

# 機能材料(化学編)

## Functional Materials (Chemical Edition)

飯 島 孝\*  
Takashi IJIMA

林 敬 一  
Keiichi HAYASHI

上 村 賢 一  
Kenichi UEMURA

### 1. はじめに

高炉による製鉄事業には、燃料源としてコークス製造が必須である。このコークスを製造する際に発生するコールタールやコークス炉ガス (COG) などを原料とした化学系の新商品開発が、1981年に発足した新日本製鐵基礎研究所化学研究センターを中心に進められた。当時は、既存の化学事業の支援とコールタールを出発原料とした新商品開発の視点から、市場の変化、ニーズに即した研究開発として、ピッチ系炭素繊維、炭素繊維複合材料、炭素材料、機能性樹脂、機能性化学品の研究を推進し、1997年の組織改変に至る16年の期間に、基礎研究からスタートして事業化、新会社設立までに至った。

事業の内容は多岐にわたり、ピッチ系炭素繊維、液晶ディスプレイのインク、フルオレン骨格をコア技術としたカルドポリマー群を用いた保護膜など、合成から化工プロセスに及ぶ多岐の要素技術が蓄積され、各々の事業部門へ展開され現在に至っている。本報では、カーボンブラックの基盤研究を中心に、ピッチ系炭素繊維、ピッチコークスなど“黒もの”と呼ばれる複雑系に対する化学系材料科学のアプローチと新日鐵化学にて事業化している商品について述べる。

### 2. カーボンブラックの研究開発

#### 2.1 研究開発の背景 —トレッド用高機能カーボンブラックの商品化—

タールを有効利用したカーボンブラック (以下CBと略す) の製造販売を新日化カーボン(株) (1997年に新日鐵化学から分社) が担っている。年間の国内生産量約70万トン国内5社がほぼ均等に生産している。1990年頃までの新日鐵化学のカーボンブラック製品は汎用グレードが占める割合が高く、高付加価値のSAF (Super Abrasion Furnace), ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace) と呼ばれるタイヤトレッド用に代表されるような微粒子グレードは製品化されていなかった。タイヤトレッド用カーボン

ブラックの製品化は技術の高さの象徴でもあり、新日鐵化学と化学研究センターの連携体制で、ゴム物性設計の基盤技術の底上げとトレッド用カーボンブラックの商品化を目指した研究開発が開始された。

#### 2.2 カーボンブラックによるゴム物性の機能発現機構 —CB-ゴム界面の相互作用の重要性—

ゴムは一般に様々な添加物と混合し、“ゴム組成物”として目的の物性を発現している。表1にタイヤ用ゴム組成物の一例を示す。

天然ゴム, SBR (Styrene Butadien Rubber), BR (Butadien Rubber) など弾性, 機械的強度, 耐摩耗性に優れるゴムに対して, 補強剤であるCBが混合され, 硫黄架橋される。架橋の補助剤 (促進剤, 促進助剤), 老化防止剤など多くの添加物で総合性能を調整している。典型的な組成は, ゴム100/CB40-60/硫黄その他10 (重量部) であり, ゴム組成物の約1/3をCBが占めることから, CBが物性を大きく左右することが推察される。

CBを配合する目的はゴムの機械的強度の改善 (補強) にある。タイヤトレッド用ゴムはその最たる例であり, 強度, 摩耗, 粘着 (ブレイキ性能), 転がり抵抗低減 (低燃費) など, 様々な物性の改善をカーボンブラックの高機能化により達成している。

