

ドナー・アクセプター系分子化合物型 帯電防止剤の製造と性能の確認(下)

浜 中 博 義*

3. 界面化学から調べた 特性の比較

筆者は、本研究で3種類のドナー・アクセプター系分子化合物を製造した後、それらをいくつかの異なる合成高分子材料に複合させた成形物を作製して帯電防止性能試験を行い、それぞれに優劣を判定してきたが、それにより既存の内部練込み型帯電防止剤を含めた直接的な比較試験結果が得られたことで、構造と性能の関係がより顕著に認識できるようになった。

ここでは、帯電防止性能の発現作用を有効に行わせる因子を判断するために基礎的な界面化学実験を実施して、各試験試料の特性を比較観察した。

* Hiroyoshi Hamanaka
（株）ポロン研究所
Tel. 03-3806-3898
Fax. 03-3806-9563

3.1 溶媒に対する溶解性試験

本研究で製造したドナー・アクセプター系分子化合物試験試料のBN-00AM, BN-01AM及びBN-02AMを水、エチルアルコール、メチル=エチルケトン、トルエンならびに酢酸エチルの中にそれぞれ1%溶液とする量を投入し、70～80℃で加熱混合を行い溶解させた。しかる後、20℃に冷却して10hr静置させ、各試験試料の溶解性を比較観察した。

写真4に、各溶媒に対する20℃での溶解状態を示した。

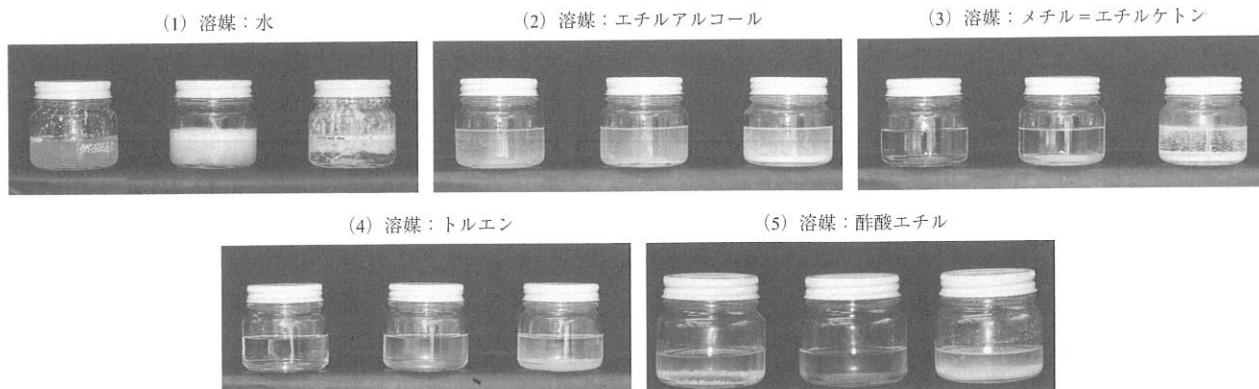
水に対する溶解性は3種類の試験試料ともに低く、沈澱を生じさせた状態であるが、振盪した時にBN-01AMの溶液だけが泡立ちが激しくなり、極少量溶解している分子化合物が界面活性能を呈するという特色を確認した。

一方、有機溶媒に対する溶解性は、

BN-00AMとBN-02AMは全般的に低かったが、BN-01AMは炭化水素系溶媒のトルエンやエステル系溶媒の酢酸エチルに親和する力を有するという差異が見られた。

3.2 気/水界面に生成させた不溶性単分子膜の安定性の知見

筆者は以前に各種アルコール類に対するホウ酸エステル化の反応様式と合成物の構造の関係を探求した過程で、2:1型のホウ酸トリエステル（完全エステル）が SP^2 混成軌道から SP^3 混成軌道へ転換するエネルギーを内在させた半極性構造になっていることを調べた。その時に合成した油溶性有機ホウ素界面活性剤について、今回のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の研究で比較試料に選んだ界面活性剤系帯電防止剤のGMSや、ホウ酸基を残存させている部分エステルと



