

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420715

研究課題名(和文) 今までとは異なったアプローチでのCNTを用いた炭素繊維強化樹脂複合材料の開発

研究課題名(英文) Development of carbon fiber reinforced polymer matrix composites using CNT by different approach

研究代表者

内藤 公喜(Naito, Kimiyoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・高分子系ハイブリッド複合材料グループ・グループリーダー

研究者番号：70421394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料の引張特性を繊維束複合材料レベルで調べた。引張試験の結果、CNTシートの混入により、ハイブリッド材料の引張弾性率が増加し、CNTシートの含有量の増加に伴い、引張弾性率が増加する傾向を示した。CNTシートの混入により、PAN系ハイブリッド材料の引張強度はわずかに減少し、ピッチ系ハイブリッド材料の引張強度はわずかに増加した。また、CNTシートの含有量の増加に伴い、引張強度に及ぼす減少(PAN系)や増加(ピッチ系)の割合がわずかに大きくなる傾向を示した。

研究成果の概要(英文)：The tensile properties of high-tensile-strength polyacrylonitrile (PAN)-based and high-modulus pitch-based carbon fibers epoxy matrix composites incorporating carbon nanotubes (CNT) sheets were investigated. The results clearly demonstrate that CNT sheets were effective for improving the tensile properties of PAN-based and pitch-based carbon fibers epoxy matrix composites.

研究分野：工学

キーワード：炭素繊維 カーボンナノチューブ 複合材料 ハイブリッド 力学特性

1. 研究開始当初の背景

炭素繊維強化高分子系複合材料(炭素繊維強化プラスチック、CFRP: carbon fiber reinforced plastic)は様々な産業分野で用いられてきている⁽¹⁾。強化材である炭素繊維(CF: carbon fiber)では、ポリアクリロニトリル(PAN: polyacrylonitrile)系とピッチ系からなるCFが主要なものとして市販されている⁽²⁾。内藤らはこれらの高強度PAN系および高弾性ピッチ系CFの引張/曲げ特性について詳細に報告している^{(3)~(7)}。

カーボンナノチューブ(CNT: carbon nanotubes)はグラフェンを中空に巻いた直径数nm~数10nmの円筒状構造をした材料である⁽⁸⁾。CNTは強度/剛性に優れ、構造材料への適用が期待される材料である。CNTを合成する方法は化学気相成長(CVD: chemical vapor deposition)法、アーク法(arc discharge)、レーザーアブレーション(laser ablation)法など、いくつか提案されている^{(9)~(11)}。しかし、CNTは現段階では連続繊維化が難しい。

最近、基板上にCNTを合成し、そこから引き出したCNTを用いてCNTシートやCNT撚り糸を作製する連続化の研究報告例がある^{(12)~(13)}。このようなCNTシートやCNT撚り糸を用いた樹脂複合材料に関する研究も行われている^{(14)~(15)}。

従来の分散とは異なる観点でのCNTの樹脂への混入技術として、連続化されたCNTシートを用い、従来のCFRPと組み合わせれば、分散性や配向性に優れた高性能・高機能なCFRP、CNTシート/CF高分子系ハイブリッド材料が実現できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料の力学的特性を明らかにする。CFには高強度PAN系CFおよび高剛性ピッチ系CF、樹脂には熱硬化性エポキシを用い、ハイブリッド化を行った際のエポキシハイブリッド材料の引張特性を繊維束複合材料レベルで調べる。

3. 研究の方法

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。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。

樹脂には熱硬化性エポキシを用いた。主剤はビスフェノールA型(JER813、三菱化学)、硬化剤は酸無水物タイプ(YH306、三菱化学)である。主剤と硬化剤の重量混合比は100:124である。自転公転式ミキサー(AR-250、シンキ-)を用いて攪拌、脱泡し、試験片の作製に使用した⁽¹⁶⁾。

