

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2012

課題番号：21360329

研究課題名（和文） ナノカーボン／高分子系のダイナミックパーコレーション現象の解明と導電材料への展開

研究課題名（英文） Analysis of Dynamic Percolation Behavior in Nano-Carbon Filled Polymer Composites and Its Application to Electric Conductive Materials

研究代表者

浅井 茂雄（ASAI SHIGEO）

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80212463

研究成果の概要（和文）：ナノカーボンのような導電性フィラーを高分子中に充填した高分子複合材料において、高温でのフィラーの凝集及び導電性フィラーネットワーク構造の形成により電導度が転移的に変化する現象であるダイナミックパーコレーション現象を定量的に解析した。また、この現象を応用し、導電性フィラーネットワーク構造を制御することで、少ないフィラー充填量で導電性を有するマイクロセルラーコンポジットを創製することができた。

研究成果の概要（英文）：Dynamic percolation behavior, which is a transition-like behavior in the electric conductivity due to the filler aggregation and filler network formation at high temperature for the polymer composites filled with electric conductive particles such as nano-carbon, was quantitatively analyzed. The electric conductive microcellular composites filled with small amount of filler were successfully created after controlling the electric conductive filler network structure by applying the dynamic percolation behavior.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2012年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			0
総計	13,100,000	3,930,000	17,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：複合高分子・ナノカーボン・ダイナミックパーコレーション

1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンブラック(CB)のみならず、カーボンナノチューブ(CNT)や気相成長炭素繊維(VGCF)などのナノカーボンが導電性高分子複合材料における導電性フィラーとして注目されている。CBを充填した導電性高分子複合材料の研究・開発は以前から行われているが、新規フィラー、新規高分子マトリックスや新規製造プロセスを含めた組み合わせは無限と言ってもよいほど無数にあり、また未解明の課題も多くあるため、現在もなお研究されている。我々はこれまで、導電性フィラー充填高分子複合材料に関する研究を長年行ってきており、その中で、ブレンドマトリックス中のフィラーの不均一分散、ダイナミックパーコレーション、ダブルパーコレーション、熱力学的パーコレーション理論などの新規な現象・概念を発表してきた。

ダイナミックパーコレーション現象とは、導電性フィラー充填高分子複合系において、導電性フィラーの充填量がパーコレーション閾値より少なく、電気抵抗率が高く絶縁体であっても、それを加熱して熔融状態に保持すると、ある時間で電気抵抗率が急激に減少し、絶縁体から導電体へと変化する現象である。これは、上記複合系において、導電性フィラーの凝集により導電ネットワーク構造が形成されることによるものである。

このような高分子マトリックス中でのフィラーの移動に基づく現象であるダイナミックパーコレーション現象は、導電性フィラー充填高分子複合材料のフィラー分散構造と電気的性質に大きく影響し、その製造・加工プロセスにおいて重要なものである。また、ダイナミックパーコレーション現象は、マトリックスの粘度やフィラーの形状・サイズだけではなく、ナノフィラーと高分子との界面張力や相互作用にも関係しており、学術的にも興味深い現象である。ダイナミックパーコレーション現象を定量的に解析し、導電性ネットワーク構造やその形成過程を明らかにできれば、導電性および半導電性のフィラー充填系高分子複合材料の高性能化・高機能化、さらに新規な導電性材料へと展開できると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、導電性材料であるナノカーボンを充填剤(フィラー)として高分子マトリックス中に分散させた導電性フィラー充填高分子複合材料におけるフィラー分散構造と電気的性質との関係を明らかにし、新規導電性材料の創製へと展開するものである。特に、この複合系の構造と物性を議論する上で非

常に重要なダイナミックパーコレーション現象について理論と実験の両側面から詳細に検討することを目的とする。

ダイナミックパーコレーション現象は、熔融状態にある高分子マトリックス中におけるフィラーの凝集および導電ネットワーク構造形成によるものであり、高温における複合系の電気抵抗率が急激に変化する現象である。そこで、高温におけるリアルタイム計測(in-situ測定)により複合系の電気抵抗率の経時変化を実験的に求めるとともに、考案した理論に基づいてこれらを解析し、導電ネットワーク構造の形成過程を定量的に評価する。また、ダイナミックパーコレーション現象などを利用し、導電性フィラー充填高分子複合材料中における導電ネットワーク構造を制御し、新規な導電性高分子複合材料の創製を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料作製

