

論 文

帯電防止樹脂の空間電荷分布の経時変化

福 永 香*, 前 野 恭*

(1996年8月21日受理)

Time Dependence of Internal Space Charge Distribution
of an Antistatic Polymer

Kaori FUKUNAGA* and Takashi MAENO*

(Received August 21, 1996)

New antistatic polymers using polymer solid electrolytes can prevent electrostatic discharge (ESD) even though their resistance is high. We measured the internal space charge behavior of antistatic polymers by using the pulsed electroacoustic (PEA) method and have shown that these polymers can produce the internal space charge electric fields under dc voltage application, thereby compensating the external electric field. One of the antistatic polymers shows that the space charge distribution changes significantly with time under the constant dc electric field. In this paper we describe the change of the space charge distribution of it with time, under several dc voltage applications. For example, the accumulated internal positive charge density near the cathode was more than 50 times the initial value after applying 6 kV/mm for 5 h, and negative charge seemed to be injected into the sample from the cathode.

1. はじめに

高分子材料は一般に帯電しやすく、静電気放電発生の原因となることが知られている。従来から着火や爆発等の問題に対しては様々な対策が進められているが¹⁾、最近では放電にともなう電磁ノイズによる電子機器の誤動作や²⁾、急峻なパルス電圧による電子素子の破壊を引き起こすという問題が大きくなってきている。高分子材料の帯電を防止するには、カーボン、金属等の導電性物質を充填する、あるいは界面活性剤を用いて表面を親水性とし表面抵抗を下げるなど、電荷が漏洩しやすくなる方法がとられてきた¹⁾。

最近では樹脂内部に高分子固体電解質を含むポリマー型帯電防止樹脂が開発されており³⁻⁶⁾、湿度等の周囲の雰囲気に影響されずに静電気放電を抑制し、その効果が半永久的に持続すること、機械特性、加工性がよく、着色可能であること等優れた工業材料である。従来の帯電防止技術は表面抵抗を下げる目的で開発してきたが、このポリマー型帯電防止樹脂の表面抵抗は $10^{10} \sim 10^{12} \Omega$ 程度と比較的高い。

筆者らはポリマー型帯電防止樹脂の静電気放電抑制機構

について樹脂内部の空間電荷挙動と表面の帯電特性を比較することにより検討を進めている。これまでにポリマー型帯電防止樹脂では表面に電荷が存在しても、内部電荷が界面近傍に蓄積することにより、補償電界を生ずること、その結果により表面電位が 0 に保持され、表面抵抗が比較的高くても静電気放電を抑制することなどを報告してきた^{7,8)}。

本研究では、ポリマー型帯電防止樹脂の内部空間電荷挙動をさらに詳しく検討するため、アクリル樹脂をベースとしたポリマー型帯電防止樹脂に一定の直流電界を印加し続けた場合の空間電荷の経時変化を測定した。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

今回の実験ではアクリル樹脂をベースとしたポリマー型帯電防止樹脂⁶⁾(BAYON[®], 吳羽化学工業製) を用いた。この材料は内部にポリエチレングリコール系の高分子固体電解質とゴム粒子とのグラフト共重合体とカリウム塩を含んでいる。ベースとなるアクリル樹脂に対する共重合体の含有量が 20~30%程度になると網目構造が形成され電荷の移動が可能となる^{8,9)}。また、アクリル樹脂と共重合体の屈折率を合わせることにより透明性を持たせ、電子素子の製造工程中の搬送容器等に用いられている。

試料形状は厚さ 0.5 mm, 50 mm × 50 mm の正方形で、試料中央に直径約 10 mm のアルミ電極を蒸着してある。

キーワード：空間電荷分布、帯電防止樹脂、パルス静電応力法

* 通信総合研究所電磁波技術部 (184 東京都小金井市貫井北町 4-2-1)

Electromagnetic Technology Division, Communications Research Laboratory, 4-2-1 Nukui-Kitamachi, Koganei, Tokyo 184, Japan

