カーボンナノチューブ充てんゴムの卓越した特性とその応用

野口 徹^{*1}・植木 宏之¹・犬飼 茂樹¹・
新原 健一¹・伊藤 正栄²・竹内 健司³・遠藤 守信³

Various Advanced Properties and Applications of Carbon Nanotubes/Rubber Composites

Toru NOGUCHI^{*1}, Hiroyuki UEKI¹, Shigeki INUKAI¹, Kenichi NIIHARA¹, Masaei ITO², Kenji TAKEUCHI³, Morinobu ENDO³ (^{*1}:Research Center for Exotic Nano Carbon Project, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-city, Nagano 380-8553, Japan, Development Center Nagano, Nissin Kogyo Co., Ltd., Kazawa 801, Toumi-city, Nagano 389-0514, Japan. ² Schlumberger KK, 2-2-1 Fuchinobe, Sagamihara, Kanagawa 229-0006, Japan. ³ Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-city, Nagano 380-8553, Japan)

Hydrocarbons such as oil and gas are critical resources for the functioning of human societies. Today, with the dearth of easy-to-reach reservoirs, the oil and gas industry is conducting more of its exploration and exploitation activities in difficult-to-reach and harsh environments. Key challenges in exploiting these new reservoirs include extremely high temperatures and pressures. The rubber composites obtained from the carbon nanotubes cellulation technology increases operational ratings from 175 °C and 140 MPa to 260 °C and 240 MPa for deeper, hotter conditions, and it is especially appropriate for deepwater reservoirs. We believe that our development of the sealing material to enhance oil recovery from deep, hot reservoirs may help double the R/P ratio. The cellulation technologies can be applied to various matrix composites such as metals, ceramics, and other polymers.

Key Words : Carbon Nanotubes, Rubber Matrix Composite, Cellulation, Filler

1. は じ め に

1.1. カーボンナノチューブ複合材料

最近、著者らが開発し商品化した超過酷環境下で使われるシール材が二つの意味で世界的に注目されている¹⁾。一つは、カーボンナノチューブ (CNT) が多量に使用される複合材料分野で初めての大きな成果であること、つまり、CNTがようやくその優れた特徴を発揮して本格的に応用への道が開かれたこと。第二に、CNTで補強したフッ素ゴム (FKM) で作ったシール材が石油業界に革命的な影響を及ぼす可能性が出てきたことである。

1976年に遠藤ら^{2,3)} が始めてCCVD法でCNTを合成し、飯島⁴⁾ が1991年にその構造を世に知らしめて以来、CNTはフラーレン⁵⁾ とともに、ナノカーボンの中心的素材として注目を集めてきた。その特殊な構造と優れた性質は、多数の論文とともに前報¹⁾ に示したのでここでは省略するが、数nmから数十nmと言う極めて細くて長いチューブ状の繊維であるCNTは、束状のバンドル、また互いに

複雑に絡み合った凝集体であるため、CNT1本1本の特性、さらにはCNTが形成するナノ空間構造を制御、利用することが極めて困難であるため、その固有の優れた特徴を複合材料として発現することが出来なかった^{6,7)}。さらに、高コストも相乗要因であろう。この性能発現の問題は、エラストマー・ゴム類^{1,8)}、および樹脂、金属^{9,10)}、セラミックス¹¹⁾の一部については著者らが、ほぼ克服し、CNT1本1本が分離した後形成する立体構造をセルレーションと名づけて報告してきた。ここでは、石油探査・生産で威力を発揮した複合材料の開発を中心にCNTを用いたゴムシール材の革新について概説する。

1.2. 複合材料の石油分野などへの応用

わが国でゴムシール材が石油業界に革命をもたらすかもしれないと言うのは誰も想像できないに違いない。何故なら、日本は石油を輸入するだけで、生産していないため最も重要な資源である石油の探査・生産について全くの素人であるためと思われる。にもかかわらず、人類はエネルギー以外に、工業の原材料、農業の肥料・農薬なども石油に