導電性フィラーとして、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)などのカーボン系ナノフィラー、高分子マトリックスとして、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリ-L-乳酸(PLLA)及びPMMA/PLLAブレンドを使用する。熔融混練法により、これらを複合化し、フィラーの充填量や組成の異なる試料を作製する。

(2) ダイナミックパーコレーション測定システムの構築

様々な条件下における複合系の電気的性質の経時変化をリアルタイムで測定(in-situ測定)できるシステムを作製する。

(3) ダイナミックパーコレーション測定

作製した各種試料について、幅広い温度範囲、時間範囲でダイナミックパーコレーション測定を行う。また、これらの結果を解析するための理論を考案し、導電ネットワーク構造の形成過程を定量的に評価する。

(4) 高圧および超臨界二酸化炭素処理による導電性マイクロセルラーコンポジットの作製

作製した各種試料を設定温度に保持した耐圧容器に入れ、一定温度、一定圧力で高圧CO₂処理(温度:0°C~40°C, 圧力:10MPa, 時間:2h)を行った後、減圧して容器から取り出し、その後、熱プレスを用いて加熱発泡処理(温度:100°C, 圧力:0MPa~10MPa, 時間:2min~10min)を行う。

4. 研究成果

(1) ダイナミックパーコレーション測定システムの構築

様々な条件下における複合系の電気的性質の経時変化をリアルタイムで測定 (in-situ 測定) できるシステムを作製した。これにより、効率良く、迅速に、導電性フィラー充填高分子複合材料のダイナミックパーコレーション挙動を評価することが可能になった。

(2) ダイナミックパーコレーション挙動の解析

ダイナミックパーコレーション現象とは、導電性フィラー充填高分子複合系において、導電性フィラーの充填量がパーコレーション閾値より少なく、電気抵抗率が高く絶縁体であっても、それを加熱して熔融状態に保持すると、導電性フィラーの凝集により導電ネットワーク構造が形成され、ある時間で電気抵抗率が急激に減少し、絶縁体から導電体へと変化する現象である。そこで、導電ネットワーク構造の形成過程を定量的に解析するため、系に充填された全フィラーのうち、導電ネットワークに寄与しているフィラーの割合を P 、また、その時間依存性を $P(t)$ と定義した。フィラーの凝集により導電ネットワーク構造が成長するに伴い、 $P(t)$ は増加するので、 $P(t)$ を実験的に求めることができれば、導電ネットワーク構造の形成過程を定量的に議論できるようになる。

PMMA/CB 系 (CB 充填量: 3~11phr) の高温における直流体積抵抗率測定結果の例として、210°Cにおけるダイナミックパーコレーション曲線を図1に示す。ダイナミックパーコレーション現象により、ある時間を境に抵抗率の急激な減少が観測された。

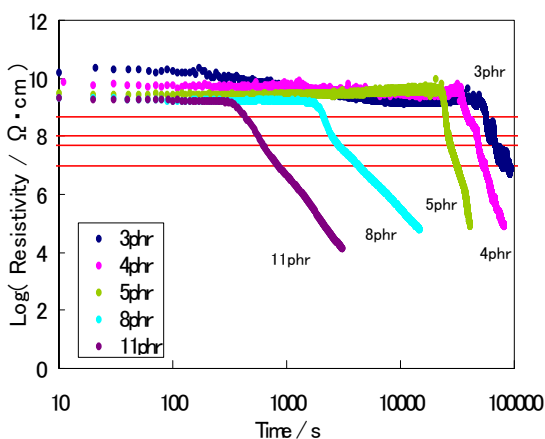


図1 PMMA/CB 系の 210°Cにおけるダイナミックパーコレーション曲線

実験結果から P の時間依存性 ($P(t)$) を求めるため、以下の二つの過程を導入した。

① P の時間依存性は充填量に依存しない。

② 単位体積の複合系において、導電ネットワーク構造に寄与しているフィラーの量が等しいとき、複合系の抵抗率は等しくなる。

仮定①より、同一の条件で充填量のみが異なる試料を熱処理した場合に、以下の議論が成り立つと考えられる。いま、充填量 ϕ_i の試料を時間 t の間熱処理した時、ある抵抗率 ρ に到達したと考える。この時、単位体積の複合系において、ネットワーク構造に寄与するフィラーの量は $\phi_i \cdot P(t)$ で表される。ここで、熱処理時間 0 において同じ抵抗率 ρ となる充填量 ϕ_0 の複合系と抵抗率 ρ に到達するまでの熱処理時間が無限大となるような充填量 ϕ_∞ の複合系を考えると、仮定②より、これら全てについて導電回路に寄与するフィラーの量が一定の値 α となっていることになるので、以下の(1)式が得られる。得られた(1)式の値のうち、実際に実験から求められるのは、充填量 ϕ_i とそれに対応する時間 t 、および充填量 ϕ_0 である。これらについて式を変形すると以下の(2)式が得られる。

