

カーボンナノファイバーを導入したコンポジット繊維

Polymer Composite Fibers with Carbon Nanofiber

後藤 康夫

1. はじめに

二種以上の素材を組み合わせたコンポジットは、単一素材では発現できない特性を有し、様々な分野で利用されている。最近では、ナノフィラーをポリマー中に導入した“ナノコンポジット”の研究・開発の進展が著しい。特にカーボンナノチューブ(CNT)をはじめとするカーボンナノファイバー(CNF)をポリマーマトリックスへ導入したコンポジットは、主に力学物性の向上や電気物性の付与を目的として、現在盛んに研究されている。CNTは、種々の優れた物理特性、例えば弾性率1TPa、強度30GPa⁴⁾、グラフェンシート面内の体積抵抗値 $10^{-6}\Omega\text{cm}$ (試料全体としては $10^{-4}\Omega\text{cm}$)⁵⁾、高熱伝導性などに加えて、化学安定性などを有するナノ材料として広く認知されている。CNFをランダム配向で導入されたコンポジットの物性については他の文献を参考にいただき、本稿では著者が高強度化を目指して行っているCNF導入コンポジット繊維に関する研究について解説する。

2. CNF 導入コンポジット繊維

2.1 ポリマー中へのCNFの導入

CNFは、直線的でニードルライクな模式図で良く表現されるが、論文等に掲載された電子顕微鏡像を見ると、その多くはファイバー全体としてはループ状態を取っている様子が写し出されている。このような状態のまま樹脂中に導入された場合、かなり大きな変形が伴わない限りCNFに応力が伝達されず、期待されるような高弾性率・高強度を持つコンポジットを作製することは難しいと考えられる。従ってポリマーマトリックスの配向とともにCNFにより伸びた形態を取らせることができる“コンポジット繊維”は、CNFの特性をより有効に活用できる材料形態であるといえ、その展開が期待される。

マトリックスポリマーに負荷された応力がCNFに伝達

され、補強効果を発揮するには、CNFの良好な分散とマトリックスとの十分な接着性が必要である。とりわけ細径と高強度が要求されるコンポジット繊維を作製する際には、バルクと比較して、より高いレベルでの分散性と接着性が要求される。これまでCNFの分散性・接着性を向上させる様々な手法が報告されている。たとえば超音波照射下での強酸(硝酸+硫酸)処理によって、CNF表面に-COOHなどの親水基を導入できる⁶⁾。これにより分散性・接着性は大幅に改善されるが、グラフェン構造の破壊やファイバーの切断などにより、CNFの本来有する優れた物理特性、例えば導電性や強度は著しく低下する。このためCNFの特性を生かすことを目的とするなら、できる限りCNFに化学修飾することなくマトリックス中に導入することが、物性、製造工程の両面から望ましいといえる。

CNFを分散・繊維化して作製したコンポジット繊維の研究例は、バルクコンポジットに関する報告数には遠く及ばないにしても、比較的容易に見つけることができる⁷⁻¹⁰⁾。ただしPCやPMMAなどにCNTを導入して繊維化した研究例も多い^{9,10)}。上記のような非晶性ポリマーは、結晶化を伴わないので純粋なCNFの補強効果を検討するには適しているが、実用的な繊維材料としては適合性があるといえない。

著者は、繊維材料として、汎用性の高いナイロン6およびポリビニルアルコール(PVA)をマトリックスとして用いて研究を行っている。一方CNFには“遠藤ファイバー”の名で知られるVGCF®(Vapor Grown Carbon Fiber)を使用している。VGCFは、昭和電工株式会社より上市されている高結晶性のナノカーボンであり、繊維径約150nm、繊維長10~20 μm の微細炭素繊維で、直線性が高く、他のCNFに比べ樹脂に対する分散性が比較的良好であるとされている。VGCFの基本物性は、一般的な炭素繊維と同様、優れた力学特性、導電性、熱伝導性、摺動性を特徴とし、プラスチック材料用フィラーとしての利用を中心に応用展開が図られている^{11,12)}。それでは以下に著者が行っているナイロン6およびPVAにVGCFを導入したコンポジット繊維の作製・物性について紹介する。

