

A16 配向 CNT シートを用いた高強度薄肉 FRP の創製と機械特性評価

大里智樹 (名古屋大学大学院工学研究科), 後藤健 (宇宙航空研究開発機構),
井上翼 (静岡大学), 島村佳伸 (静岡大学), 上野智永 (名古屋大学)

Fabrication and Properties of Thin Aligned Carbon Nanotube Sheet Composites

Tomoki Osato (Graduate School of Engineering, Nagoya University),
Ken Goto (Japan aerospace exploration agency), Yoku Inoue (Shizuoka University),
Yoshinobu Shimamura (Shizuoka University), Tomonaga Ueno (Nagoya University)

Abstract

We fabricated ultrathin fiber reinforced plastic plates using the uni-directionally aligned carbon nanotube(CNT) sheets. Recently, horizontally aligned and multi-ply carbon nanotube (CNT) sheets have been created from vertically aligned CNT array solid-state drawing and winding processes. The CNT arrays were grown on quartz substrate using chloride mediated CVD method. Changes in mechanical properties caused by changing the resin were investigated. As the volume fraction of CNTs increased, the mechanical properties improved. In addition, focusing on the OH functional group ratio, it was possible to change the mechanical properties by improving the wettability of the interface.

Key words : Aligned carbon nanotube, Composites, FRP

A16 配向 CNT シートを用いた高強度薄肉 FRP の創製と機械特性評価

大里智樹(名古屋大学・院), 後藤健(JAXA), 井上翼, 島村佳伸 (静岡大学), 上野智永(名古屋大学)
Tomoki Osato (Nagoya University), Ken Goto (JAXA), Yoku Inoue (Shizuoka University),
Yoshinobu Shimamura (Shizuoka University), Tomonaga Ueno(Nagoya University)

Key words : Aligned carbon nanotube, Composites, FRP

Abstract

We fabricated ultrathin fiber reinforced plastic plates using the uni-directionally aligned carbon nanotube(CNT) sheets. Recently, horizontally aligned and multi-ply carbon nanotube (CNT) sheets have been created from vertically aligned CNT array solid-state drawing and winding processes. The CNT arrays were grown on quartz substrate using chloride mediated CVD method. Changes in mechanical properties caused by changing the resin were investigated. As the volume fraction of CNTs increased, the mechanical properties improved. In addition, focusing on the OH functional group ratio, it was possible to change the mechanical properties by improving the wettability of the interface.

1. 目的と背景

宇宙分野において、軽量化は大きな課題の一つであり、様々な技術が利用されている。中でも炭素繊維強化プラスチック (Carbon fiber reinforced plastics: CFRP) は、その軽量かつ高強度である特性から各種衛星やロケットなどに用いられている。

一方、カーボンナノチューブ (Carbon nanotube : CNT) は、1991年に飯島らによって発見された、グラフェンが管状に丸まった構造の材料である[1]。CNTは機械特性・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強化材として期待されている。しかしながら、CNTはその凝集性の高さと配向制御の難しさから、構造材料には不適切であるとされてきた。

しかし近年、シリコン基板等上にCNTを垂直に成長させたCNTアレイを製造する手法が確立された。このCNTアレイからは、ファンデルワールス力等によりCNT繊維を途切れずに巻き取ることができる[2]。これを利用して一方向に配向したCNTシートを成形することができるようになった。

そこで本研究ではこのシートを利用した一方向配向性CNT/樹脂複合材料を作製し、その複合材料の機械特性に関して調査した。また、複合材料中の母材-強化材界面濡れ性に着目し、樹脂中のOH基率を変化させた時の機械特性の変化を調査した。

2. 試料作製

2.1 一方向配向 CNT シート

まず、CVD法を用いてシリコン基盤上に垂直に成長させた多層CNTを用意した[2]。CNTアレイ上からCNT繊維が引き出される時の模式図をFig.1に示す。基板上に垂直成長したCNT繊維は、一部が基板より紡績されると、ファンデルワールス力などによって隣り合ったCNT繊維同士が次々に引き出され、配向性を持った連続繊維のような形状になる。

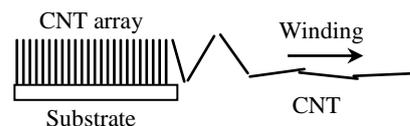


Fig. 1 CNTアレイより紡績されるCNTの模式図

この現象を利用してCNTアレイから配向したCNTを引き出し、Fig.2に示すようにスプール上に巻き取ったのち、エタノールを吹きかけ作製したCNTシートをFig.3に示す。

