

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17報）

ー 帯電防止プラスチックの開発（5）ー

今泉茂巳*、林浩司*

Development of advanced feature plastics to improve productivity (XVII)

- Development of antistatic plastics (V) -

IMAIZUMI Shigemi* and HAYASHI Koji*

永久帯電防止剤 PAA-1 を 20 wt% 添加したブロー成形グレードのポリエチレン平板と PAA-3 を 30 wt% 添加した同平板について、帯電防止効果の湿度依存性を検討した。その結果、湿度が低くなるにつれて表面抵抗率が大きくなる傾向が見られた。PAA-1 添加平板の方がその傾向は大きかったが、湿度 20%RH でも $10^{11} \Omega/\text{sq.}$ の表面抵抗率で「帯電するがすぐ減衰する」程度の帯電防止性は有していた。これらの平板を 30 回繰り返し水洗した時の帯電防止効果の持続性について調べた結果、PAA-1 添加平板では、水洗前 $10^9 \Omega/\text{sq.}$ であった表面抵抗率が 10 回水洗までに $10^{12} \Omega/\text{sq.}$ に上昇し、それ以降はあまり変化しなかった。一方、PAA-3 添加平板では水洗による表面抵抗率の変化は見られなかった。多層ブロー成形に向けた予備検討として、板厚を 2 mm から 0.3 mm まで薄くした時の表面抵抗率の変化を調べたところ、いずれの平板についても板厚を薄くしても表面抵抗率は大きく変化せず、多層ブロー成形により表層のみ帯電防止剤添加プラスチックになっても問題がないことが示唆された。

県内企業により、2 種類の永久帯電防止剤を使用して 5L 扁平缶の試作を行った。表面抵抗率は $10^8 \sim 10^9 \Omega/\text{sq.}$ で十分な耐電防止性を有していた。色は若干黄色を呈したが、色を付ければ問題ない程度であった。しかし、現状では、ピンチオフ部の強度が低い場合やピンチオフ部が完全に融着せずに一部割れるといった問題があり、成形条件のさらなる検討が必要であると考えられる。

1 はじめに

化学工場等で使用される試薬容器には金属製やガラス製のものが多いが、これらの容器は重く、ガラス容器においてはぶつけて割れる危険性もあり、扱いにくい。そのため、軽くて割れないプラスチック製容器が求められている。しかしながら、プラスチックは静電気を蓄積しやすいため、プラスチック製試薬容器には、ほこり等異物の混入や静電気火災を防ぐために帯電防止性を付与する必要がある。これまでプラスチックへの帯電防止性付与は基本的に射出成形品について行われているが、容器のようなブロー成形品への帯電防止性付与については見がない。

プラスチックへの帯電防止性付与にはカーボンブラックや界面活性剤系帯電防止剤（低分子型帯電防止剤）が広く使用されている。しかしながら、カーボンブラックを添加したプラスチックは黒色であり、着色が不可能なため用途が限られる¹⁾。また、界面活性剤系帯電防止剤を添加したプラスチックは帯電防止効果に湿度依存性があり、乾燥した環境では十分な効果が現れない¹⁾。さらに、帯電防止剤が表面にブリードアウトし、布拭きや水洗いにより失われてしまうため、効果が長続きしない¹⁾。

そこで本研究では、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、それが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きた。

ブロー成形グレードの高密度ポリエチレン（以下、PE 樹脂とする）に永久帯電防止剤（高分子型帯電防止剤）を添加して混練した後、熱プレスして作製した平板の帯電防止効果を評価したところ、永久帯電防止剤を 20～30 wt% 添加することにより表面抵抗率が $10^9 \Omega/\text{sq.}$ まで低下することが明らかになった²³⁾。しかしながら、20～30 wt% の帯電防止剤の添加は、製造コストが大幅に増加し商品化が難しいため、多層ブロー成形により表層のみ帯電防止剤添加プラスチックにする等の工夫が必要であると考えられた。

本年度は、平板の帯電防止効果の湿度依存性および繰り返し水洗に対する帯電防止効果の持続性について明らかにするとともに、多層ブロー成形に向けた予備検討として、板厚を薄くしていった時の表面抵抗率の変化について調べた。また、県内企業により 5L 扁平缶の試作を行った。これらについて報告する。

