

## 論 文

# 下層液温度および表面圧を変えて積層した LB 膜の摩擦帶電

大 原 啓 司<sup>\*,1</sup>

(2000年5月17日受付; 2000年7月17日受理)

## Frictional Electrification of LB Films of Stearic Acid Deposited under Various Surface Pressures at Different Subphase Temperatures

Keiji OHARA<sup>\*,1</sup>

(Received May 17, 2000; Accepted July 17, 2000)

Frictional electrification between a metal ball and LB films of stearic acid with different numbers of layers deposited under various surface pressures and subphase temperatures was investigated. The frictional electrification changed depending on the deposition conditions and the number of layers: the magnitude and polarity of generated charges were influenced by the state of molecular aggregation or organization, i.e. the packing and orientation of molecules in the surface layers because the variation in the state of molecular aggregation changed the kind and the ratio of existence of the atomic groups in the surface layers. Normal load dependence of number of molecules contacted by metal sphere during friction was very similar to that of measured electrification output voltage. This shows that the molecular contact is an important factor for frictional electrification. The result that every  $2 \times 10^3$  of  $-\text{CH}_3$  received one electron in the case of friction of 3-layer LB film deposited at 14°C under 30 mN/m was obtained.

### 1. はじめに

高分子物質と金属間あるいは高分子物質間の接触帶電、摩擦帶電の基本的メカニズムは、それらの物質間の電荷移動であると考えられている<sup>1-3)</sup>。帶電電荷の大きさと極性は、固体を構成する分子中の原子団の種類や原子の電子親和力に依存して変化する<sup>4,5)</sup>。さらに、帶電が二物質の表面に存在する分子間の接触と電荷移動によって生ずるものとすれば、結晶状態あるいは非晶状態といった表面層中ににおける分子の凝集状態または分子組織の状態、欠陥の存在および単位表面積あたりの分子、原子の数（表面分子密度）などが接触帶電、摩擦帶電に影響すると考えられる。

上述のような表面（層）における分子の凝集状態を系統的に変えることができる方法の一つにLB法がある。すなわち、水面上の单分子膜を固体基板上に積層するとき、水温あるいは表面圧を変えると、様々な積層状態の超薄膜が

得られる。これらは高分子フィルム表面の分子の凝集状態を調べる一つのモデルとして有用である。LB法で成膜できる分子中には疎水性原子団と親水性原子団とが存在するが、比較的単純な構造の原子団を有する膜構成分子を選択することができ、帶電性に及ぼす原子団の影響を調べるには都合がよい。

前報において、電子密度の小さい炭化水素鎖と電子密度の大きいカルボキシル基を有するステアリン酸LB膜と金属球間の摩擦帶電を測定した結果を述べた<sup>6,7)</sup>。このLB膜は水-空気界面の固体单分子膜からガラス基板上に垂直浸漬法で積層したY型膜である。このような膜では分子が基板の表面に対し垂直に配向するので、膜の表面には炭化水素鎖末端が現れていると考えられる。したがって、低荷重下での摩擦では、金属球と炭化水素鎖が接触するため膜は負に帯電し、高荷重下では金属球が膜に侵入しカルボキシル基にも接触するため低荷重下での摩擦の場合と逆極性の帶電を示す結果が得られた<sup>6)</sup>。また、LB膜の帶電電荷量は相当する高分子物質（前者はポリエチレン、後者はポリメタクリル酸メチル）の帶電量より大きかった。これらの実験結果は、物質の帶電特性（帶電量と極性）は、表面上の原子団の種類に依存することを示し、分子組織の状態すなわち原子団の存在割合および分子の配向度と充填度に

**キーワード：**摩擦帶電、LB膜、表面分子凝集状態、分子配向、接触角

\* 信州大学繊維学部機能機械学科(386-8567 上田市常田3-15-1)

Department of Functional Machinery and Mechanics,  
Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,  
3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567, Japan

<sup>1</sup> kohara@gptc.shinshu-u.ac.jp

より決定されることを示唆している。

この報告では、LB 膜の凝聚状態と帶電性の関連をより明らかにするため、下層液（水）の温度と膜積層時の表面圧を変えて積層したステアリン酸 LB 膜、すなわち、異なる分子組織（集合状態）を有する膜<sup>8)</sup>について摩擦帶電を測定した結果を示す。

## 2. 実験

ステアリン酸 LB 膜は、協和界面科学製の LB 膜積層装置モデル HBM-AP3 を使用し、垂直浸漬法によって作成した。ステアリン酸（和光純薬工業、生化学用）はそのまま使用し、分光学用ベンゼンに  $1.76 \times 10^{-3}$  mol/L の濃度で溶かし展開液とした。この溶液 200 μL をトラフ中の純水（採水時点での比抵抗 = 18.0 MΩ, pH = 6.7）上に展開した。単分子膜はあらかじめ硫酸により親水化処理をし、水洗、乾燥したスライドガラス基板上に積層した。積層面積は 26 mm × 50 mm である。膜積層時の条件は、水温が 14 および 19°C、表面圧が 13, 18 および 30 mN/m、圧縮面積速度が 10 cm<sup>2</sup>/min、ガラス基板の上昇、下降速度が 3 mm/min、積層過程でガラス基板が水中および空気中に保持された時間はそれぞれ 10 分および 30 分である。このような方法で 1, 3 および 5 層 Y 型膜を成膜した。積層後のガラス基板はシリカゲル入りデシケータ中に保存し、20°C で 48 時間乾燥した。

