複合導電性材料の連続混練とその評価 —フィラーの種類による分散性と導電性の関係—

柳 必 兆* 寺下 敬次郎*
三 井 宗 洋* 宮 南 啓*

The Continuous Kneading of a Composite Electric Conductive Material and Its Evaluation —Relationship between Electric Conductivity and Dispersion Characteristics According to Kinds of Fillers—

by

Pil-Jo LYOO,[†] Keijiro TERASHITA,[†] Munehiro MISTUI[†]
and Kei MIYANAMI[†]

Continuous kneadings of composite conductive plastics were performed employing two kinds of electric conductive fillers, nickel coated glass fiber and stainless steel fiber, which have different fibrous strengths.

Between the two kinds of fillers, the differences in the dispersion state and breakage state of the fillers in a matrix resin were investigated, and their influence on the electric conductivity of the kneaded material was estimated.

In addition, it was suggested that the total number of paddle revolutions during residence time of kneading material was a factor affecting the dispersion and breakage states of the fillers.

Key Words : Kneading, Composite Conductive Plastics, EMI Shield Material, Filler, Dispersion

1. 緒 言

近年、社会問題となっている電磁波障害（EMI : Electro Magnetic Interference）の防止対策には、電子機器のハウジングに用いられているプラスチックに電気導電性を付与する方法が採用されている。導電性付与には、筐体の表面に導電層を形成する表面処理的な方法、あるいは樹脂中にフィラーを混練操作などにより混入する複合的な方法に、大別することができる。

導電性フィラーを混入する、いわゆる複合導電性樹脂の場合は、成形と電磁波シールド付与が同時に可能

であるので成形後に表面処理する2次工程を必要とせず、導電性が半永久的であることなどから、最近、注目されてきている。

導電性フィラーには、粉末状と繊維状のものに大別されるが、導電経路を形成するという立場から考えると繊維状のものを採用する方が得策といえる。しかしながら、基材樹脂に繊維状導電性フィラーを混入して得る複合導電性樹脂に関する基礎的研究¹⁻³⁾は、いまだ充分でないといえる。

前報^{4,5)}においては、繊維状の導電性フィラーを採用して、シールド効果に優れた複合導電性樹脂を連続的に得る混練操作条件などを明らかにした。この場合、複合導電性樹脂中のフィラーの分散状態および繊維長さなどと導電性の関係を調べることも重要であることを指摘した。

そこで本研究では、導電性と導電性フィラーの分散状態および切断状態の関係をさらに明らかにするため

平成元年3月13日受付

第26回粉体に関する討論会（1988年10月、金沢）にて発表

*大阪府立大学工学部化学工学科

（〒591 堺市百舌鳥梅町4丁804）

TEL 0722-52-1161 内線 2327

[†]Dept. of Chem. Eng., Univ. of Osaka Prefecture,

4-804 Mozu-Umemachi, Sakai 591

に、繊維の切断特性の異なる2種類の繊維状フィラーを採用し、供給速度やパドルの回転速度を変化させて連続混練を行った。また、混練物の体積固有抵抗値、滞留時間分布に基づくフィラーの分散状態および混練時のフィラーの切断状態などを調べた。これらの結果より、導電性フィラーの種類による分散および切断特性と導電性の関係を明らかにするとともに、優れた導電性を得る混練条件を示した。

2. 混練実験、体積固有抵抗値及び滞留時間分布の測定

2.1 試料、実験装置及び実験方法

Table 1に実験に用いた試料とその特性を示した。導電性フィラーには繊維の結節強度が顕著に異なるニッケル・コートしたガラス繊維(G.F.)とステンレス鋼(SUS 316 L)の極細繊維(S.F.)を採用した。ここで結節強度は、繊維の結びを引っ張る場合の繊維強さを表すものである。したがって、結節強さの弱いガラス繊維は混練中切断されやすく、一方、ステンレス繊維は折れやすいといえる。また、複合導電性樹脂の母材にはABS樹脂(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体)を用いた。

混練トルク、混練温度およびパドル回転速度を測定できるようにした混練機(KRCニーダ、S-1型)とその計測システムは、前報^{4,5)}と同一のものであるが、Fig.1に示した。この混練機は、横型密閉式の混練槽内に2本の攪はん軸が並び、それぞれの軸にスクリュ

