

カーボンナノチューブ複合化による機能性高分子材料の開発

吉海和正^{*1} 蓮尾東海^{*1} 大崎徹郎^{*1}

Development of the functional polymer material by Carbon-nanotube/Rubber Composites

Kazumasa Yoshikai, Haruumi Hasuo, Tetsuro Ohsaki

カーボンナノチューブ(CNT)を各種ゴムと複合化し、CNTの分散性について評価した。また、加硫した複合材料の機械的性質、体積抵抗率、動的粘弾性を測定し、カーボンブラック(C.B.)配合の場合と比較した。CNTのゴムへの分散性は、複合化するゴムの種類、CNTのアスペクト比、剪断の負荷量によって大きく影響されることが判った。

また、CNTのゴムへの分散に対しては、CNTとゴム分子との相互作用が大きく影響していることが、各種ゴムへの分散性の評価結果及び、加硫複合材料の動的粘弾性の評価結果から示唆された。CNTはゴムの種類によっては、通常の混練で良好な分散状態が得られ、良好な機械的性質と導電性をゴムに付与することが可能であることが明らかとなった。

1 はじめに

CNTとは直径数nm~100nm程度、長さ数nm~数mm程度の円筒状の炭素繊維のことで、アスペクト比、比表面積が大きく、ピッチ系やPAN系などの従来の炭素繊維と比べて機械的特性や電気的特性に優れている¹⁻⁴⁾。また、分子科学的に特異な性質も有するため^{3), 4)}、フィールドエミッター、水素吸蔵材料、電極材料、半導体デバイスなど、多方面での応用展開が期待されている。

これまで、CNTの価格が極めて高価であったため、用途は限定されていたが、量産化技術の開発が進み大量生産の体制が整いつつあることなどから、その価格は近い将来大幅に低下することが予想され、多方面での用途開発が現実的になると期待されている。特に、フィラーとしての用途は使用量が他の用途と比べると桁違いに大きいため、実現すると、それが引き金となって、さらなる価格低下の高い期待が寄せられている。

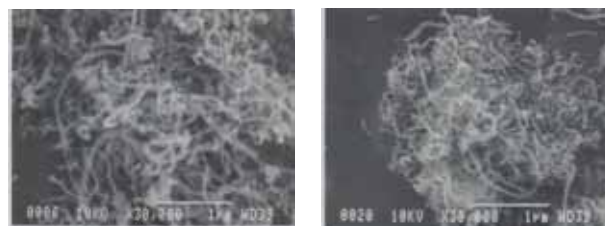
フィラーとしてCNTを見た場合、そのサイズは径が従来の炭素繊維より2桁以上も小さい上、炭素繊維以上の優れた特性を有している^{1), 2)}。従って、少量の添加で高い機能性をマトリックス材料に付与することが期待できる。フィラーとしてのCNTの用途展開としては、導電性複合材料、高熱伝導性複合材料、高弾性率複合材料等の用途が期待されており、ポリプロピレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂等のプラスチックとの複合化を中心として盛んに検討されている⁵⁻⁹⁾。一方、ゴムとの複合化に関して検討した例はまだ少ない。そこで本研究では、CNTをゴムへ複合化した場合の諸特性を

明らかにすることを目的として、CNTのゴムへの分散性、ゴムの機械的性質や電気的性質に及ぼすCNT配合の影響について調べたので報告する。

2 実験方法

2-1 材料

CNTは、CVD法にて製造した多層CNT(ワコーケミカル社製)で、主としてアスペクトが異なる2種を用いた(CNT1:平均繊維径20-30nm,繊維長0.5-2 μ m, CNT2:平均繊維径10-30nm,繊維長1-10 μ m)。図1にCNTの走査電子顕微鏡(SEM)による観察像を示す。



CNT1

CNT2

図1 CNTのSEM像

CNTを複合化するゴム材料は、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、ニトリルゴム(NBR)、シリコンゴム(VMQ)、クロロプレンゴム(CR)、塩素化ブチルゴム(CI-IIR)、クロルスルホン化ポリエチレンゴム(CSM)、イソpreneゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)の計10種類を用いた。

2-2 CNTの分散性評価

CNTの各種ゴムへの分散性は、光学顕微鏡により、複合材料中の観察可能なサイズの凝集塊の存在より評価

*1 化学繊維研究所

した。ニップ間隔0.3mmに設定したオープンロールを用い、ゴム10gにCNT0.3gを添加した後、丸め通しを繰り返して複合材料を作製した。丸め通しの回数50, 100, 200回で複合材料の一部を回収し、赤外分析用のダイヤモンドセルでプレスしてCNTの凝集塊を光学顕微鏡を使って観察した。

