

2008年度 博士論文

カーボンナノチューブ含有ナノ複合材料における
界面接着特性および変形メカニズムに関する研究

**Investigation of the interfacial bonding and deformation mechanisms
of the nano composites containing carbon nanotubes**

新領域創成科学研究科 先端エネルギー工学専攻

学籍番号 47-57206

鄧 飛

指導教官 武田展雄 教授

目次

第1章 序論	1
1.1 先進複合材料について	1
1.2 ナノ複合材料とは	3
1.3 繊維強化複合材料の理論	4
1.4 カーボンナノチューブ(CNT)	9
1.4.1 CNTの合成方法	9
1.4.1.1 アーク放電法	11
1.4.1.2 レーザオープン法	12
1.4.1.3 触媒化学気相成長(CVD)法	13
1.4.2 CNTの幾何学的構造	14
1.4.2.1 SWNTの幾何学的構造	14
1.4.2.2 MWNTの構造	16
1.4.3 CNTの物理特性	17
1.4.3.1 力学特性	18
1.4.3.2 電気特性	22
1.4.3.3 熱特性	24
1.5 ナノ複合材に関する既存研究および問題点	25
1.5.1 強化材CNTのアスペクト比	26
1.5.2 樹脂中におけるCNTの分散と配向性	26
1.5.3 樹脂とCNTの界面接着と荷重伝達	27
1.6 本研究の目的	31
第2章 FIB法による樹脂中におけるCNTの分布および配向評価	33
2.1 緒言	33
2.2 FIB評価手法	35
2.3 PEEK/CNT複合材料の評価結果	38
2.4 PC/CNT複合材料の評価結果	42
2.5 まとめ	43
第3章 ナノ複合材料のマクロ特性評価	44
3.1 材料の特徴および試料片作製	44
3.2 引張り特性	46

3.3	理論的な予測との比較	49
3.3.1	Krenchelの式による予測	50
3.3.2	Halpin-Tsai式	51
3.4	粘弾性特性	52
3.5	まとめ	54
第4章	TEM内における複合材料の引張試験	55
4.1	緒言	55
4.2	TEM内引張り手法	56
4.3	複合材料のTEM引張り試験	59
4.4	TEM内引張り試験後の観察	65
4.4.1	PEEK/CNT複合材料	65
4.4.2	PC/CNT複合材料	69
4.5	まとめ	70
第5章	分子動力学法によるCNT Pulloutシミュレーション	72
5.1	シミュレーションポテンシャル	72
5.1.1	CNT(Brenner-Tersoff)のポテンシャル	72
5.1.2	PEEK(Lennard-Jones)のポテンシャル	72
5.1.3	PEEKとCNTの相互作用ポテンシャル	76
5.2	計算条件	76
5.3	シミュレーション結果	80
5.3.1	ファンデルワールス結合	80
5.3.2	化学結合	85
5.4	まとめ	87
第6章	CNTと樹脂の界面強度測定	88
6.1	緒言	88
6.2	CNTと樹脂の界面強度測定法の開発	89
6.2.1	既存の繊維と樹脂の界面強度測定手法	89
6.2.2	走査電子顕微鏡内におけるCNTと樹脂の界面強度測定手法	92
6.2.2.1	手法A(複合材料からCNTのPullout法)	96
6.2.2.2	手法B(TEM内引張り破断後の複合材料からCNTのPullout法)	98
6.2.2.3	手法C(界面回復後の複合材料からCNTのPullout)	100
6.3	界面強度の測定結果	101
6.3.1	手法A	101

6.3.2	手法B	105
6.3.3	手法C	106
6.4	結果比較	108
6.5	まとめ	111

第7章	総括	112
------------	-----------	------------

付録 A	分子動力学法(MD)シミュレーション	115
-------------	---------------------------	------------

A.1.1	周期境界条件	116
A.1.2	数値積分法	116
A.1.2.1	Verlet法	117
A.1.2.2	Gear法	119
A.1.3	構造緩和	120
A.1.4	時間刻み	120
A.1.5	アンサンブル	121

付録 B	電子顕微鏡観察	123
-------------	----------------	------------

B.1	走査電子顕微鏡法	123
B.2	高分解能透過型電子顕微鏡法	125
B.2.1	電子の波長と分解能の関係	125
B.2.2	結晶構造像	126
B.2.2.1	位相物体と振幅物体	127
B.2.2.2	弱位相物体の像コントラスト	128
B.2.2.3	弱位相物体近似	128
B.2.2.4	位相コントラスト伝達関数	128
B.2.2.5	Scherzer 条件	129
B.2.2.6	球面収差による解像限界	130

引用文献	i
-------------	----------

謝辞

第1章 序論

1.1 先進複合材料について

複合材料には、二つの物質、或いは材料を混ぜた材料（混合物）と、その二つの材料を複合することで、それぞれが持ち得なかった性質を持つ“先進”複合材料がある。世の中に存在するほとんどの物質、或いは材料は前者に属している。後者の先進複合材料は、単一で持ち得なかった機能や性能を、もう一つの材料と複合することで達成した材料である。本論文で述べるのは先進複合材料である。この代表的な例の一つとして、炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastic: CFRP）がある。これは、炭素繊維とプラスチックを複合した材料である。繊維は非常に大きい剛性や強度をもつが、その直径は7~15 μm の範囲にあり、非常に細い繊維の形でしか製造できない。一方のプラスチックは、延性的なものも脆性的なものもあるが、一般に化学的環境に対する抵抗性が大きく、さらに成形性も優れている。この二つの材料を組み合わせることにより、繊維に近い剛性、強度およびプラスチックの成形性と化学的抵抗を兼ね備えた材料を作ることができる。また、複合材料には、亀裂伝播に対するある程度の抵抗性と変形中のエネルギー吸収性能を得ることができる [1]。これらの特性を持つ CFRP は、多くの工業分野で応用することができる。

航空宇宙分野における航空機や宇宙機の構造材料に求められることは、軽量かつ高強度や高剛性の特性を持つことである。一方で、これらの条件を全て満たす単一の材料を見つけることは極めて困難であり、ほとんど存在しない。現在の航空機に用いられている材料の主は金属材料である。その中でも、構造材料はほとんどがアルミニウム合金である。これは金属材料の中でも軽い特長に所以する。アルミニウム合金は軽いとはいえ、金属であるため、さらなる大型の航空機や機材を多く搭載した宇宙機を作るには限界がある。そこで、二種類あるいはそれ以上の材料を組み合わせることで、金属より軽量でかつそれと同じ或いはそれ以上の力学特性を持つ材料の開発が進められてきた。ここで注目されたのが先進複合材料の代表、CFRP である。例えば、Airbus 社や Boeing 社で現在開発が進められている次世代航空機では、主な荷重を受け持つ一次構造材に、軽量で力学的特性に優れた先進複合材料が初めて適用されることで注目を集めている。Fig. 1.1 に、航空機に先進複合材料が使われている割合と時間の推移の関係を示す [2]。Airbus 社の A380 や Boeing 社の B787 といった最新型航空機においては、比重量の 20 % から 50 % 程度まで、構造材料として先進複

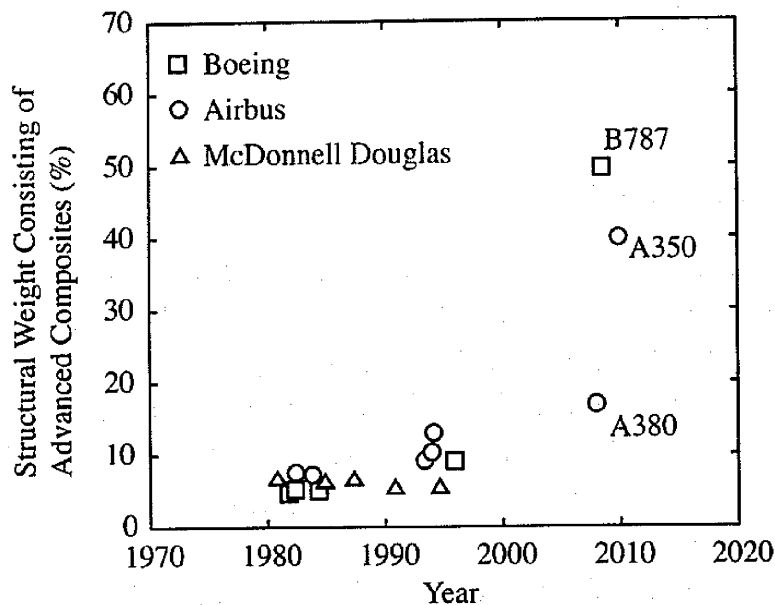


Fig. 1.1 Structural weight consisting of advanced composites in the civil aircraft structure [2].

合材料が適用される予定であり、これまでの機種より高い飛行性能や快適性を達成することができると考えられる。近年の燃料価格が国際的に高騰しており、構造材料をアルミニウムの代わりに、より軽い CFRP に変えることで、輸送費の低減に繋がる。また、航空機を大型化して乗客数を増やすことで輸送コストを減らすことで高い飛行性能を達成する。快適性については、金属材料から CFRP に変えることで、機内の湿度や圧力の環境を对人的に改善できる。長時間航空機に乗っていると、機内が乾燥していることや、気圧変動時に感じる耳の圧迫感は誰もが体験していることだと思う。これは、航空機に金属材料が使われているため、耐腐食のため、低湿度に保つ必要があるからである。さらに、構造強度の観点から、アルミニウムの力学特性から、機内の圧力をこれ以上人間に合わせるには限界がある。よって、構造材料を CFRP に変えることで、ペーロードコストが下がる以外に、これらの問題も改善されることになる。

金属材料の変わりに CFRP を航空機の構造材料として使用できる要因は、炭素繊維の優れた比剛性や比強度にある。炭素繊維単体は金属よりはるかに優れた力学特性を持ちながら非常に軽い。これを樹脂で固めて成型することで構造材料として使用する。我々の身近で航空機以外に CFRP の本格的な適用が予想されるものとして、自動車が挙げられる[3]。現在、自動車の主な燃料である石油の価格、産油国の価格制限や、投機的マネーなどの要因より、その価格は不

安定な状態にある。また、京都議定書の定めより、各国は温室ガスの要因である CO₂ を一定レベルまでに減らす義務がある。自動車の排出する CO₂ は温室ガスの大部分を占めている。その削減といった観点からも自動車の燃費向上は不可欠である。そこで近年では、繊維強化プラスチックを利用することで、車体重量を減らし、高い燃費性能を得ようという考えが急速に広まっている [3]。具体的には 1 l あたり 100 km をその到達目標として目指しており、これが可能となると、ガソリン補給より前にエンジンオイル交換が必要となる。しかし、航空機と違って、自動車の車体は航空機に比べて複雑な幾何形状である。その場合には、CFRP のような長繊維強化タイプの複合材料は、繊維を配向させることが難しく、複雑な形状の成形性に乏しいため、その利用は極めて限られる。そこで、成形性に優れる、短い炭素繊維を樹脂で固めた、短繊維強化プラスチックの利用が提案されている [3, 4]。また、航空機構造においても、長繊維を用いた場合には形状を再現することが困難なウィンドーフレームなどを、長繊維をチップ状にして固めた短繊維強化プラスチックが用いることが検討されている [5]。つまり、炭素繊維・エポキシ樹脂という組み合わせがもたらす優れた長繊維強化タイプの CFRP の特性を活かしながら、成形性を高めた短繊維強化タイプの CFRP を製作するための検討が重要課題となっている。その繊維の候補として、近年注目されているナノテクノロジーを屈指して作製したナノ材料が登場している。

1.2 ナノ複合材料とは

ナノテクノロジーとは、物質をナノメートル (10^{-9} m) サイズに削るトップダウン型技術と、原子および分子を一つずつくみ上げるボトムアップ型技術の両方の観点から、極微の世界を観察操作する技術である。ナノメートルサイズ材料に新規の機能や性質を発現させる科学技術として注目や発展を遂げてきた [6]。ここで、テクノロジーを用いて作製したナノ物質のナノメートルサイズにおける驚異的な力学特性を示す物質の一例を紹介する。

貴金属の銀を幅数ナノメートルのナノワイヤーにしたとき、バルクサイズの銀に比べ、その強度は約 20 倍、延性は 50 倍に相当する [7]。これはほぼ銀の理想強度に相当することになる (Table 1.1)。このような特性を示す理由として、われわれの目に見えるサイズのバルクの材料には、原子レベルの欠陥や不純物を多数有するため欠陥周縁部に応力集中が起こり、そのため強度や剛性が低下することである。これに対し銀ナノワイヤーは、そのサイズがほとんど欠陥や不純物のサイズと同程度であるため、これらが入り込む空間がない。その結果、ナノワイヤーは銀原子で構成された銀単結晶の理想的な特性を示すことになる。

Table 1.1 Mechanical properties comparison between Ag nanowire and bulk

	yield stress (GPa)	elastic limit	Young's modulus (GPa)
Bulk	0.2	0.002	80<111>
NC	2.5	0.1	5
NC / Bulk	13	50	0.063

このようなナノ物質として、近年注目を浴びているのがカーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes, CNT)である。これはグラフェンシートを円筒状に巻いて出来た物質である。その構成原子は炭素であるため、密度は 1.3 g/cm^3 程度で非常に軽量である。また、すべての炭素原子が sp^2 で結合しているため、結合エネルギーが非常に高いため優れた力学特性を示す。CNTの詳細に関しては第4節で詳しく述べる。近年、航空宇宙分野において、CNTを樹脂の補強材として用いることが期待されている [8-15]。短繊維強化複合材料と同様に、材料の用途に合わせて、樹脂の持つ加工成形性や耐食などの特性を選択し、主な荷重を繊維 (CNT) に負担させることで、母材だけでは実現できない高強度な材料を設計できると期待されているからである。

1.3 繊維強化複合材料の理論

なぜ繊維と樹脂を複合することでその複合材料が優れた力学特性を示すのか？繊維強化複合材料に関する理論的な研究は1950年代から始まり、これまでには多くの理論が提唱されてきた [1]。ここでは、この中でもっとも単純な理論について議論する。

樹脂中における繊維の強化理論の中でもっとも単純なモデルとして複合則がある [1]。複合材料を等方性材料として考え、弾性的なマトリックス (樹脂) に長い弾性的な繊維が一方向に配向し、その長さは試料と同じと仮定する。また、樹脂と繊維の界面は完全に接着していると仮定する。この完全な接着は以下のことを仮定している。

1. マトリックスと繊維は弾性的な挙動をする。
2. 界面は無限に薄い。

3. 界面を通じて、ひずみは不連続がないこと。
4. 繊維に近接している材料は、その材料自体と同じ性質を持つ。
5. 繊維は規則配列か、反復配列で並んでいる。

このとき複合材料の繊維方向の引張り弾性率は以下の複合則で与えられる。

$$Y_c = (Y_f - Y_m)V_f + Y_m \quad (1)$$

ここの Y_c は複合材料の弾性率、 Y_f は繊維の弾性率、 Y_m はマトリックスの弾性率、 V_f は繊維の体積充填分率である。この式によって、ほとんどの実際の複合材料の特性を予測できる。

しかし、短繊維複合材料において、繊維長は試料のサイズより小さいことがある。繊維のアスペクト比（長さ/直径）が減少するにつれて、繊維とその周囲の樹脂中の応力とひずみ場が、不連続性によって変化させられるので、繊維端部の影響を考慮する必要がある。短繊維（直径 D ）がマトリックス中に埋め込まれている Kelly-Tyson [16] のモデルについて考えよう。これは、繊維端で繊維とマトリックスが接着していないことを仮定し、その結果、繊維端での応力はゼロであるが、繊維とマトリックスの界面で作用するせん断応力 τ_i 、または、マトリックスのせん断降伏応力によってマトリックスから繊維へ荷重が伝達される考えである。繊維に荷重が伝達され、繊維内における応力 σ_f は徐々に増加する。このとき、単純な力の釣り合いにより、繊維端から微小距離 x の距離における σ_f は

$$\sigma_f = \frac{4\tau_i x}{D} \quad (2)$$

と表される。繊維が十分に長い場合の σ_f は、繊維本来の破断応力まで回復するが、短い場合はそこまで回復できない。このとき、繊維臨界長 l_c の考えがあり、この長さのときは、伝達された応力によって繊維を破断させるのに十分な長さである。この長さの値は以下の式で定義できる。

$$l_c = \frac{D\sigma_f}{2\tau_i} \quad (3)$$

実際に、繊維に伝達される応力の最大値 σ_f で、繊維自身が破断する長さは l_c であり、破断する位置は、繊維端から $l_c/2$ のところにある。繊維の長さがこの値よりも小さいとき、応力伝達量はこの長さを持つ繊維よりも少ない。これを Cox

は Kelly-Tyson モデルを発展させ [17], 繊維長による有効的な荷重負担を考慮した一方向に短繊維が配向した複合材料の弾性率の予測式として

$$Y_c = (\eta_l Y_f - Y_m) V_f + Y_m \quad (4)$$

を与えた. この η_l は繊維長の因子であり, 以下の式で表すことができる

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh(a \cdot l/D)}{a \cdot l/D} \quad (5)$$

ここで

$$a = \sqrt{\frac{-3Y_m}{2Y_f \ln V_f}} \quad (6)$$

この長さ因子において, アスペクト比 (l/D) > 10 のときに, 1 としてよい.