$$\phi_i \cdot P(t) = \phi_0 \cdot P(0) = \phi_\infty \cdot P(\infty) = \alpha \quad \dots(1)$$

$$\frac{P(t)}{P(0)} = \frac{\phi_0}{\phi_i} \quad \dots(2)$$

(2)式の左辺の分母にある $P(0)$ は時間 0 における $P(t)$ の値であるため定数となる。よって、設定したある抵抗率 ρ に到達するまでの熱処理時間 t に対して、右辺の ϕ_0/ϕ_i の値をプロットすることで、 P の時間依存性を $P(t)/P(0)$ として求めることができる。この時、仮定①より、複数の充填量の試料から得られた各プロット点は、1つの曲線上に乗ると考えられる。また、設定する抵抗率 ρ を変えて同様にプロットすれば、それらは同じ曲線上に乗り、その結果、ある一定温度において、 $P(t)/P(0)$ を一つの曲線として得ることができると考えられる。本研究においては、 ρ の値について、 $5.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $5.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の4つの値を設定した。一方、 $P(t)$ は温度によって変化すると考えられるので、200°C、210°C、220°Cの3つの温度について実験を行い、上記の方法で各温度について求めた $P(t)/P(0)$ を図2に示す。各温度において、プロット点は一つのマスター曲線上に乗っていることが確かめられた。

このように、ダイナミックパーコレーションの実測データから、導電ネットワークに寄与しているフィラーの割合 P の時間依存性を $P(t)/P(0)$ の形で求めることに成功した。求めた P の時間依存性から、導電ネットワーク構造の成長に伴い P は増加し、ネットワーク構造は、より高温になるほど成長しやすく、また熱処理の初期に大きく成長する傾向が

あることが明らかになった。

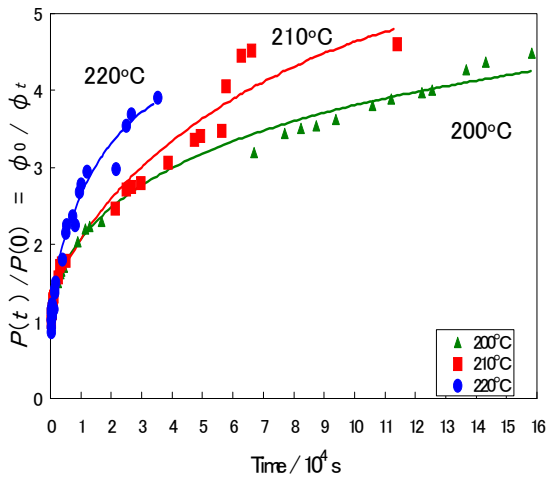


図2 PMMA/CB 複合系の $P(t)/P(0)$ 曲線

(3) 導電性マイクロセルラーコンポジットの創製

ダイナミックパーコレーション現象を応用した新規導電性材料として、導電性マイクロセルラーコンポジットの作製を行った。

CB)やVGCFなどの導電性フィラーを高分子に充填した複合系を高圧または超臨界二酸化炭素を用いて気体混入法により発泡化を行った。この時、複合系における導電性フィラーネットワークが発泡生成過程において破壊されると、系の抵抗率が増加してしまうので、発泡前の抵抗率を維持するためには、より多くのフィラー充填量が必要となる。しかし、導電性フィラーネットワークを発達させ、発泡生成過程においても破壊されにくいものにすれば、より少ないフィラー充填量で導電性を有する発泡体を作製できるのではないかと考えた。そこで、より安定なフィラーネットワークを形成させるための手法として、ダイナミックパーコレーション現象、すなわち、高温での熱処理によるネットワーク形成を適用した。