2.2 実験方法

図1に高分解能パルス静電応力法^{10,11)}による空間電荷分布測定装置を示す。印加パルス電圧のパルス幅を5 ns、圧電素子の厚さを4 μm (PVDFフィルム、呉羽化学工業製) とし、雑音対策を十分に施して高い周波数の信号まで検出することにより、分解能および測定感度を向上させている。出力波形の観測には、デジタルオシロスコープ (LeCroy 9350AM) を用いた。この装置の分解能は測定系の周波数帯域幅に依存し約8 μm となった。ここで電極上の面電荷は、分解能に依存して厚さ方向に分布して観測されるため、界面に極めて近い(数μm以下)部分の電荷分布の厳密な測定は困難となる。また、観測波形から電荷分布を求めるためには、測定系全体の伝達関数を考慮しなければならず、デコンボリューション処理を行っているが、詳しくは文献を参照されたい¹¹⁾。

この装置を用いて、ポリマー型帶電防止樹脂試料、およびそのベースであるアクリル樹脂に直流電圧(1~3 kV)を印加した場合の、各電圧における課電直後から5時間までと接地後の空間電荷分布の経時変化を測定した。

3. ポリマー型帶電防止樹脂、およびベース樹脂内の空間電荷挙動

試料のベース樹脂であるアクリル樹脂(厚さ0.5 mm)に直流電圧2 kVを印加したときの電荷分布を図2に示す。この場合には正負両電極上の表面電荷のみが観測され、樹脂内部には空間電荷は観測されなかった。ここで、いわゆる分極電荷は装置の分解能が約8 μmであることから観測されないが、本研究の検討対象である試料内部の高分子固体電解質等によって形成される空間電荷とは直接的な関係はない。ただし、樹脂内部の空間電荷が表面近傍(厚さ方向8 μm以内)に存在した場合、観測される信号

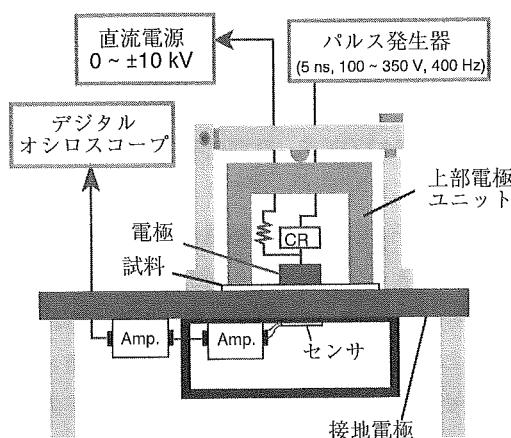


図1 パルス静電応力法による空間電荷分布測定装置
Fig. 1 Space charge measurement system by the pulsed electroacoustic method.

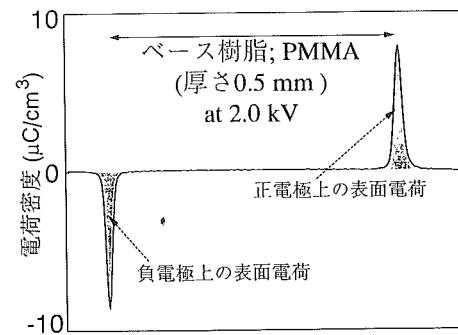


図2 アクリル樹脂(厚さ0.5 mm)に直流電圧2 kVを印加したときの正負両電極上の表面電荷

Fig. 2 Surface charge on the electrodes obtained by applying dc 2 kV to the acrylic resin (0.5 mm thick).

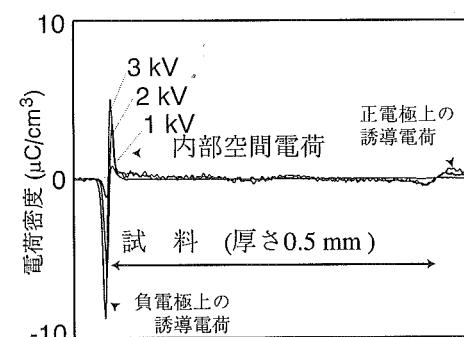


図3 直流電圧1, 2, 3 kVを印加した直後の帶電防止樹脂試料の空間電荷分布

Fig. 3 Space charge distributions of the antistatic polymer sample under dc 1, 2, 3 kV.

