3・3 DBS 含有合成用水について発泡抑制

表4に示すような組成の合成用水について、これまでに検討した結果に基づいて、イソチウロニウム塩を用いて発泡抑制を試みた。その結果、イソチウロニウム塩添加量 2 ppm で完全に発泡を抑制することができた。

表4 合成用水の組成
DBS の濃度：50 ppm, pH 6~7

塩 類	存 在 量 (ppm)	塩 類	存 在 量 (ppm)
Na ₂ SiO ₃	5.0	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・ 18 H ₂ O	2.0
MnSO ₄	0.15	CaCl ₂	2.0
KH ₂ PO ₄	1.0	Na ₂ CO ₃	1.7
KNO ₃	0.5	ゼラチン	0.5
NH ₄ Cl	1.5	尿 素	0.5
NaCl	2.5	カオリ ン	2.5
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1.0		

表4に記載以外の各種成分、たとえば ABS を除いた各種洗剤すなわち、セッケン、ラウリルサルフェートナトリウムが存在する場合、著者らの実験によれば、これらの発泡はイソチウロニウム塩によって完全に抑制された。また、これらの洗剤が ABS と共存しても、イソチウロニウム塩の抑制作用はまったく影響されなかった。上記のもの以外の発泡性有機物が ABS と共存する場合のイソチウロニウム塩の作用、および実際の廃水処理場において初沈溢流水ならびに処理水に対するイソチウロニウム塩による発泡抑制法の適用については、現在研究中であるので続報として発表する予定である。

4 結 語

DBS 溶液の発泡に対するアルキルイソチウロニウム塩およびその他の各種薬剤の作用について研究し、さらにイソチウロニウム塩を用いる DBS 発泡の抑制に対する各種因子の影響について研究した。その結果、

(1) 50 ppm DBS 溶液に対して、2 ppm のエチレンジイソチウロニウム臭化水素酸塩または塩化水素酸塩を添加することにより、発泡を完全に抑制しうる。

(2) DBS の発泡に対するイソチウロニウム塩の抑制作用は、検水の pH が7以下で著しいが、7以上では pH の増加につれて低下する。

(3) DBS の溶解度は、イソチウロニウム塩の添加量の増大につれて減少する。また、DBS とイソチウロニウム塩混合溶液においては、DBS・イソチウロニウム塩が生成している。

(4) DBS の発泡に対するイソチウロニウム塩の抑制作用は、無機塩類の共存によって影響される、イソチウロニウム塩の作用は塩類の濃度が増加するにつれて低下する。

(5) ふつう河川水中に存在する程度の濃度の各種塩類および DBS を含有する合成用水について、イソチウロニウム塩を用いる発泡抑制を試みたところ、完全に抑制できた。

(昭和 40 年 10 月 9 日, 第 11 回化学系学協会講演会発表)

プラスチックの内部用帯電防止剤としてのアラニン型、アミドアミン型 およびジアミン型両性界面活性剤金属塩の性能^{*1}

(昭和 41 年 2 月 21 日 受理)

丸 茂 秀 雄・高 井 誠・渡 辺 真 郎^{*2}

アラニン型、アミドアミン型およびジアミン型の両性界面活性剤から調製した 67 種の金属塩のポリエチレン、ポリスチレン、ABS およびポリプロピレンの内部用帯電防止剤としての性能を検討した。金属塩の練込みは押出成形法で行なったが、着色および加工性の低下はない。

これらの金属塩では練込んだシートの表面にはブリード (Bleed out) はなく、内部用帯電防止剤としてすぐれた性能を示した。帯電防止性能は表面固有抵抗、体積固有抵抗、摩擦帯電圧および接触角で評価した。

帯電防止性能は金属根によって影響され、Mg, Ca, Zn, Cd, Ba, Pb 塩が内部用帯電防止剤として他の金属塩よりすぐれている。

1 緒 言

著者らはイミダゾリン型両性界面活性剤金属塩のプラスチックの内部用帯電防止剤としての性能ならびにその作用機構については詳細に検討を行なって、本誌に発表してきた¹⁾。アラニン型、アミドアミン型およびジアミン型の両性界面活性剤金属塩についても、昭和 35, 36 年に基礎的に内部用帯電防止剤としての性能を検討して効果的であることを確認したので、昭和 36 年に日本

ならびに外国の特許を出願した。幸い日本ならびに数カ国の外国の特許が確定したので²⁾、ここにその内容を発表する次第である。したがって、本報の技術的内容はすべて日本ならびに外国の特許によって広く保護され、または保護される予定である。

2 結果および考察

2・1 ポリエチレンでの評価実験

第 12 報³⁾で合成した表1のアラニン型、ジアミン型の両性界

*1 この報文を「帯電防止剤に関する研究(第 13 報)」とする。

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

1) 丸茂, 高井, 工化, 68, 2186, 2190, 2196, 2200, 2205, 2209, 2213 (1965); 69, 151, 154 (1966)。

