

平成 20 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「カーボンナチューブ複合の高硬度・高靱性樹脂で被覆された高耐食性ねじ類の開発」

認定番号 近畿 0608001

研究開発成果等報告書

平成 2 1 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 株式会社 竹中製作所

目 次

第 1 章 研究開発の概要	1
1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2. 研究体制	4
1-3. 成果概要	5
1-4. 連絡窓口	7
第 2 章 本論	7
本論 1. カーボンナチューブの選定	7
本論 2. グラフト化ポリマーの選定	7
本論 3. グラフト化手法	9
本論 4. 樹脂高分子の選定とグラフトポリマーの相関	11
本論 5. CNT 複合樹脂被膜の特性解析	12
本論 6. 被膜形成条件の決定と高効率塗装システムの開発	15
本論 7. 事業化	18
第 3 章 総括	19
第 4 章 最後に	21

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

①. 研究開発の背景

従来、部材の結合に用いられるねじ類の防錆には、強度に優れる鋼材への金属めっきの付与または耐食性金属材料の使用が主流であった。しかし、金属めっきは一般に長期の防食性に欠け、また表面摩擦係数が高いために繰り返し使用に耐えないなど、メンテナンス面での問題があった。一方、耐食性材料として最もよく使用されるステンレス材では、材料自身の強度不足に加え、ボルトとナットの焼付きの問題が多発していた。

これらの問題を克服するため、提案者企業は約 25 年前から工場施工で鉄鋼製ねじにフッ素樹脂による表面処理を施工する技術の開発を試みた。開発研究の当初には、ねじ山部の膜厚の不均一や被膜の早期剥離、またこれらを要因とする短時間での腐食など、多くの問題に直面したが、研究テーマとして、a)金属と被膜の密着性向上、b)フッ素樹脂被膜硬度の向上、c)被膜形成技術の向上の3点に絞り込み技術開発を行った結果、3000時間超の塩水噴霧試験によっても錆の発生がない高耐食性ボルト・ナットの開発に成功した。この製品（タケコート[®]-1000）は、他に類例を見ない長期耐食性と高度摺動性を併せもつ画期的な締結部材として、旧建設省の技術認定を取得するとともに、各産業界の工業生産プラントや地下鉄道、海浜橋梁その他の過酷な環境下の各種構造物の締結に多く採用されることとなった。

しかしながら、当該製品にも格段の機能的向上が要求される問題があった。それは被膜材料が有機高分子であるがゆえに、その被膜硬度がめっき類に比較しても低く、そのため締結その他の作業時に被膜が損傷しやすいことであった。被膜の局所的な損傷も致命的な錆びの発生を生む。この現象は、川下産業界からも実例として報告されている。このため、化学的に過酷な環境下においてこの製品が示す長期耐食性も、機械的に過酷な環境下、例えば大きな摺動・剪断荷重の働く締結作業が幾度となく繰返されるような使用条件下においては、その効果を十分に発揮しえない現状にあった。

この問題の克服、つまり、化学的な長期耐食性に加えて、機械的に過酷な使用条件にも耐えうる締結材の開発、これが川下産業界のニーズであり、同時に我々の取り組むべき課題であった。

②. 研究開発の高度化目標

本課題が第一義的に目標とするところは、化学的・機械的に過酷な使用条件に耐えうる長期耐食性ねじ類の開発である。この高耐食性ねじは、提案者の既成製品タケコート[®]-1000と同様に、鉄鋼材料の表面が高分子薄膜で保護された構造を有する。ただし、本開発目標製品は、その化学的性能に関してはタケコート[®]-1000と同等以上の長期耐食性を有する一方で、その機械的特性に関しては、タケコート[®]-1000をはるかに凌ぐ被膜硬度と強度・延性を有する。このような高分子被膜で鉄鋼材料の表面を安定に被覆する技術と高効率な工業化プロセスを確立し、経済的にも安全面でも真に有用な、川下産業で言うところの永久構造物仕様に限りなく近い長期耐久性を有する耐食性ねじ類を開発し、事業化する。これが本研究開発の目標である。

開発の技術的な高度化目標は以下の2点に集約される。

高度化目標	目 標
1	高い硬度と強靱性（延性）を兼ね備える有機高分子膜を与える塗料組成物を開発する
2	そのような高分子被膜で安定的、かつ、高効率に表面加工することにより、結合部材に長期耐食性を付与する技術を開発する

第一の高度化目標

目標1に関する機械的特性の現状と高度化目標の数値レベルを下表1に比較する。

表1：第一の高度化目標

性 質	現 状		高度化目標値
	金属めっき	タケコート®-1000	
被膜硬度	◎：Hk 100	×：Hk 20	◎：Hk 100以上
延 性	×：Φ4mm/500g・50cm	△：Φ4mm/1000g・30cm	◎：Φ2mm/1000g・50cm

◎：実用に問題ないレベル △：損傷を受けやすいレベル

×：実用に問題あるレベル

（評価は、被膜硬度はヌープ硬さ試験、延性は衝撃試験による）

例えば、ボルト・ナットの締付け・取外し時には、締付け工具による表面被膜の損傷が起りやすく、これを防ぐには目標値のレベルの被膜硬度と延性が同時に要求される。しかし、一般に硬度と延性は相反する物性であり、これらを同時に満足する既存の材料は見当たらない。上表に示すごとく金属めっきですら満足しない。

第二の高度化目標

目標2に係る耐食性能の現状と高度化目標の数値レベルを下表2に比較する。

表2：第二の高度化目標

性 質	現 状		高度化目標値
	金属メッキ	タケコート®-1000	
耐食性能	×：100時間	◎：3000時間超	◎：3000時間超

◎：実用に問題ないレベル △：損傷を受けやすいレベル

×：実用に問題あるレベル

（評価は塩水噴霧試験による）

例えば、塩水噴霧試験 2000 時間の耐食性は、重工業地帯での 30～40 年に相当する。目標値である塩水噴霧試験 3000 時間は、したがって重工業地帯での 45～60 年の耐食性を意味し、川下産業界が期待する半永久構造物仕様の耐食性を満足する。

