

# エポキシ樹脂によって網状化したカーボンブラック・ グラフトポリマーの電気的特性\*

宮内信之助\*\* 佐野庸治\*\*\*  
高田敬一\*\*\* 大北熊一\*\*\*

## Electrical Properties of Carbon Black-Graftpolymers Crosslinked with Epoxy Resin

by

Shin'nosuke MIYAUCHI

(Research Institute for Hazards in Snow Area, Niigata University, Nagaoka)

Tsuneji SANO, Keichi TAKADA and Kumakazu OHKITA

(Faculty of Engineering, Niigata University, Nagaoka)

Resistors having different degrees of crosslinking were made by curing carbon black-graft polymers (grafted with *n*-butyl acrylate and acrylic acid) with an epoxy resin on porcelain plates, in order to obtain some information concerned with the effect of crosslinking on the large positive temperature coefficient of electrical resistivity.

For the resistors prepared with the ratio 1/1 of carboxyl group/epoxy group, the gel fraction increased with increasing curing temperature or curing time, and therefore, the crosslinks increased. The volume resistivity decreased with increasing crosslinking and was in the range of 1-8  $\Omega$ cm. The resistance temperature curves showed a distinct positive anomaly at about 80-100°C attributable to volume expansion of polymer. The variation of resistance at 140°C decreased with increasing crosslinking except for the samples which showed bad thermal stability against heating cycle between 40-140°C.

On the other hand, all the resistors made of polymer compositions having different ratios of carboxyl group/epoxy group and cured at 160°C for 2 hr exhibited good thermal stability against heating cycle between 40-140°C, though their degrees of crosslinking were different. The least crosslinked resistor showed no anomaly of resistivity. It is considered that rearrangement of the carbon black network may occur toward lowering the resistance by static electric force in less crosslinked resistors.

(Received Mar. 5, 1979)

キー・ワード：カーボンブラック・グラフトポリマー，カーボンブラック，正の温度係数

### 1 緒 論

ビニルモノマーをグラフトしたカーボンブラック・グラフトポリマー (CG) は溶媒中への分散性がよいため、すぐれた面状発熱体の素材として重要視されている<sup>1,2)</sup>。通常、この CG を面状発熱体に应用する場合、基板に塗布後ポリマー成分を網状化するが、この網状化によって電場中でもカーボンブラックは固定化されており、常温から 140°C にわたるヒートサイクル試験<sup>3,4)</sup> に対しても安定な抵抗特性が得られることになる。

一方、この種のカーボンブラック・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-温度特性が認められ、この特性は発熱体の温度制御への<sup>7-9)</sup> 応用への期待から多くの関心がよせられ、ここ10年間<sup>10)-12)</sup> 多くの報告がなされている。しかしながら、正の温度特性の安定性という点ではいずれも不十分である。先の議論と関連して、安定な正の抵抗-温度特性を有する抵抗体を得るための一つの条件としてはポリマー成分の網状化が重要な課題であろう。

本研究では、CG 素材をエポキシ樹脂で網状化して網状化の程度の異なるいくつかの抵抗体を作製し、それらの電気的特性の比較によって、網状化と抵抗特性の関係を明らかにすることを目的とした。

### 2 実 験

\* 原稿受理 昭和54年3月5日

\*\* 正会員 新潟大学積雪地域災害研究センター 長岡市学校町

\*\*\* 新潟大学工学部 長岡市学校町

## 2・1 エポキシ樹脂

用いたエポキシ樹脂はビスフェノール型エポキシ樹脂 (Ciba 社製アラルダイト GY260) であり、分子量は約 380 で、エポキシ当量は約 190 であった。

