ポリn-アルキルメタクリル酸エステルをポリマー成分とする カーボンブラック・ポリマー複合体の電気的性質*

宮内 信之助** 大原 澄夫***
山本 隆正*** 大北 熊一***

Electrical Properties of Carbon Black-Polymer Compositions Containing Poly-n-Alkylmethacrylate as a Polymer Component

by

Shin'nosuke MIYAUCHI

(Faculty of Engineering, Technological University of Nagaoka, Nagaoka)

Sumio OHARA, Takamasa YAMAMOTO and Kumakazu OHKITA

(Faculty of Engineering, Niigata University, Niigata)

In this paper, the effect of the glass transition temperature (T_g) on the electrical properties of carbon black-polymer composite resistors has been investigated. The resistors were made by mixing the furnace black with poly-methylmethacrylate (PMMA) or Poly-laurylmethacrylate (PLMA) and coating the mixture on porcelain plates. The resistance was measured in the heat cycle between 40 and 140°C.

For the resistors containing PMMA with higher T_g than 80°C, the resistance increased rapidly at about T_g on the first heating half cycle and became unchanged at 40°C after the subsequent cooling half cycle. On the second temperature cycle, the resistance change was comparably small and the resistance change at 140°C was about 17% at the most, while the reproducibility on the temperature cycle was better. From the dilatometric measurement, it was found that T_g of PMMA mixed with carbon black shifted to a higher temperature and became obscure. This change in T_g was considered to be a reason why the resistance change became smaller on the second heating cycle.

The composite resistor containing PLMA with T_g of -65°C shows no anomaly against the temperature cycle between 40 and 140°C. It was shown that the specific volume of the composition changed irreversibly against the temperature cycles. From this result, it is estimated that the rearrangement of carbon black network in the polymer matrix may occur.

However, the resistors obtained from the copolymer of laurylmethacrylate with glycyglymethacrylate, which can be crosslinked with ethylene diamine, showed an anomaly even in the absence of T_g , when resistors were cured with ethylene diamine.

(Received Dec. 13, 1980)

キー・ワード：カーボンブラック，ポリメチルメタクリレート，ポリラウリルメタクリレート

1 緒 論

カーボンブラック・ポリマー系の抵抗体では，そのポリマーの転移点付近で正の抵抗-温度特性 (PTC 特性) が認められ，ここ10年多くの報告がなされている。^{1,2)} ^{3)~6)} 一般的にこの PTC 特性にはポリマー部分の熱膨脹が関係しているといわれているが，ポリマーの熱膨脹と対応させた研究はほとんど見あたらない。

著者らはカーボンブラック粒子表面にビニルモノマーをグラフトしたいわゆるカーボンブラック・グラフトポリマーを用いて抵抗体を作製し，その抵抗体の挙動をポリマー成分の網状化と関連させて検討し，網目密度が PTC 特性に関係していることを認めた。^{7,8)} しかしながら，PTC 特性発現の詳細な理由を明らかにできなかった。

本報では，ガラス転移点の大きく異なる二種類のポリマーを選び，それらをカーボンブラックと単にブレンドすることによって単純化した組織の抵抗体モデルを

* 原稿受理 昭和55年12月13日

** 正 会 員 長岡技術科学大学工学部 長岡市上富岡町

*** 新潟大学工学部 新潟市五十嵐

作り, 抵抗特性を求める一方, 同組織の試料の熱膨張特性をディラトメーターによって測定し, それらの結果を比較しながら PTC 特性の発現機構を究明することを目的とした。

2 実 験

2・1 試 料

2・1・1 ポリメチルメタクリレート (PMMA) およびポリラウリルメタクリレート (PLMA) 抵抗体作製に用いた PMMA, PLMA を Table I に示した。PMMA については4種の分子量の異なるものを用いた。分子量の小さい M_1 および L_1 については表中に示した条件で重合し試料として供した。 M_2, M_3, M_4 については, M_2 は純正化学より, M_3, M_4 は三菱レーヨンKKより入手し, それぞれについて良溶媒としてトルエン, 貧溶媒としてメタノールを用い溶解, 沈殿の操作を二回行って精製した。なお, 表中の分子量は粘度法で, T_g は DTA によって求めたものである。

Table I. Properties of polymers used.

