ナノカーボン粒子・繊維のパークレーション構造制御

住 田 雅 夫^{*1}・呉 国 章^{*2}

1. はじめに

高分子材料にフィラー(粒子, 繊維)を配合することにより複合系の物理的性質は大きく変化する. 粒子分散系高分子材料においてフィラーの果たす役割は極めて広範囲にわたっており材料に多様な可能性をもたらしている. 代表的役割として (i) 増量 (ii) 補強 (iii) 機能付与の三つがある. フィラー充填高分子の特徴は, その構造の不均一性により複合系の物理量はフィラーの体積分率のみならず分散状態に大きく影響されることはよく知られている. カーボンブラック(CB), 気相成長炭素繊維(VGCF), カーボンナノチューブ(CNT)などのナノメートルオーダーの粒子サイズや繊維径を有するナノカーボンを溶融高分子に混合すると三次元の粒子間ネットワークを形成する. これらのナノカーボンは導電性であるので, 成形されたカーボン分散系樹脂はネットワークを形成する充填量で絶縁体から導電体になる. このように樹脂マトリックス内で導体回路を形成することをパークレーションと称し, 臨界のしきい値はパークレーションスレッシュホールド(P.T.)と呼ばれる. このしきい値以下の充填量の樹脂でも, 複合樹脂を溶融状態で保持すると, 特定の保持時間で絶縁体から導電体の転移が見られる. 筆者らはこの現象をダイナミックパークレーションと名づけ転移が生じる特定の時間をパークレーション時間と定義した^{1), 2)}. パークレーション時間は成形時の温度や時間, 粒子の形態と界面エネルギー, 粘度に依存することが知られている.

本稿ではナノカーボン分散系樹脂におけるパークレーション現象を観察することにより, 複合材料における微粒子や微細繊維の分散・配向状態に影響する因子を考察するとともにダイナミックパークレーション現象を通してナノカーボン粒子近傍の高分子の分子運動, ポリマーブレンドの相溶状態に及ぼす粒子添加効果, 高分子とナノカーボンの相互作用に基づく粒子の自己組織化のメカニズムを考察して機能材料創製を展望する.

2. サーマダイナミックパークレーションモデル

ナノカーボン分散系樹脂における絶縁体/導電体転移を説明するため過去多くのモデルが提案されている. (i) ゲル化理論³⁾ (ii) 浸透理論⁴⁾ (iii) 幾何学的確率計算⁵⁾などがあるが, これら格子モデル的理論では最終的には格子の配位数が転移点の体積分率を決めることになる. しかしながらこの配位数がどのような物理的意味をもつかについては明らかにされていない. パークレーションしきい値(臨界体積分率) V_f^* は図1に示すようにマトリックス高分子により大きな違いが見られる. この現象の説明にはカーボン/高分子間の親和性という面からの考察が不可欠と考えられる. そこで接着性あるいはぬれなどの現象を支配する因子として表面エネルギーに着目して混合系における粒子の凝集開始点に熱力学的モデルを導入して, パークレーションしきい値 V_f^* とカーボン/高分子界面における単位面積あたりの界面エネルギー K の関係が与えられた^{6), 9)}.

$$V_f^* = [1 + (K/\Delta g^*) (S_0/V_0)]^{-1} \quad (1)$$

ここで Δg^* は, 界面過剰エネルギー Δg ($=K[S]$, $[S] = PMS_0$) の代表値で, Δg^* に達した時に凝集が開始すると仮

図1 CBの体積分率と導電率の関係

^{*1} Sumita, Masao
東京工業大学大学院 理工学研究科物質科学専攻
東京都目黒区大岡山 2-12-1 (〒152-8552)

^{*2} Wu, Guozhang
早稲田大学 理工学総合研究センター
2004. 11. 10 受理

定する。[S] は単位高分子体積当たりの界面の全面積であり、 K は単位界面面積当たりの界面エネルギーである。 S_0 、 V_0 はカーボン粒子 1 個の表面積と体積を表し、 P は分散状態を示すパラメーターで完全に独立している時 $P=1$ であり、粒子の凝集とともに減少する。 N は単位高分子体積当たりのカーボン粒子数である。図 2 はこの仮定の意味を示している。粒子が球状のときは $S_0/V_0=3/R$ (R は粒子の半径) であるので(1)式は次式になる。

