

プラスチック用導電性充填剤としての研磨粉に関する研究(3)

不飽和ポリエステル樹脂への応用

Study on Grinding Chips as Conductive Filler for Plastics(3)

Application for Unsaturated Polyester Resin

吉川俊夫*, 中原崇文**

Toshio Yoshikawa* and Takafumi Nakahara**

Abstract: A magnetic field was applied to a mixture of grinding chips and unsaturated polyester prepolymer in order to produce a conductive resin. The magnetized chips formed a network structure, contributing to the electrical conductivity of the cured product. Various magnetizing methods were evaluated, and it was found that magnetization by inserting the prepolymer mixture in a solenoid coil and maintaining the magnetizing current until past the gel point of the resin, affords cured resins with highest conductivity. Magnetization using electrical magnets in contact with the curing mixture was also found to be effective if the magnets are arranged appropriately and supplied with a specific range of electrical current.

1. はじめに

研磨粉は鋼材類の研削工程で副生する微細な鋼鉄粉末であり、プラスチックの導電性充填剤としての可能性があると思われる。従来の金属粉末性の導電性充填剤（銀、銅、アルミニウム）と比べて、研磨粉の特色は、磁性体であること、及び、かさ高く、複雑な形状を持っていることである。我々は、研磨粉の磁性に着目し、エポキシプレポリマー/研磨粉の混合物に磁場を印加して研磨粉を磁化・連結させることにより、硬化物の導電性を改善できることを報告した^{1, 2)}。

今回の報告は、この「磁化注型法」を不飽和ポリエステル樹脂に応用したものである³⁾。前報¹⁾のエポキシ樹脂の場合は、磁化コイルを使う方法（本報の方式3）で試料を磁化したが、多様な成型品に対応するためにはいろいろな磁化方法を試み選択肢を広げておく必要がある。そこで、今回は磁化方法の多様化を課題として、9種類の磁場印加方法について導電性の向上効果を比較検討した。またこの研究を通じて、不飽和ポリエステルの場合も、エポキシ樹脂と同様に硬化過程で導電性が発達する性質があることを見出したので併せて報告する。なお、磁化注型法により作製した試料の縦方向と横方向の比抵抗は異なっている。この「異方性」導電性は興味のある特性であるため引き続き検討中である。

2. 実験

2・1 材料

2・1・1 研磨粉 試料研磨粉は軽油（研削油）を約10wt.%含んでいたため、イソプロピルアルコール出2回洗浄した後、真空乾燥した。ついで、電動フルイにより75μm以下の微細画分（収率97wt.%）を分離して使用した。

2・1・2 不飽和ポリエステル樹脂 「ポリライトLP-921-M」（大日本インキ化学工業株式会社）を使用した。

2・1・3 硬化触媒 メチルエチルケトンペルオキシド系の硬化触媒「パーメックN」（日本油脂株式会社）を使用した。

2・2 装置

2・2・1 注型容器 前報¹⁾と同様に、ケント工作用紙を使って直方体形の容器（Fig. 1 (A)）を作製した。長さ方向の両端内面にはアルミ粘着テープを貼り付け電気抵抗測定用の電極とした。アルミ粘着テープは容器外部まで延長し端子として利用した。

2・2・2 磁化用コイル 磁化用コイルTF型（内田洋行株式会社、巻き数：400）、（Fig. 1 (B)）を使用した。なお、図では端子、導線等は省略した。

2・2・3 電磁石 上記コイルの内孔に軟鉄角材（15 x 20 x 100mm）を挿入し、電磁石として使用した。なお、この電磁石に3Aの電流を流したとき軟鉄角材磁極での磁束密度は70mTであった。（Fig. 2 (2) 参照）

*愛知工業大学 総合技術研究所(豊田市)

**愛知工業大学 工学部機械工学科(豊田市)

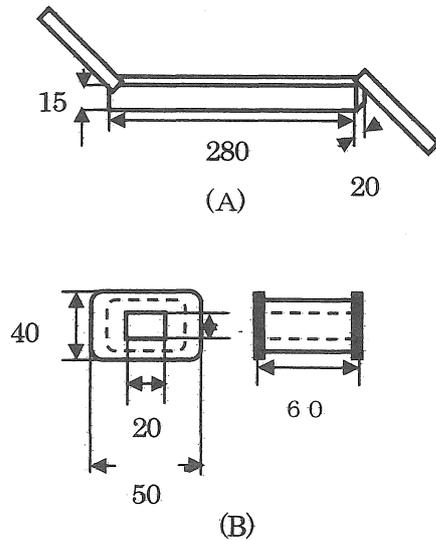


Fig.1 Devices for magnetization casting
(A) Paper mold and aluminum tape
(B) Magnetizing coil

