

PEとカーボン粒子からなる導電性複合材料の成形法およびその特性

日大生産工(院) ○王 経国
日大生産工 邊 吾一

1. 諸言

カーボンナノチューブ(CNT)は、炭素原子が六角網目状のグラффエンシートを円筒状に巻いた構造を取り、その長径はナノメートルサイズと極めて小さい^{1,2)}。

CNTは高い電気伝導率、大きなヤング率を持つことより、樹脂に少量のカーボンナノチューブの添加で高強度、高弾性率、高い導電性などの特性を付与させることが期待されている^{3,4)}。

また、カーボンナノチューブをコンポジットの添加剤として利用するには、ナノサイズのカーボンナノチューブを樹脂に均質に分散させる事が重要である^{5,6)}。

しかし、その高いコストより、カーボンナノチューブ(CNT)の一般普及は困難である。そこで、本研究ではCNTおよび他の導電性フィラーによる導電性コンポジットの成形法とその特性について報告する^{7,8)}。

2. 実験

2.1 使用材料

マトリックス樹脂には高密度ポリエチレン(HDPE)のパウダー(旭化成ケミカルズ、マイクロサンテック S360CP, 嵩密度 0.35 g/cm^3)を使用した。

2.2 CNTフィラー

カーボンナノチューブ(CNT)には、気相法炭素繊維(VGCF)(昭和電工, VGCF-S, 繊維径 80nm, 嵩密度 0.02 g/cm^3 , 粉体抵抗率 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$)を使用した。

2.3 非CNTフィラー

CNT以外の導電性フィラーではカーボンブラック(CB)(ケッチェン・ブラックインターナショナル, ケッチェンブラック EC300J, 嵩密度 0.13 g/cm^3), および山武杉木炭の粉末(CP)(倭和テクノス, サンプスギ木炭)を使用した。

2.4 熔融混練

導電性コンポジットの成形には2軸押出機(テクノベル製, KZW15TW-45MG, スクリュー径15mm, L/D比:45)(Fig.1)を使用した。熔融混練法において、2軸押出機の機械的なせん断力により、マトリックスのポリエチレンの中にフィラーを分散させ、導電性コンポジットのペレットを製作した。混練材料は、フィラーVGCF(6,8,10wt%), CB(6,8,10wt%)およびCB(10wt%)+CP(10,20wt%)に計量し、HDPEのパウダーと混ぜ、押出機に投入した。熔融混練の成形条件は樹脂温度 210°C , スクリューの回転数は100rpmに設定した。熔融混練法により得られたPEコンポジットのペレットをFig.2に示す。



Fig.1 Twin-Screw Extruder

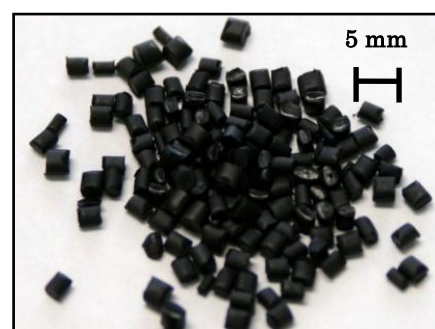


Fig.2 PE Composites pellets

Fabrication and Characteristics of Conductive composites composed of
PE and Carbon Particles

King Kwok WONG, Goichi BEN

2.5 加熱圧縮成形

導電性評価用試験片は熔融混練法により製作したコンポジットのペレットをホットプレスで加熱圧縮成形し、製作した。加熱圧縮成形は2回行う事で表面を滑らかにし、抵抗率を測定し易くした。Table 1に成形条件を示す。加熱圧縮成形より得られた厚さ0.4(mm)のシートはダイヤモンドカッターを用いて、JIS規格K 7194の試験片寸法(80mm×50mm)に切断した。

Table 1 Hot Press Molding

	1 st Molding	2 nd Molding
Pre-Heating (at 210℃)	5(min)	5(min)
Heating With Pressure (at 210℃)	10(min)	10(min)
Molding Pressure	5.0(MPa)	5.0(MPa)

2.6 射出成形

機械的特性を測定するためのダンベル型試験片は射出成形機(住友重機械, SE75DUZ-C250, スクリュー径36mm)を用いて成形した。使用材料は熔融混練法により製作したコンポジットのペレットで、成形条件はノズル温度210℃、射出圧120MPaである。