③. 研究開発の技術的目標値

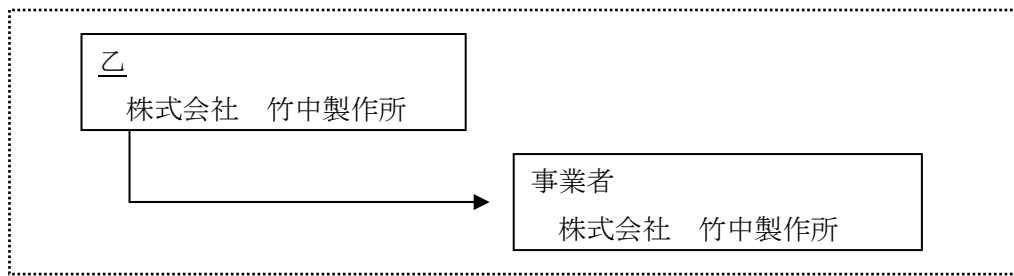
上記の高度化目標を同時に達成するため、本研究開発は樹脂高分子とカーボンナノチューブ（CNT）の複合化を試みる。具体的には、CNT表面に非導電性高分子（またはオリゴマー）をグラフト化し、CNTの溶剤および樹脂分散性を向上させるとともに、このグラフト層によりCNTを電氣的に絶縁化することを提案する。グラフト化に関する技術を含め、本開発研究の技術的目標／目標値を下表3にまとめる。

表3： 本研究開発の技術的目標／目標値

サブテーマ	目標／目標値
①. グラフト化法によるCNTの表面改質技術 ①-1. 末端官能性グラフト分子の合成 ①-2. グラフト化反応の最適化	末端官能基を有する高分子の合成条件の最適化 CNT種、高分子種、その他諸条件の最適化、 目標グラフト率：3%以上（対CNT重量比）
②. CNTの分散技術 ②-1. 樹脂被膜中のCNTの分散状態解析 ②-2. CNT複合樹脂被膜の機械的特性解析	TEMによる分散状態の観察と分散度の数値化 硬度：ヌープ硬さHk100以上 延性：衝撃試験 φ2mm/1000g・50cm 破壊無
③. CNTの非導電化技術 ③-1. CNT複合樹脂被膜の電氣的特性解析 ③-2. CNT複合樹脂被覆鋼材の耐食性試験	絶縁抵抗性： $10^{10}\Omega$ 以上 塩水噴霧耐食性： 3000時間以上
④. 実証確認 ④-1. 高耐食性ねじ製品の实地性能試験 ④-2. 高効率塗装システムの開発	川下産業の各社のプラントラインへの装着による1年以上の暴露試験で異常のないこと CNTの処理能力（グラフト化および塗料化）：100kg/月 以上 塗装効率50～60%目標
⑤. 事業管理	事業の進捗管理

1-2 研究体制

1) 研究組織

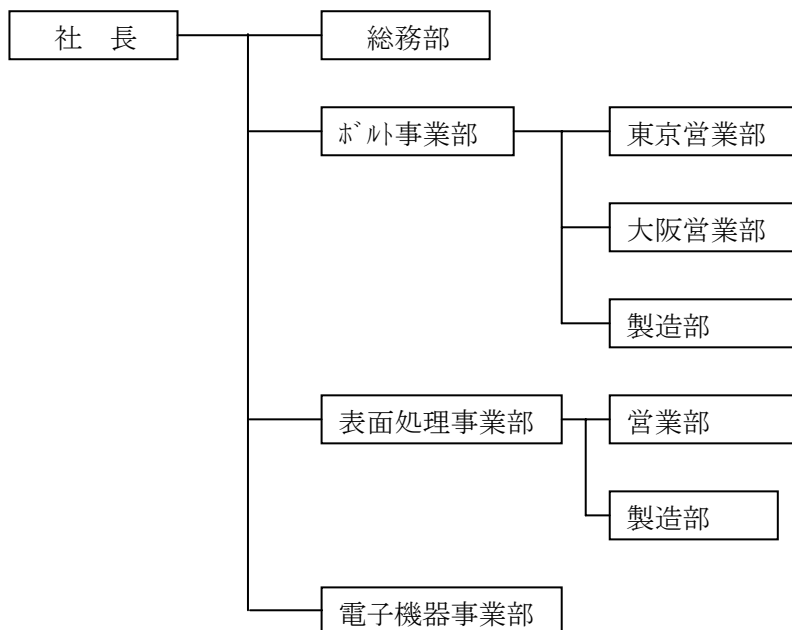


総括研究代表者 (PL)
株式会社 竹中製作所
表面処理事業部 室長 福田 猛
(京都大学名誉教授)

副総括研究代表者 (SL)
株式会社 竹中製作所
表面処理事業部 事業部長 黒山 昭治

2) 管理体制

① 事業管理者「株式会社 竹中製作所」



3) 管理員および研究員

【事業管理者】 株式会社 竹中製作所

① 管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
中尾 哲也	株式会社 竹中製作所 総務部・部長	⑤

② 研究員

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
福田 猛	株式会社 竹中製作所・室長 (京都大学化学研究所名誉教授)	①、②、③、④
大野 工司	株式会社 竹中製作所・技術顧問 (京都大学化学研究所助教)	①、②
黒山 昭治	株式会社 竹中製作所・執行役事業部長	①、②、③、④
森井 稔	株式会社 竹中製作所・チームリーダー	③
森 章	株式会社 竹中製作所・チームリーダー	③
中尾 拓磨	株式会社 竹中製作所・研究員	①、②、③、④

1-3 成果概要

1：概要（全体）

CNT をナノスケールで複合化することにより、高分子材料の機械的強度が向上することが理論的に予測されているが、CNT は一般に溶剤や高分子への分散性が極めて低く、このため、この種の複合材料の実用化は世界的にも困難な技術課題とされてきた。本研究では、各種ある CNT の内、官能基を多数有する株式会社 GSI クレオス製の CSCNT 表面に各種高分子の末端を簡便かつ効果的に化学結合（グラフト化）する新技術を開発した。このグラフト化された高分子薄膜の効果により、CNT の溶剤および樹脂中への分散性が劇的に向上し、単一粒子状ナノスケールの均一分散が実現され、当該塗膜に望ましい力学的諸特性が付与された。他方、このグラフト化薄膜は、絶縁被膜として CNT の導電性を効果的に遮断し、CNT の粒子状分散と相俟って複合塗膜を非導電化する働きをもつことが判明した。これに弊社既存の耐食性塗膜調製技術を併用することにより、当該塗膜に高度の耐食性能をも付与することに成功したものである。より具体的な成果は以下のとおりである。