- 2・2・4 馬蹄形磁石 上記電磁石2個を軟鉄片をヨークとして連結して組み立てた。(Fig. 2 (9) 参照)
 2・2・5 モータ ウォームギヤードモータ (オリエンタルモーター株式会社, 4IL型) を使用した。
 2・2・6 抵抗計 デジタルマルチメーター (CUSTOM社, CDM-3210) を使用した。
 2・2・7 熱電対 Kタイプ, 0.6mmφを使用した。

2・3 操作

- 2・3・1 原料の混合 不飽和ポリエステル50g, 硬化触媒2.0g, 及び所定量の研磨粉をロウ引き紙コップに秤取して混合し, 注型容器に移した。以下, 研磨粉量はphr (樹脂100gに対するグラム数) で示す。
 2・3・2 磁場の印加 Fig. 2に模式図で示した方式1~9 (Method 1~9) で試料に磁場を印加した。操作については3.3で述べる。なおこれらの操作は磁場のかく乱を避けるため木製の台の上で行った。
 2・3・3 硬化 磁場印加を終了後, 室温に放置し硬化を完了させた。この間, 試料の抵抗を測定すると同時に試料中央部に挿入した熱電対により温度を測定した。
 2・3・4 加熱処理 硬化反応が終了した試料を100℃の熱風乾燥機中で4.0時間加熱した。加熱終了後取り出し, 放冷後一定となった抵抗値を求めた。

3. 結果と考察

3・1 硬化過程での導電性の発達

Fig. 3は硬化過程での発熱ピークと導電性の発達のプロファイルを例示したものである (無磁化, 研磨粉50phr)。硬化前は導電性を示さないが硬化と同時に急激に導電性が発達することがわかる。ゲル化は発熱初期に観察された。今回の場合もエポキシ樹脂の場合¹⁾と同様にゲル化後の硬化収縮が導電性発達に寄与していると考えられる。

Fig. 4は導電性の発達に対する研磨粉量の影響 (磁化方式2の場合) を示す。同図から, 研磨粉量が100phr以下の場合には迅速に導電性が発達するが, 150phrの場合には発達がやや遅延すること, さらに, 研磨粉量が200phrの場合には誘導期が観察されることがわかる。これらのパターンは, 方式2以外の磁化方式についても共通の特性であった。これらのことは, 研磨粉が硬化触媒を不活性化していることを示している。

3・2 加熱処理の効果

Fig. 5は加熱と放置冷却過程での抵抗値の変化 (方式7, 150phrの場合) を示す。このパターンは各磁化操作の試料に共通しており, 加熱時に上昇した抵抗値は, 冷却時に低下するが処理前の抵抗値には回復しなかった。この加熱処理によって試料抵抗値は平均して約10倍に増加した。

硬化試料のガラス転移点 T_g (DSC法) は, 研磨粉の有無, 加熱処理の前後による差異が無く約27℃であった。このことは, 研磨粉が T_g に影響しないことに加えて, 加熱処理以前に硬化反応が終了していることを示している。したがって, この加熱安定化処理による抵抗値の変化は硬化樹脂中で研磨粉粒子が熱運動して安定な位置に再配置されたことによると思われる。

3・3 各磁化方式の特性

磁場印加が研磨粉に導電性を発生させる能力を「比コンダクタンス (Reduced Conductance): G^0 」によって評価することとした。これは, 実測された試料コンダクタンスから, 長さ1cmの試料に研磨粉が1g含まれた場合の想定値に換算したもので, (1)式で定義したものである。

$$G^0 = L^2 / RW \quad (1)$$

ここで,

G^0 : 比コンダクタンス ($\text{cm}^2 / \Omega \cdot \text{g}$)

L: 試料の長さ (cm) (本研究では常に2.8cm)

R: 加熱処理後の安定化抵抗値 (Ω)

W: 試料に含まれる研磨粉の重量 (g)