以下, CBの補強機構に関して概観する。タイヤトレッドに用いられるCB (ISAF) の模式構造を図1に示す。

表1 タイヤ用ゴム組成物

| 配合基本構成 | 主な配合剤の例                  |
|--------|--------------------------|
| ゴム     | 天然ゴム, 合成ゴム (SBR, BR など)  |
| 加硫剤    | 硫黄, 有機加硫剤                |
| 加硫促進剤  | チアゾール系促進剤                |
| 促進助剤   | 亜鉛華, ステアリン酸              |
| 老化防止剤  | アミン系, フェノール系老化防止剤        |
| 補強剤    | カーボンブラック, ホワイトカーボン (シリカ) |
| 充填剤    | 炭酸カルシウム, クレー             |
| 軟化剤    | 石油系プロセス油, アロマティック油       |
| 着色剤    | チタン白, 亜鉛華                |

\* 先端技術研究所 界面制御研究部 主幹研究員 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

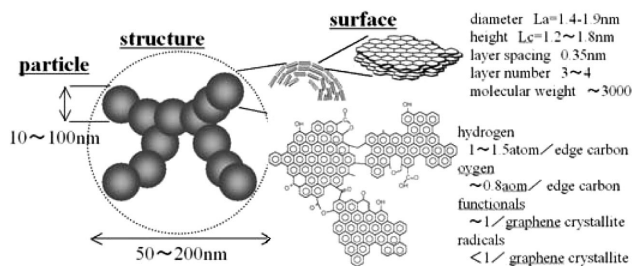


図1 CB (ISAF)の模式構造

particleサイズ, structure, 表面を形成する graphene のサイズとエッジに存在する官能基・ラジカルが, ゴム組成物の物性を決める。CBによるゴムの補強機構は定性的には, 以下のように捉えることができる。低歪の範囲では, ゴムを流体に見立て, 充填剤を添加した流体の粘性増加がCB添加ゴムでも同様に生じているとする。これがEinsteinの粘性理論を拡張したGuth-Gold式(下式)である (structureに応じて $\phi$ が変化)。

$$E/E_0 = a\phi + b\phi^2 \quad \phi: \text{見かけのCB体積}$$

高歪ではCB表面のゴムの剥離, 滑りによる応力緩和がゴム分子の断裂を防ぎ, 破壊強度を増す(図2参照)。こうしてみると, 補強におけるCBの重要な因子は, 見かけ体積を決めるCBの“形態 (particleサイズとstructure)”と, ゴムとの相互作用を決める“表面性状”, それに“ゴム中でのCBの分散状態”に分類できる。この内, 分散状態はCBの造粒強度の寄与もあるが, 基本的には装置を含めたゴム練りプロセスによるところが大きく, 材料開発によ

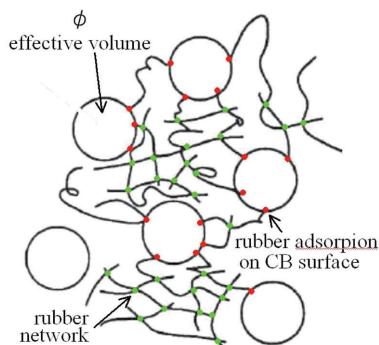


図2 CBによるゴムの補強機構

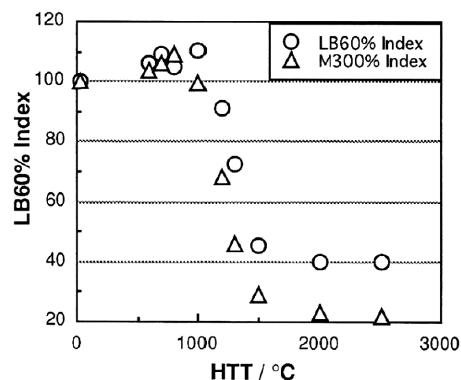


図3 ランボーン摩耗, 弾性率と熱処理温度の関係

る寄与は小さい。一方, 形態は, particleサイズとstructureを中心にニーズに対して様々な構造最適化が進められ, 現在, 燃費低減を主眼とした構造最適化が研究されている。

