

研究論文

カーボンナノチューブ/炭素繊維高分子系ハイブリッド材料

内藤 公喜^{*1}, ヴィクム プレマラル^{*2}, 島村 佳伸^{*3}, 井上 翼^{*4}

(2014年6月11日受付)

Carbon Nanotubes/Carbon Fiber Polymer Matrix Hybrid Composites

Kimiyo NAITO,^{*1} Vikum PREMALAR,^{*2} Yoshinobu SHIMAMURA^{*3} and Yoku INOUE^{*4}

(Received June 11, 2014)

Abstract: The tensile properties of carbon fiber (CF) reinforced polymer matrix composites incorporating carbon nanotubes (CNT) sheet (CNT sheet/CF epoxy hybrid composites) and CNT-grafted CF (CNT-grafted CF polyimide hybrid composites) were investigated. For the CNT sheet/CF epoxy hybrid composites, the tensile modulus of hybrid composites was higher than that in the as-received state. The tensile strength of CNT sheet/polyacrylonitrile (PAN)-based CF hybrid composite was lower than that in the as-received state and the tensile strength of CNT sheet/pitch-based CF hybrid composite was higher than that in the as-received state. On the other hand, for the CNT-grafted CF polyimide hybrid composites, the tensile modulus of hybrid composites was higher than that in the as-received state and tensile strength of hybrid composites was almost similar to that in as-received state.

Key words: carbon fiber, carbon nanotubes, hybrid, polymer matrix composite, tensile property

1. 緒 言

炭素繊維強化高分子系複合材料（炭素繊維強化プラスチック, CFRP: carbon fiber reinforced plastic）は様々な産業分野で用いられてきている¹⁾。強化材である炭素繊維（CF: carbon fiber）では、ポリアクリロニトリル（PAN: polyacrylonitrile）系とピッチ系からなるCFが主要なものとして市販されている²⁾。内藤らはこれらの高強度PAN系および高弾性ピッチ系CFの引張/曲げ

特性について詳細に報告している^{3~7)}。

カーボンナノチューブ（CNT: carbon nanotubes）はグラフェンを中空に巻いた直径数nm～数十nmの円筒状構造をした材料である⁸⁾。CNTは強度/剛性に優れ、構造材料への適用が期待される材料である。CNTを合成する方法は化学気相成長（CVD: chemical vapor deposition）法、アーク法（arc discharge）、レーザーアブレーション（laser ablation）法など、いくつか提案されている^{9~11)}。しかし、CNTは現段階では連続繊維化が難しい。

最近、基板上にCNTを合成し、そこから引き出したCNTを用いてCNTシートやCNT撚り糸を作製する連続化の研究報告例がある^{12,13)}。このようなCNTシートやCNT撚り糸を用いた樹脂複合材料に関する研究も行われている^{14,15)}。

また、基板をCFに置き換え、CF表面に直接CNTを合成（析出）させたCNT析出CFに関する研究報告例がある^{16~18)}。内藤らはCNT析出PAN系およびピッチ系CFの引張/熱特性について詳細に報告している^{19~22)}。CNT析出CFを用いた樹脂複合材料に関する研究も行われている^{23,24)}。

従来の分散とは異なる観点でのCNTの樹脂への混入

^{*1} 物質・材料研究機構複合材料グループ 主幹研究員
(305-0047 茨城県つくば市千現一丁目2-1)

Principal Researcher, Composite Materials Group, National Institute for Materials Science,

^{*2} 静岡大学電子物質科学専攻 ポスドク研究員
Post-doctoral Researcher, Department of Electronics and Materials Science, Shizuoka University

^{*3} 静岡大学機械工学専攻 准教授
Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, Shizuoka University

^{*4} 静岡大学電子物質科学専攻 准教授
Associate Professor, Department of Electronics and Materials Science, Shizuoka University

技術として、連続化された CNT シートや CNT 析出 CF を用い、従来の CFRP と組み合わせれば、分散性や配向性に優れた高性能・高機能な CFRP, CNT/CF 高分子系ハイブリッド材料が実現できると期待される。

ここでは、CNT/CF 高分子系ハイブリッド材料の力学的特性（引張特性）について検討する。CNT シート/CF 高分子系ハイブリッド材料では CNT シートの含有量（引き出し層数）を変化させる。また、CNT シート/CF および CNT 析出 CF 高分子系ハイブリッド材料では高強度 PAN 系および高剛性ピッチ系 CF を用いる。これらのハイブリッド化を行った際の高分子系ハイブリッド材料の引張特性について述べる。

