

第2節 フィラーの添加量を少なくしてパーコレーションを形成する配合設計

小林技術士事務所 小林 征男

はじめに

所望の電気伝導度範囲を持った導電性コンポジットを製造するに当たっては、閾値は出来るだけ小さいことが望ましい。例えばフィラーとしてカーボンブラックを用いた場合、コンポジット化により着色、破壊強度などの機械的性質の低下及び製品価格の上昇などの問題が生じる。閾値に影響を及ぼす因子は多いが、主な因子をフィラー、ポリマー及び加工の観点から次の様にまとめられる。

- ・ フィラー：アスペクト比、粒径、微細構造、表面の化学的状態（表面エネルギー、極性基の有無）など。特にアスペクト比はコンポジットの閾値に大きな影響を及ぼし、アスペクト比が大きい程閾値は小さくなる傾向にある。
- ・ ポリマー：組成、分子量（溶融粘度）、ガラス転移点、表面エネルギー、結晶化度など
- ・ 加工方法：溶液混合、溶融混合、ドライ（粉末）混合、ラテックス法など

上記は主な因子であり、ポリマーとして2種の異なったポリマーのブレンド物を用いた場合、ポリマー同士の相溶性が閾値に大きな影響を及ぼす。ポリマーの特徴としてその多様性があり、コンポジットの閾値に影響を及ぼす因子の数はポリマー側の方が多いことである。特に、フィラーの分散を特徴づけるポリマー側の役割は非常に大きい。

ここで、ポリマー中でのフィラーの分散について触れる。分散と分布という言葉があるが本来、分散と分布は分けて考えるべきであるが、分散という言葉に分布を含めて表現するケースが多い。例えば、図1¹⁾のようなロッド状のフィラーを用いたコンポジットにおいて、フィラーの分散と分布の程度は、(a) 分散及び分布共に悪い、(b) 分散は悪いが分布は均一、(c) 分散は良いが分布は不均一、(d) 分散及び分布共に良好となる。上下方向の導電ネットワークの形成が必要とすると、分散及び分布の両者が良好な(d)よりも、分散は良好だが、分布が不均一な(c)の方が好ましい。一方、アスペクト比の大きなカーボンナノチューブ（CNT）のような繊維状のフィラーを用いた場合には、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、低い閾値を与える。

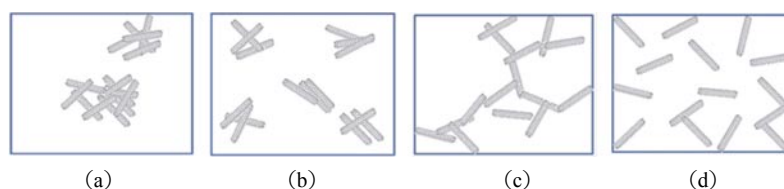


図1 ロッド状フィラーのポリマー中での分散及び分布

小さい閾値を与えるコンポジットの製造法として非常に多くの提案がなされているが、本節では比較的汎用的な技術について具体例を紹介する。

1. ポリマーの加圧成形による最小の閾値を達成する方法

粒状ポリマー粉末あるいはラテックス重合法で得られた粒径の揃ったポリスチレン（PS）粒子表面に導電性フィラーを吸着させ、ポリマーの軟化点付近で加圧成形することによって導電ネットワークを形成させ、非常に小さい閾値を示すコンポジットを製造することが出来る。

1.1 粒状ポリマー／フィラーの加圧成形

Mamunya ら²⁾ は、粒状ポリ塩化ビニル（PVC）粉末の表面に多層カーボンナノチューブ（MWCNT）を付着させ、PVCの軟化点付近で加圧成形することにより、MWCNTの導電ネットワークを形成することにより、非常に低い閾

値 0.045 vol%を得ている（図2）。用いる PVC 粉末は高分子量でかつ粒径の揃ったものが望ましくまた、MWCNT のバンドル（束）は予め解いてやることがポイントとなる。また、加圧成形時にはポリマーの軟化点付近に加熱する必要があるが、フィラーのポリマー中への拡散を防ぐために溶融粘度の高いポリマーを用いる必要がある。低い閾値を得る他のポイントはポリマーの粒径（D）とフィラーの粒径（d）の比である。Bridge³⁾ らは、閾値（ ϕ_{cs} ）は $\phi_{cs} = \phi_c [1 - (1 - nd/D)^3]$ で表され、実験値とも良い一致を示すことを報告している。ここで、 ϕ_c はフィラーがポリマー中で均一分散しているとした場合の閾値であり、n はポリマー表面に吸着しているフィラーの層数を表す。

