

信州大学審査学位論文

多層カーボンナノチューブを用いた
天然ゴムコンポジット材料の
機械的特性及び電気的特性について

2017年3月

杉浦 友佳

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	2
1.2 PANコンポジット炭素繊維および カーボンナノチューブの市場材料	7
1.3 コンポジット材料における電気的特性の考え方	7
1.3.1 導電性メカニズム	9
1.3.2 フィラーの配向と誘電率の関係	11
1.3.3 電界遮蔽性	13
1.4 カーボンナノチューブの基本的な物性	16
1.5 CNTを用いた場合に 期待できる3次元セルレーション構造	19
1.5 本研究の意義	20
第1章 文献	22
第2章 フィラー直径とコンポジット材料の機械的特性 (天然ゴムコンポジットの耐熱性および耐久性)	24
2.1 はじめに	25
2.2 実験方法	26
2.3 実験結果と考察	28
2.3.1 100%伸張時の応力(σ_{100})と引張強さ(TB)	28
2.3.2 線膨張係数の微分値	31
2.3.3 クリープひずみ	33
2.4 結論	34
第2章 文献	36
第3章 フィラー直径とコンポジット材料の電気的特性 (天然ゴムコンポジットのチューブの直径および形状との関係)	38
3.1 はじめに	39
3.2 実験方法	40
3.3 実験結果と考察	42
3.3.1 パーコレーションスレッシュホールド	42
3.3.2 直径と体積抵抗の関係(2次元導電経路モデル)	44
3.1 結論	49

第3章 文献	50
第4章 多層カーボンナノチューブを用いた 天然ゴムコンポジットに関する接触抵抗について	52
4.1 はじめに	53
4.2 実験方法	54
4.3 結果と考察	56
4.4 結論	62
第4章 文献	63
第5章 総括	66
本研究に関する業績	69
経歴	71
謝辞	73

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 はじめに

ANA(全日本空輸株式会社)が世界に先駆けて最新鋭機ボーイング787を導入し、2011年10月12日より運行を開始した。ボーイング 787 ドリームライナー(Boeing 787 Dreamliner)は、ボーイング社(The Boeing Company)が開発・製造する次世代中型ジェット旅客機でボーイング757、ボーイング767およびボーイング777の一部の後継となる。中型機としては航続距離が長く、今までは大型機を必要としていた距離もボーイング787シリーズを使うことにより直行が可能になる。この事により、需要のあまり多くない航空路線の開設が可能になるとされている。ここで、注目すべきは炭素繊維強化プラスチック等の複合材料の使用比率が約50%、機体重量比の半分以上に、我が国が得意分野とする炭素繊維複合材料(1機あたりの炭素繊維使用料が35tと推定される)が採用されており¹⁾、世界最大のPAN系炭素繊維メーカーである東レ(東レ株式会社)は、ボーイング社と一次構造材料向けに2006年から2021年迄の16年間の長期供給契約に調印し、使用される炭素繊維材料の全量を供給すると発表している。これは、1960年頃よりPAN(ポリアクリルニトリル)系炭素繊維が発見され、約50年経っての大きな実績である。PAN系炭素繊維の特徴は、軽量($\sim 2.25\text{g/cm}^3$)、高弾性($\sim 880\text{GPa}$)、高強度($\sim 7\text{GPa}$)、高熱伝導性($\sim 1000\text{W/m}\cdot\text{K}$)、低熱膨張($\sim 10^{-7}/\text{K}$)であり、その主な市場は炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastics, CFRP)が主で²⁾、航空・宇宙用途、スポーツ用途(ゴルフ、釣竿、ラケット)および全世界的に最も伸びが期待されている下記に示す産業用途がある。

(1) エネルギー関連：

圧力容器，風力発電，電線，燃料電池，海底油田

(2) 輸送機器：

自動車ドライブシャフト、自動車外板、船舶船体

(3) 土木・建築：

耐震補強，軽量建材、鉄道防音壁，橋梁

(4) 一般産業領域：

ロール，医療機器，PC筐体，小型機械部品

一方、ピッチ(コールタールなど)系炭素繊維も同年代に発見され、PAN系より優れた高弾性，高熱伝導率，低熱膨張を活かして、高速回転ロール，ロボットアーム，建造物補強，人工衛星構造材などで使われている。また、近年、カーボンナノチューブ(Carbon Nanotubes, CNT)が注目され、その研究・開発が盛んに行なわれているが、歴史的にみると、1976年に遠藤守信先生(現・信州大学先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所特別特任教授)により気相成長炭素繊維(VGCF: Vapor Grown Carbon Fiber)が作られ、CNTの存在とその成長モデルが明らかになっていることを考えると、既に40年経過している。このCNTの研究は1991年に飯島澄男先生(現・名城大学終身教授)により、その構造が解明されてからは、着実に実用化段階に近づいて来ていると言える。CNTは、グラファイト六角網平面を筒状に丸めて形成される欠陥のない単層、あるいはそれらが入れ子状に積層した多層の構造と定義され³⁾、触媒気相成長法(CCVD: Catalytic Chemical Vapor Deposition)により、高純度の生産や構造制御が可能であり、次の利点があげられる。

- a) マトリクスとの接着面積が大きくなること
- b) 印刷プロセスに組み込みやすいこと
- c) 繊維外周に黒鉛層面を並べたり、黒鉛のエッジ面露出面割合を制御できること
- d) 耐熱性
- e) 電気伝導性
- f) 熱伝導性
- g) 触媒活性
- h) 生体親和性

このCNTは、我が国の研究者が大きく貢献し、世界のトップレベルにある材料と言っても過言ではない。しかしながらも、国立研究所開発法人

産業総合技術研究所によれば、2000～2012年の特許出願件数では日本のシェアは25%とトップであるが、出願件数の推移を見ると年々減少しており、代わって中国、韓国の飛躍が顕著になっている⁴⁾。

内閣府が2011年2月14日発表した2010年の日本の名目国内総生産(GDP)は、国際比較で用いられるドル換算で5兆4742億ドルとなり、中国が発表した名目GDP 5兆8786億ドルを下回って、世界3位に転落したことが確定した⁵⁾。

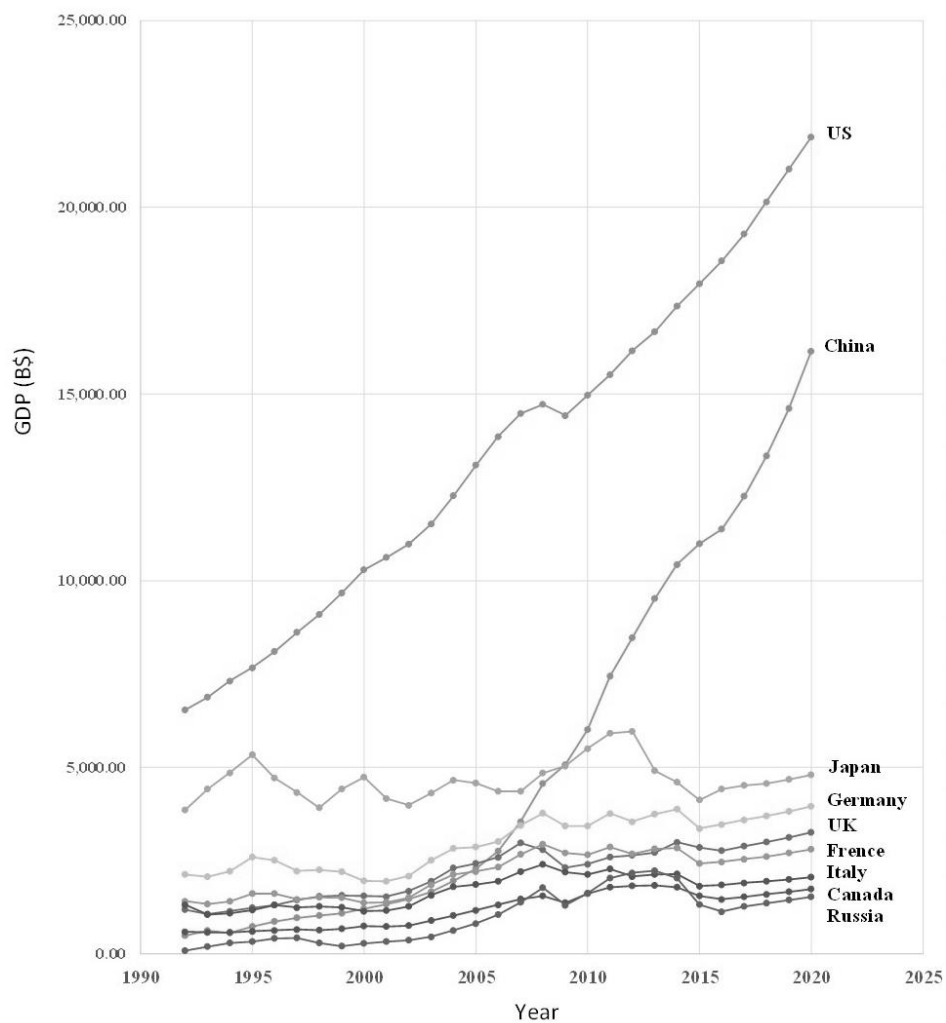


Fig.1-1 1990-2020 GDP Trend

Table 1-1 GDP per Capita Trend 1990-2020

Country	Subject Descriptor	1990	1995	2000	2005	2010	2015	2020
United States	GDP	5,979.58	7,664.05	10,284.75	13,093.70	14,964.40	17,947.00	21,873.55
	GDP per capita	23,913.76	28,762.68	36,432.51	44,218.31	48,309.53	55,805.20	65,161.47
	Population	250.047	266.458	282.296	296.115	309.761	321.601	335.682
China	GDP	396.563	734.358	1,208.85	2,291.45	6,005.25	10,982.83	16,144.04
	GDP per capita	346.849	606.301	953.778	1,752.47	4,478.49	7,989.72	11,456.74
	Population	1,143.33	1,211.21	1,267.43	1,307.56	1,340.91	1,374.62	1,409.13
Japan	GDP	3,104.39	5,335.58	4,730.99	4,572.41	5,498.72	4,123.26	4,800.06
	GDP per capita	25,149.27	42,536.17	37,301.41	35,791.33	43,095.33	32,485.55	38,542.08
	Population	123.438	125.436	126.831	127.752	127.594	126.926	124.541
Germany	GDP	1,592.71	2,594.37	1,955.67	2,866.31	3,423.47	3,357.61	3,958.72
	GDP per capita	20,098.30	31,709.25	23,774.43	34,769.26	41,876.44	40,996.51	47,478.62
	Population	79.246	81.817	82.26	82.438	81.752	81.9	83.379
United Kingdom	GDP	1,095.40	1,237.72	1,554.89	2,419.18	2,403.00	2,849.35	3,256.30
	GDP per capita	19,137.89	21,330.82	26,405.09	40,162.40	38,594.96	43,770.69	48,341.96
	Population	57.237	58.025	58.886	60.235	62.262	65.097	67.36
France	GDP	1,278.67	1,611.20	1,372.45	2,207.45	2,651.77	2,421.56	2,804.26
	GDP per capita	22,600.46	27,898.30	23,317.94	36,209.52	42,249.06	37,675.01	42,642.14
	Population	56.577	57.753	58.858	60.963	62.765	64.275	65.763
Italy	GDP	1,173.06	1,171.51	1,145.11	1,855.83	2,129.02	1,815.76	2,050.82
	GDP per capita	20,691.00	20,609.06	20,116.62	32,066.38	35,969.19	29,866.58	33,098.46
	Population	56.694	56.844	56.924	57.875	59.19	60.796	61.961
Canada	GDP	593.962	604.034	742.319	1,169.47	1,613.46	1,552.39	1,740.00
	GDP per capita	21,495.15	20,641.54	24,221.27	36,315.73	47,512.68	43,331.96	46,389.48
	Population	27.632	29.263	30.647	32.203	33.959	35.825	37.508
Russia	GDP	n/a	334.347	277.014	814.613	1,626.57	1,324.73	1,530.61
	GDP per capita	n/a	2,254.53	1,893.46	5,688.64	11,382.58	9,054.91	10,462.14
	Population	147.7	148.3	146.3	143.2	142.9	146.3	146.3

GDP : B USD, GDP per capita : USD, Population : M Persons

Fig.1-1は、International Monetary FundのWorld Economic Outlook Database (April 2016)であるが、図から分かるように2020年までの予測傾向をみると、中国が米国に追撃している一方、日本は首位米国からも大きく溝を開けられ、欧州と同じ傾向をたどっている。また、同データのTable 1-1より、一人あたりの名目国民総生産 (GDP per Capita) でみると、欧州の同じ傾向にありながらも、日本の一人当たりのGDPはわずかながらに低いことがわかる。一般にGDPの成長は労働人口に大きく依存し、少子高齢化に伴う人口減の傾向から、米国、中国に追いつくことは非常に困難である。しかしながらも、一人当たりのGDPを成長させることは可能である。実際に、20世紀は日本の人口が3倍になった時代で、1960年に人口政策としての産児制限のため、避妊具を使用し始

めた。高度成長期には、子供は減ったが、生産人口は増えた。つまり、人口ボーナス期でこの状況は、真面目に働けば、誰でも成長できる時期で、現在の中国と同じである。また、欧米人のできることは日本人にもできることを証明した時代とも言える。しかしながら、1990年以降、これらの条件は大きく変わってきた。15歳から60歳までの人口が1996年から減り、人口減少の転換期を向かえていた。冷戦終結(1989年ベルリンの壁崩壊 / 1991年ソビエト連邦崩壊 / 1992年鄧小平の社会主義市場経済)により5億人から19億人の競争相手ができた。さらに、情報革命(郵便から電子メールへ)により、瞬時に情報を交換することができるようになり、英語がグローバルスタンダードになった。つまり、アメリカ人にできることは日本人にはできないが、日本人のできることは中国人にできる時代になったと感じられる。このような背景の中、我が国がリードしているCNTにおいて、イノベーションを作り込むことが急務であり、非常に重要な戦略となる。

冒頭でPAN系炭素繊維を例に前述したように、発明(invention)からイノベーション(innovation)として結実する製品の完成には、長い年月がかかる。特に材料科学の分野においては、多くの研究が基本的には発明であり、それをイノベーションとして完結させるためには、その応用エリアの想定が非常に重要である⁵⁾。仮にその用途が想定できたとしても、その用途において再現性があるか、実用に耐えうる機能と耐久性などを持ちうるのか、市場が受け入れられる値段に見合うコストで生産可能か、などなどの更なる膨大なリスクファクターをクリアしなければならない⁶⁾。実現可能性のある技術のその時点の価値は、リスクファクターの大きさに反比例する。また、製品化できたとしても投入する市場において受け入れの準備ができていない場合、ダーウィンの海(The Darwinian Sea)に陥る可能性もある。このようなリスクを考えると、研究者は容易に研究資金を調達することができず、優れた発明が社会に貢献することなく終わってしまうことになる。

投資の観点から考えると、投資を行うことで将来得られる利益の現在価値とコストの現在価値を比べ、その差額である正味現在価値(NPV: Net Present Value)がゼロより大きければ投資を行うべきとされているが、この前提は投資の意思決定には可逆性があるということを前提としている。Avinash.K.Dixitらは、現実、ほとんどの投資は不可逆性を有すると指摘し、ただし、投資機会は先送りできるため、オプション理論を適用すべきと提唱している⁷⁾。つまり、応用範囲を広げる努力が将来の経済環境に関する不確実性の対策になると考えられる。

1.2 PAN系炭素繊維およびカーボンナノチューブの市場

炭素繊維市場の90%はPAN系で、我が国においては、東レ(東レ株式会社)や帝人(帝人株式会社)が製造しており、ピッチ系は三菱ケミカルホールディングスの子会社である三菱樹脂(三井樹脂株式会社)やクレハ(株式会社クレハ)などが製造している。航空用途の伸びを主因に、2014年に1,653億円であった市場が、2025年には4,299億円と予測され、炭素繊維強化熱硬化性プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)でみると2兆2,916億円の市場に広がると予測されている⁸⁾。

一方、CNTは、単層CNTで1,000万円/kg、多層CNTでも2~3万円/kgと既存のカーボン製品(3,000円/kg)との価格差、コスト/性能比(C/P比)の開きが大きく、実用化のためには、生産技術の革新が必要であるものの、2030年市場予測は660億円にまで成長するとされており、応用製品まで考慮するとその市場は数十倍に広がるとも言われているが⁴⁾、まだその市場は小さい。近年、期待されるイノベーションとして人工知能(AI: Artificial Intelligence)やロボットがあるが、これらの先行しているテーマに入り込むことも重要であると考えられる。例えば、ロボットの皮膚素材は圧力を電気信号に変えることが必要になるが、そこにCNTを用いた導電性ゴムなどが活用される可能性は十分高い⁹⁾。

1.3 コンポジット材料における電気的特性の考え方

導電性を有するフィラーを各種マトリクスに複合するコンポジット材料は、各々のマトリクス単体では現れない革新的な特性を有し、建築物や自動車等構造物から航空・宇宙、環境・エネルギー、医療・生体等、様々な分野への応用が期待されている。具体的にはプラスチック、ゴ

ム、セメントなどに炭素繊維 (CF : Carbon Fiber)を入れることで、マトリクスの特性に加え、機械的特性 (圧縮強度や引張強度), 電気的特性, 熱伝導性などを付与することができる。また、コンポジット材料を作成する上で、重要なのが次の5つである。

- (1) マトリクスの物性
- (2) フィラーの物性
- (3) コンポジット材料の機械的特性および電気的特性
- (4) 配合方法
- (5) コストパフォーマンス

つまり、コンポジット材料の適応範囲において、新たに付与したい物性、コストパフォーマンスに基づき最適なフィラーを選択し、マトリクスの物性と機械的メカニズムや電気的特性のメカニズムを考慮した上で、最適な配合方法により作成する。その機械的特性や電気的特性を付与させるために充填されているPAN系炭素繊維を、アスペクト比が大きくて電気的・機械的に優れた特性を有するCNTに置換することでよりアプリケーションに合わせて特性を制御できる素材を作ることができると考えている。ここでは、本論に先立ち、本研究のベースとなるコンポジット材料の基本的な電気的特性と理論についてコンポジット材料の以下の電気的特性を整理する。