Sample designation	Polymer	Molecular weight ^a $\times 10^4$	T_g^b (°C)
M_1	PMMA ^c	3.6	83.0
M_2	PMMA ^d	10.3	87.0
M_3	PMMA ^e	63.0	106.0
M_4	PMMA ^e	270.0	110.0
L_1	PLMA ^f	9.4	-65.0 ^g

a. Obtained from viscosity measurement.

b. Obtained from DTA measurement.

c. 25 g of methyl methacrylate were polymerized in 30 ml of benzene solution containing 0.24 g of CCl_4 at 65°C for 30 min in N_2 using 0.29 g of AIBN as an initiator.

d. Commercial product; Wako Pure Chemical Co.

e. Commercial product; Mitsubishi Rayon Co.

f. 10 g of laurylmethacrylate were polymerized in 15 ml of methyl isobutyl ketone at 80°C for 10 hrs in N_2 using 0.1 g of AIBN as an initiator.

g. S. Rogers, and L. Mandelkern; J. Phys. Chem., **61**, 985 (1957).

2・1・2 カーボンブラック カーボンブラックはオイルファーネスブラックで, 吸油量 2.0 cc/g, pH 8.2 をもつ旭 AG-200 [旭カーボン (株)] を水分を除去して用いた。

2・2 抵抗体のつくり方⁷⁾⁹⁾

2・1 節で用意したポリマー 3 g をトルエン 15 ml に溶かし, これにカーボンブラック 3 g と直径 3~4 mm のガラスビーズ 7.5 ml (みかけの体積) を加え, 室温で所定時間混合し分散液を得た。この液をあらかじめ用意した端子電極をもつ所定の磁器モザイク板に, 厚みがほぼ 40 μ になるように, スクリーンを用いて塗布し, 風乾後, 60°C, 6 時間真空乾燥して試料とした。

2・3 抵抗変化率のもとめ方⁷⁾⁹⁾

前報に準じて行った。すなわち抵抗体を電気定温器中に置き, 温度 40°C から実験を始め, 20°C 間隔で, 140°C まで昇温および降温をおのおの試料について行い, その温度での抵抗値を端子電極からリード線で結んだデジタル式オームメータ (菊水工業 KK 製) で読み取った。このときの昇温と降温の速度は毎分 2°C で, 所定の温度に達してから約 10 分間一定温度に保ちその直後に測定した。

なお, ここでは抵抗体の抵抗値変化を次式の変化率で表すことにした。

$$4R_t = (R_t - R_{40}) \times 100 / R_{40} \quad (\%)$$

ここで $4R_t$ は抵抗変化率, R_t は t °C における抵抗値 (Ω), R_{40} は 40°C における抵抗値 (Ω) である。

2・4 熱膨張率の測定

ディラトメータを用いて測定した。内径 1.2 mm, 長さ 50 cm のキャピラリーに接続したガラス管中に十分乾燥した試料 (約 2 g) を精秤して後入れ, 減圧した後精秤された水銀約 40 g を充て込んでディラトメータを作製した。測定は 20°C の油浴中に置き 10 分後カセットメータで水銀面を読み取った後, 40°C から 140°C まで 0.5°C/min の昇温速度で 2.5°C ごとに読み取り, とくに 70~120°C の範囲では 1°C 毎に読み取った。140°C まで上げた後はほぼ 0.5°C/min で冷却し 2.5°C ごとに水銀面を読み取った。なおこの操作を 2 サイクル行った。これらの結果とピクノメータで求めた 20°C の試料の比重, さらに所定の補正を行って比体積-温度曲線を求めた。

3 結果および考察

3・1 抵抗体の作製条件

抵抗体の特性を検討するに先だって, 抵抗体の作製条件について議論する必要がある。抵抗体は 2・2 節に従って, 溶液中でポリマーとカーボンブラックとをガラス玉を用いて混合し, この溶液を基板に塗布して得たが, ここでは, 抵抗体の体積固有抵抗値がかく拌時間によってどのように変るかを調べ, また, 抵抗体表面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

