

CF/PES および CFRP/PES の電気抵抗の温度依存性*

黄木景二** 井上宏樹** 白石哲郎** 藤村雅博***

Temperature Dependence of Electric Resistance in CF/PES and CFRP/PES Composites by

Keiji OGI, Hiroki INOUE, Tetsuro SHIRAISHI

(Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama, Ehime)

and Masahiro FUJIMURA

(Shikoku Electric Power Co., Inc., Takamatsu, Kagawa)

This paper presents temperature dependence of electric resistance and Joule heat properties in carbon fiber reinforced polyethersulphone (PES) resin composites. The composite specimens were fabricated using recycled CFRP pieces or carbon fibers mixed with PES resin through an injection molding method. First, resistivity-temperature curves of the composites specimens were measured during heat cycles. Next, temperature rise due to Joule heat was measured and plotted against input power. Finally, resistivity of carbon fiber was measured for temperatures up to 473 K. It is found that resistivity of the composites obeys the percolation power law and shows the negative temperature coefficient (NTC) in the temperature range lower than load-deflection temperature of the resin. This NTC is proved to be mainly due to the NTC of carbon fiber. Resistivity at room temperature is reduced after each heat cycle. Temperature rise due to Joule heat is approximately proportional to input power per unit volume.

(Received May 1, 2006)

キー・ワード：炭素繊維強化プラスチック (CFRP), ポリエーテルサルフォン, 体積抵抗率, 温度係数, ジュール熱

Key Words : Carbon Fiber Reinforced Plastic, Polyethersulphone, Resistivity, Temperature Coefficient, Joule Heat

1 緒 言

炭素繊維強化プラスチック (Carbon Fiber Reinforced Plastics; CFRP) はその優れた機械的特性を生かして軽量構造部材として利用されている。特に最近では航空機の一次構造に利用されるだけでなく、自動車の軽量化を実現するための構造部材としての研究開発も進められるなど適用分野が拡大している。またあまり高い機械的特性を要求されない民生用品ではコストや成形性がより重視されるため、短繊維を熱可塑性樹脂と混合し、射出成形やプレス成形で作製した短繊維強化プラスチックとして使用される場合もある。その他、炭素繊維の導電性、X線透過性などの機能に着目して電磁波シールド材、発熱体、医療機器材料としても使用されている。

このように炭素繊維および CFRP の需要と生産量は今後とも拡大することが期待されるが、それに伴い、リサイクルの必要性が高まっている。わが国において CFRP のリサイクルに関するプロジェクトの中で粉砕片の標準化に関する検討¹⁾が行われており、今般マテ

リアルリサイクルした CFRP をコンクリートの骨材²⁾あるいはプラスチック電磁波シールド材の導電フィラー³⁾として使用するなどの用途開発を進めてきた。本研究では CFRP 粉砕片をフィラーとして用いたプラスチックの抵抗体あるいは面状発熱体としての利用を検討するために、基礎的な電気的特性として、電気抵抗の温度依存性を調べる。

絶縁体である樹脂に炭素繊維などの導電フィラーを充填した導電複合材料はフィラーの分率を変えることにより、電気抵抗率を任意に変えることができるため、抵抗率に応じて帯電防止体や電磁波シールド材あるいは面状発熱体などに利用できる。特に面状発熱体に必要な特性として、温度上昇とともに抵抗が減少する性質である PTC (Positive Temperature Coefficient) 特性、軽量、均熱性、耐久性、低消費電力などが挙げられる。炭素繊維やカーボンブラックなどをフィラーとした導電材についてはパーコレーション現象や PTC 特性についての研究が数多くなされている^{4)~9)}。しかしながら電気的特性の温度依存性を説明した普遍的な理論は確立されていないのが現状である。

本研究では、150℃以上の比較的高温領域で使用される場合を想定して、耐熱性熱可塑性樹脂としてポリ

* 原稿受理 平成18年5月1日

** 愛媛大学大学院理工学研究科 愛媛県松山市文京町

*** 四国電力株式会社 香川県高松市丸の内

エーテルサルフォン (Polyethersulphone; PES) を用いる。PES 樹脂は耐熱水性, 耐クリープ特性, 電気的特性, 寸法安定性, 衝撃強度などに優れるため面状発熱体の母材としての使用が期待される。ここでは, リサイクル CFRP 粉砕片をフィラーとして PES 樹脂に混入させ, 射出成形により作製した CFRP/PES 平板試験片, およびバージンの炭素繊維を用いた CF/PES 平板試験片について, 抵抗の温度依存性とジュール発熱特性を調べるために, 熱サイクル試験および自己発熱試験を行った。さらに炭素繊維の抵抗の温度依存性も測定した。

2 実験方法

2.1 材料

PES 樹脂 (住友化学) 中に炭素繊維 (T700S, 東レ) および CFRP 粉砕片 (T700S/#2500, 東レ) を混入させ, 混練, 射出成形することにより, 平板 (64mm×64mm, 厚さ 3 mm) を作製した。CFRP 粉砕片の繊維体積含有率は 0.6 である。炭素繊維を 30, 40 重量% 混入させたもの (以下 A, B 試験片), CFRP 粉砕片を 30, 40 重量% 混入させたもの (以下 C, D 試験片)

を作製した。

Fig.1 に今回使用した CFRP 粉砕片の概観および SEM 写真を示す。Fig.1(a) は比較的大きな粉砕片 (平均長 3.4mm, 平均幅 0.4mm) のみを示しているが, 実際にはより小さな粉末状の粉砕片も含まれている。Fig.1(b) に示すように粉砕片の一部には元の CFRP に由来する繊維束が観察されるが, ほとんどの粉砕片は Fig.1(c) のように炭素繊維単体に分離している。Fig.2 に試験片の形状寸法を示す。A, B, C, D 平板試験片 (64mm×64mm, 厚さ 3 mm) を射出方向 (縦方向) および射出方向に対し垂直な方向 (横方向) に 2 分の 1 に切断し, 試験片 (長さ 64mm, 幅 32mm, 厚さ 3 mm) を作製した。以下, 例えば, A 試験片を縦方向に切断した試験片を A 縦試験片のように記述する。なお Fig.2 の矢印 I は抵抗測定およびジュール発熱試験時の電流の印加方向を示す。Fig.3 に作製した平板の断面の微視構造写真を示す。図中矢印は射出方向を示す。A, B, C, D すべての試験片について繊維の配向・分散状態はほぼ同様であった。中央部 (P 部) では射出方向に直交する繊維が多いが, 周縁部 (R 部) に近づくにつれて, 射出方向に配向した繊維が増加する。