① PMMA/VGCF 及び PMMA/HDPE/VGCF 複合系

PMMA/VGCF 複合系についての結果を以下に示す。まず、PMMA/VGCF 複合系の室温における直流体積抵抗率のフィラー充填量依存性を図3に示す。図3において、as-moldは、熱処理前の試料であり、annealedは、as-moldを200°Cで1h熱処理した試料である。これらの試料 (as-mold, annealed) を高圧CO₂処理及び加熱発泡処理により発泡化した試料がそれぞれ、as-mold_foamとannealed_foamである。as-mold_foamでは、発泡により3 phr, 5 phrの試料で発泡前 (as-mold) の導電ネットワークが破壊され、体積抵抗率が大きく増加した。また、annealedでは、熱処理過程におけるダイナミックパーコレーション現象により導電ネットワーク構造の形成と発達

が進み、各充填量において as-mold に比べて体積抵抗率が減少した。特に、1phr の試料では体積抵抗率が絶縁領域から導電領域まで減少している。annealed_foam は発泡前 (annealed) と比べて、全ての充填量で体積抵抗率が増加した。しかし、as-mold_foam では低い体積抵抗率を示すのが 7phr の試料だけであるのに対し、annealed_foam では 3phr, 5phr の試料でも as-mold と同程度の低い体積抵抗率を示した。フィラー充填量 3phr の as-mold_foam と annealed_foam 試料の破断面の SEM 写真を図4に示す。annealed_foam では、as-mold_foam に比べて発泡のセルサイズが非常に小さいことがわかった。これらの結果から、ダイナミックパーコレーション現象により形成及び発達した導電ネットワークが発泡生成過程においても破壊されることなく、また、それがセルの成長を抑制したと考えられる。以上より、より少ないフィラー充填量で導電性を示し、より微細な発泡構造を有する導電性マイクロセルラーコンポジットを作製することが可能となった。

