

導電性ポリマーコンポジット (1) :

CNT/ポリマーナノコンポジットのパーコレーション閾値の予測法

CNT とポリマーの導電性ナノコンポジットのパーコレーション閾値は ①CNT のアスペクト比, ② CNT 凝集体の解砕の程度, ③ CNT 単独あるいは CNT 凝集体の分散の均一性に大きく支配される。このことは、カーボンブラック(CB)あるいは金属粉などの球状フィラーを用いたポリマーコンポジットの閾値が、ポリマーとフィラーとの界面エネルギーに大きく依存する、即ちポリマーの種類によって閾値が大幅に変動する、という点が異なっている。

また、CNT 系は CB 系とは異なり、ポリマー中での分散には、凝集体の解砕(“分散”という表現にふさわしい)の程度とポリマー中での“分布”の程度の両方の意味が含まれる。本来、分散と分布は分けて考えるべきであるが、一般的に両者を含めて分散という表現を用いる場合が多い。例えば、図1の4つのケースで分散と分布の程度をみると、(a)は分散及び分布共に悪く、(b)は分散は悪いが、分布は均一、(c)は分散は良いが、分布は不均一、(d)は分散及び分布共に良好である。導電ネットワークの形成の点からは、分散及び分布の両方が良好な(d)よりも、分散が良好だが、分布は不均一な(c)が好ましい。

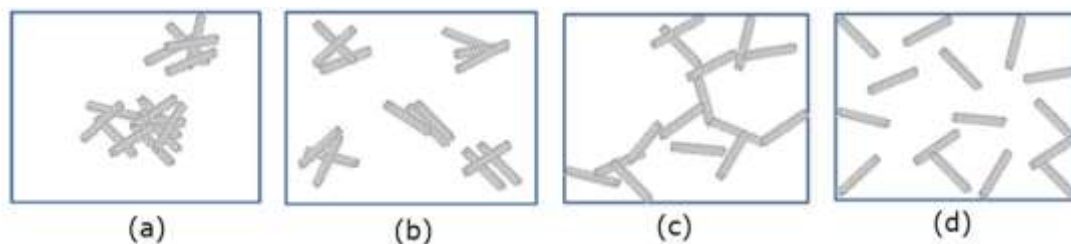


図1 ロッド状フィラーのポリマー中での分散及び分布の状態

CNT の凝集体がほぐれたものは高いアスペクト比を有するので、上記の図1の状態とは様相は異なり、分散が良好でかつ均一に分布している方が導電ネットワークを形成しやすく、低い閾値を与えられられる。

Liら¹⁾は IPD (Interparticle Distance)法により CNT/ポリマーコンポジットの閾値を予測する方法を提案している。CNT 単独および CNT 凝集体の最近接距離がトンネル伝導を示す 10 nm になった場合にパーコレーション現象が起こると仮定し、閾値を予測する手法である。最初に、モデルとして 図2 の3種類を考える。モデル(a)ではロッド状の CNT がポリマー中に完全に均一に分散している。モデル(b)は球状の CNT 凝集体が均一に分布しているケースで、凝集体の内部にはポリマーが滲入できる。モデル(c)はモデル(a)とモデル(b)

の組合せであり、実際のコンポジットの形態に最も近いと考えられる。それぞれのモデルに対して CNT 及び CNT 凝集体間の最近接距離(IPD)がトンネル伝導が可能となる 10 nm になる CNT の体積分率がパーコレーション閾値として算出される。ただし、式(2)式の導出過程では、この 10 nm は凝集体の直径(D)に比較し $10\text{ nm} \ll D$ であるので、無視でき、トンネル伝導を起こす粒子間距離の 10 nm は幅のある数値で良いことになる。

(a)~(c)のそれぞれのモデルに相当した閾値を表す式を 1)~(3)式次に示す。なお、式の導出に関しては原報を参照して頂くこととして、ここでは、結果のみを記す。

