

研究論文

カーボンナノチューブを用いた新規フィラーの調製と ポリプロピレン樹脂系炭素繊維複合材料への応用

山口知宏^{*1}、村尾美紀^{*1}、伊東寛明^{*1}、高橋勤子^{*1}

Preparation of a new type of filler containing carbon nanotube and its application to milled carbon fiber / polypropylene composite

Tomohiro YAMAGUCHI^{*1}, Miki MURAO^{*1}, Hiroaki ITO^{*1} and Isoko TAKAHASHI^{*1}Industrial Research Center^{*1}

カーボンナノチューブと炭酸カルシウムからなる新しいタイプのフィラーを調製した。これをポリプロピレン樹脂系炭素繊維複合材料に添加して、その物性や構造に及ぼす影響について検討した。炭酸カルシウムを単独で使用した場合、曲げ強さはその添加量の増加に伴い減少し、体積抵抗率はほとんど変化しないが、熱伝導率はやや向上した。一方、カーボンナノチューブと炭酸カルシウムからなる新しいタイプのフィラーを使用した場合、曲げ強さはその添加量を増加しても元の値を保持した。また、体積抵抗率は著しく低下し、熱伝導率は大きく向上した。これらの物性の発現には、マトリックス中におけるフィラーの分散構造の違いが関与しているものと推定される。

1. はじめに

次世代をリードする自動車、航空機、情報家電、スポーツ用品などの産業分野では、素材や部品のより一層の軽量化が求められており、従来使用されてきた金属材料に替わって樹脂材料が多用されてくると予測される。一般に、樹脂材料は金属材料に比べて性能が劣っているため、炭素繊維複合材料のような性能に優れた樹脂系複合材料の開発が進められている。炭素繊維複合材料に用いられる樹脂として、従来は、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が主に使用されてきたが、近年では、リサイクル面を考慮して、ポリプロピレンやポリアミドといった熱可塑性樹脂も用いられるようになってきた。しかしながら、熱可塑性樹脂系の炭素繊維複合材料は、物性面や機能面では未だ改善の余地があるのが現状である¹⁾。

カーボンナノチューブ（以下、NT）は、炭素原子のみからなる筒状の物質であり、ただ単に、微細で軽量という特徴だけでなく、機械的強度をはじめとして、導電性や熱伝導性などといった数多くの物性や機能に優れることから着目され、エネルギー、エレクトロニクス、マテリアル等の先端分野において多岐にわたる応用が期待されている素材の一つである²⁾。

本研究では、この NT に着目し、NT と炭酸カルシウム（以下、CC）からなる新しいタイプのフィラー（以下、CT）を調製して、ミルドカーボンファイバー（以下、

MF）／ポリプロピレン（以下、PP）樹脂系複合材料（以下、PP(MF)）に添加した。PP(MF)の物性に及ぼす CT の添加効果を検討し、CC を単独で使った場合と比較したところ、興味深い幾つかの知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

原材料には、次のものを用いた。CC は、白艶華 CCR（白石カルシウム株式会社製）を用いた。NT は、多層カーボンナノチューブ MWNT（株式会社名城ナノカーボン製）を用いた。MF は、ミルドカーボンファイバー MDCF-FS 170（増岡窯業原料株式会社製）を用いた。PP は、ノバテック PP BC03B N（日本ポリプロ株式会社製）を用いた。

2.2 フィラーの調製

NT と CC（NT : CC = 40 : 60（質量比））をテトラヒドロフラン（THF）中で攪拌しながらホモジナイザーを用いて超音波を 30 分間照射して分散液を調製した。次に、この分散液からデカンテーションと自然乾燥により THF を除去した後、残った粉体をらいかい機を用いて 30 分間混合することにより CT を得た。

2.3 複合材料の作製

MF と PP とを二軸押出機を用い、200℃、200rpm で

^{*1} 産業技術センター 化学材料室

混練して、PP(MF)を作製した。次に、所定量の PP(MF) と CT とをラボプラストミルを用い、200℃、50rpm で 5min 混練して、CT と PP(MF)の複合材料（以下、CT/PP(MF)）を作製した。また、比較のため、CC と PP(MF)の複合材料（以下、CC/PP(MF)）についても同様に作製した。なお、このとき、MF の添加量は 15wt%（一定）になるようにし、CT 及び CC の添加量は 0～35wt%とした。得られた混練物は熱板プレス機にて、200℃で 5min プレスした。物性評価用のテストピースは、このプレス板から切り出すことにより作製した。

