カーボンナノファイバー強化プラスチックの機械的特性の評価*

荒井 政大^{*1}, 桑原 敏和^{*2}, 林部 真悟^{*3}
高橋 幸彦^{*4}, 遠藤 守信^{*5}, 杉本 公一^{*1}Evaluation of Mechanical Property
for Carbon Nano-fiber Reinforced PlasticsMasahiro ARAI^{*6}, Toshikazu KUWABARA, Shingo HAYASHIBE,
Yukihiko TAKAHASHI, Morinobu ENDO and Ko-ichi SUGIMOTO^{*6} Department of Mechanical Systems Engineering, Shinshu University,
4-17-1 Wakasato, Nagano-shi, Nagano, 380-8553 Japan

In the present paper, mechanical properties of the carbon-nano-fiber reinforced plastic are discussed. Two kinds of carbon-nano-fiber are employed for the filler of the composites, namely vapor grown carbon fiber (VGCF) and cups-stacked carbon nanofiber (CNF (CS)). For the matrix of the composites, three kinds of thermoplastic resin are used which are polypropylene (PP), polyamide (PA 12) and poly-ether-ether-ketone (PEEK). 3-point bending test using short beams are executed to obtain the anisotropic properties of the specimens processed by injection molding. Standard tensile tests are executed to evaluate the stress-strain relation, tensile strength and elastic moduli of the composite materials. Furthermore, Mode I fracture toughness of the composite are evaluated using center-notched flexure specimens. These mechanical properties and characteristics for the specimens are compared and discussed in detail, and the fracture aspects are investigated by scanning electron microscope (SEM).

Key Words: Carbon Nano-fiber (CNF), Carbon Nano-tube (CNT), Composite Materials, Fracture Toughness, Tensile Test, Injection Molding, Thermoplastic Resin

1. 緒 論

カーボンナノチューブ (Carbon Nano-tube : CNT) およびカーボンナノファイバー (Carbon Nano-fiber : CNF) ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾ は, 従前のピッチ系もしくは PAN 系の炭素繊維に比較して, その直径が 1 桁以上も小さいサブミクロンオーダーの炭素繊維であり, 近年その極めて優れた電気伝導性や熱伝導性に対し, 急速に注目が集まっている ⁽⁶⁾⁽⁷⁾. 具体的には, 走査型プローブ顕微鏡や蓄電池などといった分野において既にその適用が進められており, 導電性プラスチックとしての利用法も研究が活発化しつつある ⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

炭素繊維強化複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastic : CFRP) ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ は, 比強度・比剛性に優れた構造材として航空宇宙用構造材, 競技用車両, スポーツ用具, 電子機器の筐体等への適用が図られてきた. 一方で, 前述のナノオーダーの炭素繊維は, その

理想強度や剛性が, ピッチ系もしくは PAN 系の繊維繊維に比べてはるかに高いことから, これまでの炭素繊維強化複合材料の機械的特性を大幅に改善する可能性があるものと期待されている. これまでに, EVA(Ethylene-Vinylacetate copolymer) ⁽⁸⁾, ポリスチレン ⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, PEEK(Poly-ether-ether-ketone) ⁽¹⁵⁾ などをマトリクス材とするナノファイバーとの複合体に関して, 機械的特性の評価が試みられている.

しかしながら樹脂系の複合材料は, フィラとマトリクス樹脂の多種多様な組み合わせが存在すること, さらには各々の複合材の成形プロセスにおける最適条件が, フィラとマトリクス樹脂によって大きく異なることなどに起因して, その機械的特性を評価したデータは, 現状のところ十分に出揃っていないのが現状である.

そこで本研究では, 機械的特性に優れたカーボンナノコンポジット複合材料の開発を目的として, 強化フィラとして VGCF(Vapor Grown Carbon Nano-fiber) ならびにカップ積層型カーボンナノファイバー (以下, CNF(CS)) を用いた繊維強化プラスチックを作製し, その評価を行った. マトリクス材には数種類の熱可塑性樹脂を用い, 射出成形法によって供試材を作製した.

VGCF は気相法により合成された高結晶性のカーボ

* 原稿受付 2004 年 2 月 2 日.