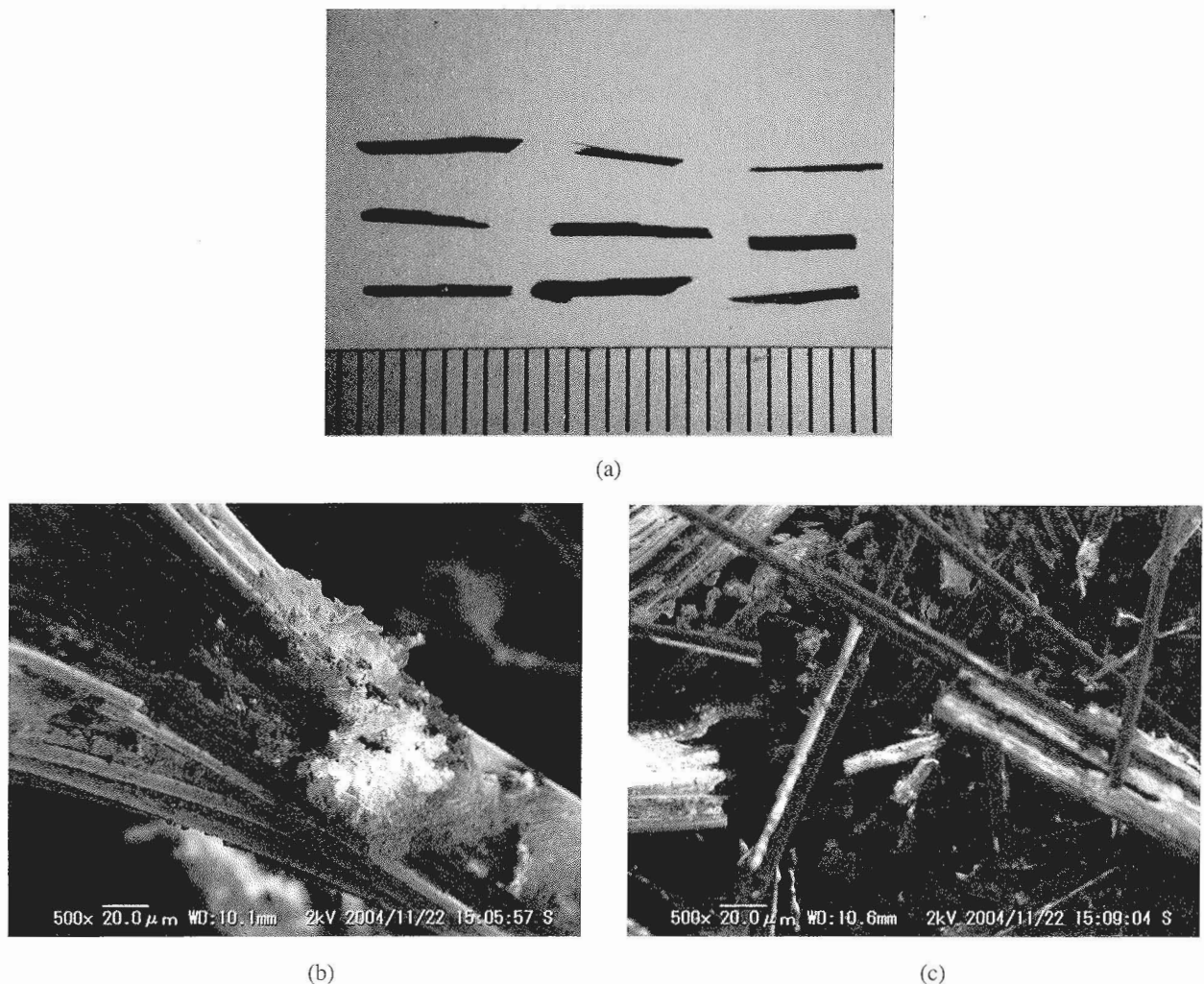


Fig.1 (a) Appearance, (b) and (c) scanning electron micrographs of CFRP pieces.

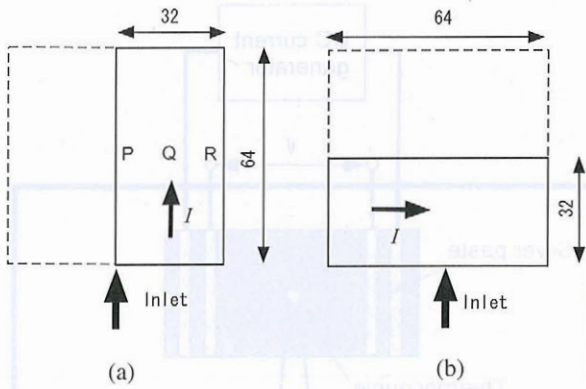


Fig.2 (a) Longitudinal and (b) transverse specimens for measurement of resistance-temperature curves and Joule heat properties (unit mm).

