

# PTFE-VGCF コンポジットの機械的性質に及ぼす VGCF 量の影響\*

長坂明彦<sup>\*1</sup>・宮脇崇<sup>\*2</sup>・押田京一<sup>\*3</sup>・川村渉<sup>\*4</sup>・百瀬成空<sup>\*5</sup>・柳澤憲史<sup>\*6</sup>

## Effect of VGCF Content on Mechanical Properties in PTFE-VGCF Composite

NAGASAKA Akihiko, MIYAWAKI Takashi, OSHIDA Kyoichi, KAWAMURA Wataru, MOMOSE Noritaka and YANAGISAWA Kenji

Effect of Vapor Grown Carbon Fiber (VGCF) content on mechanical properties in Polytetrafluoroethylene (PTFE) -VGCF composite was investigated. The resin powder of PTFE was used as a matrix of 50  $\mu\text{m}$  in diameter, and carbon nano material of VGCF was used as filler. Composite of PTFE resin and VGCF were mixed by blender mill. The VGCF addition was used from 0 wt% to 3 wt%. Tensile test was performed on an Instron type of tensile testing machine at a crosshead speed of 10 mm/min (strain rate:  $6 \times 10^{-3}$  /s), using smooth and V-notched type tensile specimens. Dynamic hardness and elastic modulus were measured with dynamic ultra micro hardness tester.

キーワード : PTFE, VGCF, コンポジット, 機械的性質

### 1. はじめに

4フッ化樹脂 (polytetrafluoroethylene : PTFE)<sup>1)</sup>は、耐薬品性、耐熱性、絶縁特性および耐候性等に優れ、工業的な利用も多い。一方、気相成長炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF)<sup>2)-11)</sup>は導電性、熱伝導性および強度等に優れた特性を有し、電極等の広い範囲で利用されている。しかしながら、PTFE と VGCF のコンポジットの機械的性質に関する報告は十分に行われていない。

そこで本研究では、PTFE の機械的性質の改善を目的として、カーボンナノ材料との混合分散により作製したコンポジットの機械的特性に及ぼすカーボンナノ材料の添加率の影響を3種類のVGCFを用いて実験的に調査した。また、PTFE-VGCF コンポジットの切欠きによる影響も調査した。

### 2. 実験方法

表1にVGCFの代表特性を示す。母材として、PTFEの樹脂粉末 (ダイキン, 平均粒径; 50 $\mu\text{m}$ )、添加するカーボンナノ材料として、ベースとなるVGCF(R)、易分散性を有するVGCF(R)-S、および量産用であるVGCF(R)-Xの3種類を用いた。

混合量はPTFEとVGCFを合わせて10g一定とし、母材との添加の割合は、各0~3wt%とした。

混合にはブレンダーミル法を用いた。高速回転のブレンダーミルにより、回転数25000rpm、混合時間30sで行った。

図1に試験片形状を示す。試験片作製には、混合後それぞれの金型に板厚2mmの試験片を作製するのに必要となる平滑試験片 (図1(a))の作製用金型には2.41gの混合粉末を、60° V型切欠き試験片 (図1(b))

\* 2011年3月5日 日本機械学会にて一部発表

\*1 機械工学科教授

\*2 生産環境システム専攻 学生

\*3 電子情報工学科教授

\*4 株式会社 日本機材

\*5 電気電子工学科助教

\*6 機械工学科助教

原稿受付 2011年5月20日

表1 VGCFの代表特性

| VGCF                            | R    | X    | S    |
|---------------------------------|------|------|------|
| 直径(nm)                          | 150  | 15   | 80   |
| 長さ( $\mu\text{m}$ )             | 10   | 3    | 10   |
| アスペクト比                          | 67   | 200  | 125  |
| かさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 0.04 | 0.08 | 0.02 |

の作製用金型には 3.43 g の混合粉末を注入し、図 2 に示す万能試験機を用いて、成形荷重 49.1kN、成形時間 90s で圧縮による予備成形をした。その後焼成し、平滑試験片と切欠き試験片を作製した。

