

ポリカーボネートのコロナ劣化

小島 憲三 伊藤 鎮 岡本省三

Degradation of a Polycarbonate by Corona Radiation

Kenzo KOJIMA, Shizumi ITO, Shozo OKAMOTO

The corona deterioration of a polycarbonate in dry air based on the I. E. C. method was investigated by the weight change, dielectric characteristics and infra-red spectrum.

As you know, polycarbonate is a excellent electrical insulating material.

No changes have observed on the dielectric characteristics of the polycarbonate by radioactive irradiation.

Author obtained that the dielectric loss and constant of the corona irradiated specimens increase gletly and the hydroxyle(-OH) absorptien increases with corona radiation.

The degradation of the dielectric characteristics of the corona irradiated polycarbonate is explained by introduction of new produced polar radicals, as hydroxyle group.

I. 緒 言

平行板電極 (I.E.C 法) によるコロナ劣化は分子構造の簡単なポリエチレンについてかなり詳細に研究されており¹⁾, 電気学会技術報告にもまとめられておる²⁾.

ポリカーボネート (P. C) については, Goldon, Hazell³⁾, Giberson⁴⁾ 等の放射線効果に関する研究がある。佐藤⁵⁾ は P.C の紫外線および熱劣化を検討しており, 劣化試料の着色原因を紫外線吸収スペクトルにより調べ, さらに赤外線吸収スペクトルにより -OH 基, -COOH 基の生成を検知しておる。

しかし P.C のコロナ劣化については坂本等⁶⁾ が I.E.C 法で他の多種のプラスチック絶縁材料との比較に定照射量下の重量変化ならびに赤外線吸収スペクトル変化を調べておるが, 細部にわたっては未だ明らかではない。

本報告はこれら放射線効果と紫外線および熱劣化等と関連づけて P.C のコロナ劣化を考えてみた。

今回は前掲平行板電極を用い, 密閉乾燥気中でコロナ照射を行なって, 主に重量変化, 誘電特性および赤外線吸収スペクトルより検討した。

放射線照射では変化しないといわれる⁷⁾ 誘電特性の劣化がコロナ照射では大きく目立ち, 表面酸化による極性基の生成が一因と考えられる。

II. コロナ放電エネルギーの測定

前報告⁸⁾ に湿度と放電々荷量の関係について大略を述べたが, 今回はさらに詳細に調べたので, これについて記述する。

放電諸量の測定は図 1 に示す回路を用いリサージュ図

形法により, また湿度調整には塩類の飽和水溶液を用いて行なった。(図 2 参照)

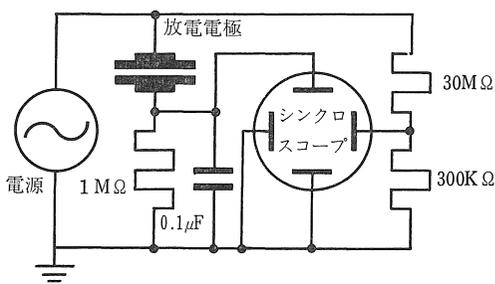


図 1. リサージュ図形測定回路

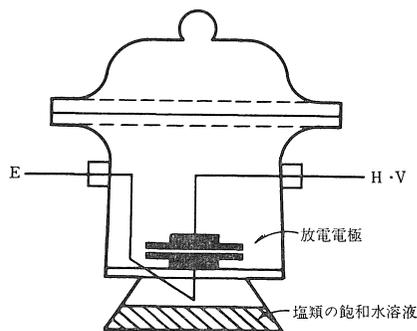


図 2. 放電電極槽

またコロナ放電々極は前報告⁸⁾ に示したものと同一の平行板電極に厚さ 0.05mm の P.C を挿入した状態で測定した。

電源周波数は60サイクルを用い測定回路の1部をトランス油中に浸漬して放電ギャップ以外でのコロナ発生防止を計った。

図3に電極構成を示し, 表1に湿度調整に用いた塩類を掲げる。

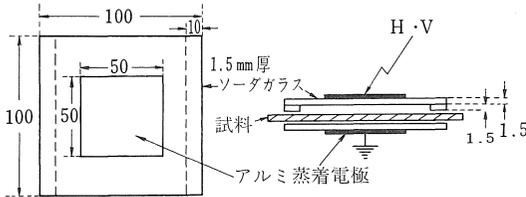


図3. 電極構成

表1. 塩類と湿度

湿度 (%)	固 相	温度 (°C)
20	CH ₃ COOK	20
35	CrO ₃	20
51	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	24.5
66	NaNO ₂	20
75	NaClO ₃	20
93	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	20