は電極上の電荷によるものと内部電荷によるものが重畠した結果となる。

ポリマー型帶電防止樹脂試料に直流電圧1, 2, 3 kVを印加中の空間電荷分布を図3に示す。これらは課電開始後約1秒における結果である。負電極近傍に正の蓄積電荷が現れ、印加電圧が高くなるにつれて蓄積電荷量も増加した。電極上の負電荷(網かけ部分)は、外部印加電圧による成分と、樹脂内部の正電荷による誘導電荷が含まれているが、ベース樹脂での結果(図2)より少なく観測された。これは内部の正電荷が電極のごく近傍に存在したためと推測される。

図3に示すように樹脂内部の電荷は外部印加電界を補償するように分布する。したがって樹脂表面に摩擦など何らかの原因で電荷が存在しても樹脂表面の電位変化は抑制される⁸⁾。

試料は添加しているカリウム塩により正イオンを含有しており、これが正の蓄積電荷分布を形成しているものと考えられる。それと同時に、カリウム塩の負イオンも負の空間電荷として存在しているはずであるが、正電極近傍には

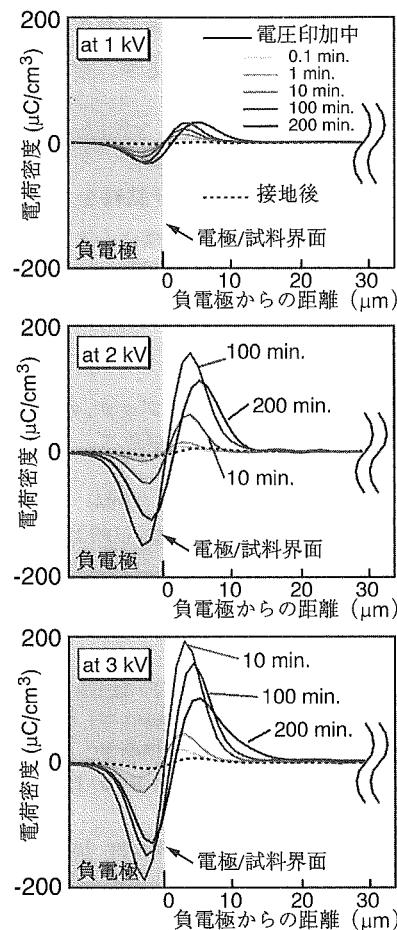


図 4 試料/負電極界面近傍の空間電荷分布の経時変化 1 (直流 1, 2, 3 kV 印加 0.1, 1, 10, 100, 200 min 経過後および接地直後の電荷分布)

Fig. 4 Time dependence of the space charge distributions of the antistatic polymer sample near the cathode-1. (at 1, 2, 3 kV for 0.1, 1, 10, 100 and 200 min, and just after shortened)

極微少な信号しか観測されなかった。これは、分子量が大きい負イオンが樹脂内を移動しにくく、正電極近傍に蓄積する量が少ないことが原因と考えられる。

4. ポリマー型帯電防止樹脂の空間電荷分布の経時変化

図 3 の結果から今回用いた試料では負電極近傍の内部空間電荷の蓄積により外部電界が補償され、静電気放電の発生が抑制されていると考えられるため、特に負電極近傍(試料の厚さ方向約 30 μm まで)の空間電荷挙動の経時変化を詳細に観測した。

図 4 に試料に一定直流電圧 1, 2, 3 kV を 5 時間印加し続けた場合、および接地直後の負電極近傍の空間電荷分布の経時変化を示す。各電圧での測定結果のうち、電圧印加中 0.1, 1, 10, 100, 200 min における波形を実線で示し、接地後に残存する電荷分布を波線で示した。また、各電圧における結果を比較するため同一の電荷量軸で表した。

1 kV 印加時には課電直後に約 1 μC/cm³ の蓄積電荷が観測された後、電荷量は増加し続け 5 時間後には約 20 μC/cm³ となり、接地後 1 分以内で蓄積電荷は消滅した。2 kV 印加時には課電直後に約 3 μC/cm³ であった蓄積電荷が、100 min 後には約 180 μC/cm³ と 60 倍に増加し、その後徐々に減少する傾向が見られた。さらに 3 kV 印加時には、課電直後の約 5 μC/cm³ から 10 min 後に約 200 μC/cm³ と 50 倍になり、その後減少し続けた。2 kV, 3 kV の場合とも接地直後には蓄積電荷は 1 分以内に消滅した。課電直後(電圧印加後約 1 秒)のデータを 0 min とし、課電中から接地直後までの電荷分布の経時変化を図 5 に示す。ここで縦軸は対数表示の時間目盛、横軸は各電圧ごとの試料の厚さ

