多層カーボンナノチューブを用いた天然ゴムコンポジットに関する電気的特性に及ぼすチューブの直径とその分散状態の影響について

Effects of tube diameter and state of dispersion on electrical properties of multi-walled carbon nanotube/natural rubber composites

杉浦友佳^{a)}, 野口 徹^{b)}, 藤重雅嗣^{c)}, 犬飼茂樹^{b)}, 植木宏之^{b)}, 新原健一^{b)}, 金 隆岩^{a)}, 竹内健司^{c),*}
Tomoyoshi Sugiura^{a)}, Toru Noguchi^{b)}, Masatsugu Fujishige^{c)}, Shigeki Inukai^{b)}, Hiroyuki Ueki^{b)}, Kenichi Niihara^{b)},
Yoong-Ahm Kim^{a)} and Kenji Takeuchi^{c),*}

This paper reports changes in the electrical conductivity of multi-wall carbon nanotube/natural rubber (MWNT/NR) composites as a function of nanotube loading and nanotube diameter (ϕ). The percolation threshold of the $\phi 13$ nm MWNT/NR composite was found at a filler content of 2.9 wt%. A volume resistivity of a few 10^{-2} Ωm was obtained at 16.7 wt% of $\phi 13$ nm MWNTs, which is almost half the 37.5 wt% needed for $\phi 67$ nm MWNTs. It has been found that the electrical resistivity depends little on the shape of the MWNTs based on the two-dimensional models of electrical path for the straight and round MWNTs. Since the good mechanical properties of thin MWNT/NR composites at 120 °C have already been reported, it would be expected that the application of these composites might be broaden.

KEYWORDS : Natural rubber, Carbon nanotubes, Electrical property, Raman spectroscopy, Scanning electron microscope, Transmission electron microscope

1. はじめに

導電性ゴムの導電メカニズムは、電子顕微鏡で連鎖が確認されない場合や、ゴムが延伸された状態でも導電現象が生じることから、カーボン粒子の連鎖による導電通路説では説明がつかず、導電現象はカーボン粒子間を電子がジャンプすることにより生じると説明されてきた。つまり、カーボン粒子が連鎖構造を形成するか、あるいは数Å以内の距離に接近することが必要であり、このような状態で電極間に電圧をかけるとカーボン粒子の表面の π 電子がこの連鎖を移動して電流が流れると考えられている¹⁾³⁾。1975年に前田らは炭素繊維複合物の電気伝導性を、導電性フィラー同士が接触する確率をもとにして、複合物の比抵抗を理論的に算出することを試みている⁴⁾。1987年には住田により、ある臨界充てん量で導電粒子が高分子マトリクス内で凝集を開始し、導電回路を作り始めるとし、このパーコレーション現象は粒子表面とマトリクス高分子の親和性により

支配される熱力学的現象であると説明している⁵⁾。このように数 10^{-1} Ωm の体積抵抗率をもつコンポジットでは、フィラーが導電経路を形成することによるものであると考えるのは一般的である。最近ではカーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes, CNT) の登場により、そのフィラーをカーボンブラック、炭素繊維そしてCNTと、よりアスペクト比の大きいものに変えたコンポジットの導電性に関する研究が報告されている。高瀬は、CNTコンポジットを使用すると従来の導電性フィラーと比較して添加量が10分の1以下で、同等の表面抵抗値を発現させることが可能であり、添加量が少ないため物性低下も抑制できるだけでなく、パーコレーションカーブが緩やかであるため、表面抵抗値も制御しやすいと報告している⁶⁾。このような背景の下、導電性ゴムの応用は電磁波シールド、静電気対応、面上発熱体などがあり、特にシリコンゴムを用いた等方性導電ゴム(ラバーコンタクト、キーボードスイッチほか)、異方性導電ゴム(LCDコネクタ、低抵抗コネクタ(プリント基板)ほか)、感

* Corresponding Author, E-mail: takeuchi@endomoribu.shinshu-u.ac.jp

(平成23年9月6日受理, 平成24年1月30日採択)

a) 信州大学工学部: 〒380-8553 長野市若里4-17-1

Faculty of Engineering, Shinshu University: 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

b) 信州大学エッジ・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点: 〒380-8553 長野市若里4-17-1