$$V_i^* = [1 + 3K/\Delta g^* \cdot R]^{-1} \quad (2)$$

図 3 は図 1 の各種高分子材料の表面張力と(2)式から計算した V_i^* の関係を示した⁶⁾。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溶融高分子の粘度である。(1)または(2)式は高分子の溶融粘度が比較的近い場合は図 3 の計算値と実験値が良く一致する。図 1 において V_i^* 以下の充填量においても、試料を高温(結晶性高分子では融点以上、非晶性高分子ではガラス転移点以上)で保持すると、ある特定のパーコレーション時間で絶縁体から導電体に転移するダイナミックパーコレーション現象が見られる。パーコレーション時間は次式で与えられる⁷⁾。

$$1/V_i^* = 1 + (3K/\Delta g^* \cdot R) [1 - (1 - P(0)/P(\infty) \exp(-t/\tau_0))]^{-1} \quad (3)$$

図 2 粒子数と界面過剰エネルギー：
 N^* : 臨界点 (P.T.) の粒子数
 Δg^* : 臨界点 (P.T.) の界面過剰エネルギー

図 3 高分子の表面張力と臨界体積分率の関係

ここで $P(0)/P(\infty)$ の項はカーボン粒子の分散状態を表し、 τ_0 の項はマトリックスの緩和時間、 $(3K/\Delta g^* \cdot R)$ の項は 3 次元カーボンネットワーク構造を表している。図 4 は各熱処理温度での LDPE/カーボン複合材料のダイナミックパーコレーション実験から求められたパーコレーション時間 (t_p) と $\ln [1 - P(t_p)/P(\infty)]$ の関係であり(3)式がよく成立していることがわかる。

3. ナノカーボン分散系樹脂のパーコレーション挙動

CB, VGCF, CNT を充填した種々の熱可塑性樹脂の電気抵抗と粒子充填率の関係は一般にしきい値を境として急峻なパーコレーション曲線が観測される。実用的な立場から見れば、半導体領域の電気抵抗の精密制御のためには急峻なパーコレーション曲線の傾きを緩やかにすることが重要である。一方、CNT を充填した樹脂の成形時の困難さを緩和するためには、パーコレーションしきい値の減少が期待される。この意味から、ダブルパーコレーションコンセプトによる導電率制御と CB の表面フッ素化処理による表面エネルギーの変化、印加電圧の変化によるパーコレーション挙動に及ぼす効果を例として提示する。

3.1 ダブルパーコレーションコンセプトによる電気抵抗率制御

2 元系ポリマー(ポリマーブレンド)/カーボン系材料においてポリマーブレンドの一方のポリマーが連続相を形成する最小濃度と連続相の中でカーボン材がパーコレーションを形成する最小濃度が 2 重に組み合わせられているというダブルパーコレーションの概念に基づき導電性樹脂、電磁波シールド材が開発されている⁸⁾。

図 5 は LDPE/CB と EVA (VA 42 wt. %)/CB の電気抵抗率と CB 充填率の関係を示した。LDPE/CB では一般のポリマーが示すパーコレーション挙動を示し、半導体領域での抵抗率の制御は困難である。一方、EVA/CB 系では CB 充填率に対して傾きの緩やかな抵抗率変化を示し、電気抵抗の制御が可能である。傾きが緩やかになるのは、VA 成分の極性によるものと考えられる。しかし、EVA は室温で柔軟で弾性率が低いという欠点があり、この力学特性を改善するために生分解性高分子であるポリ乳酸(PLLA)とのブレンドを試み、PLLA/EVA (42 wt. %)/CB 複合材を作製しその電気抵抗率を測定した。図 6 は PLLA/EVA

図 4 LDPE/CB 複合系のパーコレーション時間と粒子分散状態の関係

図5 LDPE/CBとEVA/CB複合系CB体積分率と抵抗率の関係

図6 EVA/CB複合系のEVA相中CB体積分率と抵抗率の関係

/CB系の電気抵抗率を示している。図6ではPLLA/EVA/CB系における抵抗率はEVA/CB系での抵抗率と殆ど一致しており、EVAにPLLAをブレンドした場合においても特性は保たれている。これはCBがEVAに偏在しPLLA/EVAブレンドマトリックスのEVA相中のCBの分散状態がEVA単体でのCBの分散状態とほぼ同じでダブルパーコレーションのコンセプトに基づいた材料設計がなされていることを示している。

