

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560640

研究課題名(和文)

磁性材料被覆気相成長炭素繊維の精密配向制御による機能性接着界面の創製

研究課題名(英文)

Development of functional adhesive interface through precise alignment control of vapor grown carbon fiber covered with magnetic materials

研究代表者

高橋 辰宏 (TAKAHASHI TATSUHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60344818

研究成果の概要(和文):本研究は、軽量高強度、配向制御応答性をもつハイブリッドナノファイラーである Ni 被覆気相成長炭素繊維を作製し、それを高分子中に分散させ磁場による精密配向制御の基盤技術を確立し、界面接着強度向上の検討をおこなった。また、連続磁場配向プロセスの装置を開発しその連続プロセスで配向制御されたサンプルを作成した。さらに、他の磁性被覆ナノファイラーにも応用し、ハイブリッドナノファイラーのさらなる展開の重要性を明らかにした。

研究成果の概要(英文): This study performed the fundamental investigation of precise orientation control about hybrid nanofiller, having light high strength and fast alignment capability, in polymer and its application to the strength improvement of adhesive interface. Also, the continuous magnetic process equipment was developed and samples were produced by the continuous process. Furthermore, this concept was applied to another hybrid nanofiller and it was clarified the importance of further development of hybrid nanofiller research.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：配向制御 ナノファイラー 磁場

1. 研究開始当初の背景

1-1 表面修飾気相成長炭素繊維 カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維は日本で発見、研究が先行し、低分子有機官能基のほか、タングステン(SPM用探針、大阪大)、有機高分子(水分散性、新潟大)、ニッケル(金属へのファイラー、信州大)での被覆が研究されている。また、フェライト被覆粒子は医用磁性ナノビーズとして東工大で研究され、作製法

を気相成長炭素繊維に適用できる。

1-2 精密配向制御 磁場による配向制御は試料に接触させる必要性がなく、溶媒を揮発させながら印加できる点で、電場より自由度が高い。日本では超伝導磁石・電磁石・永久磁石の技術から、有機高分子は首都大、導電性高分子は筑波大、ゲルは横浜国立大などで、近年主に反磁性材料を対象に研究されている。高速で精密に配向制御するために磁性被

覆したフィラーでの配向検討を提案するにいたった。

2. 研究の目的

軽量高強度、配向制御応答性、力学的アンカリング性をもつハイブリッドナノフィラーの作製と、それを高分子中に分散させ磁場による精密配向制御の基盤技術を確立することを目的としている。連続プロセスを用いた基盤技術確立と、新しいハイブリッドナノフィラーの作製の基礎と応用を目指した。

3. 研究の方法

強磁性体を被覆することで、配向時間の短縮に関する定量的な研究を行い、また、配向後の連結特性に関して明らかにした、さらに、磁場勾配を用いた特殊な配向制御についても検討した。これより配向制御パターンに関して体系的なことを行った。

4. 研究成果

無電解めっき法を用い、VGCF 表面にニッケル膜を被覆した。各試薬に対するVGCF の量を変え、Ni 膜厚の異なる2種類のNi-VGCF(Ni膜の厚いものをNi-VGCF-A、薄いものをNi-VGCF-Bとする)を作製した。Ni-VGCF 磁場配向特性を解析するために、シリコンオイル(粘度:1, 10Pa·s)にNi-VGCF を分散させ、磁場中でのNi-VGCF 単体の挙動を解析した。配向時間を測定し、式1、2 より配向緩和時間、異方性磁化率(繊維軸方向と、それと垂直方向の磁化率の差)を算出した。

$$\tan \theta = \tan \theta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{式 1})$$

$$\chi_a = 6\eta\mu_0 / F(D)\tau B^2 \quad (\text{式 2})$$

ここで、 θ_0 は磁場印加方向とVGCF の繊維軸の成す角、 θ は磁場印加 t (sec)後の磁場印加方向とVGCF の成す角、 τ は配向緩和時間、 η は溶媒の粘度、 μ_0 は真空中の透磁率、 $F(D)$ はアスペクト比 D で表される形状因子の式、 B は磁束密度である。