試料としては Table I の分子量約 10 万の PMMA (M_2) を用い, トルエン溶媒中でかく拌時間を変えてカーボンブラックと混合し, 得られた分散液を基板の上に塗布, 真空乾燥器で 60°C, 6 時間乾燥し溶媒を除いた後, 測定に供した。かく拌時間と抵抗体の体積固有抵抗値との関係を Fig. 1 に示した。なお, 体積固有抵抗値は 10 個の抵抗体の平均値である。かく拌時間 30 分では, 約 4.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ であるが, 4 時間で 1.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ と低下し, 8 時間, 24 時間では約 0.7 $\Omega \cdot \text{cm}$ とほぼ同じ値となった。かく拌時間の増加による抵抗値の減少は, カーボンブラック粒子が均一に分散することによって,

Fig. 1. Effect of stirring time on the volume resistivity of the composite resistors containing PMMA (M_2).

ポリマー中でカーボン粒子の導電回路が生成してくることに基因するものと考えられる。したがって、この方法による作製条件としては、最低8時間以上混合する必要がある。

これらの抵抗体に対応した走査型電顕写真を Fig. 2 に示した。かく拌時間30分の場合、他の試料と比較して表面が粗く、混合がすすむに従って表面が滑らかになっていることがわかる。この結果は先の抵抗体の抵抗値の結果とよく対応している。この結果は分子量10万の M_2 試料の場合であるが、他のポリマーについても同様の条件で抵抗体を作ることにした。

一方、抵抗体の作製上ポリマーとカーボンブラックとの比率も重要であるが、比較的低い抵抗値の抵抗体の知見を得るために、本研究ではポリマーとカーボンブラックとの比を 1:1 とした。

3・2 PMMA をポリマー成分とする抵抗体

この節では T_g が室温より高い PMMA をポリマー成分とする抵抗体を作製し、抵抗特性を検討することにする。なお分子量の影響についても調べるために、Table I に示した4種類の PMMA を用いて抵抗体を作製した。それらの抵抗体の40℃の体積固有抵抗値は Table II のとおりである。体積固有抵抗値は 0.37～0.75 $\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にありいずれも 1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗体であるが、ポリマーの分子量によって抵抗値が異なっていた。一般的には分子量の増加とともに抵抗値が小さくなる傾向がある。これは、カーボンブラック粒子の二次的ストラクチャ内へのポリマーの侵入の程度によると考えられる。すなわち、分子量の小さいポリマーはカーボンブラック粒子のストラクチャ内に入りやすいと考えられ、したがって分子量が小さいほどカーボンブラックのストラクチャ内に侵入し、導電回路を切断し抵抗値が大きくなると考えられる。このことは、3・1 節の説明と矛盾しているように見えるが、この種の複合体では混合の初期と後期で分散性の抵抗値への影響が逆になることが示されている。すなわち、初期では分散が均一になれば抵抗値が小さくなり、後期では分散が抵抗値を逆に大きくすることが報告されている。この考え方に立てばここでの説明も矛盾なく考えることができる。

これらの4種の抵抗体の温度に対する特性を Fig. 3～6 に示した。1st サイクルでは80～110℃の付近で抵抗値が大きく変化していることがわかる。抵抗体の

(a) Stirring time, 0.5 hrs. (b) Stirring time, 4 hrs. (c) Stirring time, 8 hrs.

Fig. 2. The surfaces of the composite resistors containing PMMA (M_2).

Table II. Electrical properties of PMMA-carbon black composite resistors.

Sample designation	Polymer used	Volume resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ΔR_{140}^a of 1st cycle (%)	ΔR_{140}^a of 2nd cycle (%)	T_g^b (°C)	T_{tc}^c (°C)
S_1	M_1	0.75	174.4	9.6	83.0	—
S_2	M_2	0.65	249.8	17.6	87.5	86.0
S_3	M_3	0.60	176.2	6.0	106.0	100.0
S_4	M_4	0.37	192.3	7.2	110.0	102.0

a. $\Delta R_{140} = (R_{140} - R_{40}) / R_{40}$; R_{140} and R_{40} are the resistance at 140°C and 40°C, respectively.

b. Obtained from DTA measurement.

c. Obtained from resistance-temperature curves.