いま図3に示す電極をガラス層のキャパシタンス C_d とギャップ層のキャパシタンス C_g の直列回路と考え, 図4に電極の等価回路とコロナ放電のリサージュ図形を示す。

それぞれの電気諸量は C_d, C_g により次式で示される²⁾。

$$e_0 = V_s \cdot C_d / (C_d + C_g)$$

$$q_r = 2(V - V_s) \cdot C_d$$

$$q_a = q_r \cdot C_d / (C_d + C_g)$$

$$v = 2e_0 \cdot q_r = 2V_s q_a$$

Ⅲ. 実験結果および考察

a) 放電諸量の経時変化

一般に放電々荷量及び放電エネルギー等の電気諸量は経時変化を示すことが知られておる²⁾。これはコロナ発生によるガラス層の温度上昇ならびにギャップ層雰囲気組成および温度変化にもとづくことを阪本らは指摘しておる⁶⁾。本実験では表1に示す各湿度中の放電諸量を知るため, 安定時間を求める必要があったのでコロナ発生直后から120分間測定を行なった。

図5に相対湿度20%, 7.5KV印加時の放電々荷量および放電エネルギーの経時変化を示す。

放電々荷量及び放電エネルギーはコロナ発生直后が最

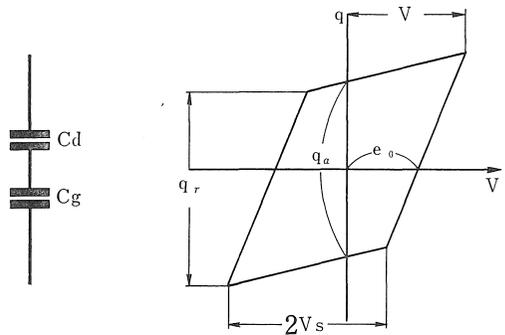


図4. 電極の等価回路とリサージュ図形

- q_r ; 真の放電々荷量 (C/½cycle)
- q_a ; 見かけの放電々荷量 (C/½cycle)
- e_0 ; 放電維持電圧 (KVeff)
- V_s ; コロナ開始電圧 (KVeff)
- V ; 印加電圧 (KVeff)
- U ; 放電エネルギー (mJ/cycle)

大で漸次減少して一定時間後に安定する。この傾向は各湿度中の場合も同様であるが, 放電安定時間は各場合バラツキがあり, 本実験ではおおよそ20~30分という結果を得た。

これら放電諸量の安定時間は湿度への依存性はほとんど認められず, 電極のガラス層およびギャップ層の温度上昇によるキャパシタンスの変化が主な原因であると考えられる。

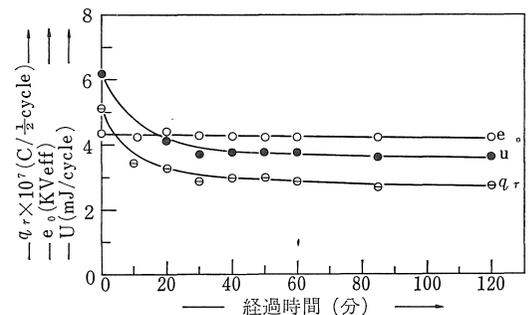


図5. 放電諸量の経時変化 9KV 51%RH

b) 放電諸量の電圧特性

前述の如く放電諸量は経時変化を示し, その安定時間は20~30分の範囲にあることがわかった。したがって放電諸量の電圧特性の測定を各湿度において充分安定後の120分以上経過后に行なった。

