交流電場によるカーボンナノフィラー／エポキシ複合材料の 微視構造制御[†]

島 村 佳 伸^{*} 奥 田 尚 紀^{**}
東 郷 敬 一 郎^{*} 荒 木 弘 安^{***}

Nanostructural Control of Carbon Nanofiller/Epoxy Composite by Using an Alternating Electric Field

by

Yoshinobu SHIMAMURA^{*}, Naoki OKUDA^{**}, Keiichiro TOHGO^{*} and Hiroyasu ARAKI^{***}

It is well known that carbon nanofillers (CNFs) enhance the stiffness, electric conductivity and thermal conductivity of polymers. Alignment of carbon nanofillers in polymer is expected to increase the performances in the aligned direction. Several papers have reported that applying alternating electric field to a liquid suspension including CNFs causes alignment of CNFs in the electric field direction. Only a few papers have reported the fabrication of nanostructurally controlled composites by using AC field, but the conditions to let CNFs align have not been investigated. In this study, unidirectionally aligned carbon nanofiller/epoxy composite was fabricated under AC electric field, and the alignment of CNFs was in-situ observed during fabrication by using an optical microscope. Then, the effects of applied voltage, frequency and the weight fraction of CNFs on nanostructure were investigated. As a result, it is found that CNFs in uncured epoxy resin align in the AC electric field and form a chain-like network, and that in the end the network structure is hold with cured epoxy. It is also shown that the applied voltage and weight fraction affect the morphology of the network. Furthermore, the network morphology was quantified by using texture analysis. Local homogeneity in the longitudinal and transverse directions of the AC electric field was used. It is found that there is strong relationship between the changes of local homogeneity and network morphology.

Key words : Carbon nanofiller, Composite material, Alignment, Alternating electric field, Texture analysis

1 緒 言

近年、カーボンナノフィラー／樹脂複合材料の研究が広く行われており、^{1)~14)}弾性率や導電性、熱伝導率の向上といった成果が得られている。樹脂中でのカーボンナノフィラーの配向を制御することで、それらの物性値をさらに向上させることが可能であると考えられる。¹³⁾複合材料中のカーボンナノフィラーの配向制御方法として代表的なものは、磁界による方法³⁾や、射出成形などの樹脂流れを利用する方法⁸⁾が従来から知られているが、前者は数 T 以上の極めて大きな磁界が必要であることから工業的に実用化が難しく、後者は配向が樹脂流れで決定されるため、任意の方向への配向制御が困難であるといった問題がある。他の手法としては、カーボンナノフィラーを分散させた液体に交流電場をかけることにより、液体中のカーボンナノフィラーが電場方向に配向することが報告されており、^{15), 16)}そのエポキシ樹脂複合材料への応用に関する基礎的な報告⁶⁾もある。交流電場を用いる手法では棒や板材の長手方向にカーボンナノフィラーを配向させることは困難であるが、板厚方向への配向は容易であるため、従来の長繊維強化エポキシ樹脂複合材料のエポキシ中にカーボンナノフィラーを添加^{9), 12)}した上

で、成型時に板厚方向に交流電場をかけることにより、板厚方向の材料特性、たとえば導電性や熱伝導性、層間強度、層間破壊靱性、の向上が果たせる可能性がある。しかし、従来の研究⁶⁾では、交流電場を用いることにより電場方向にカーボンナノフィラーが配向した複合材料が作成可能であることを示したにすぎず、交流電場の印可を伴うカーボンナノフィラー複合材料の成形過程および成形後の微視構造の詳細な検討や、微視構造におよぼす各種成形パラメータの影響の検討はされていない。また、カーボンナノフィラーがなす微視構造の定量化手法についても研究されていない。

そこで本研究ではまず、顕微鏡下で交流電場を印可しながらカーボンナノフィラー／エポキシ複合材料を成形してその場観察を実施し、交流電場によりカーボンナノフィラーが一方方向に配向した複合材料の成形が可能かどうかをまず検討した。次に、カーボンナノフィラーの重量含有率、印可電場の大きさおよび周波数が配向に及ぼす影響について検討した。さらに、カーボンナノフィラーがなす微視構造について画像解析の一種であるテクスチャ解析を実施して微視構造の定量化を試み、微視構造の時間変化および上記のパラメータの影響について考察を行った。

