

信州大学審査学位論文

カーボンナノチューブによる熱可塑性樹脂
ナノコンポジットの高機能化に関する研究

2016年3月

犬飼 茂樹

目 次

第 1 章 序論

1.1 序文	1
1.2 カーボンナノチューブ	1
1.3 本研究の背景および従来の研究	2
1.4 本研究の目的および意義	3
1.5 本論文の構成	3

第 2 章 カーボンナノチューブによる熱可塑性エラストマーの高機能化

2.1 緒言	
2.1.1 はじめに	5
2.1.2 カーボンナノチューブ解繊技術“弾性混練法”	5
2.2 実験方法	
2.2.1 材料	7
2.2.2 複合材の調製	8
2.2.3 測定	8
2.3 結果および考察	
2.3.1 複合材のモルフォロジー	9
2.3.2 複合材の諸特性	13
2.4 結論	22

第 3 章 カーボンナノチューブ/熱可塑性エラストマー複合材の補強機構解析

3.1 緒言	
3.1.1 はじめに	23
3.2.2 ”セルレーション”モデル	23
3.2 実験方法	
3.2.1 材料	25

3.2.2	複合材の調製	25
3.2.3	測定	25
3.3	結果および考察	
3.3.1	複合材のモルフォロジー	26
3.3.2	複合材の諸特性	28
3.3.3	溶剤浸漬による複合材のセル構造解析	38
3.4	結論	50

第4章 カーボンナノチューブ・セルレーションによる高性能熱可塑性樹脂複合材の開発

4.1	緒言	
4.1.1	はじめに	53
4.1.2	“樹脂弾性混練法”	53
4.2	実験方法	
4.2.1	材料	55
4.2.2	複合材の調製	55
4.2.3	測定	55
4.3	結果および考察	
4.3.1	複合材のモルフォロジー	56
4.3.2	複合材の諸特性	57
4.3.3	樹脂セルレーション形成メカニズムおよび補強メカニズム解析	63
4.4	結論	75

第5章 カーボンナノチューブによる高性能多機能逆浸透膜の開発

5.1	緒言	
5.1.1	はじめに	76
5.1.2	逆浸透膜(RO 膜)の現状と問題点, 開発の目的	79
5.2	実験方法	

5.2.1	材料	79
5.2.2	ナノコンポジット膜の調製	80
5.2.3	測定	80
5.3	結果および考察	
5.3.1	ナノコンポジット膜の構造解析	81
5.3.2	ナノコンポジット膜の性能およびロバスト性	84
5.4	結論	92
 第 6 章 総括		
6.1	本研究で得られた成果	93
6.2	本研究の意義	94
参考文献		95
研究業績		100
謝辞		105

第 1 章

序 論

第 1 章 序 論

1.1 序文

人が創成した材料の 1 つに高分子材料⁽¹⁻³⁾やその複合材料⁽⁴⁻⁶⁾がある。これらの材料は現在そして今後も人の生活を考えていく上で大変重要な位置を占めている。日本の高分子材料が本格的に工業化され、それらの産業が発展してきたのは戦後のことで比較的新しい材料である。しかしながら、高分子材料は現在、日常生活と切り離すことは不可能である。この短期間に高分子材料がこのように普及してきたのは、高分子材料が他の材料にはない独特の特徴を持っており、あらゆる分野の基本材料において有用な材料であるからである。比強度・比剛性に優れる高分子材料やその複合材料は、資源・エネルギー、海洋、高速移動体等の過酷使用下に用途が広がっている。その結果、高分子材料とその複合材料に要求される特性は、これまでにないほど厳しさを増している。これらの要求に対応するため、エンジニアリングプラスチック、さらにはスーパーエンジニアプラスチックと呼ばれる多くの新材料が開発されてきている。さらには、高性能化、新しい機能発現のため新しい複合材料の研究開発が盛んに実施されている。

本研究では、フィラーをカーボンナノチューブ(以下、CNT と略す)とする、主にエラストマー類の高機能化の試み、ならびにその補強技術を用いた高性能多機能逆浸透膜を開発する。

この章では、始めに 1.2 節で、本研究でフィラーとして使用する CNT について述べる。次に 1.3 節で本研究の背景および従来の研究について述べた上で、1.4 節で本研究の目的および意義について述べる。そして、1.5 節において本論文全体の構成を述べる。

1.2 カーボンナノチューブ

代表的なノカーボンである CNT は、三次元ダイヤモンド構造と二次元グラファイト構造がハイブリットされた、両者の性質を合わせ持つ特異な構造体である。現在、CNT はナノテクを先導する材料として大きな期待を集めているが、その研究はすでに 1970 年代から進められていた。Endo らは、触媒気相成長法(Catalytic Chemical Vapor Deposition; CCVD 法)から微細な繊維を合成し、それを気相成長炭素繊維(VGCF)と称した^(7,8)。Endo

は 1976 年に自ら開発した CCVD 法で調製した VGCF を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、この繊維の中心が微細な筒状の炭素分子によって構成されていることを発見した。これは、現在の多層 CNT(MWCNT)であった。その後の、1991 年に Iijima によって MWCNT の詳細な構造解析が達成され⁽⁹⁾、また 1993 年には NEC および IBM のグループが単層 CNT(SWCNT)の調製を報告した^(10, 11)。CNT は sp^2 結合に由来する優れた電気伝導性、熱伝導性、強度、弾性率が高く、しかも柔軟性も高い優れた力学的性質をはじめ、熱伝導率、導電率が高く、熱や薬品に強い化学的性質など極めて興味深い特性を有しているため、現在では基礎研究に加えて応用研究も盛んである。すでに多層 CNT は携帯電子機器等のリチウムイオン二次電池(LIB)用負極添加剤として市場実績を積んでいる⁽¹²⁾。

上記に示したように、CNT は非常に優れた特性を有するために複合材料のフィラーとしても非常に注目を集めるようになった。複合材料分野は CNT の応用として最大の開発テーマであるため、活発に研究が展開されている。

1.3 本研究の背景および従来の研究

CNT 高分子系複合材料の開発研究は 1990 年代前半から始まり、エポキシ⁽¹³⁻²⁰⁾、ポリプロピレン⁽²¹⁻³⁶⁾、ポリカーボネート⁽³⁷⁻⁴⁰⁾、ポリアミド⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾などが活発で、数多くの報告が見られる。しかしながら、約 30 年に及ぶ研究の歴史にも関わらず、導電性付与剤としての応用以外に大きな成功例は少ない。その原因は、CNT の安全性や高価格などにもあるが、Ajayan の Nature 誌の Q&A コーナー⁽⁴⁵⁾および Bokobza の総説⁽⁴⁶⁾でも述べられているように CNT の均一分散および CNT/マトリックスの接着性の 2 つの大きな課題があるからである。CNT の分散に関しては CNT 表面の化学処理^(18,19,22,36)やマスターバッチの適用^(21,28)、二軸混練等の高せん断力を用いた改良^(16,19,22,23)が試みられている。しかし、CNT の化学処理は工業的には不向きであり、また、高せん断力を用いた二軸混練等では CNT の凝集塊をマイクロメートルオーダーに破砕するだけである。いずれの手法も樹脂マトリックス中にはマイクロオーダーの CNT の凝集塊が介在しておりナノレベルでの均一の分散はできていない。ナノフィラーとしての CNT の特性を引き出しているとは言えないと思われる。最近では、CNT を均一分散させた複合材料の報告もされている⁽⁴⁷⁾。しかし、

充てん率が 5wt%以下と少なく、飛躍的な効果は得られていないのが現状である。

1.4 本研究の目的および意義

高分子材料およびその複合材料は、比強度・比剛性に優れることから、資源・エネルギー、海洋、高速移動体等の過酷使用下に用途が広がっており、それらの要求に応えるために、高分子材料およびその複合材料の高性能化、新しい機能発現は非常に重要となっている。CNT は極めて興味深い特性のため、複合材料の高性能化、新しい機能を発現させるフィラーとして期待されている。しかし、1.2 節に示したように多くの研究例があるものの、CNT の均一分散および CNT/マトリックスの接着性の課題を解決できなかったため、大きな成功例は少ない。

信州大学野口研究室は、これまでにゴム・エラストマー材料において、エラストマーの独特の性質である粘性と弾性に極性やフリーラジカルの効果を利用した加工方法”弾性混練法”を開発し、CNT を金属^(48,49)、エラストマー・ゴム類^(50,51)、樹脂およびセラミックス^(52,53)に均一分散ではなく、CNT を 1 本 1 本に解繊させた複合材を作製し、その複合材が非常に優れた特性を持つことを示した。さらに、CNT の立体ナノ構造を制御した複合材も次々に開発し、石油探査・生産分野⁽⁵⁴⁾、配管機材⁽⁵⁵⁾、医療、化学工場、自動車など幅広い分野に適用の検討が始まっている。また、ここで得られた知見を基に CNT とマトリックスが強固なナノ連続立体構造を形成するセルレーション理論の仮説を提案した^(50,51,54,55)。

そこで、本研究では、リサイクルが可能などの省エネルギー、省資源化の点から注目されている熱可塑性エラストマー(以下、TPE)をマトリックスに用いカーボンナノチューブ・セルレーション技術による高機能化、新たに開発した MWCNT と熱可塑性樹脂との複合手法およびカーボンナノチューブ・セルレーション技術を用いた高性能熱可塑性樹脂複合材さらには、カーボンナノチューブ・セルレーション技術を用いた高性能多機能分離膜の開発を目的とする。

1.5 本論文の構成

本論文は、以下の 6 章から構成される。

第 1 章では、本研究における背景および従来の研究の動向にふれながら、本研究の目的を述べる。

第 2 章では、カーボンナノチューブ(CNT)による熱可塑性エラストマー(TPE)の高機能化について研究する。マトリックスには TPE 中で最もゴム弾性に優れるスチレン系熱可塑性エラストマーを選択、CNT との複合材を調製し、諸特性の評価を行う。

第 3 章では、CNT/TPE 複合材の補強機構の解析を行う。第 2 章の得られた結果を踏まえた上で、CNT を低から高充てんした TPE 複合材を調製する。CNT の充てんによる各特性の変化および影響を把握し、CNT/TPE 複合材の優れた諸物性と複合材の構造との相関を検討する。

第 4 章では、CNT セルレーションを用いた高性能熱可塑性樹脂複合材の開発を行う。新たに開発した”樹脂弾性混練法”および”を用いて高濃度の MWCNT が解繊分離した樹脂複合材作製し、複合材の優れた諸物性および補強機構の解析について報告する

第 5 章では、CNT を用いた高性能多機能分離膜の開発を行う。従来の逆浸透膜(RO 膜)の素材である芳香族ポリアミド(PA)に CNT 解繊技術を融合することで、高濃度の CNT が芳香族 PA に複合されたロバスト性を有する革新的な高性能多機能 RO 膜の開発を行う。

第 6 章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめる。

第 2 章

カーボンナノチューブによる熱可塑性エラストマー の高機能化

第 2 章 カーボンナノチューブによる熱可塑性エラストマーの高機能化

2.1 緒言

2.1.1 はじめに

熱可塑性エラストマー(TPE)は、1960 年代のウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)、スチレン系熱可塑性エラストマー(SBC)の工業化以来、現在まで約 50 年の月日を重ね順調な成長を遂げている。Fig.2.1 に世界の TPE の消費量とゴムとの比率の推移を示した。世界の TPE の年間消費量は、1990 年代の初頭に 50 万トンを超えた。その後、約 5 倍以上の成長を示し、2015 年には年間消費量が 400 万トンに近づこうとしている。TPE は熱可塑性樹脂のように高温で成型加工が可能で、成型され冷却された製品は架橋ゴムと同様なゴム弾性を発揮する材料である。TPE は、材料内に室温付近ではゴム弾性を示す柔軟性成分(ゴム相またはソフトセグメント)と架橋ゴムの架橋点に相当して塑性変形を防止し、補強効果を付与する分子拘束成分(樹脂相またはハードセグメント)を有しており、この両成分が非相溶でミクロ相分離構造をとっている⁽⁵⁷⁾。そのため架橋ゴムとは異なり、複雑な配合・加工技術が必要なく、熱可塑性樹脂用の成形加工機を用いて安価に製造ができる。またリサイクルに適した材料として、架橋ゴムの代替として成長してきた。Fig.2.1 に示すように、対ゴムとの消費量比率も現在では 10%を超えており、架橋ゴムとの代替が進んでいることがわかる。しかしながら、20 年で 10%の代替の増加は、大きな利点を持っている割には鈍いとも考えられる。その原因は、TPE の耐熱性が低いために熱変形が大きいこと、および耐久性が低いと思われる。

そこで本章では、TPE 使用用途の拡大を妨げていると考えられる TPE の耐熱性ならび耐久性の改善を試みる。SBC にカーボンナノチューブ(CNT)を複合することによって高度に強化した高耐熱性 TPE ナノコンポジットの開発を目的とする。

2.1.2 カーボンナノチューブ解繊技術 “弾性混練法”^(54,58)

まず、本章で用いた複合材料の加工法である、当研究グループが開発したカーボンナノチューブ解繊技術 “弾性混練法”について述べる。信州大学の野口徹らが日本ゴム協会の総説⁽⁵⁷⁾で示したように、通常の加工方法では CNT を分散することができず、CNT 凝集塊が

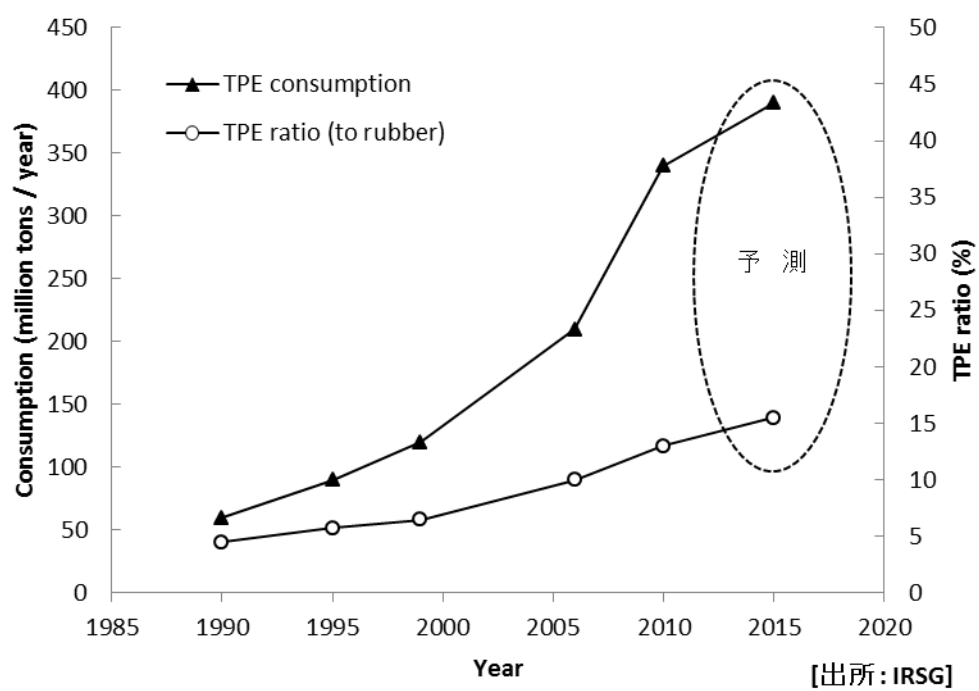


Fig.2.1 世界の TPE 消費量の推移

欠陥となってしまう。そのため、CNT を高濃度に添加するほど欠陥が増加し、強度の低下が非常に大きくなる。CNT を均一に分散させる手法が長年研究されてきたが、多くの研究は CNT 凝集塊を引き離すためせん断力の増強によるものであり、これらの試みでは、CNT 凝集粉は細かく粉碎されただけでマトリクス中にはサブから数ミクロンの CNT 凝集塊が介在する。CNT は均一分散したわけではないため、物性の改善もほとんどなく、むしろ、耐久性が低下してしまうことも多かった。これでは期待したほどの効果が得られないのは Bokobza の総説⁽⁴⁶⁾にも詳しく示されている。弾性混練法と名付けた当グループの方法は、CNT を均一分散させるのではなく、CNT を 1 本 1 本にマトリクス中に解繊分離させるものである。この加工方法は、第一に MWCNT 凝集粉の空隙に高分子の粘性を使用して進入させる(流動性)、次に CNT 表面にポリマーの濡れさせる、そして最後に大きなせん断力を加えて弾性変形と復元を繰り返し与えることで CNT を解繊させるものである。加工時にこの 3 要素を順番に達成する加工条件を与えることを必須としている。この内、最も重要な条件は大き過ぎない適切なせん断力と温度管理である。CNT の混合によってコンパウンドの温度は急速に上昇するので、これを冷却によって適宜調節しなければ弾性混練は不可能となる。

TPE 系における CNT の解繊はゴムより難しいと考えられる。なぜならゴムは室温付近にゴム状プラトー領域が存在するため弾性混練法を適用する事が比較的容易である。しかしながら、TPE は物理的架橋点により弾性を得ているために、混練可能な温度領域では粘性の寄与が大きくなり、弾性混練の適用が難しくなる。本章では、TPE の中で最もゴム弾性に優れるスチレン系 TPE(SBC)を用い、加工条件を調整することで、3 つの要件を順番に達成する最適な加工法を見出した。

2.2 実験方法

2.2.1 材料

マトリクスには、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体 (SBS と略記、JSR 株式会社製 Sample A, スチレン含有量 ; 30wt%, Mw ; 120,000) を用いた。カーボンナノチューブには、ILJIN Nanotech 株式会社製マルチウォールカーボンナノチューブ

(MWCNT と略記、算術平均直径 18nm) を用いた。また、比較対象としてカーボンブラック (CB と略記、東海カーボン社製 ISAF, 算術平均直径 23nm) を用いた。

2.2.2 複合材の調製

50g の SBS 原料を、6 インチ 2 本ロール機にロール温度 60-65°C, ロール間隙 0.5mm, ロール速度比 1.1 で巻き付けさせ、SBS に所定量の MWCNT を混練した。この混合物をいったんロールから取出し、ロール温度を室温(23°C)に冷却し、ロール間隙 0.1mm で 10 回薄通しを行った。MWCNT の添加量は、0~17wt%とした。調製した複合材は、120°C で 1 時間プレスし、1mm 厚のシート状に成型した。また、比較対象としての CB 添加コンポジットも同様の操作で調製した。

2.2.3 測定

複合材のモルフォロジーは電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。FE-SEM 観察は、日本電子株式会社製 JSM7400-F を用い、試料の引張破断面を観察した。TEM 観察は、日本電子株式会社製 JES-2200FS を用いて、加速電圧 200kV で行った。試料はライカ社製ウルトラカット UCT を用いダイヤモンドナイフを使用して、-100°C で約 100nm 厚の超薄切片を作製した。試料の染色は、酸化オスミウム(VIII)(OsO₄)蒸気に作製した超薄切片を 1h 曝すことで染色した。

複合材の機械的および熱的特性は、引張物性試験、クリープ試験および動的機械分析 (DMA)により評価した。引張物性試験は、株式会社オリエンテック社製テンシロン RTA-100 を用い、引張速度は 100mm / min, 温度 23°C で行った。1mm 厚シートを 3 号ダンベル型(ISO-37)で打ち抜き、試験片とした。引張物性は引張強さ(TB), 破断伸び(EB), 100%引張応力(σ 100)および 300%引張応力(σ 300)を測定した。クリープ試験は、熱機械分析装置(TMA6100, SII ナノテクノロジー社製)を用いて、試験片寸法 1.0×2.0×20mm, チャック間 10mm, 大気中 70°C, クリープ荷重 150kPa で行った。DMA は、DMA2980(TA Instruments 社製)を用い、試験片寸法 1.0×2.0×30mm, チャック間 10mm, 測定温度範囲-120~300°C, 昇温速度 3°C / min, 周波数 1Hz で、強制振動非共振法により、引張方

向に±0.2 %の正弦振動歪を与えて行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 複合材のモルフォロジー

使用した MWCNT 原料の SEM 像を Fig.2.2 に示した。(a)の低倍像では、MWCNT が数～数百 μm の粉状に凝集しているのが、確認できる。拡大した(b)では、非常に高いアスペクト比を持った MWCNT が糸まりのように複雑に絡まった構造が観察されており、繊維の直径がナノメートルオーダーであることを考え合わせると、MWCNT の解繊および均一分散は容易ではないと思われる。

9wt% MWCNT/SBS 複合材の引張破断面の SEM 像を Fig.2.3 に示した。SEM 像に白く光って見えるのが、MWCNT であり、Fig.2.2 に示した SEM 像に見られた MWCNT の絡まりは見られない(Fig.2.3 a)。MWCNT の根元の部分および MWCNT/マトリックス接触界面に亀裂は認められず、マトリックスに MWCNT の抜けたような穴も見られなかった。これらの結果は、MWCNT と SBS との接着性が良好であり、破断時に MWCNT が切断されたことを示している。(Fig.2.3 b)。Fig.2.4 には 9wt% MWCNT/SBS 複合材の TEM 像を示した。Fig.2.4 a, b から明らかなように、MWCNT は 1 本 1 本解繊分離されてマトリックス中に存在することがわかる。Fig.2.4 c には OsO₄ 染色した 9wt% MWCNT/SBS 複合材の TEM 像を示した。Fig.2.4 c 中の白い領域は SBS マトリックスのポリブタジエン (PB)相に、黒い部分はポリスチレン(PS)相にそれぞれ相当する。Fig.2.4 c から明らかなように MWCNT は PB 相だけでなく PS 相にも存在していることがわかる。MWCNT の解繊は、複合材の調製中に弾性混練法の 3 要素を順番に達成したためである。

本章のコンポジットの調製では、MWCNT の混合時の温度上昇により SBS の粘性流動が容易になり、MWCNT 原料の凝集塊に SBS 分子が進入し、ファンデルワールス力により MWCNT と SBS の濡れの向上が得られる。そして最後に行った温度を調整した薄通しにより、強力なせん弾力が加わる。本研究で用いた SBS は、TPE の中で最もゴム弾性に優れるものである。薄通し時に混合物はロールの大きなせん弾力により著しく変形するが、せん弾力が除去されると、直ち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

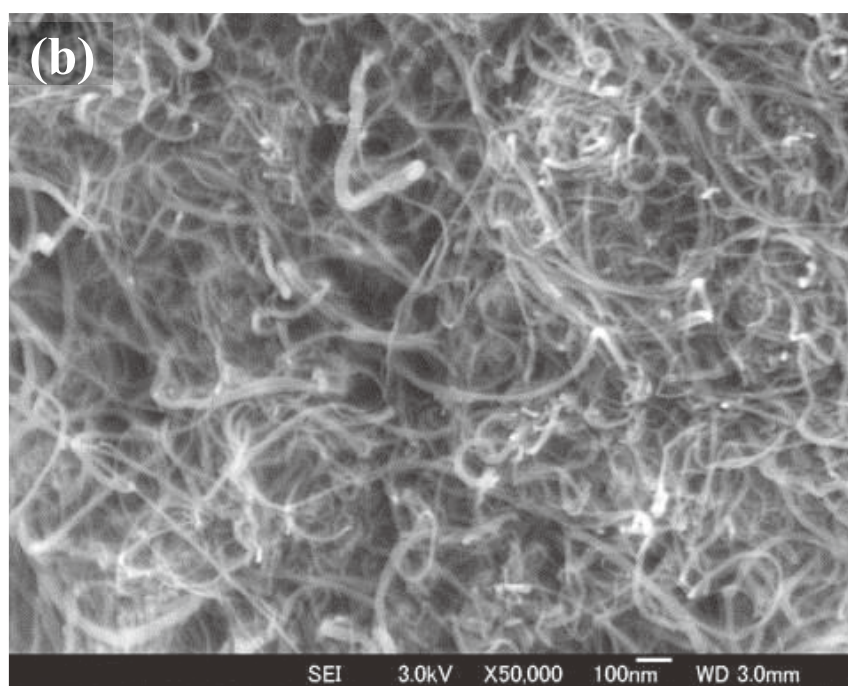
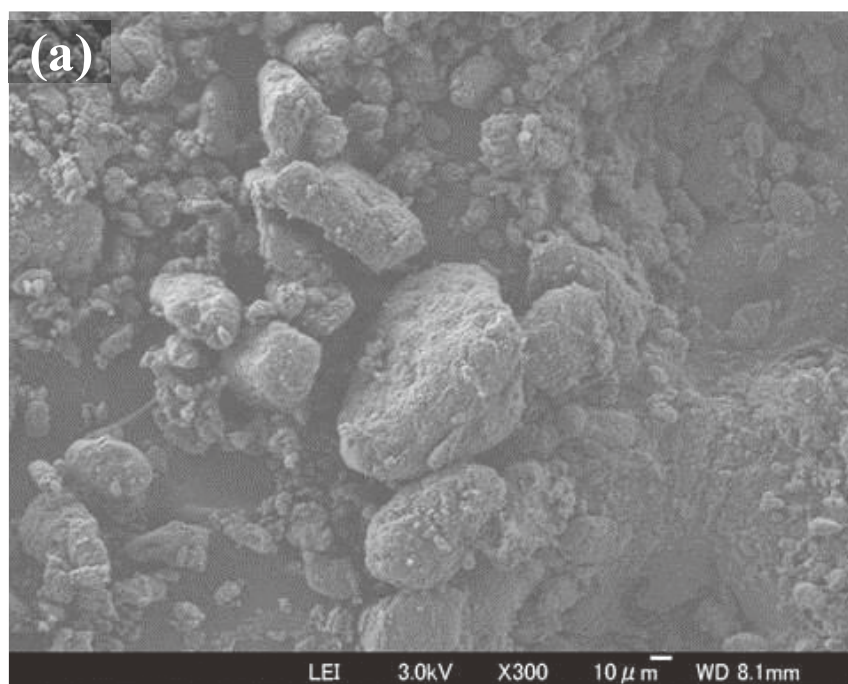


Fig.2.2 SEM images of the MWCNT raw materials: (a) $\times 300$, (b) $\times 50\text{k}$.

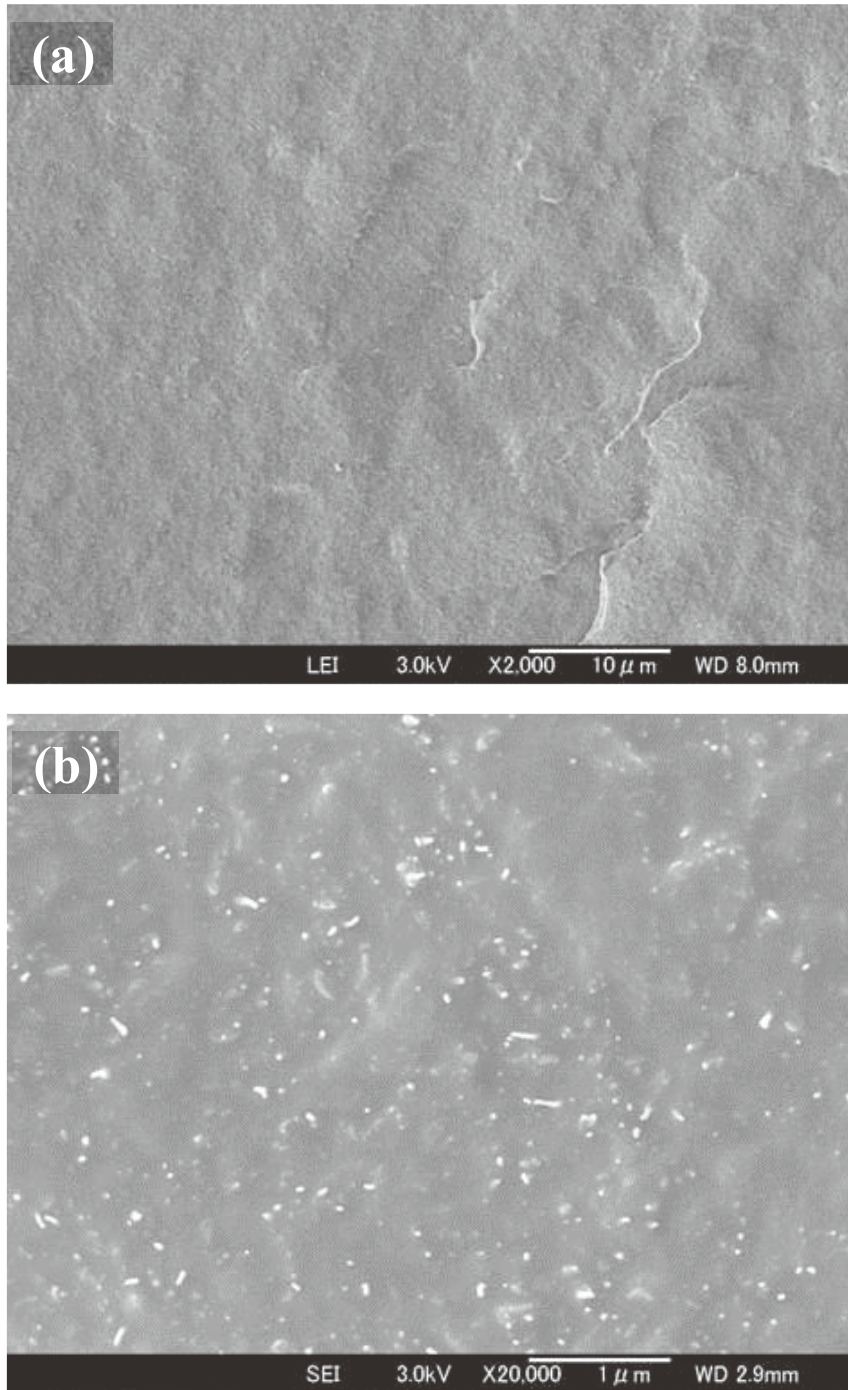


Fig.2.3 SEM images of the fracture surface of the 9 wt % MWCNT/SBS composites:

(a) $\times 2k$, (b) $\times 20k$.

