氏　　名	くろさき　りょうぞう 黒　崎　　諒　三
学位(専攻分野)	博　　士（工学）
学位記番号	博甲第３１０号
学位授与の日付	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規程第３条第３項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　先端ファイブロ科学専攻
学位論文題目	導電性フィラー充填高分子複合体の面状発熱体への応用に関する研究
審査委員	主　査　北野　武 委　員　岩本　正治 委　員　濱田　泰以 委　員　前川　善一郎

論文内容の要旨

導電性繊維をフィラーとし、高分子樹脂をマトリックスとした複合体は主として電子機器の電磁波シールド用材料として使用されており、その繊維としては炭素繊維（CF)、金属繊維あるいはガラス繊維または炭素繊維に金属を被覆したもの等がある。これらの複合体は高性能化・高機能化のために導電性、誘電性あるいは電磁波シールド性などの電気的特性を中心に活発な研究開発が行われている。また金属粉末やカーボンブラック（CB）等、導電性粒子をフィラーとした複合体は電気メッキモールドや加熱用エレメントとして用いられている。

加熱用エレメントを面状とすることにより２次元的に広がる大きな面積を持つ面状発熱体とすることができ、ニクロム線ヒーターに比べて熱効率が増大し、低い温度領域で用いる床暖房や屋根の融雪用素材などに用いることができる。また使用する高分子樹脂マトリックスによっては温度の上昇に伴って抵抗値が増大する性質（PTC 特性 : Positive Temperature Coefficient）を示すものがあり、この特性を持つ複合体では一定負荷電圧下で、電流値が低下し発熱量が抑制されることから自己温度制御が可能である。現在、加熱用エレメントのフィラーとして多く用いられている CB を充填した複合体の抵抗－温度特性の変化は室温付近の低温域では緩慢であるが、マトリックスのガラス転移点あるいは融解温度付近から急激に変化し、この領域において PTC 特性が強く発現する。このような CB 充填による PTC 特性を利用したエレメントの温度制御は一定温度以上に熱暴走しないサーモスタットのような役割を持っているが、環境温度の変化（温度負荷）に対する温度制御がしにくいなどの問題点がある。

本論文では導電性フィラーとして短繊維であるニッケル被覆炭素繊維（NiCF）及び平板状粒子であるニッケル被覆セリサイト（Ni-S）を用い、高分子樹脂として熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂（EP）及びウレタン樹脂（UR）と熱可塑性樹脂として高密度ポリエチレン樹脂（PE）を用いて複合体を調製し、面状発熱体への応用の可能性について検討した。

第１章では本研究の背景として導電性フィラー充填複合体に関する研究開発動向、導電性のメカニズム及び導電性複合体の面状発熱体への応用の現状と本研究の目的を述べた。

第２章では短繊維であるニッケル被覆炭素繊維（NiCF）をエポキシ樹脂（EP）に充填した導電性複合体について、電気的体積抵抗に及ぼす繊維の充填量、長さ、樹脂の膨張などの影響と発

熱特性を調べた。複合体の体積抵抗は繊維の充填量の増加にともなって指数関数的に減少し、一定充填量になると減少が鈍くなる転移点が認められ、転移点を示す充填量はアスペクト比の逆数に比例する現象が見られた。複合体の体積抵抗と樹脂の線膨張率の温度依存性は良い相関を示した。また複合体に一定電圧を負荷して発熱させ、さらに環境温度を変化させたときの表面温度は体積抵抗の変化に従って変動し、低温域では表面温度は環境温度の変化に対して約５％低下し、PTC 特性が確認できた。

第３章ではマトリックスをウレタン樹脂（UR）に充填し電気及び発熱特性の検討を行った。体積抵抗と充填率の関係、充填率とアスペクト比の逆数の関係において EP と同様の結果が得られた。複合体の体積抵抗と樹脂の線膨張率の温度依存性においては EP より大きな変化が認められた。PTC 効果は低温域において環境温度の変化に対して約２０％の低下を示し、UR の線膨張率の大きな温度依存性を反映して、EP に比べて強い PTC 特性があることがわかった。

