

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420700

研究課題名(和文) 構造制御ナノカーボンを用いた革新的低密度モノリス型ポリマーナノコンポジットの創成

研究課題名(英文) Preparation of innovative low density monolithic polymer nanocomposite using structured controlled nanocarbons

研究代表者

竹内 健司 (TAKEUCHI, Kenji)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：20504658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、カーボンナノチューブ(CNT)の構造、CNTの均一分散技術および細孔共連続構造ポリマーであるポリマーモノリス技術を最適に融合することにより、軽量高強度樹脂複合材の技術基盤の構築を目的としている。目標を達成するために複合材に適したCNTの検討に加えてポリマーモノリス材の調製および構造解析について検討した。調製したポリマーモノリス/CNT複合材は、ポリマーソリッド材のような脆性破壊が起こらず、CNT未添加のポリマーモノリス材よりも高い初期応力、圧縮破断強度、柔軟性を有し、圧縮後も構造の割れや破断が見られないことを示した。

研究成果の概要(英文)：This research aims to construct the technical base of light weight high strength polymer composites by integrating high-strength structure of carbon nanotubes (CNT), homogeneous dispersion technology of CNT and characteristic monolithic porous polymer materials. In order to achieve the goal, we studied the preparation and structure analysis of CNT/polymer monolith materials in addition to the selection of CNT suitable for composite materials. The prepared CNT/polymer monolith composite materials showed higher initial stress, compression strength, flexibility than that of the polymer monolith material without CNT addition, and also showed no cracks or fractures of the structure after compression.

研究分野：炭素材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ ポリマーモノリス 樹脂複合材

### 1. 研究開始当初の背景

最近の傾向はエンジニアリングプラスチックさらにスーパーエンジニアリングプラスチックと呼ばれる強度が高く、特に耐熱性の高い熱可塑性樹脂の研究開発と商品化が一つの主流をなしている。ポリサルホン、ポリアリレートなどの非晶性樹脂、ポリエーテルエーテルケトンやポリアミドイミドのような結晶性樹脂もあり、主鎖にベンゼン環とエーテル結合、スルフィド結合などを有する太く剛直な直鎖状の分子設計がなされている。エポキシ樹脂やフェノール樹脂に代表される熱硬化性樹脂も大量に使用されているが、例えばエポキシ主剤と硬化剤、触媒の選択で無数の分子設計、架橋構造設計が可能である。これら剛直な高分子は柔軟性に欠け、圧縮変形に弱いのが大きな欠点である。また、スーパーエンジニアリングプラスチックやエポキシ樹脂の引張弾性率は1~5GPa程度でガラス繊維や炭素繊維で強化すると最大で20GPa程度まで増大し軽金属に近づくが、弾性に乏しく柔軟性も劣り、加工も困難なことが多い。一方、ソフトマテリアルは弾性に富み多くの長所を有するが、弾性率は0.1~数10MPaで金属材料を代替する剛性には遠く及ばない。

そこで、これまで特に21世紀素材として注目されているナノカーボンの代表的な構造体であるカーボンナノチューブ(CNT)をフィラーに用いた軽量かつ高強度を有する高機能高分子複合材について多く研究されている。しかしながら、未だ軽金属に代替しうる、低密度かつしなやかで強靱な高分子材の創成には成功していない。

### 2. 研究の目的

省エネルギー・軽量化のニーズに応えるべく軽金属に代替できる物性を持つ軽くしなやかで高強度なポリマー系コンポジットの開発が求められている。

本研究では、樹脂コンポジット向けに構造を制御したCNTをフィラーに用いた。一般的なCNT複合材は機械強度や耐熱温度は向上するが、柔軟性を低下させてしまう傾向がある。そこで、極めて高い強度を持つCNTとポリマーモノリスの超柔軟性を最適に融合させることで、従来樹脂材よりも高い圧縮破壊強度を有しつつ、従来の低比重発泡材料よりも高い初期応力と圧縮破断強度を持つ革新的な樹脂複合材の可能性について検討した。

また、これまで開発したCNT均一分散加工技術「樹脂弾性混練法」やリビングラジカル重合を用いたスピノーダル分解型のマイクロ相分離構造を有する細孔共連続構造ポリマー技術「ポリマーモノリス技術」を最適に融合することにより、革新的な低密度高強度樹脂複合材の可能性を調べて基礎技術を得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

