

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360282

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ析出炭素繊維強化複合材料の開発

研究課題名(英文)Carbon nanotubes grafted carbon fiber reinforced polymer matrix composites

研究代表者

内藤 公喜(Kimiyoshi, Naito)

独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：70421394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円、(間接経費) 4,230,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)析出炭素繊維(CF)強化樹脂複合材料(CFRP)の力学的特性について、ポリイミド樹脂含浸CNT析出CF束複合材料を用いて、引張試験を行った。引張試験の結果、CNT析出によるCFRPの明確な引張弾性率および平均引張強度の違いは見られなかった。一方、CNT析出により、PAN系およびピッチ系CFRPのワイブル係数が小さくなった。

研究成果の概要(英文)：The tensile properties and fracture behavior of polyimide composite bundles incorporating carbon nanotubes grafted (CNT-grafted) high-tensile-strength polyacrylonitrile (PAN)-based (T1000GB) and high-modulus pitch-based (K13D) carbon fibers were investigated. The CNT were grown on the surface of the carbon fibers by chemical vapor deposition. The results clearly demonstrate that CNT grafting was effective for improving the Weibull modulus of T1000GB PAN-based and K13D pitch-based carbon fiber bundle composites. In addition, the average tensile strength of the CNT-grafted T1000GB and K13D carbon fiber bundle composites was similar to that of the as-received carbon fiber bundle composites.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、複合材料・物性

キーワード：炭素繊維 カーボンナノチューブ 引張特性 気相法 信頼性

### 1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化樹脂複合材料 (CFRP) は様々な産業分野で適用されてきている。強化材である炭素繊維 (CF) は 1970 年代より高強度／高剛性が急速に進み、1990 年代で現在の最高強度 (6.37 GPa)／剛性 (935 GPa) に達している。しかし、本 CF を用いた FRP は、面内方向の剛性／強度等の力学的特性に比べ、面外や層間方向の力学的特性が劣るという課題も有する<sup>[1]</sup>。本課題を解決する手法として、①CFRP に用いる樹脂を高せん断強度化あるいは高じん性化する方法、例えば、熱硬化樹脂への熱可塑性樹脂の混入や樹脂へのマイクロファイラーやナノ組織 (ナノ粒子やナノチューブ) の混入、②CFRP の面外方向に繊維を入れる方法、例えば、3次元織りやザンカー (針等で繊維を厚さ方向に押し込む方法) が提案されている。①②に示した手法は多くの成果を挙げており、実用に供しているものもある。しかし、①での樹脂の混入では熱可塑性樹脂が用いられることが多く、母材との相性や使用温度範囲の問題で適用することが困難な場合がある。また、マイクロファイラーやナノ組織の混入では、樹脂へのファイラーの分散性が影響を及ぼし、強度信頼性や安定性に問題がある。②での3次元織りやザンカーでは改善効果は大きいですが、設備が大掛かりとなり、高コストとなる。また、ザンカーでは繊維を破断させて、面外方向に押し込むため、面内方向の強度を犠牲にしている。本研究の位置付けはカーボンナノチューブ (CNT) を用い、上記の課題を解決する新たな試みを提案するものである。

### 2. 研究の目的

本研究では CNT を用い、一方向 CFRP の力学的特性を改善する試みを示すものである。CNT を高含有率で CFRP 内に導入することにより、面内外および層間方向の力学的特性を改善する。樹脂への CNT の混入とは異なり、CF に直接 CNT を析出／成長させ、均一分散高含有率の CNT の CFRP 内への導入を行う。本 CNT 析出 CF を用い、ナノ〜ミクロン階層型 CFRP を作製する。力学的特性試験を行い、改善効果を定量化する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 材料

CF には高強度 PAN 系 (T1000GB、東レ) および高剛性ピッチ系 (K13D、三菱樹脂) CF を用いた。PAN 系およびピッチ系 CF の物性値を表 1 に示す<sup>[2,3]</sup>。なお、全ての CF には表面処理およびサイジング処理が施されている。

