

論 文

高周波コロナ放電による高分子フィルムの表面改質

黄 明 煥*, 田 嶋 泰 幸**

(1991年10月14日受理)

Surface Modification of Polymer Film by High Frequency Corona Discharge

Myung-Whan HWANG* and Yasuyuki TABATA**

(Received October 14, 1991)

A polymer film is well known to be able to accumulate a large amount of static electricity due to high electrical resistivity and to cause electrostatic hazards in industry. Some anti-static methods of the film have been studied to prevent the hazards. A surface modification of film by corona discharge is one of them because the corona discharge produces oxidants on the surface of film and decreases the surface resistivity due to moisture. The purpose of this study is to investigate the surface properties of films treated by high frequency corona discharge. Experiments were made about a few kinds of polymer films to evaluate an effect of the surface modification of films treated by high frequency corona discharge, and a surface resistivity, contact angle, surface tension and chemiluminescence of the film treated were measured. Results obtained from experiments were discussed from a view point of the anti-static effects by corona discharge treatment.

1. まえがき

高周波あるいは電力用高電圧ケーブル等でコロナ放電が発生すると、これによって絶縁被覆材料の物理的、化学的特性が変化する。これはコロナ放電によって生成された活性酸素、オゾン、酸化窒素等の放電生成物が絶縁被覆材料の表面に影響を及ぼすからである¹⁾。たとえば、活性酸素は試料の表面酸化、オゾンは末端極性基に作用を及ぼし、放電による生成物であるオゾニド及び有機酸等の酸化化合物が表面に生成される。さらに空気中の窒素によって微量の硝酸エスチルも生成されると報告されている¹⁾。

これらの放電生成物であるオゾニド、有機酸、硝酸エスチル等は、高分子材料の表面に付着すると、表面特性として親水性が増大するため、一般的には絶縁特性の劣化を誘発する原因となり好ましくない。しかし高分子材

料の表面が親水性になると、視点をかえれば、濡れ性、染色性等が向上したことになる。したがって、印刷工程ではインキの濡れ性を良くするために、コロナ放電による表面処理が実施されている²⁾。また、親水性は帯電防止に有益であるため³⁾、高分子フィルムに適切なコロナ放電処理を施すと帯電防止効果が期待される。

このような背景から、ここでは帯電しやすい高分子フィルムのコロナ放電による表面特性の改質を試みるため、その基礎実験を実施した。具体的には、各種の高分子フィルムのコロナ放電処理を行い、その表面の電気抵抗率、接触角、表面張力、化学発光強度 (Chemiluminescence, 以下、CLと略記する) 等、フィルムの表面特性について調べ、コロナ放電処理の効果について評価、検討した。

以下、これらの実験から得られた結果について報告する。

2. 試料とコロナ放電処理装置

2.1 試 料

実験に用いた試料は高分子フィルム（以下、単に試料と略記する）で、表1に示すように、低密度ポリエチレン2種類（以下、PE-A, PE-Bと略記する）、エチレンアセテート（以下、EVAと略記する）、ポリエチル（以下、PETと略記する）、ポリカーボネート（以下、PCと

キーワード：コロナ処理、高周波コロナ放電、高分子フィルム、表面改質

* 仁川大学校工科大学産業安全工学科（大韓民国仁川直轄市南区道朱洞 117）

Department of Industrial Safety Engineering, College of Engineering, University of Incheon, 117, Dowha-Dong, Nam-gu, Incheon, Korea

** 労働省産業安全研究所（108 東京都港区芝 5-35-1）
Industrial Safety Institute, Ministry of Labour, 35-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, 108 Japan

表1 実験に使用した試料

Table 1 Samples used in experiment.

| Sample | Surface resistivity (Ω) | Contact angle (deg) | Fraction of crystalloid (%) | Thickness (μm) | Code |
|----------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|
| Polyethylene-A | $3.5 \times 10^{16} <$ | 82< | 60 | 60 | PE-A* |
| Polyethylene-B | $3.5 \times 10^{16} <$ | 82< | 65 | 60 | PE-B* |
| Ethylene vinyl acetic acid | $3.5 \times 10^{16} <$ | 82< | — | 100 | EVA |
| Polyester | $3.5 \times 10^{16} <$ | 82< | — | 100 | PET |
| Polycarbonate | $3.5 \times 10^{16} <$ | 82< | — | 100 | PC |

Note : PE-A and PE-B (*) were supplied from different companies.