【被膜の機械的特性】

各種の CNT を調査した結果、いわゆるカップスタック型 CNT(CSCNT)*¹が本研究目的によく合致することを見出し、有機樹脂中に数%のグラフト化 CSCNT を分散することにより、目標技術レベルを達成することができた。例えば塗膜硬度は、CNT を含まない場合の約 5 倍に上昇し、金属メッキの硬度レベルに到達した。また、デュポン耐衝撃試験（落下荷重 1kg・落下高さ 50cm）においては、CNT を含まない塗膜が φ=1/4 inch(6.4 mm)で剥離を起こすのに対し、複合塗膜は φ=1/16 inch(1.6 mm)でも異常を示さず、また、φ 2mm/180 度折り曲げ試験でも破壊されないものとなった（図 1）。一般に、高分子膜の硬度と延性は相反する性質であるが、CNT 複合膜はこれら両性能を兼ね備えるものである。

*1 株式会社 GSI クレオス様の商標登録品

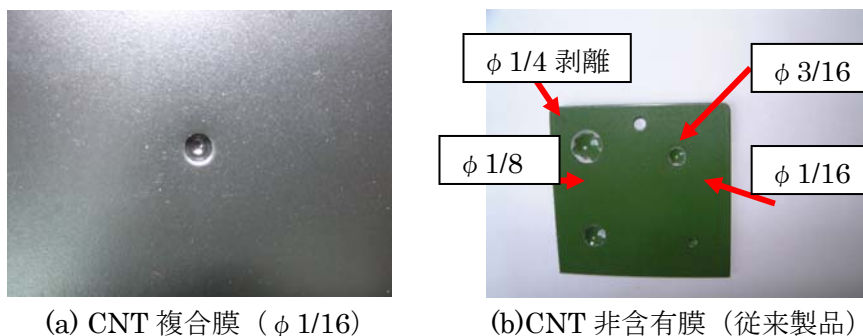
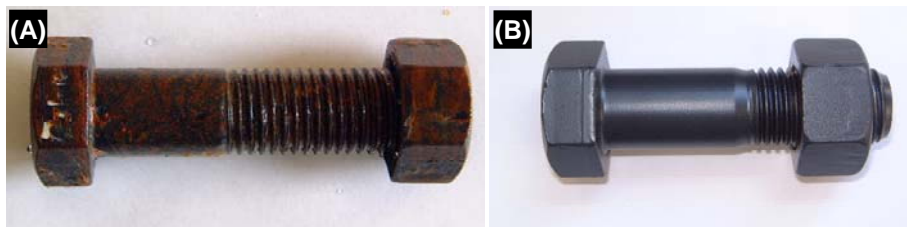


図1 耐衝撃試験 (a 及び b) と
φ 2mm/180 度折り曲げ試験 (c)

【防錆性能】

CNTは導電材料として知られている。導電性材料を樹脂塗料中に複合化することで、本来絶縁体である有機樹脂被膜が導電体となり、それが素材金属との電位差により早期に腐食を発生する現象をもたらす(図2A)。この現象は、機械的強度の向上とともに防錆特性の付与を目標とする本研究にとって致命的に見える。しかし既述のとおり、CNT表面のグラフト化薄膜は、絶縁被膜としてCNTの導電性を効果的に遮断し、CNTの粒子状分散と相俟って複合塗膜を非導電化する働きをもつことが、塗膜の高い電気抵抗値により確認された。そして、グラフト化CNTを複合化した塗膜は、目標値を超える4000時間超の塩水噴霧試験耐性を示した(図2B)。因みに、3000時間の塩水噴霧耐性は、50年以上の重化学工業的環境耐性に相当するとされる。この意味で、ここに示したボルトナットは、多数回の締め付け・取り外し等の機械的刺激に耐えうる半永久仕様の耐食性締結材であり、他に類例を見ない。



非グラフト化 CNT 分散膜 24 時間後 CNT 複合膜 (開発製品) 4000 時間後

図2 防錆性能 (塩水噴霧試験)

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

株式会社 竹中製作所

執行役事業部長 黒山 昭治 (技術)

tel/fax 06-6782-2054/06-6789-3270

E-mail kuroyama@takenaka-mfg.co.jp

総務部部長 中尾 哲也 (全般)

tel/fax 06-6789-1555/06-6782-2053

E-mail t-nakao@takenaka-mfg.co.jp

第2章 本論

本論1：カーボンナチューブの選定

現在CNTと称される材料は国内外により各種CNTが市場に提供されている。その中でCNTの形状としては次の3種類に集約されている。単層CNT (以下、SWCNT)、チューブ状多層CNT (以下、MWCNT)、カップ状多層CNT (以下、CSCNT) である。

本研究において、上記CNTの分散性や分散溶液の被膜特性を各種検討し、その結果分散性はCSCNT >> MWCNT > SWCNTの順に良好であることを見出すとともに、被膜特性はSWCNT \geq MWCNT \geq CSCNTであることが判明した。

それら結果に基づき、より具体的に分散性と被膜特性の両面から検討を実施した。その結果、CSCNTが最も優れた分散性と被膜特性を有する材料であることが判明した。

このCSCNTは、表面に反応性の官能基を数多く有すると考えられている。また、CSCNTは、上記表面処理に加えて、目的に応じて任意の適切な処理に供されてもよい。そのような処理としては、例えば、CSCNTの切断処理が挙げられる。切断処理の具体的手段としては、機械的切断、超音波を用いる方法、酸溶液を用いる方法が挙げられる。CSCNTを切断処理することにより、平均アスペクト比を小さくすることができる。その結果、被覆組成物におけるCSCNTの分散性を向上させることができた。さらに、被膜の機械的特性を適正化することができた。

さらに、その切断時の雰囲気に関して、CSCNTでは、特殊雰囲気下の切断グレードが複数の分散系で非常に良好な結果を示す一方で、SWCNTでは、限定的な分散系で一定の効果を期待しうることを見出した。また、良好な分散性を示す系において被膜特性も良好な性能を有することが認められた。

