

技術報告

高機能フッ素樹脂の実用化開発

Practical Applications of High-Performance Fluorinated Resin
with Low-Content Aligned Carbon Nanotube

三好健太郎* 矢嶋 尊* 坂井 徹* 中山喜萬** 古月文志***
MIYOSHI Kentaro YAJIMA Takeru SAKAI Toru NAKAYAMA Yoshikazu FUGETSU Bunshi

当社は、シリコン基板上に垂直配向したカーボンナノチューブ（以下、長尺配向 CNT）（長さ；100 μm 以上）を製造しており、フッ素樹脂に長尺配向 CNT を極少量（0.01～1%（weight））添加し、導電性・熱伝導性・機械特性に優れた高機能フッ素樹脂の商品化を目指して開発を実施している。また、NEDO の委託事業「革新的ナノカーボン材料先導研究」（2012 年度）では、フッ素樹脂粒子表面に長尺配向 CNT を定着・固定化させた高機能フッ素樹脂の実用化開発を実施した。併せて、高機能フッ素樹脂の製造プロセスの検討および最適化を行った。その結果、既存の炭素繊維を 15%（weight）含む市販品（体積抵抗率 $2.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱伝導率 $0.54 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、曲げ強度 素材の 5%Up、圧縮強度 素材の 24%Down）に対し、長尺配向 CNT を 0.01～1%（weight）含む高機能フッ素樹脂は、体積抵抗率 $2.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱伝導率 $0.64 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、曲げ強度 素材の 4.2% Up、圧縮強度 素材の 19%Down の性能を示し、極少量のカーボンナノチューブを含むフッ素樹脂においても高い性能を持つ事が確認できた。

We made Aligned carbon nanotube(CNT), which is Multi-walled CNT (length; 100 μm over) on Silicon wafer. As consistency of an application use, We made High-Performance fluorinated resin with good conductivity by doping 0.01-1% (weight) of Aligned CNT for practical applications of High-Performance fluorinated resin that have preferable electrical, thermal and mechanical characteristics. This study was supported by Leading Research & Development of innovative nanocarbon material Research Grant Program in 2012, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). We impregnated CNT on a fluorinated resin surface to make a High-Performance fluorinated resin and we evaluated its properties. As results of evaluation tests, We confirmed that volume specific resistance was $2.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, thermal conductivity was $0.64 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, bending stress rose by 4.2% and compressive load descended 19% by doping 0.05% (weight) or less of Aligned CNT. On the other hand, in case commercial material doped with existing carbon fiber of 15% (weight), volume specific resistance was $2.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, thermal conductivity was $0.54 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, bending stress rose by 5% and compressive load descended 24%. High-performance fluorinated resin doped with CNT of 0.01-1% (weight) has superior in physical properties to the marketed material.

1. はじめに

カーボンフィラーと樹脂との複合材料は、帯電防止や静電塗装のための導電性付与、成形・切削加工時の熱膨張防止の目的で、主に電子部品、自動車部品などの分野に利用されている。¹⁾

樹脂複合材料の製造方法は、加熱溶解した樹脂とカー

ボンフィラーを加熱し、熔融混練する方法が一般的である。また、カーボンフィラーはカーボンブラック（以下、CB）が一般的であり、導電性機能を付与するため 20～30%（weight）が添加されている。しかし、多量のカーボンフィラーを添加することにより樹脂本来のしなやかさが損なわれ、曲げが必要な部材への活用が難しい問題がある。また、添加量が多いことに起因するカーボンフィラーの脱落等を嫌う半導体製造分野や医療分野

* 開発・エンジニアリング 本部山梨研究所ナノカーボンプロジェクト

** 大阪大学 教授

*** 北海道大学 教授

において導入が進まない要因となっている。

カーボンナノチューブ(以下, CNT)は,ナノサイズの直径を持った繊維状の炭素結晶であり,樹脂に導電性付与する際に飛躍的に添加量を減らすことが可能となる。

しかし,樹脂中へCNTの均一混合を目指す際,CNTが短く切断されるため,CNTの添加量を低減すると所望の導電性や熱伝導性を得られない状況にある。

フッ素樹脂本来の特性を損なわず,カーボンフィラー添加量を極力少なくし,かつ,発塵リスクの低い樹脂複合材料を実現するために,長尺配向CNTを極少量含む高機能フッ素樹脂が望まれている。