3. 結果および考察

3.1 導電性評価

抵抗率は抵抗率計(三菱アナリテック製, LorestaGP, ASPプローブチェッカー)を使用し、JIS K7194(導電性プラスチックの四探針法)に基づいて、試験片の体積抵抗率を測定した。体積抵抗率 ρ_v を式で表す式(1)のようになる。

$$\rho_v = R \times \frac{w}{l} \times t \quad (1)$$

ここで、 R は試験片の抵抗で、 w , l , t はそれぞれ試験片の幅、長さおよび厚さである。Fig.3に四探針法の概要図を表す。試験片は1種類のコンポジットに対し5枚用意した。抵抗率の測定は1枚の試験片に対し5箇所測定し、その平均値を求めた(Table 2)。

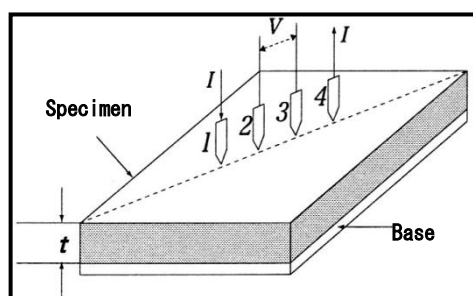


Fig.3 Schematic view of four-point probe array

Table 2 Results of volume resistivity

Filler	Volume Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
VGCF (6wt%)	257
VGCF (8wt%)	128
VGCF (10wt%)	37.3
CB (6wt%)	N.A.
CB (8wt%)	91.1
CB (10wt%)	23.1
CB(10wt%) + CP(10wt%)	16.1
CB(10wt%) + CP(20wt%)	8.09

Table 2に示すように、導電性フィラーの添加量が8wt%以上になると、PE/VGCFとPE/CBコンポジットはPEの中に分散されたVGCFとCBが導電性ネットワークを構成する事により、導電性を持ち、体積抵抗率が測定可能となる。また、コンポジットの抵抗率は添加量の増加と共に大きく低下した。

また、CBに比べ高いアスペクト比を持つVGCFはコンポジットに低い抵抗率をもたらすと考えられたが、Table 2が示すように、フィラーの添加量が同じの場合、PE/VGCFとPE/CBコンポジットの抵抗率に大きな差がなく、導電性コンポジットの成形において、フィラーの選択は重要であるが、最大の要素ではない。

一方、サブフィラーとしての木炭の粉末(CP)を添加したPE/CB/CPコンポジットはCPの添加量が20wt%のとき、最も低い抵抗率を示し、この結果により、CPはサブフィラーとして適切である事を確認した。

3.2 引張試験

射出成形により得られたダンベル型試験片を用いて、JIS K6922(ポリエチレン成形用および押出し材料)およびJIS K7161(プラスチック引張特性の試験方法)に基づいて、引張試験を行い、引張強さおよび弾性率を測定した。試験機械はオートグラフ(島津製作所, AG-1)を用いた。弾性率の測定には伸び計を使用した。試験条件は引張強さの測定に試験速度が50mm/minで、弾性率の測定に試験速度が1mm/minである。試験片は引張強さおよび弾性率の測定にそれぞれ5本を用意し、平均値を求めた(Fig.4~7)。