Fig. 3. Resistance change-temperature curves of the composite resistor (S_1) containing PMMA (M_1). (—), 1st cycle; (.....), 2nd cycle.

Fig. 4. Resistance change-temperature curves of the composite resistor (S_2) containing PMMA (M_2). (—), 1st cycle; (.....), 2nd cycle.

Fig. 5. Resistance change-temperature curves of the composite resistors (S_3) containing PMMA (M_3). (—), 1st cycle; (.....), 2nd cycle.

この変化温度とポリマーの T_g との関連性を検討するために、それぞれの抵抗変化率-温度曲線から、図に示したように二本の直線を引き、その交点の温度(T_i)を求め、 T_g と対応させて Table II に示した。 T_i とポリマーの T_g とを比較すると、 S_1 を除いて比較的よく対応していることがわかる。この結果から、抵抗体の 1st サイクルの高温部での抵抗値の増加はすでに指摘されているように、ポリマーの T_g と直接関係し

Fig. 6. Resistance change-temperature curves of the composite resistors (S_4) containing PMMA (M_4). (—), 1st cycle; (.....), 2nd cycle.

ているものと考えられる。しかしながら、 T_g 以上でポリマーがどのように挙動して、抵抗値が増加するかについてはこの結果のみでは速断できないが、おそらく T_g 以上で流動的となったポリマーがストラクチャ内またはカーボンブラック粒子内に侵入し、その結果導電回路が切断され抵抗値が増加するものと推定される。一方 140°C まで昇温した後、再び 40°C まで試料温度を下げていくと、抵抗値はほとんど減少せず、1st サイクル後の 40°C の体積固有抵抗値ははじめの抵抗値に比べて増加した。このことは 1st サイクルの昇時の抵抗値の増加はほとんど不可逆的であるといえ

る。

2nd サイクルにおいては、いずれも温度に対する抵抗値変化はそれほど大きくなく、1桁小さく、140°C の抵抗変化率 ΔR_{140} は S_2 の 17.6% (Table II) が最高であった。これらの試料を再び冷却し 40°C まで徐々に温度を下げていくと、その抵抗値は昇温前の 40°C の値に近づき、特に分子量の大きい試料ほど昇温時と降温時の差が少いことがわかる。

これらの一連の抵抗体の挙動については、これまでいくつかの説が報告されているが、ポリマーの体積膨脹がなんらかの形で関係している。しかしながら、ポリマーの体積膨脹と正確に対比した実験例はほとんどない。そこで、それぞれの抵抗体試料と同組成のペレット状試料を別に作製し、これらの体積膨脹をディラトメータによって測定し、抵抗変化率-温度特性の結果と比較しながら検討を行った。Fig. 7~8 に 40~140°C 間の熱膨脹特性を示した。分子量 10 万の S_2 では (Fig. 7), 40°C から昇温していくと 87°C まで直線的に膨脹し、この温度を境にその傾きが変わった。この 87°C はポリマーの T_g と考えられる。この勾配から膨脹率を計算すると、87°C 以下では $2.32 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ 、87°C 以上で $9.33 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ であった。しかし、温度を下げると、40°C まで直線的に減少し T_g に相当する温度は認められないばかりでなく、その 40°C の比体積は昇温前の 40°C の値と異っていた。2nd サイクルにおいては 40°C から 130°C の範囲でほぼ直線的に膨脹し、その膨脹率は $2.86 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ であり、その大きさは 1st サイクルの T_g 以下のそれに近いことがわかる。また、2nd サイクルの膨脹は昇温時と降温時とほとんど差がないことも特徴的である。これらの膨脹挙動は S. Rogers ¹⁴⁾ が報告している PMMA のみの膨脹挙動と明らかに異っている。そこで用いたポリマー M_2 の膨脹挙動を調べてみた。Fig.

Fig. 7. Specific volume-temperature curves of the composite.

- (a) Sample, S_1 ; (●—), 1st cycle: (○—), 2nd cycle.
 (b) Sample, S_2 ; (●—), 1st cycle: (○—), 2nd cycle.

Fig. 8. Specific volume-temperature curves of the composite.

- (a) Sample, S_3 ; (●—), 1st cycle: (○—), 2nd cycle.
 (b) Sample, S_4 ; (●—), 1st cycle: (○—), 2nd cycle.

