

ドナー・アクセプターハイブリッド系帯電防止剤

—ボロンの特異な結合性と固有の性質の両方を利用して、
プラスチック等の絶縁体の帯電防止を的確、かつ安定的に行う—

浜 中 博 義

(株)ボロン研究所

〒116-0014 荒川区東日暮里4-31-5 松崎ビル
Tel. 03-3806-3898 Fax. 03-3806-9563

ドナー・アクセプターハイブリッド系帯電防止剤(2)

—ボロンの特異な結合性と固有の性質の両方を利用して、
プラスチック等の絶縁体の帯電防止を的確、かつ安定的に行う—

浜中博義*

3. 新しいメカニズムに基づく ドナー・アクセプターハイ ブリッド系内部練込み型帯 電防止剤の構築

これまで、筆者は界面活性剤の特徴である、内部よりも表面に多く集まる性質を利用して、簡便、かつ経済性が高く、少量の添加で満足のいく帯電防止効果を示す内部練込み型帯電防止剤の構造を模索する研究を主として行ってきた。

具体的には、対象とするプラスチックそれぞれについて、帯電防止剤分子とプラスチックマトリックスとの相溶性及び帯電防止剤自身の表面移行性と、表面に突出した親水基部分の電気特性改質作用の3つが、プラスチック材料製造時にバランス良く働くと推定されるものを合成するか、あるいは既存の界面活性剤の中から選んで試験体とし、成形性と合わせて帯電防止性能の度合を調べることであった。

その結果、電気特性改質作用の有効なものはそれぞれのプラスチック材料についていくつか見出された。しかし、複雑な固体のプラスチックと気相の界面では、表面移行してきた帯電防止剤分子が飽和吸着して、プラスチックマトリックス内部に相溶している他の分

子のブリード現象を完全に停止させるという理想的な吸着平衡状態をつくり得ないため、帯電防止効果の持続安定性に難があり、またプラスチック材料表面でのベト付きが増してくるなどの問題点はそのままであった。

筆者は今回、界面活性能によってプラスチック表面に極性を持たせた吸着分子膜を導くという内部練込み型帯電防止剤の性能発現機構によらず、また対象とするプラスチックと相溶する極性高分子物質を多量に投入するポリマーブレンド方式とも異なる新メカニズムに基づき、ポリマーマトリックス内部でファンデルワールス力を働かせて、微粒子状態で安定に存在しつつ、相互に適切な距離を保ってクーロン力を作用させ、より全面的に電気特性改質を行うという、少量添加で有効なドナー・アクセプターハイブリッド系新規内部練込み型帯電防止剤〈バイオミセル BN-77〉を開発した。

写真4は、ビーズ状固体とした〈バイオミセル BN-77〉製品である。熱安定性も良く、また炭化水素系溶媒に溶解する。

3.1 〈バイオミセル BN-77〉複合 オレフィン系樹脂の電気特 性改質実態の安定性確認

オレフィン系樹脂は絶縁性の高いプラスチックであるために、製品の使用時に接触あるいは摩擦による帯電現象を引き起こし、不衛生な塵芥を吸着させたり、また人に電撃を与えたりする

場合が多く見られ、帯電防止剤の添加でそれらの静電気障害をなくす対策の実施が以前から強く待ち望まれていた。

しかしながら、結晶性の低いPEでは、極性を持つ帯電防止剤分子は無極性マトリックス中には安定して存在し得ず、ブリード現象を連続的に引き起こして表面から逸脱してしまう。一方、結晶性の高いPPでは、帯電防止剤分子は結晶域と非結晶域のあるマトリックス中では均一分散できず、更に表面への移行に関しても立体障害があることで十分ではなかった。それ故に、これまで性能の経時的安定性を含めて、真に満足するオレフィン系樹脂用帯電防止剤は得られていなかった。

〈バイオミセル BN-77〉をPE、PPマトリックス中に添加した試験製品について、それぞれの電気特性改質実態の安定性を調べた結果、その性能の確かさが認められた。

3.1.1 実験

[試験試料]

