内部用帯電防止剤を練り込んだポリエチレンの表面分析†

(昭和40年6月28日受理)

丸茂 秀雄・高井 誠*

イミダゾリン型両性界面活性剤 Ca 塩と高級アルキルアミン酸化エチレン付加体を内部用帯電防止剤として選んで、ポリエチレンに練り込んだシートを、表面から削り取って、溶剤法で再びフィルムとし、IR スペクトルによって濃度を測定した。イミダゾリン型両性界面活性剤 Ca 塩では内部濃度の約 10 倍の表面濃度が示された。この場合の表面濃度は時間経過によっても、また、洗浄後の時間経過によっても 2.5% 付近で一定となっていて、単分子層の形成が考察され、ブリード (Bleed out) のないことが証明された。これに反して、ポリエチレンと相溶性のない高級アルキルアミン酸化エチレン付加体では時間経過とともに無制限に表面濃度は高くなり、大体、3~4% 以上でひどいブリードが肉眼で認められた。ブリードがひどいと印刷性がいちじるしく阻害される。

1 緒 言

前報¹⁾までに両性界面活性剤金属塩のプラスチックへの内部用帯電防止剤としての性能を検討し、その作用機構についても論議した。両性界面活性剤金属塩は樹脂とも相溶性があるため、加工性もよく、表面へのブリード (Bleed out) もないすぐれた長所がある。そして帯電防止性の発現については図1の機構が考えられた。すなわち十分な濃度、添加量がとられれば、内部用帯電防止剤はイオン性のものでは、(A)のように樹脂/空気、または樹脂/金属部分(成形機)の界面で(A)の最稠密配列をとり得る。これが固化すると(B)となり極性基が空気側を向いて配列していると、イオン電導による機構も当然考えられるし、このことは接触角の値によっても示される。つまり、著者らの得ている両性界面活性剤金属塩は、単分子層がとられていると考えられる。延伸、摩擦、洗浄によって、この単分子層には(C)、(D)の欠員ができて帯電防止性は低下する。つづいての時間経過では(C)→(B)、(D)→(B)がおこって帯電防止性が回復される。もし単分子層がとれないとすると、多分子層となるので、表面濃度はいちじるしく高くなるはずであり、樹脂に対して相溶性がない内部用帯電防止剤の場合には、表面濃度と内部濃度の間にも大きな差がでるはずである。相溶性があるものでも、界面活性によって界面付近に内部用帯電防止剤が濃縮されて存在するので、表面と内部の濃度の差はかなり高いはずである。

プラスチックの表面濃度の測定については Johnson^{2,3)}の研究

† 本報を「帯電防止剤に関する研究(第8報)」とする。

* Hideo MARUMO, Makoto TAKAI ライオン油脂株式会社研究所：東京都江戸川平井。

1) 丸茂, 高井, 工化 68, 2205 (1965)。

2) W. T. M. Johnson, *Offic. Dig.* 32, 1067 (1960)。

3) W. T. M. Johnson, *ibid.* 33, 1489 (1961)。

を除いては皆無であり、このほかには Allan⁴⁾が別の実験からの推定計算を行なっているのみである。

本報では、プラスチックの内部用帯電防止剤として、樹脂との相溶性のよいものとしてイミダゾリン型両性界面活性剤金属塩、わるいものとしてアルキルアミン酸化エチレン付加体を取りあげて、ポリエチレンに練り込み、表面ならびに表面に近い内部での内部用帯電防止剤の濃度を実測して、図1の作用機構における単分子層の存在を中心に検討した。

2 表面分析方法

Johnson²⁾は塗料、プラスチックの表面を臭化カリウム粉末でこすって固めて IR 吸収スペクトルをとり、塗料、プラスチックの吸収と添加剤の吸収における透過率の比から表面濃度を実測することに成功している。表面を摩擦してとった厚さは、試料の比重、面積および採取量から求められるが、Johnson は 2μ までの表面濃度の実測値を示している。

著者らも Johnson の方法によって、臭化カリウム粉末でポリエチレンの表面をこすって同じ操作で表面分析を行なったが、臭化カリウムの吸湿性などによる削取量の不明確があったので、スチールウールのみでポリエチレンの表面を軽く、できるだけ均一にこすって、削取量は熱ベンゼンで抽出し、大部分のベンゼンを除いてから、15×25 mm²、高さ 10 mm のガラスセルにうつし、弱い熱風をおくってベンゼンを留去して凹凸のないフィルムとして、IR スペクトルを求めた。たとえば、面積 225 cm² のポリエチレンの厚さ 0.7 mm のシート 12 枚をドライアイスで冷却しながら、スチールウールで表面をこすってフィルムをつくる。削取量は 1 回の摩擦削り取りで大体 5 mg を得ているので、総計して比重 0.95 のポリエチレンの 2700 cm² の面積で平均の削り取り深さは 0.017 μ である。

