

形状記憶高分子ゲルの応用化に関する研究 ジュール熱を利用した発熱体の検討

吉田 昌充, 堀川 弘善, 勝世 敬一, 吉田 光則, 長田 義仁*

Study on Application of Shape-Memory Polymer Gel Examination of Heating Element using Joule Heat

Masamitsu YOSHIDA, Hiroyoshi HORIKAWA, Keiichi KATSUSE
Mitsunori YOSHIDA, Yoshihito OSADA*

抄 録

アクリル酸メチルとアクリル酸ステアリルの共重合体を架橋することで得られる形状記憶高分子ゲルの利用技術の一つとして、ジュール熱を利用した発熱体の検討を行った。導電性付与剤であるカーボンブラックとの複合化を行うことで、転移温度前後での急激な弾性率変化を示す発熱体を得ることができる要素技術を確立した。

キーワード：ゲル, ポリマー, 形状記憶, 発熱体, カーボンブラック

Abstract

As one of the application of the shape-memory polymer gel which crosslinked the copolymer of methyl acrylate and stearyl acrylate, we examined the heating element using Joule heat. Electric conductivity was given to shape-memory polymer gel by filling carbon black. It was found that this composite material showed the function as a heating element, and the modulus of elasticity changed rapidly before and behind transition temperature.

KEY-WORDS : Gel, Polymer, Shape-Memory, Heating Element, Carbon black

1. はじめに

アクリル酸メチルとアクリル酸ステアリルの共重合体を架橋して得られる形状記憶高分子ゲルは、長田ら¹⁾が開発した材料であるが、色々な興味深い性質を有している。例えば35～50℃の所定温度で弾性率が急激に変化する、予め付形した形状に戻る、体積が急に変わる、透明になる、などの性質があり、しかも2～3℃の間に急激に変化する。このような材料は今後各種分野への展開が期待される。

当场ではこれまでこの形状記憶高分子ゲルの利用を目的

に、ポリマーの合成、成形加工や無機微粒子との複合化の検討を行ってきた^{2),3)}。

本報告では、この材料の更なる利用技術の一つとして、本ゲルに導電性付与剤であるカーボンブラックを複合化することで自己制御型発熱体としての機能付加を目的に、材料組成の検討並びに発熱体の基礎的性能について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 使用材料

2.1.1 ポリマー

本研究で使用したポリマーは、主鎖に対し側鎖が比較的長いステアリル基のブロックと比較的短いメチル基のブロックからなる櫛形ポリマーである。このポリマーは、アクリル酸メチルとアクリル酸ステアリルをラジカル重合したもので、

*北海道大学大学院理学研究科

*Graduate School of Science, Hokkaido University

事業名：一般試験研究

課題名：機能性高分子ゲルの応用化に関する研究

共重合組成比を変えることにより、35～50℃の範囲で急激な弾性率変化を示す転移温度を自由に設定することが可能である。本実験ではこの転移温度が43℃のポリマーを合成し使用した。

2.1.2 架橋剤

架橋剤は、熱分解によって生じるラジカルの安定性とできるだけ低い温度で架橋可能なこと、ポリマーに混合する際の熱にも安定であること、これに加え作業性が良好であることを考慮し、表1に示す2種類の粉体の有機過酸化物を選定し使用した。

表1 使用した有機過酸化物

商品名	ナイパーFF	パーヘキサ3M-40
化学名	過酸化ベンゾイル	1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン
形状	粉体 充填材(シリカ)50%希釈	粉体 充填材(シリカ)40%希釈
メーカー	日本油脂(株)	日本油脂(株)

2.1.3 導電性付与剤

導電性付与剤には、表2に示す比表面積の異なる5種類のカーボンブラックを使用した。

表2 カーボンブラックの性状

種類 項目	A	B	C	D	E
DBP吸油量 (ml/100g)	360	380	495	100	300
比表面積 (BET-m ² /g)	800	950	1270	77	1475
pH	9	8	9	8	9
粒子径 (nm)	30	30	30	25	15

2.2 試作方法

2.2.1 成形材料の調製

ポリマーに架橋剤である有機過酸化物を5 phrとカーボンブラックを5～40phrをそれぞれ添加し、密閉型混練機(BRABENDER製 PLASTI-CORDER)とロール混練機(株上島製作所製3×8テストロール)を用いて45～50℃でポリマーを溶融・混練して、複合化した成形材料を調製した。

