

論 文

ポリマーエレクトレットの表面電荷に対する
消毒処理の影響

高 松 俊 昭*, 香 山 晴*, 深 田 栄 一*

(1977年12月14日受付)

Stability of Surface Charge on Sterilized Polymer Electrets

T. TAKAMATSU,* S. KAYAMA* and E. FUKADA*

(Received December 14, 1977)

The stability of surface charge on polytetrafluoroethylene electret films with a thickness of 13 μm or 50 μm was investigated. Some films were polarized by applying d.c. electric field at 150°C, and others were polarized by using corona charging. The variation of residual surface charge with time and thermally stimulated current in these electrets were measured. Stability tests were carried out by the following procedures: (1) kept in a high vacuum chamber (10^{-6} mm Hg), (2) immersed into water, ethyl alcohol or hibitane solution (0.02% wt/V), (3) annealed at various temperatures, (4) sterilized in boiling water, or (5) sterilized by ethylene-oxide gas. The decay of surface charge was very small when the electrets were kept in the high vacuum, or exposed to steam-saturated atmosphere for a long time. But, the decay of surface charge was rapid when the electrets were soaked in water, ethyl alcohol, boiling water or hibitane solution. The direction of the depolarization current in the thermoelectrets was reversed at about 130°C and the current showed a peak at about 180°C. Most part of depolarization charge appearing below 130°C vanished when the electrets were soaked in water, alcohol, boiling water or hibitane solution. But the amount of depolarization charge appearing above 130°C was not influenced by the above treatments. It was found that the surface charge was hardly changed when the electret was sterilized by ethylene-oxide gas.

1. はじめに

最近、ポリマーエレクトレットの利用が盛んである¹⁾。そのうち、とくに生体材料としてマイナスに荷電したポリマー表面は抗血栓性を示すことから人工血管としての利用が考えられている^{2,3)}。また、生体の骨周辺にエレクトレットフィルムを巻いて放置しておくと、その周辺には仮骨が早く生成し、骨折治療の促進に明るい希望を与えていている⁴⁻⁶⁾。しかしながら、これらポリマーエレクトレットを生体内に埋入する際には、あらかじめ十分な消毒処理を行なわねばならない。現在、多くの消毒、殺菌処理方法が確立されている。これら通常用いられる消毒

処理によってポリマーエレクトレットの電荷がどのように変化するのかを明らかにしておかねばならない。

この報告は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を種々の方法で荷電したあと通常の消毒処理を行なったときの電荷の安定性に関する結果を述べるものである。

2. 実験

2.1 試料および分極方法

試料は日東電気工業株式会社より提供された厚さ 13 μm および 50 μm のポリテトラフルオロエチレンフィルム(各 A, B とする)を用いた。いずれも 3.7 cm 角の大きさに切り取り、そのうち、A(厚さ 50 μm)の一部は、その両面にアルミ箔で包んだ直径 2.8 cm の真鍮製電極を接触させ、150°C の温度で最大 $1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の

* 理化学研究所 (351 和光市広沢 2-1)

Institute of Physical and Chemical Research, 2-1,
Hirosawa, Wako 351, Japan

直流電圧を30分間印加し、その後、同じ電圧を印加しながら室温に徐冷して熱エレクトレットを作った。また、B(厚さ13μm)の一部は室温で四塩化炭素溶液に漬け、両面間に最大 $2\times10^6\text{V/cm}$ の電圧を印加して分極を行なった。また、残りのフィルムについてはアースした固定電極板上にのせ、フィルム面垂直上方10mmの位置に針状電極を支持し、両極間に6~9kVの直流電圧を30秒間印加してコロナ放電させフィルム面を荷電した。

2.2 表面電荷および熱刺激電流の測定

熱エレクトレットおよびコロナ荷電したフィルムの表面電荷は通常の静電誘導法を用いて測定した。また、これら荷電したフィルムを以下に述べる消毒処理を行なったあとの熱刺激電流(TSC)を昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ のもとで測定した。これらの測定法の詳細は別報と同じである²⁾。

2.3 電荷安定性

ポリマー・エレクトレットフィルムを以下に述べる種々の処理条件にさらしたあとの表面電荷の安定性を表面電荷密度測定によりしらべた。

- (1) 室温において両極を短絡状態または開放状態で 10^{-6}mmHg の高真空中に長時間放置
- (2) 湿度100%の雰囲気に時間を使って放置
- (3) 室温で水中に種々の時間浸漬
- (4) 室温で、エチルアルコール液(99.5容積%)に種々の時間浸漬
- (5) 種々の温度で加熱
- (6) 100°C の熱水中で煮沸
- (7) ヒビテン消毒液^{*1}に浸漬
- (8) エチレンオキサイド(E.O.)蒸気中で消毒処理^{*2}

