

令和 3 年度 防衛装備庁  
安全保障技術研究推進制度

# 研究成果報告書

## 超低摩擦性を有する新奇高分子塗膜の ナノ構造表面の基礎研究

令和 4 年 5 月  
株式会社 G S I クレオス

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、株式会社G S I クレオスが実施した令和3年度「超低摩擦性を有する新奇高分子塗膜のナノ構造表面の基礎研究」の成果を取りまとめたものです。

## 0. 研究背景

すべての産業セグメントにおけるエネルギー産生の増大は、CO2排出を加速する要因であり、エネルギー消費を如何に高効率に推進していくかが、重要なテーマとなっている。

各産業セグメントにおいては、摩擦・摩耗を伴うあらゆる種類の駆動部品が機械に組み込まれており、最大のエネルギー効率を得るためには、摩擦・摩耗・潤滑技術を研究するトライボロジーの活用が不可欠であり、近年ではトライボロジーの研究が、省エネルギー、エネルギー効率の向上、ひいては「地球環境への負荷低減」のために、極めて重要なアプローチであることが世界的に再認識されている。

本研究は、このような近年のトライボロジー研究に対する期待の高まりを踏まえて、実施されたものである。

### 1. 委託業務の目的

#### 1. 1 研究課題の最終目標

本研究は炭素結晶含有高分子塗膜の超低摩擦抵抗の発現機構に対する基礎研究を実施する。

##### (1) 塗膜性能

- ・摩擦係数値( $\mu$ ): 0.05以下

この摩擦係数値は固体潤滑の下限領域以下の極めて低い数値であり、この数値を工業的なスケールで安定的に得る事が出来れば、その工業的意義は極めて大きい。

##### (2) 塗膜の面積化

- ・100mm×100mm

広範囲に安定した性質を有する塗膜、被塗装物の作製を試みる。

##### (3) メカニズムの解明

(ア) 塗膜のキャラクタライズを進め、摩擦係数との相関を得て、メカニズム解明を試みる。

(イ) 具体的には、塗液→成膜→塗膜表面観察→塗膜評価、等のプロセスを経て、その相間を検討すると共に、塗膜表面の真実接触点を観察評価し、そこに何かあるのか、あるとすれば何があるのかを見極める。

(ウ) それらにより CSCNT (カップ積層型カーボンナノチューブ) によって低摩擦性が発現する条件を探索し、そのメカニズムの仮説検証を試みる。

申請時点での仮説は以下の通りである。

『真実接触面に存在する炭素結晶 CSCNT の基底面が総荷重を支えるが、更に荷重を受けて分子間力で結合している炭素網層間が変形し層間が滑る、あるいは炭素網の基底面が摩擦抵抗の上昇をもたらす接触点同士の凝着、あるいは摩擦時に接触点に発生する微振動を、炭素結晶が防ぐあるいはエネルギー吸収する等、ナノレベルの構造由来の単一的あるいは複合的現象により、マクロとして極めて低い摩擦係数を発現する。』

トライボロジーの世界では、未解明の現象が多く残されており、この仮説の検証は極めて挑戦的な目標となる。

#### 1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

最終目標を実現する為に克服又は解明すべき要素課題は以下の通りである。

##### (1) CNTが良好に分散された塗液の作製

CNT を均一に分散させその状態を安定させる事は極めて困難である事が知られている。

CNT には長さ分布があり、更には長さ濃度(充填量)により塗液粘度が変化する為、異なるCNT 長さ、CNT 濃度に適した最適な分散方法の探索が必要である。

##### (2) 成膜方法

超低摩擦を得るための最適な成膜法の探索が必要である。

またその成膜方法は、将来の面積化にも適用できる方法でなければならない。

### (3) 塗膜の評価法

現在計画している各評価法が、塗膜を正しく評価する方法になり得るかを判断していく必要がある。特に真実接触面の探索と定量化は極めて困難であり、各評価法を組み合わせた最適な手法を見つけ出す必要がある。

### (4) メカニズムの解明

前(1)～(3)項で得られるデータと実際の摩擦抵抗値の相間を見出すのは困難が予想される。前述の通りトライボロジー、特にマイクロトライボロジーの世界では未解明の現象が多く、摩擦摩耗現象は、材料、雰囲気等により瞬時に変化する為、極めて複雑であり、いまだに学術的理論が確立されていない。

## 1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

前項の要素課題に取り組むために、株式会社 GSI クレオス ナノテクノロジー開発室により、以下を実施する。

### (1) 塗液の作製と評価

#### (i) 塗液作製

初年度は単純な系、すなわち CNT と母材樹脂(水系エポキシ樹脂)での二相系で塗液を作製し、その状態を評価する。

2年目以降は、要素を増やし系統立てて塗液を作製していく。

- ①母材樹脂＝水系エポキシ樹脂を基本とし、将来的に溶剤系も評価の対象とする。
- ②CNT＝濃度、CNT長/短、結晶度
- ③フッ素樹脂＝有り無し、濃度
- ④その他顔料、レベリング剤など＝有り無し、濃度

1.2 項要素課題(1)項に記載の通り、CNT を均一に系の中に分散させ、その状態を安定させる事は極めて困難である。特に CNT の長さが異なる場合、長さによる粘度変化があるためその分散条件は大きく異なる。更に CNT の充填濃度による粘度変化にも注意が必要である。

当研究では以下の汎用的な分散方法をベースとし、必要に応じて当室が開発してきた独自の分散方法、あるいはそれらを組み合わせた方法により、CNT を高レベルで孤立分散(単分散)させた塗液の作製を試みる。

- ・シェイカー
- ・スターラー
- ・羽根攪拌
- ・ホモジナイザー(バス式、ホーン式)
- ・ボールミル
- ・遊星ミル

#### (ii) 塗液評価

以下の方法で、前項で作製した塗液の状態を評価する。

- ・レーザー顕微鏡(共焦点光学系)
- ・粒ゲージ
- ・粘度測定器

### (2) 成膜

1.1(2)に述べた大面積への成膜を念頭に、3年の期間内はスプレー法での成膜を基本とする。

ただし2年目以降では、スプレー法に加え、以下の汎用的な手法での成膜も検討し、スプレー法による成膜との性質の違いも観察する。

- ・スピコート法
- ・バーコート法

### (3) 塗膜評価

最終目標に示した超低摩擦性を実現するには、表面構造の解析と理解が必要であるので、下記①②の方法を用い、前(ii)項で得られた塗膜の表面観察を実施し評価を行う。

特に真実接触面の探索は困難な事が知られており、表面観察を緻密に実施する事で真実接触面(点)の探索を行う。

初年度は各装置による評価法の最適化を図るが、2年目以降は成膜後の塗膜を各装置によって評価し、低摩擦抵抗が得られる最適な成膜方法を探索する。

#### ①外観観察

- ・マクロ観察＝実体顕微鏡、偏光顕微鏡、レーザー顕微鏡
- ・ミクロ観察＝レーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)

なお、これらの評価結果を十分検討した上で、別の角度からの探索が必要な場合は、2～3年目に以下の評価法も検討する。

- ・原子間力顕微鏡(AFM)
- ・ラマン分光分析
- ・透過型電子顕微鏡(TEM)

#### ②物性評価

- ・形状評価(面粗度、うねりなど)
- ・接触角(表面エネルギー)評価
- ・光沢評価
- ・摩擦試験
- ・摩耗評価
- ・膜厚測定

#### (4)メカニズムの解明

前項まで得られたデータを十分に分析し、「特定のナノ構造」を有する塗膜が「限定された条件」時に発現する摩擦係数を知る事で、特定の「系」での低摩擦係数発現のメカニズムを推測し、仮説の検証を行う。

#### (5)プロジェクトの総合的推進

本研究開始後、週・月例会議にて研究の進捗状況を適宜確認し、要素技術間の統合を図ると共に、状況に応じて微修正を加えながら、要素課題の解決を図る。

本委託業務の実施により得られる成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究の更なる進展に努める。

なお、研究成果の発表にあたっては、委託契約書の定めに従い事前に発表内容等を通知する。

## 2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

### (1)塗膜性能

固体潤滑の下限領域 $\mu$ 0.08-0.09を達成した。本研究期間終了時には $\mu$ 0.05を達成していない。

### (2)塗膜の大面积化

期初に掲げた100mm×100mmでの成膜、塗膜全域での均一な膜厚を確認した。

### (3)メカニズムの解明

様々なマクロとミクロ領域の解析方法を用いて、メカニズムの解明を試みた。

研究期間終了時点でのメカニズムは以下の通りと考えられる。

「GSCNTとPTFEの2種の材料をハイブリッド充填した塗膜では、それぞれの構成材料単体では得られなかった低い表面自由エネルギーと低い摩擦係数が特異的に得られた。

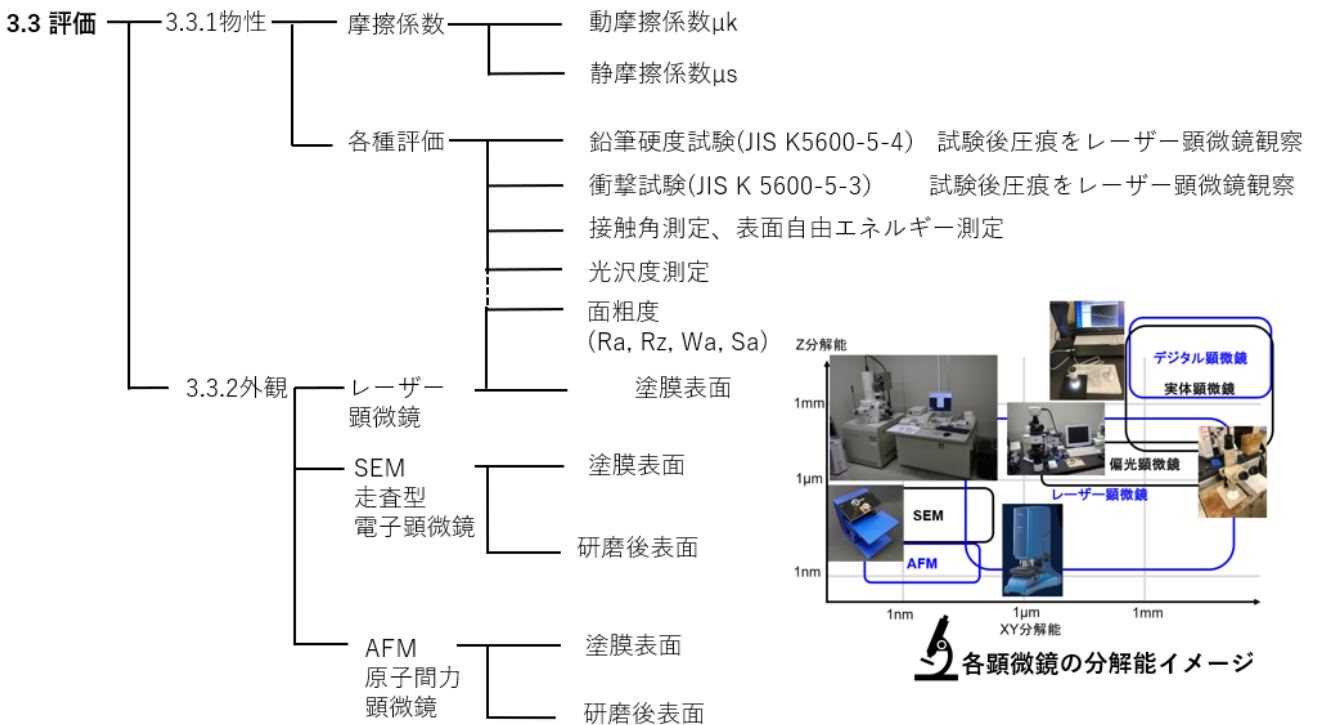
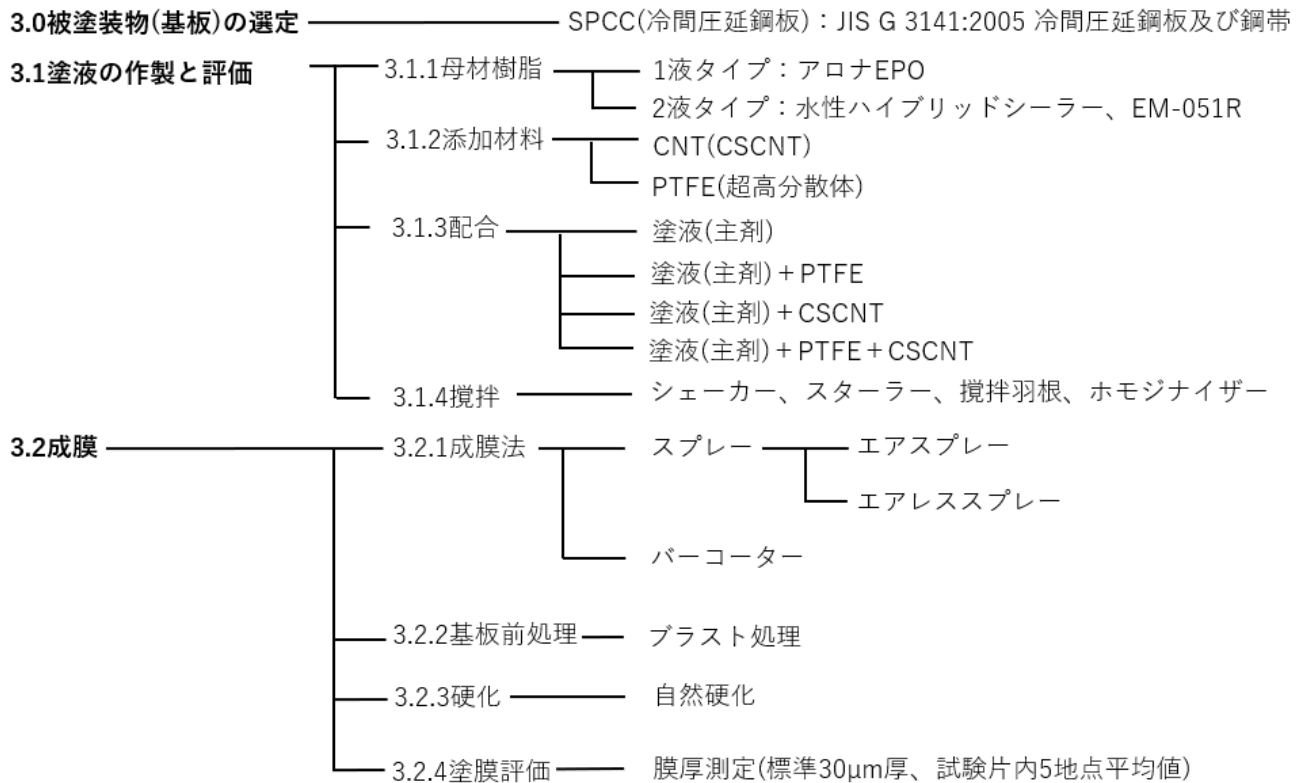
これはGSCNTとPTFEという寸法の大きく異なる添加材が、ミクロとマクロという異なるトライボロジー領域に作用したこと、GSCNT上に形成されたナノレベルの樹脂結合層がナノ領域の摺動性に作用、また外部からの動的・静的荷重エネルギーを緩和し、塗膜の硬度、健全性に作用したこと、などによるものと考えられる。」

なお今回の研究期間中に塗膜内で発見されたGSCNTと樹脂結合層は、極めて特異的な現象であり、世界的に見ても新しい知見である。

## 3. 委託業務における研究の方法及び成果

令和元年から令和3年度の3年間にわたり、新奇構造を有するナノ炭素繊維を用いて、低摩擦性を示す高分子塗膜の創成を行った。

3年間の研究概要を以下の系統図に示す。附番は、本文の章立てに合わせた。



本章では、3年間の研究で得られた成果を、系統図に従い項目ごとに解説する。

### 3.0 被塗装物(基板)

被塗装物(試験体)は、代表的な汎用鋼材であるSPCC基板を用いた。

SPCCとはJIS G 3141:2005で規定される鋼板で、最も汎用的に使用される冷間圧延鋼板であり、炭素量0.15%以下の低炭素鋼と規定される。

寸法は、100mm×100mm×1mmの薄板とした。

### 3. 1 塗液の作製と評価

系の単純化を念頭に、二相系、もしくは三相系の構成塗液とする。

三相系とは、母材樹脂、ナノ炭素CNT(カーボンナノチューブ)、PTFE塗液を基本とする。

#### 3.1.1 母材樹脂

近年、世界的に最も重視されている「地球環境への負荷低減」を考慮して、溶剤系ではなく水系樹脂を研究対象として用いることを基本方針とした。









その上で、以下を考慮して塗料原料を選定した。

汎用性、拡張性、環境負荷を考慮し、水系エポキシ樹脂を基本とし、低摩擦係数を得るための基礎的性質を具備した塗料原料を選定する。

その上で、以下を考慮した。

- 汎用性、拡張性があること
- ハンドリング性が良いこと、すなわち1液型を主たる候補とし、適切な1液型がなければ2液型も検討すること
- 添加材であるCNT、PTFE効果を明らかにするために、主剤以外の成分がなるべく少ないもの本研究期間中に検討した塗料原料の一覧を表1に記す。

表 1. 検討した塗料一覧

| No | 製品名                          | メーカー           | 成分  | 濃度(%)   | 検討理由   | 外観1   | 外観2   |
|----|------------------------------|----------------|---|---|--|---|---|
| 1  | アロナ<br>EPO<br>※1液型           | 大日本塗料<br>株式会社  | 酸化チタン<br>エチレングリコールモノブチルエーテル<br>シリカ<br>エチレングリコール<br>鉱油(高精度精製)  | 10.0~20.0<br>1.0~10.0<br>1.0~10.0<br>0.1~1<br>0.1~1 | ・ハンドリング性を考慮した1液型<br>・塗装後の乾燥時間が短いタイプ<br>(20°C×2時間)  |   |   |
| 2  | 水性ハイ<br>ブリッド<br>シーラー<br>※2液型 | エスケー化研株<br>式会社 | (主剤)<br>プロピレングリコールモノメチルエーテル<br>ビスフェノールA型エポキシ樹脂<br>ジブチル錫ジラウレート<br>(硬化剤)<br>メタキシレンジアミン<br>メタノール<br>変性脂肪族ポリアミン<br>(配合比)100部(主剤):7.14部(硬化剤) | 1~10<br>5~15<br>1未満<br>8未満<br>15~25<br>-            | ・高硬度塗膜を念頭に化学反応<br>硬化の2液型   |  |  |
| 3  | スイヨウ<br>UPプライ<br>マー<br>※1液型  | 川上塗料<br>株式会社   | 水性エポキシディスパージョン樹脂液<br>着色顔料<br>防錆顔料<br>体質顔料<br>添加剤<br>ブチルセロソルブ<br>水   | 61.0<br>10.2<br>4.0<br>10.5<br>3.2<br>2.0<br>9.1    | ・ハンドリング性を考慮した1液型<br>・高硬度塗膜を念頭にガラス転移温<br>度の高い塗液   |  |  |
| 4  | EM-051R<br>※2液型              | 株式会社ADEKA      | (主剤)<br>エポキシ化合物<br>水<br>プロピレングリコールモノメチルエーテル<br>ノニオン性界面活性剤<br>(硬化剤)<br>アミン化合物<br>水<br>(配合比)100部(主剤):11.2部(硬化剤)                           | 40~50<br>40~50<br>1~10<br>1~10<br>65~75<br>25~35    | ・高硬度塗膜を念頭に高エポキシ<br>当量(エポキシ当量:649)2液型<br>・CNT、PTFE充填効果をあきらかに<br>するため、主材(エポキシ樹脂)以<br>外の成分が少ないタイプ |  |  |

上記の各塗液から、【摩擦試験】【鉛筆硬度試験】により選定作業を行った。  
各試験法詳細を以下に記載する。

#### 【摩擦試験】

表1記載の4候補塗料に対し、摩擦試験および鉛筆硬度試験を実施した。

塗料の「素」性能の評価を目的として、すべての塗料を成膜、各塗膜を添加材無しで評価した。

- ✓ 試験装置：トライボギア TYPE38 (新東科学(株)製、図 1)
- ✓ 試験条件：荷重 500g、往復回数 500 往復
- ✓ 移動速度 3,000mm/分、移動距離 50mm
- ✓ 圧子材質と径：SUJ2 (高炭素クロム軸受鋼鋼材)、径 10 mm
- ✓ 摩擦係数算出方法：500 往復分の摩擦係数の平均値を算出。1 往復毎に算出される摩擦係数を 500 往復分全て合算し、その平均値を摩擦係数とする。
- ✓ 摩擦係数の計測周期  
サンプリング速度 50Hz  
ローパスフィルターは 500Hz で、動摩擦開始除外時間を 100ms として測定した。
- ✓ 標本数と測定地点：同一の標本を使用し、標本内の 3 地点で測定し、その平均値を算出、n=3 平均値とした。
- ✓ 評価結果：  
摩擦係数の測定結果を表 2 に、動摩擦係数、静摩擦係数、それぞれのプロファイルを図 2 (a) (b) に記載する。  
係数値はすべて n=3 の平均値



図 1. トライボギア TYPE38

表 2. 各塗料の摩擦係数 (n=3 平均値) SD=標準偏差

| 塗料名         | 動摩擦係数<br>$\mu_k$ | 標準偏差<br>SD | 静摩擦係数<br>$\mu_s$ | 標準偏差<br>SD | 動静比<br>$\mu_k/\mu_s$ |
|-------------|------------------|------------|------------------|------------|----------------------|
| アロナEPO      | 0.620            | 0.0114     | 0.734            | 0.056      | 84.5%                |
| ハイブリッドシーラー  | 0.767            | 0.0023     | 0.949            | 0.026      | 80.8%                |
| スイヨウUPプライマー | 0.742            | 0.0046     | 0.899            | 0.037      | 82.5%                |
| EM-051R     | 0.548            | 0.065      | 0.617            | 0.119      | 88.8%                |

