

新規な電荷漏洩機構に基づく発泡樹脂の帯電防止

浜中 博義
(株)ボロン研究所 所長

(株)技術情報協会
発泡樹脂、多孔性樹脂の高強度化と応用技術

第14節 新規な電荷漏洩機構に基づく発泡樹脂の帯電防止

はじめに

20世紀に各種モノマーの合成方法、精製方法が工業的に完成し、同時に付加重合、重縮合、重付加等によるポリマー化反応を大規模に再現性良く行う製造方法と、それによって得られた素材製品を各用途別商品とする加工方法が、装置の創意、工夫を含めてそれぞれに確立できたことで、高分子産業が大きく発展した。

そして、個々の生産物が、従来の資源原料や加工物である金属、木材、天然繊維や無機化合物のガラス、陶磁器等の一部、もしくは大部分に取って代わり、新材料、新商品として利用されて、人間生活や産業活動の中で様々に役立っている。

それらのプラスチック製品は、原料であるモノマーの確保が比較的容易で製造計画が立て易く、しかも、素材製品を得るポリマー化反応が大型生産ラインでなされることに加えて、最終商品を作る加工作業もそれぞれの専用装置で連続して行えることから、コストメリットがあり、今日の大量需要に繋がっている。

ここで、特別の目的のために作製された導電性高分子は別にして、現在、一般に広く普及している多くのプラスチック製品は電気絶縁体であり、その特徴が、これまで安心して使用できる一つの長所でもあった。

しかし、絶縁体は当然ながら、接触、剥離、摩擦等によって発生する静電気をなかなか漏洩できず、そのまま帯電現象を長く続けさせてしまうという性質が常に見られる。

帯電現象は、プラスチック製品の使用時での弊害になるので、各素材製品に対して、有効、確実に寄与する帯電防止剤を既存の化学物質の中から選び出したり、あるいは、新しく製造したりすることが、高分子産業界の将来に亘っての継続課題になり、研究、開発に携わる人達が、日々、懸命にそれに取り組んでいる。

一方、自動車産業界でも、これまでの必須材料であった金属、ガラス類から、安価で加工し易いプラスチックに徐々に切り換えることが行われ、外装部品、内装部品、エンジンルームおよび燃料系部品、機構、機能部品などの部位で、プラスチックとしての機械的強度や基本の特性において許容できる物が、多種、多様に使用されてきているが¹⁾、これまでの時点で静電気障害が余り問題にならなかったこともあって、帯電防止剤を共存させているプラスチック製品の需要はそれ程多くなかった。

しかし、21世紀に至り、自動車の軽量化と地球温暖化防止のための燃費低減策の実行が業界の目標になって、プラスチック材料の使用が必然的に増してきたことに加えて、自動車の運転メカニズムも、HEV、PHEV、EV等の次世代型が検討され、さらに、自動運転システムの導入も視野に入ってくると、安全運転を確保するべく、電気、電子部品中のIC機器の誤作動、破壊の心配が無い方策を自動車全体で追求し、実行に移さなければならない状況になってきた。

その一つは、車内外での静電気の発生や蓄積の影響を排除するために、先ず、内部にあるIC機器近傍のプラスチック部品だけでも、早急に帯電荷漏洩機能を付与した物に転換させることである。

現在、自動車部品用に消費されているプラスチック材料を種類別に見ると、ポリプロピレン（PP）が圧倒的に多く^{2,3)}、次に、ポリウレタン（PUR）となっており、それぞれの構造の持つ特性に基づいた製品が各部位で使われている。また、さらに自動車産業界の継続テーマである、車体の軽量化を担う緩衝剤の発泡成形品の分野でも、従来からの技術の蓄積が認められて、需要を伸ばしてきている⁴⁾。

そして、それらの発泡製品についても、使用部位によっては、静電気対策を施した材料で製造することが求められるようになる。

ここで、部品の形で自動車製造現場に持ち込むプラスチック製品に対して簡便な操作で効率良く、しかも、長期性能持続性を満たした帯電荷漏洩機能を導入する手段としては、予め、そのプラスチックの素材製品中に、内部練り込み型帯電防止剤を添加して、混有させた物を成型機に通じて加工するという方法が知られており、界面張力低下能を利用して、ポリマーマトリックスの内部から表層部へ移行させ、極性基を気/固界面に密着させる方式の界面活性剤型帯電防止剤⁵⁾や、原料プラスチックの電気特性が改質できる分量まで、極性を有するセグメントの繰返しからなる重合体を相溶させて、ポリマーアロイ化物の状態とする高分子型帯電防止剤⁶⁾がこれまでの種々の試験に供されていた。

しかし、今後共大きく需要を伸ばすと期待されているPPは、立体規則性重合によって、高結晶性のアイソタクチックポリプロピレン構造体として作られているので、界面活性剤型帯電防止剤では、添加量を増やしても表層への移行がなされ難く、また、高分子型帯電防止剤では、成型方法を工夫して、アロイ化の際に、表層部の分布が多くなるように仕向けても、元来、添加量が多い状態で相溶化させないと粗密の変化が大きくなり、安定した電気特性改質がなされないということがあって、共に、さらなる研究が望まれている段階にある。

一方、大部分が運動性の高い極性を有する主鎖から出来ている非晶性プラスチックのPURの表面抵抗率は、他のプラスチック類に比べて低いが、絶縁体の領域にあり、同じ様に静電気を発生させて蓄積させてしまうので、用途によっては、帯電現象を生じさせない状態にまで、電気特性を改質する必要がある。

そのために、以前から有効な帯電防止剤を見いだす研究が行われているのであるが、ポリマーマトリックス自体の物質溶解性が極めて大きいために、PURの機械的性質を変化させない範囲で、界面活性剤型帯電防止剤や高分子型帯電防止剤を添加しても、PUR製品の表面抵抗率を半導体域の $10^{10} \Omega / \square$ 以下にまで再現性良く低下させることは、容易でなかった。

そのような時、筆者は、これまでホウ素原子の結合性を追求する研究を続けてきた中で、特に、隣接する多価アルコール残基よりなる2:1型ホウ酸トリエステルの構造とその挙動に着目して、それをプラスチックの静電気対策に利用する事を考え、その都度、表面処理型帯電防止剤や内部練り込み型帯電防止剤としての適用性を判断する試験を行ってきた^{9,10)}。

そして、此の程、さらに精緻に構造と性能の関係を調べつつ、研究を進めた結果、各プラスチック製品の主鎖構造中にメチレン基(-CH₂-)があれば、分子鎖間に多重的なファンデルワールス力を働かせてポリマーマトリックスの内部に首尾よく分散して安定状態を保持したまま、帯電荷漏洩性能を発現する新しい機構のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤を開発した^{11,12)}。