Fig.1 Skeleton diagram of the kneading apparatus

ーやパドル(送り、逆送り作用を持つ混練パドル)が組めるようになっている。2軸は同一方向に等速回転し、パドルの先端が常に混練槽の内壁あるいは隣りのパドルを擦るセルフ・クリーニング形式である。本研究では、フィラーの切断を避けて分散を行うために滞留時間が最も短くなるパドル・パターン、すなわちすべて送りパドルを用いてフィード・スクリュのような螺旋状に配置した。なお、混練槽長さは0.255 m、内容積は $1.4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ である。

混練実験は、混練槽を所定の温度に加熱し、温度が安定していることを確認後、パドルを一定回転速度に保ち、ABS樹脂のみをAのホッパーから電磁フィーダにより混練槽内へ定量供給した。次に、熔融状態の樹脂の流れが定常となった時点で、樹脂の供給を停止するとともに、予備混合されたABS樹脂-導電性フィラーの二成分系(ホッパーB)をステップ状に加える方法で行った。この時点から、混練槽の出口から得られる混練物を60秒毎にサンプリングし、プレスローラで0.005 mの厚みに成形した。

2.2 体積固有抵抗値、滞留時間分布及びフィラー長さの測定

0.005 m厚みの成形物をさらに $0.02 \times 0.02 \text{ m}$ 正方形にカットして、導電性の指標となる体積固有抵抗値を測定するためのサンプルを作成した。このサンプルの正方形の2組の相対する断面にアルミ箔を圧着させて、市販の抵抗計により抵抗値 $R(\Omega)$ を測定した。 R の測定結果に基づいて、式(1)より体積固有抵抗値 $\rho_v(\Omega \cdot \text{m})$ を算出した。

$$\rho_v = (S/l) \cdot R \tag{1}$$

ここで、 l :電極間距離(m)、 S :サンプルの断面積 $[\text{m}^2]$ である。本研究では連続混練で得られたサンプル30個の体積固有抵抗値の測定結果に基づいて、平均の

Table 1 Properties of the matrix resin and the fillers used in kneading			
	ABS resin	Glass fiber	Stainless steel fiber
Softening point [K]	422	-	-
Specific gravity [-]	1.04	3.6	7.9
Specific resistivity [$\Omega \cdot \text{m}$]	$1 \sim 5 \times 10^{14}$	10^{-7}	7.2×10^{-4}
Tensile* strength [kg/mm ²]	-	15	106~140
Shape	Pellets ($\phi 2.5 \times 3 \text{ mm}$)	Bundles of 2300 chops($\phi 13 \mu\text{m} \times 3 \text{ mm}$) coated with Ni-Cu-Ni layers	Bundles of 5000 chops ($\phi 8 \mu\text{m} \times 5 \text{ mm}$)

* Tensile strength of a knotted fiber

体積固有抵抗値 $\bar{\rho}_v$ を求め導電性の評価に用いた^{4,5)}。

対象物質の滞留時間分布は、導電性フィラー（ 1×10^{-3} kg）をトレーサーとするインパルス応答法より求めた。得られた滞留時間分布関数 $E(t)$ を用いて式(2)から平均滞留時間 $\bar{t}$ を、また、無次元時間 $\theta (=t/\bar{t})$ に対する滞留時間分布関数 $E(\theta)$ を用いて式(3)から滞留時間分布の分散 σ_θ^2 を算出した。

$$\bar{t} = \int_0^\infty t E(t) dt \quad (2)$$

$$\sigma_\theta^2 = \int_0^\infty \theta^2 E(\theta) d\theta - \tau^2 \quad (3)$$

式(3)で τ はホルディング・タイムである。

無次元滞留時間分布の分散 σ_θ^2 は管型反応器の流体混合において目的成分の軸方向の分散を表す指標として一般的に用いられている⁶⁾。本実験に用いた混練機は、セルフ・クリニング形式であるのでパドル先端と槽の内壁間のクリアランスは微小であることから、フィラーの分散が主に二軸のパドルのチャンネルを進みながら軸方向に行われると考えられる。このことから、ここでは軸方向の分散を表す指標である無次元滞留時間分布の分散 σ_θ^2 をフィラーの分散状態の評価に採用し、 σ_θ^2 が大きいとフィラーが良好に分散されたと考えることにした。ところで、優れた導電性を得るには基材樹脂内で導電経路を形成しなければならない。導電経路の形成には、フィラーの分散状態に加えてフィラーの長さも重要な因子であると考えられる。そこで、以下では σ_θ^2 とフィラーの長さに基づいて導電経路の形成状態を推察し、それと導電性の関係を考察することにした。