9 からわかるようにポリマーのみでは S. Rogers¹⁴⁾らの結果とよく一致していた。すなわち、1st サイクルと 2nd サイクルの差がなく、 T_g は 87℃ に認められ、 T_g 以下、以上の膨脹率は $2.7 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ 、 $5.8 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ であった。したがって、先のカーボンブラック・ポリマー系の膨脹挙動の異常は、明らかにカーボンブラックと複合化したための影響である。また、カーボンブラックの膨脹率はポリマーのそれより 1 桁小さいから、2nd サイクルにおいてはポリマーの膨脹がカーボンブラックによっておさえられていると考えるのが妥当であろう。

この熱膨脹の結果と先の抵抗変化率-温度特性 (Fig. 4) を比較すると非常によく似ている。1st サイクル

Fig. 9. Specific volume-temperature curves of the polymer (M_2).

(○—), 1st cycle: (●—), 2nd cycle.

においては、ポリマーの膨脹が著しい T_g 以上では、抵抗値も大きく増加し、その降温過程における抵抗値の不可逆傾向はディラトメータの結果とよく一致している。また、2nd サイクルでは、ポリマーの膨脹率が小さくなったが、抵抗体も 1st サイクルに比べて温度に対する変化が小さくなり、ある程度の対応が認められる。

分子量の小さい S_1 については、その傾向が S_2 の挙動とよく似ていた (Fig. 7)。詳細に見ると、 T_g は 83℃ と S_2 よりも少し低く、 T_g 以下の膨脹率は $2.67 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ で S_2 のそれに近い値であり、 T_g 以上の膨脹率は S_2 より大きく $1.3 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ であった。一方、抵抗の温度に対する特徴は、 S_1 の場合も S_2 とよく似ていた。しかし、 S_1 と S_2 とを比較すると膨脹率の大きい S_1 の方が逆に、温度に対する変化が小さく、PTC 特性に他の因子も関係していることを暗示している。

これらの結果に対し、 S_3 、 S_4 は 120℃ 以上でディラトメータ中にガスが発生し、120℃ 以上で測定が不可能であった (Fig. 8)。その理由は明らかではないが、試料が熱分解したためと考えられる。これらの試料の抵抗変化率-温度特性において (Fig. 5, 6), 2nd サイクルで熱履歴性が向上しているのは、120℃ 以上に熱させられたとき、部分的に酸化分解と同時に網状化反応も起り、抵抗体が強制枯化されたためと考えられる。したがって分子量の大きい試料の抵抗体の挙動はかなり複雑であり、分子量の小さい S_1 、 S_2 と直接比較検討するのはむずかしい。

これらの結果を総合すると、抵抗体の挙動は熱履歴前と後で異っている。これはブレンド方法にも関係していると考えられるが、ここでの条件では、熱履歴を受ける前には、カーボンブラック粒子間またはストラクチャー間に完全にポリマーが侵入していないと考えられ、このような条件下ではガラス転移点以上でポリマーが流動し、この流動したポリマーが導電回路を断つたために抵抗値が急激に大きくなるが、この増加は温度を下げて元にもどらない不可逆的なものである。一方、熱履歴を経た 2nd サイクルにおいては、ポリ

マーの熱膨脹挙動は膨脹率の小さいカーボンブラックにより制限され、 T_g は大きく高温側にシフトし、加えてその T_g も明確でなくなる。それにもなって抵抗値の温度に対する変化は小さくなると推定される。その反面抵抗値自体の安定性は向上する。

3・3 PLMA をポリマー成分とする抵抗体

前節では T_g が 80~110℃の範囲にあるポリマーを成分として用いた抵抗体の特性について論じたが、この節ではポリマーの T_g が常温よりはるかに低い¹⁴⁾ものを用いた抵抗体について検討した。S. Rogers らによれば、PLMA の T_g は -65℃でその T_g 以上での膨脹率は PMMA より大きい。

