

# 電子線グラフト重合による ポリ塩化ビニル樹脂被覆鋼板への帯電防止性の付与

増原 憲一\*・森 浩治\*・興石 謙二\*

Anti Static Property to Poly (vinyl chloride) Coated Steel Sheets  
by Electron Beam Induced Graft-Polymerization

Kenichi MASUHARA, Koji MORI and Kenji KOSHISHI

**Synopsis :** It was found that surface resistivity of poly (vinyl chloride) (PVC) coated steel sheets is largely reduced by an alkali treatment after electron beam induced graft-polymerization onto PVC, and that anti static property is provided to the PVC film. The following results were gained about the mechanism of conductivity for the PVC film.

- 1) By the treatment of methacrylic acid grafted layer with KOH aqueous solution, the graft layer becomes hydrophilic. This is supported by the analytical results of IR and EPMA that the graft layer is substituted with potassium.
- 2) Regardless of the KOH treatment conditions, a saturated surface resistivity exists. As the thickness of graft layer increases, saturated surface resistivity decreases. As the atomic weight of alkali metal increases (the radius of the hydrated ion decreases), surface resistivity and saturated surface resistivity decrease.
- 3) Surface resistivity increases as relative humidity decreases. It is assumed that the conductivity is given by the increase in mobility of the hydrated alkali ion when free water in the graft layer increases.

**Key words :** electron beam ; graft polymerization ; poly (vinyl chloride) coated steel sheets ; methacrylic acid (MAA) ; alkali ion ; surface resistivity.

## 1. 緒言

ポリ塩化ビニル樹脂被覆鋼板(塩ビ鋼板と略称する)は意匠性や加工性に優れることから、家電用のオーディオなどの器物外板あるいはオフィスや工場の内装建材に多く使われてきた。この塩化ビニル樹脂は高絶縁性を有するため電気絶縁材料としても広く用いられ、本来の樹脂の特性から静電気の発生、帯電が起こりやすい材料であると言える。この帯電防止対策として、床や間仕切り、各種器材に帯電防止性塩ビフィルムやシートが用いられることが多い<sup>1)</sup>。

一般に帯電防止は塩ビフィルムの表面を導電化して、帯電した電荷を迅速に漏洩する必要があるが<sup>2)</sup>、表面固有抵抗が $10^8\Omega/\square$ 程度であれば有効であるとされている<sup>2)</sup>。フィルムや塗膜に導電性を付与する方法としては、導電剤を塩ビ樹脂や塗料に配合する方法が一般的である。導電剤は電子伝導型である金属や金属酸化物を添加して導電性を付与するものとイオン伝導型である界面活性剤を添加したものと2種類がある<sup>3)</sup>。前者は導電性に優れるが、透明性や意匠性が要求される場合は利用に制限がある。また、後者は塩ビ樹脂との相溶性が低く、配合量が低いため導電性が低い。

塩ビ鋼板において導電性のフィラーを添加したのも市販されているが、色相の制限や高価なことから経済性と導電性を兼ね備えた塩ビ鋼板はないのが現状である。そこで、筆者らは従来から検討している<sup>4)</sup>低エネルギー型電子線を用いた同時照射法によるグラフト重合を利用して塩ビ鋼板の表面を改質する方法によって帯電防止性を付与する検討を行なった。すなわち、塩ビ鋼板の塗膜表面にメタクリル酸を電子線グラフト重合した後、アルカリで処理することによってフィルムの表面固有抵抗を低減して帯電防止性を付与できることを見出だし、その導電機構についても検討を加えたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 供試材

塩ビプラスチック塗料は塩ビ樹脂100重量部、に対し可塑剤(フタル酸ジ-エチルヘキシル、以下DOPと記す)30重量部、希釈可塑剤(トリメチルペンタンジオールモノイソブチレート)35部、エポキシ化大豆油(アデカアーガス社製 ADK Cizer 0-130P) 3部、Ba-Zn系安定剤(アデカアーガス社製 MARK AC-111) 1部、TiO<sub>2</sub>-DOPペースト(TiO<sub>2</sub>/DOP=

平成7年6月5日受付 平成7年9月25日受理 (Received on June 5, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

