

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13報）

－帯電防止プラスチックの開発(4)－ 今泉茂巳*

Development of advanced feature plastics to improve productivity (XIII) - Development of antistatic plastics (IV) - IMAIZUMI Shigemi*

本研究では、着色可能で帯電防止性が湿度に依存せず長期間維持されるプラスチックの開発を行っている。本年度は、帯電防止剤のブリードアウトがない加工を目指して、融点が高い永久帯電防止剤の使用について検討した。ブロー成形用高密度ポリエチレン樹脂に永久帯電防止剤、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、140℃または180℃での熱プレスにより100 mm×100 mm×2 mmの平板に加工した。140℃でプレスすることにより帯電防止剤のブリードアウトがほとんどない平板を作製することができた。平板は若干茶色を呈したが、濃色の着色であれば問題とならない程度であった。平板の表面抵抗率は帯電防止剤添加量とともに低下し、添加量30 wt%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。

1 はじめに

ブロー成形は、化粧品や洗剤などの容器類、飲料ボトル、ポリタンクなどの中空製品の成形に用いられる。ホコリの付着・混入を嫌う製品の容器類、静電気火災の危険性がある可燃性液体用の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。

本研究では、蓄電防止レベルの帯電防止性（目標：表面抵抗率 $10^9 \Omega/\text{sq}$. 以下）を持つとともに湿度に依存せず長期間維持され、かつ、着色可能なブロー成形用帯電防止プラスチックの開発を行っている。過去3年間の研究において、イオン液体や永久帯電防止剤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。イオン液体を添加した場合、5 wt%の添加により目標とする $10^9 \Omega/\text{sq}$.の表面抵抗率が得られたが、イオン液体のブリードアウト、液体であるイオン液体を混練するハンドリングの難しさ、イオン液体のコスト等の問題から現実的な手法ではないと考えられた¹⁾²⁾。次に、比較的安価で、樹脂内部に留まりやすいため効果の持続性がある2種類の永久帯電防止剤（PAA-1、PAA-2）による帯電防止性付与を試みた。その結果、PAA-1を20 wt%添加することにより目標とする表面抵抗率に達した³⁾が、熱プレス時に帯電防止剤のブリードアウトが生じ、製品上大きな課題が残った。さらに、添加量20 wt%はコスト的に現実的ではなかった。

本年度は、目標の帯電防止性能（表面抵抗率）を維持しつつ帯電防止剤のブリードアウトのない加工を目指し、融点の高い永久帯電防止剤の使用について検討した。

2 実験

2.1 材料

市販の永久帯電防止剤（以下、PAA-3とする）を使用した。PAA-3の融点は163℃（カタログ値）で、昨年度使用したPAA-1（融点約92℃、カタログ値）よりも高いため、樹脂への添加時のブリードアウトを抑制できる可能性がある。PE樹脂はノバテック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 平板の作製

1つの条件について3回、混練と熱プレスを行った。PAA-3添加量は5~30 wt%とした。相溶化剤を添加した作製では、PE樹脂：相溶化剤=95：5（重量比）とした。PAA-3は80℃で4時間以上乾燥した後使用した。これらの材料を総重量77gになるように秤量し、ラボプラストミル4C150（(株)東洋精機製作所）により混練した。ミキサーはR-100型（内容積100 mL）を使用し、混練温度190℃、ブレード回転速度30 rpm、混練時間10分とした。

混練物は、小型熱プレス機AH-2003C（アズワン(株)）により140℃または180℃で5分間プレスし、100 mm×100 mm×2 mmの平板を作製した。

2.3 表面抵抗率の測定

JIS K 6911に従い、平板の状態調節を温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 5\% \text{RH}$ で90時間行った。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ーブル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。

* 化学部

2.4 破断面の観察

平板から幅 5 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 平板の作製

はじめに PAA-3 の融点 163°Cより高い 180°Cで熱プレスしたところ、平板表面に白いものがブリードアウトした。そこで、熱プレス温度を徐々に下げた結果、140°Cでブリードアウトはほぼなくなった。しかし、140°Cは PE 樹脂の融点 130°Cより 10°Cしか高くないため、平板表面に若干の凹凸が残った。これは部分的に PE 樹脂の溶融不足が生じている可能性があり、温度制御を適正化する必要があると考えられる。

