

PTFE-VGCF コンポジットの機械的特性*

長坂明彦^{*1}・中澤篤史^{*2}・馬場創太郎^{*3}・押田京一^{*4}・堀内一宏^{*5}

Mechanical Properties of PTFE-VGCF Composite

NAGASAKA Akihiko, NAKAZAWA Atsushi, BABA Soutaro, OSHIDA Kyoichi, HORIUCHI Kazuhiro

Effect of Vapor Grown Carbon Fiber (VGCF) addition on mechanical properties in Polytetrafluoroethylene (PTFE) -VGCF composite was investigated. The resin powder of PTFE was used as a matrix, and carbon nano material of VGCF was used as filler. The VGCF addition was used from 0 wt% to 3 wt%. Composite of PTFE resin and VGCF were mixed by rocking mixer and blender mill. Tensile tests were carried out on an Instron type of tensile testing machine. Dynamic hardness and elastic modulus were measured with dynamic ultra micro hardness tester. Tensile strength and total elongation of PTFE-3wt%VGCF composite were the same mechanical properties as the matrix, using the blender mill.

キーワード：4 フッ化樹脂，PTFE，VGCF，コンポジット，機械的特性

1. はじめに

4 フッ化樹脂 (polytetrafluoroethylene : PTFE)¹⁾は、耐薬品性、耐熱性、絶縁特性、耐候性に優れているため、薬品運搬容器や、電気化学関連の機械的用途等に利用されている。

一方、気相成長炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF)^{2), 3)}は導電性、熱伝導性、強度などにおいて優れた特性を持ち、広い範囲で利用されている。特に導電性に優れていることから、携帯電話やノートパソコンのバッテリーに利用されるなど近年材質改善や応用開発が盛んに行われている^{4, 5)}。

しかし、PTFE とのコンポジットに関する機械および熱的性質に関する報告はほとんど行われていない⁶⁻¹¹⁾。そこで本研究では4フッ化樹脂の機械的特性の改善を目的とし、4フッ化樹脂を母材とした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(引張特性および硬さ)に及ぼすカーボンナノ材料の配合率の影響を実験的に調査した。

2. 実験方法

図 1 に VGCF の SEM 写真を示す。母材として、PTFE の樹脂粉末 (平均直径 ; 50 μ m)，添加するカーボンナノ材料として、平均直径 150nm からなる VGCF をそれぞれ用いた。

混合には、ロッキングミキサ法 (Mixer) およびブレンダーミル法 (Blender) を用いた。ロッキングミキサ法は低速回転・揺動運動のロッキングミキサにより、回転数 70rpm、揺動数 10 回/min で、10min 混合を行った。また、ブレンダーミル法は高速回転のブレンダーミルにより、回転数 25000rpm で 30s 行った。混合量は PTFE 粉末と VGCF を 5g 一定とし、母材との配合の割合は、0~3wt% とした。

混合後、PTFE-VGCF コンポジットは、金型を用いて試験片形状にプレス成形した後、焼成して試験片とした。

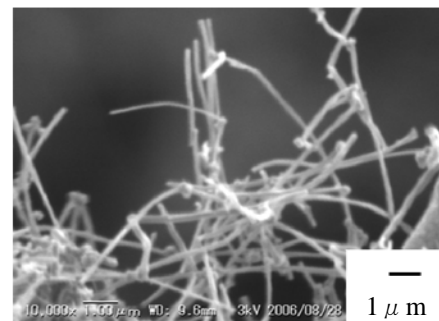


図 1 VGCF の SEM 写真

* 2010 年 3 月 9 日 日本機械学会にて一部発表

*1 機械工学科教授

*2 セイコーエプソン株式会社 (平成 21 年度専攻科修了)

*3 長岡技術科学大学 学生 (平成 21 年度機械工学科卒業)

*4 電子情報工学科教授

*5 株式会社 日本機材

原稿受付 2010 年 5 月 20 日

PTFE-VGCF コンポジットは、板厚 $t=1.0\text{mm}$ の試験片を用い引張試験を行い、引張強さ TS ・降伏応力 YS および全伸び TEI を、ダイナミック硬さ試験によりダイナミック硬さ DHV および押込弾性率 E をそれぞれ求めた。引張強さ TS は測定荷重 F [N]、試験片の平均初期断面積 A_0 [mm^2] を用いて (1) 式により算出した。

$$TS = \frac{F}{A_0} \quad [\text{MPa}] \quad (1)$$

降伏応力 YS は 0.2% 耐力を求め降伏応力とした。

全伸び TEI は、(2) 式により求めた。ただし、引張試験前の標点間距離 l_0 [mm]、破断後の標点間距離 l [mm] である。

$$TEI = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 \quad [\%] \quad (2)$$

