

論 文

大気中針-平面電極系コロナ放電による高分子表面処理 —電極間距離の処理効果に及ぼす影響—

高 橋 昇*, **, 1, Alice GOLDMAN**, Max GOLDMAN**, Jacques RAULT*

(1997年8月27日受理)

Surface Modification of LDPE by a d.c. Corona Discharge Generated in a Point-to-Grid System

—The Influence of Geometric Parameters of the System on Modification Power—

Noboru TAKAHASHI, **, 1 Alice GOLDMAN, ** Max GOLDMAN** and Jacques RAULT*

(Received August 27, 1997)

We treated low-density polyethylene films (LDPE) under a d.c. corona discharge generated in a point-to-grid system. We verified that reactive neutral species generated by the corona discharge modify the surface of LDPE. We also investigated the influence of the geometric parameters of the system on the modification power of the system as determined by the contact angle on the surface of the treated LDPE. We have found 1, that when a constant electric energy is used to generate a corona discharge, the modification power decreases as the distance from the point on the film immediately below the point electrode increases and that the corona discharge in a point-to-grid system can modify the film surface over a wider area than in a point-to-LDPE system without grid; 2, that with a constant discharge current, the modification power on the film immediately below the point electrode decreases as the distance from the tip of the electrode to the grid in negative corona treatment increases, but increases in positive corona treatment; 3, that the modification power with respect to the electric energy used to generate a corona discharge (the yield) is inversely proportionate to the distance between the tip of the electrode and the grid. However, in a positive corona discharge, the yield did not reach zero when the distance between the tip of the electrode and the grid was extrapolated to infinity, possibly because the streamer reduces the effective distance between the tip of the electrode and the grid and produce reactive neutral species along the streamer; and 4, that in a negative corona, the modification power as measured by the temperature increase at the plate anode varies with the energy dissipated by reactive neutral species.

1. 概 要

著者らは、これまでに大気中針-グリッド-平面電極系のコロナ放電による低密度ポリエチレンの表面処理を行い、水滴による表面接触角測定を通じ、

(1) 改質は主にコロナ中の中性励起粒子による^{1,2)}

キーワード：接触角、電極間距離、処理効果の面内分布、極性、改質効率

*パリ南大学固体物理研究所

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud, Bât. 510 91405 Orsay Cedex France

**現勤務先：ソニー株式会社中央研究所 (240-0031 横浜市保土ヶ谷区藤塚町 174)

Recent address : Research Center, Sony Corporation, 174, Fujitsuka-cho, Hodogaya-ku, Yokohama 240-0031, Japan

***CNRS 放電物理研究所

Laboratoire de Physique des Décharges, CNRS, Ecole Supérieure d'Electricité 91190 Gif-sur-Yvette, France

¹taka@21ppi.keidanren.or.jp

(2) 処理効果は、コロナ放電電力エネルギー（印加電圧、グリッド電流、処理時間の積）により正極コロナ、負極コロナそれぞれについて一義的に記述される（マスターカーブの提示：図1)¹⁻⁴⁾

(3) (2) の方法で整理すると、表面改質には大きく分けて初期領域、比例領域、飽和領域の3段階のステージが存在する^{1,2)}

(4) 比例領域では正コロナの改質能力は負コロナのそれに比べ、(電極-グリッド、グリッド-試料表面間距離がそれぞれ 8 mm, 2 mm, トータル 10 mm の処理条件のとき) 約 10 倍高い^{1,2)}

(5) 飽和領域にある表面を水洗すると、改質効果が一部除去され、一定値に落ち着く^{1,2)}

(6) 一定値を越える処理を施すと、表面にバンプが形成され、処理とともにその大きさが増すが、水洗により除去される^{1,2)}

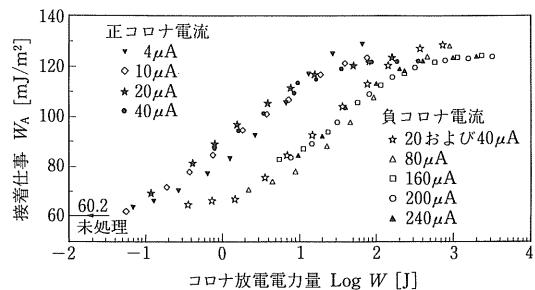


図 1 直流コロナ放電処理した低分子量ポリエチレン表面の水との接着仕事 W_A を放電電力量の対数 $\log W$ の関数として表したマスターカーブ

Fig. 1 Work of adhesion of LDPE treated by positive or negative corona discharge for various current intensities as a function of the logarithm of discharge energies.