2.4 フィラー及び複合材料の評価

電子顕微鏡（FE-SEM）観察は、電界放出形走査電子顕微鏡（S-4500 型、株式会社日立製作所製）を用い、NT はそのまま観察し、CC、CT は白金を蒸着して観察した。また、CT/PP(MF)、CC/PP(MF)はその破断面を白金で蒸着して観察した。なお、加速電圧はいずれも 5kV とした。

曲げ物性の測定は、JIS K 7171 に準じた。試験片はプレス板から長さ 80mm、幅 10mm、厚さ 3mm に切り出し、曲げ速度 2mm/min、支点間距離 64mm、温度 23℃、湿度 50%RH の条件下で行ない、曲げ強さ、曲げ弾性率を求めた。

体積抵抗率の測定は、JIS K 6911、或は JIS K 7194 に準じて行った。体積抵抗率は、高抵抗領域では高抵抗率計（ハイレスタ IP MCP-HT260 型、三菱油化株式会社製）を用いてリング電極法により、低抵抗領域では低抵抗率計（ロレスタ HP MCP-T410 型、三菱油化株式会社製）を用いて四探針法により、それぞれ温度 23℃、湿度 50%RH の条件下で測定した。

熱伝導率の測定は、熱伝導率計（QTM-500、京都電子工業株式会社製）とセンサープローブ（PD-11、京都電子工業株式会社製）を用いて熱線法により、温度 23℃、湿度 50%RH の条件下で行った。

3. 結果及び考察

3.1 フィラーの構造

各フィラーの FE-SEM 像を図 1 に示す。図 1 (a)は CC、図 1 (b)は今回調製した CT である。図より、CC は直径 0.2～0.3 μm 程度の一次粒子が集まって直径 2～3 μm 程度の二次凝集体を形作っている。一方、CT は微細な繊維状の NT と直径 0.2～0.3 μm 程度の粒子状の CC が混合して一体となって、直径 2～3 μm 程度の凝集体を形成しており、CC とは明らかにその構造が異なっている。すなわち、今回調製した CT は、NT と CC からなる新しいタイプのフィラーと言える。

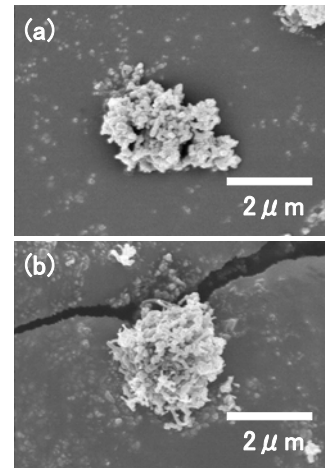


図 1 各フィラーの FE-SEM 像
(a)CC, (b)CT

3.2 複合材料の物性

ここでは、PP(MF)の各種物性（曲げ強さ、曲げ弾性率、体積抵抗率、熱伝導率）に及ぼす CC 及び CT の添加効果を検討した。

まず、各フィラー添加量と PP(MF)の曲げ強さ、曲げ弾性率の関係を図 2 に示す。なお、図中の破線は PP 単独の値である。曲げ弾性率を比較すると、CC の場合、その添加量の増加に伴い、曲げ弾性率は増加した。未添加の PP(MF)の曲げ弾性率は 1.3GPa であるのに対し、CC 添加量 35wt%の曲げ弾性率は 1.7GPa であり、1.3 倍増加した。PP 単独の弾性率は 0.80GPa であり、これと比較すると 2.1 倍増加している。CT の場合も、同様

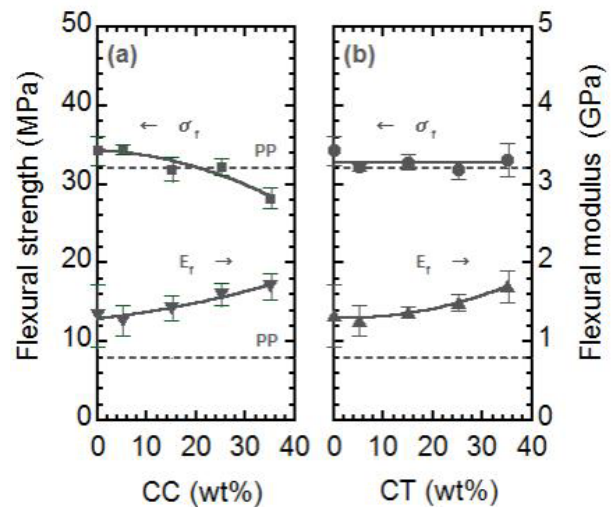


図 2 フィラー添加量と複合材の曲げ物性の関係
(a)CC/PP(MF), (b)CT/PP(MF)