研磨粉単位重量当たりの導電性が一定ならば G^0 は一定の筈であるが, 同じ磁化方式による試料でも, G^0 は研磨粉量によって変動するため, 各方式について G^0 のphrに対するプロット (G^0 プロット) を描いて比較した。

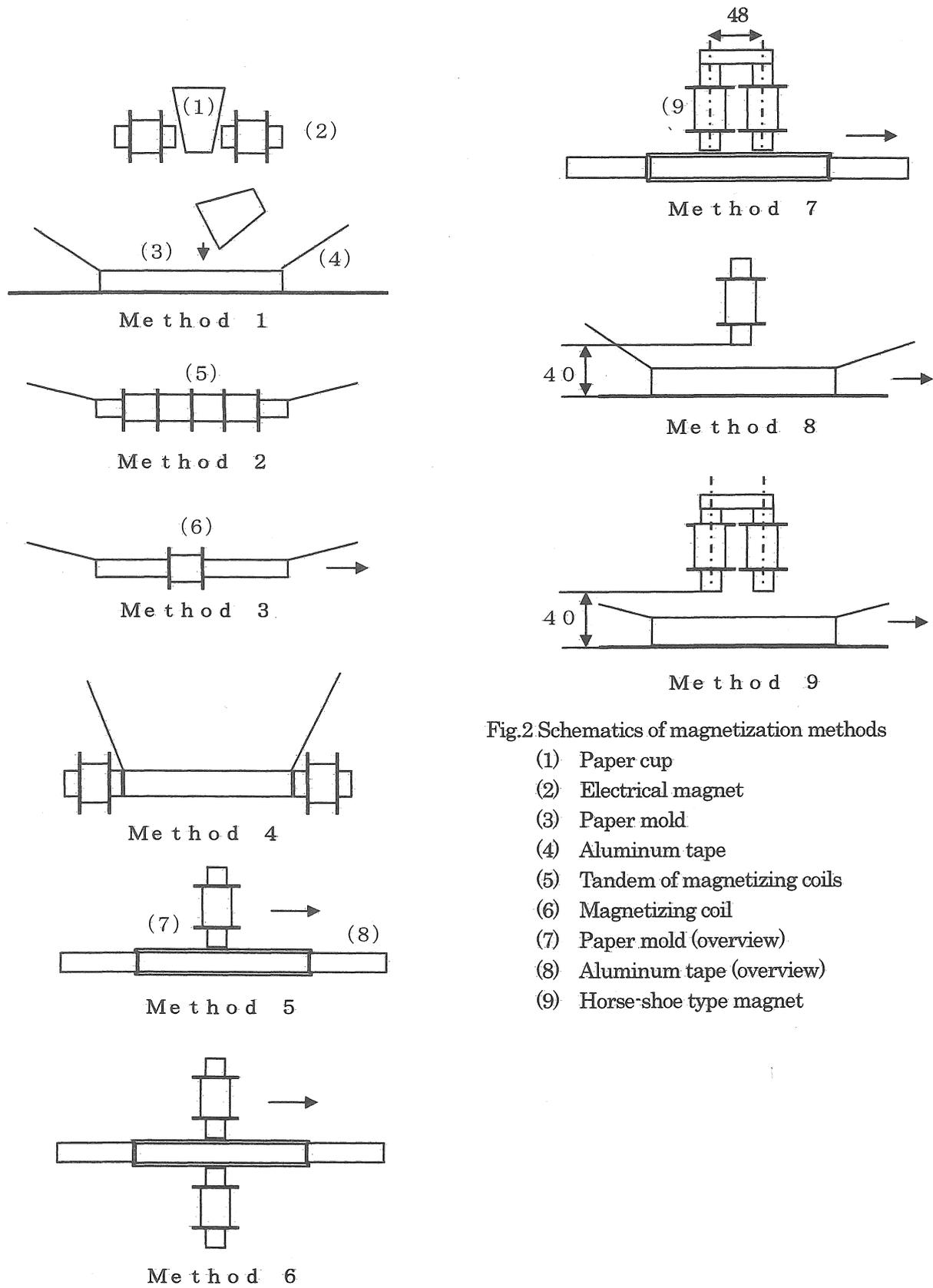


Fig.2 Schematics of magnetization methods

- (1) Paper cup
- (2) Electrical magnet
- (3) Paper mold
- (4) Aluminum tape
- (5) Tandem of magnetizing coils
- (6) Magnetizing coil
- (7) Paper mold (overview)
- (8) Aluminum tape (overview)
- (9) Horse-shoe type magnet

