

平成 30 年度採択  
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「ナノマルチ複合化による高機能性高分子部材の商品化」

研究開発成果等報告書

令和 3 年 3 月

担当局	中部経済産業局
補助事業者	公益財団法人富山県新世紀産業機構
間接補助事業者	株式会社富山環境整備 国立大学法人信州大学 株式会社フコク

## 目 次

### 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

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1-3 成果概要

1-4 当該研究開発の連絡窓口

### 第2章 本論

2-1 【1. 資源採掘用シール材の課題への対応】

2-2 【2. 自動車用内装部品（PPF）の開発】

### 第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

3-2 研究開発後の課題と事業化展開

## 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

この事業は、CNT や CNF 等のナノファイバー、および炭素繊維などの高強度補強繊維を用いて、樹脂、ゴムおよび廃棄プラスチック等の高分子中にナノマルチ構造を形成し、高機能な部材を提供することを目的としている。本事業では、自動車に用いられる高強度軽量樹脂部材、および石油・天然ガスの探査・掘削に用いられる高機能ゴム部材の商品化を目標とする。

CNT をはじめとしたナノフィラーの複合材料は長年研究されているが、実用化に至った例は少ない。CNT は図 1 に示すように繊維が複雑に絡まりあった凝集構造を持っており、絡まりあった系(CNT)を高分子間マトリックス中で一本一本に解きほぐすことが困難であったことが実用化例が少ない要因の一つとなっている。信州大学では CNT をマトリックス中に解繊(一本一本に解きほぐす)させることに成功し、CNT とその界面相による立体連続構造を形成し、高分子の特性を著しく向上させるセルレーション技術を有している(図 2)。このセルレーション技術によって強化したゴム複合体の高性能化に成功し(図 3)、平成 22 年に石油採掘用シール材等において実用化を達成し、大学発シーズ技術の成功事例となっている。

CNT を樹脂に混練すると、CNT 表面には数nmの分子運動性が抑制された界面相が形成される。セルレーションは CNT が界面相によって連結し連続立体構造を形成する現象で、ナノサイズのジャングルジムのような構造体である(図 4)。

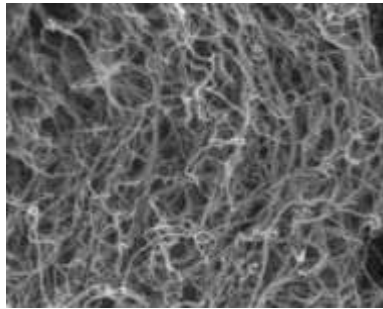


図1 CNTの凝集塊

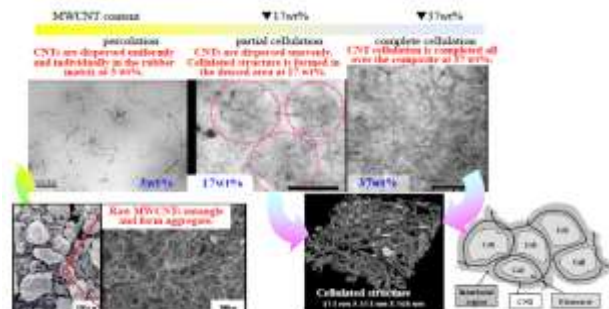


図2 CNTセルレーションの例

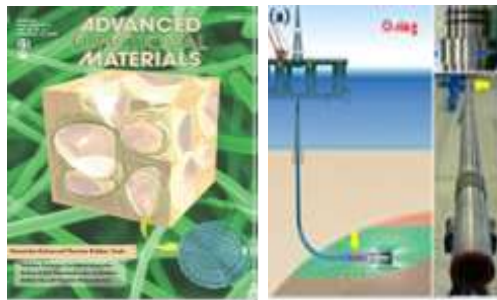


図3 CNTを用いた高性能ゴム複合体の応用例

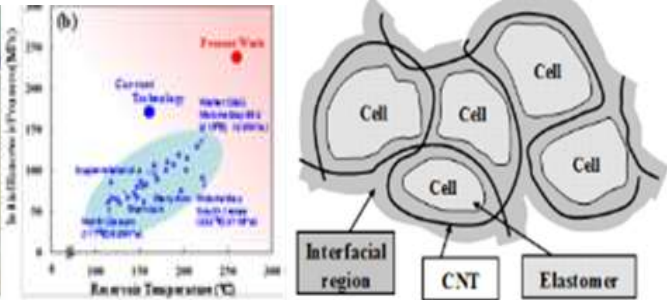


図4 CNTセルレーションモデル

最近、セルレーション技術は世界的に認知され、今後のナノ複合体の革新的な高性能化を推進する技術として注目されている。

また、近年、CNFは植物由来の有望な繊維材料として注目を集め、特に幅3nmという極細のTEMPO酸化CNF (TOCN 図5)の応用開発が期待されている。しかし、複合材料のフィラーとして用いる場合、CNF表面の強い親水性が親油性である高分子材料との複合化を阻害している。また、CNF原料中の濃度が1%の稀薄水分散液であることも複合化を阻んでいる。これまで提案されているCNFと樹脂の複合材料は、数百nm～数μmの太いCNFの複合体であり、CNT、TOCNのようなナノサイズの複合化は、より難易度が高い。

信州大学と富山環境整備はCWSolid法と名付けた方法によって高分子中にCNFを解繊させることに成功し、特許を共同出願済みである。

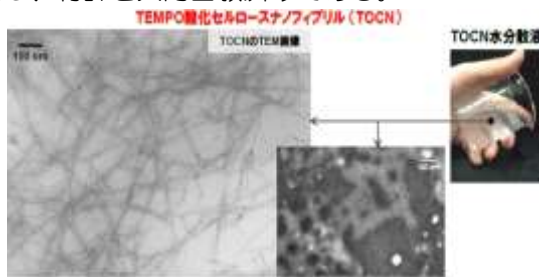


図5 TEMPO酸化セルロース

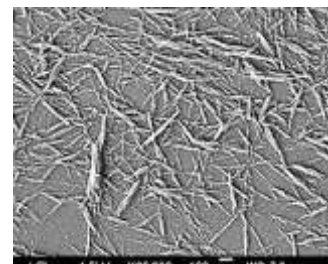


図6 セルロースナノクリスタル(CNC)

また、CNF は「日本再興戦略」でも成長産業分野として研究開発が推進されている。

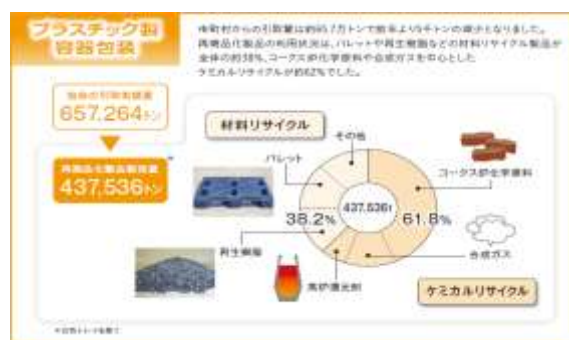
TOCN 分散液は TOCN が水素結合によって橋架けされたゲル状の性質を示す。高分子と混合するため水分を除去し TOCN のみを取り出した後、高分子マトリックスと混合する必要があるが、水



図9 CWSolid 法Ⅲ型による CNF の凝集抑制モデル

を除去すると凝集し、CNF を解繊することはできなくなる。

そこで、考案した CWSolid 法の考え方を図 9 に示す。水分除去時の CNF の凝集を抑制するために CNF 表面のカルボキシ基や水酸基をキャップする X 成分と親油性を持った溶媒置換剤 Y、高分子マトリックスとの接着性を向上させる Z 成分を予め TOCN 水分散液に添加した後、乾燥、粉



化する方法で TOCN の凝集を抑制することに成功した。これにより高分子中に TOCN を解繊・分散させることが可能となり、ナノ構造体の形成による TOCN セルレーションの発現が可能となった。一方、富山環境整備は容器包装リサイクル法に基づき一般廃棄物からの容器包装プラスチックの収集、選別を行っている。廃棄プラスチックのリサイクル材は新品材と比較して、強度は 10~20%、伸び 30%程度の特徴が低下することが一般的であり、マテリアル

C材(約50%) ※焼却発電 ※炭分: 5~10%	B材(約30%) ※パレット等の成形品を販売	A材(約20%) ※パレットで販売
---------------------------------	---------------------------	----------------------

リサイクル率は伸び悩んでいる。また、図 10 に示す通り平成 28 年度の(公財)容器包装リサイクル協会の年次レポートによれば、回収された容器包装プラスチックはマテリアルリサイクルとしては全体で 38.2%に留まっており、再生樹脂(ペレット)としての利用は十数%程度が現状である。

このような情勢の中、図 11 に示す通り富山環境整備の製品としてのマテリアルリサイクル率は約 50%となり、全国的にも非常に高い

水準となっている。本研究開発では、

図 11 富山環境整備における廃棄プラスチックのリサイクル状況

コスト低減策の一つとして廃棄プラスチックのマテリアルリサイクルの応用可能性についても検証し

事業化につなげたい。

## (2) 研究開発の目的及び目標

### 【資源採掘用シール材の課題への対応】

資源開発用シール材としての過酷な使用環境から、現在、耐ガス性、耐化学薬品性(耐 Mud)、耐摩耗性、耐疲労性、破壊エネルギーの主要5項目のバランスのとれた向上が求められている。シール材の寿命は、探査装置や掘削機械の寿命を左右し、また、シール材の交換頻度は採掘コストの増加につながるために高度な要求となっている。また、石油資源は我々の生活に欠かすことのできない重要な有限資源の一つである。最も利益を生み出す分野であることもあり、各部材の極限の性能に対して価値を見出す分野である。信州大学ではナノ立体構造を制御・形成したセルレーション技術を応用した静的シール材の開発に成功し、連携する企業数社が平成 22 年 7 月の試作販売開始から平成 24 年 1 月には量産を開始している。また、高温高圧下の過酷環境で用いる動的シールの開発にて耐摩耗性に優れた O-ring や T-seal の開発に成功し、平成 25 年 11 月から量産を開始している。