3.2 フッ素化CB充填樹脂

フッ素化CBのフッ素と炭素の原子比(F/C)が0.1および0.25のものをFCB010, FCB025と略記し、表面未処理CBのCB0と合わせてこれらの表面エネルギーを浸漬熱測定から評価した。表面フッ化度の増加に伴い、分散力成分は減少($119 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \rightarrow 42.8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)し、極性力成分は増加($0.8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} \rightarrow 6.6 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)するが、分散力成分が大きいため、フッ素化より、全表面エネルギーは大きく減少する。図7に低密度ポリエチレン(LDPE)とCB0, FCB010およびFCB025を充填した複合系の体積抵抗率(ρ)のCB体積分率(V_f)依存性を示した。パーコレーションしきい値(V_f^*)はフッ素化によるCBの表面エネルギーの減少により高充填率側へとシフトした。また、急激な絶縁-導電転移は緩和され、パーコレーション曲線は緩やかになる傾向を示し、複合体の抵抗を半導体領域で制御することが可能になる⁹⁾。

図7 LDPE/FCB複合材料の体積抵抗率のCB体積分率依存性

図8 電界強度によるダイナミックパーコレーションの変化

3.3 CB充填樹脂のパーコレーション挙動に及ぼす電界強度の効果

高電圧下ではナノカーボンがどのように自己組織化し、どのようなネットワークが形成されるかという問題は理論的にも実用的にも興味深い課題である。図8は種々の電界強度下で、 180°C で熱処理したLDPE/CB複合体の抵抗の時間依存性を示した。図8の動的パーコレーション曲線はほぼ類似の形態を保ち、パーコレーション時間は電界強度とともに低時間側に移動する。パーコレーション時間のアレニウスプロットから得られた活性化エネルギーは、本実験の条件下($500 \sim 1 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ の範囲)では電界強度に依存せず、ほぼ同じ値($82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)が得られた。パーコレーション時間の大幅な減少は電界方向に沿っての粒子の自己配列を促進し、パーコレーションしきい値の減少が期待される。本実験のLDPE/CBの系では $500 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ でのパーコレーションしきい値は $1 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ でのしきい値の約1/3が得られており、この電界強度下で得られた電子顕微鏡写真は電界方向に沿った1次元のネットワークが観測されている⁷⁾。

4. ダイナミックパーコレーションとその応用

4.1 単一高分子マトリックスにおけるナノカーボンの自己組織化

単一高分子マトリックスでの動的パーコレーション挙動

の特徴としてこの現象を利用して粒子近傍の高分子の分子運動を検知した例を紹介する。ポリメタクリル酸メチル (PMMA)/CB 複合体の種々の熱処理温度での電気抵抗の熱処理温度依存性の測定から電気抵抗と時間の関係を示す動的パーコレーション曲線の形状は熱処理温度、粒子充填量、マトリックスの分子量に関係なくほぼ同形を保持していることがわかった。これは自己凝集したナノカーボン粒子のネットワーク構造が自己相似性を保つことを示している。パーコレーション時間の熱処理温度との関係におけるアレニウスプロットは種々の CB 充填量に対して互いに平行な直線群が得られており、その活性化エネルギーはマトリックスのゼロせん断粘度の活性化エネルギーとほぼ同等で、自己組織化過程で粒子の移動度が粒子充填量にかかわらずマトリックスの運動性に支配されることを示唆している。PMMA/CB 複合体のパーコレーション時間の測定は粒子近傍の高分子鎖の分子運動に関する情報を反映している。図 9 はこの系の PMMA 分子量に対する緩和時間の関係を示す。緩和時間は分子量の 3.46 乗と比例関係にあり理論的予測にも近い。粒子の接触過程の理論的解析から 2 つの粒子の接触過程は、粒子間に介在する高分子が排除される過程と等価であり、マトリックス中の粒子の移動度は粒子間の高分子の運動性に関係している。解析の詳細は文献¹⁰⁾を参照されたい。