他方, 表面性状の寄与も大きく, 図3に示すように, 市販のHAF級CBを窒素中で熱処理して表面の官能基分布を変化させると, ゴム組成物の物性は大きく変化する。特に700~1000℃近傍の熱処理によるCB表面の含酸素官能基, 1000~1500℃の水素含有量の変化が物性に与える寄与は非常に大きい。以下では, 主に表面官能基によるゴム組成物の物性の改善に絞って技術開発の一端を紹介する。

### 2.3 カーボンブラック-ゴム界面の相互作用の解析<sup>1)</sup> — 吸着ゴムと物性の関係 —

CB表面に吸着したゴム分子はCBから遠く離れたゴムとは異なる運動性, 絡み合いを示す。一般にCBに吸着されたゴムをbound rubberと呼び, プロトンNMRのT2から大まかに定量評価される。本研究ではより精密な評価として溶剤抽出の残渣から吸着ゴム量の直接的定量化を検討した。図4に概念図を示す。

溶解強度を高めても除去できないCB表面に強く吸着したshell rubberを定義し, 更に, 溶解度差を利用して物理吸着ゴム(adsorbed rubber)と化学吸着ゴム(chemisorbed rubber)とに分類した。これらの指標とゴム物性との相関関係から, 幾つかの代表的ゴム物性を吸着ゴム種に帰着させることに成功した。

図5に物理吸着ゴム量がゴム組成物の摩耗特性(Lanbourn Abrasion: LB, slip ratio = 10, 25, 60%)と強相関であることを示す。スリップ率(slip ratio)は数値が大

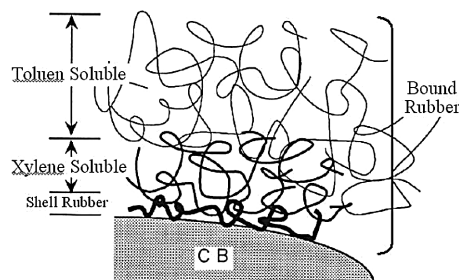


図4 Bound rubber概念図

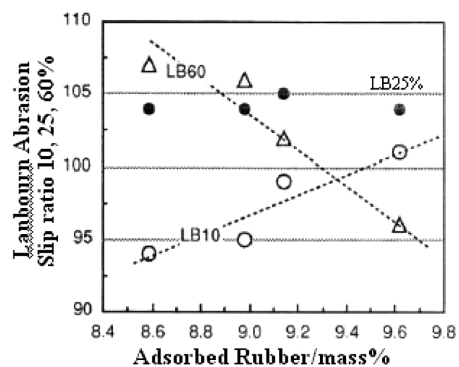


図5 物理吸着ゴム量の相関図

きいほど激しい摩耗に対応する。物理吸着ゴムが多いと低スリップ率摩耗が、物理吸着ゴムが少ない(化学吸着ゴムが多くなる)と高スリップ率摩耗が改善する傾向が明確に現れている。ゴム変形の程度が小さい低スリップ率摩耗では破壊が界面のゴム分子の滑りで抑制され、高スリップ率摩耗ではゴム-CB間の強結合(化学吸着)がゴムの破壊を抑制するものと推察される。

その他、化学結合ゴム量(shell rubber-adsorbed rubber)の増加がtan  $\delta$  抑制と強相関であることも明らかとなった。一般に帯状のゴムの一端を正弦振動させた時に他端の振動には位相の遅れ( $\delta$ )を生じる。この位相の遅れが、ゴム組成物の内部損失(発熱)の大きさに相当し、便宜的にtan  $\delta$  で損失(発熱)の大きさを表す。その本質はゴム分子のCB表面での滑り、剥離にあると考えられており、CB表面でゴム分子が化学的な結合をしていればtan  $\delta$  は小さく、反対に物理吸着がメインであればtan  $\delta$  は大きいと推察される。

