

カーボンブラック充填ポリプロピレン/ポリエチレンポリマーブレンドの電気抵抗率に及ぼす表面処理の影響*

永田謙二** 尹 昊圭*** 稲葉光治**** 高橋清久**

Effects of Surface Treatment of Carbon Black on Electrical Resistivity of Carbon Black Filled Polypropylene/Polyethylene Polymer Blend

by

Kenji NAGATA,

(Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya)

Ho-Gyu YOON,

(Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, Korea)

Mitsuharu INABA

(Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya)

and Kiyohisa TAKAHASHI

(Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya)

The effect of surface treatment of carbon black (CB) particles on the electrical conductivity of CB filled polymer is investigated in relation to the blending of matrix polymers. High density polyethylene (PE), polypropylene (PP), and the PP/PE polymer blend (weight ratio of PP/PE=40/60) are used as the matrix polymers. Silane coupling agents ; *n*-propyltrimethoxysilane (PS) and γ -aminopropyltrimethoxysilane (APS), are used for the surface treatment of CB particles. The following results are obtained from the electrical resistivity measurement of the composite : The percolation threshold ; the CB content at which the electrical resistivity of composite begins to decrease drastically, lowers by the blending of matrix polymers ; PP and PE. The percolation threshold of composite lowers by the surface treatment of CB with APS. The transmission electron microscopy (TEM) of the composites also shows the following results : CB particles in the PP/PE matrix preferentially dispersed in the PE phase. With increasing of the CB content, the PP phase which does not contain CB changes from continuous (the composite is insulating) to disperse (conductive). The threshold of CB content depends on the surface treatment of CB particles. The percolation threshold=1.5 phr is attained by the APS treatment of CB in the PP/PE and PE composites.

(Received June 30, 2003)

キー・ワード：カーボンブラック，ポリプロピレン，ポリエチレン，表面処理，電気抵抗率

Key Words : Carbon Black, Polypropylene, Polyethylene, Surface Treatment, Electrical Resistivity

1 緒 言

ポリエチレン（以下 PE と略す）やポリプロピレン（PP）等の電気絶縁性高分子材料にカーボン等の導電性フィラーを充填した複合材料は、高分子材料のもつ優れた成形加工性や機械的特性に、導電性機能を付与した導電性高分子複合材料として注目され、IC 保

護材などの静電障害防止材、電磁波シールド材等への応用が期待されている。この複合材料の電気伝導度は、導電性フィラーを充填することにより絶縁領域から導電領域まで幅広く変化する。また、導電性フィラーの充填量がある値（パーコレーションしきい値）を超えると転移的に上昇する現象、すなわちパーコレーション現象が見られる^{1)~7)}。これら導電性高分子複合材料の電気特性は、導電性フィラーの充填量²⁾、導電性フィラーの構造とサイズ^{3),4)}、分散状態^{5),6)}、導電性フィラーとマトリックス高分子との親和性²⁾等に大きく影響を受ける。

筆者らは、カーボンブラック粒子（CB）とマトリッ

* 原稿受理 平成15年6月30日

** 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻 名古屋市昭和区御器所町

*** 高麗大学校工科大学材料工学部 大韓民国ソウル特別市城北區安岩洞

**** 名古屋工業大学大学院工学研究科（院生）名古屋市昭和区御器所町

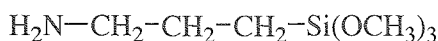
クス高分子との親和性（濡れ性，接着性）に及ぼすマトリックス改質の影響に焦点を絞り，CB の分散性と CB 充填 PE 及び PP 複合材料の電気抵抗率との関係を検討してきた^{8),9)}。その結果，マトリックス改質として無水マレイン酸（MAH）変性 PE あるいは MAH 変性 PP を添加することにより，CB 粒子は微分散し，少ない CB 充填量でも導電性網目を形成し，さらに電気抵抗率のばらつきを小さくできることを明らかにした。また導電性高分子複合材料の電気特性は，マトリックス高分子がポリマーブレンドの場合，マトリックス高分子のモルホロジー，マトリックス中における導電性フィラーの分散状態，及び成形条件等に大きく影響を受ける。CB 充填 PP/PE ポリマーブレンドでは，CB は PE 相に偏在すること^{6),7)}が知られており，その偏在は複合材料の電気抵抗率に大きく影響を与えることが報告されている。

