

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710091

研究課題名（和文） 高温蒸着重合ポリイミドコートによる高強度炭素繊維表面欠陥へのナノヒーリング機構

研究課題名（英文） Nano-healing mechanism of surface flaws on high strength carbon fibers with high-temperature vapor deposition polymerization polyimide coatings

研究代表者

長沼 環 (NAGANUMA TAMAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：40391213

研究成果の概要（和文）：

高強度 PAN 系炭素繊維の引張強度特性に及ぼす高温蒸着重合ポリイミドコーティングの効果について検討した。本コーティングは、深さ約 30 nm 以下の表面欠陥に有効であり、単繊維引張強度を約 25% 向上できることが明らかになった。数十 nm オーダーの表面欠陥への優れた含侵性に加え、繊維界面近傍への高密度相の形成と弱い界面の導入が本ヒーリング機構に寄与していると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

The effect of polyimide coatings on the filament tensile strength of high strength polyacrylonitrile-based carbon fiber was studied by using a high-temperature vapor deposition polymerization (VDP) coating processes. We found that this coating has a positive impact on those fibers with artificial notches less than 30 nm in depth and the potential to heal nano-ordered surface flaws (nano-flaws) of the fibers, resulting in a 25 % increase of the filament tensile strength. The formation of a high-dense phase and a weak interface near a fiber surface seem to contribute to increase the filament tensile strength as well as efficient infiltration of the VDP coating into nano-flaws.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ化学、ナノ構造化学

キーワード：表面・界面、ナノ構造、ヒーリング、高温蒸着重合、炭素繊維、繊維引張強度

## 1. 研究開始当初の背景

炭素繊維には微小欠陥が存在するため、繊維本来の最大強度を発現することが難しい。図 1 のように、連続炭素繊維に比べて欠陥の少ないカーボンナノチューブ(CNT)は、数十 GPa の引張強度を実現していることから、連

続炭素繊維を無欠陥に近づけられれば、強度の飛躍的向上が期待できる。これまでに、欠陥量の削減や欠陥寸法の縮小が試みられてきたが未だ無欠陥繊維の実現には至っておらず、6 GPa を超える超高強度 PAN 系炭素繊維の開発以降、引張強度の向上は実現していない。

しかし、炭素繊維の理論強度は繊維弾性率( $E$ )の1/10と考えられ、無欠陥繊維の引張強度は30~90 GPaに達すると予想される。そこで、欠陥による強度低下を抑え、炭素繊維本来の引張強度特性を発現させる新たなアイデア・技術が必要である。一手法として、繊維の表面欠陥のヒーリングが挙げられる。ヒーリング効果を発現し表面欠陥による繊維強度の低下を抑制できれば、見かけ上繊維強度を向上でき、強度のばらつきも削減できる。炭素繊維の表面欠陥を直接観察することは極めて難しいが、高強度PAN系炭素繊維の引張強度は数十nm程度の表面欠陥に支配的と考えられている[1]。そこで、6 GPaを超える炭素繊維を実現するには、20 nm以下の表面欠陥をヒーリングすることが求められる。

表面亀裂に敏感なガラス繊維では、コーティングによる表面改質技術が長年検討されてきた。ガラス繊維と共有結合するポリマーコーティングは、ヒーリング効果を発現させ、繊維の引張強度と強度信頼性を向上できる[2]。さらに、CNTを分散させた高弾性ポリマーナノコンジットコーティングは、ガラス繊維のヒーリングに極めて有効である[3]。しかし、液相法によるポリマ系コーティングでは、ヒーリングできる欠陥寸法に限界があることが指摘されている[2]。

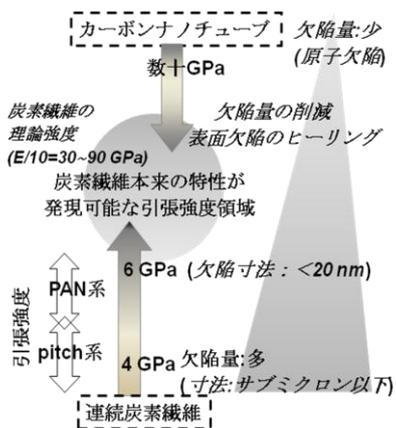


図1 炭素繊維本来の特性が発現可能な引張強度領域と欠陥寸法

一方、炭素繊維の表面には、繊維の摩耗防止やポリマ母材との親和性向上のために厚さ数nm以下のサイジング(ポリマーコート的一种)が施されている。さらに、応力集中を緩和するために柔軟性ポリマーコートを施す試みもいくつか報告されている。しかし、力学的な観点から考えると、ポリマの弾性率や強度は炭素繊維の1/10以下と小さいため、ポリマーコーティングが炭素繊維の引張強度特性に

