論文特集「超微粒子の化学とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (6), p.885~892)

© 1984 The Chemical Society of Japan

塗膜の組織におよぼすコロイダル黒鉛
の粒度分布効果

(1983年10月29日受理)

高橋 順一*・間野 英次**・牟田 明徳***

粒度および粒度分布の異なる黒鉛粒子からなるコロイダル黒鉛試料から種々の塗膜を調製し、110~400°Cの所定温度で加熱処理された塗膜の電気伝導特性を詳細に調べ、塗膜の組織におよぼす黒鉛粉末の粒径あるいは粒度分布の影響について検討した。

各塗膜の面積抵抗の膜厚依存性から、それらの塗膜の均質度を評価することができ、各コロイダル黒鉛試料から得られた塗膜の均質度は、110°Cで乾燥処理された状態ではかなり高いことが示された。またいずれの試料においても200~300°Cで熱処理された塗膜の面積抵抗が急激に減少したが、この温度範囲は可塑剤や結合剤として含まれている高分子コロイドの大部分が消失する領域に対応しており、比抵抗-高分子コロイド含有量の関係から塗膜の電気伝導特性におよぼす高分子コロイド障壁抵抗の寄与が明らかになった。さらに高分子コロイドがほぼ完全に消失する400°Cで処理された塗膜の比抵抗は、塗膜中の黒鉛粒子の充填密度と関係していることが見いだされた。黒鉛粒子の充填密度はコロイダル黒鉛試料によって異なり、試料間における塗膜の組織の顕著な相違はSEMによる組織観察から確認された。また、各試料懸濁液の見かけ粘度の時間依存性から、成膜時における分散黒鉛粒子の配向特性の相違が異なる塗膜組織を生じさせ、その配向特性は分散黒鉛の粒度分布によって影響を受けるものと推察された。

以上の結果から、コロイダル黒鉛においては、分散黒鉛の粒度分布がその塗膜の均質性や黒鉛粒子の充填性を決定する重要な特性であることが明らかになった。

1 緒 言

黒鉛粉末には天然黒鉛と人造黒鉛があり、黒鉛自身のもつすぐれた諸特性からそれぞれの用途に適した広範な工業製品が実用されている。それらの黒鉛製品は粉末、固体あるいは塗料の形態で用いられ、とくに塗料製品は近年その応用範囲が拡大しつつある。非常に微細な黒鉛粉末を水、油または種々の有機溶媒中に安定に分散させた懸濁液はコロイダル黒鉛と呼ばれ、各種の製品がある。

コロイダル黒鉛では、分散黒鉛粒子が長期間にわたって分散媒中に安定に存在すること、またそれらの塗膜に関しては均質性や基板との良好な接着性が要求される。一般に、コロイダル黒鉛中には分散剤、可塑剤、高分子結合剤などが含まれており、とくに高分子結合剤は粒子表面に吸着し、懸濁液中においては微細な黒鉛粒子を安定に分散させる保護コロイド作用をし、そして成膜後

には塗膜の強度を向上させる作用をすることから、黒鉛粉末自身の特性とともに分散系において重要な役割をはたしている。

コロイダル黒鉛は、電気伝導膜、塑性加工用固体潤滑剤や離型剤などに広く用いられているにもかかわらず、その塗膜の特性に関する研究はほとんど見あたらない。著者らは、このようなコロイダル黒鉛においては、レオロジー特性や塗膜の各種の特性に対して顕著な影響を与える要因として、分散黒鉛粒子の粒度分布がもっとも重要であると考えてきた。分散黒鉛粉末の粒度の異なるコロイダル黒鉛の流動特性については、すでに報告²⁾したように凝集性懸濁液としての挙動を示すもの、または安定分散系の特性を示すものと明確に試料による流動特性の相違が示された。また、希釈された懸濁液から調製した塗膜の抵抗率を測定し、黒鉛粉末の充填が低い状態では充填率に比例して抵抗率が変化することを見いだした³⁾。しかしながら、これらの研究においては、分散黒鉛の粒度や粒度分布の効果に関する十分な検討はなされなかった。

本報では、塗膜の内部組織、すなわち高分子コロイドを含めた黒鉛粒子の充填状態や接触状態の影響を顕著に受ける塗膜の特性

名古屋工業大学無機材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

** 現在 関西保温工業株式会社, 542 大阪市南区塩町通

*** 現住所 243 厚木市温水

1) L. C. F. Blackman, "Modern Aspects of Graphite Technology", Academic Press, London (1970) p. 258.

