CNF/NiTi 粒子/UPR 三相複合材料の電気的特性[†]

武 世 宏* 倪 慶 清*** 小 岩 康 三*
倉 鋪 憲** 岩 本 正 治**

Electrical Properties of CNF/NiTi/UPR Three-Phase Composites

by

Shi-Hong Wu*, Qing-Qing Ni***, Kozo Koiwa*,
Ken KURASHIKI** and Masaharu IWAMOTO**

In this work, the three-phase composites of CNF/NiTi/UPR, carbon nanofiber (CNF), shape memory alloy particles (NiTi) and unsaturated polyester resin (UPR), are innovated, and their electrical properties are investigated. It is found that the CNF/NiTi/UPR composite materials are of very low electrical percolation threshold due to CNF. Their electrical resistance increases with increasing NiTi particles in spite of being significant percolation threshold. The effect of the filler content on the electrical conductivity is discussed as a function of temperature. Moreover, the three-phase composites express a positive temperature coefficient (PTC), and its intensity increases around the percolation threshold because of the contribution of NiTi particles of 5wt% and 10wt%. The electrical resistance reduces with the increment of thermal cycle number. For the time dependence of electrical property, there exist the characteristics of a dynamic percolation and overcurrent protective effect with current attenuation. It is shown that the relation between current and voltage is linear and the electrical conductivity obeys an Ohmic law for these three-phase composites.

Key words : Carbon nanofiber, NiTi particle, Unsaturated polyester, Three-phase composites, Electrical properties, Positive temperature coefficient, Microstructures

1 緒 言

複合材料は電気絶縁材料および構造材料などのいろいろな分野に応用されている。近年、電子電気技術の発展に伴い、電気伝導性複合材料の研究が盛んとなっている。金属粒子、カーボン粒子、カーボン繊維などの導電性フィラーを高分子に添加することにより、静電防止材、半導体材、電磁波遮蔽材、正的温度係数材として電子電気分野への応用が展開されている。^{1)~3)}

高分子材料を用いた電気伝導性複合材料は耐熱性については金属に劣るが、高分子材料の軽さ、成形加工性、或いは塗装としての表面塗装性を持ち、さらに添加する導電性フィラーによって材料の電気特性を任意に調整することができる。電気伝導率は一般に導電性フィラーの含有率、分布、寸法に依存する。含有率の増加に伴い、フィラーがネットワークを形成する時、抵抗が急激に低下することはパーコレーション現象と呼ばれる。電気伝導メカニズムとしては、導電性フィラーの間に連続的な接触伝導およびトンネル伝導が報告されてきた。^{4), 5)} 伝導性複合材料は常温で比較的安定な伝導性があるが、自身および環境温度の上昇に伴い、フィラーとマトリックスの熱膨脹率が違うために、伝導経路の破壊或いはトンネ

ル障壁層の間の厚さが増加することによって、ガラス転移温度（或いは溶融温度）で電気抵抗が急激に上昇する。この現象が PTC 効果 (Positive Temperature Coefficient) と呼ばれる。しかしながら、温度の変化に伴うマトリックス分子の熱運動による導電性フィラー間の接触点数の増加或いは印加電圧で電流方向への並び替えが起こるため、電気抵抗値が急激に低下した現象がある。これにより熱暴走が発生する可能性は高くなった。^{6), 7)} 実際に、電子電気分野への応用に対して、電場や温度の変化における伝導安定性の検討は重要である。

近年、カーボンナノファイバー (CNF) の量産化によって、CNF は従来のカーボン繊維 (CF) より良好な伝導性および高アスペクト比を持つため、低い含有率で電気伝導性を大幅に改善できた。^{8), 9)} しかしながら、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーを用いた複合材料の伝導安定性に関する研究はまだ少ない。

そこで、本研究では、気相法で合成された平均直径が 150nm のカーボンナノファイバーおよび形状記憶合金 (NiTi) 粒子を用い、ポリマーマトリックスに添加することにより電気伝導性に優れた三相複合材料を創製した。形状記憶合金 (NiTi) 粒子を添加したため、形状記憶効

