

複数の添加剤を導入した樹脂射出成形品の導電性向上

森澤 諭*, 齋藤 猛*, 田中雅夫*

Improvement of Conductivity on Injection-Molded Composites with Various Additives

Satoshi MORISAWA, Takeshi SAITO and Masao TANAKA

Key words: Injection Molding, Polypropylene, Inorganic Filler, Volume Resistivity, Tensile Strength

1. はじめに

自動車部品について、車両重量の軽量化のために部品の樹脂化が広く行われている。樹脂は、電磁ノイズに対するシールド性がなく、また落雷時に破壊が起こる。これらの問題を解決するために、導電性が必要とされている。樹脂部品に導電性を持たせる方法には、①導電性ポリマーの使用、②樹脂への導電性付与剤（銅などの金属粉末、カーボン繊維及び粒子など）の導入、③界面活性剤や帯電防止剤の樹脂への配合、④樹脂表面に金属蒸着膜（酸化錫など）を形成する方法などがある。これらの中で、②の方法が最も簡便でコスト的にも妥当であるため主流である。②の方法により導電性を持たせるには、樹脂中の添加剤間に繋がり（導電経路）を形成する必要がある。そのため、単一の添加剤の導入により高導電性を付与するには、添加剤の量を多くすると良いが、強度性能が低下するなどの問題点がある。この問題に対し、形状の異なる添加剤を複数導入することで、添加剤量の減少を目的とした検討¹⁾はあるが、プレス機による成形であり、実際に部品を作成する場合、時間がかかってしまう。

そこで本研究では、汎用性の樹脂に対して、複数の形状の添加剤を導入し射出成形を行うことで、導電性が高く、かつ強度性能が低下しない樹脂材料の開発を目的とした検討を行ったので報告する。

2. 実験概要

2. 1 樹脂材料の調製

* ものづくり研究課

2. 1. 1 使用材料

樹脂材料のマトリックスには、PP（ポリプロピレン、ノバテック PP MA3、日本ポリプロ）を用いた。添加剤は、コストが低く導電性付与のために一般的に用いられる銅および、導電性付与剤のうち比重が低い炭素系の2種類とした。添加剤の形状は粒子状および繊維状とした。銅粒子は、粒子径の異なる2種類を用い、粒子径 180 μ m（以下 CuPC、高純度化学）および、粒子径 1 μ m（以下 CuPF、高純度化学）とした。炭素系粒子には、構造の異なる2種類を用い、活性炭素粒子（以下 CAP、和光純薬、粒子径：30-60 μ m）、およびケッチェンブラック（以下 KB、レオパウンド PP (M1000)、ライオン、一次粒子径：34nm）とした。繊維状添加剤は繊維長の異なる2種類の炭素繊維を用い、短繊維（以下 CFs、パイロフィルペレット (PP-C-20)、三菱レイヨン、繊維長：0.1-1.0mm）、および長繊維（以下 CFL、プラストロン (PP-CF40)、ダイセルポリマー、繊維長：11mm程度）とした。

2. 1. 2 調製方法

単体添加剤含有樹脂材料（以下、単体材料）は、添加剤の含有量がそれぞれ 1, 3, 5, 8, 10wt% となるよう調製、混合したものを成形に用いた。また、粒子状および繊維状の複合添加剤含有樹脂材料（以下、複合材料）では、繊維状添加剤を CFL 3wt% とし、粒子状添加剤がそれぞれ 3, 5, 7wt% となる様に調製、混合したものを用いた。以下で、単体材料は、材料名の英語表記したものの頭文字



図 1 供試体外観

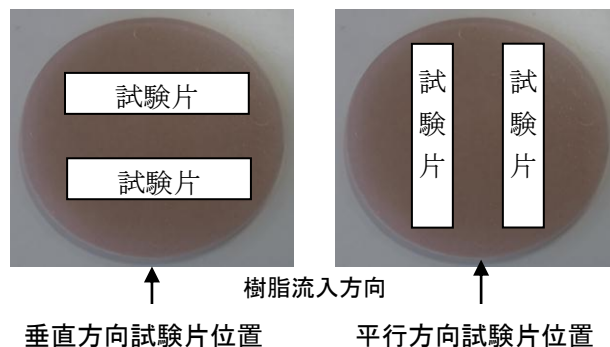


図 2 強度測定用試験片位置

に含有量の数字を付けた表記を略称とした（例えば、ケッチェンブラック (Ketjen Black) 3wt% の場合は KB3)。また、複合材料は、繊維状材料名に含有量の数字を付けたものと粒子状材料名に含有量の数字を付けたものを+でつなげた表記を略称とした（例えば、長繊維 3wt%と活性炭粒子 3wt%の場合は CF13+CAP3)。

2. 2 供試体の作製

供試体はシリンダ温度を 220℃として、射出成形機 (NEOMAT 150/75A, 住友重機械工業) を使用して成形した。供試体の形状は、図 1 に示す円盤型 (直径: 120mm, 厚さ: 3mm) とした。