ダイナミック硬さ DHV は、負荷中における試験力 P [mN] と押し込み深さ h [μm] から算出される押し込み硬さで (3) 式で算出される。

$$DHV = \frac{3.858P}{h^2} \quad (3)$$

押し込み弾性率 E は、ダイナミック硬さ試験時の試験力—押し込み深さ線図における除荷時の曲線の近似直線の傾きから得られ、(4) 式および (5) 式で求められる。

$$E = \frac{1 - (v_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (v_i)^2}{E_i}} \quad [\text{MPa}] \quad (4)$$

$$\text{ただし, } E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad [\text{MPa}] \quad (5)$$

ここで、 E_i : 圧子の弾性率、 v_i : 圧子のポアソン比、 v_s : 材料のポアソン比、 C : 除荷時の曲線の近似直線の傾き、 A_p : 圧子接触時の投影面積である。

引張試験には卓上引張試験機を、ダイナミック硬さ試験にはダイナミック微小硬度計をそれぞれ用いた。

3. 実験結果および考察

図 5 に PTFE-VGCF コンポジットの混合後の粉末の写真を示す。図 5(a)、図 5(b) および図 5(c) はロッキングミキサ法で混合した粉末、図 5(d)、図 5(e) および図 5(f) はブレンダーミル法で混合した粉末である。また、図 5(a) および図 5(d) は母材、図 5(b) および図 5(e) は VGCF1wt%、図 5(c) および図 5(f) は VGCF3wt% である。

図 5(a) では塊状の PTFE が観察されたのに対し、図 5(c) では PTFE の大きさが相対的に小さい。また、ロッキングミキサ法に着目すると、図 5(b) では PTFE と VGCF がまだらに存在している。また、図 5(c) では大きな塊の上に