[†] 原稿受理 平成 18 年 1 月 17 日 Received Jan. 17, 2006

* 京都工芸繊維大学先端ファイブ科学専攻 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Division of Advanced Fibro Sci., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 正 会 員 京都工芸繊維大学先端ファイブ科学専攻 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Division of Advanced Fibro Sci., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

*** 正 会 員 信州大学繊維学部機能機械学科 〒386-8567 上田市常田, Dept. of Functional Machinery and Mechanics, Shinshu Univ., Tokida, Ueda, 386-8567

果を保持する¹⁰⁾と同時に電気伝導機能を兼備することができた。形状記憶効果については別途に報告するが、本報では創製した三相複合材料材料の電気伝導安定性について検討した。

2 材料創製

2.1 素材試料

本研究では、導電性フィラーとして、気相法により合成された高結晶性のカーボンナノファイバー（昭和電工(株)、VGCF）およびニッケルチタン合金粒子（Ni/Ti = 50/50、高純度科学研究所）を用いた。VGCF は化学気相法により作製した気相成長炭素繊維（Vapor grown carbon fibers）であり、直径が 80nm ～ 200nm のカーボンナノファイバーである。マトリックスとして不飽和ポリエステル（UPR）と硬化剤はパーメック N（日本油脂(株)）を用い、硬化物のガラス転移温度は 96℃である。カーボンナノファイバー、NiTi 粒子および不飽和ポリエステル樹脂の諸特性は生産メーカーが示されているものを Table 1 に示す。

2.2 供試材

所定量の CNF を不飽和ポリエステルに入れ、ガラス棒で 20 分攪拌し、さらに、その混合液を周波数 60KHz、温度 80℃、約 3 時間超音波で攪拌した。その後、超音波で攪拌した CNF / 不飽和ポリエステル混合液に所定量の NiTi 粒子を入れて、ガラス棒で 20 分攪拌し成形棒に入れて、室温で 24 時間硬化させ、乾燥炉にのせて、1wt% パーメック N 硬化剤を加え、よく混ぜて 100℃で 1 時間硬化した。素材は 3 種類であるため、各素材の含有量によって得られる三相複合材料の種類は非常に多くなる。そこで、CNF 含有量または NiTi 含有量の変化による影響を調べるとき、NiTi 粒子 10wt% または CNF2wt% に限定した。創製された 3 相複合材料をそれぞれ CNF/ NiTi10wt%/UPR と CNF2wt%/NiTi/UPR で記し、各素材の重量含有率の変化を Table 2 に示す。

Table 1 Properties of carbon nanofibers, NiTi particles and unsaturated polyester resin.

Properties	CNF	NiTi particles	UPR
Density (g/cm ³)	2	6.5	1.016
Diameter (nm)	150	4250	—
Length (μm)	20	—	—
Resistivity (Ω·cm)	0.012	0.05-0.11	1.0×10 ¹⁴
Coefficient of linear expansion (1/°C)	—	1.0×10 ⁻⁵	5.0×10 ⁻⁵

Table 2 Filler content of CNF/NiTi/UPR hybrid materials.

CNF NiTi Particles	0.6	0.8	1	1.5	2	3	4	5	6
5					○				
10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
15					○				
20					○				

3 実験方法

3.1 微細構造

CNF/NiTi/UPR 三相複合材料の導電性フィラー分散状態は、寸法 30 × 5 × 1 (mm) の短冊形試験片を用いて折られた試験片の破断面に真空蒸着法で金蒸着を施し、走査型電子顕微鏡（FE-SEM, S-510 HITACHI (株)）を用いて観察した。

