



Title	カーボンブラック充填導電体の基本特性
Author(s)	加藤, 寛; 宮下, 芳次
Citation	電気材料技術雑誌. 1997, 6, p. 22-33
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81565
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

カーボンブラック充填導電体の基本特性

加藤 寛、宮下 芳次

三菱電線工業株式会社 中央研究所 電線材料研究部
〒660 尼崎市東向島西之町8番地

Basic Properties of Carbon Black-Filled Conductive Materials

Hiroshi Kato, Yoshitsugu Miyashita
Central Research Lab., Materials Res. Dept.,
Mitsubishi Cable Industries, Ltd.
8 Nishinocho, Higashimukaijima, Amagasaki,
Hyogo 660

Abstract

The authors studied fundamental behaviors of carbon black (CB)-filled electrical conductive materials for high voltage power cables. The facts were found that the conductivity was proportional with the amount of CB, and was affected by the kind of CB and matrix polymers. Furthermore, the effect of molding conditions of these materials on electrical conductivity was investigated using LDPE, EVA and EEA as base polymers.

Consequently, the longer molding period and higher molding temperature gave higher conductivity suggesting that well developed CB structure gave excellent conductivity.

Unexpected electrical breakdown phenomenon was observed in lower conductive specimens which contain ca. 20 phr of acetylene black.

In the case of CB having rather small surface area, e.g., acetylene black, degree of CB structure was proportional with the amount of bound rubber. TEM observations on these materials was also performed.

キーワード：ケーブル半導電層、導電性、導電機構、カーボンブラック、2次ストラクチャー、TEM、アセチレンブラック、ファーネスブラック、バウンドラバー、絶縁破壊強度、LDPE、EVA、EEA、成型温度、

1. はじめに

中・高圧電力ケーブルでは導体-絶縁-外部遮蔽間の電位傾度変化の緩和や部分放電防止のため、その間に半導電層が設けられる。この半導電層は通常、押出成型されるが、絶縁体との密着性や成型時の流動性から、導電性カーボンブラック（以

下、CBと略称する）を絶縁体と同類の高分子材料中に充填したものが用いられる。

これらCVケーブル用半導電層の体積抵抗率は、一般には $<10^3$ ($\Omega\text{-cm}$)程度とされ、運転時の導体発熱等による熱的要因が長期間印加されても、この値を維持できる導電安定性が求められる。

導電性CB充填組成物の導電性はCBの充填量に伴って向上すること、また、添加するCBの種類

や分散媒体である高分子の性質にも大きく影響されるが¹⁾、本報では、これら半導電組成物の基本的な導電挙動を決定するCBの2次ストラクチャーの発達性について検討し、導電安定性をより向上させるための指標について考察した。

2. 実験方法

2. 1. 試料

用いたベースポリマーを Table 1 に示した。また、導電性カーボンブラックは電気化学工業(株)製アセチレンブラック (AB) 及び代表的導電性オイルファーネスブラックである Cabot 社製バルカン XC-72を用いた。これらCBの代表的特性を Table 2 に示した²⁾。

表1 ベースポリマー
Table1 Base Polymers

Sample	MFR	Comonomer Content (wt%)
EVA-1	15	14
EVA ⁽¹⁾ EVA-2	15	20
EVA-3	15	28
EEA-1	5	9
EEA ⁽²⁾ EEA-2	5	19
EEA-3	5	25
LDPE ⁽³⁾	1.1	-

- (1) EVA : Ethylene Vinylacetate Co-polymer
 (2) EEA : Ethylene Ethylacrylate Co-polymer
 (3) LDPE : Low Density Polyethylene

表2 導電性カーボンブラックの特性

Table2 Properties of Conductive Carbon Blacks

Item No.	Properties	Acetylene Black	Vulcan XC-72
1	Surface Area N ₂ BET (m ² /g)	70	180
2	Pore Volume DBP (cm ³ /100g)	250	178
3	Surface Area CTAB (m ² /g)	78	86
4	Particle Size (nm)	42	29
5	EM Surface Area (m ² /g)	77	111
6	Pore Area (Item 1 - Item 3)	0	94

Pore area estimated by subtraction of CTAB from N₂ surface area.
 BET : Method by Brumauer, Emmett and Teller
 DBP : Dibutyl phthalate,
 CTAB : Cetyltrimethylammonium bromide

試料は所定のベースポリマーに所定量のCBをヒンダードフェノール系酸化防止剤 (0.5phr) と共にロールミルを用いて添加・混練後、所定温度/時間の熱プレス成型によって作成した1mm厚さのシートサンプルを用いた。

なお、混練時のCB分散性を均等にするため、ロ

ールミル混練における切返し回数、薄通し条件、混練温度・時間等の諸条件はすべて一定にした。また、電気特性は、試料シート中に含まれる水分等の影響を排除するため、シート成型後約2日間室温にてデシケータ中に静置した試料について測定した。

2. 2. 電気特性

各試料の体積抵抗率の測定は、ASTM D991-75記載の四端子法によった。AC破壊試験は、JIS C2110-1975記載の平板-平板電極を用い、シリコンオイル中、室温にて昇圧速度1kV/secで実施した。

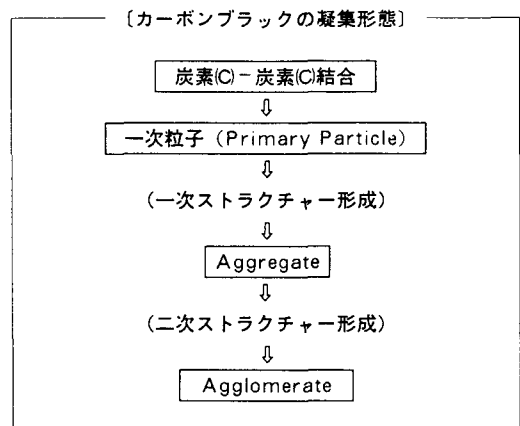
3. カーボンブラックの基本特性

CBはその製法や原料の違いによって、細かく分類されているが、おおよそ次の特性を満足するものが導電性CBとして使用できる³⁾。

- ① ストラクチャーが発達している
- ② 粒子径が小さい。
- ③ 表面積が大きい。
- ④ 電子を捕捉するような不純物が少ない。
- ⑤ グラファイト(結晶)化が発達している。

このような条件を満たすCBとしては Table 2 に示す2種のCBが代表例といえる。また、一部のサーマルブラックでは、球形粒子が独立して存在することが確認されているが、多くのCBでは、1次粒子が凝集した形態をとることが知られており、この凝集形態の違いがCB充填組成物の特性に大きく影響する。このCBの凝集形態のモデルは以下のスキームに示すように、[Aggregate]と[Agglomerate]の概念で説明されるが、当然この凝集挙動は分散媒体であるベースポリマーとの相互作用にも強く影響される (Fig. 1 参照)。