樹脂にはプリプレグ用ポリイミド前駆体

溶液 Skybond 703 (ポリイミド樹脂ワニス、IST) を用いた。本ポリイミド前駆体溶液 (希釈前) の粘度は室温で 3~7 Pa·s<sup>[4]</sup>である。ポリイミド板材を作製し、ポリイミド単体の力学的特性を測定した<sup>[5]</sup>。また、JIS<sup>[6]</sup>や ASTM<sup>[7]</sup>等の規格に準拠し、エタノールを用いた液中ひょう量法により比重を測定した。測定結果を表 1 にまとめて示す。

表 1 CF およびポリイミドの物性値

	High strength PAN-based	High modulus pitch-based	Polyimide
Filaments (Count)	12000	2000	-
Tex (g/1000m)	485	365	-
Density, $\rho_f$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.80	2.20	1.30 (0.01)
Tensile Strength $\sigma_m$ (MPa)	-	-	107 (4.8)
Tensile modulus $E_m$ (GPa)	-	-	3.77 (0.04)

#### (2) CNT 析出

CF 表面への CNT の析出には卓上型 CNT 合成装置 (マイクロフェーズ) を用いた。本装置を用い、化学気相成長 (CVD) 法により CNT の析出を行った。炭素原料にはエタノール (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、金属触媒にはフェロセン (Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) を用いた。真空雰囲気中、ヒーター基板の加熱温度を 750 °C とし、フェロセンを完全に気化させた。その後、反応系内にエタノールを導入し、CNT を析出させた。析出に必要な時間として、加熱温度 750 °C (PAN 系 CF)、700 °C (ピッチ系 CF) の状態を 900 sec 保持した。

CF 表面への CNT の析出状態は SEM (JSM-6500F、日本電子、加速電圧: 5 kV) を用いて確認した。

#### (3) CNT 析出 CFRP (ナノ〜ミクロン階層型 CFRP)

##### ① 試験の準備

引張試験片は JIS<sup>[8]</sup>や ASTM<sup>[9]</sup>等に記載の樹脂含浸繊維束複合材料を参考にした。CNT 析出 CF 束にポリイミド前駆体溶液を含浸させ、ローラーを通すことにより、余分な樹脂を取り除き、樹脂量が一定になるように制御した。また、CFRP の断面形状が円になるように整えた。CFRP の直線性を保つため、おもり (50g 程度) を吊るした状態でオープンに投入し、加熱硬化させた。硬化条件は 300°C×1h とした。

## ② 引張試験

CFRP の引張試験には万能材料試験機 (Autograph AG-50kN、島津製作所、ロードセル: 50 kN) を用いた。CFRP の両端にサンドペーパーに接着し、試験機に取り付けた。試験片の評点間距離 (ゲージ長さ)  $L$  は 25 mm を用い、試験速度 (クロスヘッド変位速度) は 5 mm/min とした。試験は実験室雰囲気中、室温下で行った。試験数量はすべての材料で各 20 本である。

引張応力  $\sigma_b$  と引張ひずみ  $\varepsilon_b$  は以下の式で表わされる。

$$\sigma_b = \frac{P_b}{S} = \frac{P_b \cdot \rho_f}{Tex} \quad (1)$$

$$\varepsilon_b = \frac{U_b^*}{L^*} \quad (2)$$

ここで、 $P_b$ 、 $U_b^*$ 、 $S$  は負荷荷重、試験片に貼付した 2 つのターゲットマーク間の変位および繊維束部の面積である。 $S$  は繊維の密度  $\rho_f$  と織度  $Tex$  を用いて算出できる (表 1 参照)。 $U_b^*$  の測定には非接触ビデオ式伸計 (DVE-201、島津製作所) を用いた。ターゲットマーク間距離  $L^*$  は 15 mm である。引張弾性率  $E_b$  は応力-ひずみ曲線の直線部の傾きから算出した。

引張強度  $\sigma_{bf}$  は次式により算出した。

$$\sigma_{bf} = \frac{P_{bmax}}{S} = \frac{P_{bmax} \cdot \rho_f}{Tex} \quad (3)$$

