一般報文

(平成6年6月20日受理)

エレクトレット不織布の添加物が
熱刺激電流に与える影響

東レ株式会社 繊維研究所 安藤 勝敏・近藤 五郎

Influence of Additives in Electret Nonwoven Fabric on Thermally Stimulated Current

Katsutoshi Ando and Goro Kondo

Fibers & Textiles Research Laboratories, Toray Industries, INC., 3-3-3 Sonoyama, Otsu City Shiga, 520 Japan

Abstract: Polypropylene fibers consist of a complicate higher-order structure and contain additives such as antioxidant, polar polymer and nucleating agent, hence, the origin of carrier traps is complicated. After carriers were trapped adequately into a nonwoven fabric by corona charging, the effect of additives was investigated by thermally stimulated current. As results, even a small amount of additives affected largely upon thermally stimulated current and enlarged the intensity of peak and the polarization charge. These phenomena may be the result of increase of physical and chemical traps formed by additives. The thermally stimulated current originated from trapped carriers and polarization of electret polypropylene fibers was found to closely concern with the molecular motion of polypropylene. Furthermore, the polarization charge increased by additives affected upon filter performance.

(Received June 20, 1994)

1. 序 論

ポリプロピレンエレクトレット不織布は半永久的に電荷を保持し、外部に対して電気的作用を及ぼすことから、フィルター、マスク、ワイパーなどの用途に用いられている。特に、フィルターは高捕集で低圧損を発揮することから将来の新フィルターとして期待されている。しかしながら、そのエレクトレット特性は通常のエレクトレット薄膜と異なり、繊維状であることから殆ど知られていない[1]。一般にエレクトレット化は絶縁物に高電圧を印加して行われるが、その機構は絶縁物の種類、電圧印加方法により大きく依存して単純ではない。絶縁物の電気分極の機構として、(a)原子分極、(b)双極子配向、(c)イオンの微視的な変位、(d)イオンの巨視的な変位、(e)電荷注入が提案されている[2]。ポリプロピレン(PPと略する)をコロナ荷電でエレクトレット化する場合、無極性ポリマーであることから(e)の電荷注入が主と考えられる。しかし、PP繊維は結晶、非晶質の複雑な高次構造を持ち、かつ酸化防止剤、有極性ポリマー、核剤などの多くの添加物を含むため、そのキャリアトラップ機構も複雑と考えられる。そこで、不織布にコロナ荷電して十分にキャリアをトラップさせて、これらの熱的解放によ

る熱刺激電流を測定して添加剤のトラップへの影響を調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は添加物の異なる表1のPPを用いて、メルトブロー法で繊維径 $2\mu\text{m}$ 、目付 $20\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み 0.14mm の不織布を作り、これをエレクトレット化して用いた。試料1は無添加で、試料2は酸化防止剤としてチマソープ944LD(ポリ[|(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)||(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペソジル)イミノ|ヘキサメチレン|(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ|]:CIBA-GEIGY社製)を50, 250, 1000 ppmと添加し、試料3は極性ポリマーとしてマレイン酸をグラフトしたポリプロピレン(GPPと略称する)を500, 5000, 10000 ppmと混合し、試料4は核剤としてアリルトリメチルシランを2, 10 ppm添加した。

2.2 エレクトレット化法

図1にエレクトレット化法を示す。アース電極上にPP不織布を置き、5 cm離れたところから先端の尖った直径3 mm、長さ9 mmの針電極1本に40 kVを

Table 1 Properties of Polypropylene Containing Additives

Sample	additive	Melt flow rate ^{a)}	Time of half crystallization ^{b)}	Molecular weight dist. ^{c)}	Degree of crystallinity
1	Non-additive	70	1.2	5.7	59.4
2	Antioxidant	68	1.2	5.5	59.4
3	Polarpolymer	63	3.1	6.3	65.3
4	Crystallized nucleus agent	53	1.0	7.3	68.7

^{a)} ASTM D1238, ^{b)} time to achieve half crystallization at 125 °C

^{c)} M_W/M_N (M_W : weight average molecular weight, M_N : number average molecular weight)

Fig. 1 Apparatus for forming electret nonwoven fabric by corona charging. **Fig. 2** Apparatus for measuring thermally stimulated current.