この新規な分子化合物型帯電防止剤は、従来の機構に基づく内部練り込み型帯電防止剤では性能付与が難しかったPPやPURのポリマーマトリックスに対しても、少量添加して複合化させるだけで全表面の抵抗率を均質に半導体域である $10^{10} \Omega / \square$ 以下にするという、有益、かつ信頼度の高い結果をもたらしている。

しかしながら、本題の発泡樹脂では、合計して表面よりはるかに大きい規模の界面積をもって、気泡がポリマーマトリックスの内部に存在している状態になっているので、この複合絶縁体に対して、有効な静電気対策を考案するためには、これまでのように、電気伝導性の勝れた新しい帯電防止剤構造物の製造を目的とする研究だけでは不十分であり、気泡の存在が障壁とならないような電荷漏洩システムを同時に開発しておかなければならない。

そして、両方の成果を合わせて構築した手段を、各種発泡樹脂の製造現場で実践して、それぞれに適否判定をする必要がある。

筆者らも、発泡樹脂製品に信頼度の高い帯電防止性能を持たせるという技術課題は非常に有意義で、自動車の製造に限らず、種々の産業や人間生活において必要なテーマであると考えていたので、以前から基礎研究していた一群の特色ある有機ホウ素化合物の構造解析等を参考にしながら、順次、実験してきた。

ここに、ポリマーマトリックスの内部で継続して電荷漏洩性能を働かせる新機構のドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤を含めた、固有の有機ホウ素化合物類を中心にして、素材樹脂原体とその発泡樹脂製品に添加した実施例の一部を報告する。

1. 新機構型帯電防止剤の研究開発

1.1 研究方針

発泡樹脂の帯電防止を行うにあたり、筆者らは、その系の中でどのような挙動を示す帯電防止剤製品が適するかということ予測すると共に、発生してくる帯電荷が蓄積しない状態をつくり出す理論を組み立てるべく、次の三つの研究指針に従って検討を進めた。

- ① 気泡がつくる気/固界面に吸着せず、連続相であるポリマーマトリックスに均質に存在した状態のまま、全体

の系を半導体化させるような特性をもつ化合物を探索する。

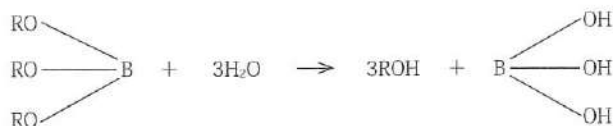
- ② 発泡樹脂の原料に相溶した状態で共重合反応に与かり、気泡の安定化に寄与しつつポリマーマトリックスの構造を有効な高分子型帯電防止剤とするように仕向け、全面的な電気伝導性の向上を目指す。
- ③ 製造した発泡樹脂の内部に通じる気泡に対して強電解質をレピンダー効果¹³⁾によって迅速、確実に送り込み、その気/固界面にイオン伝導被膜を形成させて、帯電荷の発生を防止するような組成物を導く。

これらの指針は、研究対象とする発泡樹脂の種類とその製造方法、用途等を考慮して、それぞれ決めたが、帯電防止性能の根幹をなす帯電荷漏洩性能の解析研究では、以前から追究してきた有機ホウ素化合物の固有な結合様式と構造変位性の関係を共通して参考にした。

1.2 半極性有機ホウ素化合物の構造と性質

有機ホウ素化合物の合成研究は古くから行われており、1846年には、EbelmanとBouquetによって、トリメチルボレートやトリエチルボレート等の sp^2 混成軌道を呈する1価アルコール由来のB-O結合体がつくられている¹⁴⁾。

しかし、これらのホウ酸トリエステル類は水と接触すると、直ちに加水分解反応を進行させて、式1のように、1価アルコールとホウ酸になってしまう不安定な構造の化合物であった。



式1 トリアルキルボレートの加水分解反応

一方、無機物のホウ酸は解離度の低い弱酸で水に対する溶解性も弱い。ホウ酸の水溶液中に、例えば、グリセリンやソルビトールなどの隣接ヒドロキシル基を有する多価アルコールを共存させると、溶解度が上がり、また、pHも低くなってくることから、4個のB-O結合からなる sp^3 混成軌道型の錯イオン性酸が生成していると考えられている¹⁵⁻¹⁷⁾。

筆者は、この現象を生成物の構造解析を通して確認するために、隣接ヒドロキシル基3個からなるグリセリン2molとトリエチルボレート1molを出発物質にしてエステル交換反応を行い、3mol分のエチルアルコールを系外に留出させて、無色透明の液状化合物(DGBとする)を先ず採取した。

しかる後、DGBの1%水溶液を調整して、pHを測定した結果は5.4であり、電気伝導度も低いので、酸性物質であるとは思われなかったが、水酸化ナトリウムを投入して電位差滴定を行ってみると、図1のように、当電点において2:1型ポリオールボレートの分子量に相当するモル数のアルカリを消費していることが調べられた。

次に、DGBのIRスペクトルを測定した結果、図2において、遊離のO-H基の面外変角振動の吸収帯である 860cm^{-1} のほか、 830cm^{-1} に新たな吸収帯が明確に現れていることが確認された。

さらに、図1の電位差滴定曲線の当電点において、溶媒の水を蒸発、除去させて取り出した生成物($\text{Na}^+ \cdot \text{DGB}^-$ とする)のIRスペクトルも測定したところ、図3では、図2のDGBのIRスペクトルで見られた 830cm^{-1} の吸収帯が消失しており、また、O-H基の伸縮振動を表わす 3350cm^{-1} の吸収帯強度が弱められている様子が見られた。

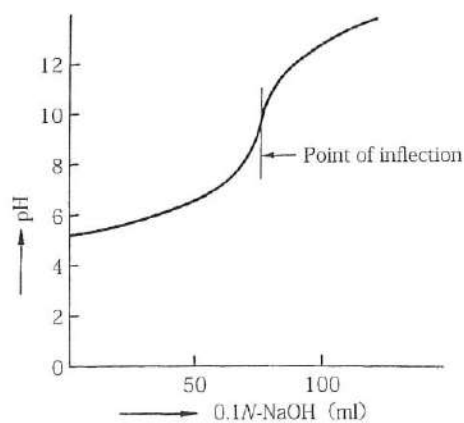
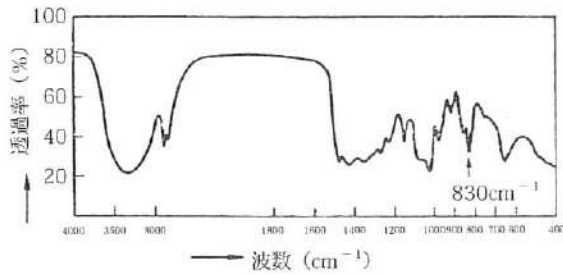
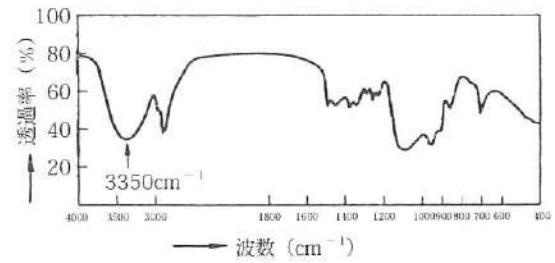