2-3 加硫複合材料の作製と評価

CNTをゴムに3, 10, 20重量部(phr)配合した複合材料を作製し、CNT配合ゴムの各種特性を評価した。比較として、C.B.(HAF #70, 旭カーボン(株)製)配合の複合材料を作製して同様に評価した。

複合材料は、試験用混練装置(ブラベンダー社製、容量55ml, ローラー形ブレード)を用いてCNTをゴムに添加した後、ニップ間隔0.3mmに設定したオープンロールで80回丸め通しを行ってCNTを分散させ、加硫剤を添加してさらに70回丸め通しを行って作製した。

複合材料を加硫し、引張り試験、引裂試験、体積抵抗率測定、破断面のSEM観察及び動的粘弾性測定によって特性を評価した。引張り試験、引裂試験はインストロン型の引張り試験機(Tensilone RTC-500, A&D(株)製)を用い、JIS K 6251, JIS K 6252に従って行った。

体積抵抗率測定は、絶縁抵抗測定装置((株)川口電機製作所製)及び4探針式抵抗率測定装置(ロレスタAP, 三菱化学(株)製)を用いて、JIS K 6271, JIS K 7194に従って行った。SEM観察は、液体窒素中で破断した加硫複合材料の破断面に対して、JSM-840F(日本電子(株)製)を用い、加速電圧10kVにて行った。

動的粘弾性測定は、DMS-210(エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製)を用い、測定モード：引張り、測定周波数：10Hz, 歪振幅：10 μ mの条件で行った。

3 結果と考察

3-1 CNTのゴムへの分散性

図2に、光学顕微鏡にて観察した複合材料中における凝集塊の形成状態が、丸め通し(剪断負荷)の回数と共に変化する様子を示す。

NRにCNT1を複合化した場合、丸め通しの回数と共に凝集塊が減少し、200回丸め通しを行った後にはほとんど凝集塊が認められなくなるまで分散が進んでいる。一方、SBRにCNT1を複合化した場合は、200回の丸め通し後においても数10 μ m程度の大きな凝集塊が多数存在していた。光学顕微鏡観察では、1 μ m以下のサイズ

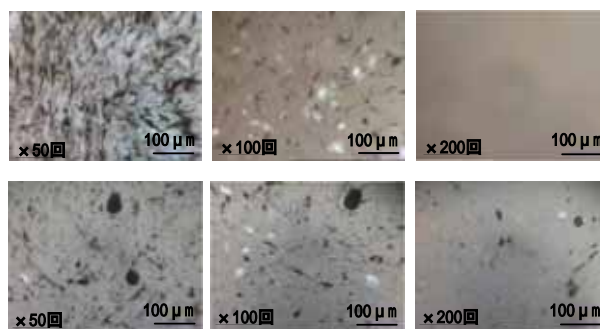


図2 凝集塊の形成状態のせん断負荷による変化
(上段：CNT1/NR, 下段：CNT1/SBR)

での分散状態については確認できないが、大きな凝集塊が残っていることはCNTが分散していないことを示していると考えられるため、この光学顕微鏡観察の手法から、ゴムへのCNTの分散性評価が可能となった。

図3にCNT添加後に200回丸め通しを施した各種複合材料中における凝集塊の形成状態の光学顕微鏡観察結果を示す。ゴムの種類によって凝集塊の形成状態が大きく異なり、ゴムの種類によってCNTの分散が大きく影響されることが判った。また、アスペクト比が異なるCNT1とCNT2の比較では、繊維長が長くアスペクト比が大きいCNT2の分散性が悪く、CNTのアスペクト比がゴムへの分散性に大きく影響することも判った。これは、アスペクト比が大きいと絡み合ったCNTを容易に解きほぐすことができないためであると考えられる。今回検討した範囲では、ほとんどのゴムで、200回丸め通しを施した後も凝集塊が存在したが、NRやIR, CSMにアスペクト比の小さいCNT1を配合した場合は、ほぼ凝集塊が認められなくなるくらい均一にCNTは分散していた。

これらにより、ゴムとCNTの組み合わせによっては、機械的な剪断力の負荷のみによってCNTの絡み合いをほぐしてゴムマトリックス中に均一に分散させることが可能であることが判った。

CNTのゴムへの分散性に関しては、CNTとゴム分子との間の相互作用が大きく影響していると推定される。すなわち、CNTとゴム分子中の官能基、あるいは混練り時のゴム分子の切断によって生成するゴムラジカルやその派生形態の官能基との相互作用によって、CNTの絡み合いが解きほぐされゴムマトリックス中に分散して行くと考えられる。この相互作用が十分強く、絡み合いが比較的小さいときには、均一になるまで分散が進むと考えられる。素練り効果の高いNRやIR, 官能基を