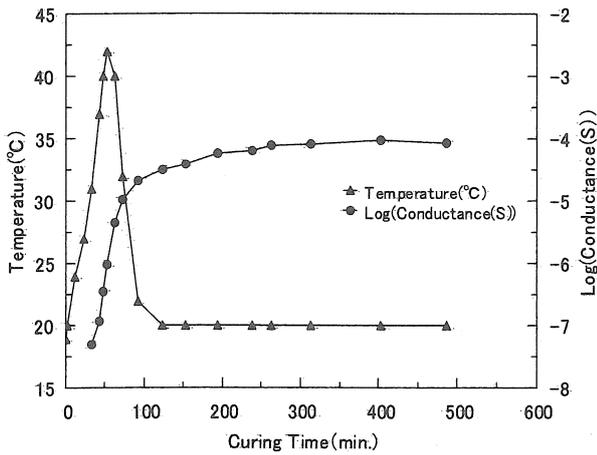


Fig.3 Exothermal peak and development of electrical conductivity in a Polyester/grinding chips (50 parts per hundred resin) mixture

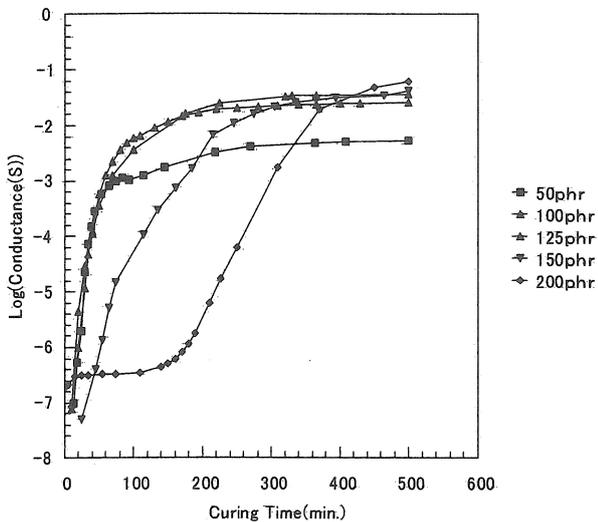


Fig.4 Development of electrical conductivity upon curing of mixtures magnetized by method 2

さらに、本研究では各磁化方式をそれぞれの最適条件で実行して比較することとした。そのため、各方式についてあらかじめ一連の予備試験（詳細は省略）を行い、操作上の障害（磁化コイルの温度上昇、試料の磁性流体状の流動など）が起きない範囲で、最高の導電性を与える条件（電流値、磁化時間または牽引速度）を定めた。

以下には、Fig. 2 に示した各磁化方式をパターン毎に分類し、操作、条件、及び結果（考察を含む）について述べる。

(1) 磁場を印加しない方式 (Fig. 6)

操作：混合後注型容器に移し室温に放置して硬化を進める。

結果：磁場を印加した場合と比較すると導電性が著しく低い。

また一方で、 G^0 が研磨粉量に対して単調増加していることがわかる。同じく Fig. 6 に示した方式 1 のプロットも同じ単調増加を示しており、両者とも操作上、導電性には方向性がないことを考慮すると、このよう

な G^0 の単調増加は等方性の導電性の特徴と思われる。

(2) 磁場を印加してから容器に注入する方式 (Fig. 6)
方式 1 操作：紙コップの中であらかじめ磁場を印加した後、注型容器に注入する。

条件：3 A, 1. 0 min.

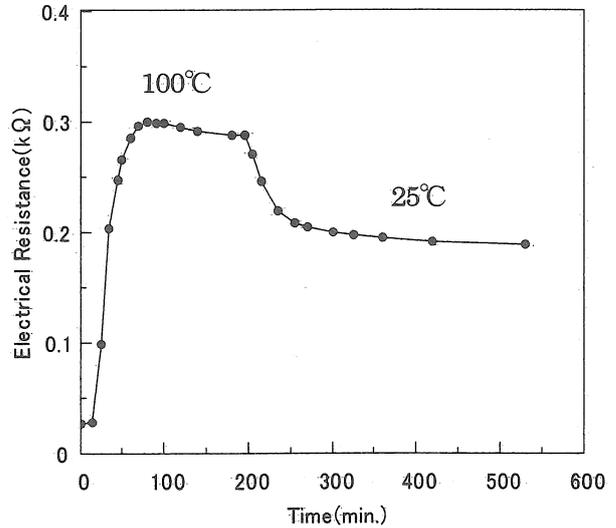


Fig.5 Change in electrical resistance during the heat-stabilization of a cured sample (method 7, grinding chips : 50 p hr)

