

B4 カーボンナノチューブ紡績糸を用いた軽量構造材料の創製とその評価

中山 宏一 (青山学院大学大学院), 大島 かほり (静岡大学大学院), 後藤 健 (JAXA),
米山 聡 (青山学院大学), 有川 秀一 (青山学院大学),

島村 佳伸 (静岡大学), 井上 翼 (静岡大学), 大山 紀隆 (サンユレック株式会社)

Hirokazu Nakayama(Aoyama Gakuin Univ.), Kahori Oshima(Shizuoka Univ.), Ken Goto(JAXA),

Satoru Yoneyama(Aoyama Gakuin Univ.), Shuichi Arikawa(Aoyama Gakuin Univ.),

Yoshinobu Shimura(Aoyama Gakuin Univ.), Yoku Inoue(Aoyama Gakuin Univ.)

and Noritaka Oyama(SANYU REC CO.)

1. 諸言

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT) は, グラフェンがナノオーダーの直径の円筒に丸まった中空の管である. 円筒形層が1層の単層ナノチューブ, 複数層からなる多層ナノチューブと層の数によって分類され, その直径は層数に応じて大きくなる. 格子欠陥が少なく高い結晶性から, 引張強度は 10 GPa, 弾性係数は 1 TPa を超えると言われている. そのため, CNT は航空宇宙機器等に用いられる複合材料の強化材として, 現在主流となっている炭素繊維強化プラスチックの代替として役割を担うことが期待されている. しかしながら, 繊維長に限界があり, 分散型複合材料の強化材に使用するしかなく, 分散型複合材料においても, 高アスペクト比を有するゆえに樹脂との混練が困難であった. そのため, 体積含有率の向上に限界があること, 配向制御が困難であること等の問題があり, 顕著な機械的特性の向上は得られていなかった. 近年, 1mm 以上の繊維長で, かつ高紡績性を有する多層 CNT アレイの製造技術が確立された^[1]. その高紡績性により, アレイから紡績した CNT の撚糸の作製が可能となり, 複合材料においてこれを強化材として用いることで, 配向制御および高体積含有化が可能となる. そこで本研究では, CNT 紡績糸/エポキシ樹脂複合材料を作製し, その機械的特性評価を実施した.

2. CNT 紡績糸

CNT 紡績糸は図 1 に示すように, 化学気相析出法により基板上に多層 CNT を成長させたアレイより, その端から CNT を引き出しながら回転を加えて巻き取ることで作製する. 紡績糸の側面の様子を図 2 に示す. 紡績糸の長手方向と表面の CNT 繊維の方向で角度をなしている. この角度を表面撚り角と呼び, アレイからの引出し速度と紡績回転速度に依存し, 紡績糸の機械的特性に大きな影響を与えると推測される. 繊維が紡績糸外層から内層へ螺旋状に連続的に流れる構造を有し, 式(1)に表せるように, 紡績糸中心軸からの距離 r と r における撚り角 θ は, 紡績糸半径 R と表面撚り角 Θ の比に等しくなる. 一般的に, この紡績糸の特徴をマイグレーション^[2]と呼ぶ.

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{r}{R} \tan \Theta \right) \quad (1)$$

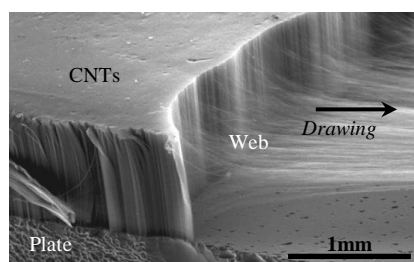


Fig.1 SEM image of CNTs array

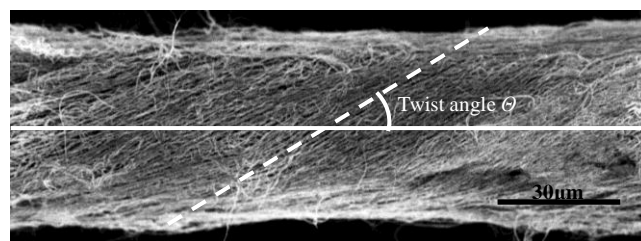


Fig.2 SEM image of CNT spun yarn

3. 実験方法

3.1 CNT 紡績糸/エポキシ樹脂複合材料作製

CNT 紡績糸の表面撚り角を変化させるために, 2 種類の方法で複合材料を作製した. 供試材料は, 強化材に専用の巻取機より紡績した紡績糸と, マトリックスにサンユレック社製の 150℃, 2 時間硬化性のエポキシ樹脂溶液を用いた. また, エポキシ樹脂溶液はエポキシ樹脂と溶剤に分かれており, 混成比を変化させることで, CNT 体積含有率の異なる複合材料の作製を目的としている.