### <エンドユーザーからのニーズ>

#### ■耐ガス性

150℃以上、140MPa を超える高温・高圧下における化学物質及び水等が液化・ガス化して存在している。これらのガスによるシール材の損傷、急激な減圧で生じるシール材の破壊が起こる。これらの耐ガス性を向上させる要求が強い。

#### ■耐摩耗性

探査・掘削作業中に、シール材は複数の振動を受ける。その際に発生する摩耗により寿命が短くなる。従って、様々な種類の振動による摩耗がしにくいことが要求される。

#### ■耐 Mud 性

深い海底には酸・アルカリ・鉱物をはじめとした様々な化学物質が混在しており、これらの土砂や化学物質が混在した液体を Mud と呼称している。高温・高圧等の過酷環境下での Mud への耐性(耐薬品性)が求められる。

#### ■耐疲労性

耐摩耗性と同様に、シール材が受ける振動のため、疲労により損傷する。したがって、耐疲労性が要求される。

## ■破壊エネルギー

応力・ひずみ曲線における面積(積分値)に相当する。破壊エネルギーが大きいほどその材料は強靱性が高く、耐久性が高いと考えられる。セルレーション補強の特長が生かされると考えられる。

## ■目標値（市場汎用品の性能を1とした相対値）

特性ランク付け	市場汎用品	信州大学Gr. 開発品	目標値
耐ガス性	1	4	5
耐Mud性	1	3	4
耐摩耗性	1	5	6
耐疲労性	1	3	5
破壊エネルギー	1	2	4

## 【自動車用内装部品（PPF）の開発】

自動車用プラスチック部材(図 13)の内、主に PPF(フィラー入りポリプロピレン)の軽量化を目指す。一般的に、樹脂は物理特性向上、または低コスト化のためにフィラーと呼ばれる充填剤・増量剤としてタルクを添加する。タルクは樹脂価格の三分の一程度の価格であり多用されている。タルクは比重が大きい欠点がある。国際的に CO2 排出量の規制は強くなっており、これに伴って各国での燃費規制はますます強化されている。これらは内燃機関を有するパワーユニットによる燃費改善だけでは達成することは困難であり、自動車を構成する全ての部品に対する軽量化への要求が厳しさを増している。現在の自動車用プラスチックは使用される部位によりさまざまな樹脂が使用されているが、ポリプロピレン（PP）がおよそ70%を占める。本開発では主にタルクで補強された PPF をターゲットとする。ナノマルチ複合化において使用予定のフィラーは CNT、CNF を主として形成される緻密なナノ立体構造を有する樹脂複合材である。タルクの比重 2.7 に対して CNT/1.8、CNF/1.5 と軽量化達成に適したフィラーである。

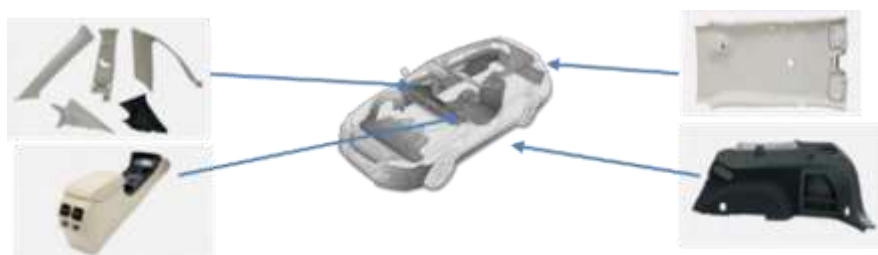


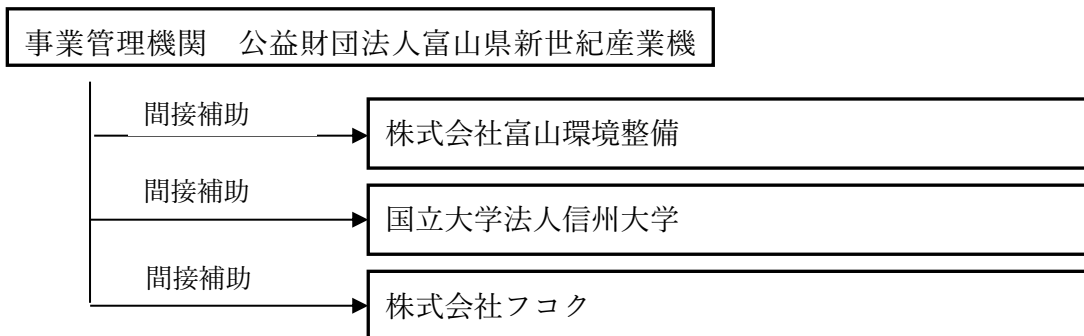
図 12 自動車用内装部品

■目標値（現行材料の性能を1とした相対値）

項目 (現行品を1とした相対値)	現行品	開発目標
	(PPF)	
軽量化=比重	1	0.94以下
剛性=引張弾性率(MPa)	1	1
靱性=シャルピー(KJ/M2)	1	1

1-2 研究体制

(1) 研究体制



プロジェクトリーダー (PL)

所属：株式会社富山環境整備

役職：イノベーション事業部長

氏名：前川 康二

サブリーダー (SL)

所属：国立大学法人信州大学

役職：先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所 特任教授

氏名：野口 徹

(2) 研究者氏名

【事業管理機関】 公益財団法人富山県新世紀産業機構

管理員

氏名	所属・役職
二口 友昭	イノベーション推進センター センター長
土肥 義治	イノベーション推進センター 次長
杉森 博	イノベーション推進センター 次長 連携促進課長
佐山 利彦	イノベーション推進センター 参事 プロジェクト推進課長
森松 友宏	イノベーション推進センター プロジェクト推進課 課長補佐
高川 恭輔	イノベーション推進センター プロジェクト推進課 主事

【間接補助事業者】

株式会社富山環境整備

研究員

氏名	所属・役職
松浦 英樹	代表取締役 社長
磯野 剛	常務取締役
前川 康二	イノベーション事業部 部長
今井 麻美	ケミカル事業部 課長
清水 聡美	イノベーション事業部 課長
新原 健一	イノベーション事業部 研究員
牧瀬 貴彦	イノベーション事業部 研究員
稲積 剣	イノベーション事業部 研究員
倉田 和也	リバース事業部 研究員
山崎 亮	リバース事業部 研究員

国立大学法人信州大学

氏名	所属・役職
野口 徹	先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所 特任教授
福士 雅則	先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所 研究支援推進員

株式会社フコク

研究員

氏名	所属・役職
澤田 誠	中央研究所 所長
渡邊 剛	中央研究所 高度専門職
大坪 修一	中央研究所 機能材料研究課 マネージャ
末永 博人	中央研究所 ゴム材料研究課 ゴム材料研究1グループ 主任
横幕 恭子	中央研究所 ゴム材料研究課 ゴム材料研究2グループ 主任
青木 俊輔	機能品事業部 シール技術課 マネージャ
小松 直道 (H30～R1年度)	中央研究所 機能材料研究課 機能材料研究3グループ グループ長 (当時)
岡本 安由 (H30年度)	中央研究所 機能材料研究課 マネージャ (当時)
畠山 耕陽 (H30年度)	中央研究所 ゴム材料研究課 ゴム材料研究2グループ 主任 (当時)
樋口 裕倫 (H30年度)	技術部 シール機能品技術課 マネージャ (当時)
石渡 達也 (H30年度)	技術部 シール機能品技術課 設計1G 主任 (当時)

1-3 成果概要

【1. 資源採掘用シール材の課題への対応】

【1-1. ナノマルチ複合化技術によるゴム配合設計】

目標値である耐ガス性、耐化学薬品性(耐 Mud)、耐摩耗性、耐疲労性、破壊エネルギーの主要5項目の内、耐 Mud 性、耐摩耗性、破壊エネルギーの3項目について目標値をク

リアした材料開発に成功した。耐ガス性、耐疲労性については、目標値には届かないものの既存の高級グレードと同等の性能を有していることを確認した。

## 【1. 自動車用内装部品（PPF）の開発】

### 【2-1-1】基本試作評価

現行材の弾性率と耐衝撃性を維持しつつ6%の軽量化を目標として開発を進め、物性を維持しながら4%の軽量化を達成する配合処方を開発した。

### 【2-1-2】PPF 配合設計における廃棄プラスチックの応用展開

廃棄プラスチックはバージンポリマーと比較して物理特性が低下している傾向が強いため、コンパウンドの物理特性に悪影響のない添加量を確認した。また、廃棄物由来であるため外観上のNGとなりうる異物が存在するため、リサイクルPP、リサイクルPEの各種グレード毎に比較検討を実施した。

## 【2-2】加工法開発

### 【2-2-1】CWSolid 法の加工法開発

CNFの水分散液に凝集抑制剤や置換溶媒を添加することで粉体化し、樹脂への混合分散を可能とするCWSolid法のラボレベルのスケールアップを達成した。また、より少ない添加薬品で粉体化するCWSolid法の発展型ともいえるCy法について製法を確立した。

