

フィルム・シート成形用 高分子型帯電防止剤

事業研究本部
機能性樹脂研究部
ユニットチーフ

服部 真範

[紹介製品の問い合わせ先]
樹脂産業部

プラスチックは、成形性、軽量性、電気絶縁性などの優れた特性を有し、家電・OA機器のハウジング、電子部品の搬送用トレイや包装材料、自動車内装材など各産業分野で広く使用されている。

しかしながら、プラスチックは一般に電気絶縁性であり、その表面が帯電しやすいことから、静電気に由来する数多くの問題が生じる。これら産業分野においても、プラスチック製品へのホコリや汚れの付着による不良品の発生、静電気放電による電子機器の損傷や誤作動、時にはスパークによる火災や粉じん爆発といった災害につながるなどの問題がある。

現在、このような静電気に由来する問題を回避するため、使用目的に応じてプラスチックの表面固有抵抗値を制御している(表1)。その制御方法の一つが帯電防止剤の使用である。当社はこれまで、帯電防止性を半永久的に保持できる高分子型帯電防止剤『ペレスタット』シリーズおよび『ペレクトロン』シリーズを上市し、製品ラインアップ

を拡充してきた。本稿では、高分子型帯電防止剤の開発経緯とともに、最近開発した、主にポリエチレン(PE)系樹脂が使用されているフィルム・シート成形用の高分子型帯電防止剤『ペレクトロンLMP-FS』について紹介する。本開発品は、液晶の表面保護フィルムや、防災・防爆対策が必要なフレキシブルコンテナバッグ内袋などの用途での活躍が期待されている。

帯電防止剤

プラスチックの帯電防止には、帯電防止剤を用いてプラスチック自体を導電化する方法が一般的である。その一つに、界面活性剤を使用する方法がある。プラスチック表面に存在する親水性の高い界面活性剤が、空気中の水

分を通して静電気を漏れいさせ、帯電防止性を付与している。ただし、効果の持続性が乏しく、水洗いや布拭きなどによって界面活性剤がプラスチック表面から脱離し効果が低下する。また、空気中の水分を利用するため、湿度依存性が大きく、低湿度下での帯電防止性が不足するなど欠点もある。

一方、カーボンブラックを導電性フィラーとして添加する方法もある。この方法は、プラスチック中に分散した導電性フィラーが電荷の通り道である導電回路を形成することで導電性を付与しており、湿度依存性がなく効果の持続性に優れている。しかしながら、一般的に約20～30質量%の添加量が必要であり、衝撃強度などの樹脂物性の低下

表1 プラスチックの帯電防止の目的と水準

| 表面固有抵抗値(Ω) | 帯電現象 | 帯電防止の目的 | 応用例 |
|------------------------|-------------|------------|------------------|
| $10^{13} \leq$ | 静電気が蓄積する | (絶縁) | (絶縁材料) |
| $10^{12} \sim 10^{13}$ | 帯電するがゆっくり減衰 | 静的状態での障害防止 | ホコリ・汚れの付着防止 |
| $10^{10} \sim 10^{12}$ | 帯電するがすぐ減衰 | 動的状態での障害防止 | 電気ショックの防止、誤作動の防止 |
| $10^8 \sim 10^{10}$ | 帯電しない | 蓄電防止 | 電子部品・回路の保護 |
| $10^7 \sim 10^8$ | 帯電しない | 導電性付与 | 各種半導体材料 |

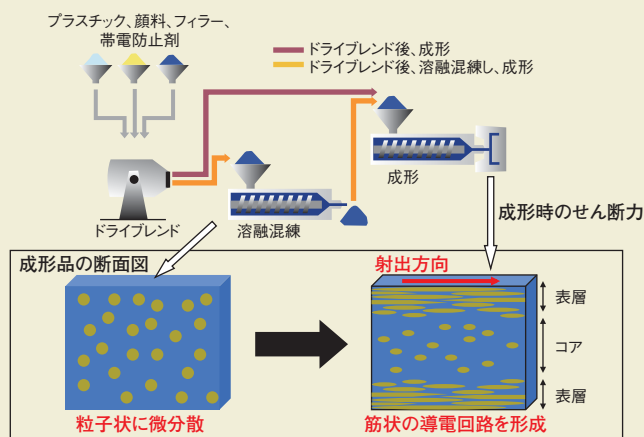


図1 高分子型帯電防止剤の帯電防止性の発現機構

や外観不良、成形性の悪化などが発生する。さらに、カラフルな着色ができない、フィラーの脱落によりプラスチックへの接触物を汚染するといった問題もあり、使用できる範囲は限られている。

