

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(6)

圧搾プレス法による高導電性シート

Study on Grinding Chips as Conductive Filler for Plastics(6)

Highly Conductive Plastic Sheet by Compression Moulding

吉川俊夫*, 中原崇文**

Toshio Yoshikawa *, Takafumi Nakahara**

Abstract Highly conductive fiber-reinforced polyurethane and epoxy sheets were prepared by the use of grinding chips as the conductive filler. Thus, the mixture of grinding chips and prepolymer was cast on a layer of cotton fabric and nylon screen. By pressing, the excess liquid prepolymer passed through the cotton fabric, while the grinding chips, blocked by the cotton fabric, formed a close packed layer of high conductivity on the cotton fabric. By this principle of filter press, polyurethane or epoxy sheets with the resistivity less than $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ were obtained.

1. はじめに

本研究は研磨粉を利用した導電性のプラスチックシートに関するものである。我々は、研磨粉^{1, 15)}によるエポキシ樹脂^{2~9, 11, 13, 14)}、不飽和ポリエステル樹脂^{5, 10)}、およびポリウレタン樹脂¹²⁾への導電性付与について検討を進めてきた。これらの導電性プラスチックは床材、あるいは保温カバーとしてシート状で使用される可能性が大きい。そのため、繊維強化プラスチック(FRP)構造のシートとして機械的強度を改善するとともに導電性の向上をはかる必要がある。そこで今回の研究では綿生地などを使ったFRPタイプのポリウレタンおよびエポキシシートについて検討した。導電性FRPシートの成型方法を種々比較した結果、フィルタープレスの原理を応用した積層成型法により著しく導電性の良好なFRPシートを得ることができた。この方法は濾布機能を持つ目の細かい織布と、スパーサーとしての目の粗いプラスチックネットを重ねた上に注型液をキャストしてプレスすることにより、圧搾濾過されたケーキ状の研磨粉層を濾布上に形成させるものである。この原理は研磨粉のみならず、導電性粉末/プレポリマー混合物から高導電性のシートを作製する際に利用できると思われる。

なお、従来の報告^{1~15)}では、プレポリマー中の研磨粉を磁化して連結させることによる導電性の増大をはかってきたため本報告でも原則として研磨粉を磁化することとした。

2. 実験

2・1 材料

2・1・1 ポリウレタン樹脂

主剤としてはH-7814B(第一工業製薬㈱, MDI系ポリイソシアネート80-90%含有, 粘度:250mPa・s(25℃))を、硬化剤としてはヒマシユード(伊藤製油㈱, 100%ひまし油)を、硬化促進剤として硬化促進剤VI(保土ヶ谷建材㈱, 2-エチルヘキシル酸鉛19-21%, ミネラルスピリット55-56%含有)を、消泡剤としてはディスパロンP-420(楠本化成㈱, ビニル系重合体, ミネラルスピリット各50%含有)を、脱水剤としてBaylith L Paste(ユニオン昭和㈱, 合成ゼオライトひまし油ペースト)を使用した。

2・1・2 エポキシ樹脂

エポキシ主剤としては低粘度のエポキシ樹脂エピクロン857(大日本インキ化学工業㈱, 粘度:991mPa・s(25℃)), エポキシ当量:200g/eq.), 硬化剤としてはラッカマイドW-108-S(大日本インキ工業㈱, 粘度:210mPa・s(25℃)), アミン価:487)を使用した。

*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 知能機械工学専攻(豊田市)

2・1・3 研磨粉

本研究では研磨粉としては鋼材の高速研削加工により発生する研磨粉(研削粉)を日本ピストリング(株)より提供を受けて使用した。使用した研磨粉は研削油として使用された軽油を約10%含有しているがそのまま使用した。研磨粉中の約97wt. %は $72\mu\text{m}$ 以下であった¹⁾。

2・1・4 含浸布用織布

含浸布用織布として下の4種類を比較した。

- (1) 平織り綿生地(カラーシーチング QF-9000 番, テクノ西村(株))
- (2) 変化織り100%綿生地(未シルケット, 未精練, 艶金(株))
- (3) ポリエステル/ウール混紡(艶金(株))
- (4) ウール/レーヨンジョーゼットクレープ(艶金(株))

