

ABS/多層カーボンナノチューブ複合体の導電性、線形レオロジー
:混練方法による比較

Electrical Conductivity and Linear and Nonlinear Rheology of Multiwalled Carbon Nanotube
/ Acrylonitrile Butadiene Styrene Polymer Nanocomposite
: Comparison between two types Melt Mixer

(山形大) ○ (学) 小林嵩史, 武田峻祐, Ajit Khosla, 古川英光,
(正) Sathish K. Sukumaran, (正) 杉本昌隆

Filler dispersion strongly influences the physical properties of polymer nanocomposites. Well dispersed nanocomposites can be prepared by solution casting. Industrially, melt mixing is more convenient. Previously, we had compared the electrical conductivity of Multiwalled Carbon Nanotube/Acrylonitrile Butadiene Styrene (MWCNT/ABS) nanocomposites prepared by solvent casting and melt mixing. Both melt mixing and solution casting yielded nanocomposites with similar conductivities at high filler contents. Here, we have investigated the effect of the melt mixer type on the physical properties of the nanocomposites using two types of melt mixers. One had twin corotating screws of approximately triangular cross section whose axes were parallel (H mixer). The other had twin corotating tapered screws whose axes formed a V (V mixer). Samples prepared at identical rotation speeds, residence times, and temperatures were compared. The conductivities of the samples prepared using the V mixer were lower by 4 – 5 orders of magnitude. Similarly, the low-frequency storage moduli of the samples prepared using the V mixer were lower by 1 – 1.5 orders of magnitude. Except for an initial spike, the time dependence of the torque during the mixing process was similar for the two mixers. Further, for samples prepared at 50 rpm using either mixer, the length distribution of the MWCNT exhibited little difference. Therefore, while the origin of the difference still remains to be elucidated, these results suggest that the type of melt mixer used in nanocomposite preparation is an important consideration in optimizing their physical properties.
Keywords: Melt mixing, MWCNT, Conductivity, Rheology,

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良分散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、溶媒の使用によりコストと手間かかり、環境への負荷も懸念される。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。

過去の研究では、一般的な熱溶融方式3Dプリンタで用いることのできる材料を目指し、アクリロニトリル-ブタジエン(ABS)/多層カー

ボンナノチューブ(MWCNT)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、電気伝導率とレオロジー挙動を測定し、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MWCNT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。

過去の研究ではバッチ式の二軸混練機を用いた。バッチ式でも十分な導電率の上昇が確認できたが、よりせん断のかかる連続式二軸混練機を用いることでより高導電率を持つ試料が得られるのではないかと考えた。本発表ではバッチ式二軸混練機と連続式二軸混練機で試料を作製し、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ABSフィラメント(Beijing Tiertime Technology, P.R.社製)とMWCNT(平均長さ1.5 μm, 平均直径9.5 nm, 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。

*Takafumi Kobayashi, Sathish K. Sukumaran,
Masataka Sugimoto,
Graduate School of Organic Materials Science,
Yamagata University
*4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan
Tel: 0238-26-3058, Fax: 0238-26-3411
Email: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp

2-2 試料作製

試料作製の前にABSを 80 °Cの真空オーブンにいれ12時間減圧乾燥させた。MWCNTの添加量を1.13 vol%で作製した。

MWCNTとABSはバッチ式二軸混練機(ラボプラストミル, 東洋精機製作所製)と連続式二軸混練機 (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を溶解させたのち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 とした。

3. 結果及び考察

図 1にMWCNTを 1.13 vol%含む試料の導電率を示す。ABS単体は 10^{-16} S/cm 程の導電率を持つ。バッチ式で作製した試料は 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が分散したことに起因すると考えられる。しかし、50 rpmで作製した試料の比較を行うとバッチ式と連続式で 10^5 倍程の差があった。特に連続式二軸混練機を用いた試料はバッチ式を用いて作製したMWCNTを0.113 vol% (添加量は溶解混練試料の約十分の一)を含む試料の導電率⁽²⁾に相当する。これは同じ条件で混練し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。また回転速度が上がるにつれて導電率が下がってしまった。これは回転数が早くなるにつれ、高せん断応力がかかり、フィラーが折れてしまったためと考察する。

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 MWCNTを 1.13 vol%含む試料の測定結果を示す。グラフ中のABS単体 (Neat ABS ; ◆) と比較するとバッチ式二軸混練試料は低周波数側で明確な平坦領域がみられ $\omega = 0.0215$ rads⁻¹において貯蔵弾性率 G' が 30 倍高い。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。しかしながら連続式二軸混練試料は回転数を変えても低周波数側の G' が ABS 単体と近い

値を持つことがわかった。同じ添加量であっても導電性、粘弾性も異なることからバッチ式で作製した試料とは異なる構造であるといえる。今後、混合条件の観点からこの違いについて検討を行う。

4. 結言

同条件でバッチ式と連続式の2つの混練機を用いてサンプルを作製した。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。レオロジー測定においては混練機の種類によって低周波数側で約 10^2 倍の差がみられた。それぞれCNTのネットワーク構造の違い起因するものだと考える。

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)

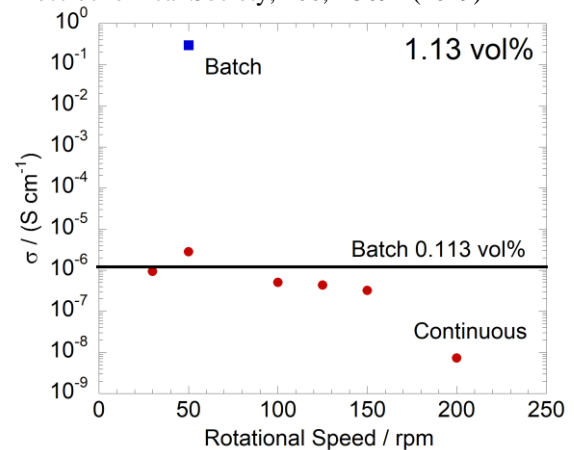


Fig.1 Variation of σ with rotational speed: Continuous mixer (Continuous: ●), Batch mixer (Batch: ■). 0.113 vol% Batch mixer sample (Batch 0.113 vol%: -) is also shown.

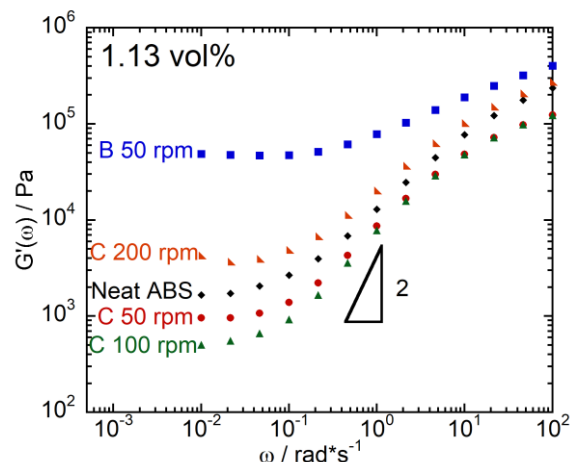


Fig.2 Variation of G' with ω at 200°C: Continuous mixer (C rpm), Batch mixer (B rpm). The data for neat ABS (◆) is also shown.