

圧延加工により

導電性高分子複合材料を製造する方法

秋田県立大学
システム科学技術学部
機械工学科
助教 境 英一

2019年11月26日

プラスチックは・・・

「軽い」、「安い」、「成形しやすい」



身の回りの様々な分野で使用されている

<問題点>

- 石油（いつか枯渇する資源）から作られる
- 廃プラ／マイクロプラスチックによる海洋汚染
- 導電性をもたない（絶縁体）

など

プラスチックの導電化

二次加工による導電層付与

導電性塗料、金属溶射、イオンプレーティング

二次加工が必要、複雑形状困難、導電層の剥離

フィラーによる導電性付与

界面活性剤、金属系材料、炭素系材料. . .

特性として導電性を持つプラスチック

ポリアセチレン、ポリオフェン

高価、高導電性、安定性

◆ カーボンナノチューブ (CNT)

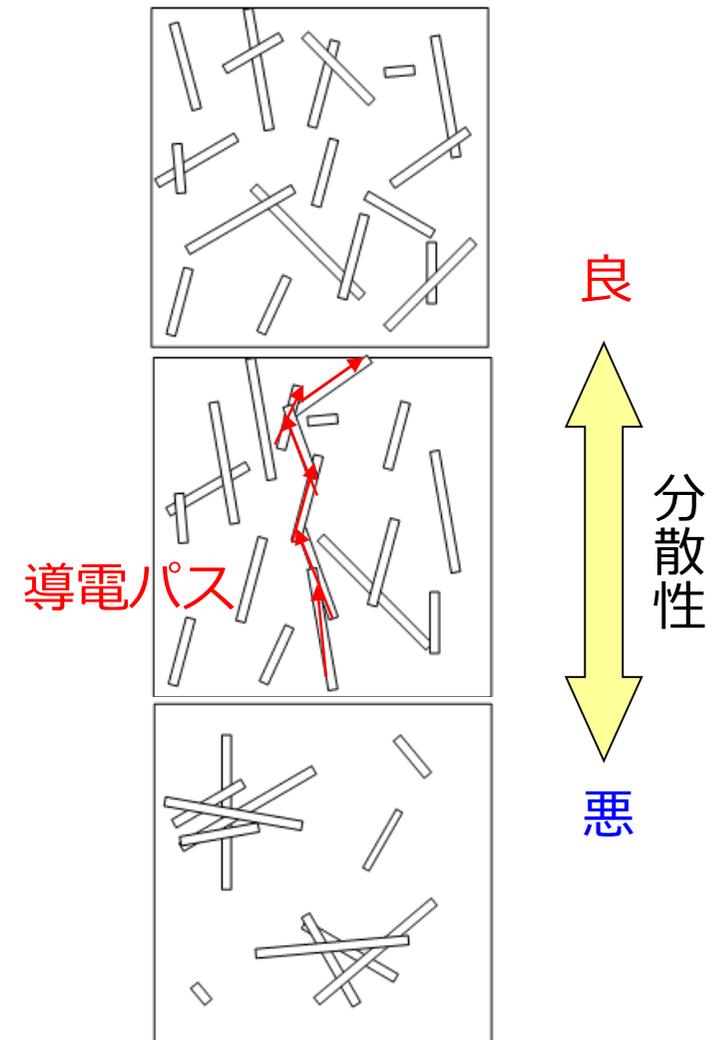
- 高い力学特性
- 優れた電気特性

➡ プラスチックの導電性フィラー

■ 課題

- × 分散制御が困難
- × 導電性を得るために大量に添加が必要

CNT凝集により応力集中
難密着性によるはく離発生

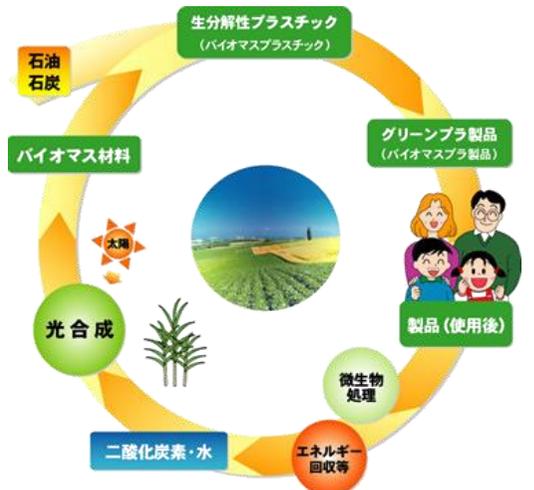


樹脂中でのフィラー

■ バイオマスプラスチック

JBPA 日本バイオプラスチック協会
Japan BioPlastics Association

「原料として再生可能な有機資源由来の物質を含み、化学的又は生物学的に合成することにより得られる高分子材料」



カーボンニュートラル

生分解を示すものもある



実用先行材料(PLA)は脆い ⇒ CNT添加でさらに脆化

<従来技術>

- ▣ 二軸溶融混練法
- ▣ 相溶化剤・分散剤の使用
- ▣ 市販マスターバッチ（MB）の使用
- ▣ 可塑剤の使用

◆問題点

- 二軸混練のみでは不十分。力学特性低下
- 加工助剤や薬品の使用による高コスト化・環境負荷の懸念
- 市販MBはCNT含有量（=導電率）の自由度が低い
- PLA用の市販MBはほとんどない

