

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「カーボンナノファイバーナノコンポジットによる

軽量・高強度複合成形材料量産化技術・装置の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成25年 3月

委託者 中部経済産業局

委託先 公益財団法人科学技術交流財団

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	4
1-2	研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	5
1-3	成果概要	10
1-4	当該研究開発の連絡窓口	11
第2章	本論	
2-①	SP処理によるカーボンナノファイバー表面活性基修飾技術の開発	12
①-1	活性基修飾技術の開発	12
①-2	マトリックス樹脂との親和性に優れた活性基修飾技術の開発	13
①-3	修飾されたアミノ基を起点とする ϵ -アミノカプロン酸グラフト技術の開発	13
2-②	液添基礎技術の確立	13
②-1	二軸押出機のスペックの確立	13
②-2	液添基礎技術の確立	14
2-③	生産技術の確立	15
③-1	製造装置の設計・開発	15
2-④	応用商品への展開(事業化の検討)	17
2-⑤	プロジェクトの管理・運営	18
⑤-1	研究開発委員会の開催	18
⑤-2	プロジェクトの管理・運営	18
最終章	全体総括	
(1).	複数年の研究開発成果	19
(2).	研究開発後の課題・事業化展開	25

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

近年の地球環境保護、温暖化の抑制を課題とした排出ガス抑止問題への取組みのなかで、特に自動車産業を中心として、燃費の改善等を目的とした車両構成部材の軽量化競争が一段と加速している。

このような社会環境を背景に、金属部材の代替として樹脂材料が注目を集めている。なかでも、炭素繊維をフィラーとした CFRP、ガラス繊維をフィラーとした GFRP などが広く使用されているが、いずれも多量のフィラー添加が必要とされるなどの問題点がある。

このため、国内外の多くの企業あるいは研究機関などにおいて、微量の添加で樹脂の機械的特性値、熱的特性値、電気的特性値などの諸物性を改善することを目的に、ナノフィラーを熱可塑性樹脂にコンパウンドする試みがなされている。

しかし、ナノフィラーが持つ強固な凝集体を解きほぐすことは難しく、通常のコンパウンド方法では樹脂中にナノレベルで分散させることは極めて困難である。

この問題を解決するため、国立大学法人名古屋大学が開発した、ソリューションプラズマ照射処理（以下「SP 処理」と称す）によるカーボンナノフィラー表面活性化処理技術と、東洋樹脂株式会社が開発した二軸押出機によるコンパウンディング技術を活用して、これら諸物性が改善されたポリアミド系樹脂成形材料（カーボンナノフィラーナノコンポジットポリアミド）の量産化技術を開発・確立する。

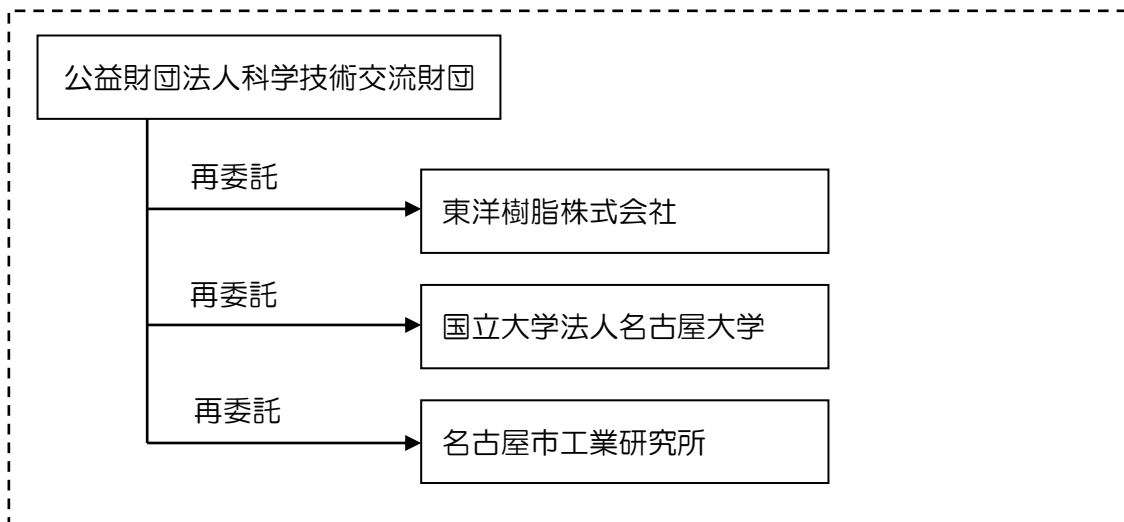
SP 処理により表面が活性化されたカーボンナノフィラーを1%コンパウンドすることにより、マトリックス樹脂（※）が持つ衝撃強さを低下させることなく、機械的特性である引張強度が20%以上、曲げ強度が10%以上向上し、熱的特性である耐熱性（荷重たわみ温度測定荷重0.45MPa）も約30°C向上した、新しいカーボンナノフィラーナノコンポジットポリアミドを造り出すことを目標に、SP処理樹脂コンパウンド連続処理技術の開発と併せて、準量産規模の能力を持つマスターバッチ製造装置の完成を目指す。

※：ベース樹脂（本研究においては、ポリアミド系樹脂）

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

(1). 研究組織 (全体)



