

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18510086
 研究課題名 (和文) カーボンブラックを充填した PLA ナノコンポジットの導電性に関する基礎的研究
 研究課題名 (英文) Study on Electrical Conductivity of PLA Nano-composites Reinforced with Carbon Black
 研究代表者
 岡田 賢治 (OKADA KENJI)
 倉敷芸術科学大学・生命科学部・教授
 研究者番号：00144882

研究成果の概要：本研究は、熔融混練法における導電性 PLA ナノコンポジット材料の開発に関して炭素系導電性フィラーの分散状態と導電性の関係を実験的に調べた。導電性フィラーには粒状タイプのケッチェンブラック KB (1 次粒子径=3.4nm) と繊維状タイプの VGCF (繊維径=100nm) の 2 種類を使用した。KB 及び VGCF とともに導電性発現にはフィラー濃度の閾値があり、閾値濃度は体積分率で約 1% の値を示した。フィラー濃度と導電性の関係は、パーコレーション理論に基づくスケーリング則が適用できた。コンポジットの導電性と動的弾性率には良い相関性があり、動的弾性率はコンポジットの導電性ネットワーク形成の一つの指標と見なせる。また成形時に形成されるコンポジット表面の樹脂層 (スキン層) を防止するには PLA に親和性のある樹脂 (PLA エステル共重合体) を 25 部添加することでスキン層形成は大幅に抑制できた。これによりコンポジットの衝撃強度も改善できることなどを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	2,300,000	0	2,300,000
19年度	600,000	180,000	780,000
20年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	330,000	3,730,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境材料、環境技術

キーワード：循環再生材料設計、ポリ乳酸、導電性プラスチック、ナノコンポジット

1. 研究開始当初の背景

植物を原料として生産されるポリ乳酸 (PLA) は化石資源の消費節約や CO₂ の増加を抑制できるプラスチック材料として近年その利用が注目されている。これまで導電性プラスチックの研究は、石油系プラスチックを中心に、金属繊維や炭素繊維などの導電性フィラーをプラスチックに練り込むコンポジット化が行われている。しかし、PLA とのコンポジット化を行った事例はない。導電性 PLA ナノコンポジット材料の開発は、電子機器筐体の帯電防止、電磁波遮蔽材料や導電性フィルムなどの応用に期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、熔融混練法により PLA にナノサイズの炭素系導電性粒子 (カーボンブラック) を充填した PLA ナノコンポジットを作成し、フィラーの分散状態と導電性の関係を実験的に調べることで、熔融混練法における導電性 PLA 材料の開発に向けての設計指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

実験は次の方法に従って行った。

(1) 炭素系導電性フィラーには粒状タイプ

のケッチェンブラック KB (1次粒子径=3.4nm、グレード EC600J、三井化学) と繊維状タイプの VGCF (繊維径=100nm、昭和電工) の2種類を使用した。

(2) PLA コンポジットの調製は容量 100ml のバッチ式 2 軸混練機を使用した。

(3) 平行平板型回転粘度計を用いて PLA コンポジットに規定量のせん断を与え、せん断後のフィラーの分散状態と導電性の関係を調べた。導電性は抵抗率計 (ロレスター EP、三菱化学) により測定した。フィラーの分散状態は粘度測定結果及びサンプル内部の電子顕微鏡観察から評価した。

(4) プラスチック材料を製品化する場合、射出成形法がよく利用される。この場合試料は高速せん断の影響を受けフィラーが配向し表面にスキン層 (樹脂層) を形成して導電性が著しく低下する。このスキン層を防止する方法について実験的に検討した。

4. 研究成果

(1) 導電性とフィラー濃度の関係

図1にフィラー濃度 V_f (体積分率) を変えて測定した PLA コンポジットの体積抵抗率 ρ の測定結果を示す。図1にパーコレーション理論に基づくスケーリング則から予測した体積抵抗率の値を実線で示している。KB 及び VGCF フィラー共に実測値との適合性は良好でありスケーリング則が適用できることがわかる。これより導電性が発現するフィラー濃度 V_c は、KB/PLA コンポジットの場合 $V_c=1\%$ 、VGCF/PLA コンポジットの場合 $V_c=0.7\%$ であることがわかった。またスケーリング則の指数 $t \approx 2$ となり、パーコレーション理論による解析結果から3次元的な粒子間導電パスが形成されていると考えられる (表1)。