樹脂複合材のマトリックスとしてエポキシ樹脂を用い、フィラーとしてCNTは、直径(D)の異なる3種類(A:単層CNT D1-2nm, B:多層CNT D10-20nm, C:多層CNT D80-150nm)を用いてそれぞれCNT含有量を変えてエポキシモノリス複合材を調製した。

まずエポキシ主剤にCNTを混ぜてから、オープンロールを用いて、2本のロール間隙や回転速度、速度比、時間をそれぞれ最適に調整して混練した。特に一般にCNTは繊維が絡まった凝集体であるが、せん弾力を加えて混練することで、一本一本が解繊される(弾性混練法)。次に硬化剤およびポリエチレングリコール(PEG; 樹脂内の隙間に充填されて細孔構造が形成)を加えてさらに混練してから、加熱処理①(45℃~85℃, 18H)(細孔共連続モノリス構造の形成工程)、加熱処理②(120℃, 2H)(樹脂硬化工程)、超音波処理(細孔内のPEGを除去)および純水洗浄によってCNT/エポキシモノリス複合材を得た。比較試料としてエポキシソリッド材およびCNT未添加のエポキシモノリス材を用いた。その後、各種特性試験や構造解析を行った。

### 4. 研究成果

CNTがエラストマー材料の物理的性質と化学的性質を同時に飛躍的に高めることがこれまでの我々の研究で明らかとなっている。そこで、本研究では主にポリマー(エポキシ)モノリスに適用して基礎検討を行った。

図1に用いた3種類のCNTのSEM像を示す。単層CNT(a)は数十nmのバンドル構造を形成するため太く見えるが直径は約2nmで、多層CNTの(b)は約20nm、(c)は約150nmと直径が大きく異なることが分かる。

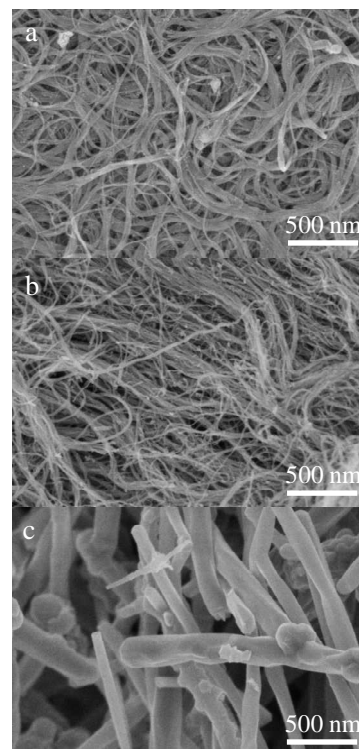


図1 フィラーに用いた各種CNT (a) A:単層

CNT D1-2nm, (b)B:多層 CNT D10-20nm, (c)C:多層 CNT D80-150nm

エポキシモノリス材と CNT-B (1phr) をファイラーに用いたエポキシモノリス複合材の断面 SEM 像を図 2 に示す。共にポリマーモノリスの特長である細孔共連続構造が観察され、モノリス構造を保ちつつ CNT が複合されていることが分かる。図 3 に同様に調製した CNT-A, CNT-C を用いたモノリス複合材の断面 SEM 像を示す。CNT-A は単層のため CNT-C に比べると単位体積あたりの CNT の本数が多い。図 3 (c) は太い CNT および微細な孔は見られるが、モノリス構造が形成されていない。