3. 結 果

3.1 エレクトレットの表面電荷

図1は厚さ50μmのフィルムを 150°C で種々の一定電界強度(E_P)の下で分極した直後の初期表面電荷密度(σ_0)の値を示したものである。 E_P が $2\times10^5\text{V/cm}$ 以下では、 σ_0 の値は小さいが、それ以上で E_P の増加とともに σ_0 は増加し、 $E_P>6\times10^5\text{V/cm}$ で σ_0 は飽和状態に達している。電荷の符号はいずれもホモ電荷を示す。

*1 ヒビテン消毒液：グルコン酸クロルヘキシジンの0.02%水溶液が一般消毒剤として利用される。非イオン性界面活性剤を含有する。

*2 エチレンオキサイド(E.O.)ガス滅菌条件
オートクレーブのなかで温度 $40\sim50^\circ\text{C}$
E.O.ガス($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)圧力 $0.6\text{kg}/\text{cm}^2$
滅菌時間 2時間

その後空気とガス置換を4回くり返す
全所要時間 3.5時間

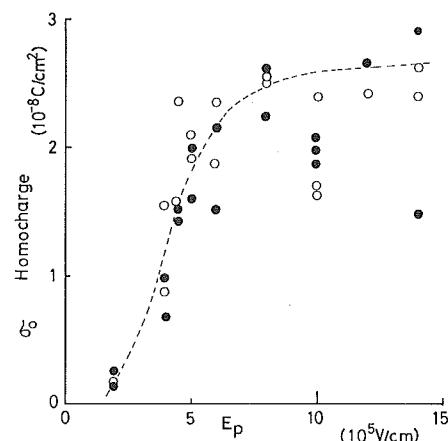


図1 PTFE(厚さ50μm)の印加電圧(E_P)と初期表面電荷密度(σ_0)の関係($T_P\sim150^\circ\text{C}$)

Fig. 1 Relation between surface charge density (σ_0) and polarizing electric field (E_P) in PTFE films. The polarizing temperature (T_P) is 150°C and the thickness of the film is 50 μm.

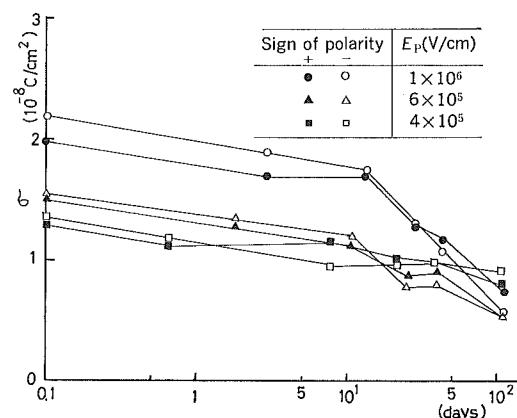


図2 PTFE熱エレクトレットの表面電荷(σ)の経時変化

図2は上記試料の表面電荷密度(σ)の時間変化を示した。分極後、約3か月経過したあとの σ の値は σ_0 の約半分近くに減衰しているが、比較的安定とみなせる。

図3は厚さ13μmのフィルムを四塩化炭素溶液中で種々の電圧を印加して分極したあとの σ の時間変化を示す。100日以内では σ の減衰はあまり見られない。

3.2 真空放置と表面電荷

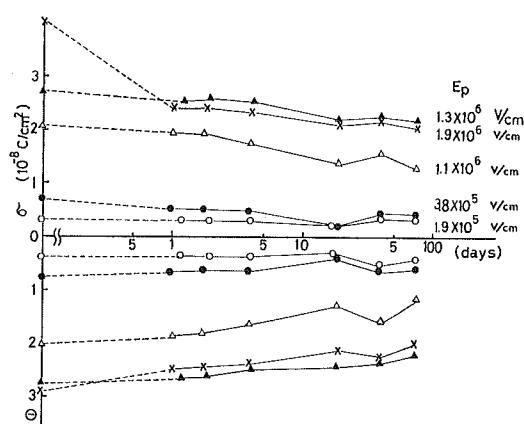
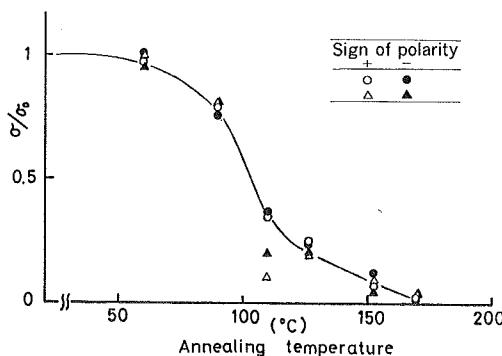
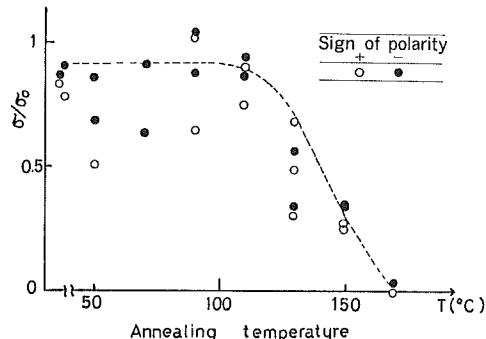
表1は厚さ13μmのフィルムを四塩化炭素中で分極したもの、および空気中でコロナ荷電したものと片面はアルミ箔と接触させるが、または両極とも開放状態にし