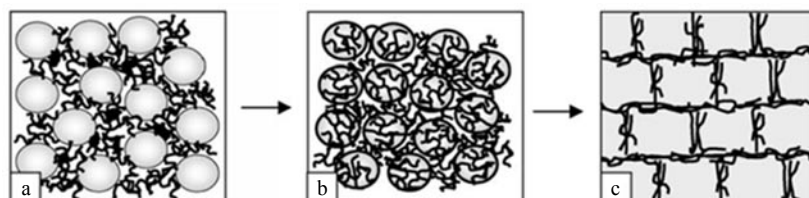


図2 PVC 粉末を用いた熱加圧成形法による PVC/MWCNT コンポジットの製造

Feng ら⁴⁾ は、CNT がマイクロ波を選択的に吸収することを利用して機械的強度が高くかつ低い閾値を持った熱可塑性ポリウレタン（TPU）/CNT コンポジットを製造している。ボールミルで粒状の TPU 粉末に CNT を付着させ次いでマイクロ波加熱を行うことによって、加熱された CNT がより均一に TPU 粉末表面を被覆する。最後に加圧成形して閾値が 0.057 vol%の成型品を得ている。マイクロ波加熱を行わずに直接加圧成形したコンポジットでも 0.06 vol% という低い閾値が得られるが、引張強度やヤング率などの機械的強度はいずれもマイクロ波加熱のものより劣っている。マイクロ波加熱処理により TPU と CNT の界面の接着性が向上したことによる。

Zhang ら⁵⁾ は、粒状ポリマーの表面に均一にフィラーを付着させる別の方法として低分子量の結晶性ポリ乳酸（L-PLA）に予めフィラーである MWCNT を分散させ次いで、高分子量の結晶性 PLA（H-PLA）の融点以下 L-PLA の融点以上の温度で加熱させ最後に、加圧して成型品を得る方法を提案している。成型品は閾値 = 0.019 vol%，到達電気伝導度 = 25 S/m，電磁波遮蔽効果 = 30 dB の値を示す。

1.2 ポリマーラテックス／フィラーの加圧成形（ラテックス法）

Yu ら⁶⁾ は、エマルジョン（乳化）重合で得られる水分散媒中のポリスチレン（PS）粒子を MWCNT 被覆し次いで、凍結乾燥して得られる多孔質な MWCNT/PS 複合体を加圧成形することにより、1.5 wt%と低い閾値と 1 S/m と高い電気伝導度を持ったコンポジットを製造している（図3）。エマルジョン重合の特長は均一な粒径のポリマー粒子が得られることにある。用いる MWCNT は予め水分散媒中で超音波処理を施し分散性を改良したものを使用する必要がある。本方法の特徴は凍結乾燥により多孔質 PS の表面を MWCNT が均一に覆った複合体を作り次いで、室温で加圧して図3に示す MWCNT の導電ネットワークを形成することにある。

CNT の存在下でのエマルジョン重合により多孔質複合体を製造する方法もある。しかし、この方法では CNT の分散性改良に用いられていた界面活性剤とモノマー分子との交換により CNT の凝集が起こってしまう⁷⁾。

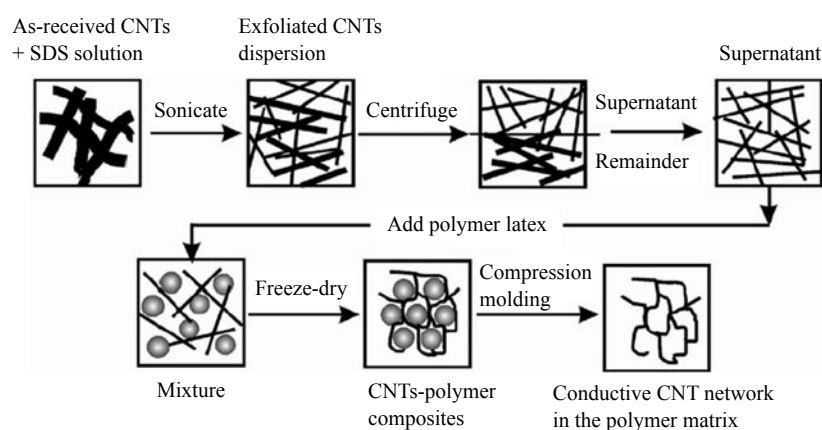


図3 ラテックス法による CNT/ ポリマーコンポジットの製造プロセス

2. ポリマーブレンドでのダブルパーコレーションによる閾値の最小化

2種類の異なるポリマーを溶融ブレンドして得られるポリマーブレンドには3つの形態がある(図4)。①両者が分子オーダーで均一に混合されている、即ち相溶性があるもの(図4の最上段)、②いずれか一方のポリマー相(海)にアイランド状(島)に他方のポリマーが分散している海-島構造(図4の2段目及び4段目)、③いずれのポリマーも連続相を形成している(図4の3段目)。一般的に異なるポリマー同士は非相溶で分子オーダーでは混ざり合うことなく、海-島構造をとる場合が多いが、ポリマー同士の溶融粘度が似通っていた場合、組成によっては③の共連続相を形成する場合がある。①の分子オーダーで2種のポリマーが混ざり合うケースは、2種のポリマー間に水素結合などの化学的相互作用が存在する特殊な場合に限られる。

ダブルパーコレーションとは、③の非相溶のポリマーブレンド系で共連続相を形成している場合に、フィラーがいずれかのポリマー相に選択的に局在化する現象で、単一高分子のマトリックスと比較してより小さい閾値を示す。図4に示したダブルパーコレーションの図は、非相溶であるポリマーAとポリマーBがそれぞれ連続相を形成し、フィラーのCNTがポリマーAに選択的に局在化した状態を表している。