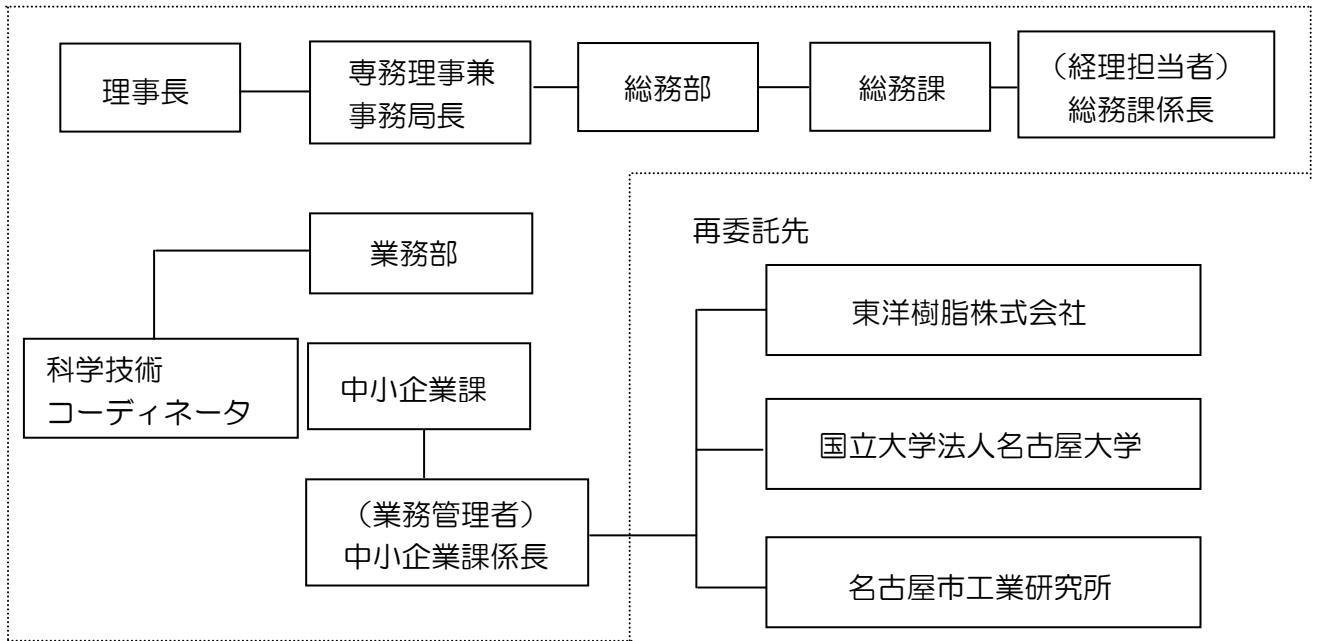
総括研究代表者 (PL)
東洋樹脂株式会社
取締役統括部長
井澤 宏

副総括研究代表者 (SL)
国立大学法人名古屋大学
グリーンモビリティ連携研究センター
教授 齋藤 永宏

(2). 管理体制

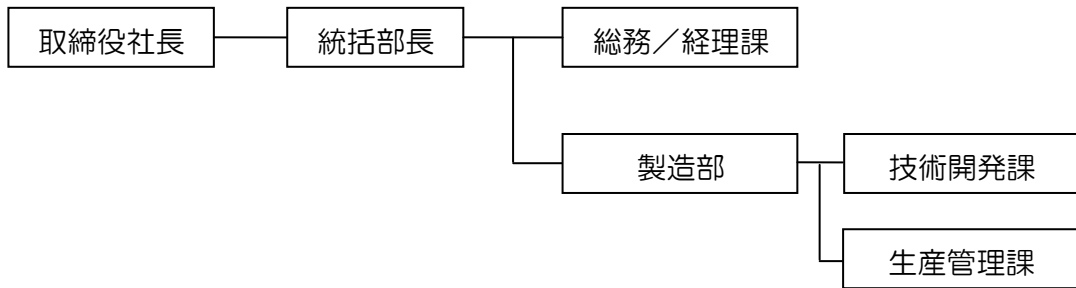
①. 事業管理者

公益財団法人科学技術交流財団

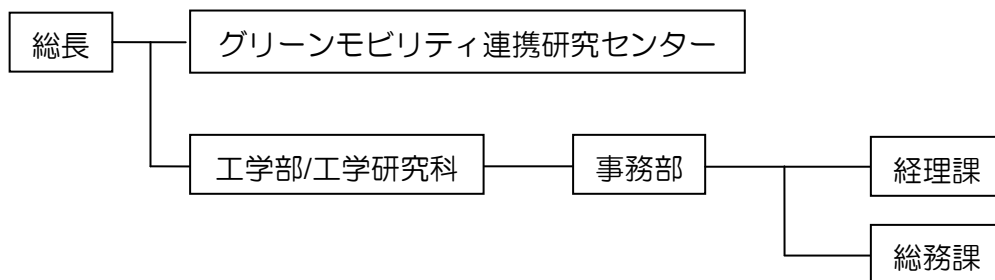


②. 再委託先

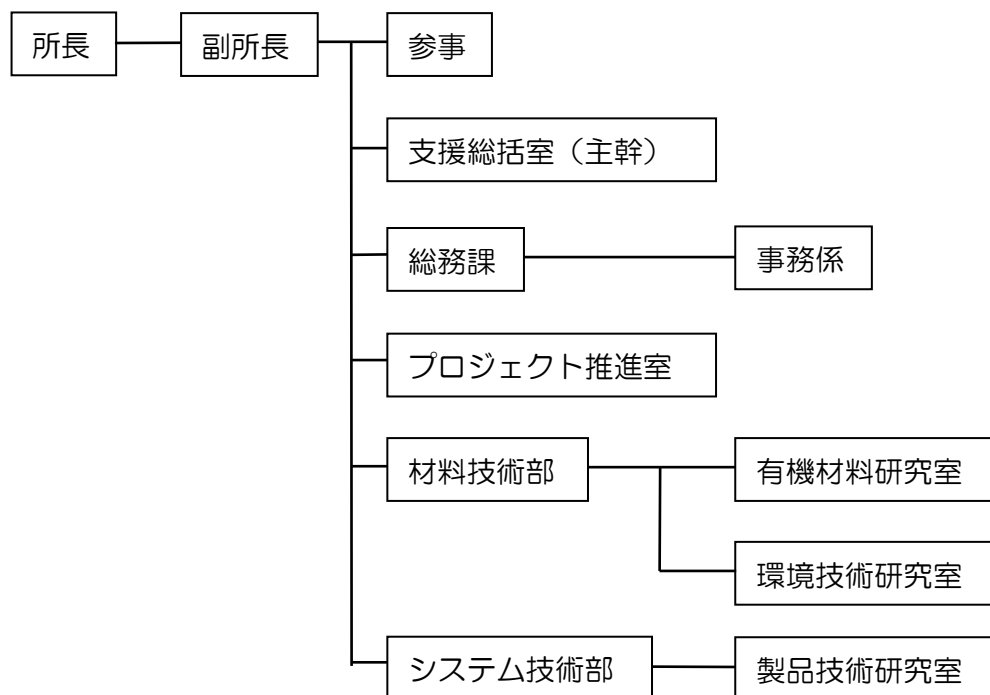
東洋樹脂株式会社



国立大学法人名古屋大学



名古屋市工業研究所



(3). 管理員および研究者氏名

【事業管理者】 公益財団法人科学技術交流財団

管理員

氏名	所属・役職
岩田 勇二	専務理事兼事務局長
出口 和光	業務部長
朝比奈 正	科学技術コーディネータ
松本 茂	業務部中小企業課・課長
高橋 亜希子	業務部中小企業課

【再委託先】

研究者

東洋樹脂株式会社

氏名	所属・役職
松尾 隆徳	代表取締役社長
井澤 宏	取締役統括部長
土本 昭春	技術開発課アドバイザー
野島 和宏	技術開発課
墨 寿人	製造部 次長
向山 靖紀	製造部生産管理担当

国立大学法人名古屋大学

氏名	所属・役職
齋藤 永宏	グリーンモビリティ連携研究センター 教授
上野 智永	グリーンモビリティ連携研究センター 助教

名古屋市工業研究所

氏名	所属・役職
平野 幸治	参事
伊藤 清治	プロジェクト推進室 室長
二村 道也	システム技術部 製品技術研究室 研究員
原田 征	材料技術部 有機材料研究室 研究員
中野 万敬	材料技術部 環境技術研究室 研究員
飯田 あずさ	材料技術部 有機材料研究室 研究員

(4). 経理担当者および業務管理者の所属・氏名

(事業管理者)

公益財団法人科学技術交流財団

(経理担当者) 総務部総務課係長 大川 修平

(業務管理者) 業務部中小企業課長 松本 茂

(再委託先)

東洋樹脂株式会社

(経理担当者) 総務／経理課長 林 智己

(業務管理者) 統括部長 井澤 宏

国立大学法人名古屋大学

(経理担当者) 工学部総務課社会連携室 主幹 山川 明美

(業務管理者) グリーンビルティ連携研究センター 教授 齋藤 永宏

名古屋市工業研究所