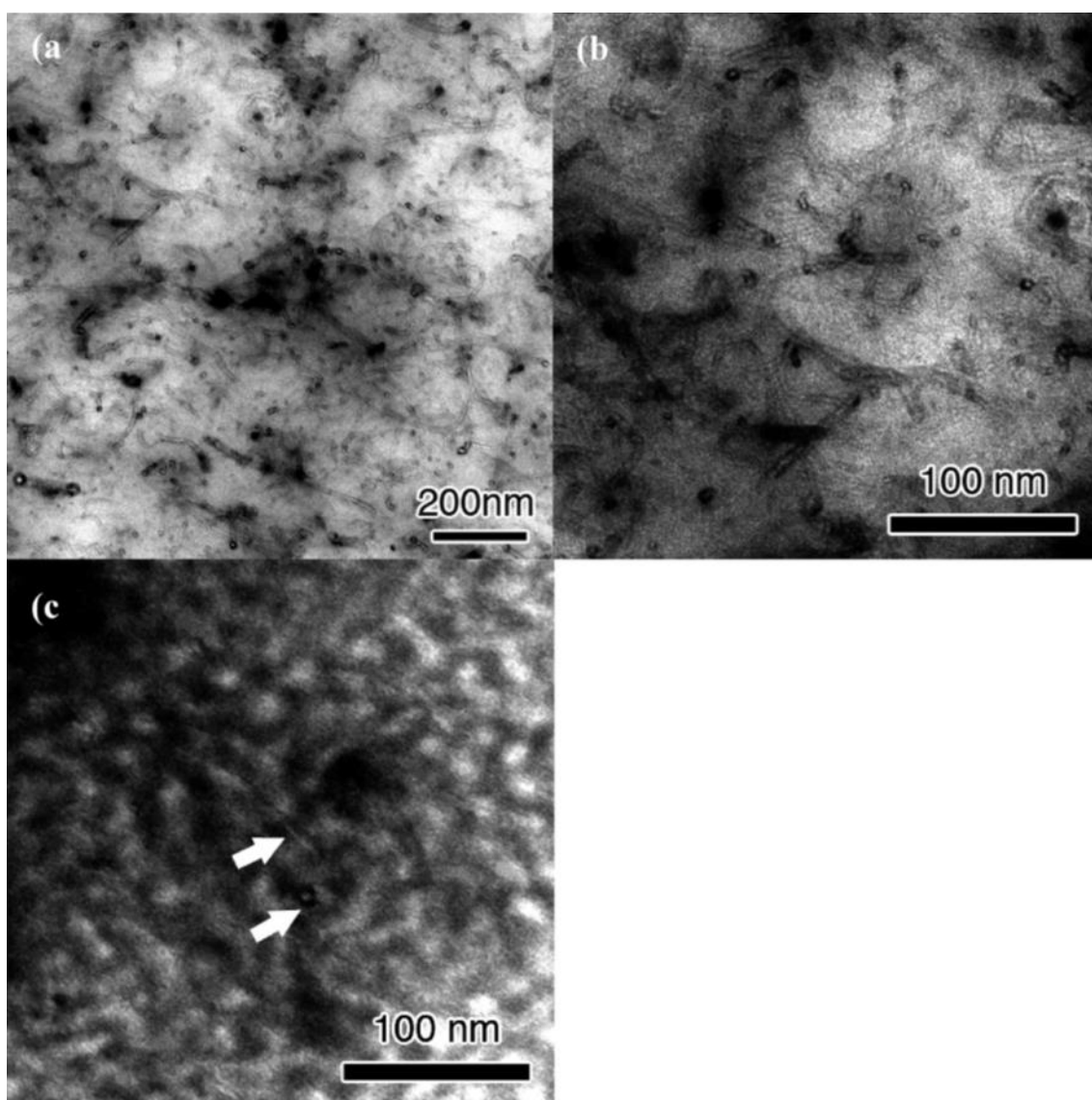


Fig.2.4 TEM images of cross section of the 9 wt % MWCNT/SBS composites: (a) no stain, (b) magnification of panel (a), (c) with stain, arrows indicate the MWCNTs.

復の繰返しによって、MWCNTは凝集塊から1本1本引き抜かれてSBSマトリックス中に解繊分離したと考えられる。

2.3.2 複合材の機械的および熱的特性

Table 2.1 に各種試料の応力-ひずみ曲線から得られた引張物性値を示す。Fig.2.5 に示す添加量と引張応力(σ 100, σ 300)の関係から、MWCNT/SBS系の σ 100 および σ 300 は、添加量とともに増加したのに対し、CB/SBS系の σ 100 および σ 300 には、添加量 13wt% までは大きな変化が見られず、16wt%で若干の増加が見られたのみである。これは、MWCNTが非常に高いアスペクト比を持ち、また、Fig2.3, 2.4 からわかるようにMWCNTがSBS中に解繊分離し、MWCNTとSBSの接着性が良好であることに起因すると考えられる。引張強さ(TB)は、MWCNT, CB系共に1~9wt%添加することで破断伸び(EB)を保持したまま向上し、それ以上の添加量ではTB,EB共に低下する傾向にあるが、柔軟性は大きく損なわれてはいない。以上より、MWCNTを用いると、柔軟性を維持したままCBよりも高い剛性を得られることがわかった。

Fig.2.6 クリープひずみと経過時間の関係を示す。コントロールのSBSおよび17wt% CB/SBSでは、初期伸び、さらに定常状態のクリープひずみ(クリープ速度)が非常に大きく、SBSは50min、17wt% CB/SBSは140minで伸びきりにより、測定不能となった。一方、CBと同量のMWCNTを添加したSBSは初期伸び、クリープ速度ともに小さく、耐熱性およびへたりに優れていることがわかった。

Fig.2.7, 2.8 にDMAより得られた貯蔵弾性率 E' および損失正接 $\tan \delta$ の温度分散曲線を示す。Table2.2, 2.3に $\tan \delta$ の温度分散曲線および損失弾性率 E'' のピーク温度およびピーク値を示す。SBS単体の E' は、ガラス化状態の E' から -90°C 付近で大きく低下し、ゴム状平坦領域となり、 70°C 付近より、さらに急激に低下して流動して測定不能となった。CNT/SBS系の E' は、SBSと同様の傾向を示すが、ゴム状平坦領域の E' は、MWCNTの添加によって大きく増加しており、引張試験に見られた応力の増加と一致する。特に添加量17wt%の室温付近の E' は200MPa以上と非常に高い値を示している。SBSの $\tan \delta$ 温度分散曲線は、 E' の変化に伴い、二つのピークを示した。これらのピークは -91°C と 88°C 付近にあり、低温側はポリブタジエン相の、高温側はポリスチレン相のガラス転

移それぞれに帰属し、そのピーク温度をガラス転移温度 (T_g) とした。このダブルピークから、SBS が相分離構造を形成していることが分かる。添加量 1~9wt% CNT/SBS 系のポリブタジエン相の T_g は、約 -91°C であり、SBS と変わりはないが、添加量 13wt% 以上においては、 -89°C となり、ピーク値は低下しながら若干高温側にシフトした。また、ポリスチレン相の T_g は、MWCNT の添加量と共に、高温側にシフトする傾向を示し、ピーク値は、添加量と共に低下し、添加量 13wt% 以上では、ピークがショルダー形となった。 E'' のピーク温度も、 $\tan \delta$ と同様に、添加量と共に高温側にシフトし、ピーク値は、添加量と共に増加している。また、MWCNT の添加によりゴム状平坦領域の E' の増大が見られることから、MWCNT とポリブタジエン相の不飽和結合との相互作用、MWCNT のグラフェン層とポリスチレン相のベンゼン環との相互作用による界面相の形成が推察される。さらに、SBS の E' は 120°C を超えると流動により測定不可能になるが、MWCNT の添加によってその流動領域が高温側に移動し、 300°C まで測定が可能であった。 E' は 200°C 付近より増加する傾向を示し、試料中で架橋反応が起こっていることが示唆される。SBS は 200°C 以上の高温でポリブタジエンの自動酸化反応による酸化劣化が起こることが知られている。また、使用した MWCNT は、生成後の熱処理温度が低温度のため表面に多くの官能基を含んでいる。 200°C 以上で起こる酸化劣化によって生じるラジカルを MWCNT 表面の官能基が補足し、架橋反応が進行すると考えられる。また、 100°C 付近からポリスチレン相の流動に伴い $\tan \delta$ 値が上昇するが、MWCNT の添加量と共に値が減少し、 160°C 付近に新たなピークが生じた。一方、CB/SBS 系の E' は、常温付近のゴム状平坦領域で、MWCNT と同様に添加によって増加しているが、増加量は 5wt%MWCNT と同程度であり、同添加量の MWCNT 程の増加は見られない。 E' 200MPa 以上を得るには、更なる添加量の増加が必要であり、柔軟性も大きく低下するものと思われる。また、高温領域では、SBS と同様に 130°C 付近で流動により測定不能となった。以上より、MWCNT の複合化により、SBS の耐熱性および永久ひずみ特性を大幅に改善する可能性が示された。

Table 2.1 Tensile Properties of the MWCNT/SBS Composites
and the CB/SBS Composites

σ_{100} : tensile stress at 100% strain. σ_{300} : tensile stress at 300% strain.

T_B : tensile stress at break. E_B : elongation at break.

MWCNT/SBS					CB/SBS			
Content (wt%)	σ_{100} (MPa)	σ_{300} (MPa)	T_B (MPa)	E_B (%)	σ_{100} (MPa)	σ_{300} (MPa)	T_B (MPa)	E_B (%)
0	2.1	3.0	30	840	2.1	3.0	30	840
1	2.2	3.1	36	850	2.1	3.0	33	850
3	2.3	3.8	36	850	2.1	3.0	34	850
5	3.1	5.5	37	850	2.2	3.1	34	830
6.5	3.5	7.0	38	820	2.2	3.0	37	820
9	4.0	7.4	40	830	2.1	3.3	40	850
13	4.3	7.7	39	790	2.3	3.6	38	840
17	6.0	11	37	720	2.4	4.4	35	820

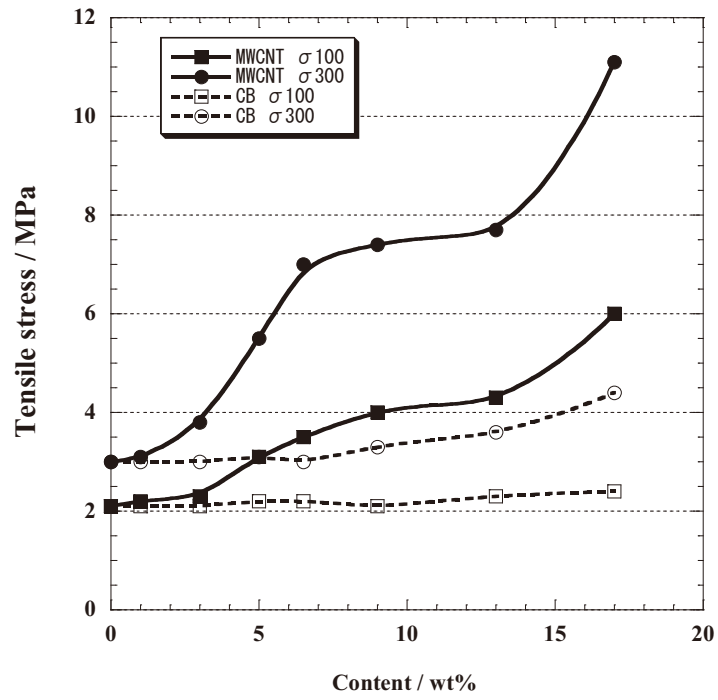


Fig.2.5 Relationship between filler content and the values of σ_{100} and σ_{300} for various composites.

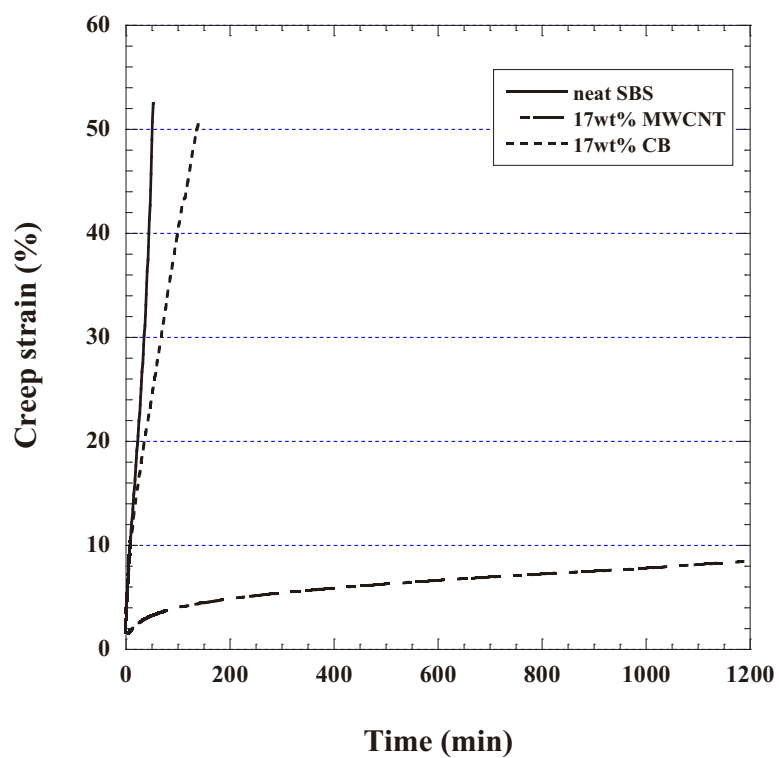


Fig.2.6 Creep test (70°C, 150 kPa) for the MWCNT/SBS composites and the CB/SBS composites.

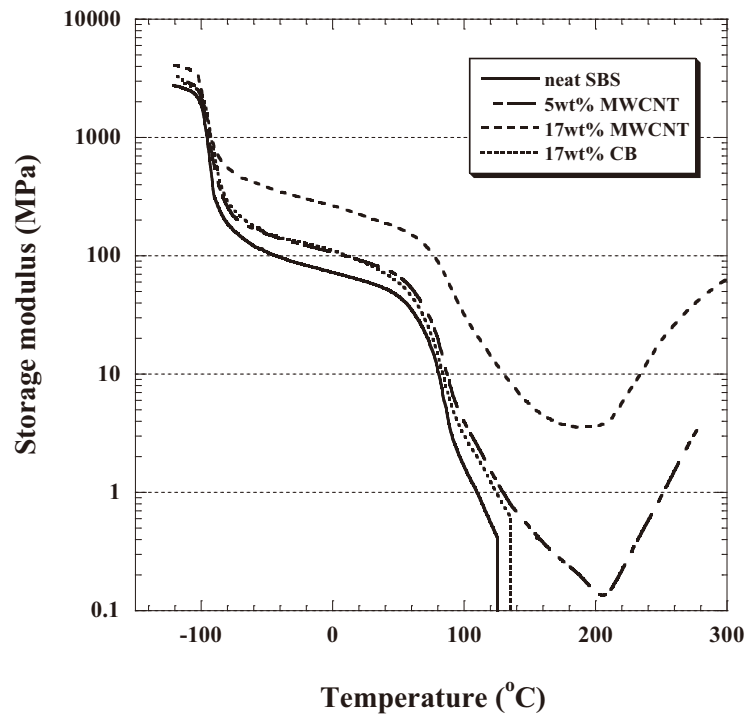


Fig.2.7 Temperature dependence of storage moduli for the MWCNT/SBS composites and the CB/SBS composites.

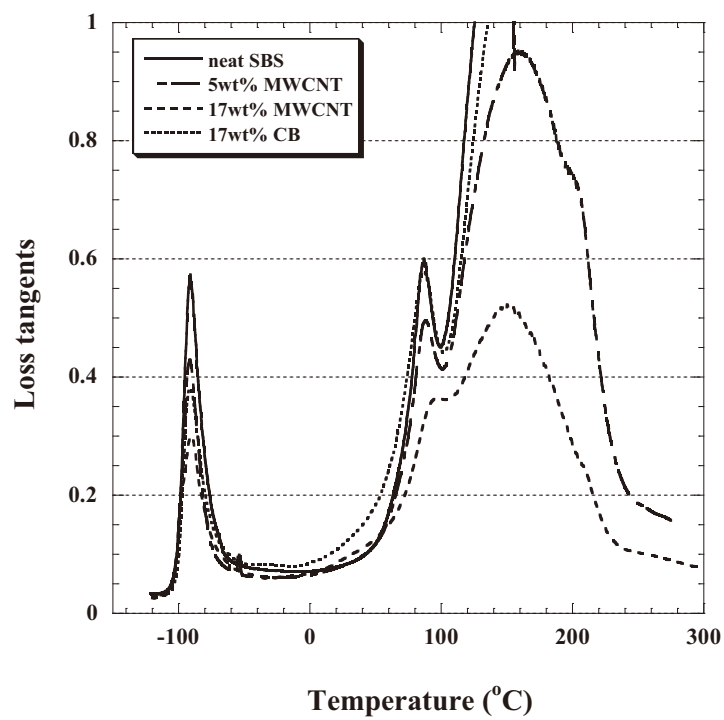


Fig.2.8 Loss tangents ($\tan\delta$) for the MWCNT/SBS composites and the CB/SBS composites.

Table 2.2 Loss Tangents ($\tan\delta$), Peak Temperature ($^{\circ}\text{C}$), and Peak Value of
the MWCNT/SBS composites and the CB/SBS composites

MWCNT/SBS					CB/SBS			
Content (wt%)	$\tan\delta$ peak ($^{\circ}\text{C}$)		$\tan\delta$ peak value		$\tan\delta$ peak ($^{\circ}\text{C}$)		$\tan\delta$ peak value	
0	-90.7	88.4	0.573	0.593	-90.7	88.4	0.573	0.593
1	-90.7	88.4	0.554	0.592	-	-	-	-
3	-90.7	88.5	0.447	0.521	-	-	-	-
5	-90.7	88.5	0.428	0.496	-90.8	87.5	0.544	0.592
6.5	-90.8	88.7	0.417	0.462	-	-	-	-
9	-91.1	89.3	0.376	0.441	-91.1	87.3	0.482	0.592
13	-89.7	92.9	0.341	0.394	-	-	-	-
17	-89.8	92.9	0.273	0.364	-91.3	87.0	0.381	0.579

Table 2.3 Loss Moduli (E''), Peak Temperature ($^{\circ}\text{C}$), and Peak Value (MPa) of the MWCNT/SBS composites and the CB/SBS composites

MWCNT/SBS					CB/SBS			
Content (wt%)	E'' peak ($^{\circ}\text{C}$)		E'' peak value (MPa)		E'' peak ($^{\circ}\text{C}$)		E'' peak value (MPa)	
0	-94.5	67.3	315	6.2	-94.5	67.3	315	6.2
1	-94.3	67.1	359	6.6	-	-	-	-
3	-94.0	68.0	384	7.1	-	-	-	-
5	-94.4	68.1	421	7.9	-94.5	64.2	335	6.4
6.5	-94.9	70.3	446	8.9	-	-	-	-
9	-95.1	70.9	479	12	-94.7	61.8	386	8.9
13	-92.5	71.5	508	16	-	-	-	-
17	-92.7	72.0	443	21	-94.9	57.7	426	11

2.4 結論

MWCNT/SBS 複合材料において、MWCNT 複合による TPE 高機能化を試み、以下のことが分かった。

弾性混練法により、ゴムと同じように TPE 系においても MWCNT を解繊分離させることが可能で、また、MWCNT と SBS との接着性は良好であることを認めた。

機械的物性の評価から、高い柔軟性を維持したまま、引張物性が大きく向上することを認めた。

熱的特性の評価から、初期伸び、クリープ速度ともに低く抑えることができ、さらに、ゴム状平坦領域 E' が大きく増加し、高温領域の流動を抑制でき、耐熱性が大きく向上することを認めた。

熱的特性の評価結果は、高温での使用制限、永久ひずみが大きいなどの TPE の大きな欠点を補う可能性を示唆でき、TPE の使用用途拡大が期待できる。

この CB 系には見られない、MWCNT 系のこれらの特異な性質は、複合材に形成された特殊な構造に起因するものと思われる。この複合材中に形成された構造の解析は次章にて実施する。

第 3 章

カーボンナノチューブ/熱可塑性エラストマー

複合材の補強機構の解析

第3章 カーボンナノチューブ/熱可塑性エラストマー複合材の補強機構の解析

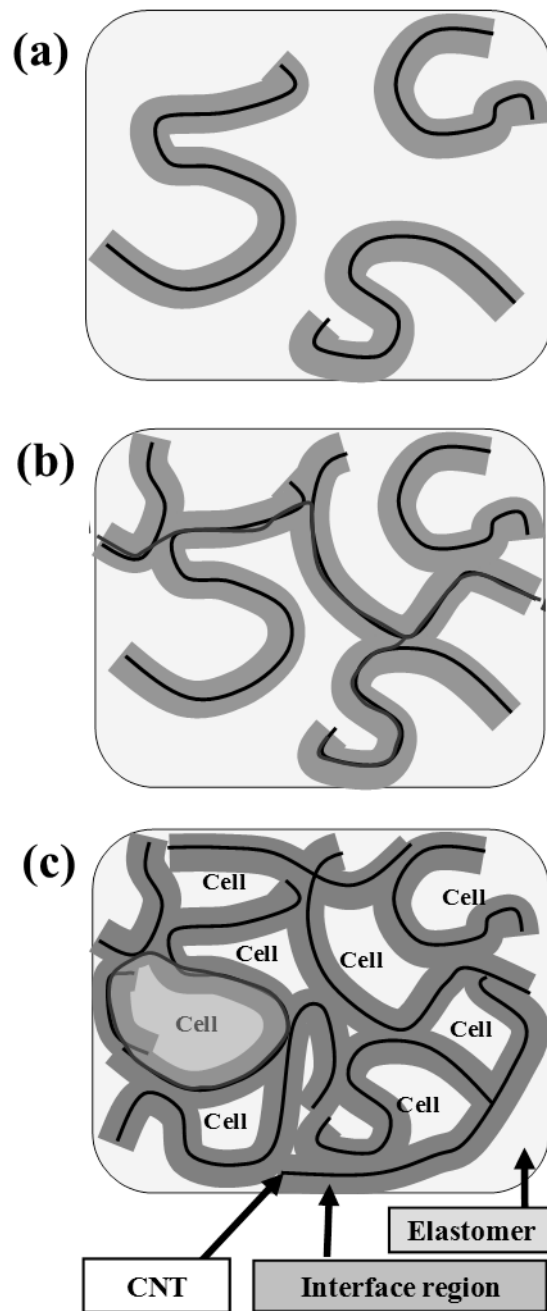
3.1 緒言

3.1.1 はじめに

第2章において、MWCNTが高濃度に解繊分離したSBSが、従来のフィラー系には見られない特異な性質が見られる事を示し、それらが複合材に形成された構造に起因する事を示唆した。当グループ(野口徹ら)では、この現象がマトリックスに解繊した高濃度のCNTおよびそのCNT周辺の界面相による連続的な立体構造を形成する”セルレーション”に起因すると考え、そのモデルを提唱している^(50,51,54,55)。本章においては、MWCNT/SBC複合材中に形成されたと示唆される”セルレーション”の解析を実施し、優れた諸物性と構造との相関を検討する。

3.1.2 ”セルレーション”モデル^(50,51,54,55)

当グループ(野口徹ら)が提唱している”セルレーション”について述べる。MWCNTがマトリックス中で解繊分離され連続立体構造を形成していく過程(セルレーション)の模式図をFig.3.1に示した。まず、混練過程で解繊分離されたMWCNTが低濃度に分布し連結する現象がパーコレーションとしてよく知られている。パーコレーションの閾値は0.1wt%程度である。MWCNTの充てん量が増加していくと、立体構造が形成され始め、さらに増加しMWCNTの充てん量の中濃度になると、立体構造がほぼ完成する。MWCNTの充てん量が高濃度になると、立体構造がマトリックス全体に形成される。マトリックス中に立体構造が形成され始めると、強度、弾性率などの力学的性質や、耐熱性、耐薬品性、さらには耐久性の飛躍的な向上が発現するようになる。CNTが形成する立体の最小単位と集合体の形状が動植物の細胞「セル」に似ていたため、これら構造と物性の臨界現象を”セルレーション”と名付けた。この”セルレーション”の仮説は海外の材料研究の権威である *Adv. Funct. Mater* に提唱し、国際的にも認められている⁽⁵⁴⁾。



Copyright: 野口徹ら, 日本ゴム協会誌,
Vol.83, p.354-360 (2010)

Fig.3.1 Schematic diagram of the “cellulation model” formed in CNTs/elastomers composites: (a) percolation, (b) partial “cellular structure”, and (c) three-dimensional “cellular structure”.

3.2 実験方法

3.2.1 材料

マトリクスには、エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体 (ESBS, ダイセル化学工業株式会社製エポフレンド AT310, スチレン含有量; 40wt%, オキシラン酸素濃度; 1.5~1.7wt%)を用いた. カーボンナノチューブには, ILJIN Nanotech 株式会社製マルチウォールカーボンナノチューブ (MWCNT と略記, 算術平均直径 18nm)を用いた. また, 比較対象としてカーボンブラック (CB と略記、東海カーボン社製 ISAF, 算術平均直径 23nm)を用いた.

3.2.2 複合材の調製

50g の ESBS 原料を, 6 インチ 2 本ロール機にロール温度 60-65°C, ロール間隙 0.5mm, ロール速度比 1.1 で巻き付けさせ, ESBS に所定量の MWCNT を混練した. この混合物をいったんロールから取出し, ロール温度を室温(23°C)に冷却し, ロール間隙 0.1mm で 10 回薄通しを行った. MWCNT の添加量は, 0, 5, 9, 13, 17, 29, 37wt%とした. 調製した複合材は, 120°C で 1 時間プレスし, 1mm 厚のシート状に成型した. また, 比較対象としての CB 添加コンポジットも同様の操作で調製した. CB の添加量は, 0, 5, 9, 17, 29, 37wt%とした.

3.2.3 測定

複合材のモルフォロジーは電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った. FE-SEM 観察は, 日本電子株式会社製 JSM7400-F を用い, 試料の引張破断面を観察した. TEM 観察は, 日本電子株式会社製 JES-2200FS を用いて, 加速電圧 200kV で行った. 試料はライカ社製ウルトラカット UCT を用いダイヤモンドナイフを使用して, -100°C で約 100nm 厚の超薄切片を作製した.

複合材の諸物性は, 引張物性試験, クリープ試験, 線膨張係数測定, 動的機械分析(DMA)および電気抵抗値測定による評価を行った. 引張物性試験は, 株式会社オリエンテック社製テンシロン RTA-100 を用い, 引張速度は 100mm / min, 温度 23°C で行った. 1mm 厚

シートを 3 号ダンベル型(ISO-37)で打ち抜き、試験片とした。線膨張係数測定は、熱機械分析装置(TMA6100, SII ナノテクノロジー社製)を用いて、試験片寸法 $1.0 \times 2.0 \times 20\text{mm}$, チャック間 10mm とした。大気中、測長荷重 25kPa , 昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, にて $-100 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で寸法変化を測定し、 1°C 毎に線膨張係数の微分値を求めた。クリープ試験は、熱機械分析装置(TMA6100, SII ナノテクノロジー社製)を用いて、試験片寸法 $1.0 \times 2.0 \times 20\text{mm}$, チャック間 10mm , 大気中 70°C , クリープ荷重 150kPa で行った。DMA は、DMA2980(TA Instruments 社製)を用い、試験片寸法 $1.0 \times 2.0 \times 30\text{mm}$, チャック間 10mm , 測定温度範囲 $-120 \sim 300^\circ\text{C}$, 昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 周波数 1Hz で、強制振動非共振法により、引張方向に $\pm 0.2\%$ の正弦振動歪を与えて行った。電気抵抗値測定は、株式会社三菱アナテック社製抵抗率計ハイレスタ GP(MCP-T610 型)およびロレスタ UP(MCP-HT450 型)を用い、試験片寸法 $50 \times 50 \times 1\text{mm}$ とした。 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗側では、二重リングプローブ法で JIS K 6911 に準拠した測定を行った。 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗側では、4 端子 4 探針法で JIS K 7194 に準拠した測定を行った。

複合材の界面構造は、複合材の溶媒浸漬前後のモルフォロジーおよび物性の変化から解析した。溶剤浸漬は、 $10 \times 25 \times 1\text{mm}$ の直方体形状の複合材を 50 倍量のテトラヒドロフラン(THF)に室温で 72 時間浸漬し、溶解せずに膨潤する試料は 24 時間風乾後、24 時間真空乾燥した。その試料の形状、溶剤の透明度を目視で観察した。また、内部構造を SEM 観察、物性を DMA により測定をした。

3.3 結果および考察

3.3.1 複合材のモルフォロジー

9wt% MWCNT/ESBS 複合体の引張破断面の SEM 像および TEM 像を Fig.3.2 に示した。SEM 像に白く光って見えるのが、MWCNT であり、MWCNT の根元の部分および MWCNT/マトリックス接触界面に亀裂およびマトリックスに MWCNT の抜けたような穴も見られず(Fig3.2a, b), MWCNT と ESBS との接着性は良好である。Fig3.2c の TEM 像から、弾性混練により MWCNT は 1 本 1 本解繊分離されてマトリックス中に存在することがわかる。

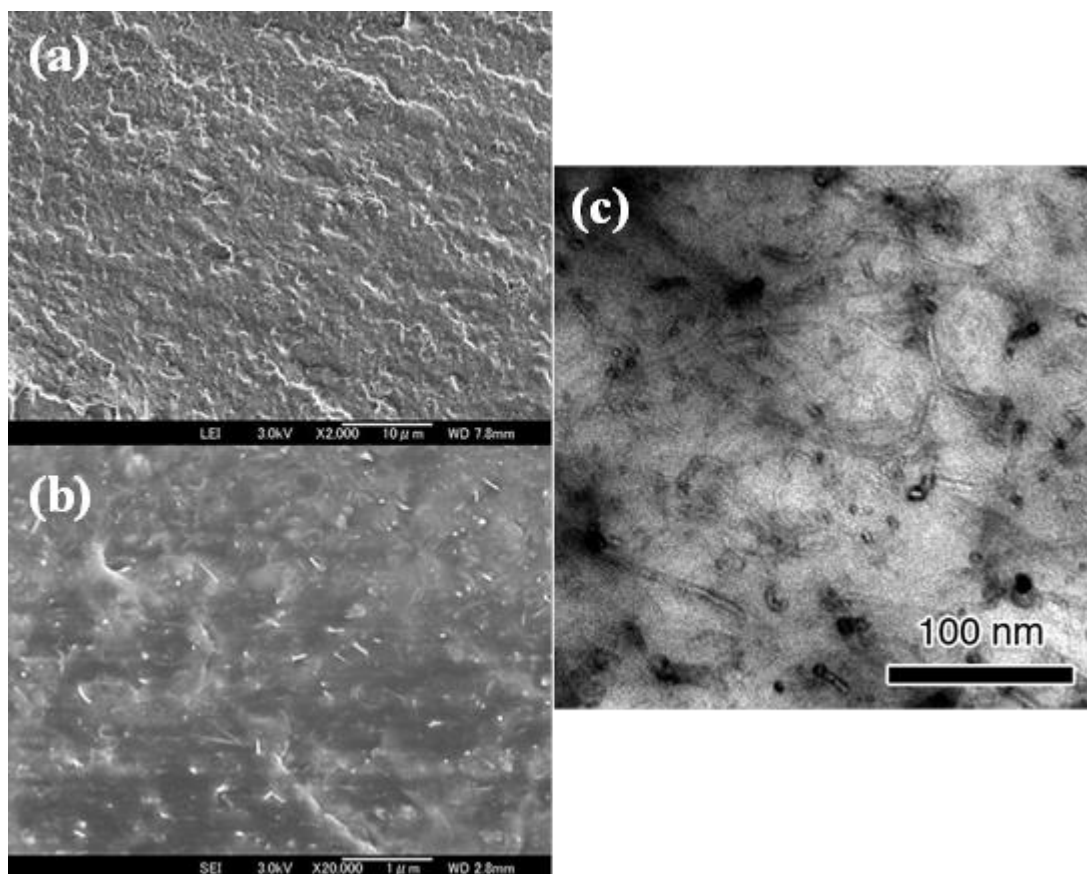


Fig.3.2 (a, b) SEM images of the fracture surface of the 9wt% MWCNT/ESBS composites at different magnifications. (c) TEM images of TEM images of cross section of the 9wt% MWCNT/SBS composites.