Research Center for ENCs, Shinshu University: 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

c) 信州大学カーボン科学研究所: 〒380-8553 長野市若里4-17-1

Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University: 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

<http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2012.63>

圧性導電ゴム（タッチスイッチ、センサーほか）など、その市場規模は、わが国においては年間約370億円内外であると言われている⁷⁾。

一方、現在、世界で約2000万トンのゴム原料が消費されているが、天然素材である天然ゴム (Natural Rubber, NR) はその約40%にすぎない。NRは、製造エネルギーが合成ゴムのおよそ10分の1と小さいだけでなく、年間およそ9000万トンのCO₂を吸収して成長しており⁸⁾、樹液（ラテックス）採取中にラテックス漿液から医薬品や肥料が生産され、20～25年後にラテックスの採取を終えた後には優れた木材として床材や家具に利用することができる貴重な天然資源である。NRは、天然植物由来の耐熱性、耐久性が低いために一般に60℃以下の用途に限定されているが、多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT) を充てんしたNRコンポジットは、120℃の高温でも使用可能であることをすでに報告した⁹⁾。これは石油探査・生産のような過酷な用途フッ素ゴム系にいち早く適用され¹⁰⁾、力学的には最近も大いに進展する成果が得られている¹¹⁾。

このように耐熱性、耐久性において成果が得られているNRコンポジットの導電性についても研究を深めることで、その市場を広げるだけでなく、合成ゴムから天然ゴムへの転換を著しく促進するものと思われる。本報告では、直径の違う二つのMWNTによるNRコンポジットサンプルを試作し、カーボンブラックを用いたNRコンパウンド既存製品との導電性について比較検討を行い、また、簡易的な2次元の導電経路モデルを用いてMWNTの形状による電気伝導性の違いをシミュレーションし、MWNTによる導電性NRの実用への可能性を探るものである。

2. 実験方法

NRはSMR-CV60を用い、MWNTは、Baytubes C70P (Bayer社製、平均直径13 nm、長さ1 μm以上) とMWNT7 (保土ヶ谷化学製、平均直径67 nm、長さ7 μm以上) を用いた (Table 1)。本報告では、それぞれMWNT-IおよびMWNT-IIと記載することにする。また、比較として、ゴムの高補強材としてよく用いられるHAFカーボンブラック (東海カーボン製、N330、平均粒径≒28 nm) も用いた。100 gのNR原料を6インチオープンロールに巻きつけ、ロール間隔1.5 mm、速度比1.2 (24 rpm/20 rpm) にて5分間せん弾力を与えNR分子鎖を切断し、粘度を低下させると同時にフリーラジカルを生成させ、MWNT原料の空隙中への侵入を容易にし、MWNTとの濡れをよくした。この状態で

Table 1 Composition of filler content of various rubber composites.

Sample	Diameter [nm]	Length [μm]	Filler added [vol%]			
			4.8 / 9.1 / 16.7 / 37.5 [wt%]			
MWNT-I	13	> 1	2.2 / 4.4 / 8.4 / 21.6			
MWNT-II	67	> 7	2.1 / 4.2 / 8.0 / 20.7			
Carbon Black N330	28	—	2.4 / 4.7 / 9.0 / 22.8			

MWNT原料粉を所定量混合した。この混合物をいったんロールから取り出し、10～20℃に冷却し間隔を0.1 mmに狭めたロールに5回通した。この工程で混合物はロール通過中に大きなひずみを受け、ロールから出ると直ちに復元し、この変形と復元の繰返しによってMWNTは解繊され均一に分散した。1.5 mm間隔に広げたロールに巻きつけ架橋剤としてデイクミルパーオキサイド (DCP) を2 g加えて1.2 mm厚のシートに圧延した。このシートを175℃にて20分間プレスキュアして架橋試料を得た。通常NRは硫黄架橋が選ばれるが、硫黄架橋体は耐熱性が悪いため本実験ではパーオキサイド架橋を用いた。