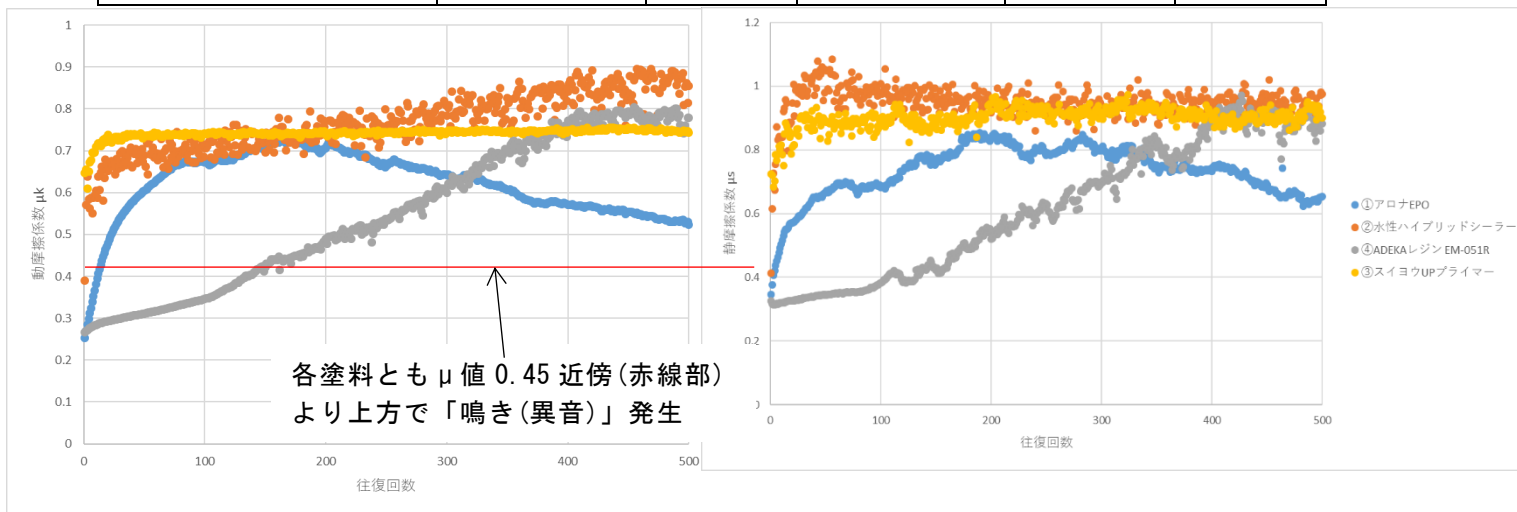


図2(a) 動摩擦係数 $\mu_k$

図2(b) 静摩擦係数 $\mu_s$



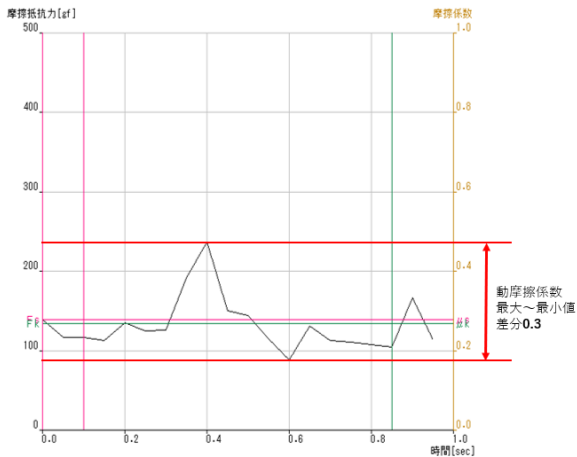


図3(a)EM-051R 10往復目

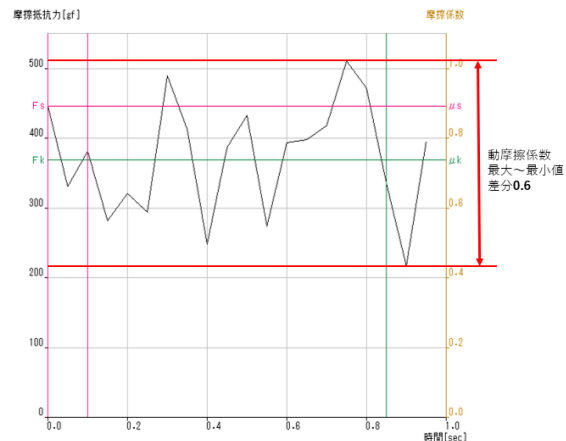


図3(b)EM-051R 500往復目

### 【考察】

- ✓ 各母材塗料とも、動摩擦係数は0.5以上、静摩擦係数0.6以上の高い $\mu$ 値を記録した。
- ✓ また測定途中から異音、いわゆる「鳴き(注)」を観測した。
- ✓ 図3(a) (b)にEM-051R単独塗膜での、測定開始後10往復目と500往復目を抽出した。  
10往復目では動摩擦係数の最大～最小値の差が約0.3であったのに対し、500往復目では最大～最小値の差は約0.6と最大最小値の幅が拡大した。  
また上下動の頻度も増え、大きな上下動を連続的に繰り返すプロファイルを確認した。  
このプロファイルはいわゆる「Stick Slip現象」の波形と考えられる。
- ✓ この測定結果から、
  - ①動摩擦係数の最大～最小値の差
  - ②1往復内の高頻度な上下動
 を示す挙動はStick Slip現象と考えられるが、この状態と「鳴き(異音)」発生とは強い相関があることが示された。
- ✓ 一般的に①②が示すStick Slip現象は、動摩擦係数と静摩擦係数の差が大きいほど生じやすいとされる。  
表2の通り、動摩擦係数と静摩擦係数の比からは、以下の結果となった。  
ハイブリッドシーラー>スイヨウUPプライマー>アロナEPO>EM-051R  
(注)本実験中に観測された「鳴き」は、摩擦実験で通常発生する「摩擦音」「こすれ音」とは異なり、音圧レベルが高く、正弦波に似た激しく「耳障り」な音を指す。

### 【鉛筆硬度試験】

- 評価法概要：
 

鉛筆硬度試験法はJIS K5600-5-4で規定された塗面上の鉛筆痕を評価する方法である。  
鉛筆硬度試験では、被対象物の色と鉛筆痕、鉛筆の削れ具合、鉛筆痕と傷の色調など、微妙な判定が要求される場合がある。このため、評価の精度を高める事を目的としてレーザー顕微鏡を用いて表面状態を評価し、定量化を検討した。  
測定回数は、JIS K5600-5-4に従い、2回試験としている。  
レーザー顕微鏡の倍率は、広範囲な被対象領域(鉛筆摩耗痕)を考慮し、モニター上倍率を185倍で観察した。これは対物レンズ10倍、接眼素子(\*)18.5倍に相当する。  
(\*)接眼素子とは通常の顕微鏡では接眼レンズ倍率に相当するもので、視野角1.5mm×1.5mm角の場合、対物レンズ倍率10倍の時のモニター上倍率が185倍となるため、逆算して

$$\text{接眼素子倍率} = \text{モニター上倍率} \div \text{対物レンズ倍率}$$

と計算される。  
更に判定の精度を高めるため次項の方法を独自手法として検討、硬度の定量化を試みた。

● 具体的評価法(定量化の手法) :

以下4点を観察し、右表3の通りそれぞれの鉛筆硬度を10点満点で数値化した。

- ①傷の幅＝鉛筆痕上の傷の幅方向の状態
- ②傷の長さ＝鉛筆痕上の線状傷の長さ方向の状態
- ③素地ばく露＝鉛筆による素地暴露の有無
- ④色味＝鉛筆痕の色味の違い

表3 鉛筆硬度点数

|    |    |
|----|----|
| 6B |    |
| 5B |    |
| 4B | 1  |
| 3B | 2  |
| 2B | 3  |
| B  | 4  |
| HB | 5  |
| F  | 6  |
| H  | 7  |
| 2H | 8  |
| 3H | 9  |
| 4H | 10 |
| 5H |    |
| 6H |    |

右表に従い、鉛筆硬度ごとに①～④各項目の点数を集計する。

各項目の合計点数を該当項目数で除算した値を塗膜の点数とした。

項目に該当しない場合、該当無し「-」とする。

● 評価対象塗膜(注)

アロナEP0、ハイブリッドシーラー、EM-051R

(注)スィヨウUPプライマーは、摩擦試験開始直後から極めて高い摩擦係数を確認したため、この時点で評価対象から除外した。

各塗膜の鉛筆痕を図4(a) (b) (c)に示す。

この像は鉛筆痕をレーザー顕微鏡で10分割して撮影し、それをパッチワーク合成し一枚の像にまとめたものである。

また図4(a)アロナEP0を例に、4項目に対する観察者の判定コメントを記す。

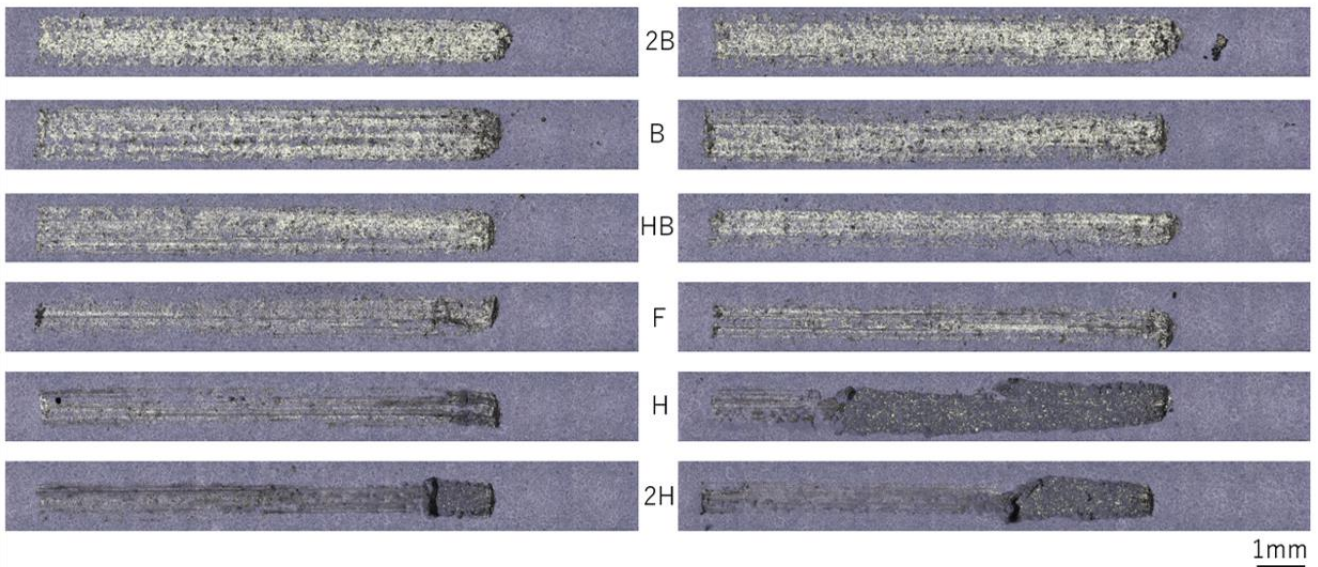


図4(a)アロナEP0

● 観察者判定

- ①傷の幅＝「F」で圧痕の幅に近い傷を認めた。
- ②傷の長さ＝「F」で圧痕に平行な連続した線状の傷(5～10mm)を認めた。
- ③素地暴露有無＝「H」で被塗装物(SPGC基板)の素地を確認した。
- ④色味＝「F」以上で圧痕の色味の変化を認めた。

以下、同様の方法で評価した。



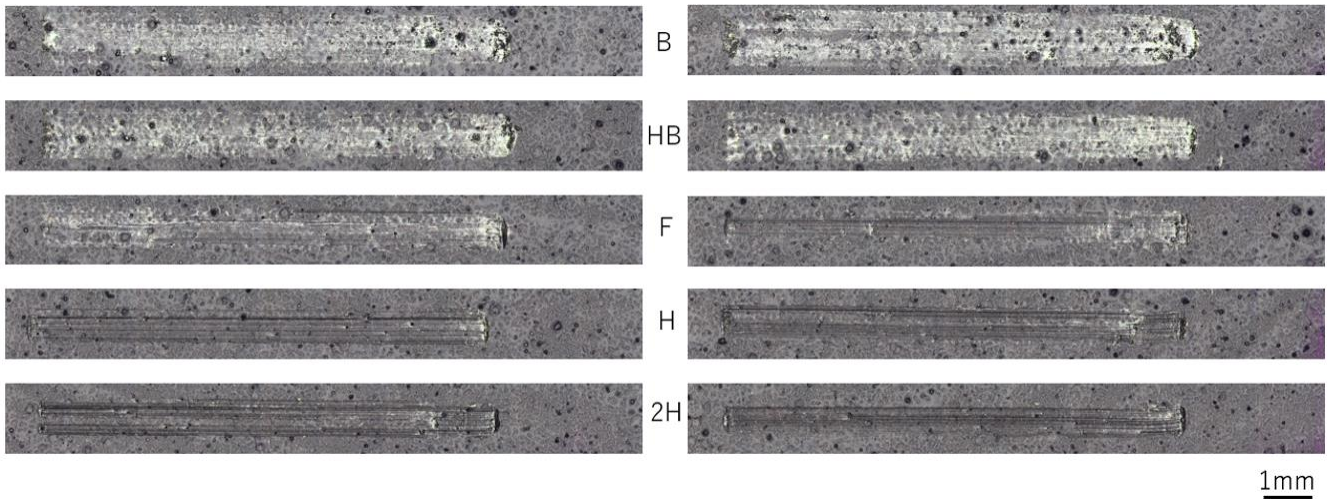


図4(b) 水性ハイブリッドシーラー

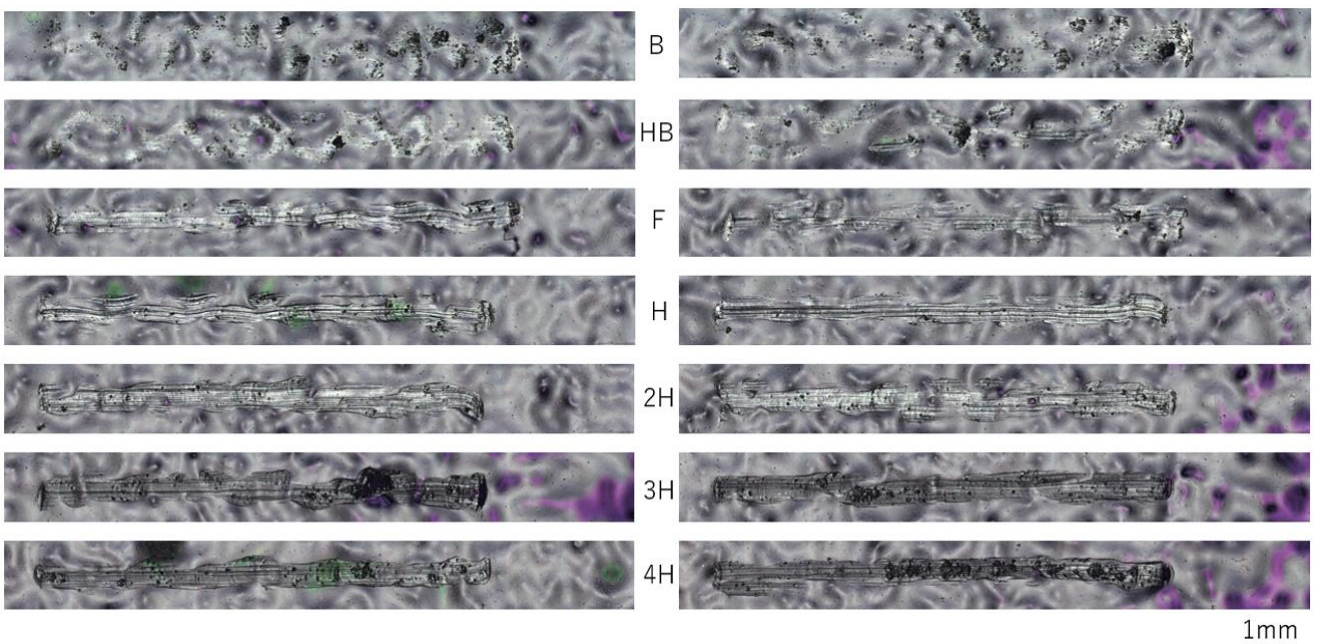


図4(c) EM-051R

**【評価結果】**

各評価結果を表4に示す。

表4 各塗膜の鉛筆硬度試験評価結果

|         | ①キズの幅 | ②キズの長さ | ③基板ばく露 | ④色味  | 点数と判定   |
|---------|-------|--------|--------|------|---------|
| アロナEPO  | F 6   | F 6    | H 7    | F 6  | F 6.3点  |
| シーラー    | F 6   | F 6    | —      | F 6  | F 6.0点  |
| EM-051R | H 7   | 3H 9   | —      | 3H 9 | 2H 8.3点 |

上記表4の通り、EM-051Rは他の2種と比べて2段階(F→2H)高硬度である事が判明した。この評価結果と摩擦係数評価から、低摩擦係数を得るための基材塗膜の基礎的必要条件について以下の通りまとめる事が出来る。

(ア) 摩擦係数の結果と硬度試験結果には相関があり、良好な摩擦係数を得るためには一定の塗膜硬度が必要であることが示された。

(イ) 鉛筆硬度試験で少なくとも2H相当の硬度が必要と考えられる。

(ウ) 一定の硬度塗膜を有する場合、動摩擦試験の荷重条件(圧子500g)に耐え、摩擦係数の上下動が激しくなるまでの時間を「稼ぐ」事で、低摩擦係数が継続しやすくなる。

Stick Slip現象の要因とされる動静比も含め検討した結果、EM-051Rは摩擦係数低減のための基礎的条件を満たしていると判断されたので、以降、本研究用の標準塗液原料とした。

### 3.1.2 添加材料

#### 〔CNT〕

CNTは当社製造のカップ積層型カーボンナノチューブ(Cup Stacked Carbon Nanotubes、以降CSCNT)を用いた。CSCNTの数グレード中から、最も汎用性のある以下のタイプを選定した。

#### (i) 組成、成分

➤ 成分及び含有量：Carbon98%以上

#### (ii) 寸法

- 外径：中央値≒約80nm、分布範囲40～120nm
- 内径：中央値≒約50nm、分布範囲30～70nm
- 長さ：中央値≒約5 $\mu$ m、分布範囲1～数十 $\mu$ m

#### (iii) 構造と特徴

ナノ炭素の代表的な材料であるカーボンナノチューブ(CNT)の中で一般的に知られている通常の高層カーボンナノチューブ(MWCNT)の形状は、炭素網が同心円状に積層した円筒構造をしている(図5)。これは炭素結晶が多層に丸められた円筒構造で、黒鉛結晶と同様に、炭素網面内の炭素原子の結合は非常に強固である。そのため、繊維自体の弾性率が極めて高く、容易に破断しない。また繊維表面は基底面で、他のマトリックス材料との親和性が低いため、溶媒内に容易に分散しない。また外部応力が付加された時には、炭素網は破断しないが、炭素層間はファンデルワールス力(VWF)の結合であるため、炭素網円筒が引き抜ける「テレスコープ現象」が観察されている。

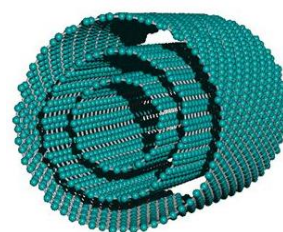


図5. MWCNT 模式図

本研究者であるGSIクレオスは、信州大学遠藤守信教授(現、特別荣誉教授)との共同研究により、気相成長法で合成されたCNTがカップ積層型、すなわち炭素網(グラフェン)層が底の抜けたカップ形状をなし、その炭素網カップが積層した繊維構造、という特異な形状である事を世界で初めて突き止めた(図6、7、8)

図7 TEM画像、図8 模式図に示す通り、炭素網層間は黒鉛結晶と同様にVWFで結合し、全体として繊維状を形成している(図6)。

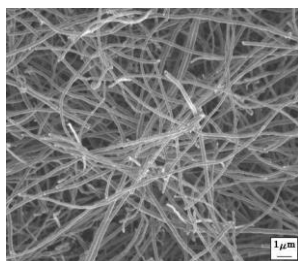


図6. CSCNT 外観



図7. CSCNT HR-TEM

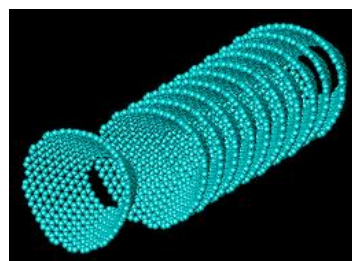


図8. CSCNT 模式図

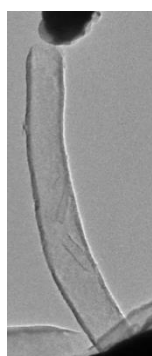
この構造では、繊維内外表面に炭素網端が露出する為、繊維表面のエネルギー準位が高く、他のマトリックス材料との親和性が良好であり、樹脂、液体を問わず、分散性に極めて優れていることも見出している。

この新奇炭素結晶構造のCSCNTは、外部応力に対し特徴的な挙動を示す。

その挙動のTEM観察像とその動きに対応するシミュレーションを図9(a)(b)(c)(d)に示す。

通常のMWCNTでは、このような圧縮応力に対し座屈を起こし破壊されるが、CSCNTの場合はカップ状炭素網がベローズ(蛇腹)状に積層しており、外部からの圧縮応力に対し変形しながらエネルギーを吸収している様子が観察されている。



