

養生の作法

導電性組成物はコンパウンドが練り上がったとしても、それがゴムであれば架橋工程へ、プラスチックであれば成形工程へ直ちに進んではダメなのです。60℃程度の保温室に、コンパウンドを1週間ぐらい入れておくと、発現される体積抵抗率の回分差は少なくなります。

わが社はコンパウンドの在庫を置かないとか、仕掛品は経費の敵だなどとスローガンを掲げてある会社は、導電性組成物に限れば、その技術がない会社なのだということです。導電性組成物にはコンパウンドに関して扱い方の作法があります。短時間で製品化に持って行くことが良いというものではありません。そのように作ったものは、半導電領域ではほとんど不良となるはずです。導電性コンパウンドは養生ということが肝要となります。

料理の世界にも、この養生が如実に現れています。一晩おいたカレーは旨いといいますよね。讃岐うどんは練った後、生地を寝かしています。彼らは「熟成」といういい方をしていますが、先ほどの導電性組成物コンパウンドの安定化と本質は同じことです。時間という貴重な因子の力を借りながら、蓄積された内部の歪を限りなくゼロに近づけているのです。

転化率と歪

コンパウンドにとってカーボンブラックのストラクチャー転化という現象は、混練時に蓄積しようとする力学的歪を、自動的に解消させてくれる配合材料となる訳です。特に、今まで諦められていた感のある半導電性組成物設計の場面では、転化効果が顕著に発揮されます。結論としては、いろいろなカーボンブラックを用いて、自社工程における属性の影響度を、定量的に把握しておくことをお勧めします。

歪の話をしたついでに、カーボンブラック製造時の歪についてもご説明しておきます。カーボンブラックの製造時に強い歪を受けますと基本的な属性・・・たとえば比表面積やストラクチャーの大きさ、黒鉛結晶子の段数など・・・の値の幅が広がります。

奈良市に(株)呉竹という会社があります。墨のトップメーカーです。「くれたけ筆ペン」などの商品でご存知の方は多いと思います。写真8は、椿油を不完全燃焼させて採取した墨用カーボンブラックのTEM像です。このカーボンブラックは椿油を皿

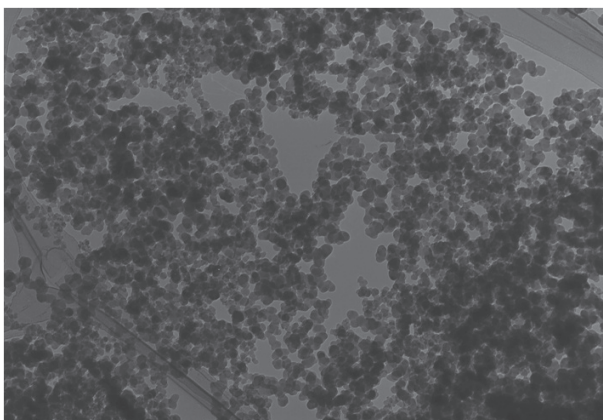


写真8 椿油から製造した墨用のカーボンブラック

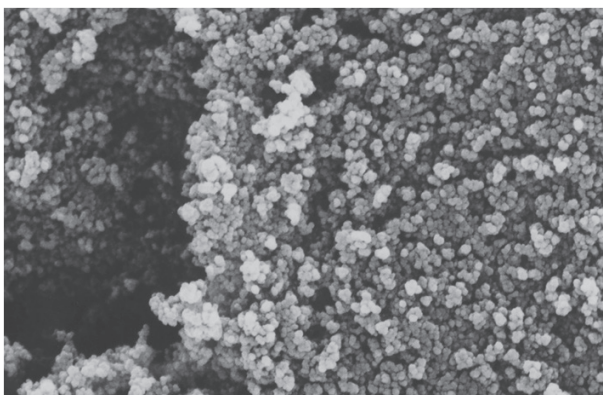


写真9 菜種油から製造した墨用カーボンブラック

に注いで燈芯を浸します。燈心に火をつけると燃焼が開始され、ゆらゆらとススが立ち上ります。そのススを集めたものです。ススの発生過程に強制的な外力が何も掛かっていません。このように自然の燃焼に近いような形にしてカーボンブラックを作ると、外形も属性も揃いやすくなります。写真9は菜種油から採取したススのSEM像です。現在の書道用の墨は、ほぼ菜種油のススで製造されています。これも、全体的に揃った姿を見せていることがお分かりいただけると思います。

