

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560823

研究課題名(和文) 一方向配列カーボンナノチューブを適用した高張力ポリマー複合材料の創出

研究課題名(英文) High tensile strength polymer composites using aligned carbon nanotubes

研究代表者

小笠原 俊夫 (OGASAWARA, Toshio)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・航空本部・主幹研究員

研究者番号：20344244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：高速CVD法で垂直成長させたMW-CNTから得られた配向CNTシートを用いて、ホットメルトプリプレグ法によって配向CNT/エポキシ複合材料を製作した。CNT体積率32.8%の複合材料において、ヤング率89 GPa、引張り強度239 MPaという極めて高い値が得られた。複合材料におけるCNTの配向角度分布を測定するとともに、等価介在物理論(Mori-Tanaka理論)によってCNTのヤング率を推定した。体積率32%の一方向CNT複合材料、および体積率35%の2次元ランダム配向CNT複合材料において、一方向CFRP積層板および擬似等方CFRP積層板と同等のヤング率が発現する可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：This study examined the mechanical properties of aligned NWCNT/ epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method. Vertically aligned ultra-long CNT arrays were synthesized using CVD with high growth rate, and were converted to horizontally aligned CNT sheets. An aligned CNT /epoxy prepreg was fabricated using hot-melting with B-stage cured epoxy resin film. The resultant composites exhibit high Young's modulus and tensile strength. For example, the maximum elastic modulus and ultimate tensile strength of a CNT (32.8 vol.%) /epoxy composite were 89 GPa and 239 MPa. CNT orientation angle distribution was quantitatively examined. Mori-Tanaka theory was adopted to estimate the elastic moduli of the composites. The numerical calculation results suggested that the Young's moduli of unidirectional CNT composites (32 vol.%) and 2-D randomly oriented CNT composites (35 vol.%) are almost equal to those of unidirectional and quasi-isotropic CFRP laminates, respectively.

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：カーボンナノチューブ 複合材料 表面改質 高分子材料 材料力学

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNTs)は高弾性率、高強度を有するため複合材料の強化材として有望である。しかしながら過去 15 年以上にもわたる複合材料への適用研究の結果、粉末状 CNT では補強材料としての効果が極めて限定的であることがわかっている[1-3]。CNT 複合材料の力学特性の改善には、(1)CNT の配向性、(2)CNT の分散性、(3)CNT とマトリクスとの接着性、を向上する必要があるが [1, 2]、ランダム配向した粉末状 CNT を樹脂中に均一分散することが困難であることが大きな理由である。そのため、CNT の成形シート (Buckypapers) を利用することによって、複合材料を製作する試みがなされている[4]。しかしながら、Buckypapers を適用しても繊維体積率としては 10%程度を達成するのが限界であり、また CNT がランダムに配向していることもあって、期待するほどの特性の改善は報告されていない。

2000 年頃から Si 等の基板上に多層 CNT(Multi-walled CNT, MWNT)を垂直に配向成長させた「CNT-array 成長技術」の研究が世界各国で積極的に進められるようになった。垂直配向 CNT は、その様相から Forest と呼ばれ、主に電子デバイスなど機能材料としての適用が期待されている。CNT-Forest を適用した複合材料の研究も行われているが、CNT 長さが最長でも 2~5 mm であることから、力学特性を評価可能なサンプルを製作することは困難であった。これに対して North Carolina 州立大学の Bradford らは、CNT-forest を斜め方向に押し倒すことによって、CNT が一方向に配向したシートを製作し、配向 CNT/エポキシ複合材料を試作することに成功した[5]。その結果、CNT の重量分率 32wt%のエポキシ複合材料において、引張り強度 402 MPa、ヤング率 22.3 GPa という極めて高い値が得られている。清華大学の Wang らも、ドミノ倒し法という同様の CNT シート製造方法について報告している[6]。これらの報告は配向 CNT の強化材としての潜在能力を示唆している。

2005 年には配向 CNT シートの製作に関する画期的な方法が、Texas 大学の Zhang らによって提案された[7]。彼らは、CNT-Forest から CNT を横方向に引き出すことによって、配列 CNT シートを製作することに成功した。同様の方法によって作られた配向 CNT シートを適用した複合材料に関する研究が、清華大学の Cheng らのグループによって積極的に行われている[8-10]。例えば、CNT 16.5 wt%を分散したエポキシ複合材料において、引張り強度 230MPa、引張り弾性率 20.4GPa という優れた特性が得られている。