2) 丸茂, 高井, 富山(ライオン油脂), 日特 409,669 (特公昭 38-4472), 409,670 (特公昭 38-13386), 420,972 (特公昭 38-21470), 462,403 (特公昭 40-8671), Fr. P. 1,320,376 (1963), Ital. P. 667,226(1964), Brit. P.993,530(1965)。

3) 丸茂, 高井, 斎藤, 二宮, 工化, 69, 1306 (1966)。

表1 両性界面活性剤金属塩

活性剤 No.	金属根	基本構造
171 172 173 179 180 181 182 183	Mg Al Ca Zn Cd Sn Ba Pb	$C_{12}H_{25}NHCH_2CH_2COO$ (II)
191 192 193 199 200 201 202 203	Mg Al Ca Zn Cd Sn Ba Pb	
211 213 219 222 223	Mg Ca Zn Ba Pb	$C_{18}H_{37}NHCH_2CH_2COO$ (III)
231 232 233 239 240 241 242 243	Mg Al Ca Zn Cd Sn Ba Pb	
251 252 253 259 260 261 262 263	Mg Al Ca Zn Cd Sn Ba Pb	$C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2COO)_2$ (V)
271 273 279 282	Mg Ca Zn Ba	
291 293 299 302	Mg Ca Zn Ba	
311 312 313 319 322 323	Mg Al Ca Zn Ba Pb	$R-NHCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2COO$ (IX) R=Coco alkyl
331 332 333 339 340 341 343	Mg Al Ca Zn Cd Sn Pb	
351 352 353 359 360 362	Mg Al Ca Zn Cd Ba	$R-NCH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2COO)_2$ (XI) R=Coco alkyl
373	Ca	
379	Zn	
382	Ba	

表2 両性界面活性剤金属塩を練込んだポリエチレンの表面物性

活性剤 No.	表面固有抵抗 (Ω)	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot cm$)	摩擦帯電圧 (V)	接 触 角 ($^\circ$)
空 試 験	7.3×10^{16}	6.0×10^{17}	4200	89(90)
171	1.8×10^{16}	4.0×10^{14}	420	37
172	4.8×10^{11}	2.3×10^{14}	1820	72
173	7.6×10^{10}	7.6×10^{14}	650	58
179	2.6×10^{10}	2.0×10^{17}	550	49
180	2.1×10^{12}	8.8×10^{14}	1400	49
181	3.6×10^{12}	4.3×10^{14}	1850	63
182	4.5×10^{11}	2.8×10^{14}	1250	56
183	4.8×10^9	1.3×10^{13}	320	45
191	6.0×10^{11}	7.3×10^{14}	1200	42
192	8.8×10^{13}	5.7×10^{15}	3700	73
193	4.2×10^{11}	6.9×10^{15}	1650	60
199	6.2×10^{10}	4.2×10^{16}	760	49
200	3.7×10^{12}	8.4×10^{15}	1300	64
201	6.1×10^{13}	2.4×10^{15}	3000	69
202	3.4×10^{13}	9.1×10^{15}	2100	69
203	1.6×10^{10}	2.3×10^{14}	450	49
211	3.7×10^{11}		1100	50
213	4.5×10^{10}		750	45
219	6.2×10^{11}		1600	50
222	6.5×10^{12}		2900	65
223	2.5×10^{11}		950	49
231	2.2×10^{10}		330	38
232	4.5×10^{11}	8.4×10^{15}	1650	70
233	1.3×10^{10}	1.1×10^{14}	450	45
239	3.5×10^{11}	2.4×10^{16}	1200	50
240	8.2×10^{11}	2.4×10^{15}	1150	50
241	2.4×10^{11}	4.8×10^{14}	950	52
242	6.1×10^{11}	2.1×10^{13}	1320	62
243	1.4×10^{10}	6.5×10^{13}	850	54
251	3.1×10^{12}	7.3×10^{14}	2100	45
252	4.8×10^{13}	5.6×10^{15}	2900	65
253	5.6×10^{10}	6.8×10^{15}	850	62
259	2.1×10^{12}	3.4×10^{16}	1850	62
260	3.8×10^{12}	8.9×10^{15}	1700	70
261	8.7×10^{14}	2.5×10^{15}	4200	
262	4.6×10^{12}	9.9×10^{15}	2500	60
263	4.6×10^{10}	3.2×10^{14}	750	50
311	2.1×10^{11} (2.1×10^8)	(1.7×10^{11})	265 (160)	(54)
312	3.3×10^{12} (2.9×10^9)	(8.7×10^{13})	1500 (320)	
313	7.5×10^{11} (3.7×10^8)	(6.7×10^{14})	650 (85)	(54)
319	4.5×10^{11}		700	
322	(4.3×10^9)	(1.3×10^{15})	(135)	(58)
323	7.2×10^{11}		410	
331	3.4×10^{10} (3.4×10^8)	(2.0×10^{13})	320 (200)	(51)
332	(9.7×10^{12})	(6.6×10^{16})	(1900)	(63)
333	2.6×10^{11} (1.1×10^9)	(2.1×10^{15})	550 (250)	(70)
339	2.3×10^{11}		820	
340	6.0×10^{11} (1.6×10^{11})	(6.7×10^{13})	750 (595)	(53)
341	(6.0×10^9)	(9.4×10^{12})	(30)	(57)
343	2.7×10^{11} (2.7×10^{10})	(4.5×10^{12})	400 (120)	
351	4.7×10^{10} (6.0×10^{10})	(2.4×10^{12})	700 (540)	(54)
352	(2.2×10^{12})	(2.4×10^{16})	(1670)	(58)
353	2.2×10^{11} (8.7×10^{10})	(1.2×10^{15})	650 (850)	(61)
359	5.9×10^{11}		900	
360	3.6×10^{11} (5.9×10^9)	(5.4×10^{16})	350 (230)	(61)
362	2.6×10^{11} (2.3×10^{11})	(6.4×10^{15})	350 (200)	(61)
373	(1.9×10^{12})	(1.8×10^{16})	(1600)	
379	(3.6×10^{12})	(1.3×10^{17})	(1800)	
382	(1.2×10^{14})	(1.0×10^{17})	(3250)	