表 1 室温、真空中 ($\sim 10^{-6}$ mmHg) 20分放置によるエレクトレット電荷の変化Table 1 Charge stability of electrets after being kept for 20 min. (in a vacuum chamber ($\sim 10^{-6}$ mmHg) at room temperature)

Thickness [μm]	Poling condition poled by d.c. field in CCl_4 solution	Surface charge density			
		before treatment σ_0 [C/cm ²]	after treatment(1)* σ_1 [C/cm ²]	σ_1/σ_0 [%]	after treatment(2)** σ_2 [C/cm ²]
13	$E_p = 1.5 \times 10^6 \text{ V/cm}$	$+1.1 \times 10^{-8}$	$+9.2 \times 10^{-9}$	84	$+9.2 \times 10^{-9}$
	$t_p = 170 \text{ min}$	-1.0×10^{-8}	-9.2×10^{-9}	92	-9.0×10^{-9}
13	$E_p = 7 \times 10^6 \text{ V/cm}$	$+3.0 \times 10^{-9}$	$+3.0 \times 10^{-9}$	100	$+3.0 \times 10^{-9}$
	$t_p = 90 \text{ min}$	-2.3×10^{-9}	-2.3×10^{-9}	100	-2.3×10^{-9}
13	Poled by corona charging				
	$V = 10 \text{ kV}$	$+1.4 \times 10^{-8}$	$+1.1 \times 10^{-8}$	79	$+1.0 \times 10^{-8}$
	$t_p = 30 \text{ s}$	-1.3×10^{-8}	-1.1×10^{-8}	85	-9.3×10^{-9}

* One side of the electret surface was contacted with an aluminum foil and the other side was open.

** Both sides of the electret surface were open for both cases.

図 3 四塩化炭素溶液中で分極した厚さ 13 μm フィルムの表面電荷 (σ) の経時変化 (極性の符号: ホモ電荷)Fig. 3 Time dependence of σ on the electret polarized in CCl_4 solution. The thickness of the film is 13 μm and E_p is $1 \times 10^6 \text{ V/cm}$.図 4 コロナ荷電した厚さ 50 μm のフィルムの表面電荷 (σ) と熱処理温度の関係Fig. 4 Temperature dependence of σ/σ_0 on corona-charged films. (The thickness of the film is 50 μm)図 5 厚さ 50 μm の熱エレクトレットの表面電荷 (σ) と熱処理温度の関係Fig. 5 Temperature dependence of σ/σ_0 on thermoelectrets. (The thickness of the film is 50 μm)

て 10^{-6} mmHg の真空中に各 20 分間放置したあとの σ/σ_0 の値を示す。ここで σ_0 は処理前の表面電荷密度であり、 σ は処理後の値である。各試料とも、高真空中に放置してもそれらの表面電荷の値はあまり変化しないことがわかる。

3.3 热処理温度と σ の関係

図 4 は厚さ 50 μm のフィルム面にコロナ荷電したあと、開放状態で種々の温度に 1 時間保ったあと室温に冷やしたときの σ/σ_0 の値を熱処理温度に対してプロットしたものである。ここで σ_0 は熱処理前の表面電荷密度、 σ は熱処理後の値である。熱処理温度が 70°C になると σ/σ_0 の値は減少し、170°C 以上ではほとんど零に近づく。100°C 付近では最も減少が大きい。プラスおよびマイナスの極性の差異は認められなかった。

図 5 は厚さ 50 μm のフィルムを 150°C, $E_p = 8 \times 10^5 \text{ V/cm}$ のもとで分極した熱エレクトレットの σ/σ_0 の値

を熱処理温度に対してプロットした結果である。コロナ荷電した場合にくらべて熱エレクトレットの電荷のほうが高温まで安定である。表面電荷は110°C以上で減衰はじめ、170°C以上で完全に消失している。

3.4 湿度 100% 霧囲気中における σ の変化

図6はコロナ荷電した厚さ13μmフィルムを水面に浮かべ相対湿度100%の霧囲気に放置したときの σ の経時変化を示す。 σ の値は時間とともにわずかに減少し、 $\sim 3 \times 10^3$ 分経過した時点では初期電荷の半分になる。

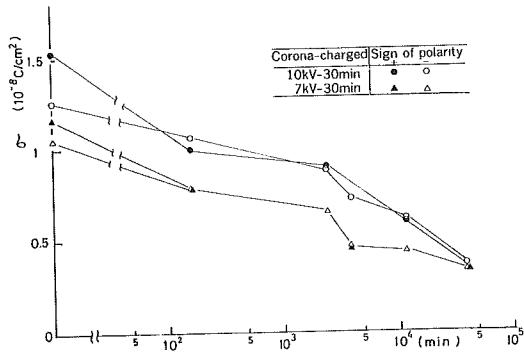


図6 コロナ荷電した厚さ13μmフィルムの相対湿度100%霧囲気における表面電荷(σ)と経過時間の関係

Fig. 6 Time dependence of σ on corona-charged films when the films were kept in steam-saturated atmosphere.