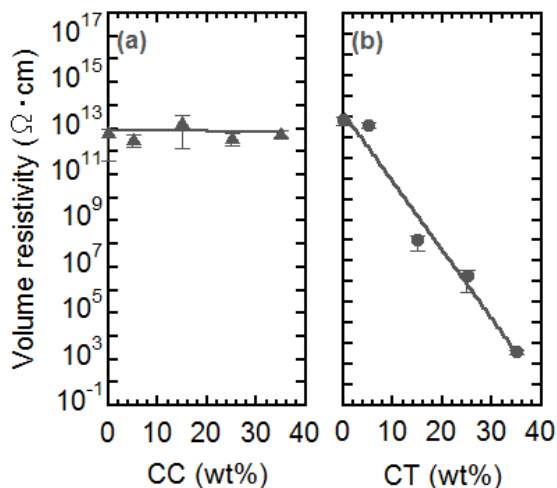


図3 フィラー添加量と複合材の体積抵抗率の関係
(a)CC/PP(MF), (b)CT/PP(MF)

に、その添加量の増加に伴い、曲げ弾性率は増加した。CT 添加量 35wt%の曲げ弾性率は 1.7GPa であり、添加効果は CC の場合と同じである。曲げ強さを比較すると、CC の場合、添加量の増加に伴って、曲げ強さは減少した。未添加の PP(MF)の曲げ強さは 34MPa であったが、CC 添加量 35wt%の曲げ強さは 28MPa となり、0.82 倍に低下した。一方、CT の場合、添加量が増加しても、曲げ強さは減少せず、ほぼ一定であり、元の値を保持した。CC は分散性が悪く、凝集が残って、これが欠陥として作用するため、曲げ強さは低下するが、CT は分散性が良く、欠陥となる凝集ができにくかったために、曲げ強さは元の値を保持したものと推察される。

以上より、CT は曲げ強さを保持したまま、曲げ弾性率を向上させることができ、機械的強度に関して、有利なフィラーと言える。

次に、フィラー添加量と PP(MF)の体積抵抗率の関係を図3に示す。体積抵抗率は導電率の逆数であり、体積抵抗率が小さいほど導電率が高いことを意味する。ところで、PP は元来絶縁性であるが、未添加の PP(MF)は導電性の MF を 15wt%含有しているため、図示したように体積抵抗率は $6.7 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ とわずかながら導電性がある。CC の場合、CC 自体は絶縁性であるため、添加量を増加させても体積抵抗率はほとんど変化せず一定であった。一方、CT の場合、添加量を増加させると、体積抵抗率は急激に減少し、CT 添加量 35wt%の体積抵抗率は $3.9 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ となった。CT は導電性の高い NT を含有しており、これがマトリックス中に分散することで電気伝導パスが形成されたことによるものと推察している。

以上より、CT の添加は体積抵抗率を著しく低下させ

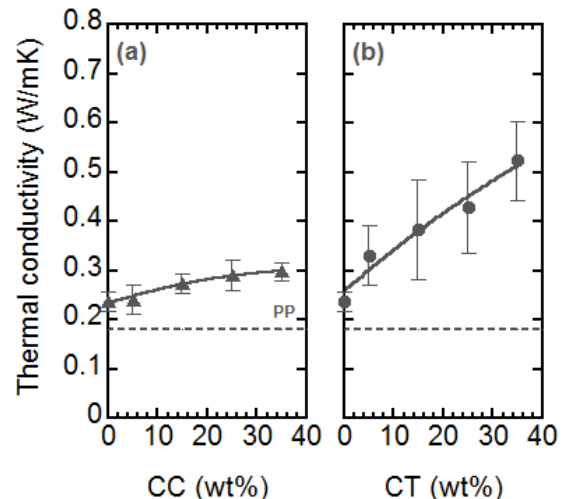


図4 フィラー添加量と複合材の熱伝導率の関係
(a)CC/PP(MF), (b)CT/PP(MF)