2・1・5 濾布用織布

上記(1)平織り綿生地を濾布として使用した。

2・1・6 スペーサー

服飾材料として使用される「ハードチュール」が空隙の大きいネットであることに着目して利用した。Fig. 1には利用したナイロン製ハードチュール QF-5035(厚さ0.4mm, 開口度約1.6mm, 藤久株式会社製)の拡大写真を示す。

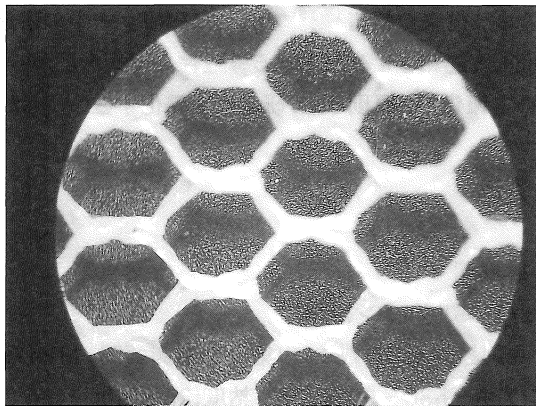


Fig. 1 Magnified Photograph of Nylon Hard Tulle (QF-5035) Used as Spacer

2・1・7 抵抗測定用アルミ端子

厚さ2mmのアルミニウム板を10mm x 180mmに切断し、ビス用穴を20mm間隔で空けた。これ2枚でFRPシートを挟みビスで固定して測定用端子(Fig.4 参照)とした。

2・2 装置

2・2・1 磁化用マグネットと電源

中心に軟鉄製の芯材を固定したTF型磁化用コイル(内田洋行(株), 巻き数400, コイル部の長さ50mm, 1.3Ω)を利用した。電源として安定化直流電源(Kikusui, PAN-16-10A)を利用した。

2・2・2 加圧プレス

油圧ジャッキプレス(JP-1型, 日新科学(株))に加熱盤(20cm x 20cm)を装着して使用した。この装置では荷重が2.09tのとき内圧 $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ を示す。プレス板(Fig. 3参照)としては厚さ20mmのアルミ板(25cm x 25cm)を使用した。

2・2・3 加熱オープン

島津熱風乾燥機Stac P-45Mを使用した。

2・2・4 電気抵抗測定装置

デジタルマルチメーターCDM-3220(CUSTOM 社), またはHIOKI-351150LCR型 HiTESTER を使用した。

2・3 実験操作

2・3・1 プレポリマー研磨粉混合物の調製

(1) ポリウレタン

紙製ディスクカップに主剤16.5g, 硬化剤30.0g, 硬化促進剤0.45g, 脱水剤3.0g, 消泡剤0.04gを加え混合した。ここへ所定量の研磨粉を加え攪拌混合した。以下, 本報告では, (主剤+硬化剤)100gに対する研磨粉グラム数(part per hundred resin:phr)で研磨粉量を示す。

(2) エポキシ樹脂

主剤40gと硬化剤10gを紙製ディスクカップに取り, 研磨粉の所定量を加えて攪拌混合した。

2・3・2 含浸布の調製

上記の混合物を入れたままの紙ディスクカップに20cm x 20cmに切断した織布(1)~(4)を入れ含浸させた。

2・3・3 研磨粉の磁化

Fig. 2に磁場印加の模式図を示す。2個の磁化用マグネット(直列配置)の芯材のS, N極を試料カップの左右から接触させ, 30秒間8Aの磁化電流を流し, ついで, コップを90°回転させてから再度同様に左右から磁場を印加した。

