

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(1)

エポキシ樹脂への利用と磁場の効果

Study on Grinding Chips as Conductive Filler for Plastics(1)

Application for Epoxy Resin and Effect of Magnetic Field

吉川俊夫^{*}, 岩田博之^{*}, 中原崇文^{**}

Toshio.Yoshikawa^{*}, Hiroyuki.Iwata^{*} and Takafumi.Nakahara^{**}

Abstract The use of waste chips from high-speed grinding processes was examined as an electrically conductive filler in an epoxy resin. The chips were mixed with the liquid epoxy resin, and the mixture was magnetized by being passed through a solenoid coil. The mixture was then cured in an oven. High content of the chips, strong magnetizing currents and high precure temperatures increased the final conductivity of the cured product. By this method, cured products having electrical resistivity of $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ were obtained.

1. はじめに

研磨粉は鋼材類の研削工程から排出される副生物である。排出時は研削油が付着しているが溶剤洗浄によって容易に脱脂精製できる。精製された研磨粉は金属粉末性の新材料である。研磨粉について、我々はプラスチック用の導電性充填剤としての用途に着目した。プラスチックとしてエポキシ樹脂を選び、研磨粉を充填したエポキシ樹脂の導電性について研究した結果¹⁾について報告する。

金属粉末性の充填剤としては、従来、銅、銀、アルミニウムなどの粉末が研究されている。これらの金属粉末と異なり、鋼材由来の研磨粉は磁化性を持っていることが特徴である。また、残留磁性を持つ点が軟鉄粉末とも異なっている。

磁化性を持っているため、研磨粉と液状エポキシ樹脂の混合物に磁場を加えてから硬化させた場合、研磨粉は導電性の線状構造または網目構造を形成して樹脂中に固定されるであろう。したがって、研磨粉は、注型時には粉末であるため流動性が良く、硬化した樹脂中では繊維状充填剤として導電性を発揮することが期待できる。そのため、今回の研究の第1の目的は、磁化操作が研磨粉/エポキシ樹脂硬化物の導電性に与える効果

を確認することである。

一方、エポキシ樹脂の中の研磨粉はエポキシ樹脂の硬化反応やそれに伴う体積収縮に遭遇し、その影響を受ける。そのため、研究の第2の目的は、エポキシ樹脂の硬化過程中的導電性の変化を追跡することである。なお、エポキシ樹脂の硬化反応を系の電気的性質をモニターして追跡する研究^{2~4)}や、カーボンブラックを添加したエポキシ樹脂の硬化反応を追跡する研究⁵⁾はあるが、金属粉末を添加した系についての追跡研究は見いだすことができなかった。

また、上記の諸実験の前に、研磨粉試料の粒度、形状、および磁化研磨粉層の形成についても検討したので併せて報告する。

2. 実験

2・1 材料

2・1・1 研磨粉

本研究の研磨粉試料は研削油として約15重量%の軽油を含んでいたため、イソプロピルアルコールで洗浄乾燥し、ふるい分けして75 μm 以下の微細画分(3・1 参照)を使用した。

2. 1. 2 エポキシ樹脂

*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)

エポキシ主剤としてはジャパンエポキシレジン株式会社製エピコート828 (エポキシ当量187 g/eq., 粘度(25°C) 140 P) を使用した。硬化剤としては同社の変性芳香族ポリアミン系硬化剤エピキュアW (アミン価630 (KOHmg/g), 粘度(25°C) 160 cP) を使用し, 両者を重量比4:1で混合した。

2・2 操作

2・2・1 注型容器の作製

ケント工作用紙を使って, 幅2.0 cm, 高さ1.5 cm, 長さ28 cmの直方体形の容器を作製した。その両端内面に粘着アルミテープを貼付して電気抵抗測定用の電極とした。

2・2・2 樹脂組成物の調合

40 gのエピコート828, 10 gのエピキュアW, および所定量の研磨粉を混合し, 上記の注型容器に注入し, 室温で減圧脱泡した。以下, 研磨粉量は, エポキシ主剤と硬化剤の混合物(エポキシプレポリマー) 100 gに対するグラム数(phr: part per hundred resin)で示すこととした。なお, 研磨粉を150 phr加えた場合は混合物はパテ状となって流動性がなくなったため, スパチュラで注型容器に移した。

