

論 文

ポリマーの摩擦帶電に対する分子運動の寄与 摩擦帶電の温度、摩擦速度依存性からの評価

大原 啓司*

(1979年3月20日受付)

Contribution of Molecular Motion to Frictional Electrification of Polymers

Estimation from Temperature and Friction Speed Dependence of Frictional Electrification

K. OHARA*

(Received March 20, 1979)

From the experimental results on the temperature and friction speed dependence of frictional electrification between methylmethacrylate copolymer films and a metal and on the thermally stimulated currents of rubbed films, effect of molecular motion of polymer segments on the frictional electrification was discussed qualitatively. A maximum of charge was observed at a friction speed and a temperature which are inherent to the used polymer. The maximum of charge was considered to be caused when the frequency of thermal motion of polymer segments coincides with the mechanical frequency of approach and separation between two surfaces.

1. はじめに

摩擦帶電は、(i)摩擦過程に関与している二つの表面の接近、接触、(ii)接触界面を通しての電荷の移動の二つの過程を経て生ずるものと考えられる。(i)の過程は、電荷の移動が可能になるくらいに2表面上の分子どうしが接近することを意味する。とくに摩擦帶電にポリマーが関与している場合、その分子鎖セグメントが熱運動によって表面に現われる確率に帶電現象が支配されるものと考えられる¹⁾。

ポリマーの摩擦帶電（接触帶電をふくめて）に関するこれまでの多くの研究はおもに(ii)の過程に関するものであり、それらの結果、ポリマー表面上における表面エネルギー準位の存在、ポリマーの帶電現象における電荷担体としての電子の役割が明らかにされつつある²⁾。

一方、これまでにわれわれが行なった摩擦帶電の温度、摩擦速度依存性に関する研究から、試料ポリマーに固有の温度、摩擦速度で帶電量が極大となり、この現象はポリマーの体積現象と対応することが明らかにされた^{1,3,4)}。この事実は、ポリマー分子鎖セグメントの熱運

動が摩擦帶電に大きく影響していることを示している。

この報告では、メチルメタクリレート系共重合体と金属間の摩擦帶電の温度、摩擦速度依存性および摩擦後のポリマーの熱刺激電流を測定し、摩擦帶電に対する摩擦界面でのポリマー分子鎖セグメントの熱運動の寄与を評価した。

2. 実験

2.1 測定

装置の概略を図1に示した（装置の詳細は文献4）を参照）。試料フィルムを回転円板上に固定し、測定電極をかねた摩擦子（クロムメッキ鋼球、直径5mm）に一定垂直荷重（本実験の場合123mN）をかけポリマーフィルムと摩擦子を接触させ、回転円板を所定の円周速度（摩擦速度） v で回転させる。フィルムが摩擦子に対して移動すると電荷がポリマーから金属へ、あるいはその逆方向に連続的に移動する。その電荷をエレクトロメータ（タケダ理研TR-84M）内蔵のコンデンサに蓄え、生ずる電位 V （帶電量に比例）を記録する。摩擦部は温、湿度制御槽中に入れてあり、すべての測定で相対湿度を30%に保持した。温度は10~100°Cのあいだで変化させた。摩擦速度の範囲は0.001~100mm/sである。一定条件下で円周に沿って10mm摩擦したときの V を求め、同一条件で20~25回の測定を行ないその平均値

* 信州大学繊維学部繊維機械学科（386 上田市常田3-15-1）
Department of Mechanical Engineering, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1, Tokida, Ueda 386, Japan

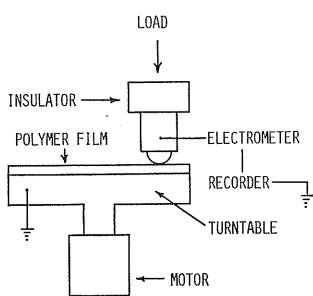


図 1 測定装置

Fig. 1 Measuring apparatus.