## 2・2 CG のつくり方<sup>3)5)</sup>

前報<sup>5)</sup>同様の方法で作製した。すなわち、カーボンブラックはオイルフェーネスブラックで、吸油量 2.0 cc/g, pH 8.2 をもつ旭 AG-200 (旭カーボン(株)) を用いた。このカーボンブラックを 3g とり、これに所定のモル比のアクリル酸 *n*-ブチルエステル (BA) とアクリル酸 (AA) との混合物を 3g, 重合開始剤として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.03g, および溶媒としてシクロヘキサノン 9ml を加え、100ml のナス型フラスコ中で、95℃に保ち、マグネチックスターラーでかき混ぜながら反応を開始し、反応を始めてから、3時間後および4時間後に AIBN をそれぞれ 0.06g ずつ加え、合計 8時間の反応を続けた。

## 2・3 エポキシ樹脂による網状化反応<sup>3)4)</sup>

2・2 節で作成した CG に所定量のエポキシ樹脂を加え30分間かき混ぜたのちシャーレ中に注ぎ、70℃, 1時間赤外線による予備乾燥を行ったのち、所定温度、所定時間網状化反応を行った。

## 2・4 ゲル分率の求め方

2・3 節で網状化させたシート状試料 0.2g を精秤し、柴田化学 K. K. 製の目の粗いグレード 1G のガラスフィルターを用いてアセトン抽出した。抽出処理を 16時間とし、ついで真空乾燥させた試料の重量を測定して、次式によってゲル分率を求めた。

$$\text{ゲル分率} = (\text{抽出後の試料重量} / \text{抽出前の試料重量}) \times 100 (\%)$$

一般に、ゲル分率は樹脂が網状化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。

## 2・5 抵抗体のつくり方<sup>3)5)</sup>

2・2 節で得た CG に所定量のエポキシ樹脂を加え、

30分かく拌したのち、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 40μ になるように塗布し、風乾後、オープン中で所定の反応温度、時間で網状化し抵抗体を作製した。

## 2・6 抵抗変化率の求め方<sup>3)5)</sup>

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℃から実験を開始し、20℃間隔で 140℃まで昇温および降温をおおのの試料について行い、その温度でそ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(株)) で読み取った。このときの昇温と降温の速度は毎分 2℃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。ここで求めた測定値は各試料について 5 個ずつの平均値である。

なお、ここでは、抵抗体の抵抗変化率は次式で求めることにした。

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

ここで、 $\Delta R_t$  は抵抗変化率、 $R_t$  は  $t^\circ\text{C}$  における抵抗値 ( $\Omega$ )、 $R_{40}$  は 40℃における抵抗値 ( $\Omega$ ) である。

## 3 結果と考察

CG 抵抗体中のポリマー成分の網状化は、その抵抗特性に大きな影響を与えることはすでに報告した<sup>3)4)</sup>とありであるが、網状化と抵抗特性の関係を的確に捕えるまでに至っていない。これらを究明するために、はじめに同じ化学組成の試料から、反応条件を変えて網状化の程度の異なる一連の抵抗体を作製した。ここで用いた抵抗体の化学組成は Table I の  $M_1$  であるが、網状化反応条件は反応時間を 2時間と一定にして反応温度を 120~180℃と変えた場合と、反応温度を 160℃と一定にして反応時間を 0.5~8 時間と変えた場合とを選んだ。これらの条件で作った抵抗体の網状化の程度は 2・4 節の方法によってゲル分率を算出し、その値を比較して推定した。

ところでこの種の抵抗体ではポリマー成分の体積分率によってその抵抗値が異ってくるが、<sup>13)14)</sup>現在発熱体として利用されているものは <sup>1)2)</sup>10  $\Omega \cdot \text{cm}$  以下のものであ

Table I. Composition of CG resistors crosslinked with epoxy resin.

Sample designation	Composition of CG used carbon black monomers				Crosslinking agent	
	g	BA	AA	Mole ratio of BA/AA	Epoxy resin	Ratio of epoxy group/carboxyl group
		g	g		g	
$M_1$	3.00	2.13	0.24	5/1	0.63	1/1
$M_2$	3.00	1.76	0.20	5/1	1.04	2/1
$M_3$	3.00	1.30	0.15	5/1	1.55	4/1
$M_4$	3.00	1.16	0.13	5/1	1.76	5/1
$M_5$	3.00	2.53	0.28	5/1	0.19	1/4
$M_6$	3.00	2.63	0.29	5/1	0.08	1/10

Table II. Effect of the curing conditions on the electrical properties of CG resistors a.

