

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(5)

研磨粉充填ポリウレタン樹脂

Study on Grinding Chips as Conductive Filler for Plastics(5)

Grinding Chips-Filled Polyurethane Resin

吉川俊夫*、中原崇文**

Toshio Yoshikawa*, Takafumi Nakahara**

Abstract The mixture of di-isocyanate, polyol and grinding chips was placed in a casting mold and magnetic field was applied by a pair of ferrite magnet to magnetize the grinding chips in the mixture. The mixture was set in a heated oven and the electrical resistance of the curing mixture was continuously measured. It was found that the conductivity of the mixture developed with the cure of the resin and the rate of the development depends on the curing temperature and curing accelerator. The final conductivity of the cured products depends on the amount of grinding chips and the magnetization. It was found that the cured product having the resistivity of less than $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ can be prepared if 200phr of grinding chips is added, and magnetic field is applied to the prepolymer mixture. The use of curing accelerator and higher temperatures accelerate the curing reaction.

1. はじめに

本報告は研磨粉を充填した導電性ポリウレタン材料に関するものである。ポリウレタン施工材料は床材、舗装材として使用されているが、本研究はそれらの施工部材の研磨粉による面発熱体化の可能性を追求するものである。

われわれはエポキシ樹脂または不飽和ポリエステル樹脂のプレポリマーに研磨粉を添加してから硬化させることにより導電性を持った硬化物を得た^{1~4)}。これらの場合、研磨粉を添加しても液状プレポリマー混合物の段階では導電性を示さないが、硬化収縮と同時に導電性が急激に発達することがわかった。また、プレポリマー混合物に磁場を印加して研磨粉を磁化してから硬化を進めることによって硬化物の導電性を著しく改善できることがわかった。また、研磨粉に付着している加工油(軽油)がプレポリマー混合物の粘度を下げ、更に研磨粉表面の酸化を防止することにより硬化物の導電性を向上していることがわかった。

本研究ではこれらの知見に基づいて研磨粉添加ポリウレタン硬化性組成物(ジイソシアネート/ポリオール系)の硬化反応を「電気抵抗」の変化によって追跡した。また、アルミニウムパネルによる注型試料を作成し、研磨粉量、磁場、及び硬化温度などの導電性に対する影響を調べた。ポリウレタン系施工材料として多様な主剤/硬化剤系が市販されているため、本研究では3種類の製品を使用し、上記の試験をおこなった。更に本研究では硬化試料の変形による抵抗値の変化を繰り返し変形テストによって観察したところ抵抗値が変形によって非可逆的に変化することがわかりこれが今後の課題であると思われる。

2. 実験

2.1 材料

ポリウレタン施工材料は通常主剤(ジイソシアネート混合物)と硬化剤(ポリオール混合物)のセットとなっている。本研究では下記の3種類のポリウレタン材料を入手し基材として使用した。

Polyurethane (1) 防水床材用

主剤:2,4-トリレンジイソシアネート/ミネラルスピリット

*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)

硬化剤:ポリオール/フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)系

混合比:主剤:硬化剤=50:100(wt./wt.)

Polyurethane (2) 試作品

主剤:MDI系ポリイソシアネート(80~90%)

硬化剤:ヒマシユ-D(ひまし油)

混合比:55:100(wt./wt.)

Polyurethane (3) ゴムマット用試作品

主剤:2,4-トリレンジイソシアネート/ミネラルスピリット

硬化剤:ポリオール/フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)系

混合比:100:50(wt./wt.)