図1 DGB水溶液の電位差滴定曲線



DGBのIRスペクトル(サンドイッチ法)

図2 DGBのIRスペクトル

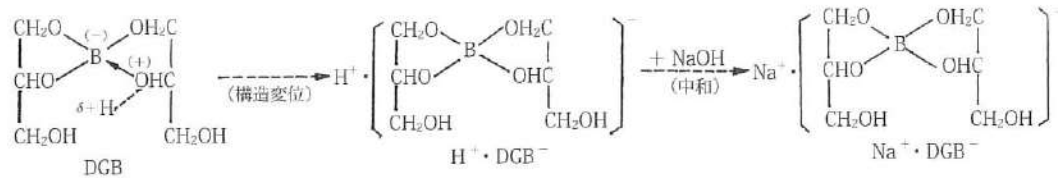


Na⁺·DGB⁻のIRスペクトル(フィルム法)

図3 Na⁺·DGB⁻のIRスペクトル

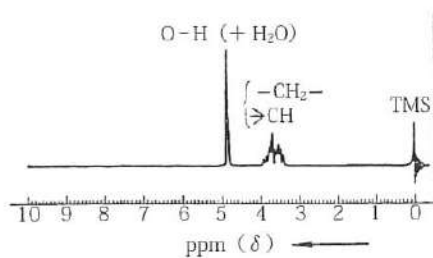
これらの生成物に対する分析結果から、隣接する多価アルコール残基よりなる2:1型ポリオールボレートは、ホウ素原子に近接した位置で残存しているO-H基が活性化された状態の半極性構造を呈しており、アルカリ物質の存在下に構造変位して酸性構造になり、中和反応を行うという特異な有機ホウ素化合物であると結論づけた。

式2に、DGBと水酸化ナトリウムとの中和反応に至る過程をまとめた。



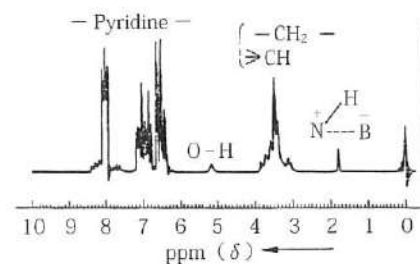
式2 DGBの構造変位による中和反応式

なお、DGBの水溶液と塩基性雰囲気であるピリジン溶液について、¹H-NMRスペクトルを測定した結果を図4と図5にそれぞれ示したが、図4で見られる4.9ppmのアルコール性O-H基のプロトンのシグナルのうちの一部が、図5でN-H基のプロトンのシグナルとして移動している様子を調べることができ、塩基性有機窒素化合物との間でも確実に構造変位がなされることが証明された¹⁸⁾。



DGBの¹H-NMRスペクトル
(60MHz, 10%水溶液)

図4 DGBの¹H-NMRスペクトル(60MHz, 10%水溶液)



DGBの¹H-NMRスペクトル
(60MHz, 5%ピリジン溶液)

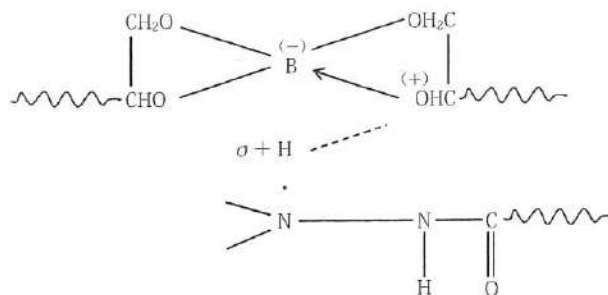
図5 DGBの¹H-NMRスペクトル(60MHz, 5%ピリジン溶液)

1.3 ホウ素の結合様式を利用した帯電防止剤

筆者は、複合絶縁体の発泡樹脂の静電気対策を有効、確実にを行うには、連続相であるポリマーマトリックスを全体的に半導体の状態にするか、もしくは、気泡が関係する内部の気/固界面に選択してイオン伝導層を構築させる必要があると先に推論した。

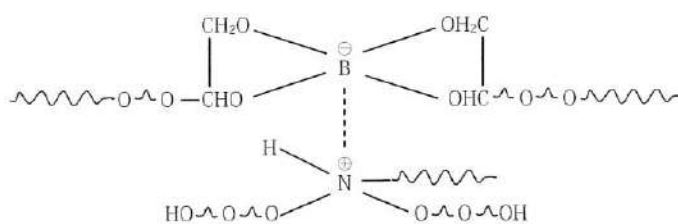
その方向にしたがって研究を行い、これまで調べてきたホウ素の結合様式の多様性を利用することをそれぞれに意図して、式3で示した分類の帯電防止剤を製造した。

(1) ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤



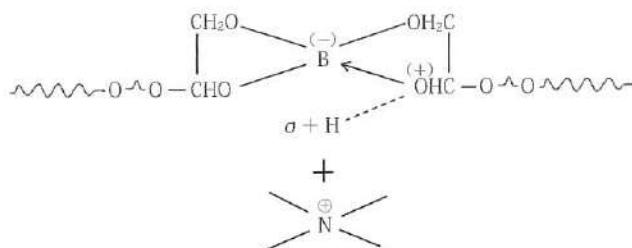
(製造物名：BN-01AM とする)

(2) 中和反応によるイオン対化合物型帯電防止剤



(製造物名：BNI-4EO とする)

(3) 半極性有機ホウ素化合物と強電解質とのハイブリッド型帯電防止剤



(製造物名：BNH-2EO とする)

式3 半極性有機ホウ素化合物から組み立てた帯電防止剤

2. 帯電防止効果の実証

筆者はこれまでの検討で、少量の内部練り込み型帯電防止剤を添加しても十分な電気特性改質が難しいとされていたPPやPURで、ポリマーマトリックスだけを連続相としている通常の汎用成形物を先に対象にして、帯電荷の発生に伴って電荷移動遷移を起こしてそれを消滅させ、同時に、マトリックス内部を半導体域にする新規なドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤（製造物名：BN-01AM）の使用効果を調べてきた。その結果、性能の再現性と長期安定性が十分に確認できたので、他の樹脂成形物への応用展開を行っていた。

