

JAERI - M  
88-135

カーボンブラックの放射線グラフト重合  
に関する研究

1988年7月

中瀬 吉昭・西井 正信・来島 利幸\*・加藤 寛\*\*

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division  
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-  
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1988

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 いばらき印刷(株)

カーボンブラックの放射線グラフト重合に関する研究

日本原子力研究所高崎研究所大阪支所  
中瀬吉昭・西井正信・来島利幸\*・加藤 寛\*\*

(1988年6月20日受理)

カーボンブラックへのビニルモノマの放射線グラフト重合を行った。 $\gamma$ 線、及び電子線重合(In-source polymerization) 電子線後効果重合(Post-polymerization)のいずれにおいても、カーボンブラックや、モノマの種類によりグラフト挙動は大きく異なり、粒子径が小さいほど見かけのグラフト率が大きくなる。

In-source 重合で得られたグラフトカーボンブラックをポリマの溶媒で洗浄すると、ホモポリマが抽出される。このホモポリマは、モノマの2,3量体である場合が多い。一方、後効果グラフト重合において、前照射線量を50 Mradにした場合、溶媒でほとんど抽出されないグラフトカーボンブラックが得られた。

グラフトカーボンブラックをプラスチック、ゴムに混練して作成したシートの導電性は加熱サイクルによる影響をそれほど大きく受けない。また、グラフトカーボンブラック粒子はシートの表面層100 nm以内に多量に存在することも明らかとなった。

---

高崎研究所(大阪支所) : 〒572 大阪府寝屋川市三井南町25-1

\* 大阪工業大学

\*\* 大日本電線(株)(現三菱電線工業(株))

Graft-copolymerization onto Carbon Black.

Yoshiaki NAKASE, Masanobu NISHII, Toshiyuki KIJIMA\* and Hiroshi KATO\*\*

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry  
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Neyagawa-shi, Osaka-fu

(Received June 20, 1988)

Radiation-induced graft copolymerization of vinyl monomer onto carbon black was performed. During the  $\gamma$ -ray- and electron beam-induced polymerization (In-source), or the electron beam post-polymerization, the graft-copolymerization behavior was affected by the kinds of both carbon blacks and monomers, i.e. the smaller the size of carbon black particles, the higher the apparent grafted fraction.

Homopolymer in the grafted carbon black samples was washed out by the solvent of the polymer, and the extracted polymer seemed to be dimer or trimer of the used monomer.

In the case of the post-polymerization with the pre-irradiation doses of 50Mrad, homopolymer was hardly observed.

The polymer sheets of plastics or rubbers with grafted carbon black had an electrical conductivity unalterable considerably by the heating cycles.

The particles of grafted carbon black in the sheet might be kept much more at the surface layer within 100 nm depth than at the inner layer.

Keywords: Carbon Black, Radiation-induced Graft-Copolymerization,  
Electrical Conductivity, Surface Analysis, Contact Angle

---

\* Osaka Institute of Technology

\*\* Dainichi-Nippon Cable Ltd. (Mitsubishi Densen Kogyo Ltd.)

## 目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
2.1 試 料	2
2.2 照射（重合）及び後処理	2
2.3 物性測定	2
3. 結果及び考察	5
3.1 予備実験	5
3.2 $\gamma$ 線グラフト重合（In-source）	6
3.3 電子線重合（In-source）	8
3.4 電子線後効果重合（Post-polymerization）	11
3.5 GCB混練シートの表面分析	12
4. おわりに	58
謝 辞	58
文 献	59

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	2
2.1 Samples .....	2
2.2 Irradiation (polymerization) and after-treatments .....	2
2.3 Measurements .....	2
3. Results and Discussion .....	5
3.1 Preliminary .....	5
3.2 $\gamma$ -ray-induced graft copolymerization (In-source) .....	6
3.3 Electron beam-induced graft copolymerization .....	8
3.4 Electron beam post-polymerization .....	11
3.5 Surface analysis of polymer sheets with grafted carbon black .....	12
4. Conclusion .....	58
Acknowledgement .....	58
References .....	59

## 1. はじめに

電子部品等の発展に伴って、各種製品における帯電性や電磁障害の問題が発生してきた。そこで、これらの製品に多量に用いられている高分子材料（ポリマ）の導電化が改めて重要な課題とみなされるようになった。

現在、ポリマの導電化のためには、導電性カーボン（粒子、繊維）や金属粒子・繊維の充填が行われている。そこで、問題となっているのは、最終製品の導電性が充填材の添加量に大きく依存すること、また、温度依存性が強いことである。<sup>1~3)</sup>例えば、ポリマの成型時、架橋時、あるいは、加熱サイクルを与えた場合、充填材、とくにカーボンブラックの分散に片寄りが認められる。

一方、カーボンブラックに多量のポリマ鎖をグラフトさせ、このグラフトカーボンブラックで導電性ポリマ製品を成形する試みもなされている。<sup>4~6)</sup>ここでは、カーボンブラック粒子表面に存在する官能基（-OH, COOH,  $\text{C}=\text{O}$ ）等を利用して、各種モノマのグラフト重合を起させている。各種触媒を用いることにより種々のモノマのグラフト重合が実施されている。

本研究においては、カーボンブラックの表面の最小限の改良、改質により、現行混練プロセスの変更を伴わずに、電気的性質の安定した試料の作成に資することを目的として、放射線グラフト重合を行った。

なお、本放射線グラフト重合においては、照射同時（In-source）重合、及び後効果（Post-）重合の両者を試みた。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

カーボンブラック (CB) は、粒径の異なる3種類、すなわち、サーマルブラックMT、アセチレンブラック、及びケッチェンブラックECを用いた。これらのCBについて若干の性質を表1に示す。

グラフト用モノマーとして、Styrene (St), Isoprene (IP), また、ハロゲン化ビニルモノマでは、主として、Tetrafluoropylmethacrylate (F<sub>4</sub>PMA) を用いた。

混練用ポリマとして、低密度ポリエチレン (LDPE), 及びエチレン・プロピレンゴム (EPDM) を用いた。これらの若干の特性を表2に示す。

### 2.2 照射 (重合) 及び後処理

$\gamma$ 線重合 (In-source) の場合、Co-60  $\gamma$ 線 (照射線量 45 ~ 60 kR/h) を用い、電子線重合 (In-source 及び Post-) では、Van de Graaff 加速器 (1.5 MeV, 50  $\mu$ A, 0.35 Mrad/s) を用いた。線量は、CTA フィルム線量計により測定した。

$\gamma$ 線重合では、試料 (CB 及びモノマ) をガラスアンプル内に、減圧下またはN<sub>2</sub>置換後溶封し、40℃恒温槽内で攪拌しながら所定時間照射した。

電子線による In-source 重合の場合、CB 及びモノマをAlラミネートポリエチレンフィルム袋内に所定量封入し、室温で照射し重合した。また、Post 重合の場合、所定量のCBをAlラミネートポリエチレンフィルム袋内に封入し、所定線量照射後、モノマーを添加して50℃で加熱、重合した。

重合終了後の試料を溶媒 (THF-Tetrahydrofuran) で洗浄した場合と、直接減圧下50℃で約50h加熱した場合があり、いずれの場合も重量増加量を見かけのグラフト率 (G%) とした。すなわち、重合操作終了後、溶媒洗浄後であっても、減圧下 (50℃) で加熱し、グラフトカーボンブラック (GCB) の重量増加量を求めた。その後、必要に応じて、THF あるいはメタノール (MeOH) で洗浄 (ソックスレ法) し、オリゴマ、ホモポリマの抽出を行った。抽出物については、分子量測定を行った。

### 2.3 物性測定

GCBの物性変化を知るため、接触角測定と電気抵抗測定を行った。

CB粒子表面にポリマ膜等が生成すると、水、有機溶媒に対する接触角が変化する。この変化量からCBに対するグラフト状況を推定することができる。

毛管上昇法による接触角 ( $\theta$ ) は次式で示される。



$$\cos \theta = rgdh / 2r_e \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $r$  は粒子間隙を細管とみなした場合の半径、 $g$  は重力の加速度、 $d$  は液体（溶媒）の密度、 $h$  は液体の上昇高さ、 $r_e$  は液体の表面張力である。なお、 $r$  は現在不明であり、その評価もかなり困難であるので、本研究においては、 $h_0$  ( $h$  の変化を時間  $t = 0$  に外挿した値) で相対的なグラフト挙動の評価を行った。毛細管（内径 4 mm  $\phi$ ）に試料をつめ（約 200 mm  $\ell$ ）、 $h$  の値を 4～5 時間測定し、 $h_0$  を求めた。

CB 粒子の接触状況により導電性が変化する。粒子間の導電性はトンネル電子に基づくとする、電気抵抗 ( $R$ ) は次式で示される。<sup>7)</sup>

$$\log R = CV^{1/3} \quad \dots\dots\dots(2)$$

なお、CB 粒子間距離は、CB の比容積 ( $V$ ) の 3 乗根に比例すると仮定した。また、 $C$  は CB の特性を示す定数である。

GCB をガラス管に入れ、加圧することにより  $V$  を変化させ、そのときの体積固有抵抗 ( $\rho$  ohm.cm) を求めた（電極 8 mm  $\phi$ ）。また、GCB を混練したポリマシートについても、基材ポリマ中に GCB 粒子が分散し、それらが加圧により接触し導電性が変化すると仮定すれば、シートの場合についても (2) 式は成立する。そこで、シートの加圧下における抵抗を測定した。

ポリマシート中の GCB 粒子の分散状態を変化させる目的で、加熱サイクルを与えた。なお、ポリマシートの作成条件（配合組成、加熱温度等）は、測定結果と対比する必要があるため、本文中に表示した。

ポリマシート内の GCB の分散状態の検討のために、F<sub>4</sub>PMA の GCB 混練試料について、X 線光電子分光法及び 2 次イオン質量分析法による表面分析を行った。

表1 使用カーボンブラックの性質

種 類		原 料	平均粒径 (nm)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	揮 発 物 (%)
名 称	記 号				
サーマル ブラック	MT	天然ガス	470	7	0.5
アセチレン ブラック	ACET	アセチレン	42	64	0.3
チツチェン ブラックEC	XCF	ヤシガラ	25	100	—

表2 使用ポリマの特性

種 類			特 性		備 考
名 称	記 号	商 品 名	粘 度	$\alpha$	
低 密 度 ポリエチレン	LDPE	ユカロン ZF-30	MI = 1.0	0.925	電線絶縁用 BHT (Di t-Butyl -p-cresol), オレ イン酸アミド微量含
エチレン・ブ ロピレンゴム	EPDM	JSR EP-21	1'+4'(100°C) 38	0.865	第3成分 Ethylidene norbornene

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 予備実験

##### 3.1.1 $\gamma$ 線重合

PE, EPDMに対する親和性からスチレン (St), イソプレン (IP)を選び, 3種のCBについて, グラフト重合を行った。

グラフトCB (GCB)をポリマーに混練し, 導電性等の電気的物性を測定する必要があるため, 比較的多量(約100g)のGCBを製造した。

アセチレンブラック(AB)へのSt, IPの $\gamma$ 線グラフト重合結果を表3に示す。重合雰囲気は, 真空であり, 室温脱気したAB中へ, St, IPを減圧蒸留した。

モノマ及びCB系に $\gamma$ 線を所定線量照射後, テトラヒドロフラン (THF)で, 未反応モノマ-及びホモポリマーを除いた場合と, エタノール (EtOH)で未反応モノマ-のみを除いた場合を示した。ここで示したグラフト率は, 見かけのグラフト率 (CBの重量増加率)である。

表3より, AB共存下で, IPはStより重合仕難いことがわかる。また, IPのバルク重合(No.5)より, ポリマー生成量が少ないことから, ABはIPに対し重合禁止効果を示すと考えられる。

Stを用いた場合, No.7, 9とNo.8との結果からホモポリマーが多量に生成していることがわかる。なお, 高グラフト率の場合 (No.9, 11), GCBの微粒子がTHF中に浮遊し, 遠心分離器による分離も不可能であったためにそれらを無視した。

次に, 各種CBのグラフト重合挙動をStを用いて検討した。ケッチエンブラック (KB), アセチレンブラック (AB), サーマルブラック (MT)の3種を用いた結果を表4に示す。ここでは, Stのホモポリマーの生成を抑制する目的で, 市販品(重合禁止剤-p-tert ブチルカタコールを含む)をそのまま用いた。また, 重合系雰囲気は, 真空ではなく, 窒素置換とした。これは, 重合操作手順の簡略化の可能性を検討するためである。さらに同じく手順簡略化のために, 重合後のCBの溶媒洗浄と平行して, 未反応モノマ-の減圧除去法を採用した。

見掛けのグラフト率は, KB使用の場合最大であり, THFで溶出するようなホモポリマーの生成がない。AB使用の場合, ホモポリマが, 多量に生成すること, MT使用の場合, グラフト重合がほとんど起らないことがわかった。

表4の結果より, 市販品Stをそのまま使用できること, 重合系の窒素置換法が有効であることがわかった。なお, KB使用の場合, ホモポリマの生成がないことから, 大きな比表面積の原因となっている細孔の中で重合が起っていることが推定できる。

これらの結果より今後の実験は, 主として, KB-Stの組合せでグラフト重合の挙動を検討することにした。

次に, PE, EPDMにGCBを混練してシートを作成し, その物性測定を行う目的で, 多量(約100g)のGCBを調製した。結果を表5に示す。

各重合系とも再現性も十分なグラフト率で, ほぼ所要量のGCBを得ることができた。

### 3.1.2 物性測定

#### (1) 接触角測定

AB 及び GAB (表 4, No 12, 13) のヘキサン, 水の上昇挙動を図 1 に示す。初期に急速な液面上昇があるが, 2 h 後からはほぼ直線的に上昇する。この部分を時間 0 に外挿した値 ( $h_0$ ) は接触角に比例する。

AB/ヘキサンの  $h_0$  と No 13 /ヘキサンの  $h_0$  とは, ほぼ同一の値であるが, No 12 /ヘキサンの  $h_0$  は大きい。一方, ヘキサンの代わりに水を用いた場合, No 12 と No 13 (GCB) は  $h_0 \approx 0$  である。これらの結果から, CB 粒子の表面にポリマー形成が起っていることがわかる。

ここで, 各 GCB の接触角を  $h_0$  より評価した。ポリスチレンのヘキサンに対する接触角は, 文献に見出されないので, ベンゼンに対する接触角と等しい ( $11^\circ$ ) と仮定した場合, (1) 式の  $r$  は 0.0036 cm となる。この値を用いて, GCB のヘキサン及び水に対する接触角を求めた。結果を表 6 に示す。ほぼ, 妥当な値が得られた。

#### (2) 電気的性質

ここでは, GCB 単独の電気抵抗の測定ではなく, PE 及び EPDM に GCB (表 3) の混練後, 1 mm 厚のシートを作成してそのシートの電気抵抗等の測定を行った。

シートの作成条件を表 7 に, 測定結果を表 8 に示す。また, 体積抵抗率の温度による変化を図 2 に示す。

PE (LDPE) に, GCB を用いた場合, 体積固有抵抗 ( $\rho$ ) が低下するが, EPDM の場合には, 逆に増加する。しかし, 試料温度を変化させたときの  $\rho$  の変化の割合は, GCB を添加した場合の方が KCB 添加の場合より小さい。したがって, GCB を用いることにより混練シートの体積固有抵抗の温度変化は小さくなると考えられる。

これらの予備実験より, GCB を調製して用いることにより, 一般 CCB 添加と異なる電気的性質の混練ポリマーが得られる可能性が見出された。

### 3.2 $\gamma$ 線グラフト重合 (In-source)

KB 約 20 g と St 18 mℓ (約 16 g) とをガラス容器に封入し, 40 °C の恒温槽中で攪拌しながら  $\gamma$ 線重合を行った。これは, 接触角測定等のために多量に GCB を得ることを目的としたためである。

図 3 に水に対する接触角測定結果を示す。GKB の見かけのグラフト率は, 24.3 % (No 24 ~ 28, 5 試料の平均値) である ( $45 \text{ kR/h} \times 64 \text{ h} = 2.9 \text{ MR}$ , 40 °C)。  $h_0(\text{GAB})/h_0(\text{AB})/h_0 \approx 0.5$  が得られた。

同様に, AB 約 25 g に St 約 14 mℓ を添加して重合した ( $45 \text{ kR/h} \times 70.5 \text{ h} = 3.2 \text{ MR}$ , 40 °C)。見かけのグラフト率 1.6 % が得られた (No 30 ~ 34, ただし 31 を除く 4 試料の平均値)。また, 5.5 MR 照射した場合 (No 36, 37, 40 の 3 試料の平均値), 見かけのグラフト率 1.4 % が得られた。照射線量を約 1.6 倍にしてもグラフト率に大差は認められなかった。

なお, これらの試料を THF で洗浄した場合, 前者 (No 30 ~ 34) ではグラフト率は 0.9 % に低下し, 後者 (No 36 ~ 40) は 1.0 % に低下した。

接触角測定は、水及びn-デカンを用い、THF洗浄前後の試料について実施した。結果を図4に示す。

未処理ABに比べて、グラフトにより、水の場合の $h_0$ は、低下する( $h_0(GAB)/h_0(AB) \approx 0.6$ )、一方、n-デカンの場合の $h_0$ は増加していることがわかる( $h_0(GAB)/h_0(AB) \approx 1.3$ ) THF洗浄前後でも $h_0(GAB)$ の変化はほとんどなく、ABの表面の大部分がポリマーで覆われていると推定できる結果である。

これら3種のGCB (No. 24~28, No. 30~34, 及びNo. 36~40)の体積固有抵抗、及びPE, EPDMへ混練して作成したシートの物性測定を行った。

GCBの体積固有抵抗を表9に示す。また、混練試料の配合組成及びシート作成条件を表10に示す。

これらのシートの加熱サイクルに対する体積固有抵抗の変化を表11及び図5(A, B, C)に示す。

表9よりGCBの体積固有抵抗は、2~3  $\Omega$  cmのオーダーであり、高温でやや抵抗が大きくなる傾向が認められる。GKBは、グラフト率が高い(24.3%)にもかかわらず、抵抗値は低く、GAB(1.4%)と同等である。

混練試料(1mm厚シート)の体積固有抵抗の温度変化を示す図5(A)(B)より、GABを用いると、加熱サイクルを与えても、ほぼ一定の抵抗値範囲であることがわかる。図5(C)よりGKBの場合についてもLDPEを混練したときは、同様の結果であるが、EPDMと混練した場合、加熱により2桁以上の抵抗値の変化が生じている。

CBのグラフト化の効果は、混練シートの電気抵抗の変化の仕方に現われ、ベースポリマの種類によりその挙動は異なる。

上述のようにGABのグラフト率は1~2%であるので次にこの値を高くする方法を試みた。ABの吸着サイトに水が吸着しているため、Stモノマーの吸着が起らないことが考えられる。

そこで、減圧乾燥(50 $^{\circ}$ C, 120h)したABに対するStのグラフト重合を行った。その結果を表12に示す。結果は予想に反して供試料ABを用いた場合と大差がない。

次に、ハロゲン化不飽和炭化水素のCBへのグラフト重合を行った。臭化物をとりあげ、CBと反応させることを試みた。比較のために、スチレン(St)についても同一条件で照射した。重合後、ホモポリマー等を除くため、MeOHで洗浄したが、その結果も合わせて表13に示した。

臭化ブテン(1B2B)の見かけのグラフト率(GAB)は、Stの場合とほとんど同一であるが、MeOH洗浄によるグラフト率の低下は大きい。一方、フッ素化アクリル酸エステル(F4PMA)のグラフト率は大きく、添加量の全量が重合したことがわかる。また、MeOHによる洗浄後も重合物の約半分が抽出されない状態でCBと結合、あるいは付着していることが推定できる。これを確認するために、これらの溶媒洗浄前後の試料について水、及びn-デカンに対する接触角の測定を行った。

図6は、重合直後の試料(GAB)について水、及びn-デカンの毛細管上昇速度を示す。 $t=0$ における液面上昇高さを外挿( $h_0$ )し供試料(AB)の値との比( $h_0(GAB)/h_0(AB)$ )として接触角の変化を示すと、水の場合、F4PMA(1.7<sub>5</sub>)、St(1.4<sub>0</sub>)、1B2B(1.3<sub>1</sub>)の順で変化が小さくなる。また、1B2Bの場合(No.46)、MeOH洗浄後、n-デカンの接触角の変化は、 $h_0(GAB-MeOH)/h_0(AB) = 1.1_4$ とそれほど大きくない。しかし、0.2%のグ

ラフト率であることを考えると1 B 2 Bの付着により比較的多くの表面が覆われていると推定できる。

F 4 PMAのG A B粒子の表面状態を検討するために体積固有抵抗( $\rho$ )の圧力依存性を測定した<sup>7)</sup>。G A B (No. 48) のMe O H洗浄試料とA Bの $\rho$ の圧力による変化を図7に示す。G A Bは12 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下であっても $\rho$ の低下は小さく、約1/2になるにすぎないが、A Bは4 kg/cm<sup>2</sup>で約1/4になり、 $\rho$ の低下は大きい。また、未洗浄のG A B (G = 20%) について、図には示さないが、約12 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下では、すなわち、0.4 kg/cm<sup>2</sup>での値(4 × 10<sup>6</sup> Ω·cm)から約4桁の低下があった。図7に示したように、MeO H洗浄により、ホモポリマを除くと、初期値は、グラフト率が12%であるにもかかわらず、約4 Ω·cmにまで大きく低下し、供試料A Bとほとんど同一の値を示す。

A Bの場合、加圧によりA B粒子間の接触面積が増大するとともに、見かけの体積が低下して $\rho$ が小さくなる。この比体積(V)と体積固有抵抗( $\rho$ )の間には次の関係が成立している。

$$\log \rho = CV^{1/3} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、Cは粒子の空隙距離に関係する定数である。

図7の横軸の圧力をV<sup>1/3</sup>に換算して、(3)式の定数Cを評価すると、G A Bの場合0.8、A Bの場合4.5が得られ約6倍の違いがある。これは、A Bの場合、加圧により、粒子間の距離が大きく変化するが、G A Bの場合、グラフト化により、それぞれの粒子が被覆され、粒子間の距離又は接触面積がA Bほど変化しないことを示す。

一方、未洗浄G A B (No. 48, G = 20%) について、 $\rho$ とV<sup>1/3</sup>の関係を、3種の温度で測定した。結果を図8に示す。未洗浄G A Bでは、A B粒子がかなりのポリマで覆われているため高抵抗であるが、(2)式は成立することがわかる。また、測定温度によりその被覆状態はほとんど変化しないことも推定できる。

