子のひろがりによるものだけであることがわかっているが、GPC の場合はそれだけでなく他の因子が含まれているものと考えられる。しかしさらに厳密な検討を行なうためにはカラムに使用しているゲル、溶媒および測定条件などの問題も含めて考察していかねばならないであろう。

3.3 未分別分岐高分子の GPC 曲線

前項で述べたように分岐は GPC 曲線にかなり影響を与える。したがってもし分岐高分子を含めば GPC 曲線から得られる分子量分布は見掛けのものであり真の分布を示さないはずである。一方、分岐度の定量は今の所分別というはん雑な手段を行なうのみ可能である。しかし GPC では試料量はともかくとして機械的に分別が行なわれているわけであるから、もしこれを分岐度の定量に利用できれば分岐度測定も GPC による分子量分布測定と同様極めて機械的に行なうことができることになる。その一つの方法として次の方法を試みた。

まず見掛けのものにせよ GPC 曲線から分子量分布が得られる。これと未分別物の固有粘度 $[\eta]_{wb}$ の測定を組合わせる。つまり未分別高分子の g 因子 (g_{7w} とする) は同一分子量で分子量分布も等しい場合の分岐高分子と直鎖高分子の固有粘度の比として考えると g_{7w} は次式で与えられる。

$$g_{7w}^3 = \frac{[\eta]_{wb}}{[\eta]_{w1}} = \frac{\sum_i [\eta]_{bi} f_i}{\sum_i [\eta]_{li} f_i} \quad (13)$$

ここで $[\eta]_{w1}$ は対応する直鎖未分別高分子の固有粘度、 f_i は i 分子種の重量分率である。この式の分子 $[\eta]_{wb}$ は直接粘度測定によって得られるが、分子に対応する分布を有した分母の直鎖高分子の固有粘度 $[\eta]_{w1}$ は求めることができない。そこでこの値のかわりに、この試料から得られる GPC 曲線を見掛けの分布として、直鎖高分子で作った $[\eta]$ と V の変換曲線を用いて計算される固有粘度 $[\eta]_{GPC}$ を求める。すなわち見掛けの分布を用い

るために、得られた $[\eta]_{GPC}$ が $[\eta]_{w1}$ とどの程度異なり $[\eta]_{wb}$ と判別できるかどうかが問題である。そこで実験として表 1 に示した STL および STB の各試料を適当に混ぜ合わせ、分岐を適当に変えた分布の広い試料を作り測定した。なおこの場合 f_i を知ることができるので $[\eta]$ と M の関係を用いて $[\eta]_{w1}$ も計算できる。試料としては分岐度の異なる三種類のものを用いた。結果は表 3 に示した。また $[\eta]_{wb}$ については f_i が既知であるから実測値と計算値が得られ、この両者の値を示したが誤差内で一致している。なお試料中の分岐の分率は重量で WM-1 が約 70%, WM-4 が約 20%, WM-5 が約 50% であった。この結果先に懸念した $[\eta]_{GPC}$ の値は分岐の最も少ない WM-4 でも $[\eta]_{wb}$ と明らかに異なり、 $[\eta]_{w1}$ よりも小さくなっており、期待通り、 $[\eta]_{GPC}$ は $[\eta]_{w1}$ と $[\eta]_{wb}$ の間にありこれの差を実験的にとらえることは可能であることがわかった。さらに表 3 の最後の項目に示したように、見掛けの分岐度は真の値に比べて絶対値はかなり大きくなるが、大小の相対関係は一致している。

表 3

試料	$[\eta]_{wb}$ (calc)	$[\eta]_{wb}$ (exp)	$[\eta]_{GPC}$	$[\eta]_{w1}$ (calc)	$\frac{[\eta]_{wb}}{[\eta]_{w1}}$	$\frac{[\eta]_{wb}}{[\eta]_{GPC}}$
WM-1	1.07	1.13	1.42	1.89	0.598	0.796
WM-4	0.815	0.811	0.908	1.11	0.809	0.898
WM-5	1.18	1.19	1.41	1.93	0.614	0.841

以上のように本実験によって未分別分岐高分子の分岐度については GPC 曲線と同種溶媒、同一温度での固有粘度の測定を行なえば、その試料中の分岐の有無および多少関係の判定はできる可能性があることを知った。

終りに本研究にあたり御教示頂いた京都大学倉田道夫教授ならびに実験に協力して下さいた当研究所の日比野清志氏、諸岡・康氏に感謝します。

両性界面活性剤金属塩によるポリ塩化ビニルの帯電防止^{*1}

(昭和 43 年 11 月 8 日 受理)

斎藤 実・丸茂 秀雄^{*2}

エチレンオキシド基を含む両性界面活性剤金属塩によるポリ塩化ビニル (PVC) の帯電防止について検討した。PVC 用のすぐれた内部用帯電防止剤はこれまで世界的にもまったくないが、これは帯電防止効果がすぐれたものはあっても、それを練り込んだ PVC の熱安定性がすべて不良であるためである。エチレンオキシド 2 mol 付加体から合成した両性界面活性剤金属塩は硬質および軟質 PVC に対して良好な熱安定性と帯電防止性を示した。洗浄によって減少した帯電防止性の回復もはやい。これらの両性界面活性剤金属塩を練り込んだ PVC の表面は空試験 PVC よりも著しく低い接触角を示した。硬質 PVC では空試験 85° に対し練り込み品 50~72°, 軟質 PVC では空試験 75° に対し練り込み品 50~60° であり、上述の両性界面活性剤金属塩を練り込むことによって、PVC のシート、フィルム、成形品に良好な無滴性、anti-stain 性および anti-soil 性を与えると期待される。