などを明らかにしてきた⁵⁾。本研究は、針-グリッド-平面電極系で高分子フィルムのコロナ放電処理を行ったとき、電極と処理表面の相対的位置（幾何学的）関係が改質効果に与える影響を明らかにし、コロナ中で発生した中性励起粒子の空間分布に関する情報を得る目的で行われた。

2. 実験

実験には図 2 に示すように、処理装置には市販の直流高電圧電源、自作の電極系を用いた。電極間距離は、電極先端でその軸となす角度 ϕ の効果が強調されるように、比較的小さな値を用い、主に電極-グリッド間 4 mm, グリッド-試料表面間 2 mm のトータル 6 mm とした。針電極には先端曲率 200 μm の SUS を用い、グリッドは SUS 製 100 番程度のメッシュを直径 35 mm のナイロン製ホルダーにて

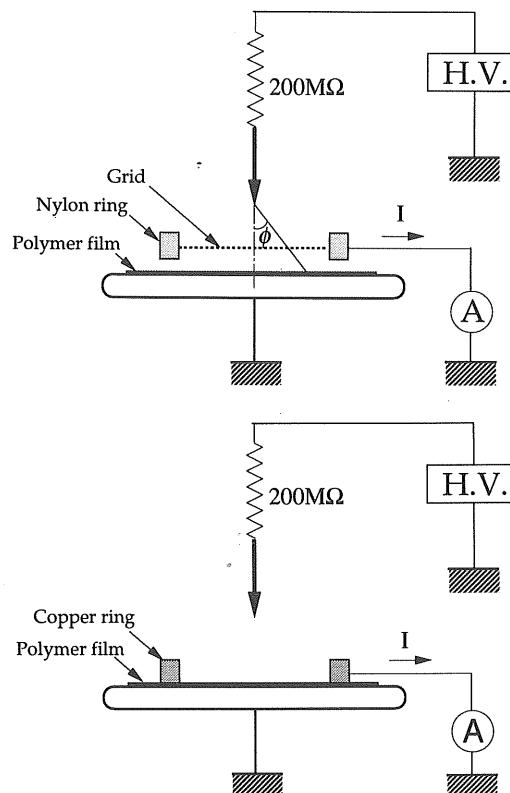


図 2 直流コロナ放電表面処理装置

Fig. 2 Block diagram of the d.c. corona generator used in our investigations.

固定して用い、電流計を介して接地した。また平面電極には直径 50 mm の銅ブロックを接地して用いた。また比較のために用いたグリッドなしの処理系では、電極-試料表面間 6 mm で、平面電極上の被処理フィルム上に接地した直径 35 mm の銅製リングを置き、直流放電が持続するよう

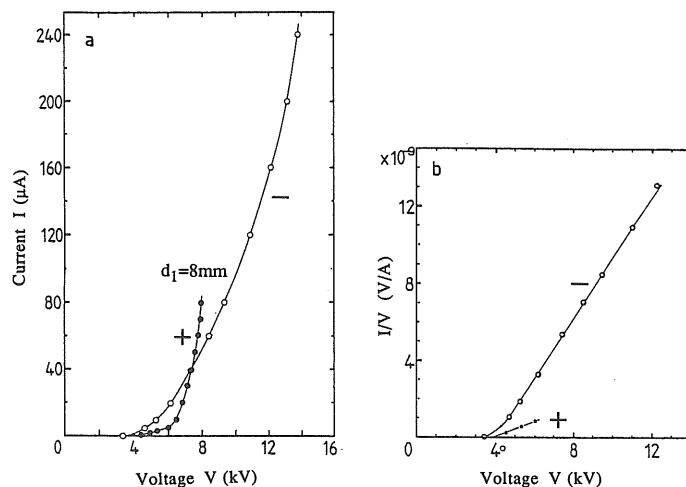


図 3 針-グリッド電極間距離 8 mm のとき得られたコロナ放電の電流-電圧特性
(a) I - V 特性, (b) I/V - V 特性

Fig. 3 I - V characteristics (a) and I/V - V characteristics of a d.c. corona discharge obtained from the corona generator. The distance (b) between the tip of the electrode and the grid is 8 mm.

にした。被処理対象フィルムは、厚さ 50 μm の低分子ポリエチレン (LDPE)、ポリエチレンテレフタート (PET) を用いた。図 3 には本実験で用いた処理系の正負両極の $I-V$ 特性を示した (但しここでは電極-グリッド間距離は 8 mm)。ここでの電流値 I は、グリッドに流れる電流値である。本実験での処理は、図 3 で放電時の空間電荷電流が

$$I = kv(V - V_0) \quad (1)$$

の関係にある印加電圧の範囲で行った。

本報告中でコロナ放電エネルギー W として記述されるのは、印加電圧、グリッド電流、処理時間の積すなわち

$$W = V \cdot I \cdot t \quad [J] \quad (2)$$

で定義された値である。

表面改質の度合いを評価する手段としては表面接触角測定を用いた。マイクロシリンジにて 5 μL の脱イオン水の水滴を表面に接触させて静かに移行させ、フィルム-水-空気の 3 重境界での水滴とフィルムのなす角を、自作のゴニオメータで測定した。フィルム上の水滴接触面の大きさは、改質の度合に応じ直径約 1~3 mm、未処理表面の接触角は LDPE では約 100 deg、PET では約 80 deg である。

測定された接触角は Young-Dupr s の式

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

により、表面接着エネルギー W_A [mJ/m²] に変換される。ここで γ_{LV} は接触させる液体の表面エネルギー、 θ は表面接触角である。物理的な議論には接触角を用いることは適当でなく、すべてエネルギーの単位に変換して議論されるべきであるが、本報告では改質効果の単純な比較にのみ直感的にわかりやすい接触角を用いた。

