

平成 21 年 5 月 11 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18760078  
 研究課題名 (和文) カーボンナノチューブのナノネットワーク構造制御による複合材料の高性能化  
 研究課題名 (英文) High performance carbon nanotube composite using nano-network morphology control  
 研究代表者  
 島村 佳伸 (SHIMAMURA YOSHINOBU)  
 静岡大学・工学部・准教授  
 研究者番号：80272673

研究成果の概要：エポキシ基複合材料の高性能化を目的として、硬化前のエポキシにカーボンナノチューブを添加し、硬化中に交流電場を印可することによりカーボンナノチューブを一方方向に配向させる手法がエポキシ基複合材料の熱伝導特性、電気伝導特性、機械的特性に及ぼす影響について実験的に検討した。その結果、本手法により配向制御が可能な場合には、熱伝導率、電気伝導率の向上が見られること、また配向は機械的特性に影響を及ぼすことを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,900,000	0	1,900,000
2007 年度	900,000	0	900,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,700,000	270,000	3,970,000

研究分野：複合材料工学

科研費の分科・細目：(分科) 機械材料 (細目) 材料力学

キーワード：カーボンナノチューブ、複合材料、配向制御

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (以下、CNT と略記) は炭素原子で構成されているナノ寸法のチューブであり、優れた機械的、電氣的、熱的特性を有していることから、CNT をプラスチックに充填した CNT 複合材料の研究が広くすすめられている。プラスチック内での CNT の配向状態は、その巨視的特性に大きく影響を及ぼすと考えられている。その制御手法として、現在までに樹脂流動、磁場印可、交流電場印可による手法が知られている。樹脂流動による手法は樹脂流れ方向に CNT が配向するものであり、配向方位の制御は原理的に困難である。磁場による手法は 10T 以上の高磁界が必要であり工業的には有用でない。交流電

場による手法は数 100[V/cm] 程度の印可で CNT の配向が可能となることが知られており、工業的な応用が期待できる。しかし、交流電場印可による CNT 複合材料のナノ構造制御と、ナノ構造が巨視的物性に及ぼす影響に関する研究はほとんどなされていない。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、まず初年度に、印可電圧の大きさおよび周波数がナノ構造におよぼす影響を定量的に検討すると共に、ナノ構造が巨視的物性におよぼす影響について機械的特性 (弾性率・引張強度) および電気・熱伝導率に着目して定量的に明らかにする。2 年目以降には、その応用として、従来の長

繊維強化複合材料積層板の板厚方向の特性向上を目的として、樹脂に CNT を分散させた長繊維強化複合材料の CNT 配向制御について検討を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 供試材料

フィラーにはカップスタック型カーボンナノチューブ(CSCNT, (株)GSI クレオス製)と気相法炭素繊維(VGCF®および VGCF®-S, 昭和電気(株)製)を用いた。

VGCF-S は VGCF に比べて径が小さい。樹脂には常温硬化型エポキシ(主剤:ビスフェノール A ジグリシジルエーテル>70%+アルキルグリシジルエーテル<30%, 硬化剤:脂肪族ポリアミン 50-70%+ノニルフェノール 30-50%(SYSTEM THREE RESINS, Inc), 可使時間 60min@25℃, 粘性 主剤: 550mPa·s, 硬化剤: 350mPa·s)を用いた。

#### (2) CNT の配向原理

交流電場印加による CNT の配向原理について模式的に説明する(図1)。交流電場印加と同時に樹脂内の CNT がそれぞれ静電誘導により分極する。その結果 CNT に電場方向に並行するような回転モーメントが生じると同時に、CNT 間のクーロン力により、それぞれの CNT 同士が引き寄せ合い接触するように動く。このような多数の CNT による連鎖的な繋がりによって、電場印加方向に沿って優先的に配向されたネットワーク構造が出来上がる。

