

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 (2)

研磨粉充填エポキシ樹脂の熱安定性

Study on Grinding Chips as Conductive Filler for Plastics (2)

Thermal Stability of Epoxy Composite

吉川俊夫* , 山田英介** , 中原崇文***

Toshio.Yoshikawa* , Eisuke.Yamada** and Takafumi.Nakahara***

Abstract Epoxy resin composites containing steel grinding chips as a conducting filler was subjected to heat cycling tests in order to evaluate the thermal stability of electrical resistance. The effect of the content of grinding chips, magnetization and precure temperature in the curing process was examined and this resulted in finding the thermal stability to depend mainly on the precure temperature: the higher the precure temperature, the higher was the thermal stability. There was also shown to be a minimum value in the electrical resistance of the composites at the temperature between 50 and 100°C. The ratio to the minimum resistance was found to depend mainly on the precure temperature. It has therefore been clarified that the thermal coefficient of the electrical resistance in the epoxy composites can be controlled by adjusting the precure temperature in the curing process.

1. はじめに

我々は、研磨工程から排出される研磨粉を回収、洗浄してエポキシ樹脂に添加することにより、導電性硬化物を得たこと、また、プレポリマー混合物に磁場を印加することにより硬化物の導電性が改善されることを見出し、研磨粉量とプレキュア温度が導電性に与える影響も検討した¹⁾。

これらの導電性硬化物については発熱体としての用途が考えられるため、熱安定性の検討が必要である。加熱中のエポキシ樹脂の劣化や、研磨粉によって形成された導電路の切断などによって抵抗値が変動する恐れがあるからである。一方、抵抗値の温度係数が正で大きい場合は自動的な温度調節機能を持つ発熱体とすることができる。このような「Positive Thermal Coefficient」材料としてはカーボンブラック／PP系の商品が開発されている。

そこで、本報告では、研磨粉／エポキシ系硬化物の抵抗の熱安定性を加熱サイクルテストによって観察し、また、抵抗値の温度変化曲線を求めた結果²⁾について述べる。

2. 実験

2・1 試料の調製

注型硬化実験¹⁾で得た硬化試料を利用した。硬化試料から紙製の注型容器を剥離し、直方体(幅2.0 cm, 長さ28 cm, 高さ約0.8 cm(研磨粉量によってわずかに変動する。))の硬化樹脂を得た。この両端にFig. 1に示したように抵抗測定用の端子(ボルトナット)を取り付けた。なお、Fig. 1には前報での磁化の方向を矢印で示した。

本研究では、(1)研磨粉量、(2)磁化電流、および(3)プレキュア温度、の3因子のそれぞれの影響について解析することとした。そのため硬化試料から次の条件で調製した試料を選んだ。(括弧内は変化させない因

*愛知工業大学 総合技術研究所 (豊田市)

**愛知工業大学 工学部応用化学科 (豊田市)

***愛知工業大学 工学部機械工学科 (豊田市)

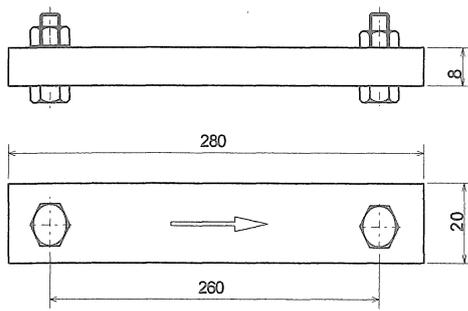


Fig.1 Test piece of cured epoxy resin for measurement of electrical resistance

子の共通設定条件を示す.)

- (1) 研磨粉量 (p h r) 80, 120, 150 (磁化電流 5 A, プレキュア温度 160°C)
- (2) 磁化電流 (A) 0, 1, 2, 5, 10 (研磨粉量 120 p h r, プレキュア温度 160°C)
- (3) プレキュア温度 (°C) 100, 130, 145, 160 (研磨粉量 120 p h r, 磁化電流 5 A)

ここで、「p h r」は樹脂 100 g 当りのグラム数、磁化電流 0 (A) は全く磁化をしない場合、を示す。また、プレキュア温度とは、「プレキュア温度 / 3 時間 + 160°C / 3 時間」の 2 段加熱硬化プログラムでの前段階の加熱炉温度を示す。なお、この段階でエポキシ樹脂は硬化発熱ピークを示し、試料温度が一時的に設定炉温よりも高くなることがあったため、必ずしも試料温度を正確に示すものではない。なお、ここで使用した硬化試料は上記の調製条件の変動にかかわらずガラス転移温度 T_g (D S C 法) が 174~176°C の範囲にあった。