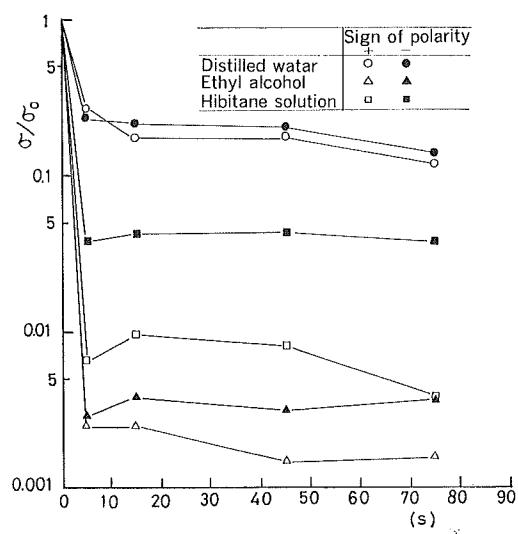


図7 コロナ荷電した厚さ50μmフィルムを水、アルコールまたはヒビテイン溶液に浸漬したときの浸漬時間と表面電荷(σ)の関係

Fig. 7 Time dependence of σ/σ_0 on corona-charged films when the films were immersed in water, ethyl alcohol or hibitane solution at room temperature.

3.5 水、アルコール、ヒビテイン溶液浸漬と σ の関係

室温でコロナ荷電した厚さ50μmのフィルムを室温で開放状態のまま蒸留水、エチルアルコールまたはヒビテイン0.02%溶液に浸漬したあと、外界に取り出し、表面に付着した液体を濾紙でふき取ったあとただちに表面電荷を測定した。図7は σ/σ_0 と浸漬時間の関係を示す。ここで σ_0 は浸漬前の表面電荷密度であり、 σ は浸漬後の値である。電荷は各溶液に5秒間漬けただけで著しく減少している。その後は浸漬時間の経過につれてゆるやかに減少する。電荷減衰の割合は、アルコール浸漬の場合が最も大きく、次いでヒビテイン液および水の順に小さくなっている。電荷の符号を見ると、マイナス極のほうがプラス極の電荷の場合にくらべて比較的安定であった。

図8は厚さ50μmの熱エレクトレットフィルムについて同種の実験結果を示した。電荷減衰の挙動は図7の場合に類似している。同じ浸漬時間についてコロナ荷電したものと、熱エレクトレットの電荷減衰の割合をくらべてみると、後者のほうが大きくなっている。とくにエチルアルコール中に漬けたものは、後者では両面ともにマイナス符号の電荷になった。

図9は四塩化炭素中で分極した厚さ13μmのフィルムを水中に10分間浸漬したあと、両極をアルミ箔で短絡し、室内で自然乾燥したときの σ の経時変化を示した。

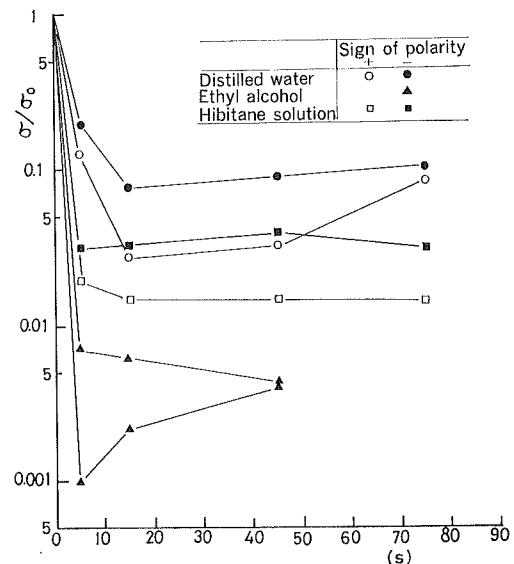


図8 厚さ50μmの熱エレクトレットを水、アルコールまたはヒビテイン溶液に浸漬したときの浸漬時間と表面電荷(σ)の関係

Fig. 8 Time dependence of σ/σ_0 on thermoelectrets when the films were immersed in water, ethyl alcohol or hibitane solution.

σ の値は乾燥が進むにつれてしだいに増加してゆく。同様な結果が厚さ 50 μm の熱エレクトレットの場合でも観測された。

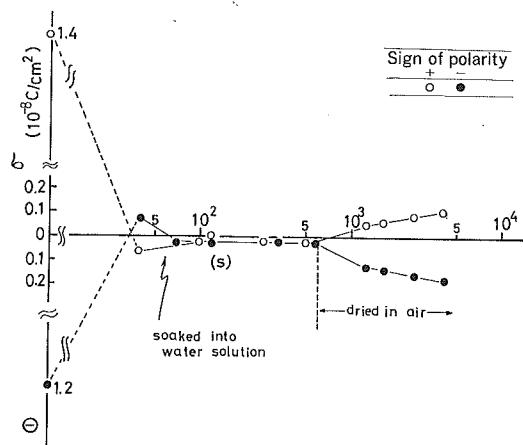


図 9 四塩化炭素液中で分極した厚さ 13 μm フィルムを水中浸漬、のちに乾燥したときの経過時間と表面電荷 (σ) の関係

Fig. 9 Time dependence of σ on the electrets, polarized in CCl_4 solution, soaked into water at room temperature and dried in air. (The thickness of the film is 13 μm)

