があまり見られないのに対して、MWCNT-1 系では大きく低下することが分かる。特に、酸化処理した MWCNT-1Bm 系は高い剛性を有しながら、平均線膨張係数が非常に低いことが分かる。図 4.7 (b) に示したクリープ速度は、小さいほど長期耐熱性に優れる指標となる。

MWCNT-1A 系以外のフィラー系は剛性が增大するとともにクリープ速度は小さくなるが、MWCNT-1A 系では剛性が增大してもクリープ速度は他の MWCNT 系のような大きな改善が見られなかった。これは、MWCNT-1A 系は試料成形後も、多数の活性サイトが残留するため、高温、酸素アタックなどに対して劣化を促進する要因になるものと推定される。一方、酸化処理を施した MWCNT-1Bm 系のクリープ速度は大きく低下している。これは、MWCNT-1Bm 系が MWCNT-1A 系とは異なり、成形後の試料に、活性サイトの残留がないためと思われる。

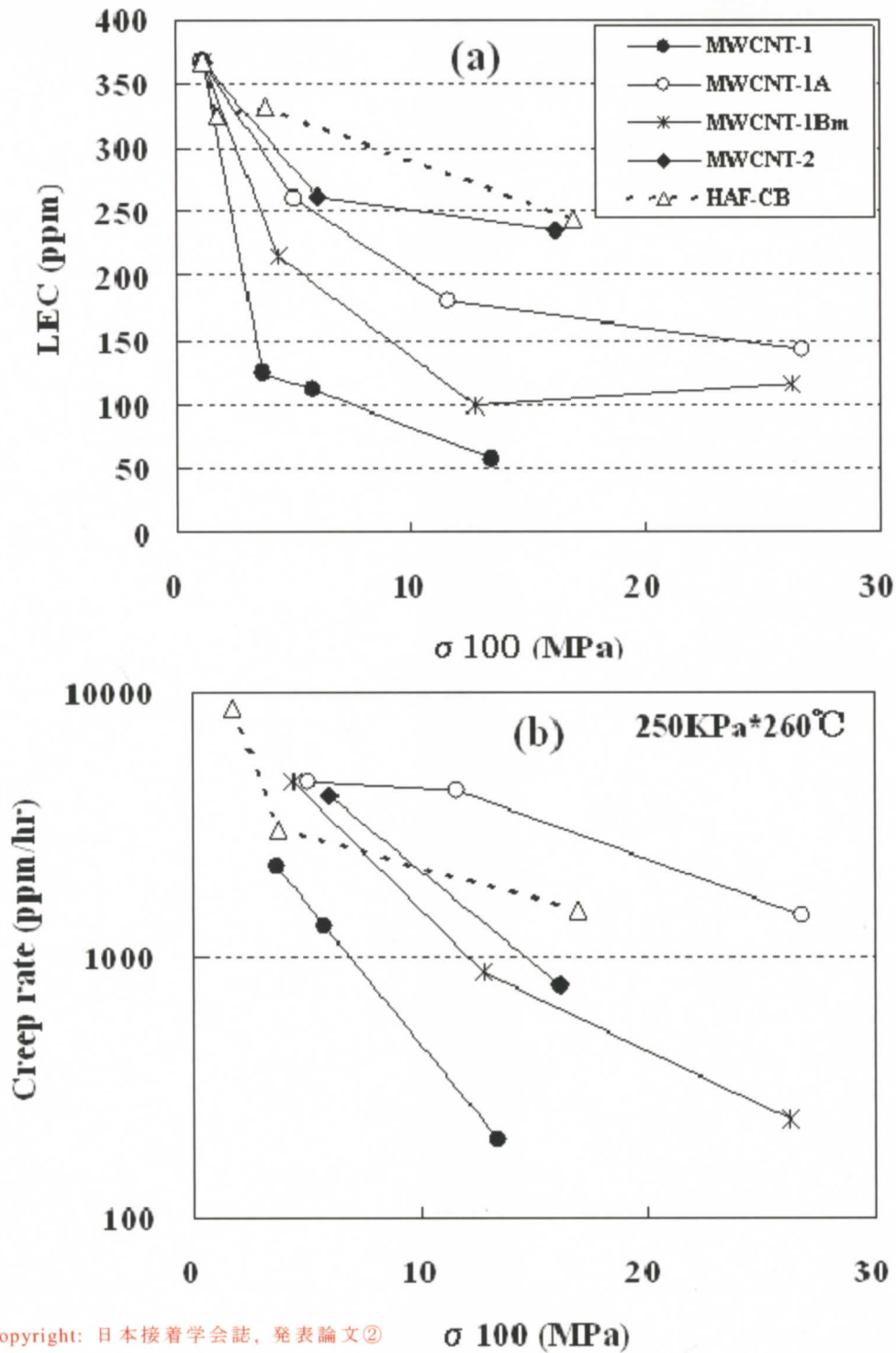
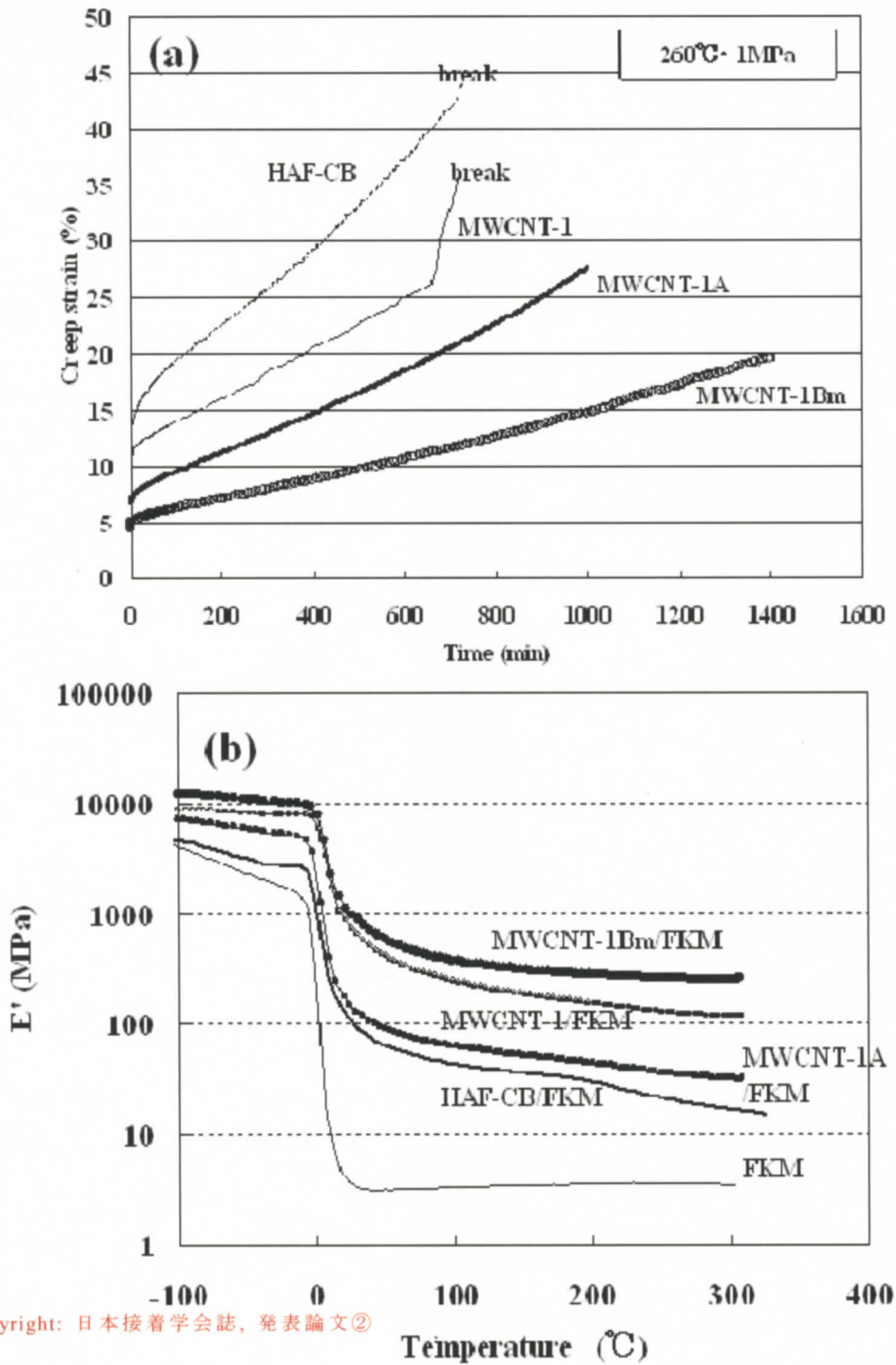


