

## A15 結合剤を用いた強化 CNT 撚糸の開発

喜納太一(静岡大学大学院), 苅田基志(静岡大学), 中野貴之(静岡大学), 井上 翼(静岡大学)

Taichi Kina (Shizuoka University), Motoyuki Karita (Shizuoka University),

Takayuki Nakano (Shizuoka University), Yoku Inoue (Shizuoka University)

### 1. 諸言

カーボンナノチューブ(Carbon nanotube : CNT)はグラフェンシートを丸めた円筒構造を持つナノ炭素材料である. CNT は非常に軽量で, 高い機械特性を有することから, 次世代の軽量高強度構造材料としての応用が期待されている.

これまで, 複合材料の分野では, 粉末状の短尺な CNT を樹脂中に分散させて高強度フィラーとして利用する研究が広く行われてきた. しかしながら, 樹脂への高濃度の均一分散や配向制御が困難であることから, この方法では, CNT 本来の高い機械特性をマクロな材料に発現させるには限界があった.

近年, CNT の乾式紡績現象を利用した CNT 長繊維化や CNT 複合材料に関する研究が行われている[1, 2]. CNT の乾式紡績現象とは, 基板上に垂直に高密度に CNT を成長させた構造体(CNT フォレスト)から CNT 同士がファンデルワールス結合で自発的に結合した CNT 連結体である CNT ウェブに変換される現象である. Fig.1 に CNT フォレストの乾式紡績の様子を示す. CNT ウェブに撚りを加えることで CNT 撚糸を作製することができる. このように配向制御した CNT のみで構成されたマクロな構造体ならば, CNT 間の空隙に樹脂などを含浸させることで, 高配向かつ高濃度の CNT 複合材料が作製できる.

本研究では, ポリビニルアルコール (PVA)を結合剤として用いて強化 CNT 撚糸

を作製し, 機械特性を評価した. 異なる CNT 直径で構成された CNT 撚糸を作製し, CNT 直径が強化 CNT 撚糸の機械特性にどのような影響を及ぼすかを調査した.

### 2. 試料作製方法

#### 2.1 CNT 撚糸

紡績性 CNT フォレストは化学気相堆積法(Chemical Vapor Deposition : CVD)を用いて, 熱酸化 Si 基板上に合成した. CNT 直径は触媒量と合成方法で制御した. 2 種類の CVD 法で合成を行った. 15 nm 以下の細かい CNT をミスト触媒 CVD 法[3], 15 nm 以上の太い CNT を塩化物介在 CVD 法[4]で CNT フォレストをそれぞれ合成した. CNT 撚糸は CNT フォレストの端から CNT ウェブを引き出しながらスピンドルで撚ることで作製した. Fig.2 には CNT 撚糸作製の装置

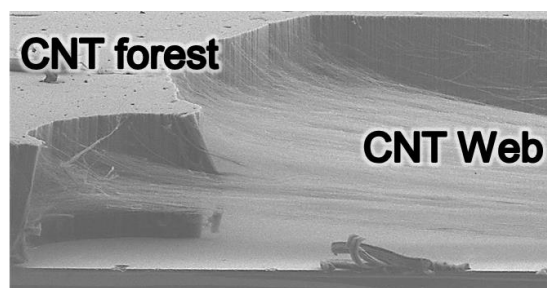


Fig.1 SEM image of spin-cappable CNT forest

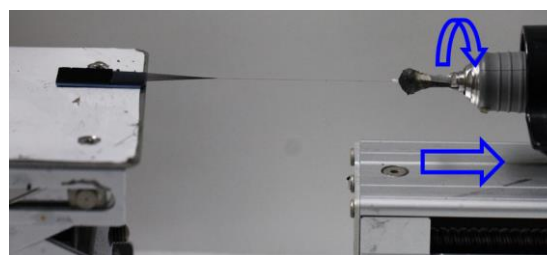


Fig.2 Fabrication of CNT yarns.