混練物および平板は若干茶色を呈した（図1）。無色や薄色の製品では問題となる可能性があるが、濃色の着色であれば問題とならない程度であると考えられる。なお、PAA-3 自体が淡茶色であり、それが一因であると考えられる。

3.2 平板の表面抵抗率

平板の表面抵抗率を図2に示す。表面抵抗率の値は各条件で作製した3枚の平板の平均値である。180°Cで熱プレスを行った平板については、表面の析出物を不織布ワイパーで拭き取ってから測定を行った。

PAA-3 無添加の平板については、測定上限 ($9.99 \times 10^{16} \Omega/\text{sq.}$) を超え、測定できなかった。また、PAA-3 添加量 5 wt% については、相溶化剤無し、熱プレス温度 140°Cの平板は測定上限を超えたため測定できず、その他の3条件の平板についても3枚の平板で測定値が大き

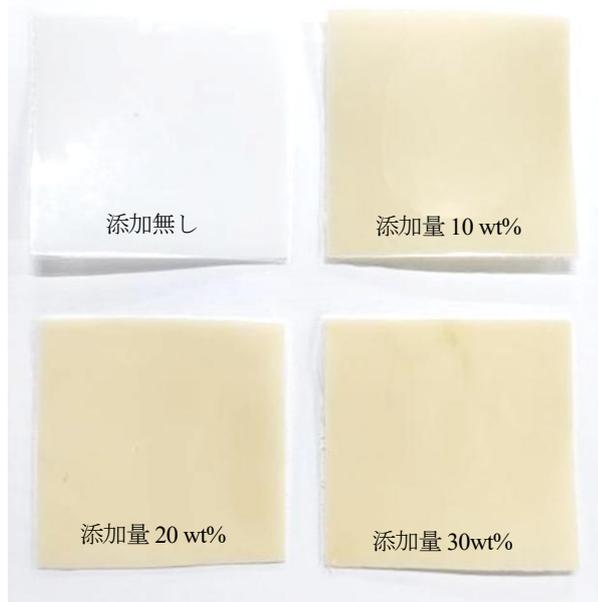


図1 試作した平板

くばらついた。

いずれの作製条件についても、PAA-3 添加量を増やすにつれて表面抵抗率が低下した。相溶化剤の添加による帯電防止性能の向上は見られず、相溶化剤は必要ないことが明らかになった。

PAA-3 添加量 30 wt% で目標である表面抵抗率 $10^9 \Omega/\text{sq.}$ に達した。しかし、これは前年度 PAA-1 を使用した場合に、ブリードアウトの問題があるものの添加量 20 wt% 以上で $10^9 \Omega/\text{sq.}$ に達した³⁾ のと比べると、添加量が多く必要となる結果となった。

3.3 破断面の観察

平板（相溶化剤無添加）の凍結破断面の SEM 画像を図3に示す。PAA-3 添加量 5 wt%、熱プレス温度 140°Cの平板 (a)-1) 以外の全ての平板において、以前の永久帯電防止剤 PAA-1、PAA-2 と同様、スポンジ様の構造がみられた。140°C熱プレス平板の方が全体的に目が細かく、PAA-3 添加量 20 wt% 以上でかなり目の内部が詰まっている様子が確認された。一方、180°C熱プレス平板では目が粗く、PAA-3 添加量 20 wt% でいくらか内部が詰まり、添加量 30 wt% になるとかなり目の内部が詰まっていた。この内部に詰まっているものが PAA-3 であれば帯電防止性に大きく関係していると考えられるが、現時点では明らかになっておらず、今後詳細な分析を行っていく予定である。