硬化促進剤としては市販硬化促進剤(2-エチルヘキシル酸鉛/ミネラルスピリット系)を共通して使用した。

本研究では受け入れ研磨粉をそのまま使用した。なお、受け入れ研磨粉は加工油として使用された軽油を約5wt.%(熱天秤測定による)含んでいる。また、軽油を付着しているためふるい分けを行わなかった。

2.2 実験操作

2.2.1 紙製容器による磁化注型

ケント工作用紙を使って、幅2.0cm、高さ1.5cm、長さ27cmの直方体の容器(Fig.1)を作成した。その内面両端には粘着アルミテープを貼付して電気抵抗測定用の端子とした。

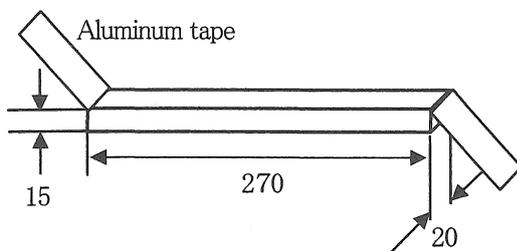


Fig. 1 Paper casting mold with aluminum tape as measuring terminals

メーカー所定比の樹脂混合物45gに対して所定重量の研磨粉をディスプレイカップ中で混合し、上記紙容器に流し込み、前報⁴⁾の方法を参考にして、Fig.2の模式図で示した方法で試料に磁場を印加してから熱風乾燥機中で硬化プログラムに従って加熱した。この間、外部から電極間の抵抗を連続的に測定した。磁化終了後は磁化用マグネットを取り外し、熱風乾燥機中で100℃に加熱して抵抗値を安定化した。なお硬化物の幅は2.0cm、長さは27cmであるが、高さは約1.0cmであり、研磨粉量によってわずかに変動した。

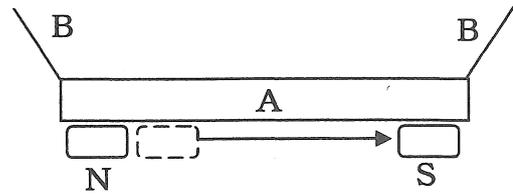


Fig. 2 Schematics of magnetization method by a pair of fixed and moving magnets

A: paper casting mold as shown in Fig.1

B: Aluminum tape used as measuring terminal

N: fixed ferrite magnet (1000gauss, 2cm x 1 cm x 3cm)

S: ferrite magnet slid in 50sec. to another end of sample

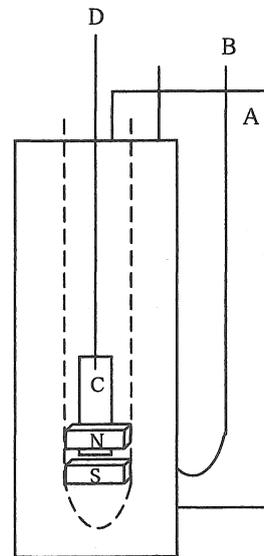


Fig. 3 Schematics of magnetization in panel-curing of epoxy mixture.

A: Aluminum panel (300 x 100 x 2 mm)

B: Silicon rod (4mm φ)

C: Aluminum sliding stage

D: String connected to motor

N,S: ferrite magnet shown in Fig.2

2.2.2 アルミパネルによる磁化注型

注型用パネルを2枚のアルミニウム板をクリップで挟んで組み立てた(Fig.3)。ここでスペーサーとしてはシリコン丸紐(直径4mm)を使用した。樹脂/硬化剤混合物45gに対して所定量の研磨粉を混合し、パネルに注入し、Fig.3に示すように2個のマグネット(フェライト磁石, 2cm x 3cm x 4cm, 着磁1000G, 着磁面は2 x 4cmの面)を使用し、ひとつを牽引移動(移動時間約50秒)して引き離すことによ

ってパネル中の研磨粉に磁場を印加した。この方法は前報⁴⁾で見出したもので長尺試料に有効な磁場印加方法である。

硬化操作後、末端位置にマグネットをテープで固定し、熱風乾燥機によって所定加熱プログラムによって硬化させた。

硬化終了後、アルミニウムパネルを開き、硬化物を3cm x 20cmに切断してテストピースを作成した。なお、厚さは約0.4cmであった。このテストピースの末端を金属クリップで挟んで抵抗測定用の端子とした。