Ni-VGCF を光硬化性エポキシアクリレートに添加した分散液を調整し、永久磁石(0.9 T)により厚み方向に磁場を印加後、UV 硬化し複合体フィルムを作製した。電磁石を用いて磁場を水平方向に印加し、ニッケル被覆VGCF が連結構造を形成していく様子を光学顕微鏡で観察した。作製したフィルムの体積抵抗率測定を行った。分散液はNiを除いたVGCFの量が等しくなるようにそれぞれの添加量を調節した。薄い2種類の金属板(Al、Fe)を交互に重ね合わせて作ったモジュレータを電磁石に設置し、磁場に勾配を発生させた。勾配の

ある磁場中に試料を設置し、配向挙動の観察を行った。

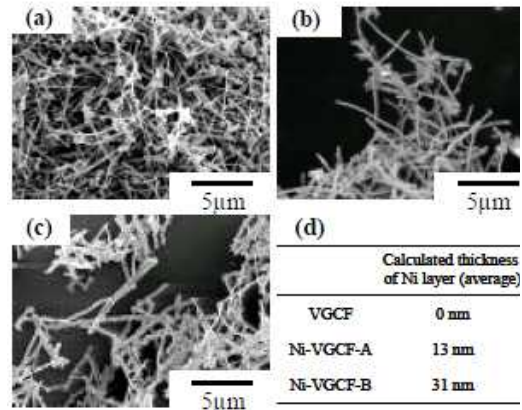


Fig.1 SEM images of VGCF (a), Ni-VGCF-A (b), Ni-VGCF-B (c), and calculated averaged thickness of Ni layer (d).

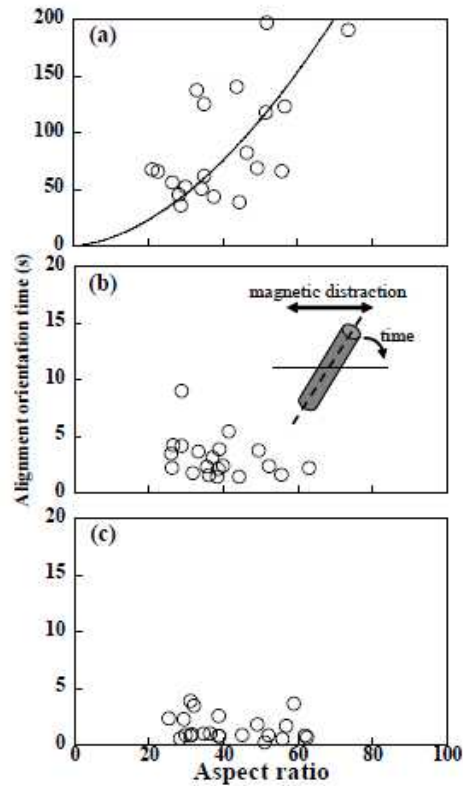


Fig.2 Measured alignment orientation time as a function of aspect ratio for VGCF (a), Ni-VGCF-A (b), Ni-VGCF-B (c).

SEM観察によりニッケル膜がVGCF表面に均一に付着していることが分かった(Fig.1)。元素分析の結果から付着しているNi膜の膜厚を

推測した(Fig.1(d))。配向挙動観察の結果から、Ni を被覆したことで配向時間が減少、またNi 膜が厚いほど配向時間が短くなることわかった(Fig.2)。また、VGCFではアスペクト比が高いほど配向時間が長くなるという傾向が見られたが、Ni を被覆したことでそのような傾向が無くなった。これは、表面に被覆した強磁性体(ニッケル)により磁場から受ける影響が大きくなったためであると考えられる。