このCB粒子の凝集は、ベースポリマーの分子鎖



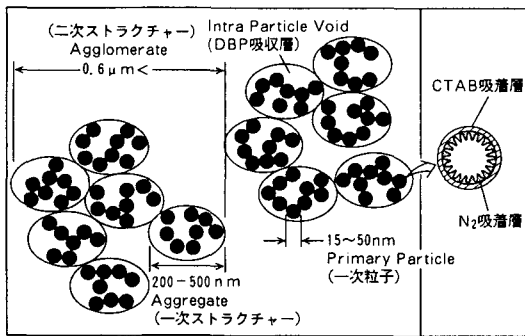


図1 カーボンブラックストラクチャーのモデル
Fig.1 Concept for Carbon Black Structure

マイクロブラウン運動とCB粒子自身の van der Waals 力の寄与によって決定される。

1次粒子およびアグリゲート（1次ストラクチャー）の形態に関する情報は、一般には Table 3 に示す評価方法により得られる⁴⁾。Table 3 から、本報で用いた2種類のCBはいずれも高ストラクチャー（High structure）であるが、XC-72の方がより多孔性であることが判る。

表3 代表的カーボンブラック評価法

Table3 Typical testing methods for carbon black

試験法	参考規格	概 略
N ₂ 表面積	ASTM D3037-89	Brunauer, Emmett, Tellerによって提唱された多分子層吸着に関する、いわゆる“BET理論”に基づき、大気圧下での液体窒素吸着量から求められる表面積。カーボンブラック表面の細孔部も含んだ表面積を与える。
CTAB表面積	ASTM D3765-89	Cetyltrimethylammonium bromideの吸着量から求められる表面積。分子サイズが窒素より大きく、細孔部にまで侵入しないので、細孔部を含まない表面積を与える。
孔面積	-	(N ₂ 表面積-CTAB表面積)で与えられ、カーボンブラックの多孔度(porosity)の判定基準となる。
DBP吸油量	JIS K6221-1982 ASTM D3493-90	カーボンブラック100g当たり吸着されるDBP(Dibutylphthalate)量(mℓ)で表される。カーボンブラックストラクチャー間の空隙部に吸着されることから、ストラクチャー発達性の指標となる。
TEM	-	透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope)による直接観察法。カーボンブラック面積平均粒子径から、粒子を球として計算することによって表面積が求められる。

透過型電子顕微鏡(TEM)によるCB1次粒子、アグリゲート観察例を Fig. 2 に示す。この例からも Fig. 1 の凝集モデルが正しいといえる。

4. カーボンブラック2次ストラクチャー形成要因と導電性

4. 1. 導電機構

導電性CBを充填した高分子の導電機構として次の2説が提唱されている。

- ①カーボン粒子の連鎖(ストラクチャー)による導電通路説
- ②分散したカーボン粒子のギャップを電子がジャンプするトンネル効果説

詳細は既報⁽¹⁾⁽⁵⁾を参照されたいが、①説を支持する事実として、あるCB濃度で導電性が急激に変化するパーコレーション(PL)点の存在があげられる。このPL点で導電通路となるに十分な長さのCB連鎖が発達すると考えられる。これに対し、電子顕微鏡等による直接観察ではCB連鎖の発達が不十分な段階でも、導電性が発現するため Polley らは②説も有力であるとしている⁶⁾。結論はえられていないが、筆者らのこれまでの実験結果からは、基本的には①説がより決定的であると考えている。本報では、導電通路となるCB連鎖形成に及ぼす影響要因を検討し、これらと導電機構との関連性について考察した。

4. 2. 成型条件による導電率の変化

CBストラクチャーは、分散マトリクスであるベースポリマーの分子鎖マイクロブラウン運動とCB粒子自身の van der Waals 力により形成されると考えられるから、CBストラクチャーの発達度は温度/時間に依存すると予想される。しかし、これに関してはこれまで詳細な調査例はほとんどなく、H. Tang らの最近の報告⁷⁾で時間依存性が述べられているにすぎない。このため、CBストラクチャーの発達性に対する温度と時間の効果について、試料成型条件を変化させて調査した。

4. 2. 1. CB高濃度領域での挙動⁸⁾

ABを低密度ポリエチレン(LDPE)やエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)中に充填した場合のPL点は20~30phrの範囲であり、これ以上のAB高濃度領域では、体積抵抗率は安定化する⁽¹⁾⁽⁵⁾。

この安定導電率領域での、これら組成物の成型条件と導電特性の関連について詳細に調査した。AB充填量を55phr、成型時間は20分間一定として、

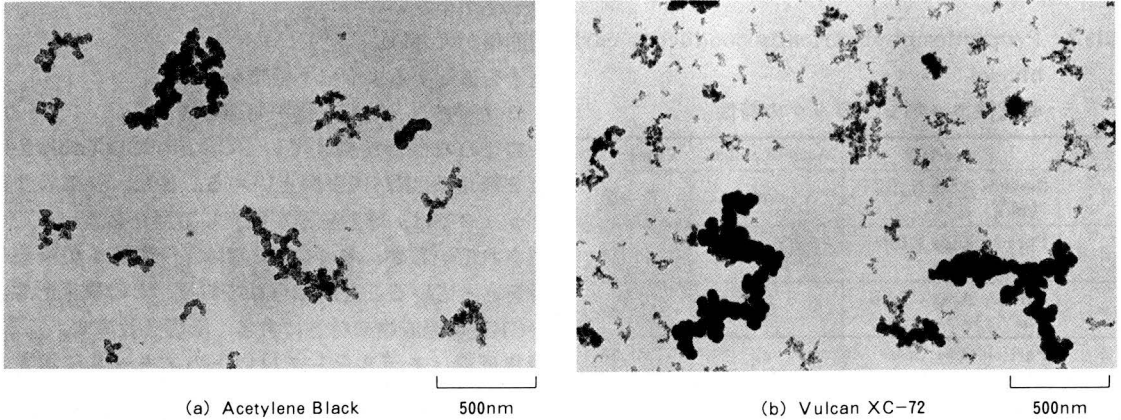


図2 導電性カーボンブラックの透過型電子顕微鏡写真
(写真提供: Cabot Corporation)

Fig.2 Transmission Electron Micrographs of Conductive Carbon Blacks
(Photos Courtesy of Cabot Corporation).

