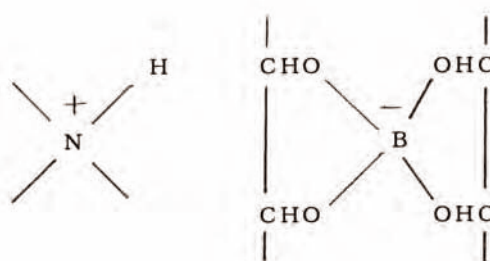
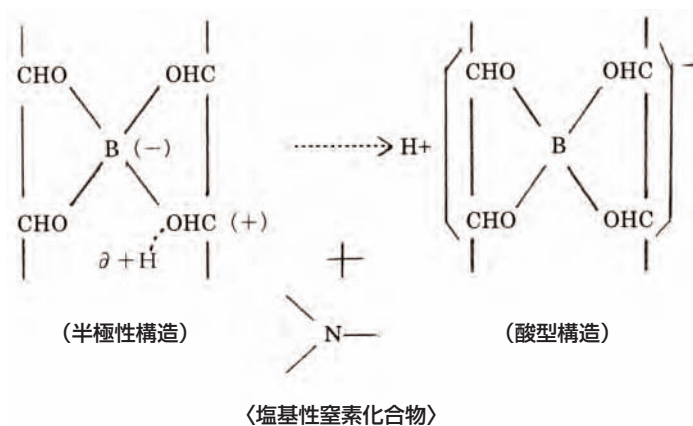


バイオミセルBN-1300の技術資料

1 基本構造

バイオミセルBN-1300は、当研究所の研究開発グループが構造決定した固有の半極性有機ホウ素化合物と特定の塩基性窒素化合物との分子化合物で、次のように、半極性結合が塩基性雰囲気の中で酸型に構造変異して、 $N^+ \cdot B^-$ の電荷移動型結合体へと発展した状態にあるものです。



この電荷移動反応物の構造確認は、下図のように、四塩化炭素溶液中での半極性有機ホウ素化合物の $O \cdots H$ プロトンのシグナル(4.9PPM)が、ピリジン溶液中(塩基性雰囲気)で $N-H$ プロトンのシグナル(1.8PPM)としてシフトしているのを見ることができます。

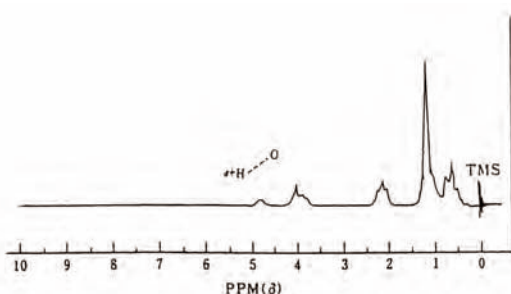


図1 D(CG)Bの 1H -NMRスペクトル
(5%四塩化炭素溶液)

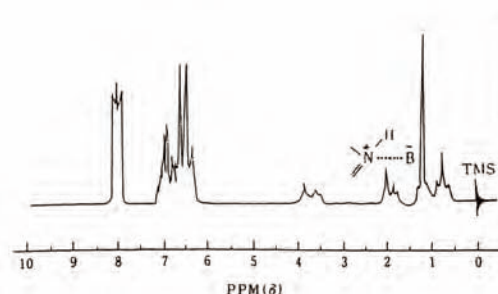


図2 D(CG)Bの 1H -NMRスペクトル
(5%ピリジン溶液)

2 ビオミセルBN-1300が示す固有の分散特性

従来、化合物でない単体フィラーのカーボンとか純金属等を溶剤や塗料高分子若しくは重合処理前のモノマー中に安定分散させることは、通常の界面化学的混合技術だけでは無理があり、前段階として、単体フィラーにマトリックス親和性の表面処理コートを施したり、または、マトリックス粘土を上げるための化学物質を投入する事等の工夫をしつつ、例えば、電磁波シールド塗料やIC基盤作成剤、特殊被覆加工物のような複合材料の均質再現性を得る努力をしておりました。

