

ABS/MWCNT の導電性、線形・非線形レオロジーと混練方法の概念

山形大学院有機 ○小林嵩史, 武田峻介, Ajit Khosla, 古川英光, 杉本昌隆, Sathish K. Sukumaran

Electrical Conductivity and Rheology of Multiwalled Carbon
Nanotube/ABS Nanocomposites prepared using two types of melt mixers

○T. Kobayashi, S. Takeda, A. Khosla, H. Furukawa, M. Sugimoto, S. K. Sukumaran

Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University

ABSTRACT: In nanocomposites, the dispersion of the filler strongly influences physical properties including their homogeneity. Previously, we found that the electrical conductivities of ABS/MWCNT nanocomposites prepared by solvent casting and melt mixing were similar. This suggested that a 3 dimensional percolating structure existed in both cases. Industrially, melt mixing is usually performed using an extruder. To explore the industrial relevance of our earlier results, we compared samples prepared using two types of melt mixers. One type had a pair of horizontal mixing elements with a triangular cross section. The other had a pair of vertical conical screws. Samples prepared at identical rotation speeds and temperature exhibited dramatic differences in both their electrical conductivity and rheological behavior. This suggests that the type of mixer is also an important consideration -- stronger shear stresses are not always advantageous.

1. 緒言

ナノコンポジットは樹脂にフィラー等を添加することにより樹脂だけでは発現出来ない物性を持たせた材料である。コンポジットの物性を最大限発揮するために、添加したフィラーの分散性が重要な要因となる⁽¹⁾。フィラーの分散には溶媒キャスト法と溶融混練法の2つの方法が用いられる。一般的に前者はフィラーの分散性が良いとされているが、溶媒の揮発に長時間かかる。後者は前者の欠点を補うことができるが、両者の分散性の比較を行った報告はほとんどなかった。

そこで私たちはMWCNT/ABSコンポジットを溶融混練法と溶媒キャスト法で作製した後、レオロジー挙動と電気伝導率を測定し、比較を行った⁽²⁾。その結果両者に大きな差異はなくどちらの作製方法でもコンポジット内部に十分なCNTの3次元ネットワーク構造が形成されていることが示唆された。

本発表では内部二軸混練機と縦型二軸混練機で試料を作製した。作製した試料の物性値を比較・検討した。

2. 実験

2-1 試料

試料は市販のアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)フィラメント(Beijing Tiertime Technology, P.R.社製)と多層カーボンナノチューブ(MWCNT)(NC7000, Nanocyl SA社製)を用いた。ABSに対するMWCNTの添加量を変化させて実験を行った。

2-2 サンプル作製

サンプル作製の前にABSを 80 °Cの真空オーブンにいれ12時間乾燥させた。MWCNTの添加量を 0, 0.113, 0.227, 0.341, 0.456, 1.13, 1.36 vol%で作製した。

MWCNTとABSは横型二軸混練機(ラボプラストミル, 東洋精機製作所製)と縦型二軸混練機(Xplore MC15s, Xplore Instruments社製)を用いて 200 °Cで混練した。はじめ 10 rpmで 3 分間 ABSを溶融させたのちMWCNTを加え 50 rpmで 10 分間混練した。

2-3 導電性評価

デジタルマルチメーター (Keithley 2110, Tektronix社製)を用いて抵抗率を4探針法で測定し計算にて導電率の算出をした。

2-4 線形レオロジー測定

回転型レオメーター(MCR301, Anton Paar社製)を用いた。測定条件は 200 °C, ひずみ 1 %, 測定範囲は $\omega = 100 \sim 0.01$ rad/s で行った。

3. 結果及び考察

図1に導電率測定の結果を示す。ABS単体は 10^{-16} S/cm 程の導電率を持つ。どちらの混練機を用いても 10^{10} 倍以上の導電率の急激な上昇を確認できた。これはマトリックス内に

