

第1節 導電性の「通り道」としての「パーコレーション」モデルの考え方

小林技術士事務所 小林 征男

はじめに

ポリマーと導電フィラーとからなる導電性コンポジットは、金属に比較して、電気伝導度を幅広く制御可能、形状の自由度が大きい、軽量、腐食しないなど多くの利点を有している。コンポジット用の導電性フィラーとしては一般的にカーボンブラック (CB), グラファイト, 炭素繊維などが知られているが、最近ではカーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンなども注目されている。

パーコレーション現象とは、絶縁体であるプラスチックやゴムに導電性フィラーを充填した場合、ある臨界の充填率でコンポジットの電気伝導度が急激に増加する現象である (図1)。図に示すように、導電性フィラーがマトリックスであるプラスチックやゴムのなかで3次元のネットワークを構成し、電気が流れる導電回路が形成されることによる。ちょうどコーヒーのパーコレーターで水が浸透 (パーコレート) するのを想像してもらえばよい。パーコレーション現象が発現する時の充填率の呼び方にはパーコレーション閾値 (“しきいち”あるいは“いきち”と読む)、パーコレーション体積分率、フィラーの臨界体積分率、臨界浸透確率あるいは単に“閾値”などがあるが、いずれも同じ意味である。一般的に、コストおよび機械的強度の両面から、導電性フィラー量は少なく、所望の電気伝導度を示すコンポジットが好ましいので、出来るだけ低い閾値が求められる。

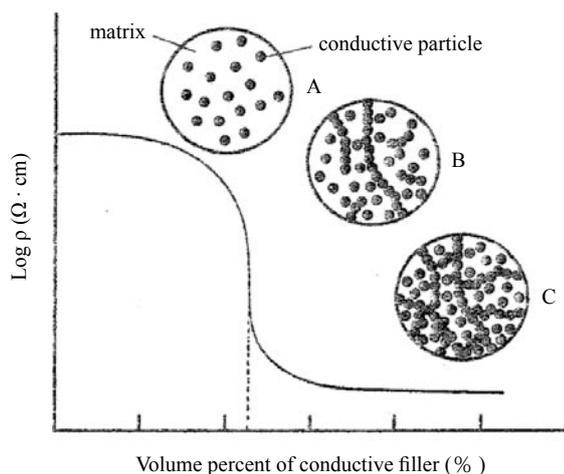


図1 パーコレーション現象

パーコレーション現象のメカニズムに関しては既に多くの理論が提案されているが、ここでは代表的な理論である統計的パーコレーション理論および General Effective Medium (GEM) 理論について紹介する。

1. パーコレーション理論

1.1 統計的パーコレーション理論

縦横それぞれ 10 等分して 100 個のマスを作り、このマス目一つ一つに 0 ~ 99 の数字をランダムに割付ける (図 2 (a))。0 ~ 49 までのマス目を黒で塗りつぶしたものが (b) であり、0 ~ 74 までのマス目を塗りつぶしたものが (c) である。即ち、(b) 及び (c) はそれぞれフィラー充填量が 50% 及び 75% に相当する。上下方向に電気が流れるとすると、(b) の 50% の充填量では電気が流れず、(c) の 75% では電気が流れることになる。(b) と (c) の間が上下方向に導通路が初めて出来るフィラー充填量で閾値となる。この例は 2 次元の正方格子であるが、3 次元に拡張した各種の格子をモデルに閾値を統計的に求めることが出来る¹⁾。

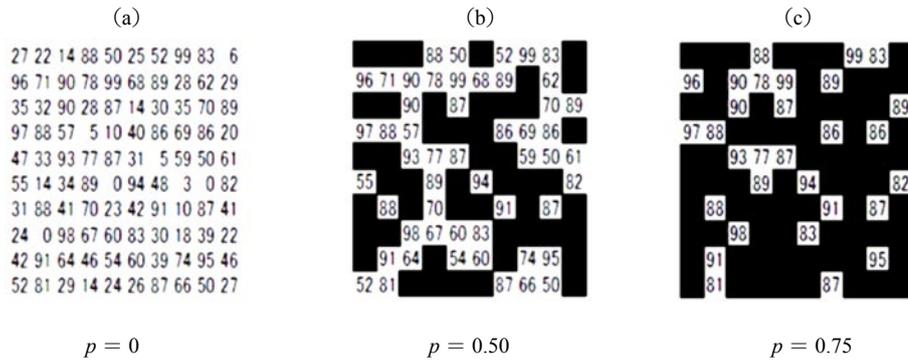


図2 正方形格子モデルによる浸透率

パーコレーション理論が対象としているのは、主にどの程度の確率で無限大の網目構造が形成されるかという幾何学的問題である。一方、導電性コンポジットのパーコレーション理論は電気輸送現象の網目構造と電気伝導度との定量的関係を対象としている。パーコレートした網目中を輸送される種々の物理量の臨界値近傍の挙動に対してはスケーリング則が成立するとされており、輸送される物理量 Q は次式 (1) で表される。

$$Q \propto (P - P_c)^t \quad (1)$$

ここで P_c は臨界浸透確率 (閾値) で、 t はスケーリング指数と呼ばれ、伝達される物理量の性質に依存する定数である。電気伝導度 (σ) には式 (2) が適用される。

$$\sigma(V) \propto (V - V_c)^t \quad (2)$$

ここで V は導電性粒子の体積分率を、 V_c は臨界体積分率 (閾値) を表す。式 (2) を抵抗率 (ρ) で表せば式 (3) となる。

$$\rho(V) \propto (V - V_c)^{-t} \quad (3)$$

実際のフィラー充填コンポジットの場合には、式 (2) あるいは式 (3) を使うことになる。パーコレーションが起こる閾値 V_c は、 $\log \sigma$ と $\log(V - V_c)$ のプロットを直線回帰することにより求められ、その傾きが t となる。統計的パーコレーション理論では V_c の値自体を予測することはできないため、実験値から求める必要がある。なお、直線回帰とは実験値との差を最小にするように直線を引く方法で、差の最小値 (相関係数) は最小二乗法で求める。相関係数が 0.8 以上であれば直線の相関が成り立つ可能性が高いことを意味する。