□ ポリ乳酸 (PLA)

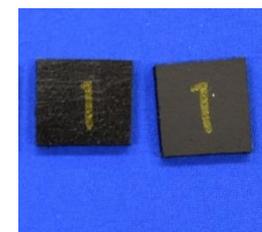
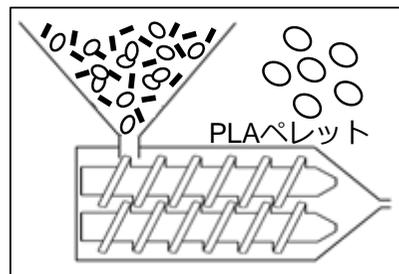
NatureWorksLLC製、Ingeo 3001D

□ カーボンナノチューブ (CNT)

気相成長炭素繊維 (VGCF) 昭和電工 (株) 製、VGCF-X



CNT

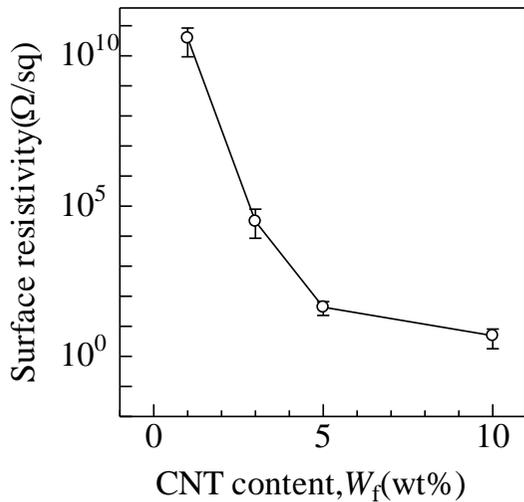


CNT

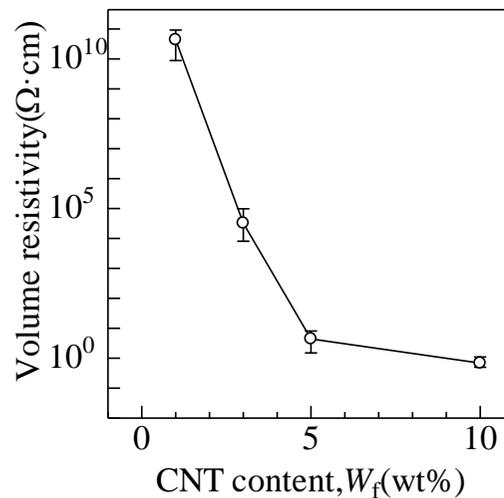
二軸混練

MB