2.2 ナイロン6/VGCFコンポジット繊維

著者のVGCF導入の基本姿勢としては、原料フィラーを前処理無しでそのままポリマーと混合すること、および



YASUO GOTOH
 信州大学繊維学部准教授 博士(工学)
 〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1
 Tel: 0268-21-5366 Fax: 0268-21-5454
 E-mail: ygotohy@shinshu-u.ac.jp
 <専門> 繊維材料
 <趣味> 歴史に関する読書

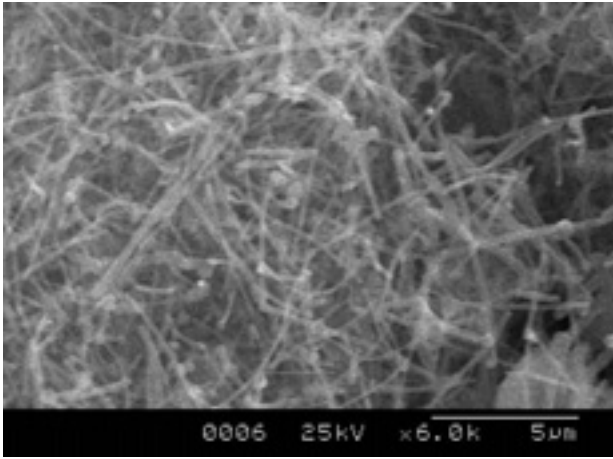


図1 VGCFのSEM像

破壊を伴う超音波照射を用いないことを原則としている。特に分散性・接着性向上に汎用される強酸による親水性導入処理は、煩雑な工程数を増やすだけでなく、CNTの導電性を著しく低下させて本来の物性を生かせなくなる要因となる。ナイロン6マトリックス中に、前処理無しにVGCFを分散させる手段として、 π 電子相互作用による界面への親和性付与を採用した。すなわちVGCF表面のグラフェンシートと同様に、 π 共役系の電子を有するペリレンユニットをナイロン6分子の主鎖中に導入することを検討した。

VGCFをポリマー中へ混合する方法としては、溶融混練、溶液混合、in-situ法などの手法が挙げられるが、ナイロン6/VGCFコンポジットについては、in-situ法を用いた。この法を採用した理由は、ポリマーと比較し、初期状態で分散が容易な液体状態のモノマーにフィラーを分散できること、その結果としてCNTの切断を最小限にするため重合時に穏やかに攪拌してもフィラーの高分散性が達成できること、さらに重合完了と同時にコンポジットが得られることなどが挙げられる。ナイロン6のモノマーである ϵ -カプロラクタムおよび6-アミノカプロン酸の混合物にVGCFおよびペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)を添加して加熱重縮合によりコンポジットを作製した。PTCDAは、図2に示すようにペリレン基を有し、VGCF表面に高い親和性を有すると考えられる。重合時、PTCDAの両サイドのカルボン酸無水物基がモノマーやナイロン6分子鎖末端のアミノ基と反応し、アミド基さらにはイミド基を形成する。この結果、ナイロン6分子鎖に導入されたペリレン基がVGCF表面に吸着し、それに引き

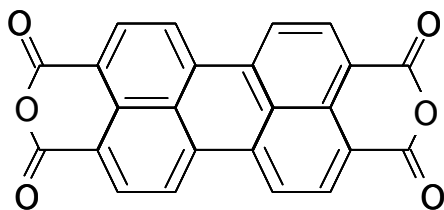


図2 PTCDAの化学構造

ずられたナイロン6分子鎖がVGCFをラッピングし、分散性を高めるとともに、再凝集を防ぐ効果を発現すると期待される。PTCDAの添加量は、導入されるVGCFの総表面積の50%が、ペリレン部位(分子断面積:約 51 \AA^2)によって被覆される量とした。たとえば10wt%VGCF添加試料におけるPTCDAの添加量はコンポジット全体の0.3wt%と比較的少量である(被覆率50%以上では光学顕微鏡観察からはVGCFの分散性に大きな違いは見られなかったため50%とした)。重合は 240°C で6時間、 260°C で2時間の加熱条件で行い、回収したコンポジットを粉碎・沸騰水によるオリゴマーの除去などを経て試料とした。以上のようなin-situ法によるナイロン6/VGCFコンポジット製造は、基本的には現在行われているナイロン6の重合

