コロナ荷電によるクロロトリフルオロエチレン—エチレン共重合体エレクトレット不織布の帯電特性

東レ繊維研究所 安 藤 勝 敏

東レ繊維研究所 近 藤 五 郎

東レ繊維研究所 菅 埜 幸 治

Charge Properties of Chlorotrifluoroethylene-Ethylene Copolymer Electret Nonwoven Fabric Produced by Corona Charging

Katsutoshi Ando, Goro Kondo, Kouji Sugano,

Fibers & Textiles Research Laboratories, Toray Industries, Inc., Sonoyama, Otsu

1. 緒 言

エレクトレット不織布は低圧力損失で、高捕集効率を示すことから、フィルター材料として用いられるようになりつつある。素材には加工性とエレクトレット性から通常ポリプロピレンが用いられる¹⁾。しかしながら、ポリプロピレンは温度上昇とともに電荷減衰があり、十分なエレクトレット材とはいえない。そこで、最近、共重合フッ素ポリマーとして開発された融点の高いクロロトリフルオロエチレン—エチレン共重合体を不織布化して²⁾、より安定なエレクトレット不織布を造る可能性を検討した。コロナ荷電にてエレクトレット化を行い、その帯電特性を電荷図形、電荷減衰性、熱刺激電流特性、温度安定性から調べたので報告する。

2. 試験方法と試料

2.1 試 料

メルトブロー法で作成したクロロトリフルオロエチレン—エチレン共重合体不織布 (ECTEE 不織布と略称、融点225℃) を用いた。不織布特性は厚み0.18mm、目付け48g/m²、平均繊維径6μmで、繊維間には自己接着している。比較試料として、同法によるポリプロピレン不織布 (PP 不織布と略称)、厚み0.23mm、目付け40g/m²、平均繊維径3μmを用いた。

2.2 エレクトレット化法

図1の装置で90mm直径の試料をアース電極上において、先端のとがった半径3mm、長さ9mmの針電極1本に-10~-40kVの範囲で直流を印加してエレクトレット化を行った。電極と試料不織布の間隙は50mm、印加時間30sec、雰囲気条件20℃、65%RHである。

2.3 電荷図形

静電写真用の赤色プラストナー (キャノン, PC 20) と青色マイナストナー (キャノン, NP300R) を用いて不織布表面の電荷図形を描いた。

2.4 表面電荷密度

Wieder-Kaufmann 法³⁾を用いた図2の装置で、表面電荷密度 σ (C/m²) を測定した。測定電極 (直径50mm) を試料に接触させた後、スイッチを用いて短絡する。その後、スイッチを解放して徐々に電極を引き離しながら外部コンデンサー C_0 に蓄積される電荷を電位計で測定し、下式より表面電荷密度 σ を算出した。電極間に生じる内部コンデンサー容量は外部コンデンサーに比べて極めて小さいため (実測値、10pF) 無視した。

$$\sigma \text{ (C/m}^2\text{)} = C_0 \times V / S \quad (1)$$

C_0 : 外部コンデンサー用量 (68,000pF)

V : 測定電位差 (V), S : 測定面積 (m²)

Fig. 1 Method for producing electret

2.5 熱刺激電流 (TSC)

図3に示す熱刺激電流装置で、試料を電極間に挟んで短縮した後に $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温しながら温度-脱分極電流特性を求めた⁴⁾。TSCの電流方向は荷電面から接地電極に流れる方向を正とした。

2.6 粘弾性測定

測定機はセイコー電子(株)製の粘弾性測定システム(SDM5500, DM100)を用いた。厚み $50\mu\text{m}$ 、幅4mm、長さ50mmのECTFEフィルム試料を測定機に取り付け、曲げモードにて昇温 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数1Hz条件で測定した。この結果から動的粘弾性率 E' と動適損失率 E'' を求め、これから $\tan \delta (=E''/E')$ を算出した。

3. 結果と考察

3.1 表面電荷図形

図1の装置で印加電圧を変えてECTEE不織布にコロナ荷電を行って、エレクトレット不織布を作成した。この不織布の表面帯電分布を2.3に示す電荷図形法で調べた。代表的な図形として、印加電圧 -30kV の場合を図4に示す。長さ20~30mm、幅1mmのストリーマー放電痕が認められる。ストリーマー放電痕には負トナーが付着することから、不織布表面の極性は正であり、印加極性に対してヘテロ電荷となっている。放電していない部分には正トナーが付着することから、ホモ電荷である。このようなコロナ荷電によるストリーマー放電痕はPP不織布の場合も同様に発生している⁵⁾。これは、コロナ荷電で発生した電荷が不織布層内に蓄積され、蓄積電界強度が不織布の絶縁破壊強度を越えたときに生じる逆電離現象である。この逆電離現象は -10kV で開始し、 -45kV で火花放電が生じるまで続く。この現象により放電部分はヘテロ電荷となる。この理由は明白ではないが増田らの電気集塵における絶縁

Fig. 2 Method for measuring surface charge density

Fig. 3 Method for measuring thermally stimulated current

Fig. 4 Dust figure of ECTFE electret charged with -30kV

ダストの逆電離現象の研究によれば、放電後に反対電荷の発生が確認されている⁶⁾。同様なことがこの場合にも生じ、ホモ電荷の放電による消失後に、反対電荷であるヘテロ電荷が注入したものと考えられる。これに対して、未放電部分はそのままホモ電荷として残る。