高分子型帯電防止剤

近年、プラスチックとアロイ化させることでプラスチックの内部で導電回路を形成し、帯電防止性を半永久的に保持する高分子型帯電防止剤が注目されており、永久帯電防止剤とも呼ばれている。

高分子型帯電防止剤は、親水性セグメントを導電性ユニットとして分子内に組み込んだ高分子である。ポリエチレンオキシド (PEO) 鎖を導電性ユニットとして用いる例が多く、ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体やポリエーテルエステルアミド、ポリエーテルエステルなどが挙げられる。

当社は、1994年に高分子型帯

電防止剤『ペレスタット』シリーズを上市した。『ペレスタット』は、PEO鎖を有する特殊ブロックポリマーで、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS) 樹脂、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) 樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂などの各種プラスチックへ10質量%程度添加することで、永久帯電防止性を付与することができる。主な特長を以下に挙げる。

- 1 成形直後から優れた帯電防止性を発揮し、半永久的に持続する。
- 2 プラスチック自体の機械特性や表面特性を著しく低下させない。
- 3 熱安定性に優れ、成形品の耐熱性を損なわない。
- 4 各種プラスチックへの分散性に優れ、適用樹脂の幅が広い。
- 5 低湿度下でも高い帯電防止性を発揮する。
- 6 ブリードアウトがなく、接触物の汚染が少ない。
- 7 顔料で任意にカラーリングできる。

また、高分子型帯電防止剤の帯電防止性の発現機構を図1に示す。プラスチック表面に蓄積した電荷を逃がすためには、(1) 適度な導電性を有する材料で、(2) 「導電回路」を形成する必要がある。(1) については、『ペレスタット』自身の表面固有抵抗値が $10^7 \sim 10^9 \Omega$ であること、(2) については、『ペレスタット』をプラスチック中で筋状に分散させる必要があり、『ペレスタット』の筋状ネットワーク構造の形成は、樹脂の溶融混練時の分散および成形時のせん断応力をうまく活用することによって可能となる。しかしながら、表面固有抵抗値をより低くさせたい場合、『ペレスタット』の添加量が多くなることが課題であった。添加量が多くなるとプラスチックの機械物性や耐熱性の低下につながる。当社は前述の高分子帯電防止剤の優れた性能を維持し、かつ、この課題を解決した高性能タイプの高分子型帯電防止剤『ペレクトロン』シリーズを開発した。

高性能タイプの 高分子型帯電防止剤 『ペレクトロン』シリーズ

『ペレクトロン』シリーズは、当社独自のPEO鎖を有する特殊ブロックポリマーの組成を見直すことで、帯電防止付与技術をさらに進化させている。まず、『ペレクトロン』自身の表面固有抵抗値を、PEO鎖のイオン伝導性を最大限に発揮する組成に

よって $10^6\Omega$ まで低くした。さらに当社の分散制御技術（帯電防止剤の相溶性と溶融粘性の制御）を組み合わせることで、プラスチック成形品の表層部に効率的に筋状の導電回路を形成することを可能にし、少ない添加量で、より低抵抗領域の永久帯電防止性を付与することができた。

この『ペレクトロン』の特長を活かして、これまで高分子型帯電防止剤が使用されていなかった分野にも、展開が可能となった。例えば電子部品・回路の保護には、プラスチックの表面固有抵抗値を $10^7\sim 10^9\Omega$ 程度に制御する必要がある。表面固有抵抗値が高すぎると静電気に、低すぎると直接放電によって電子部品・回路が破壊される恐れがあるためである。図2に『ペレクトロンAS』を変性ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂に使用した場合の添加量と帯電防止性（表面固有抵抗値）の関係を示した。カーボン系の導電フィ