各論において、界面活性剤法とグラフト化法の両面から研究成果を報告する。

本論2：グラフトポリマーの選定

前述した通り、特定の構造を有し、かつ、その表面が化学的または物理的に非導電性物質で表面処理されたCSCNTを用いることにより、機械的強度と耐食性とを同時に満足する被膜を形成し得る被覆組成物を提供しうることが判明した。

本論の化学的表面処理の代表例としては、グラフト化を挙げることが出来る。グラフ

ト化の方法としては、代表的には、「グラフト・フロム法」および「グラフト・トゥ法」が挙げられる。グラフト・フロム法は、C S C N Tの表面の少なくとも一部に重合開始能を有する官能基を化学的に導入し、当該官能基を起点に低分子または高分子を成長させる方法である。グラフト・フロム法で用いる低分子または高分子の成長法（代表的には重合法）としては、任意の適切な方法が用いられる。具体例としては、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、縮合重合法、配位重合法が挙げられる。

一方、本研究で採用したグラフト・トゥ法は、分子末端および／または側鎖に官能基を有する低分子または高分子物質とC S C N T表面とを化学反応で結合させる方法である。グラフト・トゥ法で用いる低分子または高分子物質の官能基としては、C S C N Tの表面と所望の化学反応を起こし得る任意の官能基が採用され得る。このような化学表面処理によりC S C N T表面に導入される非導電性物質としては、各種のポリマーA, B, C, Dを検討した。導入される非導電性物質の数、種類、分子量、分子量分布、導入量、被覆厚み等は、本研究開発テーマであった。ここで、グラフトポリマーの分子量分布が重要な因子であることから、すべて自社内で合成して研究に供した。なお、合成ポリマーの分子量はすべて数千以下に調整して合成した。

以上の観点から、C S C N Tとの反応性に優れる官能基を有するポリマーを汎用性・コスト・重合性を考慮して選定した。下表4に一覧を示す。

表4：検討したグラフトポリマー

ポリマーの種類	特長と選定理由
A	代表的な汎用性高分子である。この高分子は親油性で、ベンゼン、トルエン、N-メチルピロリドン（NMP）等に可溶する。水、アルコールには溶けないが、若干の親水性をもつ。たとえば、オリゴマー（分子量数千以下）はメタノールに溶けるものである。
B	典型的な親水性高分子である。水、アルコール、NMPに良く溶ける。
C	NMPへの溶解性に特に優れる親水性高分子である。
D	NMPに可溶と考えられることから、この非親水性ポリマーも、一方の極限として、試す必要があると考えた。ポリマーAよりはるかに疎水的で、電気絶縁性にはより優れると思われる。

以上、4種類のポリマーを挙げたが、いずれも、同様な方法で、末端官能性ポリマーを比較的簡単に合成することができる。溶剤NMPとの親和性のみならず、樹脂との親和性（グラフト化C N Tの樹脂内均一分散性）、電気絶縁性、長期耐候性などの観点から最適なものを選び、かつ条件を最適化する必要がある。これらに関して予め予測することは困難であり、実験的研究を必要とする所以である。

本論 3：グラフト化手法

本委託事業研究において、本件が最も研究成果を左右する重要な因子であった。反応温度効果をまず検証した。室温の液温下で反応させたが、長時間の加熱でも凝集体は残存していた。ポリマーの耐熱性を考慮して沸点までの範囲で検討の結果、液温を数十℃上昇させることで問題なく均一化することを見出した。次に、攪拌手法として、機械的シエア分散、超音波分散等の各種分散方法の単独並びに複合法にて検討した。

その結果、加温状態で超音波照射並びに機械的シエア分散の複合法が最も優れた分散法であった。グラフト化手法の手順を表5に示す。

表5： グラフト反応手順

工程	手 順
1	CNT を 2 時間以上真空乾燥する。
2	溶媒・CNT・グラフト高分子・樹脂塗料をそれぞれの容器に所定量を秤量
3	グラフト高分子の溶媒溶液に CNT を攪拌しながら徐々に添加
4	添加後、スターラーで 10 分間攪拌
5	機械的シエア分散により攪拌
6	加温しながら超音波分散機によりグラフト反応
7	室温に冷却

以上の反応過程を経ることにより、グラフト高分子の種類によらず、分散性効果はほぼ安定して認められた。下記写真1，2，3に液状態での分散効果、並びに被膜化後の膜中 CNT 分散状態解析の透過型電子顕微鏡写真を写真4，5，6示す。



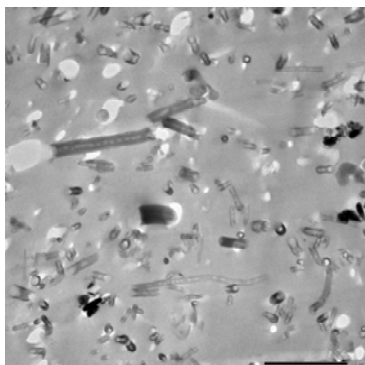
写真1 グラフトポリマーAとCSCNTとのグラフト化反応の経時変化
左より反応開始前⇒反応終了後への経時変化状態



写真2 グラフトポリマーCとCSCNTとのグラフト化反応の経時変化
左より反応開始前⇒反応終了後への経時変化状態



写真3 非グラフト化CNTの分散反応の経時変化
左より反応開始前⇒反応終了後への経時変化状態



グラフト化したCSCNT分散被膜の
透過型電子顕微鏡観察写真

写真4：被膜断面

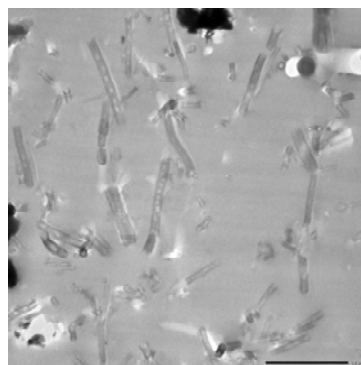
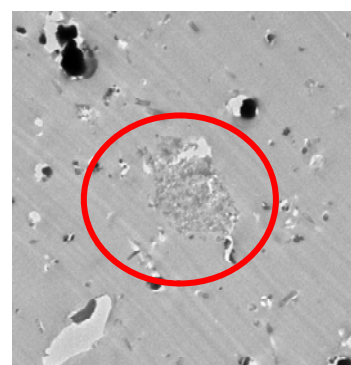


