

# 薄片化黒鉛を充填したプラスチック材料の特性

大市 貴志, 可児 浩, 吉田 昌充, 瀬野 修一郎

## Properties of flaked graphite plastic composites

Takashi OICHI, Hiroshi KANI, Masamitsu YOSHIDA, Shuichiro SENO

キーワード：薄片化黒鉛, プラスチック, 溶融混練, 導電性, 曲げ強さ

### 1. はじめに

プラスチックにフィラーを充填する技術は、プラスチックに本来持ち合わせていない機能を付与することが可能となり、プラスチックの用途拡大に大きく寄与してきている。一般にプラスチック材料は絶縁性であり、プラスチックに導電性を付与するには、カーボンブラックや金属粉の添加がなされてきた。しかし、十分な性能を得るためには多量の粉末を充填する必要があり、強度低下、成形性や発塵の問題が生じている。

プラスチックに導電性を付与するフィラーとしてグラフェン構造を有する炭素系ナノ材料が注目されている。<sup>1-4)</sup>カーボンブラックに比べて少量の充填量で導電性が発現し、発塵を抑制することが可能といわれている。しかし、炭素系ナノ材料は互いに凝集しやすく、プラスチック中に均一に添加することが難しく、さらに、飛散しやすく取り扱いが困難等の欠点を有している。

本報告では、導電性フィラーとして炭素系ナノ材料の一種である薄片化黒鉛を使用し、プラスチックに添加した際の電気的特性および機械的特性について評価した。また、カーボン繊維との併用効果を検討した。さらに、薄片化黒鉛の飛散を抑制し取り扱いを容易にするため、水系溶媒に分散させて用いることを試みた。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

天然黒鉛由来の薄片化黒鉛は、超音波等の適宜の方法を用いて水系溶媒に重量割合5%で分散させたペースト状の水分散材として用いた(図1)。プラスチックには、結晶性樹脂のナイロン6(以下、PA)および非晶性樹脂のポリカーボ

ネート(以下、PC)を用いた。パウダー状のPA(A1020LP, ユニチカ㈱)は、150meshの篩を通して使用した。また、粉末状のPC(ユーピロンS-3000F, 三菱エンジニアリングプラスチック㈱)は、超遠心粉碎機(ZM-200, Retsch製)により粉碎し、150meshの篩を通して使用した。カーボン繊維は、ピッチ系チョップドファイバー(GRANOC XN-100-03Z, 日本グラファイトファイバー㈱, 以下CF)を用いた。

#### 2.2 試験片の作製

薄片化黒鉛5%水分散材と篩を通したプラスチック微粉末を遊星式攪拌・脱泡装置(マゼルスターKK-102N, クラボウ製)で混合し、次いで、真空乾燥機で溶媒を除去してプラスチック微粉末の表面に薄片化黒鉛がコーティングされた粉体を得た(図2)。薄片化黒鉛とプラスチックの比率は、水分散材とプラスチック微粉末の混合比で調整した。

得られた薄片化黒鉛コーティング樹脂粉体を加熱溶融して平板を成形するにあたっては、溶融混練を行わない非混練タ



図1 薄片化黒鉛の水分散材



図2 薄片化黒鉛をコーティングしたプラスチック粉体

事業名：経常研究

課題名：プラスチックへの機能性フィラー分散技術に関する研究

イブと熔融混練を行う混練タイプの方法を試みた。

薄片化黒鉛コーティング樹脂粉体をそのまま平押し金型内に投入し、加熱プレスおよび冷却プレスを用いて厚さ2mmの平板を成形し、非混練タイプの複合材とした。また、薄片化黒鉛コーティング樹脂粉体をバッチ式の加熱熔融混合機(プラスチックオーダーPL-2000, BRABENDER製)を用いて熔融混練し、得られた混練物を平押し金型内に投入して、加熱プレスおよび冷却プレスを用いて厚さ2mmの平板を成形し、混練タイプの複合材とした。成形条件は、表1に示した。

CFを添加する試料については、薄片化黒鉛コーティング樹脂粉体をプラスチックオーダーにて熔融混練を行う際に添加し、成形条件は表1に同じとした。

表1 成形条件

		PA	PC
プレス成形条件	加熱温度(°C)	240	265
	冷却温度(°C)	80	90
熔融混練条件	加熱温度(°C)	240	270
	回転数(rpm)	60	60
	混練時間(分)	10	10