CNTシートには、静岡大学作製のCNTシートを用いた^{(13)、(14)、(17)}。CVD法によりガラス基板上にCNTを合成している。炭素原料はアセチレンガス+少量のアセトン(acetylene:

$C_2H_2 + acetone: CH_3COCH_3$)、金属触媒は塩化鉄(iron chloride: $FeCl_2$)である。本研究では、CNTの平均直径が約40nm、長さが約1mmのCNTアレーを選択した。CNTアレーを引き出し装置にセットし、基板幅でCNTを引き出すことにより、CNTシートを作製している。作製したCNTシートの含有量(引き出し層数 N_p)は5、15および25層である。

図1にCNTシートでのCNTの状態の走査型電子顕微鏡(SEM: Quanta 200FEG, FEI)観察結果を示す。CNTシート内でCNTがほぼ等間隔で一方向に配列しており、分散性や配向性に優れた材料であることがわかる。

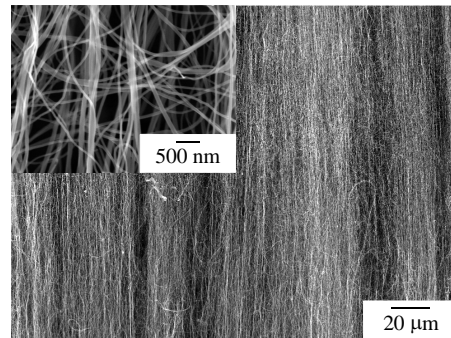


図1 CNTシートのSEM写真

引張試験片はJIS⁽¹⁸⁾やASTM⁽¹⁹⁾等に記載の樹脂含浸繊維束複合材料を参考にした。

PAN系およびピッチ系CF束にエポキシを含浸させ、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、樹脂含浸CF束複合材料の断面形状が円になるように整えた。その後、含有量の異なる5、15および25層のCNTシートを樹脂含浸CF束複合材料の外周に巻き付け、CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料を作製した。

ハイブリッド材料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⁽¹⁶⁾。硬化条件は90×3h+150×10hとした。

ハイブリッド材料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: 50kN)を用いた。ハイブリッド材料の両端にサンドペーパーを接着し、試験機に取り付けた⁽¹⁶⁾。試験片の評点間距離(ゲージ長さ) L は25mmを用い、試験速度(クロスヘッド変位速度)は5mm/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 σ_b と引張ひずみ ε_b は以下の式で表される。

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

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

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 ρ_f と織度 T_{ex} を用いて算出できる。 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 σ_{bf} は次式により算出した。

$$\sigma_{bf} = \frac{P_{b\max}}{S} = \frac{P_{b\max} \cdot \rho_f}{T_{ex}} \quad (3)$$

ここで、 $P_{b\max}$ は最大荷重である。

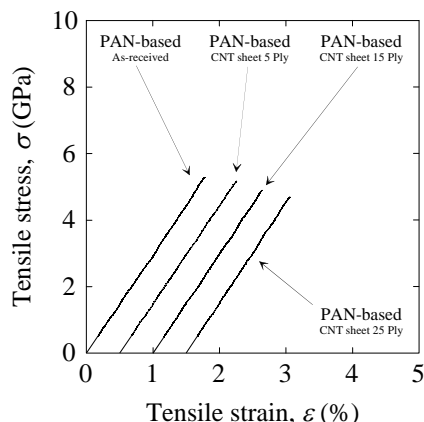
4. 研究成果

図2にCNTシート/CFエポキシハイブリッド材料の典型的な応力 σ_b - ひずみ ε_b 曲線を示す。比較のため、未処理 (サイジングあり) 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関連/PAN系CFハイブリッド材料) および0.1% (CNT関連/ピッチ系CFハイブリッド材料) 加算して表示してある。CNTシートの混入に関わらず、全てのハイブリッド材料について応力 - ひずみ挙動は線形的であった。