体積抵抗率の測定は、測定範囲が $9.99 \times 10^4 \sim 9.99 \times 10^{13} \Omega$ ではハイレスタUP (三菱化学製、二重リング法) を用い、 $9.99 \times 10^{-3} \sim 9.99 \times 10^7 \Omega$ では同社のロレスタGP (三菱化学製、四端子四探針法) を用いた。また、MWNTの結晶性を確認するために、 $\lambda = 785 \text{ nm}$ のラマン分光を測定した。さらにNRコンポジット中のMWNTの分散性やNRとの接着性を観察するために走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM: JEOL JEM-7400) と透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM: JEOL JEM-2200FS) を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1にMWNT-IとHAFをNRに充てん量 (wt%) を変えて生成したコンポジット材料について、フィラーの充てん量と体積抵抗率についての関係を示す。MWNT-IのNRコンポジットでは充てん量が2.9 wt%程度でパーコレーション現象が生じ、16.7 wt%にて導電経路が閾値以上で凝縮し、系全体を連なるクラスターが形成されたことがわかる。一般に、市販されているカーボンブラックを充てんしたNRコンパウンドが充てん量16.7 wt%でシュレッシュホールドの開始点をもつのに対しMWNT-Iは2.9 wt%であり、この傾向は高瀬の研究結果とも合致している⁶⁾。

Fig. 2にMWNT-IをNRに16.7 wt%混入させた試料の破断面のSEM像とTEM像を示す。SEM像よりMWNT-Iは自身で破断したと思われる切り株状の形態でNRにMWNT-Iの抜けたような穴も見られないため、NRとMWNT-Iの接着性は非常に高いことがわかる。また、TEM像よりMWNT-IがNR中に均一に分散していることも確認できる。Fig. 3はMWNT-Iのラマン分光

Fig. 1 The tendency of electrical resistivity of MWNT-I NR composite and NR compound (carbon black).

Fig. 2 a, b, c SEM images of fractured natural rubber composites filled with MWNT-I at different magnifications. d, e, f TEM images of MWNT-I-filled natural rubber composites. The amount of filler added to the rubber matrix is constant at 16.7 wt%.

Fig. 3 Raman spectra of MWNT-I ($\phi 13$ nm) obtained by using an excitation wavelength of 785 nm.

スペクトラムを示す。Gバンド (1580 cm^{-1}) とDバンド (1350 cm^{-1}) が強く現れているのがわかる。これは、MWNT-Iの表面上に欠陥があり、その欠陥がNRとの接着性を増していると考えられる^{[12], [13]}。密着性が強く、均一に分散しているということは、導電メカニズムからわかるように電気的特性を安定させるうえで非常に重要であり、かつ機械的特性を高めるうえでも非常に重要な要素である。

Fig. 4はMWNT-I (直径13 nm)、MWNT-II (直径67 nm) およびHAF (直径28 nm) をNRに充てんし、その体積抵抗率を比較した。前述したとおりMWNT-Iは充てん量16.7 wt%で導電経路が閾値以上で凝縮し、系全体を連なるクラスターが形成されているが、MWNT-IIは充てん量16.7 wt%では閾値を超えていないことがわかる。つまりMWNTにおいては、直径が小さいほうが、少ない充てん量でパーコレーション臨界値を得やすいといえる。数 $10^{-2}\text{ }\Omega\text{m}$ の体積抵抗率を得るのにMWNT-IIでは37.5 wt%必要であることに対し、MWNT-Iで16.7 wt%とおおむね1/2程度の充てん量で実現できることがわかる。これまで議論されてきた導電メカニズムにおいてフィラー間の接触による導

Fig. 4 The comparison of the electrical resistivity of MWNT-I, MWNT-II NR composite and NR compound (carbon black).

Fig. 5 The cellulation model for the structure of MWNT NR composites.

電経路を形成するモデルは、フィラーが直線的であることが前提であるが、実際、直径がナノ単位である細いフィラーはその形状が曲線的な形状となっており、その導電経路の構造は大きく異なると考えられる。機械的強度の観点では、この曲線的なフィラーにより作られるセルレーション構造が重要であるとも

Fig. 6 The simple two dimensional model of the electrical resistivity of NR composite based on electrical paths by straight MWNT (contact) or by round one.

