

## B3 CNT 一方向配向シートを用いた高強度薄肉 FRP の創製と評価

梶沼隆志(青山学院大学・院), 後藤健(宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所), 米山聡, 有川秀一(青山学院大学), 島村佳伸, 井上翼(静岡大学), 内藤公喜(物質・材料研究機構)  
Takashi Kajinuma(Aoyama-gakuin University), Ken Goto(JAXA/ISAS), Satoru Yoneyama, Syuichi Arikawa(Aoyama-gakuin University), Yoshinobu Shimamura, Tsubasa Inoue(Shizuoka University), Kimiyoshi Naito(NIMS)

### Development Study of Ultra Thin Fiber Reinforced Plastics Using Carbon Uni-directionally aligned Carbon Nanotube Sheet

Ultra thin fiber reinforced plastic plates, with around 10 $\mu$ m thickness, were fabricated using the uni-directionally aligned carbon nanotube(CNT) sheet. The CNT sheets are drawn wound around the bobbin from the CNT array developed on the silica glass base plate. The CNT used in this study was multi-walled CNT with diameter of around 40 nm. The CNT/epoxy resin prepreg was created by heating the CNT sheet put on the epoxy resin sheet at the temperature of 100 $^{\circ}$ C for 3 minutes using a hotpress. The CNT/epoxy resin composite material is laminated on the symmetrical cross ply lamination ([90/0]s). To minimize the content of epoxy resin to have thinner thickness, the CNT sheet with out resin were used to 0 $^{\circ}$  layers and the prepreg to 90 $^{\circ}$  layers. The total thickness of the composite became around 40  $\mu$ m with high volume fraction of  $\approx$  30 to 50 %. However, the elastic modulus and strength of the composites in tensile test became low. The low modulus attributes from the ply thickness un-uniformity where 0 $^{\circ}$  ply thickness became about 1.5 times larger than 90 $^{\circ}$  ply. Because of this thickness un-uniformity, CNT volume fraction in 0 $^{\circ}$  plies became small to make tensile modulus low. To improve mechanical properties of thin CNT composite film, process optimization to have thinner and uniform ply thickness were required as a future work.

#### 1 緒 言

現在, 各種衛星の高精度な望遠鏡やアンテナの構体には, 炭素繊維強化プラスチック(Carbon fiber reinforced plastics: CFRP)のハニカムサンドイッチパネル<sup>1)</sup>が使用されている. CFRPは高強度, 軽量であるといった特性から, スポーツ用途などから始まり, 航空宇宙用途にも拡大してきた. しかし, CFRPの面内等方性板は, 薄板状のアルミニウムやマグネシウムなどの軽金属より厚く, 質量が大きいという欠点があり, ハニカムサンドイッチパネル等の衛星の構体では不利である. CNTは炭素繊維の数十倍の強度を持つと言われており, CNTシートを用いることで薄肉化が図れる. また, アルミニウムより熱膨張係数が小さく, 軽量である.

一方カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube : CNT)は, 1991年に本国で発見され, グラファイトシート(炭素六角網面)が管状に丸まったチューブ状の構造をした材料である. CNTは機械的特性・電気特性・熱伝導性に優れており, 炭素繊維に代わる次世代のプラスチックの強化材としての用途が期待されている.

これまで, CNTの複合材料における分野では, 分散型複合材料の強化材として広く研究が行われてきた. しかし, CNTは凝集力が強いので配向の制御が困難であり, 繊維体積含有率も低くなってしまうので, CNTを強化材とした分散型複合材料では機械的特性の向上には限界があった. 近年, 石英基盤やシリコン基盤上にCNTを垂直に成長させた, CNTアレイ<sup>2)</sup>を製造する手法が確立された. CNTアレイから繊維を引き出すと, ファンデルワールス力によりネットワーク構造が途切れずにCNTが連

なり, 巻き取ることで, CNTを一方向に配向したシート状にでき, 薄い箔状に成形することができる.