### 【2-2-2】スケールアップ

二軸混練押出装置を導入し、CNFおよびCNT複合材のコンパウンドの加工条件についていくつかの課題はあるものの概ね確立した。

## 【2-3】マイクロ波加熱による結晶構造制御技術の開発

フィラー近傍のラメラ結晶の成長を制御し、剛性を維持しながら伸びを向上させることが可能な加熱処理条件を確立した。

## 2-1 【1. 資源採掘用シール材の課題への対応】

### 【1-1. ナノマルチ複合化技術によるゴム配合設計】

#### ■開発目標値

本開発では、Oリングのような資源採掘用シール材をターゲット製品としている。資源採掘は陸上や海上から地下へ掘削機械によって資源の探査や掘削が行われている。製品の過酷な使用環境から、「耐ガス性」、「耐化学薬品性(耐 Mud)」、「耐摩耗性」、「耐疲労性」、「破壊エネルギー」の主要5項目のバランスのとれた向上が求められている。従来から資源採掘市場で用いられている市場汎用品や平成21年にユーザーが開発し、市場展開中の信州大学 Gr.開発品(以下、既存高級品)の物性値から目標値を設定した。本検討では、特に資源採掘用シールの市場にてほとんど見られない耐ガス性の高く、耐 Mud 性の高いシール材の開発に注力した。

表 2-1-1 資源採掘用シール材の開発目標値

検討項目	評価条件	市場汎用品	信大Grp開発品 (既存高級品)	目標値
耐ガス性	55気圧, RT, CO <sub>2</sub> の 膨張率	18.8%	5.8%	5.8%以下
耐Mud性	175℃, Oil based Mud 浸漬時の寿命	25h	100h	150h
耐摩耗性	100℃, DIN摩耗試験の 摩耗量	1.2cc/N・m以上	0.8cc/N・m	0.57cc/N・m以下
耐疲労性	200℃, ノッチ入り 疲労試験	N.A.	-	既存高級品の1.4倍
破壊 エネルギー	O-ring引張試験の TbとEbより算出	500以下	500~600	1000以上

#### ■開発項目① 耐ガス性

耐ガス性の向上を目的として、ゴムコンパウンドの配合材料であるポリマー(フッ素ゴム, FKM)、CNT、カーボンブラックの種類や添加量が耐ガス性にどのように影響するか基礎研究を行い、各配合材の種類や添加量の選定および最適化を行った。CNT については最適添加量の検討、カーボンブラックについてはCNT と併用する種類(グレード)の検

討、ポリマーについては後述する耐 Mud 性と耐ガス性の物性バランスを鑑みたポリマーの選定を実施した。耐ガス性の評価は、アドバイザーのシュルンベルジェ株式会社にて実施した。耐ガス性試験は、Oリング試験片を室温、800psi、CO<sub>2</sub> 雰囲気下で一定時間高圧保持し、減圧後のOリング試験片の厚みを継時測定することで、Oリング膨張率を算出した。本検討では、減圧5分後のOリング膨張率を耐ガス性の指標としている。

CNT の最適添加量検討の耐ガス性評価結果を図 2-1-1 に示す。CNT 添加量が増えると耐ガス性は低下していくが、ある一定量を超えると悪化する結果となった。CNT 添加量 B のサンプルで良好な耐ガス性が得られ、添加量 B 周辺が CNT の最適添加量である。他の特性とのバランスにより、CNT 添加量を決定した。

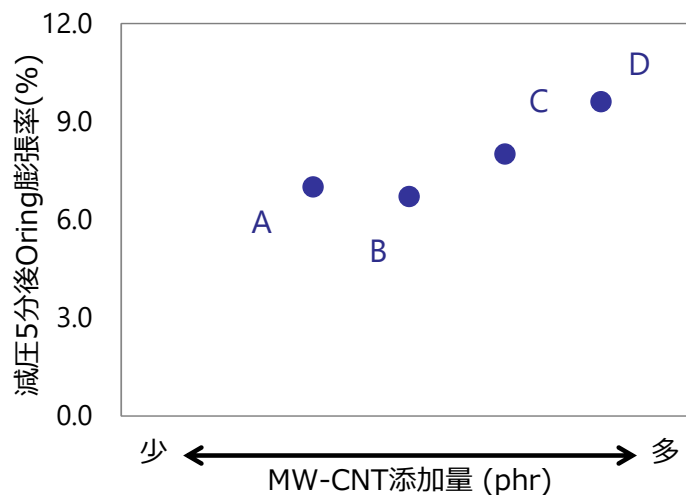


図 2-1-1 CNT 添加量と耐ガス性の関係

次に、カーボンブラックの併用検討の耐ガス性評価結果を図 2-1-2 に示す。CNT 単独配合のサンプル(カーボンブラック併用なしサンプル)に対して、CNT と低補強カーボンブラック併用サンプルでは耐ガス性の悪化がみられたが、CNT と高補強カーボンブラックを併用したサンプルでは耐ガス性の改善がみられた。CNT の補強効果に加えてカーボンブラックによる補強がされたことで、より剛性が高まったものと考えられる。また高補強カーボンブラックに分類されるグレード同士の比較では、耐ガス性に差はみられなかった。

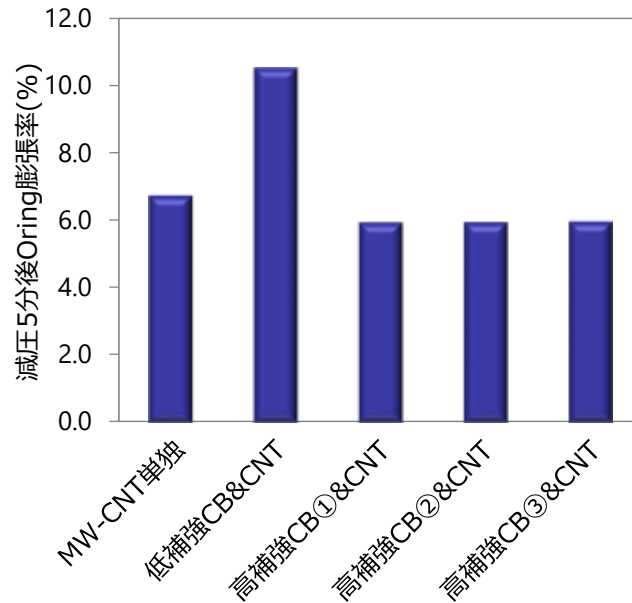


図 2-1-2 CNT-カーボンブラックの併用検討の耐ガス性評価結果

次に、ポリマーグレード検討の耐ガス性評価結果を図 2-1-3 に示す。資源採掘用シール材に適用可能性のある候補ポリマー4種の耐ガス性を評価した。4種は、それぞれモノマーの分子構造が異なるポリマーである。耐アミンFKM Bと低温FKM Cのサンプルで良好な耐ガス性が得られたことから、これらをベースポリマーに選定した。ポリマーによって耐ガス性に差がみられたのは、ポリマーの化学構造が異なることに起因するためと考えられる。

以上の結果より、耐ガス性に影響を与える配合因子を特定し、耐ガス性向上配合の基礎配合を作製することができた。

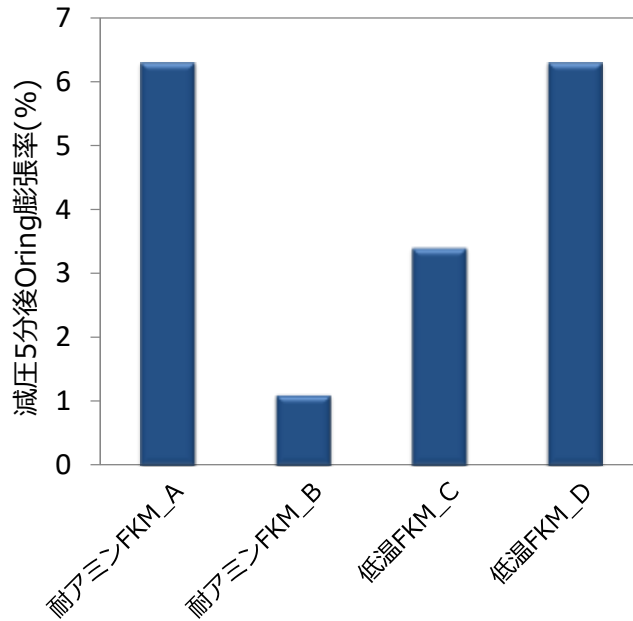


図 2-1-3 ポリマーグレード検討の耐ガス性評価結果

#### ■開発項目② 耐 Mud 性

耐 Mud 性の向上検討を実施した。ゴムが Mud 液に晒されると、Mud 液中の塩基性化合物によるポリマー鎖の脱 HF 反応が起こるため、ゴムが劣化してしまう。Mud 液に対する耐性を高めるために耐アミン性グレードの FKM を使用する。一方で、海上掘削での製品使用温度を考えると海底の水温域(0℃～4℃)での良好な低温性も必要である。つまり、耐 Mud 性と低温性の両立が求められる。これらの物性は、ポリマーに依存するため耐アミン FKM B と低温 FKM C のブレンド比率を変えた変量試験を実施し、最適ブレンド比の検討を行った。耐 Mud 性の評価は、アドバイザーのシュルンベルジェ株式会社にて実施した。評価方法としては、パラフィンオイルを主成分とした Mud 液(以下、Oil Based Mud, OBM)と塩化カリウムを主成分とした Mud 液(以下、Water Based Mud, WBM)に Oリング試験片を浸漬し、225℃、所定時間経過後のサンプル外観を観察するスクリーニング試験を実施した。