さらに実際の複合材料において, 繊維の配向は 100% 一方向になるとは限らない, 本研究の対象である CNT 含有ナノ複合材料において特にその配向の制御は難しい. よって, 配向方向によっても, 繊維の補強効果率は影響される. そこで, ランダム配向した短繊維強化複合材料の弾性率を予測する式を提案したのが H. Krenchel である[18]. 以下の式で表せる.

$$Y_c = (\eta_l \eta_o Y_f - Y_m) V_f + Y_m \quad (7)$$

この η_o は配向因子である. 加えられた荷重に対し, 角度 θ で傾いていて, その全断面積が Δa_f と仮定する. 平行な繊維の集まりは, 加えられた荷重の方向での面積が $\Delta a_f'$ の集まりに等価である. ここで,

$$\Delta a_f' = \Delta a_f \cos^4 \theta \quad (8)$$

異なった方向に傾いていた繊維の集まりに対し, 全強化等価面積は,

$$a_f' = \sum \Delta a_f \cos^4 \theta \quad (9)$$

である. よって, 方向効率係数 η_o は次の式によって定義される.

$$\eta_0 = a_f^2 / a_f = \sum \Delta a_f \cos^4 \theta / a_f \quad (10)$$

繊維が完全に一方向に配向したとき、 $\eta_0=1$ であり、平面内のランダム配向に対しては $\eta_0=3/8$ であり、三次元的ランダム配向の場合は $\eta_0=1/5$ である。

もう一つ繊維複合材料の理論として Halpin-Tsai モデル [19]がある。樹脂中に繊維を一方向に配向した複合材料の弾性率は以下の式で表すことができる。

$$Y_c = Y_m \frac{(1 + \eta \xi V_f)}{(1 - \eta V_f)} \quad (11)$$

ここで、 Y_c は複合材料の弾性率、 Y_m はマトリックスの弾性率である。 V_f は繊維の体積充填率である。 $\xi=2(l/D)$ はアスペクト比に関する係数である。 η は以下の式で表すことができる。

$$\eta = \frac{Y_f / Y_m - 1}{Y_f / Y_m + 1} \quad (12)$$

この Y_f は繊維の弾性率である。樹脂中において、繊維が完全ランダム配向時の弾性率は以下の式で表すことができる。

$$\frac{Y_c}{Y_m} = \frac{3}{8} \left(\frac{1 + \xi \eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \right) + \frac{5}{8} \left(\frac{1 + 2 \eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \right) \quad (13)$$

ここで

$$\eta_L = \frac{Y_f / Y_m - 1}{Y_f / Y_m + \xi} \quad (14)$$

$$\eta_T = \frac{Y_f / Y_m - 1}{Y_f / Y_m + 2} \quad (15)$$

Halpin-Tsai 式を用いることで、既存の短繊維強化プラスチックの弾性率を予測することができる。しかし、CNT 含有ナノ複合材料を同じようにこの式でその弾

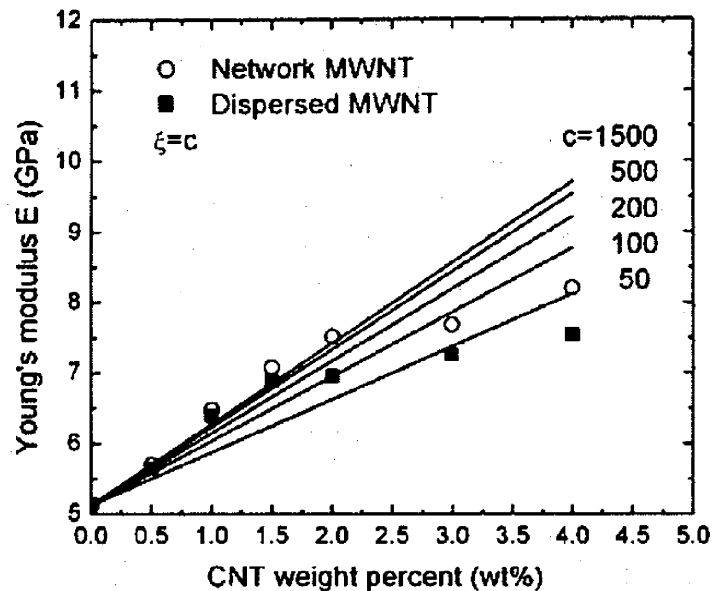


Fig. 1.2 Effect of aspect ratio on Young's modulus of MWNTs/phenolic composites with different MWNT additive [20]. The constant of c is the aspect ratio in the formula.

性率を予測すると、実験結果よりもこの式の方が大きい値を示すことがこれまでに多く報告されている [20-25]. この原因として主に考えられるのが二つある. 一つは、界面接着の問題である [26]. この式では界面が完全に接着していると仮定している. 複合材料に応力を与えたとき、界面付近において、マトリックスと繊維のひずみは同じであること. しかし、CNT 含有ナノ複合材料の界面は、CNT と樹脂の接着力や接着状態が不明であり、研究報告例がほとんどないのが現状である. よって、界面は完全接着していると仮定して計算することは不適切の可能性もある. もう一つの原因として、この理論式は連続体理論として複合材料を扱った計算である. CNT 含有複合材料は、ナノメートルサイズの CNT を充填材として用い、CNT は明らかに非連続体であり、その物性を予測するには非連続体理論、或いは原子オーダーの力学理論を導入する必要があると考えられる.

以上の二つのモデルからもわかるように、複合材料全体の力学特性は、繊維自身の力学特性やマトリックス中における配向、それ自身のアスペクト比などの形態にも大きく影響されることがわかる. Fig. 1.2 に Halpin-Tsai 式中における、繊維のアスペクト比と複合材料の弾性率の関係を示す. この図からわかるように、繊維のアスペクト比が増加するとともに複合材料の弾性率は増加している. つまり、繊維を有効に補強材として用いるとき、そのアスペクト比は大きい方

が望ましい。補強繊維の力学特性やアスペクト比の観点から、CNTは非常に理想的な強化材であることから、近年大きく注目を集めている。以下のCNT諸特性について述べる。

1.4 カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT)

CNTは、炭素原子のみから構成されるグラフェンシートを巻いたチューブ状の物質である。グラフェンシートはグラファイトの単層であり、炭素の同素体としてダイヤモンドとともに古くから知られている。グラファイトは炭素原子の sp^2 結合により二次元的なハニカム構造をしており、ダイヤモンドは sp^3 結合による三次元的な立体構造をしている。以前は炭素の同素体としてはこの2種類しかないと考えられてきた。しかし、1985年に、IBM研究所のKroto、CurlおよびSmalley [27]によって、 C_{60} (フラーレン) が炭素の第三同素体として発見された (Fig. 1.3)。 C_{60} は、炭素原子の12個の五員環 (五角形) 構造と20個の六員環 (六角形) 構造から構成される、サッカーボールのような構造をしている。 C_{60} の他にも C_{70} や C_{84} などの炭素原子からなる内部に空洞をもった分子をまとめてフラーレンと呼ぶ。Fig. 1.4は C_{70} の模式図である。更に近年では、フラーレンの内部に金属原子が閉じ込められた金属原子内包型フラーレンも発見され、フラーレンについての研究が盛んに行われている [28]。

1990年に、KrättschmerとHuffmanら [29]はアーク放電法を用いて、フラーレンの大量合成に成功した。グラファイト棒を電極として用いたアーク放電によって、フラーレンを大量に含んだ煤が形成されることを発見した。このような研究の流れの中で、1991年に飯島教授は、アーク放電法でフラーレンを合成した際の陰極に、スラグ状堆積物を電子顕微鏡で観察した結果、筒状の物質を発見した [30]。当初、この筒状の物質をナノチューブ状カーボンと命名したが、後にカーボンナノチューブと呼ばれるようになった。このとき飯島教授によって発見されたCNTは、グラフェンシートを丸めて筒状にしたような構造が何層にも入れ子状になっている、多層CNT (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT) である。Fig. 1.5にその模式図を示す。

その後の1993年に、CNTの中でも、筒状の構造が一層だけの単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNT) が発見された [31] (Fig. 1.6)。また最近では、CNTの内部にフラーレンを内包したピーポッドなど新たな材料が次々と発見され、CNTに関する研究が盛んに行われている状態である。

1.4.1 CNTの合成方法

CNTの合成法は、炭素電極間のアーク放電法、炭素棒のレーザー蒸発法およ

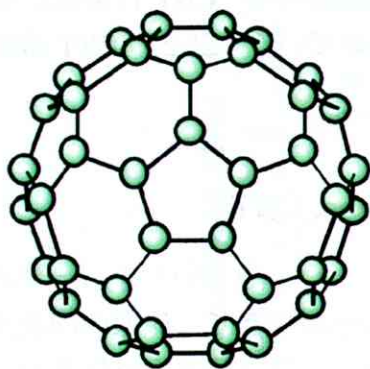


Fig. 1.3 Illustrations of C_{60} .

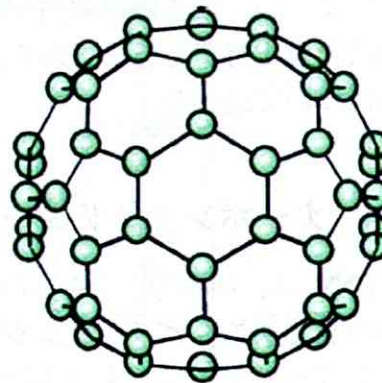


Fig. 1.4 Illustrations of C_{70} .

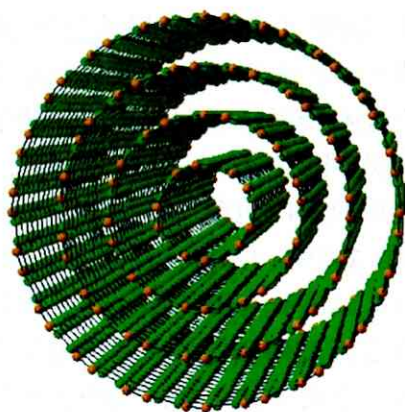


Fig. 1.5 Illustrations of MWNT.

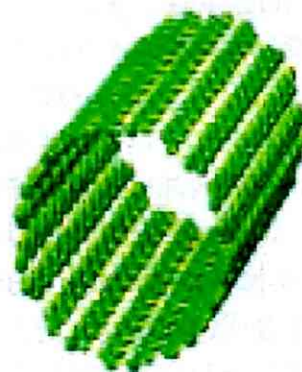


Fig. 1.6 Illustrations of SWNT.

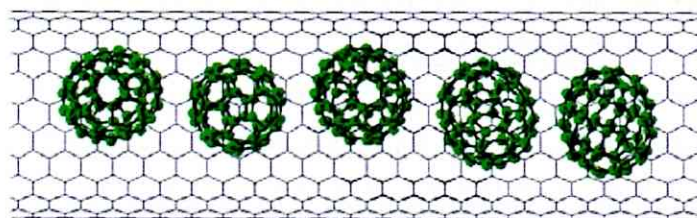


Fig. 1.7 Illustration of CNT involves metal particles.

Table 1.2 Fabrication methods and characteristics of CNT

作製法	生成されるCNT	作製法の特徴
アーク放電法	SWNT MWNT DWNT	<ul style="list-style-type: none"> 多様なCNTを得ることができる。 比較的多くの試料を得ることができるが、生成パラメーターの制御が困難。
レーザー蒸気法	SWNT	<ul style="list-style-type: none"> 純度の高いSWNTが生成されるが、生成量を上げるのが困難。
化学気相成長法	SWNT MWNT DWNT	<ul style="list-style-type: none"> 固体基板上に直接成長させることが可能。 大量合成が可能。

び炭化水素の熱分解法（一般的には触媒化学気相成長(CVD)法）がある。それぞれの作製法によって得られるCNTの特徴をTable 1.2に示す。アーク放電法は、触媒金属や雰囲気ガスを選ぶことより、SWNT、二層カーボンナノチューブ（Double-walled Carbon nanotubes, DWNT）およびMWNTを作り分けることができる。一方、レーザー蒸気法はほとんどSWNTの作製のみに用いられる。また、CVD法は、作製条件により、MWNTのほかにもSWNTやDWNTを作ることも可能であるが、大量にMWNTを作ることが可能であるため、近年では注目される合成法である。しかし、これまでにCNTの品質や種類を完全に保証する合成法はなく、まだまだ研究の段階にある。以下それぞれの合成方法について述べる。

1.4.1.1 アーク放電法

Fig. 1.8に、CNTの合成に用いられる典型的なアーク放電法の概略図を示す。水平に配置された二つの炭素（黒鉛）電極の間でアーク放電を飛ばし、炭素を蒸発させる。純度の高い炭素棒を放電の電極に使用し、これを蒸発させることによりMWNTを生成することができる。炭素電極間に直流アーク放電を飛ばす

と、陽極から蒸発した炭素が陰極表面に凝縮してMWNTを形成する。アーク放電を行う雰囲気は、通常、ヘリウムであるが、水素ガス中、或いは空気中のアーク放電でもMWNTを生成することができる。特に、水素ガス中で短時間（数秒間）のアーク放電を行うと、ナノグラファイバーが生成する。さらに、大気中或いは酸素雰囲気中で放電を行うと、グラフィト片やナノ粒子などの副生成物の少ない純度の高いMWNTを得ることができる。SWNTを形成するためには電極にNi-Yなどの金属を触媒として数at%加える必要があり、触媒金属の種類に

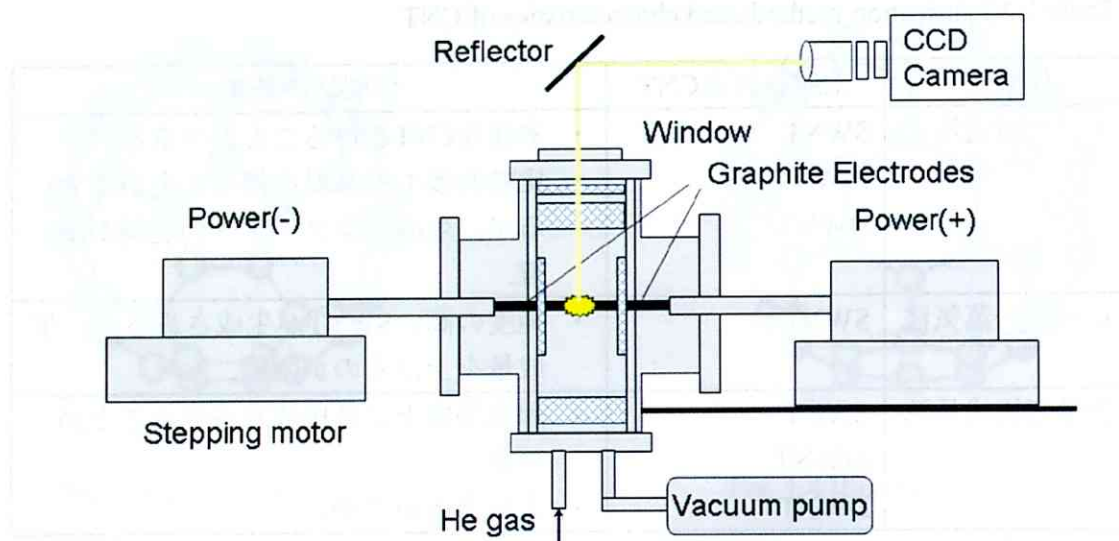


Fig. 1.8 Illustration of the principle of arc-discharge method.

よって、SWNTの生成条件や生成場所が異なる [28].

1.4.1.2 レーザー蒸発法

レーザー蒸発法は、高温ガス中で、炭素を混合金属触媒とともにレーザー蒸発することにより、50%以上の高い収率でSWNTを合成することができる。Fig. 1.9はこの方法の装置の概略図である。この方法の特徴として、アモルファスカarbonが少ない純度の高いSWNTを合成することができるが、生産性が低いため、

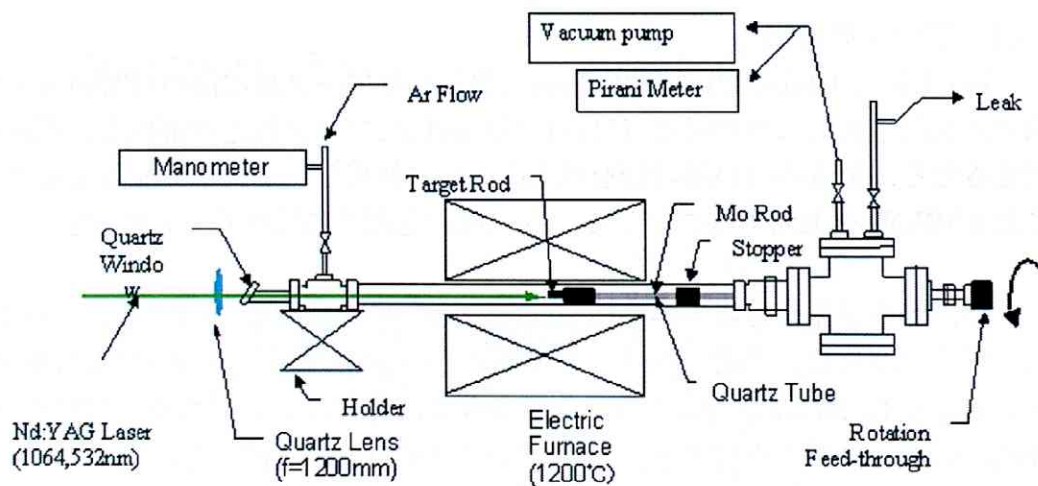


Fig. 1.9 Illustration of the principle of laser ablation method.

大量合成には向かないのが欠点である。よって、この手法はほとんどSWNTを合成するために用いられる。SWNTをつくる出発原材料は、アーク放電の場合と同じく、遷移金属を数at%の濃度で炭素に練りこんだ複合材料棒である。これを電気炉で加熱した高温（約1000℃以上）の不活性ガス、主にArガス中で、Nd:YAGパルスレーザーにより蒸発させる。数at %の触媒金属を加えた炭素棒を1200℃に加熱し、500 Torr（約670 hPa）のアルゴンガスを流しながらパルスレーザーを使い、炭素棒と触媒金属を蒸発させることでSWNTを生成する。この方法を用いてSmalley. ら[32]は初めてSWNTの大量合成に成功した。

1.4.1.3 化学気相成長(Cheical vapor deposition, CVD)法

CVD法は、メタン、アセチレンや一酸化炭素などの炭素含有ガスを800~1200℃の反応炉中で熱分解して、Fe, Ni, Fe-Moなどの金属触媒の作用によりCNTを合成する方法である。Fig. 1.10は触媒CVD法の装置の概略図である。この方法は、CNTを固体基板上へ直接成長させることが可能であり、また流動触媒法を用いればCNTを大量に合成することが可能な方法として近年注目されている。この方法はアーク放電法やレーザー蒸発法に比べて装置が単純で、大量かつ安価にCNTを合成できる可能性があるため、工業的合成方法として期待されている。CVD法での研究としてはメタン、アセチレンなどの炭化水素を炭素源としたCVD法のほか、Smalley. ら[32]により、一酸化炭素を用いたSWNTの大量合成や、Maruyama. ら[33]により、アルコールを用いた比較的低温度での極

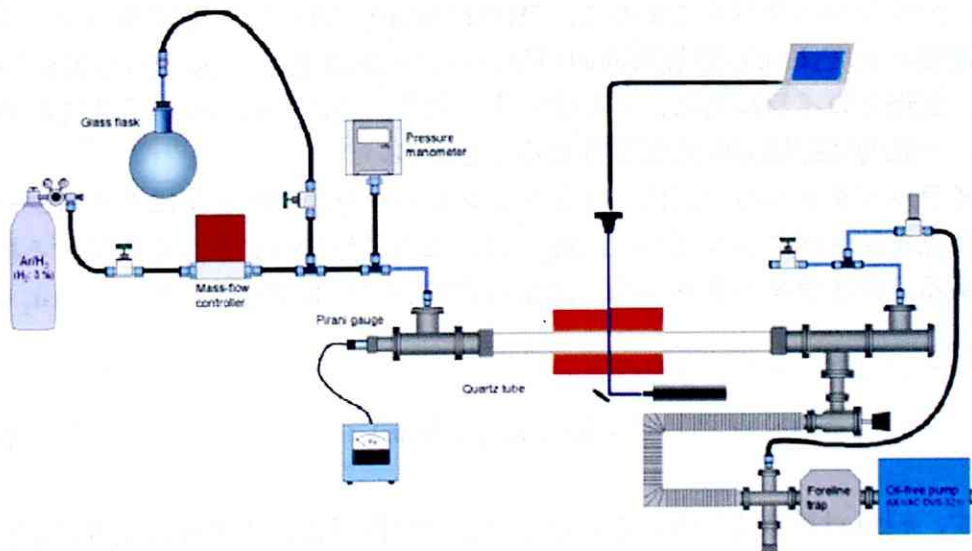


Fig. 1.10 Illustration of the principle of CVD method.