を図に示した。

帶電電荷の減衰は、所定の帶電量 V_0 が得られたときフィルムの回転をとめ、時間 t における帶電量 V_t を測定し V_t/V_0 の時間依存性より求めた。試料フィルムの表面、体積導電率は常法⁵⁾により、摩擦フィルムの熱刺激電流 (TSC) は既報⁶⁾に述べた方法により測定した。フィルムと摩擦子の半巨視的接触状態はくり返し反射干渉法⁷⁾により調べた。

2.2 試 料

三菱レイヨン㈱より提供された厚み 30 μm のアクリルレンフィルム (Mitsubishi Rayon Acrylic Film)^{*1} を試料として使用した。昇温速度 5°C/min で測定した示差熱分析によると、このフィルムのガラス転移温度は 73.5°C であった。フィルムの残留初期電荷を除去するために、測定前にフィルムをエチルアルコール液に浸漬し、乾燥後装置に固定した。

3. 実験結果および考察

3.1 摩擦帶電に対する温度の影響

摩擦帶電量 V に対する温度の影響を図 2 に示した。摩擦速度 $v = 0.1, 1.07, 7.3 \text{ mm/s}$ に対し、それぞれ 50, 60, 70°C (試料のガラス転移温度付近) に V の極大値が現われ、摩擦速度が大きくなるとピーク温度が高くなり、先に報告したナイロン 6, ポリスチレン^{1,4)}、ポリ塩化ビニル⁸⁾の帶電量の温度依存性と同様の結果がえられた。また佐々木らはポリマーの摩擦帶電量が試料のガラス転移温度付近で極大を取ると報告している⁹⁾。このようにポリマーのガラス転移温度すなわちポリマー主鎖セグメントのミクロプロラウン運動が開始する温度付

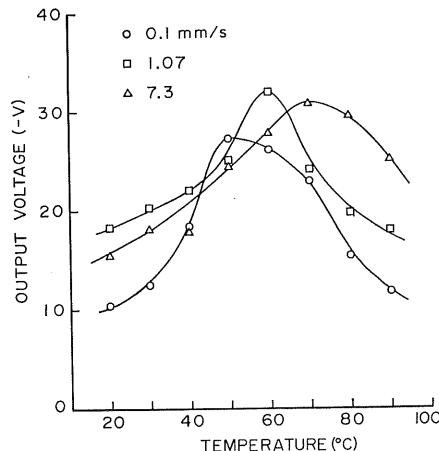
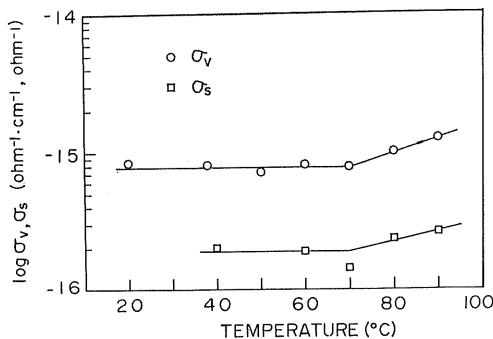


図 2 種々の摩擦速度での摩擦帶電の温度依存性

Fig. 2 Temperature dependence of frictional electrification at various friction speeds.

図 3 表面導電率 (σ_s)、体積導電率 (σ_v) の温度依存性
Fig. 3 Temperature dependence of surface (σ_s) and volume (σ_v) conductivity.