与える影響は極めて小さく、ヒーリング効果は発現しにくいと考えられる。

しかし、筆者らは、気相法の高温蒸着重合法(VDP<sub>H</sub>)によるポリマーコーティングが、高強度炭素繊維の引張強度を向上させる可能性を見出している[4]。本手法は、通常の液相ポリマーコーティングに比べ、数十nm以下の表面欠陥をヒーリングするのに有効であると考えられる。しかし、コーティング物性や、欠陥寸法に応じたポリマの物理的含浸性、繊維とコーティングの化学結合性を踏まえた、「炭素繊維強度に及ぼすポリマーコーティングのナノヒーリング機構」は明らかではない。また、ポリマーコーティングの最適化もまだ十分に検討されていないため、炭素繊維の最大強度を引き出すまでには至っていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、超高強度炭素繊維の引張強度を向上するポリマーコーティングのナノヒーリング機構を明らかにし、コーティング指針を提案することを目指す。まず、(1)気相/液相プロセスによるヒーリング効果の相違を明らかにする。さらに、任意寸法の人工欠陥を導入した炭素繊維において、(2)欠陥寸法に応じたコーティングの物理的含浸性や(3)繊維(サイジングを含む)とコーティングの化学的結合性を調べ、(4)各プロセスによるヒーリング機構について検討し、コーティング指針の提案を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 気相/液相プロセスの検討

#### ①コーティング:

超高強度ポリアクリロニトリル系炭素繊維(T1000GB1200, TORAY)に、厚さ100nm程度の半柔軟性ポリイミドコーティングを施した。まず、液相法では、n-メチルピロリドン溶液中にてPMDA/ODAポリイミド前駆体を合成し、単繊維にディップコートした(PO<sub>d</sub>コート)。同様に、複合材料のポリイミド母材として使用されているBTDA/MDAポリイミド前駆体溶液(SKYBOND<sup>®</sup>703)も同様にディップコートし、比較試料とした(BM<sub>d</sub>コート)。一方、気相法では、高温蒸着重合法により、加熱した炭素繊維にPMDA及びODAモノマ分子を同時に吸着させた。高温環境での吸着により重合反応が進行し、直接、繊維表面にポリイミドコートを形成できた(PO<sub>v</sub>コート)。各コーティングは、大気中300℃で1h加熱し、完全にイミドさせた。

#### ②物性:

(1)-①と同手法を用いて、厚さ数十μmのポリイミドフィルム(PO<sub>d</sub>, BM<sub>d</sub>, PO<sub>v</sub>フィルム)を成形し、各ポリイミドの弾性率及びX線回折

スペクトルを測定した。液相法で用いる前駆体(ポリアミック酸)溶液の分子サイズ(回転半径)は、多角度レーザー光散乱検出器(GPC-MALS)により測定し、算出した。

## (2)物理的含浸性

### ①人工欠陥の導入:

集束イオンビーム(FIB, Ge ion gun)を用いて、深さ約10~100 nmの人工欠陥を炭素繊維表面に導入した。ナノメートルオーダーの人工欠陥の形状は、原子間力顕微鏡(AFM, with a high-density diamond-like carbon (HDC) scanning probe, Nanotools®, 2-nm curvature radius)により計測した。さらに、人工欠陥の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察し、形状を確認した。

### ②物理的含浸:

人工欠陥を導入した炭素繊維に各コーティング( $PO_d$ ,  $BM_d$ ,  $PO_v$ コート)を施し、繊維断面をFIBで加工し、人工欠陥へのコーティング含浸状態をSEMにて観察した。