3. 結 果

3.1 針電極中心軸からの距離の与える影響

ここでは針電極中心軸と試料表面との交点（以後処理中心と表す）からの距離が改質効果に与える影響について考察する。

処理した表面は、処理中心、中心からそれぞれ 5 mm, 10 mm の 3 点で改質効果を接触角により評価し、コロナ電流の関数（図 4）および処理時間の関数（図 5）として表し、次いで処理中心からの距離の関数としてまとめた（図 6, 7）。

図 4(a), (b) はそれぞれ正、負のコロナ放電にて低密度ポリエチレン (LDPE) を 30 分処理した際、処理中心からそれぞれの距離での接触角を測定し、コロナ放電電流の関数として表したものである。正負極コロナとも、中心から遠ざかるにつれ改質効果が減少していくのがわかる。また中心⁵⁾のみならず、周辺部でも接触角は 40 deg 付近にて飽和するのが観測された。ところが負極コロナ処理において

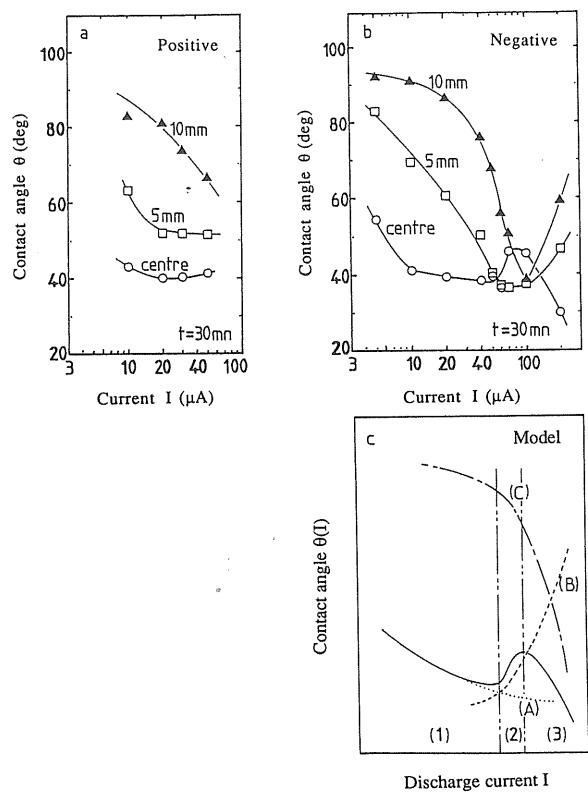


図 4 正極コロナ(a)、負極コロナ(b)にてコロナ放電処理を 30 分間施した LDPE 表面の水との接触角 θ のコロナ放電電流 I 依存性を、処理中心から 0, 5, 10 mm の位置で測定した結果。(c) は(b)中の処理中心における接触角変化が、試料表面の酸化(曲線 A ……), decarboxylation(曲線 B ----), クロスリンク化(曲線 C -·--·)に分解できると仮定した際のモデル図で、それぞれ領域(1), (2), (3)で支配的であることを示す。

Fig. 4 Changes in the contact angle θ of a droplet of water on LDPE for different distances ($r=0, 5$, and 10 mm) from the point on the film immediately below the point electrode with treatment time of 30 min, as a function of positive discharge current (a) and negative discharge current (b). In (c), three elementaly effects of the modification; respectively oxidation effect (curve A……), the decarboxylation effect (curve B ----), and the cross-linking effect (curve C -·--·) are shown as a model. The curve "Centre" in (b) can be constituted by these curves and each of these effects is predominant respectively in domain (1), (2), and (3).

は中心部で見ると、電流値が 50 μA を超えるあたりから、接触角が再度増加（改質効果が減少）し、100 μA を超えたあたりから飽和値を通り越して再度減少する傾向が見られる。前者は表面にコロナ処理の酸化作用により形成された、親水基を持つオリゴマーの層またはその凝集体であるバンプ³⁾が、強電流により引き起こされたコロナ風により中心から取り去られてしまったためか、強電流により親水