2. 材料および実験方法

2.1 材 料

高強度 PAN 系 (T1000GB, 東レ) および高剛性ピッチ系 (K13D, 三菱樹脂) CF を用いた。PAN 系およびピッチ系 CF の物性値を Table 1 に示す^{25,26)}。Fig. 1 に PAN 系およびピッチ系 CF の表面状態の走査型電子顕

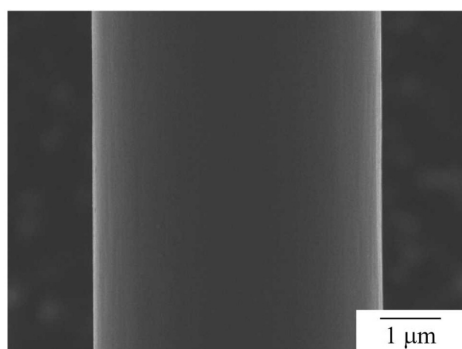
微鏡 (SEM: JSM-6500F, 日本電子) 観察結果を示す。PAN 系 CF は非常に滑らかな表面性状であり、ピッチ系 CF は繊維長手方向に平行に特徴的な凹凸のある表面性状を有している^{20,22)}。なお、すべての CF には表面処理およびサイジング処理が施されている。

CNT シート/CF 高分子系ハイブリッド材料の樹脂には熱硬化性エポキシを用いた。主剤はビスフェノール A 型 (JER813, 三菱化学), 硬化剤は酸無水物タイプ (YH306, 三菱化学) である。主剤と硬化剤の重量混合比は 100:124 である。自転公転式ミキサー (AR-250, シンキー) を用いて攪拌, 脱泡し, 試験片の作製に使用した²⁷⁾。

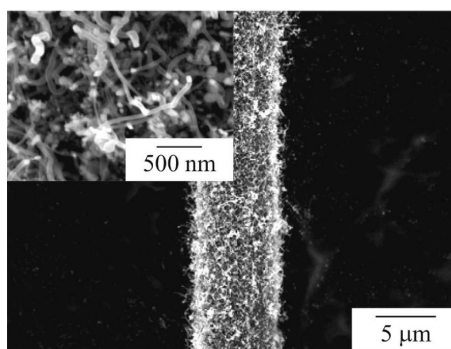
CNT 析出 CF 高分子系ハイブリッド材料の樹脂にはプリプレグ用ポリイミド前駆体溶液 Skybond 703 (ポリイミド樹脂ワニス, IST) を用いた。溶媒 *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中の酸二無水物 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) がエタノールと反応し, 開放環を持つ diethyl ester of 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid (BTDE) となる。

Table 1 Physical and mechanical properties of carbon fibers and hybrid composites.

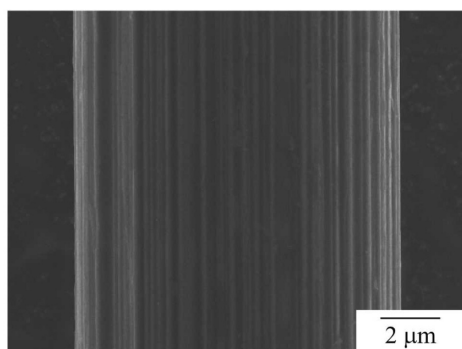
	High strength PAN-based (T1000GB: T1000GB-12000-40D)		High modulus pitch-based (K13D: K13D2U)	
	As-received	CNT sheet/ CNT-grafted	As-received	CNT sheet/ CNT-grafted
Physical properties of carbon fiber				
Filaments (Count)	12000	—	2000	—
Tex (g/1000 m)	485	—	365	—
Density ρ_f (g/cm ³)	1.80	—	2.20	—
Tensile properties of CNT sheet/carbon fiber epoxy hybrid composite				
Tensile strength σ_{bf} (GPa)	5.29 (0.30)	5.08 (0.37) [$N_p=10$] 4.79 (0.40) [$N_p=20$]	2.66 (0.21)	2.71 (0.22) [$N_p=10$] 2.79 (0.24) [$N_p=20$]
Tensile modulus E_b (GPa)	294 (12)	296 (10) [$N_p=10$] 299 (12) [$N_p=20$]	937 (118)	938 (121) [$N_p=10$] 942 (104) [$N_p=20$]
Weibull modulus m_b	19.24	14.66 [$N_p=10$] 12.73 [$N_p=20$]	13.12	12.83 [$N_p=10$] 12.22 [$N_p=20$]
Tensile properties of CNT-grafted carbon fiber polyimide hybrid composite				
Tensile strength σ_{bf} (GPa)	5.32 (0.29)	5.32 (0.23)	2.80 (0.26)	2.82 (0.20)
Tensile modulus E_b (GPa)	295 (13)	296 (19)	934 (48)	949 (96)
Weibull modulus m_b	20.78	24.49	11.97	14.98



