せん断流動下でのエポキシ樹脂の導電性挙動に及ぼす充填材の影響†

船 橋 正 弘* 北 野 武**

Effect of Fillers on Electrical Conductivity of Epoxy Resin under Shear Flow

by

Masahiro FUNABASHI* and Takeshi KITANO**

The volume resistivity of conductive filler filled epoxy resin was measured under shear flow. A rheometer with double-cylinder type sample cell was employed in order to measure the volume resistivity and shear stress under shear flow. The outer and inner cylinders of the rheometer were used as the electrodes. Nickel particles and two kinds of carbon-fibers with different aspect ratios were used as the conductive fillers for the samples. It was found that the volume resistivity was affected by shear rate and the volume content and shape of fillers. The shear rate was varied from 10^{-2} to 10^2 sec^{-1} . The minimum volume resistivity was observed for the fiber filled samples in a range of shear rate from 1 to 10 sec^{-1} . The minimum volume resistivity indicated by shear rate for these samples changed when the aspect ratio and volume content of fibers were varied. The volume resistivity of the particle filled samples monotonously decreased with increasing shear rate. The almost same volume resistivity for the fiber filled samples was observed at the same shear stress, even though the aspect ratio and content of fibers were varied. At the same time, the particle filled samples showed the same tendency in relationship between shear stress and volume resistivity.

Key words: Reinforced plastics, Electromagnetic measurement, Flow measurement, Volume resistivity, Shear flow, Carbon fiber, Nickel particle, Epoxy resin, Fiber orientation, Double cylinder

1 緒 言

短繊維を充填した複合材料では、充填繊維の配向や分布により材料特性が大きな影響を受けることが知られている。したがって、複合材料内部の繊維の配向分布状態については多くの理論的・実験的研究がある。^{1)~10)} 導電性の繊維を充填材とした複合材料では、試料内部の状態を調べるために、導電性測定を利用する方法が提案されている。^{11)~14)} しかしながら、成形中に繊維がいかにして流れているかという動的挙動については、有効な測定方法がないことなどからまだ充分な研究が行われていない。^{15)~18)}

われわれは炭素繊維をシリコンオイルやエポキシ樹脂に充填させ、せん断流動下での導電性を測定する新しい方法を提案してきた。^{10), 17), 18)} その結果、導電性がせん断速度と炭素繊維の充填量に強く影響を受けることを見出した。さらに、動的状態における導電性に関する定性的なモデルを提案した。

炭素繊維-粘性流体系における動的挙動は、繊維の形状の影響を受けることが予測される。これまでの研究においては測定因子を減らすため、炭素繊維の形状を固定してきた。^{10), 17), 18)} 本研究においては、導電性充填材としてアスペクト比の異なる炭素繊維、球形の金属粒子を試料に用い、粘性流体充填系の動的挙動を導電性測定から追求したので報告する。

2 実 験

2・1 試料の調製

せん断流動下で充填材が形成する構造の変化にともなう導電性挙動を測定するために、高導電性の充填材を低導電性の流体中に充填した試料を用いた。流体としては、 10^9 ohm-cm 程度の低導電性を示す未硬化のエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ、エピコート 807）を用いた。高導電性の充填材としては、繊維長の異なる2種類の炭素繊維（呉羽化学、M104T、M107T）およびニッケル微粒子（三井金属鉱業、2030）を用いた。粒子状の充填材としてカーボンブラック充填シリコンオイルのせん断流動下の導電性についても調べた¹⁰⁾が、せん断流動の履歴の影響が大きかったため、ここでは流動の履歴の影響を受けない金属粒子を用いた。

2種類の炭素繊維を充填した試料を4Tおよび7Tの記号で表す。炭素繊維の体積含有率は5から15%、ニッケル粒子の体積含有率は5から10%の試料を調製した。繊維、粒子および流体の特性をそれぞれTable I～IIIに示す。試料は繊維の含有率分布が均一になるように測定直前に充分かく拌してから測定に供した。