\* 日新製鋼(株)技術研究所 (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd. 7-1 Koya-Shinmachi Ichikawa 272)

† 1cm×1cmの面の両辺間に流れる電気抵抗

25/10 (mass/mass) 35部を配合した。

塩ビ鋼板は溶融亜鉛めっき鋼板(板厚0.5mm, 亜鉛付着量60g/m<sup>2</sup>)に塗布型クロメート処理(クロム処理量40mg/m<sup>2</sup>)を施し, アクリル変成エポキシプライマーを乾燥厚み5~6μmになるように塗布, 焼付けし(230°C, 60s)し, その上に塩ビプラスチック塗料を乾燥厚み200μmになるように塗布, 焼付けし(220°C, 60s)して作製した。

メタクリル酸(MAA)及びメタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA)は精製せずにそのまま用いた。また, 炭酸カリウム(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 水酸化リチウム(LiOH), 水酸化ナトリウム(NaOH), 水酸化カリウム(KOH), 水酸化ルビジウム(RbOH), アンモニア(NH<sub>3</sub>)の28mass%水溶液はいずれも和光純薬工業(株)製をそのまま用いた。

## 2・2 電子線グラフト重合及びアルカリ処理

塩ビ鋼板の表面にモノマーをスポイトで滴下し, その上面をポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製レミラー #25, フィルム厚み25μm, 以下PETフィルムと記す)で気泡が入らないように覆い, 塗膜上に約100μmのほぼ均一なモノマーの液層を形成した。なお, グラフト重合温度は塩ビ鋼板をあらかじめ所定の温度に調整して, 20~60°Cの範囲で1min保持し, 加速電圧200kV, 線量率250kGy/s, 線量50kGyの照射条件で電子線照射により行なった。その後PETフィルムを取り除きエタノールで未反応モノマー及び生成したホモポリマーを洗浄, 除去し40°C, 1h真空乾燥してグラフト重合塩ビ鋼板を得た。さらに, 得られたグラフト重合塩ビ鋼板を2Nのアルカリ水溶液(KOHのみ0.5~2N)に10~200s, アルカリ水溶液温度20~60°Cの範囲で浸漬し, 水洗後乾燥して試料とした。

## 2・3 塩ビ鋼板の曲げ加工性及び鉛筆硬度

20°Cにおける180°折り曲げ加工性は試験片を密着曲げし, 加工部の割れて評価した。また, 塗膜の鉛筆硬度はJISK5400に準じ塗膜のすり傷から評価した。

## 2・4 塗膜の対水接触角の測定

協和界面科学製の接触角測定装置(CA-D型)を用いて, 塗膜表面のスポイトで水滴を滴下し静置液滴法により測定した。

## 2・5 赤外分光分析

塩ビ鋼板表面を赤外分光光度計((株)島津制作所製IR-430)を用いて多重反射ATR法で測定した。

## 2・6 EPMAによるグラフト重合分布分析と厚みの測定

塩ビ塗膜中のグラフト重合分布は, グラフト重合層中のMAAに含有されるカルボキシ基のH<sup>+</sup>をK<sup>+</sup>で置換し, カリウムの分布として解析した。カリウム置換処理は試料を5mass%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液に40°C, 48h浸漬し, 水洗, 乾燥して行なった。その後, 二液型エポキシ樹脂に埋め込み, 塗膜に対して垂直な断面を削り出した。カリウムの分布は試料にカーボン(約10nm)蒸着し, EPMA((株)島津制作所製EPM-810)を用いて, 加速電圧15kV, 試料電流50nAの条件で測

定した。また, 本試料で大型金属顕微鏡MM5<sub>px</sub>(西独Leitz製)を用いてグラフト層の厚みを測定した。

## 2・7 表面固有抵抗及び帯電圧の測定

表面固有抵抗は三菱油化(株)製ハイレスタを用いて, 2針法により印加電圧100V, 印加時間10sで測定した。帯電圧はスタティックオネストメーター(シシド静電気(株)製)を用い, 印加電圧10kVで測定した。なお, 表面固有抵抗及び帯電圧は特に明記する場合を除いて, 20°C, 相対湿度60%で測定した。