めて純度の高いMWNTの生成が報告されてきた。更に、Hata. ら[34]により、炭素源としてエチレンを用いてCVDチャンバ中の水の量を調整することで2.5 mm程長さのMWNTの生成も報告されている。本研究で用いたMWNTもこの方法で合成したものである。

1.4.2 CNT の幾何学的構造

CNTにはいくつかの種類があることはこれまでに述べてきた。しかしながら、それらの種類はどのような構造を取り、何によって決定されるかについて本節で述べる。炭素原子で構成されるグラフェンシート層を巻いてできたもの単層カーボンナノチューブ (Single walled carbon nanotube, SWNT), 二層を巻いてできたものが二層カーボンナノチューブ (Double walled carbon nanotube, DWNT) である。さらに、それを何層も巻いてできたものが多層カーボンナノチューブ (Multi walled carbon nanotube, MWNT) がある。

1.4.2.1 SWNT の幾何学的構造 [28,35]

CNTの中でもっとも単純な構造をしたのがSWNTである。グラフェンシート層を巻いたチューブ状の分子構造であり、その直径は約1 nmから5 nmまでのものが生成可能である。長さは数 μm から長いもので数mmに達する非常にアスペクト比の高い分子構造である。SWNTの構造は、グラフェンシートの巻き方によって幾何異性体が数多く存在し、それを一意に決定するのがカイラルベクトルである。カイラルベクトルによって、SWNTの直径、カイラル角(グラフェンシートの螺旋の角度)および螺旋方向のパラメーターが決定される。物理的性質の多くは、直径とカイラル角によって決定するため、通常この二つが重要である。また、一般的に螺旋方向は無視されることが多い。

カイラルベクトルの定義は、グラフェンシートを巻いたときに重なるシート上の二点を結ぶベクトルである。Fig. 1.11 はカイラルベクトルを決定する模式図である。カイラルベクトルは二次元六角格子の基本並進ベクトル a_1 と a_2 を用いて、

$$C = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (16)$$

と表す。 n と m は整数である。このときチューブ直径 d_t 、カイラル角 θ は n と m を用いて以下の式のように表せる。

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (17)$$

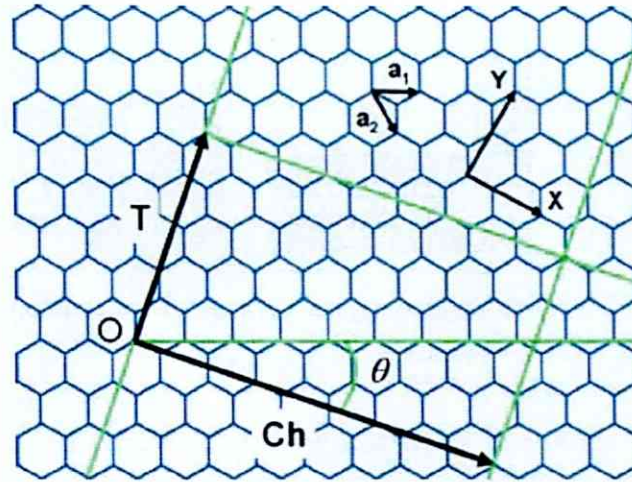


Fig. 1.11 Labelling convention for SWNT.

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6}\right) \quad (18)$$

ここで、 a_{c-c} は炭素原子間の最安定距離(0.142 nm)である。 $m=0$ ($\theta=0$)または $n=m$ ($\theta=\pi/6$)の時には螺旋構造は現れず、それぞれジグザグ(zigzag)型とアームチェア(armchair)型と呼ぶ。その他の $n \neq m$ かつ $m \neq 0$ の場合をカイラル(chiral)型と呼ぶ。 Fig. 1.12にこれらすべてチューブの模式図を示す。また、 T はカイラル指数 (n, m) であり、以下のように表される。

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R} \quad (19)$$

ここでベクトル T の長さは、カイラルベクトルの長さであり、これはチューブの内周長さに等しい。この長さを l とすると、 T は以下のように表される。

$$T = \frac{\sqrt{3}l}{d_R} \quad (20)$$

$$l = |C| = \sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (21)$$

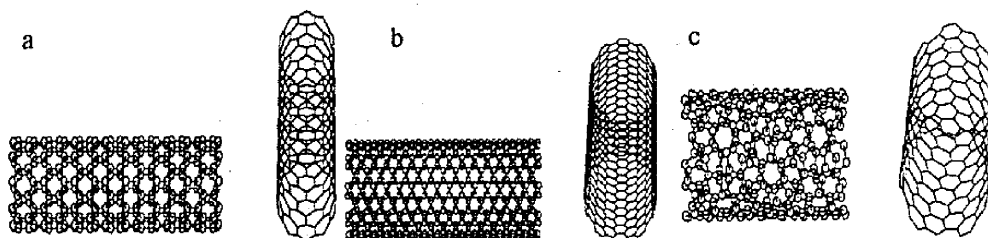


Fig. 1.12 Types of SWNT (a) type of zigzag, (b) type of armchair and (c) type of chiral .

ここで、 d_R は、 n と m の最大公約数 d を用いて、次式のように定義できる。

$$d_R = \begin{cases} d : n-m \text{が} 3 \text{の倍数ではないとき} \\ 3d : n-m \text{が} 3 \text{の倍数のとき} \end{cases} \quad (22)$$

Fig. 1.12 において、チューブのカイラルベクトル C_h と、軸方向の基本並進ベクトル T を2辺としてもつ長方形がチューブの単位胞 (unit cell) となる。チューブの単位胞内に含まれる六角形 (つまりグラファイトの単位胞) の数 N は以下のように表される。

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (23)$$

またこのとき、チューブの単位胞内に含まれる炭素原子の数は $2N$ となる。

チューブ軸方向の周期性の違いは、SWNTの物性にも影響を及ぼす。一例を挙げると、SWNTの電気伝導性について、式(22)の $d_R = 3d$ となる場合においてSWNTは金属的特性を示すのに対して、 $d_R = d$ となる場合においてSWNTは半導体的な特性を示すことが報告されている [28, 35].

1.4.2.2 MWNTの構造

CNTの分類として、SWNT以外にDWNTやMWNTがある。MWNTは、二から数十層のグラフェンを円筒状に巻いてできたチューブである。直径はおおよそ数nmから数十nmの範囲にあり、長さは数 μm 以上である。各層の層間距離は、理想的なグラファイト結晶における面間隔(0.3354 nm)より2%ないし3%伸びていることが知られている [35]。この広がった面間隔は乱層構造の炭素に特有のものである。MWNTを構成する円筒の曲率がそれぞれ異なること、またはカイラル角

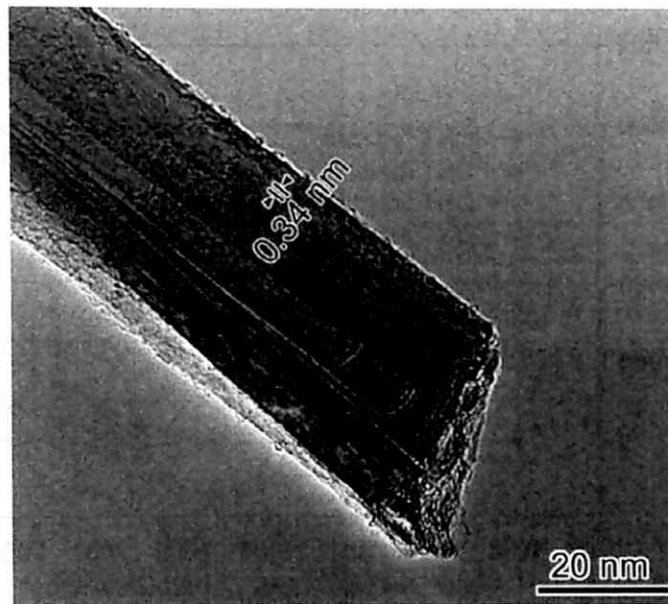


Fig. 1.13 TEM micrograph of a MWNT fabricated by chemical vapor deposition.

が一本のチューブの中でも複数種類存在することにより，必然的に上下の層の間で原子の相対的位置のずれと方位のずれが生じる．そのため，理想的なグラファイトにおける六方晶積層構造(…ABBA…)を保つことができず，乱層構造炭素と同じように層間の距離が広がる．Fig. 1.13 にCVD法で作製した本研究で用いたMWNTのTEM像を示す．このMWNTは，先端が開放し，その直径は～40 nmであり，長さは～5 μm である．また，チューブの軸方向に平行に走る間隔0.34 nmのグラファイト層が観察できるが，全層においてすべて同じ間隔でもない．一般的にCVD法で作製したMWNTの品質，つまり，各フラフェンシートの結晶性が悪く，TEM観察した場合，Fig. 1.13のようなグラファイト層間をはっきり観察できない．本研究で用いたMWNTは，その結晶性を上げるため，CVDで作製した後，2600 $^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理を行ったものであることをここで強調しておく．

1.4.3 CNTの物理特性

CNTが発見されて以来，多くの分野で注目を集めている理由は，その優れた力学，電気伝導および熱伝特性に由来する．Fig. 1.14に，CNTに関する研究論文の時間の推移に関する図を示す．1991年の発見以来，時間が経過するにつれて研究報告は，指数関数的に増加しているのがわかる．各研究分野において非常に注目されていることを示唆している．以下にCNTの諸特性について述べる．

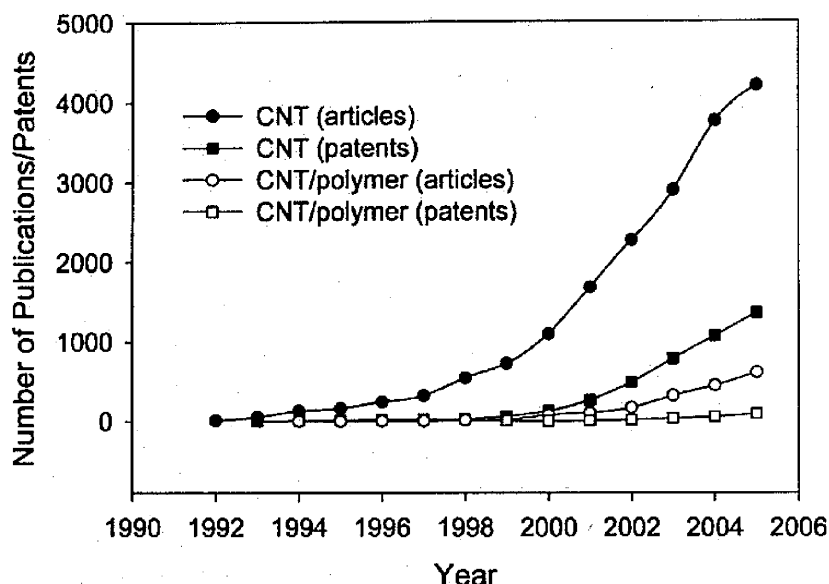


Fig. 1.14 Number of publishes journal articles and issued and pending patens on nanotubes and nanotube/polymer composites as a function of year [10].

1.4.3.1 力学特性

CNTはグラファイトを巻いた構造であり，その力学特性はグラファイトから推測することができる．グラファイトの基底面内における sp^2 炭素原子間の結合は，すべて化学結合の中で最も強いが，面間（層間）の結合はファンデルワールス力でしかなく，非常に弱いために，通常のグラファイトは構造材料としてほとんど利用できない．しかし，グラファイトを繊維状にして，基底面をすべて軸方向に揃えることができれば， sp^2 結合の強さを生かした構造になる．このような材料開発は50年以上前から行われ，航空機用の材料やスポーツ用品として商品化されているものもある [35]．これらの繊維は非常に優れた弾性率と強度をもっているが，格子欠陥が多いために理論最大強度よりも低い値に止まっている．これに対し，CNTは，従来の繊維をしのぐ力学特性を有するばかりでなく，ナノメートルスケールの細い円筒構造から興味深い特性が期待されている．一方で，そのサイズがナノメートルオーダーであることにより，実験的にその力学特性を測定するには多くの問題があり，CNTの力学特性に関する研究のほとんどは理論的な解析であり，実験的な研究報告はごくわずかである．また，これらの特性をレビューした論文も数多く発表されている [36-40]．

CNTの力学特性を原子オーダーで評価する数値シミュレーション法の代表は，第一原理計算や分子動力学であるが [41-43]，既存の連続体理論として扱った計算手法もある [44]．ミクロ的な視点からの計算手法は，CNTを構成する電子や

Table 1.3 Parameter of single-walled CNT of various chirality and diameter as calculated by molecular dynamics simulation [40].

Chirality indices (n, m)	(10,0)	(6,6)	(10,5)	(10,10)	(20,0)	(15,15)
Diameter, nm	0.791	0.820	1.034	1.360	1.571	2.034
ν	0.275	0.247	0.265	0.256	0.270	0.256
E , TPa	1.22	1.22	1.25	1.24	1.26	1.25

原子の相互作用をすべて考慮した理想的な系を計算する手法である。こういったナノスケールの物質を計算するにはもっとも適していると考えられる。しかしながら、その計算できるモデルにはいくつかの制限がある。モデルを構成する原子の数や計算できる時間の制限である。これまでに、これらの手法は主に長さがそれほどない短めな SWNT の計算に用いられてきた。SWNT はグラファイトを一層だけで構成されるので、MWNT に比べて構成原子数ははるかに小さいからである。Table 1.3 に C. Goze ら [45] によって分子動力学法を用いて計算した異なったカエラリティと SWNT の弾性率の関係を示す。この結果から、いずれの CNT の弾性率も TPa オーダーであることがわかる。これは既存の材料の中でもっとも高い値を示すことになる。計算シミュレーションは理想的な系について考えているので、これらの結果はあくまでも CNT の理想的な力学特性を示していることになる。実際に合成した CNT は必ずと言っていいほど、アモルファスカーボンなどの欠陥が存在する。これらの欠陥は、その力学特性に大きく影響を及ぼすことが考えられる。よって、欠陥を考慮した計算シミュレーションがこれからの課題である。

CNT の力学特性を評価する実験的な手法として、電子顕微鏡内の引張り試験を行う直性測定 [46-49] と、CNT を振動させてその共振周波数から弾性率を計算する手法 [50, 51] がある。最初に直接 CNT の力学特性を測定したのは M-F. Yu ら [48] である。彼らは、ナノマニピュレーターを取り付けた SEM 内で MWNT 一本の引張り試験を行い、その引張りヤング率や強度を測定した。Fig 1.15 にこのグループが行った CNT の引張り過程の SEM を示す。SEM 内に、ピエゾ素子によってそれぞれ独立に動作するステージに二つのシリコンカンチレバーが取り付けられている。この二つのカンチレバーはそれぞればね乗数が異なり、硬いもの (Fig. 1.15(a) の下部) とやわらかいもの (Fig. 1.15(a) の上部) がある。CNT を SEM 内でカンチレバーに電子線蒸着法 [52] で固定して引張り試

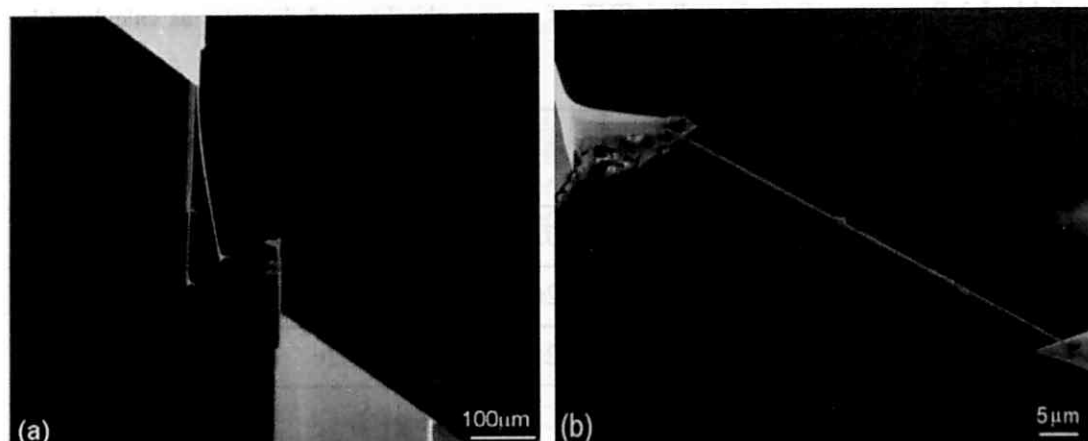


Fig.1.15 (a) Low-magnification and (b) high-magnification SEM images of a MWNT being tensile loaded between two opposing AFM cantilever [53].

Table 1.4 Young's modulus of CNT measured by various authors and methods.

Young's modulus (TPa)	Reference	Type of CNT	Measurement method
1.3 ± 0.45	[50]	SWNT	Vibration frequency
0.95 ± 0.13	[46]	SWNT	Direct measurement in TEM
0.81 ± 0.41	[54-56]	MWNT	Elastic deformation
1.8 ± 0.9	[56]	MWNT	Thermal vibrations
1.28 ± 0.59	[57]	MWNT	Vibrational frequency
1-1.2	[47]	MWNT	Direct measurement
3.5	[58]	MWNT	Bending deformation
0.32-1.47	[48]	MWNT	Direct measurement in SEM
1.72 ± 0.64	[59]	MWNT	Tensile test of MWNTs ropes
0.91	[49]	MWNT	Direct measurement in TEM

験を行う。引張り荷重はカンチレバーを通して CNT に与えられる。その結果、やわらかいカンチレバーは曲がり、その曲がりの変位とカンチレバーのばね乗数をかけると引張り力になる。このグループはいろいろな CNT について引張り試験を系統的に行い、その結果から、MWNT において引張り荷重を持つのは最外層のみであり、内層の各層に荷重は伝達していないことがわかった。また、これらの実験結果は理論的な計算とほぼ一致することになった。

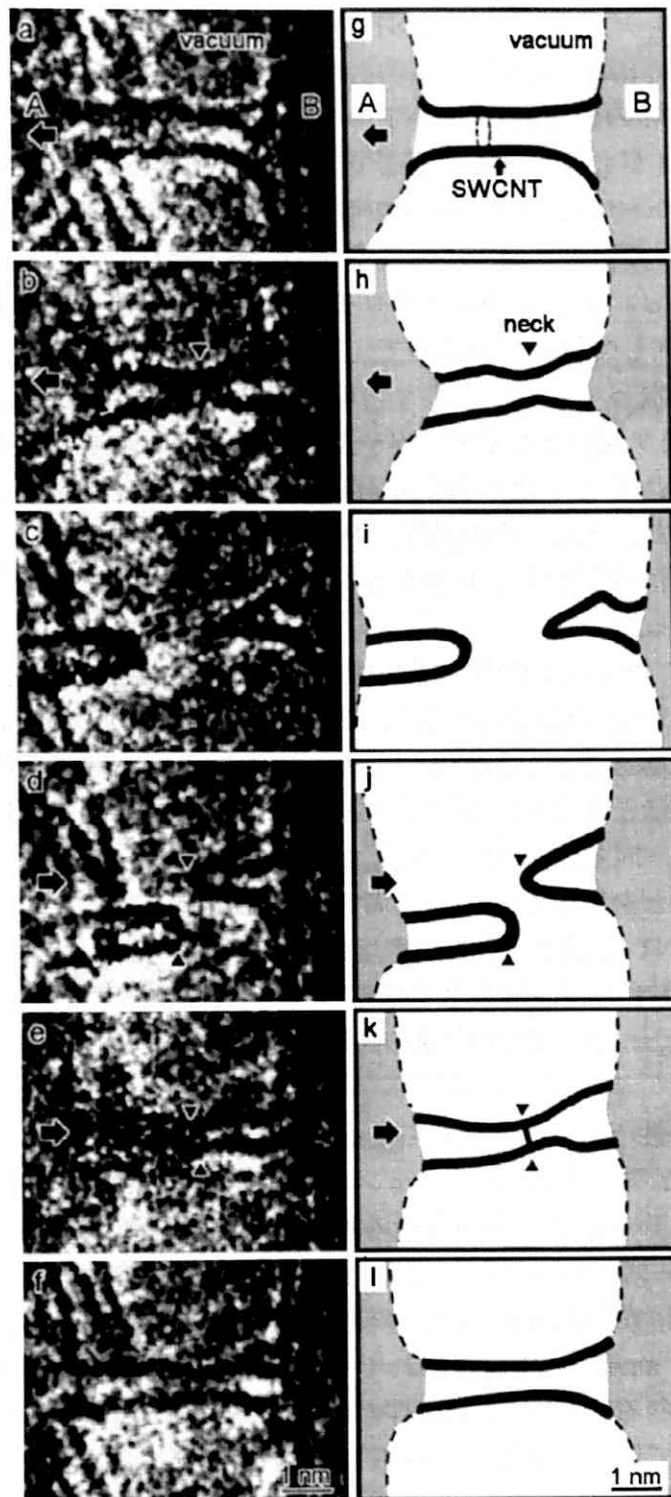


Fig. 1.16 Time-sequential series of high-resolution images of a single-walled carbon nanotube (SWCNT): (a–c) tensile deformation process, (d–f) joining process. The illustrations in (g–l) correspond to the images in (a–f) [46].