と作製の様子を示す。

## 2.2 PVA 強化 CNT 撚糸

CNT 撚糸を 1-5wt% の PVA/ジメチルスルホキシド(DMSO)溶液に浸漬後, さらに荷重を印加しながら撚りをかけ(追撚処理), 真空加熱により溶媒を除去し, PVA 強化 CNT 撚糸を作製した. PVA は日本酢ビ・ポバール株式会社製の JP-24(重合度 2400, けん化度 87-89)を用いた. PVA 溶液への浸漬条件は 75 °C, 3 時間, 溶媒除去条件は 150 °C, 1 時間とした。

## 3. 分析方法

### 3.1 引張試験方法

Fig.3 に示すような引張試験片に CNT 撚糸を固定し, 引張試験を行った. 引張試験機 EZ TEST(島津製作所)を用い. 変位測定にはビデオ式非接触伸び幅計 TRViewX(島津製作所)を使用した。

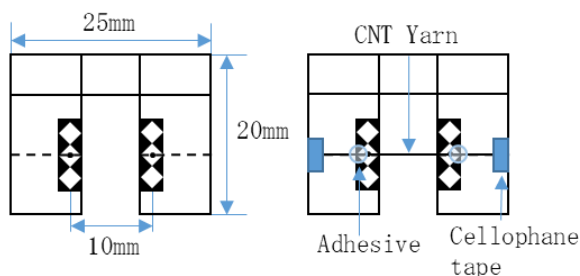


Fig.3 Schematic of tensile test specimen

### 3.2 走査型電子顕微鏡を用いた観察

材料側面および引張試験後の破断面観察には FE-SEM SU8030(日立製作所)を用いた。

## 4. 結果および考察

### 4.1 PVA 濃度 1wt% 溶液を用いた強化 CNT 撚糸

Fig.4 には PVA 濃度 1wt% の樹脂溶液を用いた強化 CNT 撚糸と未処理の CNT 撚糸の引張試験結果を示す. 平均 CNT 直径が 16nm の同じ CNT フォレストから作製した. PVA

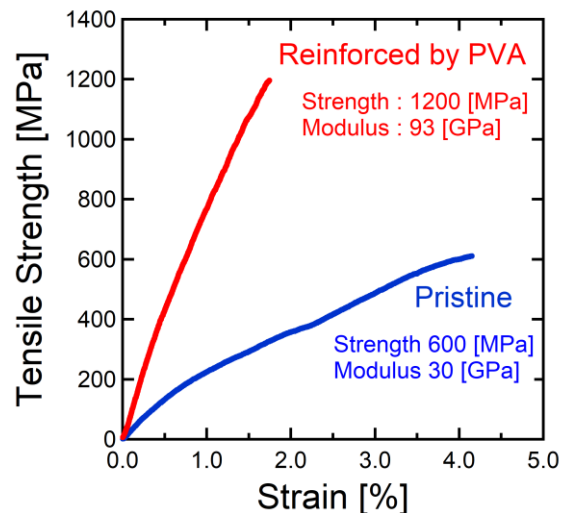


Fig.4 Stress-strain curves before and after reinforcement of CNT yarn.