3.1.1 表面撚り角 15° ~55° の複合材料

巻取機の紡績回転数と引出速度をそれぞれ変化させ, 紡績可能範囲である表面撚り角が 15° から 55° まで, 5° ずつ表面撚り角の異なる CNT 紡績糸を紡績した. これらの紡績糸両端に張力を負荷して固定し, スポイトを用いて, エポキシ樹脂溶液を浸み込ませた状態で, 電気炉にて 130℃, 3 分間硬化させて, CNT 紡績糸/エポキシ樹脂プリプレグを作製した. このプリプレグをさらに, 150℃, 2 時間硬化させることにより, CNT 紡績糸/エポキシ樹脂複合材料を作製した.

3.1.2 表面撚り角 15° 以下の複合材料

CNT 紡績糸の表面撚り角を 15° 以下まで縮小化を図った. 巻取機を用いて, 表面撚り角 15° を有する紡

績糸を紡績した．この紡績糸両端を引張試験器に固定して，1～5%のひずみを負荷した．予ひずみを与えた状態で，スポイトを用いてエポキシ樹脂溶液を浸み込ませ，ドライヤーで加熱してプリプレグ化し，そのプリプレグを電気炉にて複合材料化した．

3.1.3 高CNT体積含有率の複合材料

CNT 高体積含有率の複合材料の作製を図った．供試材料として，強化材に巻取機より作製した表面撚り角を 30° とした紡績糸を，マトリックスにエポキシ樹脂と溶剤の混成比を 100 対 20，100 対 30，100 対 40，100 対 50 にしたものを用いた．エポキシ樹脂溶液中のエポキシ樹脂量を少なくすることで，複合材料化した際にエポキシ樹脂の含浸量が減少することが狙いである．

3.2 体積含有率の算出

CNT 紡績糸と，複合材料の線密度の差より，以下の式(2)を用いて体積含有率を算出した．

$$Vf_{CNT} = \frac{Wf_{CNT}/\rho_{CNT}}{Wf_{CNT}/\rho_{CNT} + Wf_{Epoxy\ resin}/\rho_{Epoxy\ resin}} \quad (2)$$

Wf_{CNT} ， $Wf_{Epoxy\ resin}$ は重量比， ρ_{CNT} ， $\rho_{Epoxy\ resin}$ は線密度である．なお，文献値より，CNT の密度は $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，エポキシ樹脂の密度は $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ とした．

3.3 引張試験方法

図 3 に示すような引張試験片を作製し，引張試験器に EZ TEST（島津製作所）とビデオ式非接触伸び計の TRViewX（島津製作所）を用い，標点間距離となる両端のマーカーの変位を計測して，ひずみを算出した．

3.4 走査型電子顕微鏡を用いた観察

FE-SEM に SU8030（日立製作所）を用いて，材料の側面および引張試験後の破断面を観察した．

4. 実験結果

4.1 複合材料化した影響について

表面撚り角 30° の CNT 紡績糸と CNT 紡績糸/エポキシ樹脂複合材料の引張試験を実施した．その結果を図 4，表 1 に示す．紡績糸をエポキシ樹脂で硬化させることで，弾性係数および引張強度が向上し，破断ひずみが低下した．紡績糸がエポキシ樹脂に含浸することで，すべりが生じにくくなったためだと考えられる．