[†] 原稿受理 平成 18 年 7 月 31 日 Received July 31, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 正 会 員 静岡大学工学部機械工学科 〒432-8561 浜松市城北, Dept. of Mech. Eng., Shizuoka Univ., Johoku, Hamamatsu, 432-8561

^{**} 静岡大学工学部 (現在 東レ株) 〒432-8561 浜松市城北, Under Graduate Student, Shizuoka Univ., Johoku, Hamamatsu, 432-8561

^{***} 静岡大学工学部機械工学科 〒432-8561 浜松市城北, Dept. of Mech. Eng., Shizuoka Univ., Johoku, Hamamatsu, 432-8561

2 配向過程のその場観察

まず, 交流電場によりカーボンナノファイラーが一方向に配向した複合材料が成形可能かどうかを検討するために, 樹脂内のカーボンナノファイラーの交流電場中での挙動を光学顕微鏡でその場観察した。供試材には, カーボンナノファイラーとして昭和電工製 VGCF (黒鉛化品: 長さ 10 μ m, 直径 150nm), 樹脂として常温硬化型エポキシ (主剤: ビスフェノール A ジグリシジルエーテル > 70% + アルキルグリシジルエーテル < 30%, 硬化剤: 脂肪族ポリアミン 50 ~ 70% + ノニルフェノール 30 ~ 50% (SYSTEM THREE RESINS, General Purpose Epoxy Resin/Hardner#3), 可使時間 60min@25°C, 粘性主剤: 550mPa·s, 硬化剤: 350mPa·s) を用いた。VGCF とエポキシ主剤を遊星回転混練機で 10 分間混練後, 超音波攪拌を 2 時間実施したものに硬化剤を投入し, 再度遊星混練機で 10 分混練したものを, ポリビニルアルコール薄膜でコーティングした平行電極 (間隔 500 μ m) 間に滴下し, 電極に交流電圧を印可しながら光学顕微鏡にて観察した。スライドガラス上に製作した平行電極を Fig. 1 に示す。VGCF の重量含有率は 0.13wt% とし, 成型時の印可電圧は 500V/cm, 1kHz の方形波とした。

Fig. 2 に VGCF / エポキシ複合材料の硬化過程におけるその場観察結果を示す。それぞれの写真中の上下の黒い部分は電極であり, 電場印可方向は紙面上下方向になる。電極間に多数見られる黒い固まりは凝集した VGCF である。まず Fig. 2 (a), (b), (c) より, 交流電場印可にとともに VGCF および VGCF 凝集体が電場方向に配向しながら鎖状につらなってネットワーク構造を形成することがわかる。さらに Fig. 2 (d) より, 硬化がネットワーク構造に及ぼす影響は小さく, 未硬化時に形成されたネットワーク構造を保持したまま硬化が終了することがわかる。

Fig. 3 にカーボンナノファイラーの配向とネットワーク構造形成の概念図を示す。まず, 交流電場印可と同時に, それぞれのカーボンナノファイラーが静電誘導により分極する。この分極の結果, カーボンナノファイラーに電場方向に並行になるような回転モーメントが生じると同時に, カーボンナノファイラー間のクーロン力により, それぞれのカーボンナノファイラー同士が接近していく。これにより, Fig. 2 に見られるような鎖状ネットワーク構造を形成していく。この鎖状ネットワーク構造の形成には数分~十数分程度要するが, これはフィラーの長さが 10 数 μ m と極めて短いため, 発生する回転モーメントが極めて小さいからだと考えられる。また, 本原理によると直流電場でも配向するはずだが, 実際には液体中に分散させたカーボンナノファイラーは帯電するため, 直流電場を印可した場合には, 片方の電極にカーボンナノファイラーが集積してしまい^{17), 18)} 微視構造制御には使えない。

以上より, 交流電場印可により電場印可方向にカーボンナノファイラーが配向した複合材料を成形可能なことを明らかにした。ただし配向の達成にはある程度の時間がかかることに注意が必要である。

Fig. 1 Parallel electrode for in-situ observation.