この実験で使用した内部用帯電防止剤は表1の5種であり、ポリエチレンは、高級脂肪酸アミドを含んでいない高密度品を使っ

表1 内部用帯電防止剤

活性剤 No.	化 学 構 造
393	$\left. \begin{array}{l} R-C_7H_{15} \\ R-C_{11}H_{23} \\ R-C_{17}H_{35} \end{array} \right\} R-C \begin{array}{c} \diagup N-CH_2 \\ N-CH_2 \\ \diagdown HO-CH_2COO \\ CH_2CH_2OH \end{array} \right\} \text{Ca 塩}$
413	
433	
56	ラウリルアミン酸化エチレン付加体 (2 mol)
69	牛脂アミン酸化エチレン付加体 (2 mol)

4) A. J. G. Allan, *J. Colloid Sci.* 14, 206 (1959)。

図2 ポリエチレン IR 吸収スペクトル

A: ポリエチレン B: No. 433 を練り込んだポリエチレン
C: No. 69 を練り込んだポリエチレン

図3 界面活性剤 IR 吸収スペクトル (NaCl)

A: No. 433 B: No. 69

図4 検量線

た。

図2にポリエチレンフィルム、および上記のように、ポリエチレンに練り込んだ内部用帯電防止剤をベンゼンにとかし、ベンゼンを留去して得たフィルムの IR スペクトルを示す。図3には No. 433, No. 69 の単独の場合の IR スペクトルを示す。No. 433 は 1560 cm^{-1} (CH_2COO^-), 1640 cm^{-1} ($>\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$), No. 69 は 1050 cm^{-1} (CH_2OH), ポリエチレンは 1460 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$) をキーバンドとして使用して、あらかじめ既知量の帯電防止剤を練り込んだフィルムの IR 透過率から図4の検量線がえられる。

図2の内部用帯電防止剤を練り込んだポリエチレンにおいて、それぞれ帯電防止剤とポリエチレンのキーバンドにおける透過率をベースライン法によって求めて、検量線から含有率を求めた。

3 実験結果および考察

高密度ポリエチレンに No. 433 を添加量を変えて押出成形機で練り込んでシートとした後、さらに、プレス成形機で厚さ 0.7 mm のシートにすると、図5のような表面物性が示される(ただし成形後3日の結果)。またポリエチレン中の濃度は実測値である。添加量 0.5% のシートを上述の方法でしだいに表面から内部に向かって削り取ってゆくと図6が得られる。すなわち、表面では内部の10倍程度の濃度が示されていて、しだいに低下し平均

図5 No. 433 の定量値と表面物性

—●—: 接触角 —○—: 表面固有抵抗

図6 ポリエチレンにおける No. 433 濃度
シュレックス 5003, 厚さ 0.7 mm シート

0.1 μ より内部では大体一定となっている。

高密度ポリエチレンに表1の内部用帯電防止剤を0.5, 1.0%添加して練り込んだシートの成形後3日, 70日の濃度を表2に示す。表2では表面濃度は削り取り深さ平均0~0.017 μ , 内部濃度は平均0.15~0.17 μ の部分の濃度で示してある※1。

表2においては, 3日後ではイミダゾリン型両性界面活性剤金属塩とアルキルアミン酸化エチレン付加体では表面濃度は若干前者の方が後者より低いが, 内部濃度は大差ない。しかし, 成形後70日では, 前者では内部濃度では大差なく, 表面濃度にもほとんど差がないが, 後者では表面濃度が2~3倍に増してきて, 内部濃度は約1/2~1/3だけ減少している。したがって表面と内部の濃度の比も前者では10~12倍であるが, 後者では50~70倍となっている。つまり70日後では, 内部に3日後にあったものの半量または1/3量が表面におし出されている。ブリードは成形後70日では両性界面活性剤金属塩では認められないが, アルキルアミン酸化エチレン付加体では明らかに認められる。このような傾向をもっとはっきりみるため, 表2の各シートを洗浄して時間経過による変化をみた。結果は図7, 図8に示される。

表面固有抵抗は洗浄によっていったんは高くなるが時間経過とともに低下して, 添加量0.5%では7~14日, 添加量1.0%では7日以内に $10^{12} \Omega$ 以下となっていて, 21日以後では $10^{10} \Omega$, またはそれ以下となって一定となっている。ブリードはNo. 69, 56でははっきり認められる。表面濃度は両性界面活性剤では表面固有抵抗の値に対応して低下して, ある時間以後では一定となっている。これに反してNo. 56, No. 69では添加量によって若干の高低はあるが, 時間経過とともに表面濃度は無制限に増大してきて, 一定の値とはならない。大体, 表面濃度4%程度以後では非常にひどいブリードが認められる。つまり図1において, 樹脂に対して相溶性をもっていると思われるイミダゾリン型両性界面活性剤金属塩はいったんは(B)の形をとるが洗浄によって(D)となり, さらに(D)→(B)がある時間経過で起こって最稠密配列が完成すると, もはや表面濃度の増加がなくなっている。この場合の配列は今までにのべてきた接触角の値(たとえば図1参照)からみて, 極性基を空気側にむけた形であることは勿論である。