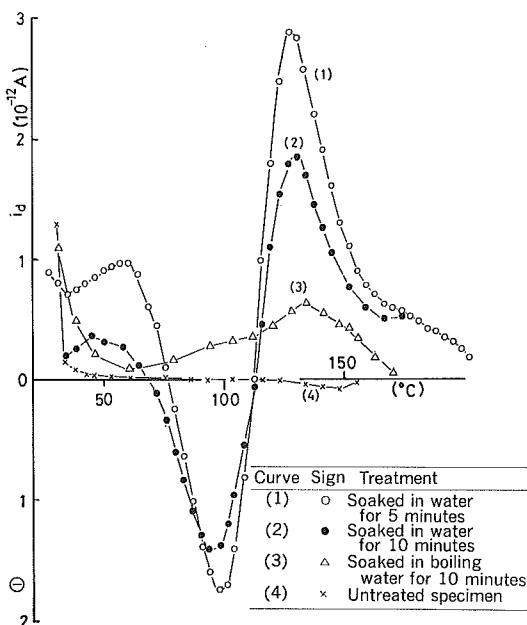


図 10 コロナ荷電した厚さ 50 μm フィルムを室温で水中浸漬(10分間, 昇温速度(β)~ $2^\circ\text{C}/\text{min}$)または沸騰水に浸漬(10分間)したあとの熱刺激電流曲線

Fig. 10 TSC curves on corona-charged electret films after the films were soaked in water at room temperature or boiling water. (The thickness of the film is 50 μm . The heating rate is $2^\circ\text{C}/\text{min}$)

なお、厚さ 50 μm の熱エレクトレットを室温でヒビデン溶液に 20 分間漬けたとの残留電荷は、浸漬前の値の 2 %程度であったが、これを室内で乾燥しても σ の回復はあまり起らなかった。しかしながら、 10^{-6}mmHg の真空中で乾燥すると、しだいに電荷は回復していくのが認められた。

3.6 热刺激電流 (TSC)

図 10 はコロナ荷電した厚さ 50 μm のフィルムを室温で水中に 5 分間浸漬した場合、または水中で 10 分間煮沸したあと、両面に液体パラフィンを薄く塗り、電極と密着させてから $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱したときの TSC 曲線を示す。コロナ荷電後、水中に漬けたものの TSC 曲線の形は複雑で、温度域によっては電流方向が変化している。水中煮沸したもののは電流方向は温度依存性がなく 140°C 付近で電流がピークを示した。

図 11 は厚さ 50 μm の熱エレクトレットフィルムを室温で水中、またはヒビデン溶液に 25 分間浸漬したとの TSC 曲線を示した。脱分極電流 (i_d) は 130°C 以上で方向を変え、 177°C 付近でピークを示したあと減少している。

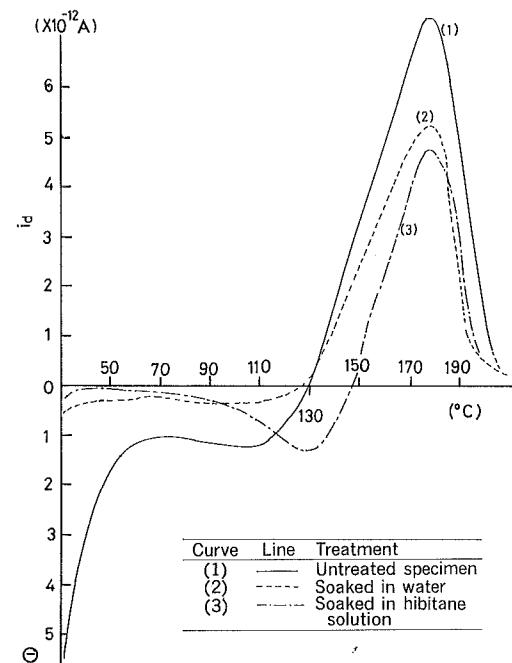


図 11 厚さ 50 μm の熱エレクトレットを水中またはヒビデン溶液中に 25 分間浸漬したとの熱刺激電流曲線 ($\beta \sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig. 11 TSC curves on thermoelectret films after the films were soaked in water or habitan solution for 25 minute.

表 2 エチレンオキサイドガス処理による表面電荷の変化

Table 2 Charge stability of electrets sterilized in ethylene oxide gas.