各湿度における放電諸量の電圧特性も図6に示したと同様 q_r, q_a, v は印加電圧と直線性を保ち, 傾きも一定である。しかし高湿度になるにしたがって (66%RH以

上) e_0 の傾きが大きくなり、放電エネルギー u は印加電圧に対し直線関係からずれを生じ

$$u = \alpha V^a + \beta \quad (1 < a < 2) \text{ の式で示されるようになる。}$$

(ただし α, β は定数)

これは、次に述べるリサージュ図形の湿度変化で示すように、リサージュ図形に円みを帯びることに関連する。

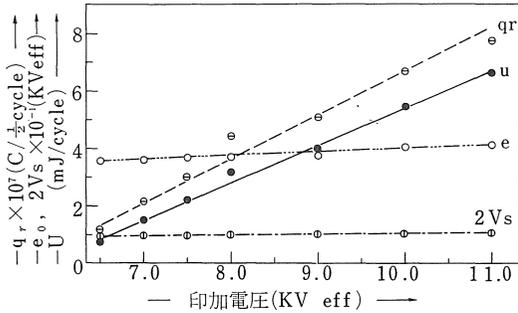


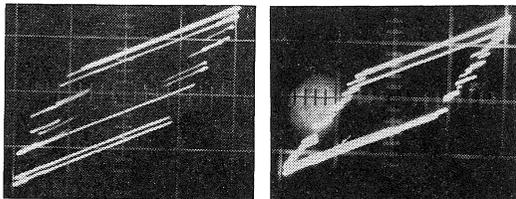
図 6. 放電諸量の電圧特性 20%RH

c) 湿度によるリサージュ図形の変化

図 7 に印加電圧 7.5KV, 安定後の各湿度中のリサージュ図形を示す。湿度とリサージュ図形の関係は堀内⁹⁾も指摘しているように低湿度 (0~20%RH) において非常に不安定であり、測定値に多少の誤差はまぬがれない。

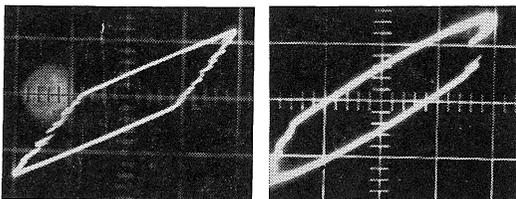
また図 7. c) に見る如く中間湿度 (35~51%) においてコロナ放電は安定しており再現性も良好である。しかし図 7. d) に見られるように高湿度範囲 (66~100%) のリサージュ図形は円みを帯び $q_a > q_r$ となり e_0 が大きくなって来る。

これは湿度の増加による電極表面の漏れ抵抗が低下することと、電極端の沿面放電の伸びが増加するためと思



a) 0% RH

b) 20% RH



c) 51% RH

d) 75% RH

図 7. リサージュ図形の湿度変化 7.5KV

われるが詳細は検討していない。

次に放電エネルギーと湿度との関係を図 8 に印加電圧 10KV の場合を示す。

放電エネルギーは湿度の増加に伴って漸次減少し 75%RH 中では乾燥中の 75%強ほどに低下する。

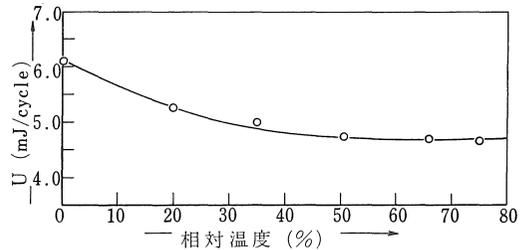


図 8. 放電エネルギーの湿度変化 10KV

II. コロナ放電エネルギーと P.C の劣化

乾燥気中コロナ照射による P.C フィルムの劣化を重量変化, 誘電特性, 赤外線吸収スペクトルにより検討した。

I の放電諸量の検討の結果, 劣化促進のため印加電圧を 10KV に選び口径 30cm の五酸化リン入り密閉デシケーター中でコロナ照射を行なった。

この場合の放電エネルギーは 1 サイクルあたり 6.1 ミリジュールあり, およそ 42 ミリワットのエネルギーに相当する。

a 重量変化

試料には市販 P.C の 0.05mm 厚フィルムを用い, 洗浄および測定前処理を電気学会技術報告にもとづいて行なった。但しベンゼンの代りにエタノールによる洗浄を行い, (20°C, 1 週間エタノール中浸漬による P.C の重量変化は 0.3~0.5%)¹¹⁾ 測定感度 0.1mg の化学天秤で測定した。

