

導電性ポリマーコンポジット (2):

CNT とカーボンブラックからなるハイブリッドフィラー系の相乗効果

カーボンナノチューブ(CNT)とカーボンブラック(CB)からなるハイブリッドフィラー系の導電性ポリマーコンポジットが注目されている。CBは安価ではあるがパーコレーション閾値は高くまた、機械的強度などの物性を低下させるという欠点がある。一方、CNTは価格が年々低下しているもののまだ高価ではあるが、閾値は低く、電気伝導度も高くさらに、機械的強度は増加する傾向にある。

Sun らは、図1のような多層CNT(MWCNT)/CBのハイブリッド系コンポジットのモデルを考え、WMCNTとCB間には相互作用が働かないと仮定して(1)式を提案している。式(1)において、 $\phi_{c,CNT}$ および $\phi_{c,CB}$ はそれぞれCNT及びCB単独系でのパーコレーション閾値を表し、 V_{CNT} 及び V_{CB} はハイブリッドフィラー系でパーコレーションが起こるCNT及びCBの添加量である。

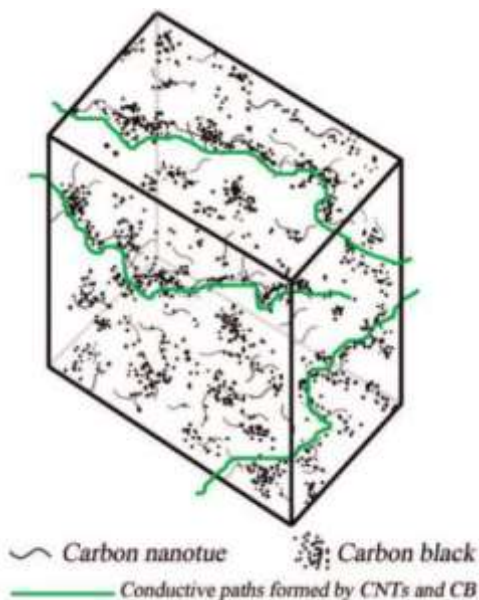


図1 MWCNT/CBハイブリッドフィラーによる導電チャンネルの形成モデル。ここで、CBはCNT同志の結合点として作用している。

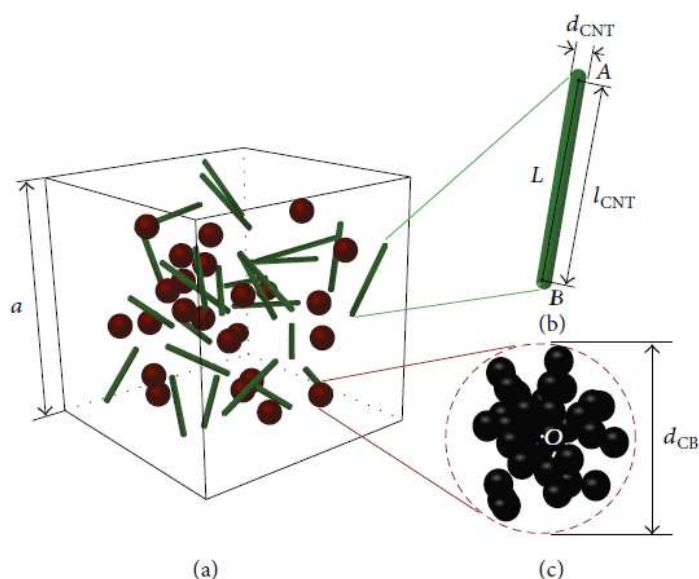
$$\frac{V_{CNT}}{\phi_{c,CNT}} + \frac{V_{CB}}{\phi_{c,CB}} = 1 \quad \dots (1)$$

式(1)は一般化して式(2)に変換される。(2)式の左辺の和が<1であれば、フィラーはそれぞれ独立して分散し、導電瀬チャネルは形成されず電気抵抗値は高い。一方、>1のケースでは、2種のフィラーからなる導電チャネルが形成され、抵抗値は低くなる。

$$\frac{V_A}{\phi_{c,A}} + \frac{V_B}{\phi_{c,B}} = 1 \quad \dots (2)$$

(2)式は前述したように2種のフィラー間の相互作用が無いと仮定したケースである。即ち、それぞれのフィラーの分散性は相互に影響を受けないと考えており、2種のフィラーを用いることによる相乗効果は無いことになる。

Chenら²⁾はCNTとCBのハイブリッドフィラー系のパーコレーション閾値をモンテカルロ法(MC法)を用いて予測し、ハイブリッドフィラーの相乗効果を確認している。用いたモデルを図2に示した。MC法によるフィラー相互の結合確率の求め、確率50%がパーコレーション現象が起こる点と一致することを確認し、式(3)を導いている。なお、式の導出の詳細は原報を参照のこと。



接触確率wを求め、

図2 MC法のシミュレーションモデル：(a) CB-CNT/ポリマーコンポジット、(b) CNT (c) CB凝集体

式(3)で Φ_0^{CNT} 及び Φ_0^{CB} はそれぞれ単独フィラー系での閾値を表し、 V_{CNT} 及び V_{CB} はそれぞれハイブリッド系でのパーコレーション現象が起こるCNT及びCBの体積分率を示して