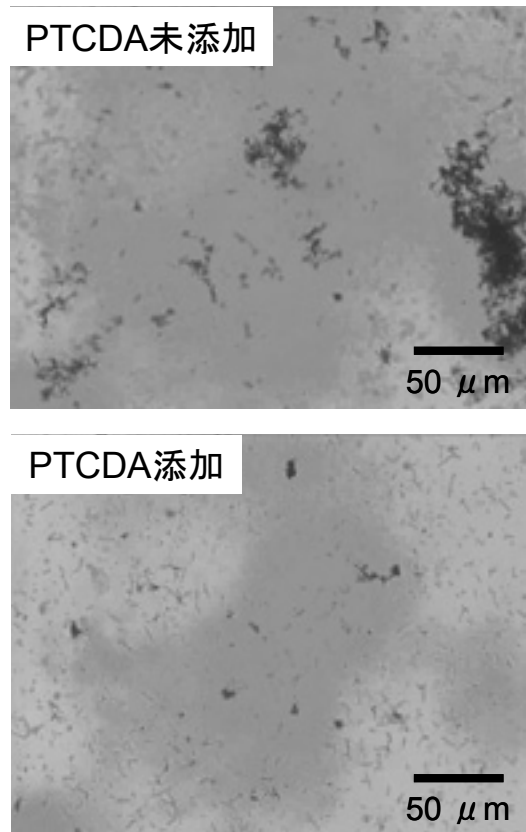


図3 ギ酸に溶解したコンポジット溶液の光学顕微鏡像

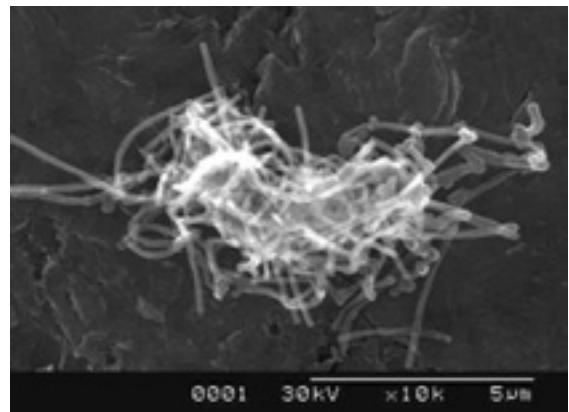


図4 解砕不可能なVGCFの凝集物

設備を利用できると考えられる。

次に PTCDA の添加効果を確認するために分散性の観察、およびいくつかの物性試験を行った。図3に1wt%のVGCFを導入したコンポジットをギ酸で希釈した溶液の光学顕微鏡像を示す。PTCDAを添加した系は、孤立分散したVGCFが微分散しており、未添加系と比較して分散性が明瞭に向上している。なおPTCDAを添加した試料においても多少の凝集物(サイズ約5 μ m)が散見されるが、塊状に成長した解砕不可能なVGCF(図4)であると考えられ、これらが原料粉末に含まれる限り著者のやり方では除去できない。

図5にナイロン6単体シートおよびVGCFを10wt%添加したランダム配向シートの貯蔵弾性率(E')の温度依存性の結果を示す。試料はメルトクエンチにより作製したもので、50 $^{\circ}$ C付近よりナイロン6の結晶化による弾性率上昇が見られる。ナイロン6単体に比較して、VGCF添加試料