Table Iに構成材料の密度、耐熱温度、体積固有抵抗および熱膨張率を示す。ここで CFRP の体積固有抵抗は粉碎前の一方向材の値であり、PES 樹脂、炭素繊維および CFRP の耐熱性はそれぞれ荷重たわみ温度、熱分解温度およびガラス転移点である。

i 番目の構成材料の重量分率と体積分率をそれぞれ W_i , V_i とすると、A, B 試験片および C, D 試験片の導電材（炭素繊維）の体積分率 V_f はそれぞれ、

$$V_f = \frac{W_f/\rho_f}{W_f/\rho_f + W_{PES}/\rho_{PES}} \quad (1)$$

$$V_f = \frac{0.6 \times W_{CFRP}/\rho_{CFRP}}{W_{CFRP}/\rho_{CFRP} + W_{PES}/\rho_{PES}} \quad (2)$$

によって表される。ここで添字の f, PES および CFRP はそれぞれ炭素繊維、PES 樹脂および CFRP 粉砕片を表す。 V_f は試験片の導電性の一つの指標となる。各試料における構成材料の重量分率と体積分率および炭素繊維の体積分率を Table II に示す。

2・2 抵抗-温度曲線測定およびジュール発熱試験

Fig.2の形状のA縦、A横、B縦、B横、C縦、C横、D縦、D横試験片について、室温から473Kまでと室温から488Kまでの2種類の温度範囲に対して、体積抵抗率の温度依存性を測定した。試験片の表面を研磨後、導電性銀ペースト（FLEXIBLE SILVER PASTE #16, エヌ・イーケムキャット）を塗布して四端子電極を形成した。また温度測定のために試験片中央部にK熱電対を常温硬化型エポキシ系接着剤（EP-34B, 共和電業）にて接着した。Fig.4(a)に実験装置の模式図を示す。まず真空乾燥炉（ヤマト科学, DP43）を用いて熱サイクルを3回行った。直流電源装置（ADVANTEST, R6144）を用いて、0.1mAの電流を

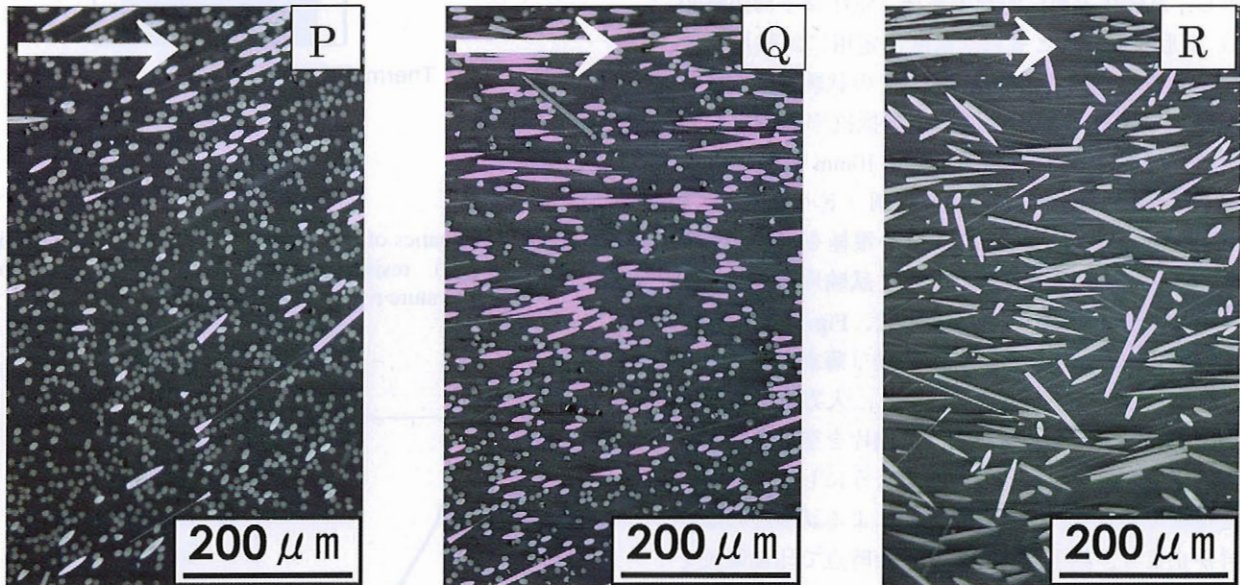


Fig.3 Cross-sectional microstructures of a specimen A. Symbols P, Q and R denote the small areas shown in Fig. 2 (a).

Table I Properties of constituent materials.

	Density (g/cm ³)	Heat-resistant temperature (°C)	Resistivity (Ω cm)	Coefficient of thermal expansion (×10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
PES	1.37	203※ ¹	1×10 ¹⁵	23
CF	2.01	3550※ ²	1.1×10 ⁻³	-1
CFRP	1.6	160~180※ ³	// 2.4×10 ⁻² ⊥ 1.7×10 ¹	// 0.1 ⊥ 35

※1: Load-deflection temperature, ※2: thermal decomposition temperature, ※3: glass-transition temperature.

Table II Weight (upper) and volume (lower) fraction of constituent materials and calculated volume fraction of carbon fiber.

Specimen	PES	CFRP	CF	V_f
A	0.700	0.000	0.300	0.226
	0.774	0.000	0.226	
B	0.600	0.000	0.400	0.312
	0.688	0.000	0.312	
C	0.7	0.300	0.000	0.161
	0.732	0.268	0.000	
D	0.600	0.400	0.000	0.218
	0.637	0.363	0.000	

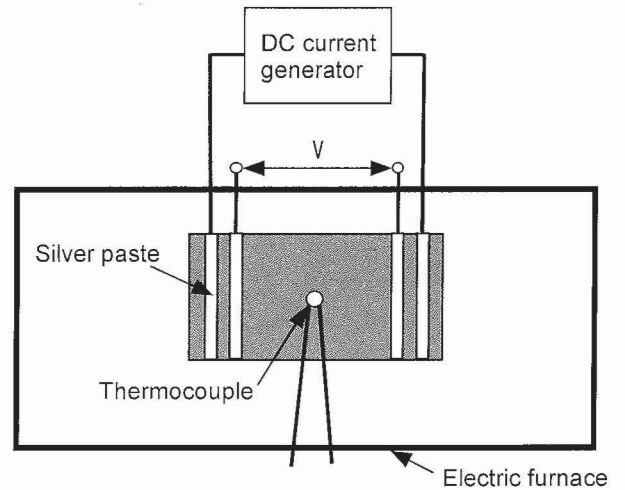
印加し, 熱サイクル中の体積抵抗率を測定した. 次に, 熱サイクルの回数が抵抗の温度依存性に及ぼす影響を調べるため, A 縦試験片を使用して室温から393Kまでの温度範囲で熱サイクルを10回行った.