2・2・3 磁化

本研究で採用した「牽引法」による磁化方式をFig. 1に示した。この方法により, 上記のような細長い注型容器中の試料を磁化することができる。本研究では, 磁化用コイル(内田洋行, TF型, コイル部の長さ5.0 cm, 巻き数: 400, 抵抗: 1.3 Ω) に直流電流を流し, 注型容器を一定速度で牽引通過させた。牽引速度を変えることにより試料の各部分がコイル中を通過する時間(磁化時間)を調節した。

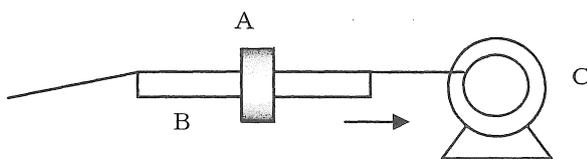


Fig.1 Schematics of the magnetization of the grinding chips in epoxy resin

A:solenoid coil B:paper casting mold C:motor

2・2・4 硬化

注型容器を熱風循環乾燥機(島津, STAK-P45M)に入れ, 所定温度に加熱した。加熱中, 注型容器末端のアルミテープ電極間の抵抗をデジタルマルチメータにより, また試料温度を試料に挿入した熱電対により測定した。

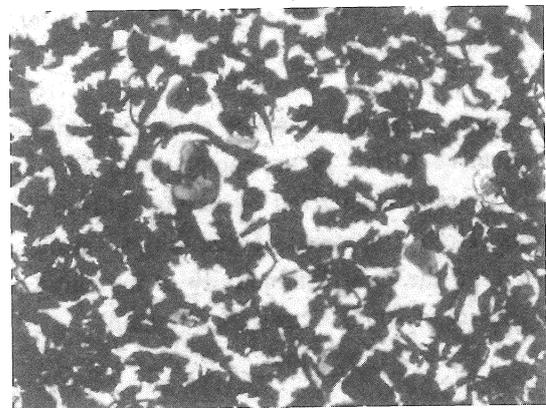
硬化方式としては, 160°Cで4時間加熱する1段硬化法, または, 低い温度(プレキュア温度)で3時間反応を進めてゲル化させた後160°Cで3時間加熱する2段硬化法を採用した。

2・2・5 磁束密度の測定

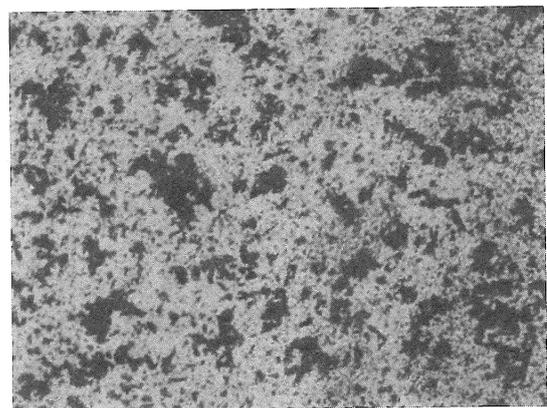
簡易磁束計(島津TM-501)を使用して硬化試料末端の磁束密度を測定した。



(a) over 150 μm



(b) 150~75 μm



(c) under 75 μm

Fig.2 The optical micrographs of sieved fractions of the grinding chips.

3. 結果と考察

3・1 研磨粉の粒度と形状

自動ふるい機によって研磨粉を150 μm以上の粗画分(0.

45 wt. %), 150~75 μm の中間画分(2.44 wt. %), および75 μm 以下の微細画分(97.11 wt. %)に分離し, 各画分を流動パラフィンに分散させて光学顕微鏡により観察した. Fig. 2 (a) は粗画分中に見いだされるリボン状の研削屑を示す. 一部には透明な繊維状物質があるが直交ニコル下の観察では着色しているため, 混入した高分子繊維と思われる. 粗画分はこれらと, 研削砥粒と思われる結晶性物体が主要成分であった.