本報告では CB とマトリックス高分子との親和性向上の手法として，前報のマトリックス改質^{8),9)}とは異なり，導電性フィラーの表面改質に着目し，CB 充填複合材料の電気抵抗率に及ぼす CB 表面処理の影響について検討する。特に，マトリックス高分子を PP/PE ポリマーブレンドとした場合の効果についても併せて検討する。

2 実験

2・1 原材料

マトリックス高分子として高密度ポリエチレン（PE，三井化学株，2100J，メルトフローレート $MFR = 6 \text{ g}/10\text{min}$ （測定条件：190°C，ASTM D1238），密度 $0.956 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，融点 $T_m = 127^\circ\text{C}$ ），及びポリプロピレン（PP，チッソ株，K1008， $MFR = 11 \text{ g}/10\text{min}$ （測定条件：230°C，JIS K6758），密度 $0.90 \text{ g}/\text{cm}^3$ ， $T_m = 165^\circ\text{C}$ ）を用いた。導電性フィラーとしてカーボンブラック（CB，東海カーボン株，シースト 300HAF-LS，平均粒子径 28 nm ）を用いた。CB の表面処理剤として γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（APS，信越化学工業株）と APS と有機官能基部分だけが異なる n -プロピルトリメトキシシラン（PS，東京化成工業株）を用いた。これらの構造式を Scheme 1 に示す。



γ -Aminopropyltrimethoxysilane (APS)



n -Propyltrimethoxysilane (PS)

Scheme 1 Silane coupling agents used in this study.

2・2 表面処理方法

蒸留水に APS または PS を添加して 2 wt% 水溶液

（100g）を調製し，室温で30分間加水分解を行った。この水溶液に CB（10g）を加え，超音波処理しながら10分間攪拌し CB の表面処理を行った。水溶液を吸引る過後，CB を100°Cのオーブン中で2時間乾燥及びキュアした。さらに物理的吸着分を除くために10分間メタノールで洗浄して再び吸引る過し，100°Cの真空オーブン中で24時間乾燥した。

2・3 試料作製方法

PP/PE のブレンド割合は，CB 未充填ブレンドで PE 相が連続相を形成するブレンド割合（重量比），PP/PE = 40/60 に設定した。CB の充填量は，マトリックス高分子（PP，PE または PP/PE）100g に対して 4 ~ 12 g（phr；parts per 100 parts of resin）とした。

PP，PE 及び CB を所定の割合で混合し，同方向回転嚙合型 2 軸押出機（株テクノベル，KZW15-30MG， $L/D = 30$ ）を用いて190°Cで熔融混練を行い，塊状試料を作製した。得られた塊状試料を200°Cの熱プレス機で10分間熔融後，2.2MPa で1分間加圧し，続いて試料を水冷プレス機に移し1.0MPa で10分間通水冷却し，シート状試料を作製した。

2・4 電気抵抗率測定

得られたシート（厚さ：約0.25mm）から直径約50 mm の円盤を切り出し，電極との良好な電氣的接触を得るために，その両面に導電性銀ペーストを塗布した。また，主電極の外周にガード電極を設置することにより，測定試料表面を流れる漏れ電流の影響を除いた。

電気抵抗率（体積抵抗率） $\rho (\Omega \text{ cm})$ は，デジタル超高抵抗/微少電流計（株アドバンテス，R8340A）を用いて体積抵抗 $R (\Omega)$ を測定し，(1)式より算出した。

$$\rho = R \frac{A}{t} \quad (\Omega \text{ cm}) \quad (1)$$

ここで A 及び t はそれぞれ主電極係数（主電極面積： 3.14 cm^2 ）及び試料の厚さ（cm）である。

2・5 電子顕微鏡観察

各試料から約80nmの超薄切片を低温ミクロトーム（株ライカ，調製温度：-120°C）で切り出し，四酸化ルテニウムで染色後，透過型電子顕微鏡（TEM，日本電子株，JEM-1010）を用いて観察した。加速電圧は100kVとした。

3 結果

3・1 電気抵抗率に及ぼすポリマーブレンドの影響

未処理 CB を PE，PP 及び PP/PE（重量比40/60）ポリマーブレンドに充填した試料の室温における電気抵抗率を Fig. 1 に示す。各電気抵抗率は5 ~ 6本の試料の平均値をデータとして用いた。CB 充填 PE（▽）及び PP（●）の電気抵抗率は，CB の充填量 8 ~ 10 phr で急激に低下（パーコレート）している。この結果は，CB 充填量 8 phr 付近で CB の導電性網目が形成される

