

## 炭素-ポリウレタン複合体の力学物性と導電性

古川 睦久\*・薄田 謙二\*・横山 哲夫\*

Mechanical Properties and Electrical Conductivity  
of Carbon-Polyurethane Composites

by

Mutsuhisa Furukawa\*, Kenji Susukida\*, and Tetsuo Yokoyama\*

Carbon-Polyurethane Composites were prepared from polyetherurethane (PPG-TDI-BD) and electrical conductive fillers. The fillers used were graphites, carbon black (Ketjen EC and BP-2000), carbon fiber,  $\text{CuCl}_2$ -,  $(\text{FeCl}_3)$ -graphite intercalation compounds (GIC), and nickel powder. Mechanical properties,  $T_g$ , thermal stability, and electrical conductivity of these composites were studied. The GIC which is unsatable in air was satablized in the polyurethane matrix. The electrical conductivity of  $\text{CuCl}_2$ -PU composities was slightly better than that of graphite-PU. The conductivity of carbon black (5~15wt%) -PU showed  $10^6 \sim 10^3 \Omega \text{ cm}$ . Carbon fiber reinforced mechanical properties and thermal stability of the PU composites. Carbon fiber-PU composites may be used as shielding materials of electromagnetic interference.

## 1. 緒言

エレクトロニクス機器の小型化や高性能化にともない良好な力学物性を具備した導電性エラストマーの開発が望まれており、二三の導電性エラストマーが開発されてきている<sup>1-6)</sup>。導電性高分子には高分子自体の化学構造を制御することにより得られるものと、絶縁性の高分子にカーボンブラックや金属等の導電性付与剤を効果的に分散させることにより得られるものがある。導電性エラストマーの開発には後者の方法が取られており、主題は導電性付与の能力の高い充填剤の開発と効率の良い分散法の開発にある。

本研究では構造規制の容易さからプラスチック、塗料、接着剤、エラストマー等広範囲に用いられ、優れた力学物性を持っているポリウレタンをマトリックスとし、導電性付与の能力がある黒鉛、カーボンブラック、黒鉛層間化合物、炭素繊維、ニッケル粉末を充填剤とする複合体を合成し、優れた力学物性と導電性を兼ね備えたエラストマーを開発することを目的とした。

## 2. 実験

## 2.1 ポリウレタン原料

ポリグリコールには数平均分子量約1000のポリ(オキシプロピレン)グリコール(PPG)を、ジイソシアナートには2,4-トリレンジイソシアナート(TDI)を、鎖延長剤には1,4-ブタンジオール(BD)を用いた。PPGは乾燥窒素を減圧下80℃で吹き込むことにより乾燥して用いた。TDI, BDは使用直前に蒸留精製した後用いた。

## 2.2 導電性付与剤

導電性を持ちかつ補強充填剤となりうると考えられる次の物質を選んだ。炭素化合物として黒鉛では天然黒鉛(NG)、人造黒鉛(AG)を、カーボンブラックではケッチェンブラック(Ketjen EC)とBP-2000(Cabot社製)、炭素繊維ではPAN系炭素繊維(CF、直径7ないし8 $\mu$ 、長さ200ないし500 $\mu$ ;東レ製)を用いた。また $\text{CuCl}_2$ -黒鉛( $\text{CuCl}_2$ -GIC)、 $\text{FeCl}_3$ -黒鉛( $\text{FeCl}_3$ -GIC)層間化合物も用いた。

昭和62年9月30日受理

\*材料工学科(Department of Materials Science and Engineering)

黒鉛と金属ハロゲン化物の層間化合物<sup>7)</sup>は、内径12mm、長さ150mmの反応容器 (Pyrex 製) を用い黒鉛と  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬製・試薬級) 及び無水の  $\text{FeCl}_3$  (和光純薬製・試薬級) を  $\text{C}/\text{CuCl}_2$  (あるいは  $\text{C}/\text{FeCl}_3$ ) を約5で混合した状態で合成した。まず減圧下120℃に加熱し結晶水及び付着水を除去した後、真空中で熔封した。これを300℃で7日間反応させた。反応終了後室温まで自然冷却して試料を取り出した。