言われているが¹⁴⁾、ここで、その構造差を明らかにするために、簡易的な2次元の導電経路モデルで考えた。**Fig. 5**に示すようなセルレーション構造においては、MWNTがセルを囲む形状をひとつの並列回路として考えた。

Fig. 6は、直径 d 、長さ ℓ 、電気抵抗 R のMWNTが体積含有率 v [%]で含有された、長さ L 、極間の距離 D 、限りなく薄い幅 W の試料にて、直進的に導電経路をとり2次元的に分散されたモデルと1本1本が丸まった構造を有するMWNTが作る導電経路モデルを示す。また、導電経路が十分に形成され、その導電性は物性的に安定しているものとする。つまり、実際にはフィラーの分散性およびフィラー間の接触性（接触確率）など考慮する必要があるが、ここでは均一に分散されたフィラーがそれぞれ導電経路を構成する理想的なモデルとし、その構造差や影響されるフィラーの形状に的をしぼって考えた。

試料の体積からその中に含有されるMWNTの体積を求め、それを1本のMWNTの体積で割ることにより含有されるMWNTの総本数を、形状にかかわらず、求めることができる。つまり、試料の中に体積含有率 v [%]で占めるMWNTの体積 V_R [m^3]は、(1)式で示される。

$$V_R = D \times L \times W \times v \quad \text{.....(1)}$$

1本のMWNTの体積 V_M [m^3]は、(2)式のように示されるため、コンポジットに使用されたその総本数 S [本]は、(3)式として見積もることができる。

$$V_M = (d/2)^2 \times \pi \times \ell \quad \text{.....(2)}$$

$$S = V_R / V_M = D \times L \times W \times v / \{(d/2)^2 \times \pi \times \ell\} = 4DLWv / (d^2\pi\ell) \quad \text{.....(3)}$$

ここで、直線的なMWNTで導電経路が形成される場合、1経路に用いるMWNTの本数 Y [本]は、電極間の距離 D をMWNT

の長さ ℓ で割ることで、求められる。実際には接続されるMWNTとMWNTに重なりがあるが、ここで、MWNTの分散状態の形状（以降形状とする）に特化した考察のため、重なりがないものとして考えると、(4)式のように示すことができる。

$$Y = D / \ell \quad \text{.....(4)}$$

また、導電経路の並列経路の数 X [列]は、MWNTの総数を1経路に用いるMWNTの本数で割ると求めることができるので、(5)式のように示すことができる。

$$X = S / Y = \{4DLWv / (d^2\pi\ell)\} / (D / \ell) = 4LWv / (d^2\pi) \quad \text{.....(5)}$$

この場合の合成抵抗は、 Y 本のMWNTが直列接続され、それが X 列に並列接続されているため、その合成抵抗値 Z [Ω]は、(6)式で求めることができる。

$$Z = R \times Y / X (\Omega) = (Dd^2\pi R) / (4LWlv) \quad \text{.....(6)}$$

曲線的なMWNTで導電経路が形成される場合も同じように、図に示すようにリング状のMWNTが直径一つの経路に用いるMWNTの本数 Y' [本]は、リングの直径 ℓ/π [m]とすると(7)式で示され、導電経路の並列数 X' [列]は(8)式で示される。

$$Y' = D / (\ell/\pi) \quad \text{.....(7)}$$

$$X' = \{4DLWv / (d^2\pi\ell)\} / \{D / (\ell/\pi)\} = 4LWv / (d^2\pi^2) \quad \text{.....(8)}$$

したがって、その合成抵抗 Z' [Ω]は、1本のMWNTが**Fig. 6**のように並列抵抗を作り、それが Y' 本直列接続され、さらに X' 列に並列接続されているため、(9)式で求めることができる。

$$Z' = R \times Y' / 4X' = (\pi^2 / 4) (Dd^2\pi R) / (4LWlv) \quad \text{.....(9)}$$