2・2 加熱サイクルテスト

試料を加熱炉(島津熱風定温乾燥機 S t a k - P 4 5 M) にセットして抵抗計に接続し、「150°C / 10 時間 + 室温 / 1 4 時間」の加熱 / 室温サイクルを繰り返しながら抵抗値を連続的に測定した。

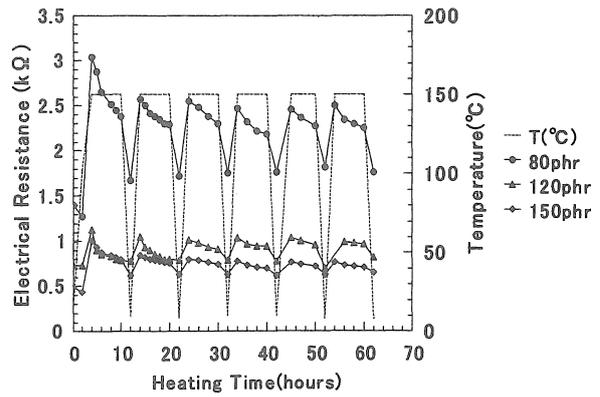
2・3 抵抗値の温度依存性の測定

加熱サイクルテストが終了して安定化した試料を使用した。試料を加熱炉にセットして抵抗計と接続し、加熱炉の温度を室温より逐次段階的に加熱し、各温度での試料の抵抗値を測定した。なお、抵抗値の安定化のため、各温度で 30 分保ってから測定を行った。

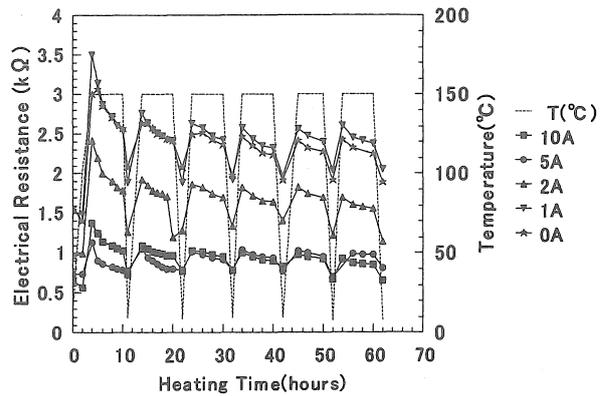
3. 結果と考察

3・1 抵抗値の熱安定性

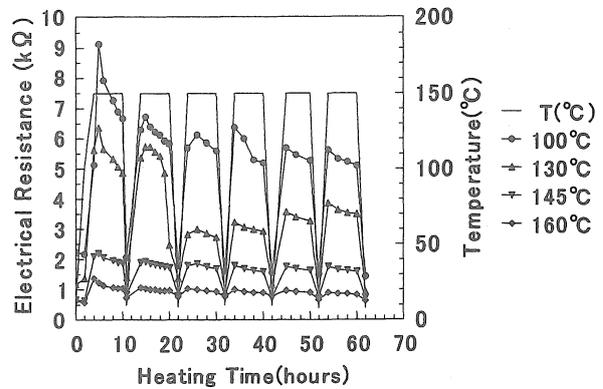
抵抗値の熱安定性については (1) 150°C での抵抗



(a)



(b)



(c)

Fig.2 Heating cycle test for cured products.

- (a) Effect of grinding chips content
 - (b) Effect of magnetizing current
 - (c) Effect of precure temperature
- Fixed levels: 120p hr, 5A, 160°C

値とその経時シフト (Fig. 2, Fig. 3), および (2) 加熱インターバルでの室温での抵抗値のシフト (Fig. 4) の両者で判定することとした。

Fig. 2, (a), (b) (c) は 3 種の因子をそれぞれパラメーターとした加熱サイクルテストの結果を示す。ここで台形のプロットは温度を示す。なお、室温での経過時間は同図の時間軸には算入していない。

いずれの場合においても、加熱時に抵抗値が著しく増加すること、および、最初の加熱サイクルでは、恐らく硬化反応のため抵抗値が変動するが、加熱サイクルを繰り返すことにより、逐次、定常的なパターンに収斂することがわかる。一方、定常的なパターンにおいても加熱時に抵抗値が徐々に低下するが、室温からの再加熱により加熱初期の値に回復していることがわかる。このような現象は、研磨粉の凝集状態の熱的な可逆的变化によるものと推定できる。加熱中のこのような凝集状態の変化による抵抗値のシフトは熱可塑性高分子/カーボンブラック系について紹介されている³⁾。