今回は、それらの成果を参考にしつつ、多数の気泡がポリマーマトリックスの内部に存在している複合絶縁体のPPとPURの発泡成形物を中心にして、半極性有機ホウ素化合物とその誘導体や組成物からなる帯電防止剤類を使用した実験結果を示した。

2.1 分子化合物型帯電防止剤＜BN-01AM＞の優位性

先ず、BN-01AMのPPマトリックス自体に対する帯電防止性付与力の優劣を慎重に調べる必要から、既知のポリオー

ル脂肪酸エステル系界面活性剤型帯電防止剤（GMS とする）とポリオキシエチレンジカルボン酸エステル系高分子型帯電防止剤（POEPE とする）を比較試料として選び、対象樹脂の PP にそれぞれ添加して、170～180℃でプレス成形を行い、厚さ 80 μm のシートを作成した。

次いで、23℃、50% RH 条件で、24h 以上静置した試験体について、シムコジャパン ST-4 型表面抵抗計で表面抵抗率を測定した後、各類中で主として現行使用されている成形物を選んで、ETS MODEL 406D 電荷減衰測定器で 5000V の電圧を印加して、強制帯電させた状態からの減衰状況を観測した。

図 6 に、帯電防止剤成分の添加率と表面抵抗率低下の関係を表わし、表 1 に、5000V 印加させて、強制帯電させた後の帯電荷減衰率が、50%に達した時間と、完全消滅に至るまでの時間を示した。

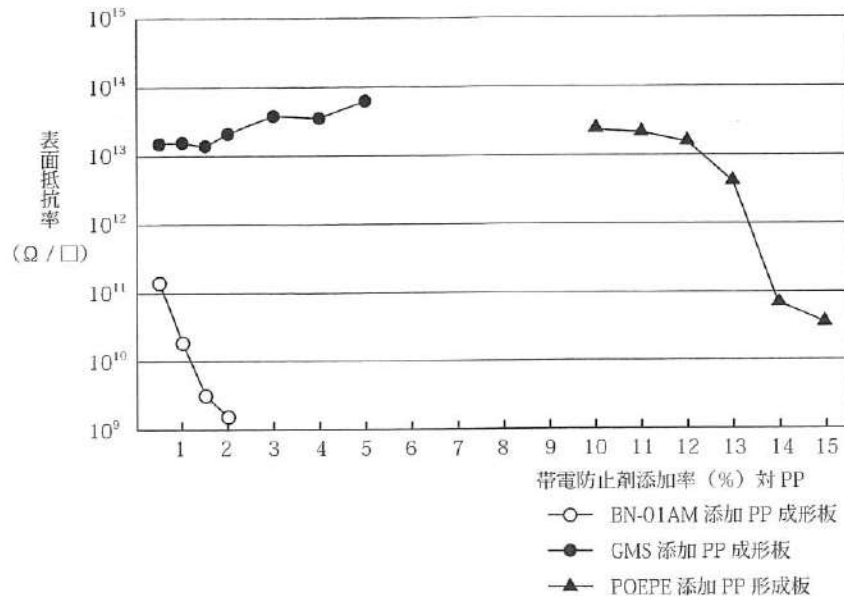


図 6 内部練り込み型帯電防止剤の添加率と表面抵抗率の関係

表 1 強制帯電荷の減衰性能の比較

| 供試成形物 | 測定項目 | 電圧印加を解除した後の 残余帯電荷の半減時間 (S) | 強制帯電が完全消滅する までの時間 (S) |
|-----------------------|------|-------------------------------|--------------------------|
| BN-01AM 0.5%添加 PP シート | | 0.5 | 1.7 |
| GMS 2%添加 PP シート | | 30 以上 | 30 以上 |
| POEPE 15%添加 PP シート | | 1.9 | 30 以上 |

(測定条件：23℃、50% RH、印加電圧 5000V)

BN-01AM は比較試料の GMS や POEPE よりはるかに少ない添加率で使用しても、絶縁体である PP のマトリックスの電気特性を半導体域にまで正しく変革させており、強制帯電荷を極めて短時間で分散、消滅させることができる勝れた内部練り込み型帯電防止剤であるということが、明確にわかる。

写真 1 では、BN-01AM を使用して製造した PP 製品の例を示している。そして、表 2 に、標準条件の 23℃、50% RH の環境下で測定した各製品の表面抵抗率をまとめているが、筒織り網地製品以外は、0.5～2.0% の範囲の BN-01AM の添加率で PP 製品を半導体域にしている。

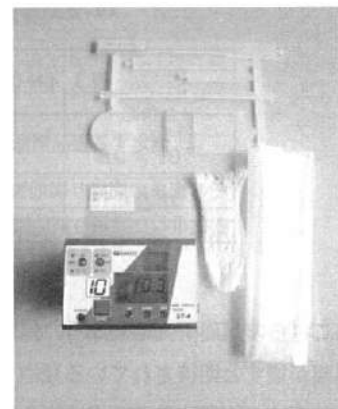


写真 1 BN-01AM を添加している PP 製品

表2 BN-01AMを添加しているPP製品の表面抵抗率

| PP加工製品例 | PP素材への添加率(%) | 表面抵抗率(Ω/□) |
|----------------------|--------------|----------------------|
| インフレーションフィルム(厚さ40μm) | 0.5 | 7.9×10^9 |
| 押し出し加工シート(厚さ200μm) | 1.5 | 2.9×10^9 |
| 射出成型物(厚さ1.2mm) | 2.0 | 5.0×10^{10} |
| 線形引き抜き品加工物(直径2mm) | 1.0 | 1.0×10^{11} |

(測定条件: 23°C, 50% RH)

筆者はここで、線形引き抜き品加工物である筒織り網地製品の表面抵抗率が他の製品より高くなっているのは、試料が表面に多く存在している気相と一体化した複合絶縁体になっていることに基因していると推定して、そのような状態でも、BN-01AMの帯電荷漏洩性能が支障なく発現するかどうかを調べるべく、+5000Vと-5000Vの電圧をこの試験体の表面に別々に印加して、解除した後の強制帯電荷が90%減衰するまでの時間を観測した。

