J. Inst. Electrostat. Jpn.
論　文

静電気学会誌，**39**, 5（2015）216-220

種々の高分子フィルムの摩擦帯電挙動

－帯電水侵入モデルを用いた検討－

宮本　克真*，波多江　幸広*，戸村　一也*，星野　勝義*, 1

（2015年3月5日受付；2015年8月19日受理）

Investigation of Triboelectric Charging Behaviors of Some Polymer films Using Charged-Water Penetration Model

Katsuma MIYAMOTO*, Yukihiro HATAE*, Kazuya TOMURA* and Katsuyoshi HOSHINO*, 1

(Received March 5, 2015; Accepted August 19, 2015)

Triboelectrification behaviors of polystyrene, polycarbonate, polyester, and polymethylmethacrylate films were investigated in contact with iron carrier beads. The films showed a large humidity-dependent charging behavior. The charge amount increases with the ambient humidity in the range of 5％RH to ca. 60％RH. This dependence is explained in terms of the model based on the water charging during the friction and its penetration into the film. In addition, the amounts of the charged water in the films were estimated by removing it in vacuum during the frictional electrification experiments. The estimation revealed that the higher the hydrophilicity of film becomes, the larger the amount of the charged water in the film. However, it was also found that the charged water is more difficult to remove by evacuation as the hydrophilicity of the film increases.

1. はじめに

摩擦帯電現象は，実生活において非常に馴染み深いものであり，今日では様々な産業において応用されているものの，帯電機構や電荷担体，周囲雰囲気が帯電に与える影響等，本質的な事柄について未だに統一見解が得られていない[1-5]．特に電子写真の分野では，現像プロセスにおいて，トナーと金属キャリア間の摩擦帯電で生じる電気的エネルギーを利用して画像を形成しているため，上記課題に対するソリューションが得られれば，画質向上やトナーの標準化が成し遂げられる可能性がある．本研究室ではこれまで，高分子フィルムと金属キャリアビーズの摩擦帯電実験が行われ，特に湿度の影響についての検討がなされてきた．その結果“帯電水侵入モデル”が提案され，その妥当性を裏付けるような結果がいくつか報告されてきた[6-13]．このモデルは，周囲雰囲気中の水分が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．

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，高分子フィルム側の材料を種々変えた検討を行い，得られた摩擦帯電挙動の結果を“帯電水侵入モデル”を用いて解釈した．そして，高分子物性と摩擦帯電特性の関連性について考察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[7, 13]

帯電水侵入モデルでは，金属キャリアの表面には周囲雰囲気からの吸着水が存在し，この吸着水が高分子フィルムと摩擦されることによって正に帯電する水と負に帯電する水に解離するとされる．そして，それら帯電水の内，正帯電水がエントロピーの増大による拡散が静電引力に勝り，時間経過とともにフィルムの内部へと侵入すると仮定される．そして侵入した正帯電水はフィルムバルクで正の空間電荷を形成し，フィルムのフェルミレベルを低下させる．そうすると，フェルミレベルを一致させるように鉄粉キャリアから高分子フィルムに電子移動が生じ，フィルム表面は負に帯電する．吸着水量は湿度とともに増加するので，湿度とともに正の空間電荷量は増加し，従ってキャリアから流入する電子の量も増える．従って，湿度の増加と共にフィルムの負帯電量は増加する．しかし，湿度がある程度増加すると（例えば60％RH以上），フィルム表面に水分の連続層が形成されるために表面電荷のリークが生じ，帯電量が減少に転じると考える．

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

3. 摩擦帯電実験

3.1 摩擦帯電装置[7, 13)]

図 1 に本研究で使用した自作の摩擦帯電装置の模式図を示す．この装置は 2 つのローラーで構成されており，一方のローラーにフィルム状の試料を固定し，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，2 つのローラーを別々に同方向に回転させることで摩擦させる．また，円筒状試料ホルダー（～76 mm ø）とスリーブつき円筒状磁石（～16 mm ø）の距離はマグネットサポーターとカムによって調整でき，一定の力で摩擦されるよう固定されている．一回の摩擦ごとに，フィルムの表面電位（帯電量の指標）を，表面電位計（Trek 社製 Model 344）及びプローブ（Trek 社製 Model 555P-1）で読み取ることで，時間に対する帯電量の変化を得ることができる．フィルムとプローブ間の距離は 2 mm である．また，上記装置は閉鎖空間であるチャンバー内に設置されており，内部雰囲気および湿度は，乾燥窒素と湿潤窒素の導入混合比率を制御することにより任意に変えることができる．ベルジャー内の相対湿度は，Vaisala 社の温湿度計（Model HMP134Y）を用いて計測した（22 ± 2° C）．また, 真空下での実験における到達真空度は 67 Pa である．