3.3.2 複合材の諸特性

Fig.3.3, 3.4 に MWCNT/ESBS 複合材および CB/ESBS 複合材の応力-ひずみ曲線(S-S 曲線)を示す. Fig.3.3 から MWCNT 系複合材は, 添加量 17wt%までは無添加の ESBS の S-S 曲線の挙動を保持しながら, 添加量とともに初期応力が大きく増加した. 添加量 29wt%を超えると, S-S 曲線が直線的となり, 破断伸びが大きく低下した. 一方, Fig.3.4 に示した CB 系複合材の S-S 曲線は初期応力が, 添加量 13wt%までは大きな変化が見られず, 添加量が 16wt%を超えると, 増加が見られようになる. また, MWCNT 系複合材とは異なり添加量が 37wt%に達しても, 無添加の ESBS の S-S 曲線の挙動を保持している. MWCNT 系複合材の初期応力の大きな増加は, MWCNT が非常に高いアスペクト比を持ち, また, Fig.3.2 からわかるように MWCNT が ESBS 中に解繊分離し, MWCNT と ESBS の接着性が良好であることに起因すると考えられる(発表論文 1).

Fig.3.5 に MWCNT/ESBS 複合材の線膨張係数の微分値 $D(LEC)$ -温度曲線を示した. ESBS 単体試料は 50°C 付近で流動によって $D(LEC)$ が急激に増大し, 60°C で伸びきりにより, 測定不能となった. この流動現象は 9wt%, 13wt%, 17wt%と MWCNT が増量するにつれて抑えられ, さらに, 29wt%以上ではほとんど観察されなくなる. 従って, MWCNT29wt%以上の高濃度において, ESBS の流動の著しい抑制が認められた.

Fig.3.6 に MWCNT/ESBS 複合材のクリープひずみと経過時間の関係を示す. ESBS 単体試料では, 初期伸び, さらに定常状態のクリープひずみ(クリープ速度)が非常に大きく, 経過時間 10min で伸びきりにより, 測定不能となった. 低充てん量の 5wt%, 9wt%の試料は ESBS 単体に比べ初期伸びの低下が見られるが, クリープ速度は ESBS と同様に非常に大きく, とともに経過時間が 200min 付近で伸びきりにより, 測定不能となった. しかし, MWCNT 充てん量が 13wt%を超えると, 初期伸び, クリープ速度ともに小さくなり, 経過時間が 3000min に達してもクリープ速度は小さく安定している. さらに, 29wt%以上では初期伸びは著しく小さくなり, クリープ速度も著しく小さく長時間に渡って安定している. 従って, MWCNT29wt%以上の高濃度において, ESBS のクリープ特性(耐熱性)の著しい改善が認められた.

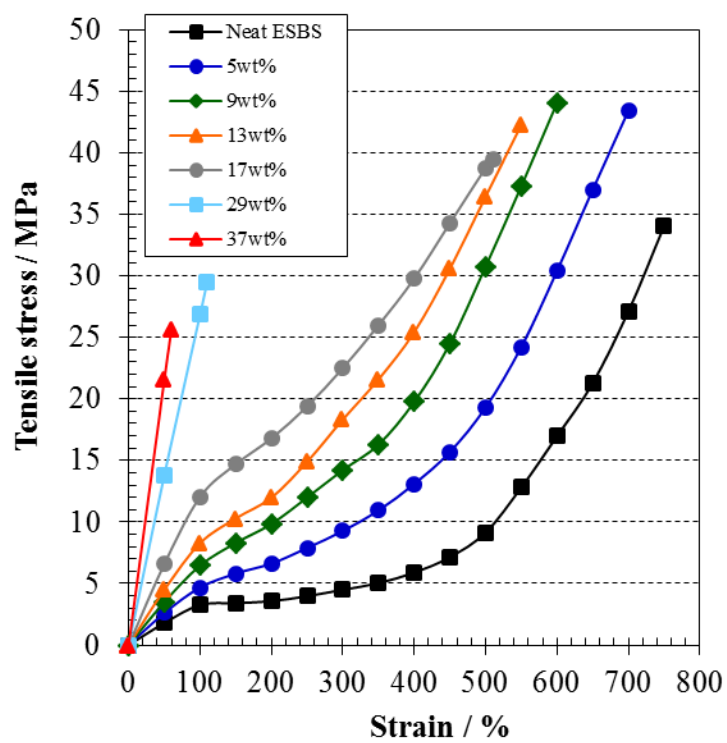


Fig.3.3 Stress-Strain curves of the MWCNT/ESBS composites.

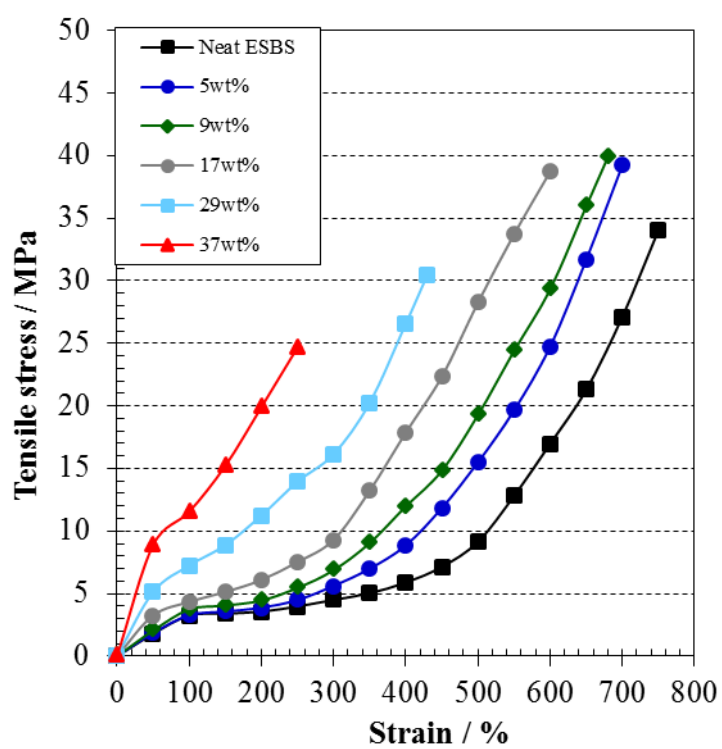


Fig.3.4 Stress-Strain curves of the CB/ESBS composites.

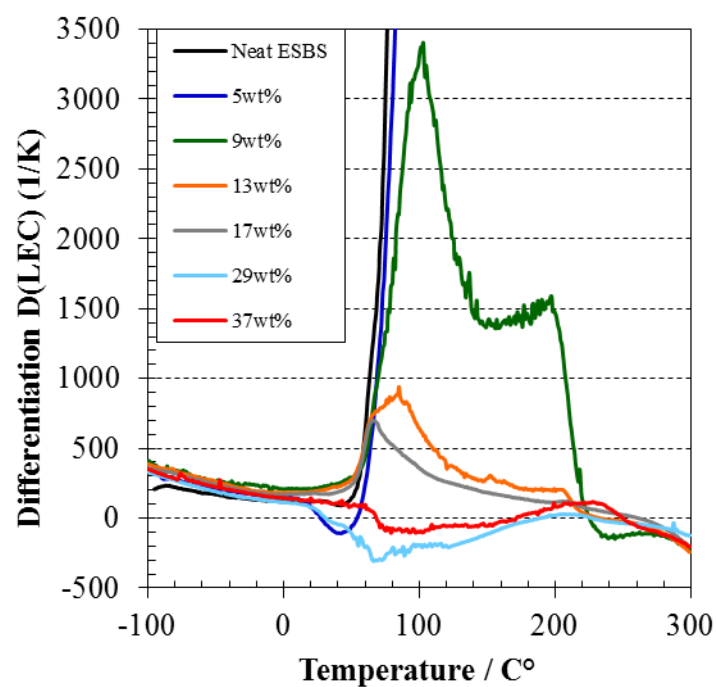


Fig.3.5 Variations of the differential linear expansion coefficient for the MWCNT/ESBS composites measured by TMA.

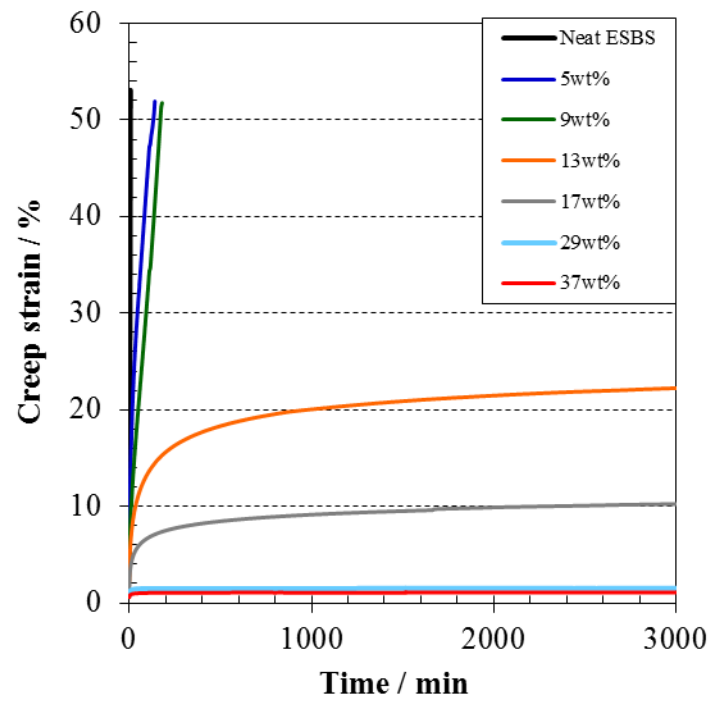


Fig.3.6 Creep test (70 °C, 150 kPa) for the MWCNT/ESBS composites.

Fig.3.7 および Fig.3.8 に MWCNT/ESBS 複合材の DMA より得られた貯蔵弾性率 E' および損失正接 $\tan \delta$ の温度分散曲線を示す。また、Fig.3.9 および Fig.3.10 に CB/ESBS 複合材の DMA より得られた貯蔵弾性率 E' および損失正接 $\tan \delta$ の温度分散曲線を示す。ESBS 単体の E' は、ガラス化状態の E' から -85°C 付近で大きく低下し、ゴム状平坦領域となり、 70°C 付近より、さらに急激に低下して流動して測定不能となった。CNT/ESBS 複合材の E' は、ESBS と同様の傾向を示すが、ゴム状平坦領域の E' は、MWCNT の添加によって大きく増加しており、引張試験に見られた応力の増加と一致する。特に添加量 37wt% の室温付近の E' は 1,000MPa 以上と非常に高い値を示している。ESBS の $\tan \delta$ 温度分散曲線は、 E' の変化に伴い、二つのピークを示した。これらのピークは -85°C と 85°C 付近にあり、低温側はポリブタジエン(PB)相の、高温側はポリスチレン(PS)相のガラス転移(T_g)にそれぞれ帰属する。このダブルピークから、ESBS が相分離構造を形成していることが分かる。一方、CNT/ESBS 複合材の $\tan \delta$ 温度分散曲線は、 E' の変化に伴い、三つのピークを示した。最も低温側の -90°C のピークは PB 相の T_g に、 -65°C のピークはエポキシ化された PB 相の T_g に、それぞれ帰属すると考えられる。この二つのピークは、MWCNT の充てんにより、ESBE のソフトセグメント相が PB 相とエポキシ化 PB 相に相分離を引き起こしたと考えられ、エポキシ化 PB 相のオキシラン環と MWCNT が強い相互作用を示すことを示唆していると思われる。また、PB 相の T_g のピーク値は MWCNT 充てん量の増加とともに低下し、充てん量が 28wt% になると、このピークは消失した。エポキシ化 PB 相の T_g のピークは、MWCNT の充てん量が 13wt% になると、ピークがショルダー形となった。また、PS 相の T_g は、MWCNT の添加量と共に、低温側にシフトする傾向を示し、またピーク値は、添加量と共に低下し、添加量 13wt% 以上では、ピークがショルダー形となった。また、MWCNT の添加によりゴム状平坦領域の E' の増大が見られることから、MWCNT と PB 相の不飽和結合との相互作用、MWCNT とエポキシ化 PB 相のオキシラン環との相互作用および MWCNT のグラフェン層とポリスチレン相のベンゼン環との相互作用による界面相の形成が推察される^(発表論文 1)。さらに、ESBS の E' は 120°C を超えると流動により測定不可能になるが、MWCNT の添加によってその流動領域が高温側に移動し、 200°C まで測定が可能であった。一方、CB/ESBS 複合材

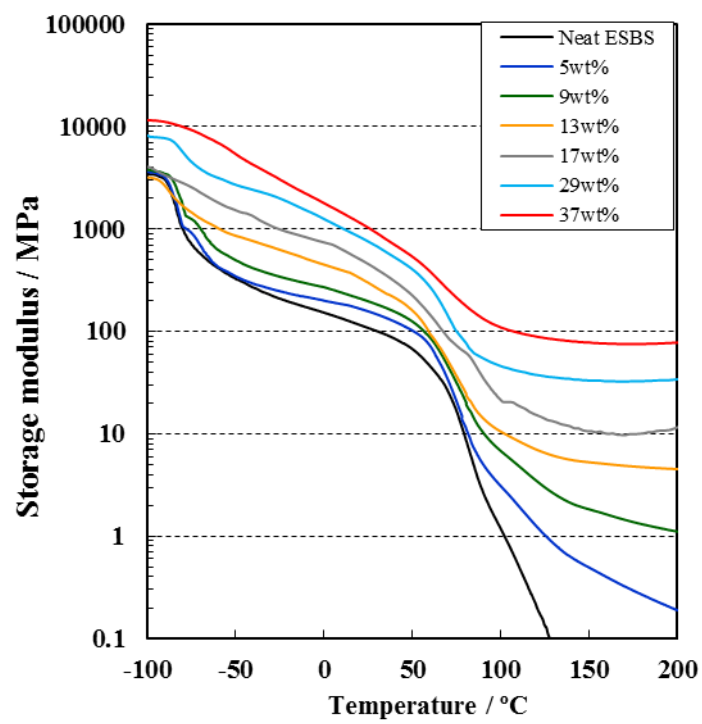


Fig.3.7 Temperature dependence of storage moduli for the MWCNT/ESBS composites.

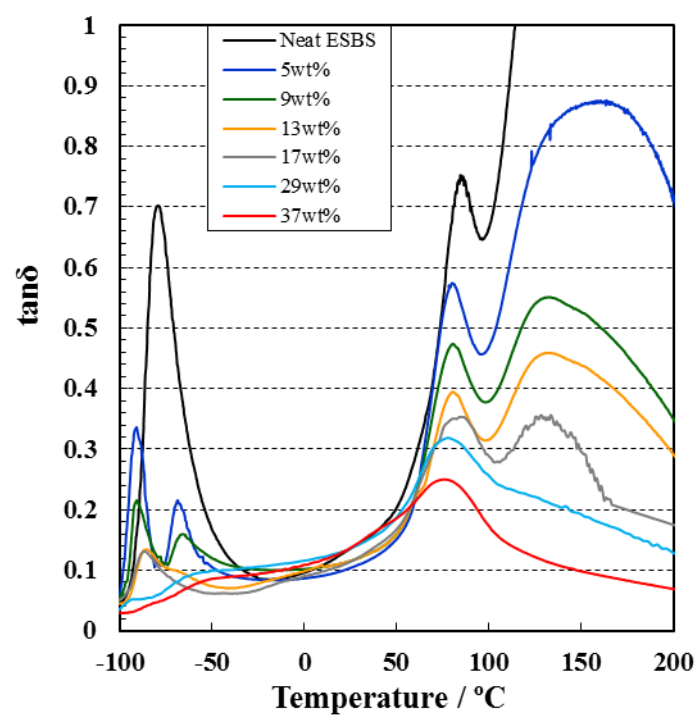


Fig.3.8 Loss tangents ($\tan\delta$) for the MWCNT/ESBS composites.

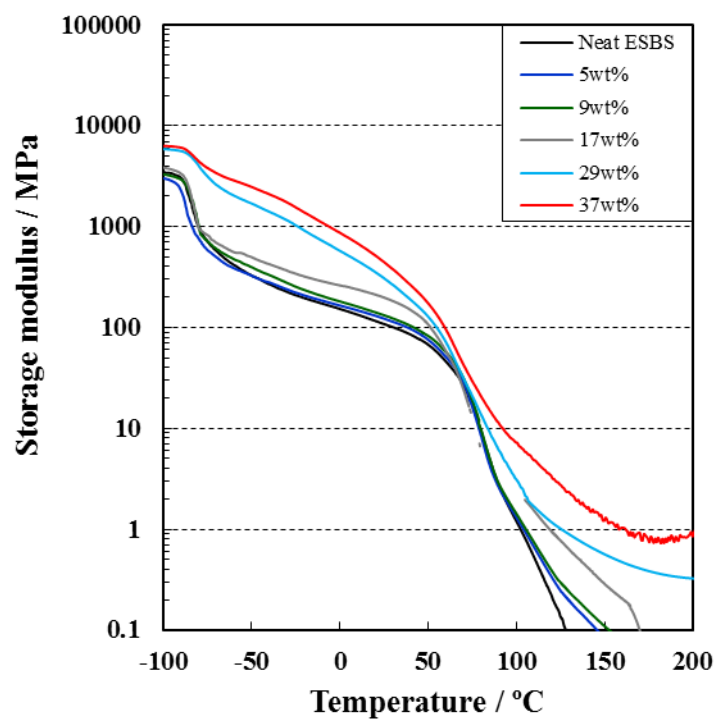


Fig.3.9 Temperature dependence of storage moduli for the CB/ESBS composites.

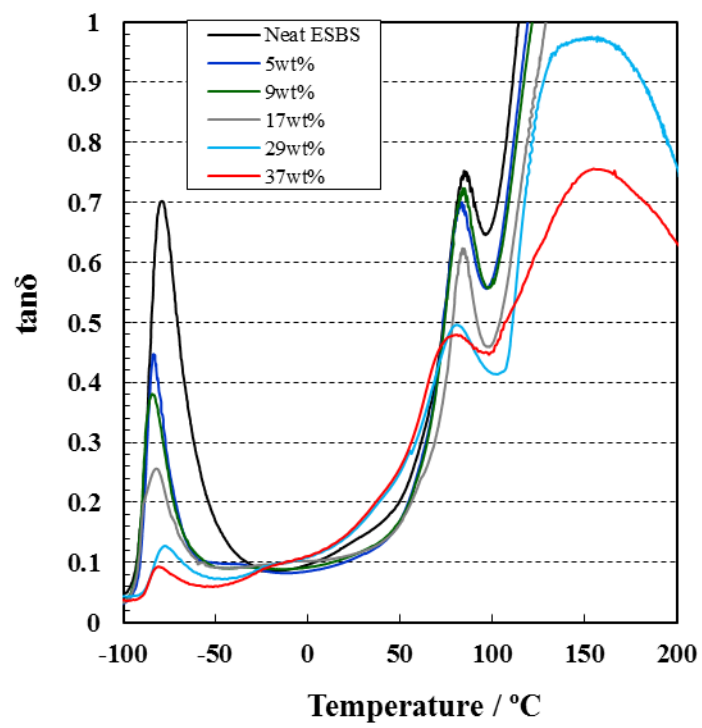


Fig.3.10 Loss tangents ($\tan\delta$) for the CB/ESBS composites.

の E' は、常温付近のゴム状平坦領域で、MWCNT/ESBS 複合材と同様に添加によって増加しているが、 E' の増加量は同添加量の MWCNT に比べて非常に小さい。さらに、5,9wt% CB/ESBS 複合材の E' は高温領域では、ESBS と同様に 120℃付近で流動により測定不能となった。また、CB/ESBS 複合材の PB 相の T_g 曲線には、相分離が認められなかった。

Fig.3.11 に MWCNT および CB 系複合材の体積固有抵抗値(R)と動的粘弾性測定から得られた室温(25℃)の貯蔵弾性率(E')を示す。ESBS 単体は絶縁体であり、体積固有抵抗値は、本実験で用いた装置の測定上限である $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ となった。この絶縁体の ESBS に MWCNT を 5wt% 充てんするだけで体積固有抵抗値は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ に、9wt% で $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ まで大きく低下し、それ以上の充てん率では徐々に低下して、37wt% では $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーとなった。この 9wt% 以下の低濃度で見られる電気抵抗の急激な低下は、パーコレーションと呼ばれるよく知られた現象で、ESBS 中で MWCNT が連鎖構造を形成したと考えられる。球状の CB 系では、このパーコレーション現象は、繊維状の MWCNT に比べて連鎖構造が形成されにくいため、より高濃度(28wt%)でしか生じないことがわかる。一方、パーコレーション領域での貯蔵弾性率の増大は比較的小さいが、13wt% を超える高濃度領域できわめて大きな増大を示した。このような E' の大きな増大は CB 系においては見られない。これより、パーコレーションによって MWCNT が連結し電気抵抗が著しく低下しても、弾性率、耐熱性のような物性は大きく向上しないことが分かる。

3.3.3 溶剤浸漬による複合材のセル構造解析

セル構造が形成された無架橋体 MWCNT/エラストマー複合材は良溶媒に長時間浸漬しても溶解せず、膨潤挙動を示すことも報告している⁽⁵⁹⁾。ここでも、MWCNT/TPE 複合体の溶剤浸漬試験による膨潤挙動によって考察を加えたい。

ESBS の良溶媒である THF に各試料を 72 時間浸漬して溶解性および膨潤挙動を調べた。Fig.3.12 は、浸漬試験開始直後、Fig.3.13 は 72 時間浸漬後を示す。Fig.3.13 からわかるように ESBS 単体および CB/ESBS 複合材は充てん量 28wt% の試料まで溶解し、CB/ESBS 複合材を浸漬した THF 溶媒は黒色に変化している。また、MWCNT/ESBS 複合材では、

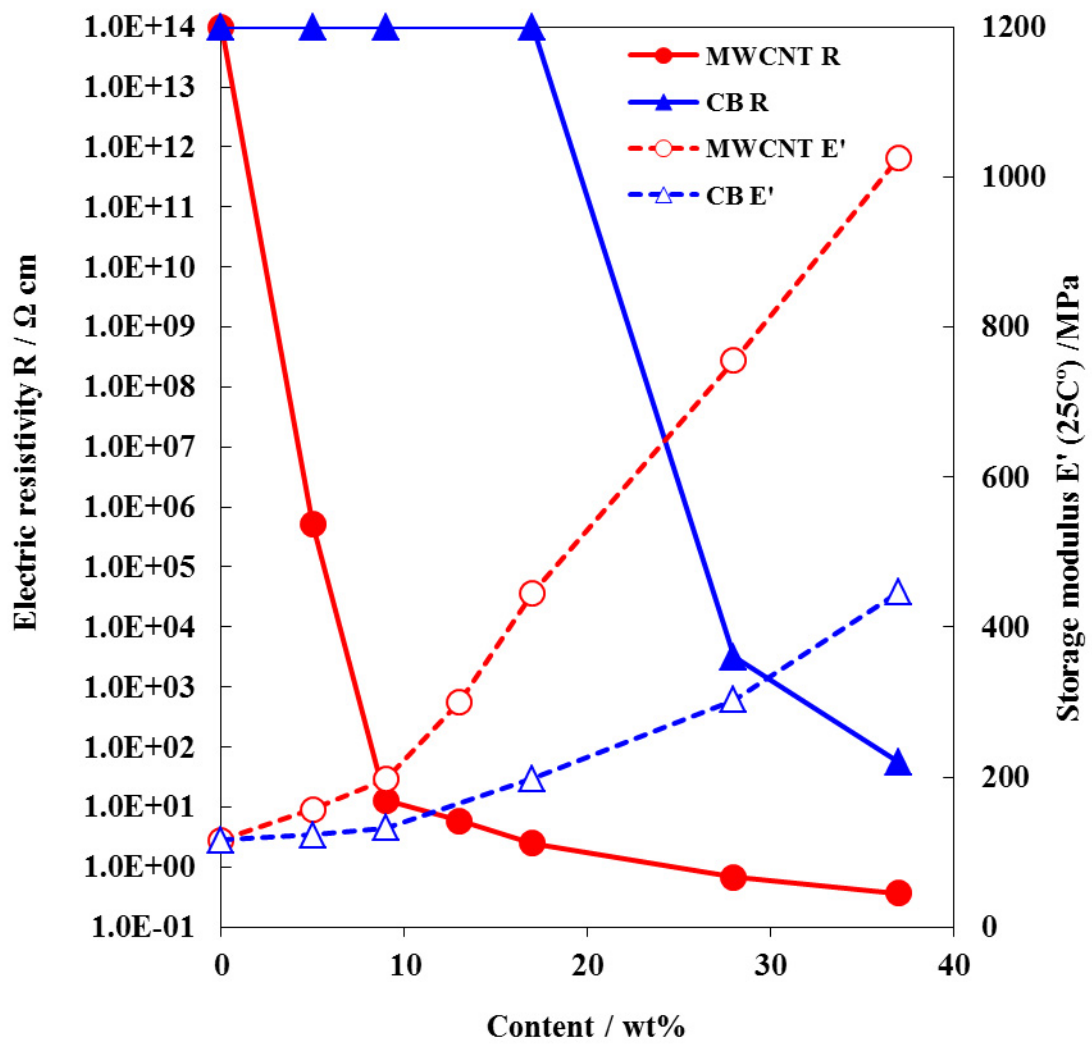


Fig.3.11 Variations of the volume electrical resistivity at room temperature, R , and storage modulus, E , for the MWNT/ESBS composites and the CB/ESBS composites.