統計的パーコレーション理論の前提として ① 導電性フィラーは球状である、② 導電性フィラーが単分散しているおよび ③ 電気伝導度は等方的であるという 3 つの条件があるが、凝集状態をとる導電性カーボンブラック、板状のグラファイトおよびアスペクト比の大きなカーボンナノチューブなどにも適用されるケースが多い。

閾値 V_c に影響を与える因子として、ポリマー側からは種類、極性、粘度、結晶化度などがまた、導電性フィラー側からは種類、極性、形状・アスペクト比などが挙げられるが、製造方法 (加工条件) にも大きく左右される。工業的に製造する方法としてはポリマーの熔融状態でフィラーと混合する熔融混練り法が一般的であるが、この方法では必ずしも最も低い閾値が達成できない場合が多い。低い閾値を持ったコンポジットを製造する方法としては、ポリマーを溶液に溶解させた状態でフィラーを混合する溶液法、フィラー存在下でポリマーを重合させる *in situ* 重合法あるいはエマルジョン重合で得られるポリマーラテックスを用いるラテックス法などがある。低い閾値を持ったコンポジットの製造法については次節で具体例を紹介する。

指数項 t は、絶縁性のマトリックスに充填された導電性フィラー粒子の形状と充填状態により変化することが知られている。球状のフィラー粒子がマトリックス中で面心立方、体心立方、ランダムなどの形式で充填されている場合、 t は 1.65 ~ 2.0 の値となると報告されている。一方、グラファイト、ストラクチャーを形成しているカーボンブラック、各種形状のニッケル粒子などがマトリックス中で配向や凝集体として分散している場合には、 t は 2.0 ~ 4.49 と球が

均一分散している場合よりも大きな値となる。例えば、炭素繊維の短繊維（繊維長：1.15～2.85 mm）をフィラーとし、エポキシ樹脂に分散したコンポジットでは $t = 3.0 \pm 0.6$ という値が得られる²⁾。

統計的パーコレーション理論を適用した具体例として銅粉末／ポリメチルメタクリレート（PMMA）コンポジットについて紹介する³⁾。銅粉末として粒径の異なるもの3種類を用い、これらの銅粉末とPMMAをミキサーで十分混合した後、窒素雰囲気下400℃で加圧プレスして試料を作製した。図3には粒径が最も大きな銅粉末（3.25-4.75 μm）とPMMAとのコンポジットのSEM写真を示した。図3のa)は1 vol %の充填量で、銅粒子（黒色）は鎖を形成しているものの、その全ては孤立した鎖で、導電パスが未形成であることを示している。一方、b)は10 vol %の充填量で、多くの銅粒子は相互に連結した鎖を形成し、導電回路が形成されていることが分かる。

図4には、粒径の異なる3種類の銅を用いた場合の充填量と電気伝導度との関係および、式(4)の理論曲線（実線）を示した。表1には、理論曲線より求めた閾値 (f_c) および指数 (t) を示した。

$$\sigma_c = A(f - f_c)^t \quad (4)$$

表の R は相関係数を意味し、理論曲線の妥当性の目安となるが、いずれの系でも0.99以上の高い値が得られており、式(4)の適用が妥当であることを示している。 t はいずれも2.0前後と理論値に近い値を示しており、銅粉末のような球状粒子の導電性フィラーを用いたコンポジットにおいては統計的パーコレーション理論が適用出来ることが分かる。なお、このモデルは閾値以上の関係式であり、閾値以下ではマイナスの電気伝導度となり適用できないという限界がある。

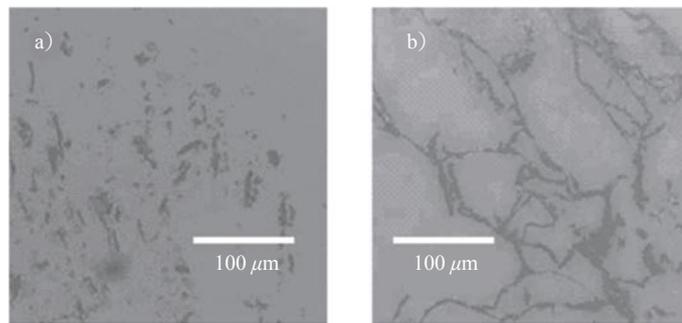


図3 Cu ($\phi = 3.25-4.75 \mu\text{m}$) / PMMA コンポジットのSEM写真
a) 1 vol% Cu, b) 10 vol% Cu

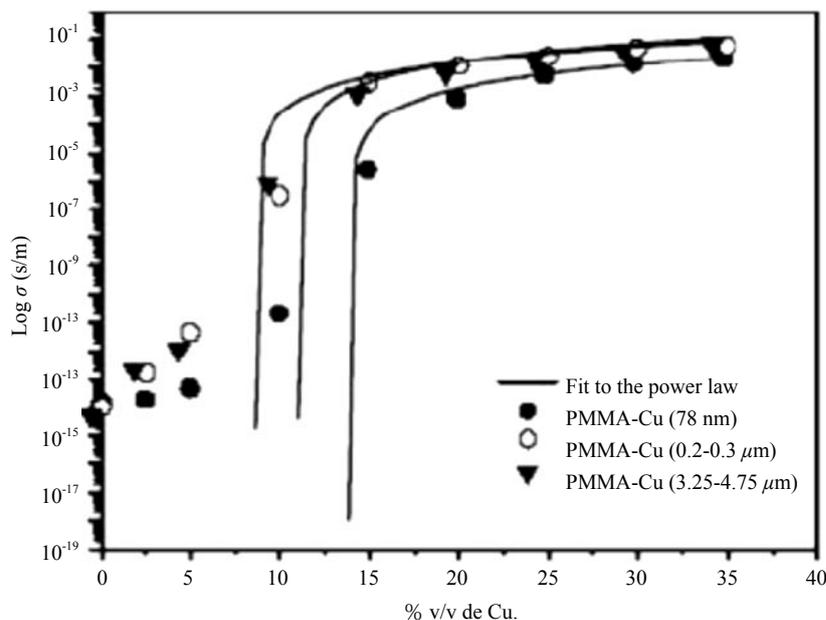


図4 Cu / PMMA コンポジットにおける粒径の異なる Cu 粉末の添加量と電気伝導度の関係；
実験値（●，○，▼），スケーリング則による理論曲線（実線）

表 1 Cu/PMMA コンポジットの閾値および指数

Composite	f_c	t	R (correlation)
			coefficient)
Cu-PMMA (78 nm)	13.95	2.0 ± 0.097	0.997
Cu-PMMA (0.2-0.3 μm)	11.00	2.0 ± 0.100	0.996
Cu-PMMA (3.25-4.75 μm)	9.28	2.0 ± 0.100	0.997

