

プラスチックフィルムのコロナ照射による結晶質の析出 (第1報)

伊藤 鎮 丹下 鎮雄 小島 憲三

The Precipitation of the Crystalloids by Corona Discharges on the Plastic Film's

Shizumi ITO, Shizuo TANGE, Kenzo KOJIMA

In recent years, with the progress of the high-polymer chemistry, many good physical, chemical and electrical characteristics of plastic materials were discovered and these are being studied in many fields.

Especially, by the ways of investigation of the mass changes of the sample by corona discharges and infra-red spectrometry and chemical analysis of the decomposed gases, many people investigated the corona deterioration of the plastic electrical insulation materials.

The mass changes of the plastic films by corona discharges shows a chemical and physical reaction which concludes the Ozonizing, Crosslinking, Polymerization and dissolution etc., by ozones and collision of the electrone.

Where, recently, we discovered the crystalline materials which are thought as the decomposed materials on a few plastic films by Corona discharges as poly-carbonate, polyethylene-terephthalate and cellulose-triacetate and the precipitation of these crystalline materials by Corona discharges depend on atmospheric conditions.

I 序

近年高分子化学の発展にともない物理、化学的および電気的諸特性の良好なプラスチック材料が多数開発され、各方面で研究が盛んである。

とりわけプラスチック電気絶縁材料のコロナ劣化については先輩諸氏の立派な研究報告⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾も数多くなされている。これらの多くは劣化の判定を重量変化、赤外線吸収スペクトルによる解析および分解ガスのガスクロ等を用いた分析などにより行っている。

コロナ照射による重量変化は、発生オゾンによる酸化、分解および電子線衝突等による架橋、切断などの化学的、物理的反応を端的に示すものである。

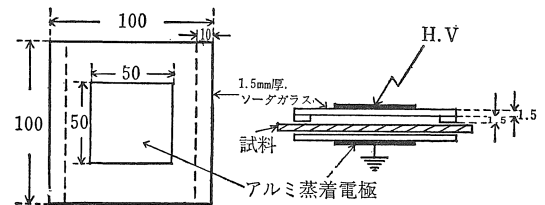
筆者等は最近、このプラスチックフィルムがコロナ照射によって、ある条件下で試料の分解生成物と思われる物質の結晶が試料表面に析出することを認めたのでその経過を報告する。

II 方法および使用電極

第1図に示すような仕様のオゾナイザー型平板電極を使用して0.05mm厚のフィルム状ポリカーボネートにコロナ照射を行った。

その時の外気条件（気圧、温度、湿度 etc.）印加電

圧、およびコロナ照射時間等と、試料表面に析出する結晶質の関係を顕微鏡写真により観察した。



第1図

III 各条件下の結晶

(1) 常態中のコロナ照射による結晶

写真1に示す結晶は試料を水洗後50°Cで熱気乾燥30分なし、24時間乾燥デシケーター中に保存したものを、印加電圧7.5KV、30分間コロナ照射により得たものである。