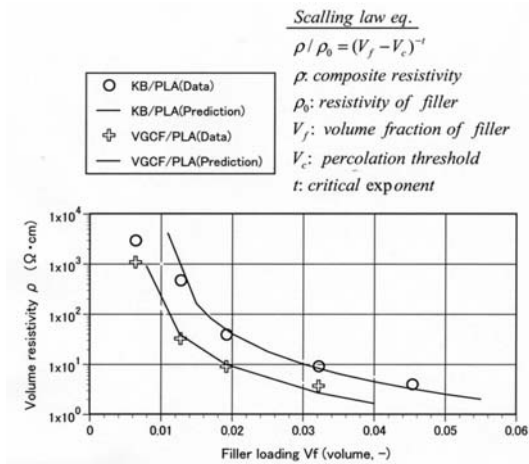


図1 導電性フィラーを充填した PLA ナノコンポジットの体積抵抗率 ρ と濃度 V_f の関係

表1 スケーリング則のパラメータ

	V_c (-)	ρ_0 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	t
KB/PLA	0.01	0.004	2
VGCF/PLA	0.007	0.004	1.8

(2) 導電性評価の指標

図2に PLA コンポジットの体積抵抗率 ρ と動的複素弾性率 G^* の関係を示す。 ρ の値は動的複素弾性率 G^* とよい相関性を示すことがわかる。動的弾性率は導電性パス形成の粒子ネットワーク構造の相互作用を反映しており、導電性評価の指標として利用できる。

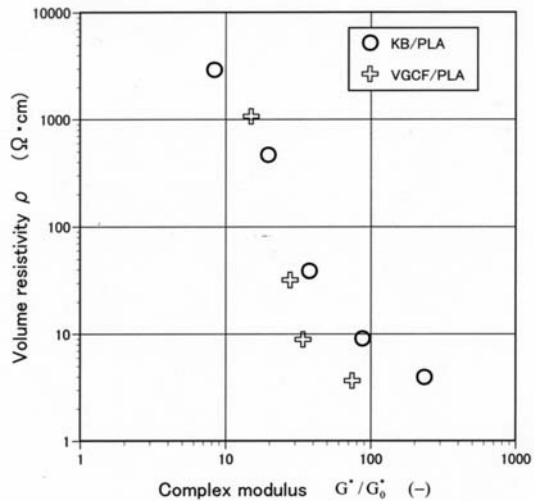


図2 PLA ナノコンポジットの体積抵抗率 ρ と複素弾性率 G^* の関係 (G_0^* :マトリックスの G^*)

(3) せん断の影響

電子機器筐体などにコンポジット材料を製品化する場合には射出成形法などがよく利用される。この場合フィラーの分散状態はせん断により影響を受けて導電性が大きく変化する。これを調べるために PLA ナノコンポジットに一定のせん断を与えた時の体積抵抗率 ρ の変化を測定した。図3に体積抵抗率 ρ と総せん断歪 $\dot{\gamma}t$ の関係を示す。実験には耐衝撃性を改善するために PLA と相溶性のある軟質化剤 (PD-150、大日本インキ化学工業) を 25 部添加した PLA ナノコンポジットについても導電性とせん断の関係について調べた。KB 濃度を 3% に調製した KB3% /PLA コンポジットの場合は総せん断歪の増加と共に体積抵抗率 ρ は増加し導電性が低下する。せん断により導電パス形成の粒子ネットワーク構造が次第に破壊されるためと考えられる。一方 VGCF3%/PLA コンポジットの場合はせん断の影響は小さい。また PD を 25 部添加することで KB/PLA コンポジット及び VGCF/PLA コンポジットともにせん断による導電性の低下が小さくなることがわ