一方, 以下の方法で炭素繊維の体積抵抗率の温度依存性を調べた. 炭素繊維ストランド (T700S-12K, 東レ, 幅8 mm, 厚さ100 μ m) を長さ120mmに切断し, これをアセトンに24時間浸漬して集束剤を除去した. 次にこの試験片の両端を絶縁体であるアルミナ板上に接着し, 試験片表面に四端子電極 (電圧端子間距離80 mm) を形成するとともに, 温度測定用に試験片中央部に K 熱電対を接着した. Fig. 4(a) の試験装置を用いて室温から473K までの範囲の体積抵抗率を測定した.

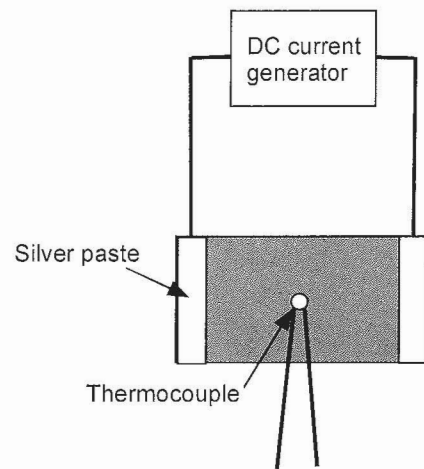
次に, Fig. 2の試験片の両端から10mm 幅の部分の表面を研磨後, 耐熱性導電性接着剤 (ドータイト XA-910, 藤倉化成) を塗布して二端子電極を形成し, 自己発熱試験用の試験片を作製した. 試験片中央部には温度測定用の K 熱電対を接着した. Fig. 4(b) に実験方法の模式図を示す. 直流電源装置 (菊水電子, PAD 160-3.5L) を用いて試験片に通電し, 入力電力と試験片温度上昇の関係を測定した. 試験片を空中に保持し, 周囲の空気が自然対流状態となるようにした. 最初に一定電流を通電し, ジュール発熱による試験片の温度上昇が止まり, 熱平衡状態になった時点で印加電流を上昇させるというプロセスを繰り返すことにより, 段階的に温度と電流 (最高500mA) を上昇させた. この際, 試験片温度が PES の荷重たわみ温度 (476K) を超えない範囲で通電し, 自己発熱による熱サイクルを2回行った.

3 実験結果

Fig. 5に繊維体積含有率 V_f に対する室温における A, B, C, D 試験片の体積抵抗率 ρ を示す. 一般にフィラーを充填した導電複合材料の体積抵抗率 ρ は次式のパーコレーション累乗則 (percolation power



(a)



(b)

Fig.4 Schematics of experimental setups for measurement of (a) resistance-temperature curves and (b) temperature rise due to Joule heat.

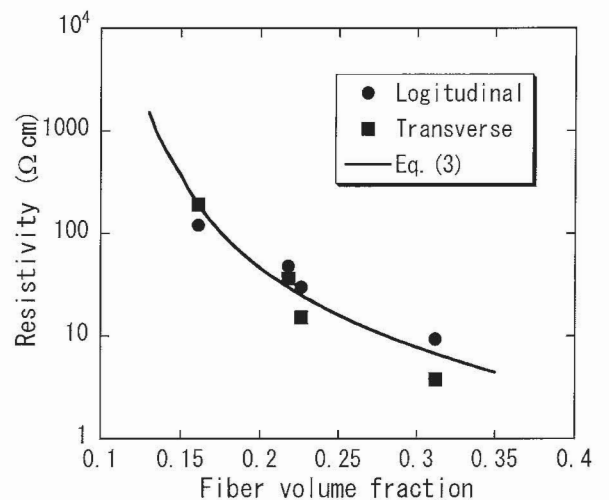


Fig.5 Effect of fiber volume fraction on resistivity of CF/PES and CFRP/PES composites at room temperature.

