

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月10日現在

機関番号：10106
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2011～2012
課題番号：23760401
研究課題名（和文） 導電性能・電磁波吸収性能を有するナノカーボン＋合成樹脂コンポジット舗装材料の開発
研究課題名（英文） Development of Electromagnetic Wave Absorber Pavement Material Based on Synthetic Resin with Advanced Nanocarbon Materials as Filler
研究代表者 白川 龍生 (SHIRAKAWA TATSUO) 北見工業大学・工学部・准教授 研究者番号：50344552

研究成果の概要（和文）：本研究により以下の点を明らかにした。(1)コンポジット材料におけるナノカーボン添加割合を実験的に求めた。(2)コンポジット材料と舗装材料を接着する目的でアスファルト乳剤を用いていたが、これがナノカーボンの分散に極めて有効であることを明らかにした（特許を申請）。(3)導電性能・電磁波吸収性能の確認を行った結果、ナノカーボンを添加すると特に電磁波吸収性について、従来の同種材料にはない性能を発現させることができた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to prepare composite materials containing CNTs and to elucidate the characteristic properties of CNTs-dispersed synthetic resin composites. In the present study, such composites were prepared using several types of asphalt emulsions as a binder. As a result, both nonionic and anionic emulsions kept dispersed state, when combined with as-prepared CNTs. However, cationic emulsions failed to keep dispersed state. After several additional systematic experiments, it was found that cationic emulsion successfully retained an adequate dispersion state, when as-prepared CNTs were treated with acid solution and the following incremental addition of the pretreated CNTs. The three types of CNTs-asphalt composites demonstrated higher performances in both penetration and microwave-absorption tests than asphalt composites including carbon black powder instead of CNTs, when the mass percentage of all carbon materials was the same.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 土木工学 土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード： 土木材料、カーボンナノチューブ、複合材料・物性

## 1. 研究開始当初の背景

省メンテナンス社会やITS社会の到来に伴い、舗装材料や舗装構造には近年新たな要求が課せられるようになった。例えば北海道のような積雪寒冷地では、道路利用者からの要望に応じて交差点付近における冬期スリップ事故防止、あるいは除雪のためのロードヒーティング化が進められてきた。

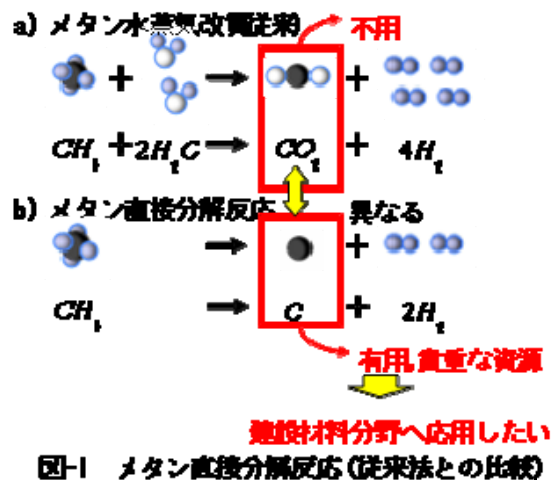
しかし初期投資・運転経費ともに高額であることに加え、ヒーティングパイプの折損故障が発生するなど、運用にあたって多くの障害が見られるようになった。さらに近年の道路維持管理費用の削減に伴い、上記運転経費が捻出できなくなり、設備がありながら利用されていない事例がメディアを通じて報道されている。別の事例としては、ETCに代表さ

れる ITS 技術が近年著しく普及しているが、自動車から発信される電磁波が舗装上で乱反射することにより誤作動が生じたという事例が報告されている。これらの諸問題に対しては、ナノカーボンを舗装材料に使用しその性能を発現させることによって解決することが可能であると考え、本研究に至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、道路交通分野における諸問題のうち、積雪寒冷地のロードヒーティング問題（初期コスト、維持管理コスト、破損）と ITS 社会の発展に伴い指摘され始めた電磁波公害への対応が可能な舗装構造を新たに開発・提案することを目的として実施した。

