

博士論文

エレクトレット不織布の帯電機構と
フィルター特性に関する研究

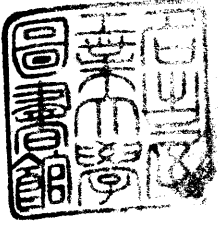
1996年

安藤勝敏

名古屋工業大学博士論文

乙第101号(論文申請による)

平成 8 年 6 月 5 日授与



エレクトレット不織布の帯電機構と
フィルター特性に関する研究

1 9 9 6 年

安藤勝敏

目 次

第 1 章 序論	1
1. 1 背景	1
1. 2 研究目的	2
1. 3 本論文の概要	2
第 2 章 エレクトレットの原理と電気特性	4
2. 1 緒言	4
2. 2 エレクトレット原理	5
2. 2. 1 エレクトレット生成機構	5
2. 2. 2 エレクトレット生成法	5
2. 2. 3 エレクトレット不織布の製法	6
2. 3 基礎特性	9
2. 3. 1 熱刺激電流特性	9
2. 3. 2 エアーフィルター特性	15
2. 4 エレクトレットの電気特性	21
2. 4. 1 電荷図形	21
2. 4. 2 熱刺激電流	23
2. 4. 3 表面電位	25
2. 4. 4 表面電荷密度	26
2. 4. 5 電圧・電流特性	27
2. 4. 6 逆電離放電波形	27
2. 5 結言	28
第 3 章 繊維の電荷トラップに与える諸因子	30
3. 1 緒言	30
3. 2 PP 繊維と電荷トラップとの関係	31
3. 2. 1 実験	31

3. 2. 2	各試料の T S C スペクトル	3 3
3. 2. 3	Partial heating法	3 7
3. 2. 4	P P 繊維の微細構造	3 7
3. 2. 5	T S C と分子運動	4 0
3. 3	P P 繊維中の添加物と電荷トラップとの関係	4 1
3. 3. 1	実験	4 1
3. 3. 2	各試料の T S C スペクトル	4 1
3. 3. 3	Partial heating法	4 6
3. 3. 4	捕集効率	4 6
3. 3. 5	T S C と分子運動	4 7
3. 4	P P 繊維の表面極性基と電荷トラップとの関係	4 8
3. 4. 1	実験	4 8
3. 4. 2	表面電位	4 9
3. 4. 3	熱刺激電流	5 2
3. 5	E C T F E 繊維と電荷トラップとの関係	5 5
3. 5. 1	実験	5 6
3. 5. 2	結果と考察	5 6
3. 6	結言	5 9
第 4 章	不織布の帯電特性に与える諸因子	6 2
4. 1	緒言	6 2
4. 2	帯電機構の解明	6 2
4. 2. 1	実験	6 2
4. 2. 2	荷電中の不織布表面観察	6 3
4. 2. 3	電荷図形と放電モード	6 6
4. 2. 4	表面電位	7.2
4. 2. 5	熱刺激電流	7 4
4. 2. 6	エレクトレット化機構の推定	7 6

4. 3	逆電離開始条件	7 6
4. 3. 1	実験	7 6
4. 3. 2	不織布の逆電離開始条件	7 7
4. 3. 3	逆電離開始後の帯電特性	8 0
4. 4	不織布厚さが帯電特性に与える影響	8 2
4. 4. 1	実験	8 2
4. 4. 2	電流・電圧特性	8 2
4. 4. 3	電荷図形	8 4
4. 4. 4	表面電荷密度	8 6
4. 4. 5	電荷安定性	8 8
4. 5	内部帯電特性	9 1
4. 5. 1	実験	9 1
4. 5. 2	結果と考察	9 2
4. 6	結言	9 6
第5章 フィルターとしての工業的応用		9 8
5. 1	緒言	9 8
5. 2	測定法	9 8
5. 2. 1	エアークリスタル測定	9 8
5. 2. 2	液体フィルター測定	1 0 0
5. 3	PPエアークリスタル	1 0 1
5. 3. 1	実験	1 0 1
5. 3. 2	機械的捕集効率と圧力損失	1 0 3
5. 3. 3	静電気捕集効率	1 0 5
5. 3. 4	環境条件と性能安定性	1 0 7
5. 3. 5	粉塵負荷特性	1 1 0

5. 4	E C T F E エアーフィルター	1 1 5
5. 4. 1	実験	1 1 5
5. 4. 2	静電気捕集効果	1 1 5
5. 4. 3	環境条件と性能安定性	1 1 7
5. 5	液体フィルター	1 1 9
5. 5. 1	実験	1 1 9
5. 5. 2	有機溶剤中のエレクトレット効果	1 1 9
5. 5. 3	絶縁オイル中のエレクトレット効果	1 2 0
5. 4	結言	1 2 3
第 6 章	結論	1 2 6
記号表		1 3 0
後記		1 3 3
謝辞		1 3 8

第1章 序論

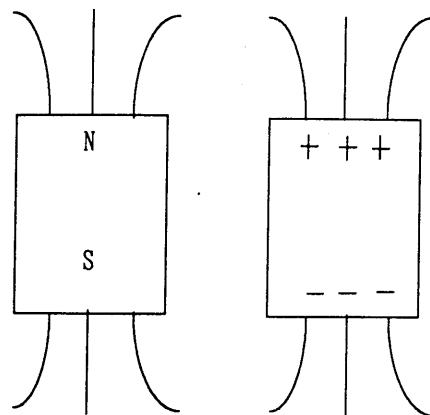
1. 1 背景

エレクトレットとは外部電界が存在しない場合でも恒久的に電気分極を保持し、周囲に対して電界を形成する物質をいう。これはマグネットと比較すると理解しやすく、マグネットはN極とS極により外部に磁界を形成するが、エレクトレットは正極と負極により電界を形成する。

1924年、理化学研究所の江口元太郎博士はカルナバ臘と松脂の混合物を溶融し、直流高電圧を印加しながら徐々に冷却固化すれば、両面が正負に分極することを世界で初めて見出した。この分極表面をナイフで削ったり、火であぶったり、水やアルコールに漬けたところ、表面電荷は一時的には消失するが、両面を包み乾燥放置すると次第に回復して半永久的に分極を保持することがわかり、これをエレクトレットと名付けた。幸いに

も当時のエレクトレットが上野国立博物館に保存されている。その後、エレクトレットの生成機構の解明とともに、電気絶縁性が優れ、成型加工性が容易なポリプロピレン¹⁾、ポリエチレンテレフタレート²⁾、弗素樹脂³⁾などの薄膜のエレクトレット研究が進み、マイクロフォンやスピーカーなど音響素子に利用されるようになった。繊維への応用は、1970年のユニチカ特許⁴⁾に見られるごとく、不織布を平板電極の間に挟みポリマーのガラス転移温度以上で高電圧処理することが提案されたが、性能があまりよくなく工業化までには至らなかった。その後、1976年、オランダTNO応用物理研究所のターンハウト博士がポリプロピレンフィルム(以下、PPフィルムと略記する)を熱板上で延伸しながらコロナ荷電してエレクトレット化し、それをカッターで細く割織して、その集合体をフィルターとすることを提案した⁵⁾。このフィルター性能が低圧力損失でありながら高捕集

磁界 電界



マグネット エレクトレット

図1-1 マグネットとエレクトレット

効率を示すことから、1980年代の初めにスリーエム社より工業化され、空気清浄器フィルター、産業用マスクに発売された。これが契機となって、エレクトレット化不織布研究が進み、多くの製法が開発された⁶⁾。東洋紡は繊維エレクトレット化法⁷⁾、カールフロイデンベルグ社(西独)⁸⁾は紡糸時エレクトレット化法、東レ⁹⁾などはシートエレクトレット化法を開発した。用途開発も進み、ビル空調フィルター、機器用フィルター、メディカルマスク、クリーンルームフィルター¹⁰⁾に展開されている。フィルター以外としてワイパー、ヘヤーキャップ用途にも展開が始まっている。

1. 2 研究目的

エレクトレット不織布の研究は通常のエレクトレット薄膜と異なり、繊維集合体であるため電荷トラップ機構、不織布の帯電機構、電荷安定性などはほとんど知られていない¹¹⁾。また、工業的応用として、極細繊維を扱った超高性能エアークリーナーの研究¹²⁾や液体フィルターについての研究は行われていない。そこで、本研究ではシートエレクトレット化製法に基づくエレクトレット不織布の帯電機構とフィルター特性を明らかにすることを目的とする。繊維に用いたポリマー特性、ポリマー中の添加物、繊維表面の極性基が電荷トラップに与える影響、さらに、繊維集合体である不織布構造が帯電挙動や帯電特性に与える影響、エレクトレット帯電特性がエアークリーナーや液体フィルターに与える影響を明らかにすることを目的とした。

1. 3 本論文の概要

第1章では、本研究の背景、研究目的と本論文の概要を述べる。第2章では、本研究に必要なエレクトレット原理、生成機構と製法、具体的なエレクトレット不織布の製法を明らかにする。エレクトレット化機構の解明に必要な熱刺激電流特性、およびエアークリーナーの捕集効率の基礎理論、エレクトレットの電気測定法について述べる。第3章では、コロナ荷電による繊維の電荷トラップに関する諸因子を明らかにする。ポリマー、添加物、極性基が電荷トラップ、電荷安定性、電荷量に与える影響を検討した。第4章では、フィルムと異なる不織布繊維構造が帯電機構に与える影響を、

印加電圧、極性、厚み、内部構造などから検討してエレクトレット不織布の帯電モデルを提案した。第5章では、エレクトレット不織布の繊維径、均一性、表面電荷密度がエアフィルター性能である捕集効率、圧力損失、電荷安定性、粉塵負荷に与える影響を検討した。また、クリーンルームフィルターに用いる超高性能フィルターへの可能性を明らかにするとともに、これまで検討されていないエレクトレット不織布の液体フィルターへの適用性を調べた。液体の種類、比誘電率、粘度、添加物がフィルター効率に与える影響を明らかにして、適用の可能性を明確にした。第6章では、以上の内容をまとめ、今後の課題を整理した。以上、本論文はエレクトレット不織布の帯電機構とフィルター特性を明らかにして、本分野の工業的発展に貢献することを目的とするものである。

参考文献

- 1) 高松俊昭：繊維と工業, 2(9), 649(1969)
- 2) R.A.Creswell：J.Appl.Phys., 41(6), 2365(1970)
- 3) J. Van Turnhout：J.Ellectrostatics, 1, 147(1975)
- 4) 特公昭49-4433(ユニチカ)
- 5) USP-3, 998, 916
- 6) 安藤勝敏：繊維学会誌, 45(9), 398(1989)
- 7) 特公平4-81847(東洋紡)
- 8) J.Sievert：Proceeding of INDA's Filtration Conference, Association of the Nonwoven Fabrics Industry, p.87(1991)
- 9) 特公平4-8539(東レ)
- 10) 特公平4-0243(東レ)
- 11) 小田哲治, 落合淳：静電気学会講演論文集'88, p.247(1988)
- 12) H.Emi, C.Kanaoka, T.Otani：Particulate Science Technology, Hemisphere Publishing Co., p.161(1987)

第2章 エレクトレットの原理と電気特性

2.1 緒言

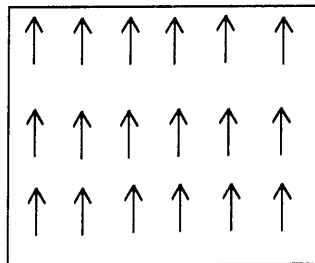
エレクトレットは、1924年、理化学研究所の江口元太郎博士によってカルナバ臘と松脂の混合物から発見されたもので、外部電界が存在しない状態でも、半永久的に電気分極を保持し、周囲に対して電界を形成する物質をいう¹⁾。発見以降、エレクトレット機構の解明が進み²⁾、より安定で強力なエレクトレットの高分子フィルムが作成され音響素子への応用が活発に行われている。繊維への具体的な応用はオランダのTNO応用物理研究所のターンハウト博士により行われ、コロナ荷電でポリプロピレンフィルム(以後、PPフィルムと略記する)をエレクトレット化し、それを細くスプリットしてカード機にかけ、ウェブ化して不織布にした³⁾。これをフィルターに用いたところ低圧力損失で高捕集効率を示したことから注目され、スリーエム社からエレクトレットフィルターとして発売されるに至った。これを契機にして、世界中で各種製法で開発されるようになった。

本章では、まず2.2節でエレクトレット原理を明らかにするため、エレクトレットの生成機構と生成法、およびコロナ荷電による不織布エレクトレットの製法について述べる。その中で、本研究で取り組んだシートエレクトレット製法の位置づけを明らかにする。次に2.3節で、エレクトレット化機構を解明する上で必要となる熱刺激電流特性⁴⁾、およびエレクトレット不織布の構造、さらに電気特性がエアフィルターに与える影響を解析する場合に必要な基礎特性について述べる⁵⁾。さらに2.4節で、電気特性として電荷図形、熱刺激電流、表面電位、表面電荷密度、電圧・電流特性および逆電離放電波形について述べる。電荷図形は極性のわかったトナーを用いて表面上の電荷分布を可視化する。表面電位計では数ミリオーダーの分解能であるが、電荷図形法では0.1mmオーダーの分解能があり高精度で電荷分布を知ることができる。熱刺激電流測定はエレクトレット機構の解明、電荷安定性、トラップ電荷量を知る上で重要な測定法である。表面電位測定は非接触型表面電位計を用いて不織布表面を連続的に測定する。表面電荷密度は静電誘導法原理を用いて測定する。電圧・電流測定は印加時の電圧と電流の関係を測定するものであり、逆電離放電波形測定は不織布表面で起こる逆電離放電の波形を測定する。

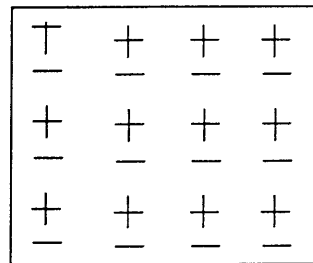
2. 2 エレクトレット原理

2. 2. 1 エレクトレット生成機構

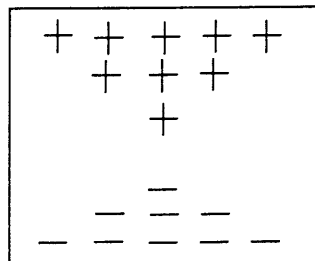
エレクトレットの生成原因は分極の形成と凍結にある。その凍結可能な分極を図2-1に示す。図中の(a)は永久双極子の配向、(b)はイオンの微視的変位による電荷分離、(c)はイオンの巨視的移動による電荷分離、(d)は電極間あるいは電極-誘電体間の空隙放電による電荷注入によってあらわれた分極である。これらが誘電体に接した電極で外部電界によりつくられる場合、(a)と(b)は誘電体内の均一分極によるものであり、(c)と(d)は不均一分極である。また、(d)の分極電荷の符号は電界印加電極の極性と同一のホモ電荷となるが、(a)、(b)、(c)は反対符号をもったヘテロ電荷となる⁶⁾。



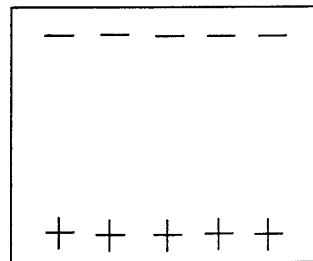
(a) 永久双極子の配向



(b) イオンの微視的変位



(c) イオンの巨視的移動



(d) 電荷注入

図2-1 エレクトレットの種類

2. 2. 2 エレクトレット生成法

誘電体をエレクトレット化する生成法は次のように分けられる。

(1) 熱エレクトレット

エレクトレットになる誘電体を溶融点付近まで熱し、これに直流の高電圧を作用しながら徐々に室温に冷却することにより作成する。通常、双極

子を持ったポリマーが用いられる。カルナバ臘と松脂の混合物、ポリ弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、塩化ビニール、メチルメタアクリルレート、ポリエステルなどである。

(2) エレクトロエレクトレット

誘電体に直流コロナ放電または高電界による電界注入により得られる。通常、無極性ポリマーが用いられる。ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレンなどである。

(3) ホトエレクトレット

光導電性物質に光照射しながら直流高電圧を印加する⁷⁾。

(4) ラジオエレクトレット

誘電体にガンマー線や電子線などの高エネルギー放射線を照射することにより得られる⁸⁾。

(5) マグネットエレクトレット

特定の誘電体、例えばカルナバ臘に溶融状態下で強い静磁場をかけて冷却して得られる⁹⁾。

(6) メカノエレクトレット

ポリマーを高温で加圧成型する際に、外力で分子変形を起こさせて得られる¹⁰⁾。

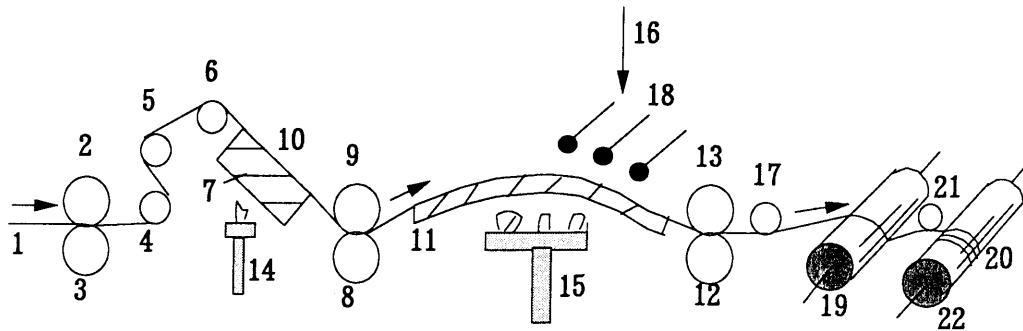
以上の製法があるが、一般には(1)、(2)の生成法が用いられる。

2. 2. 3 エレクトレット不織布の製法

エレクトレット不織布(以下、EL不織布)の製法は図2-1(d)の電荷注入によるもので前節(2)のエレクトロエレクトレット生成法が主として使用される。その製法は4つあり、出発材料の形態によって分けられる¹¹⁾。

(1) フィルムエレクトレット法

本製法はオランダのターンハウト博士により考案された方法である¹²⁾。PPフィルムを100~120℃の熱板上で延伸しながらワイヤー電極でコロナ荷電を行ってエレクトレット化を行う。このELフィルムを細くスリットしてエレクトレット繊維となし、カード機でウェブ化してニードルパンチングを施し、EL不織布を得る。

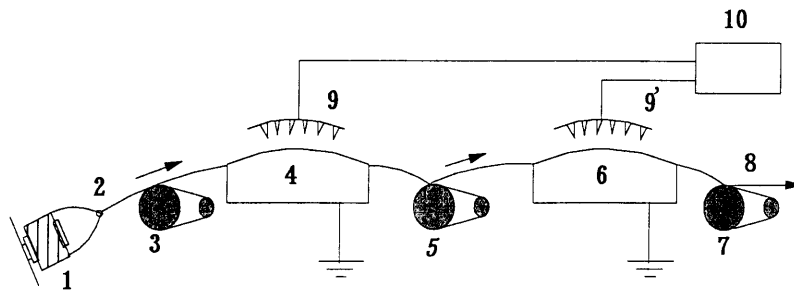


1:PPフィルム，2,3,8,9,12,13:延伸ローラー，4,5,6,21:ガイドローラー
7,11:熱板，10:延伸フィルム，14,15:熱源，16:スプレー装置，17:カッター，
18:電極，19:開織ローラー，20:エレクトレット繊維，22:巻取ローラー

図 2 - 2 フィルムエレクトレット法

(2) 繊維エレクトレット法

PP 繊維の未延伸糸を熱板で延伸しながらコロナ荷電する方法で、その後エジェクターを用いて繊維を開織しながらコンベアーに捕集して堆積ウエップを作成し、これにニードルパンチングしてEL不織布を得る¹³⁾。

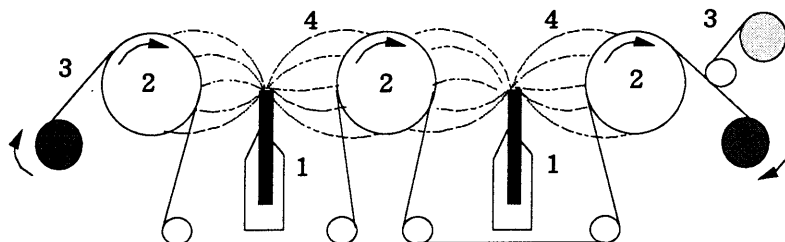


1:未延伸糸，2:ガイド，3,5,7:延伸ローラー，4,6:熱板，9,9':電極，
8:エレクトレット繊維，10:高電圧発生機，

図 2 - 3 繊維エレクトレット法

(3) 紡糸エレクトレット法

ポリカーボネートを溶剤に溶かして、口金から紡出するとき、口金に高電圧を印加してエレクトレット化しながらドラム上に補強基布と共に捕集してEL不織布を作成する¹⁴⁾。

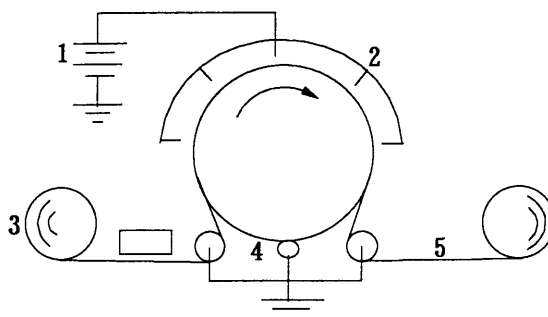


1:高電圧口金, 2:アースローラー, 3:補強基布, 4:エレクトレット繊維

図2-4 紡糸エレクトレット法

(4) シートエレクトレット法

不織布のようなシート形態に直接コロナ荷電してエレクトレット化する方法である。素材にはPPが用いられる。近年この方法が不織布のエレクトレット法の主流である。本研究ではこの方法によるエレクトレット機構を解明しようとするものである¹⁵⁾。



1:高電圧発生機, 2:電極, 3:不織布, 4:アースローラー, 5:エレクトレット不織布

図2-5 シートエレクトレット法

2. 3 基礎特性

2. 3. 1 熱刺激電流 (Thermally stimulated current) 特性

エレクトレットの生成は双極子の配向、イオンの移動、電荷注入によって行われることはすでに述べたが、これらは単独に行われるのではなく一般に複合して起こる。このため、これらを解析する手段として熱刺激電流 (以後、TSCと略記する、2. 4. 2項参照) が用いられる。この測定は誘電体内に非平衡状態で凍結された電荷を、熱的に解放することによって外部回路に流れる電流として求められる。得られた図形の解析から分極機構、トラップ深さ、電荷量、熱安定性を知ることができるので、その基礎原理を次に示す。

(1) トラップされたキャリアによる TSC^{16, 17)}

図2-6に示すように、伝導帯から E_t (eV) の深さに密度 N_t のトラップが存在し、それにトラップされた電子密度を n_t とする。伝導帯の有効状態密度を N_c とし、伝導電子密度を n_c とすれば (2-1)、(2-2) 式の関係が成立する。

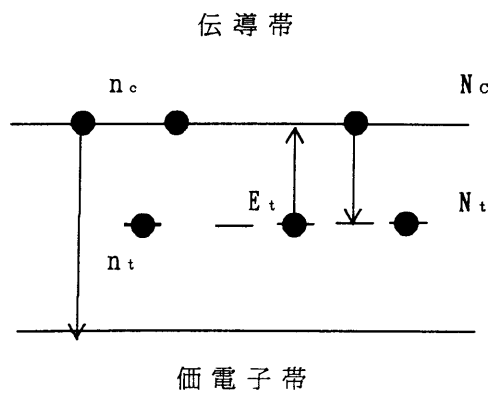


図2-6 トラップ準位

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t N_c S v e^{-E_t/kT} + n_c (N_t - n_t) S v \quad (2-1)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{n_c}{\tau} - \frac{dn_t}{dt} \quad (2-2)$$

ここで、 S ：トラップの電子捕獲断面積、 τ ：緩和時間（伝導電子の再結合寿命）、 v ：伝導電子の熱速度、 T ：絶対温度、 k ：ボルツマン定数である。

まず、 n_c を求めるため、 n_c がゆっくりと再トラップする Slow retrapping [$(N_t - n_t) Sv \ll \tau^{-1}$] と、 n_t と n_c の再トラップ数がバランスする Fast retrapping [$(N_t - n_t) Sv \gg \tau^{-1}$] の両極端を考える。

Slow retrapping条件のもと(2-2)式に(2-1)式を代入すると、

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{n_c}{\tau} + n_t N_c S v e^{-E_t/kT} \quad (2-3)$$

を得る。この(2-3)式を(2-2)式に再代入すれば(2-4)式となる。

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t N_c S v e^{-E_t/kT} \quad (2-4)$$

昇温速度 b を $T = T_0 + bt$ とおけば、(2-4)式から(2-5)式を得る。

$$\frac{dn_t}{dT} = -\frac{n_t N_c S v}{b} e^{-E_t/kT} \quad (2-5)$$

両辺に dT/n_t をかけて積分すると、

$$n_t = n_0 \exp \left[-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T N_c S v e^{-E_t/kT} dT \right] \quad (2-6)$$

を得る。ここで、 n_0 は $t=0 (T=T_0)$ のときのトラップ電子密度である。

n_c は、(2-2)式から導かれる簡略式

$$n_c \cong -b \tau \frac{dn_t}{dT} \quad (2-7)$$

に(2-6)式を代入して、

$$n_c = \tau n_0 N_c S v \exp \left[-\frac{E_t}{kT} - \frac{1}{b} \int_{T_0}^T N_c S v e^{-E_t/kT} dT' \right] \quad (2-8)$$

となる。TSC は $J = qn_c \mu$ (q : 電子の電荷量、 μ : 伝導電子の移動度) で与えられるので、Slow retrappingの条件下では(2-9)式となる。

$$J = q n_c \mu = N_c S v \mu q \tau n_0 \exp\left(-\frac{E_t}{kT} - \frac{1}{b} \int_{\tau_0}^{\tau} N_c S v \exp^{-E_t/kT} dT\right) \quad (2-9)$$

一方、Fast retrapping ではトラップからの電子放出と再トラップとがバランスすることから、

$$\begin{aligned} n_t N_c S v e^{-E_t/kT} &\cong n_c (N_t - n_t) S v \\ n_t \left(\frac{N_c}{N_t} e^{-E_t/kT}\right) &\cong n_c \left(1 - \frac{n_t}{N_t}\right) \end{aligned} \quad (2-10)$$

が得られる。ここで、 $n = n_c + n_t$ とおいて $n_t/N_t \ll 1$ 、 $n_c \ll n_t$ と仮定すれば、

$$n_c = n_t \frac{N_c}{N_t} e^{-E_t/kT} \cong n \frac{N_c}{N_t} e^{-E_t/kT} \quad (2-11)$$

が得られる。したがって、(2-2)式から下式が成立する。

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n_c}{\tau} = -\frac{n}{\tau} \left(\frac{N_c}{N_t}\right) e^{-E_t/kT} \quad (2-12)$$

この(2-12)式の両辺に dt/n をかけて積分すると(2-13)式を得る。

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{1}{b\tau} \int_{\tau_0}^{\tau} \left(\frac{N_c}{N_t}\right) \exp^{-E_t/kT} dT\right] \quad (2-13)$$

よって、Fast retrapping条件での T S C は(2-14)式となる。

$$J = n_c q \mu = \left(\frac{N_c}{N_t}\right) q \mu n_0 \exp\left[-\frac{E_t}{kT} - \frac{1}{b\tau} \int_{\tau_0}^{\tau} \left(\frac{N_c}{N_t}\right) \exp^{-E_t/kT} dT\right] \quad (2-14)$$

(2-1)式ではトラップから解放された電子が電極に掃引されて消失する過程を無視しているが、バイアス電界をかけた場合、トラップから解放された電子は再結合や再トラップをへることなく、直ちに電極に掃引されることが考えられる。この場合、

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t N_c S v e^{-E_t/kT} \quad (2-15)$$

となり、これを $T=T_0+bt$ の条件で解くと、

$$n_t = n_0 \exp \left[-\frac{N_c S v}{b} \int_{T_0}^T e^{-E_t/kT} dT \right] \quad (2-16)$$

を得る。試料の厚さを d 、表面からのトラップ電荷の距離を x とすると T S C は、

$$\begin{aligned} J &= \int_0^d q \left(-\frac{dn_t}{dt} \right) \frac{x}{d} dx \\ &= \frac{1}{2} q d n_0 N_c S v \exp \left[-\frac{E_t}{kT} - \frac{N_c S v}{b} \int_{T_0}^T e^{-E_t/kT} dT' \right] \end{aligned} \quad (2-17)$$

で与えられる。

(2-9)式、(2-14)式および(2-17)式が示すようにトラップキャリアによる T S C は以下のごとく表現される。

$$J = A \exp \left[-\frac{E_t}{kT} - \frac{B}{b} \int_{T_0}^T e^{-E_t/kT} dT \right] \quad (2-18)$$

ただし、定数 A および B は(2-17)式の場合以下のように置く。

$$A = \frac{1}{2} q d n_0 N_c S v, \quad B = N_c S v$$

(2-18) 式を温度 T で微分して $dJ/dT=0$ を満足する温度を T_m とすると、

$$\frac{b}{B} = \frac{kT_m^2}{E_t} \exp \left(-\frac{E_t}{kT_m} \right) \quad (2-19)$$

となり、T S C は $T=T_m$ で極大を示す (図 2-7 参照)。

また最大電流 J_m は、

$$J_m = A \exp \left[-\frac{E_t}{kT_m} - \frac{B}{b} \int_{T_0}^{T_m} e^{-E_t/kT} dT \right] \quad (2-20)$$

で与えられる。

$kT \ll E_t, T_m \gg T_0$ の場合には、

$$\int_{T_0}^{T_m} e^{-E_t/kT} dT = \frac{kT_m^2}{E_t} e^{-E_t/kT_m} \quad (2-21)$$

が成立し、(2-19)式および(2-20)式から、

$$J_m = \frac{A}{2.7} e^{-E_t/kT_m} = \frac{A}{2.7} \frac{b}{B} \frac{E_t}{kT_m^2} \quad (2-22)$$

を得る。

(2-18)式において、積分項が十分小さい温度領域では

$$J = A \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2-23)$$

となる。従って、TSCの低温側の立ち上がり部分は $\ln J$ を $1/T$ に対してプロットすると直線となり、その傾きからトラップの深さ E_t が求まる。

上述の理論は単一トラップについて述べたものであるが、複数組の異なるトラップが存在する場合にも容易に拡張される。この場合には、それぞれの組のトラップに対して得られる(2-18)式と類似の式を加え合わせればよい。

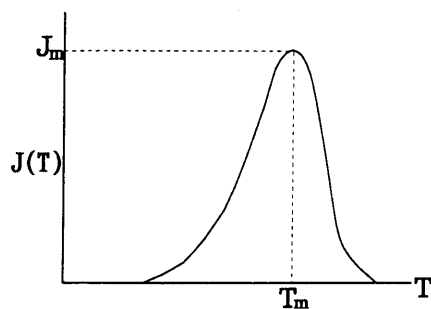


図 2 - 7 トラップ電子による T S C

(2) 双極子による T S C ¹⁷⁾

双極子による分極 G の変化率が、

$$\frac{dG}{dt} = -\frac{G}{\tau} \quad (2-24)$$

という緩和方程式にしたがうとする。ここで、 τ の温度変化を

$\tau = \tau_0 \exp(-H/kT)$ とする (H: 双極子の活性化エネルギー)。

昇温速度 b を $T = T_0 + bt$ とおいて (2-24) 式を積分すれば、

$$G = G_0 \exp\left\{\frac{1}{\tau_0 b}\right\} \int_{T_0}^T e^{-H/kT} dT \quad (2-25)$$

を得る。ここで、 G_0 は T_0 のときの自由な双極子の配向分極を示す。

$$G_0 = \frac{Z \rho^2 E}{3kT_0} \quad (2-26)$$

ρ は双極子モーメント、 Z は双極子密度、 E はポーリング電場、 T_0 はポーリング温度である。

したがって、双極子の脱分極電流 J は、

$$J = \frac{dG}{dt} = \frac{G_0}{\tau_0} \exp\left\{-\frac{H}{kT} - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dT\right\} \quad (2-27)$$

となる。

(2-27) 式の電流 J は、 $dJ/dT=0$ を満足する温度 T_m

$$b\tau_0 = \frac{T_m^2}{H} \exp\left(-\frac{H}{kT_m}\right) \quad (2-28)$$

で最大値を示す。

(2-27) 式から、 $G_0/\tau_0 = A$ とおいて低温側を考慮すれば (2-29) 式となる。

$$J = A \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (2-29)$$

したがって、 $\ln J$ と $1/T$ のプロットから双極子の活性化エネルギーを求めることができる。

2. 3. 2 エアークフィルタ特性⁵⁾

現在、空気清浄装置のエアークフィルタとして最も多く使用されている円柱状繊維を充填したフィルタ内での、粒子の捕集基礎原理について述べる。

(1) フィルタ捕集効率と単一繊維捕集効率との関係¹⁸⁾

市販のエアークフィルタの大多数は空間率が90%以上の繊維充填層であるといつてよい。例えば、空間率90%で正四角形配列をしている場合、繊維中心間距離は繊維径 d_f の2.8倍、正三角形配列では3倍となり、図2-8に示すように大部分が空間で占められる。

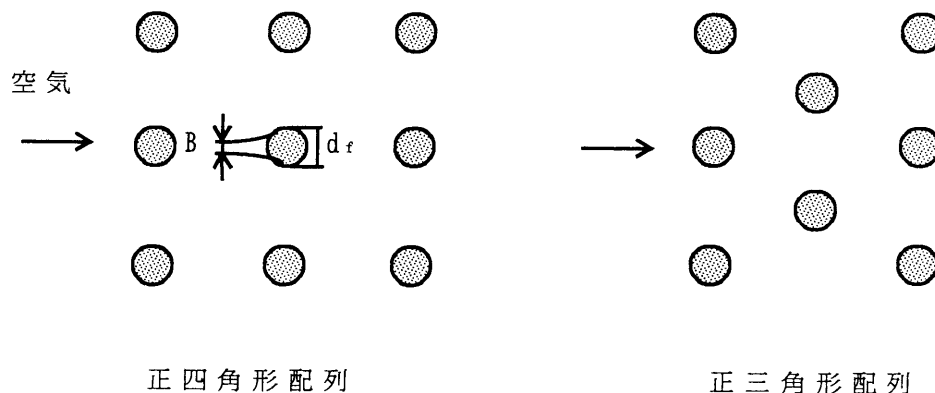


図2-8 空間率90%の繊維層の繊維配列モデル

このように個々の繊維は単独で粒子の捕集体として役割を担うことが理解できる。さらに、層内に粒子を含む空気が通過するとき、繊維の無限遠前方で図2-8に示すB幅を通る粒子のみが捕集されるとすると、一本の繊維の捕集効率 η (単一繊維捕集効率)は次式のように定義される。

$$\eta = B/d_f \quad (2-30)$$

ここで、 B は繊維無限遠前方の捕集可能幅である。

一方、図2-9に示すように、粒子濃度 n_i [個/cm³]でフィルターに入った粒子が、厚さ L を通過したのち出口濃度 n_e になったとすると、その間の濃度の減少過程は、微小厚さ Δx における粒子量収支より求めることができる。

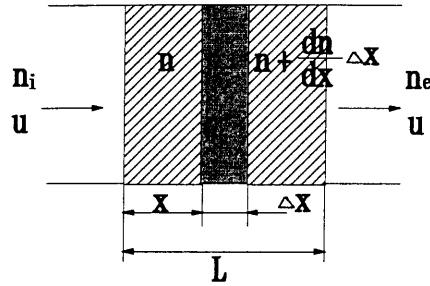


図2-9 フィルター厚さ方向に濃度変化

すなわち、深さ x における粒子濃度を n [個/cm³]、フィルター断面積を A [cm²]とすると、

$$uAn - uA \left(n + \frac{dn}{dx} \Delta x \right) = u_0 B I A \Delta x n \quad (2-31)$$

ここで、 I はフィルター単位体積中の繊維の全長である。フィルター充填率 α との間には、 $I = 4\alpha / \pi d_f^2$ の関係がある。また、 u 、 u_0 はそれぞれ空塔速度、層内速度であり、 $u = u_0(1 - \alpha)$ の関係から(2-31)式を変形整理すると、

$$-\frac{dn}{dx} = \frac{4\alpha}{\pi(1-\alpha)d_f} \eta n$$

となる。これを積分して次式を得る。

$$\int_{n_i}^{n_e} \frac{dn}{n} = - \frac{4\alpha}{\pi(1-\alpha)d_f} \eta \int_0^L dx \quad (2-32)$$

この(2-32)式を整理すると、単一繊維捕集効率 η は次の式で表される。

$$\eta = -\frac{\pi(1-\alpha)d_f}{4\alpha L} \ln \frac{n_e}{n_i} \quad (2-33)$$

従って、(2-33)式からフィルター捕集効率 E_f として次式を得る。

$$E_f = 1 - \frac{n_e}{n_i} = 1 - \exp\left[-\frac{4\alpha L}{\pi(1-\alpha)d_f}\right] \eta \quad (2-34)$$

E_f は粒子濃度 n が厚さ x の方向に対数的に減少するので、対数透過則と呼ばれる。対数透過則は η がフィルター深さ方向の位置 x に依存しないことを前提としているので、粒径分布中の広いエアロゾルや、粉塵堆積時のフィルターには適用できない。一般には、厚さ10cm以下のフィルターに対して対数透過則が成り立つと考えられている¹⁹⁾。

(2-34)式は、 η が濾過条件の関数として与えられると、任意の厚さ、充填率のフィルター捕集効率 E_f が予測できることを示す。

(2) 超高性能フィルターの粒子捕集効率の推定

繊維径が $10\mu\text{m}$ 程度の中性能フィルターは捕集効率60~90%を示し、理想化された繊維配列モデル(ファンモデルフィルターと称する)から導かれた単一繊維捕集理論と比較的よく一致する²⁰⁾。ファンモデルフィルターとは、繊維が流れに垂直な面内で一様にランダム配向したフィルターのことをいう。しかし、直径 $1\mu\text{m}$ 以下のガラス繊維で作られた超高性能フィルターは99.9%以上の捕集効率を示し、これにファンモデルフィルターを適用すると、捕集効率の理論値は実験値より高くなる。図2-10に繊維径 $0.68\mu\text{m}$ のガラス繊維からなる超高性能フィルターについて、透過率 P と粒子径 d_p の関係を示す。捕集効率は $1-P$ である。理論値は実験値と比べて4桁以上小さい透過率(大きな捕集効率)を予測することがわかる。実際のフィルターは繊維径分散をもち繊維層の充填構造も不均一であるためファンモデルフィルターは適用できない。本研究では、ファンモデルフィルターに繊維構造の影響を考慮に入れたKirschらの補正理論¹⁹⁾を用いた。かれらはファンモデルフィルターに繊維径分散として σ を、また構造の充填不均一性として δ を導入して実用フィルターの捕集効率を推定した。図2-10からガラス超

高性能フィルターに関して実験値とKirschらの補正に基づく理論曲線とがほぼ一致することが明らかである。

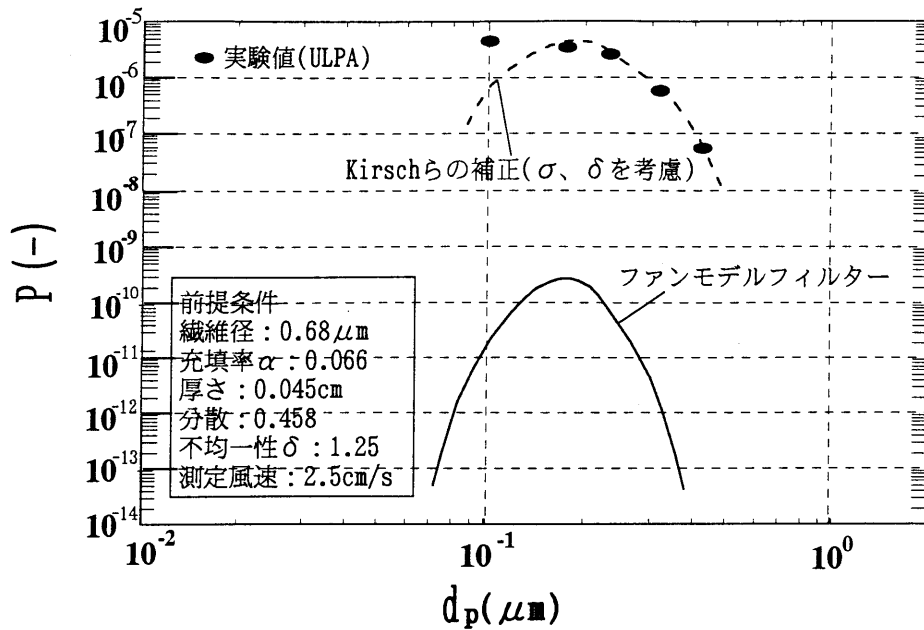


図 2 - 1 0 ガラス超高性能フィルターにおける理論と実験値との比較

超高性能フィルターの場合、構成繊維は細く、実濾過速度は1m/min以下と小さいため、捕集機構は拡散とさえぎりが主体である²⁰⁾。このフィルターは粒径1 μm以下の粒子を濾過速度1 m/min以下で捕集することを対象とするので、慣性および重力による捕集は無視できる。慣性と重力機構を無視すると、単一繊維拡散さえぎり捕集効率 η_{DR}^f は、クヌーセン数Knと繊維径分散 σ を考慮に入れて次式で表される。

$$\eta_{DR}^f = \eta_D^f + \eta_R^f + f(P_e, R) \quad (2-35)$$

ここで、 $f(P_e, R)$ は誤差項である。 P_e はペクレ数、 R はさえぎりを表すパラメーターである。

$$\eta_D^f = 2.7P_e^{-2/3} (1 + 0.39h^{-1/3}P_e^{-1/3}Kn) \quad (2-36)$$

$$\eta_R^f = \frac{1}{2h} \left[\frac{1}{1+R} - (1+R) + 2(1+R) \ln(1+R) + 2.86 \frac{(2+R)R}{(1+R)} Kn \right] \quad (2-37)$$

$$f(P_e, R) = 1.24 h^{-1/3} P_e^{-1/2} R^{2.3} \quad (2-38)$$

ここで、 $P_e = u_0 d_f / D$ (D : 拡散係数)、 $R = d_p / d_f$ である。以上の式の捕集効率 η の上付き f はファンモデルフィルターであることを示す。また、(2-36) ~ (2-38) 式の h は水力学因子¹⁹⁾と呼ばれ、

$$h = -0.5 \ln \frac{\alpha}{1+\sigma} - 0.52 + 0.64 \frac{\alpha}{1+\sigma} + 1.43 \left[1 - \frac{\alpha}{1+\sigma} \right] Kn \quad (2-39)$$

で与えられる。この式中の σ は、

$$\sigma = \frac{(\overline{d_f^2} - \overline{d_f}^2)}{\overline{d_f}^2} \quad (2-40)$$