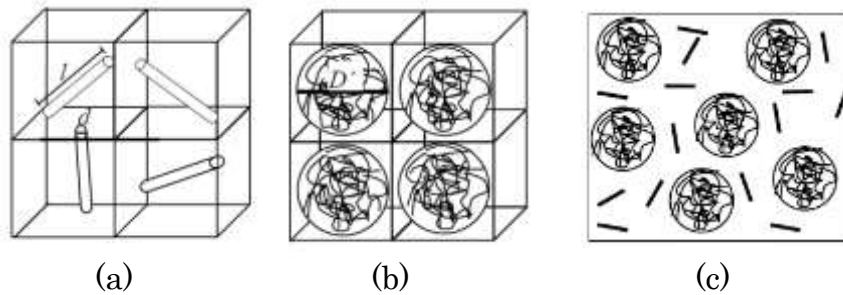


図 2 CNT/ポリマーコンポジットのモデル:(a) 円筒状の CNT が均一分散している, (b) CNT が全て凝集体として存在している, (c) 個々の CNT と凝集体との混合物

モデル(a) :

$$P_c \approx \frac{\pi d^2 l}{4 \left(\frac{l}{3}\right)^3} = \frac{27 \pi d^2}{4 l^2} = \frac{21.195}{\alpha^2} \quad \dots \dots (1)$$

ここで、 P_c : 閾値, d : 直径, l : 長さ, α : アスペクト比である。

モデル(b) :

$$P_c = \frac{n V_{CNT}}{L^3} = \frac{\varepsilon \frac{\pi D^3}{6}}{(D + IPD)^3} \approx \frac{\varepsilon \pi}{6} \quad \dots \dots (2)$$

ここで、 n : 凝集体を形成している CNT の数, V_{cnt} : CNT の体積, L : 正方格子の一辺の長さ, D : 凝集体の直径, ε : 凝集体中の CNT の体積分率, IPD : 凝集体間の距離である。

モデル(c) :

$$P_c = \frac{\xi \varepsilon \pi}{6} + \frac{(1 - \xi) 21.195}{\alpha^2} \quad \dots (3)$$

ここで、 ξ : 凝集体の体積分率である。

(3)式を用い、 ε (凝集体中の CNT の体積分率) 及び ξ (凝集体の体積分率) のそれぞれの値に対して、アスペクト比とパーコレーション閾値との関係を示した曲線が図 3 の実線である。図中の□, △, ◇, ×印は他の著者らによって報告されている実験値で、理論曲線と実験値が比較的良く一致している。なお、図中の点線と●は板状グラファイト系に IPD 法を適用したものであるが、CNT 系と同様に実験値が理論曲線上にきている。

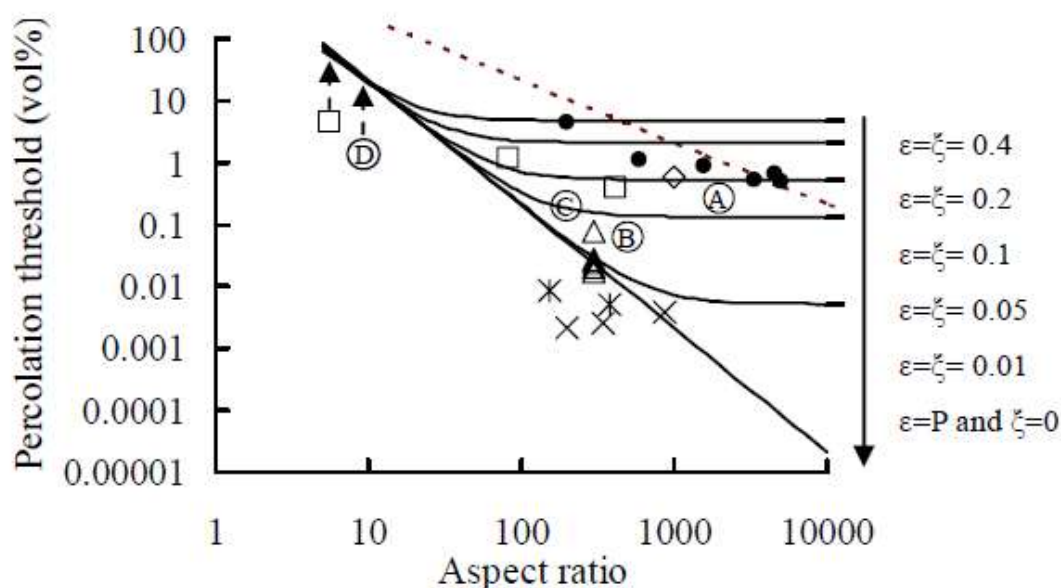


図 3 CNT/ポリマーナノコンポジットにおいて、CNT のアスペクト比がパーコレーション閾値に与える影響。実線 : CNT/ポリマー系, 点線 : 板状グラファイト (●)

