

資 料

カーボンナノファイバーとナイロン6との複合化

田島 政弘*・塩村 隆信*

1. 目 的

我々は、2段合成法による herring-bone タイプ(図 1(a))のカーボンナノファイバー(以下 CNF と略す)の大量製造方法を確立している¹⁾。herring-bone タイプの CNF は、繊維表面にグラフェンシートのエッジ面が露出していることが特徴である。エッジ面は、欠陥部位であるため、容易に酸化されて水酸基やカルボン酸基が生成する²⁾。このようにグラフェンシートのエッジ面が露出した繊維表面は、水酸基やカルボン酸基が多く存在するため、親水性が高いという利点がある²⁾。一方、カーボンナノチューブ(以下 CNT と略す)(図 1(b))は、繊維の中心に沿ってグラフェンシートを巻き付けた円筒状構造をしている。したがって、CNT の繊維表面は、グラフェンシートのシート面で覆われており、グラファイトと同様に高い疎水性となることが知られている³⁾。

これら、CNF および CNT は、樹脂への添加によって、ガラスファイバーや炭素繊維と比較して少ない添加量で樹脂の引張強度や曲げ強度等の機械的特性を向上できると期待されており、様々な検討が行われている⁴⁾。本研究では、2段合成法 CNF の応用として、親水性基を有する樹脂であるナイロン6との複合化について検討を行ったので、その結果について報告する。

2. 方 法

2.1 CNF の合成

CNF 合成用の原料は、ベンゼン(和光純薬製：吸光度分析用)、フェロセン($C_{10}H_{10}Fe$)(和光純薬製：特級)を使

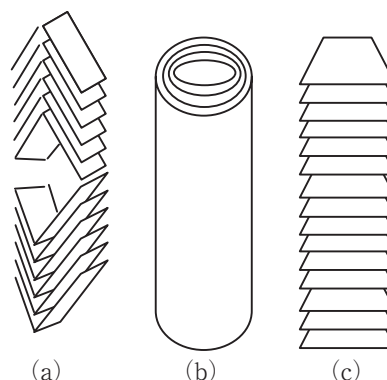


図1 CNF 類の模式図

(a)herring-bone タイプ CNF (b)マルチウォールタイプ CNT
(c)カップスタックタイプ CNF

用した。CNF は、既報¹⁾に従い2段合成法によって合成した。

2.2 樹脂との複合化

2.2.1 試料および前処理

複合用の樹脂は、ナイロン6(東レ製 1001P パウダータイプ)を使用した。これに添加する CNF 類は、2段合成法 CNF および比較のため VGCF[®](昭和電工製)、カルベール[®](GSI クレオス製)の合計3種類を使用した。VGCF[®]は、気相法で製作された高結晶性のマルチウォールタイプの CNT であり、直径100~200nm、繊維長10~20 μ mである⁵⁾。VGCF[®]は、マルチウォールタイプ CNT であるため、繊維表面にグラフェンシートのシート面が露出しており、疎水性が高い。また、カルベール[®]は、気相法で製作された herring-bone タイプと類似構造を持つカップスタックタイプ(図 1(c))の CNF であり、直径50~200nm、繊維長10~20 μ mである²⁾。カルベール[®]も、2段合成法 CNF のよう

表1 高せん断成形加工機の運転条件**

材 料	混合時間 (分)	回転トルク (N・m)	シリンダー-前部 温度 (°C)	シリンダー-後部 温度 (°C)	サブP温度 (°C)	ダイ温度 (°C)	備 考
ナイロン6のみ	1	3.4~3.8	240	240	266	245	粘性低い
VGCF [®] 添加	1	3.8	240	240	268	245	粘性やや高い
カルベール [®] 添加	1	3.3	240	248	270	245	粘性高い
2段合成法 CNF 添加	3	3.4	245	>260	279	245	粘性高い