2・2 装置

せん断流動下で試料の導電性を測定するために著者らが提案した、粘弾性測定装置（レオメータ RM-1、島津製作所）に二重円筒型の試料容器を組合わせた装置¹⁸⁾を

† 原稿受理 平成9年3月13日 Received Mar. 13, 1997

* 物質工学工業技術研究所高分子材料部 〒305 つくば市東, Dept. Polym. Eng., NIMC, Higashi, Tsukuba, 305

** 正 会 員 物質工学工業技術研究所高分子材料部 〒305 つくば市東, Dept. Polym. Eng., NIMC, Higashi, Tsukuba, 305

用いて測定を行った。粘弾性測定装置を利用して、せん断流動中の試料の導電性を電極を兼ねた試料容器で測定する装置である。二重円筒型の試料容器を用いることにより、試料にはせん断速度一定のせん断流動を付与することができる。この装置では、二重円筒型の試料容器を電極としても利用しているため、せん断流動に直角方向での試料の導電性を測定している。

2・3 実験方法

2・3・1 導電性測定 試料に与えたせん断流動は、せん断速度で $0.015 \sim 303 \text{ sec}^{-1}$ の範囲とした。これは外筒兼試料容器の回転数で $0.01 \sim 200 \text{ rpm}$ に相当している。試料に流れた電流値は、測定間隔および測定持続時間を決めて測定した。測定間隔は、回転数が 0.1 rpm 以下では 1 sec 、 0.1 rpm 以上では 0.1 sec とした。測定持続時間については、回転数が 0.1 rpm 以下では試料容器が $1/3$ 回転する時間、 $0.1 \sim 1 \text{ rpm}$ では 1 回転する時間、 1 rpm 以上では 20 sec とした。これらの条件で得られたデータをマイクロコンピュータで処理し、平均値を求めた。測定温度は室温で一定とした。

測定順序は、せん断速度を低せん断速度側から高せん断速度側まで変えて測定を行い、その後、再び低せん断速度側から測定を繰返すという順番で行った。測定された電流値は大きく変動しており、測定条件によっては最大値と最小値の差が3桁に及んだ。本研究で電流の測定に用いた装置は、特定の時間間隔で電流値を測定するものであるため、電流の変動を直接評価することが難しい。このため、簡便にかつ再現性よく電流の変動を評価できる値として、著者らが提案した電流測定値の平均値および電流測定値の逆数の平均値から求めた2種類の体積抵抗値を試料の導電性の代表値に選んだ。¹⁸⁾

Table I. Properties of carbon fibers.

code	density g/cm ³	diameter μm	length mm	volume resistivity ohm-cm
4T	1.65	18.0	0.37	1.5×10^{-2}
7T	1.65	18.0	0.70	1.5×10^{-2}

Table II. Properties of nickel particle.

code	density g/cm ³	diameter μm	volume resistivity ohm-cm
Ni	8.91	0.3	6.8×10^{-6}

Table III. Properties of epoxy resin.

	density g/cm ³	viscosity Pa·sec	volume resistivity ohm-cm
epoxy resin	1.20	1	4.9×10^9

Fig. 1. Three-dimensional relationship between volume fraction of fibers V_f (%), shear rate $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) and volume resistivity derived from average of electric current R_i (ohm-cm) for carbon-fiber filled samples 4T and 7T (○ 4T, ● 7T).

2・3・2 流動性測定 粘弾性測定装置の本来の機能を用いて試料の流動性挙動の測定を行った。二重円筒型試料容器を用いて 2・3・1 項と同様の条件のもとで、試料に生じているせん断応力とせん断速度の関係を求めた。

3 実験結果

Fig. 1 および Fig. 2 に、炭素繊維充填試料の体積抵抗値の結果を示す。Fig. 1 は、繊維の体積含有率 V_f (%), 試料に生じているせん断速度 $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) および試料に流れる電流の平均値から求めた体積抵抗値 R_i (ohm-cm) の関係を表した 3 次元グラフである。平均繊維長の異なる 4T および 7T の炭素繊維を充填した試料の結果をそれぞれ図中の記号○および●を用いて表した。それぞれの繊維および各体積含有率の試料で、体積抵抗値が極小値を示すせん断速度の存在が認められる。含有率あるいは繊維長によって、そのせん断速度の値は異なっている。

Fig. 1 に示したのと同じ測定値から、試料に流れた電流の平均値の代わりに電流の逆数の平均値から求めた体積抵抗値 R_r (ohm-cm) の結果を Fig. 2 に示す。せん断速度の小さい領域では、Fig. 1 の R_i よりも Fig. 2 の R_r の方が大きな値を示している。せん断速度の増加とともに、 R_r は R_i と同様に減少し、 R_i の場合と同じせん断速度で極小値を示している。この時、極小を示すせん断速度に近づくにつれて、 R_r は R_i に近づき、極小値を示した後は、 R_r は R_i とほぼ同じ値を示している。このため、 R_r の方が R_i と比較して極小値の存在が分かりやすい。