3. 結果と考察

3・1 硬化による導電性の発達プロフィール

3・1・1 硬化温度の影響

硬化促進剤を使用しない場合について、紙容器中の磁化試料の導電性発達プロフィールを Fig.4 にポリウレタン試料別に示した。

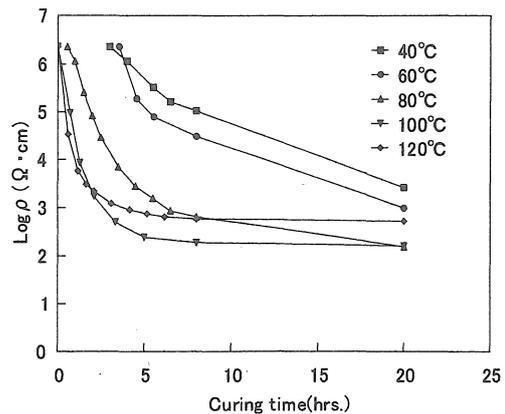
(a),(b),(c)を比較すると試料(c)が他の2者と比べて「導電性の発達」の観点からは硬化速度が小さいことがわかる。同図では温度が導電性の発達に与える影響を示している。温度上昇によって硬化速度が増加するが、(a)では120℃、(b)では100℃で逆転しており温度が高すぎることも好ましくないことが観察される。(c)では温度を80℃から100℃に上昇してもほとんど効果がないことがわかる。

3・1・2 硬化促進剤の影響

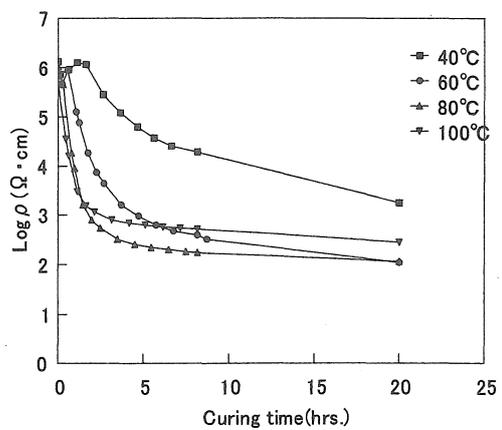
Fig.5 には40℃(1),(2)、および60℃(3)の温度で上記3種類のポリウレタン試料系に硬化促進剤VIを添加した場合の添加量の効果を示す。試料(1)では、無添加の場合および過剰と思われる4phrの場合には最終到達導電性が損なわれることがわかる。添加量が0.5~2.0phrの場合では添加量とともに初期硬化速度は増加するが最終到達導電性には差がないことがわかる。試料(2)では添加量が1phrの場合と2phrの場合に差が認められない。試料(3)では初期硬化速度は添加量とともに増加するがその間の差は少ない。Fig. 6には試料(1)について温度を100℃まで上昇した場合の促進剤の効果を示す。無添加の場合と比べると促進剤の効果は明瞭であるが、促進剤を2phr添加した場合は同じく0.5phrの場合と比べて硬化初速度は大きい但最终到達導電性には差がない。

3・1・3 促進剤存在下での温度の影響

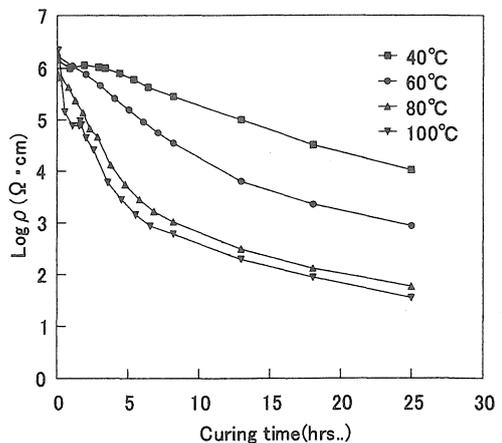
Fig. 7は促進剤(2phr)を加えた場合の温度の影響を示す。促進剤の存在下では、温度が60℃以上では温度上昇の効果は遞減するが、40℃では硬化速度、最終到達導電性ともに低いことがわかる。前節の図と併せて考察すると今回の試料ポリウレタンでは加熱温度60~70℃、促進剤1~2phrで硬化を進めることが好ましいと思われる。