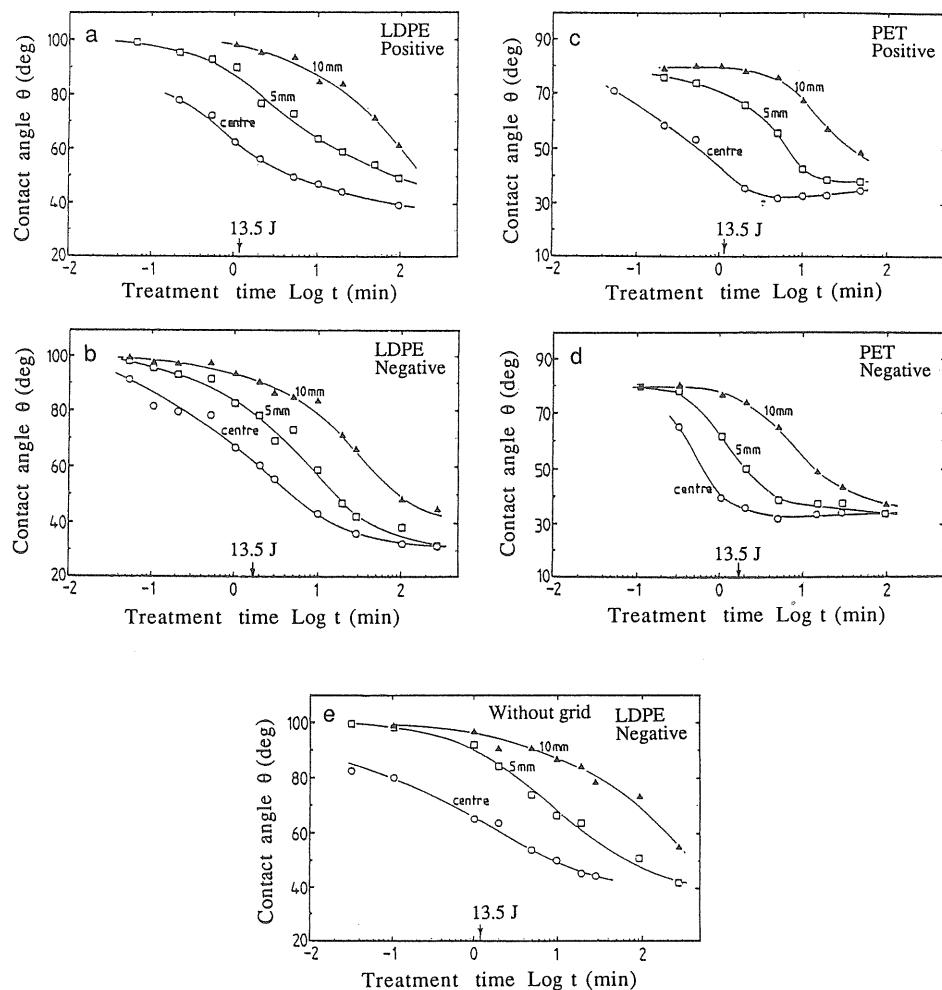


図 5 LDPE および PET に異なった条件でコロナ放電処理を施した際の水との接触角 θ を処理中心から 0, 5, 10 mm の位置で測定し、処理時間 t の関数として示した結果

処理条件 : LDPE(グリッドあり), $I=20 \mu\text{A}$ (a) and $-50 \mu\text{A}$ (b), $d_1=4 \text{ mm}$, $d_2=2 \text{ mm}$; PET(グリッドあり), $I=20 \mu\text{A}$ (c) and $-50 \mu\text{A}$ (d), $d_1=4 \text{ mm}$, $d_2=2 \text{ mm}$; LDPE(グリッドなし), $I=-40 \mu\text{A}$, $d=6 \text{ mm}$ (e).

Fig. 5 Changes in the contact angle θ of a droplet of water on LDPE and PET as a function of the log of treatment time t , for different distances ($r=0, 5$ and 10 mm) from the point on the film immediately below the point electrode with different types of corona treatment : LDPE with grid : $I=20 \mu\text{A}$ (a) and $-50 \mu\text{A}$ (b), $d_1=4 \text{ mm}$, $d_2=2 \text{ mm}$; PET with grid : $I=20 \mu\text{A}$ (c) and $-50 \mu\text{A}$ (d), $d_1=4 \text{ mm}$, $d_2=2 \text{ mm}$; LDPE without grid : $-40 \mu\text{A}$, $d=6 \text{ mm}$ (e).

基の decarboxylation^{6,7)} が起こったためではないかと推測される。また後者は通常のコロナ放電による改質とは異なった、アーキ放電的な原因による改質によるものと思われる⁸⁾。

この負極コロナ処理中心部で推測される改質メカニズムをモデル的に示したのが図 4(c)である。曲線 A の表面酸化による濡れの増加は領域 1 にて支配的で、B の decarboxylation による濡れの減少は^{6,7)}領域 2 で支配的となり、これらの効果が重なり、実線で示した曲線、すなわち図 4(b) 中心部の濡れの曲線になるという仮定である。

次に図 5 には以下に示す接触角を処理時間の関数として、図 4 と同様処理中心、中心からそれぞれ 5 mm, 10 mm において測定した結果を示す。図 5(a), (c) にはそれぞれ

LDPE, PET を正極コロナ $20 \mu\text{A}$ にて処理した際の接触角を、また図 5(b), (c) にはそれぞれ LDPE, PET を負極コロナ $-50 \mu\text{A}$ にて処理した際の接触角を示した。この際針電極-グリッド距離は 4 mm , グリッド-試料表面間距離 2 mm とした。また比較のため図 5(e) には LDPE をグリッドなしで針電極-平面電極間距離 6 mm で発生させた負極コロナ $-40 \mu\text{A}$ にて処理した際の接触角を示し、それぞれ図 4 の結果と比較した。

いずれの場合も傾向として、図 4 で認められたのと同様に、同じ処理時間では中心を離れるほど改質効果が減っていくことがわかる。また中心軸からの距離に応じて順に接触角は 40 deg 付近にて飽和するのがわかる。PET が LDPE に比べ急峻に接触角が減少するのは、材料固有の性質のためと思われる。グリッドなしの処理では処理時間に

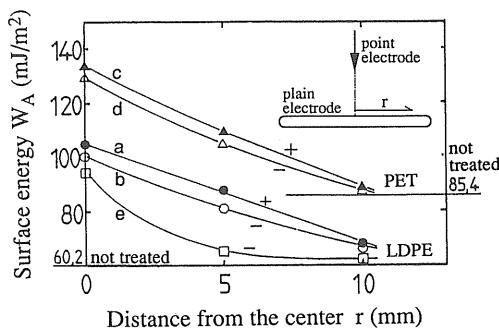


図 6 図 5 に示した条件で処理された LDPE および PET の表面接着エネルギー W_A の処理中心からの距離依存性

Fig. 6 Changes in the surface energy W_A (determined by water) as a function of the distance from the point on the film immediately below the point electrode for LDPE or PET treated with the same discharge energy (13.5 J) in the different cases as defined in Fig. 5.