(a) 0 min

(b) 5 min

(c) 20 min

(d) after curing (No AC field)

Fig. 2 VGCF alignment under AC electric field.

Fig. 3 Alignment and network formation of VGCF in resin.

3 成形パラメータの影響

以下では、交流電場印可によるカーボンナノファイラーの配向とカーボンナノファイラーがなすネットワーク構造形成に及ぼすパラメータの影響（カーボンナノファイラーの含有率、印可電場の大きさおよび周波数）について検討した。微視構造に与える硬化の影響は小さいことから、簡単のため以下ではエポキシ主剤のみにカーボンナノファイラーを分散させた試料を前節と同様にその場観察した。試料は観察直前に VGCF とエポキシ主剤を遊星回転混練機で 10 分間混練後、超音波攪拌を 2 時間実施した。

3・1 カーボンナノファイラー含有率の影響

まずカーボンナノファイラーの重量含有率の影響について検討した。重量含有率は 0.2wt%, 0.4wt%, 0.6wt%, 0.8wt%, 1.0wt% の 5 種類とし、印可電場は 1000V/cm, 1kHz の方形波とした。電圧印可開始から 20 分後の写真を Fig. 4 に示す。

0.2wt% ~ 0.6wt% では電場方向（上下方向）に配向したネットワーク構造が観察できたが、0.8wt% 以上では配向や鎖状ネットワーク構造の形成がなされているようには見えない。この理由は以下のように説明できる。カーボンナノファイラーのような導電性フィラーを充填した高分子基複合材料では、バルク材の導電性がパーコレーション挙動を示すことが知られている。²⁾カーボンナノチューブのような高アスペクト比のフィラーを用いた場合、そのパーコレーション閾値（導電特性を発現する臨界フィラー含有率に相当）は一般に数% 以下であり、VGCF の場合、そのパーコレーション閾値は 4 ~ 8wt% 程度である。^{7), 8), 14)} 含有率がこのパーコレーション閾値より十分小さい場合、各々のカーボンナノファイラーが液中に分散できるため、静電誘導によってそれぞれのカーボンナノファイラーが分極することが可能である (Fig. 5 (a))。それに対し、含有率が増加してパーコレーション閾値を超えると樹脂内で導電ネットワークが形成されてしまうため、ネットワーク全体がひとつの導電体となってしまう、各カーボンナノファイラーの分極は生じず (Fig. 5 (b))、結果として配向や鎖状ネットワーク構造の形成が不可能となると考えられる。また、パーコレーション閾値以下でも、カーボンナノファイラーの分散が良好でない場合や、含有率がある程度大きい場合には、懸濁液中に導電ネットワークの島が存在してしまうことから、電圧印可によりきれいに一方方向に配向させるには、それぞれのカーボンナノファイラーがそれぞれ接触しない程度の含有率でなければならないことがわかる。本実験条件の場合、それは 1wt% 以下であり、パーコレーション閾値の数分の一程度にあたる。

以上の実験および考察により、本手法により配向が可能なフィラー含有率の上限が存在し、それは導電性のパーコレーション閾値の数分の一程度となることを明らかにした。

3・2 印可電場の大きさの影響

次に、ネットワーク構造におよぼす印可電場の大きさの影響について検討した。電場の大きさは 50V/cm, 250V/cm, 500V/cm, 750V/cm, 1kV/cm, 2kV/cm の

Fig. 4 Network structures for various weight fraction.

Fig. 5 Electrostatic induction and weight fraction of carbon nanofiller.

