パーコレーション閾値以下のカーボンブラック・ポリエチレン複合体の誘電特性の解釈

—対称有効媒質近似理論からの検討—

正員 中村 修平 学生員 富村 哲也 正員 澤 五郎 (三重大学)

Dielectric Properties of Carbon Black-Polyethylene Composites Below the Percolation Threshold
—Discussion based on the symmetrical effective medium approximation theory—

Shuhei Nakamura (Member), Tetsuya Tomimura (Student Member) and Goro Sawa (Member) (Mie University)

Although literature on the calculation based on the symmetrical effective medium approximation (EMA) theory by changing the parameters is vast, an overall discussion taking into account the EMA theory is required in order to explain the dielectric properties of the composites, the temperature dependence of them, for example. Changes of dielectric properties and the temperature dependence of them of the composites made of carbon black and polyethylene below the percolation threshold (p_c) for the volume fraction of carbon black have been discussed based on the EMA theory. The composite is satisfied with the universal law of conductivity above p_c whereas it gives the critical exponent of $s=1$ for dielectric constant below p_c . The rate of the decrement of both % changes of dielectric constant and dielectric loss factor for temperature becomes larger with more the volume fraction below p_c . By incorporating the effect of thermal expansion into the EMA theory, the temperature dependence of dielectric properties is successfully explained.

キーワード：パーコレーション現象、複合体、対称有効媒質近似理論、ポリエチレン、カーボンブラック

1. まえがき

カーボンブラック（以下ではCBと略記）と絶縁性樹脂から成る複合体は、抵抗体、スイッチ、導電性塗料、コピー機の画像情報の電荷の保持部品など工学的に重要な材料の一つである。この複合体は二種類の素材で構成されるものの、その導電率や誘電率などの振る舞いは、複雑系^{(1),(2)}の一つとして、パーコレーション閾値からの距離を変数として、それぞれの物理量の臨界指数を用いて表現される⁽³⁾。

CBとポリエチレン（以下ではPEと略記）から成る複合体の抵抗率 ρ は、CBの少量の充填ではPEの ρ とほぼ同程度である。しかしながら、CBの充填量が増大すると ρ の急激な減少を示し、その後緩やかな ρ の減少を示す。このように、CBの充填による最初の急激な ρ の減少を開始する転移点と、 ρ の急激な減少から緩やかな減少へと変化する転移点が存在することがよく知られている⁽⁴⁾。この最初の転移点がパーコレーション閾値ではなく、2番目の転移点がパーコレーション閾値であることを、導電率の臨界指数や電流の電界依存性などから明らかにした^{(5),(6)}。

パーコレーション閾値前後の導電率の周波数依存性において、パーコレーション閾値以下では、交流損失電流と周波数に依存しないトンネル伝導機構に起因した電流が重畳

して現れることを明らかにした⁽⁷⁾。パーコレーション閾値以上では、見かけ上周波数に依存しない電流が観測される。しかしながら、パーコレーション閾値以上の交流電流は、周波数に依存しないオーミックな特性を示す電極間を橋絡する通路（以下ではパーコレーションパスとする）上の電流と交流損失電流が重畳していることが結論された⁽⁸⁾。

本論文は、パーコレーション閾値以下のカーボンブラック・ポリエチレン複合体の誘電物性を対称有効媒質近似理論（以下ではEMA理論と略記）⁽⁹⁾から検討したものである。パーコレーション閾値以下では、巨大なCBの凝集体が形成されているものの、パーコレーションパスは形成されていない。このような状態は、球形微粒子の希薄分散混合体の誘電物性を描写するワグナーの理論よりも、EMA理論を適用することが適当であると考えられる。CBの充填量に対する比誘電率 ϵ'_r の変化や ϵ'_r と比誘電損失率 ϵ''_r の周波数依存性およびそれらの温度依存性をEMA理論およびそれに熱膨張の効果を組み入れることによりそれぞれ説明できることが判った。