ニッケル微粒子充填試料の測定結果を Fig. 3 に示す。Fig. 1 および Fig. 2 と同様に、せん断速度 $\dot{\gamma}$ (sec^{-1})、粒子の体積含有率 V_f (%) および試料に流れた電流の平均

Fig. 2. Three-dimensional relationship between volume fraction of fibers V_f (%), shear rate $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) and volume resistivity derived from average of reciprocal of electric current R_r (ohm-cm) for carbon-fiber filled samples 4T and 7T (○ 4T, ● 7T).

値から求めた体積抵抗値 R_i (ohm-cm) の関係を表した。粒子を充填していないエポキシ樹脂単独試料では、せん断速度の変化に関係なく一定の体積抵抗値を示している。せん断速度の小さい領域では、粒子充填試料も樹脂単独試料とほぼ同じ体積抵抗値を示している。しかし、せん断速度の増加とともに粒子充填試料では、急激に体積抵抗値 R_i が減少する傾向が見られる。粒子充填量が大きい試料の方が小さいせん断速度で急激に R_i が減少している。ニッケル微粒子充填試料では、試料に流れた電流の平均から求めた R_i および電流の逆数の平均から求めた R_r はほとんど同じ値を示したため、 R_r の結果は省略する。

せん断流動を表すパラメータとしては、せん断速度の他にせん断応力が考えられる。Fig. 4 および Fig. 5 に、せん断応力が体積抵抗値に与える影響の結果を示す。Fig. 4 には、炭素繊維を充填した試料の、試料に生じているせん断応力 τ (Pa)、繊維含有率 V_f (%) および電流の逆数の平均値から求めた体積抵抗値 R_r の関係を表した。Fig. 2 の試料に生じているせん断速度 $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) の代わりに Fig. 4 ではせん断応力 τ を座標軸にとっている。Fig. 2 では、繊維長の差により極小値を示すせん断速度の値が異なっていたが、Fig. 4 ではほぼ同じせん断応力で体積抵抗値が極小値を示している。また、同じ繊維長の試料では、 R_r は同じせん断応力 τ に対してほぼ同じ値を示している。ただし、 R_r の極小値の近傍では、繊維長の違いによって、 R_r の絶対値に若干の差が認められる。

ニッケル粒子充填試料の τ 、 V_f および R_i の関係を Fig. 5 に示す。Fig. 3 の $\dot{\gamma}$ の代わりに τ を座標軸に用いた。 V_f が 0% の試料を除いた 5% および 10% の試料では、 R_i が急

Fig. 3. Three-dimensional relationship between volume fraction of particles V_f (%), shear rate $\dot{\gamma}$ (sec^{-1}) and volume resistivity derived from average of electric current R_i (ohm-cm) for nickel particle filled samples.

Fig. 4. Three-dimensional relationship between volume fraction of fibers V_f (%), shear stress τ (Pa) and volume resistivity derived from average of reciprocal of electric current R_r (ohm-cm) for carbon-fiber filled samples 4T and 7T (○ 4T, ● 7T).

激に下がり始める τ がほぼ同じであり、 R_i が大きく減少した後でも、 τ に対して R_i がほぼ同じ値を示している。

4 考 察

われわれは、導電性を有する繊維状の充填材をシリコンオイルなどの粘性流体に均一に充填させ、せん断流動を与えると同時に系の導電性を調べる新しい手法を提案してきた。^{10), 17), 18)} せん断速度が小さい場合には充填した

Fig. 5. Three-dimensional relationship between volume fraction of particles V_f (%), shear stress τ (Pa) and volume resistivity derived from average of electric current R_i (ohm-cm) for nickel particle filled samples.