成型温度を変えた場合の体積抵抗率の変化を Fig. 3、4 に示す。

結果、EVA、EEA の極性高分子ベースの体積抵抗率は、成型温度に顕著に依存し、成型温度が上昇すると急激に体積抵抗率が低下、その後180°C以上でほぼ一定値を示すに至ることが判った。これに対し、LDPE ベースでは体積抵抗率の成型温度依存性は軽微であった。

次に、成型温度を180°C一定とし、成型時間の影響を調査し、Fig. 5、6 の結果を得た。

これらの結果から、EVA では成型直後は高い体

積抵抗率を示すが、その後の時間経過とともに低下し、約10分経過後に安定な値に到達することが判る。これに対し、LDPE では成型直後から安定な値をとる。

このような挙動差は、Fig. 7 に示すモデルによって容易に説明することができ、基本的にはベースポリマーの結晶性の違いによると考えられる。

すなわち、加熱溶融された初期状態では、CB は導電通路となる2次ストラクチャーはまだ形成せず、高分子材料中に均一に分散している。ついでその状態での冷却により、結晶化過程で結晶部が

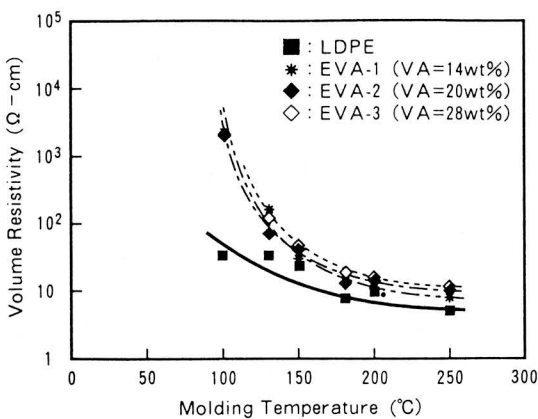


図3 成型温度による体積抵抗率の変化
(アセチレンブラック55phr 充填)

Fig. 3 Change of Volume Resistivity with Molding Temperature
(Acetylene Black : 55phr)

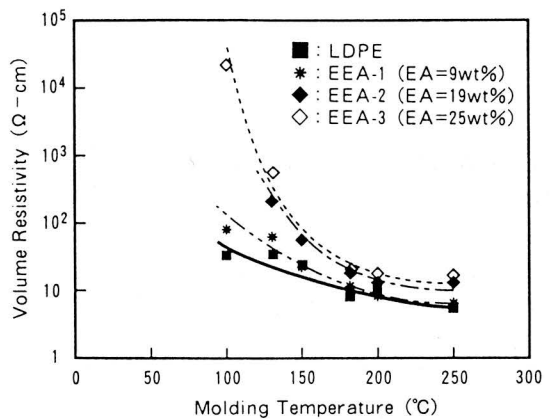


図4 成型温度による体積抵抗率の変化
(アセチレンブラック55phr 充填)

Fig. 4 Change of Volume Resistivity with Molding Temperature
(Acetylene Black : 55phr)

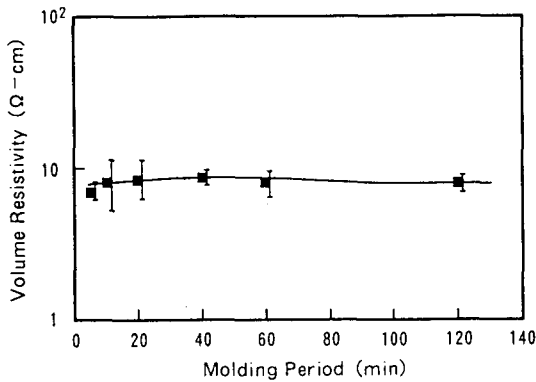


図5 成型時間による体積抵抗率の変化
(55phr アセチレンブラック充填 LDPE)
Fig. 5 Change of Volume Resistivity with Molding Period
(Acetylene Black : 55phr in LDPE)

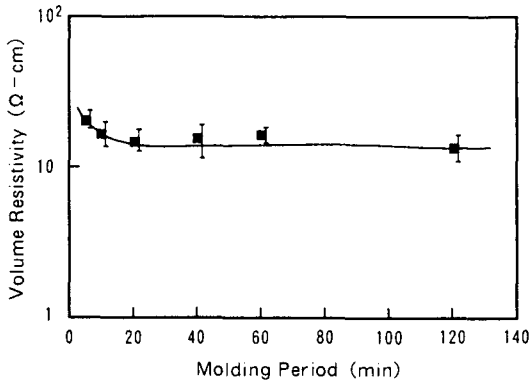


図6 成型時間による体積抵抗率の変化
(55phr アセチレンブラック充填 EVA-2)
Fig. 6 Change of Volume Resistivity with Molding Period
(Acetylene Black : 55phr in EVA-2)

ら排除されたCB粒子がポリマーの無定型部に濃縮される。LDPEとEVA/EEAとでは前者の方が高結晶性で、無定型部が少ないため、結晶部から排除されたCB粒子の無定型部の濃度がEVA, EEAの場合よりも高くなる結果、CB粒子間距離が減少し、隣接確率が向上して、導電通路となるCB連鎖形成が容易になるためと考えられる。

熔融状態の温度が高くなる、またはその状態での時間が長くなると、分子鎖のマイクロブラウン運

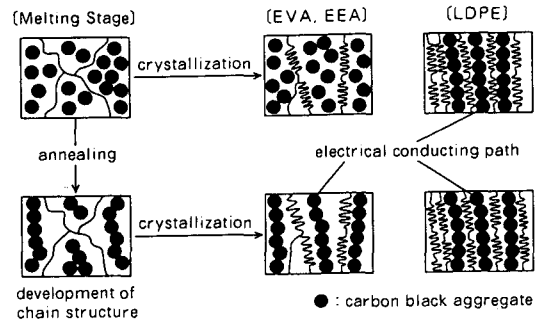


図7 LDPE及びEVA, EEA中でのCBの分散モデル
Fig. 7 Dispersing Model of CB in LDPE, EVA and EEA

動が活発化してCB粒子近接頻度が増大、時間経過とともに、CB連鎖形成が生じる。高温で一旦形成されたCB連鎖は、冷却/結晶化後もその形態が維持され、導電性は向上する。この際に形成されるCB連鎖の数は、CB充填量によって決定されるから、同一CB充填量であれば、CB連鎖形成が飽和した状態では、高分子材料の種類によらず、ほぼ同一の導電性を示すに至る。