図 4.7 平均線膨張係数 vs.  $\sigma_{100}$  と 260 °C時クリープ速度 vs.  $\sigma_{100}$  の関係  
Average linear expansion coefficient (LEC) between 20 °C and 260 °C with various fillers (a), and Creep rates on  $\sigma_{100}$  at 250 kPa / 260 °C with various fillers (b) for FKM matrix composites

図 4.8 (a)にフィラー充てん率 25 wt%の複合材の 260 °C, 負荷 1 MPa という厳しい条件で測定したクリープ特性を示した. 1 MPa という厳しい負荷の元ではFKM単体試料は初期の段階でクリープ破壊するので図 4.8 (a)に示すことができない. HAF-CB系, MWCNT-1系は初期変形およびクリープ速度が大きく, とともに測定時間 700 min 程でクリープ破壊した. 一方, MWCNTとFKMの接着性を改善したMWCNT-1A, -1Bmは初期変形およびクリープ速度も小さく, 短期で破壊することはなかった. 特にMWCNT-1Bm系は, 260 °C, 1 MPa という厳しい条件にあるにも関わらず, 初期変形およびクリープ速度は非常に小さかった. これは非常に優れた長期耐熱性を有していると思われる.

図 4.8 (b)にフィラー充てん率 25 wt%の複合材の動的粘弾性測定によって得られた貯蔵弾性率  $E'$  の温度特性を示した. ガラス転移領域以下の低温ではHAF-CBの  $E'$  はFKMとあまり変わらないが, MWCNT系では高くなり, 特に, 酸化処理を施した剛直なMWCNT-1Bmが最も大きく増大した. また, 室温より高温の  $E'$  も, ガラス転移領域以下と同様の傾向が見られる. HAF-CBとMWCNT-1Aはおよそ200 °Cからも  $E'$  が低下するが, MWCNT-1, MWCNT-1Bmは300 °Cまで安定していた. これは, 接着が良好な表面活性の高いHAF-CB, MWCNT-1Aは表面が不活性なMWCNT-1, MWCNT-1を酸化処理したMWCNT-1Bmに比べて高温で物性が低下することを示唆している.

以上のように, 高温での特性は, 試料成型後の活性サイトの残留が無いと思われる酸化処理したMWCNTを用いた複合系が優れ, 高圧, 高温耐性に優れると考えられる. 低温焼成による接着の改善は, 活性サイトの制御という課題を残している.



Copyright: 日本接着学会誌, 発表論文②

図 4.8 (a) 25 wt%複合材の 260 °C時クリープ特性  
(b) 25 wt%の複合材の動的粘弾性測定結果

*Creep* strain at 1 MPa / 260 °C (a), and temperature dependences of storage modulus  $E'$  (b) for FKM matrix composites



### 4.3 CNT表面処理に関する研究の結論

MWCNT/FKM 複合材料において、2種類の接着改善手法を試み、以下のことが分かった。

1. 焼成温度によってMWCNTとFKMの接着は変化し、低温焼成MWCNTはFKMと強い接着が得られ、引張特性などが大幅に向上することが分かった。しかし、柔軟性の低下や、高温での劣化を招き、表面の活性サイトの制御に課題を残した。

2. MWCNTを黒鉛化した後、酸化処理することでMWCNT表面に酸化物を形成させることは、安定な接着改善手法であることが分かった。また、酸化MWCNT複合系は、活性サイトの残留の可能性が低いため、高い剛性を有しながら、優れた高温特性を併せ持つことが分かった。本法では、引張特性、高温特性とも格段に向上し、油田での過酷環境下での使用可能性を見出すものであった。