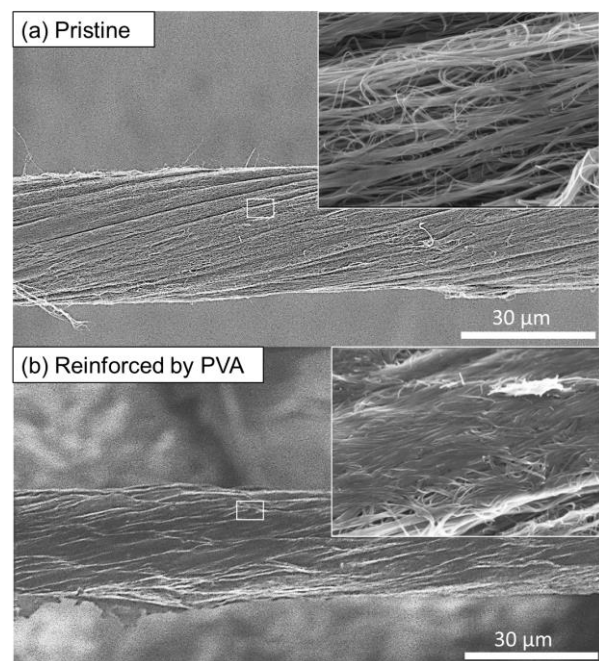


Fig.5 SEM images of (a) pristine CNT yarn and (b) reinforced yarn

強化した CNT 撚糸の強度は 1200 MPa, ヤング率は 93 GPa が得られ, 未処理の CNT 撚糸と比較して, 強度とヤング率ともに大きく向上した. また破断ひずみが低下したことから, CNT 間のすべりが抑制できたと考えられる. Fig.5 には, PVA で強化した CNT 撚糸と未処理の CNT 撚糸の SEM 像と撚糸表面の像をそれぞれ示す. Fig.5(a)の未

処理の CNT 撚糸は CNT 同士が独立しているのに対して, Fig.5(b)の PVA 含浸処理を行った CNT 撚糸は少なくとも撚糸表面の CNT 同士が結合し, CNT 間の空隙が減少したことがわかる. PVA 含浸により, CNT 間の荷重を良好な伝搬ができ, 強度, ヤング率が向上したと考えられる.

#### 4.2 PVA 濃度 5wt% 溶液を用いた強化 CNT 撚糸の CNT 直径依存性

より高濃度の PVA 溶液を浸漬させることで, さらなる機械特性向上を図った. また, CNT 撚糸の機械特性の CNT 直径依存性を調査した. Fig.6 に追撚処理のみを行った CNT 撚糸と PVA 濃度 5wt% の樹脂溶液を用いた強化 CNT 撚糸の引張強度の CNT 直径依存性を示す. Fig.7 はそのヤング率の CNT 直径依存性を示す. Fig.6, Fig.7 より, 追撚処理のみを行った CNT 撚糸も PVA で強化した CNT 撚糸も, CNT の直径が小さくなるにつれて, 強度, ヤング率が向上することがわかった. これは CNT 撚糸中の結合様式が異なっても, CNT 直径が小さい方が強度, ヤング率が高い可能性を示唆する. また, PVA 含浸したことにより, 追撚処理のみ行った撚糸と比較して, 撚糸の強度, ヤング率の増加する傾向がある. CNT の滑り破断を抑制できたためだと考えられる. しかしながら, Fig.6 より CNT 直径が小さくなるに伴って, PVA 含浸による強度向上の効果が小さくなることわかる. 特に, CNT 直径 12 nm の試料では PVA 含浸による強度向上の効果がほとんど見られない. CNT 直径 12 nm の強化 CNT 撚糸の破断面および拡大像を Fig.8 に示す. 拡大像から, CNT 撚糸表面においては, CNT 間の空隙を PVA が満たしていることがわかる. しかしながら, CNT 撚糸内部には独立した繊維状

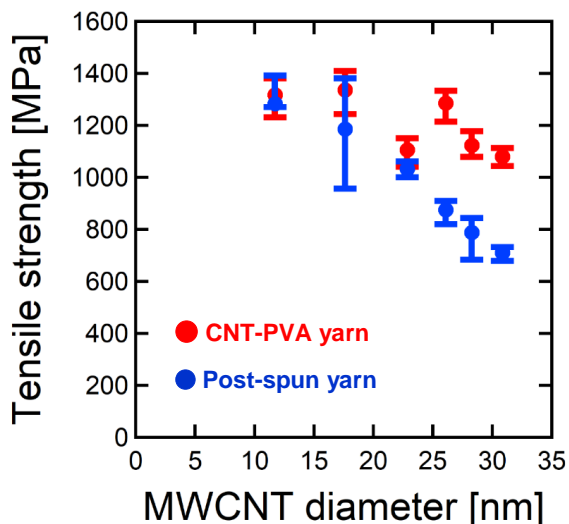


Fig.6 CNT diameter dependence of tensile strength.