Curing temp. (°C)	Curing time (hr)	Volume resistivity at 40°C (Ω·cm)	Gel fraction b (%)	$\Delta R_{140}$ c (%)	$\Delta R_{40}'$ d (%)
120	2	8.6	49	20.0	-16.8
140	2	3.4	76	38.1	-10.1
160	2	2.0	92	31.5	-3.4
180	2	1.5	98	20.2	-3.4
160	0.5	8.1	51	22.0	-15.0
160	4	1.2	94	19.2	-4.3
160	6	1.2	94	18.0	-3.6
160	8	1.1	95	16.2	-3.6

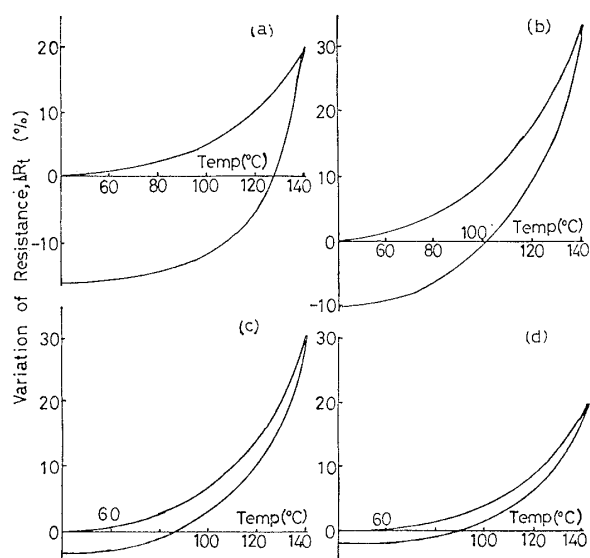
a: Resistors are made from  $M_1$ .

b: Samples are extracted with acetone for 15 hr.

c:  $\Delta R_{140} = (R_{140} - R_{40}) \times 100 / R_{40}$ :  $R_{140}$  and  $R_{40}$  are the resistance at 140°C and 40°C, respectively.

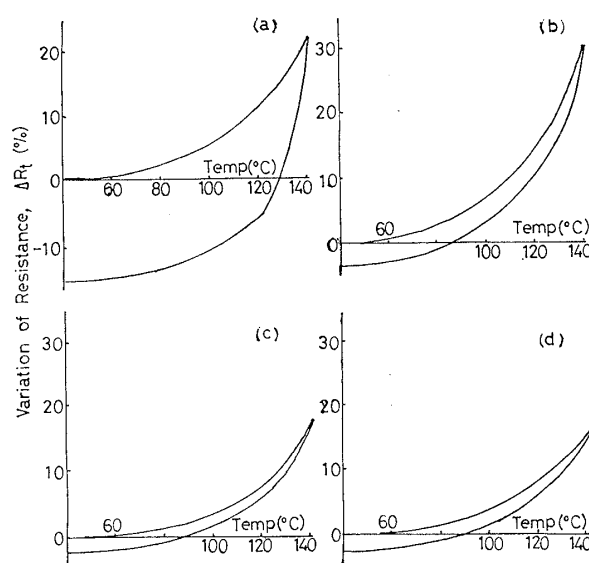
d:  $\Delta R_{40}' = (R_{40}' - R_{40}) \times 100 / R_{40}$ :  $R_{40}'$  is the resistance at 40°C after first heating cycle.

る。本研究もこれに沿って  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  以下のものについて検討しているが、40°Cにおける体積固有抵抗値を詳細にみると、反応温度を高くしたり、反応時間を長くするつまり反応条件を厳しくするとその抵抗値は一般に低くなる。すなわち、エポキシ基とカルボキシル基が反応することによって網状化が進みゲル分率が増加すると低抵抗値のものが得られる。例えば Table II からわかるように、120°C、2時間の反応条件ではゲル分率は49%であるが、抵抗値は  $8.6 \Omega \cdot \text{cm}$  であり、180°C、2時間の反応条件ではゲル分率は98%であるのに対し、体積固有抵抗値は  $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$  と比較的低抵抗値のものが得られる。これは作製時に同じ体積分率でポリマーを使用しても、網状化が進むほど体積は



(a) curing temp. 120°C  
 (b) curing temp. 140°C  
 (c) curing temp. 160°C  
 (d) curing temp. 180°C  
 Curing time, 2 hr  
 Polymer composition,  $M_1$ .