弊社では、構造変異性を示す半極性有機ホウ素化合物を世の中に発表して、その一群の研究、開発及び製造を行い、これまで他に類を見ない無帯電化剤等を主として産業界へ提供してまいりましたが、この度、その構造を発展させたN+・B⁻の電荷移動型結合体であるビオミセルBN-1300をマトリックス中に存在させることで、カーボンや純金属等の単体フィラーを安定分散させるという、極めて簡便、有益な固有の電気特性利用混合技術を実験結果として得ることができました。

表1は、0.2gの分散剤試料を溶解させた10mlのアクリル酸ブチル溶液の中に、5gのカーボンブラックを投入して、上下に30回振とうさせた後に、静置し、溶媒のアクリル酸ブチルが分離するまでの時間を観察したものです。

表1 カーボンブラックのアクリル酸ブチル中での分散試験(20℃)

| 分散剤試料 | 分離したアクリル酸ブチルの量(ml) | | |
|---------------|--------------------|------|------|
| | 1min | 2min | 3min |
| アミン系非イオン界面活性剤 | 0.5 | 1.7 | 2.4 |
| 半極性有機ホウ素化合物 | 0 | 1.4 | 2.0 |
| ビオミセルBN-1300 | 0 | 0 | 0.5 |

また、表2は、0.2gの分散剤試料を溶解させた10mlのメチル=イソブチルケトン溶液の中に、5gの鉄粉末を投入して、上下に30回振とうさせた後に、静置し、溶媒相が、透明になるまでの時間を観察したものです。

表2 鉄粉末のメチル=イソブチルケトン中での分散試験(20℃)

| 分散剤試料 | 溶媒相が透明になるまでの時間 |
|---------------|----------------|
| アミン系非イオン界面活性剤 | 30min |
| 半極性有機ホウ素化合物 | 30min |
| ビオミセルBN-1300 | 1500min以上 |

これらのことから、ビオミセルBN-1300が単体フィラーのカーボンや鉄のマトリックスへの分散能力を持っていることがわかり、界面張力低下能の向上とは別に、電気特性を全体的に変化させるマトリックス改質作用を行って、相互の親和性を高めるといような挙動が大いに寄与しているものと推測されます。

3 電気伝導性向上作用の実態

バイオセルBN-1300の存在下に、導電性複合材料を製造した時の電気伝導性向上作用の実態を調べた結果を、それぞれに示しました。

3-1 伝導性カーボン複合硬質塩ビ樹脂の例

平均重合度700の塩化ビニル樹脂100部に対して、導電性カーボン10部を配合して混練成型し、200 μ mの厚さの導電性複合材料を製造する際にバイオセルBN-1300を0.5部添加しました。

表面固有抵抗を測定した結果を、表3に示しました。

表3 導電性カーボン配合硬質塩化ビニル樹脂の電気特性(23℃、50%RHにて測定)

| 試料配合 | 表面固有抵抗 |
|--|---|
| [配合1] 塩化ビニル樹脂 100部 安定剤 3部 滑剤 1部 導電性カーボン 10部 | $1.0 \times 10^3 \Omega$ } $6.0 \times 10^3 \Omega$ (バラツキあり) |
| [配合2] 塩化ビニル樹脂 100部 安定剤 3部 滑剤 1部 導電性カーボン 10部 ビオミセルBN-1300 0.5部 | $2.0 \times 10^2 \Omega$ (再現性あり) |

バイオセルBN-1300の電気伝導性向上作用が顕著に認められます。

3-2 銀配合導電ペーストの例

アクリル系塗料ベースに銀粉末を70wt%配合したものが、非常にすぐれた導電ペーストであることが知られていますが、その中に分散剤試料を共存させた場合の電気特性の変化の状態を、代表的な非イオン界面活性剤型分散剤のSpan80とバイオセルBN-1300を添加した場合を比較しつつ、調べてみました。表4は体積固有抵抗を測定した結果です。