写真5：被膜表面



非グラフト化CNT分散膜
赤丸内にCNTの凝集体。その他にCNT無
写真6：被膜表面

これらから理解できるように、本研究成果によりC S C N Tの樹脂高分子中への均一分散が可能となった。一方、非グラフト化では凝集体として分散しているのみであった。

以上の通り、グラフト化したC S C N Tは均一な分散を示すものであった。次表6、図3に、熱重量分析法(T G A)で測定したC S C N Tのグラフト反応率を示す。どの系も目標とした3%以上を達成する結果であった。

表6 グラフト化C S C N TのT G A分析結果

	500°C weight loss	870°C weight loss
C S C N T	1.0%	2.9%
C S C N T N (S G M A)	12.2%	13.6%
C S C N T N (S G M A) T H F 2 4 h	3.3%	6.0%
C S C N T N (S G M A) T H F 7 2 h	3.6%	5.1%

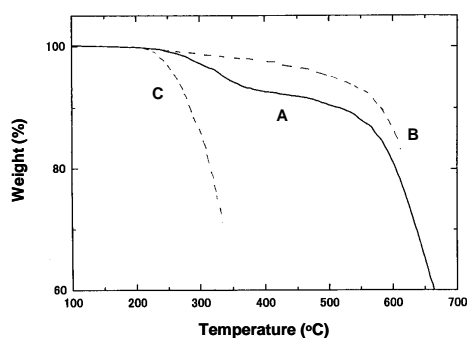


図3 : T G A チャートの一例

本論4：樹脂高分子の選定とグラフトポリマーの相関

本研究において樹脂高分子選定で重要視した因子として、高付加価値化を図りうる樹脂高分子であり、対腐食・対摩耗・対熱に対する有効性を有するものを選定した。まず、我々が防錆用として実績のあるポリマー樹脂Eを検討した。

樹脂Eの場合には、グラフトポリマー種の選択も広く、本論2で述べたグラフトポリマーのほとんどと良好な相関性を示した。防錆付与の場合には、最も優れた特性を示した。また、耐衝撃や耐摩耗にも一定の特性を見出した。

一方、より高度な特性を求めるため下記に示す樹脂高分子を検討した。つまり、耐摩耗特性付与のためにポリマー樹脂Fを、耐熱性付与のためにポリマー樹脂Gを検討した。

ポリマー樹脂Fに対する結果を報告する。ポリマー樹脂Fは、高強度樹脂として知られているが、硬さを有するがゆえに膜の脆さが認められた。ここで、グラフト高分子としては、共重合体ポリマーを採用した。その結果、樹脂F単独被膜では耐摩耗性や耐衝撃性が悪く被膜破壊が生じるのに対し、C S C N T複合膜では、耐摩耗特性に秀でた結果を見出し、検討種中最も優れていた。

また、樹脂Gは耐熱性を有することが知られているが、ガラス質膜のため膜硬度は非常に高いが、半面非常に脆い膜であることが知られている。樹脂G単独被膜では折り

曲げにより被膜の破壊が生じるものであった。しかし、CSCNT 分散することにより、耐摩耗特性は飛躍的に向上した。しかし、未だ、折り曲げ特性については向上しているものの、われわれの期待する数値には届かないものであった。

本論 5 : CNT 複合樹脂被膜の特性解析

次の項目の検討を行った。

機械的特性として、被膜硬度・耐衝撃性・折り曲げ性・碁盤目試験・トルク試験を、また、化学的特性として塩水噴霧試験を、電気特性として絶縁抵抗の測定を行い、所定の性能を有することを確認した。一方、CNT の分散性については透過型電子顕微鏡観察により解析することとした。すべての結果を表 7 にまとめて示す。

5-1 : CNT 複合樹脂被膜の機械的特性

素材メーカー (GSI クレオス) の協力により被膜のみでの引張り強度確認を実施した。その結果、無添加膜に比較して、明らかに引張り強度の増加が認められるものであった。このように、塗装膜としては樹脂の種類による大きな差異が認められなかったが、膜単独での機械的強度については、CSCNT 含有の効果が明らかに認められるものであった。

つまり、CSCNT は膜厚み方向の強度よりも、膜並行方向への強度に強靱性が認められている。このことは、グラフト化 CSCNT は、凝集体という不連続ボイドをほとんど形成することなく、被膜内に平行に配行している結果ではないかと想像できる。

被膜硬度、摩耗性等の機械的特性は、樹脂 F にポリマー D でグラフト化した CSCNT 分散被膜が最も優れていた。また、防食性を付与するには樹脂 E にポリマー A でグラフト化した CSCNT 分散被膜が最も性能が優れていた。

5-2 : CNT 複合樹脂被覆鋼材の防食性

本研究の防食性評価は、下記に示す試験により実施した。

試験名 : 塩水噴霧試験

適用規格 : JIS Z 2371 に準ず

試験時間 : 3192 時間、4000 時間

塩水噴霧試験結果の一例を写真 7、8 に示す。

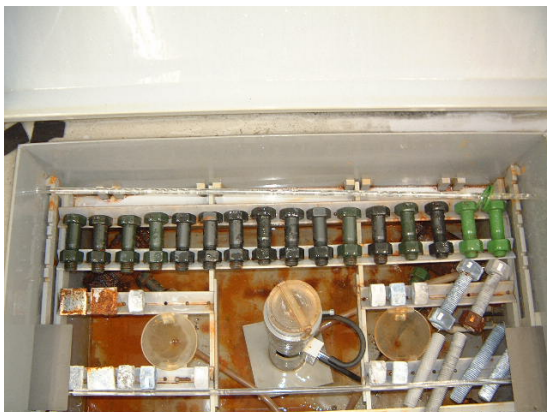
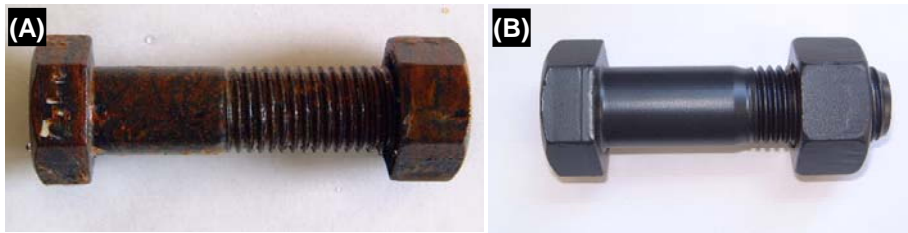