以上推定したように、 $\gamma$ 線重合(In-source)によるC Bのグラフト重合により、ホモポリマがかなり生成するが、ポリマの溶媒によって抽出されない部分もあり、C B粒子に強固に付いていることがわかる。

見かけのグラフト率が低い理由の一つとして、C B上での $\gamma$ 線照射(45 kR/h)により生成する活性点の数が少ないことが考えられる。そこで、次に高線量率下での重合を試みた。

### 3.3 電子線重合(In-source)

C B上に多数の活性点を生成させ、グラフト率を向上させる目的で、電子線照射(0.35 Mrad/s = 1.3 Grad/h)によるグラフト重合を試みた( $\gamma$ 線の場合に比べて3 × 10<sup>5</sup>倍以上の線量率である)。

各種モノマーを用いて、A B、あるいはK Bと共にP E T (ポリエステル) フィルム製袋内にN<sub>2</sub>置換後、封入し、電子線(1.5 MeV)を照射した。重合結果を表14に示す。

A B-St, IP及びK B-Stの組合せの場合を示すが、前述の $\gamma$ 線照射の場合のグラフト率

の約1/2である。また、ホモポリマをTHF洗浄により除去した場合は $\gamma$ 線照射の場合と同様にグラフト率は1%オーダーに低下した。さらに、電子線照射線量を20 Mradまで増加しても(No. 60, 61)グラフト率には大きな増加はなかった。

これらのグラフトカーボンブラック(GAB)(No. 51, 52)について、加圧による体積抵抗率の変化を調べた。その結果を図9に示す。比較のために、供試料ABについての結果も示す。

図9Aは、各圧力下において試料温度を変化させた場合(試料No. 51)の結果である。温度によって、体積抵抗は高温ほど低下する傾向にはあるが大きな変化ではないことがわかる。他の試料(No. 52)についても同様の結果が得られている。そこで、図9Bに、3種の試料(AB, No. 51, 52)の体積固有抵抗の圧力による変化を示す。ここでは、各温度における測定値も同時に示した。曲線b(No. 51: IP使用)の場合、低圧側でやや高い体積抵抗率を示すが、高圧側5 kg/cm<sup>2</sup>以上では、3種の試料とも、ほとんど同一の値を示す。

加圧により、試料の体積が低下するが、この体積の1/3乗と体積抵抗の関係を図10に示す。

試料No. 51, 52の直線の勾配は、ABに比べて若干大きな値を示す。一方、比較のために示したグラフト率の大きな試料(G=12%-No. 48)の直線の勾配は、逆に非常に小さく、加圧しても体積固有抵抗がそれほど変化しないことがわかる。これは、ポリマーが多量に付着した場合、CB粒子の接触が起り難いが、少量の場合、ポリマーが粒子表面に島状に付着しているため接触面積の増大が起るためと考えられる。

次に、実用材料(EPDM, LDPEへのGCB混練試料シート)について、加圧による体積固有抵抗の変化を検討した。

GCBは、ケッチンブラック(KB)にF4PMAを表14と同一の重合条件(5 Mrad)で調製したものである(G $\approx$ 17%, 約100 g, 試料No. 54~58)。試料シートの組成、調製条件を表15に示す。表7及び表10とほとんど同一である。

調製シートの初期値、及び加熱サイクルを1~3回与えた場合の特性値を表16に示す。

これらの試料の体積固有抵抗( $\rho$ )を温度の関数として図11に示す。LDPE, EPDMの両者において、GKBを混練した試料の $\rho$ は、KB混練試料の値よりやや大きい。その値の加熱サイクルによる変化は、2回、3回目はほとんど同一とみることができる。すなわち、加熱サイクルを加えることにより、温度変化があっても $\rho$ の変化は小さくなる。

LDPE及びEPDMシート(1 mm厚)の加圧による電気抵抗を図12に示す。ここでは、直径8 mmの電極間に試料をはさみ、その電極に荷重をかけて電気抵抗を測定したときの実測値を示す。試料シートは加圧によりその厚さが減少するが、ここでは、この減少に対する補正は特に行わなかった。したがって、図12では、加圧すると、Rは低下しているが、厚さ補正を考慮すると、加圧による抵抗変化は、比較的少ないと考えられる。

カーボンブラックへのモノマの $\gamma$ 線重合の場合、モノマとしてF4PMAを用いたKBへのグラフト重合では、添加モノマのほぼ100%が重合した。電子線重合の場合にも同様のグラフト重合が期待できるため、幅広い線量(0.1~15 Mrad)での重合を行った。結果を図13に示す。添加モノマの約70~80%が重合し、線量を増加してもグラフト率は大差ない(試料No. 64~72, 78)。しかし、THFで洗浄(ソックスレー法)するとグラフト率は約1/5に低下した。この結果も図13に示した。ホモポリマは添加モノマの80~90%になっている。

ここで、このホモポリマの特徴を知るため、GPC測定を行った。結果を図14に示す。モノマ(F4PMA)の分子量は200であり、横軸のPSt換算分子量とほぼ一致している。したがってF4PMAの2, 3, 4量体が生成するものと思われる。

この特異性を確認するために、F4PMAとStの混合物をKBに添加して重合した。結果を表17に示す。

一部の試料系(No.76, 77)は、添加モノマ量より、多量のポリマが生成しているが、これは減圧乾燥中に起ったと思われ、後述する。THF抽出物について、GPC測定を行った、その結果を図15に示す。

Stのみを添加して重合した場合の抽出物(No.00)のGPCを比較のために示したが、他の試料、すなわち、混合モノマを使用した場合についても、各試料とも同様の分子量の位置にピークが出現する。3量体の存在は、図14と同一であるが、図14の2量体に相当するピークは、図15の1.5量体に相当する所に出現する。GPCの測定条件の違いに帰因すると考えられるので、ここでは2量体であるとする。また、2つのピークについてその高さ(強度)の比較を行ったが、特に規則性は認められない。

前述のように、F4PMAのKBへのグラフト重合において、モノマの添加量より多量にポリマが生成することを見出したが、この原因を明らかにするためSt蒸気共存下での加熱を行い、系の重量変化を測定した。KB(20g)にF4PMA(約2.5g)を添加し、室温で5Mrad(0.35Mrad/s × 14s)照射した。その後、Stの飽和蒸気中に試料(No.62のみ)を放置したところ24h後に10%、120h後に約20%の重量増加があった。すなわち、モノマ添加量に換算すると120h後には、KB20gに対し、7.2gのモノマを添加したことになる。一方の試料(No.63)はSt蒸気には接触させなかった。

次に、両試料を減圧下50℃で24h加熱して重量測定を行ったところKB(20g)に対し、グラフト率18%(No.62)および17.4%(No.63)が得られた。そこで、初期の添加モノマの全量がグラフトした場合のグラフト率は12.5%であるから、約5%がSt共存下における増加分であり、かつ、St蒸気に接触させなかった試料(No.63)も同一のグラフト率を示すことから、減圧下50℃において、Stの移動(No.62→No.63)吸着が起ったものと思われる。

次に生成ポリマーの特徴を明らかにするため、THF及びMeOHでホモポリマを抽出しGPC測定を行った。

各溶媒による抽出操作後のグラフト率を表18に示す。溶媒抽出されたホモポリマは、生成ポリマの90%以上を占めていることがわかる。

抽出されたホモポリマのGPC測定結果を図16(No.62)、及び図17(No.63)に示す。両者とも同一の傾向を示し、低分子量側ピークと高分子量側ピークの強度の比較(表19)から、MeOH抽出により低分子量ホモポリマが優先的に、また、THFがわかる。このような結果は、KB上にF4PMAポリマが結合よりむしろからみ合いで付着した見かけ上のグラフトであると推定できる。一方では、KB上で3量体が比較的容易に生成することも推定できる。

次に各種F含有モノマを用いて、CBのグラフト重合を検討した。

KBおよびABに対するグラフト重合の結果を表20に示す。また、比較のためにフッ化物でないモノマを使用した場合の結果も示した。



KB へのグラフト重合において、F 8 PeMA を用いた場合を除いて、電子線の照射効果が全く認められない。KB の場合のグラフト率は、AB の場合の値の約 2 倍であり、大部分が吸着熱重合と思われ、特にフッ化物の効果は顕著ではないが、強いていえば、F 4, F 5, F 8 化合物が良好な結果を与える。

このように、モノマのCB上での吸着熱重合が推定できるのでKB, 及びGKB (No 68, F 4 PMA : G = 10.4%) へのStの吸着を試みた。試料とStとを別々にデシケータ中に入れ、その保存時間(室温)とKB, GKBの重量増加を図18に示す。

いずれの試料も放置時間とともに重量は増加し、約5日後であっても、まだ飽和状態にまで達していない。約20%増加した後のそれぞれの試料を減圧下50℃で25h加熱したところ、KBの重量増加は15.6%, GKBの重量増加は4.5%であった。KBのみにStを吸着した場合吸着Stの約70%が重合し、GKBの場合約20%の重合収率である。これはKBの吸着サイトが事前のグラフトで塞がれているため、GKBでは重合収率が小さいこと、逆説的にはこの吸着サイトに重合活性点が存在することが推定できる。

### 3.4 電子線後効果重合 (Post - polymerization)

KBへのモノマの吸着熱重合が比較的効率よく起った。ここで、重合開始点はKB上のラジカルと推定し、そのラジカル濃度を高めるためにKBを照射し、その後モノマを添加して後効果重合を行った。

未照射、及び照射KB (1 Mrad = 0.35 Mrad/s × 30s, 室温放置67h)に、Stを注入し、50℃, 3h密封系で放置後50℃で減圧乾燥(91h)した(No 112 ~ 129)。重合結果を表21に示す。

いずれの場合もグラフト率8%前後となり、前照射の効果は認められない。

次に、KBを10Mrad照射し、F 4 PMA, あるいは、St蒸気中(デシケータ内)、室温で放置した。放置時間と吸着量(増加量(g)/KB量(g)), 減圧乾燥後の重量増加率をそれぞれ図19, 20に示す。

Stの吸着量は、F 4 PMAの吸着量より多い、また、グラフト率もStの場合の方が大きい。KBの放置時の温度の効果は、いずれのモノマについても認められる。しかし、照射(10Mrad)の効果はほとんど認められない(144h加熱時)。これらのGKBについて、THF洗浄を行ったところ、149時間加熱後の試料では、グラフトポリマは約1/4程度残存するが、それ以外の場合、生成ポリマの全量が溶出した。

次に、KBへの前照射線量(50℃)を20, 50 Mradとして、F 4 PMAのグラフト重合を行った。結果を図21に示す。

20 Mrad照射(A)の場合も照射効果はほとんど認められない。一方、50 Mrad照射の場合、モノマの吸着量にもグラフト率にも照射効果が認められる。

50 Mrad程度の大線量の照射により、グラフト率に始めて照射効果が明確に現われることがわかった。

後者のGCB(50 Mrad照射試料)についてTHFによるホモポリマの抽出を行った。グラフ

ト率に若干の低下があるが（4%→3%，9%→8%，14%→13%），大部分の生成ポリマはCB上に強固に付着していると考えられる。

### 3.5 GCB混練シートの表面分析

GCBは、ポリエチレン、EPゴム等に混練して使用される。混練シート中のGCBの分布状態について知見を得るため作成シートの表面分析を行った。

表15に示した試料シート（GCP-8，及びGCE-8）について，X線光電子分光法（XPS）により，C濃度からGCBの存在量を，F及びO濃度からF4PMAの存在量を求めた。

図22は，GCP-8（0～3），GCE-8（0～3）のそれぞれについて，表16に示したようにヒートサイクル無（-0,0）1回（-1），2回（-2）及び3回（-3）行ったもの（ワイドスキャン）である。なお，0'は，0の表面をAr<sup>+</sup>で約1μm深さまでスパッタした後，測定した結果である。また，図23（A，B，C）は，それぞれの試料のC，O，F原子に関するスペクトル（ナロースキャン）である。

図23A（C<sub>1s</sub>）は，全試料について類似のパターンであるが，図23B（O<sub>1s</sub>）では，O'のみが，非常に低いピークを示す以外，類似のパターンである。一方図23C（F<sub>1s</sub>）では，GCP-8-0とGCE-8-3が比較的明確なピークを示す以外，Fは検出感度以下の濃度である。GCP-8-0'のO<sub>1s</sub>，F<sub>1s</sub>に関するスペクトルから，試料シート内部1μmの所にはF4PMAの存在量が非常に少ないことがわかる。

次に，図23（A，B，C）におけるピークの半価幅，及び高さを測定し，表22にまとめて示した。OのCに対する原子数比は，面積比（O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>）を1.74で割り，Fの原子数比は，面積比（F<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>）を2.5で割って求めた。

F4PMAの化学構造式では，H：C：O：F=8：7：2：4の原子数比である。したがって，FはOの2倍であるが表22では，Fの検出された場合でもF/Oは桁違いに小さい。したがって，ここで検出されたOは必ずしもF4PMAに由来するものではないと思われる。

試料No.1のC<sub>1s</sub>の半価幅が他の試料に比べてやや大きい（1.8eV）が，これは中性炭素（-CH<sub>2</sub>-）成分の近くにエーテル結合（ $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O}- \\ | \end{array}$ ）が比較的多く存在するためと思われる。

O<sub>1s</sub>のピーク位置（954eV）は，金属酸化物のO<sub>1s</sub>の位置（956eV）より2eV小さい。またNo.1の半価幅（1.9～2.6eV）が比較的大きいのは，エーテル・アルコール系O<sub>1s</sub>とエステル・ケトン系O<sub>1s</sub>が，若干離れて現われるためであり，F4PMAの特性とみることができる。さらに，図22のワイドスキャンスペクトルのうち，GCP-8-0とGCE-8-3で高エネルギー側で微量の元素が検出されていることは，表面の汚れによるものと思われる。

このような結果から，XPSの測定目的であった表面のGCB及びF4PMAの存在量は，定量できなかった。そこで，感度のより高い2次イオン質量分析法（SIMS）による表面分析を行った。特に，F原子濃度測定法によりF4PMAのDepth profileを試料GCP-8-3及びGCE-8-3について行った。1次イオンとしてO<sub>2</sub><sup>+</sup>（10.5kV，ca.3.1μA）を用いた。試料上の分析広さは，60μmφである。ここでは，試料が絶縁体であるため分析直前に表面に金を蒸着（ca.50nm）した。

スパッタリング深さは、SIMS測定後表面粗さ計で測定した。GCPの場合 $4.0\ \mu\text{m}$ 、GCEは試料自身が柔いため正確な測定は不可能であるが、約 $3.6\ \mu\text{m}$ が得られた。

2次イオン $\text{C}^+$ と $\text{F}^+$ についての測定結果を図24 (GCP-8-3)及び図25 (GCE-8-3)に示す。

いずれの試料(GCP, GCE)においても、 $\text{C}^+$ は表面 $0.2\ \mu\text{m}$ 以内に濃度の極大がある。

そこで、表層部( $0\sim 1\ \mu\text{m}$ )の $\text{C}^+$ 、 $\text{F}^+$ のDepth profileを図26A (GCP-8-3)、及び図27 (GCE-8-3)に、また、 $\text{C}^+$ 濃度を一定とした場合の $\text{F}^+$ のDepth profileを図26B (GCP-8-3)、及び図27B (GCE-8-3)に示す。

GCPの場合、極く表面( $\sim 0.02\ \mu\text{m}$ )に $\text{F}^+$ 濃度が高く、一方、GCEの場合、約 $0.15\ \mu\text{m}$ の所に極大があるが、それより試料内部では、F濃度は低く一定である。

これらの試料は、 $100\ ^\circ\text{C}$ までの加熱サイクルを3回経過したものであるが、表22で、他の試料と大差のないXPS結果が得られていることを考慮すると、加熱により特にF原子(F4PMAグラフトCB)が表面に移動したとは考え難い。

したがって、F4PMAグラフトCBが試料シートの表層部に存在することが特にポリエチレン混練の場合顕著であることが明確になった。

表3 アセチレンブラック (AB) へのスチレン(St)  
イソプレン (IP) のグラフト重合

実験番号 No.	AB / モノマー (g / g)	線量 <sup>1)</sup> (MR)	洗浄溶媒 <sup>2)</sup>	グラフト率 (%)
2	3.028 / 2.03 (IP)	9.5	THF	0.9
3	3.029 / 2.18 (IP)	11.0	"	1.1
4	3.025 / 2.32 (IP)	"	EtOH	1.7
5	0 / 2.93 (IP)	"	"	9.0
6	3.030 / 0	"	"	0.3
7	3.023 / 2.00 (St)	7.3	THF	2.9
8	3.024 / 3.02 (St)	"	EtOH	17.8
9	3.017 / 3.77 (St)	"	THF	5.6
10	3.028 / 4.07 (St)	3.0	"	2.6
11	1.516 / 5.87 (St)	7.3	"	5.4

重合温度：41°C (No. 2～6), 及び40°C (No. 7～11)

1) 線量率：60kR/h, in vacuum,

2) THF：テトラヒドロフラン (モノマー, ホモポリマー用)

EtOH：エタノール (モノマー用)

表4 各種カーボンブラック (CB) へのスチレン (St) のグラフト重合

実験番号 No.	CB / St (g / g)	線量 <sup>1)</sup> (MR)	後処理	グラフト率 (%)
12	3.039 (AB) / 2.72 <sup>2)</sup>	8.0	真空乾燥	17.2
13	3.035 (AB) / 2.72	"	THF 洗浄	5.3
14	3.053 (KB) / 3.62	"	真空乾燥	12.4
15	3.061 (KB) / 3.62	"	THF 洗浄	13.4
16	6.052 (MT) / 2.72	6.1	真空乾燥	0.2

1) 40°C, 60 kR/h, 窒素置換

2) AB : アセチレンブラック

KB : ケッチェンブラック

MT : サーマルブラック

表5 ケッチェンブラック (KB) へのスチレン (St) のグラフト重合 (多量製造)

実験番号 No.	KB / St (g / g)	線量 <sup>1)</sup> (MR)	グラフト率 <sup>2)</sup> (%)
18	17.67 / 16.30	5.2	14.4
19	18.12 / 16.30	"	14.5
20	18.12 / 16.30	"	14.6
22	18.20 / 16.30	"	14.2
23	17.58 / 16.30	"	14.2

1) 40°C, 45 kR/h 50 mm OD, 100 ml アンプル中

照射中常時回転

2) 減圧乾燥後のグラフト率

表6 グラフト重合アセチレンブラックの接触角  
( $r = 0.0036$  cmとして計算)

試料	測定用液体	$h_0$ <sup>1)</sup> (cm)	$\theta$ (度)
No.12 AB/St G = 17.2 %	ヘキサン	14.0	27
	水	0.2	90
No.13 AB/St G = 5.3 %	ヘキサン	9.2	54
	水	0.2	90
AB (供試料)	ヘキサン	9.2	54
	水	4.0	84
グラファイト	水	—	60~84 <sup>2)</sup>
ポリスチレン	ヘキサン	—	11 <sup>2)</sup>
	(ベンゼンの値) 水	—	91 <sup>2)</sup>

- 1) 図1における  $t=0$  への外挿値
- 2) 化学便覧

表7 スチレングラフトケッチェンブラック (GKB)  
混練シートの作成条件

ポリエチレンシート

(phr)

	試料番号		
	GCP-2	GCP-3	GCP-4
LDPE (ZF-30)	100		
DCP (Dicumyl peroxide)	2.0		
Nocrac # 300	0.5		
Ketjen black (KB)	0	30	0
GKB (G = 14%) No.18~23	0	0	30
キュアリング条件	180°C, 30 min		

エチレンプロピングムシート

(phr)

	試料番号		
	GCE-2	GCE-3	GCE-4
EPDM	100		
DCP	2.7		
Nocrac # 224	1.0		
ZnO	5.0		
Stearic acid	1.0		
Processing oil	0	30	30
KB	0	30	0
GKB (G = 14%) No.18~23	0	0	30
キュアリング条件	165°C, 30 min		

表8 試料シートの電氣的性質

試料番号	体積抵抗率 ( $\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ )		誘電率		$\tan \delta$ (%)	
	24.5°C	80°C	24.5°C	80°C	24.5°C	80°C
GCP-2	$3.7 \times 10^{17}$	$6.0 \times 10^{15}$	2.33	2.18	0.069	0.027
GCP-3	6.0	8.6	—	—	—	—
GCP-4	9.0	1.2	—	—	—	—
GCE-2	$6.5 \times 10^{16}$	$2.1 \times 10^{14}$	2.40	2.23	0.213	0.227
GCE-3	580	91	—	—	—	—
GCE-4	235	50	—	—	—	—

表9 スチレングラフト重合アセチレンブラック (GAB)  
及びケッチェンブラック (GKB) の温度変化に  
よる体積固有抵抗の変化

試料	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )			
	RT(23°C)	→ 60°C	→ 100°C	→ RT
GKB (G = 24.3%) No. 24 ~ 28	1.9	2.0	2.1	2.3
GAB (G = 1.6%) No. 30 ~ 34 (31は欠)	2.8	3.2	3.4	2.8
GAB (G = 1.4%) No. 36 ~ 40	2.1	2.2	2.3	2.1



表10 ポリエチレン (LDPE) 及びエチレンプロピレンゴム (EPDM)  
のGCB混練試料作成条件

LDPEシート (phr)

	GCP-5	GCP-6	GCP-7
LDPE (ZF-30)	100		
DCP	2.0		
Nocrac #300	0.5		
AB	60	—	—
GKB (24.3%)	—	—	30
GAB (1.6%)	—	60	—
キュアリング条件	180°C, 30 min		

EPDMシート (phr)

	GCE-5	GCE-6	GCE-7
EPDM (EP-21)	100		
DCP	2.7		
Nocrac #224	1.0		
ZnO	5.0		
Stearic acid	1.0		
Sansen 4240	30		
AB	60	—	—
GKB (24.3%)	—	—	30
GAB (1.4%)	—	60	—
キュアリング条件	165°C, 30 min		