・PE製品

複合ペレットを170℃で加工し、40μmのフィルム袋を製造した。

① BN-77, 0.8%複合PE袋(20cm×30cm)

② BN-77, 0.5%複合PE袋(〃)

・PP製品

a. 粉体混合したものを200℃以上の熔融状態にしてステンレス表面に2mmの厚さに展着させて固定した。

* Hiroyoshi Hamanaka
勝ボロン研究所
Tel. 03-3806-3898
Fax. 03-3806-9563



写真4 (ピオミセル BN-77) 製品と樹脂へ複合させたペレット

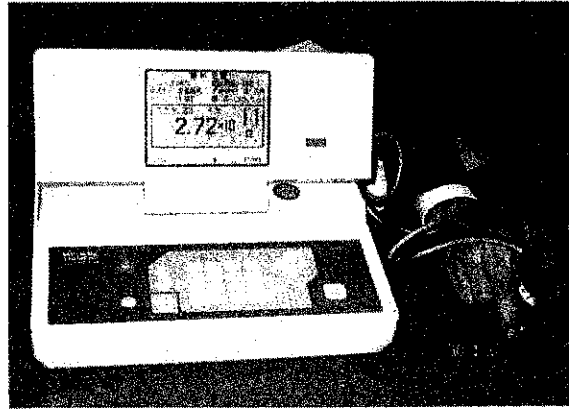


写真5 PP射出成形試料の電気特性改質実態を表面抵抗値の低下を見て調べている

表3 (ピオミセル BN-77) によるPEの電気特性改質実態

試験試料	測定条件	製造直後 ¹⁾ 23℃, 55%RH	3カ月経過後 ²⁾ 23℃, 45%RH	6カ月経過後 ¹⁾ 23℃, 50%RH
BN-77 無添加PE袋		$> 10^{13} \Omega/\square$	$> 10^{13} \Omega/\square$	$> 10^{13} \Omega/\square$
BN-77 0.8%複合PE袋		3.80×10^{10}	5.67×10^{10}	5.34×10^{10}
BN-77 0.5%	24℃, 50%RHで測定	1.87×10^{11}	2.16×10^{11}	1.50×10^{11}

注1) EST社製873型にて測定

注2) ㈱三菱化学アナリテック製ハイレスタ-UP-MCP-HT450型にて測定

表4 (ピオミセル BN-77) によるPPの電気特性改質実態 (その1)

試験試料	測定条件	製造して2カ月経過後 ¹⁾ 23℃, 55%RH	5カ月経過後 ²⁾ 20℃, 45%RH
BN-77 無添加PP表面		$> 10^{13} \Omega$	$> 10^{13} \Omega$
1.0%複合PP面		6.40×10^{10}	9.20×10^{10}
1.5%	〃	6.11×10^{10}	7.34×10^{10}
2.0%	〃	5.80×10^{10}	2.71×10^{10}

注1) EST社製873型にて測定

注2) ㈱三菱化学アナリテック製ハイレスタ-UP-MCP-HT450型にて測定

① BN-77, 1.0%複合PP被膜面 (7cm × 15cm)

② BN-77, 1.5%複合PP被膜面 (〃)

③ BN-77, 2.0%複合PP被膜面 (〃)

b. 複合ペレットを用いて210℃で射出成形した。

④ BN-77, 2.0%複合PP平板 (5cm × 7cm × 0.2cm)

⑤ BN-77, 5.0%複合PP平板 (〃)

⑥ BN-77, 2.0%複合タルク入り平板 (〃)

⑦ BN-77, 5.0%複合タルク入り平板 (〃)

[静置処理条件]

上記PE, PP製品の両試料については、冬から秋にかけて通常部屋環境に保管しておいたものを測定温湿度条件の測定室に移し、24時間静置させた。

[試験方法]

米國EST社製873型、表面抵抗測定器及び㈱三菱化学アナリテック製ハイレスタ-UP-MCP-HT450型抵抗率計(写真5)をそれぞれ単独に使用するか又は併用し、各試料の表面抵抗値を測定した。

