

銅フタロシアニンの添加がポリスチレン/多層カーボンナノチューブ複合材料
に与える影響

Effects of copper phthalocyanine on polystyrene/multi-walled carbon nanotube
nanocomposites

(山形大) ○ (学) 杉浦有威
(正) Sathish K. Sukumaran, (正) 杉本昌隆

Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), due to their high aspect ratio, can impart electrical conductivity to polymeric nanocomposites at low volume fractions. The conductivity however saturates at high volume fraction of MWCNT. To expand the scope of possible applications, higher conductivities are desirable. Past work suggests that addition of copper phthalocyanine (Pc) led to a significant increase in the conductivity of nylon/carbon black composites. Therefore, in this study we compared the conductivity of polystyrene (PS)/MWCNT nanocomposites to that of PS/MWCNT/Pc nanocomposites prepared by solution casting. The results indicated that upon addition of Pc, the conductivity increased by approximately an order of magnitude. Correspondingly, the low frequency storage modulus also exhibited an increase. These results, in combination, suggest that the aggregate structure of MWCNT in the nanocomposites changes upon addition of Pc.

Keywords: Multiwalled carbon nanotubes, Electrical Conductivity, Linear Rheology, Aggregate Structure

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。

Hoseini⁽¹⁾らは、ポリスチレン(PS)/カーボンナノチューブ(CNT)複合材料において最適な分散が導電性に与える影響について検討を行い、分散の制御がポリマー/CNT ナノコンポジットの電気的特性を高めるのに非常に有益である可能性のあることを報告した。

当研究室では、銅フタロシアニン(Pc)の添加によりカーボンブラック(CB)ナノコンポジットの導電性が大きく向上することを報告している。これはモルフォロジー観察や動的粘弾性測定から Pc が CB 凝集構造の形成を促進しパスが増加したことを示唆している。

本研究では PS にアスペクト比が極めて大きい多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を添加した。材料に Pc を添加することが MWCNT の分散性にどのような影響を与えるか、導電性とレオロジーの観点から検討した。

2. 実験

2-1 試料

PS(重量平均分子量 312,000)と MWCNT (平均長さ 1.5 μm , 平均直径 9.5 nm, NC7000, Nanocyl SA 社製)と Pc(平均直径 80 nm)を用いた。PS に対する MWCNT の添加量(0.05 vol %刻みで 0.05~0.25 vol %), Pc の添加量(MWCNT の 1/10)として実験を行った。

2-2 試料作成

2-2-1CNT 及び Pc マスターバッチ(MB)作製
PS 10 g に対し MWCNT 2.5 vol % 添加した MB を作製した。PS はジクロロメタンに入れ 30 min スタラーマグネットによる攪拌を行い、MWCNT はクロロホルム内で超音波ホモジナイザーを用い 15 min 攪拌させた。これらを混ぜ合わせ、超音波ホモジナイザーで 15 min 攪拌させたものをバットに開けて乾燥させた。

PS 10g に対し Pc 3.2 vol % 添加したマスターバッチを作製した。PS-Pc MB は連続式二軸混練機 (Xplore MC15s, Xplore Instruments 社製)を用いて 60 rpm, 200 $^{\circ}\text{C}$ で混練した。

*Yui Sugiura, 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

2-2-2 溶媒キャスト法

PS 単体, PS/Pc はそれぞれジクロロメタンに入れスターで 30 min 攪拌し, PS/MWCNT はクロホルムに入れスターで 30 min 攪拌した後、超音波ホモジナイザーを用い 15 min 攪拌し、それらを合わせ超音波ホモジナイザーにより 15 min 攪拌させた。その後バットに開け乾燥させた。

2-3 導電性評価

低抵抗測定器(MCP-T610, 三菱ケミカルアナリティック)を用いて抵抗率を 4 探針法で測定し導電率を算出した。

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 $\omega = 100 \sim 0.01 \text{ rad/s}$ とした。