1.2 General Effective Medium (GEM) 理論

閾値以下の領域には適用できないという統計的パーコレーション理論の欠点があったが、McLachlan ら⁴⁾は、実際の二元系複合体における形態学的側面からの考察を行い、フィラーの添加量の全領域で適用可能とな“General Effective Medium Equation” (GEM) と呼ばれる理論式 (5) を導いた。

$$(1-V)(\rho_m^{1/t} - \rho_2^{1/t})/(\rho_m^{1/t} - A\rho_2^{1/t}) + V(\rho_m^{1/t} - \rho_1^{1/t})/(\rho_m^{1/t} - A\rho_1^{1/t}) = 0 \quad (5)$$

ここで、 $A = (1 - V_c) / V_c$ で、 V_c は閾値を表す。また、 ρ_m 、 ρ_1 および ρ_2 はそれぞれコンポジット、導電性フィラーおよびマトリックスポリマーの電気伝導度である。閾値 V_c および指数 t は統計的パーコレーションの式 (2) の値を用いる。

GEM 理論を適用した例として、太田ら⁵⁾のシリコンゴム／銅コンポジット系について紹介する。式 (2) より $V_c = 0.33$ および $t = 1.26$ であるので、この値を式 (5) に代入して、フィラー充填量と電気伝導度の理論曲線が得られる (図 5 の実線)。理論曲線はフィラーの添加量の多少にかかわらず全領域で実験値と良い一致を示し GEM 理論の有効性が確認できる。

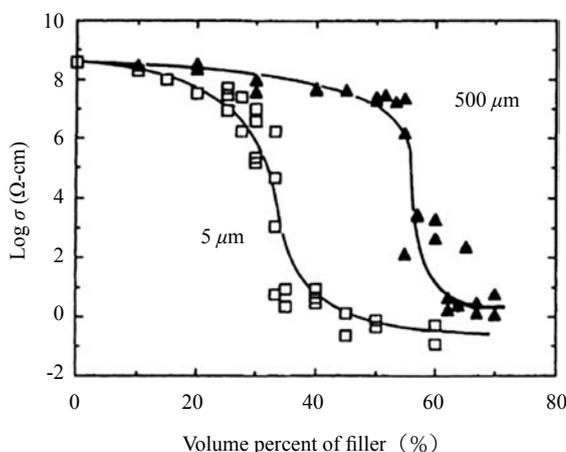


図 5 銅／シリコンゴムコンポジットへの GEM 式の適用：実験値 (□, ▲), GEM 式 (実線)
図中の数字は用いた銅粉末の平均粒径

GEM 理論はカーボンナノチューブ (CNT) のようなアスペクト比の大きなフィラーを用いた場合にも修正を加えて適用可能である。GEM 理論を提案した McLachlan ら⁶⁾は式 (5) を単層カーボンナノチューブ (SWCNT) / ポリイミドコンポジット系へ適用しその有効性を立証した。SWCNT は L/D の非常に大きなアスペクト比のフィラーであるが、分子間凝集力が強く、多くの場合は分子が集合して束 (bundle) となっている。超音波処理などにより束を解きほぐすことにより、図 6 に示すモルフォロジーを示す。SWCNT (白色の鎖) はマトリックスであるポリイミド (黒色の背景) 中に分岐しながら網目状に分散している。カーボンブラックや金属のような粒状の導電性フィラーを用いた系とは異なり、少ない充填量で 3 次元の導電ネットワークを形成し、非常に低い閾値を示す (図 7)。式 (5) を修正した式

(6) を実験値にフィッティングさせることにより $\phi_c = 0.000500$, $s = 0.797 \pm 1.012$, $t = 2.77 \pm 0.24$, $\sigma_i = 10^{-16.26 \pm 0.23}$ S/cm, $\sigma_c = 10^{1.95 \pm 0.59}$ S/cm の値を得ている。なお、図 7 の縦軸の $\sigma_{mr}(\phi, 0)$ はコンポジットの直流電気伝導度を意味している。

$$(1-\phi)(\sigma_i^{1/s} - \sigma_m^{1/s})/(\sigma_i^{1/s} - A\sigma_m^{1/s}) + \phi(\sigma_c^{1/t} - \sigma_m^{1/t})/(\sigma_c^{1/t} - A\sigma_m^{1/t}) = 0 \quad (6)$$

