

絶縁性高分子フィルムと鉄粉キャリアの摩擦帯電特性

- 機構論的検討 -

波多江 幸広*, 戸村 一也*, 平賀 祐二*, 星野 勝義*¹

(2014年5月19日受付; 2014年9月8日受理)

Mechanistic Study on Triboelectrification Behavior of Polymer films in Contact with Iron Carrier Beads

Yukihiro HATAE*, Kazuya TOMURA*, Yuji HIRAGA* and Katsuyoshi HOSHINO*¹

(Received May 19, 2014; Accepted September 8, 2014)

Triboelectrification behavior of polyester films was investigated in contact with iron carrier beads. The films showed a large humidity-dependent charging behavior. The charge amount increased with the ambient humidity in the range of a few %RH to ca. 60 %RH. This dependence was explained in terms of the model based on the water charging during the friction and its penetration into the film. Then, we carried out the additional investigations which involved the friction using carrier beads annealed at various temperatures, triboelectrification using the films with various thicknesses, and triboelectrification experiments in vacuum. The results of the investigations have been also successfully explained by the above model, and demonstrated that (1) the charged water comes from the adsorbed water on the carrier beads, (2) the penetration depth of the charged water changes depending on the film thickness and the humidity of the ambient atmosphere, and (3) the charged water can be removed by evacuation, the details of which will be described.

1. はじめに

摩擦帯電現象は、実生活においても非常に馴染み深い現象であり、産業界で活発に応用されているものの、電荷担体、帯電機構、周囲雰囲気の影響等の本質的な事柄については未だに統一見解が得られていない¹⁻³⁾。利用例の一つとして、電子写真の現像プロセスにおけるトナーの帯電が挙げられるが、帯電量を意図して制御することは困難である⁴⁾。もし上記課題に対するソリューションが得られれば、画質向上に貢献するばかりではなく、トナーの標準化も可能となるように思われる。我々はこれまで高分子フィルムと金属キャリアビーズの摩擦帯電実験を行い、湿度の影響についての検討を行ってきた。その結果『帯電水侵入モデル』を提案するに至り、その妥当性を裏付けるような結果を多数報告した⁵⁻¹⁰⁾。このモデルは、周囲雰囲気中の水分が積極的に摩擦帯電に関与し、絶縁性物質の帯電に大きな影響を与えるというものである。しかしながら、周囲雰囲気中の水分が摩擦プロセスにおいてどのような動的挙動をとるのかについての知見はない。

本研究では、鉄粉キャリアビーズと高分子フィルムの摩擦帯電実験において、帯電水となる水分はどこにあるのか(帯電水の起源)、帯電水はフィルムにどの程度まで侵入するのか(侵入長)、および侵入した帯電水は元に戻せるのか(帯電水生成の可逆性)といった、動的側面について検討を行った。そして、得られた結果を、『帯電水侵入モデル』を用いて解釈したのでその結果について報告する。

2. 帯電水侵入モデル

帯電水侵入モデル(図1)では、金属キャリア表面には吸着水が存在し、この吸着水はフィルムとキャリアの摩擦の際に同時に摩擦され、摩擦エネルギーを得て正に帯電した水(正帯電水)と負に帯電した水(負帯電水)に解離するとされる(ステップ①)。このとき、正帯電水は H^+ を伴う会合水であり、負帯電水は OH^- を含む会合水と考えるのがイメージしやすいが、その同定については今後の課題となっている。このうち正帯電水はエントロピー増大則に基づく拡散が静電引力に勝り、時間経過とともにフィルム内へ侵入する(ステップ②)。そして侵入した正帯電水はフィルムバルク電荷となり、フィルムのフェルミレベルを低下させる。負帯電水は、フィルム表面にとどまるとする。電子移動の駆動力を、鉄粉キャリアのフェルミレベルとフィルムのフェルミレベルの差と考えると、帯電水が侵入した場合の駆動力は、帯電水が侵入しない場合よりも増大する。フェルミレベル

キーワード: 摩擦帯電, 高分子フィルム, 帯電水, 電子写真キャリア, 吸着水

* 千葉大学大学院融合科学研究科

(〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33)

Department of Image and Materials Science, Graduate School of Advanced Integral Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

¹ k_hoshino@faculty.chiba-u.jp

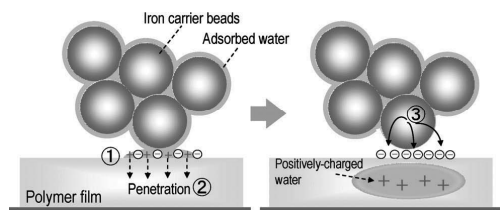


図1 帯電水侵入モデルの模式図

Fig.1 Schematic illustration of charged-water penetration model.

