

原稿種類 研究論文

題目 配向カーボンナノチューブ/エポキシ複合材料の力学特性

Mechanical properties of aligned carbon nanotube /epoxy composites

著者氏名

小笠原 俊夫 (会員) 宇宙航空研究開発機構 航空本部・主幹研究員

仲本 兼悟 青山学院大学大学院・院生 (現 三菱電機 (株))

津田 皓正 (学生員) 東京大学大学院新領域創成科学研究科・院生

小川 武史 青山学院大学工学部・教授

文 淑英 宇宙航空研究開発機構 航空本部・研究員

島村 佳伸 (会員) 静岡大学工学部・准教授

井上 翼 静岡大学工学部・准教授

Toshio Ogasawara, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Senior researcher

Kengo Nakamoto, Aoyama-Gakuin University, Former graduate student

Terumasa Tsuda, The University of Tokyo, Graduate student

Takeshi Ogawa, Aoyama-Gakuin University, Professor

Sook-young Moon, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Researcher

Yoshinobu Shimamura, Shizuoka University, Associate professor

Yoku Inoue, Shizuoka University, Associate professor

連絡先

独立行政法人宇宙航空研究開発機構 航空本部 複合材技術研究センター

小笠原 俊夫

東京都三鷹市大沢 6-13-1 (〒181-0015)

TEL 050-3362-3709 FAX 0422-40-3548

E-Mail ogasawara.toshio@jaxa.jp

別刷り希望部数 50部

Key Words: Carbon nanotube, Mechanical properties, Composites, Orientation angle distribution

邦文要旨（400字）

高速 CVD 法で垂直成長させた多層カーボンナノチューブ(CNT)から得られた配向 CNT シートを用いて、ホットメルトプリプレグ法によって配向 CNT/エポキシ複合材料を製作した。配向 CNT/エポキシ樹脂が、高い強度とヤング率を有することを引張り試験によって実験的に確認した。CNT 体積率 32.8 %の複合材料において、ヤング率 89 GPa、引張り強度 239 MPa という値が得られた。これは母材のエポキシ樹脂に対して、それぞれ約 36 倍、約 5 倍の値である。複合材料における CNT の配向角度分布を測定するとともに、等価介在物理論(Mori-Tanaka 理論)によって CNT のヤング率を推定した。推定された CNT の弾性率は 680 GPa であった。体積率 32%の一方向 CNT 複合材料、および体積率 35%の2次元ランダム配向 CNT 複合材料において、一方向 CFRP 積層板および擬似等方 CFRP 積層板と同等のヤング率が発現する可能性が示された。

英文アブストラクト (200 語)

This study examined the mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube (CNT) / epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method. Vertically aligned ultra-long CNT arrays (forest) were synthesized using chemical vapor deposition with high growth rate, and were converted to horizontally aligned CNT sheets by pulling them out. An aligned CNT /epoxy prepreg was fabricated using hot-melting with B-stage cured epoxy resin film. High quality composite film specimens were produced. Tensile tests were conducted to evaluate the mechanical properties. The resultant composites exhibit high Young's modulus and tensile strength. For example, the maximum elastic modulus and ultimate tensile strength of a CNT (32.8 vol.%) /epoxy composite were 89 GPa and 239 MPa. These values were, respectively, 36 and 5 times higher than those of the epoxy resin. CNT orientation angle distribution was quantitatively examined. Mori-Tanaka theory was adopted to estimate the elastic moduli of the composites. The estimated Young's modulus of CNT was 680 GPa. The numerical calculation results suggested that the Young's moduli of unidirectional CNT composites (32 vol. %) and 2-D randomly oriented CNT composites (35 vol.%) are almost equal to those of unidirectional and quasi-isotropic CFRP laminates.

Key Words: Carbon nanotube, Mechanical properties, Composites, Orientation angle distribution

1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNTs)は高弾性率、高強度を有するため複合材料の強化材として有望である。しかしながら過去 10 年以上にわたる複合材料への適用研究の結果、粉末状 CNT では補強材料としての効果が極めて限定的であることがわかってきた[1-7]。CNT 複合材料における強化理論と実際に得られている弾性率・強度との乖離は、(1)CNT の配向性、(2)CNT の分散性、(3)CNT とマトリクスとの接着性に起因していると考えられている[1, 6]。

ランダム配向した粉末状 CNT を液状樹脂に均一分散することは一般には困難である。そのため、CNT の成形シート (Buckypapers) を利用することによって、複合材料を製作する試みがなされている[8, 9]。しかしながら、Buckypapers を適用しても繊維体積率としては 10%程度を達成するのが限界であり、また CNT がランダムに配向していることもあって、期待するほどの特性の改善は報告されていない。

ところで 10 年ほど前から Si 等の基板上に多層 CNT(Multi-walled CNT, MWNT)を垂直に配向成長させた「CNT-array 成長技術」の研究が世界各国で積極的に進められている。垂直配向 CNT は、その様相から Forest と呼ばれ、主に電子デバイスへの適用が期待されている。CNT-Forest を適用した複合材料の研究も行われているが、CNT 長さが最長でも 2~5 mm であることから、力学特性を評価可能なサンプルを製作することは困難であった[10-12]。これに対して North Carolina 州立大学の Bradford らは、CNT-forest を斜め方向に押し倒すことによって、CNT が一方向に配向したシートを製作し、配向 CNT/エポキシ複合材料を試作することに成功した[13]。その結果、CNT の重量分率 32wt%のエポキシ複合材料において、引張り強度 402 MPa、ヤング率 22.3 GPa という極めて高い値が得られている。清華大学の Wang らも、ドミノ倒し法と

いう同様の CNT シート製造方法について報告している[14]。これらの報告は配向 CNT の強化材としての潜在能力を示唆している。

2005 年には配列 CNT シートの製作に関する画期的な方法が、Texas 大学の Zhang らによって提案された[15]。彼らは、CNT-Forest から CNT を横方向に引き出すことによって、配列 CNT シートを製作することに成功した。同様の方法によって作られた配向 CNT シートを適用した複合材料に関する研究が、清華大学の Cheng と Fan らのグループによって積極的に行われている[16-18]。例えば、CNT 16.5 wt%を分散したエポキシ複合材料において、引張り強度 230MPa、引張り弾性率 20.4GPa という優れた特性が得られている。

このように多層 CNT-Forest から作られる CNT シートは複合材料の強化材として有望であるが、CNT を高効率で垂直配向成長させることは実はそれほど容易なことではない。これに対して静岡大学の井上らは、触媒として FeCl_2 を適用し、 C_2H_2 を原料ガスとした熱 CVD 法により、短時間で高品質の多層 CNT-Forest を成長させる画期的な技術を開発した[19]。この方法を適用すると、わずか 20 分という短時間で多層 CNT を数 mm の長さまで成長させることが可能である。この方法で成長した CNT は図 1 に示すように横方向へ連続して引き出すことが可能であり、容易に配列 CNT シートを製作することができる[20]。この点からも画期的な技術である。配向 CNT シートは複合材料の強化材としての応用が十分に期待できる。