で定義される繊維径分散である。また、クヌーセン数 Kn は繊維まわりでの流体のすべりを考慮するための定数であり、

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_f} \quad (2-41)$$

で定義される。ここで、 λ は空気の平均自由行程で、常温、常圧では $0.065 \mu\text{m}$ である。ここで、(2-36)、(2-37)、(2-38) 式について、 η と d_f との関係を図 2-11 示した。繊維径が $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 以下となると、 η は Kn の影響を受けることは明瞭である。次に、超高性能フィルターへのフィルター繊維層の充填不均一性の影響を考慮に入れて効率を補正する。充填不均一性の補正因子 δ はファンモデルフィルターの圧力損失¹⁸⁾を基準にして次式で定義する。

$$\delta = \frac{\Delta P_r^f}{\Delta P_r^r} \quad (2-42)$$

ここで、 ΔP_r^f はファンモデルフィルターの圧力損失、 ΔP_r^r は実フィルターの圧力損失であり、 ΔP_r^f は下式を用いて導出した²⁰⁾。

$$\Delta P_r^f = \frac{4\alpha\mu u_0 L}{\pi \overline{d_f^2} (1+\sigma)} \frac{4\pi}{-0.5 \ln \frac{\alpha}{1+\sigma} - 0.52 + 0.64 \frac{\alpha}{1+\sigma}} \quad (2-43)$$

実フィルターの単一繊維捕集効率 η^r はファンモデルフィルターの単一繊

維捕集効率 η^f と不均一性因子 δ とから $\eta^f = \eta^f / \delta$ と表し、繊維径 d_f を Kirschら¹⁹⁾の実験結果から $d_f = \bar{d}_f(1 + \sigma)$ と補正すると、実超高性能フィルターの捕集効率は(2-34)式から(2-44)式と推定できる²¹⁾。

$$E_f^r = 1 - \exp\left[-\frac{4\alpha L \eta^f}{\pi(1-\alpha)\bar{d}_f(1+\sigma)\delta}\right] \quad (2-44)$$

ここで、 δ の物理的意味は、不織布の開繊ムラ、繊維のクリンプ屈曲、厚み方向への繊維配列などが考えられる。

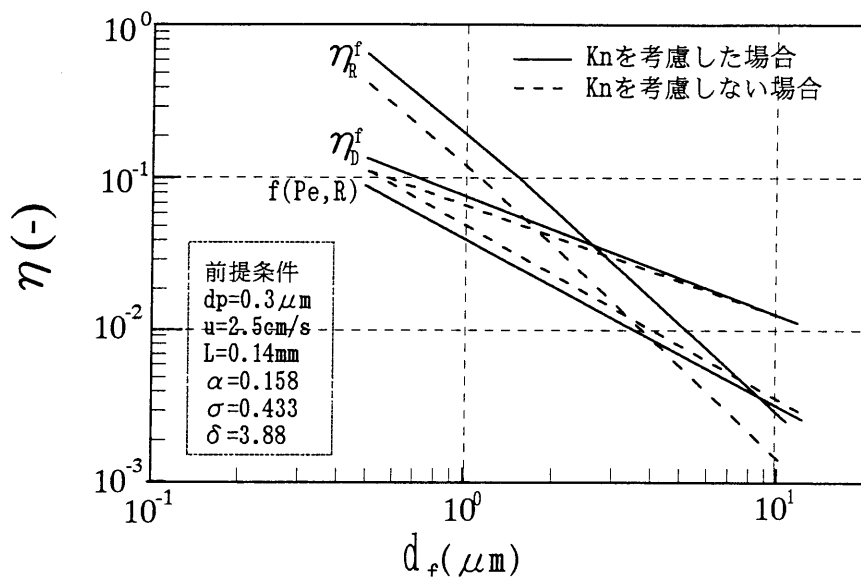


図 2 - 1 1 繊維径 d_f と単一繊維捕集効率 η との関係

(3) エレクトレットフィルターの単一繊維静電気捕集効率の推定

静電気捕集は荷電、無荷電粒子のいずれにも有効となる捕集機構であり、特に慣性や拡散による粒子捕集が小さいとき、その効果は顕著である。荷電した繊維に粒子が接近するとクーロン力が、また無荷電粒子が接近すると誘起力が働く。クーロン力と誘起力による単一繊維捕集効率 η_c , η_{IN} には、粒子運動の理論的考察から求められたBrownの式²²⁾を用いる。

$$\eta_c = 0.59 h_k^{-0.17} K_c^{0.83} \quad (2-45)$$

$$\eta_{IN} = 0.54 h_k^{-0.60} K_{IN}^{0.40} \quad (2-46)$$

ここで、 K_c と K_{IN} はそれぞれ、荷電粒子に働くクーロン力および無荷電粒

子に働く誘起力を流体抵抗力で割った無次元パラメーターである。また、 h_k は桑原が示した水力学因子^{2,3)}である。

$$K_c = \frac{C_c q_f q_p}{3\pi^2 \epsilon_0 \nu d_p d_f u_0} \quad (2-47)$$

$$K_{IN} = \frac{\epsilon_{rp} - 1}{\epsilon_{rp} + 2} \frac{C_c q_f^2 d_p^2}{3\pi^2 \epsilon_0 \nu d_f^3 u_0} \quad (2-48)$$

$$h_k = -0.5 \ln \alpha + \alpha - 0.25 \alpha^2 - 0.75 \quad (2-49)$$

ここで、使用した記号は次の通りである。

ϵ_0 : 真空誘電率 [8.854×10^{-12} F/m]、 ϵ_{rp} : 粒子の比誘電率 [-]、

q_f : 繊維のもつ電荷 [C/m]、 q_p : 粒子のもつ電荷 [C]、 d_f : 繊維径 [m]、

d_p : 粒子径 [m]、 ν : 空気の粘度 [kg/m·sec]、 u_0 : 層内速度 [m/sec]

C_c : カニンガムの補正係数 [-]

(2-45)、(2-46)式について、繊維表面積当たりの電荷密度を一定とした場合、 η_c 、 η_{IN} と d_f との関係を図2-12に示した。 η_c は d_f に関係しないが、 d_p が小さいほど大きくなる。 η_{IN} は d_f が小さいほど、また d_p が大きいほど有効に働く。以上の関係から、繊維径が細いほど静電気効果は有効となる。

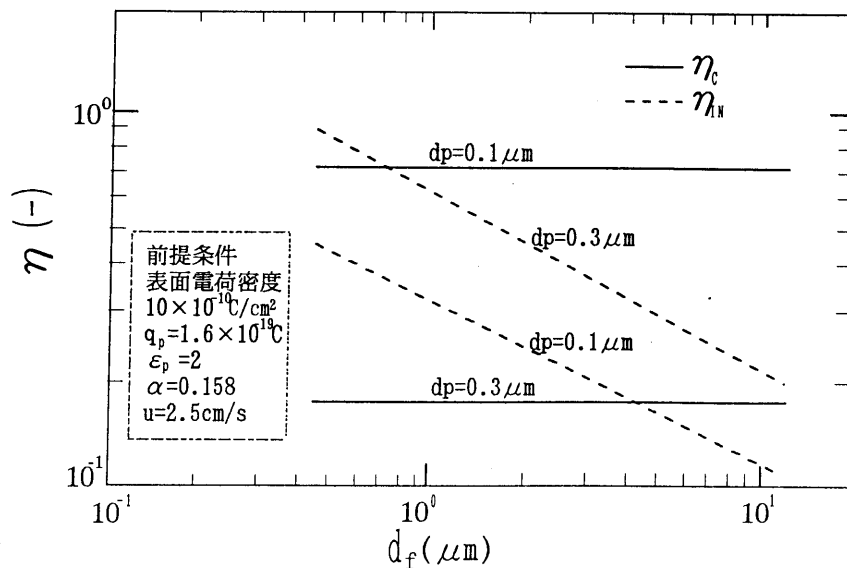


図2-12 繊維径 d_f と単一繊維静電気捕集効率 η_c 、 η_{IN} との関係

2. 4 エレクトレットの電気特性

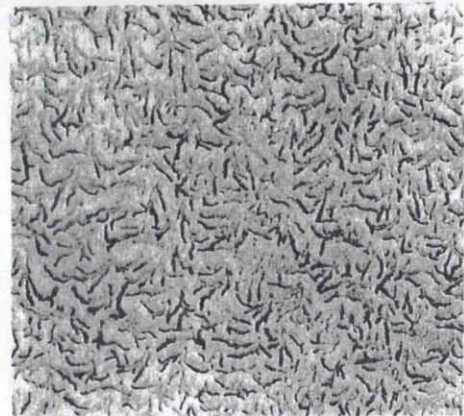
2. 4. 1 電荷図形

(1) 従来法

Lichtenbergは絶縁物の面上に一様に軽い粉体をまいて、面に沿って放電を起こすと粉が残留電荷によって模様を描くことを発見した²⁴⁾。その後、黄色の硫黄(負)と朱色の鉛丹(正)を混合したものを沿面放電した絶縁物に散布すると、正電荷が残留している部分には負の硫黄が、負電荷に帯電している部分には正の鉛丹が付着して識別できることを見出した。最近では、硫黄や鉛丹に代わって正及び負電荷をもつ静電写真用トナーを用いている。本方法はフィルムのような平滑な材料の表面での放電状態を観察するには有効な方法であるが、不織布や織物のように凹凸のあるものでは図2-13(a)に示すごとく静電気付着だけでなく物理的付着も起こり、鮮明な放電図形が得られないという欠点があった。



(a) 従来法



(b) 改良法

図2-13 トナーを用いた電荷図形

(2) 改良法

そこで、本法ではトナーをキャリア(60 μ m鉄粉)に付着させ、これをさらに電磁石表面に付着させて図2-14に示すように不織布表面にわずかに接触させながら、トナーのみを電荷残留部分に電気力で付着させる方法を開発した²⁵⁾。残留電荷への付着力は電荷量、表面状態により微妙に異なる

るため電磁石強度を電流量でコントロールすることにより図2-13(b)に示す鮮明な電荷図形を描くことに成功した。

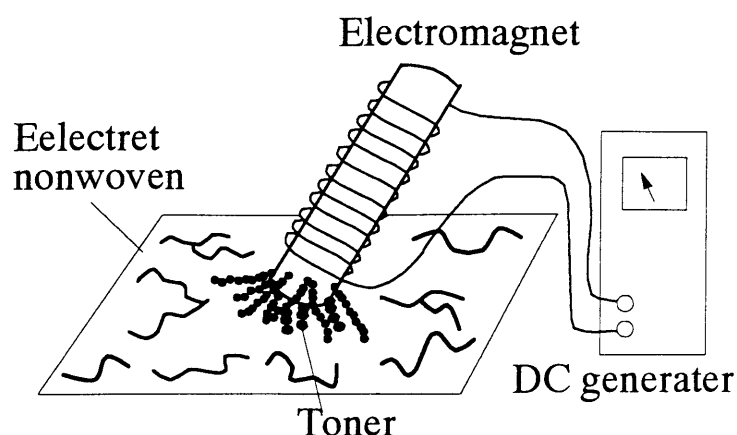


図2-14 電磁石を用いた新しい電荷図形作成法

用いたトナーは静電写真用の $10\mu\text{m}$ 粒径の赤色トナー（正極性、キャノン（株）、PC20）と青色トナー（負極性、キャノン（株）、NP300R）を用いて色識別できるようにした。鮮明度を向上させるため正負トナーの混合系は用いず、正負トナーを別々に用いることにより 1mm 以下の微細な放電模様も観察できるようにした。

2. 4. 2 熱刺激電流（TSC）

一般にエレクトレットの電荷は室温では安定であり、電荷の寿命を室温で測定することは困難である。しかし、エレクトレットを加熱すると、比較的短時間に脱分極が生じ、エレクトレットの安定性、電気分極の機構、トラップ電荷量などの情報を得ることができる。TSC測定は、図2-15に示すようにエレクトレットの両面に電極を取り付けて、一定温度で昇温しながら微小電流計で両電極間に流れる電流を測定する方法である。双極子配向とトラップ電荷の緩和時間と活性化エネルギーを知ることができる。解析法の基礎原理については2. 3. 1項にすでに述べた。TSC装置は加熱筒の中に試料を挟む一对の電極を設け、一方の電極を接地し、他方の電極を微小電流計に接続する。加熱筒には、一定の勾配で温度を上昇

することができるよう P I D 制御のコントローラーが接続されている。加熱筒内の温度は、微小電流計の電流値とともに、A / D 変換されてパソコンに取り込み、データ処理および保存を行う。

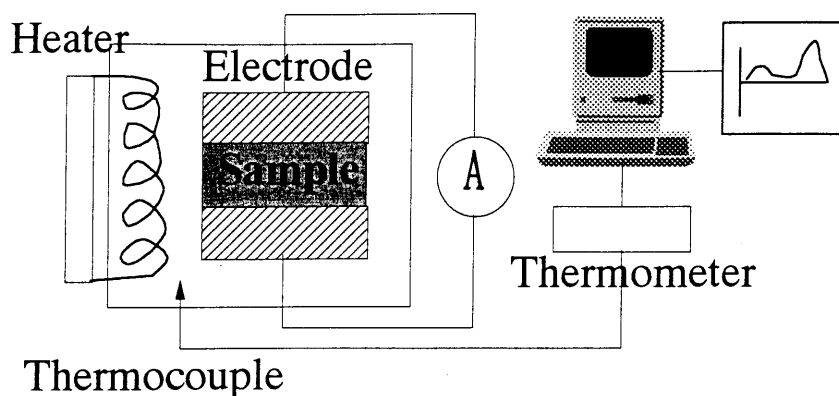


図 2 - 1 5 熱刺激電流測定装置

エレクトレットの測定電極には図 2 - 1 6 (a)、(b) に示す 2 つの方法がある。1 つはコンタクト電極法 (a) で、他方はコンタクトレス電極法 (b) である²⁶⁾。一般には、試料表面に金属蒸着を行い電極との接触性をよくしたコンタクト電極が用いられている。

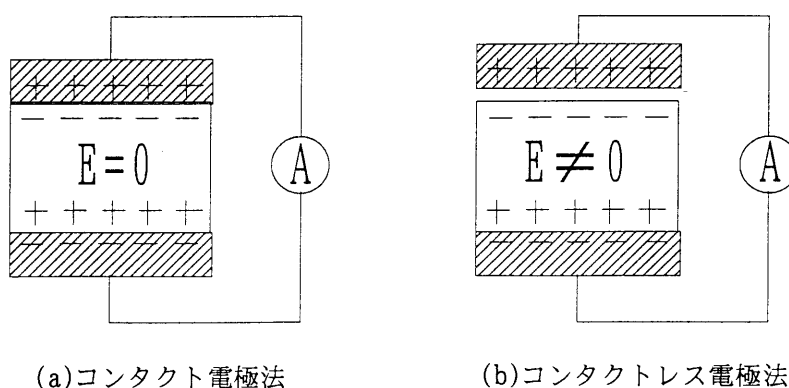


図 2 - 1 6 熱刺激電流の 2 つの測定電極

コンタクトレス電極は内部電界が有効に作用するため、ホモ電荷（注入電荷）による電流は試料内を通過して流れ、ヘテロ電荷による電流とは反対方向の電流が観測され、電気分極の機構を知ることが可能になる。

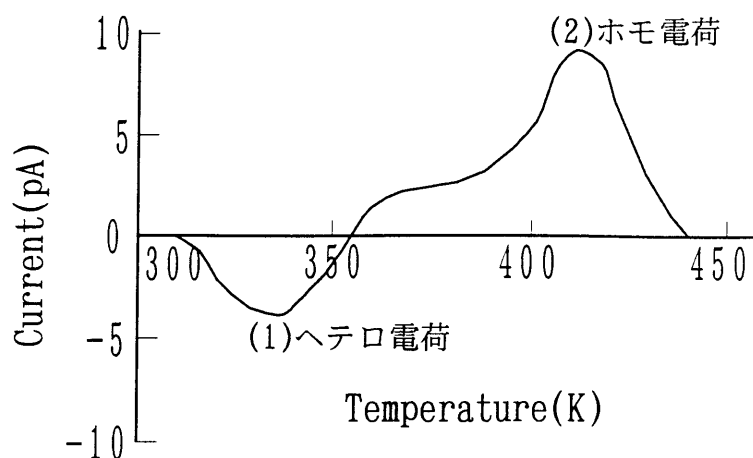


図 2 - 1 7 熱刺激電流曲線 (T S C)

図 2 - 1 7 はコンタクトレス電極法による T S C 測定の一例を示した。図 2 - 1 7 で (1) はヘテロ電荷、(2) はホモ電荷による電流である。ここでは、電流の方向は荷電面から接触電極に流れる方向を正としている。また、エレクトレットの T S C を精度よく測定するには、試料を均一に加熱することと、試料面積を広くすることにより、流れる電流量を多くすることが必要である。しかし、電極面積が広くなると均一加熱が難しくなる。このため昇温速度を下げれば、測定には長時間を要することになる。このように測定に最適な試料面積は、使用する微小電流計の精度に依存するが、通常は 1 ~ 数 cm² の電極が使用される。昇温速度は、直径 20mm、厚さ 5mm の円形電極を用いる場合には、5°C/min 程度であれば昇温時の電極の温度ムラによる影響は少ない。昇温速度が早いと、試料温度が追従できず、電流ピークが本来の温度よりも高くなり、かつ広がったピークとして観測される。したがって、今回の測定条件は以下の通りとした。

測定条件：測定面積 20mm 直径、昇温速度 5°C/min

微小電流計 アドバンテスト (株) TR-8652

T S C 測定によって発生した電流の積分値は、

$$Q_T = \int_{T_r}^{T_m} i \, dT \quad (2-50)$$

で表され、これを試料中のトラップ電荷量 Q_T とする。ここで、 T_r は室温、 T_m は融点を示す。

2. 4. 3 表面電位

試料の表面電位測定では、非接触法により連続的に測定する方法を採用した。装置は図2-18に示す通り、試料裏面をアース電極に接触させ、試料表面の表面電位を振動容量型電位計（モノロー社製、モデル244）で測定する²⁷⁾。この電位計の原理は、Seの薄膜を電極かつ振動板として用いSe薄膜を音叉で振動させる。このときの静電容量の変化を交流信号として取り出して計測する方法である。試料表面の電位解像力はセンサー電極の面積と電極-試料間距離で与えられ、現在のところ数mm角が限界である。この電位測定はプローブと試料間隙を3mmに固定して、金属アース電極上に置かれた試料を一定速度（20cm/min）で移動しながら連続的に測定する。この方法で試料表面を数mm間隔で走査すれば電位分布が描ける。さらに、電荷分布を可視化できる電荷図形法を併用すれば、電位分布の様子をさらに詳しく求めることができる。

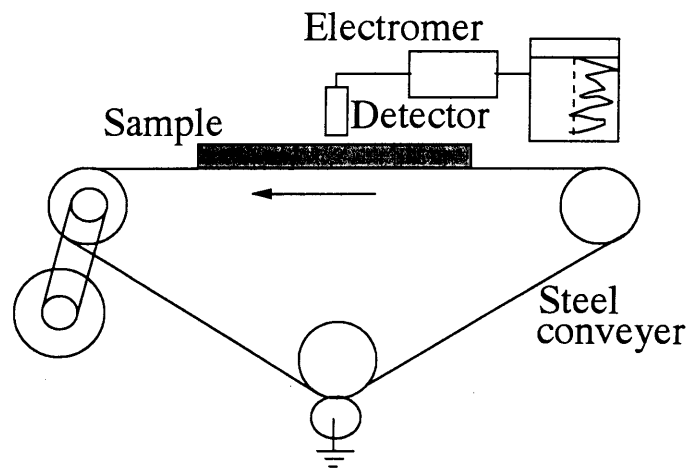


図2-18 表面電位計

2. 4. 4 表面電荷密度

試料の表面電荷密度を静電誘導原理を用いて測定する方法である。装置を図2-19に示す。試料を電極間に挟み、誘導した電荷を既知のコンデンサー（ $68\mu\text{F}$ ）に蓄え、その両端電圧を測定し、計算式 $Q = CV / A$ （ Q ：電荷密度 [C/m^2]、 C ：コンデンサー容量 [F]、 V ：測定電圧 [V]、 A ：電極面積 [m^2]) から電荷密度を求める。この方法は試料に電極が接触するため、表面状態が変化して再現性に乏しいのが欠点であるが、本方法は

不織布試料に液体を含浸させた場合の表面電荷密度も測定することができる。

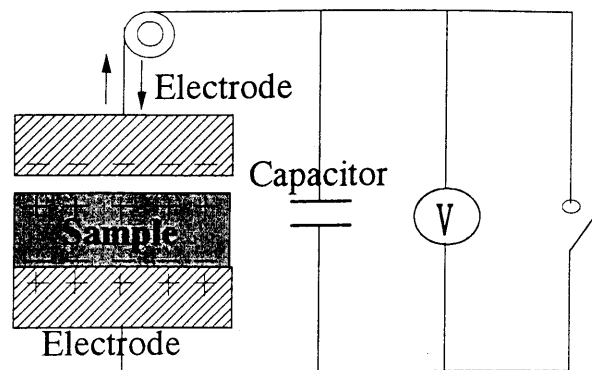


図 2 - 1 9 表面電荷密度測定

2. 4. 5 電圧・電流

図 2 - 2 0 に示す測定装置を用いて、印加電圧と電流特性を測定した。この場合、不織布中の電界電流分布を均一にするように主電極（20mm直径）の周囲にガード電極（内径22mm、外径200mm）を設けて測定した。

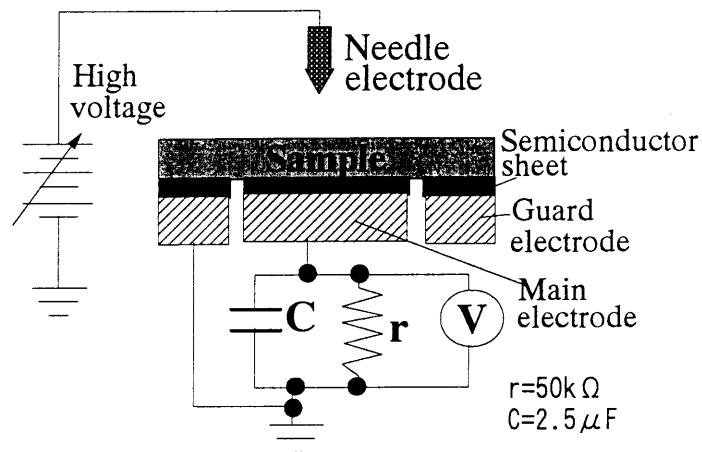


図 2 - 2 0 電圧・電流測定

2. 4. 6 逆電離放電波形

図 2 - 2 1 に示す観察回路を用いて、抵抗50kΩの両端の電圧をシンクロスコープで測定して逆電離波形を観測した。この場合にも、主電極上での

不織布内の電界電流分布を一定にするよう、ガード電極を設けた(主電極とガード電極の間隙1mm)^{2,8)}。

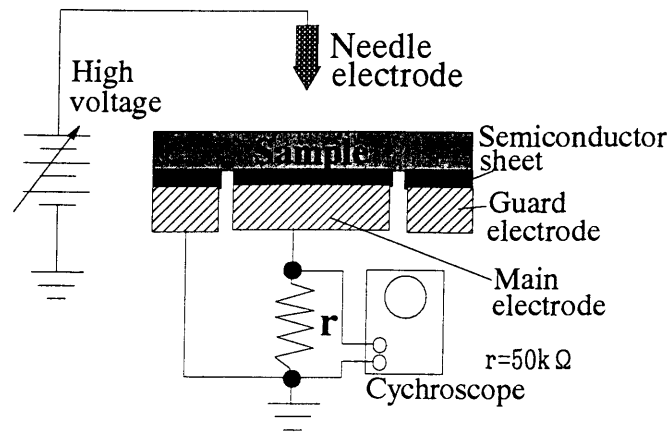


図 2 - 2 1 逆電離放電波形測定

2. 5 結言

エレクトレット不織布のトラップおよび帯電機構を解明する上で必要となるエレクトレット原理について述べた。その原理として、エレクトレットの成因と生成法を述べ、その生成法の一つであるエレクトロエレクトレット法による種々エレクトレット不織布製法を述べた。この中で本研究で取り組むシートエレクトレット法との関係を明確にした。また、エレクトレット化機構を解明するのに重要な熱刺激電流特性について、トラップされたキャリアによるものと、双極子によるものとに分けてそのプロファイル発生の基礎特性を述べた。さらに、エアフィルター特性を解析する場合に必要な不織布構造とフィルター捕集効率との関係、および単一繊維捕集効率の機構別特性について明らかにした。さらに、本研究に必要な電気特性測定法についてその目的、原理、方法を示した。

文献

- 1) M.Eguchi : Phil.Mag., 49, 178 (1925)
- 2) B.Gross : J.Chem.Phys., 17, 866 (1949)

- 3) J.Van Turnhout : J.Electrostatics,1,147(1975)
- 4) 日野太郎 : 電気学会雑誌,95(2),109(1975)
- 5) 高橋幹二監修 : "応用エアロゾル学",養賢堂,p.141(1984)
- 6) A.Germent : Phil.Mag.,20,929(1925)
- 7) V.M.Fridkin and S.Zhelvdev : "Photoelectrets and the Electret-
photographic Process",D.Van Nostand Company Inc.,(1966)
- 8) B.Gross : J.Polym. Sci.,27,135(1958)
- 9) C.S.Bhatnager : Ind.J.Pure Appl.Phys.,2,331(1964)
- 10) E.Sacher : J.Macromol.Sci.,Phys., B6,156(1972)
- 11) 安藤勝敏 : 繊維学会誌,47(6),344(1991)
- 12) USP-3,998,916(3M)
- 13) 特公昭4-81847(東洋紡)
- 14) J.Sievert : Proceedings of INDA's Filtration Conference,
Association of the Nonwoven Fabrics Industry, p.87(1991)
- 15) 特公平2-20750(東レ)
- 16) R.R.Haering and E.N.Adams : Phys.Rev.,117(2),451(1960)
- 17) 水谷照吉,鈴置保雄,家田正之 : 電気学会論文誌A,96(9),419(1976)
- 18) 江見準 : "第一回エアロゾル基礎講座",空気清浄協会,p.38(1984)
- 19) A.A.Kirsch,I.B.Steckina and N.A.Fuchs : J.Aerosol Science,6,
119(1975)
- 20) 江見準 : "3回クリーンルーム技術研修会",空気清浄協会,p.40(1984)
- 21) 高橋幹二監修 : "応用エアロゾル学",養賢堂,p.186(1984)
- 22) B.C.Brown : J.Aerosol Science,12(4),349(1981)
- 23) S.Kuwabara : J.Phy.Soc.Japan,14(4),527(1959)
- 24) 静電気学会編 : "静電気ハンドブック",オーム社,p.462(1981)
- 25) 特開平6-82503(東レ)
- 26) 高松俊昭 : 静電気学会誌,8(1),56(1984)
- 27) 静電気学会編 : "静電気ハンドブック",オーム社,p.374(1981)
- 28) 増田閃一 : 電気学会誌,80(865),1482(1960)

第3章 繊維の電荷トラップに与える諸因子

3.1 緒言

ポリプロピレン繊維（PP繊維と略記する）をエレクトレット化した不織布は長期間に亘って強い電荷を保持し、種々の環境条件に対して減衰が少ないことから、フィルター、マスク、ワイパーなどに使用されている。特に、フィルターとしては、電氣的吸着効果から低圧力損失、高捕集効率を発揮する新機構のフィルターとして注目されている。しかしながら、PP繊維のエレクトレット特性は通常のエレクトレット薄膜とは異なり、繊維状であることから殆ど知られていない¹⁾。一般に、繊維のエレクトレット化は薄膜と同じように高電圧を用いて行われるが、そのエレクトレット化メカニズムは絶縁物の種類、電圧印加方法に大きく依存するので単純ではない。このメカニズムとして、以下に示すような原理が提案されている²⁾。前章の図2-1(a)は絶縁物中に存在する双極子の配向分極、(b)はイオンの微視的な分離による分極、(c)はイオンの巨視的な分離による分極、(d)は外部から注入された電荷が絶縁物中にトラップされる分極である。

PP繊維の場合、無極性ポリマーであり(d)のメカニズムが主なエレクトレット化機構と考えられる。本章では、PP繊維の複雑な繊維構造とトラップ機構との関係の解明を目的とする。立体規則性と分子量分布の異なる4種のPPを用い、メルトブロー法で不織布を作成して、コロナ荷電で十分にキャリアをトラップさせた。熱的解放による熱刺激電流を測定し、キャリアトラップとPP繊維構造及び分子運動との関連について検討し、3.2項で述べる³⁾。PP繊維には酸化防止剤、有極性ポリマー、核剤など多くの添加物を含んでいる。これらがキャリアトラップに与える影響を熱的解放による熱刺激電流と分子運動性から検討し、3.3項に示した⁴⁾。プラズマ処理によりPP繊維表面に極性基を導入した場合のエレクトレット性について、熱刺激電流と表面電位特性から検討した結果を3.4項に示す⁵⁾。最後に、PP繊維以外のポリマーとしてクロルトリフルオロエチレン-エチレン共重合体繊維(ECTFE)の電荷トラップも検討し、3.5項に述べる⁶⁾。以上、本章ではPP繊維を中心とする電荷トラップに与える諸因子について論じる。

3. 2 PP 繊維と電荷トラップとの関係

3. 2. 1 実験

(1) 試料

試料は立体規則性、分子量分布 (M_w/M_n 、ここで M_w : 重量平均分子量、 M_n : 数平均分子量である)、結晶化速度を変化させた PP を使用して、メルトブロー法により平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 、目付 $20\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を作成し、エレクトレット化した。表 3-1 に試料として使用した PP ポリマーの特性を示す。この場合、ポリマー中には酸化防止剤などの添加剤は含まれていない。

表 3-1 PP ポリマー特性

Sample No.	Melt flow ^{a)} index	Isotacticity ^{b)} index	Time of half ^{c)} crystallization (min)	Molecular weight ^{d)} distribution
1	69	95.9	1.9	3.0
2	70	96.6	1.2	5.8
3	62	98.1	1.0	7.3
4	59	99.1	1.7	2.8

a) ASTM D1238, b) Percentage of isotacticity,

c) Time to achieve half crystallization at 125°C , d) M_w/M_n

(2) エレクトレット化法

図 3-1 は PP 不織布のエレクトレット化法の構成図を示す。先端の尖った直径 3mm 、長さ 9mm の針電極と、半導体フィルム (体積抵抗率 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) をアース電極の上に置き、その上に 100mm 直径の試料をセットし、針電極に -40kV の高電圧を印加してエレクトレット化を行う。針電極とアース電極の距離を 5cm に設定し、室温にて 60 秒間処理して試料内にトラップキャリアを作る。

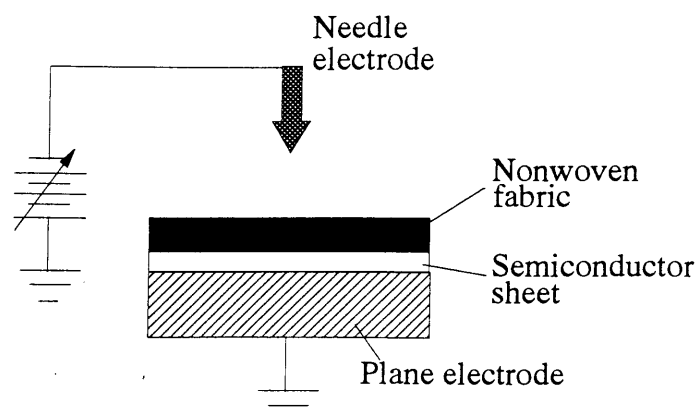


図 3 - 1 エレクトレット化法

(3) 動的粘弾性測定

測定機器はセイコー電子(株)の粘弾性測定システム(SDM5500、DMS100)を用いた。試料はPPポリマーを240℃、5分間熔融後、水冷した鉄板の間で加圧冷却して作成したプレスシートを用いた。その試料サイズは厚さ1mm、幅10mm、長さ50mmで、曲げモードにて昇温速度2℃/分、測定温度範囲0~170℃、測定周波数1Hzで測定した。

(4) X線回折

X線発生装置、ゴニオメーター、計数記録装置は理学電機社製(4036A2型)を用いた。広角プレート写真用は長手方向に平行に幅2mmで試料を切り出し、数枚重ねて用いた。また、小角X線散乱写真用は16枚重ねて使用した。

① 結晶サイズ

透過法によって得られた面指数(110)、(040)、(130)のピークの半値幅から下記に示すScherrerの式⁷⁾を用いて計算した。

$$L(hkl) = K\lambda / \beta_0 \cos \theta_B$$

ここで、 $L(hkl)$: 微結晶の(hkl)面に垂直な方向の大きさ、 K : 0.9、 λ : X線の波長、 $\beta_0 = (\beta_E^2 - \beta_I^2)^{1/2}$ (β_E : 見掛けの半値幅、 β_I : 2.093×10^{-3} rad)、 θ_B : ブラッグ角である。

② 長周期算出

小角 X 線散乱写真上の距離 r からブラッグの式を用いて算出した。

$$J = \frac{\lambda}{2 \sin \left\{ \frac{\tan^{-1}(r/R)}{2} \right\}}$$

J : 長周期、 λ : X 線の波長、 R : カメラ半径

③ 結晶化度

ピーク分離処理で結晶領域と非晶領域に分割し、積分反射強度から次式によ

り結晶化度を求めた。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \frac{\text{結晶部の積分強度}}{\text{結晶部の積分強度} + \text{非晶部の積分強度}} \times 100$$

3. 2. 2 各試料の T S C スペクトル

試料 1 ~ 4 の立体規則性と分子量分布の異なる P P から試作したエレクトレット不織布 (以下 EL 不織布と略記する) の 1 回目と 2 回目の T S C 測定結果を図 3 - 2 ~ 3 - 5 に示す。

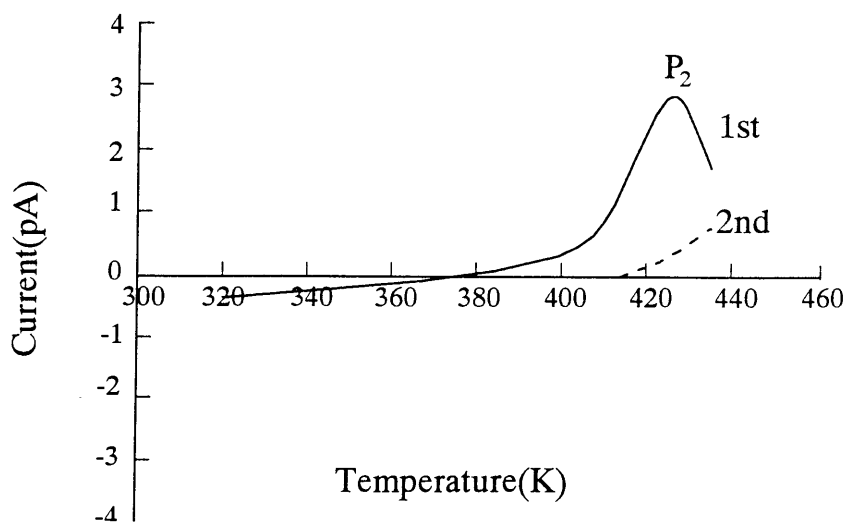


図 3 - 2 熱刺激電流 (試料 1)

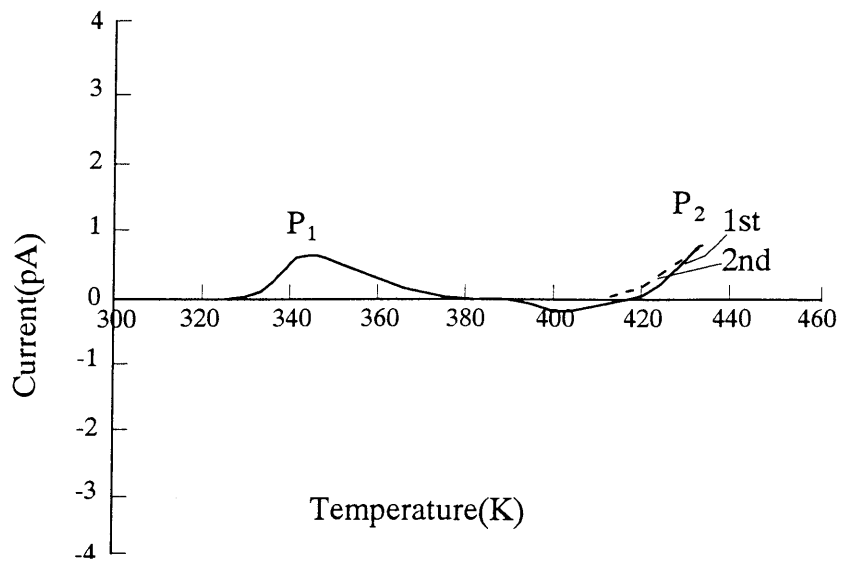


図 3 - 3 熱刺激電流 (試料 2)

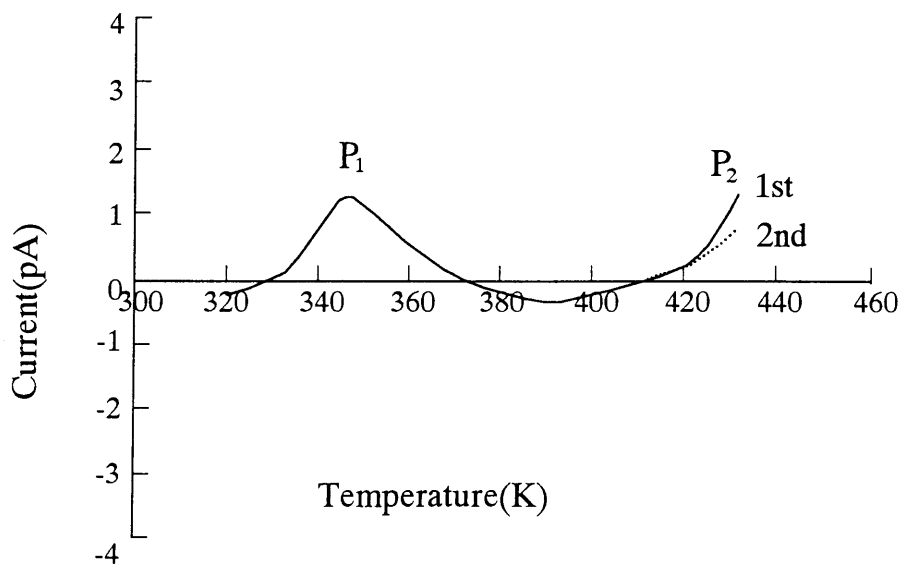


図 3 - 4 熱刺激電流 (試料 3)

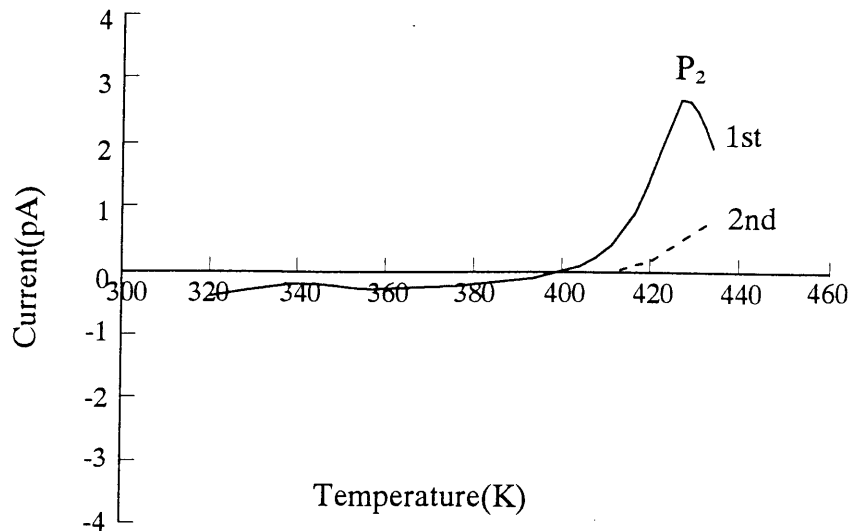


図 3 - 5 熱刺激電流 (試料 4)

図の電流方向は荷電面から接地電極へ外部回路を通過して流れる方向を正とした。ホモ電流とは印加極性と同符号であるホモ電荷によって生じる電流である。1回目のTSC測定では、試料1と試料4のEL不織布は390～405K付近からホモ電流が増大し425K付近で顕著なピーク(P_2)を示す。また、試料2と試料3からなるEL不織布は330K付近からホモ電流が増大し345K(P_1)と425K(P_2)付近でピークを示す。2回目のTSC測定ではいずれも413K付近から単調に増加するようになり、熱平衡による伝導電流の寄与に変わっている。すなわち、1回目と2回目のTSC測定の差がコロナ荷電によりPP繊維中にトラップされたキャリアの解放を示す。試料2と試料3の第2ピーク(P_2)は伝導電流を示し、トラップされたキャリアの解放ではない。

図3-6に試料1の動的粘弾性測定の $\tan\delta$ 曲線を示す。この試料はメルトブロー法で作製した不織布であり、繊維間が融着しており、試料用に単独で繊維を取り出すことができない。そこで、3.2.1(3)に示したプレスシートを使用して測定した。図3-6には3つのピークが認められ、低温側から β 、 α' 、 α の温度分散である。ピークの α' 、 α はTSC測定のピークと比較的よく一致している。表3-2に試料1～4の α' 、 α のピーク温度とTSCピーク温度との関係を示したが、両者はほぼ対応している。

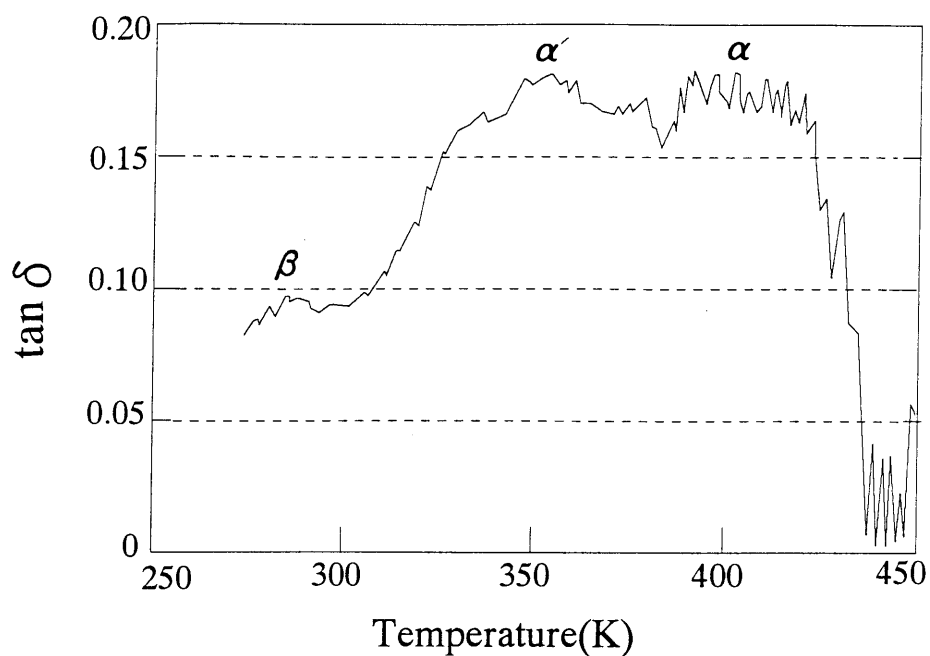


図 3 - 6 P P の $\tan \delta$ 曲線 (測定周波数、1Hz)

表 3 - 2 $\tan \delta$ のピーク温度と T S C ピーク温度との関係

Sample No	$\tan \delta$ peak	TSC peak
1	α 81°C	P ₁ -
	α' 130°C	P ₂ 151°C
2	α 72°C	P ₁ 69°C
	α' 123°C	P ₂ -
3	α 83°C	P ₁ 72°C
	α' 131°C	P ₂ -
4	α 80°C	P ₁ -
	α' 129°C	P ₂ 154°C