このように多層 CNT-Forest から作られる CNT シートは複合材料の強化材として有望であるが、紡績可能な CNT を高効率で垂直配向成長させることは実はそれほど容易なことではない。これに対して静岡大学の井上

らは、触媒として FeCl_2 を適用し、 C_2H_2 を原料ガスとした熱 CVD 法により、短時間で高品質の多層 CNT-Forest を成長させる画期的な技術を開発した[11]。この方法を適用すると、わずか 20 分という短時間で多層 CNT を数 mm の長さまで成長させることが可能である。この方法で成長した CNT は図 1 に示すように横方向へ連続して引き出すことが可能であり、容易に配列 CNT シートを製作することができる[12]。この点からも画期的な技術である。配向 CNT シートは複合材料の強化材としての応用が期待される。

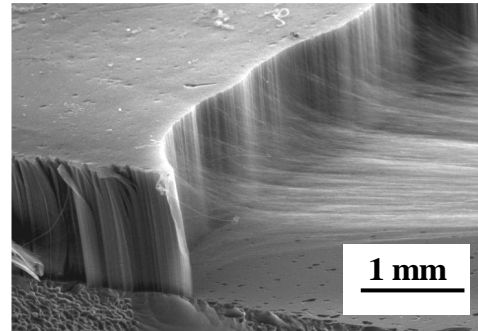


図 1 CNT-forest から紡績による CNT シートの製作例 (SEM 写真)

2. 研究の目的

前述した背景を踏まえ、本研究では一方向配列 MW-CNT シートを適用した配向 CNT 複合材料の創出を目的とする。

CNT シートへの樹脂含浸方法として、MW-CNT シートと樹脂フィルムのラミネートによる複合材料のプロセス技術 (プリプレグ法) について検討する。これにより一方向配列 MW-CNT 複合材料 (フィルム) の基本的な製造プロセスを確立し、CNT 体積分率 5%の樹脂系複合材料としては世界最高レベルである引張り弾性率 20 GPa の達成を目指す。

CNT-Forest から作られる MW-CNT シートは図 1 に示すように、厚さ数 μm 程度と極薄であるため、液体への浸漬による湿式の表面修飾手法や液状樹脂含浸によるマトリクスの形成を行うと、一方向配列が大きく乱されることが懸念される。そこで本研究では真空紫外光を用いた光化学反応を応用した乾式による MW-CNT 表面修飾プロセスについても併せて検討する。

3. 研究の方法

本研究の目的を実現するため、(1) 一方向に配列した MW-CNT シートに対する樹脂の含浸と複合材料の製作方法確立、(2)一方向に配列した MW-CNT シートに対する真空紫外光を用いた乾式での表面処理方法の確立、に取り組む。併せて、一方向配列 MW-CNT 複合材料のマクロおよびマイクロ力学特性を評価し、材料設計へのフィードバックを実施する。

4. 研究成果

(1) プリプレグ法による CNT エポキシ複合材料の製造プロセス開発と力学特性

CNT および配列 CNT シートの製作方法については、文献[11,12]に詳しいので、ここでは省略する。CNT シートの SEM 写真を図 2 に示す。概ね配向はしているものの、多くの CNT はうねりを有しており、また配向が乱れていたり、互いに絡み合っていたりする CNT も観察される。CNT の直径は約 50nm、長さは 1-2mm であり、CNT としては特に大きなアスペクト比(>20,000)を有している。直径は MWNT としては若干大きめである。

CNT/Epoxy プリプレグの試作手順を図 3 に示す。目付 30 g/m² の未硬化エポキシ樹脂フィルム(130 硬化型)と、CNT シートを重ね合わせ、90 ×3 分ほどホットプレスにて加熱・加圧することで CNT シートに樹脂を含浸した。CNT シートとしては、CNT-forest から引き出したシートを 20 枚~300 枚を重ねて使用した。得られたプリプレグは、剥離紙から容易に剥がすことが可能であり、ドレープ性、タック性も良好であった。プリプレグを 130 ×1.5 時間、圧力 0.02 MPa で加熱することによって、CNT/Epoxy 複合材料フィルム試験片(厚さ 25~40 μm)を得た。