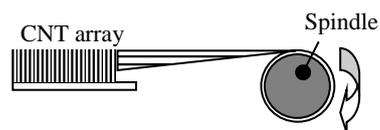


Fig. 2 CNTシート巻き取りの模式図

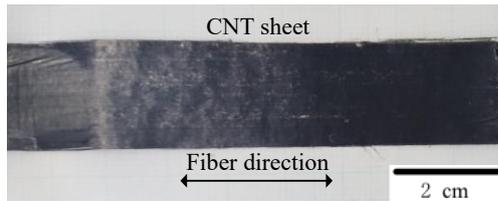


Fig. 3 作製した CNT シート

2.2 母材樹脂材料

複合材料の母材樹脂にはポリビニルアルコール(Polyvinyl alcohol : PVA), ポリエチレン(Polyethylene : PE), エチレン-ビルアルコール共重合体(Ethylen Vinylalcohol Copolymer : EVOH)の Type E, F の合計 4 種類を用いた. EVOH の一般的な構造式を Fig. 4 に示す.

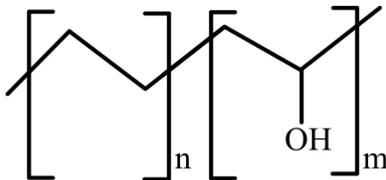


Fig. 4 EVOH の構造式

EVOH は分子鎖中の m, n 比を制御することで OH 基率を制御することができる. 本研究では EVOH Type E (56 % -OH) と, type F (68 % -OH) (株式会社クラレ[4]) を用いた.

2.3 複合材料作製方法

2.1 で作製した CNT シート及び, 2.2 で示した樹脂を用いて複合材料を作製した. 複合化は高温圧縮を行うホットプレス法(Hot Press:HP)を用いた. また PVA に関してのみ, PVA 水溶液を作製し, この溶液に CNT シートを浸した後, 乾燥させることで複合化を行った浸け置き法 (-Sol.HP) による試料も作製した.

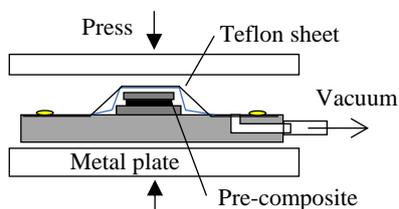


Fig. 5 HP 法の模式図

HP 法では, 0.1 MPa で加圧しながら樹脂の融点以上の温度まで昇温させ, 昇温後は 3 MPa まで加圧すると共に 5 分間温度を保持した. その後ガラス転移点付近の温度で 1 時

間保持した後, 空冷した. またこの時, 材料中のボイドの残存を低減させるため, Fig. 5 に示すように真空引きを行いながらホットプレス処理を行った.

3. 試験方法

3.1 熱重量分析

熱重量測定装置 (Thermo Gravimetric Analysis : TGA) を用いて熱重量分析を行った. 作製した試料は 10 °C/min で 800 °C まで昇温させ, この時の重量変化量 ΔW を測定した. 加熱時に, 100 ml/min アルゴンガスを流入させた. ΔW より以下の式を用いて重量変化率 (Mass fraction : Mf) 及び, 体積分率 (Volume fraction : Vf) を算出した. 添え字は試料名を表し ρ_{CNT} , ρ_{Resin} はそれぞれ密度を表す.

$$Mf = \frac{\Delta W_{Resin} - \Delta W_{Composite}}{\Delta W_{Resin} - \Delta W_{CNT}} \dots (1)$$

$$Vf = \frac{Mf}{Mf + \frac{\rho_{CNT}}{\rho_{Resin}}(1 - Mf)} \dots (2)$$

3.2 引張試験

作製した複合材料を Fig. 6 に示す. CNT 繊維方向に対して幅 3mm の短冊型に切りだし, 両端を画用紙で作製したタブに対して瞬間接着剤を用いて固定したものを試験片とした.

室温大気圧下, 変位制御 0.5 mm/min の条件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.

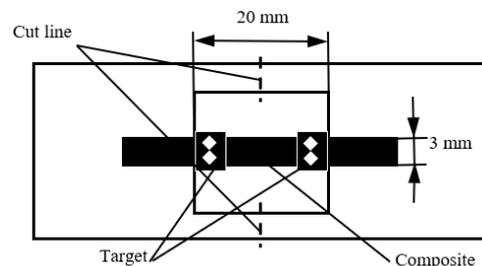


Fig. 6 試験片形状

3.3 破面観察

引張試験により破断させた試験片破面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いて観察した.