P.C についてのコロナ照射による重量変化はオゾン暴露部分では重量増加を生ずることが知られており, 坂本等⁶⁾ は P.E, P.P.O, P.E.T.P および P.I など多種のプラスチックフィルムについて調べており, なかでも P.E については多くの報告がある。

本実験では電極下のコロナ暴露部分の重量減少を図 9 に示す。

コロナ暴露部分の重量変化は一般に照射が進むにつれて一時重量増加を生じ以後直線的に重量減少を生ずることが知られておる²⁾。

図 9 では照射 1 時間後に重量増加のピーク値 (0.8mg) を認めており, 以後急激に減少し次第に減少速度は小さくなり重量減少は飽和する。これは例えば P.E について雰囲気中の酸素含有率 1% 前後の窒素中照射の重量減少に類似しておる²⁾。

この重量変化は本実験では印加電圧の高いコロナ放電のため雰囲気酸素が急激に消費されること、および活性酸素の試料内部への拡散速度が減少すること、すなわち表面の酸化被膜が保護効果を有すること等を考えると飽和特性が説明される。

いまこの重量変化を電極下のみ均一な減少と仮定して単位面積当りの減少率に換算すると、150時間劣化后で $2.4\text{mg}/\text{cm}^2$ を生じたことになる。

また照射50時間まではおおむね直線的に減少するものとみなして、単位時間あたりでは劣化定数 P は $0.75\text{mg}/\text{時}$ で、単位エネルギー当りの P 値は $P/u=5.6\times 10^{-7}\text{g}/\text{J}$ となり、P.E.の空气中照射の $P/u=1.77\times 10^{-7}\text{g}/\text{J}^{2)}$ より大きくP.C.の重量減少はP.E.よりも大きい。

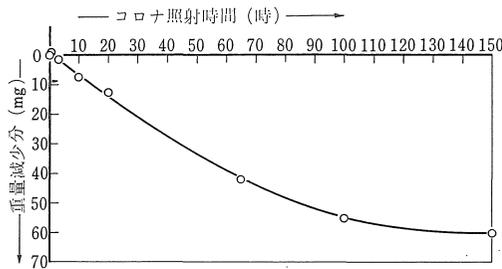


図9. 放電エネルギーと重量減少

b 厚みの変化

重量変化と同時に、試料はコロナ照射により厚みの減少を示す。同一試料で誘電特性を測定するため 0.2mm 厚のフィルムを用い II. a. と同一条件でコロナ照射を行い、 0.01mm 感度のマイクロメータで測定した。

試料厚みの変化はコロナエネルギーに直線的に比例して減少しており、前述の重量変化に見られるような飽和特性は生じていない。

これはコロナ照射による重量減少が主に活性酸素原子等による酸化分解ガス発生に起因するのに対し、後述図11の試料表面の凸凹に見られる如く、厚みの減少については荷電粒子の衝突作用が効いてくると考えられる。

また、試みに単位時間当りの厚みの減少分は $0.28\mu/\text{時}$ となる。

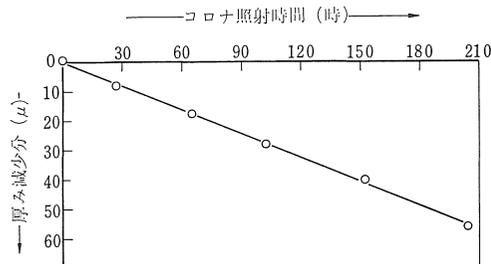


図10. 放電エネルギーと試料厚みの減少

c 着色

コロナ照射により試料の照射面は黄かっ色に着色する。また、この着色はコロナ暴露部分よりオゾン暴露部分での着色濃度が高い。

これは一般に β 線、 γ 線等の高エネルギー線照射により、また紫外線等の低エネルギー電磁波および加熱によっても認められる現象であり、その着色過程の報告もなされておる。