第４章では導電性平板状粒子であるニッケル被覆セリサイト（Ni-S）と２種類の熱硬化性樹脂（EP 及び UR）を用いて複合体を調製し電気及び発熱特性の検討を行うと共に過渡的発熱特性を検討した。複合体の体積抵抗と充填率の関係は NiCF を用いた場合と同様の結果を示した。UR 系の体積抵抗の温度に対する変化は EP 系に比べて大きく、この傾向は NiCF を用いた場合と同様であった。複合体に負荷する電圧を段階的に上昇させた場合 EP 系の体積抵抗は表面温度の上昇に対して変化が少なくほとんど PTC 効果は認められなかったが、UR 系の体積抵抗は負荷電圧に対応する表面温度により段階状に引き上げられ明らかに PTC 効果が認められた。PTC 効果は EP 系は少なかったが UR 系は大きく、表面温度は環境温度の変化に対して低温域では約１５％、高温域では約２８％低下した。

第５章では NiCF と高密度ポリエチレン（PE）をマトリックスとした複合体について、NiCF を PE 中で配向させて成形した複合体及びランダム配向状態で成形した複合体を調製し、これらの電気及び発熱特性を調べた。体積抵抗と充填量の関係は EP 系及び UR 系と同様の結果を示したが、繊維の配向状態によって体積抵抗は異なり、電流の流れに直角に繊維が配向しているもの（NiCF/PE‐PO）が電流の流れに平行に繊維が配向しているもの（NiCF/PE‐O）より大きな値を示した。また温度分布は配向方向によって異なり、NiCF/PE‐O は全体に広く均一な高温部を生じたが NiCF/PE‐PO 及びランダム配向のものは電極に平行方向に狭い範囲で高温部分が生じ、電極に直角方向（電流方向）に幅の広いなだらかな温度分布を示した。高温域での PTC 効果は複合体中の繊維の配向状態に依存せず、溶融点温度付近の狭い温度範囲で体積抵抗は急激に増大した。これに伴って表面温度は急激に減少しほぼ発熱は認められなくなりスイッチング効果が認められた。低温域での PTC 効果は環境温度の変化に対して NiCF/PE‐PO で約６．３％、NiCF/PE‐O 及びランダム配向の複合体では約２．３％低下した。

第６章は結論であり、第２章から第５章までの結果をもとに本研究の総括を述べている。

論文審査の結果の要旨

本研究は電気伝導性の良い導電性フィラー（ニッケル被覆炭素繊維及び平板状粒子）と２種類の熱硬化性樹脂及び１種類の熱可塑性樹脂を用いた複合体の面状発熱体としての製法と電気的特性及び発熱特性について実験的に調べ、環境温度の変化に対する表面（発熱）温度制御の可能性

を検討し、大きなPTC効果を有する省エネルギー型の面状発熱体の開発を目指したものである。

本論文で提案されたフィラーのアスペクト比の制御による面状発熱体の体積抵抗の設計法、マトリクッス樹脂の膨張率と体積抵抗及びPTC効果との関係の解明、さらにフィラーの配向方向とPTC効果との関連などの解明は面上発熱体開発の上で意義のある基礎的な知見である。また、これら面状発熱体の発熱特性の研究により、より大きなPTC効果の発現のための設計に必要な多くの示唆を与えるなど、工学上の意義が認められる。

なお、本論文の内容は次の４報に報告されており、すべて申請者が筆頭著者である。

１．黒崎諒三、北野武：日本接着学会誌、３９、（1）、１４－２３（２００３）
２．黒崎諒三、北野武：成形加工、１５、（1）、１２１－１２８（２００３）
３．黒崎諒三、北野武：日本接着学会誌、「印刷中」
４．黒崎諒三、北野武：成形加工、「投稿中」

以上の結果より、本論文は学位論文としての価値が認められる。