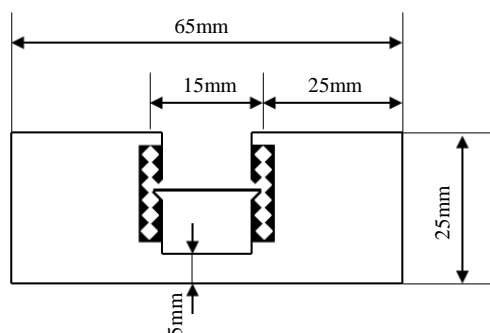


Fig.3 Schematic of tensile specimen

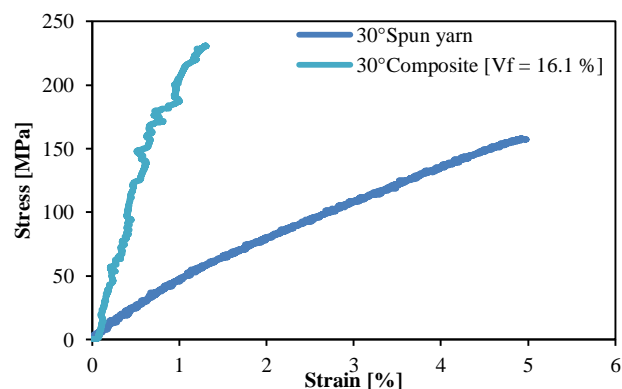


Fig.4 Stress-strain diagrams of CNT spun yarn and composite

Table 1 Mechanical property of CNT spun yarn and composite

| | Vf [%] | E [GPa] | ϵ_f [%] | σ_{TS} [MPa] |
|-----------|----------|-----------|------------------|---------------------|
| Spun yarn | | 4.7 | 4.2 | 152 |
| Composite | 16.1 | 27.1 | 1.4 | 258 |

それぞれの材料の引張試験後の破断面について，FE-SEM を用いて観察した．紡績糸の様子を図 5 に，複合材料の様子を図 6 に示す．図 5 より，紡績糸は CNT 繊維が引き抜けるように破断した様子が観察された．それに対して，図 6(a)より，複合材料は引き抜け長さが短く，全体的に平坦に破断した様子が観察された．これは，繊維が樹脂界面から引き抜けたのではなく，繊維自体が破断したためであると考えられる．また，図 6(b)より，これを高倍率で観察した結果，特に目立ったボイドや樹脂リッチ層は観察されず，複合材料の成形性は良好であると考えられる．

4.2 撚り角が及ぼす影響について

表面撚り角を 15° から 55° まで 5° ずつ変化させた複合材料の引張試験を実施した．その結果を図 7，表 2 に示す．

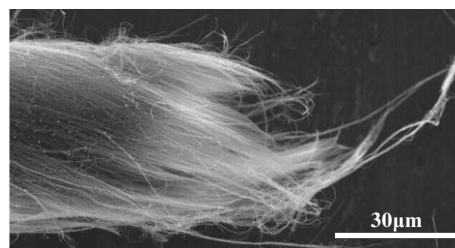
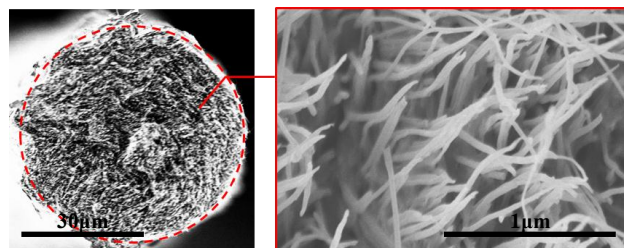