2. 試料および実験方法

バインダー樹脂として高密度PE（HDPE：三菱化学（株）製）を用いた。用いたCBはAsahi-Thermal（株）

旭カーボン製)であり、その性質は前報⁽⁸⁾に掲げてある。このCBはHDPEと混練する前に、CBに吸着した水分を除去する目的で、100℃で1時間空气中で加熱処理を行った。バインダー樹脂とCBの混練は、ミキシングロール法(ラボラトリミル:MU25型、(株)東洋精機製)で140℃・15分間行った。混練物の塊を80℃まで徐冷し、カッターにて数mm程度の大きさに裁断した。さらにCBの分散性を上げるために、これらの裁断した混練物を140℃で15分間混練し、その後裁断する過程を4回繰り返した。CBの体積分率 p は、HDPEの比重を0.954 g/cm³、CBの比重を1.8 g/cm³として求めた⁽⁵⁾。

抵抗率および誘電率の測定用試料は、上記の手順で得られた裁断された複合体を150℃で10分間加熱しながら、プレス機にて、 p が小さく ρ が高い場合は薄いシート状にし、一方 p が大きく ρ が低い場合は厚いシート状にし、結果として、0.05 mmから2 mmの厚さのシート状試料を作成した。その後、直径3 cmに銅を真空蒸着することにより電極をもうけた。

誘電特性は、LCRメータ(HP-4284A:HP社)を用いて、20 Hzから1 MHzまで測定を行った。LCRメータの位相の読みとり限度は0.01°である。誘電特性の温度依存性は、空气中で室温から100℃の温度範囲で測定を行った。昇温速度は約1.3℃/minである。降温は自然冷却であるが、100℃から40℃まではおよそ-0.9℃/minであった。昇温および降温しながら、所定の周波数のコンダクタンスとキャパシタンスを測定し、その際の試料温度を記録した。

複合体の熱膨張係数 β は、熱応力歪測定装置(SS-TMA:理学電機(株))を用いて測定した。測定試料として、直径5 mm、長さ10 mmを準備した。標準試料として、供試試料と同じ大きさの石英を用いた。供試試料に加える荷重は10 gとした。室温から2℃/minで昇温し、100℃に到達後、10分間保持した後自然冷却した。40℃まで冷却後、その温度に10分間保持し、再度昇温した。 β の算出には、2回目の昇温時の60℃~100℃の温度範囲に対する線膨張係数を用いた。

3. 実験結果および検討

<3.1> 実験結果 図1(a)、(b)および(c)は、各体積分率における複合体の ϵ_r' 、 ϵ_r'' および交流導電率 σ_{AC} の周波数依存性を示す。体積分率 p が大きくなると ϵ_r' および ϵ_r'' が大きくなる。周波数に対する変化の仕方は、以下の通りである。 p が小さい場合は、 ϵ_r' および ϵ_r'' とも周波数に依存しない傾向にある。図1(b)において、+印及び*印で示す p では、 ϵ_r'' は周波数に逆比例する成分が現れる。 p の増加に伴う印加電圧と同相の成分の増加により、図1(a)に示す ϵ_r' にも見かけ上周波数の増加に伴い減少する傾向がみられる。特に、図1(b)の+印及び*印で示す p よりも小さな p においても、図1(a)に示

(a) ϵ_r' の周波数依存性

(b) ϵ_r'' の周波数依存性

(c) σ_{AC} の周波数依存性

図1 各体積分率 p における複合体の比誘電率 ϵ_r' 、比誘電率 ϵ_r'' および σ_{AC} の周波数依存性

Fig.1. Frequency dependence of relative dielectric constant and dielectric loss and ac conductivity.

図2 $p_c - p$ に対する100 kHzにおける比誘電率 ϵ_r'' とEMA理論より求めた比誘電率 ϵ_r'' の変化

Fig.2. Changes of ϵ_r'' and the calculated one with the EMA theory at 100 kHz as a function of $(p_c - p)$.

