

# プラスチックフィルムのコロナ照射による結晶質の折出

## 第 2 報

伊 藤 鎮 小 島 憲 三

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

Shizumi ITO Kenzo KOJIMA

Author had reported already that a crystalloid precipitated from the plastic films by corona radiation and it's form depended on moisture content in air.

This paper shows the process of crystal growth under high electric field by microphotographies and the effect of moisture to recrystallization of the precipitated crystalloid from the specimen by corona radiation.

#### I 結 言

コロナを照射したプラスチックフィルムの表面に、ある結晶物が生成される事は第1報<sup>1)</sup>に述べたが、結晶質の形を針状、菱形状、板状に生成するためには多くの条件が関係する。

とりわけ湿度が大きく作用するらしく、高、低いずれの場合もよい結果が得られなかった。

又空気の流通の多い場合とか密閉した時、80°C、100°Cの如く高温時においても良い結晶は生成されない。なおこれにフィルムの種類と電圧、照射時間を考える必要がある。

以上の関係より、その後の実験には材料はポリカーボネートのフィルムを大気中にて、自然通風状態で一定電圧に対する結晶の生長過程と、結晶質のみ採集して溶解再結晶の実験を試みたので第2報として報告する。

#### II 実 験 方 法

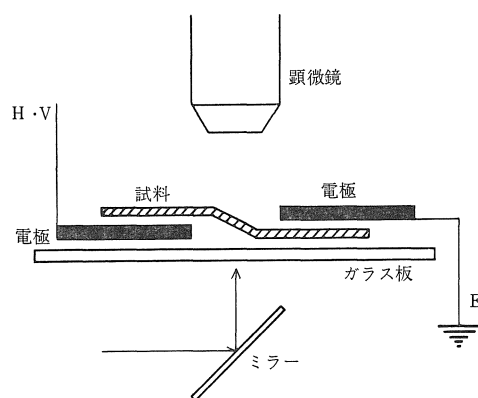
第1図の如く電極を水平にして、0.05mm厚のポリカーボネートを挿入して両極間に5KVの電圧を印加し、適当な時間毎に顕微鏡撮映する。

#### III 結果および考察

##### a) 結晶の生成過程

第2図から第6図までは上記の方法で結晶の生長過程を適当な時間毎に撮ったものである。

第2図は電圧印加後5分経過した時の試料表面の状態で、未だ結晶としては形を整えておらないが、その核ともなるものが発生しつつある。



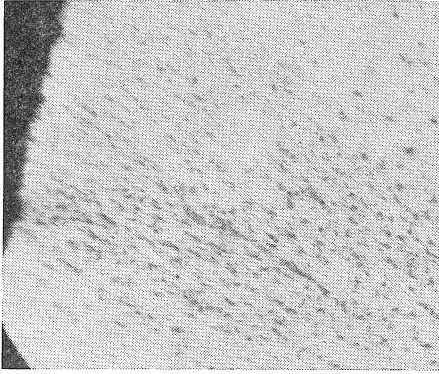
第 1 図



第 2 図 15×10 5 KV 5 min

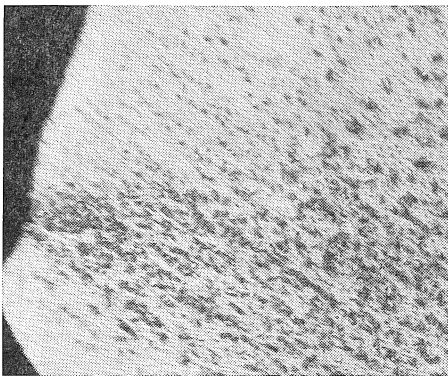
第3図は加電20分経過後を示し、第1図よりかなり生

長しており発生個数も多くなってくる。また、加電後10分前後になると無数の小さい円形の水滴らしいものが発生し、そのうちのいくらかが形を整えて結晶に発達する。小さい円形のものそのまま最後まで円形のままに残るようである。

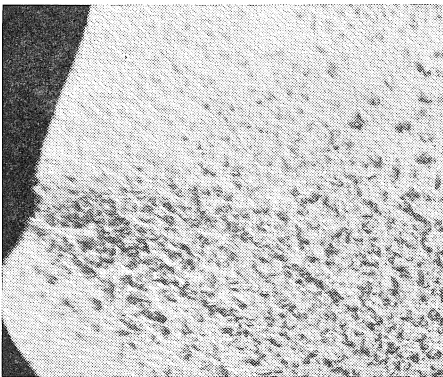


第3図 15×10 5KV 20min

第4図は、印加60分後であり、第3図に比べると核から発達中と思われる結晶の数が、第3図以降40分間にほとんど増加していないことがわかる。しかし生成された結晶は厚さが増加すること即ち、体積的に発達していることが見える。