#### 2.4 カーボンブラックの表面改質によるゴム物性の改善の実例

CB表面の性状によるゴム組成物の物性改善の実例として、スリップ率60%と25%のLanbourn摩耗が種々の表面修飾によりどの程度変化するかを図6に示す。

破壊機構(モード)がスリップ率により異なるため、一概に指針を持ってCBの設計は困難とされてきたが、種々のCB表面の化学修飾、具体的には、水素富化(H-func)、含酸素官能基(O-func)、含窒素官能基(N-func)の成分を含めた制御、賦活処理(表面凹凸化:Activated)、アルキル基導入(エステル化による:Alkyl)に応じて、物性の変化の方向を変えることができることが判明した。これらの表面活性を指標として、顧客ニーズに応じた製品開発の設計指針を得ることができる。残念ながら、実機炉でこれらの表面活性(表面官能基)を独立に制御することは現時点では困難であるが、原理的指針を基に今後の製品開発が進められる強みは大きな財産である。

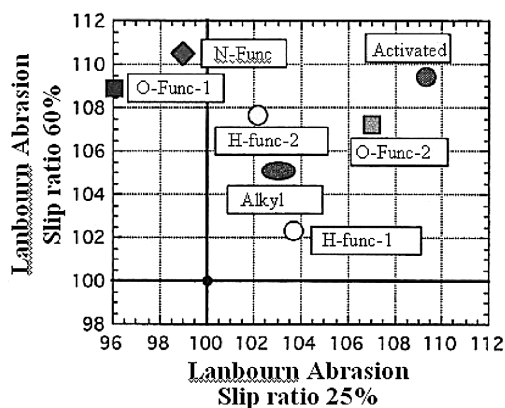


図6 表面修飾したCBのランボーン摩耗特性

#### 2.5 開発の成果 — 新型炉の立上げ、トレッド用カーボンブラックの上市 —

新日鐵化学の研究開発グループによる小型試験炉による微粒子CB製造の検討から、製造炉ではタイヤトレッド用の微粒子CBの構造制御に限界があることが明らかとなり、高級グレード用の製造炉の設備設計と最終的な操業条件の確定までを開発目標とした研究開発が進められた。CBのコロイダル特性(形状、表面活性の工業的指標の総称)とゴム物性との相関関係の解明がおよそ5年かけて進められ、小型炉の試験サンプルは当時のタイヤメーカーのトレッド新製品のニーズをクリアするに至った。

並行して進めた炉の中の燃焼反応と流体運動を計算でシミュレートする技術が大学との連携により確立され、独自設計の製造炉(微粒子グレード用)が1998年に新日化カーボン(株)に完成し、新日本製鐵グループとしての支援研究開発は完遂するに至った。この新型炉により2004年にはISAFの耐摩耗性グレード、2009年にはトラック、バスのトレッドに用いられるSAFの商品化にも成功している。また、一方で、炉の設計技術を活かし、2000年には種々の工業ゴム製品に用いられるソフトカーボン(Soft carbonblack:中粒径グレードで高性能)用の新型炉の導入にも成功した。

#### 2.6 カーボンブラック技術の波及展開 — 燃料電池の触媒技術へ展開 —

カーボンブラックの研究開発の過程で得られたCBのミクロな表面構造の制御技術は、固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)の電極の研究へ展開(2000年~)された。PEFCの電極は、数nmサイズのPt微粒子がカーボンブラックに担持された触媒とプロトン伝導樹脂の複合構造体(触媒層と呼ばれる)から成る。カーボンブラックのストラクチャーと表面構造がガス拡散性などの電極性能を大きく左右する。電極の湿潤性の制御もPEFCの性能には重要な因子であるが、CBの多孔質化、電極性能に直接関連するPt粒子の微粒子化、高分散も表面構造で制御可能であり、カーボンブラックの基盤的技術は最新の燃料電池の性能向上に役立っている(図7参照)。

