

強ひずみ加工による導電性バイオナノ複合材料の微細組織制御と そのメカニズムの解明

秋田県立大学 機械知能システム学科
教授 邱 建輝

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015025)

キーワード：カーボンナノチューブ，生分解性樹脂，ECAP 加工

1. 研究の目的と背景

高分子材料の成形品の力学特性は、単にモノマーの化学構造のみで決まるのではなく、成形加工の方法や条件などにより左右される内部構造にも強く影響されることが知られている¹⁻⁸⁾。塑性加工は金属材料と同様に素材の様々な新機能を引き出し、高性能、高機能を有する新材料の開発においても魅力的な加工法である。しかし、高分子材料は特有な内部構造と粘弾性特性により、塑性変形後に弾性回復や経時変化などが生じるため、製品の形状寸法精度が悪くなり、その塑性変形メカニズムも金属材料より複雑である。ECAP (Equal-Channel Angular Pressing) 加工は塑性加工法の一つであり、これまで金属材料の結晶粒の微細化に用いられてきた。この加工法では、図 1 のように試料が加工装置の 90°に曲げられた加工経路を押し出されることによって、折れ曲り部分で強いせん断変形を受ける。また、この折れ曲がり部分前後での断面形状は同じ寸法を持つため、繰り返し加工ができ、せん断ひずみが加算されるので、大きなせん断ひずみを加えることができる⁹⁾。しかし、ECAP 加工による高分子材料の塑性変形メカニズムおよび内部高次構造と力学特性との相関性については検討が不十分であり、特に、機能性複合材料に対する検討が少ないようである。また、カーボンナノチューブ (CNT) はアスペクト比が高く、優れた力学特性、熱特性を有しており、高分子材料の添加材を含め様々な用途に用いられているが、凝集しやすいため、力学特性が低下するなどの問題がある。

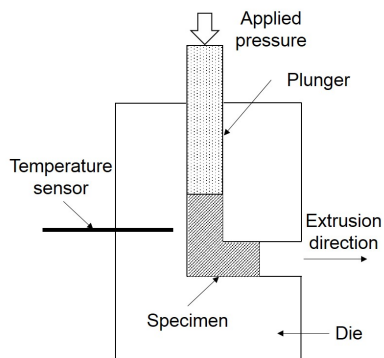


図 1 ECAP 加工装置の概略図

本研究では CNT を用いた導電性高分子複合材料を作製し、その ECAP 加工における材料の塑性変形メカニズム、内部組織・高次構造および CNT の分布・分散状態の変化を明らかにし、材料の電気的特性および力学特性に及ぼす ECAP 加工条件の影響を詳細に検討する。母材となる高分子材料には、近年の環境問題からその利用が注目されているバイオマス由来の生分解性樹脂を用いることとし、ECAP 加工による内部構造と材料特性の変化を調べる。以上より、優れた導電性と高い力学特性を兼備する新しい導電性バイオナノ複合材料を創出し、センサー用材料などへの応用を目指す。

2. 材料および実験方法

2・1 供試材料

供試材料には、市販のカーボンナノチューブ (CNT) (VGCF-X, 昭和電工 (株) 製および NC7000, Nanocyl S.A. 製) と、生分解性樹脂であるポリ乳酸 (PLA) ペレット (Ingeo 3001D, NatureWorks LLC 製) とポリブチレンサクシネート (PBS) ペレット (ビオノーレ 1020MD, 昭和電工 (株) 製) を用いた。

2・2 複合材料および試験片の作製

PLA と CNT を二軸押出機 ((株) テクノベル製, KZW 15TW-30MG-NH(-700)- AKTP) により混練を行い、CNT 添加量 1~10wt% の複合材料を作製した。これより得られた複合材料をペレット状に切断し、射出成形機 (日精樹脂工業 (株) 製, NP7-1F) により JIS K7171 に準拠した標準試験片に成形した。条件は射出速度を 17.6mm/s とし、射出温度を PLA の場合で 180~200°C, PBS の場合で 140~150°C とし、金型温度を 40°C とした。

2・3 ECAP 加工およびアニール処理

射出成形により得られた標準試験片を ECAP 加工した。加工は試験片 5 本を同時に投入することとし、押出経路に固体潤滑剤 (MoS₂) を塗布した。PLA はその強度の高さからガラス転移温度以下での加工が困難であったため、金型温 110°C, 押出速度 0.25mm/s の条件で実施した。このときの加工時間は 20min だった。PBS は金型温度 23±2°C (室温), 押出速度 1.00mm/s とした。