用いたポリマー PLMA の重合条件を Table I に示した。このポリマーとカーボンブラックとを重量比 1:1 でブレンドし抵抗体を作製した。この抵抗体の体積固有抵抗値は $1.8\Omega \cdot \text{cm}$ であった。この値は PMMA 系の抵抗体と比べて大きい値であった。このことは用いたポリマーの T_g の違いに基因しているものと考えられる。すなわち PLMA の T_g は非常に低いので、常温ではポリマーが流動しやすいと考えられる。したがって、PMMA が T_g 以上ではじめて流動する粒子間、ストラクチャ内に、PLMA はすでに常温で流動侵入し、そのため体積固有抵抗値が PMMA 系より大きかったものと考えられる。

一方、抵抗変化率-温度特性は Fig. 10 のとおりであるが、PMMA 系とその特性が大きく異っていた。図からわかるように PLMA 系では 40℃から 140℃まで昇温しても温度に対する抵抗値の変化は小さく、その変化はむしろ 1st サイクルにおいては温度に対する変化が負の傾向があった。2nd サイクルにおいてはわずかであるが温度に対して正であるが、その変化率は 140℃で高々 3% であった。Fig. 11 に用いた PLMA の熱膨脹特性を示したが、40℃から 140℃まで直線的に膨脹し、昇温時と降温時の挙動がよく一致し、またこの温度範囲には T_g が存在しないことがわかるが、その膨脹率は $8.59 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ と非常に大きかった。しかし、PLMA をカーボンブラックとブレンド

Fig. 10. Resistance change-temperature curves of the composite resistor containing PLMA (L_1).
(—), 1st cycle; (.....), 2nd cycle.

Fig. 11. Specific volume-temperature curves of the polymer (L_1).
(●—), 1st cycle; (○—), 2nd cycle.

Fig. 12. Specific volume-temperature curves of the PLMA-carbon black composite.
(●—), 1st cycle; (○—), 2nd cycle.

してその膨脹挙動を測定すると、ブレンドしないポリマーと大きく異なっていることがわかった (Fig. 12)。

ブレンド試料では 40℃から 140℃まで直線的に膨脹しているが、1st サイクル、2nd サイクルとも温度上昇時より下降時の方がこう配が急であり、各傾きからもとめた膨脹率は、1st サイクルでは $1.73 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ 、 $3.66 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ 、2nd サイクルでは $3.01 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ 、 $3.60 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ であった。ここで注意すべき点は、PMMA の場合とは逆に抵抗体における比容積が 1 サイクルごとに段階的に小さくなっていることである。つまり、ポリマーの比容積は熱処理によってかなり変動することである。カーボンブラックの熱膨脹率はポリマーのそれよりはるかに小さいので、ポリマーとカーボンブラックの混合比 1:1 を考慮すると、ブレンド試料の 2nd サイクルのポリマー成分の熱膨脹は先の値の 2 倍、すなわち $6.02 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ となり、ポリマーについて測定した値より若干小さいが、大きな膨脹率である。それにもかかわらず、この種の抵抗体の抵抗値が、温度に対してあまり変化しなかったのは、ブレンド物の比容積が変動するためと考えられる。津端らは、交流、直流電場下でポリマー中のカーボンブラックの動きを観察しているが、ポリマーによって固定化されていないカーボンブラックは静電気力によって変動することを指摘している¹⁵⁾。この場合、電場下でカーボンブラック粒子が電気の流れやすい方向に配列していくものと推定され、したがって、抵抗値はポリマーの膨脹にもかかわらず、温度を上げて大きくならないものと考えられる。

そこで、カーボンブラックを固定化した場合を考えるために、網状化した系について検討を加えた。網状化した抵抗体を作製するために、ポリマーを網状化するように、グリシジル基をもつグリシジルメタクリレート (GMA) を少量加え、LMA とモル比 9:1 で共重合しコポリマーを作製した。このコポリマーを用いて抵抗体を作製したが、網状化はエチレンジアミンを加え、100℃、10時間の条件で行った。この抵抗体の比体積-温度特性を Fig. 13 に、その抵抗変化率-温度特性を Fig. 14 に示した。100℃、10 時間の条件で網状化した試料は測定した温度範囲で $3.2 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$ の膨脹率で直線的に膨脹し、また 1st サイクルと 2nd サイクルのずれも少なかった。この結果より、ポリマー部分を網状化すると、熱による比容積の変動が少なくなることがわかる。一方、抵抗値は温度に対して増加するいわゆる PTC 特性が認められた。従来、この種の抵抗体が PTC 特性を示すのは、ポリマー成分の転移点 (ガラス転移点と融点) 付近であると言われてきた^{1)~4)}。しかしながら、先の膨脹特性からわかるように抵抗特性を測定した温度範囲では転移点が認められないけれども、PTC 特性が認められた。おそらく、網状化によってカーボンブラックが固定化され、ポリマーの熱膨脹が寄与して来るためと推定されるが、その詳細は不明である。今後さらに検討してゆく必要があろう。