シート成形



表面抵抗率



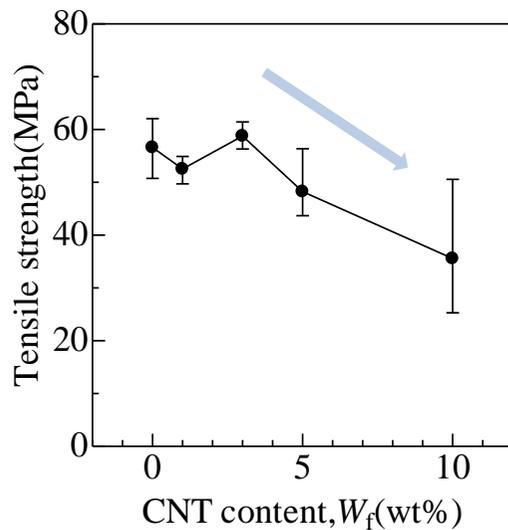
体積抵抗率

◇ 導電性

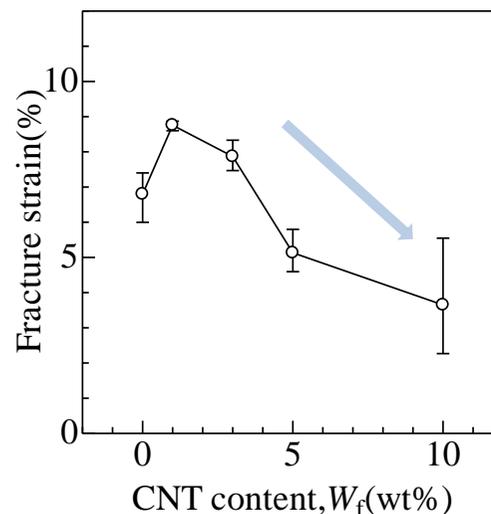
CNT添加量を増やすことで
導電性が**向上**

▶ 導電パスが形成

10wt% : $10^0 \Omega/\text{sq}$



引張強さ



破断ひずみ

◇ 力学特性

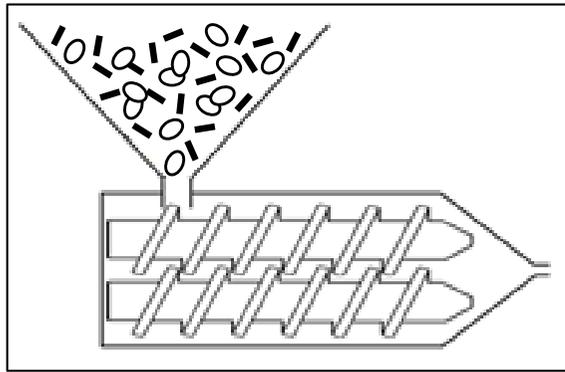
CNT添加量を増加
引張強さ : **低下**

57MPa ➡ 35MPa