(経理担当者) 総務課 事務係長 鈴木 宏始

(業務管理者) 支援総括室 主幹 大岡 千洋

1-3 成果概要

① SP 処理によるカーボンナノファイバー表面処理技術の開発

○活性基修飾技術の開発

- ・ SP 処理条件の開発
- ・ 多段循環型 SP 処理装置溶液処理ユニットの設計・製作

○マトリックス樹脂との親和性に優れた修飾技術の開発

- ・ ϵ -アミノカプロン酸水溶液 SP 処理技術の確立
- ・ ϵ -アミノカプロン酸水溶液と他の水溶液との比較
- ・ MWCNT の種類による SP 処理の処理性比較

○修飾されたアミノ基を起点とする ϵ -アミノカプロン酸グラフト技術の開発

- ・ ϵ -アミノカプロン酸水溶液中での SP 処理による直接グラフト技術の開発

② コンパウンドの基礎技術・装置の開発

○二軸押出機のスペックの確立

- ・ アミノ基還元二段階 SP-MWCNT 水溶液の液添コンパウンド
- ・ カプロン酸 SP-MWCNT 水溶液の液添コンパウンド

○液添基礎技術の確立

- ・ 水の添加率による PA6 への影響確認試験

③ 生産技術の確立

○製造装置の設計・開発

- ・ SP 処理連続処理装置の開発
 - － 多段循環型 SP 処理装置溶液処理ユニットの設計・開発
 - － ϵ -アミノカプロン酸水溶液 SP 処理技術の確立
 - － オシロスコープの導入

- ・コンパウンド技術・装置の開発
 - － マスターバッチ完成に向けた液添コンパウンド条件の確立
 - － サイドフィーダ、副原料フィーダの導入
- ・SP 処理／ポリアミド樹脂コンパウンディング連続システムの構築

④ 応用製品への展開（事業化の検討）

- ・改善できる物性項目、改善可能なレベルを明確化
- ・今後の事業化に向けての課題把握

1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人科学技術交流財団 担当者：高橋

〒470-0356

愛知県豊田市八草町秋合 1267 番 1

「知の拠点」あいち産業科学技術総合センター内

電話 0561-76-8326

FAX 0561-21-1651

第2章 本論

SP（ソリューションプラズマ）処理により、マトリックス樹脂との親和性に優れた活性基が表面に修飾されたカーボンナノフィラーを、液添によりマトリックス樹脂にコンパウンドする量産化技術を開発するため、今年度は以下の課題について研究を進めた。