表 11 ポリエチレン (LDPE) 及びエチレンプロピレンゴム (EPDM) のGCB混練試料の加熱サイクルによる体積固有抵抗の変化

	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )							
	RT	40°C	60°C	80°C	100°C	80°C	60°C	RT
1st cycle	(19°C)							(23°C)
GCE-5	5.5E 2 <sup>1)</sup>	9.1E 2	2.2E 2	2.9E 3	2.8E 3	1.4E 4	2.6E 4	4.9E 4
-6	1.8E 4	3.0E 4	4.4E 4	5.0E 3	3.0E 3	1.2E 5	6.3E 5	3.1E 5
-7	6.6E 1	9.5E 1	1.2E 1	9.2E 1	4.2E 1	1.0E 2	3.9E 2	2.0E 4
GCP-5	2.0E 1	9.4E 0	2.0E 1	3.4E 1	7.7E 1	2.9E 1	2.0E 1	1.6E 1
-6	2.1E 1	2.2E 1	3.1E 1	3.9E 1	1.7E 1	4.7E 1	3.2E 1	1.6E 1
-7	1.2E 1	1.7E 1	1.5E 1	1.8E 1	1.3E 1	1.7E 1	1.4E 1	1.0E 1
2nd cycle	(19°C)							(26.5°C)
GCE-5	2.4E 5		1.1E 5		1.0E 4			3.7E 4
-6	8.4E 5		1.9E 6		1.3E 5			2.3E 5
-7	1.4E 4		6.2E 3		5.8E 1			6.9E 2
GCP-5	1.4E 1		1.5E 1		4.6E 1			1.7E 1
-6	1.5E 1		1.7E 1		7.5E 1			1.6E 1
-7	9.8E 0		1.4E 1		2.3E 1			9.5E 0
3rd cycle	(20.5°C)							(27°C)
GCE-5	8.9E 4		3.5E 4		1.5E 4			8.5E 4
-6	3.3E 5		1.8E 6		3.4E 4			3.7E 5
-7	3.8E 3		1.5E 3		7.3E 1			1.5E 3
GCP-5	1.6E 1		1.5E 1		4.1E 1			2.0E 1
-6	1.9E 1		2.5E 1		6.4E 1			2.2E 1
-7	1.1E 1		1.5E 1		2.4E 1			8.7E 0

1)  $5.5E 2 = 5.5 \times 10^2$

表12 減圧乾燥アセチレンブラック (AB) への  
スチレン (St) のグラフト重合

試料番号 No.	AB (g)	St (mℓ)	グラフト率 (%)
41	25.5	13.8	1.3
42	25.6	"	0.9
43	25.6	"	1.0
44	25.5	"	1.2
45	25.6	"	1.4

重合条件：AB (50°C, 120h,  $< 10^{-3}$  Torr) と St とを  
ガラスアンプルに封入し, 回転しながら照射 (40°C,  
45 kR/h  $\times$  120.5 h = 5.5 MR) した。

表13 臭化, フッ化不飽和炭化水素のアセチレン  
ブラック (AB) へのグラフト重合

No.	試料		ポリマー量	グラフト率	
	モノマー	添加量		As-prepared	After MeOH <sup>1)</sup>
46	1B 2B <sup>2)</sup>	5 mℓ	0.2 <sub>4</sub> g	1.0%	0.2%
47	"	2	0.2 <sub>3</sub>	0.9	
48	F 4 PMA <sup>3)</sup>	5	5.1	20.4	11.7
35	St	13.8	0.3 <sub>0</sub>	1.2	0.9

重合条件：AB : 25 g

45 kR/h  $\times$  122 h = 5.5 MR, 40°C

後処理：減圧下 50°C, 24 h, 重量増加量 = ポリマー量

1) メタノール (MeOH) によるソックスレー抽出 24 h 後

2) 1B 2B : 1-Bromo 2-butene

3) F 4 PMA : Tetrafluoro propyl methacrylate

表14 電子線グラフト重合 (1.5 MeV, 50  $\mu$ A)

No.	CB <sup>1)</sup>	モノマ <sup>2)</sup>	ポリマ	グラフト率 <sup>3)</sup>
49	AB	St (9 mℓ)	0.05 g	0.6 %
50	KB	"	1.2	13.1 (1.4) <sup>4)</sup>
51	AB <sup>*</sup>	IP (10 mℓ)	0.2	1.0
52	AB <sup>*</sup>	St (10 mℓ)	0.2	0.9
53	AB <sup>**</sup>	St (10 mℓ)	0.2	1.1
59	AB	St (5 mℓ)	0.2	1.6 <sup>5)</sup>
60	"	"	0.2	1.7 <sup>6)</sup>
61	"	"	0.2	1.5 <sup>7)</sup>

重合条件: 0.35 Mrad/s, 5 Mrad, ポリ袋シール

- 1) CB: カーボンブラック, AB: アセチレンブラック  
KB: ケッチェンブラック  
AB<sup>\*</sup>: 120°C, 24 h 乾燥AB  
AB<sup>\*\*</sup>: 1B 2B グラフトAB (No. 47)
- 2) St: スチレン (Sg = 0.68), IP: イソプレン (Sg = 0.8)
- 3) 50°C, 24 h (減圧下)
- 4) THF で洗浄 (室温 24 h)
- 5) 10 Mrad
- 6) 15 Mrad
- 7) 20 Mrad

表15 ポリエチレン, 及びエチレンプロピレンゴムへのG  
(F<sub>4</sub> PMA) KB 混練試料の作成条件

LDPE シート	(rph)	
	GCP-8	GCP-9
LDPE (ZF-30)	100	
DCP	2.0	
Nocrac # 300	0.5	
KB	—	30
GKB (17%)	30	—
キュアリング条件	180℃, 30min 急冷	

EPDMシート	(rph)	
	GCE-8	GCE-9
EPDM (EP-21)	100	
DCP	2.7	
Nocrac # 224	1.0	
ZnO	5	
Stearic acid	1	
Processing Oil	30	
KB	—	30
GKB (17%)	30	—
キュアリング条件	165℃, 30min, 放冷	

表16 GKB 混練試料シートの加熱サイクルによる特性値の変化 (n = 5)

## LDPE シート

Heat cycle <sup>1)</sup>	GCP - 8				GCP - 9			
	0	1	2	3	0	1	2	3
100 % modulus (kg/mm <sup>2</sup> )	1.69	1.67	1.71	1.79	1.85	1.84	1.89	1.69
Tensile Strength (kg/mm <sup>2</sup> )	2.04	1.95	1.94	1.92	2.02	1.97	1.99	1.92
Elongation (%)	235	225	230	160	180	180	180	220

## EPDMシート

Heat cycle <sup>1)</sup>	GCE - 8				GCE - 9			
	0	1	2	3	0	1	2	3
200 % modulus (kg/mm <sup>2</sup> )	0.14	0.22	0.27	0.18	0.35	0.25	0.37	0.27
Tensile Strength (kg/mm <sup>2</sup> )	0.39	0.49	0.93	0.91	0.81	0.58	0.74	0.77
Elongation (%)	800	915	900	920	735	665	725	745
Hardness (Shore A)	50	—	—	—	57	—	—	—

- 1) 0 : 無処理, 1 : 10°C → 40°C → 60°C → 80°C → 100°C → 80°C  
 → 60°C → 10°C, 2 : 1の後 → 60°C → 100°C → 15°C,  
 3 : 2の後 → 60°C → 100°C → 10°C  
 各温度で 40 分間放置

表17 ケッチェンブラックへの F<sub>4</sub>PMA と St  
の混合物のグラフト重合

試料 No.	F <sub>4</sub> PMA (mℓ)	St (mℓ)	G %	G (THF washed) %
73	1.0 (1.27 g)	0.5 (0.40 g)	15.1	9.3
74	1.0	1.0	16.3	10.3
75	1.0	2.0	16.3	10.7
76	0.5	1.0	15.9	10.8
77	0.1	1.0	15.8	10.6
78	1.0	0	10.3	—
00	0	2.0	11.5	11.5

KB = 10 g

$\dot{D} = 0.35 \text{ Mrad/s}$

D = 1.0 Mrad , 室温, ポリ袋シール

表18 F<sub>4</sub>PMA グラフト KB の溶媒抽出操作  
によるグラフト率の変化

試料 番号 No.	初期 グラフト率 (%)	抽出操作後 (ソックスレー, 24 h) のグラフト率 (%)			
		THF	MeOH	THF 後 MeOH	MeOH 後 THF
62	18.1	1.7 <sub>5</sub>	1.1 <sub>0</sub>	0.7 <sub>7</sub>	0.7 <sub>0</sub>
63	17.4	1.3 <sub>3</sub>	0.9 <sub>7</sub>	0.4 <sub>2</sub>	0.4 <sub>6</sub>

THF : テトラヒドロフランによる抽出

MeOH : メタノールによる抽出

表19 GCP 曲線のピークの比較 (図16, 17に  
おけるピーク高さ任意単位)

試料 番号	抽出剤	ピーク高さ	
		低分子量側	高分子量側
-1	THF	10	80
-2	MeOH	97	3
62-3	THF 後 MeOH	16	93
-4	MeOH 後 THF	20	74
-1	THF	10	83
-2	MeOH	98	0
63-3	THF 後 MeOH	15	86
-4	MeOH 後 THF	16	72

THF : テトラヒドロフランによる抽出

MeOH : メタノールによる抽出



表20 各種フッ化モノマーのKB及びABに対するグラフト  
重合(0.35 Mrad/s, 室温, 50°C, 5days, 減圧下加熱)

試料番号	モノマー	含有量 ml (g)	グラフト率 %	線量 Mrad
79	F3Et MA	1.0 (1.1 <sub>6</sub> )	5.1	1
80			5.5	
81			6.5	0
82	F5St	1.0 (1.4 <sub>1</sub> )	9.9	1
83			7.8	
84			8.3	
85	F8PeMA	1.0 (1.4 <sub>0</sub> )	14.3	0
86			14.3	
87			10.8	
88	EMA	1.0 (0.9 <sub>0</sub> )	5.0	1
89			5.9	
90			5.7	
91	BMA		6.6	1
92			6.3	
93			6.4	0
95	F3EtMA	1.0 (1.1 <sub>6</sub> )	2.6	1
96			2.8	
97			2.8	
98	F4PMA	1.0 (1.2 <sub>5</sub> )	2.6	1
99	F8PeMA	1.0 (1.4 <sub>0</sub> )	2.7	
100			2.4	
101	EMA	1.0 (0.9 <sub>0</sub> )	2.2	1
102			2.1	
103			2.2	
104	BMA	1.0 (0.9 <sub>0</sub> )	2.1	1
105			2.2	
106			2.2	
107			2.3	0
108	F3EtMA	1.0 (1.1 <sub>6</sub> )	2.8	
109	F8e MA	1.0 (1.4 <sub>0</sub> )	2.3	
110	EMA	1.0 (0.9 <sub>0</sub> )	2.8	
111	BMA	1.0 (0.9 <sub>0</sub> )	2.7	

KB : Ketjen Black

AB : Acetylene Black

F3EtMA : Trifluoroethyl Methacrylate

F4PMA : Tetrafluoropropyl Methacrylate

F5St : Pentafluoro Styrene

F8PeMA : Octafluoropentyl Methacrylate

EMA : Ethyl Methacrylate

BMA : n-Butyl Methacrylate

表 21 後効果グラフト重合法によるカーボン  
ブラックへのスチレン等の重合(グラフト率)

St 量	1 mℓ ( 0.82 g )					
F4PMA 量	0		0.1 mℓ (0.16 g)		0.4 mℓ (0.64 g)	
線 量 Mrad	1	0	1	0	1	0
グラフト率 (%)	7.4	7.3	8.2	7.8	8.3	7.9
	7.5	7.3	9.2	8.1	9.7	9.0
	7.9	8.6	8.0	8.3	8.6	8.9
av.	7.6	7.4	8.4	8.1	8.9	8.6
試料番号	112	121	113	122	114	123
No.	115	124	116	125	117	126
	118	127	119	128	120	129

$r_{wv} \rightarrow \left( \begin{array}{c} \text{KB} \\ \text{\&F4PMA} \end{array} \right) \rightarrow \begin{array}{c} \text{Stored} \\ 67 \text{ h at RT} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{Irrad KB} \\ \text{\& St} \\ 3 \text{ h at } 50^\circ\text{C} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{Dry} \\ 91 \text{ h at } 50^\circ\text{C} \end{array}$

表22 グラフトカーボンブラック混練ポリマのX線  
光電子分光スペクトルの特性

試料 No.	熱サイクル*1	ピーク	C <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	F <sub>1s</sub>
GCP-8 -0	無	半値巾(eV) A 面積(比) B 原子比 C*2	1.8 73074(1) 1	2.6 18713(0.25) 0.15	— 488(0.007) 0.003
GCP-8 -0'	無 -0の1μm 内部	A B C	1.6 90643(1) 1	— 487(0.005) 0.003	— 71(<0.011) —
GCP-8 -1	1回	A B C	1.6 83469(1) 1	2.4 7023(0.084) 0.05	— 194(0.002) —
GCP-8 -2	2回	A B C	1.6 87173(1) 1	2.2 5389(0.064) 0.04	— 95(0.001) —
GCP-8 -3	3回	A B C	1.5 87512(1) 1	2.2 2379(0.027) 0.02	— 7(0) —
GCE-8 -0	無	A B C	1.5 86376(1) 1	1.9 3258(0.038) 0.02	— 0 —
GCE-8 -1	1回	A B C	1.5 87060(1) 1	2.1 2358(0.027) 0.02	— 148(0.002) —
GCE-8 -2	2回	A B C	1.5 86497(1) 1	1.9 2567(0.03) 0.02	— 0 —
GCE-8 -3	3回	A B C	1.6 84759(1) 1	2.0 5318(0.063) 0.036	— 535(0.006) 0.002

\* 1 1回= 10°C → 40°C → 60°C → 80°C → 100°C → 80°C → 60°C

→ 10°C  
 2回= → 60°C → 100°C → 15°C  
 3回= → 60°C → 100°C → 10°C

各温度で40分間放置

\* 2 O<sub>1s</sub>の原子比 = O<sub>1s</sub> / C<sub>1s</sub> × 1 / 1.74F<sub>1s</sub>の原子比 = F<sub>1s</sub> / C<sub>1s</sub> × 1 / 2.5

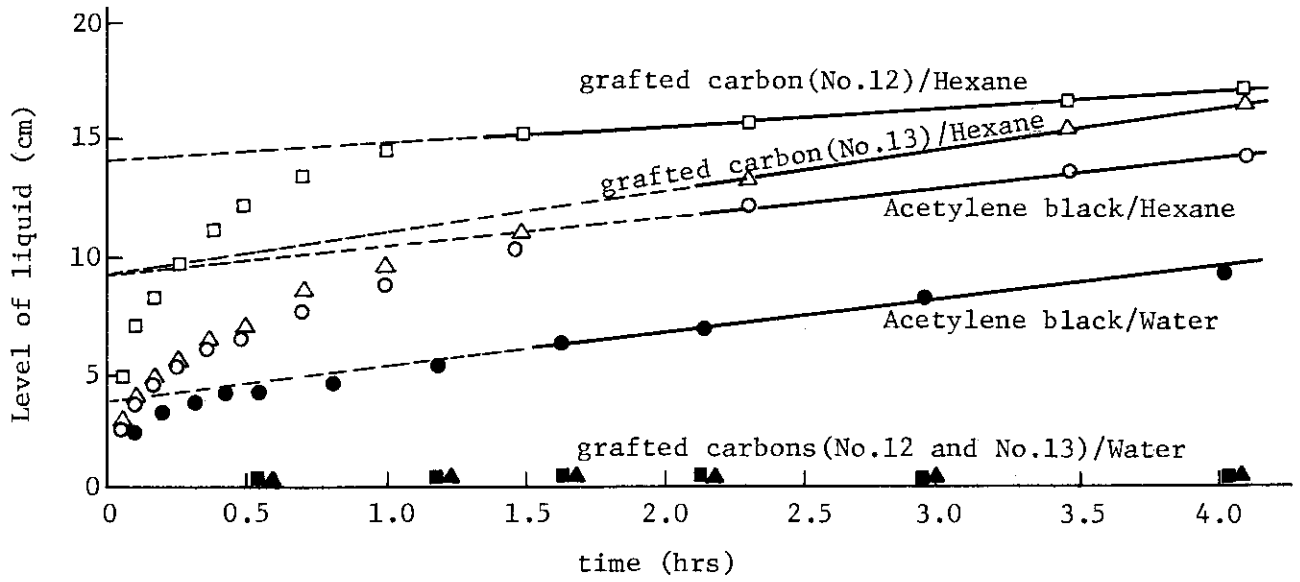


図1 スチレングラフトカーボンブラックの毛管上昇法による接触角測定,  
 液体：ヘキサン及び水 (表6参照)  
 カーボンブラック：アセチレンブラック (AB)  
 グラフトカーボンブラック No.1 2 : AB + スチレン (G = 17.2%)  
 No.1 3 : (AB + スチレン) のTHF  
 洗浄後 (G = 5.3%)

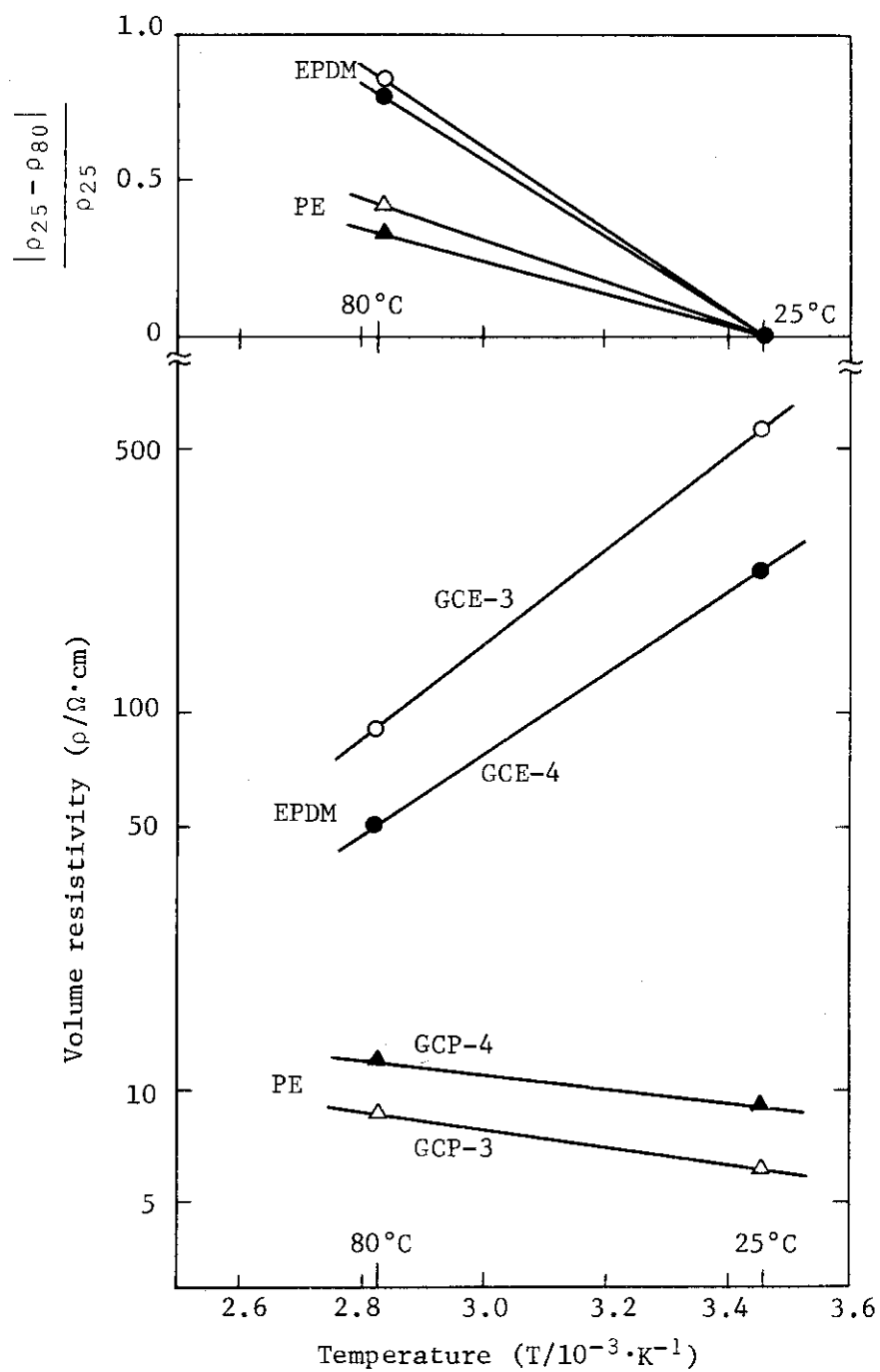


図2 グラフトケッチェンブラック (G = 14.4%) 混練ポリエチレン (PE), 及びエチレン・プロピレンゴム (EPDM) の体積固有抵抗に対する温度の影響 (表7, 8 参照)

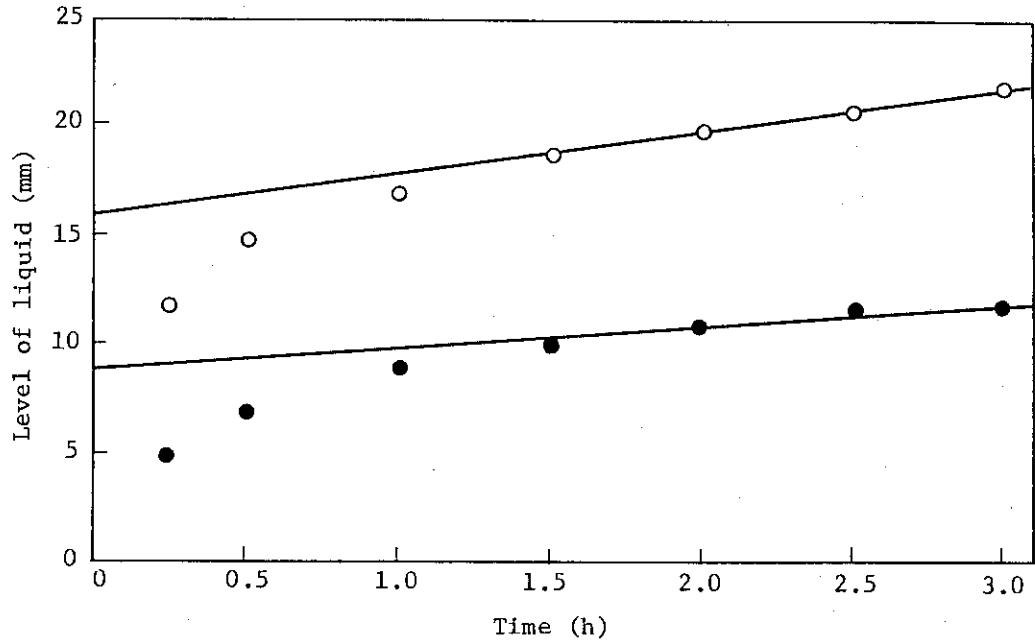


図3 スチレングラフトケッチェンブラック (G = 24.3%) の毛細管法による水の接触角測定

○ : ケッチェンブラック (KB)  
 ● : グラフトケッチェンブラック (GKB)