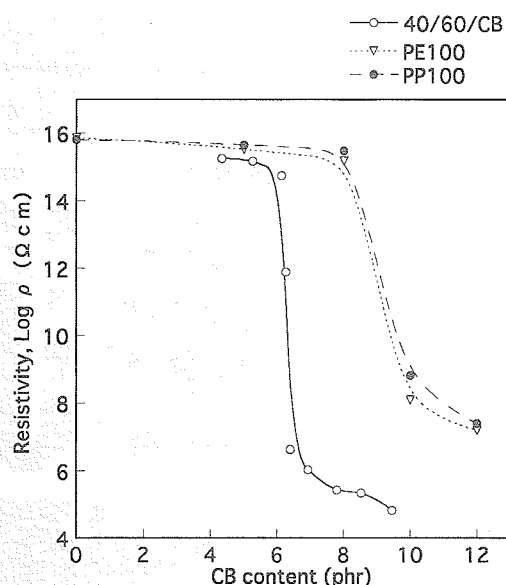


Fig. 1 Dependence of resistivity ρ of CB-filled composites on the non-treated CB content. Weight ratio of PP/PE was fixed at 40/60.

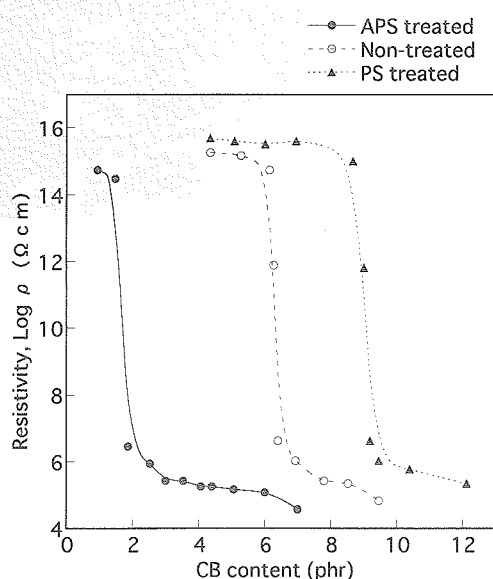


Fig. 3 Dependence of resistivity ρ of CB-filled PP/PE blends on the surface-treated CB content. Weight ratio of PP/PE was fixed at 40/60.

ことを示している。一方、マトリックス高分子を PP/PE ポリマーブレンドとした CB 充填 PP/PE ポリマーブレンド (○) の電気抵抗率は、CB 充填量 6 phr 付近でパーコレートしている。

これら試料内部の CB 粒子の分散状態を TEM 観察で検討した。CB 充填 PE, PP 及び PP/PE ポリマーブレンド (重量比 PP/PE=40/60) の TEM 写真を Fig. 2 に示す。CB 充填量は 10 phr である。ただし、PP/PE ポリマーブレンドの場合、電気抵抗率測定後、熱重量損失 (TGA) から求めた CB 充填量は 9.5 phr であった。CB 充填 PE 及び PP 複合材料 (Figs. 2(a), 2(b)) における CB は、マトリックス中で均一に分散しているこ