以上、CB連鎖の形成は、熔融状態における温度/時間支配型(自己配列型)と冷却・結晶化過程で結晶部から排除されたCB粒子が無定型部に濃縮・凝集する強制配列型に分けることができる。この挙動はCB充填量にも関係し、EVAやEEA中のCB充填量を増すとLDPE中と同等の挙動を示す、また逆にLDPE中のCB充填量が減少すると、EVAやEEAと同等の挙動を示すと推定される。

4. 2. 2. CB中濃度領域での挙動⁹⁾

CB連鎖の形成には、温度/時間と高分子材料の結晶性が影響することが判った。このCB連鎖の発達は高分子材料中の無定型部にて生じるから、結晶性を考慮しない、無定型部内におけるCB連鎖形成挙動を把握する必要がある。

このため、CB充填量を変化させた場合の体積抵抗率の成型温度依存性からCB連鎖形成状態について考察した(成型時間=20分間一定)。なお、この実験では、ベースポリマー(Table 1)として、LDPEとEVA-1(VA含有量=14wt%)を用いた。

結果をFig. 8, 9に示す。CB濃度が低下すると、LDPEの体積抵抗率はEVAと同様に顕著な成型温度依存性を示すようになることが確認された。この事実は、LDPEでは結晶化過程でCB連鎖が強制配列されるに必要な濃度が40~55phrであるこ

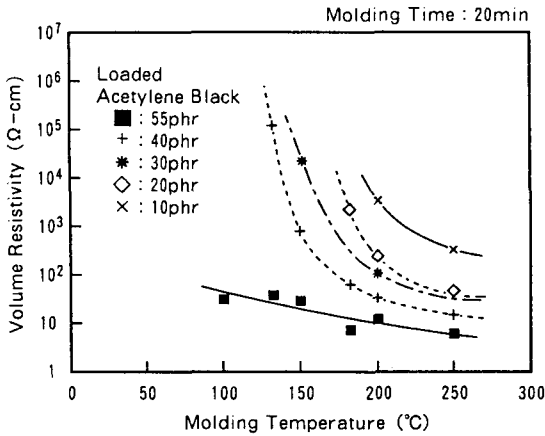


図8 成型温度による体積抵抗率の変化
(成型時間=20分間、ベースポリマー=LDPE)
Fig. 8 Change of Volume Resistivity with Molding Temperature
(Molding Time=20min ; LDPE)

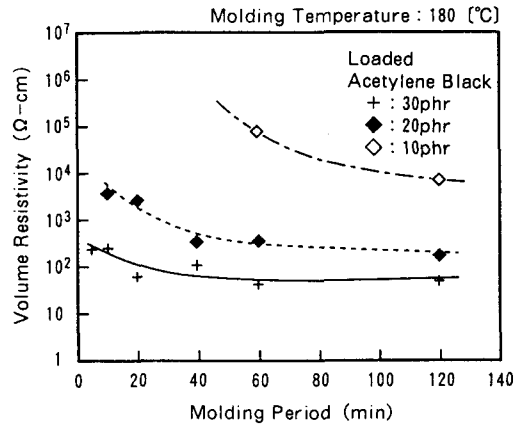


図10 成型時間による体積抵抗率の変化
(成型温度=180°C、ベースポリマー=LDPE)
Fig.10 Change of Volume Resistivity with Molding Period
(Molding Temperature=180°C; LDPE)

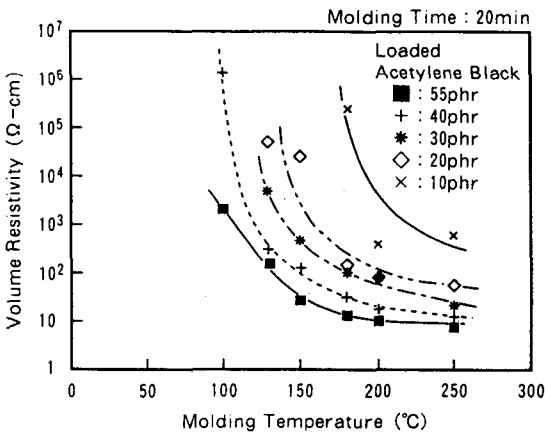


図9 成型温度による体積抵抗率の変化
(成型時間=20分間、ベースポリマー=EVA-1)
Fig. 9 Change of Volume Resistivity with Molding Temperature
(Molding Time=20min ; EVA-1)

とを示している。また、CB連鎖形成において、この強制配列の影響を受けないCB濃度40phr以下の領域での体積抵抗率変化を比較すると、LDPEよりもEVA-1の方が、より低温での成型により体積抵抗率が低下する傾向にある。このことから、無定型部内でのCB連鎖形成はLDPEよりもEVA-1の方が容易であると結論される。

次に、成型温度を180°C一定とした場合の体積抵

抗率の成型時間依存性を調査した (Fig.10, 11)。この場合も、CB充填量=55phrでは観察されなかったLDPEの体積抵抗率経時変化が明確に認められるようになり、また同一充填量では、LDPEよりもEVA-1の方が抵抗率が短時間で安定化する。LDPEの結晶度から、CB低濃度領域でもLDPE中の無定型部内でのCB濃度はEVAよりは高くなると計算されるが、この状態でもFig.10の結果が得られたことは、EVAの無定型部内の方がLDPEのそれよりもCB連鎖が形成されやすい[場]であることを示唆している。

この点を確認するため、以下の仮説により、実験結果を解析した。

[仮説]

分散マトリクス(高分子材料)の種類によらず、同一の体積抵抗率を有する組成は同等のCB連鎖構造を有する。よって、CB充填量が一定の場合、同一の体積抵抗率が得られる成型温度を比較することにより、CB連鎖形成の難易が比較できる。

導電通路となるCB連鎖形成の目安を体積抵抗率 $10^3\Omega\text{-cm}$ とし、Fig. 8, 9に示した各試料の体積抵抗率が、この値になる成型温度を比較した (Table 4, Fig.13)。この結果、ほとんどのCB充填量において、EVA-1の方がより低温で体積抵抗率が $10^3\Omega\text{-cm}$ に到達することが判る。すなわち、高分子材料の結晶化の影響を受けないようなCB充填量領域では、LDPEよりもEVA-1中の方がCB

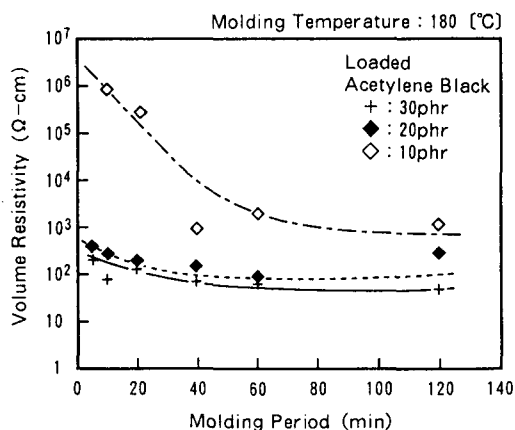


図11 成型時間による体積抵抗率の変化
(成型温度=180°C, ベースポリマー=EVA-1)
Fig.11 Change of Volume Resistivity with Molding Period
(Molding Temperature=180°C, EVA-1)