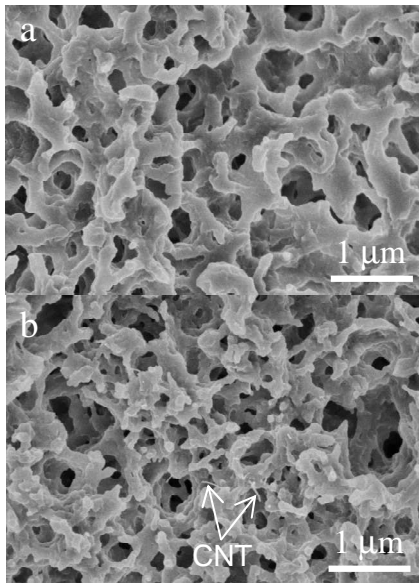


図 2 エポキシモノリス材 (a) と CNT-B(1phr)/エポキシモノリス複合材 (b) の断面 SEM 像

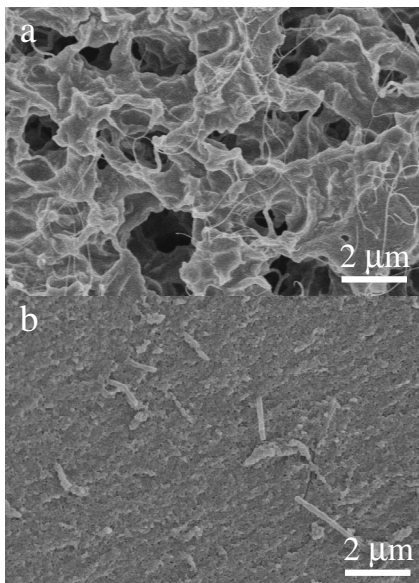


図 3 CNT-A(1phr)/エポキシモノリス材 (a) と CNT-C(1phr)/エポキシモノリス複合材 (b) の断面 SEM 像

図 4 に各種エポキシモノリス材の圧縮応

力-歪み曲線を示す。実用圧縮域 (50%) において、どれも比較的高い初期応力を示すが、CNT の種類 (直径) や CNT 含有量によって圧縮応力が異なることが分かる。CNT-C は直径が太いためか、モノリス構造が見られず、歪み 55% 付近で脆性破壊した (柔軟性低下)。ソリッドに近い特性を示す。総合的に CNT-B がこの系のファイラーとして比較的適していると考えられる。

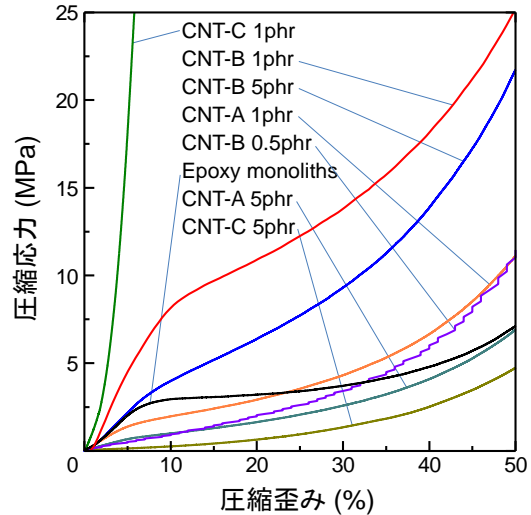


図 4 実用圧縮域における各種エポキシモノリス材の圧縮応力-歪み曲線

図 5 に可能性の高い CNT-B/エポキシモノリス材の圧縮応力-歪み曲線を示す。まずエポキシソリッド材は歪み 45% 位で脆性破壊してしまうが、エポキシモノリス材は全て脆性破壊せず、限界まで高い圧縮強度を有することが分かった。よって CNT の強度向上性能とポリマーモノリスの超柔軟性を融合させることで、従来ソリッド材料よりも高い圧縮破壊強度を有しつつ、従来の低比重発泡材よりも高い初期応力と圧縮破断強度を有す新発想の革新的材料を生み出す可能性を見出した。また、硬化温度を変えることで細孔サイズが変化し、条件の組合せにもよるが、CNT-B 1phr 85°C 品が最も高い圧縮強度を示した。

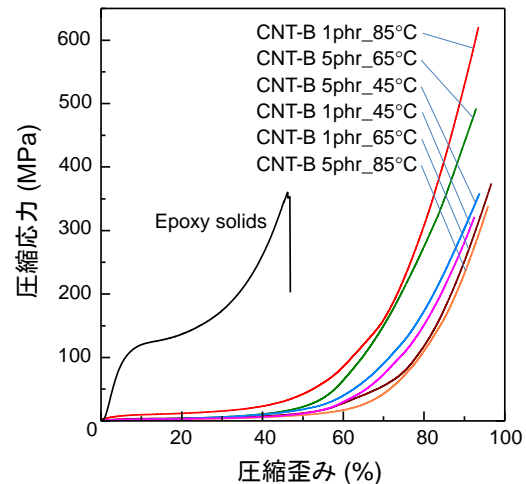


図 5 フル圧縮域における各種エポキシモノ

## ノリス材（硬化温度比較）の圧縮応力-歪み曲線

図6に50%圧縮試験前後のCNT-B/エポキシモノリスの断面SEM像を示す。圧縮しても破壊せず孔が塑性変形したが、24時間後（図6(b)）にはほとんど復元していることが分かる。また、90%以上圧縮してもモノリス構造の割れや破断がないことを確認した。このようなCNT/エポキシモノリス材のしなやかで強靱な性質は従来の架橋構造からは説明できない新しい知見である。