磁化含浸布を調製する場合は紙コップに入れたまま上記と同様な操作により磁場を印加した。

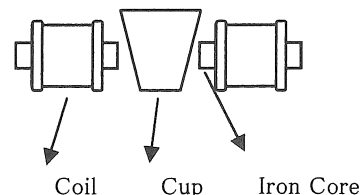


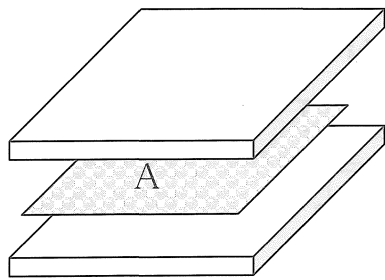
Fig. 2 Schematic Diagram of Magnetization Procedure

2・3・4 積層方法

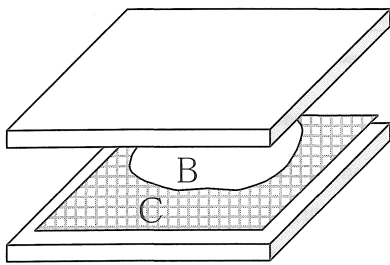
Fig. 3(1)~(4)に, 本研究で逐次試みた4種類の積層材料配置方法の模式図を示す。

(1) 含浸布法 (Preprig Method)

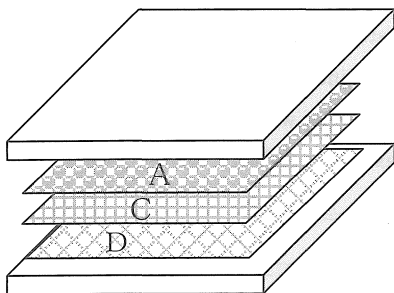
この方法は, 磁化含浸布(Aで示す。)をアルミニウムプレス板に挟んでプレスする方法である。



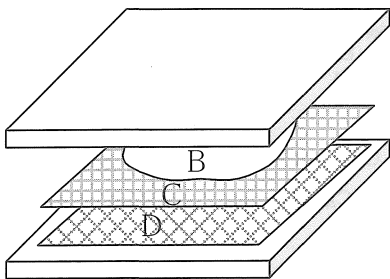
(1) Preprig Method



(2) Cast Method



(3) Preprig-Compression Method



(4) Cast-Compression Method

Fig.3 Schematics of Pressing of FRP Sheet

- A: Magnetized Preprig
- B: Mixture of Grinding Chips and Prepolymer
- C: Cotton Fabric(1) as Filter
- D: Nylon Hard Tulle as Spacer

(2) 注下法(Cast Method)

この方法は、濾布として使用する綿生地(1)(図中Cで示す.)の上にプレポリマー研磨粉混合物(B)を注下展開し

てからプレスする方法である。

(3) 含浸布・圧搾法(Preprig-Compression Method)

この方法は磁化含浸布(A)、織布(C)とスペーサー(D)を重ねてプレスする方法である。プレス加圧により含浸布(A)中の過剰のプレポリマーは織布(C)を通過しスペーサー(D)中の空隙に貯留される。一方、研磨粉は織布(C)を通過せずその上に止まる。この方式はいわばフィルタープレスの原理によって研磨粉を濃縮するものである。含浸布中に研磨粉の連続層が形成されるため、高い導電性が期待できる。また、プレスに際してプレポリマー混合物のプレス板横からの流れ出し(バリの生成)を抑える効果もある。

(4) 注下・圧搾法(Cast-Compression Method)

この方法は織布(C)とスペーサー(D)を重ねた上にプレポリマー研磨粉混合物(B)を注下展開してプレスする方法である。この場合は織布(C)上に濃縮研磨粉層が形成されることが期待される。

2・3・5 成型条件

プレス板として使用するアルミ板にはフッ素系離型剤(ダイフリーGA-6010,ダイキン工業㈱)を噴霧した。

(1) ポリウレタン樹脂のキュア(標準条件)

アルミ板で挟んだ積層試料をプレスにセットし、5分間をかけて200kgf/cm²(指示油圧)まで加圧した。室温で6時間加圧したのちプレスから取り出し、周辺部の「バリ」をカットして得られた長方形のシートを60℃のオーブンで8時間加熱しポストキュアを行った。

(2) エポキシ樹脂のキュア(標準条件)