本研究ではCFRPをしのぐ薄さと剛性, 強度を持つ, CNT一方向配向シートを含有させた高強度薄肉FRPの創製と, 引張試験による力学的特性の評価, FE-SEMによる破面・断面の観察および熱重量分析によるCNT体積含有率の測定を行った. 航空宇宙分野で主に使用されているCFRPは一方向材で厚さが30~50 $\mu$ m, 弾性率は100~300GPa程度である. このことから, 本研究で創製するCNT/エポキシ樹脂複合材料は一方向で厚さ10 $\mu$ m, 弾性率100GPaを目標値とする. これを[90/0]sの複合材料に換算すると, 厚さ40 $\mu$ m, 弾性率50GPaとなる. この目標値に近づくためには樹脂量を減らし, 板厚を小さくするとともにVfを向上させる必要がある. そのために本研究で創製するCNT/エポキシ樹脂複合材料では, これまで4層すべてにCNTシートに樹脂が含浸したプリプレグを積層させていたところを, 2層にプリプレグ, またもう2層には樹脂を含まないCNTシートを積層させる. それに加え, 使用する樹脂シートの目付量を減らすことでVfの向上を図ると同時に, 複合材料の薄肉化を目指した.

#### 2 複合材創製方法

**2.1 CNT一方向配向シートの作製** 図1に示す様に, CNTアレイから繊維を引き出し, 巻き取ることでCNT一方向配向シートを作製した. 使用したCNTアレイは繊維長約1mm, 繊維径は約50nmのもの. また, 繊維径が約30nmとさらに小さい細径CNTアレイも使用した. ボビンを20回転, 50回転させることで, 20ply, 50plyの

シートを作製した。図2には実際の巻き取りの様子，作製した CNT シートを示す。

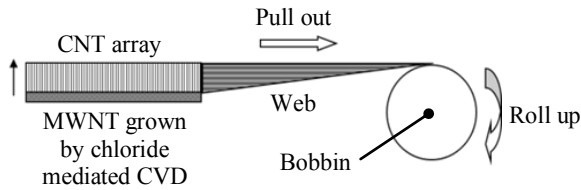


Fig.1 Schematic of CNT sheet pulling out process from CNT array

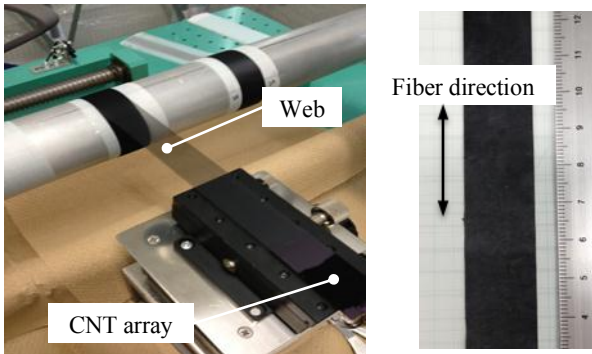


Fig.2 CNT sheet pulling out process from CNT array

**2.2 CNT/エポキシ樹脂プリプレグの作製** 作製した CNT 一方向配向シートをエポキシ樹脂シート(サンユレック株式会社 エポキシ樹脂 B-ステージシート 目付量  $12\text{g}/\text{m}^2$  硬化条件  $130^\circ\text{C}/2\text{H}$ )上に置き，さらにその上に離型フィルム(AIRTECH ADVANCED MATERIAL GROUP WL5200B)をかぶせ，ホットプレスを用いてプリプレグ化を行った。この時の条件は， $100^\circ\text{C}$ で3分間，かける力はホットプレスの加熱板が材料に触れる程度とした。ホットプレスを行った後，離型フィルムを剥がし，樹脂が含浸した CNT シートを樹脂シートの台紙から剥がすことにより，CNT/エポキシ樹脂プリプレグとなる。