図11に10KV、200時間照射試料の切断面を示し、上下の黒い部分が黄かっ色に着色した部分である。

写真上方がコロナ照射面であるが、着色は両表面に生じており、照射面での変色部の厚みはおおよそ20ミクロンある。

また、照射面は非常に凸凹が激しく化学的な分解に加えて荷電粒子の衝突による機械的作用が効いてくることうかがわれる。

しかしこの程度のコロナ照射では内部への変化は起り得ず、表面的な酸化にとどまる。

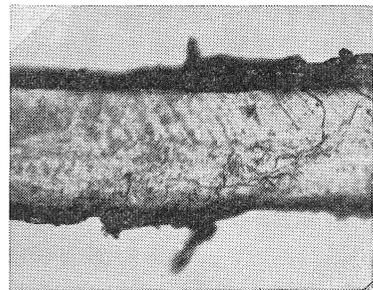


図11. 照射試料の切断面

d 誘電特性の変化

周知の如く誘電特性は物質内部の架橋、崩壊、酸化などによる極性基の変化を示すので、広範囲の温度特性および周波数特性を測定することにより、分子構造の変化を追跡できる¹⁰⁾。

ポリカーボネートは一般に低損失で極性基は少なく、ガラス転移点はおおよそ 150°C 附近にあり、転移点以上の高温領域では主鎖セグメントの運動が活発となり、それにもとづく誘電吸収 (α 吸収) が観測される。

図12に未照射試料 (厚さ 0.2mm) の誘電損失の温度特性を示す。誘電吸収は低周波領域では 100°C から認められ周波数の増加に従って高温部へ移行する。

また、ガラス転移点以上の温度における周波数特性の吸収位置 f_m は分子量に依存する量であり、照射による分子量の変化を検知する目安となるが、今回は劣化試料の測定を 40°C で行なったので、この点に関しては別の機会に検討する。

図13はコロナ照射による誘電損失の増加を示す。劣化

試料では誘電率 (図は省略), 誘電損失とも増大し飽和特性を有する。誘電損失の増加は高周波領域で非常に大きく, 110C/S と 100KC/S の差を未照射試料と 150時間劣化后について比べれば, およそ 5 倍強となっており, 高周波領域での損失が目立っている。

後述赤外線吸収スペクトルによる内部変化によると, コロナ照射により $-OH$ 基, $-C=O$ 基の変化が認められ, これら極性基のふるまいが誘電損失増大の原因と考えられる。

また, 少量の極性基を含む無極性高分子においては一定周波数, 一定温度における誘電損失率は極性基濃度にはほぼ比例することから, $-OH$ 基の生成が誘電損失の主役と考えられる。

図13の誘電損失の飽和はコロナエネルギー (10数 eV) 程度では, β 線, γ 線のような試料内部への作用は考えられず, 表面のみの酸化作用のため生成極性基濃度が飽和することに起因すると考えられる。

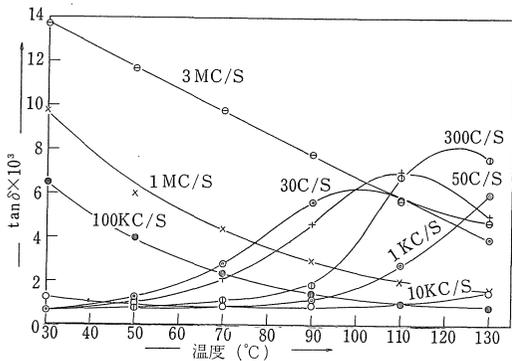


図 12. 誘電正接の温度特性 (未照射試料)

