

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(4)

研磨粉に含まれる加工油の影響

Study on Grinding Chips as Conductive Filler for Plastics(4)

Influence of Machining Oil Included in Grinding Chips

吉川俊夫*, 中原崇文**

Toshio.Yoshikawa* and Takafumi.Nakahara**

Abstract Magnetic fields are applied in two different ways to improve the electrical conductivity of epoxy composites containing grinding chips as a conductive filler. In one method, a magnet is slid along the surface of the casting mold, and in the other, a series of magnets are aligned along the surface. The incorporation of cutting oil(light oil) entrained with grinding chips is found to improve the electrical conductivity of the composite, attributed to reduction of the viscosity of curing mixtures, and protection of the surface of the grinding chips against oxidation by air.

1. はじめに

われわれは研磨粉の高付加価値用途の開発のため合成樹脂／研磨粉系の導電性複合材料の研究を進めており、特に「磁化注型法」の利用に着目している^{1~4)}。「磁化注型法」は、液状プレポリマー中の研磨粉を磁化・連結させてから硬化する方法であり、硬化物の導電性の向上が目的である。プレポリマー中では、いわゆる「磁力線に沿った平行線構造」は必ずしも形成されるわけではなく³⁾、硬化物の導電性に対しては磁場の印加操作が大きく影響する。本研究ではエポキシ樹脂のパネル注型について検討した結果、長尺の成型物にも利用できると思われる2種の磁場印加操作を考案した。また、これらの操作はU字形成型物の湾曲した導電路についても有効であった。

更に、第二の課題として、研削工程で研磨粉に付着する軽油(研削油)の影響について調べた。従来は、溶剤洗浄で軽油を除いた「洗浄研磨粉」を使用してきたが、コストの面からは洗浄操作を省略したい。そこで試みに受け入れたままの「未洗浄研磨粉」を使ったところ、意外にも「洗浄研磨粉」の場合よりも硬化物の導電性が高いことがわかった。モデル物質を使った実験によ

れば、この現象は軽油中の炭化水素類の粘度低下作用または硬化収縮率増加作用によるものと考えられる。また、「未洗浄研磨粉」のまま使用する場合は軽油膜によって研磨粉表面が終始保護されているため酸化が抑制され導電性が保たれていると考えられる。また、硬化物のガラス転移温度 T_g を測定したところ、体積固有抵抗 ρ と T_g の間には高い相関関係があることがわかったので併せて報告する。

2. 実験

2.1 材料

エポキシ主剤としてはエポコート828(BPA型液状エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株))を、また硬化剤としてはエピキユア W(変性芳香族アミン、同社)を使用した。比較のために使用した軽油はガソリンスタンドから購入したものである。その他の試薬類は購入品をそのまま使用した。以下において「未洗浄研磨粉」は受け入れ研磨粉を示し、「洗浄研磨粉」は、受け入れ研磨粉をイソプロピルアルコールで3回洗浄し、真空乾燥したものを示す。熱天秤分析によれば未洗浄研磨粉は約15wt.%の軽油を含んでいるが、洗浄研磨粉では軽油による重量減少は検出できなかった。

* 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)