3. 2. 3 Partial heating(部分加熱)法

Partial heating 法は分割した温度領域で、試料の加熱および冷却を繰り返して T S C を測定し、各加熱時の T S C 測定から initial rise 法、すなわち 2 章、(2-23)式に基づいて T S C 曲線の初期立ち上がりから活性化エネルギー E_t を求めた⁸⁾。図 3-2 ~ 3-5 からピークの活性化エネルギーを求めた結果を表 3-3 に示す。

表 3-3 物性の異なる P P 試料の活性化エネルギー

Sample No.	Activation energy E_t
1	$P_2: 1.80\text{eV}$
2	$P_1: 0.29\text{eV}$
3	$P_1: 0.30\text{eV}$
4	$P_2: 2.00\text{eV}$

試料 1 と 4 の 425K 付近に現れる第 2 ピーク (P_2) から求めた結果、いずれも約 2eV のトラップ深さであった。一方、試料 2 と 3 の 343K 付近の T S C 測定の第 1 ピーク (P_1) は、いずれも約 0.3eV であった。試料 2 と 3 の EL 不織布の第 2 ピーク (P_2) は高温時の伝導電流とみなして除いた。

3. 2. 4 P P 繊維の微細構造

ポリマー特性が異なる 4 種の P P 試料について、メルトブロー繊維の微細構造を広角 X 線回折測定、広角 X 線平板写真撮影および小角 X 線写真撮影から解析した。一例として、試料 1 の広角 X 線平板写真を図 3-7 に示した。4 種の試料とも回折ピークはリング状を示し、無配向であった。これは通常の機械延伸法による P P 繊維構造とは異なっている。メルトブロー繊維は、ポリマーがまだ熱溶解状態にある間に加熱噴射空気で細繊維化するので配向は起こらない⁹⁾。

結晶化度、結晶構造、結晶サイズは試料の広角 X 線回折測定チャートからピーク分離処理を行って求めた。図 3-8 は試料 2 の例である。4 種の

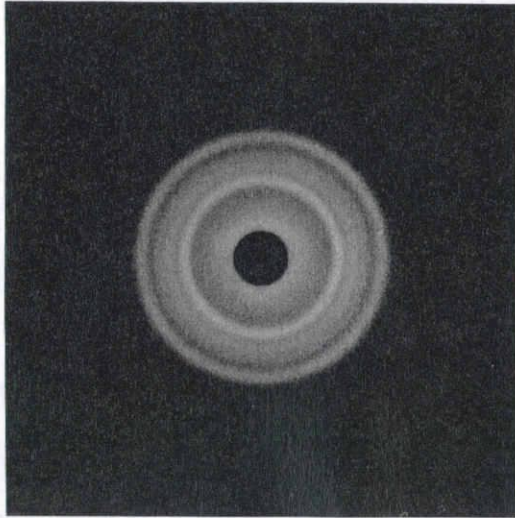


図 3 - 7 P P メルトブロー繊維の広角 X 線プレート写真 (試料 1 の例)

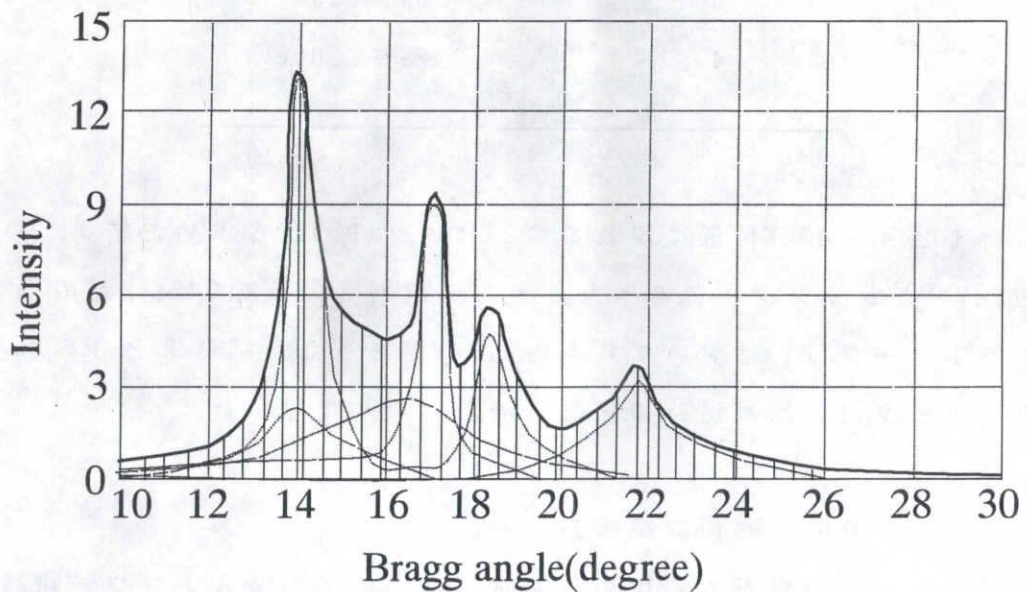


図 3 - 8 広角 X 線回折チャートのピーク分離処理 (試料 2 の例)

P P 繊維の物性値を求め、表 3 - 4 に示した。結晶構造は smectic 結晶と単斜晶系 (monoclinic) 結晶とがそれぞれ認められ、結晶化度は 71 ~ 85 % で結晶サイズは試料 4 が少し小さい値を示したが、その他はほぼ同程度であった。結晶の長周期と繊維内の緻密性は小角 X 線散乱像から求めた。一例として試料 1 の小角 X 線散乱写真を図 3 - 9 に示した。各試料の長周期は 114 ~ 116 Å で、試料間に有意の差は認められなかった。繊維内外の緻密性

も写真で見る限り、中心散乱像に差がなく有意の差は認められない。

表 3 - 4 P P メルトブロー繊維の微細構造

Sample No.	Crystal system	Degree of crystallinity (%)	Crystalline size (Å)	Long period (Å)
1	Smectic	85 (26)	125	114
	Monoclinic			
2	Smectic	76 (16)	116	116
	Monoclinic			
3	Smectic	82 (16)	116	116
	Monoclinic			
4	Smectic	71 (13)	93	116
	Monoclinic			

() Degree of smectic crystallinity

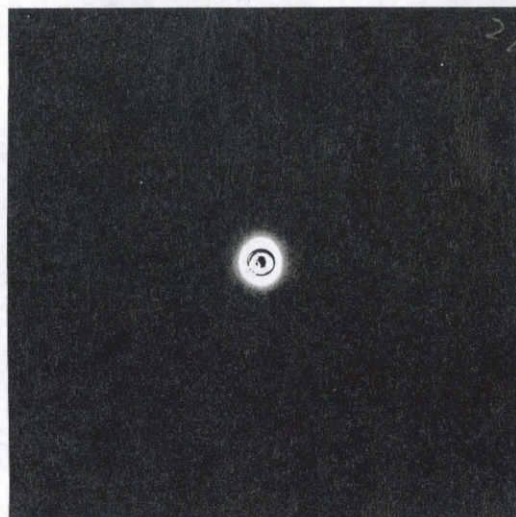


図 3 - 9 P P メルトブロー繊維の小角 X 線散乱像 (試料 1)

3. 2. 5 T S C と分子運動

ポリオレフィンフィルムでは、熱エレクトレットによる T S C 測定ピーク温度と、分子運動が活発になる温度とがよく対応することが指摘されている¹⁰⁾。ポリプロピレンシート of 動的粘弾性における $\tan \delta$ 特性 (図 3-6) には 3 つのピークが認められ、低温側から β 、 α' 、 α 分散と呼ばれている。285K 付近に現れる β 分散は非晶相の主鎖セグメントがマイクロブラウン運動するのに起因し、343K 付近に現れる α' 分散は smectic 結晶が単斜晶系に転換することに対応し、また 403K 付近に現れる α 分散は単斜晶系結晶領域の分子運動に起因している¹¹⁾。 α' 、 α 分散に相当する 2 つの結晶構造の存在は 3. 2. 3 項に示した広角 X 線回折から確認されている。T S C の測定範囲は室温以上であるので、 β 分散を除く、残りの 2 つのピークは、 $\tan \delta$ ピークと T S C 測定ピークとが比較的良好に対応している。

PP 繊維の電荷トラップ機構として、(1) 分子鎖の規則性の乱れ、結晶表面での分子鎖の折りたたみのなどの不整によってできる空孔や結晶中の欠陥、(2) PP の酸化によって生成した電子親和性のあるカルボニル基など、(3) 酸化防止剤などの添加物をもつ電子親和性のある極性基が考えられる。酸化で生成したカルボニル基の電荷トラップは非晶部に存在することが知られおり¹²⁾、このトラップによるキャリア解放は PP のガラス転移温度 285K 以上で行われる。しかし、今回の T S C 測定は室温以上であり、この電荷トラップ原因は除かれている。添加物は PP 中にほとんど含まれていないのでトラップ原因として考えなくてもよい。したがって、(2)、(3) の原因は除くことができ、T S C 測定で見られる 2 つのピークは (1) の結晶表面または結晶内部に存在する空孔や欠陥による電荷トラップと推定される。したがって、試料 2 と 3 の EL 不織布の T S C 測定ピークは、smectic 結晶の表面に存在する欠陥にトラップされた電荷の解放であり、試料 1 と 4 の T S C 測定ピークは単斜晶系結晶の表面に関係する欠陥にトラップされた電荷の解放と推察される。

メルトブロー法で製造された不織布繊維は分子量分布が広く、かつ結晶化速度の早い PP ポリマーは smectic 結晶相にトラップを形成する。一方、分子量分布が狭く結晶化速度の遅い PP ポリマーは単斜晶系結晶相にトラップを形成することが、使用した PP ポリマー特性と T S C 測定により明

らかになった。さらに、立体規則性の相違は今回の条件内ではT S C測定に影響を与えていない。測定による活性化エネルギーはsmectic結晶相の場合約0.3eV、単斜晶系結晶相の場合は約2eVであり、安定な結晶構造に係するほど深い電荷トラップを与える。

3. 3 P P 繊維中の添加物と電荷トラップとの関係

3. 3. 1 実験

(1) 試料

表3-5に示した添加物の異なるP Pを用いて、メルトブロー法で繊維径 $2\mu\text{m}$ 、目付 $20\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み 0.14mm の不織布を作り、これをエレクトレット化して使用した。試料1は無添加、試料2は酸化防止剤として（ポリ[{ (6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル) { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペソジル)イミノ} ヘキサメチレン { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]チマソープ944LD : CIBA-GEIGY社製)を50、250、1000ppm添加し、試料3は極性ポリマーとしてマレイン酸をグラフトしたポリプロピレン(G P Pと略記する)を500、5000、10000ppm混合し、試料4は核剤としてアリルトリメチルシランを2、10ppm添加したものを使用した。

(2) エレクトレット化法

図3-1に示すエレクトレット化法を用いた。アース電極上にP P不織布を置き、5cm離れたところから先端の尖った直径3mm、長さ9mmの針電極1本に、電圧-40kVを室温にて60秒間印加して試料内にキャリアを充分トラップさせた。P Pフィルムの場合は電圧-10~-30kVで印加を行った。

3. 3. 2 各試料のT S Cスペクトル

表3-5に示す添加物の異なるP Pポリマーとその添加量を変えたエレクトレット不織布(E L不織布と略略する)の1回目のT S C測定結果と、同一試料をもう一度使用した2回目の再T S C測定結果を図3-10~3-13に示した。添加物を含まない試料1の1回目のT S C測定は330K付近からホモ電流が増加し、345Kと420K付近に第1と第2ピークを示した。

表 3 - 5 添加物の異なる P P ポリマーの特性

Sample additive	Melt flow ^{a)} rate(g/10min)	Time of half ^{b)} crystallization(min)	Molecular ^{c)} weight dist.(-)	Degree of crystallinity(%)
1. Non-additive	70	1.2	5.7	59.4
2. Antioxidant	68	1.2	5.5	59.4
3. Polarpolymer	63	3.1	6.3	65.3
4. Crystalline nucleus agent	53	1.0	7.3	68.7

a) ASTM D1238, b) Time to achieve half crystallization at 125 °C , c) M_w/M_N

(M_w : Weight average molecular weight , M_N : Number average molecular weight)

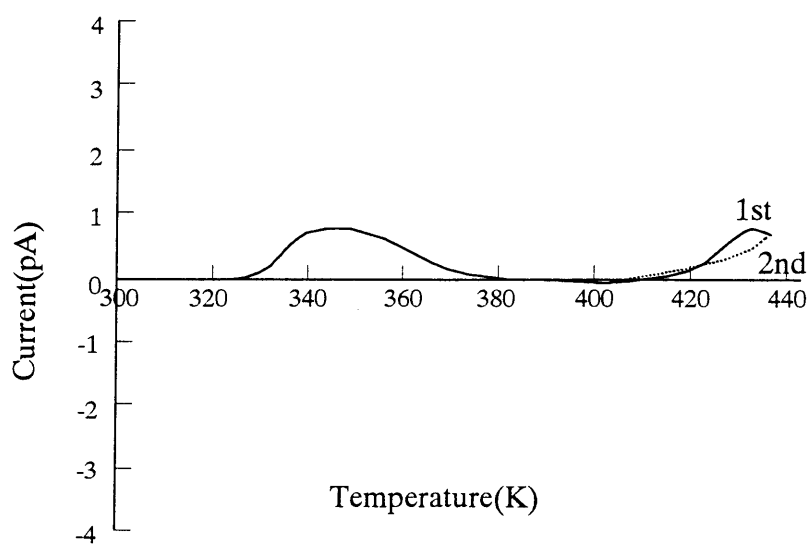


図 3 - 1 0 熱刺激電流 (試料 1)

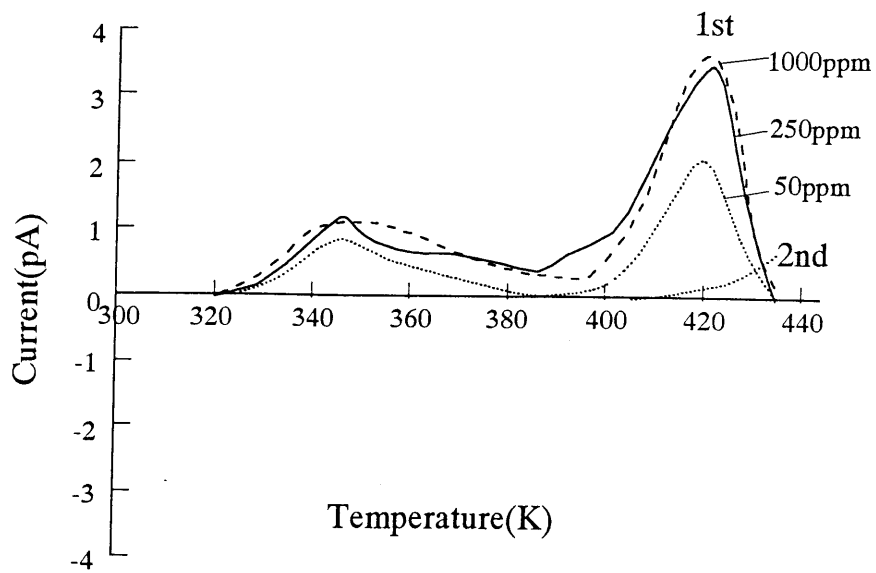


図 3 - 1 1 熱刺激電流 (試料 2)

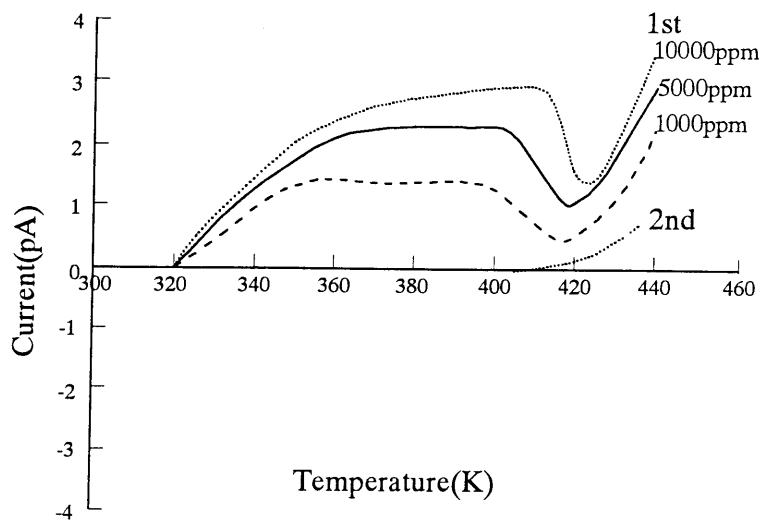


図 3 - 1 2 熱刺激電流 (試料 3)

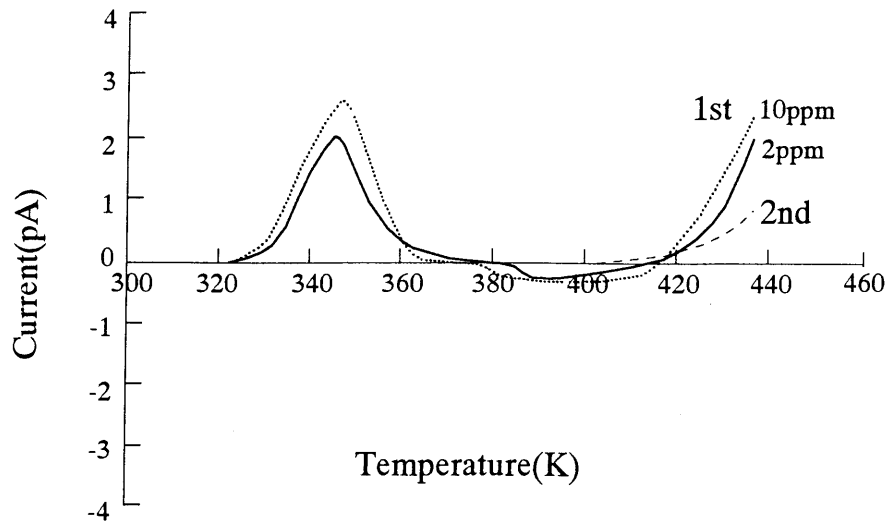


図 3 - 1 3 熱刺激電流 (試料 4)

しかし、420K付近の第2ピークは2回目のTSC測定にも現れることから熱平衡による伝導電流による寄与と考えられるので、345K付近に現れるピークのみがこの場合のキャリア解放によるTSC曲線である。酸化防止剤を含む試料2の1回目のTSC測定は345Kと420K付近に明確なピークを持ち、2回目のTSC測定結果を差し引いても十分に2つのピークが残存する。また、添加量によってTSC測定時の電流量が異なる。しかし、250ppm以上になると変化は少なくなり飽和に達する。GPPを添加した試料3は、2つのピークを示すが、第1ピークは明らかに他の試料とは異なったピークを示した。320K付近から電流の増大が始まって、360K付近でほぼピークに達し、それ以降390~410Kまではほぼ同一の電流を継続し、420K付近に第2ピークを示した。また、添加量の増加はTSCの電流量に影響を与える。核剤を含む試料4は試料2と同じように345Kと420K付近でピークを示すとともに、わずかではあるがピーク間で逆電流が認められた。このように添加物の種類と添加量の変化はTSC測定の変化を与える。PPフィルム(厚さ12 μ m, 酸化防止剤入)の印加電圧を変えた場合のTSC測定は、図3-14に示すようにホモ電荷によるTSC測定結果を示し、電荷注入に基づく電荷トラップからのキャリアの解放と考えられる¹⁰⁾が、不織布の場合も同様な機構が主としてあらわれていると考えられる。

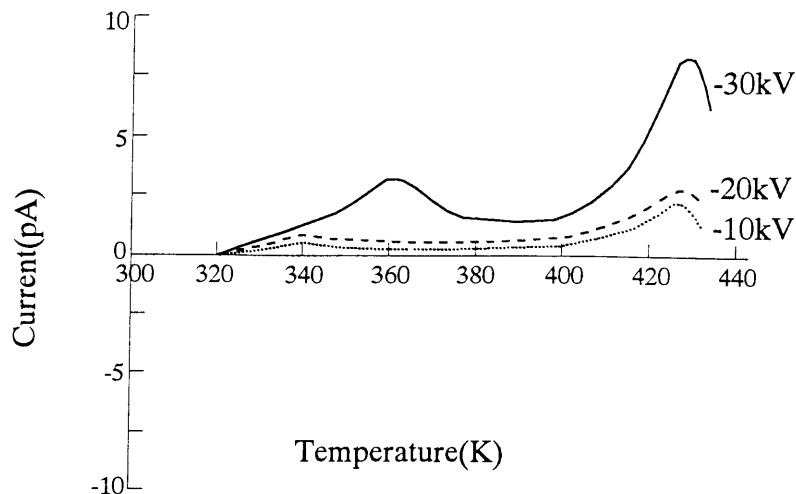


図 3 - 1 4 P P フィルムの熱刺激電流

PP不織布の分子運動性は、3.2項に示した図3-6の動的粘弾性測定から求められる $\tan\delta$ 挙動に対応して考えられる。この挙動であらわれる3つのピークは低温側から β 、 α' 、 α 分散であり、試料1~4の第1ピークは α' 温度に、また第2ピークは α 温度に対応している。次に、トラップ電荷量 Q_T として、TSC測定による室温から433Kまでの電荷量 $Q_T = \int i dt$ (2章、(2-50)式参照)を求めて表3-6に示した。この結果、介在する添加物は電荷量 Q_T に大きく影響を与えている。

表 3 - 6 添加物の異なる試料のトラップ電荷量とフィルター性能

Sample No.	Additive content (ppm)	Collection efficiency (%)	Pressure drop (mmAq)	MI index ^{a)}	Trapped charge Q_T (C/cm ²)
1	0	74.5	1.33	1.03	0.68×10^{-10}
2	250	92.3	1.62	1.60	3.20×10^{-10}
3	5000	94.3	1.52	1.89	6.59×10^{-10}
4	2	80.1	1.35	1.20	1.45×10^{-10}

a) $MI = -\ln P / \Delta P_r$ (P: Penetration, ΔP_r : Pressure drop)

3. 3. 3 Partitial heating(部分加熱)法

3.2.3項に示したPartitial heating法を用いて図3-10~3-13にあらわれた代表的なピークの活性化エネルギーを求めて表3-7に示した。無添加試料の第1ピークの活性化エネルギーが0.3eVであるのに対し、添加物を含むEL不織布のピークの活性化エネルギーは第1ピークで0.6~2.2eV、第2ピークで1.3~4eVと深くなっている。試料3の第1回目のTSC測定で360K付近の第1ピークの活性化エネルギーは0.9eVであるが、420K以上にあられる第2ピークの活性化エネルギーは1.7eVであった。試料1の第2ピークの活性化エネルギーは伝導電流によるものであるので表から削除した。以上のように第1ピークより第2ピークは安定な電荷であることが明らかになった。

表3-7 添加物の異なる試料の活性化エネルギー

Sample No.	Additive content (ppm)	Activation energy (eV)
1	0	1st peak 0.3
		2nd peak -
2	250	1st peak 0.6
		2nd peak 1.3
3	5000	1st peak 0.9
		2nd peak 1.7
4	2	1st peak 2.2
		2nd peak 4.0

3. 3. 4 捕集効率

後述の図5-1に示した測定装置を用いて0.3 μ m粒子の透過率Pと圧力損失 ΔP_r を求め、これらの値からフィルター性能を表す性能指標MIを江見ら¹³⁾が提示した(3-1)式

$$MI = -\ln P / \Delta P_r \quad (3-1)$$

から算出し、トラップ電荷量 Q_T との関係として表 3-6 に示した。ここで、 P は粒子の透過率、 ΔP_r は圧力損失である。表 3-6 でトラップ電荷量 Q_T とフィルター性能 $M I$ との相関が認められる。

3. 3. 5 T S C と分子運動

$P P$ はその分子運動性を示す $\tan \delta$ 挙動(3.2.2 項に示した図 3-6)で 3 つのピークを持っている。 β 分散は非晶相の主鎖セグメントのミクロブラウン運動に対応し、 α' 分散は smectic 結晶緩和によるもので、 α 分散は単斜晶系結晶緩和によるものである。

添加物を含まない試料 1 の T S C 測定曲線の第 1 ピークは、物理的トラップの熱的な解放によるものである。smectic 結晶の表層、あるいは結晶と非晶部の界面領域の空孔のような欠陥にトラップされたキャリアの熱的解放によるものと考えられている³⁾。試料 2 のヒンダードアミン系酸化防止剤を添加したものは 2 つのピークをもち、第 1 ピークは smectic 結晶の分子運動によって解放されたもので、第 2 ピークは単斜晶系結晶の部分的融解によって熱的に解放されたものと考えられる。酸化防止剤の添加による影響は、表 3-7 に示すようにトラップ深さを大きくすることから、酸化防止剤の化学構造(アミン基)に基づく電子親和力による化学的トラップの影響および周辺部での物理的なトラップ深さの増加が考えられる¹⁴⁾。添加物の増加はピーク強度を大きくするが、250ppm 程度以上では飽和している。試料 3 の有極性材料(G P P)を添加した場合も 2 つのピークを示し、活性化エネルギーを大きくしている。この場合、 $P P$ と G P P との境界領域での不斉部分による物理的トラップの他に、マレイン酸のカルボキシル基($-COOH$)による化学的トラップが考えられる。

試料 3 の T S C 測定は第 1 ピークが立ち上がったのち、他のカーブと異なった挙動を示し、400K 付近まで T S C 電流が継続している。この立ち上がりの部分はトラップ電荷による解放が考えられるが、それ以後の電流は、第 2 ピークを示す安定な電荷が作る内部電界によって、G P P 中のカルボキシル基が内部配向するときに生じる分極電流と推定される¹⁵⁾。第 2 ピークは単斜晶系結晶の部分的融解による分子運動によって熱的に解放されたものである。試料 4 の核剤添加による T S C 曲線は 2 つのピークを示し、

添加物の増加によって電流量の増大が認められる。この原因は核剤によってあられる結晶界面の欠陥によるトラップサイトによるものと考えられる。また、第1ピークと第2ピークとの間にあられるヘテロ電流は、内部電界によって生成したイオンの変位や双極子の配向が温度上昇により再解放されたものと考えられる。このようにPP繊維の添加物は種類、量によってTSC曲線に影響を与え、これらはPP繊維の内部構造、添加物の化学構造、内部電界に複雑に作用している。

3.4 PP繊維の表面極性基と電荷トラップとの関係

3.4.1 実験

(1) 試料

試料として繊維径 $2\mu\text{m}$ 、目付 $20\text{g}/\text{m}^2$ の添加剤を含まないPPメルトブロー不織布を使用して図3-15の装置でプラズマ処理を行い、さらに、コロナ荷電でエレクトレット化した。プラズマ条件は発振周波数 110kHz 、処理速度 $10\text{cm}/\text{分}$ 、真空度 0.4Torr 、酸素ガス $50\text{ml}/\text{分}$ で、高周波出力 130 、 300 、 600W で行った。この不織布に針電極を用いて、印加距離 5cm 、直流電圧 -40kV 、処理時間 60秒 、室温($20^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$)でエレクトレット化処理を行った。

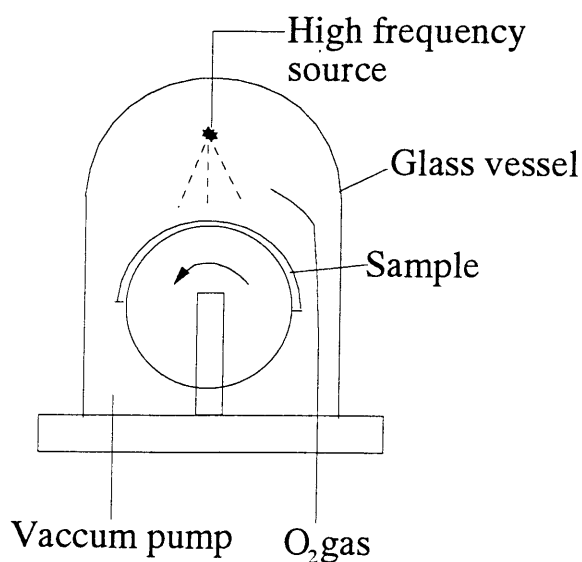


図3-15 プラズマ処理装置

3. 4. 2 表面電位

プラズマ処理はPP繊維表面に-OH, >C=O, -COOHの極性基を導入することが、ESCAスペクトルのC1sピークの分析結果からよく知られている¹⁶⁾。また、その極性基の導入が滴下法による吸水性に影響することもよく知られている¹⁷⁾。そこで、JIS-L1079に準じて滴下法による吸水テストを行い、プラズマ処理強度(130W, 300W, 600W)と吸水性との関係を調べた(表3-8参照)。この結果、プラズマ処理強度変化にしたがって吸水性の向上が認められた。

表3-8 プラズマ処理強度と吸水性との関係

Plasma intensity	Wicking time (sec)
Untreated	5000<
130W	5-15
300W	2-6
600W	1>

これら試料にコロナ荷電でエレクトレット化を行い、荷電直後の表面電位V(V)とプラズマ処理強度との関係を試料内の測定位置D(cm)を横軸としてあらわした(図3-16~3-19参照)。

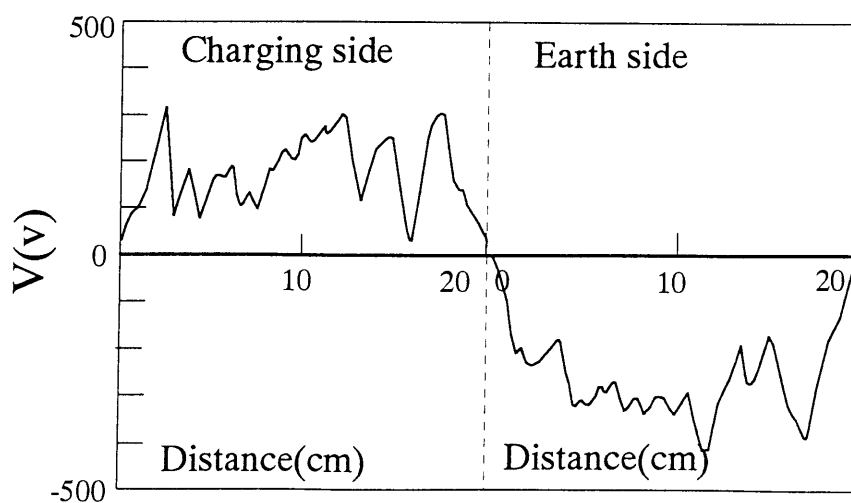


図3-16 プラズマ処理強度と表面電位 (untreated)

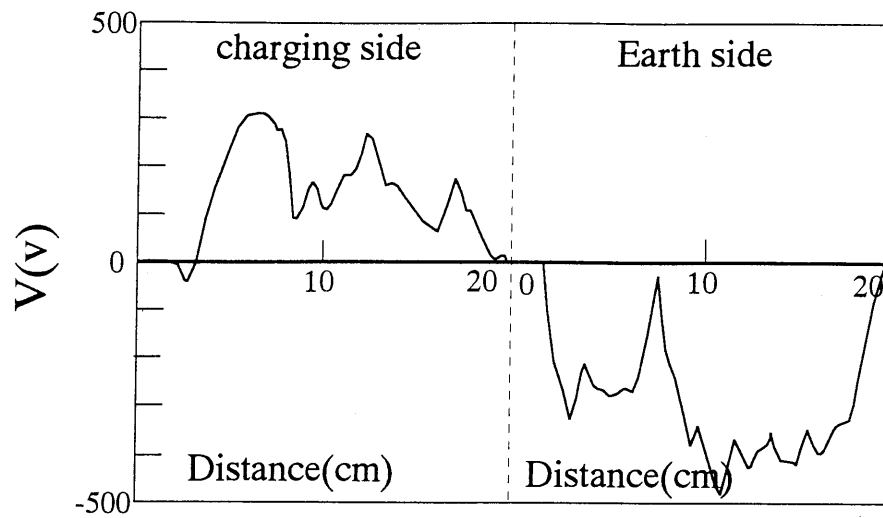


図 3 - 1 7 プラズマ処理強度と表面電位 (130W)

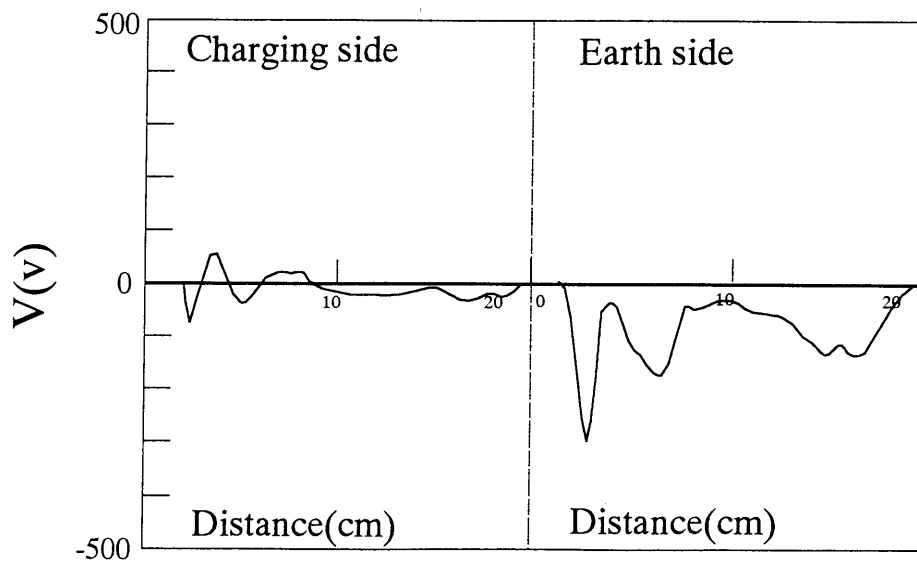


図 3 - 1 8 プラズマ処理強度と表面電位 (300W)

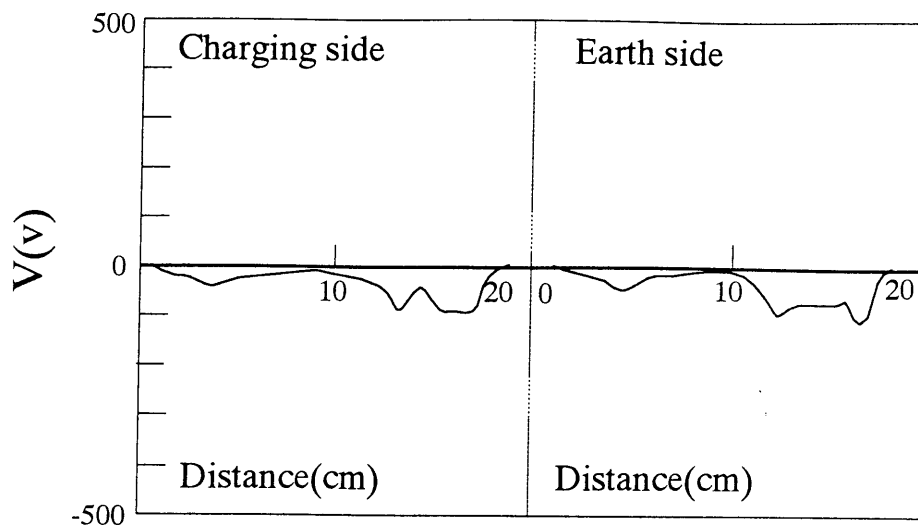


図 3 - 1 9 プラズマ処理強度と表面電位 (600W)

表面電位の測定は第 2 章の図 2 - 1 8 の装置を用いた。未処理の場合と 130W 処理は表裏で異極性を示し、電位 200 ~ 300V となったが、プラズマ処理強度 300W と 600W では、同極性で低い電位 50 ~ 100V を示した。未処理と 130W の表面電位は印加極性に対してヘテロ電荷を示した。これは、第 4 章で詳しく述べるが、コロナ荷電で不織布表面に蓄積した電荷が逆電離放電を起こす結果、反対電荷を表面に残したものである。

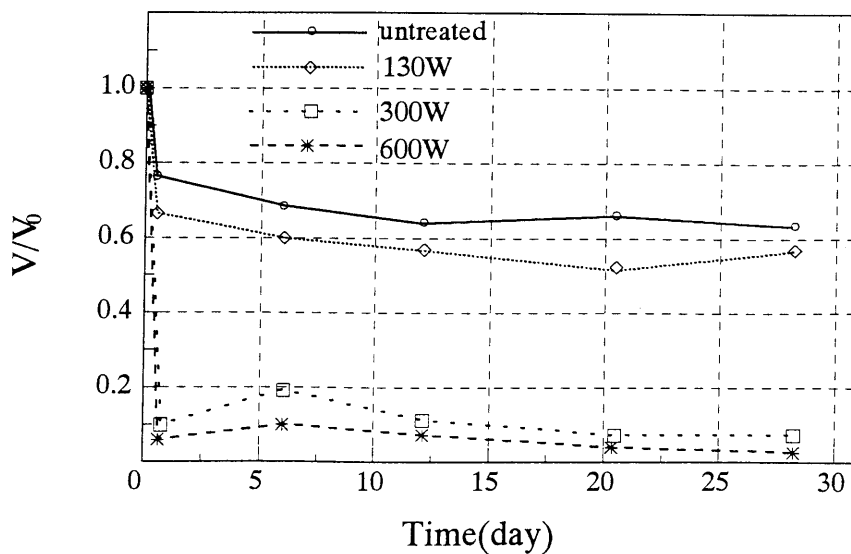


図 3 - 2 0 プラズマ処理強度と表面電位減衰

次に表面電位の経時変化 V/V_0 (V_0 :初期電位、 V :経時後の電位)とプラズマ処理との関係を図3-20に示した。未処理と130W処理のエレクトレット不織布では徐々に減少しながら、2週間でほぼ一定値に達している。これに対して、プラズマ処理強度300Wと600Wは1日で殆ど電位を示さなくなる。このように、プラズマ処理強度によりエレクトレット性には異なった現象があらわれた。

3. 4. 3 熱刺激電流

プラズマ処理強度とエレクトレット不織布のTSC測定との関係を調査した(図3-21~3-24参照)。TSC測定装置は図2-15に示した方法を用いた。未処理のエレクトレット不織布のTSC測定は340Kと435Kに2つのピークを示すが、出力130Wでは高温側に1つ、さらに、処理出力が大きくなると、TSC曲線が殆どあらわれない。このような変化は表面電位の測定結果と矛盾していない。未処理試料の不織布であられる2つのピーク温度は、図3-6に示したPPシートの動的粘弾性(セイコー電子(株)、SDM5500、1Hz)の $\tan\delta$ のピーク温度ともほぼ一致し、smectic結晶と単斜晶系結晶に関係する温度分散であることが認められている¹⁸⁾。

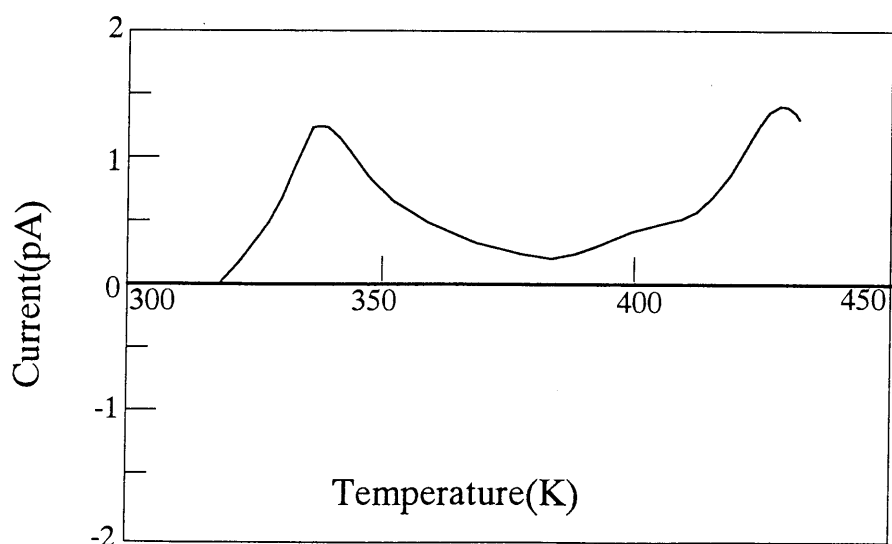


図3-21 熱刺激電流 (Untreated)

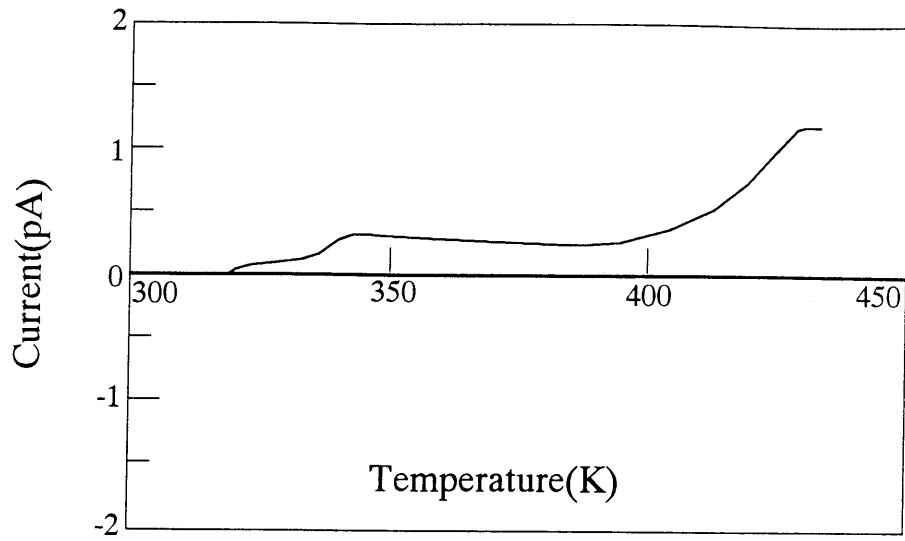


図 3 - 2 2 熱刺激電流 (プラズマ強度 130W)

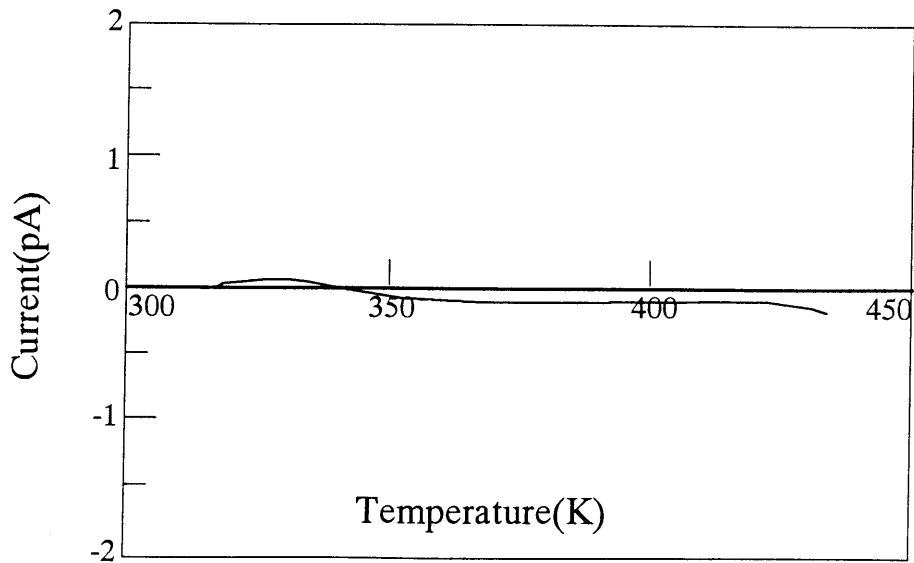


図 3 - 2 3 熱刺激電流 (プラズマ強度 300W)