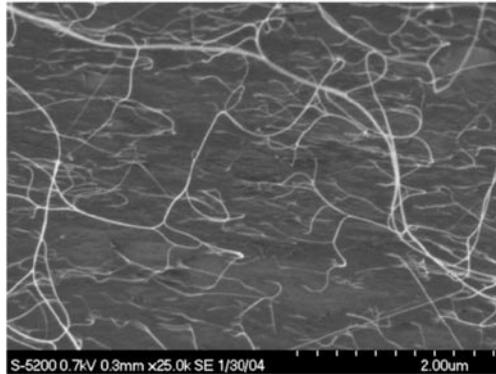


図 6 SWCNT / ポリイミドコンポジットの SEM 写真
SWCNT の添加量は 0.5 wt%

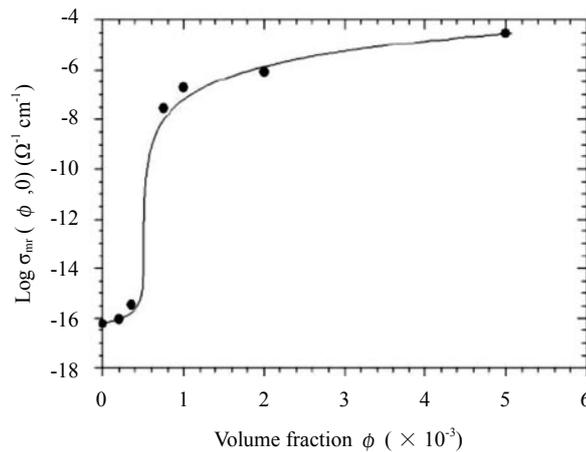


図 7 SWCNT / ポリイミドコンポジットにおいて SWCNT 添加量が電気伝導度に及ぼす影響

このコンポジットの閾値 (ϕ_c) は、モルフォロジーからも予想されるように 0.05 % と非常に小さい。同様な網目状のモルフォロジーを示す炭素繊維や気相法炭素繊維 (VGCF) をフィラーとして用いた場合にも、3 次元的な導電ネットワークを作りやすいことから、閾値はカーボンブラック (CB) や金属のような球状のフィラー系に比較して低くなる。特に、SWNT および VGCF は単に繊維状であるばかりでなく、長繊維に短繊維が分岐した形態 (樹枝状) を持ち、良好な分散性が確保できれば、炭素繊維より 3 次元的なネットワーク構造を作り易いと考えられる。閾値が低い他の要因として、SWCNT や VGCF などの表面の官能基密度が低いことが挙げられる。表面官能基が多い CB の場合、表面にキャリア (荷電担体) である電子をトラップしやすいカルボキシル基や水酸基が多数存在するため導電性が低下する。

上記の例で示したように、GEM 理論は粒状のフィラーばかりでなく L/D の非常に大きな繊維状あるいは樹枝状のフィラーを用いたコンポジットにも適用可能であることが分かる。しかし、GEM 理論においても閾値を理論的に予測することはできず、実験的に別途求める必要がある。

1.3 高アスペクト比フィラー系の閾値の予測

前項の GEM 理論の適用例として挙げた SWCNT のような高アスペクト比フィラーに関しては、フィラーを剛直な楕円体とするモデルにより、閾値の予測が可能となる。例えば Garboczi ら⁷⁾ は排除体積理論に基づきアスペクト比と閾値の逆数 ($1/p_c$) との関係性を求めている (図 8)。前項の SWCNT/ ポリイミド系で用いている SWCNT のアスペクト比は約 2000 (長さ = 3 μm , 直径 = 1.5 nm) と見積もられているので、図 8 の関係からは閾値 0.025% が理論値として得られる。この数値は実験で得られた 0.05% と大差ない値であり、アスペクト比の高いフィラーを用いたコンポジットの閾値が予測可能であることを示している。ただし、図 7 の系は超音波処理により SWCNT の束を解きほぐしていることおよび、ポリイミドの前駆体を用いて *in situ* 重合することにより、SWCNT の分布が均一であることを注意する必要がある。

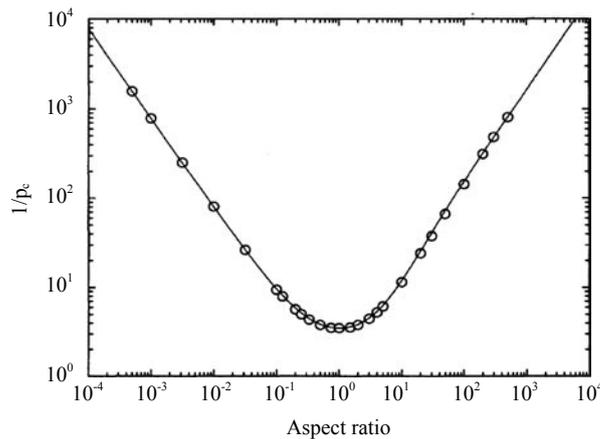


図 8 楕円体のアスペクト比と閾値の逆数との関係

2. 熱力学的パーコレーションモデル

前記した 2 つのパーコレーション理論はいずれも統計的な処理により導かれる式であるが、熱力学的な観点からパーコレーション現象を捉える考えもある。ここでは静的及び動的なパーコレーションモデルについて紹介する。

2.1 熱力学的パーコレーションモデル

Sumita ら⁸⁾ は導電性フィラーとして同じカーボン粒子を用いても、マトリックス高分子の種類によって閾値が大きく変化することから、マトリックスポリマーとカーボン粒子との親和性が閾値を決定する重要な因子であると考え、高分子/カーボン粒子間の界面エネルギーを考慮したモデルである熱力学的パーコレーションモデルを提案した。

このモデルは、高分子マトリックス中にカーボン粒子を導入することにより生じた高分子/カーボン粒子間の総界面エネルギー Δg がある一定のエネルギー値 Δg^* に達すると、凝集によってカーボン粒子による導電パスが形成されるというものである。この場合、パーコレーション閾値 V_f^* は次の式 (7) で与えられる。

$$V_f^* = \left(1 + \frac{K}{\Delta g^*} \cdot \frac{S_0}{V_0} \right)^{-1} \quad (7)$$

ここで、 K は導電性フィラーであるカーボンと高分子の界面における単位面積あたりの界面エネルギー、 S_0 、 V_0 はそれぞれ導電性フィラーの表面積および体積である。粒子が球状 (半径 = R) のときは $S_0/V_0 = 3/R$ となるので式 (7) は式 (8) のようになる。

$$V_f^* = \left(1 + \frac{3K}{R\Delta g^*} \right)^{-1} \quad (8)$$

なお、界面エネルギー K は式 (9) で求めることができる。

$$K = \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (9)$$

ここで、 γ_1 および γ_2 はそれぞれフィラー粒子およびマトリックスポリマーの表面エネルギーを、添え字の d は分散力成分、 p は極性力成分を表している。

用いるカーボン粒子と高分子それぞれの種類が決まれば式 (8) 及び式 (9) から、パーコレーション閾値 V_f^* も決まることになる。図9には各種の高分子材料の表面エネルギーと式 (8) から計算して得られた V_f^* の関係が示されている。なお、 Δg^* は高分子の種類によらないので、実験的に求めることができる。