9wt%以下の充てん量の試料も溶解し、THF 溶媒は黒色に変化している。一方、MWCNT 充てん量 13wt%以上の試料は溶解せず膨潤し、さらに浸漬させた THF 溶媒は目視では透明度を保っている。また、37wt%CB 充てん試料の THF 溶媒も透明度を保っているが、試料は部分的に破壊しており、試料瓶の底面に試料片が多数確認できる。THF 中から取り出し乾燥した 13, 17, 28, 37wt% MWCNT/ESBS 複合材および 37wt%CB/ESBS 複合体の外観を Fig3.14 に示す。MWCNT 充てん複合材は若干の変形が見られるが、浸漬前の直方体形状にはほぼ戻った。一方で、THF 溶媒が透明度を保った 37wt%CB 充てん複合体は乾燥後に粉末状になり、元の直方体形状には戻らなかった。Table 1 には、浸漬後に取り出した乾燥した試料の質量を測定して求めた質量減少率(Wd)および残留マトリックス分の分率(Wm)を示す。9wt%以下の MWCNT/ESBS 複合体および 5~28wt%の CB/ESBS 複合体の試料では試料全体が溶解するので減少率は存在しない。Table 3.1 からわかるように、13, 17, 28, 37wt% MWCNT/ESBS 複合材の膨潤乾燥後の試料中にはそれぞれ、23, 27, 37, 40%のマトリックス分が残留している。各 THF 溶媒中には 23~64%の ESBS が溶け出しているはずであるが、Fig.3.13 を見る限り、膨潤試験に使用した THF は元の THF と同等の透明度を保っている。これは溶け出した成分の中には黒色の MWCNT が含まれず、ほぼ無色透明の ESBS 分のみが溶け出したと考えられる。これら 13wt%以上の MWCNT 充てん率では、Fig.3.5 に見られた流動の抑制および消失現象が確認される。これは複合体中に連続立体構造が形成されたことが示唆される。そこで、膨潤乾燥後の試料内部の SEM 観察を行った。Fig.3.15 に膨潤乾燥後の 13wt% MWCNT/ESBS 複合材の内部の SEM 像を示す。(a)に示したカット面の像には平滑な部分(B)と削られたような部分(C)が確認できる。(C)部を拡大(Fig3.15c)すると、大きな空孔が確認でき、この部分は ESBS が溶出したものと考えられる。一方、平滑部(B)を拡大した図(Fig.3.15b)では、大きな空孔は見られず、この部分の ESBS は溶解していないと考えられる。Fig3.15d に(C)部をさらに拡大した SEM 像を示す、ここで(d)で観察される MWCNT は、原料の MWCNT と相違点がある。一つは MWCNT の太さであり、(d)で観察される MWCNT の径の太さは 10~40nm の原料のその 5~30nm よりやや太い。もう一つは MWCNT 表面の形状であり、原料が平滑であるのに対し、(d)で観察される MWCNT 表面には凹凸が見られる。そして、最後は矢

印で示した結合部である。MWCNT のみなら 1 本 1 本の確認は可能であるが、これらの結合部は一体化している。以上から、Fig.3.15c, d に見られる MWCNT の表面には MWCNT に強く結合した界面相が介在していると示唆される。本研究で使用した MWCNT は、生成後の熱処理温度が低温度のため表面に多くの官能基を含んでいる。MWCNT 表面の官能基がマトリックスの ESBS のブタジエン相の不飽和結合およびオキシラン環と反応を起こし、MWCNT 表面に界面相を形成すると考えられる。CB の結合界面相であるバウンドラバーはよく知られているが⁽⁶⁰⁻⁶⁴⁾、MWCNT にも類似した界面相が形成されると考えられる。また、17wt% MWCNT/ESBS 複合体の内部も 13wt%と同様の構造が確認された。Fig.3.16 に 37wt% MWCNT/ESBS 複合体の膨潤前後の内部の SEM 像を示す。13wt% MWCNT/ESBS 複合体の内部に見られた溶出部分(Fig.3.15a (B)部)は確認されず、写真からも明らかなように膨潤前後で内部構造の変化はほとんど認められなかった。また、28wt% MWCNT/ESBS 複合体も同様に膨潤前後で内部構造の変化はほとんど認められなかった。しかし、Table 3.1 からわかるように、28, 37wt% MWCNT/ESBS 複合体はともに 35, 23%の ESBS が溶出している。これは表面のスキン層などのマトリックス部分および一部存在すると思われる MWCNT 濃度が疎な部分によるものと推定される。以上示した現象は、セル構造が形成された無架橋体 MWCNT/エラストマー複合体においても観察された現象であり⁽⁵⁹⁾、その中で野口らは、提唱しているセルレーションのセル部分は、この密な部分、良溶媒に対して溶解しない部分としている。よって、エラストマー複合体と同様に ESBS マトリックス中にセル構造が形成されていると考えられる。

次に ESBS マトリックス中に形成された連続立体構造の弾性率、耐熱性を評価するために膨潤乾燥後試料の動的粘弾性測定を行った。Fig.3.17 に 13, 37wt% MWCNT/ESBS 複合体の膨潤前後の試料の貯蔵弾性率 E' の温度依存性を示す。膨潤乾燥後試料の室温の E' は膨潤前試料に比べ 13wt%の試料では 1 桁以上高く、37wt%の試料では約倍となった。また、ポリスチレンのガラス転移温度以降での E' の低下も小さく、高温での安定性も増している。これらの E' および熱安定性の大幅な変化は、溶剤浸漬により MWCNT が疎な部分のマトリックス部分が溶出することによって、生じたと考えられる。複合体の E' は、式 1 の関係であると推測できる。

$$E' = V_m E'_m + V_{int} E'_{int} + V_{MWCNT} E'_{MWCNT} \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

DMA は非常に微小なひずみを与えるため、主に変形するのは連続立体構造が形成されていない MWCNT が疎な部分のマトリックス ($V_m E'_m$)であり、界面 ($V_{int} E'_{int}$)および MWCNT ($V_{MWCNT} E'_{MWCNT}$)の応答は少ないと考えられる。一方で、膨潤乾燥後の試料は MWCNT が疎な部分のマトリックス部分は溶出しているため、 E' は式 2 の関係であると推測でき、MWCNT と界面相で形成され则认为られる連続立体構造の弾性率を示していると考えられる。

$$E' = V_{int} E'_{int} + V_{MWCNT} E'_{MWCNT} \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

以上より、MWCNT と界面相で形成され则认为られる連続立体構造は非常に高い弾性率および耐熱性を有し、これがマトリックスの ESBS の弾性率、耐熱性を大幅に向上させると考えられる。また、数 nm から数十 nm に近接した MWCNT 同士に挟まれたマトリックス相は MWCNT による拘束効果により著しくエントロピーが低下しているとの報告^(65,66)もあり、MWCNT 同士に挟まれたマトリックス相は、ほかのマトリックスとは物理的性質が異なる可能性がある。本考察については、今後、物理的に詳細な検討が必要である。

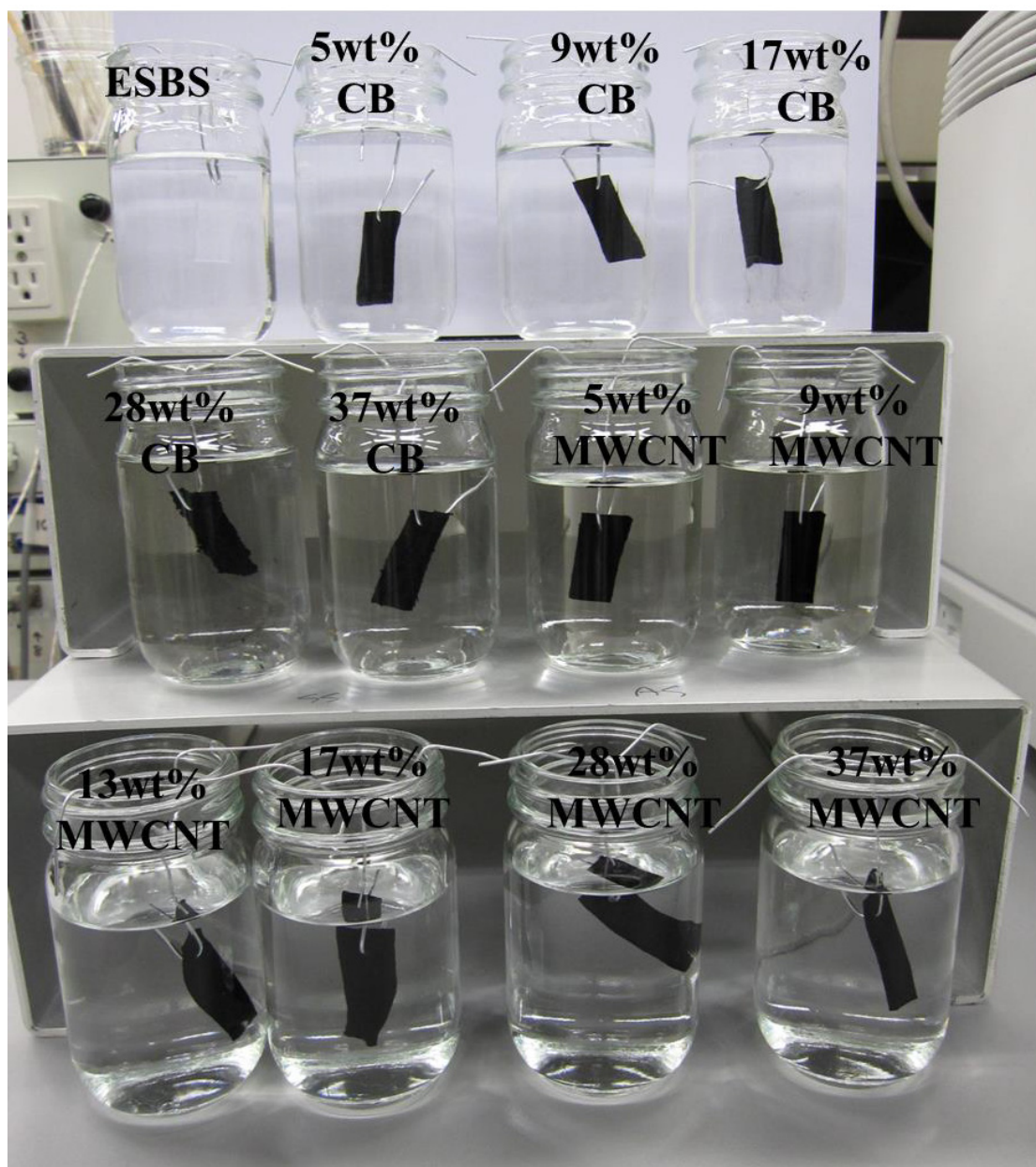


Fig.3.12 Immersion test for the MWCNT/ESBS composites and the CB/ESBS composites in tetrahydrofuran (THF) at room temperature ; 0 hour.

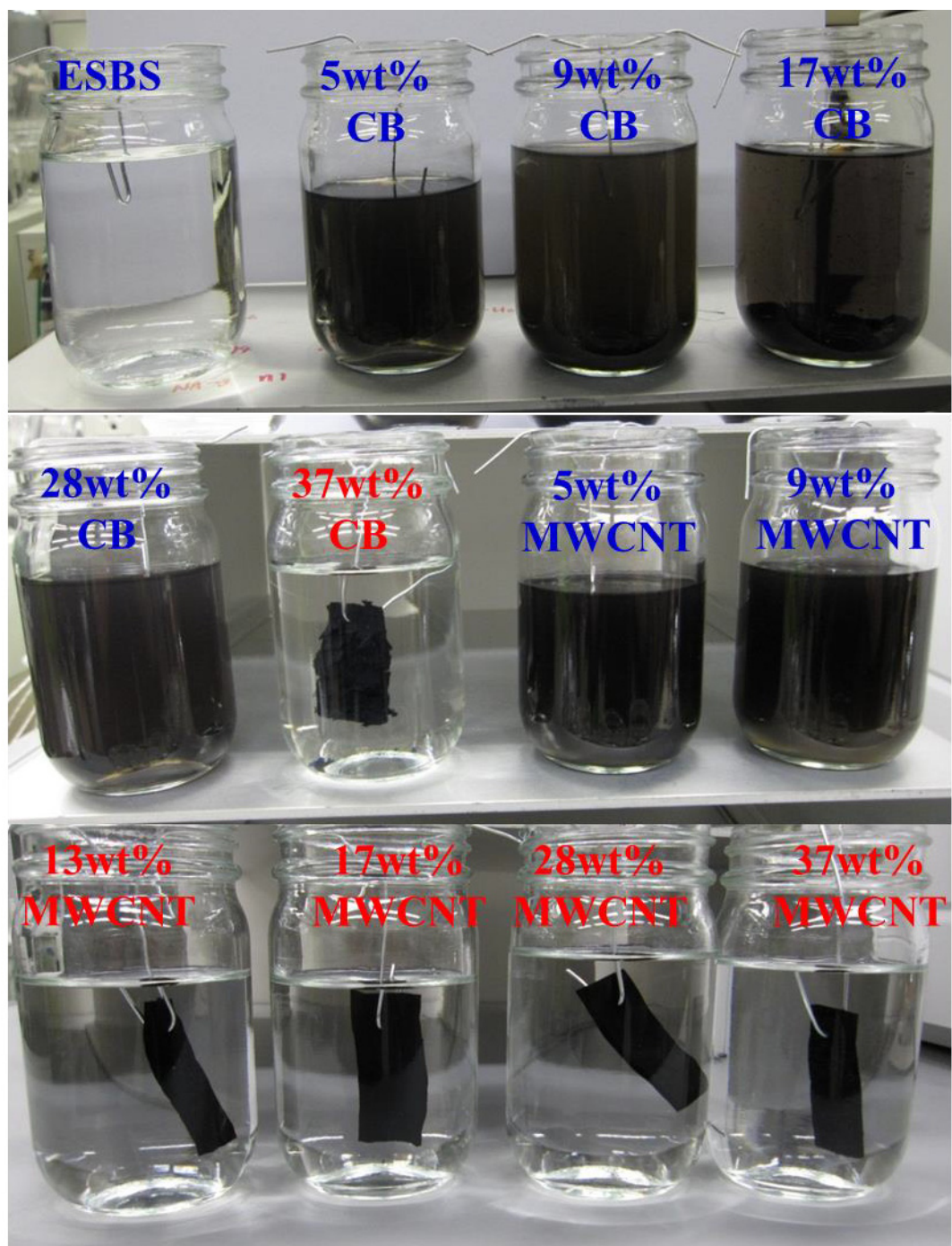


Fig.3.13 Immersion test for the MWCNT/ESBS composites and the CB/ESBS composites in tetrahydrofuran (THF) at room temperature ; After 72 hours.

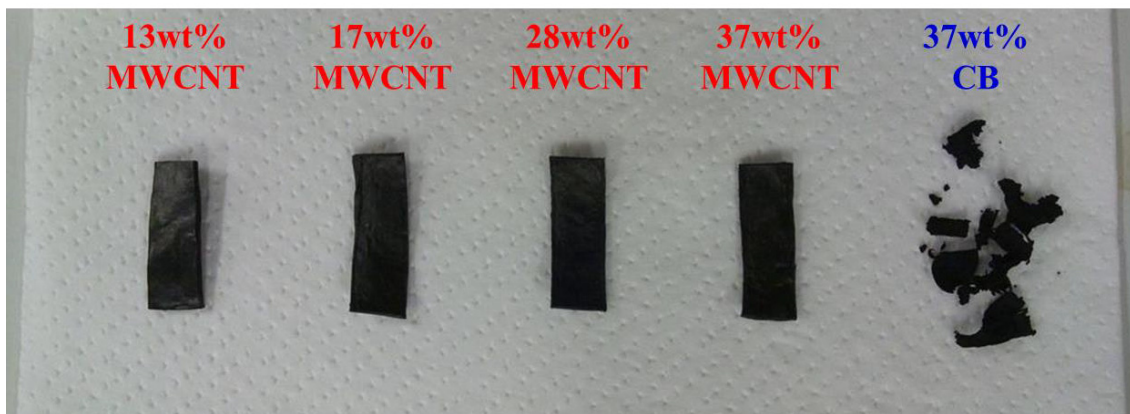


Fig.3.14 13, 17, 28, 37wt% MWCNT/ESBS specimens and 37wt% CB/ESBS specimen after immersion and drying.

Table 3.1 Immersion test result of the MWCNT/ESBS composites and the CB/ESBS composites. (Wf) : Filler weight fraction, (Wd) : Weight-decreasing fraction, (Wm) ; Residual weight fraction.

MWCNT/ESBS					CB/ESBS			
Wf (%)	Solubility	Shape after immersion	Wd (%)	Wm (%)	Solubility	Shape after immersion	Wd (%)	Wm (%)
0	dissolve	-	-	-	dissolve	-	-	-
5	dissolve	-	-	-	dissolve	-	-	-
9	dissolve	-	-	-	dissolve	-	-	-
13	swelling	maintain original shape	64	23	-	-	-	-
17	swelling	maintain original shape	56	27	dissolve	-	-	-
29	swelling	maintain original shape	35	37	dissolve	-	-	-
37	swelling	maintain original shape	23	40	swelling	partial breakdown	37	26

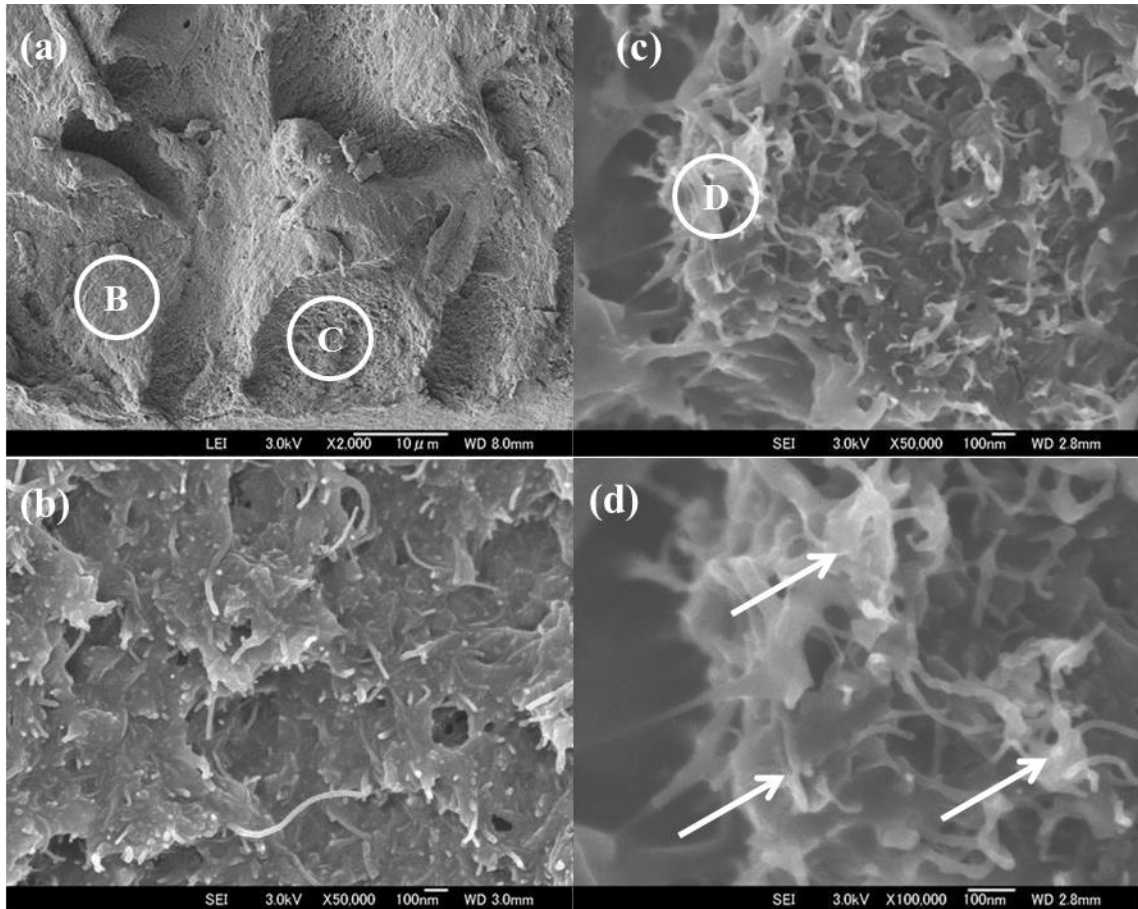


Fig.3.15 SEM images of cross section for the 13wt% MWCNT/ESBS composites after immersion and drying ; (a) Cross section, (b) magnification of part B, (c) magnification of part C, (d) magnification of part D.

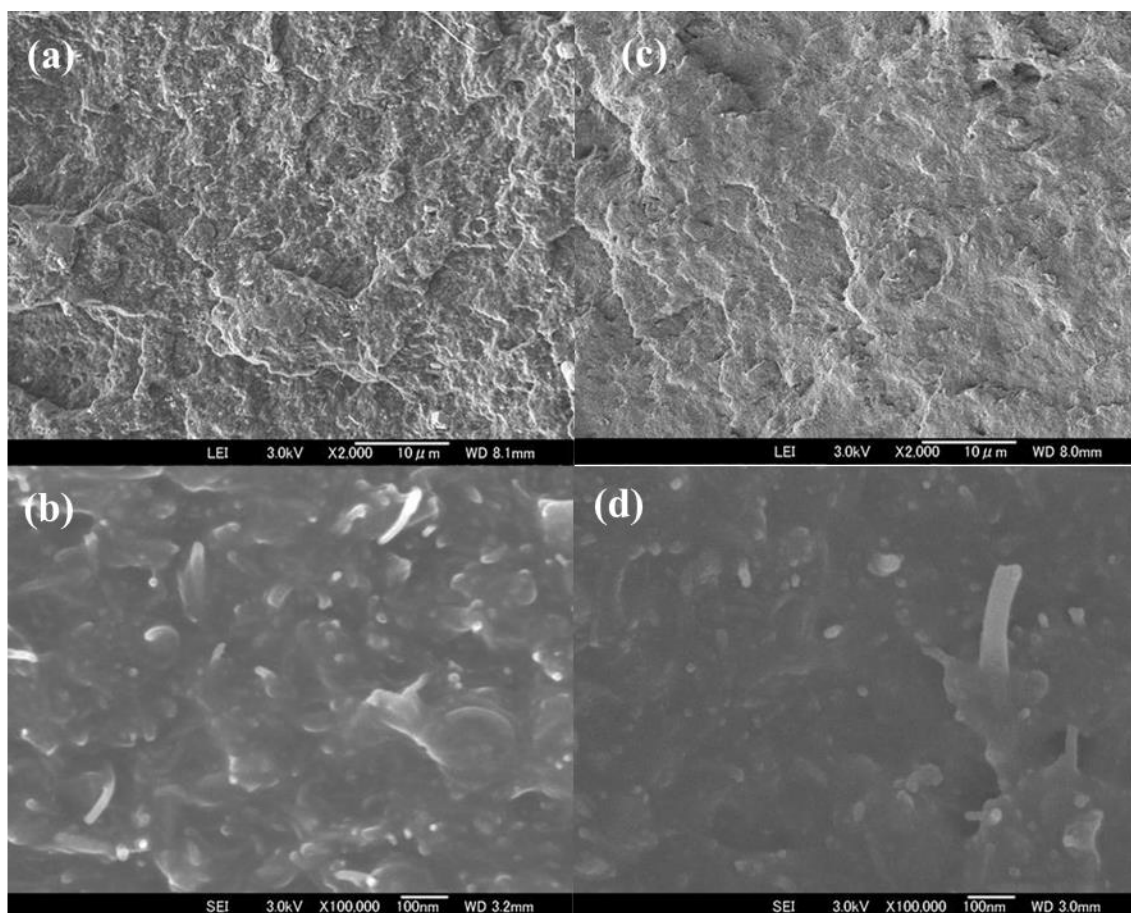


Fig.3.16 SEM images of cross section for the 37wt% MWCNT composites before (a), (b) and after (c), (d) immersion.

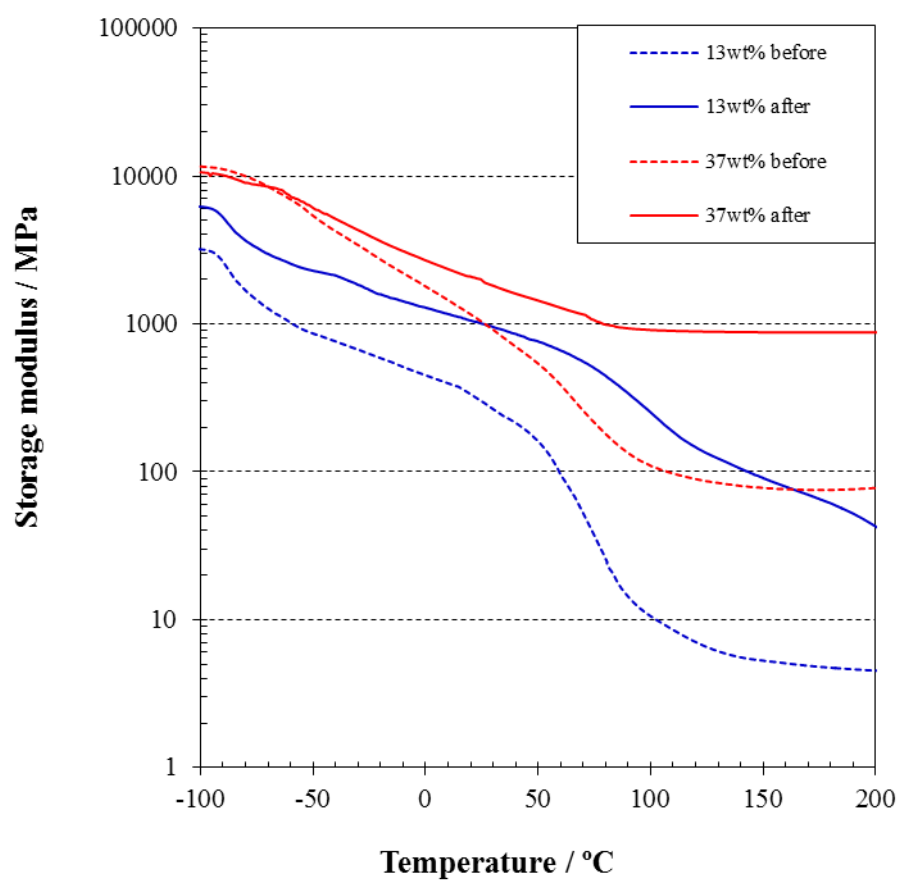


Fig.3.17 Temperature dependence of storage moduli for the MWCNT/ESBS composites before and after swelling.

3.4 結論

MWCNT/ESBS 複合材の諸物性の測定および構造解析を基に Fig.3.18 にセル構造形成メカニズムの模式図を、Table 3.2 には各種物性の変化を示した。MWCNT の充てん量が 9wt%以下の低濃度で MWCNT の連結が生じ、電気抵抗が著しく低下するが、各種物性は大きく向上しない。充てん量が 13wt%以上で MWCNT が立体的に密に連結する部分を形成し、各種物性の増大および試料の膨潤現象が見られるようになる。さらに、MWCNT の充てん量が 28wt%を超えると、MWCNT の疎な部分が消失し、マトリックス全体にセルが形成され、飛躍的な諸物性の向上が得られる。

また、膨潤乾燥後の試料の形態観察、溶出量の解析から、MWCNT の表面にはマトリックスである ESBS が結合し、界面相を形成していることがわかった。

MWCNT と界面相で形成され则认为られる連続立体構造は非常に高い弾性率および耐熱性を有し、これがマトリックスの ESBS の弾性率、耐熱性を大幅に向上させることがわかった。

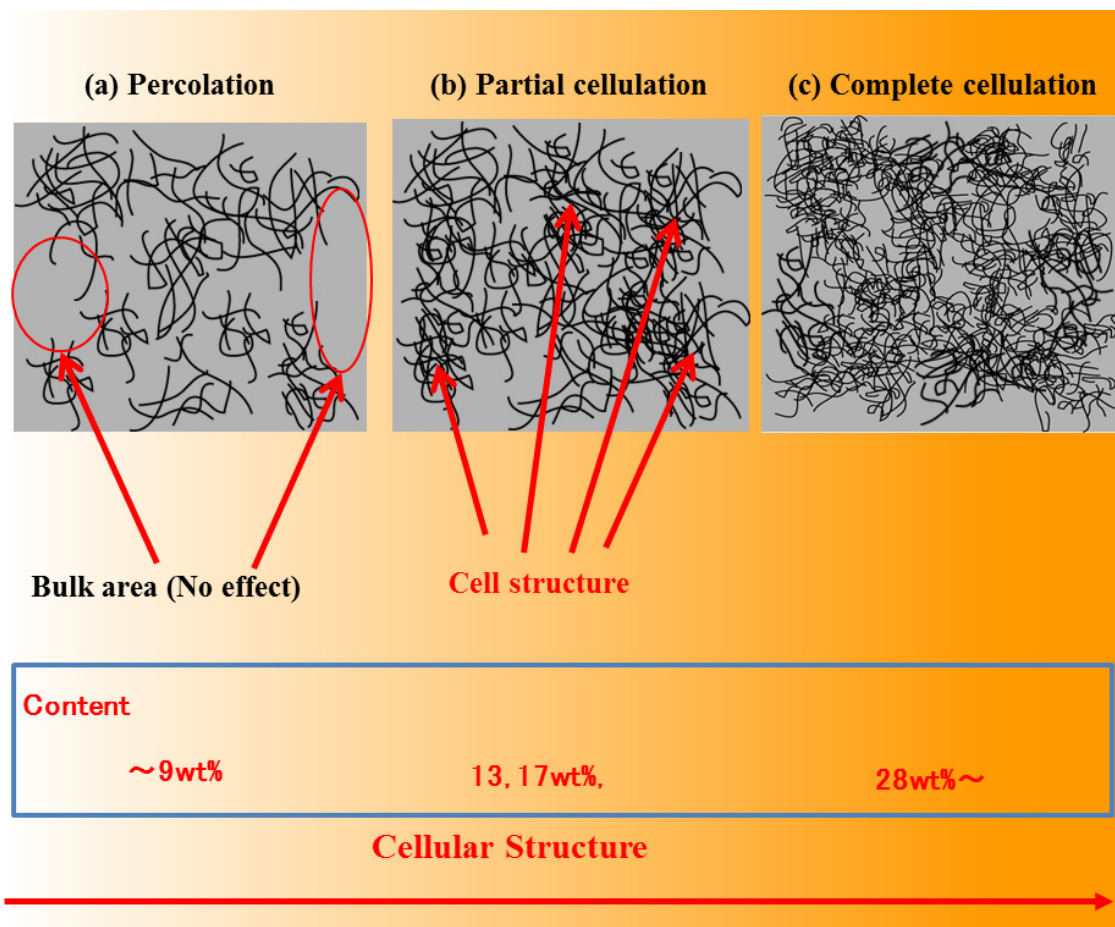


Fig.3.18 Schematic diagram of the “cellulation model” formed in CNTs/elastomers composites: (a) percolation, (b) partial “cellular structure”, and (c) three-dimensional “cellular structure”.

Table 3.2 Change in the various properties of the CNT/TPE composites caused by forming “cell structure”

MWCNT content (wt%)	TMA fluidity	DMA flow	Electric resistance	Storage modulus E'	Heat resistance	Solubility
0	flow	flow	high	low	low	dissolved
5	flow	flow	medium	low	low	dissolved
9	inhibition	no flow	low	low	low	dissolved
13	inhibition	no flow	low	medium	medium	swelling
17	inhibition	no flow	low	medium	medium	swelling
28	disappeare	no flow	low	high	high	swelling
37	disappeare	no flow	low	high	high	swelling

percolation

cellulation

第 4 章

カーボンナノチューブ・セルレーションによる

高性能熱可塑性樹脂複合材の開発

第4章 カーボンナノチューブ・セルレーションによる高性能熱可塑性樹脂複合材の開発

4.1 緒言

4.1.1 はじめに

先の章でも説明したように、当グループではこれまでにゴム・エラストマー材料において、エラストマーの独特の性質である粘性と弾性に極性やフリーラジカルの効果を利用して加工方法”弾性混練法”を開発し、MWCNT をエラストマーマトリックスに解繊させた複合材を作製し、その複合材が非常に優れた特性を持つことを示した^(51,55)。しかしながら、MWCNT 解繊分離技術である弾性混練法は、エラストマー独特の弾性を用いる技術のため、これまでは多くの樹脂での適用が難しかった。我々はこの問題を樹脂にエラストマーをブレンドすることで弾性領域を発現させることでほぼ克服し、樹脂マトリックスに MWCNT を解繊分離させる加工方法”樹脂弾性混練法”の開発に成功した。

本章では、新たに開発した”樹脂弾性混練法”および”樹脂弾性混練法”を用いて作製した高濃度の MWCNT が解繊分離した樹脂複合材の優れた諸物性および樹脂セルレーションについて報告する。

4.1.2 ”樹脂弾性混練法”

始めに新たに開発した”樹脂弾性混練法”について説明する。Fig.4.1 にポリプロピレン (PP) と PP にエチレンプロピレンゴム (EPDM) を 20wt% 複合した EPDM/PP の貯蔵弾性率 E' の温度依存性を示した。Fig.4.1a より、PP の E' は温度上昇とともに軟化により徐々に低下していき、さらに 120°C を超えると大きく低下し、約 160°C で流動による伸び切りで測定不能となった。EPDM/PP の E' も同様の挙動を示すが、Fig.4.1b に示した高温領域では PP 単体とは異なった挙動が見られた。EPDM/PP では、162°C~165 °C までのわずかな領域ではあるが安定な領域があり、それ以上の温度では流動による伸び切りで測定不能となった。この領域を用いて、弾性混練すれば MWCNT は樹脂マトリックスに解繊分離されるものと考えられる。またこの領域は EPDM の添加量が 5wt% から発現した。これを”樹脂弾性混練法”(resin elasto-milling) と名付けた。

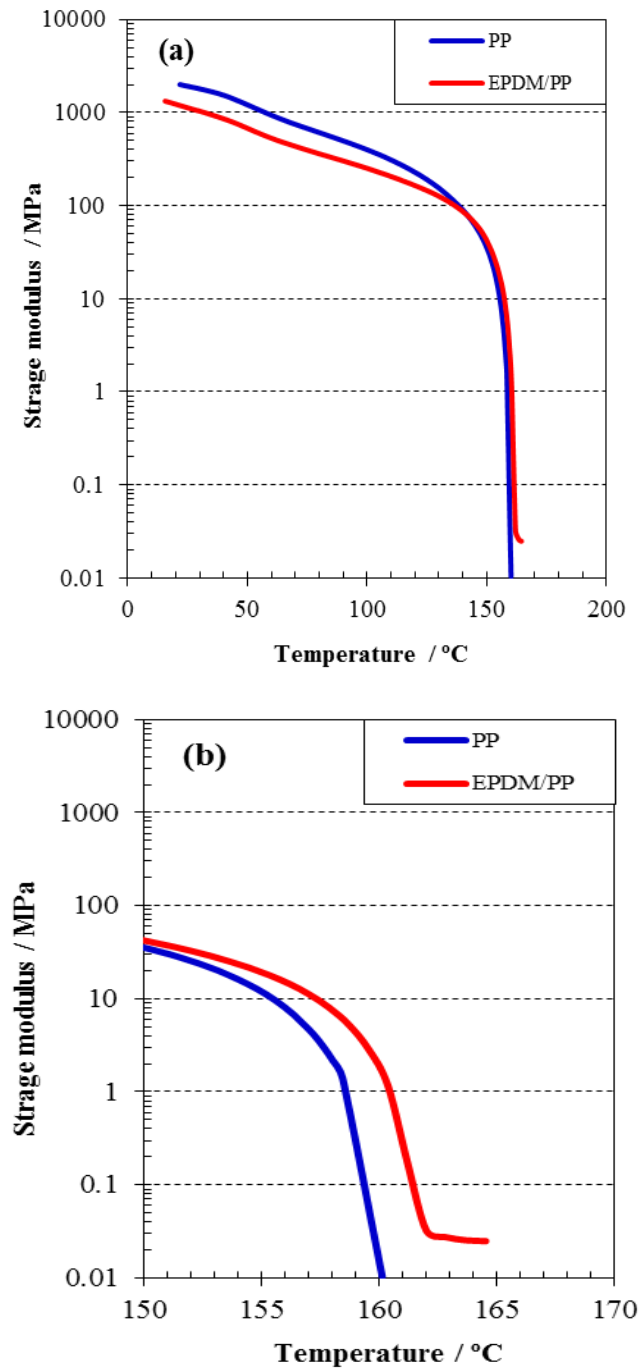


Fig.4.1 Storage elastic moduli of PP and EPDM/PP as a function of temperature.