アルミ板で挟んだ積層試料をプレスにセットし、5分間をかけて200kgf/cm²(指示油圧)まで加圧した。その後、プレスを加圧したまま下のプログラムによって加熱した。

80℃/2.0hrs+100℃/2.0hrs+120℃/2.0hrs

加熱終了後、硬化試料を取り出し、同様に長方形のシートを調製した。

2・3・6 電気抵抗の測定

硬化シートの対向辺にFig. 4に示したように電気抵抗測定端子を装着し(同図では固定用ビスは省略した。), 端子間の電気抵抗を測定し、端子間距離(L)と厚さ(d)から比抵抗(体積固有抵抗) ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)を算出した。

2. 3. 7 X線透過像の撮影

成型シートの軟X線写真を軟X線装置PRO-TEST10 0型(ソフテックス社製)を利用して撮影した。使用フィルムは富士写真フィルム工業㈱製ソフトX線用四つ切フィルムER型である。フィルム上に試料シートを密着させ、X線を所定量照射した。フィルムを現像・定着・水洗・乾燥し、印画紙に焼き付けた。

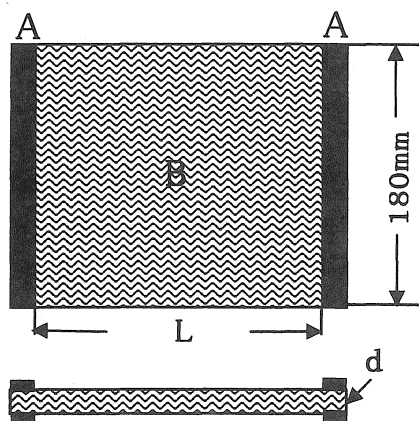


Fig. 4 Measurement of Electrical Conductivity

A: Aluminum Terminal (see 2.1.6)

B: Cured Sheet

L,d: Length and Thickness of Cured Sheet

3. 結果と考察

3.1 含浸布法(Preprig Method)(ポリウレタン)

ここでは, (1)含浸織布の種類, (2)予備乾燥, (3)プレス圧力, および(4)プレス加熱の影響などを調べた. Fig. 5には研磨粉量を200phrに保った場合の結果を示した. なお, 予備乾燥とはあらかじめ研磨粉, 硬化剤(ひまし油)と脱水剤のみを混合して24時間放置し研磨粉中に含まれる水分と脱水剤の反応を完結させる狙いである. この場合は, 脱水操作後主剤などを加えて硬化させた.

同図から, 導電性に対しては, (a)織布の種類の影響は少ない, (b)予備乾燥操作には導電性の改善効果はない, (c)プレス圧力を接触圧まで低下させると抵抗が増加する, および(d)加熱しながらプレスしても効果はない, ことがわかった. また同図は研磨粉200phrで得られる比抵抗は $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であることがわかる.

3.2 注下法(Cast Method)(ポリウレタン)

ここでは(a)プレス加圧のタイミング, (b)プレス圧力の低下, および(c)磁化操作の影響, を調べた. Fig. 6は研磨粉量200phrの場合の結果を示す. 図中最上段のグラフが標準条件(磁化操作あり.)の結果($9 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$)を示す. プレス加圧のタイミングを遅らせてプレスにセット後60分(プレポリマー混合物調製後70分)から加圧した場合は比抵抗($8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$)が標準条件の結果と比べて著しく増加している. このことは, 加圧の時点では既に樹脂分のゲル化がかなり進行しているためと思われる. $20 \text{kgf}/\text{cm}^2$ までプレス圧力を低下させた場合も比抵抗が増加($8 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$)している. 更に, 前報²⁾などの注型成型の場合と異なり, 磁

場印加(標準条件)の効果は見られず,むしろ磁場印加をしない場合の抵抗が低い. 注下法においても標準条件(研磨粉:200phr)で得られる抵抗値は $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であった.