3.2 電気的特性の測定

常温の電気抵抗の測定はデジタルマルチメータ VOAV 7510 IWATSU (株)を用いて、CNF 含有率が異なる各 5 個の試験片の電気抵抗値を測定した。電気抵抗の温度依存性の測定は、同含有率の試験片を 3 個用い、DS500 乾燥器を用いて、室温から 190℃まで昇温し、5℃ごとに電気抵抗の変化を測定した。電気抵抗の時間依存性の測定は、乾燥器を用いて 190℃で乾燥機に試験片を入れてから、30 秒ずつ電気抵抗の変化を調べた。電流・電圧特性 (V-I) の測定は、端子間電圧を 5V から 100V まで上昇させて、試験片を通過する電流を測定した。電流減衰特性 (I-t) の測定は、端子間の電圧は 50V を設定し、30 秒ずつ対応する電流を記録した。測定する前に全ての試験片は乾燥器内で 100℃において 1 時間乾燥させ、試験片と銅電極の間に銀ペーストを塗布した。電気的特性の測定に対する試験片が 30 × 5 × 1 (mm) の短冊状とし、恒温恒湿条件下、2 電極法で行った。

4 実験結果および考察

4.1 微細構造

FE-SEM を用いて異なる素材含有率の CNF/NiTi/UPR 三相複合材料の微細構造を観察した。ここで、CNF4wt%/NiTi10wt%/UPR 複合材料を代表例として、CNF および NiTi 粒子の分散状態を述べる。その他の含有率の材料においてもほぼ同様な分布であった。

Fig. 1 は CNF4wt%/NiTi10wt%/UPR 三相複合材料の破断面写真である。図に示すように円形に近い形に見えるのは NiTi 粒子が落ちた跡であり、NiTi 粒子の全体分布から、粒径の差が大きいことが分かる。また NiTi 粒子の周りに白く見えるのは CNF の凝集であり、粒子を含まないところの CNF の分布状態を Fig. 2 に示す。ここで繊維状の白く見えるのが CNF であり、その分布はほぼ均一なランダム分布であった。

4.2 電気的特性

4.2.1 電気抵抗と含有率の関係 Fig. 3 に 10wt% NiTi 粒子を充填した CNF/NiTi10wt%/UPR 三相複合材料の体積抵抗率と CNF 含有率の関係を示す。

CNF の含有率の増加に伴い、CNF/UPR 複合材料および CNF/NiTi10wt% 粒子/UPR 三相複合材料の体積抵抗

Fig. 1 SEM Photograph of fracture surface of CNF/NiTi/UPR composite (CNF content 4wt% and NiTi content 10wt%).

Fig. 2 SEM Photograph of CNF distribution in CNF4wt%/NiTi10wt%/UPR composite.

Fig. 3 Relationship between electrical volume resistivity and CNF content for the CNF/UPR and CNF/NiTi10wt%/UPR composites.

率は減少した。特に、CNFの含有率3wt%前後までは抵抗率が急に低下し、この含有率を超えると抵抗率が緩やかに変化して、パーコレーション現象が発生したことがわかった。これは、パーコレーション閾値で、絶縁体であるポリマーマトリックス中に、伝導性フィラーのつながりからなる導電ネットワークが形成されたことを意味している。

Fig. 4に2wt%CNFに限定した25℃でCNF2wt%/NiTi/UPR三相複合材料の体積抵抗率とNiTi粒子含有率の関係を示す。NiTi粒子の含有率の増加に伴い、体積抵抗率

は線形的に増大した。これは、Fig. 1に示した微細構造の写真から不規則NiTi粒子の周りにCNFの凝集が形成し、NiTi粒子含有率の増加に伴い凝集されたCNFは多くなり、均一分布しているCNF濃度は低下したため、抵抗値が上昇したと考えられる。

4・2・2 電気抵抗の温度依存性 CNF/NiTi10wt%/UPRおよびCNF2wt%/NiTi/UPR三相複合材料に対して、25℃～190℃の範囲で昇温・冷却サイクル試験を用いて2回測定した。

