炭素粒を含有せる樹脂成形物の電気抵抗と應用*

(昭和25年6月10日受理)

藤 野 清 久**

河 合 弘 迪***

1 要 旨

カーボンブラック、或はグラファイトの微粉末を含有せる樹脂成形物、例えばポリビニルアルコール、ポリ醋酸ビニル、ベークライト等の成形物の電気抵抗値が、炭素粒含有率によつて廣範囲に変化するのみならず、成形物に加えられた外力による歪み、或は1部の物は空氣湿度の変化により、ある程度可逆的に変化することを知つた。これ等の原因を究明することは樹脂成形物の内部構造を研究する一手段になるかも知れないが、只今の所は單に外力による歪み、或は空氣湿度変化にともなう成形物の微小な変形によつて、含有炭素粒の接触抵抗が変化するためではないかという想像に止め、主として種々の條件下の測定結果を記述し、1、2の應用例を示したいと思う。

湿度による抵抗値変化は弱電計測器と組合せることにより忠實な湿度計、或は恒濕制御装置の製作が可能であり、歪みによる抵抗値変化は從來の電話送話器、カーボンマイクロフォン等における炭素粒に代つて、よりバツクノイズの僅かな音声起電壓装置として利用しうのみならず今後の研究改良によつては歪みの測定計器としても廣範な用途をもつものと思われる。

本報告においては主として、カーボンブラックを含有せるポリビニルアルコール皮膜について得た結果を報告する。

2 試 料

用いたカーボンブラックは一般に錦水と称せられるもので、その粒度は大体 $0.1 \sim 1\mu$ 程度とされている。試料の作成は予め濃度の分つているポリビニルアルコール水溶液を作成し、後カーボンブラックを混入して乳鉢でよくすり合せ、ポリビニルアルコール、カーボンブラックの種々の重量比の水溶液を作成し、これを清淨したベークライト板上に均一に塗布した後乾燥した。電気抵抗値を比抵抗等にて表示するため作成皮膜の形狀を問題にする際には、乾燥後塗布量を秤量した。用いた

ポリビニルアルコールは重合度約800のものである。その水溶液濃度の約10%程度が皮膜作成上適當であつて、一般に樹脂溶剤は乾燥速度の余りに速いもの、又はカーボンブラックとの混和性の不良なものは均一な皮膜作成上避けるべきである。

3 測定装置及び測定結果

樹脂皮膜の作成は前述の如く一定形狀のベークライト板(第1図)上に作成したので、この場合

第 1 図 単位 mm

ベークライト板自身の固有抵抗が問題になるが、電極間の抵抗値は数10メガオーム以上であり、皮膜を作成した場合、本実験に使用したものはいずれも数10キロオーム程度に低下し問題にならない。試料の湿度変化にともなう抵抗値変化の測定に予め一定温度において一定湿度を保つべき定濃度の硫酸デシケーターを種々作成し、この中へ試料を懸垂し時間経過にともなう抵抗値変化をホイストン電橋で計測し、一定時間経過後次のデシケーター中に移動懸垂し、同様の方法を繰返して湿度の異なる数個のデシケーター中で順次行つた。この際注意を要することは、硫酸デシケーターの湿度は温度変化にともない変化することで、更に嚴密にはデシケーター全体を恒温槽中に浸すべきであるが、本実験は冬期の比較的氣温の安定している時に空氣中で実験を比較的短時間に手早く完了した。測定結果を第2～4図に示す。これらの図はいづれも、横軸に測定時の時間経過、縦軸に關係湿度0%における抵抗値に対する比較値をとつて

* Electric Resistance of Resins Plastic with Carbon grains and its Application.

** Kiyohisa Fujino 京都大学工学部纖維化学教室

*** Hiromichi Kawai 同 上

いる。いづれの試料においても関係湿度の上昇によつて抵抗値が上昇することは一見奇異な現象であるが、本試料の特色と見做され、又抵抗値が一定湿度に対して安定するには少くとも 10min 以上を必要とする。

一般的な傾向として、樹脂に対するカーボン含有量で 1:1 に近い程、湿度変化に対する抵抗値変化の割合は大きいようであり、(測定は 1:1 ~ 1:10 の範囲において行つた。)

非親水性樹脂と見做される、例えばポリ酢酸ビニルで表面を塗布したものでは(第4図)湿度変化による影響が小さいのみならず、時間経過による抵抗値の安定により長時間を要する。