- (1) 導電性メカニズム
- (2) フィラーの配向と誘電率の関係
- (3) 電磁遮蔽性

説明に用いるコンポジットのサンプルのデータは、炭素繊維補強セメント (CFRC : Carbon Fiber Reinforced Cement) で、フィラーをPAN系炭素繊維 (MLD30, 東レ製, 平均の長さ $30\mu\text{m}$, 繊維直径 $7\mu\text{m}$, 電気抵抗率 $1.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$) を用い、マトリクスは普通ポルトランドセメントで、セメント:水 = 100 : 40 で空中養生 (20°C , 65% RH) で養生時間1000時

間のものである^{10,11)}。

1.3.1 導電性メカニズム

前田らはプラスチックなどとのCF複合材料の電気伝導性について、CFが相互に接触して導電経路を形成するとし、(1)式のような幾何学的考慮に基づく理論式を導出している¹²⁾。ここで、 Q :平均接触繊維確率、 χ [cm]:平均繊維間距離、 A [cm²]:ファイラー繊維の断面積、 ρ_{fiber} [Ω cm]:ファイラー繊維の抵抗率、 m :一つの行路に使われた繊維数、 ℓ_p [cm]:行路の長さ、 D [cm]:測定電極間の距離である。

$$\sigma(\text{電気伝導率}) = \left(\Sigma \frac{Q^m}{\ell_p} \right) \times \frac{AD}{\chi^2 \rho_{fiber}} \quad [S/cm] \dots (1)$$

平均繊維間の距離 χ は、Fig.1-2に示されるように隣接するCFの中心間の距離であり、 r :繊維の半径、 ℓ :繊維の長さ、 V_f :繊維含有率とすると、(2)式のように示され、例えば、 $\ell \geq \chi > \ell/2$ のときは、その平均接触繊維確率 Q は、(3)式のように示される。

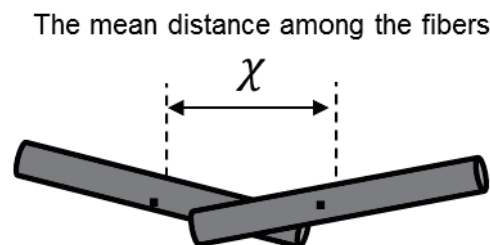


Fig.1-2 The mean distance(χ) among the fibers.

$$\chi = \left(\frac{\pi r^2 \ell}{V_f} \right)^{1/3} \quad [cm] \dots (2)$$

$$Q = \frac{4r}{\pi\lambda} \cos^{-1} \frac{\lambda}{\ell} \dots(3)$$

つまり隣接するCFにおいて、そのCFの中心から描かれる球体状の空間において幾何学的に接触する確率をその稼働面積から求めるものである。Fig.1-3はマトリクスにセメントを用いたコンポジットのCF含有量における体積抵抗をプロットしたものであるが、おおむね3つの導電領域をよく反映していることがわかる。特にCF含有率が20～50vol%の領域IIIでは、コンポジットの導電性は導電フィラーの直接接触確率によって決まるとする前田の電気伝導の理論式に合致する傾向を示している¹⁰⁾。

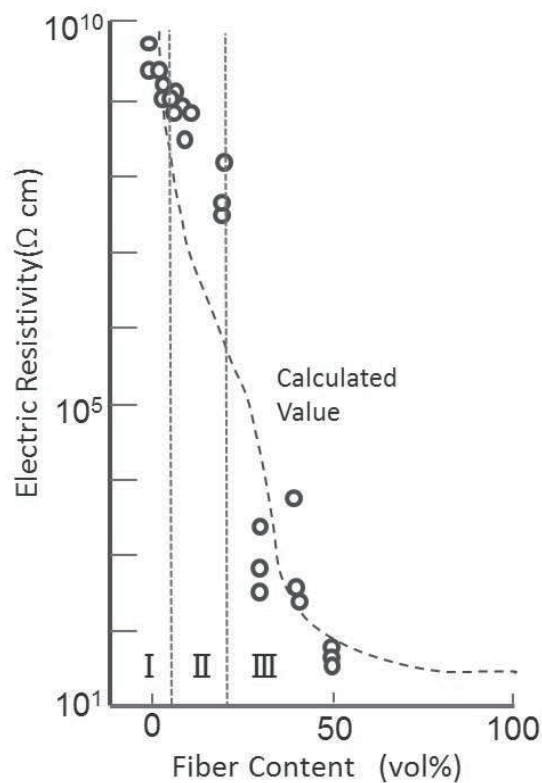


Fig.1-3 Electrical resistivity of CFRC measured as a function of volume fraction fibers MLD30.

1.3.2 フィラーの配向と誘電率の関係

コンポジット材料の導電性は、フィラーの直接接触による導電経路によってもたらされることを説明してきたが、ここでは、コンポジットの誘電率は、フィラーの配向性に依存することを説明する。コンポジットの誘電率をWagnerの球形微粒子分散系モデルを用いて¹³⁾、CFの比誘電率がマトリクス¹³⁾の比誘電率より十分大きいために無限大とすると、CF含有率に対して比誘電率は1次関数的に増加することになる。しかしながら、実際にはマトリクスの中のCFの配向性に大きく依存するため、その限りでない。そこで、比誘電率に関するSillarsの楕円体微粒子分散系モデルを用いる¹⁴⁾。マトリクスの比誘電率を ϵ_{CM} 、フィラーの比誘電率を ϵ_{CF} 、繊維含有率を V_f とすると複合物の比誘電率 ϵ_{CFRC} は、

$$\epsilon_{CFRC} = \epsilon_{CM} \left\{ 1 + \frac{V_f}{100} \left(\frac{n(\epsilon_{CF} - \epsilon_{CM})}{(n-1)\epsilon_{CM} - \epsilon_{CF}} \right) \right\} \dots (4)$$

と示される。なお、 n はフィラーの形状による定数であり、

$$n = 8\pi^2 ab^2 \left\{ \int_0^\infty \frac{du}{(a^2 + u)(b^2 + u)\sqrt{(a^2 + u)}} \right\} \dots (5)$$

a は回転楕円体の x 軸の長さで、 b は y, z 軸の長さである。すなわち、 $a = b$ のときは、球形粒子モデルのWagnerの理論と同じ結果を与える。 $a \ll b$ (極めて扁平な場合)の時は $n \rightarrow 1$ となり、 $a \gg b$ (極めて扁長な場合)の時は $n \rightarrow \infty$ となり、Fig.1-4 (a), (b)に示すように、 $a \ll b$ の時CFは電極(電界)に対して平行に配列し、 $a \gg b$ のときCFは電極(電界)に対し垂直に配列していると等価的に考えられる。つまり、フィラーが極めて扁平な場合、CFが横に平行に配列し、極めて扁長な場合、CFが縦に配向しているものと考えられる。Fig.1-5は、Sillarsの楕円体微粒子分散系

モデルをグラフに示したものであるが、コンポジットの比誘電率は、Oblate Spheroid Model($n=1.8$)とProlate Spheroid Model($n=39.0$)の間に存在することが分かる。図中のサンプル(実験式)は、マトリクスにセメントを用いたもの(ハンドミキサーで攪拌して作成したもの)であるが、サンプル中のCFの配向が V_f の増加とともに電極に対して平行な状態から垂直な状態のものが増える傾向が分かる。つまり、3次元ランダム配向のコンポジットを作成する際、CF含有量が大きくなると、均一に分散させるのが困難であることが分かる¹¹⁾。そのため、試料を作成する際には、十分に注意を払う必要がある。資料の作成プロセスは、出来上がった資料を走査型電子顕微鏡などを用い、3次元のランダム配向を視覚的に確認したり、また、比誘電率を測定し、フィラーの分散度合いなどを調整しながら、プロセスを調整していく必要がある。

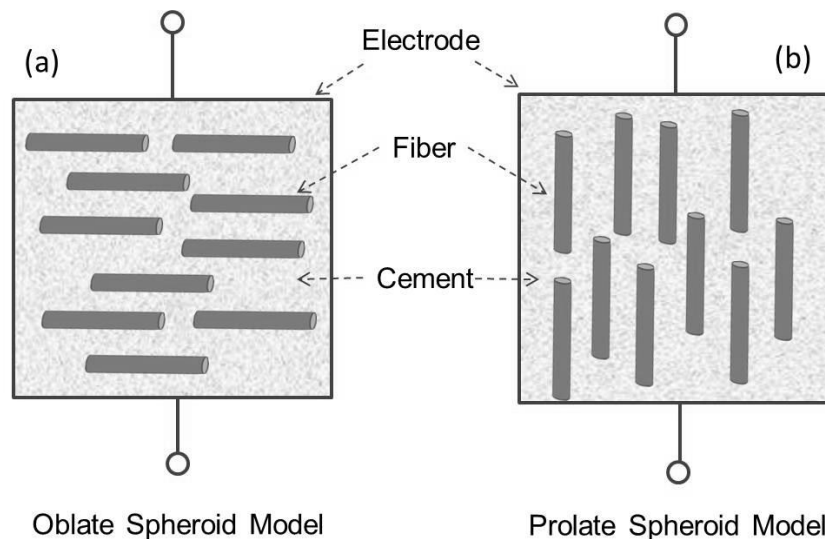


Fig.1-4 Sillars' models of inhomogeneous dielectric constant.

(a)Based on oblate spheroidal particles

(b)Based on prolate spheroidal particles

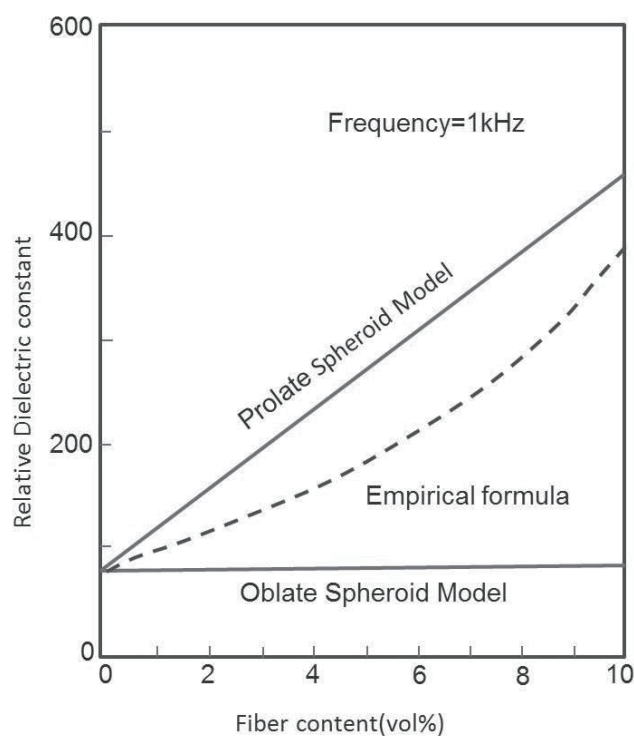


Fig.1-5 Comparison of measured and calculated values based on Sillars' models of relative dielectric constant for CFRC as a function of fiber volume content.

1. 3. 3 電磁遮蔽性

Schelkunoffの理論では電界遮蔽効果SEは、(6)式で示すように、試料内伝搬による減衰：吸収損失A、試料表面と空気との反射損失：反射損失R、試料板反復反射による損失：多重反射損失Mの総計である¹⁵⁾。

$$SE = A + RE + M \quad [dB] \dots (6)$$

試料の厚さ t [cm]、体積固有抵抗を ρ [Ω cm]、周波数を f [MHz]、比透磁率 μ とおけば、電波浸透深さ δ は、

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\rho}{f \cdot \mu} \times 10^9 \right)^{1/2} \dots (7)$$

と与えられ、吸収損失Aは次式のように示される。

$$A = -20 \left(-\frac{t}{\delta} \right) \log_e [dB] \dots (8)$$

ここでは電界フィールドの場合を考えるのでその反射損失をREとし、銅に対する比導電率をG、送電端子と試料の距離をr[m]、電波の速度をc[m/s]とおくと次式のように表わされる。

$$RE = 20 \log \frac{(1+\kappa)^2}{4\kappa} [dB] \dots (9)$$

但し、 $\kappa = Z_s / X_\omega$ とし、 Z_s 、 X_ω はそれぞれ(10)、(11)式で与えられる。

$$Z_s = 3.69 \times 10^{-7} \times \left(\frac{\mu}{G} \right)^{1/2} \times f^{1/2} \dots (10)$$

$$X_\omega = \frac{60C}{r \cdot f} \dots (11)$$

また、多重反射損失Mは(12)式で与えられるmより、(13)式で示される。

$$m = \frac{1 - \kappa}{1 + \kappa} \dots (12)$$

$$M = 20 \log \left(1 - m^2 \times 10^{-\frac{A}{10}} \right) [dB] \dots (13)$$

Fig.1-6は、マトリクスにセメントを用いたファイラー含有率が50vol%（前田の導電性理論に合致している）のコンポジットに関して電界遮蔽効果の測定値と理論値の比較を示す。図より、理論値と測定値は、周波数300MHz～1GHzの範囲で良く一致している事がわかる¹¹⁾。一般には、電磁遮蔽効果についてその数値的評価は、

- 0～10[dB]:ほとんどシールド効果無し
- 10～30[dB]:最小限のシールド効果が認められる
- 30～60[dB]:平均
- 60～90[dB]:平均以上
- 90[dB]以上:最高の技術によるシールド

とされており¹⁶⁾、CF含有量50vol%では400MHzまでは最小限のシールド効果を有すると言える。また、周波数100～300MHzの範囲で理論値と実測値が概ね6dBの差を生じ逆転している。これは前述したコンポジットの電気抵抗率の分布が不均一であることが要因の一つであると推定される。つまり、このCFRCサンプル上面に電磁波が透過し易い部分と透過し難い部分の双方を有しており、低周波数帯においてその現象が顕著に現れている。このように応用を考える場合においても、常に材料の特性を理論的に解明し、制御することが非常に重要であることが分かる。

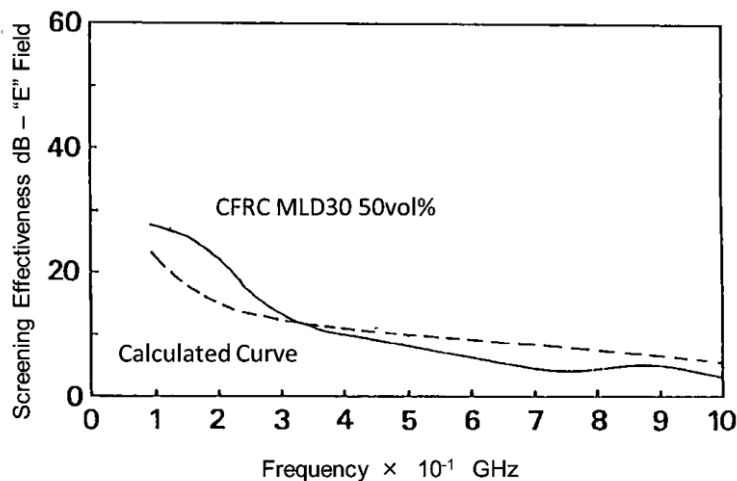


Fig.1-6 Comparison of measured and calculated values based on Schelkunoff's model of electromagnetic attenuation of CFRC.

1.4 カーボンナノチューブの基本的な物性

本論文では、CFの代わりにCNTを用いてコンポジットを作成し、研究を進めるため、ここで、CNTの基本的な物性を整理する。

炭素は、ダイヤモンド、グラファイト、アモルファス炭素、カルビン、フラーレンと結合形態の異なる同素体を有しており、炭素原子の持つ sp 、 sp^2 、 sp^3 結合の多様性が様々な炭素物質群を生み出している¹⁷⁾。すなわち、ナノメートルのレベルで精緻に微視的構造や組織・形態が制御、設計され、それによって従来には無い高度な性能が付与され、あるいは革新的な機能を発現する炭素体と定義される(Fig.1-7)³⁾。ナノカーボンの科学と工学は、炭素の sp 、 sp^2 、 sp^3 結合を駆使して、あるいは炭素六員環構造をうまく縫合して目的にフィットさせることを目指すものである。これによって零次元、一次元、二次元のナノカーボンが得られる。具体的には“フラーレン”、“カーボンナノチューブ”、そして“グラフェン”がその代表である¹⁷⁾。

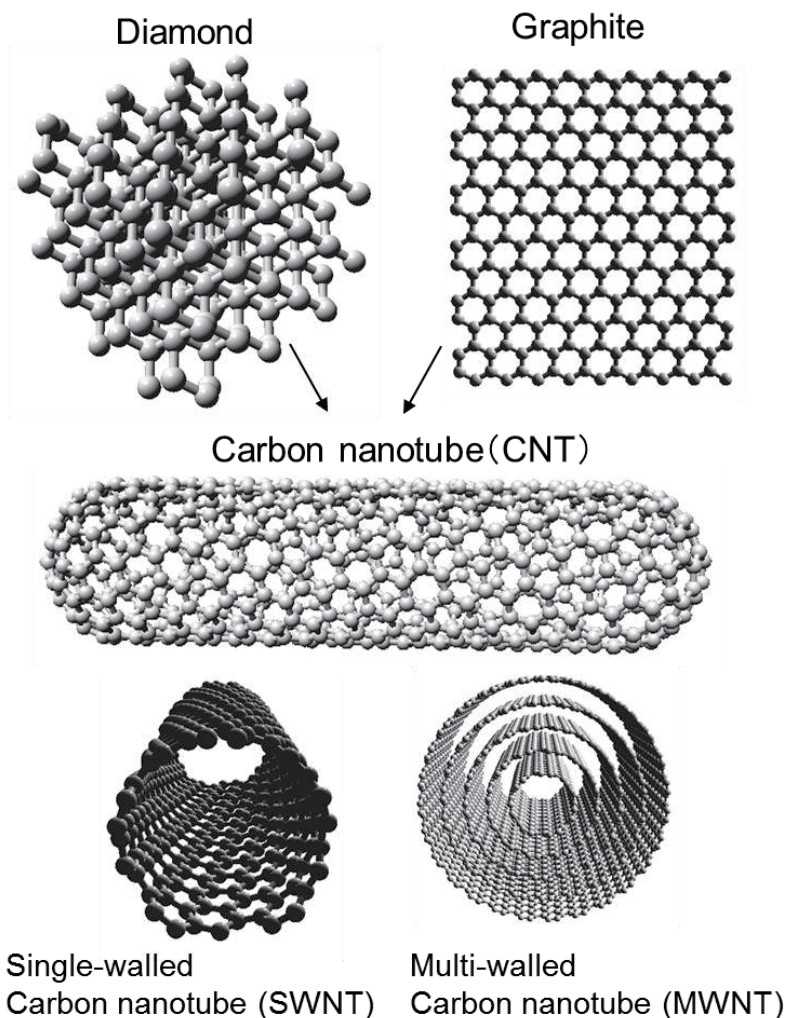


Fig.1-7 Carbon allotropes and Carbon nanotubes.

