

論文内容要旨 (和文)

平成14年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 材料物理工学講座

学生番号 02522203

氏名 佐藤栄治



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 分岐型気相成長炭素繊維の超微量添加高分子フィルムにおける
導電性発現機構

カーボンナノチューブ (CNT) を高分子複合材料の機能性フィラーとして用いる場合、1) アスペクト比が大きいため少量添加で高い導電性を達成できる、2) 高分子の機能 (耐衝撃性等) を損なわずに導電性を付与できる、3) 良外觀成形品、など他の炭素材料 (カーボンブラック、カーボンファイバー) に比べ高い優位性がある。しかし、CNT/高分子複合体の導電性機構として CNT による導電路の形成が考えられているが、どのような機構で形成されるかは明らかになっていない。一方、CNT/高分子複合体の特性は CNT の種類、分散状態、長さ大きく依存すると考えられるが、現状の分散方法では CNT の切断が起きやすく、また、複合体中の長さに関してはほとんど報告がない。そのため、本研究では、超多層 CNT として知られる気相成長炭素繊維 (VGCF) を使い、VGCF の分散方法と長さの観点から導電路形成メカニズムを明らかにすることを目的とする。

本論文は全5章から構成されている。各章の内容を以下に示す。

第一章「序論」では CNT を導電性フィラーとして利用する場合の CNT/高分子複合体特性を左右すると考えられる要素を述べるとともに、本論文の目的である CNT による導電性付与機構の重要性について述べた。

第二章「VGCF の均一分散方法の確立」では、有機溶媒に溶解させる高分子の種類に着目し、高分子が VGCF 分散に及ぼす影響について考察するとともに、VGCF の均一分散方法の確立を行った。

第三章「VGCF の長さ測定方法の確立と長さ比較」では、 $10\mu\text{m}$ 以上の VGCF の長さを測定できる新規長さ測定方法を確立し、混合条件変化に伴う VGCF の長さ測定と比較を行った。

第四章「VGCF/紫外線硬化樹脂フィルムの硬化前後における導電性変化」では、VGCFの超微量添加における硬化前後の急激な導電性向上機構について、VGCFの形態と紫外線硬化樹脂の体積変化率から考察を行った。

第五章「総括」では、VGCF/高分子複合体の導電性について、VGCFの分散方法、長さ・形態、高分子の体積変化率の観点からまとめた。

VGCF/高分子複合体の分散性は高分子の構造と粘度に影響すると考えられる。特に高分子溶液中にVGCFをプロペラ機械攪拌により分散させた場合、構造中に六員環を多く含む高分子ほどVGCFの分散性が向上することがわかった。また、本論文で開発した長さ測定方法を用いて混合条件変化による長さ測定を行った結果、熔融混合分散によるVGCFの長さはプロペラ機械攪拌分散によるVGCFの長さ比べ半分以下まで低下することが明らかになった。つまり、VGCF/高分子複合体に導電性を付与させる場合、プロペラ機械攪拌のようなVGCFの切断効果の小さい分散方法が効果的であると言える。分散方法と長さ測定方法を明らかにした上で、VGCF/紫外線硬化樹脂フィルム(20 μ m)の硬化前後の抵抗値測定を行った結果、VGCF濃度が0.005wt%以上で急激な体積抵抗率の減少が誘起されることが明らかになった。要因として、(1)合成段階で生じる分岐型VGCF、(2)マトリックスの硬化前後の体積変化率が考えられる。また、VGCFの長さが複合体フィルム厚に対し1/4以上、かつ、マトリックスの体積変化率が1.3%以上であればマトリックスに依らず複合体硬化前後において導電性が向上することが見出せた。

これまで、VGCF複合体のみならずCNT複合体の電気特性に関する報告が数多くされており、複合体の電気特性はVGCFやCNTのネットワーク構造の形成によることは示されていたが、導電路形成機構については明らかにされていなかった。本論文では、分岐型VGCFおよび高分子マトリックスの硬化前後における体積変化率がVGCFによる導電路形成機構の一因であることをはじめて示した。

(10pt 2,000字程度 2頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成14年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 物理材料工学講座

学生番号 02522203

氏名 佐藤栄治



論文題 Mechanism of enhancement about electric conductivity for polymer composite film including a trace amount of branched type vapor-grown carbon fiber