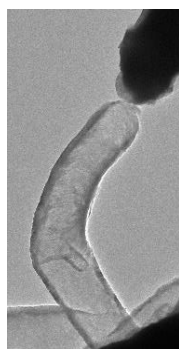


9 (a) TEM 像



9 (b)

図 9 (a) (b) CSCNT に力が掛かる



9 (c) TEM 像



9 (d)

図 9 (c) (d) 曲げに対してバネ様変形

外部エネルギーに対するこうした挙動は、他の炭素結晶やMWCNTでは見られない極めて特異的な現象である。

研究実施者は、このCSCNTを用いて数多くの製品化、社会実装に成功しているが、例えばスピーカー振動板では、CNT充填により複合体としての弾性率を向上させることで音速を上げながら、同時に高い減衰を示し、スピーカーとして理想的な物性値を得ている。

この現象は、CSCNTの結晶構造が関係しているものと推測されている。

### 〔PTFE〕

代表的な摺動用固体潤滑材であるPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)のパウダータイプを用いた。

(i) 品番：TLP10F-1(三井ケマーズフロプロダクツ(株)製)

(ii) 寸法(カタログ値)：一次粒子径=およそ0.2~0.3 $\mu\text{m}$  二次粒子径=数~数十 $\mu\text{m}$

実際に本実験に使用したPTFE粉のSEM像を示す(図10(a)(b))。

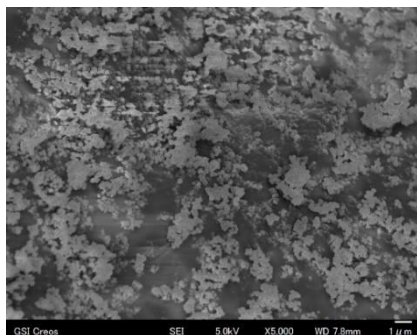


図 10(a) PTFE 粉 5000 倍

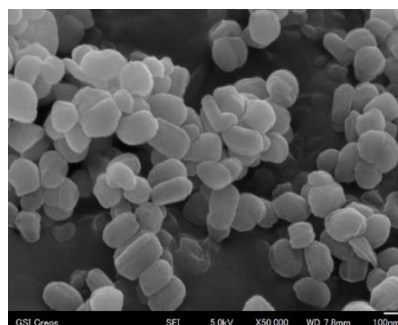


図 10(b) PTFE 粉 50000 倍

このSEM観察から、カタログ値通り一次粒子径は200nm程度の極小粒であり、二次粒子は5~20 $\mu\text{m}$ にも達する凝集塊であることが観察された。

### 3.1.3 配合

- 母材樹脂
- 母材樹脂+PTFE
- 母材樹脂+CSCNT
- 母材樹脂+PTFE+CSCNT

上記の配合組合せから、数十通りの配合比率を検討し、その中から適切な配合比率を探索した。配合量の検討については、【添加量の検討】(14ページ)に詳述する。

塗液は、主剤EM-051Rのみ、あるいはEM-051RとCSCNT、PTFEを混合し、蒸留水で希釈(30重量部)の上、攪拌、その原液に硬化剤を11.2重量部加え、再度攪拌した。その後、真空脱泡処理して塗液を得ることとした。

### 3.1.4 攪拌

#### 【分散方法の選定】

前項までに述べた塗料原料に添加材を加え、汎用的な分散方法であるスターラー、トルネード攪拌機、ホモジナイザー(バス式)、シェイカーを用いて分散、塗液を作製した。(図11(a)-(d))

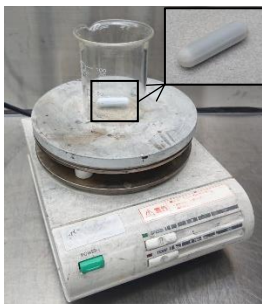


図 11 (a) スターラー



図 11 (b) 攪拌機  
攪拌羽根径 20mm



図 11 (c) ホモジナイザー  
バス式



図 11 (d) シェイカー

これら各方式を用いて分散評価を実施した。

その結果、スターラー、攪拌羽根、ホモジナイザーの場合、以下の課題が明らかになった。

- ✓ 高粘度対応が困難
- ✓ 良好な分散状態に至らない
- ✓ 分散に非常に時間を要する
- ✓ 開放系のため、処理中に揮発が進む
- ✓ 成膜に必要な十分な塗料を得るための十分な分量確保が困難

これら検討の結果、上記すべてに対応可能なシェイカーを本研究の標準分散法とした。

#### 【分散時間の選定】

難度の高いCSCNT分散と分散状態の評価を試みた。

シェイカーの周波数(Hz)を最大60Hzに固定し、攪拌時間(分)をパラメータとし、CSCNTの分散状態を評価した。

溶媒(塗料) : EM-051R

攪拌時間 : 10分、20分、30分、40分

CSCNT充填量 : 0.1部

評価方法 : 各設定時間で攪拌後、スライドガラスにCNT分散液を滴下し、カバーガラスをかぶせたプレパラートを作製し、CSCNTの分散状態を実体顕微鏡で観察

表5. 攪拌時間ごとのCSCNT分散状態観察

| 攪拌時間    | 10分 | 20分 | 30分 | 40分 |
|---------|-----|-----|-----|-----|
| 外観像     |     |     |     |     |
| CSCNT塊数 | 23個 | 26個 | 13個 | 12個 |

評価結果 : 10分 < 20分 < 30分 ≒ 40分

攪拌30分と40分では、CNTによって形成される小凝集塊の個数に差異は確認できなかった。

これまでの当社知見から、分散エネルギー(=Hz数×処理時間)強度が高い場合、CNTを含む、あらゆる添加材に欠陥やダメージが与えられる可能性がありことから、今後の塗液作製における攪拌時間を30分とした。

### 3. 2 成膜

#### 3.2.1 成膜法

本研究の初期では、本研究の目標である、100mm×100mmの面積に対し、

- (1) スピンコート法
- (2) バーコーター法
- (3) スプレー法

を用いて、塗膜の平滑性、ターゲット膜厚30μmの均一性を得られるかを評価した。

##### (1) スピンコート法

メーカー名：(株)アクティブ

装置名：ACT-220A

回転速度：0～7000rpm(±1rpm以下)

基板吸着圧力：-70～-80kPa

基板サイズ：Φ5～Φ100mm (メーカー説明では100mm口の基板対応も可能)

予備試験用10mm×10mm試験片には平滑、かつ均一膜厚の塗膜が形成できた。しかし100mm口に近づくほど成膜が困難になり、均一な塗膜が得られなかった。

##### (2) バーコーター法

メーカー名：松尾産業(株)

番手：#10

バーコーター法では、試験片寸法100mm×100mmまで成膜は可能であったので、スプレー法と並行して比較評価を行った。

以下に最終的に決定されたエアレススプレー(PN-2A)による塗膜との比較表を表6に示す

表6 成膜方式の違いによる面粗度、膜厚

| 方式     | 基材   | プラスト<br>処理 | 平均粗さ<br>Ra(μm) | SD   | 最大高さ<br>Rz(μm) | SD   | うねり<br>Wa(μm) | SD     | 三次元平均粗<br>Sa(μm) | SD   | 膜厚<br>μm | SD   |
|--------|------|------------|----------------|------|----------------|------|---------------|--------|------------------|------|----------|------|
| バーコーター | SPCC | 有          | 0.38           | 0.17 | 2.46           | 1.72 | 0.0174        | 0.0035 | 0.26             | 0.1  | 11.6     | 7.51 |
| スプレー   | SPCC | 有          | 0.19           | 0.05 | 0.98           | 0.09 | 0.0077        | 0.0025 | 0.21             | 0.04 | 33.4     | 2.71 |

面粗度はn=3平均値、膜厚はn=5平均値

上記表6の通り、バーコーターでは以下の課題があった。

- ✓ 目標膜厚30μmの獲得が困難。大面積への均一な成膜を狙うと薄膜側に傾く傾向があった
- ✓ Ra、Rz、Wa、Saすべての面粗度指標において、スプレー法は平滑面が得られる
- ✓ 面粗度、膜厚の両指標において、スプレー法は標準偏差(SD)が小さい

これらの予備実験により、広範囲な成膜が可能なスプレー法を標準成膜法とした上で、スプレー方式の比較実験を行った。

【分散方法の選定】に記載の通り、塗料選定過程で高い塗膜硬度を成膜できる高粘度の塗料が重要な検討要素になった時点で、スプレーの種類を選定する必要が出たものである。

市販の小型エアスプレーでは、高粘度タイプの場合、風量不足で十分な成膜が困難であり、他の方式のスプレーの検討を行った。

一般的にスプレー法は広範囲な成膜が可能な汎用性のある方式だが、大きくエアスプレーとエアレススプレーに分ける事が出来る。それぞれの特徴を表7に記す。

表7 スプレー法特徴

|          | 長 所  | 短 所  | 塗着効率   |
|----------|--|--|--------|
| エアスプレー   | <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 被塗装物の種類を問わず、幅広い対象に塗装可能</li> <li>➢ 可能な塗料の種類が多い</li> <li>➢ 仕上がりが平坦で美しい</li> </ul>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 飛散する</li> <li>➢ 塗料によるが多量のVOCを排出</li> <li>➢ 高粘度塗料への対応が難しい</li> </ul> | 30-40% |
| エアレススプレー | <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 塗装スピードが速く大面積にも適用</li> <li>➢ 厚塗り可能</li> <li>➢ 飛散が少ない</li> <li>➢ 高粘度塗料にも対応可能</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>➢ 仕上がりが粗い</li> <li>➢ 小物の塗装には不向き</li> <li>➢ 超高圧のため塗装時取扱注意</li> </ul>   | 50%以上  |

表7の通り、エアレススプレーでは高粘度塗料にも対応可能であるので、機種を検討を行った。表8にエアスプレーと検討したエアレススプレーの性能比較表を示す。

表8 スプレー方式と機種のパフォーマンス比較表

| No | 装置名   | 方式       | 性能                                | コメント                          | 判定 |
|----|---|----------|-----------------------------------|-------------------------------|----|
| 1  | スプレーガン：PS-266<br>コンプレッサー：PS-351<br>(株)GSI クレオス製 | エアスプレー   | 送風圧力：～0.085MPa<br>送風量：～3L/min     | 仕上がり良い<br>高粘度対応不可<br>塗装に時間掛かる | ○  |
| 2  | スプレーガン：PN-2A<br>ブローア：SG-2000<br>エムオースプレーイング(株)製 | エアレススプレー | 送風圧力：～0.028MPa<br>送風量：～2,800L/min | 仕上がり良<br>高粘度対応可<br>塗装早い       | ◎  |
| 3  | スプレーガン：TPG-1<br>コンプレッサー：スーパー60L<br>精和産業(株)製     | エアレススプレー | 送風圧力：～22MPa<br>送風量：6L/min         | 仕上がり悪い<br>高粘度対応可だが、超高压で取り扱いに難 | ▲  |

上記表8記載の検討の結果、No. 2のエアレスタイプを採用し、以降のすべての成膜に使用する事とした。

### 3.2.2 成膜前処理＝ブラスト処理

塗膜の密着性を高めるために成膜前の被塗装面にブラスト処理を行った。

ブラスト処理有り無しで、塗膜密着性を評価したところ、ブラスト処理品では明確な密着性の向上を示した。

ブラスト用のメディアは、硬質材であるSiC粉(商品名：カーボランダム)を用いた。

ブラスト後は、基板上に残留するメディアを洗浄するために、エタノール液内15分×2セットの超音波洗浄を行った。

### 3.2.3 硬化

将来の現場施工を念頭に、自然乾燥、自然硬化を基本とした。

自然乾燥の場合、温度、湿度などの季節依存性があるが、母材樹脂EM-051Rの推奨硬化時間である10時間以上の乾燥・硬化時間を保持し、試験体とした。

#### 【添加量の検討】

##### (1) 添加量の上限、下限

前項で標準母材が決まったので、期初に計画したCSCNT、PTFEを潤滑用添加材として用い、各種評価を実施した。

添加材が2種あり、充填率および組み合わせが非常に多くなるため、まず最大添加量と最小添加量を以下のように設定した。

- 添加率上限  
塗装可能な最大粘度になる最大充填量。それ以上の充填率では塗装できない領域。
- 添加率下限  
これまでの知見から性能発現が見られる最少添加率。  
この上限、下限値内で、充填量を検討した。

##### (2) 配合パラメータの検討

- 添加材種＝CSCNT、PTFE、CSCNT+PTFE混合(ハイブリッド)
- 添加材部数 (注：部数＝母材100に対する充填量)  
CSCNTのみ5通り＝0.01部、0.1部、1.0部、2.0部、3.0部  
PTFEのみ4通り＝5部、10部、11部、15部  
CSCNT:PTFEハイブリッド7通り＝  
0.001部:15部、0.01部:15部、0.05部:15部、0.1部:15部、1部:10部、2部:10部、3部:10部



### 3.3 評価

前述の通り評価対象数が多いため、「スクリーニング」を目的として成膜後の塗膜に対して最初に摩擦係数を評価し、添加材充填塗膜を絞り込む事とした。

#### 3.3.1 物性

##### (1) 摩擦係数結果

表9 CSCNTのみ充填 摩擦係数結果

| 塗料名       |      | 動摩擦係数 $\mu\text{k}$ | 標準偏差  | 静摩擦係数 $\mu\text{s}$ | 標準偏差  |
|-----------|------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| EM-051Rのみ |      | 0.548               | 0.065 | 0.617               | 0.119 |
| CSCNT     | 0.01 | 0.508               | 0.055 | 0.564               | 0.099 |
|           | 1    | 0.535               | 0.061 | 0.595               | 0.068 |
|           | 2    | 0.428               | 0.103 | 0.505               | 0.120 |
|           | 3    | 0.124               | 0.015 | 0.103               | 0.010 |

表10 PTFEのみ充填塗膜の摩擦係数結果

| 塗料名       |    | 動摩擦係数 $\mu\text{k}$ | 標準偏差  | 静摩擦係数 $\mu\text{s}$ | 標準偏差  |
|-----------|----|---------------------|-------|---------------------|-------|
| EM-051Rのみ |    | 0.548               | 0.065 | 0.617               | 0.119 |
| PTFE      | 5  | 0.117               | 0.004 | 0.167               | 0.067 |
|           | 10 | 0.142               | 0.018 | 0.217               | 0.059 |
|           | 11 | 0.114               | 0.010 | 0.151               | 0.026 |
|           | 15 | 0.133               | 0.014 | 0.132               | 0.007 |

表11 CSCNTとPTFEハイブリッド

| 塗料名             |         | 動摩擦係数 $\mu\text{k}$ | 標準偏差  | 静摩擦係数 $\mu\text{s}$ | 標準偏差  |
|-----------------|---------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| EM-051Rのみ       |         | 0.548               | 0.065 | 0.617               | 0.119 |
| CSCNT :<br>PTFE | 0.01:15 | 0.123               | 0.007 | 0.131               | 0.015 |
|                 | 0.1:15  | 0.094               | 0.011 | 0.100               | 0.016 |
|                 | 0.5:15  | 0.133               | 0.011 | 0.144               | 0.013 |

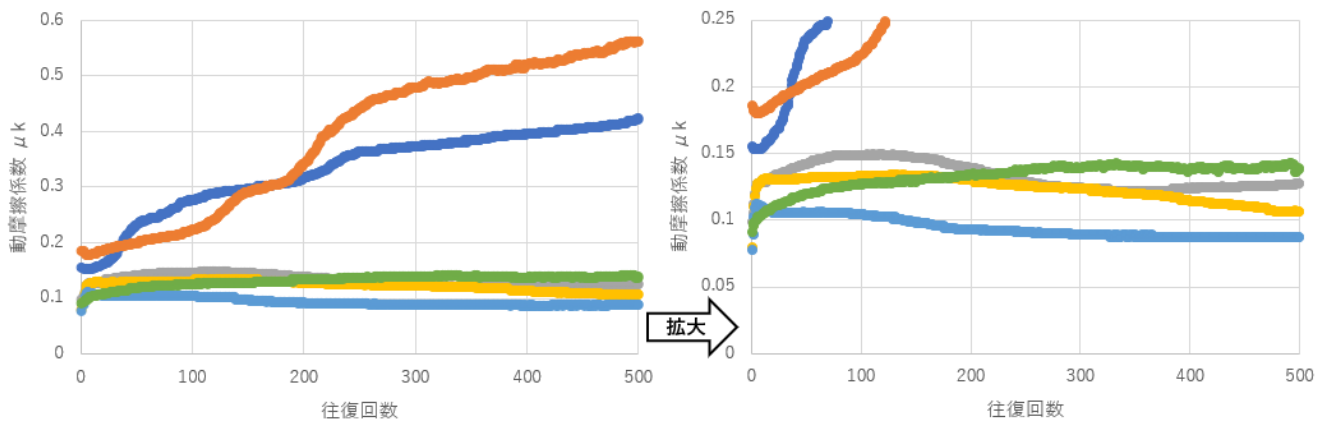
単一塗膜に対する予備実験を含めると20種類以上の組み合わせについて、 $n=5$ で摩擦係数の評価を実施し平均値と標準偏差を算出、その累計測定数は700回を超えた。

測定結果を精緻に検討し、各項目について摩擦係数の低い充填量を以下の通り6種抽出した。

- ①塗料原料(EM-051R)のみ
- 単一充填
  - ②CSCNT:0.1部
  - ③PTFE : 15部
- ハイブリッド充填
  - ④CSCNT0.01部、PTFE15部
  - ⑤CSCNT0.1部、PTFE15部
  - ⑥CSCNT0.5部、PTFE15部

抽出した配合の動摩擦係数の値とプロフィール、静摩擦係数値を図12に、EM-051RとCSCNT0.1部+PTFE15部の動摩擦係数、静摩擦係数のグラフを図13に示す。

更にEM-051R、CSCNT0.1部+PTFE15部のそれぞれの10、100、200、300、400、500往復目の1往復のプロフィールを図14(a)と(b)に示し、コメントを記す。



|         | EM-051Rのみ                           | CSCNT 0.1部                            | PTFE 15部                            | CSCNT 0.01部<br>PTFE 15部               | CSCNT 0.1部<br>PTFE 15部                   | CSCNT 0.5部<br>PTFE 15部               |
|---------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| グラフ色    | <span style="color: blue;">█</span> | <span style="color: orange;">█</span> | <span style="color: gray;">█</span> | <span style="color: yellow;">█</span> | <span style="color: lightblue;">█</span> | <span style="color: green;">█</span> |
| μk(Ave) | 0.333                               | 0.392                                 | 0.133                               | 0.123                                 | 0.094                                    | 0.133                                |
| μs(Ave) | 0.354                               | 0.427                                 | 0.132                               | 0.131                                 | 0.100                                    | 0.144                                |
| μk/μs   | 0.94                                | 0.91                                  | 1.01                                | 0.94                                  | 0.94                                     | 0.92                                 |