また、PLA については加工の熱履歴の影響を検討する

ため、ECAP 加工時と同じ加熱温度 110°C、加熱時間 20min でアニール処理を行った試験片も評価に供した。

2・4 実験方法

内部構造の変化を偏光光学顕微鏡（（株）ニコン製、ECLIPSE ME600D）により観察することで評価した。観察は、試験片からマイクロトームにより切り出した 10 μ m の薄片に対して行った。この際、CNT 添加量 5,10wt% の試験片は 10 μ m では光が透過せず観察できなかつたため、それぞれ厚さ 5,3 μ m とした。図 2 に観察に用いた試料を示す。試料は、上表面、中心部および下表面の 3 か所とし、押出方向に平行な面を観察した。また、比較として ECAP 加工前の試料も同様に観察した。

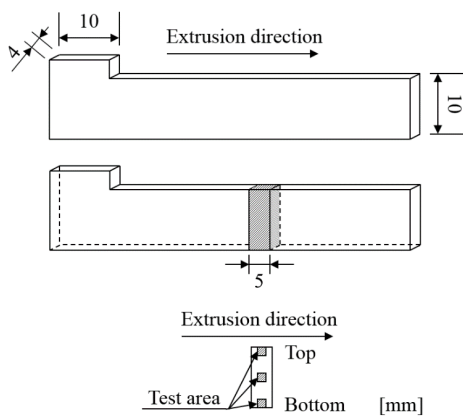


図 2 偏光光学顕微鏡観察に用いた試料

力学特性の変化を、万能材料試験機（INSTRON®製、Series 3360）により試験速度 2mm/min、室温 23 \pm 2°C の条件で曲げ試験に供することで評価した。その後、試験後の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）（（株）日立ハイテクノロジーズ製、S-4300）により観察することで、破壊のメカニズムを評価した。また、試験片の厚さ方向断面に対して微小硬さ試験を実施することで、内部の微小な力学特性の変化を調べた。試験は、微小硬度計（（株）島津製作所製、HMV-2000）を用いて、試験荷重 $F=0.01$ kgf ($H_{V0.01}$)、保持時間 $t=15$ s の条件で行った。加えて、結晶構造を X 線回折装置（XRD）（X'Pert Pro, PANalytical）により、走査範囲 5 \sim 50 $^\circ$ 、走査速度 2.13 $^\circ$ /min、線源に Cu-K α を使用し、管電圧 45kV、管電流 40mA で測定することで評価した。

3. 結果および考察

3・1 PLA 複合材料に及ぼす ECAP 加工の影響

3・1・1 PLA 単体の場合

図 3 に PLA 単体の加工前、アニール後、および ECAP 加工後の試料表面および中心部における結晶形態を示す。アニール後の試料からは、上表面と下表面の約 50 μ m の細かい結晶からなるスキン層の形成が認められ、試料の中心部に向かって結晶が大きくなっているコア層の形成も認

められる。これは、アニールを行ったことによって、射出成形時にできた結晶が大きく成長したためだと考えられる。ECAP 加工後を見ると、アニール後と同様に成長した結晶を観察できるが、中心部では、その結晶が 45 $^\circ$ 方向に配向していることがわかる。これは、ECAP 加工によりせん断ひずみが発生したためと考えられる。しかし、上表面の 50 μ m の範囲および下表面では結晶の配向は認められない。これは、恐らく ECAP 加工後の冷却時において緩和現象が起こるためである。

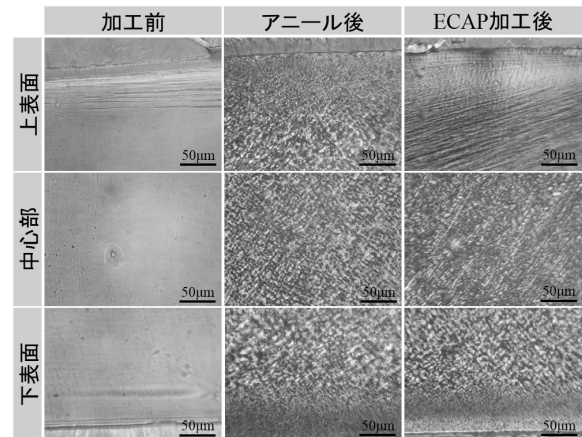
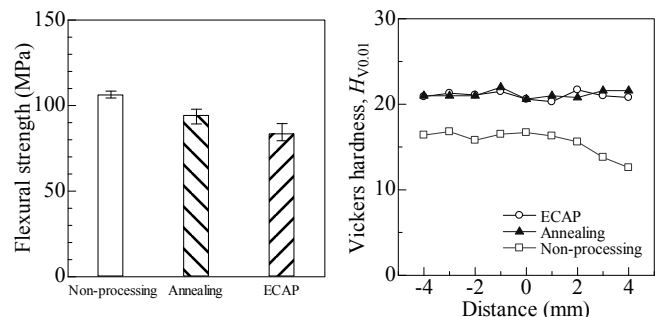