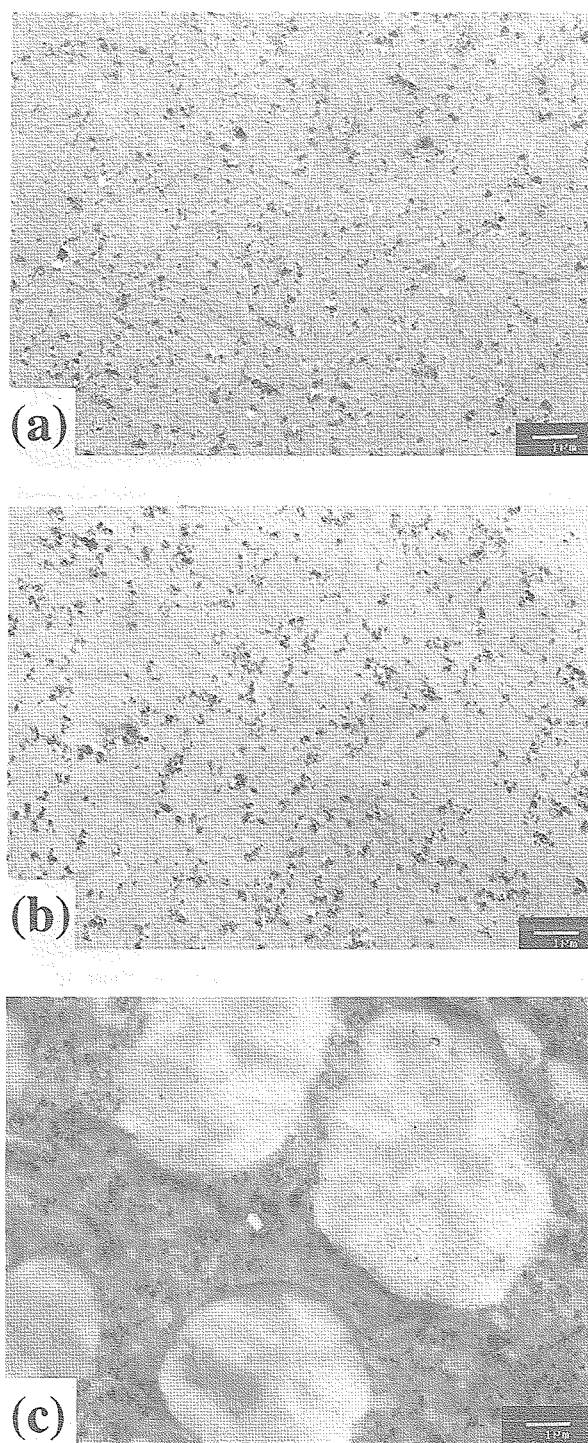


Fig. 2 Transmission electron micrographs of 10 phr CB-filled composites which are all semi-conductive. Matrix resin is (a) PE, (b) PP or (c) PP/PE blend (weight ratio of PP/PE=40/60). PP/PE blend was obtained by simultaneous blending.

とが観察される。一方、CB 充填 PP/PE ポリマーブレンド (Fig. 2(c)) では、CB が PE 相中に偏在し、有効な導電性網目を形成している構造が観察される。パーコレートする前の 6 phr 付近の組織観察は現在検討中である。

3・2 電気抵抗率に及ぼす CB 表面処理の影響

CB 充填 PP/PE ポリマーブレンドの電気抵抗率に及

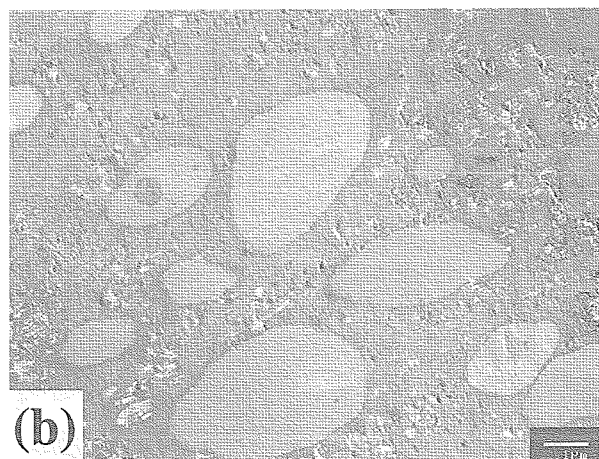
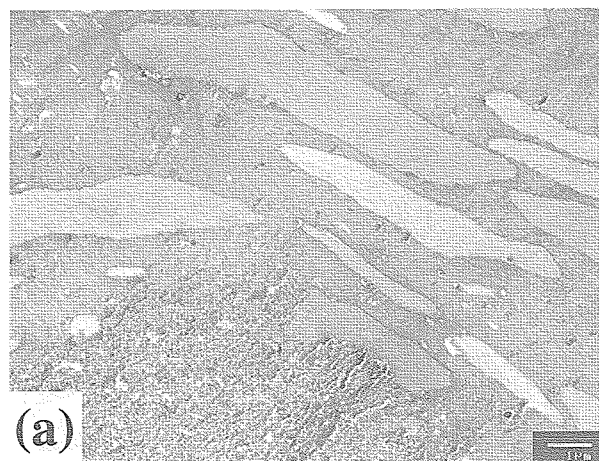


Fig. 4 Transmission electron micrographs of PP/PE blends filled with the non-treated CB. CB content is (a) 5phr (insulating) or (b) 9phr (semi-conductive), respectively. Weight ratio of PP/PE was fixed at 40/60.