試験試料は、左からBN-00AM, BN-01AM及びBN-02AMの順

写真4 溶媒に対する溶解性試験

ともに芳香族溶液から水面に展開させて不溶性単分子膜をつくり、吊り板型表面圧力計を用いて表面圧-面積曲線

(π -A curve) を測定した⁶⁾。
ここに、その結果を図7として示したが、ホウ素を中心原子とする半極性

構造からなる界面活性剤の単分子吸着膜は原料系に相当するGMSや、反応中間体相当物として選んだGMSの酸性ホウ酸エステルより分子占有面積が大きいにもかかわらず、はるかに安定なものになっていることが確認された。

次いで、半極性構造からなる有機ホウ素界面活性剤の同族列の π -A curveを測定し、疎水基構造と単分子吸着膜の安定性の関係も調べたが^{7), 8)}、図8~11において分かるように、結晶性の良い特定の飽和直鎖炭化水素基を付属させているものだけが崩壊圧を観測できないほど高い吸着安定性を呈しており、かつ分子占有面積の違いに関係なく一鎖疎水基型、二鎖疎水基型とも

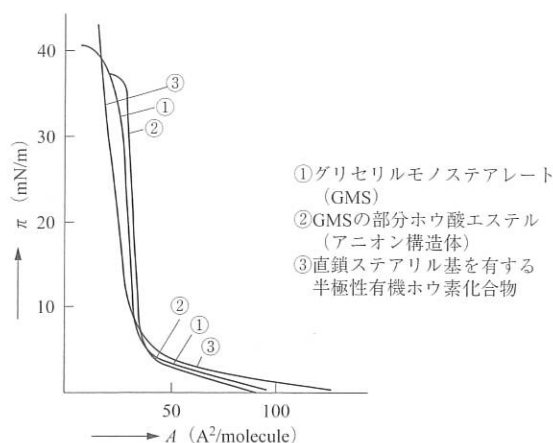


図7 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (B-O結合の有無と結合状態の差異による比較)

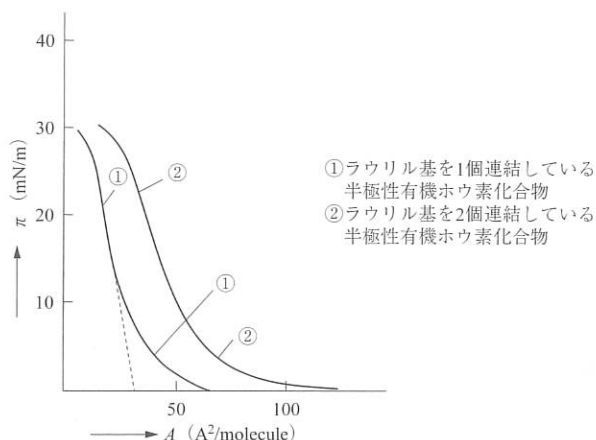


図8 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (直鎖炭化水素基の連結数の差異による比較)

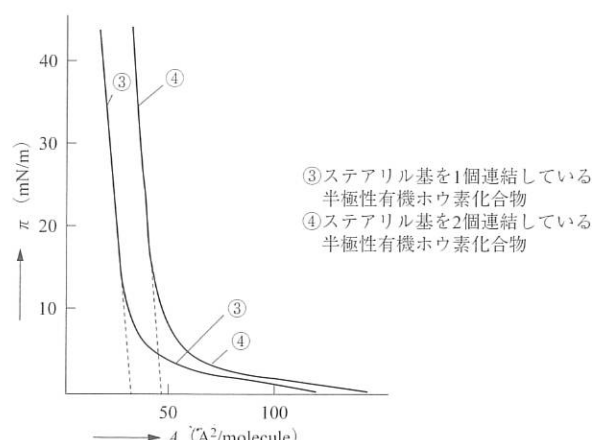


図9 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (直鎖炭化水素基の連結数の差異による比較)