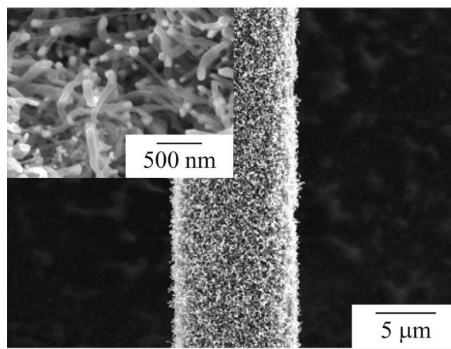
(a) T1000GB PAN-based



(a) T1000GB PAN-based



(b) K13D pitch-based



(b) K13D pitch-based

Fig. 1 SEM micrographs of the surface views for T1000GB PAN-based and K13D pitch-based carbon fibers.

Fig. 3 SEM micrographs of the surface views for CNT-grafted T1000GB PAN-based and K13D pitch-based carbon fibers.

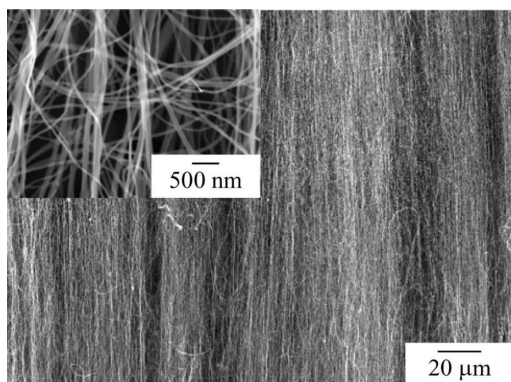


Fig. 2 SEM micrograph of the surface view for CNT sheet.

BTDE が 3,3'-methylene dianiline (MDA) と反応することにより Skybond703 が得られる。本ポリイミド前駆体溶液（希釈前）の粘度は室温で 3~7 Pa・s²⁸⁾ である。

NMP にて希釈し、自転公転式ミキサー (AR-250, シンキー) を用いて攪拌、脱泡し、試験片の作製に使用した²⁹⁾。

2.2 CNTシート

CNT シートには、静岡大学作製の CNT シートを用いた^{13,30)}。CVD 法によりガラス基板上に CNT を合成している。炭素原料はアセチレンガス+少量のアセトン (acetylene : C₂H₂ + acetone : CH₃COCH₃)、金属触媒は塩化鉄 (iron chloride : FeCl₂) である。本研究では、CNT の平均直径が約 40 nm、長さが約 1 mm の CNT アレーを選択した。CNT アレーを引き出し装置にセットし、基板幅で CNT を引き出すことにより、CNT シートを作製している。作製した CNT シートの含有量 (引き出し層数 N_p) は 10 および 20 層である。Fig. 2 に CNT シートでの CNT の状態の走査型電子顕微鏡 (SEM : Quanta 200FEG, FED) 観察結果を示す。CNT シート内で CNT がほぼ等間隔で一方向に配列しており、分散性や配向性に優れた材料であることがわかる。

2.3 CNT析出

CF表面へのCNTの析出には卓上型カーボンナノチューブ合成装置(マイクロフェーズ)を用いた。本装置を用い、CVD法によりCNTの析出を行った。炭素原料にはエタノール(C_2H_5OH)、金属触媒にはフェロセン($Fe(C_5H_5)_2$)を用いた。真空雰囲気中、ヒーター基板の加熱温度を $750^{\circ}C$ とし、フェロセンを完全に気化させた。その後、反応系内にエタノールを導入し、CNTを析出させた。析出に必要な時間として、加熱温度 $750^{\circ}C$ (PAN系CF)、 $700^{\circ}C$ (ピッチ系CF)の状態を900 sec保持した^{19~22)}。

Fig. 3にCNT析出PAN系およびピッチ系CFのSEM(JSM-6500F, 日本電子)観察結果を示す^{19~22)}。均一高密度にCF表面にCNTが析出していた。CNTの直径は約40 nm(PAN系CF)、70 nm(ピッチ系CF)であった。また、個々のCNTが絡み合い3次元ネットワークを形成していた。