2) 高橋順一, 牟田明徳, 名古屋工業大学報, 33, 269(1981).

3) J. Takahashi, A. Muta, *Powder Technol.*, 31, 111 (1982).

として電気伝導度に注目し、分散黒鉛粉末の粒度さらにその粒度分布の異なるコロイダル黒鉛試料から塗膜を形成し、一定の条件下で加熱処理された塗膜の電気抵抗を測定し、塗膜の電気伝導特性と内部組織との関係を詳細に調べた。さらに各コロイダル黒鉛試料のレオロジー特性も合わせて検討した結果、分散黒鉛粉末の粒度分布の重要性が明らかになったので、ここに報告する。

2 実 験

2.1 試 料

本研究では、粒度分布の異なる天然黒鉛粉末を水の中に分散させたコロイダル黒鉛3種（以下、粒度の小さな試料から順に AD, NJ, SD と略記する）と、人造黒鉛粉末を同様に水の中に分散させた懸濁液（以下、AQ と略記する）の計4種類のコロイダル黒鉛を検査試料とした。

AQ 以外の試料については、分散黒鉛粉末の粒度分布は既報²⁾で報告したが、粒度分布は塗膜の電気的特性に影響を及ぼす重要な因子の一つと考えられることから、AQ の粒度分布と合わせて図1に再掲した。図1において、縦軸は、 D を粒径、 $d\phi$ をある任意の粒度範囲に存在する粒子の百分率とした場合、 $d\phi/d(\log D)$ で表わされる相対頻度を示している⁴⁾。図から明らかなように、AQ 試料においては、AD と同様に $1\mu\text{m}$ 以下の非常に微細な黒鉛粒子が分散しており、さらに他の試料と比較して、分散黒鉛粉末はかなり狭い粒度分布をもつことが特徴的である。

懸濁液中の固形分としては、黒鉛粉末のほかに可塑剤や結合剤などの高分子コロイドを含んでいる。この高分子コロイドの含有量については、高分子コロイドが $300\sim 400^\circ\text{C}$ の加熱処理によって消失することから、乾燥試料の熱処理にともなう重量減少から求めた。図2には、 110°C で乾燥した各試料を順次各温度で2時間処理した場合の試料の重量変化を示した。

図から明らかなように、AQ 中に含まれる高分子助剤は $200\sim 400^\circ\text{C}$ の広い温度範囲にわたって分解消失するのに対し、他の3

Fig. 1 Relative percentage distributions of graphite particles in colloidal graphite sample using a logarithmic scale for particle size

—●— : AD, ---○--- : NJ, ...●... : SD,
--△-- : AQ

Fig. 2 Weight changes of coated films with heat-treatment temperature

—●— : AD, ---○--- : NJ, ...●... : SD,
--△-- : AQ

Table 1 Solid components and apparent viscosity of colloidal graphite samples

Sample	Components (wt%)			Apparent viscosity (poise) solid concentration in suspension (vol%)
	Graphite	Polymer colloids	Ash	
AD	84.4	15.2	0.4	575 (7.4)
NJ	85.3	9.0	5.7	24.2 (13.6)
SD	93.8	4.3	1.9	1.6 (9.8)
AQ	77.8	21.9	0.3	140 (8.3)

種のコロイダル黒鉛中に含まれるものは $200\sim 300^\circ\text{C}$ で大部分が消失する。また、各試料を 900°C で熱処理し、恒量化後の重量から黒鉛粉末中の灰分量を求めた。表1に各試料中の固形分の固定炭素、高分子コロイド、灰分の重量割合と、各懸濁液の見かけの粘度を示した。なお、これらの微粉末黒鉛懸濁液の流動特性は流体の粘度が時間依存性を示す非ニュートン流動によって特徴づけられ²⁾、表中の見かけ粘度は、回転粘度計（東京計器(株)製）のローターの回転数を毎分6回転として20分間回転させたのちの値である。

