

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9報）

ー帯電防止プラスチックの開発(3)ー

今泉茂巳*

Development of advanced feature plastics to improve productivity (IX)

- Development of antistatic plastics (III) -

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、永久帯電防止剤の活用について検討した。ブロー成形用ポリエチレンと2種類の永久帯電防止剤（PAA-1, PAA-2）、さらに一部の試作では、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た後、150℃での熱プレスにより100 mm×100 mm×2 mmの平板に加工した。試作された平板はほぼ無色であった。PAA-1を使用した場合、添加量20 wt%以上で熱プレス時の帯電防止剤のブリードアウトが顕著になった。表面抵抗率は添加量とともに低下し、添加量20 wt%以上で、蓄電防止レベルの $10^9 \Omega/\text{sq.}$ オーダーの値が得られた。一方、PAA-2を使用した場合、添加量を増やしても熱プレス中のブリードアウトはほとんどなく、表面状態はきれいであった。しかし、表面抵抗率の低下はPAA-1と比べ全体的に小さく、添加量30 wt%でも $10^{11} \sim 10^{12} \Omega/\text{sq.}$ にとどまった。

1 はじめに

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っている。過去2年間の研究において、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¹⁾をブロー成形用高密度ポリエチレン樹脂（以下、PE樹脂）に添加して帯電防止性の付与を試みた。その結果、イオン液体OMP-TFSIを5 wt%添加することにより、蓄電防止レベルである $10^9 \Omega/\text{sq.}$ の表面抵抗率が得られた²⁾。しかし、帯電防止剤のブリードアウトにより表面が平滑ではなく、PE樹脂に液体を混練するハンドリングの難しさに加え、イオン液体のコスト（数万円/kg）を考慮すると、現実的な手法ではないと考えられる。そこで、今後は市販の永久帯電防止剤を活用し、ブロー成形を中心に、低コストで効果的な加工技術について検討することにした。

永久帯電防止剤は導電性ユニットを組み込んだ親水性高分子であり、高分子型帯電防止剤とも呼ばれる³⁾。高分子であるため樹脂内部に留まりやすく、低分子の界面活性剤型帯電防止剤に見られる布拭きや水洗いなどによる効果の消失が少ないため、効果の持続性があるという特長がある³⁾。

ブロー成形は、化粧品、洗剤などの容器類、飲料ボトル、ポリタンクなどの中空の製品を作るのに用いられる。ホコリを嫌う環境で使用される容器類、可燃性液体用ボトル、試薬ボトル等については帯電防止性が求められており、帯電防止ブロー成形製品はこれらの分野において大きな市場がある。また、ブロー成形は多層加工（多層ブロー）が可能であり、帯電防止性が必要となる表層の

みに帯電防止剤を含む薄い層を形成することができれば、低コスト化が可能になる。ブロー成形については、射出成形と比べ帯電防止技術についての研究が進んでおらず、帯電防止剤添加量と帯電防止効果の関係、成形品内部の微細構造（導電経路の形成状態）、帯電防止剤のブリードアウトを制御した加工方法、加工方法と物性（強度、耐久性）の関係等は明確になっておらず、試行錯誤している状況である。

そこで本年度は、これらの基礎技術の把握のためにブロー成形用樹脂と市販の永久帯電防止剤を混合して平板を試作し、帯電防止効果、外観、帯電防止剤の分散状態（微細構造）を評価した。

2 実験

2.1 材料

市販の2種類の永久帯電防止剤（PAA-1, PAA-2）を使用した。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。一部の試作では、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（Arkema S.A.製、MAH グラフト率：0.1～0.3%）を使用した。

2.2 平板の試作

永久帯電防止剤は、あらかじめ70℃（PAA-1）または80℃（PAA-2）で4時間以上乾燥した。添加量は5, 10, 20, 30 wt%とした。相溶化剤を添加した試作では、重量比でPE樹脂：相溶化剤＝95：5とした。総重量が45 gになるように各材料を秤量した。

これらの材料を秤量してプラスチック製容器に入れ、薬さじで簡単に混合した後、ラボプラストミル4C150（(株)東洋精機製作所）により、R-60型ミキサー（内容積60 mL）を使用し、温度190℃、ブレード回転速度