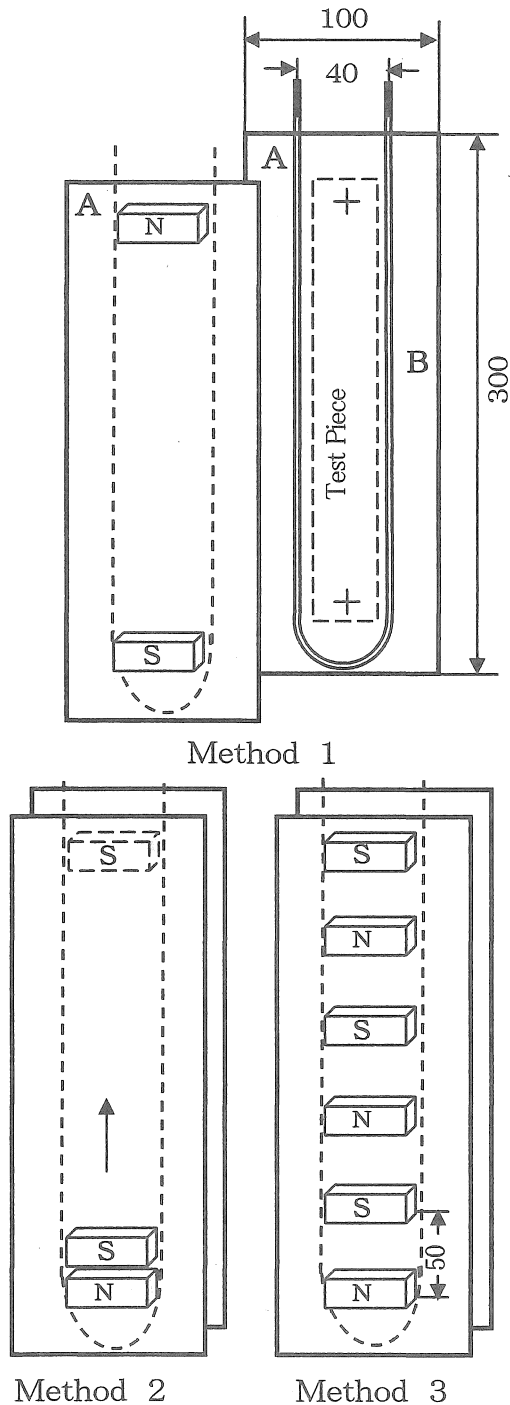


Fig.1 Schematics of the magnetic field application method 1, 2 and 3

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

B: Spacer (silicone rod, ϕ 4mm)

N, S: Ferrite magnet.(1cm x 2cm x 3cm, 1000G)

2・2 実験操作

2・2・1 注型

注型用パネルは2枚のアルミニウム板(厚さ2mm)をクリップで挟んで組み立てた。スペーサーとしてはシリコン丸紐(直径4mm)を使用した。(Fig. 1, Fig. 2の各図参照) エポキシ樹脂40g, 硬化剤10g, 及び「未洗浄研磨粉」50gを混合してパネルに注入した。後述のようにここで「洗浄研磨粉」を使い, 添加物を加える実験も行った。

2・2・2 磁場印加

(1) 標準型(長方形)試料

試料を注入したパネルに対してFig. 1のMethod 1~3の模式図で示した方式によって磁場を印加した。今回の実験ではフェライト磁石(角形, 1cmx2cmx3cm, 約1000G)に着磁, 着磁面は2cm x 3cmの面を使用した。図中にS,Nで示したように表面と裏面が着磁面である。

各方式の操作を下に示す。

Method 1: アルミパネルの両末端にマグネットをテープで固定した。

Method 2: マグネット1個を固定し, 他のマグネットを約50秒で他の末端までスライドさせたのち, 両マグネットを末端にテープで固定した。

Method 3: 極性を交互に逆にした6個のマグネットを約5cm間隔で排列しテープで固定した。

(2) U-字型試料

磁場印加の模式図をFig. 2に示した。Method 2では2個の磁石を中心から左右両端まで約50秒でスライドさせ, またMethod 3では磁石8個を間隔約5cmで排列した。

2・2・3 硬化

熱風乾燥機(島津 STAC P-45M)を利用し, 2段階硬化法(130°C/3.0hrs + 150°C/3.0hrs)によって硬化を行った。なお, 第1段階硬化反応は磁場印加用マグネットをアルミパネルに固定したまま行った。第1段階硬化反応が終了後, アルミニウムパネルを開いて取り出した硬化物の第2段階硬化反応を行った。後述のように第1段階硬化反応に入る前の未硬化状態でマグネットを取り外す実験(「Cut」)も行った。

2・2・4 抵抗値の測定

硬化終了後, 試料を切断してテストピースを作製し末端に抵抗測定端子(ボルトナット)を装着した(Fig. 3)。U字型試料の場合も同様に両末端に端子を装着した。端子間の抵抗値から体積固有抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)を求めた。なおここで測定端子間の距離を試料の長さとし計算に用いた。