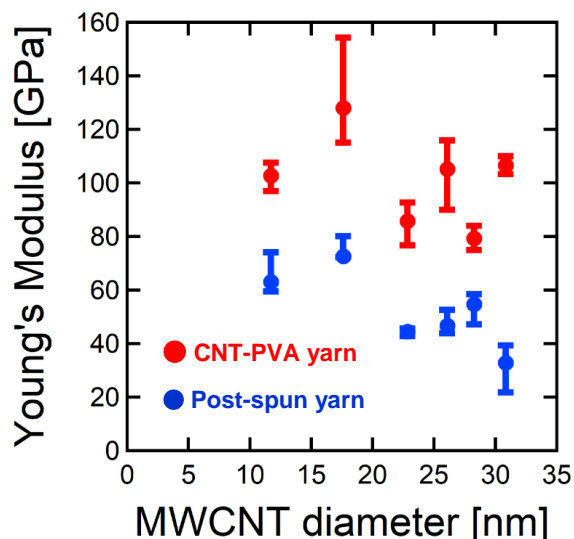


Fig.7 CNT diameter dependence of Young's Modulus.

の CNT が明確に確認でき, 撚糸内部まで PVA が浸漬していなかったことがわかる. CNT の直径が小さくなるに伴い, CNT 撚糸内部の空間が小さくなり, より内部まで PVA を含浸させることが困難になっていることが考えられる. 一方, ヤング率については, PVA 強化の効果が顕著に表れている. 内部まで含浸していなくとも, ヤング率は向上するという結果から, PVA 強化撚糸は軸方向の荷重を印加した際, CNT 撚糸の最表面の PVA が含浸した部分で主に荷

重を受け持っていると考えられる。

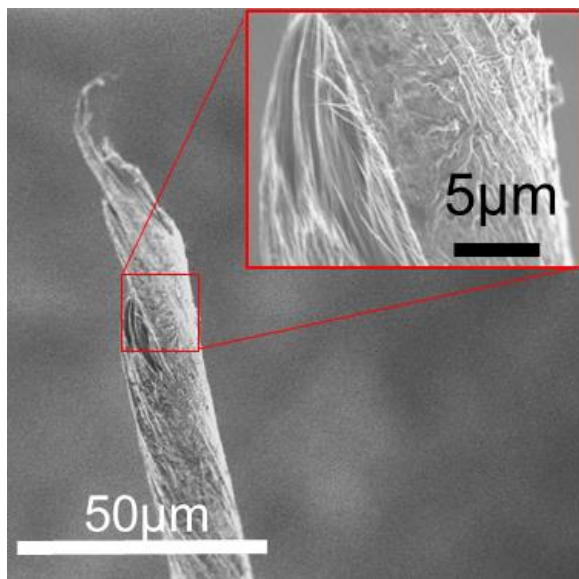


Fig.8 SEM images of fractured area of CNT yarn reinforced by PVA.

## 5. 結言

本研究では、CNT フォレストの乾式紡績現象を利用して、PVA 強化 CNT 撚糸を作製し、機械特性を評価した。CNT 撚糸を構成する CNT 直径を小さくすることで強化 CNT 撚糸の機械特性は向上した。しかしながら、CNT の直径が小さくなるに伴い、PVA 強化の効果が減少した。その原因として CNT 撚糸内部まで樹脂の溶液が含浸しないためだと考えられる。今後、より撚糸内部まで含浸できる結合剤を用いることで、撚糸中の CNT 全体に良好に荷重伝搬し、機械特性向上が見込まれる。

## 参考文献

- [1] C.D. Tran, W. Humphries, S.M. Smith, C. Huynh, S. Lucas, *Carbon*, **47** (11), (2009), 2662-2670.
- [2] Y. Chen, L. Zhang, H. Zhan, and J.N. Wang, *Carbon N. Y.* **110**, (2016), 490.
- [3] Y. Inoue, K. Kakihata, Y. Hirono, T. Horie,

A Ishida & H. Mimura, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 21 (2008), 213113.

[4] T. Kinoshita, M. Karita, T. Nakano Y. Inoue, *Carbon*, **144**, (2019), 152-160