頼っているのです、いかに石油の枯渇年数を延ばすかは人類共通の課題でさえある。著者らのグループがマルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)を充てんしたフッ素ゴム(FKM)を用いて、現在の石油開発技術の耐熱性を175℃から260℃に、耐圧性を140MPaから240MPaに、さらに耐ガス性なども飛躍させ、これは地下埋蔵量の約1/3(可採率)しか取り出せない^{12,13)}石油の供給能力を、殆どの油層から生産できる可能性を示したことになる。即座にUSAの広報で紹介され、全世界に大きな驚きを与えた。石油可採率の増大の歴史は、地下、または海底のさらに地下深く、つまり、高温・高压領域、さらに、様々な高温高压の液体、ガスへの挑戦の歴史である。超音波、レーダー、地震波その他各種の10種類以上のセンサーで探査しながら、石油は最も効率よく生産されるが、これらの電子・電気部品や精密メカ部品は超過酷環境下では全く弱いので完璧に守るシール機構が不可欠であり、従って使用圧力と温度の限界はシールによって決められることになる。つまり、今回開発したMWCNT/ゴム複合材料を用いたシール材は、使用環境の温度、圧力、および耐液体性、耐ガスを飛躍的に革新した。現在まで、実際に既に200以上の油田で実機評価されて好成績を収め、さらに評価が広がっている。さらに、各種のシール材を調べた結果、配管機材、自動車ブレーキ用シール材などに用いると、耐磨耗性、耐疲労性などの物理的強度と、耐酸、耐アルカリ性などの化学的強度がいずれも向上するシール材が得られて一気にシステムがパラダイムシフトする可能性が出てきた。このような驚くべきゴム材料のMWCNTによる大幅な変化は、MWCNTと界面相で形成する立体構造、セルレーションによると提案している^{1,8)}。本稿では、MWCNT/ゴム複合

材料の特徴的な性質をいくつか説明し、それを活用して成功しつつある応用について概説する。また、開発者として不可欠な安全性についても、簡単に説明したい。

2. カーボンナノチューブ・セルレーションとは

フィラー系複合材料に共通する重要因子は、フィラーの均一分散と母材との濡れである。均一分散体が最強の複合材料を造るかは別問題として、まず、CNTのバンドルや凝集体を解してCNTを1本1本に分離させることが始まりであることに違いない。図1にMWCNT(16wt%)充てんEPDM複合材料の通常混練法により作成した試料の引張破断面のSEM像(a)を示した。EPDMは非極性かつ弾性に乏しいためCNT凝集粉を解繊するのが困難なポリマーの一つである。数10から100 μm 程度の大きさの白く見えるMWCNTの凝集塊を島とする海-島構造がはっきりと見える。この状態ではMWCNTの効果も出なければ、凝集塊が欠陥となって引張強さなども大きくばらつき、もちろん、耐熱性などの向上もない。何も考えずに作ればこのようになる。そこで、均一に分散させる手法が長年研究されてきた。一例を示すと、EPDMをシクロヘキサンに溶解した後MWCNTを攪拌混合し、超音波混合し乾燥した後ロール混合した試料が(b)である。ここでは海-島構造は観察されず、一見、均一分散体に見えるが、拡大した(b)図で分かるように、サブミクロンから数ミクロンの凝集体が観察される。MWCNT凝集粉は細かく粉砕されただけで、解繊され均一分散したわけではないことが分かり、これでは期待したほどの効果が得られないのはBokobzaの総説⁷⁾にも詳しい。強力ボールミルなどによる混合も同様の結果である。とにかく、無理やり大きな力

図1 EPDM中へのMWCNTの分散：通常混練法試料の引張破断面SEM像(a)，溶液超音波混合後混練した試料の引張破断面SEM像(b)，弾性混練法に試料の薄片のTEM像(c)，引張破断面SEM像(d)