Fig. 1. Resistance change-temperature curves of CG resistors crosslinked with epoxy resin.



(a) curing time 0.5 hr  
 (b) curing time 2 hr  
 (c) curing time 4 hr  
 (d) curing time 6 hr  
 Curing temp. 160°C  
 Polymer composition,  $M_1$

Fig. 2. Resistance change-temperature curves of CG resistors crosslinked with epoxy resin.

15) 収縮するため実際のポリマー部分の体積は小さくなり、従ってカーボンブラック粒子の接触面積が増加し抵抗値が小さくなるものと解釈される。

これらの抵抗体の温度特性は 40~140°Cの範囲で測定したが、反応時間を一定にして温度を変えて作った抵抗体の結果を Fig. 1 に、反応温度を一定にして、時間を変えて得られた抵抗体の特性を Fig. 2 に示した。Fig. 1 および Fig. 2 では 40°Cの温度を基準とした抵抗変化率で示したが、いずれの条件で作製した抵抗体も温度の増加とともに80°C以上で抵抗変化率が急激に上昇している。その変化する温度、またその大きさは反応の条件によって異っているが、反応条件による違いは試料の温度を下げたときの抵抗値変化の履歴性に

特に大きくあらわれている。すなわち、120℃、2時間、160℃、0.5時間の条件では反応が充分でなく、すでに指摘されているように測定時に網状化反応が進行して、40~140℃のヒートサイクルにおける熱履歴性を悪くしていると考えられる。昇温時の抵抗変化率を詳細に比較してみると、反応時間を一定にして反応温度を変えた一連の試料については、反応温度が上がるほど抵抗値が急激に増加する温度は高温側にシフトし、その大きさは120℃の条件を除いて反応温度が上がるほど小さくなっている。Table II に140℃の抵抗変化率( $\Delta R_{140}$ )を示したが、その傾向がよくわかる。ただし、120℃の場合にはその1サイクル後の抵抗変化率( $\Delta R_{40}'$ )が大きく、比較が困難であった。また反応温度を一定にして、反応時間を変えた場合も上記の傾向がみられ、網状化反応が進むと、抵抗値の変化する温度が高温側にシフトし、その大きさも小さくなる (Table II 参照)。この場合にも160℃、0.5時間の条件では $\Delta R_{40}'$ が-15.0%と大きく、他の試料と比較が困難である。これらの結果から網状化を進めていくと抵抗体の40~140℃のヒートサイクルにおける熱履歴性は良くなるが、抵抗値が急激に変化する温度は高温側にシフトしその変化量も小さくなるといえる。

従来、カーボンブラック・ポリマー系の抵抗体においては、その抵抗体中の電流はカーボンブラック粒子のつながりを通じて流れるとされ、ポリマー成分の体積が変化するとカーボンブラック粒子間の接触面積が変化しそれに伴ってその流れやすさが異ってくる。一般にポリマーはカーボンブラックより一桁以上その熱膨脹率が大きいことから、カーボンブラック・ポリマー系抵抗体では温度が上ると抵抗値が大きくなると考えられている。特に、ポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )や融解温度( $T_m$ )などの転移点付近で、膨脹特性が変わることからこの領域で抵抗値が変化すると説明されている。CG抵抗体についても $T_g$ と関連して説明されているが、この場合もポリマーの熱膨脹に基づいて説明することができる。すなわち、網状化が進むと抵抗値変化が高温側にシフトしているが、これは転移点が高温側に移るためと考えられ、また網状