写真 7

塩水噴霧試験 3192 時間終了後
全体外観



(A) 非グラフト化 CNT 分散膜 24 時間後

(B) CNT 複合膜（開発製品）4000 時間後
（ポリマー A でグラフト化した CNT を樹脂 E に分散したもの）

写真 8 防錆性能（塩水噴霧試験）

5-3 : CNT 複合樹脂被膜の非導電化

各種被膜の絶縁特性測定データを下図 4 に示す。目標値である $10^{10} \Omega$ 以上の絶縁特性を得ることが可能となった。これにより、防錆性は目標の 3000 時間をクリアできるレベルに到達したものとする。ただ、より高度な防錆性能を求めるためにはより高度な分散技術を確認することが課題である。

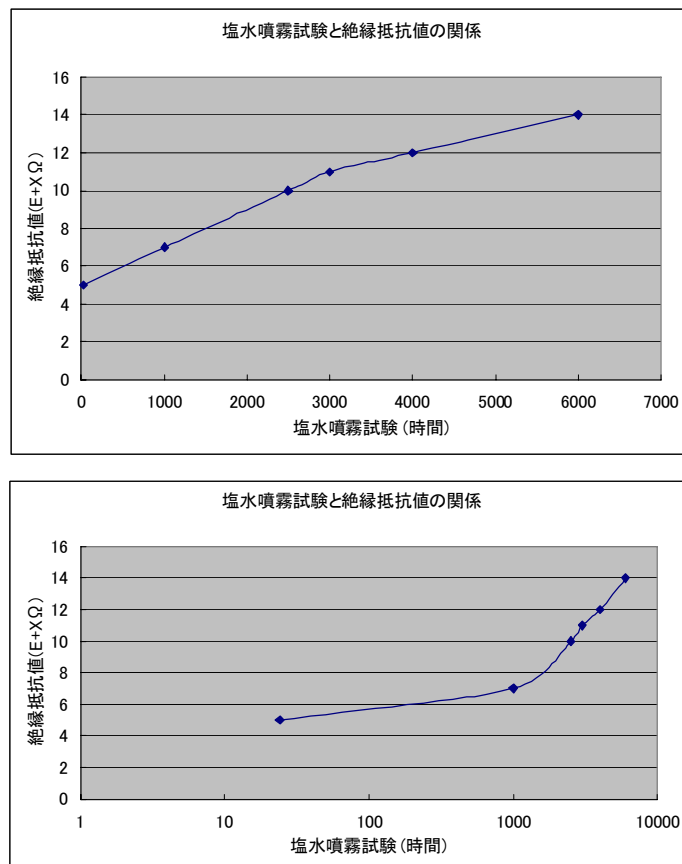


図 4 : 被膜の絶縁抵抗値の変化における防錆性の相関

各種特性解析結果を下記表 7 に示す。

表 7：本研究における被膜特性一覧

CNT	樹脂種	機 械 的 特 性			防 食 性	絶 縁 性
		摩 耗 特 性	衝 撃 特 性	硬 さ		
非グラフト化CNT	E	8000 回 素地露出	φ 1.6 異常なし	H k 40~50	24 時間	$10^{2\sim3} \Omega \cdot \text{cm}$
グラフト化CNT (ポリマーA)	E	70000 回転 素地露出なし	φ 1.6 異常なし	H k 70	3000 時間以上	$10^{10\sim13} \Omega \cdot \text{cm}$
	F	60000 回転 素地露出なし	φ 1.6 異常なし	/	1000 時間以下	$10^{6\sim8} \Omega \cdot \text{cm}$
	G	50000 回転 一部素地露出	φ 1.6 異常なし		500 時間以下	$10^{4\sim6} \Omega \cdot \text{cm}$
E	50000 回転 一部素地露出	φ 1.6 異常なし	2000 時間		$10^{8\sim10} \Omega \cdot \text{cm}$	
グラフト化CNT (ポリマーD)	F	85000 回転 素地露出なし	φ 1.6 異常なし	H k 80	1000 時間	$10^{6\sim8} \Omega \cdot \text{cm}$
	G	85000 回転 素地露出なし	φ 1.6 異常なし	H k 60~90	500 時以下	$10^{3\sim6} \Omega \cdot \text{cm}$

本論 6：被膜形成条件の決定と高効率塗装システムの開発

本研究の成否において、CNT 分散技術の確立とともに、事業化の成否として高効率な塗装法の開発が必要であった。我々の現技術はエアースプレー方式であるが、本法では塗着効率はきわめて低いものであり、CNT 分散塗料の事業化には塗着効率の高効率化が不可欠の技術であった。そこで、高効率塗装システムとして、静電塗装システムを導入した。被塗物形状がボルトナットであり、ねじ形状を有するため、被塗物の取り付け方法から静電塗装条件の確立を実施した。なお、塗装はすべて 30~45 μm 範囲で形成するように条件設定を行った。具体的研究目標は次の通りとした。

- ① 静電塗装条件の決定
- ② 静電塗装の塗装品質に重要な影響を及ぼす、製品取付治具の形状と移動形態の決定。
- ③ 事業化のための、高効率静電塗装システムを構築する。

まず、塗装条件の結果を報告する。静電塗装のパラメータは、下表 8 の通りであり、それら条件を決定した。

表 8：静電塗装条件決定のパラメータ

パラメータ		小 (影響項目)	大	評価値(大中小)	*大字は 暫定値	被塗物	評価順序	
1 吐出量 (cc/min)		薄い	膜厚/回 厚い	50	100	プレート	5	
2 電圧 (-v)		大	膜厚 (手前/奥) 小	30,000	60,000	パイプ (ボルト)	1	
3 回転数 (rpm)		大	粒子径 小	10,000	20,000	30,000	プレート	3
4 シェーピング エア圧力 (MPa)		大	粒子径 膜厚バラツキ 膜厚(手前/奥) 小	0.07	0.13	0.26	パイプ (ボルト) プレート	4
5 塗装距離 (cm)		大	膜厚バラツキ 小	25	35	プレート	2	
6 吹付け 角度	上記1~5の結果を受け 	正面: 1回塗り	or 90° ずらし: 2回塗り	正面: 1回塗り	90° ずらし: 2回塗り	パイプ (ボルト)	6	