Fig. 13. Specific volume-temperature curves of the PLMA-carbon black composite cured with ethylene diamine.

Curing conditions: curing temp. 100°C: curing time 10 hrs: 0.156 mg of ethylene diamine per 1.0g of polymer are added as a curing agent. (—●—), 1st cycle; (---○---), 2nd cycle.

Fig. 14. Resistance change-temperature curves of the PLMA-carbon black composite cured with ethylene diamine. (—), 1st cycle; (·····), 2nd cycle.

4 結 論

ガラス転移点の大きく異なる二つのポリマーをモデル物質として、カーボンブラック・ポリマーコンジョイント抵抗体を作製し、その電気的特性を調べた。

ガラス転移点が80℃以上のPMMAをポリマー成分とした場合、40~140℃間の温度サイクルに対して、その抵抗値はガラス転移点以上で急激に増大するが、温度を下げてもその抵抗値はそのまま維持され、はじめの40℃に値に戻らなかった。2nd サイクルではその特性が安定化してくるが、PTC 特性は予想したより小さく、140℃の変化率で高々17%であった。ディラトメータ測定から、カーボンブラックと混合したポリマーのガラス転移点は高温側にシフトし、加えてその変化点もはっきりしなくなり、このことが抵抗変化率-温度特性に反映したものと考えられる。

これに対して、ガラス転移点が室温よりはるかに低いPLMAをポリマー成分とした場合、その抵抗値は温度に対してほとんど変化を示さなかった。ディラトメータの結果から、カーボンブラックの配列が熱サイクル時にかなり変化し、抵抗体が不安定になることが推定され、このことが抵抗体の特性に影響しているものと考えられる。しかしながら、網状化によって安定化してやるとそれとともに PTC 特性が発現してきた。(昭和54年11月1日 第28回高分子討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 大北熊一, 工業材料, **13**, 23 (1965).
- 2) Meyer, J., Polym. Eng. Sci., **13**, 462 (1973).
- 3) Kohler, I., US 3,351, 882
- 4) Ohe, K., and Y. Naito, Japanese J. Appl. Phys., **10**, 99 (1971).
- 5) 大北熊一, 宮内信之助, 工業材料, **27**, 48 (1979).
- 6) Narkis, M., A. Ram, and F. Flashner, J. Appl. Polym. Sci., **22**, 1163 (1979).
- 7) 宮内信之助, 大宮行雄, 横塚正俊, 大北熊一, 材料, **25**, 1005 (1976).
- 8) 宮内信之助, 佐野庸治, 高田敬一, 大北熊一, 材料, **28**, 894 (1979).
- 9) Ohkita, K., and K. Fukushima, Japan Plastics, **3**, (3), 6; (4), 25 (1969).
- 10) 中山謙三郎, 電通学誌, **54-C**, 690 (1971).
- 11) Tsubata, I., and N. Takashina, 10th Biennial Conf. on Carbon, Summary of Papers, p.148 (1971) Pennsylvania, U.S.A.
- 12) Nicodemo, L., N. Nicolais, G. Romeo, and E. Scafora, Polym. Eng. Sci., **18**, 293 (1978).
- 13) 大北熊一, 吉田真一, 後藤仁志, 橋本 務, 第21回高分子学会北陸支部研究発表会要旨集, A-6 (1972).
- 14) Rogers, S., and L. Mandelkern, J. Phys. Chem., **61**, 985 (1957).
- 15) 石井郁夫, 津端一郎, 大北熊一, 北原紀子, 電通学誌, **49**, 1139 (1966).