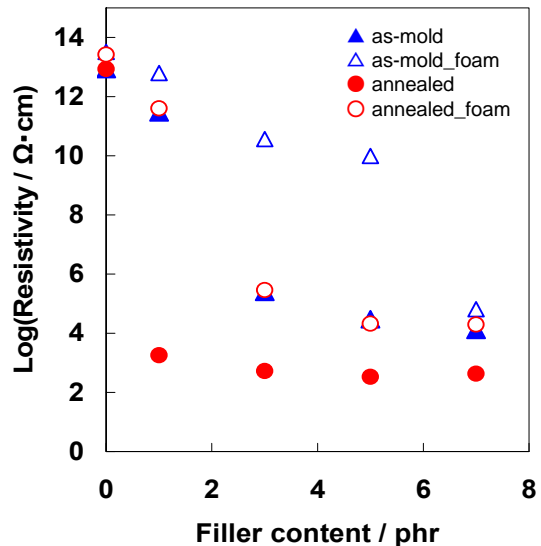


図3 PMMA/VGCF 複合系の体積抵抗率のフィラー充填量依存性

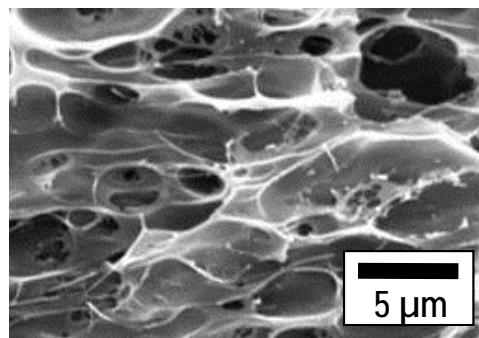


図4 (a) PMMA/VGCF (as-mold_foam) の破断面の SEM 写真

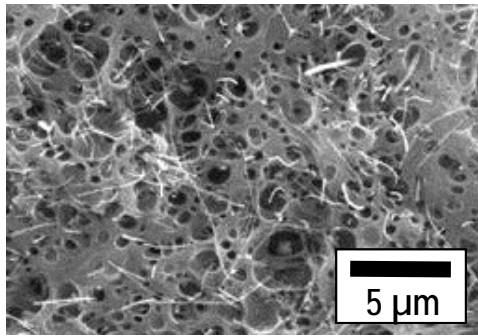


図 4 (b) PMMA / VGCF (annealed_foam) の破断面の SEM 写真

また、非相溶ポリマーブレンドを利用した VGCF の自己組織化ネットワーク形成による方法を組み合わせ、さらに少ないフィラー充填量で導電性マイクロセルラーコンポジットの作製を以下のように行った。PMMA に HDPE を少量ブレンドした非相溶系ポリマーブレンドに VGCF を充填した複合系において、VGCF フィラー同士が少量の HDPE 相で連結された自己組織化ネットワークが形成される。また、これを PMMA/VGCF 系と同様に高温熱処理すると、ダイナミックパーコレーション現象により、その自己組織化ネットワークはさらに安定化するので、抵抗率と発泡構造の制御に有効であると考えられる。PMMA/VGCF 及び PMMA/HDPE/VGCF を発泡化した試料 (100/0_as-mold_foam (△) 及び 99/1_as-mold_foam (○))、及び高温熱処理してから発泡化した試料 (100/0_annealed_foam (△) 及び 99/1_annealed_foam (○)) の 4 つの試料について、室温における直流体積抵抗率のフィラー充填量依存性を図 5 に示す。

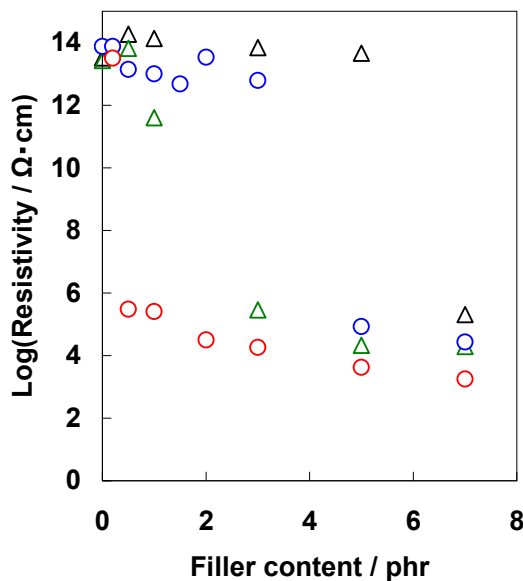


図 5 PMMA/VGCF, PMMA/HDPE/VGCF 発泡体の体積抵抗率のフィラー充填量依存性

図 5 より、抵抗率が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の発泡体を作製するために必要なフィラー充填量は、100/0_as-mold_foam, 99/1_as-mold_foam, 100/0_annealed_foam, 99/1_annealed_foam の各試料において、それぞれ、7phr, 5phr, 3phr, 0.5phr であることが分かる。このように、非相溶ポリマーブレンドを利用した自己組織化 VGCF ネットワークをさらにダイナミックパーコレーション現象を利用して安定化させることにより、0.5phr (0.33vol%) という非常に少ないフィラー充填量で導電性の微細発泡体を作製することに成功した。この試料の破断面の SEM 写真を図 6 に示す。

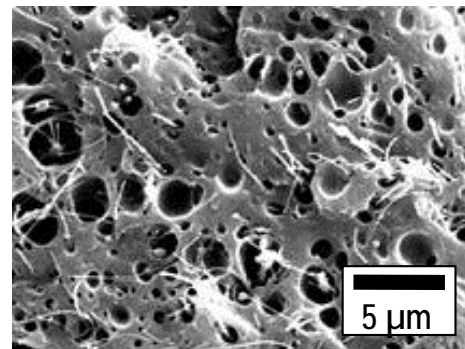


図 6 PMMA / HDPE / VGCF (0.5phr) (99/1_annealed_foam) の破断面の SEM 写真

② PLLA/VGCF 及び PLLA/PMMA/VGCF 複合系

PLLA は、再生可能な資源である植物を原料として生産することができる植物由来の高分子である。また、PLLA は生分解性を有し、環境及び生体への適合性も非常に高い高分子である。近年、環境への配慮に加え、工業的な量産化による低価格化などにより、環境保全型プラスチックとして様々な用途への利用が期待されている。そこで、PLLA を高分子マトリックスとして用いて、導電性マイクロセルラーコンポジットの作製を行った。

高分子マトリックスとして、PLLA 及び PLLA/PMMA ブレンド (ブレンド組成: 70/30, 50/50, 30/70) を用い、これらに VGCF を充填した複合系を作製し、さらに、これらを高圧 CO_2 処理及び加熱発泡処理により発泡体を作製した。これらの発泡体の室温における直流体積抵抗率及び密度のフィラー充填量依存性をそれぞれ図 7 及び図 8 に示す。PLLA/VGCF 複合系では、フィラー充填量 3phr 以上において、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗率が得られていることが図 7 より分かる。しかし、フィラー充填量 3phr において密度は約 0.8 g/cm^3 であり、発泡度が低いことが図 8 より分かる。一方、PLLA/PMMA/VGCF 複合系では、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗率を得るのに必要なフィラー充填量は 5phr に増加しているが、フィラー充填量 5phr において密度は約 0.4 g/cm^3 であ

