

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1報）

— 帯電防止プラスチックの開発（1） —

今泉茂巳*、栗田貴明*

Development of advanced feature plastics to improve productivity (I)

- Development of antistatic plastics (I) -

IMAIZUMI Shigemi* and KURITA Takaaki*

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、イオン液体を活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に2種類のイオン液体（IL-1、IL-2）を混練し、薄板を試作した。混練温度が170℃（IL-1）または180℃（IL-2）を超えると混練時に褐変が起こった。帯電防止性能については、イオン液体を5 wt%または10 wt%添加した薄板において $10^8 \sim 10^{11} \Omega/\text{sq}$ オーダーの表面抵抗率が得られた。

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。一方、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¹⁾。

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。今回、使用する帯電防止剤として「イオン液体」に着目した。イオン液体は「イオンだけから構成された融点の低い塩」と定義され、多くは融点が100℃以下と定義していることが多い²⁾。イオン液体はイオンが構成単位であることから高い電気伝導性を持つ上、難揮発性、高熱安定性等の優れた性質を持つため、高温で加工するプラスチックでも利用可能であると考えられる。イオン液体を帯電防止剤として活用する研究は、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等で行われてきた。しかし、オレフィン系樹脂に帯電防止性を付与できれば、ホコリ等の異物の混入を嫌い、高いクリーン性が要求される高純度試験用ボトルなど、より幅広い商品展開が可能になる。そこで本研究では、ブロー成形用ポリエチレンの帯電防止性付与を目指し、研究を行うことに

した。

2. 実験

2.1 材料

イオン液体として、今回はアクリル樹脂への少量添加で帯電防止効果が確認されている1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide（以下IL-1）および1-octyl-4-methyl-pyridinium bis(fluorosulfonyl)imide（以下IL-2）を使用した。図1に構造式を示す。これらは市販品を使用した。

ポリエチレン（以下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。

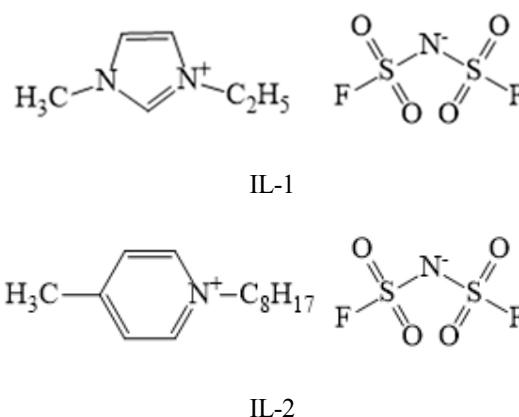


図1 使用したイオン液体の構造式

2.2 イオン液体の混練

イオン液体とPEの混練はプラスチコーダPL-2000（ブラベンダー社）を使用し、温度160～190℃、ローター回転数30 rpmで行った。イオン液体添加量は全体の1、5、10 wt%とし、全体量が30 gとなるように配合

* 化学部

した。はじめにプラスチックの混練ミキサーに PE 樹脂のみを投入してよく溶解させた後、所定量のイオン液体を溶解した樹脂の上からマイクロピペットで滴下して添加した。その後、10 分間混練した。

2. 3 薄板化

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、温度 170℃で 5 分間プレスし、100 mm×100 mm×1 mm の薄板を作製した。

2. 4 イオン液体の熱安定性の確認

使用したイオン液体について、150℃～230℃で 10 分間加熱した時の変化を調べた。ホールスライドガラス 2 枚をホットプレートで 5 分間加熱した後、ホール部に IL-1 および IL-2 を 50 μ L ずつ滴下した。イオン液体の変化を観察しながら 10 分間保持した後、素早くスライドガラスをステンレス板上に移して急冷した。室温まで放冷後、ホールスライドガラス上の残留物の赤外吸収スペクトル測定を行った。

2. 5 赤外吸収スペクトル測定

ホールスライドガラス上の残留物および薄板について、FT/IR-6700 (日本分光(株)) を使用して、1 回反射 ATR 法により赤外吸収スペクトル測定を行った。

2. 6 表面抵抗率の測定

作製した薄板について、ハイレスタ-UP MCP-HT450 ((株)三菱化学アナリテック) により表面抵抗率を測定した。プローブに J ボックス U タイプを使用し、JIS K 6911 に準拠した方法で測定を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 イオン液体の混練および薄板の作製