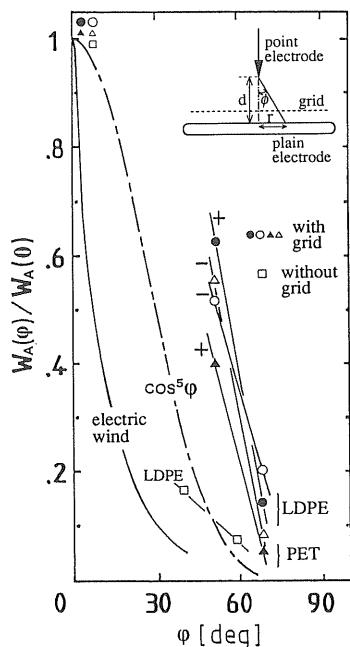


図 7 処理中心の値 $W_A(0)$ で規格化された表面接着エネルギー W_A と、針電極先端にて針電極軸とのなす角 ϕ の関係

Fig. 7 Changes in normalized surface energy $W_A/W_A(0)$ as a function of $\phi(r)$, where $W_A(0)$ represents W_A at the point on the film immediately below the point electrode.

に対する接触角の減少の様子が異なるようであるが、詳しくは図 6 で明確化されるであろう。

図 6 は接触角より (3) 式を用いて変換した表面接着エネルギー W_A を、処理中心からの距離の関数として表したものである。この際の処理エネルギーは 13.5 J の点を用いた(図 5 横軸参照)。同エネルギーを選択した理由は、図 6 のすべての測定点での表面エネルギーがコロナ放電エネル

ギーの対数にはほぼ比例して変化する領域(いわゆる比例領域)にあるからである。

同図から、グリッドを用いた処理では、同じ処理エネルギーでは正極コロナの方が表面エネルギーを増加させる、すなわち改質効果が大きく、更に両極性とも W_A の変化が r に対しほぼ線形であることがわかった。またグリッドなしの処理では、同エネルギーでの改質効果がグリッド使用の時より全領域で低く、周辺部へいくに従って、より急速な改質効果の低減が観察された。LDPE と PET の材料の違いは、改質効果の位置依存性にはあまり影響を与えないことがわかり、したがってこの依存性は電極系の幾何学的パラメータ固有の問題であると考えることができる。

図 7 は各位置での W_A を、中心での値 $W_A(0)$ で規格化した値を、処理中心からの距離 r を $\phi = \arctan r/d$ で変換して表したときの ϕ の関数として表したものである。ここで d は電極-試料面の距離、 ϕ は針電極先端にて試料表面へ向かって電極軸とのなす角度である。この変換により、異なった電極系パラメータ(r, d など)で得られた文献値と比較することができる。図 7 中には、平面電極上で Pitot の方法により測定された、負極コロナ放電で起るコロナ風の ϕ 依存性(A. Goldman: 未発表データ)と、Warburg により得られた $j = j_0 \cos^5 \phi$ ⁹⁾ (j は放電電流密度、 j_0 は中心での放電電流密度)の電流密度プロファイルを重ねて示した。これらと比較することにより、われわれが行った表面処理で改質に有効な中性励起粒子がどのような分布をしているかを知ることができる。今回明らかになったことは、コロナ風が中心への局在度が一番高く、次いで電流密度プロファイル、さらにグリッド使用時の中性励起粒子の分布が一番プロードであることである。またグリッドなしでの改質効果は、3 測定点では正確に判断しがたいが、電流密度プロファイルよりコロナ風のプロファイルに近いと考えられる。これは針電極付近で発生したコロナ風の接線方向へ中性励起粒子が押し出され、フィルム表面に到達したと考えることにより解釈できる。

これまでに得られたデータは、水滴による接触角測定という、直径 1~3 mm という比較的低い位置的精度であるにもかかわらず、これまでにあまり解明されていなかった改質効果の針電極中心からの距離依存性の問題を取り上げ、中性励起粒子の分布がグリッド使用により、試料表面でより均一になることを明らかにした。

3.2 電極-グリッド間距離の与える影響

ここでは電極-グリッド間距離の改質効果に与える影響を考察する。

初めに電極-グリッド間距離 d_1 と、印加電圧 V 、閾値電圧 V_0 の関係を、電流値 40 μA および -40 μA において測

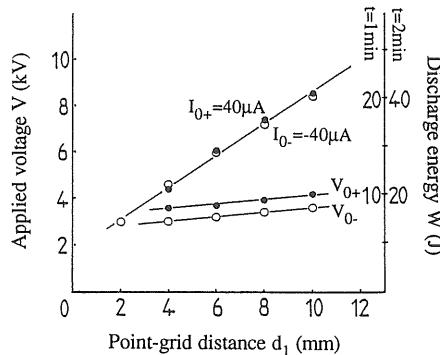


図 8 両極でのコロナ放電時の印加電圧 V および閾値電圧 V_0 の針電極-グリッド間距離 d_1 依存性 ($I=40 \mu\text{A}$)

Fig. 8 Changes in applied voltage V and threshold voltage V_0 of a corona discharge as a function of the distance d_1 between the tip of the point electrode and the grid, for the two polarities with $I=40 \mu\text{A}$.

