

コロナ荷電した延伸および熱処理ポリテトラフルオロエチレンフィルムの熱刺激脱分極電流

高松俊昭*, 小川栄一*, 深田栄一*

(1981年4月21日受理)

The Influence of Elongation and Annealing on Thermally Stimulated Depolarization Current of Corona Charged Polytetrafluoroethylene Films

T. TAKAMATSU,* E. OGAWA* and E. FUKADA*

(Received April 21, 1981)

Thermal stability of surface charge and thermally stimulated depolarization current (TSDC) were measured for polytetrafluoroethylene films annealed at various temperatures after uniaxial elongation in various ratios and charged by corona discharge. The thermal stability of surface charge and peak temperature of TSDC decreased with increasing degree of elongation. Depolarization charge and activation energy (trap depth) increased with increasing degree of elongation and annealing temperature. From these results, it was concluded that charge traps are created by elongation and stabilized by annealing.

1. はじめに

最近, ポリマエレクトレットを音響素子や医用材料として利用することが盛んである¹⁾. そのため, エレクトレットの表面電荷を安定化する試みがいろいろなされている²⁻⁴⁾. エレクトレット材料にはポリテトラフルオロエチレン (PTFE), FEP-PTFE, ポリプロピレンおよびポリエステルなどが用いられているが, 同じ材料でもエレクトレットの作製法やあと処理によって表面電荷の熱安定性が異なることが多い.

われわれは PTFE フィルムにコロナ荷電と熱処理を繰り返して行なうことにより表面電荷の熱安定性が向上することを報告した⁵⁾. この報告は PTFE フィルムを一軸延伸および熱処理したあとコロナ荷電し, それらの表面電荷の温度依存性と熱刺激脱分極電流 (TSDC と略記) を測定し, 延伸に伴う電荷トラップの増加や深さの変化について検討を行なったものである.

2. 実 験

試料は日東電工(株)より提供された厚さ 50 μm の PTFE フィルムである. 長さ 4 cm, 幅 3 cm にフィルムを切り取り, 長さ方向の両端を一軸延伸器に固定し, 室

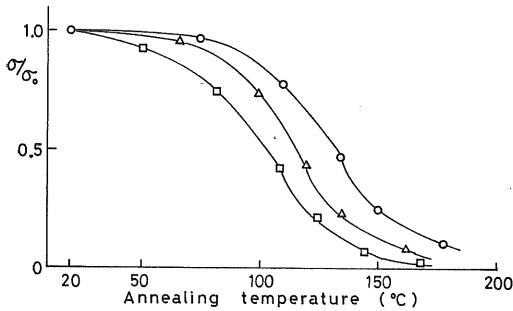
温で, 2, 3, 4 および 5 倍延伸した. その後, 自然収縮を防ぐために緊張状態で 70, 100, 150 または 190°C の温度で 30 分間熱処理を行なった. フィルムの厚さはそれぞれの延伸倍率に対し, 46, 40, 34 および 30 μm に減少した.

いずれのフィルムも 2 cm 平方の大きさに切り取り, 3 cm 平方の金属板上に乗せ固定した. この金属板をアースし, フィルム表面の垂直上方 10 mm の位置に針状電極を支持し室温で両極間に 9 kV の直流電圧を 30 秒間印加しコロナ放電でフィルム面を荷電した. その後, フィルム表面に堆積した不安定な電荷を除くためにフィルムの両面を短絡した. これらのフィルムを開放状態で種々の温度で 30 分加熱したあと室温に冷やし, それらの表面電荷を静電誘導法で測定した. また荷電フィルムの表面から垂直上方 1 mm はなれた位置に電極を固定し, 非接触電極法で熱刺激脱分極電流 (TSDC) を測定した. 昇温速度は 4°C/min であった.

3. 結果および考察

図 1 は, 未延伸試料と 3 倍および 5 倍に一軸延伸した試料にコロナ荷電し種々の温度で 30 分間熱処理したあとの表面電荷比 (σ/σ_0) と熱処理温度の関係を示す. ここで σ_0 は熱処理前の表面電荷量, σ は熱処理後の表面電荷量である. 延伸試料の表面電荷の熱安定性は, 未延伸試料のそれに比べて低下している. 延伸によってポリマ

* 理化学研究所 (351 和光市広沢 2-1)
Institute of Physical and Chemical Research, 1,
Hirosawa 2-chome, Wako, 351 Japan



σ_0 : the initial surface charge,
 σ : the residual surface charge after annealing.
 Degree of elongation: unelongated (○), ×3 (△),
 ×5 (□).

図1 コロナ荷電した延伸ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルムの熱処理温度と表面電荷比(σ/σ_0) の関係

Fig. 1 Relationship between annealing temperature and surface charge, σ/σ_0 , for elongated and corona charged polytetrafluoroethylene (PTFE) films.