繊維の配向はほとんど無視でき、せん断速度が大きくなると繊維同志が接触する機会が増大するだけでなく、繊維の配向も無視することはできなくなる。この仮定にたつて、Fig. 1 および Fig. 2 のようなせん断速度の変化に対して体積抵抗値が極小値を示す挙動を説明した。われわれのモデルでは、体積抵抗値の増減に 2 種類の影響を仮定した。すなわち、繊維同志の接触機会の増加による体積抵抗値の減少と繊維配向による体積抵抗値の増加である。せん断速度が小さく繊維同志の接触が支配的な場合には、速度の増加とともに接触機会が増加し、体積抵抗値は減少する。しかし、せん断速度が大きくなり、繊維の配向が無視できなくなると、速度の増加とともに繊維が電極と平行に配向するため体積抵抗値が増加する。このモデルを用いて、Fig. 1 などの体積抵抗値の変化を定性的に説明した。

繊維の接触が支配的なせん断速度の領域では、繊維は動的に接触と離散を繰返すため試料の抵抗値の変動は大きいと予測される。抵抗値の変動は、われわれの提案した 2 種類の体積抵抗値 R_i および R_r の差で評価することができる。実際に、Fig. 1 と Fig. 2 を比較してみると、せん断速度が小さいところでは両者の差は大きく、せん断速度の増加とともに差が小さくなり、極小値を示すせん断速度以上では、両者はほぼ同じ値を示している。このせん断速度領域では、流動が安定的になり、それと同時に繊維も配向した状態を保てるようになるため、せん断速度の増加とともに体積抵抗値が増加する。この結果も、われわれの提案した繊維の接触・配向モデルの妥当性を示している。

われわれが繊維充填試料に対して考察したモデルでは、繊維配向を無視できる場合には、せん断速度の増加とと

もに繊維同志の接触機会が増加して、体積抵抗値が減少すると仮定した。配向を考慮する必要のない形状として選んだ球形の金属粒子を充填した試料を用いて、体積抵抗値の変化を調べた。Fig. 3 に見られるように、せん断速度が増加すると、あるせん断速度を境に体積抵抗値は急激に減少している。この結果から、せん断速度が増加すると充填材同志の接触機会が増加し、体積抵抗値が減少しているという仮定が確認できた。

これまで提案したモデルは定性的なものであり、これを定量的モデルへ発展させるには、充填材の形状の影響を無視できない。Fig. 1 および Fig. 2 で平均繊維長だけが異なる 4T および 7T という 2 種類の繊維を充填した試料の体積抵抗値を比較した。この結果、せん断速度の変化に対して体積抵抗値が極小値を有するという挙動は同じであった。同時に、極小値を示すせん断速度の値が、繊維長に影響を受けることも見出した。

これまでの研究では、せん断流動を評価するパラメータとしてせん断速度を採用していた。試料の体積抵抗値の変化は、繊維が流体から受ける作用力に起因している。そこで、せん断流動を評価するパラメータとして、せん断速度の代わりにせん断応力を用いることを試みた。Fig. 4 に見られるように、炭素繊維を充填した試料では、繊維長および繊維の充填量 V_f に関係なく、せん断応力 τ が 10Pa 近傍で、体積抵抗値 R_r は極小値を示している。それ以外の τ に対しても、同じ繊維長の試料では R_r はほぼ同じ値を示している。 R_r が極小値を示す τ の近傍で、繊維長の影響が顕著になるのは繊維の配向が試料の抵抗値に大きく関係するためである。

球形のニッケル粒子充填試料の場合でも、Fig. 5 のように、同じせん断応力に対しては含有率に関係なくほぼ一定の体積抵抗値を示している。Fig. 4 と Fig. 5 を比較して分かるように、炭素繊維とニッケル粒子では、せん断応力に対する体積抵抗値の変化が大きく異なっている。この原因は、炭素繊維とニッケル粒子の形状および密度の差に起因する。すなわち、ニッケル粒子では電極間に回路を形成するために、形状の違いから炭素繊維の場合よりも多くの粒子を必要とする。さらに、炭素繊維よりもニッケル粒子の方が密度が大きいため、粒子同志の接触機会が増大して体積抵抗値の減少を示すためには、炭素繊維と比較して大きなせん断応力が必要となる。このため、炭素繊維よりも大きなせん断応力で、体積抵抗値が急激に減少している。また、炭素繊維充填試料の結果から考察したように、せん断応力が 10Pa を越え、流動が安定して試料を流れる電流も定常状態を示す。この結果、炭素繊維充填試料では、このせん断応力域では R_i と R_r の差がほとんど認められない。一方、ニッケル粒子充填試料では、流動が不安定なせん断応力が 10Pa 以下の領域では、体積抵抗値の低下に有効なほど粒子同志の接触がないため、エポキシ樹脂とほぼ同じ体積抵抗値を示している。さらに、体積抵抗値が変化を始めるのは、流動が安定すると考えられるせん断応力が 10Pa を越え