^{*1} 正員, 信州大学工学部 (☎ 380-8553 長野市若里 4-17-1).^{*2} 信州大学大学院工学系研究科.^{*3} 信州大学工学部機械システム工学科.^{*4} 日精樹脂工業(株) (☎ 389-0693 長野県埴科郡坂城町南条 2110).^{*5} 信州大学工学部.

E-mail : arai@shinshu-u.ac.jp

Table 1 Properties of carbon nano fibers.

	VGCF	CNF(CS)
Diameter[nm]	150	60~80
Length[μm]	10~20	—
Density [g/cm^3]	2.0	2.1
Strength[GPa]	—	7.0

Fig.1 SEM image of vapor grown carbon fiber, VGCF.

Fig.2 SEM image of cup-stucked carbon-nano fiber, CS(CNF).

ンナノファイバーであり、熱伝導性、導電性、強度特性に優れ、多くのカーボンナノ材料の中でも長い量産実績を有している。他方、CNF(CS)は、カップを積み重ねたような構造を持つカーボンナノファイバーであり、複合材のフィラとして用いた場合、その構造的なメリットを生かして、樹脂と繊維の接着強度を高めることができるものと期待されている。

作製された試験片について、曲げ試験、引張試験およびモードI破壊靱性試験を行い、マトリクス樹脂やフィラの違いによる機械的特性の相違を明らかにするとともに、ナノファイバーの添加量とそれらの機械的特性の関係について詳細に検討した。また、コンポジット材の成形時における射出速度の影響・面内異方性への影響に関しても曲げ試験を用いた検討を実施した。

2. 試験片

本論文に用いる供試材はすべて、熱可塑性樹脂にカーボンナノファイバーを複合させた炭素繊維強化複合材料である。マトリクス樹脂には汎用結晶性樹脂のポリプロピレン(商品名: MA3, 日本ポリケム(株), 以下PP), ポリアミド12(3014MX, 北川工業(株), 以下PA12), また航空機材料として用いられることの多いポリエー

Table 2 Specification of specimen type.

Composite Type	Wf [wt%]	Vf [vol%]
PP	0	0
PP/VGCF10	10	4.8
PP/VGCF20	20	10.2
PP/VGCF40	40	23.1
PP/CNF(CS)5	5	2.2
PP/CNF(CS)10	10	4.5
PA12	0	0
PA12/VGCF10	10	5.3
PA12/VGCF20	20	11.2
PEEK	0	0
PEEK/VGCF10	10	6.6
PEEK/VGCF20	20	13.8
PEEK/VGCF30	30	21.5

PP: Polypropylene, PA: Polyamide, PEEK: Poly-ether-ether-kethone, Wf: Weight fraction of filler, Vf: Volume fraction of filler

Fig.3 Rectangular sample by injection molding.

テルエーテルケトン(450PF, ビクトレックス・エムシー(株), 以下PEEK)を用いた。フィラーには平均直径100~150nmからなるVGCF(昭和電工(株))と、同じく60~80nmの直径からなるカップ積層型カーボンナノファイバーCNF(CS)(製品名:カルベール24PS, (株)GSIクレオス)を用いた。VGCFとCNF(CS)の基礎データは表1に示されるとおりである。また、走査型電子顕微鏡(SEM)によるVGCFおよびCNF(CF)の観察画像を図1と図2にそれぞれ示す。

供試材の仕様は、表2に示すとおりである。PPベースの複合材についてはVGCFの含有量を変化させたものの4種類に加え、カップスタック型炭素繊維を用いたものの2種類を、PA12についてはVGCF含有量の異なるものの3種類、PEEKについては同様にVGCF含有量の異なるものの4種類を用いた。なお、本研究においては、すべて重量混合比(Wf)を基準として供試材の作成を行った。

ところで、一般に射出成形を行うにあたっては、樹

Fig.4 Specimen for bending test.

Fig.5 Specimen for mode I fracture toughness test.

Fig.6 Picture of fracture toughness test equipment.