混練後のフィラー長さは、得られた混練物（複合導電性樹脂）中のABS樹脂を溶剤（トルエン：MEK = 1：1）で溶かしてフィラーを分離後、30倍拡大してディジタイザーで測った。混練操作によって生じるフィラーの切断状態は、混練前の繊維長さ L_{Fi} （ガラス繊維： $L_{Fi} = 0.003$ m、ステンレス繊維： $L_{Fi} = 0.005$ m）に対する混練後の繊維平均長さ L_{Fo} の比（ L_{Fo}/L_{Fi} ）で評価した。

L_{Fo}/L_{Fi} の値が大きいほど繊維の切断が少ないことを示す。以後、 L_{Fo}/L_{Fi} を切断状態と便宜的に呼ぶことにする。なお、 L_{Fo} は400本の繊維長に基づく平均長さである。

3. 結果及び考察

3.1 導電性及びフィラーの分散状態と供給速度の関係

ガラス繊維およびステンレス繊維の導電性フィラー

を用いて原料の供給速度 F_i を変化させて連続混練を行い、得られた混練物の平均の体積固有抵抗値 $\bar{\rho}_v$ を調べた結果を Fig. 2 に示した。ここでガラス繊維およびステンレス繊維の充填率には、複合導電性樹脂として有効な導電性が得られた充填率（G.F.：40 wt%，S.F.：10 wt%）を採用した^{4,5)}。また、ステンレスの場合は充填率の影響を調べるために充填率4 wt%の結果を併せて示した。導電性フィラーにガラス繊維を採用した場合の $\bar{\rho}_v$ は、 F_i の増加とともに小さい値を示している。これに対して、ステンレス繊維を用いた $\bar{\rho}_v$ は、 $F_i = 1.7 \times 10^{-4}$ kg/s 付近で小さい値を示すが、それ以上の供給速度になると逆に大きい値を示して導電性が悪くなるという結果が得られた。このように導電性フィラーの種類によって、導電性と供給速度の関係に差異が認められるのは、繊維の分散状態並びにパドルの剪断作用によって繊維が切断される程度などによる導電経路の形成状態に起因するものと考えられる。また、ステンレス繊維の場合において充填率10 wt%と4 wt%の比較より、導電性に及ぼす混練操作条件の影響は低充填率ほど大きいといえる。これは低充填率ほど導電経路の形成が難しいことを示唆するものと考えられる。

Fig. 3 には、導電性フィラーの無次元滞留時間分布の分散 σ_θ^2 並びに繊維の切断状態 L_{Fo}/L_{Fi} と供給速度 F_i の関係を示した。いずれの導電性フィラーにおいても、供給速度の増加につれて σ_θ^2 は小さい値を示すが、 L_{Fo}/L_{Fi} が逆に大きくなっていることがわかる。すなわち、供給速度の増加につれてフィラーの分散状態が低下する反面、繊維の切断が避けられ長繊維が保持されているといえる。

Fig. 3 の結果を Fig. 2 の導電性と関連づけて考察を試みることにする。ガラス繊維の場合、高供給速度ほど $\bar{\rho}_v$ が小さい値を示して導電性が良好になるのは、フィラーの分散状態は悪くなるが繊維の切断が少ないこ

Fig. 2 The mean specific resistivity $\bar{\rho}_v$ as a function of feeding rate F_i

Fig. 3 The normalized variance of RTD σ_θ^2 and the breakage state of fillers L_{F_0}/L_{F_i} as a function of feeding rate F_i

とによるものといえる。このことより、導電性の良否は繊維の切断状態に支配されていることになる。

これに対して、ステンレス繊維を用いた場合の導電性は、繊維の切断の著しい $F_i = 1.7 \times 10^{-4}$ kg/s 以下の領域において繊維が長いほど良好となっていることがわかる。このことは $\bar{\rho}_v$ が繊維の切断状態の影響を受けているといえる。しかし切断の少ない $F_i = 1.7 \times 10^{-4}$ kg/s 以上の領域における導電性は繊維長さが長くなっても向上していないことがわかる。これは繊維の分散が悪く (σ_θ^2 小) なったことが原因であると考えられる。すなわち、この供給速度の領域においては、繊維長さよりもむしろ分散の効果が導電性を支配しているといえる。