測定状況を図7で示しつつ、表3にその結果を示したが、気相空間の存在に左右されずに勝れた電荷漏洩作用を働かせている実態が確認された。

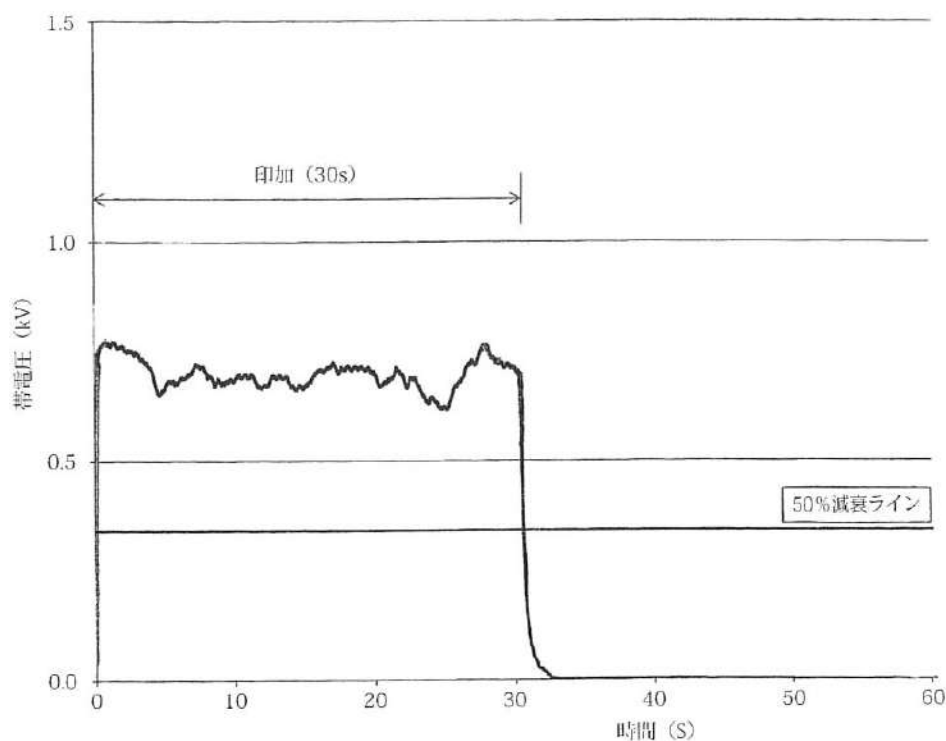


図7 気相空間が共存しているBN-01AM添加PP製品の-帯電荷減衰測定曲線

表3 BN-01AMを1%添加して加工したPP筒織り網地製品の帯電荷減衰特性

| 測定する製品形態 | +5000V印加での強制帯電荷が90%減衰するまでの時間(S) | -5000V印加での強制帯電荷が90%減衰するまでの時間(S) |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------|
| そのままの筒織り網地製品 | 0.77 | 0.78 |
| 2枚重ねた筒織り網地製品 | 0.47 | 0.47 |

(測定条件: 23°C, 50% RH, 印加電圧5000V)

これらの基礎研究結果から、分子化合物型帯電防止剤のBN-01AMの呈する電荷漏洩機構を利用すれば、今後さらに需要が増すと期待されている発泡PP製品に対しても簡便な方法で、かつ、それ程コストアップにならない使用量で再現性良く、均質に帯電防止性能を付与できるのではないかと考え、帯電防止性発泡PP製品の製造研究を実施した。

写真2は、PP原料に対して2%量のBN-01AMを混融させた系を、炭酸ガスで8倍発泡させた成形品の23°C、

35% RH 条件での表面抵抗率を測定した結果を現したものであり、写真3は、PP 原料中に高分子型帯電防止剤を共存させた系からなる発泡製品の同条件での表面抵抗率の測定結果を示したものである。ここに、BN-01AM は、発泡 PP 製品に対しても少量の添加率で電気特性改質をなし得る、有益な内部練り込み型帯電防止剤であるということが判明した。

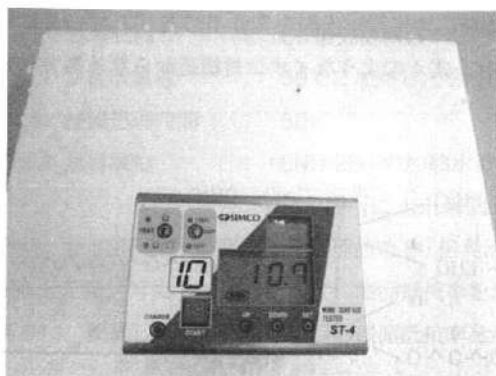


写真2 BN-01AM を2%添加している発泡 PP 製品の表面抵抗率測定結果



写真3 高分子型帯電防止剤を共存させている発泡 PP 製品の表面抵抗率測定結果

一方、PP と同様に静電気対策を行うことが難しい PUR についても、分子化合物型帯電防止剤の BN-01AM を2%添加した射出成型物（写真4）を製造して、23℃、50% RH の条件下で外円部の4箇所の表面抵抗率を測定した。

その結果を表4に示したが、BN-01AM は PUR マトリックスの電気特性改質も効率良く行うことが確認できた。

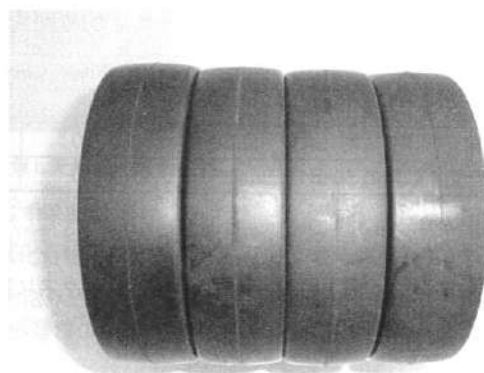


写真4 BN-01AM を2%添加している硬質 PUR 製品

表4 BN-01AM を2%添加して加工している硬質 PUR 製品の表面抵抗率

| 硬質 PUR 製品 | 表面抵抗率 (Ω / □) | | | |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 部位 1 | 部位 2 | 部位 3 | 部位 4 |
| 帯電防止剤無添加成形物 | 8.1×10^{13} | 8.1×10^{13} | 7.9×10^{13} | 8.0×10^{13} |
| BN-01AM 2%添加成形物 | 7.9×10^8 | 7.9×10^8 | 8.1×10^8 | 7.9×10^8 |

(測定条件：23℃，50% RH)

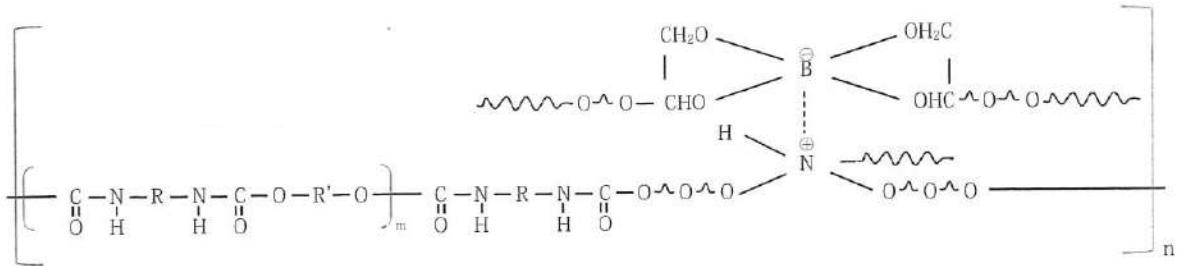
なお、自動車の最前部のバンパーの多くは PP や PUR でつくられているが、走行時に外気との摩擦によって生じる静電気が徐々に外装塗料面に広がって行き、帯電現象が常態化することがある。