Fig. 2 (a) は「研磨粉量」をパラメーターとしたものである。研磨粉量が多い場合は、加熱しても抵抗値の変化は少ないが、研磨粉量が少ない場合は加熱による抵抗値の変化が大きいことがわかる。 Fig. 2 (b) は「磁化電流」をパラメーターとしたものである。磁化電流が大きい場合は、加熱しても抵抗値の変化は少ないが、磁化電流が小さい場合は加熱による抵抗値の変化が大きいことがわかる。 Fig. 2 (c) は「プレキユア温度」をパラメーターとしたものである。プレキユア温度が高い場合は加熱しても抵抗値の変化は少ないが、プレキユア温度が低い場合は加熱による抵抗値の変化が大きいことがわかる。

このような個別的な結果を総合的に考察するため、Fig. 2の各結果に「標準化操作」を加えてFig. 3に誘導した。すなわち、Fig. 3は、各試料について、抵抗値Rを、平均室温抵抗R₀（加熱インターバル5点と加熱サイクルテスト前後2点の合計7点の室温抵抗の平均値）との比(R/R₀)に変換したものである。また、同図ではR/R₀を対数表示とした。

このように変換することにより、各因子の効果を共通のベースで比較することができる。

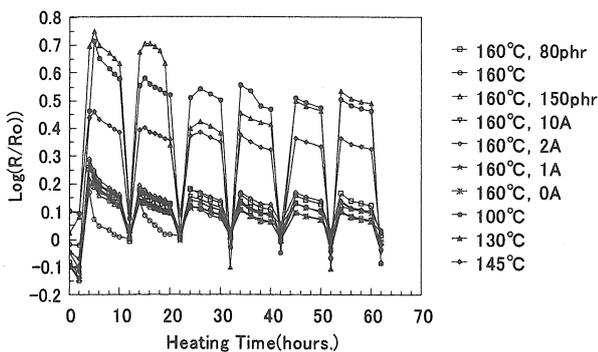


Fig.3 Heating cycle tests showing the resistance ratio(R/R₀), where R₀ is the average resistance at room temperature.

Fig. 3では、試料群が、「プレキユア温度」によってグループ分けされていることがわかる。プレキユア温度が160°Cの試料のグラフはほぼ束状に集約され

ている。したがって、プレキユア温度が160°Cである限り、研磨粉量や磁化電流が変化しても（無磁化の場合を含む）、R/R₀への影響は限定的で、試料は同程度に安定であることがわかる。プレキユア温度が低く、100~145°Cの場合は、加熱時にR/R₀が大きく増加し、抵抗の熱安定性が低いことがわかる。

このように変換することによって、異常な測定値の判別が容易になると思われる。例えば、同図中の第1~第2加熱サイクルで下方に外れている測定値(磁化電流5.0Aの試料(Fig. 2 (b)))については、測定に際して何らかの異常があったと推定できる。

Fig. 4にはFig. 3から加熱インターバルでの室温での測定値についてのR/R₀のみを抽出し、加熱サイクル(累計加熱時間として表示)との関係を示した。加熱サイクル毎にR/R₀はランダムに変動しているが特定の方向へのシフトはなく、その変動範囲は±30%以内であることがわかる。ただし、プレキユア温度の低い試料はやや変動が大きい。