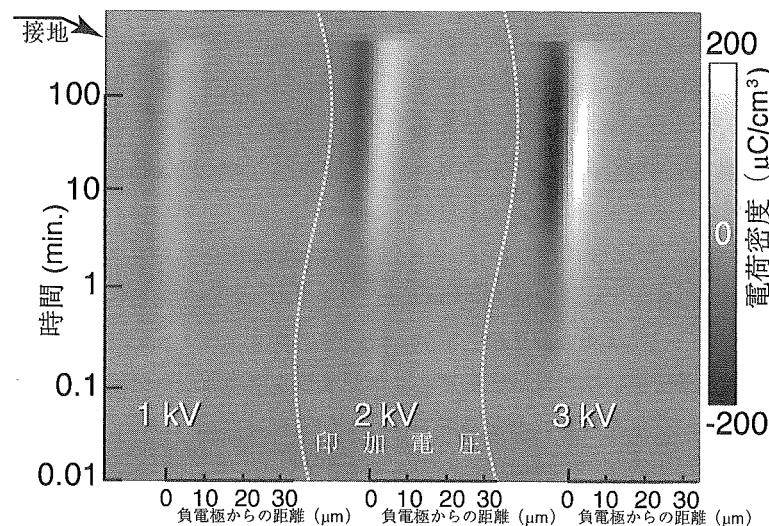


図 5 試料/負電極界面近傍の空間電荷分布の経時変化 2 (直流 1, 2, 3 kV 5 時間印加中および接地直後)

Fig. 5 Time dependence of the space charge distributions of the antistatic polymer sample near the cathode-2. (at 1, 2, 3 kV for 5 h and shortened)

方向の距離を示し、電荷量をすべての電圧に共通の白黒濃淡（白100%が $+200\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^3$ 、黒100%が $-200\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^3$ ）で表している。負電極界面近傍の正電荷が課電時間の経過とともに増加し、その後減少すること、さらに負電極上に観測されていた負電荷の位置が試料側へ移動していることがわかる。この結果のみに注目すると試料内部の正の蓄積電荷が約 $200\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^3$ まで増加すると、負電極側から電子注入が起こるかのように見える。

汎用樹脂に直流電圧を印加した場合、電荷注入や内部のイオン性不純物による空間電荷分布の形成は 15 kV/mm 以上の高電界で観測され、一度形成されると接地後にも残留している例が多い¹²⁾。一方、今回の実験では外部電界は最大 6 kV/mm であり、界面での局所的な電界強度は、樹脂内部の蓄積電荷によって高められている。さらに、接地後1分以内には蓄積電荷は消滅していることから、図5に示した負電荷の位置の変化は汎用樹脂の場合の電子の注入とは異なる現象であると思われる。また、測定装置の分解能が約 $8\text{ }\mu\text{m}$ であり、それより短い距離にある電荷による信号は正負両信号の和として観測されるため、詳細は今後、電流計測等を同時に行い検討する予定である。

5. 結論

アクリル樹脂をベースとしたポリマー型帯電防止樹脂に一定直流電圧を印加した場合の空間電荷分布の経時変化を

測定した。その結果、内部の正電荷が負電極界面近傍に蓄積し、時間の経過とともに増加するが、接地後には消滅することがあきらかになった。

最後に PVDF フィルム、および試料をご提供いただきました呉羽化学工業株式会社の皆様に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 静電気学会編：静電気ハンドブック，オーム社（1981）
- 2) 福田 昭：日経エレクトロニクス，No. 627 (1995) 177
- 3) 吉田和久：静電気学会誌，18 (1994) 188
- 4) B.-L. Lee : Polym. Eng. Sci., 32 (1992) 36
- 5) 梅田憲章, 末澤寛典：プラスチックスエージ，40(4) (1994) 104
- 6) 鈴木正保, 福本忠男, 高井好嗣：工業材料, 42(12) (1994) 93
- 7) K. Fukunaga and T. Maeno : IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 2 (1995) 36
- 8) 福永 香, 前野 恭：静電気学会誌, 19 (1995) 383
- 9) K. Fukunaga and T. Maeno : Proc. IESI, 96CH3597-2 (1996) 448
- 10) Y. Li and T. Takada : IEEE Electr. Insul. Mag., 10(5) (1994) 16
- 11) 前野 恭, 福永 香, 田中康寛, 高田達雄：電気学会論文誌 A, 115 (1995) 101
- 12) 穂積直裕：静電気学会誌, 18 (1994) 202

