

X線回折による CNF の配向評価

Orientation Analysis of Carbon Nanofiber by X-ray Diffraction

岩 蒔 仁

Hitoshi IWABUKI

キーワード カーボンナノファイバー／ナノコンポジット／X 線回折／配向
KEY WORDS Carbon nanofiber／Nano composite／X-ray diffraction／Orientation

1 はじめに

カーボンナノファイバー(CNF)は繊維径がナノメートルオーダーの炭素繊維である。その中で、気相成長炭素繊維(VGCF)は特に結晶性が高く、優れた強度、弾性率、電気伝導性などの機能を有しているため、日本発の新素材として様々な応用が図られている。

VGCFをフィラーとした複合材の場合、繊維径がマイクロメートルオーダーを超えるカーボンファイバー(CF)の複合材に比べて、より少ない充てん量で十分な力学特性や電気特性を発揮すると期待される。さらに、ナノコンポジットとすることでこれまでのCFでは見られなかった機能が発現する可能性も考えられる。CF複合材の世界市場は10兆円規模と言われており、VGCFによって代替が進めば大きな経済効果が見込まれる。CFも日本で開発されたが、複合材用途の開発および権利化に後れをとり、市場の多くを海外メーカーに独占されているのが現状であり、VGCF複合材の開発は国家的な急務と位置づけられている。

VGCFは大きな異方性、アスペクト比を有することが特徴であるため、VGCF複合材料の特性がVGCFの配向によって大きな影響を受けることは容易に推測できる。しかし、VGCFは他の材料との複合化自体が困難であるとされてきたため、用途に応じた最適なVGCF配向状態について検討された例はほとんどなく、配向の評価方法についても確立されていない。そこで、本報告では、VGCF配向制御に不可欠な配向評価技術を開発する目的で、X線回折によるVGCFの配向評価について検討を行った。

2 実験

試料として、エチレンプロピレンゴム(EPDM、JSR製EP103AF)とVGCF(昭和電工製)の複合材を用いた。複合化はロール温度を20℃に設定した6インチオープンロールで行い、EPDM 100重量部にステアリン酸 1重量部、VGCF 100重量部、架橋剤 2重量部を順に添加した後、ロール間隙0.3mmで薄通しを10回行った。薄通した試料をロールで約1.1mm厚に圧延し、175℃で20分間プレス架橋して約1mm厚

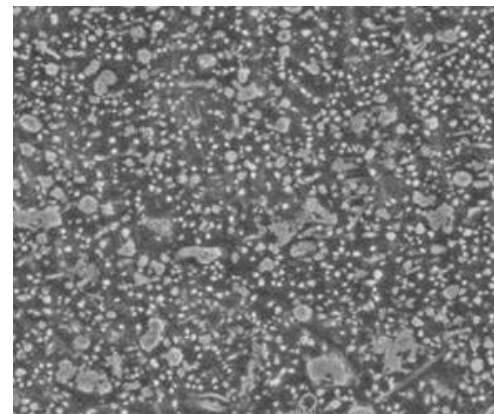
の架橋ゴムシートを得た。

架橋ゴムシートのX線回折測定は、高感度の2次元検出器を有したBruker製D8-Discover with GADDS、および入射X線が平行で検出器側にスラースリットを有したリガク製RINT2000を用いて行い、それぞれ(0002)面の不完全極点図を得た。

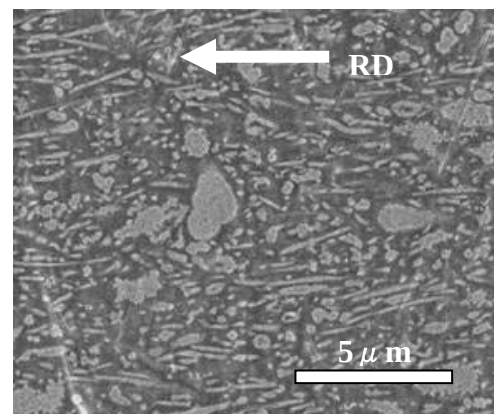
また、複合材中のVGCFの配向を直接確認するため、クロスセクションイオンポリッシャーによって断面を研磨し、FE-SEMによって2次電子像を観察した。

3 結果と考察

図1に複合材断面の2次電子像を示す。図中に記した矢印はロール延伸方向(RD)を表している。RD



(a) RD に垂直な面



(b) RD に平行な面

図1 複合材断面の2次電子像

に垂直な面が(a)、平行な面が(b)である。図 1 より VGCF が RD に配向していることは明らかである。

VGCF のように結晶性の高い CNF やグラファイトは、X 線回折測定によって明瞭な回折ピークを与える。グラファイトではグラフェンが平面として積層し、CNF ではグラフェンが円筒状に重なっている点が異なっているが、いろいろな角度から試料の X 線回折測定を行い、グラフェン層間である(0002)面からの回折強度の変化を調べることによって、CNF やグラファイトの配向分布を知ることが可能になる。