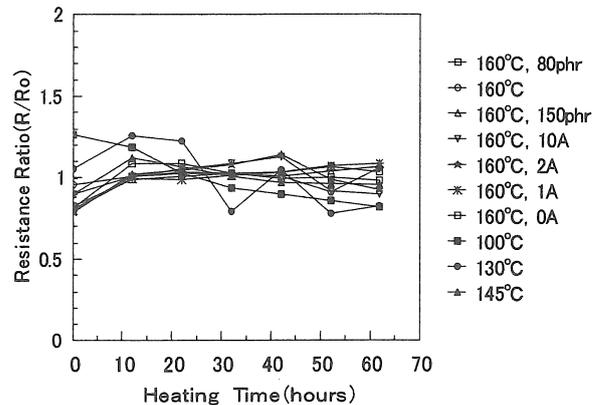


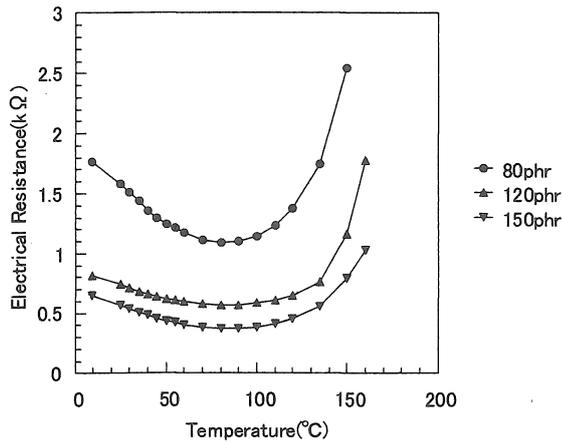
Fig.4 Change of resistance at room temperature by the heating cycles for the resins molded by various conditions.

3・2 抵抗値の温度依存性

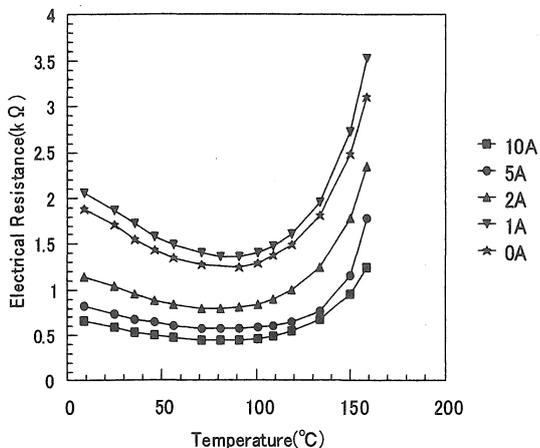
Fig. 5 (a), (b), (c) はそれぞれ、研磨粉量、磁化電流、および、プレキユア温度をパラメーターとして、抵抗値と温度の関係のプロットしたものである。

いずれも、上方に凹状の曲線を示すことが興味のある点である。幅広い極小ピークが50~100°Cの範囲にあることがわかる。実用的には極小点よりも高温側の特性が重要であると思われる。

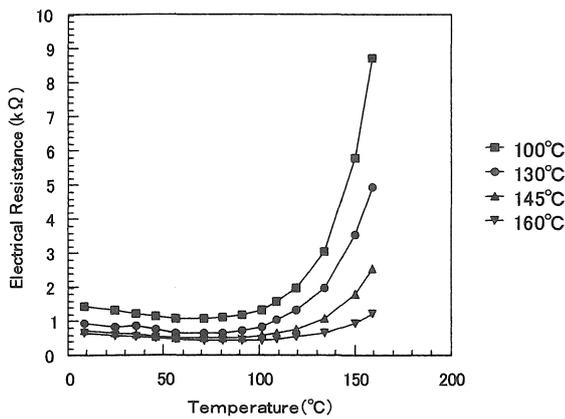
Fig. 5 (a) は「研磨粉量」をパラメーターとしたものである。同図から、研磨粉量が多いほど曲線は下方に位置して抵抗値が低いこと、および、150°C付近から抵抗値が急激に上昇することがわかる。 Fig. 5 (b) は「磁化電流」をパラメーターとしたものである。ここでは、磁化電流が大きいほど、曲線は下方に位置して抵抗値が低いことがわかる。 Fig. 5 (c) は、「プレキユア温度」をパラメーターとした



(a)



(b)



(c)

Fig.5 Effect of molding conditions on the thermal character of the cured resins.

- (a) Effect of grinding chips content
- (b) Effect of magnetizing current
- (c) Effect of pre-cure temperature

ものである。Fig. 5 (a), (b) と比べ低温側の傾斜が少ないが、やはり極小値を持つU字型曲線を示

している。また、プレキュア温度が高いほど曲線は下方に位置し抵抗値が低いことがわかる。

ここでも、熱安定性の場合と同様に、基準抵抗との比に変換して各因子の影響を総合的に解析することとした。そのため、Fig. 5 (a), (b), (c) の各曲線の抵抗値Rを各曲線の極小値R_{min.}との比 (R/R_{min.}) に変換し、更に、対数表示してFig. 6の「標準化温度曲線」に変換した。Fig. 6から、この場合も、プレキュア温度によって試料がグループ分けされていることがわかる。プレキュア温度が160°Cの場合の各試料のグラフはほぼ束状に集約されており、研磨粉量や磁化電流の影響は限定的であることを示している。