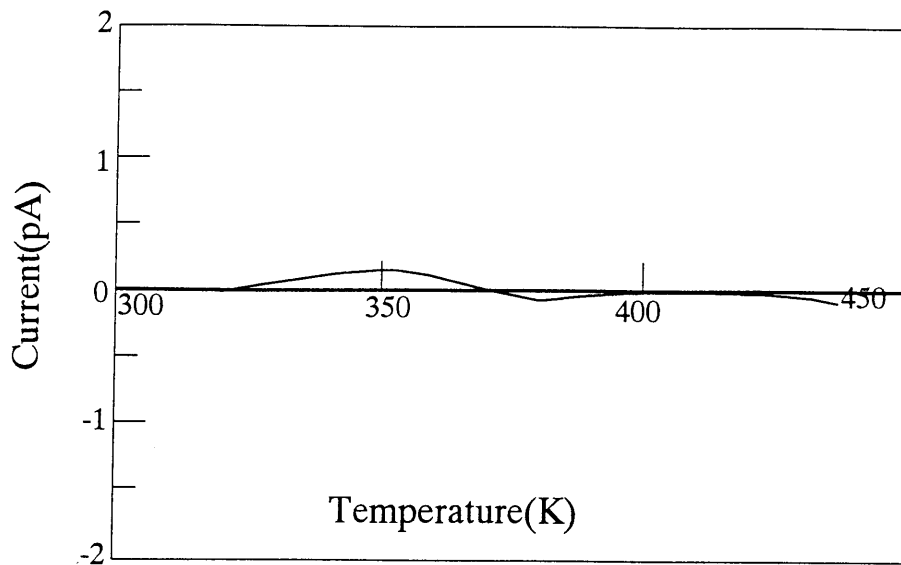


図 3 - 2 4 熱刺激電流 (プラズマ強度 600W)

このように低温側のピークは、smectic結晶内や結晶非晶界面に生じた欠陥部にトラップされた電荷の熱的解放によるもので、高温側のピークは単斜晶系結晶内や結晶非晶界面に生じた欠陥部にトラップされた電荷の熱的解放であった。プラズマ処理 130Wでは高温側のピークのみが残存し、低温側のピークは消失している。これはsmectic結晶に関係する部分に極性基が導入され、安定なトラップサイトに影響を与えたものと推定される。さらに、プラズマ処理強度 300W、600Wでは明確な T S C 曲線は認められなくなっている。これは極性基がsmectic結晶のみでなく単斜晶系結晶にも導入され、トラップサイトが失われた結果と考えられる。

表 3 - 9 プラズマ処理強度と表面抵抗率との関係

Plasma intensity	Surface resistivity (Ω)
Untreated	3.7×10^{16}
130W	1.6×10^{16}
300W	7.8×10^{15}
600W	1.5×10^{14}

したがって、この原因として表面抵抗率の変化が考えられるので、JIS-C2151に準じて測定を行い表3-9に示した。この表によれば、プラズマ処理の強度とともに表面抵抗率が低下した。すなわち、プラズマ処理によって極性基の導入が抵抗率を低下させるが、さらに、水分率の増加も原因の一つと考えられる。これまで、プラズマ処理は繊維表面から数10~数100Åの深さに影響を与えるといわれ¹⁶⁾、その深さは電荷トラップ深さも同程度と推定される。このような解釈は家田ら¹⁹⁾が推定したトラップ深さと矛盾していない。以上のように、プラズマ処理によってPP表面に極性基が導入され、トラップサイトを消失し、エレクトレット性が低下する。

3. 5 ECTFE繊維と電荷トラップとの関係

3. 5. 1 実験

(1) 試料

メルトブロー法で作成したクロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体不織布(ECTFE不織布と略称、融点240℃)を用いた。不織布特性は厚み0.18mm、目付48g/m²、平均繊維径6μmのもので、繊維間は自己接着しているものを試料とした。

(2) エレクトレット化法

図3-1に示した装置を使用し、90mm直径の試料をアース電極上において、先端の尖った半径3mm、長さ9mmの針電極1本に-10~-40kVの範囲で印加してエレクトレット化を行った。針電極と試料不織布の間隙は50mm、印加時間30秒、雰囲気条件温度20±2℃、相対湿度65±5%の恒温恒湿下で行った。

(3) 動的粘弾性測定

測定機はセイコー電子(株)製の粘弾性測定システム(SDM5500、DM100)を用いた。厚さ50μm、幅4mm、長さ50mmのECTFEフィルム試料を測定機に取り付け、曲げモードにて昇温2℃/min、周波数1Hz条件で測定した。この結果から動的粘弾性率E'と動的損失率E''を求め、これらからtanδ(=E''/E')を算出した。

3. 5. 2 結果と考察

エレクトレット化装置でECTFE不織布に印加し、その表面電荷密度 Q を第2章に示した図2-19の装置で測定して図3-25に示した。エレクトレット化時の印加電圧が低い時は表裏電荷は負のモノ電荷を示し、表面電荷密度 Q も小さい。これに対して印加電圧が高くなると表裏電荷はホモ電荷を示し、表面電荷密度 Q も大きくなる。これは、印加電圧が低い時は注入電荷量も少なく、アース面から十分な補償電荷が得られないのでモノ電荷となったと考えられる。これに対して、印加電圧が高い時は注入電荷量が多くなり、アース面からの補償電荷も得られるのでホモ電荷を形成すると考えられる。

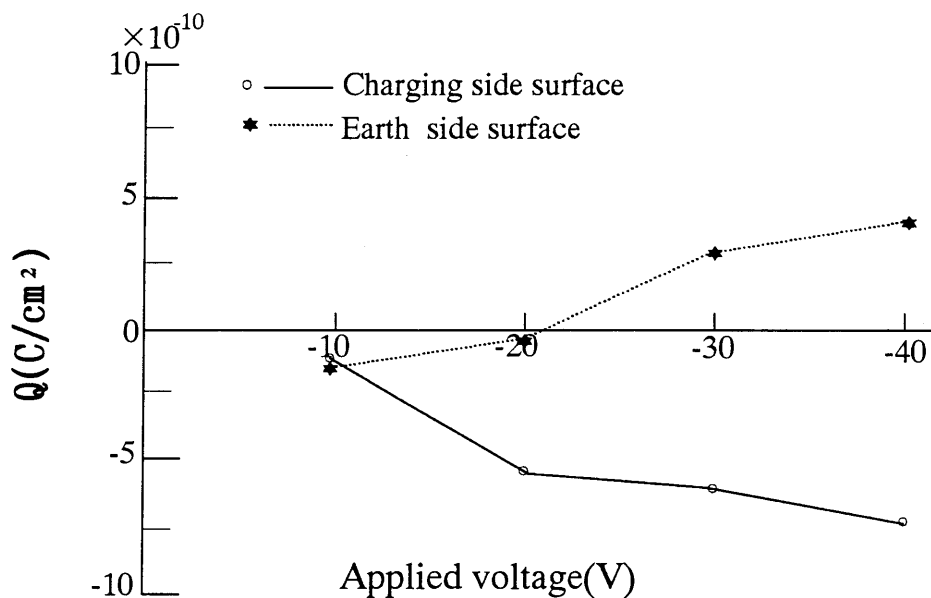


図3-25 ECTFE不織布の表面電荷密度 Q

次に、長期間の電荷安定性を調査すべく、-40kVで印加したECTFE不織布を室温にて長期間保管して表面電位の変化 V/V_0 を測定した。この結果を荷電側表面について図3-26に示した。電荷の減少率は小さく、ECTFE不織布のエレクトレットは安定である。この試料の不織布内部の電荷特性を調べるため第2章に示した図2-15の装置でTSC変化を測定した²⁰⁾。この結果を図3-27に示す。

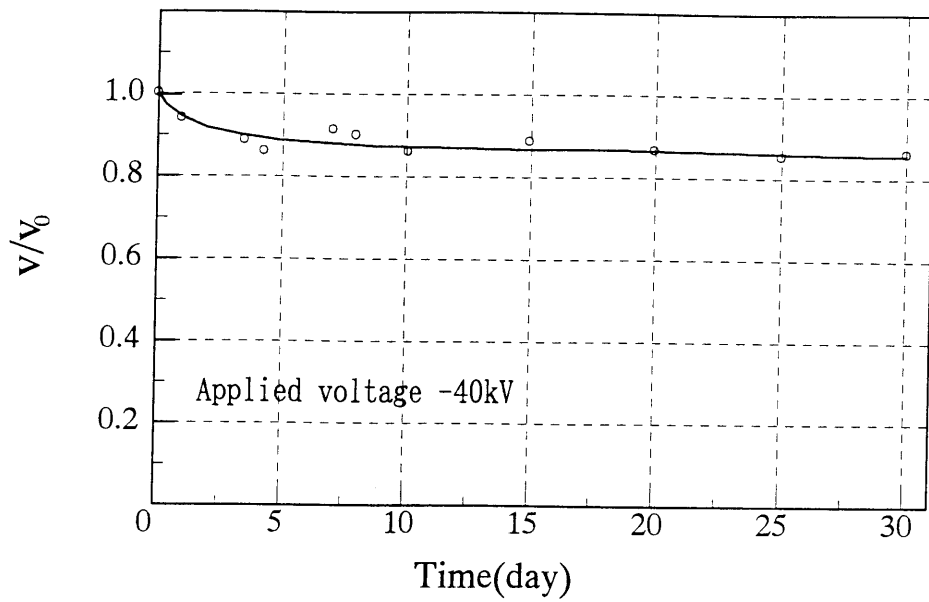


図 3 - 2 6 表面電位の経日変化 (荷電側)

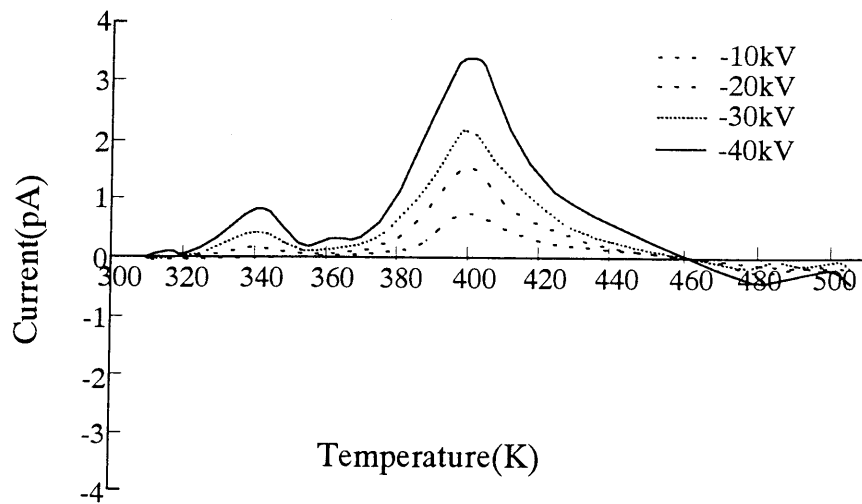


図 3 - 2 7 印加電圧を変えた場合のECTFE不織布の熱刺激電流

T S C 曲線はホモ電流を示し、340Kと400K付近に2つのピークがあらわれた。このピーク値は印加電圧の増加とともに高くなっている。この2つのピークはP Pの場合と同じようにECTFEの分子運動性と関連していると考えられるので、ECTFEの運動性を示す $\tan\delta$ を測定した。結果は図3-28に示すように340Kと400K付近にピーク値を示した。340Kのピークは主鎖のミクロブラウン運動に関係し、400K付近のピークは結晶緩和に関係するものである²¹⁾。温度が低い方のピークは非晶中の欠陥部にトラップされたキャリアが熱的に解放されたことに起因し、2つ目のピークは結晶内、または結晶と非晶界面にトラップされたキャリアが熱的に解放されたものと思われる²²⁾。このトラップ電荷量 $Q_T (= \int i dt, 2章、(2-50)式参照)$ は印加電圧の増加とともに大きくなる。一方、エレクトレット化したECTFE不織布の熱安定性を調査するため、熱オープン中に不織布を30分間処理した。処理した試料のT S Cを測定して、各温度に関するトラップ電荷量 Q_T を表3-10に示した。この結果、温度100°Cまでは安定であり、以降徐々に電荷が減少する。これは分子運動により電荷が熱的に解放されることに起因する。P Pの場合と比較すると、融点差ほどの差は認められないがECTFEの方が熱安定性は優れていると考えられる。

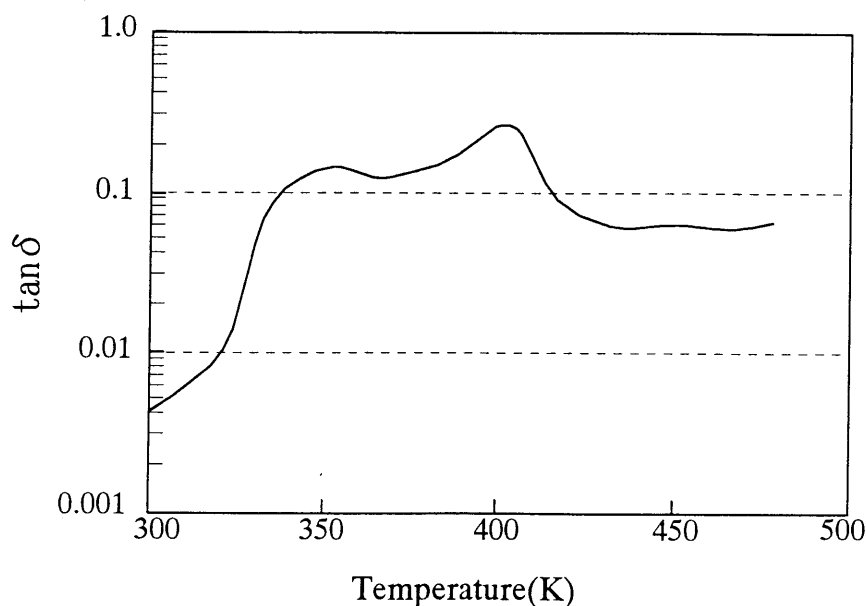


図3-28 ECTFEの $\tan\delta$ 曲線

表 3 - 1 0 熱処理後のECTFE不織布のトラップ電荷量 Q_T

Exposure temperature	Trapped charge Q_T
20°C	$5.2 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$
50°C	$4.6 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$
80°C	$4.6 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$
100°C	$3.8 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$
120°C	$1.6 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$
140°C	$0.5 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$

3. 6 結言

PP 繊維は長鎖状分子の集合体であり、結晶と非晶とから構成され、複雑な構造を形成している。また、添加物も多く含まれ、表面に極性基をもつ場合などもありさらに複雑な構造である。このような PP 繊維にコロナ荷電により十分に電荷をトラップさせて、その熱的解放を熱刺激電流測定により、分子運動性を粘弾性特性測定より、また結晶構造を X 線回折により検討した。PP 繊維のトラップの実体が、繊維中の smectic 結晶と単斜晶系 (monoclinic) 結晶に関係する空孔などの欠陥に起因することを推定した。分子量分布が広く結晶化速度が早い PP は、smectic 結晶相に、反対に分子量分布が狭く結晶化速度が遅い PP は、単斜晶系結晶相にトラップが形成される。

PP 繊維中の添加物と電荷トラップとの関係を、酸化防止剤、核剤、有極性ポリマーを PP 中に分散させた場合について調査した。その結果、物理的なトラップの他に極性基による化学的なトラップの存在が考えられることを明らかにした。これらのトラップは無添加ポリマーと比較して深く、安定化する傾向を示した。有極性ポリマーの添加は他添加物とは異なり、内部電界によって極性基の配向分極が起ることを TSC 測定から明らかにした。

プラズマ処理によって PP 繊維表面に $-OH$ 、 $>C=O$ 、 $-COOH$ の極性基を導入

して、電荷トラップに与える影響を調べ、プラズマ処理によってトラップサイトが消失することを明らかにした。プラズマ処理強度が弱い場合は、smectic結晶に関係するトラップが、プラズマ強度が強い場合は、単斜晶系結晶に関係するトラップが消失することを明らかにした。

P.P繊維の外、ECTFE繊維についても検討し、P.P繊維と同様に非晶部または結晶界面に電荷トラップのあることを明らかにした。さらに、熱的安定性は融点の高いECTFEの方が若干優れていたが、融点ほどの差はなかった。

以上、ポリマーの特性、添加物、極性基が電荷トラップに与える影響を明らかにした。

文献

- 1) 小田哲治, 落合淳, 高橋正: 静電気学会講演論文集'87, p.355 (1987)
- 2) 静電気学会編: "静電気ハンドブック", オーム社, p.155(1981)
- 3) 安藤勝敏, 近藤五郎: 高分子論文集, 51(12), 795(1994)
- 4) 安藤勝敏, 近藤五郎: 繊維学会誌, 51(4), 164(1995)
- 5) 安藤勝敏, 近藤五郎: 繊維学会誌, 51(5), 240(1995)
- 6) 安藤勝敏, 近藤五郎: 繊維機械学会誌, 48(12), 57(1995)
- 7) P.Scherrer: Göttinger Nachrichten, 2, 98(1918)
- 8) R.A.Creswell and M.M.Perlman: J.Appl.Phys., 41, 2365(1970)
- 9) R.R.Buntin, J.P.Keller and J.W.Harding: Exxon Research and Engineering, USP-3, 978, 185
- 10) 高松俊昭, 深田栄一: 高分子化学, 29(327), 505(1972)
- 11) 高分子学会編: "プラスチック成形材料", 地人書館, p.239(1966)
- 12) 天川清士, 犬石嘉雄: 電気学会論文誌, 93-A(12), 533(1973)
- 13) 江見準, 金岡千嘉男, 大谷吉生: "第3回エアロゾル科学技術討論会要旨集", エアロゾル学会, p.226(1985)
- 14) C.Lacabanne and D.Hatain: Makromol.Chem., 179, 2765(1978)
- 15) 高松俊明, 井上直史: 理化学研究所報告, 62(5), 179(1986)
- 16) 小川俊夫, 河原博幸, 丹野智明, 志保沢正幸: 日本接着学会誌, 29(11), 8(1993)

- 17) 朴東旭,宇山良公,筏義人:高分子論文集,48(9),529(1991)
- 18) 高分子学会編:”プラスチック材料”,地人書館,p.245(1966)
- 19) 家田正之,高井吉明:静電気学会,4(5),262(1980)
- 20) 日野太郎:電気学会誌,96(2),109(1975)
- 21) 里川孝臣編:”フッ素樹脂ハンドブック”,日刊工業新聞社,p.513(1990)
- 22) 高松俊昭:繊維と工業,2(9),649(1969)

第4章 不織布の帯電特性に与える諸因子

4. 1 緒言

薄膜やフィルムをコロナ荷電する場合、図2-1の(d)に示す電荷注入機構によってホモ電荷となる¹⁾。しかし、不織布をコロナ荷電した場合はホモ電荷とともにヘテロ電荷も現れる。このようにエレクトレット不織布²⁾は通常のエレクトレット薄膜と異なり、繊維集合体であるため帯電挙動、帯電状態、電気特性など知られていない³⁾。

そこで、ポリプロピレン不織布(以後、PP不織布と略記する)の帯電機構の解明を試みた。まず、コロナ荷電時の帯電挙動を調べるためイメージインテンシファイアを用いた微弱発光観測と電圧・電流特性から、不織布層内で生じた逆電離現象を調べた。その逆電離現象が帯電特性に与える影響を、新しく考案した電荷図形法、表面電位、熱刺激電流から検討して、不織布の帯電状態モデルを4.2項に提案する⁴⁾。逆電離現象は蓄積電荷による絶縁破壊現象であるが、その開始条件については知られていない。印加電圧と絶縁破壊電圧との関係を調べ、表面電荷密度測定から開始条件を見出したので4.3項に述べる⁵⁾。逆電離現象は不織布構造の影響を受けるので、厚さとの関係を4.4項に⁶⁾、内部構造との関係を4.5項に述べる⁷⁾。以上、本章では不織布の帯電特性に与える諸因子について論じる。

4. 2 帯電機構の解明

4. 2. 1 実験

(1) 試料

試料はメルトブロー紡糸法による平均繊度0.01d(直径 $1.3\mu\text{m}$)、目付 $20\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ 0.14mm 、体積抵抗率 $1.4\times 10^{18}\Omega\cdot\text{cm}$ (測定法:JIS-C2151)の極細繊維からなるポリプロピレン不織布を用いた。

(2) エレクトレット化法

図3-1の通り、 $200\times 200\text{mm}$ 角の試料をアース電極に接触した半導体フィルム(体積抵抗率 $1\times 10^4\Omega\cdot\text{cm}$)の上に置き、先端の尖った半径 3mm 、長さ 9mm の針電極1本に直流高電圧を印荷してエレクトレット化処理を行った。

印加電圧は-20~-50kVと+10~+30kV、電極とPP不織布間距離は5cm、印加時間は60秒で、雰囲気条件は温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 5\%$ で実施した。

(3) 微弱発光観測

コロナ荷電中の電極及び不織布表面の微弱発光観測は、紫外線領域に感度特性を持つイメージインテンシファイヤー（浜松ホトニクス、C5085）をビデオカメラに取り付けて行った。観測結果はビデオレコーダーに収録し、画像解析装置（浜松ホトニクス製、DSV-3000）を用いて解析した。

4. 2. 2 荷電中の不織布表面観察

図3-1の装置でPP不織布に直流を印加し、エレクトレット化する際の電圧・電流特性を図4-1に示した。正負印加電圧が10kV以上になると電流が急増し、正電圧で+28kV、負電圧で-45kVで火花放電に達した。

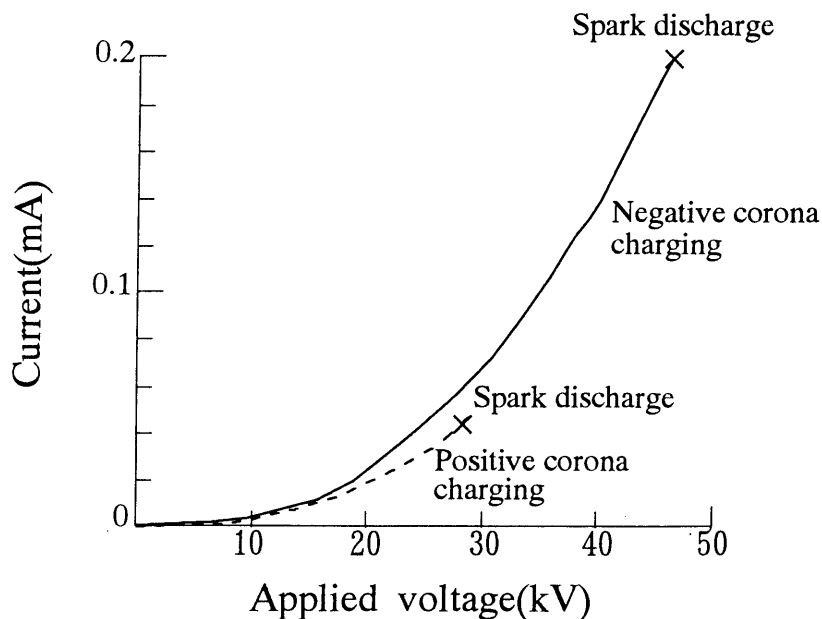


図4-1 エレクトレット化時の電圧・電流特性

この印加特性からエレクトレット化検討を+10~+30kVと-10~-50kVで行った。コロナ荷電中の針電極と不織布表面の微弱発光状態をイメージインテンシファイアで観測した。-40kV印加時の発光写真を図4-2に示したが、連続的な青白い発光を2カ所に認めた。

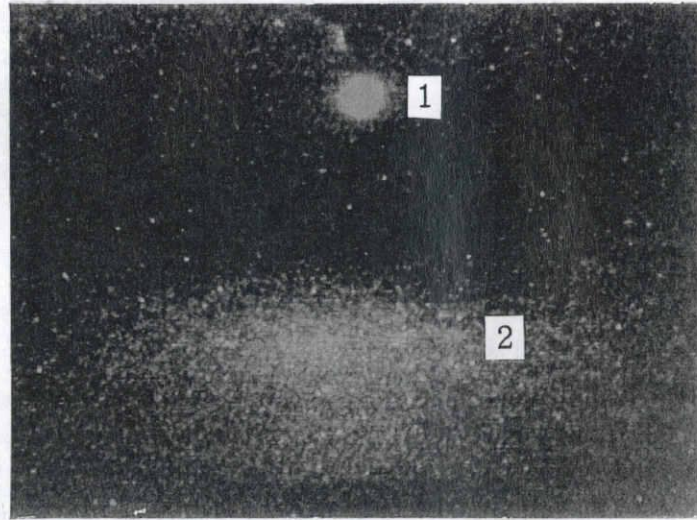


図4-2 不織布表面に起きた逆電離放電による微弱発光観察

発光1は針電極のコロナ放電、発光2は不織布表面で起きている逆電離放電である。逆電離放電は正負電圧ともに10kV程度から明瞭に認められ、発光輝度分布の画像解析図を電圧-35kVの場合について図4-3(a)に示した(矢印は電極位置を示す)。この分布は図4-3(b)に示す方法で測定したもので、不織布表面の発光輝度分布を明確に知るため、針電極の真下にPP不織布(200×400mm角)の中心を一致させ、中心からx軸の正方向に平板アース電極を取り除いた。平板アース電極が存在する部分のみの発光状態をイメージインテンシファイアを用いてビデオ撮影し、その映像を画像解析装置を用いて6秒間積分した。図4-3(a)のz軸の高さは相対的な輝度強度を示す。輝度強度は電極真下で極大となり、電極から遠ざかるに従って弱くなる。輝度分布の拡がり直径200mm程度である。逆電離放電が不織布表層の蓄積電荷による絶縁破壊現象と考えれば、絶縁破壊に達するまでの時間は、図4-1の電圧・電流特性から計算して数msとなり、印加時間60secの間に逆電離放電は繰り返し起きている。

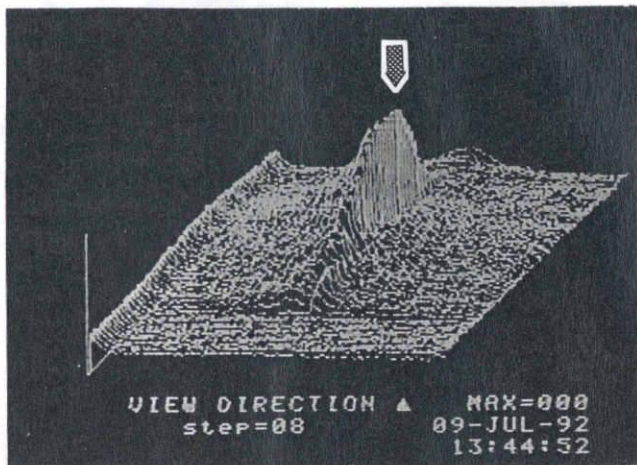


図 4 - 3 (a) 逆電離放電の発光輝度分布

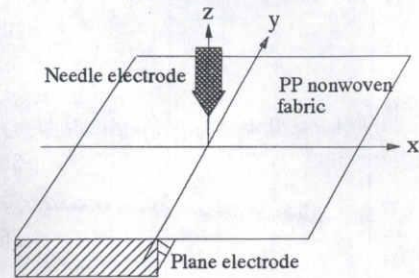
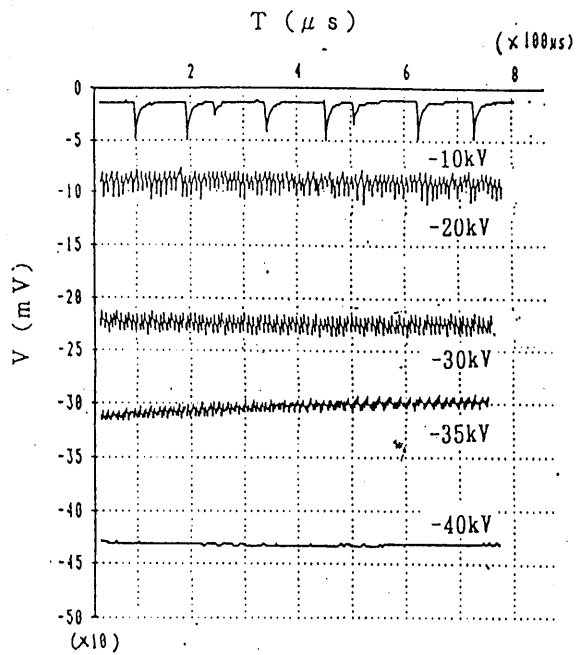


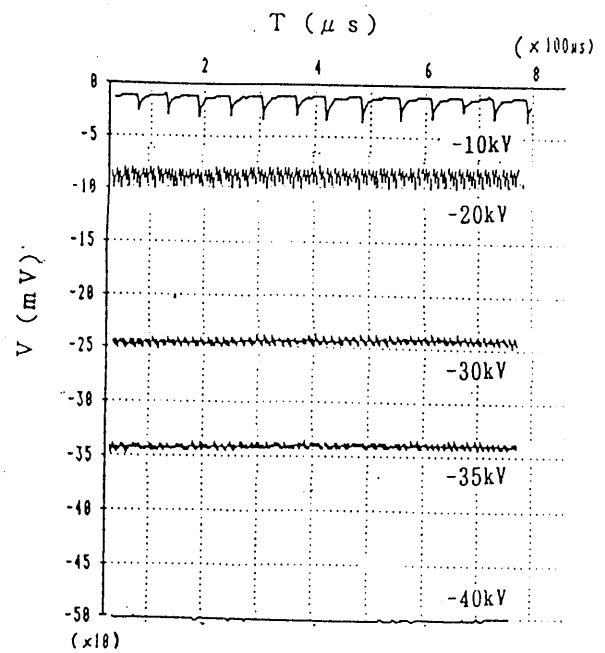
図 4 - 3 (b) 測定方法

輝度分布は針電極からの電流密度分布を表している⁸⁾。詳しく逆電離特性を観察するため、図 2 - 2 1 の装置で徐々に印加電圧を上げながら抵抗 r の両端に現れる波形をシンクロスコープで観察した。図 4 - 4 (a)、(b) に、アース電極上に P P 不織布がある場合とない場合の電圧波形を示した。不織布がない場合、図 4 - 4 (a) の通り $-8 \sim -25 \text{ kV}$ で周期性のないランダムパルス、 $-25 \sim -38 \text{ kV}$ で周期性のあるトリッチェルパルス、 -38 kV 以上で無パルスコロナが現れる⁹⁾。これに対して不織布がある場合は、図 4 - 4 (b) に示すように最初からランダムパルスは現れず、 $-8 \sim -38 \text{ kV}$ でトリッチェルパルスが現れ、 -38 kV 以上で無パルスコロナとなる。また、 -30 kV 以上で電流の大幅な増加が認められる。

この結果から、不織布表面の逆電離現象の波形は波高値の高い不均一なランダムパルスではなく、規則的な周波数の高いトリッチェルパルスか無パルスコロナである。印荷電圧の上昇による逆電離電流の増加は、空間のイオン化による絶縁抵抗率の低下によるものと思われる。正印加では負印加と異なり無パルスコロナのみが観測され、逆電離電流は $+20 \text{ kV}$ 以上でわずかではあるが増加した。このように逆電離現象の発生は、コロナ放電によって不織布内に蓄積した電荷が、空気の絶縁破壊強度以上となって放電するためである¹⁰⁾。



(a) P P 不織布なし



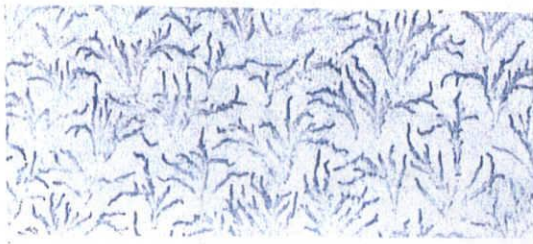
(b) P P 不織布あり

図 4 - 4 逆電離放電の波形観測

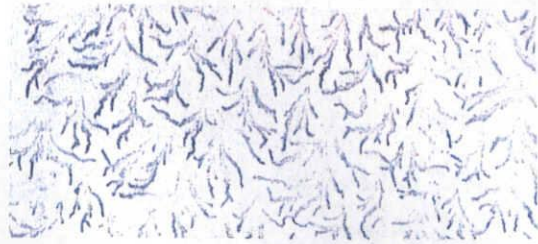
4. 2. 3 電荷図形と放電モード

(1) 負荷電の場合

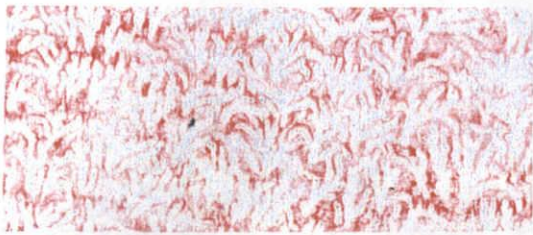
荷電後のエレクトレット不織布の帯電状態を調べるために、2.4.1項に示した静電写真用カラートナー(粒子径 $10\mu\text{m}$)を用いて電荷図形を作成した。検討した電圧は $-20\sim-40\text{kV}$ で、荷電後の不織布をアルミ箔で包んで、24時間温調室(温度 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65\pm 5\%$)に保管し、表面の過剰電荷を除いた。図4-5(a)、(b)、(c)、(d)は電圧 -20kV と -40kV で印加した場合の荷電側の電荷図形、図4-6(a)、(b)、(c)、(d)は反対面であるアース面の電荷図形である。図4-5(a)、(b)はマイナストナー(青)で描いた荷電側表面の電荷図形であるが、樹枝状のストリーマ放電痕が明確に認められる。ストリーマ長さは電圧の上昇につれて短くなり、放電痕密度は大きくなる。また、試料中心部と周辺部との電荷図形の差は認められなかった。放電痕の極性はマイナストナー付着から正である。



(a、 -20kV)



(b、 -40kV) ↔ 10mm

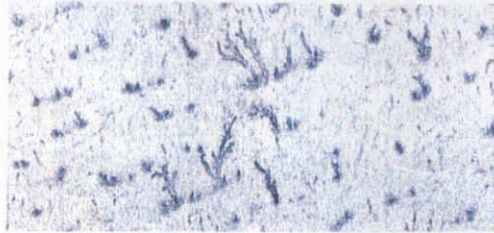


(c、 -20kV)

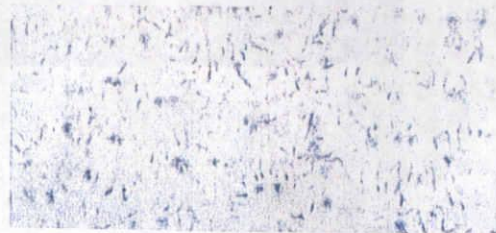


(d、 -40kV)

図 4 - 5 荷電面の逆電離電荷図形 (a, b: マイナスター、 c, d: フラスタナー)



(a、 -20kV)



(b、 -40kV)



(c、 -20kV)



(d、 -40kV)

図 4 - 6 アース面の逆電離電荷図形 (a, b: マイナスター、 c, d: フラスタナー)

図4-5(c)、(d)は同面をプラストナー(赤)で描いた電荷図形であるが、丁度、図4-5(a)、(b)の逆電荷図形となっている。図4-7は電荷図形の拡大図であるが、放電痕にはマイナストナー2が、その他の部分にはプラストナー1が付着している。白抜き部分は両トナーとも付着しない中性の空帯3である。

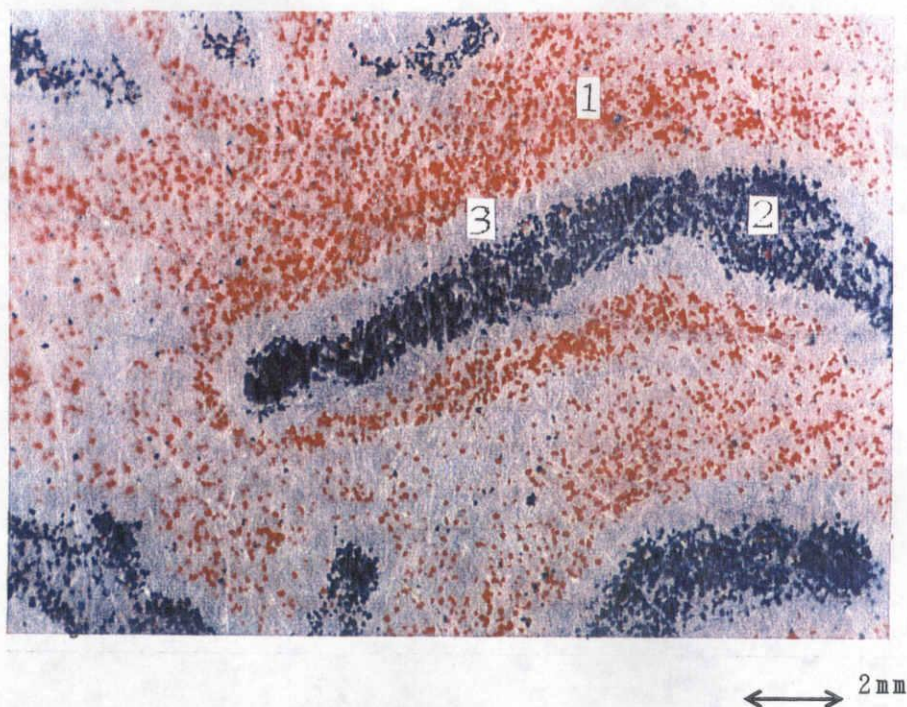


図4-7 荷電面の電荷図形の拡大(-40kV)

以上から、荷電側の電荷図形は放電痕が正で、その他が負である。次に、図4-6(a)、(b)はマイナストナーをアース面に付着させた電荷図形である。ドット状グロー放電痕と樹枝状ストリーマ放電痕が混在している。印加電圧が高い場合、樹枝状の放電長さが短くなり放電痕密度を大きくする傾向は荷電面の場合と同じである。プラストナーで描いた図4-6(c)、(d)は荷電面と同じように逆電荷図形である。以上から、逆電離放電後の不織布表面は、放電痕がヘテロ電荷、その他がホモ電荷と空帯となっている。

(2) 正荷電の場合

正荷電は電圧+10~+25kVの範囲で検討し、電荷図形を図4-8と図4-

9に示した。図4-8(a)、(b)、(c)、(d)は+10kV、+25kVで荷電した荷電側電荷図形、図4-9(a)、(b)、(c)、(d)はアース面の電荷図形である。図4-8(a)、(b)はプラストナーで描いた荷電側図形で、細かいドット状のグロー放電痕が認められ、負荷電の放電パターンとは異なる。図4-8(c)、(d)はマイナストナーで描いた逆電荷図形である。図4-9(a)、(b)はアース面をプラストナーで描いたもので、荷電表面と同じようなドット状のグロー状放電痕が認められ、その形状は荷電面より幾分大きくなっている。一方、図4-9(c)、(d)はマイナストナーで描いた逆電荷図形である。以上から、正荷電は負荷電に比べて放電痕の極性とパターンは異なるが、放電痕はヘテロ電荷、その他の部分はホモ電荷と空帯である。

(3) 放電痕形態と放電モード

電荷図形から放電痕形態を詳しく調べるため画像解析(ピラス(株)、LA-525)を行った。凹凸の多い不織布表面の電荷図形を複写機でコピーして平滑化し、それをCCDカメラでとらえて画像解析した(表4-1)。

表4-1 逆電離電荷図形の画像解析

Item	Applied voltage			
	+10kV	+25kV	-20kV	-40kV
Discharge rate(%)	27.2	31.2	28.2	32.5
Discharge area/unit (mm ² /unit)	0.11	0.11	1.1	0.67
Discharge density (unit/cm ²)	250	280	29.5	39.5

放電痕面積率は正負コロナ印加ともに全面積中の25~35%を占め、印加電圧が上がれば放電痕面積率は拡大している。また、放電痕1個当たりの放電痕面積は平均して負コロナで0.6~1.1mm²、正コロナで0.11mm²であり、負コロナの方が5~10倍その面積が大きい。

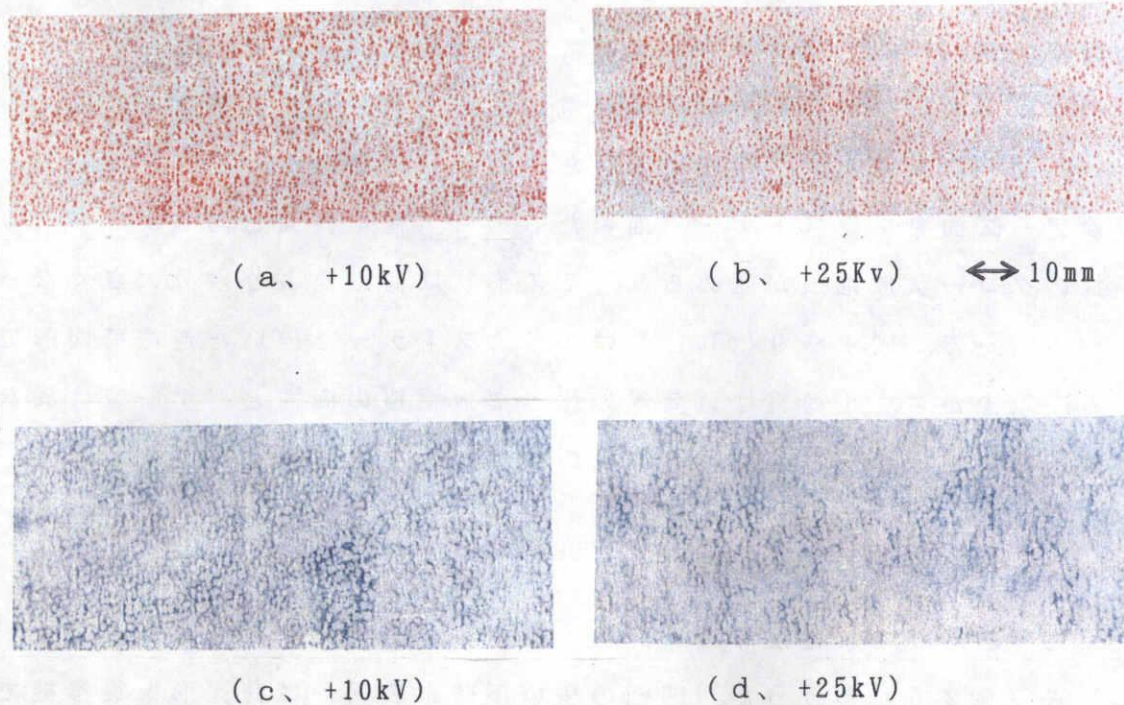


図 4 - 8 荷電面の逆電離電荷図形 (a, b: マイナスター、 c, d: フォラストナー)