ばす CB 表面処理の影響を Fig. 3 に示す。未処理 CB 充填 PP/PE ポリマーブレンドの電気抵抗率 (○) は CB の充填量が多くなるに従い低下し、パーコレーションしきい値は約 6 phr であった。PP/PE ポリマーブレンド (重量比 40/60) 中で PE 相は連続相であり、CB 粒子は充填量 6 phr 付近で PE 相内において導電性網目を形成し始めたと考えられる。Fig. 3 で未処理 CB 充填 PP/PE ポリマーブレンド (○) が絶縁性を示した CB 充填量 5 phr (Fig. 4(a)) と、導電性を示した CB 充填量 9 phr (Fig. 4(b)) の TEM 観察を行った。CB は PE 相 (海) に偏在していることが観察される。CB が PE 相に偏在するのは、CB/PE の界面エネルギーが CB/PP より低いことに起因すると報告されている⁷⁾。また、Fig. 4(a) における PP 相 (島) が細長い帯状になり絶縁帯を形成したため、未処理 CB 5 phr 充填試料は絶縁性 (電気抵抗率約 $10^{15} \Omega \text{cm}$) を示したと考えられる。

また Fig. 3 で、シランカップリング剤処理 CB を充填した PP/PE ポリマーブレンド (● 及び ▲) は、未処理 CB 充填系と同様、CB 充填量の増加と共に電気抵抗率が低下している。しかしパーコレーションしき

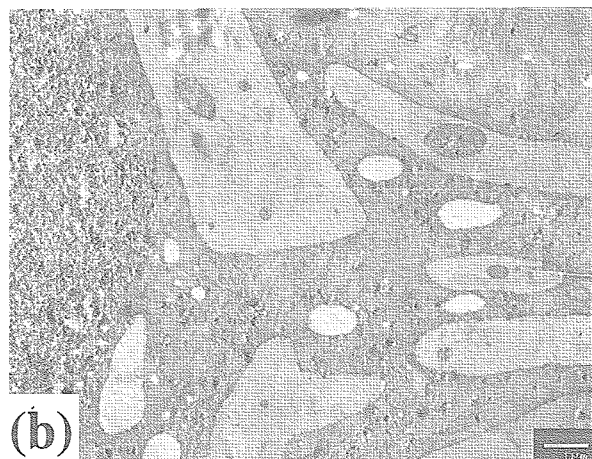
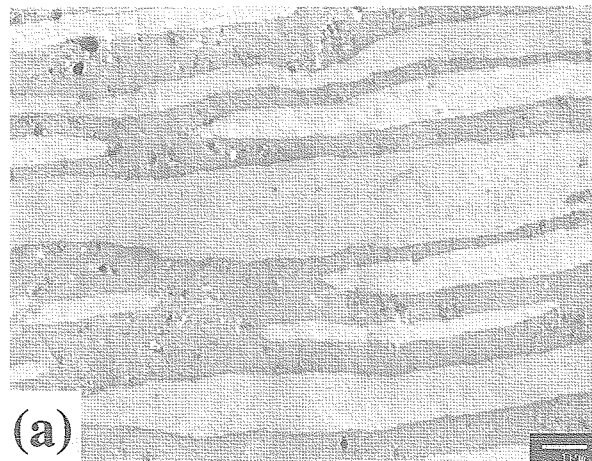


Fig. 5 Transmission electron micrographs of PP/PE blends filled with the PS-treated CB. CB content is (a) 7 phr (insulating) or (b) 10 phr (semi-conductive), respectively. Weight ratio of PP/PE was fixed at 40/60.