す ϵ_r'' は周波数に対して減少する。 ϵ_r'' の周波数に対するこのような変化の仕方の原因は現在不明である。

本論文で用いた Asahi-Thermal とHDPEから成る複合体では、電流の電界に対する振る舞いが非オーミックな依存性からオーミックな依存性へ転移し、かつ導電率の普遍則を満たす p より、パーコレーション閾値として $p_c = 0.244$ が決定された⁽⁷⁾。前報⁽⁷⁾で報告したように、 p_c 近く($p < p_c$)では、CBの凝集体間の樹脂層によって律速されるトンネル伝導機構による周波数に依存しない電流成分の寄与があるからである。これら ϵ_r' および ϵ_r'' の温度依存性に関する検討は、できるだけこのような影響が現れないと思われる100 kHzの値を採用して進めることとした。

100 kHzにおける ϵ_r' の値を p_c からの距離 $p_c - p$ に対して示したのが図2である。図中には後述のEMA理論⁽⁹⁾から得られた ϵ_r' の値を、CBの導電率 σ_{CB} をパラメータとして参考のために示す。 $p = 0.2324$ の試料を除き、今回用いた複合体も、 $p_c - p$ に対する ϵ_r' の傾き s は $s = 1$ であると結論される⁽⁸⁾。

図1に示す各体積分率における複合体の100 kHzにおける ϵ_r' および ϵ_r'' の温度依存性を図3 (a) および (b) にそれぞれ示す。これらの図より、 ϵ_r' および ϵ_r'' とも昇温に伴い小さくなる傾向にある。また p が大きくなるとその減少の仕方が大きくなる。これを明確にするために、例えば30℃における ϵ_r' ($= \epsilon_r'(30)$) を基準として、各温度 T における $\epsilon_r'(T)$ と $\epsilon_r'(30)$ の差を $\epsilon_r'(30)$ で規格化して示したのが図4である。この図より、温度に対

(a) ϵ_r' の温度依存性

(b) ϵ_r'' の温度依存性

図3 各体積分率 p における複合体の100 kHzにおける比誘電率 ϵ_r' および比誘電率 ϵ_r'' の温度依存性

Fig.3. Temperature dependence of ϵ_r' and ϵ_r'' at 100 kHz.

する ϵ_r' および ϵ_r'' の減少割合が、 p が p_c に近くなるほど大きくなることが判る。これらの温度に対する減少割合は必ずしも直線近似できない。例えば、図4 (b) に示す $p = 0.2324$ の場合のように、単純に最小自乗法を適用すると、その直線の傾きが妥当でない場合もある。 p に対する ϵ_r' および ϵ_r'' の温度に対する変化の特徴が現れている30℃～70℃の温度領域を直線近似し、最小自乗法によ

(a) ϵ_r'

(b) ϵ_r''

図4 30℃における $\epsilon_r'(30)$ および $\epsilon_r''(30)$ でそれぞれ規格化された ϵ_r' と ϵ_r'' の変化割合の温度依存性

Fig.4. % changes in $\epsilon_r'(T)$ and $\epsilon_r''(T)$ normalized by the values at 30 °C, respectively.

り傾きを評価し、 p_c からの距離 $p_c - p$ で整理した。図5は p_c からの距離 $p_c - p$ に対する ϵ_r' および ϵ_r'' の相対的变化割合の傾きの絶対値は、 ϵ_r'' の方が大きいように思われる。

<3. 2> 対称有効媒質近似理論からの検討 EM

図5 温度に対する比誘電率 ϵ_r' および比誘電損率 ϵ_r'' の変化割合の傾きの $p_c - p$ に対する変化

Fig.5. Slopes of % change of ϵ_r' and ϵ_r'' for temperature as a function of $p_c - p$.

A理論⁽⁹⁾は、ワグナーの理論に比べて、 p の値が高い場合の複合体の誘電物性を対象としている⁽¹⁰⁾。EMA理論は、相1と相2から成る混合体を考えた場合、濃度が同じであれば相1に相2を入れる操作も、その逆の操作も同じ誘電物性を与える。絶縁性樹脂と球状導電性粒子から成る複合体では、EMA理論は $p = 1/3$ で比誘電率が発散することから $p_c = 1/3$ を与える⁽¹¹⁾。ここで、相1としてHDPE、相2としてCBを考える。それぞれの複素比誘電率を ϵ_{PE}^* および ϵ_{CB}^* とし、複合体の複素比誘電率を ϵ_r^* とすると、次のような式が得られている⁽⁹⁾。

$$\frac{\epsilon_r^* - \epsilon_{PE}^*}{3\epsilon_r^*} = p \cdot \frac{\epsilon_{CB}^* - \epsilon_{PE}^*}{\epsilon_{CB}^* + 2\epsilon_r^*} \dots \dots \dots (1)$$