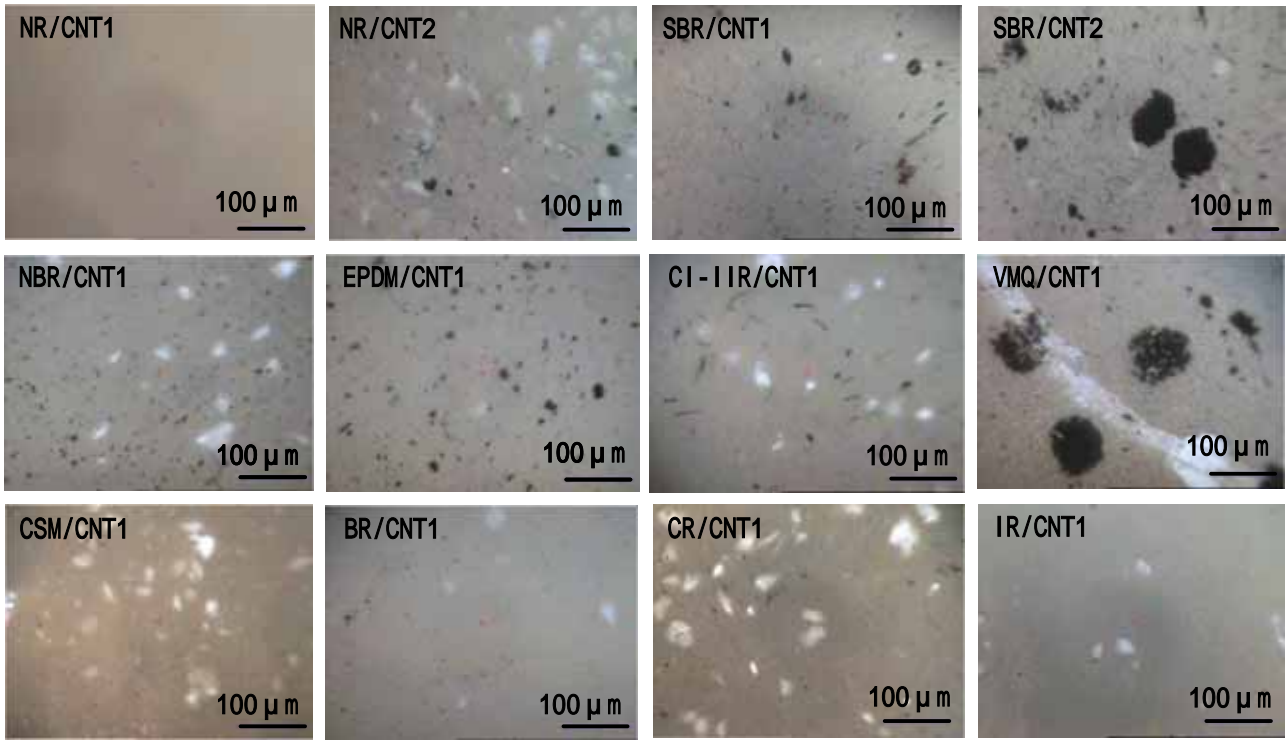


図3 複合材料中における凝集塊の形成状態

有するCSMとCNT1の組み合わせで良好な分散状態が得られたことは、これを支持する結果であると考えられる。

3-2 CNT配合ゴムの動的粘弾性

図4にCNT及びC.B. 配合量と動的粘弾性測定による $\tan \delta$ ピークの低下との関係を示す。

CNT1を配合して加硫したNRの動的粘弾性の温度分散の測定結果は、CNTの配合量と共に $\tan \delta$ のピークは低くなって行き、ゴム領域における貯蔵弾性率の値は高くなる傾向を示した。

CNT1を配合した場合の $\tan \delta$ ピークの低下は大きく、CNTとマトリックスゴムとの間に相互作用が存在することを示唆していると考えられる。この結果も、CNTとゴム分子との間の相互作用がCNTの分散性に大きく影響していることを示す結果であると考えられる。

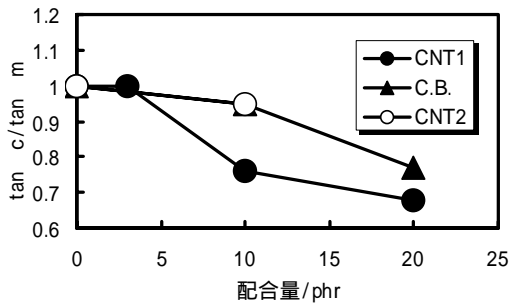


図4 フィラーの配合量と $\tan \delta$ ピークの低下 ($\tan \delta_c$: 複合材料の $\tan \delta$, $\tan \delta_m$: 純ゴムの $\tan \delta$)