いる。

図3には Sun's theory (式(2)) と対比して式(3)の結果を示した。2種のフィラー添加の相乗効果が無いとする式(2) (破線, 直線) に比較し, 式(3) (赤線) は閾値が明らかに低い。2種のフィラー間の相互作用により相乗効果により, 閾値が低下している。ただし,

$\widehat{V}_{\text{CNT}}/\Phi_0^{\text{CNT}} \ll 1$ 或いは $\widehat{V}_{\text{CB}}/\Phi_0^{\text{CB}} \ll 1$ であれば, 式(3)と式(2)の差異は無視できる

程度に小さくなる。

$$\left(1 - \frac{\widehat{V}_{\text{CNT}}}{\Phi_0^{\text{CNT}}}\right)^a + \left(1 - \frac{\widehat{V}_{\text{CB}}}{\Phi_0^{\text{CB}}}\right)^b = 1 \quad \dots (3)$$

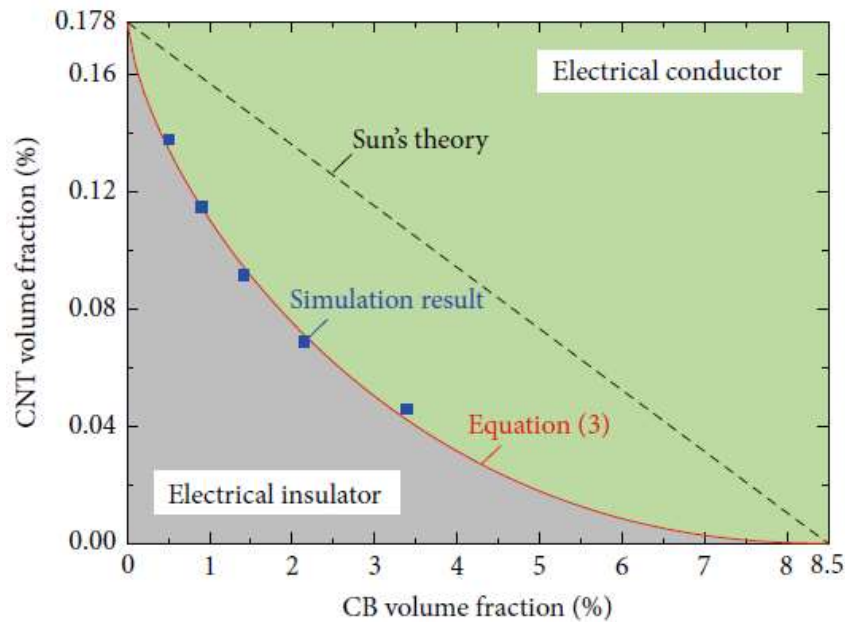


図3 CN-CNT ハイブリッドフィラーのシナジー効果：パーコレーション閾値でのCBとCNTの体積分率

CNTのアスペクト比およびCBとCNTの直径の比を変数としたMC法により, (3)式の指数a,bを求めることができその結果, (4)式を得ている。ここで, d_{CB} 及び d_{CNT} はそれぞれCB及びCNTの直径を表す。

$$\left(1 - \frac{\widehat{V}_{\text{CNT}}}{\Phi_0^{\text{CNT}}}\right)^{1.449} + \left(1 - \frac{\widehat{V}_{\text{CB}}}{\Phi_0^{\text{CB}}}\right)^{0.622+0.0531(d_{\text{CB}}/d_{\text{CNT}})} = 1 \quad \dots (4)$$

(4) 式より、ハイブリッドフィラー系の閾値は単独フィラー系の閾値、ハイブリッド系の CB 及び CNT の体積分率及び両者の直径の比に依存することが分かる。 \widehat{V}_{CNT} は

$(\Phi_0^{\text{CB\&CNT}} - \widehat{V}_{\text{CB}})$ と置き換えられるので、式(6)が導かれる。

$$\begin{aligned} & \Phi_0^{\text{CB\&CNT}} \\ &= \Phi_0^{\text{CNT}} \left\{ 1 - \left[1 - \left(1 - \frac{\widehat{V}_{\text{CB}}}{\Phi_0^{\text{CB}}} \right)^{0.622+0.0531(d_{\text{CB}}/d_{\text{CNT}})} \right]^{0.690} \right\} \\ & \quad + \widehat{V}_{\text{CB}} \quad \dots (5) \end{aligned}$$

以上の結果より、次の結論が得られる。

- (1) パーコレーション閾値は結合確率の 50% のフィラー濃度で表される。
- (2) CB-CNT ハイブリッドフィラー系では相乗効果が認められる。
- (3) ハイブリッド系の CNT 量が、CNT 単独系の閾値に近い場合に限り、CB を添加することにより、導電性パスの形成に必要な CNT 添加量を減少させることが出来る。ハイブリッド系で CNT 添加量が非常に低い場合には、導電性パスの形成には多量の CB の添加が必要となる。
- (4) ハイブリッド系の閾値を低下させるには、CNT のアスペクト比及び CB と CNT の直径の比を増大させることが有効である。
- (5) CB-CNT ハイブリッド系での導電パスの形成に必要な CB 或いは CNT の添加量は、式(5)により求めることが出来る。

参 考 文 献

- ¹⁾ Y. Sun, H.-D. Bao, Z.-X. Guo, and J. Yu, *Macromolecules* 2009, 42, 459
- ²⁾ Y. Chen, S. Wang, F. Pan, and J. Zhang, *J. Nanomater.* 2014, 614797