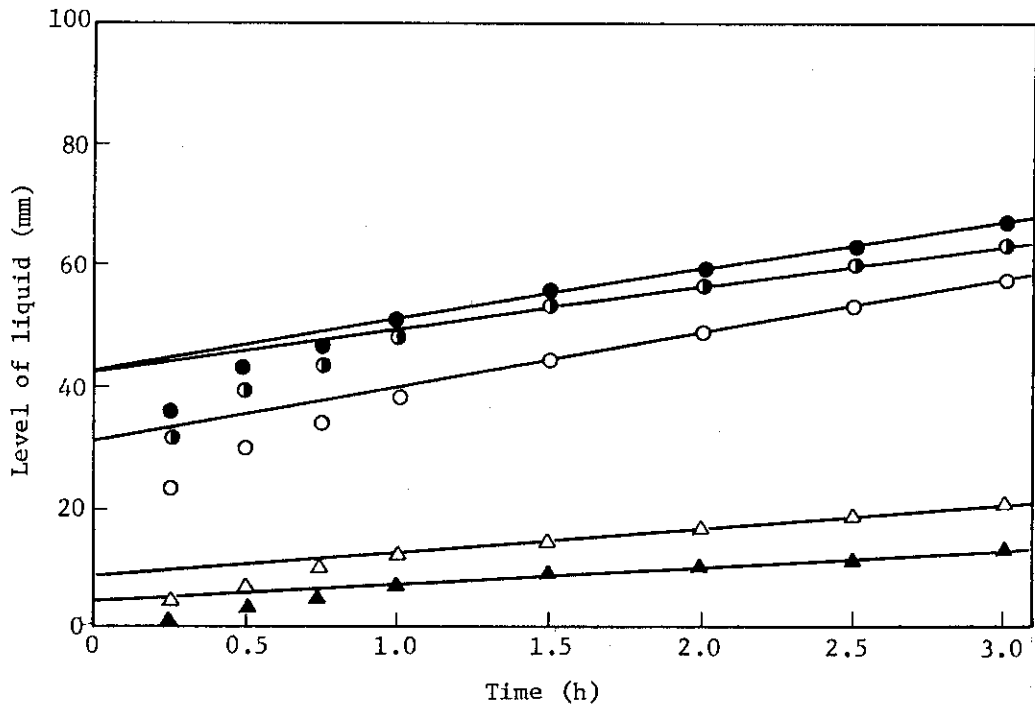


図4 スチレングラフトアセチレンブラック (G = 1.4, 1.6%) の毛細管法による接触角測定, 液体: 水, n-デカン

水, △: アセチレンブラック, ▲: グラフトアセチレンブラック (1.4%)  
 n-デカン, ○: アセチレンブラック, ●: グラフトアセチレンブラック (1.4%),  
 ●: THF 洗浄後

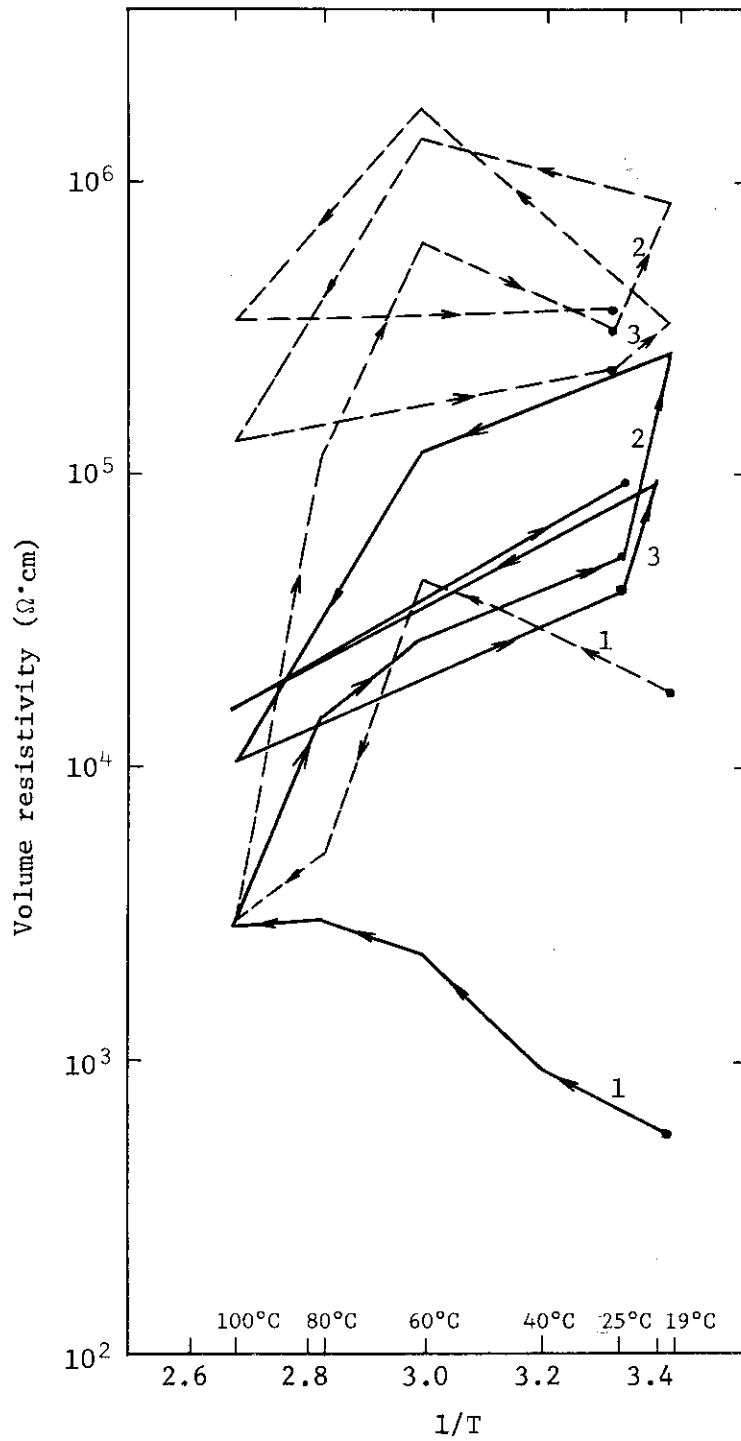
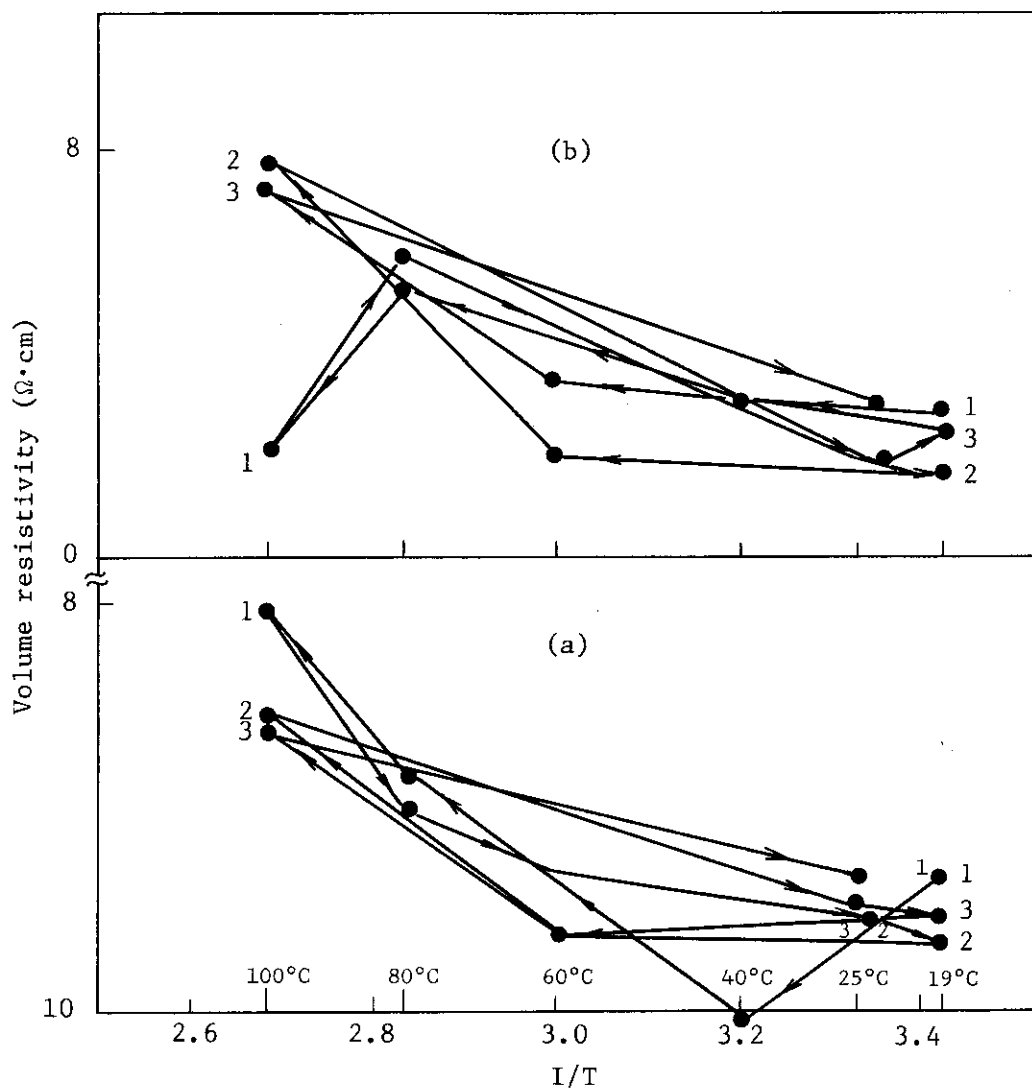


図5 A カーボンブラック (CB), スチレングラフトCB 混練シート の体積固有抵抗に及ぼす温度の影響 (図中の番号は表 11 の加熱サイクル数に対応する)

エチレン・プロピレンゴム-アセチレンブラック (AB) / グラフトAB (G = 1.4%) — : GCE-5, ..... : GCE-6



5B ポリエチレン-アセチレンブラック (AB) / グラフト AB  
 (G = 1.6%)  
 (a) : GCP-5, (b) : GCP-6



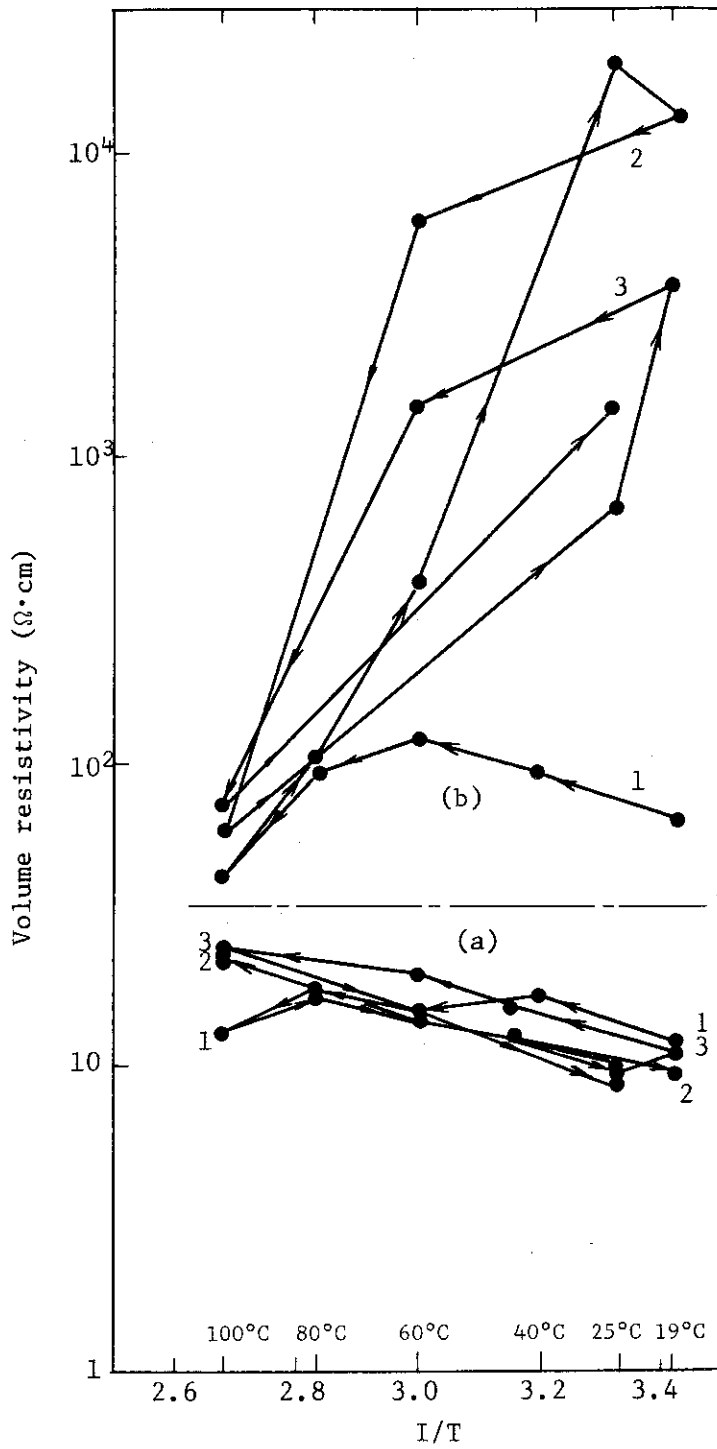


図5C エチレン・プロピレングム／ポリエチレン-グラフトケッチェン  
 ブラック (G = 24.3%)  
 (a) : GCP-7, (b) : GCE-7

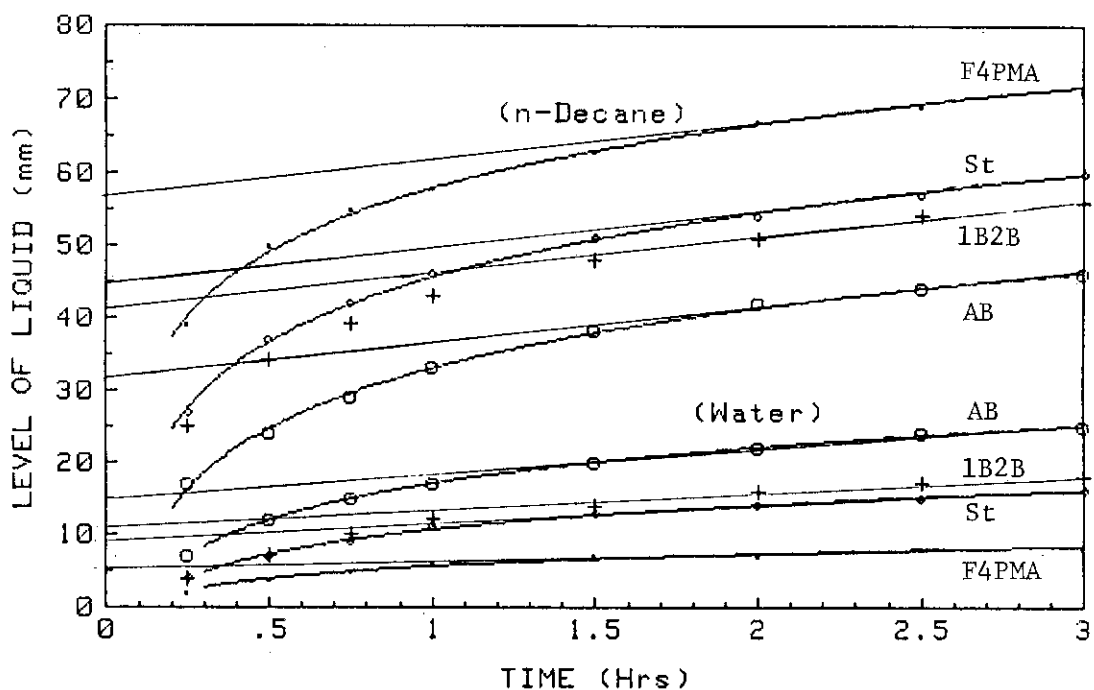


図6 グラフトアセチレンブラックの毛細管法による接触角測定,

液体：水, n-デカン (表13の試料)

F<sub>4</sub>PMA : No. 48, G = 20.4%

St : No. 35, G = 1.2%

1B2B : No. 46, 47, G = 0.95%

AB : 未処理アセチレンブラック

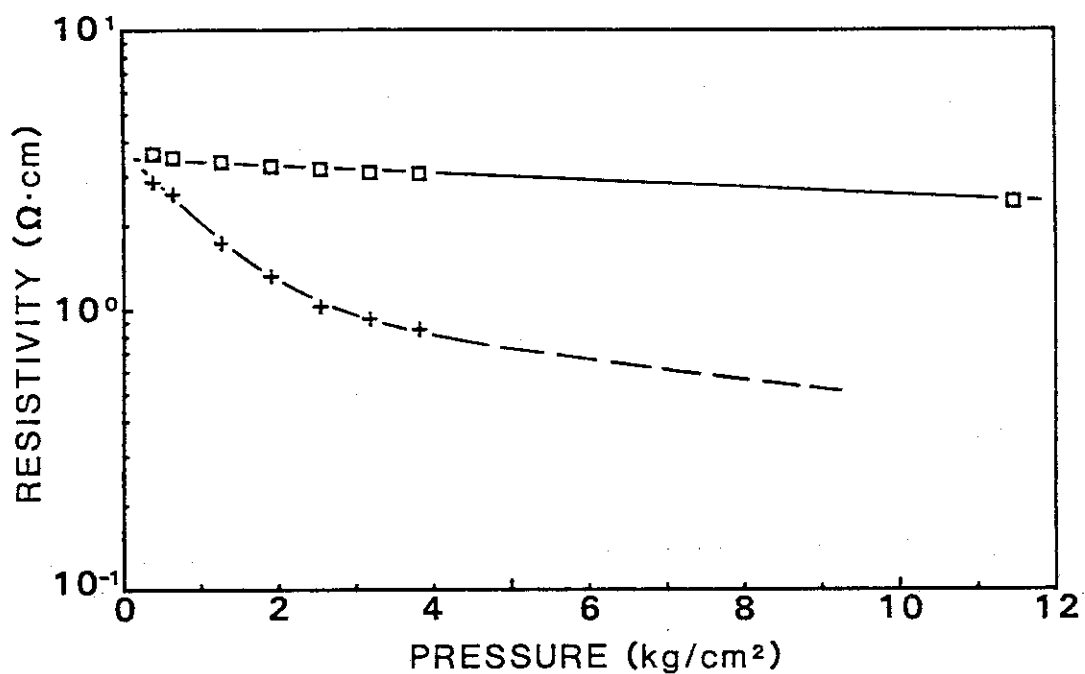


図7 アセチレンブラック (AB) /F<sub>4</sub>PMA グラフトAB (メタノール洗浄後) の加圧下における体積固有抵抗  
 + : アセチレンブラック, □ : グラフトAB

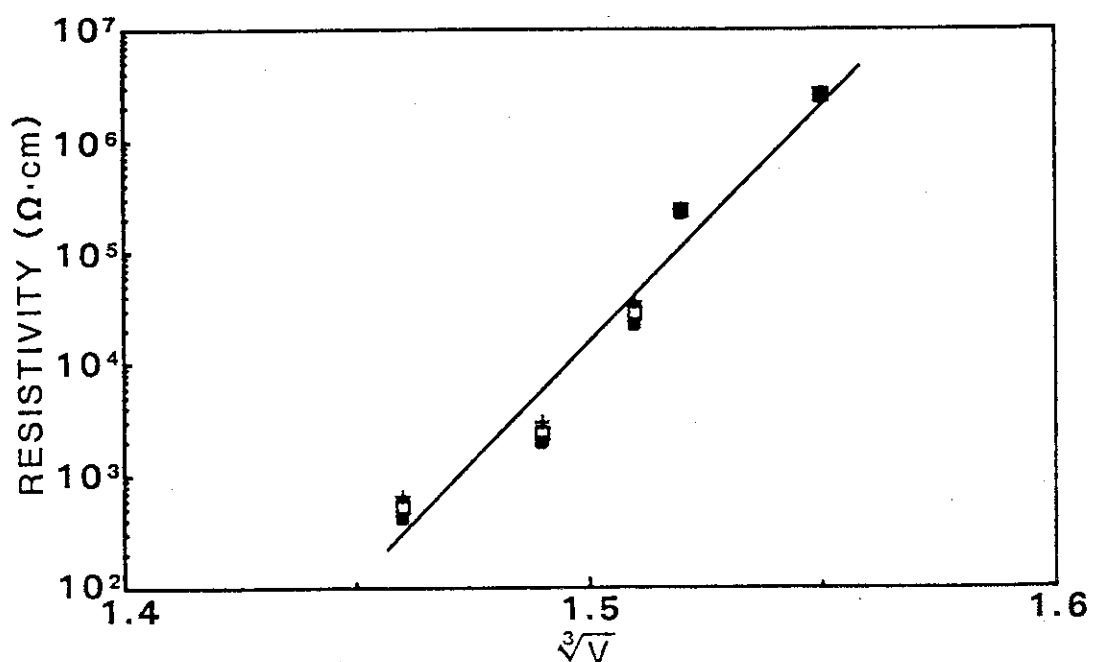


図8 各種温度の加圧下での体積固有抵抗と比容積の関係, F<sub>4</sub>PMA グラフトアセチレンブラック (G = 20%)  
 + : 40 °C, □ : 60 °C, ● : 80 °C