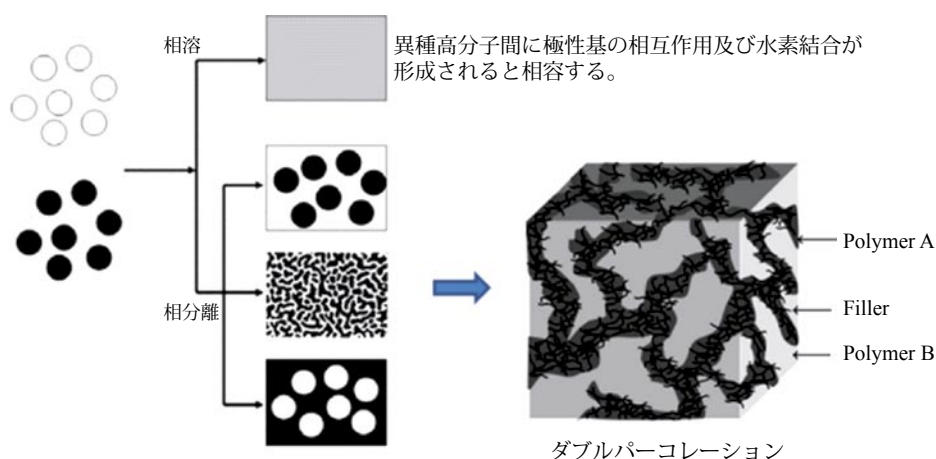


図4 ポリマーブレンドに現れる高次構造とダブルパーコレーション

非相溶なA, B 2種のポリマーブレンドでフィラー添加前には海-島構造を持っていたとしても、フィラー添加後に共連続相に変化する場合もある。Wuら⁸⁾は、海(ABS)-島(PA6)構造を持つABS/PA6(60/40)ブレンドに少量(～2 phr)のCBを添加すると海-島構造が共連続相に変化することを報告している(図5)。これは添加したCBが選択的にPA6相に局在化することによりPA6の溶融粘度が増大することにより、PA6相が引き延ばされて連続相になるためである。この現象はABSが圧倒的に多いBS(80)/PA6(20)ブレンドであっても、CBの添加量を10 phrに増やすこ

とにより海一島構造から共連続相への転換が起こる。

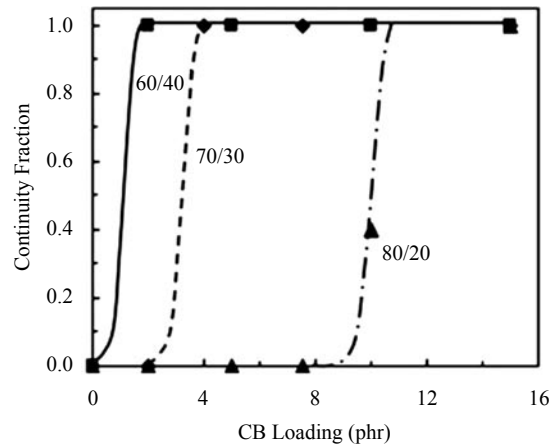


図5 異なった比率のABS/PA6 ブレンドにおいてCBの添加量が共連続相の形成に与える影響

ダブルパーコレーションにおいて問題となるのは、共連続相を形成している2種のポリマー相において、フィラーがどちらのポリマー相に選択的に局在化するかということである。熔融ポリマーへの競争的吸着はフィラー（ここではCB粒子とする）とポリマー間の相互作用によって決定され、CBが局在化するポリマー相は式(1)のウェットティングパラメーター ω_{AB} を用いて予測できる⁹⁾。

$$\omega_{AB} = \frac{\gamma_{CB-B} - \gamma_{CB-A}}{\gamma_{AB}} \quad (1)$$

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 4 \left(\frac{\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} + \frac{\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p} \right) \quad (2)$$

ここで、 γ_{CB-A} 、 γ_{CB-B} はそれぞれポリマーAまたはポリマーBとCBの間の界面エネルギー、 γ_{A-B} はポリマーAとポリマーBとの間の界面エネルギーである。界面エネルギーは前述の式(2)から計算できる。ここで γ_A^d 及び γ_A^p はそれぞれポリマーAの表面エネルギーの分散成分および極性成分を、 γ_B^d 及び γ_B^p はそれぞれポリマーBの表面エネルギーの分散成分および極性成分を表す。

得られた ω の値によってCB粒子が分散するポリマー相を予測できると考えられていた。すなわち、

$\omega > 1$: CB粒子はポリマーA相に分散

$-1 < \omega < 1$: CB粒子はポリマーA相およびB相の界面に分散

$\omega < -1$: CB粒子はポリマーB相に分散

ただし、式(1)は熱力学的に平衡になっている状態であることまた、用いる2種のポリマーの熔融粘度が比較的近いことなどの制限があることに注意が必要である。

式(1)の適用に関してはAsaiら¹⁰⁾の報告がある。HDPE、PP及びPMMAの3種のポリマーのうちの2種のポリマーブレンドにおいて、CBの熱硝酸で処理して表面の酸化の程度を変化させ、式(1)の ω とCBの局在化の様子をSEM観察することにより、式(1)の有効性を確認している。一方、住田ら¹¹⁾は異なった2種のポリマーブレンドとCBのコンポジットにおいて、熔融混練り直後で熱平衡に到達していない場合には、CBはガラス転移点の低い方のポリマー相に局在化し、式(1)が当てはまらないことを報告している。

