(昭和 59 年 5 月 30 日受理)

液状ポリブタジエンの静電場内での変形挙動*

京都工芸繊維大学高分子学科 北尾敏男・基村雅洋・中西康之
木村良晴・谷口五十二THE DEFORMATION BEHAVIOR OF LIQUID POLYBUTADIENE
IN VARIOUS ELECTROSTATIC FIELDSBy Toshio Kitao, Masahiro Kimura, Yasuyuki Nakanishi,
Yoshiharu Kimura and Isoji Taniguchi(Department of Polymer Science and Engineering,
Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Kyoto, 606)

The deformation of a viscous liquid polybutadiene (LPB) drop in an electrostatic field was studied. Three types of electrodes, i.e., a thin plate, a single-needle, and a twin-needle electrodes, were employed in connection with a stabilized high voltage DC source. A PTFE-coated aluminum plate (a counter-electrode) was horizontally settled and connected to the above-mentioned electrode via the high voltage source. A drop of LPB was allowed to stand on the PTFE surface of the counter-electrode and one of the three electrodes was placed above the drop. The LPB drop was deformed responding to the magnitude of the electrostatic field and the deformation manner directly reflected the electrode employed. When the drop was placed between a couple of plate electrodes, it merely behaved as an insulator in a capacitor. The use of the single-needle electrode caused a deformation to doughnut-shaped drop. The most complicated deformation behavior was observed for the twin-needle electrode system: If a gap between the needles, d , was longer than the initial diameter of the drop, W_0 , the drop expanded in the direction perpendicular to the needle-to-needle direction. If d was shorter than W_0 , however, the expansion was more significant in the needle-to-needle direction than in its perpendicular direction. It is concluded that the coulombic forces, which act between charges stored or induced on the drop surface and the PTFE substrate, resulted in the deformation of the LPB drop.

(Received May 30, 1984)

1. 緒 言

前報¹⁾で、Tダイ押出製膜機のエアナイフの代りに針状電極を取付け、この電極に4kV以上の電圧を印加すると、Tダイから押出され溶融状態にある高密度ポリエチレンフィルムの幅が広がり、厚さが薄くなることを報告した。この幅の広がり、針状電極から生ずるコロナ放電により、フィルムの両面が帯電し、この電荷間に作用するクーロン力により走行フィルムが厚さ方向に圧縮さ

れる結果としてひき起されたものであると推定した。

本報は、この静電場内での高分子融体の変形挙動をより正確に解明することを目的とし、溶融ポリエチレンの代りに、室温で流動可能な液状ポリブタジエン(以下LPBと略記する)を用い、これを3種の構造の異なる電極内で変形させることにより得られた結果について述べる。

2. 実 験

2.1 供試物

前報¹⁾では、Tダイから押出された溶融状態の高密度ポリエチレンフィルムが静電場を通過する際の変形挙動を検討したが、実験をモデル化して測定をより容易にする目的で、液状ポリブタジエン(日本ゼオン Poly-oil 130)

*本報文を「静電場内でのフィルム成形第2報」とする。
This paper is the part II of the series of the studies entitled "Flat-Film Processing in Electrostatic Field".

に少量の顔料を添加したものを使用した。

2.2 電 極

3種の電極を使用した。(1)厚さ0.03cm, 縦横ともに2.5cmのアルミ板を平板電極として使用した。(2)硬質透明塩化ビニル板(縦8cm, 横8cm, 厚さ0.3cm)の中央に、長さ2.6cm直径0.075cmの針を1本だけ植え単針電極とした。(3)同じ大きさの塩化ビニル板の中央線上に、同じ寸法の2本の針を種々の間隔で植え、これらの針を銅線で接続した。これを2針電極と呼ぶ。対電極には、一面をポリ4フッ化エチレンでコーティングされた、一辺の長さが10cmの正方形のアルミ板(PTFE-AL板)を使用した。実際のTダイ押出製膜実験では、クロムめっきした鉄ロールを接地して対電極としたが、LPBをアルミ板上に直接置くと、その表面エネルギーの差異のために、LPBはアルミ板上で拡がり液滴を形成しない。したがって、LPBより表面エネルギーの小さいPTFE面上にLPBを乗せた。

2.3 直流高電圧発生装置

岩田高圧研究所製の直流高圧安定化電源を使用した。陰極コロナに比して、陽極コロナは空气中に含まれる水蒸気などの影響が小さいとされている⁹⁾ため、直流電源には+30kVまでの電圧を発生し得る装置を使用した。また、本装置は、回路が短絡したり火花放電することにより過大電流が流れた場合には、安全装置が作動し、瞬時に電流が停止する機構を内蔵している。

2.4 測 定

実験装置の組立図を図1に示す。PTFE面が上を向くように対電極板を水平に設置し、その一端に銅線ケーブルをつなぎ、この先端を接地した。スポイドを用いてLPBをこの対電極板のほぼ中央に乗せた。PTFEの表面エネルギーはLPBの表面エネルギーよりも小さいので、

Fig. 1. A schematic representation of the apparatus used. A drop of liquid polybutadiene (LPB) is placed on a PTFE sheet covering an aluminum plate, which is grounded to complete an electric circuit.