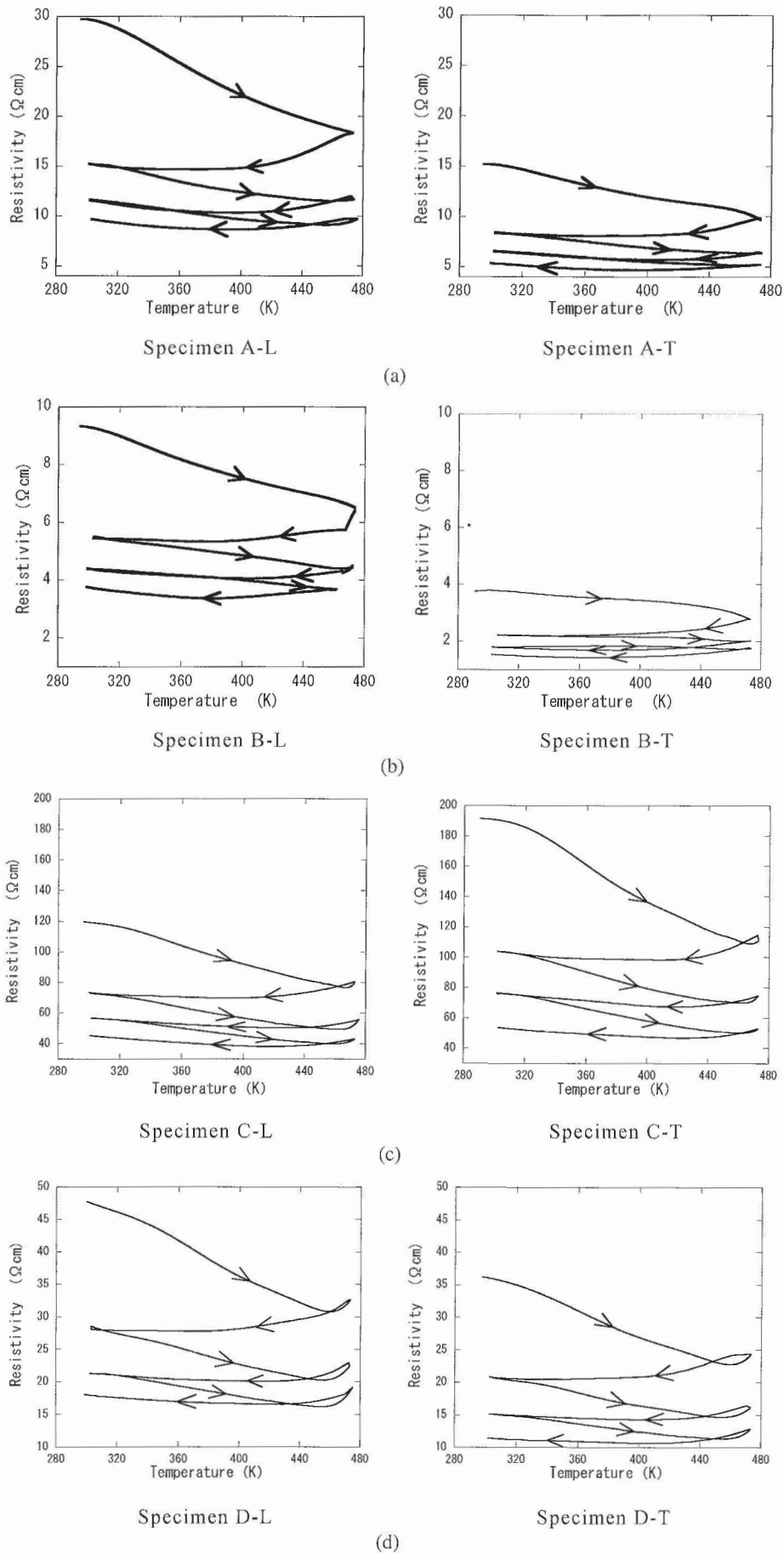


Fig.6 Temperature dependence of resistivity during heat cycles between 298 K and 473 K in the longitudinal and transverse specimens (a) A, (b) B, (c) C and (d) D. The symbols L and T denote the longitudinal and transverse directions, respectively.

law) に従う³⁾：

$$\rho = \rho_0 (V_f - V_c)^n \quad (3)$$

ここで ρ_0 , n は材料定数, V_c はパーコレーション閾値であり, V_c 以下の V_f では絶縁体として振舞う. V_c は繊維のアスペクト比に依存する⁹⁾が, 本材料と同じ CFRP 粉砕片を用いて射出成形された CFRP/ABS 樹脂複合材料²⁾と同じである ($V_c = 0.11$) と仮定すると, 実験結果のカーブフィット (Fig. 5の実線) により, $\rho_0 = 0.156 \text{ } (\Omega\text{cm})$, $n = -2.35$ が得られる. ただし, 本実験では V_f が 0.16 から 0.31 と V_c より高いため, Fig. 5 では抵抗率が V_c 付近で急激に増加するパーコレーション挙動が現れていない.

各試験片について室温から 473 K の温度範囲の熱サイクル中の体積抵抗率を Fig. 6 に示す. 全ての試験片において熱サイクル後に体積抵抗率が低下する. 昇温過程では, 体積抵抗率が単調減少し, 負の温度係数 (Negative Temperature Coefficient; NTC) を示す. 一方, 冷却過程では, 高温域で抵抗率が若干低下した後, 室温に近づくにつれて上昇するが, 熱サイクル後の室温における抵抗率は熱サイクル前のそれより低下している.

室温から 488 K までの温度範囲の C 試験片の熱サイクル (2 回) 中の体積抵抗率を Fig. 7 に示す. 昇温過程において 473 K までは体積抵抗率は低下するが 473 K を超えた付近から急激に上昇し, PTC 特性を示す. 室温における抵抗率は 1 サイクル後に増大するが, 2 サイクル後には低下する. なお A, B, D 試験片の体積抵抗率についても同様の挙動を示した.

Fig. 8 に Fig. 6 における熱サイクル前後の体積抵抗率を示す. A, B, D 試験片については, 縦試験片の抵

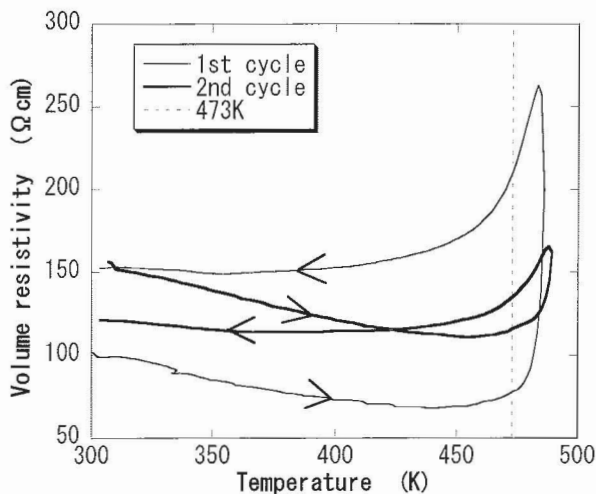


Fig. 7 Temperature dependence of resistivity during heat cycles between 298 K and 488 K in a specimen C-L.

抗率の方が横試験片よりも大きい. これは Fig. 3 に示したように, 試験片外周部を除いて射出方向に直交する繊維が多く, 縦方向 (射出方向) の抵抗率が横方向の抵抗率より高いからである. なお CFRP 粉砕片を含む C 試験片では A, B, D 試験片とは逆に横試験片の抵抗率の方が縦試験片より高い. C 試験片の繊維の配向状態は A, B, D 試験片と同様であるものの, CFRP 粉砕片に由来する繊維束が縦方向に配向している部分があり, 縦方向の抵抗が横方向より低くなったと考えられる.