あらかじめ原料 PE のみを用いて混練操作を行ったところ、混練温度 190℃までは PE は無色であったが、200℃になると若干黄変が見られたため、190℃で各イオン液体を 1 wt%ずつ添加して混練した。その結果、混練物は褐変したため、混練温度を 160、170、180℃と変えて混練を行った。結果を図 2 に示す。IL-1 混練物は 170℃までは無色であったが、180℃で褐変した。一方、IL-2 混練物は 180℃まで無色であった。そこで、褐変の有無と混練物の化学的な違い、表面抵抗率との関係について考察するため、両イオン液体で変色しなかった 170℃と褐変した 190℃で、イオン液体添加量 1、5、10 wt% の混練物を作製し、さらに薄板に加工した。

3. 2 イオン液体の熱安定性

混練による褐変の要因の 1 つとして、イオン液体の分解の可能性が考えられた。そこで、イオン液体を 150、170、190、210、230℃で 10 分間熱処理した際のイオン液体の変化を観察した。

IL-1 は 190℃までは特に変化は見られなかったが、210℃では約 7.5 分後から気泡の発生が始まり、230℃ではそれが約 4 分後にまで早くなった。色は 230℃でわずかな黄変が見られたものの、他の条件では無色であっ



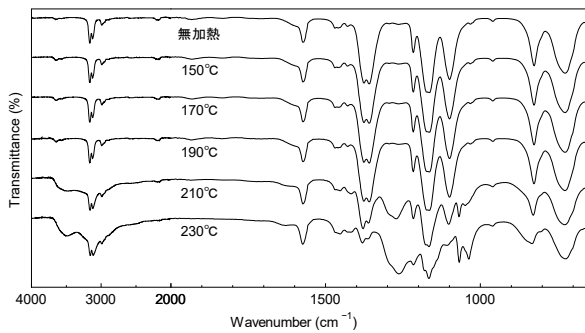
図 2 160℃～190℃で混練したイオン液体 1 wt%混練物

た。また、210℃以上の加熱で放冷後の残留液の中に無色の析出物が見られた。

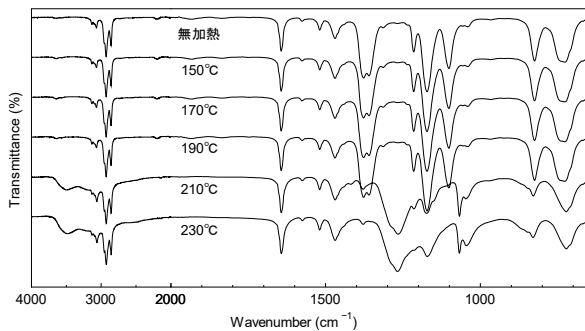
一方、IL-2 では 170℃で微かに褐変が見られ、加熱温度の上昇とともに褐変の程度は激しくなった。また、210℃以上では約 5 分後から気泡が発生した。

図 3 に実験後のイオン液体残留物の赤外吸収スペクトルを示す。どちらのイオン液体も 190℃までは無加熱のイオン液体と似たスペクトルを示すが、210℃以上では 3,500 cm^{-1} 付近、1,270 cm^{-1} 付近、1,070 cm^{-1} 付近、1,050 cm^{-1} 付近に新たなピークが出現し、逆に 1,370 cm^{-1} 付近と 1,100 cm^{-1} 付近のピークが小さくなる現象が見られた。3,500 cm^{-1} 付近に O-H 結合に由来するピークが出現したことから、酸化的な分解が起こったと考えられる。

イオン液体を 5 wt%または 10 wt%添加し、170℃および 190℃で混練したものから作製した薄板の赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。図 3 の温度 210℃以上で見られた 3,500 cm^{-1} 付近の O-H 結合ピークや、1,270 cm^{-1} 付近