引張試験には、小型インストロン型引張試験機を用い、クロスヘッド速度 10mm/min (ひずみ速度  $6 \times 10^{-3}/s$ ) で行った。

硬さ試験には、ダイナミック超微小硬度計を用い、押し込み硬さ圧子押し込み試験でビッカース圧子を用い、ダイナミック硬さ (押し込み硬さ)  $DHV$  および弾性率  $E$  を評価した。ここで  $DHV$  は、負荷中における試験力  $P$  [mN] と押し込み深さ  $h$  [ $\mu m$ ] で(1)式より評価した。

$$DHV = \frac{3.858P}{h^2} \quad (1)$$

熱伝導試験には、レーザーフラッシュ法を用いて熱伝導率  $\lambda$  を測定した。

導電性試験には板厚  $t=2.0mm$  の試験片を用い四探針法を行い、電気抵抗率  $\rho$  を求めた。電気抵抗率  $\rho$  は電圧  $V$  [mV]、電流  $I$  [mA]、補正係数  $RCF=4.532$  として(2)式で評価した。

$$\rho = \frac{V}{I} t \cdot RCF \quad (2)$$

図 3 にコンポジット表面の液滴を示す。濡れ性評価試験はコンポジット上に  $2.5 \mu l$  の蒸留水を滴下し CCD カメラにより、液滴高さ  $H$  [mm]、液滴底面の径  $D$  [mm] を測定し、濡れ角  $\theta$  を(3)式より評価した。

$$\theta = 2 \tan^{-1} \frac{2H}{D} \quad (3)$$

### 3. 実験結果および考察

図 4 に VGCF(R) の SEM 写真を示す。VGCF はアスペクト比の大きい材料であることがわかる (表 1)。

図 5 に平滑試験片における引張強さ  $TS$  と VGCF 添加率の関係を示す。各々の 1wt% コンポジットにおいて、VGCF を添加することで、 $TS$  が母材と比べ低下する。これは PTFE 中の VGCF が不純物として振る舞いをみせたためだと考えられる。各 VGCF において、VGCF(R)-X の添加が最も  $TS$  を低下させ、3wt% で VGCF(R)-S に比較して、20% 程度低下する。VGCF(R) と VGCF(R)-X の添加においては、VGCF 添加率が増加するにつれて  $TS$  は低下する傾向が見られる。VGCF(R)-S の添加では 1~3wt% の添加範囲で、 $TS$  はほぼ一定に維持される。

図 6 に降伏応力  $YS$  と VGCF 添加率の関係を示す。VGCF の種類や添加率による  $YS$  の差異は小さく、添加率が増加しても  $YS$  は維持される。すなわち、初期

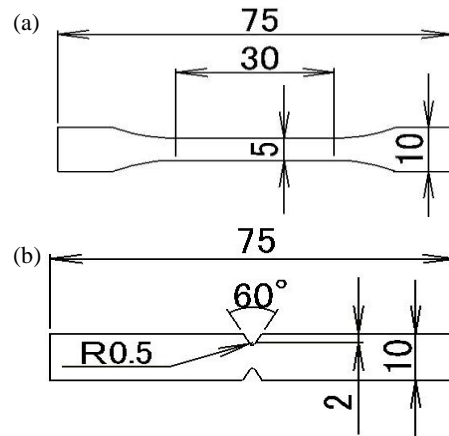


図 1 試験片形状

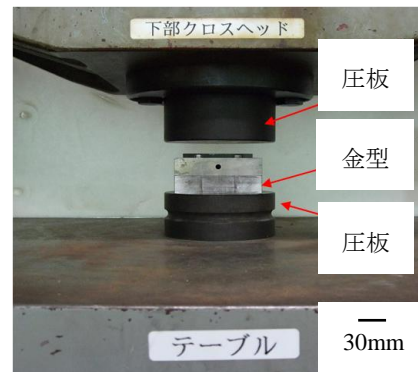


図 2 万能試験機

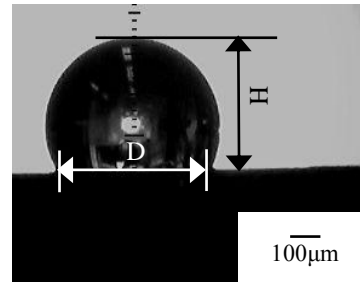


図 3 コンポジット表面の液滴

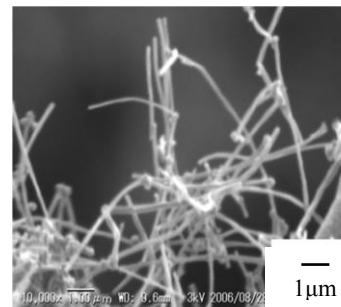


図 4 VGCF(R) の SEM 写真

降伏変形は VGCF の種類および添加率が大きく依存しないことが考えられる。

図 7 に全伸び  $TEI$  と VGCF 添加率の関係を示す。VGCF(R)-X において、添加率が増加するにつれて  $TEI$  が小さくなる傾向を示すが、VGCF(R) と VGCF(R)-S においては、 $TEI$  は維持される。