金属微粉末として高い導電性付与剤として知られているニッケル粉末 (和光純薬, 100メッシュ以下) を用いた。

### 2. 3 ポリウレタン複合体の合成

ポリマーグリコールとジイソシアナートを配合比  $K$  ( $= [\text{イソシアナート基のモル数}] / [\text{ポリマーグリコールのモル数}] \approx 2$ ) で混合し窒素雰囲気下80℃で反応させプレポリマーを得た。これに  $\text{BD}$  を配合比  $M$  ( $= [\text{BD}] / [\text{プレポリマー中のイソシアナート基のモル数}] \approx 0.2$ ) で加え均一な粘稠物を得た。等分した粘稠物に約5, 10, 15, 20, 25 wt%の導電性付与剤を添加し激しく攪拌混合した。その後脱泡し、鋳型に入れ窒素雰囲気中90℃で約2日間架橋させてシートを得た。

### 2. 4 力学物性及び導電性測定

応力-歪関係は生成したポリウレタンシートから打ち抜いた長さ約40mm、幅1.8mm、厚さ1~3mmの試験片を用いて、島津オートグラフ IS-5000により50℃で歪み速度  $0.33\text{mm}^{-1}$  で測定した。

熱的性質は理学電機製卓上型熱分析装置サーモフレックスのDSCユニットを用い、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で測定した。

広角X線回折は東芝簡易型自記X線回折装置により、Ni フィルターをつけた  $\text{CuK}\alpha$  線を用い30KV, 16mA で測定した。

導電率は標準抵抗と直列に試料を組み込んだ回路に定電圧をかけることにより測定した標準抵抗端子間の電圧を用い体積抵抗値として算出した。

## 3 結果と考察

### 3. 1 $\text{CuCl}_2$ , $\text{FeCl}_3$ -黒鉛層間化合物のキャラクタリゼーション

黒鉛層間への反応物質の挿入によって電気抵抗が減少することがわかってき、この黒鉛層間化合物 (GIC) を新しい電子材料として利用する試みがなされている。しかし一般に GIC は極めて不安定であり、

空気中で取り扱い難い点が欠点である<sup>8)</sup>。そこでこの欠点を補うため、マトリックスであるゴムに GIC を分散させ、安定化をはかることを意図とし、導電性付与剤として GIC を合成した。 $\text{CuCl}_2$ -GIC 及び  $\text{FeCl}_3$ -GIC は比較的合成が容易で空気中での安定性も他の GIC に比べて良いために、大平らの方法に<sup>7)</sup> より合成した。

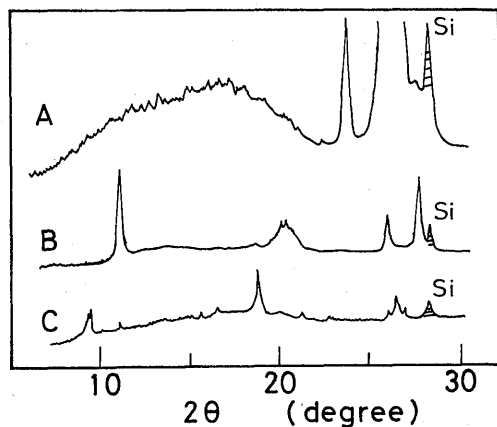


Fig. 1 X-ray Diffraction Profiles of (A) Artificial Graphite (AG), (B)  $\text{CuCl}_2$ -Graphite Intercalation Compound ( $\text{CuCl}_2$ -GIC), and (C)  $\text{FeCl}_3$ -Graphite Intercalation Compound ( $\text{FeCl}_3$ -GIC).