CNTには、単層CNT(Single-walled Carbon Nanotube, SWNT)と多層CNT(Multi-walled Carbon Nanotube, MWNT)があり、SWNTは数nmの直系で、MWNTは層数に依存するが、数十nmの直系におよぶものもある。このときMWNTの各CNTの層間距離が0.34nmと言われている³⁾。CNTのチューブを1周するカイラルベクトル C_h は、円筒軸に垂直に円筒面を1周するベクトルであり、二次元六角格子の基本並進ベクトルと a_1, a_2 を用いて、 $C_h = na_1 + ma_2$ と表すことができる(Fig.1-8)。ここで、 n と m は整数であり、カイラル指数と呼ばれ、ナノチューブの構造を表すのに使われる。カイラル指数が (n, n) であるものは、アームチェア型(Armchair)、カイラル指数が $(n, 0)$ であるものはジグザク型(Zigzag)、またカイラル指数 (n, m) の m が、 $n > m \geq 1$ であるものはヘリカル型(Chiral)と

呼ばれている(Fig.1-8)。CNTはグラフェンシートの π 電子物性が反映されるが、独自の性質も有している。つまり、 $2n+m$ が3の倍数の場合、電気・電子的特性として金属的性質、 $2n+m$ が3の倍数でない場合は半導体あるいは絶縁体的な性質と言われており、アームチェアーは3の倍数であるため、金属的性質をもつと言える。また、CNTのバンドギャップは直径に依存し、直径の大きい方が導電性がよいとされる。このことは機械的特性にも関連しており、径が小さくなると、元来平面で安定的な炭素間の結合をより曲げることになり、構造全体の構成が低下していると言われている³⁾。

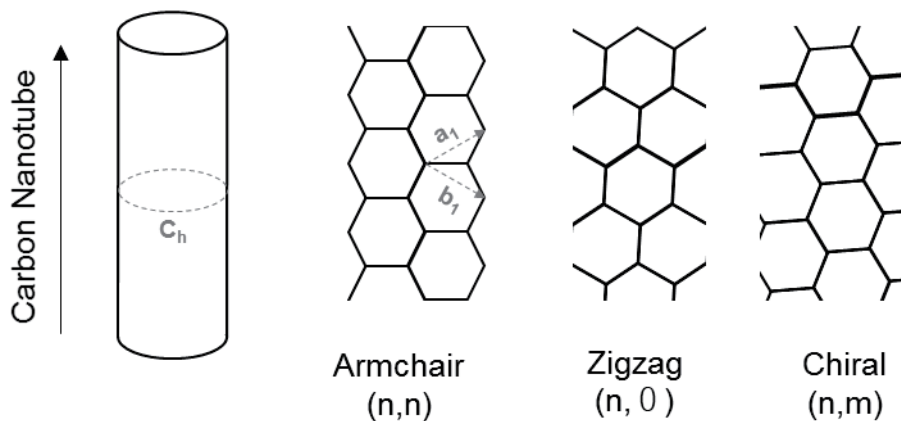


Fig.1-8 Type of Carbon Nanotube

CNTの仕事関数は 4.3eV とされるが、先端の曲率が大きく、その部分の電流密度が $10^6 \sim 10^7 \text{Acm}^{-2}$ に達し電子放電を起こしやすくなる。バルクの電気伝導体での電気抵抗は、伝導電子が拡散されることから生じるが、拡散がなくなった電動形態のバリスティック伝導は、CNTと電極との接触抵抗 $12.9\text{k}\Omega$ より小さい時に生じ、 $12.9\text{k}\Omega$ より大きい場合には伝導電子の蓄積効果によるクーロンブロッケード現象(接合容量が低いトンネル接合を一つ以上含むような電子素子において、バイアス電圧が小さい時に電気抵抗が増大する現象)が起こる。このように非常にユニークな電気伝導性をもつCNTは、また機械的にも高弾性で高強度と

言われている。そのヤング率は、分子動力学法や第一原理計算からカーボンファイバー700GPaに比べ1TPaを超えていると予測されている。

1.5 3次元セルレーション構造

CNTは、その径が極めて細く(数nmから数十nm)、長いチューブ状の繊維であるため、束状のバンドル、また互いに複雑に絡み合った凝集体となり、CNT1本1本の特性、CNTが形成するナノ空間構造を制御、利用することが極めて困難であった。つまり、その固有の優れた特徴を複合材料として発現することが出来なかった。野口らは、この性能発現の問題について、エラストマー・ゴム類、および樹脂、金属、セラミックスの一部について、ほぼ克服し、CNT1本1本が分離した後形成する立体構造をセルレーションと名づけて報告してきた¹⁸⁻²¹⁾。

コンポジット材料のフィラーをCFからCNTに変えることで、そのCNTの特徴(チューブ構造で柔軟性があること、径が細く形状が直線的でないこと)から、3次元セルレーション構造を作ることができる。Fig.1-9は、CNTがマトリ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をモデル化したものである²²⁾。

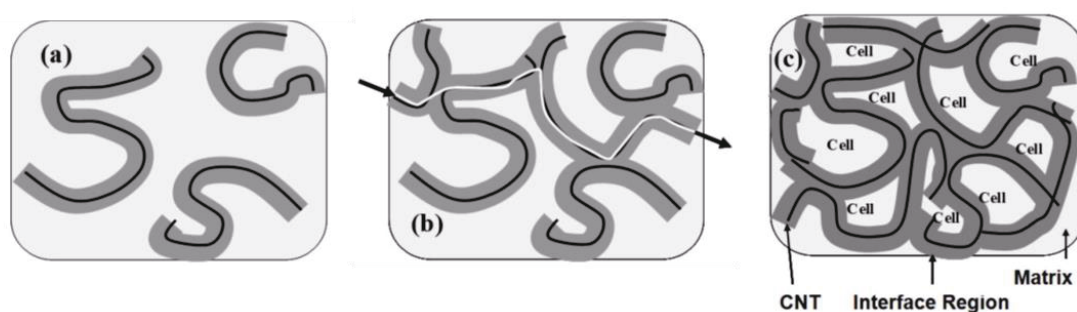


Fig.1-9 Cellulation Model

Interface (a)、Percolation (b)、3D Cellulation (c)

まず1本1本分離したCNTに界面相が形成され(a)、ある濃度(1wt%程度と推定)でCNTの連鎖が形成され、電気的にはパーコレーション現象が生じる(b)。そして、含有率が10~20wt%程度で立体セル構造が部

分的に形成され物性が大きく変化し始め、高含有率(c)に至って立体セル構造が出来上がるとともに飛躍的な物性変化が発現する。ここで、マトリクスにゴムを用いたコンポジットにて物性変化の一例としてセルレーションによる耐熱性の向上について述べる²²⁾。セルレーションが生じると、酸化を受けてもゴム相はセル化によって小さく分断されているため酸化が進行しにくく、また、ゴム相自身の分子運動性が低下しているため、酸化劣化し難くなっている。これ以外にも、CNTの表面の活性度、活性サイトの種類、数などで、耐熱性、耐薬品性が大きく異なることが分かってきている。つまり、物理的にはセル構造によるゴム相のエントロピーの低下、また、化学的にはCNT表面の反応性の制御によって、高温での安定性や高い耐熱性が得られていると考えられる²²⁾。

1.6 本研究の意義

地球規模の課題である温暖化問題の解決に向けては、先進国・途上国を含むすべての主要排出国が実効ある対策を講じていく必要がある。わが国の産業界でも、これまで、優れた省エネ・低炭素技術・製品の開発・普及を通じ世界有数の低炭素社会の構築に貢献し、京都議定書の目標達成にも大きな貢献を果たしたと言われている。2015年には、国連気候変動枠組条約 (UNFCCC) の「第21回締約国会議 (COP21)」が開催され、2020年以降の温暖化対策の国際枠組み『パリ協定』を正式に採択した。このパリ協定は、京都議定書と同じく、法的拘束力の持つ強い協定として合意された。このような状況の中、合成ゴムの使用を天然ゴムに切り替えて行くことで、低炭素化社会に大きく貢献できると考えている。現在、約2,000万トンのゴム原料が世界で消費されており、天然素材である天然ゴム (Natural Rubber, NR) はその約40%程度である。NRは、製造エネルギーが合成ゴムのおよそ十分の一と小さいだけでなく、年間およそ9,000万トンのCO₂を吸収して成長している²³⁾、貴重な天然資源であるNRの耐熱性や耐久性、導電性を強化することにより、現在、世界で使用されているNRの使用量を合成ゴムに

置き換える新たなCO₂削減を提唱したい。野口らは多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT)をフッ素ゴムに複合化したセルレーション技術を用いて、地下の超過酷な使用環境で用いられる石油資源探査用に従来不可能であった耐熱性260℃(従来175℃)、耐圧性2400気圧(従来1400気圧)を有する革新的なゴム材料とO-ringを開発し、石油業界では石油の可採率の倍増を期待している²⁴⁾。

このような時代背景の下、天然ゴム(Natural Rubber, NR)をマトリクスにしたNRコンポジットを用い、フィラーの直径および形状とコンポジット材料の機械的特性、電気的特性の傾向を論ずる^{25, 26)}。コンポジット材料のセルレーション構造による耐熱性、耐久性およびフィラーの形状による体積抵抗への影響を考察する。また、更なる応用の可能性として、ロボットの皮膚素材⁹⁾を念頭においたNRコンポジットの接触抵抗についても考察する。

第1章 文献

- 1) 川村雅彦, 第24回複合材料セミナー (2011) 炭素繊維協会
- 2) 安田榮一, 炭素 **284** (2011) 112-121
- 3) 遠藤守信, 飯島澄男, ナノカーボンハンドブック (2007) 株式会社NTS
- 4) TSC Foresight vol.1 (2015) 2, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 技術開発センター
- 5) International Monetary Fund, World Economic Outlook Database, April 2016
- 6) 渡辺孝, 大久保隆弘, 企業家戦略 (2007) 1-36, 株式会社オーム社
- 7) Avinash K. Dixit, Robert S. Pindyck (1995)
The Option Approach to Capital Investment, HBR.
- 8) 炭素繊維複合材料の世界市場を調査、用途別に分析,
第15108号(2015)株式会社富士経済
- 9) L. Pan, A. Chortos, G. Yu, Y. Wang, S. Isaacson, R. Allen, Y. Shi,
R. Dauskardt, Z. Bao, NATURE COMMUNICATIONS (2014) 5:3002
- 10) 遠藤守信, 杉浦友佳, 電学論A **108** (1988) 301-308
- 11) 遠藤守信, 杉浦友佳, 久保誠六, 電学論B **110** (1990) 121-128
- 12) 前田修, 山本準一, 片山祐三, 高分子論文集 32 (1975) 42-48
- 13) K. W. Wagner, Arch.f.Elektrotechn,2(1914),371,347,383
- 14) R. W. Sillars and B.A., J.I.E.E., 80 (1937) 378-394
- 15) 荒木庸夫, 電磁妨害と防止対策 (1984) 128-143,
東京電機大学出版局

- 16) 武田直樹, 奥野山輝, 東芝レビュー 38 (1983) 933-936
- 17) 竹内健司, 藤重正嗣, 野口徹, 日本ゴム協会誌 83(2010)347-353
- 18) T. Noguchi, S. Inukai, H. Ueki, A. Magario, M. Endo, SAE Tech. Pap. Ser. (Soc. Automot. Eng), SAE-2009-01-0606 (2009) 5
- 19) T. Noguchi, A. Magario, S. Fukazawa, S. Shimizu, J. Beppu, M. Seki, M, Mater. Trans., 45 (2004) 602
- 20) H. Kwon, K. Takagi, T. Miyazaki, A. Kawasaki, Carbon, 47 (2009) 570-577
- 21) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mkuchi, M. Kuno, T. Tsukada, Acta Materialia, 56 (2008) 4070-4079
- 22) 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, 日本ゴム協会誌, 83(2010)354-360
- 23) W. A. Rahaman, Rubber Developments 47 (1994) 13-16
- 24) M. Endo, T. Noguchi, M. Ito, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Wanibuchi, H. Jinnai, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 3403-3409
- 25) T. Sugiura, T. Noguchi, H. Ueki, K. Niihara, K. Takeuchi, C.M. Yang, T. Hayashi, Y. A. Kim and M. Endo, ChemSusChem 4 (2011) 931-934
- 26) 杉浦友佳, 野口徹, 藤重雅嗣, 犬飼茂樹, 植木宏之, 新原健一, 竹内健司, 金 隆岩, 炭素, 252(2012)63-67

第 2 章

コンポジット材料の機械的特性とフィラー直径 (天然ゴムコンポジットの耐熱性および耐久性)

第 2 章 コンポジット材料の機械的特性とフィラー直径

(天然ゴムコンポジットの耐熱性および耐久性)

2.1 はじめに

ゴム製品は、輸送機、土木、建築分野、電気・電子分野、医療・福祉分野などあらゆる分野に不可欠のキーパーツとして100年の歴史を誇っている。ゴム材料がその地位を他に譲らない理由は、金属、セラミックスはもとより他の高分子材料と大きく異なるゴム弾性といわれる独特の性質にある。ゴム材料の弾性率は1~100MPaと非常に低く柔らかい上に、大きく変形しても負荷を取り除くと元の形状に戻るのがゴム弾性である。このゴム弾性は、タイヤ、ホース、ベルト、およびパッキンなど各種のシーラントに適用することができる。現在、世界で約2000万トンのゴム原料が消費されているが、天然素材である天然ゴム(Natural Rubber, NR)はその約40%に過ぎない¹⁾。NRは、製造エネルギーが合成ゴムのおよそ十分の一と小さいだけでなく、年間およそ9,000万トンのCO₂を吸収して成長している²⁾。さらに、樹液(ラテックス)採取中にラテックス漿液から医薬品や肥料が生産され、20~25年後にラテックスの採取を終えた後には優れた木材として床材や家具に利用することが出来るNRは誠に貴重な天然資源である。

合成ゴムに比べてこのゴム弾性に優れるのがNRの最も大きな特長である。しかしながらも、このように、大変優れた性質を有するエコマテリアルであるNRは、天然植物由来の耐熱性、耐久性が低いため、一般に60℃以下の用途に限定されている¹⁾。最近、自動車を初め各分野でゴムパーツに対する耐熱性、耐環境性、耐久性などの要求が日増しに過酷度を増すなか、ますますNRを使いにくくなっている。また、カーボンブラック(Carbon Black, CB)を用いたNRコンポジットでも耐熱性、耐久性が不十分であることから^{3,4)}、カーボンナノチューブ(Carbon Nanotubes, CNT)を用い、NRの機械的強度を補強する研究が多く進められている⁵⁻¹⁴⁾。しかしながら、このカーボンナノチューブを使用することによってNRコンポジットの耐熱性および耐久性の両方を同時に強化することに向けた系統的な研究は少ない。

ここでは、多層カーボンナノチューブ(Multi-walled Carbon Nanotubes, MWNT)を用いて、セルレーションを誘導することで、NRの耐熱性、耐久性を向上させる新しいアプローチについて述べる¹⁵⁾。MWNTによる補強の有効性は、フィラーの直径およびマトリックスとの間の界面におけるセルレーション構造の観察によって確認された。NRマトリックス中の径が細く、そのチューブ構造故に柔軟性を有し、また、表面に欠陥のあるMWNTが、NRに優れた物理的特性、熱安定性および耐久性を付与する3次元セルレーション構造を生成することを見出した。

2.2 実験方法

マトリクスとなるNRはSMR-CV60を用い、フィラーは昭和電工製の平均直径15nm, 87nm, 156nmの3種類のMWNTを用いた。それぞれ、試料名をMWNT-I, MWNT-II, MWNT-IIIと記載することにする。比較として高補強生としてよくゴムの補強に用いられる東海カーボン製のHAFカーボンブラックN330(平均粒径 \approx 28nm)を用いた。また、全てMWNTは、20ppm以下に金属不純物を除去するため、アルゴン気流中で2800℃で熱処理されたものを使用した^{16,17)}。

100gのNR原料を6インチオープンロールに巻きつけ、ロール間隔1.5mm、速度比1.2(24rpm/20rpm)にて5分間せん弾力を与えNR分子鎖を切断し、粘度を低下させると同時にフリーラジカルを生成させ、MWNT原料の空隙中への侵入を容易にし、MWNTとの濡れを良くする。この状態でMWNT原料粉を所定量混合する。この混合物を一旦ロールから取り出し、10～20℃に冷却し間隔を0.1mmに狭めたロールに5回通す。この工程で混合物はロール通過中に大きなひずみを受けるが、ロールから出ると直ちに復元し、この変形と復元の繰返しによってMWNTは解繊され均一に分散する。15mm間隔に広げたロールに巻きつけ架橋剤としてジクミルパーオキサイド(di- α -cumyl peroxide, DCP)を2g加えて1.2mm厚のシートに圧延した。このシートを175℃にて20分間プレスキュアして架橋試料を得た。通常NRは硫黄架橋が選ばれるが、硫黄

架橋体は耐熱性が悪いため本実験ではパーオキサイド架橋を用いた。

引張試験は、引張試験機(島津製作所製オートグラフAG-X)を用いて 2.0 ± 0.2 mm厚のダンベル状6号形試験片(Dumbbell Test Specimen, ISO37)を $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 500 ± 50 mm/minの速度で伸張し、100%伸張時の応力(σ_{100})、引張強さ(TB)を求めた。引張試験後の破断面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM:JEOL JEM-7400)と透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM:JEOL JEM-2200FS)で観察した。

線膨張係数の測定とクリープ試験は、熱機械分析装置(TMA/SS6100, SII社製)を用いて測定した。線膨張係数は、 $-100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ まで分測 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度、測長荷重25kPaで試料長を測定し、 1°C 毎に微分して微分値を求めた。クリープは、 120°C にて250kPaの負荷で $1\text{w} \times 1\text{t} \times 10\text{Lmm}$ の試料の試料長の経時変化を測定した。

2.3 実験結果と考察

2.3.1 100%伸張時の応力 (σ_{100})と引張強さ(TB)

Table 2-1にMWNT-I,II,IIIとCBの基本物性とNRコンポジットの σ_{100} , TBの測定値を示す^{18,19)}。

Table 2-1 Composition of various rubber composites properties.