**2.3 CNT/エポキシ樹脂複合材の創製** 作製した CNT 一方向配向シート，および CNT 一方向配向シート/エポキシ樹脂プリプレグを図3に示す様に，繊維方向  $90^\circ - 0^\circ$  の対称積層で4層に積層させた。  $90^\circ$  層にはプリプレグを，  $0^\circ$  層には樹脂が含浸していない CNT シートを積層させた。またその逆に  $90^\circ$  層には CNT シートを，  $0^\circ$  層にはプリプレグを積層させたものをオートクレーブを用いて，完全に硬化させ，CNT/エポキシ樹脂複合材を創製した。オートクレーブの複合条件は，真空雰囲気中で  $130^\circ\text{C}$ ，2時間保持した。

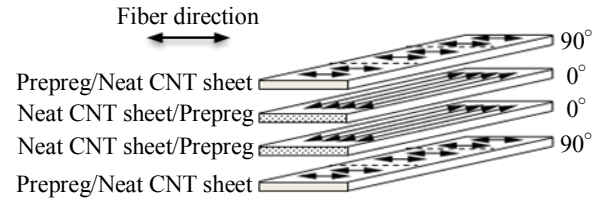


Fig.3 Lay up pattern of CNT/epoxy resin composite

### 3 実験方法

**3.1 熱重量分析** 熱重量測定装置(Thermo Gravimetric Analysis : TGA 島津製作所 DTG-60A)を用いて，各複合材について  $5\sim 6\text{mg}$  程度の試料と，基準物質となるアルミナを TGA にセットし，  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温させ，  $500^\circ\text{C}$  で20分保持した。また加熱中，アルゴンガスを流量  $300\text{ml}/\text{min}$  で流入させ，アルゴンガス雰囲気中で試験することで CNT の酸化を防いだ。

**3.2 引張試験** 創製した複合材料を  $0^\circ$  方向に対して幅  $5\text{mm}$  の短冊型に切りだし，両端を画用紙で作製したタブに瞬間接着剤を用いて固定したものを試験片とする。試験機は島津製作所 AUTOGRAPH AGS-5kNG を用い，室温大気中，ロードセル  $1\text{kN}$ ，クロスヘッドスピード  $0.5\text{mm}/\text{min}$  また  $0.1\text{mm}/\text{min}$  で引張試験を行った。変位測定には非接触伸び計を使用した。試験片形状を図4に示す。

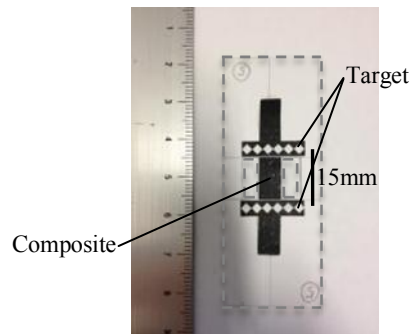


Fig. 4 Tensile specimen of CNT/epoxy resin composite

**3.3 破面観察** 引張試験により破断させた試験片破面を FE-SEM(Carl Zeiss GEMINI FE-SEM)を用いて観察した。

### 4 実験結果

**4.1 CNT/エポキシ樹脂複合材の創製** 創製した各複合材料において，マイクロメーターを用いて測定した厚さを表1に示す。

Table 1 Thickness of each composite sample

| ply                         | 20                         | 20                         |                            |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Layer pattern               | [90/0]s-All prepregs       | [90-Prepreg /0-CNT sheet]s |                            |
| Thickness [ $\mu\text{m}$ ] | 69~76                      | 42~46                      |                            |
| ply                         | 50                         | 50                         | 細径 50                      |
| Layer pattern               | [90-Prepreg /0-CNT sheet]s | [90-CNT sheet /0-Prepreg]s | [90-CNT sheet /0-Prepreg]s |
| Thickness [ $\mu\text{m}$ ] | 44~52                      | 43~47                      | 34~39                      |

各複合材料において厚さにバラつきがあった。理由として CNT シートが均一に巻き取れていなかったこと、さらに使用した樹脂シート上の樹脂量が均一でなかった可能性が考えられる。全ての層にプリプレグを積層させた複合材料と比較すると、厚さは約 60% となり、目標とした板厚のものを作製することができた。また積層パターンによる板厚の違いは見られず、細径 CNT アレイを使用した複合材は厚さが約 79~83% となった。