(1)



(2)



(3)

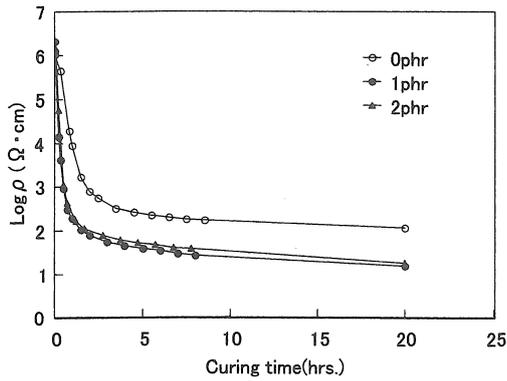
Fig. 4 The effect of temperature on the curing rate

Grinding chips:150phr,magnetized,without accelerator

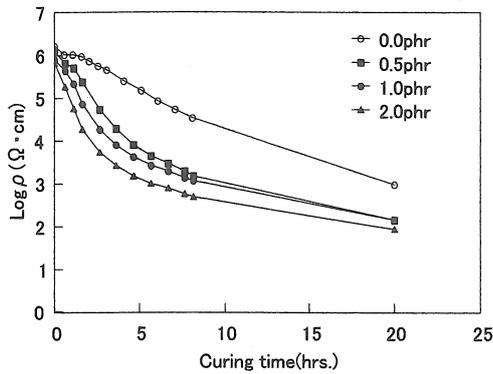
(1) polyurethane (1)

(2) polyurethane (2)

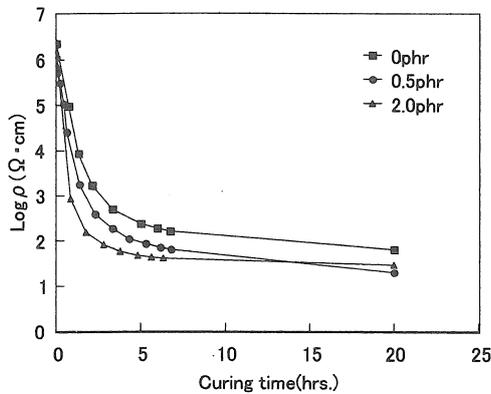
(3) polyurethane (3)



(1)



(2)



(3)

Fig.5 The effect of accelerator on the curing rate

Grinding chips:150phr Curing temp.:40°C

- (1) polyurethane (1)
- (2) polyurethane (2)
- (3) polyurethane (3)