著者らは、井上らによって開発された高速 CNT 成長法によって製作された配列 CNT シートを適用した CNT/Epoxy 複合材料の試作と評価を継続して進めている[21]。複合材料プロセスとして、未硬化樹脂フィルムを用いたホットメルト法によるプリプレグの製作手法を適用することで、制御された CNT 体積率を有する CNT/エポキシ複合材料を安定的に製作することが可能となっている。この製造プロセス

は驚くほど簡単で、かつ高品質の CNT/エポキシ複合材料が容易に得られる。これまでの研究で、CNT を 21vol.%分散した複合材料において、ヤング率 50.6GPa、引張り強度 183MPa という高い値が得られている。これはエポキシ樹脂のヤング率・引張り強度と比較して、それぞれ 19 倍および 2.9 倍もの値となる。一般に粉末状 CNT を 10~20 vol.%ほど分散した熱可塑性・熱硬化性樹脂のヤング率・強度の向上は母材に対して数%~数十%程度であり[2-7]、配向 CNT 複合材料の適用は力学特性の向上に極めて効果的である。

しかしながら、著者らの研究において測定された複合材料のヤング率から、等価介在物理論によって予想された CNT のヤング率は高々 230~380 GPa 程度であり[21]、理論的および実験的な方法で報告されている CNT のヤング率(500~1500 GPa)と比較すると依然として小さい。この原因として、CNT 配向分布や、CNT 界面せん断特性の影響などが考えられるが定量的な評価については十分に行われていない。そこで本研究は、前報よりも高い CNT 体積率を有する複合材料の試作と評価を行うとともに、CNT の配向角度分布を実測して配向のばらつきを定量的に評価する。得られた CNT 配向角度分布と等価介在物理論を適用することによって、配向 CNT/エポキシ複合材料における弾性率の発現に関する定量的な考察を行うことを目的とする。

2. 実験方法

2-1 配列CNTシート

CNTおよび配列CNTシートの製作方法については、文献[19, 20]に詳しいので、ここでは省略する。CNTシートのSEM写真を図2に示す。概ね配向はしているものの、多くのCNTはうねりを有しており、また配向が乱れていたり、互いに絡み合っていたりするCNTも観察される。CNTの直径は50-70nm、長さは1-2mmであり、CNTと

しては特に大きなアスペクト比(>20,000)を有している。直径はMWNTとしては若干大きめである。

2-2 プリプレグおよび複合材料の成形

CNT/Epoxyプレプレグの試作手順については文献[21]にて報告しているので、ここでは詳しい説明は省略する。目付30 g/m²の未硬化エポキシ樹脂フィルムと、CNTシートを重ね合わせ、90℃×3分ほどホットプレスにて加熱・加圧することでCNTシートに樹脂を含浸した。CNT-forestから引き出したCNTシートを、20枚～300枚を重ねたシートを用意した。エポキシ樹脂は130℃硬化型である。得られたプリプレグは、剥離紙から容易に剥がすることが可能で、ドレープ性、タック性も良好であった。プリプレグを130℃×1.5時間、圧力0.02 MPaで加熱することによって、CNT/Epoxy複合材料フィルム試験片（厚さ25～40μm）を得た。

CNTの重量分率は、熱天秤（TGA）によって測定した。各サンプルはアルゴン中800℃まで加熱し、その重量減少量からCNTの重量分率を求めた。また、CNTの密度を2 g/cm³として、重量分率から体積分率を推算した。

2-3 力学特性評価

複合材料の力学特性は引張り試験によって評価した。試験片は、幅5mm、長さ45mmのフィルム状であり、つかみ部分にはタブとして厚紙もしくはアルミ板を接着した。試験機にはネジ駆動式の材料試験機（Model 5966R (4502改)、Instron）を使用し、変位速度0.5mm/分で引張り試験を行った。変位の測定には非接触ビデオ伸び計（AVE, Instron）を使用した。タブ間距離は30mm、評点距離は約10mmである。

3. 実験結果と考察

3-1 強度およびヤング率

CNT/Epoxy 複合材料の代表的な応力-ひずみ線図を図 3 に、強度およびヤング率の平均値を表 1 に示す。CNT の複合化による強度およびヤング率の著しい向上が確認される。CNT の体積分率とヤング率の関係を図 4 に、引張り強度との関係を図 5 に示す。CNT 体積分率 32.8 % の複合材料において、ヤング率 89 GPa、引張り強度 239 MPa という値が得られている (2 サンプル平均)。これは母材のエポキシ樹脂に対して、それぞれ約 36 倍、約 5 倍であり、短繊維 CFRP に匹敵する値である。

図 6 に引張り破断後の破面の SEM 写真を示す。破断面には顕著な CNT の引き抜きが認められる。引き抜き長さの平均値は約 4 μm であった。CNT の初期長さが約 1~1.5mm であることから、引張り試験中における CNT の多重破断の可能性が示唆される。露出している CNT が多重破断後の短い側であることから、CNT の臨界繊維長さとしては、その約 4 倍となる 16 μm 程度と予想される [22]。

著者らは、引張り荷重を負荷した未破断の CNT エポキシ複合材料に対して透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、破断前に CNT の多重破断が発生していることを直接的に確認している [23]。また TEM 観察という限られた視野ではあるが、破断後の CNT 長さが 30~40 μm であることも確認している。これらの事実は、CNT 複合材料においても短繊維強化複合材料の強化モデル・強化理論が適用できる可能性を示唆している [24]。

これとは別に、著者らは分子間力顕微鏡 (AFM) 用カンチレバーを用いた CNT/マトリクス界面のせん断強度を測定する方法を考案し [25]、CNT/エポキシ複合材料の界面せん断強度として 20 MPa という値を得ている [26]。この値と CNT の平均半径 (26nm) および前述の臨界繊維長さ (16 μm) から、CNT 強度として約 12.7 GPa という値が推定される。MWCNT の引張り強度については様々な報告がなされているが [1, 27-29]、CNT 最外層が選択的に荷重を負荷していることを考えると、