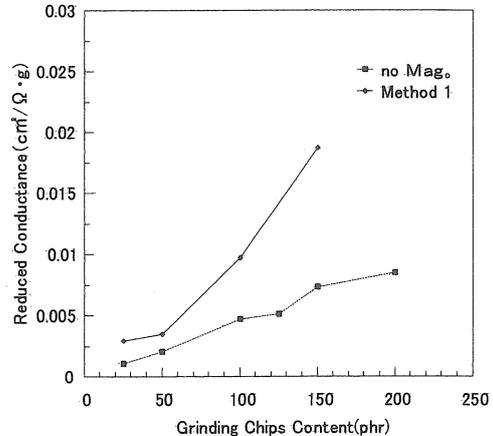


Fig.6 G^0 plots for method 1 and a case without magnetization

結果：この方式は注型容器の形状や材料に関して制約が少なく自由度が大きい方式である。方式 2 以降と比べて導電性改善効果は低い。この場合、研磨粉に残留磁性があるため、コップの中では磁場印加を停止したのちも研磨粉は結合したまま磁場印加の方向に配列していることが観察された。しかしながら、注型容器へ移すとき攪拌されて方向性を失ない、等方性の 3 次元網目構造になったと思われる。なお、この操作では研磨粉量が多い (200 phr) 場合は、磁場印加によって研磨粉が結合したため試料が流動性を失い注型操作ができなかった。

(3) 縦方向に磁場を印加する方式 (Fig. 7)

方式2 操作: 磁化コイル4個を直列に連結し内部に試料を挿入して保持する。

条件: 3段階に磁場を印加した。

4A (0.5 min.) + 2A (5 min.) + 1A (5 min.)

結果: この方式は磁化コイルをソレノイドとして用い試料を内孔に挿入して磁化する方式であり、均一で方向の揃った磁場中に試料を置くことを意図したものである。最初の電流4Aは磁化のため、その後の2A, 1Aは発熱を抑えながら研磨粉連結体の配向をゲル化後まで維持するためのものである。操作は複雑であるが本研究での各方式のうちで最も導電性付与効果が高い。これは、ゲル化後まで磁場を印加したため、

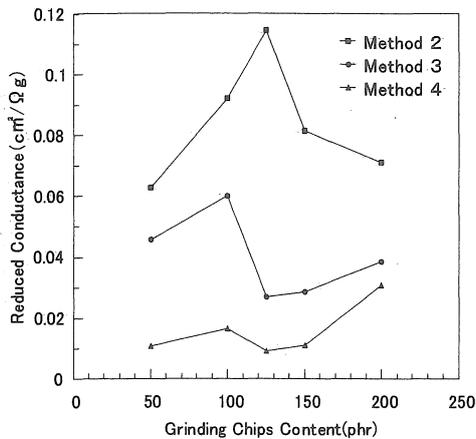


Fig.7 G⁰ plots for methods 2,3 and 4

長さ方向に配列した線状連結体構造が固定されたためと思われる。この系のモデルとして研磨粉/不飽和ポリエステル混合物をスライドガラス上で磁場を印加しながら硬化させたものの写真をFig. 8 (a)に示した。

方式3 操作: 試料をモーターにより牽引し、一定速度でコイル中を通過させる。

条件: 5A, 1.0 m/min.