かる (KB3%/PD25%/PLA コンポジット及び VGCF3%/PD25%/PLA コンポジット)。

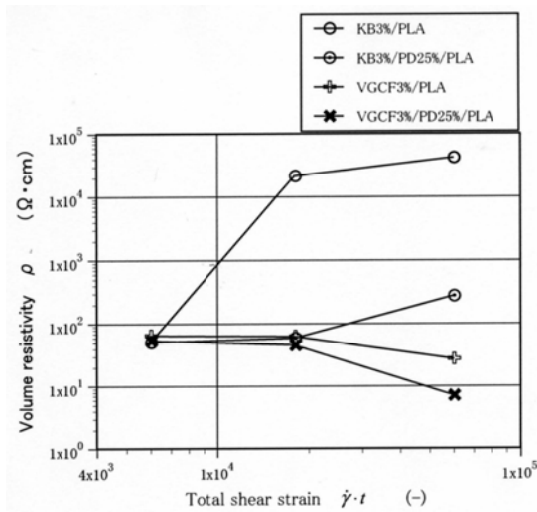


図3 PLA ナノコンポジットの体積抵抗 ρ と総せん断歪 γt の関係

(4) 射出成形品の導電性

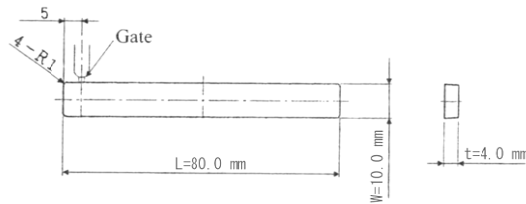


図4 射出成形品の形状

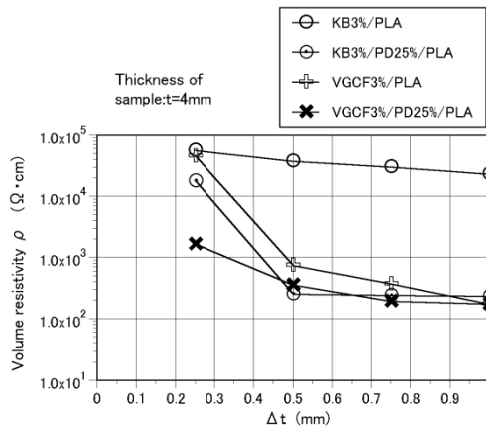
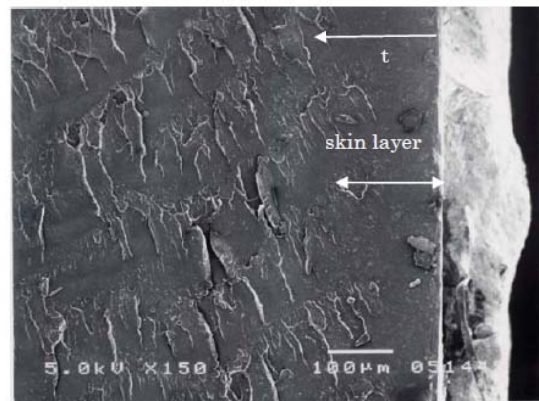


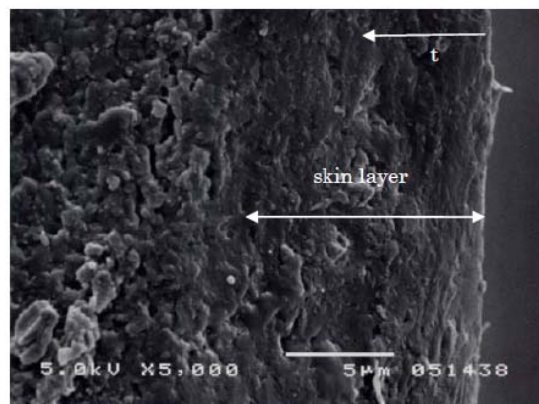
図5 PLA ナノコンポジット試料内部の体積抵抗率 ρ の変化

射出成形ではフィラーは高せん断場の影響を受けて配向し成形品表面にスキン層を形成しやすい。この影響を調べるために射出成形法により図4に示す長さ $L=80\text{mm}$ 、幅 $W=10\text{mm}$ 、厚さ $t=4\text{mm}$ の成形品のサンプル

を試作した。このサンプル内部の導電性を調べるために、厚さ t 方向にサンプル表面を Δt 削り体積抵抗率 ρ を測定した (図5)。いずれのサンプルもスキン層の影響を受けて表面近傍の導電性は低下するが、PDを25%添加したKB3%/PD25%/PLAコンポジット及びVGCF3%/PD25%/PLAコンポジットは導電性の改善が見られる。図6にKB/PLAコンポジットの破断面の観察結果を示す。KB3%/PLAコンポジットの場合 $t > 150\mu\text{m}$ の領域でフィラーの応力集中に起因したクラックが多く発生している。 $t < 150\mu\text{m}$ の領域ではクラックの発生が見られない。このことからKB3%/PLAコンポジットのスキン層厚さは $t = 100 \sim 150\mu\text{m}$ と考えられる。一方KB3%/PD25%/PLAコンポジットの場合 $t > 10\mu\text{m}$ に多くのクラックが発生している。PDを25部加えることでスキン層の形成が大幅に抑制されている。図7にVGCF/PLAコンポジットの破断面の観察結果を示す。VGCF/PLAコンポジットについても $t = 100 \sim 150\mu\text{m}$ のスキン層の形成が観察されるがPDを添加することでスキン層の形成が大幅に抑制されている。