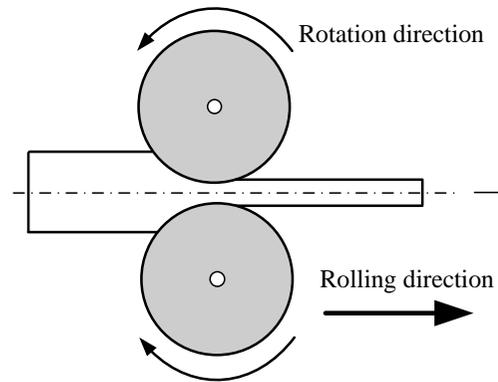
破断ひずみ : **低下**

6.8% ➡ 4.0%

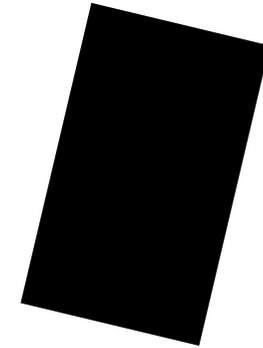
二軸溶融混練 + シート成形



圧延加工



シート・フィルム



■ 圧延の追加工による可能性

- ◆ 内部組織（高次構造）の均質化
- ◆ 表面性状（粗さ）の改善
- ◆ フィラーとの密着性の向上



助剤・薬品を使わずに
力学特性を回復できる

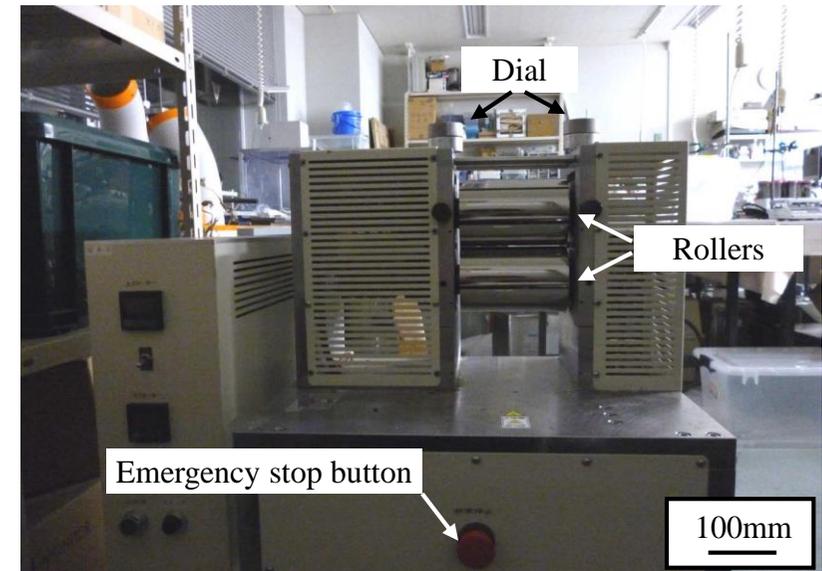