2.2.2 発熱体素材板の成形

2.2.1で調製した成形材料を金型内で130℃, 1hrの条件で圧縮成形し、75×75×厚さ約2mmの発熱体素材の成形板を得た。

2.2.3 発熱体の成形

電極として使用する銅箔(福田金属箔粉工業(株)製70μm厚)を配置した金型内に、2.2.1で調製した成形材料を投入し、130℃, 1hrの条件で圧縮成形し、30×30×厚さ約7mmの発熱体を得た。

2.3 評価

2.3.1 架橋反応の確認

ポリマーとカーボンブラック、架橋剤を混練した成形材料を加熱することで架橋反応が進行することを確認するため、示差走査熱量計(セイコーインスツルメンツ(株)製 EXSTAR6200 DSC)を用いて、試料量約5mg, 昇温速度10℃/minで成形材料を加熱した時の発熱挙動を測定した。

2.3.2 発熱体素材の特性評価

発熱体素材の特性評価として、温度による貯蔵弾性率変化と体積抵抗率を測定した。

貯蔵弾性率の測定は、粘弾性スペクトロメータ(セイコーインスツルメンツ(株)製 EXSTAR6000DMS)を用いて、引張モード、昇温速度2℃/min, 周波数10Hzで測定した。

体積抵抗率は、抵抗率計(三菱油化(株)製ロレスタ AP MCT-400)で測定した。

2.3.3 発熱体の特性評価

発熱体の中央部に熱電対温度計を取り付け、直流電圧を印可した時の発熱温度を電圧、雰囲気温度を変えて測定した。また発熱体の電極間に抵抗計を取り付け、雰囲気温度を変えた時の電極間抵抗についても測定した。

発熱体の吸発熱挙動を確認するため、示差走査熱量計を用いて、試料量約5mg, 昇温速度10℃/minで発熱体素材を加熱した時の挙動を調べた。

3. 実験結果及び考察

3.1 架橋剤の影響

図1に、ポリマーのみまたはポリマーにカーボンブラックCを15phr添加した系に、架橋剤としてナイパーFFを用いた成形材料のDSC曲線を示す。

ポリマーのみの場合は140℃付近にピークを示す発熱挙動が見られ、架橋反応が起こっているものと判断される。これに対し、ポリマーにカーボンブラックを添加した場合は、発熱ピークが見られないことから、架橋反応が起こっていないものと推定される。