を一致させるようにキャリアからフィルムに電子移動が生じるが(ステップ③), その移動量は帯電水が侵入した場合のほうが多い。また, 周囲の湿度の増加とともにキャリアの吸着水量も多くなると考えられるので, 帯電水量は湿度とともに増加する。従って, 湿度の増加とともにフィルムの帯電量は増加すると考える。しかし, 湿度がおおよそ 60%RH をこえると, 水による電荷のリークの効果が勝り, 帯電量は減少すると考える。

3. 摩擦帯電実験

3.1 摩擦帯電装置

図2に本研究で使用した摩擦帯電装置の模式図を示す。装置は二本のローラーから構成されており, 一方のローラーにフィルム状試料を固定し, 他方のローラーに金属キャリアビーズを磁力により付着させる。そして, ローラーを同一方向に回転させ二者を摩擦させる。一回の摩擦ごとに高分子フィルム上の表面電位をプローブで読み取り, 時間に対する表面電位の依存性を得ることができる。また, 上記装置は閉鎖空間をもつチャンバー内に設置されており, 周囲雰囲気制御できるようになっている。周囲雰囲気は, 乾燥窒素と湿潤窒素をそれぞれ一定量混合させることにより制御することができる。

3.2 材料

高分子フィルムの材料にはポリエステル(以下 PES, 東洋紡社製バイロン 200, 平均分子量 $\approx 1.7 \times 10^4$)を使用し, その溶液をスピンコート(回転数 1400 rpm, 回転時間 30 s)することにより, 種々の膜厚のポリエステル

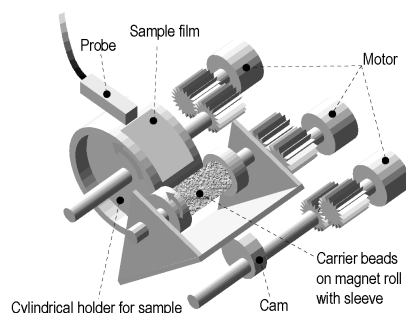


図2 摩擦帯電実験装置

Fig.2 Apparatus for the triboelectric charging measurements.

フィルムを作製した。このときに, 溶媒にはトルエンとテトラヒドロフランの混合溶媒(体積比 5:4)を用い, 溶解させるポリエステル仕込み量を変えることによって膜厚を制御した。製膜後, 試料を大気中で 1 時間乾燥させた後, 60℃において 3 時間の熱処理を施し, 残留溶媒除去と除電を行った。摩擦相手である金属キャリアビーズは, パウダーテック社製の還元処理されたほぼ真球状の鉄粉キャリアである。平均粒径が 80 μm (T-80) 及び 110 μm (ASR-100) の 2 種の鉄粉キャリアを用いた。

鉄粉キャリアの見かけの抵抗率(シート抵抗 ρ)測定用試料の作製は, 絶縁性の片面粘着シートの粘着面にキャリアを均一に塗すことによって作製した。測定機器は, 三菱化学アナリテック社製のハイレスタ MCP-HT450 であり, UR-SS プローブ(MCP-HTP-15)を上記試料表面に圧着することによって測定した。測定温度および湿度はそれぞれ 22℃および 45%RH である。

4. 帯電水の起源

4.1 キャリア熱処理が帯電特性に与える影響

帯電水侵入モデルでは, 帯電水の起源はキャリア表面に存在する吸着水であると仮定されている。そこでこれを検証する目的で, 鉄粉キャリアの熱処理を行った。図3に, 種々の温度で熱処理を施した鉄粉キャリア T-80 と PES フィルムの摩擦帯電実験を行ったときの, フィルムの飽和表面電位 V_{sat} と相対湿度の関係を示す。鉄粉キャリアは 50~200℃の任意の温度で 1 時間真空熱処理を行い, 摩擦帯電実験に使用した。熱処理温度が高くなるにつれ, 湿度依存性(湿度の変化に対する飽和帯電電位の変化の程度)が抑制された。帯電水侵入モデルによれば, キャリアの吸着水が摩擦によって解離し, 正帯電水が PES フィルム中に侵入する。そして, その正帯電水の侵入量が多ければ多いほど湿度依存性が大きくなる。従って, 図3の熱処理温度の増加に伴う湿度依存性の低減の結果は, 熱処理による吸着水の減少により説明することができる。

なお, キャリアは真空熱処理後に真空を保ったまま常温に戻し, 大気中に取り出す。その後に, 摩擦帯電実験用のチャンバー内に設置され, 測定湿度下に一定時間保持される。従って, そのときに吸着水量が戻る可能性がある。Bowden らは¹¹⁾, 溶媒で脱脂した白金箔上の吸着水量を精密天秤を用いて測定した。その結果, 湿度 30% (20℃) では 8 分子層程度の吸着水, 湿度 60% では 21 分子層程度の吸着水があることが示された。しかし, 白金箔を赤熱し大気中に戻した場合, 湿度によらず 2 分子層程度の吸着水しか戻らないことを見出した。赤熱前の表面には吸湿性の塩が存在し, 湿度に依存して水分を