磁場を印加することで磁場方向にNi-VGCF を配向、連結させることが出来た(Fig.3)。これは表面に被覆したニッケルが磁場により磁化し、互いが引き寄せあったためであると考えられる。また、Ni 膜の厚いNi-VGCF の方が太く、長い連結構造を形成することがわかった。フィルム膜厚方向を貫通する連結構造を形成することで従来の方法(VGCF を添加し、膜厚方向に磁場を印加)で作製したフィルムより体積抵抗率を 10^4 の低くすることが出来た。

磁場勾配中で配向制御を行うことで、均一磁場中では出来ない、特殊な配向制御が可能であることを見出した。Fe 板上磁力線が密になり、強磁性体を被覆したNi-VGCF がそこに集まり、縞模様を形成した(Fig.4)。磁力線に勾配を持たせることで、フィラーを任意の部分に移動させる事ができた。

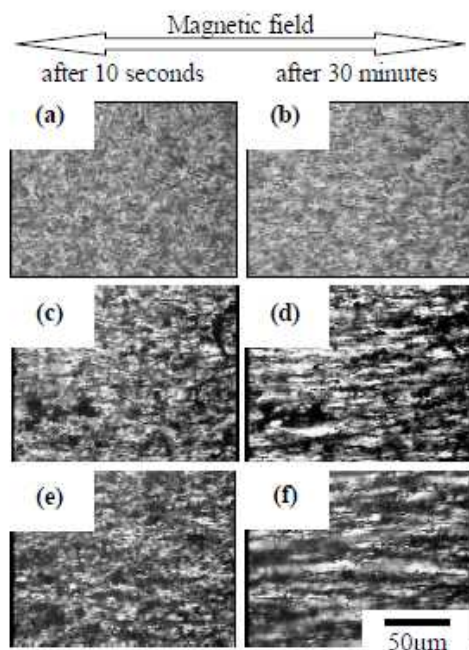


Fig.3 Optical micrographs of VGCF (1wt.%) epoxy dispersions (The magnetic field (1T) was applied from left to right. Magnetic treatment was 10 seconds for (a) and 30 minutes for (b)) and Ni-VGCF-A (2.7wt%) epoxy dispersions (Magnetic treatment was 10 seconds for (c) and 30 minutes for (d)) and Ni-VGCF-B (4.4 wt%) epoxy dispersions (Magnetic treatment was 10 seconds for (e) and 30 minutes for (f)).

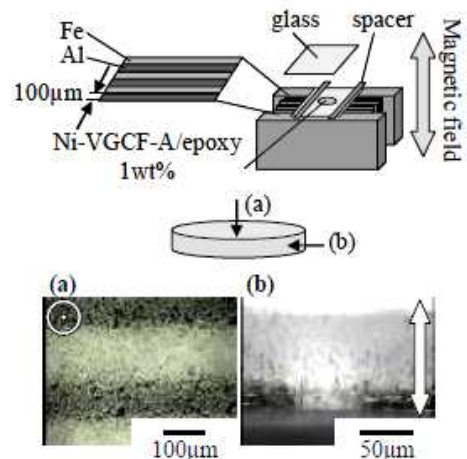


Fig.4 Optical micrographs of Ni-VGCF-A (1wt.%) /epoxy dispersions. The magnetic field (1T) was applied vertically top-to-bottom with magnetic modulator (\perp Magnetic field). Optical micrographs at the film surface (a) and at the film cross-sections (b).

ると配向速度が2桁程度速くなり、且つ連結した構造を瞬時に誘起することができる。

高分子中でVGCFを磁場配向制御することをモデル図で体系的にまとめると以下のように、様々なパターンの配向を精密に行うことができることを明らかにした。

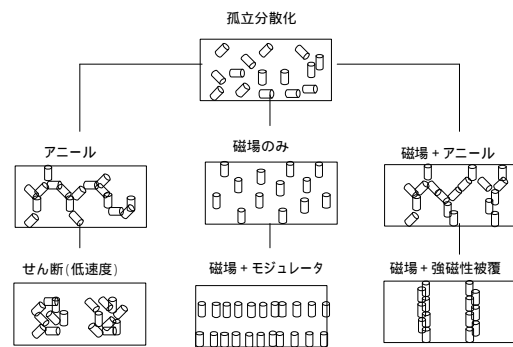


Fig.5 Schematic picture of demonstrated orientation control of nanofiller and hybrid nanofiller in polymer.