定したものを図 8 に示す。 $d_1=8 \text{ mm}$ における値は、当然図 3 から求められた V_0 と一致することが確かめられる。このグラフから

$$V_+ = V_- = 0.69d_1 + 1.7 \quad (4)$$

$$V_{0+} = 0.1d_1 + 3.2 \quad (5)$$

$$V_{0-} = 0.1d_1 + 2.7 \quad (6)$$

なる関係が得られる。次いで式(1)を k について解き、式(4), (6)を代入すると、

$$k_- = I/(V_- - V_0) \quad V_- = I/(0.41d_1^2 + 0.32d_1 - 1.7) \times 10^6 \quad (7)$$

となる。電流 $I=40 \mu\text{A}$, 電極間距離 $d_1=8 \text{ mm}$ を代入すると、

$$k_- = 1.5 \times 10^{-12} \quad [\text{A}/\text{V}^2]$$

が求まる。これは図 2 より求めた値と一致する。

次に実際に d_1 を変化させたときの、中心部での表面接着エネルギー W_A の変化を図 9 に示す。ここでコロナ電流値は正負とも $40 \mu\text{A}$ で一定、処理時間は正極コロナが 1 min, 負極コロナが 2 min である。グリッド-試料表面間距離 d_2 は 2 mm とした。これらを式に表すと、それぞれの変数の単位を $W_A [\text{mJ}/\text{m}^2]$, $d_1 [\text{mm}]$ として

$$W_{A+}(d_1) = 108 + d_1 \quad (8)$$

$$W_{A-}(d_1) = 118 - 3.2d_1 \quad (9)$$

となる。このグラフより、正負で改質効果の d_1 依存性が逆である、すなわち負極コロナ処理では、電極間距離が増大すると改質効果が減少するのに対し、正極コロナでは改質効果が若干の増加を伴うものの、ほぼ一定であることがわかる。

負極の場合改質効果の電極-グリッド間距離 d_1 依存性は、針電極近傍で発生した励起粒子が、 d_1 が増加するにつれて試料表面に到達する間に寿命を迎える、脱励起する割合

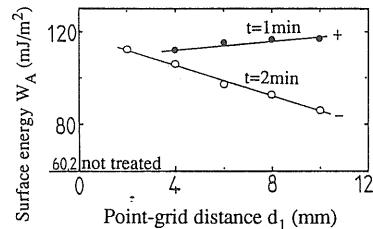


図 9 正極コロナで 1 分間 ($40 \mu\text{A}$, 18 J) または負極コロナで 2 分間 ($-40 \mu\text{A}$, 36 J) 処理した LDPE 表面の、水との接触角より算出した表面接着エネルギー W_A の針電極-グリッド間距離 d_1 依存性

Fig. 9 Changes in surface energy W_A (determined by water) of LDPE treated for 2 min in a positive corona discharge ($40 \mu\text{A}$, 18 J) or 2 min in a negative corona discharge ($-40 \mu\text{A}$, 36 J), as a function of the distance d_1 between the tip of the point electrode and the grid.

が増加すること、また励起粒子が到達する面積が増大することにより、中心での単位面積当たりの到達励起粒子数が減少するなどにより説明できる。

一方、正極の場合、 d_1 依存ははっきり説明できないが仮説として、正極コロナで発生する陽光柱 (streamer) が疑似正極の働きをするため、先端がグリッドに達すると事実上 d_1 依存性はなくなるためと考えられる。更に d_1 の増大が陽光柱の長さを増加させ、その光路全体にわたって気体を励起し、中性励起粒子を発生させると仮定すると、それが活性粒子密度を増加させ、わずかではあるが改質効果を増大させているとも考えられる。

電極-グリッド間距離 d_1 と改質効果の関係を見てきたが、次に改質効率 (yield) η_A の概念を導入して、その d_1 依存性を調べる。効率 η_A はコロナ放電エネルギー W と、改質による表面エネルギー変化分の割合 $\Delta W_A/W_A(0)$ で定義される。すなわち

$$\eta_A = \Delta W_A/W \cdot W_A(0) \quad (10)$$

ここで $W_A(0)$ は未処理表面の接着エネルギーで、 $\Delta W_A/W_A(0)$ という比を用いることで、 ΔW_A と W という同じ次元であるが性質の異なった二量を直接比較する際の危険性を排除するために導入した。このため η_A の次元は $[\text{J}^{-1}]$ となるが、改質効率の d_1 依存性を理解する上では問題とならない。今回の LDPE の場合 $W_A(0) = 60.2 [\text{mJ}/\text{m}^2]$ である。(4) 式から $V(d_1)$ と、(8), (9) 式から $W_A(d_1)$ がわかっているので、効率 η_A は今回用いた実験条件 ($I=40 \mu\text{A}$, $t_+=1 \text{ min}$, $t_-=2 \text{ min}$) で、それぞれの極性において