2-① SP 処理によるカーボンナノフィラー表面活性基修飾基礎技術の開発

担当：国立大学法人名古屋大学、東洋樹脂株式会社

①-1. 活性基修飾技術の開発

(i). SP 処理条件の確立

- ・SP 処理で作製した MWCNT 水溶液の分散性を、pH 濃度やイオン強度の点から解析し、分散性制御できる可能性を見出した。

(ii). 多段循環型 SP 処理装置溶液処理ユニットの設計・開発

- ・SP 処理により作製したカーボンナノフィラー水溶液の、pH、濃度などを調整する多段循環型 SP 処理装置溶液処理ユニットを製作し、導入した。

①-2. マトリックス樹脂との親和性に優れた修飾技術の開発

(i). ϵ -アミノカプロン酸水溶液 SP 処理技術の確立

- ・PA6のポリマーである ϵ -アミノカプロン酸の水溶液で SP 処理を実施し、評価や解析を進めたところ、過去最高レベルの安定した高分散性、高濃度化、処理の時間大幅短縮を実現することができた。
- ・MWCNT ナノコンポジットの大量生産に結びつけていくにはまだまだ処理量は少なく、SP 処理による MWCNT の大量作製は今後の大きな課題であり、今後はそれに向けた技術の開発を行っていく必要がある。

(ii). ϵ -アミノカプロン酸水溶液と他の水溶液との比較

- ・SP 処理によって MWCNT に修飾される官能基に着目し、 ϵ -アミノカプロン酸とラウリン酸を用いて、処理後の分散性を比較した。
- ・その結果、ラウリン酸 SP-MWCNT よりもカプロン酸 SP-MWCNT の方が

分散性に優れた水溶液となった。

- ・本実験では両者の差を具体的に解析するというところまで進めることができなかったため、今後は、MWCNT 表面に修飾された官能基と MWCNT の分散性との関係を明らかにするべく解析を進めてく。

(iii). MWCNT の種類による SP 処理の処理性比較

- ・MNC-MWCNT、VGCF-X、FloTube9000-H を使用し、SP 処理性を比較した。
- ・3 種の分散性に明確な差が現れ、MNC-MWCNT が最も良好な分散性を示し、SP 処理に適していることがわかった。
- ・コンポジットの物性向上に期待できるのは純度が高く欠陥が少ない VGCF-X や FloTube9000-H であるため、今後は SP 処理量と物性向上の両観点から、適した SP 処理条件の検討や MWCNT の選定を進めていくことが課題である。

①-3. 修飾されたアミノ基を起点とする ϵ - アミノカプロン酸グラフト技術の開発

- ・ ϵ - アミノカプロン酸水溶液中での SP 処理による直接グラフト技術の開発を進めた。
- ・ ϵ - アミノカプロン酸の直接グラフト技術については、「①-2. マトリックス樹脂との親和性に優れた修飾技術の開発」項を参照のこと。

2-② コンパウンド基礎技術・装置の開発

担当：国立大学法人名古屋大学、名古屋市工業研究所、東洋樹脂株式会社
表面が活性化されたカーボンナノフィラーをコンパウンディングにより樹脂に高度に分散させるため、二軸押出機を使用した混練技術および装置を開発する。

②-1. 二軸押出機のスペックの確立

(i). アミノ基還元二段階 SP-MWCNT 水溶液の液添コンパウンド

- ・PA6 とアミノ基還元二段階 SP-MWCNT 水溶液の液添コンパウンドを実施し、PA6/アミノ基還元二段階 SP-MWCNT 1 wt% サンプルを作製した。

- ・液添によりシリンダー内に大量に発生する水蒸気が完全に排出されていることが確認できた。
- ・機械的物性測定では、作製したサンプルはアミノ基還元二段階 SP-MWCNT の分散性が悪いことを示す物性値が確認された。
- ・構造解析により、アミノ基還元二段階 SP-MWCNT によって PA6 の結晶構造が緻密化し、結晶化温度が上がっていることがわかった。
- ・結晶性が高まる効果が得られたため、分散性が改善できれば大幅な物性向上に期待できる。

(ii). カプロン酸 SP-MWCNT 水溶液の液添コンパウンド

- ・PA6 とカプロン酸 SP-MWCNT 水溶液の液添コンパウンドを実施し、PA6/カプロン酸 SP-MWCNT 1 wt%サンプルを作製した。
- ・液添によりシリンダー内に大量に発生する水蒸気が完全に排出されていることが確認できた。
- ・機械的物性測定では、良好な物性向上（特に衝撃強さ向上）が確認され、カプロン酸 SP-MWCNT の分散性が良好と思われるような結果が得られた。
- ・構造解析により、カプロン酸 SP-MWCNT によって PA6 の結晶構造が緻密化し、結晶化温度が上がっていることがわかった
- ・他の機械的物性値を向上させながらも衝撃強さを低下させないということは、本事業の物性目標値の中で特に重要なポイントであり、今後さらなる物性向上を目指すにあたって非常期待できる結果を得ることができた。

②-2. 液添基礎技術の確立

- ・液添の基礎技術を確立するための最初の試験として、純水を PA6 に液添コンパウンドし、水の添加率による PA6 への影響を調べた。
- ・純水の添加率は20、30、40、50phr の4条件である。
- ・二軸押出機に設置された4箇所のベントにより、目視レベルではあるが完全に除去できていることが確認された。
- ・どの添加率でも吐出された PA6 Blank のストランドへの気泡混入は見られなかった。

- ・水の添加率による成形性、機械的物性への影響（劣化）は見られなかった。
- ・樹脂に対して水溶液を最大で50phrまで添加できることを実証した。

2-③ 生産技術の確立

担当：国立大学法人名古屋大学、名古屋市工業研究所、東洋樹脂株式会社

③-1. 製造装置の設計・開発

(1). SP 処理連続処理装置の開発

(i). 多段循環型 SP 処理装置溶液処理ユニットの設計・開発

- ・SP 処理により作製したカーボンナノフィラー水溶液の、pH、濃度などを調整する多段循環型 SP 処理装置溶液処理ユニットを製作し、導入した。
- ・詳細は、前述した2-① 「SP 処理によるカーボンナノフィラー表面活性基修飾基礎技術の開発」項の「①-1. 活性基修飾技術の開発」を参照のこと。