ユカロン K 3200

() は押出プレス成形

面活性剤金属塩を添加量 1.0% で、低密度ポリエチレンに押出成形機で練込んだシートの表面物性を表 2 に示す。表 2 では押出成形シートをさらに粉碎して、プレス成形したシートの表面物性を () に示してある。これらの成形加工においては、いずれの金属塩も加工性 (Extrudability)、熱安定性もよくて着色はなく、シートは成形後 1 週間ならびに、成形後 5 年経過の現在でも、気温においては表面のブリード (Bleed out) はない。

アラニン型では表面固有抵抗、摩擦帯電圧から帯電防止性を評価すると、基本構造、金属根では

(II) Mg, Ca, Zn, Pb > Ba

(III) Zn, Pb > Ca, Mg

(IV) Ca > Mg, Pb, Zn

(V) Mg, Ca, Pb > Zn, Sn, Cd, Ba

(VI) Ca, Pb

が良好である。カルボン酸 1 個の基本構造では、アルキル基は

$C_{12}H_{25}$, $C_{18}H_{35}$ の方が $C_{18}H_{37}$ よりわずかに良好であり、カルボン酸 2 個では、 $C_{12}H_{25}$ より $C_{18}H_{37}$ の方がよい性能を示している。金属根としては概して Mg, Ca, Pb, Zn が良好で Ba がこれについている。

ジアミン型では帯電防止性は、押出成形では

(K) Mg, Ca, Zn, Pb

(X) Mg, Ca, Zn, Cd, Pb

(XI) Mg, Ca, Zn, Cd, Ba

プレス成形では

(K) Mg, Al, Ca, Ba

(X) Mg, Ca, Cd, Sn, Pb

(XI) Mg, Ca, Cd, Ba

が良好で、基本構造としてはカルボン酸の数はあまり影響しておらず、むしろアルキル基の影響が大で、ヤシの方が牛脂より確実に性能はよい。

体積固有抵抗は表面固有抵抗より 10^2 倍以上も高く、接触角は空試験よりいずれも低い値を示している。接触角は表面固有抵抗とは図1のような関係にあり、摩擦帯電圧とも図2のような関係

図1 接触角と表面固有抵抗

○：アラニン型，△：ジアミン型

図2 接触角と摩擦帯電圧

○：アラニン型，△：ジアミン型

図3 表面固有抵抗と摩擦帯電圧

○：アラニン型(押出)，△：ジアミン型(プレス)，▲：ジアミン型(押出)

にある。さらに表面固有抵抗は図3のように大体、摩擦帯電圧と直線的な比例関係にある。このような事情はイミダゾリン型の場合と同様である。イミダゾリン型では低密度ポリエチレンでは成形法による差は少なかったが、表2のジアミン型では押出成形とプレス成形ではかなりの性能の差を生じている。とくに(X)では顕著であるが、カルボン酸の数が多かった(XI)，(XII)では差が少なくなっている。

2.2 ポリスチレンでの評価実験

ポリエチレンの場合と同様のスクリーニングテストを行なった結果を表3に示す。金属塩はすべて加工性、熱安定性は良好で、成形シートにはブリードはない。表3ではすべての金属塩はポリスチレンの透明性を阻害して、くもり(ヘイズ)を生じた。