2.2 塗膜調製

塗膜用の基板としては、成膜後の熱処理や電気抵抗の測定などを考慮に入れて、バイレックススライドガラス ($40\times 30\text{ mm}$) を使用した。各コロイダル黒鉛試料の塗布は、最近、絶縁基板や積層磁器コンデンサーなどの薄膜や薄板の製造法として広く利用されているドクターブレード法⁵⁾を簡略化した方法を用いた。すなわち、あらかじめスライドガラスの両側に固定したわくを、乾燥塗膜の厚さが $20\sim 100\mu\text{m}$ 程度になるように調節し、試料懸濁液を滴下させたスライドガラス上を鋭いカッターの刃を移動させることによって塗膜を形成した。乾燥塗膜の膜厚は、電気マイクロメーター（新光電子(株)製）を用いて9定点の厚さを測定し、あらかじめ測定しておいた各定点のスライドガラスの厚さを差し引くことによって求め、それらの平均値を膜厚とした。各塗膜は

4) T. Allen, "Particle Size Measurement", Chapman and Hall, London, 3rd edn., (1981) p. 130.

5) 瀬野 闊, 南井 喜一, 脇野 喜久男, "ニューセラミック粉体ハンドブック", サイエンスフォーラム (1983) p. 350.

Fig. 3 Typical texture of colloidal graphite films

110°C で長時間乾燥させたのち, 200, 250, 300 および 400°C の各温度で2時間熱処理を行なった。所定の条件で加熱処理された塗膜については, 重量, 膜厚および電気抵抗を測定した。

また, 粉末X線回折用の試料板の所定の位置に上記の方法で塗膜を調製し, 110°C で乾燥後粉末X線回折を行なった。その回折図形は, いずれの試料においても(001)以外の回折線は現われなかったことから, 塗膜中の薄片状黒鉛粒子は基板と平行に配向していることが明らかになった。この配向に関しては, 塗膜の粒子積層面の SEM による観察からも確認された。SEM による塗膜の内部組織観察では, 400°C で処理した塗膜以外はスライドガラスに強固に接着していたので, 基板とともに塗膜を破碎したのち, 基板の垂直方向から破断面を観察した。

代表的な組織として NJ 試料の塗膜について図3に示した。一部波を打つような部分も見られるが, 薄片状の黒鉛粒子が塗布面に対してほぼ平行に積層しているようすが示されている。さらに各試料中の黒鉛粉末の結晶化度をX線回折から調べた。標準物質の混入が困難であるため定性的な比較しかできなかったが, 粒子径の大きな SD がとくに結晶化度が高く, NJ, AQ, AD の順, つまり黒鉛粉末の粒径が小さくなるとともに, 結晶化度が低下する傾向が現われた。

2.3 電気抵抗測定

所定の温度で加熱処理したコロイダル黒鉛塗膜の室温における電気抵抗は, 水銀電極を用いた4端子法により測定した。まず, 塗膜面を下に向けたスライドガラスを水銀電極上に静置し, 両端の電極から定電流発生装置(菊水電子工業(株)製, モデル 101)を用いて一定の電流を試料に流し, 中央の電極間(距離は10 mm)の電圧降下をデジタルマルチメーター(タケダ理研工業(株)製, TR-6855)を用いて測定した。なお, 熱起電力による誤差を少なくするため, 電流の方向を逆転して測定を行ない, その平均値を用いて抵抗を算出した。また, 測定電流を1, 10 および 100 mA と変えて電圧降下を測定したが, 本研究の試料塗膜では, この電流範囲においては Ohm の法則が成立することが確認された。

3 結果および考察

3.1 塗膜の均質性

一般に, 電気的な応用を目的として使用される塗膜はその特性から, 導電塗膜と抵抗塗膜に大別される。前者は, 1 mil (=25.4 μm) の膜厚における面積抵抗がおおよそ $10^{-2} \Omega/\square$ 以下のもので, Ag ($0.003 \sim 0.005 \Omega/\square$) や Au-Pt ($0.05 \sim 0.13 \Omega/\square$) など

Fig. 4 Thickness dependence of sheet resistivity for each film

Heat-treated at :

● ; 110°C, ○ ; 200°C, ◐ ; 300°C

の貴金属のペーストから得られ, 一般に高価である。他方, $10^{-2} \Omega/\square$ 以上の抵抗塗膜については, 黒鉛, MoO_3 , LaB_6 などの卑金属あるいは RuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ などの酸化物をベースにして種々の抵抗値をもつように調製された製品がある⁶⁾⁷⁾。本研究で使用するコロイダル黒鉛の塗膜は, 貴金属ペーストにくらべて安価であることから帯電防止用の導電性塗膜として使用されており, またその面積抵抗からは抵抗塗膜として使用できる可能性もある。