(ii). ϵ -アミノカブロン酸水溶液 SP 処理技術の確立

- ・ ϵ -アミノカブロン酸の水溶液中での SP 処理技術を確立させ、MWCNT 水溶液のさらなる高効率化、高濃度化、均一化を実現させた。
- ・詳細は、前述した「2-① SP 処理によるカーボンナノフィラー表面活性基修飾基礎技術の開発」項の「①-2. マトリックス樹脂との親和性に優れた修飾技術の開発」、および「2-② コンパウンド基礎技術・装置の開発」項の「②-1. 二軸押出機のスペックの確立」を参照のこと。

(iii). オシロスコープの導入

- ・2チャンネルの入力端子を持つオシロスコープ、高い周波数の大きな電圧を観測することができる高圧プローブ、交流電流を変流する電流 CT (CT = Current Transformer) からなるユニットを導入した。
- ・瞬時電力波形として観察することでプラズマ放電状態を制御することで、多段時どの電極でも安定した一様なプラズマ放電が可能となることが期待される。
- ・今後は全ての電極で一様な安定したプラズマ放電をさせられるよう条件や電極調整方法について検討を進めていく。

(2). コンパウンド技術・装置の開発

(i). マスターバッチ完成に向けた液添コンパウンド条件の確立

- ・SP 処理 1 回あたりの MWCNT 処理量が少ない、多段で SP 処理を実施する場合には電極調整時間が多大に掛かるなど、大量生産へ向けての課題が明確になった。
- ・最終目標である製品化を実現するには MWCNT 水溶液の大量生産は必須であり、MWCNT 水溶液を大量生産するために装置の改良も併せて進めていく必要があると考える。
- ・今後は SP 処理技術の追求を進めるとともに、処理装置の改良も視野に入れ、MWCNT 水溶液の大量生産に向けて検討を進めていく。

(ii). サイドフィーダ、副原料フィーダの導入

- ・H24 年度は液添コンパウンドラインの充実を図るため、サイドフィーダと副原料フィーダ（二軸重量式フィーダ、テーブルフィーダ）を導入した。
- ・事前に、株式会社日本製鋼所広島製作所にてスペック検証試験を実施し、その結果に基づき選定した。
- ・これにより、炭素繊維と CNT のハイブリッドコンポジットなど、ナノコンポジット作製の範囲が広がった。

(3). SP 処理／ポリアミド樹脂コンパウンディング連続システムの構築

- ・H23 年度に名古屋市工業研究所に導入した計装化シャルピー衝撃試験機の測定範囲を広げるため、H24 年度はハンマーなどの付帯設備を導入し、物性値評価の中心データとなる「衝撃試験」について、測定の効率化とデータの信頼性向上を図った。
- ・新たに計装化パンクチャー衝撃試験を評価項目に加え、カーボンナノファイラナノコンポジットの評価データの充実化を図った。
- ・各衝撃試験結果については、前述した「2-② コンパウンド基礎技術・装置の開発」項の「②-1. 二軸押出機のスペックの確立」および「②-2. 液添基礎技術の確立」を参照のこと。

2-④ 応用商品への展開（事業化の検討）

担当：東洋樹脂株式会社

- ・今年度の液添コンパウンド実績として、作製したナノコンポジットのMWCNTの添加率は1wt%にとどまり、3wt%のマスターバッチサンプルの作製には至れなかった。
- ・液添コンパウンド条件や作製したコンポジットサンプルの評価など、今後の製品化に向けてデータを蓄積することができた。
- ・開発してきた技術で作製可能なコンポジットの最大 MWCNT 添加率は、計算上10wt%であり、製品目標である PA6/MWCNT 3wt%マスターバッチを作製する見通しが立った。
- ・今後は、高濃度の液添コンパウンドのデータ蓄積に取組み、PA6/MWCNT 3wt%マスターバッチの製作を進め、製品化に取組むべき具体的な応用商品の絞り込みを図りたい。

2-⑤ プロジェクトの管理・運営

担当：公益財団法人科学技術交流財団

研究開発委員会を開催するなど研究体構成員相互の調整を図るほか、プロジェクトの進捗管理、報告書の取りまとめなど、プロジェクトの運営・管理を行った。

⑤-1. 研究開発委員会の開催

当該プロジェクトの目的の達成を推進するため、以下のとおり研究開発委員会を開催した。委員会では各研究分担者から研究開発の進捗状況について発表がなされ、意見交換が行われるとともに、出席したアドバイザーから本プロジェクトについて様々な方面からのアドバイスがあった。

○ 第1回研究開発委員会

平成24年9月5日(月) 13:30~15:00

あいち産業科学技術総合センター 出席者20名

○ 第2回研究開発委員会

平成24年12月18日(木) 14:00~15:30

科学技術交流財団 研究交流センター 出席者13名

○ 第3回研究開発委員会

平成25年2月18日(月) 14:00~16:00

東洋電機株式会社 出席者20名

⑤-2. プロジェクトの管理・運営

上記委員会の開催や定期的な進捗状況の報告の他に、機械装置の検収等に合わせプロジェクトメンバーと随時打ち合わせを行い、研究開発の進捗状況及び再委託費の執行状況について確認するとともに、スケジュール管理及び経費の適切な執行についてアドバイスを行った。

最終章 総括

(1). 複数年の研究開発成果

(i). SP 処理技術

本研究事業の主要技術の1つである SP (ソリューションプラズマ) 処理は、容易にカーボンナノフィラーの表面に活性基を修飾することができる技術である。SP 処理の反応場に用いる水溶液によって修飾できる活性基を変えることができるのが大きな特長である。本研究では、カーボンナノフィラーとして MWCNT (多層カーボンナノチューブ) を主に使用し、MWCNT の表面への活性基修飾を行ってきた。本来水に不溶である MWCNT を、SP 処理によって活性基を修飾することにより水溶性を持たせることが可能となり、液中に均一分散した MWCNT 水溶液を作製することができる。