* 化学部

30 rpm で 10 分間混練した。

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。作製方法は、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、150℃で 10 分間プレスした。

なお、1 条件について 3 回試作（混練+熱プレス）を行った。

2.3 表面抵抗率の測定

JIS K 6911⁴⁾ に従い、あらかじめ平板を温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 5\% \text{RH}$ 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)）により表面抵抗率を測定した。プローブは UR-100 を、ガード電極はレジテابل UFL の金属面を使用した。電圧を印加して 1 分後の値を表面抵抗率とした。

2.4 破断面の観察

平板から幅 6 mm の短冊片を切り出し、液体窒素に浸して凍結破断した。得られた破断面を小型低真空電子顕微鏡 JSM-IT100（日本電子(株)）により観察した。

3 結果及び考察

3.1 平板の試作

試作した平板はほぼ無色であった（図 1）。熱プレス時において、PAA-1 を添加したものは、添加量が増えるにつれて帯電防止剤のブリードアウトが著しくなり、添加量 20 wt% 以上では、上下のポリイミドフィルムに帯電防止剤がしっかりと付着していた。一方、PAA-2 では添加量に関係なく、ブリードアウトはほとんど見られなかった。PAA-2 の融解温度は $76 \sim 165^\circ\text{C}$ （カタログ値）で、PAA-1 の融点約 92°C （カタログ値）より高いのに加え、PAA-2 の方が PE 樹脂との相溶性が良好であることがブリードアウトしない理由であると考えられる。

3.2 平板の表面抵抗率

各条件で試作された平板の表面抵抗率を図 2 に示す。帯電防止剤無添加の平板および PAA-2 を 5 wt% 添加した平板については、測定上限 ($9.99 \times 10^{16} \Omega/\text{sq.}$) を超え、測定できなかった。

いずれの帯電防止剤についても、添加量を増やすにつれて表面抵抗率が低下した。

PAA-1 の場合、添加量 20 wt% 以上で蓄電防止レベルの $10^9 \Omega/\text{sq.}$ オーダーに達し、IC パッケージに用いるレベルの帯電防止性能を有することを確認できた（表 1）。また、添加量 5 wt% では相溶化剤を添加しない方が明らかに小さな表面抵抗率を示したが、添加量 10 wt% 以上になると相溶化剤の影響はほとんど見られなかった。

一方、PAA-2 の場合、添加量 30 wt% でも $10^{11} \sim 10^{12} \Omega/\text{sq.}$ までは低下しなかった。また、特に添加量が少ない場合に、相溶化剤を添加することによりさらに表面抵抗率が低下した。したがって、帯電防止剤によっては相溶化剤の影響を考慮する必要がある。