い値は、PS 処理 CB 充填系 (▲) で約 9 phr であるのに対し、APS 処理 CB 充填系 (●) では約 1.5 phr である。PS 処理 CB 充填 PP/PE ポリマーブレンド (▲) の結果は、PS の有機官能基がプロピル基で極性をもたないため、CB の分散性は向上するが、CB 同士の導電性網目の形成には有効でないことを示唆している。PS 処理 CB 充填 PP/PE ポリマーブレンドの TEM 観察を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a) は PS 処理 CB 7 phr 充填試料 (絶縁性)、Fig. 5(b) は PS 処理 CB 10 phr 充填試料 (半導性) である。CB は PE 相内である程度の凝集体を形成しており、CB の充填量が多くなる (Fig. 5(b)) と、PE 相内で CB の導電性網目が形成される。Figs. 5 で注目すべき点は、未処理 CB 充填系 (Fig. 4(a)) でも観察された細長い帯状の PP 相 (色の薄い部分) が観察されることである。この PP 相が、導電性 PE 連続相を分断するため、パーコレーションしきい値が高くなったことが考えられる。

一方、Fig. 3 で APS 処理 CB 充填 PP/PE ポリマーブレンド (●) のパーコレーションしきい値は約 1.5 phr と未処理 (○) と比べて大きく低下している。これは、



Fig. 6 Transmission electron micrograph of a PP/PE blend filled with 5 phr of the APS-treated CB (semi-conductive). Weight ratio of PP/PE was fixed at 40/60.

有機官能基部分がアミノプロピル基である APS での処理は、PP/PE ポリマーブレンド中で CB 粒子がより少ない充填量で導電性網目を形成することを示唆している。APS の無機官能基が CB と結合し、一方 APS の有機官能基（アミノ基）が他の CB（または CB と結合した APS）とも結合する可能性がある。このため、少ない CB 充填量でも導電性網目を形成したと考えられる。APS 処理 CB 5 phr 充填試料の TEM 写真を Fig. 6 に示す。未処理 CB 充填系（Fig. 4(a)）あるいは PS 処理 CB 充填系（Fig. 5(a)）と同様、細長い帯状の PP 相が観察されるが、CB 粒子は PE 相（海）内だけでなく PP 相（細長い帯状部分）内にも分散している。CB 粒子が PP 相内にも分散したのは、APS 処理により CB の表面張力が低下し、CB/PP の界面エネルギーが CB/PE に近づいたためと考えられる⁷⁾。PE 相だけでなく PP 相内にも導電性網目を形成したことにより、パーコレーションしきい値が著しく低下したと考えられる。

3・3 電気抵抗率に及ぼすマトリックス高分子の影響

前節までは CB 充填高分子複合材料において、マトリックスを PP/PE ポリマーブレンドとすること、及び CB を APS で表面処理することにより、パーコレーションしきい値が低くなることを明らかにした。本節では、APS 処理 CB を充填した高分子複合材料の電気抵抗率に及ぼすマトリックス高分子の影響について検討する。Fig. 7 に APS 処理 CB 充填 PP/PE ポリマーブレンド（●）と APS 処理 CB 充填 PE（▽）の電気抵抗率測定の結果を示す。CB 充填量と電気抵抗率の関係にマトリックスの影響は表れず、パーコレーションしきい値は両系共に約 1.5 phr であった。当初期待した、マトリックス高分子をポリマーブレンドにすることにより電気抵抗率及びパーコレーションしきい値が低くなる効果は APS 処理系では得られなかった。

そこで、APS 処理 CB を 5 phr 充填した PE の TEM

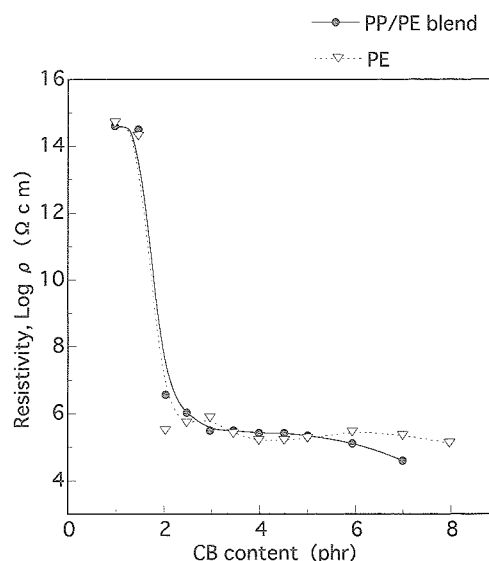


Fig. 7 Dependence of resistivity ρ of CB-filled PP/PE blends and PE composites on the APS-treated CB content. Weight ratio of PP/PE was fixed at 40/60.