略記する)である。

ここで、試料は実験に先立ち、前処理として表面に付着している油分を始めとする汚れを除去するために、特級ベンゼンで洗浄し、さらに有機酸の溶解度が大きいエタノールで洗浄した後、室温で自然乾燥し、これを実験試料として使用した。

なお、表1に示すPEの結晶化度は複合型赤外分光光度計(島津製IR-27)を用い、ベースライン法⁴⁾によって吸光度を測定し、これから算定した値である。

2.2 コロナ放電処理装置

試料の表面処理に使用したコロナ放電処理装置は、定格周波数50kHzの高周波コロナ放電発生装置(春日電機製CG-102)である(図1参照)。このコロナ放電発生装置は直流をスイッチング素子によって高周波に変換し、それを高周波用の昇電圧トランジスタによって高周波高電圧を得るもので、放電電極は刃型状の黄銅製、電極長は110mmと200mmの2種類である。また、一方の対向電極は直径100mmの鉄製ローラーで、その表面は耐電圧、耐熱、耐オゾン性に優れた厚さ3.3mm、比誘電率3のシリコーンゴムによって覆われている。

試料は、図1に示すようにコロナ放電が発生している刃型状電極とローラ状電極の間(放電ギャップ1.5mm)を一定の走行速度で移動しており、この電極間を通過することによってコロナ放電処理が施される。ここで、刃型状電極の長さは試料の幅よりやや短いものが選択されている。

一方、コロナ放電による表面の均一処理には、電極に平行平板電極を使用し、直流あるいは商用周波数によるコロナ放電処理が適していると報告されている¹⁾。したがって、参考のために、厚さ1mmの耐熱ガラス板にシリコーングリースを用いてアルミニウム箔の電極(100mm×100mm)を張り付けた平行平板電極を試作し、直流あるいは商用周波数によるコロナ放電処理も試みた。ただし、この実験ではガラススペーサによって放電ギャ

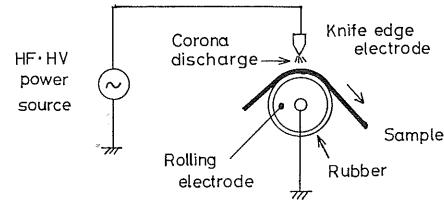


図1 コロナ放電処理装置の概要

Fig. 1 Outline of corona discharge generator for treating polymer films.

ップ1mmを設け、この間に高電圧を印加してコロナ放電を発生させた。

3. 試料の表面特性の測定

3.1 表面電気抵抗率の測定

PEを始めとする試料は、コロナ放電によって表面処理を施すと、酸化作用によって極性基が増加して親水性となる。その結果、水分の付着によって表面の電気抵抗率が小さくなると予想される。ここではその表面抵抗率を高抵抗計(YHP製HP-4329A)、電極には同心円板電極を用いて測定した。

なお、測定電圧は直流500Vであり、測定値は電圧を印加して2分後の値を採用した。

3.2 接触角及び表面濡れ張力の測定

試料をコロナ放電処理すると、イオンが表面に衝突するため表面が粗くなる。また、酸化による極性基の増大と相まって、試料の表面には液体を吸着して濡れやすくなる新しい界面が形成される。これを評価するために、ここでは接触角と濡れ張力を測定を行った。

前者は液滴法によって測定するため、最初試料を温度25°C、相対湿度80%の恒温恒湿槽内に約24時間放置した後、その表面に注射器を用いて直径1mm以下の液滴を作り、顕微鏡法接触角測定器(協和界面科学製CA-DT・A)を用いて測定した。また、後者はエチレンギリ