耐アミン FKM B と低温 FKM C のブレンド比を変えた試作品を 6 水準作製し、耐 Mud 性試験を実施した。外観観察の結果を表 2-1-2 に示す。OBM 浸漬の結果から、既存高級品の 96 時間後のサンプル外観は亀裂の発生が複数見られ、168 時間後は全体が劣化している様子が観察された。基準 2 および基準 3 のサンプルは 288 時間後に軽微な劣化が見られた。基準 4～6 のサンプルは 288 時間後の試験片表面が荒れていたものの製

品機能上問題なしとした。WBM 浸漬の結果から、既存高級品は 288 時間後のサンプルに全体が劣化した様子が観察されたが、試作品の基準 1~6 いずれも無傷であった。

表 2-1-2 耐 Mud 試験後の外観観察の結果







:機能上問題なし
  :劣化軽微
  :NG

	既存高級品	基準1	基準2	基準3	基準4	基準5	基準6
Oil Based Mud @225C							
96h後外観	亀裂複数	亀裂あり	無傷	無傷	無傷	微細な亀裂	無傷
168h後外観	全体にダメージ	陥没あり	光沢無 無傷	光沢無 無傷	微細な 亀裂	無傷	無傷
288h後外観	全体にダメージ	全体にダメージ	表面 荒れ大	表面 荒れ大	表面 荒れ中	表面 荒れ中	表面 荒れ中
Water Based Mud @225C							
96h後外観	無傷	無傷	無傷	無傷	無傷	無傷	無傷
168h後外観	無傷	無傷	無傷	無傷	無傷	無傷	無傷
288h後外観	全体にダメージ	無傷	無傷	無傷	無傷	無傷	無傷

表 2-1-3 に試験後 O リング試験片の外観写真を示す。Mud 液浸漬試験後の既存高級品サンプルは、加硫ゴムにみられる光沢感がなく、全体が劣化した。基準 2 のサンプルは、低温性が既存高級品と同等であるが、耐 Mud 性は既存高級品より改良された。また基準 6 は試作品の中で耐 Mud 性が最も良好であった。

上記の結果より、ポリマー比率の検討を行うことで耐 Mud 性と低温性を両立する試作品の作製に成功した。製品の使用環境や用途に合わせて、ポリマー比率を選定し、基準 2 では寒冷地や海上掘削用途としての既存高級品に代わる耐 Mud 性グレード、基準 6 では陸上掘削用途としての耐 Mud 性高級グレードに適用可能であると考えられる。

表 2-1-3 試験後 O リング試験片の外観写真

	既存高級品	基準2	基準6
低温性 低温TR10(°C)	-26	-24	-16
OBM 225C×288h			
WBM 225C×288h			

### ■開発目標③ 耐摩耗性

耐摩耗性の向上に有効なフィラーの選定を行った。CNT を添加するとその高い補強効果により耐摩耗性が向上することが知られている。CNT と補強性カーボンブラックを併用することで、耐摩耗性のさらなる改良を検討した。耐摩耗性試験は、JIS K6264 に準じた DIN 摩耗試験を高温(100°C雰囲気)下により評価を行った。耐摩耗性試験の結果を図 2-1-4 に示す。CNT と補強性カーボンブラックを併用することで、既存高級品、高補強カーボンブラック単独配合(CNT なし配合)のサンプルより耐摩耗性を大きく向上させることに成功した。また高補強カーボンブラックに分類されるグレード同士の比較では、耐摩耗性に差はみられなかった。CNT 添加により耐摩耗性が大きく改善されるためカーボンブラックの影響度が小さくなっていることが考えられる。混練性やフィラー分散性を考慮して、複数ある高補強カーボンブラックのうち高補強カーボンブラック③を選定した。

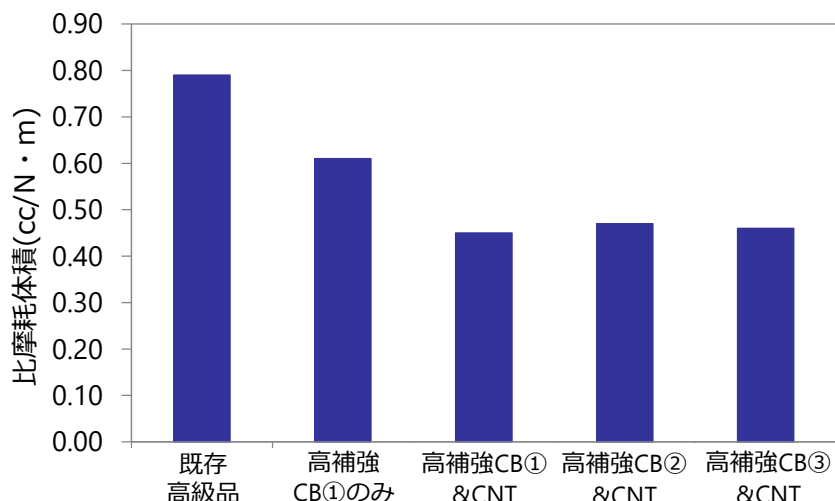


図 2-1-4 耐摩耗性評価結果

■開発目標④ 耐疲労性

耐 Mud 性および耐摩耗性を改良した配合へ、耐疲労性の付与検討および評価を実施した。ノッチ入り定荷重伸長疲労伸長疲労試験の評価結果を 2-1-4 に示す。CNT を用いることで CB 単独配合 (CNT なし配合) と比較して耐疲労性を大幅に向上させることができた。一方で既存高級品の耐疲労性と同等の試作品もあったが、目標値には届かなかった。今回の試作品は、ゴム硬度が既存高級品よりも低かったためモジュラスも小さく、耐久性が低下したと考えられる。アドバイザーと協議の元、適切な硬度を設定しモジュラスを増加させることで耐疲労性の向上を目指す。

表 2-1-4 耐疲労性評価結果

			既存高級品	CNTなし配合	試作品①	試作品②
常態物性	硬さ	Duro A	89	84	85	85
		M50	MPa	12.0	5.03	8.47
耐疲労性	破断回数	回	4000以上	60	1388	4000以上

## ■開発目標⑤ 破壊エネルギー

耐 Mud 性および耐摩耗性を改良した試作配合の破壊エネルギーの評価を行った。破壊エネルギーは引張強度と伸びの値より、【破壊エネルギー=引張強度×伸び÷2】という式より算出した。図 2-1-5 の結果より、2 つの試作品いずれにおいても破壊エネルギーは 1000 以上となり、既存高級品以上の破壊エネルギーを達成することができた

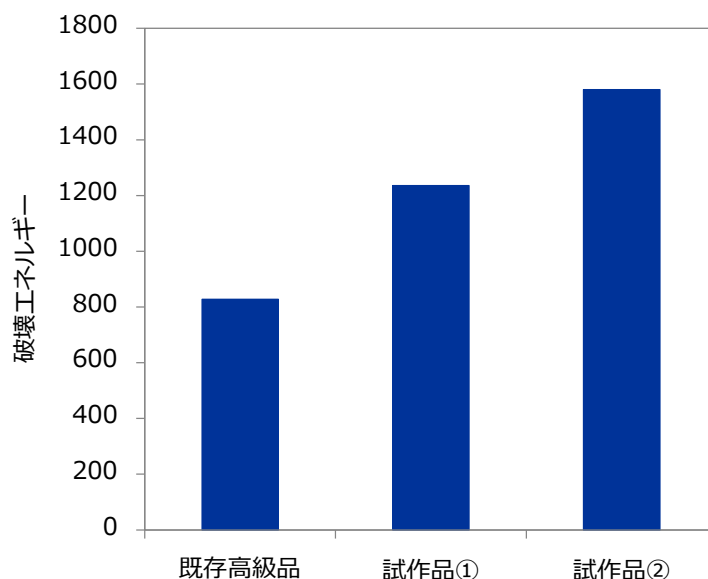


図 2-1-5 破壊エネルギー評価結果

## ■要求特性の複合化、実用配合の検討

開発目標の主要 5 項目と低温性などの要求を複合化させた実用配合の検討を実施し、その結果を表 2-1-5 に示す。既存高級品と同等の低温性を持ちつつ、耐 Mud 性は既存高級品を上回る材料、低温性は市場汎用品並みであるが、大幅に耐 Mud 性を向上させた材料の開発を行った。耐ガス性については、試験後のサンプルにプリスター破壊は起こっていないことから耐ガス性は有しているが、5 分後膨張率は既存高級品並みとなり、目標値に届かなかったことから改良の余地がある。耐摩耗性、破壊エネルギーについては、既存高級品を上回る結果となり、目標値をクリアしている。耐疲労性は既存高級品同等の配合もあり目標値には届いていないが、モジュラスの調整を行うことで改善可能であると考えている。今後の課題として、耐ガス性および耐疲労性のさらなる改良が必要となっている。

表 2-1-5 要求特性の複合化検討配合の物性

			既存高級品	実用配合①	実用配合②
低温性	TR10	℃	- 26	-25	-17
常態物性	硬さ	Duro A	89	85	85
	引張強さ	MPa	18.4	20.6	24.3
	伸び	%	90	120	130
	M50	MPa	12.0	8.47	9.79
	M100	MPa	-	17.0	19.9
	破壊エネルギー	TB*EB/2	828	1236	1580
耐ガス性	減圧5分後膨張率	%	5.8	5.8	6.2
		ブリストー 破壊	なし	なし	なし
耐Mud性	225℃×288h 浸漬後の外観	-	×	○	◎
耐摩耗性	比摩耗体積	cc/N・m	0.80	0.46	0.46
耐疲労性	破壊回数		-	既存高級品以下	既存高級品同等