表面固有抵抗から帯電防止性を評価すると押出成形では

(III) Mg, Zn

(V) Zn

(VII) Ca, Zn, Ba

(VIII) Zn

(X) Cd

(XI) Mg

プレス成形では

(K) Mg

(X) Mg, Al, Ca, Cd, Sn

(XI) Mg, Al

が良好である。ポリエチレンの場合と同様に、押出とプレスの成形法による差は表3においても顕著にあらわれている。とくにAl塩は押出成形では性能はわるいが、プレスでは良好な結果を示している。

2.3 Ca塩、Pb塩の帯電防止性

いままでの結果で帯電防止性が良好であったアラニン型、ジアミン型のCa, Pb塩について、ポリエチレン、ポリプロピレンに添加量を変えて練込んだ結果を表4に示す。

低密度ポリエチレンでは大体添加量0.5%で摩擦帯電圧は1000

表3 両性界面活性剤金属塩を練込んだポリスチレンの固有抵抗

活性剤 No.	表面固有抵抗 (Ω)	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
空試験	$4.2 \times 10^{10} (1.8 \times 10^{10})$	$> 10^{10} (> 10^{10})$
171	3.4×10^{12}	1.2×10^{14}
172	8.7×10^{12}	5.1×10^{14}
173	1.1×10^{12}	4.8×10^{14}
179	9.8×10^{12}	5.6×10^{10}
180	5.8×10^{13}	5.9×10^{14}
181	6.0×10^{14}	9.2×10^{14}
182	3.8×10^{12}	4.5×10^{14}
183	4.2×10^{12}	6.8×10^{14}
191	8.9×10^{11}	3.6×10^{14}
192	5.2×10^{12}	3.4×10^{14}
193	1.1×10^{12}	3.5×10^{14}
199	5.7×10^{10}	6.0×10^{14}
200	4.6×10^{14}	3.6×10^{10}
201	6.0×10^{15}	5.3×10^{10}
202	3.4×10^{13}	4.9×10^{10}
203	3.8×10^{13}	5.7×10^{15}
231	2.4×10^{12}	9.1×10^{14}
232	5.2×10^{13}	1.3×10^{14}
233	2.0×10^{12}	3.5×10^{14}
240	5.8×10^{13}	3.9×10^{14}
242	1.3×10^{13}	4.6×10^{14}
243	1.8×10^{13}	4.4×10^{14}
251	2.1×10^{12}	5.8×10^{14}
252	9.9×10^{12}	5.4×10^{14}
253	4.3×10^{12}	7.6×10^{14}
259	6.0×10^{11}	2.4×10^{10}
250	3.6×10^{12}	1.5×10^{10}
262	6.6×10^{12}	2.8×10^{15}
263	6.3×10^{13}	1.2×10^{15}
271	1.1×10^{14}	
273	3.5×10^{10}	
279	8.7×10^{11}	
282	5.7×10^{10}	
291	1.3×10^{12}	
293	1.2×10^{12}	
299	9.5×10^{10}	
302	6.8×10^{13}	
311	$7.9 \times 10^{15} (4.3 \times 10^{10})$	$1.1 \times 10^{10} (> 10^{10})$
312	$5.6 \times 10^{13} (1.6 \times 10^{12})$	$7.2 \times 10^{10} (> 10^{10})$
313	$1.1 \times 10^{10} (1.8 \times 10^{13})$	$2.1 \times 10^{10} (9.9 \times 10^{15})$
323	$5.9 \times 10^{12} (3.9 \times 10^{12})$	$7.9 \times 10^{15} (3.9 \times 10^{10})$
331	$2.6 \times 10^{12} (1.0 \times 10^{10})$	$1.1 \times 10^{10} (> 10^{10})$
332	$4.1 \times 10^{14} (1.2 \times 10^{11})$	$5.2 \times 10^{10} (> 10^{10})$
333	$3.1 \times 10^{15} (4.2 \times 10^{11})$	$2.3 \times 10^{10} (> 10^{10})$
339	1.7×10^{12}	5.8×10^{10}
340	$1.4 \times 10^{11} (3.9 \times 10^{10})$	$1.8 \times 10^{10} (1.6 \times 10^{10})$
341	$2.7 \times 10^{13} (2.1 \times 10^{10})$	$7.8 \times 10^{10} (5.4 \times 10^{13})$
343	$9.1 \times 10^{13} (8.7 \times 10^{12})$	$1.9 \times 10^{10} (1.5 \times 10^{10})$
351	$1.2 \times 10^{11} (1.6 \times 10^{11})$	$7.3 \times 10^{13} (7.5 \times 10^{13})$
352	$4.6 \times 10^{13} (3.0 \times 10^{11})$	$1.5 \times 10^{10} (> 10^{10})$
353	$1.3 \times 10^{12} (1.6 \times 10^{12})$	$2.0 \times 10^{15} (> 10^{10})$
360	$1.0 \times 10^{14} (5.6 \times 10^{13})$	$5.0 \times 10^{15} (8.4 \times 10^{10})$
362	$2.8 \times 10^{13} (1.0 \times 10^{13})$	$1.8 \times 10^{10} (> 10^{10})$