図12 抽出した6配合試料の動摩擦係数、静摩擦係数

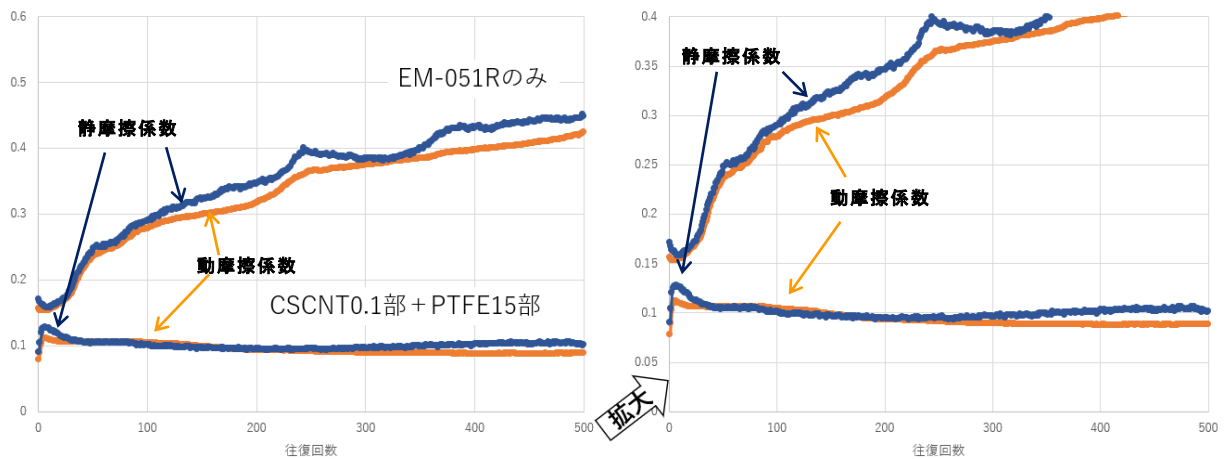


図13 母材単独膜とCSCNT0.1部+PTFE15部の動摩擦係数(朱色)と静摩擦係数(青色)プロフィール

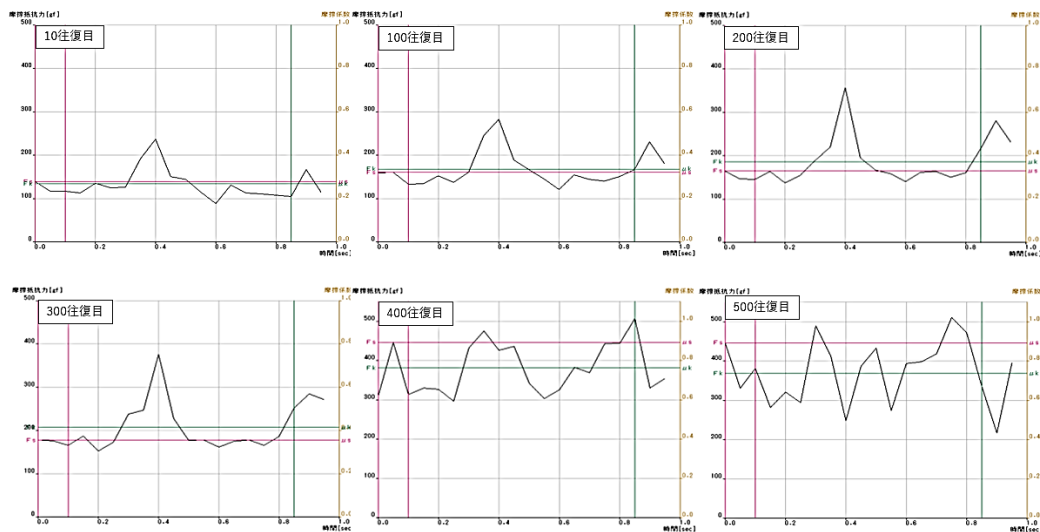


図14(a) EM-051Rの各往復回数時一往復時の静摩擦抵抗力(赤線)と動摩擦抵抗力(緑線) 単位gf

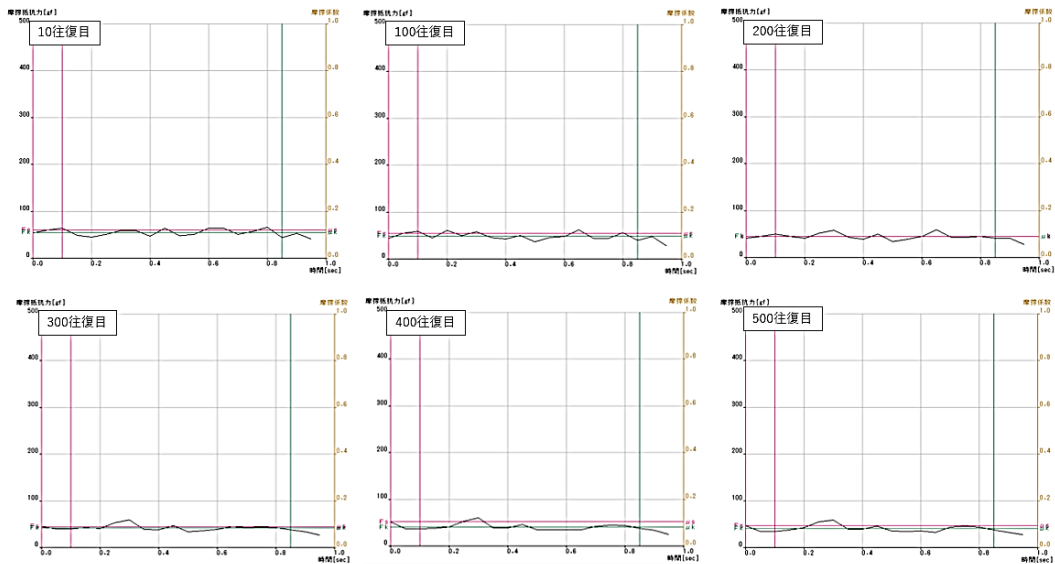


図14(b) CSCNT0.1部+PTFE15部の各往復回数時の一往復の  
静摩擦抵抗力(赤線)と動摩擦抵抗力(緑線)単位gf

### 【コメント】

- ✓ 図12が示す通りCSCNT0.1部+PTFE15部では、0.094という良好な動摩擦係数を得た。
- ✓ CSCNT0.1部添加、CSCNT0.01部添加品はいずれも往復回数が増えても摩擦係数は増大せず、寧ろ低下傾向を示した。
- ✓ 図13では、EM-051Rで100往復回から200往復回にかけて急激に摩擦係数が上昇した。
- ✓ この変化は図14(a) 100往復目290gfから200往復目350gfに動摩擦抵抗力の上昇で示された。
- ✓ 同図では300往復から400往復回数にかけて静摩擦抵抗力の急激な上昇と上下動の頻繁を示す。しかしこの挙動は、図12の全体平均では明確に示されない。
- ✓ すべての試料において、静摩擦係数と動摩擦係数の平均値には大きな差異を認めない。
- ✓ 図14(b)の通りハイブリッド品は測定開始後、500往復回数を経ても、上下動の幅も上下動回数も少なく、極めて安定したプロファイルを示した。

注：EM-051R単体の動摩擦係数値は、表9-11では0.548、図12及び表14は0.333である。研究2年目まではEM-051Rの素の性能を得る目的で原液から成膜し面粗度(Ra1.16 $\mu$ m)を示した。研究3年目は他の試料と同条件で水希釈後の塗液を使用した。具体的には主剤EM-051RとCSCNT、PTFEを混合し、蒸留水で希釈(30重量部)の上、シェイカーで攪拌、その原液に硬化剤を11.2重量部加え、再度シェイカーで攪拌した。真空脱泡処理して得られた塗液を成膜、平滑面(Ra0.03)を得た。動摩擦係数値は若干低下傾向を示したが、添加材品と比較すると依然として高摩擦抵抗値であった。なおPTFE、CSCNT等の添加品は塗液が高粘度になるため、当初より水希釈して成膜している。

スクリーニング評価としての摩擦係数測定結果を受け、抽出した塗膜について、以下の物性評価(3.3.1項)を実施した。

- (2) 鉛筆硬度試験(JIS K5600-5-4)
- (3) 衝撃試験(JIS K5600-5-3)
- (4) 表面自由エネルギー＝接触角計面粗度
- (5) 光沢度＝光沢計

更に外観評価(3.3.2項)として下記を実施した。

- (1) レーザー顕微鏡
  - ① 塗膜面：研磨無し・有り、② 面粗度：Ra, Rz, Wa, Sa
- (2) 走査型電子顕微鏡SEM
  - ① 塗膜面：研磨無し・有り、② 塗膜破断面
- (3) 原子間力顕微鏡AFM
  - ① 塗膜面：研磨無し・有り

### 3.3.1 物性(続き)

#### (2) 鉛筆硬度試験(JIS K5600-5-4)

評価方法の詳細は、前述の最適塗液の選定項に述べた通り、鉛筆痕を10分割し精緻にパッチワーク合成した像である。

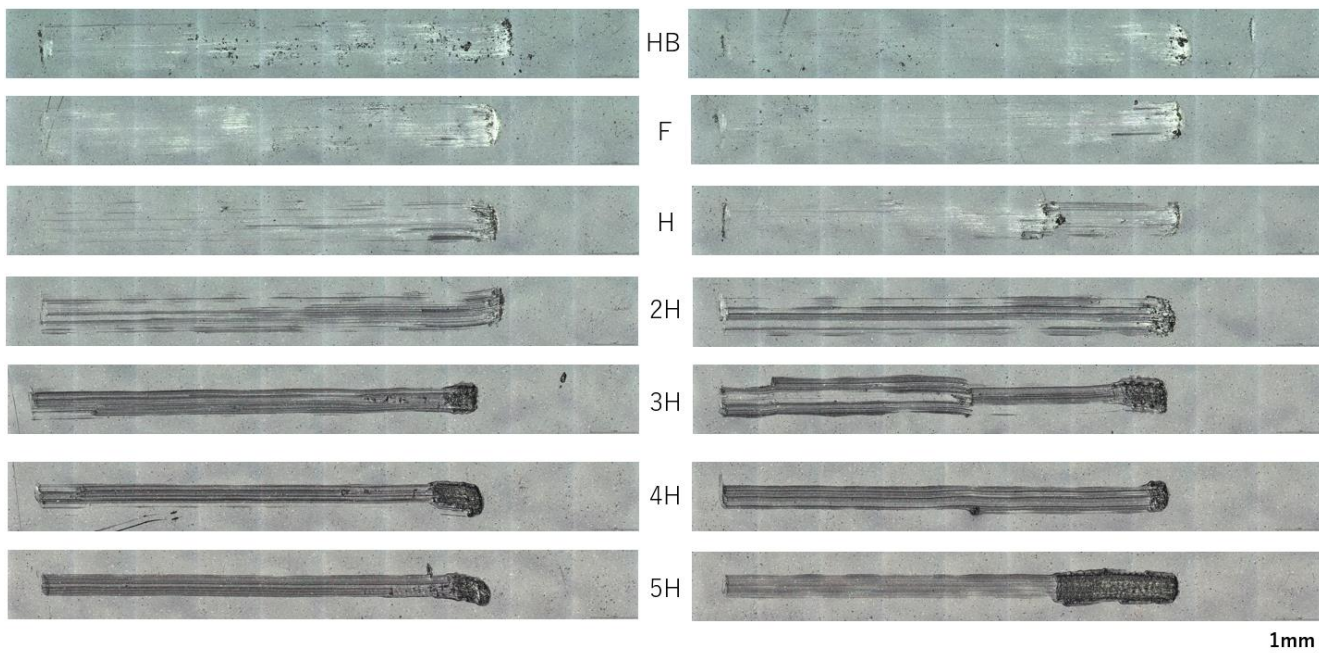


図15(a) EM-051R

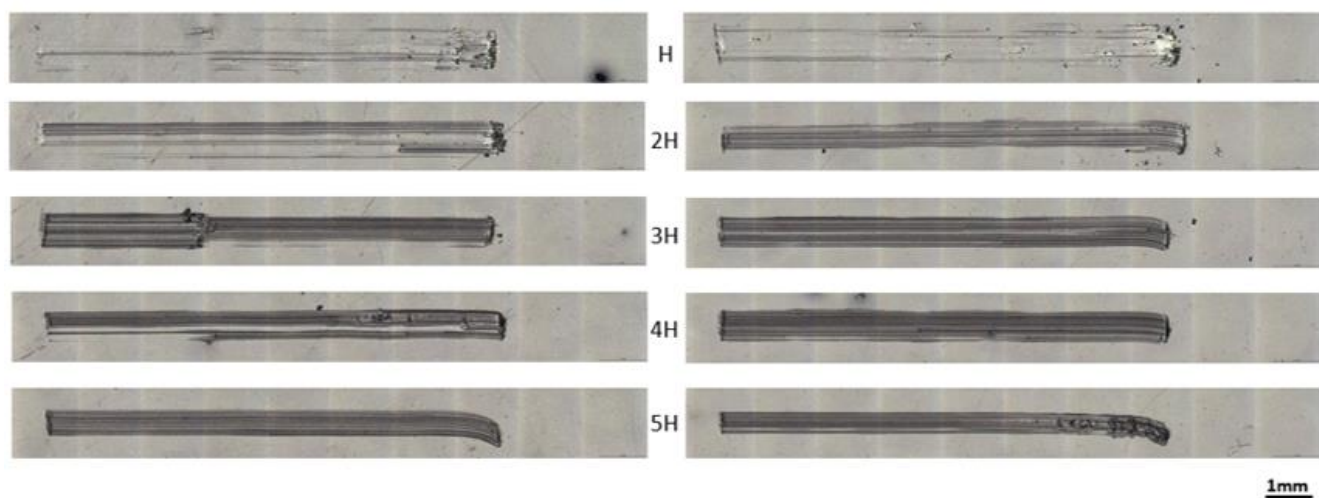


図15(b) CSCNT 0.1部

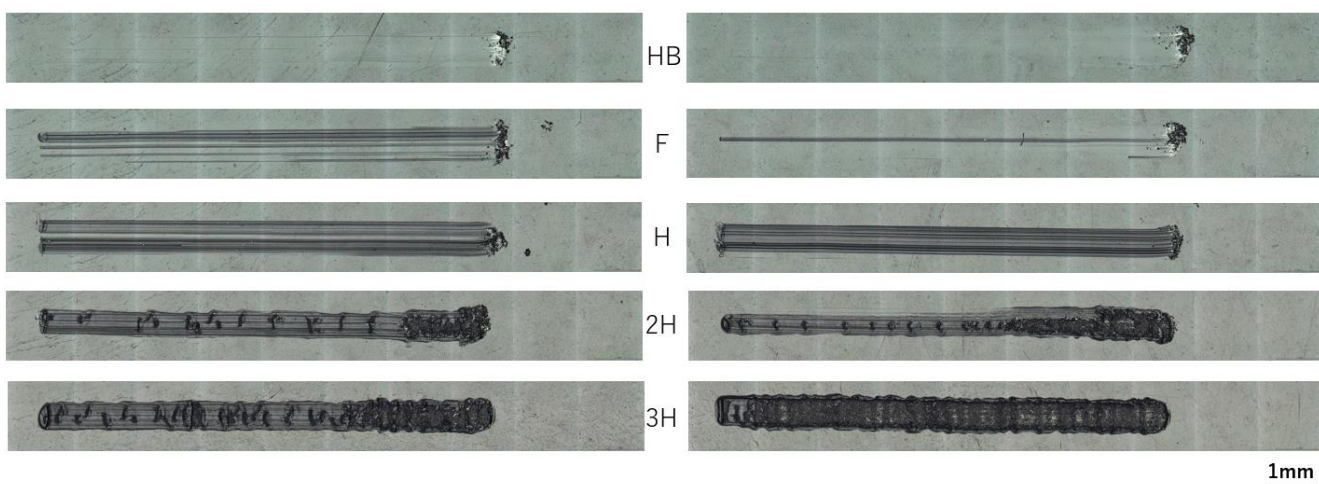


図15(c) PTFE15部



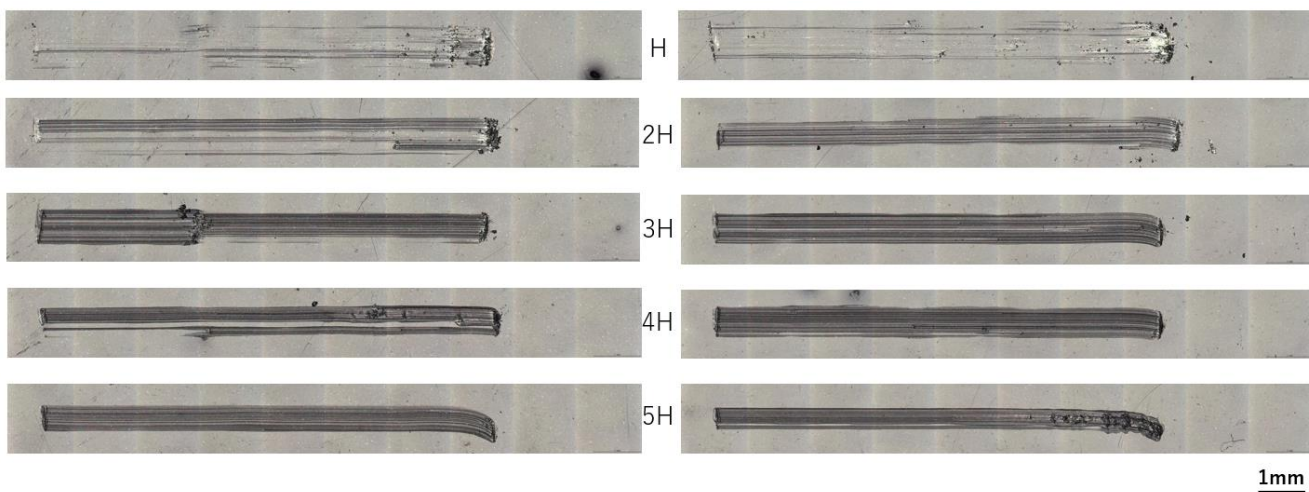


图15 (d) CSCNT 0.01 + PTFE15部

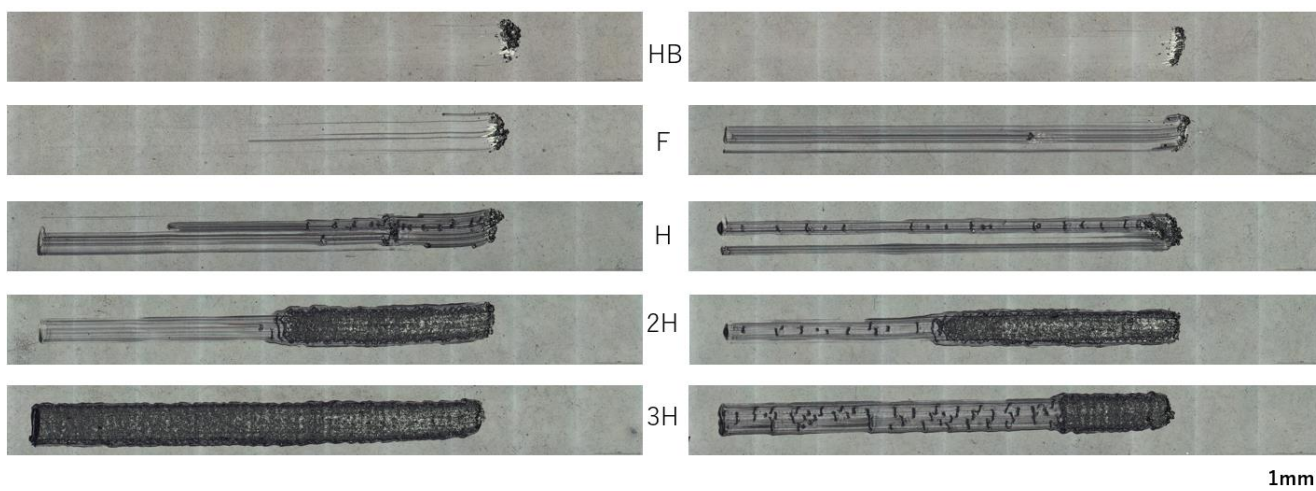


图15 (e) CSCNT 0.1 + PTFE15部

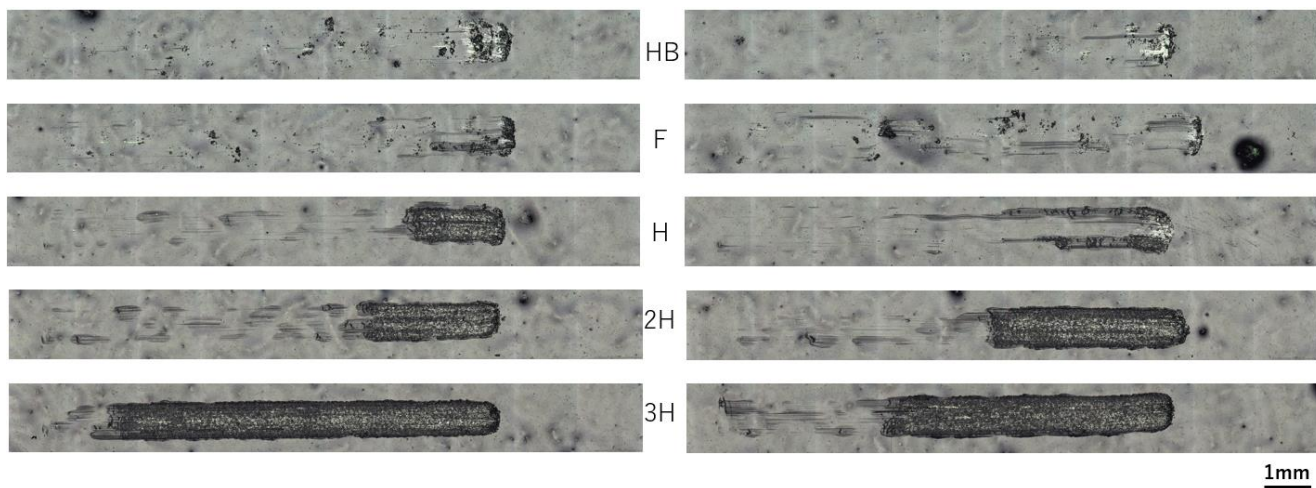


表12 鉛筆硬度試験結果一覧

| No | CNT/PTFE配合部数          | ①キズの幅  | ②キズの長さ | ③基板の暴露 | ④色味   | 点数と硬度   |
|----|-----------------------|--------|--------|--------|-------|---------|
| 1  | EM-051Rのみ             | 4H 10点 | 2H 8点  | 3H 9点  | 2H 8点 | 8.8点 2H |
| 2  | PTFE 15部              | F 6点   | F 6点   | H 7点   | F 6点  | 6.3点 F  |
| 3  | CNT 0.1部              | 4H 10点 | 3H 9点  | - 暴露なし | 2H 8点 | 9.0点 3H |
| 4  | CNT 0.01部<br>PTFE 15部 | H 7点   | H 7点   | 2H 8点  | F 6点  | 7.0点 H  |
| 5  | CNT 0.1部<br>PTFE 15部  | H 7点   | F 6点   | 2H 8点  | F 6点  | 6.8点 F  |
| 6  | CNT 0.5部<br>PTFE 15部  | 3H 9点  | 3H 9点  | H 7点   | H 7点  | 8.0点 2H |

【鉛筆硬度試験のまとめ】

- ✓ PTFE充填による硬度の低下傾向は顕著。
- ✓ CNT充填による硬度の上昇傾向も顕著。
- ✓ ハイブリッド時には、PTFEの硬度低下に引きずられる。
- ✓ PTFE15部に対するCNT0.1部、0.01部添加では大きな差異は確認できなかった。
- ✓ 硬度は低い方から、以下の通りとなった。

$$PTFE15 \leq CNT0.1 + PTFE15 \leq CNT0.01 + PTFE15 < CNT0.5 + PTFE15 < EM051R \leq CNT0.1$$

(3) 衝撃試験 (JIS K5600-5-3)

- 1) 型式：H-100 右外観写真と図面参照
- 2) 撃芯の先端形状：半球型、半径 R=3.18mm
- 3) 落下おもりの重量：500g
- 4) 落下高さ：100mm～1,000mm (100mm 刻みで試験：合計 10 回測定)