2・2・5 ガラス転移温度(T_g)の測定

硬化物(約10mg)を試料として示差走査熱量計(島津DSC50, N_2 気流中, 10°C/min.)により T_g を測定した。

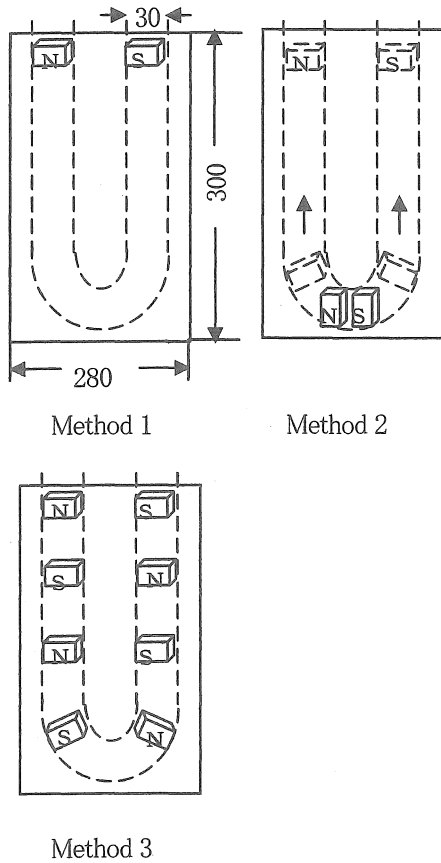


Fig.2 Schematics of U-shaped molds

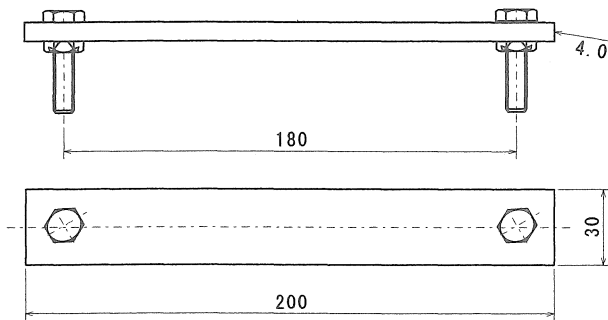


Fig.3 Test piece for measurement of electrical resistance

3. 結果と考察

3.1 磁場印加方式の比較

Method1~3によって磁場を印加した場合の標準型試料(Fig. 1)の ρ をFig. 4に示した。同図中、No Mag. は磁場を印加しない場合を示す。Method1ではNo Mag. の場合よりも ρ が大きく導電性向上効果はない。この原因は、マグネットが末端にあるため、中心部まで磁場が届かず線状構造が形成されなかつ

たこと、及びマグネット近傍では研磨粉がマグネットに吸引され、周辺に空白地帯が出現したためと思われる。Method2、及び

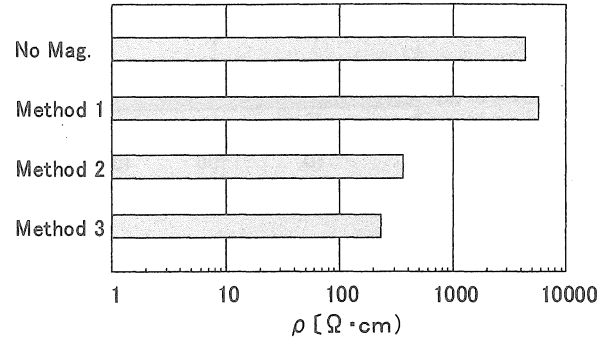


Fig.4 Comparison of magnetization methods

No Mag. : no magnetization

Method 3はいずれも導電性向上効果を示し ρ がNo Mag. の場合の1/10程度まで低下した。Method2では片方のマグネットが牽引されて離れるに従って研磨粉鎖の末端が成長して追従するため、両マグネット間の距離が増大しても成長末端での磁化の効果は低減しないと思われる。Method3では隣接マグネット間の距離が近いこと効果が大いものと思われる。Method 3では、内部の各磁極では左右から到達する研磨粉連鎖の先頭の極性が等しいため相互に反発しているはずであるが実際はMethod2と同様に ρ が大きく低下した。なお、Method3は試料の長さに応じてマグネット数を増加することができるため試料の長さによる制約がない方法である。