3.1.2 結果

(1) PE製品について

試料①のBN-77, 0.8%複合PE袋、試料②のBN-77, 0.5%複合PE袋ともに製造直後を含めて、計3回、経時的に表面固有抵抗を測定した。測定室の温度、湿度条件や測定装置の種類を違えて行ったが、電気特性改質の実態は十分に調べられた。結果を表3に示す。

(2) PP被覆製品について

溶融展着した後、通常部屋環境に保管しておいたものをその都度、測定温湿度条件の測定室に移して24時間静

置させた後、計2回、表面抵抗値を測定した(表4)。

(3) PP射出成形物について

同一成形機で製造したものを直ちに、測定温湿度条件の測定室にそれぞれ24時間以上静置させた。その後、別々に2種の機器で表面抵抗値を測定した(表5)。以上の実験は、これまでほとんどの極性物質と十分に親和せず、従って、帯電防止剤を混入しても安定した電気特性改質をもたらすことが難しかった無極性のオレフィン系樹脂に対して、(ピオミセル BN-77)が

表5 〈ビオミセル BN-77〉によるPPの電気特性改質実態 (その2)

試験試料	測定条件	製造直後 ¹⁾ 23℃, 50%RH	製造直後 ²⁾ 20℃, 45%RH
	BN-77 無添加PP平板表面		$> 10^{13} \Omega$
2.0%複合PP平板表面		4.30×10^{11}	2.72×10^{11}
5.0% "		6.59×10^{10}	5.30×10^{10}
2.0%タルク入りPP平板		2.09×10^{11}	1.22×10^{11}
5.0% "		5.66×10^{10}	5.54×10^{10}

注1) EST社製873型にて測定

2) ㈱三菱化学アナリテック製ハイレスタ-UP-MCP-HT450型にて測定

表6 〈ビオミセル BN-77〉によるABS樹脂の電気特性改質実態 (その1)

試験試料	表面抵抗値
帯電防止剤無添加ABS樹脂板	$> 10^{13} \Omega$
〈ビオミセル BN-77〉1.0%複合ABS樹脂板	3.33×10^{12}
" 2.0% "	1.73×10^{10}
ポリマーブレンド型帯電防止剤複合ABS樹脂板	1.22×10^{11}

表7 〈ビオミセル BN-77〉によるABS樹脂の電気特性改質実態 (その2)

試験試料	表面抵抗値
帯電防止剤無添加ABS樹脂真球	$> 10^{13} \Omega$
〈ビオミセル BN-77〉4.0%複合ABS樹脂真球	4.84×10^{10}



写真6 〈ビオミセル BN-77〉を複合している帯電防止PEフィルム

・球状試料

定常生産用射出成形機により、現行製品と同様の直径5cm (重量74g) の真球試料を製造した。

⑤ 帯電防止剤無添加ABS樹脂真球 (ブランク)

⑥ 〈ビオミセル BN-77〉4.0%複合ABS樹脂真球

〔静置処理条件〕

板状試料については、夏季の状況を考慮して慎重に対処し温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $60 \pm 2\%$ RHの測定室に10日間静置させた。球状試料については、標準条件の 23°C 、50% RH恒温恒湿条件のところに24時間静置させた。

〔試験方法〕

㈱三菱アナリテック社製ハイレスタUP-MCP-HT450型抵抗器を使い、各試料の表面抵抗値を比較測定した。その際、板状試料①~④については表面をそのまま測定したが、⑤、⑥の真球試料については半分を切断して、露出させた平面を測定した。

3.2.2 結果

表6、表7にそれぞれの試料の表面抵抗値の測定結果を示した。

アクリロニトリル、ブタジエン及びスチレンセグメントからなる、二次元もしくは三次元共重合体のABS樹脂は、側鎖のニトリル基の双極子能率が及ぼす強力なクーロン力や、主鎖のグッタペルカ構造の呈する収容力、ベン