図1に人工黒鉛 (AG) から合成した  $\text{CuCl}_2$ -,  $\text{FeCl}_3$  黒鉛化合物のX線回折図を原料である AG のそれとともに示す。各化合物の  $2\theta = 28.5^\circ$  付近の回折ピークは標準として入れた Si の回折ピークである。AG は  $26.5^\circ$  と  $24^\circ$  付近に鋭い回折ピークと  $20 \sim 10^\circ$  付近にブロードなピークを示した。合成した  $\text{CuCl}_2$ -黒鉛化合物は  $27.5^\circ$ ,  $20^\circ$  付近に第2ステージ化合物の,  $21^\circ$ ,  $11^\circ$  付近に第3ステージ化合物の回折ピークが見られること及び  $26.5^\circ$  の黒鉛のピークの存在から、この化合物は第2ステージ及び第3ステージ化合物の混合した GIC であると言える。また合成した  $\text{FeCl}_3$ -黒鉛化合物は  $27^\circ$ ,  $18.5^\circ$ ,  $9.5^\circ$  付近の回折ピークより第1ステージ化合物の GIC であることがわかった。これらの GIC は文献<sup>7)</sup> より  $340 \sim 150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の導電性を持つと予想される。また大気中室温において  $\text{CuCl}_2$ -GIC は相当に安定であるが、 $\text{FeCl}_3$ -GIC は分解が徐々に進行することが報告されているので、ポリウレタンとの混合直前まで減圧封管中に保持した。

### 3. 2 ポリウレタン複合体の力学物性と導電性

合成した試料のうち、無充填のポリウレタンは無色

透明なゴム状弾性体であるが、充填剤を添加した試料はすべて黒色のゴム状弾性体であった。ケッチェンブラック及びBP-2000系試料では充填率5%の試料のみシートとして得られたが、それ以上の充填率ではウレタンプレポリマーを吸着してしまい均一な混合が困難となった。シート状試料を得るためには前もってこれらの充填剤に流動パラフィン等の不活性溶媒を吸油させ、マトリックスであるポリウレタンプレポリマーとの混合時に流動性を与えることが必要であろう。またFeCl<sub>3</sub>-GICでは脱泡過程において架橋反応が生じシート状試料は得られなかった。

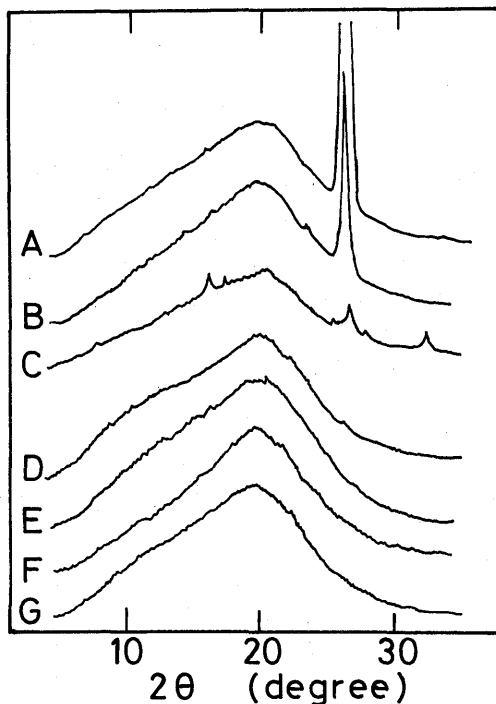


Fig. 2 X-ray Diffraction Profiles of Polyurethane Composites.

- (A) AG (20wt%) - PU
- (B) Natural Graphaite (NG) (17wt%) - PU
- (C) CuCl<sub>2</sub>-GIC (20wt%) - PU
- (D) Ni (20wt%) - PU
- (E) Ketjen EC (5wt%) - PU
- (F) BP-2000 (5wt%) - PU
- (G) PU (control)

図2に合成した試料のX線回折図を示す。無充填のポリウレタンは無定形ポリマー特有の $2\theta=20^\circ$ を頂点とするブロードなピークを示した。また黒鉛系(図2の(A), (B)), カーボンブラック系(図2の(E), (F))及びNi系の(図2の(D))の回折図は、基

剤ポリマーの回折ピークの上に充填剤が持つ構造のピークが重なった回折像を示した。図示していないがCF系の回折図はカーボンブラック系と同様な回折図を示した。CuCl<sub>2</sub>-GIC系X線回折図にはCuCl<sub>2</sub>-GICの $21^\circ$ 付近の回折ピークはポリウレタンのブロードなピークに重なっているが、 $27.5, 15, 9^\circ$ 付近にステージ2, 3に基づくピークが観察された。この結果はCuCl<sub>2</sub>-GICがポリウレタン中でもその構造を破壊されることなく充填されていることを示唆している。