ダイヤレックス HF 77, () は押出・プレス成形

V 程度となり、表面固有抵抗も 10^{11} 程度となっている。押出成形シートを粉碎して、さらにプレス成形を行なうと No. 183, 193 では大幅に、No. 173 ではわずかに表面固有抵抗が低下するが、No. 203 ではほとんど差がない。

高密度ポリエチレンでも No. 333, 343 は良好な帯電防止性を 0.3%, 厳密には 0.3~0.7% で示している。No. 333 添加の場合の物性値を表5に示すが、衝撃強度、降伏強度、伸度の変化も工業的にはなら差支えない範囲に入っている。

ポリプロピレンでも No. 203, 333 は 0.5% 程度の添加で実用上は有効な帯電防止性を示している。

表4の低密度ポリエチレンの表面固有抵抗と摩擦帯電電圧を図示すると図4となり、この間に直線的な比例関係が存在している。

表4 Ca 塩および Pb 塩を練込んだポリエチレンおよびポリプロピレンの帯電防止性

樹脂	活性剤 No. 添加量(%)	表面固有抵抗 (Ω)	摩擦帯電電圧 (V)
低密度 ポリエチレン (ユカロン K3200)	空試験	$5.0 \times 10^{10} (4.8 \times 10^{10})$	3500
	173 { 0.1	$3.4 \times 10^{13} (2.2 \times 10^{12})$	
	173 { 0.2	$2.1 \times 10^{13} (1.4 \times 10^{12})$	
	173 { 0.5	$1.8 \times 10^{11} (5.4 \times 10^{10})$	1050
	173 { 1.0	$4.3 \times 10^{10} (1.0 \times 10^{10})$	700
	173 { 2.0	$2.3 \times 10^9 (< 10^9)$	0
	183 { 0.1	$2.2 \times 10^{13} (< 10^9)$	2500
	183 { 0.2	$1.4 \times 10^{12} (< 10^9)$	2000
	183 { 0.5	$1.8 \times 10^{11} (< 10^9)$	1050
	183 { 1.0	$4.3 \times 10^{10} (< 10^9)$	800
	183 { 2.0	$< 10^9 (< 10^9)$	200
	193 { 0.1	$1.3 \times 10^{10} (1.4 \times 10^{12})$	3150
	193 { 0.2	$8.1 \times 10^{14} (1.0 \times 10^{12})$	2650
	193 { 0.5	$3.8 \times 10^{12} (1.0 \times 10^{12})$	
	193 { 1.0	$2.2 \times 10^{11} (4.5 \times 10^{11})$	1050
	193 { 2.0	$< 10^9 (4.2 \times 10^{10})$	0
	203 { 0.1	$1.2 \times 10^{12} (8.7 \times 10^{12})$	3100
	203 { 0.2	$7.8 \times 10^{11} (9.0 \times 10^{12})$	2800
	203 { 0.5	$7.5 \times 10^{11} (5.0 \times 10^{10})$	1000
高密度 ポリエチレン (シュウレックス 5012)	空試験	1.0×10^{10}	2500
	333 { 0.3	1.6×10^{12}	300
	333 { 0.7	7.2×10^{10}	200
	333 { 1.0	2.6×10^{10}	100
	333 { 1.5	1.2×10^{10}	50
	343 { 0.3	1.8×10^{12}	300
	343 { 0.7	3.0×10^{10}	100
	343 { 1.0	1.7×10^{10}	50
	343 { 1.5	8.0×10^9	0
	空試験	2.5×10^{15}	2800
	203 { 0.5	2.6×10^{11}	500
	203 { 1.0	9.3×10^{10}	120
ポリプロピレン (モブレックスAD)	333 { 0.5	1.1×10^{12}	1000
	333 { 1.0	1.3×10^{11}	300

押出成形, () は押出・プレス成形

表5 No. 333 を練込んだ高密度ポリエチレンの物性

添加量 (%)	衝撃強度 (ft·lb/in ²)	降伏値 (kg/cm ²)	伸度 (%)
空試験	93.0	248	703
0.3	85.1	243	713
0.7	78.2	238	818
1.0	80.1	237	690
1.5	75.2	237	658

シュウレックス 5012

図4 低密度ポリエチレンの表面固有抵抗と摩擦帯電電圧

2.4 帯電防止性の永久性

表2の実験を行なったのは昭和35年であるが、今日(昭和40年12月)でも、表面にグリードは認められず、低い表面固有抵抗

抗を示している。既報^{1,4)}では帯電防止性の永久性をみるため、水道水の流水中で、シートの表面をガーゼではげしくこすって洗浄した後の表面物性の変化をみたが、本報でも同じ実験をポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABSについて実施した。これらの結果を表 6, 7, 8, 9 に示す。表 6, 7, 8 では樹脂に金属塩を 0.7% だけ押出成形によって練込んでペレットを配合した後、そのまま、およびこれと同量の空試験のペレットを配合して射出成形を行なってシートをつくった。