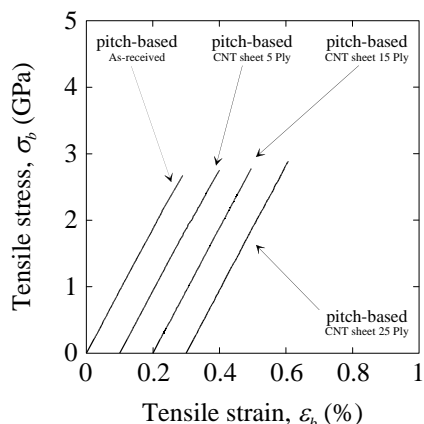
PAN系およびピッチ系によらず、CNTシートの混入により、CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料の引張弾性率がわずかに向上している。また、CNTシートの含有量の増加とともに、引張弾性率が増加する傾向を示している。式(1)の応力計算式では樹脂やCNTシートの含有量を考慮せず、CFのみに作用する応力に換算した式となっている。CNTシートエポキシ複合材料への応力分担分が引張弾性率の増加に寄与したものと考えられる。

CNTシートの混入により、CNTシート/PAN系CFエポキシハイブリッド材料の引張強度はわずかに減少し、CNTシート/ピッチ系CFエポキシハイブリッド材料の引張強度はわずかに増加している。また、CNTシートの含有量の増加に伴い、引張強度に及ぼす減少 (PAN系CF) や増加 (ピッチ系CF) の割合がわずかに大きくなる傾向を示している。CNTシートエポキシ複合材料の破断ひずみがPAN系CF束エポキシ複合材料よりも小さく、ピッチ系CF束エポキシ複合材料よりも大きい結果が得られている⁽²⁰⁾。CNTシートエポキシ複合材料の破壊ひずみの影響がCNTシート/CFエポキシハイブリッド材料の引張強度に影響を及ぼしたものと考えられる。ハイブリッド材料では延性的な層が脆性的な層で覆われた場合、脆性的な層の破壊に伴い強度が低下したり、脆性的な層が延性的な層に覆われた場合、脆性的な層の破壊を抑

制し強度が向上したりすることが想像される⁽²¹⁾、⁽²²⁾。同様の効果がCNTシート/CFエポキシハイブリッド材料で生じたものと考えられる。



(a) PAN系CF



(b) ピッチ系CF

図2 CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料の典型的な応力 - ひずみ曲線

以上、本研究の引張試験の結果、CNTシートの混入により、PAN系およびピッチ系ハイブリッド材料の引張弾性率が増加し、CNTシートの含有量の増加に伴い、引張弾性率が増加する傾向を示した。CNTシートの混入により、PAN系ハイブリッド材料の引張強度はわずかに減少し、ピッチ系ハイブリッド材料の引張強度はわずかに増加した。また、CNTシートの含有量の増加に伴い、引張強度に及ぼす減少 (PAN系) や増加 (ピッチ系) の割合がわずかに大きくなる傾向を示した。

【参考文献】

- (1) S. Chand, "Review Carbon fibers for composites", J. Mater. Sci., Vol.35, No.6, pp.1303-131 (2000).
- (2) P. Morgan, "Carbon fibers and their composites", pp.791-859 (2005) Taylor.
- (3) K. Naito, Y. Tanaka, J. M. Yang, Y. Kagawa, "Tensile properties of ultrahigh strength PAN-based, ultrahigh modulus pitch-based and high ductility

pitch-based carbon fibers”, Carbon, Vol.46, No.2, pp.189-195, (2008).

(4) K. Naito, Y. Tanaka, J. M. Yang, Y. Kagawa, “Flexural properties of PAN- and pitch-based carbon fibers”, J. Am. Ceram. Soc., Vol.92, No.1, pp.186-192 (2009).

(5) K. Naito, J. M. Yang, Y. Tanaka, Y. Kagawa, “The effect of gauge length on tensile strength and Weibull modulus of polyacrylonitrile (PAN)- and pitch-based carbon fibers”, J. Mater. Sci., Vol.47, No.2, pp.632-642 (2012).

(6) 内藤公喜, “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”, pp.34-46 (2011) 技術情報協会.

