

現場生産性向上を図る高機能プラスチック製品の開発（第5報）

—帯電防止プラスチックの開発（2）—

今泉茂巳*

Development of advanced feature plastics to improve productivity (V)

- Development of antistatic plastics (II) -

IMAIZUMI Shigemi*

帯電防止性能が湿度に依存せず長期間維持され、かつ、無色または淡色で着色可能な帯電防止プラスチックの開発を目的として、昨年度に引き続き、帯電防止剤にイオン液体を使用した帯電防止プラスチックを試作した。ブロー成形用ポリエチレンとイオン液体（EMIm-TFSI、OMP-TFSI）、および、一部の試作ではさらに相溶化剤として無水マレイン酸変性高密度ポリエチレンを添加して混練し、熱プレスにより平板状に加工した。その結果、190℃で混練を行っても昨年度見られた樹脂の褐変は見られず、白色の平板を試作することができた。これらの表面抵抗率を測定した結果、特にイオン液体に OMP-TFSI を使用して相溶化剤を併用した平板において、イオン液体添加率の増加とともに表面抵抗率が低下し、イオン液体添加率 5 wt%の平板で $10^9 \Omega/\text{sq}$.オーダーの表面抵抗率を示した。ただし、イオン液体の使用によって 10 - 100 μm 程度の孔が発生し、相溶化剤の使用により平板表面が荒れる状態となった。

1. はじめに

プラスチックは一般的に電気絶縁性が高く、その特徴を活かして電気製品の部品、被覆、ケース等、電気絶縁性が必要とされる分野で利用されてきた。しかし一方で、電気絶縁性による静電気の蓄積は、ホコリなどの付着や混入を招き、電子部品の破損や電子機器の故障の原因となる。近年、商品の高品質化に伴って異物混入に対する基準がますます厳しくなり、また、電子機器の需要が増す中で、プラスチックの帯電防止性は非常に重要な要素となっている。

プラスチックの帯電防止技術では、カーボンブラックや界面活性剤系帯電防止剤の添加がよく行われている。しかし、カーボンブラックを配合したプラスチックは黒色で着色が困難なため、用途が限られる¹⁾。また、界面活性剤を練り込んだプラスチックは、帯電防止効果が湿度に依存するとともに、界面活性剤が表面にブリードアウトするため効果が長続きしない²⁾。

本研究では、帯電防止性能が湿度に依存せず長期間維持され、かつ、無色または淡色で着色可能な帯電防止プラスチックの開発を行う。昨年度は、高い電気伝導性に加え、難揮発性、高熱安定性等の優れた性質を有するイオン液体³⁾をブロー成形用高密度ポリエチレン樹脂（以下、PE 樹脂）に添加した。その結果、使用したイオン液体は熱安定性が悪く、200℃以下の加熱で褐変・分解した。PE 樹脂に添加しても 190℃以下で褐変した³⁾。そこで、本年度はより熱安定性の高いイオン液体を選定し、PE 樹脂と混練して平板を試作し、帯電防止性を評価した。また、イオン液体の混練樹脂への均一分散を図るため、相溶化剤を添加した試作も行った。

2. 実験

2.1 材料

イオン液体として、昨年度使用したイオン液体のアニオンがビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオンに変わった 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド（以下、EMIm-TFSI）、および、1-オクチル-4-メチルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド（以下、OMP-TFSI）を選択した。これらは市販品を使用した。図1にこれらの構造式を示す。このうち、EMIm-TFSI については 400℃まで安定であることが明らかになっている⁴⁾。

PE 樹脂は、ブロー成形用のノバテック HD HB216R（日本ポリエチレン(株)）を使用した。

相溶化剤は、HDPE 用の相溶化剤である無水マレイン酸(MAH)変性高密度ポリエチレン（MAH グラフト率：0.1 - 0.3%）を使用した。こちらも市販品を使用した。

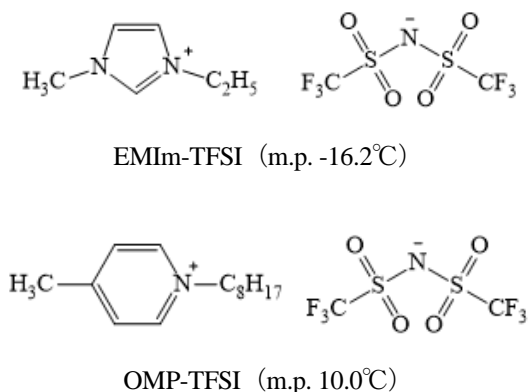


図1 使用したイオン液体の構造図

* 化学部

2. 2 平板の試作

2. 2. 1 混練サンプルの調整

材料の配合条件を表1に示す。イオン液体添加率（以下、IL 添加率）は1、2、5 wt%とし、相溶化剤を添加したものについては、PE 樹脂/相溶化剤重量比 = 80/20 とした⁹⁾。これらの材料をあらかじめ容器内でよく混合した。