(1) 体積抵抗率と温度の関係

ここで、1回目の熱サイクル（昇温後冷却）測定結果から、CNF/NiTi10wt%/UPRおよびCNF2wt%/NiTi/UPR三相複合材料の電気抵抗率と温度の関係をそれぞれFig. 5 (a), Fig. 5 (b)に示す。各材料に対して、CNF含有率が2wt%～5wt%の範囲で温度の上昇に伴い電気抵抗値が徐々に上昇し、160℃前後に最大値になり、PTCが発生し、その後抵抗値が低下し、NTC (Negative Temperature Coefficient) も発生したことがわかった。⁶⁾一般にPTC特性を表すPTC強度(ρ_{PTC})は、材料の抵抗値と温度の関係曲線から、抵抗ピーク値(R_{peak})と常温の抵抗値(R_0)の比であり、式 $\rho_{\text{PTC}} = R_{\text{peak}}/R_0$ で示す。¹³⁾Fig. 5 (b)から5wt%および10wt%NiTi粒子を添加する場合は、CNF/UPR材料より高いPTC強度を示した。また、PTC効果あるいはNTC効果は電導性フィラーの含有率に依存することが見られた。これは、25℃～160℃の温度領域で温度の増加に伴い熱膨張し、マトリックスおよび導電性フィラーの膨張率が異なるため、トンネル障壁層の間の厚さが増加した、或いは連続的なフィラーのネットワークが破壊されたものと思われる。そのため、温度上昇に伴い抵抗値が増加した。160℃以上の温度領域において、温度の上昇に伴い母材($T_g = 96^\circ\text{C}$)が軟化し、さらにマトリックス分子の熱運動が激しくなり、導電性フィラー間の接触点数が増加し、新たな伝導経路を形成したため抵抗値が低下したと思われる。^{11)～13)}

(2) PTC効果(NTC効果)と熱サイクル数の関係

CNF2wt%/NiTi10wt%/UPRおよびCNF5wt%/NiTi10wt%/UPRを代表例として、1回目および2回目熱サイクル試験から得られた電気抵抗と温度の関係をFig. 6に示す。

Fig. 4 Relationship between electrical volume resistivity and NiTi particles content for the CNF2wt%/NiTi/UPR composites.

Fig. 5 Temperature dependence of volume resistivity in CNF/NiTi10wt%/UPR and CNF2wt%/NiTi/UPR composites.

Fig. 6 Temperature dependence of volume resistivity as a function of thermal cycle in CNF2wt%/NiTi10wt%/UPR and CNF5wt%/NiTi10wt%/UPR composites.

25℃～190℃の範囲で、1回目の測定結果はPTC効果とNTC効果が見られたが、2回目の測定結果に対してはNTC効果が見られなかった。また、1回目よりも2回目のPTC強度は小さくなったことがわかった。この結果は、25℃から190℃にわたる昇温・冷却サイクル試験に対して測定時にマトリックスの網状化反応が進行するため、熱履歴特性が悪くなると考えられる。この網状化によってマトリックスの拘束力が強くなり、導電性フィラーがもっと固定化され、¹⁴⁾熱膨張に伴い導電性フィラー間の切り離しは困難になるためPTC強度は小さくなったと考えられる。そこで、熱サイクルによって、網状化（架橋密度）がどの程度変化するのはゲル分率法で評価した。一般に、ゲル分率は樹脂が架橋するに従ってその値が大

きくなる。従って本研究では網状化の程度はゲル分率を尺度とした。幅5mm、長さ10mmの試験片を作製し、重量を量った。その試験片をアセトン中にて8時間浸漬した。その後乾燥炉にて1時間、110℃で試験片を真空乾燥させた後の重量を量った。ゲル分率＝（試験後の試験片の重量／試験前の試験片の重量）×100%にて計算した。その結果をTable 3に示す。熱サイクルで網状化の程度は高くなったことによってPTC強度は小さくなったことを明らかにした。

(3) 電気抵抗と熱サイクル数の関係

Fig. 6に示すように、昇温・冷却の熱サイクル後に体積抵抗率が減少したことがわかった。ここで、CNF/NiTi10wt%/UPRおよびCNF2wt%/NiTi/UPR三相複合材料において電気抵抗率の変化をFig. 7に示す。Fig. 7(a), (b)から、1回目よりも2回目の低下幅は小さくなっている。これは、すでに報告されたように¹⁴⁾非結晶性ポリマーを用いた伝導性複合材料ではポリマーの網状化が電気抵抗率に大きな影響を与えている。一般に反応温度

Table 3 Gel fraction of CNF2wt%/NiTi/UPR composites in the heating cycle.