第4図 15×10 5KV 60min



第5図 15×10 5KV 90min

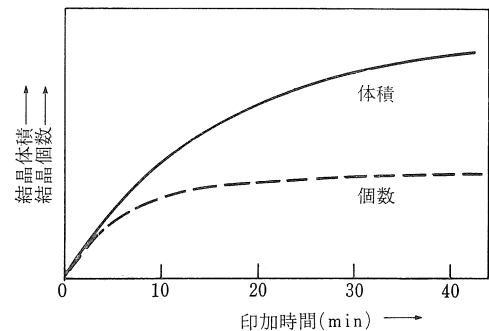
第5図は90分経過後であるが第4図からの変化はほとんどなく、数量的な増加は僅少であるが、結晶個々は形状を整え、体積的にも一層発達している。

第6図は第5図の一部分拡大であって、整った形状と厚さの方向にもよく発達していることがわかる。



第6図 15×40 第5図の一部

以上の顕微鏡観察にもとづいて、結晶の発生、生長を定性的に考えると、加電後10分前後で結晶に発達する核とそうでないものが分たれ、この時結晶の発生個数はほとんど決ってしまい、その後の時間では結晶は体積的に発達することがわかった。これらのことを第7図に概念的に示す。

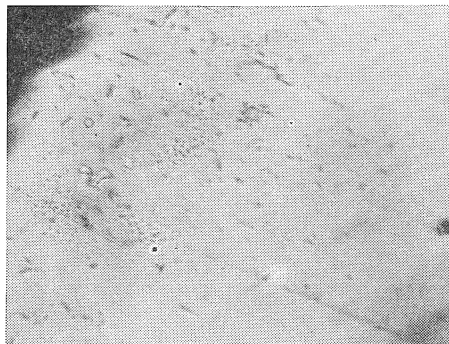


第7図

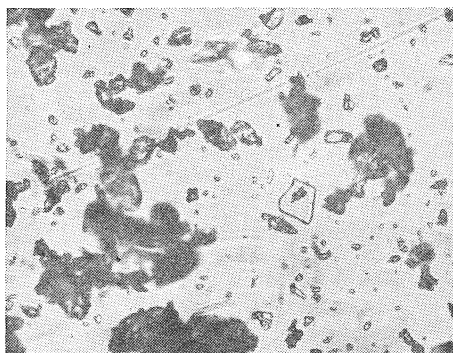
次に前装置を使用して電圧を7KVに上昇した結果を第8～第10図に示す。

加電後5分で結晶が生成されはじめる事は5KVの時と同様であるが、時間の経過ともなう結晶個数の増加が少ない。それと同時にフィルム表面が侵かされて黄色より褐色に変色しはじめる。7KVの場合では5KVの第6図の如く整った結晶は得られず、一定の形状を持たない。これは析出物が結晶を生成する前に、発生オゾンあるいは活性酸素による酸化作用を受け、変質して一定の形状の結晶となり得ないためと考えられ、フィルム表面も酸化のため侵蝕されてゆくものと思われる。

以上のことから、印加電圧が低すぎる場合は分解生成



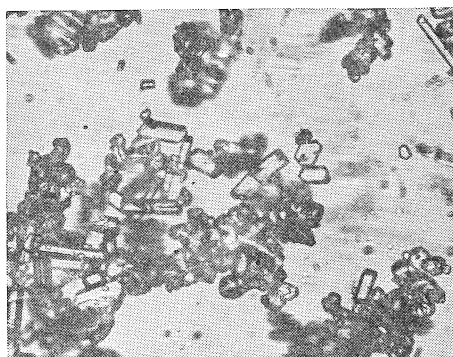
第8図 15×10 7KV 5min



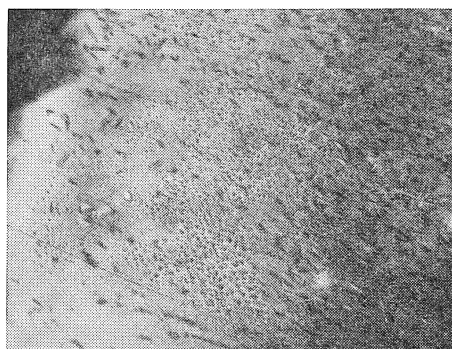
第11図 10×40



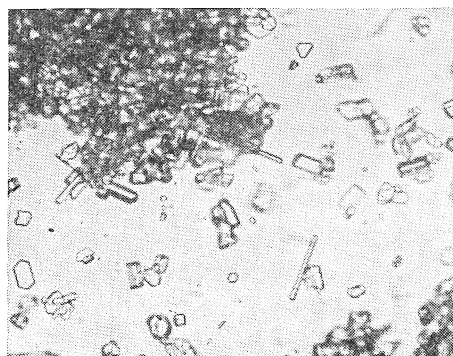
第9図 15×10 7KV 30min



第12図 10×40



第10図 15×10 7KV 60min



第13図 10×40

物は発生せず、高すぎれば分解生成物質の発生はあっても、直ちに酸化されて完全な結晶形は得られないことがわかる。

b) 再結晶における湿度の影響

ポリカーボネートより分解生成された結晶の形状は、第1報写真3、同5又本報告第6図に示してあるが、針状、菱形、板状等は何に因って相異した形になるかを実験してみた。

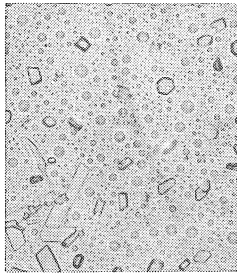
水とアルコールにてフィルム表面の附着物を除き充分乾燥した上加電して結晶質を生成させ、結晶質のみをとり集めたのが第11、12、13図である。