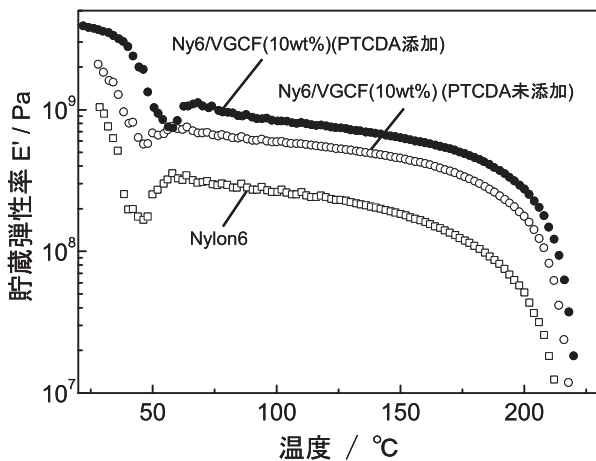


図5 ナイロン6および10wt%VGCF添加コンポジットシートの貯蔵弾性率の温度依存性

の E' は全温度域で高くなっている。30 $^{\circ}$ Cでの E' 値に注目すると、PTCDA未添加試料はナイロン6単体(1.0GPa)の約2倍(2.1GPa)、PTCDA添加試料で約4倍大きな値(3.8GPa)となり、PTCDA添加でより高い補強効果を発現した。またVGCF10wt%導入試料(ランダム配向)の体積抵抗率についても、PTCDA未添加試料は $4 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ であったが、PTCDA添加試料は $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ と2桁高い導電性を示した。以上、添加量はわずかであるが、PTCDAの存在によって明瞭にコンポジットの物性が向上した。このことからペリレン基はVGCFの表面に吸着し、分散性向上に寄与したといえるであろう。なおギ酸溶液中ではVGCFは孤立分散したが、試料コンポジット中では、絡み合いによるVGCFの凝集物が残存していることを確認している。

次にコンポジット(VGCF含有量3wt%)を溶融紡糸に繊維化し、力学物性の検討を行った。図6にナイロン6/VGCF(3wt%) (PTCDA添加)試料の未延伸繊維のSEM像を示す。このコンポジットは、溶融紡糸に先立ちラボプラストミルにより溶融混練(260 $^{\circ}$ C、100rpm、5分間)を行っている。

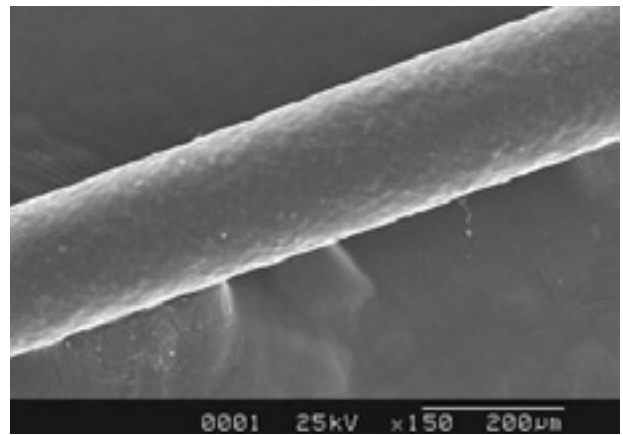


図6 未延伸Ny6/VGCF(3wt%) (PTCDA添加)繊維のSEM像

この理由は、溶融混練を援用しない場合、VGCF凝集物の残存量が多く、紡糸繊維の表面のラフネスが大きくなったためである。溶融混練を行った場合、繊維の表面には微細な凹凸が見られるが、全体としては比較的滑らかで均一である。図7に、ナイロン6単体、およびナイロン6/VGCF