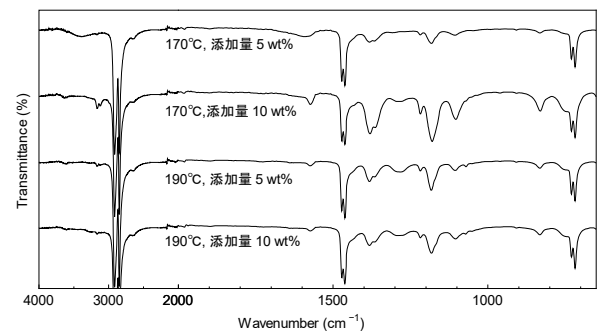


IL-1

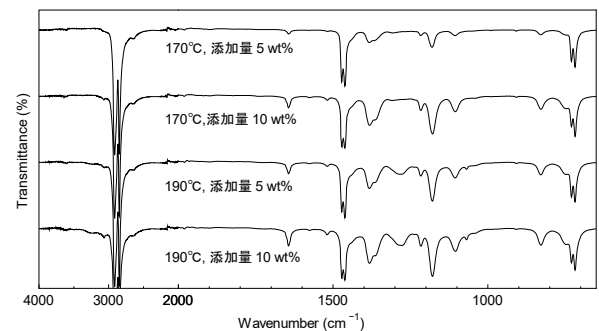


IL-2

図3 イオン液体加熱物の赤外吸収スペクトル



IL-1



IL-2

図4 イオン液体添加薄板の赤外吸収スペクトル

のピークがいくつかの薄板で見られ、混練中に発生したせん断熱によりミキサー内が設定温度以上になり、イオン液体が多少分解した状態で存在していると考えられる。しかし、このことと混練物の褐変との関係性は現時点では明らかになっておらず、さらなる検討が必要である。

なお、イオン液体の分解に起因する吸収ピークの大きさに、混練温度との相関は見られなかった。混練時の樹脂の実温度を含めた混練の状態について詳細に検討する必要があると考えられる。

3. 4 薄板の表面抵抗率

薄板の表面抵抗率測定結果を表1に示す。全体的にはIL-2を添加した方が、表面抵抗率が1桁低くなる傾向が見られた。添加量が少ない場合は非常に表面抵抗率が大きく、今回使用した抵抗率計では測定できなかった。IL-1混練物では、いずれの混練温度でも添加率10 wt%でのみ測定値が得られ、 $10^{10} \sim 10^{11} \Omega/\text{sq.}$ オーダーであった。一方、IL-2混練物については、170°Cでは添加量10 wt%のみ $10^{10} \Omega/\text{sq.}$ オーダーの表面抵抗率が得られたが、190°Cでは添加量5 wt%で $10^{11} \Omega/\text{sq.}$ オーダーの表面抵抗率が得られ、添加量10 wt%では $10^8 \Omega/\text{sq.}$ オーダーまで低下した。両イオン液体について、190°C混練物

表1 薄板の表面抵抗率

添加量 (wt%)	表面抵抗率 ($\Omega/\text{sq.}$)			
	IL-1		IL-2	
	170°C混練	190°C混練	170°C混練	190°C混練
0	OVER	OVER	OVER	OVER
1	OVER	OVER	OVER	OVER
5	OVER	OVER	OVER	7.9×10^{11}
10	1.0×10^{11}	1.8×10^{10}	5.9×10^{10}	4.9×10^8

*OVER：測定上限超

は、褐変はするものの、同じ添加量の170°C混練物よりも小さな表面抵抗率を示した。

4. まとめ

2種類のイオン液体をブロー成形用PE樹脂に添加して、帯電防止プラスチックの開発を試みた。混練温度170°Cまでは両イオン液体とも混練物は無色であったが、混練温度を上げると褐変した。

イオン液体自体、約200°C以上の熱をかけると発泡や褐変が起り、薄板においてもイオン液体が一部分解された状態で存在することが示唆された。しかし、このことと混練物の褐変の関係性は今後の検討課題となった。

また、混練物の褐変についてはミキサー内温度が上昇しPE樹脂が分解したという可能性もあり、混練時の樹脂の実温度を含めた混練の状態について詳細に検討する必要がある。

薄板の表面抵抗率を測定した結果、イオン液体を 10 wt %添加した薄板で $10^8 \Omega/\text{sq}$.オーダーの表面抵抗率が得られた。また、190℃混練物は、同じ添加量の 170℃混練物よりも小さな表面抵抗率を示した。この原因は不明であるが、混練温度とイオン液体の分散性を検討する必要がある。

今後、より熱安定性の高いイオン液体の選定、混練抵抗を低下させる加工条件や相溶化剤、滑剤等の添加剤の併用を検討する必要があると考えられる。さらに、イオン液体は高価であるので、できるだけ少量で機能を発現させる手法を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