連鎖が形成されやすいといえる。

4. 2. 3. CB 低濃度領域での挙動¹⁰⁾

CB 濃度がさらに減少すれば、いずれは成型条件にかかわらず、導電性を示さない[絶縁体領域]に到達する。ここでは、その領域確認のため、CB 濃度が 5 phr 以下の試料の体積抵抗率の成型温度依存性を調査し、Fig.13の結果を得た。

LDPE では 5 phr 以上、また EVA では 3 phr 以上で成型温度上昇による体積抵抗率の低下が認められ、CB 低濃度域でも CB 連鎖(導電通路)が形成されることが判る。すなわち、LDPE では 3phr、EVA の場合は 1phr 以下の CB 充填量では、導電性に寄与する CB 連鎖は形成されないと結論される。

4. 3. カーボンブラック種と導電率¹¹⁾

CB 充填半導電組成物の導電性は用いる CB の

表 4 体積抵抗率が $10^3 \Omega\text{-cm}$ に到達する成型温度
(成型時間=20分間)

Table4 Molding Temperature at which the Volume Resistivity reaches to $10^3 \Omega\text{-cm}$
(Molding Period = 20min)

アセチレンブラック充填量	LDPE	EVA
55phr	-	109°C
40phr	147°C	122°C
30phr	169°C	143°C
20phr	186°C	162°C
10phr	215°C	224°C

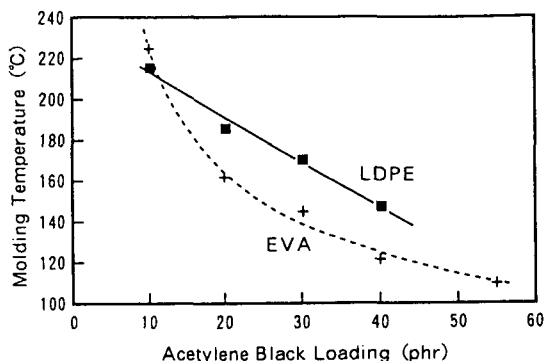


図12 体積抵抗率が $10^3 \Omega\text{-cm}$ に到達する成型温度
(成型時間=20分間)

Fig.12 Molding Temperature at which the Volume Resistivity reaches to $10^3 \Omega\text{-cm}$
(Molding Period=20min)

種類によって変化する。前項の AB についての考察に加え、XC-72による実験を行い、CB 種を変えた場合の成型条件と導電性の関連について調査した。

ベースポリマーには LDPE 及び EVA-1 (VA=14%) を使い、XC-72 を 20, 40phr 充填した組成物の体積抵抗率の成型温度による変化を Fig.14, 15 に示した。成型時間は 20 分間とし、比較のため、同充填量の AB の挙動についても図示した。

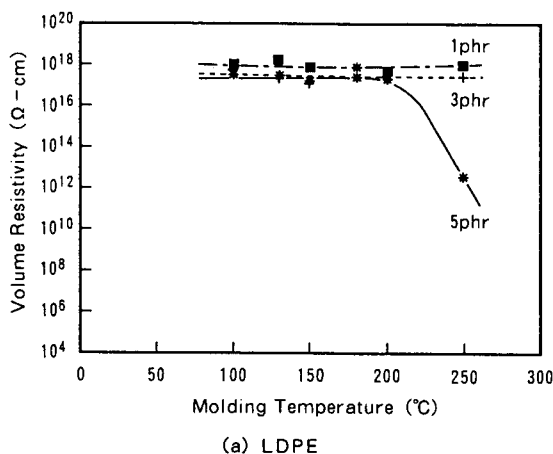
XC-72 でも AB と同様、体積抵抗率の成型温度依存性が見られ、成型温度の上昇に伴って、体積抵抗率が明確に低下し、XC-72 でもポリマー中で CB 2 次ストラクチャー導電通路が形成されることが判る。また、同一充填量では AB よりも XC-72 の方が、より低温域で導電性が向上する。この挙動は XC-72 が多孔性で比容積が大きく (Table 2)、同一充填量でも粒子間距離がより近接するためと考えて理解できる。

5. カーボンブラック 2 次ストラクチャーの評価

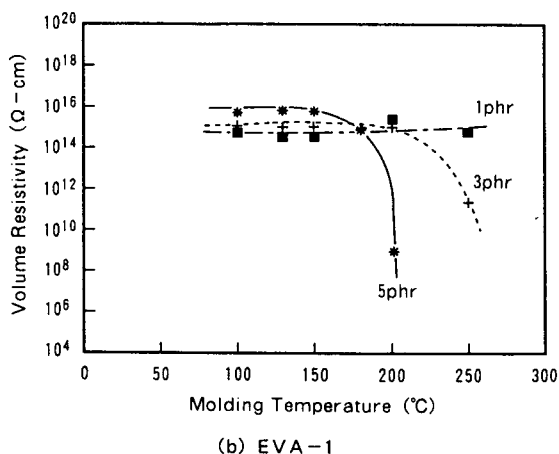
5. 1. バウンドラバー法

CB 連鎖形成は導電性の重要因子といえるが、CB 連鎖形成の直接観察は難しく、その定量的な評価方法はほとんど知られていない。このため筆者らは『バウンドラバー』による検討を試みた。

『バウンドラバー』は『カーボングル』と同義



(a) LDPE



(b) EVA-1

図13 体積抵抗率の成型温度依存性

Fig. 13 Change of Volume Resistivity with Molding Temperature.

