

帯電防止用導電性樹脂材料の試作開発

三神 武文・有泉 直子

Experimental Development of the Conductive Resin Material for Antistatic Application

Takefumi MIKAMI and Naoko ARIIZUMI

要 約

導電性を付与するためのフィラーとして導電性高分子を使用した樹脂材料を試作した。代表的な導電性高分子であるポリアニリンをフィラーとして使用するため、ドーパントと熱安定性について検討した。その結果、ドーパントとして

-トルエンスルホン酸を使用したポリアニリンを210℃でポリスチレンへ混練したところ良好な導電性を示した。

Abstract

The resin material that used the conductive polymer as filler to add conductivity was produced experimentally. To use the polyaniline that was a typical conductive polymer as filler, the dopant and the heat stability were examined. As a result, when the polyaniline with the *p*-toluenesulfonic acid as a dopant was kneaded with the polystyrene at 210 °C, good conductive property was shown.

1. 緒 言

プラスチックは軽量性、生産性、耐腐蝕性、低コストの面などから、家庭用、事務用、自動車搭載用などの用途を問わず、電気・電子機器に多用されている。これらプラスチック成形品のなかでも導電性が必要とされる分野が増えており、導電性物質（導電性フィラー）を混入させることにより導電性を付与したプラスチック材料（導電性樹脂材料）が使用されている。

フィラーとしては、カーボンブラックや銅・アルミニウムなど各種金属粉末や極細金属繊維が利用されている。しかし、導電性を付与しやすい金属系フィラーは高価であり、またカーボンブラックなどの安価なフィラーは高充填が必要なため、成形性が低下する。特に一番広く用いられているカーボンブラックは表面から脱落しやすく、電子部品に利用した場合、損傷の可能性があるなどの問題点も指摘されている。

そこで本研究では、カーボン系、金属系以外の導電性フィラーとして導電性高分子を使用した導電性樹脂材料を試作開発し、各問題点の改善を目指した。一般に導電性高分子類は不溶・不融性のため加工性が低く応用が難しいとされているが、汎用樹脂に混練することで加工性を高めることができると考えられる。

今年度は代表的な導電性高分子であり、比較的low cost

トであるポリアニリンについてフィラーとして利用可能であるか検討した。ポリアニリンはドーパント（電子供与性あるいは授容性の化学物質）の添加により導電性を持つが、その種類によって導電性や熱安定性が異なるため、特にドーパントについて検討した。

2. 実験方法

2-1 ポリアニリンの合成

ポリアニリンは酸化剤（ペルオキソ二硫酸アンモニウム）による化学酸化重合で合成した。4℃に冷却した塩酸性アニリン溶液にドーパントを加え、酸化剤であるペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液を徐々に加え重合を行った。反応終了後、反応液をろ過しポリアニリンを回収した。

使用した試薬は以下のとおりである。

- ・アニリン（和光純薬工業(株)試薬特級）
- ・ペルオキソ二硫酸アンモニウム（和光純薬工業(株)試薬特級）
- ・塩酸（和光純薬工業(株)試薬特級）

ドーパントとして以下の試薬を使用した。

- ・硫酸（和光純薬工業(株)試薬特級）
- ・*p*-トルエンスルホン酸（和光純薬工業(株)試薬特級）

- ・カンファースルホン酸 (和光純薬工業(株)試薬特級)
- ・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (和光純薬工業(株))
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸 (東京化成工業(株))



図1 ポリアニン粉末

2-2 試料の作成

ポリアニリンの電気伝導度測定用の試料は、(株)東洋精機製作所ミニテストプレスを使用し加圧成形により作製した。

ポリアニリンと樹脂の混練には二軸押出機 (株)東洋精機製作所ラボプラストミル)を使用し、それぞれの樹脂に適した温度でポリアニリンと混練した。その後、(株)東洋精機製作所ミニテストプレスを使用しホットプレスで加工した。

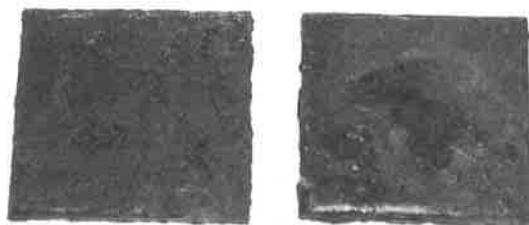


図2 加工した試料

使用した樹脂は以下のとおりである。

- ポリプロピレン (PP) : 出光石油化学製J-3021GR
- ポリスチレン (PS) : PS ジャパン製SGP10
- ポリエステル (PET) : ユニチカ製NEH2050

表1 混練・加工温度

樹脂	混練・加工温度 (°C)
ポリプロピレン (PP)	180
ポリスチレン (PS)	210
ポリエステル (PET)	280

2-3 評価

導電率は抵抗率計 (株)ダイインスツルメンツ製 ロレスタ GP MCP-T610型)を使用し、四探針法で評価した。

熱重量分析にはTAインスツルメンツ社製 STD2960を使用した。

3. 結果および考察

3-1 熱安定性の確認

ポリアニリンをフィラーとして用いる場合、樹脂へ混練する際にその樹脂の熔融温度で安定であることが求められる。そこで、分解やドーパントが脱離すると重量減少が起きることから、熱重量分析により評価した (図3)。