Materials	Before	After 1st cycle	After 2nd cycle
	Gel fraction	Gel fraction	Gel fraction
CNF2wt%/NiTi5wt%/UPR	95.3%	99.3%	99.7%
CNF2wt%/NiTi10wt%/UPR	92.7%	99.3%	99.6%
CNF2wt%/NiTi15wt%/UPR	93.7%	99.4%	99.7%
CNF2wt%/NiTi20wt%/UPR	94.8%	99.7%	99.8%

Fig. 7 The room temperature resistivity of three-phase composites before and after thermal cycle tests : (a) CNF2wt%/NiTi/UPR, (b) CNF/NiTi10wt%/UPR.

を高くするとその抵抗値が低くなる。ここで、昇温・冷却サイクル試験に伴い不飽和ポリエステル樹脂の網状化が進むほど体積は収縮するため、実際のマトリックスの体積は小さくなり、¹⁴⁾従ってカーボンナノファイバー間の接触面積が増加し抵抗率が小さくなると考えられる。

4・2・3 電気抵抗の時間依存性 190℃において、0～30分の時間範囲で測定した CNF2wt%/NiTi/UPR 三相複合材料の電気抵抗の時間依存性を Fig. 8 に示す。各材料を 190℃中に入れると電気抵抗が急激に上昇し、3分前後に最大抵抗値になった。その後、電気抵抗が急激に低下し、7分前後から抵抗の変化は緩やかになった。この現象は動的パーコレーションと呼ばれる。これによって、常温の材料が高温下で急激に膨張し、電気抵抗が上昇した。完全に軟化したことで、マトリックス分子の熱運動が激しくなったため、伝導性フィラー間の接触点数は増加し、また、電流方向への並び替えも生じ、新たな伝導ネットワークを形成したと考えられる。そのため、電気抵抗が低下した。時間の増加に伴い、分子の熱運動が平衡状態になり、比較的安定な伝道経路が形成され、電気抵抗の変化は緩やかになったと考えられる。

4・2・4 電圧－電流特性 (V-I 特性) 室温条件下で端子間電圧を 5V から 100V まで上昇させて、材料に通過電流を測定した。電圧の上昇に伴い材料が発熱するため、各測定の間 10 分間ほど放置し、室温まで冷却した。代表例として、CNF2wt%/NiTi/UPR 材料に対する電圧・電流の関係を Fig. 9 に示す。各材料の電圧・電流の関係は直線になり、オームの法則に従うことが示された。この結果から、電気伝導のメカニズムが主に接触伝導となることが分かった。⁶⁾

4・2・5 電流減衰特性 (I-t 特性) CNF2wt%/NiTi/UPR 材料に対して、過電流保護機能を調べるために、室温で端子間の電圧は 50V に設定し、30 秒ずつ応答する電流を記録した。その結果を Fig. 10 に示す。材料に通電開始から 60 秒の間に電流は急激に減少し、その後ほぼ一定の電流値を保持することになった。このことから、

Fig. 8 Time dependence of electrical volume resistivity for CNF2wt%/NiTi/UPR composites at the ambient temperature 190℃.

Fig. 9 Relations between current and voltage for CNF2wt%/NiTi/UPR composites.

Fig. 10 Time dependence of the current in CNF2wt%/NiTi/UPR composite.