2 実験

2.1 材料

これまで、3 種類の永久帯電防止剤（PAA-1、PAA-2、PAA-3 とする）と、PE 樹脂としてノバテック HD HB216R（日本ポリエチレン(株)）を使用して検討を行ってきた²³⁾。そのうち、帯電防止効果が大きかった PAA-1 と PAA-3 を添加した平板（100 mm×100 mm）について、効果の湿度依存性、水洗に対する持続性、および、板厚との関係を検討した。

5L 扁平缶の試作では、永久帯電防止剤として PAA-1

* 化学部

と同じメーカーの製品（PAA-4 とする）と PAA-3 と同じメーカーの製品（PAA-5 とする）、PE 樹脂としてノバテック HD HB233R（日本ポリエチレン(株)）を使用した。

2.2 湿度依存性試験

以前の実験で $10^9 \Omega/\text{sq.}$ の表面抵抗率が得られた PAA-1 を 20 wt% 添加した平板²⁾（以下、PAA-1-20 とする）と PAA-3 を 30 wt% 添加した平板³⁾（以下、PAA-3-30 とする）について、いずれも 2 枚使用して試験を行った。

環境試験室（エスベック(株) TBR-4EAOPT）内で試験を行った。温度は 20°C（一定）で、湿度を 20、40、65、80%RH に設定した。試験片を各湿度で 24 時間静置した後、両面の表面抵抗率を測定し、平均値をとった。

2.3 水洗に対する帯電防止効果の持続性評価

2.2 で使用した PAA-1-20 と PAA-3-30 について、いずれも 2 枚使用して試験を行った。

水を張ったバット中に試験片を入れ、水道水を流しながら不織布ワイパー（日本製紙クレシア(株) テクノパワークロスレイ）で表・裏面について全面を 3 回に分けて一方向に軽く拭いた。試験片を流水で洗い、蒸留水中に浸漬後、新しい不織布ワイパーで水分を吸い取り、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 4\%\text{RH}$ 環境下に 7 時間以上静置した。この作業を 30 回繰り返した。

水洗前と水洗 10 回後、20 回後、30 回後に、 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 4\%\text{RH}$ で約 60 時間試験片を状態調節した後、両面の表面抵抗率を測定し、平均値をとった。

2.4 板厚による表面抵抗率の変化

PAA-1-20 と PAA-3-30 について、以前に作製した混練物を使用して、熱プレスにより厚さ 0.3mm、0.5 mm、1 mm、2 mm の平板を各 3 枚ずつ作製した。小型熱プレス機（アズワン(株) AH-2003C）を使用し、PAA-1-20 は 150°C で、PAA-3-30 は 140°C で、10 分間プレスした。JIS K 6911 に従い $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $65 \pm 4\%\text{RH}$ で 90 時間状態調節を行った後、表面抵抗率を測定し平均値をとった。

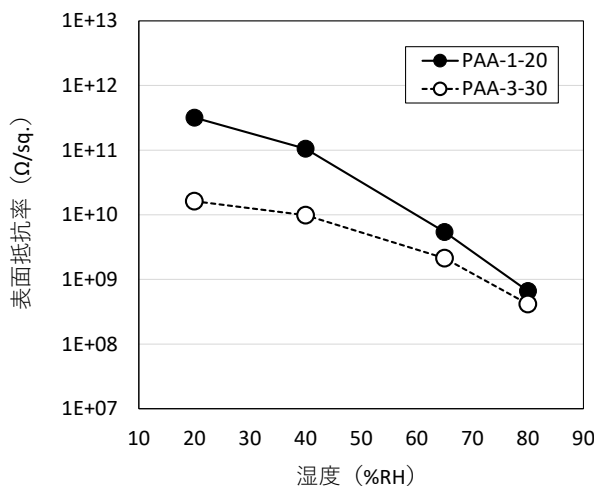


図1 表面抵抗率の湿度依存性 (n = 4)

2.5 容器の試作

県内企業の協力により、PE 樹脂に永久帯電防止剤 PAA-4 と PAA-5 を 20% 添加して 5L 扁平缶を試作した。成形温度は 180°C で、単層ブローで行った。試作容器について、表面抵抗率測定と引張試験を行った。