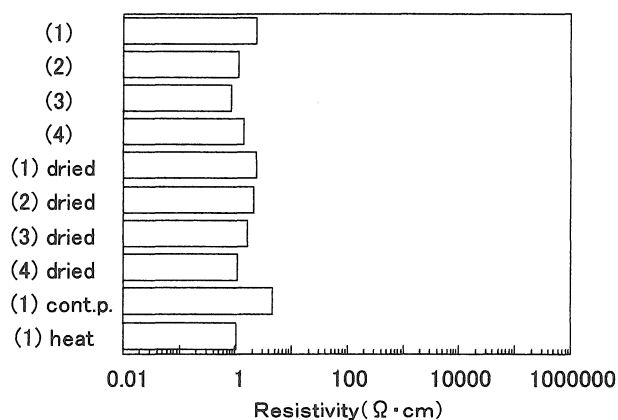


Fig. 5 Electrical Conductivity of Polyurethane Sheet

Prepared by Preprig Method.(cured by standard condition, magnetized samples, grinding chips: 200phr)

(1) Cotton (1)

(2) Cotton (2)

(3) Polyester-wool

(4) Georgette Crape

dried: Preliminary drying of the curing mixture

cont.p.: Pressing with contact pressure

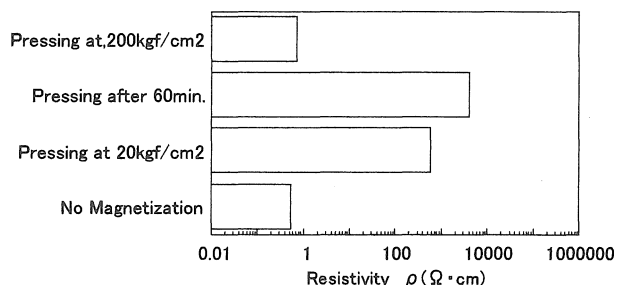
heat: Pressing at 60°C 

Fig. 6 Electrical Conductivity of Polyurethane Sheet

Prepared by Cast Method (grinding chips:200phr)

1

含浸布法や注下法の試料シートは外見上ムラがあり, 光沢のある樹枝状領域と無光沢の領域が存在することが観察された. また, 光沢のある部分は軟らかく導電性が著しく低かった. 光沢のある樹枝状領域には研磨粉が存在しないと思われたため, X線透過写真を撮影した. Fig. 7は注下法(研磨粉200phr)で調製したシートのX線透過像である. Fig. 7の白色樹枝状部分はX線が透過した部分で研磨粉が存在しない部分であり, 非電導性の光沢性領域と合致する. 黒色部分は研磨粉によりX線が吸収された部分で導電性領域と合致する. 樹枝状の部分はプレス時に液状プレポリマーが絞りだされ集合しつつ流動した結果形成されたものと思われる. この現象は磁化操作の有無に関係なく観察さ

れた。また、充填剤として銅粉を利用した場合には観察されなかったため、研磨粉の場合の特異な現象と思われる。以下に述べるスパーサーを使用した圧搾方式では、プレポリマーが濾過作用により下方方向に吸収されることと、研磨粉が濾過層として固定されることによりこのような流動が抑制され、均一なシートが得られると思われる。

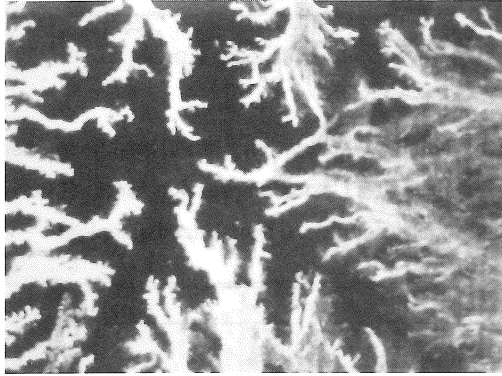


Fig.7 X-Ray Transmission Image(30kV,2mA,300sec.) of a Polyurethane Sheet Prepared by Cast Method (cured by standard condition, grinding chips:200phr)