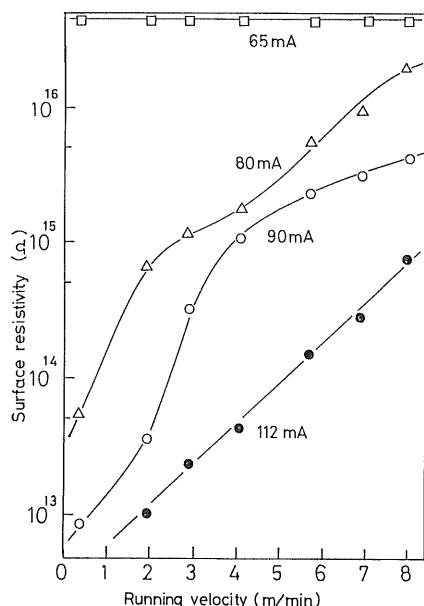


図2 コロナ放電処理された試料(PE-A)の表面抵抗率
(図中の数字はコロナ放電電流)

Fig. 2 Surface resistivity of sample "PE-A" treated by corona discharge.

コールとモノエチルエーテルの混合液から成る濡れ指数標準液(和光純薬製)を綿棒にたっぷり浸し、0.5秒間に6cm程度の速度で試料の表面に塗布した後、2秒経過した後にできる液膜状態の表面張力を自動表面張力計(協和界面科学製CBVP-A3)で測定した。

3.3 染色吸光度の測定

試料の表面がコロナ放電によって生じたオゾン、有機酸等の酸化化合物の作用によって活性化されると、試料の表面分子と液体分子との間では酸・塩基の相互作用によって、試料の濡れ性が向上すると推定される。この濡れ性を評価する尺度として、ここでは試料と塩基性染料との染色性に着眼⁵⁾、染色された試料の染色色線吸光度を調べた。

使用した染料は塩基性のもの(保土谷化学製、Victoria Pure Blue BOH)で、これによって60°Cの染色水溶液を予め用意しておき、その中に試料を10秒間浸漬させて染色した後、この試料の染色色線の吸光度を回折格子型光電比色計(島津製 Spectronics 20)を用いて測定した。

3.4 極微弱化学発光量(CL)の測定

高分子物質が酸素の存在する環境の中で加熱されると、酸化反応によって微弱なCLが現れる⁶⁾。このCLの量は約10⁻¹³W/cm²以下という極めて微弱な発光量であるが、発光量は表面の酸化状態と相関関係にある⁶⁾。

表2 コロナ放電処理された試料の表面抵抗率

Table 2 Surface resistivity of samples treated by corona discharge.

| Discharge current (mA) | Surface resistivity of sample (Ω) | | |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|
| | PE-A | EVA | PET |
| 65 | 3.5×10^{16} < | 3.5×10^{14} | 4.0×10^{15} |
| 80 | 3.5×10^{16} | 3.5×10^{13} | 2.2×10^{15} |
| 90 | 4.0×10^{15} | 3.5×10^{13} | 1.8×10^{14} |
| 112 | 8.0×10^{14} | 3.5×10^{13} | 1.3×10^{14} |

Note: Running velocity of sample is 8 m/min.

したがって、最近は高分子物質の熱安定性ならびに劣化状態(酸化の程度)等を判定する尺度としてCLが注目されている。

本実験でも短時間のコロナ放電処理によって変化した試料の表面特性を評価するために、試料を一定温度の空気中に設置し、そのときの1秒間あたりの発光量を化学発光強度計(東北電子産業製 Chemiluminescence Analyzer OX-7)を用いて測定した。