であり、[充填剤(例えばCB)を混合した未加硫ゴムを溶剤抽出する際、充填剤と結合したまま抽出されずに残るゴム分：JIS K6200-1976]として定義される。

バウンドラバー量はポリマー/CB間相互作用の強さとCB比表面積とに比例すると考えてよい。筆者らは、このバウンドラバー測定法に準拠して、成型条件を変更した試料について抽出量の変化を追跡した。抽出条件は、110°C×24時間のキシレン抽出が最適と判明した。これより低温では、ポリマー分の溶解が不十分であり、また、より高温では抽出時にCB連鎖の追加形成が生じる。

結果をFig.16に示した¹¹⁾²⁾。ABの場合、CB連鎖がほとんど形成されていないと考えられる低温/短時間(120°C×5分間)成型では、ベースポリマーの種類やCB充填量に関係なく、大部分が抽出さ

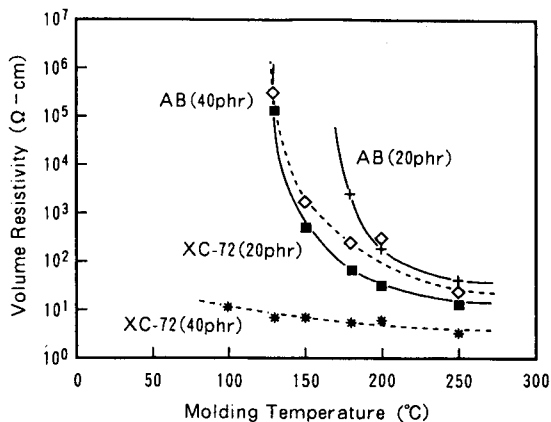


図14 体積抵抗率の成型温度依存性
(ベースポリマー=LDPE)

Fig. 14 Change of Volume Resistivity with Molding Temperature
(Base Polymer = LDPE)

れるが、成型温度/時間が増大し、CB連鎖が発達するに伴って、あきらかに、非抽出分(バウンドラバー量)が増加することが判った。

ベースポリマー種に着目すると、LDPEではAB充填量が30phr以上の領域で成型条件によるバウンドラバー量に変化が生じるのに対し、EVA-1では微量領域から変化が開始される(Fig.16-a,b)。体積抵抗率の挙動とあわせ、この結果からもEVA-

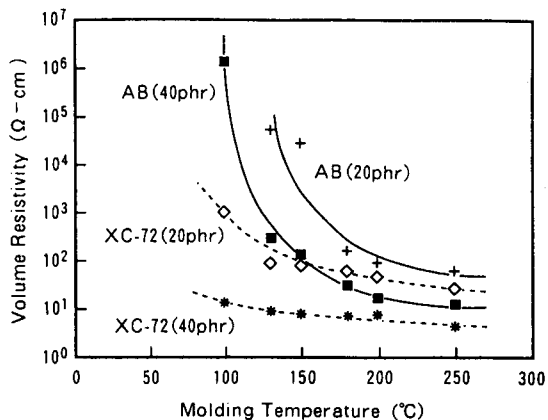


図15 体積抵抗率の成型温度依存性
(ベースポリマー=EVA-1)

Fig. 15 Change of Volume Resistivity with Molding Temperature
(Base Polymer = EVA-1)

1中ではCB連鎖が形成されやすいことがわかる。

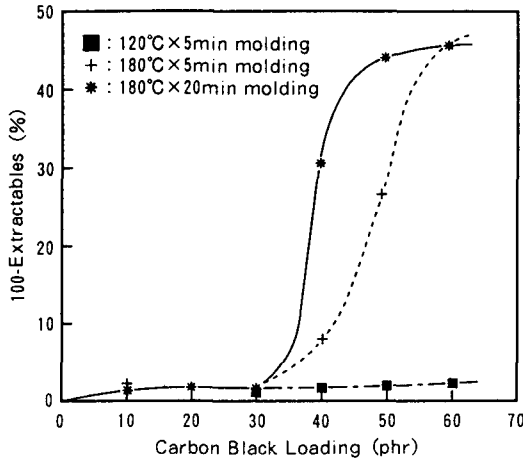
一方、XC-72では成型条件やベースポリマー種による抽出量変化はほとんどなく、CB充填量にほぼ比例してバウンドラバー量が増加する

(Fig.16-c, d)。この現象はXC-72のCB粒子が多孔性で表面活性が高く、CB粒子とポリマー分子との結合性が高いことを示唆している。

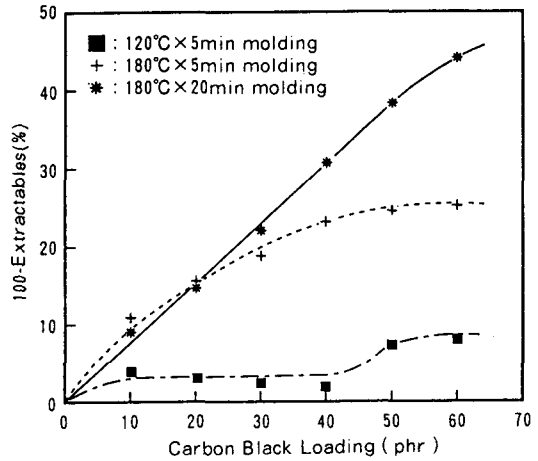
XC-72充填系の挙動は一般に『バウンドラバー』として定義されるカーボゲルの挙動と同一であるが、ABの挙動は『バウンドラバー』量が急激に増加するとは考え難いから、明らかにCB連鎖の発達度が関与した結果であるといえる。

すなわち、ABでは2次ストラクチャー発達によるCB連鎖の3次元網状構造の形成によるポリマーの吸蔵 (Medallia らの提唱による吸着¹³⁾) 量が増加すると考えられる。換言すれば、ABではCB連鎖ネットワーク内にポリマーが取り込まれて始めて抽出されなくなると考えることができる。

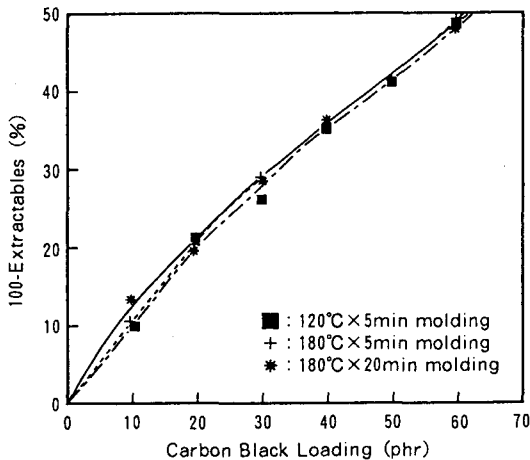
以上より、ABのように表面が低活性で、無孔性のCBではその連鎖形成状態を溶媒抽出挙動から推定できるが、バウンドラバー量の変化は導電率の変化とは完全には一致しない。これは、バウンドラバー量の変化が3次元網状構造形成段階で初めて出現するのに対し、導電通路としてのCB連鎖