このように、導電性がフィラーの分散状態とともに切断状態に支配されるのは、混練物を溶剤で溶かして基材樹脂から分離したフィラーの様子の観察結果を示した **Fig. 4** から説明することができる。すなわち、ガラス繊維のように切断されやすいが直線状を保つフィラーの場合 (**Fig. 4** の A) は、繊維長さが短くなれば粉末状導電性フィラーと同様にフィラー同志の接触による導電経路の形成が難しい。しかし、直線状繊維は繊維長さが長くなれば繊維同志の接触確率が高いので導

Fig. 4 Features of the glass fibers (A) and the stainless steel fibers (B) after kneading

電経路の形成が容易である。したがって、このような特性を持つフィラーは、多少分散が悪くても長い繊維を持たせれば導電性を向上させることができる。すなわち、導電性の良い複合導電性樹脂を得るには、繊維を切断しないようにする混練条件の設定が不可欠である。一方、ステンレス繊維のように切断に強いが曲がりやすいフィラーの場合 (**Fig. 4** の B) は、長い繊維を保つことができても直線状のガラス繊維のように容易に導電経路が形成されにくいと考えられる。このような特性を持つフィラーはある程度の繊維長さを持たせると同時に、フィラーの分散または繊維の曲げ率を少なくする方が導電経路の形成に有利であるといえる。したがって、繊維の切断と分散に対する最適混練条件を見出すことが大切である。

3.2 導電性及びフィラーの分散状態とパドル回転速度の関係

パドルの回転速度 N を変化させて得られた混練物の平均の体積固有抵抗値 $\bar{\rho}_v$ を **Fig. 5** に示した。ここでガラス繊維の場合、充填率 40 wt% の低回転速度の領域では回転速度が変化しても $\bar{\rho}_v$ に大差が見られないので、より低充填率の 30 wt% の $\bar{\rho}_v$ の変化を併せて示すことにした。

Fig. 5 で、 $\bar{\rho}_v$ はいずれのフィラーを用いた場合においても低回転速度ほど小さい値を示している。このことから、低回転速度で連続操作を行えば、導電性に優れた複合導電性樹脂が得られることになる。

Fig. 6 には分散 σ_θ^2 および繊維の切断状態 L_{F_0}/L_{F_i} とパドルの回転速度 N の関係を調べた結果を示した。低回転速度ほど σ_θ^2 が小さい値を示しているのでフィラーの分散はよくないが、繊維は著しく長い状態で保持されていることがわかる。このことから、低回転速度で良好な導電経路が形成され、優れた導電性が得られ

Fig. 5 The mean specific resistivity $\bar{\rho}_v$ as a function of revolution speed of paddles N

Fig. 6 The normalized variance of RTD σ_0^2 and the breakage state of fillers L_{F0}/L_{Fi} as a function of revolution of paddles N

た(**Fig. 5**)と考えられる。しかしながら、ステンレス繊維を用いた場合において、繊維の切断の少ない低回転速度領域($N < 0.7$ rps)で繊維長さが増加しても ρ_v が同じような値を示していることがわかる。これは前述のように、剪断作用などによりステンレス繊維が曲がり、導電経路の形成状態が改善されなかったことが原因であると考えられる。このことは、供給速度の変化の結果と一致している。

3.3 フィラーの分散及び切断状態とパドルの総回転数の関係

Figs. 3と**6**の結果から、フィラーの分散を促進させる混練条件では繊維の切断が激しく、繊維の切断が少ない混練条件の場合は分散が悪いことがわかる。このような関係は、パドルの回転による剪断作用がフィラーの分散を促進させると同時に切断を伴うことによるものと考えられる。したがって、フィラーの分散および切断状態は混練槽内への原料の投入後、混練物が排出されるまで対象物質に作用する剪断回数の影響を受けることになる。すなわち、対象物質が槽内に滞留している間に回転するパドルの総回転数に支配されることになる。ここで総回転数 N_T は式(4)で表せる。

$$N_T = N \cdot \bar{t} \quad (4)$$

Fig. 7には平均滞留時間 $\bar{t}$ およびパドルの総回転数 N_T と供給速度 F_i の関係を示した。また**Fig. 8**に $\bar{t}$ および N_T と回転速度 N の関係を示してある。供給速度 F_i が増加すれば平均滞留時間 $\bar{t}$ が短くなるので、その結果として N_T は減少している(**Fig. 7**)。また回転速度 N が小さくなると滞留時間は長くなるが式(4)で求められる N_T が減少していることがわかる(**Fig. 8**)。すなわち、パドルの総回転数 N_T は、供給速度の増加または回転速度の低下とともに小さくなるといえる。ここで