化が進むとポリマー部分は枯化し、すでに大北らによって指摘されているように、それによってポリマー成分の体積膨脹率が減少することから抵抗値変化は小さくなるものと解釈される。

これまでは同一のポリマー組成のCGを用い、反応条件を変えて網状化の程度の異なる抵抗体を作製し、網状化の程度と抵抗特性を比較検討してきたが、網状化反応が不十分な抵抗体はその熱履歴性が悪く、それらの抵抗-温度特性を充分研究しえなかった。そこで、厳しい熱的条件にも安定な網状化の程度の少ないものを含めた一連の試料を得るために、ポリマー成分の化学組成は変える一方、比較する試料の網状化反応条件は同一にして網状化の程度の異なるいくつかの抵抗体を作製した。すなわち網状化に関するエポキシ樹脂中のエポキシ基とAA中のカルボキシル基の比を5/1~1/10に変えて試料を作製した。ただし、ここで作ったいずれの試料も先の試料同様に、カーボンブラックと全ポリマーの重量比は1/1、BA/AAのモル比は5/1とした。

反応条件を160℃、2時間で作製した抵抗体のゲル分率と体積固有抵抗値とをTable IIIに示した。ゲル分率はエポキシ基とカルボキシル基との比が1/1のときすなわち $M_1$ のポリマー組成の抵抗体が最も大きく、 $M_4$ 、 $M_6$ のようなエポキシ基またはカルボキシル基のどちらか一方を少くしたものは小さい値であった。エポキシ基とカルボキシル基の比を横軸にゲル分率を縦軸に、160℃、2時間、180℃、2時間の反応条件についてプロットするとこの関係は明らかである (Fig. 3)。結局、エポキシ基とカルボキシル基の比が1/1のとき最も有効に網状化が進むことになる。一方、体積固有抵抗値は、先の結果同様ゲル分率の増加とともにつまり網状化の進行とともに小さくなっている (Table III) ことがわかる。

160℃、2時間の条件で反応して得られた抵抗体の抵抗-温度特性をFig. 4に示した。ここで注目されることは抵抗体の温度特性はその組成によって異なるが、先の一連の試料と比較していずれも40~140℃の間のヒートサイクル後の熱履歴性が良いことである。

Table III. Effect of the composition on the electrical properties of CG resistors.

CG used <sup>a</sup>	Ratio of epoxy group /carboxyl group	Gel fraction (%)	Volume resistivity at 40°C ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\Delta R_{140}$ (%)	$\Delta R_{40}'$ (%)
$M_1$	1/1	92	2.0	31.5	-3.4
$M_2$	2/1	85	2.3	29.0	-1.4
$M_3$	4/1	71	3.3	15.5	-2.1
$M_4$	5/1	60	4.0	11.0	-2.2
$M_5$	1/4	65	3.9	23.9	-4.3
$M_6$	1/10	60	4.1	1.4	-2.5

a: Cured at 160°C for 2hr.

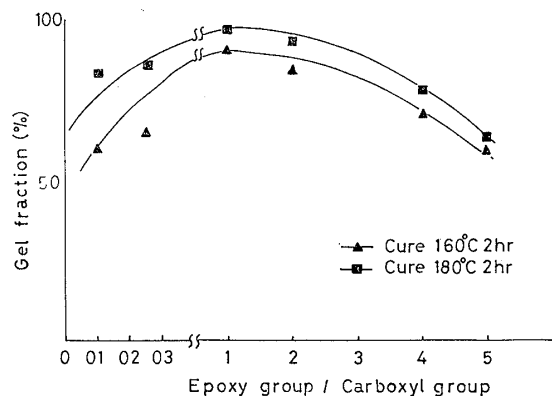


Fig. 3. Relationship between ratio of epoxy group/carboxyl group and gel fraction.