### 2.3 物性評価方法

各成形板から所定の形状に試験片を切り出し、標準雰囲気(23±2°C, 50±10%RH)に一週間以上放置して状態調節を行ったのち、各試験に供した。体積抵抗率は、高抵抗領域

では高抵抗率計(ハイレスタUX MCP-HT800, ㈱三菱化学アナリテック製)を用いてリング電極法により、低抵抗領域では低抵抗率計(ロレスタGP MCP-T6100, ㈱三菱化学アナリテック製)を用いて四探針法により測定した。曲げ物性の測定は、万能材料試験機(AG-100kNXplus, ㈱島津製作所製)を用いJIS K 7171に準じ、曲げ速度2mm/min, 支点間距離30mmで行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 非混練タイプ複合材の特性

非導電性であるプラスチックに導電性フィラーを添加して導電性を発現させるには、プラスチック中の導電性フィラーが繋がった導電経路を形成する必要がある。そのため、導電性を付与するにはフィラーの添加率を多くする必要があり、一般的な導電性フィラーのカーボンブラックでは25%以上必要とされている。

図3に熔融混練を行わない非混練タイプ複合材における薄片化黒鉛の添加率と体積抵抗率の関係を樹脂ごとに示した。

PC, PAともにほぼ同じ抵抗率を示し、薄片化黒鉛の添加率が2%以上で導電性が発現し、4%の添加率で体積抵抗率が10Ω・cm程度となった。熔融混練を行わずに成形しているため、樹脂粉体表面に偏在していた薄片化黒鉛が繋がった導

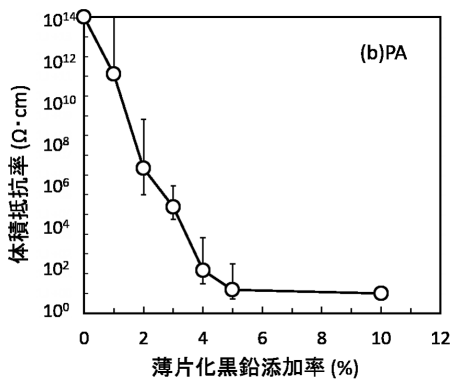
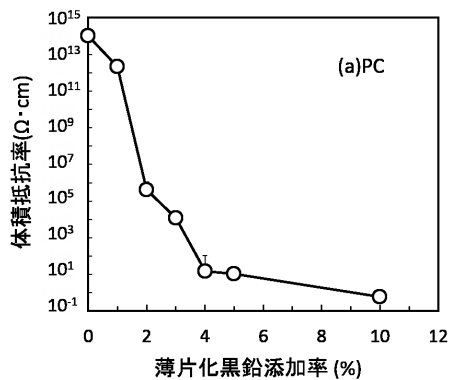


図3 非混練タイプ複合材における薄片化黒鉛の添加率と体積抵抗率の関係 (a)PC, (b)PA

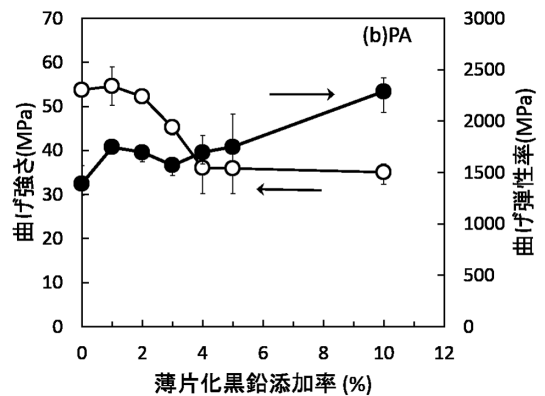
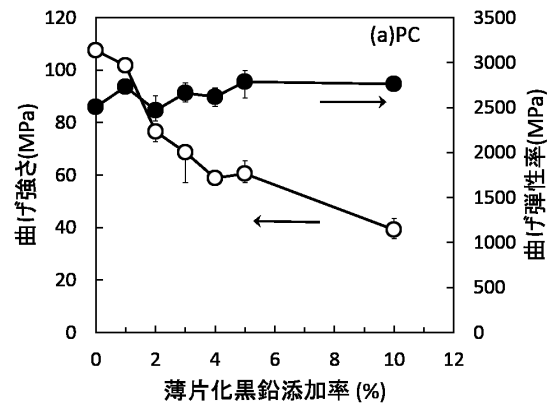