1 緒 言

ポリ塩化ビニルはわが国のもっとも得意とするプラスチックであるが、その割に帯電防止の研究はほかのプラスチックよりおこなわれている。この原因は内部用帯電防止剤のポリ塩化ビニルの熱安

定性への影響が大きく、実用的にポリ塩化ビニルの熱安定性を阻害することなく良好な性能を示す内部用帯電防止剤が世界的にもほとんどなかったことにあると考えられる。

Sully は 1956 年に軟質ポリ塩化ビニルの非イオン界面活性剤による帯電防止について報告している¹⁾。わが国でも帯電防止よりは無滴性を目的として非イオン界面活性剤を農業用ポリ塩化ビ

*1 本報を「帯電防止剤に関する研究 (第 22 報)」とする。

*2 Minoru SAITO, Hideo MARUMO ライオン油脂株式会社 研究所：東京都江戸川区平井。

1) B. D. Sully, *Brit. Plastics*, No. 3, 103 (1956).

ニル・フィルムに配合された例があるが、可塑剤の存在する軟質ポリ塩化ビニルでは非イオン界面活性剤はブリードする傾向があるために、巻いたフィルムが保存中にブロッキングを起こすなどの問題があった。

硬質ポリ塩化ビニルの内部用帯電防止剤では特に帯電防止性よりもポリ塩化ビニルの熱安定性に対する配慮の方が重要である。三浦、塚田²⁾は Catanac SN を含む各種の帯電防止剤を添加したポリ塩化ビニルの熱安定性が著しく不良であることを認めており、坂本³⁾も Catanac SN を 1.0% 添加した硬質ポリ塩化ビニルを各種の加熱条件で処理した後、8000 V の高静電場におき、その帯電と減衰を観察した結果、加熱条件が苛酷になるとポリ塩化ビニルが黄変し、帯電防止性が低下することを認めている。山本⁴⁾は各種の界面活性剤のポリ塩化ビニルの熱安定性への影響を検討して、その範囲ではカチオン>両性>非イオン>アニオンの順に熱分解を促進することを認めている。またカチオン界面活性剤では第4級アンモニウム塩のアニオン基が強酸になるほど熱分解促進効果は小さくなり、過塩素酸基、トルエン・スルホン酸基では実用上差支えない程度まで熱分解を減少することができ、アミド結合を有する第4級アンモニウム過塩素酸塩が帯電防止剤として良好であるが、ポリ塩化ビニルの透明性は著しく劣化すると報告している⁵⁾。

著者らはエチレンオキシド基を含む両性界面活性剤金属塩（以下 AMS と略す）をポリスチレン⁶⁾、ポリプロピレン⁷⁾およびポリエチレン⁸⁾に練り込んで、いずれにおいても良好な帯電防止性を得ているので、同種の AMS によるポリ塩化ビニルの帯電防止について検討した。このような AMS は従来ポリ塩化ビニルの安定剤として使用されている金属セッケンに類似する化学構造を有しているので、ポリ塩化ビニルに練り込んでも熱安定性を阻害することは少ないと考えられる。また、この種の AMS はポリスチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンに練り込んだ場合、いずれにおいても表面へのブリードがなく、樹脂表面の水に対する接触角を著しく低下することが認められているので、ポリ塩化ビニルでも同様のことが実現され、無滴剤としても良好な性能を示すことが期待される。

2 結果および考察

2.1 硬質ポリ塩化ビニル

混練用ロールを使用して表1に示した AMS を添加量 0.5, 1.0 および 2.0% で硬質ポリ塩化ビニルに練り込み、プレス成形によって作成したシートの表面物性を測定した結果を表2に示す。これらのシートはほとんど着色していないか、あるいはわずかな着色が認められる程度で、練り込みおよび成形時における熱安定性はかなり良好である。また、これらのシートには成形後2年以上経過した現在でも、AMS の表面へのブリードは認められない。

2) 三浦、塚田、林、ポリ塩化ビニル研究討論会要旨集、p.12 (1936)。

3) 坂本、岡田、高分子、10、375 (1961)。

4) 山本、角田、難波、工化、66、1210 (1963)。

5) 山本、鈴木、角田、難波、工化、66、1516 (1963)。

6) 丸茂、斎藤、二宮、荻田、油化学、15、588 (1966)。

7) 丸茂、高井、斎藤、二宮、油化学、15、637 (1966)。

8) 丸茂、斎藤、二宮、渡辺、油化学、16、30 (1967)。

表1 両性界面活性剤金属塩

活性剂 No.	金属根	基 本 構 造		
451	Mg	R=C ₁₂ H ₂₅	p+q=2	<div><div>OH</div><div>R-N<div><div>(CH₂CH₂O)_pH</div><div>(CH₂CH₂O)_qH</div></div><div>CH₂COO</div></div>
453	Ca			
456	Ba			
458	Zn			
463	Ca	R=牛脂	p+q=2	
471	Mg			
476	Ba			
478	Zn			
491	Mg	R=C ₁₂ H ₂₅	p+q=4	
493	Ca			
496	Ba			
498	Zn			
511	Mg	R=C ₁₈ H ₃₇	p+q=10	
513	Ca			
516	Ba			
518	Zn			
533	Ca	R=C ₁₈ H ₃₇	p+q=30	
536	Ba			
538	Zn			
563	Ca	R=C ₁₈ H ₃₇	p+q=50	
568	Zn			
583	Ca	R=C ₁₈ H ₃₇	p+q=50	