これらの接触角は鈍角となり、LPBは速やかに一定直径の液滴となった。液滴の直径が約1cmになるよう滴下量を調節した。この時、液滴の高さは約2mmであった。

この液滴の上方に電極を設置した。電極針は下方にある液滴を指すようになっており、電極の位置は、前後左右さらには上下に可動となっている。カセットメータを使用して、LPB液滴の中心と電極の中心とが一致するように、電極の位置を調節した。電極は直流電源に接続した。これらの装置は(図1では省略されているが)、安全のためにポリメチルメタクリレート製の箱の中に納めた。ただし、液滴の動きを観察するために、この格納箱の前面と側面に必要最小限の穴をあけた。測定は室温でおこない、液滴の大きさはカセットメータで読み取った。

3. 結果および考察

3.1 平板電極

平板電極を用いた場合の液滴の変形挙動を図2に示した。印加電圧が低い場合には、図2, aに示すように、液滴は扁平な形をしている。印加電圧を高くすると、図2, bに示すように、液滴の直径が減少し、その高さが増大する。さらに電圧を高くすると、液滴は柱状を呈するようになり、やがて図2, cのように両電極間をつなぐ形となる。この間、当然のことながら、両電極間にコロナは観察されず、したがって電流はまったく流れなかった。

上方にあるアルミ電極に接した後、LPBは両電極間を往復するようになり、やがて両電極間に火花放電が起

Fig. 2. Side views of a LPB drop deforming between parallel plate electrodes. With increasing applied voltage E (a→b→c), the drop swells, elongates vertically (b), and finally reaches the counter plate (c).

り、高圧電源が停止し元の図2, aの状態に戻った。

このような挙動は、両電極がコンデンサーとなったことを示している。すなわち、アルミ板とPTFE-AL板とがコンデンサーを形成しており、この間に空気と、LPB液滴が絶縁体としてはいつていることになる。平板電極に正電圧を印加すると、LPBは電気的に分極を起し、その表面には負電荷が、またPTFEと接している底面には正電荷が誘導される。この誘導電荷量は、電圧とともに増加し、やがて液滴表面に蓄えられた負電荷とアルミ板上に印加された正電荷間に働くクーロン力が液滴の重量を上廻るようになると、液滴はアルミ平板電極に向かって吸い上げられる。アルミ平板電極上でLPBは電荷を失い対電極上に落下することになる。

このような原理を高分子の成形に応用した例としては、Larrondoら³⁻⁵⁾による電場内での溶融紡糸を挙げることができる。さらに、実用化されている例としては、インクジェット方式による印刷を挙げることができる。

3.2 単針電極

図3に模式的に示したように単針電極を用いた場合にも、印加電圧が低い場合には液滴は変形しなかった。電極の位置にもよるが、印加電圧が4~5kVに達すると、電極針の先端にグロー・コロナが観察されるようになり、液滴の中心部がわずかにくぼみ、その直径が大きくなり始める。印加電圧をさらに高くすると中心部のくぼみがより深くなり、やがて液滴は環状を呈するようになっ

Fig. 3. Side views of a LPB drop deforming between a single-needle electrode and a plate electrode as the voltage E increases (a→b→c). A concavity is formed at the central part of the drop (b) and the drop spreads at higher voltage (c).

た。この間液滴の外径は増大しつづけた。引き続き電圧を高くすると、ストリーマ・コロナ領域に達して環の外径は最大となり、最後に火花放電が起った。1本の電極針から生ずる電界は、陽極コロナの場合には、コロナが伸展し樹枝状コロナに生長するため、かなり広い範囲におよぶといわれている^{2,6)}。しかし、その電界内に強度分布が存在し、電極針の延長方向すなわち液滴の中心部の電場強度が最大であるものと考えられる。液滴の厚さはその中心部で最大となっているにもかかわらず、そこに付加される正電荷密度が最も大きく、したがって対電極表面の相当する部分に誘起される負電荷の密度も最大となるために、液滴の中心部にかかるクーロン力が最も大きくなり、液滴は周辺部に向かって押広げられ環状構造に変わってゆくものと推定される。