Sample [a]	Diameter [nm]	SSA [b] [m ² g ⁻¹]	R ^[c] (I _D /I _G)	d ₀₀₂ ^[d]	Filler [wt%]	TB [MPa] ^[e]	σ_{100} [f] [MPa]
MWNT-I	15	79	0.646	0.344	37	22.7	14.2
MWNT-II	87	13	0.129	0.339	37	12.8	6.2
MWNT-III	156	12	0.08	0.338	37	13	3.8
Carbon Black N330	28	79	-	-	37	18.9	2.9

[a] MWNTs were thermally treated up to high temperature under argon. [b] Specific surface area, measured by N₂ adsorption. [c] Ratio of the intensity of the Raman D band and G band. [d] Interlayer spacing, from X-ray diffraction. [e] Tensile stress at break. [f] Tensile stress at 100% strain.

フィラーの充てん率は37wt%とした。MWNT-I(直径15nm)/NRコンポジットが、100%伸張時の応力(σ_{100})、引っ張り強さ(TB)とも最大を示し、CB/NRコンポジットに比べて、特に σ_{100} の増大が大きかった。平均直径15nmのMWNTの37wt%(20vol%)にて物性が激変するセルレーション構造が観測された²⁰⁾。一方、MWNT-II(直径87nm)およびMWNT-III(直径156nm)は比表面積(SSA)が比較的小さく、セルレーションが不完全なため剛性、強度が低下したと思われる。NR複合材料では、フィラーの均一分散が難しく強度をはじめ、耐久性などの特性は期待するほど向上しないことはBokobzaが指摘するところである¹⁰⁾。一般によく用いられる高補強性CB/NRコンポジットに比べてMWNT-I/NRコンポジットの剛性、強度が大きく増大したことは、均一分散されたこと、MWNTとマトリックスの接着性が高いこと、そしてセルレーションによる新

しい立体構造形成によると思われる^{2, 3)}。

Fig.2-1に引張破断面のSEM像とTEM像を示す。SEM像(a)と(b)から、MWNT-I/NRコンポジットもMWNT-II/NRコンポジットもフィラー凝集塊は見られずナノレベルの均一分散が得られている。また、(a)の直径87nmのMWNT-II/NRコンポジットでは破断時に抜けたと思われるMWNTが多数観察されることから、接着が不十分なため σ_{100} , TBが低下したとも思われる。(b)と(c)に示した直径15nmのMWNT-Iは均一分散の上に接着が良好であり、TEM像(d)と(e)からも、直径15nmのMWNT-Iは3次元的に均一分散ことを確認した。

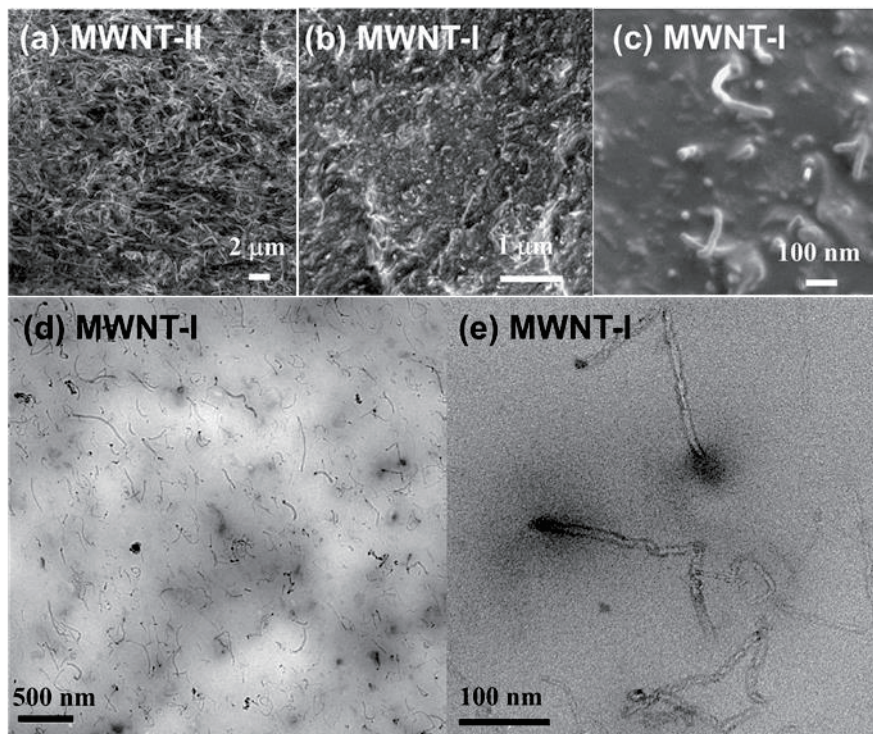


Fig.2-1 SEM images of fractured natural rubber composites filled with a) MWNT-II, and b,c) MWNT-I at different magnifications. d,e) TEM images of MWNT-I-filled natural rubber composites. The amount of filler added to the rubber matrix is constant at 37 wt% (60 phr) for all rubber nanocomposites.

Fig.2-2は $\lambda(\text{Excitation Wavelength})=532 \text{ nm}$ のラマン分光スペクトラムを示す。チューブの円周方向に沿った閉じられた空間は、熱処理による結晶成長によってグラフェン層の積み重ねを妨害すると言われているため¹⁶⁾、MWNTとNRマトリックスとの結合強度の差異を調べるために、ラマンを用いて熱処理におけるチューブの構造欠陥を評価した^{21,22)}。全てのMWNTでGバンド(E_{2g2} graphitic mode, 1580cm^{-1}) が強く現れており、MWNT-Iは、Gバンドだけでなく、Dバンド(defect induced mode, 1350cm^{-1})も強く現れているのが分かる。また、径の大きいMWNTよりも大きなR値(グラファイト構造を反映したGピークに対して不規則性を反映したDピークの強度比を求めた値)を示していることが分かる。さらに、MWNT-IIIのG'バンドは、部分的な3次元スタッキングを示し²³⁾、これはより小さな d_{002} 面間隔(X線回折)の値によって確認することができる。

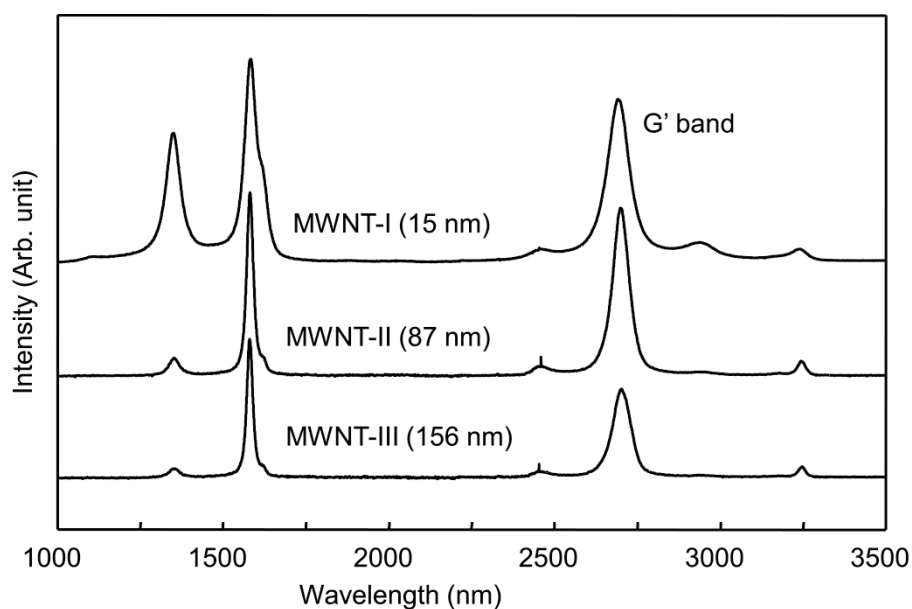


Fig.2-2 Raman spectra of MWNT-I (diameter: 15 nm),MWNT-II (diameter: 87 nm) and MWNT-III (diameter: 156 nm) obtained by using an excitation wavelength of 532 nm.

しかし、MWNT-IにおけるG'バンドの対称形状は、チューブ内の限られ

た空間のために3次元スタッキングが少ないことを示している。したがって、径の小さいMWNT-Iの表面付近の欠陥が多いほど、径の大きいMWNTの場合よりもNRと結合する反応箇所が増えることが予想される。密着性が強く、均一に分散しているということは、機械的特性を高める上でも非常に重要な要素である。

2.3.2 線膨張係数の微分値

Fig.2-3は、TMAを用いて測定した線膨張係数の微分値である。CBとMWNT-IIIのNRコンポジットでは100℃を越える辺りから微分値が増大し始め170℃から大きく増大(膨張)し、CB/NRコンポジットは、ゴム分子の分子鎖切断により著しく劣化したため、250℃付近で破断した。

一方、MWNT系NRコンポジットの線膨張係数は非常に小さく熱膨張が抑制されていることが分かり、さらに、CB/NRコンポジットで見られた軟化劣化が見られず、200℃以上の高温まで安定し、280℃まで顕著な変化を示さなかった。MWNT-IおよびMWNT-IIを用いたNRコンポジットは250℃付近で収縮する硬化劣化が見られた。また、CB/NRコンポジットで-50℃付近に見られたガラス転移による微分値のピークがMWNT系NRコンポジットでは見られなかった。これらの結果は、Fig.2-4に示すMWNTが作るセルレーション構造がゴムを著しく強化し、高温での劣化を著しく抑制することを示唆している。

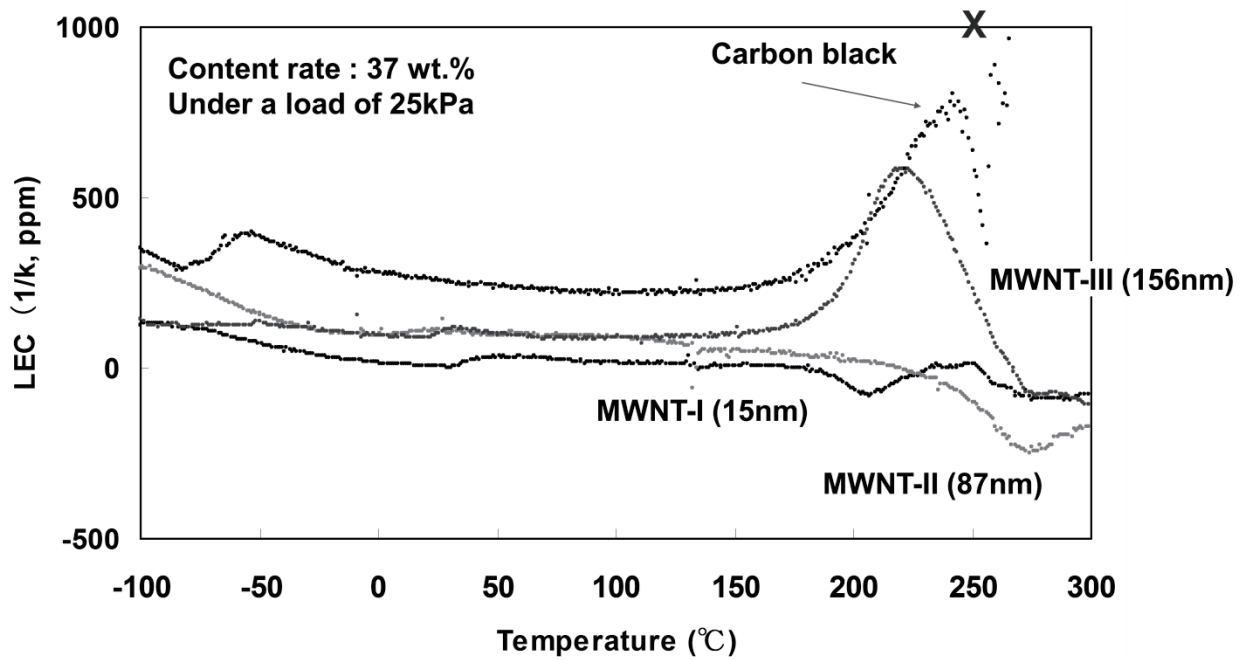


Fig.2-3 Variation of the differential linear expansion coefficient for the MWNT-filled and carbon black-filled NR composites measured by thermomechanical analysis. X indicates the fracture of carbon black-filled rubber composites during the experiment.

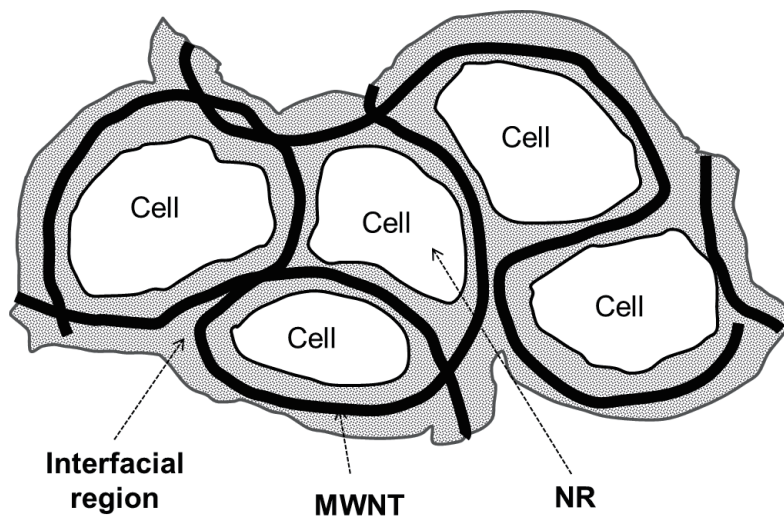


Fig.2-4 The cellulation model for the structure of MWNT/NR composites.

2.3.3 クリープひずみ

Fig.2-5に耐熱性を確認するために高温120℃でのクリープ試験の結果を示した。ゴム材料は何らかの変形を加えられて用いられることが多いため、クリープや圧縮永久ひずみは重要な特性である。通常タイヤなどに用いられているCB/NRコンポジットは、NRにとっては非常に高温である120℃では初期の変形が大きく(約7.5%)、さらにクリープ変形が徐々に増大した。これはFig.2-3に示した軟化劣化によると考えられ、50時間後には破壊に至った。一方、MWNT系NRコンポジットは初期変形もクリープ変形も大きく低下した。MWNT-II/NRコンポジットがMWNT-I/NRコンポジットに比べ少しクリープが大きいのは、Table 1, Fig.2-1に示したようにマトリックスとの接着不足によるセルレーション構造が不十分であったことによると考えられる。MWNT-I/NRコンポジットは、50時間後もほとんどクリープしなかった。これら耐熱耐久性の著しい向上は、一部のNRマトリックスが酸化劣化しても、セルレーションによる強固な立体構造のために全体の損傷は著しく低減されることを示唆している。つまり、MWNT(15nm)で強化されたNRは120℃の高温でも十分使用可能であることを示している。これまで60℃以下でしか使えなかったNRが120℃でも使用可能となると、自動車を初め、特に、高耐熱性を求める用途以外のほとんどの用途に適用可能であると考えられる。

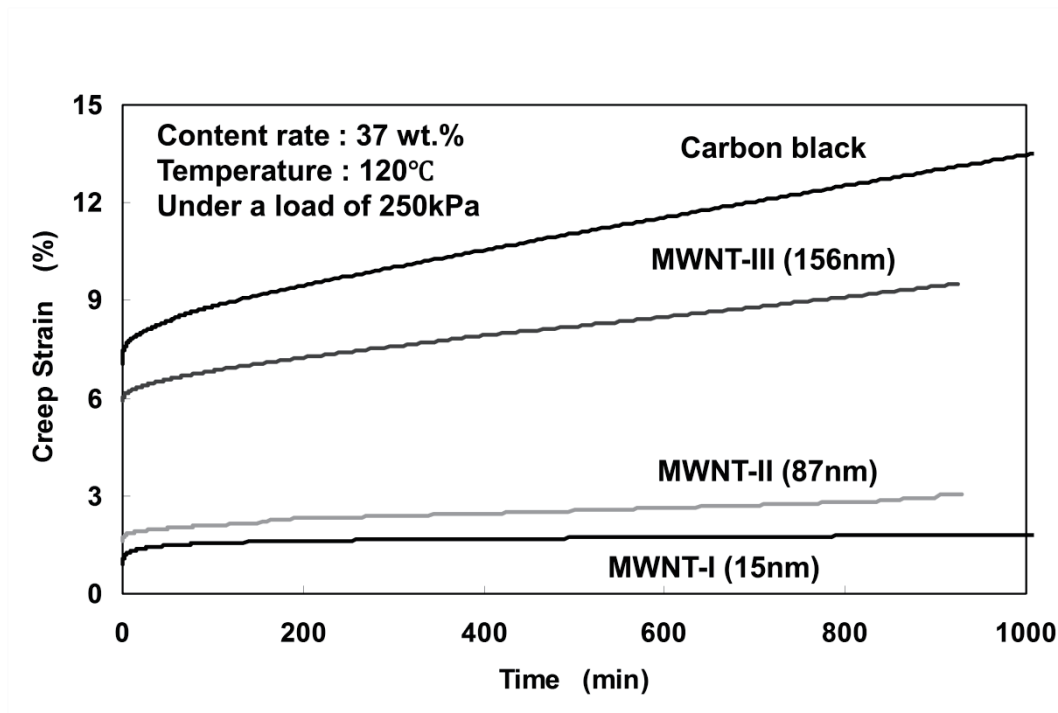


Fig.2-5 Variation of the creep strains for the MWNT-filled and carbon black-filled NR composites. Note that the amount of filler added to the rubber matrix is 37 wt%.