(6)式と(9)式より、同じMWNTが同一ボリューム混入され

た場合、MWNTの抵抗が同じであれば、曲線的形状が直線的形状よりも $\pi^2/4 \approx 2.5$ 倍となる。これは、含有量が同じ場合、導電経路の並列数が減り、合成抵抗が大きくなるためである。ここで、Fig. 4に示すようにMWNT-Iにおいて導電経路が形成されていると考えられる9.1 wt%以上において、9.1~37.5 wt%の体積抵抗率は $1.4 \times 10^{-1} \Omega\text{m} \sim 5.1 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$ であり、おおむね27.5倍の差が観測される。これは、含有されるMWNTの本数により導電経路の数が増すためである。形状の違いは、MWNTの含有量（濃度）に依存する場合もあるが、今回の2次元的な簡易モデルで導出された約2.5倍という数値の影響はこれに比べ小さく、NRコンポジットの電気的特性はその形状に大きく依存しないと考えられる。また、フィラーが同一含有量においては、コンポジットの体積抵抗率はフィラーの長さに反比例し、今回、フィラーの直径を小さくすれば2乗の効果で体積抵抗率が低くなる可能性があることがわかった。MWNTの直径が小さいほうがNRコンポジットの機械的特性に優れていると報告⁹⁾されているが、導電性においても、同様な傾向があることがわかった。

4. 結 論

MWNTを用いたNRコンポジットにおいて、MWNTの直径がその導電性に大きく依存することがわかった。直径67 nmのMWNTを用いたNRコンポジットに対し、直径13 nmのMWNTを用いたNRコンポジットは、ほぼ同等の数 $10^{-2} \Omega\text{m}$ の体積抵抗率を得るのに約半分の含有量の16.7 wt%で得ることができた。また、直径13 nmのMWNTの場合、2.9 wt%でシュレッシュホールドの開始がみられ、16.7 wt%付近にてパーコレーション臨界値に近づくことがわかった。一般に直径が数十nmのMWNTの形状は曲線的で、野口らが報告したようにその形状により平均直径13 nmのMWNTの37 wt%にて機械的強度に影響を及ぼすセルレーションが観測されたが¹⁰⁾、今回の簡易的な

2次元の導電経路モデルにて電気的特性はその形状にあまり依存しないことを確認した。この試みは、ゴム材料のみならず、すべての高分子材料に展開できると思われる。

謝 辞

本研究は、JST 地域卓越研究者戦略的結集プログラム、文部科学省地域イノベーション戦略支援プログラムおよび経済産業省の支援を受け実施したものであり、関係者各位に感謝する。また、本研究を進めるにあたり有益なご助言を賜った信州大学遠藤守信教授にお礼申し上げる。

文 献

- 1) T. Sadamasa, *Nippon Gomu Kyokaishi* **58** (1985) 569-571 [in Japanese].
- 2) Y. Asada, *Nippon Gomu Kyokaishi* **58** (1985) 572-587 [in Japanese].
- 3) R. Sakamoto, *Nippon Gomu Kyokaishi* **58** (1985) 588-596 [in Japanese].
- 4) O. Maeda, J. Yamamoto and Y. Katayama, *Kobunshi Ronbunshu* **32** (1975) 42-48 [in Japanese].
- 5) M. Sumita, *Nippon Setchaku Kyokaishi* **23** (1987) 103-111 [in Japanese].
- 6) H. Takase, *Kagaku To Kougyo (Osaka)* **81** (2007) 191-197 [in Japanese].
- 7) Yano Research, *Yano Report* **1314** (2011) 64-74 [in Japanese].
- 8) W. A. Rahaman, *Rubber Developments* **47** (1994) 13-16.
- 9) T. Sugiura, T. Noguchi, H. Ueki, K. Niihara, K. Takeuchi, C. M. Yang, T. Hayashi, Y. A. Kim and M. Endo, *ChemSusChem* **4** (2011) 931-934.
- 10) M. Endo, T. Noguchi, M. Ito, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Wanibuchi, H. Jinnai, M. Terrones and M. S. Dresselhaus, *Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 3403-3409.
- 11) F. Deng, M. Ito, L. F. Wang, H. Ueki, K. Niihara, T. Noguchi, Y. A. Kim, M. Endo and Q. S. Zheng, *ACS nano* **5** (2011) 3858-3866.
- 12) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio, *Phys. Rep.* **409** (2004) 47-99.
- 13) L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, L. N. Coelho, R. M. Paniago, A. Jorio and M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 163106.
- 14) T. Noguchi, S. Inukai, H. Ueki, A. Magario and M. Endo, *SAE Tech. Pap. Ser. (Soc. Automot. Eng.)* **SAE-2009-01-0606** (2009) 5.