#### ■CNT-ゴムマスターバッチの代替検討

株式会社富山環境整備で作製した CNT-ゴムマスターバッチ(CNT-MB)が従来品の CNT-MB と代替可能であるかについて検討を行った。株式会社富山環境整備で作製した CNT-MB を用い、フコクでゴムコンパウンドおよびテストピースを作製した。配合は前述の実用配合の構成とは異なる。常態物性は社内評価、耐ガス性はアドバイザーのシュルンベルジェ株式会社にて行った。常態物性および耐ガス性を評価した結果を表 2-1-6 に示す。株式会社富山環境整備製の CNT-MB で作製したサンプルは、従来品 CNT-MB で作製したサンプルと同等の物性を有していた。引張強度や伸びのバラつきも小さく、分散性も十分高いと考えられる。したがって、株式会社富山環境整備作製の CNT-MB は代替使用可能であると判断した。

表 2-1-6 CNT-MB 代替検討配合の物性

			従来CNT-MB 試作品	富山環境整備CNT-MB 試作品
常態物性	硬さ	Duro A	83	81
	引張強さ	MPa	24.9	25.1
	伸び	%	210	210
	M50	MPa	5.71	5.75
	M100	MPa	12.9	12.8
	破壊エネルギー	TB*EB/2	2615	2636
耐ガス性	減圧5分後膨張率	%	5.9	6.4

## 2-2【2. 自動車用内装部品（PPF）の開発】

### 【2-1. ナノマルチ複合化技術による PPF 配合設計】

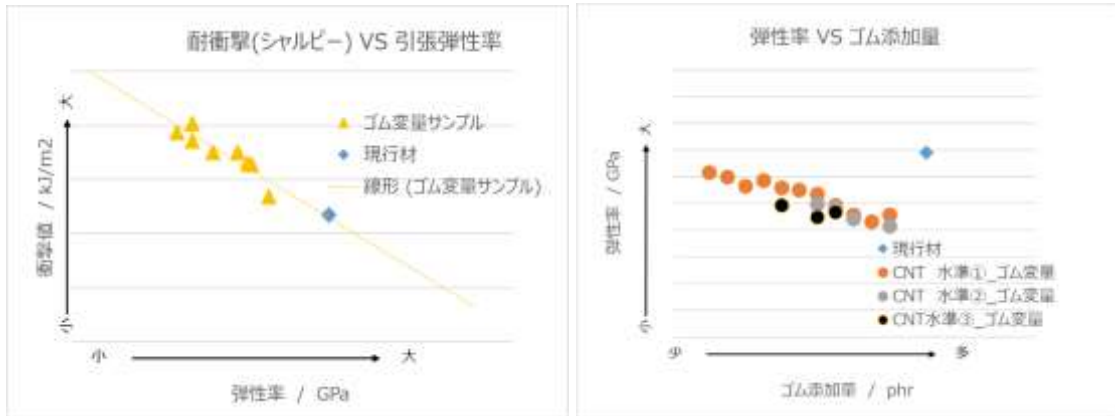
#### 【2-1-1】基本試作評価

基本試作評価として、熱ロールを用いて少量試作による物性確認を基礎実験として実施した。まず基材となるポリマーに対するフィラーの補強効果の相性について検討し、次にゴム成分と物理特性の相関を確認しながら開発を進めた。

フィラー添加量を固定し、ゴム成分を変量したときの耐衝撃と引張弾性率の関係を図 2-2-1 に示す。ゴム成分の増大に従って弾性率は低下しながら耐衝撃性は向上し、その関係は線形的なものであることを確認した。また、フィラー添加量、ここでは CNT の添加量を 3 つの水準で固定しゴム成分の変量効果を確認したものが図 2-2-2 であるが、こちらも線形的な関係を示した。

図 2-2-1 耐衝撃 vs 引張弾性率

図 2-2-2 ゴム添加量 vs 引張弾性率

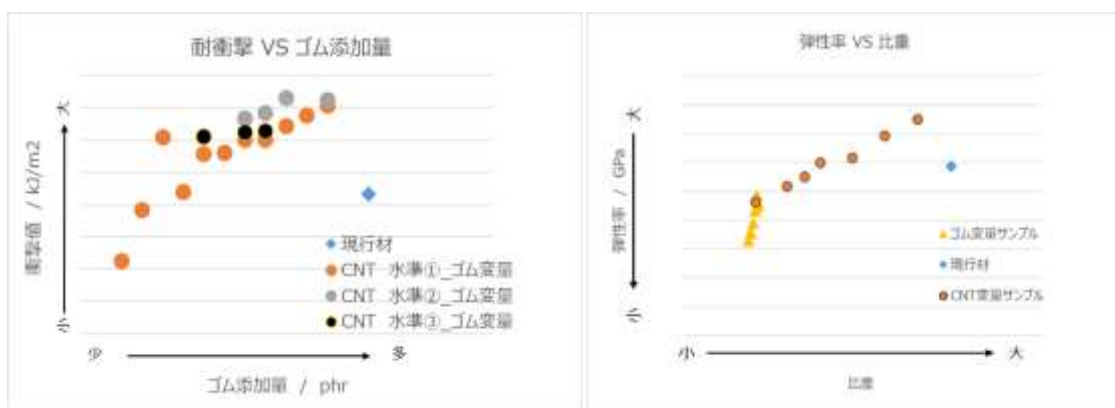


6%の軽量化を達成するためのフィラー添加量の最大値は必然的に決定される。つまりゴム成分の添加量を弾性率と耐衝撃のバランスがとれる最適値を見つける必要があった。そこで、ゴム成分をどのレベルまで減量が可能であるかを確認したものを図 2-2-3 に示す。

ゴム成分を一定量減量すると急激に耐衝撃値が減少する領域が確認できた。これは、ゴムの耐衝撃性に寄与する構造が形成されない添加量であると推測される。これにより、ゴム成分の添加量の必要最小量が確定した。次に耐衝撃性とゴム添加量の相関の変化点付近でのゴム成分の変量と CNT の変量とを実施した結果が図 2-2-4 となる。ここで、添加するゴム成分とフィラーの量が確定し、現状の配合処方で達成できる軽量化が目標6%に対して4%であることが確認された。

図 2-2-3 耐衝撃 vs ゴム添加量

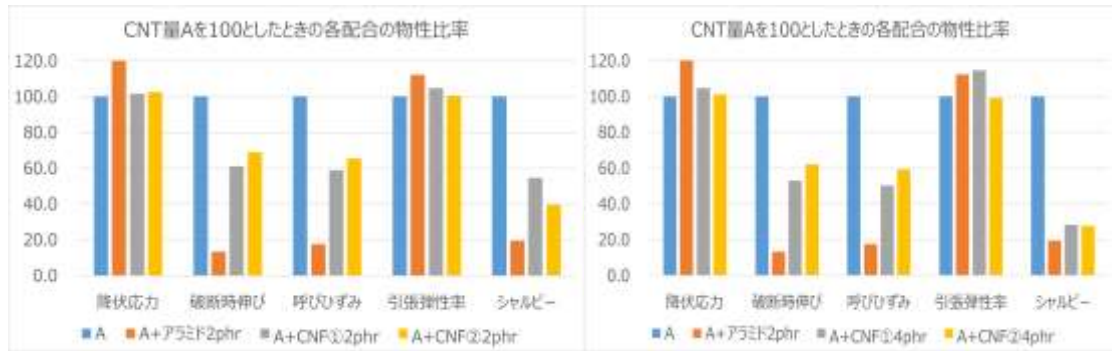
図 2-2-4 弾性率 vs 比重



一方、CNT の添加量を A としてアラミド繊維および CNF をそれぞれ 2phr、4phr 添加した複合材について評価を実施した。CNT のみを複合材として用いた A の物性値を 100 とした相対値にて図 2-2-5 および図 2-2-6 に示す。

図 2-2-5 アラミド、CNF2phr 添加

図 2-2-6 アラミド、CNF4phr 添加



アラミド繊維については、特に破断時伸びの低下が顕著であった。また、アラミド繊維およびCNFともに耐衝撃値が大きく低下することが確認された。

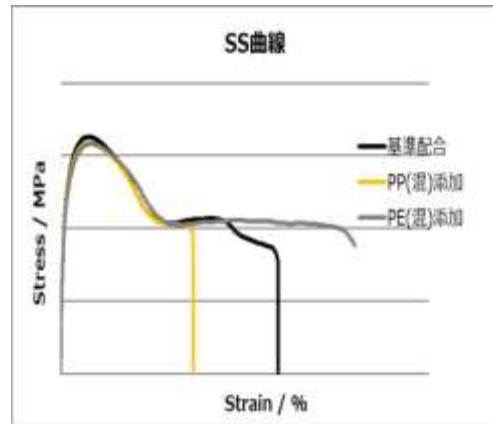
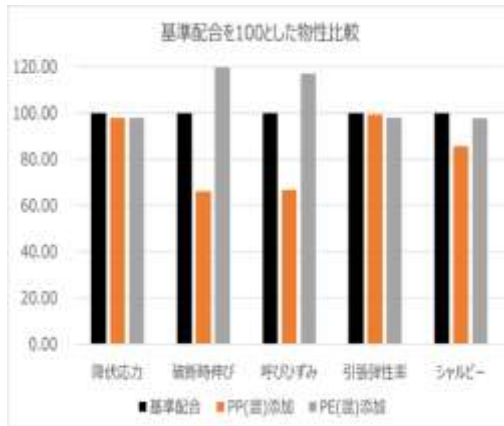
ただし、CNFは基材となるポリマーによって分散状況が変化し物性への影響があることが判明しつつある。これについては、現在も研究を進めている。