研究開始当初は、水での SP 処理により MWCNT に $-OH$ 基を修飾していたが、ポリアミド6 (PA6) との親和性を向上させるため、アンモニア水中での SP 処理により $-NH_2$ (アミノ基) を修飾させる技術を開発した。

アンモニア水中 SP 処理技術を基に、さらに親和性を向上させるため、アミノ化 MWCNT のアミノ基に PA6 のポリマー構造体である ϵ -アミノカプロン酸をグラフト化させる技術を開発した。このグラフト化させた MWCNT を用いて PA6 とのコンパウンド (液添ではない) を実施し、作製したサンプルの物性評価を行ったが、物性改善効果は現れなかった。

アンモニア中 SP 処理による MWCNT のアミノ化は、処理時間が長い、処理後のアミノ化 MWCNT 水溶液の分散が安定しないなどの課題も多く出た。そこで、それらの課題を解決するため、硝酸水溶液中 SP 処理によるニトロ化を経由させてからアンモニア水中で SP 処理を施す「アミノ基還元二段階 SP 処理」を開発し、処理時間の短縮、処理後のアミノ化 MWCNT 水溶液の分散性向上を実現させることができ、なおかつ MWCNT 水溶液の高濃度化 (最大7wt%) も実現することができた。

さらに、 ϵ -アミノカプロン酸のグラフト化をヒントに、 ϵ -アミノカプロン酸水溶液で SP 処理を施す「 ϵ -アミノカプロン酸水溶液 SP 処理」を開発し、MWCNT 表面に ϵ -アミノカプロン酸を修飾させることに成功した。これにより、処理時間の大幅短縮、MWCNT 水溶液の高度分散化、高濃度化 (最大30wt%) など、過去の SP 処理の中で最も優れた方法を確立することができた。

また、湿式ジェットミルによる粉碎工程を SP 処理と組み合わせ、MWCNT 水溶液の分散性向上を可能とした技術も開発し、SP 処理技術を着実に進歩させることができた。その成果として、処理時間の大幅な短縮や、MWCNT 水溶液の分散安定化、高濃度化が容易な方法で実現させることができた。

次に、SP 処理装置の開発について述べる。本研究事業の製品目標である3wt%のMWCNT ナノコンポジットを作製するには、MWCNT 水溶液を大量に作製する必要がある。そこで、MWCNT を大量に SP 処理できる「多段循環型 SP 処理装置」を設計・開発した。完成した多段循環型 SP 処理装置は、SP 処理を行うメインユニットと、プラズマ放電状態を制御する電源制御装置で構成される。SP 処理装置全体の写真を図1示す。

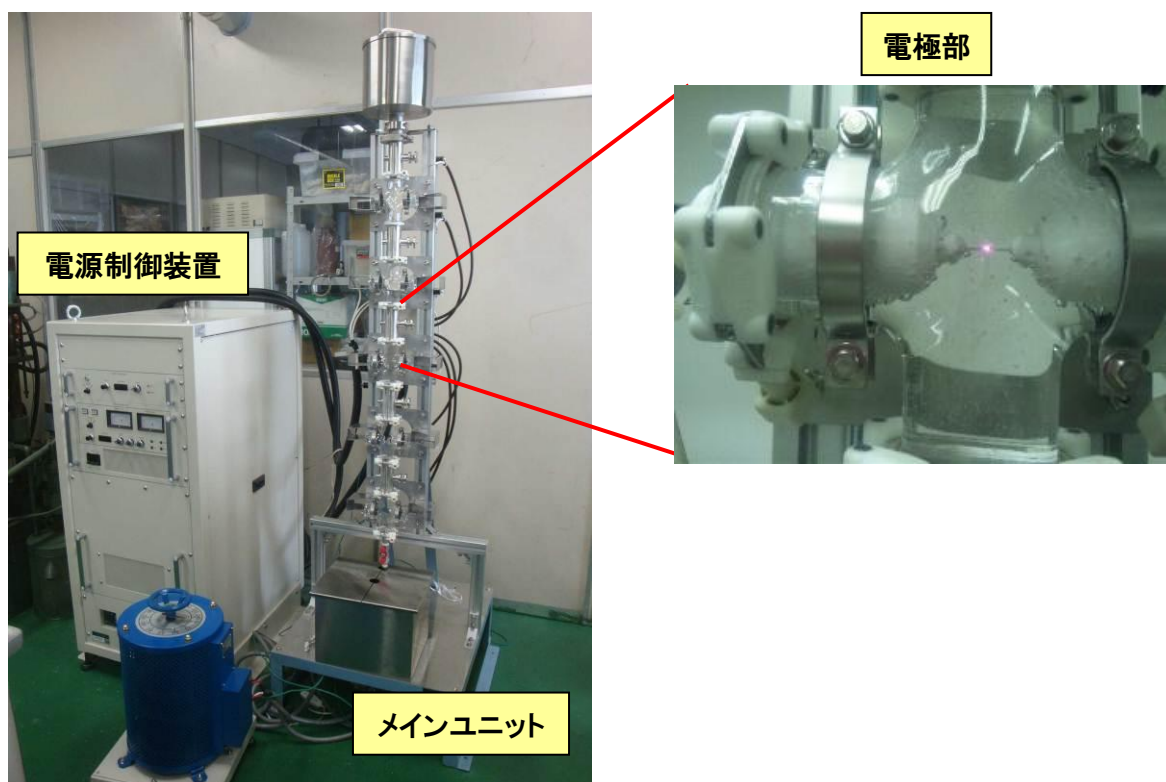


図1. 完成した多段循環型 SP 処理装置

この多段循環型 SP 処理装置は、マイクロチューブポンプなどの小型ポンプを用いることにより、メインユニット上部から下部への方向に水溶液を循環させることができる。その中で各電極により連続的に SP 処理を施すことにより、大量の MWCNT