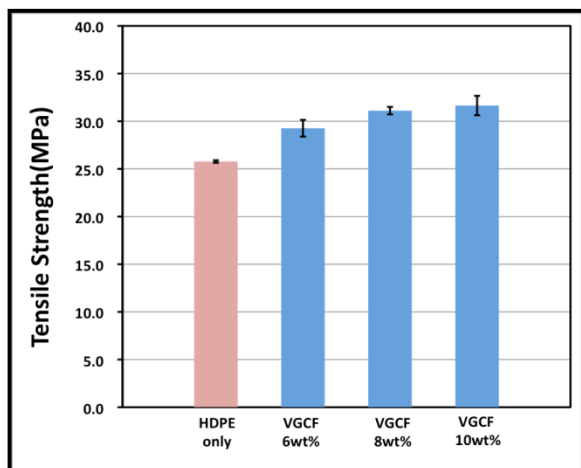


Fig.4 Tensile strength of PE/VGCF composites

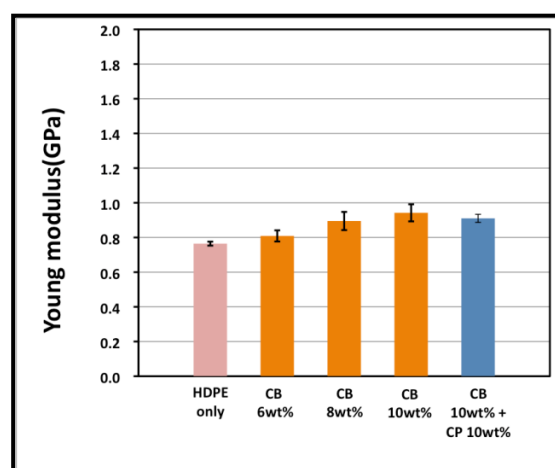


Fig.7 Young's modulus of PE/CB/CP composites

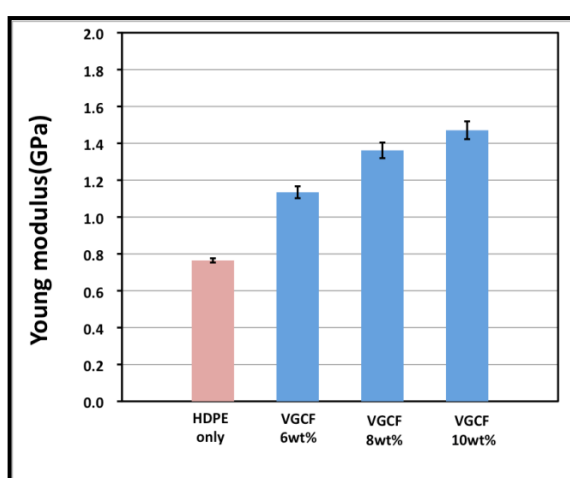


Fig.5 Young's modulus of PE/VGCF Composites

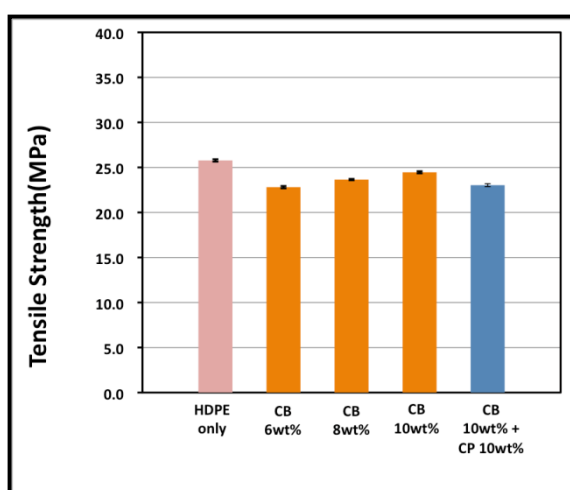


Fig.6 Tensile strength of PE/CB/CP composites

Fig.4とFig.5から、VGCFの添加量の増加につれ、PE/VGCFコンポジットの強さと弾性率はPEだけの場合に比べ大きく向上した。特に弾性率は、VGCFの添加に伴って向上し、VGCFの添加量が10wt%のときは92%向上する結果になった。VGCFの添加により、コンポジットの物性値が大きく向上したのは、VGCFが持つ高いアスペクト比と機械的特性による補強効果が原因と考えられる。

一方、Fig.6とFig.7から、PE/CBおよびPE/CB/CPコンポジットでは、CBまたはCPの添加により、PEの場合と比較して、弾性率は向上したが、引張強さは若干低下する結果になり、CBおよびCPより補強効果が小さい事が確認できる。

3.3 SEM観察

コンポジットにおけるフィラーの分散具合を調べるために、走査型電子顕微鏡(SEM)による導電性評価試験片の断面を観察した(Fig. 8~10)⁹⁾。

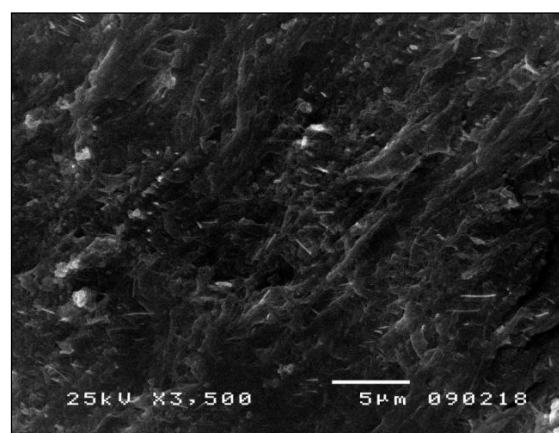


Fig.8(a) SEM images of PE/VGCF composites (× 3500)

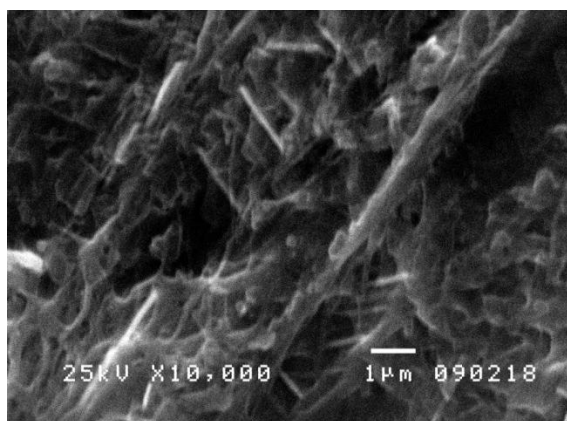


Fig.8(b) SEM images of PE/VGCF composites ($\times 10000$)