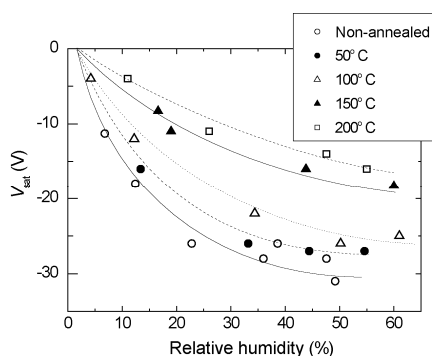


図3 種々の温度で熱処理を施した鉄粉キャリア (T-80) と PES フィルム (膜厚 5 μm) の摩擦帯電で得られるフィルムの飽和表面電位 (V_{sat}) と相対湿度の関係 (図中の数値は熱処理温度を示す)

Fig.3 Dependence of saturated surface potential on relative humidity for the triboelectrification of PES films (5- μm thick) in contact with iron carrier beads. The numerals in the figures stand for the annealing temperature.

吸着するが、赤熱後には塩が除去されたために水分吸着量が減少すると説明された。図3の場合においても、加熱によるキャリア表面からの吸湿性物質除去が生じているとすれば、実験結果をうまく説明できる。なお現在、加熱処理を施したキャリアを一定時間規定の湿度に放置したときに、熱処理前のキャリアを用いた帯電挙動と一致するか否かの検討 (可逆性の検討) を行っているが、その結果については別途報告の予定である。なお、フィルムの表面電位には、フィルム表面電荷と正帯電水に起因するバルク電荷からの寄与が含まれるが、それについては5節で述べる。

4.2 熱処理がキャリアの物性に与える影響

上記結果において、熱処理により湿度依存性が抑制される理由を、熱処理により吸着水が減少したためであると解釈した。しかしながら、別の2つの要因を考えることもできる。一つは、熱処理によりキャリア表面の形態が変化し、フィルムに対する電荷付与能が低下したことが考えられる。例えば、熱処理によってキャリア表面が平滑化し、フィルムと接触する実表面積が減少したためにフィルムの帯電電位が低下する可能性が考えられる。あるいは、表面の平滑化により、保持できる吸着水量が減少し、湿度依存性が抑制されることも考えられる。またもう一つの可能性は、熱処理によってキャリアの電気抵抗が増加し、摩擦相手への電荷付与能が低下する可能性である。そこでキャリア表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。図4に、熱処理前後におけるキャリア表面 SEM 像を示す。(a) は熱処理なしのキャリア表面であり、(b), (c), (d) 及び (e) はそれぞれ、50, 100, 150, 及び 200°C で熱処理を施したキャリア表面である。熱処理の有無及び加熱温度の違いによる表明形

態の相違は観察されなかった。また、図5に上記 SEM 観察と同時に測定したエネルギー分散型 X 線スペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても Fe のシグナル (0.705, 6.398 及び 7.11 keV) 及び O のシグナル (0.525 keV) が観察された。そして、Fe と O のシグナル強度比はいずれのスペクトルにおいてもほぼ同じであり、熱処理の有無及び加熱温度の違いによる表面元素組成の相違は観察されなかった。

次に、種々の熱処理温度におけるキャリアの表面抵抗値 ρ を表1に示す。 ρ の値はキャリア1個の抵抗ではなく、

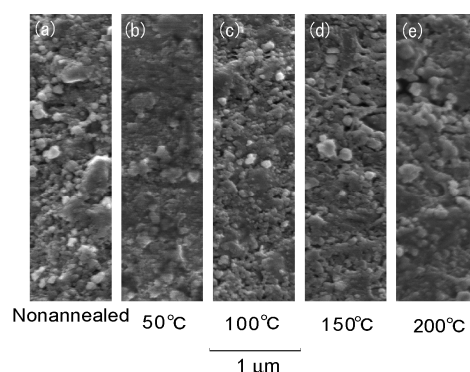


図4 熱処理を施さない (a) 及び種々の温度で熱処理を施した鉄粉キャリア (T-80) の表面 SEM 像: (a), 加熱処理なし; (b), 50°C; (c), 100°C; (d), 150°C; (e), 200°C

Fig.4 SEM images of the iron carrier beads before (a) and after the annealing (b-e): (b), 50 °C; (c), 100 °C; (d), 150 °C; (e), 200 °C.