2.6 表面抵抗率の測定

高抵抗率計（日東精工アナリテック(株) ハイレスタ-UX MCP-HT800）により測定した。

平板については UR-100 プローブを使用し、ガード電極としてレジテーパー UFL を使用した。なお、レジテーパーについては基本的に金属面を使用した。板厚が薄い場合に金属面を使用すると測定の精度が悪くなる可能性があるため、2.4 の試験のみテフロン面を使用した。

試作容器については、容器側面に URS プロローブを押し当てて測定した。1 つの容器について位置を変えて 3 ヶ所測定し、平均値をとった。

いずれの測定でも印加電圧は 500 V を基本とし、測定可能な範囲を外れた場合のみ 250 V で測定した。測定値は短時間で安定したため、測定開始後 1 分後の数値を表面抵抗率とした。

2.7 試作容器の引張試験

容器側面とピンチオフ部について、約 10 mm 幅の短冊状試験片を切り出し、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\%\text{RH}$ で 48 時間状態調節を行った。その後、万能試験機（Instron Corporation 5985 型）を使用し、容器側面はチャック間距離 50 mm、引張速度 100 mm/min で、ピンチオフ部はチャック間距離 25 mm、引張速度 10 mm/min で試験を行った。

3 結果および考察

3.1 帯電防止性の湿度依存性

PAA-1-20 と PAA-3-30 の温度 20°C 、湿度 20～80%RH での表面抵抗率測定結果を図 1 に示す。いずれも湿度が低くなると表面抵抗率が増加する傾向が見られ、その傾

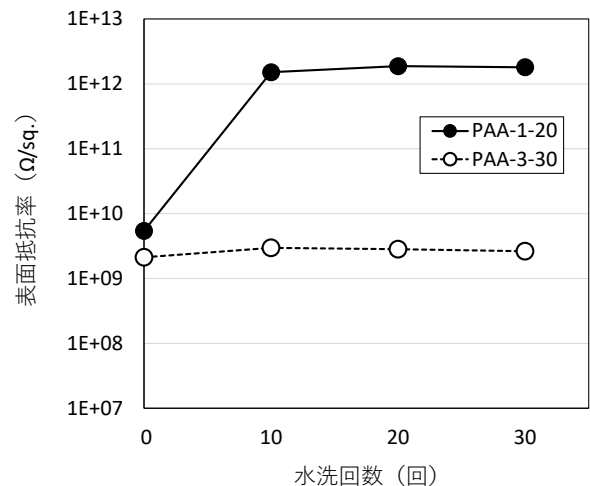


図2 水洗に対する帯電防止効果の持続性 (n = 4)

向はPAA-1-20の方が大きかった。PAA-3-30の表面抵抗率は、湿度80%RHでは $4.2 \times 10^8 \Omega/\text{sq.}$ であったが、湿度20%RHでは $1.6 \times 10^{10} \Omega/\text{sq.}$ まで増加した。一方、PAA-1-20の表面抵抗率は、湿度80%RHでは $6.6 \times 10^8 \Omega/\text{sq.}$ であったが、湿度20%RHでは $3.2 \times 10^{11} \Omega/\text{sq.}$ まで増加した。 $10^{11} \Omega/\text{sq.}$ の表面抵抗率は「帯電するがすぐ減衰する」程度の帯電防止性があることを示す値であり、それほど問題はないと考えられる。

3.2 水洗に対する帯電防止効果の持続性

PAA-1-20とPAA-3-30について30回まで水洗を行った際の表面抵抗率の変化を図2に示す。水洗前の表面抵抗率はPAA-1-20が $5.4 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ 、PAA-3-30が $2.1 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ で、ともに $10^9 \Omega/\text{sq.}$ 台であった。しかしながら、PAA-1-20は水洗10回までに表面抵抗率が $1.5 \times 10^{12} \Omega/\text{sq.}$ まで上昇した。それ以降はほとんど変化せず、水洗30回後の表面抵抗率は $1.8 \times 10^{12} \Omega/\text{sq.}$ であった。一方、PAA-3-30は水洗30回まで表面抵抗率がほとんど変化せず、水洗30回後の表面抵抗率は $2.6 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ であった。PAA-1-20はPAA-3-30と比べて熱プレス時の帯電防止剤のブリードアウトが激しかった²⁾ため、拭き取り時に表面の帯電防止剤が脱落した結果、表面抵抗率が上昇した可能性がある。