近で帶電量が極大になるという実験結果は、摩擦帶電にポリマー分子の熱運動が大きく寄与していることを示唆している。

一方、測定される帶電電荷量は発生電荷量と減衰電荷量の和であると考えられている。この考えにしたがえば、ガラス転移温度付近で V が極大をとる現象は、ガラス転移温度以上の温度で試料の導電率が急激に大きくなるため、電荷の発生よりも減衰のほうが激しくなり、ガラス転移温度付近から見掛けの発生電荷量が温度とともに減少するため生ずるものと考えられる。しかし図 3 に示したように試料フィルムの表面および体積導電率は 70°C 以下でそれぞれ $10^{-16} \text{ ohm}^{-1}, \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ のオーダーではほぼ一定である。ガラス転移温度以上で導電率は増加するが、その増加率は 90°C で 20~30% であり、図 2 の高温側の帶電量を単純に補正してもなお帶電量の極大が観察される。図 4 に示したのはフィルムと電極間

*1 このポリマーはメチルメタクリレートを主成分とする共重合体であるが、共重合成分、構造、物性などについては公表されていない。その見掛けのガラス転移温度は、われわれの測定装置で変化する温度範囲内にあり、摩擦帶電量の温度依存性がある程度予測しうるという点からこの物質を試料とした。

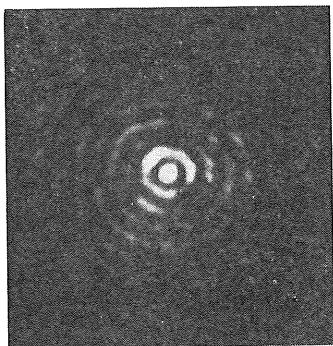


図 4 接触円
Fig. 4 Contact circle.

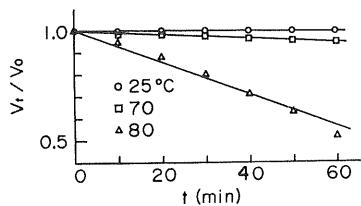


図 5 種々の温度での電荷減衰
Fig. 5 Charge decay at various temperatures.

のくり返し反射干渉法により観察した接触円（荷重は帶電測定時と同じ）であり、最も内部のリング内で真の接触が実現されており、静止時ではこのリングの直径は0.03~0.04 mmであった。ガラス転移温度より5°C高い温度までの摩擦過程でこの接触円はほとんど変形せず、その直径は前記の値を保った。それ以上の温度（ただし90°Cまで）でも接触円の直径は数%増加するのみであった。したがって本実験における摩擦過程で接触状態の変化はほとんどないと考えられる。

図5には試料フィルムの帶電後60分間の電荷減衰を示した。いま真の接触が直径0.04 mmの接触円のなかで実現していると考えると、フィルム上的一点が電極と接している時間は $v=0.1 \text{ mm/s}$ のとき0.4秒、 $v=0.002 \text{ mm/s}$ のとき20秒であり、この時間間隔での電荷減衰は小さい（図5）ことがわかる。また電極は常に新しいフィルム面に接していることを考えると、図2に示した帶電量の温度依存性には電荷減衰の効果はほとんどないと結論できる。

以上の事実とピーク温度が摩擦速度の増加とともに高温側に移行し、これがポリマーの損失弾性率、誘電損率の温度、周波数依存性と類似していること、さらに他のポリマーの摩擦帶電挙動^{1,3,4)}との類似性から考えて、ここで観察された帶電量の極大は電荷減衰によるものではなく、ポリマー主鎖セグメントのガラス転移温度付近ではじまるミクロブラウン運動にもとづくものと結論でき

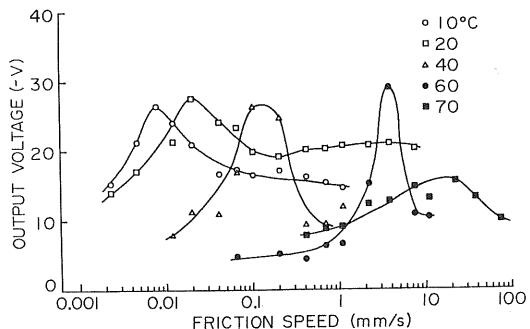


図 6 種々の温度での摩擦帶電の摩擦速度依存性
Fig. 6 Friction speed dependence of frictional electrification at various temperatures.