$$\eta_{A+}(d_1) = 0.23/(d_1 + 2.5) + 0.01 \quad (11)$$

$$\eta_{A-}(d_1) = 0.33/(d_1 + 2.6) - 0.02 \quad (12)$$

と表される。この結果を図 10(a) に示した。横軸を $1/d_1$ で表すと図 10(b) のように両極性とも直線関係が得られる。

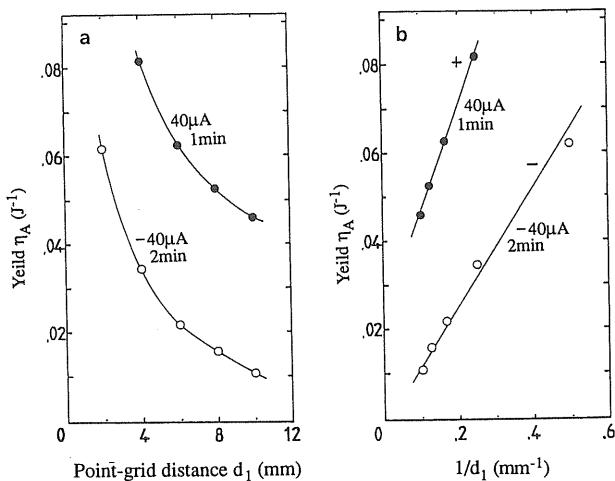


図 10 図 9 に示した条件により処理した LDPE 表面の改質効率 η_A と針-グリッド間距離 d_1 (a) および $1/d_1$ (b) の関係

Fig. 10 Changes in yield η_A defined by the ratio of the modification power to the electric energy used to generate a corona discharge as a function of the distance between the tip of the point electrode and the grid- d_1 and its inverse $1/d_1$, for the two cases considered in Fig. 9 : LDPE treated for 1min in a positive corona discharge ($40\mu A$, 18 J) or 2 min in a negative corona discharge ($-40\mu A$, 36 J).

両極性とも d_1 が小さいときの方が処理効率が高いことが、すなわち同じ改質効果を得るために、少ないエネルギー消費ですむことを表している。また正極コロナの方が、全範囲において処理効率が高いことがわかる。一方負極コロナでは、 d_1 が無限大のときの外挿値がほぼ 0 なのにに対し、正極コロナでは外挿値すなわち針電極が無限遠でも有限の改質効果があることを示している。これは前述のように正極コロナに陽光柱が存在し、 d_1 が実測値と異なること、陽光柱光路全体にわたって気体を励起し、中性励起粒子を発生させることなどに帰因すると考えられる。

ここで今回の改質効率を、以前われわれのグループで行った¹⁰針-平面電極系負極コロナ放電発生に要した電力と、励起された中性粒子が平面アノードで熱エネルギーとして伝達された量の比率で定義した、変換効率と比較する。図 11(a)には同文献より抜粋したエネルギー変換効率 η_s と電極間距離 d の関係のグラフを示し、図 11(b)には、今回横軸を $1/d_1$ に変換して表したものと示した。ここでも効率 η_s と $1/d_1$ との間に直線関係

$$\eta_s = 1.5/d_1 \quad (13)$$

が得られた。コロナ放電では 95% の放電エネルギーが中性励起粒子の形成に関与している^{11,12}ことから、中性励起粒子による表面改質の効率と、中性励起粒子から熱エネルギーへの変換効率は互いに比例関係にあることが明らかになつた。

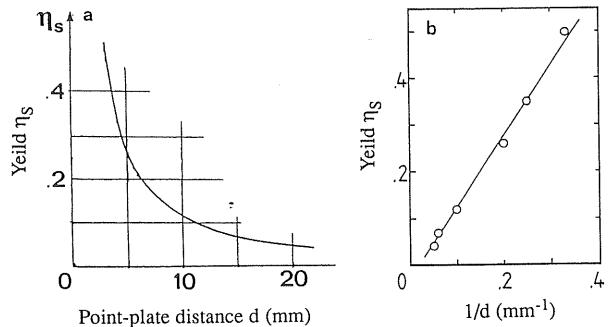


図 11 負極コロナ放電に要した電気エネルギーと放電によりもたらされた銅製平面電極の温度上昇から求めたエネルギー効率 η_s と針-平面電極間距離 d (a) および $1/d$ (b) の関係 ($I=-50\mu A$)

Fig. 11 Changes in yield η_s defined by the ratio of the energy transferred from a negative corona discharge to the plane electrode, as measured by the plane-electrode temperature, to the consumed electric energy as a function of the distance between the tip of the point electrode and the plane electrode- d and its inverse $1/d$, at a constant current ($I=-50\mu A$).

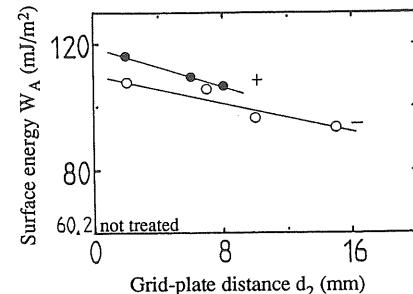


図 12 針-グリッド間距離 d_1 を一定 (8 mm) としたとき、正極コロナで 1 分間 ($40\mu A$, 36 J) または負極コロナで 10 分間 ($-40\mu A$, 180 J) 処理した LDPE 表面の表面接着エネルギー W_A (水との接触角から算出) とグリッド-試料表面間距離 d_2 の関係

Fig. 12 Changes in surface energy W_A (determined by water) of LDPE as a function of the distance d_2 between the grid and LDPE with a fixed distance between the tip of the point electrode and the grid, $d_1=8$ mm. LDPE is treated for 2 min in a positive corona discharge ($40\mu A$, 36 J) or 10 min in a negative corona discharge ($-40\mu A$, 180 J).