2. 3 電気抵抗率の測定

電気抵抗率は、デジタル超高抵抗/微小電流計 (R8340, アドバンテクト) およびレジスティビティチャンバ (R12702A, アドバンテクト) によって、成形した供試体の体積抵抗率を、JIS K6911: 2006 に準拠して測定した。本規格は熱硬化性樹脂に対するものであるが、熱可塑性樹脂に対する同様のまとまった規格がないため熱可塑性樹脂である PP にもこちらを適用した。また、それぞれの材料について、3 個の供試品を測定し、その平均値を体積抵抗率とした。

2. 4 供試体中の添加剤の観察方法

供試体中の添加剤は、実体顕微鏡を用いて観察した。観察した試料は、マイクロームによって、樹脂流入方向に対して垂直に、厚さ 100μm で薄片化したものを用いた。

2. 5 強度の測定

強度は、万能材料試験機 (RTC-1250A, オリエンテック) を用いて、引張試験により測定した。引張速度は 10mm/min とした。強度を測定した供試体は、体積抵抗率が目標値となった樹脂材料および PP のみのものとした。試験片は、JIS K 7113: 1995

の 1 (1/2) に準じたダンベル型に供試体を切り出して作製した。切り出した部分は、図 2 に示すような樹脂流入方向に対し垂直および平行な 2 か所とした。それぞれの試験片に対して 6 回ずつ測定し、その平均値を引張強度とした。

3. 実験結果および考察

3. 1 電気抵抗率

図 3 に粒子状添加剤を含有した単体材料供試体について、添加剤含有量が体積抵抗率へ与える影響を示した。銅粒子は、10wt%までの含有量では、ほとんど体積抵抗率に変化がないことが明らかとなった。溶媒により溶解した PMMA に銅粉末を 10vol%添加しシート状に成形したものの体積抵抗率は、未含有のシートに比べて一桁程度しか減少しないとの報告がある²⁾。また、一般的に銅粒子は成形時の熱負荷により表面に酸化被膜が形成され、抵抗率が減少しにくい³⁾。これらのことから、今回検討を行った含有量では抵抗率が低下しなかったと考えられた。CAP は、8wt%までの含

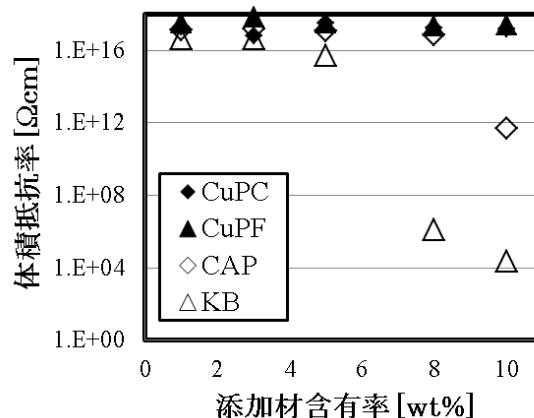


図 3 粒子状添加剤を含有した単体材料供試体の体積抵抗率

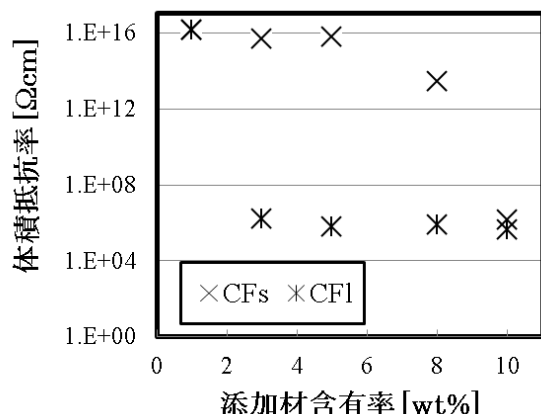


図4 繊維状添加剤を含有した単体材料供試体の体積抵抗率

有量では、抵抗率にほとんど変化を示さなかったが、10wt%の含有量では $10^{11}\Omega\text{cm}$ 台の抵抗率となった。一方、KB では 5wt%以上の含有量で抵抗率が低下し、10wt%の含有量では $10^4\Omega\text{cm}$ 台の抵抗率となった。KB はマスターバッチと PP ペレットを混合した材料を成形したが、CAP は活性炭粉末を PP ペレットと混合した材料を用いたため、材料の混練状態が抵抗率に影響している可能性があり、今後さらなる検討が必要と考えている。

図4に繊維状添加剤を含有した単体材料供試体について、添加剤含有量が体積抵抗率へ与える影響を示した。CFs では、含有量が 8wt%以上で抵抗率が低下し、10wt%で $10^6\Omega\text{cm}$ 台の抵抗率になった。CF1 では、含有量が 3wt%以上で $10^6\Omega\text{cm}$ 程度の抵抗率となった。これは短繊維に比べ長繊維では、低濃度から導電経路が形成され、抵抗率が低減したためと考えられる。この結果より、複合添加剤材料に関する検討は、繊維状添加剤に CF1 を 3wt%とすることとした。