室温から 393 K の温度範囲の熱サイクル (10 回) 中の A 縦試験片の体積抵抗率の変化および各昇温過程における初期 (室温), 最低, 最終 (最高温度) の体積抵抗率をそれぞれ Fig. 9(a) および Fig. 9(b) に示す. 熱サイクルにより抵抗率は徐々に低下し, 一定値に収束していく. なお 1 回目のサイクルの昇温過程を除いて 367~384 K において抵抗率は最低値を示した. また熱サイクル中の抵抗率の最低値及び最終値と室温における抵抗率の比を NTC 強度と定義して各サイクル数に対してプロットしたものを Fig. 9(c) に示す. NTC 強度は 1.25 から 1.03~1.06 に逡減していき, NTC 特性が熱サイクルにより弱められる.

一方, 炭素繊維の室温での体積抵抗率の測定値は $2.65 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であった. この値はカタログ値 ($1.6 \times 10^3 \Omega\text{cm}$) よりやや大きい, これはストランド (厚さ約 100 μm) 内で, 炭素繊維 (直径 7 μm) が 15 層程度重なった状態となっており, 炭素繊維同士の接触抵抗が含まれているからと推測される. また炭素繊維の温度係数は $-9.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であり, 今回の温度範囲 (室温~473 K) では NTC 特性を示した.

Fig. 10 に各試験片について 1 回目, 2 回目の昇温中の単位体積あたりの入力電力と試験片中央部の温度上

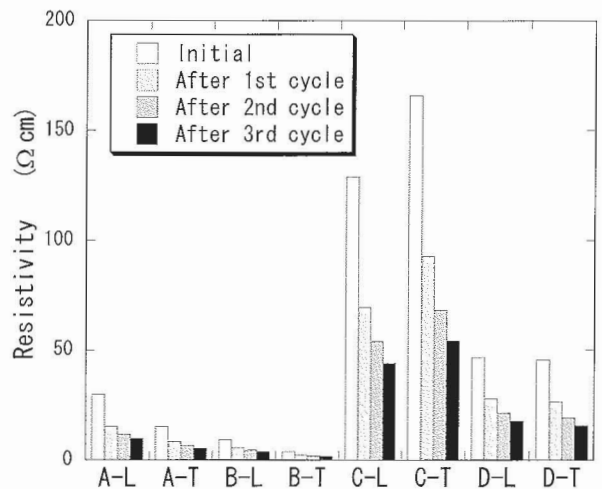


Fig. 8 Resistivity before and after heat cycles. Symbols L and T denote the longitudinal and transverse specimens, respectively.

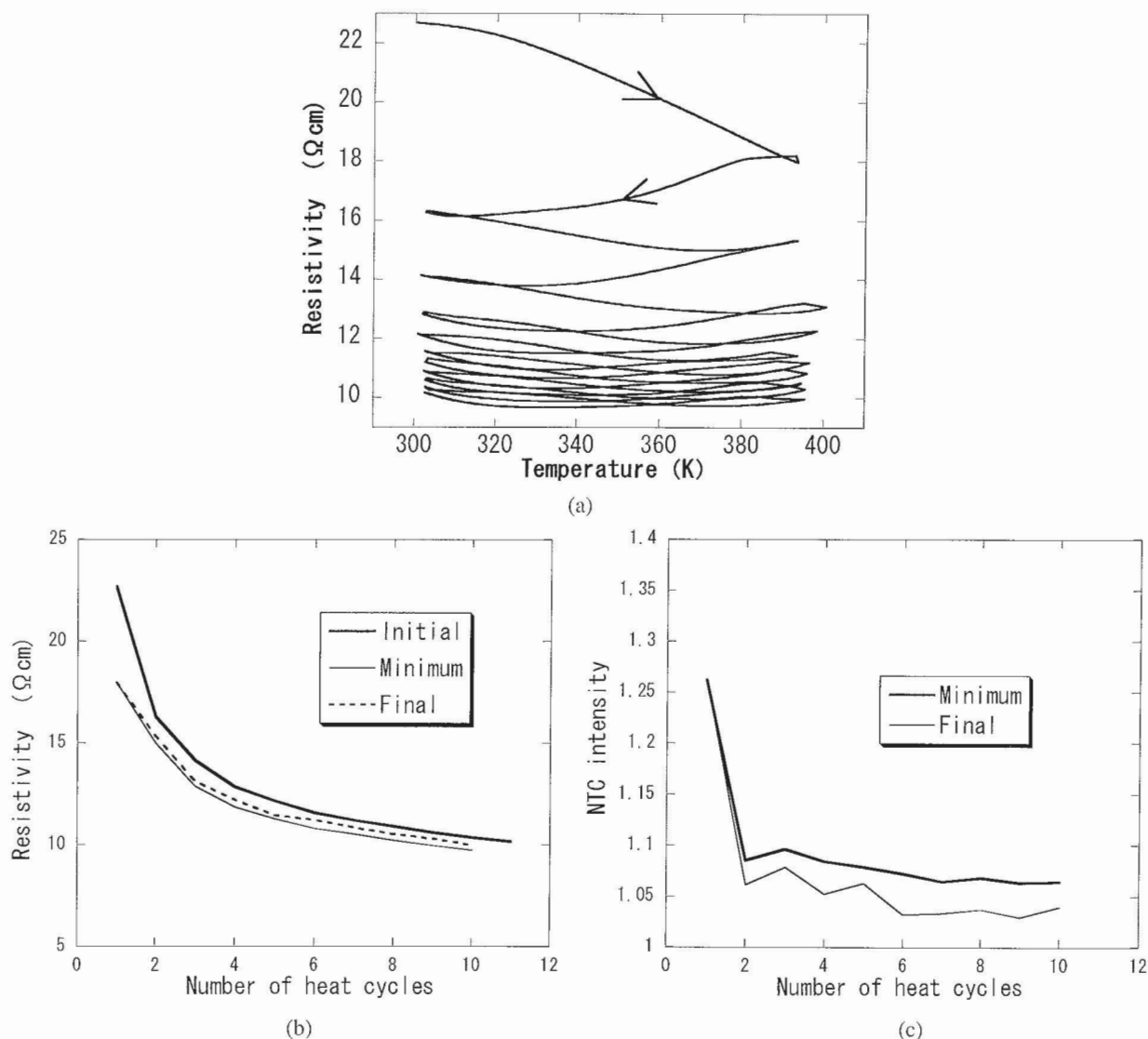


Fig. 9 (a) Resistivity of a longitudinal specimen A during heat cycles, (b) initial, minimum and final resistivity and (c) NTC intensity during each cycle.