M-F. Yu グループによって、CNTの力学特性はわかっていたが、SEM内で実験を行っているので、CNTの原子オーダーでの変形や破壊メカニズムまではわからない。SEMの観察限界はCNTの外形までであり、それ以上の分解能で観察するにはTEMが必要である。そこでK. Asakaら [46]は、TEM内で炭素膜に電圧を与えてジュールヒーティングでSWNTを作製した。Fig. 1.16にTEM内で作製したSWNTの引張り過程におけるTEM像とそれに対応した模式図を示す。この実験は、 piezo素子やマイクロモーターで動作する試料ホルダ二本を同時にTEMに挿入して行っているため、TEM内でSWNT作製後、そのまま引張り試験が可能となっている。引張り力の測定には光テコ方式が用いられている。SWNTの引張り変形を原子オーダーで観察しながら力学特性を測定している。その結果、SWNTは一定の引張り荷重を与えるとくびれを生じてから破断することがわかった。また、その過程に測定したSWNTのヤング率は 950 ± 130 GPaであり、これは計算シミュレーションに比べてやや低い値であるが、ほぼ一致することになった。

Table 1.4に実験的にCNTの力学特性を評価した結果のまとめを示す。実験的に測定したCNTの弾性率の値もTPaオーダーであり、理論計算と実験測定は同じ範囲内にあることがわかる。しかし実験結果における弾性率の値は広い範囲に分布し、ほとんど同じ値を示す計算の結果とは違う。これは実験的な測定誤差も含むが、同じ作製法で合成したCNTにおいても各CNTの力学特性は大きく異なることを示唆している。考えられる原因として、その力学特性に大きく寄与するCNT表面にある欠陥密度が挙げられる [36]。よって、比較的欠陥を多量含むMWNTの特性は大きくばらつくことになる。これらの欠陥密度を制御することが、これからCNT応用の課題である。

1.4.3.2 電気特性

CNTの電気伝導特性は、グラフェンシートの巻き方(カエラリティ)によって、金属的な振る舞いと半導体的な振る舞いを示す興味深いものである。これは、物質がナノメートルサイズでしか示さない効果の一つである。さらに、SWNTの電気伝導率は 10^9 amp/cm²と見積もられている。配線として幅広く利用されている銅線は 10^6 amp/cm²で焼き切れてしまうのに対し、SWNTはそれの 10^3 倍優れていることになる。よって、SWNTの電気伝導特性は力学特性に対する期待と同様に期待されている。さらに、SWNTは電界放出の性能にも優れており、電極を1 μm離しておいたとき、従来のモリブデンでは10~100 V必要かつ限られた寿命しかもたないのに対し、CNTは1~3 Vで蛍光体を発光させることができる。

Quanies. [60]は、ポリイミドにSWNTを添加した複合材料の電子輸送特性を調べた結果、SWNT添加のCP2ポリイミド複合材料の直流電気伝導性は、

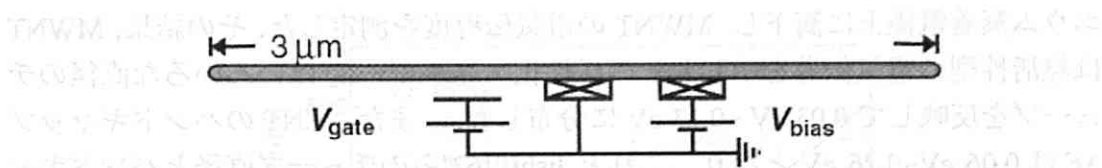


Fig. 1.17 The electrical property measurement mechanism of CNT [61].

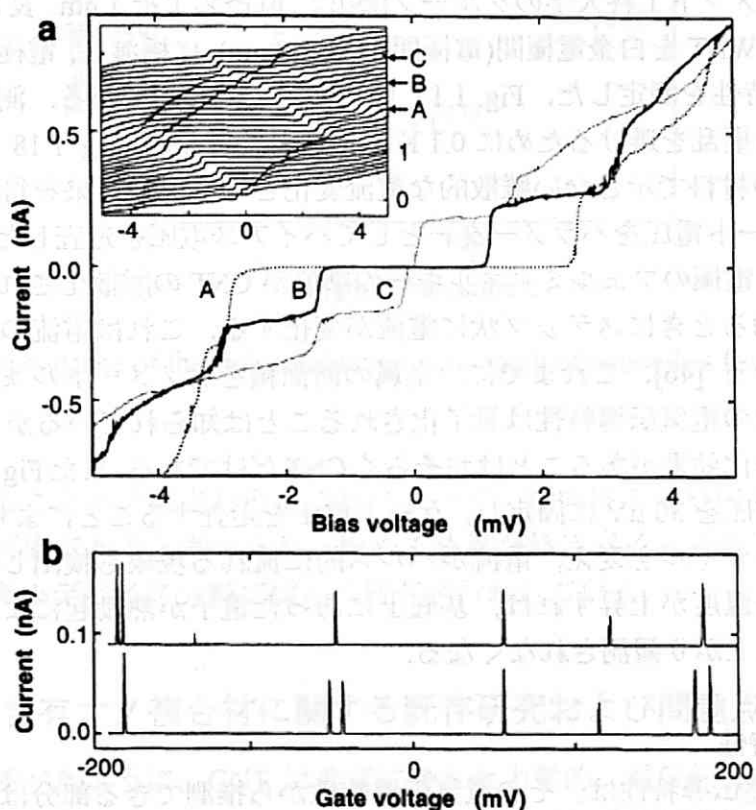


Fig. 1.18 Current-voltage curves of the nanotube at a gate voltage of (a) 88.2 mV (trace A), 104.1 mV (trace B), 120.0 mV (trace C), (b) current versus gate voltage of 30 μ V. Two traces are shown that were performed under the same conditions [61].

CNTを0.02~0.1 %体積分率で添加したところ 3×10^{-17} s/cm から 1.6×10^{-8} s/cm に変化した事が報告された[27]. ごくわずかな添加によって, その特性が 10^9 向上したことになる. これは, 既存の材料ではなし得ない効果の一つである.

Nakayama. [52]らは, アーク放電法で陰極堆積物中に成長した MWNT をイソプロピルアルコール中に分散させ, その分散液を 5 mm のギャップを持つアルミ

ニウム蒸着電極上に滴下し、MWNTの電気伝導度を測定した。その結果、MWNTは熱活性型の電気伝導を示し、その活性化エネルギー E_a はいろいろな直径のチューブを反映して0.03 eV~0.13 eVに分布した。また、CNTのバンドギャップ ΔE は0.06 eV~0.26 eVとなり、これとJishi. [62]らのチューブ直径とバンドギャップの関係を示す式と照らし合わせることで、それらのバンドギャップに対応するチューブ直径として3 nm-12 nmが求められた。これは電子顕微鏡による観察結果とよく一致した[34]。

また、デメフト工科大学のグループ[29]は、直径およそ1 nm、長さおよそ3 μm の一本のSWNTを白金電極間(電極間距離140 nm)に橋渡し、電極をつけてその電流-電圧特性を測定した。Fig. 1.17はその電気配線図である。測定は熱エネルギーによる擾乱を避けるために0.1 Kの極低温で行われ、Fig. 1.18に示されるような既存の材料で示さない離散的な電流変化という実験結果を得た。Fig. 1.18 (a)は、ゲート電圧をパラメーターとしてバイアス電圧を走査した場合のI-V特性である。電極のフェルミエネルギーの準位がCNTの離散化されたエネルギー準位を横切るときにステップ状に電流が変化する。これは電流の量子化として知られている [46]。これまでに、金属の断面積をナノメートルまで小さくしたときに、その電気伝導特性は量子化されることは知られているが [63]、炭素材料でも量子化効果があることはおそらくCNTだけである。またFig. 1.16 (b)では、バイアス電圧を30 μV に固定し、ゲート電圧を走査することによりCNT自体の静電ポテンシャルを変え、電流がパルス的に流れる現象も検出している。いずれの現象も温度が上昇すれば、基底上にあった電子が熱励起により上のエネルギー準位に上がり観測されなくなる。

1.4.3.3 熱特性

CNTの熱伝導特性は、その電気伝導特性から推測できる部分は多くあるが、耐熱特性はCNT特有なものである。パーソナルコンピューターなどに用いられているマイクロチップの金属ワイヤーが600~1000 $^{\circ}\text{C}$ で溶解するのに対し、SWNTは真空中では2800 $^{\circ}\text{C}$ 、大気中でも750 $^{\circ}\text{C}$ まで安定であるが知られている。また、熱伝導率は室温においては6000 W/mKであり、これはダイヤモンドの約2倍に相当することになる。この高い熱伝導率をはじめとする特異な熱特性に注目が集まり盛んに研究が行われている。Fig. 1.19は丸山教授らが分子動力学法を用いて熱伝導率を計算した結果である。この計算結果から、SWNTにおける軸方向の熱伝導率は長さ依存を有することや、その直径にも依存することがわかった [64, 65]。また、SWNTの軸方向には極めて高い熱伝導率が期待されるが、これに対し垂直方向に関してはVan der Waals結合しか存在しなく、熱を伝達するための介在電子が少ないことから、軸方向と比べて極めて低い熱

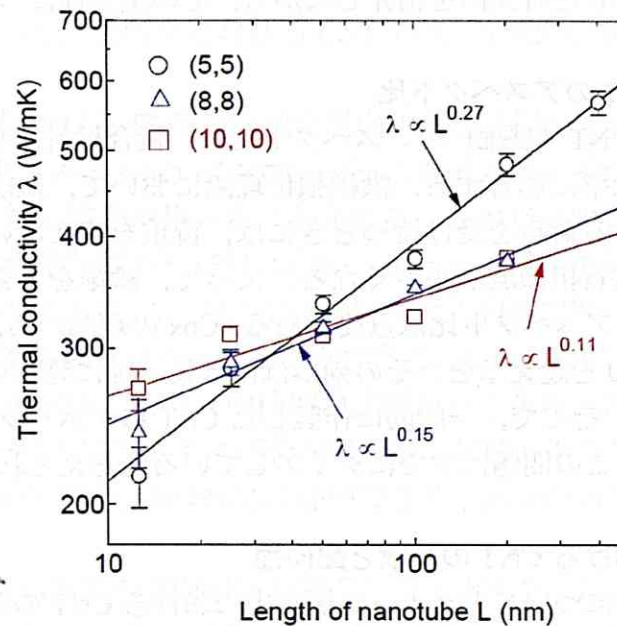


Fig. 1.19 Dependence of thermal conductivity on length of nanotubes for 300 K [65].

伝導率になることが予測される。これによって、指向性のある様々な熱デバイスの設計が可能であると考えられ、極めて特異な熱デバイス開発の可能性を秘めている。微小デバイス分野で盛んに研究が行われている。

1.5 CNT 含有ナノ複合材に関する既存研究および問題点

これまで述べたように、CNT は非常に優れた力学的、電気伝導や熱特性を有する。近年の航空宇宙分野において、CNT を樹脂材料に添加することで、樹脂の力学的、電気伝導、熱伝導および耐熱特性を向上することが期待されている。また、CNT は炭素のみで構成されている材料であるので、非常に軽量であることより、樹脂などのポリマー材料に添加することで比剛性や比強度が既存の材料よりも高い新しい材料を開発できることが期待されている。また、既存の CFRP に組み込むことで、CFRP のプリプレグ層間の靱性の向上や圧縮強度の向上も期待できる。一方で、期待した特性をナノ複合材料にもたらしにはその作製にはいくつかの課題がある。CNT を短繊維として考えたとき、1.3 節で述べた繊維強化理論からもわかるように、有効的に CNT という繊維を強化材として用いるには、CNT のアスペクト比（長さ/直径）、樹脂中における CNT の均一分散、配向制御や界面における有効的な応力伝達などである。以下にこれまでこ

これらの課題に対応した研究例を紹介しながら、その重要性について述べる。

1.5.1 強化材 CNT のアスペクト比

補強材である CNT (繊維) のアスペクト比は、複合材料に与えられた荷重を受け持つ領域や効率に影響する。繊維強化理論において、短繊維は長繊維に比べて樹脂中における荷重を受け持つときには、荷重を持たない両端部があるため、その分、荷重負担領域が小さくなる。よって、繊維を有効的な補強材として用いるにはそのアスペクト比は重要である。Cox の理論から、既存の短繊維においてその値は 10 を超えると、その効率はほぼ長繊維に等しくなることを報告している [1, 17]。そこで、一般的に作製した CNT のアスペクト比は 100~1000 の間であるため、この問題はすでにクリアしていると考えられる。

1.5.2 樹脂中における CNT の分散と配向性

次に、分散問題について考えよう。樹脂中における CNT の分散性は、複合材料の力学特性に大きな影響を与えることが知られている [8-15, 26]。優れた CNT の力学特性を生かすには、均一に樹脂中に分散させる必要がある。まずは、樹脂中で CNT 同士が凝集した場合について考えよう。ここで、CNT と樹脂の界面は完全に接着していることを仮定する。界面問題についてはこのあとで詳しく述べる。複合材料に引張り荷重などの外力が与えられたとき、界面を介してその荷重は CNT 凝集部に伝達される。CNT は非常に強いので、樹脂に比べて大きな荷重でも壊れない。その結果、凝集部に荷重が集中し、そのまわりにある樹脂が耐え切れなくなり CNT よりも先に壊れる。この場合、CNT は補強材としての役割を果たせず、逆に材料特性を落とす欠陥や空孔と同じ存在になってしまう。一方、CNT が均一に樹脂中に均一に分散していると、複合材に与えられた荷重は居所に集中することなく分散することになる。この場合、CNT が荷重を受け持つことにより、複合材料は樹脂よりも優れた力学特性を示し、CNT が補強材としての役割を果たすことになる。

CNT の均一分散性に関する研究は早くから行われていた。L. S. Schadler ら [66] は、MWNT をエポキシ樹脂に 5%重量分率分散したナノ複合材料の力学特性と荷重伝達に関する研究を報告した。MWNT の添加によって、複合材料の弾性率は 3.6 GPa から 4.5 GPa へ改善した。しかしながら、この弾性率の向上は既存の理論予測よりも小さい。その原因に関する考察として、ラマン散乱測定を行った。その結果、作製した複合材料中で CNT が均一に分散していないことや、CNT と樹脂の界面が十分接着していないことがわかった。これらにより、CNT の荷重負担が十分でない結論付けている。これが、初めて CNT を樹脂の補強材として用いたナノ複合材料に関する報告である。その後、CNT の分散性を上

げて作製したナノ複合材料の力学特性は劇的に向上した例が数多く報告されている [8-15]. よって, 樹脂中における CNT の均一分散は, 樹脂の性能向上には不可欠である.

また, 樹脂中における CNT の分散や配向状態を評価することも一つの問題である. CNT はナノメートルサイズオーダーであるため, それを観察するには, それ自身よりも短い波長を用いる必要がある. この点において, 通常の可視光を利用する光学顕微鏡では到底見えない. よって, 電子を観察源として用いる電子顕微鏡が必要である. これまでに CNT の分散評価に用いられてきた手法は, SEM や TEM 観察およびラマン散乱などである. しかしながら, これらの手法もそれぞれ, 試料を破壊したり, 間接的な評価という欠点がある. よって, 樹脂中に CNT が均一に分散したナノ複合材料を得るには, 作製した材料中における CNT の分散状態を非破壊かつ容易に評価できる手法が求められているのが現状である.

樹脂中における CNT の配向制御は特殊な力学特性を持たせる材料設計においては重要であるが, 一般的にはそれほど重要でない. CNT を一方向に配向した複合材料の特性は非対称である. つまり, ある方向には強いが, それと直交の方向は極端に弱いことになる. 繊維強化理論の節で述べたように, CNT の補強率は, 樹脂中における CNT のランダム配向は一方向配向比べて 1/5 である. よって, これは選択的な課題である.