図 3 PLA 単体の内部構造の変化

図 4 に PLA 単体の加工前、アニール後、および ECAP 加工後の力学特性の変化を示す。(a)は曲げ強さ、(b)は微小硬さを示している。(a)の曲げ強さより、アニール後、ECAP 加工後で、ともに加工前よりも低下したことがわかる。一般に、結晶サイズの大きい材料は固く、脆い¹⁰⁾。アニール後や ECAP 加工後で曲げ強さが低下したのは、結晶が大きく成長し、脆化したためと考えられる。(b)の微小硬さより、アニール後、ECAP 加工後でともに硬化したことが認められる。また、アニール後、ECAP 加工後にはほとんど変化は見られない。これらも、熱履歴を受けたことで結晶が成長したことが原因である。すなわち、ECAP 加工による変化はほとんどないことといえる。



(a) 曲げ強さ

(b) 微小硬さ

図 4 PLA 単体の力学特性の変化

3・1・2 CNT/PLA 複合材料の場合

図 5 に CNT 添加量 1wt%、10wt% の PLA 複合材料の

ECAP 加工後の試料表面および中心部における結晶形態を示す。CNT 添加量の増加に伴い、CNT 凝集体の増加を観察できる。また、ECAP 加工により、下表面と中心部の CNT がせん断方向に配向していることがわかる。したがって、加工により発生した大きなひずみがフィラーにも作用することが示唆される。

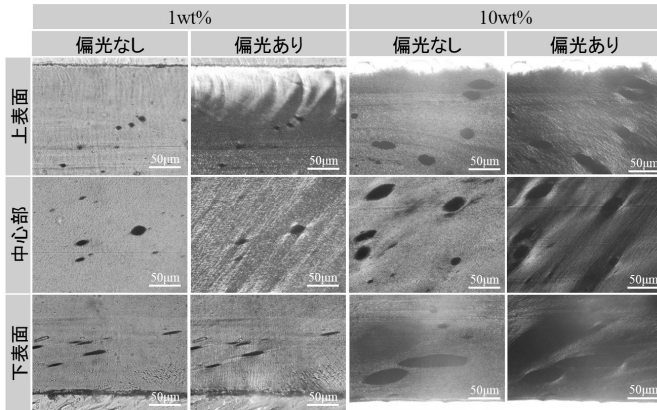


図5 添加量 1wt%, 10wt% の PLA 複合材料の内部構造

図6に CNT/PLA 複合材料の加工前、アニール後、および ECAP 加工後の曲げ特性の変化を示す。(a)は曲げ強さ、(b)が破断ひずみ、(c)が曲げ弾性率である。曲げ強さは、全ての条件で添加量の増加に伴い、低下傾向を示している。その傾向は破断ひずみも同様であり、加工前後に関わらず添加量の増加に伴い低下している。一方、曲げ弾性率は、全ての条件で添加量の増加に伴い上昇している。つまり、CNT の添加は剛性を向上させる効果があるといえる。