2.4 結論

MWNTを用いたNRコンポジットの耐熱性、耐久性の特性は、

- (1) フィラーの均一な分布
- (2) フィラーの表面欠陥による接着性
- (3) 3次元セルレーション構造の形成

によるものであることを示した。MWNT(15nm)によりセルレーション強化されたNRは120°Cの高温でも使用可能であり、これは合成ゴムから天然ゴムへの転換を促進するものと思われる。実際に下記の合成ゴムの耐熱安定温度を超えると考えられる。

クロロプレンゴム (CR) : 70℃
ニトリルゴム (NBR) : 80～100℃
水素化ニトリルゴム (HNBR) : 110℃
ブチルゴム (IIR) : 100～110℃
エチレンプロピレンゴム (EPDM) : 120℃
ウレタンゴム (U) : 70℃

天然ゴムの使用が、現状の40%から倍増の80%となると、炭酸ガス吸収量は2億トン/年に達し、ゴム製造時に発生する炭酸ガスも半減する。さらに、石油資源を節約して良質の医薬品、木材を生産する良いサイクルが生まれる。この試みは、ゴム材料のみならず、全ての高分子材料に展開できると思われる。

第2章 文献

- 1) L. M. Surhone, M. T. Timpledon, S. F. Marseken, Natural Rubber: Elastomer, Polymer, Elasticity, Hydrocarbon, Colloid, Charles Marie de La Condamine, Betascript, Mauritius 2009.
- 2) W. A. Rahma, Rubber Dev. 1994, 47, 12.
- 3) B. Omnes, S. Thuillier, P. Pilvin, Y. Grohens, S. Gillet, Composites Part A 2008, 39, 1141.
- 4) H. H. Le, S. Ilisch, H. J. Radusch, Polymer 2009, 50, 2294.
- 5) K.-T. Lau, D. Hui, Composites Part B 2002, 33, 263.
- 6) M. D. Frogley, D. Ravich, H. D. Wagner, Compos. Sci. Technol. 2003, 63, 1647.
- 7) H. Koerner, G. Price, N. Pearce, M. Alexander, R. A. Vaia, Nat. Mater. 2004, 3, 115.
- 8) H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R. A. Vaia, Polymer 2005, 46, 4405.
- 9) Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, Y. Gotoh, N. Wada. J. Seiyama, Scr. Mater. 2006, 54, 31.
- 10) L. Bokobza, Polymer 2007, 48, 4907.
- 11) A. M. Shanmugharaj, J. H. Bae, K. Y. Lee, W. H. Noh, S. H. Lee, S. H. Ryu, Compos. Sci. Technol. 2007, 67, 1813.
- 12) A. Fakhrol-Razi, M. A. Atieh, N. Girun, T. G. Chuah, M. El-Sadig, D. R. A. Biak, Compos. Struct. 2006, 75, 496.
- 13) T. T. Nga Dang, S. P. Mahapatra, V. Sridhar, J. K. Kim, K. J. Kim, H. Kwak, J. Appl. Polym. Sci. 2009, 113, 1690.

- 14) Y. C. Jung, H. H. Kim, Y. A. Kim, J. H. Kim, J. W. Cho, M. Endo, M. S. Dresselhaus, *Macromolecules* 2010, 43, 6106.
- 15) M. Endo, T. Noguchi, M. Ito, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Wanibuchi, H. Jinnai, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 3403.
- 16) Y. A. Kim, K. Osada, T. Hayashi, M. Endo, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* 2003, 380, 319.
- 17) J. Chen, A. Kuno, M. Matsuo, T. Tsukada, T. Tamura, K. Osato, J. Y. Shan, F. Munekane, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, *Carbon* 2008, 46, 391.
- 18) A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* 1976, 32, 335.
- 19) M. Endo, *CHEMTECH* 1988, 18, 568.
- 20) T. Noguchi, S. Inukai, H. Ueki, A. Maganio, M. Endo, *SAE 2009 World Congress Technical Papers* 2009, 2009-01-0606.
- 21) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.* 2005, 409, 47.
- 22) L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, L. N. Coelho, R. Magalhaes Paniago, A. Jorio, M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 163106.
- 23) L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, N. L. Speziali, M. A. Pimenta, *Carbon* 2008, 46, 272.

第 3 章

コンポジット材料の電気的特性とファイラー直径
(天然ゴムコンポジットのチューブの直径および形状との関係)

第3章 コンポジット材料の電気的特性とフィラー直径

(天然ゴムコンポジットのチューブの直径および形状との関係)

3.1 はじめに

導電性ゴムの導電メカニズムは、電子顕微鏡で連鎖が確認されない場合や、ゴムが延伸された状態でも導電現象が生ずることから、カーボン粒子の連鎖による導電通路説では説明がつかず、導電現象はカーボン粒子間を電子がジャンプすることより生じると説明されてきた。つまり、カーボン粒子が連鎖構造を形成するか、あるいは数 Å 以内の距離に接近することが必要であり、このような状態で電極間に電圧をかけるとカーボン粒子の表面の π 電子がこの連鎖を移動して電流が流れると考えられている¹⁻³⁾。1975年に前田らは炭素繊維複合物の電気伝導性を、導電性フィラー同士が接触する確率をもとにして、複合物の比抵抗を理論的に算出することを試みている⁴⁾。1987年には住田により、ある臨界充てん量で導電粒子が高分子マトリクス内で凝集を開始し、導電回路を作り始めるとし、このパーコレーション現象は粒子表面とマトリクス高分子の親和性により支配される熱力学的現象であると説明している⁵⁾。このように数 $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ の体積抵抗率をもつコンポジットでは、フィラーが導電経路を形成することによるものであると考えるのは一般的である。最近ではカーボンナノチューブ(Carbon Nanotubes, CNT)の登場により、そのフィラーをカーボンブラック、炭素繊維そしてCNTと、よりアスペクト比の大きいものに変えたコンポジットの導電性に関する研究が報告されている。高瀬は、CNTコンポジットを使用すると従来の導電性フィラーと比較して添加量が10分の1以下で、同等の表面抵抗値を発現させることが可能であり、添加量が少ないため物性低下も抑制できるだけでなく、パーコレーションカーブが緩やかであるため、表面抵抗値も制御しやすいと報告している⁶⁾。このような背景の下、導電性ゴムの応用は電磁波シールド、静電気対応、面上発熱体などがあり、特にシリコンゴムを用いた等方性導電ゴム(ラバーコンタクト、キーボードスイッチ他)、異方性導電ゴム(LCDコネクタ、低抵抗コネクタ(プリント基板他)、感圧製導電ゴム(タッチスイッチ、センサー他)など、その市場規模は、我が国においては年間約370億円内外であると言われている⁷⁾。

一方、現在、世界で約2,000万トンのゴム原料が消費されているが、天然素材である天然ゴム(Natural Rubber, NR)はその約40%に過ぎない。NRは、製造エネルギーが合成ゴムのおよそ十分の一と小さいだけでなく、年間およそ9,000万トンのCO₂を吸収して成長しており⁸⁾、樹液(ラテックス)採取中にラテックス漿液から医薬品や肥料が生産され、20~25年後にラテックスの採取を終えた後には優れた木材として床材や家具に利用することが出来る貴重な天然資源である。NRは、天然植物由来の耐熱性、耐久性が低いために一般に60℃以下の用途に限定されているが、多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT)を充てんしたNRコンポジットは、120℃の高温でも使用可能であることを既に報告した⁹⁾。これは石油探査・生産のような過酷な用途フッ素ゴム系に一早く適用され¹⁰⁾、力学的には最近も大いに進展する成果が得られている¹¹⁾。

このように耐熱性、耐久性において成果が得られているNRコンポジットの導電性についても研究を深めることで、その市場を広げるだけでなく、合成ゴムから天然ゴムへの転換を著しく促進するものと思われる。本報告では、直径の違う二つのMWNTによるNRコンポジットサンプルを試作し、カーボンブラックを用いたNRコンパウンド既存製品との導電性について比較検討を行い、また、簡易的な2次元の導電経路モデルを用いてMWNTの形状による電気伝導性の違いをシミュレーションし、MWNTによる導電性NRの実用への可能性を探るものである。

3.2 実験方法

NRはSMR-CV60を用い、MWNTは、Baytubes C70P(Bayer社製、平均直径13 nm、長さ1 μm以上)とMWNT7(保土ヶ谷化学製、平均直径67 nm、長さ7 μm以上)を用いた(Table 3-1)。本報告では、それぞれMWNT-IおよびMWNT-IIと記載することにする。また、比較として、ゴムの高補強材としてよく用いられるHAFカーボンブラック(東海カーボン製、N330、平均粒径≒28 nm)も用いた。100gのNR原料を6インチオープンロールに巻きつけ、ロール間隔1.5 mm、速度比1.2(24rpm/20rpm)にて5分間せん弾力を与えNR分子鎖を切断し、粘度を低下させると同

時にフリーラジカルを生成させ、MWNT原料の空隙中への侵入を容易にし、MWNTとの濡れを良くした。この状態でMWNT原料粉を所定量混合した。この混合物を一旦ロールから取り出し、10～20℃に冷却し間隔を0.1 mmに狭めたロールに5回通した。この工程で混合物はロール通過中に大きなひずみを受け、ロールから出ると直ちに復元し、この変形と復元の繰返しによってMWNTは解繊され均一に分散した。1.5 mm間隔に広げたロールに巻きつけ架橋剤としてディクミルパーオキサイド(DCP)を2 g加えて1.2 mm厚のシートに圧延した。このシートを175℃にて20分間プレスキュアして架橋試料を得た。通常NRは硫黄架橋が選ばれるが、硫黄架橋体は耐熱性が悪いため本実験ではパーオキサイド架橋を用いた。

体積抵抗率の測定は、測定範囲が $9.99 \times 10^4 \sim 9.99 \times 10^{13} \Omega$ ではハイレスタUP(三菱化学製, 二重リング法)を用い、 $9.99 \times 10^{-3} \sim 9.99 \times 10^7 \Omega$ では同社のロレスタGP(三菱化学製, 四端子四探針法)を用いた。また、MWNTの結晶性を確認するために、 $\lambda=785 \text{ nm}$ のラマン分光を測定した。更にNRコンポジット中のMWNTの分散性やNRとの接着性を観察するために走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM:JEOL JEM-7400)と透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM:JEOL JEM-2200FS)を用いた。

Table 3-1 Composition of filler content of various rubber composites.

Sample	Diameter [nm]	Length [μm]	Filler added [vol%]
			4.8 / 9.1 / 16.7 / 37.5 [wt%]
MWNT-I	13	> 1	2.2 / 4.4 / 8.4 / 21.6
MWNT-II	67	> 7	2.1 / 4.2 / 8.0 / 20.7
Carbon Black N330	28	-	2.4 / 4.7 / 9.0 / 22.8

3.3 実験結果と考察

3.3.1 パーコレーションシュレッシュホールド

Fig.3-1にMWNT-IとCBをNRに充てん量 (wt%)を変えて生成したコンポジット材料について、フィラーの充てん量と体積抵抗率についての関係を示す。MWNT-I/NRコンポジットでは充てん量が2.9 wt%程度でパーコレーション現象が生じ、16.7 wt%にて導電経路が閾値以上で凝縮し、系全体を連なるクラスターが形成されたことが分かる。一般に、市販されているCBを充てんしたNRコンパウンドが充てん量16.7 wt%でシュレッシュホールドの開始点を持つのに対しMWNT-Iは2.9 wt%であり、この傾向は高瀬の研究結果とも合致している⁶⁾。

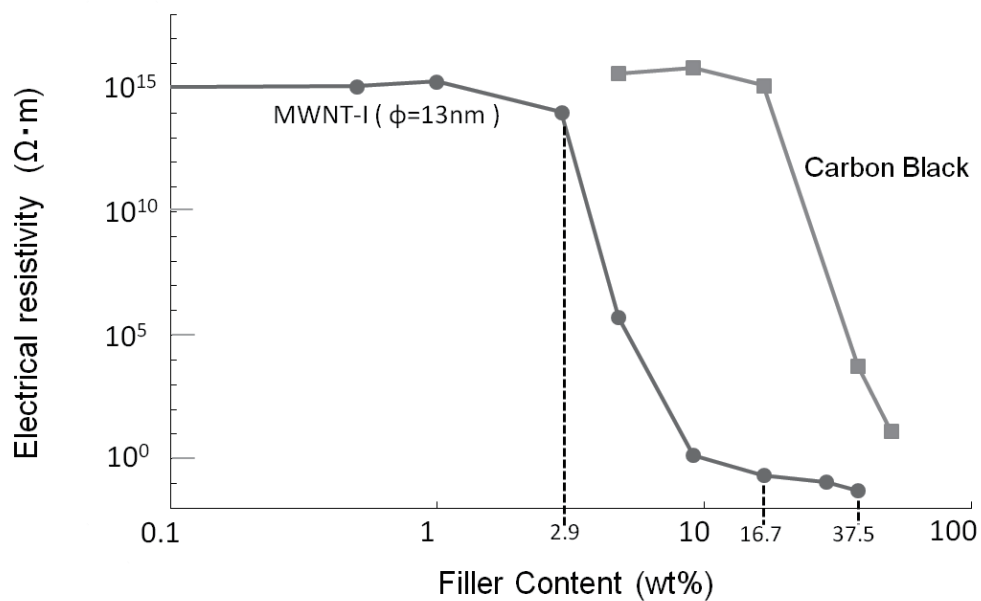


Fig.3-1 The tendency of electrical resistivity of NR composite with thin MWNT-I and Carbon Black.

Fig.3-2にMWNT-IをNRに16.7 wt%混入させた試料の破断面のSEM像とTEM像を示す。SEM像よりMWNT-I/NRコンポジットは自身で破断したと思われる切り株状の形態でNRにMWNT-Iの抜けたような穴も見られないため、NRとMWNT-Iの接着性は非常に高いことが分かる。また、TEM像よりMWNT-IがNR中に均一に分散していることも確認できる。Fig.3-3はMWNT-Iのラマン分光スペクトラムを示す。Gバンド(1580 cm^{-1})とDバンド(1350 cm^{-1})が強く現れているのが分かる。これは、MWNT-Iの表面上に欠陥があり、その欠陥がNRとの接着性を増していると考えられる^{12,13)}。密着性が強く、均一に分散しているということは、導電メカニズムから分かるように電気的特性を安定させる上で非常に重要であり、かつ機械的特性を高める上でも非常に重要な要素である。

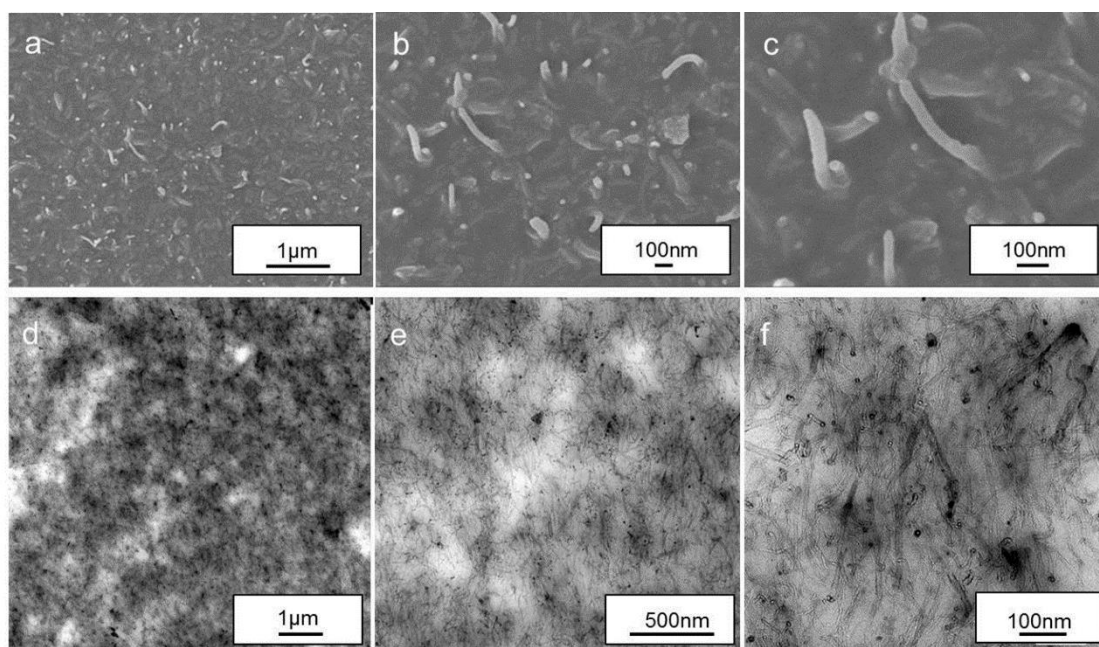


Fig.3-2 a, b, c SEM images of fractured natural rubber composites filled with MWNT-I at different magnifications. d, e, f TEM images of MWNT-I-filled natural rubber composites. The amount of filler added to the rubber matrix is constant at 16.7 wt% .