3.3 グリッド-試料間距離の与える影響

ここではグリッド-試料間距離 d_2 の改質効果に与える影響を考察する。

図 12 には $d_1=8$ mm, $I=40\mu A$, $t_+=2$ min, $t_-=10$ min としたときの表面接着エネルギー W_A の d_2 依存性を示したものである。この図より、

$$W_{A+}(d_2) = 119 + 1.9d_2 \quad (14)$$

$$W_{A-}(d_2) = 110 - 1.4d_2 \quad (15)$$

という線形な関係が求まる。改質効果の d_2 依存性は両極性とも d_2 が増加するにつれ改質効果は減少していく。これはグリッド-試料間では正極コロナ特有の陽光柱の影響もないことから、グリッドまで到達した励起粒子がそのままグリッドを通過して拡散し、 d_2 が大きくなると脱励起する粒子の割合が増加し、全体として改質効果が減少するものと解釈できる。ここでは処理時間（処理エネルギー）の違いで、図 8 の結果と直接比較することはできないが、概ね改質効果の d_2 依存性は d_1 依存性より小さいことがわかった。

最後に図 9 および図 12 より、 $W_A(W)$ が $W_A(0)$ に至る際の d_1 、 d_1 の値を、同図の外挿により求め、コロナ風速の文献値¹⁰⁾ 10 m/s を用い、改質に有効な活性種の寿命を概算すると、1,000 ms のオーダーであることが求まった。この値はよく知られている値と一致する。したがってこの方法にて現象を解析することが妥当であることが示された。

4. 結論

針電極-グリッド-平面電極系で直流コロナ放電にて LDPE の表面処理を行い、次のことを明らかにした。

(1) コロナ放電エネルギーが一定のとき、改質効果の処理中心からの距離依存性は、中心から遠ざかるにつれ、グリッドの有無、材料の種類、少なくとも LDPE、PET の別によらず改質効果は減少していく。

(2) 改質進行に伴う表面エネルギー飽和は測定した各点にて観測されたが、飽和を要するエネルギーは放射方向に遠ざかるにつれ増加していく。

(3) グリッド使用の場合、試料表面に到達するコロナ放電中のイオンは除去されるので、中性励起粒子によって表面改質が起こり、試料表面での励起粒子の放射方向分布は、グリッドなしの場合より均一である。

次にコロナ電流が一定のとき、針電極直下での改質効果の電極間距離依存性について、次の点を明らかにした。

(4) 針電極-グリッド間距離依存性は、負極コロナ処理の場合、距離の増大とともに改質効果が減少し、正極コロナでは距離とともに改質効果がわずかに増加した。極性に

よる改質効果の差違は、針電極-グリッド間距離が増大するほど顕著に現れた。

(5) コロナ放電電力と改質による表面エネルギー変化分の比で定義される改質効率は、両極性とも針電極-グリッド間距離に反比例することがわかった。しかし正極コロナでの改質効率は、針電極-グリッド間距離無限大への外挿値でも有限の値をとることがわかった。これは正極コロナでは陽光柱が存在することに帰因しているものと考えられる。

(6) 負極コロナ処理での改質効率と、負極コロナ放電が平面アノード上に伝達した熱エネルギーは同様の電極間距離依存性を呈する。

(7) 両極性ともグリッド-試料表面間距離の増大とともに改質効果は減少した。

当研究は、フランス電力公社の研究奨学金の一部を用いて行われた。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) N. Takahashi, M. Goldman, A. Goldman and J. Rault : *Proc. 2nd Int. Conf. Cond. Breakdown in Solid Dielec.*, p. 179, IEEE Erlangen RFA (1986)
- 2) 高橋 昇, ジャック・ロー, アリス・ゴールドマン, マックス・ゴールドマン：平成2年電気学会全国大会, p. 3-143 (1990)
- 3) M. Stradal and D.A.I. Goring : *Can. J. Chem. Eng.*, **53** (1975) 427
- 4) A.R. Blythe, D. Briggs, C.R. Kendall, D.G. Rance and V. J.I. Zichy : *Polymer*, **19** (1978) 1273
- 5) N. Takahashi : Doctor Theses, Université de Paris XI (1988)
- 6) A. Baszkin, M. Nishino and L. Ter-Minassian-Saraga : *J. Colloid Surf. Sci.*, **59** (1977) 516
- 7) A. Baszkin and L. Ter-Minassian-Saraga : *Polymer*, **19** (1978) 1083
- 8) R. Prigent : Doctor Thesis, Université de Paris XI (1985)
- 9) E. Warburg : *Wied. Ann.*, **67** (1899) 69
- 10) A. Goldman : *Proc. 3rd IEEE Symp. High Voltage Eng.*, p. 53-12, Milano, Italy (1979)
- 11) M. Goldman, A. Goldman and R.S. Sigmund : *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 1353
- 12) G. Hartmann and I. Gallimberti : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **8** (1975) 670