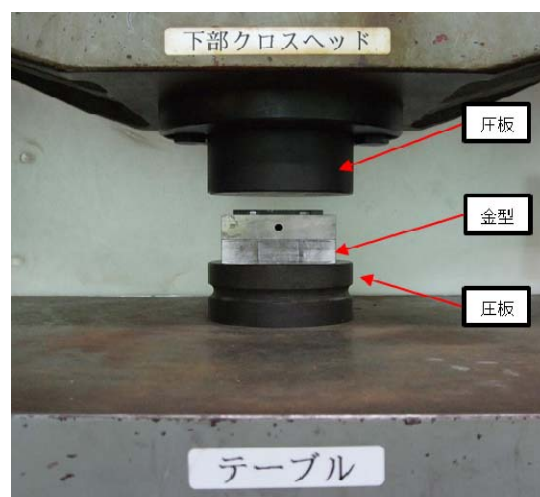


図2 万能試験機

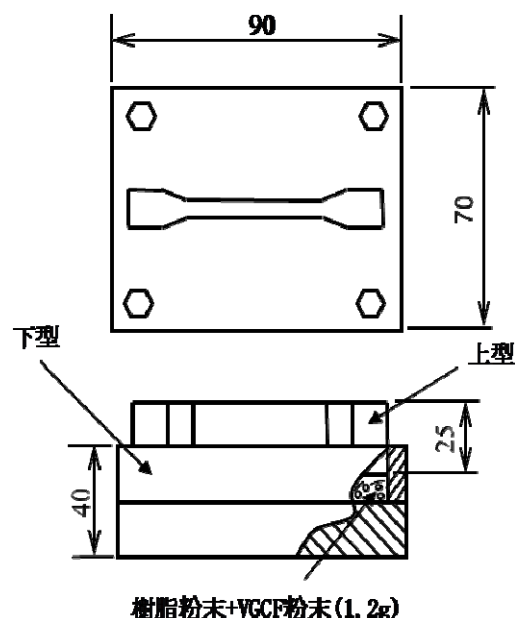


図3 試験片作成用金型の模式図

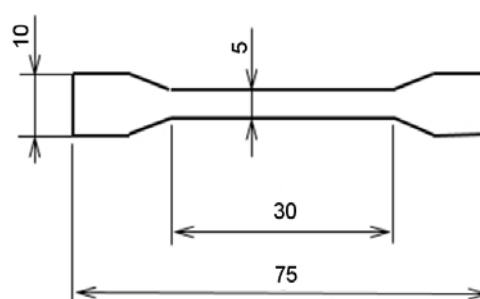


図4 試験片の模式図



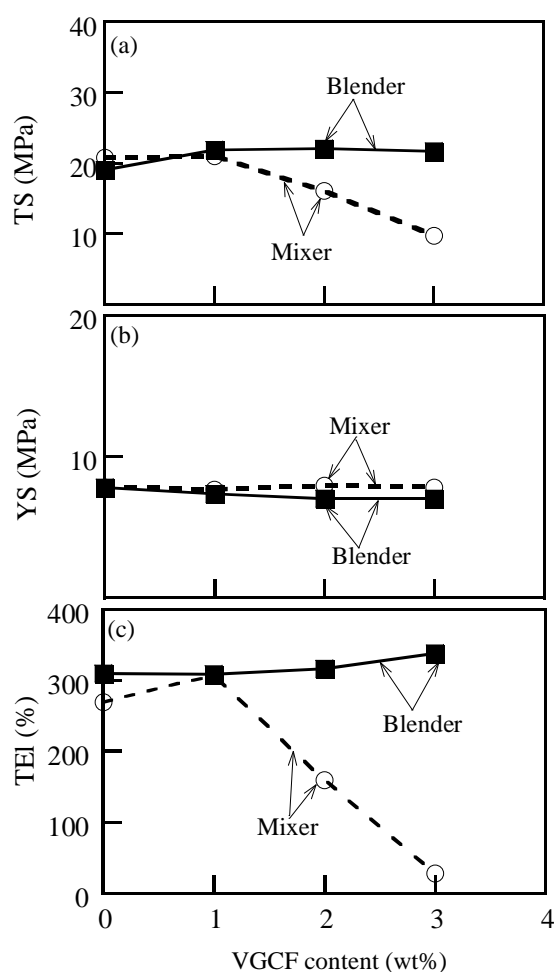
図5 PTFE-VGCF コンポジットの混合後の粉末

VGCF が付着している。これに対してブレンダーミル法では、図 5(e)および図 5(f)において、PTFE と VGCF が均一に混合され、粉末の粒子の大きさも図 5(b)および図 5(c)よりも相対的に小さくなるのがわかる。

以上より、ロッキングミキサ法では PTFE と VGCF の混合が不十分であることが示唆される。

図 6 に PTFE-VGCF コンポジットの引張強さ TS 、降伏応力 YS および全伸び TEI と VGCF 配合率の関係を示す。図 6(a)は TS と VGCF 配合率の関係、図 6(b)は YS と VGCF 配合率の関係、図 6(c)は TEI と VGCF 配合率の関係である。PTFE-VGCF コンポジットにおいて、板厚は $t=1.0\text{mm}$ である。図 6(a)において、ロッキングミキサ法 (Mixer) では VGCF の 1wt% 添加では TS は母材と同等であるが 2wt% 以降は VGCF 添加に伴い低下する。しかし、ブレンダーミル法 (Blender) では TS の低下は見られず 3wt% まで維持される。図 6(b)において、 YS は両混合方法による差は見られず、VGCF 3wt% まで維持される。このことから、PTFE-VGCF コンポジットでは VGCF の添加が初期変形に依存しないことが分かる。また、図 6(c)において TEI も TS と同様の傾向を示す。また、VGCF 3wt% での強度・延性バランス ($TS \times TEI$) は $6\text{GPa}\%$ 程度となる。

図 7 に PTFE-VGCF コンポジットのダイナミック硬さ DHV および押込み弾性率 E と VGCF 配合率の関係を示す。図 7(a)は DHV と VGCF 配合率の関係、図 7(b)は E と VGCF 配合率の関係である。PTFE-VGCF コンポジットにおいて、板厚 $t=1.0\text{mm}$ である。図 7 (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)