3.3 含浸布・圧搾法(Preprig-Compression Method)
—ポリウレタン,エポキシ樹脂—

Fig. 8には、この方法で調製したポリウレタンシートの断面を示す。圧搾作用により、液状プレポリマーが下方に分離されて上部には濃縮研磨粉層が形成されている。同図では上から、研磨粉層、含浸布(A)の織布、研磨粉層、濾布(C)、スパーサー(D)の切断面(白色斑点)、および樹脂層(暗色)が観察される。織布の横糸(紡錘状断面)は研磨粉中の着色物質により暗色を示している。また、同写真から、研磨粉粒子は織布の外部に付着して存在していることがわかる。また、上部の研磨粉層はプレポリマーによって「洗浄」されたためカーボンなどによる黒色を全く失い本来の金属光沢を回復している。

Fig. 9はこの方法で作製したポリウレタンシートの研磨粉量と比抵抗の関係を示す。この方法では研磨粉量を200p hr加えると比抵抗 ρ が $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度まで低下することがわかる。また、100phrの場合の磁化および無磁化の場合のデータの比較から、磁化操作(*印,以下の図でも同じ)により導電性が改善されることがわかる。

Fig.10はこの方法をエポキシ樹脂に応用した結果を示す。エポキシ樹脂はポリウレタンと比べて研磨粉の導電性向上効果が低濃度領域でも発揮されていることがわかる。使用したエポキシ樹脂の粘度が高いため150phrまでの実験しかできなかったが、添加量150phrでも比抵抗 ρ が $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度まで低下していることがわかる。

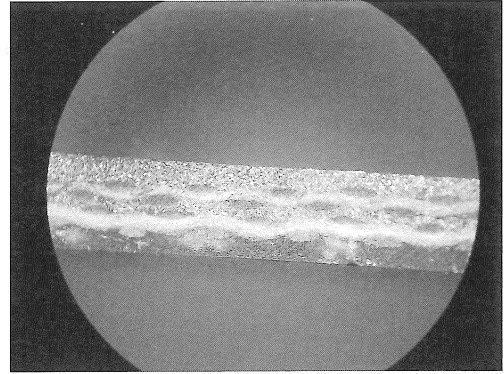


Fig.8 Cross Section of Polyurethane FRP Sheet Prepared by Preprig-Compression Method(cured by standard condition, grinding chips:200phr,thickness:12mm)

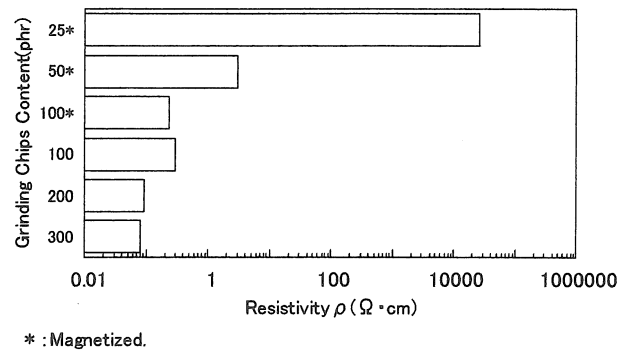


Fig.9 Electrical Conductivity of Polyurethane Sheet Prepared by Preprig-Compression Method (cured by standard condition, magnetized and un-magnetized samples)

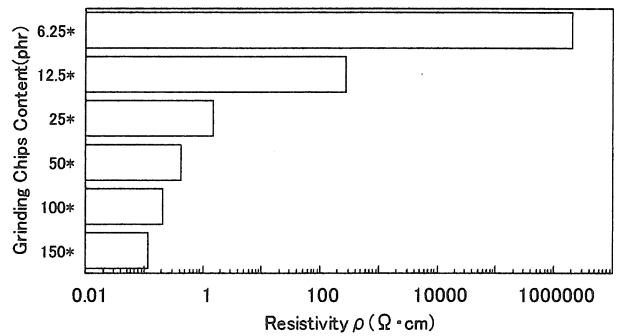


Fig.10 Electrical Conductivity of Epoxy Sheet Prepared by Preprig-Compression Method(cured by standard condition, magnetized samples)