表2に示した表面固有抵抗は添加量 0.5% ではあまり大きな低下は認められず、わずかに No. 463, 563 の AMS を練り込んだシートが $10^{18} \Omega$ まで低下しているにすぎない。添加量 1.0% では No. 463, 493, 563 が $10^{11} \sim 10^{12} \Omega$ 、添加量 2.0% では No. 463, 471, 493, 538, 563 が $10^{11} \Omega$ に低下しており、一般にカルシウム塩が表面固有抵抗の低下に大きな効果があり、良好な帯電防止性を示しているが、No. 453, 513, 583 などのカルシウム塩を練り込んだシートは添加量 2.0% でも $10^{13} \sim 10^{14} \Omega$ であまり大きな効果はないので、すべてのカルシウム塩が良好な性能を示すとはいえない。また、AMS のアルキル基あるいはエチレンオキシド付加モル数と性能との明確な関係もみられていない。バリウム塩では添加量 2.0% でもすべてのシートが $10^{12} \sim 10^{14} \Omega$ で一般に性能が劣っており、他の表面物性にも同じ傾向がみられる。

摩擦帯電圧では、空試験シートの 6500 V に対して No. 463, 471, 493, 538, 563 の AMS を 2.0% 練り込んだシートが 1000 V 以下の著しく低い値を示しているが、これらの AMS は上述の表面固有抵抗を著しく低下させる効果を示したものとまったく