図2に、ポリマーのみまたはポリマーにカーボンブラックCを15phr添加した系に、架橋剤としてパーヘキサ3M-40を用いた成形材料のDSC曲線を示す。

ポリマーにカーボンブラックを添加した場合もポリマーの

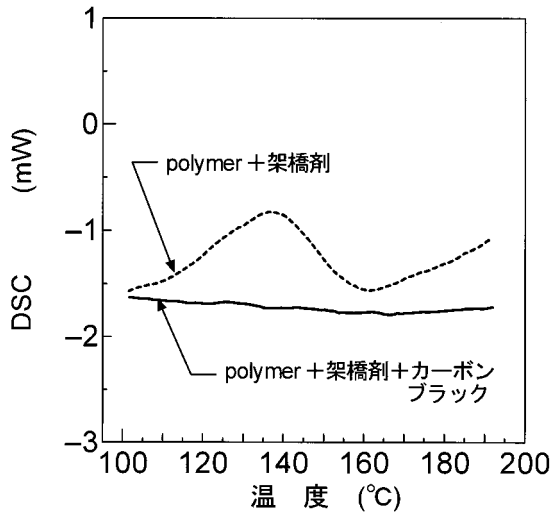


図1 ナイパー FF を用いたときの DSC 曲線

みの場合と同様に160°C付近にピークを持つ発熱挙動が見られ、いずれの場合も架橋反応が起きている。

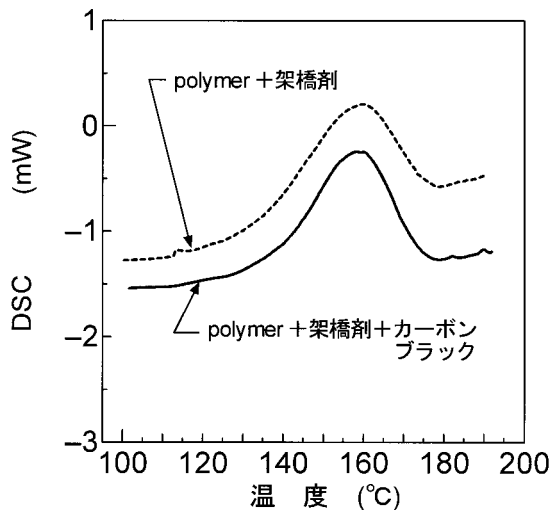


図2 パーヘキサ3M-40を用いたときの DSC 曲線

以上の結果から、カーボンブラックを添加した系では架橋剤の種類によってポリマーのみの系と同様に架橋反応が進行する場合と進行しない場合があり、カーボンブラックを添加した系を架橋する場合、架橋剤にはパーオキシケタール系のパーヘキサ3M-40が有効であることがわかった。

3.2 カーボンブラック配合組成の検討

ポリマーに架橋剤パーヘキサ3M-40と各種カーボンブラックを添加した成形材料を加熱架橋して得られた成形板の、カーボンブラック添加量と体積抵抗率の関係を図3に示す。

図から同一種類のカーボンブラックを添加した場合、その添加量が多くなるほど、体積抵抗率は小さくなるのがわかる。またカーボンブラック添加量が同一であっても、その種

類によって体積抵抗率が異なることがわかる。一例としてカーボンブラック添加量10phrの場合、体積抵抗率は、小さい順にカーボンブラックC<E<A<Bとなる。カーボンブラックCは5種類の中で最も導電性を付与する能力があることがわかった。

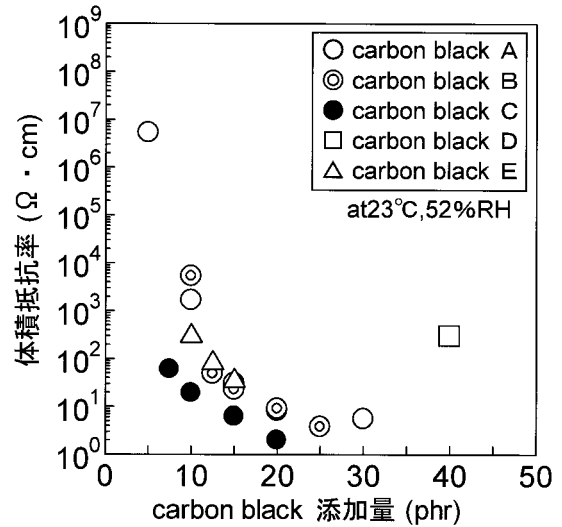


図3 カーボンブラック添加量と体積抵抗率

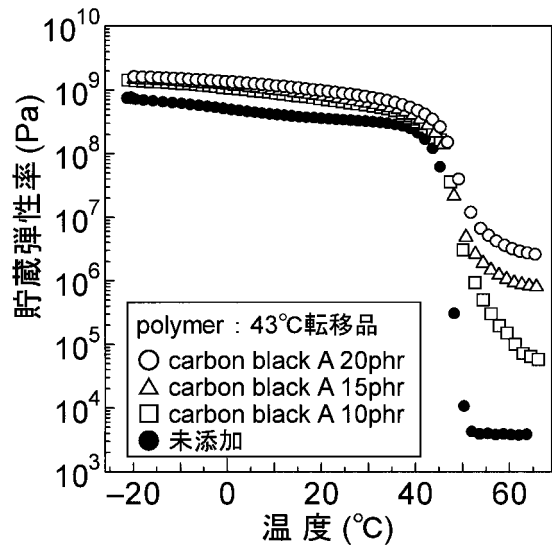


図4 カーボンブラックA添加時の温度と貯蔵弾性率

次にポリマーにカーボンブラックを添加した時の温度と貯蔵弾性率の関係を調べた。図4には、カーボンブラックAを添加した時の温度と貯蔵弾性率の関係を示す。

カーボンブラックAの添加量がいずれの場合も、ポリマーの転移温度である43°Cを境に高温になると貯蔵弾性率が急激に低くなるのがわかる。またカーボンブラックAの添加量が多くなるほど、測定した全温度域で貯蔵弾性率が高くなり43°C以上の高温域でその傾向が顕著にみられる。