表4 銀ペースト塗料の電気特性

| 導電性塗料 | 体積固有抵抗 |
|--|---------------------------------------|
| ブランク(アクリル30%、銀粉末30%) | $6.5 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ |
| [配合1] アクリル30%と銀粉末70%の複合系 100部の中にSpan80を4部添加したもの | $8.0 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ |
| [配合2] アクリル30%と銀粉末70%の複合系 100部の中にバイオセル1300を 4部添加したもの | $3.5 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ |

通常、高導電性材料では、異物混入によって電気特性が劣化する場合がありますが、バイオセル1300を添加した系では、電気特性が良くなる方向に作用しているのが認められます。

3-3 導電性鉛被覆フィラー高配合ポリプロピレンの例

平均分子量20万のポリプロピレンペレット50部と錫コート酸化チタン50部の配合割合で成型するハウジング用樹脂板製造の際にビオミセルBN-1300を1.5部添加しました。表面固有抵抗及び体積固有抵抗を測定した結果を表5に示しました。

表5 錫コート酸化チタンを混入させたポリプロピレンの電気特性(23℃、50%RHにて)

| 試料配合 | 表面固有抵抗 | 体積固有抵抗 |
|--|----------------------|----------------------------------|
| [配合1] ポリプロピレン 50部 銀コート酸化チタン 50部 | $>10^6\Omega$ | $10^6\Omega\text{-cm}$ |
| [配合2] ポリプロピレン 50部 錫コート酸化チタン 50部 ビオミセルBN-1300 1.5部 | $1\times 10^5\Omega$ | $5.0\times 10^3\Omega\text{-cm}$ |

今まで、素材同士の親和性が悪く、均質な成型物が得られず、また、導電材料を高配合させているにも拘らず、目標としている電気特性を再現性良く得ることが困難でしたが、ビオミセルBN-1300を添加することにより、それらの問題点が同時に解決され、利用への目途も開けるようになってきました。

3-4 鉄繊維練り込み6-ナイロンの例

導電材料の金属表面が酸化することによる電気特性の劣化を防止する機能が電荷移動型結合体のビオミセルBN-1300にあるかどうかを調べるために、ビオミセルBN-1300を表面に吸着させた鉄繊維を準備した後、6-ナイロンの中に15vol%練り込んだ成型品を製造しました。

しかる後、未処理の鉄繊維を15vol%、6-ナイロンの中に練り込んだ既存の成型品(ブランク)と対比させつつ、80℃×1h、20℃×1h、-30℃×1hの熱歴を与えた時の体積固有抵抗の変化状況をヒートサイクル数と共に観察しました。結果を図3に示しました。