表6の高密度ポリエチレンでは No. 191, 271, 273, 279 は成形後2日では添加量 0.35% で良好な性能を示している (No. 273 の 0.35% の摩擦帯電圧の値が特異なのは原因不明である)。洗浄後の性能の回復は、添加量 0.35% では No. 191 は 14 日、ほかの金属塩でも 21 日で完了している。添加量が 0.7% では、No. 191 は 7~14 日の間、No. 271, 279 は 14 日で旧に復しているが、No. 273 は 21 日を要している。

表7のポリプロピレンでは摩擦帯電圧が表面固有抵抗の値から予期されるよりはるかに低く、とくに No. 191 ではその傾向がひどいが、摩擦係数、摩擦熱などの要因が摩擦帯電圧にはいつてくるためと考えられる¹⁾。摩擦帯電圧の値から評価すると添加量 0.35% では No. 191, 271, 0.7% では No. 191, 271, 279 が成形後2日では帯電防止性は良好と認められる。しかし洗浄後は0.35%ではNo. 191のみが7日で性能を回復しているが、ほかの金属塩は21日でも旧に復していない。0.7%でもNo. 191は7日

で良好な摩擦帯電圧を示しているが、ほかの試料では 21 日でもやや不十分である。樹脂内部の金属塩の拡散速度はアルキル基が短い方が大きいと考えて、 C_7H_{15} のアミドアミン型金属塩を選んだが、いずれも $C_{18}H_{37}$ のアラニン型の Mg 塩よりも洗浄後の性能回復はおそくなっている。

このような傾向は表8のポリスチレンでも全く同様である。既報¹⁾では摩擦帯電圧が表8の方法で1300 V またはそれ以下でホコリ付着が防止されているので、No. 191, 273 は添加量 0.7% で実用性のある帯電防止性を示すと判断される。しかし洗浄後は性能の回復は前述のポリエチレン、ポリプロピレンより遅く、21日後でも完全に回復してない。つまり表8の金属塩は0.7%でも帯電防止性の永久性は不完全である。

表9には添加量を増して1.5%としてアラニン型のMg, Ca塩をABSに練込んだシートの摩擦帯電電圧を示す。成形後14日

表6 高密度ポリエチレンの表面物性

表面物性	添加量 (%)	活性剂 No.	成形後 2 day	洗 淨 後				
				2 day	7 day	14 day	21 day	
表面固有抵抗 (Ω)	0.35	{	空 試 験	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵
			191	4.0×10 ¹⁰	4.5×10 ¹⁴	4.5×10 ¹³	7.5×10 ¹¹	9.0×10 ¹⁰
			271	3.5×10 ¹⁰	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	7.0×10 ¹²	4.0×10 ¹¹
			273	5.5×10 ¹¹	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	4.0×10 ¹³
		{	279	1.0×10 ¹¹	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	4.0×10 ¹²	9.0×10 ¹¹
			191	4.3×10 ¹⁰	4.3×10 ¹³	3.0×10 ¹²	8.2×10 ¹⁰	2.5×10 ¹⁰
			271	3.0×10 ¹⁰	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	9.0×10 ¹⁰	4.7×10 ¹⁰
			273	2.5×10 ¹⁰	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	4.6×10 ¹²	9.5×10 ¹⁰
	0.70	{	279	1.0×10 ¹¹	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	1.3×10 ¹¹	8.0×10 ¹⁰
			空 試 験	6500	6400	6600	6500	6500
			191	1400	3500	2100	1300	1000
			271	600	4600	3500	1900	1100
			273	2600	5500	5000	3950	2550
			279	1000	4050	3750	2050	1100
0.70	{	191	700	2600	1900	1000	950	
		271	800	2700	2500	1200	1000	
		273	900	2600	2650	2500	1400	
		279	500	3500	3300	1200	1000	
		空 試 験	89	90	89	89	89	
		191	67	80	78	69	66	
0.35	{	271	65	83	82	75	66	
		273	78	85	85	84	83	
		279	78	85	80	74	70	
		191	64	75	70	65	63	
		271	65	81	76	69	64	
		273	68	83	79	78	75	
0.70	{	279	68	80	76	70	64	