ることができ、導電性を付与するのに有効なフィラーと言える。

更に、フィラー添加量と PP(MF)の熱伝導率の関係を図4に示す。図4(a)はフィラーとして CC を用いたもの、図4(b)は CT を用いたものである。なお、図中の破線は PP 単独の値である。CC の場合、添加量の増加に伴い、熱伝導率は増加した。未添加の PP(MF)の熱伝導率は $0.24 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であるのに対し、CC 添加量 35wt%の熱伝導率は $0.30 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、1.3 倍増加した。PP 単独の熱伝導率は $0.18 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であることから、PP 単独に比べると 1.7 倍増加している。一方、CT の場合も、同様に、添加量の増加に伴い、熱伝導率は増加するが、CT 添加量 35wt%の熱伝導率は $0.52 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であり、2.9 倍増加した。すなわち、熱伝導率に及ぼす効果は CT の方が顕著であることがわかった。いずれの場合でも熱伝導パスは形成されるものの、CT は熱伝導性の高い NT を含むため、より熱伝導率が高くなったものと推察される。以上より、CC、CT の添加はともに熱伝導率を増加させるが、その効果は CT の方が大きく、CT は熱伝導率を付与するのに有利なフィラーと言える。

3.3 複合材料の構造

ここでは、PP マトリックス中での CC 及び CT の分散状態について検討するために、その破断面について詳細に観察した。各複合材料の破断面の FE-SEM 像を図5に示す。図5(a)は 35wt%CC/PP(MF)の破断面、図5(b)は 35wt%CT/PP(MF)の破断面である。図5(a)で、左下に見えるものが MF (直径約 $6 \mu\text{m}$) の一部であり、無数にある直径 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の球状粒子が CC である。図1(a)に示した CC フィラーと比較すると明らかなように、PP マトリックス中で、CC はかなり良く分散してい

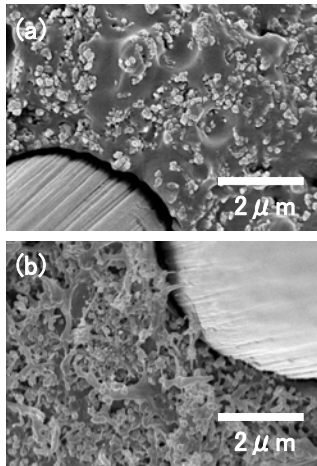


図5 各複合材の破断面のFE-SEM像
(a)35wt%CC/PP(MF),
(b)35wt%CT/PP(MF)

ると言えるが、全てがCCの一次粒子にまで単分散しているとは言えず、ある程度の大きさの凝集塊のまま分散しており、不均一な部分が所々に残存している。このことは、曲げ強さを低下させる原因の一つであり、図2(a)の結果とも一致する。また、図5(b)で、右上に見えるものがMFの一部で、無数にある球状粒子がCCであり、更に、図5(a)には見られなかった繊維状に見えるものがNTであって、NTの多くはその表面がマトリックスのPPで覆われているように見える。マトリックスPP中で

NTとCCはネットワークを形成していると認められ、NT及びCCの分散性もかなり良好と言える。これらのことより、前項でそれぞれ示したように、CT/PP(MF)は曲げ強さを保持し、体積抵抗率が減少、熱伝導率が増加したものと考えられる。

以上より、PP(MF)の各種物性に及ぼすCTとCCの添加効果の差は、マトリックス中の各フィラーの分散構造、すなわちモルフォロジーの違いが大きく影響しているものと推定される。

4. 結び

NTとCCからなる新しいタイプのフィラー(CT)を調製し、PP(MF)複合材料に添加して、その物性や構造に及ぼす影響について、CCを単独で使った場合と比較した。その結果、CTは、CCと比較して、曲げ強さ、体積抵抗率、熱伝導率などの物性や機能の面で優れたフィラーであることがわかった。そのため、CTは、PP(MF)などの熱可塑性樹脂系の炭素繊維複合材料用のフィラーとしての使用が、今後、大いに期待できる。

文献

- 1) 前田豊編：炭素繊維の応用と市場，P223(2008)，シーエムシー出版
- 2) 相馬勲、永田員也、野村学共著：初歩から学ぶフィラー活用技術，P60(2003)，工業調査会