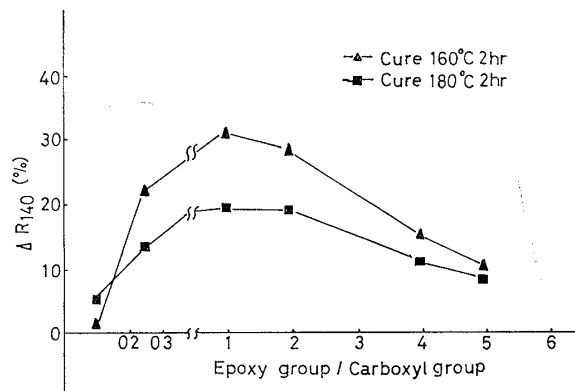


Fig. 5. Relationship between ratio of epoxy group/carboxyl group and  $\Delta R_{140}$ .

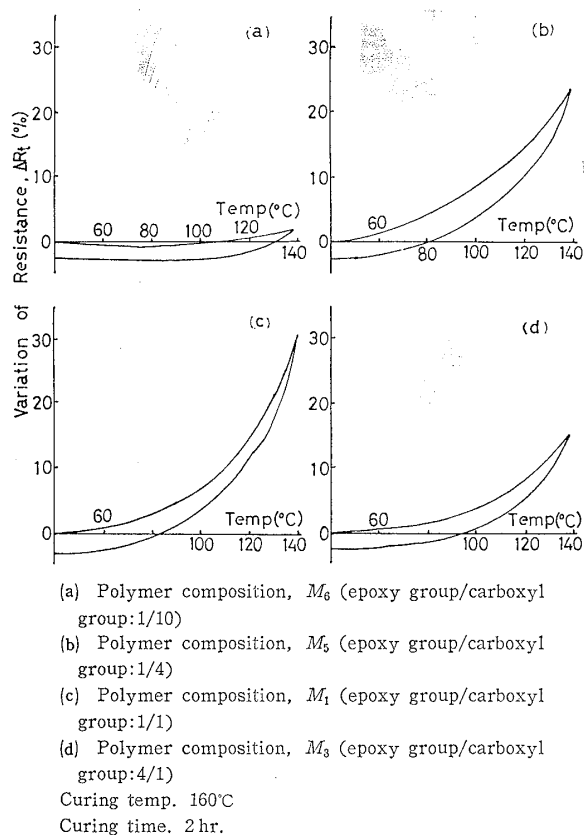


Fig. 4. Resistance change-temperature curves of CG resistors crosslinked with epoxy resin.

Table III にこれらの抵抗体の  $\Delta R_{140}$  と  $\Delta R_{40}$  を示したが,  $\Delta R_{40}$  は試料間で大差がないことがわかる. この場合は, ゲル分率は小さくてもそれ自体の網状化反応が充分であると考えられ, したがって熱エージング過程で新たな網状化反応はそれほど進行せず熱履歴性を向上させているのであろう. この結果から逆に, 抵抗体の熱エージング時の安定性は, この種の CG 抵抗体では網状化の進行とかなり関係していることが指摘されているが, この事実を裏づけるものである.

一方, 抵抗体の温度特性を網状化の程度と関連させてみると, Fig. 4, Table III から反応条件を一定にした場合, 予想に反して最も大きいゲル分率の組成の

抵抗体が最も大きいことがわかった. 加えて, 網状化の程度の小さいものではほとんど温度に対して抵抗値が変化していないことがわかる. Fig. 5 に  $\Delta R_{140}$  をエポキシ基とカルボキシル基の比に対してプロットしたが, 明らかに網状化が効率よく行われた試料が,  $\Delta R_{140}$  が最も大きいことがわかる. これらの結果から, AA と BA とをグラフト共重合した CG を用い, エポキシ樹脂で網状化して得られる抵抗体の場合, 温度に対する抵抗値変化はある程度網状化が進まないといわれないといえる. そこで, この網状化の小さいものがどうして  $\Delta R_{140}$  が小さいか考えて見る. その原因と考えられるものとして, 第一に以前から指摘されているように, 網状化していない場合カーボンブラックは電場方向に並びやすいことである (特に CG 中のポリマー成分の分子量は 7000~9000 と小さいことが影響している<sup>17)</sup>). つまり, 温度が上りポリマーが熱膨張しても, カーボンブラックが固定化されていない場合, カーボンブラック粒子の配列は変化しその場合電場中ではその変化は電気が流れやすい方向に変化する (津端<sup>6)</sup>らは樹脂中の導電体粒子の動きを電圧を印加して長時間観察し, 導電体粒子は動いて電極方向に並ぶことを認めているが, この場合似たような現象が起っていると考えられる). このために熱膨張の変化は相殺されてしまうためと考えられる.