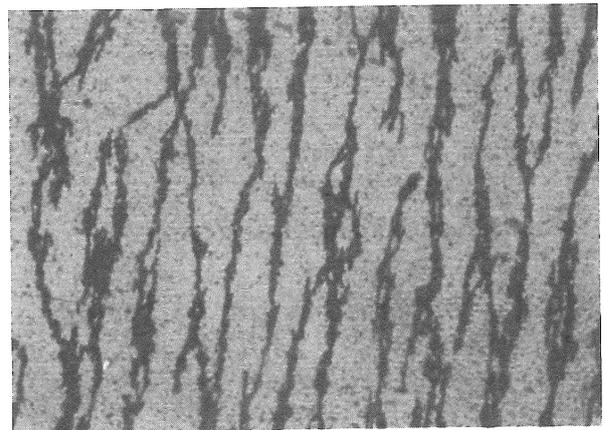
結果: この方式も磁化コイルをソレノイドとして用いるものである。方式2に比べてG⁰がかなり低い。磁化コイルを通過(約1.0 sec)するときに研磨粉は磁化され、磁力線方向の線状構造を形成するが、磁化装置から取り出した後は、試料にはまだ流動性があるため、線状構造は変形して方向性を失い、等方性の3次元網目構造に変化した(または、変化の途中で硬化・固定された)と思われる。この過程のモデルとして樹脂混合物をスライドガラス上で磁場印加後、無磁場の状態で硬化させた網目構造の写真をFig. 8 (b)に示した。このような変化は、試料をスライドさせて、いわば瞬間的に磁場を印加する後述の諸方法においても共通して起きる現象であると思われる。

方式4 操作: 試料両端の電磁石に一定時間磁化電流を加える。

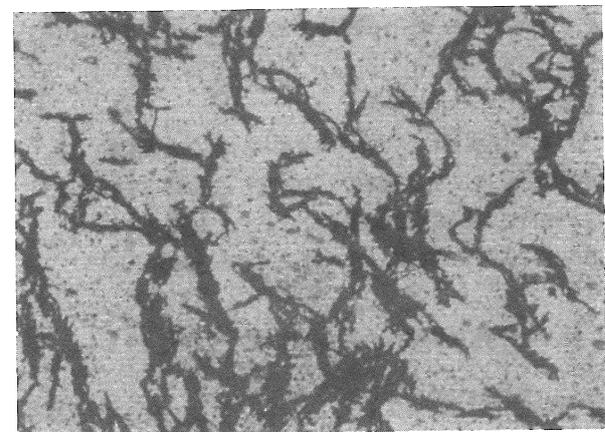
条件: 4A, 10 min.

結果: ゲル化するまで磁場を印加したにもかかわらず、方式2, 方式3に比べてG⁰がかなり低い。これは、磁極間距離が大きい(28 cm)のため中央部で研磨粉が十分磁化されなかったため、または、磁場勾配の大きい電極付近で研磨粉に大きな牽引力が働いて研磨粉が電極に吸着され、電極近傍に研磨粉の空白部分が形成されたためと思われる。

方式2, 3, 及び4, では、研磨粉の高濃度側でG⁰が低下することがわかる。これは導電性に寄与していない研磨粉の割合が増加していることを示すものである。例えば、Fig. 8 (a), (b)に一部見られるような分枝構造が増加しているためと思われる。



(a)



(b)

Fig.8 Micrographs of magnetized grinding chips in unsaturated polyester resins

(a) in a resin cured under magnetic field

(b) in a resin cured without magnetic field

(4) 横方向に磁場を印加する方式 (Fig. 9)

方式5 操作: 試料を電磁石に接触させながらモーターで一定速度で牽引しスライドさせる。

条件: 3A, 1.0 m/min.

結果: スライド操作直後は研磨粉の連結体は長さ方向に配列していると思われる。ただし、この場合も方式3と同じように未硬化樹脂中の運動により連結体は等方性の3次元網目構

造に徐々に変化すると思われる。G⁰は150phrまでは低く、ほぼ一定に保たれているが、200phrでは著しく向上している。方式5, 6, 及び7では、G⁰が高濃度側で上昇していることが特徴である。

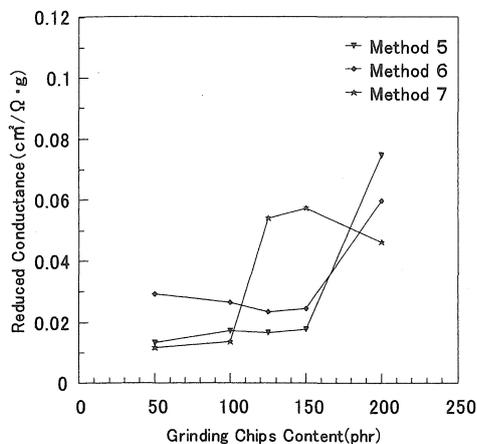


Fig.9 G⁰ plots for methods 5,6,and 7

方式6 操作: 2個の電磁石のS極, N極で試料を挟み試料をスライドさせる。

条件: 3A, 1.0m/min.