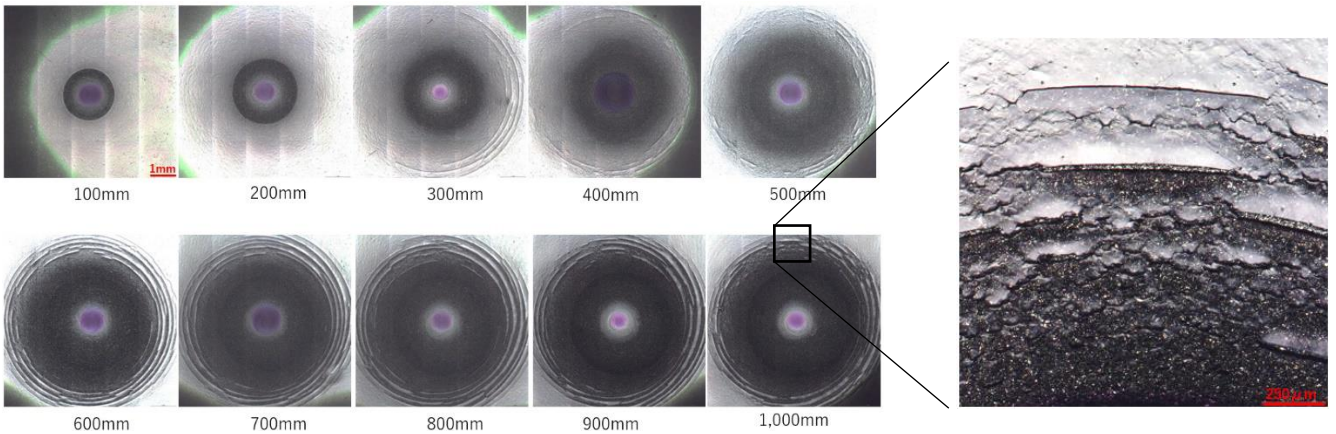
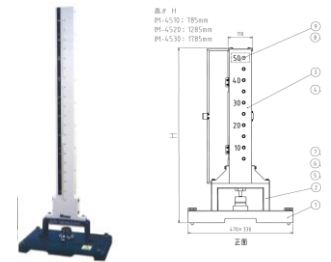


図16 (a) EM-051R



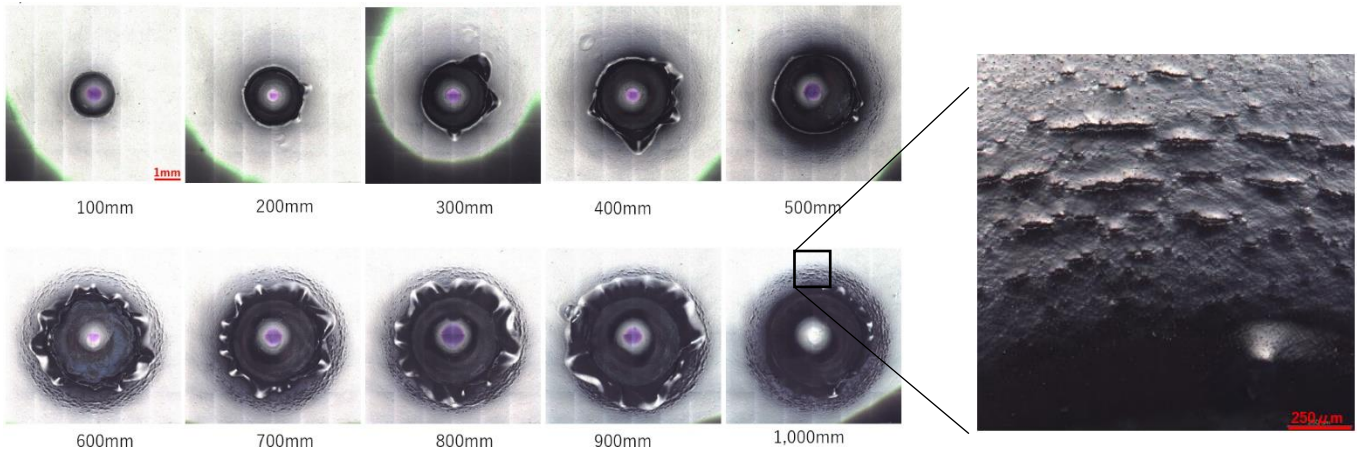


図16 (b) PTFE15部

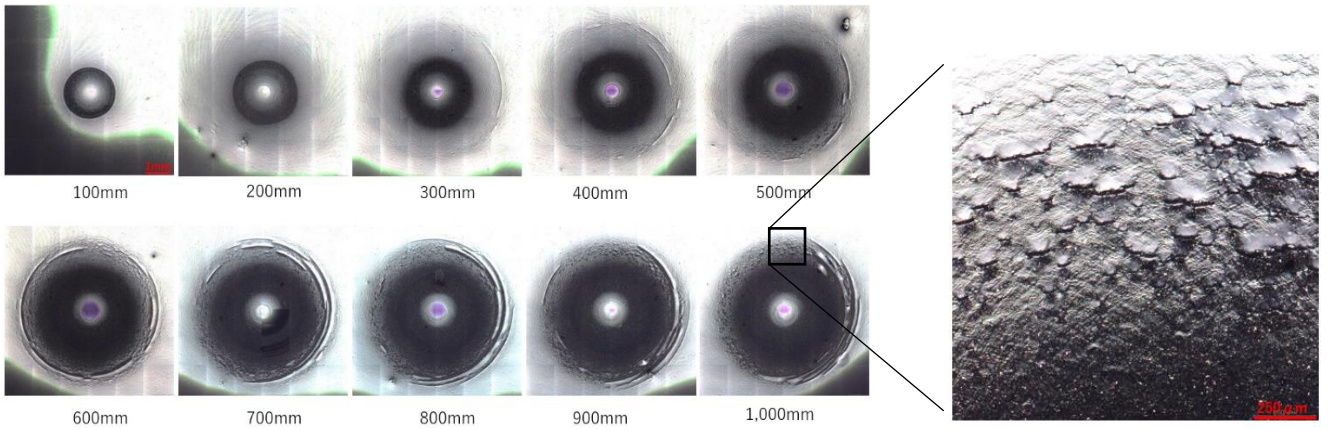


図16 (c) CSCNT0.1部

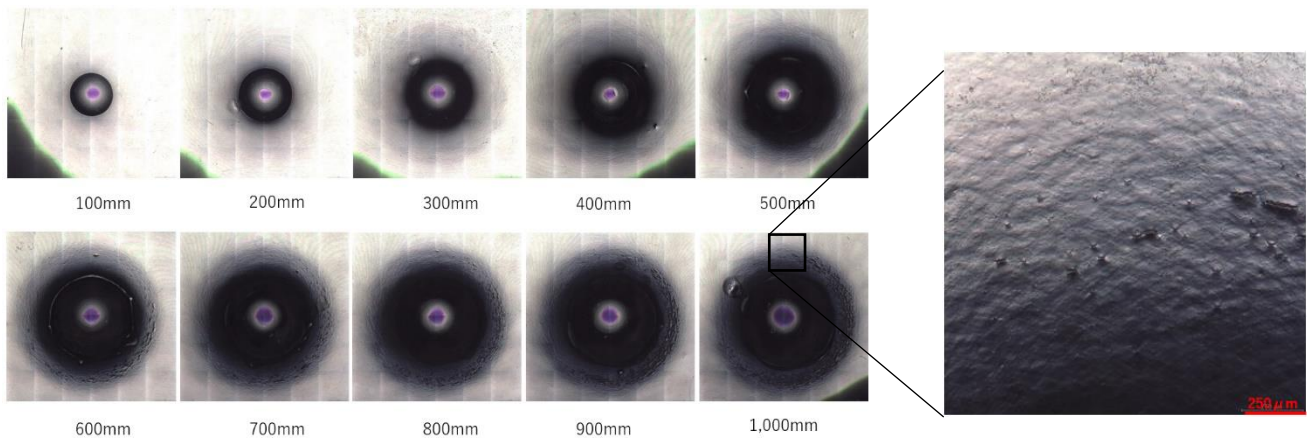


図16 (d) PTFE15部 + CSCNT0.01部

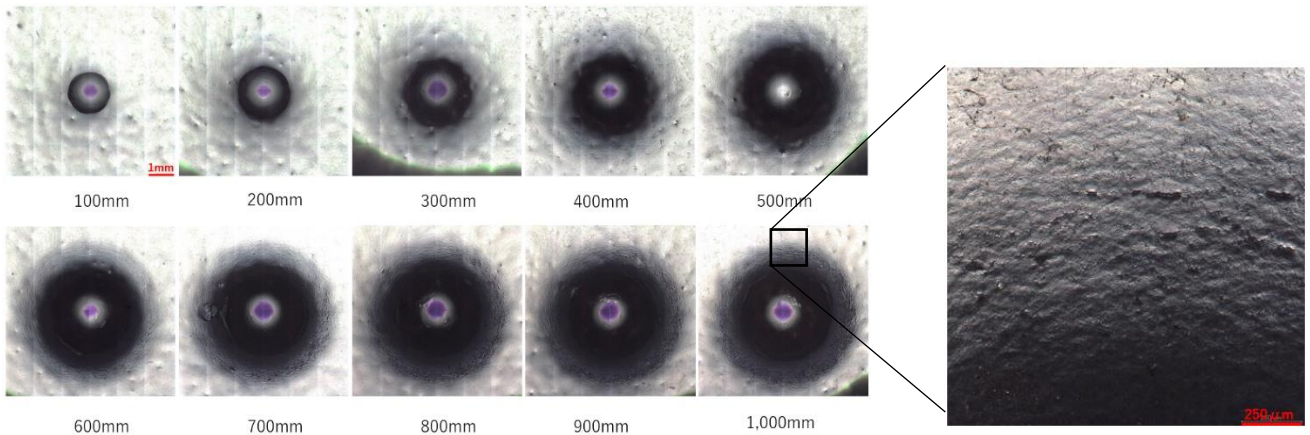


図16 (e) PTFE15部+CSCNT 0.1部

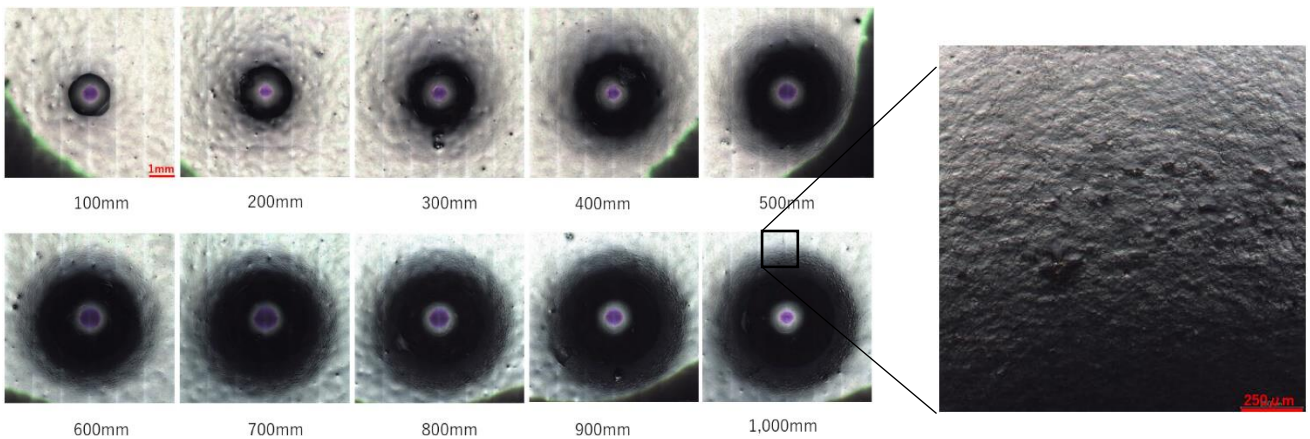


図16 (f) PTFE15部+CSCNT 0.5部

**【衝撃試験のまとめ】**

- ✓ EM-051Rでは、衝撃に対し塗膜の割れが生じた。高硬度による脆性破壊と考えられる。
- ✓ PTFE15部では、衝撃に対し塗膜の剥離が生じた。PTFE充填塗膜では基板との密着性が低下している可能性が示された。
- ✓ CSCNT充填品では、添加量によらず、耐衝撃性の向上を認めた。
- ✓ 特にハイブリッド品では高い衝撃エネルギーに対し微小な割れは確認できるが、大規模な剥離や割れは確認されない。

**(4) 表面自由エネルギー**

(株)エキシマ製SImage AUT0100を用い、3試薬(蒸留水、ヘキサデカン、ヨウ化メチレン)を滴下し、すべての塗膜面の接触角を測定(図17)した後、キタザキ・ハタの計算式から算出した。接触角測定は、環境変化に非常に鋭敏であり、測定時の環境要素(天候、雰囲気、成膜後の時間など)も考慮して、慎重に測定した。評価結果を表13に示す。また動摩擦係数平均値を下に再録する。

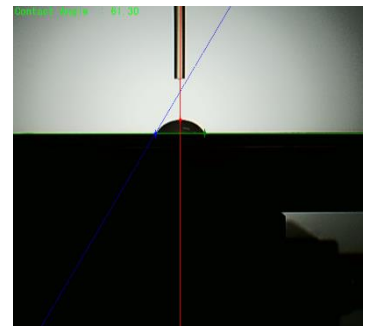


図17 接触角測定



表13 表面自由エネルギー測定結果

| 試料                         | EM-051Rのみ | PTFE15部 | CSCNT0.1部 | CSCNT0.01部<br>PTFE15部 | CSCNT0.1部<br>PTFE15部 | CSCNT0.5部<br>PTFE15部 |
|----------------------------|-----------|---------|-----------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| エネルギー<br>mJ/m <sup>2</sup> | 78.18     | 57.71   | 79.58     | 48.72                 | 43.20                | 65.49                |
| 動摩擦係数<br>μk                | 0.333     | 0.133   | 0.392     | 0.123                 | 0.094                | 0.133                |

【表面自由エネルギーのまとめ】

- ✓ 表面自由エネルギーは摩擦係数値と極めて強い相関があることが示された。
- ✓ この測定結果からは、PTFE15部に対する最適なCNT充填比率領域があることが示された。  
0.1部<0.01部<<0.5部
- ✓ 他の部数では異なる適正比率があるものと推測される。

### 3.3.2 外観

#### (1) レーザー顕微鏡

主要仕様は以下の通り。

- レーザースポット径：0.5 μm
- Ra, Rz, Waの計測線長：140 μm
- Saの計測範囲：73×73 μm

#### ①面粗度測定

ここまで実施してきた各測定結果と併せたすべてのデータを、表14に示す。

平均粗さ(Ra)、最大高さ(Rz)、うねり(Wa)、3次元平均粗さ(Sa)とも、標準偏差が示す通り、安定的に平滑な塗面であることを示した。

研究当初の目標寸法100mm×100mmに対し、極めて実用的な塗面を形成できることが示された。

表14 評価結果のまとめ

| No | CSCNT/PTFE<br>配合部数      | 平均粗さ<br>Ra(μm) | 最大高さ<br>Rz(μm) | うねり<br>Wa            | 3次元<br>平均粗さ<br>Sa(μm) | 表面自由<br>エネルギー<br>(mJ/m <sup>2</sup> ) | 鉛筆硬度<br>(点数、硬度)    | 光沢度             |                  |                  | 膜厚<br>(μm)      | 動摩擦係数<br>μk       | 静摩擦係数<br>μs       |
|----|-------------------------|----------------|----------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
|    |                         |                |                |                      |                       |                                       |                    | 20°             | 60°              | 85°              |                 |                   |                   |
| 1  | EM-051Rのみ               | 0.03<br>(0.02) | 0.15<br>(0.13) | 0.00101<br>(0.00194) | 0.17<br>(0.04)        | 78.18<br>(5.53)                       | 8.8点 2H            | 53.9<br>(2.357) | 95.4<br>(1.452)  | 93.7<br>(2.555)  | 21.3<br>(2.557) | 0.333<br>(0.1542) | 0.354<br>(0.1584) |
| 2  | PTFE:15部                | 0.04<br>(0.01) | 0.25<br>(0.09) | 0.00070<br>(0.00106) | 0.17<br>(0.04)        | 57.71<br>(3.46)                       | 6.3点 F             | 67.4<br>(3.763) | 97.0<br>(1.799)  | 101.5<br>(0.845) | 65.1<br>(4.821) | 0.133<br>(0.0137) | 0.132<br>(0.0073) |
| 3  | CSCNT:0.1部              | 0.02<br>(0.01) | 0.12<br>(0.04) | 0.00004<br>(0.00001) | 0.14<br>(0.06)        | 79.58<br>(5.21)                       | 9.0点 3H<br>※基板露露無し | 68.5<br>(2.670) | 100.1<br>(2.328) | 96.4<br>(1.230)  | 29.5<br>(1.331) | 0.392<br>(0.1092) | 0.427<br>(0.1529) |
| 4  | CSCNT:0.01部<br>PTFE:15部 | 0.03<br>(0.01) | 0.19<br>(0.11) | 0.00005<br>(0.00002) | 0.09<br>(0.05)        | 48.72<br>(3.69)                       | 7.0点 H             | 70.3<br>(2.853) | 96.6<br>(1.959)  | 98.1<br>(2.832)  | 28.1<br>(2.568) | 0.123<br>(0.0072) | 0.131<br>(0.0153) |
| 5  | CSCNT:0.1部<br>PTFE:15部  | 0.02<br>(0.01) | 0.18<br>(0.15) | 0.00004<br>(0.00002) | 0.26<br>(0.10)        | 43.20<br>(3.22)                       | 6.8点 F             | 75.1<br>(2.851) | 99.5<br>(1.770)  | 100.0<br>(2.389) | 38.9<br>(2.654) | 0.094<br>(0.0106) | 0.100<br>(0.0163) |
| 6  | CSCNT 0.5部<br>PTFE15部   | 0.03<br>(0.01) | 0.19<br>(0.07) | 0.00004<br>(0.00002) | 0.32<br>(0.15)        | 65.49<br>(5.05)                       | 8.0点 2H            | 26.7<br>(3.341) | 74.9<br>(4.213)  | 70.3<br>(4.462)  | 17.1<br>(1.139) | 0.133<br>(0.0106) | 0.144<br>(0.0133) |

#### ②外観観察

各塗膜表面をレーザー顕微鏡のコンフォーカル方式による観察を試みたところ、塗膜表面に極微量のCSCNTやPTFEを確認した。代表的な3種の像を図18(a)(b)(c)に示す。

CSCNTでは点状、もしくは繊維形状を示し、PTFEは不鮮明な境界を有する塊状である。

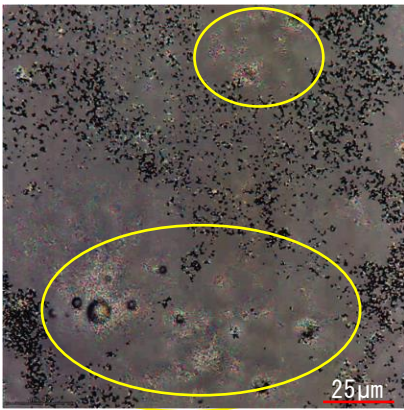


図 18(a) PTFE15 部  
黄枠内が PTFE

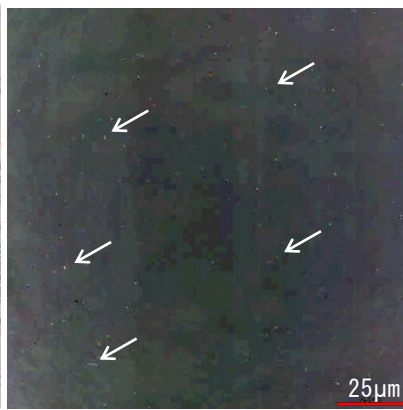


図 18(b) CSCNT0.1 部  
視野内白矢印が CSCNT

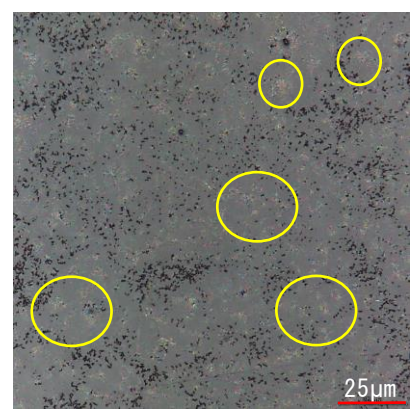


図 18(c) PTFE15 部 + CSCNT0.1 部  
PTFE (枠内) 優位で CSCNT 判別困難

この観察結果を受けて、表層から数 $\mu$ m深部に焦点を当てて、再び観察を試みたところ、CSCNT、PTFEを良好に観察した。特にハイブリッド添加品では、塗膜中のPTFEとCSCNTの同時観察に成功した。以降、塗膜表面に焦点の合うコンフォーカル像、塗膜直下に焦点を当てたキャプチャー像を示す。各画像の後にコメントを記した。

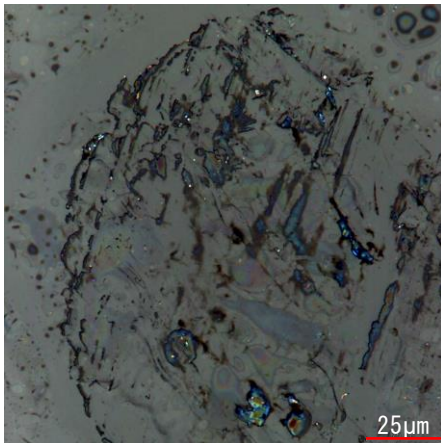


図 19(a) CSCNT3 部  
コンフォーカル像

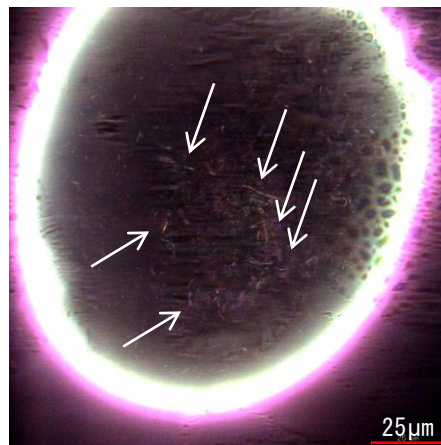


図 19(b) CSCNT3 部  
キャプチャー像

【コメント】

塗膜表面に焦点が合うコンフォーカル像(図19(a))ではCSCNTを明確に確認することは困難であった。数 $\mu$ m深さに焦点を合わせることで出来るキャプチャー像(図19(b))では数多くのCSCNTが観察できた(白矢印部)。