Fig.5 FE-SEM image of fractured area of spun yarn



(a) Overall cross section (b) Magnified image

Fig.6 FE-SEM images of fractured area of spun yarn and composite

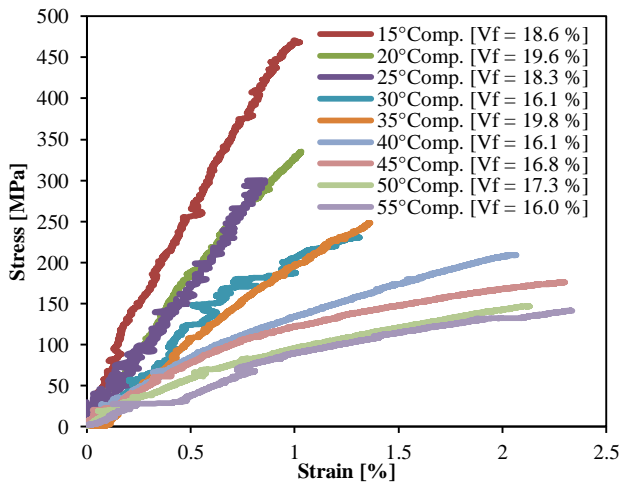


Fig.7 Stress-strain diagrams of each composite

Table 2 Mechanical property of each composite

| θ [°] | V_f [%] | E [GPa] | ε_f [%] | σ_{TS} [MPa] |
|--------------|-----------|-----------|---------------------|---------------------|
| 15 | 18.6 | 46.0 | 1.2 | 439 |
| 20 | 19.6 | 39.4 | 1.1 | 321 |
| 25 | 18.3 | 38.2 | 0.9 | 271 |
| 30 | 16.1 | 27.1 | 1.4 | 258 |
| 35 | 19.8 | 26.5 | 1.1 | 240 |
| 40 | 16.1 | 18.1 | 2.1 | 199 |
| 45 | 16.8 | 16.0 | 2.7 | 222 |
| 50 | 17.3 | 11.5 | 2.4 | 152 |
| 55 | 16.0 | 10.9 | 2.5 | 150 |

図7, 表2より, それぞれの複合材料はCNT体積含有率が若干異なるものの, 撓り角が小さいほど, 弾性係数, 引張強度が大きくなり, 撓り角が大きいくほど, 破断ひずみが大きくなり, 紡績糸に似た破壊挙動を示すことが明らかとなった。

次に, 引張試験器を用いて, 予ひずみを与えて表面撓り角を15°以下に小さくした複合材料について引張試験を実施した。なお, その際の表面撓り角は, 縦ひずみと横ひずみの変化量より算出した。その結果を図8, 表3に示す。最大で5%の予ひずみを与えることで, およそ10°程度まで鋭角化され, その機械的特性は5%のとき, 弾性係数は65GPa程度, 破断ひずみは1.1%, 引張強度は660MPa程度まで向上した。

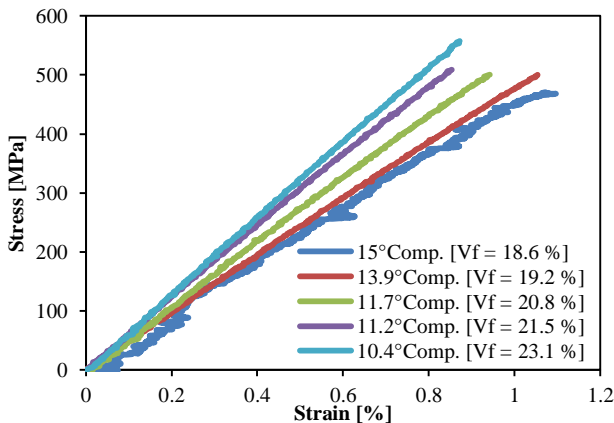


Fig.8 Stress-strain diagrams of each composite

Table 3 Mechanical property of each composite

| Pre- ε [%] | θ [°] | V_f [%] | E [GPa] | ε_f [%] | σ_{TS} [MPa] |
|------------------------|--------------|-----------|-----------|---------------------|---------------------|
| | 15 | 18.6 | 46.4 | 1.2 | 439 |
| 1 | 13.9 | 19.2 | 46.8 | 1.0 | 453 |
| 2 | 11.7 | 20.8 | 52.0 | 0.9 | 420 |
| 3 | 11.2 | 21.5 | 62.3 | 1.0 | 581 |
| 5 | 10.4 | 23.1 | 65.2 | 1.1 | 659 |

4.3 複合材料の弾性理論予測の検討

CNT紡績糸を用いた複合材料の弾性係数の理論予測を検討した。理論予測には, 式(3)に示す一方向繊維強化複合材料の薄肉円筒の積層モデル⁽³⁾を採用し, そこに式(1)に示す紡績糸の特徴であるマイグレーション構造の影響を加味した。

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \left[\frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \bar{Q}_{ij}(\theta) 2\pi r dr \right] \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \quad (3)$$