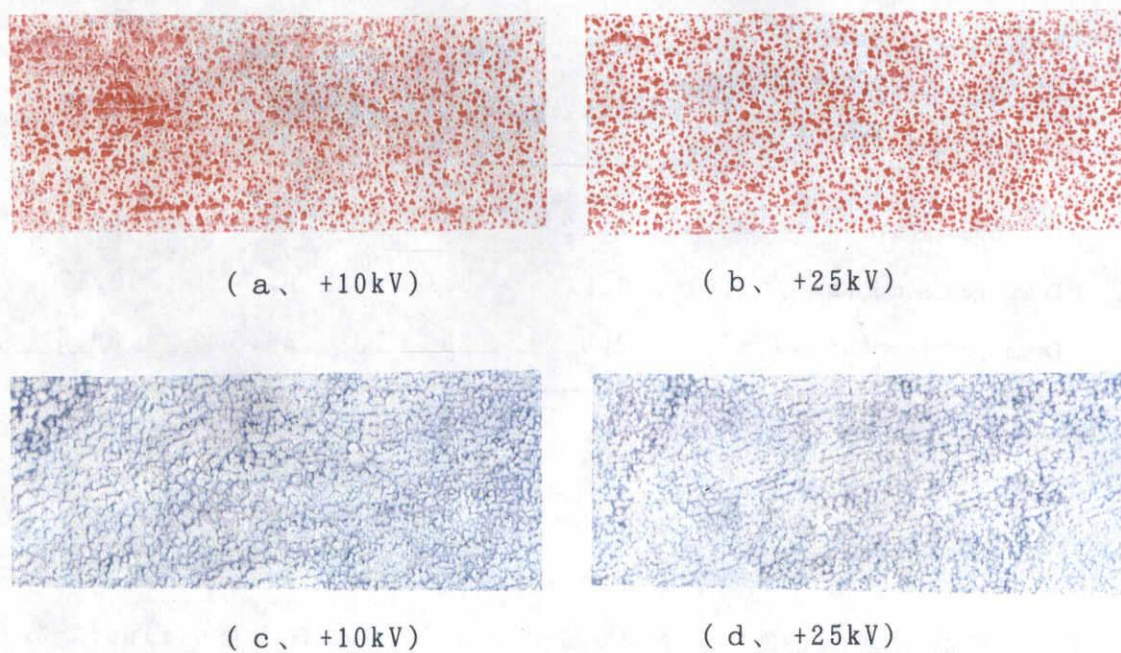


図 4 - 9 アース面の逆電離電荷図形 (a, b: マイナスター、 c, d: フォラストナー)

これはストリーマ放電とグロー放電の放電形式の違いによるものである。放電痕の数密度は負コロナで $30\sim 40$ 個/cm²、正コロナで $250\sim 280$ 個/cm²と、正コロナの方が6～9倍多く、また電圧が上がるとその数も増える。以上のように、コロナ荷電したPP不織布の表面には、逆電離放電痕が認められ、その放電痕はコロナ印加極性に対してヘテロ電荷、その他はホモ電荷である。ただし、面積は少ないがヘテロ電荷とホモ電荷の間に電荷を持たない空帯が存在する。ヘテロ電荷の出現は、逆電離放電によりホモ電荷が消失して反対電荷が顕在化したものと考えられる。空帯はヘテロとホモ電荷が等しくなり、中立化したものとする。このような逆電離現象は今までのエレクトレット薄膜には見られなかったエレクトレット不織布特有の新しい現象である¹¹⁾。

次に、今回の実験で見られた沿面放電モードについて検討する。一般に、沿面放電は荷電極性、荷電電圧、背後電極、固有抵抗率、固有容量、不織布構造、電極との接触状態などの影響を受ける¹²⁾。すなわち、沿面放電はコロナ電流による電荷が不織布内に蓄積して電界強度を上げ、それが絶縁破壊強度を越えて逆電離放電となり、不織布表面を蓄積電荷に向かって放射状に進展したものである。不織布層が絶縁破壊した瞬間には破壊点の頂部に集中する電界が形成され、放電後は破壊点の電位はゼロとなり周囲に沿面放電電界が放射状に形成される。その強度は破壊時の試料表面電荷密度に依存し、これが絶縁破壊強度を越えると沿面ストリーマが発生する。この電界分布を左右する因子は電極間の印加電圧による外部電界、空間及び不織布表面に蓄積された電荷であるが¹³⁾、不織布の場合は、表面抵抗が高いため空間電圧分担に比べて、不織布層の電圧分担が大きいため、空間ストリーマは少なく沿面ストリーマが主に発生すると考えられる。この現象は今回の実験観察でも確認されている。今回の結果をさらに詳細に検討すると、負コロナ荷電の場合、十分なコロナ電流によって不織布内への電荷蓄積が進み、樹枝状のストリーマ・モードが破壊点から沿面方向の蓄積電荷に向かって進展する。また、同じ負コロナ荷電で不織布裏面に2～3mmのドット状放電が観察される。これは表層破壊点から層内の蓄積電荷に向かって進展したものか、または層内蓄積電荷と背後電極との間で形成された電界により破壊進展したグロー・モード放電と考えられる。

さらに、裏面でグロー・モード放電と一緒に見られる樹枝状のストリーマ・モード放電は、背後電極と不織布との接触が不完全なために裏面上を進展した表面層と同じようなストリーマ・モードと推定できる。次に、正コロナ荷電で見られる1mm以下のドット状沿面グロー放電は絶縁破壊点が安定な負グローコロナとなること、さらに多量の負イオンが放電極に供給されることにより放電極に安定な負イオンのシースができ、正ストリーマの進展を抑制するハームシュタイン効果¹⁴⁾の影響によるものと思われる。裏面のドット状の沿面グロー放電痕が荷電面より大きい理由は、蓄積電荷の分布に依存して、広い面積に蓄積された電荷が背後電極に放電したものと考えられる。

4. 2. 4 表面電位

エレクトレット不織布の帯電状態を知るため図2-18に示した装置で表面電位を測定した。試料には電荷図形に用いたものと同じものを使用した。図4-10、4-11に-40kVと+25kVで印加した荷電面とアース面の表面電位を印加前の結果と比較した。これらの図から表面電位は印加極性によらずヘテロ電荷を示し、中心部と周辺部の差はなく、また印加電圧が大きくなると高くなる。負コロナでは最大160~180V、正コロナでは最大200~240Vを示し、正コロナの方がやや高い表面電位を示した。表面電位曲線の変動は正負電荷の混在を示しており、一様な表面電位極性は全般的にヘテロ電荷がホモ電荷より多い。この理由は逆電離現象によりホモ電荷が消失し、裏面の接触電極から補償電荷が与えられ、不織布全体としては反対電荷が現れたためと考えられる。試料の中心部と周辺部で電流分布があるにもかかわらず電位差が生じなかった理由は、ある程度以上のコロナ電流密度と外部電界があれば逆電離が生じて均一な帯電が得られるためである¹⁵⁾。今回の実験で得られたエレクトレット不織布の表面電荷密度は、測定した表面電位から計算すると、 $1.3 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2$ (平均電位200Vの場合) となり、空気の絶縁破壊強度¹⁶⁾から計算した表面電荷密度 $2.7 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2$ にほぼ近い値であり、電荷の混在を考慮すれば十分に帯電されている。

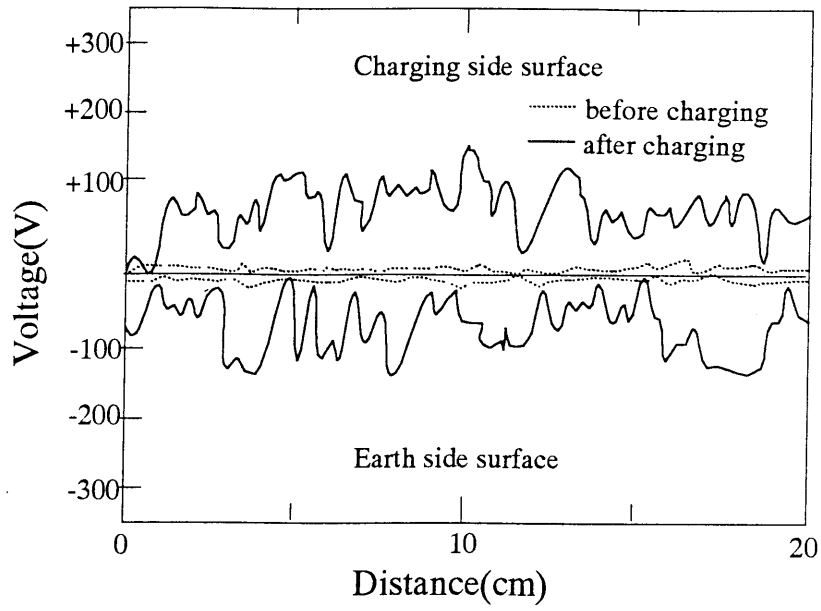


図 4 - 1 0 エレクトレット不織布の表面電位 (-40kV)

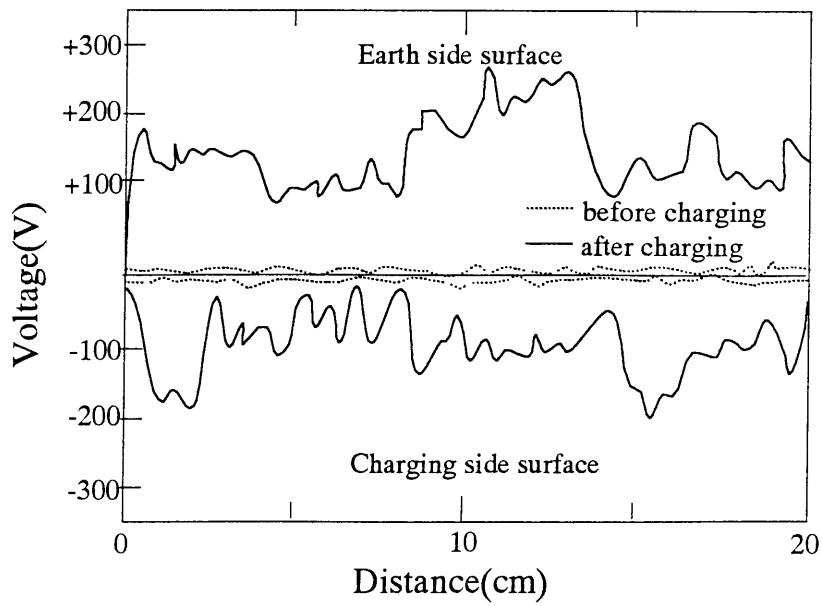


図 4 - 1 1 エレクトレット不織布の表面電位 (+25kV)

4. 2. 5 熱刺激電流

エレクトレット不織布の生成機構、帯電状況を調べるため熱刺激電流 (TSC) を測定した。試料には前述と同じものを使用した。図4-12、4-13は、それぞれ負及び正コロナ印加で、電圧を変更した試料のTSCである。図の電流の向きは荷電面から接触電極に流れ出る方向を正としている。正負いずれのコロナ印加でも観測されたのはホモ電流であり、電圧が高くなると電流が大きくなる傾向にある。TSCの電流方向から発生原因として、イオン分極と電荷注入が考えられる。しかし、室温でのコロナ荷電から、イオン移動は起こりにくいので電荷注入と考えた方が妥当である¹⁾。ピーク温度は350Kと430K付近に現われ、その曲線は荷電極性によらず良く似ている。350KピークはPPの動的粘弾特性($\tan \delta$)のピーク温度¹⁷⁾(図3-6)とほぼ一致することから、結晶内及び結晶界面に物理的にトラップされた電荷¹⁸⁾が熱解放されたものである。

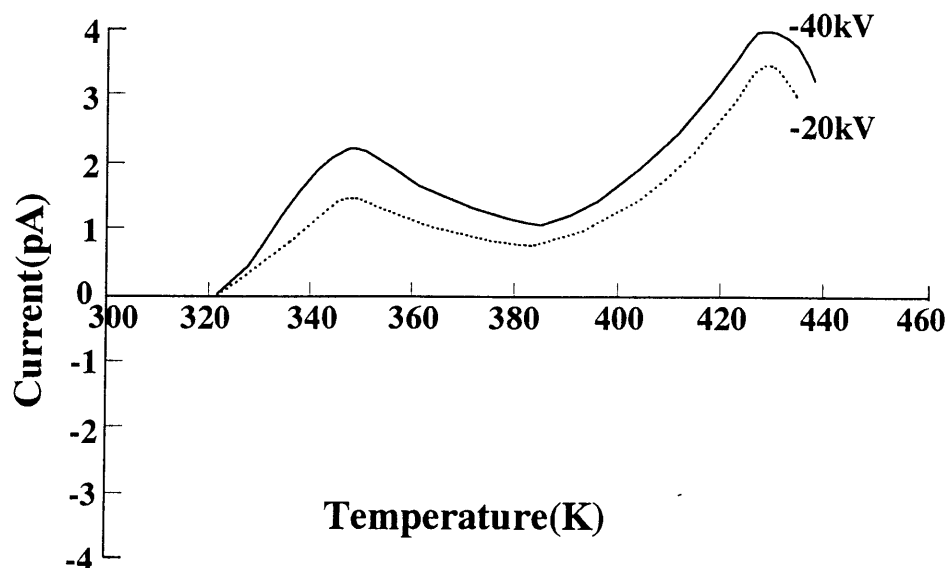


図4-12 負印加電圧と熱刺激電流との関係

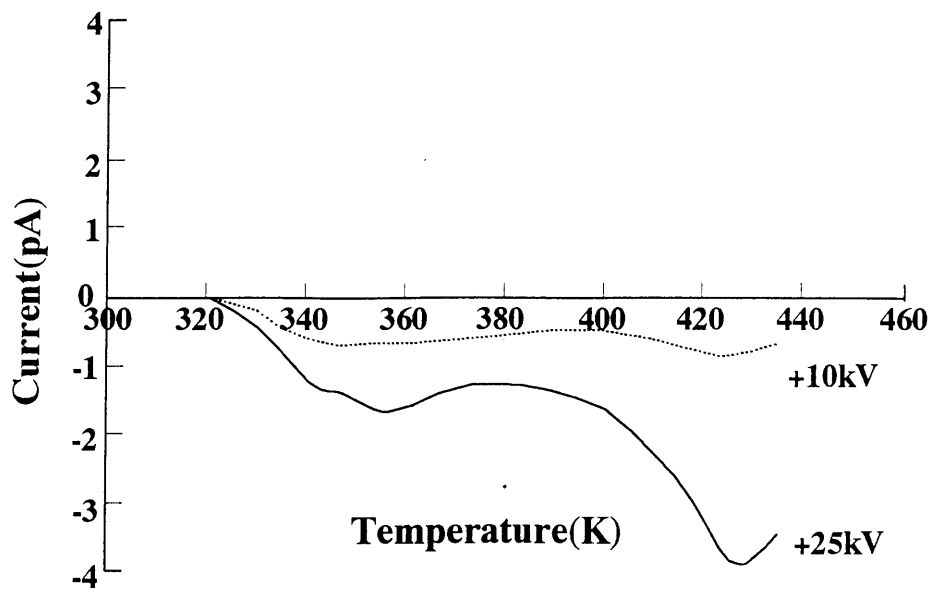


図 4 - 1 3 正印加電圧と熱刺激電流との関係

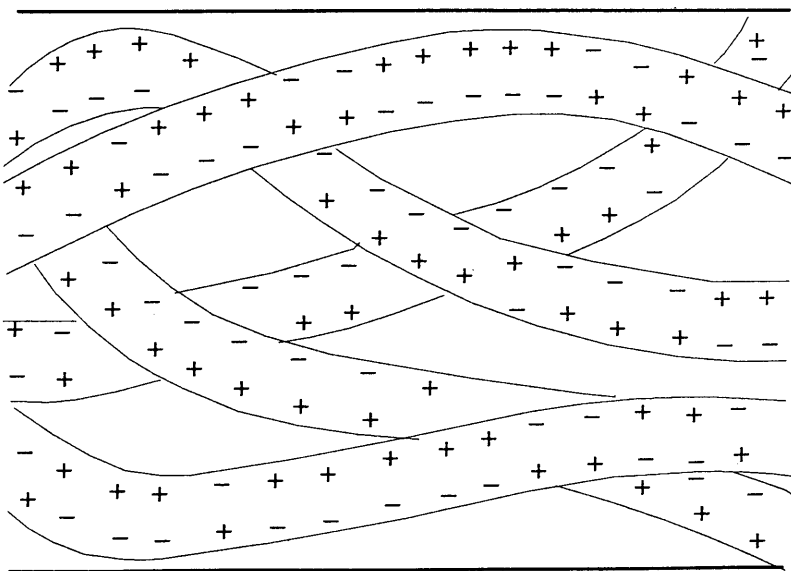


図 4 - 1 4 不織布断面の帯電モデル

もう一つのピークはPPの融点付近の熱運動によって解放されたもので、一層安定な電荷と考えられる。また、ホモ電流が観測される理由は、電荷図形や表面電位の結果から明らかにした不織布帯電モデル（負印加の場合）図4-14から説明できる。すなわち、電荷は繊維表面に多いヘテロ電荷対と少ないホモ電荷対が双極子的に分布していると思われる。また、内層は逆電離放電が少ないためホモ電荷が多いと考えられる。これらの電荷対は温度上昇によって熱解放され、表面抵抗の少ない繊維表面を流れて電荷消失するため、全電流としてはホモ電流が観測されたものと考えられる。

4. 2. 6 エレクトレット化機構の推定

高圧印加した針電極から発生したコロナ電流により体積抵抗率の高い不織布内に電荷が蓄積され、ある点で電界が絶縁破壊強度以上になると、逆電離現象が生じて空間と沿面に放電を起こす。これによりホモ電荷が消失して反対電荷が現れてヘテロ電荷となる。逆電離が生じない部分は、注入電荷によりホモ電荷を形成する。このようにヘテロ電荷とホモ電荷の混在となるが、表層は逆電離が起き易く全体としてはヘテロ電荷、不織布層内は逆電離現象が少なくホモ電荷となる。逆電離現象の不織布内部への影響は4. 5項で詳しく述べる。

4. 3 逆電離開始条件

4. 3. 1 実験

(1) 試料

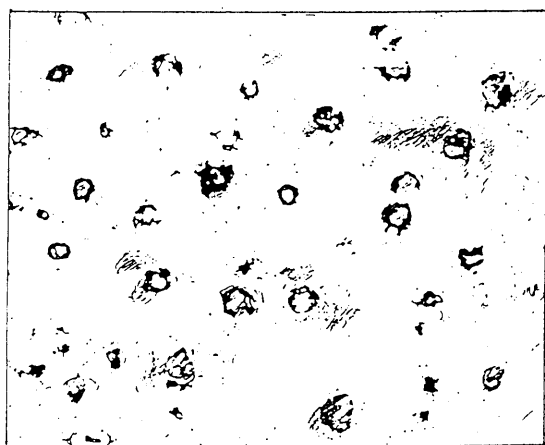
試料として表4-2に示す厚さの異なるPPメルトブロー不織布を用いた。これを図3-1に示す装置でエレクトレット化した。この時の試料サイズは90mm直径で、印加電極は先端の尖った直径3mm、長さ9mmの針電極である。印加条件は針電極と不織布との距離を50mm、印加時間を30秒、温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 5\%$ で行った。

表 4 - 2 P P 不織布の特性

Sample No.	Thickness(mm)	Weight(g/m ²)	Density(g/cm ³)
A	0.12	20	0.166
B	0.34	60	0.176
C	0.53	100	0.188
D	0.77	140	0.181
E	1.10	200	0.181

4. 3. 2 不織布の逆電離開始条件

前 4. 2 項で、エレクトレット時に不織布層内で逆電離現象が起きていることを述べた。逆電離現象は印加時のコロナ電流によって抵抗率の高い不織布層内に電荷が蓄積され、その電界強度が絶縁破壊強度を越えたときに起こる。この開始条件を調べることを目的とし、図 3 - 1 の装置を用いて印加電圧を上げながら、不織布表面で起こる逆電離放電を電荷図形から観察した。図 4 - 1 5 (a)、(b) は逆電離開始時の電荷図形 (正負印加) を試料 C (0.53mm 厚さ) について示したものである。



(a) 正印加条件 (+12kV)

(b) 負印加条件 (-13kV)

図 4 - 1 5 逆電離開始時の電荷図形

正印加の場合は、放電はドット状のグロー放電となり、放電回数も少なく弱い放電が見られる。これに対して、負印加の場合は、ストリーマー放電となり、放電回数も多く強い放電が見られる。この差はコロナ放電状態の違いによるものである⁴⁾。放電は不織布層内で絶縁破壊が起こり、これが起点となって蓄積電荷に向かって開始される。そこで、開始時点の不織布表層の電界強度、すなわち絶縁破壊強度を不織布の表面電荷密度 Q から推定することを試みた。印加電圧を上げながら、印加直後の表面電荷密度 Q を測定した。図 4-16 は試料 C (0.53mm 厚さ) の印加電圧と表面電荷密度 Q の関係を示すものである。ここで、表面電荷密度 Q は図 2-19 の装置を用いて測定した。

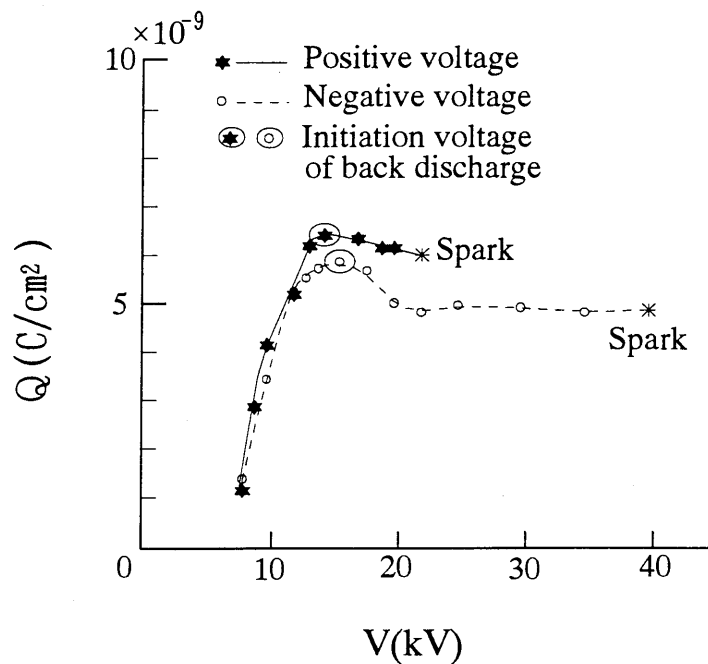


図 4-16 印加電圧と表面電荷密度 Q の関係

印加電圧の増加とともに、表面電荷密度 Q は急激に大きくなり、開始電圧で最大値を示し、それ以降は低下する。この傾向は他試料でも同様に認められた。開始電圧以後で表面電荷密度 Q が下がる理由は、逆電離放電により反対電荷が生じることに起因する。

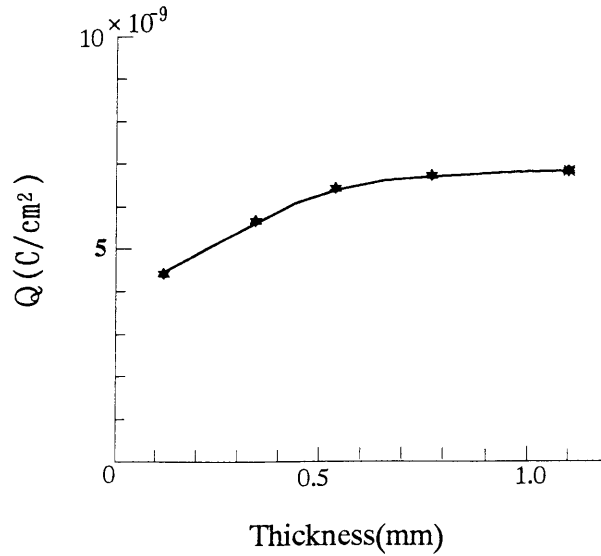


図 4 - 1 7 不織布厚さと逆電離開始時の表面電荷密度 Q

また、正印加電圧の方が負印加電圧より開始の表面電荷密度 Q は高い。これは、図 4 - 1 5 (a)、(b) の電荷図形で示したように、負印加では逆電離開始時に強いストリーマー放電を生じ、残留電荷が少ないことによる。これに対して、正印加は逆電離放電が弱いことから残留電荷も多いと考えられる。正印加について試料厚さと開始時の表面電荷密度 Q の関係を図 4 - 1 7 に示した。この結果は、不織布の厚さが厚くなると開始時の表面電荷密度 Q は大きくなり一定値に近づく。不織布の厚さが増加すると、不織布としての電氣的均一性が増し、その結果局所的な絶縁破壊が起こりにくくなると考えられる。そこで、この値を開始時の表面電荷密度 Q として、下式から絶縁破壊強度 E_{ds}' を求めた。

$$E_{ds}' = Q / \epsilon_0 \epsilon_r \quad (4-1)$$

Q : 逆電離開始時の表面電荷密度 [C/cm²]

ϵ_0 : 真空誘電率 [F/cm]、 ϵ_r : 試料の比誘電率 [-]

ここで、試料の比誘電率 $\epsilon_r (=1.1)$ は、試料素材のポリプロピレン ($\epsilon_r = 2.5$) と空気 ($\epsilon_r = 1$) が直列に結合した複合比誘電率から求めた。(4-1)式から、絶縁破壊強度 E_{ds}' として 72.2kV/cm を推定した。この値の妥当性を調べるため、平行平板電極による絶縁破壊強度 E_{ds} を測定した(表 4 - 3)。

表 4 - 3 平行平板電極による絶縁破壊強度 E_{ds}

Sample No.	Breakdown field strength (kV/cm) *
A(0.12mm)	72.0
B(0.34mm)	68.7
C(0.54mm)	62.0
D(0.77mm)	51.2
E(1.10mm)	42.0

* Under positive applied voltage

(4-1)式による推定は、試料 A (0.12mm厚さ)の測定値とほぼ一致している。試料厚さの増加による絶縁破壊強度 E_{ds} の低下は、試料内の弱点数の相違によるものである。平行平板電極の場合は層内に一様に電界が加わり、層内全体に存在するすべての弱点が絶縁破壊に関係する。したがって、厚さの増加が弱点数を増加すれば、絶縁破壊強度は低下するという最弱リンク説の統計理論により説明できる¹⁹⁾。以上の考察より、 E_{ds}' は E_{ds} とほぼよい一致を示し、妥当性のある値と考えられる。

4. 3. 3 逆電離開始後の帯電特性

逆電離開始直後の帯電特性を表面電位と T S C 測定により検討した。表面電位は、図 2 - 1 8 に示すように振動容量型電位計 (モンロー社製、モデル 244) を用いて、不織布を一定速度で移動させながら測定した。T S C は図 2 - 1 5 に装置を示すように試料を電極間に挟み、5°C/min で昇温して温度-脱分極電流特性を求めた。電流方向は、荷電面から接地面に流れる方向を正とした。図 4 - 1 8 は一例として、試料 C (0.54mm厚さ) の開始電圧 -13kV での印加直後の表面電位を示す。電位曲線は凹凸があり逆電離によるヘテロ電荷の影響を受けているが、マクロ的にはホモ電荷である。この結果は 4. 2 項に示した結果とは異なるが、これは厚さによる逆電離現象の差と考えられる。図 4 - 1 9 の T S C 結果はホモ電流を表し、電位の測

定結果と一致しており、内部もホモ電荷であると推定できる。

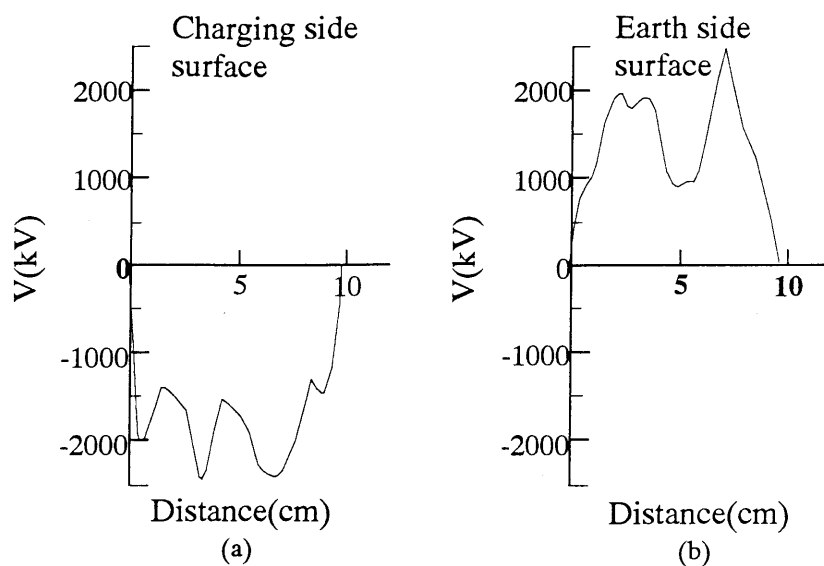


図 4 - 1 8 印加直後の表面電位 (試料 C)

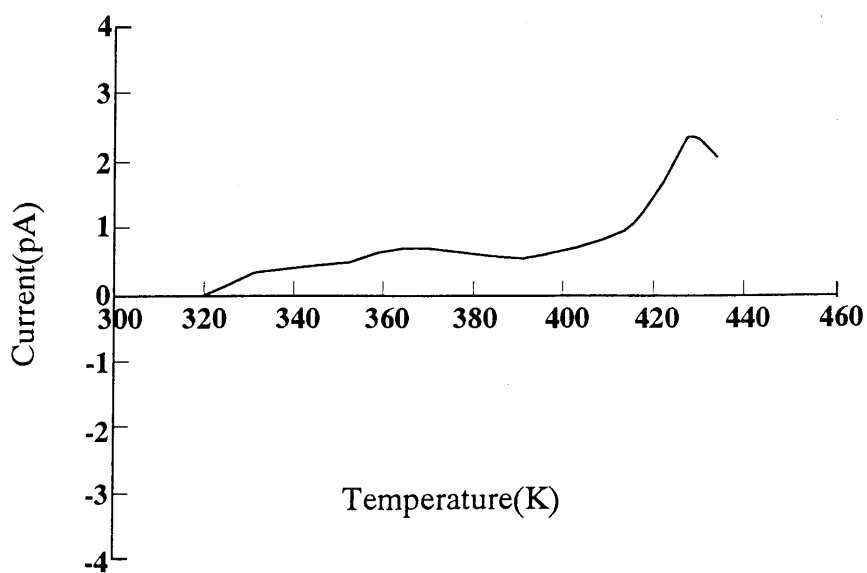


図 4 - 1 9 熱刺激電流 (試料 C)

4. 4 不織布厚さが帯電特性に与える影響

4. 4. 1 実験

(1) 試料

表4-4のごとく繊維充填率がほぼ同じで、厚さの異なるメルトブロー法によるPP不織布を試料に用いた。

表4-4 PP不織布特性

Nonwoven fabric	Thickness (mm)	Packing density (-)	Fiber diameter (μm)	Weight (g/m^2)
A	0.12	0.185	1.8	20
B	0.23	0.193	1.8	40
C	0.34	0.196	1.8	60

(2) エレクトレット化法

先端の尖った直径3mm、長さ9mmの針電極と半導体フィルム（体積抵抗率 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚さ $200 \mu\text{m}$ ）をアース電極の上に置き、その上に100mm直径の試料を置いて、針電極1本に高電圧を印加してエレクトレット化帯電を行った。条件は電圧-40kV、または+25kV、電極間距離5cm、印加時間60秒で、温度 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65\% \pm 5\%$ で行った。

4. 4. 2 電圧・電流特性

不織布厚さが印加電圧と電流特性の関係に与える影響を図2-20の装置を用いて検討した。正負電圧の結果を図4-20、4-21に示した。両図について、不織布有りと無しの場合の曲線を比較すると、負電圧では逆電離現象による電流増加特性が認められるが、正電圧では認められない。正電圧でも逆電離が生ずることは電荷図形（図4-22）から明らかであるので、正電圧で電流増加が認められないのは正負電圧による逆電離放電現象の差と考えられる。

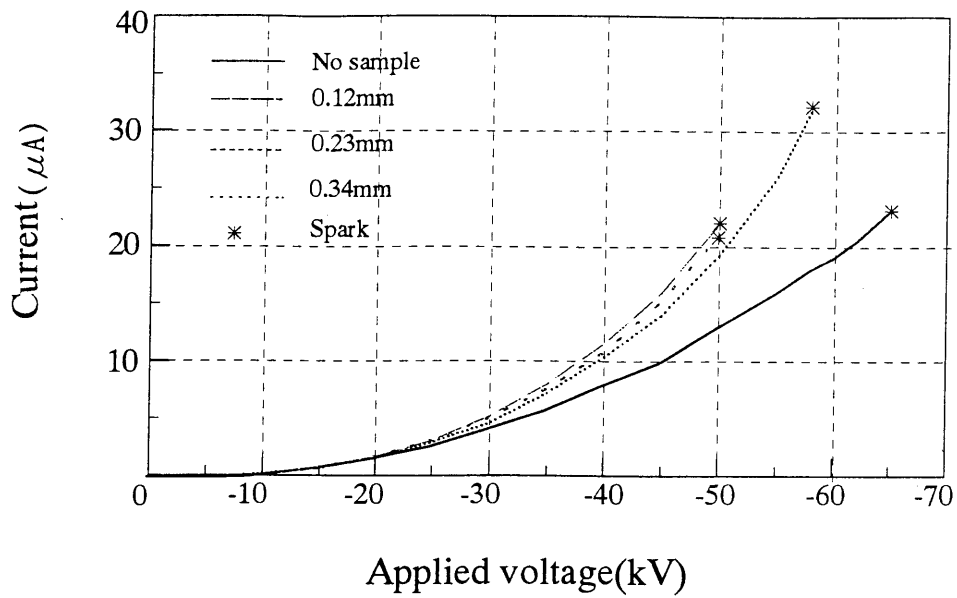


図 4 - 2 0 P P 不織布の厚さと電圧・電流特性（負印加）

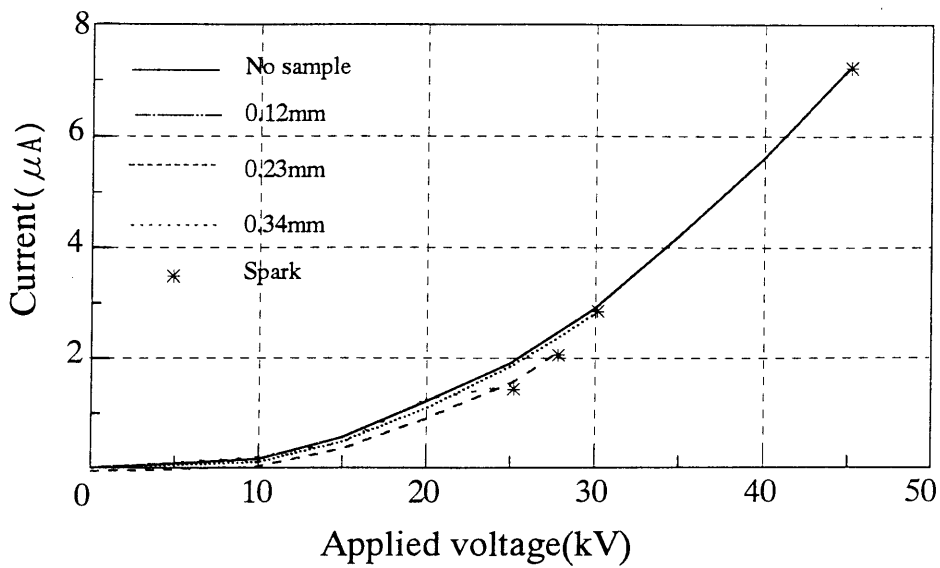


図 4 - 2 1 P P 不織布の厚さと電圧・電流特性（正印加）

負電圧では逆電離によりストリーマ放電が生じて空間の抵抗が減少して電流増加を起こすものと推定されるが、正電圧では逆電離が安定なグローコロナであること、また発生した負イオンが放電極に供給されて電極からの放電を抑制するものと考えられる¹⁴⁾。厚さの増加は火花放電電圧の低下として現れているが、電流量には影響を与えていない。火花放電電圧の低下は逆電離放電によって作られる不織布上のプラズマ空間と関係し、プラズマ空間の広がり火花電圧を低下したものと推定される。

4. 4. 3 電荷図形

不織布厚さが逆電離放電に与える影響を調べるために、-40kVと+25kVで印加した後の不織布荷電面の電荷図形を調べた。図形は正負トナー（キャノン（株）製）を不織布帯電面の中央部付近に付着させて描いたものである。-40kVの場合は正トナーを、+25kVの場合は負トナーを用いて描いた。この図形（図4-22参照）に、画像処理（装置：ピアス（株）、LA-525）をして、計算結果を表4-5に示した。

画像処理は、まず電荷図形の凹凸部をなくす目的で電子写真に撮り（富士XEROX, Vivace500）、その後これをCCDカメラを用いてモニターテレビに取り込み二値化処理を行ったものである。図表から正負電圧による電荷図形模様の差、ヘテロ電荷の放電痕、厚さ増加による放電密度、さらに放電面積率の減少が認められた。正負電圧による図形差は逆電離放電形式の違いによるもので、負電圧ではストリーマ状放電を、また正電圧では安定なグロー状放電を生じている⁴⁾。

ヘテロ電荷は逆電離現象により現れた反対電荷が不織布表面に残留したものである。表4-5の画像解析結果からわかるように、放電密度は負電圧では9~16個/cm²、正電圧では15~55個/cm²と薄くなるほど多い。

放電面積率は負電圧では22~30%、正電圧では3~18%と同じように薄くなるほど大きい。また、1個あたりの放電痕面積も薄くなるほど少なくなっている。このように不織布の厚さが逆電離放電の状態に大きな影響を与えるのは、不織布上の蓄積電荷による絶縁破壊回数の相違と考えられる。薄いものは電氣的に不均一であるので、絶縁破壊が生じ易い。これに対して、

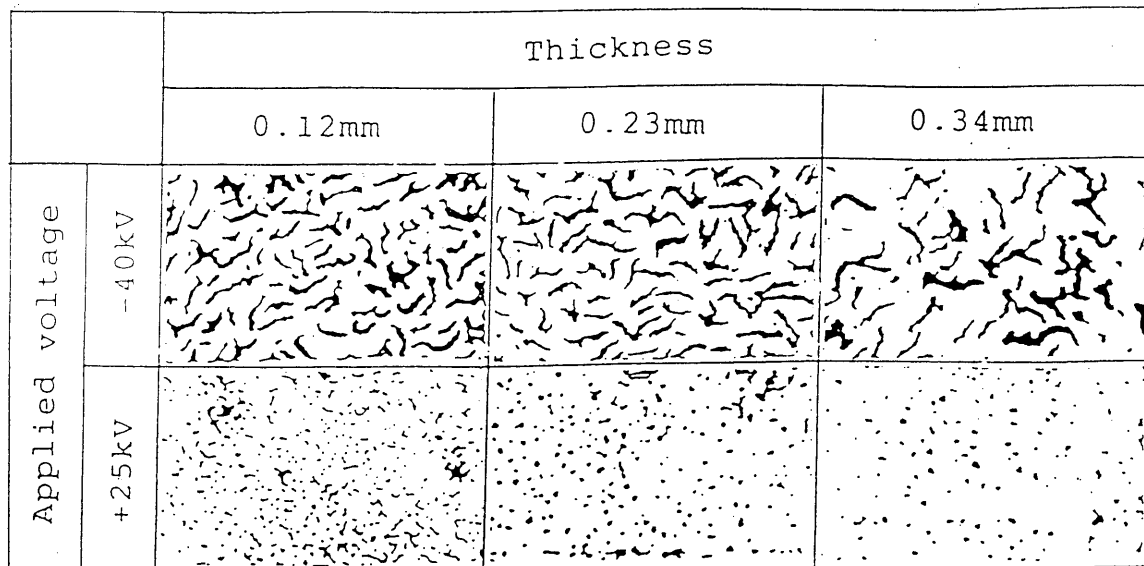


図 4 - 2 2 試料厚さと印加条件が電荷図形に与える影響

表 4 - 5 電荷図形の画像処理計算結果

Item	Thickness			
	0.12mm	0.23mm	0.34mm	
-40kV	Unit average discharge area (mm ²)	1.8	2.2	2.5
	Discharge density (un/mm ²)	16.3	12.4	9.1
	Discharge area rate(%)	30.2	28.7	22.9

+25kV	Unit average discharge area (mm ²)	0.33	0.42	0.23
	Discharge density (un/mm ²)	55.2	20.8	15.8
	Discharge area rate(%)	17.9	8.8	3.6

厚いものは電氣的に均一性を増し、破壊回数が少なくなって1回の放電量を大きくすると考えられる。

4. 4. 4 表面電荷密度

-40kVと+25kVでエレクトレット化した試料を、1日間アルミ箔に包んで温調室（温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 5\%$ ）に保管した後、図2-18の装置で表面電位を測定した。表面電荷密度 Q の算出は下式(4-2)を用いて行い、結果を図4-23、4-24に示した。

$$Q = \frac{V}{d_1 / \epsilon_1 + d_2 / \epsilon_2} \quad (4-2)$$

Q : 表面電荷密度 [C/cm^2]、 V : 表面電位 [V]、 d : 不織布厚さ [cm]

d_1 : 繊維層見掛け厚さ (= 不織布厚さ d × 不織布中の繊維体積率) [cm]

d_2 : 空気層見掛け厚さ (= 不織布厚さ d × 不織布中の空気体積率) [cm]

ϵ_1 : 繊維の誘電率 [F/cm]、 ϵ_2 : 空気の誘電率 [F/cm]

正負いずれの電圧でも厚さは表面電荷密度 Q に影響を与える。帯電極性も厚さに依存し、薄ければヘテロ電荷であるが、厚くなれば負印加のごとく極性が乱れる。帯電特性は不織布表面での逆電離の放電状態と密接に関係している。図4-22の電荷図形に示すように薄くなれば放電面積率が大きくなるので、ヘテロ電荷に基づく表面電荷密度 Q も増すと考えられる。これに対して、厚くなれば放電面積率は小さくなるので、ヘテロ電荷量も少なくなりホモ電荷量が相対的に大きくなって表面電荷密度 Q も減少し、かつ電荷極性も乱れると考えられる。ここで、厚さ 0.12mm の不織布の表面電荷密度 Q を(4-2)式に従って計算すると $1.1 \sim 1.7 \times 10^{-9} \text{C}/\text{cm}^2$ となる。この値は空気の絶縁破壊電圧をもとに計算した値 $2.7 \times 10^{-9} \text{C}/\text{cm}^2$ に近く²⁰⁾、表面電荷密度 Q がヘテロとホモ電荷量の差であることを考慮にいれれば十分に帯電されているものと思われ、前述の4.2.4項の結果とも一致する。

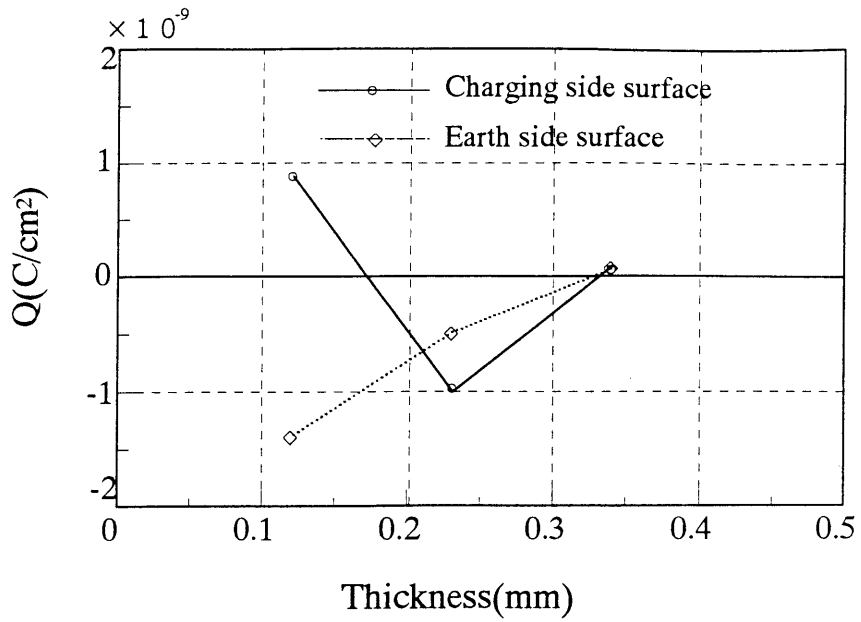


図 4 - 2 3 試料厚さと表面電荷密度 Q との関係 (-40kV)