論 文

水中気泡放電による過酸化水素の製造と殺菌効果に関する基礎検討

倉 橋 正 人*, 桂 進 司*, 水 野 彰*

(1996年12月12日受理)

Synthesis of H₂O₂ Using Discharge in Bubble

Masato KURAHASHI,* Shinji KATSURA* and Akira MIZUNO*

(Received December 12, 1996)

Mild sterilization using low concentration H₂O₂ has been of interest because H₂O₂ decomposes into oxygen molecules which do not pollute environment. In this paper, formation of H₂O₂ using a discharge inside bubble in liquid has been studied. Spectrum of the discharge indicated an intense emission due to the generation of OH radicals. After the discharge, OH radicals are converted into H₂O₂. Using pure water H₂O₂ concentration of up to 50 ppm could be obtained with tap water, H₂O₂ concentration was lower, but could be raised by inserting a separator. Sterilization effect of fission Yeast cells by the H₂O₂ water generated by the discharge was experimentally confirmed.

1. はじめに

電界集中型電極を用いることにより、水中気泡放電を発生させることができる¹⁾。水中気泡放電では放電によりラジカルが発生し、これが水中に溶け込み化学反応を誘起したり、殺菌を行うことが可能であると考えられる。水中での放電としては、水中パルス放電が研究されており²⁾、過酸化水素の生成³⁾、あるいはフェノールの分解反応の促進⁴⁾などが報告されている。また、水表面でグロー放電を起こしラジカルを水中へ溶け込ませるグロー放電電解法による過酸化水素の生成も報告されている^{5,6)}。過酸化水素の化学的生成法として、アントラキノン法⁷⁾があり、現在この方法により大量生産が行われている。この手法が開発される前までは水素と酸素の混合気中での放電により生産が行われていた⁸⁾。筆者らは水膜式パルス放電プラズマ反応装置により、空気中の悪臭ガスや排ガス中の窒素酸化物の効率的な除去が可能であることを報告している^{9,10)}。しかし、この方法では、ガス汚染物質およびそのプラズマ化学反応の生成物が水に吸収されるので、水の浄化法の開発が求められてきている。水中気泡放電によりラジカル反応を誘起できれば、浄化の一つの方法として利用できる可能性も考え

られる。また、過酸化水素が生成できれば、水中の微生物の殺菌にも利用可能である。

農薬による汚染も大きな問題となっており、ハウス栽培などでの殺菌手段として、低濃度の過酸化水素の利用も考えられる。これは、殺菌において大量の殺菌剤を用いず、低濃度の殺菌剤で作物が発病しない程度まで菌数をコントロール（制菌）することが望ましいからである。さらに過酸化水素は最終的には分解し、無害になる特徴を有しており、環境保全という観点からも良い物質である。特に電気的方法で生成する過酸化水素は安定剤を含まず、分解が速いことも期待できる。

殺菌力を有する水としては、他にはオゾン水¹¹⁾、酸性水¹²⁾(ClO を含む)などがある。オゾン水は高濃度オゾンガスを水に溶解させたもので、オゾンガスがそのまま放出され問題となる場合がある。酸性水は、食塩をわずかに添加した水道水を電気分解し、ClO を 20~50 ppm 含み pH=3~4 としたものである。酸性水は病院内での手洗い、清掃など¹³⁾に用いられているが、塩素ガスの放出による臭いが問題となる場合がある。

本研究では、電界集中型電極¹⁾を用いて、水中気泡放電を発生させ、生成するラジカルの同定を行い、殺菌効果を実験的に調べたので以下に報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

実験装置を図 1 に示す。針電極周囲の電界強度を高くす

キーワード：水中気泡放電、活性酸素種、電気分解、殺菌、過酸化水素

* 豊橋技術科学大学エコロジー工学系 (441 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441, Japan