2. 本開発の位置付けと目標

本開発では,フッ素樹脂に着目しCNT添加量が極めて微量でも,所望の導電性・熱伝導性・機械特性などの機能を付与することを目指した。

これまでの当社の研究開発においてフッ素樹脂の原料粒子(以下,フッ素樹脂粒子)の表面にCNTを定着・固定化しカーボンフィラー添加量を下げることが可能であることを既に報告した²⁾。加えて,従来のCNTより繊維長の長い,長尺配向CNT(Fig.1,長さ100 μm 以上,直径約14nm)³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾を用いることで,樹脂に対するCNT添加量を極端に減らした際に,高い導電性能が得られる可能性について検討してきた⁸⁾。

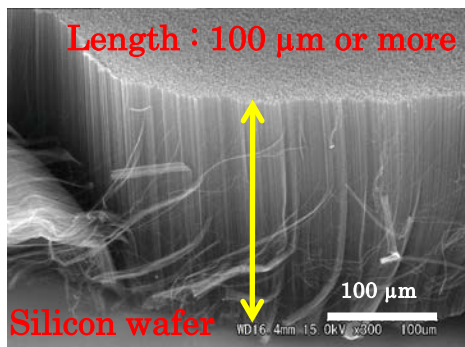


Fig.1 Fe-SEM image of Aligned CNT

本開発の目的は,高機能フッ素樹脂製造において,より簡便・量産向けでかつ低コストの高機能フッ素樹脂製造プロセスの開発を行うことにある。高機能フッ素樹脂の性能目標は以下の通りとした。

1) 導電性

フッ素樹脂に対して長尺配向CNT添加量0.01%(weight)以下において,フッ素樹脂の体積抵抗率 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2) 熱伝導性

フッ素樹脂に対して長尺配向CNT添加量が1%(weight)以下において,熱伝導率 $1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

3) 機械特性

フッ素樹脂に対して長尺配向CNT添加量1%(weight)以下において,フッ素樹脂素材の2~3倍の強度向上。

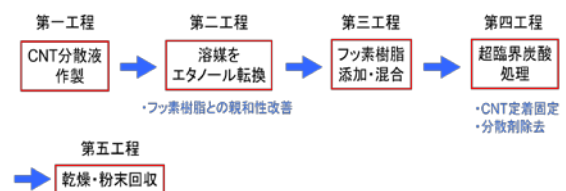
3. 高機能フッ素樹脂評価試験方法

フッ素樹脂に極少量のカーボンナノチューブ添加で導電性・熱伝導性・機械特性の向上を目指すには,樹脂に対して均一にカーボンナノチューブを分散させることが必要である。本開発では,カーボンナノチューブを溶媒中に均一分散させた分散液を作製し,その後フッ素樹脂と分散液を混合後,フッ素樹脂に均一にカーボンナノチューブを分散させる手法を選択した。

分散液の分散媒は水(以下,水分散液)とメチルエチルケトン(以下,MEK分散液)の2種類を作製後,超臨界炭酸法²⁾⁸⁾を利用し,フッ素樹脂粒子表面に0.01~1%(weight)の範囲において長尺配向CNTを定着・固定化することで高機能フッ素樹脂を試作した。それぞれのプロセスをTable.1に示した(Process A, Process B)。

CNTは,当社製の長さ100 μm 以上,直径14nm CVDによる結晶成長のままのas grownタイプとCVD後2,600 $^{\circ}\text{C}$ で2時間の熱処理を施し結晶性を高めたannealタイプを用いた。また,フッ素樹脂はダイキン工業株式会社製 品番 M-18 (PTFE:平均粒径25 μm)を用いた。

<Process A:水分散液>



<Process B: MEK分散液>



Table.1 Fabrication process of High-Performance fluorinated resin

導電性,熱伝導性,機械強度の評価は,成形体での評価を実施したが,その作製方法を次に示す。

高機能フッ素樹脂粒子を金型に投入後,手動圧縮成形機(三庄インダストリー株式会社製,MH-50)を使用して,常温,圧力40MPaの条件にて成形を行い,密度 $2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ のフッ素樹脂予備成形体を得た。その後,高機能フッ素樹脂予備成形体を真空電気炉(光洋サーモシステム株式会社製,真空ボックス炉,MB-888-V)にて360 $^{\circ}\text{C}$,4時間焼成

処理を行うことにより、高機能フッ素樹脂成形体を得た。

4.1 導電性評価結果

作製ロットの異なる MEK 分散液と水分散液を用いて作製した高機能フッ素樹脂の導電性能評価結果を Fig.2(Process A :水分散液を用いたプロセス, Process B : MEK 分散液を用いたプロセス)に示す。