最後になるが、コールタールを蒸・分留し、熱重合縮合、

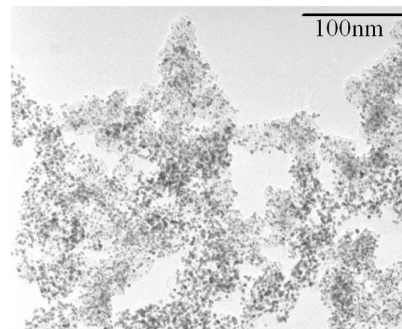


図7 Pt担持したCB



乾留、水素化などピッチの組織制御<sup>2)</sup>により石炭系ピッチコークス、ピッチ系炭素繊維<sup>3)</sup>の高性能化が達成される。カーボンブラックの原料は、この過程の副生成物を活用したものである。新日本製鐵グループの“黒もの”技術は今後も着実に発展を続ける。

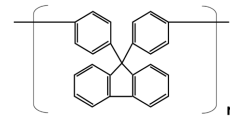


図9 カルド樹脂の基本骨格

### 3. 新日鐵化学における新商品紹介

#### 3.1 商品設計指針

新日鐵化学における機能商品は、タールを源流とする蒸留、晶析に代表される“分ける”技術をベースとした基礎化学品に始まり、反応性官能基の付与、高分子化等の機能を化学的に“付ける”技術、さらにはそれらの材料を賦形、他素材と一体化することにより物理的に機能を“加える”技術を連携させることで生み出されてきた。

現在保有する機能商品としては、芳香族系ポリイミドと銅箔を接着剤を使わずに積層したフレキシブルな回路材料である“エスパネックス (ESPANEX)”，芳香族機能樹脂を中心骨格とした液晶ディスプレイを構成するカラーフィルター用レジスト材料である“エスファイン (ESFINE)”，さらに独自開発の無機骨格と有機マトリクスを組み合わせたハイブリッド材料である“シルプラス (SILPLUS)”を市場投入し、事業展開を広げている。

#### 3.2 液晶カラーフィルター用レジスト材料 (ESFINE)

液晶カラーフィルターには、RGB画素の間を遮光することによりカラーフィルターのコントラストの向上、光漏れを防止するために、ブラックマトリクスが使用されている。このブラックマトリクス (以下、BMと略す) としては、かつてはクロムなどの金属薄膜が用いられ、寸法精度や遮光性能には優れていたが、スパッタリングなどの真空成膜工程が必要となるため、生産性向上のためマザーガラスの大型化が進展するにつれて樹脂性のBMへと材料の転換が行われてきた (図8参照)。

液晶方式により様々であるが、代表的な広視野角技術である横電界駆動方式 (IPS: In Plain Switching) において樹脂BMに要求される機能は以下の通りである。

- ① バックライトの光を遮り、表示コントラストの向上 (OD (Optical Density) の向上)
- ② RGBの混色の防止により色純度の低下を抑制するとともに、カラーフィルターの平坦性の向上 (膜厚、形状制御)

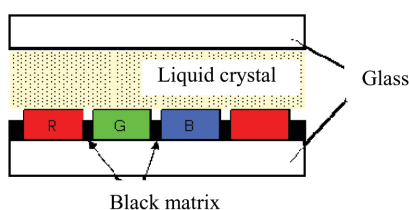


図8 液晶ユニット模式図

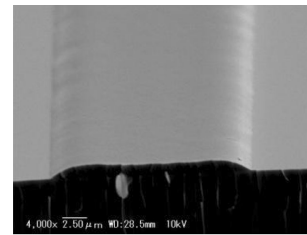


図10 かまばこ型BM

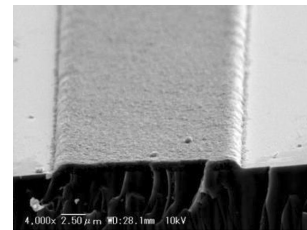


図11 垂直形状BM

- ③ 開口率を一定以上に確保 (線幅、寸法精度)
- ④ 液晶分子を水平面で駆動させるために横電界を無歪 (絶縁性)