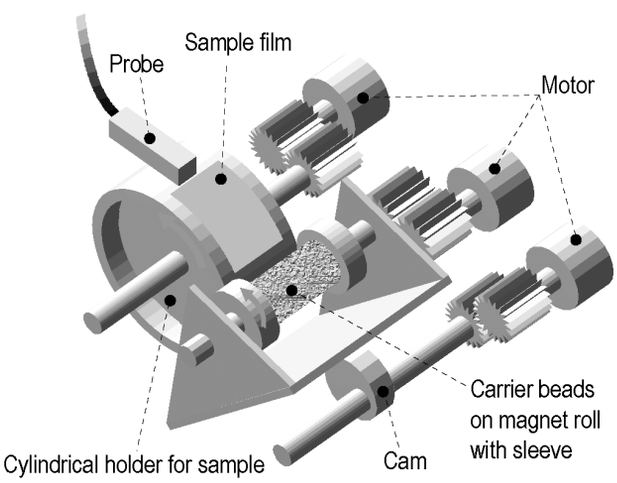

図 1　摩擦帯電実験装置
Fig. 1　Apparatus for the triboelectric charging measurements.

3.2 材料

本研究では，標準的な雰囲気下で負に帯電するフィルム状の高分子材料として，ポリスチレン（以下 PS，平均分子量 2.0×10^5，日本ポリスチレン社製），ポリエステル（以下 PES，平均分子量 1.7×10^4，東洋紡社製 Vylon200），ポリカーボネート（以下 PC，平均分子量 6.5×10^4，帝人社製パンライト）及びポリメタクリル酸メチル（以下 PMMA，平均分子量 3.5×10^4，Aldrich 社製）を使用した．これらの高分子を用いて溶液を作製し，アルミニウム基板上にスピンコートすることにより，膜厚 10 μm の高分子フィルムを製膜した．製膜後，大気中において 1 時間静置することにより乾燥を行った．乾燥直後のフィルムは若干帯電しており，摩擦による電荷発生に影響を及ぼす可能性があることから電荷除去のため熱処理を行う必要がある．本実験では，除電・残留溶媒除去の目的で 60 ℃に保たれた送風定温恒温器中で 3 時間の熱処理を施し，実際に除電されたことを確認した．なお，恒温器内の湿度は 7～8%RH に保たれている．金属キャリアビーズは還元処理されたほぼ真球状の鉄粉キャリア（パウダーテック社製 T-80，平均粒径 80 μm）を使用した．

4. 高分子フィルムの摩擦帯電挙動

前報において[13)]，PES フィルムと鉄粉キャリアビーズとの摩擦帯電実験を行った際に，飽和電位に達した時に周囲雰囲気を真空に引くと，表面電位が急激に減少することが確認された．そして，“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と，上記表面電位の減少がうまく説明できることが示された．そこで，本研究では，この現象に関する普遍性を検討する目的で，他の高分子フィルムを用いた摩擦帯電実験を行った．

図 2 に，3.2 項で述べた 4 種類の高分子フィルムと鉄粉キャリアを摩擦させた時の，フィルム表面電位（V_s）と摩擦時間（t）の関係を示す．パート a, b, c 及び d は，それぞれ PS, PES, PC 及び PMMA を用いた場合の V_s-t プロットであり，いずれの場合も t = 30 min において摩擦を継続したままチャンバー内の排気を開始した．どのプロットの場合も，複数回の摩擦帯電実験を実施し，最も典型的である結果を表示した．いずれの高分子も摩擦帯電開始後は急激に立ち上がり，飽和するという典型的な摩擦時間依存性を示した．また，排気により帯電挙動の急激な減少が観察され，時間経過とともに表面電位が再度飽和する傾向が観察された．