4. 結果及び考察

4.1 配向性制御

SEM 像より測定した、荷重方向に対する繊維の配向角の頻度分布を Fig. 7 に示す。

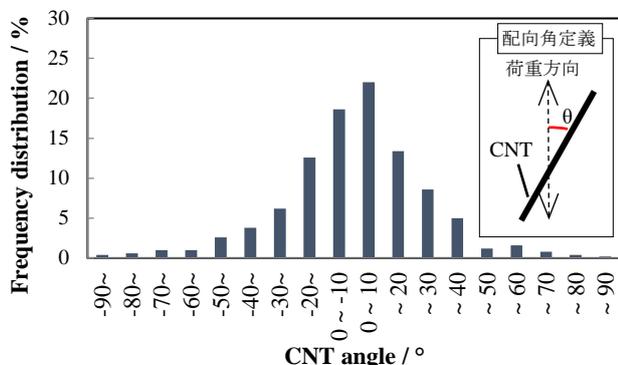


Fig. 7 CNT 配向角度の頻度分布

荷重方向 ($\theta = 0^\circ$) 付近に最頻値を持ち、概ね左右対称で、角度の絶対値の増加に従って頻度が低下する結果が得られた。このことから今回の紡績方法を用いることで CNT に対して配向性を持たせることができたことが確認された。

また、この時の累積頻度分布を Fig. 8 に示す。

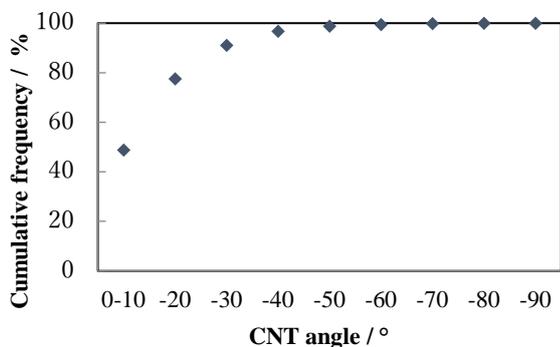


Fig. 8 CNT 配向角度の累積頻度分布

累計頻度分布より、78 % の繊維が $\pm 20^\circ$ 以内に入る結果となった。

4.2 試験片観察

PVA 樹脂を用いて、HP 法にて作製した試料の破断面 SEM 像を Fig. 9 に示す。試料断面上下部のコントラストの明るい部分が樹脂であり、中央部の細い繊維状の部分が CNT である。SEM 像より樹脂部と CNT 部が層状に分かれ、複合化できていないことが確認できる。これは PVA と

CNT との濡れ性の悪さから、含浸が十分にできなかったことが原因であると考えられる。また PVA は融点と熱分解の開始温度が近いことから、HP 法では十分に融解させることができなかったことも考えられる。

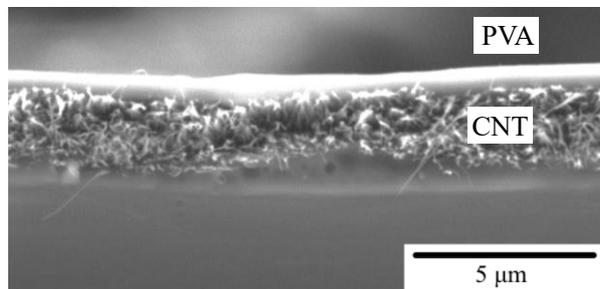


Fig. 9 PVA 樹脂試料の破断面 SEM 像

次に PE 樹脂を用い、HP 法で作製した試料の破断面 SEM 像を Fig. 10 に示す。コントラストの明るい細い繊維状の部分が CNT であり、コントラストの比較的暗い部分が PE 樹脂である。このように断面全体に渡って、CNT 及び樹脂のいずれもが観察された。PE, CNT はいずれも疎水性であり、PVA-CNT の親水性-疎水性界面と比較して濡れ性が良かったことが考えられる。これにより含浸が十分に行われ、複合化が達成されたと考えられる。EVOHE, EVOHF においても同様の断面 SEM 像が確認された。