4. 実験結果

4.1 表面抵抗率

図2はコロナ放電処理を施したPE-Aの表面抵抗率を室温で測定した結果で、横軸は試料の走行速度である。図2によると、コロナ放電電流が小さいほど表面抵抗率は大きく、65mAで処理した場合は未処理試料とほぼ同じであった。しかし放電電流が80mA以上になるとそれが大きいほど、また、試料の走行速度が遅い(処理時間が長い)ほど表面抵抗率は減少しており、コロナ放電処理の効果が現れている。

このコロナ放電処理の効果は他の試料でもほぼ類似した傾向であり(表2参照)、放電電極1mmあたり約1mA以上の放電電流によって処理すると、表面抵抗率は1~2桁程度小さくなり、帯電防止効果に何らかの効果が現れると期待される実験結果が得られた。

4.2 接触角

図3はPE-Aの接触角を測定した結果で、これは一部のデータを除いて接触角は試料の走行速度とほぼ直線関係になっている。直線関係から外れる部分は、いずれも放電電流が大きく、かつ処理時間の長い場合で、これはコロナ放電処理に伴って発生した熱により試料が熱変形した影響であると推定される。特に、放電電流が112mAで、走行速度が2m/minと遅い場合は刃型状電極端の周辺に沿面放電が観測され、試料が熱変形を起こしたため、これも接触角に影響を及ぼしていると推察される。

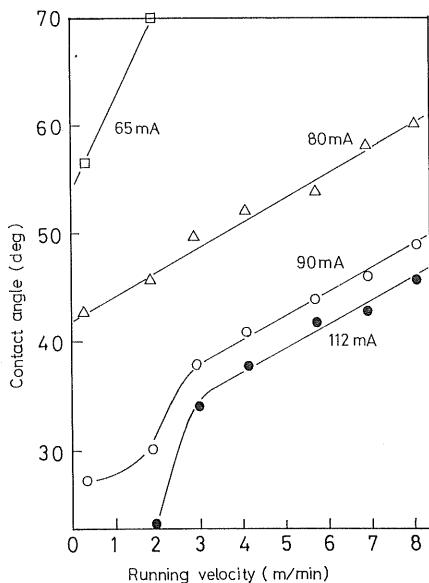


図3 コロナ放電処理された試料(PE-A)の接触角(図中の数字はコロナ放電電流)

Fig. 3 Contact angle of sample "PE-A" treated by corona discharge.

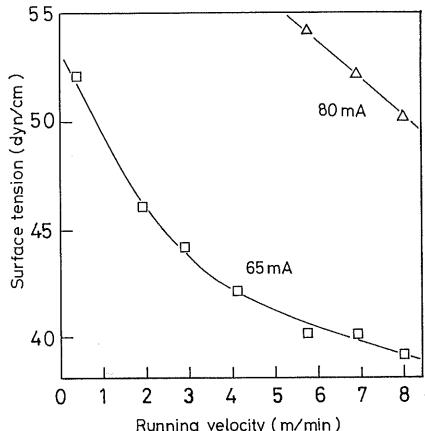


図4 コロナ放電処理された試料(PE-A)の表面張力(図中の数字はコロナ放電電流。未処理試料の表面張力は図6参照)。

Fig. 4 Surface tension of sample "PE-A" treated by corona discharge.

この接触角については、他の試料も EVA を除いて PE-A と類似した特性であったが、EVA ではある処理条件のときに接触角が最小となり、この条件から外れるといずれもそれが大きくなつた。

なお、いずれの試料とも放電電流が 65 mA 以下で、試料の走行速度が 8 m/min 以上になると、接触角は 80° 程度以上となり、また、その変化もほとんど認められず、未処理の試料のそれと同程度であることが判明し

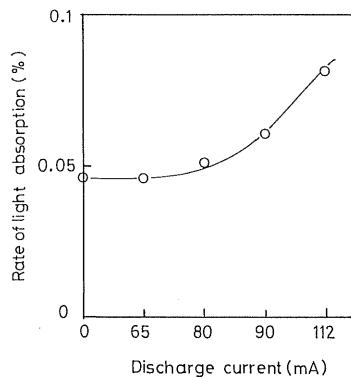


図5 コロナ放電処理された試料(PE-A)の染色色線吸光度

Fig. 5 Rate of light absorption of dyed-in-sample "PE-A" treated by corona discharge.