Thickness [μm]	Poling condition	Surface charge density before sterilization σ_0 [C/cm ²]	Surface charge density after sterilization σ [C/cm ²]	σ/σ_0 [%]
13	Poled in CCl ₄ solution $E_p = 1 \times 10^6$ V/cm $T_p = R.T.$	+2.4 × 10 ⁻⁸ -2.2 × 10 ⁻⁸	+1.9 × 10 ⁻⁸ -2.0 × 10 ⁻⁸	80 91
50	Poled in air $E_p = 4 \times 10^6$ V/cm $T_p = 150^\circ C$	+7.9 × 10 ⁻⁹ -6.5 × 10 ⁻⁹	+6.4 × 10 ⁻⁹ -6.0 × 10 ⁻⁹	81 92
50	Poled in air $E_p = 1 \times 10^6$ V/cm $T_p = 150^\circ C$	+1.9 × 10 ⁻⁸ -1.9 × 10 ⁻⁸	+1.7 × 10 ⁻⁸ -1.7 × 10 ⁻⁸	90 90

3.7 E.O. ガス消毒殺菌

表2はさまざまな厚さのエレクトレットフィルムを両極を開放状態でE.O.ガス中に2時間放置して殺菌処理を行なったあと、それらの表面電荷をはかった結果を示す。ガス消毒を施したとの電荷残存率は、いずれも80%以上であり、十分に電荷が保存されていることが認められた。

4. 考 察

エレクトレットの表面電荷密度(σ)の大きさは Paschen 則によって決まることが知られている。そのため、圧力を減少すると σ の値は外界への放電によって減少する⁸⁾。Draugh らは、マイラーやポリスチレンフィルムを空気中で分極してエレクトレットを作り、これらを減圧下にさらすと σ の値が急激に減少することを認めた。この理由を彼らは次のように説明している。分極時にイオン化した酸素、窒素や水分子が試料表面に吸着してトラップされ、表面電荷の一部分を形成する。このものを減圧下に保てば、これらのイオン種は試料表面から脱着し、その分だけ電荷の減衰を起こす⁹⁾。しかし、この説明はわれわれのPTFEフィルムエレクトレットの場合にはあてはまらない。本研究結果は、電極から注入された電子または正孔がポリマー表面に安定な状態としてトラップされ、減圧処理では取り去ることができないことを示している。

ポリマーイエクトレットの熱安定性に関してはいくつかの報告がある^{10,11)}。コロナ荷電したPTFEフィルムの場合、室温～170°Cの温度域において σ の値は100°C以上で著しく減少する(図5)。これに対して、熱エレクトレットの σ の値は120°C以下では、あまり減衰が起こらず、それ以上の温度域で減少してゆき、たんに室温でコロナ荷電した場合より表面電荷は熱的に安定なことを示している。PTFEの固有電気伝導率は、室温ではき

わめて小さいため、室温でコロナ放電によって注入された電荷はポリマー表面のみにトラップされて内部には侵入しにくいと考えられる。これに対して、熱エレクトレットの場合、分極温度が150°Cであり、電極より注入された電子や、電極とポリマー表面の空隙でコロナ放電で注入された電荷は、ポリマーの電気伝導率が高いために試料内部に拡散し、より深いトラップに捕えられて安定化されるものと考えられる。それゆえ、加熱にともない表面のみにトラップされた電荷にくらべて内部にトラップされた電荷のほうが熱的にはより安定となるであろう。

カルナウバ蠟エレクトレットを水に漬けると、その表面電荷は一時的に消失するが、両極を短絡して乾燥するとしている電荷は回復していくことが知られている¹²⁾。

Gemantはカルナウバ蠟エレクトレットの表面電荷が湿度によって敏感に変化すること、なお両極を短絡状態で十分に乾燥しておく限りほとんど電荷の減衰が見られないことを認めた。彼はエレクトレットの電荷が高湿度のもとで減衰する機構を微視的に見て、エレクトレット表面に水分子が吸着され、薄い水の層が形成される。それが電気伝導性膜のようになっていて、単純にはエレクトレット表面の電界をシールドするものと考えた。それゆえ、乾燥すれば水分子は脱着し、電荷はしだいに回復することになる。しかしながら、エレクトレットの両極を短絡することなく長時間、高湿度のもとに放置すると、水分子が試料に存在するときわめて小さい気孔を通して内部に侵入し、吸着され、荷電を半ば永久的に破壊するものと考えている¹³⁾。

ポリマーイエクトレットに対する湿度安定性に関する報告は少ない¹⁴⁻¹⁶⁾。Anderson らによれば片面を鍍金したFEP-テフロンフィルム面にコロナ荷電したあと、これらを0.01規定の食塩水、塩酸、またはカ性ソーダ水溶液、その他蒸留水や脱イオン性蒸留水に漬けて電荷の

表 3 水、沸騰水、ヒビテン液各浸漬後のエレクトレットの表面電荷変化

Table 3 Charge stability of electrets, soaked into water, boiling water or hibitane solution.
(The thickness of the electret film was 13 μm)