LB 膜の金属球による摩擦帶電の測定は前報<sup>6)</sup>に記述した装置により 20°C、常圧下で行った。ガラス上の LB 膜を、それ自体が電極の役割をし、エレクトロメータ（アドヴァンテスト TR-8401）に接続した直径 4.8 mm のクロムめっき鋼球により、摩擦速度 1.5 mm/s で摩擦した。摩擦時の垂直荷重は  $9.8 \times 10^{-2}$  N から 1.47 N まで  $9.8 \times 10^{-2}$  N ずつ 15 段階変化させた。積層したフィルム面の中央部 (10 mm × 45 mm) 内で、摩擦方向 (y 方向) およびそれに直角な方向 (x 方向) のそれぞれ 5 mm 離れた 15 の摩擦径路上を、経路ごとに荷重を変えて摩擦した。各摩擦ごとに新しい経路上で 5 mm 摩擦し、発生した摩擦帶電出力電圧 (V) を測定した。摩擦を始める前に鋼球をベンゼンで拭いた。各積層数ごとに同一条件下で成膜した 10 枚の新しい膜について実験を行った。本報の図にはそれぞれ 10 個のデータの平均値および標準偏差を示した。図中の摩擦帶電出力電圧の極性は球状電極に誘導された電圧の極性である。したがって、膜表面に生成した電荷の極性は、図に示した極性と反対の極性である。

摩擦帶電の測定後、膜表面に存在する原子団の種類を同定するため LB 膜上の水の接触角 ( $\theta$ ) を測定した。摩擦径路上をのぞく膜上の 6 カ所で測定した接触角の平均値を

表 1 各水温、表面圧で積層した膜に対する水の接触角 ( $\theta$ )

Table 1 Contact angles of water ( $\theta$ ) on the films deposited at different temperatures and surface pressures.

Surface pressure (mN/m)	Number of layers	Contact angle at	
		14°C	19°C
13	1	49	48
	3	69	68
	5	73	65
18	1	70	63
	3	74	87
	5	82	85
30	1	95	88
	3	101	98
	5	102	93

示した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 接触角測定による膜表面の同定

各条件下で積層した LB 膜に対する水の接触角を表 1 に示した。表からわかるように、各積層数の膜に対し水温が一定の場合、膜積層時の表面圧が高いほど、また、表面圧が一定の場合、水温が低いほど接触角が大きくなる傾向がある。さらに、水温と表面圧が一定の場合、接触角は積層数が大きいほど大きい。

固体表面上の水の接触角は表面の親水性の程度に依存して変化する。ステアリン酸分子は親水性原子団であるカルボキシル基 (-COOH) と疎水性原子団 (-CH<sub>2</sub>- , -CH<sub>3</sub>) から構成されており、その LB 膜表面の親水性の程度は、膜の不完全さにより表面に存在する親水基と疎水基の存在割合により決まると考えられる。また、膜が不完全な場合、親水化したガラス基板表面の影響もあると考えられる。液体膜から積層した膜と固体膜で積層した膜とではその組織が異なっており<sup>9)</sup>、前者では単位面積あたりの分子数が少ないと推察できる。以上のことから、上記の実験結果は分子の集合組織したがって親水基と疎水基の存在比が、水温、表面圧および積層数に依存して変化することを示し、接触角が大きいことは表面における炭化水素基の存在比が大きいことと対応すると考えられる。

図 1 には水温が 14°C と 19°C で得られた表面圧 ( $\pi$ ) と分子占有面積 ( $A$ ) の関係を示す。二つの曲線において表面圧が等しいときの分子占有面積は水温が高いほど大きい。このことは、一定表面圧下で温度が高いほど分子の熱振動が大きくなるため単分子膜の単位面積あたりの分子数が小さいことを意味する。得られた  $\pi$ - $A$  曲線から判断して、13 mN/m および 18 mN/m で生成した水面上の单分

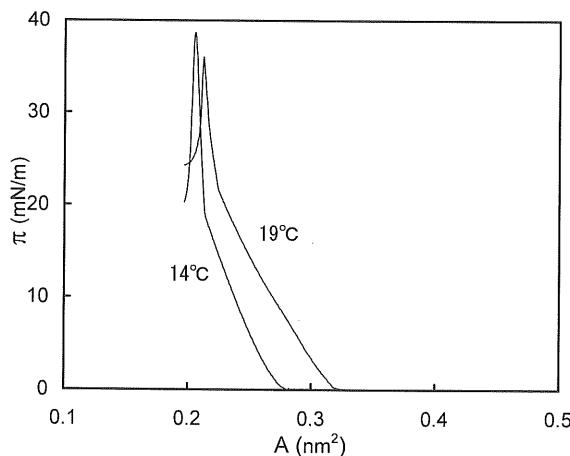


図 1 水温 14°C および 19°C におけるステアリン酸の  $\pi$ - $A$  曲線

Fig. 1  $\pi$ - $A$  curves of stearic acid at 14°C and 19°C of subphase temperatures.