3.4 注下・圧搾法(Cast Compression Method)
—ポリウレタン,エポキシ樹脂—

Fig. 11はこの方法で作製したポリウレタンシートの断面写真である。同図では上から研磨粉層、濾布、スパーサー(切断面)、および樹脂層が観察される。この場合、研磨粉層は単一層でありシートの構成は単純である。

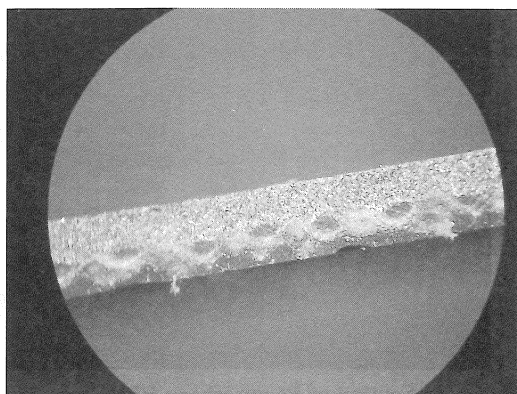


Fig.11 Cross Section of Polyurethane Sheet Prepared By Cast-Compression Method (cured by standard condition, grinding chips:200phr,thickness:12mm)

Fig. 12は切断シート端の俯瞰図である。上方から研磨粉層, 織布, 樹脂/スペーサー層が観察される。この場合スペーサーの空隙の樹脂は透明であり, 内部の織布が透過して観察される。手前のスペーサー/樹脂層は絶縁性であり, 一方研磨粉側は導電性である。そのため, この方法によるシートは導電性/絶縁性の複合的性質を持っている。

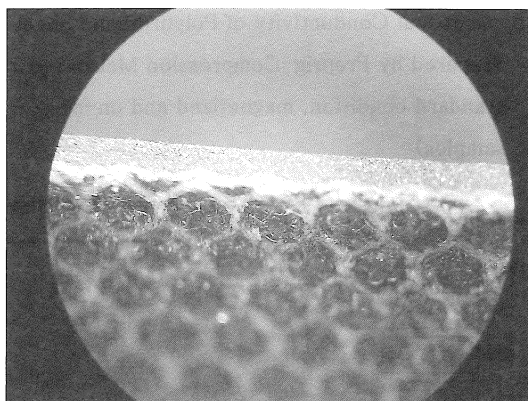


Fig.12 Overlook View of Cross Section of Polyurethane Sheet Prepared by Cast-Compression Method (cured by standard condition, grinding chips: 200phr)

Fig.13は注下・圧搾法によって作成したポリウレタンシートの導電性と研磨粉量の関係を示す。この場合, 研磨粉を200phr加えることにより比抵抗 ρ が $1.2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下することがわかる。

Fig. 14はエポキシ樹脂の場合を示す。この場合は研磨粉を200phr加えることにより, 比抵抗 ρ は $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下した。このように注下・圧搾法は含浸布・圧搾法と比べて操作が単純であるにもかかわらず同様に高い導電性が得られる。

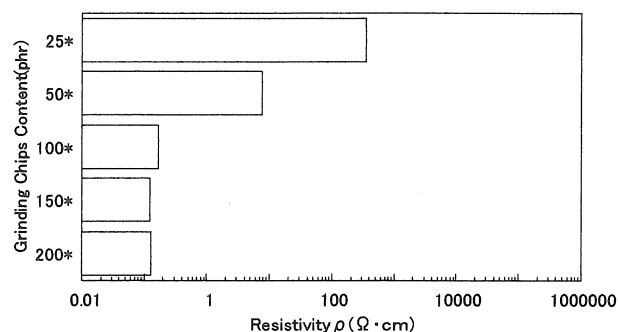


Fig.13 Electrical Conductivity of Polyurethane Sheet Prepared by Cast-Compression Method (cured by standard condition, magnetized samples)