4.2 非相溶系ポリマーブレンドにおけるナノカーボンの選択的偏在¹¹⁾

CB や VGCF などのナノカーボン粒子が非相溶系ポリ

図 9 PMMA/CB 複合系の緩和時間と分子量の関係

マーブレンドのマトリックス内で選択的に偏在することはよく知られている。最近筆者らは、12 種のポリマーに対して、それぞれのポリマーブレンドについて同種の CB (Seast 300) 2 phr をポリマーブレンド比 70/30, 50/50, 30/70 に充填して偏在相を詳細に検討し表 1 の結果を得た。表 1 から CB 粒子の選択的偏在は、CB-ポリマー界面エネルギー (γ_{CB-P})、ポリマーの表面エネルギー (γ_P) いずれにも存在せず、ポリマーのガラス転移点 T_g に直接対応している結果が得られた (ただし、HDPE/Nylon 6/CB 系は例外である)。この結果は偏在には、化学的な相互作用より物理的な吸着の方が主要な役割を演じていることを示唆している。すなわち、CB 粒子は凹凸のあるフラクタル表面をもち、可塑性の大きいポリマーは CB 表面に吸着されやすいことが選択的偏在の要因であると考えられる¹²⁾。VGCF は端部と胴部の表面粗さが異なる。図 10 は PMMA を抽出して除去した後の HDPE/PMMA/VGCF 複合体の SEM 写真である。HDPE ドメインは表面が粗い VGCF フィラメントの端部に優先的に吸着し、PMMA マトリックスの中に VGCF の自己組織化された導電性ネットワーク構築されたことを示唆している。この結果図 11 に示すように、PMMA/VGCF のパーコレーションしきい値がわずか 1 wt. % の HDPE の添加により 8.0 から 1.5 phr に大幅に減少する¹³⁾。

4.3 相溶系ポリマーブレンドにおけるナノカーボンの自己組織化挙動

相溶性ポリマーブレンドに CB 粒子を充填して相溶状態で粒子を均一に分散させ、その複合体をある相分解条件下で、ポリマーブレンドの相分解とともに自己組織化し導電性ネットワークが構築される 2 例を紹介する。一例は PVDF/PMMA/CB の系で、PVDF と PMMA は溶融状態で分子レベルで相溶し、約 330℃ 付近で LCST (下限臨界共溶温度) を示すことが知られている¹⁴⁾。しかし CB の導入により分子レベルで相溶するはずの PVDF/PMMA マトリックスに相のゆらぎが誘起されていることが動的パーコレーション測定で明らかとなった。8 phr の CB が充填された PVDF/PMMA (50/50) 複合体の動的パーコレーション曲線を測定し図 12 (a) に示した。熱処理温度の増大により、パーコレーション時間の減少が観測されたが、動的パーコレーション曲線の形態が熱処理時間とともに変化していることが認められる。図 12 (b) はこの試料の熱処理温度に対するパーコレーション時間のアレニウスプロットである。単一ポリマー系では動的パーコレーション曲線形

表 1 ポリマーブレンドにおける CB の存在相と各種ポリマーの表面および界面エネルギー

Polymer	T_g (°C)	γ_P^d	γ_P^p	γ_{CB-P} (mJ·m ⁻²)
PMMA	105	33.2	7.9	16.5
PS	100	37.0	3.7	13.2
Nylon 6	50	34.6	11.9	17.1
EVA	28	32.5	1.6	16.5
PP	-10	29.7	0.4	19.8
PEMA	-16	29.8	6.1	18.5
PVDF	-45	24.7	12.5	25.4
NR	-60	29.0	0	22.4
TPI	-65	29.0	0	22.4
HDPE	-120	35.7	0	17.6

図 10 PMMA が抽出された VGCF/HDPE/PMMA 複合系の SEM 写真

- (a) 5 wt. %HDPE+2.5 phr VGCF
(b) 5 wt. %HDPE+1.5 phr VGCF
(c) 1 wt. %HDPE+4.0 phr VGCF

図 11 HDPE/PMMA/VGCF 複合系の抵抗率と VGCF 充填量の関係

状とその活性化エネルギーは熱処理温度には依存しないことから、CBで充填されたPVDF/PMMAブレンドマトリックスは均一でないことが示唆される。AFM, SEM, DSC および DMA による解析により CB の相溶系ポリマーブレンド PVDF/PMMA への導入は CB 表面への PVDF 分子の選択的吸着による相のゆらぎを誘起することが認められた²⁾。その結果 PVDF/PMMA/CB 複合系のパーコレーションしきい値を大きく減少させることがわかった。もうひとつの例は射出成形した HDPE/PP/CB である。従来はともにポリオレフィンでありながら非相溶の代表例と考えられていた HDPE/PP 系は、射出成形の高温、高せん断応力の条件下では溶け合っていることが最近の研究で明らかとなった¹⁵⁾。この溶け合っていた両者が金型に射出されてせん断応力がなくなった瞬間にスピノーダル分解が始まり、冷却固化によってスピノーダル分解した相構造が固定される。図 13(a) に HDPE/PP/CB (10/87/3 vol. %) のモルフォロジーを示した。CB 粒子は HDPE 相に偏在し、相分解された HDPE に誘導されながらネットワークを構築するように観察される。一方、CB 粒子と強い相互作用をもつ HDPE の相分解は CB 粒子の影響を受け、CB 粒子を取り込みながら CB ネットワークの周りに配列する。CB 粒子は HDPE と相互作用しながら自己組織化して非常に細長い導電性ネットワークを形成し (図 13 (b))、その結果、高導電性が発現すると考えられる¹⁵⁾。