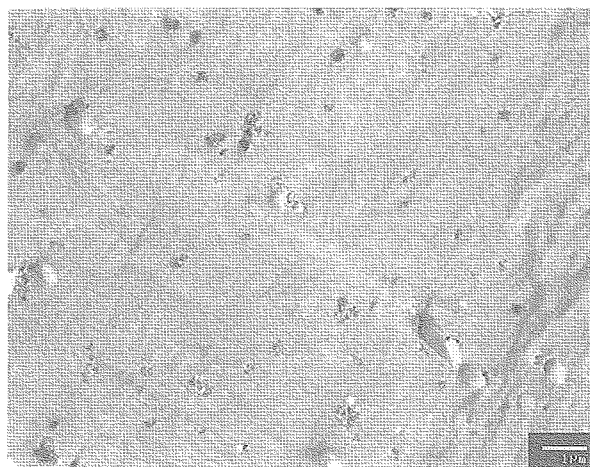


Fig. 8 Transmission electron micrograph of a PE composite filled with 5 phr of the APS-treated CB (semi-conductive).

観察（Fig. 8）を行い、APS 処理 CB 充填 PP/PE ポリマーブレンド（Fig. 6）と比較した。Fig. 8 より、APS 処理 CB 粒子は、PE 相内で均一に分散しているのが観察される。一方 Fig. 6 右上部分では、APS 処理 CB 粒子が部分的に凝集して塊状になっている様子が観察される。CB 粒子の局部的凝集は均一な導電性網目の形成には不利であり、このため電気抵抗率が期待した程低下しなかったと考えられる。

4 結 言

ポリエチレン（PE）またはポリプロピレン（PP）単体にカーボンブラック（CB）を充填した複合材料では、CB 充填量約 10 phr（parts per 100 parts of resin）で電気抵抗率が $10^{15} \Omega$ cm 程度から $10^8 \Omega$ cm 程度に急激に低下（パーコレート）する。本研究では電気抵抗が急激に低下する CB 充填量（パーコレーションしきい

値)を低下させることを目的とした。

まず、マトリックスとして PP/PE ポリマーブレンドを用いることにより、パーコレーションしきい値は 6 phr 付近に低下した。さらに CB を γ -アミノプロピルトリメトキシシラン (APS) で表面処理することにより、パーコレーションしきい値は 1.5phr と大幅な低下を達成した。ただし、APS 処理 CB を用いた場合、マトリックスが PP/PE ポリマーブレンドでも PE 単体でもパーコレーションしきい値にほとんど差は表れなかった。その理由として PP/PE ブレンド中における CB 粒子の凝集が考えられる。今後 APS 処理 CB 粒子の分散性改善により、CB 充填 PP/PE ポリマーブレンドのパーコレーションしきい値は 1.5phr よりもさらに低下することが期待される。ポリマーブレンドと表面処理との併用の効果については今後の検討課題である。

謝 辞

本研究は、名古屋工業大学大学院ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの外国人研究員特別招聘計画の援助を受けた。また電子顕微鏡観察は、三菱化学㈱ポリマー加工研究所青木雄二氏に依頼した。ご協力に深く

感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Bueche, F., J. Appl. Phys., **44**, (1973), 532.
- 2) Miyasaka, K., Watanabe, K., Jojima, E., Aida, H., Sumita, M. and Ishikawa, K., J. Mater. Sci., **17**, (1982), 1610.
- 3) 住田雅夫, 城島栄一郎, 相田広巳, 宮坂啓象, 石川欣造, 高分子論文集, **40**, (1983), 203.
- 4) Carmona, F., Barreau, F., Delheas, P. and Canet, R., J. Phys. Lett., **41**, (1980), 531.
- 5) Flandin, L., Prasse, T., Schueler, R., Schulte, K., Bauhofer, W. and Cavaille J.-Y., Phys. Rev. B, **59**, (1999), 14349.
- 6) 住田雅夫, 表面, **31**, (1993), 48.
- 7) Sumita, M., Sakata, K., Asai, S., Miyasaka, K. and Nakagawa, H., Polym. Bull., **25**, (1991), 265.
- 8) 永田謙二, 上田益宏, 久村崇久, 高橋清久, 材料システム, **19**, (2000), 57.
- 9) 永田謙二, 高橋清久, 峠 直樹, 稲葉光治, 鈴木直子, 材料システム, **21**, (2003), 55.