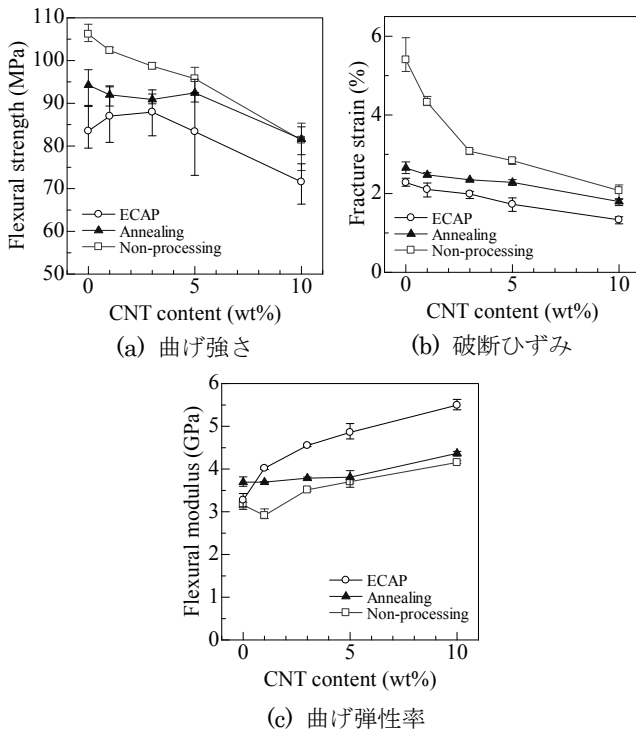
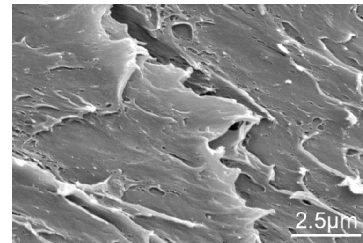
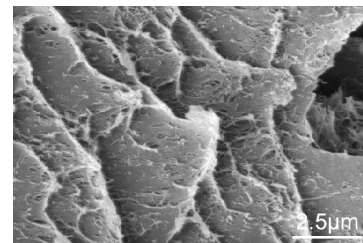


図6 PLA 複合材料の曲げ特性に及ぼす CNT 添加の影響

図7に ECAP 加工後の破断面の拡大図を示す。10wt%では1wt%と比較してより多くの楕円形状のポイドを観察できる。これは恐らく、せん断方向に配向した CNT 凝集体が抜けた痕である。ECAP 加工した試験片は、ECAP 加工時に発生したせん断方向に沿って破壊した。このためき裂進展時の CNT とのはく離も容易となり、強度低下することが推測される。



(a) CNT 添加量 1wt%



(b) CNT 添加量 10wt%

図7 ECAP 加工した試験片の曲げ破断面 SEM 写真

3・2 PBS 複合材料に及ぼす ECAP 加工の影響

3・2・1 PBS 単体の場合

図8に PBS 単体の加工前、ECAP 加工後の力学特性の変化を示す。(a)は曲げ弾性率、(b)は微小硬さを示している。(a)より、ECAP 加工後は加工前よりも多少値が上昇している。ECAP 加工後で弾性率が向上したのは、せん断力によって結晶の構造や方位が変化し、強度と延性が低下したと考えられる。また、その一方で曲げ試験では最大引張応力が試験片の表面、つまりスキン層で発生する。スキン層とコア層の高次構造に差異ができたため、スキン層とコア層が明確になり、このため応力集中が発生し、物性が低下するのだろう。

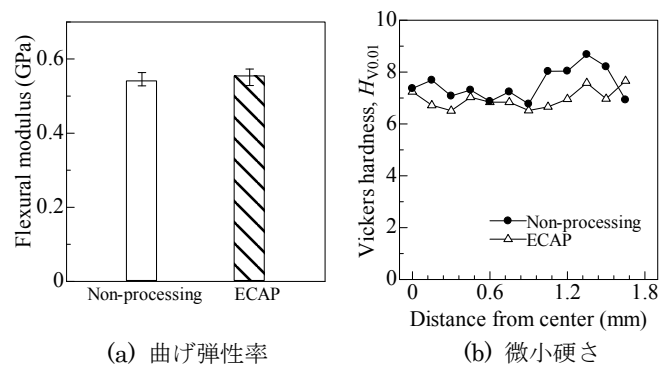


図8 PBS 単体の力学特性

図の(b)より、加工前の表面から内部にかけての微小硬さの違いは射出成形時に形成される、スキン層、中間層およびコア層の三層構造の影響が考えられる。また、加工前と ECAP 加工後であり値の差はない。しかし、ECAP 加工後は組織の均質化がみられる。

3・2・2 CNT/PBS 複合材料の場合

図 9 に CNT/PBS 複合材料の導電性の変化を示す。CNT 添加量が 1wt% から 3wt% になると電気抵抗率が 5~6 ケタと大きく低下している。これはこの CNT 添加量の間で CNT が導電パスを形成するようになるパーコレーション閾値に達しているからである。これは、導電性を付与するフィラーが密着し、系全体でクラスターが形成され導電性を発現する特定の閾値のことである。しかし、ECAP 加工前後で電気抵抗に大きな差異はなく、ECAP 加工が導電性に及ぼす影響はあまり見られない。