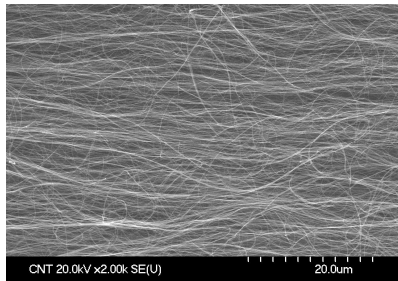


図 2 垂直配向成長 CNT から作られた配向 CNT シートの走査型電子顕微鏡写真

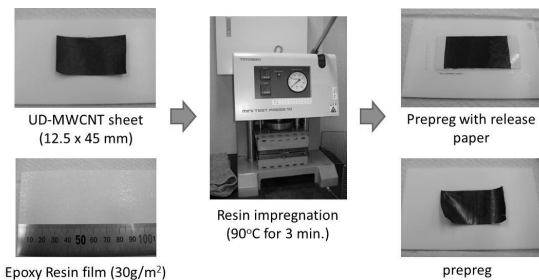


図 3 プリプレグ法による配向 CNT/エポキシ複合材料の製造方法

複合材料の力学特性は引張り試験によって評価した。試験片は、幅 5mm、長さ 45mm のフィルム状であり、つかみ部分にはタブとして厚紙もしくはアルミ板を接着した。試験機にはネジ駆動式材料試験機(Model 5966R、Instron)を使用し、変位速度 0.5mm/分で引張り試験を行った。変位の測定には非接触ビ

デオ伸び計(AVE, Instron)を使用した。タブ間距離は 30mm、評点距離は約 10mm である。

CNT/Epoxy 複合材料の代表的な応力 - ひずみ線図を図 4 に示す。CNT の複合化による強度およびヤング率の著しい向上が確認される。CNT の体積分率とヤング率の関係を図 5 に、引張り強度との関係を図 6 に示す。CNT 体積分率 32.8%の複合材料において、ヤング率 89 GPa、引張り強度 239 MPa という値が得られている。これは母材のエポキシ樹脂に対して、それぞれ 36 倍、5 倍であり、短繊維 CFRP に匹敵する値である。

図 7 に引張り破断後の破面の SEM 写真を示す。破断面には顕著な CNT の引き抜きが認められる。引き抜き長さの平均値は約 4 μm である。CNT の初期長さが約 1~1.5mm であることから、引張り試験中における CNT の多重破断の可能性が示唆される。露出している CNT が多重破断後の短い側であることから、CNT の臨界繊維長さとしては、その約 4 倍となる 16 μm 程度と予想される[13]。

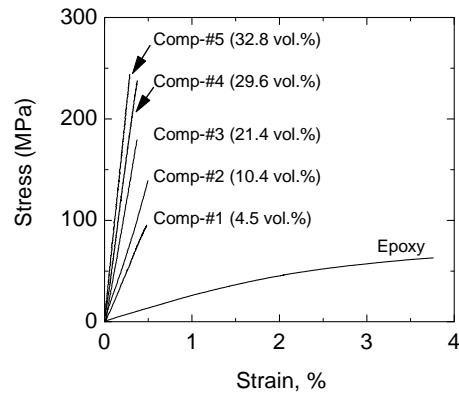


図 4 配向 CNT/エポキシ複合材料の応力ひずみ線図(室温)

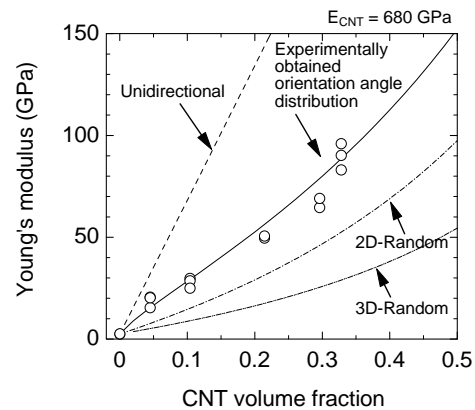


図 5 配向 CNT/エポキシ複合材料のヤング率と CNT 体積分率との関係(曲線は Mori-Tanaka 理論による計算値)

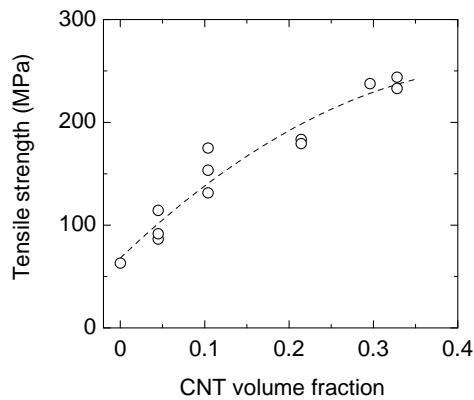


図6 配向 CNT/エポキシ複合材料の引張り強度と CNT 体積率との関係

著者らは、引張り荷重を負荷した未破断の CNT エポキシ複合材料に対して透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、破断前に CNT の多重破断が発生していることを直接的に確認している [14]。また TEM 観察という限られた視野ではあるが、破断後の CNT 長さが 30~40 μm であることも確認している。これらの事実は、CNT 複合材料においても短繊維強化複合材料の強化モデル・強化理論が適用できる可能性を示唆している。