6 種類とし、含有率は 0.2wt%, 印可電場は 1kHz の方形波とした。電圧印可開始から 20 分後の写真を Fig. 6 に示す。

まず、印可電場が 50V/cm の場合には 20 分ではネットワークは形成されることがわかる。250V/cm 以上では、電場の大きさが大きいほどネットワーク形成は短時間で達成されるとともに、Fig. 6 に見られるとおり最終的なネットワーク構造の目の粗さが粗くなる傾向が見られた。

以上の結果より、カーボンナノファイラーを配向させるには、ある大きさ以上の電場を印加する必要があることがわかる。液体中でのカーボンナノチューブの泳動のしやすさはレイノルズ数と関係があると考えられるため、この電場の大きさは、カーボンナノファイラーの長さや、樹脂の粘性に大きく左右されると考えられる。電場が大き

Fig. 6 Network structures for various applied voltages.

くなるにつれて鎖状ネットワーク構造の形成が早くなるのは、カーボンナノファイバーに発生する回転モーメントとカーボンナノファイバー間のクーロン力が、電場が大きくなるにつれて共に大きくなりカーボンナノファイバーの移動が容易になるためだと考えられ、目が粗くなる理由は、カーボンナノファイバー間のクーロン力が大きくなるについて凝集しやすくなるからだと考えられる。また、同じ含有率でもネットワーク構造の形態が異なることは巨視的物性に当然ながら影響を及ぼすと推察される。

3・3 印可電場の周波数の影響

さらにネットワーク構造におよぼす印可電場の周波数の影響について検討した。周波数は10Hz, 100Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHzの5種類とし、含有率は0.2wt%, 印可電場は1000V/cmの方形波とした。電圧印可開始から20分後の写真をFig. 7に示す。

Fig. 7より、10Hzの場合には他に比してややネットワーク構造の目が粗いが、全般的には、周波数がネットワーク構造の形態に及ぼす影響は印可電圧の影響に比べると小さいことがわかる。周波数の影響が小さい理由としては、静電誘導による分極には極めてわずかな時間しか要しないからだと考えられる。

また、Fig. 7 (b)100Hzの画像においてカーボンナノファイバーネットワークの密度にむらが観察されるが、これは絶縁用フィルムの膜厚の不均一性に伴い電場強さに差が生じたためであると考えられ、周波数の影響とは本質的に関係が無いと考えられる。

4 テクスチャ解析による定量化

交流電場による一方向配向カーボンナノファイバー/エポキシ複合材料の成形に関して、その微視ネットワーク

Fig. 7 Network structures for various applied frequencies.

構造の時間変化や形態を論じるにあたり、ネットワーク構造の定量化が望ましいが、従来まで定量化の試みはなされていない。そこで本研究では、画像解析の一手法であるテクスチャ解析を採用してその定量化を試み、微視構造の時間変化および上記のパラメータの影響について考察を行った。

本研究では、テクスチャ解析のなかでも広く使われている空間濃度レベル依存法¹⁹⁾を採用し、指標には交流電場印可方向およびその直交方向の局所一様性を用いた。局所一様性は、画像上である角度の方向に距離 d pixelだけ離れた点の濃度の差が小さいかどうかを表す指標であり、0から1の範囲の値をとり、かつその角度において画像が一様になるにつれて1に近づく。本研究のように、もともと無方向性であった画像が方向性のある画像に変化する場合、その変化の指標として有用である。

Figs. 2, 4, 6, 7のすべての画像中の500pixel × 500 pixel (一辺およそ190μmに相当)の領域に対して解析を実施した。ここで鎖状ネットワークの形成を定量化できるよう、 d の値には鎖状ネットワーク一本の太さと同じ程度となる $d = 8$ (3 ~ 4.2μmに相当)を選んだ。ただし予備解析の結果から、 d が1 ~ 8の範囲では結果の傾向はかわらないことがわかっている。解析結果をFig. 8に示す。Fig. 8の縦軸は電場印可方向およびその直交方向の局所一様性であり、横軸は(a) 時間, (b) カーボンナノファイバーの重量含有率, (c) 印可電場の大きさ, (d) 印可電場の周波数, である。

Fig. 8 (a)は電場印可開始後の局所一様性の時間変化を示しており、Fig. 2を解析した結果である。局所一様性は電場印可にともない増加し、30minでほぼ一定とな

(a) Change of local homogeneity with time

(b) Effect of weight fraction of VGCF

(c) Effect of applied voltage

(d) Effect of applied frequency

Fig. 8 Texture analyses of network structures.