2.4 カーボンナノチューブ/炭素繊維高分子系ハイブリッド材料

2.4.1 試験の準備

引張試験片はJIS³¹⁾やASTM³²⁾等に記載の樹脂含浸繊維束複合材料を参考にした。

CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料では、PAN系およびピッチ系CF束にエポキシを含浸させ、ローラーを通すことにより、余分な樹脂を取り除き、樹脂量が一定になるように制御した。また、樹脂含浸CF束複合材料の断面形状が円になるように整えた。その後、含有量(層数 N_b)の異なる10および20層のCNTシートを樹脂含浸CF束複合材料の外周に巻き付け、CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料を作製した。

CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料では、CNT析出PAN系およびピッチ系CF束にポリイミド前駆体溶液を含浸させ、ローラーを通すことにより、余分な樹脂を取り除き、樹脂量が一定になるように制御した。また、CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の断面形状が円になるように整えた。

ハイブリッド材料の直線性を保つため、おもり(50 g程度)を吊るした状態でオープンに投入し、加熱硬化させた²⁷⁾。硬化条件は $90^{\circ}C \times 3h + 150^{\circ}C \times 10h$ (CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料)、 $300^{\circ}C \times 1h$ (CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料)とした。

2.4.2 引張試験

ハイブリッド材料の引張試験には万能材料試験機(Autograph AG-50kN, 島津製作所, ロードセル:50

kN)を用いた。ハイブリッド材料の両端にサンドペーパーを接着し、試験機に取り付けた²⁷⁾。試験片の評点間距離(ゲージ長さ) L は25 mmを用い、試験速度(クロスヘッド変位速度)は5 mm/minとした。試験は実験室雰囲気中、室温で行った。試験数量はすべての材料で各20本である。

引張応力 σ_b と引張ひずみ ϵ_b は以下の式で表される。

$$\sigma_b = \frac{P_b}{S} = \frac{P_b \cdot \rho_f}{Tex} \quad (1)$$

$$\epsilon_b = \frac{U_b^*}{L^*} \quad (2)$$

ここで、 P_b 、 U_b^* 、 S は負荷荷重、試験片に貼付した2つのターゲットマーク間の変位および繊維束部の面積である。 S は繊維の密度 ρ_f と織度 Tex を用いて算出できる(Table 1参照)。 U_b^* の測定には非接触ビデオ式伸計(DVE-201, 島津製作所)を用いた。ターゲットマーク間距離 L^* は15 mmである。引張弾性率 E_b は応力-ひずみ曲線の直線部の傾きから算出した。

引張強度 σ_{br} は次式により算出した。

$$\sigma_{br} = \frac{P_{b \max}}{S} = \frac{P_{b \max} \cdot \rho_f}{Tex} \quad (3)$$

ここで、 $P_{b \max}$ は最大荷重である。

3. 実験結果および考察

3.1 引張試験

Fig. 4にCNTシート/CFエポキシハイブリッド材料およびCNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の典型的な応力 σ_b -ひずみ ϵ_b 曲線を示す。比較のため、未処理(サイジングあり)のCF束複合材料の応力-ひずみ曲線もあわせて示す。Fig. 4では応力-ひずみ挙動をわかりやすく示すために、試験片毎にひずみを0.5%(CNT関連/PAN系CFハイブリッド材料)および0.1%(CNT関連/ピッチ系CFハイブリッド材料)加算して表示してある。CNTシートの混入/CNT析出に関わらず、すべてのハイブリッド材料について応力-ひずみ挙動は線形的であった。

本実験で得られた引張弾性率 E_b 、引張強度 σ_{br} をまとめてTable 1に示す。

PAN系およびピッチ系によらず、CNTシートの混入により、CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料の引張弾性率がわずかに向上している。また、CNTシートの含有量の増加とともに、引張弾性率が増加する傾向を示している。式(1)の応力計算式では樹脂やCNTシートの含有量を考慮せず、CFのみに作用する応力に換