これとは別に、著者らは分子間力顕微鏡 (AFM) 用カンチレバーを用いた CNT/マトリクス界面のせん断強度を測定する方法を考案し [15]、CNT/エポキシ複合材料の界面せん断強度として 20 MPa という値を得ている [16]。この値と CNT の平均半径 (26nm) および前述の臨界繊維長さ (16 μm) から、CNT 強度として約 12.7 GPa という値が推定される。MWCNT の引張り強度については様々な報告がなされているが、CNT 最外層が選択的に荷重を負荷していることを考えると、この強度は概ね妥当であると考えている。複合材料の強度を向上させるためには、CNT 強度の向上や、CNT 径を小さくすることが有効であると考えられる。

図2からも明らかのように、多くの CNT はうねり (曲率) を有している。その配向分布は必ずしも一方向ではなく、このような配向分布がヤング率および強度に大きく影響することは想像に難くない。そこで、配向角度分布を有する CNT 複合材料の弾性率を、等価介在物理論 (Eshelby / Mori-Tanaka 理論) を用いて予測した [17-19]。計算にあたっては二次元平面内での CNT の配向分布についてのみ考慮した。計算された複合材料の長手方向のヤング率を図5の実線で示す。実験結果と良く一致しており、理論の妥当性が確認できる。

この力学モデルを用いて、1 方向配向 (Unidirectional)、2 次元ランダム配向 (2D-Random) および 3 次元ランダム配向 (3D-Random) を仮定した場合の計算結果を図

5 に併せて示す。1 方向配向および 3 次元ランダム配向の計算結果は、配向 CNT 複合材料における面内弾性率の上限値および下限値と考えてよい。一般的な擬似等方 CFRP (V_f 50~60%) の面内弾性率 (E_1) が 50~60 GPa であることから、2 次元ランダム配向 CNT 複合材料の場合、CNT 体積率 35% で同程度の面内剛性が得られる可能性が示唆される。これは、十分に CFRP の代替材料となり得る特性である。

次に配向角度分布が弾性率に及ぼす影響について計算した結果を図8に示す。角度分布の標準偏差 31.8° は実際の配向角度分布から得られた値であり、実験結果とおおむね良い対応を示している。この結果を見ると、仮に製造プロセスの改善などにより配向角度分布の標準偏差を 10° 以内に抑えられれば、複合材料のヤング率は2倍以上まで上昇することが見込まれる。すなわち体積率 32% の配向 CNT 分散エポキシ複合材料において、一方向 CFRP (V_f 50~60%) と同等のヤング率 (150~152 GPa) が得られる可能性がある。

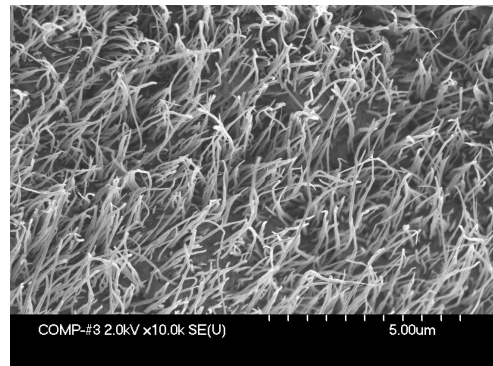


図7 配向 CNT/エポキシ複合材料の引張り破断面の SEM 写真 (CNT 21.4 vol.%)