室温にて1分間印加して試料内にキャリアを十分にトラップさせた。PP フィルムの場合は、 $-10 \sim -30$ kV で印加した。

2.3 熱刺激電流測定

図2の装置で熱刺激電流(TSCと略する)を測定した。試料を電極間に挟んで短絡した後に、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温しながら発生する脱分極電流をエレクトロメータ(アドバンテスト社製 TR8562)で測定し、その温度と電流量をパソコンに取り込んで関係曲線を求めた。図の電流方向は接地電極から荷電面に流れる方向を正とした。

2.4 フィルター性能測定

図3にフィルター測定装置を示す。濃度0.01%のポリスチレン標準ラテックス(日本粉体工業会製)をコロソ

Fig. 3 Apparatus for measuring filter performance.

ン・アトマイザーで微粒化させ、水分を除去するためシリカゲル塔を通し、その乾燥微粒子を放射性物質 ^{241}Am で平衡荷電に調整して試料フィルターに送り込み、試料前後の粒子濃度をパーティクルカウンター(PMS製 LAS-X-CRT)で測定して捕集効率を求め、また圧力損失は試料前後の静圧をマンオメーターで測定して求めた。

3. 結果と考察

3.1 各試料の TSC スペクトル

表1示す添加物の異なるPPポリマーとその添加量を変えたエレクトレット不織布(以下EL不織布と略する)の1回目のTSC結果と、それを再測定した2回目のTSC結果を図4~7に示した。添加物を含まない試料1の1回目のTSCは 60°C 付近からヘテロ電流が増大し、 70°C と 150°C 付近に第1、第2ピークを示した。しかし、 150°C 付近の第2ピークは2回目のTSCにも現れることから熱平衡による伝導電流による寄与と考えられるので、 70°C 付近に現れるピークのみがこの場合のキャリア解放によるTSCとなる。酸化防止剤を含む試料2の1回目のTSCは 70°C と 150°C 付近に明確なビ

Fig. 4 Thermally stimulated current on electret nonwoven fabric of sample No. 1.

Fig. 5 Thermally stimulated current on electret nonwoven fabric of sample No. 2 with different antioxidant content.

ークを持ち、2回目のTSCを差し引いても十分に2つのピークは残る。また、添加量によってTSCの電流量が異なる。しかし、250 ppm以上では大きく変わらず飽和に達している。GPPを添加した試料3は2つのピークを示すが、第1ピークは明らかに他のピークとは異なる。すなわち、50℃付近から電流の増大が始まり、90℃付近ではピークに達し、それ以降125～135℃まではほぼ同一の電流を継続する。そして150℃付近に第2ピークを示す。添加量によって、TSCの電流量が増加する。核剤を含む試料4は試料2と同じように70℃と150℃付近でピークを示すとともに、わずかであるがピーク間で逆電流が認められた。添加量によって、TSCの電流量は少し大きくなる。このように添加物の種類と添加量によりTSCは大きく変化する。ここで、今回の不織布のTSCに見られるヘテロ電流は、PPフィルムには見られない不織布特有のものである。すなわち、PPフィルム(厚み12 μ m, 酸化防止剤入)の印加電圧を変えたTSCは図8に示すようにホモ電荷によるTSCを示し、電荷注入機構によるトラップと考えられる。これ

Fig. 6 Thermally stimulated current on electret nonwoven fabric of sample No. 3 with different polar polymer content.

Fig. 7 Thermally stimulated current on electret nonwoven fabric of sample No. 4 with different crystalline nucleus agent content.