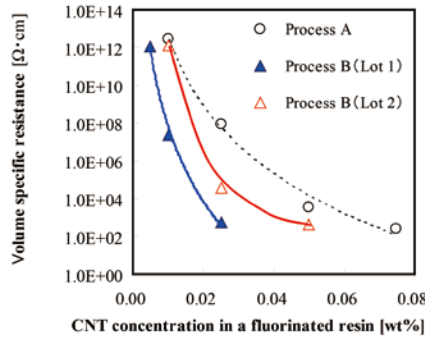


Fig.2 Electric conductivity performance of High-Performance fluorinated resin

MEK 分散液 (ロット 1) を用いて作製した高機能フッ素樹脂は、樹脂に対する CNT 添加量 0.01%(weight)において $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性が得られた。さらに、作製ロット間に多少のばらつきがあるものの、従来使用していた水分散液を用いて作製した高機能フッ素樹脂よりも、導電性能が良好であることが確認できた。

水分散液を用いる場合、フッ素樹脂に対する水の濡れ性を改善するために分散媒をエタノール転換する必要があり、エタノール転換時の CNT の凝集リスクや製造プロセスの煩雑化の課題があった。MEK 分散液を用いる場合、MEK 分散媒とフッ素樹脂の濡れ性を改善するプロセスが不要であり、分散液作製後にフッ素樹脂添加・混合プロセスへと移行できる利点がある。また、MEK 分散液の場合、導電性阻害物質である分散剤量が水分散液と比較して 1/5 で済むことも利点として挙げられる。作製ロット間のばらつきは、MEK 分散液中の CNT が、10 μm 程度に切断されていたことと樹脂中の CNT の長さにはばらつきが生じていたことが主因であると考えられる。

4.2 熱伝導性評価結果

長尺配向 CNT の長さ、結晶性 (anneal タイプと as grown タイプの比較) の異なる CNT を用いて高機能フッ素樹脂を作製し、熱伝導性を評価した結果を Fig.3 に示す。

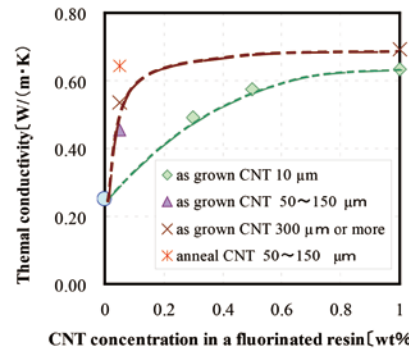


Fig.3 Thermal conductivity performance of High-Performance fluorinated resin

長尺配向 CNT 添加量 1 %(weight)において、長さが 300 μm 以上の CNT を用いた場合、長さが 10 μm 以下のものと比較して熱伝導性が向上 (熱伝導率: $0.69 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) することが判明した。

300 μm 以上の長尺配向 CNT を用いた試験片は、肉眼の観察において CNT が凝集しているにもかかわらず、高い熱伝導性が得られた。

熱伝導性は、樹脂中の CNT の分散性以上に CNT の長さのファクターが大きく影響を及ぼすものと考えられる。また、50~150 μm の長尺 CNT (添加量 0.05%(weight)) を含むフッ素樹脂は、anneal タイプの CNT ($0.64 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) が、as grown タイプの CNT (熱伝導率: $0.45 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) に比較して熱伝導性が 1.4 倍ほど向上することが判明した。結晶性の高い anneal タイプの CNT を添加する方が、熱伝導性を大きく向上させることが可能であることが理解できる。

フッ素樹脂に長尺配向 CNT 0.05%(weight)添加した場合、樹脂素材の 2.6 倍の熱伝導率向上が確認できた。

4.3 機械特性評価結果

フッ素樹脂に対する長尺配向 CNT の添加量を変更した高機能フッ素樹脂を作製し、機械特性について引張、曲げ、圧縮特性を評価(JIS K7137-2 に準拠)した結果を Table.2 に示す。

Table.2 Mechanical characteristics of High-Performance fluorinated resin

material		PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
Material/ addition concentration			CNT/1 wt%	CNT/0.1 wt%	CNT/0.01 wt%	Carbon fiber/15wt%
Tensile characteristics	The maximum point tensile load [N]	237.67	209.00	147.69	125.91	90.9(※)
	The maximum point tensile stress [MPa]	20.62	16.40	12.25	10.60	7.4(※)
	Elastic modulus [MPa]	298.09	142.17	613.75	195.06	586(※)
	tensile strain [%]	339.25	280.09	137.98	31.78	17.2(※)
Bending characteristics	Elastic modulus [MPa] (0.05-0.25%)	589.00	752.00	656.34	614.22	831.5
	The maximum bending stress[MPa]	13.88	17.15	14.51	14.42	14.65
Compressive characteristics	Compressive load [kN]	1.35	1.22	1.50	1.10	1.02