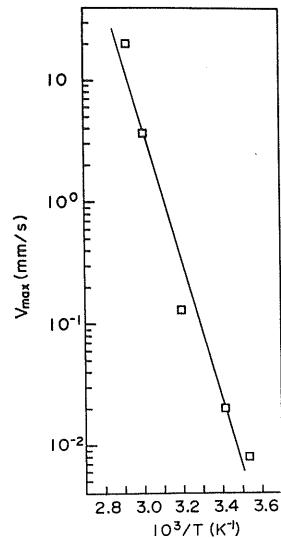


図 7 分散地図
Fig. 7 Transition map.

る。これは力学緩和、誘電緩和現象における α 分散に対応する。このことは次節に示す摩擦帶電の摩擦速度依存性によりいっそうはっきりと示される。

3.2 摩擦帶電に対する摩擦速度の影響

図6に種々の温度での摩擦帶電量に対する摩擦速度の影響を示した。10~70°Cの温度、0.001~100 mm/sの摩擦速度範囲で帶電量の極大が観察された。測定時の試料温度が高いほどピーク摩擦速度 v_{\max} は高速度側に移行した。図7には $\log v_{\max}$ と $1/T$ （試料の絶対温度の逆数）をプロットした。これらのあいだには直線的比例関係が成立している。

一般に固体間の摩擦は2表面の接触、分離のくり返し過程として解釈されているが、摩擦速度（2表面間の巨視的な相対速度）は単位時間あたりの接触回数を決定する（摩擦速度が大きいほどこの接触回数——接触の周波

数は大きくなる). 摩擦帶電現象は接触、分離の接触過程で電荷が移動する現象である。すなわち摩擦作用は電荷移動に対する外部刺激となり、粘弹性測定における力学的刺激に相当するだろう。その周波数は摩擦速度に比例する。そこでポリマーの力学的緩和現象の取扱いと同様に Arrhenius 型の式(1)を仮定することができる¹¹。

$$v_{\max} = C \exp(-E/RT) \quad (1)$$

ここで E は摩擦帶電過程に対する見掛けの活性化エネルギー、 R は気体定数である。式(1)と図7から試料ポリマーの摩擦帶電過程に対する活性化エネルギーが 168 kJ/mol と得られた。現在、試料ポリマーの力学分散に関するデータは公表されておらず、またここで得られた活性化エネルギーがポリメチルメタクリレートの力学的 α 分散に対する活性化エネルギー (336 kJ/mol¹⁰) に比して小さいが、これまでにわれわれが発表した他のポリマーに関する結果と同様に考えるならば、ここで得られた摩擦帶電量の極大はポリマー主鎖セグメントの熱運動に関係しているものと考えられる。

図6に示したように 10°C では $v=0.008 \text{ mm/s}$ で帶電量が極大になる。このようにガラス転移温度よりもかなり低い温度で主鎖セグメントの熱運動が可能かということが問題になるが、ポリカーボネートのような剛直な分子でも、ガラス転移温度より 40° 低い温度で不完全ながらかなりの振動数で熱運動が活性であると報告されている¹¹。したがって本実験の試料ポリマーでもガラス転移温度より十分に低い温度でセグメント運動が可能であると考えてよいだろう。

前節の摩擦帶電に対する温度依存性の場合と同様に、摩擦速度依存性に対しても電荷減衰の影響は小さい。

摩擦速度は 2 表面上にある分子どうしの単位時間あたりの接触回数を決める。ここでいう接触とは二つの分子間で電荷の移動が可能になるくらい 2 表面上の分子どうしが接近する (約 2 nm まで¹²) ことを意味する。この接触の条件が達せられると、ポリマーフィルムの表面に熱運動で現われたポリマーセグメントが相手物質 (本実験では金属) の表面原子に接触し電荷移動が生ずる。熱運動によりポリマーセグメントが表面に現われる周波数 (温度により決定される) と 2 表面の巨視的な接触、分離の周波数 (摩擦速度により決定される) とが一致したとき、2 表面上の分子どうしの接触の確率が最大になり、移動電荷量も最大になると考えられる。一定摩擦速度の場合、上記の二つの周波数が一致する温度から測定温度がずれ、また一定温度の場合、二つの周波数が一致する摩擦速度から測定摩擦速度がずれると、分子どうしの接触の確率が減少し、電荷移動の機会が少なくなり観測さ