シートの押出方向と同方向にロール圧延

圧延率, ζ [%]	20,40,60,80
ロール周速度[m/min]	3
ロール温度[°C]	23, 70

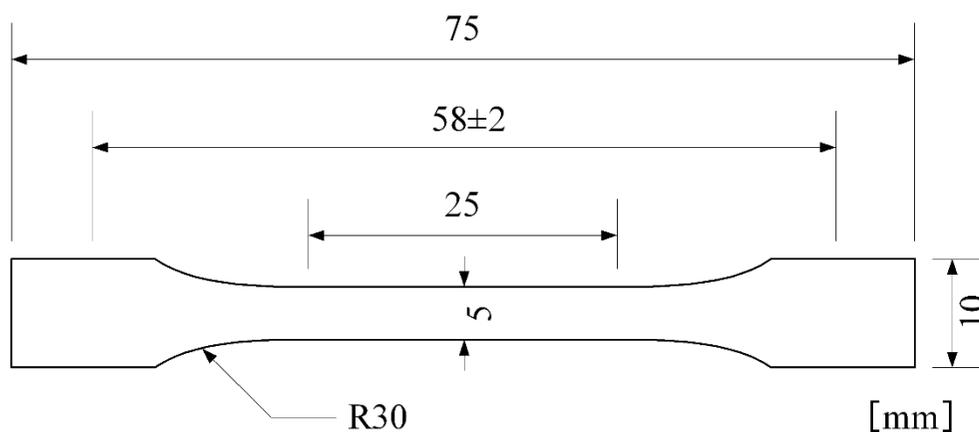
<圧延率>

$$\zeta = (H_0 - H_1) / H_0 \times 100(\%)$$

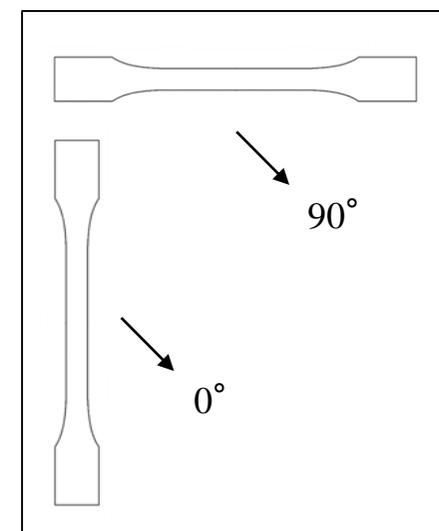
圧延率 : ζ 初期の板厚 : H_0 圧延後の板厚 : H_1



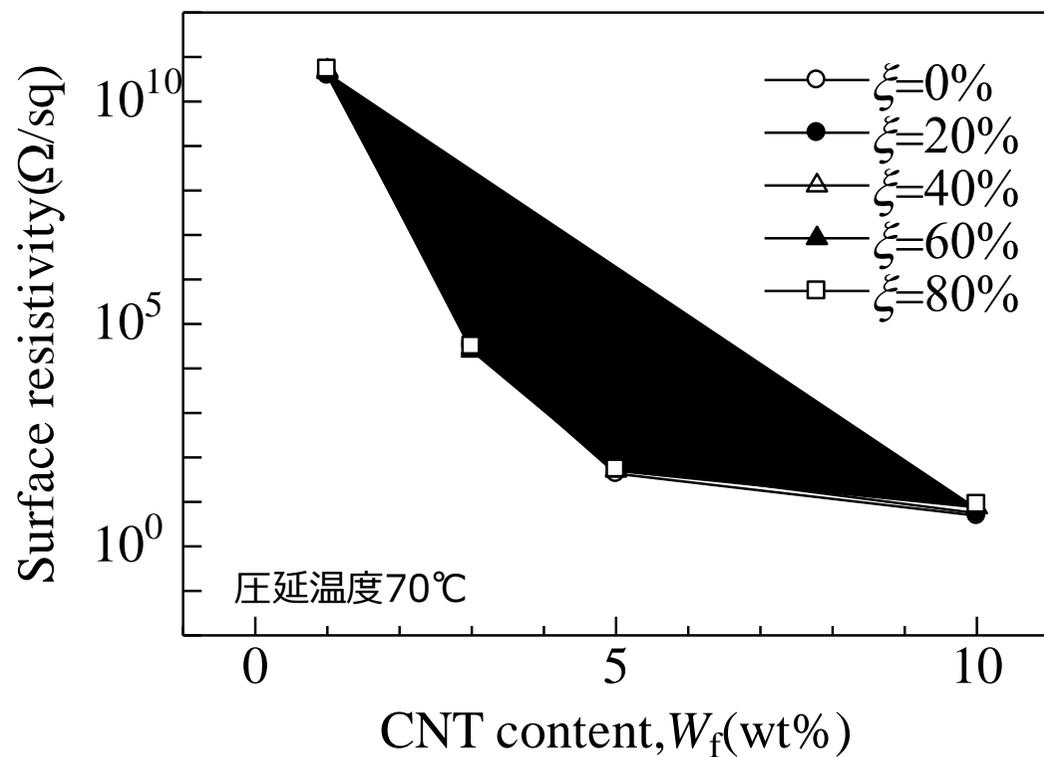
打抜によりダンベル型試験片を作製