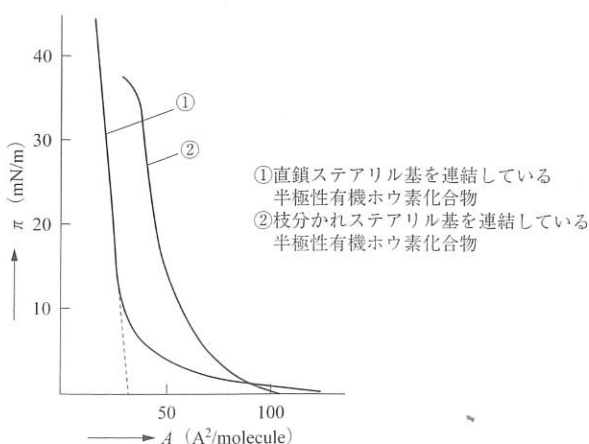


図10 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (飽和炭化水素基の構造の差異による比較)

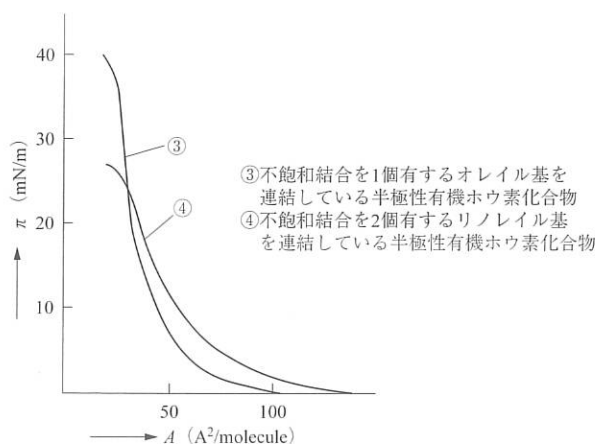


図11 不溶性単分子吸着膜の表面圧-面積曲線 (不飽和炭化水素基の構造の差異による比較)

に強い固体膜を形成しているという実態を認識することができた。

本研究のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の一方の構成体であるドナー〔B〕成分は、これらの基礎検討の知見を考慮しながら構造設計し、製造したものである。

3.3 油/水界面における界面張力低下能の観察

ドナー〔B〕成分、BN-00AM、BN-01AM及びBN-02AMのアクセプター〔N〕成分とその最終製造物であるドナー・アクセプター系分子化合物の一つのBN-01AMをそれぞれ65℃に加熱したn-ドデカンに 10^{-3} molづつ溶解させた溶液を作製し、65℃に調整した水の上に注入して油/水界面を形成させた。

しかる後、デュヌイの表面張力計を用いて、各々の界面張力を測定した。

また、標準試験として65℃に調整したn-ドデカンと水との間の界面張力を同じく測定した。

結果を表14に示したが、標準試験物のn-ドデカンと水との間の界面張力が40.3mN/mであるのに対して、本研究のドナー〔B〕成分、アクセプター〔N〕成分、最終製造物のドナー・アクセプター分子化合物ともに直鎖炭化水素からなるn-ドデカンに溶解させた状態での水との間の界面張力が0mN/mになっており、構成成分の有する界面活性が帯電防止剤として製造したドナー・アクセプター系分子化合物においても発揮されるという特性が観察された。

3.4 固/液界面における吸着被膜の安定性の観察

ドナー〔B〕成分とBN-00AM、BN-01AM及びBN-02AMのアクセプター〔N〕成分をそれぞれ65℃に加熱したn-ドデカンに1%づつ溶解させた溶液を作製した後、下部に3個と上部に1個の鋼球を配置させたJIS-K2220号曾

田式四球耐荷重能/潤滑試験機の中に注入して、750rpmの回転摩擦を連続して与え、それぞれのn-ドデカン溶液の耐荷重能を比較測定した。また、標準試験として65℃に調整したn-ドデカンそれ自体の耐荷重能も測定した。

結果を表15に示したが、鋼鉄面に接触させた時のn-ドデカンの耐荷重能を向上させる力は、構成成分ではアクセプター〔N〕成分の方がドナー〔B〕成分より大きく、更に、その中では各種合成高分子材料に対する帯電防止性能の付与が最も優れていたBN-01AMの構成成分であるアミド基を1個連結させている三級アミンが特に良好であるということが判明した。