3.3 板厚による表面抵抗率の変化

板厚を変えた時の表面抵抗率を図3に示す。PAA-1-20の表面抵抗率は板厚2mmの時に $2.6 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ で、0.3mmまで薄くしても $3.8 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ であった。PAA-3-30の表面抵抗率は板厚2mmの時に $2.1 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ で、0.3mmまで薄くすると $5.0 \times 10^8 \Omega/\text{sq.}$ と幾分小さな値を示した。表面抵抗率の測定精度から考えると共に板厚の影響はないと考えられる。この結果より、多層ブロー成形により表層のみ帯電防止剤添加プラスチックになっても問題がないことが示唆された。

3.4 試作容器とその性能

試作した容器を図4に示す。PAA-4添加品、PAA-5添

加品ともにブランク品（帯電防止剤無添加品）と比べると若干黄色を呈したが、容器に色を付ければ問題ない程度であった。なお、PAA-5添加品については、底面のピンチオフ部が完全に融着しておらず一部割れている状態であった。

表面抵抗率については、PAA-4添加品が $3.5 \times 10^9 \Omega/\text{sq.}$ 、PAA-5添加品が $5.4 \times 10^8 \Omega/\text{sq.}$ で、目標である $10^9 \Omega/\text{sq.}$ 以下に達していた。

引張試験の結果を図5に示す。容器側面については、帯電防止剤の添加により最大荷重が低下し、最大荷重時の伸びが増加する傾向が見られたが、測定誤差を考えるとそれほど大きな差ではなかった。一方、ピンチオフ部についてはPAA-4の添加により最大荷重、最大荷重時の伸びともに著しく減少した。試験の際、ブランク品はピンチオフ部は変化がなくその上部または下部が伸びたのに対し、PAA-4添加品はピンチオフ部で割れており、圧着性が不十分となった。しかし、この問題やPAA-5添加品のピンチオフ部の割れについては、成形条件をさらに検討することにより解決する可能性があると考えられる。

4 まとめ

ブロー成形グレードの高密度ポリエチレンに永久帯電防止剤PAA-1 20 wt% およびPAA-3 30 wt% を添加した平板において、帯電防止効果の湿度依存性、繰り返しの水洗に対する効果持続性、板厚の影響についての試験を行った。耐電防止効果の湿度依存性については、湿度が低下するにつれて効果が低下したが、それほど問題がない程度であった。繰り返しの水洗に対する効果持続性については帯電防止剤によって結果が異なり、PAA-3を使用したものについては十分な効果持続性を有した。また、板厚を薄くしても帯電防止効果は低下せず、多層ブロー成形による製造コストの上昇を抑えた加工が可能であることが示唆された。

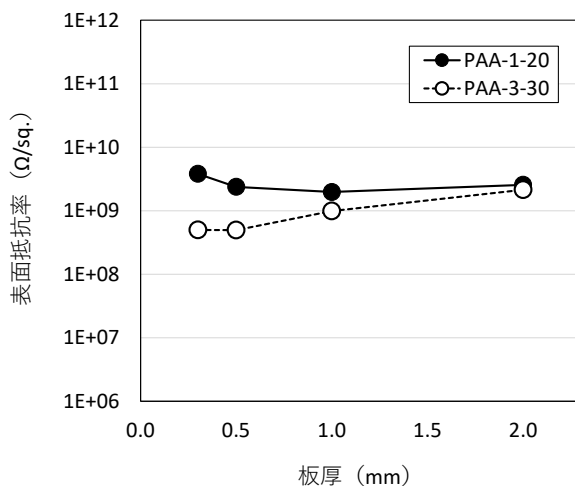


図3 板厚と表面抵抗率の関係 (n=3)