ショウレックス 5030

表7 ポリプロピレンの表面物性

表面物性	添加量 (%)	活性剂 No.	成形後 2 day	洗 淨 後					
				2 day	7 day	14 day	21 day	63 day	
表面固有抵抗 (Ω)	0.35	空 試 験	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	
			191	2.4×10 ¹³	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	4.0×10 ¹³	2.3×10 ¹²	1.0×10 ¹²
			271	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	5.0×10 ¹²
			273	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	7.0×10 ¹²
			279	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	4.0×10 ¹³
		282	6.3×10 ¹²						
		271	4.8×10 ¹³	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	7.5×10 ¹³	2.0×10 ¹²	
		273	4.5×10 ¹⁴	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	4.5×10 ¹⁴	5.4×10 ¹³	9.1×10 ¹²	
		279	3.6×10 ¹⁴	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁴	2.0×10 ¹³	1.0×10 ¹³	
		282	1.3×10 ¹¹						
	摩 擦 帯 圧 (V)	0.35	空 試 験	6500	6450	6500	6600	6600	
				191	1500	2300	1800	1500	1000
				271	1400	6100	6100	6000	3500
				273	3300	6000	6000	5700	3800
279				3300	6100		4000	3700	
271		1000	3800	3200	2500	1800			
273		1800	3400	3200	2700	2000			
279		1100	4800	4000	3200	2200			
接 触 角 (°)		0.35	空 試 験	88	89	88	88	88	
	191			(92)	89	88	82	80	78
	271			84	90	89	88	87	81
	273			(91)	89	89	88	87	71
	279			84	89	89	89	86	82
	271	84	89	90	90	87	71		
	273	65	90	90	90	89	74		
	279	84	86	87	85	81	79		
	三菱ノーブレン 4020								

では Mg 塩の No. 171, 231, 251 が良好な性能を示している。アルキル基は $C_{18}H_{37}$ よりも $C_{12}H_{25}$ の方が、カルボン酸は 1 個より 2 個の方がよい結果を示している。洗浄後は $C_{12}H_{25}$ の方が $C_{18}H_{37}$ よりも性能の回復速度ははやい。14 日後では不十分であるが、No. 171, 251 が摩擦帯電圧も低く、摩擦後 30 秒の帯電圧も小さい。プレス成形を行なったシートでは押出成形シートの場合より、はるかに低い摩擦帯電圧がえられていて、ここでも成形法の影響が顕著にあらわれている。プレス成形シートでは No. 171 と No. 173 の比較を除いては、すべて Mg 塩よりも Ca 塩の方が帯電圧が低くなっているのは興味深いことである。

図5、図6にそれぞれ高密度ポリエチレン(表4、表6)、ポリプロピレンおよびポリスチレン(表4、表7、表8)における表面固有抵抗と摩擦帯電圧の関係を示す。図5では大体、直線的な比例関係が認められ、同様に接触角との関係を示した図7、図8でも、高密度ポリエチレンでは直線的な比例関係が成立してい

4) 丸茂, 高井, 油化学, 14, 619 (1965).

表8 ポリスチレンの表面物性

表面物性	添加量 (%)	活性剤 No.	成形後 2 day	洗 浄 後				
				2 day	7 day	14 day	21 day	63 day
表面固有抵抗 (Ω)	0.35	空試験	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
		191	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
		271	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
		273	1.2×10^{14}	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
	0.70	279	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
		191	5.4×10^{11}	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
		271	1.2×10^{11}	$>10^{15}$	9.0×10^{11}	7.0×10^{14}	4.0×10^{13}	4.5×10^{13}
		273	1.1×10^{11}	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
		279	2.7×10^{11}	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
	0.35	空試験	6540	6600	6500	6600	6400	
		191	1700	3400	3500	2700	2050	
		271	2000	5850	5900	5250	4700	
		273	2900	5200	5250	4500	4030	
摩擦帯電 (V)	0.35	279	2500	5900	5500	4600	3850	
		191	500	2200	2250	2000	1750	
		271	1600	3400	3350	2800	2000	
		273	1000	4500	4450	4000	2900	
	0.70	279	1600	4350	3900	3350	2500	
		空試験	89	89	89	89	89	89
		191	87	87	83	80	79	73
		271	79	86	85	85	85	77
	0.35	273	80	86	85	85	84	77
		279	87	86	85	85	84	72
	0.70	191	77	81	80	76	75	72
		271	77	84	84	81	80	65
		273	76	84	83	82	80	66
		279	85	83	83	82	79	67

ダイアレックス HF-77

表9 ABS の摩擦帯電圧

測定条件	活性剤 No.	成形後 14 day	洗 浄 後 7 day	洗 浄 後 21 day
摩擦直後	空試験	6200(7050)	6350	6450
	171	1350(320)	1900	1900
	173	1750(640)	4500	2700
	191	3000(1100)	3000	2400
	193	5000(60)	6500	3150
	231	1100(840)	2300	2540
	233	2250(360)	6000	3900
	251	1500(1800)	6650	1900
	253	5200(1100)	5500	2900
	空試験	5600(6500)	5200	5050
摩擦後 30 sec	171	1100(10)	1000	1260
	173	1350(330)	3350	1900
	191	2300(140)	2350	1500
	193	3600(0)	5050	2400
	231	400(500)	2050	2000
	233	1700(0)	4050	2800
	251	1200(900)	4350	1250
	253	3350(120)	4600	2200