4. 考 察

筆者は今回、B-O結合からなる特定の半極性有機ホウ素化合物とそれぞれ

にN置換基の構造に特徴がある三級アミン化合物を溶融接触させて、相互に選択的な分子間力を働かせる1:1型のドナー・アクセプター系分子化合物を作製した後、それらがセグメントの構造が異なるいくつもの合成高分子材料にも相溶して、等しく帯電防止性能を付与する内部練込み型帯電防止剤になり得るかどうかを調べるために広範囲にわたって試験した。

その結果、図6の構造分類で示した飽和直鎖炭化水素基の中間にアミド連結基を有するN置換基が1個ある試験試料のBN-01AMが、目的にかなう優れた性能発現力をもつ分子化合物であるということを基礎試験と応用試験の両方から確認した。

一方で、同じくドナー・アクセプター系分子化合物として作製したBN-00AMやBN-02AMについても複数の高分子材料に複合させた成形物で、基礎試験として測定した表面抵抗率の数

表14 n-ドデカン / 水系の界面張力低下能の測定結果 (65℃)

供 試 試 験 体	界面張力 (mN/m)
n-ドデカン/水系 (標準試験物)	40.3
ドナー〔B〕成分を 10^{-3} モル溶解させたn-ドデカン溶液/水系	0
BN-00AMの アクセプター〔N〕成分を 10^{-3} モル	0
BN-01AMの アクセプター〔N〕成分を 10^{-3} モル	0
BN-02AMの アクセプター〔N〕成分を 10^{-3} モル	0
BN-01AMを 10^{-3} モル溶解させたn-ドデカン溶液/水系	0

表15 鋼鉄表面に吸着させたn-ドデカン溶液の耐荷重能測定結果 (65℃)

供 試 試 験 体	耐荷重能 (MPa)
n-ドデカン (標準試験物)	0.049
ドナー〔B〕成分を1%溶解させたn-ドデカン溶液	0.049
BN-00AMの アクセプター〔N〕成分を	0.098
BN-01AMの アクセプター〔N〕成分を	0.147
BN-02AMの アクセプター〔N〕成分を	0.098

値が既存の界面活性剤系帯電防止剤や高分子系帯電防止剤複合物の数値と同等か、もしくはそれより高いにもかかわらず、帯電荷の減衰性が良好であるという傾向を観察できた。

これらの結果から、筆者は本研究のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の効果発現機構は、高分子製品の表面でプラス帯電もしくはマイ

ナス帯電が発生した時に、その雰囲気中で図12のようにドナー〔B〕成分の半極性構造を形成している近接OH基の水素原子が活性を増してアクセプター〔N〕成分の塩基性窒素原子との間のクーロン力を強めることで、電荷移動遷移によるイオン対構造体に変化し、帯電荷を一方の側のイオン構造体が電氣的に中和、消滅させると同時に、

もう一方の側のイオン構造体がホール拡散作用あるいは電子拡散作用を行わせることであり、そのために帯電荷の漏洩が良好なものになるのであろうと推定した。

ここで、本研究の非イオン成分同士の場合からなるドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤のI-V特性を測定した結果(図13)を、既存のカチオン型帯電防止剤と半極性有機ホウ素化合物との混合物のI-V特性を測定した結果(図14)と対比させると明らかに差異が見られ、本研究の分子化合物の呈する電荷漏洩性が単純なイオン伝導とは違う特異なものであるということが首肯できる。

筆者は更に、可塑剤や安定剤等の種々の物質が共存している「2.1.4」のポリ塩化ビニルにドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤のBN-01AMを複合させて成形したPVC透明シートに対して、高質量イオンの測定が可能なTOF-SIMS分析を行い、パルス化された一次イオンを照射して表面から出てくる二次イオンの質量を測定した⁹⁾。質量分析によって調べた二次イオンスペクトル種をすべて表16に示したが、H⁺を引き入れた状態の質量よりなる