た。

4.3 濃れ性(表面張力)と染色吸光度

図4はコロナ放電処理したPE-Aの濃れ性を評価するために、3.2に示した方法によって試みた表面張力の測定結果である。ただし、市販されている試薬では表面張力が 54 dyn/cm までしか測定できなかったため、それ以上の値に対しては測定されていない。しかし図4によると、測定点が少ないものの、コロナ放電処理は表面張力の増大に大きく影響することは明らかである。

ちなみに、表面張力ではないが、これと相関関係にあると考えられる染色色線吸光度を3.3に示す方法によって測定した。その結果、走行速度 4 mm/min で処理した PE-A に対して図5に示す結果が得られ、コロナ放電処理を施すと染料の吸着性は間違いなく向上していることが裏付けられた。

なお、表面張力は試薬による測定範囲の制約から測定点に限りがあったため、参考までに高分子材料への影響が大きいと報告されている波長の短い紫外線⁷⁾(波長約 254 nm)を試料に照射し、この紫外線照射処理が表面張力へ及ぼす影響についても実験した。図6は試料から 6 cm 上方に 3 本の紫外線ランプ(東芝製 GL-15)を設置し、これによって紫外線照射処理(試料面での照射量は約 0.28 W/cm²)したときの各種試料の表面張力を測定した結果である。

図4と図6の結果を比較すると、コロナ放電処理は紫外線照射処理に比べて効果の大きいことが明らかである。PET、PC では紫外線照射処理によても効果が期待できるが、その他の試料ではコロナ放電処理の方が濃れ性の向上に有効で、これによって表面張力も大きくなることが判明した。

4.4 化学発光量

図7はコロナ放電処理した PE-A を大きさ 3 cm × 3

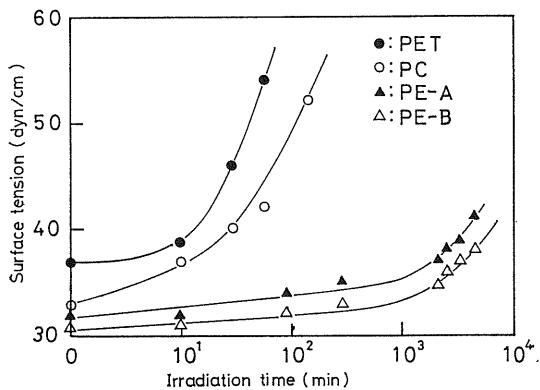


図6 紫外線照射された試料の表面張力

Fig. 6 Surface tension of samples irradiated by ultraviolet-rays.

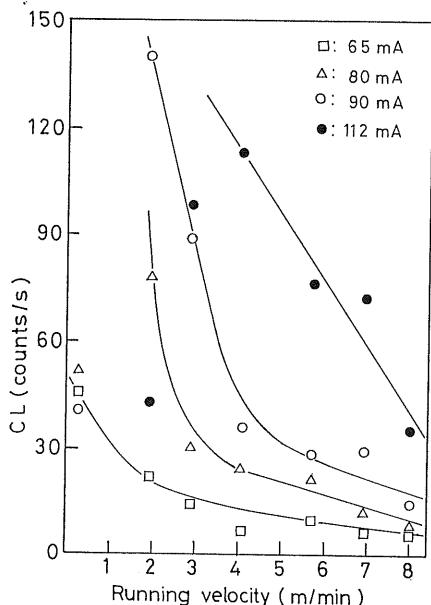


図7 コロナ放電処理された試料(PE-A)から放射されたケミルミネッセンスの量(図中の数字はコロナ放電電流)

Fig. 7 Chemiluminescence radiated from sample "PE-A" treated by corona discharge.