同様にカーボンブラックCをポリマーに添加した時の温度

と貯蔵弾性率の関係を図5に示す。カーボンブラックAを添加した時と同様にカーボンブラックCの添加量がいずれの場合も、ポリマーの転移温度43℃を境に高温になると貯蔵弾性率が急激に低くなり、その添加量が多くなるほど、測定した全温度域で貯蔵弾性率が高くなり43℃以上の高温域でその傾向が顕著にみられた。

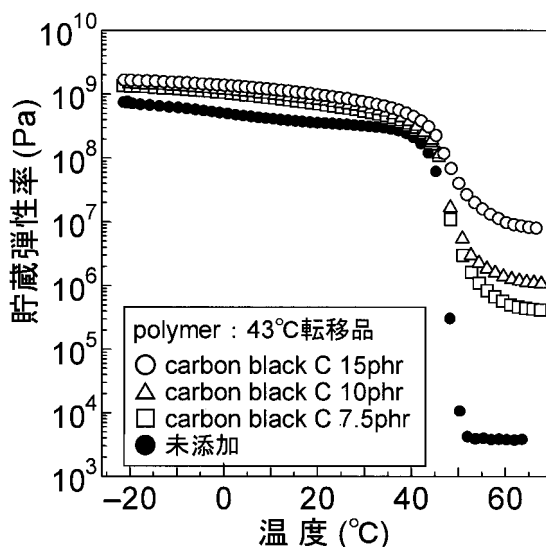


図5 カーボンブラックC添加時の温度と貯蔵弾性率

次にA, C以外のカーボンブラックを添加した時の温度と貯蔵弾性率の関係を同様に測定し、それぞれのカーボンブラック添加量と転移温度43℃前後の25℃及び60℃時の貯蔵弾性率について比較を行った。その結果を図6に示す。

同一のカーボンブラック添加量の場合、25℃ではその種類が異なっても貯蔵弾性率はほぼ同等の値を示すが、転移温度よりも高い60℃ではカーボンブラックの種類によって貯蔵弾性率が異なることがわかる。

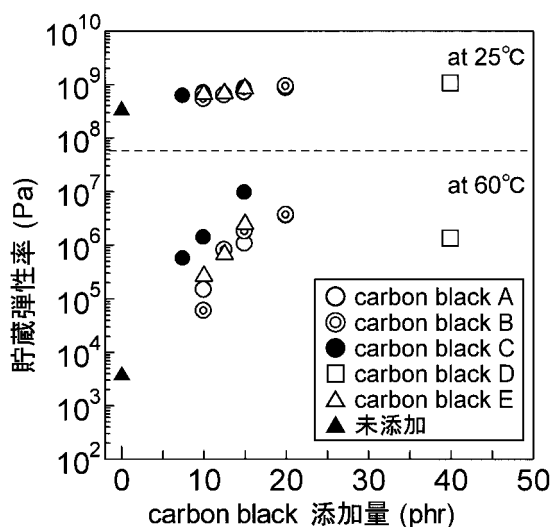


図6 カーボンブラック添加量と転移温度前後の弾性率

一例としてカーボンブラック添加量10phrの場合、貯蔵弾性率が小さくなる順に、カーボンブラックB<A<E<Cとなる。この結果とカーボンブラックの性状を比較してみると、同一粒子径のカーボンブラックA, B, Cでは比表面積が大きいものほど、60℃での貯蔵弾性率が高くなることがわかった。

以上、形状記憶高分子ゲルにカーボンブラックを添加することで形状記憶高分子ゲルの特徴である転移温度前後での急激な弾性率変化を示し、導電性を付与できることがわかった。カーボンブラックの添加量を増やすと体積抵抗率が小さくなり導電性が良好となるが、転移温度前後での弾性率の変化量が小さくなる。逆にカーボンブラックの添加量を少なくすると転移温度前後での弾性率の変化量は大きくなるが体積抵抗率が大きくなり導電性が低下する傾向にある。

発熱体としての使用を考えた場合、体積抵抗率は $10^0 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダーが必要であり、形状記憶高分子ゲルにカーボンブラックを添加することで体積抵抗率をこのレベルにすることが可能であることを確認した。形状記憶高分子ゲルの特徴である転移温度前後の弾性率差をできるだけ大きくし、且つ、より低電圧で発熱させるために体積抵抗率を $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダー以下とした場合、カーボンブラックA及びBを用いた時の添加量は12.5~15phr、カーボンブラックCを用いた時の添加量は7.5~10phrにする必要がある。