※ tension rate ; 5 mm/min

長尺配向 CNT 添加量 1 %(weight)においては、樹脂素材よりも引張、圧縮の機械特性が下回った。CNT 添加量が多いことに起因するフィラーの凝集が主因であり、フィラー量が多い場合に機械特性が下がる典型的な傾向と理解できる。

長尺配向 CNT 添加量 0.1 %(weight),0.01 %(weight)の引張特性は、樹脂素材を 40~60%下回る傾向を示したが、曲げ・圧縮特性は 10%ほど向上することを確認できた。

5. 結語

導電性、熱伝導性、機械特性の高い性能を備えた高機能フッ素樹脂の実用化を目指し、フッ素樹脂粒子表面(平均粒径 25 μm の PTFE 粒子)に 0.01 ~1%(weight)の長尺配向 CNT を定着・固定化するプロセスで、高機能フッ素樹脂の試作・評価を実施した。

併せて、導電性、熱伝導性、機械特性を併せもつ高機能フッ素樹脂の製造プロセスの最適化を行い、MEK 分散液を用いた高機能フッ素樹脂の製造プロセスを確立することができた。

導電性は、CNT 添加濃度 0.01% (weight) において体積抵抗率 $2.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ を確認し、目標値を達成できた。

一方、熱伝導性は、CNT 添加濃度 0.05% (weight) において熱伝導率 $0.64 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であり目標値達成には至らなかった。一般的に、CNT の長さ、結晶性を高めると、CNT 同志が互いに相互作用しやすくなり、より凝集しやすくなる。CNT の高結晶化により CNT 単体の熱伝導性は上昇したが、樹脂に対して局所的に CNT が凝集付着しており、樹脂のみの領域が熱伝導を阻害していると推測される。

機械特性に関しては、圧縮強度、曲げ強度で 10%程度の向上が確認されたが、いずれの CNT 添加量において

も目標値達成には至らなかった。高機能フッ素樹脂成形体には、CNT の凝集起因で空隙が生じていることを SEM 観察によって確認しており、測定時の荷重によって空隙部が起点となってクラックが発生することが主因と予想される。

本検討を通して、高機能フッ素樹脂の各物性に対して、CNT の分散性、長さ、結晶性のパラメータが及ぼす効果を定性的に理解することができた。今後は、CNT の分散性、長さ、結晶性の各パラメータの定量的な効果を把握するとともに、分散困難な長繊維、高結晶な CNT を樹脂中に均一分散できるプロセスの改善に取り組んでいく予定である。

最後に、本研究を進めるにあたり多大な御支援と御指導を賜りました独立行政法人、新エネルギー・産業技術開発機構、電子・材料・ナノテクノロジー部に、深くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 微粉体市場の現状と将来、富士キメラ総研 (2011).
- 2) 矢島尊,坂井徹,安部敏行,三好健太郎,古月文志.大陽日酸技報.(30).39-40 (2011).
- 3) Y. Nakayama, "Synthesis, Nanoprocessing, and Yarn Application of Carbon Nanotubes", J. J. Appl. Phys, 47 (2008) 8149.
- 4) T. Nagasaka, M. Yamamura³, M. Kondo, Y. Watanabe⁴, K. Akasaka, K. Hirahara, and Y. Nakayama, "Synthesis of Brushlike Carbon Nanotubes Using Wet-Processed Catalyst", J. J. Appl. Phys. 48 (2009) 06FF06.
- 5) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, and Y. Nakayama, "Growth of Highly Dense Brushlike Carbon Nanotubes Using Layered Catalysts and Rapid Heating", J. J. Appl. Phys, 48 (2009) 065006.
- 6) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, S. Akita, and Y. Nakayama, "Effect of Oxygen Included in Substrates for Growth of Brushlike Carbon Nanotubes", J. J. Appl. Phys, 48 (2009) 091602.
- 7) 末金皇,長坂岳志,坂井徹,中山善萬.大陽日酸技報.(23).8-13 (2004).
- 8) フッ素樹脂の最新動向.シーエムシー出版 (2013).