図 2 に D8-Discover による X 線回折測定から得られた(0002)面の極点図を示す。この図は明るくなるほど回折強度が大きいことを示している。また、図中の矢印は RD を表している。RD に直行する赤道付近の強度が特に大きいことから、試料中の VGCF が配向しているのは明らかであり、この場合は VGCF が RD に配向していると解釈できる。図 3 に RINT2000 による(0002)面の極点図を示す。こちらも赤道上の強度が強くなっており、VGCF の RD への配向を示唆している。図 2 および図 3 の結果は、複合材断面の 2 次電子像から得られた結果と一致しており、X 線による配向評価の妥当性を示している。

図 2 と図 3 を比較すると、図 3 では強度情報の空白が多くなっている。これは測定点の数が少ないことによるので、RINT2000 でも測定点数を増やせば図 2 のような空白のない極点図になる。しかし、図 3 を得るための測定には数日を要しており、図 2 を得るための D8-Discover による測定が 1 時間程度で十分であることを考えると、D8-Discover を用いた配向評価が現実的と思われる。

しかし、D8-Discover による測定にも問題点はある。そのことをはっきりさせるため、図 2 をトリミングして図 3 と同様の空白を与えた極点図を図 4 に示す。赤道上の強度に注目すると、図 3 ではあまり変化しないが、図 4 では透過に近い角度領域(円の外周側、図中袋矢印部分)の強度が弱くなっている。VGCF は(0002)面が円筒状に重なっているため、繊維軸に垂直な方向から入射した X 線に対しては、どの方向からでも同じ強度の回折ピークを与える。RD への配向が優勢な場合、赤道上の透過側で強度低下は小さいはずであり、この点では RINT2000 による極点図が妥当と考えられる。

4 まとめ

EPDM に VGCF を充てんした複合材について X 線回折による VGCF の配向評価を試みた。極点図から推定される VGCF の配向は、複合材断面の 2 次電子像によって確認した配向と一致した。本研究の結果によって複合材中での CNF の配向状態を知ることが可能になり、CNF の配向と諸物性の関係を明らかにできると期待できる。測定装置の特徴の把握、配向

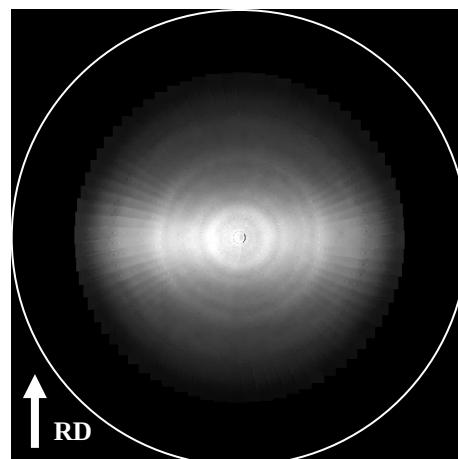


図 2 D8-Discover による極点図

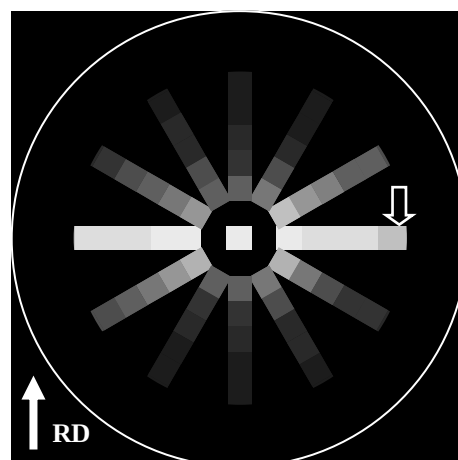


図 3 RINT2000 による極点図

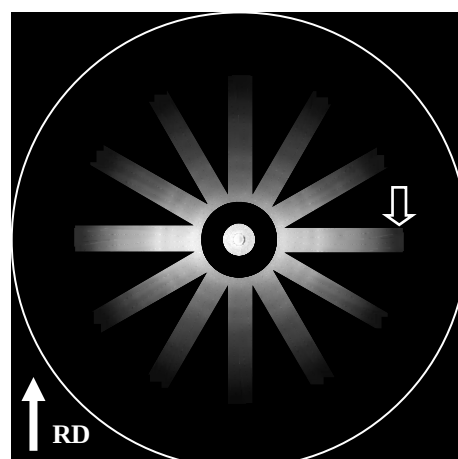


図 4 D8-Discover による極点図を RINT2000 同様にトリミングした図

情報の定量化が今後の課題となる。

※本研究は、経済産業省フォーカス 21 の『カーボンナノファイバー複合材料プロジェクト』の一環として NEDO の一部助成の元に実施したものである。