

# プラスチックフィルムのコロナ照射による結晶質の析出

## 第 3 報

伊 藤 鎮 小 島 憲 三 岡 本 省 三

### The Precipitation of the Crystalloids by Corona Discharges on the Plastic Film

Shizumi ITO, Kenzo KOJIMA, Shozo OKAMOTO

Organic materials are largely digradated by corona discharges in wet air. Main phenomenon of this damage are formation of crystals on the surface of sample by decomposition of the organic materials, and water absorption of this crystals abates the surface resistivity of the sample. The leakage current on the surface of sample makes tree-tracking which digradates corona resistance of the sample. McMAHON (1968) stated oxalic acid was found on polyethylene film by corona discharges in the presence of humidity. Auther ascertained on polycarbonate film also that oxalic acid was composed by corona discharges in wet air. Analogous crystals were found on polyethylen terephthalate, polystyrole, polyvininyl chloride and cellulose triacetate.

#### I 緒 言

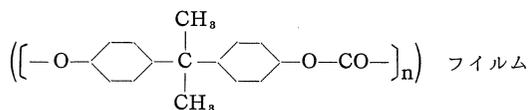
現在有機絶縁物のコロナ劣化に関する研究はそのほとんどが劣化機構の定量的な解明を目的として、乾燥気中で行なわれている。筆者らはこれと並行して、相対湿度数十パーセント以上の高湿度中での劣化を以前から手がけておる。乾燥気中と大気湿度程度の高湿度中におけるコロナ劣化では異質な点が多分に存在し劣化過程における水分の影響の見過ごせないことが判った。

第 1 に反応生成物が異なること。

第 2 に劣化に寄与する主要原因が違うこと。

第 3 に劣化速度が大きく異なること等である。

この高湿度中のコロナ照射によりポリカーボネート



のコロナ照射面上に、分解生成物の微結晶が析出すること、およびその結晶質の印加電圧、雰囲気、照射時間等の諸条件への依存性については既に報告した通りである<sup>1)</sup>。今回は、この生成物について X 線廻折を用いて検討した結果、シュウ酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) であることを確かめた。同時に高湿度中のコロナ放電による生成物は雰囲気中の水分を多分に吸水しており、その結果表面電気伝導度の増加と、それに伴う漏れ電流による樹枝状のトラッキングを生じる原因となり、試料の耐コロナ性を大

巾に低下させることが判ったので、その一部を報告する。

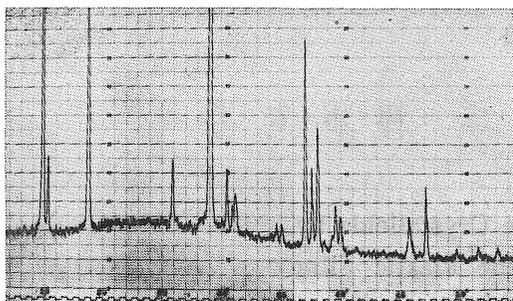
#### II 実験結果と考察

##### 1) 析出結晶の X 線解析

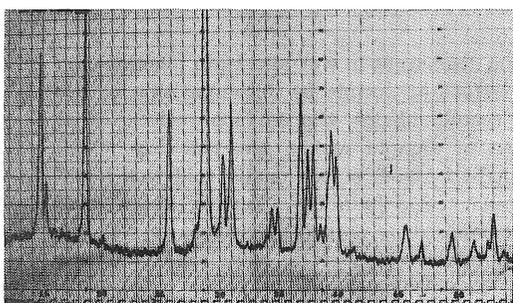
1.5mm ギャップの平行板ガラス電極を用い、厚さ 50 $\mu$  のポリカーボネートフィルム (100mm $\times$ 100mm) に、51% R H ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の飽和水溶液使用) の密閉デシケーター (約 10 $\ell$ ) 中で、印加電圧 10KV にて、72 時間コロナ照射をなした後、フィルム表面に生成された結晶を機械的に削り集めて解析試料とし、Hanawalt 法<sup>2)</sup>により、理学電機製 X 線廻折装置 D-3F を用いて解析した。