Fig. 2 (b) は中間画分を示す. 中間画分は複雑な形状の金属塊の混合物であることがわかる. 中間画分には砥粒の破片と思われる透明な結晶性物質も見られる.

Fig. 2 (c) は研磨粉の主体である微細画分を示す. 微細画分は種々の形状をした大小さまざまな破片からなっていることがわかる.

なお, Fig. 2およびFig. 3中には縮尺を示さなかったが, すべて画面の横幅はほぼ2 mmに相当する.

3・2 磁化による研磨粉の構造化

樹脂中の研磨粉の挙動を観察するため, エポキシプレポリマーに20 phrの研磨粉を添加し, スライドガラス鏡検試料として光学顕微鏡により観察した.

Fig. 3 (a) は磁化前の状態を示す. 研磨粉は突起の多い形状のものが多いため, 相互にからみあったかさ高い構造を形成していることがわかる.

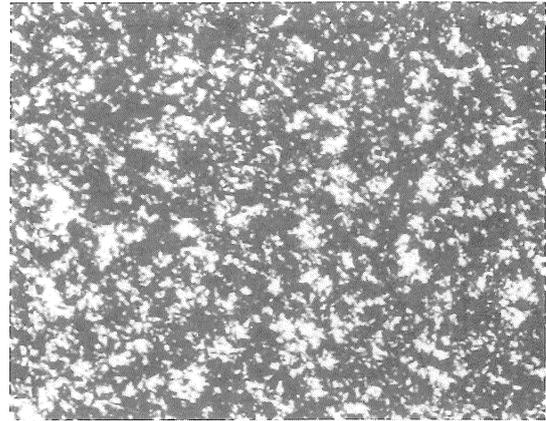
Fig. 3 (b) は Fig. 3 (a) の試料に水平方向に磁場を印加したものである. 磁化により, 研磨粉が束状に集合し, 方向性を持った網目構造へ変化していることがわかる.

参考実験として, 研磨粉をベンゼン中で自由沈降させて沈降層のかさ比重を測定したところ, 1.49 (g/cm^3)であったが, 沈降層に外部から磁場(100 mT)を印加し, 振り混ぜて再度沈降させたところ, かさ比重は1.30に低下した. このように研磨粉は元來かさ高いが磁化によって更にかさ高くなることがわかった. 試薬鉄粉と試薬アトマイズド鉄粉についても同様の観察を行ったところ, かさ比重はそれぞれ, 2.2および3.07であり, 磁化操作を加えても両者のかさ比重は変化しないことがわかった.

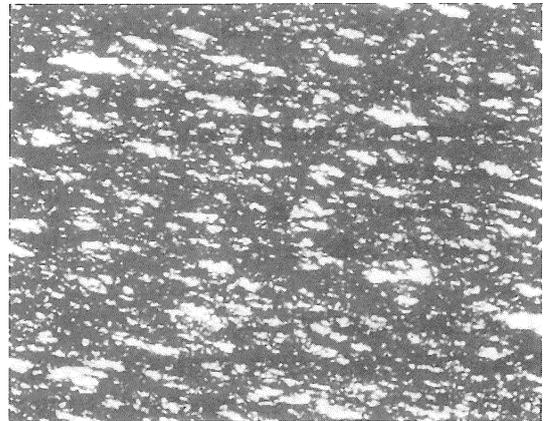
なお, 注型容器に入れた研磨粉/エポキシプレポリマー混合物に磁場を印加すると, 添加量により, 混合物の流動性が低下するか, または, 外見上ゲル化して流動しなくなった. この現象は磁化された研磨粉が線状に連結したこと, または, 網目構造を形成したことによると推定している.