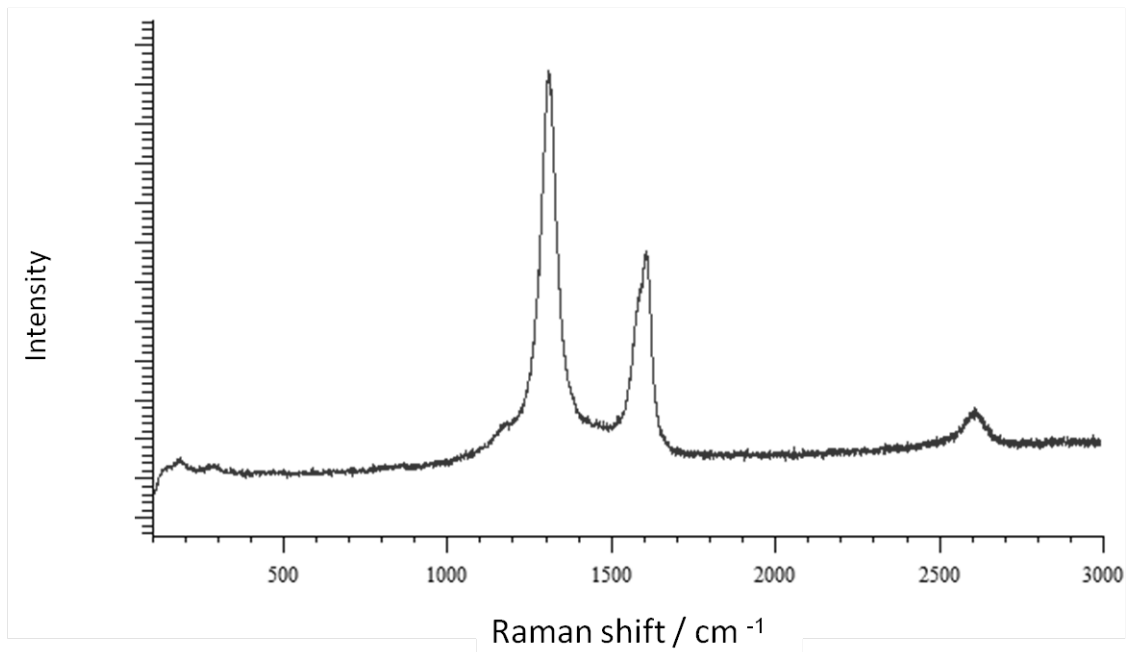


Fig.3-3 Raman spectra of MWNT-I (diameter: 13 nm) obtained by using an excitation wavelength of 785 nm.

3. 3. 2 直径と体積抵抗の関係(2次元導電経路モデル)

Fig.3-4はMWNT-I(直径13 nm)、MWNT-II(直径67 nm)およびCB(直径28 nm)をNRに充てんし、その体積抵抗率を比較した。前述した通りMWNT-I/NRコンポジットは充てん量16.7 wt%で導電経路が閾値以上で凝縮し、系全体を連なるクラスターが形成されているが、MWNT-II/NRコンポジットは充てん量16.7 wt%では閾値を超えていないことが分かる。つまりMWNTにおいては、直径が小さい方が、少ない充てん量でパーコレーション臨界値を得やすいと言える。数 $10^{-2}\Omega\text{ m}$ の体積抵抗率を得るのにMWNT-II/NRコンポジットでは37.5 wt% 必要であることにに対し、MWNT-I/NRコンポジットで16.7 wt%と概ね1/2程度の充てん量で実現できることが分かる。これまで議論されてきた導電メカニズムにおいてフィラー間の接触による導電経路を形成するモデルは、フィラーが直線的であることが前提であるが、実際、直径がナノ単位である細いフィラーはその形状が曲線的な形状となっており、その導電経路の構造は大きく異なると考えられる。機械的強度の観点では、この曲線的なフ

イラーにより作られるセルレーション構造が重要であるとも言われているが¹⁴⁾、ここで、その構造差を明らかにするために、簡易的な2次元の導電経路モデルで考えた。Fig.3-5に示すようなセルレーション構造においては、MWNTがセルを囲む形状をひとつの並列回路として考えた。

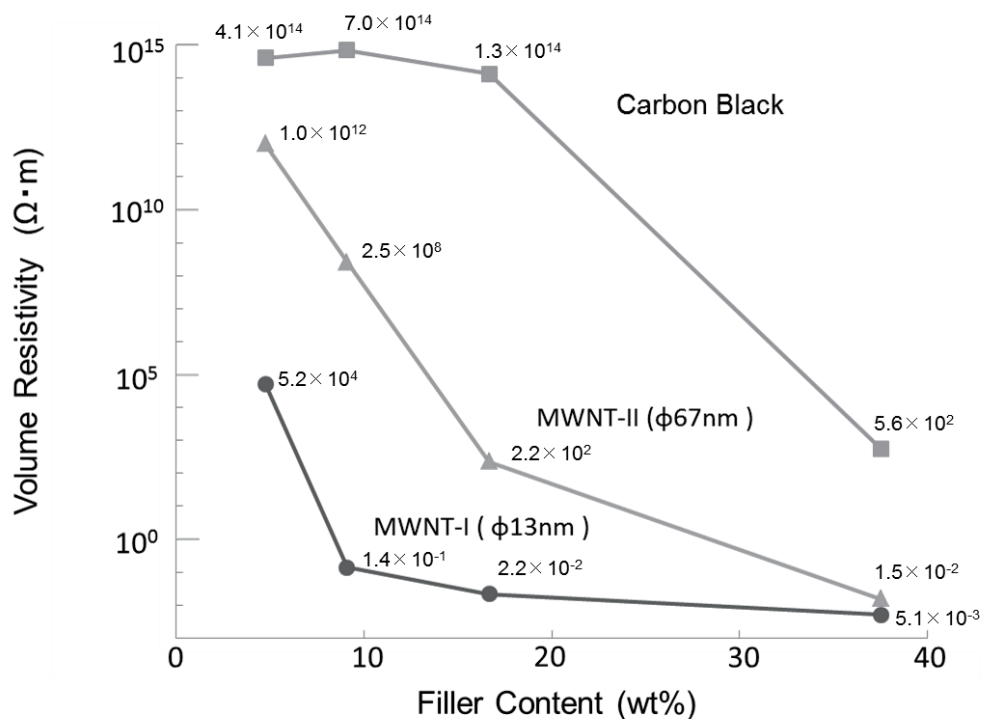


Fig.3-4 The comparison of the electrical resistivity of NR composite with MWNT-I, MWNT-II and Carbon Black.

Two dimensional model of the electrical resistivity

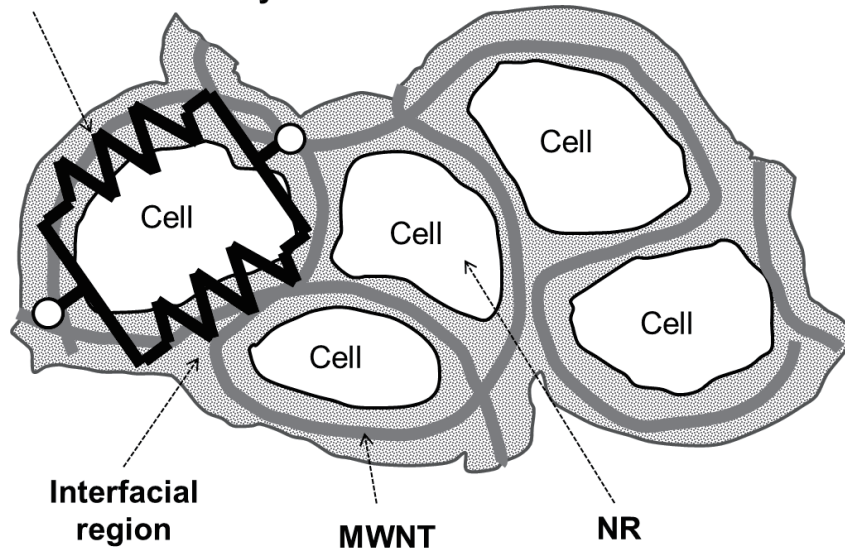


Fig.3-5 The cellulation model for the structure of MWNT/NR composites.

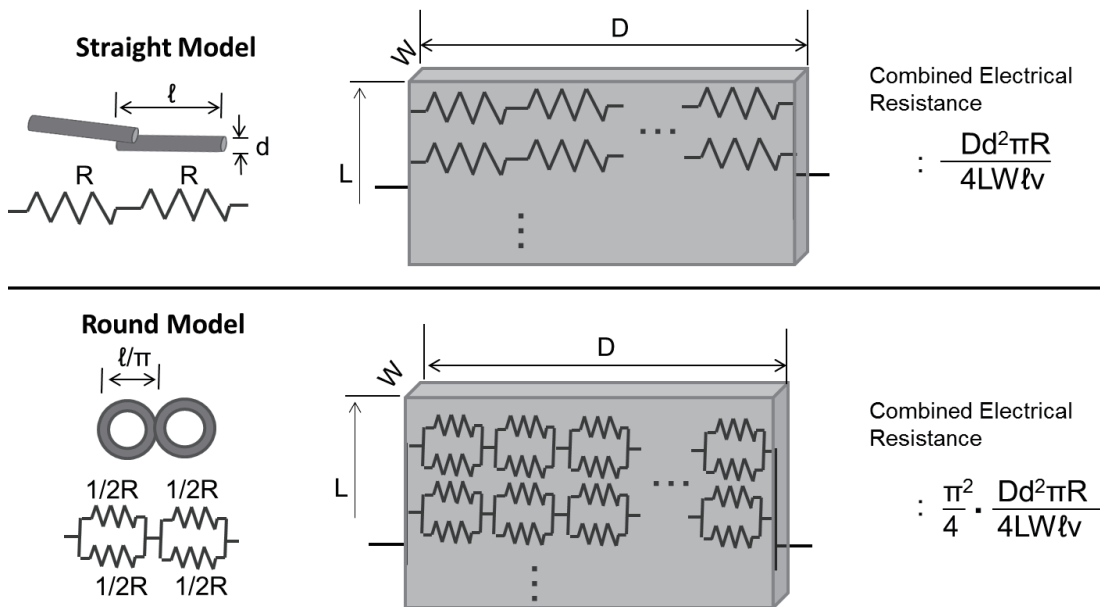


Fig.3-6 The simple 2-dimension model of the electrical resistivity of NR composite based on electrical paths by straight MWNT or by round MWNTs.

Fig.3-6は、直径 d 、長さ ℓ 、電気抵抗 R のMWNTが体積含有率 v [%]で含有された、長さ L 、極間の距離 D 、限りなく薄い幅 W の試料にて、直進的に導電経路をとり2次元的に分散されたモデルと一本一本が丸まった構造を有するMWNTが作る導電経路モデルを示す。また、導電経路が十分に形成され、その導電性は物性的に安定しているものとする。つまり、実際にはフィラーの分散性およびフィラー間の接触性(接触確率)など考慮する必要があるが、ここでは均一に分散されたフィラーがそれぞれ導電経路を構成する理想的なモデルとし、その構造差や影響されるフィラーの形状に的を絞って考えた。

試料の体積からその中に含有されるMWNTの体積を求め、それを一本のMWNTの体積で割ることにより含有されるMWNTの総本数を、形状に関わらず、求めることができる。つまり、試料の中に体積含有率 v [%]で占めるMWNTの体積 V_R [m^3]は、(1)式で示される。

$$V_R = D \times L \times W \times v \quad (1)$$

一本のMWNTの体積 V_M [m^3]は、(2)式のように示されるため、コンポジットに使用されたその総本数 S [本]は、(3)式として見積もることができる。

$$V_M = (d/2)^2 \times \pi \times \ell \quad (2)$$

$$S = V_R / V_M = D \times L \times W \times v / \{(d/2)^2 \times \pi \times \ell\} = 4DLWv / (d^2 \pi \ell) \quad (3)$$

ここで、直線的なMWNTで導電経路が形成される場合、一経路に用いるMWNTの本数 Y [本]は、電極間の距離 D をMWNTの長さ ℓ で割ることによって、求められる。実際には接続されるMWNTとMWNTに重なりがあるが、ここで、MWNTの分散状態の形状(以降形状とする)に特化した考察のため、重なりがないものとのして考えると、(4)式のように示すことができる。

$$Y = D / \ell \quad (4)$$

また、導電経路の並列経路の数 X [列]は、MWNTの総数を1経路に用いるMWNTの本数で割ると求めることができるので、(5)式のように示すことができる。

$$X=S/Y=\{4DLvW/(d^2\pi\ell)\} / (D/\ell)=4LWv/(d^2\pi) \quad (5)$$

この場合の合成抵抗は、 Y 本のMWNTが直列接続され、それが X 列に並列接続されているため、その合成抵抗値 $Z[\Omega]$ は、(6)式で求めることができる。

$$Z=R \times Y/X(\Omega)=(Dd^2\pi R)/(4LW\ell v) \quad (6)$$

曲線的なMWNTで導電経路が形成される場合も同じように、図に示すようにリング状のMWNTが直径1つの経路に用いるMWNTの本数 Y' [本]は、リングの直径 ℓ/π [m]とすると(7)式で示され、導電経路の並列数 X' [列]は(8)式で示される。

$$Y' = D/(\ell/\pi) \quad (7)$$

$$X' = \{4DLvW/(d^2\pi\ell)\} / \{D/(\ell/\pi)\} = 4LWv/(d^2\pi^2) \quad (8)$$

従って、その合成抵抗 $Z'[\Omega]$ は、一本のMWNTが図のように並列抵抗を作り、それが Y' 本直列接続され、更に X' 列に並列接続されているため、(9)式で求めることができる。

$$Z' = R \times Y'/4X' = (\pi^2/4) (Dd^2\pi R)/(4LW\ell v) \quad (9)$$

(6)式と(9)式より、同じMWNTが同一ボリューム混入された場合、MWNTの抵抗が同じであれば、その合成抵抗は、曲線的形状が直線的形状よりも $\pi^2/4 \div 2.5$ 倍となる。これは、含有量が同じ場合、導電経路の並列数が減ためである。ここで、Fig.3-4に示すようにMWNT-Iにお

いて導電経路が形成されていると考えられる9.1wt%以上において、9.1wt%~37.5wt%の体積抵抗率は $1.4 \times 10^{-1} \Omega m \sim 5.1 \times 10^{-3} \Omega m$ であり、概ね27.5倍の差が観測される。これは、含有されるMWNTの本数により導電経路の数が増すためである。形状の違いは、MWNTの含有量(濃度)に依存する場合もあるが、今回の2次元的な簡易モデルで導出された約2.5倍という数値の影響はこれに比べ小さく、NRコンポジットの電気的特性はその形状に大きく依存しないと考えられる。また、フィラーが同一含有量においては、コンポジットの体積抵抗率はフィラーの長さに反比例し、今回、フィラーの直径を小さくすれば2乗の効果で体積抵抗率が低くなる可能性があることが分かった。MWNTの直径が小さい方がNRコンポジットの機械的特性に優れていると報告⁹⁾されているが、導電性においても、同様な傾向があることが分かった。

3.4 結論

MWNTを用いたNRコンポジットにおいて、MWNTの直径がその導電性に大きく依存することが分かった。直径67 nmのMWNTを用いたNRコンポジットに対し、直径13 nmのMWNTを用いたNRコンポジットは、ほぼ同等の数 $10^{-2} \Omega m$ の体積抵抗率を得るのに約半分の含有量の16.7 wt%で得ることができた。また、直径13 nmのMWNTを使ったNRコンポジットの場合、2.9 wt%でシュレッシュホールドの開始がみられ、16.7 wt%付近にてパーコレーション臨界値に近づくことが分かった。一般に直径が数十nmのMWNTの形状は曲線的で、野口らが報告したようにその形状により平均直径13 nmのMWNTの37 wt%にて機械的強度に影響を及ぼすセルレーションが観測されたが¹⁰⁾、今回の簡易的な2次元の導電経路モデルにて電気的特性はその形状にあまり依存しないことを確認した。この試みは、ゴム材料のみならず、全ての高分子材料に展開できると思われる。

第3章 文献

- 1) Tadatoshi Sadamasa, *Nippon Gomu Kyokaishi* **58** (1985) 569-571 [in Japanese]
- 2) Yasushi Asada, *Nippon Gomu Kyokaishi* **58** (1985) 572-587 [in Japanese]
- 3) Ryuji Sakamoto, *Nippon Gomu Kyokaishi* **58** (1985) 588-596 [in Japanese]
- 4) Osamu Maeda, Junichi Yamamoto, Yuzoh Katayama, *Kobunshi Ronbunshu* **32** (1975) 42-48 [in Japanese]
- 5) Masao Sumita, *Nippon Setchaku Kyokaishi* **23** (1987) 103-111 [in Japanese]
- 6) Hirofumi Takase, *Kagaku To Kougyo (Osaka)* **81** (2007) 191-197 [in Japanese]
- 7) Yano Research, *Yano Report* **1314** (2011) 64-74 [in Japanese]
- 8) W. A. Rahaman, *Rubber Developments* **47** (1994) 13-16
- 9) T. Sugiura, T. Noguchi, H. Ueki, K. Niihara, K. Takeuchi, C.M. Yang, T. Hayashi, Y. A. Kim and M. Endo, *ChemSusChem* **4** (2011) 931-934
- 10) M. Endo, T. Noguchi, M. Ito, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Wanibuchi, H. Jinnai, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Adv.Funct.Mater.* **18** (2008) 3403-3409
- 11) Fei Deng, Masaei Ito, L.F.Wang, Hiroyuki Ueki, Ken-ichi Niihara, Toru Noguchi, Y.A.Kim, Morinobu Endo, Q. S. Zheng, *ACS nano* **5** (2011) 3858-3866
- 12) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.* **409** (2004) 47-99

- 13) L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim,
H. Mizusaki, L. N. Coelho, R. Magalhaes Paniago,
A. Jorio, M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 163106
- 14) T.Noguchi, S.Inukai, H.Ueki, A.Magario, and M.Endo,
SAE Tech. Pap. Ser. (Soc.Automot.Eng),
SAE-2009-01-0606 (2009) 5

第4章

多層カーボンナノチューブを用いた天然ゴム コンポジットに関する接触抵抗

第4章 多層カーボンナノチューブを用いた天然ゴムコンポジットに関する接触抵抗

4.1 はじめに

合成ゴムの使用を天然ゴムに切り替えて行くことで、低炭素化社会に大きく貢献できると考えている。現在、約2,000万トンのゴム原料が世界で消費されており、天然素材である天然ゴム(Natural Rubber, NR)はその約40%程度である。NRは、製造エネルギーが合成ゴムのおよそ十分の一と小さいだけでなく、年間およそ9,000万トンのCO₂を吸収して成長しており¹⁾、貴重な天然資源であると考えられる。NRは耐熱性、耐久性が低いために一般に60℃以下の用途に限定されているが、多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT)を充てんしたNRコンポジットは、120℃の高温でも使用可能である²⁾。これは、石油探査・生産のような用途フッ素ゴム系にいち早く適用され³⁾、力学的にも大いに進展する成果が得られている^{4,5)}だけでなく、その導電性についても研究⁶⁾を深めることで、その市場を広げるだけでなく、合成ゴムから天然ゴムへの転換を著しく促進するものと思われる。