前報に述べた通り、結晶形状、および成長速度は雰囲気湿度と印加電圧に依存するが、生成物の組成は同一と考えられる。第 1 図に未知試料の廻折図を示す。主要ピークより、分解生成物はシュウ酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) と考えられ、第 2 図に示すシュウ酸試薬の廻折図で確認すると、両者の間には廻折ピーク強度に多少の差が認められるが、結晶面はほとんど一致していることが確かめられる。このピーク強度の差は未知試料では、析出結晶を削り集めたままの状態<sup>1)</sup>で用い、シュウ酸試薬では、100 $\mu$  以下に粉碎したものを<sup>2)</sup>用いたため、未知試料には結晶面の偏りがあったものと考えられ、試薬のような平均結晶面の廻折が得られなかったものと解釈される。したがって、この程度のピーク強度の差は、未知試料の同

定には影響がないものと考えられ、ポリカーボネートフィルムからの生成物はシュウ酸であることが判明した。



第1図 未知試料



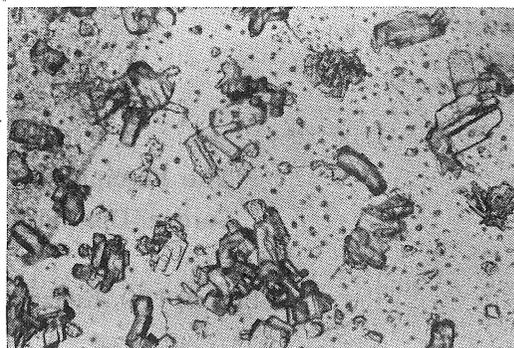
第2図 シュウ酸試薬

2) 分解生成物(シュウ酸)の吸湿による表面抵抗率の低下、およびトラッキングの発生

一般にプラスチックの吸湿率(吸湿された水分の重量/乾燥時の試料の重量)は紙やゴムに比べて低く、平衡状態における吸湿率は雰囲気相対湿度に依存する、ポリカーボネートは $23^{\circ}\text{C}$ で約70%RHまでの平衡吸湿率は相対湿度に直線的に比例し、70%RHでは約0.2%である。他のプラスチックとの関係は、フッ素樹脂<エチレン系樹脂<エポキシ樹脂<フェノール樹脂<スチレン系樹脂 $\leq$ ポリカーボネート<アクリル酸系樹脂 $\approx$ メラミン樹脂<ビニル系樹脂<ポリアミド系樹脂<セルロース誘導体の順となり、大体中間に位置すると見做れる。

有機高分子材料が吸湿性の充てん剤、あるいは無機塩類等を含んでいる場合には、吸湿水分によりイオン解離が起り、導電性を著しく増すことになり、交番電界においては特に高温時の誘電損失を増す原因となる。吸湿による体積導電度および誘電特性については別の機会にゆずるとして、本稿では、フィルム表面の電気伝導について話を進める。物質内部の電気伝導とは異なり、表面導電率に影響を与える主役は、試料自体の吸湿ではなく、試料表面に接している大気湿度、および試料表面に付着した塵埃である。さらにこの塵埃がイオン結合性の物質である場合には表面導電率は雰囲気湿度に大きく左右される。