昇の関係を示す。入力電力は印加電流と Fig. 6 で求めたその温度における体積抵抗率から計算した値である。A, B 試験片のほうが C, D 試験片より全体的に曲線の傾きが若干大きいものの、温度上昇は入力電力にはほぼ比例している。

4 考 察

4・1 NTC 挙動

まず初めに Fig. 6, 7, 9 に見られる体積抵抗率の温度依存性、特に NTC 挙動について考察を加える。一般に、樹脂の熱膨張率が繊維のそれより高いため、温度上昇に伴い、繊維間隔が増大し、これによって繊維間の抵抗が増加し、結果的に複合材料の体積抵抗率は増大する。このような PTC 特性は樹脂の融点付近で顕著に発現される^{5)~8)}。しかしながら本材料の場合、荷重たわみ温度以下の温度範囲では NTC 特性のみが現れ、荷重たわみ温度以上になって初めて PTC 特性

が発現する。そこでこの挙動を考察するために、複合材料の伝導機構を考える。第一に繊維中の電気伝導が挙げられる。グラファイトは π 電子がキャリアとなり導電性を示すが、グラファイト層間の伝導機構はホッピング伝導であり、これらの伝導機構が炭素繊維の NTC 特性に寄与すると考えられる。なお一般に、炭素繊維は焼成温度にもよるが、今回測定した温度範囲より幅広い温度範囲で NTC 特性を示す¹⁰⁾。第二に繊維間の伝導機構であるトンネル伝導と接触伝導が挙げられる。トンネル伝導は近接した繊維間に薄い障壁層（ここでは PES 樹脂）が存在する場合、トンネル効果によりキャリアが移動する現象であり、接触伝導は繊維相互の物理的接触により電荷が移動する現象である。トンネル伝導、接触伝導ともに界面の物質や状態に起因した複雑な機構であるため、温度依存性を物理的に説明するのは困難であるが、少なくとも本材料では荷重たわみ温度以下では大きな PTC 特性を示さ

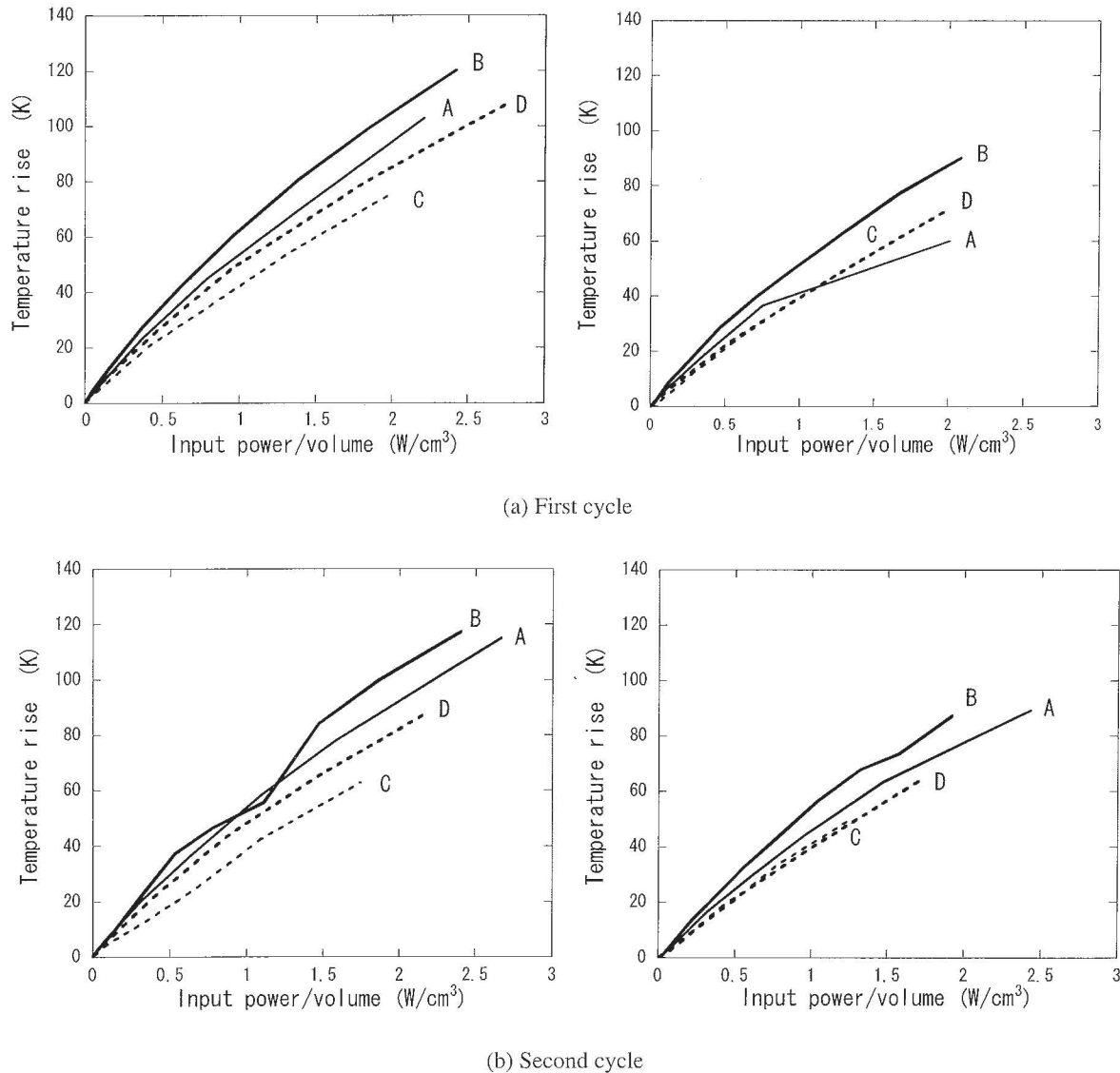


Fig.10 Temperature rise at the center of each specimen against input power per unit volume.