硬化時間は5~10時間の範囲でよいと思われるが上記の各図からは20時間程度まで加熱時間を延長すれば更に導電性が向上すると思われる。

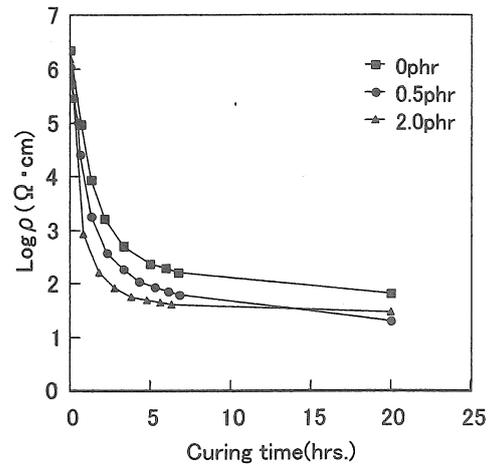


Fig. 6 The effect of accelerator on the curing rate

Grinding chips:150phr ,curing temp.:100°C

3・1・4 硬化物抵抗の熱安定化

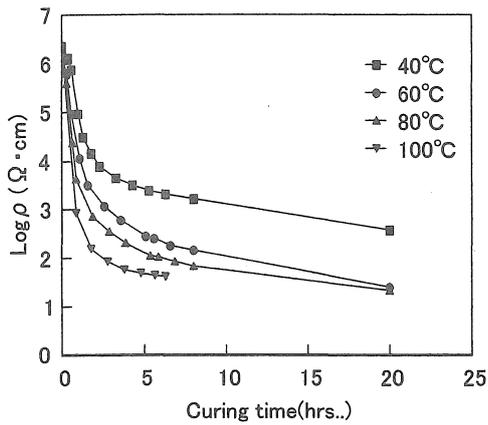
上記の各方法で磁化注型を行った硬化物については硬化反応が終結していることを確認する必要がある。そのため試料(1), (2), (3)の硬化物の代表的な硬化物について100°Cに加熱したときの抵抗値の変化を追跡した。

Fig. 8には各試料について硬化条件による差異を示したものである。試料(1)については促進剤の影響を示した。この場合は、加熱初期に抵抗値が著しく増加してピークを示すがその後は平滑な経時プロットを示した。特に促進剤量が多い(4phr)の試料では ρ は大きい安定した値を示した。試料(2)の場合は硬化温度の影響を示した。硬化温度が低い(40°C)試料では加熱初期の抵抗値のピークが特に大きいことがわかった。試料(3)の場合は促進剤の影響を示したが、この場合は促進剤量による差異はほとんど見られなことがわかった。

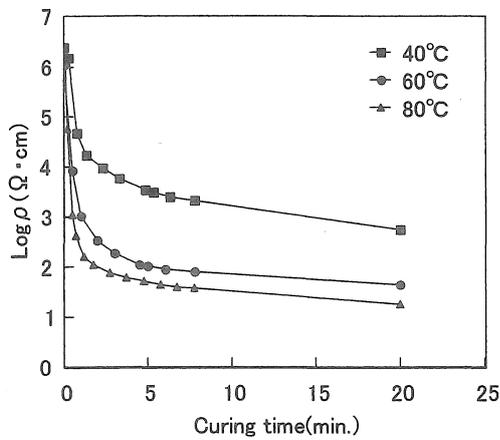
3・2 硬化物の導電性に対する研磨粉量, 磁化の有無の影響

前節の加熱安定化(100°C)を終了した試料について、添加した研磨粉量(phr), 及び磁化操作の有無の影響を調べた。

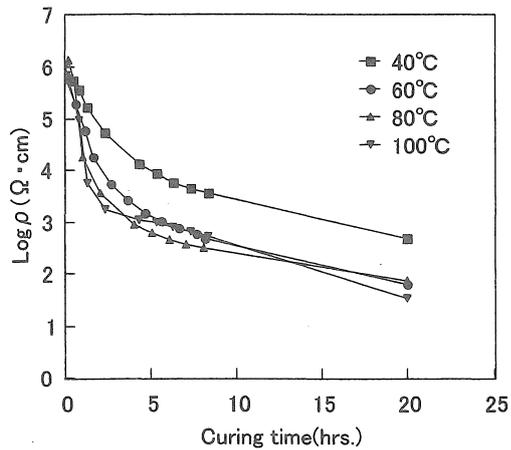
Fig.9はポリウレタン試料(1)~(3)について、研磨粉量を変えた場合の試料の体積固有抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)を示す。研磨粉量が増大すると抵抗値が低下すること、また、磁化操作によって抵抗が低下することはエポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂の場合^{1,3)}と同様である。なお試料(1)と(3)では研磨粉量が100phrの場合は測定値がスケールアウトしているように図示されているが実際は抵抗値が32m Ω ($\text{Log } \rho$ として6.3以上)であり今回の試料形態では測定値が得られなかったものである。