る。これは、観察で得られたネットワーク構造形成が終了する時間とほぼ等しい。また、電場印可方向の局所一様性と直交方向の局所一様性との差に注目すると、初期には差はほとんどないが、電場印可時間の増加に伴い最初の数分で差が広がり、最終的には15%程度の差が生じる。局所一様性の差の増加は最初の数分間が顕著である

ことから、この最初の数分で電場方向へのカーボンナノファイラーの配向がおおよそ進行すると考えられる。

次に、Fig. 8 (b)はネットワーク構造の形成がほぼ終了した段階 (20min) での重量含有率と局所一様性の関係であり、Fig. 4を解析した結果である。0.2～0.8wt%の場合、電場方向と直交方向の局所一様性に差があることから、0.2～0.8wt%の場合にはネットワーク構造に異方性が大きい、すなわちカーボンナノファイラーの配向が生じていることがわかる。1.0wt%の場合には電場方向と直交方向の局所一様性に差がないことから、ネットワーク構造に異方性がほとんど無い、すなわち配向が生じていないと推察される。この結果は、観察結果と傾向が良く一致していることから、0.8wt%のケース (Fig. 4(d)) のように目視での判断が困難な場合でも、本手法を用いればネットワーク構造の形態を解析できることと解釈してよいと考えられる。

Fig. 8 (c)はネットワーク構造の形成がほぼ終了した段階での印可電場の大きさと局所一様性の関係を示しており、Fig. 6を解析した結果である。50V/cmの場合には電場方向と直交方向の局所一様性に差がないが、250V/cm以上では、局所一様性に差が生じており、観察結果と良く一致している。また鎖状ネットワーク構造が形成された250V/cm以上において、250V/cm～750V/cmで局所一様性の値が大きく変動しており、ネットワークの構造形態が印可電圧により異なることを示唆しており、この結果も観察結果と良く対応している。

最後にFig. 8 (d)はネットワーク構造の形成がほぼ終了した段階での印可電場の周波数と局所一様性の関係を示しており、Fig. 7を解析した結果である。周波数にかかわらず電場方向と直交方向の局所一様性に同程度の差があり、また絶対値も周波数によらずほぼ同じであることから、いずれの場合にもほぼ同じようなネットワーク形態が得られていると推察され、これも観察結果と良く対応している。

以上より、局所一様性とネットワーク構造の形態との間に強い相関があることから、ネットワーク構造の形態の定量化に空間濃度レベル依存法によるテクスチャ解析が有用であることを明らかにした。

5 結 言

(1) カーボンナノファイラー／エポキシ複合材料の成形時の交流電場印可により電場印可方向にカーボンナノファイラーが配向した複合材料を成形可能なことを明らかにした。