第 2 図

第 3 図

第 4 図

第5図は試料の1個を2月下旬から4月下旬まで約2ヶ月間室中に放置し、ホイストン電橋により抵抗値を測定し、同時にアスマン湿度計により室中の空気湿度を測定した結果を図示したもので、ある程度非再現性をまねがれないが、同時に比較試験を行つた毛髪湿度計、或は普通の乾球湿度計に比して優れている結果を得た。

以上の測定結果から、これらの炭素粒を含有せる樹脂皮膜の電気抵抗値が空気湿度と相対的に変化することが明らかになったので、かなり簡単な弱電計測器と組合せることによつて恒湿制御器の製作が可能である。その一例を示すと第6図の如くである。 R_2 が樹脂抵抗体であり、これを恒湿槽中に懸垂し他の3個の抵抗と共に交流電橋を作成し R_2 の抵抗変化にもとづく不平衡交流電圧をトランス T_2 により三管放電管の格子へ投入し、マグネツトリレーを作動せしめ恒湿槽への送風電動

第 5 図

第 6 図

機を制御するものである。実際にはこれと同様な装置 2 個を設備し、保たんとする湿度より僅か上下において平衡を保つ交流電橋の出力によってそれぞれ 2 個の乾、或は湿空気の送風電動機を制御すればよい。

歪みによる抵抗値変化の測定は第 7 図に示す如く、前記ベークライト板を一端固定の片持梁と

第 7 図

し、自由端に静荷重を附し、樹脂面を伸長側になる如くした。測定は空气中で比較的短時間に終了しているので、1 個の試料に対する測定において、温湿度の影響は無視しようと思われるが、静荷重を附した際の抵抗値は時間経過と共に変化し、前記の場合と同様な指数曲線形をとる。この原因は樹脂成形物のみならず、その基板となつてゐるベークライト板がクリープをおこしやすいためであると思われる、基板を銅鉄板にしてもこの傾向はま

ぬがれない。更に静荷重を除いた際に、抵抗値は厳密にはもとへもどらない。このこともこれらの有機材料が変形により永久歪みを残すことより考え当然と思われる。従つて厳密な意味において、歪み計、或は壓力計に用うことは、現在の段階においては不可能であるが、交流増幅機と組合せて入力信号が時々刻々変化するような、例えば音声信号の入力起電圧装置としては、現在の段階においても利用可能と思われ、これ等は基板になる材質、或は成形物を形成する樹脂自身が可塑性等と組合せることにより可なり廣範囲に弾性係数、或は粘性係数を変化し得る故に、人力起電圧装置として、その周波数特性も可なり廣範囲に変化する可能性があり興味がある。

歪みによる抵抗値変化の一例を第 7 図に示す。測定は静荷重附加後 5 min における抵抗値をホイストン電橋で読み取つたもので、縦軸に無荷重時における抵抗値に対する荷重時の比較値をとり、横軸に自由端に附した重錘重量をとつてゐる。荷重により、樹脂皮膜は伸長せられ、次第に抵抗値は上昇し、皮膜を壓縮側にある如くすると、この傾向は逆になる。抵抗値変化に対する炭素粒含有率の影響は、図示した 2 種の試料に対しては基板の表面形状は同一であるが、厚みがそれぞれ異つてゐるので、荷重をもつて直ちに皮膜の伸長程度を表現することが出来ないで比較が困難であり現在の段階においては、その一般的な傾向を示すにいたつてゐない。

4 総 括

カーボンブラックを含有せる樹脂成形物（主としてポリビニルアルコール）を作成し、その電気抵抗に及ぼす諸影響を求めた。

1) カーボンブラックの混合によりポリビニルアルコールの電気抵抗はいちぢるしく低下するのみならず、可なり廣範囲に種々の比抵抗の成形物が得られる。

2) カーボンブラックを含有せるポリビニルアルコールの電気抵抗は空気湿度の上昇と共に増大し、その間にある程度の相翼性を有する。

3) カーボンブラックを含有せるポリビニルアルコールの電気抵抗は歪みにより変化するが、やや再現性に乏しい。

終りにカーボンブラックを提供下さつた日本冶金、霜島正氏、測定に協力せられた堀野恒雄、西尾勇両君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 田中洗；炭素工業要覽(共立出版社)(昭和18年)
- 2) 細野、谷口、櫻田；高分子化学、5(1948)、183