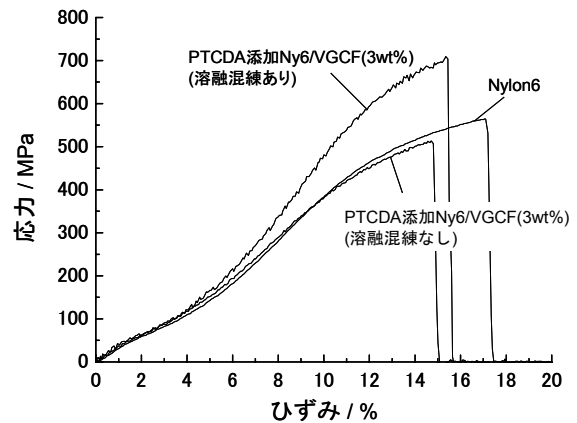


図7 各繊維の応力-ひずみ曲線

コンポジットの6倍延伸繊維(延伸温度:180 $^{\circ}$ C)の引張試験による平均的な応力-ひずみ曲線を示す。初期弾性率は、VGCFや混練の有無に関わらず、いずれの試料も約6GPa程度でほとんど差が見られなかった。破断強度については、溶融混練を行っていないコンポジット試料ではナイロン6単体より小さく、一方、溶融混練を経た試料は30%近い増加が見られ、VGCFが高強度化に寄与していることを明らかにした。溶融混練を行っていない場合の強度低下は凝集物の残存量が多いためであり、溶融混練後はVGCF凝集物がより小さく、かつ少なくなったことが確かめられている。図4に示したような凝集物を除去できれば、より高強度なコンポジット繊維が得られると期待される。

2.3 ポリビニルアルコール/VGCFコンポジット繊維

ポリビニルアルコール(PVA)は、一般的に溶液紡糸により製造される。このためCNFの導入・分散にもっとも効果的手法といえる溶液中混合が利用できる。PVA水溶液

へ、そのまま VGCF を投入しても凝集物が小さくなることはない。この理由は、親水性の PVA と対照的に VGCF 表面が基本的に疎水性であることが考えられるが、これ以外に PVA の OH 基以外の疎水部が VGCF 表面に吸着し VGCF 間を PVA 鎖が架橋・接着しうることも一因となっていると考えられる。後者の原因に関しては、界面活性剤で微分散させた CNT 懸濁液を、回転する PVA 水溶液に押し出すと凝固して、PVA/CNT 繊維が紡糸できることが報告されている¹³⁾。著者も PVA 希薄溶液に少量の VGCF 粉を添加した際に、より大きな凝集物となることを確認している。

水中で CNT の凝集構造を微細化する手段として、前述の強酸処理による親水性基導入以外には、一般的にはドデシル硫酸ナトリウム (SDS) のような界面活性剤の添加¹⁴⁾、あるいはポリビニルピロリドン¹⁵⁾や DNA¹⁶⁾ のような親和性の高いポリマーによる“ポリマーラッピング法”が利用される。著者は、上記と異なる分散剤としてヨウ素を利用している。ヨウ素は、カーボン、PVA のいずれにも親和性があるため、分散剤として活用できる。またヨウ素は、資源の乏しい我が国が輸出している数少ない資源であり、チリに次いで世界第 2 位 (全世界の 40% の生産量) の生産国である¹⁷⁾。このため日本において利用しやすい物質といえる。

試料作製法としては、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液に VGCF を投入して良く馴染ませた後、別に調製した PVA 水溶液を混合させる。この際、PVA はポリヨウ素イオンと錯形成し室温で容易にゲル化する。このためゲル化後は均一混合が困難となるため、70~80℃ 程度に加熱しながら混合した。用いた PVA は、ケン化度 99.85mol%、重合度 1500 である。