(2) 交流電場によるカーボンナノファイラーの配向におよぼす含有率、印可電場の大きさおよび周波数の影響を明らかにした。

(3) 複合材料成形過程におけるカーボンナノファイラーがなすネットワーク構造の形態の定量化手法としてテクスチャ解析が有効であることを明らかにした。

本研究の遂行にあたり、昭和電工(株)よりVGCFをご提供いただくとともに、本研究の一部は材料科学研究助成基金平成17年度材料科学研究助成金による支援を受けた。

また、本研究の遂行にあたり、東京工業大学大学院機械物理工学科助教授轟章先生および石川島播磨重工業㈱稲田一臣様より、さまざまなご助言とご助力をいただいた。ここに深く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) M. Katsumata, H. Yamanashi, H. Ushijima and M. Endo, "Electrical resistance of electroconductive plastic composite with carbon fiber filler", *T. IEE Japan*, Vol.113-A, No.9, pp.632-637 (1993).
- 2) E. T. Thostenson, Z. Ren and T. W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites : A review", *Compos. Sci. Technol.*, Vol.61, pp.1899-1912 (2001).
- 3) T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohsima, M. Kyotani and M. Yumura, "Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field", *Adv. Mater.*, Vol.14, No.19, pp.1380-1383 (2002).
- 4) H. Takase, Y. Mikata, S. Matsuda and A. Murakami, "Dispersion of carbon-nanotubes in a polymer matrix by a twin-screw extruder", *Seikei-Kakou*, Vol.14, No.2, pp.126-131 (2002).
- 5) T. Ogasawara, T. Ishikawa and R. Yokota, "Characterization of multi-walled carbon nanotubes/thermosetting polyimide "TriA-PI" composites", *J. Jpn. Soc. Compos. Mater.*, Vol.29, No.4, pp.143-149 (2003).
- 6) T. Prasse, J.-Y. Cavaille and W. Bauhofer, "Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment", *Compos. Sci. Technol.*, Vol.63, pp.1835-1841 (2003).
- 7) Y. Shimamura, M. Ogura, A. Todoroki and H. Kobayashi, "Measurement of mechanical and electrical properties of vgcF composite", *Proc. 8th Japan International SAMPE Symposium*, Vol.2, pp.1075-1076 (2003).
- 8) K. Enomoto, T. Yasuhara, N. Ohtake and K. Kato, "Injection molding of polystyrene matrix composites filled with Vapor Grown Carbon Fiber", *JSME International Journal, Series A*, Vol.46, No.3, pp.353-358 (2003).
- 9) Y. Iwahori, S. Ishiwata and T. Ishikawa, "Mechanical properties of carbon nanofiber (CNF) dispersed resin composites and CFRP laminates", *J. Jpn. Soc. Compos. Mater.*, Vol.36, No.6, pp.219-226 (2004).
- 10) S. Arai, T. Kuwabara, S. Hayashibe, Y. Takahashi, M. Endo and K. Sugimoto, "Evaluation of mechanical properties for carbon nano-fiber reinforced plastics", *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., Series A*, Vol.70, No.700, pp.1791-1797 (2004).
- 11) N. Oya, K. Nishiyabu, K. Okubo, S. Tanaka, T. Yanagisawa and S. Higaki, "Physical Properties of Cup-Stacked Carbon Nanotube/Polymer Composites", *Proceedings of International Symposium on NanoCarbons (ISNC 2004)*, p.71 (2004).
- 12) F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer and K. Schulte, "Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites", *Composites : part A*, Vol.36, pp.1525-1535 (2005).
- 13) X. L. Xie, Y. W. Mai and X. P. Zhou, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix : A : review", *Materials Science and Engineering R*, Vol.49, pp.89-112 (2005).
- 14) S. H. Wu, K. Kurashiki, Q. Q. Ni, T. Natsuki and M. Iwamoto, "Effects of CNF size and content on electrical and mechanical properties of CNF/UPR nanocomposites", *Vol.55, No.1*, pp.89-94 (2006).
- 15) X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada and K. Matsushige, "Alignment single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field", *Applied Physics Letters*, Vol.78, No.23, pp.3714-3716 (2001).
- 16) J. M. Hilding, M. P. L. Hong and E. A. Grulke, "Alignment of dispersed multiwalled carbon nanotubes in low strength ac electrical fields", *J. Nanosci. Nanotech.*, Vol.5, No.5, pp.742-746 (2005).
- 17) K. Yamamoto, S. Akita and Y. Nakayama, "Orientation of carbon nanotubes using electrophoresis", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.35, pp.L917-L918 (1996).
- 18) N. Koratkar, A. Modi, J. Kim, B. Q. Wei, R. Vajtai, S. Talapatra and P. M. Ajayan, "Mobility of carbon nanotubes in high electric field", *J. Nanosci. Nanotech.*, Vol.4, No.1/2, pp.69-71 (2004).
- 19) S. Mori and T. Sakakura, "Gazou ninshiki no kiso", pp.195-197 (1990) Ohmsha.