図 12 (a) PVDF/PMMA/CB 複合系のダイナミックパーコレーション曲線；(b)パーコレーション時間と温度の関係

5. おわりに

CB のようなナノオーダーの微細粒子を充てんした高分子複合系において、溶融状態で三次元の粒子間ネットワークを形成する過程の動的パーコレーション現象を研究することにより、粒子近傍の高分子鎖の分子運動性や、相溶系ブレンドマトリックスにおける相のゆらぎなどの微妙な相変化を極めて高感度に捉えることができることがわかった。複合系の界面エネルギーをはじめとして CB 粒子や VGCF における表面粗さの違いはポリマーの選択的吸着をもたらす、この現象を利用することにより、自己組織化したカー

図 13 射出成形した HDPE/PP/CB のモルフォロジー
(a)TEM 写真(87/10/3) ; (b)SEM 写真(67/28/5)

ボン粒子の三次元ネットワークを構築することが可能である。これは高機能な材料の創製につながるであろう。ダイナミックパーコレーション現象を利用すれば種々の機能性材料の開発が展望できるが、材料開発にはネットワーク構造のキャラクタリゼーションも不可欠である。電子顕微鏡写真の画像解析による森下指数¹⁶⁾、動的粘弾性による分散状態の評価¹⁷⁾、小角 X 線散乱強度からの界面積など^{16), 18)}の情報を総合してネットワーク構造のキャラクタリゼーションが行われている。本稿では導電性であるナノカーボンについて紹介したが、動的パーコレーション現象を利用する手法は他のすべての非導電性のナノオーダーの微粒子にも適用可能であることを指摘したい。

参 考 文 献

- 1) Sumita, M., Abe, H., Kayaki, H. and Miyasaka, K.: *J. Macromol. Sci, Phys.*, **25**, 171 (1986)
- 2) Wu, G., Miura, T. and Sumita, M.: *Polymer*, **42**, 3271

- (2002)
- 3) Bueche, F.: *J. Appl. Phys*, **44**, 532 (1973)
- 4) Pike, G. E. and Seager, C. H.: *Phys. Rev. B.*, **10**, 1421 (1974)
- 5) Malliars, A. and Turner, D. T.: *J. Appl. Phys*, **42**, 614 (1972)
- 6) Miyasaka, K., Watanabe, K., Jojima, E., Aida, H., Sumita, M. and Ishikawa, K.: *J. Mater. Sci.*, **17**, 1610 (1982)
- 7) Tai, X., Wu, G., Tominaga, Y., Asai, S. and Sumita, M.: *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 3791 (2003)
- 8) Sumita, M., Sakata, K., Asai, S., Miyasaka, K. and Nakagawa, H.: *Polym. Bull.*, **25**, 265 (1991)
- 9) 堅田有信, 磯貝智弘, 住田雅夫: 日本ゴム協会誌, **75**, (9), 380 (2002)
- 10) Wu, G., Asai, S., Zhang, C., Miura, T. and Sumita, M.: *J. Appl. Phys.*, **88**, 1480 (2000)
- 11) 呉 国章, 由井 浩: 日本材料科学会第 2 回ポリマー系ナノコンポジット分科会テキスト (2003)
- 12) Wu, G., Asai, S., Sumita, M. and Yui, H.: *Macromolecules*, **35**, 945 (2002)
- 13) Wu, G., Asai, S., Sumita, M. and Yui, H.: *Macromolecules*, **32**, 3534 (1999)
- 14) Saito, H., Fujita, Y. and Inoue, T.: *Polym. J.*, **19**, 405 (1987)
- 15) 由井 浩, 佐野博成, 岡村道也, 浅井茂雄, 住田雅夫: 高分子論文集, **53**, 745 (1996)
- 16) Karasek, L. and Sumita, M.: *J. Mater. Sci.*, **31**, 281 (1996)
- 17) Wu, G., Asai, S. and Sumita, M.: *Colloid. Polym. Sci.*, **278**, 220 (2000)
- 18) 住田雅夫: カーボンブラックの特性と最適配合および利用技術, 技術情報協会, **21** (1997)