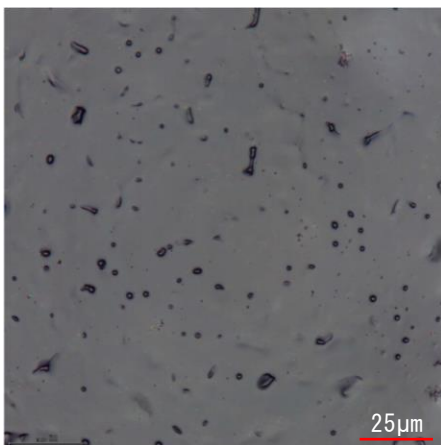


図 20(a) PTFE15 部  
コンフォーカル像

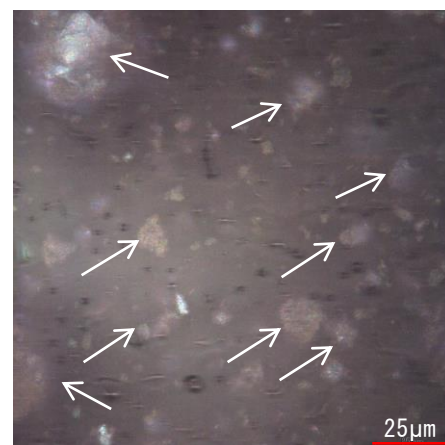


図 20(b) PTFE15 部  
キャプチャー像

### 〔コメント〕

PTFE15部においてコンフォーカル像(図20(a))ではPTFEを捉えることは困難だったが、キャプチャー像では、多くのPTFE粒を観察した(図20(b)矢印部)。

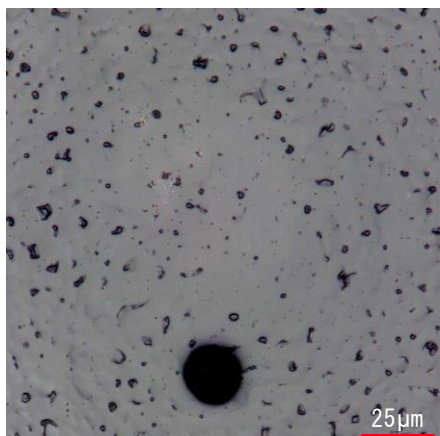


図 21(a) ハイブリッド  
コンフォーカル像

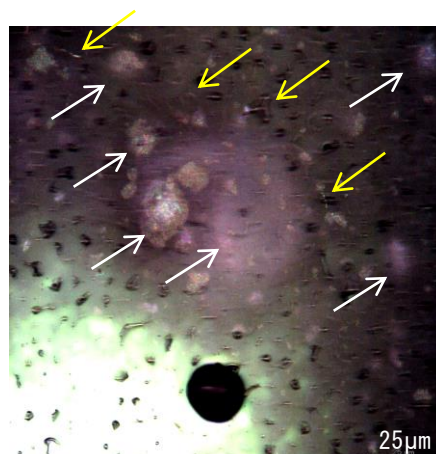


図 21(b) ハイブリッド  
キャプチャー像

### 〔コメント〕

ハイブリッドタイプでも傾向は同様に、塗膜表面ではPTFE、CSCNTとも観察は困難であったが(図21(a))、キャプチャー像ではPTFE(白矢印)、CSCNT(黄色矢印)の同時観察に成功した。(図21(b))

これらの観察結果から、CSCNT、PTFEとも塗膜表層に極微量存在するが、表層から数μm下方にこれら添加材が分散されている事が明らかになった。

### (2) 走査型電子顕微鏡 (SEM)

前項レーザー顕微鏡での観察から、表層のSEM観察は困難と考えられたので、塗膜表面をスラリー研磨、もしくはガラスナイフで削いだ切片を、白金スパッタリング後に観察した。

CSCNT充填量0.01部ではCSCNTの探索に労力を要したが、0.1部以上では比較的容易に見つけ出すことができた。CSCNT探索が困難を極めた要因の一つは、前述通り表層部のCSCNTが極微量であるだけでなく、CSCNT上に樹脂が結合・付着しておりCSCNTが認識しづらいためでもある。

CSCNT3部を図22(a)(b)(c)(d)、PTFE15部を図23(a)(b)(c)(d)、ハイブリッドを図24(a)(b)(c)(d)に示す。それぞれの画像の下にコメントを記す。

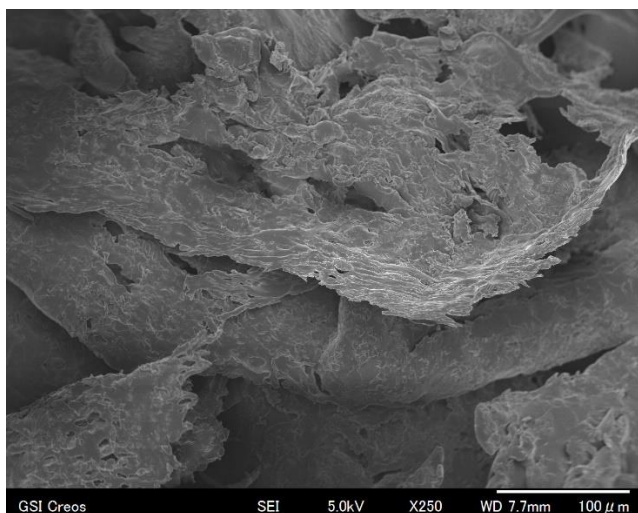


図 22(a) CSCNT3部 塗膜内部 250倍

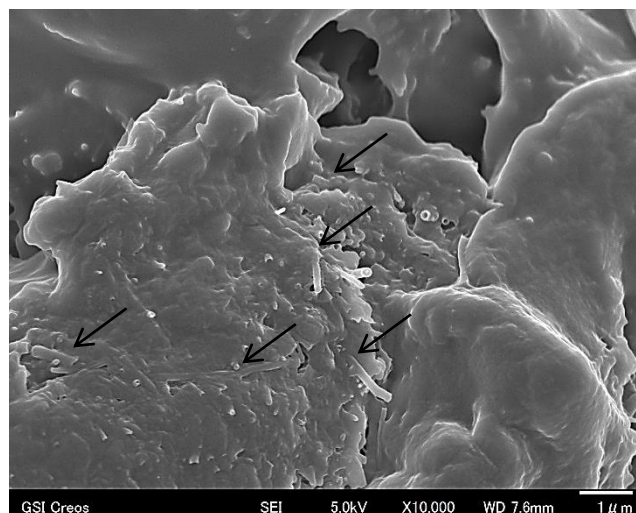


図 22(b) CSCNT3部 塗膜内部 10000倍



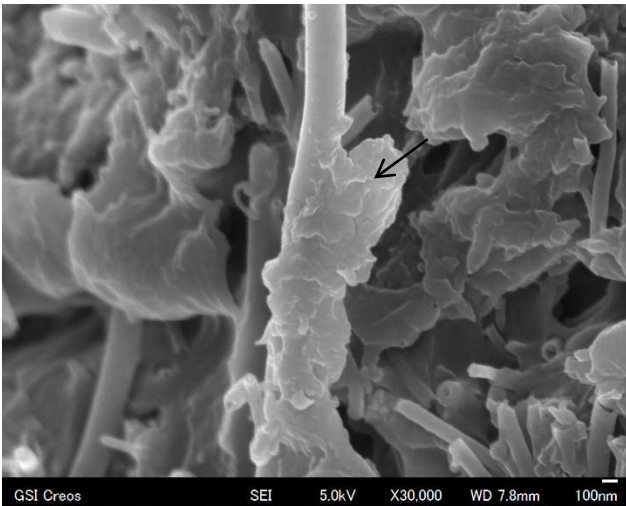


図 22 (c) CSCNT3 部 塗膜内部 30000 倍

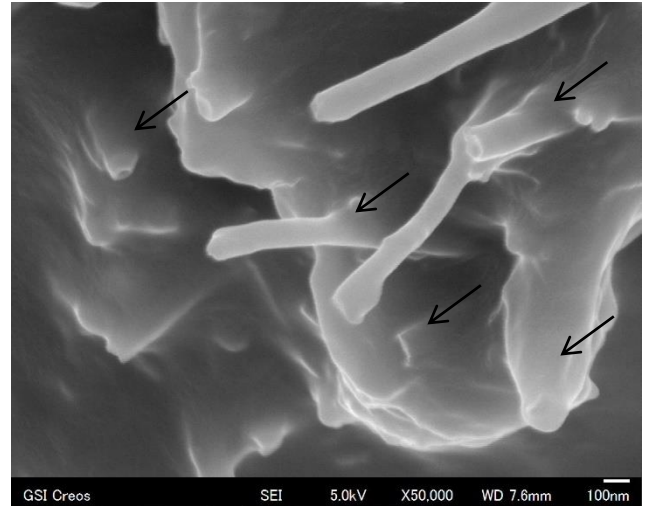


図 22 (d) CSCNT3 部 塗膜内部 50000 倍

【コメント】

CSCNTは良好に分散されている。CSCNTは樹脂と密着した状態で樹脂内部に存在しているか、CSCNT表面に樹脂が付着した状態が観察される。(図22 (b) (c) (d)) ここでは塗膜をガラスナイフで削いだ事による強い破断エネルギーを経てもCSCNTに樹脂が付着した特異な状態が観察された。母材樹脂の選定過程では、樹脂種の違いにより付着量に差異が見られたが、これは樹脂の化学組成の違いにより、CSCNT表面に存在する官能基との相互作用が異なるためと推測される。

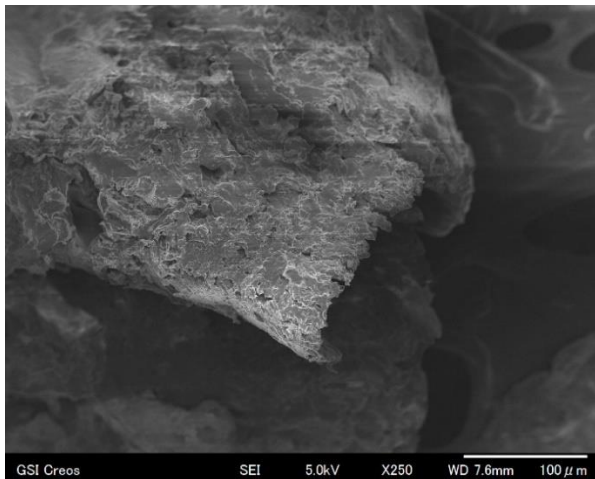


図 23 (a) PTFE15 部 塗膜内部 250 倍

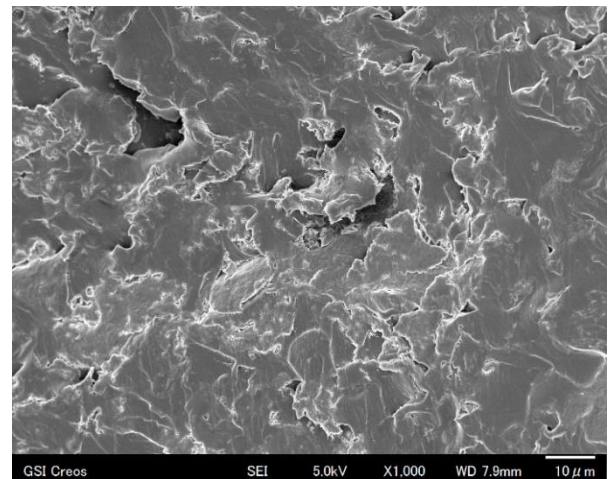


図 23 (b) PTFE15 部 塗膜内部 1000 倍

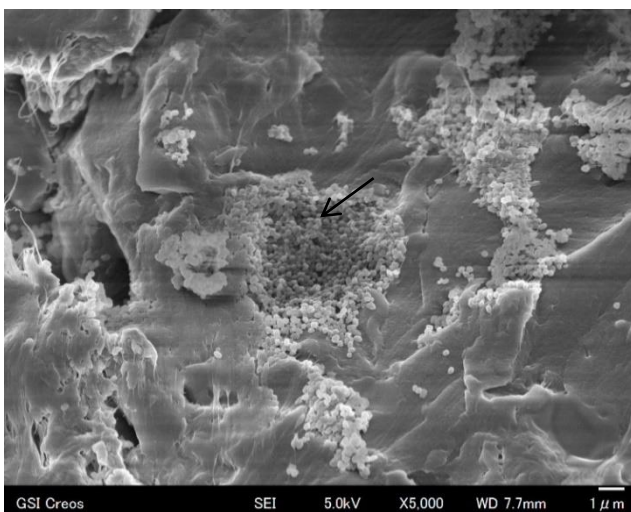


図 23 (c) PTFE15 部 塗膜内部 5000 倍

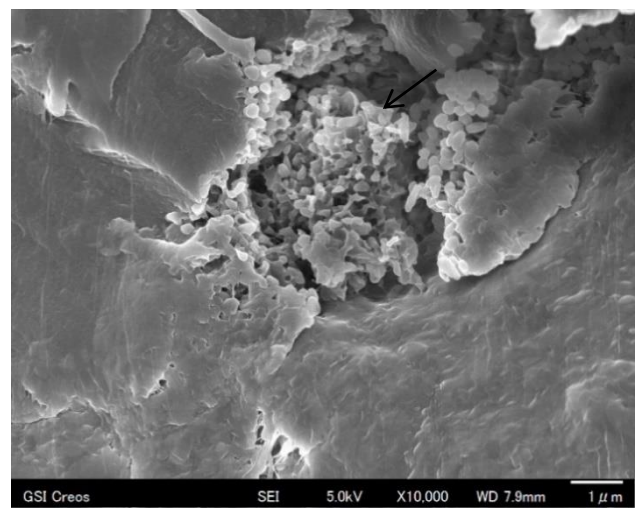
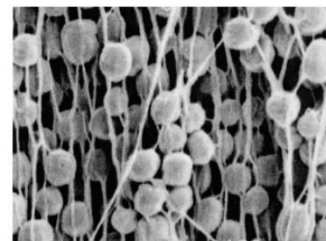


図 23 (d) PTFE15 部 塗膜内部 10000 倍

### 【コメント】

PTFEは一次粒子が凝集した二次粒子の形で分散されていた。一般的に摩擦時にはPTFEの二次粒子が崩れ、PTFE粒子が繊維状に変化しながら摺動性を発現する事が知られている。この繊維状への変化は、「糸引き」とも言われ、PTFE粒が生来有する特徴の一つである。一般的にPTFE粒は、外部から剪断力が加わると繊維化する性質を持ち、PTFE粒子同士が擦れあう事で「糸引き」が発生する。右「参考」像は、製造社(三井・ケマーズ フロロプロダクツ(株))から提供された「PTFE粒の典型的な糸引き像」である。なお二次凝集領域は塗料樹脂が入り込んでいない部分(図23(c)(d)矢印部)が観察され、この部分では脆性が予測される。



参考：PTFEの糸引き像

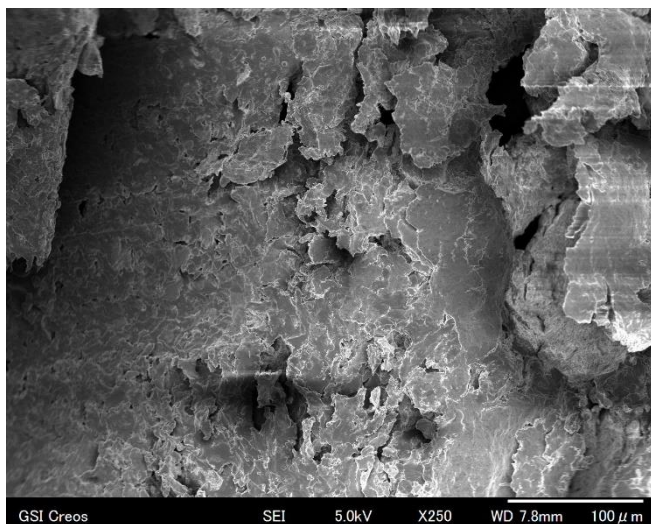


図 24(a)ハイブリッド塗膜内部 250 倍

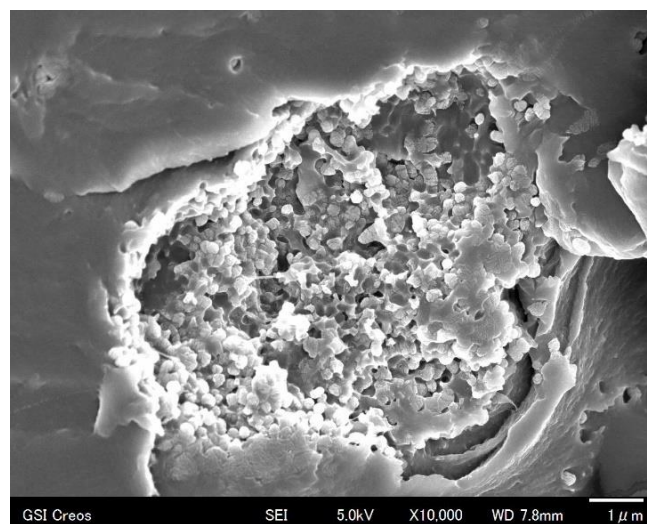


図 24(b)ハイブリッド塗膜内部 10000 倍



図 24(c)ハイブリッド塗膜内部 30000 倍

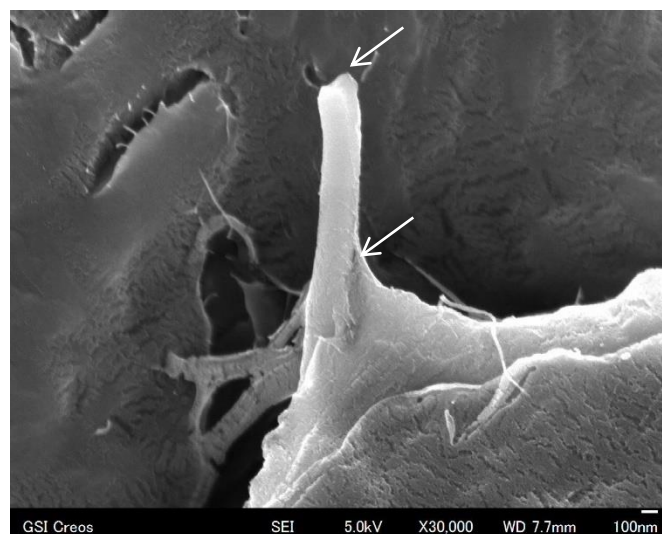


図 24(d)ハイブリッド塗膜内部 30000 倍

### 【コメント】

PTFEは15部と同様に二次凝集体が観察された。CSCNTは微量添加のため多くは見つからないが、CSCNT 3部での観察と同様、CSCNT表面に樹脂が付着、もしくは樹脂を「まといながら」破断している姿が観察された(図24(c)(d)矢印部)。

### (3) AFM(原子間力顕微鏡)

図25～27に、CSCNT3部、PTFE15部、ハイブリッドのAFM像を示す。

それぞれ(a)がOffset Modelによるトポグラフィー像、(b)がPhase Modelによる位相測定像である。

トポグラフィー像では、凹凸を含んだ実塗面の状態を、位相測定像では塗面物性、例えば硬度、粘弾性、粘着性、剛性などが示される。



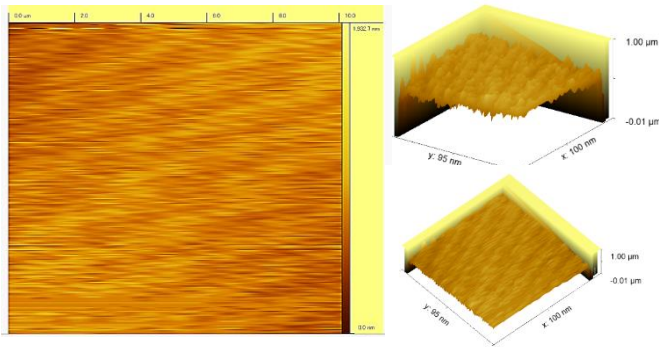


図 25(a) CSCNT3 部トポグラフィー像  
右 2 枚は三次元変換像

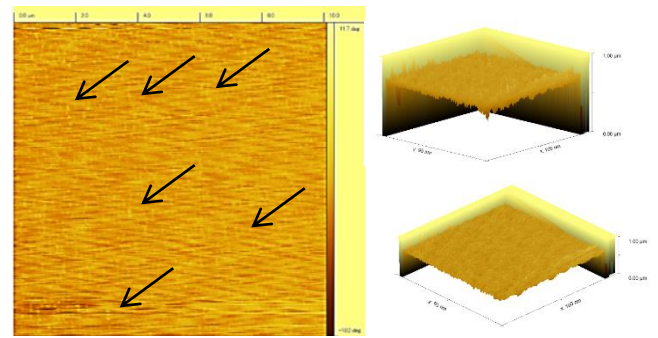


図 25(b) CSCNT3 部位相像  
CSCNT が位相差として確認 (一部を矢印で示す)