また、物質の表面における水分の拡散速度は固体内に比べてはるかに大きいので、雰囲気湿度に対する表面導電度の変化は体積導電度のそれに比べてはるかに速い。



第3図

51%RH中、7.5KV、72hrsのコロナ照射による結晶



第4図

3図と同一試料を100%RH中に24hrs吸湿

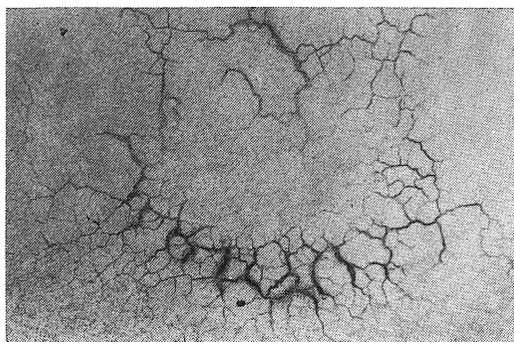
第3図に51%RH中のコロナ照射で得た結晶と、第4図にそれを飽和蒸気中に曝露(24hr)した場合で、シュウ酸が気中水分を吸湿した状態を示す。図に見られるように、水滴ごとの局所的なイオン濃度は大きいと思われるが、水滴間是不連続であるため、低電界に対しては、ある程度の高抵抗を保持しうる。また、高湿度中(66%RH以上)でコロナ照射をなした試料は第4図と同様に、シュウ酸が吸水した状態で生成され、表面抵抗率は24時間のコロナ照射で3~4ケタの減少を示す。(表1)

表面抵抗率の減少にともない、高湿度中のコロナ放電々流は、はじめ試料表面に不連続に生成された吸湿したシュウ酸結晶を通して樹枝状のトラッキングを形成して流れる。その結果、トラッキングの導電性に加わって、電流路にシュウ酸が密集して生成され、更に導電性を増すために、その部分への電流密度が大きくなり、ついには貫通破壊にいたることが判った。

この表面漏れ電流によるトラッキング作用のため、高

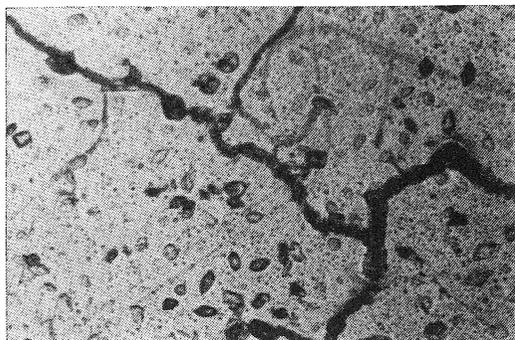
表1 析出シュウ酸の吸湿による表面抵抗率の変化  
(測定温度40°C)

試料処理条件またはコロナ照射条件		表面抵抗率 ( $\Omega$ )
未劣化試料	数%RH, 24hrs 乾燥	$7.7 \times 10^{15}$
	66%RH, 24hrs 吸湿	$2.6 \times 10^{15}$
コロナ劣化試料	66%RH, 7.5KV, 24hrs	$8.5 \times 10^{11}$
	66%RH, 7.5KV, 72hrs	10 <sup>9</sup> 以下



第5図

66%RH 中, 7.5KV, 72hrs のコロナ照射によるトラッキング,



第6図

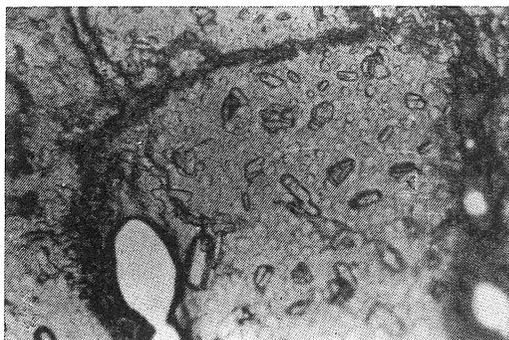
66%RH 中, 7.5KV, 48hrs のコロナ照射によるトラッキング

湿度中における試料の耐コロナ性を著しく低下し, 乾燥中の劣化に対して大きな速度で侵食を受ける結果となる. 次に厚み50 $\mu$ のポリカーボネートを同一仕様電極, および印加電圧10KVでコロナ照射をなした場合雰囲気湿度による耐コロナ性(貫通破壊にいたる時間)を表2に示す.

同一条件下における試料の劣化量は放電エネルギーに依存するが, 劣化の主原因の異なる乾燥中と高湿度中と

表2 P.Cの耐コロナ性の湿度依存

雰囲気湿度(%RH)	寿命(hrs)
数%	200以上
51%	133
75%	96



第7図

66%RH中, 7.5KV133hrsのコロナ照射によるトラッキングと貫通破壊

の耐コロナ性は単純に放電総エネルギーのみからの判断では不十分である. 75%RH中での放電エネルギーは乾燥中の75%強にまで減少する. しかるに寿命は表2で明らかかなように半分以下に短縮される. これは上に述べた導電性水滴の生成に基づく漏れ電流が試料表面を激しく侵食するため, 乾燥気中劣化の主役である放電2次生成物による酸化分解作用以上に大きな要素である.