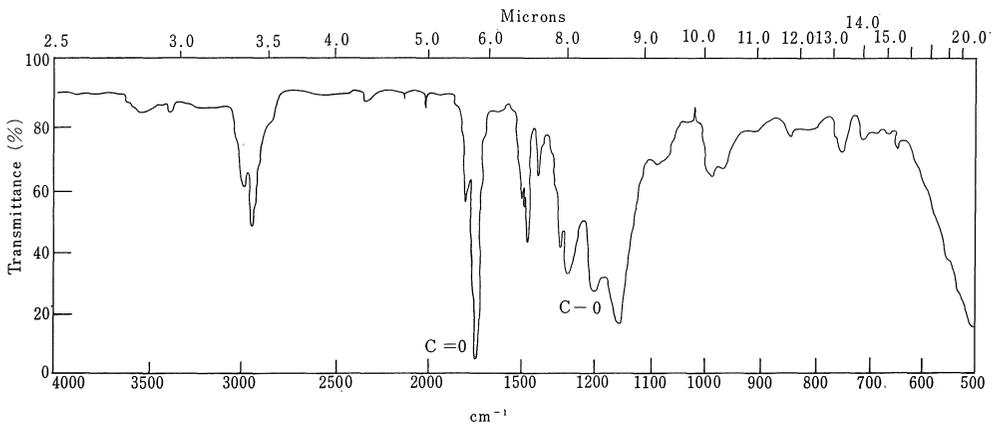


図 14. 未照射P.Cの赤外線吸収スペクトル

照射が増すにつれて増加する傾向がある。また $-COOH$ 吸収は乾燥気中照射ではほとんど変化なく 66, %RH 中照射試料にわずかに吸収の肩が認められる。

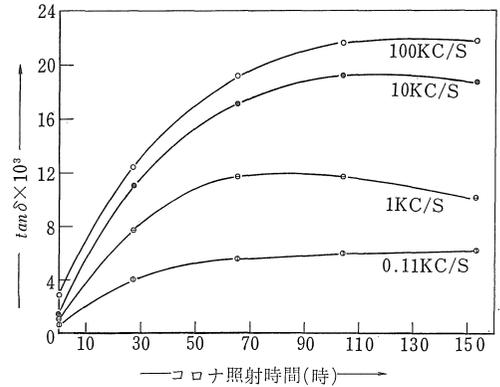


図 13. コロナ照射による誘電正接の増加

e 赤外線吸収スペクトル

10KV, 乾燥密閉気中コロナ照射の 0.05mm 厚試料の内部変化を赤外線吸収スペクトルにより検討した。図14は未照射試料のスペクトルを示し, 特性バンドとして 1750cm^{-1} の $C=O$ による振動, 1290cm^{-1} , 1198cm^{-1} および 1154cm^{-1} の $\begin{matrix} \text{>C-O-C-O-C<} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ 中の $C-O$ 振動等が挙げられる¹²⁾。

坂本⁹⁾らは 300C/S および 1000C/S の電源周波数によるコロナ劣化を検討し $-C=O$, $-ONO_2$, $-OH$ 基の変化を認めておる。

本実験では最大150時間のコロナ照射に対し 1770cm^{-1} の $-C=O$ 特性吸収, 3500cm^{-1} の $-OH$ 特性吸収および 1690cm^{-1} の $-COOH$ 特性吸収にそれぞれ変化が認められた。

$-C=O$ 吸収はコロナ照射に対し複雑な変化を示し, 一様な傾向はなく, $-OH$ 吸収の変化量は微小であるが

ベンゼン環が高エネルギー放射線照射に対しても安定なことは前掲の Goldn⁹⁾等によって指摘されており, コロナ照射に対してはほとんど無変化であると見なせ

る。

表2. 放電エネルギーと-OH基の相対吸収強度の変化

(-OH)/(-$\langle \square \rangle$)	0% RH				60% RH
	未照射	40hr	110hr	150hr	110hr
D_{3500}/D_{3030}	0.24	0.25	0.29	0.31	0.68

表2はこのベンゼン環の特性吸収の吸収強度 D_{3030} に対する -OH 基の吸収強度 D_{3500} の比をもって -OH 基のコロナ照射効果による変化の計算値を示す。

