

# カーボンナノチューブ分散ポリマー複合材料の マルチスケールモデリングと力学・物理特性評価

竹田 智\*

## 1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は、高アスペクト比(長さ/直径)・低密度な中空円筒状ナノ構造体であり、円筒側面がグラファイトの原子面(グラフェンシート)1層のみから構成される単層CNT(SWNT)と数層のグラフェンシートから構成される多層CNT(MWNT)の2種類に大別され、従来材料と比較して優れた力学・物理特性を有している。このため、CNTは、複合材料の多機能ナノフィラーとして注目されており、航空宇宙<sup>(1)</sup>・自動車<sup>(2)</sup>・極低温分野<sup>(3)</sup>等への応用を目指してCNT分散ポリマー複合材料の開発および性能評価が盛んに進められている<sup>(4)</sup>。また、CNT分散ポリマー複合材料は、変形・損傷に伴う電気抵抗変化の利用により、構造ヘルスマニタリングへの応用も検討されている<sup>(5)</sup>。さらに、繊維強化複合材料内部にCNTを分散させることにより、損傷の検知・抑制機能を有するスマート複合材料システムの実現が期待されている<sup>(6)</sup>。特に、極限環境で使用される先進繊維複合材料は高い信頼性・耐久性が要求されることから、CNTによる繊維束内き裂<sup>(7)(8)</sup>や層間はく離<sup>(9)(10)</sup>等の検知・抑制が要望されている。

CNT分散ポリマー複合材料のマクロスケールにおける力学・物理特性は、CNT含有量、CNT幾何学的形状(長さ、直径、うねり)、CNT分散・配向状態、CNT(SWNT、MWNT)・母材種類、CNT・母材界面特性等マイクロ・ナノスケールの構造・特性に強く依存することが報告されている。また、複合材料の“設計できる材料”という特徴を生かし、応用に適した力学・物理特性を有するCNT分散ポリマー複合材料を開発するためには、マイクロ・ナノスケールの構造・特性とマクロスケール特性の関係を明らかにすること

が不可欠である。したがって、マイクロ・ナノマクロスケール間の相互作用を考慮したメゾメカニックス的視点に立ち、CNT分散ポリマー複合材料の力学・物理特性を解明することは、高性能ナノ複合材料システムの設計・開発・評価上重要な研究課題となっている。

本稿では、以上の点に鑑み、多層CNTおよびポリカーボネート樹脂から構成されるCNT分散ポリマー複合材料(タキロン<sup>(株)</sup>)を取り上げ、破壊・変形・疲労特性および電気伝導特性のマルチスケール評価に関する最近の研究状況について概説を行う。また、電気抵抗変化による変形・損傷検知機能についても言及する。

## 2. 破壊・変形・疲労特性

多層CNT分散ポリカーボネート複合材料を対象に、極低温引張<sup>(11)</sup>・圧縮<sup>(12)</sup>・3点曲げ<sup>(13)</sup>試験が室温・液体窒素温度(77 K)で行われ、破壊・変形特性が評価されている。また、多層CNTの層内原子構造・層間相互作用・中空円筒構造やCNT・母材界面結合状態を考慮したマルチスケール数値シミュレーション(分子構造力学・連続体力学の併用)によって、例えば、多層CNT分散ポリカーボネート複合材料の弾性定数・強度は、CNT体積含有率および温度に依存して変化し、CNT・母材界面結合状態の影響を顕著に受けることが明らかにされている。

き裂材の力学特性に関しては、き裂を有する多層CNT分散ポリカーボネート複合材料の極低温引張試験および弾塑性有限要素解析により、極低温破壊特性が明らかにされている<sup>(14)</sup>。また、極低温疲労き裂進展特性についても、理論・実験両面から解明・考察されている<sup>(15)</sup>。

\* 東北大学助教；大学院工学研究科材料システム工学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)  
Multiscale Modeling and Characterization of Mechanical and Physical Properties for Carbon Nanotube-based Polymer Composites; Tomo Takeda (Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: mesomechanics, multiscale modeling, material testing, carbon nanotubes, polymer-matrix composites, self-sensing composite systems, mechanical and physical properties, structure-property relationships, nanotechnology, structural and functional applications  
2012年10月15日受理

### 3. 電気伝導特性

本章では、多層CNT分散ポリカーボネート複合材料の電気伝導特性<sup>(16)</sup>を取り上げ、理論的・実験的評価結果の概要について述べる。導電率測定は、上下両面に円形電極(直径43 mm)を有する正方形平板試験片(1辺50 mm, 厚さ1 mm)を用いて行い、導電率のCNT体積含有率依存性を明らかにした。また、CNT分散ポリマー複合材料のCNT間トンネル効果を考慮した電気伝導に関する理論モデルを提案・応用して導電率を求め、実験結果と比較・検討した。図1は、CNT分散ポリマー複合材料内部におけるCNT電気伝導ネットワークを示したもので、うねりを有するCNTおよびCNT間母材領域から構成されている。理論モデルでは、CNTの接触形態として、全てのCNT端がCNT間母材領域を介して重なっている場合(Type I)と長さ方向に隣接している場合(Type II)を考えた。

図2は、多層CNT分散ポリカーボネート複合材料の導電率 $\sigma$ とCNT体積含有率 $v^N$ の関係を示した実験・解析結果であり、理論モデルにおけるCNT長さ $l^N$ およびうねり比(CNTの長さと同端最短距離の比) $\lambda$ は、それぞれ $l^N=1.5\ \mu\text{m}$ (平均値)および $\lambda=1.5$ (代表値)と仮定した。導電率は、CNT体積含有率の増大に伴い増大し、解析結果は実験結果

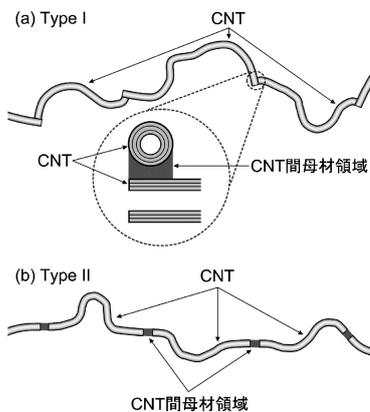


図1 CNT電気伝導ネットワーク。

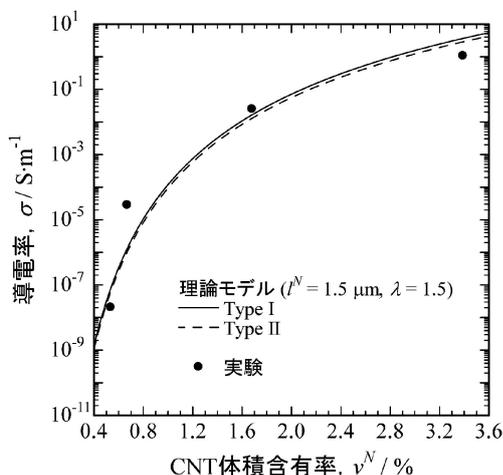


図2 導電率とCNT体積含有率の関係。

と良く一致した。導電率のCNT長さ<sup>(17)</sup>・うねり<sup>(18)</sup>依存性に注目した本理論モデルは、CNT分散ポリマー複合材料の電気伝導特性を評価する上で有用である。

### 4. 変形・損傷検知機能

本章では、CNT分散ポリマー複合材料における変形・損傷検知機能の理論的・実験的評価結果について述べる。変形検知機能に関しては、引張を受ける多層CNT分散ポリカーボネート複合材料の電気抵抗変化に関する理論的・実験的研究が行われている<sup>(19)</sup>。引張試験・電気抵抗測定は、図3に示す短冊型試験片(長さ80 mm, 幅15 mm, 厚さ2 mm, つかみ部長さ15 mm, 電極幅4 mm, 電極間距離40 mm)を用いて行い、電気抵抗 $R$ とひずみの関係を明らかにした。また、引張を受けるCNT分散ポリマー複合材料内部におけるCNT間母材領域の変形を考慮した電気伝導に関する理論モデルを提案・応用し、ひずみの増大に伴う電気抵抗変化を求めて、実験結果に理論的検討を加えた。理論モデルでは、図1に示すCNT接触形態Type I・IIを考え、複合材料内部におけるType II接触形態の割合を $f$ とした。図4は、多層CNT分散ポリカーボネート複合材料の電気抵抗変化 $(R-R_0)/R_0$ ( $R_0$ :初期電気抵抗)とひずみ $\varepsilon$ の関係を示した実験・解析結果であり、CNT体積含有率 $v^N=0.5, 0.7, 1.7, 3.4\%$ の場合である。理論モデルにおいて、CNT体積含有率 $v^N=0.5, 0.7, 1.7, 3.4\%$ の場合のType II接触形態の割合は、それぞれ $f=0.61, 0.55, 0.55, 0.45$ と仮定した。電気抵抗は、ひずみの増大に伴い増大し、CNT体積含有率が小さい場合、ひずみによる電気抵抗変化が顕著であった。また、理論モデルによって得られた電気抵抗変化は、実験結果と同様

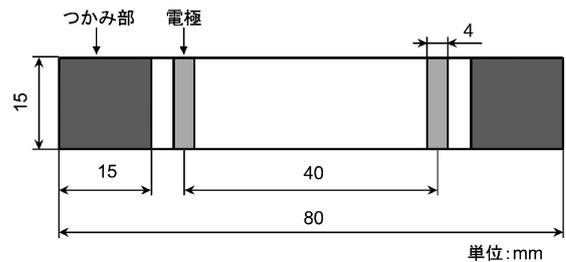


図3 短冊型試験片。

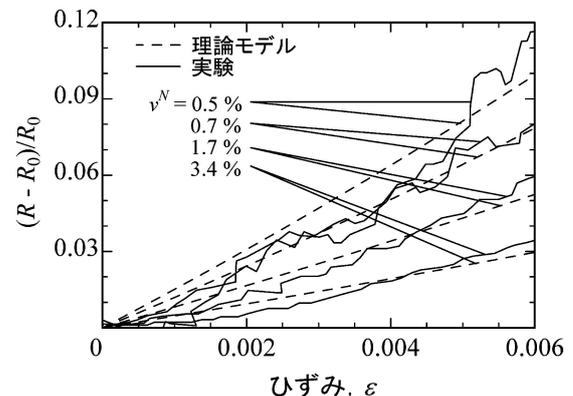


図4 電気抵抗変化とひずみの関係。

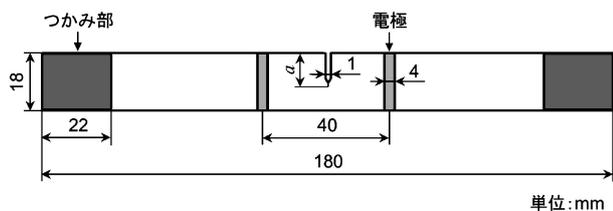


図5 片側縁き裂を有する平板状試験片.

なひずみ依存性を示し, CNT 体積含有率が小さい場合, Type II 接触形態が支配的になって, 顕著な電気抵抗変化が生じた.

損傷検知機能に関しては, 引張を受けるき裂を有する多層 CNT 分散ポリカーボネート複合材料のき裂進展に伴う電気抵抗変化に関する理論的・実験的研究が行われている<sup>(20)</sup>. 図5は, 片側縁き裂を有する平板状試験片の形状を示したもので, 試験片長さは180 mm, 幅は18 mm, 厚さは2.7 mm, つかみ部長さは22 mm,  $a$ はき裂長さ, 電極幅は4 mm, 電極間距離は40 mmである. 初期き裂は, 幅1 mmの切欠き先端に鋭利な刃物を用いて導入し, 初期き裂長さは約9.3 mmである. 引張試験・電気抵抗測定は, 室温・77 Kで行い, 電気抵抗  $R$  とき裂進展量の関係を明らかにした. また, き裂進展による CNT 分散ポリマー複合材料内部における CNT 電気伝導ネットワーク遮断メカニズムをモデル化し, 電気抵抗変化を求めて, 実験結果と比較・検討した. き裂は, 室温の場合安定に進展したのに対し, 77 Kの場合は, 不安定に進展した. 図6は, 電気抵抗変化  $(R - R_0)/R_0$  ( $R_0$ : 初期電気抵抗) とき裂進展量  $\Delta a$  の関係を示した実験・解析結果であり, 室温の場合である. 電気抵抗は, き裂進展に伴い急激に増大し, 理論モデルによる電気抵抗変化の予測結果は, 実験結果と良く一致した.

## 5. おわりに

本稿では, 多層 CNT 分散ポリカーボネート複合材料に注目し, 力学・物理特性のマルチスケール評価に関する現在までの研究状況について展望した. まず最初に, 破壊・変形・疲労特性および電気伝導特性の理論的・実験的検討結果について述べ, マイクロ・ナノスケールの構造・特性とマクロスケール特性の関係を明らかにした. 次に, 変形・損傷に伴う電気抵抗変化に関する検討結果を示し, CNT による検知機能を解明した.

CNT 合成・CNT 分散ポリマー複合材料成形法の発展に伴い, 今後, 高性能ナノ複合材料システムの開発・実用化が予想される. ナノ複合材料システムの設計・開発・評価においては, マイクロ・ナノスケールの構造・特性とマクロスケール特性の相互作用が重要となることから, メゾメカニクスに基づく力学・物理特性研究のさらなる発展が望まれる.

本稿で紹介した一連の研究を遂行するにあたり, 終始懇切丁寧なる御指導, 御鞭撻を賜った東北大学大学院工学研究科進藤裕英教授に深甚の謝意を表す. また, 貴重な御助言を頂いた東北大学大学院工学研究科 成田史生准教授に深く感謝の意を表す. 試料(多層 CNT 分散ポリカーボネート複

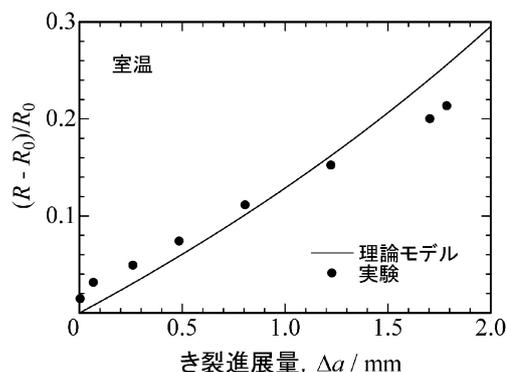


図6 電気抵抗変化とき裂進展量の関係.

合材料)の作製では, タキロン(株)にご協力頂いた. ここに謝意を表す. 最後に, 本誌において, 著者の研究を紹介する機会を与えて頂いた関係各位に感謝申し上げる.

## 文 献

- (1) J. Njuguna and K. Pielichowski: Adv. Eng. Mater., **5**(2003), 769-778.
- (2) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. de Heer: Science, **297**(2002), 787-792.
- (3) A. Oliver, J. Bult, Q. V. Le, A. L. Mbaruku and J. Schwartz: Nanotechnology, **19**(2008), 505702.
- (4) E. T. Thostenson, C. Li and T.-W. Chou: Compos. Sci. Technol., **65**(2005), 491-516.
- (5) C. Li, E. T. Thostenson and T.-W. Chou: Compos. Sci. Technol., **68**(2008), 1227-1249.
- (6) H. Qian, E. S. Greenhalgh, M. S. P. Shaffer and A. Bismarck: J. Mater. Chem., **20**(2010), 4751-4762.
- (7) T. Takeda, Y. Shindo and F. Narita: Compos. Sci. Technol., **64**(2004), 2353-2362.
- (8) T. Takeda, S. Takano, Y. Shindo and F. Narita: Compos. Sci. Technol., **65**(2005), 1691-1702.
- (9) 進藤裕英: 機械の研究, **57**(2005), 945-953.
- (10) Y. Shindo, T. Takeda, F. Narita, N. Saito, S. Watanabe and K. Sanada: Compos. Sci. Technol., **69**(2009), 1904-1911.
- (11) T. Takeda, Y. Shindo, F. Narita and Y. Mito: Mater. Trans., **50**(2009), 436-445.
- (12) T. Takeda, F. Narita, Y. Kuronuma and Y. Shindo: Int. J. Mater. Struct. Integr., in press.
- (13) Y. Shindo, Y. Mito, T. Takeda, Y. Kuronuma and F. Narita: Adv. Theor. Appl. Mech., **1**(2008), 361-377.
- (14) Y. Kuronuma, Y. Shindo, T. Takeda and F. Narita: Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., **33**(2010), 87-93.
- (15) Y. Kuronuma, Y. Shindo, T. Takeda and F. Narita: Eng. Fract. Mech., **78**(2011), 3102-3110.
- (16) T. Takeda, Y. Shindo, Y. Kuronuma and F. Narita: Polymer, **52**(2011), 3852-3856.
- (17) D. Simien, J. A. Fagan, W. Luo, J. F. Douglas, K. Migler and J. Obrzut: ACS Nano, **2**(2008), 1879-1884.
- (18) C. Li, E. T. Thostenson and T.-W. Chou: Compos. Sci. Technol., **68**(2008), 1445-1452.
- (19) Y. Kuronuma, T. Takeda, Y. Shindo, F. Narita and Z. Wei: Compos. Sci. Technol., **72**(2012), 1678-1682.
- (20) Y. Shindo, Y. Kuronuma, T. Takeda, F. Narita and S.-Y. Fu: Compos.: Part B, **43**(2012), 39-43.



竹田 智

★★  
 2005年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了  
 2005年4月 株式会社 日立製作所 入社  
 2007年4月-現職  
 専門分野: 複合材料力学, 破壊・損傷力学, クライオメカニクス  
 ©ポリマー系先進複合材料システム(織物有機複合材料, カーボンナノチューブ分散ポリマー複合材料)の極低温強度・機能特性に関する理論的・実験的研究に従事.  
 ★★★