表2に示す貫通時間はおおよそ24時間毎に放電を停止して, 顕微鏡によりチェックしたもので, 24時間以内の誤差はまぬがれない.

McMAHON<sup>7)</sup>はPEフィルムについて, 大気湿度中における密着電極縁端部のコロナ発生部に筆者らと同様の微結晶の生成を認め, 赤外線吸収スペクトルにより, その分解生成物がシュウ酸であることを確かめた. 同時に, このシュウ酸の吸湿による表面抵抗の低下に対し吸湿したシュウ酸が半導体的効果を示すことを述べている. 筆者らはすでに述べたようにこの半導体的性質ということを経第4図にも見られる如く, 導電性の水滴が試料表面に, 結晶を中心として, 不連続な半球状に接近して分布しているため, 表面の導電性がシュウ酸の溶解度に依存することを意味するものと解釈している.

### III 結論および要約

大気湿度程度の高湿度中でP.Cにコロナ照射をなすと, 乾燥中では生じない分解生成物の析出が認められる. その物質をX線解析によりシュウ酸であることを確

かめた。このシュウ酸の微結晶は相対湿度数十パーセントの常温密閉気中におけるコロナ放電により、常にP.Cの照射面上に析出される。このシュウ酸が気中水分を吸湿した場合、または数十パーセント以上の高湿度でのコロナ照射により、吸湿した状態のシュウ酸結晶がP.Cの表面に析出すると、これら吸湿したシュウ酸はイオンに解離して、P.Cの表面抵抗率を大きく低下させる。この抵抗率の低下は、シュウ酸の生成量、すなわちコロナ照射エネルギーに依存する。このため表面漏れ電流が増大して、P.C表面に樹枝状のトラッキングを生ずる。その結果更に試料表面の導電性を増し、ついには貫通破壊を起して、試料の寿命を大きく損うことが知られた。現在筆者らはポリカーボネートの他にポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチロール、およびセルローズトリアセテート等にも同様な結晶の生成を認めている。それぞれの生成物の解析に待たねばならないが、これらは高湿度中の有機高分子の共通したコロナ劣化現象であると推察している。主鎖の切断およびシュウ酸の生成反応については、コロナ照射フィルム中に $\text{—COOH}$ 基が生成<sup>6)</sup>されることから、コロナ発光部の紫外線エネルギーと衝突電子エネルギーによりフィルム中に生じた遊離基を基とする Peroxid Process による酸化分解（一般にゴムやプラスチックの紫外線またはオゾンによる酸化分解にはこの Peroxid Process 機構<sup>8)</sup>が考えられている）および漏れ電流による熱分解等が考えられるので、その点を中心に現在検討を進めている。

おわりに本実験の顕微鏡写真は岩崎仁氏の熱心な助力によることを附記する。

#### IV 引 用 文 献

- 1) 伊藤, 丹下, 小島: プラスチックフィルムのコロナ照射による結晶の析出, 愛知工大研報, 2, 47, (1966)
- 2) 角戸, 笠井: 高分子X線回折, 164, (昭和43), 丸善
- 3) 藤田: 高分子電気絶縁材料の耐久性, 工業材料, Vol 16, No 5, 11 (1968)
- 4) 田原, 越野: ポリカーボネート, 45, (昭41) 高分子刊行会
- 5) 電気学会: 電気材料便覧, 171—175 (昭36)
- 6) 小島, 伊藤, 岡本: ポリカーボネートのコロナ劣化, 愛知工大研報, 3, 31, (1967)
- 7) EUGENE J. McMAHON: The Chemistry of Corona Degradation of Organic Insulating Materials in High-Voltage Fields and Under mechanical Strain, IEEE Trans, *Electrical Insulation*, Vol EI-3 3-5, (1968)
- 8) 電気学会有機材料劣化専門委員会: 高分子材料の