この-OH 基の相対吸収強度は大体照射量に比例して増加する。

また66%RH 気中照射試料は同一時間照射の乾燥中試料に比べて2倍強の-OH 基強度を示す。

66%RH 気中のコロナエネルギーは図8に示すように乾燥気中の80%程度であるので、同量の照射エネルギー下ではさらに-OH 基強度は増すものと思われる。

高湿度中におけるコロナ劣化は、表面の着色濃度が高いこと、照射面が tree 状に集中的に損傷を受けることなどから乾燥気中劣化よりも劣化作用が激しいように思われる。

しかし現段階では、定湿度保持が困難なこと、劣化が

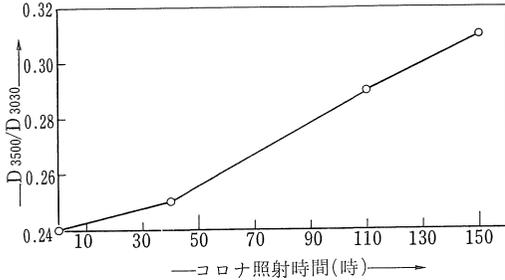


図15. コロナ照射による-OH基の相対吸収強度の変化

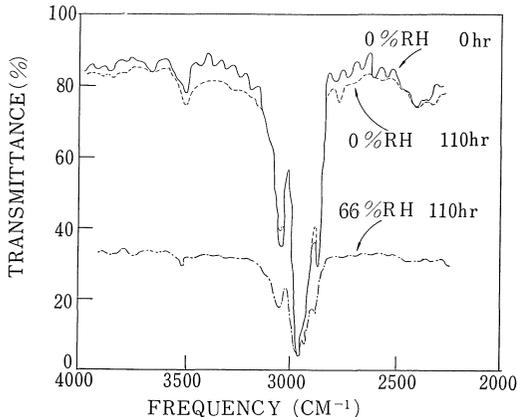
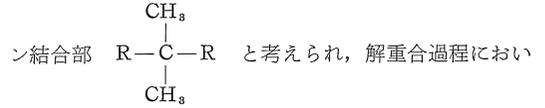


図16. 劣化試料の赤外線吸収スペクトル

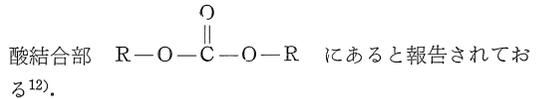
部分的に集中して進行し、均一性に欠けるため量的測定が困難なこと、および高湿度中のコロナ放電が不安定なこと等々不明な点が多くあまり検討されていない。

f 分解機構

PCの加熱による酸化崩壊過程の主分解開始点は水および水酸化物等の反応生成物の検出からイソプロピリデン



では水、水酸化物および炭酸ガス等の分解生成物より炭



にあると報告されている¹²⁾。Goldon は電子線をP.Cに照射した場合に架橋作用は起らず分子切断が生ずることを平均分子量の減少より示しており、切断の起りやすい部分として炭酸結合部とイソプロピリデン結合部を指摘しておく。さらに赤外線吸収スペクトルによるカルボニル吸収帯の複雑な変化や、質量分析の結果CO, CO₂, H₂, O₂等の分解ガスを定量し、H₂の発生量が少ないことから主に炭酸結合部の分解を考えておる³⁾。

またHorrinton, Gibersonらはγ線の照射により-OH基の増加を認め、主鎖切断または解重合反応による末端水酸基の生成を考えておる¹³⁾。

いままで述べたことからこれらの高エネルギー線照射による分子切断過程と熱分解による崩壊とは多分に共通した機構を有しておる。

また佐藤は照射限界220mμの低エネルギー電磁波の照射により、-OH基、-COOH基の増加および照射表面の難溶性から架橋作用を考えておる⁵⁾。

以上P.Cの熱分解機構、放射線および紫外線の照射効果を述べたが、コロナ照射においても坂本らは一C=O基、-OH基の生成ならびに、CO₂, H₂O等の解ガスを認めておる。

コロナ放電エネルギーはC-H, C-C等の結合エネルギー(3~5eV)を上まわる10数ev前後と考えられており分子切断の可能性は充分考えられる。図11に示したようにコロナ劣化は表面的であり、照射試料は紫外線効果と同様に照射面の難溶性も認められた。