常態中のコロナ照射による析出結晶形は、棒状、板状および菱形状の3種類に大別される。これら結晶のうち菱形状のものは比較的短時間で安定し、大きさは大略一定であった。

また同一状態で、電極間を送風機で通風しながらコロ

ナ照射を行った場合には結晶質の析出はほとんど認められなかった。

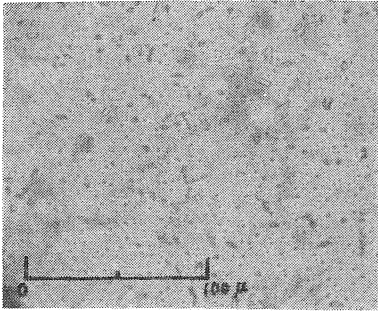


写真1 常態中のコロナによる結晶. 7.5KV30分照射

- (2) 常温, 大気圧の乾気中および高湿度中のコロナ照射による結晶

写真2は乾燥状態のデシケーター中に試料を挿入したオゾンナイザー型電極を24時間保持後, 印加圧7.5KVにて2時間コロナ照射を行ったものである。

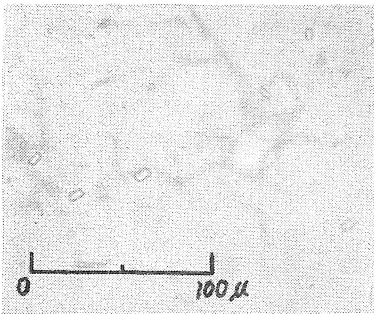


写真2 乾燥気中のコロナによる結晶7.5KV120分照射

写真1に比べ結晶形状は単調な短形ばかりであり発生密度も非常に少ない。

また写真2の全面に点在する小円穴は, 未照射の試料にくらべ, 密度の増大, 面積(約10倍)の拡大, 分布の均一化等よりコロナの電子線衝突による細穴かとも思われる。

- (3) 雰囲気温度と結晶

恒温槽中でコロナ照射を80°Cおよび100°C, 7.5KV1時間行ったが結晶質は得られなかった。

- (4) 印加電圧と結晶

常態中にて印加圧を25KVに上昇したところ結晶の成長速度が増加し, 写真1中に見られるような板状の大型結晶が生じやすかった。

- (5) コロナ照射時間と結晶

写真3は写真1と同一条件, 印加電圧7.5KVにてコロナ照射時間2.5時間のものである。

結晶は照射時間の増加にともなって, 面積, 発生密度が増加した。

- (a) 棒状(針状)結晶を生ずる(約15分)
 (d) 菱形状結晶が現われる(約30分)
 (c) 板状結晶を生ずる(約50分)
 (d) これら各形状の結晶は照射時間と共に成長し角が鋭くなり安定する(60分)

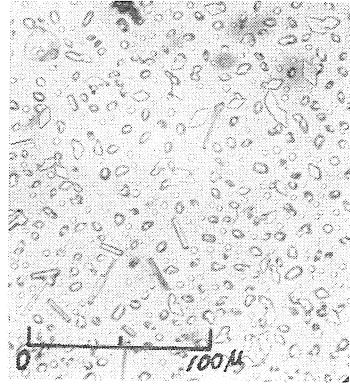


写真3 常態中コロナによる7.5KV150分照射

- (6) 加熱前処理と結晶析出

写真4は照射前に80°Cにて90分間加熱処理した試料を7.5KVにて常態中で30分間コロナ照射を行ったものである。

不定形の結晶が多く, 前述した棒状, 菱形状結晶へやがて成長するものと思われる。

これらは加熱処理により試料中の吸水分が蒸発したため結晶の成長が出来にくい状態にあると思われる。おな結晶質の発生密度もやや少ないようである。

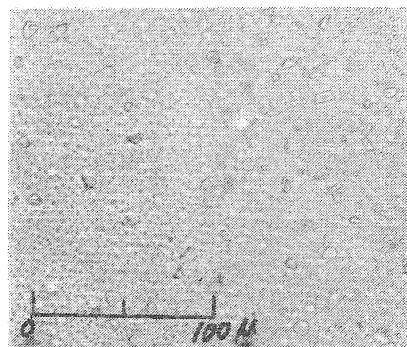
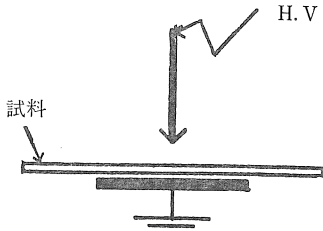


写真4 7.5KV30分照射

IV 針状電極コロナと結晶

第2図に示すような, 針端対平板電極を使用して同一シートより採取した0.05mmのポリカーボネートフィルムにコロナ照射を行った。写真5に電極直下の結晶を示すが, これらは電界の最強と思われる針端直下に高密度に

集中して析出した。これらはまだ照射時間が短かいため成長過程にあるものと思われる。したがって針状電極によってもオゾンナヰザ型平板電極と同様の結果になるものと思われる。