図5に、複合材料供試体について、粒子状添加剤含有量が体積抵抗率へ与える影響を示した。体積抵抗率は、粒子状添加剤の単体材料供試体での傾向と同様であり、銅粒子を含有した供試体では含有量によってほとんど変化がなく、炭素系粒子を含有した供試体では含有量が増加するにつれて低下した。炭素系粒子での結果より、複合材料供試体では炭素繊維で形成された経路に加えて、粒子のみでも経路が形成されていることが示唆された。

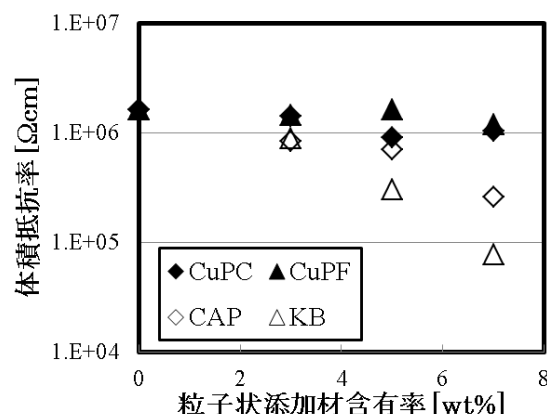


図5 複合材料供試体の体積抵抗率

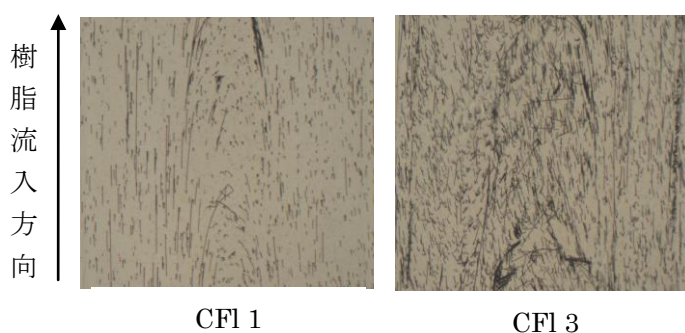


図6 供試体断面の観察結果

3. 2 供試体中の添加剤の観察

図6に CF11 と CF13 における供試体断面の観察結果を示した。供試体中の炭素繊維は、中心部分では凸状に配向したが、表面部分では平行に配向した。射出成形で成形した供試品中の繊維状添加剤は、領域によって異なる配向をもつ⁴⁾。そのため、繊維状の導電性添加剤により抵抗率を低減するには、CF13のように多数の繊維が必要であることが明らかとなった。また、複合材料供試体の断面は、粒子状添加剤に阻害され、配向等を観察することができなかった。しかしながら、繊維状添加剤単体での観察結果と複合材料供試体の体積抵抗率測定結果から、炭素繊維で形成された導電経路に粒子が付着することで、より低い抵抗値となったと考えられた。

3. 3 引張強度

表1にそれぞれの引張試験結果を示した。添加剤の有無および形状によらず、平行方向試験片に比べ垂直方向試験片は高い引張強さとなった。円盤型成形品のコア層において繊維は樹脂流入方向に対し直角方向に配向する⁵⁾ことから、樹脂も同様に直

表 1 試験片の引張強度

	引張強さ [MPa]	
	平行	垂直
KB 10wt%	30.1	30.7
CFI 3wt% +KB 7wt%	32.6	40.0
PPのみ	30.6	32.5

角方向に流動すると考えられる。そのため、垂直方向の引っ張り強さが高くなったと考えられた。また、垂直方向試験片の引っ張り強さは、PP のみの場合に比べて、KB10 では 6%程度低下したが、CFI3+KB7 では 30%程度向上した。この傾向は、平行方向試験片でも同様であった。この結果より、粒子と繊維状の添加剤を複合することで、粒子状添加剤のみでは引張強度が低下した含有量の供試品においても、強度が向上することが明らかとなった。

4. まとめ

汎用樹脂である PP に対し、KB と CFI を複合して添加することで、強度を低下させることなく、 $10^4 \Omega \text{cm}$ のオーダーの体積抵抗率となる樹脂成形品を射出成形により作製することができた。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人岡三加藤文化振興財団の平成 25 年度研究助成事業の助成を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 鷺田憲昭ほか：“炭素材料が複合体の電気特性に及ぼす影響” 成形加工シンポジウム 13 要旨集, p201-202 (2013)
- 2) 海老原祥秀ほか：“溶媒キャスト法で作製した銅粉末分散アクリル樹脂の導電性” 日本金属学会誌, 74(11), p712-717 (2010)
- 3) 村田雄二監修：帯電防止材料の応用と評価技術, シーエムシー出版, p76 (2008)
- 4) 村田泰彦ほか：“ガラスインサート金型による繊維配向過程の可視化解析 第 2 報 繊維追跡撮影装置による解析” 成形加工, 10, p663-669 (1995)
- 5) 田中雅夫：“射出成形における繊維の流動配向” 三重県工業技術センター研究報告, 19, p47-52 (1995)