ダブルパーコレーションの具体例として、Foulger¹²⁾のポリ(エチレン-酢酸ビニル)(EVA)と高密度ポリエチレン(HDPE)とのブレンドにCBを充填した系について紹介する。このコンポジットではダブルパーコレーションが発現し、単一ポリマー系のEVA/CBあるいはHDPE/CBのいずれのコンポジットより低い閾値を示す(図6)。試料は、ま

ず HDPE に CB を充填し 170℃ でブラベンダーミキサーを用いて混練した後、EVA を添加しミキサーでさらに混練して作成している。図 6 にみるように EVA/HDPE/CB 系の閾値は CB 充填量が 3.6 ~ 4.2 wt% 付近にあり、単一ポリマー系の HDPE/CB (5 ~ 6% 付近) および EVA/CB (18% 付近) のいずれのコンポジットの閾値よりも低くなっている。

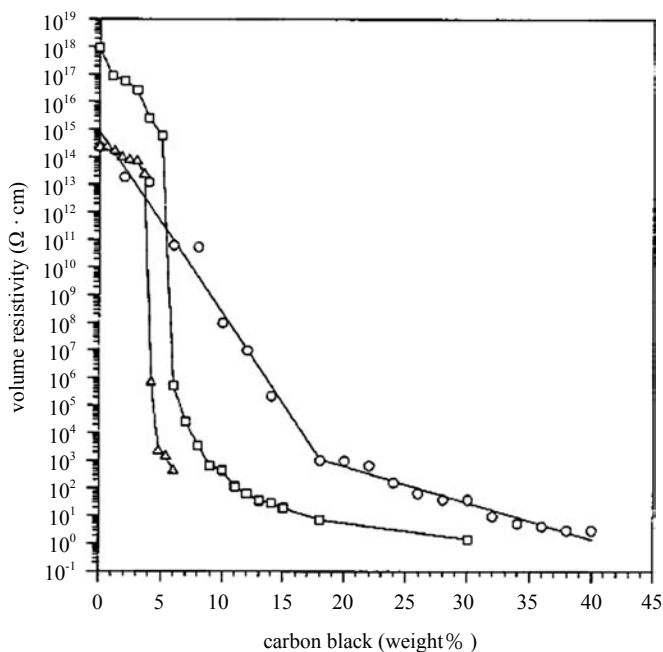


図 6 EVA/HDPE/CB (△), HDPE/CB (□) 及び EVA/CB の各コンポジットにおける CB 添加量と比抵抗率の関係

EVA/HDPE/CB 系の実験データをスケーリング則 $\sigma \propto (p-p_c)^t$ に当てはめると p_c は 2.1 vol% となる。この値は球状の導電性フィラーが絶縁体のマトリックスに分散した場合に予測される値 16.4 vol% に比較して大幅に低い値である。また、指数 t は 3.6 と単一ポリマー系とは異なった値が得られている。単一ポリマー系のコンポジットの場合には、スケーリング則の指数 t は系の次元にのみ依存し、3 次元の場合には 2 前後、ダブルパーコレーションの場合には 4 前後と予測される。本報の EVA/HDPE/CB 系の t は 3.6 と予測値 4 に近い値であり確かにダブルパーコレーションが発現していると結論している。

ダブルパーコレーションによる閾値の最小化に関しては、上記以外に種々の工夫をこらした方法が提案されており、以下にそれらのうちの幾つかを紹介する。

Shen ら¹³⁾ は、PP, EAA (エチレン-アクリル酸共重合体) 及び PMMA の 3 種類のポリマーブレンドで連続相を形成している EAA に CB を局在化させ、低い閾値を持ったコンポジットを製造している。Zhao ら¹⁴⁾ は、エポキシ基と PMMA で修飾した CNT を相溶化剤として用い、共連続相を形成しているポリ乳酸 (PLLA) と PVDF の界面に修飾 CNT を局在化させ、機械的強度が改善され低い閾値を持ったコンポジットを得ている。Tu ら¹⁵⁾ は、エマルジョン重合で得られた表面が 4 級アンモニウムで被覆された PS とカルボキシル基を持った酸化グラフェン (GO) を混練した後、還元-熱プレスすることにより 0.054 vol% という小さい閾値の PS/グラフェンコンポジットを得ている。PS 表面のプラスと GO 表面のマイナスとの静電的相互作用による自己組織化による。Wu ら¹⁶⁾ は、無定形 PP (a-PP) と立体規則性 PP (i-PP) の有機溶媒への溶解性の違いを利用して a-PP に選択的に CNT を局在化させて 0.021 vol% と低い閾値のコンポジットを得て、高性能な電磁波遮蔽材料として有用であるとしている。Gong ら¹⁷⁾ は、PS/PP/CB 系で CB を PS 相に局在化させ次いで、キシレン溶媒で PS を溶解除去させて CB で被覆された PP を作り、熱プレスすることにより閾値 0.37 vol% のコンポジットを得ている。CB を PP に均一に被覆できたことが小さい閾値につながっている。