2. 2. 2 混練

ラボプラストミル 4C150（(株)東洋精機製作所）により混練を行った。R-60型ミキサー（内容積60mL）を使用し、混練温度190℃、ブレード回転速度30 rpmで10分間混練した。

2. 2. 3 熱プレス

上記混練物について、小型熱プレス機 AH-2003C（アズワン(株)）により100 mm×100 mm×2 mmの平板を作製した。熱板からの離型不良防止のため、上下の熱板と混練物の間にポリイミドフィルムを挿入し、170℃で5分間プレスした。

2. 3 表面抵抗率の測定

平板の表面を不織布ワイパーで軽く拭いた後、JIS K 6911⁶⁾に従い、温度20±2℃、湿度65±5%RHの環境下に90時間静置した。その後、ハイレスタ-UX MCP-HT800（日東精工アナリテック(株)）により表面抵抗率（以下、 ρ_s ）を測定した。ただし、プローブはUR-100を、ガード電極はレジテーブル UFL（金属面）を使用した。

2. 4 SEM-EDX

小型低真空電子顕微鏡 JSM-IT100（日本電子(株)）により平板の表面を観察した。また、今回使用したイオン

液体はアニオンにフッ素を含むため、EDXによりフッ素のマッピングを行い、イオン液体の分散状態を調べた。

3. 結果及び考察

3. 1 平板の試作

昨年度使用したイオン液体では190℃混練時にPE樹脂が褐変した³⁾が、今回使用したイオン液体については、図2に示すとおり、混練時および熱プレス時に変色はなく、白色の平板になった。全体的な傾向として、相溶化剤を添加しない場合、IL 添加率が大きいと混練後のミキサーの壁にイオン液体が多く残り、熱プレス後のポリイミドフィルム表面にもイオン液体が付着していた。逆に相溶化剤を添加した場合は、これらの現象はほとんど見られなかった。このことから、相溶化剤の添加によりイオン液体と樹脂との相溶性が向上したと推察される。

なお、一部の平板では表面が白く粉を吹いたような状態になった。この状態は相溶化剤を添加した平板で顕著であった。

3. 2 平板の表面抵抗率

平板の表面抵抗率測定結果を表2に示す。

EMIm-TFSIを使用した平板の場合、相溶化剤無添加では、IL 添加率2 wt%まで ρ_s は測定上限を超えていたが、IL 添加率5 wt%では $10^{11} \Omega/\text{sq.}$ オーダーまで低下した。相溶化剤を添加した平板でもIL 液体添加率5 wt%で $10^{11} \Omega/\text{sq.}$ オーダーの ρ_s を示した。しかし、IL 添加率1 wt%で測定可能な ρ_s を示したにもかかわらず2 wt%では測定範囲超となり、IL 添加率と ρ_s の間に相関が見られなかった。これより、相溶化剤を添加してもイオン液体と樹脂が均一に混ざっていないと考えられる。

表1 材料の配合率（単位：wt%）

平板	イオン液体	PE 樹脂	相溶化剤
PE100	—	100.0	—
PE-C	—	80.0	20.0
EMIm-1	EMIm-TFSI	1	99.0
EMIm-2		2	98.0
EMIm-5		5	95.0
EMIm-1-C	EMIm-TFSI	1	79.2
EMIm-2-C		2	78.4
EMIm-5-C		5	76.0
OMP-1	OMP-TFSI	1	99.0
OMP-2		2	98.0
OMP-5		5	95.0
OMP-1-C	OMP-TFSI	1	79.2
OMP-2-C		2	78.4
OMP-5-C		5	76.0

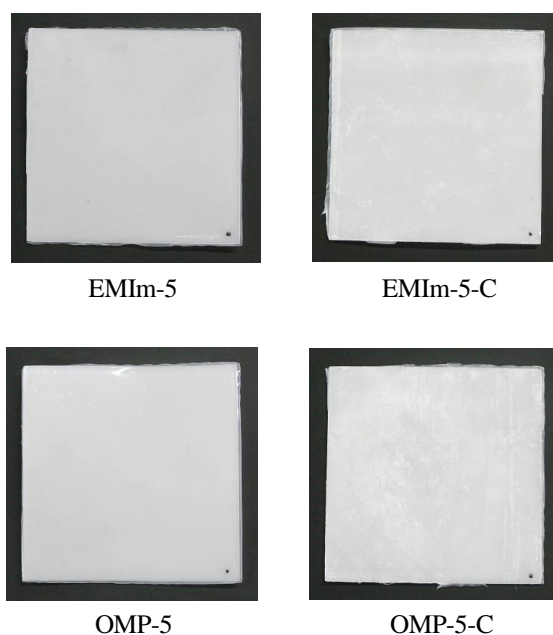


図2 試作した平板の例

表2 平板の表面抵抗率

a) イオン液体：EMIm-TFSI

IL 添加率 (wt%)	ρ_s ($\Omega/\text{sq.}$)	
	相溶化剤無添加	相溶化剤添加
0	OVER	OVER
1	OVER	4.9×10^{14}
2	OVER	OVER
5	5.5×10^{11}	2.6×10^{11}