所定の条件下で乾燥あるいは熱処理を行なった種々の膜厚の塗膜について, 4端子法による電流-電圧測定から面積抵抗を求め, その面積抵抗の膜厚依存性について検討した。図4は, 各塗膜の膜厚を1 mil に対する膜厚比に換算し, その膜厚比に対して面積抵抗をプロットしたものである。なお, 図の複雑化を避けるために 250 と 400°C で熱処理した試料の結果は除外した。両者の間には, いずれの試料においても

$$R_t = R_0 \cdot \left(\frac{h_t}{h_0} \right)^{-n} \quad (1)$$

の実験式で示される関係が成立することが明らかになった。ここで h_0 は基準膜厚 (=1 mil), R_0 は h_0 における面積抵抗, n は定数である。もし電流が単結晶のような均質な連続体中を流れるならば, それは断面積に比例して増減し, 当然 $n=1.00$ となる。

6) 武藤時雄, 電子計測, No. 8, 17(1975)。

7) 猪熊敏夫, 田中哲也, “ニューセラミック粉体ハンドブック”, サイエンスフォーラム (1983) p. 507。

Table 2 Factors(n -value) representing the uniformity of films heat-treated at different temperatures

Sample	Heat-treatment temperature (°C)				
	110	200	250	300	400
AD	0.95	0.98	0.98	0.97	0.93
NJ	0.96	0.90	0.92	0.94	0.91
SD	1.01	1.00	0.90	0.88	0.83
AQ	0.98	1.00	0.93	0.85	0.80

したがって、塗膜のような微粉末の集合体では、(1)式における定数 n は塗膜の組織の均質度を示す因子と考えられ、 n の値が1に近いほど所定の抵抗値をもつ塗膜の調製が可能となる。さらに、このような塗膜のほかの応用、たとえば耐熱性の固体潤滑剤皮膜などに用いられる場合にも、形成された皮膜の均質度を表示する指数として有用であると考えられる。

各温度で処理された塗膜について、最小自乗法による直線回帰から求めた n の値を表2に示した。高分子コロイドの消失が生じていない状態、すなわち110°C乾燥時の塗膜では、分散黒鉛粉末の粒度や高分子コロイド含有量に関係なく $n > 0.95$ となり、すべてのコロイダル黒鉛試料とも、調製された塗膜はかなり均質であることが示された。高分子コロイドの消失が増大する200°C以上の温度で処理された塗膜の場合は、図4からも明らかのように、データの分散度が大きくなるとともに250°C以上における n 値の減少が顕著である。これは塗膜を構成している粒子同志の接触状態やその充填状態が高分子コロイドの消失によって大きく変化したため、塗膜の組織の均質度が低下したことを示していると考えられる。また本研究で用いたコロイダル黒鉛試料のなかでは、きわめて微細な黒鉛粒子が分散しているADから得られた塗膜が300°Cの熱処理後においても、ほぼ初期の高い均質度を保持することが明らかになった。

3.2 抵抗におよぼす加熱処理の影響

(1)式から所定の温度で処理された塗膜の1 milにおける面積抵抗 R_0 を求め、各処理温度に対してプロットしたところ、図5の結果が得られた。面積抵抗の変化は、各試料ともよく類似した曲線となり、200~300°Cの間において急激な減少が現われた。これは図2に示した重量減少曲線からも明らかのように、電気的には絶縁体である高分子コロイドの大半が、この温度範囲で消失してしまい、黒鉛粒子-高分子コロイドの接触領域に存在していた障壁抵抗が除かれたためである。また、110°Cで処理した塗膜の面積抵抗値としては、6.7~23.5 $\Omega/\square$ と各試料によって数倍の差が生じたが、これに関しては黒鉛粉末の粒度よりもむしろ高分子コロイドの含有量や塗膜の内部組織における黒鉛粒子の充填状態の違いに起因している可能性が考えられた。