CBが未充填のHDPEの複素比誘電率 ϵ_{PE}^* は室温・100kHzで、 $\epsilon_{PE}^* = 2.6 - j6 \times 10^{-4}$ (測定値)である。CBの導電率 σ_{CB} は不明であるが、100S/mと仮定した。従って、 $\epsilon_{CB}^* = -j100 / (\omega \cdot \epsilon_0)$ となる。ここで j は $\sqrt{-1}$ 、 ω は角周波数および ϵ_0 は真空の誘電率である。このEMA理論を用いた図2に相当する傾き s は、 $s = 1$ を与える。 p_c 以下では、CB・HDPE分散系複合体の交流導電率は、周波数に比例する交流損失電流であった⁽⁷⁾。 p_c 近傍では、この周波数に比例する損失電流に加えて、周波数に依存せずまた電界に依存した電流成分が重畳した⁽⁷⁾。このことは、充填によりCBの巨大な凝集体が形成されるものの、電極間を橋絡する凝集体は形成されていない。この様子は前報⁽⁶⁾に簡単な図で示した。

図6 (a), (b) および (c) は上記のパラメータを用

(a) ϵ_r' の周波数依存性 (c) σ_{AC} の周波数依存性 (b) ϵ_r'' の周波数依存性

— : 0.253333
 — : 0.273333
 — : 0.293333
 : 0.313333
 : 0.323333
 - - - : 0.328333
 : 0.333500
 - - - : 0.334000
 但し、 $p_c = 1/3$

図6 EMA理論を用いて得られた比誘電率 ϵ_r' 、
比誘電損失 ϵ_r'' と交流導電率 σ_{AC} の周波数依存性
Fig.6. Frequency dependence of ϵ_r' , ϵ_r'' and σ_{AC}
obtained by the EMA.

いてEMA理論から得られた ϵ_r' 、 ϵ_r'' および σ_{AC} の周波数依存性をそれぞれ示す。このようなEMA理論を用いて、 ϵ_r' 、 ϵ_r'' および σ_{AC} が p や周波数によりどのように変化するかは、過去のデータを用いながら数値計算を行った論文はいくつか存在する^{(11), (12)}。しかしながら、本論文は著者等が報告してきた伝導機構および誘電物性に立脚しながら、 p_c 以下の誘電特性の温度依存性をEMA理論に温度依存性を組み入れて説明することを主眼としている。このようなEMA理論に温度依存性を組み入れた論文は著者等の知るところではない。そのために、EMA理論を用いながら、まずは誘電特性の周波数依存性から展開を進めることとする。図

6には p_c を越える p についての計算結果を参考のために示す。図6に示すように p_c 以下において、 10^7 Hz 以下では ϵ_r' は周波数に対して一定であるが、 ϵ_r'' は高周波側で増加することが伺える。図には現れていないが 10^{10} Hz を越える周波数に誘電緩和が存在する。この誘電緩和周波数は p や σ_{CB} に依存する。従って、上記の ϵ_r'' の増加は緩和の影響によるものであり、緩和の周波数から十分に低い周波数では、 ϵ_r'' も周波数に対して一定である。緩和周波数は、 σ_{CB} が大きいほど高い周波側に移行する。図6 (a) より、緩和周波数以下では ϵ_r' は周波数に依存せず一定であることがわかる。図1 (a) に示す ϵ_r' は 1 MHz 以下の周波

図7 各体積分率 p における複合体の熱膨張係数
Fig.7. Coefficient of thermal expansion of the composites as a function of p .