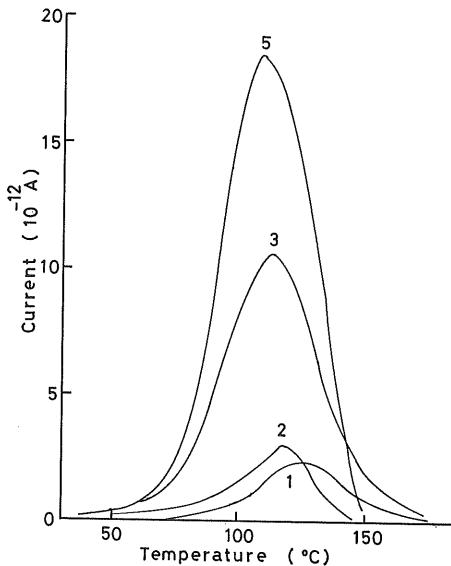


図2 延伸後、コロナ荷電した PTFE フィルムの熱刺激脱分極電流 (TSDC) 曲線 (曲線上の数値は延伸倍率を示す)

Fig. 2 Thermally stimulated depolarization current (TSDC) curves for elongated and corona charged PTFE film. Numbers on the curves indicate the degree of elongation.

の分子鎖が引き伸ばされ、分子間や結晶内に不安定な空隙や欠陥が生成するためと考えられる⁶⁾。これらの空隙や欠陥部分は電荷のトラップとして働くが、それらのトラップの深さは浅く熱的には不安定なものであろう。

図2は室温で未延伸試料、2、3および5倍延伸した

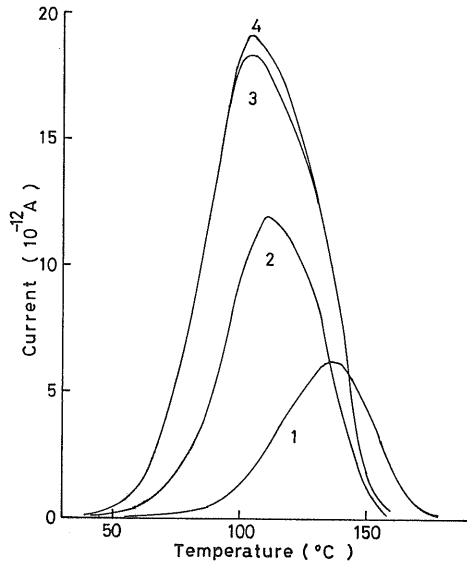


図3 延伸後、150°C で熱処理したあとコロナ荷電した PTFE フィルムの TSDC 曲線 (曲線上の数値は延伸倍率を示す)

Fig. 3 The TSDC curves for elongated, annealed at 150°C, and corona charged PTFE films. The numbers indicate the degree of elongation.

フィルムにコロナ荷電したあとの TSDC 曲線を示す。いずれの曲線も脱分極電流は 110 から 150°C の温度域でピークを示している。この電流のピーク値は、延伸倍率の増加に伴い増加してゆくが、そのピーク温度は延伸とともに少し低温に移行してゆく。

図3は延伸後 150°C で1時間熱処理し、さらに室温でコロナ荷電した試料の TSDC 曲線を示す。延伸と 150°C の熱処理を行なった場合の脱分極電流のピーク値はたんに延伸のみの場合(図2)よりは大きい値を示している。

図4は試料を種々の割合に延伸し、一定温度で熱処理したあとコロナ荷電した試料の脱分極電荷量

$$Q_d = \int_0^{\infty} i_d dt$$

を延伸倍率に対してプロットした結果である。ここで i_d は脱分極電流である。 Q_d は延伸倍率および熱処理温度の増加に伴い増加する。

図2および図3で見られるように、120°C 付近に現われる TSDC 曲線のピーク温度は PTFE の準結晶域あるいは中間相の緩和が起こる温度域に対応している⁷⁾。延伸によって PTFE の準結晶域には多くの欠陥が作られ、これらの欠陥部分が電荷のトラップとして働くことが推定される。それゆえ、図4で見られるように延伸とともに Q_d が増加してゆくのは電荷トラップの数が増加してゆくのに対応しており、それらのトラップは比較的浅く

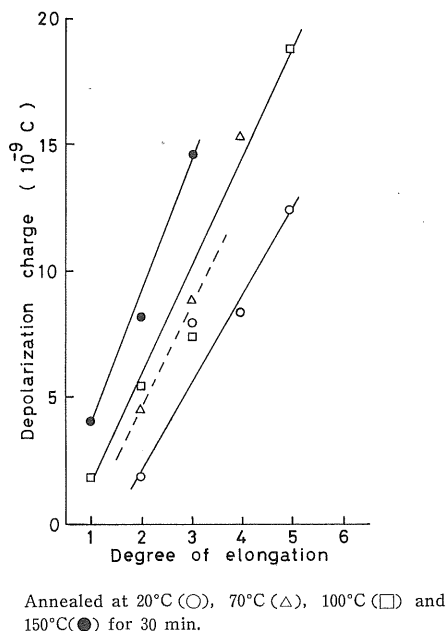


図4 延伸後、熱処理を行ないコロナ荷電した PTFE フィルムの TSDC 曲線より求めた脱分極電荷量と延伸倍率の関係

Fig. 4 Relationship between degree of elongation and depolarization charge obtained from the TSDC of PTFE films.