(7) 内藤公喜, “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”, pp.177-187 (2013) 技術情報協会.

(8) 飯島澄男, 遠藤守信, “ナノカーボンハンドブック”, pp.3-19 (2007) エヌ・ティー・エス.

(9) E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou, “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review”, Comps. Sci. Technol., Vol.61, No.13, pp.1899-1912 (2001).

(10) M. Jinno, S. Bandow, Y. Ando, “Multiwalled carbon nanotubes produced by direct current arc discharge in hydrogen gas”, Chem. Phys. Lett., Vol.398, Nos.1-3, pp.256-259 (2004).

(11) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomaneck, J. E. Fischer, R. E. Smalley, “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, Science, No.1.273, No.5274, pp.483-487 (1996).

(12) M. Zhang, S. L. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, “Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets”, Science, Vol.309, No.5738, pp.1215-1219 (2005).

(13) Y. Inoue, K. Kakihata, Y. Hirono, T. Horie, A. Ishida, H. Mimura, “One-step grown aligned bulk carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett., Vol.92, No.21, pp.213113-1-3 (2008).

(14) T. Tsuda, T. Ogasawara, S. Y. Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura, Y. Inoue, “Nanoscale observations for evaluating the failure process of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites”, Compos. Sci. Technol., Vol.88, No.11, pp.48-56 (2013).

(15) Q. Jiang, X. Wang, Y. T. Zhu, D. Hui, Y. P. Qiu, “Mechanical, electrical and thermal properties of aligned carbon

nanotube/polyimide composites”, Compos. Part B-Eng., Vol.56, No.1, pp.408-412 (2014).

(16) K. Naito, “Effect of strain rate on tensile properties of carbon fiber epoxy-impregnated bundle composite”, J. Mater. Eng. Perform., Vol.3, No.3, pp.708-714 (2014).

(17) Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S. Sakakibara, H. Mimura, K. Naito, “Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs”, Carbon, 49, 7 (2011), 2437-2443.

(18) JIS R 7608-2007, 炭素繊維 - 樹脂含浸ヤーン試料を用いた引張特性試験方法 (2007).

(19) ASTM D4018-11, Standard test methods for properties of continuous filament carbon and graphite fiber tows. ASTM annual book of standards, Vol. 15.03. (2011).

(20) 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”, Compos. Sci. Technol., Vol.71, No.16, pp.1826-1833 (2011).

(21) K. Naito, J. M. Yang, Y. Kagawa, “Tensile properties of high strength polyacrylonitrile (PAN)-based and high modulus pitch-based hybrid carbon fiber-reinforced epoxy matrix composite”, J. Mater. Sci., Vol.47, No.6, pp.2743-2751 (2012).

(22) K. Naito, “Tensile properties of polyacrylonitrile- and pitch-based hybrid carbon fiber/polyimide composites with some nanoparticles in the matrix”, J. Mater. Sci., Vol.48, No.12, pp.4163-4176 (2013).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5件)

W. Ma, R. Liu, X. Yu, K. Naito, X. Qu, Q. Zhang, “Functionalization of Nanodiamond with Four Kinds of Epoxies”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol.17, pp. 306-312, 2017年1月, 査読有

K. Naito, “Effect of hybrid surface modifications on tensile properties of polyacrylonitrile- and pitch-based carbon fibers”, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol.25, pp.2074-2083, 2016年5月, 査読有
内藤公喜, Vikum Premalal, 島村佳伸, 井上翼, “カーボンナノチューブ/炭素

繊維高分子系ハイブリッド材料”, 日本複合材料学会誌, 第 40 巻 (2014) 275-282, 査読有

K. Naito, “Tensile Properties and Fracture Behavior of Different Carbon Nanotube-Grafted

Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers”, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol.23 (2014) 3916-3925, 査読有

K. Naito, “Tensile Properties of Polyimide Composites Incorporating Carbon Nanotubes Grafted and Polyimide Coated Carbon Fibers”, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol.23 (2014) 3245-3256, 査読有