水溶液の作製に期待ができる。

しかし、多段の電極で連続的かつ均一に SP 処理を施すには、全ての電極を均一に調整しなければいけないため、電極の組立てに大幅な時間を要してしまうことが現状の課題となっている。

さらに、SP 処理に関する装置として、「多段循環型 SP 処理装置溶液処理ユニット」(以下、「溶液処理ユニット」と略記)を設計し、製作を行った。SP 処理によって作製された水溶液にはアルカリ性または酸性の余剰成分が残留する。その残留成分を中和し、除去する機能を持った装置である。製作した溶液処理ユニットの装置写真を図2に示す。



図2. 製作した溶液処理ユニット

(ii). 液添コンパウンド技術

本研究事業のもう1つの主要技術として、液添コンパウンド技術が挙げられる。SP 処理により作製した MWCNT 水溶液を、二軸押出機で PA6 に水溶液のまま添加し熔融混練する技術である。通常 MWCNT は凝集力が非常に強く、さらに細長い形状から絡み合っ

MWCNT が良好に分散している水溶液の状態 で PA6 にコンパウンドしてやることにより、MWCNT の分散性に優れた PA6 コンポジットを作製することができるのではないかと期待できる。

本研究事業では、液添コンパウンドを実現させるため、二軸押出機とその付帯設備からなる液添コンパウンドラインを設計し、製作を進めた。完成した液添コンパウンドラインの写真を図3に示す。

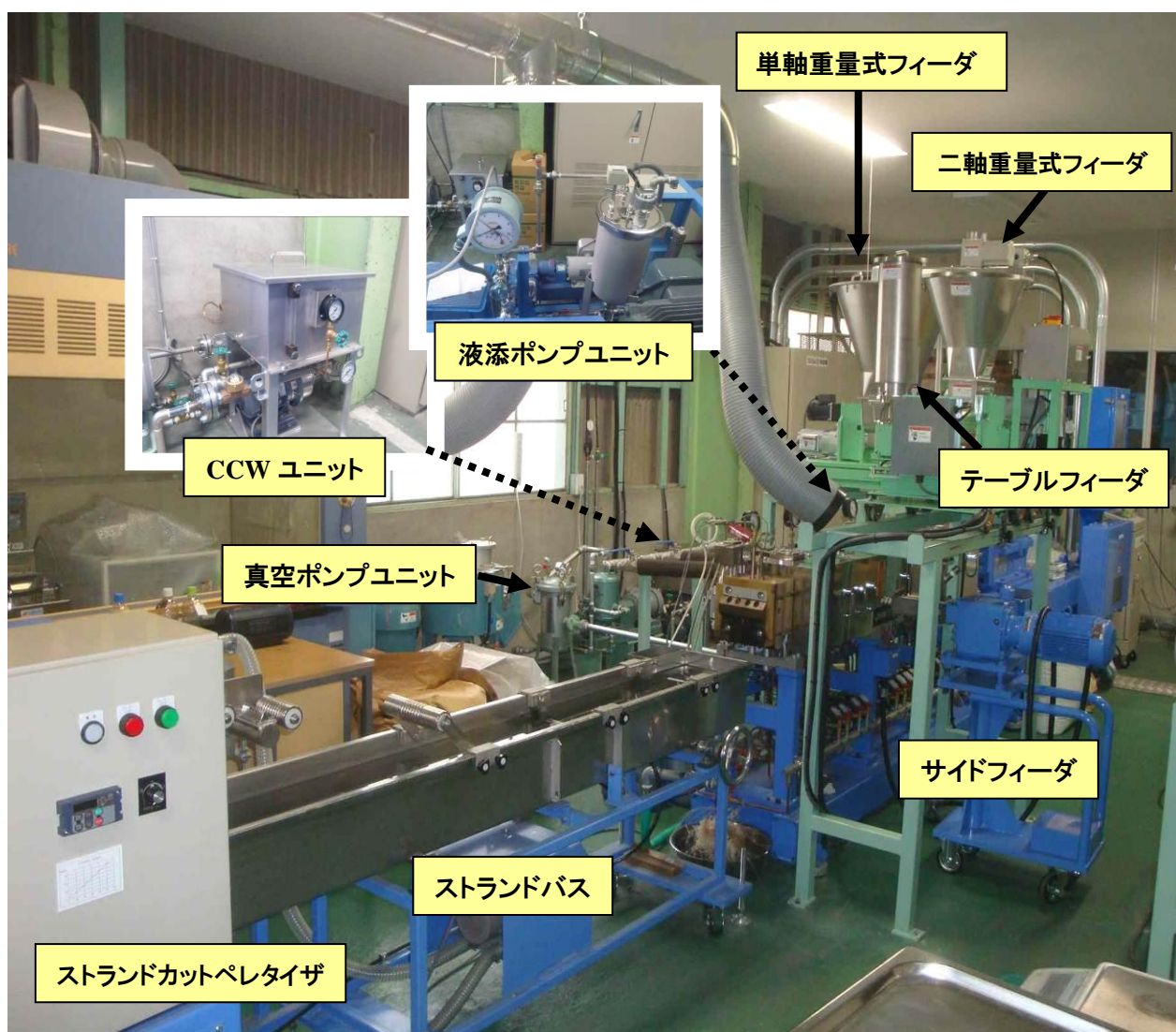


図3. 液添コンパウンドライン

液添による水蒸気の発生は、この液添コンパウンドラインを使用して純水による検証試験を行った際に、真空ポンプユニットによって完全に排出できており、水の影響なく液添コンパウンドできることを確認できた。その結果をふまえ、SP 処理で作製したアミノ基還元 SP-MWCNT 水溶液やカプロン酸 SP-MWCNT 水溶液などの液添コンパウンドを実施し、MWCNT が 1wt% 添加された PA6 コンポジットサンプルを作製することができ、液添コンパウンドの基本技術や条件を確立することができた。