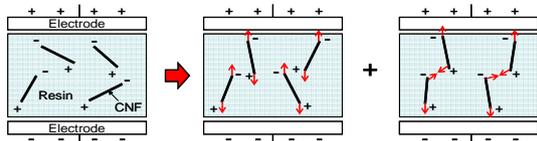


図1 ネットワーク構造の形成機構

#### (3) 試験片

CNT/epoxy の 2 相系複合材料の試験片の作製方法は以下の通りである。まず、フィラーとエポキシ主剤を遊星回転混練機で 20 分間混練後、超音波攪拌を 1 時間実施したものに硬化剤を投入し、再度混練機で 20 分間混練した。この懸濁液をシリコンゴムの型に流し込んだ後、ポリビニルアルコール(PVA)薄膜で絶縁コーティングした銅板ではさみ、60℃×6hr 保持して硬化させ、その後 100℃×1hr ポストキュアした。交流電場を印加する場合、CSCNT では 500V/cm, 10Hz の矩形波を、VGCF およびおよび VGCF-S では 150V/cm, 10Hz の矩形波をエポキシ樹脂硬化中に 30 分間板厚方向に印加し続けた。なお板厚は 1mm および 2mm の 2 種類とした。

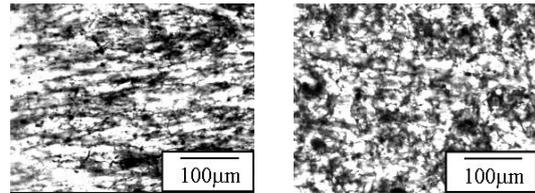
CNT/GF/epoxy の三相系複合材料の試験片

の作製方法は以下の通りである。フィラーには VGCF を使い、GF クロスを長繊維強化に用いた。フィラーの体積含有率は 0.3wt% とし、ハンドレイアップ法により 8 層の積層板を作成し、硬化時に 150V/cm 10Hz の交流電場を板厚方向に印可した。

### 4. 研究成果

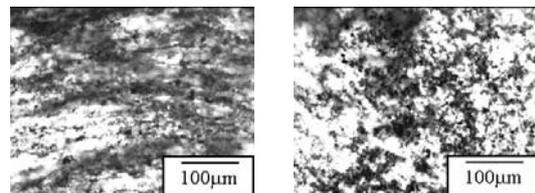
#### (1) 交流電場による配向制御

交流電場を印加して作製した複合材料の顕微鏡写真をそれぞれ図2~4に示す。電場方向は紙面左右方向である。



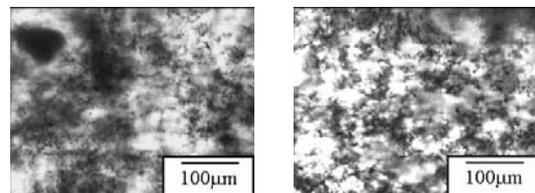
(a) 1.0 wt% (b) 1.5 wt%

図2 CSCNT



(a) 0.5 wt% (b) 1.0 wt%

図3 VGCF



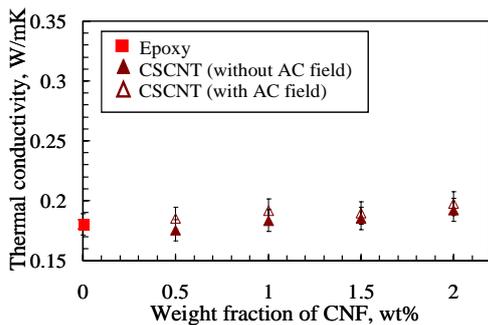
(a) 0.2 wt% (b) 0.5 wt%

図4 VGCF-S

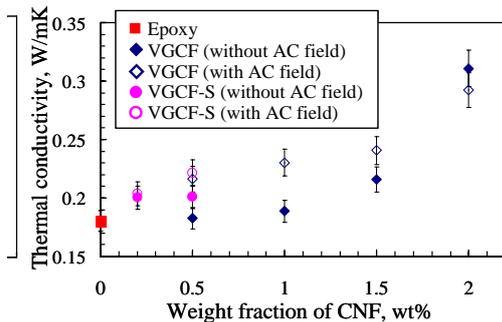
図2より、フィラーに CSCNT を用いた場合は重量充填率が 1.0wt%までは電場方向に配向したネットワーク構造が観察できたが、1.5wt%以上では見られなかった。図3より、フィラーに VGCF を用いた場合は重量充填率が 0.5wt%では電場方向へ配向している様子が観察できたが、1.0wt%以上では配向の様子は見られなかった。また、図4よりフィラーに VGCF-S を用いた場合は 0.2wt%では部分的にフィラーのネットワーク構造が観察できたが、0.5wt%以上では配向は見られなかった。CSCNT は VGCF に比べ分散性が良く、またパーコレーション閾値(導電特性を発現する臨界フィラー充填率に相当)が高いため、高い充填率でも各フィラーが分極して一方方向に良く配向できたと考えられる。