3. 実験結果および考察

図 1 に PS/MWCNT, PS/MWCNT/Pc(Pc 添加量は体積比で MWCNT の 1/8)の導電率を示す。PS 単体は 10^{-21} S/cm 程の導電率を持つ。PS/CNT 複合材料の導電率は 0.1 vol% まではほぼ同じであるがそれ以上では添加量とともに増加した。上昇を見せた。これは先行研究の結果と酷似した。PS/MWCNT/Pc 複合材料は、0.05 vol% においても導電率は PS/MWCNT の系にたいし、10 倍上昇し添加量とともに増加した。

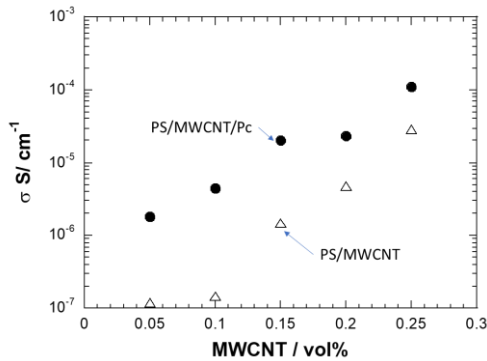


図 1 PS/CNT, PS/CNT/Pc における CNT 添加量が導電性に及ぼす影響(Pc は CNT の 1/10 vol%)

次に PS/MWCNT/Pc が作る構造について力学的に検討するため、溶融体の動的粘弾性測定を行った。(図 2)Pc 添加量は MWCNT の 1/8 vol% である。高周波数側においては差が小さいが、低周波数側においては差が出ているため、マトリックス中においてフィラーの構造変化が影響を及ぼしていることがわかった。

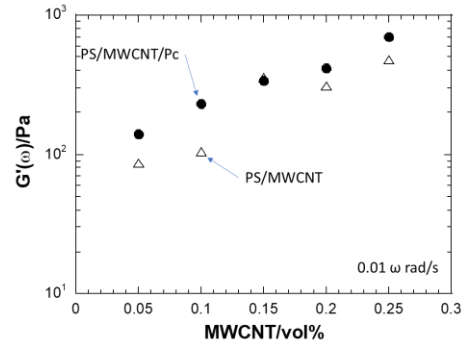


図 2 PS/CNT, PS/CNT/Pc における CNT 添加量が動的粘弾性に及ぼす影響

図 3 に PS/MWCNT, PS/MWCNT/Pc(Pc 添加量は MWCNT の 1/10)の角周波数 0.01 rad/s における動的粘弾性を示す。動的粘弾性においても Pc の添加により動的粘弾性が高くなる傾向が見られた。ここから導電性発現のために構造が形成され、Pc の添加によりその構造がより強固になっている事が考えられる。

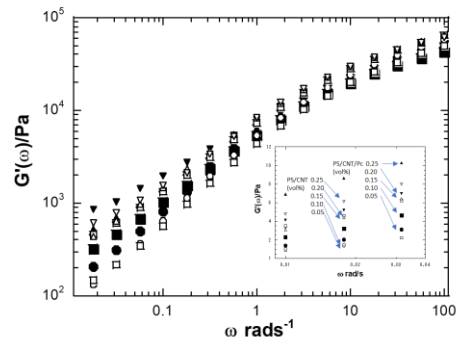


図 3 PS/CNT, PS/CNT/Pc の動的粘弾性に及ぼす影響

4. 結言

導電率と貯蔵弾性率に一定の相関がみられた。この結果より構造が導電性に与える影響は大きく、Pc はこれらに影響を与えている事がわかった。また、どの添加量においても Pc の影響を同じように受けていた。今後は構造観察と構造変化の要因解明を行いたい。

参考文献

- 1) Hoseini et al., *Materials & Design*, **125**,126–134(2017)
- 2) 佐々木 柁哉 山形大学修士論文(2018)