Fig. 7 The mean residence time $\bar{t}$ and the total number of revolutions during residence time N_T as a function of feeding rate F_i

Fig. 8 The mean residence time $\bar{t}$ and the total number of revolutions during residence time N_T as a function of revolution speed of paddles N

N_T の減少は対象物質へ働く剪断作用の回数が少ないことを意味する。このことから、 N_T が小さいと繊維の切断は避けられるが、フィラーの分散が逆に悪くなると考えられる。このことを確認するために、種々の混練条件における N_T に対して分散 σ_0^2 並びに繊維の切断状態 L_{F0}/L_{Fi} をプロットした結果を**Figs. 9**と**10**にそれぞれ示した。両図から、ガラスおよびステンレス繊維とも分散状態並びに切断状態は N_T と良い相関を示していることがわかる。たとえば、**Fig. 3**においてステンレス繊維の切断状態が $F_i = 1.7 \times 10^{-4}$ kg/s前後の低供給速度と高供給速度の領域で屈折点のようなものが見られるのは、総回転数 N_T の変化においても同様な傾向(**Fig. 7**)が認められることによる。これに対して、このような現象がガラス繊維の結果で見られないのは、混練中繊維の切断が激しいので、短くなった繊維がさらに切断されにくいことに起因する。**Fig. 10**で L_{F0}/L_{Fi} 値がある N_T を越えると一定値を示しているのは、織

Fig. 9 Relationship between the normalized variance of RTD σ_θ^2 and the total number of revolutions during residence time N_T

Fig. 10 Relationship between the breakage state of fillers L_{F0}/L_{Fi} and the total number of revolutions during residence time N_T

維が短くなるほど切断されにくくなることを示すものである。

以上の結果から、導電性に優れた複合導電性樹脂を得る混練操作条件は、パドルの総回転数 N_T 値を指標に制御すれば良いと考えられる。

4. 結 言

繊維状導電性フィラーを採用して種々の条件下で連続混練を行い、得られた複合導電性樹脂のフィラーの分散および切断特性を調べ、これらと導電性の関係を検討した。その結果、フィラーの種類によって良好な導電性を示す混練操作が異なることがわかった。このような差異は、フィラーの種類による分散および切断特性の違いに起因することが明らかになった。すなわち、切断されやすいガラス繊維を導電性フィラーとして用いる場合は、フィラーの分散よりはむしろ繊維の切断を避ける混練条件の選択が大切であるといえる。一方、切断には強いが曲がりやすいステンレス繊維の場合は、フィラーの切断と分散を考慮して操作条件を決定することが不可欠であることがわかった。

さらに、フィラーの分散および切断状態は、対象物質が槽内滞留中に当たるパドルの総回転数によって決められることを指摘した。

Nomenclature

F_i	: feeding rate of raw materials	[kg/s]	S	: sectional area of electrode	[m ²]
l	: distance between electrodes	[m]	$t, \bar{t}$	: residence time and mean residence time, respectively	[s]
L_{Fi}	: length of filler before kneading	[m]	$\rho_e, \bar{\rho}_e$	: specific resistivity and mean specific resistivity, respectively	[$\Omega \cdot \text{cm}$]
L_{F0}	: mean length of filler after kneading	[m]	σ_θ^2	: variance	[-]
N	: revolution speed of paddles	[rps]	τ	: holding time	[s]
N_T	: total number of revolutions of paddles during residence	[-]	θ	: dimensionless time(= $t/\bar{t}$)	[-]
R	: resistivity	[Ω]			

References

- 1) Sumita, M., E. Jojima, K. Miyasaka and K. Ishikawa: *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 203 (1983)
- 2) Maeda, O., J. Yamaki and Y. Katayama, : *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 42 (1975)
- 3) Nakagawa, T., A. Yanagisawa and H. Koyama : *Polymer Preprints, Japan*, **32**, 3303 (1983)
- 4) Lyoo, P.J., K. Terashita, Y. Mizuno and K. Miyanami : *Bull. of Univ. of Osaka Prefecture, Series A*, **37** (1), 43 (1988)
- 5) Terashita, K., M. Mistui, P.J. Lyoo and K. Miyanami : *Zairyo*, submitted
- 6) Levenspiel, O. : "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1972)