図 8 に PVA 水溶液へ分散させた VGCF の分散状態を観察した光学顕微鏡像を示す。ヨウ素未添加の溶液には、

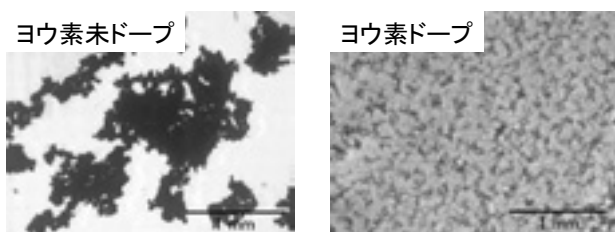


図 8 VGCF を PVA 水溶液に添加した様子

VGCF の大きな凝集物が存在し、一見して分散不良であることが分かる。これに対してヨウ素を添加した溶液は、凝集物のサイズが明瞭に小さくなっている。I₅ や I₆ のようなポリヨウ素イオンがカーボンの表面に吸着して分散性向上に寄与したためである。しかしながら凝集物のサイズが数十 μm 程度と繊維直径に匹敵するため、ブレンダー (22000rpm、10 分間) を用いて凝集物をより小さく解砕した溶液を紡糸原液とした (ブレンダー使用前後で PVA の重合度に変化はなかった)。

作製した紡糸液は、70~80℃ で加熱したシリンダーからノズルを通して -20℃ の冷メタノールへ押し出し、ゲル紡糸によって繊維化した (ゲル化が速やかに進めば、気体による冷却でも紡糸可能である)。その後、脱溶媒・乾燥を行ってから 160℃ 程度で熱延伸し、引張試験に供した。得られた力学物性を図 9 に示す。初期弾性率、破断強度は

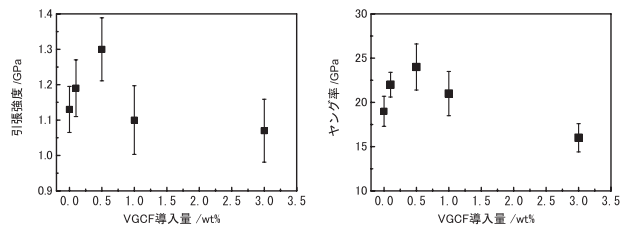


図 9 PVA/VGCF 繊維の引張特性

いずれも、少量の VGCF を添加すると PVA 単体より高い値を示し、0.5wt% で極大を示した (弾性率、破断強度とも 20% 増加した)。1wt% 以上の VGCF を添加すると力学物性は低下し、3wt% 添加では PVA 単体の物性を下回った。

溶液紡糸で作製されたポリマー/CNT コンポジットファイバーとしては、Kumar らがポリアクリロニトリルやポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサズールをマトリックスとして用いた系を精力的に報告しており^{7,8)}、これらの結果と比較すると著者の結果はまだまだという感は否めないが、本稿で紹介したナイロン 6、PVA のいずれにおいても、比較的シンプルな方法 (強酸処理や超音波照射を使用していないという点) で、少量の VGCF 導入により破断強度を 20~30% 程度向上できるため、比較の実用化しやすいのではないかと考えている。

おわりに

様々なポリマーに CNT を微分散可能な普遍的な手段があれば望ましいが、実際には合成された CNF の生原料の表面構造は様々であるため、母材となるポリマーの性質との相性を探索しながら導入手法を適宜合わせていく必要がある。特に高強度を指向したコンポジット繊維の作製については、今のところ CNF の添加によってある程度高強度化の効果が見えていることが確認されたが、これをさらに高めていくには、いくつかの問題点を克服していく必要がある。たとえば、絡み合いの少ない凝集構造を持つ原料の合成と分散方法、あるいは図 4 の VGCF に見られたような通常の混合では解砕不可能な凝集物を低減などが重要なポイントになると考えている。

参考文献

- 1) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature*, **381**, 678 (1996).
- 2) M. -F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5552 (2000).
- 3) E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, **277**, 1971 (1997).