ダブルパーコレーションとフィラーの表面処理とを組み合わせる方法も提案されている。稲葉ら¹⁸⁾ は、PP/PE/CB 系で CB を γ -NH₂CH₂CH₂CH₂-Si(OCH₃)₃ で処理することにより処理前の閾値の 1/3 に低下することを報告している。多官能アミノシラン処理により PE に局在化した CB 間に化学結合が生成することによる導電ネットワーク

クの形成による。また、この CB 間の化学結合の形成はコンポジットの PTC (Positive Temperature Coefficient) 挙動にも影響を与えている。通常のポリマー /CB コンポジットで CB の充填量が閾値以上では、抵抗率は温度上昇と共に上昇し (PTC 挙動)、ポリマーの融点を越えると逆に抵抗率は低下する (NTC 挙動)。PTC 挙動は CB 間のポリマーの膨張であり、NTC 挙動は CB の再配列による導電ネットワークの再形成である。しかし、上記のアミノシラン処理した CB を用いたコンポジットは融点以上でも NTC 挙動を示さずに抵抗率はほぼ一定となる。アミノシラン処理により CB 同士が化学結合で繋がっているため CB の再配列が起こらないからである。

今までのダブルパーコレーションの例をして紹介したコンポジットはいずれもポリマーに熱可塑性樹脂を用いたものであったが、2 種の熱硬化性樹脂を用いてもダブルパーコレーションが起こる。Huang ら¹⁹⁾ は、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル (DGEBA) と桐油ベースのグリシジルエステル (TODGE) の 2 種のエポキシと MWCNT との組み合わせにより閾値が 0.032 wt% と低くかつ機械的強度に優れたコンポジットを得ている。

3. 非導電性フィラーの添加による閾値の最小化

導電性コンポジットに非導電性フィラーを添加し、導電性フィラーの分散・分布を制御することにより閾値を最小化する試みも多数存在する。ここではいくつかの具体例を紹介する。

3.1 HDPE 添加系

Wu ら²⁰⁾ は、非相溶で共連続相を形成しているポリメチルメタクリレート (PMMA) /気相法炭素繊維 (VGCF) コンポジットに少量の高密度ポリエチレン (HDPE) を添加することにより閾値の大幅な低下を達成している (図 7)。HDPE が無添加の場合の閾値 8 phr に対して HDPE を少量 (1wt%) 添加しただけで閾値は 4 phr と半分になり、さらに 220℃での熱処理により閾値は 1 phr に低下する。添加した HDPE が VGCF の末端に付着し、VGCF 同士を結節している様子が走査電顕 (SEM) で確認されており、HDPE の添加により VGCF の自己組織化が起こっていると考えられる。

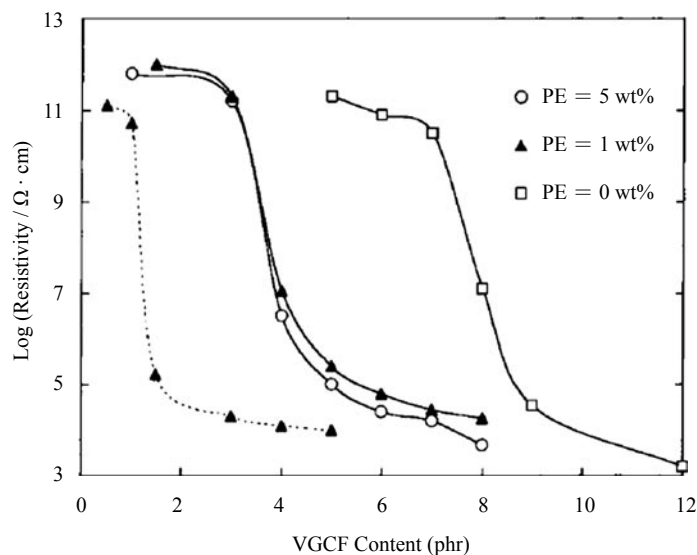


図 7 VGCF/PMMA コンポジットに少量の HDPE を添加した場合の VGCF 添加量と比抵抗率の関係 (実線: 190℃ -15 分溶融混練り, 破線: さらに 220℃ -30 分で熱処理)

3.2 モンモリロナイト添加系

Konishi ら²¹⁾ は、ナイロン 6/CB コンポジットに 4 級アンモニウム塩で疎水化したモンモリロナイト (organoclay) を添加することにより、無添加の場合の閾値 10 vol% から 1/5 の 2 vol% に低下することを報告している (図 8)。これは板状形態を有する organoclay に CB が吸着することによる CB の自己組織化によると考察している。