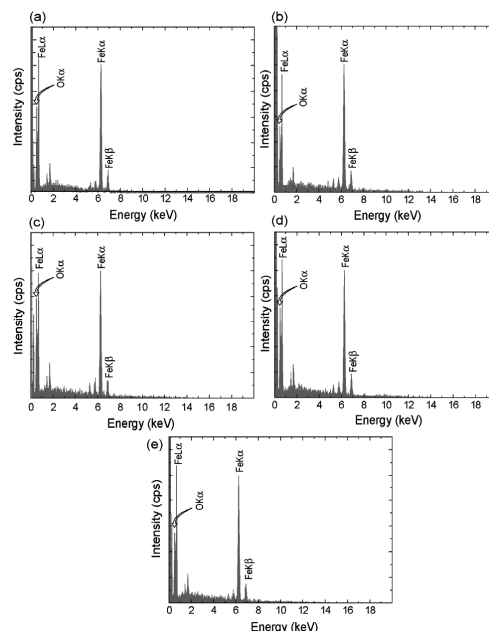


図5 熱処理を施さない及び種々の温度で熱処理を施した鉄粉キャリア (T-80) の EDX スペクトル: (a), 熱処理なし; (b), 50°C; (c), 100°C; (d), 150°C; (e), 200°C

Fig.5 EDX spectra of the iron carrier beads before (a) and after the annealing (b-e): (b), 50 °C; (c), 100 °C; (d), 150 °C; (e), 200 °C.

表 1 種々の温度での加熱処理前後における鉄粉キャリア (T-80) の見かけの抵抗率

Table 1 Surface resistivity of iron carrier beads before and after the annealing at various temperatures.

Annealing temp. (°C)	Non-annealed	50	100	150	200
ρ ($10^{11} \Omega/\text{sq}$)	0.85	1.1	2.9	2.3	2.3

集合体の抵抗値であるために粒界の影響があり、 $10^{11} \Omega/\text{sq}$ 程度の値を示したが、いずれの値もほぼ同じオーダーであり、違いがあるとは言えない。ただし、 ρ は熱処理温度が上がるにつれてわずかに増加している。これは 4.1 節で記述したように、加熱処理温度の増加とともに多くの吸湿性物質が除去されたためと解釈される。すなわち、吸湿性物質の除去量が多くなるにつれて、キャリア表面に戻る吸着水量が少なくなり、わずかではあるが加熱処理温度が高いほどより大きな抵抗率を示したものと考えられる。従って、図 3 における湿度依存性抑制効果の要因はキャリアの電気抵抗値の変化でもない。以上の結果から、図 3 における湿度依存性抑制効果の要因は、キャリアの表面形態および電気物性の変化ではなく、アニーリングによる表面吸着水量の減少と考えられる。

5. 摩擦帯電実験から推定される帯電水の侵入深さ

図 6 に、5 種類の膜厚の PES フィルムと鉄粉キャリア (ASR-100) を用いて摩擦帯電実験を行ったときの、フィルム表面電位 (V_s) と摩擦時間 (t) の関係を示す。フィルムの膜厚は、2.5 (a)、5 (b)、10 (c)、20 (d) 及び 30 μm (e) である。図中の数値は相対湿度を示す。いずれの帯電曲線も、帯電初期は不安定であるが、その後は V_s が徐々に増加し、やがて飽和するという典型的な挙動を示した。そして、いずれの膜厚においても、湿度の増加とともに飽和表面電位 V_{sat} が増加する傾向が見られた。帯電初期において、中高湿度域の帯電特性では初めの 20 分間ほどは表面電位が正方向にシフトした。これはおそらく、ポリエステル表面には帯電の時定数の比較的小さな正帯電サイトも存在し、そのサイトは初めの 20 分間ほどで帯電されると仮定すればうまく説明することができる。そして、低湿度域でその傾向が観察されなかったことから、そのサイトは水分とポリエステルが相互作用して作られるサイトと考えられる。

次に、図 6 から見積もられる V_{sat} を相対湿度に対してプロットしたものを図 7 に示す。いずれも湿度に対して帯電量が增大するような帯電水侵入モデルに従う挙動を示した。さらに図 7 から、 V_{sat} を膜厚に対してプロットしたものを図 8 に示す。帯電水侵入モデルによれば、キャリ