結果: 方式5よりはわずかに改善効果が見られるが、20phrでは効果が逆転している。

方式7 操作: 馬蹄形磁石を接触させて試料をスライドさせる。

条件: 3A, 1.0m/min.

結果: G⁰が125phrで既に上昇していることが特徴である。馬蹄形磁石のN極とS極の下を試料が逐次通過する過程で試料が攪拌され研磨粉が運動をすることが観察された。この攪拌作用によって連結構造が十分発達したと思われる。

(5) 離れた位置の電磁石で磁場を印加する方式 (Fig. 10)

方式8 操作: 台より4.0cmの位置に磁極を固定し、試料をスライドさせる。

条件: 3A, 1.0m/min.

結果: 方式8と9は、上方の離れた位置に磁石を保持して試料をスライドさせる方法である。これらの操作では表面が移動する磁極の方向へ順次盛り上がる運動が観察された。これにより研磨粉の攪拌が行われたと思われる。G⁰が150phrで段差状に増加していることが特徴である。方式8, 方式9, 及び方式7 (Fig. 9) は段差状にG⁰が増加している点で類似している。これら3者は、電磁石近傍の通過に際して攪拌が充分なされたことが共通点であり、このことが類似のG⁰プロットを示す原因と思われる。

方式9 操作: 上に同じ、ただし、馬蹄形磁石を使用する。

条件: 3A, 1.0m/min.

結果: 表面の運動は方式8より激しいことが観察された。方

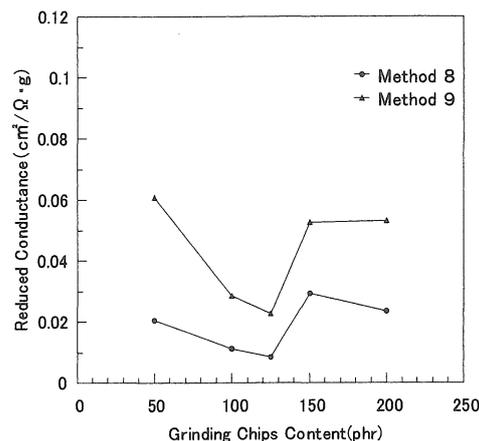


Fig.10 G⁰ plots for methods 8 and 9

式8と類似のG⁰プロットを示すが効果は方式8より高い。

4. 結論

(1) エポキシ樹脂の場合と同様、不飽和ポリエステルの場合も、導電性発生の機構は硬化収縮による研磨粉の接触機会の増加と思われる。

(2) 磁場印加が研磨粉に導電性を発生させる能力: 「比コンダクタンス: G⁰」を導入した。各磁場印加方式は独自の「G⁰プロット」(G⁰ v s p h r)を示すことがわかった。

(3) 試料をゲル化するまでソレノイド内部に保持する方式(方式2)が最も導電性改善効果が高いことがわかった。

(4) 試料の横側に電磁石を接触させながら試料をスライドさせる方法でも導電性を改善できる。(方式5~7)

(5) 試料の上方の離れた位置の電磁石からの磁場印加によっても導電性を改善することができる。(方式8, 9)

(6) このように、いろいろな簡便な磁場印加方法が使えるため、磁化注型法は、パネル、塗面など多様な形態の注型品への利用の可能性があると思われる。

本課題は愛知工業大学総合技術研究所のプロジェクト研究課題として採用されているものである。

文献

- 1) 吉川俊夫, 岩田博之, 中原崇文, エポキシ樹脂充填剤としての研磨粉に関する研究 (1), ネットワークポリマー, Vol. 23, 92~100 (2002)
- 2) 吉川俊夫, 山田英介, 中原崇文, エポキシ樹脂充填剤としての研磨粉に関する研究 (2), ネットワークポリマー, Vol. 23, 128~133, (2002)
- 3) 吉川俊夫, 中原崇文, 木村圭一郎, 不飽和ポリエステル樹脂用充填剤としての研磨粉に関する研究 (1), ネットワークポリマー, Vol. 23, 203~210, (2002)

(受理 平成15年4月30日)