### ③欠陥の臨界寸法:

深さの異なる人工欠陥を導入した炭素繊維において、単繊維引張強度を測定した。同様に、 $PO_v$ コーティングの有無による単繊維引張強度についても比較検討した。

## (3)化学的結合性

### ①反応層の検出:

Si基板上に炭素繊維表面から抽出したサイジング剤と高温蒸着重合ポリイミドコート( $PO_v$ コート)の積層モデル材料を作製し、300°Cの熱イミドを行った。方向飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)にて、積層材の斜断面を用いて、サイジング/ $PO_v$ コートの界面近傍の成分を分析した。

### ②せん断強度:

炭素繊維表面に $PO_v$ コーティングを施した後、複合材料のポリイミド母材として使用される $BM_d$ を用いてドロップレットを形成し、同イミド化処理を行った。マイクロドロップレット法により、ドロップレットの引き抜き荷重を測定し、長さ40~80  $\mu\text{m}$ のドロップレットを用いて繊維/ポリマ界面近傍のせん断強度を求め、コーティングなしの試料と比較した。

## 4. 研究成果

### (1) 気相/液相プロセスの検討

図2に各コーティングを施した繊維断面写真を示す。液相法では、ポリイミド前駆体溶液を単繊維にディップコートし(a. BTDA/MDA: b.  $BM_d$ , PMDA/ODA:  $PO_d$ )、高温蒸着重合法では、気相モノマ分子を吸脱着さ

せ(c. PMDA/ODA:  $PO_v$ )、それぞれ厚さ100 nm程度のポリイミドコーティングを炭素繊維表面に形成できた。また、フィルムの弾性率測定結果より、ポリイミドの弾性率は炭素繊維に比べて極めて小さいことを確認した。ポリマーコーティングは弾性率が極めて小さいにも関わらず、厚さ100 nm程度のコーティングを炭素繊維表面に施すことにより、全てのポリイミドコーティングにおいて高強度炭素繊維の単繊維引張強度とそのばらつき(m値)を向上できた(図3)。特に、高温蒸着重合法による $PO_v$ コーティングでは、平均引張強度を約25%向上できることが明らかになった。

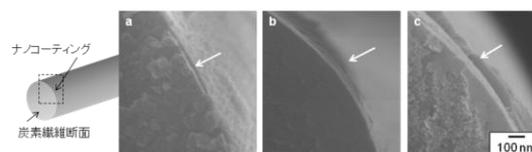


図2 各ポリイミドコートをした炭素繊維の断面写真(a. 液相  $BM_d$ , b. 液相  $PO_d$ , c. 気相  $PO_v$ )

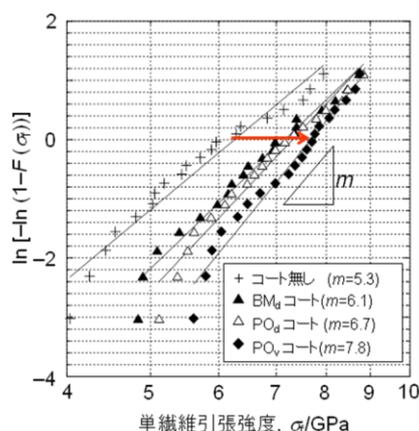


図3 各コーティングによる単繊維引張強度のワイブル分布

## (2)物理的含浸性

各コーティングが物理的に含浸できる欠陥寸法とコーティングの分子サイズとの関係について検討した。

深さ約30 nm及び100 nmの人工欠陥を導入した炭素繊維の表面に、気相/液相コーティングを施し、人工欠陥へのコーティング含浸状態をSEM観察した写真を図4に示す。

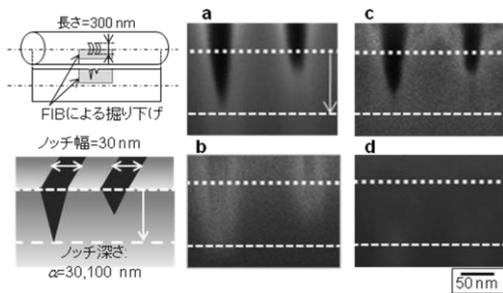


図4 人工表面欠陥の断面写真とコーティング含浸性; a.コート無し、b. 液相 BM<sub>d</sub>、c. 液相 PO<sub>v</sub>、d. 気相 PO<sub>v</sub> コート