だけでかき混ぜても解繊は出来ないことが分かる。そこで、著者らは大きなせん弾力が必要であるが、無理やりかき混ぜるのではなく、解繊の原理に従った加工法を取ることが出来れば、MWCNTは混合時に自然に解繊され、系のエントロピーが大きくなるような構造に到達すると考えている。すなわち、MWCNT凝集粉の空隙にポリマーが進入可能な粘性（流動性）、MWCNTとポリマーの濡れ、そして最後に大きなせん弾力を加えて弾性変形と復元を繰り返し与えることである。これらを総称して「弾性混練法^{1) 8) 14)}」と名付けたが、これは、ゴム専門家以外での説明に用いたのであって、ゴムの専門家から見れば当たり前と思われるかもしれない。前報¹⁴⁾で示したように、EPDMは濡れにくいので100℃以上の高温で混練して分子鎖を適度に切断してフリーラジカルを生成させた状態でMWCNTを混合し、直ちに低温に保ったロールで大きなせん弾力を与えた試料の引張破断面が（d）図でMWCNT16 wt%であり、（c）図のTEM像は見易くするためにMWCNT3 wt%である。MWCNTは1本1本分離され分布することが分かる。3D-TEMで調べた結果では、MWCNT同士はほとんど接触せず、1～2 nm離れた界面相を挟んでの存在が多いことが分かっている。以上のような分散・分布状態の違いは意外なところ、パルスNMRのスピン・スピン緩和時間T2に現れて著者らが国内外での特許登録に貢献した。図2にNRマトリックスを例としたパルス法NMRハーネエコー法で測定した網目鎖成分の150℃のスピン・スピン緩和時間T2nとフィラー充てん率の関係を示した。架橋により大きくT2が変化するので、ここではフィラーの影響を直接比較するために、測定には無架橋体試料を用いた。比較として示したHAFカーボンブラックは充てん率が増大するとT2nは長くなり多量充てんでは低下するがマトリックスより短くならなかった。一方、MWCNT系は直径が細いほどT2nは低下の程度が大きくなり、これは、EPDM、NBR、FKMその他のポリマー系でも同様の傾向が見られた。これらT2nの低下は

図2 NRマトリックス複合材料のスピン・スピン緩和時間T2n（網目鎖のT2）

ゴム相のエントロピーの低下によると推定され、これはフィラーに拘束された界面相、ゴム相などのエントロピーが低下するためと考えられる。しかし、HAFブラックでもHAF同士の距離はナノメートルサイズで非常に小さく、また、バウンドラバーと呼ばれる界面相が形成されることも周知であるにもかかわらずT2nが低下しないのは、マトリックスのゴム相は自由な連続相をなしているためカーボンブラックの拘束力が及ばない領域が大きいためと思われる。MWCNT系はその大きなアスペクト比ゆえに複雑な立体構造を形成し、マトリックスゴム相を取り囲んで拘束することによってゴム相のエントロピーが低下すると考えられる。もちろん、分散不良の図1の（a）（b）ではT2nの低下は見られなかった。これらのデータが著者らの特許を成立させ、またセルレーションを提唱するきっかけとなったデータの一つである。以上のように、アスペクト比の大きいナノスケール繊維のゴム中で作る立体構造がT2nを低下させた要因であると考えられ、この構造体を形成する現象をセルレーションと名付け、模式的に図3に示した⁸⁾。まず解繊が始まると1本1本分離したCNTに界面相が形成され（a）、ある濃度（1 wt%程度と推定）でCNTの連鎖が形成され（b）、電気が流れるようになるのはパーコレーションとして有名である。しかし、このような低濃度では物性の変化は小さく、濃度が増大した10～20 wt%の中濃度で立体セル構造が部分的に形成され物性が大きく変化し始め、高濃度（c）に至って立体セル構造が出来上がるとともに飛躍的な物性変化が発現する。先に示した通りゴム相のエントロピーは低下する傾向にあるが、セルレーションによりCNTのエントロピーが増大し、