脂ないし樹脂複合材を米粒よりやや大きな粒状に成形したペレットと呼ばれる中間成形体を用いる。ペレットの作製には、ラボプラストミル 50MR(東洋精機製作所)、および2軸押出機 KZW15-4560MG-SUS-MC(テクノベル)を適宜使用した。

作製されたペレットより、プラスチック射出成形機 PS40-5H(日精樹脂工業)を用いて、図3に示す矩形のテストピースと、JIS-K-7139 1号引張試験片を作製した。

表2には参考データとして、炭素繊維の密度を用いて計算された体積含有率(V_f)の値も示してある。重量混合比40%のPP/VGCF40の実際の密度は 1.14g/cm^2 であった。樹脂と炭素繊維各々の密度より計算されたPP/VGCF40の密度の理論値は 1.15g/cm^2 であるから、計測値と理論値の差異は極めて小さい。よってボイド等の混入の少ない試験片が作製されているものと判断できる。

3. 試験方法

3.1 曲げ試験 本研究では射出成形における射出速度の影響と、作製された試験片の異方性について調べるため、曲げ試験を実施した。図3に示される矩形のテストピースを、図4に示される幅4mm、厚さ2mm

Fig.7 Effect of injection speed on bending modulus of PP/CNF(CS).

Fig.8 Effect of injection speed on bending strength of PP/CNF(CS).

Fig.9 Effect of anisotropy on bending stress of PP/CNF(CS).

の短冊状に切り出し、材料試験機 AG-100kNE(島津製作所)を用いて3点曲げ試験を実施した。試験時のクロスヘッド速度は 1mm/min とし、種々の射出速度下において作製された試験片について、曲げ強度 σ_b と曲げ弾性率 E_b の測定を行った。

矩形板から短冊状の試験片を切り出す際に、その長手方向を樹脂の流れ方向としたものをType A、それと垂直な方向に切り出したものをType Bとし、2種類の試験片について比較を行った。

Fig.10 Stress-Strain curves of PP/CNF(CS).

Fig.12 Stress-Strain curves of PA12/CNF(CS).

Fig.11 Stress-Strain curves of PP/VGCF.

Fig.13 Stress-Strain curves of PEEK/VGCF.

3・2 引張試験 射出成形機により作製された JIS-K-7139 1 号試験片を用いて一軸引張試験を行った。材料試験機は、曲げ試験と同様に万能材料試験機 AG-100kNE(島津製作所)を用い、クロスヘッド速度を 1mm/min として 50mm 標点間の伸びを計測するとともに、ひずみゲージを用いて試験片中央の 2 軸方向のひずみを測定した。得られた試験データより、応力-ひずみ線図を得るとともに、引張強さ TS とヤング率 E_t の計測を行った。

3・3 破壊靱性試験 射出成形により作製された JIS-K-7139 1 号試験片の両端を切断することにより、図 5 に示される破壊靱性試験片を作製した。予き裂は、ダイヤモンドソーにより幅 0.8mm、長さ 3.5mm の切り込みを入れた後、カッター刃を用いてさらにき裂を 0.5mm 程度進展させることにより作製した。

図 6 に示されるように、3 点曲げ試験を実施することにより、モード I 破壊靱性値の計測を行った。クロスヘッド速度 0.3mm/min で試験片中央部に荷重を加え、き裂が進展する際の臨界荷重 P_c を測定することによって破壊靱性値 K_{Ic} を決定する。破壊靱性値の算出にあたっては、汎用有限要素コード ANSYS を用いて試験片の 2 次元弾性解析を行い、き裂近傍の応力場

の外挿によって応力拡大係数 K_I を求めた上で破壊靱性値 K_{Ic} を決定した。

4. 実験結果と考察

4・1 曲げ試験 図 7 および図 8 は、射出方向を試験片の長手方向とした Type A 試験片の曲げ強度 σ_b と曲げ弾性率 E_b の試験結果であり、PP/CNF(CS) 試験片について射出速度 v_i とフィラ添加量の影響をまとめたものである。

この結果から、PP/CNF(CS) 複合材料については、フィラ添加量の増加に伴い、 σ_b と E_b がともに増加していることが確かめられる。曲げ強度については、射出速度の影響はさほど見られないものの、ヤング率に関しては $v_i=100\text{mm/s}$ 近傍において値がやや高くなる傾向にあるといえる。

また、図 9 は、同じく PP/CNF(CS) 試験片について面内異方性の影響を示したものである。標準的な射出速度の $v_i = 100\text{mm/s}$ の結果を見るかぎり、直交する 2 方向の曲げ強度に大きな差異は認められず、試験片の異方性の程度はそれほど高くないといえる。

曲げ試験の結果を総括すれば、PP/CNF(CS) 試験片における曲げ弾性率、曲げ強度ともに、射出速度お

Fig.14 Effect of CNF content on elastic modulus of composites.