子膜は液体膜であり、30 mN/m で生成した単分子膜は水温が異なっても固体膜である。したがって、両温度、30 mN/m で積層した LB 膜のほうが、低い表面圧で積層した場合より膜中の分子充填がより密であり、基板に垂直な方向への配向がより完全であると考えられる。空気/水界面におけるステアリン酸単分子膜の面積弾性率 ( $\varepsilon = -A \cdot (\mathrm{d}\pi/\mathrm{d}A)$ ) の最大値は水温が 20°C 以上の温度で減少した<sup>10)</sup>。これは 20°C 以上の温度で熱振動の増大により単分子膜中の分子充填が疎になり、塑性的な性質がより大きくなつたことと対応する。

以上まとめると、実験で設定したすべての表面圧下で 14°C で積層した膜よりも 19°C で積層した膜において分子充填密度および分子配向の規則性が小さい。さらに、接触角測定の結果を考え合わせると、より高温、より低い表面圧下で積層した膜表面には-COOH 基がより多く露出していると考えられる。これは配向の乱れすなわち分子が横たわっている状態が生じていることと関係すると推察される。逆に、より低温、より高い表面圧のもとで積層した膜表面では炭化水素基が表面に多く現れており-COOH を覆っていると考えられる。

### 3.2. 摩擦帶電

水温 14°C および 19°C、表面圧 30 mN/m で積層した 1, 3, 5 層膜について荷重を変えて測定した出力電圧 ( $V$ ) をそれぞれ図 2, 3 に示した。14°C で得られた 1 層膜では負の極めて小さな出力電圧が観測された。また、3, 5 層膜においては正の出力電圧が観測され、3 層膜の出力電圧は 5 層膜におけるより大きかった。一方、19°C で積層した膜の出力電圧の極性はすべての膜について負であった。これらの結果から、ガラス基板からの影響が少ないと考えられる多層膜について、出力電圧の極性は水温に依存

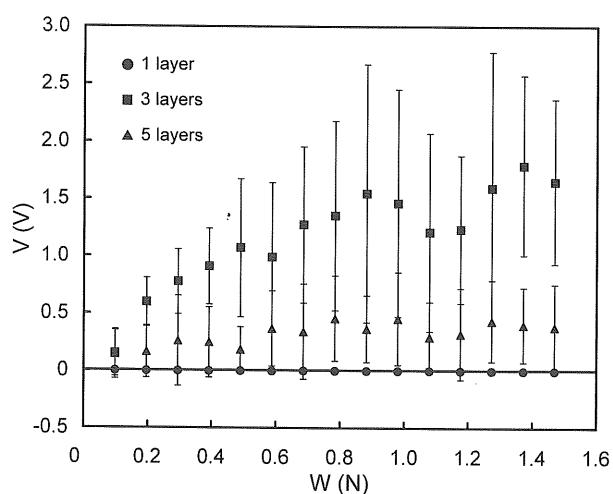


図 2 14°C, 30 mN/m で積層した 1 層、3 層、5 層 LB 膜の摩擦帶電出力電圧の垂直荷重依存性

Fig. 2 Frictional electrification output voltages measured under various normal loads in the 1-layer, 3-layer, and 5-layer films deposited at 14°C under 30 mN/m.

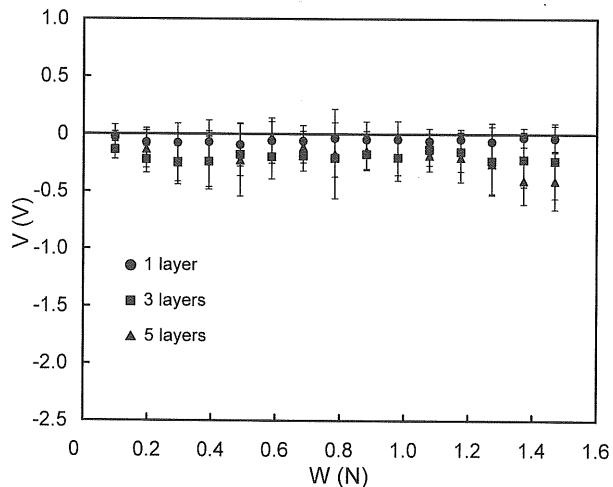


図 3 19°C, 30 mN/m で積層した 1 層、3 層、5 層 LB 膜の摩擦帶電出力電圧の垂直荷重依存性

Fig. 3 Frictional electrification output voltages measured under various normal loads in the 1-layer, 3-layer, and 5-layer films deposited at 19°C under 30 mN/m.