# 3. 実験結果及び考察

## 3・1 塗膜の基本性能と帯電防止性の発現

Table 1に極性モノマーであるMAA及びHEMAをグラフト重合した塩ビ鋼板の対水接触角を示す。コントロールの塩ビ鋼板に比較して対水接触角が低下し, 表面に親水性が付与されたことが分かる。しかし, 表面固有抵抗は10<sup>13</sup>Ω/□と大きく, 帯電圧についても2kV以上の値を示し導電性は不十分であることが分かる。そこでさらにMAAグラフト塩ビ鋼板についてKOH水溶液でアルカリ処理(120s浸漬)を施したところ, 対水接触角は大きく低下し, 表面固有抵抗は3×10<sup>7</sup>Ω/□, 帯電圧もほぼ0と大きな低下が認められた。すなわち, アルカリ処理によって塩ビ塗膜に導電性が付与され, 帯電防止性が発現したと言える。また, アルカリ処理したMAAグラフト塩ビ鋼板の加工性, 塗膜の鉛筆硬度を調べた結果, コントロールの塩ビ鋼板と同様な性能を示すことが分かり, 性能を低下させずに導電性を付与できることが分かった。

Fig. 1にコントロールの塩ビ塗膜, MAAグラフト塩ビ塗膜, アルカリ処理したMAAグラフト塩ビ塗膜のATR法による赤外分光スペクトルを示す。MAAグラフト塩ビ塗膜では1700cm<sup>-1</sup>にカルボキシル基の吸収が現れ, MAAグラフト鎖の生成が確認できる。次にKOH水溶液によりアルカリ処理したMAAグラフト塩ビ塗膜では, このカルボキシル基の吸収が消失し, 代わって1540cm<sup>-1</sup>にカーボキシレート基の吸収が現れ, カルボキシル基の水素がカリウムイオンに置換されたことが推察できる。また, 3300cm<sup>-1</sup>付近に水の吸収が現れたことから, カリウムイオンに置換されたカーボキ

Table 1. Contact angle to water, surface resistivity electrostatic charged voltage, T bend formability, and pencil hardness for grafted PVC coated steel sheet.

	contact angle	surface resistivity Ω/□†	electrostatic voltage V	T bend formability (20°C, 0T)	pencil hardness
Control	95	>10 <sup>13</sup>	1600	no crack	3B
HEMA	86	>10 <sup>13</sup>	2580	no crack	3B
MAA	85	>10 <sup>13</sup>	2290	no crack	3B
MAA-K	34	3.0×10 <sup>7</sup>	~0	no crack	3B

†Ω/□: surface resistivity between 1cm × 1cm

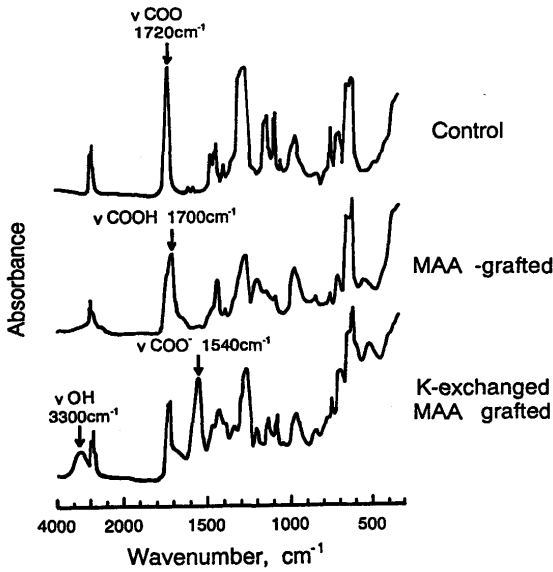


Fig. 1. Infrared spectra of control, MAA-grafted, and K-exchanged MAA-grafted by ATR method.