図1 硬質ポリ塩化ビニルの表面固有抵抗と摩擦帯電圧（成形後 2 day）

表 2 両性界面活性剤金属塩を練り込んだ硬質ポリ塩化ビニルの表面物性

添加量 (%)	活性剂 No.	表面固有抵抗 (Ω)				摩擦帯電圧 (V)	接 触 角 (°)		
		成形後 2 day	洗 淨		後 14 day		成形後 2 day	洗 淨後	
			3 day	7 day				3 day	7 day
0.5	空試験	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	6500	85.5	84.7	84.0
	451	"	"	6.0×10 ¹⁵	2.2×10 ¹²	2250	79.4	70.6	65.3
	453	"	3.0×10 ¹⁵	1.8 "	3.9×10 ¹⁴	2100	79.7	76.8	69.1
	456	"	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	2.5×10 ¹⁵	2950	82.0	76.1	71.5
	458	"	2.4×10 ¹⁵	1.5×10 ¹⁵	7.5×10 ¹²	2400	79.6	71.6	67.3
	463	4.6×10 ¹³	2.7×10 ¹³	1.9×10 ¹²	3.7×10 ¹¹	1250	75.0	69.8	67.5
	471	>10 ¹⁶	1.0 "	3.7×10 ¹³	1.5×10 ¹²	2050	78.4	68.4	63.5
	476	3.0×10 ¹⁴	3.3×10 ¹⁵	1.5×10 ¹⁵	1.0×10 ¹⁵	2300	75.0	73.5	70.2
	478	2.1×10 ¹⁵	3.0 "	1.9×10 ¹³	2.1×10 ¹³	1900	73.1	70.7	67.5
	491	>10 ¹⁶	1.8 "	5.1×10 ¹²	2.4×10 ¹¹	2600	69.5	67.4	63.7
	493	6.0×10 ¹⁴	4.8×10 ¹³	1.5×10 ¹³	9.0×10 ¹²	1700	68.6	68.5	67.5
	496	>10 ¹⁶	3.0×10 ¹⁵	3.0×10 ¹⁵	9.1×10 ¹⁴	3200	74.4	73.0	72.6
	498	1.2×10 ¹⁵	2.7 "	3.7×10 ¹³	1.5×10 ¹³	2200	73.7	72.7	70.9
	511	5.7 "	3.9 "	2.1×10 ¹⁴	6.6×10 ¹²	1940	71.2	70.6	68.3
	513	2.4 "	7.8×10 ¹⁴	1.0 "	8.1 "	1800	76.2	75.5	72.4
1.0	516	2.4 "	>10 ¹⁶	8.1 "	6.0×10 ¹³	2200	74.5	75.0	73.3
	518	>10 ¹⁶	8.4×10 ¹⁴	9.0×10 ¹³	8.1 "	2400	75.7	72.0	71.0
	533	7.2×10 ¹⁵	2.4 "	2.4 "	1.2 "	1980	79.1	69.0	69.5
	536	1.8 "	2.1×10 ¹³	3.5 "	1.5 "	2550	75.9	70.5	67.9
	538	4.5×10 ¹⁴	2.7×10 ¹⁴	1.0 "	5.1 "	1540	79.1	77.3	62.4
	563	2.4×10 ¹³	7.5×10 ¹²	2.1×10 ¹²	2.7×10 ¹¹	1700	78.3	72.5	66.5
	568	2.4×10 ¹⁵	3.9×10 ¹³	9.0 "	7.8×10 ¹²	1700	72.4	69.5	62.6
	583	>10 ¹⁶	3.1×10 ¹⁴	8.1×10 ¹³	9.9×10 ¹¹	2300	76.5	71.5	68.4
	451	5.1×10 ¹⁵	6.0×10 ¹¹	2.4×10 ¹¹	9.0×10 ¹⁰	1800	78.9	66.5	62.9
	453	>10 ¹⁶	1.8×10 ¹³	3.0×10 ¹²	1.5×10 ¹¹	1700	75.5	72.5	66.0
	456	"	>10 ¹⁶	4.8×10 ¹⁵	4.2×10 ¹⁴	2500	79.6	72.6	70.5
	458	1.5×10 ¹⁴	1.1×10 ¹⁴	9.3×10 ¹³	3.9×10 ¹¹	2080	79.4	66.2	61.4
	463	2.8×10 ¹²	3.6×10 ¹¹	1.5×10 ¹¹	8.5×10 ¹⁰	970	68.9	58.5	57.7
	471	4.5×10 ¹³	4.5×10 ¹²	4.2×10 ¹²	5.8×10 ¹¹	1430	72.6	66.5	60.9
	2.0	476	4.2×10 ¹⁴	4.8×10 ¹⁴	5.4×10 ¹³	2.7×10 ¹³	1950	74.1	68.8
478		7.5 "	1.5×10 ¹³	1.0 "	7.2×10 ¹²	1430	63.2	61.2	60.4
491		5.4 "	4.5×10 ¹²	1.8×10 ¹²	1.0×10 ¹¹	1750	63.7	61.2	60.5
493		2.4×10 ¹²	3.9 "	2.7 "	7.9 "	1150	67.5	63.0	61.0
496		9.3×10 ¹⁴	>10 ¹⁶	4.5×10 ¹⁴	3.0×10 ¹³	1950	65.8	68.5	67.7
498		2.5×10 ¹²	2.7×10 ¹⁴	4.8×10 ¹²	5.0×10 ¹¹	1470	58.0	69.8	64.1
511		1.3×10 ¹⁴	1.2×10 ¹⁵	7.5×10 ¹³	5.4 "	1650	70.1	67.5	65.5
513		5.4 "	2.1×10 ¹³	2.4 "	1.8 "	1530	57.5	67.3	61.7
516		8.4×10 ¹³	5.1 "	4.5 "	4.2×10 ¹²	1850	65.8	66.9	66.1
518		6.0 "	9.0 "	4.8 "	3.6×10 ¹¹	1500	61.8	61.3	62.3
533		3.0×10 ¹⁴	6.6 "	1.6 "	8.1 "	1750	74.8	65.3	64.4
536		2.1 "	1.5 "	2.1 "	8.4×10 ¹²	1900	62.6	68.5	66.0
538		1.8×10 ¹³	1.1 "	8.1×10 ¹²	2.4 "	1300	78.3	67.4	60.1
563		3.2×10 ¹¹	3.4×10 ¹¹	1.8×10 ¹¹	1.0×10 ¹¹	1080	67.9	65.5	60.8
568		2.4×10 ¹³	2.5×10 ¹³	7.5×10 ¹²	8.1 "	1510	70.6	66.2	59.0
583	2.7×10 ¹⁴	4.8×10 ¹²	1.5 "	7.2 "	1850	73.3	68.7	65.3	
2.0	451	2.6×10 ¹²	3.9×10 ¹¹	1.5×10 ¹¹	4.2×10 ¹⁰	1350	67.2	59.4	57.6
	453	1.5×10 ¹⁴	1.8 "	5.1×10 ¹⁰	3.6 "	1050	72.5	67.5	60.3
	456	1.7×10 ¹³	1.8×10 ¹⁴	1.7×10 ¹³	1.6×10 ¹³	1750	72.5	67.4	64.7
	458	4.2×10 ¹²	1.5×10 ¹³	3.0×10 ¹²	8.4×10 ¹⁰	1150	65.0	51.5	53.8
	463	1.5×10 ¹¹	8.7×10 ¹⁰	5.8×10 ¹⁰	4.0 "	600	50.0	55.0	53.8
	471	6.0 "	3.6×10 ¹¹	1.8×10 ¹¹	3.6 "	900	55.0	57.3	54.4
	476	1.5×10 ¹³	1.7×10 ¹³	1.8×10 ¹³	8.1×10 ¹¹	1400	72.0	62.7	59.8
	478	1.7 "	5.1×10 ¹²	2.8×10 ¹²	9.6×10 ¹⁰	1200	60.5	58.4	55.9
	491	1.8×10 ¹³	1.2×10 ¹¹	7.5×10 ¹⁰	5.6 "	1330	61.2	56.5	54.4
	493	3.6×10 ¹¹	2.0 "	1.0×10 ¹¹	5.5 "	850	54.0	54.7	55.8
	496	4.5×10 ¹⁴	2.7×10 ¹⁴	1.5×10 ¹⁴	2.7×10 ¹²	1700	62.7	65.0	62.0
	498	1.0×10 ¹²	4.5×10 ¹¹	9.3×10 ¹⁰	7.5×10 ¹⁰	1150	54.3	52.0	53.5
	511	8.7×10 ¹³	1.5×10 ¹²	5.4×10 ¹¹	9.0 "	1210	66.0	63.0	60.9
	513	2.1 "	3.3×10 ¹¹	9.0×10 ¹⁰	7.2 "	1250	52.9	60.2	59.0
	516	4.5×10 ¹²	1.0×10 ¹³	1.5×10 ¹³	1.2×10 ¹¹	1380	63.3	63.8	60.4
518	4.5 "	2.4×10 ¹²	1.8×10 ¹²	7.8×10 ¹⁰	1170	56.5	57.0	54.7	
533	1.6 "	4.2×10 ¹¹	5.4×10 ¹¹	2.1×10 ¹¹	1300	65.3	58.5	56.3	
536	1.5×10 ¹⁴	5.7×10 ¹²	6.0×10 ¹²	4.5 "	1630	60.0	56.2	59.8	
538	4.8×10 ¹¹	1.4×10 ¹¹	2.7×10 ¹¹	7.8 "	950	68.2	65.8	58.3	
563	1.1 "	4.5×10 ¹⁰	4.5×10 ¹⁰	3.6×10 ¹⁰	700	60.4	55.3	57.0	
568	3.0×10 ¹²	9.0 "	1.5×10 ¹¹	6.9 "	1070	69.0	53.5	54.9	
583	2.1×10 ¹³	6.0×10 ¹¹	9.0×10 ¹⁰	5.4 "	1500	65.0	56.3	59.7	