することがわかる。さらに 14°C, 30 mN/m で得た 1 層膜の出力電圧の絶対値は、19°C, 30 mN/m で得た 1 層膜より小さかった。すなわち、14°C で積層した 1 層膜での出力電圧は 19°C で積層した 1 層膜の出力電圧と比較してより正極性側に位置している。

これまでにカルボキシル基、カルボニル基を有する高分子物質は正（出力電圧は負）に、メチル基、ビニル基等を持つ高分子物質は負（出力電圧は正）に帯電する傾向が知られている。また、前者は親水性原子団であり、後者は疎

水性原子団である。表 1 に示したように  $14^{\circ}\text{C}$ ,  $30 \text{ mN/m}$  で成膜した 5, 3 層膜の接触角は固体パラフィンの接触角 ( $118^{\circ}$ ) に近く、また、1, 5, 3 層膜の出力電圧の極性はこの順に負から正の方向に変化している。このことは 5, 3 層膜の表面に炭化水素基が多く露出しており、出力電圧の大きさと極性の変化、すなわち、1 層膜における負のより大きな電圧から負のより小さな出力電圧への変化および 3 層膜における負のより大きな出力電圧から正のより大きな出力電圧への変化は、膜表面におけるカルボキシル基に対する炭化水素基の割合の増加、したがって、摩擦帶電に及ぼす炭化水素基の寄与の増加によると結論される。

$14^{\circ}\text{C}$ ,  $30 \text{ mN/m}$  で成膜した 5 層膜において出力電圧は正であったが、同じ条件で成膜した 3 層膜の出力電圧より小さかった（図 2）。5 層膜と 3 層膜の累積比はそれぞれ 0.98 および 0.99 とほぼ等しく、また、これらの膜の接触角も同じであった（表 1）。もし出力電圧の大きさが前記二つの原子団の存在比のみで決まるならば二つの膜の出力電圧も同じはずである。しかし、実験結果が示すように出力電圧は異なっている。この差は、多くの研究者が指摘しているように<sup>11-13</sup>、たとえ累積比が同じであっても積層数が大きくなると最外層における分子配向が乱れ、分子充填が不完全となり、分子密度が小さくなるために生じたものと考えられる。ある荷重のもとで金属球が分子充填の疎な面と接触するとき、金属球と接触する原子団の数が少ないため、金属球は簡単に膜中にめり込む<sup>6)</sup>。したがって、金属球が表面にある原子団（炭化水素基）に接触した後、最外層とそれに隣接する層間の界面に存在するカルボキシル基に接触する頻度が大きくなる。このような条件下で負の電荷が電極に誘導されたと考えられる。測定された出力電圧は炭化水素基に起因する電圧とカルボキシル基に起因する電圧の和であるから、3 層膜より 5 層膜の方が出力電圧は小さくなるだろう。

表面圧  $30 \text{ mN/m}$ ,  $14^{\circ}\text{C}$  および  $19^{\circ}\text{C}$  で積層した 3 層膜間の極性の差は、各原子団の存在比の差に加えてめり込みの効果を考慮して解釈できる。前節で述べたように、同じ表面圧のもとで膜を採取した場合、より高い水温で積層した膜のほうがその表面層の分子の充填がより疎であり、単位表面積あたりの分子数が少ない。したがって、金属球は  $19^{\circ}\text{C}$  で成膜した膜の中へより簡単にめり込み、そのため出力電圧の極性は負になる。

めり込みの効果は荷重が大きいほど顕著である。本報および前報<sup>6)</sup>の 3 層膜において、荷重の増加とともに始め正の出力電圧の値が増大し、ついである荷重で減少し始めることが観測された。1 層膜の場合、金属球は炭化水素基やカルボキシル基ばかりではなく、めり込みの結果ガラス表