シレート基(カリウム塩)が水を吸着して、グラフト鎖が吸水ゲル状の働きをして導電性が付与されたことが推察できる。

3・2 アルカリ処理条件と表面固有抵抗

KOH水溶液によるアルカリ処理時間とMAAグラフト塩ビ鋼板の表面固有抵抗との関係をFig. 2に示す。図から分かるように、アルカリ処理時間が増加するほど表面固有抵抗が低減し、約100sの処理時間で表面固有抵抗が飽和値に達した。この試料について、塗膜断面のカリウム置換分布をEPMAで調べた結果をFig. 3に示す。アルカリ処理時間の増加によりアルカリ置換分布が拡大するほど導電領域(吸水ゲル状領域)<sup>5)</sup>が増大して表面固有抵抗が低減したことが分かる。また、このことは100sの処理時間、すなわちグラフト層全体がアルカリ置換された段階で表面固有抵抗が飽和値に達したことに対応している。次に、アルカリ処理濃度、温度による表面固有抵抗の変化について調べた。Fig. 4には表面固有

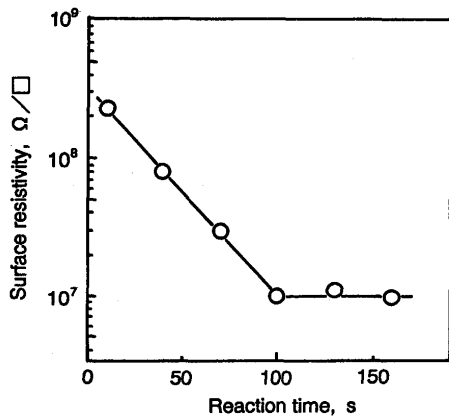


Fig. 2. Relationship between surface resistivity and reaction time.

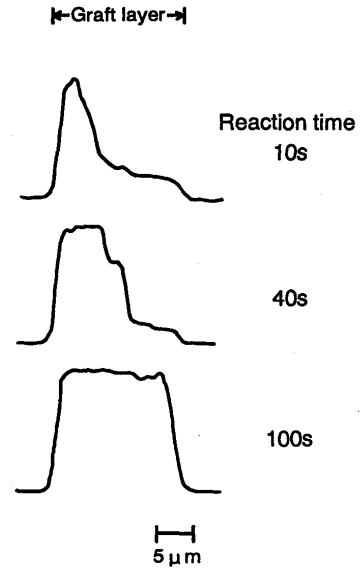


Fig. 3. Change of EPMA Pattern for the distributions of potassium ion in the grafted PVC coated films with reaction time.

抵抗に及ぼすアルカリ濃度の影響について調べた結果である。この図から、アルカリ濃度が変化した場合、ある表面固有抵抗に達する時間は異なるが、表面固有抵抗の飽和値は一定であることが分かる。同様にFig. 5はアルカリ処理温度について調べた結果である。アルカリ処理温度が高くなるにつれて、表面固有抵抗の値は低くなるが、表面固有抵抗の飽和値は一定であることが分かる。これらのことから、グラフト層厚みが一定であれば、アルカリ処理条件が異なってもアルカリ置換量に対応する表面固有抵抗の飽和値が存在することになる。

また、Fig. 6はアルカリ処理時間と表面固有抵抗に及ぼすグラフト層厚みの関係を調べた結果である。グラフト層厚みはFig. 7に示すように、グラフト重合温度が高くなるほど増大するので、グラフト層厚みの増大に伴って表面固有抵抗の飽和値は低減することが分かる。Fig. 8はグラフト重合

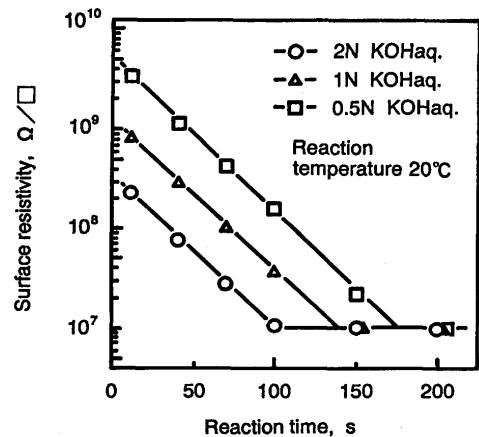


Fig. 4. Influence of alkali concentration on surface resistivity.