図3 セルレーションモデル：解繊と界面相形成（a）、連鎖形成パーコレーション（b）、立体構造形成セルレーション（c）

系全体としてエントロピーは増大したと思われるが、これらの物理学的理論解明と記述については著者らの共同研究グループで進めており、さらに進化した理論も出始めているので、今後報告していきたい。なお、ダブルウォールナノチューブ(DWNT)や10nm級CNTとカーボンブラックなどのナノ粒子の混合系では数wt%の低濃度でのセル形成が可能で、強い補強と興味深い挙動が見られるが、これは次報にて報告する。

3. MWCNT/FKM シール材の開発と資源探査・生産への応用

石油業界では5, 6年前にCNTを用いた複合材料による各種部品の高性能化, 高機能化に世界的に取り組んだ結果, 全て失敗に終わった苦い経験を有していた。従って, 本開発当社から後ろ向きの意見も強かったが, それだけに, 本開発に貢献したセルレーション(仮説)の効果は大きい。何故なら, 飛躍的な物性向上のための理論的な原理を提唱したからこそ, 世界中の石油探査, 採掘の技術開発関係者が日本の技術に尊敬を持って, 再びCNT応用に積極的に協力したのが大きな成功に結びついたことは間違いない。技術開発の内容は前報¹⁾に詳述されているので, 一部のデータについて示す。図4に耐圧・耐熱性を示した。これは, 表面処理によってマトリックスとの接着を劇的に向上させたMWCNTとFKM, さらに, カーボンブラックの混合系によってO-ringを作成し, 行った短期耐圧試験(20分間のリークを調べる)の結果である。今回の開発品は, 現在油田で使用されている現行FKMに比べて全温度域で10 kpsi(約700気圧)耐圧性が高く, 特に, 175℃以上の超高温で耐圧性が低下しないのが特徴である。MWCNTをカーボンブラックに置き換えたControl品は現行FKMとほとんど変わらなかった。油田では, 175℃・1,400気圧が標準であるが, 今回開発したシール材は260℃以上での耐久試験でも現状条件での使用時間の2倍以上と優れている。既に行われている油田でのフィールドテストでは,

図4 MWCNT/FKM 複合材料にて作成したO-ringの耐圧・耐熱特性

0℃付近の低温から260℃の高温まで, 2,400気圧の圧力に耐え, 様々な高温の液体, ガスに耐えて成功を収め, さらに200以上の油田に広がってきている。このシール機構の高性能化は, その中で守られる電子部品, 精密メカ部品の高温酸化も急速に促しており, 石油開発の革命と言われ始めている所以である。ただし, 今回成功した開発品はスタティックシールであり, これよりさらに格段に難度が高いダイナミックシールの開発を経済産業省やJSTの支援を得て取り組んでいる。このように革新的な特性を有するシール材の耐熱性, 高温特性を調べるため, 空气中で線膨張係数を測定し, 1℃おきに微分した特性を図5に示した。上段が無架橋試料, 下段が架橋試料である。

無架橋系の場合, FKM単独(0%)から9wt%まで0℃から室温付近で流動による急激な膨張が見られた。これは, 試料寸法を正確に測定するため25 kPaの非常に小さい負荷をかけながら寸法を測定している関係上, 流動し始めると急激な膨張となって現れるためである。11wt%系では一旦膨張するが安定化し(微分値ではピークとなる), 16, 26wt%では低温から高温まで線膨張係数が小さい安定した熱膨張を示し, 特に, 350℃の超高温でも安定している。これらの挙動は, 明らかに11wt%~16wt%を境とする臨界現象と考えられ, 高濃度側で異なる構造に転移したことを示唆している。