そこで、まず高分子コロイド含有量の変化に対応して面積抵抗がどのように変化しているのかを明確にするため、以下の手順で高分子コロイドの含有率を見つめ、図5の結果を再検討した。表1に示された各試料中の固形分の重量割合に基づいて、固定炭素、高分子コロイド、灰分の比重をそれぞれ $d_c=2.24$ 、 $d_p=1.0$ および $d_a=3.0$ として塗膜中における各成分の体積分率を求めた。この場合、高分子コロイドおよび灰分の比重は正確ではないが、高分子コロイド含有量の変化が大きい場合には重大な誤差は生じないと考えられるので、上記の値を用いて計算した。熱処理

Fig. 5 Changes in the sheet resistivity of colloidal graphite films with heat-treatment temperature

—●—: AD, ---○---: NJ, ...●...: SD, --△--: AQ

後の塗膜における高分子コロイドの変化量としては、110°C乾燥塗膜に含まれる高分子コロイドの体積分率(f_{110})と、各塗膜中のコロイドの体積分率(f_T)との比 $f_R = f_T/f_{110}$ を用いた。また抵抗値としては、すべての塗膜の抵抗率を算出し、乾燥塗膜の抵抗率(ρ_{110})に対する相対抵抗率(ρ_T/ρ_{110})を求めた。図6には、 $(1-f_R)$ に対して(ρ_T/ρ_{110})をプロットした結果を示した。高分子コロイドの消失による抵抗率の変化率としては、各試料とも、 $\rho_{400}/\rho_{110}=0.16\sim0.21$ とほぼ同じ値となった。しかしながら、それらの変化曲線は図5の結果とは異なり、人造黒鉛粉末からなるAQ塗膜の抵抗変化は他の3種類のコロイダル黒鉛塗

Fig. 6 Resistivity decreases with decreasing polymer colloids for each sample

—●—: AD, ---○---: NJ, ...●...: SD, --△--: AQ

膜とは違った挙動を示すことが明らかである。AQ では、約 40% の高分子コロイドが消失するまでは消失量に比例して塗膜の抵抗率が減少するが、その後の消失においては抵抗率の大きな変化は認められない。したがって、300~400°C での多量の高分子コロイドの消失にもかかわらず抵抗率変化が小さいという結果は、この温度範囲で消失する高分子コロイドは、黒鉛粒子の自由表面に吸着しているために電気伝導にはほとんど関与せず、さらにその自由表面もかなり存在している可能性を示していると考えられる。空隙率や黒鉛粒子の充填状態のような塗膜の内部組織については、他の塗膜も含めて 3.3 で詳細に検討する。他の 3 種類の塗膜の場合には、AQ とは異なり、20~80% の高分子コロイド消失範囲において、消失量に比例して抵抗率が減少する傾向が現われた。

3.3 塗膜の内部組織と抵抗率

3.2 において、加熱処理によって生じる塗膜の抵抗率の減少は、高分子コロイドの消失によること、さらに 110°C 乾燥塗膜で認められた各試料間における抵抗率の差は（たとえば、 $\rho_{AD}=1.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$; $\rho_{SD}=4.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$; $\rho_{SD}/\rho_{AD} \approx 2.4$ ）、400°C で処理した塗膜においてもほとんど変化がない（ $\rho_{AD}=3.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; $\rho_{SD}=8.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; $\rho_{SD}/\rho_{AD} \approx 2.3$ ）ことが明らかになった。とくに、絶縁物の高分子コロイドがほぼ完全に消失する温度で処理された塗膜において、試料間に明確な抵抗率の差が現われたことは、塗膜内の黒鉛微粒子の充填状態が試料によって大きく異なっている可能性が考えられる。

均質なマトリックスと、その中で孤立した空隙から構成される理想的な物質の電気伝導特性については、確立された理論⁸⁾⁹⁾がある。しかしながら、実際には、成形体のような粉末の集合体の電気伝導は、粒子自身の固有の特性、粒子の配列や充填密度、さらに粒子間の接触領域の特性によって支配されるため、理論からは大きく異なる結果となることが多い¹⁰⁾。とくに、粒子同士の接触領域は、電流路の不均質性の原因となる場所であり、粉末の伝導特性はその部分の状態によって決定されるということが出来るが、実験的な困難さからも、その領域に関する情報はほとんど得られていない。本研究の塗膜においても、その電気伝導特性を支配する要因は成形体の場合と同じであり、黒鉛粒子の配列や充填、また粒子間の接触状態が大きく関与していると考えられることから、つぎに塗膜の内部組織について検討を行なった。