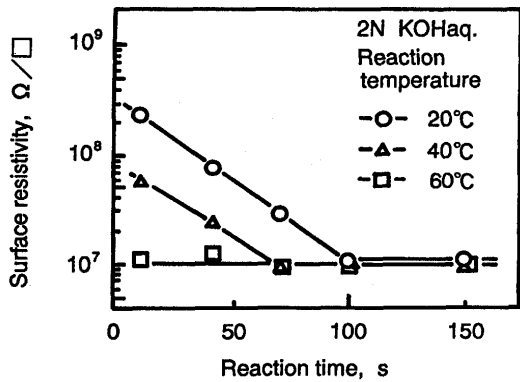


Fig. 5. Influence of reaction temperature on surface resistivity.

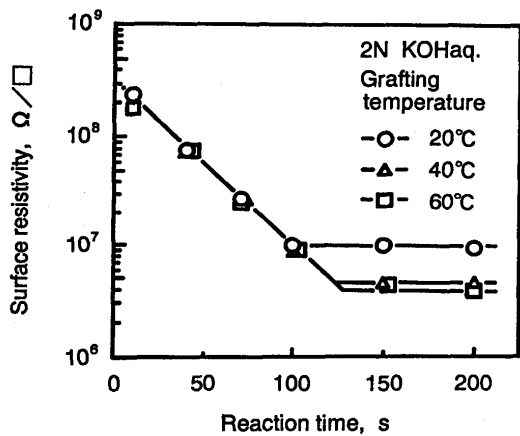


Fig. 6. Influence of grafting temperature on surface resistivity.

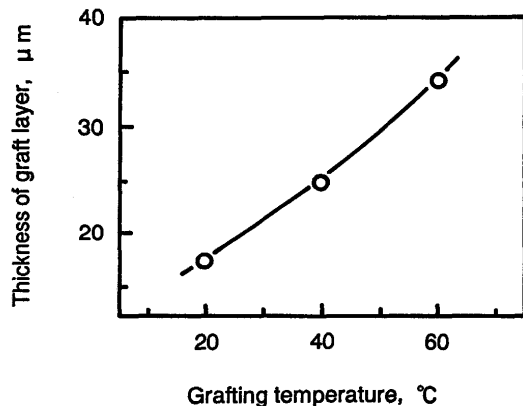


Fig. 7. Relationship between grafting temperature and thickness of graft layer.

温度，すなわちグラフト層厚みの変化した試料について，塗膜断面のカリウム置換分布をEPMAで調べた結果である。この結果から分かるように，グラフト層厚みが増加するにつれてカリウム置換分布が広がることにより，導電領域（吸水ゲル状領域）が増大し，表面固有抵抗の飽和値が低減したことに対応している。

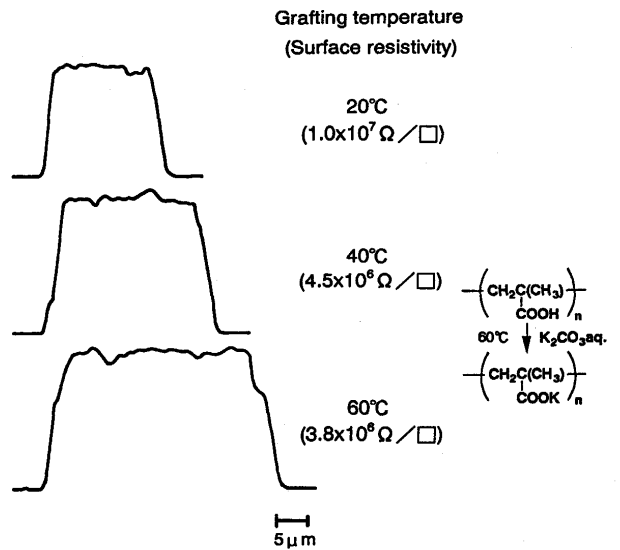


Fig. 8. Change of EPMA Pattern for the distributions of potassium ion in the grafted PVC coated films with reaction temperature.

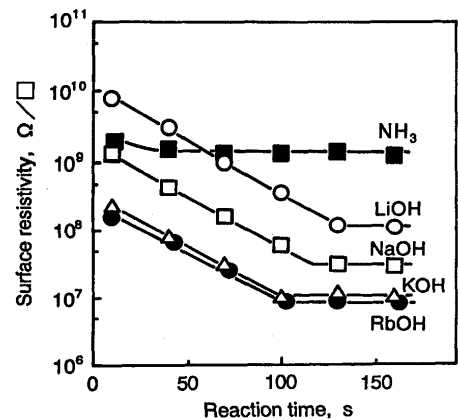


Fig. 9. Influence of kind of alkali on surface resistivity.

