

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ナノ複合材料  
の導電率と粘弾性に与える影響

Effect of copper phthalocyanine addition on electrical conductivity and viscoelasticity of  
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 (CNT), 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 CNT. 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)/CNT nanocomposites to that of PS/CNT/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 CNT in the nanocomposites changes upon addition of Pc.

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

## 1. 緒言

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<sup>1)</sup>らは、ポリスチレン(PS)/多層カーボンナノチューブ(MWCNT,以下 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があることを報告した。分散の制御とは良分散であれば導電性が低下し、分散が悪すぎる場合も導電性が低下する。一定の程よい分散(パスの形成)が最も高い導電性を示した。

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。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導電パスが増加したことを示唆している。

アスペクト比が大きい程少ない添加量で優れた導電性を有するため、本研究では PS にアスペクト比が極めて大きい CNT を添加した。材料に Pc を添加することが CNT 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 CNT (平均長:1.5  $\mu\text{m}$ , 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 CNT の添加量(0.05~0.5 vol %), Pc の添加量(0.008~1.2 vol%)として実験を行った。

### 2-2 試料作製

#### 2-2-1 CNT 及び Pc マスターバッチ(MB)作製

PS 10 g に対し CNT 2.5 vol % を添加した MB を作製した。PS はジクロロメタンに入れ 30 min マグネットスターによる攪拌を行い、CNT はクロホルム中で超音波ホモジナイザーを用い 15 min 混合した。これらを混合し、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 MB 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 °C で 10 min 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

CNT 添加量が 0.05~0.5 vol% では MB を用いた。作製方法は前述の CNT の MB と同じである。

### 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/CNT, PS/CNT/Pc ( $\Phi_{Pc}=1/8\Phi_{CNT}$ ) の導電率( $\sigma$ )を示す。PS 単体は  $10^{-21} \text{ S/cm}$  程の  $\sigma$  を持つ。  $\Phi_{CNT}=0.05, 0.1 \text{ vol\%}$  では  $\sigma$  はほぼ同じ値を示したがそれ以上では添加量とともに増加した。これは文献値と同等である。  $\Phi_{CNT}=0.05 \text{ vol\%}$  において、Pc/CNT/Pc は PS/CNT と比較すると  $\sigma$  が 10 倍上昇し、  $\Phi_{CNT}=2.5$  ではその差はほとんどなくなった。

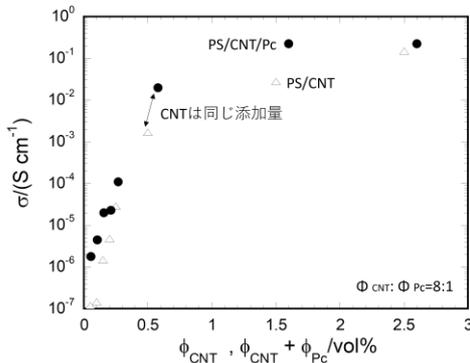


図 1 PS/CNT, PS/CNT/Pc における CNT 添加量が導電性に及ぼす影響( $\Phi_{Pc}=1/8\Phi_{CNT}$ )

次に PS/CNT/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 CNT の 1/8 vol% である。  $\Phi_{CNT}$  が増加すると特に低周波数側の  $G'$  が顕著に増加するが、  $\Phi_{CNT} \geq 0.5 \text{ vol\%}$  ではその効果は飽和している。一方、Pc 添加系では  $\Phi_{CNT}=0.5 + \Phi_{Pc}=0.06 \text{ vol\%}$  の  $G'$  が最も大きく PS 単体  $G'$  に対し 3 桁、  $\Phi_{CNT}=2.5 + \Phi_{Pc}=0.3 \text{ vol\%}$  の  $G'$  より 1 桁上昇が見られ、  $G'$  の周波数依存性が小さくなる挙動がみられた。この傾向は図 1 の結果と一致しておらず、さらに検討が必要である。

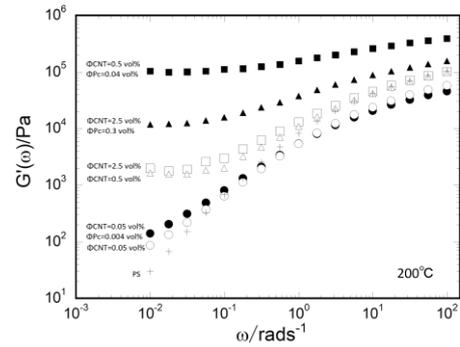


図 2 PS/CNT, PS/CNT/Pc における CNT 添加量が動的粘弾性に及ぼす影響

図 3 に PS/CNT/Pc ( $\Phi_{CNT}=0.05 \text{ vol\%}$ ) の Pc 添加量における導電性を示す。Pc の添加量を増やすと導電率は低下していく傾向が見られた。ここから Pc の添加により形成された導電性発現のため構造は Pc の添加量を増加させる伝導パス形成を阻害することが考えられる。高い導電性を生むためには適切な添加量があるといえる。

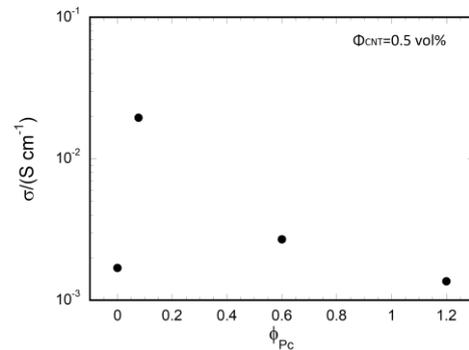


図 3 PS/CNT(0.5 vol%)/Pc の Pc 添加量における導電性変化

### 4. 結言

$\sigma$  と  $G'$  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。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)