この強度は概ね妥当であると考えている。複合材料の強度を向上させるためには、CNT 強度の向上や、CNT 径を小さくすることが有効であると考えられる。

3-2 CNT の配向角度分布

CNT/Epoxy 複合材料 (Comp-#2, 10.4 vol.%) のサンプル表面 SEM 写真から、CNT 配向角度分布の定量的評価を行った。SEM 写真の一例を図 7(a)に示す。SEM 写真からも明らかなように、多くの CNT はうねり (曲率) を有しており、その配向角度分布を一義的に決定することはできない。そこで、SEM 写真を材料主軸方向に 2 μm 間隔で分割し、この間における CNT の配向角度を測定した。図 7(b)に示すように 2 μm 間隔であれば CNT の曲率の影響は小さく、おおむね直線で近似をすることが可能である。サンプル数は 455 である。CNT 配向角度の累積頻度を図 8 に示す。SEM 写真の材料主軸からのズレがあるので、角度の測定値の平均値がゼロとなるように測定結果を調整した。正規分布を仮定したときの標準偏差は 31.8°であった。配向 CNT と言っても、配向角度分布が決して小さくないことが理解される。

3-3 CNT 配向分布の弾性率に及ぼす影響

本節では配向角度分布を有する CNT 複合材料の弾性率予測計算を行う。複合材料の弾性率予測には、等価介在物理論 (Eshelby / Mori-Tanaka 理論) を適用する [30-33]。Mori-Tanaka 理論によれば複合材料の剛性テンソル D_c は、Eshelby テンソルを S とすると次式で表すことができる。

$$D_c = (v_m D_m + v_f \{D_f A_f\}) (v_m I + v_f \{A_f\})^{-1} \quad (1)$$

$$A_f = [I + S D_m^{-1} (D_f - D_m)]^{-1} \quad (2)$$

添え字 m, f はそれぞれ母材と CNT、 v は各相の体積含有率を示す。 A_f は介在物の含有率が小さい場合に成立する dilute approximation に基づいて計算される Concentration テンソルである。式(1)中の $\{ \}$ は平均化したテンソルの演算記号であり、座標変換テンソルを m とするとき、4 階のテンソル X_{ijkl} に対して以下のよ

うに定義される[32, 33]。

$$\{X_{ijkl}\} = \iiint X_{mnpq} m_{mi} m_{nj} m_{pk} m_{ql} n(\phi, \theta, \varphi) \sin\theta \, d\phi d\theta d\varphi \quad (3)$$

ここで $n(\phi, \theta, \varphi)$ は、対象とする積分区間での積分値が 1 となるような、各方向における配向分布を表す関数である。

計算に使用した CNT およびエポキシ樹脂の弾性率を表 2 に示す。CNT の弾性率は、Lu らによって報告されている分子動力学法で予想された値である[34]。このうち CNT 長さ方向の弾性率 (E_l) については、実験値とのフィッティングパラメータとして取り扱った。エポキシ樹脂の弾性率は実測値である。

計算にあたっては二次元平面内 ($\theta = \pi/2$) での CNT の配向分布についてのみ考慮した。図 8 に示す CNT の累積角度分布の測定結果を多項式で近似し、これを微分して積分区間内で規格化することによって配向分布を表現する関数 $n(\phi)$ を得た。配向角度頻度と角度の関係を図 9 に示すが、実験式と実験結果が良い対応を示していることがわかる。このようにして得られた $n(\phi)$ を、(3)式に代入することによって複合材料の弾性率を計算した。

計算にあたっては CNT のアスペクト比を決定する必要がある。CNT が完全に一方向に配向した場合の CNT/エポキシ複合材料のヤング率の計算結果を図 10 に示す。ここで横軸は CNT のアスペクト比であり、CNT 体積率 0.1, 0.2, 0.3 の計算結果が示されている。計算値は(1)~(3)式と、表 2 に示した弾性率を用いて得られた値であり、必ずしも現実に即したものではないことを注記しておく。

これらの計算結果より CNT のアスペクト比が 300 を超えると、計算結果に及ばずアスペクト比の影響が小さくなっていくことがわかる。逆に言えば、CNT のアスペクト比が 300 を下回るようであれば、その影響を十分に勘案しなければならない。CVD 法で成長した CNT の長さは 1mm 以上であり、直径が約 50nm であることから、アスペクト比は 20,000 以上となる。しかしながら、ほとんどの CNT はうね

りを有しているため、これを長さ 1mm の真直状介在物と仮定することには無理がある。また前述したように引張り試験中に CNT の多重破断が発生することから、アスペクト比は引張り応力とともに低下する。引張り破断後の CNT 引き抜け長さは平均で $4\mu\text{m}$ 程度であることから、CNT の臨界繊維長さは $16\mu\text{m}$ 程度と予想される。このときアスペクト比は 320 程度となる。これに対して、本研究では CNT の配向角度は $2\mu\text{m}$ 毎に測定している。図 7 を見ると実際にはもう少し長い区間で直線近似が可能と思われるが、 $16\mu\text{m}$ という長さで CNT が真直であるかどうかの判断は必ずしもできない。

一方で、複合材料の応力ひずみ線図 (図 3) を見ると、破断直前まで線形挙動を示していることがわかる。このことは、CNT の多重破断 (アスペクト比の低下) に伴う剛性低下は陽には考えなくてよいことを示唆している。そこで以下の計算では、若干の不確かさはあるものの、引き抜け長さから推定された臨界繊維長さ $16\mu\text{m}$ (アスペクト比 320) という値を用いて計算を進める。

(1)~(3)式を用いて計算された複合材長手方向のヤング率を図 4 の実線で示す。実験結果に最も良くフィットしたときの CNT のヤング率 (E_1) は 680 GPa であった。CNT の引張り弾性率推定値に及ぼす CNT 径方向弾性率 (表 2 の E_2) の影響が懸念されたので、CNT の E_2 を、 $1/10$ (41 GPa) とした場合の計算もあわせて実施したが、CNT 体積率が 0.4 までの範囲であれば E_2 の値は計算結果にほとんど影響しないことが確認された。

推定された CNT のヤング率 (680 GPa) は、文献値 (450~1200 GPa [34-37]) の範囲内にある。また、過去において複合材料のヤング率から推定された CNT のヤング率の値 (100-500 GPa [1-8]) と比較すると大きめの値である。上記の計算では、試験片厚さ方向における CNT 配向分布の影響を無視し、面内での二次元配向分布のみを考慮している。しかしながら実際の複合材料では CNT は三次元的に配向分

布しており、厚さ方向についても角度分布がある。この効果も考慮することで、より正確な CNT 弾性率の予測ができる可能性もある。

図 4 には、1 方向配向 (Unidirectional)、2 次元ランダム配向 (2D-Random) および 3 次元ランダム配向 (3D-Random) を仮定した場合の計算結果についても併せて示した。1 方向配向および 3 次元ランダム配向の計算結果は、配向 CNT 複合材料における面内弾性率の上限および下限と考えられる。一般的な擬似等方 CFRP (Vf 50 ~ 60 %) の面内弾性率 (E_1) が 50 ~ 60 GPa であることから、2 次元ランダム配向 CNT 複合材料の場合、CNT 体積率 35% で同程度の面内剛性が得られる可能性が示唆される。これは、十分に CFRP の代替材料となり得る特性である。