Table 2. Radius of hydrate ion of alkali.

	crystal-ion radius, nm	radius of hydrate ion, nm	average hydration number
Li <sup>+</sup>	0.068	10.0	12.6
Na <sup>+</sup>	0.098	7.9	8.4
K <sup>+</sup>	0.133	5.3	4.0
Rb <sup>+</sup>	0.149	5.1	—
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.143	5.4	4.4

### 3・3 アルカリ種と表面固有抵抗

Fig. 9 にアルカリ置換MAAグラフト塩ビ鋼板の表面固有抵抗に及ぼすアルカリ種依存性についての検討結果を示す。いずれのアルカリ種についても処理時間が長くなるほど表面固有抵抗及び飽和表面固有抵抗は減少した。Table 2 にL. Wiklanderによって報告されているアルカリイオン種の水和半径を示す<sup>6)</sup>。原子量が大きくなるほど，原子（結晶半径）は大きくなり，同一電荷のイオンでは，単位体積当たりの電

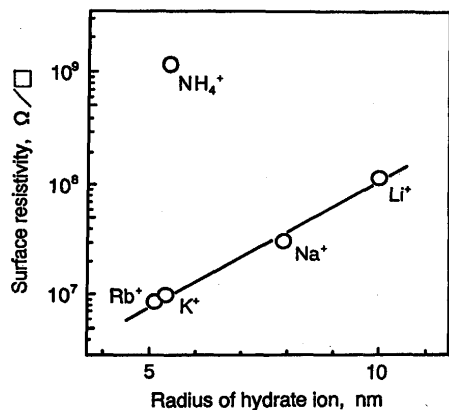


Fig. 10. Relationship between surface resistivity and radius of hydrate alkali ion.

荷が減少し、水和水の数が減り水和水イオン半径が減少するとしている。そこで、Fig.10に水和水イオン半径と飽和表面固有抵抗との関係を示すが、飽和表面固有抵抗は水和水イオン半径の減少とともに減少した。このことは、グラフト層(吸水性ゲル状層)中を水和水イオンが導電因子として移動することにより導電性が付与されることを示唆しており、イオン半径が小さいということはグラフト層(吸水性ゲル状層)中の移動に関して立体障害が小さいことを意味すると推察される。ここでアンモニウムイオンがカリウムイオンと同程度のイオン半径であるにも係わらず、大きな飽和表面固有抵抗を示したのは弱塩基のアンモニアではメタクリル酸の中和が十分に起こらなかったのではないかと考えられる。

### 3.4 帯電防止性に及ぼす相対湿度の影響

Fig.11にカリウム置換MAAグラフト塩ビ鋼板について、表面固有抵抗と帯電圧の関係について調べたものである。表面固有抵抗が $3 \times 10^8 \Omega/\square$ 以上では、表面固有抵抗が大きくなるにともない帯電圧が増大し、それ以下では帯電圧は0、すなわち帯電しないことが分かる。Fig.12にはカリウム置換MAAグラフト塩ビ鋼板の表面固有抵抗に及ぼす相対湿度の影響を示す。

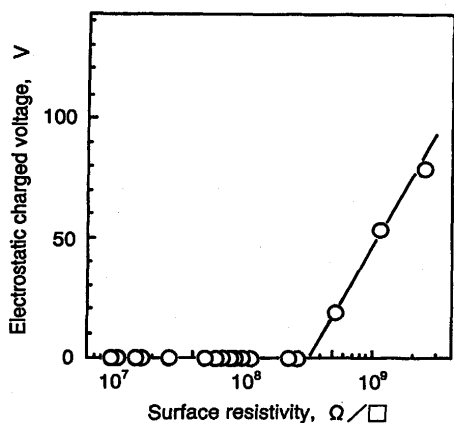


Fig. 11. Relationship between surface resistivity and electrostatic charged voltage.