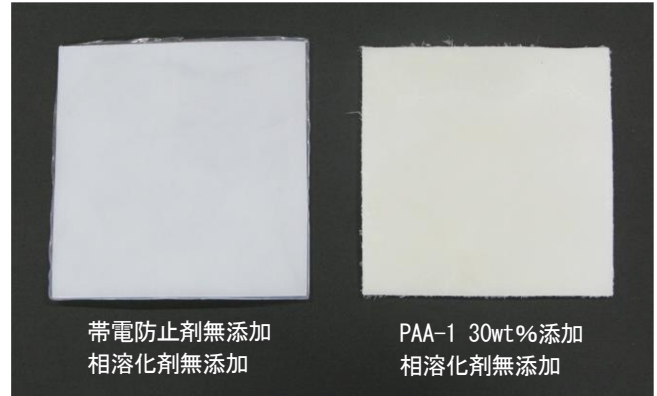


図 1 試作した平板

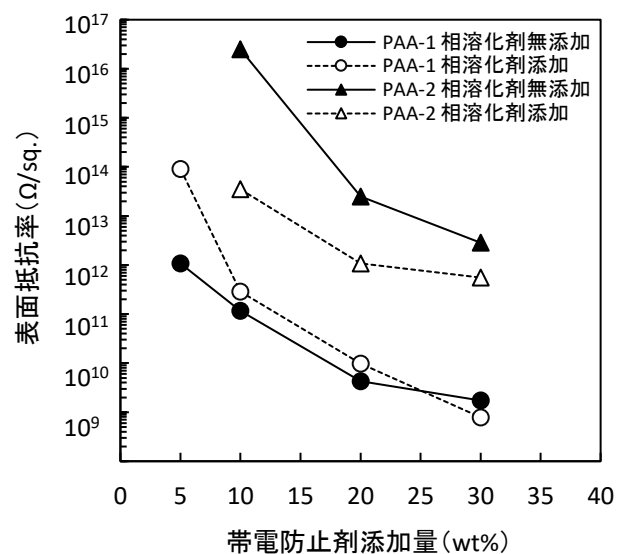


図 2 平板の表面抵抗率

3.3 破断面の観察

PE 樹脂のみで試作した平板、PAA-1 および PAA-2 を 5 wt% または 20 wt% 添加し、相溶化剤を添加しないで試作した平板の破断面の SEM 観察像を図 3 に示す。

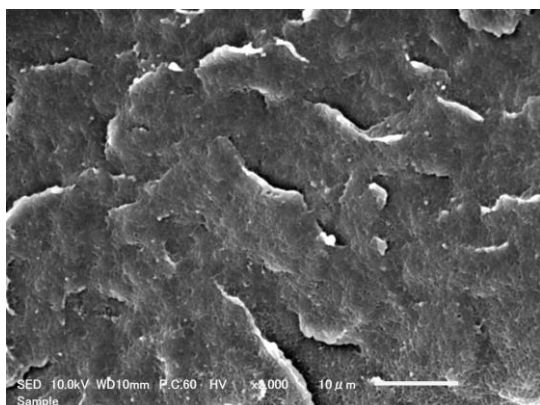
PE 樹脂のみの平板（図 3 a）では破断面に特徴的な構造は見られなかった。一方、帯電防止剤を添加した平板の破断面（図 3 b）～e）には網目状の構造がみられ、ミクロンオーダーの網目の内部の所々に塊状のものが確認された。また、PAA-2 では添加量の違いによる破断面の違いはほとんどなかったが、PAA-1 では、添加量が 20 wt% になると網目の内部が詰まっているような状態が観察された。

永久帯電防止剤を使った帯電防止においては、帯電防止剤がマトリックス樹脂と完全には相溶せずミクロに分散することと、帯電防止剤の形状を筋状または網目状に制御し、導電経路を形成させることが重要であると言われている³⁾。この網目状構造や塊が帯電防止剤の導電経路と関係するかどうかは現時点では明らかにできておら

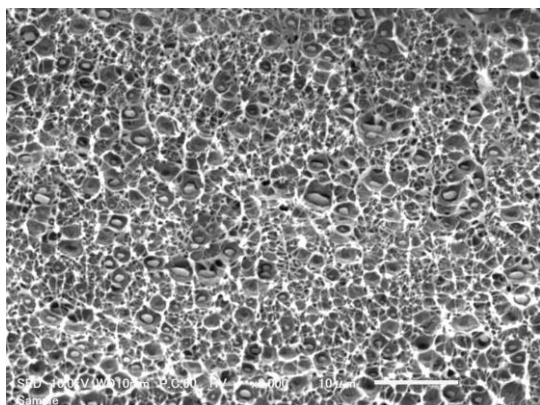
表1 帯電防止の目的

表面抵抗率 ($\Omega/\text{sq.}$)	帯電現象	目 的	例
$10^{13} \leq$	静電荷が蓄積する	絶縁	絶縁材料
$10^{12} \sim 10^{13}$	帯電する	静的状態での障害防止	埃防止
$10^{10} \sim 10^{12}$	帯電するがすぐ減衰	動的状態での障害防止	フィルム, 繊維製造工程
$10^8 \sim 10^9$	帯電しない	蓄電防止	IC パッケージ
$10^7 \sim 10^8$	帯電しない	導電性付与	静電記録紙用導電剤