(a) Full temperature range and (b) 150–170 °C range.

4.2 実験方法

4.2.1 材料

ポリプロピレン(PP)は、三井化学社製アドマーQE800, エチレンプロピレンゴム(EPDM)は、三井化学社製タフマーMH7020 を用いた。カーボンナノチューブには、Nanocyl 社製マルチウォールカーボンナノチューブ NC-7000(MWCNT, 平均直径 10nm)を用いた。

4.2.2 複合材の調製

PP200g と EPDM50g とを 200°C の密閉式混練機(ブラベンダー)に投入し, PP と EPDM を混合する。PP と EPDM を混合後, 所定量の MWCNT を加え, さらに混合する。その後, ペレタイザーにて所定の長さになるようにカットし, ペレットを得た。この通常の粘性混練で作製した試料を比較とした。作製したペレットを熱ロールにて試料温度 162°C ~ 165°C で 5 分間混練した後, ペレタイザーにて所定の長さになるようにカットし, ペレットを得た。MWCNT の添加量は, マトリックスの EPDM/PP に対して 5, 10, 15, 20wt% とした。このペレットを 1mm 厚の 150×180mm の金属製モールドに充てんし、真空成形機によりホットプレス成形(真空中, 200°C, 5 分)にてテストピースを作製した。以下, 粘性混練で作製した試料は x wt% Ref, 樹脂弾性混練法で作製した試料は x wt% Comp と示す。

4.2.3 測定

複合材のモルフォロジーは電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。FE-SEM 観察は, 日本電子株式会社製 JSM7400-F を用い, 試料の引張破断面を観察した。TEM 観察は, 日本電子株式会社製 JES-2200FS を用いて、加速電圧 200kV で行った。試料はライカ社製ウルトラカット UCT を用いダイヤモンドナイフを使用して, -100°C で約 100nm 厚の超薄切片を作製した。試料の染色は, 四酸化ルテニウム(RuO₄)蒸気に作製した超薄切片を 1h 曝すことで染色した。

複合材の機械的および熱的特性は, 引張物性試験, 動的機械分析(DMA) および線膨張係数測定により評価した。引張物性試験は, ISO 527-1 に準拠し, 引張速度は 50 mm / min、

温度 23°C で行った. 株式会社ソディックプラスチック社製射出成形機 LA-150 を用いて, 作製したペレットを 1 号ダンベル型に成型し, 試験片とした. DMA は, 動的粘弾性測定装置(DMS6100, SII ナノテクノロジー社製)を用い, 試験片寸法 1.0×4.0×40mm、チャック間 20mm、測定温度範囲 20~300°C、昇温速度 1.5 °C / min, 周波数 1Hz, 引張モードで行った. 線膨張係数測定は, 熱機械分析装置(TMA6100, SII ナノテクノロジー社製)を用いて, 試験片寸法 1.0×2.0×20mm, チャック間 10mm, 大気中, 測長荷重 25kPa, 昇温速度 3°C/min, -100~300°C の温度範囲で寸法変化を測定し, 1°C 毎に線膨張係数の微分値を求めた.

複合材の補強機構メカニズムの解析を粘弾性モデリング解析で行った. 粘弾性モデリング解析は, 熱機械分析装置(TMA6100, SII ナノテクノロジー社製)を用いて, 試験片寸法 1.0×2.0×20mm, チャック間 10mm, 室温, ひずみ量 1%の条件で引張応力緩和試験を実施し, 緩和弾性率のマスターカーブ得た. 得られたマスターカーブを有限要素法ソフト (MSC. Marc®, MSC Software 社製) を用いてフィッティングを行い, 粘弾性定数 G_k , τ_k を算出した.

4.3 結果および考察

4.3.1 複合材のモルフォロジー

使用した MWCNT 原料の SEM 像を Fig.4.2 に示した. a の低倍像では, MWCNT が数~数百 μm の紛体であることが確認できる. 拡大した b では, 非常に高いアスペクト比を持った MWCNT がバンドル構造を形成していることが確認でき, MWCNT の解繊分離が容易ではないことが見てとれる. さらに高倍率 c から, MWCNT の直径が数~10 数 nm であることが確認できる.

通常の粘性混練で作製した 10wt% Ref の凍結断面の SEM 像を Fig.4.3 に示した. Fig.4.3a に示した断面の低倍像には赤丸部に MWCNT の凝集塊のようなものが確認できる. MWCNT の凝集塊と思われる(B)部を拡大した像を Fig.4.3b に示す. Fig.4.3b より大きさは 100 μm 程度であることがわかる. さらに(b)を拡大した Fig.4.3 c,d からは, MWCNT の原料に近い状態にあることが確認でき, 通常の粘性混練で作製した試料には数

10～100 μm の MWCNT の凝集塊が介在する海・島構造をとっていることがわかる。つまり、通常の粘性混練では EPDM/PP マトリックスに MWCNT を解繊分離することができないことがわかる。

Fig.4.4 には樹脂弾性混練法で作製した 10wt% Comp の凍結断面の SEM 像を示した。低倍像の Fig.4.4a には、Fig.4.3a に見られた MWCNT の凝集塊は確認できなかった。高倍の Fig.4.4b 中に白く光って見える点が MWCNT の端部である。しかも、分散不良に特徴的に見られる海・島構造が見られないことから、MWCNT はマトリックス中に解繊分離していると思われる。また、さらに高倍の Fig.4.4c から、MWCNT の根元の部分および MWCNT/マトリックス接触界面に亀裂は認められず、マトリックスに MWCNT の抜けたような穴も見られなかった。これらの結果は、MWCNT とマトリックスとの接着性が良好であることを示している。Fig.4.5 には、樹脂弾性混練法で作製した同添加量(10wt%)の複合体の超薄片の TEM 像を示した。TEM 像より MWCNT 間にはマトリックスポリマーが入り込み、MWCNT が 1 本 1 本に解繊分離していることが確認できる。

MWCNT の樹脂マトリックスへの解繊分離は、新たに開発した加工法”樹脂弾性混練法”によるものである。本章の複合材の調製では、最初の 200°C の密閉式混練機での MWCNT の混合時の EPDM/PP の粘性流動により、MWCNT 原料の凝集塊に EPDM/PP 分子が進入し、ファンデルワールス力により、MWCNT と EPDM/PP の濡れの向上が得られ、その後の熱ロールによる弾性混練により、強力なせん弾力が加わる。弾性混練時に混合物はロールの大きなせん弾力により著しく変形するが、せん弾力が除去されると、直ちに元の形に戻ろうとする復元力が発生する。この変形と回復の繰返しによって、MWCNT は凝集塊から 1 本 1 本引き抜かれて解繊分離したと考えられる。

4.3.2 複合材の諸特性

Fig.4.6, Fig.4.7 に Comp および Ref のひずみ 0～100%領域のそれぞれの応力-ひずみ曲線(S-S 曲線)を示す。MWCNT 無添加の EPDM/PP の S-S 曲線は、ひずみ 15%付近で降伏点を示し、その後はネッキング現象により応力の変化が見られないまま変形していき、ひずみ 15%付近で降伏点を示し、その後はネッキング現象により応力の変化が見られないま

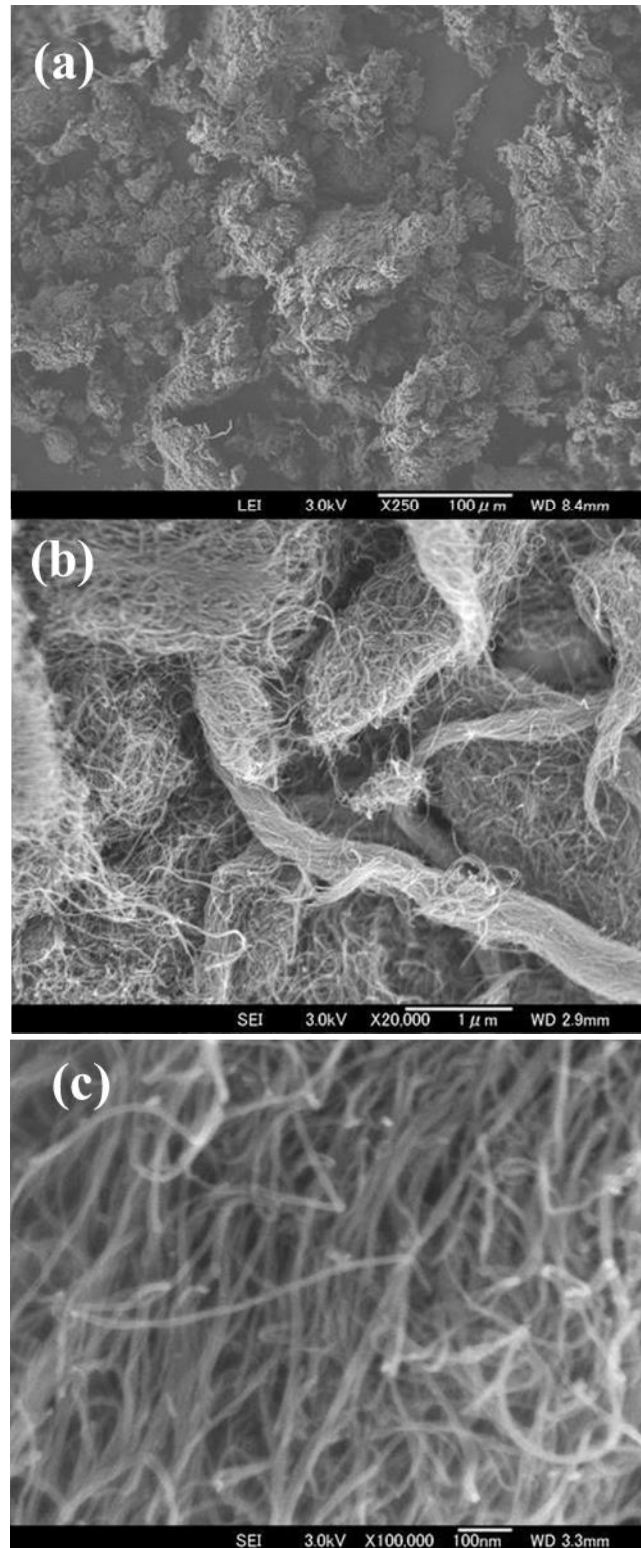


Fig.4.2 Scanning electron micrographs for MWCNTs. (a) $\times 250$, (b) $\times 20\text{k}$, (c) $\times 100\text{k}$

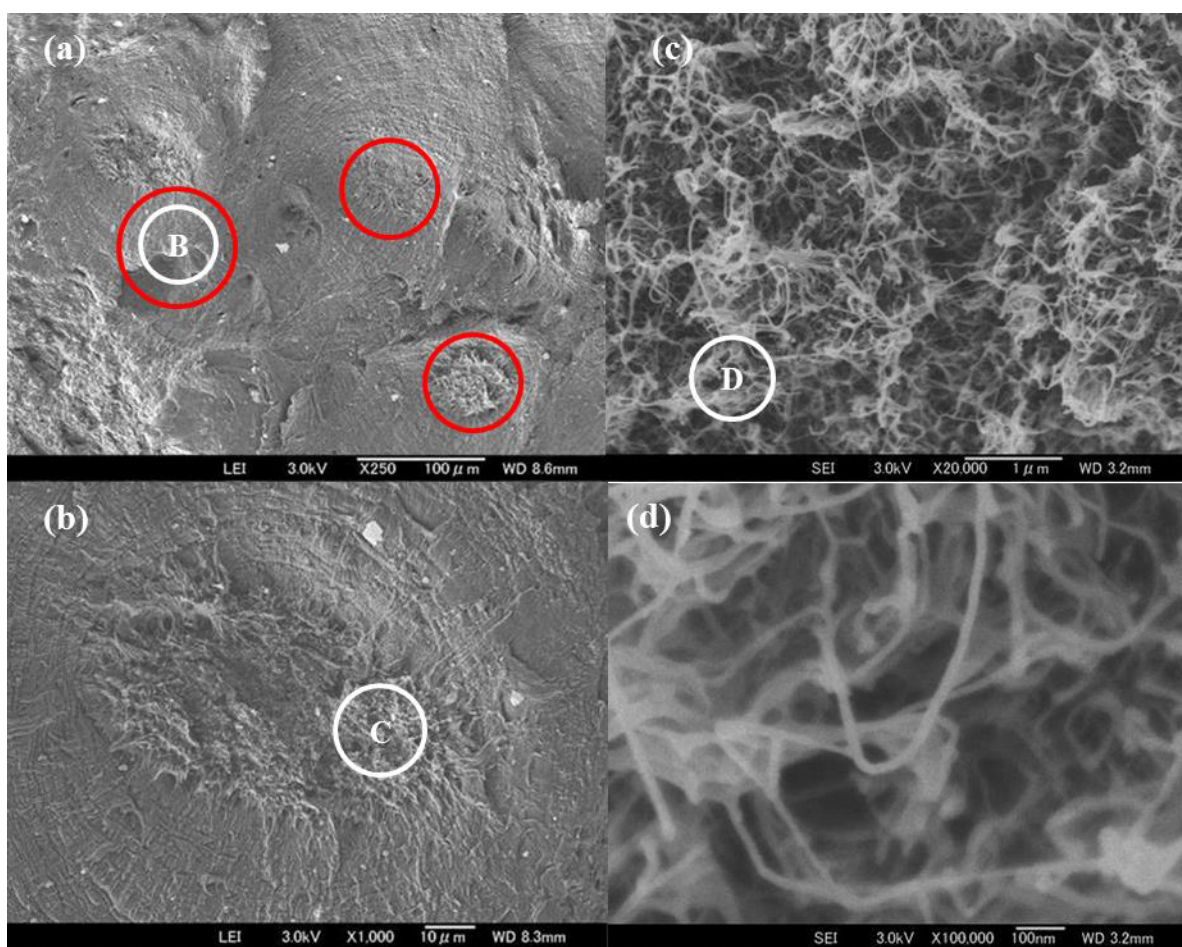


Fig.4.3 SEM images of cross section for 10wt% Ref :(a) Cross section, (b) magnification of part B, (c) magnification of part C, (d) magnification of part D.

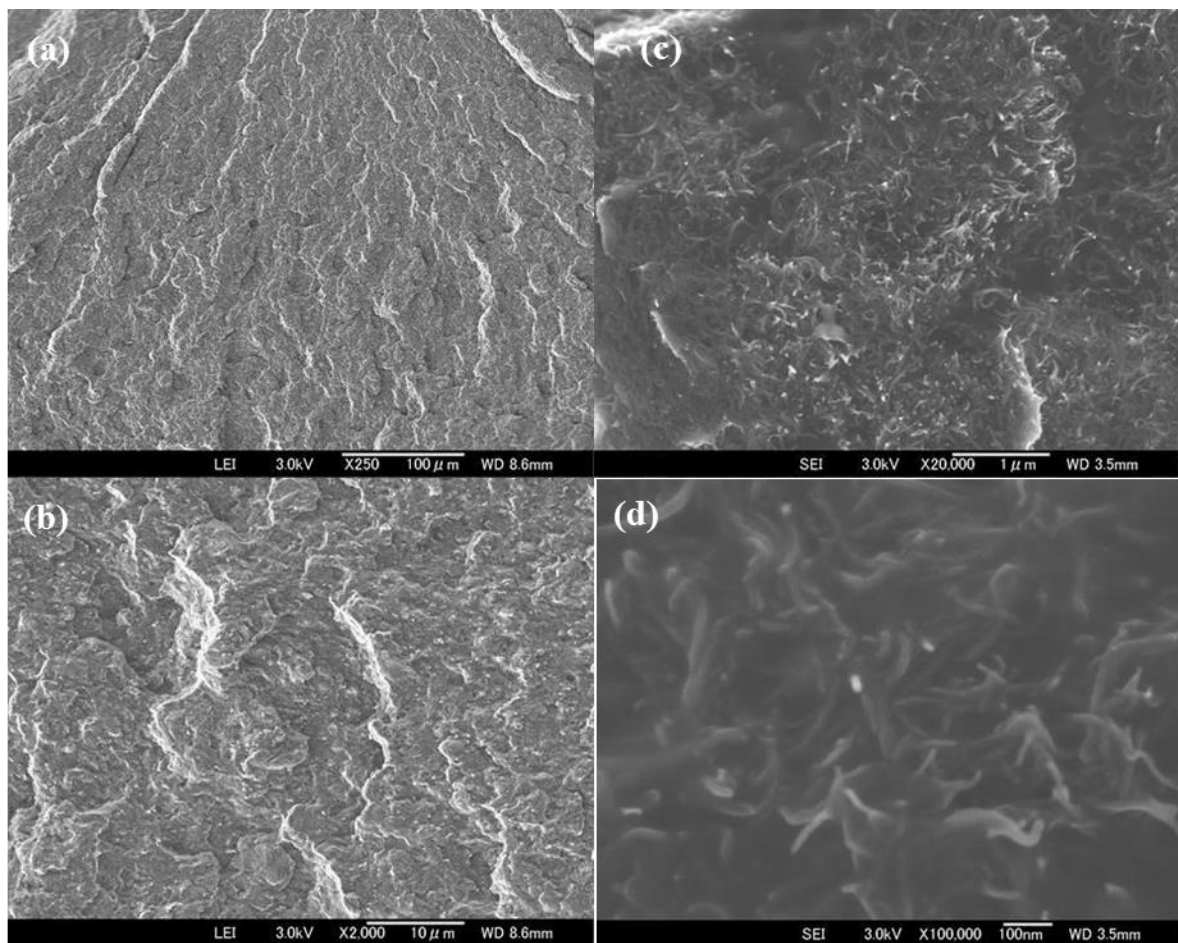


Fig.4.4 SEM images of cross section for 10wt%Comp:

(a) \times 250, (b) \times 2k, (c) \times 20k, (d) \times 100k.

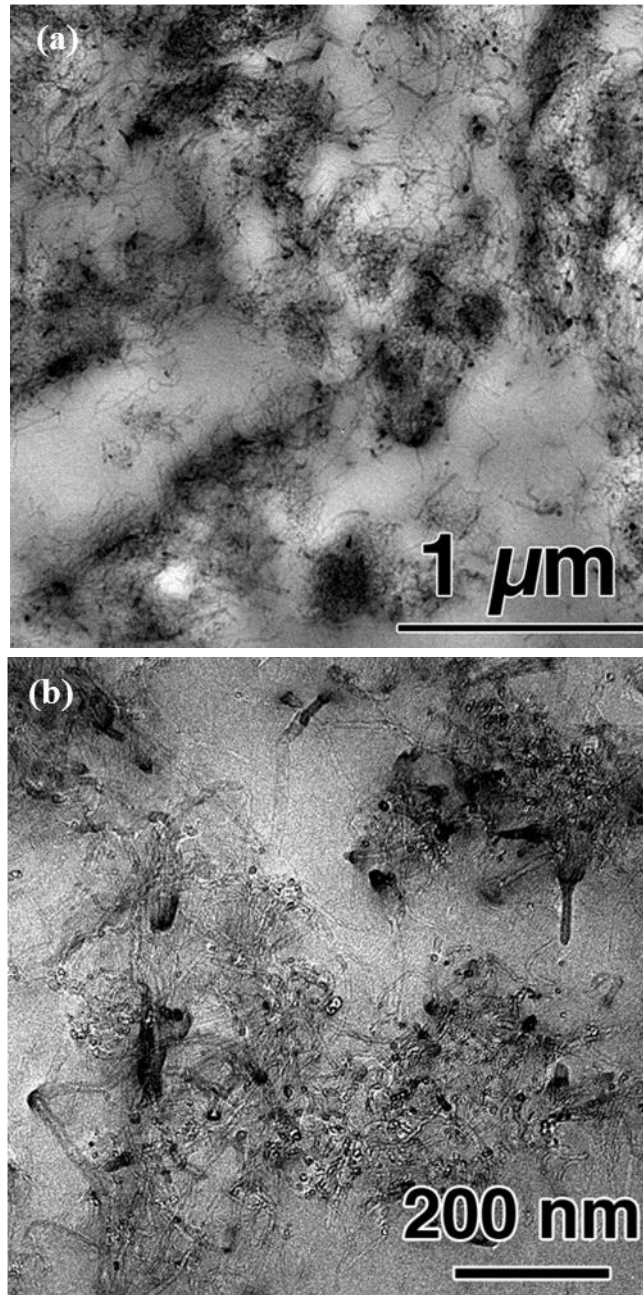


Fig.4.5 TEM images of cross section of 10wt% Comp; (a)×5k, (b) ×20k.

ま変形していき、ひずみ 400%で破断に至った。Fig.4.6 に示した Comp の S-S 曲線は降伏応力が MWCNT の充てん量の増加とともに増加している。これは、MWCNT が非常に高いアスペクト比を持ち、また、Fig.4.4, 4.5 からわかるように MWCNT が EPDM/PP 中に解繊分離し、MWCNT と EPDM/PP の接着性が良好であることに起因すると考えられる。引張強さ(TS)および破断伸び(EB)は、MWCNT の充てん量の増加とともに低下する傾向にあるが、MWCNT が解繊分離されているため、ひずみ数%での破断は見られなかった。一方、Fig.4.7 に示した Ref の応力-ひずみ曲線は全て降伏点に至る前のひずみ数%で破壊した。これは、Fig.4.3 の SEM 像からも明らかなように、粘性混練法で作製した複合体中には数 10~100 μm の大きさの MWCNT 凝集塊が介在しているため、これが破壊の起点となり、ひずみ数%で破壊が生じるものと考えられる。

Fig.4.8, Fig.4.9 に DMA より得られた Comp および Ref の貯蔵弾性率 E' の温度分散曲線を示す。Neat の EPDM/PP の E' は温度上昇とともに軟化により徐々に低下していき、さらに 120°C を超えると大きく低下し、162°C~165°C で安定な領域を示し、それ以上の温度では流動による伸び切りで測定不能となった。(a)に示す Comp の E' は EPDM/PP と同様の傾向を示すが、室温~高温領域の E' は、MWCNT の充てんによって大きく増加した。充てん量 5wt%の試料では Neat の EPDM/PP と同様に流動が生じるが、その流動温度は Neat の EPDM/PP のそれよりは高温側にシフトしており、MWCNT 充てんによって流動が若干抑制されている。さらに、充てん量 10wt%以上の試料では Neat の EPDM/PP が流動する 160°C以上から 300°Cの弾性率 E' の平坦領域が発現した。一方、(b)に示した Ref も MWCNT の充てんによって室温~高温領域の E' の増加が見られるが、Comp よりも増加量は小さかった。さらに充てん量 5wt%の試料は EPDM/PP とほぼ同じ温度で流動による伸び切りで測定不能となった。充てん量 10, 15, 20wt%の試料においては 160°C 以上で E' の平坦領域が発現が見られたが、 E' 値は Comp のそれよりも低くともに 220°C 付近で試料が破断して、測定不能となった。これは Fig.4.3 から明らかなように粘性混練で作製した試料中には MWCNT の凝集塊が多数介在し、海・島構造をとっている。5wt%の試料では MWCNT で補強されていない箇所が多く存在するため Neat の EPDM/PP 試

料と同じ温度で流動が生じ、充てん量 10, 15, 20wt% 試料では MWCNT の凝集塊が欠陥となり高温領域で破断が生じたと思われる。

Fig.4.10 に EPDM/PP, 5wt%, 10wt%, 15wt% および 20wt% Comp の線膨張係数の微分値 $D(LEC)$ -温度曲線を示した。EPDM/PP 単体試料および 5wt% Comp は 110°C 付近で流動によって $D(LEC)$ が急激に増大し、120°C で伸びきりにより、測定不能となった。一方、先の DMA において融点より高温で E' の平坦領域が見られた 10~20wt% の試料では 10wt%, 15wt% と MWCNT が増量するにつれて流動現象が抑えられ、さらに、20wt% になるとほとんど観察されなくなる。従って、MWCNT 10wt% 以上の高濃度において、EPDM/PP の流動の抑制が認められた。

4.3.3 樹脂セルレーション形成メカニズムおよび補強メカニズム解析

ポリマーが流動する 160°C 以上から 300°C の弾性率 E' の平坦領域の発現および流動の著しい抑制等の特異な性質を示してきた。流動の抑制および消失はエラストマーマトリックス中に MWCNT とその界面相によって連続立体構造が形成された複合体に見られる現象であり^(47,48,51,52)、EPDM/PP マトリックス中にも同様の連続立体構造(セル構造)が形成されていることを示唆するものである。そこで、セル構造の解析を TEM による構造観察と、補強機構メカニズムの解析を粘弾性モデリング解析にて実施した。

Fig.4.11 に 5, 10, 15, 20wt% Comp の低倍および高倍のそれぞれの TEM 像を示す。まず、それぞれの試料において MWCNT がマトリックスの EPDM/PP に解繊分離していることが見て分かる。充てん量 5wt% の TEM 像からは、MWCNT が密な部分と疎の部分が観察された。この MWCNT が疎の部分は充てん量が 10, 15wt% になるにつれて減っていき、充てん量が 20wt% になると、見られなくなる。

次に詳細なセル形成メカニズム解析のために EPDM/PP の相構造解析も含めて酸染色を行った超薄片の TEM 観察を実施した。Fig.4.12 に RuO_4 で染色した MWCNT 充てん量 0, 5, 10, 20wt% の試料の TEM 像を示す。Neat の EPDM/PP の TEM 像には $\sim 2\mu m$ 程度の大きさの黒い模様が見える。この黒い模様は PP に配合した EPDM 成分(エラストマー成分)である。EPDM/PP は、PP 相中に $\sim 2\mu m$ 程度の大きさの EPDM 相が海島状に相分

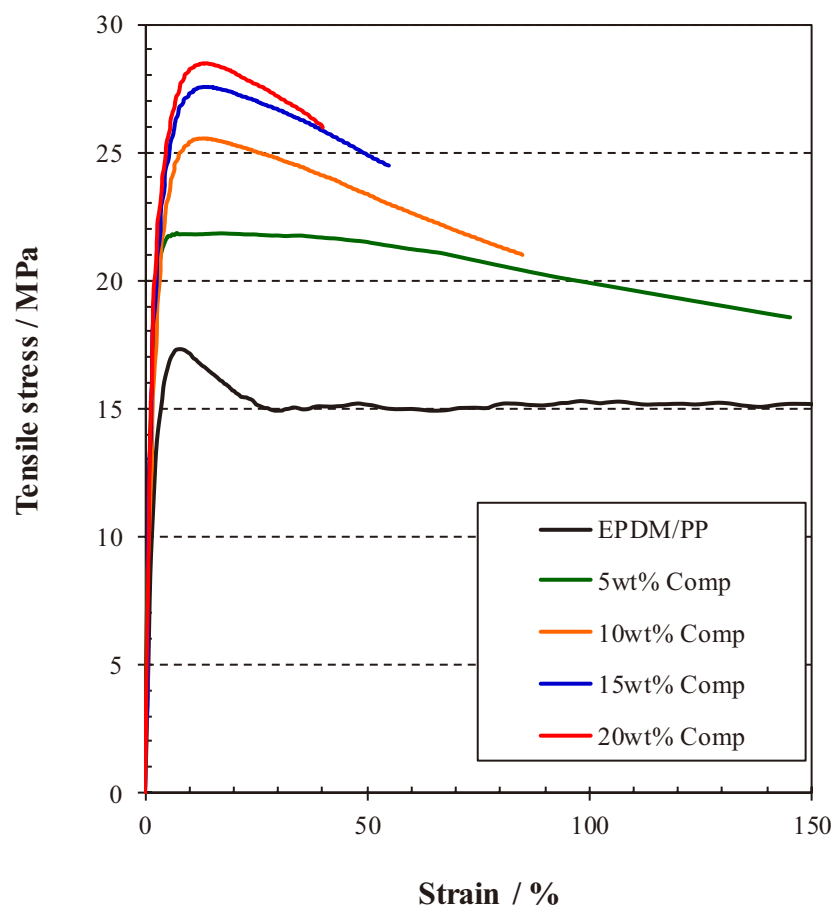


Fig.4.6 Stress-Strain curves (magnification of strain 0-150%) of Comp series.

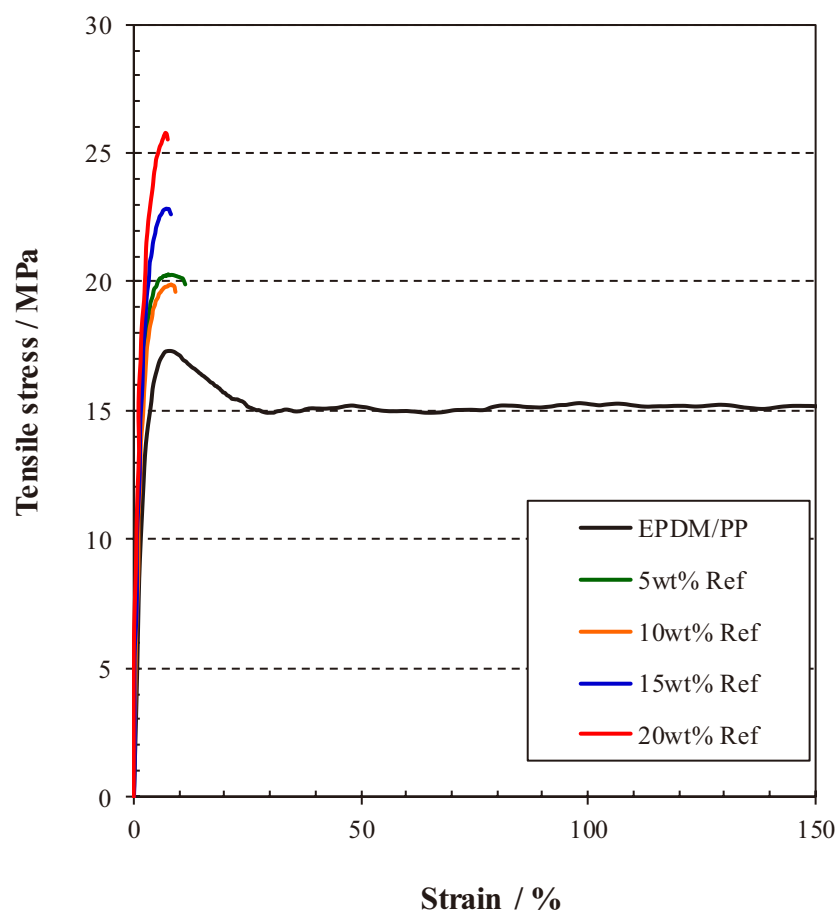


Fig.4.7 Stress-Strain curves (magnification of strain 0-150%) of Ref series.