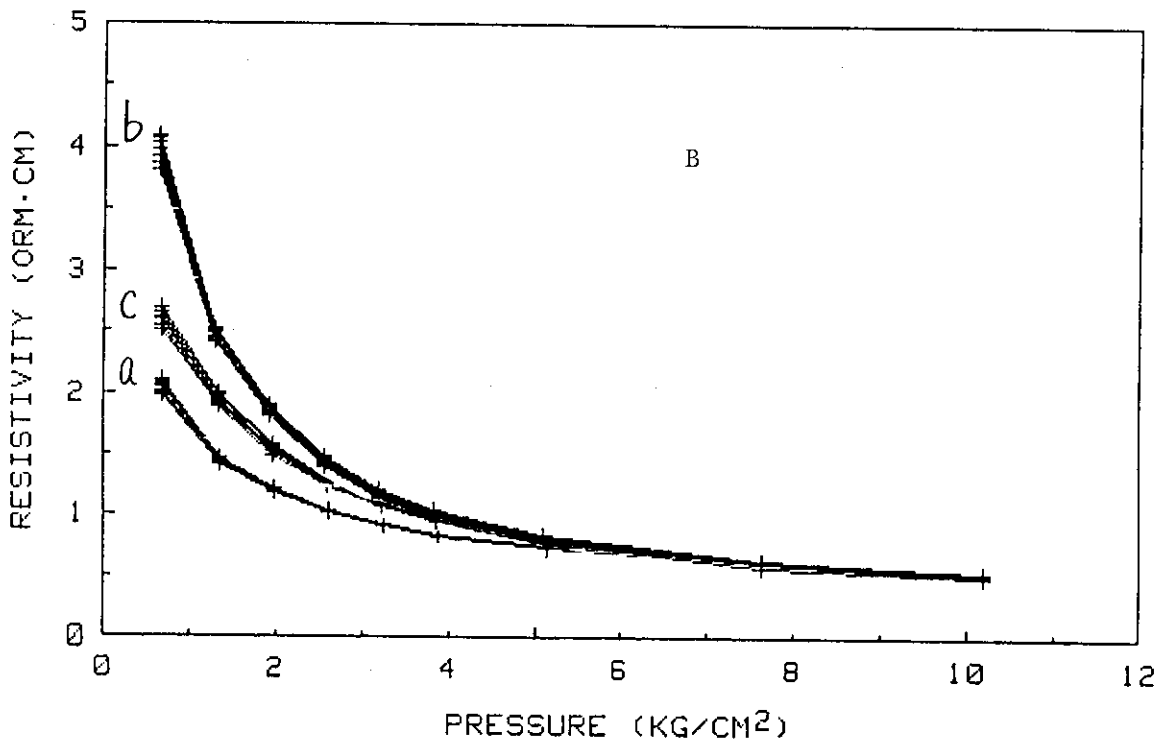
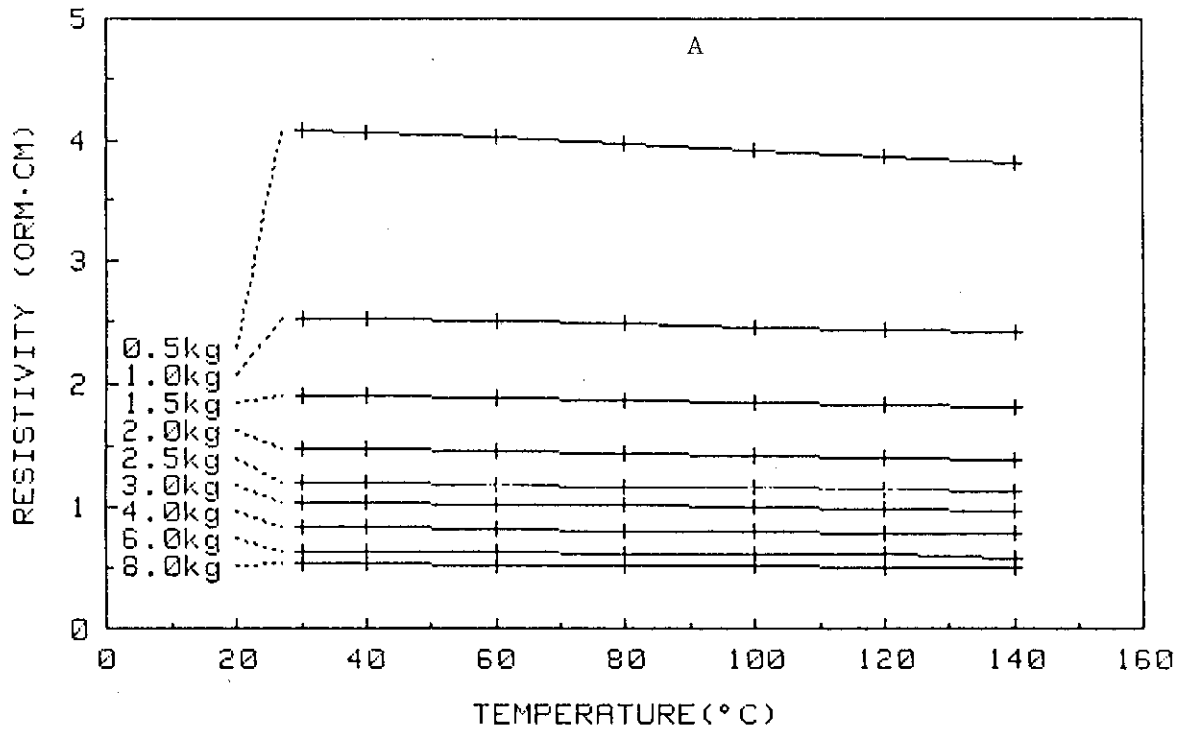


図9 各種温度下における体積固有抵抗と圧力の関係, スチレン/イソプレン  
グラフトアセチレンブラック

A : 各種圧力下での温度-体積固有抵抗

B : 圧力-体積固有抵抗, a : 加熱後 (120 °C, 24h) の未処理

アセチレンブラック (AB), b : イソプレングラフトAB,

c : スチレングラフトAB

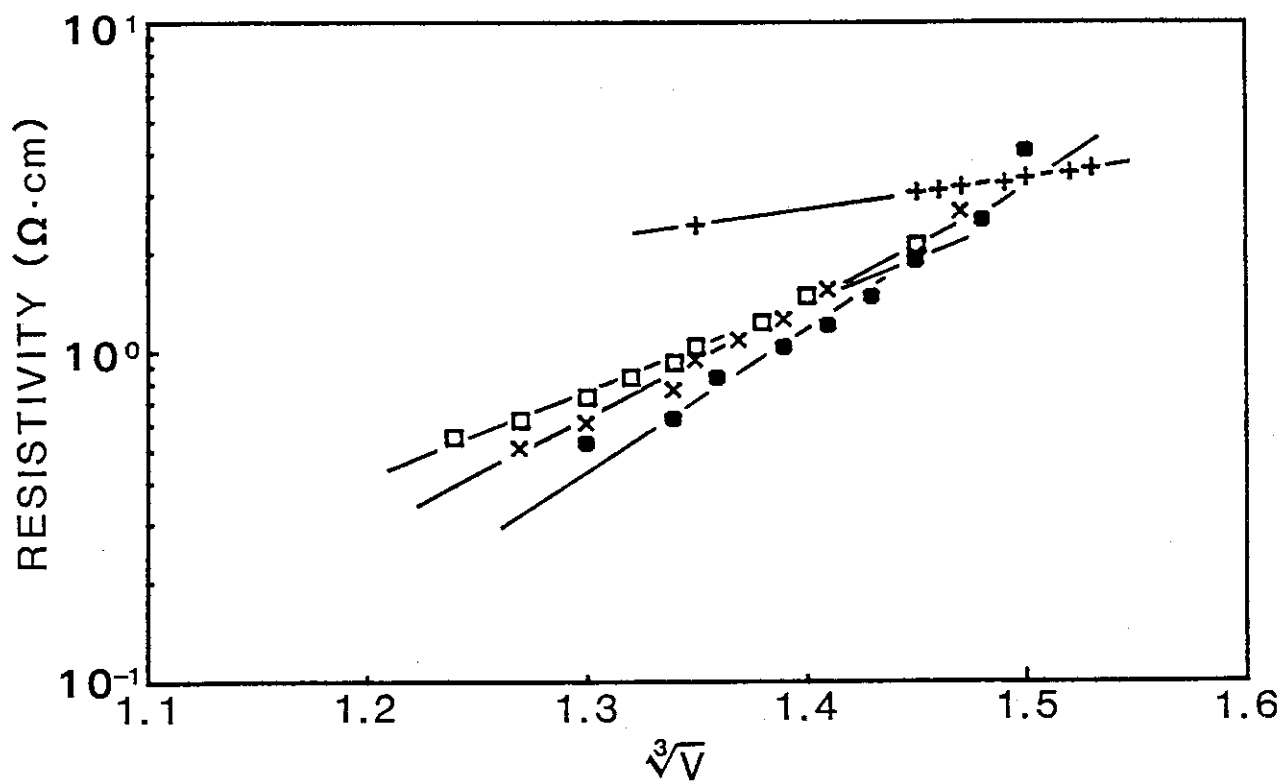


図10 各種グラフトアセチレンブラックの比容積と体積固有抵抗の関係  
 □: アセチレンブラック (AB), ×: スチレングラフトAB  
 G = 1% (No.5 2), ●: イソプレングラフトAB G = 1% (No.5 1),  
 +: F<sub>4</sub>PMA グラフトAB (メタノール洗浄後) G = 12% (No.4 8)

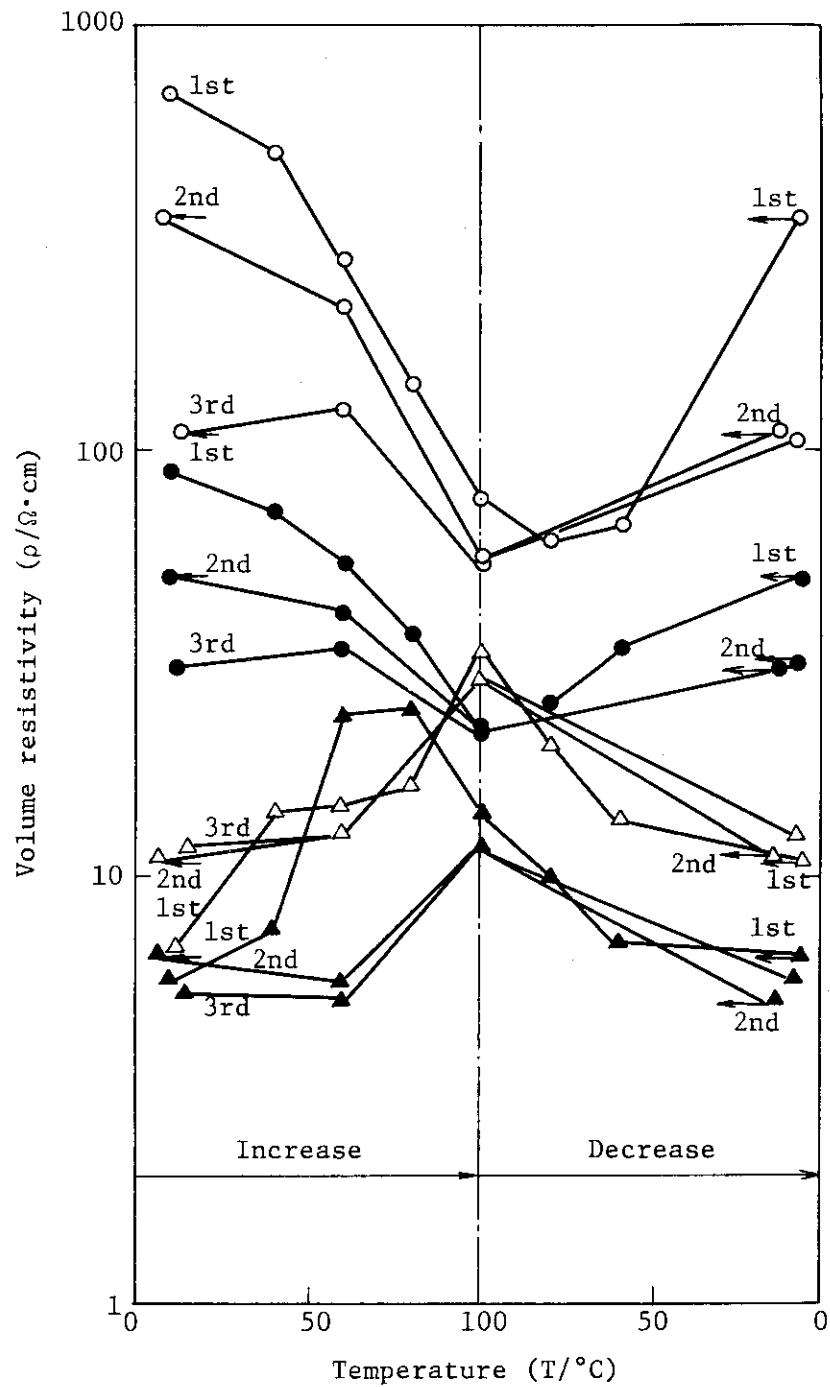


図11 グラフトカーボンブラック混練シートの体積固有抵抗に及ぼす加熱サイクルの影響 (表 15, 16 参照)

ポリエチレン (PE), エチレン・プロピレンゴム (EPDM)

△: GCP-8, ○: GCE-8, : グラフトKB (G=17%)

(比較) ▲: GCP-9, ●: GCE-9 : 未処理ケッチェンブラック (KB)

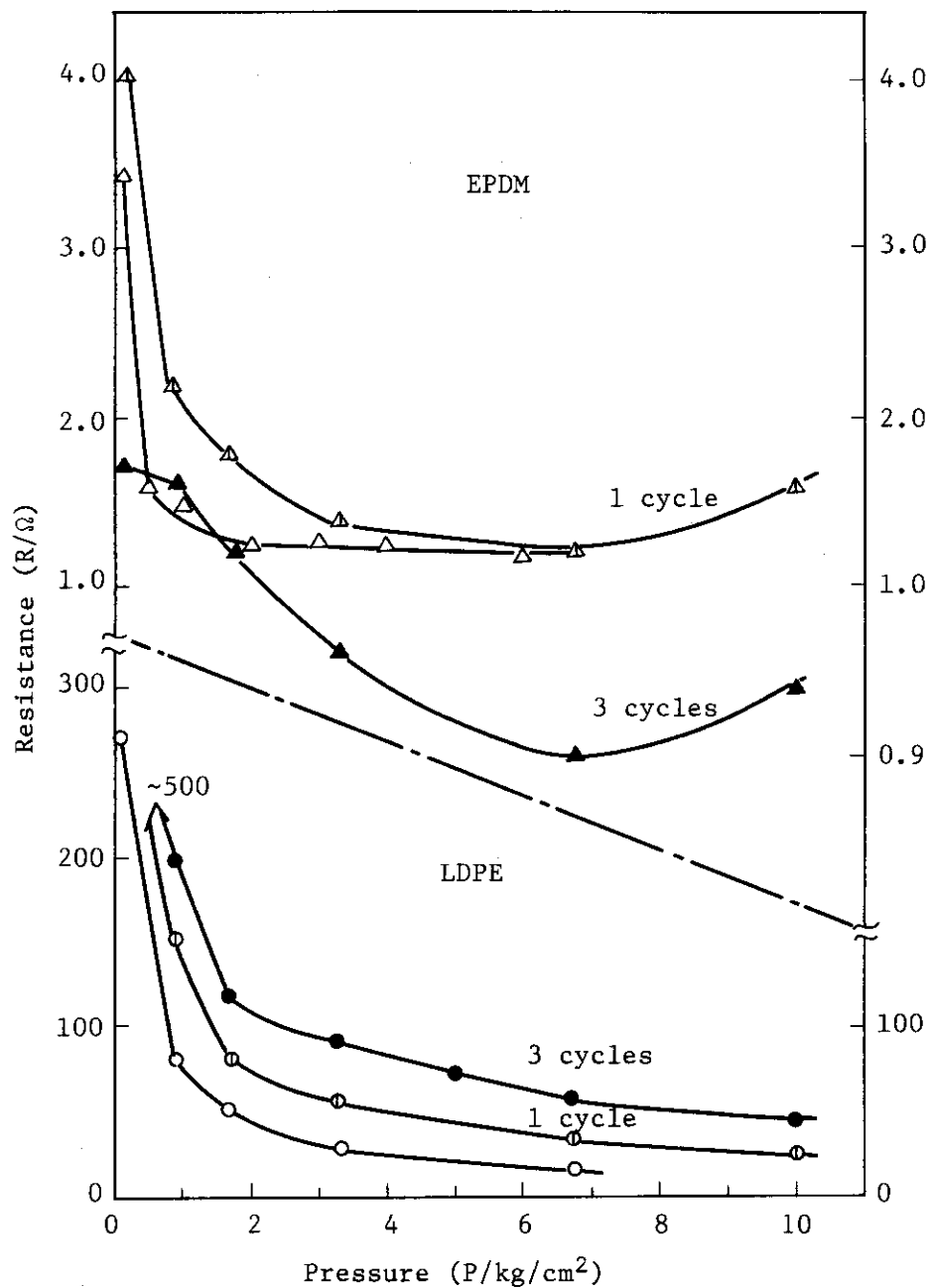


図12 グラフトケッチェンブラック (GKB) 混練シートの電気抵抗と圧力の関係 (表 15, 16 参照)

ポリマー	GKB混練	KB混練(比較)
ポリエチレン (PE)	○:GCP-8-1 ●:GCP-8-3	○:GCP-9-0
エチレン・プロピレンゴム (EPDM)	△:GCE-8-1 ▲:GCE-8-3	△:GCE-9-0

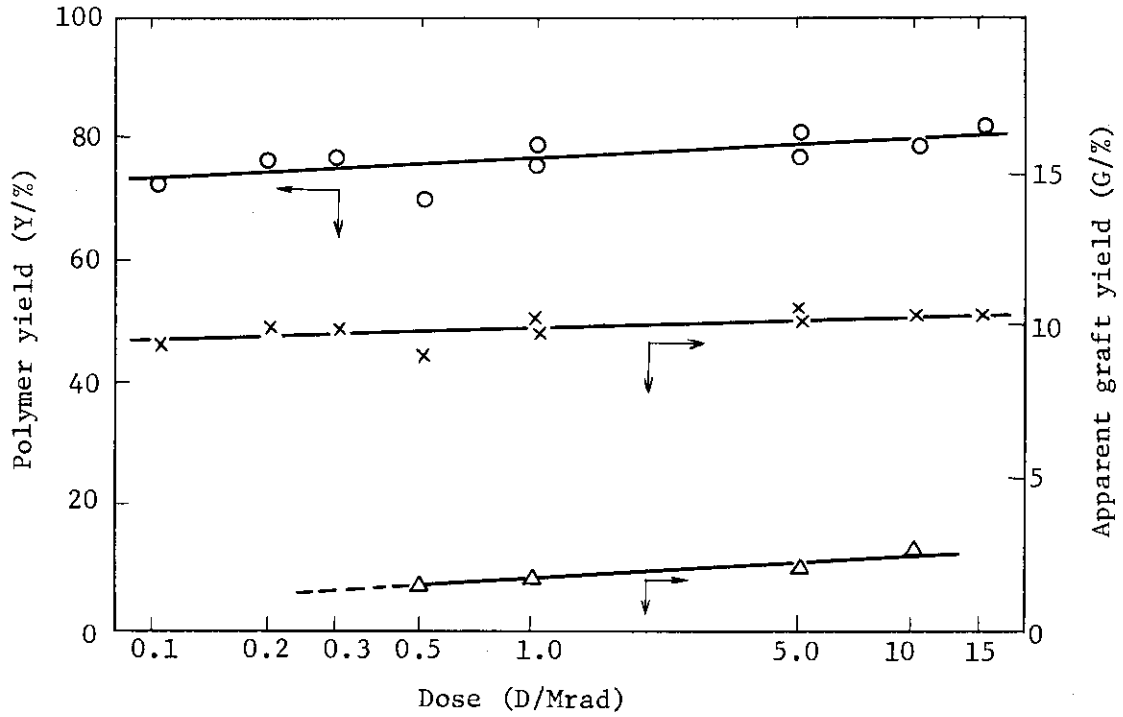


図13 ケッチェンブラックへのF<sub>4</sub> PMA の電子線重合 (0.35Mrad/s, 室温)

○ : ポリマー収率 (モノマーの変換率)    × : みかけのグラフト率

△ : THF 洗浄後のグラフト率

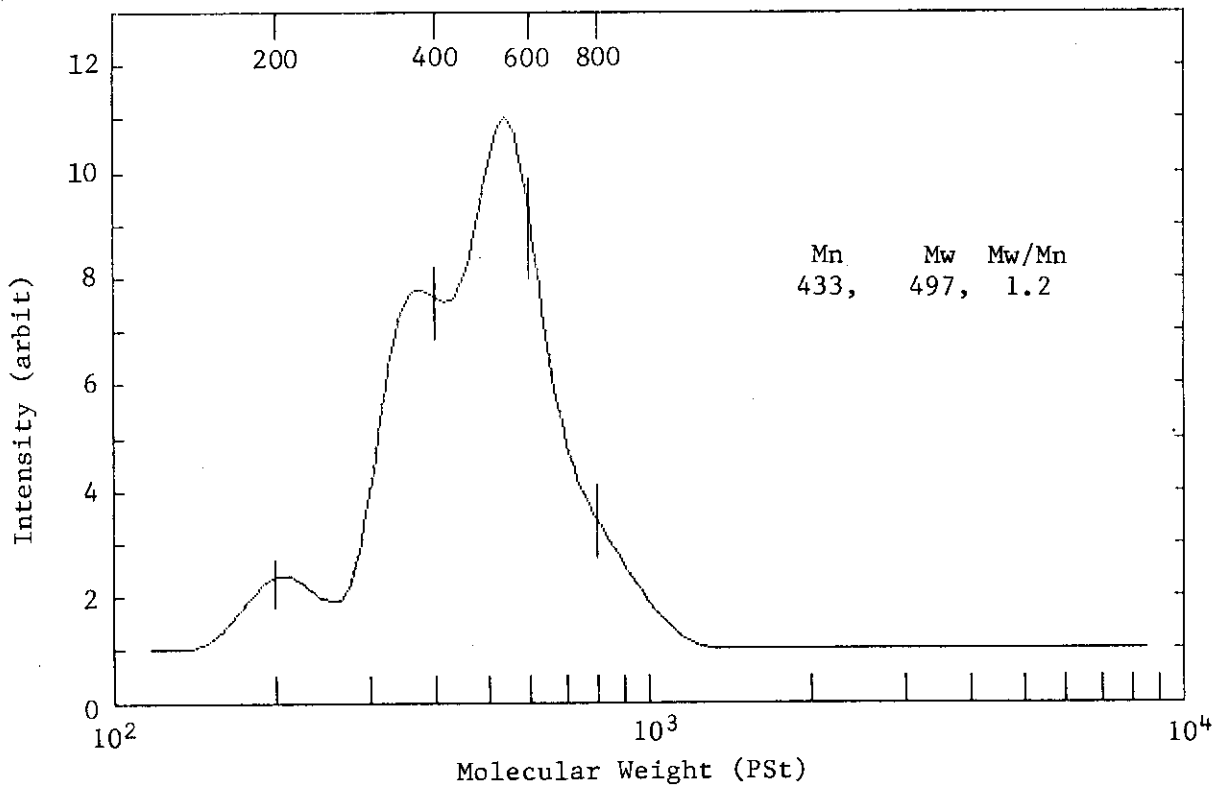


図14 グラフトケッチェンブラックのTHF 抽出成分の分子量分布 (No.64~67)