研磨粉量が多い場合は, 実際の硬化樹脂中の研磨粉の網目構造を観察することは困難である. そこで, 極端に添加量の少ない試料を観察した結果を Fig. 3 (c) に示す. 同図は, 硬化樹脂中に見いだされた網目構造を示す. 研磨粉が非常に少ない(0.3 phr)ため, もはや, 層は形成されず, 網目状の研磨粉によって通電($10^4 \text{ k}\Omega$)が起きていることがわかる. 研磨粉は磁化直後は磁場方向に配向していたと思われるが試料硬化物では研磨粉間の連結は保たれているが方向性を失っ

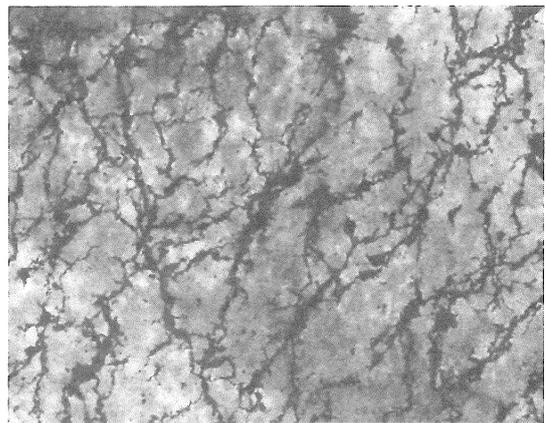
ていることがわかる.



(a) In liquid epoxy prepolymer before magnetization
Grinding chips:20phr



(b) In liquid epoxy prepolymer after magnetization
Grinding chips:20phr



(c) In cured epoxy resin
Grinding chips:0.3phr

Fig.3 The optical micrographs of the grinding chips in liquid epoxy prepolymer and cured resins
Curing : 160°C 4.0hours

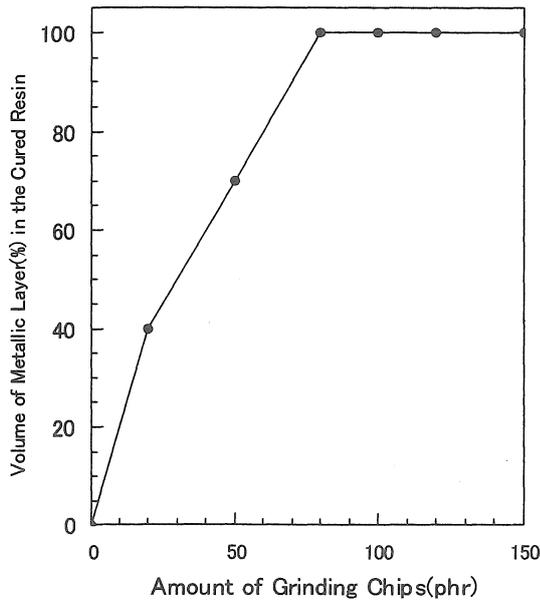


Fig.4 The relationship between the volume of the grinding chips layer and the amount of the grinding chips.

Magnetization:5A,3sec.

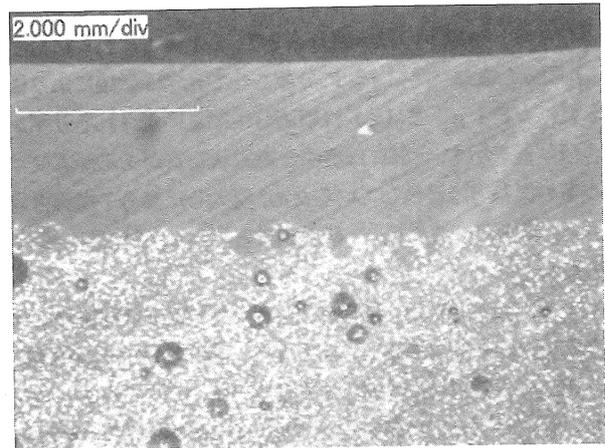
Curing:160°C,4hours.