樹脂BMの組成は、樹脂、モノマー、重合開始剤、顔料分散液からなっており、樹脂としては化学研究部にて開発されたカルド樹脂構造 (図9) が使用されている。カルド構造とは、炭素原子に4つの芳香環が結合した蝶番の構造を意味する。このポリマーは本来、芳香環を多く含むため分子屈折が大きく、全体として高屈折率になるとともに、カルド構造の芳香環が互いに異なる面を向く構造をとるため、ポリマー全体で光学異方性を打ち消しあい低屈折性を有するポリマーであり、耐熱性、透明性の高さと併せて光学材料用途に優れた特性を有する。

さらに本ポリマーは、黒色顔料の分散において、顔料に対する芳香環の相互作用から吸着性が高く、一般的に用いられる低分子量のアクリル樹脂に対して優位性をもつことに加え、モノマーとの配合バランスによりBMのパターン形状制御に高い自由度を有する (図10, 11)。

新日本製鐵/新日鐵化学の共同により開発されたカルド樹脂の特性を最大活用することで、OD値 (遮光性)、絶縁性を担保するための黒色顔料の分散性および形状、寸法制御の優位性を確保できている。一方、顧客のフォトリソプロセスの大型化、高速化はさらに進展してきており、高速塗布対応、高感度化、現像性等の特性を常に向上することを要求され、粘度制御、顔料分散体設計など、相反する性能をバランス良く設計することが必要とされている。

### 3.3 有機-無機ハイブリッド材料 (SILPLUS)

有機-無機ハイブリッド材料は、有機材料単独もしくは無機材料単独では得られない物性を有する材料として様々な分野で盛んに研究が進められている。

その中でもけい素を含んだ新しいポリマー、特にポリシロセスキオキサン骨格を有する材料はエレクトロニクス、フォトニクスやその他の分野で無機シリコン化合物に替わるものとして期待されている。

“シロセスキオキサン”は、 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ の構造を有するネットワーク型ポリマー、または多面体クラスターであり、3官能性シランを加水分解、縮合することで得られる。これらの構造のうち、かご状骨格のものは柔軟なシロセスキオキサン系材料に剛性を付与する構造として、有機系官能基の導入が容易であることと併せ、有機-無機ハイブリッド材料を構成するユニットとして非常に有用である(図12参照)。

反応性官能基を有するシロセスキオキサンは化学研究部にてその製造法が開発され、その後、新日鐵化学において、有機系マトリクスとの組み合わせを最適化してきたことにより、有機-無機ハイブリッド材料として注目を集めるに至っている。表2にSILPLUSの基本特性を示す。

一般的な無機ガラスとの比較において、SILPLUSは剛性、寸法安定性(線膨張係数)では遠く及ばないが、光学

的な特性、耐傷付き性においてはガラスに迫る特性を有しており、かつ比重ではガラスの約1/2と軽量化に有効である。また、代表的な有機ガラスであるポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリカーボネート(PC)との比較では、耐熱性、光学等方性、耐傷付き性、光学等方性において優れている。これらの諸特性を生かし、SILPLUS®Film, Sheetとしてディスプレイ周辺部材を中心とした①モバイル機器液晶パネル前面保護板、②タッチパネル上部基板などの商品展開を図っている。

有機-無機ハイブリッド材料は、現時点では無機ガラスと有機系ポリマーの中間的性質を有した材料であるが、今後の展開においては用途に応じた更なる材料特性の向上が必要である。ガラスの特性に近づけて行くことも一つの方向ではあるが、むしろ、ガラスでは実現困難な特性を引き出し、フレキシビリティ、形状付与の容易さ等を生かした展開を志向している。