図4 試作した5L扁平缶

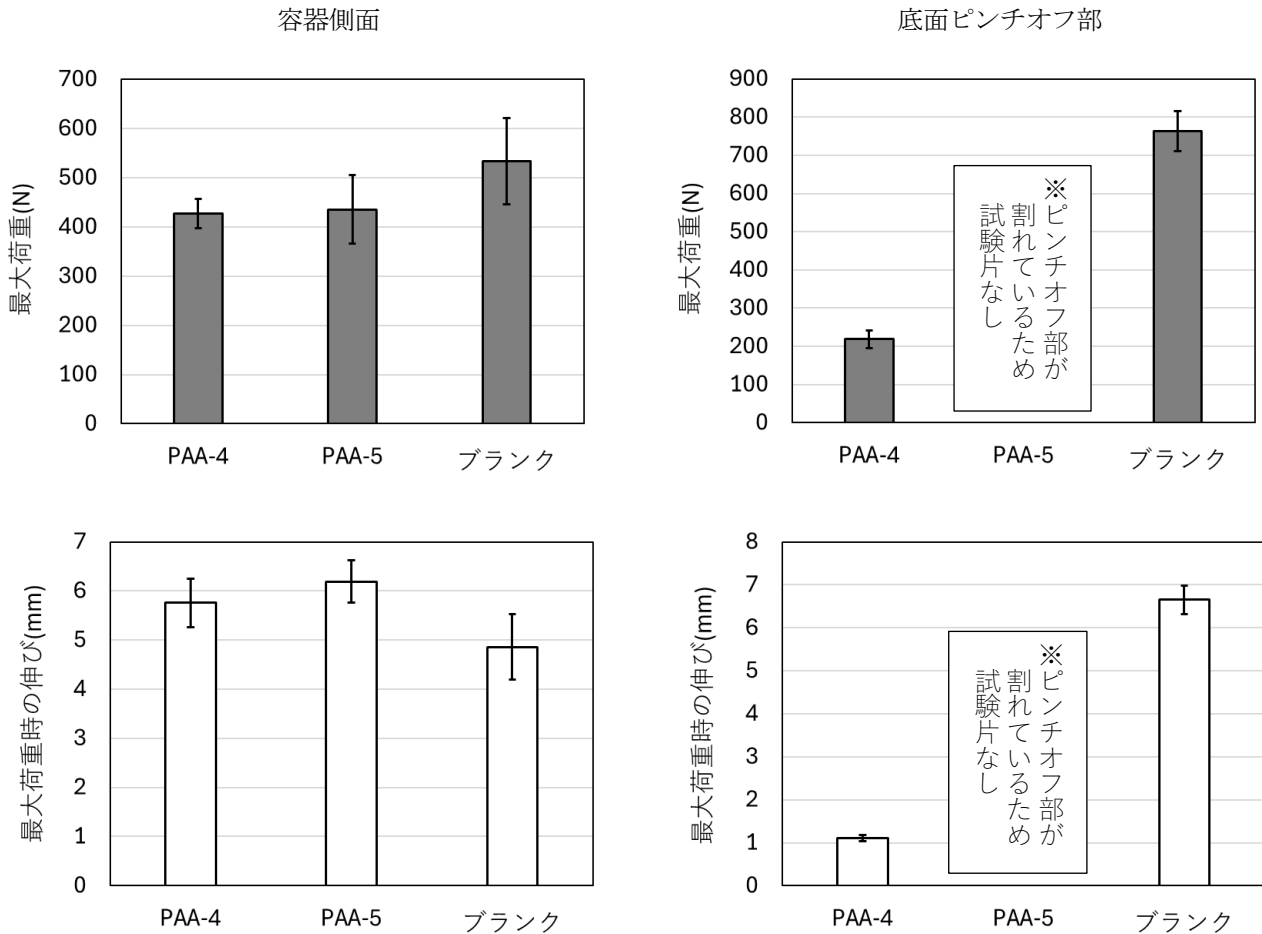


図5 試作容器の引張試験結果 (n=5)

試作した5L扁平缶は $10^8 \sim 10^9 \Omega/\text{sq.}$ の表面抵抗率を示し、十分な帯電防止性を有していた。色は若干黄色を呈したが、着色すれば問題ない程度であった。しかしながら、現状では底面ピンチオフ部の強度が弱かったり、完全に融着せずに一部割れた状態になってしまったりする問題がある。今後、成形条件の検討等によりこれらの問題を解決するとともに、多層ブロー成形による低コスト化を検討していく予定である。

【謝 辞】

コダマ樹脂工業株式会社様に5L扁平缶を試作していただきました。心より感謝申し上げます。

【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) 今泉, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 5, pp37-40, 2024
- 3) 今泉, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 6, pp29-32, 2024