架橋系では図が複雑になるので選択して図示したが, 5

図5 MWCNT/FKM 複合材料の線膨張係数の微分値 (D (LEC))

wt%以下では340℃付近から急激に膨張の立ち上がりが認められ、これは、無架橋系の流動現象ではなく軟化現象で、当然、脱フッ素や脱フッ化水素を伴う。ところが、無架橋系と類似して、11 wt%で分子鎖切断が抑制され、16 wt%以上では450℃まで安定して分解が見られなかった。このように架橋系でも臨界現象が認められ、これは本質的に無架橋系で見られた現象と同じ構造変化と思われ、前報のTEM像¹⁾にも見られるように、この現象がセルレーションである。これらの構造変化のTEM観察の詳細は、現在、論文投稿中である。これら、セル化した材料は極めて安定した高温特性と高い耐熱性を有することが分かる。ただし、線膨張係数の測定は分速10℃の昇温で測定した結果であるので、長期に熱劣化が全く起こらないと言う意味ではないので誤解しないで頂きたい。

ここで、セルレーションによる耐熱性の飛躍的向上の原因について少し考察する。通常のカーボンブラックによる補強は、マトリックスゴムが連続相を成し、図2に示したようにカーボンブラックの拘束効果によりエントロピーが低下していない。また、ゴム相の酸化劣化が始まると連続相であるため自動的に進行して止めようがない。一方、CNT系は太さにもよるが、マトリックスゴム相の拘束効果が非常に大きいことが図2から分かる。これは、酸化を受けてもゴム相はセル化によって小さく分断されているため酸化が進行しにくく、また、ゴム相自身の分子運動性が低下しているため、酸化劣化し難くなっていると推定している。また、酸素の通過パスが長くなり、結果的に酸素拡散が抑制されたと推定している。これ以外にも、CNTの表面の活性度、活性サイトの種類、数などで、耐熱性、耐薬品性が大きく異なることが分かってきている。つまり、物理的にはセル構造によるゴム相のエントロピーの低下、酸素の拡散阻害また、化学的にはCNT表面の反応性の制御によって、高温での安定性や高い耐熱性が得られていると考えられる。なお、油田での実証データも加えて近く論文として発表する予定である。

4. その他の応用

4.1. アルミニウム複合材料の開発

著者らが最初に材料開発に成功したのがAlマトリックス複合材料である。NEDOプロジェクトとして行われた本開発は、当時、東京工業大学の西敏夫教授、中嶋健助手、愛知工業大学の山田英介教授、京都工芸繊維大学の陣内浩司准教授、岡山県工業技術センターの永田員也室長らの全面的協力を得て、世界で始めて実用レベルの高度補強Al複合材料の作成に成功した事例としてよく知られている。代表例である試料の引張強さ400MPaは純Alとしては先例¹⁵⁾に比べても極めて高く、使用可能温度400℃はAlとしては極めて高い。その他、放熱性、耐食性などに balan

スの取れた素材である。図6にこの材料の後加工の効果を示した。冷間加工によって0.2%耐力（実用上の強度）が320MPaから520MPaに増大し、さらに溶体化処理を加えることで700MPa近くまで増大した。これは高張力鋼にも匹敵する。もちろん比重はAlの2.7のままであり、これらの性質を活かした開発を現在もNEDOプロジェクトで行っている。

4.2. セラミックス複合材料

セラミックスは汎用に大量に使用されているアルミナ、強度、耐熱性に優れるSiCを中心に高じん性化を目指している。一時ファインセラミックスが一世を風靡した時代があったが、その名残ははなはだ寂しいのは周知の通りである。その原因として、セラミックスは脆い、という根源的な欠点を克服できなかったためではないかと推測している。ここでは、著者らの共同研究者である東北大学の川崎亮研究室の論文を紹介したい。強酸で処理したMWCNT原料粉とアルミナ粉を水媒中でpHを調整しながら攪拌するとMWCNTは解繊され、これを乾燥してSPS焼結して破壊じん性値を求めたところおよそ7という値が得られ、これはアルミナ3.5～4のおよそ70%アップである¹¹⁾。著者らが再現とスケールアップをかねて100g級で試料を作成して評価したところ、チャンピオンデータで破壊じん性値9.8という10近い値が得られ、これは鋳鉄に匹敵するものである。この破壊じん性値アップのメカニズムは、MWCNTによる破壊進行の阻害、MWCNTによるブリッジ効果など色々と考えているが現在詳しく調査中である。