今回新たに開発した【ナノカーボン+合成樹脂コンポジット材料】は、メタンガスから水素を生成する際に副次産物として得られるナノサイズの炭素カーボンナノチューブ（図-1）のうち品質は劣るが量産が可能なレベルのもの：以下、高機能ナノカーボン）と、合成樹脂を主原料とする、低コスト・エコロジー材料である。基本コンセプトは、合成樹脂の特徴である耐水性・透明性・成形性にナノカーボンの導電性能・電磁波吸収性能を付加し、従来の舗装材料にはない新性能を発現させることである。



## 3. 研究の方法

導電性能・電磁波吸収性能を確認するため、以下の実験を行った。

### (1) 導電性能の確認試験

芳香族系有機溶媒を用いて合成樹脂とのコンポジット材料を作成し、これを用いた面状発熱体モデルを作成した。コンポジット材料については6種類作成した。芳香族系有機溶媒の使用量を100mlで一定とし、合成樹脂を20g・同30gの2パターンを設定することで粘度の異なる2種類のバインダーを用意した。これに対して高機能ナノカーボン添加量

を5wt%、10wt%、及び15wt%の3段階に設定した（表-1、開発の詳細については次章にて後述）。

この面状発熱体モデルをAC電源へ接続し、通電後の表面温度測定を行った。電圧は変圧器を用いて調整した。電流についてはクランプメータで測定した。通電時間は5分間とし、0.5分間隔で表面温度を放射温度計（分解能：0.5K）で計測した。実験環境を図-2に示す。

表-1 コンポジット材料の組み合わせ

	パターンA 合成樹脂20g	パターンB 合成樹脂30g
ANC 5wt%	A-1	B-1
ANC 10wt%	A-2	B-2
ANC 15wt%	A-3	B-3



図-2 面状発熱体の通電実験

### (2) 電磁波吸収性能の確認試験

高機能ナノカーボンの電磁波吸収性を把握するため、高周波出力500Wの家庭用電子レンジを用いてマイクロ波を20秒間照射し、放射温度計によって表面温度を測定した。ここでは、バインダーをアスファルトとし、アスファルト乳剤を用いてナノカーボンの均一に分散させた（このアスファルト乳剤によるナノカーボンの分散技術については本研究で副次的に得られたものであるが、分散性を高める上で非常に有効であることが認められたことから、後述の特許を出願している）。

## 4. 研究成果

主要な研究成果は以下の通りである。

### (1) 導電性能の確認試験

面状発熱体の通電後の表面温度推移（AC30Vの場合）について図-3に示す。高機能ナノカーボン添加量が5wt%であるパターンA-1及びB-1については電気抵抗が大きく、有効な出力が得られず通電後の温度変化がほとんど見られないことから、結果については図から省略した。パターンA-2、A-3、及び

B-2 の 3 パターンについては同様の傾向を示し、通電 30V の場合 17.5~19K の温度上昇がみられた (通電 5 分後)。パターン B-3 は、他のパターンとは異なる結果を示した。このパターンは他パターンに比べ電気抵抗が 1 桁小さいため出力が 1 桁大きくなり、39.3W が得られた。このことは表面温度結果にも現われており、128K の温度上昇がみられた (通電 5 分後)。この結果は、融雪を目的とするロードヒーティングへの適用を考えるとオーバースペックであるが、一方でこの結果は高機能ナノカーボンが有する優れた導電性が顕著に現れたケースとして特筆すべきである。粘度とナノカーボン添加量が良好な組み合わせを実現した結果と思われる。

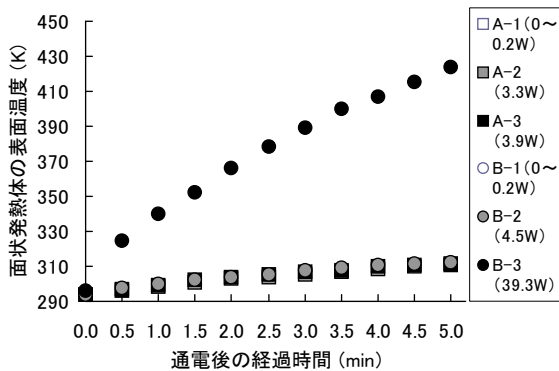


図-3 面状発熱体の表面温度推移 (AC30V)