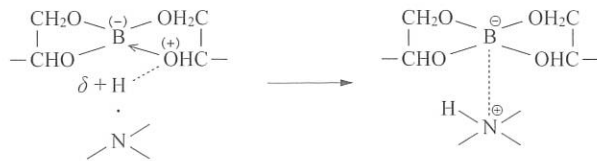


図12 電荷移動遷移によるドナー・アクセプター系分子化合物のイオン対構造への転換模式図

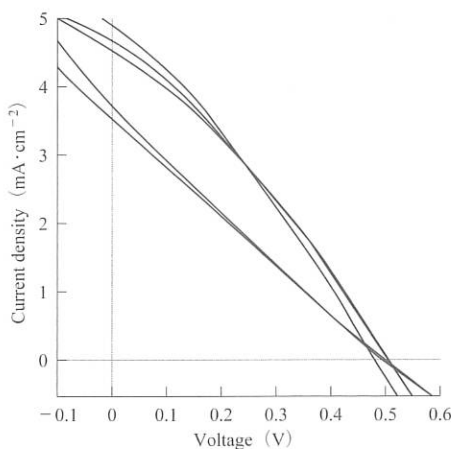


図13 ドナー・アクセプター系分子化合物のI-V特性

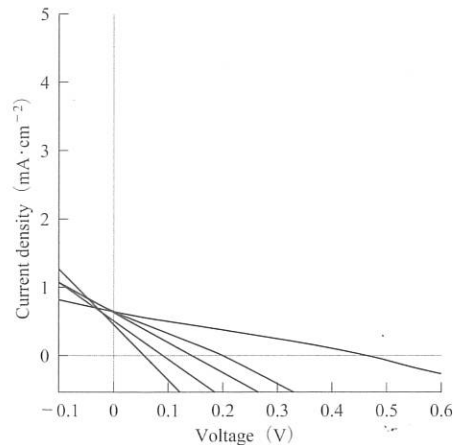


図14 カチオン界面活性剤と半極性有機ホウ素化合物との混合物のI-V特性

表16 BN-01AMを複合させた軟質PVCシートのTOF-SIMS分析による二次イオンスペクトル種の確認

成分	正二次イオン	負二次イオン
塩素 (PVCなど)		³⁵ Cl ⁻
鎖状炭化水素 (脂肪鎖など)	⁴³ C ₃ H ₇ ⁺ , ⁵⁷ C ₄ H ₉ ⁺ , ⁷¹ C ₅ H ₁₁ ⁺ , ⁷⁵ C ₆ H ₁₃ ⁺ など	
芳香族炭化水素	⁷⁷ C ₆ H ₅ ⁺ , ⁹¹ C ₇ H ₇ ⁺	
金属元素	²³ Na ⁺ , ⁶⁴ Zn ⁺ , ¹⁵⁵ BaOH ⁺	
リン酸化合物		⁶³ PO ₂ ⁻ , ⁷⁹ PO ₃ ⁻
H ⁺ を引き入れたアクセプター〔N〕成分由来イオン	⁹⁸ C ₅ H ₁₀ N ₂ ⁺ , ³⁶⁹ C ₂₃ H ₄₉ N ₂ O ⁺	
H ⁺ が引き抜かれたドナー〔B〕成分由来イオン		⁷²³ C ₄₂ H ₈₀ O ₈ B ⁻
脂肪酸 (エステル)	²⁶⁷ C ₁₈ H ₃₇ O ⁺ , ²⁸⁵ C ₁₈ H ₃₇ O ₂ ⁺	²⁵⁵ C ₁₆ H ₃₁ O ₂ ⁻ , ²⁸¹ C ₁₈ H ₃₃ O ₂ ⁻ , ²⁶⁵ C ₁₈ H ₃₃ O ⁻ , ²⁸³ C ₁₈ H ₃₅ O ₂ ⁻ など
ジ(トリ)ステアリン酸グリセリド	⁶⁰⁷ C ₃₉ H ₇₅ O ₄ ⁺ , ⁸⁸⁹ C ₅₇ H ₁₀₉ O ₆ ⁺	⁸⁸⁹ C ₅₇ H ₁₀₉ O ₆ ⁻
ポリジメチルシロキサン (PDMS)	⁷³ Si(CH ₃) ₃ ⁺ , ¹⁴⁷ SiO(CH ₃) ₅ ⁺ , ²²¹ Si ₃ O ₂ (CH ₃) ₇ ⁺ など	¹⁶³ Si ₂ O ₂ (CH ₃) ₅ ⁻ , ²²³ Si ₃ O ₃ (CH ₃) ₇ ⁻
フタル酸ジオクチル (可塑剤)	¹⁰⁵ C ₇ H ₅ O ⁺ , ¹⁴⁹ C ₈ H ₅ O ₃ ⁺ , ³⁹¹ C ₂₄ H ₃₉ O ₄ ⁺	¹²¹ C ₇ H ₅ O ₂ ⁻ , ³⁹¹ C ₂₄ H ₃₉ O ₄ ⁻