(1)

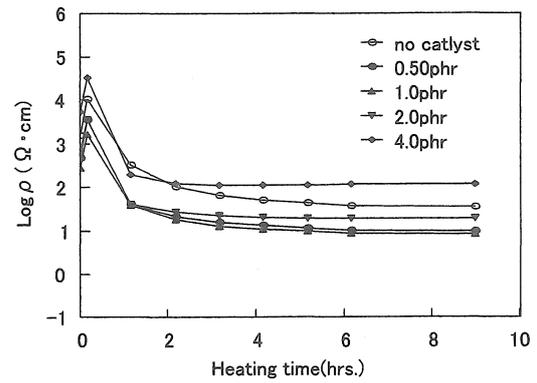


(2)

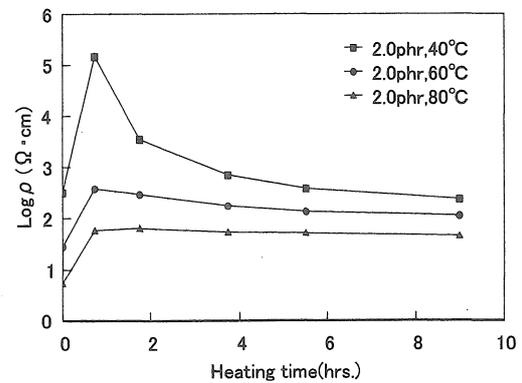


(3)

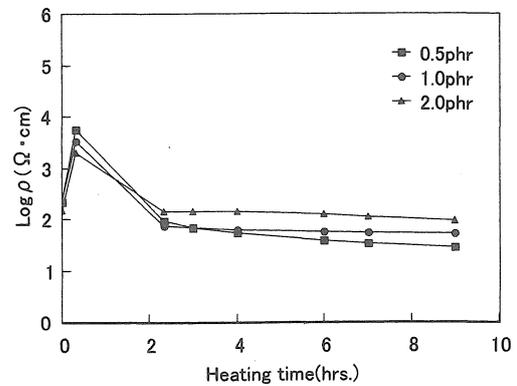
Fig.7 The effect of curing temperature on the curing rate
Grinding chips:150phr,accelerator:2.0phr
Sample numbers: same as Fig.4 and 5)



(1)



(2)



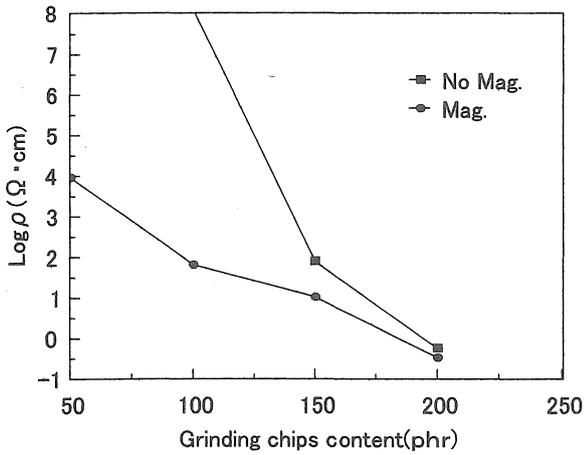
(3)

Fig.8 The effect of curing conditions on the heat-stabilization profile of cured polyurethanes

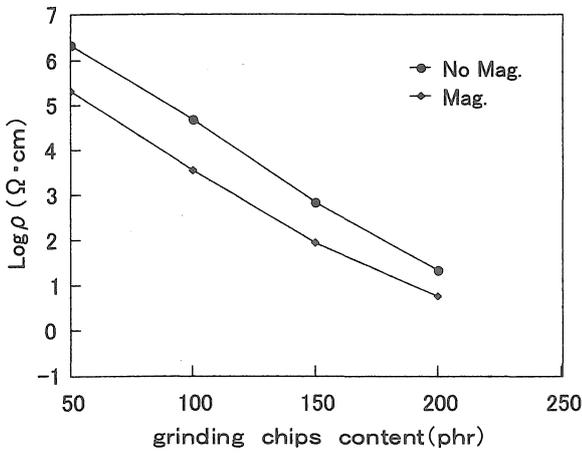
(1) Polyurethane (1) grinding chips:150phr,magnetized,curing at 40°C for 24hours.

