

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 平野 晋吾

本論文は、「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」と題し、導電性無機粒子を充填した絶縁性エポキシ樹脂複合材料の正温度係数 (PTC) 効果及びピエゾ抵抗効果に関して研究したもので、全7章から構成されている。

第1章は、本論文の緒言であり、浸透構造を有する無機粒子充填高分子複合材料に関する電気的性質の概論、PTC効果及びピエゾ抵抗効果の現象と応用的側面、さらにそれらに関する過去に報告された発現機構を述べている。さらに、両効果の十分明確にされていない機構を解明するために、本研究が指摘した新しい実験的アプローチの重要性について述べている。

第2章では、導電性無機粒子（酸化錫被覆針状酸化チタン (STO)、ほう化ニオブ、カーボンブラック）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、熱膨張—抵抗率特性、さらにエポキシ樹脂中に埋め込まれた一対の白金被覆ジルコニア粒子接触及びその浸透系の抵抗—温度特性を記述している。これらの複合材料の PTC 転移温度 (T_c) 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議論している。これらの実験事実から、この系の PTC 過程は、従来指摘されてきた高分子絶対熱膨張に伴う粒子間トンネルギャップ増大によるのではなく、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、内部応力の消失温度である熱硬化温度近傍でランダムに開放される状況を反映した結果であると結論している。

第3章では、種々の昇温速度及び酸化、不活性雰囲気中における STO—エポキシ樹脂複合膜の抵抗率—温度特性を調べ、PTC効果に及ぼす構成物界面の熱機械的及び化学的相互作用の影響について議論している。樹脂の熱膨張係数の昇温速度依存性は観測されないのに対し、超低速昇温速度 ($0.04^\circ\text{Cmin}^{-1}$) において複合膜の PTC 効果は消失し、見かけの T_c 以上及び急速昇温という両条件下で発生する巨大な PTC 転移挙動を初めて観測している。この結果は、熱膨張速度に依存する樹脂—粒子界面応力に基づく粒子間接触開放モデルで説明されると考察している。さらに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変化が抵抗—温度特性に及ぼす影響を示している。これらの実験事実は、この系の PTC 効果が絶対熱膨張量という因子では説明できないことを示した初めての明確な実験的証拠であると述べている。

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構成される複合材料の抵抗率—温度特性に及ぼすCBの微細構造の影響を調べ、凝集粒子の絡み合いが弱い系ほどPTC転移強度が増大することを示している。これは、粒子間の絡み合いが弱い系ほど、内部応力開放による粒子間接触開放が顕著であるためと結論されている。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、単純な幾何形状を示す導電性粒子の使用によって向上できることを指摘している。

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ピエゾ抵抗効果に及ぼす雰囲気相対湿度の影響について調べ、相対湿度の増大に伴いピエゾ抵抗効果は顕著に増幅されることを述べている。この結果は、湿度に伴い増大するエポキシ樹脂の吸湿膨張歪みによる内部応力低下が、機械応力による粒子間接触開放を容易にするためと結論している。

第6章では、室温一定湿度下における基板上に形成されたSTO充填エポキシ樹脂複合膜の繰り返し応力下におけるピエゾ抵抗特性の評価を行った結果について記述している。この結果により、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、この複合膜の最大歪み記憶型歪みセンサーとしての応用性を指摘している。

第7章の総括では、各章で得られた知見を総括し、導電性無機粒子充填高分子複合材料のPTC効果及びピエゾ抵抗効果の制御手法と両効果の現象的、メカニズム的な類似性が指摘され、本研究で得られた結論の重要性や今後の課題が述べられている。

以上、本研究は、導電性無機粒子充填高分子複合材料のPTC効果とピエゾ抵抗効果のメカニズムを解明するために、物理化学的な観点から適切な実験手法を導入し、その実験結果に基づき、両効果の新たなモデルを示した。本研究で得られた知見は、熱や応力という外部刺激によって巨大な電氣的応答特性を示す導電性無機粒子充填高分子複合材料の適切な材料設計指針を示した。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。