3.2 磁場印加中断の影響

電磁石を使用する場合を想定すると耐熱性の点から加熱環境下で使用することは好ましくない。そこで、加熱前にマグネットを取り外してその影響を観察した。Fig. 5は、2. 2. 3の標準的な操作により第1段硬化反応後までマグネットを保持した場合(「Thru」)と、加熱前にマグネットを取り外した場合(「Cut」)とを比較したものである。同図からMethod2とMethod3では、「Thru」の試料の ρ が「Cut」の場合の ρ より低く、やはり、第1段硬化後まで磁場印加を続けることが好ましいことがわかる。これらの場合、硬化の前にマグネットを取り外したため、研磨粉の線状構造が方向性を失い¹⁾、そのため軸方向の導電性が低下したと思われる。これに反して、Method1では逆に「Cut」の場合の ρ が「Thru」の場合より低いことがわかる。この場合は末端マグネットへの研磨粉の移動が起きており、この移動は樹脂の硬化まで続き導電性を低下させたと思われる。

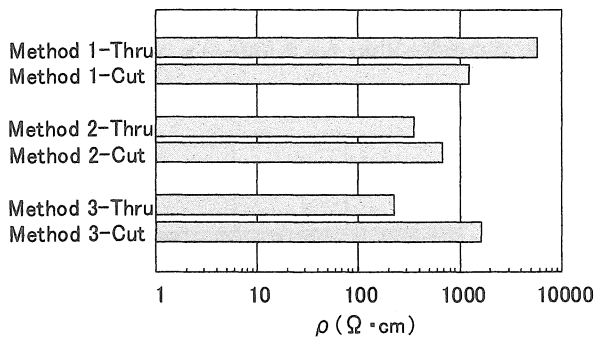


Fig.5 Effect of removal of magnetic field.

Thru: Magnetism applied throughout curing.
Cut: Magnet removed before curing procedure.

3・3 U字形試料における磁場印加の効果

Fig. 6は, U字形試料の場合について磁場印加(「Thru」操作)の効果を示したものである。このように導電路が曲がった場合もMethod2, Method3が有効であることがわかる。これに対してMethod1は, 標準形の場合と同様に磁場を印加しない場合より ρ が増加していることがわかる。

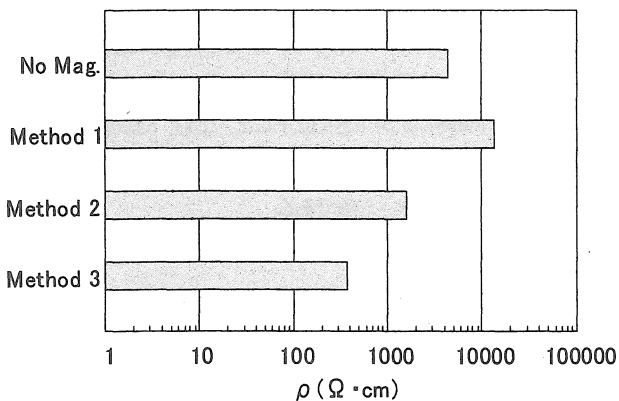


Fig.6 Comparison of magnetization methods for U-shaped mold.