認められ、これらの AMS がポリ塩化ビニルの無滴剤としても効果があることを示している。No. 463, 471, 493, 498 および 513 が特に著しい効果を示しており、空試験シートの接触角が 85.5° であるのに対し、これらの AMS を 2.0% 練り込んだシートで

表 3 両性界面活性剤金属塩を練り込んだ硬質ポリ塩化ビニルの帯電防止性

添加量 (%)	No.	ダート・チェーンパー・テスト	静電場帯電							
			成形後 2 day		洗浄後 3 day		洗浄後 7 day		洗浄後 14 day	
			帯電圧 (sec)	半減期	帯電圧 (sec)	半減期	帯電圧 (sec)	半減期	帯電圧 (sec)	半減期
0.5	空試験	2	2	39	∞					
	451	6	6	36	>14	32	>14	30	>14	34
	453	5	6	38	"	32	"	29	"	29
	456	6	6	32	"	32	"	30	"	39
	458	6	6	37	"	30	"	34	"	30
	463	6	6	40	"	33	"	28	10.5	32
	471	6	7	40	"	34	"	30	>14	36
	476	6	6	36	"	30	"	32	"	34
	478	6	6	37	"	34	"	33	"	34
	491	6	6	33	"	33	"	26	13.5	35
	493	6	7	38	"	33	"	31	>14	34
	496	6	6	35	"	33	"	30	"	40
	498	6	6	38	"	33	"	30	"	38
	511	5	6	32	"	32	"	31	"	30
	513	6	7	33	"	30	"	34	"	32
1.0	516	5	6	34	"	30	"	30	"	34
	518	5	6	32	"	30	"	29	"	30
	533	6	6	34	"	32	"	30	"	36
	536	5	6	38	"	34	"	30	"	27
	538	6	7	37	"	36	"	34	"	33
	563	6	7	34	13.0	32	10.8	28	9.0	32
	568	6	6	34	>14	28	>14	36	>14	34
	583	6	6	40	"	33	"	35	"	40
	451	7	7	38	"	28	7.0	29	12.0	26
	453	5	7	36	"	28	14.0	28	13.8	32
	456	6	7	38	"	30	>14	30	>14	35
	458	7	7	34	"	32	"	32	"	34
	463	7	7	38	4.2	27	2.8	28	3.8	26
	471	7	7	30	>14	30	14.0	30	13.5	26
2.0	476	6	6	36	"	33	>14	32	>14	34
	478	7	7	33	"	32	"	33	"	29
	491	6	7	35	"	28	13.2	28	13.4	32
	493	7	7	30	13.7	32	>14	31	>14	27
	496	6	7	39	>14	32	"	32	"	36
	498	7	7	33	"	26	"	36	"	38
	511	6	6	32	"	31	"	33	"	28
	513	6	7	38	"	30	"	28	"	28
	516	6	7	33	"	33	"	30	"	32
	518	7	6	35	"	26	"	30	"	35
	533	6	7	26	"	30	"	29	"	32
	536	6	6	26	"	30	"	28	"	34
	538	7	7	36	"	34	"	29	13.6	30
	563	7	8	32	6.8	22	2.0	27	3.8	32
	568	7	7	34	>14	30	>14	36	11.5	32

同じである。成形後 2 日の表面固有抵抗の対数に対して摩擦帯電圧をプロットすると図 1 が得られるが、ポリスチレン⁶⁾、ポリプロピレン⁷⁾ およびポリエチレン⁸⁾ の場合にみられたのと同様に、これらの間にはほぼ直線関係が認められる。

接触角は AMS を練り込んだいずれのシートにおいても低下が

図2 硬質ポリ塩化ビニルの接触角と表面固有抵抗および摩擦帯電電圧（成形後2 day）

は55°以下になっている。接触角に対して表面固有抵抗の対数および摩擦帯電電圧をプロットすると、図2が得られ、ラフではあるが、これらの表面物性の間にもほぼ直線関係があることが認められる。

このようにAMSの練り込みによって改善された表面物性はポリスチレン⁶⁾、ポリプロピレン⁷⁾およびポリエチレン⁸⁾の場合と同じように洗浄によって劣化すると考えられるが、表2に示すように洗浄後3日ではほとんどのシートが洗浄前と同等の表面固有抵抗および接触角を示しており、上述の各樹脂の場合にくらべてかなり回復がはやい。バリウム塩を練り込んだシートは他のAMSを練り込んだシートにくらべて若干回復がおそい傾向が認められるが、これはバリウムの原子量が大きいために樹脂内部から表面への移動がおそいことに起因すると考えられ、成形後2日の効果が劣るのも同じ理由によると考えられる。