次に、製品取り付け治具の開発において塗着効率向上のため、1回塗装が可能な接点ホールド方式とした。具体的には、各種検討の結果、つめ A のみがボルトの中心軸方向を向き、残りの2本はつめ A とは垂直方向を向いている。この構造により、つめ A のみを開閉することでボルトの脱着が可能となり、脱着時間が約半分に短縮された。(図 5)

(約4～6秒/本) ナット・ワッシャー用治具は、図6のものを試作、評価した。
 ナットの脱着時間は約3～5秒/個、ワッシャーの脱着時間は約2～3秒/個であり、スムーズに脱着できた。

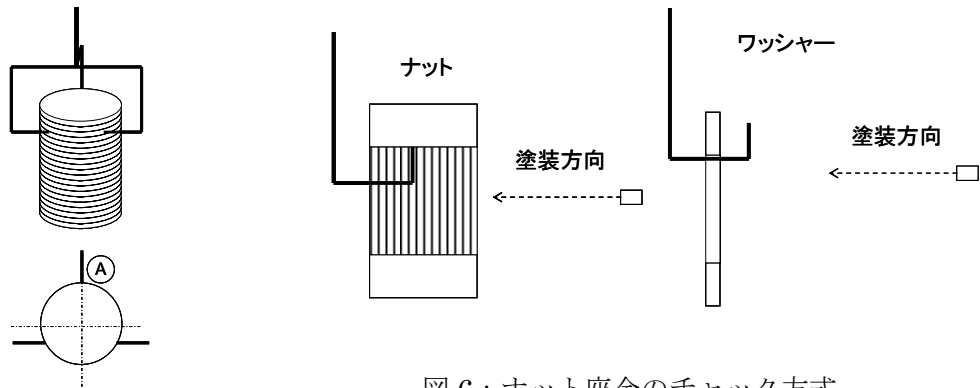


図6：ナット座金のチャック方式

図5：ボルトのチャック方式



次に、治具の移動形態を検討した。

ボルト用治具、ナット・ワッシャー用治具の移動形態を下図7に示す。
 ボルトはねじ面が塗装方向に向く様に移動し、ナット・ワッシャーは端面が塗装方向に向く様に移動するように設計した。

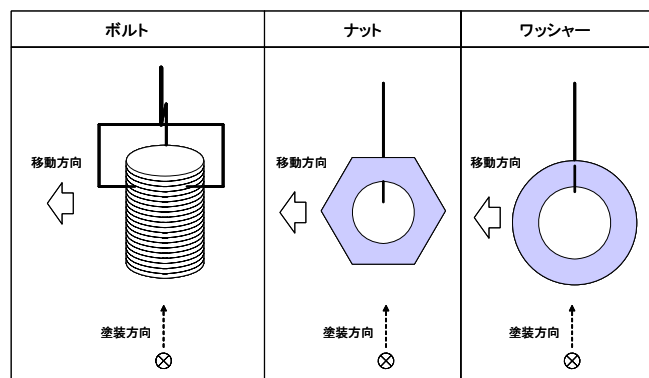


図7：製品用治具の移動方向と塗装方向

このようにして決定した事業化のための静電塗装システムの開発について報告する。余熱炉、塗装ブース、乾燥炉を連続するレールで結び、レール進行方向に対し写真9の形態で製品用治具が配設されたハンガーが移動するシステムとした。尚、レールは弊社保有の余熱炉、乾燥炉を有効利用するため、炉の下側に配設した。

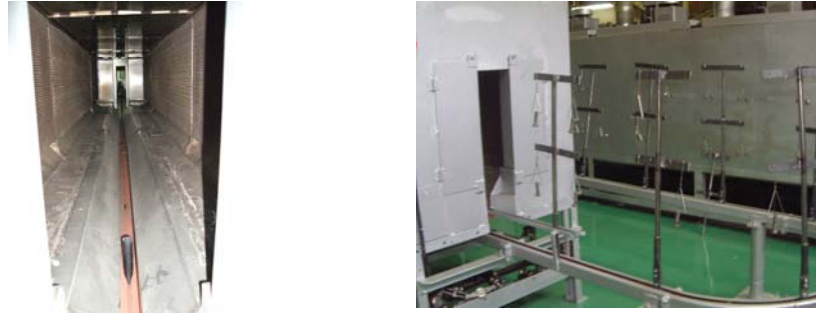


写真9：高効率塗装ラインの全体

以上、導入した高効率塗装システムにおけるボルト、ナット、ワッシャーの塗装結果を写真10に示す。

(塗装パターンは中心に対して45度左右から上下1往復で塗装仕上げを行った。その結果、全面均一に塗装可能であった。また、膜厚も下記条件下では最低30 μ を有していた。



写真10．本静電塗装システムによる塗装結果（ボルト）

上記塗装時の（１）総塗装面積 （２）平均塗装膜厚 （３）使用塗料量は次の通りである。

（１） 総塗装面積： 50 cm角 x 10 回=2.5m²

（２） 平均塗装膜厚： 38 μ

（３） 使用塗料量： 153cc

$(1) \times (2) / (3) = 62\% \dots$ 塗着効率

以上より、カーボンナノチューブ複合塗料を有効に塗装する高効率静電塗装システムを開発することができた。

本論 7：事業化

事業化するための性能確認として、本研究のカーボンナノチューブ複合被膜を川下産業に評価して頂き、それぞれの産業分野における本被膜の性能レベルを把握すると共に、今後の改良及び営業戦略の指針とした。

評価対象の川下産業として、下記に示すような産業界にて評価を受けている。

- ① ファスニング（ねじ）産業
- ② 家電産業
- ③ その他

評価項目はそれぞれ下記のような項目である。

- ① ファスニング（ねじ）産業
 - ・ 機械的特性：Dupont 衝撃、折り曲げ、基盤目、磨耗、ヌープ硬さ
 - ・ 化学的特性：塩水噴霧
- ② 家電産業
 - ・ 機械的特性：Trough Vibration
- ③ その他 機械的特性：磨耗、衝撃、摺動等