ラストラン 761, 添加量 1.5%, 押出成形, () は押出・プレス成形

る。しかし、図6のポリプロピレン、ポリスチレンでは、かなりのバラツキが認められ、表面固有抵抗と同程度でも、摩擦帯電圧には大きな差が生ずる場合がある。接触角の関係から考察すると、

図5 高密度ポリエチレンの表面固有抵抗と摩擦帯電圧

○: 表4, △: 洗浄後 14 日, ●: 成形後 2 日, ▲: 洗浄後 21 日

表面固有抵抗は大体、接触角と比例しているが、摩擦帯電圧はあるひろがりをもって分布している。このような摩擦帯電圧の不均衡はイミダズリン型¹⁾の場合と同様に、摩擦における熱効果などの要因によると考えている。

3 実 験

3・1 実験試料

ポリエチレン: ユカロン K 3200 (三菱油化(株)), ショウレックス 5030 (日本オレフィン化学(株)), 現在は昭和電工(株), ショウレックス5012(日本オレフィン化学(株))

ポリスチレン: ダイアレックスHF-77 (三菱モンサント化成(株))

ABS: ラストラン 761 (三菱モンサント化成(株))

ト化成(株))

ポリプロピレン: 三菱ノーブレン 4020 (三菱油化(株)), モブレ AD (モンテカチー社)

両性界面活性剤金属塩: 第12報³⁾で合成したもの。

3・2 成形方法

3・2・1 混合 プラスチックのペレットを秤量して大型の蒸発皿にとり、両性界面活性剤金属塩が粉状および液状の場合はそのまま、半固体の場合には溶融してからペレットに添加して、ガラス棒で十分にかきまぜてまぶした後、押出成形機のホッパーに投入した。

3・2・2 成形 押出成形機 (30 mm), プレス成形機 (26 t), 射出成形機 (スクリュ型, 2 オンス) は第4報¹⁾と同じ。

表2: ダイ温度 (以下押出成形温度はダイ温度) 200°C で押出成形して厚さ 0.7 mm のシートとした。プレス成形の場合は押出成形シートを粉砕して 150°C, 120 kg/cm², 15 秒の条件で厚さ 2 mm のシートにした。

図6 ポリプロピレン、ポリスチレンの表面固有抵抗と摩擦帯電圧

○: ポリプロピレン(表4), ●: ポリプロピレン(成形後2日), △: ポリプロピレン(洗浄後21日), ×: ポリスチレン(成形後2日)

図7 接触角と摩擦帯電圧

○：ポリエチレン，△：ポリプロピレン，●：ポリスチレン

表3：押出成形は表2と同じ。プレス成形は 160°C，120 kg/cm²，30 秒の条件で厚さ 2 mm のシート。

表4：低密度ポリエチレンは表2と同じ。高密度ポリエチレンおよびポリプロピレンは 210°C で押出成形して 0.7 mm のシート。

表6，表7，表8：押出成形してペレットにした後，射出成形して厚さ 2 mm のシートとした。表6，押出 (200~220°C)，射出 (220°C)，表7，押出 (210°C)，射出 (205°C)，表8，押出 (195~210°C)，射出 (210°C)

表9：230°C で押出成形して厚さ 0.7 mm のシートとした。

3.3 試料の処理

試料を 20°C，相対湿度 65% に 2 日おいた後，この条件で測定した。水洗は第2報⁴⁾に示す条件で，水道水の流水中でシートを表面をガーゼでげしこすった。

3.4 測定方法

図8 接触角と表面固有抵抗

○：ポリエチレン，△：ポリプロピレン，●：ポリスチレン

3.4.1 表面固有抵抗 および体積固有抵抗 第1報⁵⁾と同じ極超絶縁計 SM-10 型 (東亜電波工業(株)) を使用して，印加電圧 500 V，1 分値の 3 回平均値。

3.4.2 摩擦帯電圧 表2，表4は第1報⁵⁾と同じ深田式回転摩擦帯電測定装置，セクター式電位計 (リオン) 使用，ナイロン布，100 g 荷重，30 rpm，30 分値，表6，7，8，9 はロータリースタテックテスター (興亜商会) 使用，モメン布，200 g 荷重，750 rpm，30 秒値。表9では 30 秒摩擦した後，摩擦を中止して 30 秒後の帯電圧を測定してある。

3.4.3 接触角 ゴニオメーター (エルマ光学(株)) 使用，20°C イオン交換純水，10 回平均値。

3.4.4 プラスチックの強度 いずれも ASTM 試験法で測定した。

本研究の発表を許可されたライオン油脂株式会社に感謝する。

5) 丸茂，高井，油化学，14，571 (1965)。