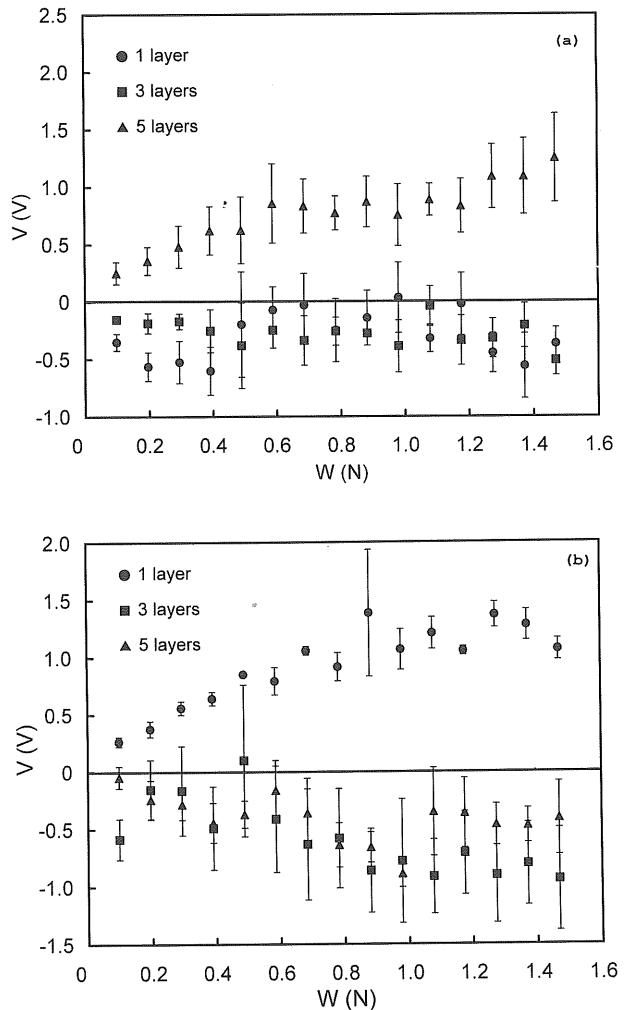


図 4  $14^{\circ}\text{C}$ , (a)  $18 \text{ mN/m}$  および (b)  $13 \text{ mN/m}$  で積層した 1 層、3 層、5 層 LB 膜の摩擦帶電出力電圧の垂直荷重依存性

Fig. 4 Frictional electrification output voltages measured under various normal loads in the 1-layer, 3-layer and 5-layer films deposited at  $14^{\circ}\text{C}$  under (a)  $18 \text{ mN/m}$  and (b)  $13 \text{ mN/m}$ .

面に接触する可能性がある（ガラスと鋼球の摩擦帶電の出力電圧は負である）。したがって、1 層膜の極性は負になる傾向がある。

水温  $14^{\circ}\text{C}$ , 表面圧  $18 \text{ mN/m}$  および  $13 \text{ mN/m}$  で積層した膜について荷重を変えて測定した出力電圧を図 4 (a), (b) に示した。また、 $19^{\circ}\text{C}$ ,  $18 \text{ mN/m}$  および  $13 \text{ mN/m}$  で成膜した膜についての結果を図 5 (a), (b) に示した。これらの図からわかるように、 $14^{\circ}\text{C}$ ,  $18 \text{ mN/m}$  で積層した 5 層膜および  $13 \text{ mN/m}$  で得られた 1 層膜は正の出力電圧を示した。 $14^{\circ}\text{C}$  で得られた他の膜および  $19^{\circ}\text{C}$  で積層したすべての膜の出力電圧の極性は負であった。

$14^{\circ}\text{C}$ ,  $13 \text{ mN/m}$  で得られた 1 層膜の接触角は  $49^{\circ}$  であり、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) フィルムの接触角<sup>6)</sup> にほぼ等しかった。接触角のみから判断すると、1 層

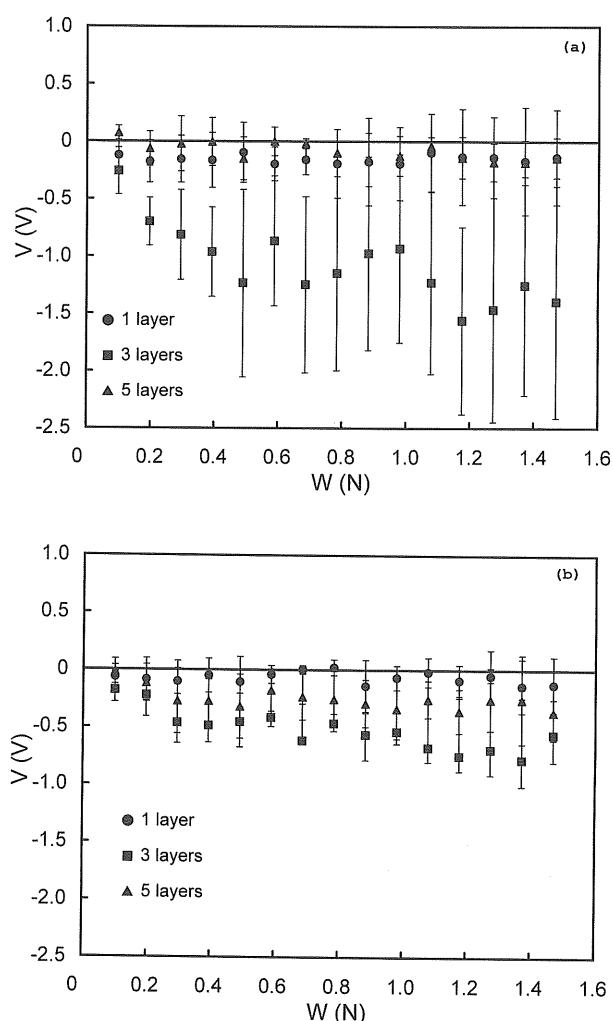


図 5 19°C, (a) 18 mN/m および (b) 13 mN/m で積層した 1 層, 3 層, 5 層 LB 膜の摩擦帶電出力電圧の垂直荷重依存性

Fig. 5 Frictional electrification output voltages measured under various normal loads in the 1-layer, 3-layer and 5-layer films deposited at 19°C under (a) 18 mN/m and (b) 13 mN/m.