それら川下産業評価による一例として磨耗試験の結果を示す。CNT 複合膜では 1000m の磨耗距離においても被膜の破壊はもちろんのこと、摩擦係数の低下も認めなかった。従来被膜が、約 400m 距離で被膜破壊が発生し、摩擦係数値が極度に上昇した結果と比較すると、CNT 複合膜の優秀さを実証した。

以上の研究成果を事業化するための生産体制もすでにパイロット設備で検証済みである。回収期間として平成 25 年度を目標に、耐食性ねじとして現状の 3 倍の市場拡大を、ねじ以外の環境分野や複合塗料組成物として 25 年度 6 億円の市場規模への成長を目途として事業化を行う。環境分野としては、耐摩耗要求市場や基幹産業分野等が具体例である。

第3章 総括

3年間の総括を下記に示す。

テーマごとの結果総括表

表3の テーマ番号	研究目標	結 果	3年間の 評価結果
1-1. 末端 官能性グラ フト分子の 合成	CNTへの末 端結合グラフ ト化の可能性 実証	高圧重合装置を用いて生成した分子量 $M_n=2000$ ~10000 平均のポリマーA、B、C、D (末端官 能性グラフト分子) を合成することに成功した。	◎
1-2. グラ フト化反応 の最適化 (C NT種)	最適なCNT 種および加工 条件を見出す	分散性はCSCNTの中でも、機械的法で切断し たものが、最も線長も揃い分散性に富むことが判 明した。線長処理していない CSCNT も分散性は 他のSWCNTに比べ優れていることを見出したが、 まだ完全状態でないため引き続き分散性手法の 確立を早期に実現し、コスト低減の実現に向け て研究を行う。	◎
1-2. グラ フト化反応 の最適化 (温 度)	CNTへのグ ラフト化可能 な条件を見出 す	CSCNT に対してのグラフト化条件は、加温環境下 で合成することが最適であることを見出した が、樹脂高分子種ごとに適切な処理時間が存在 することが判明した。	◎
2. CNTの 分散技術 (グ ラフト化法、 および界面 活性剤法)	適切な分散手 法と分散順序 の確立	複数の分散手法を適切な順序で組み合わせて分 散させること、特に超音波分散を組み合わせる ことにより、適切な表面処理した CSCNT は均一 に分散することを見出した。また、液量に応じ て超音波の照射時間の関係も判明した。いずれ の方法でも超音波照射は極めて有効であった。	◎
2-1. CN Tの溶液分 散状態解析	定性評価法に よる確認	容器の壁面での観察でレベルを把握することが 可能となった。また、透過型電子顕微鏡により 解析可能となった。	◎
2-1. CN Tの被膜中 分散状態解 析	定性評価法に よる確認	SEM、TEM での断面構造観察や表面観察により分 散状態の解析は可能となった。また、解析によ り数値化判定の一手法を考案することが可能と なった。	◎

2-2. CNT 複合樹脂被膜の機械的特性解析	グラフト化法被膜において、 硬度 Hk100 以上 衝撃試験 Φ 3.2/1kg/50cm 以上	末端結合グラフト化法によるCNT複合樹脂被膜において、防錆特性・機械的強度のそれぞれ目標値をクリアーした。しかし、硬度：Hk100という項目のみ未達成でHk=80で終了した。	△
3-1. CNT 被膜の電気的特性解析	絶縁抵抗値 10 ¹⁰ Ω以上	研究の結果、最適なグラフト化により10 ¹² Ω以上の絶縁抵抗を示すことが判明した。	◎
3-2. CNT 複合樹脂被膜の防食性解析	グラフト化法被膜において、 塩水噴霧試験 2000h以上	塩水噴霧試験3192時間において、全体で1%以下の腐食量と、膨れが無いことを確認した。 今後は、分散性向上を図り更なる防食性向上を目指す。	◎
4-1. 実地検証	複数評価	航空機・パイプ等々の業種における実地評価を実施し、目標値をクリアーした。	◎
4-2. 高効率塗装システムの開発	高効率塗装システムの立案・構築および塗装条件の決定	本年度は、カーボンナノチューブ複合塗料を静電塗装する場合の品質確認をおこなった後、全体最適を視野に入れた静電塗装を立案・構築し、塗装条件を決定した。 静電塗装システム：静電塗装機器を6軸防爆塗装ロボットに搭載した。 塗装条件： 1) 吐出量：50cc/mm 2) 電圧：-60kV 3) 回転数：20000rpm 4) シェーピングエア圧力：0.13MPa 5) 塗装距離：25cm 6) 吹き付け角度：90度ずらして2方向塗り ⇒膜厚がほぼ均一で製品（ボルト）を反転させる必要の無い静電塗装	○

第4章 最後に

平成18・19・20年度の3年間においては、CNT複合膜の研究を進めてきたが、各種問題点・課題を解決し、基盤技術を確立することにより、本委託事業終了とともに商品化に繋げることが可能となった。詳細は、市場検討を進めながら本研究成果を商標『ナノテクト』として商品化することとした。

その特徴は以下にまとめられる。

- (1) ナノテクトシリーズは、竹中製作所の塗料開発技術と表面グラフト法に関する京都大学のシード技術に基づき、GSIクレオス社の合目的なCNT素材と経産省（NEDO）の資金援助を得て開発された産官学連携になる新材料である。
- (2) 一般に、CNTの溶剤および樹脂高分子に対する分散性は極度に低く、これが有用なCNT複合材料の開発を妨げてきた。ナノテクトシリーズは、高分子樹脂中に、高濃度のCNTを粒子状に均一分散させることに成功した世界初の樹脂塗膜である。
- (3) CNTの均一分散により、理論の予測どおり、樹脂塗膜は画期的な力学特性の向上を示した。
- (4) その均一分散を実現したCNT表面のグラフト層は、他方で絶縁性のバリアーとしてCNTの導電性を遮断する働きをもつ。このため、ナノテクトシリーズ（特にナノテクト-C）は優れた力学特性と防錆機能を兼ね備えるものとなった。