再現性、経時性の面から見て、実用に値する性能を持つかどうかを判断するために実施したものである。

その結果、軟らかいPEでは長時間置いて表面抵抗値が変化することなく、製膜性も良好で、口開き性も遜色ないことが見られた (写真6)。

一方、結晶性の高いPPでは帯電防止剤成分が樹脂マトリックス中で均質に分散した状態をつくり、再現性良く表面抵抗値を下げ、べた付きを生じることなくきれいな表面状態を保って、安定した電気特性改質効果を維持することが確認された。

3.2 〈ビオミセル BN-77〉複合ABS樹脂の電気特性改質実態の確認

加工性と耐衝撃性に優れるABS樹脂は保護具のヘルメット類から電気機械部品、自動車部品等の用途において広く利用されているが、本来、極性物

質を内部に取り込みやすい構造になっているために、現在まで少量の添加で満足のいく帯電防止剤を見出すことが難しかった。

ABS樹脂に対する〈ビオミセル BN-77〉の帯電防止性能の発現性を調べた結果を示す。

3.2.1 実験

〔試験試料〕

・板状試料

試験用成形機により、 210°C で $5\text{cm} \times 10\text{cm}$ (厚さ2mm) の試験用試料を作製した。

① 帯電防止剤無添加ABS樹脂板 (ブランク)

② 〈ビオミセル BN-77〉1.0%複合ABS樹脂板

③ 〈ビオミセル BN-77〉2.0%複合ABS樹脂板

④ ポリマーブレンド型帯電防止剤複合ABS樹脂板 (現行製品例)

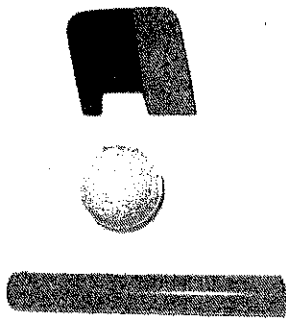


写真7 〈ビオミセル BN-77〉を均質複合して、半導体域へ電気特性を変化させたABS樹脂真球（中央）（下：PP被覆製品、上：PP射出成形品）

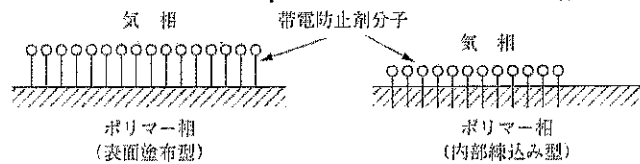


図10 プラスチック表面に最密充てん吸着膜をつくることを目標としている界面活性剤型帯電防止剤の使用

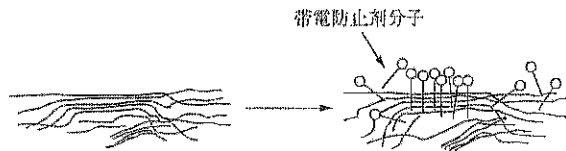


図11 結晶域と非結晶域が混在しているプラスチック製品表面に移行する内部練込み型帯電防止剤分子の状態模式図

ゼン核による立体障害性などから、界面活性剤型帯電防止剤を少量添加する方法では、樹脂表面の電気特性改質が難しいと考えられ、主として相溶性のある極性の大きい高分子物質を10%以上投入して、ポリマーブレンドすることが静電気障害防止対策として講じられてきた。

しかし、〈ビオミセル BN-77〉は低分子物質同士の組合せでありながら、他のプラスチックにおける界面活性剤型帯電防止剤の標準添加量くらいの少量投入で、ABS樹脂の電気特性改質を十分に行っている（写真7）。

4. 考 察

界面活性剤は相の内部で溶解している形態よりも、界面に存在している方がエネルギー的に安定で、しかも、気相との間の界面である表面では、条件によって最密充てん状態での吸着膜をつくり、本来持っていた固体相側の最外面の性質を変えることができる（図10）。かつ、その親水基の大部分が電気伝導性の向上に寄与する原子団からできていることと合せて、表面塗布型帯電防止剤及び内部練込み型帯電防止剤としての主要な適用対象物になることが予測され、これまでに多くの種類