その防止策としても、ドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤の BN-01AM が発現する連続的な電荷漏洩性能は必ず役立つものと考えている。

2.2 反応性帯電防止剤< BNI-4EO >の効用

発泡PUR製品は、一般的にはポリオールとジイソシアネートを注型成形機に入れ、混合させて発熱反応が開始したところで発泡剤を投入し、一定の発泡倍率を有する状態にした物を固化させて、取り出すか、または、それを半製品とし、要求に応じて切断処理した物が、若しくは、予めその形状で使用することが決められている表層材料内に止めた物である。

筆者は、PURの反応成形を行うにあたり、O-H基を2個有する反応性帯電防止剤のBNI-4EOをポリオールに均一溶解させた後に、ジイソシアネートを注入して重付加反応を行わせ、式4のようなイオン対構造からなる高分子型帯電防止剤仕様の軟質PUR製品を製造した。



式4 BNI-4EOを化学結合させたイオン電導性PURマトリックス

表5に、全原料の2%量のBNI-4EOを添加して共重合反応させて変性化したマトリックスを固化させて取り出した製品と、成形機内で50倍発泡させた製品について、23℃, 50% RH条件で表面抵抗率を測定した結果を示した。

表5 BNI-4EOを2%添加して成形した軟質PUR製品の表面抵抗率

| 軟質PUR製品 | 表面抵抗率 (Ω / □) | |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| | 第1面 | 第2面 (裏面) |
| BNI-4EOを2%添加した第1段階生成物 (未発泡製品) | 3.2×10^9 | 3.2×10^9 |
| BNI-4EOを2%添加した第2段階の50倍発泡製品 | 4.0×10^9 | 3.4×10^9 |

(測定条件：23℃, 50% RH)

表5から、BNI-4EOをセグメントの一部として、PURをイオン性マトリックスに変性させた製品は首尾良く電気特性を半導体域に移行させており、また、発泡製品とした場合にも、気泡部分の影響を殆ど受けない状態を維持するということが認められた。

写真5は自動車のシート部分を見たものであるが、走行中、人の着ている衣服とシートの表皮材料との間で不規則に行われる摩擦行為により、相互帯電することがある。

この現象については、表皮材をBNI-4EOを添加した表5の第1段階の生成物とし、第2段階の発泡製品でつくったシートクッションと組み合わせることで、防ぐことができると推定される。



写真5 自動車の前席シート部分

2.3 連続気泡面を改質するハイブリッド型帯電防止剤 (BNH-2EO) の作用

通常の手順により大量生産している連続気泡よりなる軟質 PUR 製品を後加工して、短時間で高性能な帯電防止性材料とする方法を、界面活性能が極めて良好な非イオン型の半極性有機ホウ素化合物と、別途、合成した強電解質とを選択的に組み合わせたハイブリッド型帯電防止剤である BNH-2EO を使用して、検討した。

具体的な処理方法は次の通りである。

- (1) 処理試料 : 80 倍発泡軟質 PUR フォーム
- (2) 気泡改質液 : 50℃に加熱した BNH-2EO の稀釈水溶液
- (3) 浸漬処理時間 : 30s
- (4) 試料調整 : BNH-2EO の加熱水溶液から取り出して 60 ~ 70℃で 1min 熱風乾燥させた後、常温条件の場所に 48h 静置した。

調整した BNH-2EO 処理試料を処理前の 80 倍発泡軟質 PUR フォームと共に、20℃, 40% RH 条件のところに 48h 静置させた後、写真 6 のようにして、表面抵抗率を測定した。

表 6 に、換算した後の二つの試料の表面抵抗率を示した。

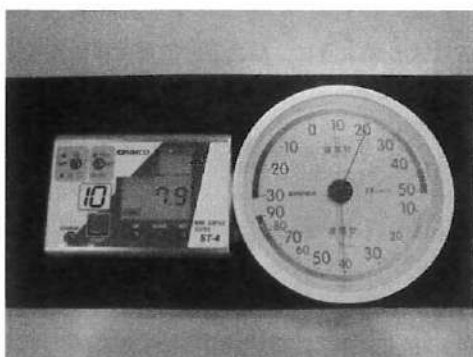


写真 6 BNH-2EO で連続気泡界面を改質した発泡 PUR 製品

表 6 BNH-2EO で連続気泡界面を処理した軟質 PUR 発泡製品の表面抵抗率

| 軟質 PUR 発泡製品 | 表面抵抗率 (Ω / \square) |
|-------------------|------------------------------|
| BNH-2EO で処理する前の試料 | $> 10^{13}$ |
| BNH-2EO で処理した後の試料 | 7.9×10^7 |

(測定条件; 20℃, 40% RH)

この結果から半極性有機ホウ素化合物のレベンダー効果が大きく作用して、対象物である 80 倍発泡軟質 PUR フォームの連続気泡の各界面に強電解質を送り込んだ後、接触する PUR マトリックス側の表層部にクーロン力で固定させるので、マトリックス全体を改質させていない状態でも、発泡製品を有効な半導体域とすることができるのであろうと推定している。

そして、この帯電防止性発泡 PUR 製品は、IC 機器を内蔵する自動車用電子部品等の保管や輸送時の包装材としても、安心して使えるレベルの物であると考えている。

3. 新規な電荷漏洩機構の解析

発泡樹脂に対して有効な帯電防止剤を開発するにあたり、筆者は、次の 3 つの方法論に基づいて製品製造を行った。

- ① 気泡の存在に関係なく、帯電防止性能を発現させることを可能にする方法
- ② 気泡の障壁の影響を相対的に少なくさせるために、連続相であるポリマーマトリックス自体の電気伝導性を一層高めた物にする方法
- ③ 気泡がつくる気/固界面に電気伝導層を選択的に構築させて、気泡の絶縁性を弱める方法

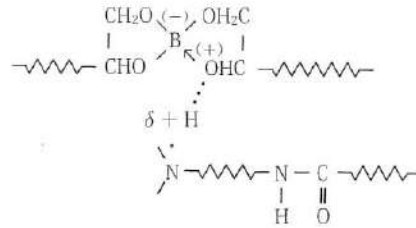
その結果、製造した製品の BN-01AM, BNI-4EO および BNH-2EO が、それぞれに良い性能を現わすことが確認された。