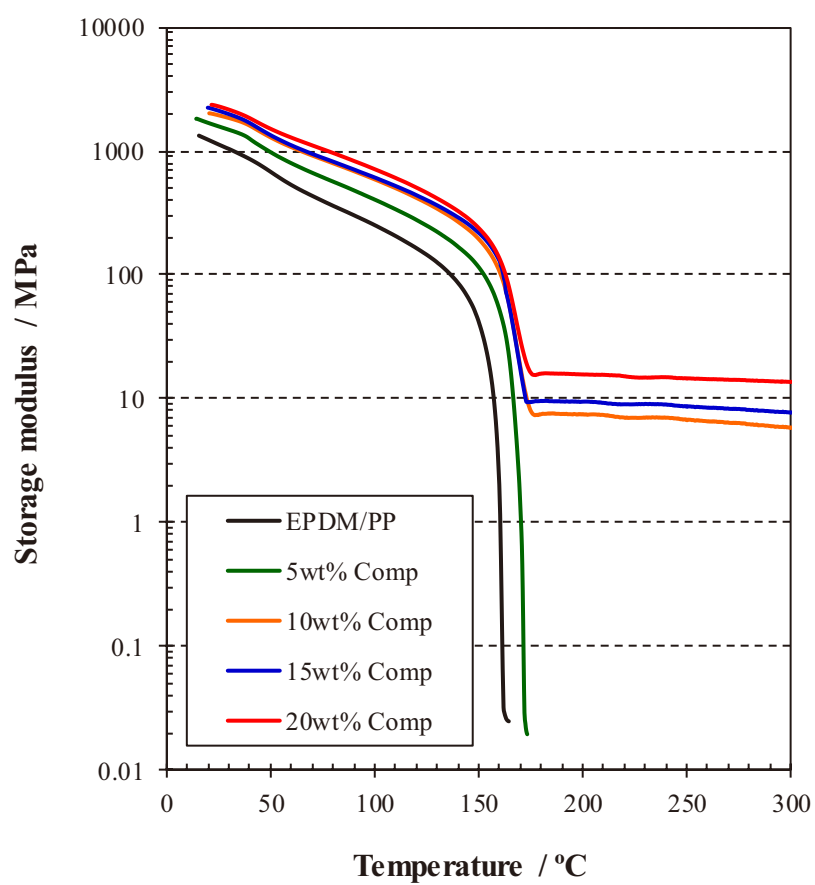


Fig.4.8 Temperature dependence of storage moduli for Comp series.

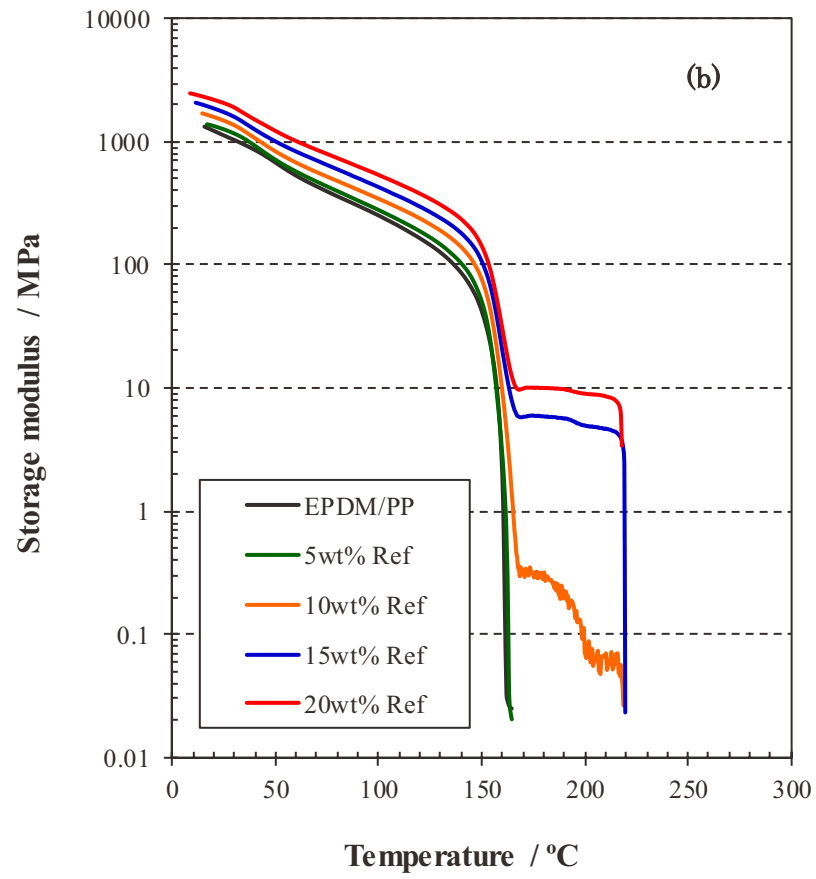


Fig.4.9 Temperature dependence of storage moduli for Ref series.

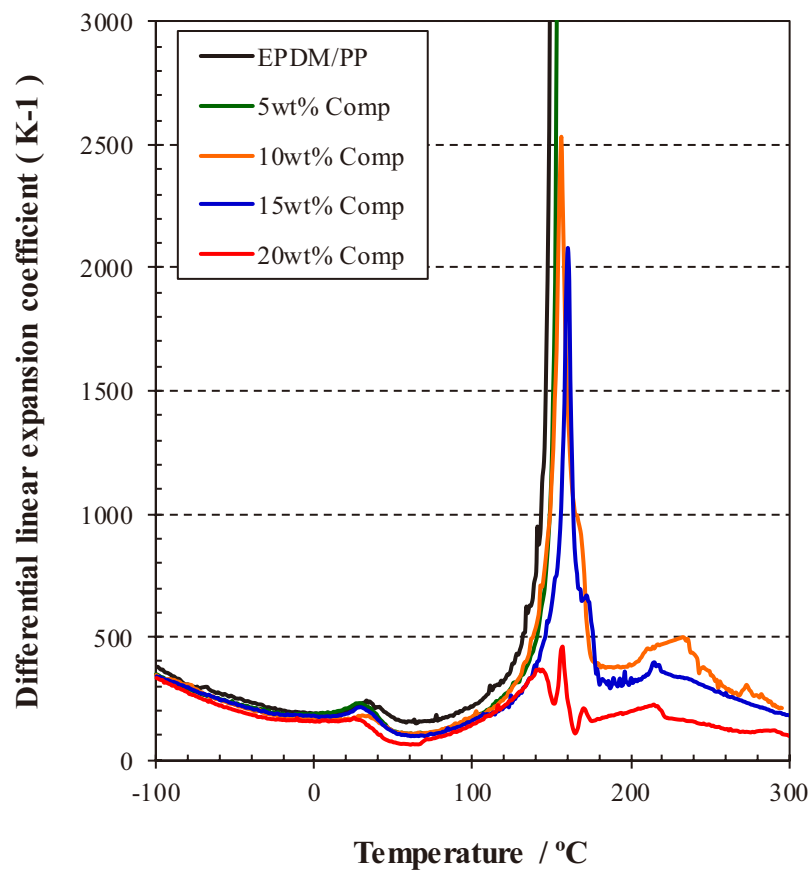


Fig.4.10 Variations of the differential linear expansion coefficient for Comp series by TMA.

分離した構造をとっていると考えられる。充てん量 5wt% の TEM 像からは、MWCNT が染色されていない PP 相より RuO₄ で染色された EPDM 相に多く充てんされていることが確認できる。充てん量 10wt% の TEM 像からは、RuO₄ で染色された EPDM 相からセル構造が形成され始めていることがわかる。充てん量が 20wt% となると系全体にセル構造が形成され、立体構造が連続している。以上の TEM 解析より推定されるセル構造形成メカニズムのモデルを Fig.4.13 に示す。PP と EPDM は海島状に相分離している。MWCNT の含有量が 5wt% になると、EPDM 相に解繊された MWCNT(セル集合体)が多く存在し、EPDM 相の一部は MWCNT を介して連続し始める。MWCNT の含有量が 10wt% になると、PP 相にも MWCNT が存在し、ゴム相は CNT を介して連続するためポリマーが流動する 160℃ 以上で弾性率の平坦領域の発現および流動抑制が見られるようになる。最終的に、MWCNT の含有量が 20wt% を超えると、ほぼ全てのゴム相が CNT を介して連続するため、流動の消失が起きるようになると考えられる。

樹脂セルレーション複合材は従来の樹脂複合材には見られない特異な性質を示している。これはセルレーション複合材が従来の補強モデルとは明らかに異なるものであることを示している。そこで物理的なモデリング解析を実施し構造と物性との相関関係を明らかにすることを試みた。測定は Neat EPDM/PP, 10wt% Ref, 10wt% Comp で実施した。

本研究で使用した MSC. Marc[®] のような汎用有限要素法ソフトを用いて粘弾性解析を行う場合、一般に用いられる弾性率の代わりに、弾性率を時間 t の関数として緩和弾性率 $G(t)$ で与える必要がある。温度を一定とした場合、応力 σ とひずみ ε の関係を表す粘弾性構成式は、 $G(t)$ を用いて(1)式で表現できる⁽⁶⁷⁾。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-\tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

有限要素解析の粘弾性モデリングにはバネとダッシュポットを直列接合した Maxwell モデルをさらに k 個並列接合した一般化 Maxwell モデルが用いられている⁽⁶⁸⁾。一般化 Maxwell モデルの応力-ひずみの関係方程式は、(2)式で表現できる⁽⁶⁷⁾。

$$\frac{d\varepsilon_k}{dt} = \frac{1}{G_k} \frac{d\sigma_k}{dt} + \frac{\sigma_k}{\eta_k} \sigma = \sum \sigma_k \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

ここで G_k , η_k は、一般化 Maxwell モデルの k 番目要素のせん断緩和弾性率と粘度、 $\tau_k (= \eta_k / G_k)$ は緩和時間である。この方程式を解くと(3)式が得られる。

$$\sigma_k = \varepsilon_0 G_k \exp(-t/\tau_k) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (3)$$

一般化 Maxwell モデルの緩和弾性率 $G(t)$ は、(3)式を(2)式に代入して、(4)式に示す Prony 級数で表現できる。

$$G(t) = G_0 + \sum_k G_k \exp(-t/\tau_k) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (4)$$

したがって、静的応力緩和試験によって緩和弾性率のマスターカーブ $G(t)$ が得られると、カーブフィット法を適用することで、緩和関数 $G(t)$ を表現する粘弾性定数 G_k , τ_k を算出することができる。

Table 4.1 にはモデルフィッティング解析結果より求めた弾性率、緩和時間、粘性係数のそれぞれの値を示す。Ref は EPDM/PP よりも弾性率が低く、緩和時間が短い。この結果は Ref の EPDM/PP が MWCNT の補強効果を得られていないことを示している。一方、Comp の弾性率は EPDM/PP よりも高く、緩和時間が長い。この結果は MWCNT を解繊・分散させたことによる補強効果であり、セルレーション構造が PP マトリックスに高い弾性を付与していることを示している。

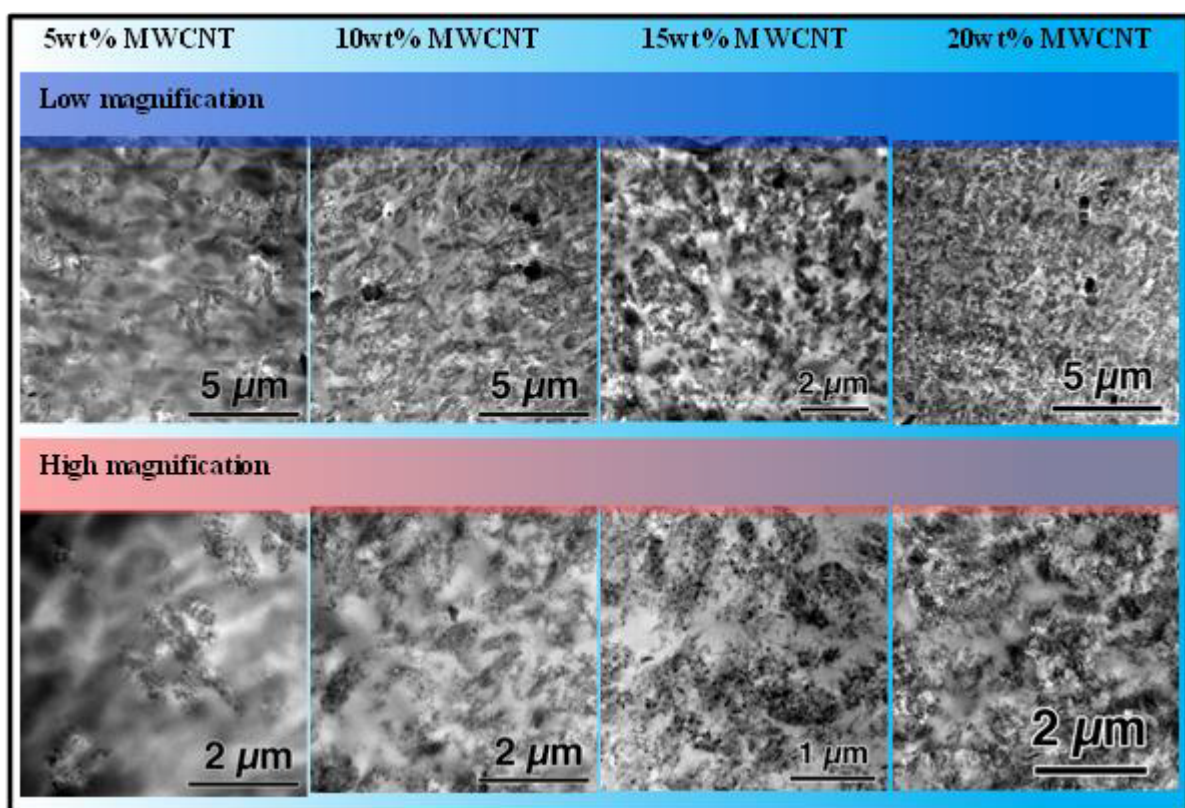


Fig.4.11 TEM images of cross section of 5, 10, 15, 20wt% Comp (no stain).

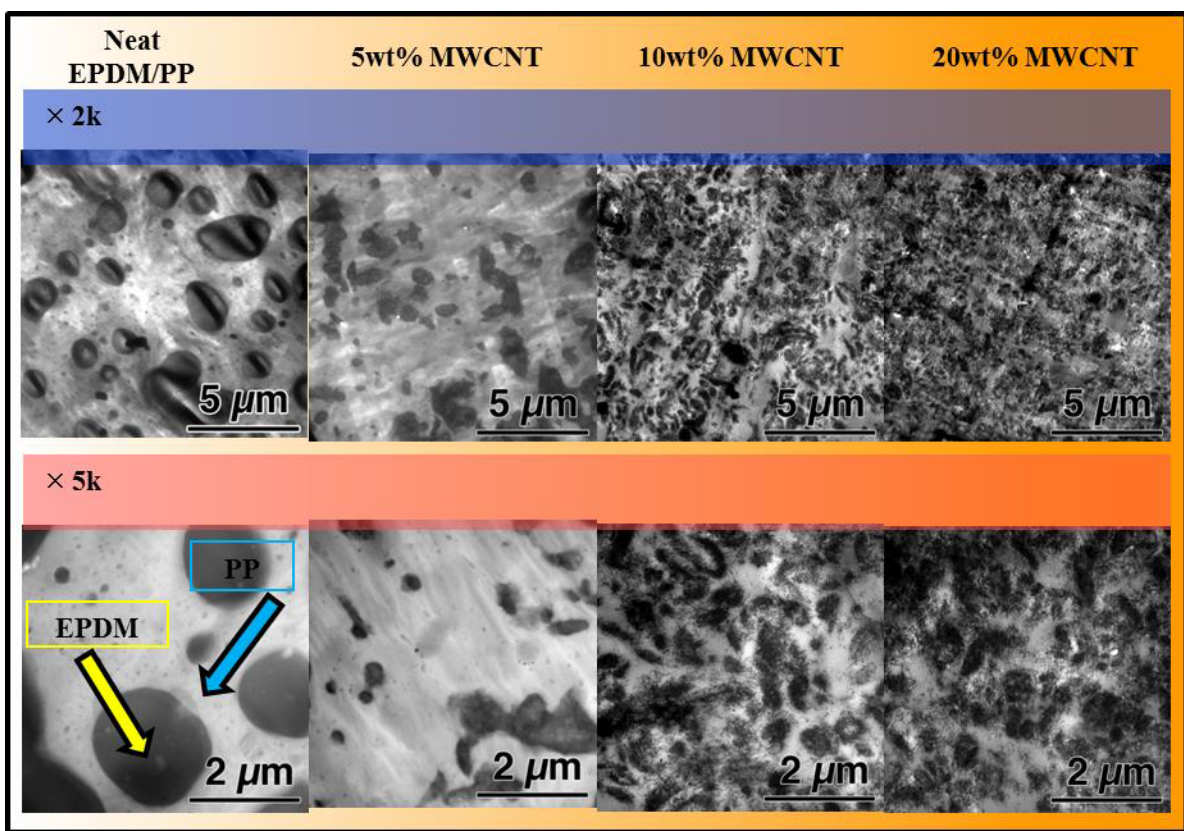


Fig.4.12 TEM images of cross section of 0, 5, 10, 20wt% Comp (RuO₄ stain).

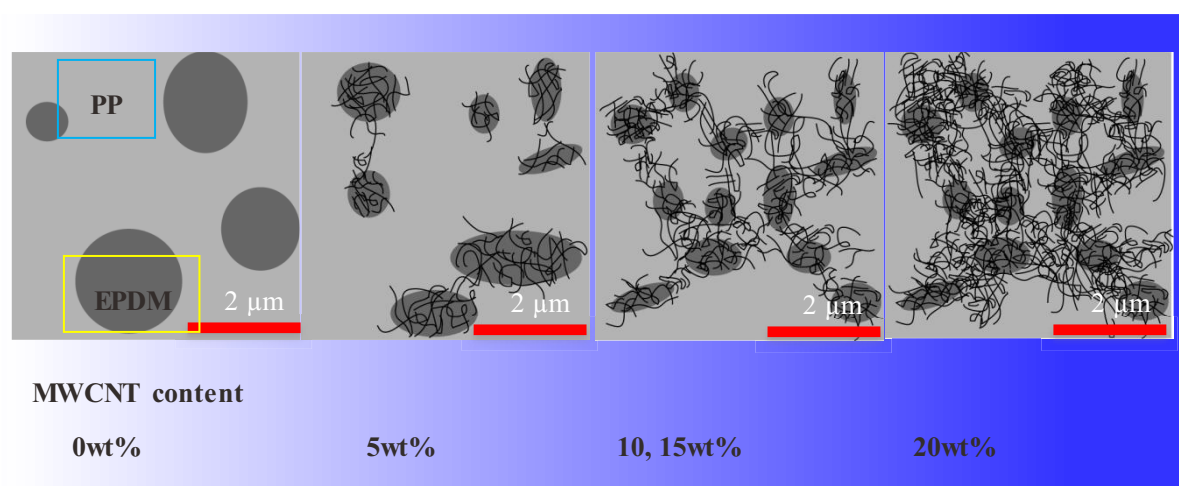


Fig.4.13 Proposed cellulation model in MWCNTs/EPDM/PP composites.

Table 4.1 Elastic moduli, relaxation times, and viscosity coefficients of EPDM/PP, 10 wt% Ref, and 10 wt% Comp obtained by model fitting.

		Unit	Neat	Comp	Ref
Mixing			Viscosity milling	Elasto-milling	Viscosity milling
Content		wt%	0	10	10
Strain amount		%	1.0	1.0	1.0
Elastic modulus	E_e	N/mm^2	96	141	45
	E_1	N/mm^2	7	8	3
	E_2	N/mm^2	5	132	5
	E_3	N/mm^2	26	20	22
Relaxation time	τ_1	sec	475	1,500	375
	τ_2	sec	650	220	1,200
	τ_3	sec	3,550	5,500	3,550
Viscosity coefficient	η_1	N / mm^2_{sec}	3,189	11,849	1,089
	η_2	N / mm^2_{sec}	3,108	28,935	5,461
	η_3	N / mm^2_{sec}	91,404	108,616	79,052

4.4 結論

樹脂弾性混練法から作製した MWCNT/EPDM/PP 複合材の諸物性の測定および構造解析から以下のことが分かった.

新たに開発した樹脂弾性混練法により樹脂マトリックスへの MWCNT の解繊分離が可能なことを示した.

高濃度に MWCNT が解繊分離した EPDM/PP 複合体は降伏強度(Y_s)、引張強さ(T_s)および貯蔵弾性率(E')の増大、高温領域での弾性率の平坦領域の発現および流動の消失等の特異な性質を示すことを認めた.

これら特異な性質は、マトリックス中に形成されたセルレーション構造に起因すると考えられる. その形成メカニズムは Fig.4.12 にモデル化して示した. また、粘弾性解析からセルレーション構造がマトリックスに高い弾性を付与していることを示した.

CNT セルレーションによる熱可塑性樹脂の高機能化は、金属代替化などの材料の軽量化可能となり、低炭素化社会の実現にも貢献できるものと期待できる.

第 5 章

カーボンナノチューブによる
高性能多機能逆浸透膜の開発

第 5 章 カーボンナノチューブによる高性能多機能逆浸透膜の開発

5.1 緒言

5.1.1 はじめに

地球の表面の 3 分の 2 は水で覆われており、「水の惑星」とも呼ばれる。Fig.5.1 に示すように地球上には約 13.51 億 km^3 の水があると言われている。しかしながら、その大部分は海水で、淡水はわずか 2.5%程度である。さらに、この淡水の大部分は南極や北極地域などの氷や氷河として存在しているため、地下水や河川、湖沼などの水として存在する淡水の量は地球全体の水の約 0.8%にしか過ぎない。さらにこの大部分は地下水であるため、人が使用するのは困難である。人が利用しやすい淡水源(浅地下水、河川および湖沼など)は約 0.01%(0.001 億 km^3)に過ぎない。

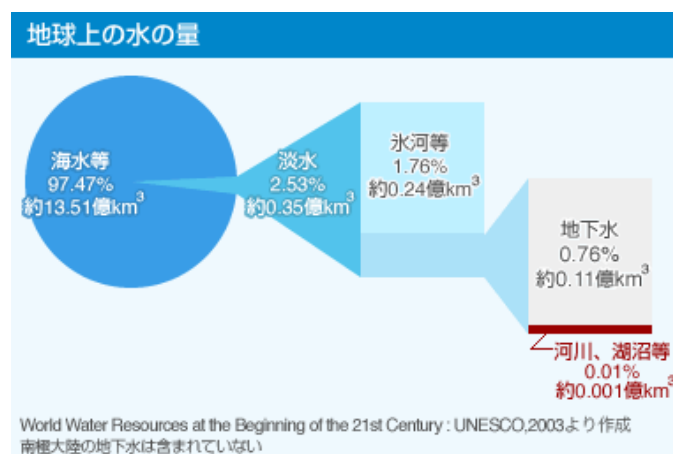


Fig.5.1 地球の水資源のバランスシート[出典:国土交通省 HP]

経済協力開発機構の報告によると、2013 年現在、世界で 11 億人余りが安全な飲料水を摂取できず、26 億人が環境衛生(排水処理など)用水を適切に確保できていない状況にある。Fig5.2 には世界の人口と世界の取水量の推移を示した。今後、さらなる人口増加により、2025 年に世界は 80 億人を超え、世界の取水量は 2025 年には 1995 年と比べて約 40%増加すると見込まれている。

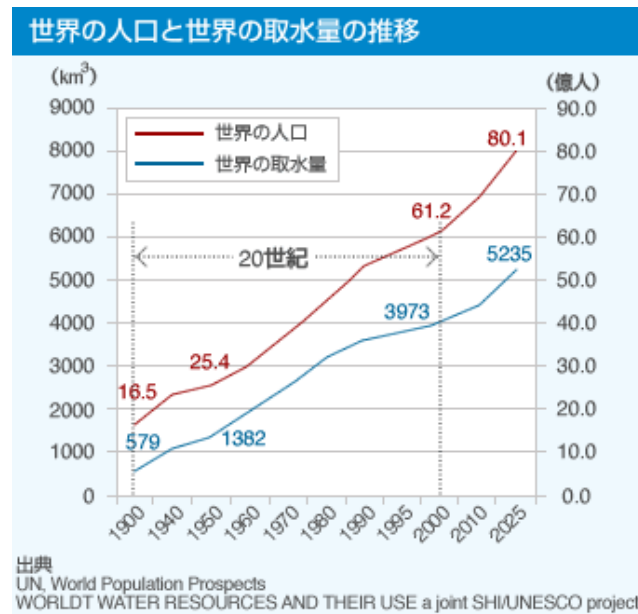


Fig.5.2 世界の人口と世界の取水量の推移[出典:国土交通省 HP]

現在，世界で取水された水はおよそ農業用 70%，工業用 20%，生活用水 10%の割合で使用されている．Fig.5.3 に地域別の水使用量を示す．アジアが最も多く，続いて北米が約 20%，欧州が約 10%となっていて，先進国の人口が比較的多い地域で，使用量が多くなっている．

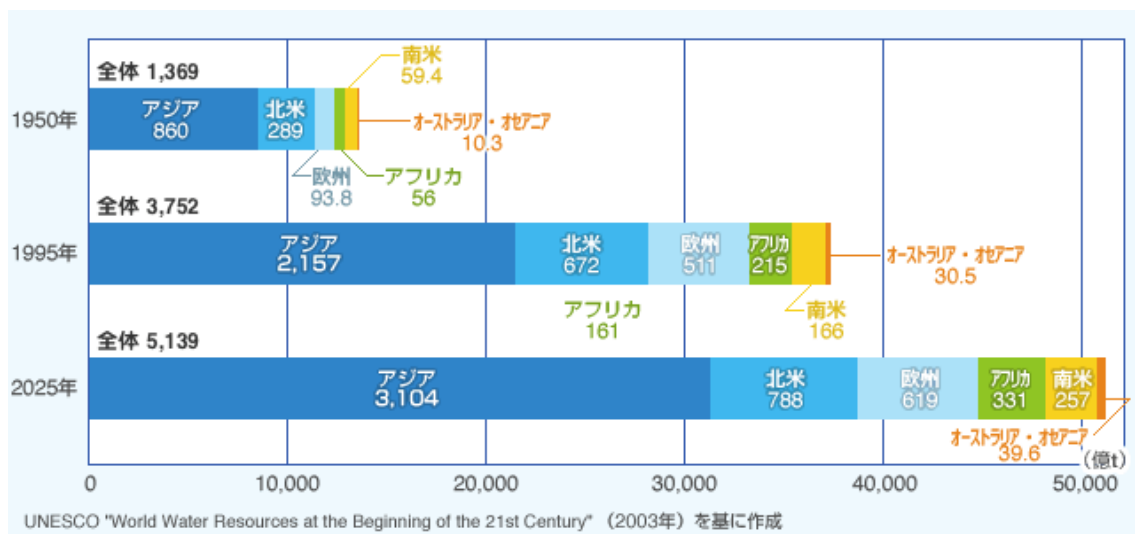


Fig.5.3 世界地域別の水使用量 [出典:国土交通省 HP]

水ストレスの程度(水需給が逼迫している状態の程度)を表す指標として、ファルケンマーク指数が用いられる。この指標は水の利用可能性と人口の関係、つまりある国・地域において1人当たり1年間に利用可能な水の量によって水の欠乏の程度を表現するものである⁽⁶⁹⁾。この指標では、農業、工業、エネルギー及び環境に要する水資源量は年間一人当たり1,700 m³が最低基準とされており、これを下回る場合は「水ストレス下にある」状態、1,000 m³を下回る場合は「水不足」の状態、500 m³を下回る場合は「絶対的な水不足」とみなす。現在、43カ国の約7億人の人々が、この水ストレスを感じる限界点以下の生活をしていると言われている(Fig.5.4)。このように、水の確保は国際的な問題となっており、近年では、21世紀は水の世紀と呼ばれる程となっている⁽⁷⁰⁾。水の確保のために、地球の水の97.4%を占める海水の淡水化が行われてきた。従来、海水淡水化は多重効用蒸発法(MSF 法)やフラッシュ蒸発法(MED 法)などの蒸発法が主流であった。しかし、近年は脱塩効率が良い逆浸透膜法(RO 法)が主流で、世界中で多くの大型 RO プラントが建設されている^(71,72)。

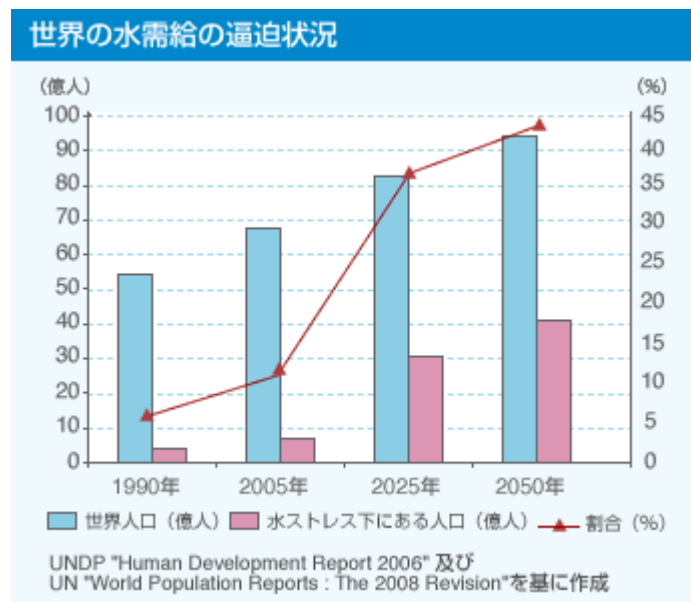


Fig.5.4 世界の水需給の逼迫状況 [出典:国土交通省 HP]