ここで, Q は剛性マトリックス, R は複合材料半径, θ は表面撓り角, θ は複合材料中心軸からの距離 r での撓り角である。CNT体積含有率が異なる実験値と予測した理論値を比較するために, 式(4)を用いて, 複合材料中のCNTの実効弾性係数を算出した。

$$E_{Effective} = \frac{E_{Composite} - V_f E_{Epoxy resin}}{V_f} \quad (4)$$

算出した理論値と実験値の比較結果を図9に示す。CNTの実効弾性係数を350GPaとしたとき, 理論値と実験値に近い値を示すことから, この理論予測を適用した場合には, CNTの実効弾性係数は350GPa程度であると推測される。また, 表面撓り角が小さくなるほど, 実効弾性係数が大きくなることが明らかとなった。

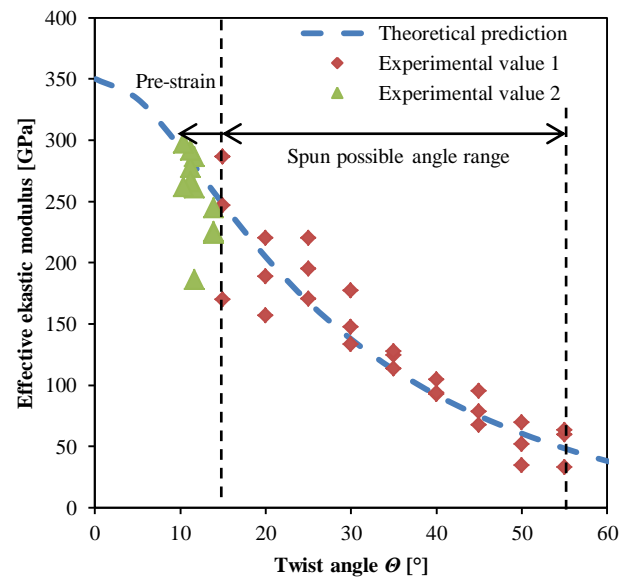


Fig.9 Relationship of twist angle θ and effective elastic modulus

4.4 高CNT体積含有率の複合材料の機械的特性

エポキシ樹脂と溶剤の混成比を変化させた複合材料の引張試験を実施した。その結果を図 10、表 4 に示す。マトリックスであるエポキシ樹脂と溶液の混成比を変化させることで、CNT 体積含有率を増加させ、最大で 40 %を超える結果を得られた。それに伴い、弾性係数、引張強度がさらに増加するといった結果となった。再び FE-SEM を用いて、CNT 体積含有率が最大の複合材料の引張試験後の破断面の様子を観察した。その観察した様子を図 11 に示す。特に目立った樹脂リッチ層やボイド等が観察されないことから、CNT 高体積含有率の複合材料においてもエポキシ樹脂の含浸性は良好であり、その成形性は優れていると考えられる。

以上の結果を踏まえ、現状の供試材料と作製方法で、最も機械的特性の向上が見込める複合材料を試作した。具体的には、強化材は表面撚り角 15° の CNT 紡績糸に 5 %の予ひずみを加えたものを、マトリックスは、エポキシ樹脂溶液の混成比が 100 対 50 のエポキシ樹脂溶液を用いて、複合材料を作製した。作製した複合材料の引張試験を実施した。その結果を図 12、表 5 に示す。

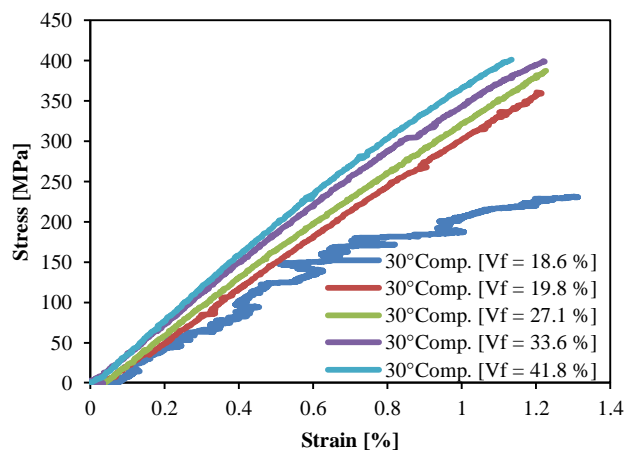


Fig.10 Stress - strain diagrams of each composite

Table 4 Mechanical properties of each composite

| DR-086:EMZ-S | η [cp] | V_f [%] | E [GPa] | ϵ_f [%] | σ_{TS} [MPa] |
|--------------|----------------|--------------|--------------|---------------------|------------------------|
| 100:10 | 30~35 | 18.6 | 27.1 | 1.4 | 258 |
| 100:20 | 25~30 | 19.8 | 27.9 | 1.2 | 275 |
| 100:30 | 25~30 | 27.1 | 29.5 | 1.4 | 336 |
| 100:40 | 25~30 | 33.6 | 35.3 | 1.2 | 366 |
| 100:50 | 20~25 | 41.8 | 36.4 | 1.3 | 377 |