まず、400°C で熱処理した塗膜について黒鉛粒子の充填率を求め、充填率と抵抗率の関係を求めたところ、図 7 のような結果が得られた。塗膜の厚さを評価するさいに生じてくる不正確さのため、算出した充填率についても同様の不正確さが存在しているが、塗膜の抵抗率は、試料の種類に関係なく塗膜の充填率に依存して変化する傾向が認められた。このことは、塗膜の抵抗率が、塗膜を構成している黒鉛の一次粒子の粒径や黒鉛粉末の種類に直接的には依存せず、むしろ黒鉛粉末の積層状態や充填状態に強く支配されることを示している。そこで、各塗膜における黒鉛粒子の充填に関する情報を得るために、各温度で処理された塗膜の充填率変化を求め(表 3)、さらに塗膜の内部組織の SEM 観察を行

Fig. 7 Correlation between specific resistivity and packing density of graphite particles in films heat-treated at 400°C

● : AD, ○ : NJ, ◐ : SD, △ : AQ

Table 3 Changes in the packing density of solid contents in films with heat-treatment

Sample	Heat-treatment temperature (°C)			
	110	200	300	400
AD	0.80~0.90	0.70~0.80	0.60~0.67	0.57~0.67
NJ	0.72~0.85	0.65~0.77	0.57~0.70	0.57~0.70
SD	0.48~0.55	0.48~0.55	0.48~0.55	0.48~0.55
AQ	0.52~0.62	0.52~0.62	0.40~0.47	0.40~0.46

なった。図 8 には、塗膜組織の代表例として 110°C 乾燥塗膜の SEM 写真を示した。

乾燥塗膜を比較した場合、3.1 で示したように塗膜の均質性に関する評価では各試料ともほとんど差は認められなかったが、塗膜中の固形分の充填率には大きな差が現われた。この場合の充填率としては、増粘剤や高分子結合剤などを含めた黒鉛粒子の充填状態を表わすものであるが、AD や NJ のように充填密度の高い塗膜と、SD や AQ のように充填密度の低い塗膜とに大別されることが明らかである。また、これらの試料塗膜の内部組織の違いも図 8 に明瞭に示されており、ともに 1μm 以下の非常に微細な黒鉛粒子からなっている AD と AQ では、AD 試料の均質で充填密度の高い組織にくらべて、AQ 試料においては各所に巣のような状態の空所ができており、粒子の積層状態も悪い。NJ と SD については、両塗膜とも粒子の積層状態はほぼ一方にそろって良好であるが、NJ ではより密に黒鉛粒子層が充填されているようすが観察される。これらの乾燥塗膜の面積抵抗は、充填密度が低くて高分子コロイド含有量の多い AQ 試料において一番大きく、つぎに高分子コロイド含有量は少ないが充填密度の低い SD となり、以下 NJ、さらに高分子コロイド含有量は比較的多いが充填密度の最高値を示す AD 試料が 4 種類の塗膜のなかでは一番小さな面積抵抗値となった。このことから塗膜の形成-乾燥時においては、黒鉛粒子-高分子コロイドの接触領域で形成される障壁抵抗よりも、高分子コロイドを含めた黒鉛粒子間の接触面積や積層状態を表わしている充填密度によって塗膜の抵抗率が多大な影響を受けることが明らかとなった。さらに、200~300°C の熱処理においては、充填密度変化の比較的大きな AD やほとんど充填密度の変化しない SD のように、充填密度の変化挙動にお

8) H. Fricke, *Phys. Rev.*, **24**, 375(1924).

9) V. V. Skorokhod, *Powder Metall.*, **6**, 188(1963).

10) E. R. Leheup, J. R. Moon, *ibid.*, **23**, 217 (1980).