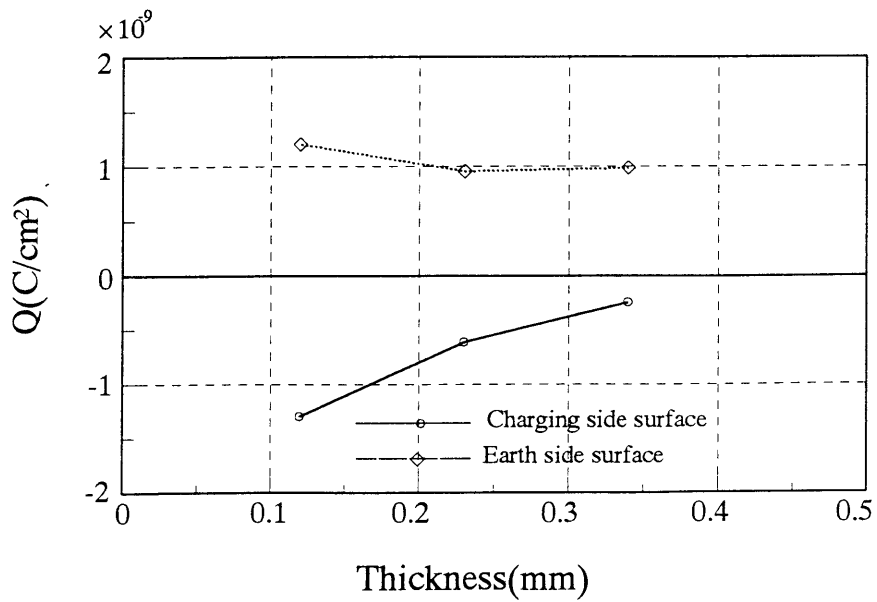


図 4 - 2 4 試料厚さと表面電荷密度 Q との関係 (+25kV)

4. 4. 5 電荷安定性

厚さの異なるエレクトレット不織布について電荷の長期安定性を調べた。正負電圧印加後の試料を温調室(温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 5\%$)に1ヶ月間保管しながら、表面電位の変化から減衰率を求めた(図4-25、4-26)。厚さは減衰率に影響を与え、薄い不織布ほど減衰率が少ない。減衰率は薄い場合で30~40%、厚い場合で50%以上である。全体的な不織布の減衰傾向は初期に大きく、それ以降は一定値に達する。薄い不織布の電荷減衰が少ない理由を熱刺激電流測定により調べた。図4-27~4-29は-40kV電圧の場合の経日変化前後の熱刺激電流特性を示す。印加直後では、薄い不織布はトラップ電荷量、すなわち温度と電流曲線で囲まれた面積は大きく、高温部での脱分極電流量も多い。1ヶ月後の脱分極電流を破線で同図に示したが、電流減少はいずれの厚さでも低温部のみで起きている。経日変化による電荷減衰は低温部の浅いトラップ電荷に基づく脱分極であることがわかる。厚い不織布は低温部の脱分極電流量が大きいので、電荷減衰率も大きくなったものと推察される。

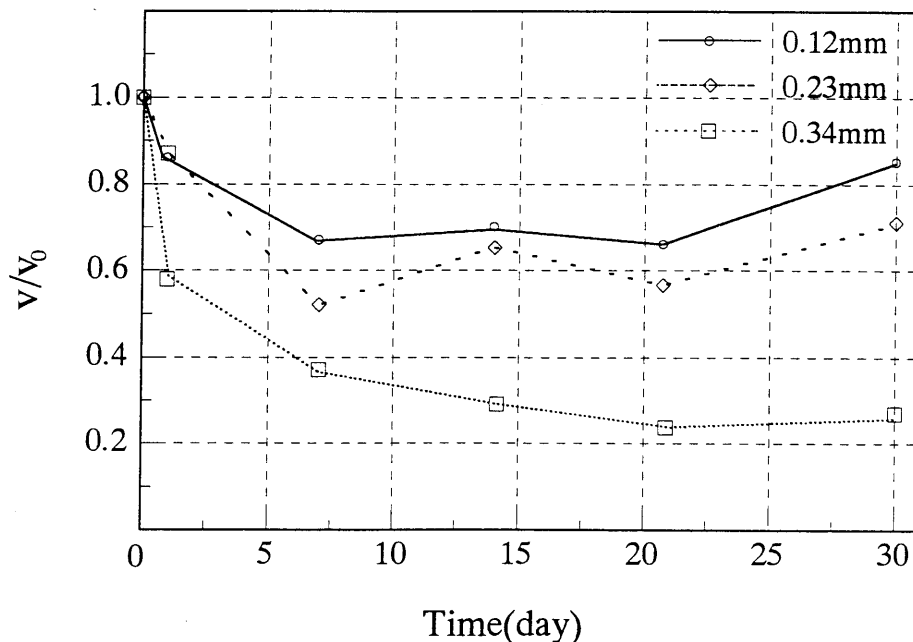


図4-25 表面電位の経日変化(-40kV)

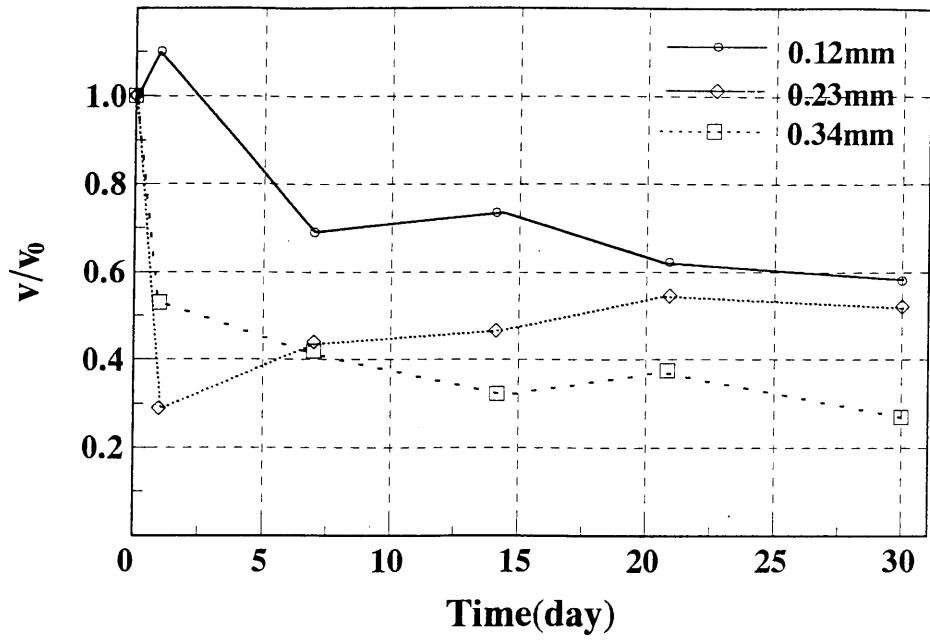


図 4 - 2 6 表面電位の経日変化 (+25kV)

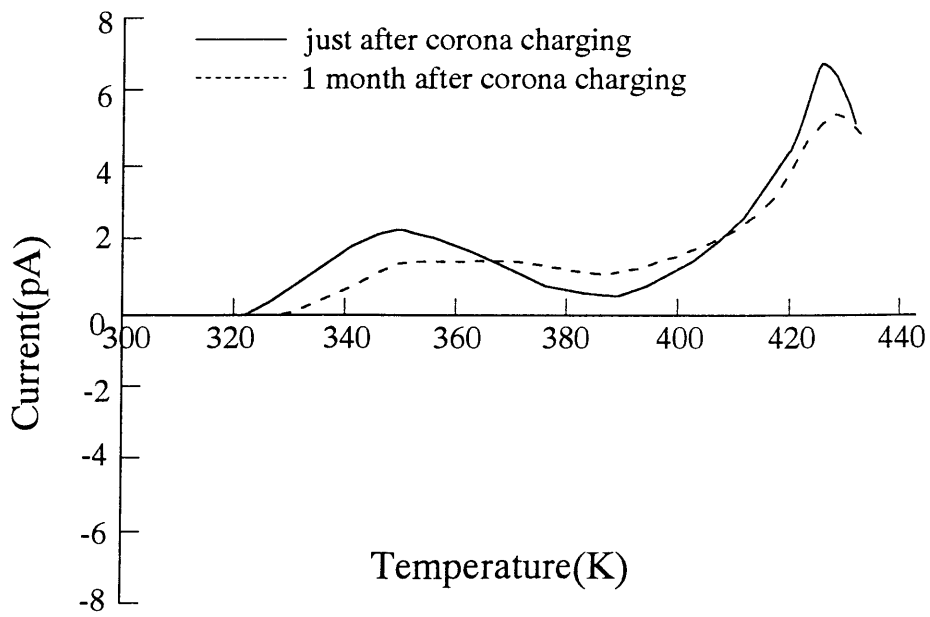


図 4 - 2 7 熱刺激電流 (0.12mm)

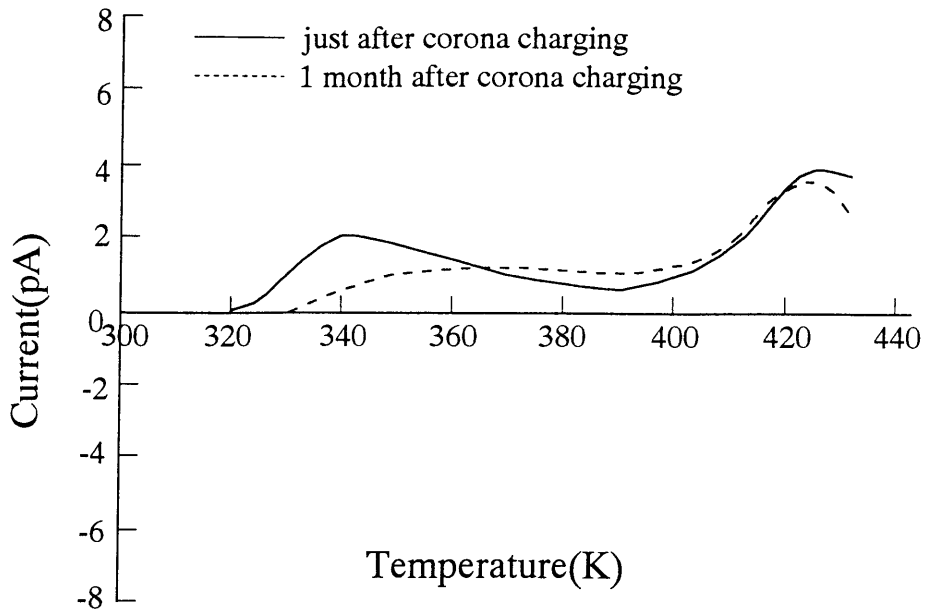


图 4 - 2 8 熱刺激電流 (0.24mm)

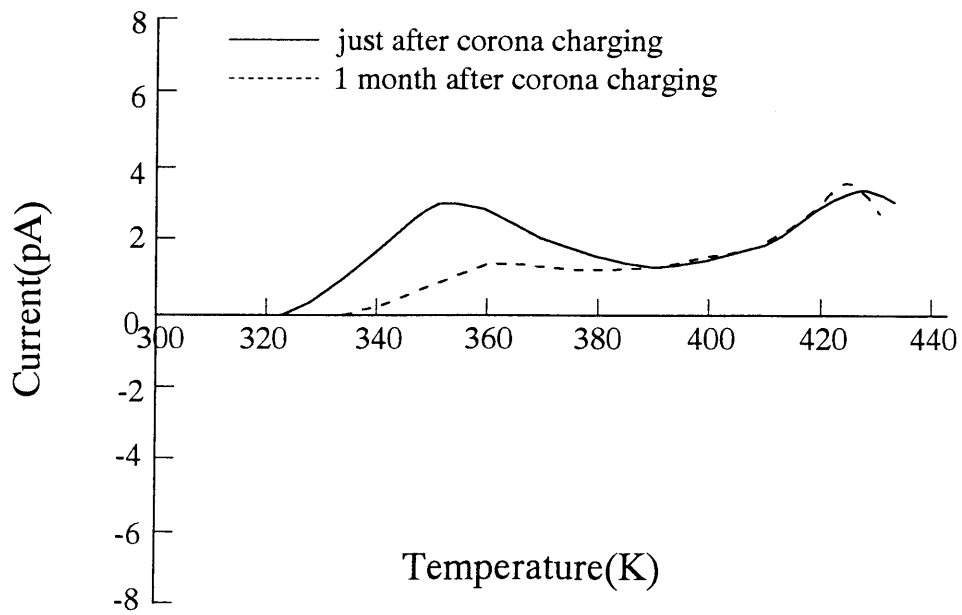


图 4 - 2 9 熱刺激電流 (0.34mm)

4. 5 内部帯電特性

4. 5. 1 実験

(1) 試料

厚さ0.12mm、目付20g/m²、平均繊維径1.8μmのポリプロピレンメルトブロー不織布を4枚積層して、厚さ0.44mm、直径90mmの試料とした。これを図4-30のアース電極上において、先端の尖った半径3mm、長さ9mmの針電極1本に-30kVを印加してエレクトレット化を行った。不織布表面と針電極の間隙は50mm、印加時間は30秒とし、実験は温度20±2℃、相対湿度65±5%で行った。

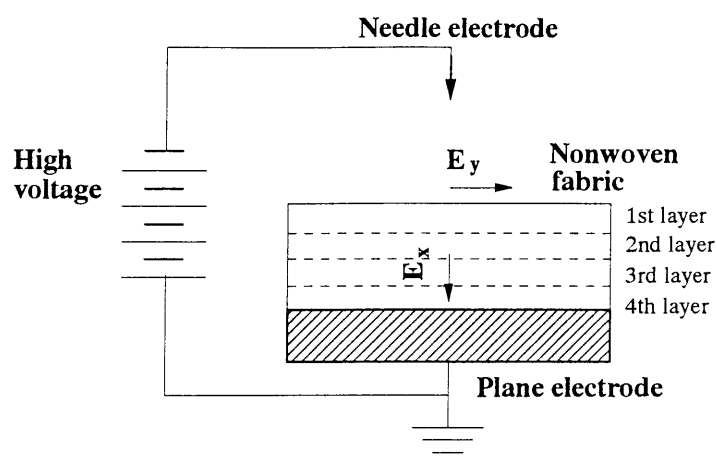


図4-30 積層不織布のエレクトレット化装置

(2) フィルター性能測定

後述の図5-1に示すフィルター性能装置を用いて測定した。単分散ポリスチレンラテックスをアトマイザーで分散させ、乾燥した後に放射線²⁴⁵Amを用いた中和器を通して平衡荷電粒子に調整し、測定試料に粒子を供給する。試料通過前の粒子濃度 C_i と試料通過後の粒子濃度 C_o から透過率 $P (=C_o/C_i)$ を求める。また、試料前後の静圧から圧力損失 ΔP_r を求める。そして、フィルター性能の評価指標として下式のMI値を定めた。

$$MI \text{ 値} = -\ln P / \Delta P_r$$

4. 5. 2 結果と考察

まず、逆電離現象をともなう不織布のエレクトレット化処理が内部帯電特性に与える影響を検討した。モデルとして4層の積層不織布に -30kV を30秒間印加して各層の帯電特性を調べた。図4-31(a)、(b)、(c)、(d)は積層不織布の各層の表面の電荷図形をマイナストナーで描いたもので、また、図4-31(e)、(f)、(g)、(h)は同じく各層の裏面の電荷図形を同じマイナストナーで描いたものである。これらの図から、第1層の表面側で逆電離によるストリーマー放電痕が多く、第4層のアース面側では少いことがわかる。これに対して、裏面側では第4層のアース面側でドット状の放電が見られ、第1層にいくにしたがい少ないことがわかる。第2層と第3層では、中間的状态が見られる。この結果は積層不織布の逆電離放電が第1層の表面と第4層の裏面で強く起きていることを示している。逆電離放電は、蓄積電荷により層内の電界強度が絶縁破壊強度を越えたとき生ずることは明らかである⁴⁾。そこで、層内の蓄積電荷により電界が強くなる場所は、誘導電荷の影響によりアース電極付近が一番高くなると考えられる¹⁹⁾。したがって、蓄積電荷による絶縁破壊は接地電極付近で開始され、それが蓄積電荷に向かって逆電離放電が現れると考えられる。特に第1層の表面は蓄積電荷により沿面方向の電界 E_y (図4-30)が強く、ストリーマー沿面放電が現れたと思われる。これに対して、第4層の裏面では、蓄積電荷により垂直方向の電界 E_x が強く接地電極方向に放電するので集中的なドット状の放電になったものと考えられる。

次に、逆電離放電後の各層の帯電状態を検討した。表面電荷密度 Q を図2-19の装置で測定し、結果を図4-32に示した。この図から、各層の電荷は全体的にはホモ電荷であることがわかる。すなわち、逆電離放電により部分的にはヘテロ電荷が表われるが、全般的にはホモ電荷である。また、第1層の表面と第4層の裏面の表面電荷密度が他層の表裏面の表面電荷密度に比べて少ない。これは逆電離放電が表裏両面で多く起きていることを示している。さらに、内部の帯電状態を調べるために各層のTSCを測定した。この結果、各層のTSCは図4-33に示すようにホモ電流を示し、トラップ電荷量 $Q_T (= \int i dt, 2章、(2-50)式参照)$ は表4-6に示すように、第1層から第4層にいくにしたがい大きくなっている。この結

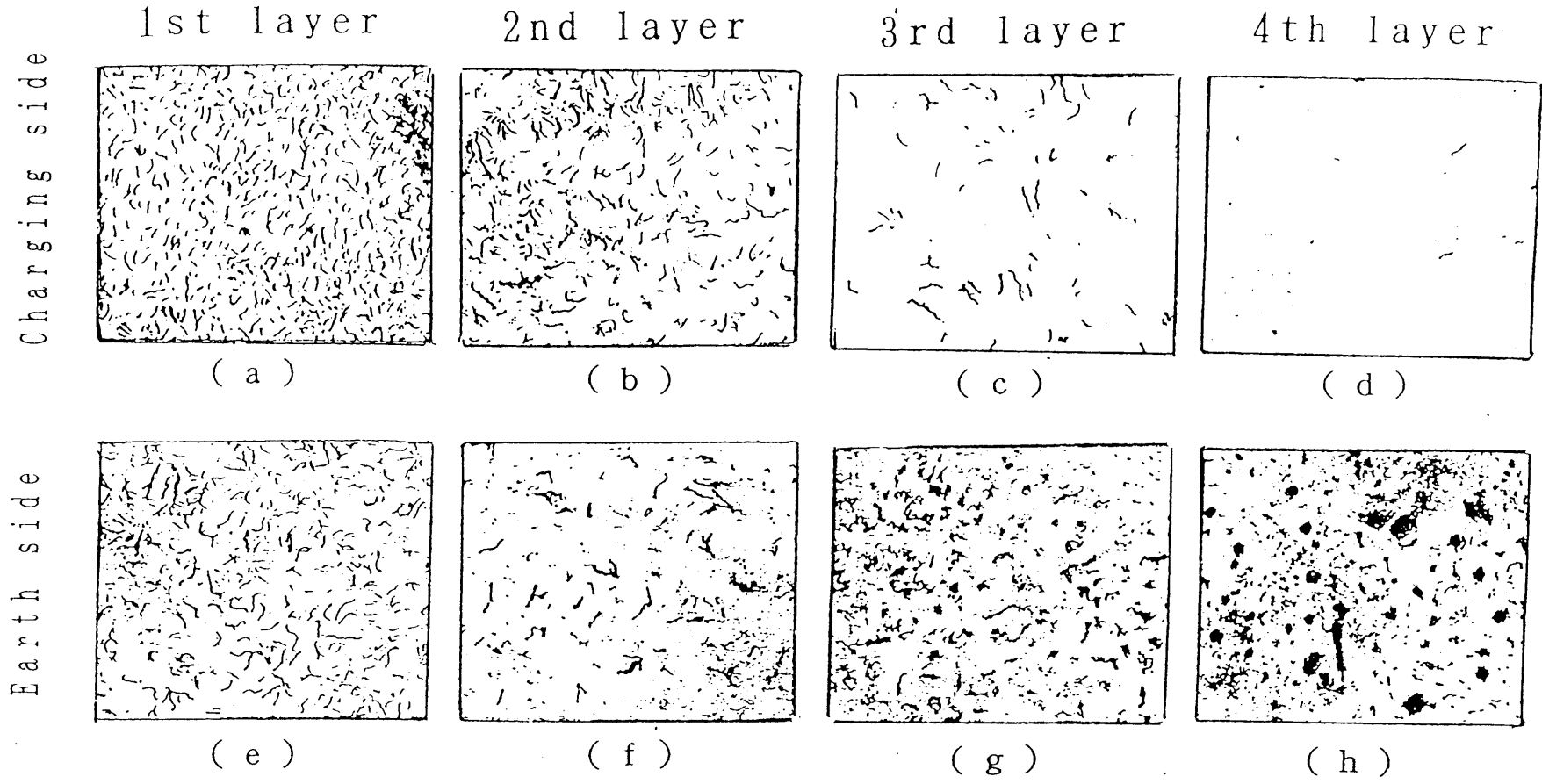


図 4 - 3 1 積層不織布の各層の電荷図形

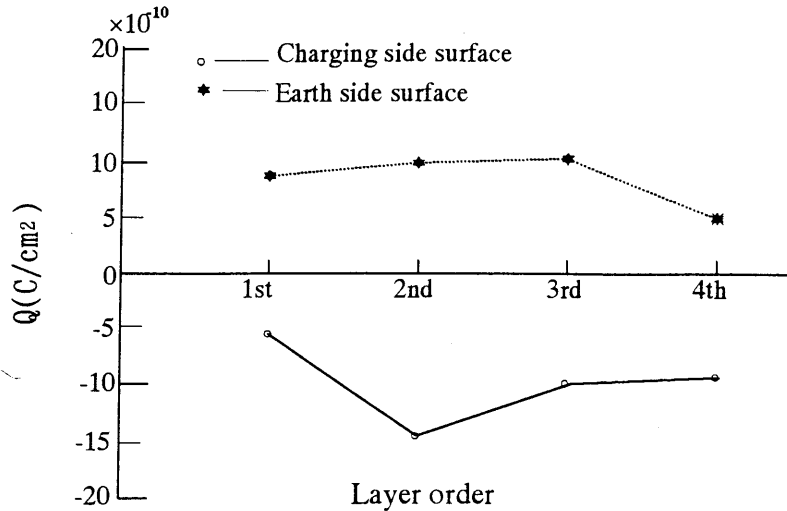


図 4 - 3 2 積層不織布の各層の表面電荷密度 Q

果から、各層に残留しているホモ電荷は第 4 層が一番大きいことになる。これはアース電極付近が一番電界が強いという仮定と矛盾しない。

表面電荷密度測定および T S C 測定ともにホモ電荷とヘテロ電荷の和 Q を求めており、絶対電荷量 | Q | は評価していない。したがって、この | Q | を評価する指標として、後述の図 5 - 1 に示す装置を用いてフィルター性能測定を試みた。フィルター性能の指標 M I 値 (3 章、(3-1)式参照) が高いことは、試料内の絶対電荷量 | Q | が多いことを意味する。そこで、各層のフィルター性能は表 4 - 7 に示す通りで、M I 値は第 4 層において高く、第 1 層において低いことが理解できる。M I 値の増加は絶対電荷量 | Q | の増大を反映することから、第 4 層の | Q | は大きく、第 1 層の | Q | は小さいことになる。

以上の結果から、積層不織布の帯電特性は各層での逆電離放電の発生と接地電極からの補償電荷により決まると考えられる。第 1 層は逆電離放電が最も強く発生し、補償電荷も接地電極から遠く離れており、| Q | は小さくなる。一方、第 4 層は補償電荷が侵入しやすいので | Q | は大きくなる。第 2、第 3 層目は両者の中間状態と考えられる。

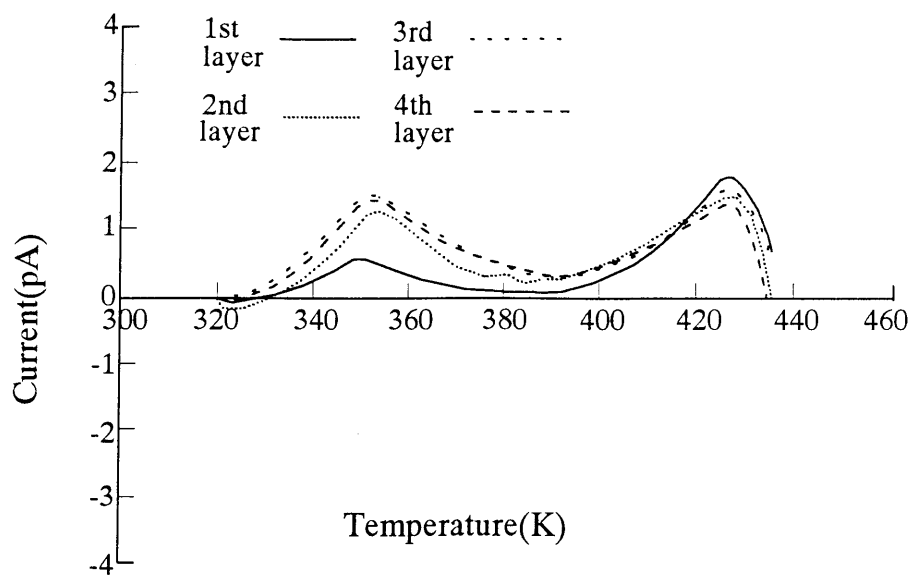


図 4 - 3 3 積層不織布の各層の熱刺激電流

表 4 - 6 積層不織布の各層のトラップ電荷量 Q_T

Trapped charge Q_T ($\times 10^{-10} \text{C/cm}^2$)	
1st layer	1.9
2nd layer	2.5
3rd layer	3.1
4rd layer	3.3

表 4 - 7 積層不織布の各層のフィルター性能

	Collection efficiency ^{a)} (%)	Pressure drop ΔP_r (mmAq)	MI index ^{b)} (-)
1st layer	93.77	1.56	1.77
2nd layer	95.07	1.56	1.93
3rd layer	94.71	1.55	1.89
4th layer	96.14	1.56	2.08

a) Particle size : 0.3 μm , Filtration velocity : 1.5m/min.

b) MI index : $-\ln P / \Delta P_r$ ($P = 1 - \eta$, η : Collection efficiency)

4. 6 結言

エレクトレット薄膜の帯電機構に関する研究は多く報告されている¹⁾が、繊維集合体である不織布に関しては殆ど知られていない。本章では、まずイメージインテシファイアを用いて不織布表面の微弱発光を観察し、コロナ荷電により不織布表面で起きる逆電離放電を初めて見出した。

次に、コロナ荷電時の不織布表面の帯電状態を、トナーを用いた電荷図形と表面電位測定によって調べた。逆電離放電後の帯電特性は、放電部分がヘテロ電荷、未放電部分がホモ電荷、両電荷の境界部が中性の空帯である。放電痕は印加極性により異なり、正印加ではグローモード、負印加ではストリーマモードとなる。これらの放電痕は印加電圧の影響を受け、電圧が高い場合は放電密度、放電面積を大きくする。これらの結果から、逆電離放電発生後の不織布の帯電状態を表わす帯電モデルを提案した。

逆電離現象は絶縁破壊によってあらわれることはわかっているが、その開始条件は不明である。そこで、印加直後の表面電荷密度から開始条件を推定し、平行平板電極から求めた絶縁破壊強度と一致することを見出した。

逆電離放電は不織布構造の影響を受けることを指摘した。不織布の厚さは逆電離放電の放電密度、放電面積、放電後の電荷安定性に影響を与える。

積層不織布を用いて内部構造への影響を調べ、放電は上下層面で強く、内層では弱いことを見出した。この特性はフィルター性能にも影響を与える。

以上、不織布特有の逆電離現象が不織布の帯電特性に与える影響を明確にした。

文献

- 1) 静電気学会：“静電気ハンドブック”，オーム社，p.155(1981)
- 2) 特公平4-8539（東レ）
- 3) 小田哲治，落合淳，高橋正：静電気学会講演論文集，87,355(1987)
- 4) 安藤勝敏，近藤五郎：静電気学会誌，18(2),119(1994)
- 5) 安藤勝敏，近藤五郎：繊維学会誌投稿中
- 6) 安藤勝敏，近藤五郎：静電気学会誌，18(5),444(1994)
- 7) 安藤勝敏，近藤五郎：高分子論文集，52(11),723(1995)
- 8) 増田閃一，新岡正樹：電気学会論文誌A，96,412(1976)
- 9) 玉河元：“放電（実験物理学講座19）”，共立出版，p.60(1975)
- 10) S.Masuda：Inst.Phys.Conf.Ser.,27,154(1975)
- 11) W.Stark：J.Electrostatics，22,329(1989)
- 12) 大木正路：“放電ハンドブック”，電気学会，オーム社，p.222(1974)
- 13) 増田閃一，水野彰，阿久津顕右：静電気学会誌，2(3),188(1978)
- 14) 増田閃一，新岡正樹：電気学会論文誌B，95(9),424(1975)
- 15) 大久保利一，野本幸治，足立宣良：静電気学会誌，8(6),398(1984)
- 16) 静電気学会：“静電気ハンドブック”，オーム社，p.713(1981)
- 17) 高木謙行，佐々木平三：“ポリプロピレン樹脂”，日刊工業新聞社，p.60(1989)
- 18) 家田正之，高井吉明：静電気学会誌，4(5),262(1980)
- 19) 増田閃一，水野彰，阿久津顕右：静電気学会誌，1(3),186(1977)
- 20) 静電気学会：“静電気ハンドブック”，オーム社，p.216(1981)

第5章 フィルターとしての工業的応用

5. 1 緒言

静電気力を捕集力に利用した不織布エレクトレットフィルターは、低い圧力損失で高い捕集効率を示すことから、近年注目されている。一部には実用化も進み、空気清浄機、マスクなどに使用され始め、中性能フィルターについては理論的研究も行われている¹⁾。しかし、クリーンルームフィルターに適用できるほどの高性能のものはなく、その研究もほとんど行われていない。

本章では極細ポリプロピレン不織布をエレクトレット化して、低圧力損失で高捕集効率を示す超高性能フィルターへの可能性を検討する。まず、極細繊維の不織布構造が透過率と圧力損失に与える影響、エレクトレット化による表面電荷密度が透過率に与える影響、および温度、湿度、風速、粉塵負荷等の環境条件が透過率に与える影響を市販の超高性能ガラスフィルターと比較して検討する²⁾。次に、ポリプロピレンエレクトレットフィルターの短所である耐熱性を改良するため融点の高いクロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体(ECTFE)を用いたエレクトレットフィルターについても検討する³⁾。さらに、液体中でのエレクトレットの静電気効果を調べる。比誘電率の異なる有機溶剤や絶縁オイルにダストを分散させて、静電気捕集効果をフィルター性能と表面電荷密度から論じる⁴⁾。

以上、本章では、表面電荷密度と不織布構造がフィルター性能に与える影響を論じ、その工業的応用の可能性について検討する。

5. 2 測定法

5. 2. 1 エアーフィルター測定

濾材のフィルター測定は、粒子の大きさ、荷電状態、性状、濃度、流速などの影響を受けるので一定条件下で行う。評価項目は、濾材前後の粒子の濃度(濾過前濃度 C_i 、濾過後濃度 C_o)から求めた透過率 $P = C_o/C_i$ と、濾材通過時の圧力損失 ΔP_r である。装置は図5-1の通り、均一な粒子を一定濃度で発生させ、これをフィルター濾材に供給して、フィルター前後の濃度と圧力損失を測定する。発生粒子には粒径のわかった単分散ポリスチレンラテックス(日本粉体工業会製、粒径 $0.07 \sim 1 \mu\text{m}$)粒子を用いて懸濁液

を作り、これを定量液供給アトマイザーで噴霧した後、シリカゲル塔で水分を蒸発させてポリスチレンラテックス(Pstと略称する)の固体粒子を発生させた。Pst粒子の発生では、噴霧したときに1個の液滴中に2個以上のPstが含まれないようにする上で、稀薄な懸濁液としなければならない(0.01%濃度)。水噴霧から得られたPstは高い電荷を持つので、空気中の平衡荷電状態と同じにようにする目的から、 ^{241}Am の放射線源による電荷中和を行った。発生したPst濃度が粒子カウンターの測定範囲を越える場合は、クリーンな空気で稀釈して 10^3 個/cm³以下にして濾材に供給する。濾材前後の粒子濃度測定にはエアロゾル粒子を浮遊粒子のまま直接測定できる光散乱法による粒子カウンターを用いた。この方法は浮遊粒子に光が照射されることで発生する散乱光の強度および偏光度が、粒子の大きさおよび屈折率、照射光の波長、散乱角度などにより変化する現象を利用したものである。その光源として粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上のミュー散乱領域で直線性があるタングステンランプと粒径 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ のレーリー散乱領域で直線性があるHe-Neレーザーとがある。本測定では最小可測限界粒径が小さいレーザー光散乱粒子カウンター(PMS社製、LAS-X-CRT)を用い、補足的にタングステンランプの光散乱粒子カウンター(リヨンKC-01B)を用いて行った。また、圧力損失測定には隔膜方式の微差圧計(映光産業、W0-80、測定誤差1%以内)を用いた。

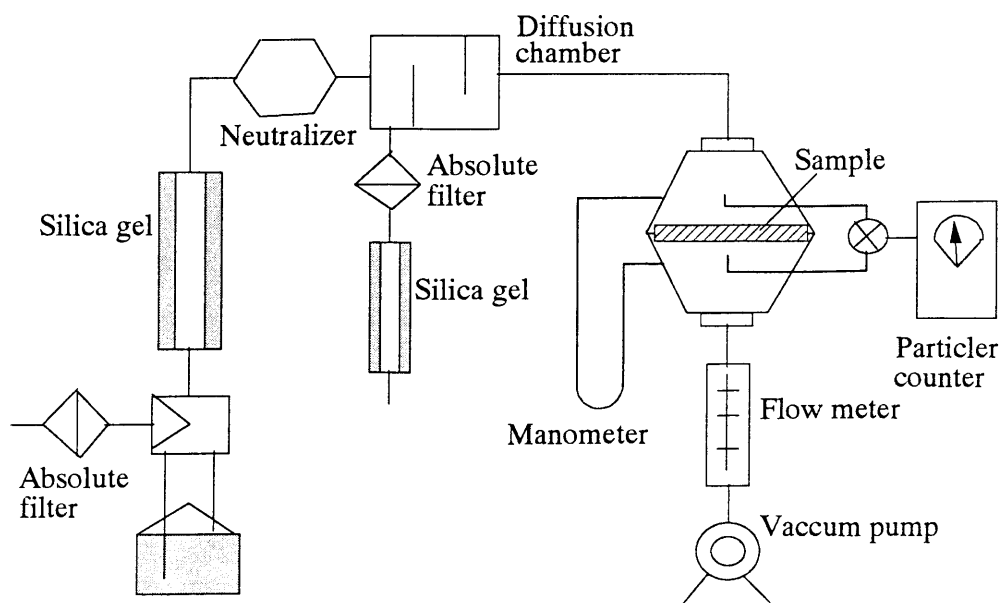


図 5 - 1 エアフィルター測定装置

5. 2. 2 液体フィルター測定

図5-2に示す簡単な液体濾過装置で、エレクトレットフィルター（ELフィルターと呼ぶ）の性能を評価した。液体100cc中に1g/リットルでJIS-11種ダスト（関東ローム、中位径 $2\mu\text{m}$ ）を分散させて、これを液柱40mmより自然落下させた。

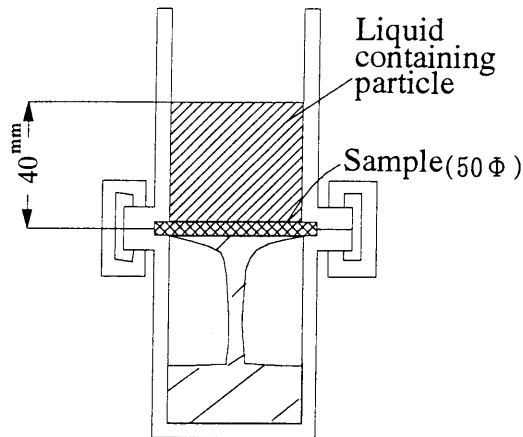


図5-2 液体濾過装置

落下前後の溶液を図5-3の測定装置で濃度を測定した。石英製の正方形断面のサンプル容器にダストを含んだ溶液を入れ、片側から光を入射し、反対側で受光される光の強度を測定する。溶液中に含まれるダスト濃度が高ければ受光強度は低下する。ダスト濃度を n 、光の強度を I 、入射強度を I_{in} 、透過強度を I_{out} 、光の液中での光路距離を x とすると、単位距離当たりのダストの散乱による光の減衰量は、定数 a を用いて下式のごとく表される(Lambertの法則)⁵⁾。

$$\frac{dI}{dX} = -anI \quad (5-1)$$

ここで、(5-1)式を解けば(5-2)式となる。

$$\frac{I_{out}}{I_{in}} = \exp(-an) \quad (5-2)$$

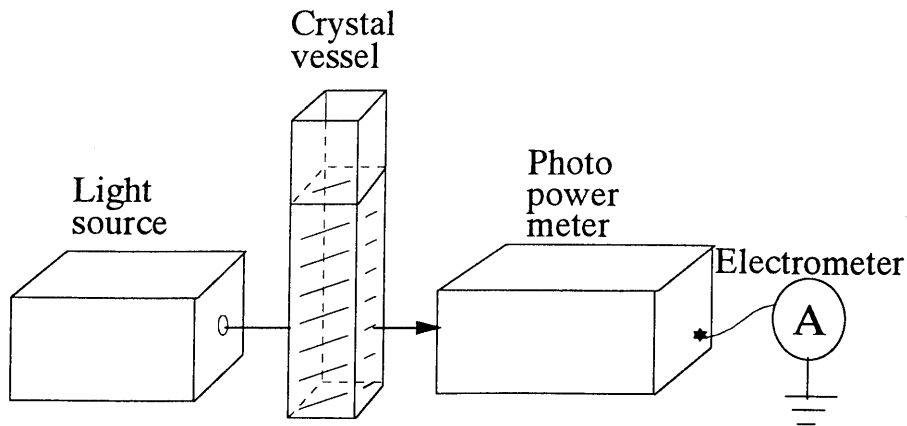


図 5 - 3 液体濃度評価装置

濃度の定量法として数種の既知ダスト濃度の溶液の I_{out}/I_{in} 強度比を測定して、(5-2) 式にあてはめて定数 a を決定した。さらに濃度未知の溶液の I_{out}/I_{in} を測定して濃度 n を求め、(5-3) 式より濾過効率 E を求めた。

$$E = 1 - \frac{n_{out}}{n_{in}} \times 100(\%) \quad (5-3)$$

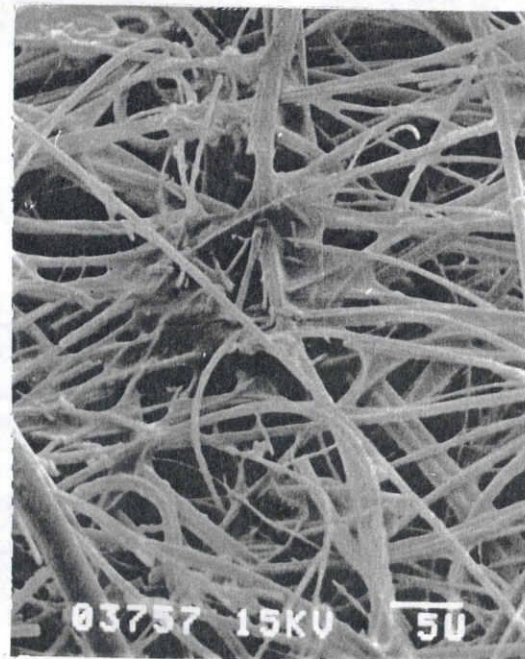
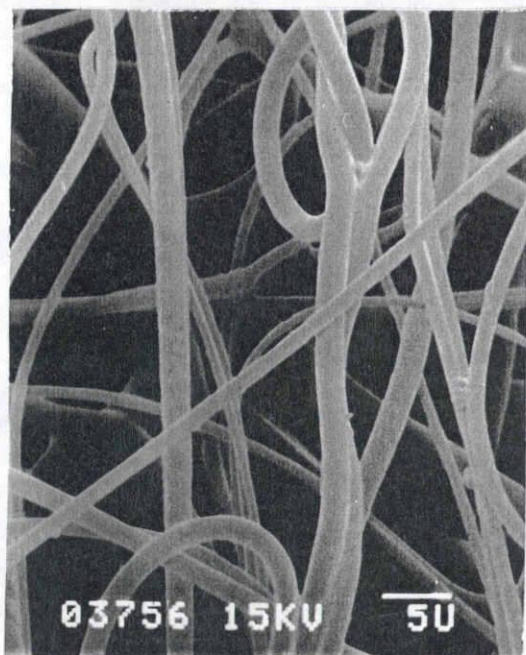
n_{in} は初期濃度、 n_{out} は濾過後の濃度である。

5. 3 PP エアークフィルタ

5. 3. 1 実験

(1) 試料

試料である EL フィルタの基材には、メルトブロー製法によるポリプロピレン不織布 (PP 不織布と略記する) を用いた。この不織布は溶融した PP ポリマーを口金オリフィスから紡出し、それを高温、高速エアーで細繊維化しながらコンベアー上に直接堆積捕集して製造する⁶⁾。本方法は極細繊維化 (繊維径は $2 \sim 7 \mu\text{m}$) 可能な方法である。図 3 - 1 に示すように目付 $20 \sim 40 \text{g}/\text{m}^2$ の不織布をアース電極に接触した半導電性フィルム (体積抵抗率 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) 上に置いて、針状電極を使用して直流印加電圧 $5 \sim 30 \text{kV}$ で 60 秒間荷電することにより試料をエレクトレット化した。これらの試料をを 3 ~ 5 枚積層して試料フィルタとした。



(a) エレクトレットフィルター

(b) U L P A

図 5 - 4 試料フィルター電子顕微鏡写真

ELフィルターの比較試料として、市販超高性能ガラスフィルター2点、HEPA (High Efficiency Particulate Air) とULPA (Ultra Low Penetration Air)フィルターを用いた。図5-4(a)、(b)にELフィルター(試料No.6)とULPAフィルターの走査電子顕微鏡写真を示したが、いずれも極細繊維からなる不織布状構造体である。表5-1に使用した試料の物理的特性を示す。No.1~3の試料は異なった構造のPP不織布、No.4~6の試料はNo.1の試料をエレクトレット化した表面電荷密度の異なるPP不織布、HEPA、ULPAは市販の高性能ガラスフィルターである。 d_r は平均繊維径、 σ は繊維径分散、 α は充填率、 L は厚さ、 δ は不織布の充填不均一性、 Q は不織布の表面電荷密度を示す。表中の繊維径分散 σ は2章に示した(2-40)式、および不織布の充填不均一性 δ は(2-42)式の評価法を使用した。

表 5 - 1 試料の物理的特性

No.	$d_f(\mu\text{m})$	α	L(cm)	σ	δ	$Q(\text{C}/\text{cm}^2)$
1	1.94	0.171	0.064	0.208	3.80	-
2	2.66	0.154	0.072	0.220	4.20	-
3	6.50	0.146	0.091	0.575	16.60	-
4	1.94	0.171	0.064	0.208	3.80	3.8×10^{-10}
5	1.94	0.171	0.064	0.208	3.80	6.5×10^{-10}
6	1.94	0.171	0.064	0.208	3.80	9.0×10^{-10}
ULPA	0.68	0.066	0.045	0.458	1.25	-
HEPA	0.82	0.060	0.060	0.325	1.28	-

