

NTC 挙動を示す導電性コンポジット

カーボンブラックやカーボンナノチューブの様な導電性フィラーとポリマーからなる導電性コンポジットは、フィラーの添加量が閾値以上では、温度上昇と共に抵抗率が增大する PTC(Positive Temperature Coefficient)挙動を示す。温度上昇に従って、フィラー間のポリマー層が膨張し、フィラー間距離を広げるためであり、ポリマーの融点付近で抵抗は最大となる (FIG. 3) ¹⁾。融点以上ではフィラーの再配列が起こり、ファンデルワールス力によるフィラーが凝集し、抵抗は低下し始め NTC(Negative Temperature Coefficient)挙動を示すようになる。これらの現象はフィラー同志が直接接触しているのではなく、フィラー間にポリマーの薄膜が存在し、キャリア移動がトンネルホッピング機構であることの証左にもなっている。さて、この導電性コンポジットの PTC 挙動を応用したものがポリマーヒューズで、過電流回路保護などに利用されている。

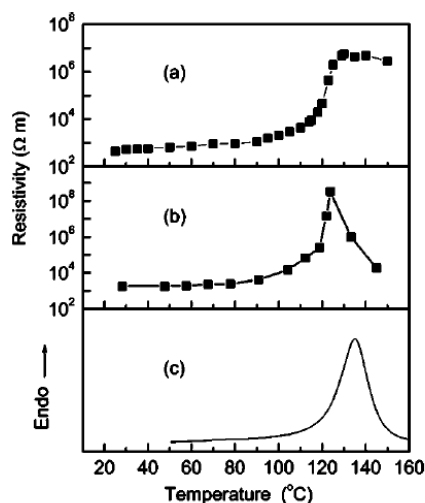


FIG. 3. Comparison of resistivity-temperature curve for (a) 5.4 wt% MWNT/HDPE composite and (b) 16 wt% CB/HDPE composite; (c) DSC curve of the 5.4 wt% MWNT/HDPE composite.

導電性コンポジットはポリマー融点以下では PTC 挙動を示すのが一般的であるが、Liu 等²⁾は融点以下の温度範囲で NTC 挙動を示す導電性コンポジットを報告している。コンポジットの作製スキームを Fig. 1 に示した。まず、エチレンと 1-オクテンとの共重合体(POE)とラジカル架橋剤であるジクミルパーオキサイド(DCP)を溶融混練りして架橋した POE(cPOE)を作製しさらに、粉碎機で μm サイズの微粒子とする。次いで、結晶性ポリプロピレン(iPP)と多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)を溶融ブレンドして得られたマスターバッチと cPOE とを溶融ブレンドすることにより、cPOE 微粒子の表面が

iPP/MWCNTs で被覆された導電性コンポジット(S-POE/iPP/MWCNTs)を作製する。この際、cPOE は架橋されているので、iPP 中の MWCNTs の c-POE 相への移行は起こらない。また、c-POE と iPP との界面はファンデルワールス力による相互作用によりクラックの発生などの問題は起こらない。このようにして得られたコンポジットの閾値は 0.24 vol% で、iPP, POE, DCP 及び MWCNTs の 4 成分を同時に熔融混練りして得られる通常のコンポジット(R-POE/iPP/MWCNTs)の閾値 1.5 vol%の約六分の一であった。

これらのコンポジットの MWCNTs の含量が 1.0 vol%及び 3.0 vol%の場合の抵抗値の温度依存性を示したのが Fig. 8.である。S-POE/iPP/MWCNTs 系はこの温度範囲では明確な NTC 挙動を示す一方、R-POE/iPP/MWCNTs 系は高温領域でのみ NTC 挙動を示す。S-POE/iPP/MWCNTs 系が明確な NTC 挙動を示す理由として、POE の熱膨張率が $\sim 11.5 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ と iPP のそれの $\sim 4.8 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ の約 1.4 倍あり、温度上昇と共に c-POE 相が膨張することにより iPP/MWCNTs 相では体積収縮が起こる。その結果、iPP/MWCNTs 相での MWCNTs 含量が相対的に増加し、フィラー間の距離が短縮され、キャリアが導電し易くなる(Fig. 9)。