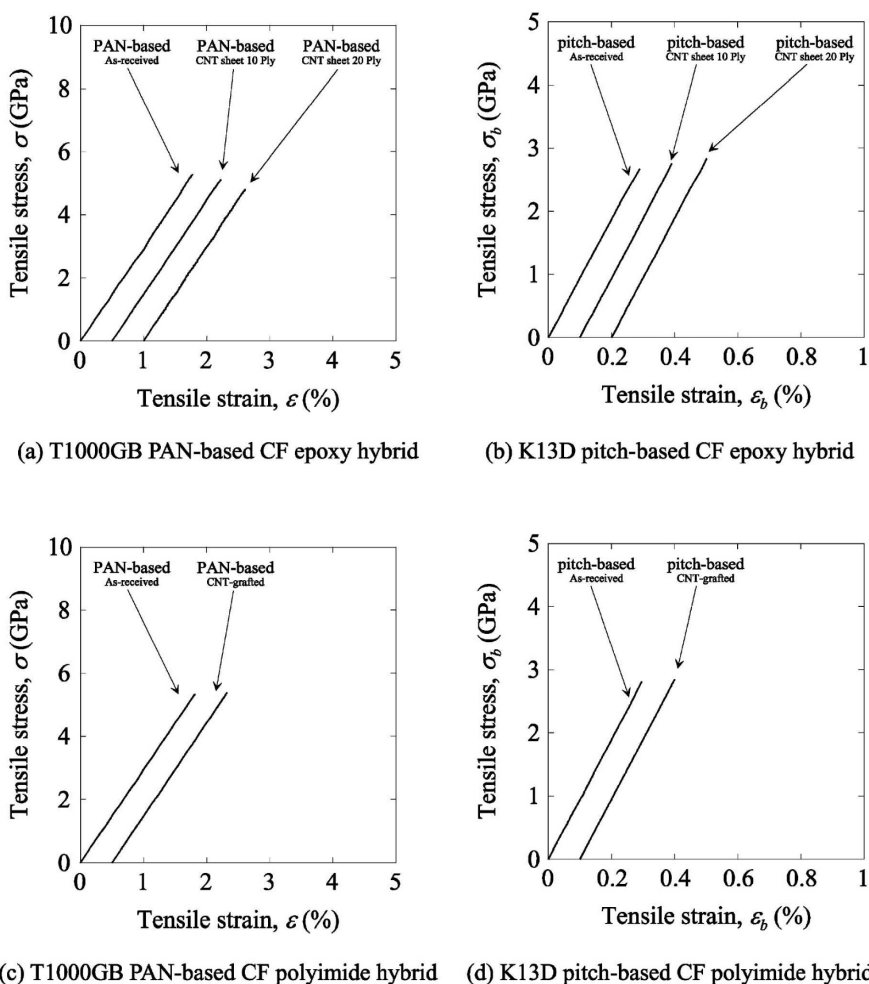


Fig. 4 Typical tensile stress-strain curves for CNT/CF polymer matrix hybrid composites.

算した式となっている。CNTシートエポキシ複合材料への応力分担率が引張弾性率の増加に寄与したものと考えられる。

CNTシートの混入により、CNTシート/PAN系CFエポキシハイブリッド材料の引張強度はわずかに減少し、CNTシート/ピッチ系CFエポキシハイブリッド材料の引張強度はわずかに増加している。また、CNTシートの含有量の増加に伴い、引張強度に及ぼす減少(PAN系CF)や増加(ピッチ系CF)の割合がわずかに大きくなる傾向を示している。CNTシートエポキシ複合材料の破断ひずみがPAN系CF東エポキシ複合材料よりも小さく、ピッチ系CF東エポキシ複合材料よりも大きい結果が得られている³³⁾。CNTシートエポキシ複

合材料の破壊ひずみの影響がCNTシート/CFエポキシハイブリッド材料の引張強度に影響を及ぼしたものと考えられる。ハイブリッド材料では延性的な層が脆性的な層で覆われた場合、脆性的な層の破壊に伴い強度が低下したり、脆性的な層が延性的な層に覆われた場合、脆性的な層の破壊を抑制し強度が向上したりすることが想像される^{34,35)}。同様の効果がCNTシート/CFエポキシハイブリッド材料で生じたものと考えられる。

PAN系およびピッチ系によらず、CNT析出により、CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の引張弾性率がわずかに向上している。CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料の場合と同様に、CNT混入ポリイミド複合材料への応力分担率が引張弾性率の増加に寄与し