3・4 「未洗浄研磨粉」と「洗浄研磨粉」の相違

Fig.7 には本研究の第二の課題として, 「洗浄研磨粉」を使った場合(Washed)と「未洗浄研磨粉」を使った場合(Not washed)の ρ を比較して示した。同図から, 磁場を印加しない場合(No.Mag.)を含めて, 未洗浄研磨粉を使用した場合の ρ は, 洗浄研磨粉を使用した場合の ρ の1/10程度であることがわかる。したがって, 導電性を改善する観点からは, 受け入れ研磨粉を洗浄しないことが好ましいという結論となった。この相違の原因を考察するため以下の実験をおこなった。

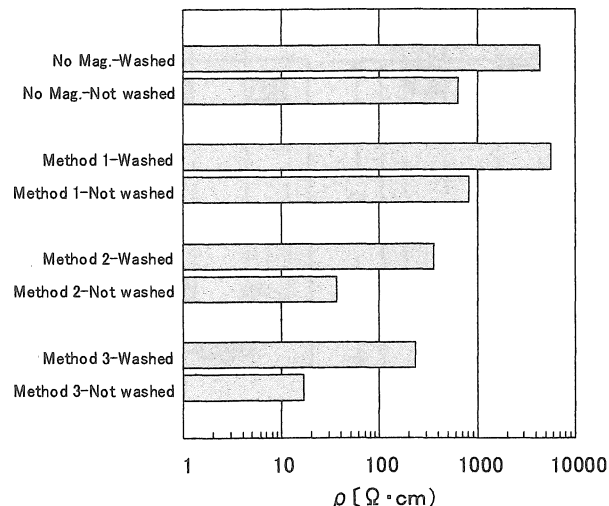


Fig.7 Effect of washing grinding chips.

Washed: the grinding chips washed with isopropyl alcohol.
Unwashed: grinding chips used as received.

3・5 軽油および関連物質の導電性増加作用

軽油の作用について考察するための実験の結果をFig. 8に示した。(標準型試料, Method2, 「Thru」方式による) 同図中, 「(1)Washed chips」は「洗浄研磨粉」を, 「(2)Unwashed chips」は「未洗浄研磨粉」を使って注型した場合を示す。

(3)~(12)には「(1)Washed chips」に添加物を加えて注型した場合を示した。(3), (4), (5)は市販の軽油(Light Oil)を5, 2, 0.5phr(part per hundred resin)添加した場合を示す。これらのグラフから軽油を2phr以上添加することにより ρ が100(Ω·cm)付近まで低下すること, またその際0.5phrの添加量では効果が減少することがわかる。(6)Recovered Oil は, 研磨粉のイソプロピルアルコール洗浄液を濃縮して回収した軽油分を示す。この場合は, 市販軽油を添加した場合よりも ρ はむしろ大きく, 付着軽油中には導電性増加作用のある物質は含まれていないことがわかる。

続いて, 軽油に含まれる炭化水素の代表的なものを添加した場合の ρ を示した。同図から, (7)n-Tetradecane(C₁₄), (8)n-Hexadecane(C₁₆), (9)n-Octadecane(C₁₈)は市販軽油と同程度の導電性向上作用を持つことがわかる。しかしながら, (10)n-Eicosane(C₂₀)は効果が低下している。高分子量炭化水素混合物である(11)Liquid Paraffin には導電性向上効果は全くなかった。これらのことから軽油の導電性向上効果は軽油中の炭化水素のうち低分子量のものによるものと思われる。この場合, 第一には炭化水素によってプレポリマー混合物の粘度が低下し磁場印加下での研磨粉の運動が容易となったことが考えられる。また第二には炭化水素によってエポキシ樹脂の熱収縮率が増大し, その結果硬化物の導電性が上昇した¹⁾ことが考えられる。

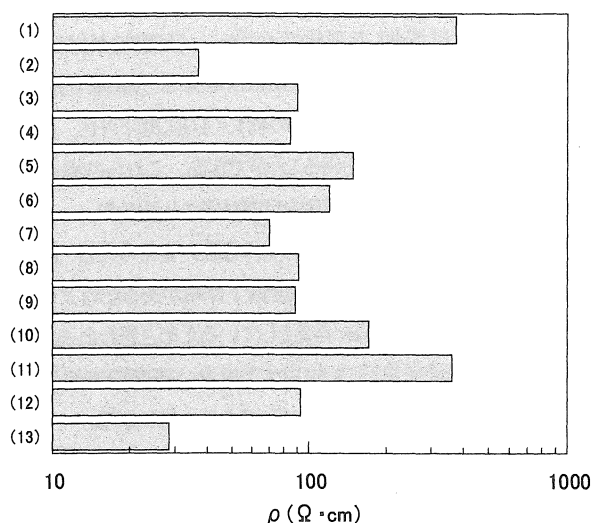


Fig.8 Effect of light oil and organic materials on electrical conductivity.