〔学会発表〕(計 12 件)

内藤公喜, 田中和人, “カーボンナノチューブシート挿入炭素繊維エポキシハイブリッド材料の作製と力学的特性評価”, 先端複合材料研究センター2016年度末研究成果発表会, 同志社大学, 京都, 2017年2月25日

内藤公喜, “炭素繊維の表面改質及び界面特性評価と複合材料特性の向上効果”, (招待講演), CFRP 成形における材料設計・含浸性とその制御セミナー, 技術情報協会, 東京, 2016年5月16日

内藤公喜, 田中和人, “カーボンナノチューブ析出炭素繊維エポキシハイブリッド材料の引張およびせん断特性”, 同志社大学先端複合材料研究センター2015年度末研究成果発表会, 同志社大学先端複合材料研究センター, 京都, 2016年2月27日

内藤公喜, “炭素繊維の特徴、強度と樹脂との密着性評価”, (招待講演), CFRTP の樹脂含浸・成形加工技術セミナー, 技術情報協会, 東京, 2016年1月22日

K. Naito, H. Oguma, “Interfacial Shear Properties of Carbon Nanotubes Grafted Carbon Fiber Polyimide Composites”, 10th International Conference on Composite Science and Technology (ICCST/10), Instituto Superior Técnico (IST) Congress Center, Lisbon, Portugal, 2015, September 2-4 (ABSTRACT BOOK)

K. Naito, V. Premalal, H. Oguma, Y. Shimamura, Y. Inoue, “Tensile Properties of Carbon Nanotubes-sheets/Carbon Fibers/Epoxy and Carbon Nanotubes-grafted Carbon Fibers/Epoxy Hybrid Composites”, 20th International Conference on Composite Materials (ICCM20), Bella Center, Copenhagen Congress Center, Copenhagen, Denmark, 2015, July 19-24 (ABSTRACT BOOK)

内藤公喜, “炭素繊維の特徴、強度と樹脂との密着性評価”, (招待講演), 炭素繊維/樹脂界面の制御と強度評価セミナー, 技術情報協会, 東京, 2014年11月14日

K. Naito, “Shear Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composite”, 16th US-Japan Conference on Composite Materials, Price Center, University of California San Diego, San Diego, USA, 2014, September 8-10 (ABSTRACT BOOK) 小笠原俊夫, 島村佳伸, 井上翼, 後藤健, 内藤公喜, “配向カーボンナノチューブを適用した複合材料のプロセスと力学挙動”, (招待講演), 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 福島大学, 福島, 2014年7月19日

内藤公喜, “NIMS での複合材料研究について”, (招待講演), 繊維強化樹脂研究会(第3回)研究会, NIMS, 茨城, 2014年7月10日

K. Naito, “Interfacial Shear Strength of Carbon Nanotubes Grafted Carbon Fiber/Epoxy”, 16th European Conference on Composite Materials (ECCM16) (2014) 0077-1-7, Hotel Barceló Renacimiento, Seville, Spain, 2014, June 22-26 (ABSTRACT BOOK)

内藤公喜, “炭素繊維の構造、表面状態と強度、密着性評価”, (招待講演), 技術情報協会, 東京, 2014年4月24日

〔図書〕(計 2 件)

内藤公喜, “炭素繊維の構造、表面状態と強度、密着性評価”, CFRP の繊維/樹脂界面制御と成形加工技術(技術情報協会), (2015) 9-19, 403

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技術”, CFRP の成形・加工・リサイクル技術最前線-生活用具から産業用途まで適用拡大を背景として-(株式会社エヌ・ティー・エス), (2015) 191-211, 388

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

http://samurai.nims.go.jp/NAITO_Kimiyoshi-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内藤 公喜 (NAITO, KIMIYOSHI)

物質・材料研究機構・高分子系ハイブリッド複合材料グループ・グループリーダー

研究者番号: 70421394