図 3 から CNT/ポリマーナノコンポジットへの IPD 法の適用に関して次の結論が得られた。

- (1) 式(3)はパーコレーション閾値、CNT のアスペクト比と分散性の関係を的確に表現している。
- (2) CNT の分散が完全に均一な場合、閾値はアスペクト比によって一義的に決定される。
- (3) CNT の一部が凝集体として存在する場合には、CNT のアスペクト比がある値以上になると、閾値は CNT の分散性パラメーターである凝集体中の CNT の体積分率(ε)と凝集体の体積分率(ξ)によって規定され、アスペクト比の影響は低下する。

(4) IPD モデルは実験結果と良い一致を示し、ナノコンポジットのパーコレーション現象を説明するのに有効である。

以上、IPD 法が高アスペクト比フィラーを用いたポリマーナノコンポジットのパーコレーション現象に有効なことを文献に基づいて述べた。さらに、この方法の有効性は別の研究者によっても報告されている。

Vasileiou ら²⁾は、溶融混練法により製造した多層 CNT (MWCNT) / ポリマーナノコンポジット系にこの IPD 法を適用し、予測値と実験値が良い一致をすることを報告している。コンポジット中での MWCNT の長さの分布を画像解析により求め、式(3)を用いてパーコレーション閾値の予測値を求めている。その際、MWCNT は完全に均一分散していると仮定し、凝集体の体積分率 (ξ) はゼロとしているが、実際のコンポジットにおいては完全分散はありえない。しかし、図 4 の TEM 写真からは、MWCNT の分散性はかなり良好であると考えられる。

MWCNT の平均直径(d)を 30 nm とし、式(3)から Table 3.の結果を得ている。マトリックスポリマーに酸性のマレイン酸をグラフトした LLDPE を用いた系と、塩基性のアミノメチルピリジンをグラフトした LLDPE を用いた系のいずれでも、予測値と実験値に大きな差が認められず、IPD 法の適用の有効性が示された。また、極性の大きく異なるポリマーをマトリックスとして用いても予測値と実験値が良い一致をしていることから、CNT をフィラーとして用いた場合には、ポリマーの表面エネルギーの違いは閾値に大きな影響を及ぼさないことが分かる。

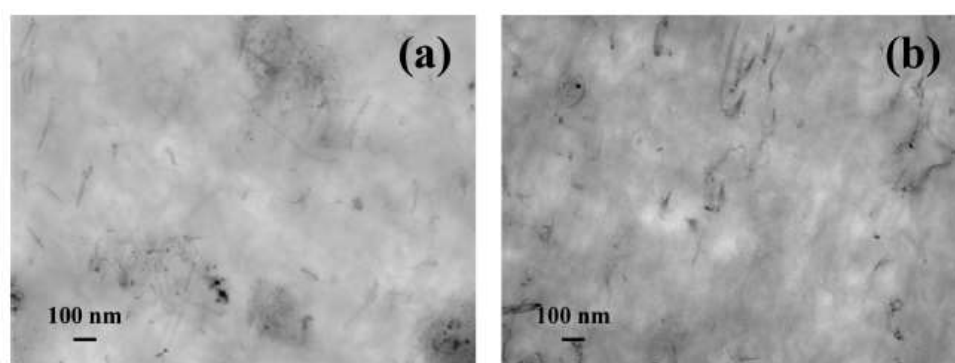


図 4 ナノコンポジットの TEM 写真 : 3.0 wt % MWCNTs / MA (a), / PY (b)

MA : maleic anhydride grafted LLDPE

PY : LLDPE-graft-aminomethylpyridine

Table 3. Percolation Threshold Concentration Based on IPD Model.

sample	L_{average} (nm)	experimental (vol %)	IPD model (vol %)
MA3	1190	1.8	1.3
PY3	720	5.0	3.7

参考文献

- 1) J. Li, P. C. MA, C. W. SZE, T. C. KAI, B. Z. TANG, J.-K. KIM, 16th International Conference of composite materials (2007), “Percolation threshold of polymer nanocomposite containing graphite nanoplates and carbpn nanotubes.”
- 2) A. A. Vasileiou, M. Kontopoulou, H. Gui, and A. Docoslis, ACS Appl. Materials Interfaces 2015, 7, 1624