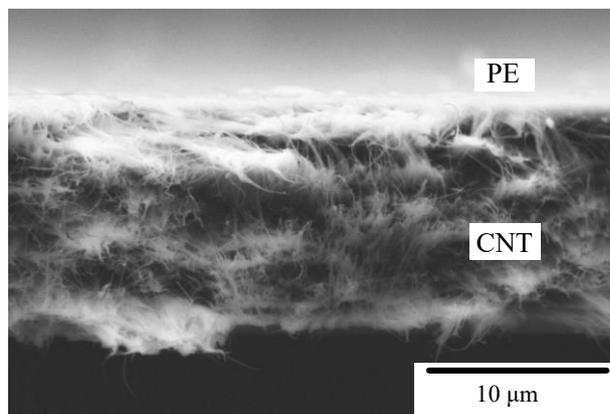


Fig. 10 CNT/PE 複合材料の破断面 SEM 像

以上より HP 法を用いることで、PE, EVOHE, EVOHF にて複合材料が作製された。また樹脂を変化させることで含浸性が向上することが分かった。

4.3 引張試験

各樹脂を用いて作製した複合材料のうち、CNT

Table 1 各樹脂による複合材料試験片の試験結果

Resin	-OH Fraction	Volume fraction	Density	Elastic modulus	Tensile stress	Fracture strain
-	% (OH)	% (CNT)	g/cm ³	GPa	MPa	%
PVA-Sol.HP	100	15.7	1.34	60 ± 16	214 ± 52	0.36 ± 0.03
EVOH F	68	21.0	1.31	29 ± 6	174 ± 8	0.76 ± 0.07
EVOH E	56	18.9	1.34	25 ± 5	111 ± 13	0.76 ± 0.18
PE	0	18.7	1.07	25 ± 3	216 ± 18	0.87 ± 0.08

体積率が 20 % 程度の条件で代表的な試料の応力-ひずみ曲線を Fig. 11 に示す. また, この時の各樹脂にて作製した複合材料の体積率, 密度, 弾性率, 引張強度, 破断ひずみのそれぞれを Table 1 に示す.

PVA, EVOH E, EVOH F, PE の 4 種類の複合材料で比較した場合, PVA を用いて作製した複合材料が最も高い引張強度及び弾性率を示した. また弾性率は OH 基率の減少に応じて低下し, PE 複合材料が最も低くなった. 一方で, 破断ひずみは PE 複合材料が最も高くなり, 約 1 % を示した.

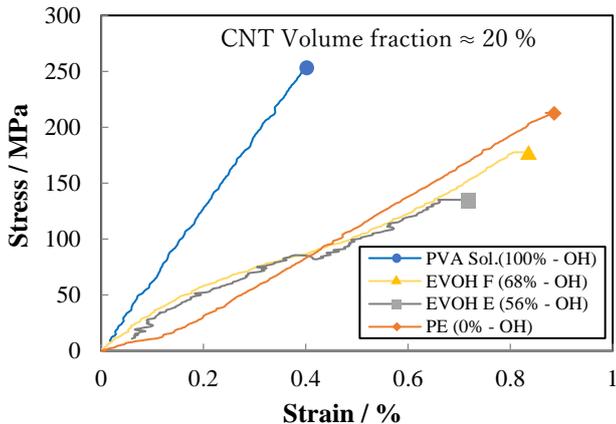


Fig. 11 代表的な試料の応力-ひずみ曲線

次に樹脂ごとに作製した複合材料に関し, その体積率と引張強度及び弾性率に関してプロットしたものを Fig. 12 (a),(b) に示す.

いずれの樹脂においても, CNT 体積率の増加に応じて, 引張強度および弾性率が向上した. このことから荷重のほとんどを強化材 (CNT) が負担していることがわかる. PVA-Sol.HP 及び PE に関しては, 先行研究 [3] であったエポキシ樹脂を上回る引張強度を示した. また PVA-Sol.HP は弾性率においてもエポキシ樹脂を上回る結果を示した. これらより樹脂を変化させることで, 機械特性が向上することが分かった.