なお、この結果はあくまでも熱プレス平板によるものであり、ブロー成形では異なる可能性があるため、最終的にはブロー成形試作品で観察する必要がある。

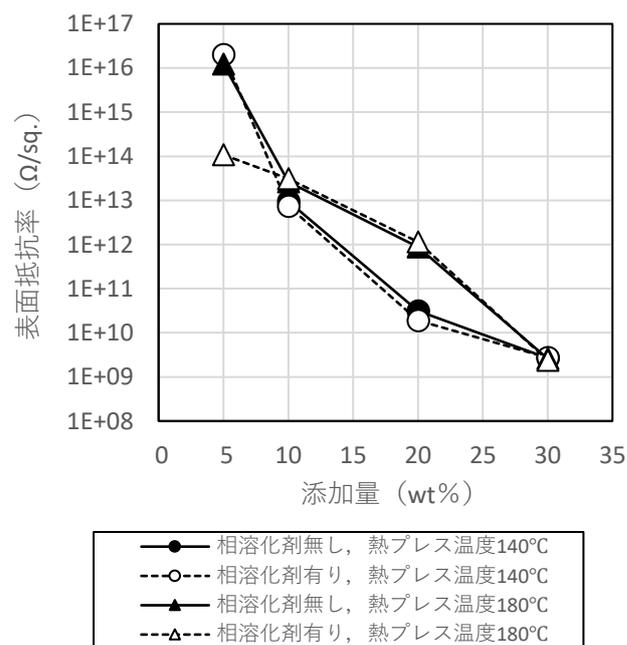
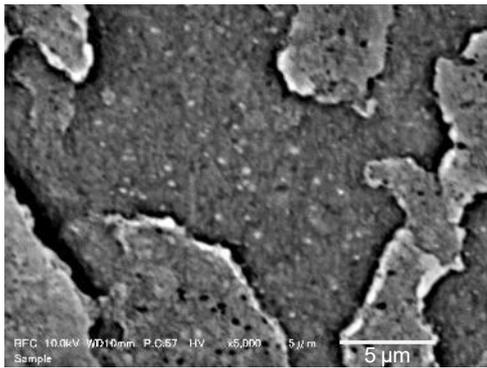
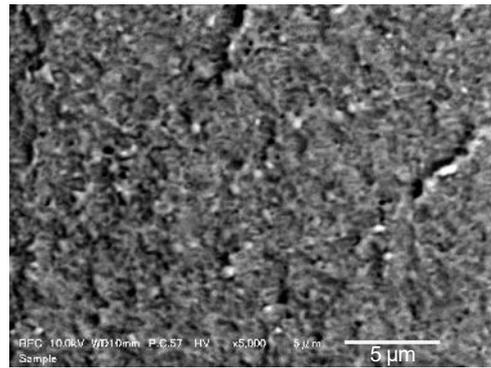