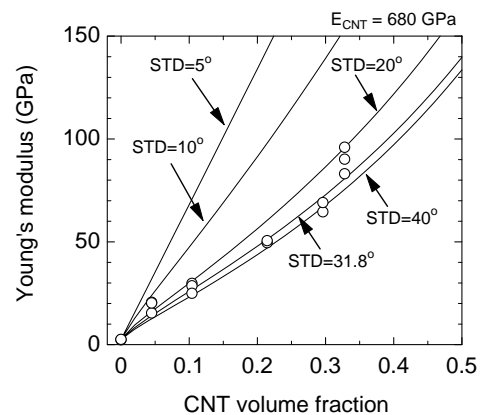


図8 配向 CNT/エポキシ複合材料のヤング率に及ぼす CNT 配向分布の影響

(2) CNT/エポキシ複合材料における CNT への真空紫外光照射の影響
繊維/マトリクス間の接着強度を向上さ

せることを目的として、CNT シートへの真空紫外光照射について検討した。実験にはウシオ電機（株）製の Xe₂ エキシマランプを使用し、中心波長 172 nm、半値幅 14 nm、放射発散度 100mW/cm² となっている。照射装置は、エキシマランプ、窒素雰囲気チャンバー、ガス流量計（窒素、空気）、酸素濃度計、オゾン除去ユニットなどから構成される。CNT シートに対して窒素中にて所定の時間、エキシマランプを照射した。ただし、窒素中に数十 ppm の酸素が混入しているため、エキシマランプ照射直下では若干のオゾンも発生している。CNT シートへのエキシマランプ照射状況を図 9 に示す。



図 9 CNT シートへのエキシマランプ照射

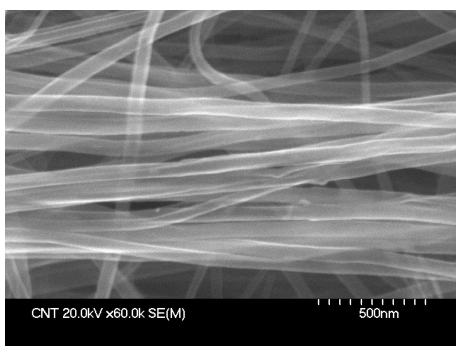


図 10 エキシマランプ照射前

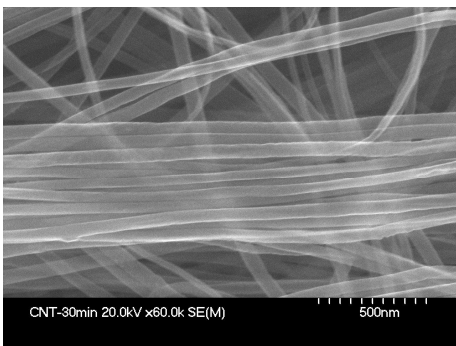


図 11 エキシマランプ照射後（30 分）

エキシマランプ照射後の CNT を SEM によって観察したところ、図 1 0～図 1 1 に示すよう

に CNT 直径の減少が認められた。図 1 2 はランプ照射時間と CNT 直径の関係を示している。当初は炭素のダングリング結合形成に伴う官能基の付与を期待してエキシマランプを照射したものであったが、実際には残存する酸素がオゾン化して CNT 表面が過度に酸化してしまった可能性がある。

以上のことから、真空紫外光照射による CNT/樹脂界面での接着強度向上については今回の試験条件では実現が困難であることが示唆された

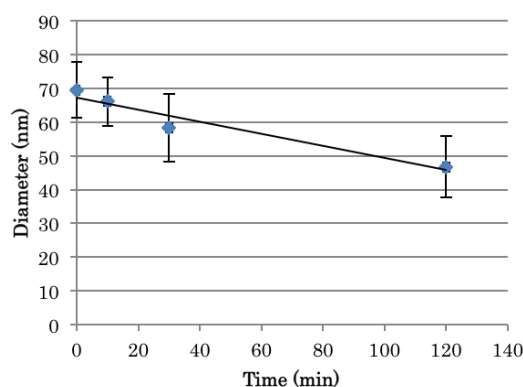


図 1 2 エキシマランプ照射時間と CNT 直径の関係

(3) おわりに

配向 CNT/エポキシ複合材料は、引張り強度については更なる改善の余地があるものの、弾性率については CFRP と肩を並べるレベルに達しつつある可能性が示唆された。引張り強度の向上においては、CNT 最外層強度の向上と CNT の細径化が効果的であると考えており、現在、CNT 成長プロセスを中心に更なる改良検討を継続中である。今後は、より広範囲のマトリクスについて検討するとともに、力学特性のみならず熱的・電氣的な機能特性についてもあわせて評価・解析を進めていく予定である。