1.5.3 樹脂と CNT の界面接着と荷重伝達

最後の問題, これはもっとも重要な問題であると考えられる. 複合材料中における荷重伝達, つまり, 界面接着の問題である. 複合材料の力学特性を予測する既存の予測式にはすべてある仮定が入っている. 繊維と樹脂の界面は完全接着していることである. この仮定は, 複合材料に応力が与えられたとき, 界面付近における CNT と樹脂のひずみがまったく同じことである. この仮定のもとで複合材料中の CNT と樹脂の荷重負担比, F_{CNT}/F_m について考えると, それは

$$\frac{F_{\text{CNT}}}{F_m} = \frac{Y_{\text{CNT}}}{Y_m} \frac{V_f}{(1-V_f)} \quad (24)$$

と表すことができる. F_{CNT} は CNT の受け持つ荷重であり, Y_{CNT} はその弾性率である. F_m と Y_m は樹脂を表し, V_f は CNT の体積分率である. $Y_{\text{CNT}} \gg Y_m$ であるので, ほとんどの荷重は CNT がもつことがわかる. しかし実際には, 複合材料に応力, σ を与えたとき, 樹脂のひずみ, ε は CNT のそれに比べて非常に大きくなる. なぜならば, $Y_{\text{CNT}} \gg Y_m$ であり, $\sigma = Y\varepsilon$ だからである. この結果, CNT 周辺

では大きなせん断応力場が生じることになる。そのせん断応力、 $\tau_s(r)$ は、CNTから離れるにつれて小さくなる。一方、樹脂中におけるせん断応力、 $\tau_s(R)$ 、(R はCNTの直径)は、CNTに比べて大きい。つまり、界面付近にある樹脂の $\tau_s(R)$ はCNTへ伝達する応力を制御することになる。よって、CNTにかかる微小応力とその微小長さの関係は以下の式で表すことが出来る。

$$dF=2\pi r_s(R)dl \quad (25)$$

ここで、CNTと樹脂の結合が壊れてその界面で破断が生じる $\tau_s(R)$ の値を界面せん断強度 (Interfacial shear strength, IFSS) と定義する。以上のことからわかるように、IFSSが樹脂から界面を介してCNTへ伝達する応力を制御することになる。また、IFSSは直接複合材料の特性に影響するので、既存の短繊維強化プラスチックについてはこれまで多くの研究が行われてきた。これを実験的に評価する方法として、プルアウト試験、単繊維複合材料試験やマイクロボンド試験がある。これまでの研究により、IFSSと複合材料の力学特性の関係はほとんど明らかになっている。一方、CNT含有ナノ複合材料において、繊維であるCNTの直径は大きくても100 nm程度であるため、これをハンドリングして実験を行うことは非常に困難である。CNTと樹脂の界面特性を評価するには、既存の手法ではできないことが想定できる。

直接CNTと樹脂の界面強度を測定した報告として、A. H. Barberら [67]は、原子間力顕微鏡内 (Atomistic Force Microscopy, AFM) 内において、CVD法で作製したMWNTをシリコンカンチレバーの先端に取り付け、それを溶けた(50°C程度)ポリエチレン・ブタン樹脂に挿入し、樹脂が冷え固まってからCNTを樹脂からPulloutし、この過程におけるCNTのPullout力割るその埋め込み面積で界面強度を測定した例がある。その結果、平均的な界面強度は47 MPa程度である。Fig. 1.20は、樹脂中におけるCNTの埋め込み面積とPulloutの力の関係である。著者らは、この値は強いと結論付けた。なぜなら、既存の短繊維強化複合材料中における繊維と樹脂の界面強度は10 MPa程度である [68]。繊維の表面を化学処理して界面接着性を改善した場合、その値は100 MPa程度になる [69]。A. H. Barberらの研究において、界面強度測定にAFMを用いることで、Pullout力の測定は精度良く行うことが出来る。シリコンカンチレバーで検知可能な力の分解能はサブナニュートンである。一方で、Pullout過程の様子を観察できないことから、この手法には確かでない部分もある。CNTを樹脂に挿入したことを確認するのは、力を検知するカンチレバーの力の変化である。CNT付きのカンチレバーが何も触れていないときの力のレベルは一定であり、それが樹脂に触れた瞬間大きく変化することから確認する。確かでない部分は、樹脂を一

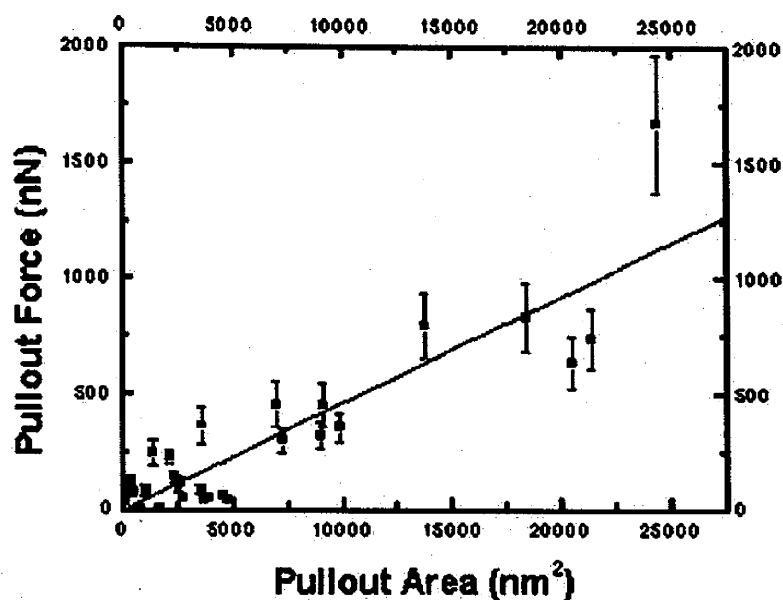


Fig. 1.20 Plot of pullout force, taken from the AFM force curves, against pullout area for the pullout of MWCNTs from polyethylene-butene. The gradient from the linear fit to the data can be used to calculate the interfacial separation stress of 47 MPa. There is large data scatter at low embedded areas/lengths, which results from the uncertainty in accurately measuring embedded area on a nonatomically smooth polymer surface. Error bars were calculated according to the uncertainty in measuring the spring constant of the cantilever [22].

回溶かし、冷えるのを待ってから Pullout を行っていることである。樹脂の熱膨張率を考慮すると、どんなに小さなサンプルを用いても、樹脂は変形する。つまり、MWNT を挿入した場所とそれが冷え固まった場所は大きく異なる可能性が高い。その結果、樹脂の熱収縮の過程に CNT は樹脂から Pullout され、室温における CNT と樹脂の界面強度でない。さらには、運良く挿入場所と冷えた後の場所がそれほど違ってなくても、Pullout はまっすぐでない可能性が高い。つまり、斜めの状態で引張ることになる。これによって、確かな界面強度を得られない可能性が非常に高いと考えられる。

これに対し、CNT を樹脂から Pullout する過程を観察した報告例がある。W. Ding ら [70]らは、nanomanipulation 装置を有する SEM 内において、カンチレバーを用いて、CVD で作製した MWNT をポリカーボネート樹脂に分散したナノ複合材料の破断面から CNT を Pullout する過程の観察を報告した。Fig. 1.21 は、カンチレバーを複合材料に接触させて、CNT を Pullout する過程と Pullout 後の SEM 像である。これらの観察より、Pullout 後の MWNT の表面には樹脂が付着

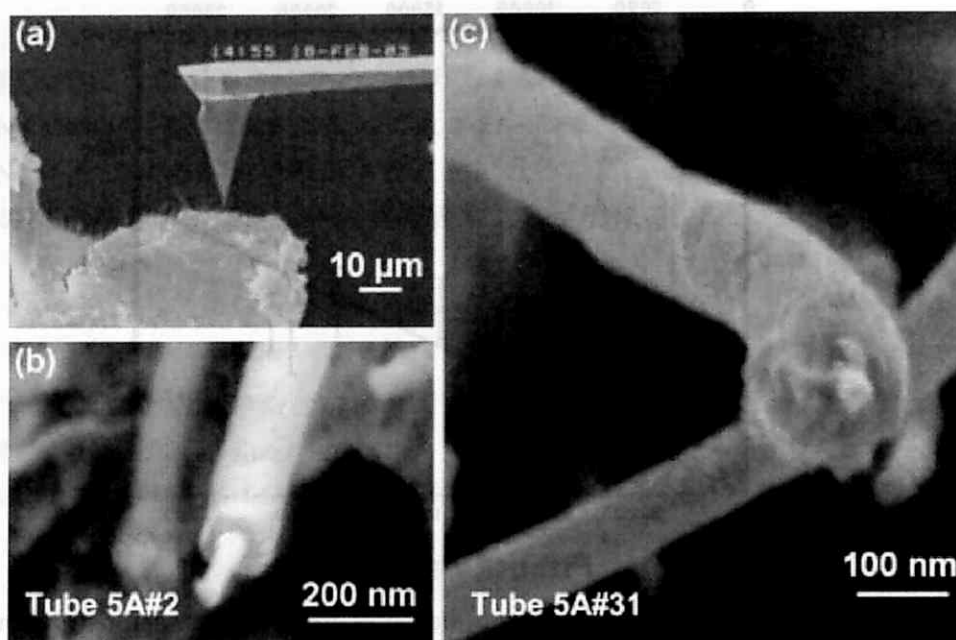


Fig. 1.21 (a) Far-field SEM image of the nanomanipulation experiment inside the Hitachi S4500 SEM. (b,c) High-resolution images (LEO 1525) of nanotube structures coated with a polymer sheath protruding from the MWCNT-polycarbonate fracture surface. The inner and outer diameters of the polymer sheaths are 46 and 151 nm in Fig. 1.4 (b) and 41 and 166 nm in Fig. 1.4 (c), respectively [70].

しているがわかった。これより、著者らは、CNT と樹脂の界面接着は十分であると結論付けている。しかしここでも問題がある。この報告では界面の強さを測定したのではなく、観察した SEM 像から推測した結論である。CNT 表面に樹脂が付着していることより、界面はちゃんと接着していることはわかるが、その強度はどれぐらいであり、さらにはその強度がナノ複合材料の力学特性にどのような影響を及ぼすのかといった問題を議論するには情報量が少ない。

このように、CNT と樹脂の界面強度を測定した例はほとんどがこれら二グループのみである。以上からの報告例からもわかるように、CNT と樹脂の界面特性に関する定性的かつ統一的な見解がないのが現状である。一方で、CNT の優れた力学特性を最大限に活かして用いるには、この領域に関する研究は不可欠であることが言える。

1.5 本研究の目的

以上のことを踏まえて本研究の目的は、MWNT と樹脂の界面に焦点を絞り、

ナノ複合材料中における CNT の補強メカニズムを解明することである。以下に各章で述べる概要を以下に示す。

第 2 章 FIB 法による樹脂中における CNT の分布および配向評価

CNT を樹脂の補強材として用いるにはいくつか重要な課題があることはこれまでに述べてきた。この章では、本研究で用いた複合材料中における CNT の分布や配向を評価する新しい手法を提案する。これまでに複合材料中の CNT 分布を評価する手法は、間接的または複雑である。本研究では直接かつ容易な新しい評価手法を用いて、CNT の分布や配向状態を直接観察する。また、その妥当性を確かめるため、これまで報告された直接観察手法の TEM 観察の結果と比較して、本複合材料中における CNT の分散状性について議論する。

第 3 章 ナノ複合材料のマクロ特性評価

この章では作製したナノ複合材料において、CNT 添加によるその力学特性の変化に関する評価について議論する。また、実験によって得た力学特性を既存の連続体理論の予測式で評価し、実験結果と理論的な予測との比較を行う。

第 4 章 TEM 内における複合材料の引張試験

この章では、TEM 内において複合材料に引張り荷重を与えたとき、CNT と樹脂の界面の変形挙動をナノメートルオーダーでの観察を行い、CNT が実際にどの程度の荷重を負担しているかを直接観察する。既存の理論的な予測式では、複合材料に応力を与えたときに、界面付近における樹脂のひずみと強化材のひずみは同じと仮定している。

第 5 章 分子動力学法による CNT Pullout シミュレーション

CNT が荷重を負担するには、樹脂との界面が接着している必要がある。CNT と樹脂界面の相互作用や接着強度を理解するために、分子動力学法を用いて、CNT を樹脂中から Pullout するシミュレーションを行い、その Pullout 過程から界面強度を算出する。シミュレーションにおいて、CNT と樹脂の界面相互作用がもっとも弱い場合のファンデルワールス力と強い場合の化学結合についてそれぞれ議論する。

第 6 章 CNT と樹脂の界面強度測定

複合材料中における CNT と樹脂の界面相互作用、或いは、界面接着強度は、材料全体の力学特性に大きく影響する。MD シミュレーションによって、強い界面と弱い界面について議論したが、実際の複合材料における界面強度を測定

する必要がある。この章では、SEM内において、単一のCNTを樹脂からPulloutする実験を行い、CNTと樹脂の界面強度を直接測定する手法を開発した。それにより、複合材料中におけるCNTと樹脂の界面強度を測定する。これらの値の物理的意味を議論するために、計算結果と実験結果を比較することで、界面の相互作用について議論した。

第7章 総括

本研究で得られた結論について述べ、将来的にCNT含有ナノ複合材料の作製において、CNTの補強効果を最大限に生かした材料を作製するための指針を与える。

第2章 FIB法による樹脂中におけるCNTの分布および配向評価

2.1 緒言

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) は非常に優れた力学、電気伝導および熱伝導特性を持つことから、近年、航空宇宙分野において、CNT を樹脂の補強材として用いることが期待されている。

有効的に CNT を樹脂の補強材として利用には、複合材料の作製過程においていくつかの課題がある。CNT の分散や配向を制御することがその一つとして挙げられる。補強材の CNT は均一に母材の樹脂に分散する必要がある。補強材と母材の弾性率の違いにより、ほとんど荷重は CNT が受け持つことになる。もし、その CNT 同士が凝集した状態で樹脂中に存在すると、大きな応力集中が起きる。それにより、複合材料は本来の特性よりも低下すると考えられる。しかし一方で、CNT の表面は原子レベルに平坦であり、その表面張力により、CNT 同士が凝集しやすい傾向にある。よって、CNT 含有ナノ複合材料を作製する段階で、CNT を均一に樹脂中に分散することは大きな課題である。有効的に CNT を補強材として用いるには、これらの課題をクリアする必要がある。また、CNT の配向制御は、材料設計の段階において必要である。例えば、荷重がかかる方向には強く、それ以外の方向ではそれほど荷重負担しない材料を設計するときである。

これまでの研究において、作製された複合材中にある CNT の分散や配向状況を調べる方法として、X 線照射法[71]、ラマン分光法[72]、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) や透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)[15, 73, 74] 観察などが用いられて来た。X 線照射法は、サンプル試料に X 線を照射し、層間の間隔が一定の CNT は、その間隔の距離に対応した逆空間の反射スポットが現れるが、規則性を持たないアモルファス構造の樹脂の反射スポットは、アモルファス構造を反映したハローリングとして観察される。これらを解析することで、樹脂中にある CNT の分散状況を把握する方法である。また、ラマン分光法も同様に、照射レーザーの入射光によって、サンプル試料から出たラマン光を解析することで CNT と樹脂を区別して分散状況を調べる。これらの測定法は、測定後のデータ解析に高度な専門知識と大変労力を必要とし、かつ反射スペクトルの解析によって調べるので、間接的にでし

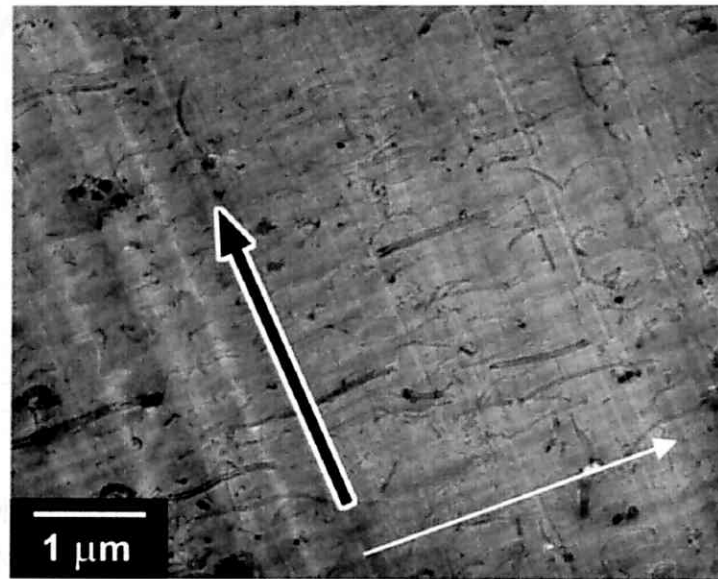


Fig. 2.1 TEM micrograph of a composite containing CNT prepared by microtome method. The trace indicated by black arrow was induced by microtome [11].

かCNT分散状態を調べることはできない。

直接的に調べる方法として、これまでもっとも多く用いられてきた方法としてSEMやTEM観察法が挙げられる。SEM観察は、加速した電子線を試料表面に照射し、試料から出てきた二次電子を検出器でその強弱を像に変換する観察原理である。これは試料の表面しか観察できないことより、多くの報告例では、引張りや曲げ試験後の試料断面を観察することで、CNTの分散性を評価してきた。試料を破壊しないと、内部にあるCNTの情報を得られないのが一つの欠点であると考えられる。もう一つの直接観察手法のTEM観察は、SEMの数十倍の加速電圧で試料に照射し、透過した電子線を像変換して観察する。透過した電子は、試料の内部にCNTの分散状態を反映することになる。しかしながら、電子線は試料を透過する必要があるため、その試料の厚さは100 nm以下まで薄くしなくてはならない。これまでの研究では、マイクロトーム法を用いて観察用試料を作製してきた。しかし、この作製法には注意しなければならないことがある。マイクロトーム法は、高速回転しているダイヤモンドの刃で試料をせん断するものである。この高速回転によって、試料形状が変化するぐらい大きなひずみが導入される。Fig. 2.1にマイクロトーム法で作製した試料を観察したTEM像を示す。試料中に黒色矢印で示した溝があることが観察できる。これはマイクロトームによって導入されたものである。このひずみによって、複合材中にあるCNTの配向状態が変化する可能性がある。また、TEMで観察でき

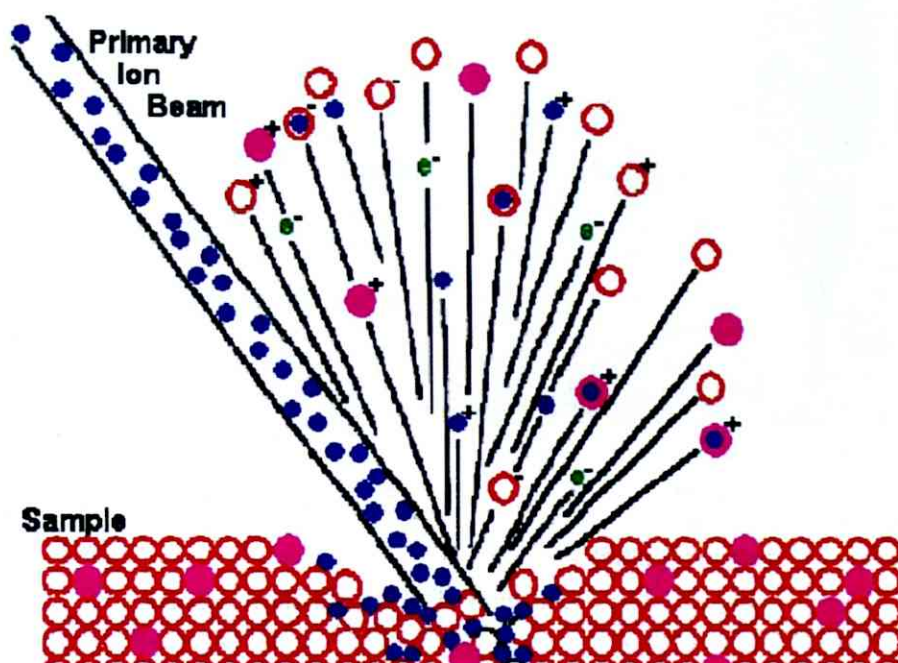


Fig. 2.2 The principle illustration of focused ion beam.