3・3 硬化物中の研磨粉層の形成

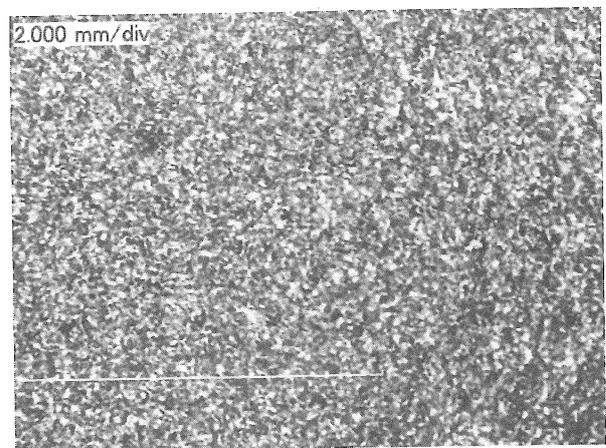
注型容器を使用して硬化した場合, 研磨粉量が少ない場合は, 硬化物上部に樹脂のみの層, 下部に沈降研磨粉を含む層(研磨粉層)が分離することが観察された. この研磨粉層の内部は目視上均一であり, 切片の重量を測定する方法では場所による密度差は測定できなかった. 硬化物の断面に現れる境界線から研磨粉層の容積率を求め, それと研磨粉量との関係をFig. 4に示した. Fig. 4から, 研磨粉量の増加とともに研磨粉層の容積が増加し, 研磨粉量が80phrに達すると研磨粉層が全体に広がり, 硬化物は均一な組成となっていることがわかる. ベンゼン中での参考実験のかさ比重から推算すると, 磁化研磨粉の網目構造が全容積を占める場合の研磨粉量は120phrであった. 従って, エポキシプレポリマー中では研磨粉の網目構造はベンゼン中よりも更にかさ高くなっていることがわかる.

研磨粉が80phr以上の領域では状況が変わり, 研磨粉量の増加に伴って研磨粉が逐次密に充填されると思われる.

Fig. 5 (a) は2層を形成している硬化物の断面の例である. 2層の界面が明確に存在することがわかる. この例では, 上昇中に研磨粉層に捕捉された気泡と気泡の核となっている異物が観察できる. 界面には気泡が離脱したときの形跡と思われる凹部が残っている. Fig. 5 (b) は研磨粉量が120phrの場合の硬化物の表面を示す. 同図は, 研磨粉層が表面に露出していることを示すものである. この場合, 表面の外観はサンドペーパー状で光沢が全くない. これに比べて, Fig. 5 (a) のように研磨粉層が表面に至っていない試料は光



(a) The cross-section of a cured resin.



(b) The grinding chips appearing on the surface of a cured resin.

Fig.5 The photographs of cured resins

Magnetization: 5A,3sec.

Curing: 160°C,4.0hours

沢のある樹脂表面を示し, 表面は導電性を持たない.

調査時の観察とこれらの結果から, 流動性がある注型可能であり, 均一な組成を持つ硬化物が得られる磁化研磨粉の範囲は80~120phrであるといえる.

3・4 研磨粉添加量と硬化物の導電性の関係

以下において, 硬化物の抵抗値は, 硬化過程(2・2・4参照)での測定と同様に, 注型容器の長軸方向(磁化方向, Fig. 1参照)の末端内壁に貼付したアルミテープ電極の間(28cm間隔)の抵抗値を測定したものである. 上記のように2層に分離している場合は上層(樹脂)と下層(研磨粉/樹脂)の両者の並列抵抗を測定していることになる. 他の条件を一定とし, 硬化物の抵抗値と研磨粉量との関係を調べたところ, 抵抗値は研磨粉量の減少とともに急激に増大することがわかった.

そこで, 抵抗値R(kΩ)と研磨粉量W(phr)との関係を両対数グラフにプロットしたところ, Fig. 6に見られる

ように両者は良好な直線性を持つことがわかった。なお、この直線性は、硬化物が研磨粉層のみからなる領域と、研磨粉層と樹脂層に分離する領域にまたがっている。直線の勾配から、 $RW^{1.54} = \text{一定}$ 、即ち成形物の導電率は研磨粉量の1.54乗に比例することがわかった。