ここで、 $P_{bmax}$  は最大荷重である。

## 4. 研究成果

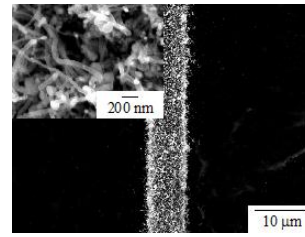
### (1) CNT 析出状態

図 1 に CNT 析出 CF の SEM 観察結果を示す。PAN 系およびピッチ系 CF に関わらず、均一高密度に CF 表面に CNT が析出していた。CNT の直径は約 40 nm (PAN 系 CF)、70 nm (ピッチ系 CF) であった。また、個々の CNT が絡み合い 3 次元ネットワークを形成していた。

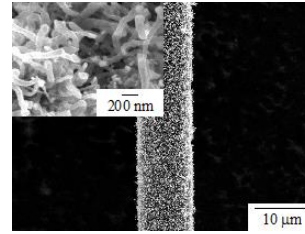
### (2) CNT 析出 CFRP の引張特性

図 2 に CNT 析出 CFRP の典型的な応力  $\sigma_b$  - ひずみ  $\varepsilon_b$  曲線を示す。比較のため、未処理の CF 束複合材料の応力-ひずみ曲線もあわせて示す。図 2 では応力-ひずみ挙動をわかりやすく示すために、試験片毎にひずみを 0.5 % (CNT 析出 PAN 系 CFRP) および 0.1 % (CNT 析出ピッチ系 CFRP) 加算して表示してある。CNT 析出に関わらず、全ての CF 束複合材料について応力-ひずみ挙動は線形的であった。

PAN 系およびピッチ系によらず、CNT 析出による明確な引張弾性率および引張強度の違いは見られない。

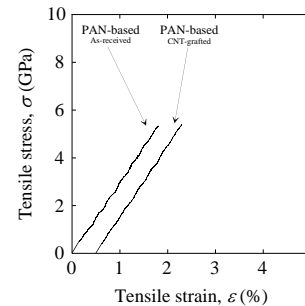


(a) PAN 系 CF

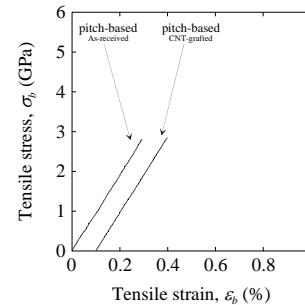


(b) ピッチ系 CF

図 1 CNT 析出 CF の SEM 観察結果



(a) PAN 系 CFRP

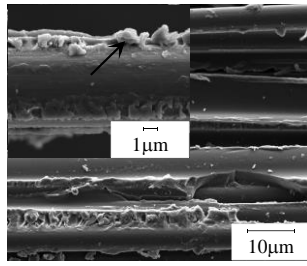


(b) ピッチ系 CFRP

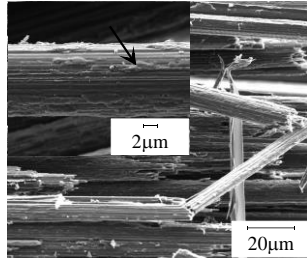
図 2 CNT 析出 CFRP の典型的な応力-ひずみ曲線

図 3 に CNT 析出 CFRP の SEM による破断面観察結果を示す。比較のために、未処理の CF 束複合材料の引張破断面観察結果もあわせて示す。一方向 CFRP の引張試験では、様々な箇所での繊維破断にとまらぬ長手方向のスプリッティング破壊が観察される<sup>[10,11]</sup>。CNT 析出および未処理に関わらず、CF 束複合材料でも同様の破壊様相 (スプリッティング破壊) が見られた。未処理の CF 束複合材料では、引張破断面の CF 表面に樹脂等の付着がほとんど見られない。一方、CNT 析出 CFRP では、引張破断面の CF 表面にいくらか