一方、導電性ゴムの応用は電磁波シールド、静電気対応、平面発熱体などがあり⁷⁻¹¹⁾、特にシリコンゴムを用いた等方性導電ゴム(ラバーコンタクト、キーボードスイッチ他)、異方性導電ゴム(LCDコネクタ、低抵抗コネクタ(プリント基板他)、感圧製導電ゴム(タッチスイッチ、センサー他)など、その市場規模は、我が国においては年間約370億円であると言われており¹²⁾、電気材料としての広がりを見せている。金属における電気接点の集中抵抗に関しては、接触面の形状に着目し、1960年代より数多く報告されている¹³⁾。また、CNT¹³⁻¹⁶⁾やCNT/NRコンポジット¹⁷⁻¹⁹⁾の研究が進み、CNT-金属のように電気接点の研究もおこなわれてきた^{20, 21)}。さらに最近では、圧力センサなどの導電性ゴムが注目され始

め、それらの研究報告が出版されてきた²²⁻²⁵⁾。

例えば、導電ポリマーの電氣的な抵抗と圧力の依存性について調査されているが、これは人間の皮膚の機能を実現するロボット分野の電気信号と圧力の関係を想定したものである²³⁾。このように革新的な導電性ゴム素材の開発が必要である。圧力センサだけではなく、スイッチング・センサのような電子デバイスとして、上述したようなCNT/NRコンポジットが、そのキー・マテリアルとなると考えている。本報告では、NRコンポジットの接触抵抗について、検討し、MWNTによる導電性NRのスイッチング・デバイスとして実用への可能性を探るものである。

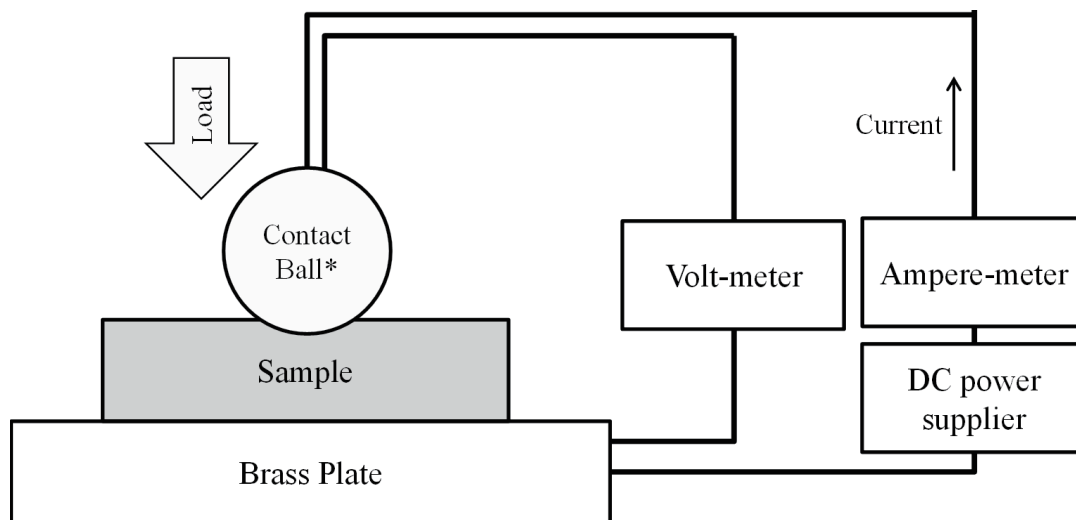
4.2 実験方法

NRはSMR-CV60を用い、MWNTは、Baytubes C70P (Bayer社製、平均直径13 nm、長さ1 μm 以上)とMWNT7 (保土ヶ谷化学製、平均直径67 nm、長さ7 μm 以上)を用いた。また、比較として、ゴムの高補強材によく使用されるHAFカーボンブラック (東海カーボン製、N330、平均粒径 \approx 28 nm)も用いた。また本報告では、作製コンポジットのフィラーについては、この3つのMWNT-I (C70P)、MWNT-II (MWNT7) および Carbon Black (CB) を使用・表記した。100gのNR原料を6インチオープンロールに巻きつけ、ロール間隔1.5 mm、速度比1.2 (24rpm/20rpm) にて5分間せん弾力を与えNR分子鎖を切断し、粘度を低下させた。また、同時にフリーラジカルを生成させ、MWNT原料の空隙中への侵入を容易にし、MWNTとの濡れを良くした。この状態でMWNT原料粉をC70PおよびMWNT7をフィラーに使用した/NRコンポジットで数 $10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$ の体積抵抗率を得るのに必要と考えられている37.5wt%混合した⁶⁾。この混合物を一旦ロールから取り出し、10~20°Cに冷却し間隔を0.1 mmに狭めたロールに5回通した。この工程で混合物はロール通過中に大きなひずみを受け、ロールから出ると直ちに復元し、この変形と復元の繰返しによってMWNTは解繊され均一に分散した。1.5 mm間隔に広げた

ロールに巻きつけ架橋剤としてディクミルパーオキサイド(DCP)を2 g加えて1.2 mm厚のシートに圧延した。このシートを175℃にて20分間プレスキュアして架橋試料を得た。通常NRは硫黄架橋が選ばれるが、硫黄架橋体は耐熱性が悪いため本実験ではパーオキサイド架橋を用いた(2,6)。

MWNTの結晶性を確認するために、 $\lambda=785\text{ nm}$ のラマン分光を測定し、NRコンポジット中のMWNTの分散性やNRとの接着性を観察するために走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM:日立ハイテク製, SU8000)と透過型電子顕微鏡(TEM:JEOL, JEM-2200)を用いた。また、NRコンポジットの硬度は、テクロック製のタイプAデュロメータGS-719Nを使用して測定した(5点測定の平均値)。

Fig.4-1は本実験の接点抵抗の測定方法の概要について示す。直径8mmの金属の真鍮を対極電極とし、4 μm の下地ニッケルメッキを施し、その上に1.5 μm の金メッキ(良好な電気接触のため)を施したものを使用した。このボール電極と真鍮板の電極の間でサンプル試料を測定し、室温で荷重を2g~200gの範囲で負荷をかけながら、この時の電流(mA)と電圧(V)を計測して抵抗値を求めた。ここで測定電流は、10mAと調整した。



*Brass ball ($\phi 8$ mm) covered with inner Ni layer ($4.5 \mu\text{m}$ thickness) and outer surface Au layer ($1.5 \mu\text{m}$ thickness)

Fig.4-1 Equipment for contact resistance measurement.

4.3 結果と考察

Fig.4-2は (a)がCB/NRコンポジット、(b)がMWNT-I/NRコンポジット、(c)がMWNT-II/NRコンポジットの3つの表面形状をSEMで観察したものであり、(d)がMWNT-I/NRコンポジット、(e)がMWNT-II/NRコンポジットの断面をTEMで観察したものである。また、この図の画像中に同一サンプル試料の硬度を測定した数値を記しておいた。この図から分かるように(a)のCBのサンプルに比べて、(b)と(c)のMWNTの複合材サンプルでは、無数のフィラーがマトリクスから飛び出している様子がわかる。この飛び出したフィラー導電部分が接触抵抗を測定する際のメカニズムで、電気的な接触面積の役割を果たしていると推測できる。さらに、この図から(b)と(c)のMWNTのサンプル試料においては均一に分散されていることが分かる。Fig.4-2の(d)と(e)は、NRとMWNTとの複合材料の断面を示す。これらのTEMの写真から、隙間を確認することもなく、NRとフィラ

一のCNTの接着性が高いことが分かる。それぞれの生のゴムサンプル、複合材料サンプルの硬度は、NRが55HsAであり、CB/NRコンポジットが72HsA、MWNT-I/NRコンポジットが90HsA、MWNT-II/NRコンポジットが82HsAであった。MWNT-I/NRコンポジットはMWNT-II/NRコンポジットよりその硬度が高いことは、直径が小さいMWNTを用いたNRコンポジットの方が機械的強度に優れている²⁾という過去の研究の結果に一致している。この関係とは逆に、CB/NRコンポジットの硬度は、その粒径が大きいMWNT-II/NRコンポジットよりも小さい。これは、変形に対してMWNTによって形成された3次元セルレーション構造によるものである²⁾、と考えられる。この理由によって、MWNT-II/NRコンポジットの方がCB/NRコンポジットよりも硬度が高くなったと推測する。

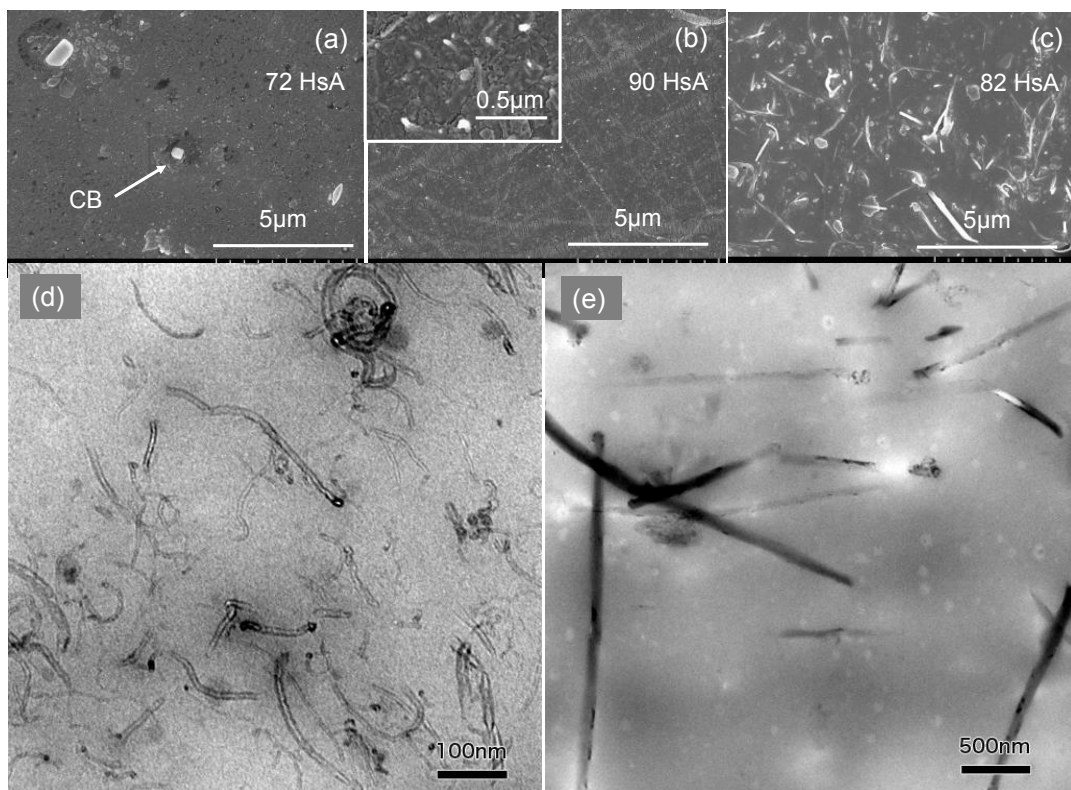


Fig.4-2 Surface SEM images of NR nanocomposites; (a), NR with CB; (b), NR with MWCNT-I; (c), NR with MWNT-II , and cross-sectional TEM images of NR nanocomposites; (d), NR with MWNT-I; (e), NR with MWNT-II.

Fig.4-3にMWNT-IとMWNT-IIに関してのラマン分光スペクトラムを示したが、両方のサンプルにおいて、Gバンド(1580 cm^{-1})の存在を確認した。さらに、Dバンド(1350 cm^{-1})のピークも確認したがMWNT-Iの方がMWNT-IIに比べて強く、表面上に多くの欠陥があり、その欠陥がNRとの接着性を増していると考えられる^{26,27)}。Table 1からも分かるように、既に報告している通り、フィラーの直径が小さいNR複合材料の方、すなわちMWNT-I/NRコンポジットの方がMWNT-II/NRコンポジットより機械的強度が高く、導電性が高いという研究結果に合致する^{2,6)}。

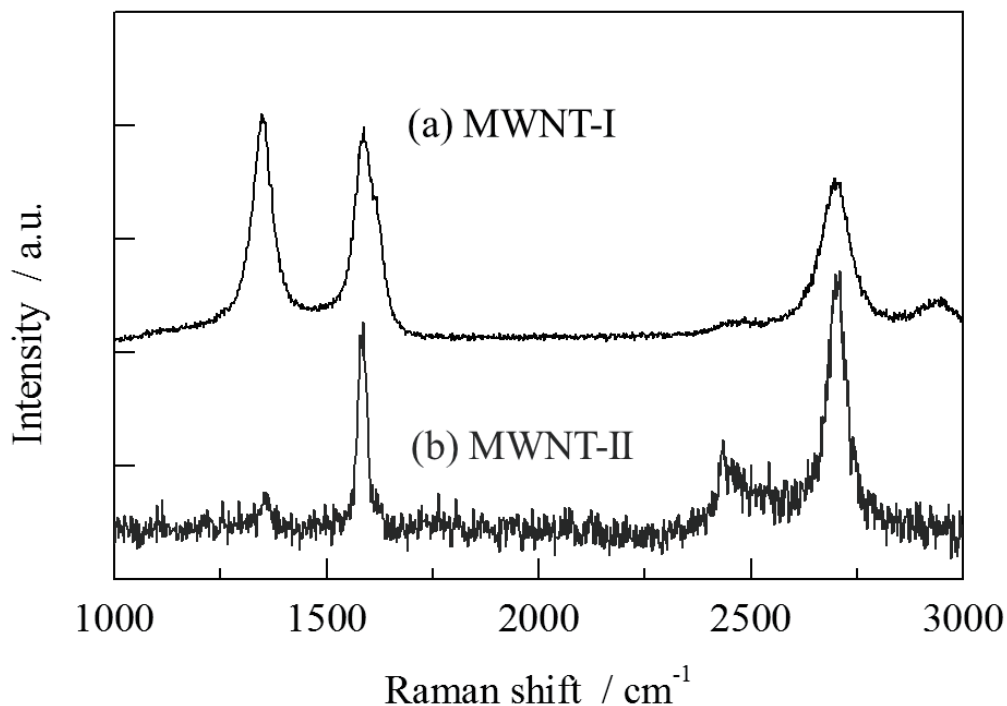


Fig.4-3 Raman spectra of MWNT-I (diameter: 13nm) and MWNT-II (diameter: 67nm) observed with excitation wavelength of 785nm.

Fig.4-4は各サンプルにおける接触抵抗について、測定電流10mAのときの荷重と接触抵抗値の関係を示す。ただしCB/NRコンポジットについては抵抗率が大きく測定不能であった。また、この分野での研究が進んでいる金属(真鍮)についても比較のために合わせて計測・記載した。

荷重100g以上においてMWNT-I/NRコンポジットの方がMWNT-II/NRコンポジットよりも接触抵抗値が高い傾向を示したが、MWNT-II/NRコンポジットは金属の真鍮ほど低く安定しているレベルでは無かった。さらにMWNT-I/NRコンポジットとMWNT-II/NRコンポジットについては、実験値をもとにして最小二乗法で近似式を計算し、合わせてグラフに記載した。

一般的に電気接点の集中抵抗の研究が進んでいる金属では、接触抵抗(R_c)と荷重(P)の間には関係があり、その乗数 n 値の範囲で、電気接点における材料にとっての初期、後期状態を検討できる¹³⁾。この検討を、本研究のゴムCNTコンポジット材料にも同様に適応して検討を行う。接触抵抗(R_c)と荷重(P)の関係はの(1)式のように示され、その乗数 n の取り得る値において、接触面の種類を点接点($n: 0.33\sim 0.40$)、線接点($n: 0.40\sim 0.55$)、面接点($n: 0.40\sim 0.60$)として3つのタイプに分けることができる²⁸⁾。つまり、点接触は材料にとって荷重初期状態を示し、線接触および面接点は荷重中期から後期の状態を示すと言える。

$$R_c \propto P^{-n} \dots(1)$$

一方、接触面(a)の大きさと接触荷重(P)の関係は(2)式で表され、乗数 n が $1/3 \div 0.33$ の場合は弾性変形、乗数 n が $1/2=0.5$ の場合は塑性変形であり²⁹⁾、接触面と接触抵抗の逆数は比例するので、それぞれの乗数 n の取り得る値は、荷重初期、荷重後期の状態と類似していると考えられる。

$$a \propto P^n \dots(2)$$

ここで、今回のMWNT-Iを用いた試料の変形については、乗数 n が

0.60であったため、荷重後期の状態であると推測でき、MWNT-II-ゴム複合材については、乗数 n が0.37であったため荷重の初期状態と推測できる。つまり、MWNT-IIを用いた試料の方が、同一荷重時に低い抵抗値を示しているにも関わらず、荷重初期状態であるため、この実験（接触端子 $\Phi 8\text{mm}$ ）の荷重レベルでは、余裕がある状態と考えることができ、接点材料としては優れていると考える。

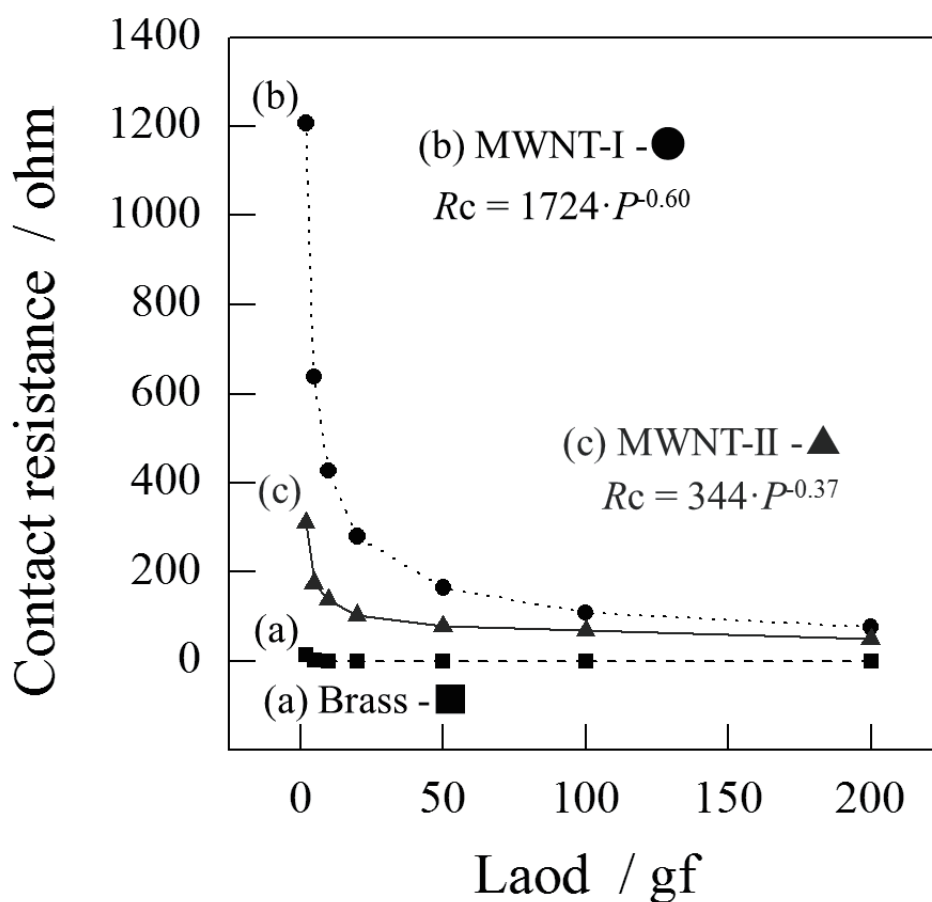


Fig.4-4 Contact resistance of MWNT / NR nanocomposites plotted as a function of applied load.