アクセプター〔N〕成分由来のプラスイオン物質と、 H^+ を引き抜かれた状態の質量よりなるドナー〔B〕成分由来のマイナスイオン物質がともに検出でき、本研究のドナー・アクセプター系分子化合物が電荷移動遷移する状態を確かめることができた。

なお、このドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤は、定常状態では非イオン物質同士が選択的にクーロン力を働かせて結合しているだけのものであり、それにより従来のイオン型帯電防止剤と比較した場合、より多くの高分子材料と相溶し、かつ、熱安定性も良好なので、高温で成形しなければならない製品の製造の際にも帯電防止性能を付与できるという利点がある。図15は、本研究の帯電防止性能付与試験で最も優れた結果を示したBN-01AMのTGを N_2 ガス雰囲気と空気雰囲気で測定したものであるが、両方の曲線にほとんど差がないという特徴が見られ、成形の際に酸化劣化を受けにくい帯電防止剤であると判断される。

以上のように、筆者は有機ホウ素化合物の中から帯電防止剤として利用できるものを探索するにあたり、B-O結合からなる環状ホウ酸エステルの特異なエネルギー状態にある種類を選び、その構造変位性に着目して研究を進め

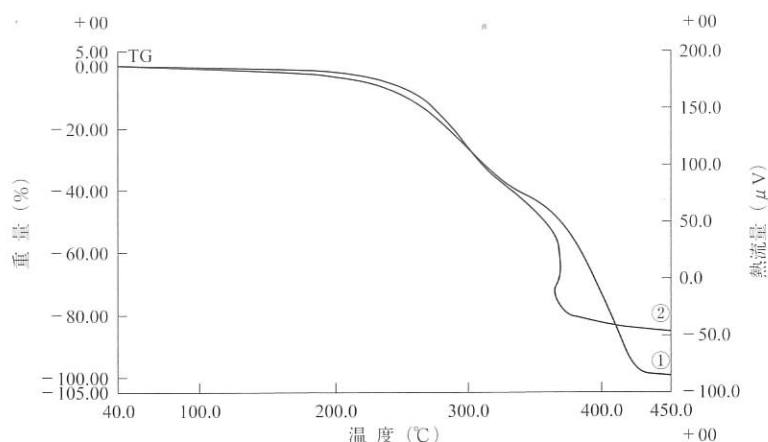


図15 ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤試験試料BN-01AMのTG測定結果 (① N_2 ガス雰囲気中, ②空気雰囲気中)

てきたが、他に、カップリング反応のための機能物質として知られるC-B結合を有するボロン酸エステルについても、環状構造のものが水に対する安定性が高いことが確認されている¹⁰⁾。

また、共有結合によって組み入れられているN原子とB原子とが同一分子内で電荷移動遷移を起こし得るエネルギーをもつようなボロン酸エステルも合成されている¹¹⁾。

それらのボロン酸エステル類を、例えば合成高分子材料に複合させた場合、ポリマーマトリックスの電気的性質や機械的性質がどうなるかということなどを推測すると、今後も応用化学の研究を進めていく責任と意欲が増し

てくる。

本研究を行うにあたり、I-V特性の測定に御協力いただいた伊都研究所の伊東謙吾氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 6) 浜中博義, 油化学, **22**, 426 (1973).
- 7) 浜中博義, 油化学, **23**, 367 (1974).
- 8) 浜中博義, 油化学, **24**, 542 (1975).
- 9) 現代質量分析学, 431 (化学同人, 2013).
- 10) Y. Yamamoto, M. Takizawa, X. Q. Yu, N. Miyaura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (5), 928 (2008).
- 11) D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (20), 6961 (2009).