れる電荷量も小さくなる。すなわち、分子どうしの接触確率が最大になる温度、摩擦速度があり、そこで帶電量が極大を示すものと考えられる。ポリマーの摩擦帶電の温度依存性に関して佐々木らは摩擦速度を考慮した分子の凝着機構により説明している⁹が、興味深い解釈であると思う。

3.3 摩擦後の試料フィルムの熱刺激電流 (TSC)

図8(a), (b)に示したのはそれぞれ 20, 70°C で 200 回 ($v=20 \text{ mm/s}$) ポリスチレンフィルムで摩擦した試料フィルムについて、摩擦面を電流計の入力側に向けて測定した TSC 曲線である。ポリスチレンフィルムと試料フ

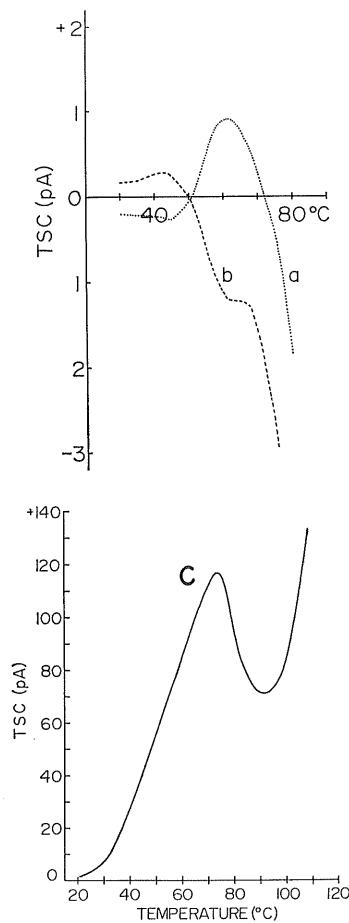


図 8 20°C (a), 70°C (b) で 200 回ポリスチレンフィルムで摩擦した試料フィルムおよび 125°C, 電界強度 50 kV/cm で 1 時間分極した試料フィルム (c) の熱刺激電流

Fig. 8 Thermally stimulated currents of sample films rubbed by polystyrene film at (a) 20°C and (b) 70°C by 200 numbers of rubbings, and the film polarized at 125°C under electric field strength of 50 kV/cm for one hour (c).

ィルムの摩擦では後者が正に帶電する。またすべてのTSC測定で試料から電流計の入力端へ正電流が流れる方向を正とした。ポリスチレン⁶⁾、ポリ塩化ビニル⁸⁾におけると同様にガラス転移温度付近(70°C)およびそれより十分低い温度(20°C)で摩擦したフィルムではTSCの方向が異なる。図8(c)に示したTSC曲線は測定時の電流計の入力側を正にし、125°C、電界強度50kV/cmで1時間電圧印加して分極したフィルムに対するものである。この電流は73°Cに正のピークを示し、分極時に電場方向に配向したポリマー鎖中の極性基-COO-が熱運動により無秩序化するときの電流と考えられる。そのピーク温度は試料のガラス転移温度によく対応している。