一方、SiCは焼結が難しく難航していたが、最近ようやく焼結条件を把握して曲げ強度の増大などのデータが出つつある。今後、破壊じん性値の大幅なアップを目指したい。

図6 MWCNT (1.2vol%) /Alの耐力と後加工の効果

4.3. 樹脂系複合材料

人工関節に用いられる超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)の耐摩耗性改善による永久使用可能な人工関節の開発をNEDOプロジェクトで行った。現在、論文投稿中であるので、詳細は省略する。一般に、樹脂では弾性混練法が非常に困難であるが、UHMW-PEは200℃以上にて弾性領域を有し、また、160～200℃付近で融解した表面の弾性混練が可能なることを見出し、MWCNTセルレーションによって磨耗耐久性5倍以上という成果を得ている。これは、実使用上ほとんど磨耗しないレベルである。

また、他の樹脂系への展開は、それぞれの樹脂に弾性混練領域を見出してMWCNTでセル化することが成功への道と思われる。

5. 実用化と課題

5.1. 実用化の課題

運営面では、研究開発資金の調達、適切なコンソーシアム形成と円滑な運営などがある。著者らの企業グループが束になってはかなわない目標もあるので、経済産業省、文部科学省の大きな支援を期待したい。

CNTの問題としては、安全性とコストである。コストについては最近かなり下がってきている。一昔前ならg単位であったものが、直径などにもよるが、3万円/kg程度のものが多くなり、さらに、数千円/kg程度のCNTも現れている。ただし、純度や、欠陥、安全性に留意する必要がある。しかし、それでもフィラーとしては高価なことに代わりはない。そこで、著者らは、相当の価格アップも受け入れられる飛躍的な革新技術の開発に注力している。資源開発、新エネルギー分野、誰も解決できない環境材料分野、医療などの付加価値の非常に高い分野に挑戦していくことが重要である。

また、将来的に大きなコストダウンを果たすには、セルレーションの理論解明とさらなる進化した理論構築が必要と考えている。原理の追求と新しい原理の開拓は、新しい特性の発現とコストダウンへの道を示すことにつながるからである。現在、信州大学を中心に新しい原理も迫りかけているので、お目にかける日も近いと考える。

CNT最後の課題は安全性である。個人的には、もっと危険な粉体やガスはたくさんあると思われるが、人類が多量に使ったことの無いのがナノマテリアルであるので、万全の配慮を持って望みたい。特に、複合材料はCNTを最も多量に用いる品物であるため、商品試作などを始めればCNT10kg単位で続々と試作していくことになる。

この場合、リスク＝ハザード×暴露量 の考え方が基本である。ハザードは毒性の程度と言い換えてもよく、まず、この毒性、つまり発がん性の程度をはっきりさせることである。同時並行で、最大許容暴露量(OEL)を求めることが必要である。さらに、環境中のCNT飛散量(暴露量)

を測定することも重要である。著者らは実験室、試作工場、量産工場ともに、各工程ごとに粉塵量、ナノ粉体量、カーボン量、CNT量などを連続計測しながら、厳しい取り扱い方法によって、リスク＝ゼロを達成している。ビジネスとしては、安全管理、リスクマネジメントが鍵を握っている。

5.2. 実用化の期待

最近、半導体製造用の樹脂製品の帯電防止用途に期待され、一部実際に用いられているが、当初予想した量を大幅に下回りそうで、max100トン、現状50トン以下と推定される。1～3 wt%少量配合するが樹脂の物性低下の問題とケッチェンブラックとのコスト競争のためと思われる。その他、実用化間近と言われながら中々正体を現さないエポキシ樹脂補強、新しい電池用途など、何らかの課題を有していると推定される。