第11図は第12図、13図と共に同一電圧で、加電したものであるが、密閉した装置内であるため、オゾン濃度が高く良い形の結晶は生成されなかった。前掲第10図の場合に相当する。したがって再結晶の実験には使用しない。

第12、13図は自然通風の状態で生成された結晶形で、これをエタノールに溶解して再結晶せしめる。濃度を異にした溶液を硝子板上に滴下して、エタノールの発散にしたがって結晶が生成される。

エタノールの発散と共に濃度が変化して、種々な結晶形が混合しながら、周囲より中心に向かって生成されるこ

と、濃度の異なった溶液から生成される結晶形状などを考えて整理すると第14図の如くなる。



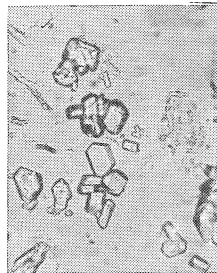
A 10×40



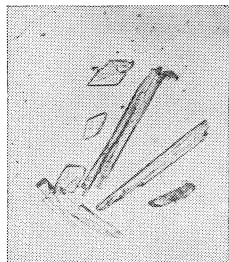
B 10×40



C 10×40



D 10×40



E 10×40

第 14 図

A：再結晶に用いるための結晶をコロナ照射により得たもので、湿度、印加電圧等の条件が適当な場合に常に生成される結晶形である。

B：B以下は再結晶されたもので、これは濃度の高い溶液から析出された結晶で、フィルム上にも稀れに生成されるが、その場合はこれより非常に薄い結晶であってAの左下の結晶がこれに相当する。

C：Bより溶液濃度が少し低い場合で、針状又は棒状晶となる。

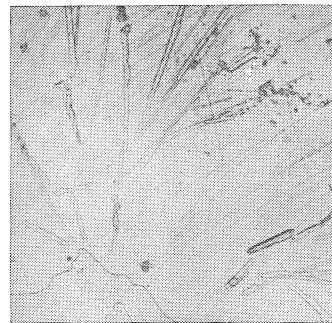
D：濃度が非常に低く、溶液の蒸発最後に現われて非常に速く結晶は完了される。

この場合には結晶は大きく生長する時間がなく、核を中心に多数種々の形状に結晶する。

E：これはDの場合に少量の水分が含まれた時多く発生する菱形の結晶が得られる。

第15図は第14図Aの如き結晶質を生成したフィルムの表面にエタノールを流して一度結晶を溶解せしめ、直ち

にこのフィルム上の空気の流れを止め、長時間かけて結晶を完了した時の結晶形である。各種の形状の結晶はほとんどなく、長い棒状の結晶がよく発達してゐる。



第15図 10×10

第16図はフィルム表面の一部にエタノールを流し、一部は結晶粒を残して、前と同様、空気の流通を遮断したもので、完了までには長時間必要である。左下隅は第14図Aの状態であるがエタノールに溶解された部分は、第15図と同様の形状である。



第16図 10×10

### Ⅲ 結 言

前報<sup>1)</sup>に平行板電極コロナ照射によるプラスチック材料からの結晶質の析出について述べたが、今回は前述第1図の電極構成を用いて一定電界下の結晶の生長過程を観察した。

結果を簡単に要約すると

- (1) 結晶が正常な形で発達するには適当な電界の強さおよび水分が必要となる。
- (2) 結晶質の析出は電圧印加後数分にして認められる。
- (3) 定面積中の結晶の発生個数は加電後10分内外で一定値に達し、長時間加電してもほとんど増加しない。
- (4) 個々の結晶の体積は加電時間に伴って増加する。

乾燥気中でのコロナ照射における試料（ポリカーボネ

ート)は分解ガスの発生により、照射が進むにつれてかなりの重量減少を示す。

高湿度中のコロナ照射試料での長時間におよぶものでは部分的に貫通破壊を生じており着色もはげしいようである。

また赤外線吸収スペクトルによれば、60%RH以上の高湿度中照射では試料の内部変化は激しく-OH基、-COOH基の特性バンドに変化が認められる<sup>2)</sup>。

これら試料の内部変化と析出結晶の関係を現在検討中である。

#### 引用文献

- 1) 伊藤, 丹下, 小島; 愛知工大研究報告 第2号 47. (昭41)
- 2) 小島, 伊藤, 岡本; 未発表.