図4 非混練タイプ複合材における薄片化黒鉛の添加率と曲げ物性の関係 (a)PC, (b)PA

電経路を形成し易く、低い添加率でも高い導電性を示したと考えられる。

薄片化黒鉛はグラフェンシートが積層されている構造を有している。また、グラフェンシートは強度、弾性率ともに非常に大きいため、薄片化黒鉛もプラスチックの強化材として期待される。

図4に非混練タイプ複合材における薄片化黒鉛の添加率と曲げ物性の関係を樹脂ごとに示した。樹脂単独に比べて4%の添加率で曲げ強さがPCで45%、PAで33%低下していた。今回の実験では、薄片化黒鉛が何層も重なり、プレス成形のみでは樹脂との複合化が完全にはなされず強度的な欠陥となり、曲げ強さが低下したと推察される。導電性と機械的特性の両立には、薄片化黒鉛の樹脂粉末へのコーティング方法など今後さらなる検討が必要と考えている。

### 3.2 混練タイプ複合材の特性

プラスチックの成形加工においてプラスチック成形材料が溶融混練されない成形方法は、プレス成形や回転成形など一部の成形方法に限られる。一般的なプラスチック成形方法では、成形材料が溶融混練によりフィラーが分散されるため、非混練タイプ複合材とは異なる特性を示すことが考えられる。

図5に混練タイプ複合材における薄片化黒鉛の添加率と体積抵抗率の関係を使用した樹脂ごとに示した。PC、PAとも

に非混練タイプ複合材に比較して導電性が発現しがたく、4%の添加率における体積抵抗率は、PCで $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 、PAで $10^7\Omega\cdot\text{cm}$ であった。また、薄片化黒鉛添加率と体積抵抗率の関係は、樹脂により異なり、PCは添加率が10%でも $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ と導電性を発現しなかった。一方、PAは5%で $10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 程度とわずかながら導電性を示した。

次に、混練タイプ複合材における薄片化黒鉛の添加率と曲げ物性の関係を図6に示した。樹脂単独に比べて4%の添加率で曲げ強さがPCで21%、PAで17%低下しているが、非混練タイプに比べて強度低下の割合は抑制されていた。薄片化黒鉛が分散され強度的欠陥が少なくなったためと推察される。また、PCとPAの曲げ強さを比較すると、PAの曲げ強さの低下率が小さくなっていた。結晶性樹脂は、強化材による補強効果が発現しやすいため、PCに比較しPAの曲げ強さの低下が抑制されたと推察される。さらに、PCとPAは溶融粘度が異なっているため、溶融混練時におけるフィラーの分散状態が異なり、導電性や強度に影響を与えていると推察される。

今回の実験のような単純な溶融混練では、薄片化黒鉛による導電性は発現し難かった。一方で、物性面の低下は抑制されていた。薄片化黒鉛の分散状態の影響など、今後さらなる検討が必要と考えている。