図 8 に切欠き試験片における引張強さ  $TS$  と VGCF 添加率の関係を示す。 $TS$  は VGCF の添加率の増加に伴い、若干低下する傾向がみられる。しかし VGCF の種類による  $TS$  の明瞭な差は見られない。これより VGCF の種類および添加率は、応力集中の支配的な因子でないことが考えられる。また、平滑試験片に比べ、切欠き試験片は切欠き底に応力集中が発生することで、切欠き弱化により平滑試験片と比較して、 $TS$  が低下した (0wt% で約 23% 低下)。

図 9 に PTFE-VGCF コンポジットのダイナミック硬さ  $DHV$  および弾性率  $E$  と VGCF 添加率の関係を示す。図 9(a) は  $DHV$  と VGCF 添加率の関係、図 9(b) は  $E$  と VGCF 添加率の関係である。図 9(a) において、 $DHV-1$  は負荷時の押込み硬さ (塑性変形 + 弾性変形)、 $DHV-2$  は除荷後の押込み硬さ (塑性変形) を意味する。ダイナミック硬さ  $DHV$  は、VGCF 添加率 3wt% まで維持される。差分量 ( $DHV-1 - DHV-2$ ) は VGCF 3wt% まで変化はなく、VGCF 量による弾性変形の程度は変わらない。一方、弾性率  $E$  は母材の  $E$  と比較して、高くなる傾向を示す (図 9(b))。

図 10 に PTFE-VGCF(R)-S コンポジットの熱伝導率  $\lambda$  と VGCF(R)-S 添加率の関係を示す。VGCF(R)-S を添加することによって  $\lambda$  は高くなる傾向を示す (3wt% と 0wt% を比較して約 67% の増加)。このことは VGCF(R)-S の添加率が  $\lambda$  の向上に寄与したことに因ると考えられる。

表 2 に PTFE-VGCF コンポジットの体積抵抗率  $\rho$  と VGCF 添加率の関係を示す。VGCF(R)-S の 2wt% 以上の添加により導電性が発現する。また帯電性不導体の指標により、 $\rho$  が  $108 \Omega m$  より小さいことより帯電性が発現しなかった。これは導電性および分散性に優れた VGCF(R)-S が母材内に分散し、導電性のネットワークを構築したことによると考えられる。一方、VGCF(R)-X では分散性が低いため、コンポジット内に導電性のネットワークが構築されず、導電性を示さなかったことと考えられる。

図 11 に各コンポジットにおける濡れ角  $\theta$  を示す。VGCF の種類や添加量に依存することなく、 $\theta$  に変化は見られない。このことより、VGCF 添加における PTFE の撥水性は維持される。VGCF の種類および添