Fig. 8 Scanning electron micrographs of fractured surface of colloidal graphite films

(A): AD, (B): NJ, (C): SD, (D): AQ

いて各試料間で大きな差があるにもかかわらず、抵抗率変化では図6に示したように試料による差がないことから、この温度領域においては高分子コロイドの消失による障壁抵抗の減少が支配的になっていると考えられる。また、ほぼ完全に高分子コロイドが消失した状態では(図7)、ふたたび黒鉛粒子の充填密度によって塗膜の抵抗率が決定されるものと考えられる。

3.4 試料懸濁液の流動特性と塗膜組織

本研究で検討した試料のうちで、粒径がそれぞれ1および0.2 μmを中心にして広く分布しているNJとADにおいては、黒鉛微粉末が一方に配向したかなり充填密度の高い状態の塗膜が形成され、さらに高分子コロイドが消失したのちにおいてもかなり均質で、充填密度の高い塗膜として存在するために、他の試料から得られた塗膜よりも低い抵抗率を示すことが明確になった。一方、広い粒度分布をもっているが粒径の大きな黒鉛粒子からなるSDや、粒径は微細であるけれど粒度分布の狭い粒子から構成されるAQの場合には、充填密度が低く均質度も劣ることが明らかになった。このような試料による塗膜の内部組織の相違は、懸濁液の塗布-乾燥工程においてほぼ決定されてしまう。そこで既報²⁾の結果をも含めて塗膜組織に与える試料懸濁液の流動特性の影響を検討した。

コロイド溶液やスラリーなどの懸濁液においては、ある剪断応力下で見かけ粘度が時間とともに変化する、いわゆる流動の時間依存性が本質的な流動特性であると考えられている¹¹⁾¹²⁾。そこで、本研究で用いた各懸濁液についても同様に、回転粘度計のローターの回転数を6→12→30→60→30→12→6

rpm、あるいは60→6→30→12 rpmのように変えて、それぞれの回転数において20分間保持し、見かけ粘度の時間的な変動を測定したところ、各試料とも明らかな時間依存性を示した。このような流動特性におけるチキソトロピー型時間依存は、微細な黒鉛粒子が溶媒分子の熱運動によるBrown運動と流れに対する配向効果¹³⁾の両方の影響を受けることによって生じる三次元の網状構造の変動を表わしていると考えられる。

見かけ粘度の時間依存曲線から、各懸濁液は分散性の流動特性を示すグループ(ADとAQ)と、凝集特性を示すグループ(NJとSD)とに分類されることが明らかになった。また、ADとAQを比較した場合、総体的な流動挙動においては明確な差は認められなかったが、とくに低回転数(6 rpm)での時間依存曲線において、ADの一定な変化に対して、AQでは絶えず波を打つような微少な変動をとめないながら見かけ粘度が変化する傾向が現われた。

本研究で用いた装置では、懸濁液の塗布-乾燥時のような状態に対応した条件下の流動特性は測定できなかったが、ADとAQ試料間の塗膜の内部組織におけるいちじるしい相違は、おそらく成膜時の分散黒鉛粒子それ自身の流動挙動の差に起因するものと推察される。すなわち、AD試料のように比較的広い粒度分布をもつ粒子からなる場合には、成膜時の流動に対して比較的大きい粒子を中心にして他の分散黒鉛粒子が容易に配向して良好な粒子の積層状態が得られるものと考えられる。他方、AQ試料のように単分散に近い粒子ほど流れに対する配向効果が弱いので、成膜時において粒子の積層が悪く、空隙の多い塗膜組織になるのである。

11) 長瀬洋一, 岡田賢治, 粉体工学会誌, 17, 392(1980).

12) K. Umeyama, Y. Otsubo, *J. Rheol.*, 24, 239(1980).

13) 平井英二, “化学技術者のためのレオロジー”, 科学技術社(1978) p. 9.

ろう。

以上, 各種コロイダル黒鉛から得られた塗膜の電気伝導特性, 充填密度, 内部組織, さらに試料懸濁液のレオロジー特性に関して得られた結果から, コロイダル黒鉛では, 分散黒鉛粉末の粒度分布がその塗膜の均質性や黒鉛粒子の接触状態や充填状態を決定する重要な特性であることが明らかになった。すなわち, 微細で広い粒度分布をもつ黒鉛粒子からなるコロイダル黒鉛から得られる塗膜においては, 乾燥-成膜時において薄片状黒鉛粒子が一定方向に配向しながら密に積層し, 充填密度の高い均質な組織になると考えられる。