**4.2 機械的特性の評価** 引張試験から得られた応力-ひずみ線図を図 5 に、表 2 には算出した弾性率、引張強さ、破断ひずみ、また TGA から算出した体積含有率を示す。

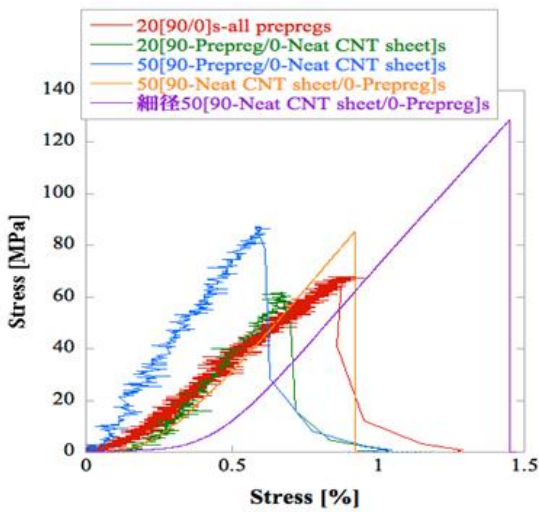


Fig. 5 Stress-strain diagrams of each composite material

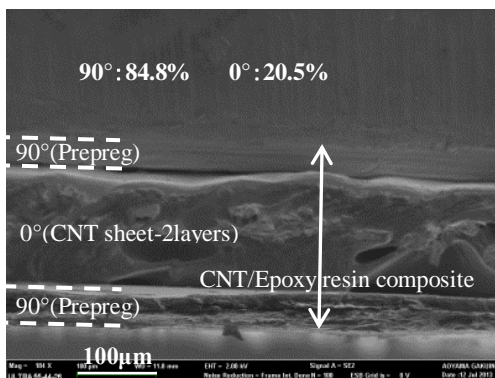
Table 2 Mechanical properties of each composite material

| ply                         | 20                         | 20                         |                            |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Layer pattern               | [90/0]s-All prepregs       | [90-Prepreg /0-CNT sheet]s |                            |
| Thickness [ $\mu\text{m}$ ] | 69~76                      | 42~46                      |                            |
| Volume fraction [%]         | 7.64                       | 28.38                      |                            |
| Tensile strength [MPa]      | 67.99                      | 51.37                      |                            |
| Fracture strain [%]         | 0.89                       | 0.59                       |                            |
| Elastic modulus [GPa]       | 8.26                       | 9.15                       |                            |
| ply                         | 50                         | 50                         | 細径 50                      |
| Layer pattern               | [90-Prepreg /0-CNT sheet]s | [90-CNT sheet /0-Prepreg]s | [90-CNT sheet /0-Prepreg]s |
| Thickness [ $\mu\text{m}$ ] | 44~52                      | 43~47                      | 34~39                      |
| Volume fraction [%]         | 49.46                      |                            |                            |
| Tensile strength [MPa]      | 87.31                      | 85.21                      | 128.44                     |
| Fracture strain [%]         | 0.58                       | 0.91                       | 1.43                       |
| Elastic modulus [GPa]       | 14.37                      | 12.81                      | 12.72                      |

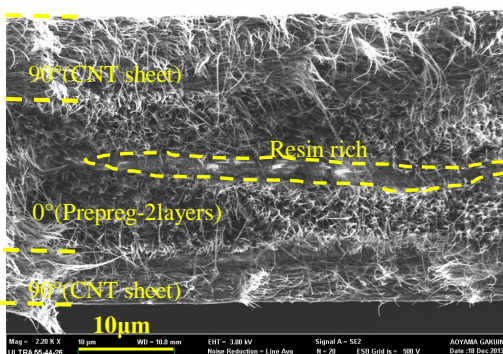
全ての層にプリプレグを積層させた複合材料と比較すると、 $V_f$  は約 4 倍向上し、50ply のものでは目標としていた  $V_f$  をおおよそ達成できた。しかし、弾性率は目標値 (50GPa) を大きく下回り、CNT 含有量に関わらず、値に差がみられない。破断ひずみに関しては、以前創製した複合材料では 0.8~1.0% であったが、今回創製した複合材料では 0.45~0.67% と小さくなった。