のものが応用研究で試験されてきた。

そのなかでは、実際にプラスチック用表面塗布型帯電防止剤や内部練込み型帯電防止剤としての性能を発現する構造がいくつか見出され、使用されるに至っている¹⁾。ただし厳密に考えると、プラスチックの表面で界面活性剤型帯電防止剤が最密充てんするような配向吸着膜は、帯電防止剤分子が溶液の表面で飽和吸着した状態を呈するミセル溶解水溶液か、又は疎水性溶媒による逆ミセル溶液になっていないと展着処理によって誘導されない。

しかし、現行の表面塗布型帯電防止剤製品は、水溶液ではプラスチック表面への親和性が弱く均質塗布が難しい、また、疎水性溶媒には強力な電気伝導性親水基をもっていて有効と思われる帯電防止剤構造のものは溶解せず、処理液をつくってもほとんど効果が見られない。それで、アルコール類等の極性溶媒中に帯電防止剤分子が単分散溶解しているものが現在使われている。このため、理想的な最密充てん配向吸着膜をプラスチック表面に展着させることには無理がある。

そのようなことから筆者は、今回塗布操作時の界面活性性能は十分に生かしつつ、配向吸着状態にこだわることなく、イオン伝導性が最も良く発揮され

る帯電防止剤水溶液をプラスチック表面に薄く広範囲に拡張させることを目標にして、強電解性物質と γ -CMC（臨界ミセル濃度）の極めて低い非配向性界面活性物質との選択的複合を検討し、ドナー・アクセプターハイブリッド系表面塗布型帯電防止剤の〈アンチスタH〉を開発した。

その性能は前号「2.3」項に示した通り、従来の極性溶液系界面活性剤型帯電防止剤では到達できなかった完全無帯電化面を創生するまでに至った。

一方、帯電防止効果の半永久的な安定発現性が要求される内部練込み型帯電防止剤についても、現実には、マトリックスであるプラスチックが結晶域と非結晶域の混合構造によってつくられている以上、筆者が以前に指摘したように、プラスチック表面（気相とプラスチック固相との間の界面）には帯電防止剤分子の理想的な配向吸着はなされ得ず、従って、プラスチック表面の膜の吸着状態は強固でない、また、プラスチック内部の帯電防止剤分子も均一分散しておらず、不規則に表面移行してしまう（図11）²⁾。このことから、電気伝導性に寄与する親水基を界面活性作用によって、プラスチック表面に首尾良く固定させようとするこれまでの内部練込み型帯電防止剤の技術思想

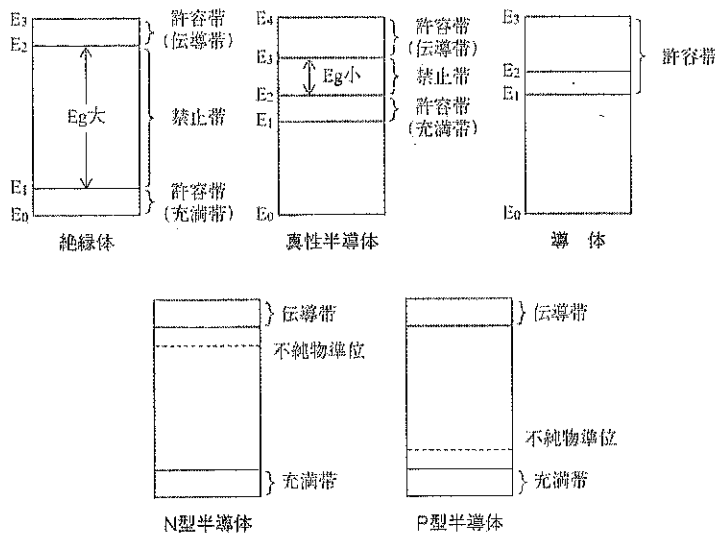


図12 内部分散しているドナー・アクセプターハイブリッドがポリマーマトリックス中で多数のクーロン力発現場をつくり、不純物準位を形成して半導体域へ導く

だけでは、帯電防止効果の安定発現性や持続性向上の点で不備があった。

筆者は、ドナー・アクセプターハイブリッド系の内部練込み型帯電防止剤を新たに研究するに際し、プラスチック表面での帯電防止剤分子の親水基の電気特性改質作用に依存する考え方ではなく、むしろ界面活性を弱めてプラスチックマトリックスとの間のファンデルワールス力を増す方法を検討して、プラスチックの内部で微粒子として安定溶解もしくは分散させつつ、その一つ一つのハイブリッド粒子において、適切な距離でドナー成分とアクセプター成分との間のクーロン力が働いている状態の不純物準位を形成させて、プラスチック全体を均質に半導体化させることを意図とし、研究に取り組んだ(図12)。

