

PVDF/カーボンブラック複合体の電気特性と PVDF の結晶化度との相関

Relationship between electrical properties of PVDF/carbon black composites and crystallinity of PVDF

○河野 昭彦、吉良 和真、藤田 洋司、小山 正人、漆畑 広明 (金工大 EOE 応用研究センター)

○Akihiko Kono, Kazuma Kira, Yoji Fujita, Masato Koyama, and Hiroaki Urushibata

(Center for EOE Applications, Kanazawa Inst. Technol.)

E-mail: a.kono@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】絶縁性ポリマーをマトリックスとし、ナノ・ミクロンオーダーの導電性微粒子（導電フィラー）を分散させた有機・無機複合体は、導電フィラー充填率が臨界値に達すると、絶縁体から導体へと相転移する。このような相転移の挙動は、一般的にパーコレーション導電理論で説明される。すなわち、導電フィラー充填率が臨界値（パーコレーション閾値）に達すると、複合体の両端を橋絡するような、導電フィラーの繋がりからなる電子伝導パスが構築されると考えられている。パーコレーション閾値を低減させ複合体を高導電化する検討が活発になされており、アスペクト比の大きなカーボンナノチューブを用いる、非相溶系ポリマーアロイにおける相分離構造を利用しフィラーを偏在させる等のアプローチがある。今回、結晶性ポリマーの結晶部／非晶部の不均一構造を制御し、複合体のパーコレーション閾値の低減手法を検討した。

【実験方法】ポリビニリデンフルオライド (PVDF) とカーボンブラック (CB) を、2 軸混練押出機により温度 230℃、混練回転数 30rpm で混練し、PVDF/CB 混練物を作成した。作製した混練物を、厚み 0.5mm のステンレス板 2 枚の間に同じ厚みのステンレス製スペーサーを挟んだ金型に挿入し、ホットプレス機により温度 220℃、圧力 14Mpa で 6min 間プレス成形した。その後、試料を金型に挟んだままの状態、大気放置、冷水浸漬、氷水浸漬の 3 通りの方法で冷却した。また、一部の試料は、プレス後の熔融状態のまま種々の温度に設定された恒温槽に挿入し、3h 保持した。試料の抵抗率を直流 4 探針法と 2 重リングプローブ法を併用して測定し、PVDF の結晶化度は示差走査熱量計により測定した。

【結果と考察】PVDF/CB 複合体における CB 充填率と抵抗率との関係を Fig.1 に示す。大気放置にて冷却した試料では、他に比較し最も低い CB 充填率で抵抗率の減少が見られた。なお、試料温度が 25℃まで低下するのに要する時間は、大気放置で約 45min、冷水浸漬で約 2min、氷水浸漬で約 0.3min であった。Fig.1 の結果にパーコレーション導電理論を適用し、フィッティングによりパーコレーション閾値を求めたところ、大気放置で 5.5vol.%, 冷水浸漬で 6.5vol.%, 氷水浸漬で 9.0vol.% となった。これより、熔融状態からの冷却に時間をかけるほど、パーコレーション閾値が低減すると言える。PVDF/CB 複合体 (CB 充填率: 5vol.%) における熱処理温度と PVDF の結晶化度および抵抗率との関係を Fig.2 に示す。Fig.2 より、結晶化度が高いほど抵抗率が低いことが分かる。ポリマーは異物を排除しつつ結晶化する。これより、PVDF が結晶化する際に CB は結晶部から排除され非晶部に偏在すると考えられる¹⁾。したがって、PVDF の結晶化に伴い CB が空間的に濃縮され電子伝導パスが形成されやすくなるため、結晶化度が高いほど抵抗率が低かったと考察した。また、この考察を Fig.1 の結果に適用すると、試料を熔融状態から徐々に冷却すると PVDF が結晶化するための時間が確保され結晶化度が向上するため、冷却時間が長いほどパーコレーション閾値が低減したと結論できる。

【参考文献】1) A. Kono, et.al. Polymer Journal, 42, 587 (2010).

【謝辞】本研究は科研費若手(B) (26870671) の支援を受け実施された。

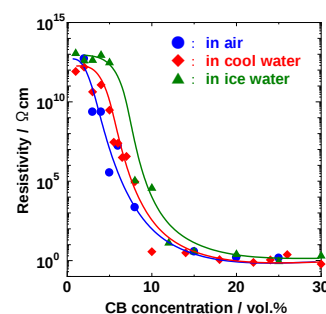


Fig.1 種々の冷却条件で作製された PVDF/CB コンポジットの抵抗率の CB 充填率依存性

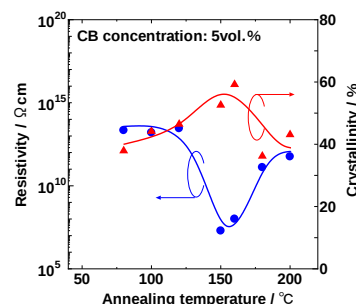


Fig.2 熱処理温度と抵抗率、結晶化度との関係