3-3 CNT配合ゴムの機械的性質

図5, 6にCNTを配合したNRの引張り強さと引裂強さの配合量に対する変化を、C.B. 配合の場合の結果とともに示す。

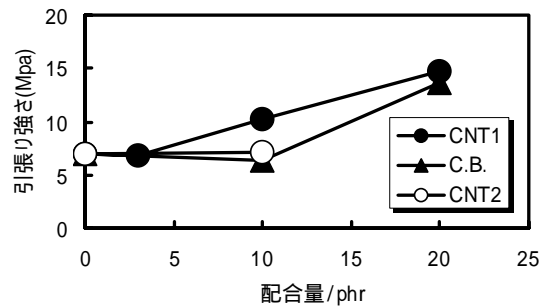


図5 フィラーの配合量と引張り強さ

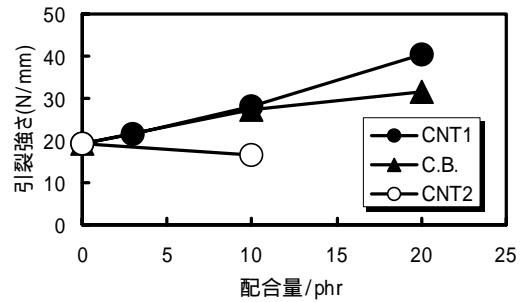


図6 フィラーの配合量と引裂強さ

分散性の悪いCNT2を配合した場合以外は、いずれの特性も配合量が増えるに従い上昇する傾向を示した。

同一の条件で作製した場合での比較ではあるが、分散性の良好なCNT1を配合した複合材料は、C.B.配合の場合と比較して良好な機械的性質を示すことが判った。

3-4 CNT配合ゴムの電気的性質
図7にCNTを配合したNRの体積抵抗率の配合量に対する変化を、C.B.配合の場合の結果とともに示す。

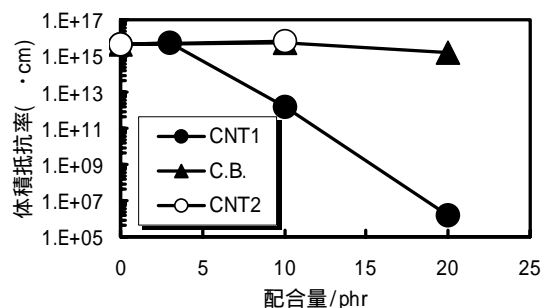


図7 フィラーの配合量と体積抵抗率

導電性の指標となる体積抵抗率は、分散性の良好なCNT1を10phr以上配合すると急激に低下し、CNTの複合化によりマトリックスゴムに導電性が付与されることが判った。一方、分散性の悪いCNT2を配合した場合は、C.B.配合と同等の体積抵抗率を示した。これにより、CNTを良好に分散させることによって、機械的性質を犠牲にすることなく導電性をゴムに付与可能であることが判った。

4 まとめ

CNTをゴムへ複合化した場合の諸特性を明らかにすることを目的として、CNTのゴムへの分散性、ゴムの機械的性質や電気的性質に及ぼすCNT配合の影響について調べた結果以下の結論を得た。

1. CNTのゴムへの分散性はIR分析用のダイヤモンドセルを使った光学顕微鏡観察によって評価可能である。
2. ゴムの種類、CNTのアスペクト比、剪断の負荷量によってCNTの分散状態は大きく影響される。
3. NR、IR、CSMとアスペクト比の小さいCNTの組み合わせでは、剪断力の負荷だけでCNTをゴムマトリックス中に均一に分散可能であった。
4. CNTのゴムへの分散は、CNTとゴム分子との相互作用が大きく影響していると考えられる。
5. CNTを均一分散させることで、複合材料は比較的良好的な機械的性質を示した。
6. 10phr以上のCNTを均一分散させることで、複合材料の体積抵抗率は急激に低下した。

5 参考文献

- 1) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson: Nature 381, p. 678 (1996)
- 2) R. Saito, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College Press (1998)
- 3) P. J. F. Harris: "Carbon Nanotubes and Related Structures", Cambridge Univ. Press (1999)
- 4) M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff: Science 287, p. 637 (2000)
- 5) M. Takenaka: New Diamond 19, No. 2, p. 30 (2003)
- 6) J. Jang, J. Bae, S.-H. Yoon: J. Mater. Chem. 13, p. 676 (2003)
- 7) M. Sennett, E. Welsh, J. B. Wright, W. Z. Li, J. G. Wen, Z. F. Ren: Appl. Phys. A 76, p. 111 (2003)
- 8) M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, W. J. Blau, K. Hedicke: Appl. Phys. Lett. 81, p. 5123 (2002)
- 9) J. C. Kearns, R. L. Shambaugh: J. Appl. Polym. Sci. 86, p. 2079 (2002)