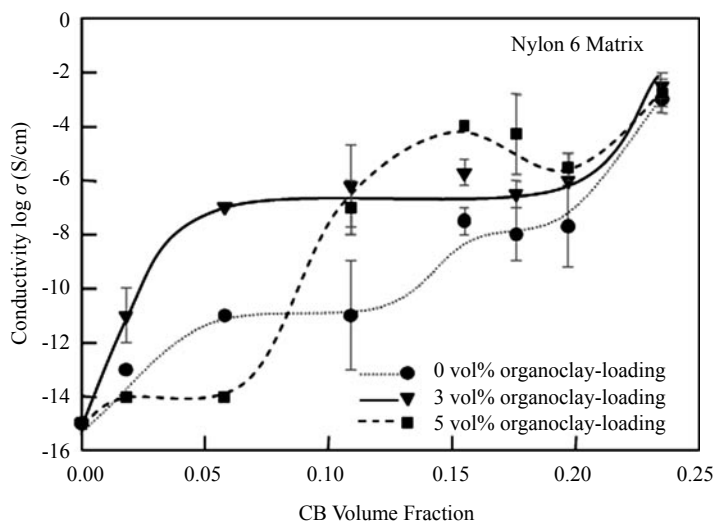


図 8 ナイロン 6/CB コンポジットに少量の有機クレイを添加した場合の CB 添加量と電気伝導度の関係

3.3 シリカナノ粒子添加系：グラフェンコンポジット, Ag ナノワイヤコンポジット

Chakraborty ら²²⁾ は、多層グラフェン (MLG) /ポリスチレン (PS) コンポジットに粒径が 200 nm のシリカ粒子を添加することにより、無添加ではほぼ絶縁体であったものを導電性コンポジットに転換できることを見出している (図 9)。シリカ無添加ではコンポジットの電気伝導度は 10^{-9} S/cm であるが、シリカを 12 vol% 添加し超音波処理することにより 0.5 S/cm までに電気伝導度を向上させる。シリカ添加後の超音波処理により MLG の層剥離が起こってグラフェンあるいはグラフェン状のフィラーとなって分散が進行したためと考えられる。

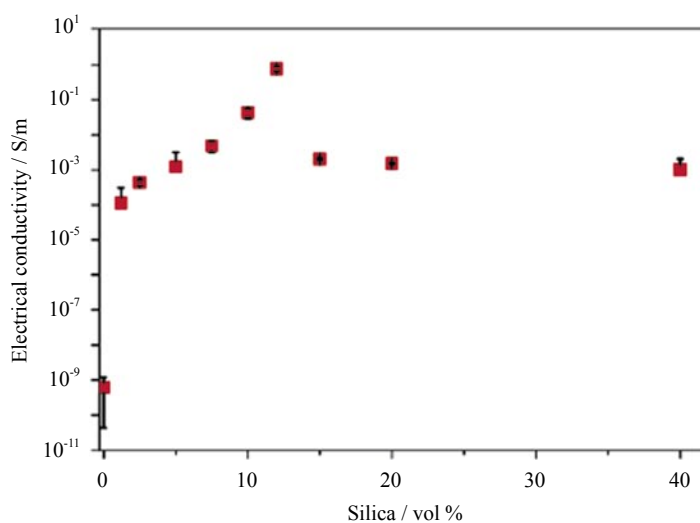


図 9 MLG(2.5 vol%)/シリカ/PS コンポジットにおけるシリカ添加量と電気伝導度の関係：粒径が 200 nm のシリカ添加により電気伝導度が数桁上昇する。

4. 発泡ポリマーを用いる閾値の最小化

Wang ら²³⁾ は, CO₂ 超臨界法で発泡させたポリ乳酸 (PLA) ビーズを CNT で被覆しその後に焼結操作を施すことにより 0.00094 vol% と非常に低い閾値を実現している (図 10)。スケーリング則の指数は 4.04 と大きな数値を示す。発泡体であることより電磁遮蔽材料としての用途が有望と考えている。

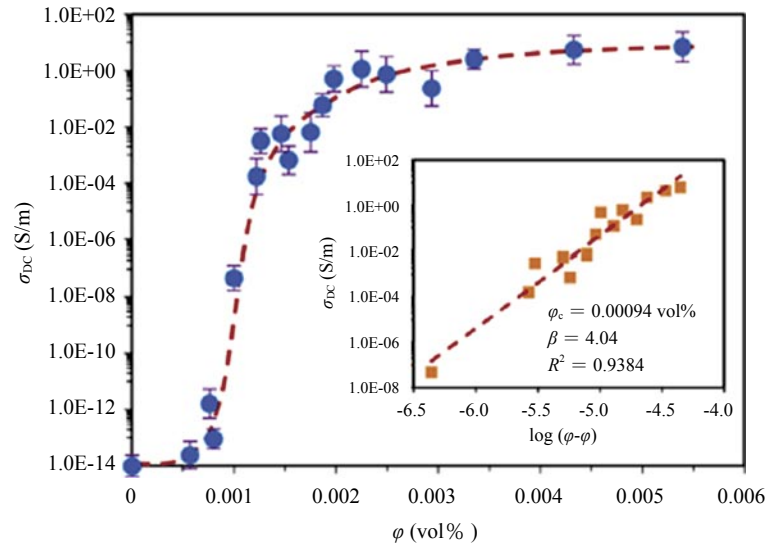


図 10 PLA (発泡体) /MWCNT コンポジットの MWCNT 添加量と電気伝導度の関係。挿図はパワー則の適用。

Ding ら²⁴⁾ は, 市販の発泡メラミン樹脂にフィラーとして導電性高分子の PEDOT:PSS を固着させ, 小さい閾値を持ったコンポジットを作製している。このコンポジットは加圧により抵抗率が変化することにより歪センサとして用途を提案している。また, Xi ら²⁵⁾ は, 同様な発泡メラミン樹脂を基材とし, グラフェンを固着させ閾値が 0.006 vol% のコンポジットを得ている。