一定の電流値になる約 60 秒から開発した三相複合材料は過電流保護効果が発現していることがわかった。

5 結 言

本研究では CNF/UPR 複合材料および CNF/NiTi 粒子/UPR 三相複合材料を創製し、それらの材料の伝導安定性、特に電気伝導性の温度依存性、電流・電圧特性、電流・時間特性を調べ、次の結果が得られた。

(1) チタン粒子の重量含有率 10wt% の三相複合材料、CNF/NiTi10wt%/UPR、に対して、CNF 含有率の増加に伴い電気抵抗が減少した。この場合、パーコレーション閾値は CNF 含有率約 3wt% であることが示され、カーボンナノファイバーのパーコレーション閾値への寄与が認められた。

(2) 創製した三相複合材料は温度の増加に伴い電気抵抗率が増加し、PTC 効果が表れたが、PTC 強度は大きくなかった。

(3) 熱サイクル数が増えることに従い電気抵抗率は減少した。一定温度条件下で電気抵抗の時間依存性は、初期では電気抵抗が急激に上昇し、最大値になってから急激に低下するという動的パーコレーション現象を示した。電圧と電流の間はほぼ直線的関係にあり、オームの法則に従うことが示された。また、過電流保護効果を発現することが分かった。

参 考 文 献

- 1) Y. H. Hou, M. Q. Zhang and M. Zh. Rong, "Performance Stabilization of Conductive Polymer Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.89, No.9, pp.2438-2445 (2003).
- 2) W. H. Di and G. Zhang, "Resistivity-temperature behavior of carbon fiber filled semicrystalline composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.91, No.2, pp.1222-1228 (2004).
- 3) Ch. Ch. Ma, Y. L. Huang, H. C. Kuan and Y. S. Chiu, "Preparation and electromagnetic interference shielding characteristics of novel carbonnanotube/siloxane/poly-(ureaurethane) nanocomposites", *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, Vol.43, No.4, pp.345-358 (2005).
- 4) D. Toker, D. Azulay, N. Shimoni, I. Balberg, O. Millo, "Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials", *Phys. Rev. B*, Vol.68, No. 041403 (R), pp.041403-1~041403-4 (2003).
- 5) B. Kim, J. Lee and I. Yu, "Electrical properties of single-wall carbon nanotube and epoxy composites", *J. Appl. Phys.* Vol.94, No.10, pp.6724-6728 (2003).
- 6) P. J. Mather and K. M. Thomas. "Carbon black/high density polyethylene conducting composite materials : Part II The relationship between the positive temperature coefficient and the volume resistivity", *Journal of Materials Science*, Vol.32, No.7, pp.1711-1715 (1997).
- 7) Y. Chekanov, R. Ohnogi, S. Asai and M. Sumita, "Electrical properties of epoxy resin filled with carbon fibers", *Journal of Materials Science*, Vol.34, No.22, 5589-5592 (1999).
- 8) J. C. Grunlan, F. L. Bloom, W. W. Gerberich and L. F. Francis, "Effect of dispersing aid on electrical and mechanical behavior of carbon black-filled latex", *Journal of materials science letter*, Vol.20, No.16, pp.1523-1526 (2001).
- 9) J. Xu, J. P. Donohoe and C. U. Pittman, Jr, "Preparation, electrical and mechanical properties of vapor grown carbon fiber (VGCF)/vinyl ester composites", *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, Vol.35, No.6, pp.693-701 (2004).
- 10) H. Hosoda, S. Takeuchi, T. Inamura and K. Wakashima, "Material design and shape memory properties of smart composites composed of polymer and ferromagnetic shape memory alloy particles", *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.5, No.4, pp.503-509 (2004).
- 11) W. H. Di, G. Zhang, J. Q. Xu, Y. Peng, X. J. Wang and Z. Y. Xie, "Positive temperature coefficient/negative temperature coefficient effect of low density polyethylene filled with a mixture of carbon black and carbon fiber", *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, Vol.41, No.23, pp.3094-3101 (2003).
- 12) T. Natsuki, M. Endo and T. Takahashi, "Percolation study of orientated short-fiber composites by a continuum model", *Physica A*, Vol.352, No.2-4, pp.498-508 (2005).
- 13) J. Zhang and S. Y. Feng, "Temperature effects of electrical resistivity of conductive silicone rubber filled with carbon blacks", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.90, No.14, pp.3889-3895 (2003).
- 14) T. Sano, K. Takada and K. Ohkita, "Electrical properties of carbon black graftpolymers crosslinked with epoxy resin", *Journal of The Society of Materials Science, Japan*, Vol.28, No.312, pp.894-903 (1979).