また、面状発熱体として建設材料分野へ適用するためには高機能ナノカーボンが平面上に均一分散されている必要がある。このことを確認するため、通電中の面状発熱体の表面を熱画像カメラで撮影した。結果を図-4 に示す。一部温度帯に分布の偏りが見られるが、等値線パターンからは各箇所において同様な発熱が確認できることから、高機能ナノカーボンが面状発熱体内に均一分散していると考えられる。

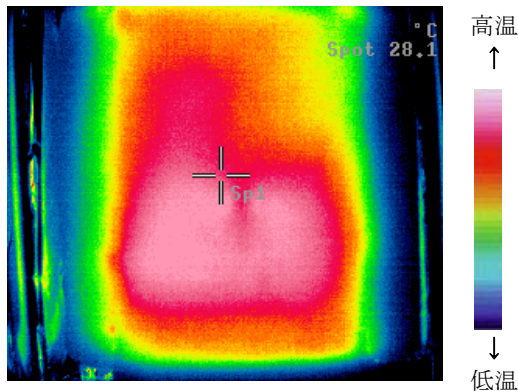


図-4 面状発熱体の温度分布

## (2) 電磁波吸収性能の確認試験

マイクロ波は吸収されることによって熱エネルギーに変換されるため、表面温度が上昇すればマイクロ波が吸収されていることを意味する。結果は図-5 のようになり、高機能ナノカーボンのサンプルは 20 秒間の照射によって 295K から 425K に達した。他の比較対象に比べると温度変化が大きく、電磁波吸収性が現れていると考えられる。

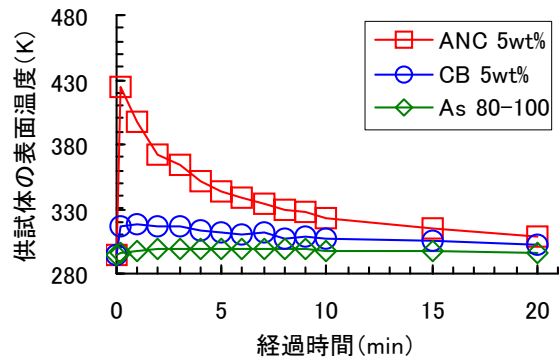


図-5 マイクロ波の照射による表面温度の推移 (バインダー：アスファルト)

近年、ETC に代表される ITS 技術の普及が進んでいるが、舗装が電磁波を乱反射することによって生じる誤作動の事例が報告されている。この問題の対策としては反射点への電磁波吸収体の施工が有効と考えられているが、今回の実験結果から、当該箇所を高機能ナノカーボン添加アスファルトを使用すると、電磁波吸収性を生かした乱反射防止舗装が実現できるものと思われる。

## (3) ナノカーボン添加量と粘度の関係

図-6 に高機能ナノカーボン添加量と粘度の関係を示す。粘度については音叉型振動式粘度計を用いて測定した。粘度は高機能ナノカーボンをバインダー内に均一分散する上で重要な因子であり、粘度が低い場合はナノカーボンの真密度 (グラファイト:  $2.25 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) が重いために沈殿する。一方、粘度に応じて攪拌処理が困難になるため、粘度が極端に高い場合は分散性が損なわれる可能性がある。

図-6 において、粘度は合成樹脂 20g、同 30g いずれもナノカーボンの添加量に応じて増加傾向にあり、片対数グラフにおいて直線関係にある。合成樹脂 30g のパターンはいずれも粘度が高く (特にパターン B-3)、超音波による攪拌処理が困難なレベルであったことから、マグネティックスターラーを使用した。

図-7 に高機能ナノカーボン添加量と電気抵抗の関係を示す。各パターンの電気抵抗は

同一の測定条件（距離・加圧）で測定した。結果はナノカーボンの添加量に応じ抵抗値が小さくなる傾向が見られた。これは添加量に応じてナノレベルの架橋効果が高まり、その結果スムーズな通電が実現したことによるものと思われる。