図4a及びAFMによる欠陥形状の観察結果より、幅30nm、先端曲率半径5nm以下の比較的鋭いV字の人工欠陥(ノッチ)を導入できていることを確認した。さらに、ノッチを導入した炭素繊維表面に異なる3種のポリイミドコーティングを施し、FIBにより繊維断面を加工しSEM観察を行った(図4b-d)。液相法ではノッチの一部にのみコーティングが侵入し、十分な含浸性は得られなかった。液相法で使用したポリアミック酸の分子サイズ(約80nm)がノッチ開口幅(30nm)より大きいことが要因の一つと考えられる。つまり、液相コーティングでは、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸分子の回転半径が欠陥寸法よりも大きいため、実際に高強度炭素繊維表面に存在していると考えられる20nm以下の欠陥への含浸性が低いと考えられる。一方、気相法では、図4dに示すように、ノッチ内を完全に含浸できている。気相モノマ分子は約1nmとノッチ寸法に比べて小さいため、直接ノッチ内に侵入でき含浸性が高まったと考えられる。数nmのモノマ分子を2種同時に吸着させポリイミドを直接合成できる“高温蒸着重合法”では、液相法に比べて、数十nmオーダーの表面欠陥への含浸性が極めて優れていることが確認された。

図5にノッチ深さと単繊維引張強度の関係を示す。PO<sub>v</sub>コーティングの厚さは100nm程度と薄いにもかかわらず、深さ約30nm以下のノッチを導入した高強度炭素繊維の単繊維引張強度を向上できることが明らかになった。つまり、高温蒸着重合ポリイミドPO<sub>v</sub>コーティングは、深さ約30nm以下の表面欠陥に対してヒーリング効果を発現できるため、表面欠陥の深さが20nm程度と予想される高強度PAN系炭素繊維の単繊維及び繊維束引張強度を向上できると考えられる。

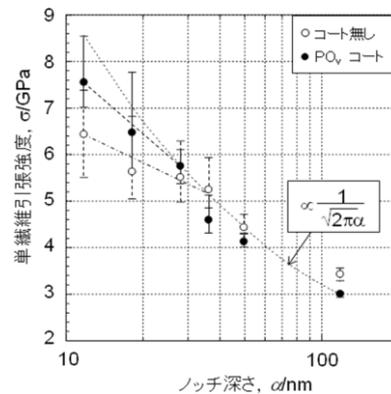


図5 ノッチ深さと単繊維引張強度の関係; PO<sub>v</sub>コーティングのヒーリング効果

### (3)化学的結合性

図3より単繊維引張強度を最も向上できたPO<sub>v</sub>コートと繊維(サイジング)の界面近傍の成分を化学分析することにより、中間層生成の可能性について検討した。

サイジング/PO<sub>v</sub>コーティング界面近傍における成分濃度の変化を図6に示す。300°Cのイミド化後、PO<sub>v</sub>コーティング相の主成分がサイジング相に拡散され比較的高密度の中間層が形成されていることが明らかになった。PO<sub>v</sub>フィルムはX線回折スペクトルや、図7の透過型電子顕微鏡による断面観察及び元素濃度分布の結果からも、同様の高密度中間層の形成が確認されている。