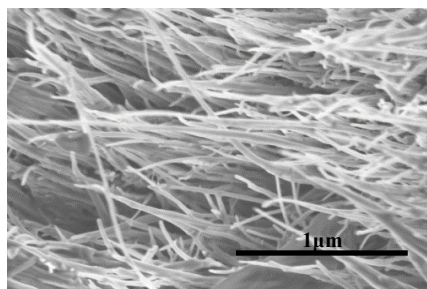


Fig.11 FE-SEM image of fractured area composite

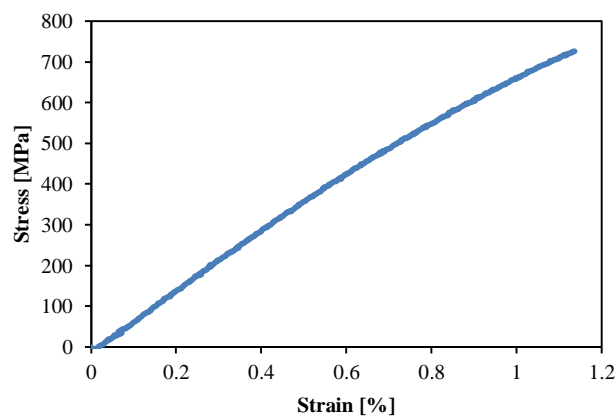


Fig. 12 Stress - strain diagram of composite

Table 5 Mechanical properties of composite

| θ [°] | V_f [%] | E [GPa] | ϵ_f [%] | σ_{TS} [MPa] |
|--------------|-----------|-----------|------------------|---------------------|
| 10.2 | 43.2 | 79.9 | 1.1 | 684.3 |

図 12、表 5 より、作製した複合材料は CNT 体積含有率が 40 %を超え、弾性係数が 80 GPa 程度、引張強度が 700 MPa 程度を示し、アルミニウム合金の機械的特性に匹敵する結果を得た。

5. 結言

本研究では、CNT 紡績糸とエポキシ樹脂を用いて、プリプレグ化、そして CNT 紡績糸/エポキシ樹脂複合材料を作製した。このプリプレグ化された糸を用いることで、将来的に、一方向配向材料や積層材料、プリフォーム材料といった構造材料に、CNT を用いた複合材料を応用できる可能性が期待される。複合材料化することで、弾性係数と引張強度が大幅に向上した。紡績糸はマイグレーション構造で構成され、撚り角を有するが、この撚り角が小さくなるほど弾性係数、引張強度は向上し、大きくなるほど破断ひずみが大きくなり、紡績糸に似た破壊挙動を示した。そのため、表面撚り角を最少の 10° 程度として、さらに CNT 高体積含有率化を図った複合材料の弾性係数、引張強度はそれぞれ最大の 80GPa 程度、700MPa 程度を示し、アルミニウム合金の機械的特性に匹敵する結果を得た。また、FE-SEM を用いてその破断面を観察すると、ボイドや樹脂リッチ層が観られず、その成形性は良好であると考えられる。

今後、さらに CNT 紡績糸を用いた複合材料の機械的特性を向上するために、さらに撚り角を小さくすること、また、紡績糸を構成する CNT 自体の特性を向上することが求められる。

参考文献

- [1]Y. Inoue, K. Kakihata, Y. Hirono, T. Horie, A. Ishida and H. Mimura, Applied Physics Letters, 92, 213113
- [2]Y. Rao and R. J. Farris, Applied Polymer Science, 77, 9, 1938-1949
- [3]R. Nakamura, K. Goda, J. Noda and A. Netravali, Solid Mechanics and Materials Engineering, 4, 11, 1605-1614