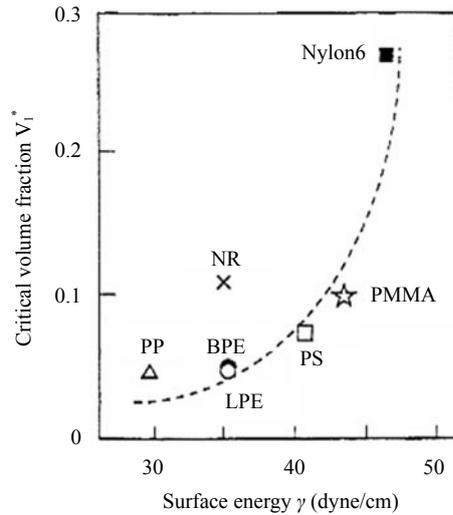


図9 高分子の表面エネルギーと臨界体積分率 (閾値) との関係

2.2 動的パーコレーションモデル

パーコレーションプロセスの他の重要なパラメーターはポリマーの粘度である。式 (7) または式 (8) はポリマーの溶融粘度が比較的低い場合には実験値と良く一致する。しかし、溶融粘度が高い場合には、 V_f^* はポリマー粘度によっても変化することが知られている。マトリックス高分子のガラス転移温度以上、または融点近くの温度においては、カーボン粒子が凝集して導電パスが形成される。実際、閾値以下のフィラー充填率であっても成形中に電気伝導度が上昇し、パーコレーション的な変化が観測される⁹⁾ (図10)。

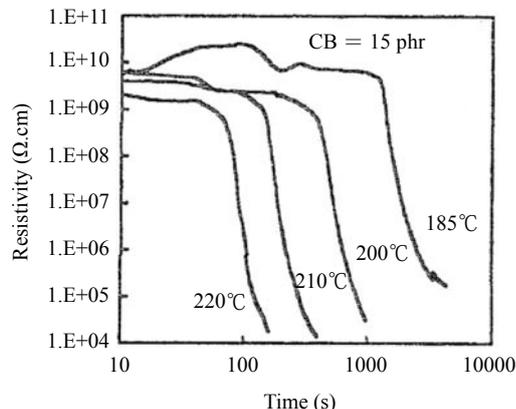


図10 PMMA / CB コンポジットの動的パーコレーション
図中の数値はCBの添加量

この現象はダイナミック（動的）パーコレーションと呼ばれ、電気伝導度が大きく上昇するまでの時間（ t_p ）（パーコレーション時間）は式（10）で表わされる。なお、 V_f^* は成形時間に依存するが、ここでは V_f^* は平衡に達する十分に長い成形時間で値としている。

$$t_p = -\frac{\eta}{c} \cdot \ln \left[\frac{1 - (R\Delta g^* / 3K) \{ (1 - V_f^*) / V_f^* \}}{1 - P_0} \right] \quad (10)$$

ここで、 η はマトリックス高分子の粘度、 c は定数、 P_0 はカーボン粒子のうち時間 $t = 0$ において電気伝導に寄与している粒子の割合である。式中の定数である Δg^* 、 P_0 、 c （あるいは c/η ）は実験的に求められる。

3. パーコレーション閾値の予測のための手法

パーコレーション閾値を予測する手法は種々提案されているが、ここではトンネル伝導に基づいたモデルである IPD モデルとモンテカルロ法によるハイブリッドフィラー系での閾値予測について解説する。

3.1 Interparticle Distance (IPD) モデルのナノコンポジットへの適用

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 ① CNT 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、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。

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、CB と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¹⁰⁾ はトンネル伝導モデルに基づいた IPD 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 11 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侵入できる。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。それぞれのモデルに対して CNT 及び CNT 凝集体間の最近接間距離 (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。

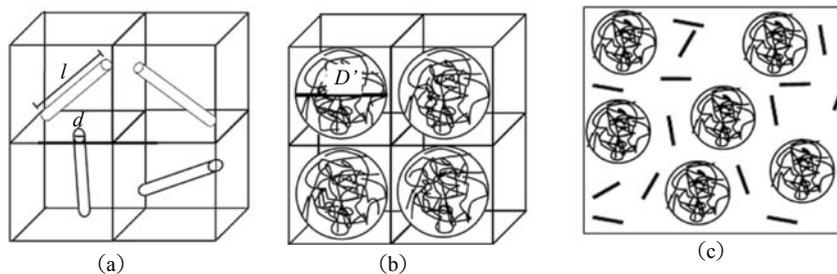


図 11 CNT/ポリマーコンポジットのモデル：(a) 円筒状の CNT が均一分散している、(b) CNT が全て糸毬状の凝集体として存在している、(c)：(a) と (b) が混合した状態で実態に近いモデル

(a) ~ (c) のそれぞれのモデルに相当した閾値を表す式を式次に示す。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。なお、式 (12) 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。

モデル (a) :

$$P_c \approx \frac{\frac{\pi d^2 l}{4}}{\left(\frac{1}{3}l\right)^3} = \frac{27\pi d^2}{4l^2} = \frac{21.195}{\alpha^2} \quad (11)$$

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) :

$$P_c = \frac{nV_{CNT}}{L^3} = \frac{\varepsilon \pi D^3}{6(D+IPD)^3} \approx \frac{\varepsilon \pi}{6} \quad (12)$$

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) :

$$P_c = \frac{\xi \varepsilon \pi}{6} + \frac{(1-\xi)21.195}{\alpha^2} \quad (13)$$

ここで、 ξ : 凝集体の体積分率である。

式 (13) 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 12 の実線である。図中の \square , \triangle , \diamond , \times 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 \bullet 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 12 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る。

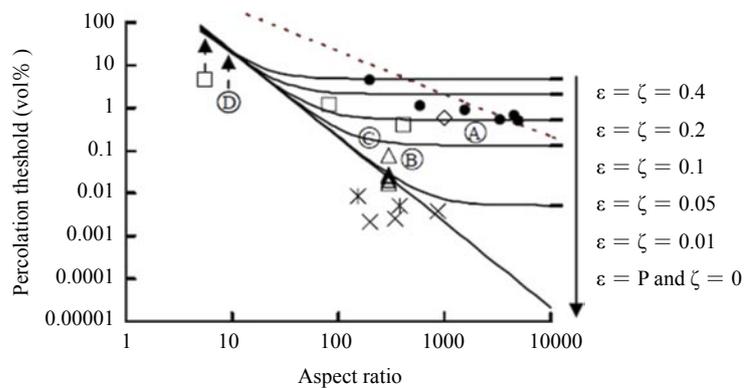


図 12 CNT あるいはグラファイト/ポリマーナノコンポジットにおいて、アスペクト比がパーコレーション閾値に与える影響。CNT 系： \bullet 以外の記号で、 ε は凝集体中の CNT の体積分率を、 ζ は CNT 凝集体の体積分率を表す。実線は式 (13) の理論式。グラファイト系： \bullet 記号のもの。破線は式 (13) の理論式