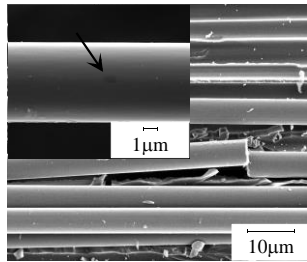
の樹脂等の付着が見られる。



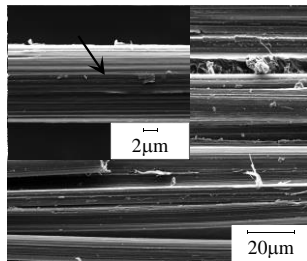
(a) CNT 析出 PAN 系 CF



(b) CNT 析出ピッチ系 CF



(c) PAN 系 CF



(d) ピッチ系 CF

図3 CNT 析出 CFRP の破断面の SEM 観察結果

CFRP の引張強度にはバラツキがある。引張強度のデータの統計的なバラツキを評価するため、ワイブル分布による評価を行った。今回は CFRP の引張強度の確率分布の評価に二母数ワイブル分布を用いた。二母数ワイブル分布は次式で表わされる<sup>[12]</sup>。

$$P_F = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_{bf}}{\sigma_{b0}} \right)^{m_{bf}} \right] \quad (4)$$

ここで、 $P_F$  は累積破壊確率であり、 $m_{bf}$ 、 $\sigma_{b0}$  はワイブル係数 (ワイブル形状母数) および特性応力 (ワイブル尺度母数) である。累積

破壊確率  $P_F$  は次式で表わされる。

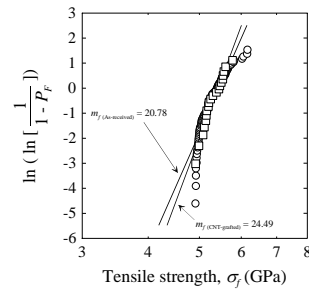
$$P_F = \frac{i}{n+1} \quad (5)$$

ここで、 $i$  は低応力レベルからの各試験片の番号であり、 $n$  は試験片の総数である。本式を変換すれば、

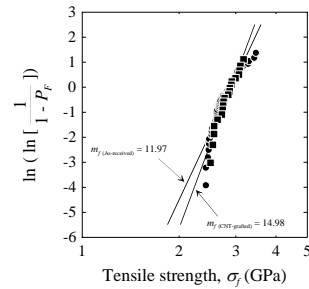
$$\ln \left( \ln \left[ \frac{1}{1-P_F} \right] \right) = m_{bf} \ln(\sigma_{bf}) - m_{bf} \ln(\sigma_{b0}) \quad (6)$$

となる。

図4にCNT析出CFRPのワイブルプロットを示す。比較のために、未処理のCF束複合材料のワイブルプロットもあわせて示す。CNT析出に関わらず、ピッチ系CF束複合材料のワイブル係数はPAN系CF束複合材料よりも小さい。また、CNT析出により、PAN系およびピッチ系CFRPのワイブル係数が小さくなっている。これは、CNT析出により、CFRPの引張強度のバラツキ幅が減少していることを示している。



(a) PAN 系 CF



(b) ピッチ系 CF

図4 CNT 析出 CFRP のワイブルプロット

### (3) まとめ

CNT 析出 CFRP の力学的特性について、ポリミド樹脂含浸 CNT 析出 CF 束複合材料を用いて、引張試験を行った。引張試験の結果、CNT 析出による CFRP の明確な引張弾性率および平均引張強度の違いは見られなかった。一方、CNT 析出により、PAN 系およびピッチ系 CFRP のワイブル係数が小さくなった。

CNT 析出 CFRP の低強度側の引張強度はわずかに向上している。一方、高強度側の CFRP の引張強度は低下している。結果として、CNT 析出 CFRP の引張強度のバラツキは減少

し、ワイブル係数が小さくなったが、平均引張強度の向上が見られなかったものと考えられる。

以上、CNT析出を用いた高性能化・多機能化を目指したCFRPの研究について述べた。様々な良い結果、悪い結果、課題および新たな研究開発項目が表れたが、課題を1つ1つ解決することにより、より高性能・多機能なCFRP(ナノミクロン階層型CFRP)が生み出される可能性があると考えられる。