4 結 論

粒度および粒度分布の異なる黒鉛粒子から成る 4 種類 (AD, NJ, SD および AQ) のコロイダル黒鉛試料から塗膜を調製し, 110~400°C の所定温度で加熱処理された塗膜の電気抵抗を水銀 4 端子電極を用いた電圧降下法により測定した。1 mil の厚さ (h_0) の塗膜の面積抵抗を R_0 とすると, 塗膜の膜厚 (h_t) と面積抵抗 (R_t) との間には, いずれの試料の場合も, $R_t = R_0 \cdot (h_t/h_0)^{-n}$ の実験式で示される関係が成立することが明らかになった。この式の n は, 塗膜の均質度を表わす指数と考えられ, 110°C の塗膜については各試料とも 1 に近い値となり, かなり均質度の高い塗膜が形成されることが示された。しかしながら, 250°C 以上の温度で加熱処理された塗膜の中では SD や AQ 試料において n の値がいちじるしく減少しており, 高分子コロイドの消失とともにそれらの塗膜の均質度が低下することが明確となった。

各塗膜の面積抵抗は高分子コロイドの消失のもっとも盛んな 200~300°C の範囲で急激に減少することから, 抵抗値におよぼす高分子コロイドの影響を検討したところ, AQ では消失初期において, AQ 以外の塗膜の場合にはほぼ 20~80% の消失領域において, それらの抵抗率は消失割合に比例して減少することが明らかにされた。また, 高分子コロイドがほぼ完全に消失する 400°C で処理された塗膜について黒鉛粒子の充填率を求めたところ, それは試料間によっていちじるしく異なること, さらに塗膜の充填率に対する抵抗率の変化より, 塗膜の導電特性は黒鉛粒子の充填状態によって支配されることが確認された。塗膜の SEM による組織観察では, 各試料間における組織の違いが明瞭に示され, とくにきわめて微細で粒度分布の広い黒鉛粉末からなっている AD 試料における充填密度の高い均質な組織と, 同様に微細な黒鉛粒子からなっているが粒度分布の狭い AQ から得られた塗膜の空隙が多く, 粒子の積層状態の悪い組織とのいちじるしい相違は特徴的であった。さらに各懸濁液のレオロジー特性に関する結果から, AD と AQ 試料の塗膜組織における顕著な相違は, 成膜時における分散黒鉛粒子の流動に対する配向特性の違いによるものであり, その配向特性は分散黒鉛の粒度分布によって影響を受けるものと推察された。

以上, 各塗膜についての電気伝導特性, 充填密度, 内部組織, さらに懸濁液のレオロジー特性に関して得られた結果から, コロイダル黒鉛においては, 分散黒鉛の粒度分布がその塗膜の均質性や黒鉛粒子の接触状態や充填状態を決定する重要な特性であることが明らかになった。

Special Articles on Chemistry of Fine Particles and Applications

Size Distribution Effect of Fine Graphite Particles on the Textures of Colloidal Graphite Films

Junichi TAKAHASHI*, Eiji MANO** and Akinori MUTA***

*Department of Inorganic Materials, Nagoya Institute of Technology;
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466 Japan*

*** Present address: Kansai Hoon Kogyo Co. Ltd.; Shiomachidori
Minami-ku, Osaka-shi 542 Japan*

**** Present address: Onsu, Atsugi-shi 243 Japan*

The electrical properties of colloidal graphite films composed of fine graphite particles with different sizes and size distributions have been examined in detail to elucidate the effect of the particle size or the size distribution of graphite particles on the textures of the coated films. Sheet resistivity or specific resistivity was measured by a DC four terminal method for various films heat-treated in the temperature range from 110°C to 400°C. From an empirical equation representing the thickness dependence of sheet resistivity in films, the uniformity of the films could be estimated. A rapid decrease in the sheet resistivity of the films heat-treated in range 200~300°C was directly associated with decreasing barrier resistance on contact areas of graphite particles and polymer colloids. The specific resistivity of films after heating at 400°C was found to be correlated with the packing density of graphite particles in the films. Additionally, the packing density of graphite particles was strongly dependent on colloidal graphite samples examined. The remarkable difference in film texture between the examined samples was confirmed by microstructural observation with SEM.

Flow properties of sample suspensions showed that the difference in film texture was probably caused by different orientation property of suspended graphite particles, which might depend on the size distribution of the suspended particles, under a given shear stress. These results suggest that particle size distribution is an important quality governing the texture uniformity and the packing of graphite particles in colloidal graphite films.