cmに切断し、この試料のCL発光量を霧潤気温度55°Cの中で測定した結果である。また、図8はPE-Aを90mAの放電電流によって処理し、その後の発光量の時間経過を霧潤気温度83°Cの中で調べた結果である。

これらの結果によると、発光量はコロナ放電処理の条件(放電電流、処理時間等)と相関があり、当然のことながら大きなエネルギーによって処理すると、試料表面の酸化作用が進展し発光量も大きくなっている。また、処理直後から約4日間程度の発光量は放電電流、走行速

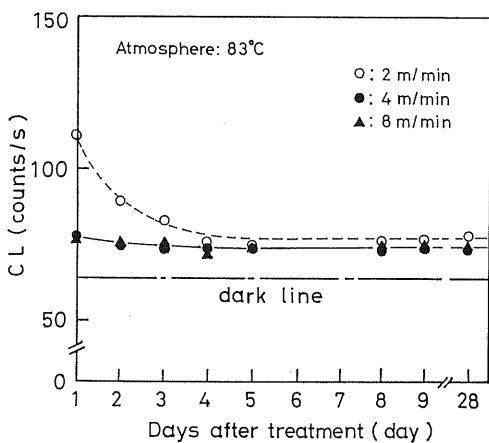


図8 コロナ放電処理された試料(PE-A)から放射されたケミルミネッセンスの量の経時変化

Fig. 8 Decay curves of chemiluminescence radiated from sample "PE-A" treated by corona discharge.

度等の処理条件に依存するが、その後はほぼ一定となり表面特性が安定になることを図8は示唆している。ただし、図7によると、PE-Aを放電電流112mAで処理したときにはデータにかなりのばらつきが生じている。これはPE-Aを霧潤気温度55°Cの中に設置したとき、それが波状に少し変形したためであり、これによって発光量が正しく測定されなかつたからであると推定される。

なお、処理条件と発光量との関係はPE-A以外の試料でもほぼ類似した傾向であった(表3参照)。また、CLによる表面特性の評価は、コロナ放電処理されたものに限らず他の方法によって処理されたものでも可能であり、表3には太陽光線に6時間暴露した試料の発光量についても、比較参考のために示してある。

一方、図9は参考のために、PE-Aを平行平板電極を用いて処理し、その発光量を測定した結果である。処理条件は試料表面の放電電流密度ができるだけ同じになるように、直流では±17kV、交流50Hzでは6kV(実行値)の電圧が印加されている。

発光量の測定は霧潤気温度83°Cで、先の条件とは多少異なるが、この処理でも処理時間(放電時間)の増大とともに発光量が増大しており、類似した傾向であることが明らかである。また、処理能力の点では直流よりも交流の方が大きく、表面特性の改質には交流によって処理する方が効果的であることを図9は示している。

5. 実験結果に対する考察

5.1 コロナ放電処理効果

図2、表2の実験結果から明らかなように、PEを始

表3 コロナ放電処理された試料から放射されたケミルミネッセンスの量

Table 3 Intensity of chemiluminescence radiated from samples treated by corona discharge.

| Discharge current (mA) | Intensity of chemiluminescence (Counts/s) | | | |
|------------------------|---|-------|-------|------|
| | PE-A | EVA-R | EVA-S | PET |
| 0* | 3.3 | 6.0 | 11.0 | 11.3 |
| 65 | 6.2 | 14.6 | 12.0 | 29.6 |
| 80 | 8.7 | 28.5 | 15.5 | 68.2 |
| 90 | 14.6 | 27.8 | 19.3 | 75.4 |
| 112 | 35.0 | 36.5 | 32.3 | 96.1 |
| Sun light** | 19.0 | 237.0 | 225.0 | 90.0 |

Note 1. Running velocity of sample is 8 m/min.