Mn : 数平均分子量, Mw : 重量平均分子量



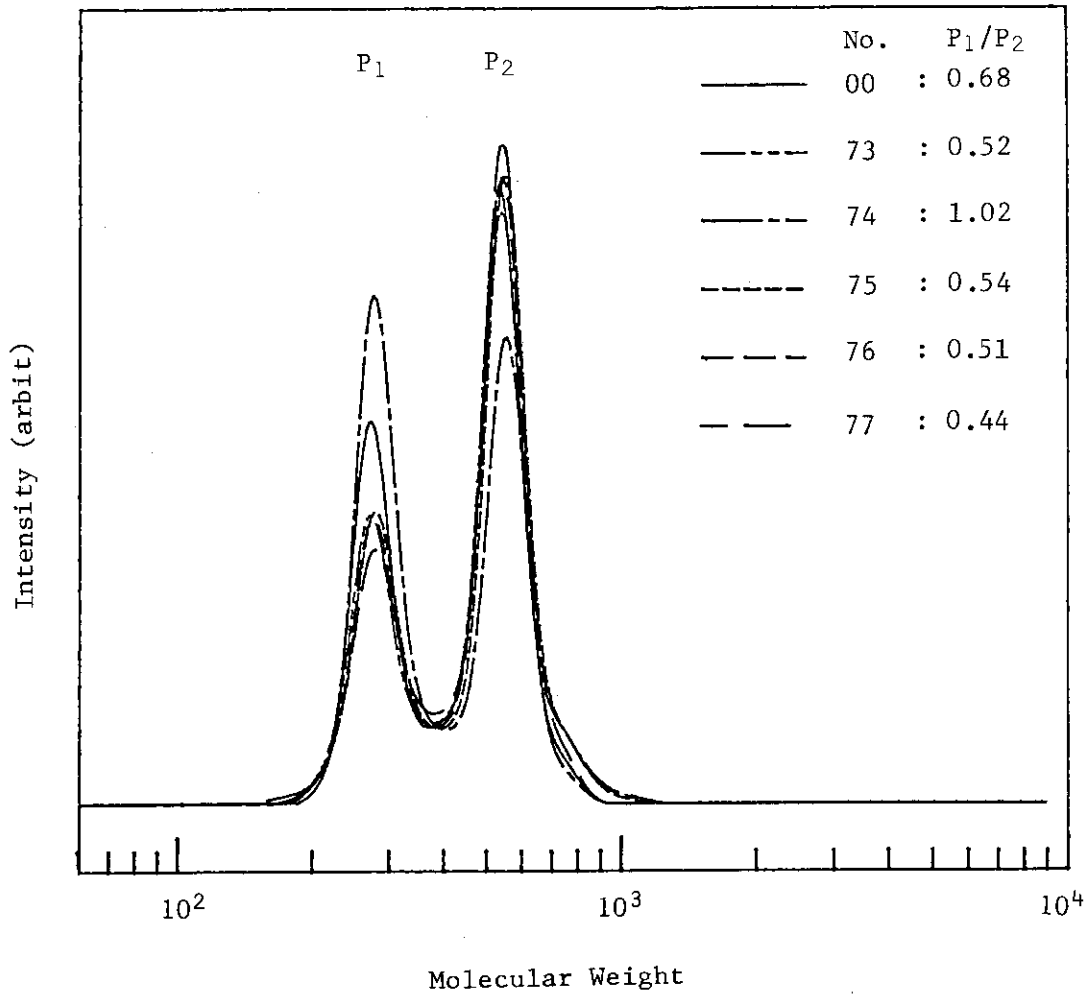


図15 F<sub>4</sub>PMA グラフトケッチェンブラックのTHF 抽出成分の分子量分布  
(表 17, No. 73 ~ 77, 00)

P<sub>1</sub>/P<sub>2</sub>: 2 ピークの高さ (P<sub>1</sub>及び P<sub>2</sub>) の比

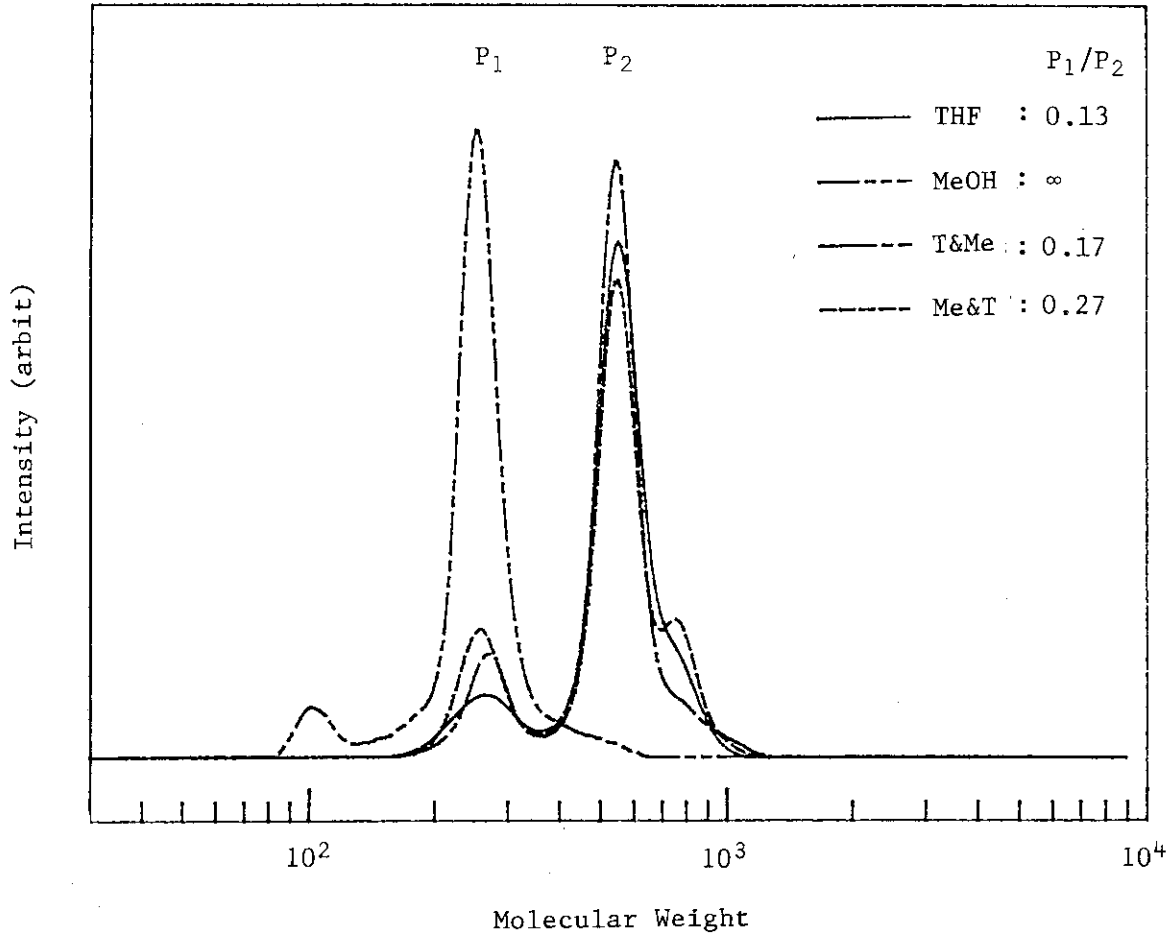


図16 F<sub>4</sub> PMA グラフトケッチェンブラックのTHF /メタノール (MeOH)

抽出成分の分子量分布 (表 18, No.62)

$P_1/P_2$  : 2 ピークの高さ ( $P_1, P_2$ ) の比

THF, MeOH : 単独溶媒による抽出

T & Me : THF 洗浄後の MeOH 抽出成分

Me & T : MeOH 洗浄後の THF 抽出成分

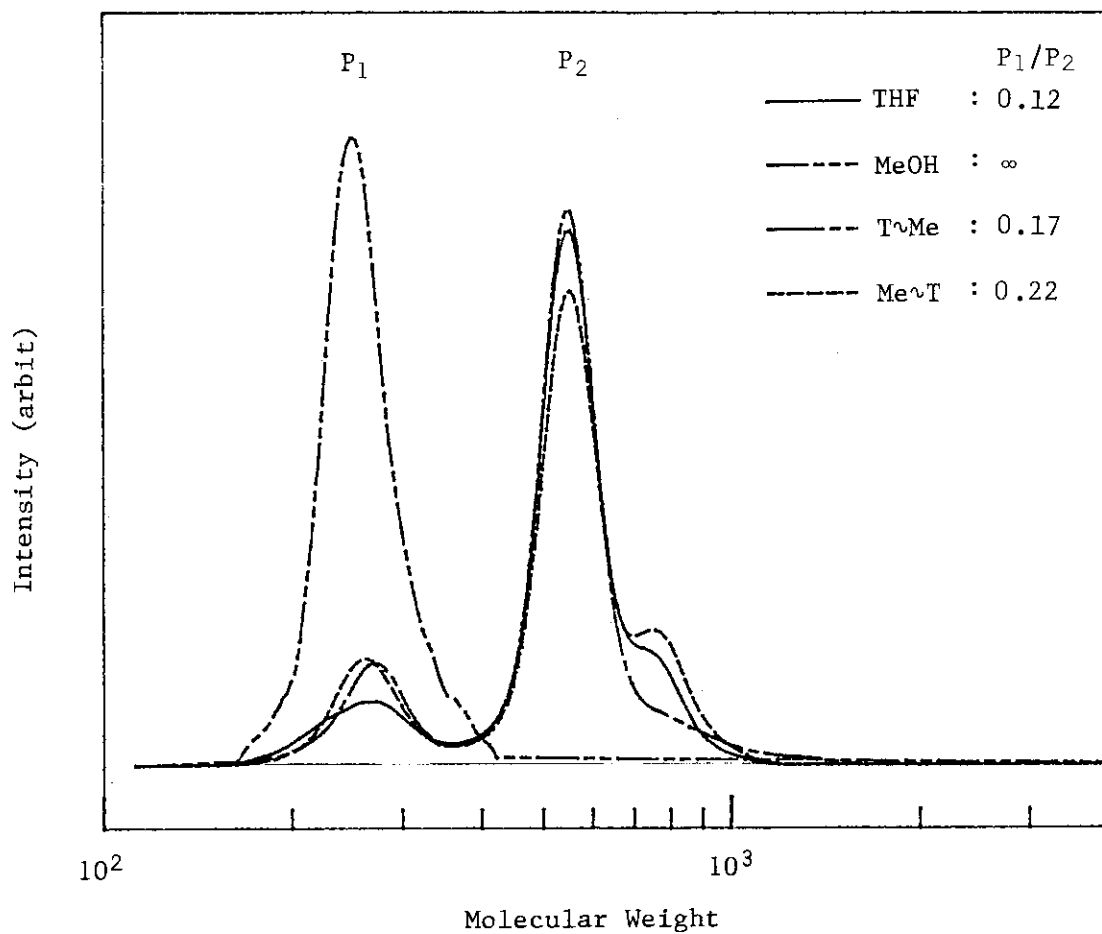


図17 F<sub>4</sub> PMA グラフトケッチェンブラックの溶媒抽出物の分子量分布  
(表 18, No. 63)

図中の記号の説明は図 16 と同じ

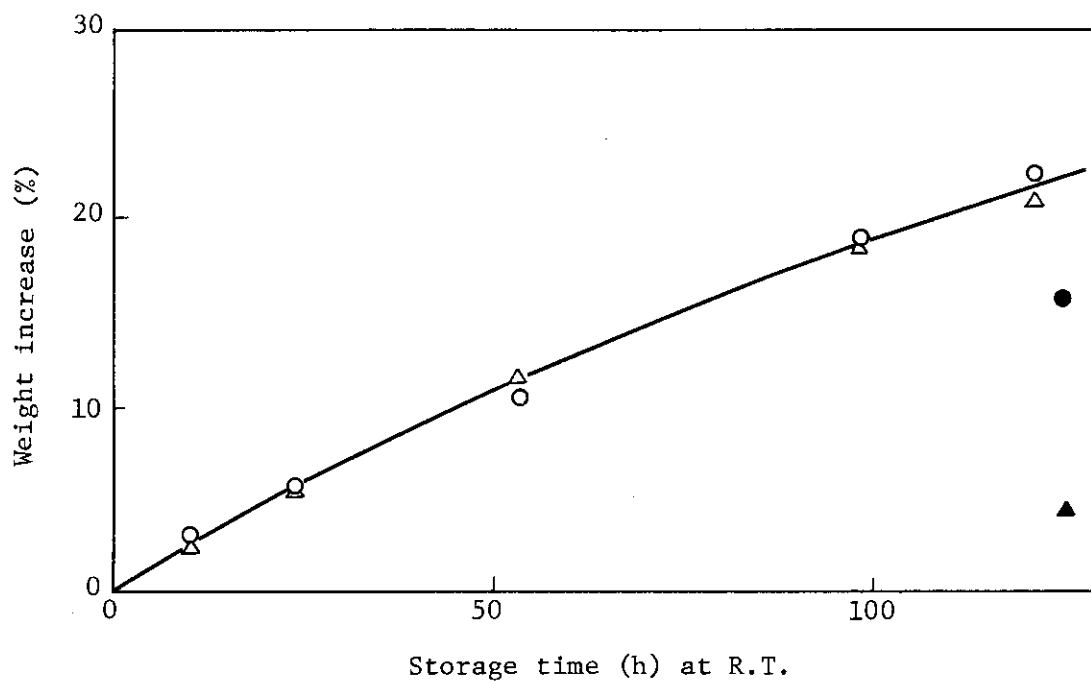


図18 スチレン雰囲気中の密封容器中に放置したケッチェンブラック (KB),  
 F<sub>4</sub>PMA グラフトKB (G = 10.4%) の重量増加  
 ○: KB, △: GKB (No. 68)  
 ●: KB (121h 後) } 50°C, 25h 減圧乾燥後の値  
 ▲: GKB (121h 後)

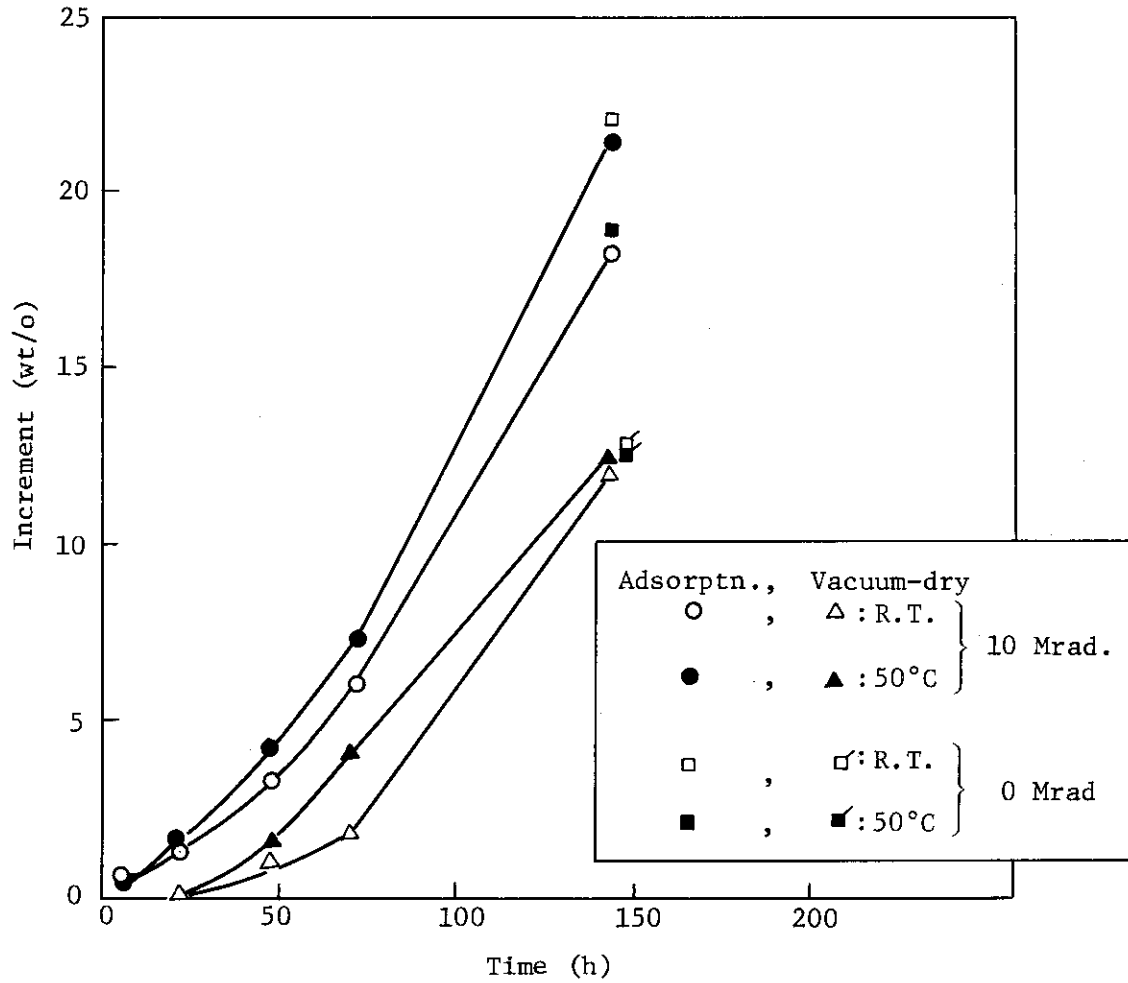


図19 前照射 (10Mrad) ケッチェンブラック (KB) に対するF<sub>4</sub>PMA の  
グラフト重合

所定温度 (室温RT, 50°C) で密封容器中放置 (○, ●, □, ■)  
減圧下, F<sub>4</sub>PMA とKB 共存 (△, ▲, ◇, ▣)  
比較のため未照射KB (0 Mrad) の場合の結果も示した。