## 4. まとめ

製鉄事業に必要なコークス製造の際に発生する、コールタルやコークス炉ガスなどを原料とした化学系の研究開発は、市場の変化、ニーズに伴い、ピッチ系炭素繊維、炭素繊維複合材料、炭素材料、機能性樹脂、機能性化学材料として変革を遂げ、現在ではエレクトロニクス分野をはじめとする様々な分野で使われている。

2011年3月11日に発生した東日本大震災後、エネルギー需要構造が大きく変化しようとしており、その動きの中で、新しい材料の探索も始まっているところである。エネルギーを蓄えることができる材料として改めて炭素材料が注目されている。また、近年の情報化社会は、日進月歩で先端技術を採用しており、現在はクラウド環境の整備とともに増加が予想されているスマートフォン、タブレットPC用の需要がある。これらの端末用の化学材料として、新日鐵化学の新商品が更に多く実用化されていると思われる。

製鉄事業をルーツとした化学系材料の研究開発は、これからも、世の中のニーズを迅速かつ的確に捉え、新プロセス、新商品開発を新日本製鐵グループとして鋭意進めていく。

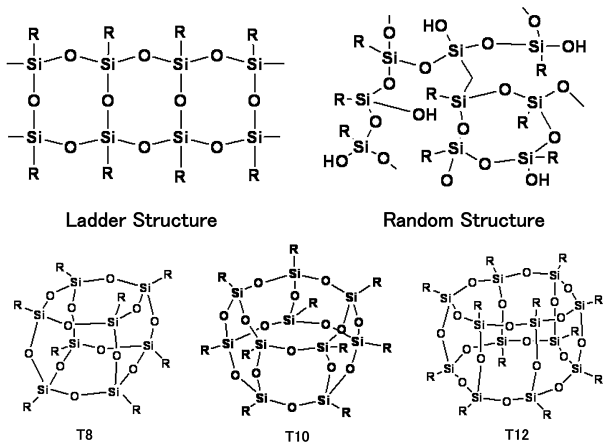


図12 シロセスキオキサンの構造

表2 各種透明材料の特性

|         |                   | 無機ガラス       | SILPLUS<br>Type-A | SILPLUS<br>Type-B | PC      | PMMA |
|---------|-------------------|-------------|-------------------|-------------------|---------|------|
| 曲げ弾性率   | GPa               | 70 ~ 80     | 3                 | 2                 | 2       | 3    |
| 破壊伸び度   | %                 | 0.1         | 2                 | 5                 | 200     | 5    |
| 全光線透過率  | %                 | 90 ~ 91     | 91                | 91                | 90      | 92   |
| 屈折率     | —                 | 1.42 ~ 1.92 | 1.53              | 1.53              | 1.59    | 1.49 |
| リタデーション | nm                | < 5         | < 3               | < 1               | 40 ~ 80 | < 20 |
| ガラス転移温度 | ℃                 | 500 ~ 1000  | > 300             | > 300             | 140     | 105  |
| 線膨張係数   | ppm/K             | 3 ~ 10      | 40                | 70                | 70      | 70   |
| 鉛筆硬度    | —                 | 9H          | 9H                | 3H                | 2B      | 3H   |
| 比重      | g/cm <sup>3</sup> | 2.5         | 1.3               | 1.2               | 1.2     | 1.2  |

参考文献

- 1) 特開平11-060799, 11-060800, 11-060984, 11-060985
- 2) 持田勲, 光栗要三:メソフェーズ制御のための炭素化化学, 炭素. 116, 35 (1984)
- 3) 荒井豊:ピッチ系炭素繊維, 炭素. 241, 15 (2010)



飯島 孝 Takashi IIJIMA  
先端技術研究所 界面制御研究部  
主幹研究員 工博  
千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511



上村 賢一 Kenichi UEMURA  
先端技術研究所 界面制御研究部長 工博



林 敬一 Keiichi HAYASHI  
新日鐵化学(株) 機能材料事業本部  
機能材料研究所  
光学・ディスプレイ材料センター長