今後は、未実施である高濃度の PA6/MWCNT コンポジットサンプルの作製を進め、高濃度時のコンパウンド条件のデータを蓄積していき、製品目標である 3wt% のカーボンナノフィラーナノコンポジット作製を目指す。

(iii). PA6/MWCNT ナノコンポジットの目標達成度

本研究事業で作製する PA6/MWCNT コンポジットの物性評価において、重要な項目である「衝撃試験」の充実化を図るため、INSTRON 社（CEAST 社）製の計装化衝撃試験機「CEAST 9050」とその付帯設備を名古屋市工業研究所に導入した。この試験機により、 -40°C の低温環境下で衝撃強さ測定や高速曲げ試験などの評価が可能となった。



図4. 計装化衝撃試験機「CEAST 9050」(左)とハンマー式(右)

表1. 計装化衝撃試験機の付帯設備一覧

	衝撃速度	ひょう量	目的
非計装化ハンマー	2.9 m/s	0.5J、1.0J、4.0J、5.0J	シャルピー衝撃試験用
	3.8 m/s	7.5J	高速曲げ試験用
計装化ハンマー	2.9 m/s	5J (Force ~4kN対応)	シャルピー衝撃試験用
	3.8 m/s	7.5J (Force ~4kN対応)	高速曲げ試験用
高速曲げ試験用治具			高速曲げ試験用

今年度までに作製できた液添コンポジットサンプルは、PA6/アミノ基還元 SP-MWCNT 1 wt%サンプルと PA6/カプロン酸 SP-MWCNT 1 wt%サンプルの2種である。この2種の物性目標達成度を含めた評価結果まとめを以下に示す。

表2. 本研究事業における物性改善達成度

PA6 Blank に対して、MWCNTを1wt%添加した場合

評価項目		物性目標値	物性改善率	達成度
成形性		Blankと同等	同等の成形性	○
物性	引張強さ	20% 向上	13% 向上	△
	弾性率	—	25% 向上	—
	曲げ強さ	10% 向上	10% 向上	○
	曲げ弾性率	—	14% 向上	—
	衝撃強さ(23℃)	維持	13% 向上	○
	荷重たわみ温度(荷重0.45MPa)	30℃ 向上	44℃ 向上	○
結晶状態	広角X線回折(WAXD)	—	PA6構造が γ 晶から α 晶に変化。	
	示差走査熱量測定(DSC)	—	結晶化温度が上昇。	

目標値に対して引張強さのみ達成することはできなかったが、他の物性項目については達成することができた。特に衝撃強さと弾性率に注目すると、弾性率が大きく向上

しているにもかかわらず、衝撃強さも13%向上する結果が得られている。一般的に弾性率が高くなると材料は脆くなり衝撃強さは低下する傾向にあるが、今回の結果ではそれに反した物性値が得られていることから、SP処理および液添コンパウンドによる大きな特長といえる。また、結晶状態の解析結果から、MWCNTを添加することによりPA6の結晶構造がより密になる方向に変化することも1つの特長といえ、コンポジットの物性向上をもたらしている。目標値を達成できなかった引張強さについては、液添条件の更なる検討を進め、最適条件を確立させることにより十分達成可能であると考えている。

(2). 研究開発後の課題・事業化展開

本研究開発内容を事業化に繋げていくにあたって大きな課題といえるのがSP処理の大容量化である。事業化規模に発展させるには、MWCNT水溶液を主とするカーボンナノフィラー水溶液が大量に必要な。本研究では多段循環型SP処理装置の開発や ϵ -アミノカプロン酸水溶液SP処理技術の確立などにより大量作製を進めてきたが、事業化規模レベルにまでは到達できていないのが現状である。本研究で検討できた多段循環型SP処理装置での処理量は、MWCNTの場合10~20g/h程度であるが、投入できる水溶液量は10L以上であることから、さらなる処理条件や循環（攪拌）方法の検討を進めれば、処理量は100g/h程度まで実現可能であると想定できる。今後は、SP処理装置の大容量化を視野に入れながら、多段循環型SP処理装置の最大能力での処理を可能にするための技術を確立していくことが課題である。

本研究事業での最終目標製品は、3wt%以上のカーボンナノフィラーを含有するマスターバッチである。しかし、上述したSP処理によるMWCNT水溶液の大量作製における課題により、3wt%以上のPA6/MWCNTマスターバッチサンプルを作製するにまで至れなかった。そのため、高濃度領域での液添コンパウンドデータが不足しており、高濃度のPA6/MWCNTコンポジット試作を繰り返し行い、基礎データを蓄積する必要がある。その上でアドバイザーを中心とした複数の川下企業により、マスターバッチサンプルを用いた試作成形製品の評価試験を実施していただき、この試験によって得られた情報を基に、開発対象とする応用商品の絞り込みを図っていく。

その後、製品化に向けて目途が立った場合、大量生産のための設備投資など事業化

を進めていく。ポリアミド系樹脂成形材料の市場は H23 年度の実績で年間販売金額は 1,034 億円であり、用途の 50% は自動車部材となっている。自動車部材は高強度かつ軽量化が求められており、さらに市場規模は拡大していくと予想される。そこに本研究事業で開発した PA6/MWCNT コンポジットを新規紹介させ、高強度・軽量ポリアミドコンポジットとして事業化を図っていきたい。

また、将来の展望として、PA6 以外のポリアミドやポリアミド系以外の熱可塑性樹脂への応用や、MWCNT 以外のカーボンナノファイラーへの応用、炭素繊維/ナノカーボンハイブリッド技術の開発など、さらなる応用技術の開発に取り組んでいく。