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5件)

F.Stadler, T.Takahashi, K.Yonetake
European Polymer Journal 47 1048-1053
(2011) 査読有

M.Takamura, T.Nakamura, S.Kawaguchi,
T.Takahashi, K.Koyama POLYMER JOURNAL
42 600-608 (2010) 査読有

横関智弘・Chawin Jitpipatpong・新井亜
希子・石橋勝・柳澤隆・河崎顕人・高橋辰宏・
青木隆平日本複合材料学会誌 36(1) 19-24
(2010) 査読有

新井亜希子・石橋勝・柳澤隆・後藤晃哉・
高橋辰宏・米竹孝一郎 高分子論文集 66(7)
243-249 (2009) 査読有

高橋裕・栗野宏・羽場修・高橋辰宏・
米竹孝一郎 高分子論文集 65
679-687 (2008) 査読有

〔学会発表〕(計6件)

庄司拓未, 田中真唯, 多田光輝, 栗野宏, 高
橋辰宏, 米竹孝一郎 反磁性ナノファイバーの
連続プロセスによる磁場配向制御 第5回日
本磁気学会年会 2010年10月22日 九州
大学西新プラザ 福岡県福岡市

田中真唯・熊谷信志・栗野宏・高橋辰宏・
米竹孝一郎 強磁性体被覆粒子/高分子複合
体の磁場プロセッシング 日本磁気学会
年次大会 2009年11月14日 信州大学 松
本市

田中真唯・熊谷信志・栗野宏・高橋辰宏・
米竹孝一郎 強磁性体被覆チタン酸バリウム
の作製と磁場プロセッシングへの応用高
分子学会年次大会 2009年5月27日神戸国際
会議場 神戸市

熊谷信志・大久保貴啓・栗野宏・高橋
辰宏・米竹孝一郎・新井進・荒井政大・
遠藤守信 ニッケル被覆気相成長炭素
繊維の磁場配向とその応用 日本セラ
ミックス協会東北北海道 支部研究発表
会 2008年11月6日 伝国の杜 山形県米
沢市

熊谷信志・大久保貴啓・栗野宏・高橋
辰宏・米竹孝一郎・荒井政大・新井進・
遠藤守信 気相成長炭素繊維の磁場配
向とその応用日本セラミックス協会東
北北海道 支部研究発表会 2008年11月
6日 伝国の杜 山形県米沢市

熊谷信志・栗野宏・高橋辰宏・米竹孝
一郎 強磁性体被覆気相成長炭素繊維
の磁場配向 第3回日本磁気学会年次

大会 2008年10月1日 弘前大学 青森県
弘前市

〔図書〕(計2件)

高橋辰宏 (株)産業技術サービスセンタ
ー 新版 複合材料・技術総覧 6.3. ナノ
コンポジットの配向制御 6.3.1 磁場配向
制御 印刷中

T.Takahashi, K.Yonetake CRC Press
"Polymer Nanocomposite Handbook"
Chapter 10 "Polymer nanocomposites
containing vapor grown carbon fibers
aligned by magnetic or electric field
processing" 2010 223-251

〔その他〕

ホームページ等

http://www2.yz.yamagata-u.ac.jp/research/seeds/pdf22_j/2_3tatsuhiro.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 辰宏 (TAKAHASHI TATSUHIRO)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 60344818

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(2) 連携研究者

米竹 孝一郎 (YONETAKE KOICHIRO)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 30143085

石川 優 (ISHIKAWA MASARU)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 30007190