

論文の内容の要旨

論文題目 浸透構造を有する無機粒子充填高分子複合材料の電気的特性

氏名 平野 晋吾

電氣的に絶縁体である高分子に充填する導電性粒子の濃度が増大するとき、浸透閾値と呼ばれる臨界濃度で急激な電気抵抗率の減少が観測される。これは、系の臨界濃度において、粒子のつながりによる電流を運びうるネットワークが形成したことに由来し、このネットワーク構造を浸透構造と呼ぶ。臨界濃度以上の高濃度の導電性粒子を充填する際、この系の電気抵抗は、時に導電性粒子に匹敵する低い電気抵抗率を示す。この高濃度に導電性粒子を充填された高分子複合材料は、近年、自己制御発熱素子、電流制限素子や、歪みセンサーとしての応用が模索されてきた。このような応用は、この複合材料が示すある臨界温度における数桁にもものぼる抵抗率増大現象、すなわち「抵抗の正の温度係数効果 (positive temperature coefficient of resistivity effect、PTC 効果)」、また、機械的応力に依存する電気抵抗率の変化特性、つまり「ピエゾ抵抗効果」により達成される。この二つの効果はそれぞれ主に、熱的な歪み及び機械的な歪みという異なる因子に依存する。しかし、それぞれの歪みに由来する複合構造の変化が、上述の二つの効果を誘発するという意味で、類似の現象といえる。

導電性粒子-熱可塑性樹脂複合材料の PTC 効果の臨界温度は、樹脂の融点に一致する。これは、高分子融解に伴う不連続的熱膨張が、粒子間トンネルギャップの連続的な増大を

誘発しているためと考えられている。この観点から、熱膨張特性において不連続的挙動を示さない熱硬化性樹脂系では、臨界的な PTC 効果は観測されないと考えられてきたが、1980 年代になって熱硬化エポキシ樹脂-導電性粒子系で巨大な PTC 効果が報告された。その後熱膨張効果以外の因子の発現機構への関与が暗示されてきたが、未だ厳密な機構については明らかにされていない。一方、複合材料のピエゾ抵抗効果は機械応力によって隣接粒子間の接触状態が変化することに由来していると考えられ、これまでバルク状の高分子系及びセラミックス系材料において検討されてきた。しかし、薄膜状の高分子複合材料のピエゾ抵抗効果については全く情報が無い。

この論文では、以上の研究背景から、無機粒子充填熱硬化性エポキシ樹脂複合材料において観測される PTC 効果及びピエゾ抵抗効果という二つの電気的特性を詳細に取り扱っており、それら二つの効果の支配因子を解明することを究極の目的とした。この材料は、極めて不均一な微構造を示し、かつ物理的及び化学的性質の全く異なる物質から構成されるため、いくつもの複合因子の絡み合いによりその電気的特性が支配されていると考えられる。本研究では、その複合因子の中でも、主に物理化学的な因子について明確に示すことをまず考えた。そして以下のような取り組みから、この両効果の発現機構、制御手法及び応用に関して重要な情報を提供している。

本論文は、全 7 章から構成されている。第 1 章は、本論文の緒言である。ここでは、浸透構造を有する無機粒子充填高分子複合材料に関して、浸透理論を基礎とするこの系の電気的性質に関する一般的説明、PTC 効果及びピエゾ抵抗効果の現象と応用的側面、それらに関する過去に報告された発現機構、本研究の目的及び構成について述べた。

第 2 章では、導電性無機粒子として酸化錫被覆針状酸化チタン (STO) と、ほう化ニオブ (NbB_2) 粒子を用いたエポキシ樹脂複合材料の電気抵抗率の温度依存性を記述した。過去の報告から、複合材料における PTC 効果は、樹脂中に存在する無数の導電性粒子間の接触の多くが、ある臨界温度付近で急速に断たれるか、高分子熱膨張に伴う電子トンネル伝導を許す粒子間ギャップの幅の連続的増大過程によるものと推測された。この視点から、エポキシ樹脂の熱機械特性や NbB_2 -エポキシ樹脂複合材料の熱膨張-抵抗率関係と、これらの複合材料の PTC 転移温度の熱硬化温度依存性について調べ、熱膨張量ではなく熱硬化温度と PTC 転移温度の相関について考察した。これらの結果から、以下のような知見を得た。

- ・これらの複合材料は臨界温度で鋭い PTC 効果を示し、その臨界温度は熱硬化温度に依存した。つまりこの高濃度系の PTC 効果の臨界温度は、熱硬化条件によって制御できる。
- ・異なる熱硬化温度で作製された NbB_2 -エポキシ樹脂複合材料の熱膨張-抵抗率測定により、臨界温度は複合材料の絶対熱膨張量には依存しないことがわかった。

・以上の結果から、高分子絶対熱膨張に伴う粒子間トンネルギャップの増大過程を考えるモデルでは、この系の PTC 効果は説明できないと結論した。つまりこの系の PTC 効果は、電子伝導に寄与している物理的接触状態にある導電性粒子対の多くが、熱硬化温度に依存する臨界温度近傍で開放される状況を反映した結果であると考えられる。

第3章では、STO—エポキシ樹脂複合材料の PTC 効果に及ぼす昇温速度と樹脂酸化の影響が詳細に記述されている。具体的には、 $0.04\sim 1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ の昇温速度条件におけるこの複合材料の電気抵抗率—温度特性を空気及び窒素中で観察し、以下のような結論を得た。