OVER：測定範囲超 ($\geq 1.0 \times 10^{17} \Omega/\text{sq.}$)

b) イオン液体：OMP-TFSI

IL 添加率 (wt%)	ρ_s ($\Omega/\text{sq.}$)	
	相溶化剤無添加	相溶化剤添加
0	OVER	OVER
1	7.7×10^{13}	2.5×10^{14}
2	9.2×10^{15}	1.8×10^{11}
5	3.7×10^{13}	8.8×10^9

OVER：測定範囲超 ($\geq 1.0 \times 10^{17} \Omega/\text{sq.}$)

イオン液体に OMP-TFSI を使用した場合、相溶化剤無添加では、IL 添加率 1 wt% 以上で $10^{13} - 10^{15} \Omega/\text{sq.}$ オーダーの ρ_s を示した。しかし、IL 添加率と ρ_s との間には相関は見られなかった。一方、相溶化剤を添加した平板では IL 添加率が大きくなるにしたがって ρ_s が低下し、IL 添加率 5 wt% では $10^9 \Omega/\text{sq.}$ オーダーになった。ゆえに、このイオン液体については、相溶化剤を添加することにより樹脂への分散性が向上すると考えられる。

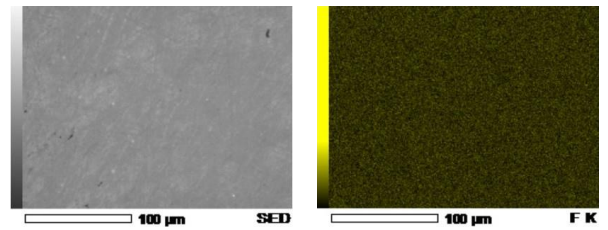
3. 3 平板の SEM-EDX

平板の電子顕微鏡画像およびフッ素のマッピング像を図3示す。

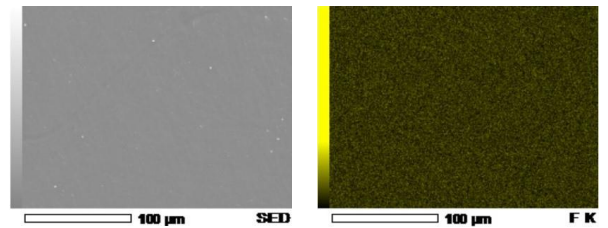
イオン液体を添加しない平板 (図 3-a、3-b) は所々に直径数 μm 程度の孔が見られるものの、概ねきれいな表面であった。

しかし、イオン液体を添加すると孔の数が増えるとともに径の大きな孔が見られるようになった。相溶化剤無添加の場合、EMIm-TFSI 添加平板 (図 3-c) には長さ方向が $100 \mu\text{m}$ を超える細長い孔も見られた。一方、OMP-TFSI 平板 (図 3-e) では $10 \mu\text{m}$ 程度の孔であった。孔が発生した原因は不明であるが、イオン液体が関係していると推察される。今後原因を究明し、他のイオン液体の使用や加工条件を含め、再検討する必要がある。

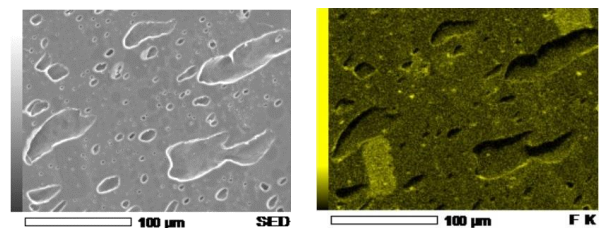
相溶化剤を添加した平板 (図 3-d、f) についても同様に多くの孔の形成が見られたが、同時に表面が非常に荒れていた。一方、表面に何か析出しているような様子は見られなかったため、表面が非常に荒れた結果、粉が吹いたように見えたと考えられる。熱プレスを行った際、相溶化剤を添加した平板は添加していない平板に比べ、プレス後にポリイミドフィルムを剥がしにくかった。