#### 【2-1-2】PPF 配合設計における廃棄プラスチックの応用展開

富山環境整備では自社にて廃棄物由来のリサイクルペレットを製造しており、リサイクルペレットの本開発への展開可能性を検証した。【2-1-1】基本試作評価にて得られた配合処方を用いて、基材となるポリマーを一定量リサイクルペレットに置き換えてその物性を確認した。基準配合の物性を100としたときの相対値としてリサイクルペレットを使用した配合の物性を相対値で図2-2-5に、SS曲線を図2-2-6に示す。ここで使用したリサイクルペレットのPP（混）とPE（混）は光学選別等によりそれぞれ硬質と軟質に選別された材料を混合して得られたリサイクルペレットである。伸びの減少が見られたが、開発品に要求される呼びひずみは十分にクリアできる値となっている。また、その他の物理特性についても大幅な低下は確認できないことから、実用配合への展開の可能性はあるものと判断した。

図2-2-5 リサイクルペレット使用の物性

図2-2-6 SS曲線

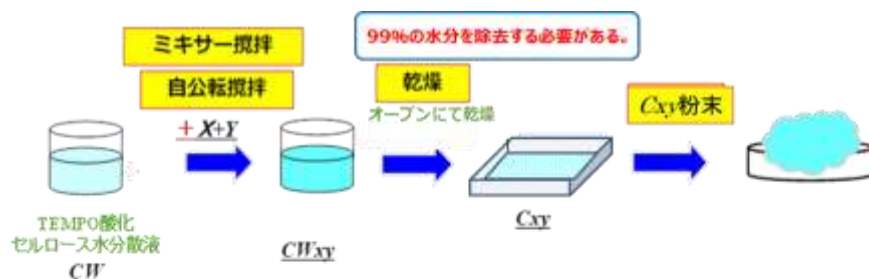


## 【2-2】加工法開発

### 【2-2-1】CWSolid 法の加工法開発

CNF 水分散液の状態での CNF は親水性であり、多量の水分があることから、親油性であるポリマーにそのまま混合分散させることは不可能に近い。そこで CNF の親水性基を一時的にキャップする X 成分と水を置換するための Y 成分と添加し水分除去した粉末を得ることでポリマーへの CNF 混合分散を可能にしたのが CWSolid 粉末である。この作製工程と得られる CWSolid 粉末について図 2-2-7 に示す。

図 2-2-7 CWSolid 粉末の作製工程



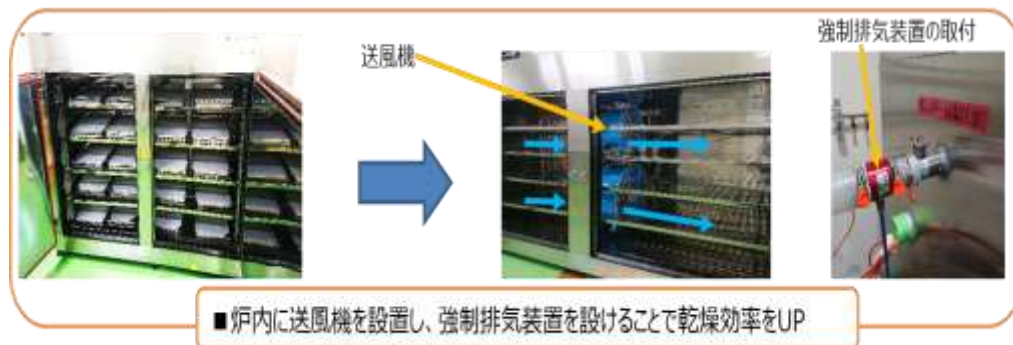
・熱可塑性樹脂へ加熱加工することができる固形状に変換



本開発では、大型乾燥炉を導入しラボレベルの試作量からのスケールアップを達成した。大型乾燥炉での課題はラボレベルよりの炉内が広くなったことで被乾燥物である CWSolid 粉末の投入量が増えることで、乾燥速度が大幅に低下することにあった。その

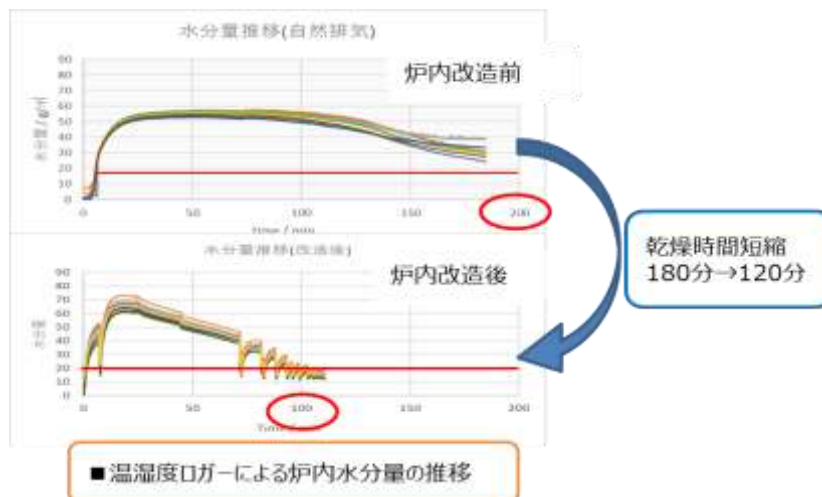
原因を特定するために、炉内の温風経路と湿度・温度分布を調査した。結果として、炉内の温風循環、炉内の排気能力不足による湿度飽和が乾燥時間増大の原因であると判断した。対策として炉内の温風循環向上のためにサーキュレータを設置、排気効率の向上のために強制排気装置を設置し改善することに成功した。その概要は図 2-2-8 に示す。

図 2-2-8 大型乾燥炉による CWSolid 粉末の乾燥工程改善



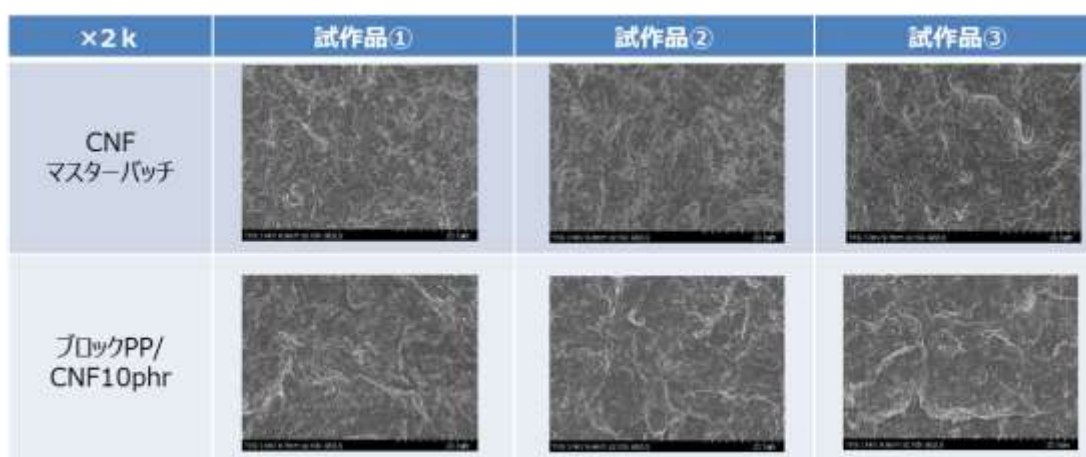
また、炉内水分量の計測結果と乾燥時間の短縮について図 2-2-9 に示す。これにより、ラボレベルでの作製能力である CNF 固形分 45g/8h から 270g/8h の処理能力へとスケールアップを達成した。

図 2-2-9 炉内水分量の計測と乾燥時間



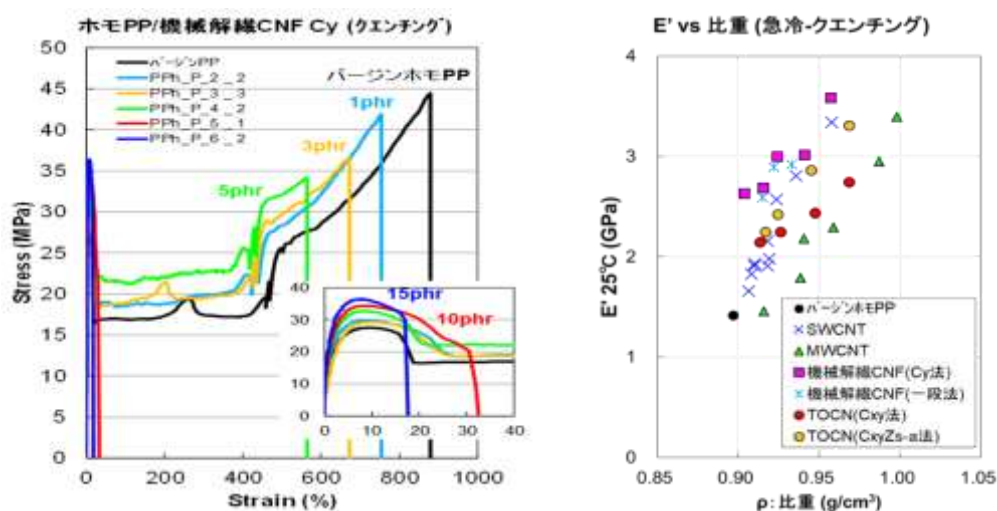
スケールアップによって得られた CWSolid 粉末について二軸混練押出装置を用いてマスターバッチを作製し、またマスターバッチをブロック PP にて CNF 固形分濃度 10phr となる濃度に調整したそれぞれの試料について SEM 観察を実施、図 2-2-10 に示すように CNF の凝集のないことを確認した。