・ $0.3^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 以上では PTC 転移挙動は不変であった。 $0.1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 以下において、臨界温度はほぼ変化しないが PTC 転移強度は減少し、 $0.04^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ の昇温速度で PTC 効果はほぼ消失した。しかし、エポキシ樹脂の熱膨張係数は昇温速度には依存しなかった。従って第2章の結果と同様、この系の PTC 効果は、複合材料の絶対熱膨張量という因子では説明できないことが結論された。この系の PTC 効果は、エポキシ樹脂がゴム状固体の力学特性を示すガラス転移温度以上で観測される。従って、PTC 効果の昇温速度依存性は、熱膨張歪み速度に依存する樹脂の熱膨張応力に関係していると推測された。

・同複合材料におけるエポキシ樹脂のガラス転移温度以上の T_s で定義される温度で、 0.04 から $1^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ へ昇温速度をスイッチングした際の抵抗率—温度特性の評価により、この複合材料が外部環境の急速な温度変化を選択的に検知できる機能を有していることを示された。

・酸化雰囲気中では、時間及び温度に影響を受け、PTC 効果は緩和した。空気及び窒素中におけるエポキシ樹脂の熱重量分析、動的粘弾性分析、また両雰囲気中で熱処理されたエポキシ樹脂の赤外吸収スペクトル測定により、その PTC 効果の緩和は、時間及び温度に依存するエポキシ樹脂の酸化に起因する重量減少による熱膨張歪みの低下、さらに酸化によるエポキシ樹脂中の水酸基濃度低下に起因する樹脂—導電性粒子界面特性の劣化に由来しているものと思われる。

第4章では、6種のカーボンブラック (CB) とエポキシ樹脂からなる複合材料の抵抗率—温度特性に及ぼす因子を、CB の微細構造に焦点を絞って調べた。一次粒子の平均粒径がほぼ同一で、一次粒子の癒合による鎖状に連なった凝集粒子構造を示すハイストラクチャー(HS)CB 粒子と、そのような鎖状構造を示さないローストラクチャー(LS)CB 粒子を用いた。これらの複合材料の熱硬化温度は 130°C で一定とした。これら全ては PTC 効果を示し、その臨界温度は一定であった。HS 系は PTC 転移強度は微弱であったが、LS 系は転移強度は極めて大きかった。凝集粒子の絡み合いが弱い LS 系は、臨界温度近傍で粒子間接触が断たれやすいためであると考えられる。この結果により、エポキシ樹脂複合材料系の

PTC 転移強度は、単純な幾何構造を示す導電性粒子の使用によって向上できると考えられる。

第5章では、薄膜状の STO 充填エポキシ樹脂複合材料における piezo 抵抗効果に及ぼす雰囲気相対湿度の影響を調べた。これから以下のような結果を得た。

- ・薄膜化された高分子複合材料の piezo 抵抗効果は、雰囲気相対湿度に強く依存する。約 30% 以下の相対湿度では、機械的引張歪みの増大に伴い電気抵抗は減少し、相対湿度の低下に伴い引張歪みによる電気抵抗減少量は増大する。一方約 30% 以上の相対湿度では、機械的引張歪みの増大に伴い電気抵抗は増大し、相対湿度の増大に伴い引張歪みによる電気抵抗増大量は向上する。

- ・この結果は、湿度に伴い増大するエポキシ樹脂の吸水による膨張歪みが、複合材料の piezo 抵抗効果を増幅しているためと考えられた。この現象を説明するために、エポキシ樹脂の吸水膨張歪みに相当する移動因子を含む、機械的引張歪みによる仮想的な piezo 抵抗特性のマスター曲線を提案した。

第6章では、一定湿度下（65%）におけるガラス及びアルミナ基板上に形成された STO 充填エポキシ樹脂複合膜の piezo 抵抗特性の評価により、その複合膜の最大歪み記憶型歪みセンサーとしての応用に関して述べた。これらの基板材料は、しばしば、不安定破壊を示す臨界応力値以下での応力で微視的亀裂成長を示すため、基板材料が受けた最大応力（歪み）を知ることは、それらの突発的な脆性破壊を未然に防ぐことにつながる。この複合膜を形成された材料に、最大荷重を順次増大させる負荷除荷繰り返し試験を行った際、歪みに伴う複合膜の電気抵抗増大に加えて、除荷後も最大歪みの増大とともに大きくなる残留電気抵抗が観測された。この残留電気抵抗は最大歪みに依存した。つまりこの複合膜は、過去に受けた最大歪みを記憶していることを示している。つまり、この無負荷状態における複合膜の残留抵抗測定により、基板が過去に受けた最大歪みの推定が可能であり、この複合膜を最大歪み記憶型歪みセンサーとして応用出来る可能性があると考えられる。

最後に第7章で、本論文の総括である。この研究では、導電性無機粒子充填エポキシ樹脂複合材料の PTC 効果と piezo 抵抗効果を取り扱った。PTC 効果については、転移温度及び転移強度の支配要因についていくつかの新たな情報を与え、それにより熱硬化性樹脂系 PTC 複合材料の適切な材料設計指針を示した。一方、piezo 抵抗効果に関して、この複合材料を薄膜化した場合の piezo 抵抗効果の相対湿度依存性と、その特性を利用したセンサー材料としての応用性を明確に示した。本研究の結果は、この複合材料を機能性材料として開発するための価値ある情報を提供したと考えられる。