使用したエポキシ樹脂の弾性率は 2.3GPa であるので、CNT が複合材料中で強化材としての役割を担っていることは確認できたが、達成した  $V_f$  に比例するほどの機械的特性は得られなかった。

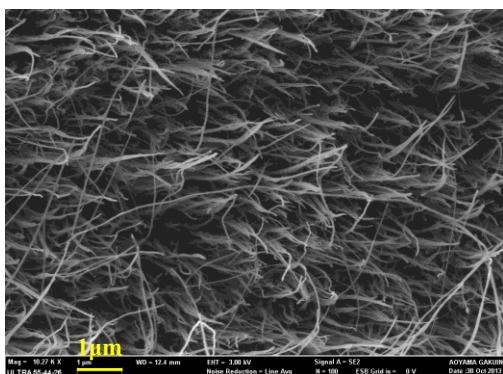
**4.3 破面観察** FE-SEM を用いて複合材破断面を観察した。図 6(c) からそれぞれの層に樹脂が含まれていることが確認できる。図 6(a) では、 $0^\circ$  層には 50ply の CNT シートが 2 層積層されているが、 $90^\circ$  層と比べると 1 層あたりの厚さが約 1.5 倍となっている。各層に同量の CNT が含まれていると仮定し、厚さから各層ごとの  $V_f$  を概算すると、 $90^\circ$  層では  $V_f=84.8\%$ 、 $0^\circ$  層では  $V_f=20.5\%$  であった。本研究ではより薄く高い  $V_f$  を実現するために  $0^\circ$  層には樹脂を含まない CNT シートを積層し、オートクレーブで硬化させる際に  $90^\circ$  層のプリプレグから樹脂を供給した。このため、主に荷重を負担している  $0^\circ$  層の  $V_f$  は、算出した複合材料全体の  $V_f$  に比べて低い割合であったと考えられる。また図 6(b) から、 $0^\circ$  層に目立った樹脂リッチが確認できる。これらのことから、引張試験から得られた機械的特性は  $V_f$  に比例するほどの値を示さなかったと考えられる。



(a) 50ply[90-Prepreg/0-CNT sheet]s



(b) 50ply[90-CNT sheet/0-Prepreg]s



(c) 50ply[90-CNT sheet/0-Prepreg]s

Fig.6 FE-SEM fracture surface images of CNT/epoxy resin composite

#### 4 結言

本研究では、CNT 一方向配向シートを用いて CNT 含有量の異なる CNT/エポキシ樹脂複合材料を創製した。4 層のうち 2 層にはプリプレグ、残り 2 層には樹脂を含まない CNT シートを積層させる、樹脂シートの目付量を減らすといった方法で薄く、高 Vf の複合材の創製に成功した。しかし、主に荷重を負担する 0° 層の樹脂量が多くなってしまい、高 Vf に比例する機械的特性は得られなかった。

今後はより高い弾性率と引張強度を実現する方策を探

索する。具体的には、(1)各層の厚さを均一とするために、CNT 一方向配向シートと CNT/エポキシ樹脂プリプレグの積層方法を工夫する、(2)CNT の蛇行や配向乱れが見られるので、CNT シートの巻き取りの際に張力を負荷することにより CNT がよりよく一方向に並ぶ工夫をする、などの手法につき研究を進める。

#### 参考文献

- 1) Boudjemai, A. et al, *MATERIALS&DESIGN*, vol.35(2012), pp.266-275
- 2) Inoue, Y. et al, *Applied Physics Letters*, vol.92(2008), No.21, 213113.