- (1) Washed chips.
- (2) Unwashed chips.
- (3) Light oil (5phr)
- (4) Light oil(2phr)
- (5) Light oil(0.5phr)
- (6) Recovered oil(5phr)
- (7) n-Tetradecane(5phr)
- (8) n-Hexadecane(5phr)
- (9) n-Octadecane(5phr)
- (10) n-Eicosane(5phr)
- (11) Liquid paraffin(5phr)
- (12) Decalin(5phr)
- (13) Decalin-treated chips.

3・6 洗浄操作の影響

上述のように、「洗浄研磨粉」に軽油を加えると ρ が大きく低下するが、「未洗浄研磨粉」を使用した場合((2) (Unwashed chips))の ρ までには至らずその途中にとどまっている。この違いの原因は研磨粉の「洗浄操作」にあると思われる。「未洗浄研磨粉」とエポキシプレポリマーを混合する(2) Unwashed chip s)の場合は、研磨粉表面の環境は軽油からプレポリマーに交替することとなる。したがって、研磨粉表面は研削加工の瞬間から軽油膜で保護され、空気と直接触れないままエポキシ硬化物中に移行したことになる。これに対して[Washed]研磨粉を使用する場合は表面が露出するため、保存中に表面が酸化されて非導電性の酸化物皮膜が形成したと考えられる。

これらのことの傍証として「デカリン置換実験」を行った。すなわち、高沸点炭化水素であるデカリンを使って2. 1と同様に研磨粉を洗浄し、吸引ろ過することによってデカリンが附着した研

磨粉を調製した。この研磨粉をエポキシプレポリマーに加えて成型をしたところ((13) Decalin-treated chips), 「未洗浄研磨粉」の場合((2) Unwashed chips)と同様に低い ρ を示した。

また、デカリンを「洗浄研磨粉」に添加した場合((12) Decalin (5phr))も軽油を添加した場合と同等の導電性向上作用を示すことがわかった。これらのことから、研磨粉表面を終始油膜で保護した状態に保ったことが良好な導電性の原因のひとつであることがわかる。

3・7 ガラス転移温度の変化

硬化試料のガラス転移温度Tgを測定した結果をFig. 9に示した。同図のパターンがFig. 8と著しく類似していることが注目される。ここで ρ とTgとの相関分析を行ったところ両者の間の寄与率R²は0. 65でかなり高い相関性を示した。

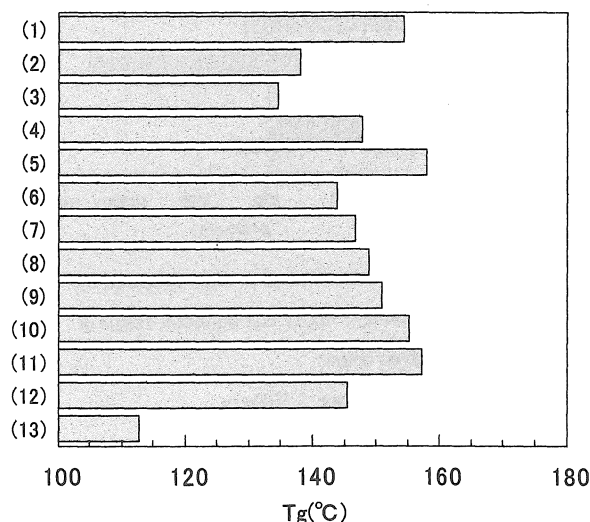


Fig. 9 Effect of additive to prepolymer on the glass transition temperature
Sample No. see Fig. 8