単針電極を使用した場合の印加電圧 E と LPB 環の外径 W との関係を図4に示す。図から W の変化は4つの領域に分けられることが明らかである。第1領域は、変形がまったく起らず ($dW/dE=0$) となる領域である。この領域内では、電極間を流れる電流も極めて少なく、電気工学的には暗電流領域と呼ばれている²⁾。 E が降伏電圧 E_y を越えるとグロー・コロナ領域に入り、 (dW/dE) は E とともに増加する。引き続き E を大きくすると、やがて (dW/dE) は一定値をとるようになる。この領域を第3領域とする。第4領域では、ストリーマ・コロナと呼ばれる電極針と液滴表面とをつなぐコロナが発生し、電流も増加するが (dW/dE) は減少し、 W は漸次一定値に近づく。一般的には、グロー・コロナにつづいてブラシ・コロナが現われるとされているが、本研究の場合には、電極針の先端から液滴表面までの距離が20mm以下であったために、ブラシ・コロナは観察されなかった。

D が小さい時にはこのような変化は比較的低電圧で起り、逆に D を大きくすると、各領域に相当する電圧も高

Fig. 4. Plots of the outside diameter of a LPB drop W against the voltage E applied at various single needle-to-drop distances, D . W and D are indicated in Fig. 3.

圧側に移ることが図4から明らかである。さらに興味深いことに、 D を大きくすると E_y が増加しコロナが発生しにくくなるが、第3領域の傾き(dW/dE)および第4領域の W が大きくなる。この事実は、電極間距離 D を長くするとコロナは発生しにくくなるが、コロナの拡がりが大きくなることを意味している。したがって、 D を長くした場合には、 D が短い場合に比して低印加電圧下では液滴の拡がりは小さいが、高電圧を印加するとより大きな拡がりを得られることになる。

3.3 2針電極

この電極を使用した場合には、液滴の初期直径 W_0 と電極針間の距離 d との大小関係により、液滴の変形挙動は異なった。

3.3.1 d が W_0 より大きい場合

W_0 を10mmとし、 d を15および20mmとした。また、電極針先端から液滴の初期メニスカスまでの距離 D は、15および20mmとした。

印加電圧 E が E_y を越えると、針端にグロー・コロナが発生し、LPB液滴は2本の電極針を結ぶ方向と直交する方向に伸びはじめる。図5は、このような液滴の形状の変化を直上からスケッチしたものである。すなわち、図5、aの円は液滴を表わしており、その上下に描かれた小円は電極針を示している。 E が E_y を越えグロー・コ

Fig. 5. Top views of a LPB drop deforming between a twin-needle electrode and a plate electrode as the voltage E increases (a→b→c). A pair of small circles represent the twin-needle electrode. Note that the distance between both needles d is longer than the initial diameter of the drop W_0 .

ロナが発生すると、図5、bに示したように、液滴は伸びはじめる。さらに E を大きくすると、ストリーマ・コロナが観察されるようになり、液滴はその中央部で分裂する。

このような変形挙動は以下のように説明することができる。すなわち、電極針からコロナ・シャワーとして運ばれてきた正電荷は対電極板の表面に蓄えられる。3.2項で述べたように、対電極板上の正電荷密度は電極針直下の点を中心としてほぼ円形に分布しており、その中心部で最大であり中心から遠ざかるにつれ次第に減少するものと推定される。本実験のように、2針電極を $d > W_0$ となるように取付けた場合には、コロナとして運ばれてきた正電荷の多くは対電極板の電極針直下の部分を中心点として蓄えられるが、その一部はLPB液滴の電極針に近い部分(図5、aでは液滴として描かれた円の上下の部分)にも蓄えられる。このようにして、電極板のPTFE上およびLPB液滴上に局所的に正電荷が分布するとともに、電極板のアルミ層の相当部分にも相当量の負電荷が誘起されることとなり、LPB液滴には次の三種のクーロン力が作用する。1)液滴上に蓄えられた正電荷と電極板中に誘起された負電荷間に働くクーロン引力 f_1 、2)液滴の2個所に蓄えられた正電荷間に作用するクーロン斥力 f_2 、および3)液滴上の正電荷とそれに隣接するPTFE上の正電荷間のクーロン斥力 f_3 が同時に液滴に作用し、液滴が変形するものと推定される。

電極針からの距離およびそれぞれの電荷間平均距離を考慮すると、 f_3 に比して f_2 は極めて小さいものと考えられる。したがって、液滴の帯電した部分は f_1 により厚さ方向に圧縮され拡がろうとする。しかし、電極針を結ぶ方向には f_3 が作用しているために動くことができず(むしろ f_3 により圧縮されて)帯電していない方向(図5、aでは横方向)にのみ拡がるものと推定される。

図6に、印加電圧 E と液滴の長さ L との関係を示す。 E が E_y を越え自続性コロナ領域に達すると、液滴の伸長がはじまり、 E の増大にともない L は単調増加する。また、電極針と液滴との垂直距離 D を長くすると、液滴の伸長速度(dL/dE)は大きくなった。この事実は単針電極の項でも述べたように、電極針から生じたコロナは針端から遠ざかるにつれ拡がった電界を形成していることを示唆している。したがって、 D が短い場合は、PTFE上にはより多量の正電荷がもたらされるが、LPB液滴上に到達する正電荷は比較的少なく、電荷間の斥力が小さくなり液滴は拡がりにくくなるものと推定される。

3.3.2 d が W_0 より小さい場合

単針電極による場合と類似した変形挙動を示す。図7に、変形の様子を模式的に示した。 E が E_y を越えると、

Fig. 6. The variation of the length, L of a LPB drop with voltage E applied between a twin-needle electrode and a plate electrode. The distance between both needles d is longer than the initial diameter of the drop W_0 ($=1.0$ cm).