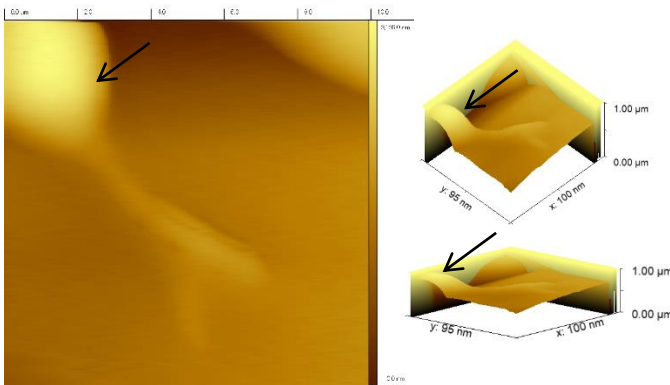


図 26(a) PTFE15 部トポグラフィー像  
(右 2 枚は三次元変換像)  
PTFE 部分が隆起している様子 (矢印)

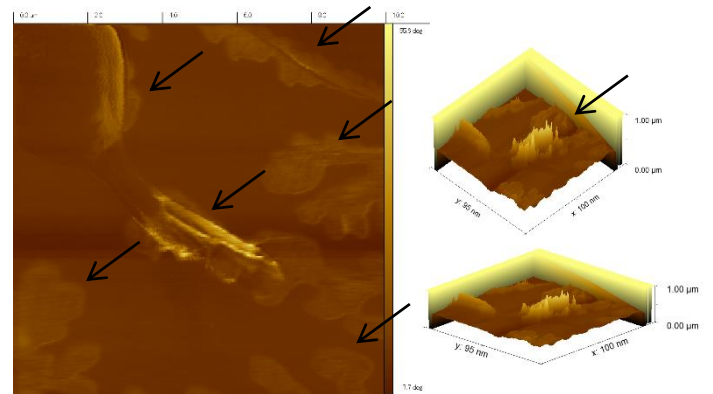


図 26(b) PTFE15 部位相像  
トポグラフィー像では見えなかった PTFE 部分が  
位相差として確認できる

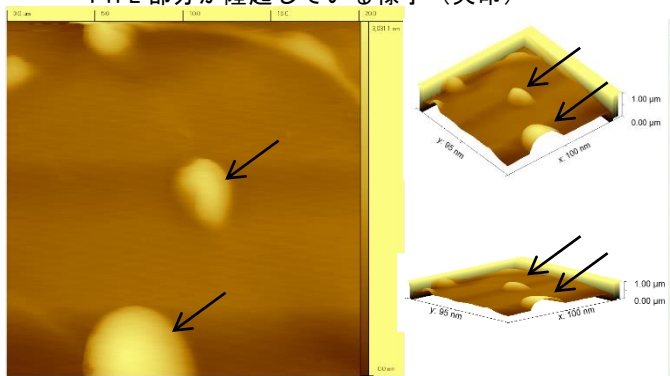


図 27(a) ハイブリッド (CSCNT0.01, PTFE15)  
トポグラフィー像  
PTFE は捉えられるが CSCNT は確認できない

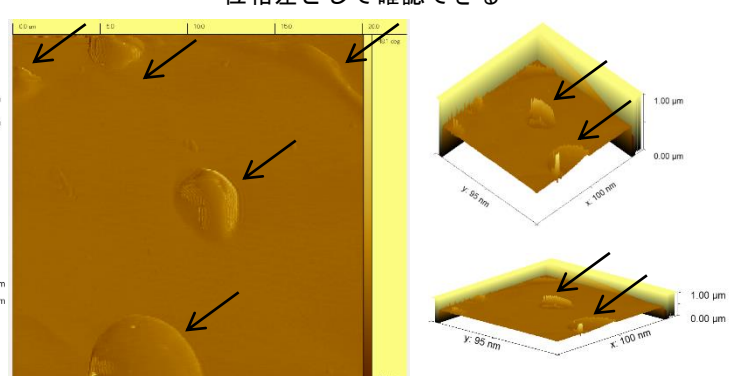


図 27(b) ハイブリッド (CSCNT0.01, PTFE15)  
PTFE 部分は位相差として確認できる  
CSCNT は確認できない

レーザー顕微鏡、SEMで明らかであった通り、AFMの観察からも塗膜表面にはCSCNTやPTFEは存在しない、もしくはほとんど存在していないが確認された。

従い、摩擦係数評価の初期は、母材樹脂の性質優位だが、次の段階で添加材の性質が摩擦摩耗に影響を与えるものと考えられる。

### 3. 4 メカニズムの解明

#### 3.4.1 概要

およそ無限ともいえる配合組合せからスクリーニング試験により配合 6 種の塗膜を抽出し、実験系統図に従い、各種評価を網羅的に実施した。

その結果、母材樹脂に対し PTFE15 部と CSCNT を微量 0.01 部加えただけで摩擦係数は有意に低下傾向を示した。(図 12)

「流体潤滑」や「境界潤滑」と異なり、オイル無し、グリース無し条件での乾燥条件の「固体潤滑」では、今回の水系熱硬化性樹脂(水系エポキシ樹脂)を母材とし、かつ極微量の CSCNT と PTFE のハイブリッド充填で得られた動摩擦係数  $\mu$  値(0.094)は良好な領域に位置しており(図 28 青枠「固体潤滑」青■領域)、これまで述べてきた耐衝撃性の向上、塗膜の表面自由エネルギーの低下などと併せ、極めて優れた特性を有する新奇高分子塗膜が得られている。

これまで実施してきた実験、評価結果をまとめた上で、ハイブリッド系における摩擦抵抗値低下現象のメカニズムについて述べる。

また本研究提案時の仮説との関連についても考察する。

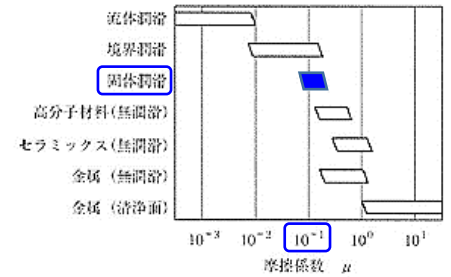


図 28 摩擦係数標準値  
トライボロジーハンドブック(2001)

#### 3.4.1.1 真実接触部の探索

一般的に 2 つの平面の接触部には、いかなる工学的な表面でも表面突起やくぼみが存在している。その平面を重ね合わせた場合に、微視的には凹凸の凸同士が実際に接触しており、この部分を真実接触部と呼ぶ。

今回評価した塗膜表面について、当社独自手法を考案し、真実接触部を探索した。

##### (1) 圧子痕の観察

摩擦係数評価で用いた摩擦試験機の圧子(直径10mmの鋼鉄球)を各塗装面に実際の摩擦試験と同じ500gで5分間荷重を与え、直後の表面状態をレーザー顕微鏡で観察した。

各塗膜の表面を表 15 に示す。

表 15 圧子痕の観察

|                         | EM-051R | CSCNT 0.01 部 | CSCNT 3 部<br>本実験のみ | PTFE 15 部 | CSCNT0.01 部<br>+PTFE 15 部 |
|-------------------------|---------|--------------|--------------------|-----------|---------------------------|
| 圧子 500g<br>荷重前<br>塗膜表面像 |         |              |                    |           |                           |
| 圧痕像                     |         |              |                    |           |                           |
| 圧痕<br>三次元像              |         |              |                    |           |                           |

圧痕像の鮮明度は以下の結果であり、概ね鉛筆硬度試験結果と同様の結果であった。

PTFE15 ≥ CSCNT0.01 PTFE15 > EM-051R ≥ CSCNT3 > CSCNT0.01

この方法は独自に考案した評価法だが、本報告による圧痕の鮮明度と共に、今後、圧痕径を測定する事で、塗膜の硬度を極めて簡便に予見できる可能性を見出した。



## (2) 摩擦試験後の摩耗痕の観察

図29(a)(b)にEM-051R評価(500往復)後の摩耗痕、図29(c)(d)にハイブリッド塗膜の評価(500往復)後摩耗痕像を示す。この像は50mm範囲を40か所撮影した後、パッチワークで40画像を精緻につなげて合成し50mmの摩耗全域を表示した画期的な像である。

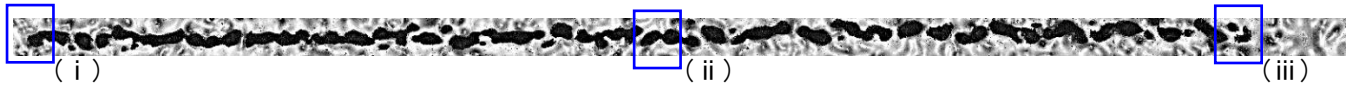


図29(a) EM-051R塗膜 摩擦試験後の摩耗痕全体像

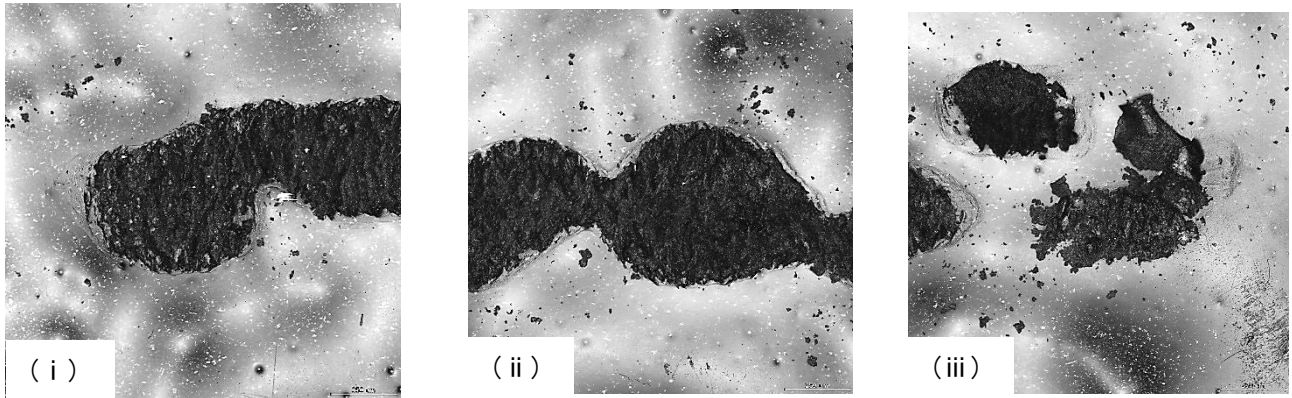


図29(b) 摩耗痕全体像(a)の(i)(ii)(iii)部分拡大像

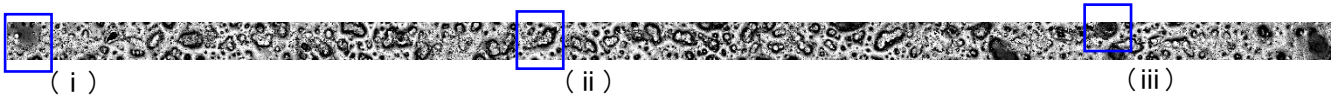


図29(c) ハイブリッド塗膜 摩擦試験後の摩耗痕全体像

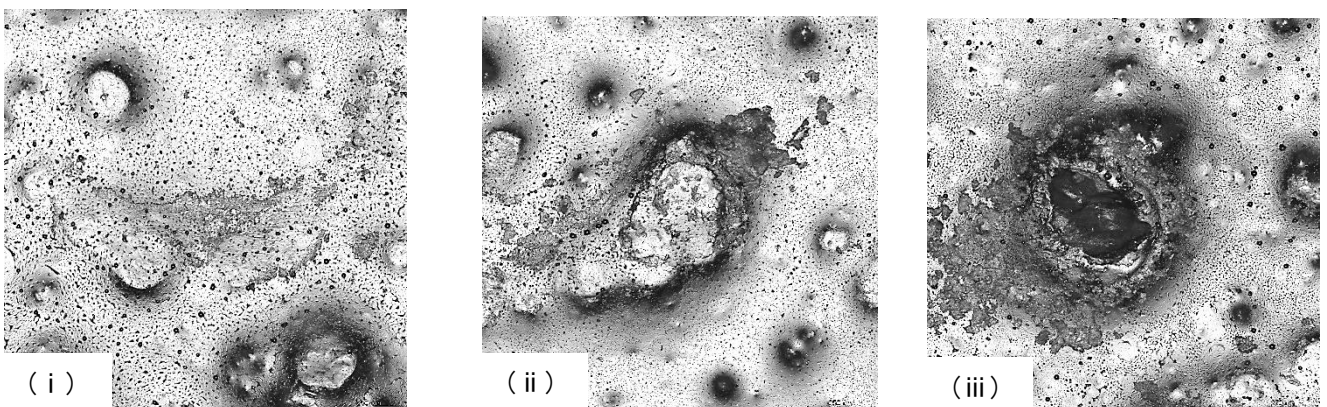


図29(d) 上記摩耗痕全体像(c)の(i)(ii)(iii)部分拡大像

図29(a)(b)EM-051Rの摩耗痕観察では「不連続で深い摩耗領域」が観察され、圧子と摩擦運動による摩耗で削られた「深い摩耗部」と削られていない「こすれ面」が交互に不連続に生じているのが観察された。

表15の各材料の圧子圧痕画像では、EM-051Rの圧痕はハイブリッド材の圧痕より浅く、また鉛筆硬度試験でも示されたように、EM-051Rはハイブリッド材に比べ高硬度を有する塗膜にもかかわらず、摩擦試験開始後から急速に摩耗が進行している。

一方、表15ではハイブリッド(CSCNT0.01+PTFE15)に明確な圧痕が観察され、鉛筆硬度試験でもEM-051Rより1段階軟質であるが、図29(c)(d)の摩耗痕では、激しい摩耗領域は認められない。



### 3.4.1.2 添加材料の寸法、体積、数の計算

これまでCSCNTとPTFEを添加材料として「一括りに」扱ってきたが、実際にはこれらの寸法は大きく異なる。単純な添加量(部数)の検討だけでは、ハイブリッド塗膜時に何故摩擦係数が低下するかの考察は困難と考えられたので、それぞれの材料の比重、大きさを元に、ベース樹脂EM-051Rを100部、すなわち50gm(グラム)とし、成膜された塗膜内の占有体積と総本数を計算した。大きさのイメージを図30(a)(b)に、体積、本数の比較表を表16に記す。

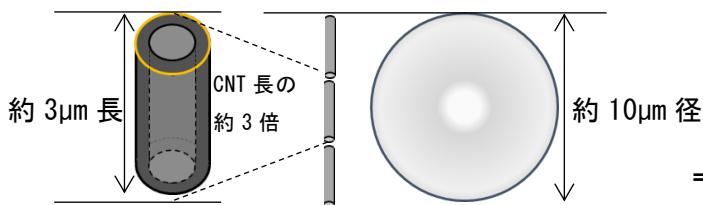
#### 【CSCNTの代表的寸法】

外径：80 nm(0.08 μm)

内径：40 nm(0.04 μm)

長さ：3 μm

※ほぼ円筒繊維 図30(a)



=CSCNT 径の約 125 倍  
=10÷0.08

#### 【PTFEの代表的寸法】

直径：10 μm

※ほぼ球状物質 図30(b)

図 30(a) CSCNT

図 30(b) PTFE(二次凝集体)

表16 CSCNT、PTFE比較表

|               | 比重[g/cm <sup>3</sup> ] | 1本(個)あたりの体積[cm <sup>3</sup> ] | 配合部数        | 塗液中の総体積[cm <sup>3</sup> ] | 塗液中の総本(個)数             |
|---------------|------------------------|-------------------------------|-------------|---------------------------|------------------------|
| CSCNT         | 2.0                    | 3.55 × 10 <sup>-14</sup>      | 0.01部(0.5g) | 0.0025                    | 1.4 × 10 <sup>13</sup> |
|               |                        |                               | 3部(1.5g)    | 0.75                      | 6.6 × 10 <sup>15</sup> |
| PTFE<br>二次凝集体 | 2.17                   | 6.727 × 10 <sup>-11</sup>     | 15部(7.5g)   | 3.5                       | 1.1 × 10 <sup>11</sup> |

#### 【コメント】

- ✓ これまでの評価結果から CSCNT0.01部という微量でも効果が発現する事が予見されたので本配合比率とした。
- ✓ ハイブリッド配合では、総体積で PTFE が CSCNT 比約 1400 倍を占め、総本(個)数は CSCNT が約 200 倍多い。
- ✓ この数値を基に考察すると、本塗膜は、島(PTFE)周囲の海(樹脂)が海藻ともいべき極小繊維(CSCNT)で満たされているイメージである(図31)。
- ✓ 実画像は図21(b)(24ページ)のとおりで、海島構造が明確に観察された。

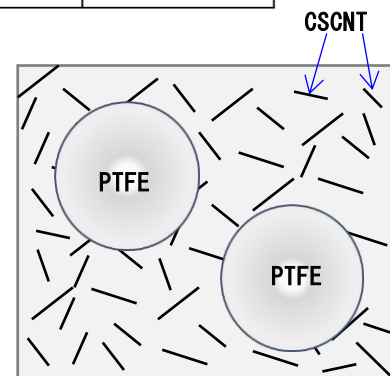


図 31 海島構造イメージ

### 3.4.1.3 硬度評価

鉛筆硬度試験により、以下の傾向を確認した。

#### (1) PTFE

添加により膜硬度を有意に低下させる。

今回の測定では、母材樹脂 2H(8.8点)はPTFE15部添加でF(6.3点)まで2段階低下した。

#### (2) CSCNT

微量添加でも膜硬度を向上させる。

今回の測定では、母材樹脂 2H(8.8点)はCSCNT0.1部添加で3H(9.0点)まで1段階向上した。

#### (3) PTFEとCSCNTのハイブリッド

PTFE充填量が一定の時、CSCNT充填量により硬度を向上させることができる。

CSCNT0.01部(H, 7.0点)とCSCNT0.1部(F, 6.8点)では、PTFEによる軟化傾向の影響を受けるが、CSCNT0.5部では2H(8.0点)に回復している。

従いハイブリッド材の硬度はCSCNT充填量と相関があり、CSCNTにより塗膜硬度を調整できることが示された。

#### (4) 硬度と摩擦係数の相関

全体として硬度と摩擦係数値は良好な相関を示した。

硬度の傾向(左側が高硬度、右側が低硬度):

CSCNT0.1 > 母材樹脂 > CSCNT0.5 + PTFE15 > CSCNT0.01 + PTFE15  $\geq$  CSCNT0.1 + PTFE15  $\geq$  PTFE15

摩擦係数の傾向(左側が高摩擦係数、右側が低摩擦係数):

CSCNT0.1 > 母材樹脂 > CSCNT0.5 + PTFE15 > PTFE15  $\geq$  CSCNT0.01 + PTFE15 > CSCNT0.1 + PTFE15

これらの傾向から、海(母材樹脂)内に三次元的に存在する海藻(CSCNT)は、海部(母材樹脂)の硬度を向上させるとともに、塗膜内部に存在する柔らかい島部(PTFE)を支える役割があることが明らかになった。

#### 3.4.1.4 表面自由エネルギー

(1)母材樹脂のみ充填、CSCNTのみ充填は、それぞれ高い表面自由エネルギーを測定した。

(2)ハイブリッド材、例えばPTFE15部に対しCSCNT0.01部という極微量添加でも、表面エネルギーは低下傾向を示した。

(3)表面自由エネルギーと摩擦係数は極めて強い相関を示した。

表面自由エネルギーの傾向(左側が高エネルギー、右側が低エネルギー):

CSCNT0.1 > 母材樹脂 > CSCNT0.5 + PTFE15 > PTFE15 > CSCNT0.01 + PTFE15  $\geq$  CSCNT0.1 + PTFE15

摩擦係数:

CSCNT0.1 > 母材樹脂 > CSCNT0.5 + PTFE15 > PTFE15  $\geq$  CSCNT0.01 + PTFE15 > CSCNT0.1 + PTFE15

#### 3.4.1.5 耐衝撃性評価

CSCNT充填の有無で塗膜面の亀裂、塗膜剥離の大きさは明確に異なることを観察した。

一般的には、PTFEのような柔らかい添加材により、複合体の靱性が増すことが知られているが、本実験ではPTFE15部のみ添加塗膜では、動的荷重に対し激しい剥離を観察した。

一方、同じPTFE15部にCSCNTを0.01部添加しただけで、塗膜の剥離は抑制され、亀裂進展も軽微に留まった。

### 3.4.2 考察

#### 3.4.2.1 仮説の検証

提案時に掲げた仮説は以下の通りである。

「CSCNTを分散させた塗膜の界面にはランダムに配向したCSCNTが存在するが(図32(a))、摩擦試験において塗膜表面上を圧子に垂直荷重を加えた状態で移動することで圧子と塗膜の界面に摩擦力が生じる。摩擦により摩耗した界面にCSCNTがランダムにわずかに露出している(図32(b))。露出したCSCNTは次の摩擦による摩耗で、ナノサイズの炭素網カップ層、もしくは数層が外れる。外れた数層の炭素網カップは、カップ形状を維持できず、折り畳まれ、塗膜表面に分子間力で接着する。(図32(c))

界面に分子間力で接合された微小炭素網は、基底面が真実接触部を形成し、炭素網サイズや方位が異なっても、炭素網基底面が界面に存在する為に真実接触部は超潤滑状態になる。(図32(d)(e))」