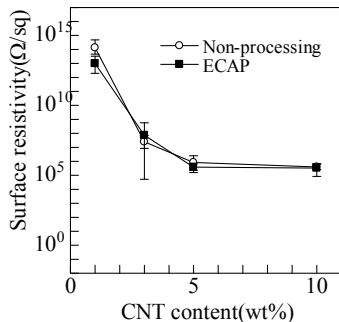


図 9 CNT/PBS 複合材料の導電性の変化

図 10 に CNT/PBS 複合材料の加工前、ECAP 加工後の曲げ弾性率の変化を示す。曲げ弾性率は、加工前で約 0.5GPa から約 1.0GPa、ECAP 加工後で約 0.5GPa から約 1.2GPa となっており、添加量の増加に伴い上昇傾向にあり、加工後で顕著である。したがって、CNT の添加は、ECAP 加工の効果を増強することが示唆される。

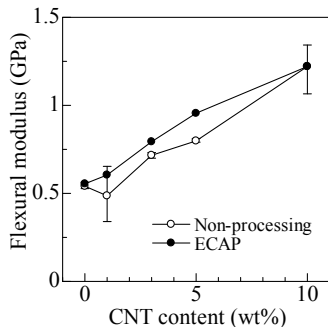


図 10 CNT/PBS 複合材料の加工前、ECAP 加工後の曲げ弾性率の変化

図 11 に加工前、ECAP 加工後の微小硬さ測定の結果を示す。(a)が加工前、(b)が ECAP 加工後である。添加量増加により、加工前は 0wt% ~ 10wt% にかけて最大 2.21kgf/mm² まで上昇しているが、あまり差異がない個所もある。この不均一性は、添加量の増加に伴い、CNT の

分散性が低下し、凝集体が多くなるため、試験機の圧子を押し当てる個所に凝集体があると微小硬さの値が高くなり、母材の PBS にあたると値が低くなるのが原因と考えられる。ECAP 加工後では、CNT 添加の影響があまりみられない。しかし、加工前のような硬さのばらつきがなく、組織が均質化されていることがわかる。

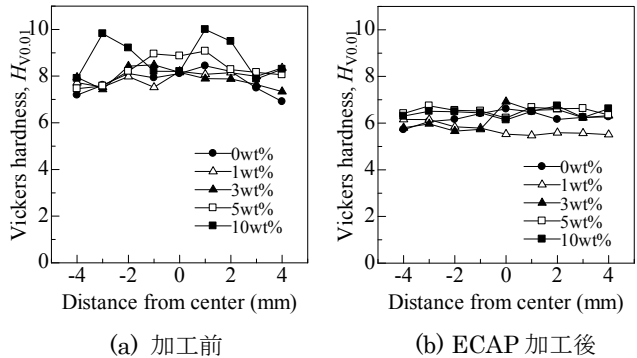


図 11 CNT/PBS 複合材料の加工前、ECAP 加工後の微小硬さ

図 12 に CNT 添加量 1wt%、10wt% の CNT/PBS 複合材料の ECAP 加工前後の試料表面および中心部における内部構造を示す。CNT 添加量の増加に伴い、CNT 凝集体の増加を観察できる。また、ECAP 加工により、CNT がせん断方向に配向していることがわかる。したがって、加工により発生した大きなひずみがフィラーにも作用することが示唆される。

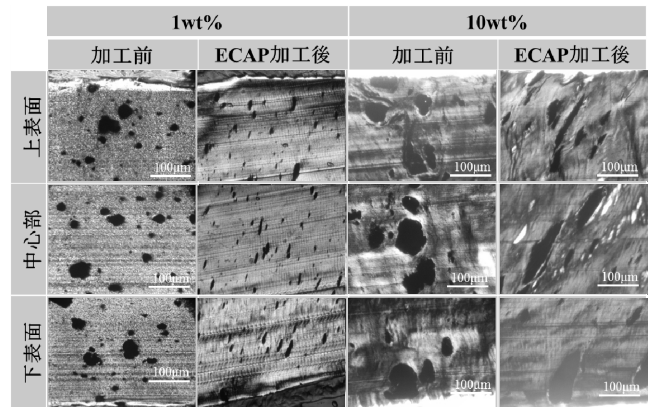


図 12 CNT 添加量 1wt%、10wt% の PBS 複合材料の内部構造

図 13 に格子面[110]におけるピークの CNT 添加量による変化を示す。X 線回折パターンにおいて、PBS 単体には [020], [021], [110], [111] とそれぞれの結晶格子面を表す 4 つのピークが現れた。この 4 つのうち最も高く特徴的なピークは [110] であり、これは双晶境界である。純粋な PBS の結晶構造は単斜晶だが、結晶化した PBS は双晶で構成されており、その双晶の境界面がこのピークに現れている。そのため、本研究では結晶格子面 [110] ピークに注目した。