5. 3. 2 機械的捕集効率と圧力損失

表 5 - 1 に示した構造の異なる PP 不織布について、透過率 P の粒子径依存性と、圧力損失 ΔP_r の風速依存性を、図 5 - 1 のフィルター測定装置を使用して測定した結果を図 5 - 5 と 5 - 6 に示した。測定風速はクリーンルームで一般に用いられている速度 2.5cm/sec とした。透過率 P は、繊維径 d_f が細く、充填不均一性 δ が小さく、充填率 α の大きい不織布の No. 1 が最も低い透過率 10^{-2} を示した。圧力損失 ΔP_r は、繊維径 d_f が太く、充填不均一性 δ が大きく、充填率 α が小さい構造の No. 3 が低い圧力損失を示した。これらの結果は、HEPA、ULPA の透過率 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 、圧力損失 150 ~ 250Pa (風速 2.5cm/sec) の特性⁷⁾ に比較すると、かなり低捕集効率、低圧力損失となった。この理由は PP 不織布と HEPA、ULPA との構造上の差違と考えられる。サブミクロン粒子を捕集する高性能フィルターでは、 $0.3\mu\text{m}$ より小さい粒径で拡散機構が、一方大きな粒径でさえぎり機構が有効に働くため、透過率 P に最大値が現れることが知られている⁸⁾。本不織布も $0.2 \sim 0.4\mu\text{m}$ 粒径で最大透過率を示すことから、主捕集機構は拡散とさえぎりと考えられよう。

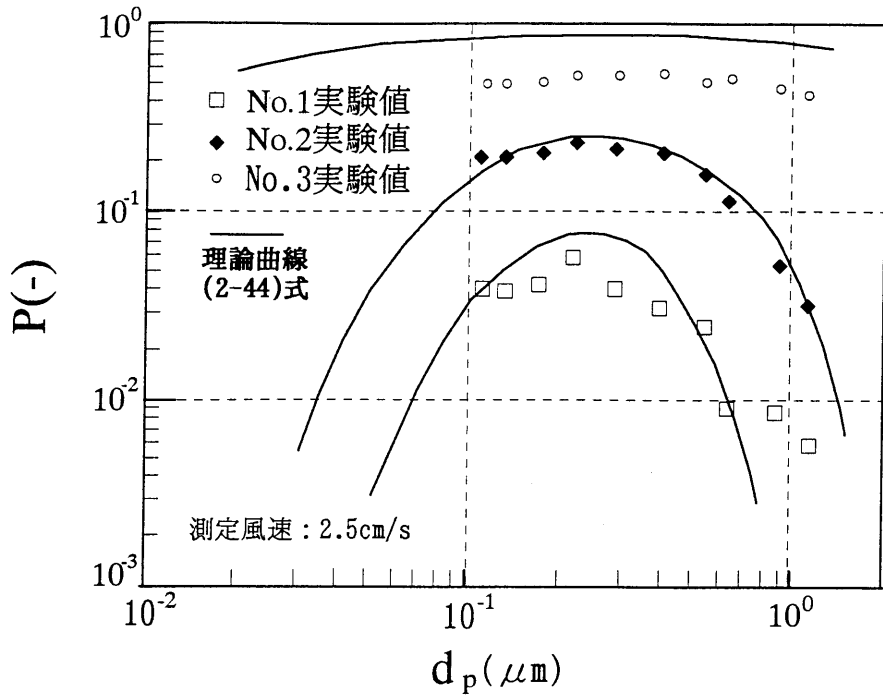


図 5 - 5 不織布構造を変えた場合の透過率 P の粒子径 d_p 依存性

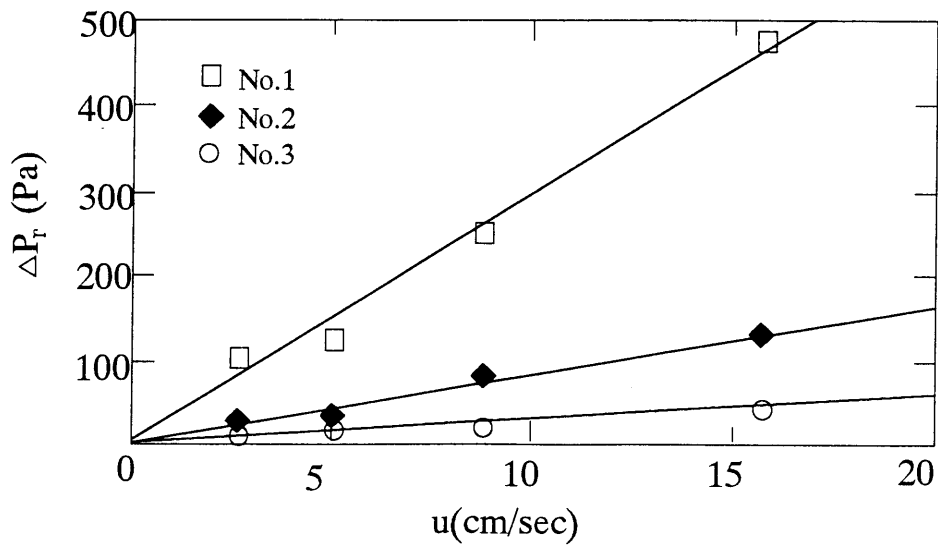


図 5 - 6 不織布構造を変えた場合の圧力損失 ΔP_r と風速 u との関係

Kirschらが H E P A について提唱したファンモデルフィルターの補正⁹⁾に基づく推定式、(2-44)式を用いて、不織布構造が透過率に与える影響を

検討した。(2-44)式の導出は2. 3. 2項に記述した。この式による推定結果を図5-5に実線で示した。No.1、2の実験値は計算結果によく一致したが、No.3とは差があらわれた。これは、No.3の不織布構造が仮定したモデルフィルターと構造が異なるため、不織布の不均一性に起因すると考えられる¹⁰⁾。今回の推定式に基づく解析によれば、不織布とHEPA、ULPAとの透過率との相違は表5-1に示した物理特性から繊維径 d_f と充填不均一性 δ の違いによると考えられる。ここで、 δ の物理的意味はまだ明確ではないが、①繊維の厚さ方向への3次元的な配列、②繊維の開織不良、③繊維のクリンプ屈曲などが原因として考えられよう。

5. 3. 3 静電気捕集効率

図5-5に示した測定結果で高い捕集効率が認められたNo.1のPP不織布をエレクトレット化して、表面電荷密度 Q が透過率 P に与える影響を調べて図5-7に示した。なお、不織布の表面電荷密度 Q の測定は図2-19の装置を用いた。 Q が増加すると P は著しく減少して、ELフィルターの透過率は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ に達し、HEPA、ULPAの透過率 P として一般に知られている $10^{-4} \sim 10^{-6}$ より優れた値を示す¹¹⁾。静電気力効果の大きさを明らかにするため単一繊維捕集効率 η を用いて検討することを試みた。ここで、 η は2章に示した対数透過則(2-44)式から次式のように与えられる。

$$\eta = - \frac{\pi (1 + \sigma) d_f \delta}{4 \alpha L} \ln P \quad (5-4)$$

ここで、平衡荷電粒子と無帯電繊維の透過式から求めた機械的単一繊維捕集効率を η_m 、平衡荷電粒子と帯電繊維の透過式から求めた単一繊維捕集効率を η_{INC} とすれば、静電気力単一繊維捕集効率 η_{inc} は次式で与えられると仮定する。

$$\eta_{inc} = \eta_{INC} - \eta_m \quad (5-5)$$

図5-7に示した透過率 P を用いて、(5-4)式、および(5-5)式により η_{inc} と η_m を求めて図5-8に示した。表面電荷密度 $Q = 9.0 \times 10^{-10} \text{C/cm}^2$ 。

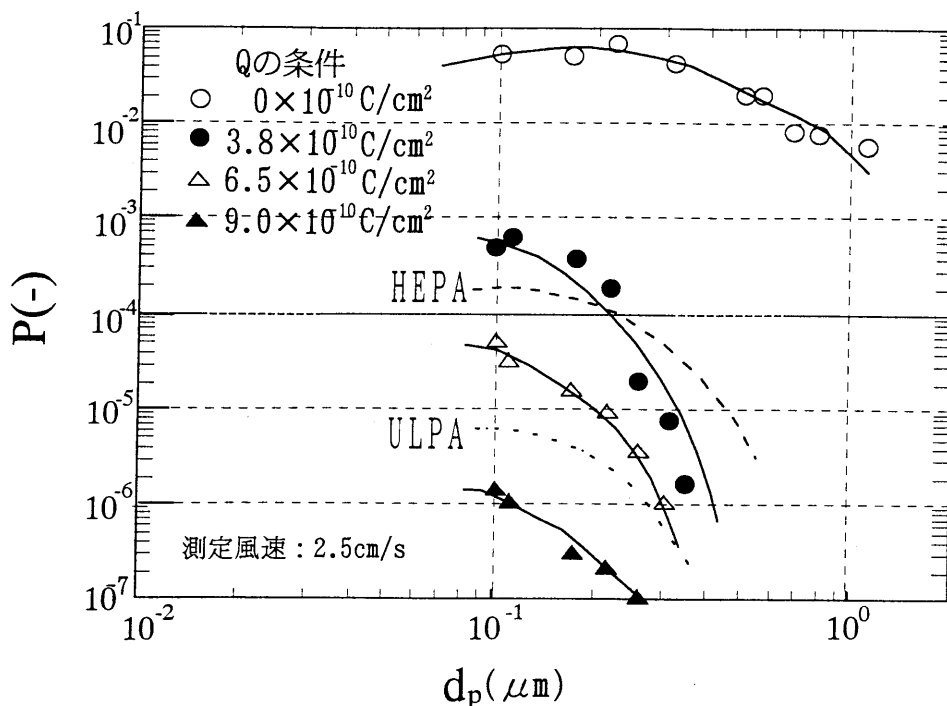


図 5 - 7 表面電荷密度 Q が変化した場合の粒径 d_p との透過率 P との関係

の静電気単一繊維捕集効率 η_{inc} は $0.8 \sim 1.0$ と大きく、これに対して、機械的単一繊維捕集効率 η_n は $0.1 \sim 0.2$ と小さいことから静電気効果の大きいことが明らかである。

次に、直接の測定が不可能である繊維電荷密度 q_f の推定を試みる。 η_{inc} は、誘起力による単一繊維捕集効率 η_{in} 、クーロン力による単一繊維捕集効率 η_c 、補正項 $f(\eta_{in}, \eta_c)$ を用いて次式であらわされる⁷⁾。

$$\eta_{inc} = \eta_{in} + \eta_c - f(\eta_{in}, \eta_c) \quad (5-6)$$

ここで、 η_{in} 、 η_c には、粒子運動の理論的考察から Brown が提示した (2-45)、および (2-46) 式を用いる¹²⁾。ここで、粒子径が大きい場合には、(2-47) と (2-48) 式を比較すると誘起力が支配的であることが明らかとなり、(5-6) 式は $\eta_{inc} \approx \eta_{in}$ と近似できる。したがって、(2-46) および (2-48) 式から η_{inc} を求めることができる。図 5 - 8 の $Q = 9.0 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$ の条件下で、 η_{inc} の実験値を $0.5 \mu\text{m}$ の粒子について外挿法で求めると、 $\eta_{inc} = 1.3$ を得た。この値を $\eta_{in} (\approx \eta_{inc})$ として、(2-46) および (2-48) 式に代入すると繊維電荷

密度 q_r として $5 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2$ が得られた。この値は P P フィルムをエレクトレット化して作った理想的な不織布フィルターの繊維電荷密度 $9 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2$ に近い値¹³⁾ であることから十分に帯電された繊維であると推定される。

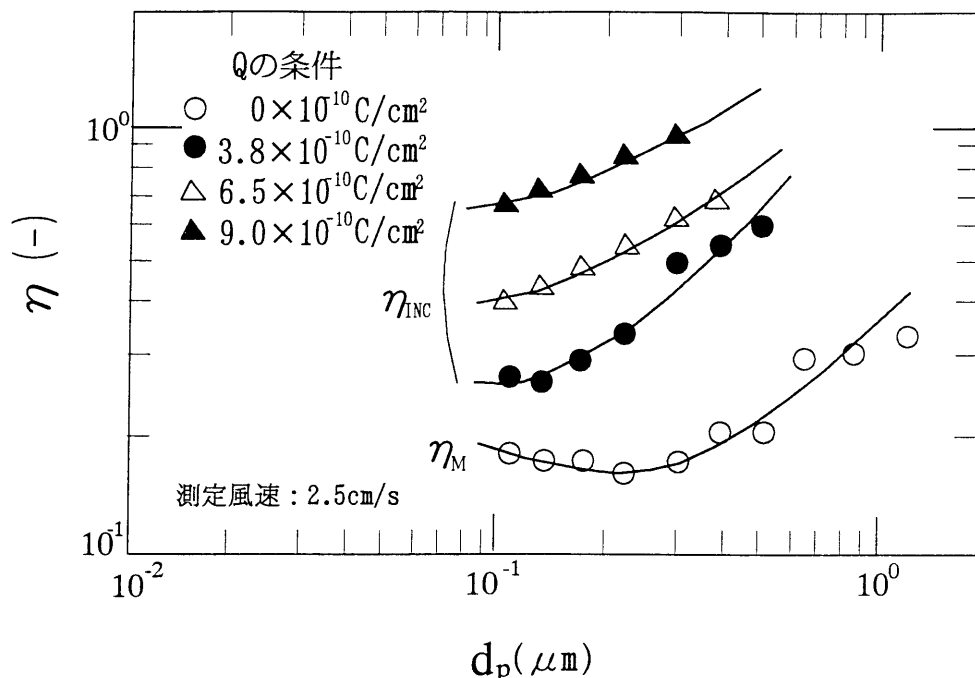


図 5 - 8 表面電荷密度 Q が変化した場合の粒子径 d_p と単一繊維捕集効率 η との関係

5. 3. 4 環境条件と性能安定性

所定温度に調節したオープン中で E L フィルター (No. 6) を 5 分間処理して、取り出した試料の透過率 P を調べ、図 5 - 9 に示した。 P は温度 100°C 付近まで変化は認められないが、それ以上の温度で急激に低下する。この現象は温度上昇によりポリマーの分子運動が活発となり、分極電荷が減衰して静電気効果が低下したことによると考えられる。したがって、分極電荷と温度との関係を求めるため図 2 - 15 に示す方法により熱刺激電流を測定した。図 5 - 10 にその結果を示したが、 100°C 以上で大きな熱刺激電流の発生が認められ、 P の熱安定性が失われる温度と一致している。さらに、湿度の影響を検討するため、温度 $60 \pm 3^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $95 \pm 5\%$ の恒温恒湿槽に E L フィルターを 1 週間に亘り暴露して透過率 P を調査した。その結果、図 5 - 11 に示すように、湿度の影響は認められなかった。

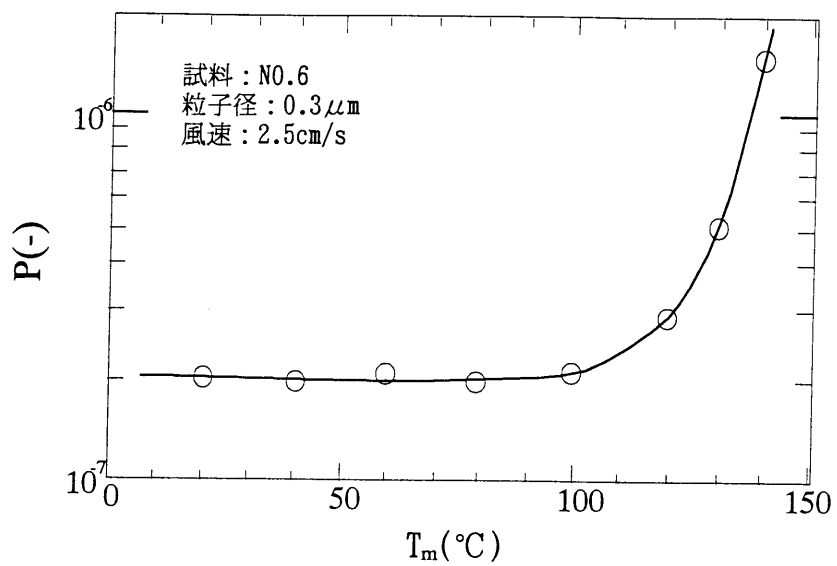


図 5 - 9 環境温度 T_m と透過率 P との関係

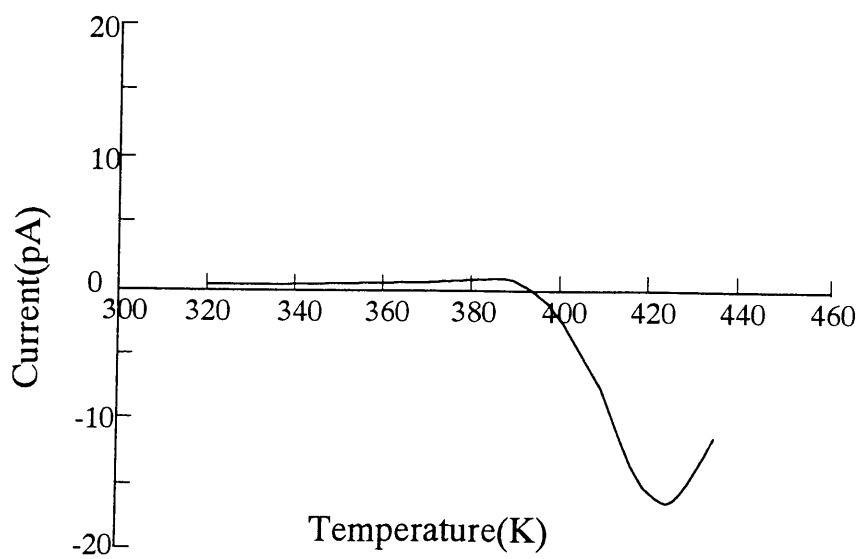


図 5 - 1 0 熱刺激電流 (試料 No. 6)

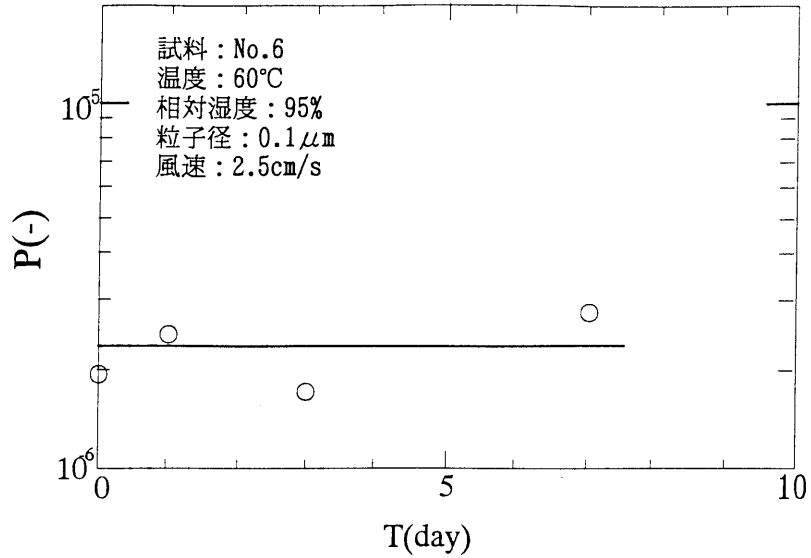
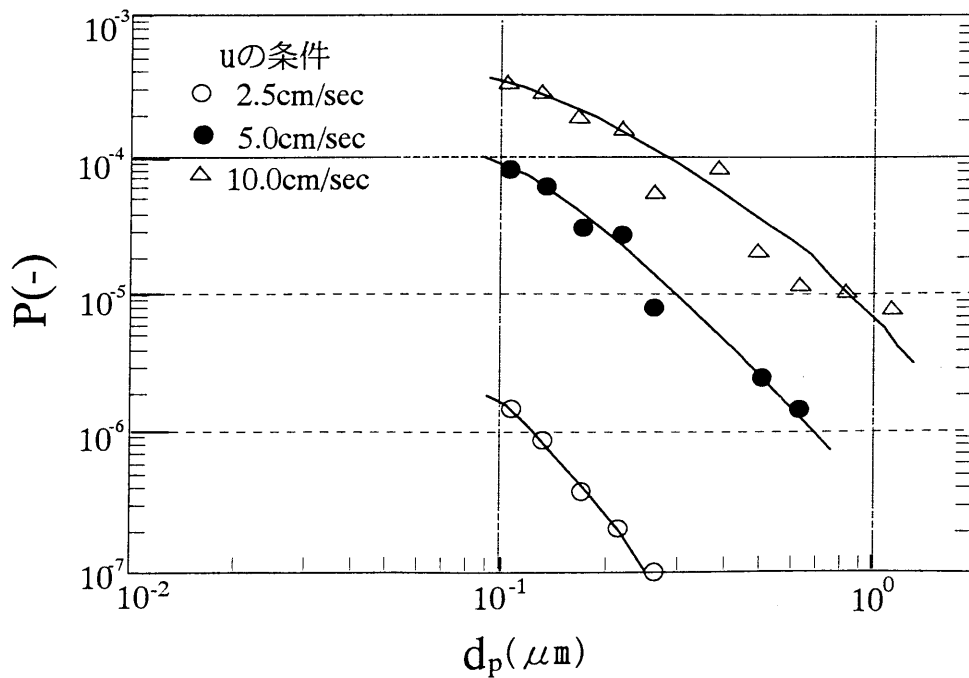


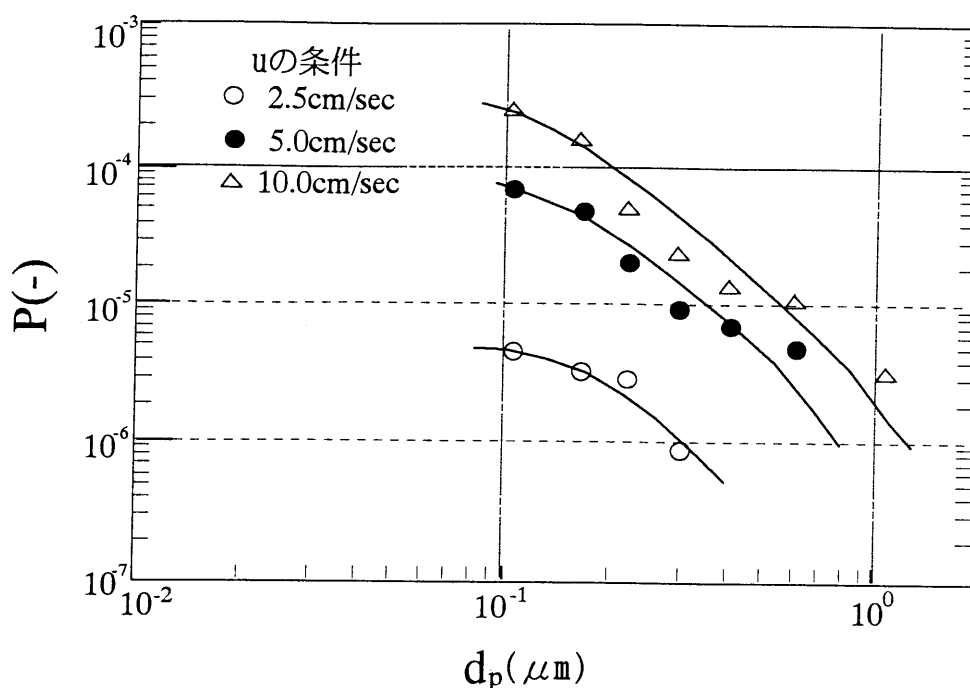
図 5 - 1 1 高湿度下における透過率 P の経日変化

測定風速 u が透過率 P に与える影響を EL フィルターと ULPA を比較して調べた。図 5 - 1 2 (a)、(b) は、 u が増加すると両者の P はしだいに大きくなり、EL フィルターの方が影響を受け易いことが明らかとなった。



(a) EL フィルター

図 5 - 1 2 (a) 風速 u が変化した場合の粒子径 d_p と透過率 P との関係



(b) U L P A

図 5 - 1 2 (b) 風速 u が変化した場合の粒子径 d_p との透過率 P との関係

E L フィルターの場合、風速増加の影響を機械的捕集効率と静電氣的捕集効率とで受けることに起因し、静電氣的捕集効率は、 u が早くなると、繊維表面への静電氣的無次元量((5-18)および(5-19)式)が小さくなって、その効率を低下させる。しかし、クリーンルーム内で使用される u は $1.5 \sim 3 \text{ cm/sec}$ と低いため、静電気効果に与える影響は小さいので、実用上は問題にはならない。

5. 3. 5 粉塵負荷特性

(1) 粒子径 $0.8 \mu\text{m}$ の場合

図 5 - 1 に示したフィルター実験装置のアトマイザーのかわりに、平均粒子径 $0.8 \mu\text{m}$ の JIS-15 種の固体粒子を一定量供給するオートフィーダーを取り付け、長時間のフィルター捕集実験を行った。E L フィルター (No. 6) と U L P A 試料の実験結果を図 5 - 1 3 に示した。ここで、図の横軸はフィルターに流入する全粒子量 $C_i v t$ を表わしている。 C_i は粒子濃度、

v は速度、t は送風時間である。高性能フィルターは効率がよく、全粒子量は粉塵負荷量とほぼ同一と考えられる。その結果、最終圧力損失は初期値の3~5倍を目安と考えた。ELフィルターの透過率Pは粉塵負荷に対してULPAと同様な減少曲線を示した。このようにELフィルターの透過率PがULPAと同じように単純な減少曲線を示す理由は、粉塵負荷による機械的捕集効率の増加率が電気的捕集効率の減少率より常に大きいためである。圧力損失は初期状態で異なるが、上昇率は同じ傾向を示した。粉塵負荷後の表面写真(図5-14(a)、(b)参照)から、両試料とも表層堆積であると考えられる。

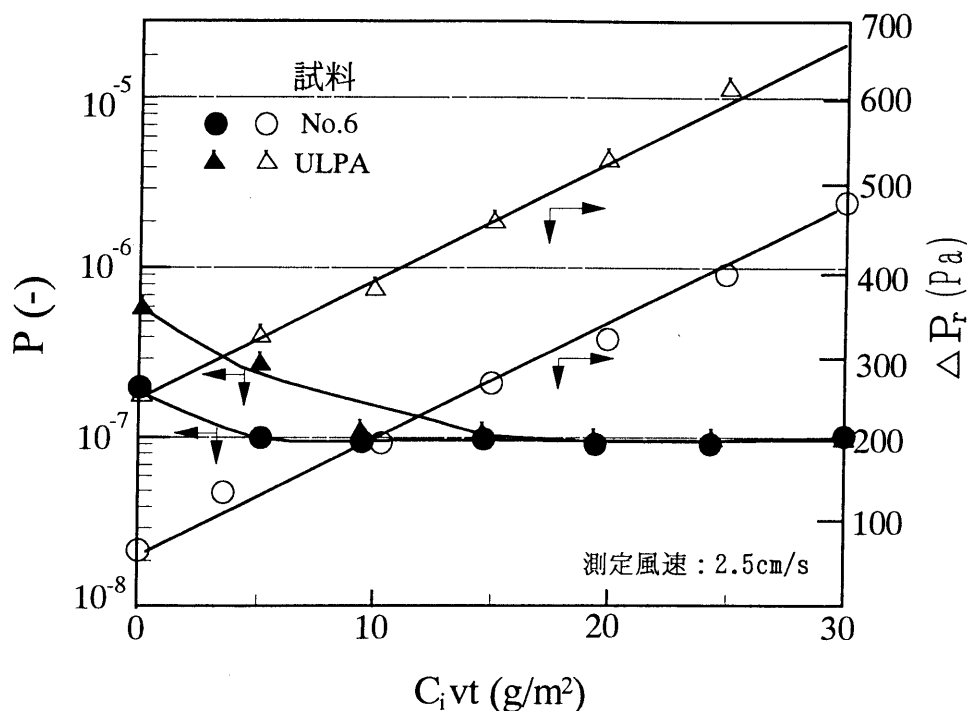
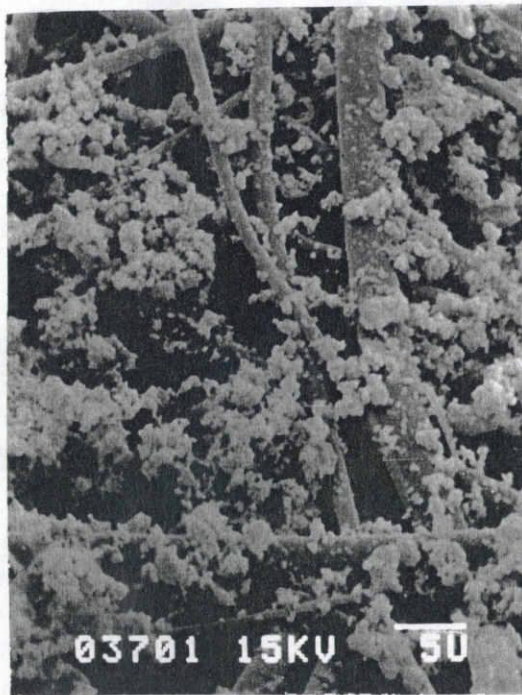


図5-13 粉塵JIS-15種での粉塵負荷特性

さらに、図2-18の方法で測定したELフィルターの表面電位維持率 E/E_0 (E_0 :初期の表面電位、 E :粉塵負荷後の表面電位)を図5-15に示した。表面の E/E_0 は粉塵負荷にしたがって低下するのに対し、裏面の E/E_0 の値は変化していないことから表層堆積を裏付けている。



(a) ELフィルター

(b) ULP A

図5-14 粉塵堆積表面写真 (JIS-15種)

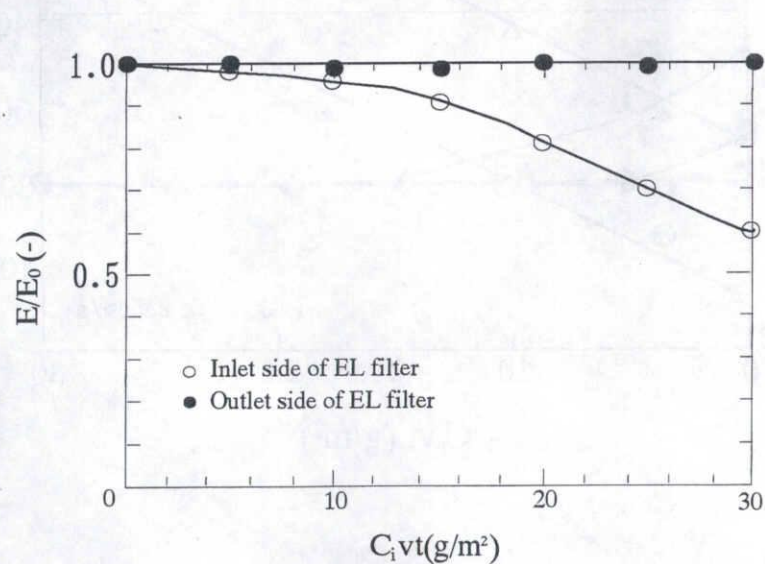


図5-15 ELフィルターの粉塵負荷と表面電位変化 E/E_0 。(JIS-15種)

(2) 粒子径 $0.07 \mu m$ の場合

大気塵 (平均粒子径 $0.07 \mu m^{14}$) の粉塵負荷試験は前述のJIS-15種の場合と同じ方法であるが、粒子はJIS-15種に代えて実験室内の空気を用いて行った。その結果を図5-16に示す。ELフィルターの透過率 P (図

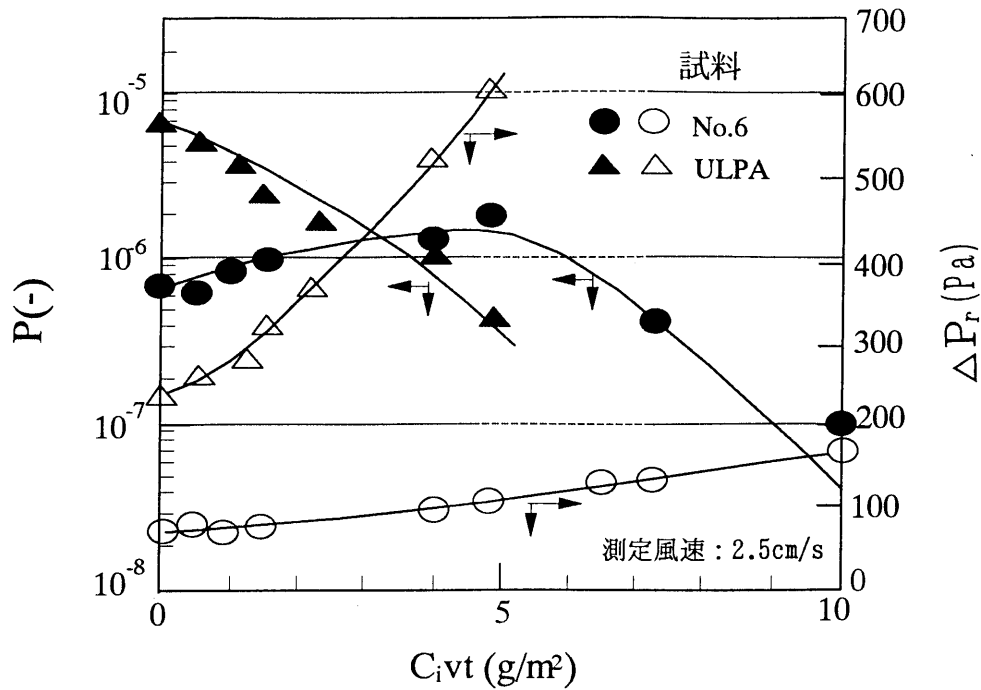


図 5 - 1 6 大気塵での粉塵負荷特性

5 - 1 6 中の ●) は JIS-15 種の場合の結果と異なり、 P が一度増加したのち、反転して減少するという特異な曲線を示す。これに対して、ULPA は JIS-15 種の場合と同じ単純な減少曲線を示す。一方、圧力損失もまた ULPA 曲線と異なり、粉塵負荷に対して上昇率の低い曲線を示した。図 5 - 1 7 (a)、(b) に粉塵堆積の表面写真を、図 5 - 1 8 には EL フィルターの表面電位維持率 E/E_0 を示した。堆積状態の写真によれば EL フィルターでは内部堆積が起こり、ULPA は表層堆積となっている。図 5 - 1 8 に示す E/E_0 は、電位が表裏面で減衰していることから、粒子が内部まで入り込んでいると考えられる。EL フィルターは JIS-15 種で表層堆積、大気塵では内部堆積を示すことから、その特性は粒子径に依存すると考えられる。図 5 - 1 6 で EL フィルターの透過率 P が特異な曲線を示す理由は、粉塵負荷時の静電気捕集効率の低下率と機械的捕集効率の上昇率の関係で決まる。初期捕集では、静電気捕集効率の低下率が機械的捕集効率の上昇率より大きいため捕集効率は低下し P が増大する。しかし、粉塵負荷の進行とともに、機械的捕集効率の上昇率の方が大きくなり、捕集効率が向上して P が減少に転ずる。このような理由から、透過率 P に極大が表



(a) ELフィルター

(b) ULPA

図5-17 粉塵堆積の表面写真(大気塵)

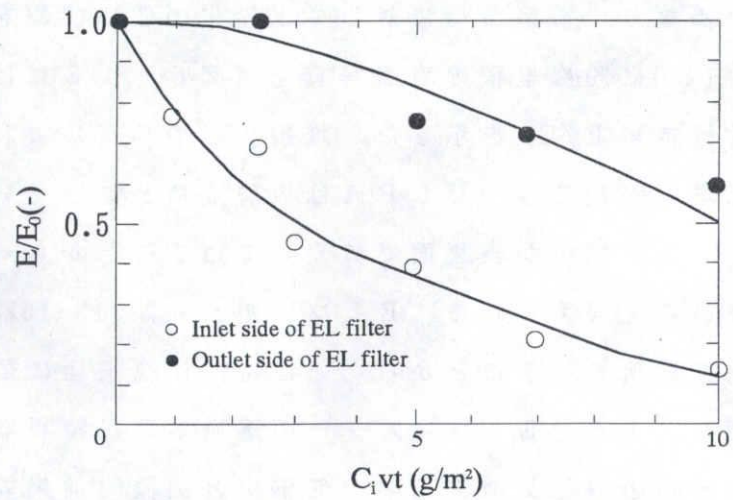


図5-18 ELフィルターの粉塵負荷と表面電位変化 E/E_0 。(大気塵)

れると考えられよう。ELフィルターの粉塵負荷特性は特異な曲線となるが、目標捕集効率を満足していることから実用上の問題とはならない。

5. 4 ECTFEエアフィルター

5. 4. 1 実験

(1) 試料

クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体ポリマー(ECTFEと略記する、融点 240°C, 酸素指数 60) をメルトブロー法によって直接的に不織布化した。材料の特性は、厚さ(H) 0.36mm、充填率(α) 0.158, 平均繊維径(d_p) 6 μ m、繊維径分散(σ) 0.231、充填不均一性(δ) 2.36 である。ここで、 σ の値は第2章に示した(2-40)式により、また δ の値はKirschのファンモデルフィルターの補正⁹⁾から導いた(2-42)、(2-43)式により評価した。試料の不織布を図4-30に示す方法でエレクトレット化した。試料、ELフィルターの表面電荷密度は $2.0 \sim 5.2 \times 10^{-10} \text{C/cm}^2$ である。

(2) フィルター性能測定

図5-1に示す装置を使用し、測定粒子として大気塵を用いて行った。試料フィルターへの入口側濃度 C_i と通過後の出口側濃度 C_o をレーザーカウンター(PMS製LAS-X-CRT)で測定して透過率 $P = C_o/C_i$ を算出した。また、圧力損失 ΔP_r はフィルター前後の静圧の差から求めた。

5. 4. 2 静電気捕集効果

PPフィルターは前述のごとく優れたエレクトレット性から高性能静電気捕集効果を示すが、耐熱性に関して難点がある。したがって、融点の高いクロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体(ECTFE)を使用したエレクトレットフィルターについて、静電気捕集効果と恒温恒湿の条件下での耐久性を検討した。ECTFEフィルターの表面電荷密度 Q が透過率 P に与える影響を、横軸を粒子径として、一定風速2.5cm/secの場合について図5-19に示した。この結果、 Q の増加により P が著しく減少することが明らかになった。

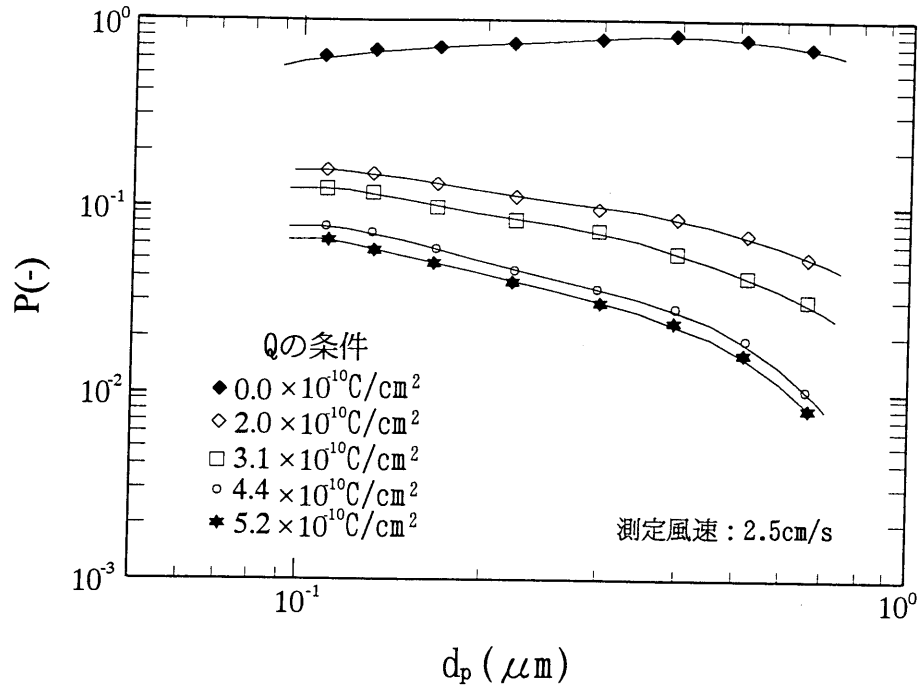


図 5 - 1 9 表面電荷密度 Q が変化した場合の粒子径 d_p と透過率 P の関係

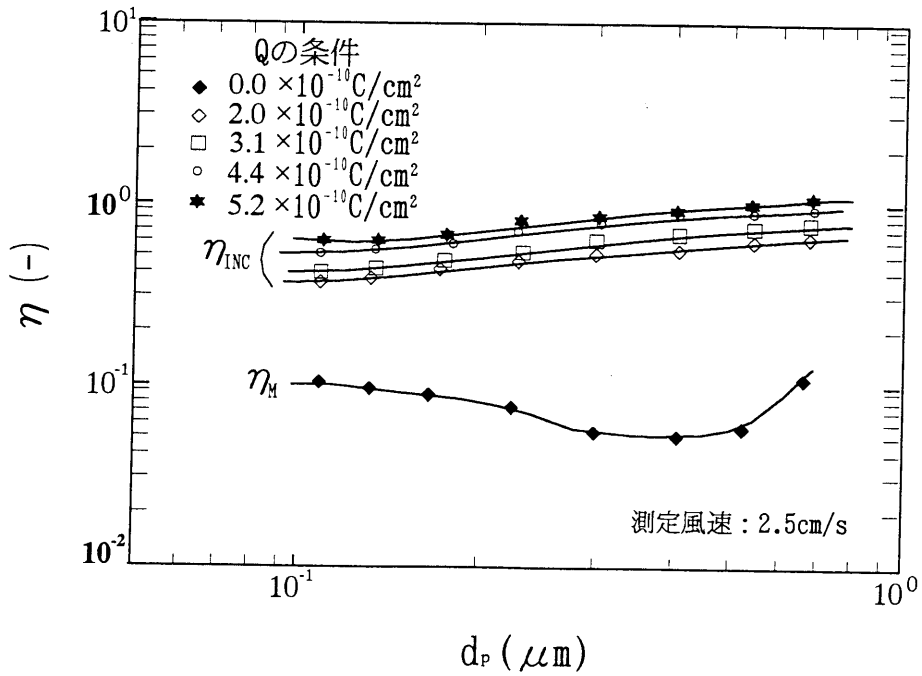


図 5 - 2 0 表面電荷密度 Q が変化した場合の粒子径 d_p と単一繊維捕集効率 η の関係

このQの効果을明らかにするために(5-4)式で示した単一纖維捕集効率 η を検討した。表面電荷密度が存在しない $Q=0$ の機械的単一纖維捕集効率を η_m 、静電気単一纖維捕集効率を η_{inc} として、図5-19に示した結果を(5-5)、(5-6)式に代入して η_m と η_{inc} を求めた(図5-20参照)。この図によれば、 η_m の値は0.04~0.1の範囲に、 η_{inc} は0.4~1.0に存在し、静電気捕集効果が大きくなることが明らかである。前図5-19で、 $Q=0$ 、すなわち拡散、慣性など機械的捕集のみのときの最大透過率 P_{max} は粒子径 $0.4\mu m$ 付近に認められるが、表面電荷Qがある場合、 P_{max} は粒子径 $0.1\mu m$ 以下となる。この理由は図5-20に示す静電気単一纖維捕集効率と粒子径との関係から、大きな粒子の捕捉率が高いため P_{max} が小さい粒子側へ移行したものと考えられる。