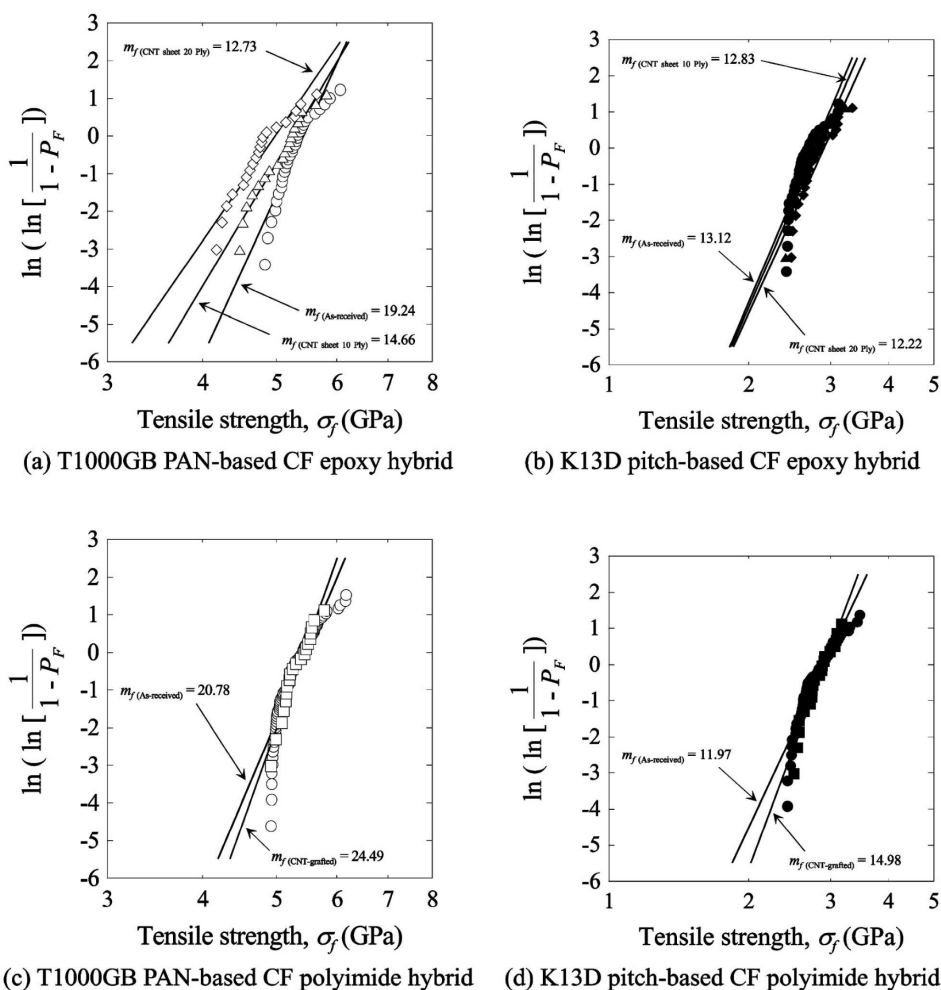


Fig. 5 Weibull plots for CNT/CF polymer matrix hybrid composites.

たものと考えられる。

PAN系およびピッチ系によらず、CNT析出によるCNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の引張強度の明確な違いは見られない。CNT析出により、ゲージ長さが長い場合、CF単繊維の引張強度が向上する結果が得られている（ゲージ長さが短い場合にはCNT析出による引張強度の向上効果は見られない）^{19,21,22}。CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の引張強度も向上するものと考えられる。実際、CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の低強度側の引張強度はわずかに向上している。一方、高強度側の引張強度は低下している。結果として、CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の平均引張強度の向上が見られなくなったものと

考えられる。高強度側の引張強度の低下の要因として、樹脂の弾性率の増加に伴うCF破断時の応力集中係数の増加やCNT析出CFを用いることによる繊維-樹脂界面での離抑制に伴う低衝撃エネルギー吸収性が考えられる。CNT析出CFをポリイミド樹脂に含浸した場合、樹脂の弾性率が増加する。CFが破断した時、破断CF近傍の樹脂部に未処理のCFの場合よりも大きな応力集中が生じると考えられる。一方、繊維-樹脂界面での離はCF破断時の衝撃エネルギーを解放する効果として働くことが考えられる。CNT析出CFを用いることにより、繊維-樹脂界面のせん断強度が向上する。せん断強度の向上が繊維-樹脂界面での離を抑制し、CF破断時の衝撃エネルギーの解放を妨げたと考えられる。こ

これらの効果がCNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の高強度側の引張強度に影響を及ぼしたものと考えられる。

3.2 ワイブル係数

Table 1の()内に記載した標準偏差の値から、CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料およびCNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の引張強度にはバラツキがあることがわかる。引張強度のデータの統計的なバラツキを評価するため、ワイブル分布による評価を行った。今回はハイブリッド材料の引張強度の確率分布の評価に二母数ワイブル分布を用いた。二母数ワイブル分布は次式で表される³⁶⁾。

$$P_F = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_{bf}}{\sigma_{b0}} \right)^{m_{bf}} \right] \quad (4)$$