- 4) T. B. I. Yakobson, P. Avouris, *Top Appl. Phys.*, **80**, 287 (2001).
- 5) ナノカーボン研究センター編、ナノカーボン材料、丸善、東京(2004).
- 6) M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Adv. Mater.*, **11**, 937 (1999).
- 7) H. -G. Chae, T. V. Sreekumar, T. Uchida, S. Kumar, *Polymer*, **46**, 10925 (2005).
- 8) S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, X. Zhang, R. A. Vaia, C. Park, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, S. Ramesh, P. A. Willis, *Macromolecules*, **35**, 9039 (2002).
- 9) T. D. Fornes, J. W. Baur, Y. Sabba, E. L. Thomas, *Polymer*, **47**, 1704 (2006).
- 10) J. Zeng, B. Saltysiak, W. S. Johnson, D. A. Schiraldi, S. Kumar, *Composites : Part B*, **35**, 173 (2004).
- 11) M. Endo, K. Takeuchi, T. Furuta, T. Kasai, X. Sun, C. Kiang, and M. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1702 (1997).
- 12) J. Issi and B. Nysten, "Carbon Fibers", J. B. Donnet, T. Wong, J. Peng, and S. Rebouillat, Ed., Marcel Dekker, New York, p. 371 (1998).
- 13) B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, *Science*, **290**, 1331 (2000).
- 14) A. Dufresne, M. Paillet, J. L. Putaux, R. Canet, F. Carmona, P. Delhaes, S. Cui, *J. Mater. Sci.*, **37**, 3915 (2002).
- 15) M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 265 (2001).
- 16) N. Nakashima, S. Okuzono, H. Murakami, T. Nakai, and K. Yoshikawa, *Chem. Lett.*, **32**, 456 (2003).
- 17) 横山正孝監修、ヨウ素化合物の機能と応用、シーエムシー出版、東京(2005).

第 51 回日本学術会議材料工学連合講演会 講演募集

主催：日本学術会議材料工学委員会、(社)繊維学会ほか
担当世話学会：日本機械学会、日本材料学会
日時：平成 19 年 11 月 27 日(火)～29 日(木)
場所：京大会館(〒606-8301 京都市左京区吉田河原町
 15-9 TEL: 075-751-8311)

〈一般講演〉

材料分野名：1. 金属 2. セラミックス 3. 高分子
 4. コンクリート 5. 木材 6. 岩石 7. 複合材料
 8. その他(なるべく詳しく)

内容分類：a. 疲労 b. 変形 c. 破壊 d. 環境
 e. 高温 f. 計測 g. 応力測定 h. 組織
 i. シミュレーション j. その他

〈オーガナイズド・セッション〉

1. 材料・構造物の動的および衝撃問題
 オーガナイザー：小林秀敏(阪大)、西田政弘(名工大)
2. ナノ材料の創成と解析(日本材料学会ナノ材料部門委員会、日本分析化学会)
 オーガナイザー：大塚浩二(京大)、河合 潤(京大)
3. 材料の弾塑性挙動とそのモデリング・シミュレーション
 オーガナイザー：今谷勝次(京大)、長岐 滋(東京農工大)、吉田総仁(広島大)
4. ナノメディシン研究と人材育生一
 オーガナイザー：岩田博夫(京大)

5. 高分子材料の構造と物性
 オーガナイザー：山根秀樹(京工繊大)、浦山健治(京大)、吉岡真弥(阪市大)
6. 循環型社会における木質資源のポテンシャル
 オーガナイザー：湊 和也(京大)、村田功二(京大)、森 拓郎(京大)
7. 高温機器の劣化損傷・き裂評価とその非破壊検出法
 オーガナイザー：武正文夫(石川島播磨重工)、緒方隆志(電中研)
8. バルク金属ガラスの組織構造および変形と破壊
 オーガナイザー：渋谷陽二(阪大)、早乙女康典(東北大)、市坪 哲(京大)、向井敏司(物材機構)

講演内容はすでに発表されたものを一部含むことは差し支えありませんが、最近の研究が中心であることを望みます。

講演時間：1 題 15 分(講演 10 分、討論 5 分)の予定、ただし講演申込件数によっては変更されることがあります。

申込締切期日：平成 19 年 8 月 24 日(金)

原稿提出期日：平成 19 年 10 月 19 日(金)

申込及び詳細は下記にお問い合わせください。

〒606-8301 京都市左京区吉田泉殿町 1-101

社団法人 日本材料学会 材料工学連合講演会係

TEL: 075-761-5321 FAX: 075-761-5325

E-mail: jimmu@jsms.jp