その結果、「3.1」項に示した通り、帯電防止効果の安定発現性と持続性をともに確保する新規な内部練込み型帯電防止剤の〈バイオミセル BN-77〉を製品として完成させることができた。

〈バイオミセル BN-77〉を複合化させることによって表面だけでなく、プラスチックマトリックス全体が半導体域に近づいたものへと変化していること

については、「3.2」項のABS樹脂真珠成形品を切断して、内部切断面の抵抗値を測定した結果(表7)から確認される。

以上のように、筆者はドナー・アクセプターハイブリッド系帯電防止剤の研究を実施するにあたり、表面塗布型帯電防止剤では非危険物の水系で抜群の帯電防止効果を実現するものを探求し、また内部練込み型帯電防止剤では、プラスチックが絶縁性であるという品質を守りながら、欠点として見られる帯電現象を抑えるべく、プラスチックマトリックスを絶縁体と半導体の境界に位置させるような有用物質を探求し続けてきた。

今回、本稿で紹介した製品の〈アンチスタH〉や〈バイオミセル BN-77〉は、既に工場生産したものが第一段階で、産業資材用プラスチックの機能付加剤として使われ始めている。

プラスチック製品は原料が比較的安く、また精度良く大量生産することが可能であることから、我々の日常生活に欠かすことのできないものになっているが、これまで帯電防止剤を複合させた静電気障害防止対策商品の完全なものは、一部を除いてしかつくられて

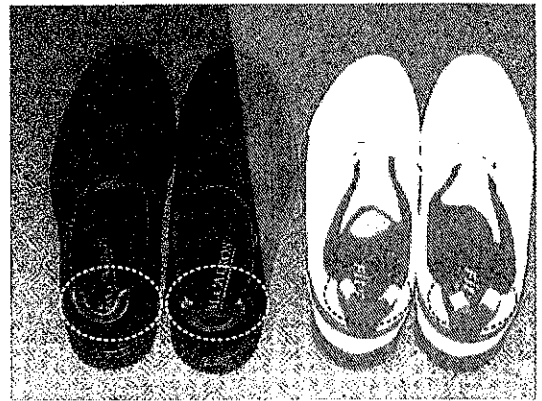


写真8 人体帯電を防ぐように考案された〈バイオミセル BN-77〉複合靴べら機能付与器具

いなかった。

例えば、ハンガーとか灯油用ポリタンク、荷車取っ手などの身近に見られる品物でも、静電気が溜まり、それがリークすることにより人への電撃が起こり、不快である。そのうえ場合によっては引火爆発を起こす原因にもなるので危険である。性能が信頼できる帯電防止剤を是非使用してもらいたいと思っている。

写真8は、筆者が東京都生涯教育センターの講師活動をしている時に依頼されてつくった、帯電防止剤複合の靴べら機能付与器具である。化繊靴下と革靴との連続摩擦による人体帯電を防止し、安心して快適な歩行ができるように考案したものである。帯電した物質の周囲で生活していると、血圧が上昇するなどの弊害も指摘されている今、産業の進展と人間生活の安心の両方で本研究が微力でも役に立てれば幸いである。

参考文献

- 1) 後藤伸也, 細川泰徳, 帯電防止剤の材料の応用と評価技術—帯電防止処理剤, p.9 (シーエムシー, 2003).
- 2) 浜中博義, “合成樹脂用帯電防止剤,” 日本化粧品技術者連合会誌, 7, [1], 28 (1971).