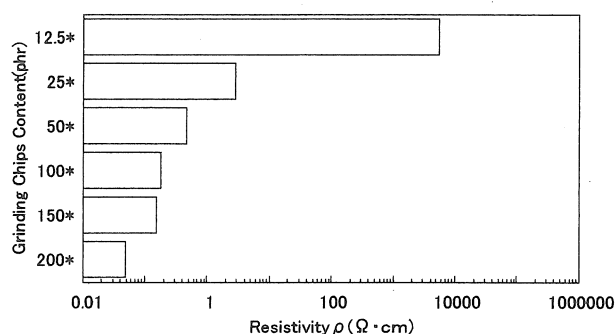


Fig.14 Electrical Conductivity of Epoxy Sheet Prepared by Cast-Compression Method (cured by standard condition, magnetized samples)

4. 結論

(1) 「プレプリグ・圧搾法」と「注下・圧搾法」はフィルタープレス(圧濾器)の濃縮原理により, 研磨粉が連続層を形成するため, 非常に導電性の高いシートが得られる。

研磨粉200phr, 標準操作でのポリウレタンシートの導電性(比抵抗 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$))の概略値を下に比較して示す。

含浸布法	$1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$
注下法	$1.0 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$
含浸布・圧搾法	$1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$
注下・圧搾法	$1.2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

(2) プレプリグ・圧搾法と注下・圧搾法では, プレス加圧に際しては織布/スペーサーの濾過作用のため横方向の流動が抑制され, その結果樹枝状の欠陥領域が発生しない。

(3) プレプリグ・圧搾法と注下・圧搾法で得られたFRPシートは, 表面は高導電性を示すが, 裏面は絶縁性を示すハイブリッドシートである。

(4) 今回の成型法では磁場印加によって導電性が改良されるとは限らず, 導電性が低下する場合もあるが, いずれの場合もその効果は小さい。

謝辞

本研究のため試料を提供頂きました帝国ピストリング, 第一工業製薬, 大日本インキ化学工業, 伊藤製油, 楠本化成, ユニオン昭和, および艶金の各社に感謝いたします。

文献

- 1) 中原崇文, 吉川俊夫, 戸伏寿昭, 岡田教嗣, 山田英介, 工場から排出される研磨粉の無公害処理と新しい利用法, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 創刊号, 109~120(1999)
- 2) 中原崇文, 吉川俊夫, 岡田教嗣, 松岡慎也, 高速研磨工程から排出される研磨粉の洗浄と固体化の特性, エネルギー・資源学会第20回研究発表会講演論文集, 341~346(Jun. 2001)
- 3) 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)硬化による導電性の発達と磁場印加の効果, ネットワークポリマー, 23, 92~100(2002)
- 4) 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)エポキシ硬化物の電気抵抗の熱安定性と温度特性, ネットワークポリマー, 23, 128~133(2002)
- 5) 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(1)研磨粉の磁化による導電性の改善, ネットワークポリマー, 23, 203~210(2002)
- 6) 中原崇文, 吉川俊夫, 戸伏寿昭, 岡田教嗣, 山田英介, 宮崎誠道, 金属粉などの無公害処理と高付加価値利用に関する研究, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 4, 19~30(2002)
- 7) 吉川俊夫, 中原崇文, 木村圭一郎, 注型用樹脂の導電性充填剤としての研磨粉に関する研究 磁場印加法の改良と付着油剤の影響の検討, ネットワークポリマー, 24, 121~129(2003)
- 8) 吉川俊夫, 岩田博之, 中原崇文, 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, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 5, 11~17(2003)
- 9) 吉川俊夫, 山田英介, 中原崇文, 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, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 5, 19~23(2003)
- 10) 吉川俊夫, 中原崇文, 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, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 5, 25~30(2003)
- 11) 吉川俊夫, 中原崇文, 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, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 5, 31~36(2003)
- 12) 吉川俊夫, 中原崇文, 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, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 5, 37~43(2003)
- 13) 中原崇文, 吉川俊夫, 戸伏寿昭, 宮崎誠道, 廃棄研磨粉の高付加価値利用に関する研究, 愛知工業大学総合技術研究所研究報告, 5, 55~64(2003)
- 14) 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)
- 15) 吉川俊夫, 中原崇文, 研削屑の脱脂方法, 特開2003-055783(Feb. 2003)

(受理 平成 16 年 4 月 30 日)