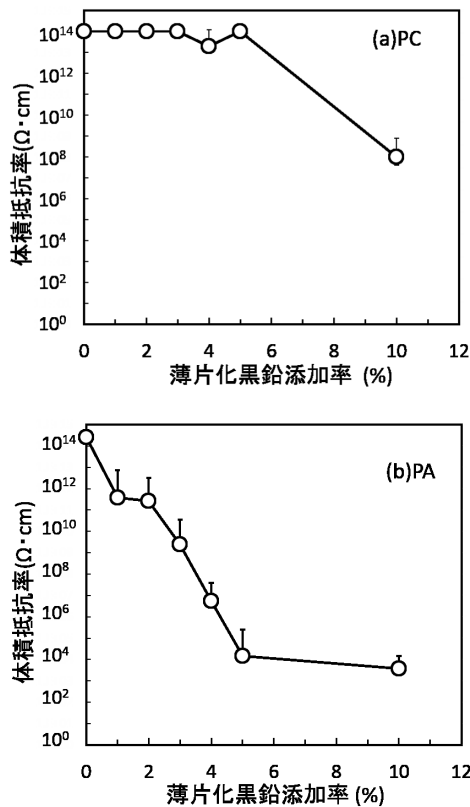


図5 混練タイプ複合材における薄片化黒鉛の添加率と体積抵抗率の関係 (a)PC, (b)PA

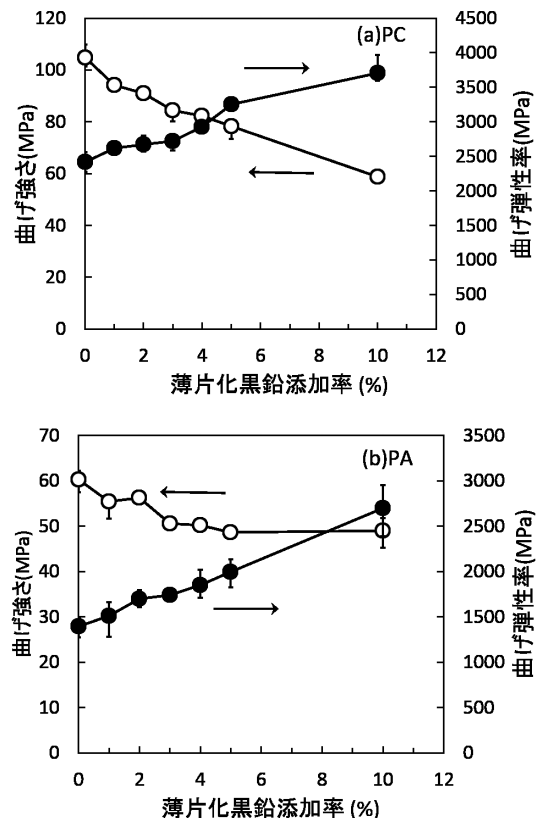


図6 混練タイプ複合材における薄片化黒鉛の添加率と曲げ物性の関係 (a)PC, (b)PA

### 3.3 薄片化黒鉛とCFの併用

薄片化黒鉛コーティング樹脂粉体を用いて成形加工する際に溶融混練を行った場合、導電性を発現させるには薄片化黒鉛の添加率を増やさなければならず、また、強度低下の問題も生じた。CFは導電性および機械的特性の向上が期待されるフィラーである。加えて、薄片化黒鉛と形状やサイズがまったく異なるフィラーである。そこで、薄片化黒鉛とCFを併用して樹脂に添加することを試みた。

PAにCFのみを添加し溶融混練した複合材のCF添加率と体積抵抗率の関係を図7に示した。CF単独で導電性を発現させるためには、CFの添加率が20%以上必要であった。