に対して、不織布のTSCはヘテロ電荷によるTSCが見られるが、これは既に筆者ら[3]が明らかにしたように、不織布表面で逆電離放電が生じて、発生したヘテロ電荷が注入されたと考えられる。この場合、放電によるイオン移動の分極も考えられるので、PPフィルムについて空気の絶縁破壊電界(30 kV/cm)でのTSPC(図9)を求めて確認したが、室温でのイオン移動による分極は認められなかったことから、これについては考えなくてよいと思われる。次に、PPの分子運動性を調べるため代表として試料1の動的粘弾性測定から求めた $\tan \delta$ を図10に示した。3つのピークが認められ、低温側から β 、 α' 、 α 分散である。試料1～4の第1ピークは、 α' 温度に対応しているが、第2ピークは α 温度よりやや高めである。また、試料3の第1ピークの後半電流については後述するが、添加物のもつ極性基の配向による電流と思われる。次に、TSCの室温から160℃までの脱

分極電荷量 $Q = \int_{T_R}^{T_M} i dT$ (T_R : 室温, T_M : 融点)を求め

て表2に示した。添加物はQに影響を与えている。

3.2 Partial Heating

Partial Heating 法は部分的な温度領域で、試料の加熱および冷却を繰り返して TSC を測定し、各加熱時の TSC から initial rise 法を適用して活性化エネルギーを求める方法である[4]。この方法を用いて図4～7の代表的なピークの活性化エネルギーを表3に示した。無添加の第1ピークの活性化エネルギーが0.3 eV に対して、

Fig. 8 Thermally stimulated current on electret polypropylene film.

Fig. 9 Thermally stimulated polarization current on polypropylene film.

添加物を含む EL 不織布のピークの活性化エネルギーは第1ピークで0.6～2.2 eV、第2ピークで1.3～4 eVと深くなっている。試料3の第1ピークの初期の80℃付近の活性化エネルギーは0.9 eVであるが、それ以降の90～120℃の活性化エネルギーは1.0 eVであった。試料1の第2ピークの活性化エネルギーは伝導電流によるものであるのを除いた。

Fig. 10 Tan δ of dynamic viscoelasticity on polypropylene (sample No. 1).

Table 3 Activation Energy of TSC

Sample	Additive content (ppm)	Activation energy (eV)	
1	0	1st peak	0.3
		2nd peak	0.7
2	250	1st peak	0.6
		2nd peak	1.3
3	5000	1st peak	0.9
		1st peak	1.0
4	2	2nd peak	1.6
		1st peak	2.0
		2nd peak	4.2

Table 2 Relationship between Filter Performance and Depolarization Charge

Sample	Additive content (ppm)	Collection efficiency (%)	Pressure drop (mmAq)	Filter performance ^{a)}	Depolarization charge (C/cm ²)
1	0	74.5	1.33	1.03	0.68×10^{-10}
2	250	92.3	1.62	1.60	3.20×10^{-10}
3	5000	94.3	1.52	1.89	6.59×10^{-10}
4	2	80.1	1.35	1.20	1.45×10^{-10}

^{a)} filter performance = $-\ln P / \Delta p$ (P: penetration, Δp : pressure drop)