**) スクリュー回転数は全て 1000rpm

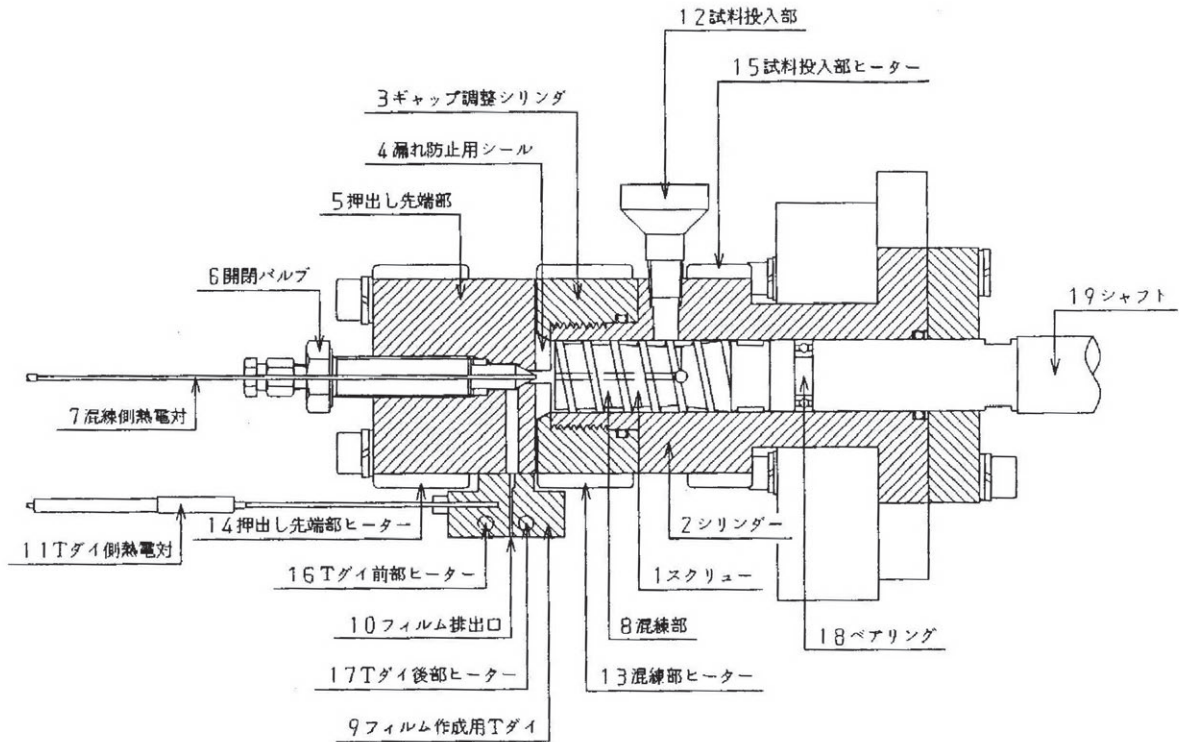


図2 高せん断成形加工機の模式図⁶⁾

な herring-bone タイプと同様、繊維表面にグラフェンシートのエッジ面が露出しており、親水性が高い。

2段合成法 CNF は、試料の前処理として、約5wt% 水懸濁液を作り、界面活性剤(TritonX-100)を0.5wt%濃度になるように添加した。その後、遊星ボールミルによりφ10mmのジルコニアボールを媒体として300rpmで10分間粉碎し、懸濁液を目開き500μmの篩で篩分けして、通過分だけを乾燥して使用した。また、比較試料である VGCF[®] およびカルベール[®] は、入手状態のまま使用した。なお、3種類の CNF 類の樹脂への添加量はすべて3wt%とした。

2.2.2 高せん断成形加工機による混合

樹脂と CNF 類の混合は、高せん断成形加工機(井元製作所製:HSE3000mini)を使用した。図2に加工機の模式図を示す。高せん断成形加工機は、混練部最先端部とスクリー前段との間隙を2mmと小さくした状態で、スクリーの前段の回転数を1000rpm以上にする事で大きなせん断力

を発揮する装置である⁶⁾。また、内部帰還型スクリーを使用しているため、部材を長時間混練部に留めておくことができる。この装置を使用することにより、通常では凝集して分散が困難な CNF 類も、せん断力により凝集がほぐれ、分散性が高い状態でナイロン6との複合化が可能となる。混合の際の運転条件を表1に示す。製造したナイロン6-CNf類複合材は、200℃に設定したホットプレスで約0.1mm厚のフィルム状とした。

2.3 分析評価方法

CNF 類および複合体の形態観察は、電界放射型走査電子顕微鏡(以下 FE-SEM と略す)(日立ハイテクノロジー製:S-4800)により行った。ナイロン6-CNf類複合体の引張強度試験は、フィルム状の試料をサンプルサイズ10mm×100mmの带状に切り出し、オートグラフ(島津製作所製:AG-20kNG)を用いて200Nロードセル、クロスヘッド移動速度20mm/min、1試料あたり試験片数4本の条件で測定した。

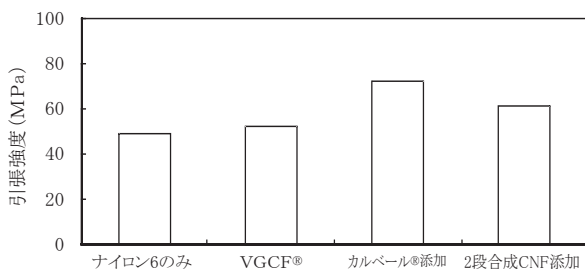


図3 ナイロン6-CNf類複合体の引張強度

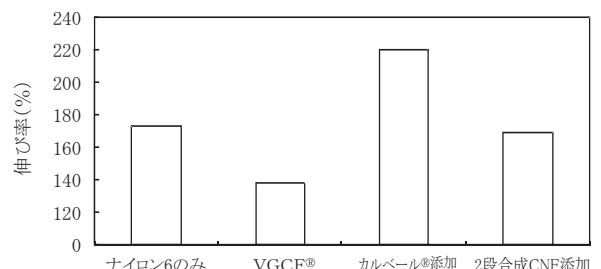


図4 ナイロン6-CNf類複合体の伸び率

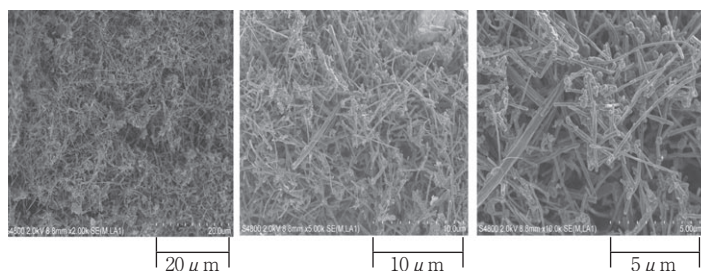


図5 VGCF®のSEM像

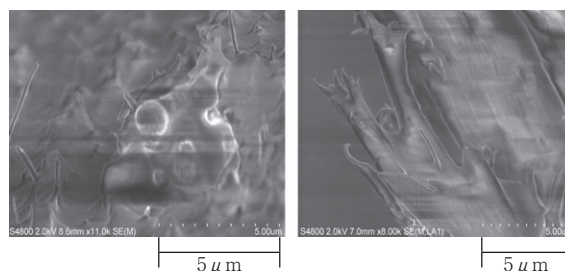


図8 ナイロン6-VGCF®複合体の破断面のSEM像

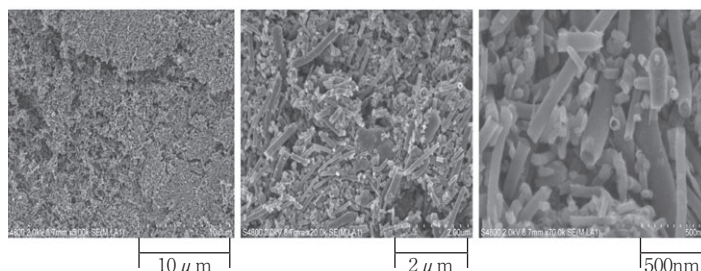


図6 カルベール®のSEM像

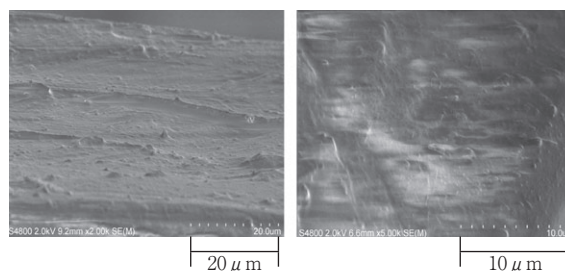


図9 ナイロン6-カルベール®複合体の破断面のSEM像

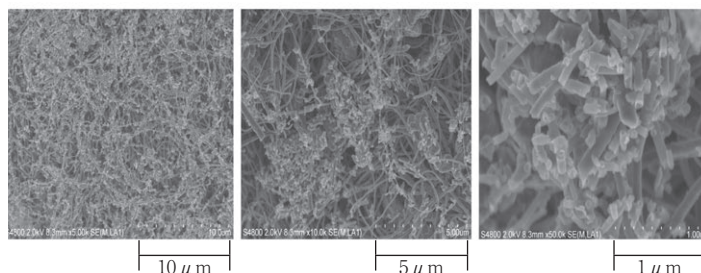


図7 2段合成法CNFのSEM像

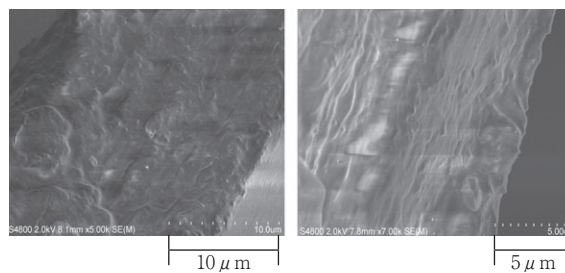


図10 ナイロン6-2段合成法CNF複合体の破断面のSEM像

3. 結 果

ナイロン6-CNF類複合体の引張強度試験結果として、引張強度を図3に、またその伸び率を図4に示した。ナイロン6単独に較べて、ナイロン6-VGCF®複合体では引張強度の向上は認められなかった。しかし、カルベール®および2段合成法CNFの複合体では、引張強度の向上が認められた。ただし、強度の向上はカルベール®の方が2段合成法CNFより優れていた。伸び率は、ナイロン6単独に較べて、VGCF®複合体では低下し、2段合成法CNFで同等程度、カルベール®では向上した。

引張試験の結果を考察するため、添加材としたCNF類およびナイロン6-CNF類複合体破断面をFE-SEMで観察した。図5から図7にCNF類のSEM像を示す。VGCF®は、触媒凝集体からCNFが成長しているため、数μmの固まりが多く存在していた。カルベール®は、繊維長2μm以下に粉碎されており、きれいに分散していた。2段合成法CNFは、長繊維と粉碎された短繊維が混在していた。長繊維は10μm以上の長さであり、さらに、部分的に長繊維の絡まり合った凝集体も認められた。

次に、図8から図10にナイロン6-CNF類複合体の引張試験後の破断面のSEM像を示す。VGCF®複合体では、破断面からVGCF®繊維が長く伸びているのが観察されたが、カルベール®および2段合成法CNFでは、破断面にCNF類を確認できなかった。カルベール®および2段合成法CNFは、表面が親水性であるため、ナイロン6との親和性が強く、破断面でCNF繊維が切断されたと考えられた。一方、VGCF®は図1(b)に示すように表面がグラフェンシートで形成されているので疎水性が強く、ナイロン6との親和性が低い。このため、破断の際にVGCF®繊維がナイロン6基材から引き抜かれて、破断面に繊維が認められたと考えられた。したがって、ナイロン6-VGCF®複合体の引張強度および伸び率が低かった理由として表面の疎水性が原因であると考えられた。

次に、カルベール®と2段合成法CNFとの強度差については、両者ともにグラフェンシートのエッジ面が露出した類似の構造であるが、粉碎度合いが異なる。このため、カルベール®の繊維長が2μm以上であるのに対し、2段合成法CNFでは10μm以上の長さである。両者のナイロン6基材への分散状態の模式図を図11に示す。つまり、両

者とともにナイロン6基材中に、図11に直線で示すCNF類繊維が分散した構造であるが、同一重量のCNF類を添加しても繊維長の違いにより、フィルム状複合体の単位面積あたりの繊維の本数が、2段合成法CNFよりカルベール[®]が多い。このため、繊維間隔が短くなりカルベール[®]を添加した方が、より強度が向上することになると考えられる。したがって、カルベール[®]および2段合成法CNF複合材の引張強度、伸び率の差は、粉碎度合いによる繊維長の差に起因していると推測された。

以上、高せん断成形加工機によるナイロン6とCNF類の複合化を行った。高せん断成形加工機の混合効果は高く、CNF類の複合化により引張強度の向上が確認できた。また、表面が親水性である2段合成法CNFは、類似構造であるカルベール[®]には劣るが引張強度の向上を示した。しかし、表面が疎水性のVGCF[®]では引張強度が低かった。なお、カルベール[®]は、引張強度だけでなく伸び率も向上したが、この理由については不明である。

このように、2段合成法CNFの用途として、樹脂複合化を検討した。しかし、2段合成法CNFは、繊維長が数10 μm と長く、樹脂に複合した場合、短繊維のカルベールと較べて性能が低いことが判明した。今後、樹脂複合材の検討を行う場合、CNFの粉碎加工方法についても検討を行う必要がある。

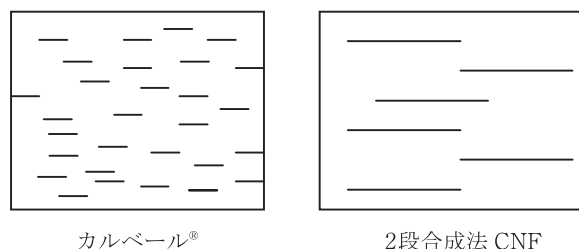


図11 ナイロン6複合体へのカルベール[®]および2段合成法CNFの分散模式図

文 献

- 1) 田島政弘, 塩村隆信. カーボンナノファイバーの2段合成法の開発と基礎物性評価. 島根県産業技術センター研究報告. 2009, 45, p.19-22.
- 2) 柳澤隆, 遠藤守信. “第2章15節カップ積層型CNTの生成と構造”. ナノカーボンハンドブック. 初版, (株)エヌ・ティー・エス, 2007, p.117-125.
- 3) 佐野正人. “第14章 カーボンナノチューブの化学修飾”. ナノカーボンの新展開. 第1版, (株)化学同人, 2005, p.143-151.
- 4) 榎本和城, 大竹尚登. “第5章カーボンナノチューブ複合材料 3 樹脂基カーボンナノチューブ複合材料の開発”. カーボンナノチューブの機能・複合化の最新技術. 第1刷, (株)シーエムシー, 2006, p.229-240.
- 5) 遠藤守信. 超微粒子触媒によって成長する気相成長炭素繊維 ミクロの不思議と先端材料への展開. 表面. 1986, 24, p.227-237.
- 6) 独立行政法人産業技術総合研究所, 株式会社井元製作所. 微量型高剪断成形加工機とそれを用いたナノ分散高分子ブレンド押出し物およびその製造方法. 特開2005-313608.
(図2は、特許電子図書館より引用)