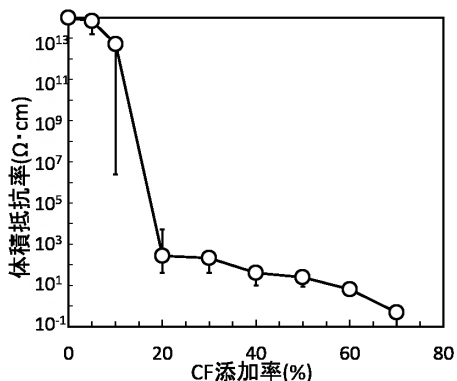


図7 CF添加率と体積抵抗率の関係

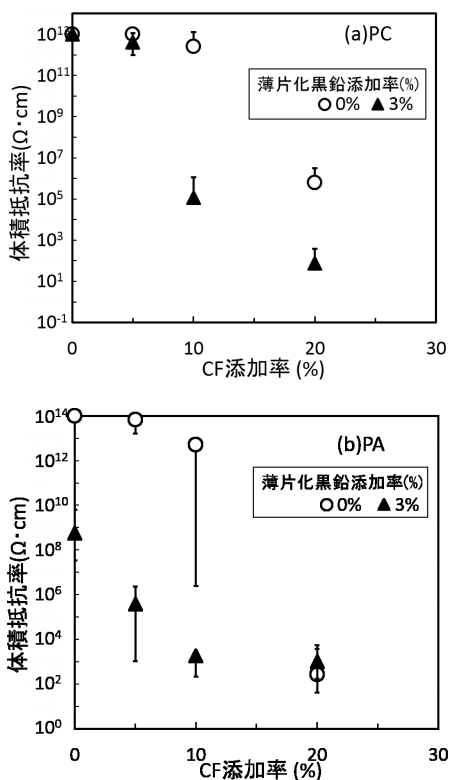


図8 CFおよび薄片化黒鉛の添加率と体積抵抗率の関係 (a)PC, (b)PA

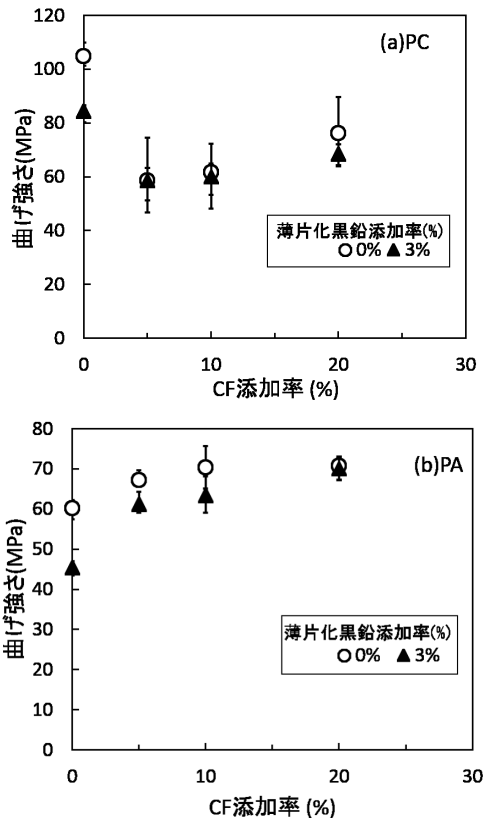


図9 CFおよび薄片化黒鉛の添加率と曲げ強さの関係 (a)PC, (b)PA

次に、薄片化黒鉛とCFを併用した複合材の特性を示す。図8に薄片化黒鉛を0, 3%, CFを0~20%添加し溶融混練した複合材の体積抵抗率を樹脂ごとに示した。CFの添加率10%において、薄片化黒鉛添加率が0%と3%の体積抵抗率を比較すると、PCは $10^{13}$ から $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 、PAは $10^9$ から $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ へと低下した。CFと薄片化黒鉛の併用により導電性が発現しやすくなり、より少ない添加率で導電性が発現することが示された。

図9に薄片化黒鉛およびCFの添加率と曲げ強さの関係を示した。PCはCFを添加すると樹脂単独の曲げ強さより低い値を示し、薄片化黒鉛を添加するとさらに低下した。一方、PAはCFを添加すると樹脂単独の曲げ強さより高くなる。そのため、薄片化黒鉛の添加による曲げ強さの低下をCFが補い、樹脂単独より高い曲げ強さを示し、機械的的特性と導電性の発現が両立されることが示唆された。

### 4. まとめ

薄片化黒鉛をプラスチックに充填する方法を検討した。また、その複合材料の体積抵抗率および機械的的特性について評価した。その際、水系溶媒に分散させた薄片化黒鉛をプラスチック微粉末の表面にコーティングして用いることにより、薄片化黒鉛の飛散を抑制し取り扱いが容易となった。薄片化

黒鉛をコーティングしたプラスチック粉末を非混練でプレス成形すると2%程度の添加率で導電性を発現するが、溶融混練を行うと導電性を発現するために必要な添加率が増加し、溶融粘度の低いPAで5%、溶融粘度の高いPCでは10%以上必要であった。使用する樹脂の溶融粘度や結晶性、成形方法により薄片化黒鉛の導電性フィラーとしての効果は異なることがわかった。また、薄片化黒鉛による曲げ強度に対する補強効果は発現しなかった。薄片化黒鉛が少ない添加率で導電性を発現させるには、カーボンファイバーを併用することが効果的であり、機械的特性にも有利であった。

## 謝辞

本研究に使用した薄片化黒鉛水分散材は、北海道大学古月文志教授に提供していただきました。心より感謝いたします。

また、本研究で使用した万能材料試験機は、公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

## 引用文献

- 1) グラフェンが拓く材料の新領域～物性・作製法から実用化まで～, エヌ・ティー・エス, 268PP., (2012)
- 2) NPO法人スーパーコンポジット研究会監修：カーボンナノチューブの材料開発と分散・複合技術, 高機能化, 市場・技術の最新動向, アンドテック, 168PP., (2012)
- 3) NPO法人スーパーコンポジット研究会監修：カーボンナノチューブの材料開発と分散・複合技術, 高機能化, 市場・技術の最新動向, アンドテック, 168PP., (2012)
- 4) 中山喜萬監修：カーボンナノチューブの機能化・複合化, シーエムシー出版, 271PP., (2006)