しかし、BNI-4EO による②の方法は高分子型帯電防止剤のポリマーアロイの考え方を共重合の形にしたものであり、また、BNH-2EO による③の方法は、従来から知られる表面塗付用界面活性剤型帯電防止剤の特性を強固にしたものであって、共に、新規な製品として扱ったが、帯電防止作用の発現機構は従来から知られるイオン系帯電防止剤のもの

それ程変わりがない。

それで、本節では、筆者らが①の方法を見つけることを目的として合成し、構造分析を行った後、特異な物性であるイオン雰囲気下での電荷移動遷移現象を確認したドナー・アクセプター系分子化合物型帯電防止剤のBN-01AMが呈する新規な電荷漏洩機構について説明する。

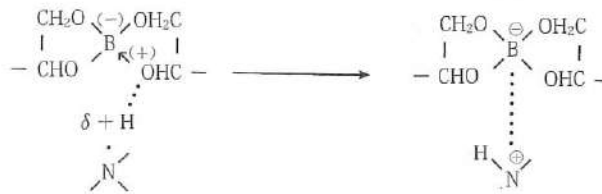
式5のように、定常状態ではBN-01AMは非イオン化合物同士の1:1型結合体であり、メチレン基(-CH₂-)を有するプラスチックには、殆ど親和し、溶融もしくは安定分散している。



非イオン化合物同士の1:1型結合体

式5 非イオン化合物同士の1:1型結合体であるBN-01AM

しかし、プラスチック製品の近傍に静電気が発生した時、BN-01AMは式6のように、結合部分で電荷移動遷移を起こして、イオン対構造に転換する。



式6 ドナーB化合物からアクセプターN化合物へH⁺(プロトン)が移動する遷移反応式

なお、プラスチックには、プラスに帯電しやすい物とマイナスに帯電しやすい物があるが、BN-01AMを練り込んだ製品では帯電荷の種類に関係なく、その発生に合わせて電荷移動遷移したBN-01AMの一方のイオン構造体が中和撲滅させると同時に、もう一方のイオン構造体が正孔輸送もしくは電子拡散を行わせるという、図8のような独特な電荷漏洩機構が作用するので、帯電防止が首尾良くなされるのである。

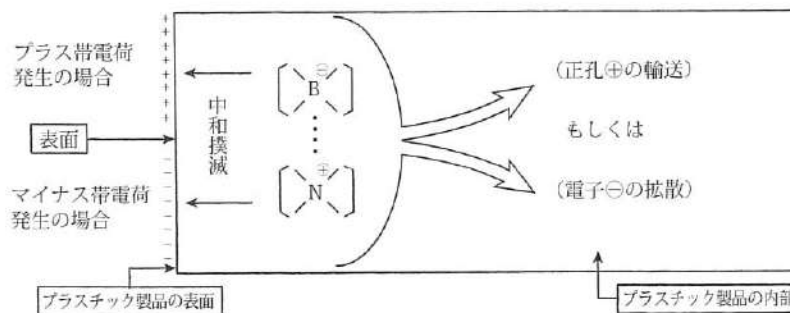


図8 BN-01AMによる帯電荷の中和撲滅と漏洩機構の模式図

次に、発泡樹脂のポリマーマトリックス内での帯電防止剤の存在状態と界面化学的挙動について考察するために、界面活性剤型帯電防止剤、高分子型帯電防止剤およびBN-01AMのような分子化合物型帯電防止剤の三種類について、それぞれの模式図を図9、10ならびに11で示した。

界面活性剤型帯電防止剤では、発泡操作を行う際に本来の特性である界面張力低下能が作用して、図9のように添加した分子の大部分がポリマーマトリックスの内部の気/固界面に吸着したものになる。

そのために、表面へ移行して、密な吸着分子膜を構築することができなくなるので、有効な帯電防止効果を示すのが難しくなる。

一方、かなりの量を必要とする高分子型帯電防止剤では、混融してポリマーアロイを形成しているが、主鎖構造が異なっているので、必然的に、それぞれが接する気泡との間の界面張力に違いが生じ、界面活性剤型帯電防止剤を添加する処方と反対に、図 10 のように、発泡樹脂中の気泡の分散を不安定なものにさせる傾向がある。

このことが、製品の帯電防止性能発現の再現性を向上させられない原因になっていると考えられており、現在、それを無くす手段を見いだす検討が行われている。

それらの内部練り込み型帯電防止剤類と異なり、分子化合物型帯電防止剤では、発泡樹脂中の気泡の存在や多量につくられる気/固界面の性質の影響を受けることなく、樹脂原体の炭化水素基との間に多重的なファンデルワールス力を働かせて、図 11 のように均質分散した状態を保持している。

それにより、発泡樹脂に帯電防止性能を付与する場合でも、原体樹脂だけからなるプラスチック製品の静電気対策を行う時と同じ位の添加率で、有効な結果が得られるのである。

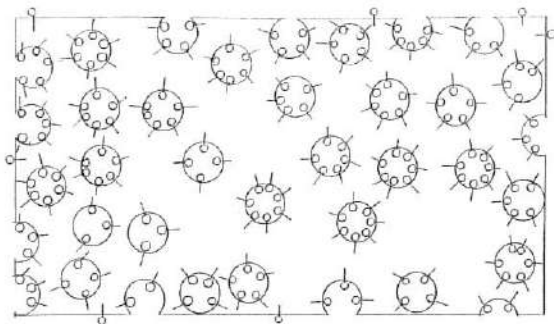


図 9 発泡樹脂内部の界面活性剤型帯電防止剤の存在状態

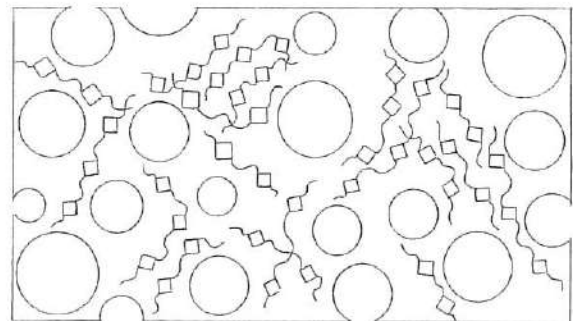


図 10 発泡樹脂内部の高分子型帯電防止剤の存在状態

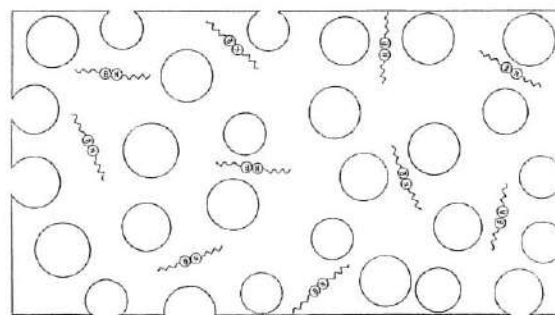


図 11 発泡樹脂内部の分子化合物型帯電防止剤の存在状態

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の呈する新規な電荷漏洩機構の元となる式 6 の電荷移動遷移現象は参考文献 12) の TOF-SIMS 分析で両成分間の H^+ の増減を観測して、確認している。