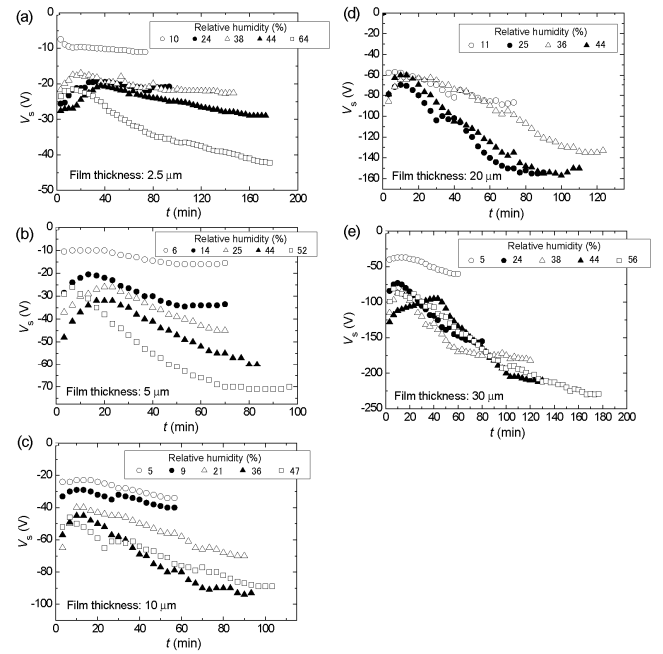


図 6 鉄粉キャリア (ASR-100) と摩擦帯電を行ったときの PES フィルムの表面電位 V_s と測定時間 t の関係。膜厚：a, 2.5 μm ；b, 5 μm ；c, 10 μm ；d, 20 μm ；e, 30 μm 。(図中の数値は相対湿度を示す)

Fig.6 Dependence of V_s on t for the triboelectrification of PES films in contact with iron carrier beads (ASR-100). Film thickness: a, 2.5 μm ；b, 5 μm ；c, 10 μm ；d, 20 μm ；e, 30 μm . The numerals in the figures stand for relative humidity.

アの吸着水が摩擦によって解離し、正帯電水が PES フィルム中に侵入し、空間電荷を形成する。その際、正帯電水の侵入が続く限りフェルミレベルが下降し続ける。この時、キャリアのフェルミレベルと PES のフェルミレベルを一致させるためにキャリアから PES フィルム表面に電子が流入し続ける。すなわち、 V_{sat} が増加し続けることになる (図 9)。しかし帯電水の侵入が止まった時 (侵入長に達したとき) V_{sat} の増加傾向は変化すると考えられる。

フィルム状試料の表面電位は、表面電荷及び空間電荷の寄与によって以下の 3 つのケースに場合分けすることができる。すなわち、電荷が表面だけにある場合 (ケース 1)、電荷が膜全体にわたって均一に分布する場合 (ケース 2) 及び膜表面から L の深さまで電荷が均一に分布する場合 (ケース 3) である。膜厚及び膜の誘電率をそれぞれ d 及び ε とすると、ケース 1, 2 及び 3 の表面電位 V_{sat} は、それぞれ式 (1), (2) 及び (3) で与えられる^[12-14)]。

$$V_{\text{sat}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} d \quad (1)$$

$$V_{\text{sat}} = \frac{\rho}{2\varepsilon} d^2 \quad (2)$$

$$V_{\text{sat}} = \frac{\rho L}{\varepsilon} \left(d - \frac{1}{2} L \right) \quad (3)$$

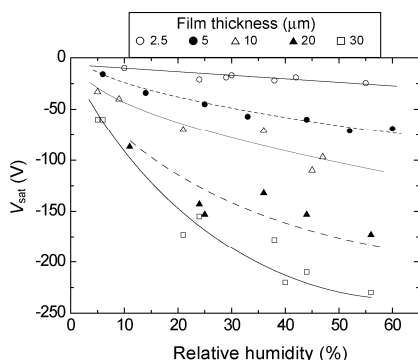


図7 種々の膜厚のPESフィルムに対する V_{sat} の相対湿度依存性

Fig.7 Dependence of V_{sat} on relative humidity for the PES films with various thicknesses. The numerals in the figure stand for film thickness.

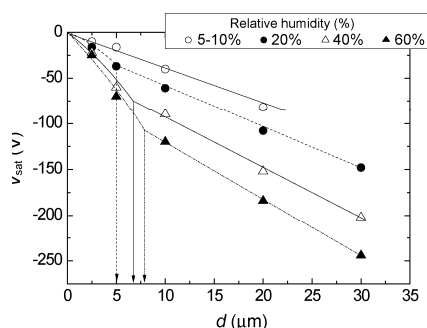


図8 種々の湿度条件下におけるPESフィルムの V_{sat} の膜厚依存性

Fig.8 Dependence of V_{sat} on film thickness for the triboelectrification of PES films in contact with iron carrier beads. The numerals in the figures stand for relative humidity.

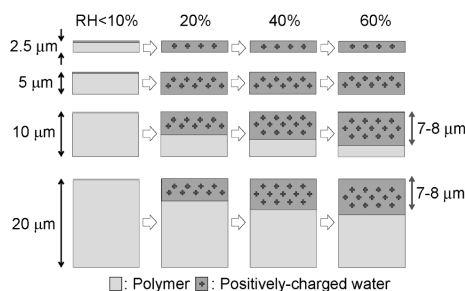


図9 膜厚（縦列）及び相対湿度（横列）に依存して変化する帯電水侵入のモデル

Fig.9 Model of charged-water penetration into the PES films.