る試料の大きさは、ミクロンオーダーである。つまり、CNTの分散状態をマイクロオーダーでしか評価できない。もちろん、何枚も試料を作製、繰り返し観察することは可能である。それでも、バルク試料の全体を観察して、CNTの分散状態を評価するのはきわめて困難である。

そこで本研究では、ナノ複合材中にあるCNTの分散や配向状態を直接的かつ試料を非破壊で評価する手法を開発した。本章ではそれ手法について述べ、TEM観察結果との比較を行い、その妥当性について議論する。

2.2 FIB 評価手法

樹脂中におけるCNTの分散や配向状態の評価はフォーカスイオンビーム (Focused Ion Beam, FIB)装置を用いた。Fig. 2.2にFIBの原理の模式図を示す。FIBは、電圧によって加速されたイオン束(本研究ではGaイオンを用いた)を試料表面に照射し、サンプル試料表面の原子や分子を取り除く(ミリングする)装置である。そのミリング過程において、試料から出る二次イオンを検出することで、二次イオン像を得ることができる。よって、その原理はSEMに非常に近

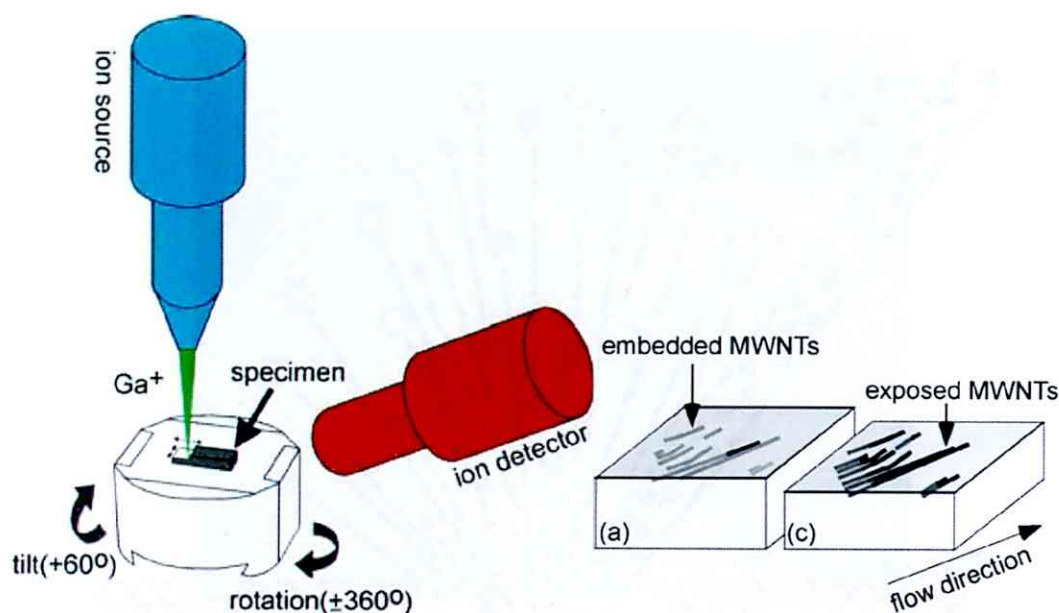


Fig. 2.3 The illustration of FIB irradiation process.

い。ただし、SEM と比べて高いコントラスト像が得られる以外に、観察と同時に試料の微細加工も可能な点がメリットである。また、イオン源を金属に変えることで試料に金属イオンを蒸着して、微細補修を行うことも可能である。FIB が開発されてもっとも使われる分野は、超集積回路の断線補修である [75]。近年の電子顕微鏡領域では、その微細加工機能に着目して、TEM 観察用の試料作製に用いられている。TEM 観察に要求される試料片は、加速した電子線が試料の厚み方向を透過する必要があるため、その厚みは 100 nm (加速電圧 200 kv の場合) 以下が要求される。TEM 観察において、加速された電子が透過できるその試料の厚みは電子線の持つエネルギーと関係している。これらの詳細的な原理に関する記述は付録 B.2.1.2 結晶構造像で示す。FIB 法以外に試料作製の方法として、イオンミリング法やマイクロトーム法などが挙げられる。FIB はイオンを試料に照射することで加工を行うので、原子オーダーの“ナイフ”であると言える。ナノメートルサイズの薄片作製には適している。

本研究では、第 4 章の“TEM 内引張り試験”に用いる試料片作製の他に、樹脂中の CNT 分散や配向状況を調べるのに FIB を用いている。具体的には、FIB の微細加工の過程において、試料中から放出する二次イオンを検出して得たイオン像の観察である。SEM 観察と似ているが、FIB で用いるのはイオン源であり、SEM の照射源の電子に比べ、個々の粒子サイズや照射エネルギーが大きい。そのため、FIB 観察は試料の表面よりも深いところを観察することができる。FIB 法を用いて樹脂中にある CNT の分散状況を調べる原理の模式図を Fig. 2.3 に示す。

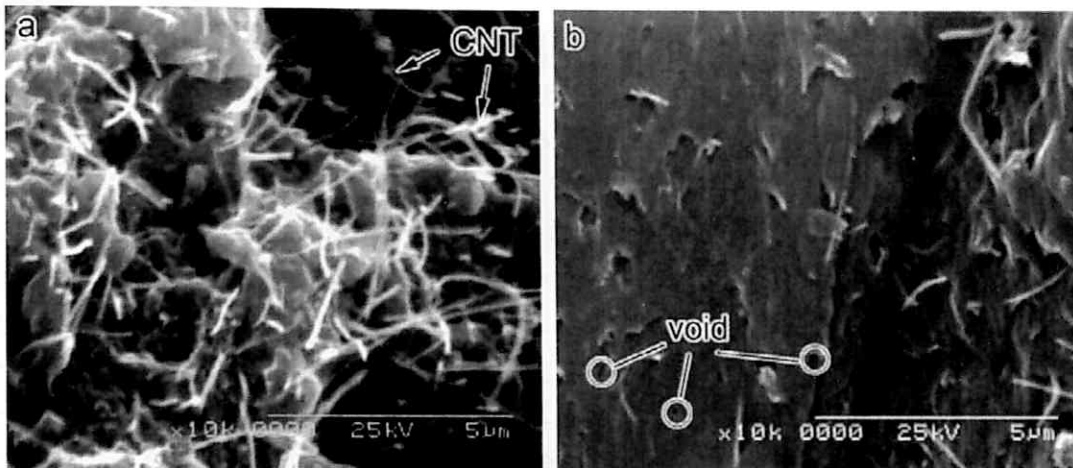


Fig. 2.4 SEM images of (a) the fractured surface and surface cut by fine cutter of composites.

FIB での試料加工の原理は、加速されたイオン束を複合材料の表面に走査照射（ミリング）して、Ga イオンが試料表面にある原子や分子と弾性衝突してエネルギー交換することで、それら原子間の結合が切れて真空中に弾き出される。物質中にある原子や分子の弾き出される割合、つまり、ミリング率は以下の式で表せることが知られている [76].

$$\frac{dz}{dt} = \frac{YMm_p I}{A\rho e} \quad (1)$$

ここで、 Y はミリング率、 M はターゲット原子の有効質量、 m_p は陽子の質量、 I は照射イオン束の電流、 A はイオン束の照射面積、 ρ はターゲット物質の密度、 e 電荷である。本研究の複合材料の中には、PEEK 樹脂と CNT の二つの物質で構成されている。ミリング率は、それぞれを構成する原子或いは分子間の結合エネルギーに反比例する [77]。CNT 中は炭素同士の結合は sp^2 の共有結合であり、PEEK 中にある分子の分子結合よりはるかに大きいことがわかる。この結果、PEEK は CNT に比べてミリングされやすいことになる。イオン束が複合材料に照射したとき、ミリング率の大きい PEEK 樹脂は先にミリングされ、その後 CNT がミリングされることになる。ミリングする Ga 束の照射電流を制御すると、試料を照射したとき、PEEK が先に取り除かれて CNT だけが露出することがある。また、イオン束が試料表面に照射することで、表面原子が取り除かれる以外に、二次イオンや二次電子も同時に放出される。これら二次イオンを検出器で像変換することで、二次イオン像を得ることができる。つまり、

イオン照射しながら，表面の構造を観察できることになる．この原理を利用して，樹脂中にある CNT の分布や配向を観察することができると考えられる．

本研究で使用した FIB は，イオン源にガリウムイオン (Ga^+)を用いた JEOL の 9320 型である．引張り試験用の試料片をファインカッターで数ミリサイズに切り出したのち，FIB の試料ステージにカーボンテープで固定した．ここで注意したいのは，ファインカッターで切った面を観察するのではなく，それ以外の面を観察することである．Fig. 2.4 にファインカッターで (Fig. 2.4(a)) 切った面と (Fig. 2.4 (b)) そうでない面の SEM 像を示す．SEM 像からわかるように，ファインカッターで切った面には，ファインカッターの刃の痕跡があり，ほとんど CNT が存在しない．さらに，表面には微細な穴があり，これらは CNT が回転する刃によって引き出された痕跡だと考えられる．それに比べ，切っていない面には多くの CNT が観察できる．よって，ファインカッターで切った面を観察しても CNT はないことがわかる．FIB 観察の条件は，加速電圧 30 kV, イオンビーム径 30 nm, ビーム電流 100 pA である．FIB で観察した CNT の分布や配向状態の妥当性を確認するため，試料の内部情報が得られる TEM 観察を行った．その観察用試料は，FIB によって H-bar 法で作製した [78]．この手法はイオン粒子で試料を加工するので，試料作製段階でのひずみ導入がほとんどないことが予測できる．よって，FIB で試料を作製することは，CNT 配向を TEM 観察で行うときにも非常に有効的だと考えられる．

2.3 PEEK/CNT 複合材料の評価結果

Fig. 2.5 に連続的に観察した PEEK/6.5 wt% MWNT 複合材料の二次イオン像を示す．Fig. 2.5(a)はイオンビーム径 30 nm, ビーム電流 100 pA の条件での観察した．Fig. 2.5 (a)中の四角で囲んで領域に注目すると，照射時間 0 s 時点では一本しか見えない CNT が，照射時間とともにその量が増加した．最終的に Fig. 2.5 (c)では，複合材中における CNT が一方向に分布がはっきりと観察することができる．本試料片は射出成型を用いて作製した引張り試験用の試験片から切り出したものである．既存の繊維強化複合材料をこの手法で成形すると，繊維は射出方向に配向することが知られている．本観察の結果より，CNT も射出方向 (図中の矢印方向) に配向することがわかった [71]．Fig. 2.6 に FIB で観察した試料の TEM 像を示す．図中にある繊維状のものが CNT であり，両側のコントラストの明るい領域が真空である．CNT が一方向に配向しているのが観察された．これは FIB 観察と同様な結果であり，試料作製時の射出方向と考えられる．

次に，CNT の含有量を増やした PEEK/CNT 15wt%についても観察した．Fig. 2.7 に時間連続したイオン像を示す．観察条件は CNT 含有量 6.5%と同様である．照

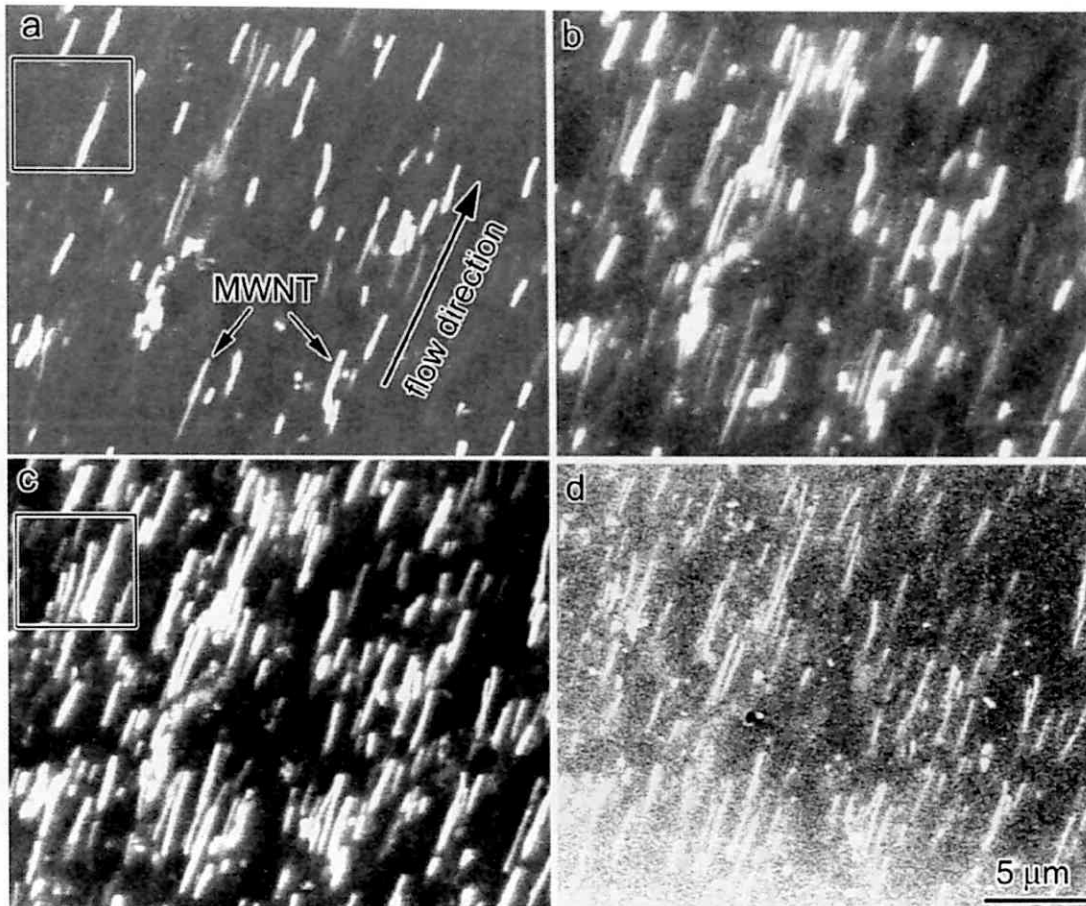


Fig. 2.5 Time-sequence series of FIB images for the milling of composites containing 6.5 wt.% MWNTs. Milling times are (a) 0 s, (b) 20 s, (c) 34 s, and (d) 64 s.

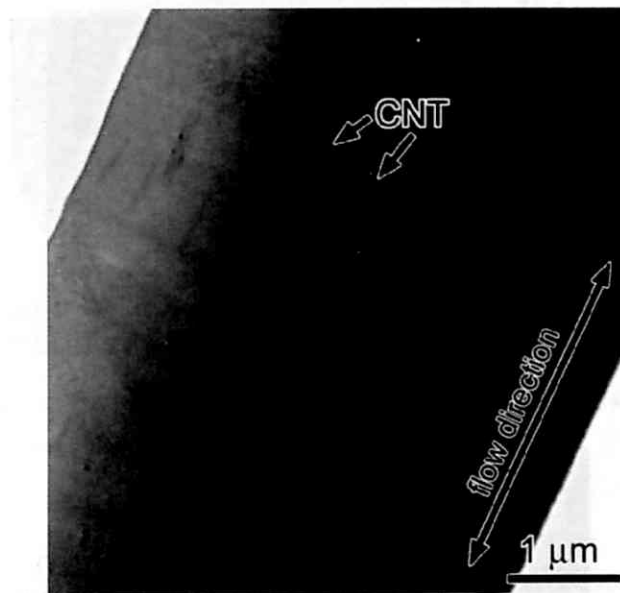


Fig. 2.6 TEM micrograph of a composite containing 6.5 wt.% MWNT.

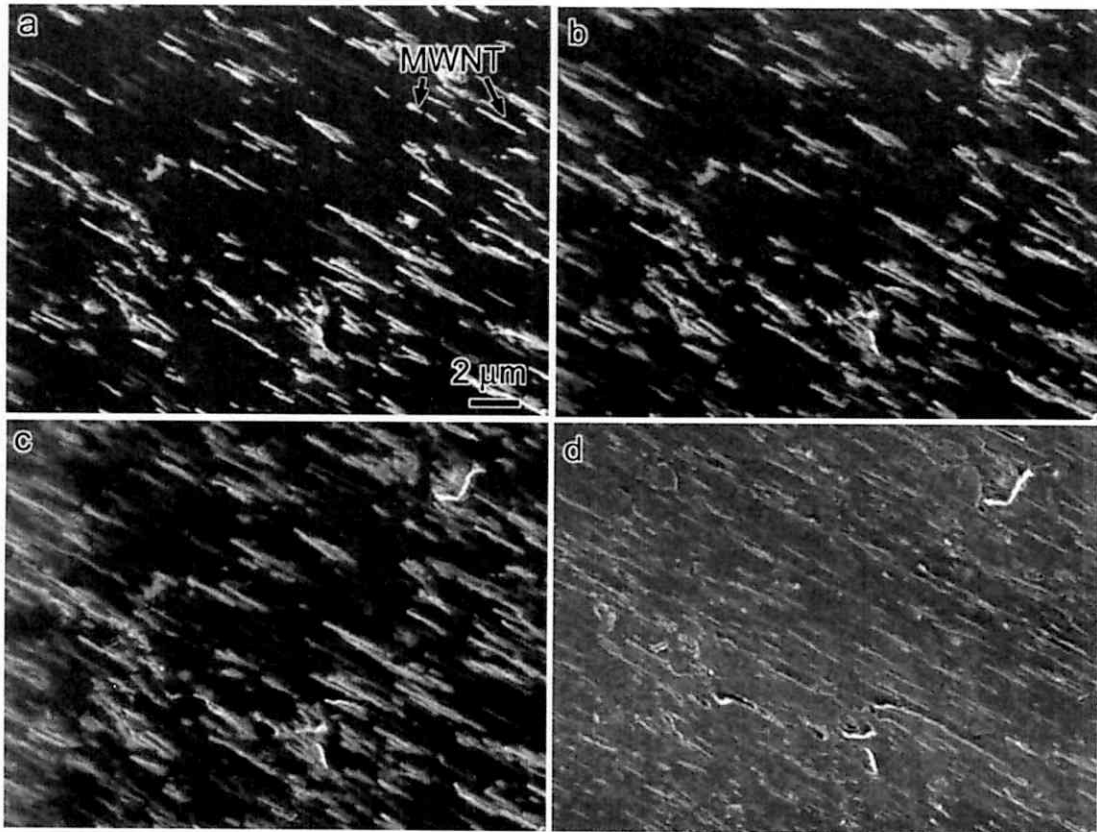


Fig. 2.7 Time-sequence series of FIB images for the milling of composites containing 15 wt.% MWNTs. Milling times are (a) 0 s, (b) 20 s, (c) 39 s, and (d) 70 s.

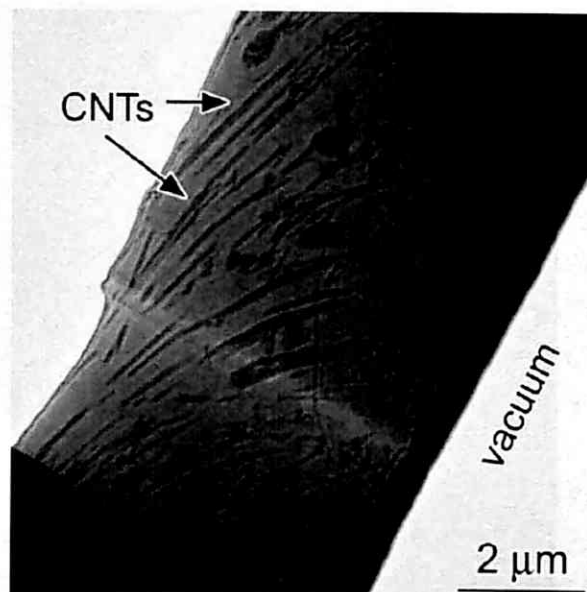


Fig. 2.8 TEM micrograph of a composite containing 15 wt% MWNT.