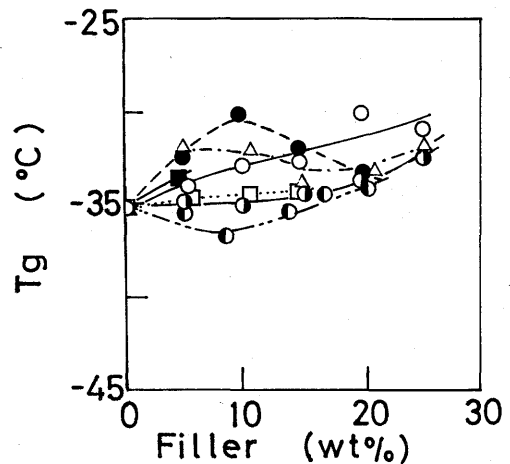


Fig. 3 Dependence of Tg of Polyurethane Composites on Filler Content.

- CuCl<sub>2</sub>-GIC - PU, ● AG-PU
- ◐ NG-PU,
- Carbon Fiber (CF)-PU
- BP-2000-PU, ■ Ketjen EC-PU
- △ Ni-PU

図3に複合体におけるポリウレタンのソフトセグメント(ポリエーテル鎖部分)のガラス転移温度Tgと充填率との関係を示す。CF系, Ni系, CuCl<sub>2</sub>-GIC系では充填率の増加とともにTgは上昇する傾向があり, その他の系ではほぼ一定か, わずかに上昇する傾向が見られた。Tgの上昇はポリウレタン鎖のミクロブラウン運動の束縛を示しているので, 充填率の増加とともに, ポリウレタン中のソフトセグメントとハードセグメントの相混合が進行したか, 充填剤とポリマー鎖の強い相互作用が生じたと考える。

図4に複合体の熱安定性の尺度と考えられる $200^\circ\text{C}$ 付近の吸熱ピーク温度と充填率の関係を複合体におけるピーク温度と無充填物のそれとの差として示す。この吸熱ピークはポリウレタンのハードセグメントの凝

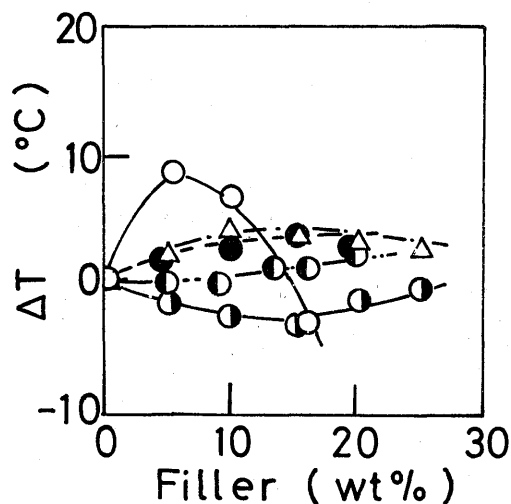


Fig. 4 Dependence of Temperature of Endothermic Peak at about 200°C of Polyurethane Composites on Filler Content.

$\Delta T$  designates difference of peak temperature of composite and that of polyurethane (control).

○  $\text{CuCl}_2$ -GIC-PU, ● AG-PU  
 ● NG-PU, ● CF-PU  
 △ Ni-PU

集や充填剤との相互作用に関与したピークである。AG系、NG系では充填率の増加にともないその温度は降下し極小値を取った。またCF系及びNi系では低充填率においてわずかに増加しその後はほぼ一定値を取った。 $\text{CuCl}_2$ -GIC系では低充填率のところを上昇し最大値を取った後、急激に降下する傾向を示した。これらの熱的性質の測定結果は、いずれの充填剤とも基剤ポリマー鎖との界面での相互作用が生じていることを示唆している。