#### (4) 参考文献

- [1] P. Morgan, Carbon fibers and their composites, Taylor (2005)
- [2] 東レカタログー高性能炭素繊維トレカ(2004)
- [3] 三菱樹脂カタログーダイアリード(2006)
- [4] MSDS of skybond 703 polyimide resin, Industrial Summit Technology Co. (1996)
- [5] Naito K., Yang J. M., Kagawa Y., Mat. Sci. Eng. A-Struct., 530(12), 357-366 (2011)
- [6] JIS K6911-1995 (1995)
- [7] ASTM D792-13 (2013)
- [8] JIS R 7608-2007 (2007)
- [9] ASTM D4018-11 (2011)
- [10] Wolla J. M., Goree J. G., J. Compos. Mater., 21(1), 49-67 (1987)
- [11] 東郷敬一郎、平子豊、石井仁、日本機械学会論文集 A編、61(585)、959-964 (1995)
- [12] Weibull W., J. Appl. Mech., 18, 293-297 (1951)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Naito K., Effect of strain rate on tensile properties of carbon fiber epoxy-impregnated bundle composite, Journal of Materials Engineering and Performance, 査読有, 23, 2014, 708-714  
DOI: 10.1007/s11665-013-0823-5
- ② Naito K., The effect of high-temperature vapor deposition polymerization of polyimide coating on tensile properties of polyacrylonitrile- and pitch-based carbon fibers, Journal of Materials Science, 査読有, 48, 2013, 6056-6064  
DOI: 10.1007/s10853-013-7402-x
- ③ Yumitori S., Arao Y., Tanaka T., Naito K., Tanaka K., Katayama T., Increasing the interfacial strength in carbon fiber/polypropylene composites by growing CNTs on the fibers, Computational Methods and Experimental Measurements XVI, 査読有, 55, 2013, 275-284  
DOI: 10.2495/CMEM130221

- ④ Naito K., Tensile properties of polyacrylonitrile- and pitch-based hybrid carbon fiber/polyimide composites with some nanoparticles in the matrix, Journal of Materials Science, 査読有, 48, 2013, 4163-4176  
DOI: 10.1007/s10853-013-7229-5
- ⑤ Naito K., Tensile properties and weibull modulus of some high-performance polymeric fibers, Journal of Applied Polymer Science, 査読有, 128, 2013, 1185-1192  
DOI: 10.1002/APP.38420
- ⑥ Naito K., Yang J.M., Inoue Y., Fukuda H., The effect of surface modification with carbon nanotubes upon the tensile strength and Weibull modulus of carbon fibers, Journal of Materials Science, 査読有, 47, 2012, 8044-8051  
DOI: 10.1007/s10853-012-6694-6
- ⑦ 内藤 公喜、炭素繊維の高性能化・多機能化を目指して、成形加工、査読有、24巻、2012、127-134
- ⑧ 内藤 公喜、フェイセーフ機能を持つナノミクロン階層型高分子系ハイブリッド複合材料の開発、工業材料、査読有、59巻、2011、73-77

[学会発表] (計 18 件)

- ① 内藤 公喜、炭素繊維とポリイミドの密着性・含浸性と引張特性、CFRPにおける樹脂と炭素繊維の含浸性向上技術セミナー(依頼講演)、2013年11月21日、ゆうぼうと5Fはまゆう(東京)
- ② Tanaka Y., Naito K., Kishimoto S., Thermal deformation inhomogeneity of hierarchical microstructure composite materials, International Symposia on Micro and Nano Technology (ISMNT), 2013年10月8日-10月12日、Shanghai(China)
- ③ 内藤 公喜、カーボンナノチューブ析出炭素繊維とその複合材料の力学および機能特性、第2回先端複合材料研究センターコロキウム(依頼講演)、2013年10月4日、同志社大学(京都)
- ④ Naito K., Inoue Y., Fukuda H., Tensile properties of carbon nanotubes grafted polyacrylonitrile-based carbon fibers, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2013, 2013年9月2日-9月5日、Riva del Garda(Italy)
- ⑤ 内藤 公喜、連続炭素繊維の特性と破壊挙動、CFRP(炭素複合材料)の含浸性向上技術セミナー(依頼講演)、2013年8月27日、北とぴあ9F901会議室(東京)
- ⑥ Naito K., Tensile Properties of PAN- and Pitch-based Hybrid Carbon Fiber Reinforced