NTC 挙動を示す導電性コンポジットの応用に関しての知識を筆者は持ち合わせていないが例えば、PTC 挙動を示す通常のコンポジットとの組み合わせにより、広い温度範囲で電気伝導度が一定なデバイスなどが考えられる。

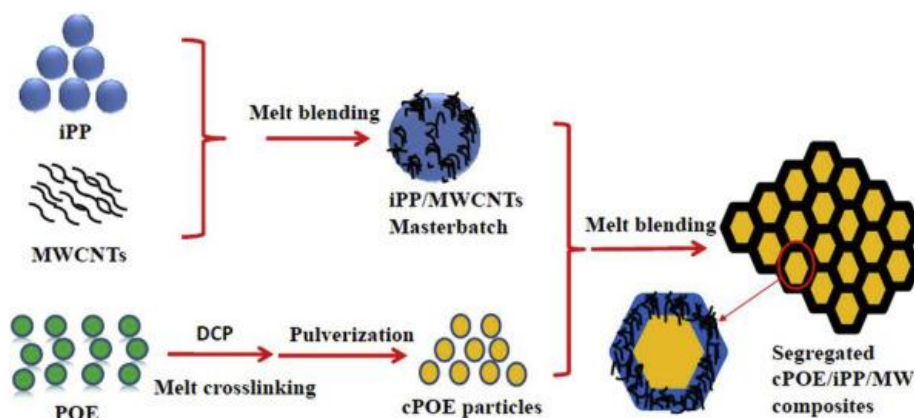


Fig. 1 Scheme for the fabrication of segregated POE/PP/MWCNTs composites

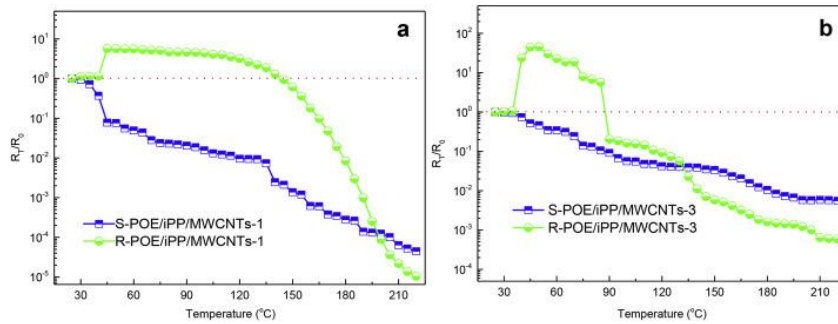


Fig. 8. Temperature dependency of resistivity variation (R_t/R_0) for segregated and conventional POE/iPP/MWCNTs composites with 1.0 vol.% (a) and 3.0 vol% (b) MWCNTs.

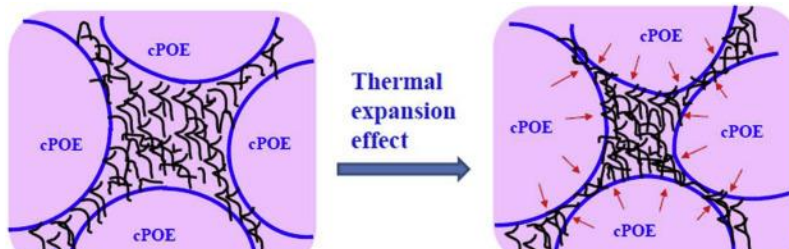


Fig. 9. Schematic draw of anisotropic volume expansion effect for the increase of the electrical conductivity with increasing temperature .

文 献

- 1) X. J. He et al., Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 062112
- 2) Y.-F. Liu et al., Segregated polypropylene/cross-linked poly(ethylene-co-1-octene)/multi-walled carbon nanotube negative temperature coefficient effect: Towards electromagnetic interference shielding and thermistor. *Compos. Sci. Technol.* 2018, 159, 152