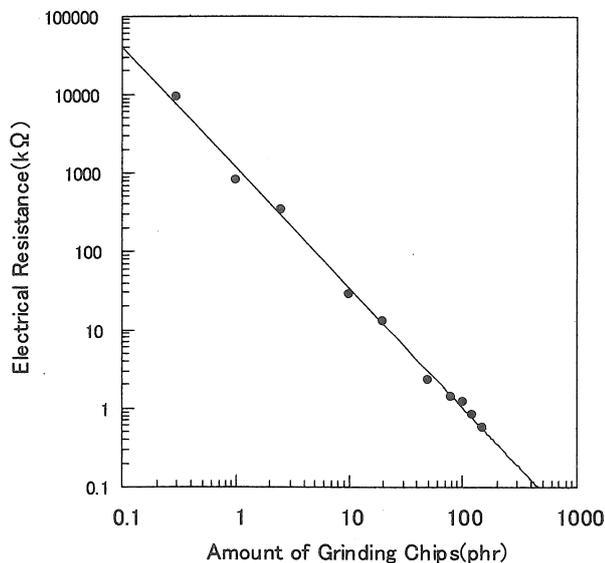


Fig.6 The relationship between the amount of the grinding chips and the electrical resistance of the cured product.

Magnetization: 5A, 3sec.

Pre-curing: 130°C, 3.0hours

Post-curing: 160°C, 3.0hours.

もし、研磨粉層の密度が一定でその導電率が一定ならば、導電性は研磨粉量の1次に比例する筈である。次数が大きい理由として、層が厚くなることまたは層の密度が増加することにより、内部研磨粉の配向性が安定化したためと推定している。

なお、Fig. 6の測定点よりも低濃度の領域では本研究の試料形状では抵抗値を測定することができなかった。

3. 5 硬化物導電性の磁化電流、磁化時間依存性

Fig. 7にはFig. 1の装置で、磁化電流を1A~10A、磁化時間を0.7秒~1.8秒に変動させて、エポキシプレポリマー/研磨粉(120phr)混合物を磁化した場合の硬化物の抵抗値を示した。同図には、また、磁化操作を省いた無磁化(0A)の場合の抵抗値も示した。同図から、磁化電流が大きいほど、硬化物の抵抗値が低いことがわかる。磁化電流10Aを印加することにより、無磁化の場合の抵抗値1.78kΩ(101.7Ωcm)と比べて抵抗値は0.6kΩ(34.0Ωcm)となり、約1/3に低下させることができた。研磨粉自体の磁化は瞬間的に達成されるが、研磨粉が粘度の高いエポキシプレポリマー中で配向、移動、結合などの運動をするためには一定の時間が必要であるが本研究の試料では、磁化時間は1秒程度で充分であることがわかる。

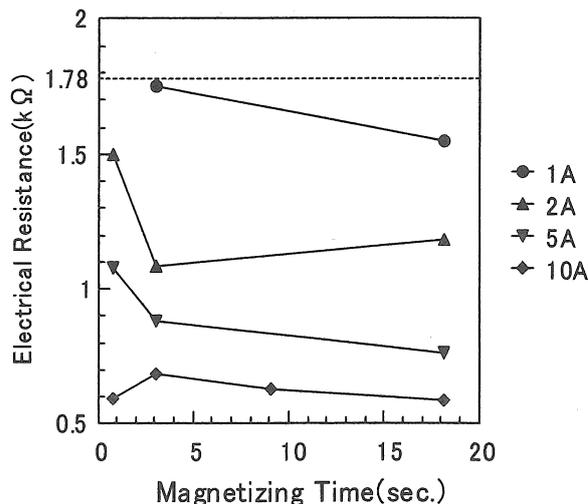


Fig.7 The effect of magnetizing current and magnetizing time on the electrical resistance of the cured resin