図 3 に，排気直前の飽和表面電位（V_{sat1}）と排気後の飽和表面電位（V_{sat2}）を，排気前の湿度の値に対してプロットしたものを示す．パート a, b, c 及び d は，それぞれ PS, PES, PC 及び PMMA を用いた場合のプロットである．V_{sat1} に着目すると，いずれの高分子も高湿度ほど負帯電量が大きくなり，帯電水侵入モデルに従う結果となった．また，V_{sat2} に注目すると，湿度に対する依存性はいずれの高分子を用いた場合も，V_{sat1} の湿度依存性よりも小さくなった．

真空引きによってフィルムの負帯電量が急激に低下するモデルについては以下のように考えている. すなわち,

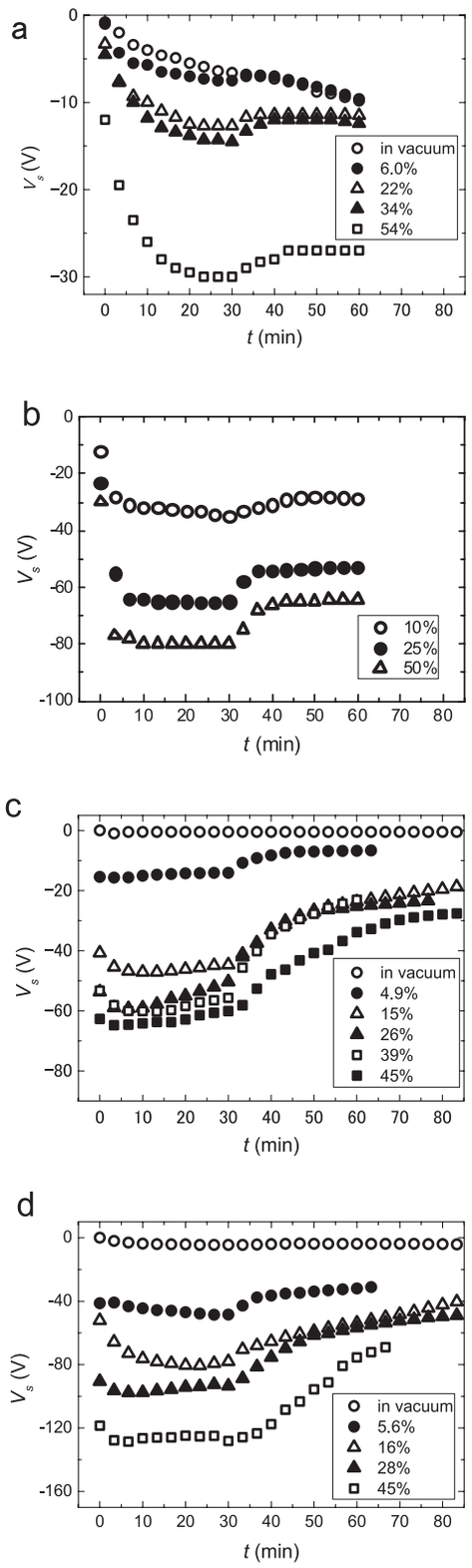

図 2　真空中及び種々の湿度下での高分子フィルム（膜厚 10 μm）と鉄粉キャリア（T-80）との摩擦帯電で得られるフィルムの表面電位（V_s）と摩擦時間（t）の関係：a, PS; b, PC; c, PES; d, PMMA.　チャンバー内部の排気は t = 30 分のとき開始した .

Fig. 2　Triboelectric charging behaviors of polymer films（1 μm thick）when charged with iron carrier beads under various humidity conditions and in vacuum: a, PS; b, PC; c, PES; d, PMMA. The internal space of the chamber was evacuated by vacuum pump at a time of 30 min.