ECAP 加工前後で比較すると、PBS 単体では加工後にピ

ーク高さが上昇しているが、CNT 添加量の増加にしたがって、ピーク高さが低下していることがわかる。これにより、加工前は、CNT 添加の影響で結晶化が促進し、ECAP 加工後は、ECAP 加工により、結晶粒が微細化されたことがわかる。また、ECAP 加工前後ともに、5wt%と 10wt%でピーク高さにほとんど違いがみられないため、CNT 添加による結晶化促進作用には、添加量で限界があることが推測できる。

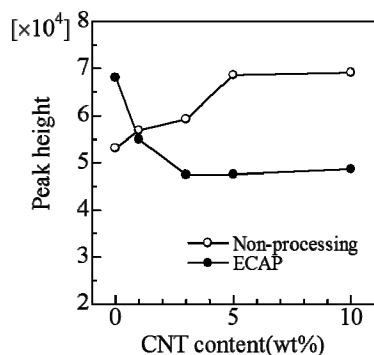


図 1 3 格子面[110]におけるピークの CNT 添加量による変化

4. 結論

本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) /ポリ乳酸 (PLA) 複合材料およびカーボンナノチューブ/ポリブチレンサクシネート (PBS) 複合材料を作製し、その ECAP 加工による内部構造と材料特性の変化を評価した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 内部構造を偏光光学顕微鏡により観察した結果、ECAP 加工すると結晶が 45° 方向に配向することがわかった。すなわち、複合材料内部でせん断ひずみが加算された形跡が認められた。
- (2) 曲げ試験を実施した結果、ECAP 加工後の試験片は加工により生じるせん断ひずみと同方向に破壊した。また、加工前と比較して曲げ強さ、破断ひずみは低下したが、曲げ弾性率は加工前よりも上昇した。
- (3) 試験片の厚さ方向に微小硬さ試験を行った結果、加工前は内部と表面付近で差があったのに対し、加工後では比較的均質になった。すなわち、ECAP 加工は、不均質となりやすい複合材料の均質化に有効であることがわかった。

- (4) 電気抵抗測定より、CNT の添加量を増やすと電気抵抗は表面抵抗、体積抵抗ともに低くなり、導電性が向上した。また、ECAP 加工を行った場合で、電気抵抗の差はあまり見られなかった。すなわち、ECAP 加工を行った場合でも、導電性を維持できることがわかった。
- (5) 結晶構造を評価した結果、PBS 複合材料では ECAP 加工により結晶粒が微細化されることが推測された。この結晶粒の微細化が、内部組織の均質化に優位に働いたと考えられる。

以上の知見より、ECAP 加工は、その不均質性により低下しやすい導電性バイオナノ複合材料の微細組織を均質化することが可能であるといえる。しかし、その制御とセンサー材料などへの応用には、さらなる検討が必要である。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の平成 27 年度一般研究開発助成 AF-2015025 を受けて行われました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 水野渡, 川越 誠, 邱建輝, 森田幹郎, 高分子論文集, 52, 445 (1995-7).
- 2) 邱建輝, 川越誠, 水野渡, 森田幹郎, 日本機械学会論文集 A, 63, 2105 (1997).
- 3) 宮地智章, 川越誠, 邱建輝, 森田幹郎, 水野 渡, 高分子論文集, 56, 133 (1999).
- 4) 邱建輝, 川越誠, 水野 渡, 森田幹郎, 日本機械学会論文集 A, 66, 875 (2000).
- 5) 邱建輝, 川越誠, 水野渡, 森田幹郎, 日本機械学会論文集 A, 66, 1855 (2000).
- 6) 邱建輝, 川越誠, 水野渡, 森田幹郎, 日本機械学会論文集 A, 67, 1017 (2001).
- 7) 邱建輝, 川越誠, ポリファイル, 38, 20 (2001).
- 8) 邱建輝, 川越誠, ポリファイル, 39, 42 (2002).
- 9) J. Qiu, T. Murata, X. Wu, M. Kudo, E. Sakai, J. Mater. Sci., 48, 1920 (2013).
- 10) 本間精一ら, プラスチックス, 54, pp. 95-102 (2003).