一方、著者らが開発した複合材料、シール材、シール機構、および利用製品は非常に幅広く発展する。油田での成功を始まりとして、さらに資源分野で大きく拡大し、他の資源開発、航空宇宙分野、過酷使用用途の化学工場など展開が広い。さらに難易度の高いダイナミックシールが成功に近づいており、これは、資源探査だけでなく、燃料電池、医療用などのコンプレッサー、ポンプなど、配管機材、自動車の過酷使用用途などの分野に大きな市場を持っている。

シール材以外では、前述の通り、著者らのグループは、高じん性セラミックス、高強度Alなど軽金属、金属に代わる高剛性樹脂など、その分野の革新を促す実用化を進めている。また、純国産超低炭素エネルギー地熱マグマ発電、漏水ゼロシステムおよび新浄水・海淡化技術開発なども実際に研究開発を始めている。Alの4.1項で示した共同研究者はもちろん、現在では7大学、3病院、企業約30社、それぞれが課題を乗り越え実用化を目指して精力的に取り組んでいる。なお、これら研究は、JSTエキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点(信州大学)を軸に、経済産業省関東経済産業局、中部経済産業局、NEDOの皆様の支援により実施している。

References

- 1) Endo, M.; Noguchi, T.; Ito, M.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Kim, Y. A.; Wanibuchi, T.; Jinnai, H.; Trrones, M.; Dresselhaus, M. S.: *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3403 (2008)
- 2) Oberlin, A.; Endo, M.; Koyama, T.: *J. Crstal Growth.*, **32**, 335 (1976)
- 3) Endo, M.: *Chem. Tech.*, **18**, 568 (1988)
- 4) Iijima, S.: *Nature*, **354**, 56 (1991)
- 5) Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E.: *Nature*, **318**, 354 (1985)
- 6) Lau, K.-T.; Hui D.: *Composites. Part B. Engng.*, **33B**, 263 (2002)
- 7) Bokabza, L.: *Polymer*, **48**, 4907 (2007)
- 8) Noguchi, T.; Inukai, S.; Ueki, H.; Magario, A.; Endo, M.; SAE

- Tech. Pap. Ser. (Soc. Automot. Eng.) , Page. 5P (2009)
- 9) Noguchi, T.; Magario, A.; Fukazawa, S.; Shimizu, S.; Beppu, J.; Seki, M.: *Mater. Trans.*, **45**, 602 (2004)
- 10) Kwon, H.; Takagi, K.; Miyazaki, T.; Kawasaki, A.: *Carbon*, **47**, 570 (2009)
- 11) Estili, M.; Kawasaki, A.; Sakamoto, H.; Mkuchi, Y.; Kuno, M.; Tsukada, T.: *Acta Materialia*, **56**, 4070 (2008)
- 12) Payne, M. L.; Pattillo, P.D.; Miller, R. A.; Jonson, C. K.: *International Petroleum Technology Conference*, (2007) , IPTC, 11463
- 13) Paula, Jr. R. R.; Ribeiro, P. R.; Santos, O. L. A.: *SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition*, (2009), SPE/IADC, 119909

- 14) Iwabuki, H.; Noguchi, T.; Takeuchi, K.; Endo, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82**, 209 (2009)
- 15) Kuzumaki, T.; Miyazawa, K.; Ichinose, H.; Ito, K.: *J.Mater.Res.*, **13**, 2445 (1998)

日本語表記参考文献

- 14) 岩路仁, 野口徹, 竹内健司, 遠藤守信: 日本ゴム協会誌, **82**, 209 (2009)