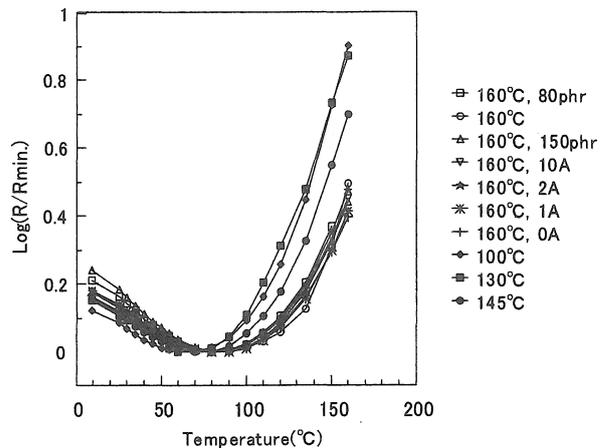


Fig.6 The temperature-dependence of relative resistance(R/R₀) for resins molded by various conditions

また、これらの標準化温度曲線はほぼ相似形で、プレキュア温度が低い場合は低温側へシフトしていることがわかる。したがって、プレキュア温度の低い試料は温度上昇の影響を早期に受けることとなる。

カーボンエポキシ系硬化物は、皮膜またはソリッド抵抗体の基礎素材である。中村ら⁴⁾は、カーボンエポキシ系皮膜抵抗体の抵抗値の温度変化について詳細に検討し、温度特性が、極小値を持つU字型曲線を示すことを実験および理論で明らかにした。中村らによれば、この場合、低温側で抵抗値が上昇するのは、カーボン粒子間の導電性が熱活性型であり、低温になるほど抵抗値が増大するためである。また、高温側で抵抗が増大するのは樹脂の熱膨張によるカーボン鎖の切断によるものである。更に、抵抗が最低になる温度はこれらの両過程の競合が鋭敏に現れる点である。

本研究の研磨粉・エポキシ系の試料についても上記カーボン充填剤の場合と同様なU字型曲線が得られたため、基本的な温度変化メカニズムは同じであると思われる。

前節の結果と併せると、プレキュア温度は硬化物の抵抗の温度特性 (加熱安定性と温度依存性) をコントロー

ルする重要な成型条件であるといえよう。これに対して、研磨粉量と磁化電流は硬化物の抵抗値の絶対値には影響するが温度変化比には影響が少ないと思われる。

4. 結 論

研磨粉・エポキシ系硬化物について、(1) 研磨粉量、(2) 磁化電流、及び(3) プレキュア温度、が硬化物の抵抗値の熱安定性と温度特性に与える影響を検討した。

加熱サイクルテストにより、熱安定性については以下のことがわかった。

- (1) 室温での抵抗は150℃の加熱処理に対して安定である。
- (2) 昇温による抵抗の増加比は成形時のプレキュア温度でほぼ決定される。高いプレキュア温度で成型された試料ほど昇温による抵抗値の増加が少ない。
- (3) 加熱中、抵抗値は、初期の加熱サイクルでは残留硬化反応によると思われる低下が見られるが、逐次定常状態に至る。
- (4) 加熱中の抵抗値は、定常化後も徐々に低下する傾向があるが、室温に冷却後、再加熱すると前サイクルの加熱初期の値に回復する。この現象について著者らは、研磨粉の凝集状態の温度的な可逆変化が繰り返されていると推定している。

温度特性については以下のことがわかった。

- (1) 各試料の抵抗値の温度曲線は極小値Rmin. を50～100℃に持つU字型を示す。
- (2) 抵抗値Rと極小値Rmin. との比(R/Rmin.) を温度に対してプロットした「標準化温度曲線」は、プレキュア温度の影響を大きく受け、高いプレキュア温度で成型された試料の曲線は高温側に、低いプレキュア温度で成型された試料の曲線は低温側に位置することがわかった。したがって、後者の温度依存性がより大きいといえる。

謝辞

エポキシ樹脂試料を提供して頂きましたジャパンエポキシレジン株式会社に御礼申し上げます。

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) 日本材料学会編, "複合化と材料", 裳華房(1993) p. 251
- 4) 中村修平, 伊藤篤, 小笠原幸夫, 加藤光, 澤五郎, 折田智, 坪田一成, カーボン樹脂系皮膜抵抗体の電気伝導, 電子情報通信学会論文誌, Vol. J70-C, 103~113(1987)

(受理 平成15年4月30日)