3.3 発熱体の特性

これまでの結果を踏まえ、架橋剤パーヘキサ3M-40を5 phr、カーボンブラックAを15phr、ポリマーに添加した組成の材料を使って、図7に示す発熱体（形状：30×30×7 mm厚）を製作し、この発熱体の特性把握を行った。

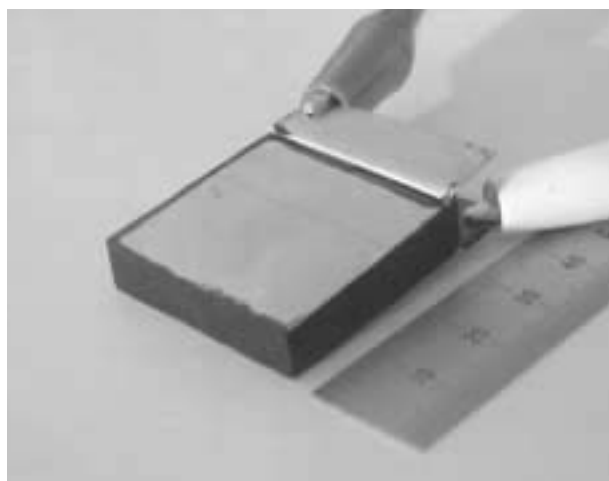


図7 発熱体

図8には、雰囲気温度23℃で印可電圧を変えた時の発熱挙動を示す。電圧を印可することで発熱し、印可電圧によって発熱特性が異なり、高電圧ほど短時間で高温発熱することを確認した。また印可電圧が7.5~12Vの発熱挙動において、

温度上昇する速度が38~43℃付近で一旦遅くなる傾向が見られた。

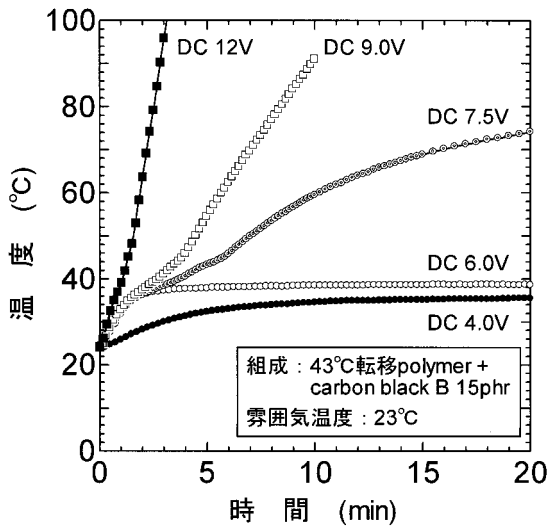


図8 印可電圧を変えたときの発熱挙動

次に印可電圧を固定し雰囲気温度を変えた時の発熱挙動を測定した。その結果を図9に示す。雰囲気温度が高いほど発熱温度が高くなることを確認した。また30℃雰囲気時の発熱挙動においても、図8でポリマーの転移温度43℃以上に発熱した際にみられた様に38~42℃付近で温度上昇する速度が一瞬遅くなる傾向が見られた。

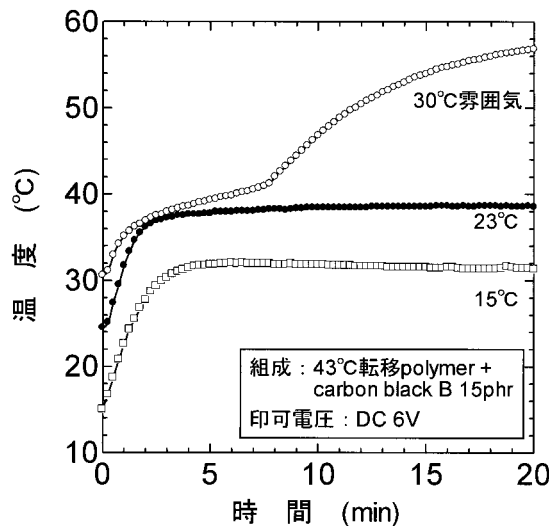


図9 雰囲気温度を変えたときの発熱挙動

次に発熱体試作品の温度と電極間抵抗を調べた。その結果を図10に示す。発熱体の電極間抵抗は温度が23℃から高くなると共に大きくなり、ポリマーの転移温度に近い38~41℃で急激に大きくなる。その後一度平衡状態になり更に温度が高くなると再び電極間抵抗が大きくなる現象が見られた。