図6 PTFE-VGCF コンポジットの(a) 引張強さ TS 、(b) 降伏応力 YS および、(c) 全伸び TEI と VGCF 配合率の関係

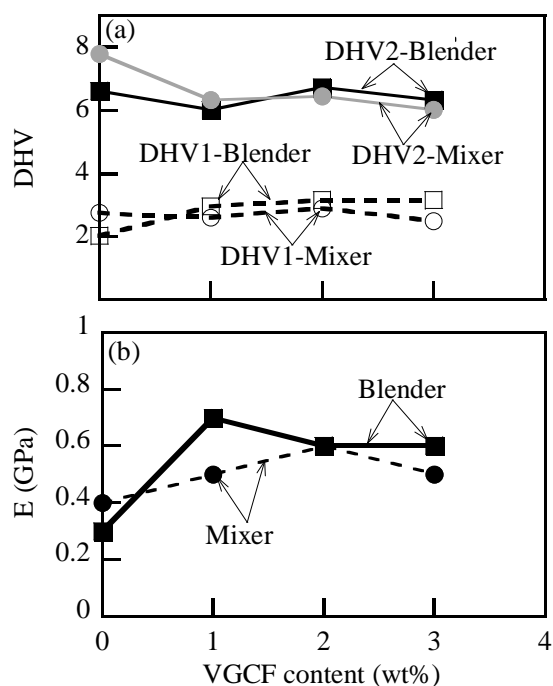


図7 PTFE-VGCF コンポジットの (a) ダイナミック硬さ DHV および (b) 押込み弾性率 E と VGCF 配合率の関係

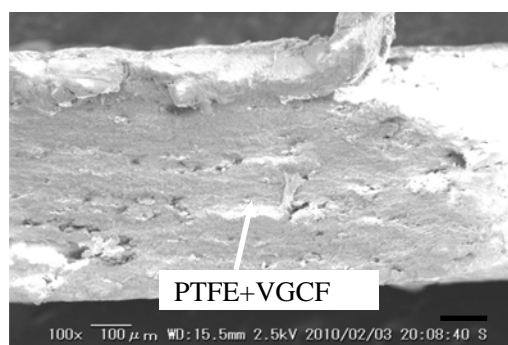
である。ダイナミック硬さ DHV は、Blender で VGCF 配合率 3wt% まで維持される。差分量 ($DHV-2 - DHV-1$) は VGCF 3wt% まで変化はなく、VGCF 量による弾性変形の程度は変わらない。図 7(b) において、押込み弾性率 E は母材の E と比較して若干高くなり、

維持される。図 8 に PTFE-VGCF コンポジットの試験片の

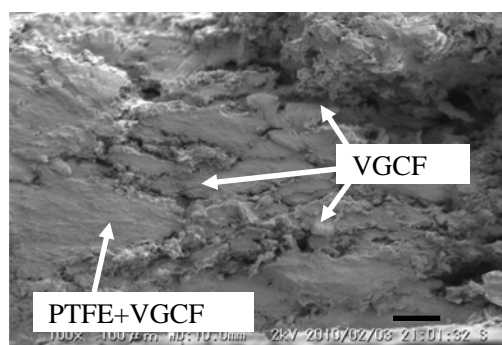
引張試験後の破断面の SEM 写真を示す。ここで、 $WD = 10.0 \sim 15.5 \text{ mm}$, 加速電圧 $2.0 \sim 2.5 \text{ kV}$, 倍率 100 倍とした。図 8(a) および図 8 (c) は VGCF 1wt%, 図 8 (b) および図 8(d) は VGCF 3wt% であり、板厚は $t = 1.0 \text{ mm}$ である。また、図 8(a) および図 8 (b) は Mixer, 図 8 (c) および図 8 (d) は Blender である。図 8 (b) において VGCF と思われる塊が破面に多数観察されたが、図 8 (a) および図 8 (c), 図 8 (d) には観察されなかった。

以上より、ロッキングミキサ法では、VGCF の添加量が増加することで VGCF の塊が発生し、この塊が応力集中源としてふるまうため TS および TEI が低下するものと考えられる。また、ブレンダーミル法では PTFE と VGCF が十分に混合されたことが示唆される。

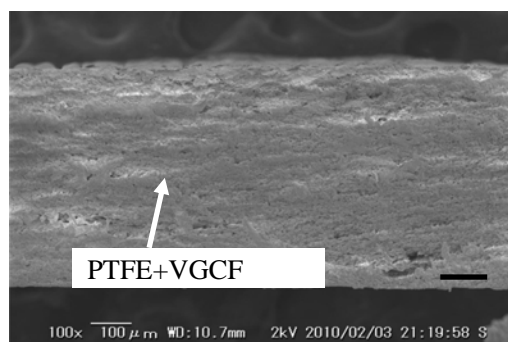
また、著者らは ABS 樹脂と VGCF のコンポジットではブレンダーミル法を用いると強度が低下する事を明らかにした¹⁰⁾。これは、ブレンダーミル法では ABS 樹脂表面に損傷が生じるためであると推測される。それに対してブレンダーミル法で混合した PTFE-VGCF コンポジットの強度が維持されたのは ABS と PTFE の融点の違いに起因するものと思われる。すなわち、PTFE の融点は ABS よりも高いため、ブレンダーミル法での混合時に生じる熱による影響がなかったことが推測される。



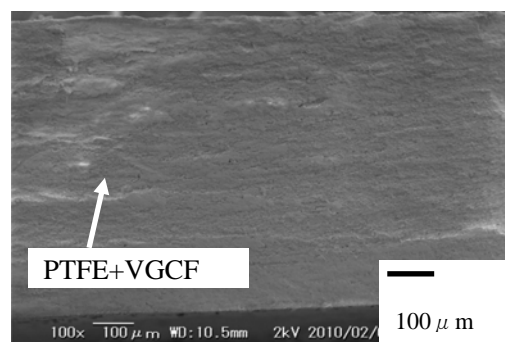
(a) Mixer



(b) Mixer



(c) Blender



(d) Blender

図8 PTFE-VGCF コンポジットの引張試験後の破断面の SEM 写真

4. まとめ

PTFE 樹脂を母材とした VGCF 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を調査した。主な結果は以下の通りである。

PTFE-VGCFコンポジットの引張強さ TS および全伸び TEI は、ブレンダーミルによって混合することで、VGCF配合率3wt%まで維持することができた。

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 長野・上田地域知的クラスター創成事業に対し、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