図8(a)の20°Cで200回摩擦したフィルムのTSCは62.5°Cに正のピークを示し、フィルム内の電荷分布が電圧印加フィルムのそれと類似していることを示している。この実験ではTSCの測定前にフィルムをエチルアルコール液に浸漬して正の表面電荷を除去してあり、フィルムの表面層には正の表面電荷により誘起された負の電荷が残留し空間電荷を形成しているものと思われる(実際にアルコールを蒸発乾燥したとの摩擦フィルムの表面層電荷の符号は負であった)。ただしこの負の電荷は電圧印加フィルムの場合と異なり極性基の配向に起因するものではないだろう。70°C摩擦フィルムのTSCは61.5°Cに負の肩を示し、電荷分布は20°C摩擦の場合と逆であると考えられる。すなわち70°Cでの摩擦ではフィルム表面で発生した正電荷がフィルム内部に拡散してゆき、測定前にフィルムをエチルアルコールに浸漬してもフィルム表面層に正の空間電荷が形成されているものと考えられる(実際にアルコールを蒸発乾燥したとの摩擦フィルムの表面層電荷の符号は正であった)。ただし摩擦時に生ずる正の表面電荷が相手物質から移動してきた正電荷担体によるのか、電子が相手物質へ移動して残った正孔¹³⁾によるのかは明確でない。しかしこれらの事実は表面から電荷の拡散が生じていることを示しており、ガラス転移温度付近でこの現象が著しくなることは、この過程にポリマー分子の熱運動が関与していることを示している。このような摩擦界面での分子運動が、前節に述べたような形で摩擦帶電にも寄与するものと考えられる。

4. おわりに

メチルメタクリレート系共重合体-金属間の摩擦帶電量の温度、摩擦速度依存性、ポリスチレンで摩擦した試料フィルムの熱刺激電流を測定し、摩擦界面におけるポリマーセグメントの熱運動が摩擦帶電量に寄与することを定性的に評価した。

主鎖セグメントの熱運動と摩擦過程における接触、分離の周期を正確に求めることが困難であるが、2表面上の分子間で電荷の交換が可能な程度に表面分子どうしが密に接近する確率が摩擦帶電量を支配していることが考えられる。もしポリマー分子自体がドナーまたはアクセプターとして電荷の授受に関与するならばポリマーセグメントの熱運動がいっそう重要であろうし、ポリマー以外の物質(不純物など)が関与している場合にはその表面への移動がポリマーの熱運動により容易になるだろう。摩擦帶電が物質表面の性質ばかりではなく、ポリマーバルクの性質にも影響されることは興味深い。

最後に試料フィルム(アクリプレンフィルム)を提供された三菱レイヨン株式会社にお礼申し上げる。

参考文献

- 1) K. Ohara: J. Electrostatics, 4 (1978), 233.
- 2) たとえば、D.K. Davies: Br. J. Appl. Phys., 2 (1969), 1533, から S. Kittaka and Y. Murata: Jpn. J. Appl. Phys., 18 (1979), 515, まで多くの研究がなされている。
- 3) K. Ohara: J. Appl. Polym. Sci., 21 (1977), 1409.
- 4) K. Ohara: Proc. IWECD, Kyoto (1978), in contribution.
- 5) 高分子学会編: 静電気ハンドブック, p. 228, 地人書館(1967).
- 6) 大原啓司: 静電気学会誌, 3, 1 (1979), 49.
- 7) K. Ohara: Wear, 50 (1978), 333
- 8) K. Ohara: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 48, Ch. 27 (1979), in press.
- 9) 佐々木寛治、藤野 澄: 高分子化学, 28 (1971), 415.
- 10) 日本物理学会編: 高分子の物理, p. 261, 朝倉書店(1963).
- 11) 伊藤栄子、品川幸雄、岡島三郎、沢村貴和、斎藤省吾: 第20回高分子討論会講演予稿集, p. 711 (1971).
- 12) F.R. Ruckdeschel and L.P. Hunter: J. Appl. Phys., 46 (1975), 4416, 48 (1978), 4898.
- 13) 高松俊昭: 静電気学会誌, 1, 3 (1977), 166.