また,  $\Delta R_{140}$  の最大値が各反応温度においてエポキシ基が 1/1 のところに生ずることも注目値する. この 1/1 の比率は抵抗体を作製する際に網状化による収縮が最も大きいところとされている<sup>18)</sup>ことから, 作製時の網状化反応による収縮も抵抗体の温度変化に大きな影響を与えている可能性もある. しかしながら, 現時点ではその詳細はよくわからない. 今後さらにこれらの点に関して検討を加えて行く必要があるであろう.

#### 4 結 論

BA と AA とをポリマー成分とする CG をエポキシ樹脂を用いて基板上で網状化し, その際, 網状化反応

条件およびポリマー組成を変えることによって、網状化の程度の異なる一連の抵抗体を作製し、その抵抗特性が網状化によってどのように影響するかを検討した。

カルボキシル基とエポキシ基の比を一定 (1/1) とする組成で、反応条件を変えて作成した一連の抵抗体では、その正の抵抗-温度特性は80~100℃の範囲であられるが、40~140℃のヒートサイクル時の熱履歴性の悪い試料を除いて、反応条件をきびしくするとその正の抵抗-温度特性は次第に失われてくる。

また、反応条件を一定として、ポリマー組成を変えて得られた網状化の程度の異なる一連の抵抗体では、40~140℃のヒートサイクル時の熱履歴性の比較的同じ一連の試料が得られた。これらの試料の測定結果から、網状化が極端に減少すると逆に正の抵抗-温度特性がほとんど認められなくなることがわかった。おそらくカーボンブラック粒子の再配列の動きが関係すると思われる。

(昭和51年5月30日 第25回高分子学会年次大会にて一部講演)

#### 参 考 文 献

- 1) 大北熊一, 化学と工業, **31**, 113 (1978).
- 2) 大北熊一, 石油学会誌, **15**, 909 (1972).
- 3) Ohkita, K., and K. Fukushima, Japan Plastics, **3**, (3), 6; (4), 25 (1969).
- 4) Ohkita, K., I. Tsubata, and N. Takashina, 10th Biennial Conf. on Carbon, Summary of Papers, p. 237 (1971) Pennsylvania, U. S. A.
- 5) 宮内信之助, 大宮行雄, 横塚正俊, 大北熊一, 材料, **25**, 1005 (1976).
- 6) 石井郁夫, 津端一郎, 大北熊一, 北原紀子, 電子通信学会誌, **49**, 1139 (1966).
- 7) 津端一郎, 大北熊一, 電子材料, **4**, 32 (1965).
- 8) Tsubata, I., and N. Takashina, 10th Biennial Conf. on Carbon, Summary of Papers, p. 148 (1971) Pennsylvania, U. S. A.
- 9) Kohler, F., U. S. Patent 3, 351, 882 (1966).
- 10) Ohe, K., and Y. Naito, Japanese J. Appl. Phys., **10**, 99 (1971).
- 11) Meyer, J., Polym. Eng. Sci., **13**, 462 (1973).
- 12) Narkis, M., A. Ram, and F. Flashner, J. Appl. Polymer Sci., **22**, 1163 (1978).
- 13) Nicodemo, L., N. Nicolais, G. Romeo, and E. Scafora, Polym. Eng. Sci., **18**, 293 (1978).
- 14) Turner, D. T., J. Appl. Phys., **42**, 614 (1971).
- 15) 柴山恭一, 高分子, **15**, 1036 (1966).
- 16) 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).
- 17) Takashina, N., and T. Aida, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 1109 (1968).
- 18) 津端一郎, 反町嘉夫, 電子通信学会電子部品材料研究会資料, CPM 76-69 (1976).