ラーは、表面固有抵抗値を $10^7\sim 10^9\Omega$ に制御することが困難であるが、『ペレクトロンAS』は安定して表面固有抵抗値を $10^7\sim 10^9\Omega$ に制御することができるため、電子部品などの搬送用途に使用しても直接放電による電子部品・回路の損傷の恐れがないことがわかる。

フィルム・シート成形用 高分子型帯電防止剤 『ペレクトロンLMP-FS』

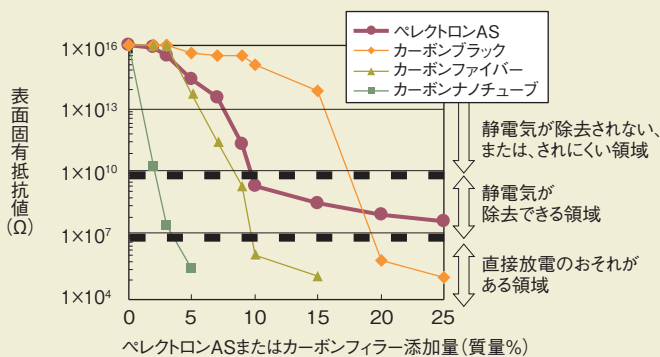
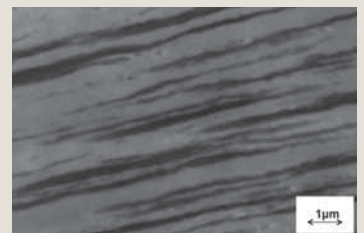
帯電防止ニーズは、PE系樹脂が主に使用されている液晶の表面保護フィルムや各種包装材料、防災・防爆対策が必要なフレキシブルコンテナバッグ内袋のようなフィルムにも存在し、これらに対応できる永久帯電防止剤が求められてきた。

これらのニーズに対して、『ペレスタット』や従来の『ペレクトロン』は融点がやや高く（約 135°C 以上）、PE系樹脂のような比較的低い成形温度が要求され

る場合には、十分な帯電防止効果を得ることができなかった。これは、低い成形温度ではこれらの高分子型帯電防止剤が十分に溶融せず、フィルムやシート成形品の表層にうまく導電回路を形成することが困難なためである。

今回開発した『ペレクトロンLMP-FS』は基本的な組成を見直ただけでなく、溶融粘度も最適化したことで、これまでの『ペレスタット／ペレクトロン』シリーズよりも融点を約 20°C 低くする（融点約 115°C ）とともに、PE系樹脂に対する分散性を向上させることに成功した。主にフィルムやシートに使用される低密度ポリエチレン（LDPE）樹脂に、『ペレクトロンLMP-FS』を使用した場合の添加量と帯電防止性（表面固有抵抗値）の関係を図3に示す。フィルム・シート成形においても、効率的に筋状の導電回路を形成し（写真1）、表面固有抵抗値を $10^{10}\Omega$ 以下にすることができる。加えてLDPEへの分散性に優れるため、フィルムの外観や樹脂物性にも悪影響を与えることはない。また、フィルムに必要とされる特性であるヒートシール性について

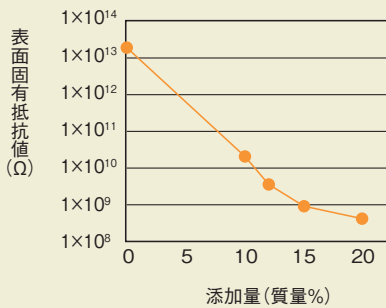
写真1 LDPE樹脂／『ペレクトロンLMP-FS』成形品表層部の電子顕微鏡（TEM）写真（黒い筋状に見えるのがペレクトロン）



テストピース作成方法

変性PPE樹脂とペレクトロンASまたはカーボンファイラーのドライブレンド物を単軸押出機で混練し（混練温度： 270°C ）、射出成形機を使用してテストピースを作成した。（射出成形温度： 270°C 、金型温度： 80°C ）