5.1.2 逆浸透膜(RO 膜)の現状と問題点、開発の目的

RO 膜の研究は 1950 年から本格的に始まり、様々なポリマーが、淡水化用 RO 膜用の素材として検討されていた⁽⁷³⁾。ポリアミド(PA)ベースの膜が、膜の操作圧が低い、塩類の阻止率が高い、膜からの不純物の溶け出しが少ないなどの特長を持つことが示されたため、RO 膜素材の主流となり、70 年代中頃に実用化された⁽⁷⁴⁾。しかしながら、PA 膜には不純物の付着に弱い、次亜塩素酸による酸化劣化が早いという欠点がある。このために前段階で必ず残留塩素を除去する必要がある、この結果として膜の 1 次側で微生物が繁殖しやすくなり、何らかの洗浄殺菌操作が必要になる⁽⁷⁵⁾。そのため、最近では、膜特性の改善ならびに性能の更なる向上のために、RO 膜の活性層に MWCNT、グラフェン、酸化グラフェン、ゼオライトなどのナノフィラーを複合したナノコンポジット膜の開発が活発されている⁽⁷⁶⁾。MWCNT・PA 膜の開発も活発に行われており、MWCNT の複合により、耐塩素性の向上、膜性能の向上が報告されている⁽⁷⁷⁻⁸²⁾。しかしながら、MWCNT の複合による、飛躍的な向上は報告されてはいない。これは、これまでの MWCNT 系の複合材と同様にマトリックス中に MWCNT を解繊分離できなかったために、MWCNT をわずかしき充てんできなかったためと推察される。

そこで本章では、CNT 解繊技術を従来の薄膜技術に融合したナノ複合膜形成技術を用い、高濃度の MWCNT が PA 中に解繊分離した高性能多機能 RO 膜の開発を行う。

5.2 実験方法

5.2.1 材料

メタフェニレンジアミン(MPD)(純度 >98%)および 1,3,5-ベンゼントリカルボン酸トリクロリド(TMC)(純度 >98%)は、東京化成工業株式会社の市販品を使用した。n-ヘキサン(純度 >96%)、塩化ナトリウム(純度 >99.5%)、次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度 >5.0%)および 2-プロパノール(純度 >99.5%)は、関東化学株式会社の市販品を使用した。MWCNT はナノシール社製 NC-7000 を使用した。支持膜には AlfaLaval DSS 製ポリサルホン(PS)支持膜 GR40PP(分画分子量=100,000)を使用した。

5.2.2 ナノコンポジット膜の調製

PS 支持膜は使用前に 2-プロパノールに 3h 浸漬した後、蒸留水に 3h 浸漬させておいた。この PS 支持膜を MWCNT/MPD/H₂O 重量比=0.4/2.0/97.6 で調製した水溶液に 3h 浸漬させる。3h 浸漬後、MWCNT/MPD 水溶液から PS 支持膜を引上げ、PS 支持膜を垂直の状態に保ったまま、表面の余分な水滴を除去した。その後、水平状態にした PS 支持膜表面に 0.1% TMC/n-ヘキサン溶液を均一に注ぐ。水平の状態ですら約 1 分程度その状態にし、反応を進行させる。次に PS 支持膜を垂直にし、余分な TMC/n-ヘキサン溶液を除去し、室温で 1h 乾燥させた。乾燥後、調製した膜は蒸留水で洗浄し、測定まで蒸留水中で保管した。比較として、プレーンの PA 膜も同様の工程で調製した。

5.2.3 測定

MWCNT-PA ナノコンポジット膜の MWCNT の充てん量は、SII EXSTAR 6000 熱分析装置 TG / DTA 6200 を用いて、昇温速度 10°C/min、空気雰囲気下、標準試料 Al₂O₃ で測定し、得られた TG 曲線から求めた。ラマン分光分析はレニショウ製マイクロ・ラマンを用いて、励起線 532nm を使用して行った。また、マッピングは、30×30μm² 格子間隔、256×256 放射スペクトルで行った。膜のモルフォロジーは、日立製電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM)SU8000 を用いて、加速電圧 3kV で膜の表面および凍結切断した断面の観察を行った。高解像透過型電子顕微鏡観察(HR-TEM)は、日本電子株式会社製 Cs コレクター JEM-2100F 顕微鏡を用いて、加速電圧 80kV で観察を行った。

脱塩性能評価は、トスク株式会社製クロスフローテストセル装置 SEPA CFII, ステンレス製(φ 2.5cm, 有効面積 2.2cm²) 測定セルを用い、操作圧力は最大で 5MPa まで上昇させた。NaCl 濃度は 0.2, 0.5, 3.5%, 水温は 23°C で、作製した膜の性能を評価した。

耐塩素試験は、200ml の密閉容器に pH を調整した濃度 200ppm 次亜塩素酸ナトリウム水溶液を 180ml と面積 9.0cm² の膜とを入れ遮光して、22-23°C に保った。24h 浸漬後、膜を取り出し水洗し、膜性能の評価を行った。

X 線光電子分光(XPS)分析は、UK Kratos,製 Axis-Ultra Al-Kα線を用いて行った。XPS 分析チャンバーは 10⁻⁹ トールに調整し、X 線ビームは、700 ミクロン×300 ミクロンの領

域に集中し、分析器は調査およびナロースキャンデータ収集のため透過エネルギー160eV および 20 eV にそれぞれ設定した。半定量的化学分析は、C1S, O1s, N1S, Fe2P および Cl2p をスキャンし、ピークを積分した。試料はカーボンテープで固定し、電荷は低エネルギー電子銃で中和した。サンプルは285.1 eV ので C1S の SP3 のピークを基準としました。試料は 285.1 eV, C1S の SP3 のピークをリファレンスとした。

ファウリング試験(膜の耐汚染性評価)は、トスク株式会社製クロスフローテストセル装置 SEPA CFII, ステンレス製(ϕ 2.5cm, 有効面積 2.2cm²) 測定セルを用い、操作圧力 1.0MPa で膜を 200ppm ウシ血清アルブミン(BSA)溶液にさらして、時間とともに透過係数を観察した。

5.3 結果および考察

5.3.1 ナノコンポジット膜の構造解析

Fig.5.5a に作製した MWCNT-PA ナノコンポジット膜および PA 膜の外観写真を示す。MWCNT-PA ナノコンポジット膜に見られるナノカーボン充てんによる濃い黒色は、ナノカーボンが高充てんされていることを示唆する。Fig.5.5b に示した PA 膜表面の SEM 像からは、界面重合法で作製される PA 特有のひだ状構造が確認できる⁽⁸³⁾。一方、Fig.5.5c に示した MWCNT-PA ナノコンポジット膜表面の SEM 像は、PA 膜に見られた、ひだ状構造が見られなくなり、MWCNT の複合により膜の形態が、大きく変化していることがわかる。また、表面には MWCNT が確認できない。これは、MWCNT が完全にマトリックスの PA 中に介在していることを示唆している。Fig.5.5d に内部観察のため意図的にクラックを入れた MWCNT-PA ナノコンポジット膜表面の SEM 像を示す。クラック部分から、PA マトリックス内部に MWCNT が複合されていることが確認できる。次に、MWCNT-PA ナノコンポジット膜中の MWCNT の分布を評価するために行った、MWCNT の D および G バンドのラマン・マッピング評価の結果を Fig.5.5e,f に示す。ラマン・マッピングでは、測定したすべての領域で、D および G ピークのみが確認された。これは、PA マトリックス中に MWCNT が高濃度に解繊分離していることを示唆するものである。

Fig.5.6 に MWCNT-PA 膜の TG 曲線を示す。TG 曲線は、300°C 付近より徐々に重量減

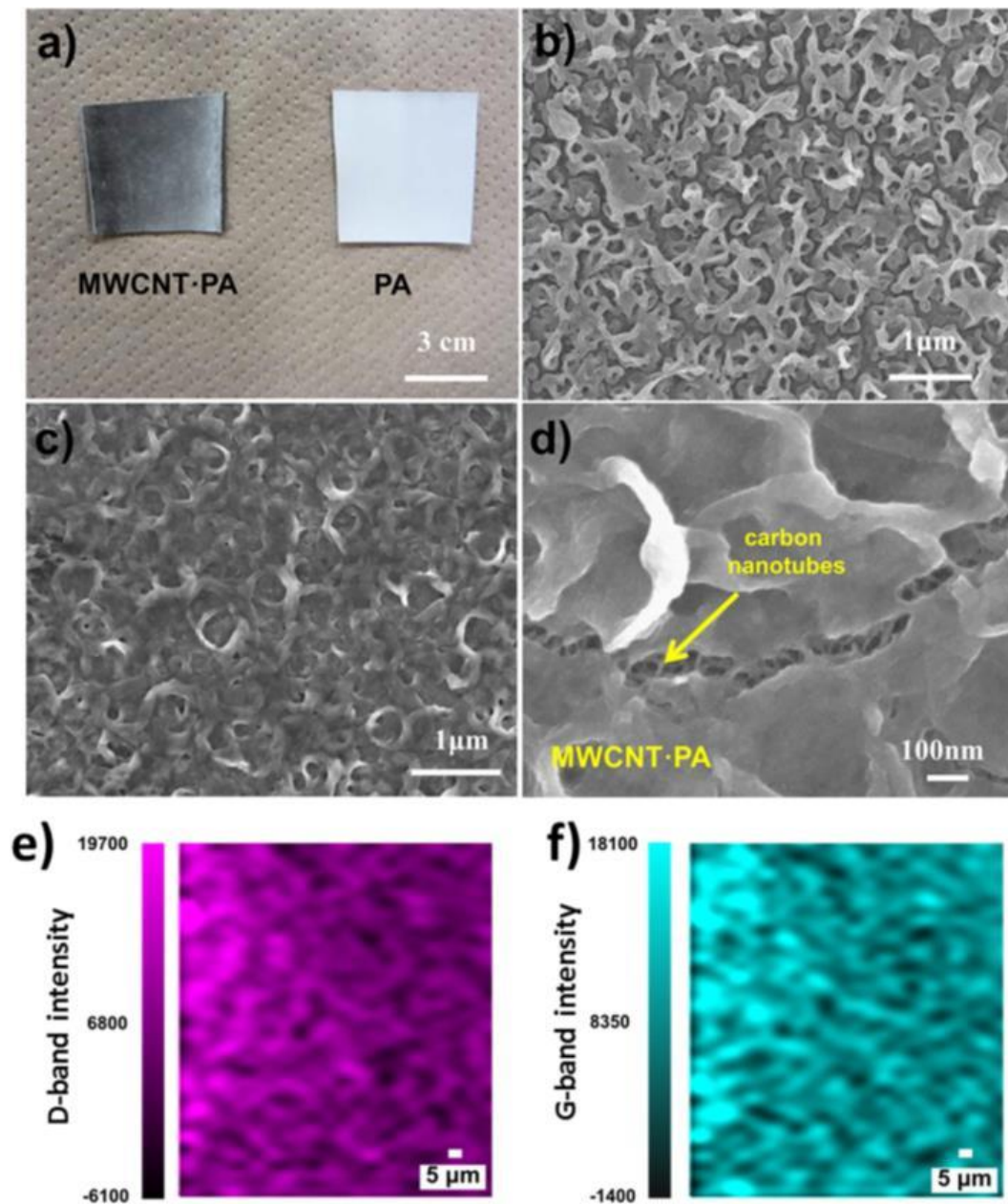


Fig.5.5 a) Photographs of a plain PA and a MWCNT-PA nanocomposite RO membranes. SEM images of the surface of the b) plain PA membrane and the c) MWCNT-PA nanocomposite membrane. d) Detail showing the reinforcing nanotubes through a fracture. Raman mapping of the nanocomposite MWCNT-PA membrane showing the intensity of the e) D-band and f) G-band characteristic of carbon nanotubes.

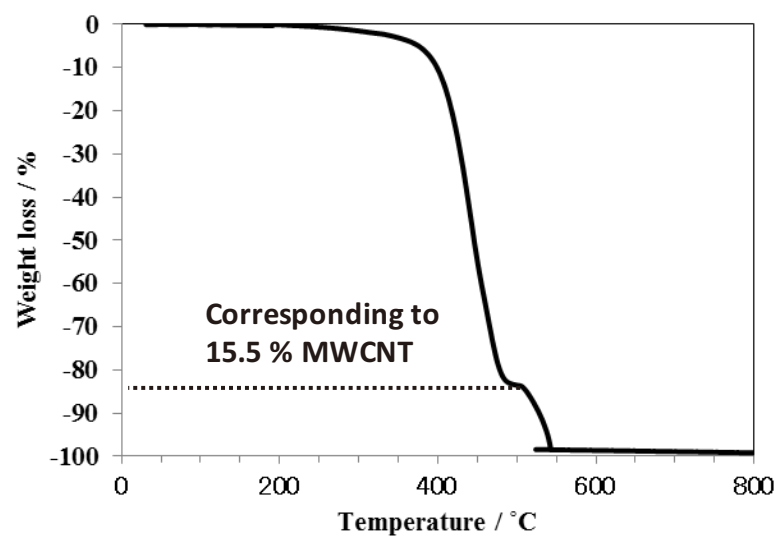


Fig.5.6 Thermogravimetric analysis of the present MWCNT-PA nanocomposite membrane.

少が始まり、400°C を超えると急激に重量が減少する。さらに 530°C 付近でもう一度、急激に重量が減少し、重量損失はほぼ 100% となった。400°C 付近の急激な重量減少は PA の分解に、530°C 付近の急激な重量減少は MWCNT の分解にそれぞれ起因するものである。この結果は、作製した MWCNT-PA 膜に 15.5wt% の MWCNT が充てんされていることを示す。そして、これはこれまでに報告された MWCNT-PA 膜の MWCNT 充てん量より少なくとも 150 倍は多い^(77,78,82)。

次に HR-TEM を使用して MWCNT-PA ナノコンポジット膜の微細構造を解析した。Fig.5.7a は、MWCNT の形態を示す。グラフェンシートが規則的に積層した特徴的な構造が見て取れる。Fig.5.7b はナノコンポジット膜のエッジ部分の TEM 像を示す。何本かの MWCNT がマトリックスから露出しているのが見て取れる。これら MWCNT の一部を拡大した TEM 像を Fig.5.7c に示した。MWCNT 表面には接着した PA(界面相)が確認できる。これは、MWCNT とモノマーが強い相互作用を示していると示唆される。さらに拡大した Fig.5.7d からこの界面相は数ナノメートルの厚さを有し、MWCNT 表面全域に形成されていることがわかる。Fig.5.7e は、MWCNT-PA ナノコンポジット膜のいくつかの領域で TEM の FFT パターンを観察した結果を示す。MWCNT の FFT パターンは同心円状のグラフェン層の間隔のために非常に鋭いピークを示したが、PA の FFT パターンは、無秩序のアモルファスポリマーネットワーク特有の拡散したハローパターンを示した。一方、MWCNT 近傍の PA のハローパターンは、これらとは異なる挙動を示した。それは、MWCNT 表面に沿ってポリマーネットワークが配向していること示唆し、特異な PA 構造を示している可能性がある。以上の解析より示唆される MWCNT-PA ナノコンポジット膜の構造モデルを、Fig.5.8 に示した。MWCNT はマトリックスである PA 中に解繊分離され、高濃度に充てんされている。さらに MWCNT 表面には図中に黄色で示した配向した PA が界面相を形成していると考えられる。

5.3.2 ナノコンポジット膜の性能およびロバスト性

作製した MWCNT-PA ナノコンポジット膜の膜特性は、クロスフロー装置を使用して透水性および塩水原液と透過水の導電率によって、脱塩性能を評価した。Fig.5.9a に PA 膜、

MWCNT-PA ナノコンポジット膜，市販 RO 膜の透水性と操作圧力の関係を示す．線形の勾配は，対応する膜の透過係数と相関している．MWCNT の PA への複合は，PA 膜に比べて劇的に透過係数を増大させた．操作圧力 5MPa 時の MWCNT-PA ナノコンポジット膜の透過係数は，約 $1.7 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ で，PA 膜の透過係数，約 $0.65 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ に対して倍以上の値を示し，さらに優れた膜特性がより高圧で得られる可能性がある．この透過係数の増大は，MWCNT の充てんによる分子ネットワーク構造の変化にあると思われる．この透過係数の増大は，Fig.5.7d に見られた分子配向した PA 構造が寄与していると考えられる．これまでの報告において⁽⁸³⁾，MWCNT 充てんによる透過係数の増大はナノチューブのホローコアを水分子が非常に通りやすいからとされていた．しかしながら，CVD 法で合成された MWCNT は Fig.5.7a から明らかなように通常，ホローコア中にブリッジ構造が含まれているため⁽⁸⁴⁾，ホローコア中を水分子が流れるというのは考え難い．PA 中に充てんされた MWCNT は，水が透過する際に障害物となるために，普通ならば透過係数は低下するものと思われる．しかしながら，この開発した MWCNT-PA ナノコンポジット膜は高い透過係数を明らかに有している．よって，この高い透過係数は分子配向した PA 構造が寄与していると考えられることができる．

3.5wt% NaCl の塩阻止率評価は，実用的な使用を考えたときに欠かせない．Fig5.9b からわかるように，PA 膜の 3.5% NaCl の塩阻止率は，97%を示した．一方で MWCNT-PA 膜は，PA 膜に比べて少し低く塩阻止率は，90%であった．高い透過係数は，塩阻止率を若干犠牲にしていると考えられる．しかし，この値は省エネルギー多段淡水化プロセス⁽⁸⁵⁾の前処理のために十分な性能を有しており，多くの市販 RO 膜の阻止率と類似している．これに加えて、0.2wt% NaCl および 0.5wt% NaCl の塩阻止率は、それぞれ 99.8%と 99.2%と非常に高い淡水化率にそれぞれ達した，このように，これまでの充てん量が低い MWCNT-PA 膜の報告と対照をなしている．

Fig.5.9b に 200ppm 次亜塩素酸ナトリウム水溶液に 24h 浸漬した後の各膜の 3.5wt% NaCl の塩阻止率を示す．市販 RO 膜と PA 膜の塩阻止率は浸漬前後で大きく低下した．これは，膜の微細構造の変化を示唆しており，おそらく水素結合の減少および自由体積の増大によるものと考えられる^(86,87)．一方で，MWCNT-PA 膜は浸漬前後でほとんど塩阻止率

および透過係数に変化は見られなかった。これらの結果より開発品は高耐塩素性を有していることを確認した。他の研究者らは、これまでに膜の耐塩素性を増加させるために芳香族 PA 膜への MWCNT の充てんを検討してきた^(77,88,89)。MWCNT の sp² 混成軌道の電子的にリッチな性質が分解に対して保護されるか、もしくはナノチューブ表面の有機官能性が反応していることに起因しているとしている。しかしながら、当グループでは以前に、ポリマーマトリックスの MWCNT 充てんにより、塩素の酸化劣化からポリマーを保護し、マトリックス内の塩素吸着を低減することを示している⁽⁶⁵⁾。Table 5.1 に MWCNT-PA ナノコンポジット膜および PA 膜の XPS 半定量分析の結果を示す。MWCNT-PA ナノコンポジット膜は、PA 膜と比較して塩素イオンの吸着が大幅に低いことがわかる。

Fig.5.9d に膜の耐汚染性試験の結果を示した。から明らかなように市販 RO 膜, PA 膜, これまでに報告された MWCNT-PA 膜の透過係数は, 時間とともに低下している。これは, 膜の表面が BSA により汚染され, 水溶液が流れにくくなっているためである。これとは対照的に, 開発した膜で示される透過係数の変動は, 表面に付着した BSA が堆積したり, 剥がれたりを繰り返していることを示唆している。72h 後, 市販の RO 膜の透過係数が初期に比べ 36%に低下する、一方、開発した膜はまだ初期値に対し 70%を保持している。Fig.4.5c より, 開発した MWCNT-PA ナノコンポジット膜の表面は PA 膜より滑らかな表面に見えるため, 表面に BSA が付着しにくいものと思われる。これらの結果から開発した MWCNT-PA 膜は, 優れた耐汚染性を備えていることが明らかとなった。

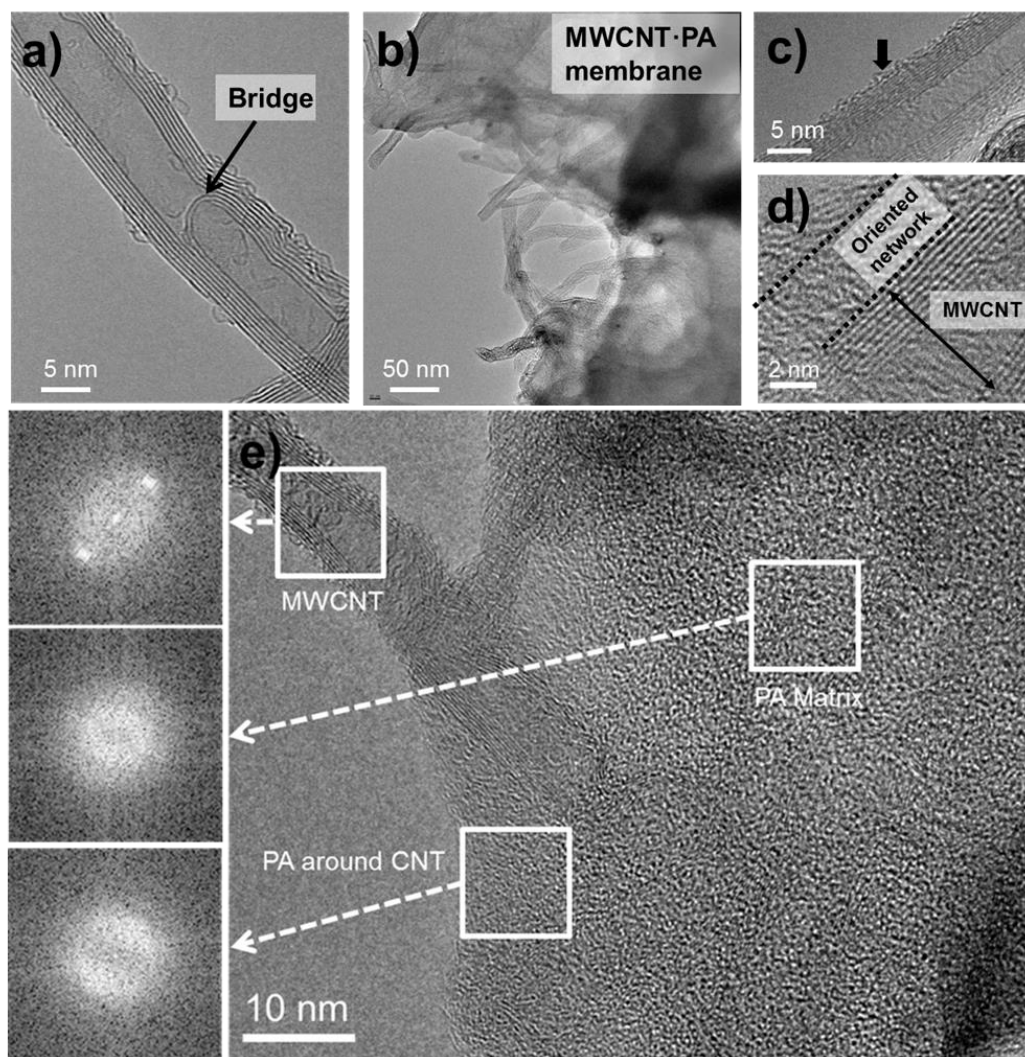


Fig. 5.7. TEM images of the MWCNT·PA nanocomposite RO membranes.

- a) shows a pristine MWCNT. b) shows the border of a cleaved MWCNT·PA nanocomposite RO membrane. MWCNTs can be seen protruding from the surface. c) Shows a magnification of one of these nanotubes that has been pulled out from the PA matrix. d) Shows the carbon nanotube embedded within the PA matrix. In e) several FFT patterns of the nanocomposite RO membranes are shown, top; corresponding to MWCNT, middle; PA zone, bottom; PA zone around MWCNT.

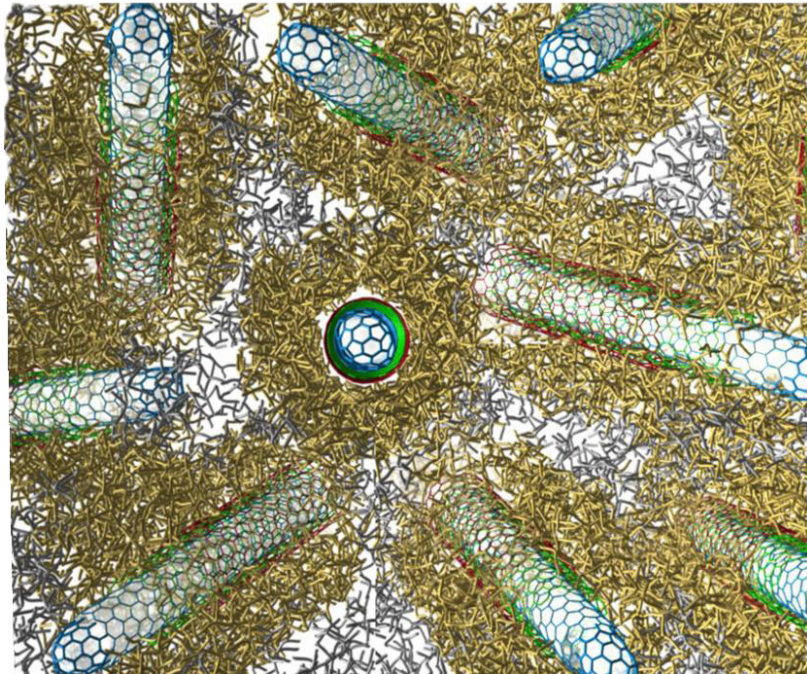


Fig.5.8. Model of the MWCNT-PA nanocomposite microstructure, showing the proposed ordered PA regions in yellow around MWCNT fillers.

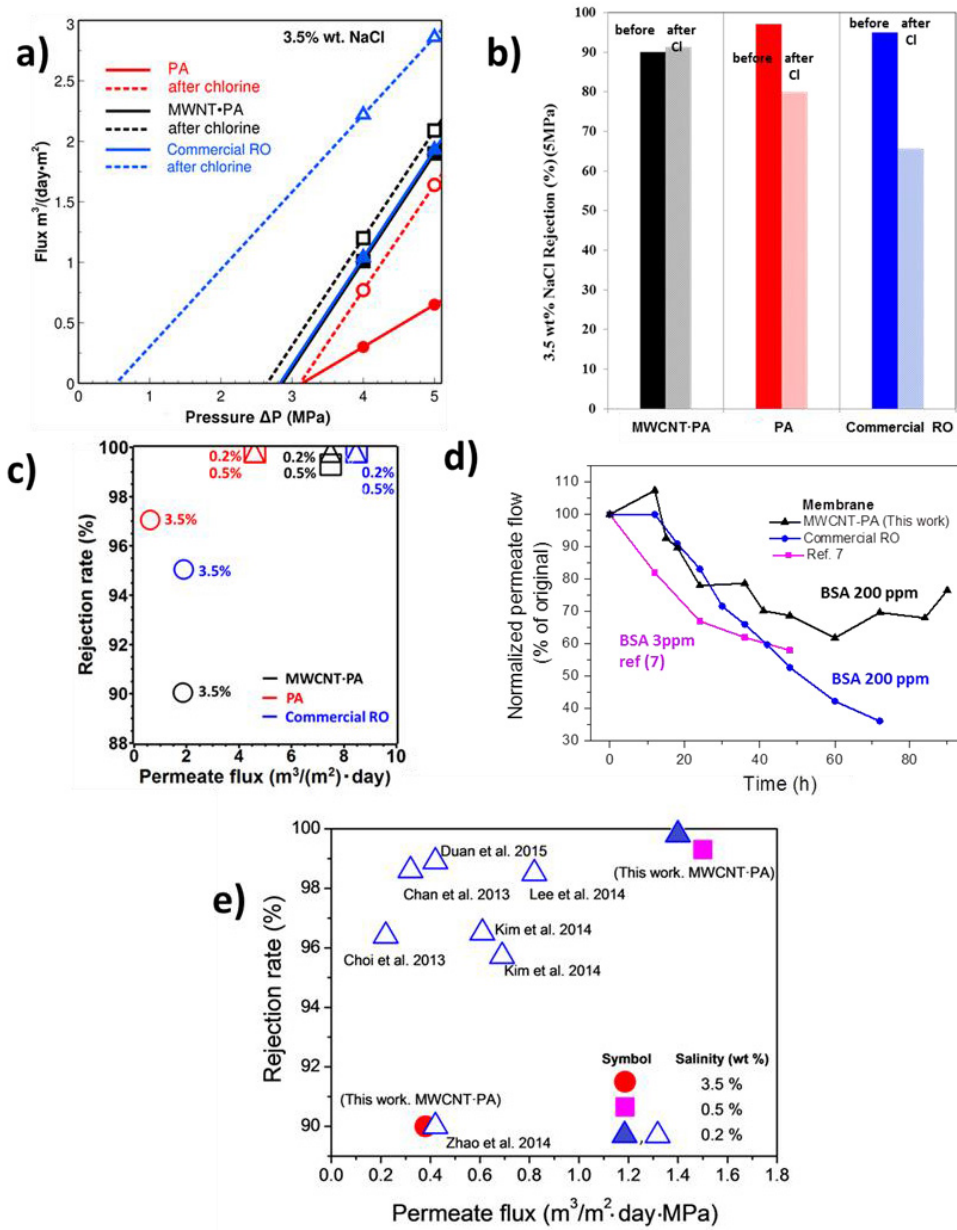


Fig. 5.9 a) Flow performance as a function of transmembrane pressure (ΔP , MPa) of pure PA and MWCNT-PA nanocomposite reverse osmosis membranes before and after exposure to chlorine water (200 ppm).

b) Salinity rejection rates before and after chlorine water exposure of the pure PA, the MWCNT-PA nanocomposite membrane, and the commercial PA RO membrane tested

with 3.5 wt. % salt water.

- c) Comparison of permeate flux/rejection performance of the PA, MWCNT-PA, and commercial RO membrane at different sodium chloride concentrations.
- d) Fouling of the MWCNT-PA nanocomposite membrane and a commercial PA RO membrane in presence of 200 ppm BSA concentration. Data from Ref 7 obtained with a considerable lower (3ppm) BSA concentration is shown for comparison.
- e) Comparison of the permeate flux/rejection performance of our membrane (solid fill symbols) with previous works.

Table 5.1 XPS semiquantitative chemical analysis of PA and MWCNT·PA RO membranes and their bulk polymers before and after chlorine water exposure (200 ppm for 24h).