これに反してアルキルアミン酸化エチレン付加体では, 洗浄後は時間経過とともに無制限に表面濃度が高くなっている。つまり

※1 図5では0.10 μ 以上では内部濃度は一定となっているので, 平均深さ0.15~0.17 μ の部分の内部濃度の値として採用した。

表2 ポリエチレンにおける帯電防止剤濃度

添加量 (%)	活性剤 No.	活性剤 全濃度 C_T	成形後3日				成形後70日			
			表面濃度 C_S (%)	内部濃度 C_I (%)	濃度の比		表面濃度 C_S (%)	内部濃度 C_I (%)	濃度の比	
			C_S/C_T	C_I/C_T	C_S/C_I	C_S/C_T	C_S/C_I	C_S/C_I	C_S/C_I	C_S/C_I
0.5	393	0.48	1.83	0.24	3.8	7.5	1.94	0.20	4.0	9.7
	413	0.49	1.94	0.23	4.0	8.4	2.13	0.20	4.4	10.7
	433	0.48	1.95	0.22	4.1	8.9	2.24	0.20	4.7	11.2
	56	0.48	2.27	0.22	4.9	11.7	4.93	0.10	10.3	49.3
	69	0.48	2.34	0.20	4.7	10.3	4.82	0.11	10.0	43.8
1.0	393	0.97	2.35	0.25	2.4	9.4	2.50	0.22	2.6	11.4
	413	0.99	2.43	0.26	2.5	9.3	2.63	0.23	2.7	11.4
	433	0.96	2.53	0.23	2.6	11.0	2.72	0.22	2.8	12.4
	56	0.89	3.60	0.22	4.0	16.4	10.12	0.15	11.4	67.5
	69	0.90		0.23				0.15

図7 表面固有抵抗, 表面濃度の変化

添加量 0.5%
○: 433 ●: 413 ●: 393 △: 69

図8 表面固有抵抗, 表面濃度の変化

添加量 1.0%
○: 433 ●: 413 ●: 393 ■: 56

図9 印刷剥離試験

アルキルアミン酸化エチレン付加体は安定な単分子層を樹脂表面ではとり得なくて、数次または数十次の分子層が規則的でなく付着している形と考えられる。このようなブリードのはげしい表面はかえってホコリを付着するし、印刷性、アンチブロッキング性、熱接着性をいちじるしく阻害する。

図7の成形直後のプレートに凸版オフセットインクをオフセット法によって塗布し、所定の方法で乾燥した後、セロテープ剥離試験を行なった結果を図9に示す。図にはセロテープの方を示す。No. 69 はいちじるしくインクが剥離するに対して No. 433 は全く剥離しない。

添加量 0.5% で No. 393, 433, および両者の 1:1, 1:3 の混合物を図6と同様にポリエチレンに練り込んで、洗浄後の時間経過をみると図10のとおりである。大体、図7と同じ結果が得られていて、両者の混合物には内部の拡散、表面層形成にたいして相乗効果は期待できなかった。

図10 表面固有抵抗、表面濃度の変化

○: 393 ●: 433 ▲: A △: B
Aは 393:433=1:1, Bは 1:3
添加量 0.5%

4 実験

4.1 実験試料

表1の界面活性剤は第2報⁵⁾、第3報⁶⁾で調製したものである。ポリエチレンはショーレックス 5003 (日本オレフィン化学工業株式会社)を使用した。

4.2 実験方法

表1の界面活性剤、ポリエチレンのペレットを蒸発皿でガラス棒でかきまぜた後、第4報⁷⁾で示した 30 mm 押出成形機のホッパーに投入し、ダイ温度 200°C でシートとした後、さらに第4報⁷⁾で示したプレス成形機で 160°C, 30 sec の条件で 0.7 mm のシートとした。

4.3 測定方法

表面固有抵抗、接触角、全濃度の測定は、洗浄の方法をも含めて第4報⁷⁾と同じである。表面および内部の濃度は、平均削り取りの深さ、それぞれ 0~0.017 μ, 0.15~0.17 μ の部分で測定してある。ただし図6のみはできるだけ均一に削り取って、その重量から平均深さを示してある。

4.4 印刷剥離試験

表面を酸化溶液処理を施し、水洗、乾燥後、凸版オフセットインクをオフセット法により塗布、90°C オープンで 15 分乾燥した後、室温に 24 時間放置し、ニチバンセロテープ (ニチバン株式会社) により印刷面を剥離してセロテープに付着してくるインクの面積で判定する。

本研究の発表を許可されたライオン油脂株式会社 富山常務、石渡研究所長に深謝する。本研究で熱心に御指導を賜わったお茶の水女子大学理学部の立花太郎教授に厚くお礼申上げる。また印刷性の試験をして頂いた東洋製缶株式会社総合研究所の野原繁三博士に感謝する。

5) 丸茂, 高井, 油化学 14, No.10, 136 (1965).

6) 丸茂, 高井, 工化 68, 2186 (1965).

7) 丸茂, 高井, 工化 68, 2190 (1965).