膜の出力電圧の極性は PMMA と同様に負であるはずである。しかし、その極性は正であった。図 1 に示した  $\pi$ -A 曲線が示唆するように、より低い表面圧で積層した膜では分子密度がより小さく必ずしもすべての分子が基板に対し垂直方向に配向しているとはかぎらず、傾いたり<sup>13)</sup>基板上に水平に横たわっていることも考えられる。本報告の 1 層膜ではこのような状態で積層面積のほとんどすべてを分子が覆っていると考えられる。すべての分子が基板上で横たわっていると単純に仮定すれば、炭化水素基 ( $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ) とカルボキシル基の存在比は分子式が示すように 17:1 である。したがって、基板面には多くの炭化水素基が存在することになる。炭化水素基とカルボキシル基の帯電性に違いがあるかもしれないが、このような膜の出力電圧は正になるはずである。PMMA ではエス

テル基中の  $-\text{CH}_3$  を含めて炭化水素基と  $-\text{COO}$  基の比は 4:1 である。したがって、PMMA 中で負の出力電圧を誘起する  $-\text{COO}$  基の寄与が大きくなる。このような条件では 1 層膜の接触角は PMMA より大きいはずである。しかし、ステアリン酸中の  $-\text{COOH}$  基の親水性は PMMA 中の  $-\text{COOCH}_3$  基の親水性よりも大きいので<sup>14)</sup>、1 層膜中の炭化水素基の疎水性が  $-\text{COOH}$  基の親水性により相殺されたと推察される。その結果、1 層膜の接触角が低下し PMMA の接触角と同じ値になったと考えられる。

14°C, 18 mN/m で積層した 5 層膜の出力電圧も正であった。接触角は 82° であり、14°C, 18 mN/m および 13 mN/m で得られた膜のうちで最大の値であり、炭化水素基が表面により多く存在することを示す。この点だけから考えると、出力電圧の極性は正であるはずであり、実際に実験でも正の極性が観測された。しかし、19°C, 18 mN/m で成膜した 3 層膜、5 層膜 (図 5 (a)) および 19°C, 30 mN/m で作成した 1 層膜 (図 3) における極性は、接触角が 14°C, 18 mN/m および 13 mN/m で成膜した膜とほぼ同じ (80°~90°, 表 1) であるにもかかわらず、負であった。この極性の違いは、最外層における分子の存在状態の違いに由来すると考えられる。 $14^{\circ}\text{C}$  で積層した膜の分子占有面積は  $19^{\circ}\text{C}$  で成膜した膜のそれより小さい。さらに、 $14^{\circ}\text{C}$ , 18 mN/m で成膜した 5 層膜における各層の累積比 (0.80~0.90) は、 $19^{\circ}\text{C}$ , 18 mN/m で得られた 3, 5 層膜の累積比 (0.75~0.79) より大きかった。これらの結果から表面層中の分子あるいは原子団の密度は  $19^{\circ}\text{C}$  成膜の試料におけるより  $14^{\circ}\text{C}$  成膜試料のほうが大きく、また、 $14^{\circ}\text{C}$  成膜の LB 膜において分子は基板表面に対しより大きな角度で配向していると想像される。すなわち、 $14^{\circ}\text{C}$ , 18 mN/m で得た膜の表面には正極性の出力電圧を生じさせる炭化水素基の末端基  $-\text{CH}_3$  がより多く露出していると考えられる。 $19^{\circ}\text{C}$  成膜試料のように分子密度および累積比がより小さい場合、分子は表面層中で横たわっていると考えられる。このような状態では、分子あるいは炭化水素鎖が表面を覆っているとしても膜は多孔性となる。したがって、金属球は膜内部へめり込みやすくなり、より多くのカルボキシル基あるいは基板表面に接触する機会が多くなる。その結果、これらの膜の出力電圧は実験結果のように負になると考えられる。

### 3.3. 接触分子数と帯電量

前節で記述したように、 $14^{\circ}\text{C}$ , 30 mN/m で積層した 3 層膜は、累積比が 0.99、接触角が 101° であり、より完全な分子配向、分子充填ならびに積層が実現していると考えられる膜である。このような膜と球が荷重下で接触、移動する場合どのような現象が生ずるのか詳細は不明である

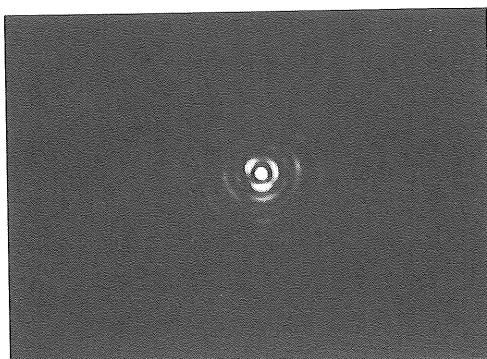


図 6  $W=0.098\text{N}$  の下で多重光線干渉法により観測したスライドガラス・鋼球間の接触円

Fig. 6 Contact circle between glass slide and a steel ball observed under  $W=0.098\text{N}$  by multiple beam interferometry.