- (1) 式 (13) 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紹介した。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¹¹⁾ 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 (13) 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。確かに TEM 写真では, MWCNT の分散性はかなり良好である。MWCNT の平均直径 (d) を 30 nm とし, 式 (13) から表 2 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ている。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。

表 2 IPD モデルに基づいた閾値と実験値

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

MA: 無水マレイン酸をグラフトした直線状低密度ポリエチレン (LLDPE)
 PY: アミノメチルピリジンをグラフトした LLDPE

3.2 モンテカルロ (MC) 法による CNT/CB ハイブリッドフィラーコンポジットの閾値予測

CNT と CB の 2 種類のフィラーを組み合わせたハイブリッドフィラ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大きく, 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, 閾値は小さく, 電気伝導度も高いという長所に加えて機械的強度も増加する傾向にある。

Sun ら¹²⁾ は, 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式 (14) を提案している。式 (14) において, $\phi_{c, \text{CNT}}$ および $\phi_{c, \text{CB}}$ 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 の充填量である。

$$\frac{V_{\text{CNT}}}{\phi_{c, \text{CNT}}} + \frac{V_{\text{CB}}}{\phi_{c, \text{CB}}} = 1 \quad (14)$$

式 (14) は一般化して式 (15) に変換される。式 (15) 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, 導電性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。

$$\frac{V_{\text{A}}}{\phi_{c, \text{A}}} + \frac{V_{\text{B}}}{\phi_{c, \text{B}}} = 1 \quad (15)$$

式 (15) 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、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¹³⁾ 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 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 13 に示した。MC 法によるフィラー相互の結合確率を求め、

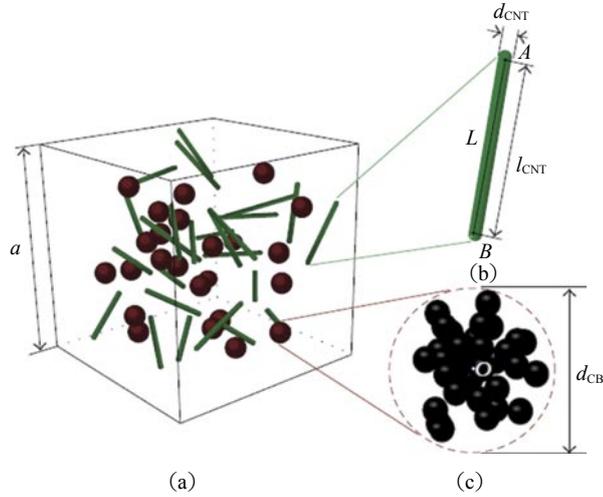


図 13 モ CB-CNT ハイブリッドフィラー系のシミュレーション (MC 法) に用いたモデル：
CNT はロッド状 (b), CB は粒状 (c) と仮定している。

確率 50% でパーコレーション現象が起こるとして式 (16) を導いている。なお、式の導出の詳細は原報を参照のこと。

式 (16) 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、 \hat{V}_{CNT} 及び \hat{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 14 には Sun's theory の式 (14) と対比して式 (16) 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 (14) (破線, 直線) に比較し, 相乗効果があると式 (16) (赤い曲線) では閾値が明らかに小さくなる。2 種のフィラー間の相互作用による相乗効果により, 閾値が低下している。ただし, $\hat{V}_{\text{CB}}/\Phi_0^{\text{CB}} \ll 1$ 或いは $\hat{V}_{\text{CNT}}/\Phi_0^{\text{CNT}} \ll 1$ であると, 式 (15) と式 (16) の差異は無視できる程度に小さくなる。

$$\left(1 - \frac{\hat{V}_{\text{CNT}}}{\Phi_0^{\text{CNT}}}\right)^a + \left(1 - \frac{\hat{V}_{\text{CB}}}{\Phi_0^{\text{CB}}}\right)^b = 1 \quad (16)$$

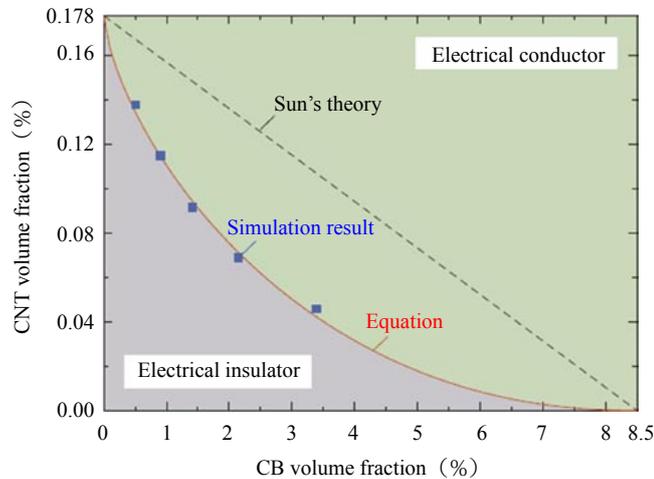


図 14 CB-CNT ハイブリッドフィラーのシナジー効果：シナジー効果が認められる式 (16) (赤字の実線 Equation で示した) 及びシナジー効果がない Sun のモデル (破線) (式 (15))

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、式(16)の指数 a 及び b を求めることができ式(17)式は得られる。ここで、 d_{CB} 及び d_{CNT} はそれぞれCB及びCNTの直径を表す。

$$\left(1 - \frac{\hat{V}_{CNT}}{\Phi_0^{CNT}}\right)^{1.449} + \left(1 - \frac{\hat{V}_{CB}}{\Phi_0^{CB}}\right)^{0.622+0.0531(d_{CB}/d_{CNT})} = 1 \quad (17)$$