(2) Polyurethane (2) grinding chips: 150phr, magnetized, curing time: 24hours.

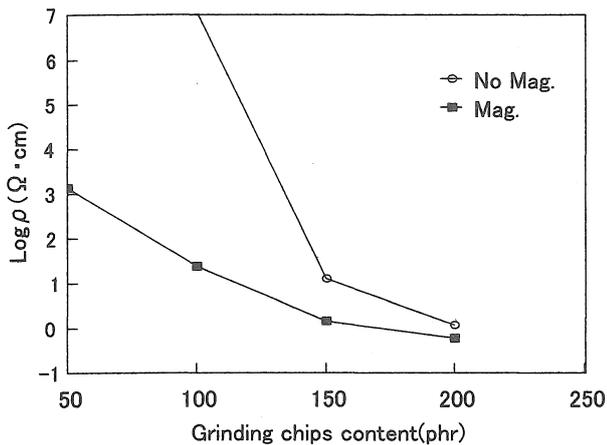
(3) Polyurethane (3) grinding chips:150phr,magnetized, cured at 60°C for 20hours.



(1)



(2)



(3)

Fig.9 The effect of grinding chips content and magnetization on the electrical resistance(without accelerator, heat-stabilized)

(1) Polyurethane(1) cured at 80°C(3hrs)+100°C(3hrs.)

(2) Polyurethane(2) cured at 80°C for 10hrs.

(3) Polyurethane(3) cured at 80°C(3hrs)+100°C(3hrs.)

No.Mag.:not magnetized.

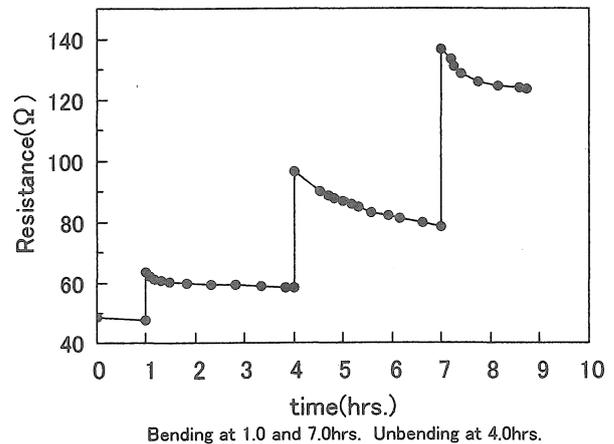
Mag.:magnetized by the method of Fig.3

試料(2)では無磁化の場合のプロットと磁化した場合のプロットが平行であり、磁化によって一定比率で抵抗値が低下することを示している。これに対して試料(1)と(3)では磁場印加の効果が研磨粉量の低い場合に大きいことがわかる。試料(1)と(3)には硬化剤に顔料が入っていることがこれらの差異の原因と思われる。

試料(1),(3)では研磨粉 200phr では磁場印加の効果が殆どなく、 ρ が $1.0\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の硬化物が得られることがわかる。

3. 4 変形による抵抗値の変動

前報^{1,2,4)}までのエポキシ樹脂, 不飽和ポリエステル樹脂においても外力による変形によって抵抗値が変化することが観察されているが, 本報告のポリウレタン樹脂はゴム状物質であるため, わずかな外力で大きく変形し, 抵抗値が不安定である。そのため基礎的知見を得るため, 繰り返し曲げ変形による抵抗値の変化を観察することとした。



Bending at 1.0 and 7.0hrs. Unbending at 4.0hrs.