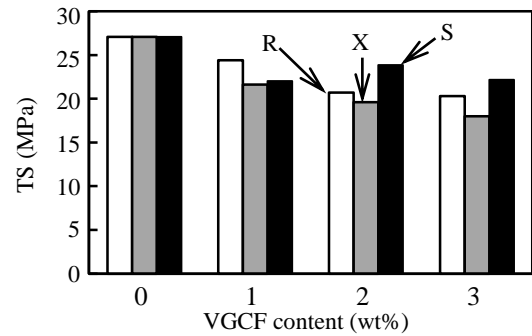


図 5 平滑試験片における PTFE-VGCF コンポジットの引張強さ  $TS$  と VGCF 添加率の関係

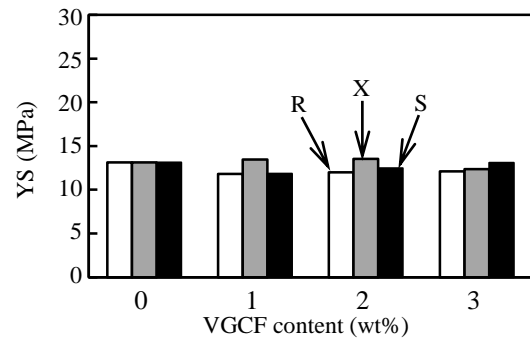


図 6 平滑試験片における PTFE-VGCF コンポジットの降伏強さ  $YS$  と VGCF 添加率の関係

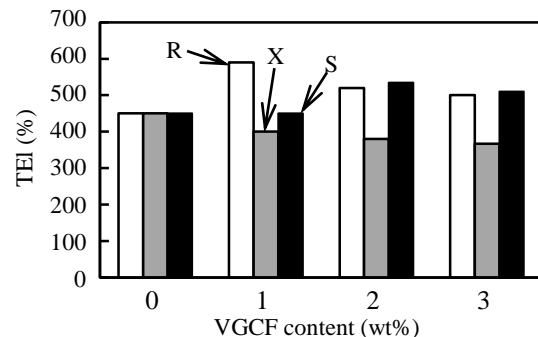


図 7 平滑試験片における PTFE-VGCF コンポジットの全伸び  $TEI$  と VGCF 添加率の関係

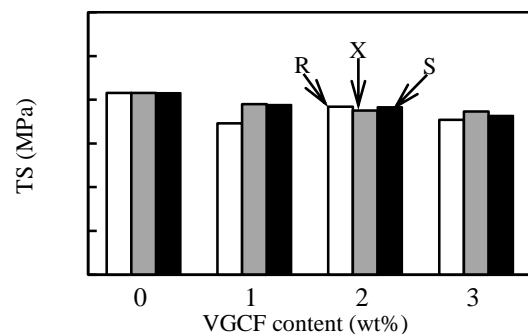


図 8 切欠き試験片における PTFE-VGCF コンポジットの引張強さ  $TS$  と VGCF 添加率の関係

加率は、撥水性に対する支配的な因子でないことが示唆される。

図 12 に PTFE-VGCF3wt% コンポジットの試験片表面の SEM 写真を示す。VGCF(R)-X は母材と混合せずに塊となっている箇所が存在するが (図 12(a), (c)), VGCF(R)-S にはそのような箇所が特に確認できず (図 12(b), (d)), VGCF 易分散性の相違を裏づけた。

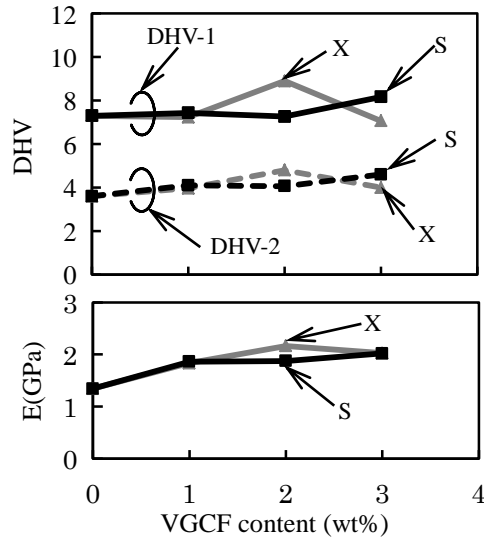


図 9 PTFE-VGCF コンポジットの (a) ダイナミック硬さ  $DHV$  および (b) 押込み弾性率  $E$  と VGCF 添加率の関係

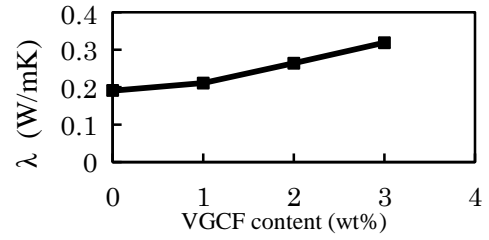


図 10 PTFE-VGCF(R)-S コンポジットの熱伝導率  $\lambda$  と VGCF 添加率の関係

表 2 PTFE-VGCF コンポジットの体積抵抗率  $\rho$  と VGCF 添加率の関係 ( $\Omega m$ )

| VGCF | R                | X    | S    |
|------|------------------|------|------|
| 0wt% | 絶縁( $>10^{16}$ ) |      |      |
| 1wt% | 絶縁               | 絶縁   | 絶縁   |
| 2wt% | 絶縁               | 絶縁   | 1.82 |
| 3wt% | 絶縁               | 計測不能 | 0.35 |