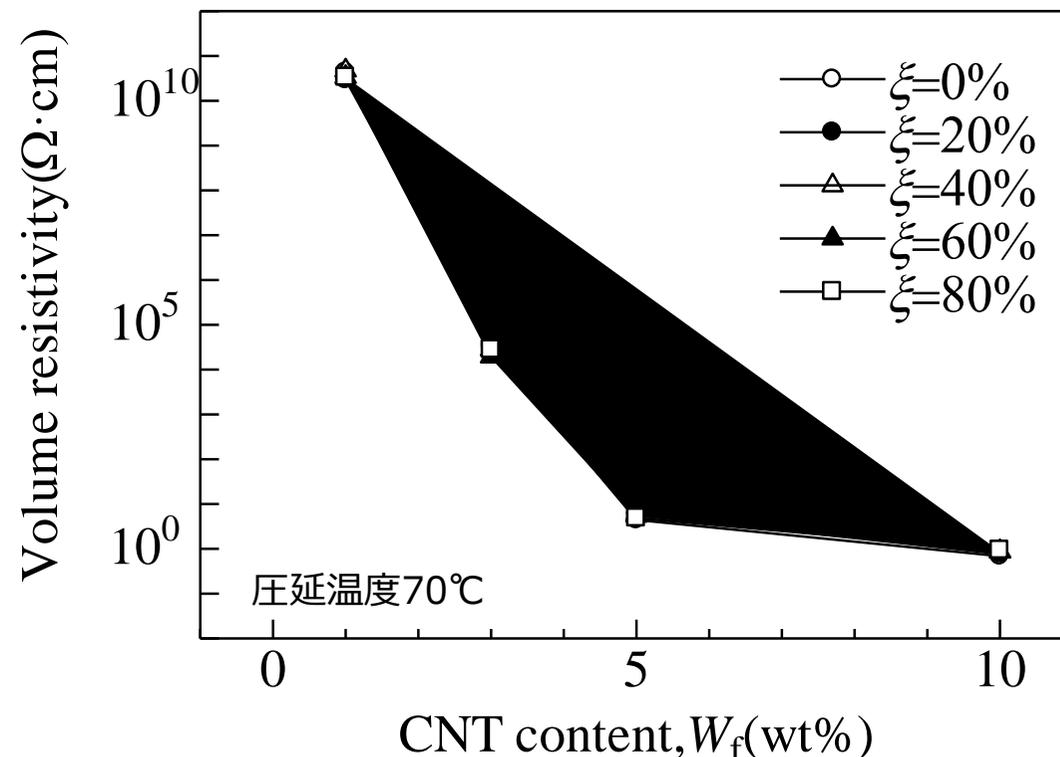
JIS K 7162 1BA形ダンベル型試験片



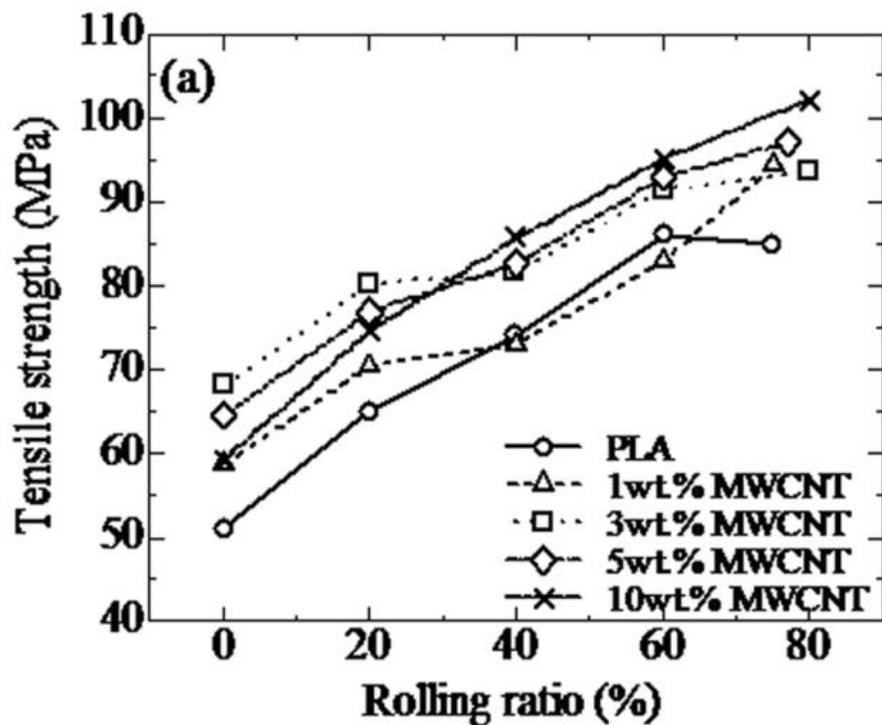
↓ Rolling direction
試験片打抜角度



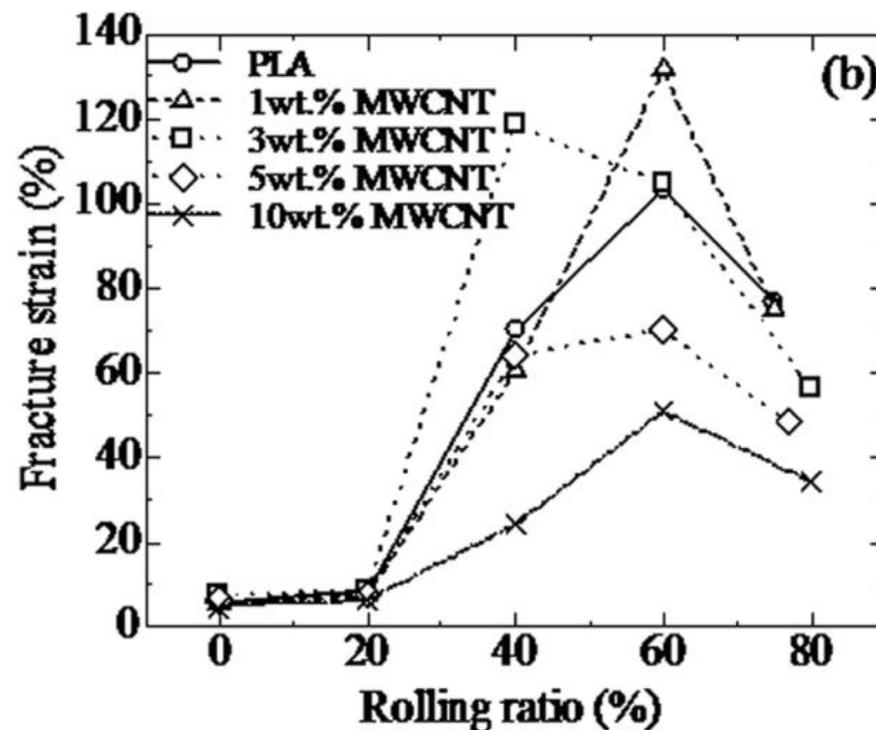
表面抵抗率



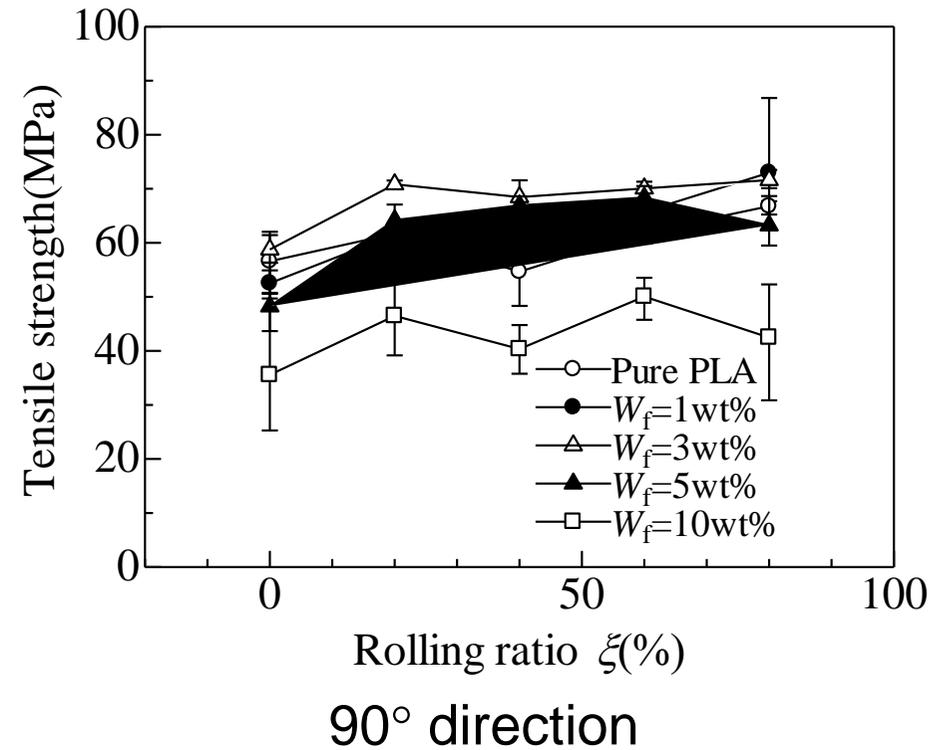
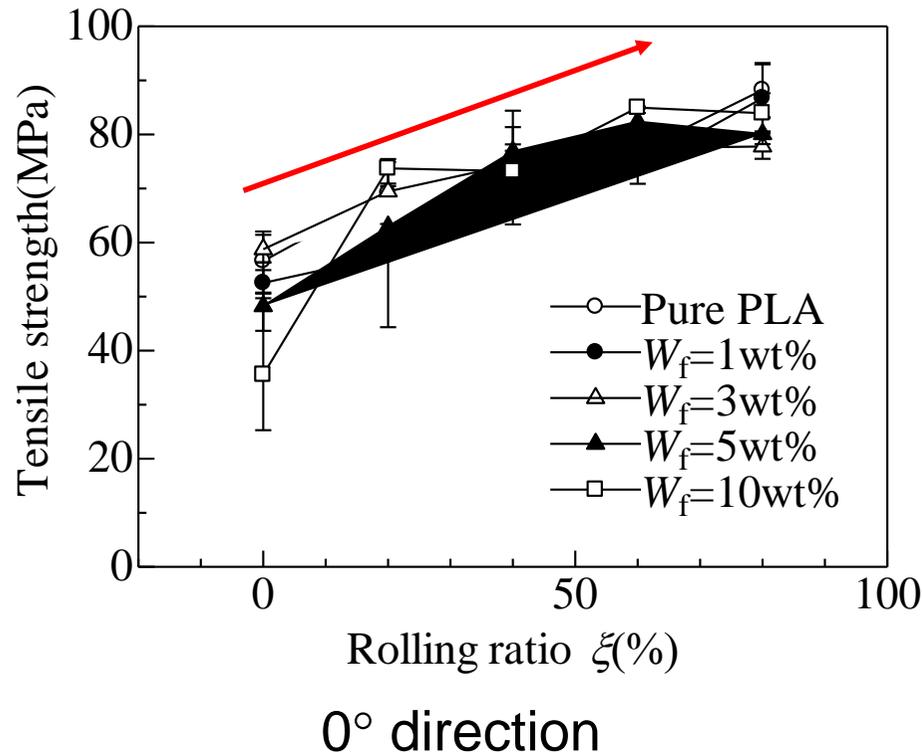
体積抵抗率