今まで示したカーボンブラックのTEMは、大量生産方式での工業製品ですので、大きな圧力を受けて短時間の内に大量に作られていますから、墨のためのススのよう

ISO規格の捉え方

ISO(International Organization for Standardization)、と IEC(International Electric Community) の力関係をご存知でしょうか？ ISOが1947年にスイスで創設された時、ヨーロッパで政治的な力を有していた機関はIECです。それで、ISOは電気分野へ入ってくるな、それなら認めてやるということになりました。当時は、わざわざISOの紹介に際して「電気分野以外の規格を標準化する新しい組織機関」とあったほどです。

現在では、ISOでも電気測定関係の規格を立案していますが、それらを読む限りお勧めしたいような内容を有する規格はありません。「参考にしない方がいいですよ」ということをいっておきます。ASTMのD257とD991を参考になさったら、というアドバイスはできます。国際標準規格はISOという流れは認めますが、こと導電性測定の領域では、内容や沿革などの点で参考になりにくいと理解ください。

日本における規格化

日本で導電性組成物を開発されている会社の中にも、日本に導電性測定規格がないことを問題視された方がいたと思います。本来、規格を推進すべき立場の工業技術院が、導電性測定規格をつくらない。だが、導電性ゴムの開発話は進みつつある。

そこで日本ゴム協会という団体は1969年、日本ゴム協会規格という枠の中で独自にゴムの導電性測定規格を制定しました。「SRIS-2301」という番号の規格でして、電圧電流法を推奨測定法としています。内容はASTM D991の直訳に近いものです。それを「導電性ゴムおよびプラスチックの体積抵抗率試験方法」という名称で発行しています。SRISとはThe Society of Rubber Industry, Japan Standard「日本ゴム協会標準規格」の英語表記の頭文字を並べたものです。そこには、測定装置の精度などの情報が何も書いてありませんでした。このために、更に混乱を招いた側面は否めません。

なお、電気測定といえば電気学会を思い浮かべる方も多いと思いますが、導電性測定規格は見当たりません。かろうじて「電気絶縁材料の絶縁抵抗試験方法通則」が電気規格調査会標準規格の6148号にあっただけです。内容はこちらもASTM D257の踏襲でして、測定方法にはISO 2951の流れも感じられ、さながら米欧折衷規格の感を抱きます。

測定方法の変更点

体積抵抗率は 10^6 の6乗 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ を境として、測り方が変わります。テキスト22頁の下の表をご覧ください。 10^6 の6乗 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下の測定では、一定の電流を流した時の抵抗値を測定して体積抵抗率を算出します。 10^6 の6乗 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ 以上は一定の電圧をかけた状態でないと抵抗値が正確に把握できません。そのことを反映した参考にするべき規格がASTMのD257とD991です。

長い間、日本では定電圧法で測定することが主流でした。これは絶縁性を把握するための測定法です。そこにおいても大きな間違いがありました。本来定電圧法は、500 Vの印加電圧下で測定しなければならないのにもかかわらず、500 Vの測定機器の普及が少ないこともあり、JIS-K6911では測定電圧の規定を避けました。したがって、肝心の電圧値がバラバラの状態で、各企業からデータが出されていました。

最近では収束してきましたが、それでも体積抵抗率値に測定電圧を明記している会社は少数派です。導電性測定に関して日本は先進国ではありません。また、表示の精度も注意を払う必要があります。定電圧法はラフな測定しかできません。有効数字は指数部分の表示を伴う表示においても、1桁が限度となります。定電圧法で組成物を測定して演算した体積抵抗率が $3.4 \times 10^8 [\Omega \cdot \text{cm}]$ であっても $2.5 \times 10^8 [\Omega \cdot \text{cm}]$ であっても、共に $3 \times 10^8 [\Omega \cdot \text{cm}]$ と表記することが正しいのです。これを有効数字二桁として $3.0 \times 10^8 [\Omega \cdot \text{cm}]$ と表示することは間違いです。