Fig.15 Effect of CNF content on tensile strength of composites.

よび射出方向による材料特性の差異は比較的小さいものと判断できる。

4.2 引張試験 PP/CNF(CS), PP/VGCF, PA12/VGCF および PEEK/VGCF の各試験片における応力-ひずみ線図をそれぞれ図 10, 図 11, 図 12, 図 13 に示した。図 11 の PP/VGCF 試験片についてみると、フィラを添加した複合材の伸びは小さく、脆性的に破断する傾向がみられた。またその傾向は、添加量の増加とともに顕著となることが確かめられた。また図 13 の PEEK/VGCF 試験片については、フィラ添加量の増加とともに引張強度は上昇する傾向にあるが、破断伸びは PP/VGCF と同様にフィラの増加によって急激に減少している。

図 14, 図 15 は引張強さ、ヤング率に及ぼすフィラ添加量の影響をまとめたものである。VGCF 添加の複合材についてみると、フィラ添加量の増加に伴うヤング率ならびに引張強度の増加率(グラフの傾き)は樹脂の種類によらずほぼ等しいことがわかる。対して CNF(CS) 複合材に関しては、フィラ添加量に対するヤング率の増加率は VGCF の場合に比べ低いものの、引張強度

Fig.16 SEM image of fracture surface obtained from tensile test of PP/CNF(CS)10wt%

Fig.17 SEM image of fracture surface obtained from tensile test of PP/VGCF10wt%

Fig.18 SEM image of fracture surface obtained from tensile test of PA12/VGCF10wt%

Fig.19 SEM image of fracture surface obtained from tensile test of PEEK/VGCF10wt%

については VGCF の場合よりも高い増加率を示していることがわかる。

図 16 は、PP/CNF(CS) コンポジットにおける引張試験後の破面を SEM により観察した画像である。明

Fig.20 Relation between load and displacement in fracture toughness test of PP/VGCF.

Fig.21 Relation between load and displacement in fracture toughness test of PEEK/VGCF.

らかに、破断面において繊維が切断された跡が確認ができる。

図 17、図 18、図 19 は PP/VGCF、PA12/VGCF ならびに PEEK/VGCF における破断面の SEM 観察画像である。これら 3 種類の複合材では、破断面上に母材からの繊維の抜け跡が多数観察される。よって、これらのコンポジット材においてより高い強度を実現するには、繊維/樹脂界面の強度をさらに高める工夫が必要であると考えられる。

先の図 13 にも示されているとおり、フィラ含有量に対する引張強度の増加率は、CNF(CS) 添加材の方が VGCF 添加材に比べて高い。この事実、図 16 の SEM 像において、カップスタック型繊維が切断されたと考えられる破面が観察されることと関連性が深いものと考えられる。

4.3 破壊靱性試験 PP/VGCF 試験片および PEEK/VGCF 試験片について、3 点曲げによる破壊靱性試験を実施した。図 20、図 21 は試験により得られた荷重と荷重点変位の関係を示している。

Fig.22 Effect of CNF content on fracture toughness.

本研究では荷重の最も高い値を臨界荷重 P_c と定義し、その値よりモード I 破壊靱性値 K_{Ic} の算出を行った。両者の関係において、変位の増加とともに荷重は概ね線形的に増加しており、臨界荷重 P_c において荷重が急落すると同時に、き裂が脆性的に進展することが確かめられた。

PP/VGCF コンポジットでは VGCF の添加量を増やすことで臨界荷重、すなわち破壊靱性値が増加する一方で、PEEK/VGCF コンポジットではフィラの増加に伴って破壊靱性値が低下する傾向が確認された。

図 22 は、実験により計測されたモード I 破壊靱性値 K_{Ic} をまとめたものである。PP/VGCF コンポジットでは、VGCF 添加量にほぼ比例した形で破壊靱性値が増加していることが確かめられる。他方、PEEK/VGCF 試験片では、フィラ含有量の増加に伴って破壊靱性値が低下する傾向が確認された。実験後に破断面等の SEM 観察も併せて行ったが、現在のところは破壊靱性値が低下する明らかな理由は見つかっていない。