Grinding chips: 120phr

Curing: 160°C, 4.0hours

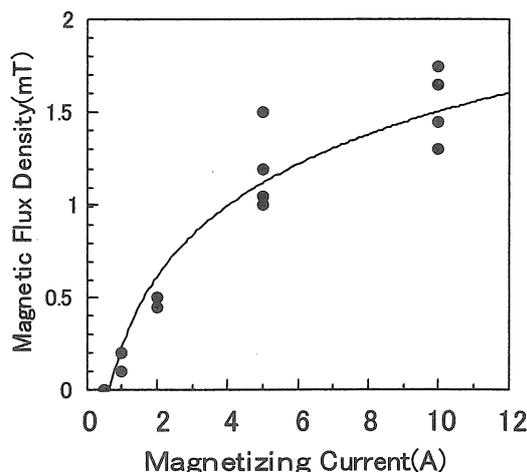


Fig.8 The relationship between the magnetizing current and the residual magnetic flux of the cured resin

Grinding chips: 120phr

Curing: 160°C, 4.0hours

Magnetizing time: 3sec.

磁化電流を1.0Aまで減少した場合は抵抗値が磁化しない場合の値(1.78kΩ)に近づき、磁化の効果が殆どないことがわかる。なお、磁化操作を加えた硬化物は残留磁束を持っている。Fig. 8は、磁化電流の大きさと、硬化試料の残留磁束の関係を示す。磁化電流が大きくなるに従って残留磁束も大きくなるがわかる。

3・6 硬化過程での導電性の発達プロファイル

Fig. 9は, エポキシレポリマー/研磨粉(120phr)混合物の硬化過程を通じての, 試料の温度と体積固有抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) の経時変化を示したものである。

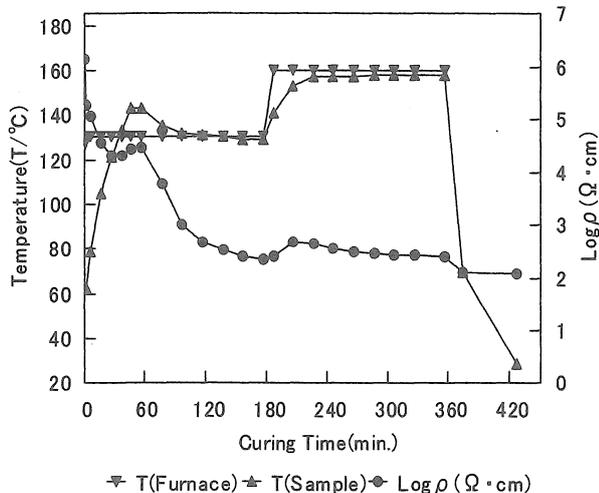


Fig.9 The development of electrical conductivity during a curing procedure.

Grinding chips:120phr
 Pre-curing:130°C,3.0hours
 Magnetization:10A,3sec
 Post-curing:160°C,3.0hours.

未硬化の試料混合物の体積固有抵抗は高く, $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ のレベルにあるが, 加熱開始とともに低下し, 特に硬化発熱ピークの付近から急激に低下しているため, 系の硬化収縮が導電性の発達と連動していることがわかる。なお, 硬化発熱ピークに対応して, 系の膨張による抵抗値の一時的な増加が観察される。

ポストキュア温度へ移行する時点においては熱膨張による抵抗値の段差状の上昇が見られる。

ポストキュア段階では発熱ピークが見られないため, プレキュア段階で硬化反応は殆ど終了していることがわかる。ポストキュア中も抵抗値は徐々に低下する。これは, わずかな硬化収縮が導電性の変化として敏感に検出されていることを示す。また, 硬化反応終了後の冷却によって更に抵抗が低下しており, 冷却による収縮も敏感に検出されていることがわかる。

3・7 プレキュア温度が硬化物の導電性に与える影響

室温に放置されてゲル化した試料は, その後, 加熱硬化させても導電性が著しく低いことが観察された。このことから, 我々は, ゲル化する時点での温度が導電性についての重要な因子であると考えた。そこで, プレキュア温度の影響を検討することとし, プレキュア温度を100°Cから160°Cまで変えて硬化を行い, 硬化物の抵抗を測定した。