(2) 熱伝導特性

作製した平板から 30x30mm の試験片をそれぞれ 3 枚ずつ切り出した後、表面の樹脂リッチ層を取り除くために試験片の表面を研磨してフィラーを表出させた。熱伝導率測定には Captec 製 TCM-30 を使用し、定常法の一つである熱流計法を用いて熱伝導率を算出した。測定の際にセンサと試験片間の接触熱抵抗の影響を除くため、同じフィラー充填率において板厚が 1mm と 2mm の 2 種類の試験片を用意した。図 5 に熱伝導率測定結果を示す。誤差は有意確率 5% として計算した。



(a) CSCNT



(b) VGCF and VGCF-S

図 5 熱伝導率

図 5 (a) より、フィラーに CSCNT を用いた場合、配向した試験片としていない試験片に有意な差は見られなかった。これは CSCNT の構造が長手方向に不連続であるため熱伝導性が低く、加えてフィラーの充填率が小さいのでフィラーが熱伝導率の向上に及ぼす寄与が小さく、誤差の範囲が大きいので、一方に配向させても熱伝導率の大きな向上が見取れなかったと考えられる。図 5 (b) より、VGCF および VGCF-S/Epoxy 複合材料ともに電場を印加したものと印加していないものに有意な差が現れていることがわかる。VGCF や VGCF-S は CSCNT に比べ熱伝導性が良いので配向の有無によって顕著に違いが現れたと考えられる。

(3) 電気伝導特性

熱伝導率測定用試験片の上下面に銀ペーストを塗布して電極を作製し、リード線を取り付けて板厚方向(配向方向)の直流電気抵抗を測定した。測定結果を図 6 に示す。CSCNT/Epoxy 複合材料について、配向が確認できた 0.5wt% と 1.0wt% に関して考察する。電場を印加していないものは抵抗が大きすぎて測定不可能であったが、電場を印加したものには導電性が発現した。VGCF/Epoxy 複合材料において、配向が確認できた 0.5wt% に関して考察する。電場未印加の試験片は抵抗が大きすぎて測定不能であったが、電場を印加した試験片については全ての試験片に導電性が発現した。VGCF-S/Epoxy 複合材料において、フィラー濃度が 0.2wt% で全ての試験片に導電性が発現し、電場を印加した試験片の抵抗率の方が低い値をとっていることがわかる。これより、フィラーの配向によって配向方向の導電性が向上したことがわかる。CSCNT/Epoxy 複合材料の抵抗率が高いのは、前述したように CSCNT は長手方向には不連続な構造をしているため VGCF や VGCF-S に比べて導電性が劣るからであると考えられる。VGCF-S は径が小さくアスペクト比が大きいので同じ重量充填率でもフィラーの本数が多くなるため、導電パスが形成されやすくなり、パーコレーション閾値が小さくなったと考えられる。

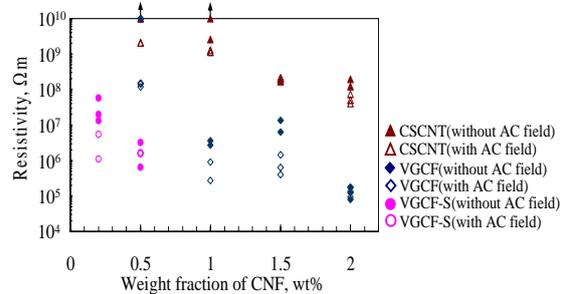


図 6 電気伝導率

(4) 機械的性質

JIS K 7113 を参考にして VGCF 添加の試験片についてのみ引張試験を実施した。試験片寸法は 100x10x2mm とし、20mm のアルミタブを接着した。クロスヘッド速度は 2 mm/min とし、配向方向と垂直に負荷した。Epoxy および VGCF/Epoxy 複合材料試験片をそれぞれ 3 本ずつ実施して得られたヤング率を図 7 に示す。