図9において、低湿度域（<10%RH）における表面電位の膜厚依存性を考えた場合、正帯電水がほとんど生成されないと仮定すると、依存性は式（1）に従う。これを支持するように図8において、相対湿度10%以下における V_{sat} と d のプロット（○）は原点を通る直線となった。また、図9において、中高湿度域で比較的膜厚が小さい場合には、正帯電水が膜バルク全体に分布する状態が実現すると考えられる。この場合の V_{sat} の値は、

式（1）及び（2）の寄与により決定されるので、 V_{sat} は d の二次関数となる。一方、正帯電水のフィルム内への侵入には限度があると仮定し、その限界侵入長を L とする。そして、 $L \leq d$ である（膜厚の途中まで正帯電水が侵入する）ケースを考えると、 V_{sat} の d 依存性は、式（1）及び（3）の寄与により決定される。すなわち、 V_{sat} は d の一次関数となる。以上の考察から、中高湿度域において、膜厚 d を変化させた場合、 $d=L$ を境に V_{sat} は d の二次の依存性から一次の依存性へ変わるので、その変曲点から L の値を見積もることができる。図8の結果から、相対湿度5~10%RHまでの湿度域では帯電水はほとんどPESフィルムへは侵入せず、20%ほどでは5 μm 程度、40~60%の場合は7~8 μm 侵入することが示唆された。これは、 L の値が湿度に依存することを示すものである。

6. 摩擦帯電特性から推定される帯電水生成の可逆性

次に、種々の膜厚を有するPESフィルムと鉄粉キャリアアビーズ（T-80）との摩擦帯電を行い、飽和電位に達したときに系を真空引きする実験を行った。図10に、表面電位と測定時間の関係を示す。摩擦開始後60分から表面電位が急激に変化しているが、これは、その時点で真空引きを開始したことを反映している。測定時間60分以内の帯電挙動に注目すると、高湿度ほどフィルムの表面電位は（負の値で）大きくなり、我々の帯電水侵入モデルに従う結果となった。測定時間60分における真空引き開始とともに表面電位は急激に減少し、その後飽和に達した。

図11に、摩擦開始60分後の表面電位（○、一定湿度における窒素雰囲気下での飽和電位、）及び真空引き後の飽和表面電位（●、真空中での飽和電位）と相対湿度の関係を示す。なお、真空引き開始後の飽和電位は、一定時間後の値ではなく、電位が一定になったときの表面電位の値とした。横軸の湿度の値は真空引き前の雰囲気湿度を示す。窒素雰囲気中で測定された V_{sat} の値（○）は湿度とともに（負方向に）増加し、水侵入モデルによる予測と合致する。また、真空中の V_{sat} の絶対値（●）はいずれも窒素雰囲気下での値よりも小さい。真空引きによってフィルムの負帯電量が急激に低下したが、これは“水侵入モデル”において、フィルムへ侵入するとされる正帯電水が真空引きによって脱離したためと仮定することで説明が可能である。水侵入モデルによると、吸着水の摩擦によって生成された正帯電水が高分子フィルムに侵入し正の空間電荷を形成する。そしてその空間電荷が高分子のフェルミレベルを低下させ、金属キャリアとのフェルミレベルのエネルギー差を拡大することにより、より多くの電子をキャリアから高分子フィルム表面へ移動させる。

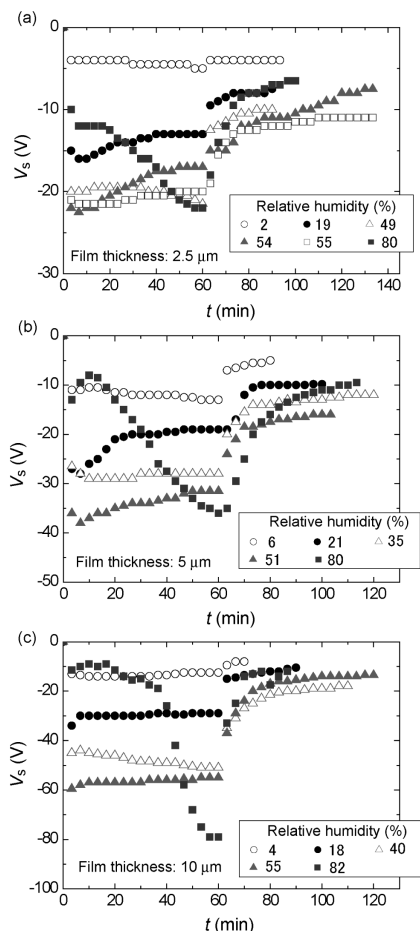


図 10 鉄粉キャリア (T-80) と摩擦を行ったときの PES フィルムの摩擦帯電特性。(摩擦帯電実験開始 60 分後にチャンバー内は排気された。膜厚：a, 2.5 μm ; b, 5 μm ; c, 10 μm)

Fig.10 Triboelectric charging behaviors of the PES film when charged with iron carrier beads (T-80). The internal space of the chamber was evacuated by a vacuum pump at a time of 60 min. Film thickness : a, 2.5 μm ; b, 5 μm ; c, 10 μm .