り、PLLA/VGCF に比べて半分以下に低下した。すなわち、PLLA に PMMA をブレンドすることで、軽量性に優れた導電性マイクロセルラーコンポジットを作製することができた。

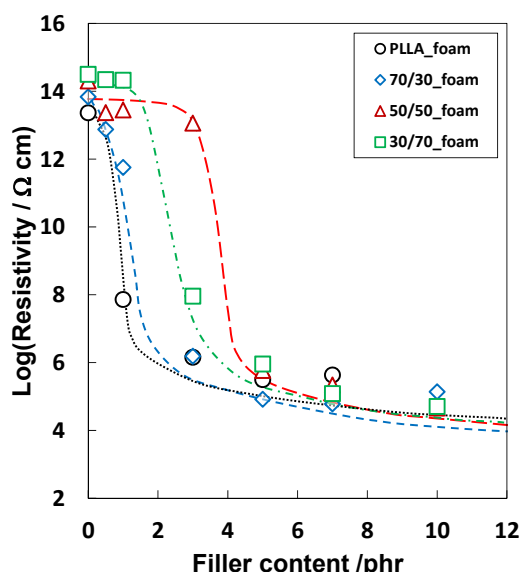


図 7 PLLA/VGCF, PLLA/PMMA/VGCF 発泡体の体積抵抗率のフィラー充填量依存性

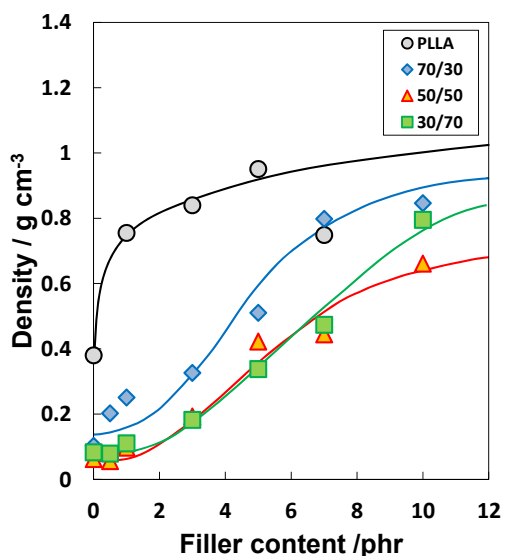


図 8 PLLA/VGCF, PLLA/PMMA/VGCF 発泡体の密度のフィラー充填量依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Y.F. Buys, T. Aoyama, S. Akasaka, S. Asai, M. Sumita, Utilization of Polymer Degradation to Modify Electrical Properties of Poly(L-lactide) /

Poly(methyl methacrylate) / Carbon Filler Composites, *Composites Science and Technology*, 70 (2010) 200–205, 査読有, DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.10.015

- ② Y. Konishi, C.K. Fai, P.M. Yan, S. Asai, M. Sumita, Dynamic Percolation and Nanoparticle Induced Network Structural Development in Polymer-Carbon Nanotube Composites, *J. Mater. Sci. Soc. Japan*, 47 (2010) 87–97, 査読有, URL: <http://www.soc.nii.ac.jp/mssj/>

[学会発表] (計 13 件)

- ① 浅井茂雄、カーボン系フィラー充填高分子におけるフィラーネットワーク構造と物性、日本ゴム協会・第 24 回エラストマーの補強研究分科会、2012 年 12 月 12 日、東京・赤坂・東都ビル
- ② 浅井茂雄、ナノカーボン充填系導電性高分子発泡体の発泡構造と電気的性質、第 60 回高分子学会討論会、2011 年 9 月 29 日、岡山大学
- ③ S. Asai, Structure and Properties of Electrical Conductive Microcellular Plastics Filled with Carbon Nanofiber, The 24th Conference of the European Colloid and Interface Society, 2011.9.6, Prague, Czech Republic.
- ④ S. Asai, Microcellular structure and electrical properties of carbon nanofiber filled poly(methyl methacrylate) composites treated with high-pressure carbon dioxide, The 12th European Polymer Congress, 2009.7.15, Graz, Austria.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅井 茂雄 (ASAI SHIGEO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80212463

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者