図2 平板の表面抵抗率

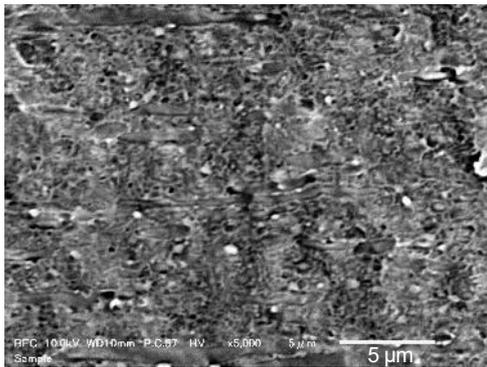
a) 熱プレス温度 140°C



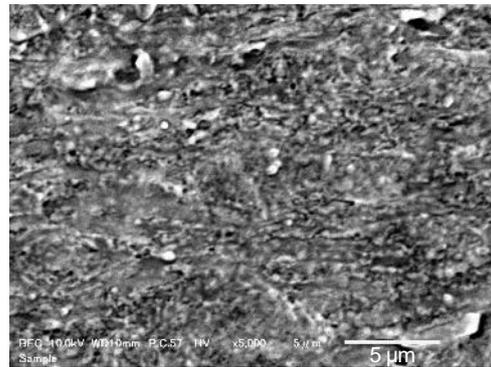
a)-1 添加量 5 wt%



a)-2 添加量 10 wt%

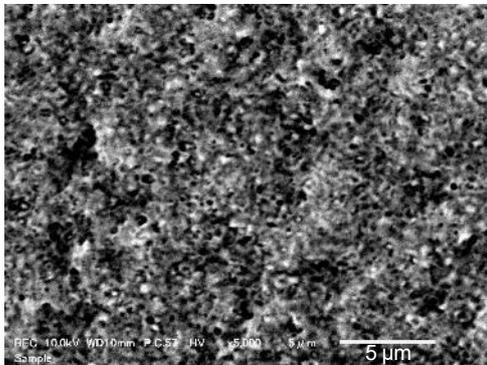


a)-3 添加量 20 wt%

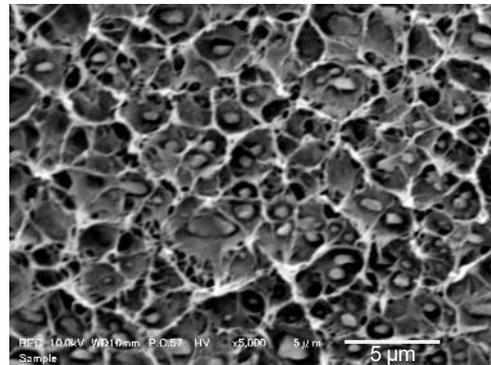


a)-4 添加量 30 wt%

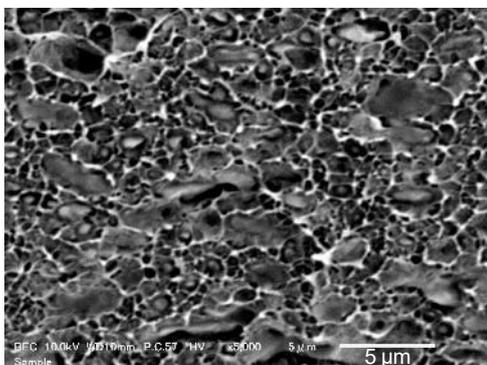
b) 熱プレス温度 180°C



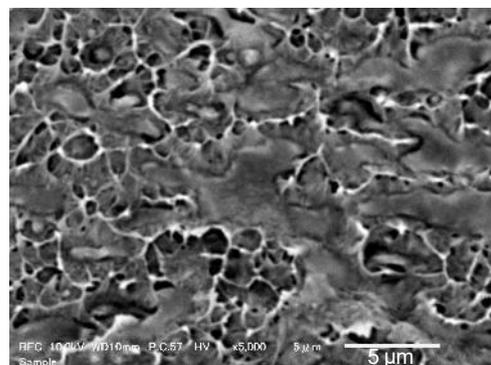
b)-1 添加量 5 wt%



b)-2 添加量 10 wt%



b)-3 添加量 20 wt%



b)-4 添加量 30 wt%

図3 破断面のSEM観察像

4 まとめ

帯電防止剤のブリードアウトがない加工を目指し、融点の高い永久帯電防止剤 PAA-3 を添加したブロー成形用ポリエチレンの平板を作製し、表面抵抗率による帯電防止性の評価を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) 試作された平板は若干茶色を呈したが、濃色で着色すれば問題とならない程度であると考えられた。
- 2) 平板の凍結破断面を SEM 観察したところ、ほとんどの平板でスポンジ様の構造が確認され、PAA-3 添加量の増加とともに目の内部が詰まっていく状態が観察された。
- 3) 帯電防止性については、PAA-3 を 30 wt% 添加し、140℃で熱プレスすることにより、帯電防止剤のブリードアウトがなく、蓄電防止レベルである $10^9 \Omega/\text{sq}$ の表面抵抗率を得ることができた。しかし、添加量 30 wt% はやはりコスト的に現実的ではなく、低コストな加工のためには、今後、多層ブロー等により表層のみ帯電防止剤が存在する構造にする等の工夫を検討していく必要がある。

【参考文献】

- 1) 今泉,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.3, pp37-40,2022
- 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) 今泉,岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.5, pp37-40,2024