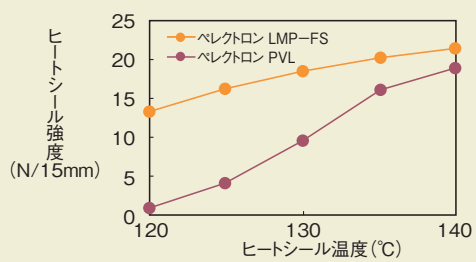
図2 『ペレクトロンAS』またはカーボンファイラーの添加量と帯電防止性の関係



試料作成方法

LDPE樹脂と帯電防止剤のドライブレンド物をインフレーションテスト機を使用して成形し試料とした。(ダイ温度:170℃、ブロー比:2.0、フィルム厚:約100μm)

図3 『ペレクトロンLMP-FS』の添加量と帯電防止性の関係



試料作成方法

LDPE樹脂/メタロセン系プラスタマー/帯電防止剤=70/20/10(質量比)のドライブレンド物をインフレーションテスト機を使用して成形し試料とした。(ダイ温度:170℃、ブロー比:2.0、フィルム厚:約100μm)

評価方法

得られたフィルムを両側、温度:120~140℃、時間:1s、圧力98kPaの条件でヒートシールし、15mm幅のヒートシール部位を100mm/minの剥離速度で剥離し、ヒートシール強度を測定した。

図4 『ペレクトロンLMP-FS』のヒートシール性評価

でも、融点を下げることで、従来のペレクトロンよりも大幅に改善することが可能となった。図4にヒートシール性の評価例を示した。従来のオレフィン樹脂用高分子型帯電防止剤『ペレクトロンPVL』に比べてヒートシール強度が大幅に向上していることがわかる。

これらにより、『ペレクトロンLMP-FS』は液晶の表面保護フィルムや各種包装材料、防

災・防爆用途にも適用しやすくなった。

今後の展開

このように、『ペレクトロン』シリーズは多種多様な樹脂やさまざまな形状に対して、低抵抗領域の帯電防止性を付与できる。『ペレクトロン』シリーズの性状例と対象樹脂を表2に示す。

今後も高度化する静電気放電対策や防塵対策を背景に、高分子

型帯電防止剤の応用範囲はますます拡大すると考えている。スーパーエンブラ、透明樹脂などに適用できるよう、さらなるラインアップの拡充を図っていく。

参考文献

- 高井好嗣、静電気学会誌、21 (5)、212 (1997)
- 「帯電防止材料の設計と使用法」、サイエンス&テクノロジー (2007)
- 千田英一、成形加工、Vol.17、No.12 (2005)
- 藤本武彦監修「高分子薬剤入門」、三洋化成 (1992)

表2 『ペレクトロン』シリーズの主な製品

| 製品名 | ペレクトロン AS | ペレクトロン HS | ペレクトロン PVL | ペレクトロン LMP-FS(開発品) |
|---------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--|
| 組成 | ポリアミド/ポリエーテル共重合体 | ポリオレフィン/ポリエーテル共重合体 | | |
| 外観 | 淡黄色ペレット | 淡黄色ペレット | 淡黄色ペレット | 淡黄色ペレット |
| 融点(°C) | 約195 | 約135 | 約135 | 約115 |
| 熱分解開始温度(°C) | 約285 | 約240 | 約250 | 約250 |
| MFR(g/10min) | 約30 (215°C, 21.18 N) | 約10 (190°C, 21.18 N) | 約15 (190°C, 21.18 N) | 約15 (190°C, 21.18 N) |
| 表面固有抵抗値*1 (Ω) | 4×10 ⁶ | 4×10 ⁶ | 3×10 ⁶ | 3×10 ⁶ |
| 屈折率 | 約1,505 | 約1,495 | 約1,495 | 約1,495 |
| 対象樹脂*2 | ABS、PC/ABS、PC、ナイロン等 | PP、PE(射出成形) | PP、PE(押出成形) | PP、PE(押出成形) |
| 特長 | 主に樹脂部品などの射出成形に対応。スチレン系樹脂と相溶性良好 | 主にコンテナなどの射出成形に対応。オレフィン系樹脂と相溶性良好 | 主にフィルム・シートなどの押出成形に対応。オレフィン系樹脂と相溶性良好 | 主にフィルム・シートなどの押出成形(低融点)に対応。オレフィン系樹脂と相溶性良好 |

*1 テストプレートを作成後、超絶縁計で測定(23°C、50%R.H.)

*2 ABS=アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、PC=ポリカーボネート、PP=ポリプロピレン、PE=ポリエチレン