引張強さ

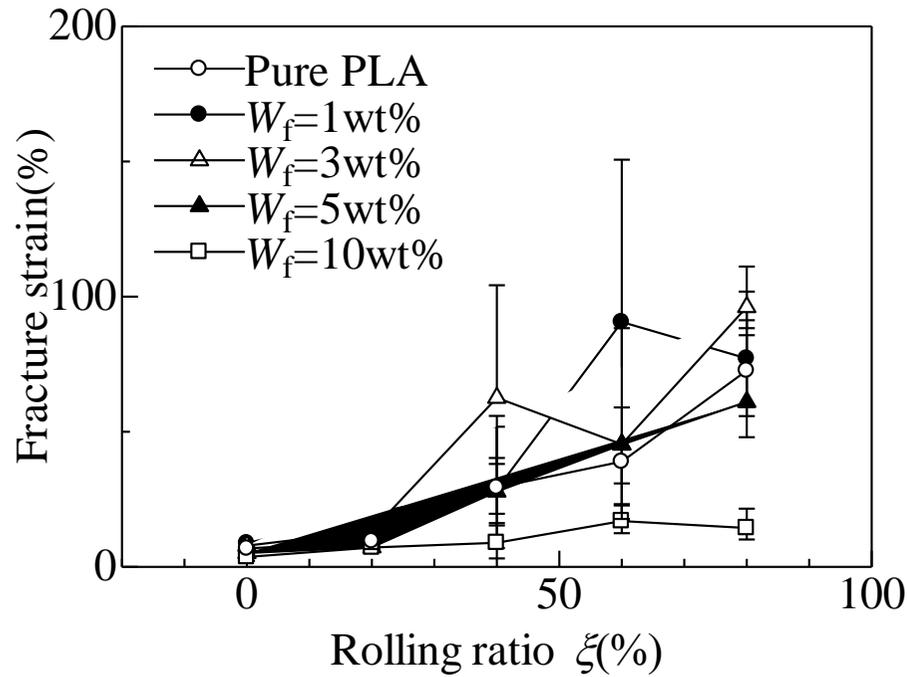


破断ひずみ

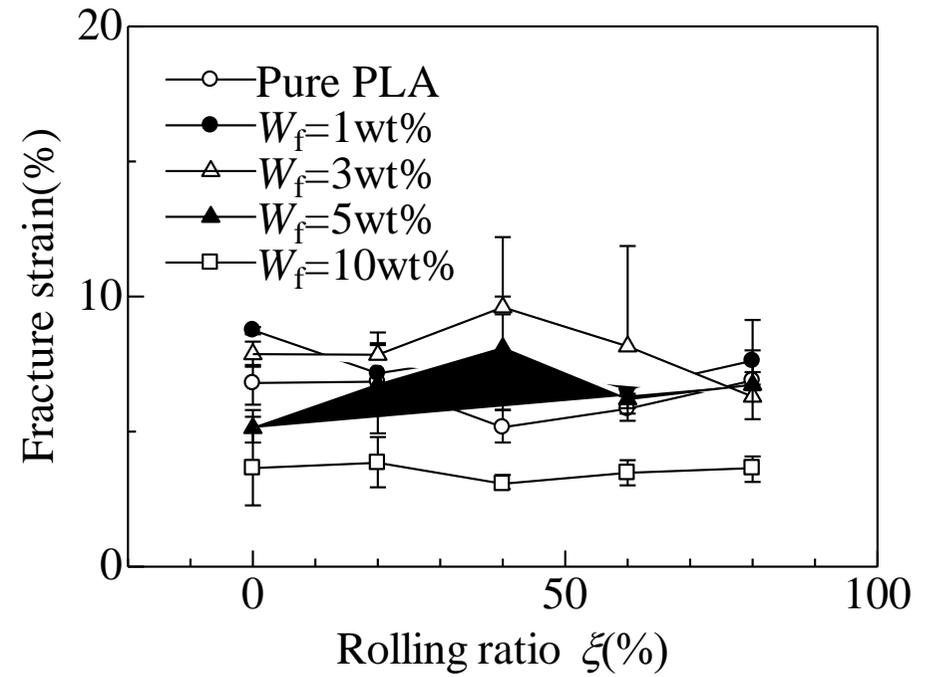


0°方向 ➡ ほぼ線型的に上昇

90°方向 ➡ 未圧延と同等の値

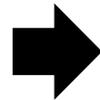


(a) 0° direction



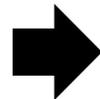
(b) 90° direction

0°方向



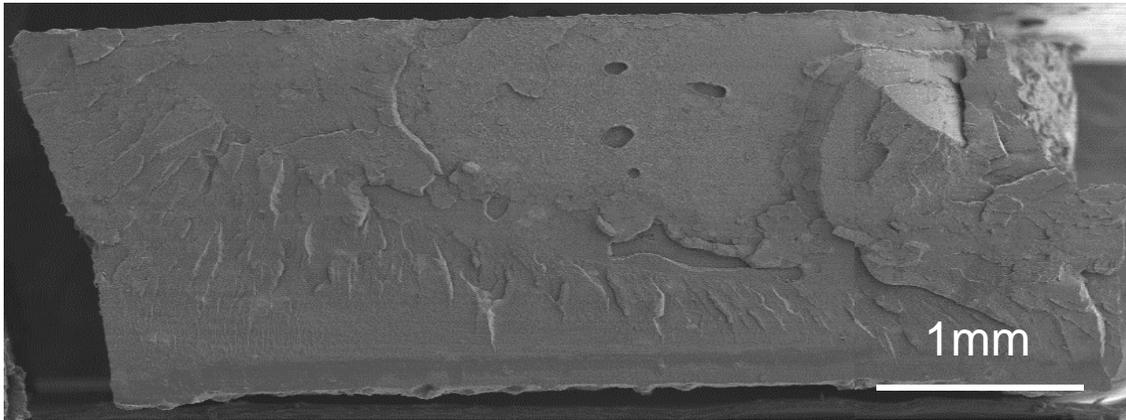
圧延率が高くなると**向上**

90°方向



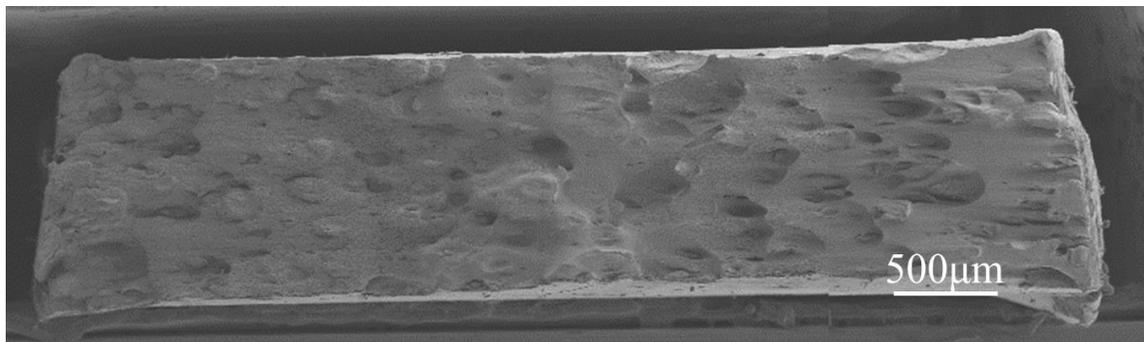
未圧延と同等の破断ひずみを維持

■ CNT添加量10wt%



明確な脆性破壊

熱間圧延加工80%



延性破壊(ディンプル発生)
CNT凝集体との密着性向上

- バイオプラであるため低環境負荷
- 加工助剤が不要
- シート成形工程へのインラインが可能

	新技術 (圧延率80%)	従来技術 (二軸溶融混練法)
表面抵抗率 [Ω/sq]	10 ⁰	10 ⁰
引張強さ [MPa]	102	35
破断ひずみ [%]	35	4