無機酸である塩酸・硫酸および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をドーパントとした場合、160~180°Cから重量減少が始まるが、有機酸である

-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ではより高温側まで重量減少が起きていない。このことから

-トルエンスルホン酸などの有機酸がより適していると分かった。

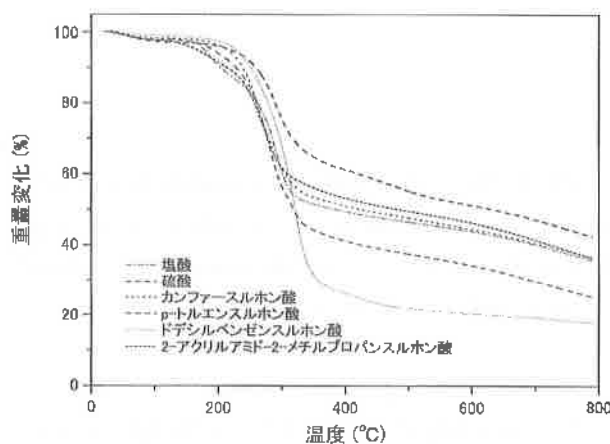


図3 ポリアニリンの熱重量分析結果

3-2 導電性の変化

加圧成形したポリアニリンの電気伝導率を4端子法により測定した。

ドーパされたポリアニリンは常温において $10^1 \sim 10^2$ S/cmと高い導電性を示した。これらを加熱し導電率の変化を調べた (図4)。

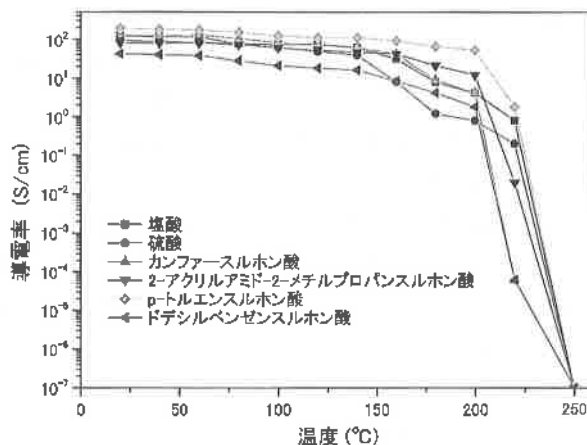


図4 導電率の変化

無機酸である塩酸・硫酸は180℃から導電性が低下しはじめ、200℃を超えたところから急激に低下した。p-トルエンスルホン酸などの有機酸では200℃まで緩やかに低下した後、急激に低下していた。

この結果と熱安定性の結果をあわせると、

- ①ポリアニリンのドーパントとしては有機酸を用いる
- ②200℃以下で加工可能な樹脂に混練する

ことが必要と考えられる。

3-3 導電性樹脂の試作

二軸押出機により粉末状ポリアニリンと各樹脂を混練、その後ホットプレスによりシート状に成形した試料の導電率を測定した。

p-トルエンスルホン酸でドーブしたポリアニリンを30wt%添加し、210℃で加工したポリスチレンは良好な導電性を示し、約0.3S/cmの導電率を得られた。

しかしポリプロピレン、ポリエステルでは導電性は得られなかった。ポリプロピレンでは加工温度は低いのでポリアニリン自体の導電性の低下は少ないと思われるが、混練時の分散性が悪かったことが原因と思われる。ポリエステルは加工温度が280℃と高いため、ポリアニリン自体の導電性が低下したと思われ、熱安定性の結果と一致した。

4. 結 言

ポリアニリンをプラスチックのフィラーとして利用可能か検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 熱安定性はドーパントとして有機酸を使用したポリアニリンが無機酸より安定であった。
- (2) 加圧成形したポリアニリンの導電性と温度の関係を測定したところ、200℃から大きく低下した。
- (3) 粉末状のポリアニリンをフィラーとして用いた導電樹脂を試作した。p-トルエンスルホン酸でドーブしたポリアニリンを30wt%添加し、210℃で加工したポリスチレンは良好な導電性を示し、約0.3S/cmの導電率を得られた。

今後は混練条件の改善やポリアニリン以外の導電性高分子（ポリピロール、ポリチオフェン等）をフィラーとして検討、導電性の向上を目指す。

参考文献

- 1) 吉野勝美, 小野田光宣: 高分子エレクトロニクス, コロナ社, p.370 (1996)
- 2) 吉野勝美: 導電性高分子のはなし, 日刊工業新聞社, p.149 (2001)
- 3) 吉村進: 導電性ポリマー, 共立出版, p.95 (1987)
- 4) 山本隆一他: 最新導電性高分子全集, 技術情報協会,

p.322 (2007)

- 5) 赤木和夫他: 最新導電性材料技術大全集【上巻】, 技術情報協会, p.491 (2007)