5. 電場でフィラーを配向させ最小の閾値を得る方法

Martin ら²⁶⁾ は, エポキシ樹脂のプレポリマーと多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の混合物の硬化反応中に交流電場を駆けることにより, MWCNT を電場方向に延伸させ, MWCNT の添加量が 0.001 wt% でも 10^{-2} S/cm の電気伝導度を達成している (図 11)。交流電場の方向に MWCNT が配向しているのが観察される。直流電場及び磁場ではこのような現象は観測されない。

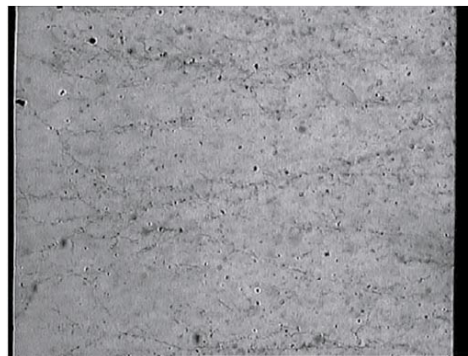


図 11 エポキシプレポリマーに 0.01 wt% の MWCNT を分散させ, 100 V/cm の交流電場下 80℃で硬化させ, 電場方向に MWCNT を配向させている。

6. CNT-PEDOT:PSS ハイブリッドフィラーを用いて閾値を最小化する方法

0.1 S/cm ~ 1000 S/cm と幅広い電気伝導度を有する PEDOT:PSS は水分散状態で市販されている耐久性が良好で透明性の高い導電性高分子である。導電性フィラーとして単独で使用されることもあるが、カーボン系フィラーの被覆材として使用する例も多い。マトリックスポリマーとの界面の相溶性改善による閾値の低下、高導電化、機械的物性の向上などがその主な目的である。ここでは2つの具体で PEDOT:PSS の添加効果について紹介する。

(1) Zhou ら²⁷⁾ は、マトリックスにポリカーボネート (PC) を、フィラーとして PEDOT:PSS (電気伝導度 = 0.1 S/cm) で被覆した MWCNT を用い、PEDOT:PSS で被覆していない MWCNT/PC より低い閾値を得ている。また、エチレングリコールで処理した高導電 PEDOT:PSS (EG-PEDOT:PSS) を用いた場合には、さらに閾値が低下し 0.3 wt% となる (図 12)。活性の高い CNT の末端に PEDOT:PSS が付着し、この PEDOT:PSS を介して MWCNT が連結することによって導電パスが形成されることによると解釈される。従って、MWCNT の結び付けている PEDOT:PSS の電気伝導度が高い程抵抗値が小さくなる。

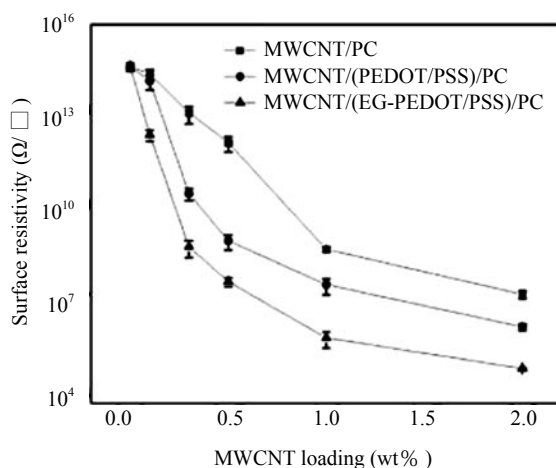


図 12 MWCNT/PC, MWCNT/(PEDOT:PSS)/PC 及び MWCNT/(EG-PEDOT:PSS)/PC の各コンポジットにおける MWCNT の添加量と表面抵抗の関係。
PEDOT:PSS : MWCNT = 1.3 : 1

(2) Kyrlyuk ら²⁸⁾ は、エマルジョン重合法で得られた粒径の揃った球状ポリスチレン (PS) (界面活性剤の SDS で被覆されている) と単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の水分散系に導電性高分子の一種である PEDOT:PSS を添加して非常に小さい閾値を持った導電性コンポジットの製造に成功している (図 13)。例えば、SWCNT の充填量が 0.35 % では電気伝導度が 10^{-14} S/cm と導電パスが未形成のコンポジットに 0.5 wt% の PEDOT:PSS を添加すると電気伝導度が 10^{-3} S/cm と 11 桁も上昇する。パワー則から求めた閾値は 0.443 wt% で指数 t は 1.92 であった。用いた 2 種のフィラーの形態が直線状の SWCNT, 球状の PEDOT:PSS と大きく異なることによる相乗効果が顕著に発現している。