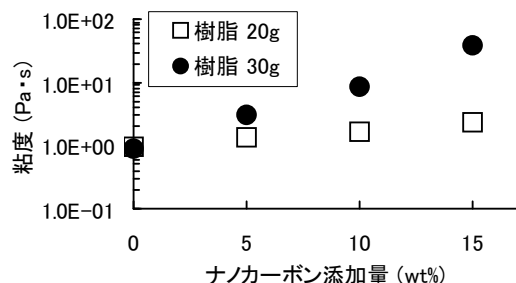


図-6 添加量と粘度の関係

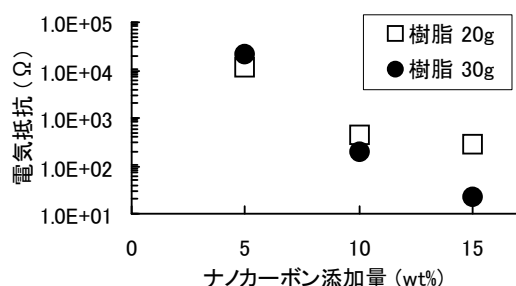


図-7 添加量と電気抵抗の関係

#### (4) 積雪寒冷地における融雪効果

今回作成したサンプルが積雪寒冷地における冬期環境下で実際に融雪効果を示すことを確認するため、表-1における6サンプルのうち、B-2（溶媒 100ml，樹脂 30g，CNT10wt%）を使用した融雪実験を行った。実験の状況を図-8に示す。

ロードヒーティング模型：

- ・ モルタル平板のサイズ： 160mm × 135mm × 40mm
  - ・ 面状発熱体の使用サンプル： B-2（芳香族系有機溶媒 100ml，合成樹脂 30g，高性能ナノカーボン 10wt%）
  - ・ モルタル平板上の雪： 100g（積雪斜面から採取した天然雪を使用）
  - ・ 電力量： 0.042kWh，通電時間： 60min
- 通電開始前後の温度変化：
- ・ 外気温： 通電前 275.25K (+2.1℃)  
通電後 275.05K (+1.9℃)
  - ・ 平板の表面温度：  
通電前 270.65K (-2.5℃)  
通電後 289.65K (+16.5℃)

図-8(b)のように、通電後、平板上の雪は全て溶解しており、今回作成したロードヒーテ

ィング模型は融雪能力があることを確認することができた。



(a) 通電前



(b) 通電後

図-8 模型による融雪実験

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計2件）

- ① Shirakawa, T., Tada, A. and Okazaki, N.: Development of Functional Carbon Nanotubes -Asphalt Composites, International journal of GEOMATE : geotechnique, construction materials and environment, 査読有, Vol.2, pp.161-165, 2012.
- ② 白川龍生, 多田旭男, 岡崎文保: 新機能発現を指向したアスファルト-ナノカーボン複合材料の開発, 土木学会論文集E1 (舗装工学), 査読有, Vol. 67, No. 2, pp. 65-74, 2011.

〔学会発表〕（計2件）

- ① 白川龍生, 多田旭男, 岡崎文保, 井上真澄: ナノカーボンの添加がセメントモルタルのマイクロ波吸収性能に及ぼす影響, 土木学会北海道支部, 2011年2月5日, 苫小牧高専.
- ② Shirakawa, T., Tada, A. and Okazaki, N.: Development of Functional Carbon Nanotubes -Asphalt Composites, GEOMATE (国際会議), 2011年11月21日, 津都ホテル.  
(The GEOMATE2011 Best Paper Award 受賞)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: アスファルト材料及びアスファルト材料の製造方法

発明者: 白川 龍生, 岡崎 文保, 多田 旭男  
権利者: 国立大学法人北見工業大学, ニチレキ株式会社

種類: 特開

番号: 特開 2012-067277

出願年月日: 2012年4月5日

国内外の別: 国内

6. 研究組織 (代表のみ, 分担なし)

(1) 研究代表者

白川 龍生 (Tatsuo Shirakawa)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 50344552

※研究協力者

多田 旭男 (Akio Tada)

北見工業大学・名誉教授

研究者番号: 60001327