ここで、 P_F は累積破壊確率であり、 m_{bf} 、 σ_{b0} はワイブル係数(ワイブル形状母数)および特性応力(ワイブル尺度母数)である。累積破壊確率 P_F は次式で表される。

$$P_F = \frac{i}{n+1} \quad (5)$$

ここで、 i は低応力レベルからの各試験片の番号であり、 n は試験片の総数である。本式を変換すれば、

$$\ln \left(\ln \left[\frac{1}{1-P_F} \right] \right) = m_{bf} \ln(\sigma_{bf}) - m_{bf} \ln(\sigma_{b0}) \quad (6)$$

となる。

Fig. 5にCNTシート/CFエポキシハイブリッド材料およびCNT析出CFポリイミドハイブリッド材料のワイブルプロットを示す。比較のために、未処理のCF束複合材料のワイブルプロットもあわせて示す。また、Table 1にワイブル係数をまとめて示す。CNTシートの混入により、PAN系およびピッチ系ハイブリッド材料のワイブル係数が小さくなっている。これは、CNTシートの混入により、ハイブリッド材料の引張強度のバラツキ幅が増加していることを示している。本原因の一つとしては、CNTシートエポキシ複合材料の力学的特性のバラツキが考えられる。ある長さのCNTの集合体であるCNTシートエポキシ複合材料の弾性率や強度のバラツキが、低強度側(PAN系)/高強度側(ピッチ系)のCFエポキシ複合材料の強度に影響を及ぼす。結果として、引張強度のバラツキ幅が増加したと考えられる。

今後のCNTシートエポキシ複合材料の高純度・高精度化がハイブリッド材料の強度やワイブル係数の向上に重要であり、更なる研究開発が必要であると考えられる。

一方、CNT析出により、ハイブリッド材料のワイブル係数が大きくなっている。CNT析出により、ハイブリッ

ド材料の引張強度のバラツキ幅が減少していることを示している。前節のCNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の引張強度の考察で、低強度側の引張強度の向上と高強度側の引張強度の低下について述べた。本結果がCNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の引張強度のバラツキ幅を減少させた要因であると考えられる。

以上、高性能・多機能を目指したCNTシート/CFエポキシおよびCNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の研究について述べた。様々な課題や新たな研究開発項目が表れたが、課題を1つ1つ解決することにより、より高性能・多機能なCF高分子系ハイブリッド材料が生み出される可能性があると考えられる。

4. 結 言

従来の分散とは異なる観点で、分散性や配向性に優れた連続化CNTシートやCNT析出CFを用い、従来のCFRPとハイブリッド化したCNTシート/CFエポキシおよびCNT析出CFポリイミドハイブリッド材料の引張特性について検討した。本研究の結果、以下のことがわかった。

1) CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料では、CNTシートの混入により、PAN系およびピッチ系ハイブリッド材料の引張弾性率が増加し、CNTシートの含有量の増加とともに、引張弾性率が増加する傾向を示した。CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料では、CNT析出により、PAN系およびピッチ系ハイブリッド材料の引張弾性率が増加した。

2) CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料では、CNTシートの混入により、PAN系ハイブリッド材料の引張強度はわずかに減少し、ピッチ系ハイブリッド材料の引張強度はわずかに増加した。また、CNTシートの含有量の増加に伴い、引張強度に及ぼす減少(PAN系CF)や増加(ピッチ系CF)の割合がわずかに大きくなる傾向を示した。CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料では、PAN系およびピッチ系によらず、CNT析出による明確な引張強度の違いは見られなかった。

3) CNTシート/CFエポキシハイブリッド材料では、CNTシートの混入により、PAN系およびピッチ系ハイブリッド材料のワイブル係数が小さくなった。CNT析出CFポリイミドハイブリッド材料では、CNT析出により、PAN系およびピッチ系ハイブリッド材料のワイブル係数が大きくなった。