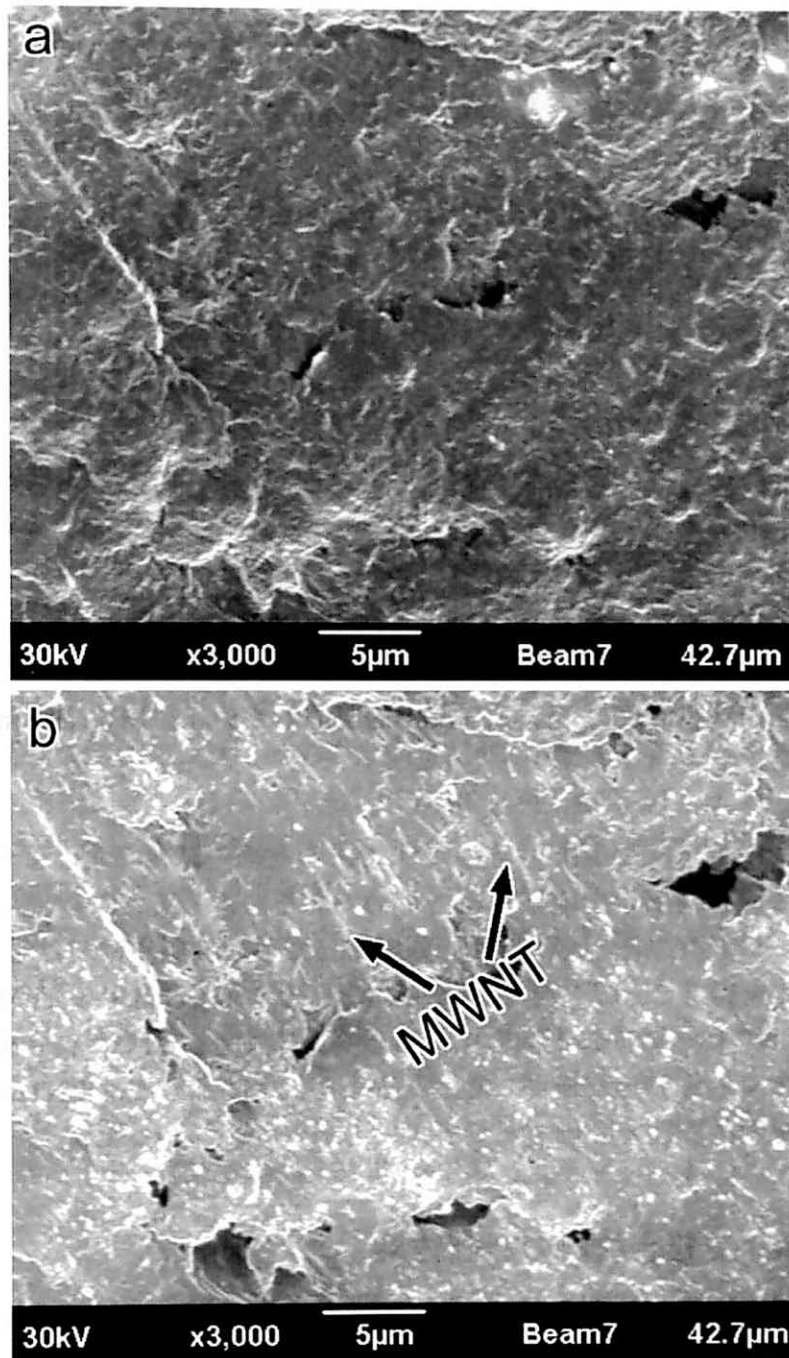


Fig. 2.9 Time-sequence series of FIB images for the milling of Polycarbonate/6.5 wt.% MWNT. Milling times are (a) 0 s, and (b) 206 s.

射時間の増加とともに、露出する CNT が増加した。しかし、CNT の含有量が 15%になると、照射する前からすでに多くの CNT を観察することができる。観

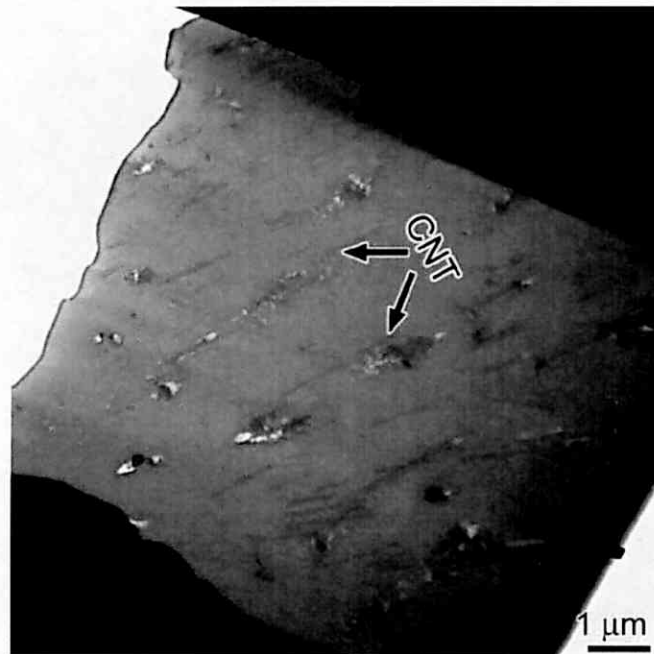


Fig. 2.10 TEM micrograph of a Polycarbonate/ 6.5 wt.% MWNT composite.

察電圧が 30 kV の高い照射エネルギーであるため、試料の表面よりも深い部分の二次イオンを検出して観察できるためである。よって、この充填量においては、ミリングすることなく、試料を観察するだけで樹脂中における CNT の分散や配向情報を得ることができる。Fig. 2.8 に 15%含有複合材料の TEM 像を示す。同様に、CNT は一方向に配向しているのが確認でき、6.5%の複合材料に比べると、CNT の量も多いのが確認できる。よって、本評価方法は CNT の含有量に関係なく、その分散性を評価することができることがわかった。

2.4 PC/CNT 複合材料の評価結果

樹脂の種類を変え、ポリカーボネート (polycarbonate, PC) に CNT を分散した複合材料についても本手法で評価を行った。PC/CNT 複合材料は、PC と CNT のパウダーを機械的に混ぜてから押し出し成形法によって作製した。その表面を観察した。Fig. 2.9 に CNT 含有量 6 wt% の複合材料を連続観察したイオン像を示す。観察条件 PEEK/CNT 6.5wt% と同様である。Fig. 2.9(a) は 0 s、(b) は 206 s である。こちらも PEEK/CNT 複合材料と同様に、照射時間の増加とともに CNT が表面露出した。照射時間 0 s (Fig. 2.9(a)) のときにほとんど観察できなかったが、表面を 240 s (Fig. 2.9(a)) 照射することで CNT が観察できる。Fig. 2.10 に PC/6 wt%

CNT 複合材料の TEM 像を示す。樹脂中における CNT は押し出す方向に配向し、FIB で観察した結果と同じである。よって、本手法は樹脂の種類に関係なく、CNT の分散状況を観察することが出来ることがわかった。

2.5 まとめ

樹脂中における CNT の分散や配向評価方法として、これまでの評価方法は、間接的でありながら非常に高度な試料作製技術や解析知識を要した。本研究はそれらに比べ、直接的かつ簡易な FIB 観察法を提案した。複合材料を構成している材料、樹脂と CNT のミリング率が異なることを利用して、イオンビームを試料表面に連続照射することにより、ミリング率の高い樹脂が優先的に削られ、CNT が露出する原理である。本研究では二種類の樹脂、PEEK と PC について評価を行った。PEEK/CNT 複合材料について、射出成形法で作製した引張り試験片の表面を観察した。CNT 充填重量分率 6.5% および 15% の材料を観察し、照射時間 70 s 程度で完全に CNT の分散や配向状況を観察できることがわかった。

また、これら試料の TEM 観察を行い、FIB での観察結果と比較した。FIB と TEM 観察両方において、射出成形の方向に CNT が配向したことを確認し、本手法の妥当性を立証した。PC/CNT については、押し出し法で作製したマスタバッチの表面を観察した。照射時間 0 s ではほとんど CNT が観察できなかったが、照射時間を増加させていくと、CNT が表面に露出した。以上のことより、本手法は、CNT 含有ナノ複合材料中において、CNT の充填量や樹脂の種類に関係なく、CNT の分散や配向状況を評価できることがわかった。

これらの評価結果より、本研究で用いる複合材料中における CNT の分散状態は良好であることがわかった。これは、複合材料に荷重を与えたとき、CNT が均一に荷重負担することが期待でき、CNT 添加による複合材料の力学特性の向上が期待できる。その特性に関しては次章で詳しく述べる。

第3章 ナノ複合材料のマクロ特性評価

本研究は、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes, CNT) を樹脂の分散した材料中におけるCNTの補強メカニズムを解明することが目的であり、特にその界面領域のミクロ的な特性を評価することである。序論で述べたように、CNTの優れた力学特性を補強材として有効的に利用には、複合材料の作製時におけるCNT分散や良好の界面接着が求められる。第2章ではFIB法を用いて、本複合材料中におけるCNTの分散状態を評価した結果、良好な分散状態にある。本章では、実際にCNTの添加によって、複合材料の力学特性にどのような変化をもたらすかについて議論する。複合材料の引張り弾性率、強度や破断ひずみの変化を調べるために、引張り試験を行った。また、CNTの添加による動的粘弾性を調べるために動的粘弾性測定を行った。

3.1 材料の特徴および試料片作製

これまでにいろいろなCNTをいろいろな樹脂に添加した複合材料に関する研究が多く報告されてきた [8-15]。CNTに関しては、単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotubes, SWNT) [73, 79, 80]、二層カーボンナノチューブ (Double Walled Carbon Nanotubes, DWNT) や多層カーボンナノチューブ (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWNT) [20-26, 81]などを補強材とした研究例が多く報告されている。これらの中でも実用化可能な補強材として期待されているのはMWNTである。CNT合成において、その手順がもっともシンプルかつ合成される量が多いのが特徴である。近年、企業の応用研究などにより、MWNTはほぼ安価で大量生産の技術が確立されつつある。

本研究で用いた補強材のCNTはMWNT (Carbon nanotechnology Co., Japan) であり、その直径は20~100 nm、長さは数マイクロメートルでアスペクト比 (長さ/直径) が100以上である。MWNTの合成方法として一番多く用いられるのが化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) である。これを用いて大量生産は可能であるが、その品質 (結晶性、或いは欠陥密度) があまり良くないのが欠点である。CNTの力学特性は、その結晶性や欠陥密度に強く依存する。CNTの結晶性が悪く表面に不完全結合の欠陥が多く存在する場合、CNTに荷重を与えたとき、小さな荷重であっても、結合の弱い欠陥の部分から壊れることになる。よって、優れた力学特性を持つCNTは優れた結晶性を持つことが必要になる。また、CNTのコストとその結晶性は比例する傾向があり、良好な結晶性を得るにはコストのかかる作製手法を用いるからである (詳細は第1章

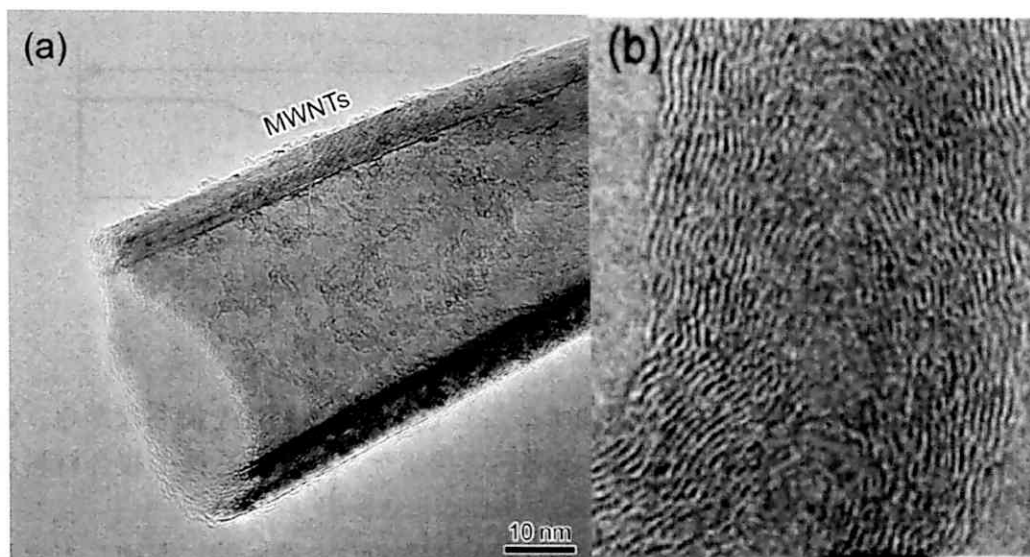


Fig. 3.1 TEM images of (a) an CVD-MWNT in this study, (b) a normal CVD-MWNT. AFM images of (c) arc-MWNT and (d) CVD-MWNT lying across a pore. Image b from [9].

を参照)。しかし、本研究で用いたMWNTは、CVD法で作製した後、 $2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ の高温で熱処理することでその結晶性を改善したものである。Fig. 3.1に本研究で用いたMWNTと一般的にCVD法で作製したMWNTの透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy, TEM）像を示す。本研究で用いたMWNTのTEM像からはグラファイト層の層間距離（ 0.31 nm ）の格子縞がはっきりと観察できる。（電子顕微鏡で観察される格子縞の原理や詳細に関しては付録B.2.1の透過電子顕微鏡（TEM）における結像理論を参照）それに対し熱処理を行っていない同じ手法で合成されたMWNTにおいては、原子が規則正しく配列したグラファイト層のコントラストである格子縞が観察できなく、非晶質のようなアモルファスに近いコントラストである。これにより、本研究で用いるMWNTは、CVD法で合成したものであるが、各層の結晶性が良く、優れた力学特性が期待される。

これまでの研究報告されているナノ複合材料の母材である樹脂には、熱可塑性や熱硬化性などさまざまな樹脂が研究対象として用いられてきた。本研究ではこれまでにあまり研究が行われていなかった半結晶性熱可塑性樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（Poly Ether Ether Ketone, PEEK）（Victrex, England）を用いた。この樹脂は、 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ までその力学的な特性が余り衰えない優れた高温特性を持つものである。また、その引張り破断ひずみは60%を超える伸性を持つ。さらに、濃硫酸にしか溶けないという優れた対薬品性も持ち合わせる樹脂であ

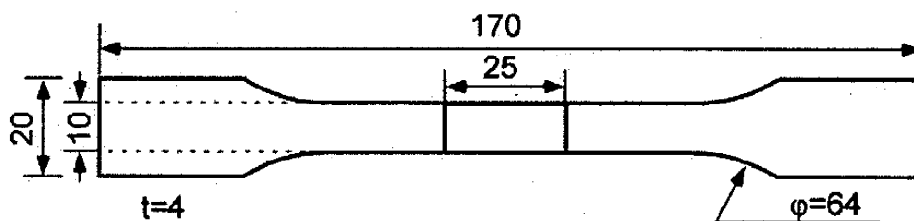


Fig. 3.2 The shape and size of the specimen for tensile test

る。よって、PEEK樹脂にCNTを添加することで高い破断靱性を持ちながら、優れた高温特性および耐薬品性を有する高い応用ポテンシャルを持つ複合材料ができると期待される。

複合材料の作製は、まずパウダー状の樹脂とMWNTを機械的に混練してマスターバッチを作製した。そのマスターバッチを高温高圧の射出成型機に入れ、JIS K7152 (ISO 294)の規格で射出成型して引張り試験用の試料片を作製した。作製した複合材料中におけるCNTの重量分率は、0%、6.5%、9%、12%および15%である。Fig. 3.2に引張り試験用の試料片形状および寸法を示す。

動的粘弾性測定 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) は、引張り試験用の試料片を長さ40 mm、幅10 mm、厚み4 mmのショートビームにカットし、三点曲げ法を用い、まげひずみ0.1%で測定を行った。加熱温度は40~350°Cの範囲で、加熱速度は2°C/minである。

3.2 引張り特性

引張り試験は、室温、100 °Cおよび200 °Cの条件で、恒温槽つき油圧万能引張り試験機 (Instron, USA) を用いて行った。PEEK樹脂は優れた高温特性を持つので、高温時におけるCNTの補強効果を確認するために、樹脂のガラス転移温度付近での引張り試験を行った。樹脂の破断ひずみは60%以上であるため、ひずみ測定には高いひずみ測定が可能な伸び計を用いた。ゲージ長は15 mmである。しかしながら、本伸び計で測定可能なひずみ最大値は25%であり、それ以上のひずみは測定できない。

Fig. 3.3 に、室温、100 °Cおよび200 °Cにおける異なるCNT重量分率の異なる複合材料の応力-ひずみ曲線を示す。これらの弾性率 E 、最大応力 σ_{uts} 、および破断ひずみ ϵ をまとめた表を Table 1 に示す。ここで、弾性率 E は0.1~0.3%のひずみ範囲で算出した値である。室温において、MWNTの添加量の増加とともに、複合材料の弾性領域での応力-ひずみ曲線の傾きが大きくなっている。これは、MWNTの添加によってその弾性率が増加していることを意味している。

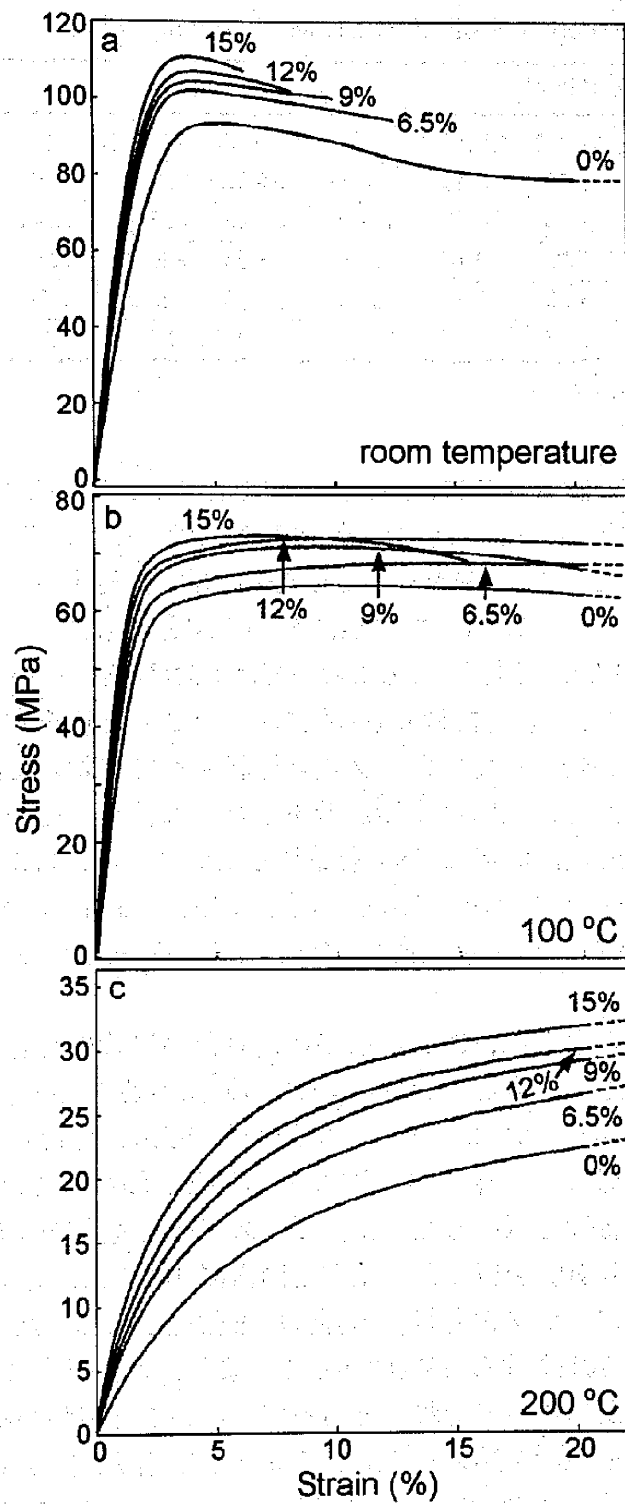


Fig. 3.3. Stress-Strain curves as function of MWNTs loading at (a) room temperature, (b) 100 °C and (c) 200 °C.