新原 健一; 日信工業(株), 信州大学兼務: 日信工業(株)開発本部 (〒386-8567 上田市常田3-15-1 信州大学繊維学部内AREC15研究室), 信州大学エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・地域卓越特任研究員 (〒380-8553 長野市若里4-17-1 信州大学工学部内SASTec 2Fラボ6). 平成15年京都工芸繊維大学繊維学部卒業, 平成17年京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科修士課程修了, 平成20年京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科博士課程修了・博士(工学)取得. 平成20年~平成21年: NEDO技術開発機構・大学発事業創出実用化研究開発事業・研究員, 平成21年~現在: 日信工業(株), 平成22年~信州大学地域卓越特任研究員兼務. 専門は高分子, 複合材料の構造と物性

野口 徹; 日信工業(株), 信州大学兼務: 日信工業(株)開発本部・上席主幹 (〒386-8567 上田市常田3-15-1 信州大学繊維学部内AREC15研究室), 信州大学エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・地域卓越特任教授 (〒380-8553 長野市若里4-17-1 信州大学工学部内SASTec 2Fラボ6). 昭和52年東北大学工学部卒業, 昭和61年神戸大学大学院修了. 昭和61年~平成13年: 三ツ星ベルト(株), 平成14年~現在: 日信工業(株), 平成22年~信州大学特任教授兼務. 専門は高分子, 複合材料の構造と物性

伊藤 正栄; シュルンベルジェ(株)開発本部上席研究員 (〒252-0206 相模原市中央区淵野辺2-2-1), メール: ito3@slb.com. 平成4年東京大学大学院工学研究科修士課程修了. 平成4年~現在: シュルンベルジェ(株)勤務. 平成4~8年: 磁場を用いた石油探査機器の開発. 平成8~16年: 音波を用いた石油探査機器の開発. 平成16年~現在: CNTを用いた極限環境用材料の研究開発. 専門は, 精密機械工学.

植木 宏之; 日信工業(株), 信州大学兼務: 日信工業(株)開発本部・副研究員 (〒386-8567 上田市常田3-15-1 信州大学繊維学部内AREC15研究室), 信州大学エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・地域卓越特任研究員 (〒380-8553 長野市若里4-17-1 信州大学工学部内SASTec 2Fラボ6). 平成16年 信州大学大学院工学系研究科博士前期課程修了. 平成16年~現在: 日信工業(株), 平成22年~信州大学特任研究員兼務. 専門は高分子, 複合材料の構造と物性

竹内 健司; 信州大学 (〒380-8553 長野市若里4-17-1) カーボン科学研究所准教授. 平成8年信州大学大学院博士課程了. 平成8年から平成20年まで新光電気工業株式会社, 信州大学工学部博士研究員, 昭和電工株式会社にそれぞれ在職した. 現在, 信州大学カーボン科学研究所准教授, カーボンナノチューブの生成と構造解析および応用に関する研究に従事. 工学博士.

犬飼 茂樹; 日信工業(株), 信州大学兼務: 日信工業(株)開発本部・副研究員 (〒386-8567 上田市常田3-15-1 信州大学繊維学部内AREC15研究室), 信州大学エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点・地域卓越特任研究員 (〒380-8553 長野市若里4-17-1 信州大学工学部内SASTec 2Fラボ6). 平成18年愛知工業大学大学院工学研究科博士前期課程修了. 平成18年~現在: 日信工業(株), 平成22年~信州大学特任研究員兼務. 専門は高分子, 複合材料の構造と物性

遠藤 守信; 信州大学 工学部電気電子工学科 教授, 同カーボン科学研究所 所長 (〒380-8553 長野市若里4-17-1). 昭和46年 信州大学大学院工学研究科修士課程修了. 昭和53年 工学博士 (名古屋大学). 昭和46年 (株)日立製作所勤務. 昭和47年 信州大学工学部助手. 昭和53年 信州大学工学部助教授. 平成2年 信州大学工学部教授 (現職). 平成17年4月 信州大学カーボン科学研究所所長 (併任) (現職). 専門は電気電子材料, エネルギーデバイス, ナノカーボンの生成と応用.