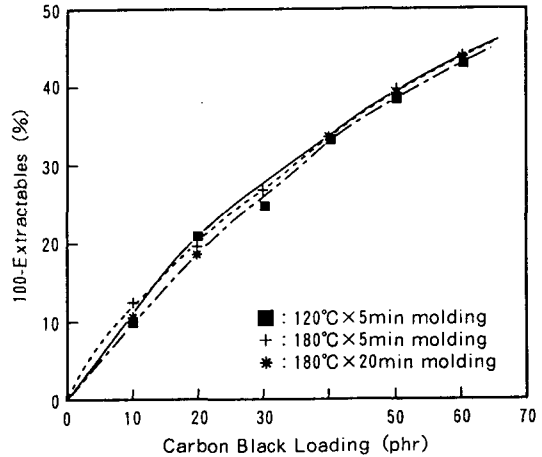
(a) Acetylene Black in LDPE



(b) Acetylene black in EVA (VA=14wt%)



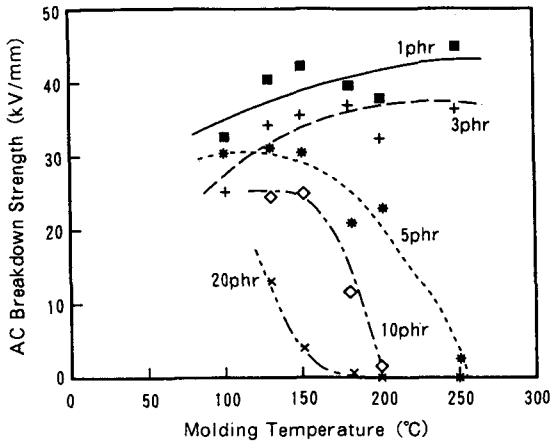
(c) XC-72 in LDPE



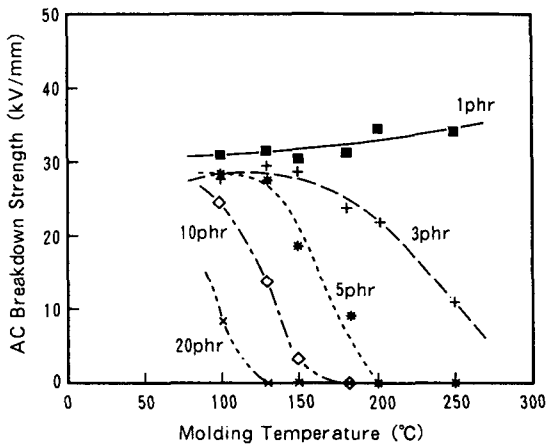
(d) XC-72 in EVA (VA=14wt%)

図16 種々の成型条件で作成した試料の抽出量とカーボンブラック含有量の関係
(抽出:キシレン 110°C、24時間)

Fig.16 Relation between the amount of Extractables and Carbon Black Content at Various Molding Conditions.
(Extracted by Xylene at 110°C for 24hrs)



(a) LDPE



(b) EVA-1

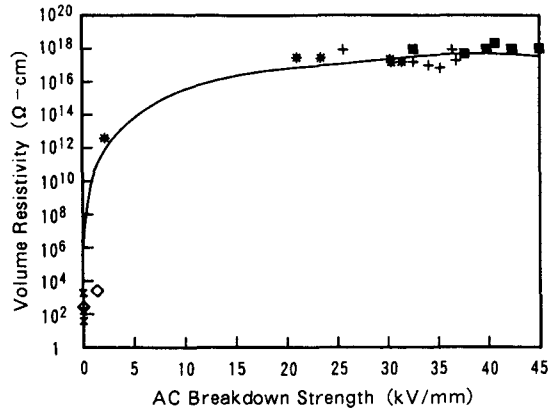
図17 成型温度によるカーボンブラック充填半導電材料のAC絶縁破壊強度の変化

Fig.17 Variation of AC Breakdown Strength of Carbon Black filled Semiconducting Materials with Molding Temperature.

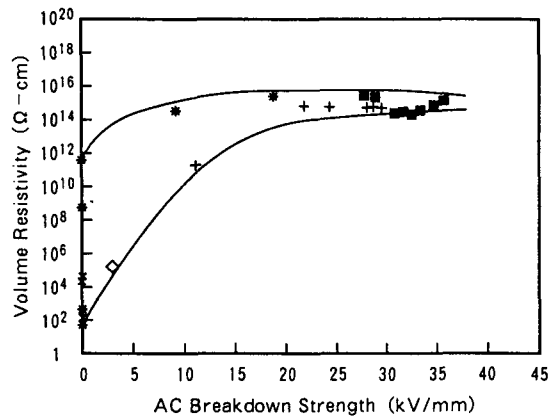
形成は、2次元で十分なためであろう。このことは、Fig.16に示すように、60phrのABを充填した120°C×5分処理試料ではバウンドラバー量がほとんどないにもかかわらず、導電率が高い事実からも示唆される。

5. 2. 絶縁破壊試験¹⁰⁾¹²⁾

基本的にCB充填組成物の導電性はCB連鎖の形成状態、すなわちCB連鎖数(導電通路数)と形成されたCB連鎖間距離(ギャップ間距離)によって決定されるといえる。このため、CB連鎖が十分発達せず導電性発現に至らない状態では、CB連鎖間距離は大きく、連鎖は互いに絶縁状態にある。このCB連鎖間の絶縁ポリマー層は、ある破壊電圧



(a) LDPE



(b) EVA-1

図18 体積抵抗率とAC絶縁破壊強度の関係

Fig.18 Relation between Volume Resistivity and AC Breakdown Strength.

値を有することが予想され、CB連鎖の発達状態に応じてその値が変化すると考えられる。

ここでは、その証明のため、種々成型条件を変えて、体積抵抗率を調整した試料の交流絶縁破壊強度について調査した。結果をFig.17に示す。

LDPE、EVAいずれも、CB充填量30phr以上では、どの成型条件でも絶縁破壊は生じず、単に高抵抗体として電流が流れるのに対し、20phr以下の充填量では、図に示すように、絶縁破壊生じた。

また、LDPEでは3 phr、EVAでは1 phr以下のCB充填量では高温成型でも絶縁破壊強度は低下しないが、それ以上の充填量では明らかに成型温度の上昇に伴って絶縁破壊強度が低下する。この傾向は、体積抵抗率 (Fig. 8, 9, 13) の変化とほぼ一致するが、体積抵抗率低下よりも絶縁破壊強度の低下の方がやや低い成型温度域で発現す