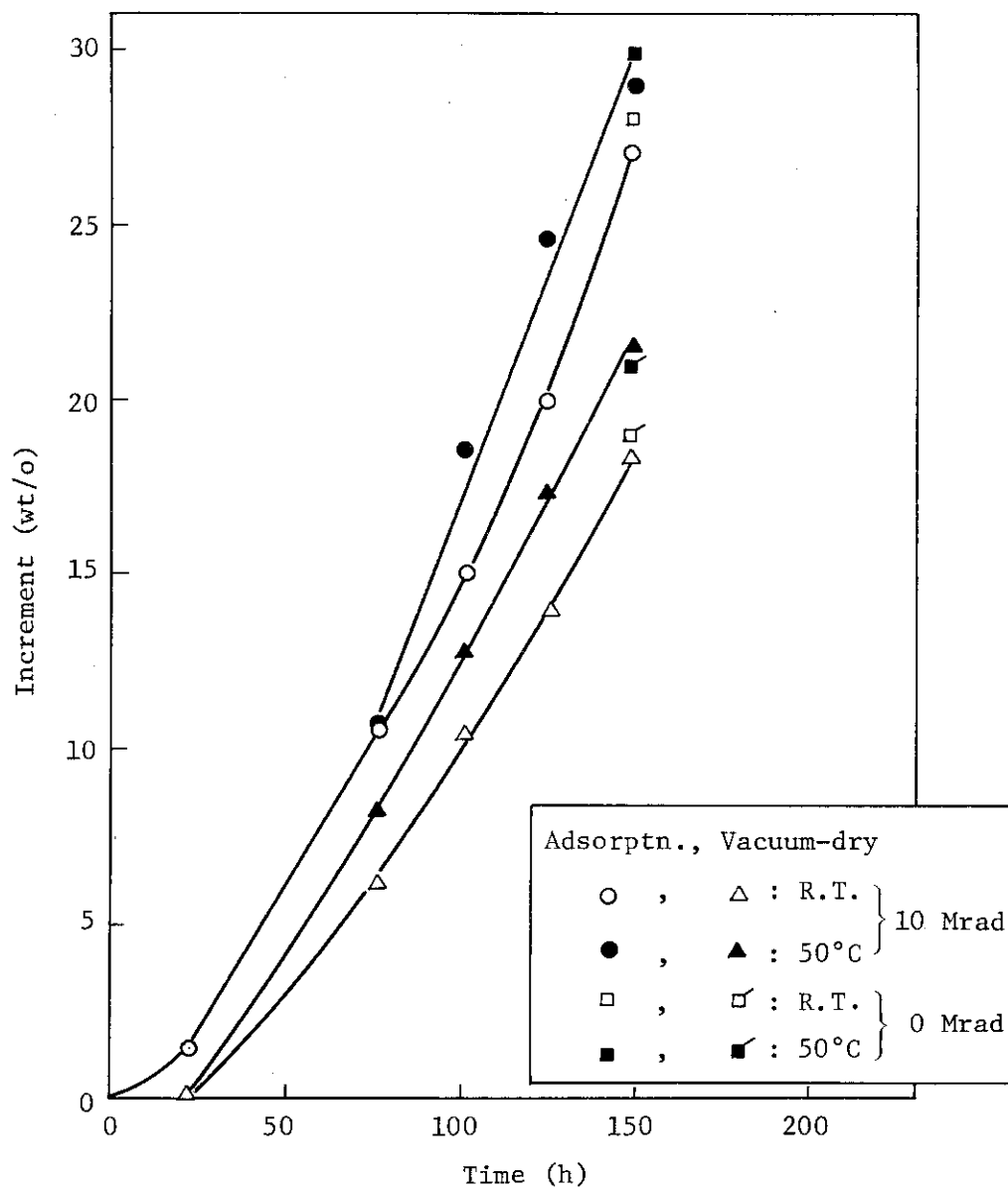


図20 前照射 (10 Mrad) ケッチェンブラック (KB) に対するスチレン (St) のグラフト重合  
記号の説明は図19 と同じ

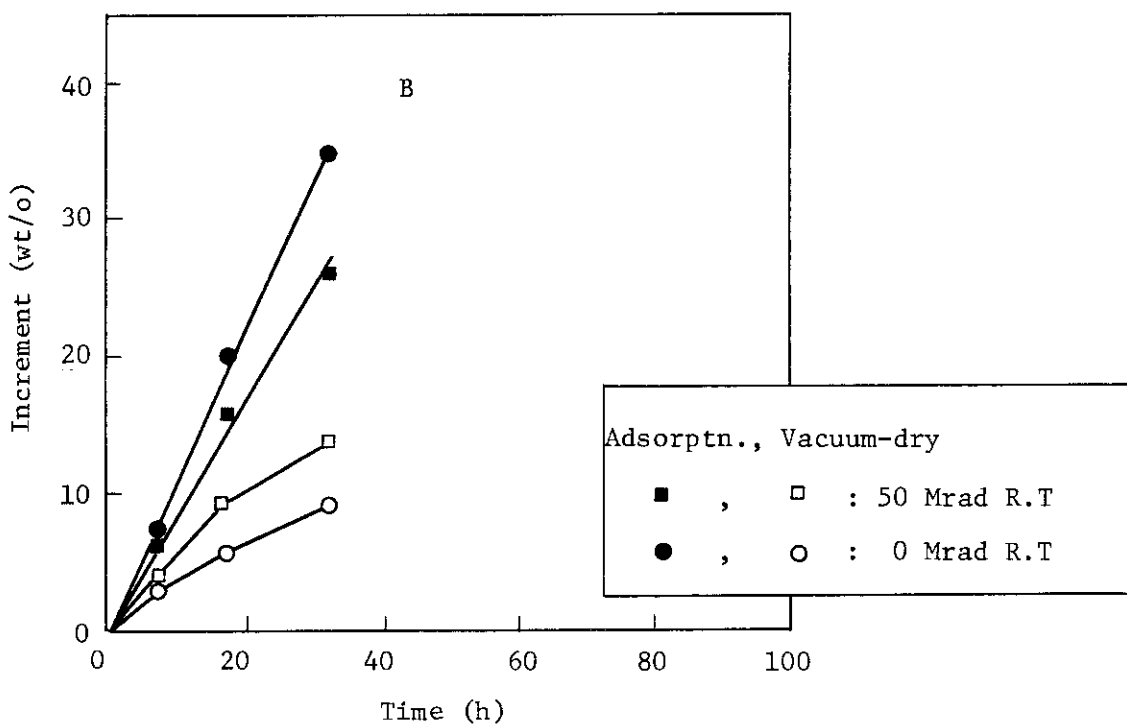
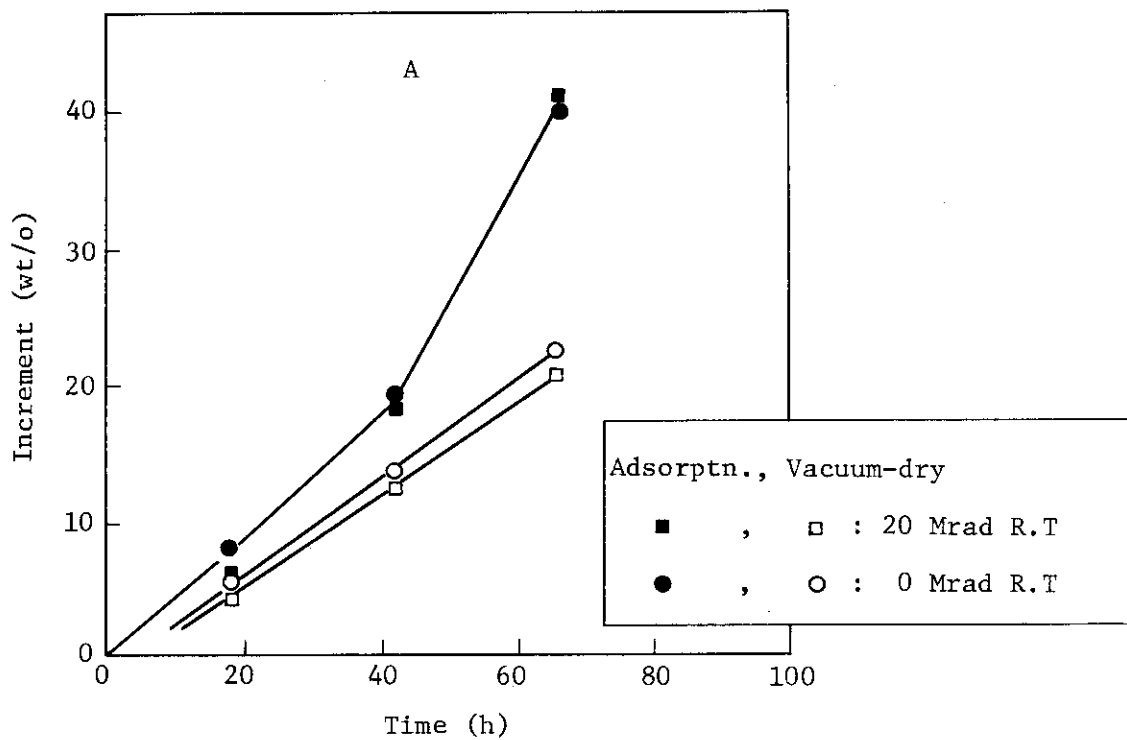


図21 前照射 (20 Mrad : A, 50 Mrad : B) ケッチェンブラック (KB) に対するF<sub>4</sub>PMA のグラフト重合  
記号の説明は図19 と同じ

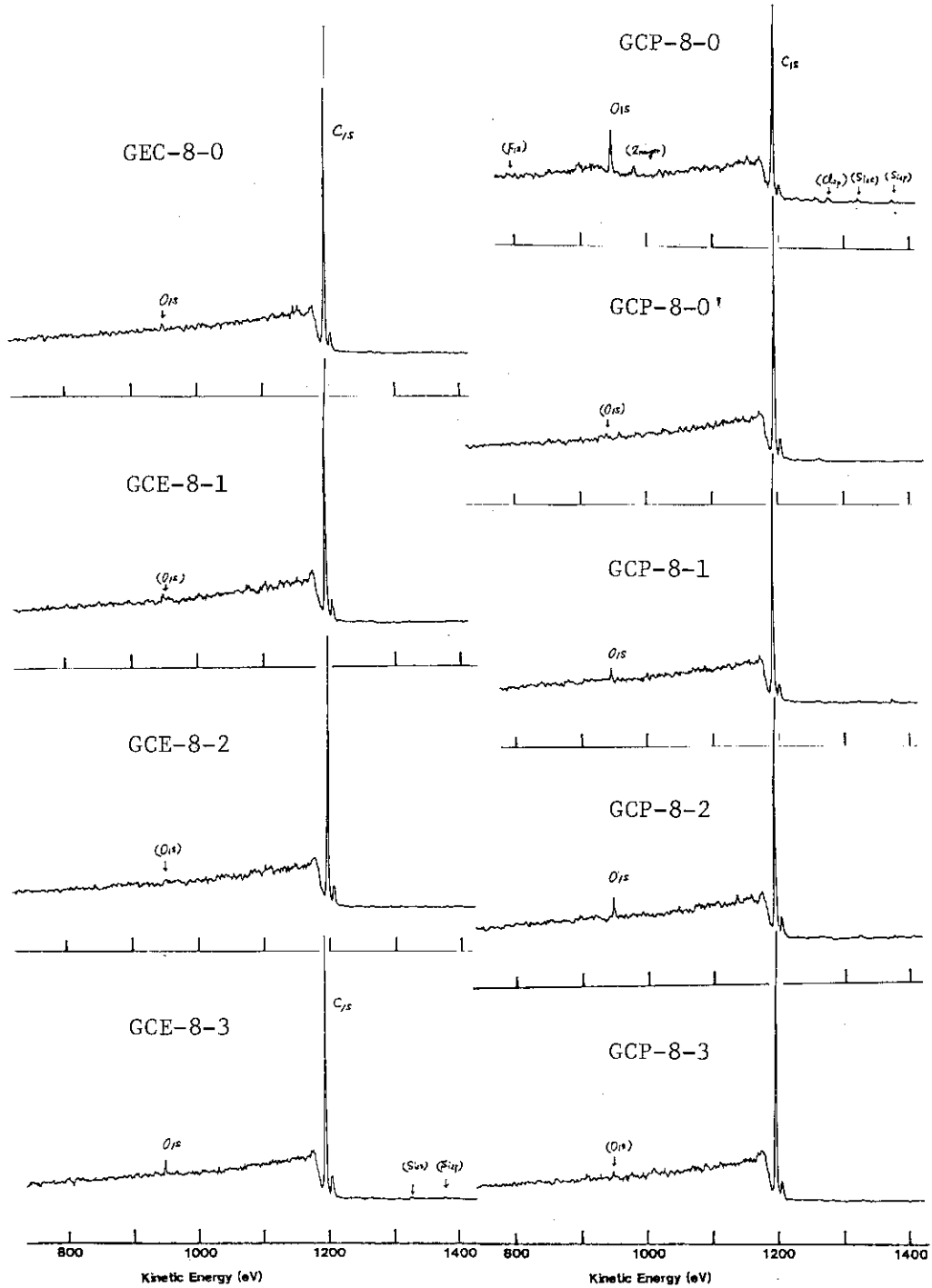


図22 グラフトケッチェンブラック混練シートのX線光電子分光分析 (XPS) ワイドスキャン (表15, 16参照)

ポリエチレンシート

エチレン・プロピレンシート

GCP-8-0, -0'

GCE-8-0

: 無加熱

GCP-8-1

GCE-8-1

: 加熱1サイクル

GCP-8-2

GCE-8-2

: 2サイクル

GCP-8-3

GCE-8-3

: 3サイクル

-0' : GCP-8-0の表面を $Ar^+$  (3kV) でスパッタした後測定

(表面より約1  $\mu m$ 内部の測定データ)



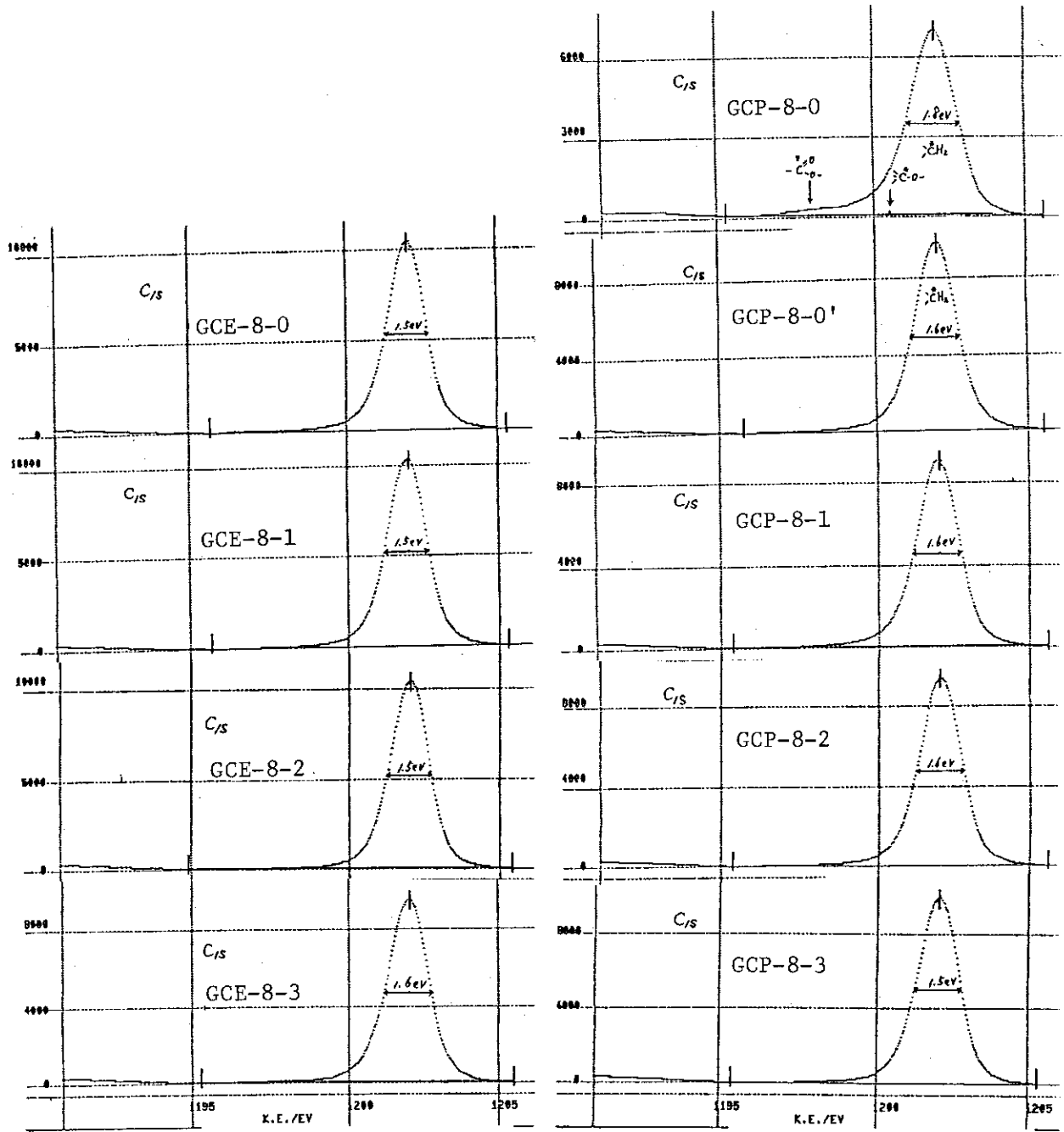


図 23 A グラフトケッチェンブラック混練シートのX線光電子分光分析 (XPS) ナロースキャン (表 15, 16),  $G_{1s}$  スペクトル

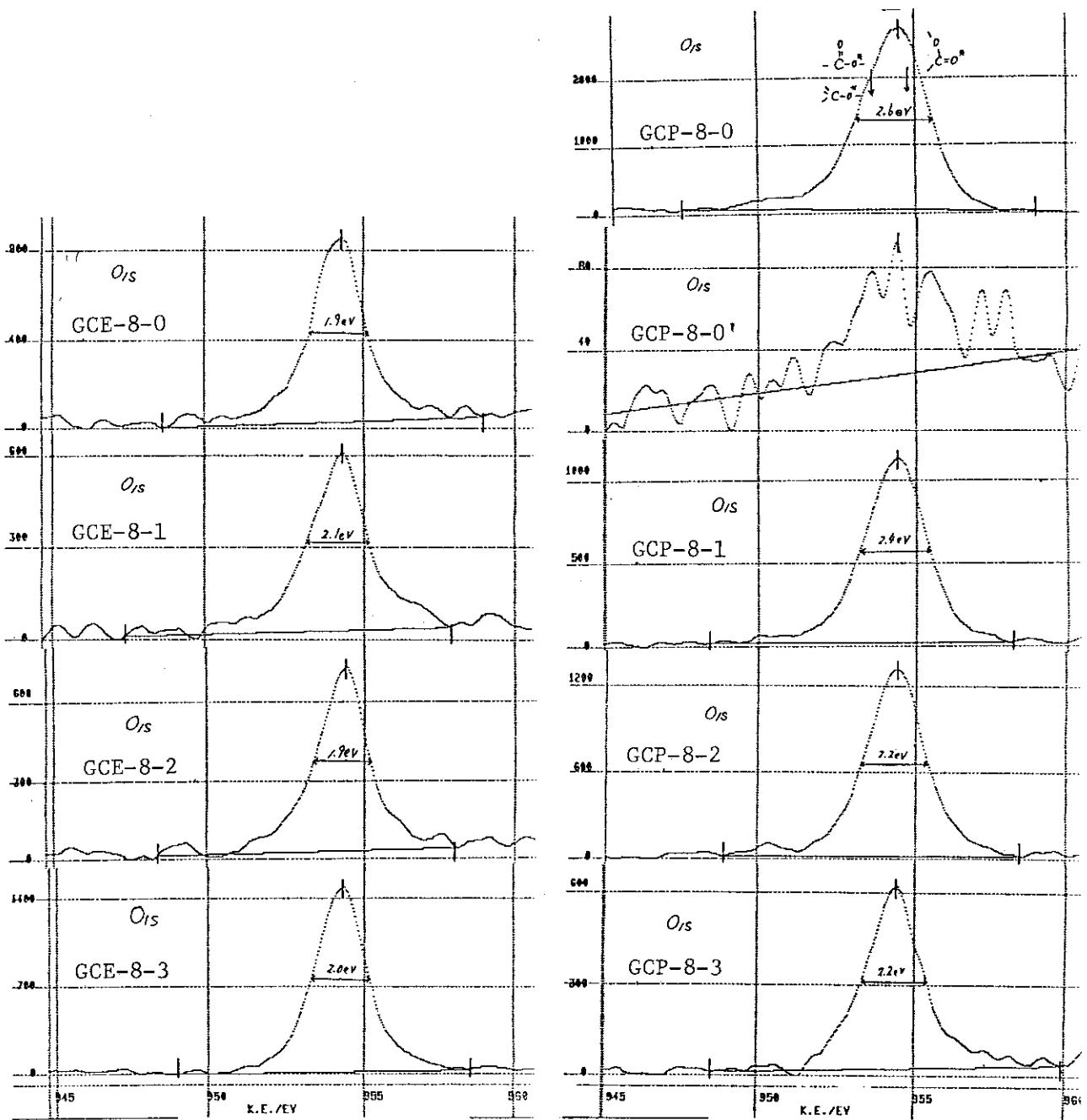


図 23 B  $O_{1s}$  スペクトル

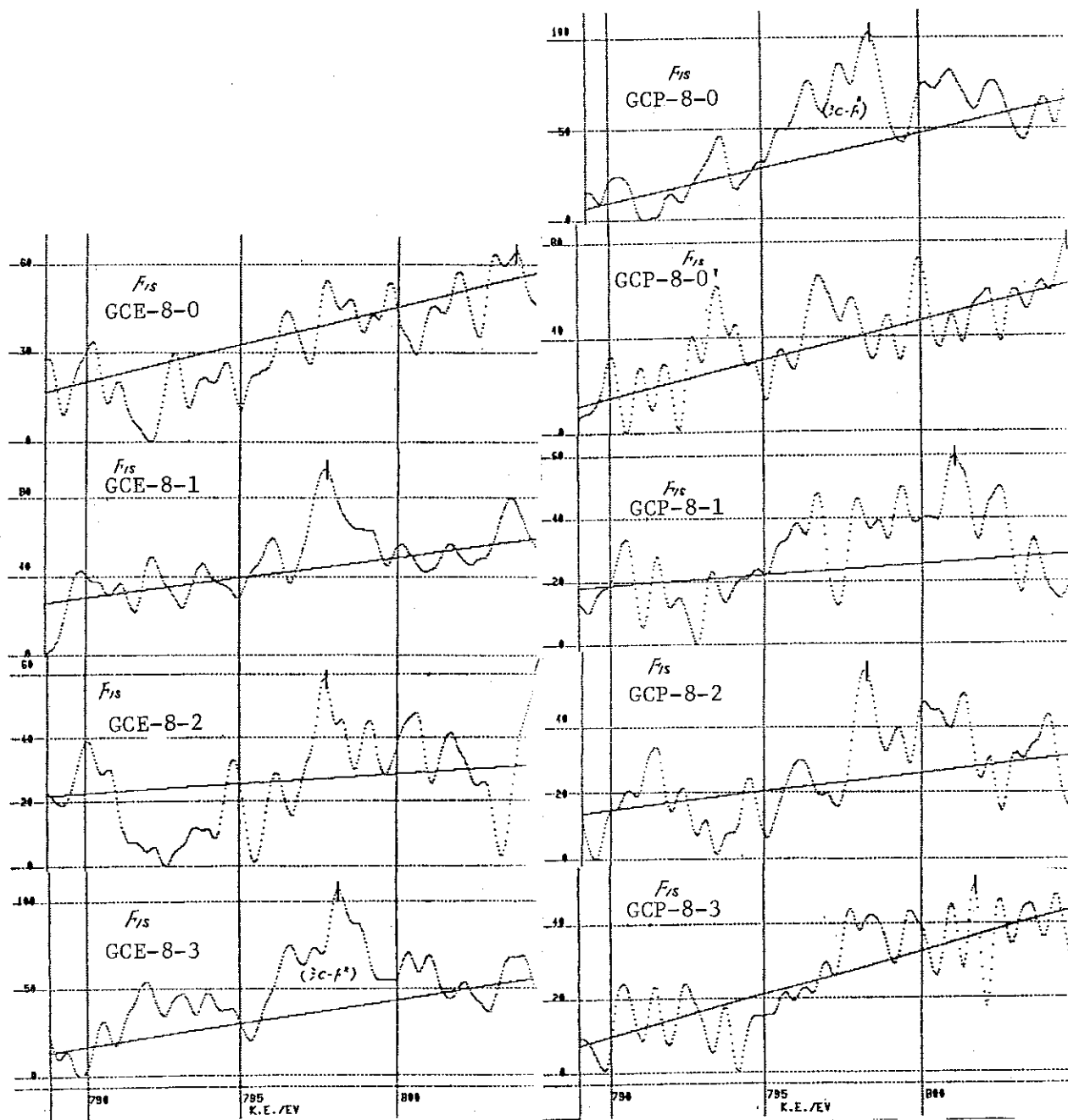


図 23 C  $F_{1s}$  スペクトル

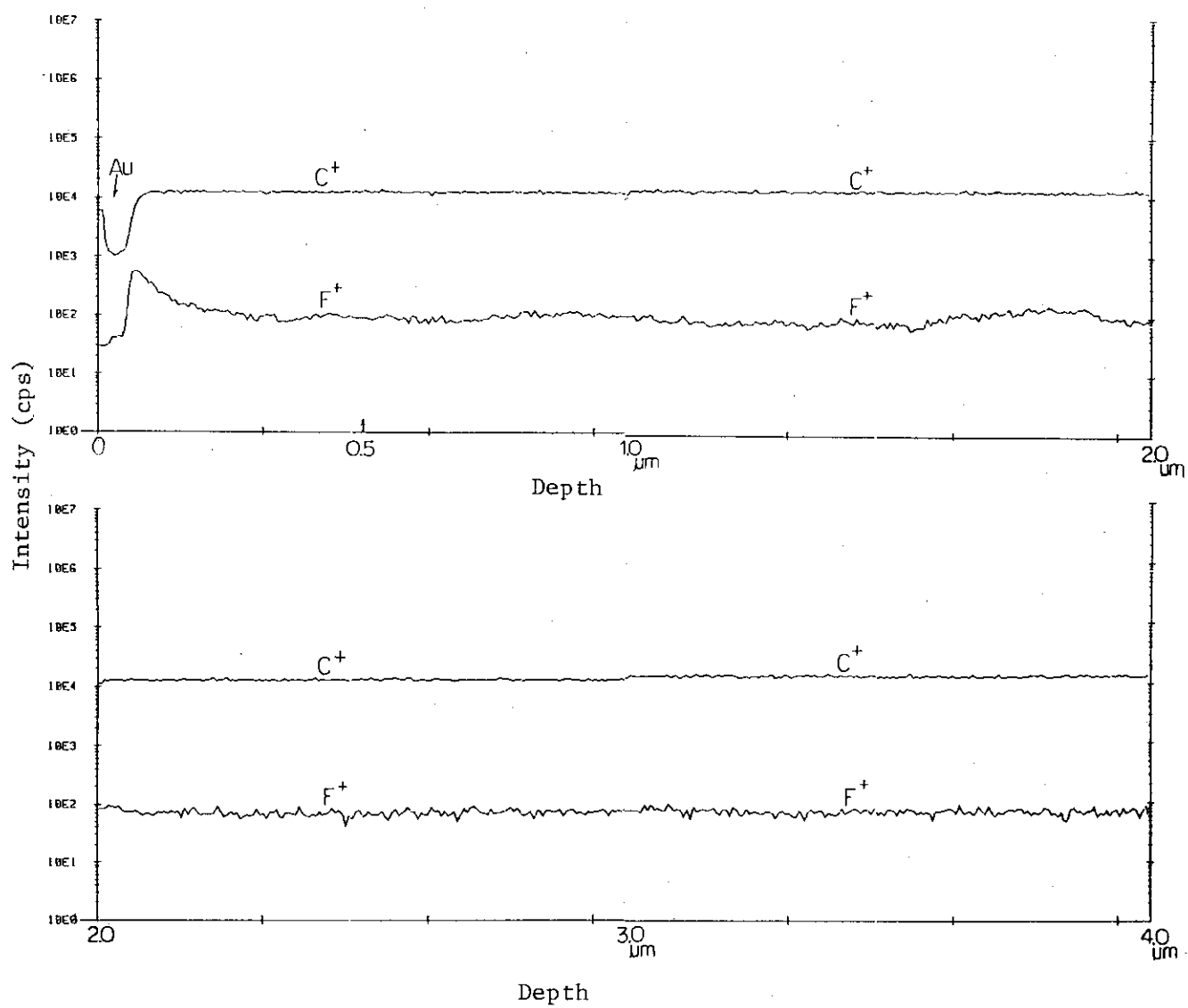


図24 シートGCP-8-3の<sup>12</sup>C<sup>+</sup>, <sup>19</sup>F<sup>+</sup>のディプスプロファイル (表16),  
 2次イオン質量分析 (SIMS)  
 1次イオン: O<sub>2</sub><sup>+</sup>, 10.5kV, ~3.1 μA/60 μmφ