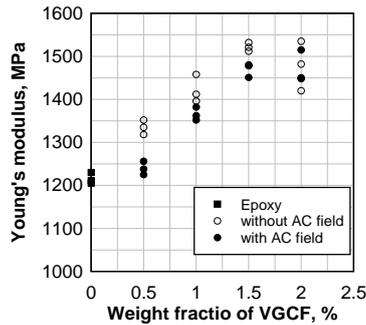


図7 ヤング率

配向の見られた0.5wt%において、ランダム配向の試験片に比べて配向方向に直交に負荷した試験片のヤング率が低く、CNFの配向が複合材料のヤング率に影響を及ぼすことを確認した。

(5) CNT/GF/epoxy ハイブリッド複合材料試験片の断面観察画像を図8に示す。電場方向は紙面上下方向である。フィラーの凝集体が多く見られるが、局所的なフィラーの配向が観察できる。以上より、ハイブリッドの場合にも配向制御が可能であることが分かる。

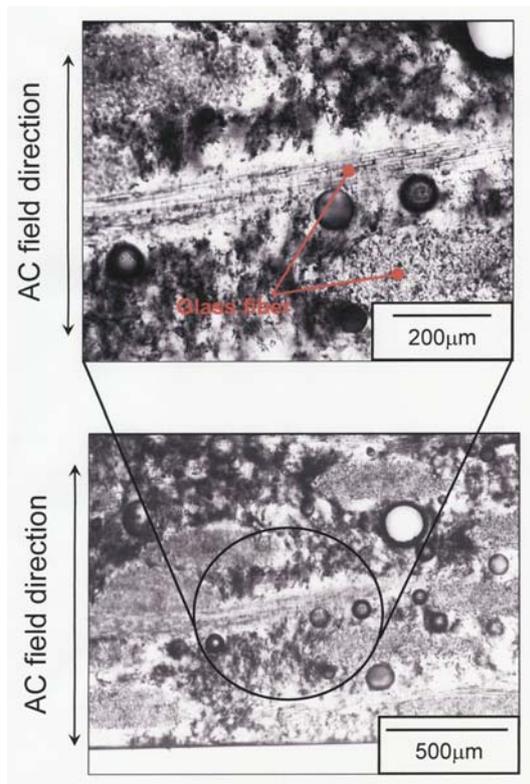


図8 断面観察画像

## 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1件)

- ① 島村佳伸, 奥田尚紀, 東郷敬一郎, 荒木弘安, 交流電場によるカーボンナノファイラー/エポキシ複合材料の微視構造制御, 材料, 56, 393~398, 2007, 査読有り

[学会発表] (計6件)

- ① 千葉利博, 島村佳伸, 東郷敬一郎, 荒木弘安, 一方向配向 CNF/Epoxy 複合材料の伝導特性および機械的特性の評価, M&M2008 材料力学カンファレンス, 2008/9/17, 草津
- ② Toshihiro Chiba, Yoshinobu Shimamura, Keiichiro Tohgo and Hiroyasu Araki, Effect of the Type of CNF on Material Properties of Unidirectionally Aligned CNF/Epoxy Composites, JSSUME2008, 2008/8/25, Hamamatsu
- ③ 千葉利博, 島村佳伸, 東郷敬一郎, 荒木弘安, 一方向配向 CNF/Epoxy 複合材料の材料特性に及ぼすフィラーの種類の影響, 日本機械学会 2008 年度年次大, 2008/8/4, 横浜
- ④ Yoshinobu Shimamura, Toshihiro Chiba, Keiichiro Tohgo, Hiroyasu Araki and Shin Ishiwata Conductive Properties of Unidirectionally Aligned Carbon Nanofiber/Epoxy composite, JISSE-10, 2007/11/28, Tokyo
- ⑤ 千葉利博, 島村佳伸, 東郷敬一郎, 荒木弘安, 交流電場印可を伴う CNF/Epoxy 複合材料の成形とその導電特性の評価, 第32回複合材料シンポジウム, 2007/10/18, 長崎
- ⑥ 千葉利博, 島村佳伸, 東郷敬一郎, 荒木弘安, 交流電場印可法による一方向配向 CSCNT 複合材料の電気・熱伝導特性, 日本複合材料学会 2007 年度研究発表講演会, 2007/5/21, 東京

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

島村 佳伸 (SHIMAMURA YOSHINOBU)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 80272673

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし