高配向性 PP/VGCF ナノコンポジットフィルムの開発とその諸特性*

宋 星武** 杉本公一** 目黒 武*** 二タ村朝比古†
遠藤守信† 花岡正樹††

Characteristics and Development of PP/VGCF Nano-composite Film with Highly Orientated Vapor Grown Carbon Nanofibers

Sung-Moo SONG, Koh-ichi SUGIMOTO, Takeshi MEGURO, Asahiko FUTAMURA, Morinobu ENDO and Masaki HANAOKA

To manufacture the highly functional micro devices by hot embossing, polypropylene (pp) / vapor grown carbon nanofiber (VGCF) composite film with orientated VGCF in matrix by rolling and extrusion methods were developed. Furthermore, mechanical properties, thermal properties and volume resistivity of nano-composite film were investigated. In composite film reinforced with 30wt% VGCF and rolled to 80%, high tensile strength equivalent to an engineering plastic (PEEK) were achieved. This was due to the increasing VGCF content, the existence of orientated VGCF and decreasing of defects which exist on surface of composite film and at the interface between VGCF and pp matrix. Also, volume resistivity was decreased with increasing of VGCF content. And the storage modulus was increased by the increasing VGCF content.

Key words VGCF, orientation, nano-composite materials, mechanical properties

1. 緒 言

近年の「ナノテクノロジー」の発展により、カーボンナノチューブに代表されるナノスケールの物質に幅広い応用が期待されている。気相成長炭素繊維 VGCF¹⁾²⁾ (Vapor Grown Carbon Fiber) は極めて小さい直径 (150nm) と高アスペクト比 (10~200) を有するとともに Table1 に示すように優れた機械的、熱的及び電気的特性を有する。このため、VGCF フィラーを添加したプラスチック基複合材料 (以下、ナノコンポジットと呼ぶ) は各種精密機能部品に加えて、MEMS 分野で応用されるマイクロ機能部品への適用が期待されている。

一般に、複合材料においてその特性に大きな影響を及ぼす因子として母材と添加フィラーの種類³⁾、フィラーの表面処理⁴⁾⁵⁾、フィラーの分散⁶⁾、フィラーの配向⁷⁾⁸⁾などが研究されている。フィラーの配向が複合材料の特性に及ぼす影響は大きく、特に本研究で用いる VGCF の配向性はマイクロ機能部品の各種特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。現在、その配向制御方法として磁場を利用した方法が報告されているが⁷⁾⁸⁾、強力な磁場強度の制約とプラスチックの比較的高い粘性により、添加できるフィラー量には限界がある。このため、より簡便に多量のフィラーを添加し、かつその配向性を制御する新しい製造技術が期待されている。

本研究ではマイクロ機能部品をホットエンボス成形するための素材として、VGCF の配向性を高めた高配向性ナノコンポジットフィルムを製造する技術を開発することを目

的として、押出し法と圧延法を併用して VGCF の配向性を制御したナノコンポジットフィルムを試作した。また、試作フィルムの配向性、機械的特性、電気的特性及び熱的特性に及ぼす VGCF 添加量、加工条件 (圧延率) の影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 コンポジットフィルムの製造

ナノコンポジットフィルムの母材には表 1 に示す物性を有するポリプロピレン (PP, 出光製 H-700) と VGCF (昭和電工製, 平均直径 150nm, 長さ 10~20 μ m, 黒鉛化処理品) を用いた。つぎに以下の手順に従って高配向性ナノコンポジットフィルムを作製した。

- (1) 粉末状の PP に VGCF フィラーを最大 30wt% 添加して混合攪拌機で均一に混ぜた後、2 軸押出し混練機 (L/D=60, テクノベル) にて、まず VGCF を長さ方向に配向させた直径 1mm のワイヤ状コンポジットを作製した。
- (2) 製造したワイヤ状ナノコンポジットを幅 25mm×長さ 40mm の底面積を有する金型容器内に敷き詰め、成形温度 175℃, 成形圧力 3MPa の条件で厚さ 0.6mm のコンポジットシートを作製した。
- (3) このシートをワイヤと平行方向に圧延し、VGCF の配向性をさらに高めたカーボンナノコンポジットフィルムを作製した (最終フィルム厚さ 0.10~0.60mm)。このとき、シートと圧延ロール温度 130℃, 圧延工程時間 300s, 圧延率は最大で 80% とした。

Table 1 Properties of Polypropylene (PP) and VGCF²⁾

	PP	VGCF
Tensile strength (MPa)	35	2000~3500
Young's modulus (GPa)	1.35	237~760
Volume electric resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^{16}	1×10^{-4}
Thermal conductivity (W/m·K)	0.14	1500~2000

* 原稿受付 平成 18 年 6 月 29 日

** 正 会 員 信州大学工学部 (長野県長野市若里 4-17-1)

*** 学生会員 信州大学大学院 (長野県長野市若里 4-17-1)

† 信州大学工学部

†† (株)ミスズ工業 (長野県諏訪市四賀 3090)

2.2 引張試験

フィルムの引張試験はインストロン型万能試験建機（島津製作所 AGS-J-5kN）を用いて JIS-K7127 に準じ、試験片タイプ 2（幅 5mm、長さ 30mm、厚さ 0.1~0.6mm）、クロスヘッド速度 1mm/min、試験温度 20℃で行った。

2.3 体積電気抵抗率試験

体積抵抗率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) はデジタルハイテスタ (HIOKI, 3239, 最大測定抵抗値: $10^6 \Omega$) を用いて、4 端子法により測定した電気抵抗値 R (Ω) を次式に代入して計算した。

$$\rho = R \cdot A / L \quad (1)$$

ここで、 A は被測定物の断面積 (cm^2)、 L は電極間距離 (cm) である。また、電極材として銀ペースト ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) を使用した。

2.4 配向特性

カーボンナノコンポジット内の VGCF の配向度測定には X 線回折装置 (RINT RAPID: リガク) を用い、Cu-K α 、加速電圧 40 kV、電流 30mA、透過法により測定した。測定により得られた方位角 (Φ) を次式に代入して VGCF の配向度 (f_0) を計算した⁸⁾⁹⁾。

$$f_0 = \frac{3(\cos^2 \Phi) - 1}{2} \quad (2)$$

ここで、

$$(\cos^2 \phi) = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi}$$

ここで、 $I(\phi)$ は方位角強度分布である。

2.5 動的粘弾性特性

特性評価には JIS-K7244-1 に準じて動的固体粘弾性装置 (RHEOVIBRON、ORIENTEC 製) を用いて周波数 8Hz、変位振幅 $20 \mu\text{m}$ 、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、試験開始温度は室温、試験終了温度は 140°C と設定し、貯蔵弾性率と損失弾性率を測定した。また、ダンピング係数 ($\tan \delta$) は両弾性率の比から算出された。

3. 結果及び考察

3.1 ナノコンポジットフィルムの微細組織と配向特性

VGCF を 30wt% 添加した非圧延材 (圧延率 0%) と圧延 (圧延率 40, 80%) を施したナノコンポジットフィルムの SEM 写真の代表例を図 1 に示す。VGCF の多くは圧延率が増加するとともに圧延方向に配向していく様子がわかる。また、圧延率 80% (図 1 (c)) において VGCF が単体として多く観察されることから圧延率の増加は見掛け上の分散性を向上させると考えられる。

図 2 に X 線透過法 (図 3) による結果を用いて式 (2) で計算された配向度を示す。配向度は各 PP/VGCF フィルムの圧延率 80% の場合 $f_0 = 0.77 \sim 0.92$ であり、極めて高い値を示し、圧延手法により VGCF の配向を制御できると考えられる。なお、VGCF 添加量が高いほど、配向性も非常に高くなっていることが認められた。

これは以下の (i) ~ (iii) に起因していると考えられる。

(i) 今回行った圧延の力が VGCF30wt% の高含有量により

Fig. 1 Scanning electron micrograph on surface of PP/30wt%VGCF composite films, in which arrow represents void. (rolling reduction ; (a) 0%, (b) 40%, (c) 80%)

Fig. 2 Variation in VGCF orientation factor as a function of VGCF content in PP/VGCF composite films

粘性が増加する不利な条件を打ちけすのに十分高かった⁸⁾。

(ii) 圧延温度 130℃で圧延を行うことで母材の粘性が著しく低下した。これは温度上昇による母材への直接的な影響と熱伝導率の高い VGCF を多量含有することで VGCF 低含有

Fig. 3 X-ray diffraction 2D-pattern of PP/30wt%VGCF film, in which arrow represents VGCF ring (rolling reduction: 80%)

Fig. 4 Variation in volume electric resistivity of PP/VGCF films as a function of rolling reduction

Fig. 5 Variation in volume electric resistivity of PP/VGCF films as a function of VGCF content, in which numerals represent decrement of volume electric resistivity with increasing VGCF content

材より母材へ熱をより多く伝えたことによると考えられる。

(iii) 上記 (i), (ii) の条件下で自己潤滑性の高いカーボンが互いに接触するケースが増加し、VGCF の移動が容易になった。

3.2 体積電気抵抗率

図 4 に PP/VGCF フィルムの体積電気抵抗率に及ぼす圧延率の影響を示す。また、図 5 に圧延率 0 と 80% のときの体積抵抗率に及ぼす VGCF 添加量の影響を示す。母材である PP の体積電気抵抗率 ($10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) から見て VGCF を 10~30wt% 添加した PP/VGCF フィルムは市販の静電気防止フィルム ($1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) の範囲内またはそれを大きく下回る抵抗率を示し、その値は VGCF 添加量が高いフィルムほど低下した。圧延率が増加すると抵抗率も増加したが、圧延率が低いときは緩やかな増加を示し、圧延率 40~60% 付近を基点に急な増加を示した。ここで、VGCF20wt% と 30wt% の圧延率 0% の場合と 80% の場合の抵抗率を比較すると、前者は $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、後者は $10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ へと増加している。VGCF10wt% 添加の圧延処理を施したフィルムは本研究で使用した装置の測定範囲をオーバーして体積電気抵抗率が測定できなかったため、その測定方法を現在検討中である。

また、圧延率 0% と 80% の VGCF 体積率依存性を比較すると、30wt% の VGCF を添加したときの前者の低下分は約 $21 \Omega \cdot \text{cm}$ に対し、後者の低下分は約 $4019 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、圧延率が高いほど VGCF 体積率依存性が強く現れている(図 5)。これは圧延により VGCF が初期の互いに接触するランダムな配置から圧延方向に配向することにより個々の VGCF が干渉し難くなったためであると考えられる。なお、VGCF 添加量が低いときの体積電気抵抗率の大きな増加は抵抗を下げるための VGCF のネットワーク形成に必要な絶対量の不足によると考えられる。

3.3 機械的特性

図 6 に VGCF 添加量を変化させた PP/VGCF フィルムの引張強さに及ぼす圧延率の影響を示す。また、圧延率 0% または 80% で圧延した PP/VGCF フィルムの引張強さに及ぼす VGCF 添加量の影響を図 7 に示す。引張強さは圧延率と VGCF 添加量の増加に伴い増加するが、圧延率の影響の方がはるかに大きく現れた。引張特性においても圧延率 40~60% を境に急な変化を示した。

いま、圧延率 80% の場合と 0% の場合の引張強さを比較すると、前者は後者の約 3 倍に達している(図 6)。また、両者の VGCF 含有率依存性を比較すると、30wt% の VGCF を添加したときの前者の引張強さの増加分は約 26MPa に対し、後者の増加分は 7MPa 程度であり、前者は後者の約 4 倍の増加を示した (図 7)。

VGCF 添加量 30wt% の圧延率 0, 80% の PP/VGCF フィルムの破断部の SEM 写真を図 8 に示す。また、その表面はそれぞれ図 1 の (a) と (c) である。圧延率 0% では VGCF のランダムな配置と母材と VGCF の間に存在するボイド (矢印部) を観察することができる (図 1 (a))。一方、80% 圧延材においては VGCF が一方向に配向されていることとボイドなどの欠陥は殆ど観察されない (図 1 (c))。また、図 8 の破面においては圧延率 0% と 80% の両方ともに VGCF が抜けている様子が見受けられるが、抜けた長さは 0% では $2 \sim 3 \mu\text{m}$ (図 8 (a) 矢印) と測定され、80% の $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$

(図 8 (b) 矢印) の 3 倍に達していることがわかる。

Kelly と Tyson⁽¹⁰⁾によれば、フィラーと母材の間の界面力 (せん断力) を考慮したとき、コンポジットの引張強さ σ_c は以下のように表される。

$$\sigma_c = V_f \frac{L}{2L_c} \sigma_f + V_m \cdot \sigma_m \quad (3)$$

ここで、 L_c は

$$L_c = \frac{\sigma_f \cdot D_f}{2 \cdot \tau_{mfi}} \quad (4)$$

式(4)を式(3)に代入して

$$\sigma_c = V_f \frac{\tau_{mfi} \cdot L}{D_f} + V_m \cdot \sigma_m \quad (5)$$

ここで、 σ_f 、 V_f は添加フィラーの強度と体積率、 σ_m 、 V_m は母材の強度と体積率、 D_f はフィラー直径、 L はフィラー長さ、 L_c はフィラーの臨界長さ、 τ_{mfi} は母材とフィラーの間の界面力 (せん断応力) である。

Fig. 6 Variation in tensile strength of PP/VGCF films as a function of rolling reduction

Fig. 7 Variation in tensile strength of PP/VGCF films rolled to 0% or 80% as a function of VGCF content

フィラー長さ $10 \mu\text{m}$ 、フィラー直径 150nm 、 σ_c 、 σ_m に図 6 の値を代入したとき、VGCF30wt% 添加の圧延率 0% と 80% のコンポジット材の界面力を式 (5) から計算するとそれぞれ 1.1、3.5MPa と計算される (後者は前者の約 3 倍以上の界面力を示した)。VGCF 添加量 10、20wt% の圧延率 80% においても 0% との比は 30wt% と同様に 3 倍以上の界面力を示した。この界面力は図 8 の結果 (抜けた VGCF の長さの相違) からも確認できる。また、圧延率 40~60% の時に引張強さの急な上昇は上記と同様に VGCF30wt% の圧延率 40~60% の時の界面力を計算すると 1.4~1.9MPa と圧延率 0% のその 2 倍以上を示したこととボイドが減少した (図 1 (b)) ことに起因したと考えられる。

以上より、VGCF 高含有、高圧延材の優れた特性は (i) 圧延率の増加に伴いフィルムに存在したマイクロ気孔などの欠陥が減少したこと、及び (ii) VGCF が均一な分散と高い配向を有すること (図 1 (c)) により母材と接する表面積の増加とその界面力の増加によるものと考えられる。

3.4 熱的特性

図 9 に圧延率 0% と 80% で圧延を施した VGCF 含有量 0~30wt% のナノカーボンコンポジットの貯蔵弾性率に及ぼす温度の影響について示す。また、同じ条件のナノコンポジット材のダンピング係数の温度依存性を図 10 に示す。同量の VGCF を添加したコンポジットの圧延材は非圧延材と比較して高い貯蔵弾性率を示したが、70~80℃ 以上の温

Fig. 8 SEM micrographs of fracture surfaces of PP/VGCF films with the 30wt% VGCF, in which arrows represent VGCF that was pulled out (rolling reduction 0%: (a), 80%: (b))