第2図 針状電極配置

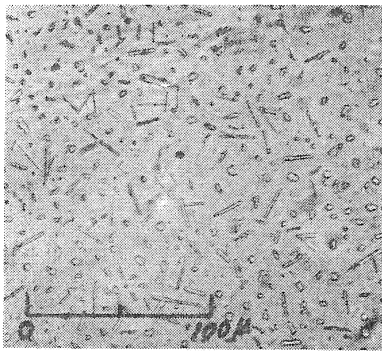


写真5 10KV 2分間照射

V ポリカーボネートのコロナによる分解

供試ポリカーボネートはコロナ照射によりオゾン酸化と電子線衝突を受けジフェニールと炭酸ガス等が分解生成するものと推測される, 試みに写真6にジフェニールをエタノールにて適当な濃度に溶解し, 大気中で再結晶させたものである。この結晶は形状, 大きさなどコロナ照射によりポリカーボネート表面に析出した結晶と非常に類似したものがある。

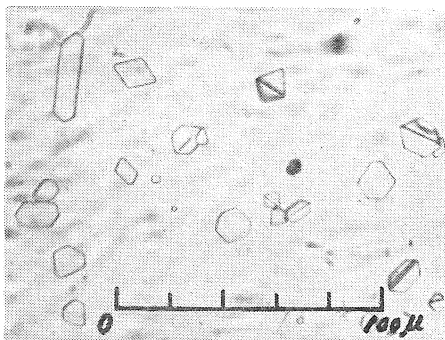


写真6 ジフェニールの結晶

VI 他のプラスチック材料のコロナ照射による結晶の析出

写真7, 8はルミラーおよびフジタックに15KVにて60分コロナ照射を行ったものである。

これらの材料が結晶を析出するには, ポリカーボネートより大きなコロナエネルギーが必要とされる。



写真7 ルミラーのコロナによる結晶の析出 15KV60分照射



写真8 フジタックのコロナによる結晶の析出 15KV60分

VII 外気状態とコロナ放電々荷量

IIIで述べた各状態におけるコロナ開始電圧および放電々荷量をリサーチ図形法で測定したので表Iに示す。

表 I

外気状態	コロナ開始電圧 KVmax	放電々荷量 クーロン/1/2サイクル
常 態 中	8.25	7.0×10^{-7}
乾 燥 気 中	7.50	9.6×10^{-7}
高 湿 度 中	コロナ発生微量のため測定不能	
高 温 中	80°C	7.25
	110°C	7.50
高 気 中		12.8×10^{-7}
		18.0×10^{-7}

以上放電々荷量よりIIIの結果を考察すると乾燥気中および高温度中の放電々荷量は常態中より大きく, コロナエネルギーは試料を劣化させるのに十分であると考えられるが, 結晶の析出はほとんど認められなく, 分解物は揮散するものと考えられる。したがって結晶の析出成

長には、雰囲気中の水分および試料中の吸湿度が大きく影響すると思われる。

Ⅷ ま と め

以上特にポリカーボネートのコロナ照射による分解生成物と思われる析出結晶について実験した結果を述べた、これらについて要約すると、高湿度中ではコロナ発生量が微量のため試料を劣化させるにいたらず乾燥気中、高湿度中においては放電エネルギーは十分であるにもかかわらず結晶の成長が困難であり結局常態中が一番結晶の析出が容易であることがわかった。

これら結晶質の析出については現在ポリカーボネート、ルミラー、フジタック等の試料に認めているが、他のプラスチックフィルムについても同様に、コロナ照射条件のいかによっては結晶質が析出するものと思われる。

しかしこの結晶質が未だ不明であるので、一般に云われているコロナ劣化にいかに対応するものであるか明らかでない。

今後この結晶の究明を行なうと共に放電々荷量と結晶との関係、あるいはポリエチレンその他に見られるコロナ照射による重量の一時的増加⁽⁴⁾⁽⁵⁾と結晶の関係等を他のプラスチック材料についても更に検討する予定である。

おわりに本学応用化学大学院学生稲垣慎二氏の御協力に感謝致します。

引 用 文 献

- (1) 堀井昭39電学連大S 6—3
- (2) 村上, 湯川, 安藤, 平井昭41電学連大 333
- (3) 岡本, 池田電学誌 85 1965
- (4) 関井, 鳳, 電学誌 85 1965
- (5) 岡本昭39関西支部連大S 2—3