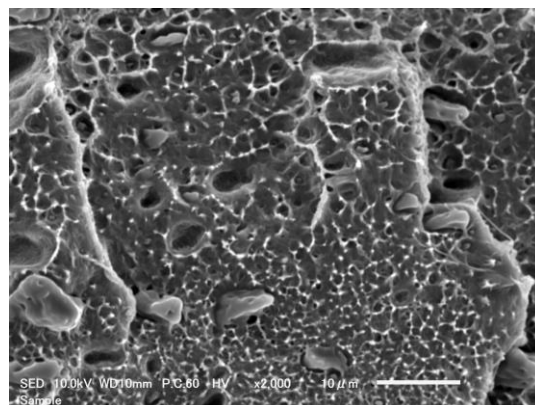
* 参考文献3中の表を一部改変



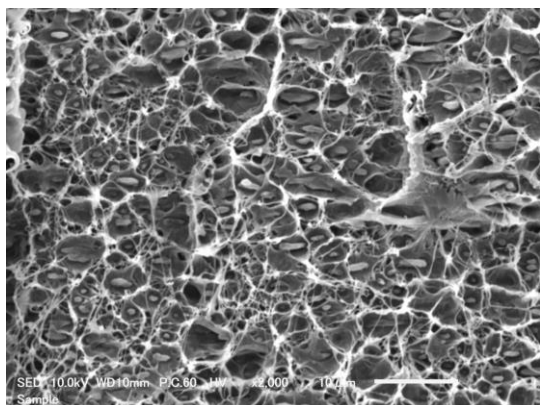
a) PE 樹脂のみ



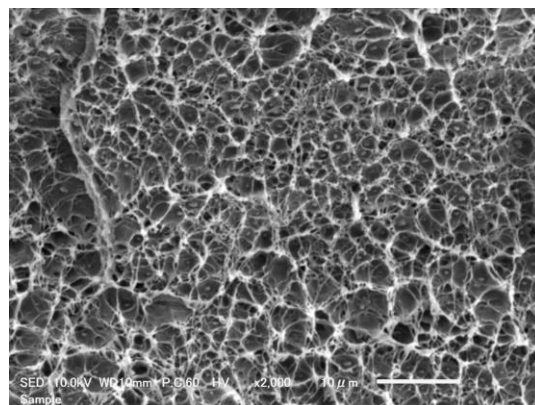
b) PAA-1 5 wt%添加



c) PAA-1 20 wt%添加



d) PAA-2 5 wt%添加



e) PAA-2 20 wt%添加

図3 破断面のSEM観察像(2,000倍)

ず、今後の課題である。また、最終的にはブロー成形試作品で観察する必要がある。

4 まとめ

2 種類の永久帯電防止剤（PAA-1, PAA-2）を添加したブロー成形用ポリエチレンの平板を試作し、表面抵抗率による帯電防止性の評価を行った。

試作された平板はほぼ無色であった。

PAA-1 を使用した場合、添加量 20 wt% 以上で熱プレス時の帯電防止剤のブリードアウトが著しくなった。表面抵抗率は添加量とともに低下し、添加量 20 wt% 以上で、蓄電防止レベルである $10^9 \Omega/\text{sq.}$ オーダーの値が得られた。

一方、PAA-2 を使用した場合、添加量を増やしても熱プレス中のブリードアウトはほとんどなく、表面状態は平滑できれいであった。しかし、表面抵抗率の低下は PAA-1 と比べ全体的に小さく、添加量 30 wt% でも $10^{11} \sim 10^{12} \Omega/\text{sq.}$ にとどまった。

今回選択した 2 つの永久帯電防止剤の場合、PAA-1 の方がブロー成形用 PE 樹脂に対する帯電防止効果が大きく、20 wt% 以上添加することにより、相溶化剤を併用することなく蓄電防止レベルの帯電防止性が得られることが明らかになった。しかし、製造コストの点から言えば添加量 20 wt% は多いため、多層ブローなど、より帯電防止剤使用量が少なくなる工夫を考える必要がある。また、添加量が多いと PAA-1 のブリードアウトが目視で確認できるレベルになり、外観的に問題が生じるため、この点についても解決する必要がある。

今後は、コストを含めた、効率的な帯電防止効果発現のためのブロー成形加工条件を検討していく必要がある。

【参考文献】

- 1) 西川ら, 化学の要点シリーズ 37「イオン液体」, 共立出版, pp176, 2021
- 2) 今泉, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.4, pp27-30, 2023
- 3) 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, pp372, 2002
- 4) 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