Fig.10 Bending-Cycle Test of the cured Polyurethane sample.

Sample: Polyurethane (1), grinding chips:200phr, no magnetization, Cured at 80°C(6hrs)+100°C(6hrs), heat-stabilized at 100°C

前節で調製したテストピース(30 x 200 mm) を直径100mmの円筒に巻きつけて固定し3. 0時間後に円筒からはずして直線状に復して3. 0時間保持し, その後再び円筒に巻きつけた。この操作間の抵抗値の変化をFig.10に示した。同図から, 試料の抵抗値は, 曲げても原形に戻しても増加すること, また, ある程度の緩和現象があることがわかる。このように, 変形によって非可逆的に抵抗値が増加する問題点があることがわかった。

Fig.11 には Fig.10 の屈曲変形サイクルを繰り返した場合の抵抗値の変化を示す。目盛りの0, 1, 2, 3...の位置は「曲げる」操作を示し, その中間点は「伸ばす」の操作を示す。「曲げ」操作によって抵抗値が段階的に増加する試料と「伸ばす」操作によって増加する試料があり, また, 不規則的な形状を示す試料もあることがわかる。同図の7回のサイクルによって ρ は約10倍に増加しており, まだ定常値には到達していない。このような繰り返し変形に対する抵抗値の安定化が重要な課題である。

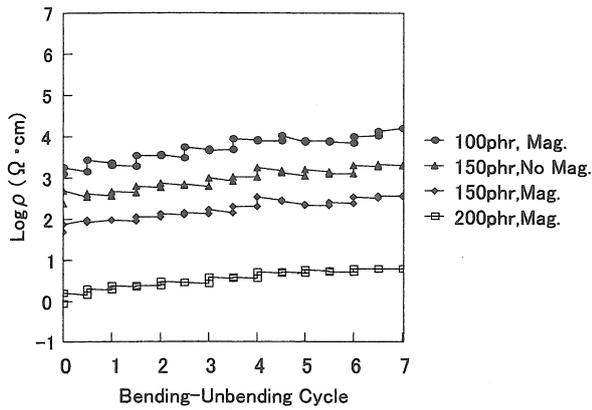


Fig.11 Continued Bending Cycle Test of Fig.11

4. 結論

市販の床材用ポリウレタン1品目、及びメーカーの試作品2品目を対象として、研磨粉を充填して「磁化注型」成型を行い、研磨粉量、磁化方法、及び硬化条件の影響を観察した。硬化反応の進行は反応中の試料の電気抵抗を連続的に測定してモニターした。

1. 工場から受け入れたままの無洗浄の研磨粉を添加してもポリウレタン樹脂の硬化反応には障害は生じない。
2. 室温では硬化速度が低く実用性はないが 60°C以上に加熱すれば10時間程度で導電性を持った硬化物が得られる。
3. 金属塩系の硬化促進剤を 1~2wt.%添加することにより硬化速度が著しく増大するとともに硬化物の導電性も著しく向上する。
4. 研磨粉量が100phr以上で導電性が著しく発達するが、一方で研磨粉量が200phr以上ではプレポリマー混合物の流動性が下がり作業性が低下する。
5. 硬化物はエポキシ樹脂や不飽和ポリエステル系の硬化物の場合よりも低抵抗を示すが曲げ変形を繰り返すことにより非可逆的に抵抗値が増大する傾向を示すことがわかった。

本研究に際し、樹脂試料を提供くださいました第一工業製薬株式会社、白石ゴム株式会社に謝意を表します。

なお、本研究は当総合技術研究所のプロジェクト研究「金属粉などの無公害処理と高付加価値利用」の一環をなすものである。

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用充填剤としての研磨粉に関する研究, ネットワークポリマー, Vol. 23, 203~210(2002)
- 4) 吉川俊夫, 導電性プラスチック複合材料の製造方法, 特開2002-301726(Oct.2002)

(受理 平成 15 年 4 月 30 日)