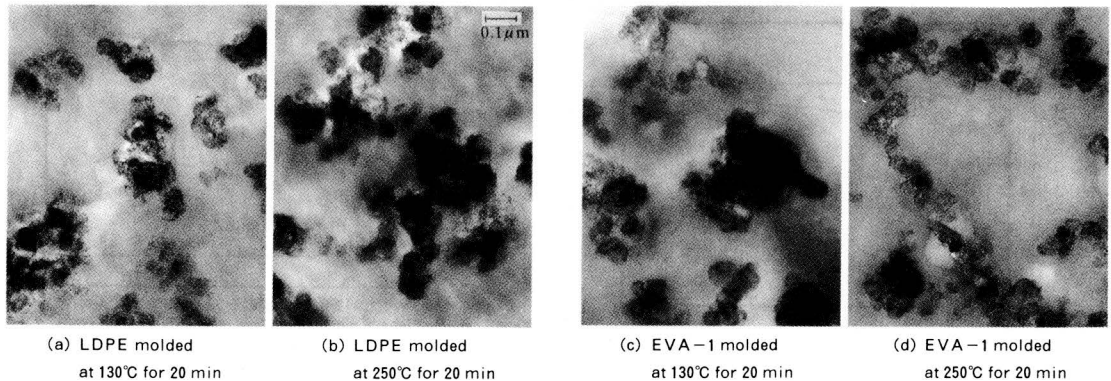


図19 10phrのアセチレンブラックを含む各種半導電材料のTEM写真
Fig.19 TEM Photographs for various Semiconducting Materials containing 10 phr of acetylene black

る。

この結果は体積抵抗率の低下に寄与しない程度のCB連鎖形成状態でも、絶縁破壊強度の低下には寄与することを示している。体積抵抗率と絶縁破壊強度との関係性を求め、Fig.18に示す結果を得た。

Fig.18より、ほぼ一定の高抵抗率を示す試料でも、CB充填量、成型条件の違いにより絶縁破壊電圧が変化することが判った。この事実は体積抵抗率測定に用いた低電圧(DC1000V)では生じない形態の電気伝導が高電界下で生じていることを示唆している。さらにCB連鎖の発達がこの電気伝導に対するポテンシャルを低減し、絶縁破壊強度を低下させたと理解できる。すなわち、体積抵抗率では正確に把握できないCB低濃度域でのCB連鎖状態の評価に対して、絶縁破壊強度の測定は有効であると言える。

5. 3. 透過型電子顕微鏡 (TEM) 法

ポリマー中のCBの分散状態を直接的に観察する方法として、TEMによる検討がなされてきた。ここではTEMによる観察がどの程度有効であるかについて評価した。Fig.20にCB充填量10phrのLDPE (a;130°C×20分間成型、ACBDS=24.8kV/mm、b;250°C×20分間成型、AC破壊せず)及びEVA-1 (c;130°C×20分間成型、ACBDS=14.0kV/mm、d;250°C×20分間成型、AC破壊せず)各試料のTEM観察結果を示す¹⁰⁻¹²⁾。なお、試料は特に染色せず、-156°Cで厚さ約1μmに切り出した切片を用い、加速電圧100kVでの観察とした。

Fig.19のとおり、高温成型の場合にはCB連鎖がよく発達していることが確認できた。しかし、

TEM観察領域は非常に微小であることと、2次元での観察にとどまるため、CB連鎖状態の全貌の把握や、前項での[絶縁破壊を決定する最小連鎖間距離]を的確に求めることは困難であることが判った。

6. まとめ

CB充填半導電組成物の導電性を支配するCB連鎖形成状態の変動要因及びCB連鎖状態の評価方法を検討し、以下の知見が得られた。

- ① CB充填半導電組成物の体積抵抗率は、成型時の温度/時間の影響を強く受け、高温・長時間成型であるほど、体積抵抗率は低下する。この挙動はCB連鎖の発達性に起因する。
- ② 同一CB充填量でも、成型条件により絶縁～半導電までの幅広い抵抗率が発現し、特にABの場合、濃度が20phr以下では、抵抗率の上昇に伴い絶縁破壊現象が観察される。
- ③ ABのような無孔質CBでは中～高濃度充填域において、バウンドラバー量の調査によって、CB連鎖状態が推定できる。
- ④ CB低濃度域での連鎖状態の推測には、絶縁破壊強度の調査が有効である。

参考文献

- 1) 宮下、加藤; 三菱電線工業時報, No.79, p.41~49 (1990.4)
- 2) A.Voet,et.al.; Rubber Chem. Technol., 50, p.736 (1977)
- 3) 浅田; 日本ゴム協会誌, 59(1), p.18~31 (1986)
- 4) 例えば, L.C.Whitney; Plastics Engineering, p.29 (1988-Dec)
- 5) 宮下、真喜志、加藤; 平成3年電学全大, 389 (1991)
- 6) M.H.Polley and B.B.S.T.Boonstra; Rubber Chem. Technol., 30,

- 170 (1957) .
7) H.Tang, et.al.; J.Appl.Polym.Sci., 48, 1795 (1993) .
8) 宮下、真喜志、加藤;平成3年電学全大、388 (1991)
9) 宮下、伊藤、真喜志、加藤;平成4年電学全大、396 (1992)
10) 宮下、加藤;電気学会 誘電・絶縁材料研究会 資料, DEI-93-124,p.45 (1993)
11) 宮下、真喜志、染矢、加藤;平成5年電学全大、390 (1993)
12) Y.Miyashita, Y.Makishi and H.Kato; IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 9-6, p.678 (1993)
13) A.I.Medalia; Rubber Chem. Technol., 47, p.411 (1974) .

(1997年6月25日受理)



加藤 寛

昭和19年2月7日生。

昭和45年3月京都大学大学院工学研究科修士課程修了。

同年4月三菱電線工業株式会社(当時、大日本電線株式会社)入社。

平成6年10月より中央研究所電線材料研究部次長。

主として電線用高分子材料の性能改善に関する研究[超高

圧電気絶縁材料、難燃性材料、導電材料、高分子材料の電氣的劣化現象の解明、石油代替エネルギー開発等]に従事。

著書：『ゴム工業便覧』(日本ゴム協会、共著、1994年)、『高分子材料の分析評価技術事例集』(技術情報協会、1994年)、『実用プラスチック辞典』(産業調査会、共著、1994年)、『急成長する難燃剤・難燃樹脂市場』(シーエムシー、共著、1991)他。



宮下 芳次

昭和33年10月10日生。

昭和57年3月京都工芸繊維大学工業化学科卒業

同年4月三菱電線工業株式会社(当時、大日本電線株式会社)入社。

中央研究所電線材料研究部にて主として超高圧電気絶縁材料、半導電性材料の研究開発に従事。

平成7年4月より電力製造課をへて現在熊谷製作所・生産技術課にて電力ケーブルの設計・製造技術開発に従事。

(本論文は平成8年度電気材料技術優秀賞の受賞内容をまとめたものである)