Table. 3.1 Tensile properties of the PEEK/MWNT composites.

CNT (wt%)	E (GPa)			σ_{uls} (MPa)			ϵ_{max} (%)		
	RT	100 °C	200 °C	RT	100 °C	200 °C	RT	100 °C	200 °C
0	4.00	3.61	0.40	93.55	64.38	>22.58	>20	>20	>20
6.5	5.32	4.80	0.69	102.15	68.28	>26.74	12.49	>20	>20
9	6.00	5.03	0.74	104.44	72.58	>29.39	10.01	>20	>20
12	6.35	5.35	0.86	107.14	71.06	>30.37	8.28	>20	>20
15	7.55	6.15	1.05	110.90	73.01	>32.11	6.28	>20	>20

また、最大応力の値も MWNT 添加量の増加とともに増加した。MWNT 添加量 15 wt% の弾性率および最大応力は純 PEEK 樹脂に比べ、それぞれ 89% および 19% 増加した。よって、MWNT による PEEK 樹脂に対する補強効果があることを確認できた。それと対照的に、MWNT の増加とともに、複合材料の破断ひずみが減少した。MWNT 添加量 15% においては 6.3% 程度になった。これは、MWNT を添加することで、複合材料が脆性的になったことを意味する。このような特性は、これまで報告されていたナノ複合材料すべてにおいて測定された結果である。しかしながら、破断ひずみが低下したとは言え、その値は数% 程度に留まっている。熱硬化性樹脂に CNT を添加したナノ複合材料に比べて、その破断ひずみは十分大きいのが特徴である。例えば文献の 64 において、熱硬化性樹脂 Tri-A PI に MWNT を 14.3 wt% 添加した結果、その破断ひずみは 2.6% しかなかった。

これまで述べたように、PEEK 樹脂は優れた高温特性を有するので、それに CNT を添加したとき、高温における CNT の補強効果を調べることは、この材料の高温応用には重要である。本研究で用いた PEEK 樹脂のガラス転移温度を DMA 測定した結果、その値は 145°C であることがわかっている。そこで、ナノ複合材料の高温特性を調べるために、ガラス転移温度前後の 100°C および 200°C の温度でも引張り試験を行った。室温と同様に 100°C においても、MWNT 添加量の増加とともに、ナノ複合材料の弾性率と強度は増加した。添加量 15% において、それぞれ 70% および 13% 増加した。また、この温度における複合材料の力学特性は、室温に比べてそれほど劣っていないことがわかる。さらに、PEEK 樹脂のガラス転移温度を超えた 200°C においても、添加量 15% においてその弾性率と強度はそれぞれ 163% および 42% 増加した。よって、MWNT の補強効果は室温にのみならず、高温領域においても確認された。

ここで注意したいことは、CNT の添加によって各温度におけるナノ複合材料の弾性率の向上は、強度のそれよりも大きいことである。例えば、室温におい

て MWNT の添加量 15%における弾性率の向上は 89%であり、強度は 19%であった。ここで、樹脂に対する CNT の補強メカニズムの物理的な意味について考えてみよう。CNT の添加による樹脂の弾性率の向上は、CNT が荷重を負担していることが考えられる [8-15]。ナノ複合材料中において、樹脂単体にとっては弾性領域を超える応力を与えていても、樹脂と CNT の界面が十分接着している場合、応力が伝達できると考えると、多くの応力は樹脂から界面を介して CNT へと伝達される。これによって、与えられた応力は樹脂と CNT 両方で分担することになる。これが優れた力学特性を持つ繊維を樹脂に添加することでその力学特性を向上させる複合材料のコンセプトである。しかし、CNT が実際にどれぐらいの荷重を負担するかは複雑な問題である。序論でも述べたように、CNT が有効的に荷重を負担するには、CNT と樹脂の良好な接着が不可欠である。いずれにしても、CNT を添加することによって、ナノ複合材料の弾性率が上昇したことは、CNT が一部の荷重を負担したことを意味している。

一方、CNT の添加によるナノ複合材料の強度向上は、CNT の均一分散性が大きく起因すると考えられる [15]。もし CNT が樹脂中で凝集していると、凝集体の周囲では高い応力集中が起きる。これによって、弾性率は向上するが強度はそれほど向上しないことになる。それについてミクロ的に考えてみると、物質の弾性率は、荷重に対する弾性変形の具合を表す物理量であるのに対し強度は、その強さを表す物理量である。樹脂、特に熱可塑性樹脂における強度は、高分子鎖同士のセグメント運動（絡み）の強さを表すことになる。熱可塑性樹脂は、高分子鎖が二次元に絡み合った構造をとっているため、ある応力によって、樹脂中の鎖が一箇所でもはずれると、そこから連鎖的に絡みが外れ、破壊が始まり全体が壊れることになる。この応力が樹脂の強度に相当する。よって、樹脂中に CNT の凝集体が存在すると、その周りには大きな応力状態にあり、凝集体のまわりにある高分子鎖は与えられた応力よりも大きな応力状態にあり、そこから壊れることになる。よって、有効的に CNT を補強材として用いるには、その均一分散は非常に重要な課題である。より強度の向上を求めるには、さらに CNT を均一に分散させる必要があると考えられる。

3.3 理論的な予測との比較

Table 3.1 からわかるように、MWNT の添加により、PEEK 樹脂の力学特性が向上した。CNT を樹脂の補強材として用いる原点は、既存の繊維強化プラスチックのコンセプトにあるように、優れた力学特性を持つ繊維を成形性のいい樹脂で固めて材料として用いることである。つまり、既存の炭素繊維よりもさらに優れた力学特性を持つ CNT は理想的な補強材である。短繊維複合材料では、

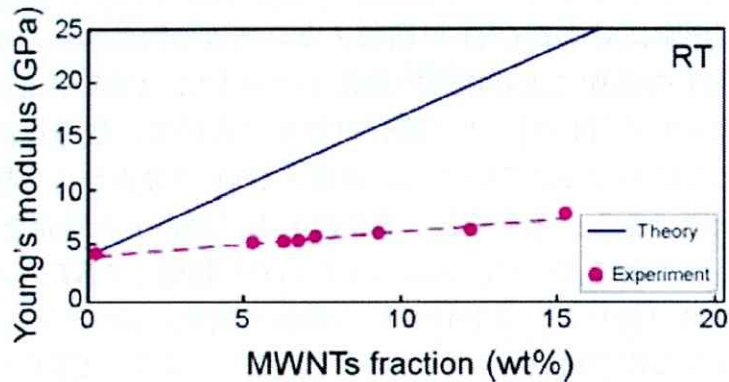


Fig. 3.4 Comparison of experimental result and the theory prediction of Krenchel's formula.

理論的な式でその弾性率や強度を予測できることが知られている [82-84]. CNT も短繊維であり, CNT 含有複合材料の力学特性を既存の連続体理論で予測する研究例はこれまで多く報告されている. 本研究においても, 実験値を理論的な Krenchel の複合則と Halpin-Tsai 式で予測し, 実験値との比較を行った.

3.3.2 Krenchel の式による予測

Krenchel の複合則に関する詳細な記述は序論で述べた. ここではそれを用いて, 実験値との比較を行う. Fig. 3.4 に, CNT 添加量と複合材料の室温における実験によるヤング率と Krenchel の複合則から計算した値の関係を示す. ここにおける繊維長因子は $\eta_l=0.9$, と仮定した. Cox ら [17] の報告によると, 補強材繊維と樹脂の界面が完全に接着しているとき, 繊維のアスペクト比が 10 よりも大きい場合, 繊維の荷重負担は長繊維と同程度であると証明している. よって, 繊維形状因子 (アスペクト比) は無視した. 配向因子は完全ランダム配向と仮定して, $\eta_o=0.2$ とした. また, MWNT の弾性率, $E_{\text{CNT}}=420 \text{ GPa}$ を代入している. MWNT の弾性率に関する報告は多くあるが, ここでは, MWNT の引張り試験を行い, 弾性率を実験的に報告した値を参照した [39,46, 58]. 実験値におけるヤング率の増加率は, 15 wt% の MWNTs を添加した複合材料は 89% であるが, Krenchel の理論式から計算した値は 450% である. よって, 実際の MWNT の増強率は理想的な値に比べ 1/5 程度にしかないことがわかった. そこで, 理論式の中で, MWNT の弾性率を変数として実験値をフィッティングした結果, MWNT の弾性率を 130 GPa まで低下させないと実験値をフィッティングできなかった. しかし, この MWNT の弾性率の値は, これまで報告されたことのないほど低い値である. この実験と理論のギャップに関する要因はいろいろ考えら

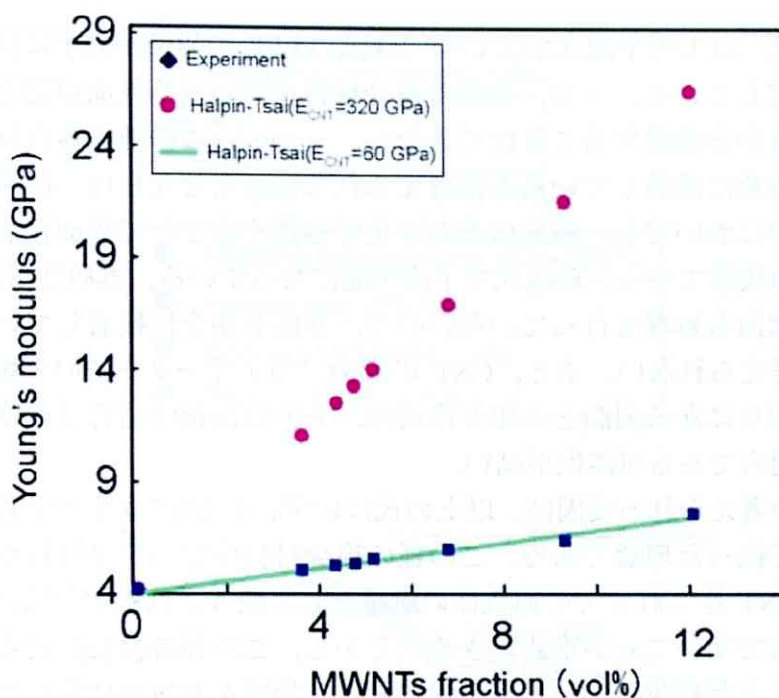


Fig. 3.5 Comparison of experimental result and the theory prediction of Halpin-Tsai formula.

れるが、その中でもっとも可能性の大きいのは界面接着だと考えられる。理論式には界面が完全に接着していることを仮定している。しかし、実験値は理論値より小さい、つまり、これは PEEK と MWNT の接着強度が理想的な仮定より弱く、MWNT による荷重負担が十分でない可能性があると考えらる。

3.3.1 Halpin-Tsai 式による予測

Halpin-Tsai 式は、CNT 含有複合材料において、CNT が低含有率 (1%まで) のときに、複合材料の弾性率を予測できることが知られている[8-15]。Fig. 3.5 に、CNT 添加量と複合材料の室温における実験によるヤング率と Halpin-Tsai 式から計算した値の関係を示す。代入した MWNT の弾性率、形状因子や配向因子は Krenchel の複合則と同じ値である。MWNT 添加量 15%において、実験値のヤング率は 7.6 GPa であり、Halpin-Tsai 式では 26.3 GPa である。実験的な値は予測値の 1/4 程度であることがわかった。この予測値との違いは Krenchel の複合則と同程度であった。同じように、実験値をフィッティングし、MWNT の弾性率を変化させたところ、その値は 60GPa 程度であった。

以上述べた二つの理論的な予測式では、いずれも実験値を予測することができなかった。考えられる要因は多く存在するが、その中で主に二つが挙げられ

る。一つは、以上の予測式では CNT と樹脂 PEEK の界面が完全に接着していることを仮定している。一方、実際の複合材料中における界面が完全に接着しているかどうかを確認することはできない。しかも、この種の複合材料中における界面が完全に接着しているとは考えられない。なぜならば、既存の繊維強化複合材料中においても、繊維の表面に化学処理することで界面接着を改善している。その状態でやっと理論式で予測可能になっている。本研究で用いた CNT の表面には何も処理を行っていないので、界面が完全に接着していると状態であるとは考えられない。また、CNT の表面は原子オーダーでの平坦さを持ち、それらが周りにある樹脂との相互作用は、人為的に化学結合でも作り出さない限り分子間力である可能性が高い。

もう一つ考えられる要因は、以上の式はいずれも CNT 含有ナノ複合材料を連続体として扱った理論である。この種の複合材料中にはナノ材料が補強材であるため、CNT をこれまでの連続体の繊維として扱うには根本な物理特性が異なるため適切でないことが推測できる。しかし、この種の複合材料を非連続体とした理論はまだ存在しないのが現状である。物質を非連続体として考えた理論計算の代表は、物質を構成している全原子の電子の相互作用を計算する第一原理計算や、全原子の相互作用を計算する分子動力学計算が挙げられる。これらの計算は全原子や電子について計算を行うので、モデルのサイズや計算時間に制限がある。第一原理計算では、原子数 10 個、計算時間は ps 程度が現在の計算機の限界である。また、分子動力学法についても、原子数は数十万個であり、時間は ns オーダーである。一方、マクロな複合材料の構成原子数はこれらよりはるかに大きい。また、実際の引張り試験で用いられた試料片の原子数もこれらに比べてはるかに多く、実験時間も桁違いに長い。よって、これらの手法でマクロな系を計算するには、計算機が奇跡的な進化でもしない限り無理であり、これらの手法で引張り試験をモデル化し、複合材料の弾性率を予測するのはあまり現実味がない。この種の複合材料の特性を予測するには、マクロとマイクロ両方の理論を工夫して作る新しい理論が必要であると考えられる。

3.4 粘弾性特性

CNT を樹脂に添加することでそのガラス転移温度 (T_g) が高温側にシフトすることが報告されている [73,79,81,85]。結晶性樹脂の弾性率や強度などの力学特性は、樹脂を構成している結晶のサイズ、形状、或いはその動き易さに大きく影響される [73]。この種の樹脂に CNT を添加することで、CNT が核生成のエージェントとして働き、樹脂の核生成を助長することで樹脂の特性を向上させる。ま

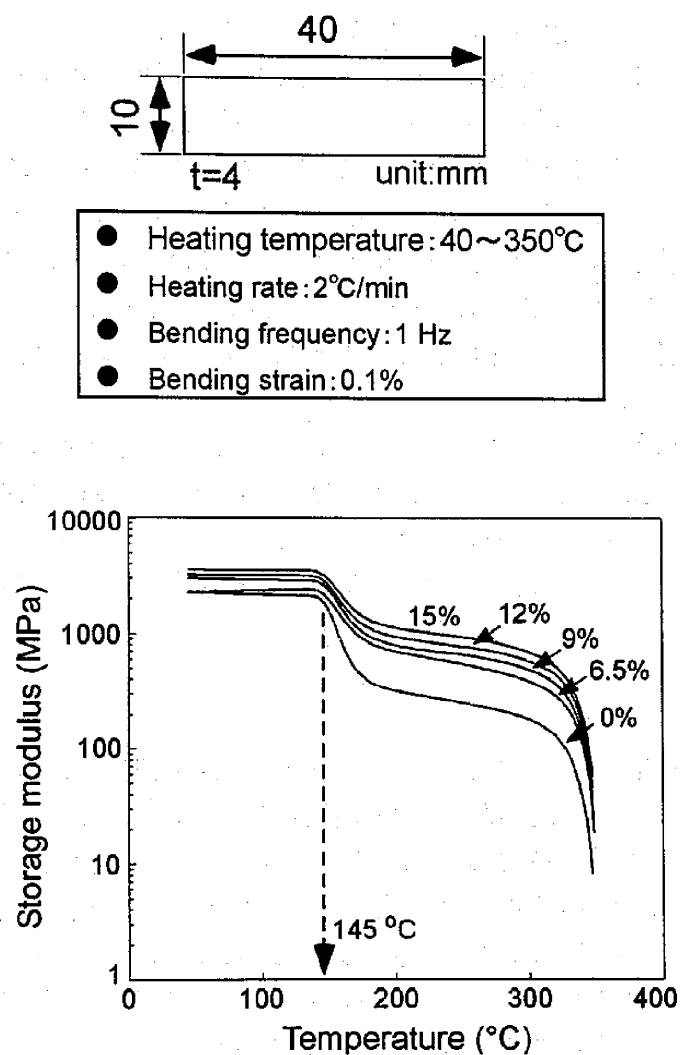


Fig. 3.6. The specimen size for dynamic mechanical analysis, measurement conditions and the results of the PEEK/MWNT composites.

た、熱硬化性樹脂においても T_g 点が上がることが報告されている [81]. 非結晶性樹脂において、CNT を添加することで、樹脂モノマー間のセグメント運動を阻害することで T_g が高温側にシフトしたと考えられている [73,81]. また、これらほとんどの複合材料の動力学測定 (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) を行うと、 T_g より低い或いは高い温度ではともに、その貯蔵弾性率は CNT の添加量の増加とともに増加することが報告されている [79,85]. 本研究は熱可塑性の半結晶性の樹脂であり、この樹脂に CNT を添加することによる T_g の議論はほとんど研究されていないのが現状である。本節ではこれについて議論する。

Fig. 3.6 に DMA に用いた試料形状、測定条件および測定結果を示す。DMA 測

定の結果における横軸は測定温度であり、縦軸は貯蔵弾性率を示している。温度の上昇とともに、貯蔵弾性率が急激に減少する温度点がある。この温度をポリマー材料のガラス転移温度と定義されている。この結果より、本複合材料の T_g 温度は約 145°C であり、CNT の添加量によらず一定の結果である。これまで報告されている他の樹脂と異なった結果である。しかし、カーボンナノファイバーを PEEK 樹脂に添加したケースと同じ結果であった。よって、これは PEEK 樹脂特有の性質と考えられる。おそらく、PEEK 樹脂を構成するモノマーのサイズや形状に関係し、CNT を添加してもそれらのセグメント運動を阻害できないことが考えられる。

T_g 温度より低いおよび高い温度において、ともに複合材料の貯蔵弾性率は、CNT 添加量の増加とともに増加した。特に、 T_g 温度より高い温度においてその増加率が大きいことがわかる。これは、高温においても CNT の補強効果があることを示唆している。これは引張り試験と同じ結果である (Fig. 3.6)。

3.5 まとめ

本章では、PEEK/MWNT ナノ複合材料の異なる温度における引張り特性と動的力学特性について述べた。引張り特性については、CNT 添加量の増加とともに複合材料の弾性率や強度は増加し、破断ひずみは減少した。よって、CNT の PEEK 樹脂に対する補強効果を確認した。また、この効果は室温のみならず、高温 (100°C と 200°C) においてもあることがわかった。実験結果と既存の繊維強化複合材料の修正理論式と比較を行った結果、引張り試験で得た複合材料の弾性率は、理論式で予測する値よりも十分小さいことがわかった。よって、CNT 含有ナノ複合材料の力学特性を予測するには、既存の理論を修正するか、或いはまったく新しい理論が必要であることを示唆している。

動的力学測定において、PEEK 樹脂のガラス転移温度は CNT の添加量によらないことがわかった。しかし、その DMA 結果は、ガラス転移温度より低いおよび高い温度において、ともに複合材料の貯蔵弾性率は、CNT 添加量の増加とともに増加した。また、ガラス転移温度より高い温度においてその増加率は大きいことがわかる。これは、高温における引張り試験と同じ結果である。