同じ成形法で得た硬質ポリ塩化ビニル・シートのダート・チェンバー・テストおよび静電場帯電とその減衰をスタチック・オネストメーターで測定した結果を表3に示す。添加量0.5%ではいずれも十分な帯電防止性は得られていないが、添加量1.0%ではNo.463, 563のAMSを練り込んだシートが静電場帯電の半減期7秒以内、ダート・チェンバー・テストの評価指数7以上で良好な帯電防止性を示している。添加量2.0%ではNo.471, 493, 538を練り込んだシートも静電場帯電の半減期5秒以内、ダート・チェンバー・テストの評価指数7以上となって良好な効果を示すようになり、表2の表面物性とよく一致している。これらのシートを洗浄しても、3日後には完全に成形2日後と同等の性能を示しており、性能回復がかなりはやく、この点でも表2の表面物性とよく一致している。表3の静電場帯電の半減期に対して表2の表面固有抵抗の対数をプロットすると図3が得られ、両者の間にはほぼ直線関係を確認することができる。表3においてもバリウム塩を練り込んだシートは添加量2.0%でもすべて静電場帯電の半減期が14秒以上で、良好な帯電防止性は得られていな

い。

これらの硬質ポリ塩化ビニル・シートの全透過率および熱安定性試験の結果を表4に示す。AMSを練り込んだシートはいずれも透明性が良好で肉眼では透明性の劣化は認められないが、表4の全透過率からAMSのエチレンオキシド付加モル数が大きくなるにしたがって、特に添加量の多いシートでは透明性が劣化する

表4 両性界面活性剤金属塩を練り込んだ硬質ポリ塩化ビニルの透明性および熱安定性

添加量 (%)	活性剤 No.	全透過率 (%)	肉眼判定による着色程度			JIS-K-6723 (min)
			加熱 前	150℃ 10min	加熱 20min	
0.5	空試験	97.4	5	5	4	4~4.5
	451	97.8	"	"	"	>5
	453	97.1	"	"	"	"
	456	97.2	"	"	5	"
	458	97.4	"	"	4	"
	463	97.4	"	"	"	"
	471	97.4	"	"	5	"
	476	97.7	"	"	"	"
	478	97.0	"	"	4	"
	491	97.1	"	—	—	"
	493	97.1	"	5	4	"
	496	97.0	"	"	"	"
	498	97.4	"	"	"	4.5~5
	511	97.1	"	"	"	>5
	513	97.4	"	4	"	"
	516	97.4	"	5	"	"
	518	97.6	"	"	5	"
	533	97.6	"	"	4	"
	536	96.6	"	"	5	"
	538	97.4	"	"	4	"
1.0	563	97.2	"	"	3	"
	568	94.4	"	"	4	"
	583	93.7	"	—	—	"
	451	97.5	"	5	4	"
	453	97.3	"	"	"	"
	456	97.1	"	"	3	"
	458	97.4	"	"	4	"
	463	97.4	"	"	"	"
	471	97.3	"	"	"	"
	476	96.8	"	"	"	"
	478	96.8	"	"	3	"
	491	96.9	"	—	—	"
	493	96.9	"	5	3	"
	496	97.3	"	"	"	4.5~5
	498	95.9	"	"	"	"
	511	96.3	"	"	"	>5
	513	96.9	"	4	"	"
	516	96.7	"	5	4	"
	518	95.9	"	"	"	"
	533	96.8	"	4	"	4.5
2.0	536	96.1	"	5	"	>5
	538	96.8	"	"	"	"
	563	96.4	"	"	"	"
	568	95.8	"	"	3	"
	583	94.2	"	"	"	"
	451	97.5	"	4	"	"
	453	97.3	"	5	4	"
	456	97.0	"	"	3	"
	458	97.5	"	4	"	"
	463	97.5	"	5	4	"
	471	97.4	"	"	3	"
	476	96.6	"	"	5	"
	478	96.5	"	4	4	"
	491	96.2	"	5	3	5
	493	96.8	"	4	2	>5
	496	97.5	"	5	3	4.5~5
	498	95.5	"	4	"	"
	511	96.6	"	"	1	>5
	513	96.0	"	3	"	"
	516	95.7	"	5	3	"
	518	96.7	"	4	"	"
	533	95.0	"	5	1	4.5~5
	536	94.8	4	4	"	"
	538	93.7	5	"	3	5
	563	94.8	"	5	"	>5
	568	94.5	"	4	4	"
	583	93.9	"	"	2	"

図 3 硬質ポリ塩化ビニルの静電場帯電の半減期と表面固有抵抗
○: 成形後 2 day □: 洗浄後 3 day △: 洗浄後 7 day

傾向が認められる。エチレンオキシド付加モル数 2 の AMS では添加量 2.0% でもほとんど透明性の劣化は認められない。

熱安定性試験は 150°C で 10 および 20 分間加熱した後、シートの着色程度を肉眼で判定し、1~5 の指数で表わす方法と JIS-K-6723 (1955 年) にしたがって、180°C の加熱において熱分解によって塩化水素ガスが発生するまでの時間を測定する方法で行なった。前者の試験法では添加量 0.5% のシートはいずれも空試験とほとんど同じで AMS の練り込みによる熱安定性の劣化は認められないが、添加量 1.0% および 2.0% のシートにはかなり着色するものがみられ、前述の透明性と同様に、練り込んだ AMS のエチレンオキシド付加モル数が多いほど加熱による着色程度が大きくなる傾向がみられる。エチレンオキシド付加モル数 4 以上の AMS を 2.0% 練り込んだシートはほとんど全部が空試験シートよりも熱安定性が劣るが、エチレンオキシド付加モル数 2 のカルシウム塩 (No. 453, 463) およびバリウム塩 (No. 476) を練り込んだシートは、空試験と同等の良好な熱安定性を示している。