次に配向角度分布が弾性率に及ぼす影響について簡単に考察する。数学的な厳密性は欠くが、配向分布として便宜的に正規分布を仮定した場合の計算結果を図 11 に示す。配向分布の標準偏差が複合材料の弾性率に大きく影響することが理解される。標準偏差 31.8° は実際の配向角度分布から得られた値であり、実験結果とおおむね良い対応を示している。実際の配向角度分布を用いて計算された値 (図 4) と比較すると計算値は若干低めとなっているが、これは配向角度分布が正規分布から逸脱していることに起因する。図 11 の計算結果を見ると、仮に製造プロセスの改善などにより配向角度分布の標準偏差を 10° 以内に抑えられれば、複合材料のヤング率は 2 倍以上まで上昇することが見込まれる。すなわち体積率 32% の配向 CNT 分散エポキシ複合材料において、一方向 CFRP (Vf 50 ~ 60 %) と同等のヤング率 (150 ~ 152 GPa) が得られる可能性がある。

本研究で試作した配向 CNT / エポキシ複合材料が有する高い弾性率は、CNT の配向というよりも、その大きなアスペクト比に負うところが大きい。引張り強度については更なる改善の余地があるものの、弾性率については CFRP と肩を並べるレベルに達しつつある可能性が示唆された。引張り強度の向上においては、CNT 最

外層強度の向上と CNT の細径化が効果的であると考えており、現在、CNT 成長プロセスを中心に更なる改良検討を継続中である。

4. 結言

配向 CNT を適用した CNT/エポキシ複合材料の試作と力学特性評価を行うとともに、CNT の配向角度分布を実測して配向のばらつきを定量的に評価した。得られた結果を以下に総括する。

1. プリプレグ法によって製作された配向 CNT/エポキシ樹脂が、高い強度とヤング率を有することを実験的に確認した。CNT 体積率 32.8 %の複合材料において、ヤング率 89 GPa、引張り強度 239 MPa という値が得られ、これは母材のエポキシ樹脂に対して、それぞれ約 36 倍、約 5 倍であった。
2. 複合材料における CNT 配向角度分布を測定するとともに、等価介在物理論によって CNT のヤング率を推定した。推定された CNT の弾性率は 680 GPa であり、CNT の引張り弾性率として報告されている範囲内 (450~1200 GPa) の値であった。
3. 体積率 32%の一方向 CNT 複合材料 (配向角度分布の標準偏差 10%)、および体積率 35%の2次元ランダム配向 CNT 複合材料において、一方向 CFRP 積層板および擬似等方 CFRP 積層板と同等のヤング率が発現する可能性が示された。

参考文献

1. Thostenson ET, Ren Z, Chou T-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos Sci Technol* 2001;61:1899-912.
2. Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon* 2006;44:1624-52.
3. Gojny FH, Wichmann MHG, Kopke U, Fiedler B, Schulte K, Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content, *Composite Science and Technology* 2004; 64 (15): 2361-2371.
4. Guo P, Chen X, Gao X, Song H, Shen H., Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes / epoxy composites, *Composite Science and Technology* 2007; 67 (15-16): 3331-3337.
5. Thostenson ET and Chou T-W, On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modeling and characterization, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003; 36: 573-582.
6. Schadler LS, Giannaris SC, Ajayan PM. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Appl Phys Lett* 1998;73:3842-4.
7. Ogasawara T, Tsuda T, Takeda N, Stress-strain behavior of multi-walled carbon nanotube / PEEK composites, *Composite Science and Technology* 2011; 71 (2): 73-78.
8. Wang Z, Liang Z, Wang B, Zhang C, Kramer L, Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) backpaper / epoxy resin matrix nanocomposites, *Composites Part A* "004; 35: 1225-1232.
9. Lopes PE, Hattum F, Pereira CMC, Nóvoa PJRO, Forero S, Hepp F, Pambaguian L, High CNT content composites with CNT backpaper and epoxy resin matrix: Impregnation behavior composite production and characterization, *Composite Structures* 2010; 92: 1291-1298.
10. Wardle BL, Saito DS, Garcia EJ, Hart AJ, Villoria RGD, Verploegen EA, Fabrication and characterization of ultrahigh-volume-fraction aligned carbon nanotube-polymer composites, *Adv Mater.* 2008; 20(14): 2707-2714.
11. Cebeci H, Villoria RG, Hart AJ, Wardle BL, Multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube polymer composites with controlled morphology, *Composites Science and Technology*; 2009: 69: 2649-2656.
12. Chou T-W, Gao L, Thostenson ET, Zhang Z, Byun J-H, An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites, *Composites Science and Technology*; 2010: 70 (1): 1-19.
13. Bradford PD, Wang X, Zhao H, Maria J-P, Jia, Q, Zhu YT , A novel approach to fabricate high volume fraction nanocomposites with long aligned carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*; 2010: 70 [13]: 1980-1985.

14. Wang D, Song PC, Liu CH, Wu W, Fan SS, Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes, *Nanotechnology* 2008; 19 (7): 075609.
15. Zhang M, Fang S, Zakhidov AA, Lee SB, Aliev AE, Williams CD, Atkinson KR, Baughman RH, Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets, *Science*, 2005; 309 (5738) : 1215-1219.
16. Cheng Q-F, Wang J-P, Wen J-J, Liu C-H, Jiang K-L, Li Q-Q, Fan S-S, Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding, *Carbon*; 2010: 48: 260-266.
17. Cheng Q-F, Wang JP, Jiang K-L, Li Q-Q, Fan S-S, Fabrication and properties of aligned multiwalled carbon nanotube-reinforced epoxy composites, *J Mater Res* 23 (11) (2008), pp. 2975–2983.
18. Cheng Q-F, Bao J, Park J, Liang Z, Zhang C, Wang B, High Mechanical Performance Composite Conductor: Multi-Walled Carbon Nanotube Sheet/ Bismaleimide Nanocomposites, *Advanced Functional Materials*; 2009: 19 [20]: 3219–3225.
19. Inoue Y, Kakihata K, Hirono Y, Horie T, Ishida A, Mimura H, One-step grown aligned bulk carbon nanotubes by chloride mediated chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 2008; 92 (21): 213113.
20. Inoue Y, Suzuki Y., Minami, Y, Muramatsu J, Shimamura Y, Suzuki K., Ghemes A, Okada M., Sakakibara S., Mimura H, Naito K., Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs, *Carbon* 2011; 49 [7], 2437-2443.
21. Ogasawara T, S-Y Moon, Y. Inoue, Y. Shimamura, Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, *Composites Science and Technology*; 2011; 71, 1826-1833.
22. Curtin WA, In situ fiber strengths in ceramic-matrix composites from fracture mirrors, *J. Am. Ceram. Soc.* ; 1994; 77, 1075-78
23. Tsuda T, Ogasawara T, Moon S-Y, Nakamoto K, Takeda N, Shimamura Y, Inoue Y, Nanoscopic observations valuating the failure process of aligned multi-walled carbon nanotube /epoxy composites, *Composites Science and Technology*, to be submitted (under review).
24. Okabe T., Motani T., Nishikawa M., Hashimoto M., Numerical simulation of microscopic damage and strength of fiber-reinforced plastic composites, *Advanced Composite Materials*; 2012; 21 [2], 147-163.
25. Tsuda T, Ogasawara T, Deng F, Takeda N, Direct measurements of interfacial shear strength of multi-walled carbon nanotube/PEEK composite using a nano-pullout method, *Composites Science and Technology*; 2011; 71, 1295–1300.
26. Tsuda T, Ogasawara T, Takeda N, Interfacial shear strength of MWNT /epoxy composites and comparison with molecular dynamics simulation, *Proc. of 18th International Conference on Composites Materials (ICCM)*, Jeju, Korea ; 2011; F25-5-AF1210.