てからである。したがって、全せん断応力領域で、 R_i と R_r の差が認められない結果となった。

いままでのせん断速度と体積抵抗値の関係では、せん断速度の変化に対して体積抵抗値が極小値を示すという定性的な関係しか得られなかった。^{17), 18)} 本報では、これをせん断応力と体積抵抗値の関数に置き換えることによって、同じせん断応力で体積抵抗値が最小になることなど、せん断応力に対する体積抵抗値の変化が、繊維長や充填量に関係なく、同じ傾向を示すことを見出した。また、繊維状の充填材だけでなく粒子状の充填材でもせん断応力と体積抵抗値の関係は充填量に関係ないことも見出した。以上のように、導電性充填材を用いた試料に対して、せん断流動下の試料の導電性を測定することで、流動性測定から得られるよりも詳しく充填材の動的挙動を評価できる可能性を示すことができた。

5 結 言

流動下での導電性繊維充填系の導電性挙動およびこれらと繊維の流動挙動の相関性を調べるため、炭素繊維あるいはニッケル粒子を充填したエポキシ樹脂のせん断流動下での体積抵抗について調べた。以下の結論を得た。

(1) 繊維充填試料では、繊維長の差により体積抵抗値が最小になるせん断速度が異なる。

(2) 繊維充填試料の体積抵抗値はせん断応力に対して、充填量および繊維長に関係なく同じ傾向を示す。

(3) 粒子充填試料では、電流の平均値および電流の逆数の平均値から求めた 2 種類の体積抵抗値は、ほぼ等しい。

(4) 粒子充填試料は、せん断速度の増加に対して、あるせん断速度を越えると体積抵抗値が急激に減少する。

(5) 粒子充填試料の体積抵抗値はせん断応力に対してほぼ同じ値を示す。

(6) 導電性充填材充填試料のせん断流動下での導電性は、充填量を変えてもせん断応力で評価できる。

(7) せん断流動下での導電性測定から、充填材の動的挙動を評価できる可能性を見出した。

参 考 文 献

- 1) S. R. Doshi, J. M. Dealy and J.-M. Charrier, Polym. Eng. Sci., **26**, 468 (1986).
- 2) S. Yamashita, H. Hatta, T. Sugano and K. Murayama, J. Compos. Mater., **23**, 32 (1989).
- 3) 平井恒夫, 片山傳生, 平井三友, 川釣正哉, 材料, **38**, 341 (1989).
- 4) 前川善一郎, 山田信司, 溝内博行, 材料, **39**, 38 (1990).
- 5) 竹田 啓, 繊維学会誌, **47**, 52 (1991).
- 6) 竹田 啓, 繊維学会誌, **47**, 74 (1991).
- 7) 崔 洛三, 高橋 清, 日本複合材料学会誌, **17**, 205 (1991).
- 8) 金原 勲, 日本複合材料学会誌, **10**, 97 (1984).
- 9) 卜部 啓, 日本複合材料学会誌, **10**, 107 (1984).
- 10) 船橋正弘, 北野 武, 繊維高分子材料研究所報告, **156**, 63 (1987).
- 11) L. V. Hmucik and M. R. Kinsler, J. Compos. Mater., **22**, 360 (1988).
- 12) 寺下敬次郎, 三井宗洋, 柳 必兆, 宮南 啓, 材料, **38**, 1452 (1988).
- 13) L. Yang and D. L. Schruben, Polym. Eng. Sci., **34**, 1109 (1994).
- 14) N. Ueda and M. Taya, J. Appl. Phys., **60**, 459 (1986).
- 15) 喜多義範, 大島竜也, 高瀬英生, 近藤伊知朗, 日本機械学会論文集, B-**59**, 1816 (1993).
- 16) 橋本成広, 疋田伸治, 笹田 直, 日本機化学会論文集, A-**59**, 2795 (1993).
- 17) 船橋正弘, 北野 武, 日本機化学会論文集, A-**61**, 137 (1995).
- 18) 船橋正弘, 北野 武, 日本機化学会論文集, A-**62**, 878 (1996).