Fig. 9 Variation in storage modulus with temperature for several nano-composites (open mark: non-rolling, solid mark: rolling reduction of 80%)

度域では非圧延材と同等の値を示した。また、圧延処理を問わず、VGCF の含有量が増加するとともに全温度域において貯蔵弾性率は増加した (図 9)。この結果は VGCF 添加と圧延処理により母材を拘束する効果⁽¹¹⁾が高く現れたことによると考えられる。

一方、ダンピング係数は VGCF の添加量の上昇と圧延処理を施すより増加する傾向を示した (図 10)。これは VGCF の高い熱伝導率と圧延処理により VGCF と母材の間、母材内の欠陥が少なくなったことにより母材への熱の伝達と VGCF 自身の放熱作用によると考えられる。また、PP/VGCF ナノコンポジットにおいて 80℃以上の温度域では剛性が低下し、圧延時の配向特性に大きな影響を及ぼしたと考えられる。

4. 結 言

本研究では高配向 PP/VGCF ナノカーボンコンポジットを押出と圧延の併用により製作し、その電氣的、機械的、熱的特性に及ぼす VGCF の配向、添加量と圧延率の影響について調査した。得られた主な結果を次に示す。

- (1) 押出、圧延の手法により高い配向を示す PP/VGCF ナノカーボンコンポジットの製造が可能となった。
- (2) 体積電気抵抗は、VGCF 添加量の増加に伴い低下した。また、その効果は圧延材において大きく現れた。
- (3) 高配向ナノコンポジット材の引張強さは圧延によって著しく増加した。これはボイドなどの低減と優れた分散及び配向による界面力の増加によると考えられた。
- (4) ナノコンポジットの貯蔵弾性率は VGCF 添加量の増大と圧延処理によって高くなった。圧延材のダンピン

Fig. 10 Variation in damping factor with temperature for several nano-composites (open mark: non-rolling, solid mark: rolling reduction of 80%)

グ係数は低温域で非圧延材と同等な値を示したが、高温域では高い値を示した。これは VGCF の高い熱伝導率と母材の欠陥の減少に熱の伝達が向上し剛性が低下したためと考えられた。

本研究は、「文部科学省の指定による長野・上田地域知的クラスター創成事業」の一環として実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. Oberlin et al.: Filamentous Growth of Carbon Through Benzene Decomposition, *Journal of Crystal Growth*, **32**, (1976) 335.
- 2) M. Endo et al.: Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) Basic properties and battery application, *Carbon*, **39**, (2001) 1287.
- 3) 榎本和城ら：気相成長炭素繊維含有ポリスチレン樹脂の射出成形, *日本機械学会論文集* **69** (2003) 379.
- 4) 松岡 敬ら：酸素プラズマ処理による GF/PP 複合材料の表面改質と接着特性に関する研究, *材料*, **51**, 9 (2002) 1038.
- 5) 高瀬博文ら：二軸押出機によるポリマー中のカーボンナノチューブの分散, 成形加工, **14**, 2 (2002) 126.
- 6) W. Brandl et al.: Production and characterization of vapor grown carbon fiber/polypropylene composites, **42**, (2004) 5.
- 7) T. Kimura et al.: Polymer Composite of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field, *Advanced Materials*, **14**, 19 (2002) 1380.
- 8) 大久保貴啓ら：炭素繊維含有高分子複合体フィルムの磁場プロセス, *炭素*, **217**, (2005) 104.
- 9) Y. K. Choi et al.: Mechanical and thermal properties of vapor-grown carbon nanofiber and polycarbonate composite sheet, *materials letters*, **59**, (2005) 3514.
- 10) A. Kelly et al.: Tensile properties of fiber-reinforced metals, *Journal of the mechanics and physics of solids*, **13**, (1965) 329.
- 11) 武 世宏ら：CNF/UPR ナノコンポジットの電気及び力学特性に及ぼす CNF サイズと含有率の効果, *材料*, **55**, 1 (2006) 89.