これに対して、定電流法は正確な測定とその再現性も高くなります。たとえば定電流法における測定結果を $3 \times 10^3 [\Omega \cdot \text{cm}]$ と表記することは、定電流法のメカニズムについて理解不足の証であり、この場合は $3.00 \times 10^3 [\Omega \cdot \text{cm}]$ が妥当な有効数字域となります。製品規格の規定において $(3.00 \pm 0.10) \times 10^3 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 程度の範囲で測定精度が担保できます。このことから、公表提示された測定値を見れば、そのメーカーが有する測定法の技術認識水準までもが推測できます。

体積抵抗率の概念

テキスト23頁に入ります。体積抵抗率とは何かを勉強しましょう。物理学できちんと規定されている体積抵抗率という概念は、高分子組成物には存在しないということをご説明したいと思います。

安易なキャリアブレンド

導電性組成物において、キャリアブレンドは日常風景でしょう。カーボンブラックだけの配合では導電性が出ないから、黒鉛粉を足してみようかという発想となります。事実、それで首尾よくことが運ぶケースもありますので、余計に難しくしています。

電場の均一性がなければ、組成物は線形応答性が担保できないと説明しました。線形応答性が担保できない導電性組成物は暴れ馬のようなものなので、特定の電氣的な刺激が加わった時に、暴走しやすいのです。高電圧であるとか、高い電力量であるとか、反対に微細なミリアンペア程度の電流であるとか、そんなことが暴走の引き金になることがあります。

配合設計者の中には、ブレンドをすることが己の力の見せ所だと勘違いされる方が少なくありません。導電性組成物では基本的にキャリアを混ぜないことです。ニッケル粉ならニッケル粉でいく。少し導電性が届かないから、そこに銀粉を入れようとするのは素人発想です。正しいアプローチとしては、ニッケルだけでその粒度分布を変えてみれば変化が出ます。最密充填が効率的に図れるように、Aという最頻値を持つニッケル粉と、Bという最頻値を持つニッケル粉を混ぜれば、それは、ここでいうブレンドにはあたりません。



ブレンド発想の土壌

ポリマーでもキャリアでも、とにかくブレンドして設計しようとする会社は、会社自体に技術力や経験があまりない証拠です。そんなことを続けたら、市場からの信頼や信用をなくしますから避けるべきです。

導電性組成物の基本ということのを定説化するのは難しいことですが、単一ポリマーに単一系のキャリアの配合が基本と覚えてください。この方針を踏襲していれば、仮に何か問題が起きた時に、手が打ちやすいのです。ところが、混ぜてしまうと導電性の反応は複雑な挙動ですので、原因を探るのに時間と労力を必要とします。・・・そうはいつでも、期待する導電性がなかなか出ないことはあると思いますので、絶対止めるとまでは申し上げられませんが・・・基本はそういうことです。

ひと昔前のゴム屋さん、プラスチック屋さんは、ほとんどが混ぜ屋さんでしたよね。「混ぜたら、しまいや！」みたいな啖呵を切っている方は珍しくありませんでした。けれども、そんな低いレベルの考えで導電性組成物を設計していたら、いつまで経っても技術は向上しませんし、やがて市場から追い出されてしまいます。

導電性組成物に似合うポリマー

ゴムにおいてポリマーの選択は、神経を使う事柄です。基本的なことをお話しすると、低SP値のポリマーの方が導電発現効率は高くなります。シリコンやEPDMが導電性組成物に多用されていますが、そのようなきちんとした理由があるのです。

逆に、SP値が9.5以上のポリマーは、導電性組成物に設計することが難しいのです。その理由は、ポリマーの中に双極子能率が際立つから、それは電子攪乱要因でもありますから、キャリア電子が素直に応答しにくい環境となります。なるべく低SP値のポリマーを使ってください。

切れないヒューズとしてご存知だと思いますが、PTC素子はポリマーにポリエチレンを使っていますよね。とといいますか、ポリエチレン以外にまともな製品は存在していません。理由はポリエチレンが低SPであり、単純な熱膨張をしてくれるという点に集約されます。このように電子を扱う導電性組成物では、電子に影響を与えない要素で構成されているポリマーが有利であり、それを選択されることが基本です。