が、前報<sup>6)</sup>の結果によれば弾性変形とともになう接觸、摩擦が生じていると推察できる。したがって、Hertz の式により荷重下にある球と平面間の接觸面積を見積もることができる。

弾性率  $E_1$ 、半径  $r$  の球を弾性率  $E_2$  の平面に荷重  $W$  で押しつけたとき接觸円の半径  $a$  は次式で表される<sup>15)</sup>：

$$a = 1.1 \{ W r (1/E_1 + 1/E_2) / 2 \}^{1/3}. \quad (1)$$

$a$  の算出にあたりステアリン酸の体積弾性率が評価できないので、ガラス基板上の LB 膜の力学的性質（押し込み）はガラス基板の性質に影響されることを考え、ガラスと鋼球の系で接觸面積を評価した。ここでは、 $E_1 = 206 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ 、 $E_2 = 61 \times 10^9 \text{ N/m}^2$  および  $r = 2.4 \times 10^{-3} \text{ m}$  の値を用い各荷重における  $a$  と接觸面積  $A_c$  を得た。その結果、たとえば  $W=0.098 \text{ N}$  の場合  $a = 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}$ 、 $A_c = 7.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$  が得られた。この値はガラス、金属球間において同じ荷重下で行った多重光線干渉法で得られた接觸円（図 6 の一番内側の白い円）の半径  $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$  の値と読み取り誤差の範囲で一致している。

本報告では 5 mm 摩擦したときの出力電圧を求めた。摩擦の間に球が平面に接觸した総面積  $S$  は  $2a \times 5 \times 10^{-3} + A_c$  である。得られた総面積と荷重の関係を図 7 に破線で示した。平面および球面が完全に滑らかであるならば、球は  $S$  内に存在する分子に接觸しながら移動する。基板に垂直に配向しているステアリン酸 1 分子の炭化水素鎖軸方向の断面積（分子占有面積に相当）は、図 1 の  $\pi \cdot A$  曲線から  $0.21 \text{ nm}^2$  であり、また、この値は X 線解析から得られている値と一致する。この値を用い求めた  $S$  内の分子数を図 7 に実線で示した。この結果から 5 mm の摩擦において球が接觸した分子あるいは  $-\text{CH}_3$  の数は約  $10^{11}$  個であり、荷重が増えると次第に増加することがわかる。図 7 には図 2 の  $14^\circ\text{C}$ 、 $30 \text{ mN/m}$  で積層した 3 層膜の出力電圧

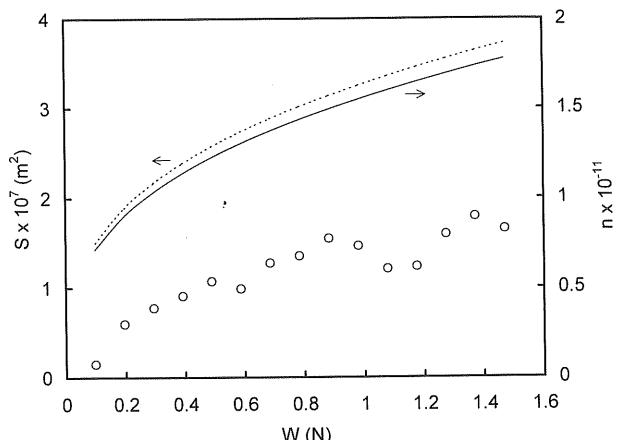


図 7 スライドガラス・鋼球間で 5 mm 摩擦したときの総接觸面積（破線）および金属球が接觸したと考えられる  $-\text{CH}_3$  の数（実線）に及ぼす垂直荷重の影響

○は  $14^\circ\text{C}$ 、 $30 \text{ mN/m}$  で積層した 3 層膜と鋼球間の摩擦帶電出力電圧で、スケールは図 2 を参照。

Fig. 7 Total contact area (broken line) and numbers of  $-\text{CH}_3$  which are supposed to come into contact with steel ball (solid line) during 5 mm-friction as a function of normal loads.

Open circles show output voltages (see Fig. 2) of 3-layer film deposited at  $14^\circ\text{C}$  under  $30 \text{ mN/m}$ .

と荷重の関係を○で示した（スケールは図 2 を参照）。実験で得られた荷重の変化による出力電圧の変化と接觸分子数の変化とは極めて類似しており、分子接觸が帶電に与える重要な因子であることを示唆している。出力電圧曲線の  $W=0.9\text{N}$  付近からの減少は、めり込みのために生ずる  $-\text{COOH}$  との接觸に起因する逆極性電圧による全電圧の減少によると推察できる。

ほぼ完全と考えられる組織と構造を有する LB 膜と金属球間の摩擦帶電出力電圧と接觸分子数の荷重依存性の類似から、接觸により移動した電荷担体の数を見積もることができる。すなわち、測定した出力電圧と使用したエレクトロメータの入力容量から摩擦により移動した総電荷量が算出される。移動した電荷担体が電子と仮定すれば総電荷量から移動電子の数が得られる。出力電圧の減少がなく荷重とともに出力電圧が増加する低荷重範囲 ( $W=0.49 \text{ N}$  以下でほぼ完全に炭化水素基のみに金属球が接觸していると考えられる荷重範囲) で、約  $2 \times 10^8$  個の  $-\text{CH}_3$  へ 1 個の電子が移動したという結果が得られた。このような結果を解釈するには、実際の鋼球表面は真に平滑ではなく、LB 膜の表面にも多くの欠陥などがあることを考慮しておかなければならない。