そして、その結果、フィルムはより大きく負に帯電するとされる。従って、この正帯電水が真空引きによって脱離させられたと仮定すると、再度高分子フィルムのフェルミレベルが上昇し(仕事関数が小さくなり)、電子移動の駆動力が低下するために負帯電量が低下したと解釈することができる。なお、フィルムバルクの正帯電水が脱離する過程は、正帯電水がフィルム表面に移行して表面にある負電荷(負帯電水)と結合し、電気的に中性となってフィルムから引き抜かれるプロセスを考えている。

次に、真空引き前後の飽和表面電位の変化量 ΔV_{sat} と相対湿度の関係について検討を行った。図 12 に、種々の膜厚における ΔV_{sat} と相対湿度の関係を示す。いずれの膜厚においても、湿度の増加とともに ΔV_{sat} の値が増大する傾向が観察された。高湿度ほどフィルム内により多くの正帯電水が侵入すること(帯電水侵入モデル)は既に述べた。真空引き前の表面電位 (○) が、帯電水の

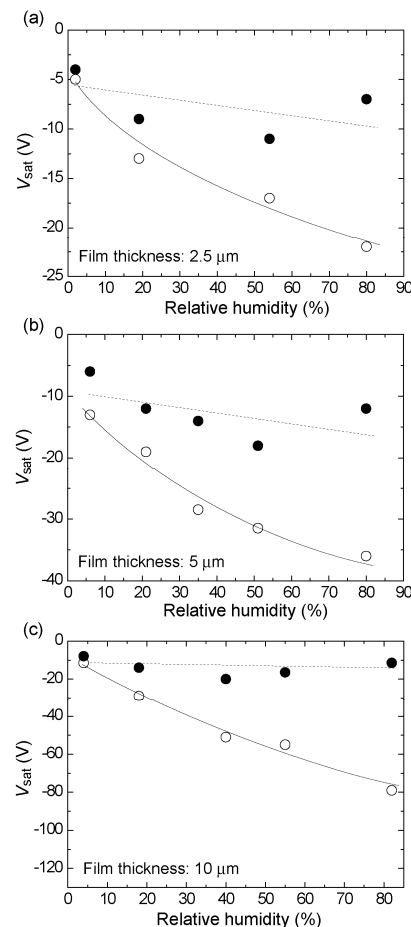


図 11 窒素雰囲気下 (○) 及び真空中 (●) で測定された V_{sat} の相対湿度依存性。(膜厚：a, 2.5 μm ; b, 5 μm ; c, 10 μm)

Fig.11 Humidity dependence of V_{sat} measured in a nitrogen atmosphere (○) and in vacuum (●). Film thickness : a, 2.5 μm ; b, 5 μm ; c, 10 μm .

効果で増大した表面電位+フィルム固有の帯電サイトによる表面電位を示し、真空引き後の表面電位 (●) がフィルム固有の帯電サイトによる表面電位を示すとすれば、 ΔV_{sat} は、帯電水の量に比例する量となる。従って図 12 の結果は、帯電水量(あるいは限界侵入長)は周囲雰囲気湿度と膜厚に依存し、湿度が高くなればなるほど増大することを示すものである。

7. まとめ

独自の摩擦帯電装置を用いて、PES フィルムと鉄粉キャリアビーズを様々な相対湿度において摩擦帯電させ、帯電量の時間依存性のデータを得た。次いで種々の操作、及び詳細な解析を行うことにより以下のことが明らかとなった。(1) キャリアに真空熱処理を施して摩擦帯電させたところ、熱処理温度が上昇するに従い帯電量の湿度依存性が抑制されることが観察された。これは、帯電水侵入モデルに従えば、真空熱処理によりキャリアの