We have investigated the mechanism about the appearance of a conductive path with vapor grown carbon fiber(VGCF) in VGCF/polymer composite thin film, which has produced through achieving good VGCF dispersion by measuring accurate length of VGCF. It was found that benzene ring in polymer structure such as polycarbonate(PC) or polystyrene(PS) have effected complete dispersin of VGCFs in 10wt% polymer solution with mechanical stirring. It was thought that benzene ring in polymer structure interacted with π electron of VGCF. On the other hand, to determine VGCF length and its distribution and to investigate the length change by mixing, we have established our own method. It was found that the average length of VGCF by melt-mixing with PC have become half. The precise length was determined with mechanical stirring in 10wt%PC/THF solution. Based on the dispersion method and VGCF length, we investigated the volume electrical resistivity before and after UV irradiation for VGCF/UV-curable resin composites film(20 micron thickness). It was unexpectedly found that volume electrical resistivity was rapidly decreased ($10^2 \sim 10^3$ [ohm cm]) by UV irradiation when the concentration of VGCF is more than 0.005wt%. It was suggested that the presence of a small amount of branched VGCF(L form, X form, Y form and so on) which was synthesized during the production of VGCF changed volume electric resistivity of the composite film before and after UV irradiation. This study allows us that the presence of branched VGCF and the volume shrinkage change of polymer matrix by curing are the key factors to make a conductive path for VGCF/polymer composite.

(12pt シングルスぺース 300 語程度)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 18 年 2 月 9 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 山崎 浩人

副査 米竹 孝一郎

副査 田村 安春

副査 池田 進

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学.....専攻

氏名 佐藤 栄治.....

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

分岐型気相成長炭素繊維の超微量添加高分子フィルムにおける導電性発現機構

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 18 年 2 月 6 日

場所 ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 3F 秦ホール

4. 審査年月日

論文審査 平成 18 年 1 月 17 日 ~ 平成 18 年 2 月 6 日

最終試験 平成 18 年 2 月 6 日 ~ 平成 18 年 2 月 6 日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	物質生産工学	氏名	佐藤 栄治
学位論文の審査結果の要旨			
<p>カーボンナノチューブ(以下 CNT)を用いた高分子複合体の特性に関する研究では、CNTを熔融混合、超音波等で分散させた複合体の物性評価(電気特性、熱特性、機械特性等)がほとんどである。これに対して、複合体を作製する過程において電気的特性がどのように変化するかは明らかになってなく、さらに、CNT/高分子複合体の特性は、複合体中のCNTの長さに大きく依存するにも関わらず、その長さはほとんど報告されていなかった。</p>			
<p>本学位申請者はCNT複合体に大きく影響を及ぼす「分散」と「長さ」をしっかりと把握した上で、CNT/高分子複合体の電気特性評価を独自の方法で行い、マトリックスである高分子の体積変化率と複合体の硬化前後における抵抗率から複合体の導電性発現機構について新しい体系的見解を提案している。</p>			
<ol style="list-style-type: none"> 1. 具体的には、CNTとして気相成長法により合成されたVGCF(Vapor Grown Carbon Fiber)をマトリックス(高分子溶液、オリゴマー等)中でプロペラ機械攪拌により均一分散(VGCF凝集体から一本、一本への分散)させ、分散後の長さ測定を実験的に研究している。高分子の構造、マトリックスの粘度の観点からVGCFがマトリックス中で均一分散する原因を検討し、あわせて分散後の長さ測定方法として特色ある手法を提案している。さらに、せん断速度と粘度からVGCFが切断される応力を論理的に計算することで、低粘度下でのプロペラ機械攪拌におけるVGCFの切断効果が非常に小さいことを示している。(第二章～第四章) 2. 紫外線硬化樹脂中にVGCFを均一分散させた試料に紫外線を照射し、硬化前後における抵抗率を連続的に測定する方法を用い、極わずかなVGCFの添加量(0.01wt%)で、硬化前後において膜厚方向に対する抵抗率が1/1000まで減少することを「VGCFの濃度」、「試料膜厚」、「試料面積」の観点から示している。この原因について、マトリックスである紫外線硬化樹脂の硬化前後における体積変化が、分岐型VGCFの移動を誘起することで上下間を貫通するような導電路が形成されるためとの解釈を示している。(第四章) 3. マトリックスの硬化前後の体積変化率(X軸)と硬化前後における導電率の増加率(Y軸)について整理し、体積変化率の大きいマトリックスほど硬化前後における導電率の増加率が大きくなることについて体系化した見解を提案している。この関係図は工業的にも価値あるものであり、例えば、高分子(プラスチック)に導電性、帯電防止性を付与するような場合において基礎的指針を与えている。(第五章) 			
<p>審査委員一同はこれら一連の研究結果が有用であるとともに、工業的にも材料設計を行う際に重要な指針となると判断した。これら研究結果は、すでに2編の論文として専門ジャーナルに掲載されていると同時に、さらに、1編が現在投稿中である。その一部を日本および海外において特許として申請している。また、国際学会での発表も2件行っている。以上より、審査委員一同は本論文が学位論文の価値を有すると判断し合格であると判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、最終試験を口頭により本論文及びそれに関連する分野に対して行った。本学位申請者は基礎的学力を有し、さらに未解決の研究課題についても独自の視点から実験計画を立案、考察する問題解決力、洞察力を有すると審査委員一同が認めた。これより博士(工学)の学位授与に関する最終試験に合格であると判定した。</p>			