#### 4. おわりに

水温、表面圧を変えて積層した層数の異なる LB 膜と金属球間の摩擦帶電を測定した。摩擦帶電電荷の大きさと極性は分子の凝集状態あるいは分子組織の状態、すなわち膜中の分子のスタッキング、パッキングと分子配向の影響を大きく受ける。このような分子の凝集状態は、すべて膜積層時の水温と表面圧で決定される。凝集状態の変化は、表面層における膜を構成している分子中の原子団の存在比を変化させる。

LB 膜と高分子物質の金属球に対する摩擦帶電を比較すると、LB 膜の帶電電荷の極性は膜の構成要素が全く同じでも分子集合状態に依存して変化することがわかる。一方、高分子物質の摩擦帶電列に見られるように、同一高分子試料では帶電量が異なっても極性は同じである。このように高分子物質が決まった極性を示すのは、正極性に帶電させる原子団と負極性に帶電させる原子団の存在比が分子が非常に大きいので平均化されるからである。

14°C, 30 mN/m で積層した 3 層膜(図 2) と 9°C, 32 mN/m で得た 3 層膜<sup>6)</sup>の出力電圧の大きさは、低密度あるいは高密度ポリエチレンの場合より大きかった。これらの LB 膜の最外層(3 層目) ではほぼ完全な配向と分子充填が達成されているため -CH<sub>3</sub> 基が表面に出ていると累積比および接触角の値から推察される。さらに、19°C, 18 mN/m および 13 mN/m で得た膜(図 5) における出力電圧の絶対値は、PMMA の場合<sup>6)</sup> より大きかった。このように高分子物質に比べて LB 膜の摩擦帶電出力電圧が高いのは、LB 膜の表面に存在する原子団の密度がより大きいためと考えられる。

金属どうしの摩擦で、金属間にステアリン酸単分子膜が存在すると、摩擦係数は 0.1 以下に低下する。本報のようにガラスと金属間にステアリン酸 LB 膜が存在する場合でも同様に摩擦係数は 0.1 以下になる<sup>7)</sup>。しかし、摩擦の過程で膜が破壊したり、カルボキシル基と金属が結合し、引きずり現象が生ずることも考えられる。このような状況下にあっても、電極をかねた摩擦子は常に新しい膜表面に接

触しながら移動し電荷の交換を行うものと考えられる。

LB 膜の帯電性を完全に理解するには、疎水性原子団と親水性原子団の膜帶電に対する寄与を明らかにする必要がある。疎水性原子団の場合、本報で行ったように膜が完全に Y 型であれば比較的簡単に情報が得られる。しかし、-COOH のように表面に並んだときその表面エネルギーが高くなるため配向が反転し表面に現れにくい原子団の場合、その性質を直接調べることは困難である。また、電位発生に与える影響因子として電子移動ばかりではなく、先に述べた分子の引きずりを含む永久双極子としての分子の配向変化などがあり、これらがすべて LB 膜の帯電性に寄与していると考えられる。しかし、各々の寄与の程度などは今のところ全く不明である。

#### 参考文献

- 1) D. K. Davies : J. Phys. D : Appl. Phys., **2** (1969) 1533
- 2) D. K. Davies : J. Phys. D : Appl. Phys., **6** (1973) 1017
- 3) J. Lowell and A. C. Rose-Innes : Adv. Phys., **29** (1980) 947
- 4) H. W. Gibson : J. Am. Chem. Soc., **79** (1975) 3832
- 5) I. Shinohara, F. Yamamoto, S. Anzai and S. Endo : J. Electrostat., **2** (1976) 99
- 6) K. Ohara, T. Tonouchi and S. Uchiyama : J. Phys. D : Appl. Phys., **23** (1990) 1092
- 7) K. Ohara and S. Uchiyama : J. Phys. D : Appl. Phys., **25** (1992) 94
- 8) P. A. Chollet : Thin Solid Films, **52** (1979) 343
- 9) T. Kajiyama, K. Uemura, M. Uchida, Y. Oishi and R. Takei : Bull. Chem. Soc. Jpn., **62** (1989) 3004
- 10) K. Ohara and M. Nakajima : Thin Solid Films, **226** (1993) 164
- 11) L. H. Germer and K. H. Storkes : J. Chem. Phys., **6** (1938) 280
- 12) L. H. Germer and K. H. Storkes : Phys. Rev., **55** (1939) 648
- 13) J. B. Bateman and E. J. Convington : J. Colloid Interface Sci., **16** (1961) 531
- 14) 福田清成, 石井淑夫 : 新実験化学講座 18 界面とコロイド, 日本化学会編, p. 441, 丸善 (1977)
- 15) バウデン・ティバー著, 曽田範宗訳 : 固体の摩擦と潤滑, p. 9, 丸善 (1964)