27. Pan ZW, Xie SS, Lu L, Chang BH, Sun LF, Zhou WY, Wang G, Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 1999, 74 [21], 3152-3163.
S=1.72GPa, E=450 GPa.
28. Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science*; 2000; 287 [5453]: 637-640. S=11-63 GPa, E=270-950 GPa
29. Wong EW, Sheehan PE, Lieber CM, Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, *Science*; 1997; 277 [5334], 1971-1975
30. Eshelby JD, The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems, *Proceedings of the Royal Society of London*; 1957; A 241, 376-396
31. Mori T, Tanaka K, Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions, *Acta Metall.*; 1973; 21: 571-574.
32. Luo J-J, Daniel IM, Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites, *Composites Science and Technology* 2003; 63 [11], 1607-1616.
33. 小野裕、青木隆平、小笠原俊夫、カーボンナノチューブ複合材料における剛性低下要因の理論的評価、*日本複合材料学会誌*, 2008; 34, 109-117.
34. Lu JP, Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes, *Physical Review Letters*, 79 (1997), 1297-1300.
35. Salvetat JP, Kulik AJ, Bonard JM, Forro L, Benoit W, Aupirioni L. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Appl Phys A* 1999; 69: 255-260.
36. Demcak BG, Wang YM, Cumings J, Hetman M, Han W, Zettl A, Ritchie RO. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Mater Sci Eng A* 2002; 334: 173-178.
37. Sinnott SB, Andrews R, Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2001; 26 (3): 145-249.

Table 1 Young's modulus and tensile strength of aligned CNT/Epoxy composites

	Number of CNT sheets	CNT (mass%)	CNT (vol.%)	Number of samples	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)
Epoxy *	-	0	0	2	2.50	54.7
Comp-#1 *	20	7.3	4.5	3	18.8	97.4
Comp-#2	50	16.3	10.4	3	27.8	153
Comp-#3 *	100	31.3	21.4	2	50.1	181
Comp-#4	150	41.3	29.7	2	73.4	193
Comp-#5	200	44.8	32.8	2	89.6	239

* The data of epoxy, Comp-#1, and Comp-#3 have been already reported in Ref. [21].

Table 2 Elastic moduli of multi-walled CNT and epoxy used for calculations

	Elastic moduli (GPa)			Poisson's ratio	
	E_1	E_2	G_{12}	V_{12}	V_{23}
MW-CNT *	1190 **	410	540	0.28	0.28
Epoxy	2.5	-	0.96	0.3	-

* The elastic moduli of MW-CNT are cited from Ref. [30], which were estimated using molecular dynamics simulations.

** E_1 was treated as a fitting parameter for calculations.

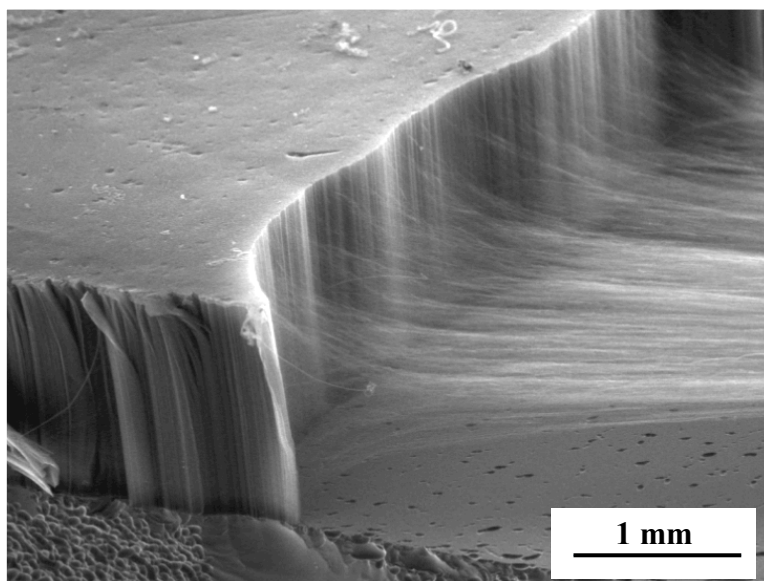


Fig. 1 Scanning electron micrograph showing vertically aligned CNT array (forest) processed by CVD using iron chloride powders as a catalyst

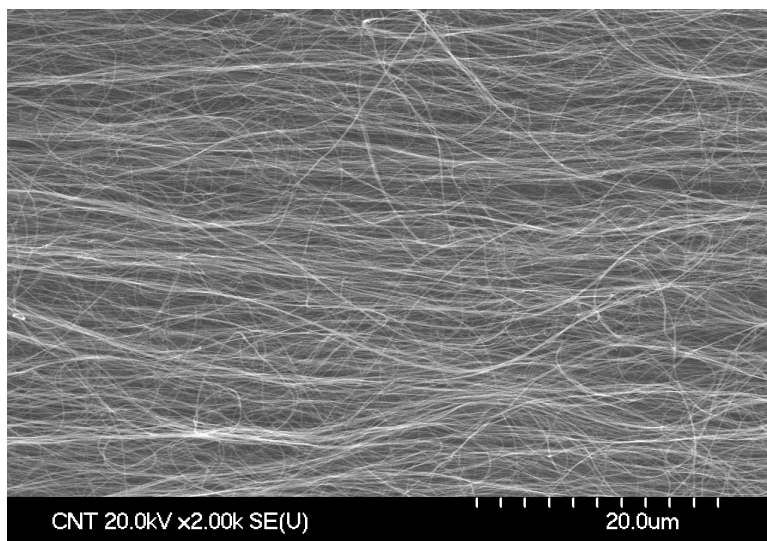


Fig. 2 Scanning electron micrograph showing horizontal aligned CNT sheet made from CNT forest