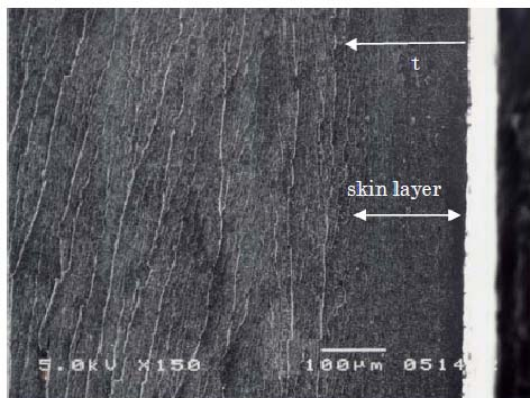


(a) KB3%/PLA

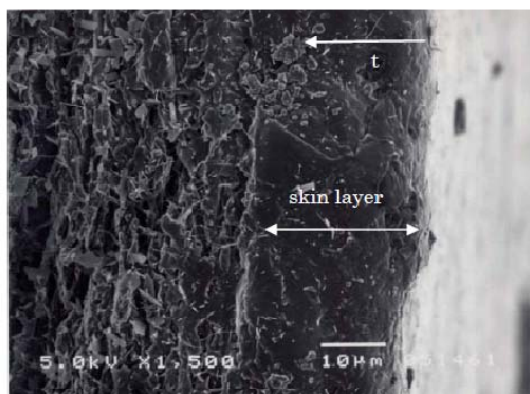


(b) KB3%/PD25%/PLA

図6 PD添加によるKB/PLAコンポジットのスキン層形成の抑制効果



(a) VGCF3%/PLA



(b) VGCF3%/PD25%/PLA

図7 PD 添加による VGCF/PLA コンポジットのスキン層形成の抑制効果

(5) 衝撃強度

図8に PLA コンポジットのアイゾット衝撃試験の結果を示す。PD を25部加えることで衝撃強度が大幅に改善される。

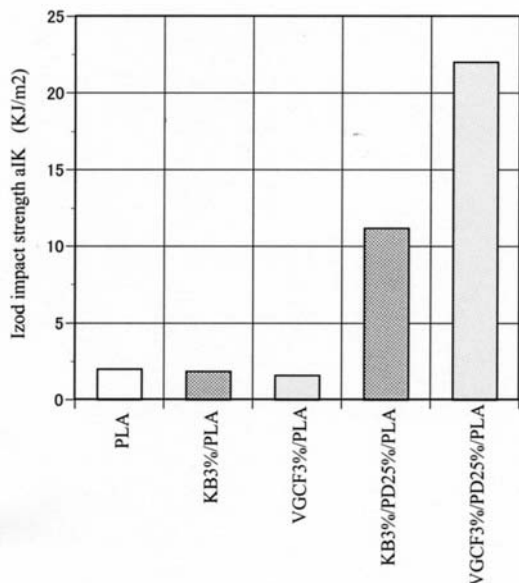


図8 PD 添加による PLA ナノコンポジットの衝撃強度の改善

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2件)

- ①岡田賢治、上本信也、武藤守男、Properties of PLA Nanocomposites which filled Electroconductive Carbon Black, P03-052、Proc. The 23rd Annual Meeting of Polymer Processing、2007年5月30日、Salvador, Brazil
- ②岡田賢治、上本信也、導電性フィラーを充填した PLA ナノコンポジットの材料特性、B123、化学工学会第72年会、2007年3月19日、京都大学

[図書] (計 1件)

- ①岡田賢治、技術情報協会、ポリ乳酸の改質・高機能化と成形加工技術 (第2章第6節 導電性付与)、8頁、2007年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 賢治

倉敷芸術科学大学・生命科学部・教授

研究者番号：00144882

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者