数においても、 p が大きくなると緩やかな周波数依存性を示した。このように、図6 (a) に示すEMA理論の結果は、観測された図1 (a) の結果をうまく説明していない。しかしながら、EMA理論は図2に示すように ϵ_r' の臨界指数 $s=1$ を与え、観測された $p_c - p$ に対する ϵ_r' の変化をEMA理論は説明する。図2に示すように、EMA理論では $p_c = 1/3$ の極めて近傍の p を除き、 ϵ_r' は σ_{CB} の値に余り依存せず大きな差異を示さない。図6 (b) に示す ϵ_r'' は、誘電緩和の影響がある場合は周波数とともに大きくなる。従って図1の測定周波数は緩和周波数よりかなり低い周波数領域であると思われる。図6 (c) は $\sigma_{AC} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r''$ より求めた σ_{AC} である。 p_c 以下では、 ϵ_r'' の誘電緩和ピークの影響により、緩和周波数付近では $\sigma_{AC} \propto \omega$ からはずれた曲線が現れているが、周波数の低い領域では $\sigma_{AC} \propto \omega$ の関係が現れている。一方、 p_c 以上では低周波側で、パーコレーションパス上の伝導による周波数に依存しない σ_{AC} が現れている。これらの特徴は、前報^{(7), (8)}の実験結果とよく対応している。ただし、前報^{(7), (8)}で報告したように p_c 以下でかつ p_c 付近ではトンネル電流に起因した周波数に依存しない電流が重畳している。一方、EMA理論では ϵ_r'' は σ_{CB} に大きく依存する。従って、図6 (c) に示す σ_{AC} と前報^{(7), (8)}の p_c 以上における σ_{AC} とはほぼ一致させるために $\sigma_{CB} = 1.00 \text{ S/m}$ を採用したのである。一般には σ_{CB} は今回採用した値より数桁も大きいと言われていた⁽¹³⁾。図1 (c) に示す σ_{AC} に一致するように用いた σ_{CB} は、CB凝集体間の極めて薄い絶縁層が影響を与えていることも考えられる。今後は、CBの種類を変えながら σ_{AC} を測定し、 σ_{CB} の値を定量的に比較検討する必要がある。

図8 有効媒質近似理論から求めた温度に対する ϵ_r' および ϵ_r'' の変化率の傾きの $p_c - p$ に対する変化
Fig.8. Slopes of % change of ϵ_r' and ϵ_r'' for temperature as a function of $p_c - p$ calculated with the EMA theory.

る。

図2に示したように、複合体の導電率や誘電率などの物理量は、パーコレーション閾値からの距離 $|p - p_c|$ を変数として、それぞれの臨界指数を用いて表現される⁽³⁾。本論文で対象としているCB・HDPE複合体でも、用いるCBの種類によって p_c は異なるものの、導電率や誘電率の p に対する変化の仕方はこのべき乗則で統一的に説明されてきた^{(7), (8)}。EMA理論を用いて図5の実験結果を説明する場合も、EMA理論の $p_c = 1/3$ からの距離に対してどのように変化するかに観点を据えて整理した。

EMA理論を用いて、図4に示された ϵ_r' および ϵ_r'' の温度依存性を検討する。 ϵ_r' が昇温に伴い減少することは、複合体の熱膨張が関係していると考えられる。図7は p に対する熱膨張係数 β の変化を示す。複合体の β は、HDPEに、あたかも β がゼロであるCBが体積分率 p を占めた場合のごとく線形に変化している。つまり、 $p=0.2$ では $\beta = 1840 \times 10^{-7} \times (1 - 0.2) = 1470 \times 10^{-7} \text{ 1/K}$ となり、図7に示す結果とほぼ一致する。 β は充填量により線形に変化するが、一方 ϵ_r' および ϵ_r'' の変化の仕方は極めて大きい。これは、これらがEMA理論の基礎となるラプラスの方程式に支配されているからである⁽¹⁴⁾。

熱膨張による p の変化は以下の式のように表せる。

$$p = \frac{p_0}{1 + 3\beta \cdot \Delta T} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 p_0 は配合時におけるCBの体積分率 p であるが、計算ではこの p を 30°C における値であると仮定した。