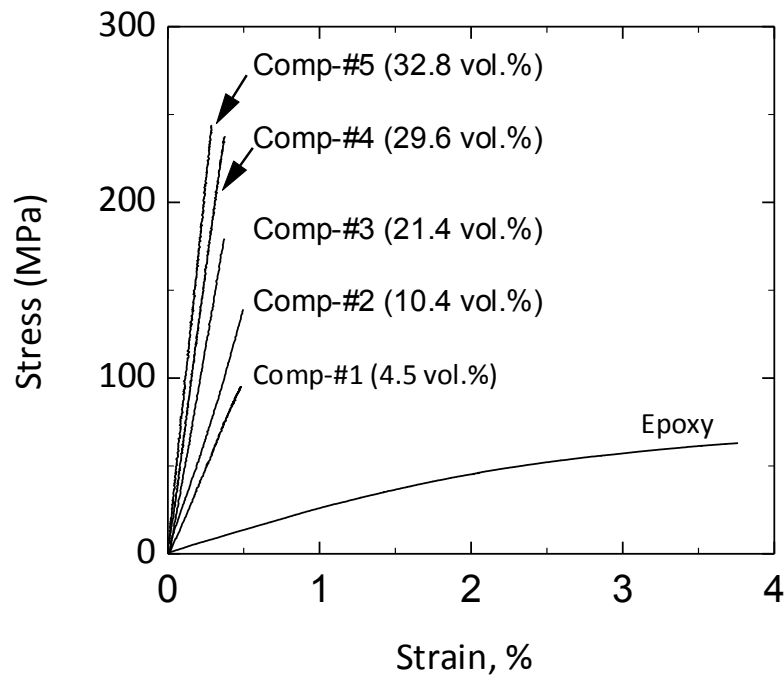


Fig. 3 Typical stress-strain curves of epoxy, and aligned CNT/epoxy composites

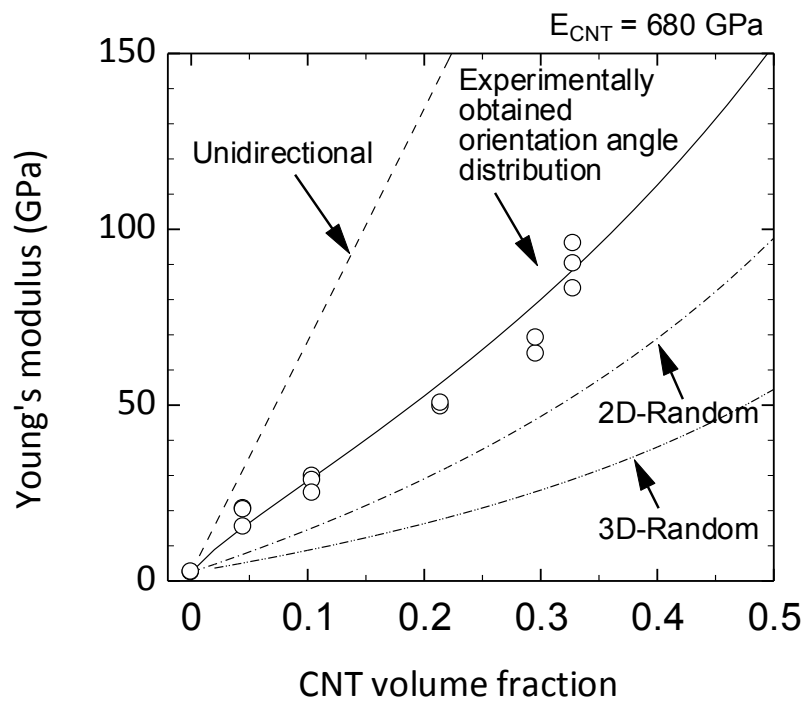


Fig. 4 Young's modulus of epoxy, and aligned CNT/epoxy composites as a function of CNT volume fraction

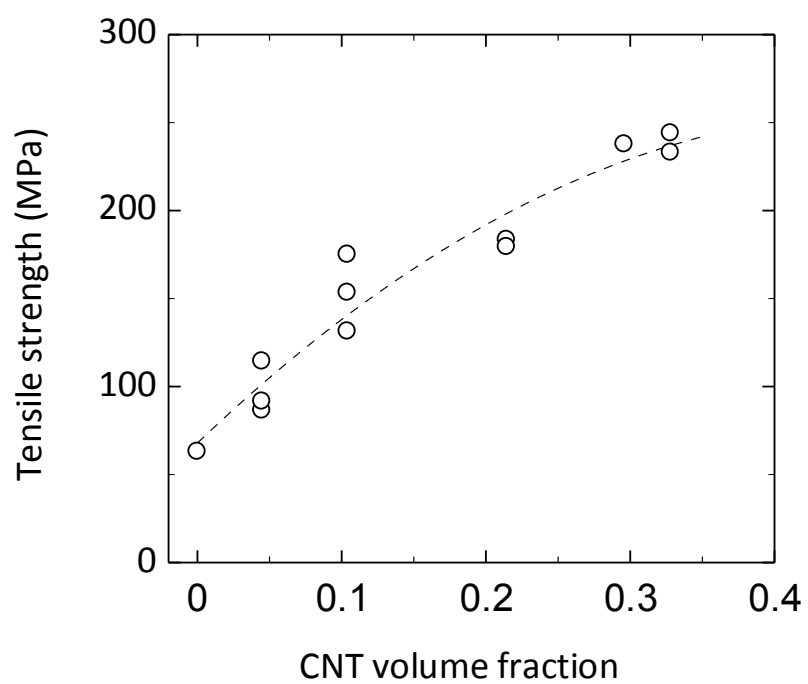


Fig. 5 Tensile strength of epoxy, and aligned CNT/epoxy composites as a function of CNT volume fraction