CNT添加量：10wt%

表面抵抗率 [W/sq]	目的	例
$10^{12} \sim 10^{13}$ $10^{10} \sim 10^{12}$ $10^8 \sim 10^9$ $10^7 \sim 10^8$ $10^4 \sim 10^7$ $10^0 \sim 10^4$ $10^{-3} \sim 10^0$	静的状態での弊害防止 動的状態での弊害防止 帯電防止 低導電性付与 導電性付与 導電性付与 高導電性付与	ホコリ防止 フィルム、繊維製造工程 ICパッケージ 静電記録紙、静電塗装 帯電防止ロールなど 電磁波シールド剤など 電子部品カバー

- 用途に応じた厚さの調整
- プラスチックの弾性回復への対処
- 力学特性向上メカニズムの解明

など

□ 本技術・材料の応用に適した製品などのアイデア提供

など

発明の名称：圧延加工による導電性高分子複合材料の製造方法およびその成形方法

出願番号：特願2016-215893

公開番号：特開2018-069693

出願人：公立大学法人秋田県立大学

発明者：邱建輝、境英一、五島啓太、王麗君

秋田県立大学 本荘キャンパス
地域連携・研究推進センター
コーディネーター 對馬 智哉 (つしま ともや)
TEL 0184-27-2211
FAX 0184-27-2945
E-mail h_stic@akita-pu.ac.jp