3.2 帯電条件と電荷密度

この不織布表面の帯電状態をもう少し大きい面積(50mm径)で調べるため図2の装置で表面電荷密度で測定した。結果を印加電圧との関係で図5に示す。印加電圧が低いときは不織布表面の極性は明確

に分かれず表裏同極で、表面電荷密度も小さい。これに対して、印加電圧が高い時は不織布表面の表裏極性が明確に分かれてホモ電荷となり、表面電荷密度も大きい。これは、印加電圧が低いときは供給される電荷量も少なく、裏面からの補償電荷が十分に得られないためで、これに対して、印加電圧が高くなれば供給電荷量も多くなり、裏面からの補償電荷も多くなり明確なホモ電荷が現れると思われる。

3.3 電荷の減衰性、安定性とポリマーの熱特性との関係

電荷減衰を調べるため、 -40 kV で印加したECTFE 不織布の表面電荷密度の経日変化 V/V_0 (V : 経過後の測定電位, V_0 : 初期電位, 室温保存) を測定した。その荷電側表面の結果を図6に示す。電荷は室温では安定であり、電荷保持率はPP 不織布より優れている。次に、電荷熱安定性を2.5のTSCにより調べた。結果は図7に示すとおり、ホモ電流を示し340Kと400K付近にピークを持ち、印加電圧の増加により脱分極電流も順次多くなる。参考にしたPP 不織布のTSCも同様なピーク温度を示す。ピーク温度はポリマーの分子運動と関係することが予測されるのでECTFE ポリマーの $\tan\delta$ と温度との関係を2.6の粘弾性測定方法に従って調べた。結果は図8に示すように分子運動に基づく分散温度ピークが340Kと400K付近にみられる。両測定のピーク温度の一致は、TSCの脱分極電流が熱分子運動によって脱分極することを示唆している。TSCの第1ピークは主鎖のミクロブラウン運動と関係し、第2ピークは結晶緩和温度に関係すると思われる。すなわち、非晶中の欠陥部にトラップされたキャリアの熱的解放が第1ピークに現れ、そして結晶界面、すなわち結晶と非晶との界面にトラップされたキャリアが第2ピークに現れたものと考えられる⁷⁾。さらに、実際の熱的安定性を調べるためエレクトレット不織布を各種温度で処理(30min 間)して、処理後の不織布のTSCを測定し、下式から残留電荷量 Q を求めた。

$$Q = \int_{T_R}^{T_M} i dt$$

ここで、 i : 脱分極電流, T_R : 室温, T_M : 融点である。残留電荷量 Q を初期電荷量(室温) Q_0 で割った値を残留電荷量比 Q/Q_0 とし、この値と処理温度との関係を図9に示した。ECTFE エレクトレットの Q/Q_0 は380K (100°C) までは徐々に減少し、それ

Fig. 5 Relationship between applied voltage and surface charge density

Fig. 6 Surface charge retention of ECTFE electret in comparison with PolyPropylene electret

Fig. 7 Thermally stimulated current of ECTFE electret in comparison with PolyPropylene electret

以降急激に減少する。これに対して、PP エレクトレットは同傾向ではあるが、 10°C ほど急激な減少が始まる温度が早い。これは図8に示した $\tan\delta$ の第2ピークが示す結晶部の分子運動性と関係し、

Fig. 8 Viscoelasticity of ECTFE film in

Fig. 9 Relationship between change relation and treatment temperature

ECTFEの方が10℃ほどPPより高いことから説明できる。しかしながら、当初期待した融点ほどの差

(50℃)は得られなかった。これは、エレクトレットの熱安定性が粘弾性から求められるポリマーの分子運動性と関係するためである⁸⁾。

4. 結 言

コロナ荷電によるECTFE不織布の帯電特性を調べた。この結果、不織布表面でPP不織布と同じような逆電離現象の基づくヘテロ電荷の放電痕が認められた。帯電後の電荷は室温では長期的に安定であるが、処理温度を高くすると安定性は低下する。PPとの比較ではやや熱的には安定といえるが、融点差ほどの差はない。これはエレクトレット熱安定性がtanδで表されるポリマーの分子運動性と関係するためである。

文 献

- 1) 安藤勝敏, 高橋正矩, 富樫良一, 奥村由治; 繊維学会誌, 49, 6, 323 (1993)
- 2) Wadsworth, L.C. and Fagan, J.P.; Melt Blown Processing and Characterization of Fluoropolymer Resin, INDAT-EC '92, Ft. Lauderdale, FL, 1992
- 3) H. H. Wieder and Sol Kaufmann; J. Appl. Phys., 24, 2, 156 (1953)
- 4) 日野太郎; 電気学会誌, 96, 2, 109 (1975)
- 5) 安藤勝敏, 近藤五郎; 静電気学会誌, 18, 2, 119 (1994)
- 6) Senichi Masuda and Skira Mizuno; J. Electrostatics, 4, 35 (1977)
- 7) 高松俊昭; 繊維と工学, 2, 9, 649 (1969)
- 8) 安藤勝敏, 近藤五郎; 高分子論文集, 51, 12, 795 (1994)