Membranes	Element (atomic %)				
	C	O	N	Cl	Fe
PA before Cl exposure	74.0	16.9	8.4	0.6	0.2
PA after Cl exposure	68.8	20.2	7.2	3.2	0.6
MWCNT·PA before Cl exposure	66.9	20.5	8.1	3.5	1.0
MWCNT·PA after Cl exposure	75.1	14.9	9.4	0.5	0.1
Bulk polymers					
	C	O	N	Cl	Fe
PA before Cl exposure	77.1	8.9	14.1	0.0	0.0
PA after Cl exposure	74.9	9.3	12.1	3.8	0.0
MWCNT·PA before Cl exposure	79.4	9.7	10.9	0.0	0.0
MWCNT·PA after Cl exposure	77.7	10.6	9.4	2.3	0.0

5.4 結論

高濃度の MWCNT を充てんした MWCNT-PA ナノコンポジット膜の開発に成功した。開発したナノコンポジット膜の活性層は芳香族ポリアミド中に高濃度の MWCNT が解繊分離しており、さらに MWCNT 表面近傍には透過係数を増大する微細な構造が形成されていることを確認した。

開発した MWCNT-PA ナノコンポジット膜は、1)高い塩阻止率、高透水性など高い淡水化膜パフォーマンスを示すだけでなく、2)優れた耐汚染性を有し、さらに3)優れた耐塩素性を有する。

これまでの他の研究と比較したとき、評価した NaCl 濃度の違いを考慮しても、開発した膜にはより高い塩阻止率、高透水性とより高い塩阻止率、高透水性が認められた。この優れた特性は、MWCNT の周りに形成された特異な構造;配向した PA 相に起因すると考えられる。

MWCNT(市販のナノ材料)を使用したこのナノコンポジット RO 膜は、ブレイクスルーと考えられ、「水の世紀」の浄水の次の技術的プラットホームの有望な候補になることができる。

第 6 章

総 括

第 6 章 総括

6.1 本研究で得られた成果

本研究では, MWCNT による TPE の高機能化の試み, MWCNT/TPE 複合材を作製し, 各種特性評価, 補強機構の解析, 新たに開発した樹脂弾性混練法を用いて作製した MWCNT 熱可塑性樹脂の各種特性評価, 補強機構解析ならびにその補強技術を用いた MWCNT-PA 逆浸透膜を開発した. 本研究で得られた成果を以下にまとめる.

第一に, ゴム系で開発した弾性混練法を用い, MWCNT が解繊した TPE 複合材を作製した. MWCNT の複合化により, 機械的特性および耐熱性の向上が認められた. 耐熱性の向上は, 高温での使用制限, 永久ひずみが多いなどの TPE の大きな欠点を補う可能性を示唆でき, TPE の使用用途拡大が期待できる, 成果は ACS の INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH に発表した.

第二に, MWCNT/ESBS 複合材の諸物性の測定および構造解析を基にセル構造形成メカニズムの模式化した. MWCNT と界面相で形成されると考えられる連続立体構造は非常に高い弾性率および耐熱性を有し, これがマトリクスの ESBS の弾性率, 耐熱性を大幅に向上させることがわかった. 成果は ACS の INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH に発表した.

第三に, 新たに開発した樹脂弾性混練法を用い, MWCNT が解繊した熱可塑性樹脂を作製した. MWCNT の複合化により, 機械的特性および耐熱性の向上が認められた. また, 構造解析により, ゴム・エラストマー系と同様にセル構造が形成されていることを確認し, その補強構造の形成メカニズムを模式化した. さらに, 粘弾性モデリング解析を用いて補強機構メカニズムの解析を試みた. 成果は Elsevier の COMPOSITES Part B: ENGINEERING に発表した.

第四に, 高濃度の MWCNT を複合した高性能 MWCNT-PA ナノコンポジット膜を開発

した。開発した膜はこれまでに報告されていた MWCNT-PA 逆浸透膜に比べ、高い塩阻止率、高透水性など有するだけでなく、優れた耐汚染性および耐塩素性を有することを示した。成果は、Nature 誌 SCIENTIFIC REPORTS に発表した。

6.2 本研究の意義

カーボンナノチューブ・セルレーション技術を用いた CNT/TPE ナノコンポジットおよび CNT 熱可塑性樹脂ナノコンポジットの応用は、石油・資源エネルギー分野や、流体制御装置分野、メディカルから自動車まで多様な用途がある。しかし、従来の補強材に比べると CNT は高価であり、また加工方法も従来の複合材料のものと比べると複雑となり、コストの上昇は避けられない。しかしながら、性能重視、付加価値の非常に高い分野は、価格面で採用されやすい。例えばメディカル、ロボット分野などが挙げられる。

また、将来的には全ての産業において、重量の半減が目指されている。鉄材の軽金属化、軽金属の高分子材料化が不可避であり、それには樹脂が大きな鍵となる。そこで本研究で試みた熱可塑性樹脂の高性能化による金属代替化が全体の軽量化に及ぼす影響は非常に大きいと考えられる。また、樹脂とゴムとの組み合わせは加工面で難しい部分がある。そこで本研究で試みた TPE の高性能化によるゴムの代替化が全体の軽量化に及ぼす影響も少ないと考えられる。

開発した MWCNT-PA ナノコンポジット膜が示した優れた耐汚染性および優れた耐塩素性は、PA 膜の欠点である不純物の付着に弱い、次亜塩素酸による酸化劣化が早いと言う部分を克服する画期的なものである。この MWCNT-PA ナノコンポジット膜では、前段階で必要な残留塩素を除去が不要になり、膜の 1 次側で微生物の繁殖も防止が可能となり、これまでに行っていた洗浄殺菌操作も不要になる。今回開発したナノコンポジット RO 膜は、大きなブレイクスルーと考えられ、「水の世紀」の浄水の次の技術的プラットフォームの有望な候補になることができる。

参考文献

- (1) 社団法人日本ゴム協会, 新版 ゴム技術の基礎(改訂版) (2002)
- (2) 社団法人日本材料学会, 機械材料学 (1991)
- (3) 高分子学会 基礎高分子科学, 東京化学同人 (2006)
- (4) 三木光範他, 複合材料, 共立出版 (1997)
- (5) 日本複合材料学会編, 複合材料ハンドブック, 日刊工業新聞社 (1989)
- (6) 高分子学会 高分子辞典編集委員会, 新版高分子辞典, 株式会社朝倉書店 (1998)
- (7) A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama; Filamentous Growth of Carbon Through Benzene Decomposition. *J. Crystal Growth*, 32(3), pp 335-349. (1976)
- (8) M. Endo; Grow Carbon Fibers in the Vapor Phase. *CHEMTECH*, American Chemical Society, September, pp 568-576. (1988)
- (9) S. Iijima; Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354, pp56-58. (1991)
- (10) S. Iijima, T. Ichihashi; Single shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363, pp603-605. (1993)
- (11) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers; Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363, pp605-607. (1993)
- (12) M Endo, YA Kim, T Hayashi, K Nishimura, T Matusita, K Miyashita, MS Dresselhaus; Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): basic properties and their battery applications. *Carbon* 39, 9, pp1287-1297
- (13) J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle; Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and the Resulting Electrical Properties. *Polymer*, 40, pp 5967–5971. (1999).
- (14) F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, K. Schulte, W. Bauhofer, A. H. Windle, K. Schulte; Evaluation and Identification of Electrical and Thermal Conduction Mechanisms in Carbon Nanotube/Epoxy Composites. *Polymer*, 47, pp2036–2045. (2006)

- (15) F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, K. Schulte; Influence of Different Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Epoxy Matrix Composites – A Comparative Study. *Composites Science and Technology*, 65, pp2300–2313. (2005)
- (16) F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, K. Schulte; Carbon Nanotube-Reinforced Epoxy-Composites: Enhanced Stiffness and Fracture Toughness at Low Nanotube Content. *Composites Science and Technology*, 64, pp2363–2371. (2005)
- (17) Y. Breton, G. Desarmot, J.P. Salvetat, S. Delpeux, C. Sinturel, F. Beguin, S. Bonnamy; Mechanical Properties of Multiwall Carbon Nanotubes/Epoxy Composites: Influence of Network Morphology. *Carbon*, 42, pp1027–1030. (2004)
- (18) Florian H. Gojny, Jacek Nastalczyk, Zbigniew Roslanie, Karl Schulte; Surface Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes in CNT/Epoxy-Composites. *Chemical Physics Letters*, 370, pp820–824. (2003)
- (19) Peng-Cheng Ma, Shan-Yin Mo, Ben-Zhong Tang, Jang-Kyo Kim; Dispersion, Interfacial Interaction and Re-agglomeration of Functionalized Carbon Nanotubes in Epoxy Composites. *Carbon*, 48, pp1824-1834. (2010)
- (20) Erik T. Thostenson, Tsu-Wei Chou; Processing-Structure-Multi-Functional Property Relationship in Carbon Nanotube/Epoxy Composites. *Carbon*, 44, pp3022–3029. (2006)
- (21) Seung Hwan Lee, EunNaRi Cho, So Hee Jeon, Jae Ryoun Youn; Rheological and Electrical Properties of Polypropylene Composites Containing Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Compatibilizers. *Carbon*, 45, pp2810–2822. (2007)
- (22) Yongzheng Pan, Lin Li, Siew Hwa Chan, Jianhong Zhao; Correlation between Dispersion State and Electrical Conductivity of MWCNTs/PP Composites Prepared by Melt Blending. *Composites: Part A*, 41, pp419–426. (2010)
- (23) Yan Xiao, Xiaoqing Zhang, Wen Cao, Ke Wang, Hong Tan, Qin Zhang, Rongni Du, Qiang Fu; Dispersion and Mechanical Properties of Polypropylene/Multiwall Carbon

- Nanotubes Composites Obtained via Dynamic Packing Injection Molding. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3, pp1880–1886. (2007)
- (24) Matej Micusik, Ma'ria Omastova, Igor Krupa, Jan Prokes, Polycarpos Pissis, Emmanuel Logakis, Christos Pandis, Petra Potschke, Jurgen Pionteck; A Comparative Study on the Electrical and Mechanical Behaviour of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites Prepared by Diluting a Masterbatch with Various Types of Polypropylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, pp2536–2551. (2009)
- (25) Julia A. King, Beth A. Johnson, Michael D. Via, Charles J. Ciarkowski; Effects of Carbon Fillers in Thermally Conductive Polypropylene Based Resins. *Polymer Composites*, 31, 3, pp497–506, 2010.
- (26) Hesheng Xia, Qi Wang, Kanshe Li, Guo-Hua Hu; Preparation of Polypropylene/Carbon Nanotube Composite Powder with a Solid-State Mechanochemical Pulverization Process. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, pp378–386. (2004)
- (27) Jun Yang, Yuhan Lin, Jinfeng Wang, Mingfang Lai, Jing Li, Jingjiang Liu, Xin Tong, Huiming Cheng; Morphology, Thermal Stability, and Dynamic Mechanical Properties of Atactic Polypropylene/Carbon Nanotube Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, pp1087–1091. (2005)
- (28) Chih-Chun Teng, Chen-Chi M. Maa, Yen-Wei Huang, Siu-Ming Yuen, Cheng-Chih Weng, Cheng-Ho Chen, Shun-Fua Su; Effect of MWCNT Content on Rheological and Dynamic Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polypropylene Composites. *Composites: Part A*, 39, pp1869–1875. (2008)
- (29) Geon-Woong Lee, Sudhakar Jagannathan, Han Gi Chae, Marilyn L. Minus, Satish Kumar; Carbon Nanotube Dispersion and Exfoliation in Polypropylene and Structure and Properties of the Resulting Composites. *Polymer*, 49, 1831-1840. (2008)
- (30) Andreas Funck, Walter Kaminsky; Polypropylene Carbon Nanotube Composites by In Situ Polymerization. *Composites Science and Technology*, 67, pp906–915. (2007)

- (31) K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes; Masterbatch-Based Multi-Walled Carbon Nanotube Filled Polypropylene Nanocomposites: Assessment of Rheological and Mechanical Properties. *Composites Science and Technology*, 69, pp1756–1763. (2009)
- (32) S.P. Bao, S.C. Tjong; Mechanical Behaviors of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites: The effects of loading rate and temperature. *Materials Science and Engineering A*, 485, pp508–516. (2008)
- (33) Yu Jia, Ke Peng, Xing-long Gong, Zhong Zhang; Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites. *International Journal of Plasticity*, 27, pp1239–1251. (2011)
- (34) Martin Ganß, Bhabani K. Satapathy, Mahendra Thunga, Roland Weidisch, Petra Potschke, Dieter Jehnichen; Structural Interpretations of Deformation and Fracture Behavior of Polypropylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites. *Acta Materialia*, 56, pp2247–2261. (2008)
- (35) F. Thiébaud, J.C. Gelin; Multiwalled Carbon Nanotube/Polypropylene Composites: Investigation of the Melt Processing by Injection Molding and Analysis of the Resulting Mechanical Behavior. *International Journal of Material Forming*, 2, 1, pp149-152. (2009)
- (36) Anton A. Koval'chuk, Vitaliy G. Shevchenko, Alexander N. Shchegolikhin, Polina M. Nedorezova, Alla N. Klyamkina, Alexander M. Aladyshev; Effect of Carbon Nanotube Functionalization on the Structural and Mechanical Properties of Polypropylene/MWCNT Composites. *Macromolecules*, 41, pp7536-7542. (2008)
- (37) Julia A. King, Michael D. Via, Michelle E. King, Ibrahim Miskioglu, Gregg R. Bogucki; Electrical and Thermal Conductivity and Tensile and Flexural Properties: Comparison of Carbon Black/Polycarbonate and Carbon Nanotube/Polycarbonate Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 121, pp2273–2281. (2011)

- (38) Petra Potschke, Arup R. Bhattacharyya, Andreas Janke; Melt Mixing of Polycarbonate with Multiwalled Carbon Nanotubes: Microscopic Studies on the State of Dispersion. *European Polymer Journal*, 40, pp137–148. (2004)
- (39) A. Eitan, F.T. Fisher, R. Andrews, L.C. Brinson, L.S. Schadler; Reinforcement Mechanisms in MWCNT-Filled Polycarbonate. *Composites Science and Technology*. 66, pp1162–1173. (2006)
- (40) M. Sennett, E. Welsh, J. B. Wright, W. Z. Li, J. G. Wen, Z. F. Ren; Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polycarbonate. *Applied Physics A*, 76, pp111–113. (2003)
- (41) Li Sun, Jin-Tao Yang, Gen-Yao Lin, Ming-Qiang Zhong; Crystallization and Thermal Properties of Polyamide 6 Composites Filled with Different Nanofillers. *Materials Letters*, 61, pp3963–3966. (2007)
- (42) Tianxi Liu, In Yee Phang, Lu Shen, Shue Yin Chow, Wei-De Zhang; Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites. *Macromolecules*, 37, pp7214-7222. (2004)
- (43) Rajatendu Sengupta, Anirban Ganguly, S. Sabharwal, Tapan K. Chaki, Anil K. Bhowmick; MWCNT Reinforced Polyamide-6,6 Films: Preparation, Characterization and Properties. *Journal of Materials Science*, 42, pp923–934. (2007)
- (44) Zhidong Hana, Alberto Fina; Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites: A Review. *Progress in Polymer Science*, 36, pp914–944. (2011)
- (45) P. M. Ajayan and J. M. Tour; Nanotube Composites. *Nature*, 447, pp1066-1069. (2007)
- (46) L. Bokobza; Multiwall carbon nanotube elastomeric composites. *Polymer*, 48, pp4907-4920. (2007)

- (47) Y. Li and H. Shimizu; High-shear processing induced homogenous dispersion of pristine multiwalled carbon nanotubes in a thermoplastic elastomer, *Polymer*, 48, pp2203-2207. (2007)
- (48) T. Noguchi, A. Magario, S. Fukazawa, S. Shimizu, J. Beppu, M. Seki; Carbon nanotube/aluminum composites with uniform dispersion. *Mater Trans*, 45, pp602–604. (2004)
- (49) H. Yanagi, Y. Kawai, T. Kita, S. Fujii, Y. Hayashi, A. Magario, T. Noguchi; Carbon nanotube/aluminum composites as a novel field electron emitter. *Jpn J Appl Phys*, 9(7L), L650. (2006)
- (50) T. Noguchi, A. Magario, H. ueki, J. Beppu, M. Seki, H. Iwabuki, K. Nagata, M. Endo; Viscoelasticity and Cellulation for Carbon Nanotube/Elastomer Composites. *Polymer Preprints Japan*, 55, pp3404-3405. (2006)
- (51) T. Noguchi, S. Inukai, H. Ueki, A. Magario, M. Endou; Mechanical Properties of MWCNT/Elastomer Nanocomposites and the Cellulation Model. *SAE Tech. Pap. Ser.*, Page.5P. (2009)
- (52) H. Kwon, M. Estili, K. Takagi, T. Miyazaki, A. Kawasaki; Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Carbon*, 47, 3, pp570-577. (2009)
- (53) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno, T. Tsukada; The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in α -alumina ceramics for structural reinforcement. *Acta Materialia*, 56, 15, pp4070-4079. (2008)
- (54) M. Endo, T. Noguchi, M. Ito, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Wanibuchi, H. Jinnai, M. Terrones, M. S. Dresselhaus; Extreme-Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes; *Advanced Functional Materials* 18, pp3403-3409. (2008)

- (55) M. Endo, K. Takeuchi, T. Noguchi, Y. Asano, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Ueki, S. Iino; High Performance Rubber Sealant for Preventing Water Leaks. ACS, Ind. Eng. Chem. Res., 49, 20, pp9798-9802. (2010)
- (56) Fei Deng, M. Ito, T. Noguchi, L. Wang, H. Ueki, K. Niihara, Y. A. Kim, M. Endo, Q. S. Zheng; Elucidation of the reinforcing mechanism in carbon nanotube/rubber nanocomposites, ACS Nano, 5, 5, 3403. (2011)
- (57) 竹村泰彦, 小瀧晶子; TPE の構造と物性, 日本ゴム協会誌, 69, 9, pp589-598. (1996)
- (58) 野口徹, 植木宏之, 犬飼茂樹, 新原健一, 伊藤正栄, 竹内健司, 遠藤守信; カーボンナノチューブ充てんゴムの卓越した特性とその応用. 日本ゴム協会誌, 83, 11, pp354-360. (2010)
- (59) 竹内健司, 植木宏之, 犬飼茂樹, 飯生悟史, 陣内浩二, 金隆岩, 藤重雅嗣, 野口徹; 多層カーボンナノチューブ／天然ゴム複合体の膨潤と界面の解析. 炭素, 2010, 244, pp147-152.
- (60) J. R. M. Radok, C. C. Tai; A theory of inclusions in viscoelastic materials, J. Appl. Polym. Sci., 6, 518-528 (1962)
- (61) E. M. Dannenberg; Molecular Weight Effects in Adsorption of Rubbers on Carbon Black, Rubber Chem. Technol., 41, pp1256-1270. (1968)
- (62) A. K. Sircar, A. Voet; Immobilization of Elastomers at the Carbon Black Particle Surface, Rubber Chem. Technol., 43, pp973-980. (1970)
- (63) I. Pliskin, N. Tokita; Bound rubber in elastomers: Analysis of elastomer-filler interaction and its effect on viscosity and modulus of composite systems, J. Appl. Polym. Sci., 16, pp473-492. (1972)
- (64) G. R. Cotton; Influence of Carbon Black on Process-Ability of Rubber Stocks. I. Bound Rubber Formation, Rubber Chem. Technol., 48, pp548-557. (1975)
- (65) D. Wang, S. Fujinami, K. Nakajima, S. Inukai, H. Ueki, A. Magario, T. Noguchi, M. Endo, T. Nishi; Visualization of nanomechanical mapping On polymer nanocomposites by AFM force measurement, Polymer, 51, 2455-2459. (2010)

- (66) D. Wang, S. Fujikami, K. Nakajima, K. Niihara, S. Inukai, H. Ueki, A. Magario, T. Noguchi, M. Endo, T. Nishi; Production of a cellular structure in carbon nanotube/natural rubber composites revealed by nanomechanical mapping, *Carbon*, 48, 3708-3714. (2010)
- (67) MSC, Marc manual Vol. A Ver. 2003, MSC Software Co., PP.7.100-7.108, 2003.
- (68) R. M. クリステン, 國尾武, 宮野靖, 粘弾性力学の基礎, 株式会社雄松堂出版, 154-157. (2000)
- (69) Frank R. Rijsberman, “Water Scarcity: Fact or Fiction?” Proceedings of the 4th International Crop Science Congress, 26 Sep-1 Oct 2004, Brisbane, Australia, p.2.
- (70) M. A. Shannon et al.; Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452, pp301–310, (2008).
- (71) L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin; Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today’s challenges. *Water Research*, 43, pp2317–2348, (2009).
- (72) M. Elimelech, W. A. Phillip; The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science*, 333, pp712–717, (2011).
- (73) K. P. Lee, T. C. Arnot, D. Mattia; A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 370, pp1–22, (2011).
- (74) J. E. Cadotte; Interfacially synthesized reverse osmosis membrane. US Patent 4, 277–344, (1981)
- (75) 膜の劣化とファウリング対策 膜汚損防止・洗浄法からトラブルシューティングまで, 株式会社 NTS, (2008).
- (76) B. H. Jeong. et al.; Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 294, pp1–7, (2007).

- (77) H. Y. Zhao. et al.; Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Membrane Science*, 450, pp249–256, (2014).
- (78) H. J. Kim. et al.; High-Performance Reverse Osmosis CNT/Polyamide Nanocomposite Membrane by Controlled Interfacial Interactions. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6, pp2819–2829, (2014).
- (79) W. F. Chan. et al.; Zwitterion Functionalized Carbon Nanotube/Polyamide Nanocomposite Membranes for Water Desalination. *Acs Nano*, 7, pp5308–5319, (2013).
- (80) A. Tiraferri, C. D. Vecitis, M. Elimelech; Covalent Binding of Single-Walled Carbon Nanotubes to Polyamide Membranes for Antimicrobial Surface Properties. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 3, pp2869–2877, (2011).
- (81) J. N. Shen, C. C. Yu, H. M. Ruan, C. J. Gao, B. Van der Bruggen; Preparation and characterization of thin-film nanocomposite membranes embedded with poly(methyl methacrylate) hydrophobic modified multiwalled carbon nanotubes by interfacial polymerization. *Journal of Membrane Science* 442, pp18-26, (2013).
- (82) L. Zhang, G. Z. Shi, S. Qiu, L. H. Cheng, H. L. Chen; Preparation of high-flux thin film nanocomposite reverse osmosis membranes by incorporating functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment* 34, pp19-24, (2011).
- (83) S. Y. Kwak, S. G. Jung, S. H. Kim; Structure-motion-performance relationship of flux-enhanced reverse osmosis (RO) membranes composed of aromatic polyamide thin films. *Environmental Science & Technology* 35, pp4334-4340 (2001).
- (84) J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier; Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49, pp2581-2602, (2011)
- (85) T. H. Chong, S. L. Loo, W. B. Krantz; Energy-efficient reverse osmosis desalination process. *Journal of Membrane Science*, 473, pp177-188, (2015).

- (86) A. Ettori, E. Gaudichet-Maurin, J. C. Schrotter, P. Aimar & C. Causserand. Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite. *Journal of Membrane Science* 375, 220–230 (2011).
- (87) C. Y. Y. Tang, Y. N. Kwon & J. O. Leckie. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. *Desalination* 242, 149–167 (2009).
- (88) J. Xu, Z. Wang, L. L. Yu, J. X. Wang, S. C. Wang; A novel reverse osmosis membrane with regenerable anti-biofouling and chlorine resistant properties. *Journal of Membrane Science* 435, pp80-91, (2013)
- (89) J. Park, J. et al. Enhancement of chlorine resistance in carbon nanotube-based nanocomposite reverse osmosis membranes. *Desalination and Water Treatment* 15, pp198-204, (2010).

研究業績

1. 発表論文

(レフェリー制のある学術雑誌)

[1] Shigeki Inukai, Ken-ichi Niihara, Toru Noguchi, Hiroyuki Ueki, Akira Magario, Eisuke Yamada, Shinji Inagaki, Morinobu Endo: Preparation and Properties of Multiwall Carbon Nanotubes / Polystyrene – Block – Polybutadiene – Block - Polystyrene Composites, INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Vol.50, No13, pp8016-8022 (2011)

[2] Shigeki Inukai, Toru Noguchi, Ken-ichi Niihara, Naoki Oyaizu, Eisuke Yamada, Shinji Inagaki, Kenji Takeuchi, Morinobu Endo: Properties and Interfacial Structure Analysis of MWCNT/ ESBS Composites, INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Vol.54, No35, pp8690-8698 (2015)

[3] Shigeki Inukai, Toru Noguchi, Ken-ichi Niihara, Morio Aoki, Masaharu Miura, Eisuke Yamada, Kenji Takeuchi, Morinobu Endo: Development of High-Performance Resin Nanocomposites by Resin Cellulation Using Multi-Walled Carbon Nanotubes, COMPOSITES Part B: ENGINEERING Vol. 91, pp422-430 (2016)

[4] Shigeki Inukai, Rodolfo Cruz-Silva, Josue Ortiz-Medina, Aaron Morelos-Gomez, Kenji Takeuchi, Takuya Hayashi, Akihiko Tanioka, Takumi Araki, Syogo Tejima, Toru Noguchi, Mauricio Terrones, Morinobu Endo: High-performance multi-functional reverse osmosis membranes obtained by carbon nanotube-polyamide nanocomposite, SCIENTIFIC REPORTS, Vol.5, No13562 (2015)

2. 国際学会発表

(レフェリー制なし)

[1] Shigeki Inukai, Ken-ichi Niihara, Toru Noguchi, Hiroyuki Ueki, Akira Magario, Eisuke Yamada, Shinji Inagaki, Kenji Takeuchi, Morinobu Endo: Mechanical Properties of MWCNT/TPE Nanocomposites and the Cellulation, 2011 MRS Fall Meeting (2011)

[2] Shigeki Inukai, Toru Noguchi, Ken-ichi Niihara, Naoki Oyaizu, Eisuke Yamada, Shinji Inagaki, Kenji Takeuchi, Morinobu Endo: Properties and Interfacial Structure Analysis of MWCNT/ESBS Nanocomposites, 2014 MRS Fall Meeting (2014)

[3] Shigeki Inukai, Toru Noguchia, Ken-ichi Niihara, Morio Aoki, Masaharu Miura, Eisuke Yamada, Kenji Takeuchia, Morinobu Endo: Properties of high-performance resin nanocomposites using multiwalled carbon nanotubes and the resin cellulation, NT15 The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (2015)

3. プレス発表

出席者：上田新次郎，田中厚志，林卓哉，竹内健司，野口徹，鶴岡秀志，犬飼茂樹

概要説明者：上田新次郎，プレゼンテーション：犬飼茂樹

題目：カーボンナノチューブ・ポリアミドのナノ複合膜による高性能，多機能性逆浸透(RO)膜の開発に成功

会場：文部科学省記者会見室，2015年9月7日

謝辞

本研究の推進と論文の作成にあたり、終始懇切な御指導・御鞭撻を賜りました信州大学工学部 先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所 遠藤 守信 特別特任教授ならびに野口 徹 特任教授に心より感謝申し上げます。遠藤先生ならびに野口先生には研究内容だけではなく、研究者としての在り方や振る舞いなど多くを教えて頂きました。また、生活態度や体調管理の注意等、多くを親身になって支えて頂きました。

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構(JST)の研究成果展開事業「センター・オブ・イノベーション (COI) プログラム」をはじめ、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「カーボンナノファイバー複合材料プロジェクト」、中部経済産業局「戦略的基盤技術高度化支援事業」、JST「エキゾチック・ナノカーボンの創世と応用プロジェクト」などの助成によるものであり、各方面からの多大なるご支援に心から深謝致します。

信州大学 工学部 先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所 竹内 健司 准教授、カーボン科学研究所 所長 橋本 佳男 教授、信州大学 工学部 電気電子工学科 林 卓哉 教授、村松 寛之 准教授ならびに東京工業大学 工学部 高分子工学科 中嶋 健 教授には学位論文の審査をして頂きました。ご各位様に心より感謝申し上げます。

本研究の推進と論文の作成にあたり、学部ならびに大学院博士前期課程の恩師であります愛知工業大学 工学部 応用化学専攻 稲垣 慎二 教授ならびに山田 英介 教授には、終始暖かい御激励を賜り、卒業後も多くを親身になって支えて頂きました。心より感謝申し上げます。稲垣・山田研究室の後輩であった小柳津 直樹 氏に多大なる感謝を申し上げます。

CNT/熱可塑性エラストマー複合材ならびに CNT/熱可塑性樹脂複合材の研究に関しまして、多大なご支援を頂きました日信工業株式会社 曲尾 章 氏、植木 宏之 氏、新原 健一 氏、川本 圭一 氏、青木 盛雄 氏、株式会社キッツ 浅野 祐一 氏、シュルンベルジェ株式会社 伊藤 正栄 氏、イイダ産業株式会社 三浦 正晴 氏、カーボン科学研究所 関野 充 研究員、平田 甲子己 研究員、斉藤 茂 研究員、三浦 隆 研究員、松田 元一 研究員に心より感謝申し上げます。特に、複合材料の TEM 観察において多大なご協力を頂きました、新原 健一 氏に心から深謝致します。

MWCNT-PA ナノコンポジット膜の研究に関しまして、多大なご助言・ご助力ならびに幅広い議論を賜りました信州大学 カーボン科学研究所 川口 武行 特任教授ならびに谷岡 明彦 特任教授に心より感謝を申し上げます。カーボン科学研究所 藤重 雅嗣 助教, COI Rodolfo Cruz-Silva 研究員, Josue Ortiz-Medina 研究員, Aaron Morelos-Gomez 研究員, 伊藤 勇 研究員, 前田 潤 研究員, 滝沢 善洋 研究員, 昭和電工株式会社 福世 知行 氏, 北川工業株式会社 北野 宏樹 氏には研究の遂行の上で多大なご助言・ご助力を頂き、大変お世話になりました。ご各位様に心より感謝を申し上げます。

ペンシルバニア州立大学 Mauricio Terrones 教授には、学術論文を投稿するにあたり、多大なるご指導と大変貴重なご意見を数多く賜りました事を心より感謝致します。

信州大学 野口研究室の事務員であります徳武 理恵子 氏, 小口 真理 氏, COI の事務員であります宇田 鈴子 氏には研究の遂行の上で大変お世話になりました。多大なご支援によりスムーズな研究遂行が出来た事をここに御礼申し上げます。

元・信州大学 URA 研究員 村田 真奈 氏に心から御礼申し上げると共に、これからの御発展を祈願しております。

そして、これまで切磋琢磨した親友であります愛知工業大学 小木曾 哲哉 氏に多大なる感謝を申し上げますと共に、これからの御発展を祈願しております。

最後となりましたが、犬飼家の人々を始めとする、これまでの研究を支えて頂きました方々に心より深く感謝を申し上げます。