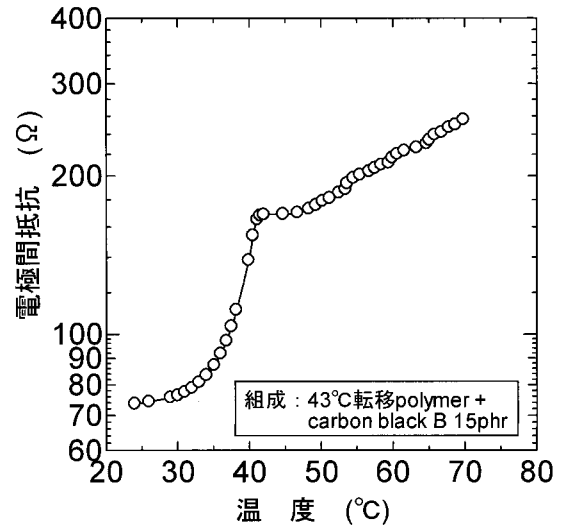


図10 温度と電極間抵抗

また図11には、発熱体素材の温度を変えた時のDSC挙動を示す。40℃に吸熱ピークが見られた。

図8, 図9で見られた発熱体の発熱速度がポリマーの転移温度43℃近傍で遅くなる現象は、図10に見られた電極間抵抗が38~41℃のところで急激に大きくなることと、図11に見られた40℃で吸熱挙動が起きるためであると推定される。

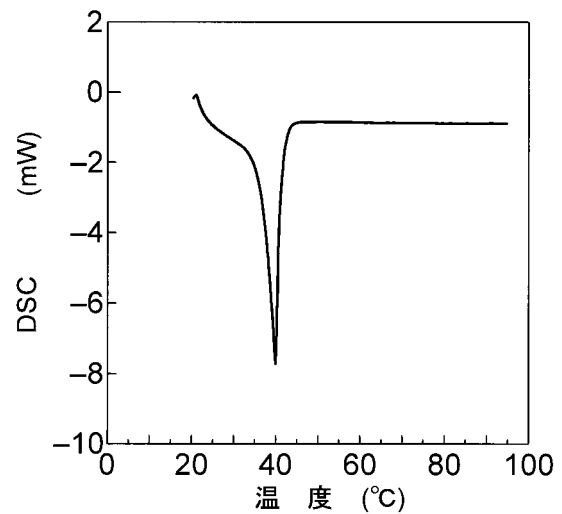


図11 発熱体素材のDSC曲線

4.まとめ

形状記憶高分子ゲルに導電性付与剤であるカーボンブラックを複合化することで自己制御型発熱体としての機能付加を目的に、材料組成の検討並びに発熱体の基礎的性能について評価を行い以下の結果を得た。

- (1) カーボンブラックを複合化した形状記憶高分子ゲルの架橋剤には、有機過酸化物のパーヘキサ3M-40の使用が有効

である。

- (2) カーボンブラック A または B を 12.5phr 以上、若しくはカーボンブラック C を 7.5phr 以上添加することで、体積抵抗率を $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダー以下にすることが可能である。
- (3) カーボンブラックを添加した形状記憶高分子ゲルの弾性率は、その添加量が少ないほど低くなる傾向にある。
- (4) 発熱体は電圧をかけることで発熱し、印加電圧を変えることで発熱応答速度・発熱温度が変わることを確認した。
- (5) 発熱体は、温度による特異な電気抵抗の変化を示すことがわかった。

以上のように形状記憶高分子ゲルにカーボンブラックを複合化することの有効性が実証された。

自己制御型発熱体としての適用化が期待される。

引用文献

- 1) 長田義仁・梶原莞爾：ゲルハンドブック，エヌ・ティー・エス，pp.400-403，(1997)
- 2) 吉田昌充・堀川弘善・勝世敬一ほか：形状記憶高分子ゲルの開発と応用に関する研究（第1報）—形状記憶高分子ゲルの合成と成形加工—，北海道立工業試験場報告，No.298，pp.49-56，(1999)
- 3) 堀川弘善・勝世敬一・吉田昌充ほか：形状記憶高分子ゲルの開発と応用に関する研究（第2報）—形状記憶高分子ゲルと無機微粒子の複合化の検討—，北海道立工業試験場報告，No.298，pp.57-60，(1999)