次に、纖維電荷密度 q_f を5.3.3項に述べた方法で検討する。 ϵ_p を粒子の比誘電率(大気塵:3)、 ϵ_{rf} を纖維の比誘電率(ECTFE:2.5)とした。粒子径が大きい場合には式(2-45)と(2-46)を比較すると誘起力が支配的となり、式(5-6)は $\eta_{inc} \approx \eta_m$ と近似できる。この結果、式(2-45)と(2-48)から η_{inc} の推定が可能になる。これに基づき粒子径 $d_p=0.675\mu m$ の場合について計算した結果、纖維電荷密度 q_f は $6.5 \times 10^{-9} C/cm^2$ を得た。この値はエレクトレットフィルターの表面電荷密度 $5.2 \times 10^{-9} C/cm^2$ より大きく、またECTFEフィルムをエレクトレット化して得た値 $9.8 \times 10^{-9} C/cm^2$ に近い値であり、フィルムなみ¹⁵⁾にエレクトレット化されていることが明らかとなった。

5. 4. 3 環境条件と性能安定性

本項では温度及び湿度がECTFEエレクトレットフィルターの静電気捕集効果に与える影響について検討した。まず、温度の影響を調べるためオーブン中で試料フィルターを各熱処理温度で30分間熱処理して、透過率PとTSC(第2章参照)から求めたトラップ電荷量 Q_T (SidT、2章の(2-50)式参照)への影響を図5-21に示した¹⁶⁾。熱処理温度が $110^\circ C$ 以上になると急激にPが大きくなる。この傾向は Q_T と密接に関係している。すなわち、熱処理温度の上昇によりECTFEの分子運動が起こりキャリアが熱的に解放されるためPが増加すると考えられる。この特性は前述のポリプロピレンに比

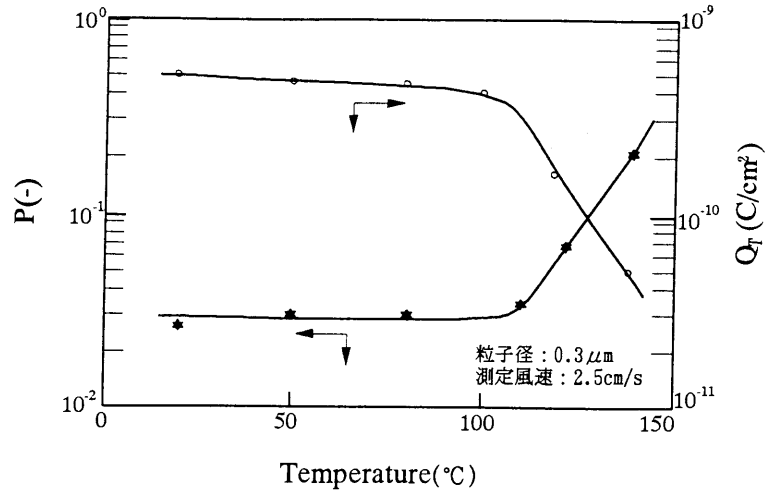


図 5 - 2 1 温度 T とトラップ電荷量 Q_T 、透過率 P との関係

べてやや高い程度で融点差ほどは大きくないことが判明した。

このような結果は、すでに示した図 3 - 6 と図 3 - 2 8 との比較によれば、電荷の熱的解放に対応する高温側の結晶分散温度の差が小さいためと考えられる。一方、湿度の影響を検討すべく、温度 $50 \pm 3^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $95 \pm 5\%$ の恒温恒湿槽の中で長期間放置して透過率 P の変化を調査した。その結果は図 5 - 2 2 に示すように、P は初期に上昇したのち、ほぼ一定に推移している。これは ECTFE フィルターが撥水性であり、水の影響を受けにくいためと考えられる。

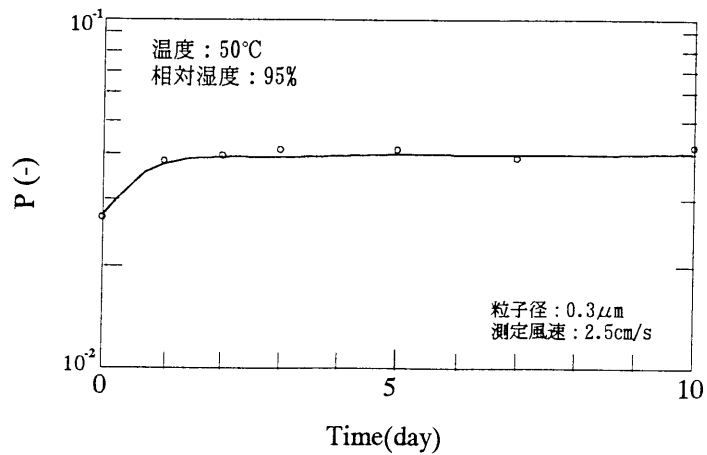


図 5 - 2 2 高湿度下における透過率 P の経日変化

5. 5 液体フィルター

5. 5. 1 実験

(1) 試料

ELフィルターとして繊維径 $2\mu\text{m}$ 、目付 $20\text{g}/\text{m}^2$ のEL化メルトブロー不織布を3枚積層して用いた。1枚の表面電荷密度 Q は第2章の図2-19に示す静電誘導法で測定した結果、 $5.5 \times 10^{-10}\text{C}/\text{cm}^2$ であった。

5. 5. 2 有機溶剤中のエレクトレット効果

溶液中のダストがエレクトレット繊維の静電気力の影響を受けて吸着すると仮定し、繊維-液体界面での相互作用を考慮に入れなければ、液中での電界強さは液体の比誘電率(ϵ_r)に逆比例すると考えられる。この方法を検討すべく、比誘電率の異なる3種の有機溶剤、パークレン($\epsilon_r=2.3$ 、粘度 0.88cps)、トリクレン($\epsilon_r=3.4$ 、粘度 0.58cps)、メタノール($\epsilon_r=31.2$ 、粘度 0.59cps)¹⁷⁾にJIS-11種ダストを分散させて、エレクトレット効果の有効性を図5-2に示した液体濾過装置を用い測定した。各種溶液の濃度は図5-3に示した液体濃度評価装置で検討した。この場合、液中でのダストの平均粒子径はパークレン中で $315\mu\text{m}$ 、トリクレン中で $240\mu\text{m}$ 、メタノール中で $8\mu\text{m}$ であった。測定結果は表5-2に示すように、ELフィルターの濾過効率は未ELフィルターに比較して著しい向上が認められた。また、未ELフィルターに対するELフィルターの濾過効率の向上度合いを示す指標として r 値を(5-7)式にて定義し、表5-2に示した。

$$r = \frac{\log P_2}{\log P_1} \quad (5-7)$$

ここで、 $P_1=1-(\text{未ELフィルターの濾過効率})$ 、 $P_2=1-(\text{ELフィルターの濾過効率})$ である。すなわち、 r 値はELフィルター1枚の濾過効率が未ELフィルターの何枚分に相当するかを示すものである。この結果、比誘電率の小さいパークレンでは3.83と大きな効果が認められたが、比誘電率の大きいメタノールでは1.12と効果は小さい。このように比誘電率の大きさがEL効果に影響を与えることが明らかとなった。

一方、未ELフィルターの濾過効率は有機溶剤の種類により異なり、未ELフィルターの濾過効率が高いほどELフィルターの効率も高くなる傾

向が認められた。未ELフィルターの濾過効率が低いことは、溶剤中で分散粒子の凝集が起きていることを示し、このような凝集し易い系では、DLVO理論¹⁸⁾*によれば粒子界面における電気シールド効果が小さく、ダスト粒子はELの静電気力の影響を受け易く、結果として効率を高めると考えられる。

表 5 - 2 有機溶剤中での濾過効率と r 値

Organic solvent	Collection efficiency(%)		r value
	Non-EL filter	EL filter	
Tetrachloroethylene	78	99.7	3.83
Trichloroethylene	59	91.5	2.76
Methanol	16	17.8	1.12

* DLVO理論¹⁸⁾ : Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeekによって提案された理論で、コロイド粒子の電解質での凝集は、粒子-溶液界面に形成される電気二重層の相互作用と、粒子間に作用するVan der Waals 引力に関係する。

5. 5. 3 絶縁オイル中のエレクトレット効果

本項では、低誘電率を示す絶縁オイルにJIS-11種ダストを分散させて、それぞれのEL効果を有機溶剤の場合と同じように図5-2、図5-3の評価装置を使用して調査した。誘電率測定はJIS-C2151に準じて行い、インピーダンスアナライザーは横河ヒューレッドパカード(株)4329A型を用いて周波数50~1MHzで測定した。周波数による変動は見られなかったので1kHzで測定した結果を表5-3に示した。

濾過効率の結果は表5-4に示す通り、絶縁オイル中でも低誘電率の有機溶剤と同じくELによる効果が認められた。図5-23(a)、(b)はトランス油(Transformer oil)を用いた未ELとELフィルター表面のダスト捕集の様子を示す写真であるが、未ELフィルター上では大きな凝集粒子(8

～20 μ m)の捕集が見られ、またELフィルター上では小さな粒子(3～20 μ m)まで捕集される様子が観察された。このように比誘電率2.0程度の絶縁オイルで捕集効果が認められた。一方、オイルの種類に依存して濾過効率の指標r値((5-7)式参照)に差があらわれた。さらに、未ELフィルターの濾過効率も有機溶剤の場合と同じように、高い捕集効率を示すものはELフィルターの濾過効率も高くなる傾向にある。しかし、機械油B(Machine oil B)のように濾過効率は低くてもELフィルターの濾過効率が高いものも存在した。

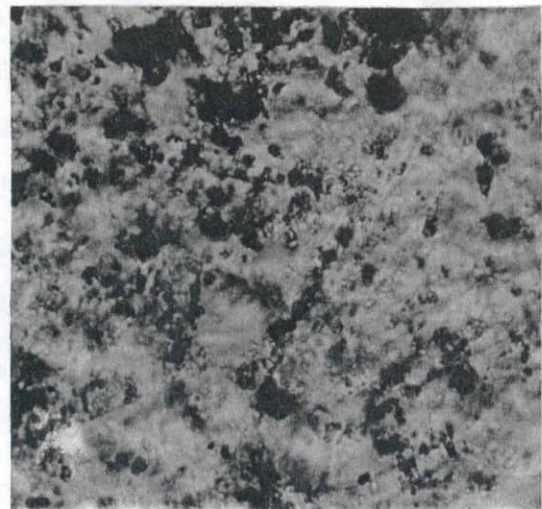
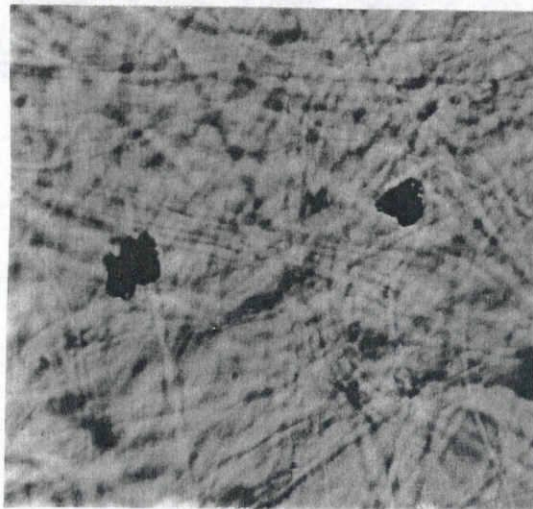
このように、ELフィルターの濾過効率は静電気効果に強く依存するので、オイル中でELフィルターが外部に対して形成する電界の強さを第2章に示した図2-19の方法で表面電荷密度Qとして測定した。オイル含浸前の表面電荷密度 Q_0 を含浸後の表面電荷密度Qで除した値をCD比(Q_0/Q)として表5-3に示した。この値が小さいことは繊維表面電荷による外部への電界強さが大きいことを意味し、この値とr値とはよい相関がみられた。この表の中で機械油B(Machine oil B)のr値が大きい理由は、表5-3に示した粘度による影響を受けたもので、高粘度の場合、濾過速度が遅くなり、静電気作用を有効に受けたものと考えられる。一方、CD比は、オイル中の電荷担体が繊維界面に形成する電気二重層の電気シールド効果が認められない場合、比誘電率と等しくなるはずである。

表5-3 絶縁オイルの比誘電率 ϵ_r と表面電荷CD比(Q_0/Q)の関係

Insulation oil	ϵ_r	Viscosity	Ratio of CD
Discharge oil	1.92	6	2.3
Transformer oil	2.19	8.7	2.5
Machine oil A	2.21	10	4.3
Machine oil B	2.09	46	2.6
Hydraulic oil	2.09	32	3.2

表 5 - 4 絶縁オイル中での濾過効率と r 値の関係

Insulation oil	Collection efficiency(%)		r value
	Non-EL filter	EL filter	
Discharge oil	50.0	99.9<	9.96<
Transformer oil	79.9	99.7<	3.62<
Machine oil A	22.3	39.5	1.99
Machine oil B	10.0	96.4	31.6
Hydrauric oil	16.0	48.8	3.81



(a) 未 E L フィルター

(b) E L フィルター

図 5 - 2 3 トランス油中でのダスト捕集状態

しかし、実際には C D 比と比誘電率には差があらわれており、オイルには何らかの電荷担体が含まれ、これが電気シールド効果をもたらすものと考えられる。機械油 A (Machine oil A) と作動油 (Hydrauric oil) は、C D 比が大きく電荷担体を多く含むため、濾過効率が低くなったと思われる。電荷担体としては、オイル中に含まれる焼き付き防止剤、錆び止め剤、酸

化防止剤、摩耗防止剤、消泡剤、粘度調整剤、剪断安定剤など多くの界面活性剤が一般に考えられる。未ELフィルターの濾過効率が低いのは、有機溶剤の場合と同じように、オイル中の粒子が凝集していることに起因している。放電加工油(Discharge oil)や図5-24(b)に示したトランス油(Transformer oil)がその例としてあげられよう。このような系では、DVL0理論¹⁸⁾によれば電荷担体による粒子界面上で電気シールド効果は弱く、ELの静電気力が粒子に十分に作用するため、ELフィルターの濾過効率を高めると考えられる。

5. 6 結言

極細ポリプロピレン不織布をエレクトレット化して超高性能フィルターへの利用の可能性を検討し、ガラスフィルターと比べて、低圧力損失で高捕集効率を達成できることを明らかにした¹⁹⁾。高性能捕集効果の発揮は繊維表面にトラップされた静電荷にあり、その大きさを半理論式により推定した。エレクトレットフィルターを用いた極細ポリプロピレン不織布の機械的捕集効率は、Kirschらがガラスフィルターに用いた理論式を適用すれば推定できることを見出した。

エレクトレットフィルターの耐久性を温度と湿度を変えて検討し、通常のフィルター条件で、十分に使用できる見通しを得た。また、エレクトレットフィルターの耐熱性は熱刺激電流曲線と相関があることを指摘した。長期の粉塵負荷特性は粉塵の粒子径に依存し、粒子径の大きい粉塵JIS-15種の場合、負荷が増加しても高捕集効率を維持する。しかし、粒子径の小さい大気塵の場合、負荷の増加とともに捕集効率が低下し、その後再上昇する特性を示す。これは粉塵負荷とともに起こる静電気捕集効率の低下と機械的捕集効率の上昇との大小関係によることを明らかにした。PPエレクトレットフィルターはこのような特性を示すが、目標捕集効率を満足することから実用上の問題とはならない。融点の高いECTFE不織布を用いたエレクトレットフィルターはPPに比べて熱安定性が高い。しかし、融点の違いほどの耐熱性の差は認められなかった。これは脱分極に影響を与えるポリマーの熱分子運動性が両ポリマーにおいて類似していることによると推定した。これらの結果から、エレクトレットフィルターは低圧力損失で高

捕集効率をもつ超高性能エアークリナーとして使用できることを見出した。

液体中でのエレクトレットフィルターの静電気効果は、低誘電率の有機溶剤および絶縁オイル中で認められた。絶縁オイルでは、焼き付け防止剤、錆止め剤、酸化防止剤などの添加物の影響も受けることを明らかにした。

以上、本章ではエレクトレット不織布の基本的なフィルター性能を説明し、実用化の可能性を明らかにした。

文献

- 1) H.Emi, C.Kanaoka, Y.Otani, T.Ishiguro : Particulate Science and Technology, 5, 161(1987)
- 2) 安藤勝敏, 高橋正矩, 富樫良一, 奥村由治 : 繊維学会誌, 49(6), 323 (1993)
- 3) 安藤勝敏, 菅埜幸治 : 静電気学会誌, 19(5), 388(1995)
- 4) 安藤勝敏, 奥村由治 : 静電気学会誌, 19(2), 159(1995)
- 5) 井上敏, 小谷正雄, 玉虫文一, 富山小太郎 : "理化学辞典", 岩波書店, p.1398(1953)
- 6) 特公昭62-2021(東レ)
- 7) 江見準 : "クリーンルーム技術研修会", 空気清浄協会, p.40(1984)
- 8) 江見準 : "応用エアロゾル工学"(高橋幹二編), 養賢堂, p.175(1984)
- 9) A.A.Kirsch, I.B.Stechkina and N.A.Fuchs : Aerosol Sci., 6, 119 (1975)
- 10) A.A.Kirsch, I.B.Stechkina and N.A.Fuchs : Aerosol Sci., 5, 39(1974)
- 11) 江見準, 金岡千嘉男, 大谷吉生 : "エアロゾル科学技術討論会要旨集", エアロゾル学会, p.226(1985)
- 12) R.C.Brown : J.Aerosol Sci., 12(4), 349(1981)
- 13) 3M Technical Data on Filtrete Type G Filter Media(1982)
- 14) 早川一也 : "第3回エアロゾル科学・技術研究討論会要旨集", エアロゾル学会, p.152(1985)
- 15) 高松俊昭, 深田栄一 : 高分子化学, 29(327), 505(1972)

- 16) 比野太郎：電気学会誌,96(2),109(1975)
- 17) 有機合成化学協会：“溶剤ポケットブック”,オーム社,p.251(1967)
- 18) D.J.Shaw：“Introduction to colloid and surface chemistry”,
Butterworth SL,p.183(1980)
- 19) 安藤勝敏：紙パルプ技術タイムス,10,p.35(1987)

第 6 章 結論

エレクトレットフィルターは低圧力損失で高捕集効率をもつことから、近年工業的に注目されている。本論文は、エレクトレット不織布の帯電機構とフィルター特性を解明することを目的とした。

第 1 章では、エレクトレットフィルターに関する従来の研究、本論文の研究目的、および概要を述べた。

第 2 章では、エレクトレット原理である生成機構と生成法を詳述し、測定法の基礎と具体的な測定方法を解説した。そして、各種のエレクトレット生成機構と本論文で取り扱う電荷注入機構との関係を述べた。

まず、エレクトレット生成法の概要を述べ、電荷注入による繊維エレクトレット製法を説明した。特に、シートエレクトレット製法との機構の相違を明らかにした。具体的な測定は、電荷図形、熱刺激電流、表面電位、表面電荷密度、印加時の電圧・電流、逆電離放電の各測定法の利用によることを示した。電荷図形は表面の帯電分布を解析する手段であり、従来用いられた方法では鮮明な図形が描けなかったので、電磁石でトナーを付着させる新しい方法を考案し、鮮明な電荷図形を描くことに成功した。表面電位測定は、非接触法でかつエレクトレット不織布の表面電荷に影響を与えずに測定できる有効な方法で、電荷図形との併用により表面および内部の電荷の分布状態を正確に知ることができる。表面電荷密度測定は、静電誘導原理に基づく測定方法で、測定面積が広く全体的な電荷状態を知る上で有用な方法である。この測定方法は液体を含浸させた試料系でも測定することができ、液体中での試料の外部電界も測定可能である。電圧・電流測定および逆電離放電波形測定は、エレクトレット化を行う際に必要なコロナ荷電時の電圧・電流特性と不織布層内に起こる逆電離放電の波形を求める方法である。以上、エレクトレット電荷測定の各項について説明を行った。

第 3 章では、PP 繊維中にトラップされる電荷トラップの実体を検討した。PP 繊維は長鎖状分子の集合体であり、結晶相と非晶相とからなる複雑な高次繊維構造をもち、この繊維中には各種の添加物を含有している。さらに、繊維表面に極性基を有する場合もあり、その電荷トラップ機構は複雑になる。このため、試料にコロナ荷電によって十分にキャリアを電荷

トラップさせて、トラップからのキャリアの熱的解放による熱刺激電流を解析した。その結果、電荷トラップされる領域がPP繊維構造中のsmectic結晶、単斜晶系結晶と非晶部との境界領域に存在し、また介在する添加物も電荷トラップの原因となる。PP繊維表面に導入された極性基は表面抵抗率を低下させ、電荷トラップを消失させることも明らかになった。PP繊維の外に、耐熱性のあるECTFE繊維について同様の検討を試み、無極性ポリマーであるECTFE繊維もPPと同様な電荷トラップ機構をもつことを示した。

第4章では、PP不織布をコロナ荷電によりエレクトレット化する際にあらわれる帯電挙動、および帯電後の特性をマクロな観点から解析した。コロナ荷電は不織布表面に電荷を蓄積し、電界強度が空気の絶縁破壊強度の値以上に達すると、薄膜では見られなかった逆電離放電が不織布表層にあらわれることを初めて見出した。さらに、この逆電離放電波形は印加極性によって異なり、負印加ではトリッチェルパルスから無パルスコロナに変化し、正印加では無パルスコロナ放電を示した。このように逆電離現象によって、蓄積電荷が消失して反対電荷が現れ、ヘテロ電荷を形成する。不織布表面は電荷図形によって検討を行った結果、マクロな状態ではヘテロ電荷を示し、ミクロな状態では、ヘテロ電荷とホモ電荷が混在し、両電荷の境界領域には中立空帯も存在することを見出した。電荷図形は印加される極性によって図形が異なり、負印加の場合には細長いストリーマモードを示し、正印加の場合にはドット状のグローモードである。これらは印加電圧と大いに関係があり、電圧が高くなると放電密度、放電面積共に大きくなった。逆電離放電の開始条件を表面電荷密度の測定から推定し、平行平板電極から求められる絶縁破壊強度と一致することを見出した。

不織布の厚さは逆電離放電状態に影響を与え、試料が厚い場合には絶縁破壊点の数が減少し、放電回数、放電面積も少なくなる。この厚い不織布の電荷トラップはTSC測定で低温部に多く、不安定な電荷であることを指摘した。最後に、逆電離放電現象が不織布内部にどのような影響を与えるかを積層不織布を用いて検討し、不織布の荷電側の表層で大きな逆電離放電が認められ、内層では少なくなることを見出した。このような特性はフィルター性能にも大きく影響する。以上の結果にもとづき、不織布の帯

電機構のモデルを提案した。

第5章では、PPの極細繊維からなる不織布をエレクトレット化して、超高性能フィルターへの適用の可能性を、ガラスフィルターとの比較検討により明らかにした。エレクトレットフィルターは、機械的捕集効率と静電気捕集効率とを組み合わせるとガラスフィルターの捕集効率を達成しようとするもので、表面電荷密度を大きくすれば十分目標に達することが明らかとなった。エレクトレットフィルターの機械的捕集効率はKirschらの理論式で推定でき、単一繊維捕集効率から繊維表面電荷密度が推定できる。この方法により、PP不織布はエレクトレット化により、PPフィルムと同様の表面電荷密度が得られることを明らかにした。フィルターの耐久性として、所定の温度、湿度中での粉塵捕集効率の経日変化を調べ、高性能フィルターとして十分使用できることを実験的に解明した。さらに、融点の高いECTFEフィルターについても検討し、耐熱性をもつエレクトレットフィルターの開発の可能性を検討したが、PPに比べて融点差ほどの耐熱性の差は得られなかった。

最後に、今まで十分検討されていない液体中でのエレクトレットフィルターの静電気捕集効果を調査し、PPエレクトレット不織布は液体中でも有効に作用することを明らかにした。エレクトレットフィルターの液体中での電界強度は比誘電率に逆比例することが知られている。そこで、比誘電率の異なる有機溶剤と絶縁オイル中でのエレクトレット静電気捕集効率を検討し、比誘電率と捕集効率との間に相関性を見出した。静電気捕集効率は比誘電率のみでなく、液体中に介在する粒子の粒子径、液体の粘度、および液体中に介在する添加物によっても影響を受ける。特に、液体中の界面活性剤のような添加物はエレクトレットフィルターの外部電界強度と大いに関連のあることが認められた。

以上、本研究では極細繊維を用いたエレクトレット不織布の電荷トラップ、帯電機構、フィルター性能を明らかにした。本研究により得られた成果は今後のエレクトレット不織布の技術的発展に貢献するものとして期待できる。応用例として提案した超高性能フィルターは、世界で初めてガラスフィルターと異なった発想で作られたものであり、低圧力損失の省エネフィルターとして有用と考えられる。現在、ガラス繊維によるフィルター

製法は環境衛生障害が問題視されおり、これに替わる新しいタイプの超高性能フィルターとして将来が期待できる。このエレクトレットフィルターは“トレミクロン”の商標で東レ株式会社から発売され、実用に供されていることを付記する。

今後の課題

エレクトレット不織布を一層普及させるには、ユーザーの信頼性を得る必要がある。これには耐久性のデータ蓄積が重要である。長期間の耐薬品性、耐ガス性、耐候性、耐熱性、耐湿度性などである。また、粒径の異なる各種粒子について粉塵負荷と長期間の捕集効率との関係なども明らかにする必要がある。今後これらの点が明らかになり、ユーザーの信頼が得られれば、優れた性能から格段の用途の拡大が期待できる。

記号表

2 章

2. 3. 1 熱刺激電流特性

- b : 昇温速度 [$K \cdot s^{-1}$]
- d : 試料厚さ [m]
- E : 電界 [$N \cdot C^{-1}$]
- E_t : 電子の活性化エネルギー [eV]
- H : 双極子の活性化エネルギー [eV]
- J : 電流 [A]
- J_m : 最大電流 [A]
- N_t : 禁止帯での有効状態密度 [$un \cdot m^{-3}$]
- N_c : 伝導帯での有効状態密度 [$un \cdot m^{-3}$]
- n_t : トラップ電子密度 [$un \cdot m^{-3}$]
- n_c : 伝導電子密度 [$un \cdot m^{-3}$]
- n_0 : $t=0$ でのトラップ電子密度 [$un \cdot m^{-3}$]
- k : ボルツマン定数 [JK^{-1}]
- G : 双極子の配向分極 [$C \cdot m^{-2}$]
- G_0 : $T=T_0$ の時の双極子の配向分極 [$C \cdot m^{-2}$]
- S : トラップの電子捕獲断面積 [m^2]
- t : 昇温時間 [s]
- T : 絶対温度 [K]
- T_m : 最大電流を示す絶対温度 [K]
- x : 表面からのトラップ電子の距離 [m]
- v : 伝導電子の熱速度 [$m \cdot s^{-1}$]
- T_0 : $t=0$ での温度 [K]
- Z : 双極子密度 [$C \cdot m^{-1}$]
- μ : 伝導電子の移動度 [$m^2 s^{-1} V^{-1}$]
- q : 電子の電荷量 [C]
- ρ : 双極子モーメント [$C \cdot m$]
- τ : 緩和時間 [s]

τ_0 : $T=T_0$ の時の緩和時間[s]

2. 3. 2 エア-フィルター特性

A : フィルター断面積 [m^2]

B : 繊維前方の捕集可能幅 [m]

C_0 : カニンガムの補正係数 [-]

d_f : 繊維径 [m]

d_p : 粒子径 [m]

D : 粒子の分子拡散係数 [$m^2 \cdot s^{-1}$]

E_f : フィルター捕集効率 [-]

E_f^r : 実フィルター捕集効率 [-]

f : ファンモデルフィルタ

h : 水力学因子 [-]

h_K : 桑原の水力学因子 [-]

I : フィルター単位体積中の繊維の全長 [m]

K_n : クヌーセン数 [-]

K_c : クーロン力による無次元パラメーター

K_{IN} : 誘起力による無次元パラメーター

L : フィルター厚さ [m]

Δx : フィルター微小厚さ [m]

x : フィルター表面からの距離 [m]

n : 粒子濃度 [$un \cdot m^{-3}$]

n_i : 粒子入口濃度 [$un \cdot m^{-3}$]

n_e : 粒子出口濃度 [$un \cdot m^{-3}$]

P_e : ペクレ数 [-]

ΔP_f^f : ファンモデルフィルタの圧力損失

ΔP_f^r : 実フィルタの圧力損失

q_f : 繊維のもつ電荷量 [$C \cdot m^{-1}$]

q_p : 粒子のもつ電荷量 [C]

R : さえぎり [-]

u : 空塔速度 [$m \cdot s^{-1}$]

- u_0 : 層内速度 [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
 α : フィルター充填率 [-]
 η : 単一繊維捕集効率 [-]
 η^f : ファンモデルフィルタの単一繊維捕集効率 [-]
 η_{DR}^f : ファンモデルフィルタの単一繊維拡散さえぎり捕集効率 [-]
 η_D^f : ファンモデルフィルタの単一繊維拡散捕集効率 [-]
 η_R^f : ファンモデルフィルタの単一繊維さえぎり捕集効率 [-]
 η_c : クーロン力による単一繊維静電気捕集効率 [-]
 η_{IN} : 誘起力による単一繊維静電気捕集効率 [-]
 ν : 空気の粘度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
 λ : 空気の平均自由行程 [m]
 ϵ_0 : 真空誘電率 [$8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$]
 ϵ_{rp} : 粒子の比誘電率 [-]
 σ : 繊維径分散 [-]
 δ : 充填不均一性 [-]

後 記

本論文の各章について、次のように発表した。

第 1 章

「高機能フィルター用不織布の動向」

安藤勝敏：繊維学会誌,45(9),398-402(1989)

第 2 章

「エレクトレット繊維」

安藤勝敏：繊維学会誌,47(6),344-346(1991)

「電荷図形作成法」

安藤勝敏,近藤五郎：特開平6-82503

第 3 章

「ポリプロピレン繊維中にトラップされたキャリアの熱刺激電流」

安藤勝敏,近藤五郎：高分子論文集,51(12),795-799(1994)

「エレクトレット不織布の添加物が熱刺激電流に与える影響」

安藤勝敏,近藤五郎：繊維学会誌,51(4),164-168(1995)

「プラズマ処理したポリプロピレン不織布のエレクトレット特性」

安藤勝敏,近藤五郎：繊維学会誌,51(5),240-244(1995)

「コロナ荷電によるクロロフルオロエチレン-エチレン共重合体エレクトレット
不織布の帯電特性」

安藤勝敏,近藤五郎,菅埜幸治：繊維機械学会誌,48(12),57-60(1995)

特許出願 3 件（詳細別紙）

第 4 章

「エレクトレットポリプロピレン不織布の帯電特性」

安藤勝敏,近藤五郎：静電気学会誌,18(2),119-127(1994)

「不織布厚みがエレクトレット帯電特性に与える影響」

安藤勝敏,近藤五郎：静電気学会誌,18(5),444-448(1994)

「逆電離放電が不織布内部のエレクトレット帯電特性に与える影響」

安藤勝敏,近藤五郎：高分子論文集,52(11),723-726(1995)

「コロナ荷電時の不織布の逆電離開始条件」

安藤勝敏,近藤五郎:繊維学会誌投稿中。

「エレクトレット・フィルター」

安藤勝敏:静電気学会研究会講演(1993)

特許出願 60件(詳細別紙)

第5章

「極細繊維ポリプロピレン不織布を用いたエレクトレットフィルターの特性」

安藤勝敏,高橋正矩,富樫良一,奥村由治:繊維学会誌,49(6),323-330(1993)

「液体中のエレクトレットフィルタの静電気捕集効果」

安藤勝敏,奥村由治:静電気学会誌,19(2),158-161(1995)

「ECTFE不織布を用いたエレクトレットフィルタの静電気捕集効果」

安藤勝敏,菅埜幸治:静電気学会誌,19(5),388-391(1995)

「電石不織布“トレミクロン”の開発」

安藤勝敏:”繊維学会ニューテック’88講演要旨集”,繊維学会,p.14(1988)

「高性能エレクトレットフィルタの特性」

安藤勝敏,高橋正矩,富樫良一,奥村由治:”空気清浄とコンタミネーション
コントロール研究大会要旨集”,空気清浄協会,209(1990)

「Properties of electret filter with low pressure drop and high
collection efficiency」

K.Ando,M.Takahashi,R.Togashi,Y.Okumura:3rd International Aerosol
Conference, p702(1990)

「Synthetic electret filter media for HEPA filtration」

K. Ando:INDA's Filtration Conference,p.139(1991)

「Recent clean air research at Toray」

K. Ando:2nd Annual TANDEC Conference,p.1(1992)

特許出願 30件(詳細別紙)

第6章

東レ株式会社:”トレミクロン”カタログ

特許公告リスト 32件（基本特許 6件、応用特許 26件）

特許番号	出願日	発明者	名称
「基本特許」			
1. 特公平4-8539	S59.10.24	安藤ら	「エレクトレット繊維シート及び製造方法」
2. 特公平5-61384	S60.01.30	安藤ら	「エレクトレット繊維シート及びその構造体」
3. 特公平3-54620	S60.03.15	安藤	「エレクトレット不織布」
4. 特公平4-7243	S60.05.15	安藤	「高性能フィルターエレメント」
5. 特公平4-39217	S61.02.24	安藤	「積層エレクトレット繊維状シート」
6. 特公平4-42812	S62.05.12	安藤ら	「耐熱性エレクトレット材料」
「応用特許」			
1. 特公平4-78743	S57.04.19	安藤ら	「マイクロフィルター用積層不織布及び製法」
2. 特公平4-7242	S60.02.06	安藤	「吸塵ワイパー」
3. 特公昭63-52149	S60.04.04	安藤ら	「エレクトレット繊維シートの製造方法」
4. 特公平3-49715	S60.04.30	安藤	「健康ふとん」
5. 特公平5-33068	S60.05.29	安藤	「マスク」
6. 特公平2-20750	S60.06.19	安藤ら	「エレクトレット繊維シートの製造方法」
7. 特公平4-73605	S60.07.24	安藤ら	「エレクトレット織編物」
8. 特公平6-60462	S60.09.02	安藤	「エレクトレット布帛の製造方法」
9. 特公平3-1045	S60.10.14	安藤	「エレクトレット繊維シート及び製造方法」
10. 特公平4-13845	S60.11.27	安藤	「エレクトレット繊維シートの製造方法」
11. 特公平5-10962	S61.01.09	安藤	「フィルター」
12. 特公平3-1046	S61.02.24	安藤	「積層エレクトレットフィルタ」
13. 特公平4-35205	S61.03.12	安藤	「掃除機フィルタ」
14. 特公平3-2692	S61.03.26	安藤ら	「防塵衣」
15. 特公平5-15485	S61.04.10	安藤	「フィルター」
16. 特公平1-40141	S61.05.09	安藤	「不織布の製造方法」
17. 特公平3-54532	S61.06.06	安藤	「植物の接木方法」
18. 特公平4-39218	S61.09.03	安藤ら	「エレクトレットシートの製法及び製造装置」
19. 特公平4-36724	S61.11.05	安藤	「エレクトレットフィルタエレメント」
20. 特公平3-61789	S62.12.23	安藤	「不織布成型体とその製造方法」
21. 特公平4-29761	S63.01.04	安藤	「作業衣」
22. 特公平4-4736	S63.04.20	安藤ら	「エレクトレットシート製法及び製造装置」
23. 特公平4-31951	S63.09.08	安藤ら	「包装材」
24. 特公平5-761685	H1.04.03	安藤ら	「エレクトレットシートの製造方法と装置」
25. 特公平6-2977	H1.04.20	安藤ら	「メルトブロー不織布の製造方法」
26. 特公平4-7743	H1.08.03	安藤ら	「マイクロフィルター用積層不織布の製造方法」

特許公開リスト 62件

特許番号	出願日	発明者	名称
1. 特開昭61-185668	S60.02.06	安藤	「自己付着性シート素材の製造法」
2. 特開昭61-204052	S60.03.08	安藤	「新規濾過特性を有するエアークリナー」
3. 特開昭61-155046	S60.03.15	安藤	「エレクトレットフィルタエレメント」
4. 特開昭61-282471	S60.06.07	安藤ら	「エレクトレット繊維シートの製造方法」
5. 特開昭62-5626	S60.07.02	安藤ら	「エレクトレット繊維シートの製造方法」
6. 特開昭62-7110	S60.07.03	安藤	「制電性エレクトレットの製造方法」
7. 特開昭62-33846	S60.08.06	安藤	「ポリプロピレンエレクトレット網織物」
8. 特開昭62-104957	S60.08.06	安藤	「エレクトレットメルトブロー不織布の製法」
9. 特開昭62-97905	S60.10.18	安藤	「マスク付きヘルメット」1,
10. 特開昭62-104957	S60.10.29	安藤	「エレクトレットメルトブロー不織布の製法」
11. 特開昭62-104959	S60.11.01	安藤ら	「エレクトレットシートの製造方法」
12. 特開昭62-122746	S60.11.25	安藤ら	「金属薄膜積層繊維シート及び製造方法」
13. 特開昭62-229818	S61.03.14	安藤	「防塵用副資材」
14. 特開昭62-268568	S61.05.19	安藤	「医療用エレクトレットシート」
15. 特開昭62-282077	S61.05.29	安藤	「抗菌性エレクトレット繊維シート」
16. 特開昭62-287280	S61.06.06	安藤	「クリーニング方法と装置」
17. 特開昭63-5375	S61.06.25	安藤ら	「クリーニング方法」
18. 特開昭63-18385	S61.07.10	安藤	「複写機、静電プリンタフィルターエレメント」
19. 特開昭63-54175	S61.08.26	安藤	「サポーター」
20. 特開昭63-141310	S61.12.03	安藤	「エレクトレットシートと製法」
21. 特開昭63-143804	S61.12.08	安藤ら	「エレクトレット積層繊維シート及び製法」
22. 特開昭63-108797	S62.01.06	安藤	「黒板拭き」
23. 特開昭63-248624	S62.03.30	安藤ら	「保存対象生鮮物のほ保存方法」
24. 特開昭63-228012	S62.05.19	安藤ら	「エレクトレット繊維シートの製造法」
25. 特開昭63-315655	S62.06.16	安藤ら	「ポリフェニレンサルファイド不織布と製法」
26. 特開平1-18421	S62.07.10	安藤ら	「ポリ芳香族サルファイドエレクトレット」
27. 特開平1-147822	S62.12.03	安藤ら	「エレクトレット複合布帛」
28. 特開平1-155920	S62.12.10	安藤ら	「フィルターエレメント」
29. 特開平1-164411	S62.12.18	安藤ら	「機能性エレクトレット材」
30. 特開平1-168364	S62.12.24	安藤ら	「濾過方法」
31. 特開平1-180213	S63.01.08	安藤ら	「フィルターエレメント」
32. 特開平1-187918	S63.01.22	安藤ら	「機能性エレクトレット材の製造方法」
33. 特開平1-191408	S63.01.26	安藤ら	「機能性エレクトレット材の製造方法」
34. 特開平1-221233	S63.03.01	安藤ら	「優れた成型性を有する不織布材」
35. 特開平1-224021	S63.03.02	安藤ら	「フィルターエレメント」

特許番号	出願日	発明者	名 称
37. 特開平1-272856	S63.04.28	安藤ら	「簡易なクリーンルーム、クリーンボックス」
38. 特開平1-287914	S63.05.13	安藤ら	「エレクトレット材料」
39. 特開平1-298276	S63.05.24	安藤ら	「エレクトレット繊維および製造方法」
40. 特開平2-61101	S63.08.24	安藤ら	「理髪ネック巻き付け帯状体」
41. 特開平2-68371	S63.09.01	安藤ら	「エレクトレット不織布積層体の製造方法」
42. 特開平2-104765	S63.10.11	安藤ら	「エレクトレット不織布の製造方法」
43. 特開平2-106336	S63.10.14	安藤ら	「包装材」
44. 特開平2-109881	S63.10.14	安藤ら	「包装方法及び包装材」
45. 特開平1-280007	S63.11.10	安藤ら	「防塵用の帽子」
46. 特開平2-234967	H1.03.03	安藤ら	「不織布およびその製造方法」
47. 特開平2-234965	H1.03.07	安藤ら	「不織布」
48. 特開平2-271607	H1.04.13	安藤ら	「エレクトレット材料及び製造方法」
49. 特開平2-197110	H1.05.26	安藤ら	「エレクトレットメルトブロー不織布の製法」
50. 特開平3-45768	H1.07.10	安藤ら	「メルトブロー不織布とその製造方法」
51. 特開平3-71829	H1.08.10	安藤ら	「不織布構造体の製造方法」
52. 特開平3-105907	H1.09.19	安藤ら	「エレクトレット商品の再エレクトレット化法」
53. 特開平3-297334	H2.04.13	安藤ら	「果実、野菜、草花育成カバー材」
54. 特開平4-50353	H2.06.08	安藤ら	「メルトブロー不織布」
55. 特開平4-45813	H2.06.08	安藤ら	「フィルターユニット」
56. 特開平5-64713	H3.03.16	安藤ら	「滴下性フィルターを用いた空気清浄システム」
57. 特開平5-190389	H4.01.08	安藤ら	「抗菌性エレクトレット材料」
58. 特開平5-226187	H4.09.01	安藤ら	「エレクトレット布帛」
59. 特開平5-89125	H4.05.06	安藤ら	「エレクトレット複合ワイパー」
60. 特開平5-321115	H4.05.18	安藤ら	「積層不織布及びその製造方法」
61. 特開平6-18445	H4.06.30	安藤ら	「ピンホール検出装置」
62. 特開平6-82503	H4.09.04	安藤ら	「電荷図の作成方法」

計 94件

謝 辞

本研究をまとめるにあたり、ご懇切なるご指導を賜りました名古屋工業大学工学部、高橋清久教授、日比貞雄教授、並びに原川和久名誉教授、前田松夫名誉教授に衷心より感謝の意を表します。

また、本論文をご査読頂き、貴重なるご教示を賜りました名古屋工業大学工学部、結城康夫教授、辻田義治教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の熱刺激電流測定の実行と結果の解析にあたり、ご親切なご指導を賜りました元滋賀大学、真藤公雄教授（現 滋賀医科大学教授）に深く感謝の意を表します。またエアフィルター測定法に関して、ご親切なご指導を賜りました金沢大学工学部 江見準教授並びに江見教室の皆様に厚くお礼申し上げます。

本研究に必要なポリマーを供給して頂きました三井東圧化学（株）の下村敏之氏、井上武夫氏、杉本隆一氏、隅岡俊浩氏、イメージインテンシファイアの測定に協力頂きました浜松ホトニクス（株）の高田浩美氏、吉田治正氏、またX線解析に協力頂きました東レリサーチセンターの皆様に感謝致します。

最後に、本研究を遂行するにあたりご支援頂きました東レ株式会社繊維研究所、菊池良和様（元富士ゼロックス取締役）、川口達夫様（元東レリサーチセンター社長）、岡本三宣様（東レ常務理事）、樋口富壮様（現繊維研究所所長）に感謝すると共に、共同で本研究を遂行して頂きました同研究所 近藤五郎氏、富樫良一氏、奥村由治氏、菅埜幸治氏、高橋正矩氏、西浦栄一氏、藤居建夫氏に感謝の意を表します。最後に、論文作成に多大の理解と支援をしてくれた妻、智世子と娘、未紀に心から感謝します。

1996年

安藤勝敏