3・8 その他の樹脂の磁化注型

Fig. 10は、エポコート828(Epoxy(1))を含めてエポキシ樹脂2種類、不飽和ポリエステル樹脂2種類についてそれぞれ磁化方式の比較を行った結果を示す。ここで、Epoxy(1)はエポコート828の結果(Fig. 5)の再掲である。Epoxy(2)は反応性希釈剤を含む低粘度エポキシ樹脂で低粘度脂肪族ポリアミン系硬化剤で硬化させたものである。

Ester(1)は可撓性不飽和ポリエステル樹脂、Ester(2)は低粘度不飽和ポリエステル樹脂でいずれも市販品である。なお、不飽和ポリエステル樹脂類はMEKペルオキシド系重合触媒によって硬化させた³⁾。

Fig. 10から、いずれの樹脂でもMethod1が最も体積固有抵抗 ρ の高い硬化物を与えることがわかる。また、低粘度のEpoxy

y(2)とEster(2)の場合は, Method1と他の方式との差が著しいことがわかる. このことはMethod1では末端マグネットによる研磨粉の移動が起きること, また, その際, 低粘度のプレポリマー中では研磨粉の移動速度が大きいことを示唆している. また, 同図からは, 「Cut」操作と「Thru」)操作の効果のパターンが樹脂種の違いによらない共通のものであることがわかる.

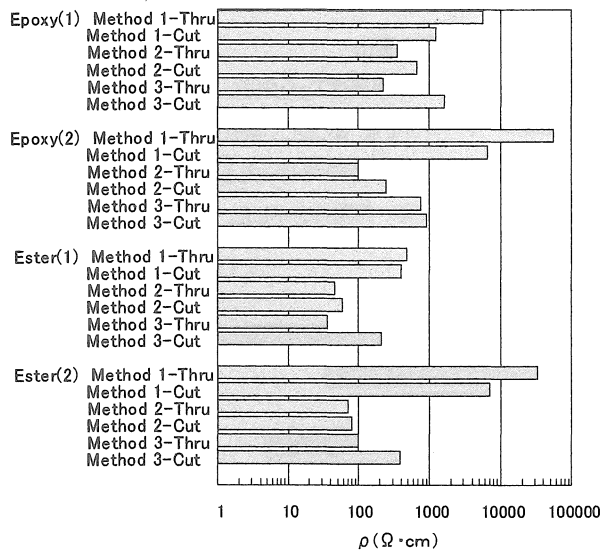


Fig. 10 Electrical conductivity of cured product prepared by the magnetization-curing of epoxy and polyester resins of various viscosity given below:

Epoxy(1) resin with hardener: 8.89 Pa·s,

Epoxy(2) resin with hardener: 0.99 Pa·s,

Ester(1): 1.81 Pa·s,

Ester(2): 200 mPa·s

(viscosity measured at 20°C)

“Thru”, “Cut”: see Fig. 5

4. 結論

(1) 長尺の, または湾曲した形状のエポキシ/研磨粉系材料の注型において, Method2, またはMethod3による磁場印加によって軸方向の ρ を無磁化の場合の約1/10に低下させ, ρ が $10^2 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の硬化物を得ることができる. これらの場合, プレポリマーが硬化するまで磁場を印加することが好ましい.

(2) 「未洗浄研磨粉」は「洗浄研磨粉」よりも低い ρ を与える. 第一の理由は, 軽油(炭化水素)には粘度低下作用があるためプレポリマー中での研磨粉の運動を容易としているためと思われる. 第二の理由は「未洗浄研磨粉」を使用する場合は研磨粉表面が軽油膜で保護され空気酸化を抑制しているためと思われる.

(4) エポキシ硬化物の ρ と T_g の間には大きな相関性が認められた. これは炭化水素類の可塑化作用と硬化収縮性への作用の相関が大きいことのあらわれであると思われる.

(5) 上記の諸現象は高粘度と低粘度のエポキシ樹脂と不飽和ポリエステルを磁化注型に際しての共通の性質を思われる.

本研究に際し, 樹脂試料を提供くださいましたジャパンエポキシレジン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20002-301726(Oct.2002)

(受理 平成15年4月30日)