ないことが推測される。今回の温度範囲の繊維の温度係数 ($-9.6 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$) を用いると、393Kにおける繊維のNTC強度は1.09であり、同じ温度の複合材料のNTC強度(Fig.9(c)のFinal, サイクル数5以上)が1.03~1.04であることを考慮すると、繊維のNTC特性が複合材料のNTC特性の支配因子であるといえる。

4・2 PTC挙動

次にFig.8に見られるPTC挙動について考察する。先に述べたようにPTC特性は繊維間隔の増大に伴う障壁層厚さの増大あるいは導電パスの切断により、抵抗が増加する現象である。本材料ではPTC特性は荷重たわみ温度以上においてはじめて発現するため、それまでは繊維自身のNTC特性が支配的であると考えられる。PTC強度を室温における抵抗率と抵抗率の最高値の比と定義すると、1, 2サイクル後のPTC強度はそれぞれ2.57, 1.06と変化している。これは熱

サイクル中にPESの荷重たわみ温度(473K)を超えたため、粘性が著しく低下し、形状および繊維配向に不可逆変化を生じたことによる特異な挙動と考えられるが、詳細な検討は今後の課題である。なお融点(あるいは荷重たわみ温度)以上の温度において樹脂の粘性減少に起因したNTC挙動が見られる場合がある^{4)~8)}が、本材料ではこの挙動は観察されなかった。

4・3 熱サイクル後の抵抗率低下

ここではFig.9に見られる熱サイクル後の抵抗率低下およびNTC強度低下のメカニズムについて考察する。ポリエチレン樹脂の場合、ガンマ線照射を加え、NTC挙動を消失あるいはPTC強度を増大させた研究例がある⁸⁾。これは放射線照射により樹脂が架橋構造化(crosslinking)して粘性が増大し、フィラーの可動性(mobility)が低下するため、導電パスが固定されるためであると説明されている。一方、非晶性の熱可

塑性樹脂である PES が母材である場合、結晶化による網目構造化や硬化収縮などのメカニズムは考えにくい。抵抗低下の原因として樹脂の流動に伴う繊維の再配列のため、新たな導電パスが形成された、あるいは接触抵抗が低下した可能性が考えられるが、詳しいメカニズムは説明できていない。

4・4 ジュール発熱挙動

ここでは、Fig. 10のジュール発熱挙動について考察する。熱の散逸を無視すれば、入力電力 P と試験片温度 T の間には

$$T - T_0 = \frac{t}{h} \frac{P}{St} \quad (4)$$

の関係¹¹⁾がある。ここで、 h は熱伝達係数、 T_0 は周囲の温度（室温）、 S および t は試験片の表面積と厚さである。したがって、試験片の温度上昇は単位体積あたりの入力電力に比例する。本試験片の場合、室温下で 373K (100℃) に保温するのに必要な単位体積当りの電力は、サイクル回数及び試験片にもよるが約 1.5 ~ 2 W/cm³ と推算される。なお、繊維の含有率や配向の不均質性によって抵抗分布すなわち温度分布が不均質になっていると予想されるが、両者の関係を解明することは今後の検討課題である。

4・5 試験片間の比較

最後に、バージンの炭素繊維を用いた A, B 試験片と CFRP 粉砕片を用いた C, D 試験片について考察する。C, D 試験片については粉砕されたエポキシ樹脂が PES 樹脂中に分散している³⁾と考えられるが、絶縁体であるエポキシ樹脂が電気的性質に及ぼす影響はきわめて小さいと考えられる。またすべての試験片について繊維の配向・分散状態はほぼ同様であることから、体積抵抗率やジュール発熱などの電気的性質は繊維含有率によって決まると結論できる。

5 結 論

CFRP/PES および CF/PES 複合材料の電気抵抗の温度依存性およびジュール発熱特性を調べた。体積抵抗率はパーコレーション累乗則に従い繊維の含有率が高いほど低下し、荷重たわみ温度以下では負の温度係数 (NTC) を持つ。この NTC 特性の支配因子は炭素繊維の NTC であると推測されるが、繊維間の導電機構も考慮すべきである。また熱サイクル後の室温における抵抗率は低下し、NTC 強度も低下する。ジュール熱による温度上昇は単位体積あたりの入力電力にほぼ比例する。

参 考 文 献

- 1) 平成12年度 NEDO 研究受託成果報告書 新規産業支援型国際標準開発事業, (2000).
- 2) Ogi, K., Shinoda, T. and Mizui, M., Composites Part A, **36**, (2005), 893.
- 3) Nishikawa, T., Ogi, K., Tanaka, T., Okano, Y. and Taketa, I., Advanced Composite Materials (to be published).
- 4) Mather, P. J. and Thomas, K. M., J. Materials Science, **32**, (1997), 1711.
- 5) Chekanov, Y., Ohnogi, Y., Asai, S. and Sumita, M., J. Materials Science, **34**, (1999), 5589.
- 6) Zhang, W. Di, G., Xu, J., Peng, Y., Wang, X. and Xie, Z., J. Polymer Science : Part B : Polymer Physics, **41**, (2003), 3094.
- 7) Zhang, J. and Feng, S., J. Applied Polymer Science, **90**, (2003), 3889.
- 8) Di, W. and Zhang, G., J. Applied Polymer Science, **91**, (2004), 1222.
- 9) Natsuki, T., Endo, M. and Takahashi, T., Physica A, **352**, (2005), 498.
- 10) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田滋, 炭素繊維, (1986), 82 近代編集社.
- 11) 黄木景二, 高雄善裕, 日本複合材料学会誌, **28**, (2002), 228.