Fig. 7. Side views of a LPB drop deforming between a twin-needle electrode and a plate electrode as the voltage E increases (a→b→c). Note that the initial diameter of the drop W_0 is longer than the distance between both needles d . The top view of the drop changes from circle to ellipse with the applied voltage.

電極針直下の部分がくぼみはじめ、液滴の拡張がはじまる。単針電極を使用した場合には、液滴の横断面は常に円であったのに反し、この場合には、電極針方向の拡がりの方が、それに直交する方向の拡がりよりも大となり液滴の横断面は円から楕円になった。 E を増しつづけると、電極針直下に生じたくぼみは生長し、やがて、連結し1個の長いくぼみとなった(図7, c)。

図8に、電極針先端から液滴表面までの距離 D を3mm

Fig. 8. A relation between the applied voltage E and the length of the major axis, W of the LPB drop elliptically deformed, as shown in Fig. 7, as a function of distance between the two needles d , which was chosen shorter than the initial diameter of the drop W_0 .

に固定し、電極針間の距離 d を4mmから8mmの範囲で変えることにより得られた結果を示した。 D および d を短かくした理由は、コロナのおよぶ範囲を液滴表面上に限定するためである。PTFE表面に電荷が蓄積されると、先述したように、液滴の拡がりに制約が生じ、拡張率が低下するとともに、拡張の再現性がとぼしくなった。

D が短いため、低電圧でコロナが発生し、 E_y は約3kVとなった。 d が大きくなるにつれ(dW/dE)が増大し、 W も大きくなった。 d が小さい場合には、2本の電極針により形成される電界の大きさは、単針電極を使用した場合に近づき、 d を大きくすると、電界がそれぞれ独立して形成されるためにこのような結果になったものと推定される。しかし、液滴は針を結ぶ方向のみでなく、それと直交する方向にも拡張された。しかし、この方向への拡がりは、針方向への拡がりに比して小さかった。

d が小さい場合には、液滴表面に印加された正電荷相互の反発により、液滴はより大きく拡張されるものと予想された。事実、LPBよりも粘性係数の低いヒマシ油を用いた同様な実験では、 d が狭くなるにつれ W の変化は大きくなった。恐らく供試物の粘度や導電性などにより変形挙動が異なるものと考えられる。

4. 結 論

自続性コロナが発生するとLPB液滴は変形されることが明らかになった。電極針を2本とし、それらの間隔 d を液滴の初期直径 W_0 より大きくすると、液滴は針方向と直交する方向に大きく伸長される。一方、 d が W_0 より小さい場合には、液滴は主として針方向に拡げられ楕円となる。恐らく、Tダイ押し出された熔融状態にある走行フィルムが拡幅される機構は、 $d < W_0$ の場合と同

じものと推定される。したがって、前報¹⁾で推定したように、走行フィルム表面に電荷が付加された結果として、その裏面に異符号電荷が誘導され、これらの間に作用するクーロン引力がフィルムを圧ばくしその幅が広がるものと考えられる。

このような、静電引力により変形が起るとするならば供試する高分子の電気的性質、ことにその導電性により変形度が異なると考えられる。また、同一の電気的性質をそなえていても、その溶融粘度によっても変形倍率が異なるはずである。このような見地から、種々分子量の異なる高分子を静電場でTダイ押し出し製膜し、その拡がりについて検討を試みることは大変興味深く思われる。

付記：本研究の一部は、繊維学会昭和58年度秋期研

究発表会(福井大学)において発表した。

文 献

- 1) 北尾敏男, 下原秀介, 中西康之, 山元一正; 繊維誌, **40**, T-241 (1984)
- 2) 鳥山四郎他; 改訂高電圧工学(標準電気工学講座, 第9巻) p. 46, コロナ社(1969)
- 3) L. Larrondo and R. ST. John Manley; *J. Polym. Sci., Phys. Eddit.* **19**, 909 (1981)
- 4) L. Larrondo and R. ST. John Manley; *ibid*, **19**, 921 (1981)
- 5) L. Larrondo and R. ST. John Manley; *ibid*, **19**, 933 (1981)
- 6) 原 大重; 高電圧現象, p. 57, 森北出版(1977)