式(17)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。 \hat{V}_{CNT} は $(\Phi_0^{CB\&CNT} - \hat{V}_{CB})$ と置き換えられるので、式(18)が導かれる。

$$\Phi_0^{CB\&CNT} = \Phi_0^{CNT} \left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{\hat{V}_{CB}}{\Phi_0^{CB}} \right)^{0.622+0.0531(d_{CB}/d_{CNT})} \right]^{0.690} \right\} + \hat{V}_{CB} \quad (18)$$

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(18)により求めることが出来る。

4. 導電性ポリマーコンポジットの導電機構

パーコレーションモデルは試料のマクロな電気伝導度の変化を対象としたものであり、導電フィラー同士の接点での導電機構については議論をしておかなかったが、ここで導電性フィラー間の導電機構について考える。導電性フィラー間の導電機構としては2通りの考えがある。

- (1) フィラー同士の直接的な接触による粒子間伝導
 - (2) 導電性フィラー間に絶縁体であるポリマー薄膜が介在し、キャリアである電子のホッピングによるトンネル伝導
- 導電性フィラーの充填率が閾値よりかなり高い領域では(1)の粒子間伝導の可能性を考えることができるが、パーコレーション現象に関連した閾値近傍の充填率の低い領域では(2)のトンネル伝導が主要な役割を果たしていると考えられる。

Polley¹⁴⁾は、カーボンブラック(CB)とゴムとのコンポジット系で、CB粒子間距離と導電率との相関を検討し、CB

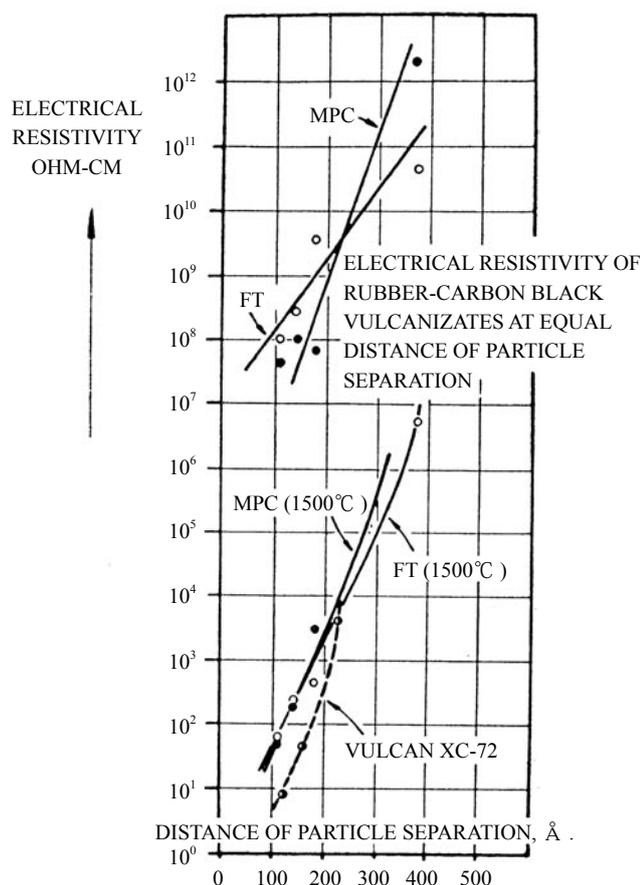


図 15 CB/ゴムコンポジットのCB粒子間距離と電気抵抗率の関係。MPC, FT, VULCAN は用いたCBの種類を表す。

の粒子間距離と体積固有抵抗率の対数が比例関係にあるとの結果を得ている (図 15)。

図 15 において横軸はCB粒子間距離 (Å) を、図中の VULCAN (XC-72), MPC および FT は用いたCBのグレードを表している。また、MPC (1500°C) の表示は、MPC が 1500°C 焼成品であることを意味している。焼成により、CBの表面のキャリアである電子をトラップする官能基が減少し、導電率が向上している。CB粒子間距離は次の方法で求めている。

CBを完全な球形でかつ単純立方格子と仮定し、CBおよびゴムの密度をそれぞれ2および1とすると、ゴム中のCB量 L (ゴム 100 重量部に対する重量) とCB粒子間距離 S は式 (19) で表わされる。ここで d_A はCBの粒径を表す。

$$S = d_A \left[\left(\frac{200 + L}{1.91L} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (19)$$

この結果より、導電機構は分散した粒子間を電子がホッピングすることによるトンネル効果によると結論している。非常に薄い (100 Å 以下程度) 絶縁体をはさんで導体が置かれたとき、電場をかけられた状態では電子が非常に低いバリアーを越えるだけで移動することができるとするトンネル電導は広く知られている。なお図 15 ではCB間距離が 400 Å でも抵抗の減少が観測されている。

Sheng ら¹⁵⁾ もCB/ポリ塩化ビニル (PVC) コンポジット系において、その電気伝導度の温度依存性を検討した結果、抵抗率の温度依存性がトンネル伝導より導かれる式 (20) と良い一致を示すことより、フィラー粒子間の導電機構はトンネル伝導であると結論している (図 16)。

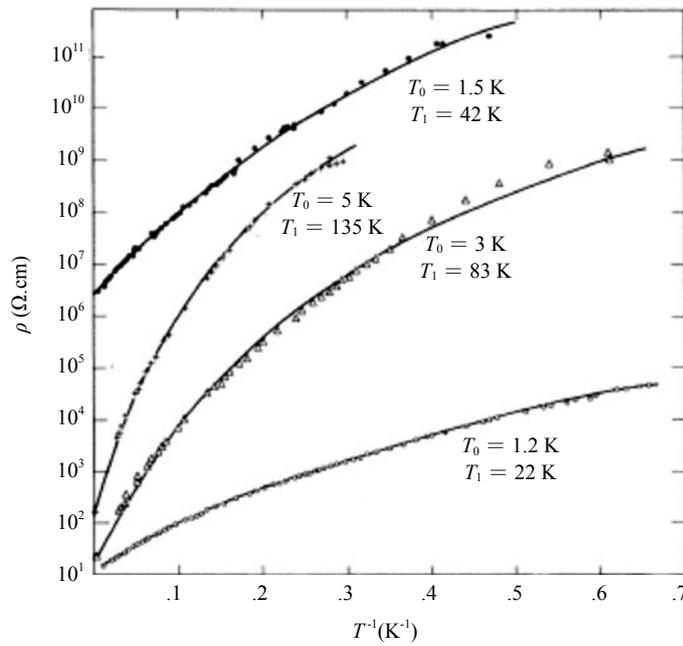


図 16 CB/PVC コンポジットでの体積固有抵抗値の温度依存性。抵抗値の大きい順に用いた CB の種類と添加量は：Mogul-L(45 wt%), SA40-220 (15 wt%), SA40-220(20 wt%), Ketjenblack(16 wt%)。実線は式 (20) の理論式で、各曲線の T_0 と T_1 は最適値として使用した値を示す。