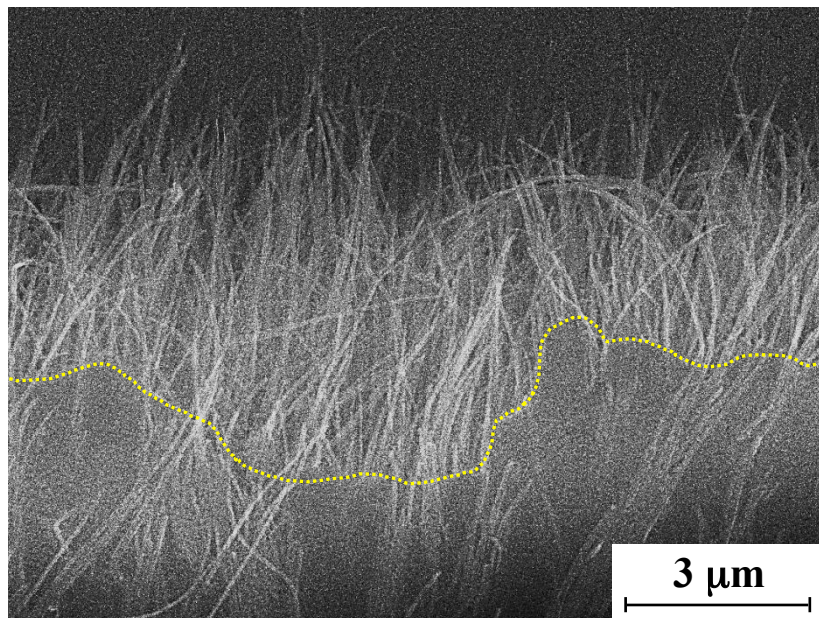
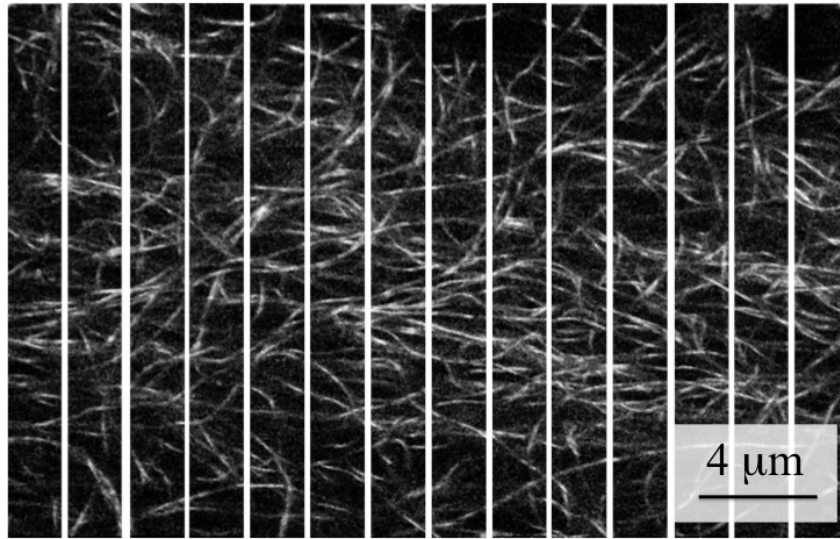
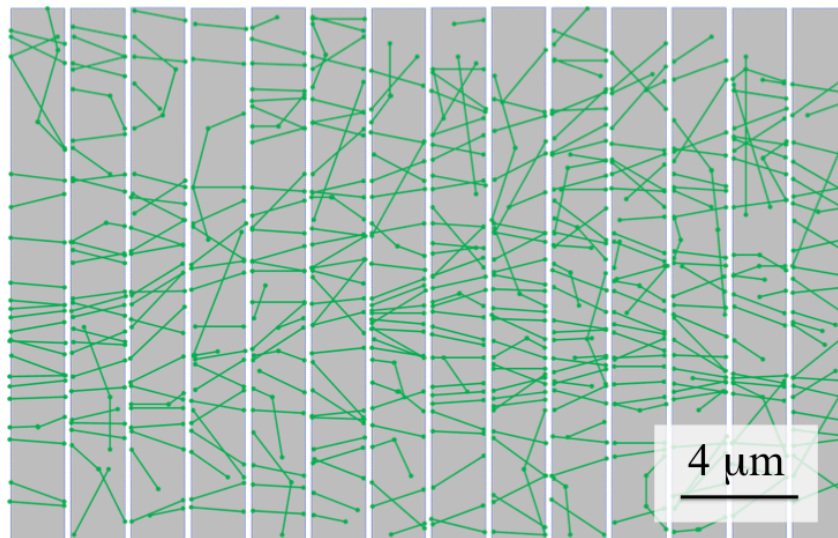


Fig. 6 SEM photographs illustrating fracture surfaces of aligned CNT/epoxy composite (Comp-#2) after tensile testing.



(a) SEM photograph of aligned CNT / epoxy composite (Comp-#2)



(b) Schematic drawing of CNTs for measuring the orientation angle in every 2 μm

Fig. 7 SEM photographs of aligned CNT / epoxy composite (Comp-#2) for measuring CNT orientation angle distribution

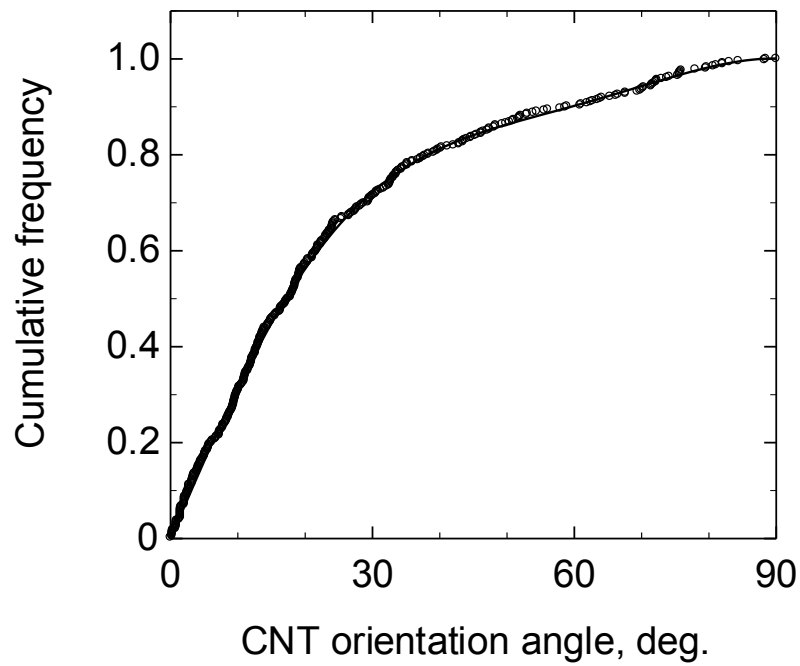


Fig. 8 Cumulative frequency of CNT orientation angle distribution
(Number of samples; 455)