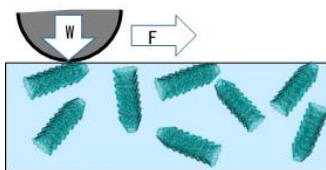


図 32(a) CSCNT 分散塗膜への摩擦試験

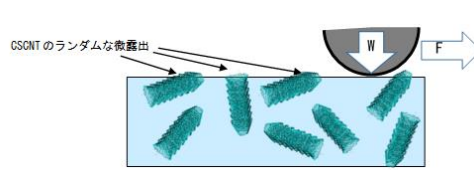


図 32(b) 初期摩擦後の CSCNT の塗膜表面へのばく露

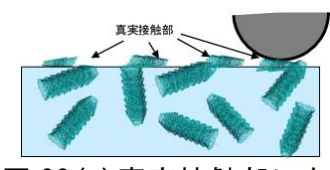


図 32(c) 真実接触部に存在する数層分離炭素網層

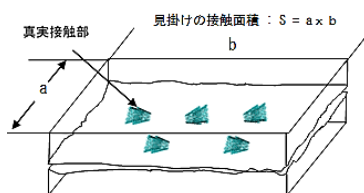


図 32(d) 真実接触部に存在する分離炭素網層

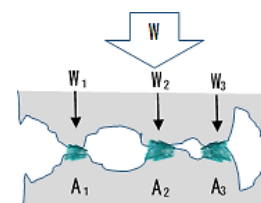


図 32(e) 荷重と真実接触部のイメージ  
真実接触面上の微小炭素網が超低摩擦を発現

本研究期間に、本仮説の検証を試みた。

CSCNT 分散塗膜は、いわゆる「樹脂スキン層」が存在し、当初想定よりも極微量の CSCNT が観察された。(図 18(b))樹脂スキン層は、押出や射出成形で観察される通常の表層だが、スプレー塗装による塗面でも同様な層が観察された。

表層から数  $\mu\text{m}$  深部には CSCNT が良好に観察された。図 19(b) 図 21(b)

一方、表面自由エネルギーの測定では、表層 CSCNT の多寡によらず CSCNT 充填の有無がエネルギー値に影響を与え、CSCNT 単独充填や母材樹脂のみで示された高いエネルギー値では、大きな摩擦抵抗値を示し、PTFE に CSCNT を添加したハイブリッドタイプでは、エネルギー値が小さくなるに従い、摩擦抵抗値が低くなる明確な相関が示された。

研究の初期では、レーザー顕微鏡と SEM の観察結果から、仮説のような CSCNT 真実接触界面に微量存在する CSCNT の直接的な摩擦抵抗値への力学的影響は軽微と予想された。

しかしエネルギー値がマクロ物性に影響を与えていることから、表層の CSCNT が微量でも、ミクロ領域からマクロ物性に影響を与えている可能性が示された

また仮説に示したような、CSCNT 炭素積層網層がそのまま塗膜上に存在していることは無く、塗膜内の CSCNT も含め、多くの場合、CSCNT 上に形成された樹脂と共に存在していることが、SEM 観察で示された。(図 22(a) (b))

このミクロ領域の CSCNT 上の樹脂結合層もマクロ領域の力学的物性に影響を及ぼしていることが示唆されたが、本研究期間中にミクロとマクロ領域の双方を明確に関連づけることはできなかった。

現在、ミクロ現象、物性とマクロ物性を関連付ける良好な方法を検討しており、継続的に研究を実施する計画である。

### 3.4.2.2 メカニズムの考察

#### 3.4.2.2.1 真実接触面に生じる力

トライボロジーの理論を基にすると、固体潤滑における圧子と高分子塗膜間の真実接触面においては以下の力が発生したと推測される。

##### (A) 「凝着」破壊

圧子と塗膜の間には「凝着力」が発生する。この凝着力は、圧子と塗膜を構成する材料の原子や分子レベルでの共有結合、イオン結合、ファンデルワールス力などの分子間力で双方が結合された状態であり、摩擦試験の運動エネルギーが圧子と塗面間の凝着(力)を破壊する事で「摩擦力」が発生する。

今回の実験では、表面自由エネルギーが低くなることで、界面の凝着力にも影響を与え、結果的に摩擦力が小さくなることが示唆された。

##### (B) 「掘り起こし」破壊

硬さが異なる摺動面で発生する現象で、圧子(高炭素クロム軸受鋼鋼材SUJ2)のような硬質材料と高分子塗膜のような軟質材料の間で発生する。

硬質の圧子による樹脂塗膜の破壊は、摩擦試験後像(図29(a) (b))のような激しい摩耗状態で観察された。

##### (C) 「弾性ヒステリシス」損失

摩擦試験時、塗膜への荷重時と除荷時に弾性変形量が異なり、それが繰り返され、エネルギーが損失される事で発生する。

トライボロジーの先行研究では、今回のような高分子系塗膜で発生することが知られているが、今回の実験では、表面自由エネルギーレベルにより、弾性ヒステリシス損失が軽減されることで、摩擦力が小さくなることが示唆された。

研究期間中に実施した塗膜表面に対する各種観察、評価から、上記(ア)(イ)(ウ)のいずれか、もしくは複数の現象が同時に生じたことが推測された。それぞれの力が関与する度合いは、配合の異なる塗膜の物性により異なることが示された。

### 3.4.2.2.2 複合材料工学を基にした考察

提案時の仮説が示す通り、当初はCSCNTのみの充填で十分な低摩擦抵抗値が発現するものと仮定して、実験計画を組み立てた。

しかしCSCNT単独では、様々な部数を充填しても、十分な低摩擦抵抗値が得られなかったことから、代表的な固体潤滑剤PTFEとハイブリッド充填を考案した。

このハイブリッド充填では、適切な配合をした場合に良好な低摩擦性能が発現されることが示された。

研究期間中の配合組合せは、塗液作製条件の予備実験を含めると150種類以上に及び、充填量を系統立てて評価し、最適な配合組合せを探索したが、最終的に抽出したハイブリッド3水準と、母材樹脂のみ、CSCNT単独充填、PTFE単独充填の計6水準での比較評価結果を(A)硬度、(B)耐衝撃性、(C)CSCNTの結晶構造、(D)表面自由エネルギーの観点から考察する。

#### (A) 硬度

鉛筆硬度試験により、CSCNT添加による高硬度化が示された。

複合材料工学では、充填材はCNTのような繊維状物質と、タルクなどの板状物質、カーボンブラックなどの粒状物質に大別されるが、繊維状物質は他の形状に比べ、同じ充填量でもより高弾性を得られやすい事が示されている。

図33は代表的な汎用樹脂であるポリプロピレンに、繊維状、板状、粒状物質を同量添加した時の曲げ弾性率の値である。

硬度と弾性率の傾向は一致しており、本研究におけるCSCNT充填による硬度向上のメカニズムと考えられる。

#### (B) 耐衝撃性

市場から強く要求される複合材料の高性能化機能の中に「より高い靱性」がある。

複合材料工学では、この高靱性化を実現するために必要なメカニズムの一つに「クラックディフレクション」を挙げている。ここでは、強化相(フィラー)がCNTのように十分な強度を有し、母材との界面が形成されている場合、寸法とは無関係に、フィラー形状、体積含有率に依存すること、またアスペクト比( $L/D$ =長さ/直径)が大きいCNTのような繊維状物質ほど、高靱性化効果が大きい事が示されている。図34は、CSCNTを分散した複合体(黒枠)の模式図である。

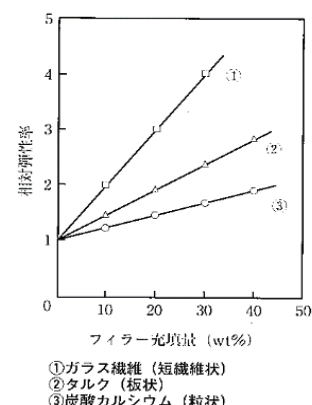


図 33. 異なる形状のフィラーを充填した時の弾性率

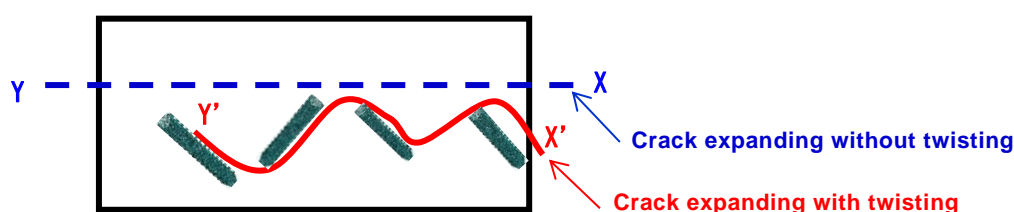


図 34. クラックディフレクション模式図

右側のX点からY点に向かって力が与えられた時、CSCNTが存在しない場合を青点線、存在した場合を赤線で示す。青点線と赤線は同じ長さ、すなわち同じ「力」を示す。

青点線では、CSCNTが存在しないために、X点からY点に向かって直線状にエネルギーが伝わり、複合体内部から外部にかけてエネルギー解放される。複合体に生じるクラックや破断は、このエネルギー解放が発現した状態である。

一方、CSCNTが存在する場合は、X'点に与えられた同じ量のエネルギーは、複合体内部に存在するCSCNTが障害となり、CSCNTに沿ってエネルギーは伝播していく。この伝播については、フィラーに沿って蛇行することからTwistingと呼ばれ、複合体の外側で解放されるY点に達する前のY'点でエネルギーは解消される。

一般的には、このエネルギーは低品位の熱に転化し系内で解消されていると理解されている。また複合則では、フィラーによるブリッジング効果も知られている。



図 35 はブリッジングの模式図である。

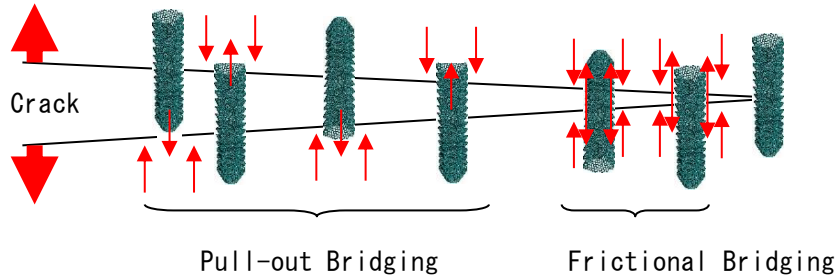


図 35. ブリッジング模式図

左側にあるクラックをもたらず上方向、下方向へのエネルギーに対し、複合体内に存在するフィラーがブリッジとなり、引張 (pull-out) に対する抗力となる pull-out bridging と、CSCNT と母材の界面の抵抗による frictional bridging が知られている。

ここに述べたクラックディフレクションとブリッジング現象は、フィラーと母材樹脂の界面が一定以上の力で形成され、相互作用が起こることにより得られることが知られている。

### (C) CSCNT の結晶構造

図8で示した通り、今回研究に用いたCSCNTは、底の抜けた炭素網カップが積層した構造である。これは炭素結晶のabab面がファンデルワールス力によって結合、積層された構造であり、静的、動的を問わず外部応力に対し、層間の圧縮、もしくはバネ状変形により、外部からのエネルギーを緩和することが示されている。(図9(a)-(d))

通常強化フィラーは剛直で、圧縮に対して不可逆的な座屈変形によりエネルギーを緩和するので、複合体の健全性を維持することは困難である。

今回の耐衝撃性評価では、図16(c)(d)(e)が示す通り、強い動的荷重に対し塗膜の割れや剥離ではなく、クレーズ(皺)の発生に留まっており、CSCNTの添加効果が明確に示されている。

### (D) 表面自由エネルギー

液体の表面張力と同様に、固体においても分子間力により表面積を小さくしようとする力が存在し、表面自由エネルギーと呼び  $\text{mJ}/\text{m}^2$  で表され、値の大小はその固体の他の液体や固体に対する状態、例えば濡れやすさや濡れづらさ、あるいは内部に残留する力が示される。

PTFEは低い表面自由エネルギーを持つことから、例えばフライパンの表面に用いることで、濡れづらい、すなわち汚れが付着しづらい表面状態にすることができる。

今回の各種塗膜の表面自由エネルギー測定では、PTFE充填材は  $57.71\text{mJ}/\text{m}^2$  と、母材単体  $78.18\text{mJ}/\text{m}^2$  と比べ極めて低い値を示した。

このPTFE充填材に対し、CSCNTを0.01部充填品では  $48.72\text{mJ}/\text{m}^2$ 、0.1部添加では  $43.20\text{mJ}/\text{m}^2$  と、極微量添加にもかかわらず、更に低い値を示した。(表13)

極微量のCSCNT添加が、PTFE単独充填品以上に低い自由エネルギーをもたらした機構は不明であるが、塗膜構造や耐衝撃性項での考察、CSCNTの結晶構造の知見などを基にした仮説は以下の通りである。

①PTFEとCSCNTのハイブリッド添加条件下で、いわば限定的に表面自由エネルギーの低下傾向が示されたことから、その海島構造に要因があることが強く示唆される。

島部を構成するPTFEはマクロ領域で低い表面自由エネルギーを示し、海部(母材樹脂)内に分散する極小フィラーCSCNTおよびCSCNT上に付着した樹脂緻密層が、ナノ領域での表面エネルギーの低下をもたらす。

結果として、マクロ領域のPTFEとミクロ領域のCSCNTが総和として、より低い表面自由エネルギーを示したものと推測される。

②ミクロ領域で推測されるCSCNTの表面自由エネルギー低下傾向は、ファンデルワールス力により結合された無数の炭素網端が樹脂との界面を形成していることから、樹脂内に残留する応力が、炭素網端(図7、8)との界面で緩和された現象と理解できる。

③SEMで観察されたCSCNT上の樹脂緻密層(図22(a)-(d))も同様に、炭素網端上に生じたものと考えられるミクロ領域の現象だが、twistingやbridging機構で説明したフィラーと母材樹脂の界面形成に大きな役割を果たしていると考えられることから、この樹脂緻密層自体も、外部応力を転化、緩和する要素と理解できる。

この樹脂緻密層は、他の添加材では観察されず、CSCNTに見られる極めて特異的な現象であり、ハイブリッドでの表面自由エネルギーの低下に影響を与えている可能性が強く示唆される。

この樹脂緻密層のCSCNTとの結合力は、樹脂(高分子)側とCSCNTの分子間力によるものと考えられるが、本研究期間中に分子間力を特定することはできず、今後の最重要研究課題の一つである。

### 3.4.2.2.3 低摩擦性能の発現機構

今回の評価系中で最も低い低摩擦係数を示したハイブリッド配合CSCNT0.1部、PTFE15部は、高い耐衝撃性能を示し、表面自由エネルギーも最小であった。

トライボロジーでは、摩擦試験は一对の試験片を一定の荷重と速度のもとで摺動させ、このときの静摩擦、動摩擦力を測定するもの、と定義されるが、これは塗膜に対する連続的な静的・動的荷重付加評価である。

これまで考察してきた通り、ハイブリッド配合品では、海(母材樹脂)内部の「海藻」ともいべきミクロ領域のCSCNTが、マクロ領域の海(母材樹脂)の機械的性質を強化、その基礎的硬度を担保し、同じくマクロ領域の島部PTFEを海部内から支える効果がある。

要すれば、CSCNTとPTFE両添加材が貢献するトライボロジー領域が異なり、ミクロ領域で炭素網積層構造を有するCSCNT、およびCSCNT上に形成された樹脂緻密層とその界面が、摩擦実験により生じる外部からのマクロの動的・静的荷重に対し、強力なエネルギー吸収、エネルギー転化層として振舞う。

この結果、塗膜内に生じるマクロの破壊エネルギー伝播をミクロ領域のCSCNTが解消することで、本来であれば塗膜上、および塗膜内部に発生し得るミクロ領域とマクロ領域の亀裂や剥離の伝播を防ぎ、塗膜全体の三次元領域における健全性を保ち、その結果、総体として摩擦係数を低下させたものと推測される。

## 4. 委託業務全体の成果

### 4. 1 計画時に想定していなかった成果(副次的成果)や、目標を超える成果

#### (1) 計画時に想定していなかった成果、目標を超える成果

前項「メカニズムの考察」で述べた内容、極微量添加CSCNTによるエネルギー吸収、転化、緩和機構は、計画時に想定していなかった重大な発見である。

またCSCNT上に形成される母材樹脂の特異な結合現象も、摩擦係数の低減や耐衝撃性の向上をもたらす要因と考えられる。

後述するように、これらの機構や現象は部材の疲労破壊やフレッティング摩耗に対する有力な解決手段になり得る。

今回の研究では、CSCNTの極微量添加により摩擦抵抗値の低減のみならず、耐衝撃性の向上、塗膜の表面自由エネルギーの低下など、極めて優れた特性を有する新奇高分子塗膜が得られた。

中長期的に社会実装を想定した場合、CSCNTの極微量添加によるこれらの効果発現は、製品化に対する「コストインパクト」が極小化されることに他ならない。

これらは、計画時には想定していなかった目標を超える大きな成果である。

#### (2) 研究の過程で創出した実験法など

##### ①鉛筆硬度試験の評価法

本来、目視でのみ評価していた鉛筆硬度を、レーザー顕微鏡を用いて、緻密に詳細に観察し、レーティングを行うことで、試験結果の公正化を図ることができた。

##### ②耐衝撃試験の評価法

本来、目視でのみ評価していた撃針後の状態を、レーザー顕微鏡を用いて、緻密に詳細に割れ、剥離などを評価し、試験結果の公正化を図ることができた。

##### ③真実接触面の探索法

摩耗試験と同じ圧子を一定時間、塗膜に押し付けた後に、レーザー顕微鏡で表面状態を緻密に詳細に観察する。

面粗度も含めて観察することとで、塗膜ごとの接触部分を同定する事が出来た。

#### 4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

「メカニズムの考察」項に述べた通り、本研究で見出した微量添加CSCNTによるエネルギー吸収、転化、緩和機構は、計画時に想定していなかった重大な発見である。

あらゆる部材は、金属製、樹脂製を問わず、繰り返し荷重は、内部の結晶や分子構造に強い影響を与え、結果的に破壊に至る。

一般的に疲労破壊といわれる現象である。

航空機や自動車、船舶などの高速移動体において、エンジンや空力、流体の抵抗に長時間、微振動に晒された材料の疲労破壊の改善は材料研究者にとって、依然として重要な研究課題であるが、今回発見された現象は、ナノサイズの炭素繊維であるCSCNTの微量添加により長年の課題解決の可能性が示された、という点で大きな進展といえる。

また高速移動体内の締結部材において発生するフレッティング摩耗（擦過腐食）は、同様に長時間微振動に晒されることで生じることが知られているが、例えば締結部材の界面への適用などにも本機構が対応できる可能性が示されたことになる。

一方、何故ナノ・ミクロ領域のCSCNTが、しかも0.01部という極微量添加にもかかわらず、表面自由エネルギーの低下をもたらし、マクロ領域の摩擦抵抗、耐衝撃性などに強い影響を与えたのか、またCSCNT上に形成された樹脂緻密層とCSCNTの結合力については、良好な考察と推論は得たが、本研究期間中に明確なエビデンスを示すことはできなかった。

実際、これまでナノレベルの材料の微量添加によるマクロ材料の構造変化、および物性変化を詳細に観察する有効な手法は存在していなかった。

従い、これらの現象究明のためには、例えば走査型顕微鏡（SEM）による高分子微細構造（ラメラ構造）の観察とマクロの広域観察、マクロ評価と同じ試料に対するミクロの力学的評価を可能にする新規手法の開発が必要である。

更にSEMやミクロ力学的評価装置をもってしても、装置の解像度の限界などによって失われる原子レベル、分子レベルの構造を、AI、スーパーコンピュータなどを駆使した計算科学、データ科学によって補完、高解像度化すること、微少なナノ添加物の位置を判別するための計測インフォマティクス手法の構築を通して、材料の構造を同定し、ミクロ領域とマクロ領域を関連付け、新材料創製につなげることが必要と考える。

この考えの下、本研究を事前検討（FS）と位置付けた上で、令和4年度安全保障技術研究推進制度タイプSに申請し、新奇高性能多機能材料の創製に向けて、革新性、新規性、独創性に優れた手法により、更に本研究を大規模に発展させる計画である。

#### 4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本研究の成果は、以下の機会に発表した。

国際ナノテクノロジー総合展

①防衛装備庁ブースにて、ポスター発表

②GSIクレオスブースにて、ポスター発表

③ナノカーボンソリューションフェアにて、成果をプレゼンテーションの形で発表

#### 5. プロジェクトの総合的推進

##### 5. 1 研究実施体制とマネジメント

期初に決めた研究実施体制、マネジメント体制を堅持し、計画通りに研究開発を実施した。

##### 5. 2 経費の効率的執行

3年間の研究期間中、経費の無駄の無いように細心の注意を払い、効率良く執行した。

#### 6. まとめ、今後の予定

3年間の本研究で、ナノ炭素繊維CNTの微量添加により、期初に掲げた摩擦抵抗の低減をこれで見出しただけでなく、塗膜内部のエネルギー吸収、転化、緩和機構を見出した。

これは新材料開発の観点からは極めて重要な発見であり、継続的な研究開発が必要である。

このため、令和4年度安全保障技術研究推進制度タイプSへの申請を計画しており、長期的観点から、高機能、多機能材料の創製に向けて、ミクロ領域とマクロ領域を関連付ける、世界的に見ても最先端の研究開発を行う予定である。

## 7. 研究発表、知的財産権等の状況

### (1) 研究発表等の状況

| 種別    | 件数   |
|-------|------|
| 学術論文  | 該当なし |
| 学会発表  | 該当なし |
| 展示・講演 | 3件   |
| 雑誌・図書 | 該当なし |
| プレス   | 該当なし |
| その他   | 1件   |

### (2) 知的財産権等の状況

| 発明の名称                           | 発明者                         | 出願登録区分 | 出願番号（出願日）                   | 出願区分 | 出願国 | 登録番号（登録日） |
|---------------------------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|------|-----|-----------|
| カーボンナノチューブ含有樹脂組成物、塗膜、成形体および摺動部品 | 柳澤隆<br>安蔵亜希子<br>石井伸幸<br>外山歩 | 出願     | 特願2022-009474<br>(R4年1月25日) | 国内   |     |           |

### (3) その他特記事項

該当なし。