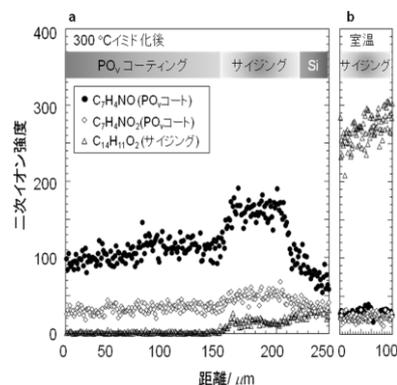


図6 熱イミド化後のサイジング(繊維)/コーティング界面近傍の成分濃度分布

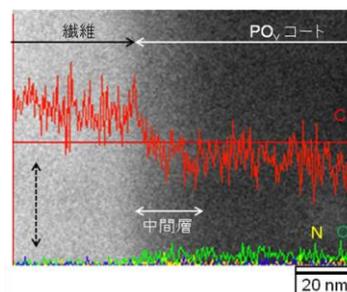


図7 透過型電子顕微鏡によるコーティング/炭素繊維の断面写真及び元素濃度分析

PO<sub>v</sub> コーティングが高強度炭素繊維束のミニコンポジット(繊維束/PO<sub>v</sub> コート/BM<sub>d</sub> 母材)の引張強度を向上できることは既に報告している[4]。そこで、PO<sub>v</sub> コーティングが与える繊維束引張強度への影響について、コーティングの有無による炭素繊維近傍の界面せん断強度の観点から検討した。BM<sub>d</sub> 母材のマイクロドロプレットを引き抜き、繊維/BM<sub>d</sub> 母材と PO<sub>v</sub> コートを施した繊維/BM<sub>d</sub> 母材のせん断強度を測定した。後者のコーティングを施した界面近傍のせん断強度は、前者の無コーティングに比べて小さくなった。したがって、本コーティングを施した繊維強化複合材料において、繊維軸方向に引張応力が発生した場合、応力方向と垂直に進展するクラックは、比較的せん断強度の小さい“弱い界面(コーティング/母材の界面近傍)”へと亀裂進展方向を変えることが考えられる。その結果、複合材料内において、亀裂による繊維切断の確率を抑えられ、繊維束引張強度の低下を抑制できた可能性が考えられる。

#### (4)ヒーリング機構

(1)-(3)のように、高強度炭素繊維の引張強度に及ぼすPO<sub>v</sub>コーティングの物理的含浸性、繊維表面のサイジングとの化学結合性について検討し、液相及び気相プロセスにおける炭素繊維の引張強度に及ぼすポリイミドコーティングのナノヒーリング機構について検討した。

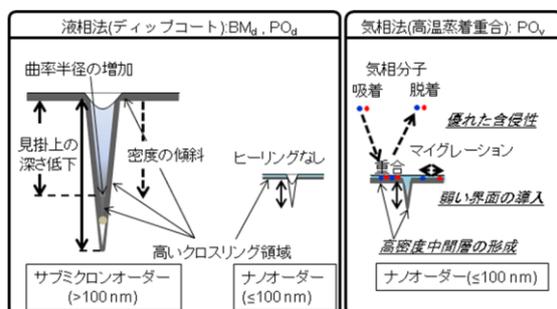


図8 高温蒸着重合ポリイミドコートによるヒーリング機構の可能性

高温蒸着重合法では、図8に示すようなモノマ分子吸着及び重合によるナノオーダーの表面欠陥への含浸性だけでなく、比較的高密度な相を炭素繊維表面の欠陥内に形成することができる。したがって、サブミクロンオーダーの表面欠陥に対する液相コーティング機構と同様に、見掛け上、ナノ欠陥の深さを小さくし、欠陥先端の曲率半径を大きくすることなども本ヒーリング機構の要因と考えられる。さらに、コーティングを介することにより繊維と母材間にせん断強度の小さい界面(弱い界面)を形成する

ことも、繊維破断を回避する要因としてヒーリング効果に寄与する可能性が考えられる。以上のように、数十nmオーダーの表面欠陥への含浸性、表面欠陥内への高密度相の形成、弱い界面を導入するコーティング相の形成が、本炭素繊維の引張強度を引き出すコーティング指針と考えられる。

今後の展望として、従来の液相サイジングのコーティング過程への気相法の導入や、表面欠陥への高密度層形成の観点からのポリマーコーティング素材の検討が望まれる。

#### 参考文献

[1] T. Helmer et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 133-36 (1995).  
 [2] P. Zinck et al., *J. Mater. Sci.*, **34**, 2121-33 (1999).  
 [3] S. L. Gao et al., *Acta. Materialia*, **55**, 1043-52 (2007).  
 [4] T. Naganuma et al., *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1319-22 (2009).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

① Tamaki Naganuma, Kimiyoshi Naito, Jenn-Ming Yang, High-temperature vapor deposition polymerization polyimide coating for elimination of surface nano-flaws in high-strength carbon fiber, *Carbon*, 査読有, Vol.49, 2011, pp.3881-90.

② Tamaki Naganuma, Kimiyoshi Naito, Jenn-Ming Yang, Yutaka Kagawa, Polyimide nanocoating for healing surface flaws of carbon fiber, *Proceedings 2010 SAMPE Europe International Conference & Forum*, 査読有, 2010, p.90-95.

[学会発表] (計1件)

① Tamaki Naganuma, Elimination of surface nano-flaws on carbon fiber with VDP polyimide coating, *EUROMAT2011*, 2011年9月14日, France-Montpellier

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

長沼 環 (NAGANUMA TAMAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者  
 研究者番号: 40391213

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし