

氏名	王 麗君		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成28年3月23日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科専攻	秋田県立大学大学院システム科学技術研究科 博士後期課程総合システム科学専攻		
学位論文題目	Effect of the Microstructures on the Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites (カーボンナノチューブ/高分子ナノ複合材料の力学特性と導電性に及ぼす内部構造の影響)		
指導教員	教授 <u>邱建輝</u>		
論文審査委員	主査 教授 <u>邱建輝</u>		
	副査 教授 <u>水野衛</u>	教授 <u>尾藤輝夫</u>	
	教授 <u>呉智深(茨城大学)</u>		

論文内容要旨

高分子材料は様々な用途で用いられており、現代社会において不可欠なものとなっている。近年では、特に自動車や航空機のような輸送機分野を中心に、軽量化、小型化、環境対策、コスト削減等を目的として、部材が金属材料から高分子材料へ置換されてきており、それに伴って高分子材料の高機能化に対する要求がますます増加している。

高分子材料は、一般的に、軽量でありながら比強度や靱性が高く、化学的安定性が良い、成形加工が容易である等の優れた特徴を有している。しかし、高分子材料には導電性がないため、その応用が制限されるという問題点があるため、導電性を付与する研究開発が古くから行われている。導電性高分子複合材料は広い範囲での応用が望まれているが、その目的に合わせた導電性を制御する必要がある。高分子材料に導電性を付与する最も簡単な方法として、導電性フィラー充填法がある。そのフィラーには様々な種類があるが、特にカーボンナノチューブ(CNT)のようなナノサイズの炭素材料が最近、注目されている。これを用いた導電性複合材料は、製品にするために様々な方法で成形加工されるが、フィラー充填による導電性複合材料は、加工条件によって樹脂中でのフィラー配向性や分散性が変化するため、電気抵抗の制御が難しくなる。導電性の付与には、フィラーの分散状態と導電パスの形成が重要であるが、そのようなフィラーの存在状態は複合材料の力学特性にも関わるため、その両立は極めて難しい。

これまでの導電性高分子複合材料は、有機溶剤を用いたフィラーの表面改質により作製したものがほとんどであるが、有機溶剤の使用は人体への有害性が高く、コストも増大させる。また、多くの研

究は主に導電性を重視し、構造材料に必要な力学特性に関する検討が少ないため、構造材料への応用あるいは製品化された例がほとんどない。

以上の点を踏まえ、本研究では、代表的な加工方法である射出成形によるカーボンナノチューブ/高分子ナノ複合材料の内部構造と力学特性および電気特性の変化を調査し、最適な射出条件を検討するとともに、2次加工として塑性加工の一種である圧延加工の影響についても同様に検討した。圧延加工については、その結晶構造、分子配向性、結晶化度等の高次構造に影響を及ぼし、材料の特性を変化させることが知られているが、特にフィラーを添加した複合材料の加工による内部構造変化を調査した報告が少ない。以上より、本研究では各加工方法における複合材料の力学特性、導電性、内部構造の関係性を調査することで、優れた力学特性を有する導電性高分子複合材料を開発することを目的とする。本論文は全6章から構成されている。

第1章は緒言であり、カーボンナノチューブ/高分子ナノ複合材料の作製方法について、高分子複合材料の成形加工における既存の研究報告から問題点を挙げ、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、本研究で用いた多層カーボンナノチューブ (MWCNT)、ポリカーボネート (PC)、ポリ乳酸 (PLA) および導電性高分子複合材料について説明し、成形加工方法と主な実験方法について述べている。添加材である導電性フィラーには多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を用い、複合材料の母材にはポリカーボネート (PC) もしくはポリ乳酸 (PLA) を用いた。MWCNT/PC 複合材料は、混練加工により作製し、射出成形により JIS 基準の試験片に成形した。射出成形は射出速度と射出温度を3条件ずつに変化させて行った。MWCNT/PLA 複合材料は、混練加工してから、押出加工によりシート状に成形して圧延加工に供した。圧延加工は、ロール直径 100mm、有効幅 150mm の圧延機により行い、JIS 基準の試験片に打ち抜いて後述の評価試験に供した。試験片の評価は、引張試験と曲げ試験による力学特性の測定、微小硬さ試験機によるビッカース硬さの測定、動的機械分析装置による粘弾性の測定、抵抗率計による電気特性の測定、X線回折装置 (XRD) による分子配向性分析、示差走査熱量分析装置 (DSC) と比重測定装置による結晶化度分析、偏光光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) による内部構造の観察、示差熱 - 熱重量 (TG/DTA) 同時測定装置による熱分析により行った。

第3章では、射出温度と速度および MWCNT の添加量 (0~10wt.%) を変えて射出成形加工した MWCNT/PC 複合材料の力学特性、内部構造と MWCNT の添加量および射出成形条件との関係を検討している。射出温度は 280°C、305°C、330°C の3条件で、射出速度は 10mm/s、40mm/s、80 mm/s の3条件とした。偏光光学顕微鏡観察の結果において、MWCNT は PC 中で比較的良い分散性を示した。熱物性を分析した結果、複合材料は単体よりも熱安定性が向上することが明らかとなり、MWCNT を 1wt.% 添加すると分解温度が単体よりも 100°C ほど高くなった。力学特性を測定した結果、MWCNT 添加量の増加につれて、引張強度と曲げ強度はやや高くなった後、低下していくことがわかった。一方、破断ひずみは MWCNT 添加量の増加によって低下したが、ビッカース硬さでは MWCNT 添加量の増加によって高くなることがわかった。射出速度と射出温度の変化は MWCNT 5wt.% 以内の場合において引張強度に及ぼす影響が少ないが、MWCNT 10wt.% では高速、低温の射出条件でより高い引張強度が得られている。以上より、最適な MWCNT 添加量は 5wt.% 以内であり、いずれの射出温度と速度でも、MWCNT 5wt.% のときに、引張強度が約 60MPa に達することが明らかとなった。

第4章では、第3章で用いた複合材料の内部構造と導電性に及ぼす射出条件の影響を検討している。また、射出成形では射出条件により内部構造が異なるため、射出条件の影響を調査したのち試料表面から内部までの電気抵抗率の分布を検討した。結果として、電気抵抗率は射出成形による試料内部で形成されるスキン、中間およびコアという三層構造の影響を強く受けることがわかった。射出温度を

高温、射出速度を低速にすると、MWCNT はランダムに分散し、網目構造が形成しやすいため、導電性が良くなるが、逆に、射出温度を低温、射出速度を高速にすると、MWCNT が射出方向に配向するため、導電性が悪くなることがわかった。つまり、電気抵抗率は、高い MWCNT 添加量、低い射出速度、高い射出温度の条件下で、低くなる傾向を示した。本研究の条件において、導電性と力学特性の両方を考えると、MWCNT を 5wt.% 添加した場合 (電気抵抗 $10^2 \Omega/\text{sq}$) は最も有利である。また、MWCNT の添加量および成形条件の変化により複合材料の電気抵抗は $10^1 \sim 10^{11} \Omega/\text{sq}$ の広い範囲で制御できることが示された。

前章までの MWCNT を添加した複合材料は、基本的に脆化傾向があり、深絞り、プレス成形による製品化が困難という問題点がある。第 5 章では、材質の改善、特に延性特性の向上が期待される圧延加工の影響について検討した。先行研究において、MWCNT/PC 複合材料の圧延加工を試みたが、PC は吸水性が強いため高温圧延では気泡が発生しやすく、また、圧延する際にひび割れを生じてしまい、導電性も大きく低下することがわかった。このため本研究では、環境に優しい生分解性高分子材料である PLA を母材として、押出成形により MWCNT/PLA (MWCNT: 0~10wt.%) 導電性複合材料シートを作製し、冷間圧延加工を行った。その圧延率 (0~80%) による複合材料の内部構造、力学特性および電気抵抗に与える影響を調査した。試験片は異方性を評価するために、押出成形したシートの圧延方向に対して 0° と 90° の両方向から打ち抜いた。PLA 基複合材料 (MWCNT/PLA) を圧延加工すると、分子配向と結晶の破壊が進行するとともに、試料の表面と内部における微細組織の均質化が示された。力学特性については、引張強度と破断ひずみは、圧延方向と垂直の方向において、変化が少ないが、圧延方向では大きく向上した。試料断面におけるビッカース硬さの分布を調べた結果、圧延前における硬さの異なる三層構造は、圧延加工により均質化され、表面と内部での差がほぼなくなった。一方、電気抵抗は、圧延率の増加によりやや上昇したが、変化が少なかった。つまり、MWCNT/PLA 複合材料の圧延加工は、元の導電性を維持したまま引張強度、特に延性特性を大幅に向上させることができる。特に、圧延率 60% の場合 (MWCNT: 5wt.%) は、引張強度が 90MPa、破断ひずみが 70% 以上に達しており、優れた導電性と力学特性を有することがわかった。したがって、圧延加工は優れた力学特性と導電性を有する PLA 基導電性複合材料の作製が可能であると認められる。

第 6 章は結言であり、本研究により得られた結果および知見をまとめ、今後の展望について述べている。MWCNT/PC 複合材料の熱安定性は、MWCNT の添加により向上することがわかった。また、MWCNT の添加量の増加は、5wt.% まで力学特性の変化が少ないが、導電性では大きく向上した。射出成形条件の変化は、力学特性に与える影響が比較的小さいが、高い射出温度、低い射出速度で導電パスを形成しやすいため、導電性が向上する傾向を示している。成形条件と MWCNT 添加量の変化により引張強度は 62MPa まで、電気抵抗率は $10^1 \sim 10^{11} \Omega/\text{sq}$ の範囲で制御可能である。以上より、優れた力学特性と導電性を得るための条件は、MWCNT の添加量が 5wt.%、射出温度 330°C 、射出速度 10mm/s であり、その複合材料は引張強度が 60MPa、表面抵抗率が $10^2 \Omega/\text{sq}$ を示すことがわかった。MWCNT/PLA 複合材料の圧延加工では、圧延率の増加に伴って引張強度と延性特性が高くなり、電気抵抗の変化が小さいことがわかった。したがって、圧延加工は導電性を維持したまま力学特性を向上させることが可能であるため、延性特性に必要な導電性製品の作製が可能である。以上より、本研究で得られた成果は、今後の導電性製品の実用化に貢献できるものと期待される。

論文提出者氏名	王 麗君
論文題目	Effect of the Microstructures on the Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites (カーボンナノチューブ/高分子ナノ複合材料の力学特性と導電性に及ぼす内部構造の影響)
指導教員	邱 建輝
論文審査委員	主査 教授 <u>邱 建輝</u> 副査 教授 <u>水野 衛</u> 教授 <u>尾藤 輝夫</u> 教授 <u>呉 智深 (茨城大学)</u>

論文審査結果要旨

本論文は、優れた力学特性と導電性を有するカーボンナノチューブ/高分子ナノ複合材料の創製を目的として、射出成形および圧延加工による複合材料の内部構造と力学特性および電気特性との関係を検討しているものである。論文は全6章で構成されている。

第1章は緒論であり、導電性高分子ナノ複合材料について、既存の研究報告から問題点を挙げ、本研究の目的と意義を述べている。第2章では用いた材料として、添加材である多層カーボンナノチューブ(MWCNT)および母材であるポリカーボネート(PC)とポリ乳酸(PLA)について説明し、複合材料の作製方法について述べている。また、複合材料の力学特性、電気特性、内部構造、分子配向性と結晶化度などの測定方法について説明している。第3章では、射出成形により MWCNT/PC 複合材料を作製し、その力学特性および内部構造と MWCNT の添加量および射出成形条件との関係を明らかにしている。結果として、MWCNT は PC 中で比較的良い分散性を示し、複合材料の熱安定性を向上させることを明らかにしている。また、力学特性については、その最適条件として MWCNT 添加量が 5wt.% 以内であり、いずれの射出温度と速度においても、MWCNT 5wt.% のときに、引張強度が約 60MPa に達している。第4章では、第3章で用いた複合材料の内部構造と導電性に及ぼす射出条件の影響を検討している。結果として、MWCNT の分散性と分布が良好であり、MWCNT を 5wt.% 添加した複合材料では、電気抵抗が $10^2 \Omega/\text{sq}$ の優れた特性が得られている。また、MWCNT の添加量および成形条件の変化により複合材料の電気抵抗は $10^1 \sim 10^{11} \Omega/\text{sq}$ の広範囲で制御できることを示している。第5章では、MWCNT/PLA 複合材料シートを押出成形により作製し、その内部構造、力学特性および導電性に及ぼす圧延加工の影響を評価している。結果として、MWCNT/PLA 複合材料は、圧延しても導電性を維持したまま引張強度と延性特性が大幅に向上することを明らかにした。特に、圧延率 60% の場合(MWCNT: 5wt.%)は、引張強度が 90MPa、破断ひずみが 70%以上に達しており、優れた導電性と力学特性を有することが分かった。第6章は結論であり、研究の成果をまとめている。

以上、本論文は学術的、工学的価値が高く、その研究成果は、導電性高分子ナノ複合材料の応用面を広げることができると考えられる。また、研究業績として、査読付き学術論文 5 編、国際会議 7 件、国内会議 3 件を発表している。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。