Poling condition	Surface charge before treatment $\sigma_0 [\text{C}/\text{cm}^2]$	Treatment	Time of soakage [min]	Surface charge after treatment $\sigma [\text{C}/\text{cm}^2]$	$\sigma/\sigma_0 [\%]$
Poled by corona charging	$+9.0 \times 10^{-9}$	Soaked into water at R. T.	10	$+4.0 \times 10^{-10}$	4.4
	-9.3×10^{-9}			-3.7×10^{-10}	4.0
Poled by corona charging	$+7.0 \times 10^{-9}$	Soaked into boiling water	10	$+1.5 \times 10^{-10}$	2.1
	-7.0×10^{-9}			-1.5×10^{-10}	2.1
Poled by d.c. field in air					
$E_P = 8 \times 10^8 \text{ V/cm}$	$+2.4 \times 10^{-8}$	Soaked into Sibitane solution	20	$+7 \times 10^{-10}$	2.9
$T_P = 150^\circ\text{C}$	-2.4×10^{-8}			-4×10^{-10}	1.7

減衰をしらべているが、そのうち電解質溶液中では電荷の消失が非常に早いことを見いだしている。しかし、脱イオン性蒸留水で洗浄したあと乾燥すると十分に電荷が回復してくることを認め、ポリマー表面の電荷は電解質溶液からの異種イオンの吸着によって、見掛け上消失したものと説明している¹⁷⁾。

われわれの実験ではエレクトレットの両極は開放状態であって、常に内部電界が働いている。図6に示したように、コロナ荷電した厚さ 13 μm のフィルムを相対湿度 100% の雰囲気に放置しておくだけでは、電荷の減衰は遅い。これはエレクトレット表面に水滴が凝縮しても、試料が疎水性のため、水滴間が離れておりポリマー表面の電気伝導率は増加せず、電荷の減衰は妨げられる。これに対して、完全に水中に没入したときには、エクレトレット表面は水の層で覆われ、ポリマー表面の電気伝導率は著しく増加し、表面にトラップされた電荷の大部分は再結合で消失する。そのうちの一部分は、水より供給される異種イオンを引きつけて、見掛け上中和化される。しかし、これらのフィルムを乾燥すると電荷はしだいに回復してくる。

エレクトレットをエチルアルコール液に浸漬すると、電荷の減衰量やその速度は水の場合にくらべて著しく大きくなっている。これはエチルアルコールの表面張力(18°Cにおいて $\gamma_L = 22.7 \text{ dyn/cm}$)が水 ($\gamma_L = 73.05 \text{ dyn/cm}$, 18°C)にくらべて著しく小さいため、ポリマー表面への浸透性、すなわち濡れが容易であることに起因しており、アルコール分子がポリマー表面に容易に侵入し、トラップされた電荷の遊離を促進するものと考えられる。

消毒液として知られるヒビテン溶液に漬けたエレクトレットの表面電荷は、水の場合にくらべて電荷減衰が早くなっている。これは、この消毒液には固体表面への試薬の濡れを高めるため界面活性剤が混入されており、電荷の減衰を促進するものと考えられる。これらの表面電

荷の一部分は、消毒液から供給される異種電荷と結合し、見掛け上消失するであろう。それゆえ、乾燥や脱気の処理によってこれら吸着したイオンが脱着すると、しだいに電荷は回復してくるものと考えられる。

表3はコロナ荷電、または熱エレクトレットの初期電荷密度、水、沸騰水、またはヒビテン液に 10~20 分間漬けたあとの残存電荷量の関係を比較のため示したものである。電荷減衰の割合はヒビテン液に漬けた場合が最も大きくなっている。

厚さ 50 μm の熱エレクトレットフィルムを室温で水またはヒビテン溶液に 20 分間漬けたあとの熱刺激電流曲線の結果を見ると(図11)，これらの溶液に漬けていないものでは、室温から 70°Cまでの温度域で脱分極電流(i_d)が温度の上昇にともないしだいに減少しながら流れ、70~110°Cの間でほぼ一定値を示す。さらに高温域で電流は減少し、方向を変えたあと 180°C付近でピークを示したあと減少している。これに対して、水またはヒビテン液に漬けたあとでは、室温 130°Cの温度域では電流はわずかしか流れない。さらに高温域で電流の方向を変え 180°C付近でピークを示したあと減少してゆく。

TSC の電流方向や大きさを考えると、ポリマーにトラップされる電荷の場所は2種類あり、そのうちの一つは 130°C以下で流れる電流で、ポリマー表面またはその近くの浅いトラップに捕えられた電荷の遊離により、近接電極に誘起した異種電荷との引力によってその電極方向に移動してゆく。他の種類は、130°C以上の高温で現われる電流で、比較的内部にトラップされた電荷である。これらが遊離すると、近接電極に誘起する電荷との引力は距離が遠いため弱く、試料内部へとさらに拡散移動することで電流方向の逆転が説明される。

熱エレクトレットを水、アルコールやヒビテン液に漬けると試料表面、またはその近傍にトラップされていた電荷は消失するが、試料内部にトラップされた電荷はほとんど溶液の侵入が起こらないので安定に残存するもの