図5、6に相対伸長度及び相対ヤング率と充填率の関係を示す。各々の相対量は複合体の値に対するマトリックスポリマーのみの値の比である。無充填ポリウレタンの伸長度はおよそ1.4であり、ヤング率は41 kg/cm<sup>2</sup>であった。充填量の増加によらず、Ni系では伸長度、ヤング率ともほとんど変化がなく一定であり力学物性への充填効果が認められなかった。これはNi粉末の比重と基剤ポリマーの比重との違いによるNi粉末の分散性の悪さに基づくものであろう。黒鉛を充填したNG系、AG系では充填量の増加とともに伸長度、ヤング率とも増加する傾向を示した。これは黒鉛が応力集中箇所として作用したためであると考えられる。CF系では伸長度においてわずかな減少及びヤン

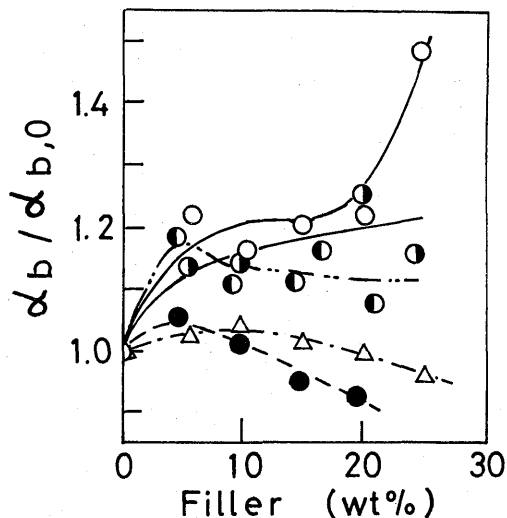


Fig. 5 Dependence of Relative Ultimate Elongation of Polyurethane Composites on Filler Content.

Relative elongation designates a ratio of elongation of composite to that of polyurethane (control).

○  $\text{CuCl}_2$ -GIC-PU, ● AG-PU  
 ● NG-PU, ● CF-PU  
 △ Ni-PU

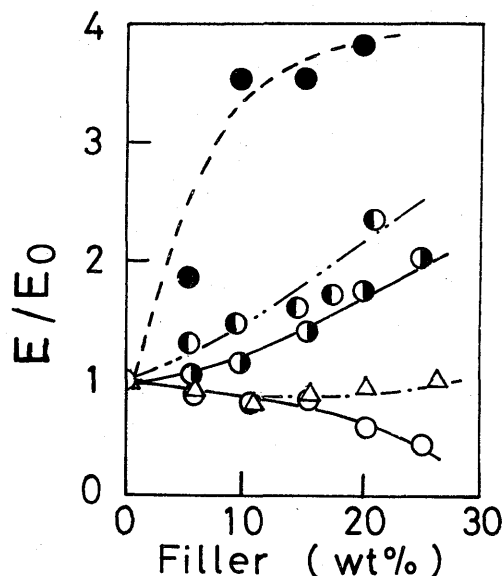


Fig. 6 Dependence of Relative Young's Modulus of Polyurethane Composites on Filler Content.

Relative Young's modulus designates a ratio of Young's modulus of composite to that of polyurethane (control).

○  $\text{CuCl}_2$ -GIC-PU, ● AG-PU  
 ● NG-PU, ● CF-PU  
 △ Ni-PU

グ率の著しい増加が見られ、短繊維 CF の寄与による著しい補強充填効果が現れた。CuCl<sub>2</sub>-GIC 系では伸長さの上昇はあるがヤング率の低下が著しく約25 wt%の充填率では未充填物の約 $\frac{1}{3}$ となった。

図7に各試料の体積固有抵抗と充填率の関係を示す。NG系、AG系、CuCl<sub>2</sub>-GIC系、Ni系は充填率の増加にともない導電率はわずかに上昇したが期待した程の性質を出すことができなかった。導電性カーボンブラックであるケッチェン EC系及びBP-2000系では少量の添加により帯電防止材料、導電性材料として利用可能な性質を出すことができた。他の汎用導電性ゴムと比較してもほとんど同等かそれ以上の導電率と充填率の関係を示した。CF系が合成した複合体の中で最も良い導電性を示し約5 wt%で約 $10^4 \Omega \text{cm}$ まで体積抵抗は減少し、10 wt%で $10^2 \Omega \text{cm}$ のオーダーまで低下し EMI シールド用材料としての利用可能な範囲まで達しその後充填量を増してもほぼ一定であった。