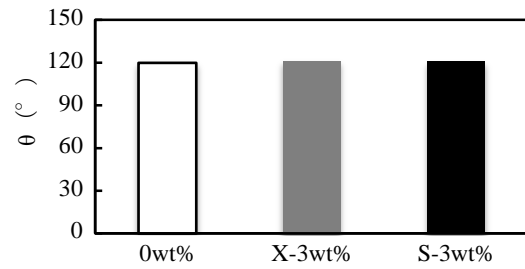


図 11 PTFE-VGCF コンポジットの濡れ角  $\theta$

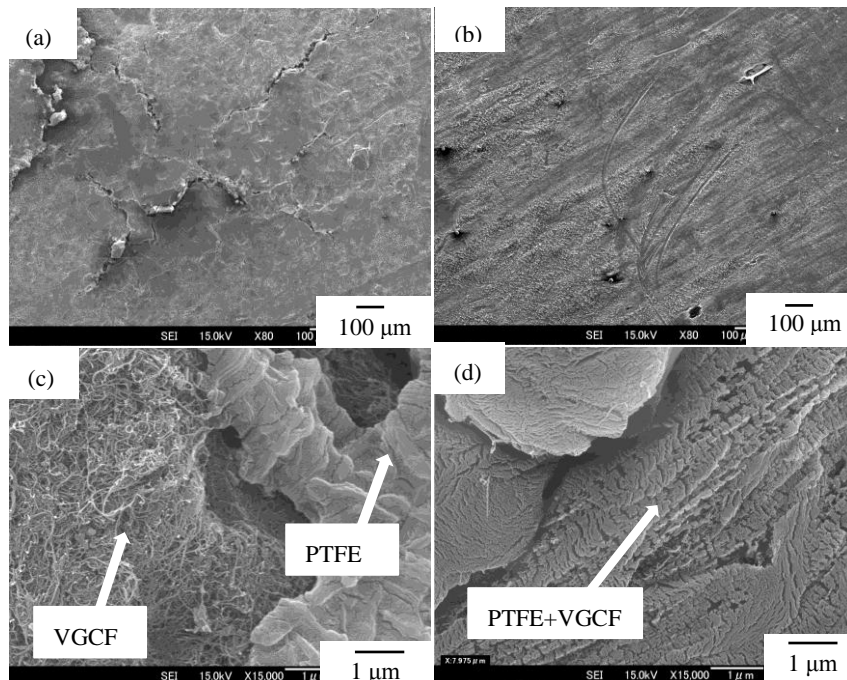


図 12 PTFE-VGCF コンポジットの表面の SEM 写真

((a) (c) : VGCF(R)-X, (b) (d) : VGCF(R)-S)

#### 4. まとめ

PTFE-VGCF コンポジットの機械的特性を調査した。結果は以下のとおりである。

- 1) 初期降伏変形は VGCF の種類および添加率が大きく依存しなかった。また VGCF(R)-S の添加により引張強さ  $TS$  は低下するが、全伸び  $TEl$  が維持された。
- 2) PTFE-VGCF コンポジットは切欠き弱化した。
- 3) 熱伝導率は VGCF(R)-S の添加により増大した。
- 4) VGCF(R)-S を 2wt% 以上添加することにより導電性が発現し、帯電性が消失した。
- 5) PTFE-VGCF コンポジットの撥水性は維持された。

#### 謝辞

最後に、本研究をご支援いただきました文部科学省 地域科学技術振興事業費補助事業 地域イノベーション クラスタープログラムに対し、深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 三井・デュポン フロロケミカル株式会社, テフロン 実用ハンドブック (1989), 三井・デュポン フロロケミカル株式会社
- 2) M. Endo, TANSO 2001[No.200], 202-205[in Japanese].
- 3) M. Endo, Grow carbon fibers in the vapor phase, CHEMTECH (1988) 568-576.
- 4) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita and M. S. Dresselhaus: Carbon 39 (2001) 1287-1297.
- 5) T. Takeda, R. Takahata, Y. J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, T. Kasai and M. Endo: TANSO 2001[No.196] (2001) 14-18.
- 6) K. Emoto, E. Yasuhara, K. Katou and N. Otake, Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers (C) 69[680] (2003) 1145-1152.
- 7) M. Arai, T. Kuwabara, S. Hayashibe, Y. Takahashi, M. Endo and K. Sugimoto, Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers (A) 70[700] (2004) 1791-1797.
- 8) Y. Hotta, S. Song, A. Futamura and K. Sugimoto, The 34th Meeting of the Japan Society of Mechanical Engineers (2005) 147-148.
- 9) S. Hayashibe, H. Tanaka, M. Arai, K. Sugimoto and M. Endo, The 42nd Annual Meeting of the Japan Society of Mechanical Engineers [047-1] (2005) 33-34.
- 10) A. Nagasaka, T. Nakazawa, K. Oshida, H. Kuriyama, K. Kitahara and S. Taguchi: TANSO 2006[No.223] (2006) 191-193.
- 11) S. Song, T. Meguro, K. Sugimoto, A. Futamura, M. Hanaoka, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.73, No.4, (2007) 450-454