- Epoxy Matrix Composites, 19th International Conference on Composite Materials (ICCM19), 2013年7月28日-8月2日, Montreal(Canada)
- ⑦ Tanaka Y., Naito K., Kishimoto S., Kagawa Y., Measurement of thermal deformation in CFRP laminate at different scales, 19th International Conference on Composite Materials (ICCM19), 2013年7月28日-8月2日, Montreal(Canada)
- ⑧ Yumitori S., Arao Y., Tanaka T., Naito K., Tanaka K., Katayama T., Increasing the interfacial strength in carbon fiber/polypropylene composites by growing CNTs on the fibers, 16th International Conference on Computational Methods and Experimental Measurements (CMEM 2013) 2013年7月2日-7月4日, A Coruña (Spain)
- ⑨ 内藤 公喜, ポリマーコーティングおよびカーボンナノチューブ析出による炭素繊維の表面改質と繊維およびその複合材料特性の向上効果、CFRPの特性向上に向けた繊維表面処理および含浸性改善技術セミナー(依頼講演)、2013年4月23日、きゅりあん 5F 第4講習室(東京)
- ⑩ 内藤 公喜, カーボンナノチューブ析出炭素繊維の引張特性と熱伝導率評価、同志社大学先端複合材料研究センター、2012年度末研究成果発表会(依頼講演)、2013年2月25日、同志社大学 京田辺キャンパス(京都府)
- ⑪ Naito K., Inoue Y., Fukuda H., Kagawa Y., Possibility as energy-saving technologies of carbon nanotube/carbon fiber hybrid composites, 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2012年8月26日, Mabu Thermas Resort (Foz do Iguaçu, Brazil)
- ⑫ 内藤 公喜, 繊維強化型高分子系複合材料の表面・界面改質、表面改質分科会2012年度第2回例会(研究会)(依頼講演)、2012年7月26日、東京工業大学(大岡山)
- ⑬ Inoue Y., Naito K., Koyama M., Fukuda H., Kagawa Y., The effect of carbon nanotube grafting on the tensile, shear and peel properties of polyacrylonitrile-based carbon fiber/epoxy bundle composites, 15th European Conference on Composite Materials, 2012年6月26日, Palazzo del Cinema (Venice, Italy)
- ⑭ 井上 雄太, 内藤 公喜, 福田 博, 小山 昌志, CNT析出炭素繊維強化複合材料の引張, せん断およびはく離特性、日本複合材料合同会議(JSCM2012\_JCOM41)、2012年3月9日、

- キャンパスプラザ京都(京都府)
- ⑮ Sato S., Naito K., Kawada H., Influence of grafting carbon nanotubes on mechanical properties of T-glass fiber, 第8回日韓複合材料ワークショップ, 2011年11月17日, Changwon National University (Korea)
- ⑯ Naito K., Yang J.M., Inoue Y., Fukuda H., Kagawa Y., Tensile properties of carbon nanotubes grafted high strength PAN-based carbon fibers, 18th International Conference on Composite Materials, 2011年8月26日, Jeju (Korea)
- ⑰ 井上 雄太, 内藤 公喜, 福田 博, 小山 昌志, カーボンナノチューブ析出炭素繊維強化複合材料の引張特性、日本機械学会、2011年3月18日、慶応義塾大学(神奈川県)
- ⑱ 内藤 公喜, カーボンナノチューブ析出炭素繊維の引張特性に関する研究、日本機械学会、2010年11月28日、東京大学(東京都)

[図書] (計 3件)

- ① 内藤 公喜, 技術情報協会、次世代自動車(EV・HV)に向けた自動車材料の樹脂化による車体軽量化(連続炭素繊維の特徴と破壊挙動)、2013、798(177-187)
- ② 内藤 公喜, 技術情報協会、CFRP(炭素繊維強化プラスチック)の樹脂含浸性向上と信頼性評価(連続炭素繊維の破壊挙動)、2011、382(34-46)
- ③ 内藤 公喜, 香川 豊, オーム社, 環境・エネルギー材料ハンドブック(フェイルセーフ複合材料), 2011、888(317-330)

[産業財産権]

- 出願状況(計 0件)  
○取得状況(計 0件)

[その他]

なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

内藤 公喜 (NAITO, KIMIYOSHI)  
(独)物質・材料研究機構・ハイブリット材料ユニット・主幹研究員  
研究者番号: 70421394

### (2)研究分担者

田中 義久 (TANAKA, YOSHIHISA)  
(独)物質・材料研究機構・ハイブリット材料ユニット・主幹研究員  
研究者番号: 60343844