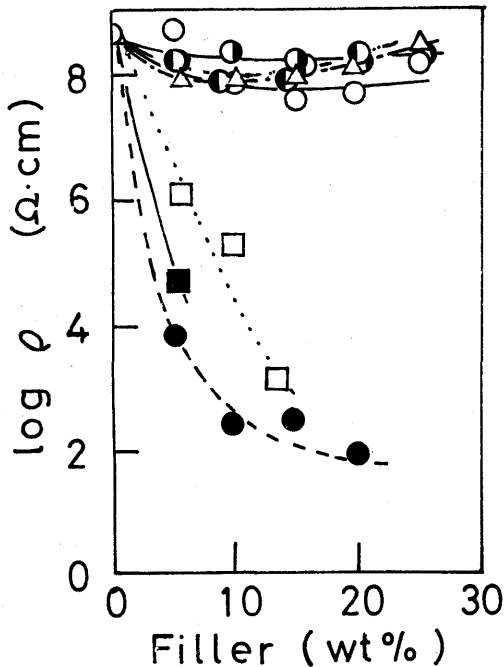


Fig. 7 Dependence of Resistivity of Polyurethane Composites on Filler Content.

○ CuCl<sub>2</sub>-GIC-PU, ○ AG-PU  
 ● NG-PU, ● CF-PU  
 □ BP-2000-PU, ■ Ketjen EC-PU  
 △ Ni-PU

#### 4. 結論

黒鉛、カーボンブラック、黒鉛層間化合物、ニッケル粉末を導電性付与剤とするポリウレタンエラストマーを合成し、X線回折、熱的性質、力学物性及び導電性を測定した結果、次のことがわかった。

1. 空气中で不安定な CuCl<sub>2</sub>-GIC をポリウレタン中に安定に組み込むことができた。合成したポリウレタン複合体は、充填率の増加とともに伸長率は増加し、ヤング率は減少した。導電率は未充填のものに比較し少し改良されたが、その程度は黒鉛から合成した複合体のそれよりわずかに良い程度であった。

2. ニッケル-ポリウレタン複合体では Tg がわずかに上昇したが、熱安定性および力学物性は未充填のものとはほぼ同じであった。

3. カーボンブラックはポリウレタンプレポリマーの吸着量が多く流動性が悪くなりシートとして得にくかった。しかし、複合体の導電性は少量の添加でもって改良された。

4. 炭素繊維-複合体では補強充填効果が顕著にあらわれ力学物性の向上がみられ、導電性も電磁妨害遮蔽材料としての性質を持っていた。

今後、高い導電性を示す GIC やカーボンブラックをポリウレタン中に効率よく分散させること、及びポリウレタン鎖と相互作用を示すイオンの導入によりさらに良い性質を示す複合体の開発を目指したい。

謝辞：GIC の合成では内山休男博士の、導電性の測定では江頭 誠教授の、物性測定では江頭 満技官の協力をいただいたことを記し感謝いたします。本研究の一部は昭和61年度長崎先端技術協議会の研究助成金によって行った。

#### 文 献

1. V. E. グール著、貞政忠利訳、“導電性ポリマーの研究と応用”，横川書店（1970）。
2. R. R. Juengel, Rubber World, 1986 Sep. 30.
3. A. I. Medalia, Rubber Chem. & Tech., 59, 432 (1986).
4. 浅田泰司, 日本ゴム協会誌, 58, 572 (1985).
5. 坂本龍治, 日本ゴム協会誌, 58, 588 (1985).
6. 多加田潔, 奥田謙介, プラスチックス, 33, 55 (1986).
7. 大平雅彦, 寺井隆幸, 高橋洋一, 炭素, 1986 No. 125, 45.
8. 稲垣道夫, 炭素, 1978, No. 94, 106.