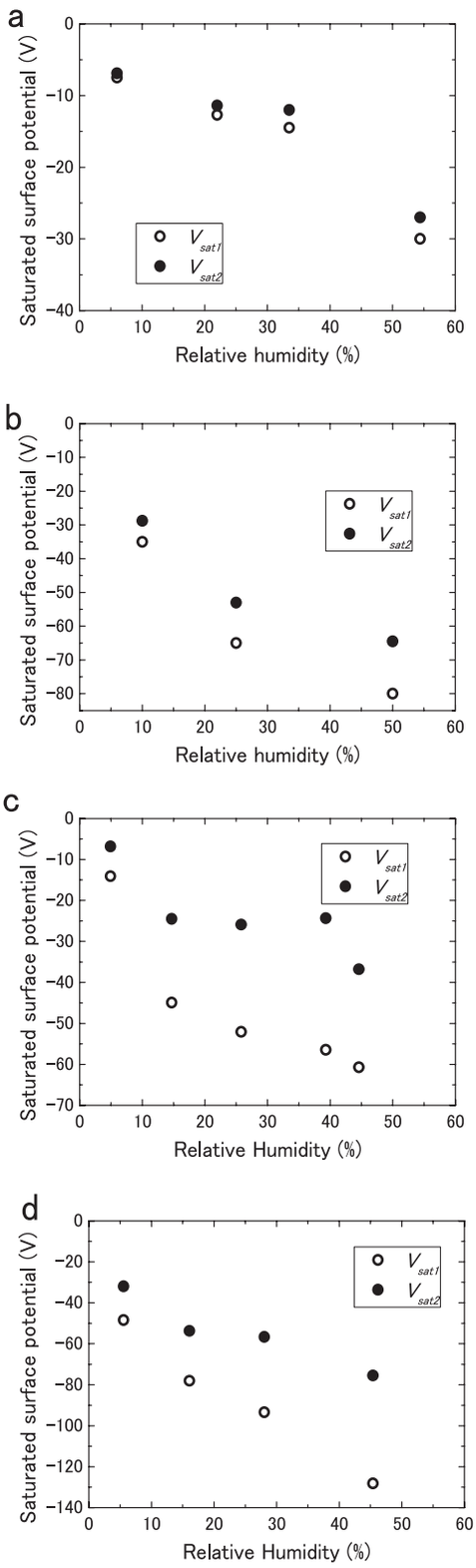

図 3　窒素雰囲気下（○, V_{sat1}）及び真空中（●, V_{sat2}）で得られる種々の高分子フィルム（膜厚 10 μm）の飽和表面電位と相対湿度（窒素雰囲気下で設定した湿度）の関係 : a, PS; b, PC; c, PES; d, PMMA.

Fig. 3　Humidity dependence of saturated surface potential measured in a nitrogen atmosphere（V_{sat1}）and in vacuum（V_{sat2}）for various polymer films: a, PS; b, PC; c, PES; d, PMMA.

“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排気操作によって脱離したためと仮定する．2 節で述べたように，水侵入モデルにおいては，フィルム表面の負帯電量を増加させる要因は，高分子フィルムに侵入し正の空間電荷を形成する正帯電水である．従って，この正帯電水が真空引きによって脱離させられれば，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負電荷と結合し，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る．以上の考察が正しければ，今回の実験結果から，正帯電水の生成と消失は可逆的なプロセスであり，高分子フィルムの材質が異なっても普遍的に進行する現象になりえることがわかった．

次に，図 3 における排気前後の飽和表面電位の差 $|V_{sat2}-V_{sat1}|$ を変化量 ΔV_{sat} として，相対湿度との関係について検討を行った．図 4 に種々の高分子における ΔV_{sat} と相対湿度の関係を示す．いずれの高分子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．既に述べたように，侵入した正帯電水は排気操作によって引き抜かれると解釈すれば，ΔV_{sat} は侵入する正帯電水量に比例する指標とみなすことができる．従って図 4 の結果より，いずれの高分子においても高湿度になるほど侵入する正帯電水量が多くなることが示唆されることとなった．

5. フィルムの親水性・疎水性と湿度依存性の関係

図 4 の結果より ΔV_{sat}（すなわち，フィルム内に侵入する正帯電水量）は湿度に依存することがわかった．さらに図 4 を見ると，ΔV_{sat} の各湿度における絶対値及び湿度に対する変化量（ΔV_{sat}－湿度のプロットにおける勾配，以降これを湿度依存性とする）は各高分子フィルムによって異なることがわかる．そこで次に，フィルムの親水性・疎水性の指標となる接触角測定を行い，湿度依存性との関連について検討を行った．各フィルムの水に対する接触角測定は，画像処理式接触角測定器（協和界面科学社製 Contact Angle Meter; Model CA-X）を用いて測定した．図 5 に，各高分子フィルムの湿度依存性（図 4 から算出される傾き）と接触角の関係を示す．この結果より，水の接触角が大きく，親水性が高いほど正帯電水が侵入しやすくなり，従ってフィルムの帯電特性は湿度に対して敏感に変化することがわかった．