JIS-K-6723 の試験法では、AMS を練り込んだシートはすべて空試験シートよりも熱分解によって塩化水素ガスを発生するまでの加熱時間が長くなっており、ポリ塩化ビニルの熱安定性が向上しているが、これは AMS が金属セッケンと同様に塩化水素と反応する性質によるものと考えられる。

2.2 軟質ポリ塩化ビニル

混練用ロールを使用して表 1 に示した AMS を添加量 0.5 および 1.0% で軟質ポリ塩化ビニルに練り込み、プレス成形によって作成したシートの表面物性測定結果を表 5 に、ダート・チェンパー・テストおよびスタチック・オネストメーターによる静電場帯電とその減衰の測定結果を表 6 に示した。これらのシートは硬質ポリ塩化ビニルの場合と同様に、ほとんど着色が認められず、AMS のブリードも認められない。

表 5 に示した表面固有抵抗は AMS を練り込んだすべてのシートが空試験シートより著しく低下しており、硬質ポリ塩化ビニルの場合と同様に洗浄後の回復もはやく、良好な帯電防止性を示している。接触角もすべてのシートにおいて空試験シートより低くなっているが、特に No. 453, 463 および 511 の AMS を 1.0% 練り込んだシートでは空試験シートの 75.2° に対し 50° に近い著しく低い接触角を示し、洗浄後の回復もはやく、3 日後ではば

表 5 両性界面活性剤金属塩を練り込んだ軟質ポリ塩化ビニルの表面物性

添加量 (%)	活性剤 No.	表面固有抵抗 (Ω)			接 触 角 (°)		
		成形後 2 day	洗 浄 後		成形後 2 day	洗 浄 後	
			3 day	7 day		3 day	7 day
0.5	空試験	6.0×10^{14}	1.2×10^{15}	9.0×10^{14}	75.2	76.0	—
	451	5.1×10^{11}	3.2×10^{12}	6.2×10^{11}	57.3	62.6	57.4
	453	7.2	9.0×10^{11}	5.1×10^{10}	58.5	57.2	50.6
	458	6.8×10^{12}	3.9×10^{12}	2.7×10^{12}	67.4	70.1	59.1
	463	7.8×10^{11}	6.9×10^{11}	8.7×10^{10}	58.0	57.2	54.3
	471	3.6×10^{12}	2.4	9.6	61.4	61.4	51.6
	478	8.2	3.0×10^{13}	6.0×10^{12}	65.5	70.0	59.8
	491	5.0	6.7×10^{12}	5.0	63.7	65.2	61.4
	493	1.2	1.0×10^{13}	7.8	63.0	62.0	62.0
	498	1.8×10^{13}	7.2×10^{12}	5.1	70.0	64.0	63.7
	511	7.5×10^{11}	9.0×10^{11}	5.7×10^{10}	61.0	57.3	54.4
	513	5.1×10^{12}	6.0	1.8×10^{11}	65.1	55.0	57.3
	518	4.8×10^{11}	7.8×10^{12}	2.8×10^{12}	65.8	62.5	60.1
	533	2.0	2.7×10^{13}	5.5	58.0	70.4	63.8
	563	3.6	3.0×10^{12}	1.0×10^{11}	55.0	65.5	59.1
1.0	451	2.4×10^{10}	9.1×10^{11}	4.9×10^{10}	50.2	56.0	52.5
	453	6.6	3.6×10^{10}	2.1	52.4	53.8	49.7
	458	1.8×10^{12}	2.7×10^{11}	1.5×10^{11}	59.9	56.3	55.0
	463	1.5×10^{10}	2.7×10^{10}	6.0×10^{10}	51.3	51.5	48.6
	471	5.1×10^{11}	7.2	5.4	56.4	55.4	50.0
	478	3.6	5.4×10^{12}	1.5×10^{12}	61.3	63.8	58.0
	491	1.2×10^{12}	4.2	3.1	59.5	63.9	60.9
	493	8.4×10^{11}	2.4×10^{11}	1.8×10^{11}	58.4	57.4	57.4
	498	5.6×10^{12}	2.0×10^{12}	8.4	62.5	60.5	58.0
	511	4.5×10^{10}	6.7×10^{10}	3.0×10^{10}	52.9	52.3	48.2
	513	8.0	1.5×10^{11}	5.4	58.2	51.5	51.2
	518	3.2×10^{11}	9.0	3.5×10^{11}	58.2	53.5	57.0
	533	1.5×10^{10}	1.5×10^{11}	2.7×10^{12}	51.4	68.0	61.5
	563	1.5×10^{11}	9.5×10^{11}	6.4×10^{10}	54.2	61.9	52.5

表 6 両性界面活性剤金属塩を練り込んだ軟質ポリ塩化ビニルの帯電防止性

添加量 (%)	活性剤 No.	ダート・チェンパー・テスト 成形後 2 day	静 電 場 帯 電		ダート・チェンパー・テスト 洗浄後 3 day	
			帯電圧	半減期 (sec)	帯電圧	半減期 (sec)
0.5	空試験	3	33	>14	30	>14
	451	7	27	1.0	30	1.7
	453	7	16	1.5	21	0.6
	458	5	24	3.6	35	2.8
	463	7	22	0.5	27	0.4
	471	6	26	0.6	18	0.5
	478	6	14	3.5	—	—
	491	5	30	8.0	27	>14
	493	5	33	13.5	28	8.8
	498	5	28	8.0	28	6.8
	511	7	27	1.6	26	0.5
	513	6	30	7.8	14	0.3
	518	7	32	1.4	30	7.6
	533	6	35	>14	28	8.8
	563	7	20	3.8	29	1.5
1.0	451	8	29	0.8	21	0.5
	453	9	19	0.5	16	<0.1
	458	6	27	1.0	20	0.5
	463	8	14	0.2	23	0.4
	471	7	17	0.4	24	0.6
	478	7	11	1.8	26	6.4
	491	6	30	1.6	17	3.0
	493	7	21	1.0	17	3.0
	498	6	24	3.2	22	1.8
	511	8	15	0.3	17	0.3
	513	8	19	4.5	22	0.2
	518	7	26	0.9	20	0.6
	533	8	38	2.4	22	6.1
	563	8	14	0.3	14	0.4