2. EVA-R and EVA-S show rough and smooth surface, respectively.

3. Asterisk (*) shows sample not treated by corona discharge.

4. Asterisk (**) shows sample irradiated with sun light for 6 hours in outdoor.

めとする高分子物質はコロナ放電処理すると、その表面抵抗率が減少する。これは冒頭に述べたように、放電によって極性基(OH)が増大したり、放電生成物である有機酸等の酸化反応生成物(CO, COOH等)によって表面特性が親水性になり、水の分子が付着、水膜が形成されやすくなるからである¹¹。

表面特性が放電処理によって上記のような親水性になることは、表面抵抗率に関する実験結果のみならず、本研究で実施した図4に示される表面張力、図5に得られている吸光度等の測定結果等もそれらを裏付けている。

注目すべきことは、高周波コロナ放電によって処理すると、高分子物質の表面改質効果が数秒というごく短時間の処理によって実現できることである。たとえば、図4と図6とを比較すると明らかなように、数秒のコロナ放電処理と同等な処理を紫外線照射によって得るには数万倍以上の時間を要する。また、図2を始めとする実験結果から明らかなように、表面特性(処理の程度)は放電電流あるいは処理時間(走行速度)を変えることによって比較的簡便に制御することもできる。

このように、帯電防止の目的で表面の電気抵抗率を小さく改質しようとすると、コロナ放電処理には上記のようないくつかの利点がある。それは放電生成物を始め種々の要因が相互に複雑に作用しているからであろうが、その主たる要因を実験結果に基づいて考察すると、それは以下に示すようにコロナ放電に伴う電子・イオンの作用と熱との相乗効果であると推定される。

電気抵抗率の減少に寄与する活性酸素、オゾン等は試料の表面に作用し、表面物質を分解、侵食する。その速度は一般に $0.3 \mu\text{m}/\text{h}$ 程度、また、その結果、表面に形成されるオゾニド層の進展速度は $0.07 \mu\text{m}/\text{h}$ 程度と報告されている⁸。しかしこれは室温における速度であり、これらの速度は化学反応であることを考慮すると、温度

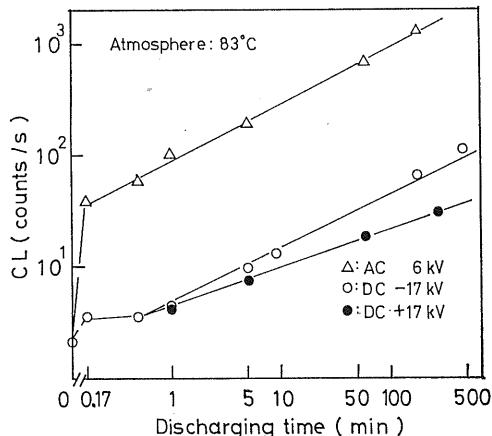


図9 平行平板電極でコロナ放電処理された試料(PE-A)から放射されたケミルミネッセンスの量

Fig. 9 Chemiluminescence radiated from sample "PE-A" treated by corona discharge between parallel plane electrodes.

の高い状態ではさらに大きくなると予想される。

ちなみに、コロナ放電では放電炎の中心部分の温度が $0.1 \mu\text{s}$ 以内に 880°K にも達するといわれており⁹、本研究においてもコロナ放電の処理時間が長いと試料が熱変形したこともある。また、処理時間がほぼ同じ時間になるように、試料を高速走行によって数回の繰り返し処理した結果と、低速走行で一度だけ処理したそれを比較してみると、表面抵抗率は前者より後者の方が小さく、試料の熱変形も後者の方に起こりやすいことが観測されている。したがって、コロナ放電によって生じた活性酸素、オゾン等の影響に加え、放電に伴って発生する熱も表面抵抗率の減少を始めとする高分子フィルムの表面改質には少なからず影響していると推定される。

5.2 表面特性改質効果の評価尺度

表面特性の改質効果を評価するため、ここでは表面抵抗率を始め、接触角、表面張力、染色色線吸光度等、種々の物理量の測定を試みた。しかしこれらの方法は從来から指摘されているように、それぞれ一長一短がある⁸⁾。