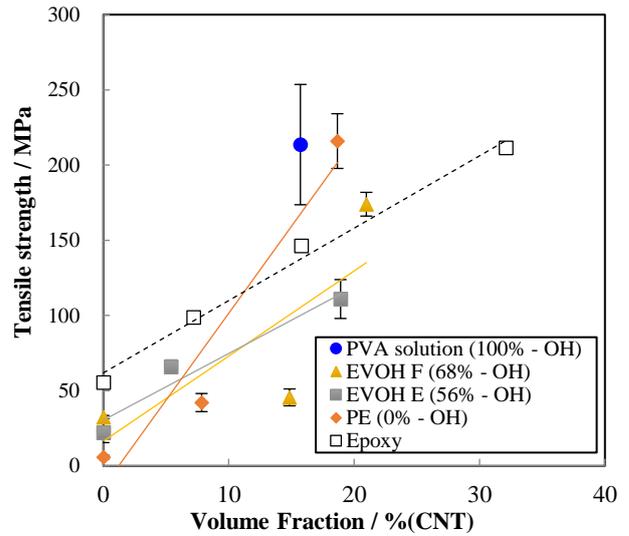


Fig. 12 (a) CNT 体積分率と引張強度の関係

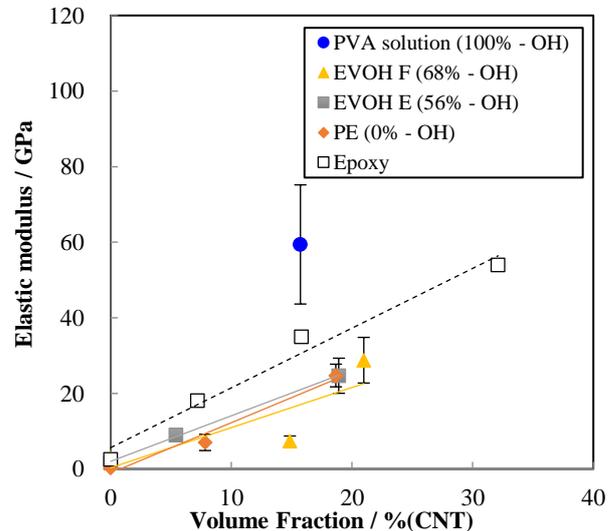


Fig. 12 (b) CNT 体積分率と弾性率の関係

また, OH 基率と弾性率および破断ひずみの関係をプロットしたものを Fig. 13 (a),(b) に示す.

引張強度に関しては Fig. 11 からわかるように OH 基率による相関はなかった。しかし OH 基率が低下するにつれて、弾性率は低下し、破断ひずみは向上した。このことから母材樹脂界面の濡れ性を変化させることで複合材料の機械特性が変化することが明らかになった。

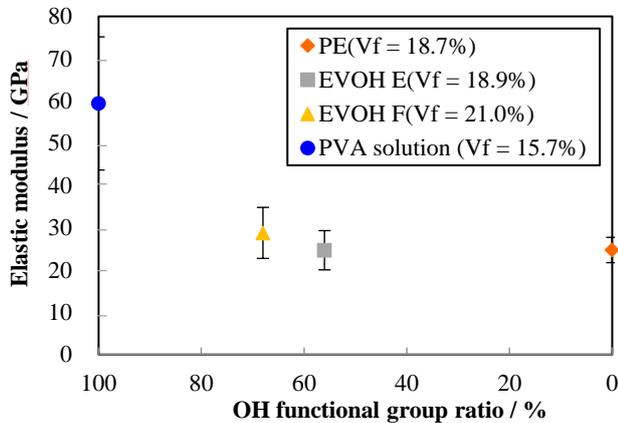


Fig. 13 (a) OH 基率と弾性率の関係

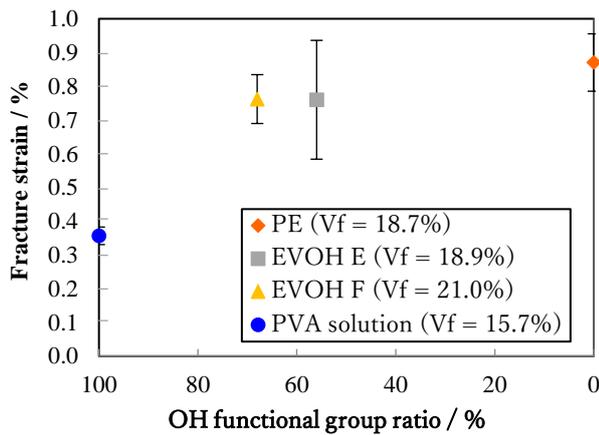


Fig. 13 (b) OH 基率と破断ひずみの関係

5. まとめ

本研究は次のような結果を得た。

- ・CNT シートを用いた複数種類の CNT/樹脂複合材料の作製に成功した。
- ・PVA Film を用いた 10% 以上の複合材料は作製されなかった。
- ・界面状態を変化させることで、複合材料の機械特性を変化させることに成功した。
- ・濡れ性の向上により、破断までのひずみエネルギーが向上した。

参考文献

- 1) Iijima Sumio. Helical microtubes of graphitics carbon. Nature.1991:354:56-8.
- 2) Yoku Inoue. Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs. CARBON49:2011:2437-2443.
- 3) Tran Huu Nama. Mechanical property enhancement of aligned multi-walled carbon nanotube sheets and composites through press drawing process. 2014, Advanced Composite Materials.
- 4) 株式会社クラレ エバール事業部. EVOH ガスバリア性樹脂&フィルム カタログ.