Fig. 10にはプレキュア温度と硬化物の抵抗値の関係を示す。同図から, プレキュア温度が高いほど硬化物の抵抗が低

いことがわかる。従って, 導電性の向上を目的とする場合はプレキュア温度は可能な限り高いほうが好ましいと思われる。

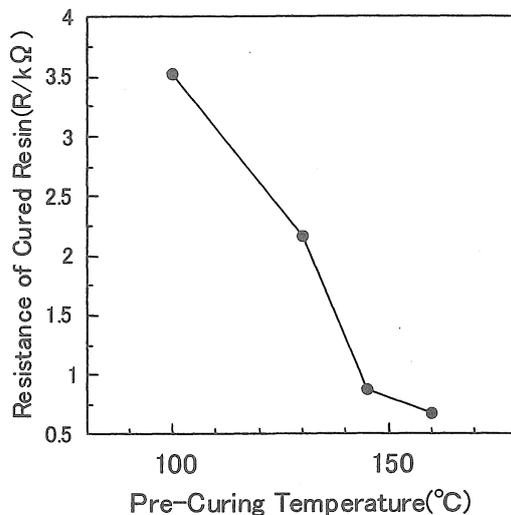


Fig.10 The effect of the pre-curing temperature on the electrical resistance of the cured resin.

Grinding chips:120phr
 Pre-curing time:3.0hours
 Magnetization:10A,3sec.
 Post-curing:160°C,3.0hours

この現象の原因については我々は下のように推論している。ゲル化が起きた時点で研磨粉構造体は樹脂マトリックスを鋳型として固定化される。樹脂の熱膨張率は研磨粉より大きい。従って, 温度低下によって, 研磨粉集合体は強制的に圧縮され, 研磨粉間の近接・接触の機会が増加し, また, 接触している研磨粉は圧着されて接触抵抗が減少する。ゲル化温度が高く, 室温との温度差が大きいほどこの効果が大きい。途中でポストキュア過程を経由しても最終的にこの温度差の効果は変わらないと思われる。

前節の結果と併せて考察すると, 金属粉末を添加して導電性の良い硬化物を得るためには, ゲル化温度が高く, 成形収縮率が大きい樹脂が好ましいこととなる。

4. 結論

研磨粉を充填剤とした液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂の磁化注型成形法について基礎的な性質を調べた結果下の諸点が明らかになった。

- (1) 研磨粉は樹脂中でかさ高い充填構造を示し, 磁化によって更にかさ高くなる。
- (2) 研磨粉量が120phr以下のエポキシ混合物は流動性があり注型操作が可能である。研磨粉量が80phr以上では均一層の, 研磨粉量が80phr以下では樹脂層と研磨粉層の2層を持つ複合硬化物を得る。
- (3) 磁化操作により硬化物の導電性が改善されることが確認された。

- (4) 硬化物の導電性は研磨粉量の1.54乗に比例する。
 (5) 硬化過程での硬化収縮が導電性の発達に貢献していると思われる。
 (6) プレキュア温度(ゲル化温度)が高いほうが導電性の良い硬化物を与える。
 (7) 研磨粉量が120phrの場合、磁化注型成形法によって、体積固有抵抗が $10^1 \sim 10^2$ ($\Omega \text{ cm}$)の硬化物を得ることができる。

謝辞

エポキシ主剤及び硬化剤試料をご提供頂い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。

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」の一環である。本報告の内容の一部については特許出願済みである^{6,7)}。

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) Y.A.Tajima, Monitoring Cure Viscosity of Epoxy Composite, Polymer Composites, 3, 162~169(1982).
- 3) M.A.Actelli, R.B.Prime, E.Sacher, Kinetics of Epoxy Cure, Polymer, 12, 335~343(1971).
- 4) C.V.Lundberg, Diethanolamine as a Hardener for Epoxy Resins, Org. Coatings, plast. Chem., 41, 299~307(1979)
- 5) Lin Chualin, Gongneng Gaofenzi Xuebao, 1993 6(4), 298
- 6) 吉川俊夫, 特開2002-301726「導電性プラスチック複合材料の製造方法」(2002.10.15)
- 7) 吉川俊夫, 中原崇文, 特開2003-055783「研削屑の脱脂方法」.(2003.2.26.)

(受理 平成 15 年 4 月 30 日)