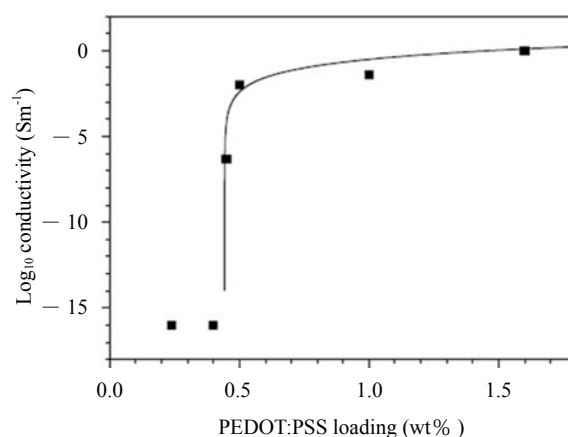


図 13 SWCNT/PS コンポジットへの PEDOT:PSS の添加による電気伝導度の向上

おわりに

本節ではフィラーとして CNT を用いる例を多く挙げた。CNT は “magic filler” と呼称されるほど導電性フィラーとして好ましく、コンポジットの閾値を最小化するのに最適なフィラーである。高価格であることを除くと最大のネットワークは CNT が分子間の強い van-der-Waals 力によりバンドル(束)や凝集体としてしか入手できないことである。従って、超音波処理などの前処理によってバンドルや凝集体を分散させることが必須でありまた、ポリマー中での分散性の違いによって閾値が大きく変動するので、前処理及び加工条件には細心の注意が必要である。

ハイブリッドフィラー系についても若干触れたが、ハイブリッドによる相乗効果を期待するには異なった形態及び同一のキャリア種が必要条件である。CNT を含めたカーボン系のキャリアは π 電子でありカーボン系同士のハイブリッド化はキャリア種の点からは問題ないが、キャリアが自由電子である金属とのハイブリッド化では相乗効果は期待できない。一方、PEDOT:PSS に代表される導電性高分子のキャリアはポーラロンあるいはバイポーラロンと呼ばれ、 π 電子から一電子が抜かれたカチオンラジカルで、外部ドーパントのアニオンと相互作用している。カーボン系のキャリアである π 電子とは若干異なるもののハイブリッド化による相乗効果が認められる。

本節では最小の閾値を持ったコンポジットを主題に幾つかの具体例を紹介したが、市場に出す製品の製造となると製造コスト、加工性、機械的強度など多くの要因がある。特に、目標とする電気伝導度範囲がパーコレーション前後にある場合には、フィラーの添加量の許容範囲が非常に狭いという問題もある。これらの課題の対応方法については別の機会に紹介したい。

文 献

- 1) H. Mohammed et al., *Carbon*, **47**, 2 (2009)
- 2) Y. Mamunya et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 635 (2010)
- 3) B. Bridge et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23**, 890 (1990)
- 4) D. Feng et al., *J. Mater. Chem. C*, **7**, 7938 (2019)
- 5) K. Zhang et al., *J. Mater. Chem. C*, **5**, 9359 (2017)
- 6) J. Yu et al., *Carbon*, **45**, 2897 (2007)
- 7) L. P. Mai et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 446 (2007)
- 8) G. Wu et al., *Polymer*, **51**, 2077 (2010)
- 9) M. Sumita et al., *Polym. Bull.*, **25**, 265 (1991)
- 10) S. Asai et al., *Polym. J.*, **24**, 415 (1992)
- 11) 住田他, 日本合成ゴム協会誌, **75**, 380 (2002)
- 12) S. H. Foulger, *J. Polym. Sci. B*, **37**, 1899 (1999)

- 13) L. Shen et al., *Polym. Int.*, **61**, 1638 (2012)
- 14) X. Zhao et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 8411 (2018)
- 15) Z. Tu et al., *Compos. Sci. Technol.*, **134**, 49 (2016)
- 16) H.-Y. Wu et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 12378 (2018)
- 17) T. Gong et al., *Composites B*, **99**, 348 (2016)
- 18) 稲葉他, 日本レオロジー学会誌, **32**, 129 (2004)
- 19) J. Huang et al., *J. Mater. Chem. A*, **7**, 15731 (2019)
- 20) G. Wu et al., *Macromolecules*, **32**, 3534 (1999)
- 21) Y. Konishi et al., *Polymer*, **47**, 5371 (2006)
- 22) I. Chakraborty et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 16472 (2014)
- 23) G. Wang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 1195 (2018)
- 24) Y. Ding et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 16077 (2018)
- 25) J. Xi et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 20806 (2018)
- 26) C. A. Martin et al., *Polymer*, **46**, 877 (2005)
- 27) J. Zhou et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 6189 (2013)
- 28) A. V. Korylyuk et al., *Nature Nanotechnol.*, **6**, 364 (2011)