従って、 ΔT は所定の温度 T と 30°C における差の温度である。式(2)を式(1)に代入してEMA理論に熱膨張の効果を組み入れた。各温度における ε_r' および ε_r'' を求めた後に、図5に対応した計算を行った結果が図8である。但し、計算で用いた各 p に対する β の値は図7に対して最小自乗法により直線近似して求めた。図8より、 ε_r' の相対的变化率より ε_r'' のそれが大きく、それらの温度に対する変化割合の傾きの絶対値の大きさも図5にほぼ一致している。このことは、EMA理論に複合体の熱膨張の効果を組み入れることにより、 p_c 以下の誘電物性の温度依存性も説明できることを示唆している。この図8に示す温度に対する ε_r' および ε_r'' の変化割合の傾きは σ_{CB} の値にも依存するが、そのような検討は各種CBを用いた実験結果を用いて更に詳細に行う予定である。

4. まとめ

カーボンブラック(CB)としてAsahi-Thermal、バインダー樹脂として高密度ポリエチレンを用いて作製した複合体を対象として、パーコレーション閾値(p_c)以下のCBの体積分率 p に対する誘電特性およびその温度依存性を調べた。実験結果を対称有効媒質近似理論(EMA理論)を用いて検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) p の増加に対して、比誘電率 ε_r' は、 $\varepsilon_r' \propto (p_c - p)^{-s}$ ($s=1$)であり、EMA理論から予想される値を示した。
- (2) ε_r' および比誘電損失 ε_r'' は、 p が p_c に近いと、損失電流の影響はあるものの、少なくとも1MHz以下の周波数領域では、周波数によらずほぼ一定であり、EMA理論から予想される緩和周波数以下の振る舞いと一致した。
- (3) p が大きくなると、 ε_r' および ε_r'' の昇温にともなうそれらの減少割合は大きくなった。これらの結果は、EMA理論に熱膨張による p の見かけの減少を組み入れることにより説明ができた。

実験に協力してくれた本学学生青木弘允君ならびに小野真嗣君に感謝いたします。最後に、試料のご協力を頂いた三菱化学(株)、(株)旭カーボンの皆様に心から感謝いたします。

(平成11年3月18日受付、平成11年6月24日再受付)

文 献

- (1) 電子情報通信学会誌:「特集—非線形現象の不思議」、80(平9-11)
- (2) 徳田、合原:「複雑系とカオス」、電気学会誌, 118, 294-297(平10-5)
- (3) D. Stauffer and A. Aharony: Introduction to Percolation Theory (Taylor & Francis, London, 1992)
- (4) N. Probst: Carbon Black, eds. J. -B. Donnet, R. C. Bansal and M. -J. Wang (Marcel Dekker, New York, 1993) Chap.8
- (5) 中村、斎藤、澤、北川、A. Snarskii: 電学論A, 117,

371-381(平9-4)

- (6) S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa and K. Kitagawa: Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5163-5168(1997)
- (7) 中村、斎藤、澤、北川: 電学論A, 118, 280-286(平10-3)
- (8) 中村、富村、澤: 電学論A, 119, 224-230(平11-2)
- (9) D. A. Bruggeman: Ann. Phys., 24, 636-664(1935)
- (10) S. Kirkpatrick: Rev. Mod. Phys., 45, 574-588(1973)
- (11) G. Banhegyi: Colloid & Polymer Science, 266, 11-28(1988)
- (12) K. T. Chung, A. Sabo and A. P. Pica: J. Appl. Phys., 53, 6867-6879(1982)
- (13) 東北アルプス電気(株)第2機構事業部長田勝久氏の私信
- (14) 小岩、高田: 日本金属学会会報, 27, 525-531(昭63)

中村 修平 (正員) 73年3月信州大学・院・電気工

学専攻修了。工学博士(76年3月名古屋大学)。77年三重大学助教授。電子材料に関する研究に従事。

富村 哲也 (学生員) 98年三重大学工学部電気電子

工学科卒業。現在、同大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻在学中。

澤 五郎 (正員) 65年3月名古屋大学大学院博士

課程満了。76年5月三重・工・電子工学科教授。88年~91年および94年~97年まで工学部長。工博。誘電体電気物性および複合絶縁系の高電圧現象の研究と教育に従事。69年英国サルフォード大学。70年電気学会論文賞受賞。