たとえば、放電電流 90 mA と 112 mA で処理した場合、接触角で評価すると大差がないが(図3参照)、染色色線吸光度ではかなりの差がある(図5参照)。これは後者の場合、処理とは無関係に、試料の製造段階において混入された添加物と染料との化学的結合によって染色されることもあるからである。

このような背景から、まだ余り試みられていないが、評価方法の一つとして本研究では CL に着眼した。その結果、発光量は放電電流 65 mA で処理した場合のごくわずかな表面特性の変化にも対応しており(図7参照)、検出感度の高いことが確認された。また、発光量と表面抵抗率とは全く独立ではなく、それらの間には相関関係があると思われる結果が得られた(図2、図7参照)。

このように、CL はコロナ放電処理による表面特性の変化ならびにその経時変化(図8参照)を始め、表面抵抗率を評価する場合の有効な尺度になるよう、表面特性の評価には有効な方法であると考えられる。特に、CL は表面の酸化作用に伴う発光であるため、本研究のようにコロナ放電処理によって表面に酸化反応生成物が形成されるものに対しては、その機構を裏付けるための手段として、また、その程度を評価する尺度としても有効な方法であると推定される。

6. 結 論

高分子フィルムの帶電防止を目的として、高周波コロナ放電処理によるその表面特性の改質を試みた。その結果、ここでは基礎実験であったが、本研究を通して以下に示す結果が得られた。

- (1) 表面抵抗率を小さく改質するには、放電電流が 65 mA 以下では余り期待できず、できれば 80 mA(放電電極の長さ当たりに換算したとき約 1 mA/mm) 以上の電流によって処理しなければならない。
- (2) コロナ放電処理による表面特性の改質効果は、直

流、商用周波数、高周波放電の順に大きくなる。また、処理効果はこれらの要因のほかに、試料の表面粗さにも依存し、EVA だけの実験結果であるが、表面の粗い方が滑らかな場合より高い効果が得られるようである。

- (3) 高分子材料はコロナ放電処理すると表面の電気抵抗率が減少し、処理方法によってはその値が 2 桁程度小さくなるため、この処理は帶電防止の目的にも有効な方法であると期待される。また、表面抵抗率は放電電流ならびに処理時間によって制御できるため、コロナ放電処理は帶電防止に有効な技術の一つである。
- (4) 表面特性の改質効果を評価するため、本研究では表面抵抗率、接触角、表面張力、CL 等、種々の測定を試みたが、放電によって表面に酸化反応生成物が形成され、これによって減少する表面抵抗率を評価するには、CL が高感度であり有効である。

謝 辞

本研究は労働省産業安全研究所で実施したもので、研究を進めるに当たり御討論戴いた産業安全研究所電気研究部主任研究官兎玉勉氏を始め、研究室の皆様、ならびに実験に御協力戴いた春日電機(株)鈴木輝男氏に、この紙面を借り謝意を表するとともに、心から御礼申し上げる。

参 考 文 献

- 1) 電気学会絶縁材料コロナ劣化専門委員会編：絶縁材料のコロナ放電による劣化(電学技報 No. 74), p. 34, 電気学会(1965)
- 2) P.B. Sherman: コンバーティック, 17 (1989) 14
- 3) 日本化学会編：表面の改質, p. 164, 学会出版センター(1984)
- 4) 日本分析化学会編：分析化学便覧, p. 1079, 丸善(1963)
- 5) 北原文夫, 渡辺 昌：界面電気現象, p. 279, 共立出版(1965)
- 6) 稲場文男：東北電子産業技術レポート, p. 1, 東北電子産業(1971)
- 7) 松田好晴：電学誌, 77 (1957) 827
- 8) 電気学会絶縁材料微小放電劣化調査専門委員会編：部分放電劣化(電学技報II部), p. 164, 電気学会(1984)
- 9) 井出文夫：高分子表面改質, p. 88, 近代編集社(1987)