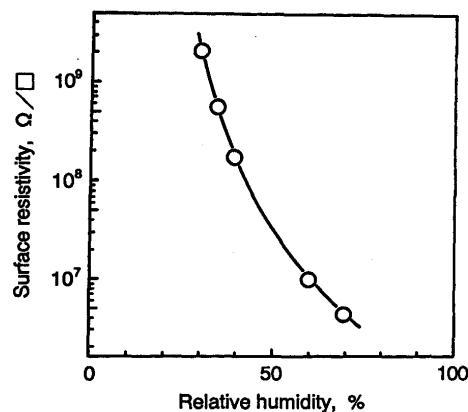


Fig. 12. Relationship between surface resistivity and relative humidity.

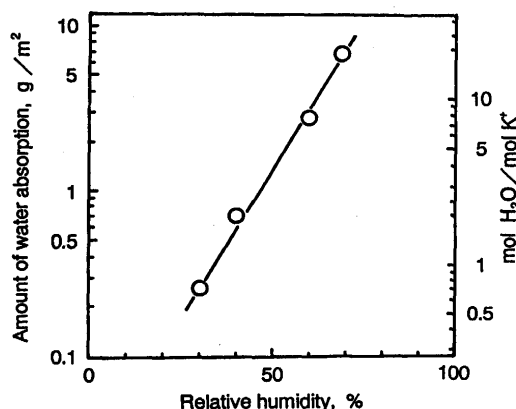


Fig. 13. Amount of water absorption and mol H<sub>2</sub>O/mol K<sup>+</sup> vs. relative humidity.

この図から分かるように、相対湿度が低下するほど表面固有抵抗は増大した。前述した帯電し始める表面固有抵抗値から考えると、約50%以下の相対湿度になると帯電し始めるものと考えられる。また、Fig.13に示すようにカリウム置換MAAグラフト塩ビ鋼板の吸水量は相対湿度の増加とともに減少した。ここで、吸水量からカリウムイオン当たりの水分子数を算出すると、相対湿度50%未満ではTable 2に示すように水中におけるカリウムイオン当たりの水分子数4.0を下回り、グラフト層中では水和水イオンと非水和水イオンが共存した状態にあると言える。これらのことから、導電因子はグラフト層中のカリウムの水和水イオンであると考察される。また、相対湿度50%以上で相対湿度の増大にともない表面固有抵抗が低減したのは、グラフト中の自由水量が増加し、カリウムの水和水イオンが移動しやすくなったものと推察される。

## 4. 結言

塩ビ鋼板に帯電防止性を付与する目的で、電子線照射法によるメタクリル酸の塩ビ塗膜へのグラフト重合について

検討した。すなわち、電子線により塩ビ塗膜へメタクリル酸をグラフト重合した後、アルカリで処理することによってフィルムの表面固有抵抗を低減して帯電防止性を付与できることを見出した。また、導電機構について、以下の知見を得た。

1)メタクリル酸グラフト重合層を水酸化カリウム水溶液で処理することにより、グラフト重合層が親水化された。これは赤外分光分析の結果、カルボキシレート基と水の吸収ピークが現れたこと、EPMA分析よりグラフト層がカリウム置換されていることから推察される。

2)カリウム処理条件が変化しても、ある飽和表面固有抵抗値が存在する。また、グラフト重合層が厚くなるほど飽和表面固有抵抗値は低下する。さらに、アルカリ種の原子量が大きく(水和イオン半径が小さく)なるほど、表面固有

抵抗及び飽和表面固有抵抗は小さくなる。

3)相対湿度が低下すると表面固有抵抗は増大する。これらのことから、導電性付与機構はグラフト重合層中の自由水が増加すると導電因子である水和アルカリイオンの移動性が上がることによるものと推論される。

## 文 献

- 1) 橋高重義：プラスチックの帯電防止, (1967), p.178 [日刊工業新聞社]
- 2) 導電性フィラーの開発と応用, (1994), p.325 [技術情報協会]
- 3) 筏 義人：高分子表面の基礎と応用(下), (1986), p.71[化学同人]
- 4) 森 浩治, 興石謙二, 増原憲一：鉄と鋼, 77 (1991), p.237
- 5) 瓜生敏之, 堀江一之, 白石振作：材料テクノロジー16ポリマー材料, (1984), p.133 [東京大学出版会]
- 6) L.Wiklander：Ann Royal Agr. Coll. Sweeden, 14 (1946), H71