そして、図 11 のように、絶縁性気/固界面を多数含む発泡樹脂マトリックス中に適性存在している非イオン体同士の分子化合物が帯電荷と接触してイオン対構造に変換した後、図 8 の模式図で表したように連続して反対電荷を移動させて行くという性能発現の機構については、JIS L 1094 を準用して実際に製品の表面に $-10kV$ の高電圧を 30 秒間印加して誘導させた強制帯電荷の半減期が、僅か 0.4S であり、さらに瞬時に 0V までの完全消滅をなし得るという実態を調べた図 12 の試験結果から裏付けられる。

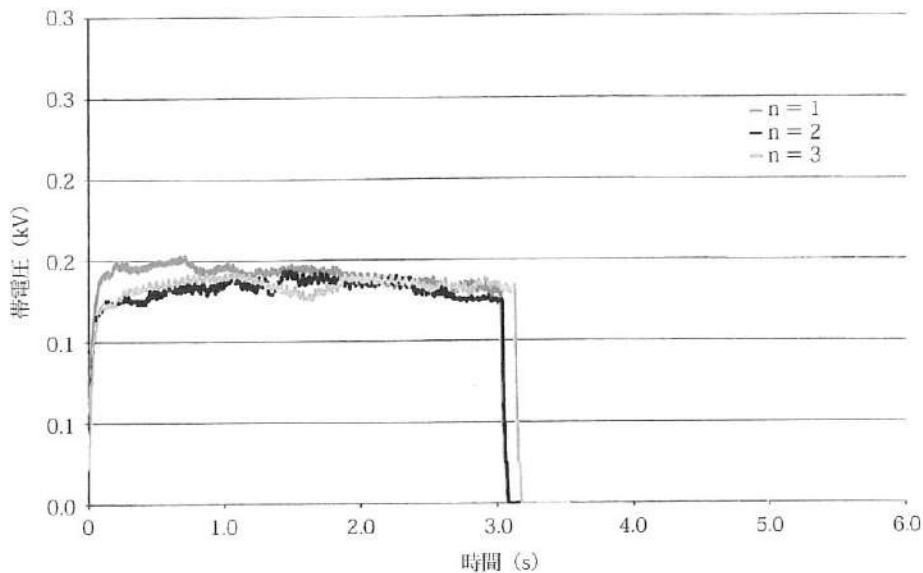


図 12 BN-01AM を添加している発泡 PP 製品の一帯電荷減衰測定曲線

おわりに

現在、人の生活や産業活動が IC 機器と共に進んでいる以上、この繋がりの中で、日々、安心感をもって進めて行くためには、IC システムの誤作動、破壊をもたらす要素を前以って排除しておくことが大事である。

それには、世間で多岐、多様に使用されているプラスチック製品を、設置場所や用途等の違いがあっても、できる限り静電気対策を施した物にしておくことが望ましい。

その役割を担う帯電防止剤の研究は、高分子産業が盛んになってきた昭和 40 年代に、製造したプラスチック製品が帯電して不潔な塵芥を引き寄せたり、または放電して、人に電撃を与えるのを防ぐために主として行われていた。

その時、発泡樹脂は包材資材のうちの緩衝材として主に使われてきたが、特性上、密着性が良好なために摩擦帯電する可能性が殆ど無いと見られ¹⁹⁾、暫くの間、ポリマーマトリックス中に帯電防止剤を添加した処方による製品はつくられていなかった。

しかし、ここに来て急速に新しい技術を取り入れて進歩してきた自動車産業界では、車体の軽量化策の一環として発泡樹脂を加工した部材を組み込むことが実施されてきており、それに付随して、車内の IC システムを間違いなく作動させて安全運転状態を確保させ続ける上から、緩衝材である発泡樹脂製品に対しても、通常のプラスチック製品部材と同様に帯電防止性能を付与した物にすることが検討されている。

本節ではそのことを念頭に置いて、先ず自動車に多く使われている PP と PUR を対象にして、樹脂原体マトリックスとその発泡樹脂マトリックスの両方に筆者らが開発した固有の有機ホウ素化合物系製品を添加した例を示し、帯電防止メカニズムを解説した。

微力ではあるが、今後さらに研究して、自動車の安全性に寄与する一段と信頼性の高い帯電防止剤を開発することに努めていきたい。

文 献

- 1) 岩野昌夫, プラスチックの自動車部品への展開, 日本工業出版株式会社, P22 (2011 年)
- 2) 野村孝夫, Polyfile, Vol. 50 (No. 591), 22 (2013)
- 3) 岡本悠里, 堀越隆裕, 石川慎一, プラスチックス, 2016 (9), 34
- 4) 木村秀治, プラスチックスエージ, 48 (5), 108 (2002)

- 5) 喜多泰夫, プラスチックスエージ, 55 (5), 11 (2009)
- 6) 佐々木秀浩, プラスチックス, 2011 (7), 21
- 7) 後藤伸也, 細川泰徳, 帯電防止材料の応用と評価技術, 株式会社シーエムシー出版, P9 (2003)
- 8) 服部真範, プラスチックス, 2015 (9), 8
- 9) 浜中博義, プラスチックスエージ, 56 (12), 84 (2010)
- 10) 浜中博義, プラスチックスエージ, 57 (1), 82 (2011)
- 11) 浜中博義, プラスチックスエージ, 61 (9), 91 (2015)
- 12) 浜中博義, プラスチックスエージ, 61 (10), 85 (2015)
- 13) 桜井俊男, 玉井康勝編, 応用界面化学, 株式会社朝倉書店, P38 (1967年)
- 14) J. J. Ebelman, M. Bouquet, *Ann. Chim. et phys.*, 17, 54 (1846)
- 15) G. Magnanini, *Z. Physik. Chem.*, 6, 58 (1890)
- 16) J. Böeseken, A. Van Rossem, *Rec. trav. Chim.*, 30, 392 (1912)
- 17) W. D. Bancroft, H. L. Davis, *J. Phys. Chem.*, 34, 2479 (1930)
- 18) 浜中博義, 油化学, 29 (12), 893 (1980)
- 19) 椎名直礼, 小西達雄編, 包装資材データブック (工業製品編), 株式会社化学工業社, P230 (1971)