本論文で取り扱われた試験片においては、何れの試験片においても繊維と樹脂のカップリング処理を施していない。一般の炭素繊維強化複合材のように、繊維と樹脂の界面接着強度を増すべく、混練前の炭素繊維へのカップリング処理は、所望の機械強度を得るうえで必須であると考えられる。

引張試験と同様に破壊靱性試験においても、最も物理特性に優れた PEEK 樹脂コンパウンドにおける試験結果が、予想に比して好ましくない結果となった。多くの不満点は、前述のカップリング処理によってある程度改善できるものと予想する。

著者らの研究グループでは、シラン溶液やプラズマ照射といった前処理を積極的に導入することによって、コンポジット材の機械的性質のさらなる改善を図ってゆく予定である。

5. 結 論

本論文では、極微細炭素繊維の一種であるカップスタック型カーボンナノファイバー、および多層型気層合成炭素繊維 (VGCF) をフィラとした樹脂複合材料を作製し、3点曲げ試験、引張試験、モード I 破壊靱性試験を実施して、その機械的特性について詳細に調査を行った。得られた結果を以下に総括する。

- (1) PP/CNF(CS) コンポジットに対して 3 点曲げ試験を実施し、曲げ強度と曲げ弾性率を評価した。フィラ添加量の増加に伴って曲げ応力、曲げ弾性率は増加したが、射出速度の影響、ならびに射出方向に起因する物性値の異方性は小さいものと判断された。
- (2) PP/CNF(CS), PP/VGCF, PA12/VGCF および PEEK/VGCF の 4 種類のコンポジット材について引張試験を実施した。どの試験片についても、フィラ添加量の増加に伴って引張強度とヤング率が増加する傾向が確かめられた。なお、VGCF を添加した場合より、CNF(CS) を添加した場合の方が引張強度の増加率が高くなる傾向が確認できた。
- (3) PP/VGCF 材と PEEK/VGCF 材について、モード I 破壊靱性試験を実施した。PP/VGCF 材に関しては、フィラの添加量を増やすことで破壊靱性値が大幅に増加した。他方、PEEK/VGCF

コンポジットでは、フィラの増加に伴い破壊靱性値が低下する傾向を示すことが明らかとなった。

謝 辞

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。

文 献

- (1) 例えば、斎藤八・坂東俊治、カーボンナノチューブの基礎、コロナ社、(1998)。
- (2) 大竹尚登・榎本和城・安原鋭幸、日本複合材料学会誌、**28**-6, (2002), 220-227。
- (3) 小山恒夫・遠藤守信、応用物理、**42**-7, (1973), 690-696。
- (4) Iijima, S., *Nature*, **354**, (1991), 56-58。
- (5) 目崎令司、炭素、**211**, (2004), 30-35。
- (6) Gordeyev, S.A., Macedo, F.J., Ferreira, J.A., Hat-tum, van, F.W.J. and Bernardo, C.A., *Physica B*, **279**, (2000), 33-36。
- (7) Patton, R.D., Pittman Jr, C.U., Wang, L., Hill, J.R. and Day, A., *Composites (A)*, **33**, (2002), 243-251。
- (8) 勝亦信・山梨秀則・牛島均・遠藤守信、電気通信学会誌 (A), **113**-6, (1993), 473-479。
- (9) 勝亦信・山梨秀則・牛島均・遠藤守信、電気通信学会誌 (A), **113**-9, (1993), 632-637。
- (10) 例えば、林毅編、複合材料工学、日科技連、(1980)。
- (11) 例えば、北條正樹・影山和郎、材料、**46**-5, (1997), 568-574。
- (12) 荒井政大・立石康博・足立忠晴・松本浩之、機論、**64**-627, A(1998), 2686-2693。
- (13) 榎本和城・安原鋭幸・加藤和典・大竹尚登、機論、**69**-680(C), (2003), 309-316。
- (14) 榎本和城・北方慎太郎・安原鋭幸・大竹尚登・村上碩哉、精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集、(2003), 81。
- (15) Sandler, J., Werner, P., Shaffer, M. S. P, Demchuk, V. and Alstadt, V., *Composites(A)*, **33**, (2002), 1033-1039。