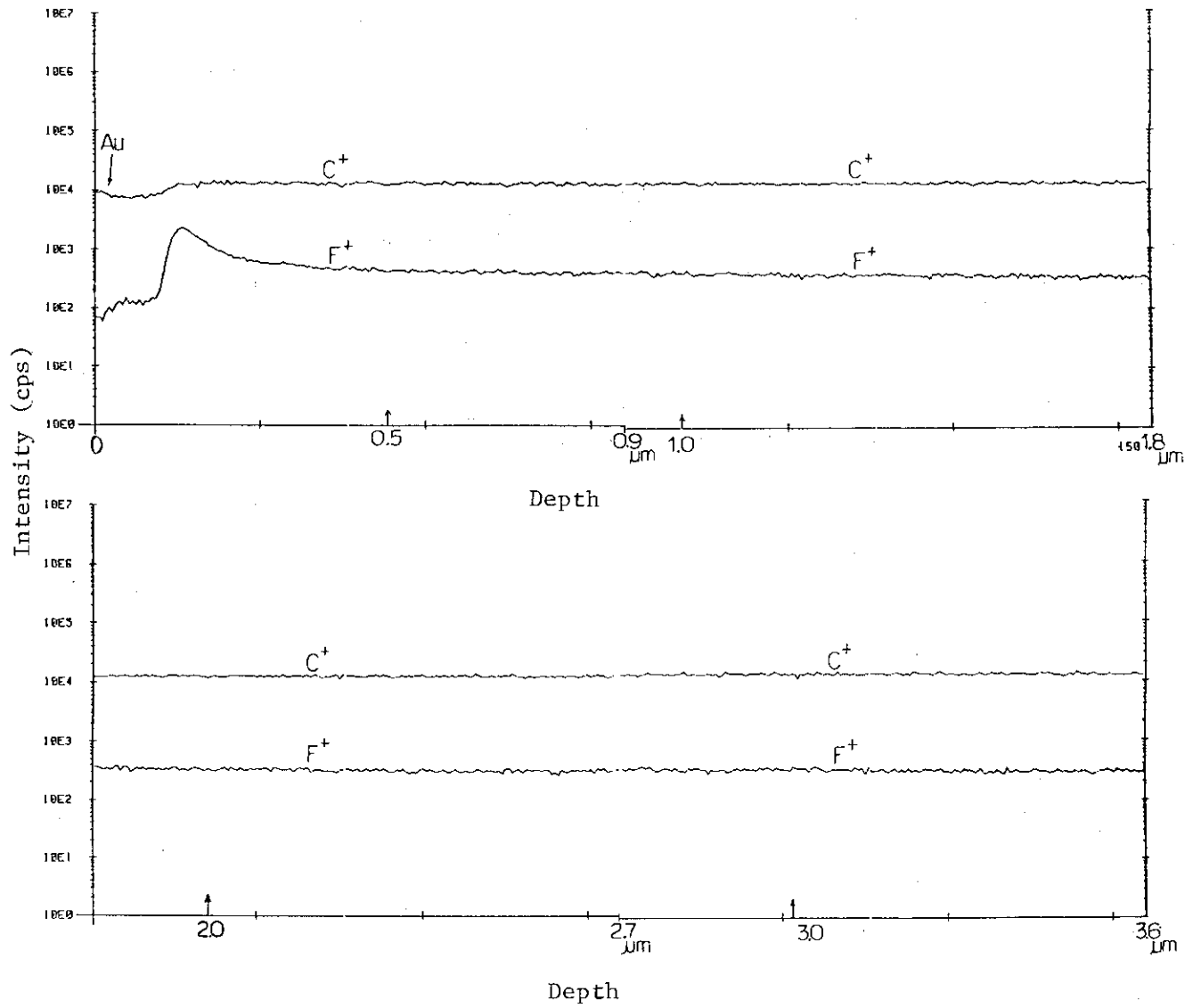


図25 シートGCE-8-3の $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{19}\text{F}^+$ のディプスプロファイル (表16),  
測定条件は図24と同じ

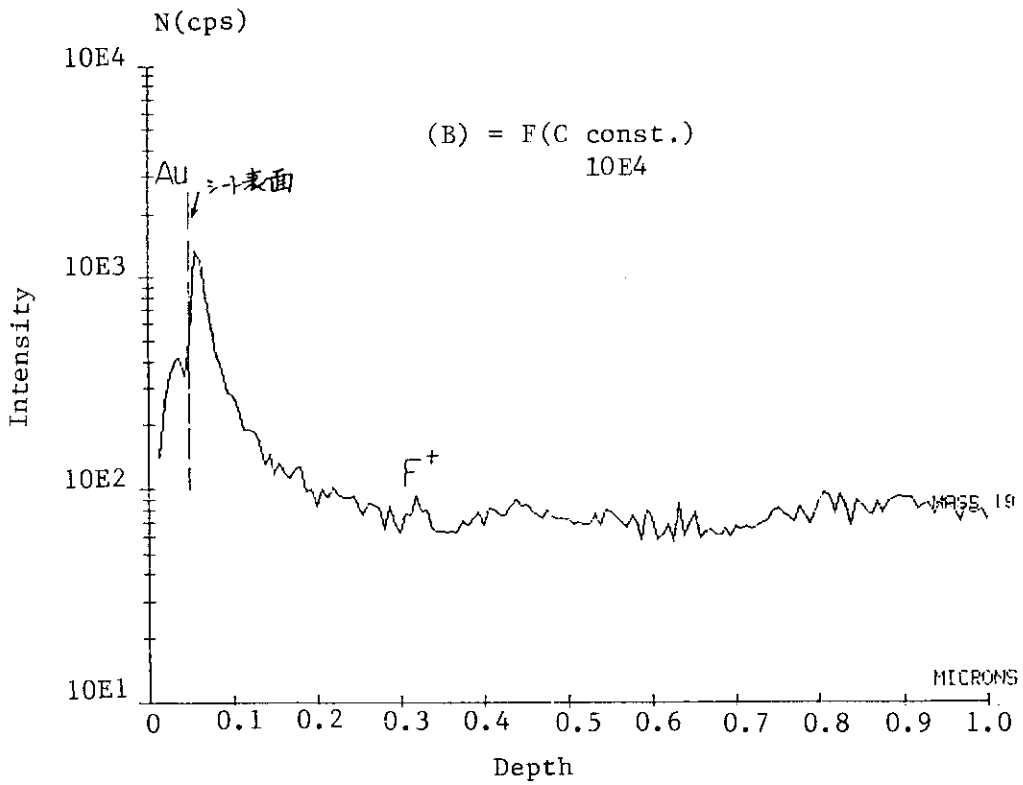
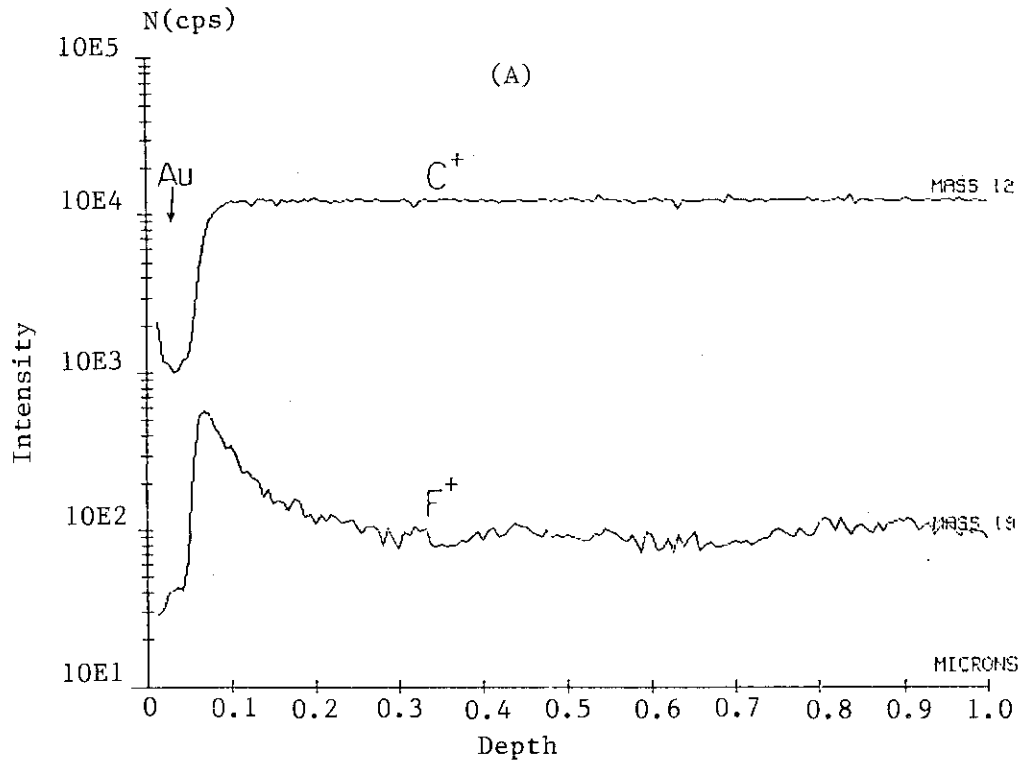


図26 シートGCP-8-3の表面層(0~1 μm-ナローズキャン)の<sup>12</sup>C<sup>+</sup>,  
<sup>19</sup>F<sup>+</sup>のディプスプロファイル(表16)

A : <sup>12</sup>C<sup>+</sup> 及び<sup>19</sup>F<sup>+</sup>

B : <sup>12</sup>C<sup>+</sup> 濃度(10E4 cps)による規格化<sup>19</sup>F<sup>+</sup>濃度

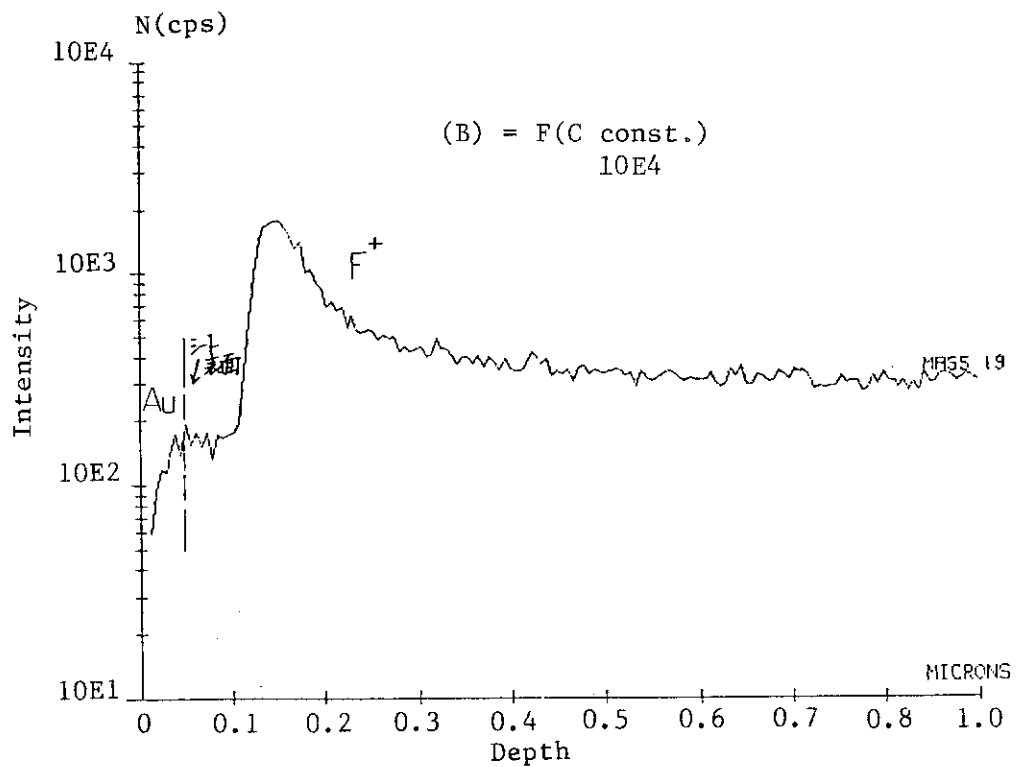
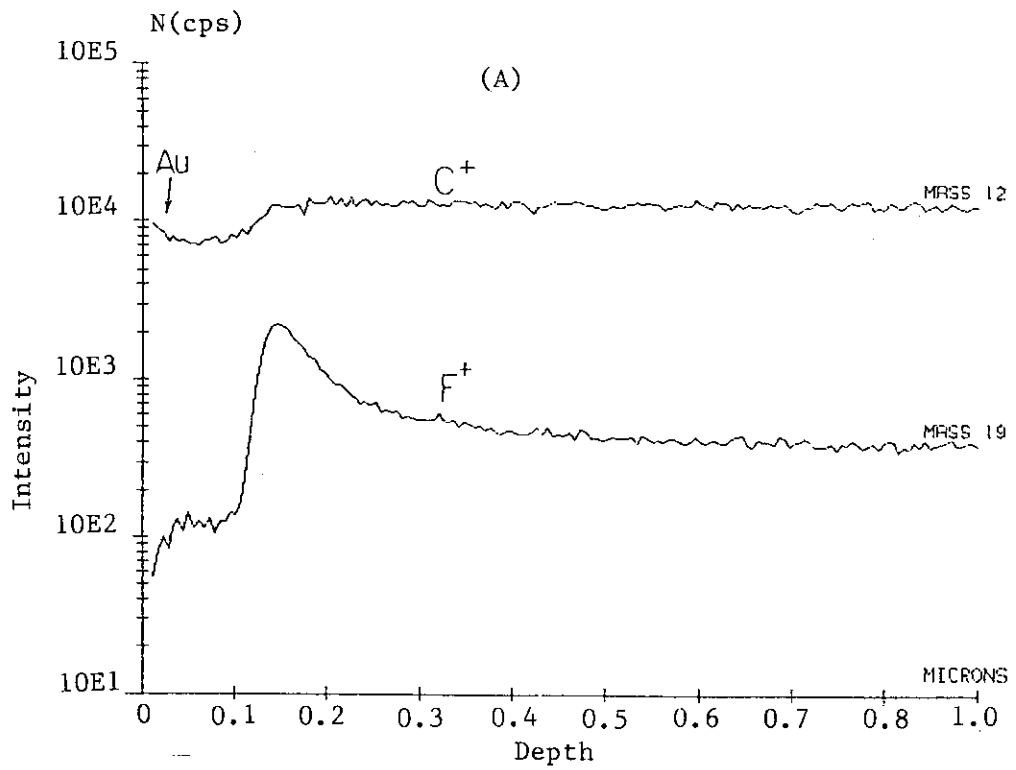


図27 シートGCE-8-3の表面層(0~1 $\mu$ m-ナローズキャン)の $^{12}C^+$ ,  
 $^{19}F^+$ のディプスプロファイル(表16)

測定条件は図26と同じ

## 4. お わ り に

プラスチック、ゴムの導電性向上のためにカーボンブラックが用いられているが、導電性付与の再現性、及び安定性等いくつかの問題点が指摘されていた。

本研究では、効率よく、また再現性よく、かつ安定性の高い導電性材料を開発するための一手段として、スチレン等のビニルモノマのグラフト重合を試みた。

平均粒径の小さな、したがって比表面積の大きなカーボンブラック (CB) を用いた場合、比較的グラフト重合は起り易い。

CB 及びモノマ原料を入手したままの状態で使用しても特に問題はなく、1~10 Mrad の線量で最高10%程度の見かけのグラフト率 (G%) が得られた。しかし、THF のような溶媒で洗浄すると、G% は大巾に減少することから、ホモポリマが多量に生成することがわかった。なお、このホモポリマは、2~3 量体と推定できる。

溶媒抽出されないグラフトカーボンブラック (GCB) を得るためには、50 Mrad (電子線後効果重合) 程度が必要であった。

一般的に、CB は飛散し易く取扱いが困難であるが、GCB では、G% が1%程度であっても取扱中に飛散することはなく、かつプラスチック、ゴムに対する混練作業も容易で、短時間で均一に分散させることができた (特開昭59-152927 昭和59年8月31日公開)。

GCB 粒子の表面の物性変化 (疎水化等) については液体の毛管上昇法により確認した。また、導電性の変化についても、加圧下における体積固有抵抗の測定を行いグラフト化により抵抗は大になるが、G% が20%程度でも、未処理CBと同様の加圧による抵抗低下挙動を示すことがわかった。

一方、低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレンゴムにGCBを混練し、導電性シートを作成した場合、そのシートの電気抵抗は、加熱サイクルに対して比較的安定であった。

F含有モノマーを用いて調製したGCBを混練し作成したシートについて、F原子の深さ方向に対する濃度分布を測定した結果、表面0.15  $\mu\text{m}$  以内のF濃度が、内部より約1桁高いことがわかった。F含有プラスチックが、低摩擦係数であることから、F含有モノマーのGCB混練シートは、耐摩耗性であることが期待できる (特開昭61-42550 昭和61年3月1日公開)。

## 謝 辞

本研究を推進するに当たり、ご援助、ご激励をいただいた栗山将支所長 (現、放射線照射振興協会高崎事業所長)、及び荒木功敬部長 (大日日本電線-現 三菱電線工業 (株) 材料研究部) に感謝いたします。



## 4. おわりに

プラスチック、ゴムの導電性向上のためにカーボンブラックが用いられているが、導電性付与の再現性、及び安定性等いくつかの問題点が指摘されていた。

本研究では、効率よく、また再現性よく、かつ安定性の高い導電性材料を開発するための一手段として、スチレン等のビニルモノマのグラフト重合を試みた。

平均粒径の小さな、したがって比表面積の大きなカーボンブラック (CB) を用いた場合、比較的グラフト重合は起り易い。

CB 及びモノマ原料を入手したままの状態で使用しても特に問題はなく、1~10 Mrad の線量で最高10%程度の見かけのグラフト率 (G%) が得られた。しかし、THF のような溶媒で洗浄すると、G% は大巾に減少することから、ホモポリマが多量に生成することがわかった。なお、このホモポリマは、2~3 量体と推定できる。

溶媒抽出されないグラフトカーボンブラック (GCB) を得るためには、50 Mrad (電子線後効果重合) 程度が必要であった。

一般的に、CB は飛散し易く取扱いが困難であるが、GCB では、G% が1%程度であっても取扱中に飛散することはなく、かつプラスチック、ゴムに対する混練作業も容易で、短時間で均一に分散させることができた (特開昭 59-152927 昭和 59 年 8 月 31 日公開)。

GCB 粒子の表面の物性変化 (疎水化等) については液体の毛管上昇法により確認した。また、導電性の変化についても、加圧下における体積固有抵抗の測定を行いグラフト化により抵抗は大になるが、G% が20%程度でも、未処理CB と同様の加圧による抵抗低下挙動を示すことがわかった。

一方、低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレンゴムに GCB を混練し、導電性シートを作成した場合、そのシートの電気抵抗は、加熱サイクルに対して比較的安定であった。

F 含有モノマーを用いて調製した GCB を混練し作成したシートについて、F 原子の深さ方向に対する濃度分布を測定した結果、表面 0.15  $\mu\text{m}$  以内の F 濃度が、内部より約1桁高いことがわかった。F 含有プラスチックが、低摩擦係数であることから、F 含有モノマの GCB 混練シートは、耐摩耗性であることが期待できる (特開昭 61-42550 昭和 61 年 3 月 1 日公開)。

## 謝 辞

本研究を推進するに当たり、ご援助、ご激励をいただいた栗山将支所長 (現、放射線照射振興協会高崎事業所長)、及び荒木功敬部長 (大日本電線-現 三菱電線工業 (株) 材料研究部) に感謝いたします。

## 参 考 文 献

1. J-B. Donnet , A, Voet , (高橋, 山下, 提 監訳) 「カーボンブラック」 講談社サイエ  
ンティフィック発行 1978.
2. 宮内信之助「導電性高分子材料の開発と展望」ポリマーダイジェスト 34(5) 18～31 及び  
(7) 7～17 1982.
3. 浅田泰司「導電性カーボンブラックの基本的特性について」ポリマーダイジェスト 36(7)  
21～38 1984.
4. 坪川紀夫「カーボンブラックグラフトポリマーの合成とその用途」機能材料 2(1) 47～55  
1982.
5. 大北熊一「カーボンブラックのグラフト化」ラバーダイジェスト社発行 1983.
6. 大北熊一「グラフトカーボン・最近の話題」ポリマーダイジェスト 39(2) 2～12 1987.
7. A, Voet , Wm. N. Whitten Jr. , F. R. Cook , 「Electron Tunneling in Carbon  
Blacks」, Kolloid -z.u.z. Polymere 201(1) 39～46 1965.