Table 4-1は、3つのサンプル試料のCB/NRコンポジット、MWNT-I/NRコンポジット、MWNT-II/NRコンポジットの電気抵抗率、硬度、接触面

積，荷重100g時の抵抗値，単位面積当たりの接触抵抗（固有接触抵抗），接触抵抗の近似式における乗数、および含有するフィラーの特性として、直径，長さ，ラマンスペクトルのD/G比およびXRDからの d_{002} をまとめたものである。今回使用した/NRコンポジット単体の体積抵抗率は、既に報告したように、37.5wt%のときに、MWNT-I/NRコンポジットが $5.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ 、MWNT-II/NRコンポジットが $15.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ 、そしてCB/NRコンポジットは $1,564 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ であり⁶⁾、界面面積が同じであれば、金属の接触抵抗は体積抵抗率に比例する¹³⁾。しかしながらも、接触抵抗においては、NWNT-I/NRコンポジットよりもMWNT-II/NRコンポジットの方が、体積抵抗率の方が大きいにもかかわらず、接触抵抗が小さい。接触面積については、硬度測定を行ったインデントー圧子の形状と深さから計算を行った。単位接触面積当たりの接触抵抗値、すなわち固有接触抵抗は、接触抵抗値と接触面積から計算を行い、MWNT-I/NRコンポジットでは $130 \Omega \cdot mm^2$ 、MWNT-II/NRコンポジットでは $127 \Omega \cdot mm^2$ であった。この結果から固有接触抵抗は、CNT/NRコンポジットにおいて、複合材のフィラーのCNTのサイズには、それほど依存していないことがわかった。今後の研究課題としては、真の接触面積を検討することが必要であり、導電型の原子間力顕微鏡（C-AFM: conductive atomic force microscopy）を用いて、接触面を計測することを予定している。

Table 4-1 Properties of nanocomposites and fillers used in the present investigation.

Sample	Composite						Filler			
	Electrical Resistivity [$\times 10^{-3} \Omega \cdot m$]	Hardness Solidity [HsA]	Contact area [mm^2]	Contact Resistance (at 100 gf) [Ω]	Specific contact resistivity [$\Omega \cdot mm^2$]	$n^{(a)}$	Diameter [nm]	Length [μm]	$R^{(b)}(I_D/I_G)$	$d_{002}^{(c)}$
CB	1564	72	-	-	-	-	28	-	0.24	3.603
MWCNT-I	5.1	90	1.21	108.3	130	0.60	13	> 1	1.16	3.426
MWCNT-II	15.6	82	1.87	67.6	127	0.37	67	> 7	0.14	3.398

^(a)The exponent in the equation, $R_c \propto P^{-n}$, ^(b)Relative intensity of the Raman D band and G band, ^(c)carbon-carbon interlayer spacing (XRD)

4.4 結論

CNT/NRコンポジットの電気接点特性を検討した結果、カーボンブラックよりもCNTコンポジットの方が優れていることがわかった。またCNT/NRコンポジットについて、金属で研究されてきた、接触抵抗と荷重に関する乗数 n 値を検討した結果、Holmの考え方が適応でき、その硬度にも大きく依存することが分かった。つまり、CNT/NRコンポジットの接触抵抗は、CNT/NRコンポジットの体積抵抗率だけでなく、接点材料としてのCNT/NRコンポジットを考える上では、ひとつの評価パラメータとし硬度が活用できることが分かった。CNT/NRコンポジットの電気接点を検討する場合、これらの事に留意し、目的による最適な材料設計をしないとけない。将来は実際のコンタクト面積の決定についての研究が必要である。

第4章 文献

- 1) W. A. Rahaman, Rubber Developments, 47 (1994) 13-16.
- 2) T. Sugiura, T. Noguchi, H. Ueki, K. Niihara, K. Takeuchi, C.M. Yang, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, ChemSusChem 4 (2011) 931-934.
- 3) M. Endo, T. Noguchi, M. Ito, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Wanibuchi, H. Jinnai, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Adv.Funct.Mater 18 (2008) 3403-3409.
- 4) F. Deng, M. Ito, L.F.Wang, H. Ueki, K. Niihara, T. Noguchi, Y.A.Kim, M. Endo, Q. S. Zheng, ACS nano 5 (2011) 3858-3866.
- 5) K.Takeuchi, T. Noguchi, H. Ueki, K. Niihara, T. Sugiura, S. Inukai, M. Fujishige, Journal of Physics and Chemistry of Solids 80 (2015) 84-90
- 6) T. Sugiura, T. Noguchi, M. Fujishige, S. Inukai, H. Ueki, K. Niihara, K. Takeuchi, Y.-A. Kim, TANSO 252 (2012) 63-67 in Japanese).
- 7) K. P. Sau, T. K. Chaki, D. Khastgir, Composites Part A 29A (1998) 363-370
- 8) N.C. Das, T.K. Chaki, D. Khastgir, Carbon 40 (2002) 807-816
- 9) A. Shojaei, M. Fahimian, B. Derakhshandeh, Composites Science and Technology 67 (2007) 2665-2674
- 10) S. Kemaloglu, G. Ozkoc, A. Aytac, Thermochemica Acta 499 (2010) 40-47

- 11) N. George, J. Chandra C.S., A. Mathiazhagan, R. Joseph,
Composites Science and Technology 116 (2015) 33-40
- 12) Yano Research, Yano Report 1314 (2011) 64-74 (in Japanese).
- 13) R. Holm, Electric Contacts, 4th ed., Springer 1967 pp. 40-47.
- 14) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, J. Cryst. Growth 32
(1976) 335-349.
- 15) S. Iijima, Nature 354 (1991) 56-58.
- 16) M. Endo, T. Hayashi, Y. A. Kim, H. Muramatsu,
Jpn. J. Appl. Phys. 45, No.6A, (2006) 4883-4892.
- 17) T.Noguchi, A.Magario, H.Iwabuchi, N.Nagata,
Journal of the Society of Rubber Science and Technology, Japan 78
(2005) 205-210.
- 18) M.Endo, T.Noguchi, M.Ito, K.Takeuchi, T.Hayashi, Y.A.Kim,
T.Wanibuchi, H.Jinnai, M.Terrones, M.S.Dresselhaus, Adv. Funct.
Mater. 18 (2008) 3403-3409.
- 19) M.Endo, K.Takeuchi, T.Noguchi, Y.Asano, K.Fujisawa, Y.A.Kim,
T.Hayashi, H.Ueki, S. Iinou, Ind. Eng. Chem. Res. 49
(2010) 9798-9802.
- 20) M. Fujishige, W. Wongwiriyan, F. Wang, K. C. Park, K. Takeuchi,
S. Arai, M. Endo, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 070217-070217-3.
- 21) M. Fujishige, M. Sekino, K. Fujisawa, S. Morimoto, K. Takeuchi,
S. Arai, A. Kawai, Appl. Phys. Express 3 (2010) 065801-065801-3.
- 22) S. Zhao, G. Zhang, Y. Gao, L. Deng, J. Li, R. Sun, Ching-P. Wong,
ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 22823-22829
- 23) L. Pan, A. Chortos, G. Yu, Y. Wang, S. Isaacson, R. Allen, Y. Shi,
R. Dauskardt, Z. Bao, NATURE COMMUNICATIONS (2014) 5:3002

- 24) X. Wu, C. Lu, Y. Han, Z. Zhou, G. Yuan, X. Zhang,
Composites Science and Technology 124 (2016) 44-51
- 25) Li-F. Ma, Rui-Y. Bao, R. Dou, Shao-D. Zheng, Zheng-Y. Liu,
Rui-Y. Zhang, Ming-B. Yang, W. Yang, Composites Science and
Technology 128 (2016) 176-184
- 26) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Phys. Rep. 409
(2004) 47-99.
- 27) L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki,
L. N. Coelho, R. Magalhaes Paniago, A. Jorio, M. A. Pimenta,
Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 163106-163106-3.
- 28) K. Tsuchiya, Electric Contact Technology 1982, pp. 39–43
Sougou Denshi Syuppan (in Japanese)
- 29) K. Mano, Reliability of Contact Parts 1981, pp. 74–78
Sougou Denshi Syuppan (in Japanese)

第 5 章

総括

第 5 章 総括

本研究より得られた主な知見は、以下の通りである。

(1) NRコンポジット材料の機械特性において、フィラー直径が小さい方が機械的強度に有効なセルレーション構造を作りやすく、直径 15nm の多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotube, MWNT) を用いた天然ゴム (Natural Rubber, NR) コンポジットは、その含有量 37wt% にて耐引張強度, 耐熱性, 耐久性が増し 120°C でも使用可能であることを報告した。これは合成ゴムから天然ゴムへの転換を著しく促進するものと思われ、実際に下記の合成ゴムの耐熱安定温度を超えると考えられる。

クロロプレンゴム (CR) : 70°C

ニトリルゴム (NBR) : 80~100°C

水素化ニトリルゴム (HNBR) : 110°C

ブチルゴム (IIR) : 100~110°C

エチレンプロピレンゴム (EPDM) : 120°C

ウレタンゴム (U) : 70°C

天然ゴムの使用が、現状の 40% から倍増の 80% となると、炭酸ガス吸収量は 2 億トン/年に達し、ゴム製造時に発生する炭酸ガスも半減する。さらに、石油資源を節約して良質の医薬品、木材を生産する良いサイクルが生まれる。この試みは、ゴム材料のみならず、全ての高分子材料に展開できると思われる。

(2) NRコンポジット材料の電気的特性において、フィラー直径が小さい方が導電経路を低含有量で形成し、体積抵抗も小さいことを報告すると同時に 2次元の導電モデルを提案し、フィラーの形状、すなわち線状 (直列型の導電経路), 曲線状 (並列型の導電経路) は体積抵抗には

とんど影響がないと考察した。

(3) NRコンポジットの接触抵抗は、NRコンポジットの体積抵抗だけでなく、接点材料としてのNRコンポジットを考える上では、ひとつの評価パラメータとし硬度が活用できることが分かった。ゴム-炭素コンポジットの電気接点を検討する場合、これらの事に留意し、目的による最適な材料設計を行う必要がある。

以上のように本論文は、今後のコンポジット材料の学術、工学的分野での進むべき方向およびその応用上の可能性について基本的な知見を与え、工学的発展に対する指針を与えることができた。

本研究に関する業績

(1) 審査付発表論文

(レフェリー制のある学術雑誌)

1. **T.Sugiura**, M.Fujishige, T.Noguchi, H.Ueki, K.Niihara, K.Takeuchi, Contact resistance of multi-walled carbon nanotube/natural rubber nanocomposites with metallic ball, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 99(2016)82-85
2. 杉浦友佳, 野口徹, 藤重雅嗣, 犬飼茂樹, 植木宏之, 新原健一, 竹内健司, 金 隆岩, *炭素*,252(2012)63-67
3. **T. Sugiura**, T. Noguchi, H. Ueki, K. Niihara, K. Takeuchi, C.M. Yang, T. Hayashi, Y. A. Kim and M. Endo, *ChemSusChem* 4 (2011) 931-934

(2) 学位論文のテーマに直接関係しない発表論文

(レフェリー制のある学術雑誌)

1. 遠藤守信, 杉浦友佳, 久保誠六, *電学論B* 110 (1990) 121-128
2. 遠藤守信, 杉浦友佳, *電学論A* 108 (1988) 301-308

(3) 審査なし発表論文

1. 杉浦友佳, 野口徹, 藤重雅嗣, 犬飼茂樹, 植木宏之,
新原健一, 竹内健司, 金隆岩,
第38回炭素材料学会年会 (2011)
2. 杉浦友佳, 野口徹, 藤重雅嗣, 竹内健司, 金隆岩,
遠藤守信, 学術振興会第117委員会 (2011)
3. 遠藤守信, 杉浦友佳, 小見山直起, 松田佳久,
第27回炭素材料に関する夏季セミナー (1989) 57
4. 遠藤守信, 杉浦友佳,
第15回炭素材料学会年会 (1988) 48
5. 遠藤守信, 杉浦友佳, 山梨秀則, 泉名英樹,
昭和63年電気学会全国大会 (1988) 378
6. M. Endo, T. Sugiura, *Material Research Society*, Boston
(1988) 197-200
7. 遠藤守信, 杉浦友佳, 山梨秀則, 泉名英樹,
第14回炭素材料学会年会 (1987) 158
8. 遠藤守信, 杉浦友佳, 泉名英樹,
昭和62年電気学会全国大会 (1987) 293

経歴

1990年に信州大学大学院 工学研究科 電気工学専攻を修了し、日本アイ・ビー・エム株式会社に入社。システムエンジニア、プロジェクト・マネージャ、開発部長、営業部長を経て、2009年にシステムzソフトウェア統括本部長に就任。

2007年に信州大学大学院在学中に研究したコンポジット材料に再び興味を持ち、多大なる影響を受けた遠藤守信先生に、再度、ご指導を賜りたく、信州大学大学院総合工学研究科 博士課程後期 入学(社会人選抜コース)に入学。

2011年に日本マイクロソフトからのヘッドハンティングを受け転職し、2012年にソリューション戦略室 室長(Director)としてソリューション・ビジネスの立ち上げに携わりながら、信州大学大学院でコンポジット材料の研究を進める。

2012年に6年間の満期退学を経て、この学位論文に着手。

2016年に中国投資を受け、医療ツーリズムを業とする日本アイライフ株式会社を設立し、日本マイクロソフトを退社し、代表取締役社長に就任。

今後はコンポジット材料の事業化も視野に入れ、研究を継続し、我が国の発展に貢献したいと考えている。

1990年3月 信州大学大学院 工学研究科 電気工学専攻 修了

1990年4月 日本アイ・ビー・エム株式会社(IBM) 入社

2001年1月 IBM 公共・公益サービス事業 第一開発部長

2002年1月 IBM NTT事業部 クロスブランド推進部長

2007年4月 信州大学大学院総合工学研究科 博士課程後期
入学 (社会人選抜コース)

2009年1月 IBM ソフトウェア事業System z Software 統括本部長

- 2011年6月 日本アイ・ビー・エム株式会社 退社
- 2011年6月 日本マイクロソフト株式会社(Microsoft) 入社
- 2012年3月 信州大学大学院総合工学研究科 博士課程後期
満期退学(カーボンナノチューブの研究)
- 2013年7月 Microsoft ソリューション戦略室 室長 (Solution Sales Director)
- 2016年5月 日本マイクロソフト株式会社 退社
- 2016年6月 日本アイライフ株式会社 入社 代表取締役社長

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたって終始ご懇切なご指導とご鞭撻を賜りました**遠藤守信先生**(信州大学先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所 特別特任教授)に心からお礼申し上げます。特に信州大学／信州大学大学院に在籍時から今日まで、研究者としての哲学をお教え頂き、それが、現在の自身の礎となっておりますこと心より感謝しております。

また、本研究を遂行するにあたりご高配、ご援助いただいた**安斎富太郎氏**(元日本アイ・ビー・エム株式会社 理事、元SAPジャパン株式会社 代表取締役社長, 現日本アルテリアネットワークス株式会社 代表取締役社長兼CEO)に心から感謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたって数々の有益なご教示およびご激励をいただいた信州大学先鋭領域融合研究群バイオメディカル研究所の**金隆岩先生**(特別招聘教授)、信州大学先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所の**野口徹先生**(特任教授), **藤重雅嗣先生**(助教)に厚くお礼申し上げます。

学位論文の主査をして頂きました**竹内健司先生**(信州大学先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所, 准教授)、また、副査として審査して頂きました**川口雅之先生**(大阪電気通信大学 工学部 環境科学科 教授)、**橋本佳男先生**(信州大学先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所所長 教授), 信州大学工学部水環境・土木工学科の**林卓哉先生**(教授)、**村松寛之先生**(准教授)に厚くお礼申し上げます。

本研究は、JST 地域卓越研究者戦略的結集プログラム、文部科学省長野県全域地域イノベーションクラスタープログラムおよび経済産業省の支援を受け実施したものであり、関係者各位に感謝申し上げます。

最後に研究生生活を陰ながら支えて下さいました妻 和美、息子 諒平、また、日本アイ・ビー・エム株式会社、日本マイクロソフト株式会社大来塾(FORUM'80全期生会)においてお世話になりました皆様に深く感謝いたします。