図3 熱歴による体積固有抵抗の変化

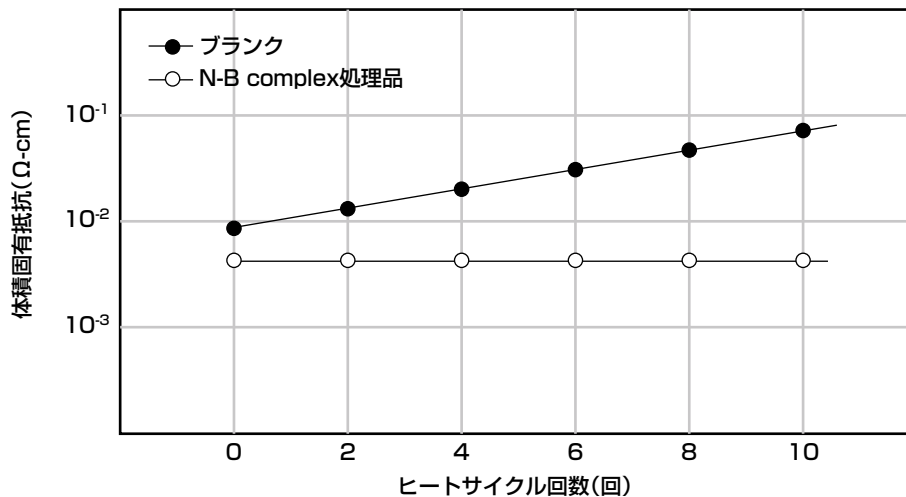


図-3から明らかなように、ビオミセルBN-1300が共存している成型品では電気特性も良く、さらに、期待した酸化抑制性能を有することによる電気特性劣化防止機能も具備されているという長所も見出されました。

4 ビオミセルBN-1300自体の構造と電気特性によるマトリックス改質効果の安定性

N+・B-の電荷移動型結合体として組み立てられたビオミセルBN-1300は、それ自体の体積固有抵抗が $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の半導体域にある新型の極性の高いイオン物質ですが、一方で、極性の低いポリエチレンやテフロンのような高分子化合物と良く親和して、均一複合物となり、長期間、安定したマトリックス改質効果を現すという希有の特徴を有しております。

この特徴を利用して、ビオミセルBN-1300を低密度ポリエチレンフィルム(LDPE)の内部練り込み帯電防止剤として使用した場合の帯電防止効果の持続性の程度を観察した結果を表6に示しました。

表6 低密度ポリエチレンフィルムの電気特性改質効果と持続性(23°C、50%RHにて測定)

| 試験体 | 成型直後 | | 1ヶ月経過後 | | 1年経過後 | |
|---------------------------------------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|
| | 表面固有抵抗 | 帯電減衰率 | 表面固有抵抗 | 帯電減衰率 | 表面固有抵抗 | 帯電減衰率 |
| ブランク (帯電防止剤無添加) | $8.5 \times 10^{15} \Omega$ | 35% | $8.0 \times 10^{15} \Omega$ | 33% | $8.2 \times 10^{15} \Omega$ | 35% |
| 市販アミノ酸系 非イオン帯電防止剤 0.5部含有LDPE | $2.2 \times 10^{10} \Omega$ | 92% | $2.6 \times 10^{10} \Omega$ | 88% | $8.5 \times 10^{13} \Omega$ | 72% |
| ビオミセルBN-1300を 0.5部添加して 成型したLDPE | $2.0 \times 10^{10} \Omega$ | 100% | $2.0 \times 10^{10} \Omega$ | 100% | $2.0 \times 10^{10} \Omega$ | 100% |

注)帯電減衰率は、フィルム表面に5000Vを印加して強制帯電させ、次いで、印加を解いて5秒後の状態を測定した数値である。

この結果から、ビオミセルBN-1300の帯電防止剤としての単独使用での優秀性が見出され、前述の電磁波シールドや導電処理剤等のハイグレード高分子商品へのアプローチに加えて、一般汎用プラスチック商品への利用でも静電気障害防止対策の面で役立つ部分が多々あると期待しているところです。

5 ビオミセルBN-1300の使用の際に見られる付随特性

ビオミセルBN-1300についてのこれまでの研究の結果、開発、応用の過程で観察された性質のうち、今後の新たな需要に対して適合するかどうかを考えつつ、さらに、検討を続けているものがいくつかあります。ここに、それらの中で、再現性を確認している特性を示してみました。

- 1) ビオミセルBN-1300を混有させているプラスチック材料は、成型時にM.F.Rが良くなる傾向があります。
- 2) 着色剤配合系で、特に、カーボンが混有されているものでは、成型物の色調に染みが出てきます。
- 3) 透明フィルム成型品では、折り曲げ部分の失透現象が起こらないようになります。
- 4) ビオミセルBN-1300を3~5%添加して製造したプラスチックペレットや未加硫ゴムチップは、パーシ機能を有しております。