図 2-2-10 SEM 観察結果



一方、CWSolid 粉末はその加工工程から高コストであることがネガティブな要素としてあった。このため CWSolid 法の発展系となる機械解繊 CNF への簡易版 CWSolid 法ともいえる Cy 法について検討を実施した。図 2-2-11 に Cy 法を用いた複合材についての評価結果を示す。機械解繊 CNF を用いた Cy 法は TOCN を用いた CWSolid 法と比較してより低充填で補強効果を得られることを確認した。

図 2-2-11 Cy 法による機械解繊 CNF の複合材評価



### 【2-2-2】スケールアップ

【2-1-1】基本試作評価で得られた配合は、熱ロールによる試作であり、作製量としては 100~300g/h 程度であった。本開発で導入した二軸混練押出装置では熱ロール混練によって得られた配合物性と同等の物理特性を再現することがスケールアップ達成に必要な要件となる。まず、CNT の高濃度マスターバッチを作製し、CNT 濃度を所定量までうすめることで試作サンプルを得た。一般にロール混練での混練効果を二軸混練にて再現す

るのは困難であるが、混練条件を調整することでロール混練に近いCNTの分散状態を得られることを確認した。SEM像は図2-2-12、図2-2-13に示す。

図2-2-12 ロール混練サンプル

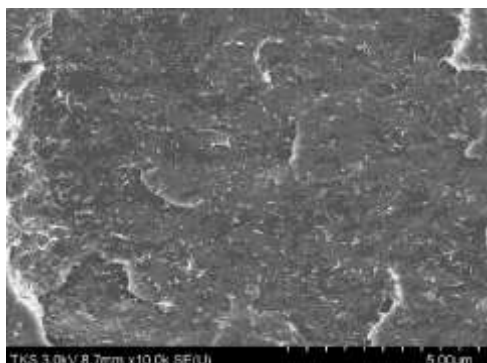
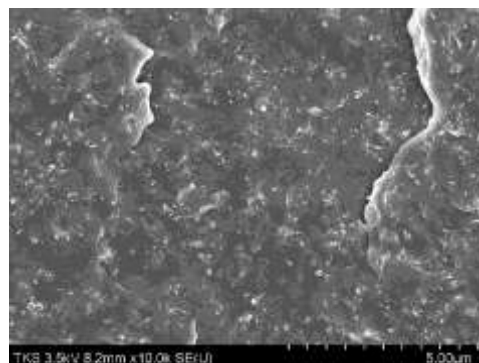


図2-2-13 二軸混練押サンプル

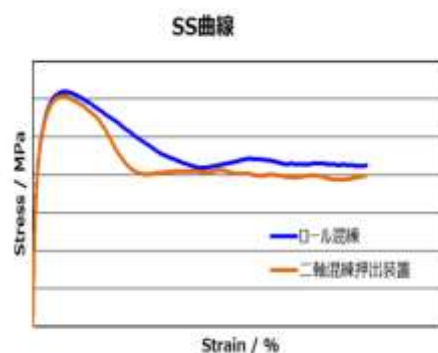


物理特性の比較評価とそのSS曲線を図2-2-14と図2-2-15に示す。シャルピー衝撃試験の結果についてロール混練サンプルと比較して低下する傾向にあり、ゴム成分の分散については、改良の余地があるものの概ねロール混練サンプルの物理特性を再現することができた。混練条件について概ね確立できたことから大型化によるさらなるスケールアップの目途がつき、現状設備における生産能力としては約400kg/月程度を確保出来ている。

図2-2-14 ロール混練と二軸混練の物性



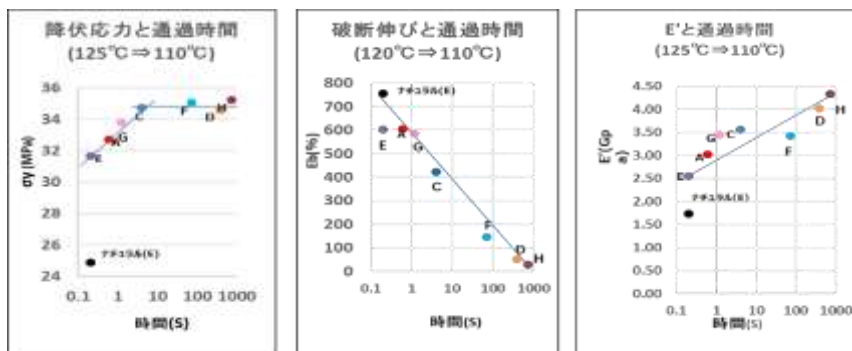
図2-2-15 SS曲線



### 【2-3】マイクロ波加熱による結晶構造制御技術の開発

信州大学では、CNT複合材の物理特性について、サンプル作製の冷却時間が影響を及ぼすことが確認できており、冷却速度を制御することで物理特性を向上させる可能性があり、冷却速度と衝撃強度、破断伸びおよび弾性率 (E') の関係について図2-2-16に示す。検証の結果、サンプル冷却時の125℃から110℃への冷却時間が物理特性へ大きな影響を与えていることがわかる。これは冷却中におこるポリマーの結晶構造が変化したためにおこる現象であると推測される。

図2-2-16 冷却時間と物理特性の相関



本開発では、マイクロ波を利用して複合材中のCNTのみを選択的に加熱しCNT近傍の結晶をコントロールすることで物理特性の向上を達成した。具体的な加熱方法としては、図2-2-17に示す通り、急激な温度上昇を抑制するためにサンプルを水中に設置し電磁波のエネルギーを減衰させてサンプルに照射することで温度制御を行う。

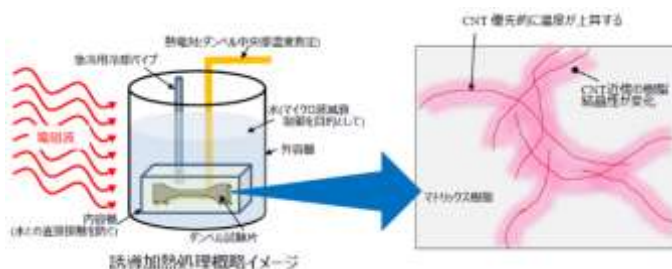
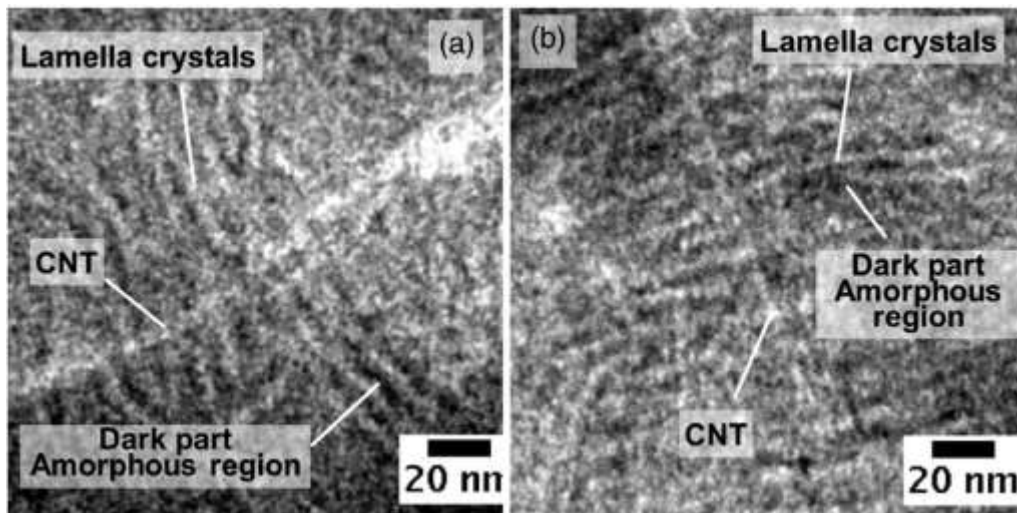


図2-2-17 マイクロ波加熱イメージ

加熱処理におけるCNT近傍のラメラ結晶の成長についてTEM、AFMにて観察し解析を実施した。図2-2-18はマイクロ波加熱処理のラメラ結晶であり、図2-2-19は恒温槽による加熱処理（8時間の熱処理）によって成長したラメラ結晶のTEM像である。両者は同様のラメラ結晶の成長であることを確認し、マイクロ波加熱処理で恒温槽での熱処理の効果を再現することを確認した。マイクロ波加熱処理のメリットは短時間で加熱処理の効果を得られることにある。伸びを向上させる最適な熱処理温度範囲は狭いが、温度制御を行うことにより実用化は可能である。

図2-2-18 マイクロ波による加熱処理

図2-2-19 恒温槽による加熱処理



また、図 2-2-20 に AFM による弾性率マッピングの結果を示す。図中(a)は樹脂単体、(b)は CNT 複合材、(c)は(b)をマイクロ波加熱処理したサンプルの観察結果である。(b)には、CNT に由来する線状構造が示されており、この部分の弾性率は小さい。これは、CNT の周囲のラメラの間に非晶質成分が多く存在し、樹脂の結晶成長が阻害されたためと考えられる。弾性率マップと分布から明らかなように、マイクロ波熱処理により結晶化が進行し、応力が増加したと考えられる。