熱的には不安定なものと考えられる。しかしながら延伸後、準結晶域の緩和温度以上で熱処理すれば結晶化が進み、不安定な浅いトラップは消失し安定な深いトラップが生成されるのであろう。

おのおの TSDC 曲線の初期勾配より求めた見掛けの活性化エネルギーまたはトラップの深さ (ΔE) を延伸倍率および熱処理温度に対してプロットした結果を図5および図6に示した。延伸を行なったフィルムの ΔE の値は、延伸とともに初めは減少し、3倍延伸で最小値を示したあと増加している。これは、3倍延伸で延伸に伴い生成した準結晶域に最も不安定なトラップが生ずることを示すがその理由は明らかではない。

延伸後、150°C 以上の温度で熱処理した ΔE の値は未熱処理試料の ΔE の値よりは増加している(図6)。このことは延伸によって生じた浅いトラップが熱処理によって深いトラップに変化したためと考えられる。

しかしながらトラップの実態は依然として明らかではない。Creswellら⁹⁾はフッ素系樹脂にコロナ放電すると炭素の二重結合 ($>C=C<$) やカーボニル基 ($>C=O$) が生成すると報告している。これらのポリマ表面の化学構造も考慮して電荷トラップの実態をより明らかにしなければならないであろう。

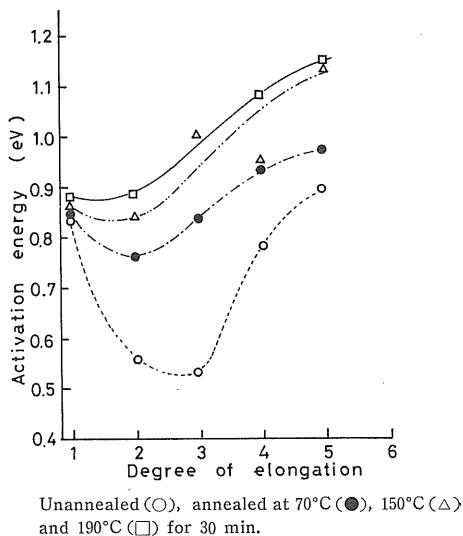


図5 延伸および熱処理後、コロナ荷電した PTFE フィルムの TSDC 曲線より求めた活性化エネルギー (ΔE) と延伸倍率の関係

Fig. 5 Relationship between degree of elongation and activation energy obtained from the TSDC of PTFE films.

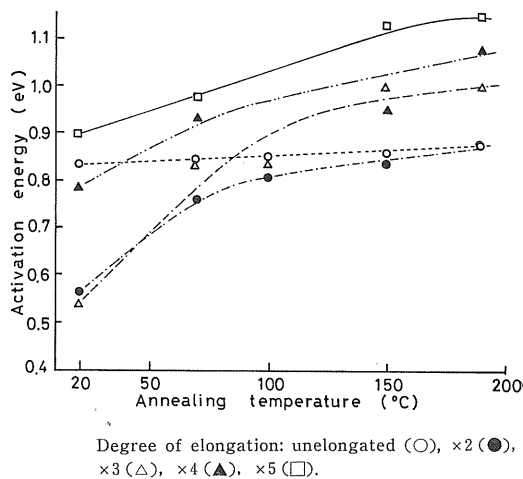


図6 延伸後、コロナ荷電した PTFE フィルムの TSDC 曲線より求めた活性化エネルギー (ΔE) と熱処理温度の関係

Fig. 6 Relationship between annealing temperature and activation energy obtained from the TSDC of PTFE films.

以上のように PTFE フィルムに延伸と熱処理を施したあとコロナ荷電を行なうことにより電荷をより多量に蓄えることが可能であり、かつ熱安定性のよいエレクトレットを作ることができる。

参 考 文 献

- 1) G.M. Sessler, Ed.: *Electrets*, p. 347, Springer-Verlag, Berlin (1980)
- 2) J.v. Turnhout: *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, p. 262, Elsevier, Amsterdam (1975)
- 3) B. Gross, G.M. Sessler and J.E. West: *J. Appl. Phys.*, **47** (1976) 968
- 4) Y. Kodera and T. Toyoda: *Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications*, ed. Y. Wada *et al.*, p. 113, Kodansha (1979)
- 5) 高松俊昭, 小川栄一, 深田栄一: 静電気学会講演論文集 '79, p. 137 (1979)
- 6) S.M. Wecker, J.B. Cohen and T. Davidson: *J. Appl. Phys.*, **45** (1974) 4453
- 7) 和田八三久: 高分子の固体物性, p. 391, 培風館 (1971)
- 8) B.A. Greswell, M.M. Perlman and M.A. Kabayama.: *Dielectric Properties of Polymers*, ed. F.E. Karasz, p. 295, Plenum Press, New York (1972)