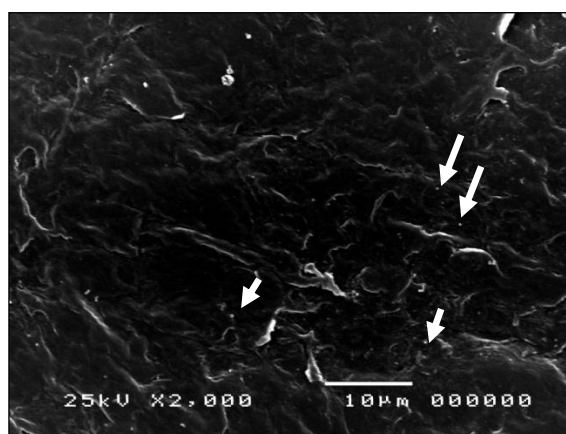


Fig.9 SEM images of PE/CB composites ($\times 2000$)

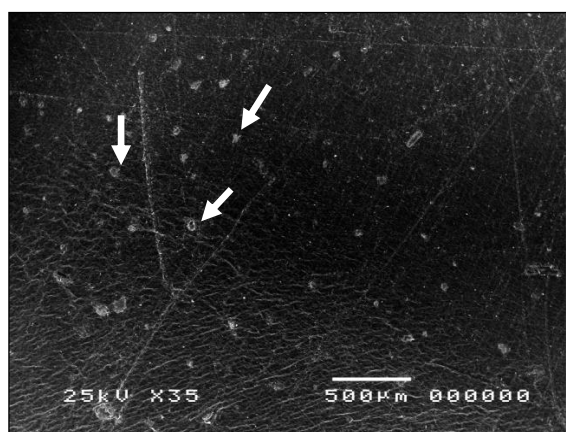


Fig.10 SEM images of PE/CB/CP composites ($\times 35$)

Fig.8(a)より、VGCFはコンポジットによく分散されている事が確認された。また、Fig.8(b)より、PE/VGCFではVGCFの長さが $2\sim 3\mu\text{m}$ であり、溶融混練を行う前の長さ($5\mu\text{m}$)より短くなった。この結果により、溶融混練法のせん断力はフィラー(VGCF)をコンポジットによく分散させただけでなく、同時にVGCFを切断する事を確認した。

Fig.9により、PE/CBコンポジットでは、 $1\sim 2\mu\text{m}$ サイズのCB粒子(白い矢印が指すもの)が

コンポジットに分散している事を観察し、この結果により、元々数百 μm サイズのCBの塊りが溶融混練法のせん断力により分解されたと考えられる。

Fig.10が示したPE/CB/CPコンポジットでは、CP(白い矢印が指すもの)は数十から数百 μm サイズの粒子として分散している事を観察した。

4. 結言

- 1) 本研究に使われた溶融混練法はフィラー(VGCF, CBおよびCP)を樹脂によく分散させる方法である。
- 2) 溶融混練法において、8wt%以上のフィラーの添加により、PE/VGCFまたはPE/CBコンポジットに導電性を確認した。
- 3) 同じ添加量において、PE/VGCFとPE/CBコンポジットの体積低効率は同等である。
- 4) CPはサブ導電性フィラーとして使用可能である。
- 5) VGCFはフィラーとして、高い補強効果がある。
- 6) 添加量に関係なく、CBおよびCPはフィラーとしての補強効果がほとんどないである。

5. 参考文献

- 1) 安藤義則, カーボンナノチューブの分散, ケミカル・エンジニアリング, 5月号, (2008), P.24~25
- 2) 安藤義則, カーボンナノチューブ, ナノマテリアルのハンドブック, (2005), P.525~531
- 3) 相馬勲, フィラーデータの活用ブック, (2004), P.14~21; 30~33; 41~42
- 4) 邊吾一, 日本における複合材料の最新技術動向, 自動車技術, Vol.62, (2007), P.15~20
- 5) 大竹尚登, カーボンナノチューブ複合材料, 日本複合材料学会誌, 第28巻, 第6号 (2005), P.6~13
- 6) 高瀬博文, 樹脂中のカーボンナノチューブの分散, プラスチックスエージ, 6月号, (2005), P.80~84
- 7) 辰己昌典, カーボンナノチューブの精製・前処理と分散・可溶化技術, 技術情報協会, (2009), P.206~212
- 8) 広恵章利, 本吉正信, プラスチック物性入門, (1996), P.200~204
- 9) 王経国, 邊吾一, 第42回日本大学生産工学部学術講演会, (2009), P.177~178