と考えられる。

脱分極電流 (i_d) の対数を絶対温度の逆数 ($1/T$) に対してプロットすれば、 $\ln i_d = C - \Delta E/kT$ の関係式よりイオントラップの深さ (ΔE) が求められる¹⁸⁾。ここで C は定数、 k はボルツマン常数である。130°C 以上の温度域では、いずれの試料も ΔE の値は 2 eV 以上であり、トラップが深いことがわかる。

各種 PTFE エレクトレットフィルムを E.O. ガス中で殺菌処理したとの電荷減衰の結果を表 2 に示した。エレクトレットが開放状態で、殺菌処理しても、電荷はいずれも処理前の値の 80% 以上が保存されているので、エレクトレットの表面電荷を減衰させることなく消毒を行なうには E.O. などのガス消毒が最も有効な手段と考えられる。

これまでの結果はエレクトレットの両極を開放状態で各種雰囲気にさらしたときの電荷の安定性に関するものであるが、現在、ポリマー薄膜の片面を鍍金したものの熱エレクトレットまたはコロナ荷電したものについて同種雰囲気における電荷減衰をしらべている。また、電子線照射したエレクトレットの電荷安定性も検討している。

5. 結 論

以上の結果をまとめると次のようになる。

(1) PTFE フィルムにコロナ荷電するか、高温で直流の高電圧を印加するかしてエレクトレットを作った。それらの表面電荷は、開放状態で真空中 (10^{-6} mmHg) に放置してもあまり減衰せず安定であった。

(2) コロナ荷電したエレクトレットの表面電荷は 70°C 以上の温度で減衰が起きるが、熱エレクトレットの場合は、110°C 以上で減衰が起こる。それゆえ、熱エレクトレットを 100°C で加熱すれば電荷を消失することなく殺菌処理ができる。

(3) エレクトレットの表面電荷は相対湿度 100% の雰囲気中では減衰が非常に遅いが、水中に浸漬すると急速に減衰する。

(4) エレクトレットの表面電荷はエチルアルコールやヒビテノン消毒液に潰けると急速に減衰する。その電荷減衰の割合は、アルコール > ヒビテノン液 > 水 の順になっている。

(5) エレクトレットの TSC 曲線は、130°C 以下の低

温域と、それ以上の高温域で方向を異にする脱分極電流が現われる。前者の放出電荷量は、エレクトレットを水、アルコールやヒビテノン液に浸漬したあとでは消失するが、高温域での放出電荷量は、これらの処理によってはあまり減少せずに保存されている。

(6) エレクトレットの表面電荷は E.O. ガス中で殺菌処理してもほとんど消失せずに保存されることが認められた。

参 考 文 献

- 1) G.M. Sessler and J.E. West: *J. Acoust. Soc. Am.*, 53 (1973), 1589.
- 2) P.V. Murphy, F.J. Holly and W. Bernhard (L.M. Baxt Ed.): *Electrets and Related Electrostatic Storage Phenomena*, p. 109, J. Electrochem. Soc., Univ. Microfilms (1968).
- 3) P.V. Murphy and S. Merchant: (M.M. Perlman Ed.): *Electrets Charge Storage and Transport in Dielectrics*, p. 627, The Electrochem. Soc. (1973).
- 4) 保田岩夫, 鈴木純孝, 山下涉, 浦出晃則, 木村和郎: 京都医学会雑誌, 23, 2 (1973), 1.
- 5) I. Yasuda: Ann. N.Y. Acad. Sci., 238 (1974), 457.
- 6) E. Fukada, T. Takamatsu and I. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 14 (1975) 2079.
- 7) 高松俊昭: 理研報告, 48 (1972), 109.
- 8) J. Roos: *J. Appl. Phys.*, 40 (1969), 3135.
- 9) R.A. Draughn and A. Catlin (L.M. Baxt Ed.): *Electrets and Related Electrostatic Storage Phenomena*, p. 93, J. Electrochem. Soc., Univ. Microfilms (1968).
- 10) R.A. Creswell, M.M. Perlman and M.A. Kabayama (F.E. Karasz Ed.): *Dielectric Properties of Polymers*, p. 295, Plenum Press, N.Y. (1972).
- 11) J.v. Turnhout: *J. Electrostatics*, 1 (1975), 147.
- 12) M. Eguchi: *Philos. Mag.*, 49 (1925), 178.
- 13) A. Gemant: *Philos. Mag.*, Suppl. 7, 20 (1935), 929.
- 14) H.H. Wieder and S. Kaufman: *J. Appl. Phys.*, 24 (1953), 156.
- 15) J.W. Wild and J.D. Stranathan: *J. Chem. Phys.*, 27 (1957), 1055.
- 16) J.R. Beeler, Jr., J.D. Stranathan and G.G. Wiseman: *J. Chem. Phys.*, 32 (1960), 442.
- 17) E.A. Anderson, L.L. Blyler, Jr., G.E. Johnson and G.L. Link (M.M. Perlman Ed.): *Electrets Charge Storage and Transport in Dielectrics*, p. 424, The Electrochem. Soc. (1973).
- 18) M.M. Perlman: *J. Appl. Phys.*, 42 (1971), 2645.