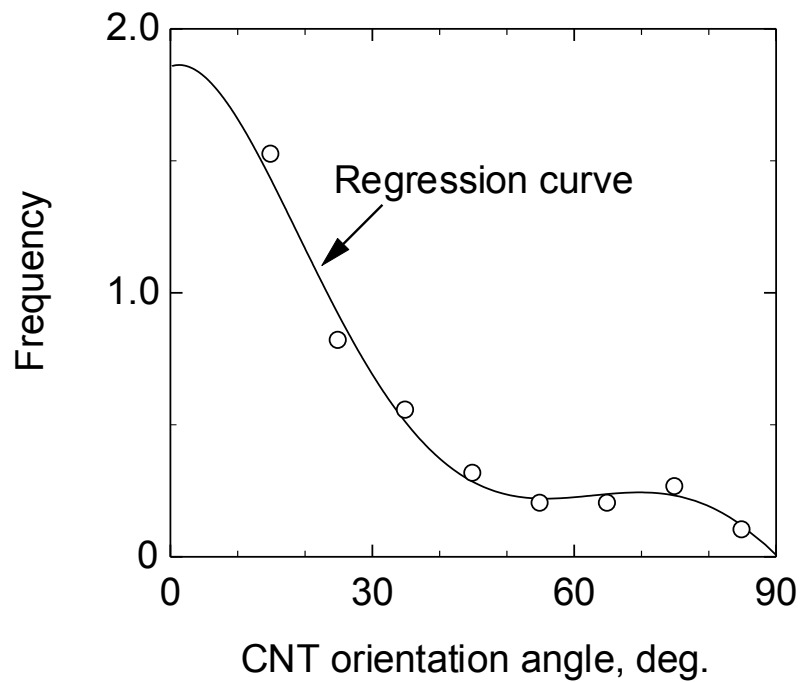


Fig. 9 Frequency of CNT orientation angle distribution and the regression curve

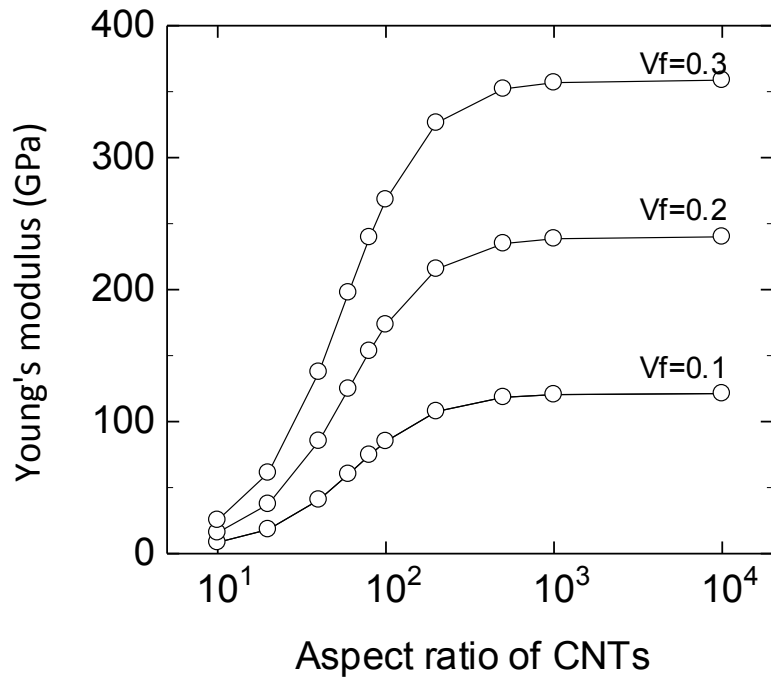


Fig. 10 Effect of CNT aspect ratio on the Young's modulus of uni-directionally aligned CNT/ epoxy composites. They are calculated using Mori-Tanaka theory and elastic moduli shown in Table 2.

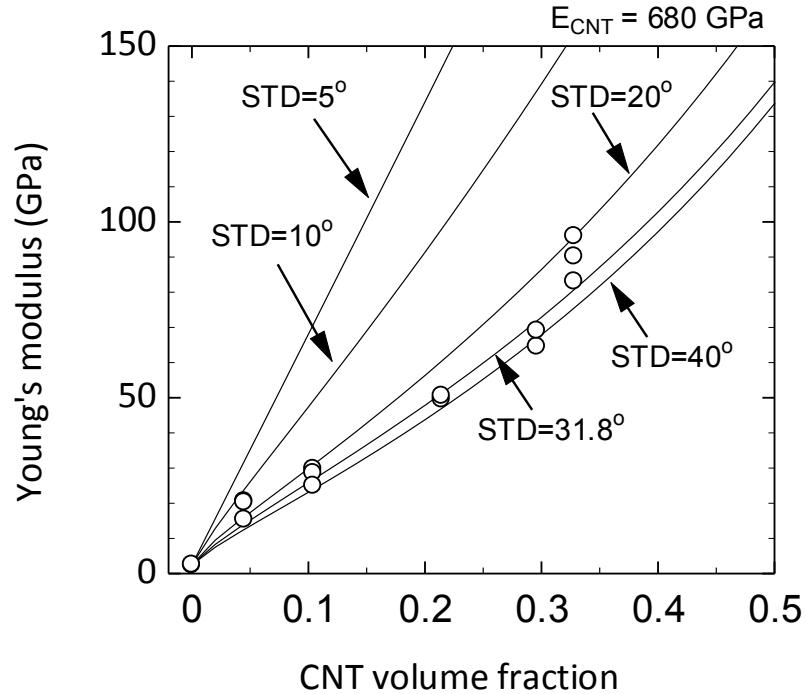


Fig. 11 Young's modulus calculated using Mori-Tanaka Theory as a function of CNT volume fraction. STD denotes the standard deviation of CNT orientation angle for normal distribution

Captions

Fig. 1 Scanning electron micrograph showing vertically aligned CNT array (forest) processed by CVD using iron chloride powders as a catalyst

Fig. 2 Scanning electron micrograph showing horizontal aligned CNT sheet made from CNT forest

Fig. 3 Typical stress-strain curves of epoxy, and aligned CNT/epoxy composites

Fig. 4 Young's modulus of epoxy, and aligned CNT/epoxy composites as a function of CNT volume fraction

Fig. 5 Tensile strength of epoxy, and aligned CNT/epoxy composites as a function of CNT volume fraction

Fig. 6 SEM photographs illustrating fracture surfaces of aligned CNT/epoxy composite (Comp-#2) after tensile testing.

Fig. 7 SEM photographs of aligned CNT / epoxy composite (Comp-#2) for measuring CNT orientation angle distribution

Fig. 8 Cumulative frequency of CNT orientation angle distribution (Comp-#2)
(Number of samples; 455)

Fig. 9 Frequency of CNT orientation angle distribution and the regression curve (Comp-#2)

Fig. 10 Effect of CNT aspect ratio on the Young's modulus of uni-directionally aligned CNT/ epoxy composites. They are calculated using Mori-Tanaka theory and elastic moduli shown in Table 2.

Fig. 11 Young's modulus calculated using Mori-Tanaka Theory as a function of CNT volume fraction. STD denotes the standard deviation of CNT orientation angle for normal distribution