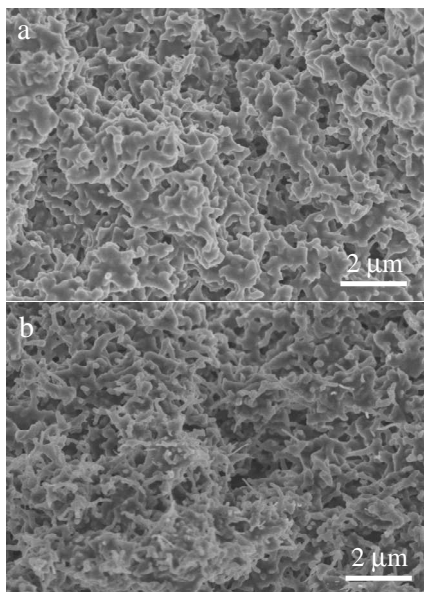


図6 CNT-B(5phr)/エポキシモノリス(a)と50%圧縮試験24時間後のCNT-B(5phr)/エポキシモノリス(b)の断面SEM像

重要な特長である密度は、エポキシソリッド材 ( $1.09 \text{ g/cm}^3$ ) と比較して、エポキシモノリス材 ( $0.42 \text{ g/cm}^3$ )、CNT/エポキシモノリス材 ( $0.30\text{--}0.46 \text{ g/cm}^3$ ) となっている。よってモノリス構造によって、圧縮強度が高いにもかかわらず低密度で軽量高強度であることを確認した。

また、TMAを用いたクリープ試験より、ソリッド材に比べて、エポキシモノリスはK2が一桁低く、それに相当して遅延時間 $\lambda$ が長くなることが分かっている。エポキシモノリスに比べてCNT/エポキシモノリス材はK1が1.7倍、K2は1.5倍、粘性係数 $\eta$ は0.5倍となり、弾性の増大、粘性の低下によって遅延時間は0.3倍となって弾性の効果の増大が明らかであった。以上のように、フィラーのCNTはエポキシモノリスの分子束の骨格部を強化し弾性を増して強靱性を付与するものと推定される。

エポキシモノリス材は脆性破壊しない特異な挙動を示した。この不思議な現象を理解するには、多くの疑問がある。最も基本的な疑問として、この多孔体の骨格部分はエポキシかを調べる必要がる。そこで、エポキシソ

リッド材およびエポキシソリッド材においてパルス法 NMR を用いてスピン-スピン緩和時間(T2)の成分相関を調べた。10、50、70  $\mu\text{sec}$  の3成分が検出され、10  $\mu\text{sec}$  の極めてリジッドな成分(架橋分子)がおおよそ90%の体積分率を占め、ソリッド材とエポキシモノリス材はほぼ同じ高次構造を示すことが分かっている。これらの結果は、ソリッド材とエポキシモノリスが化学的にも立体構造的にもほぼ同様の物質であることを示している。

CNTの持つ高強度特性とポリマーモノリスの柔軟性を最適に融合したCNT/エポキシモノリス複合材の基礎検討によって、低密度かつしなやかで強靱な高分子材の可能性を示すことができた。

本研究におけるCNTを用いた低密度高強度樹脂複合材の基礎科学に関わる成果が、次世代樹脂複合材の更なる発展に貢献できることを期待している。このような研究の機会を与えて頂いたことに感謝する。今後、本課題で得られた研究成果を更に大きく進化させて、実際に軽金属に代替可能な樹脂複合材の検討および応用研究を図って行きたい。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

竹内 健司 (TAKEUCHI, Kenji)  
信州大学・学術研究院工学系・准教授  
研究者番号：20504658

#### (3) 連携研究者

遠藤 守信 (ENDO, Morinobu)  
信州大学・先鋭領域融合研究群カーボン  
科学研究所・特別特任教授  
研究者番号：10021015