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{T_1}{T+T_0}\right) \quad (20)$$

Shin¹⁶⁾ は、CB/PE において CB の添加量と比抵抗の関係より、異なる導電機構を持った 3 つの領域の存在を主張している (図 17)。CB 添加量が少なくパーコレーションが起きていない領域 (I) では不均質構造に特有な界面分極 (Maxwell-Wagner 効果)が生じる。この分極は、電場を与えると電氣的性質の異なる物質の界面に電荷がたまる現象で、電場と電流はオーミックな挙動を示す。パーコレーションが起こる領域 (II) では、電場と電流は指数関数的な関係を示し、トンネル伝導としての挙動を示す。さらに CB の添加量が増加して比抵抗の減少割合が頭打ちになる領域(III)

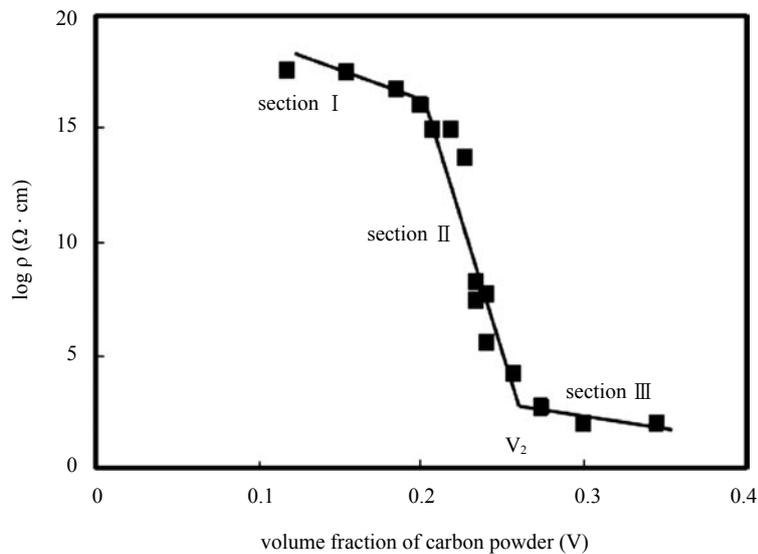


図 17 CB/PE コンポジットの CB 添加量と比抵抗の関係

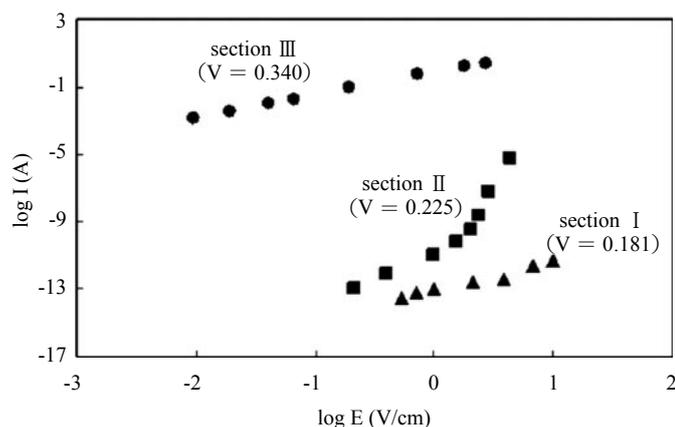


図 18 CB/PE コンポジットの各領域における電圧と電流の関係

では、電圧 - 電流はオーミックな挙動を示すことから、CB 粒子が直接接触していると結論付けている (図 18)。

おわりに

導電性ポリマーコンポジットにおけるパーコレーション現象に関してのモデルとして非常に多くの提案がなされている。特に、最近では CNT やグラフェンなどフィラーとしては多くの特徴を有する新材料の出現によって、多面的な解析がなされるようになってきた。また、従来はフィラーというとカーボン系の無機物質がメインであったが、導電性高分子のようなポリマーそのものが高電気伝導度を持つ材料もフィラーとして検討の対象になるようになってきた。無機材料あるいは高分子材料にしろ、新材料を含めたハイブリッド化による新機能付与が導電性コンポジットの新しい応用分野を切り開いてゆく鍵と考える。

文 献

- 1) 郷司岳路他 (南山大)
- 2) F. Carmona et al., *Solid State Commun.*, **51**, 255 (1984)
- 3) S. H. Foulger, *J. Polym. Sci. B*, **37**, 1899 (1999)
- 4) D. S. McLachlan et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2187 (1990)
- 5) 太田敏孝, 日本合成ゴム協会誌, **7**, 48 (2004)
- 6) D. S. McLachlan et al., *J. Polym. Sci. B*, **43**, 3273 (2005)
- 7) E. J. Garboczi et al., *Phys. Rev.*, **52**, 819 (1995)
- 8) M. Sumita et al., *Polym. Bull.*, **25**, 265 (1991)
- 9) 住田雅夫他, 日本ゴム協会誌, **75**, 380 (2002)
- 10) J. Li et al., *16th Int. Conference Compos. Mater.* (2007)
- 11) A. A. vasilelou et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 1624 (2015)
- 12) Y. Sun et al., *Macromolecules*, **42**, 459 (2009)
- 13) Y. Chen et al., *J. Nanomater.*, 614797 (2014)
- 14) M. H. Polley, *Rubber Chem. & Technol.*, **31**, 170 (1957)
- 15) P. Sheng et al., *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1197 (1978)
- 16) S.-G. Shin, *Electro. Mater. Lett.*, **6**, 65 (2010)