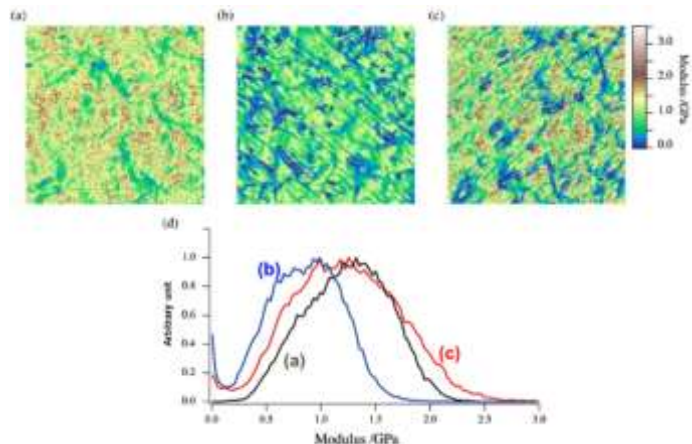


図 2-2-20 AFM による弾性率マッピング

### 第3章 全体総括

#### 3-1 複数年の研究開発成果

##### 【1. 資源採掘用シール材の課題への対応】

##### ■平成 30 年度

耐ガス性と耐 Mud 性の改良について検討を実施した。耐ガス性の目標達成のための基礎評価を実用配合系にて実施し、市場流動中の耐ガス性上位品以上の特性が得られたことを確認し、年度目標を達成した。但し、耐ガス性の判断項目について、サンプル間の有意差が分かりにくいため、アドバイザーと耐ガス性の判断基準について協議や検討を行い、基準を定

めた。耐 Mud 性改良については、適切なポリマーを用いることで、耐薬品性の改善が可能となることが示唆された。耐薬品性の改善も見込まれることから、この点においても、年度目標は達成した。

#### ■令和 1 年度

耐 Mud 性に有効なポリマー選定を目的として、アドバイザーのシュルンベルジェ株式会社による、製品の使用環境に近い条件での耐 Mud 性評価用の試作品を作製した。また耐 Mud 性評価の結果等を考慮し、耐ガス性と耐 Mud 性の両立検討を行った。その結果、信州大学 Gr.開発品以上の耐ガス性と耐 Mud 性を有する試作品の作製に成功した。

#### ■令和 2 年度

耐摩耗性の向上に有効なフィラー選定を目的として検討を実施し、信州大学 Gr.開発品以上の耐摩耗性を有する試作品の開発に成功した。なおこの試作品は、開発目標の 1 つである破壊エネルギーについても信州大学 Gr.開発品を上回る性能を有していることを確認した。またこの配合について資源採掘用シール材に重要な特性である耐ガス性、耐 Mud 性、耐疲労性などとのバランスが取れた材料仕様の検討を実施した。目標特性である、耐ガス性、耐 Mud 性、耐摩耗性、耐疲労性、破壊エネルギーの主要 5 項目の内、耐 Mud 性、耐摩耗性、破壊エネルギーの 3 項目について目標値をクリアした材料の開発に成功した(下表)。耐ガス性、耐疲労性については、目標値に届かないものの、信州大学 Gr.開発品とほぼ同等の性能を有している。

表 目標値と開発品実力値

検討項目	評価条件	目標値	実力値	達成度
耐ガス性	55気圧, RT, CO <sub>2</sub> の膨張率	5.8%以下	5.8%	△
耐Mud性	225°C, Oil based Mud 浸漬時の寿命	150h	288h OK	○
耐摩耗性	100°C, DIN摩耗試験の摩耗量	0.57cc/N・m以下	0.46cc/N・m	○
耐疲労性	200°C, ノッチ入り疲労試験	既存高級品の1.4倍	既存高級品並み	△
破壊エネルギー	O-ring引張試験のTbとEbより算出	1000以上	1200～1600	○

## 【2. 自動車用内装部品（PPF）の開発】

### ■平成 30 年度

それぞれのフィラーを用いて現行材に近いポリマーを用いて評価すすめていたが、フィラー毎にポリマーとの相性がありその補強効果には一長一短があることが確認された。特にCNT系では耐衝撃の向上が大きかったことから、ゴム成分の分散を助長する効果があると推測される。CNF複合系については剛直性が向上するものの耐衝撃が大きく低下する傾向があった。これらを併用してもそれぞれの長所を活かすバランスを見つけることが困難であった。また、CWSolid粉末を用いた熱ロール混練りの条件を検証することにより、CNFの分散混合法を確立した。加工法開発としてCWSolid粉末の作製スケールアップとして大型乾燥炉を導入し、炉内温風循環、炉内湿度、排気機構に課題があることを確認した。

### ■令和 1 年度

弾性率と耐衝撃性を維持するためには、耐衝撃性を向上させる効果のあるCNT複合材が本開発に適していると判断し、CNT複合材についての開発を主として進めた。特にポリマー種選定のために検証を行い、CNT添加量とゴム成分添加量のそれぞれについて物理特性との相関を検証し配合処方最適化を実施した。

また、CWSolid法加工におけるスケールアップとして大型乾燥炉によるスケールアップ試作を実施し、炉内の温風循環、炉内湿度、排気に課題について対処しこれを解決した。

リサイクルペレットの活用として、まずPPおよびPEのそれぞれを主成分とするリサイクルペレットの物理特性評価を実施した。

複合材混練工程のスケールアップとして小型二軸混練押出装置を導入し、稼働確認を実施

し、CWSolid 粉末を用いた複合材作製が可能であることを確認した。

マイクロ波加熱処理による物理特性の改善を達成するためにそのメカニズムにてい冷却条件による物理特性への影響を検証し、効果的な温度域について確認した。

#### ■令和2年度

主としてCNT 複合材において弾性率と耐衝撃を維持しつつ約4%の軽量化を達成する配合設計を確立した。また、基本試作として実施していたロール混練によるサンプル物性を二軸混練押出装置を用いて再現することを重点に開発を進めた。用いるCNT 種やポリマー等によってCNT の分散状態に影響があることが確認できた。混練条件の小さな変更でも影響があるため、得られる混練物の再現性については今後も補完研究を進める。

リサイクルペレットの適用可能性検証として開発品配合のポリマーの一部をリサイクルペレットに置換した配合にて物理特性を評価し、適用は十分に可能であることを確認した。

マイクロ波加熱処理においては、ラメラ結晶の成長の制御方法について確立し、実用可能であることを確認した。

### 3-2 研究開発後の課題と事業化展開

#### 【1. 資源採掘用シール材の課題への対応】

石油採掘は、油床探査と生産のための掘削技術からなる。これらの装置は非常に多くのセンサー、アクチュエーター、ドリル駆動装置などが組み込まれ、ほとんどがシールを必要としている。耐ガス性が高く、耐Mud性に優れたシール材は市場に見られず、開発競争が激化している。これらの耐ガス性および耐Mud性を高め、さらに、摩耗、疲労、破壊エネルギーに優れたシール材は石油生産効率を高め、石油価格を低下させるため、石油化学工業全体へ好影響が波及すると予想される。

またゴム産業への波及効果として、国内3兆円のゴム市場は、中国、インドの攻勢によってシェアが低下している。過酷環境下での超高性能ゴム製品の開発は、シール材のみならず徐々に用途やすそ野を広げていく。さらに、性能の高いゴム製品を搭載した我が国の自動車産業など機械産業を中心に強い国際競争力を得て、飛躍の始まりとなると思われる。



図 資源採掘イメージと製品例

事業化への取り組みとして、令和3年度～令和5年度にかけて、追加研究、ユーザーでのサンプル評価、具体的な製品の仕様の決定、量産化検討を行っていく。資源採掘用シール材の開発は、評価する特性によってその評価方法が特殊な場合が多い。サポイン事業期間内からアドバイザーへサンプル評価を実施していただいております、今後も得られた情報をフィードバックしながら開発を推進し、事業化実現性を高めていく。また開発には改良する特性項目が複数あるため、特性毎に改良検討を行い、その後特性を複合化させ、バランスの取れた材料を検討する方法で進めていく。今後の課題として、耐ガス性、耐疲労性のさらなる改良が求められているが、これまでの基礎研究やアドバイザー・関係機関との意見交換から得られた知見や情報をもとに改良検討を進める。耐ガス性については、ゴム硬度やモジュラスの調整、フィラー添加量の調整などで改良が見込めると考えている。耐疲労性については、モジュラスの調整を行うことで改善可能であると考えている。

開発品は、平成21年に実用化されシュルンベルジェ株式会社にて販売された、CNTセルレーション技術によるシール材の耐Mud性改良グレードという位置づけでの販売を検討している。

## 【2. 自動車用内装部品（PPF）の開発】

軽量化を4%達成した配合について、アドバイザーによる製品試作を実施頂いた。成型された製品はフローマークが確認できる箇所があり、外観上はNGであるが、ショートショット等は見られず成形することが可能であることを確認できた。

商品化に向けた課題としては、CNT複合材の成型条件がある。提供したCNT複合材を自社でテストピースに成型し評価した物性とアドバイザーにて作製評価した物性値とに乖離がみられた。これはCNT複合材の成型には通常と異なる成型条件が必要であるために起きた乖離と推測される。よってCNT複合材のテストピース作製条件について相関関係を検証

し、材料に適した成型条件を提示する必要がある。また、コスト面での課題も残っており、現在比較的安価な CNT を用いて開発を実施しているが、より安価な CNT を使用しなければコスト対効果が得られにくい。より安価で環境に配慮された CNT について現在入手し評価を継続している。上記課題について補完研究を実施し、より費用対効果のある材料を提案することが可能な複合材料について開発評価を進めている。