本研究の一部は、科学技術振興機構 先端低炭素技術開

発プログラム (ALCA) の助成を受けたものである。

参 考 文 献

- 1) S. Chand : *J. Mater. Sci.*, **35**, 6 (2000), 1303-1313.
- 2) P. Morgan : *Carbon Fibers and Their Composites*, Taylor, New York (2005), pp. 791-859.
- 3) K. Naito, Y. Tanaka, J.M. Yang & Y. Kagawa : *Carbon*, **46**, 2 (2008), 189-195.
- 4) K. Naito, Y. Tanaka, J.M. Yang & Y. Kagawa : *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1 (2009), 186-192.
- 5) K. Naito, J. M. Yang, Y. Tanaka & Y. Kagawa : *J. Mater. Sci.*, **47**, 2 (2012), 632-642.
- 6) 内藤公喜 : CFRP (炭素繊維強化プラスチック) の樹脂含浸性向上と信頼性評価, 技術情報協会, 東京 (2011), pp. 34-46.
- 7) 内藤公喜 : 次世代自動車 (EV・HV) に向けた自動車材料の樹脂化による車体軽量化, 技術情報協会, 東京 (2013), pp. 177-187.
- 8) 飯島澄男, 遠藤守信 : ナノカーボンハンドブック, エヌ・ティー・エス, 東京 (2007), pp. 3-19.
- 9) E.T. Thostenson, Z. Ren & T.W. Chou : *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 13 (2001), 1899-1912.
- 10) M. Jinno, S. Bandow & Y. Ando : *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 1-3 (2004), 256-259.
- 11) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer & R.E. Smalley : *Science*, **273**, 5274 (1996), 483-487.
- 12) M. Zhang, S.L. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A. E. Aliev, C.D. Williams, K.R. Atkinson & R.H. Baughman : *Science*, **309**, 5738 (2005), 1215-1219.
- 13) Y. Inoue, K. Kakihata, Y. Hirano, T. Horie, A. Ishida & H. Mimura : *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 21 (2008), 213113-1-3.
- 14) T. Tsuda, T. Ogasawara, S.Y. Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura & Y. Inoue : *Compos. Sci. Technol.*, **88**, 11 (2013), 48-56.
- 15) Q. Jiang, X. Wang Y.T. Zhu, D. Hui & Y.P. Qiu : *Composites Part B*, **56**, 1 (2014), 408-412.
- 16) S. Zhu, C.H. Su, S.L. Lehoczky, I. Muntele & D. Ila : *Diam. Relat. Mater.*, **12**, 10-11 (2003), 1825-1828.
- 17) S.S. Tzeng, K.H. Hung & T.H. Ko : *Carbon*, **44**, 5 (2006), 859-865.
- 18) J.O. Zhao, L. Liu, Q.G. Guo, J.L. Shi, G.T. Zhai, J. R. Song & Z.J. Liu : *Carbon*, **46**, 2 (2008), 380-383.
- 19) K. Naito, J.M. Yang, Y. Tanaka & Y. Kagawa : *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 23 (2008), 231912-1-3.
- 20) K. Naito, J.M. Yang, Y. Xu & Y. Kagawa : *Carbon*, **48**, 6 (2010), 1849-1857.
- 21) K. Naito, J.M. Yang, Y. Inoue & H. Fukuda : *J. Mater. Sci.*, **47**, 23 (2012), 8044-8051.
- 22) 内藤公喜 : プラスチック成型加工, **24**, 3 (2012), 127-134.
- 23) E. Bekyarova, E.T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H.T. Hahn, T.W. Chou, M.E. Itkis & R.C. Haddon : *Langmuir*, **23**, 7 (2007), 3970-3974.
- 24) H. Qian, A. Bismarck, E.S. Greenhalgh, G. Kalinka & M.S.P. Shaffer : *Chem. Mater.*, **20**, 5 (2008), 1862-1869.
- 25) 東レカタログー高性能炭素繊維トレカ (2004).
- 26) 三菱樹脂カタログーダイアリード (2006).
- 27) K. Naito : *J. Mater. Eng. Perform.*, **3**, 3 (2014), 708-714.
- 28) MSDS of skybond 703 polyimide resin, Industrial Summit Technology Co. (1996).
- 29) K. Naito, J.M. Yang & Y. Kagawa : *Mater. Sci. Eng. A*, **530**, 12 (2011), 357-366.
- 30) Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S. Sakakibara, H. Mimura & K. Naito : *Carbon*, **49**, 7 (2011), 2437-2443.
- 31) JIS R 7608-2007, 炭素繊維-樹脂含浸ヤーン試料を用いた引張特性試験方法 (2007).
- 32) ASTM D4018-11, Standard test methods for properties of continuous filament carbon and graphite fiber tows (2011).
- 33) T. Ogasawara, S.Y. Moon, Y. Inoue & Y. Shimamura : *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 16 (2011), 1826-1833.
- 34) K. Naito, J.M. Yang & Y. Kagawa : *J. Mater. Sci.*, **47**, 6 (2012), 2743-2751.
- 35) K. Naito : *J. Mater. Sci.*, **48**, 12 (2013), 4163-4176.
- 36) W. Weibull : *J. Appl. Mech. -T. Asme*, **18**, 3 (1951), 293-297.