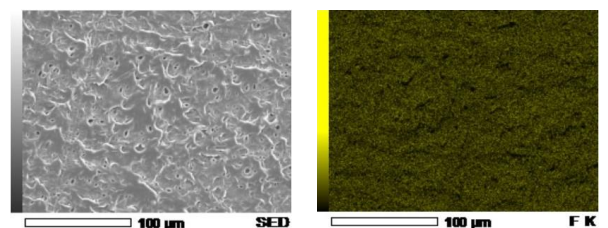
a) PE100 (イオン液体無添加、相溶化剤無添加)



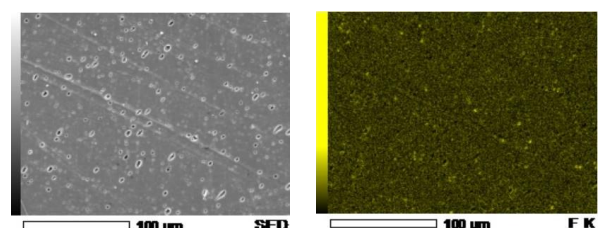
b) PE-C (イオン液体無添加、相溶化剤添加)



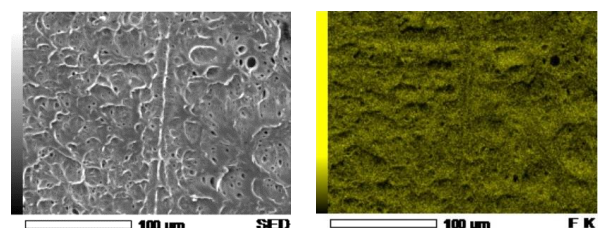
c) EMIm-5 (EMIm-TFSI 5 wt%、相溶化剤無添加)



d) EMIm-5-C (EMIm-TFSI 5 wt%、相溶化剤添加)



e) OMP-5 (OMP-TFSI 5 wt%、相溶化剤無添加)



f) OMP-5-C (OMP-TFSI 5 wt%、相溶化剤添加)

図3 平板の電子顕微鏡画像(左)およびEDXによるフッ素のマッピング像(右)、500倍

このことから、イオン液体と相溶化剤の相乗効果により平板表面との親和性が高くなった結果、ポリイミドフィルムへの密着性が著しく大きくなり、その状態でポリイミドフィルムを剥がした結果、このような表面形状になったと推察される。このような表面形状は、表面抵抗率測定の際にプローブの接触抵抗が増加するだけでなく、製品の外観不良等の問題を引き起こすため、平らな表面が維持できる加工条件を再検討していく必要がある。

EDX によるフッ素のマッピングでは、相溶化剤を添加しない平板（図 3-c,e）において所々にイオン液体が凝集したと考えられる明るい部分が見られた。一方、相溶化剤を添加した平板（図 3-d,f）ではそのような明るい部分は見られなかった。これより、相溶化剤の添加によりイオン液体の分散性が向上したと考えられる。

4. まとめ

加工時の変色防止のため帯電防止剤にイオン液体 EMIm-TFSI、OMP-TFSI を使用し、一部、イオン液体の均一分散の目的で相溶化剤（無水マレイン酸（MAH）変性高密度ポリエチレン）を添加して、ブロー成形用高密度ポリエチレンの帯電防止性向上を試みた。昨年度と異なり、白色の平板を試作することができた。OMP-TFSI を添加した平板では、IL 添加率 1 wt% 以上で表面抵抗率が測定可能な値まで低下した。特に相溶化剤を併用した平板については、IL 添加率の増加とともに表面抵抗率が低下する傾向が見られ、IL 添加率 2 wt% で $10^{11} \Omega/\text{sq}$ オーダーの、IL 添加率 5 wt% で $10^9 \Omega/\text{sq}$ オーダーの表面抵抗率となった。

プラスチックへの静電気の蓄積を防ぐためには、通常、表面抵抗率を $10^{12} \Omega/\text{sq}$ 以下にすればよいとされており、その点だけからすれば今回、帯電防止性のあるプラスチックができたと言える。しかしながら、平板表面に多数の孔が形成される、表面が荒れる等の問題があるため、加工方法や条件について再度検討する必要がある。

【参考文献】

- 1) 赤松, CMC テクニカルライブラリー116「帯電防止材料の技術と応用」, シーエムシー出版, 372pp., 2002
- 2) 西川ら, 化学の要点シリーズ 37「イオン液体」, 共立出版, 176pp., 2021
- 3) 今泉ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.3, pp37-40, 2022
- 4) Huddleston *et al.*, *Green Chem.* 3, pp156-164, 2001
- 5) MCPP イノベーション合同会社, 特開 2017-179253, 2017-10-05
- 6) 日本産業標準調査会, JIS K 6911:1995 熱硬化性プラスチック一般試験方法