参考文献

1. E.T. Thostenson, et al., *Compos Sci Technol*, 2001;61:1899-912.
2. L. S. Schadler et al., *Appl Phys Lett* 1998;73:3842-4.
3. T. Ogasawara et al., *Composite Science and Technology* 2011; 71 (2): 73-78.
4. Z. Wang et al., *Composites Part A* “004; 35: 1225-1232.
5. P. D. Bradford et al., *Composites Science and Technology*; 2010: 70 [13]: 1980-1985.
6. D. Wang et al., *Nanotechnology* 2008; 19(7): 075609.
7. M. Zhang et al., *Science*, 2005; 309 (5738) : 1215-1219.
8. Q-F. Cheng et al., *Carbon*; 2010: 48:

- 260-266.
9. Q-F. Cheng et al., *J Mater Res* 23 (11) (2008), pp. 2975–2983.
 10. Q-F. Cheng et al., *Advanced Functional Materials*; 2009; 19 [20]: 3219–3225.
 11. Y. Inoue et al., *Appl. Phys. Lett.* 2008; 92 (21): 213113.
 12. Y. Inoue et al., *Carbon* 2011; 49 [7], 2437-2443.
 13. W. A. Curtin, *J. Am. Ceram. Soc.*; 1994; 77, 1075-78
 14. T. Tsuda et al., *Composites Science and Technology*, 2013; 88, 48–56.
 15. T. Tsuda et al., *Composites Science and Technology*; 2011; 71, 1295–1300.
 16. T. Tsuda et al., *Proc. of 18th International Conference on Composites Materials (ICCM)*, Jeju, Korea; 2011; F25-5-AF1210.
 17. J. D. Eshelby, *Proceedings of the Royal Society of London*; 1957; A241, 376–396
 18. T. Mori and K. Tanaka, *Acta Metall.*; 1973: 21: 571-574.
 19. 小野裕ほか、*日本複合材料学会誌*, 2008; 34, 109-117.
 20. J. P. Lu, *Physical Review Letters*, 79 (1997), 1297-1300.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- T. Tsuda, T. Ogasawara, S-Y Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura, Y. Inoue, Three dimensional orientation angle distribution counting and calculation for the mechanical properties of aligned carbon nanotube/ epoxy composites, *Composites Part A* (2014), in press, 査読有 (採択済)
- T. Tsuda, T. Ogasawara, S-Y Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura, Y. Inoue, Nanoscopic observations for evaluating the failure process of aligned multi-walled carbon nanotube / epoxy composites, *Composites Science and Technology* (2013), 48 [14], 48-56. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.08.034、査読有
- 小笠原俊夫、仲本兼悟、津田皓正、小川武史、文淑英、島村佳伸、井上翼、配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の力学特性、*日本複合材料学会誌*, 339 [6], (2013), 240-247. 査読有(日本複合材料学会論文賞受賞)
- T. Ogasawara, S-Y. Moon, Y. Inoue, Y. Shimamura, Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube / epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, *Composite Science and Technology*, 71 (2011), 1826-1833. DOI: 10.1016/

j.compscitech.2011.08.009: 査読有

〔学会発表〕(計20件)

- 小笠原俊夫、他5名、カーボンナノチューブ複合材料の最近の進歩、日本非破壊検査協会 安心・安全な社会を築く先進材料・非破壊計測技術シンポジウム、東京都、2014年3月11日
- 津田皓正、小笠原俊夫、他4名、配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の力学特性強化機構に関する一考察、日本材料学会・日本複合材料学会第5回日本複合材料会議、京都市、2014年3月4日～6日
- 小笠原俊夫、他6名、Processing and properties of aligned carbon nanotubes / PPS composite, The 13th the Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE-13)、名古屋市、2013年11月12日～14日
- 花光悟、小笠原俊夫、他6名、配向カーボンナノチューブ/エポキシ樹脂複合材料積層板の力学特性評価、日本複合材料学会 第38回複合材料シンポジウム、鹿児島市、2013年9月24日～26日(最優秀学生講演賞(林学生賞)受賞)
- 津田皓正、小笠原俊夫、他5名、一方配向配向CNT含有複合材料のミクロ破壊観察および破壊機構のモデル化、第37回複合材料シンポジウム、日本複合材料学会、名古屋市、2012年10月18日
- 津田皓正、小笠原俊夫、他5名、一方配向配向 Aligned CNT sheet 含有複合材料の破壊進展に関する実験的評価、日本複合材料学会・日本材料学会 第4回日本複合材料合同 会議(JCCM4)、東京都、2012年3月7日

(他14件)

〔図書〕(計0件)

〔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

小笠原 俊夫 (OGASAWARA, Toshio)
独立行政法人宇宙航空研究開発機構
航空本部・主幹研究員
研究者番号: 20344244