3.3 TSC と分子運動

図10からわかるように PP の分子運動性を示す $\tan \delta$ は3つのピークを持つ。低温側の β 分散は12℃付近に現れる非晶相の主鎖セグメントのミクロブラウン運動に対応し、 α' 分散は70℃付近に現れるスメチカ結晶緩和によるもので、また最後の α 分散は130℃付近に現れる単斜晶系結晶緩和によるものである。無添加の試料1において、TSCの第1ピークは、添加物を含まないもので、物理的トラップが熱的に解放されたものと考えられる。すなわち、スメチカ結晶の表層及び内部に、または結晶と非晶部との界面領域の空孔のような欠陥にトラップされたキャリアが熱的解放されたものと考えられる[5]。これに対して、試料2のヒンダードアミン系酸化防止剤を添加したものは、TSCピークにおいて2つのピークをもつ。第1ピークはスメチカ結晶に関係する分子運動によって解放されたものであるが、第2ピークは単斜晶系結晶の部分的融解によって熱的に解放されたものと考えられる。酸化防止剤の添加は、表3に示すようにトラップ深さを大きくしていることから、酸化防止剤のよる周辺部でのトラップ深さの増加、また化学構造(アミン基)に基づく電子親和力による化学的トラップの影響なども考えられる[6]。また、添加物の増加はピーク強度を大きくしてトラップサイト量を増やすが、250 ppm 程度以上では一定に達する。試料3の有極性材料GPPの添加もまた、同様に2つのピークを示す。第1ピークの立ち上がり部分は、試料1、2と同じようにスメチカ結晶に関係する物理的トラップの熱的解放によると考えられるが、それに続く曲線は第2ピークに起因するトラップ電荷が作る内部電界によってGPPのカルボキシル基が配向されたことによって生じたものと推定される。これについては、同様なことが高松ら[7]が報告されている。第2ピークは単斜晶系結晶に関係するところにトラップされた電荷の結晶の部分的融解に関係する熱的解放であり、強度が高く、またトラップも深くなるのはGPPによる境界領域でのトラップまたは極性基による化学トラップの影響も考えられる。試料4の核剤添加によるTSCもまた、2つのTSCピークを示し、添加物によって強度及びトラップ深さの増加が認められる。この原因は核剤に基づく結晶及び界面における深い欠陥とトラップサイトの増加によるものと思われる。また、第1ピークと第2ピークとの間でのホモ電流は、内部電界によって生じたイオンの変位、または双極子の配向がTSCの温度上昇により再解放されたものと思われる。このようにPP繊維中の添加物はTSC及びキャリアトラップの機構に大きな影響を与える。

3.4 捕集効率

図3の測定装置を用いて0.3 μm 粒子の捕集効率と圧力損失を求め、かつこれらの値からフィルター性能を表す性能指標を江見ら[8]の式1から算出し、脱分極電荷量Qとともに表2に示した。

$$\text{フィルター性能指標} = -\ln P / \Delta P \quad (1)$$

ここで、Pは粒子の透過率、 ΔP は圧力損失である。この結果、フィルター性能は脱分極電流量Qと関係していることがわかる。

4. まとめ

エレクトレット不織布の繊維中に含まれた添加物の影響を調べるために、異なる添加物を含むPPをメルトブロー法で不織布化して、これにコロナ荷電を十分に繊維中にキャリアをトラップさせ、TSCを測定したところ次のことが明らかとなった。

- (1) PP繊維中に添加された酸化防止剤、有極性ポリマー、核剤は物理的トラップと化学的トラップとして働きTSCに大きな影響を与える。
- (2) 添加物の種類と量はトラップ強度と深さに影響を与える。特に有極性ポリマーの添加は、特異なTSCを示す。これは、TSCの昇温過程で内部電界による配向分極が生じるためと考えられる。
- (3) TSCのピーク温度はPPの粘弾性特性に基づく分子運動と関係している。TSCの2つのピーク温度は粘弾性特性の α' 、 α 分散のほぼ一致するが、第2ピークは α 分散よりやや高めに現れる。
- (4) 添加物は脱分極電荷量を大きくしてエレクトレット不織布のフィルター性能を向上させる。

文 献

1. 小田哲治, 高橋 淳, 高橋 正, 静電気学会講演論文集, **87**, 355 (1987).
2. 静電気学会編, 「静電気ハンドブック」, オーム社 155 (1981).
3. 安藤勝敏, 近藤五郎, 静電気学会誌, **18**, 2, 119 (1994).
4. R. A. Creswell and M. M. Perlman, *J. Appl. Phys.*, **41**, 2365 (1970).
5. 安藤勝敏, 近藤五郎, 高分子論文集 '51, 12, 795 (1994).
6. C. Lacabanne and D. Chatain, *Makromol. Chem.*, **179**, 2765 (1978).
7. 高松俊明, 井上直史: 理化学研究所報告 **62**, 5, 179 (1986).
8. 江見 準, 金岡千嘉男, 大谷吉生, 第3回エアロゾル科学技術討論会要旨集, 226 (1985).