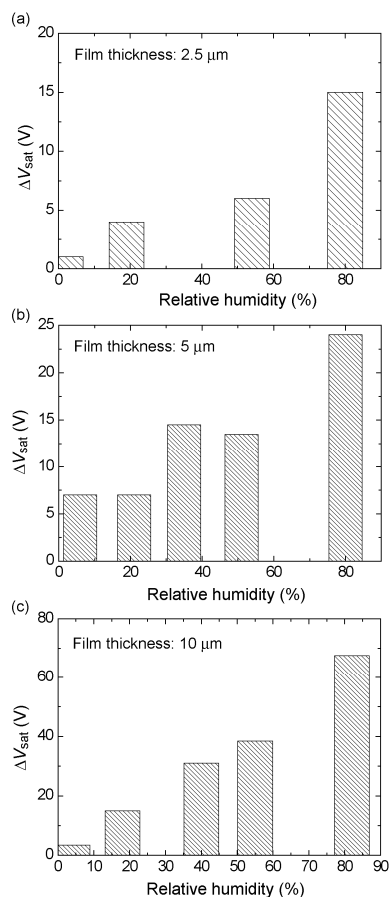


図 12 真空引き前後における V_{sat} の差異と真空引き前の湿度の関係。膜厚：a, 2.5 μm ；b, 5 μm ；c, 10 μm

Fig.12 Difference in V_{sat} before and after the evacuation of the ambient atmosphere, ΔV_{sat} . Film thickness : a, 2.5 μm ; b, 5 μm ; c, 10 μm .

吸着水量が減少し、フィルムバルクに侵入する帯電水の量が減少したためと解釈される。

- (2) 様々な膜厚の PES フィルム (2.5 μm , 5 μm , 10 μm , 20 μm 及び 30 μm) を用いてキャリアと摩擦帯電実験を行ったところ、膜厚が厚く湿度が高いほど帯電量は増加した。これは帯電が膜内に侵入した水の量に依存することを推察させた。そして、各湿度における帯電水の侵入長の見積を行ったところ、湿度 10%RH 以下ではほとんど侵入しないのに対し、20~40%RH では約 5 μm , 60%RH 程度では約 7~8 μm となることが示唆された。
- (3) PES フィルムと鉄粉キャリアビーズを一定湿度の窒素雰囲気下で一定時間摩擦し、その後系を排気しながら真空下での摩擦帯電実験を継続した。その結果、真空引きによりフィルムの帯電量が急速に減少すること、及び帯電量の減少量は湿度に依存することが示された。そして、帯電水が真空引きによりフィルムから引き抜かれる（帯電水の生成は可逆的である）と仮定すると上述の結果がうまく説明できることがわかった。

謝辞

鉄粉キャリアのご提供を頂いたパウダーテック株式会社 小林弘道様に深く感謝します。

参考文献

- 1) 村田雄司：表面・高分子と静電気，共立出版（1988）
- 2) 小口寿彦：電子写真トナーの帯電現象，電子写真学会誌，**27**（1988）595
- 3) 竹内 学：電磁気学・静電気入門（Ⅲ），日本画像学会誌，**45**（2006）283.
- 4) 星野勝義：ケミカルトナー，竹内 学・多田達也 監修，p. 117-152，東京電機大学出版（2008）
- 5) Y. Hiraga, Y. Teramoto, N. Miyagawa, K. Hoshino: Unexpected and Unusual Triboelectrification behavior of polymer films containing carboxyl group. *Langmuir*, **29**（2013）6903.
- 6) 平賀祐二，佐藤優太，星野勝義：日本画像学会標準キャリアと高分子フィルムの摩擦帯電特性及び帯電水侵入モデルを用いた帯電特性の解釈，日本画像学会誌，**52**（2013）252
- 7) K. Hoshino, H. Ohoka, T. Kitamura, H. Kokado: Role of electron-donative dopant molecules in the triboelectrification of polystyrene films, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**（2001）367
- 8) 小池寿男，大岡青日，星野勝義，小門 宏：金属メッキキャリアと高分子フィルムの摩擦帯電特性－湿度に依存した帯電の機構論的検討，日本画像学会誌，**37**（1998）225
- 9) 茅原 伸，星野勝義，小門 宏：ドナー性およびアクセプター性ドーパントを含むポリスチレンフィルムの動的摩擦帯電特性，電子写真学会誌，**35**（1996）304
- 10) 高橋政明，星野勝義，小門 宏：トナー材料の動的摩擦帯電特性：電子写真学会誌，**34**（1995）173
- 11) F. P. Bowden and W. R. Throssell: Adsorption of water vapour on solid surfaces. *Nature*, **167**（1951）601
- 12) T. J. Fabish, H. M. Saltsburg, M. L. Hair: Charge transfer in metal/atactic polystyrene contacts. *J. Appl. Phys.*, **47**（1976）930
- 13) T. J. Fabish, H. M. Saltsburg, M. L. Hair: The distribution of localized electronic states in atactic polystyrene. *J. Appl. Phys.*, **47**（1976）940
- 14) T. J. Fabish and C. B. Duke: Molecular charge states and contact charge exchange in polymers. *J. Appl. Phys.*, **48**（1977）4256