もとの値にもどっている。これらの AMS は経日によってポリ塩化ビニルの表面にブリードすることはなく、べつつくことがないので、農業用軟質ポリ塩化ビニル・フィルムなどの無滴剤としてもすぐれていると期待される。No. 451, 533 および 563 の AMS を練り込んだシートも成形後 2 日ではかなり低い接触角を示しているが、上記の 3 種にくらべると若干洗浄後の回復がおそい。

表6に示したダート・チェンバー・テストおよび静電場帯電とその減衰の測定結果においては、添加量 0.5% で No. 451, 453, 463, 511, 518 および 563 が良好な帯電防止性を示しており、シート洗浄後の効果回復もはやい。添加量を1.0%に増すと、ほとんどすべてのシートが良好な帯電防止性を示すようになる。

AMS の添加量 1.0% の各シートを 150°C で加熱し、その着色程度を肉眼判定した結果を表7に示したが、硬質ポリ塩化ビニルにおけるのと同様に、エチレンオキシド付加モル数の大きい AMS を練り込んだシートは加熱後の着色程度が大きい、エチレンオキシド付加モル数2の AMS を練り込んだシートはいずれも空試験シートと同等の着色程度で熱安定性は良好である。

表7 両性界面活性剤金属塩を練り込んだ軟質ポリ塩化ビニルの熱安定性（肉眼判定による着色程度）

活性剤 No.	加熱前	150°C 加熱	
		10 min	20 min
空試験	5	5	4
451	"	"	"
453	"	"	"
458	"	"	"
463	"	"	"
471	"	"	"
478	"	"	5
491	"	"	4
493	"	3	3
498	"	"	"
511	"	"	2
513	"	4	"
518	"	—	3
533	"	2	2
563	4	4	"

活性剤添加量 1.0%

軟質ポリ塩化ビニルでは全透過率の測定は行っていないが、AMS を練り込んだシートはいずれも透明性が良好であり、空試験シートとの差は肉眼では判定し難い。

3 実 験

3.1 試 料

帯電防止剤としては表1に示した AMS を使用した。いずれも両性界面活性剤ナトリウム塩と無機金属塩との複分解反応によって合成したもので、計算値の98%以上の金属含有量を有している。ポリ塩化ビニルは下記のものを使用した。

硬質ポリ塩化ビニル：カネビニール KVC 702 A

（鐘淵化学工業（株））

軟質ポリ塩化ビニル：ビニカ 37 L

（三菱モンサント化成（株））

3.2 成形加工

硬質ポリ塩化ビニルの場合はポリ塩化ビニルのペレットと帯電防止剤をヒョウ量して蒸発皿にとり、ガラス棒でかきまぜて混練用ロールに移し、155~160°C で5分間練った後、170~180°C、100 kg/cm² で2分間プレスしてシートを作成した。

軟質ポリ塩化ビニルの場合はポリ塩化ビニルの粉末、ジオクチルフタレート（DOP）、ステアリン酸カドミウムおよびステアリン酸バリウムを下記の割合で蒸発皿にとり、帯電防止剤を加えてガラス棒でかきまぜて混練用ロールに移し、155~160°C で5分間練った後、160~170°C、50~60 kg/cm² で30秒間プレスしてシートを作成した。

ビニカ 37 L	100.0 部
DOP	40.0 部
ステアリン酸カドミウム	1.5 部
ステアリン酸バリウム	0.5 部

いずれの場合も空試験シートは帯電防止剤を練り込んだシートと同じ成形条件にするため、上記と同じ方法で作成した。

使用した成形機は次のとおりである。

混練用ロール：ロール寸法 88 mmφ×205 mm（西村工機）

プレス成形機：26 トン（松田製作所）

3.3 試料の処理法および測定法

表面固有抵抗、摩擦帯電圧、接触角の測定法およびシートの洗浄法は第2報⁹⁾と同じである。ダート・チェンバー・テストは第11報¹⁰⁾、静電場帯電とその減衰の測定法は第14報¹¹⁾と同じである。

全透過率は積分球式 RM-1 B 型透過率計（村上色材技術研究所）を使用して測定した。

肉眼判定による熱安定性試験はシートを150°Cの恒温空気浴中に10および20分間つるして加熱し、シートの着色程度を肉眼で判定して1~5の指数で示した。指数は加熱前の空試験シートと同等のものを5とし、もっとも着色しているものを1とした。

JIS-K-6723による熱安定性試験ではシート2gを約1mm²の細片に切り、内径15mm、長さ150mmの試験管に入れ、グリセリンで湿したコンゴレッド試験紙を脱脂綿で試験管の上端に固定して180°Cの油浴で加熱し、試験紙の下端が青変するまでの時間を測定した。

本報の発表を許可されたライオン油脂株式会社に感謝する。

9) 丸茂，高井，油化学，14，619（1965）。

10) 丸茂，高井，工化，69，154（1966）。

11) 丸茂，高井，斎藤，荻田，工化，69，1504（1966）。