MWCNTが分散しての3次元的ネットワークが形成されたことに起因すると考えられる。しかし、混練機の種類によって全く異なる導電率を示すことがわかった。これは同じ条件で混練したたとしてもフィラーの分散状態に大きな差があることを示唆するものと考えられる。特に縦型二軸混練機を用いたサンプルは溶媒キャスト法を用いて作製したMWCNTを0.113 vol% を含むサンプル⁽²⁾と同程度の導電率を持つことがわかった。これは縦型二軸混練サンプル中にMWCNTの凝集体があり十分なネットワーク構造が形成されていないためだと考えられる。また回転速度が上がるにつれて導電率が下がるのは剪断がかかることでフィラーが折れ、アスペクト比が小さくなっているためだと考えられる。

導電率測定の結果を検証するために線形レオロジー測定を行った。図2に線形レオロジーの測定結果を示す。どちらのサンプルもMWCNTは 1.13 vol% を含んでいる。グラフ中のABS単体 (Neat ABS; ●) と比較すると横型二軸混練サンプルは低周波数側で平坦部を持ち、弾性体に近い挙動を示すことがわかった。これはマトリックス内にMWCNTの3次元的なネットワーク構造が形成されたことを示唆する。しかしながら縦型二軸混練サンプルはABS単体との違いを確認することができなかった。樹脂単体と同じようなレオロジー挙動を持つことから縦型二軸混練機では横型二軸混練機と同じ条件を用いても十分な3次元的ネットワークが形成されていないことが示唆された。

発表ではフィラーの長さ分布やモルフォロジー観察の結果も踏まえながらより深く考察していく。

4. 結論

同条件で横型二軸と縦型二軸の2つの混練機を用いてサンプルを作製した。レオロジー測定においては低周波数側で大きな差がみられた。導電性測定では混練機の違いで約 10^5 倍の差がみられた。

5. 参考文献

- 1) LC Tang *et al.*, CARBON, **60**, 16 (2013)
- 2) S K. Sukumaran *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, **166**, B3091 (2019)

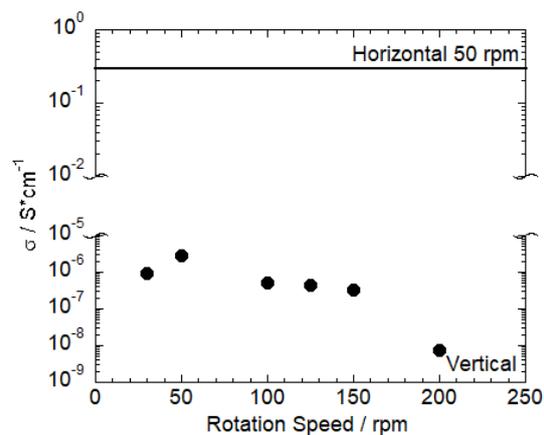


Fig.1 Variation of σ with rotation speed: vertical screw (Vertical: ●), horizontal mixing element (Horizontal 50rpm: —).

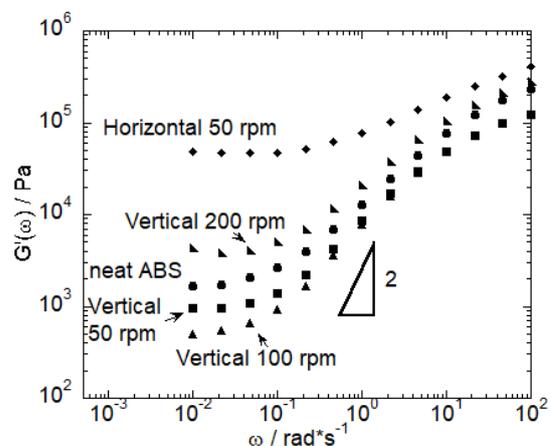


Fig.2 Variation of G' with ω at 200°C: vertical screw (Vertical: ■), horizontal mixing element (Horizontal: ◆). The data for neat ABS is also shown.