以上述べたことよりP.Cの劣化機構は放射線効果と同様なイソプロピリデン結合部および炭酸結合部への活性酸素の攻撃と同時に架橋作用も並行して生じていると考えられる。

Ⅲ. 結 言

以上P.Cの平行板電極によるコロナ劣化を放射線およ

び紫外線効果と比較して検討した。

これらの照射効果は照射エネルギーが大きく違うので直接コロナ劣化との関連性を考えるのは危険である、しかし現象的に着色、分解生成ガスおよび内部変化等において放射線効果、紫外線効果とコロナ劣化にはかなりの共通点のみうけられる。

乾燥気中コロナ照射による重量変化はコロナ暴露部分において初期にわずかな重量増加を生じ、以後急速に減少して次第に減少速度が低下し飽和値に達する。これに対し試料厚みはコロナ照射量の増加につれて直線的に減少する。

また、照射が進むにつれて照射面は黄かっ色に着色するが、この着色は試料内部へは至らず表面部分にとどまる。

放射線照射による誘電特性はほとんど無変化であると報告されているが、コロナ照射では誘電率および誘電損失の増加を生ずる。

この誘電率、誘電損失の増加は照射量に対して一定量後に飽和値に達し、特に誘電損失は高周波域における増加が著しい。

赤外線吸収スペクトルによれば照射試料に—OH基の相対吸収強度の増加が認められ、66%RH 気中照射試料では—OH基の他に—COOH基の特性バンドに変化が見られた。

乾燥気中試料の—OH基濃度の増加は一定照射量までは速度が小さく、それ以上の照射量では急に増加速度が大きくなり照射量に大体比例する。

気中コロナ放電による一次生成物は電離による電子とイオンであり、これは更に電界に加速されて多量の励起分子および活性酸素を生ずる。有機材料の劣化のほとんどがこの活性酸素の酸化分解によると考えられ、その他の荷電粒子や試料の分解生成物は内部の物理、化学的変化の主役ではない。したがってP.Cのコロナ劣化では主にこの活性酸素の急激な酸化作用にもとづく分解ガスの発散が重量減少に現われ、それに伴う内部変化を赤外線吸収スペクトルが示し、検知された—OH基等の新しい極性基の導入によって誘電特性の劣化が説明される。また、大まかにいえばコロナ劣化は放射線効果と紫外線効果の中間的位置にあると考えられる。本報告は乾燥気中コロナ劣化について述べたが、常態中におけるコロナ劣化ではかなり劣化程度が異なるのでひきつづいて検討中である。

終りにあたって、赤外線吸収スペクトル等種々御教示下さった本学応用化学稲垣慎二氏にお礼申し上げますとともに本実験に協力された岩崎仁君および卒業研究グループの松原宏平、森清一両君に感謝する。

引用文献

- 1) 例えば、関井、鳳：電学誌，85—10，925，P1720 (1965)
- 2) 電気学会技術報告（1部）第74号．絶縁材料のコロナ放電による劣化〔I〕，（昭41）
- 3) J.H. GOLDEN, E.A. HAZELL : J. Poly. Sci. **1**, 1671 (1963)
- 4) R.C. Giberson : Modern Plast, **39**, 143(1962)
- 5) 佐藤：高化，**21**, 232, 513 (1964)
- 6) 坂本，金指：昭42連大，289. 7)，R.H. Barker, W.G. Moulton : J. Poly. Sci. **47**, 175 (1960)
- 8) 伊藤，丹下，小島：愛知工大研究報告，**2**, 47, (1966)
- 9) 堀内，塚田，熊田：昭41連大，97
- 10) 電気学会技術報告（1部）第74号，絶縁照射専門委員会報告（基礎編）（昭41）
- 11) 立川，坂尻：ポリカーボネート，**76**，（昭37）
- 12) 田原，越野：ポリカーボネート，（1966）
- 13) Robert Harrinton, Richard Giberson : Modern plastics, **36**, 199 (1958)