なお，図 2a, c 及び d の排気後における高分子フィルムの飽和表面電位に注目すると，フィルム内に侵入した正帯電水が排気により完全に脱離したと考えると，その表面電位の値は，最初から真空中で摩擦帯電を行ったフィルムの飽和電位の値（図 2 中の○のプロット）に等しくならなければならない．しかし，図 2a, c 及び d のい

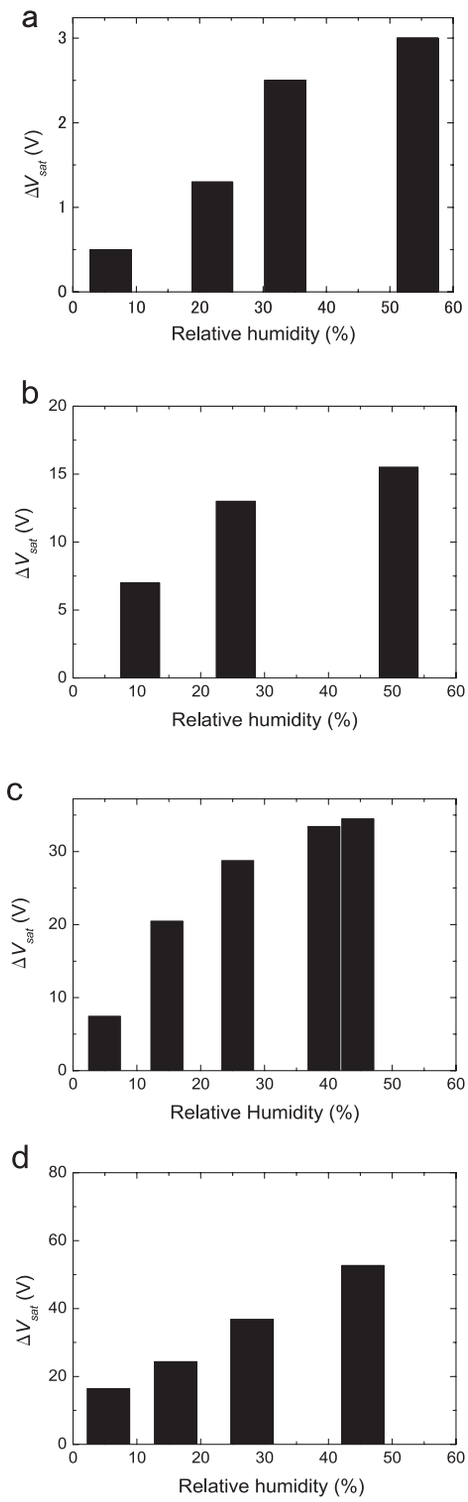

図 4　排気前後の飽和表面電位の差 ΔV_{sat} と相対湿度の関係：a, PS; b, PC; c, PES; d, PMMA.

Fig. 4　Difference in saturated surface potential before and after the evacuation of the ambient atmosphere, ΔV_{sat}: a, PS; b, PC; c, PES; d, PMMA.

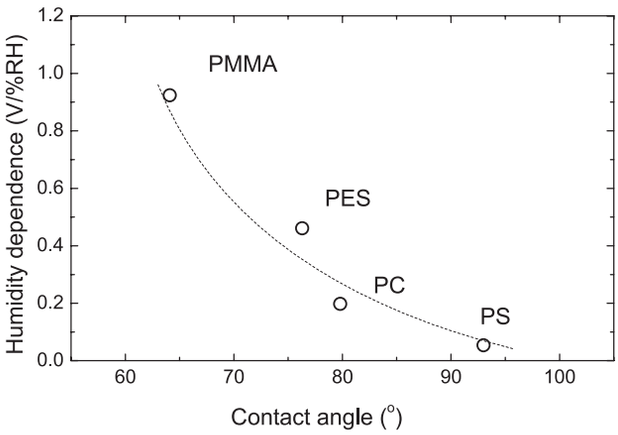

図5　各高分子フィルムの湿度依存性と水の接触角の関係
Fig. 5　Relationship between humidity dependence and water contact angle for the polymer films employed.

ずれの場合も，そのようになっていないことから，正帯電水は測定時間内ではフィルムから完全に脱離しないことがわかる．例えば，図2の湿度50％程度における帯電曲線において，PS（□），PES（■）及びPMMAフィルム（□）の排気後における飽和表面電位 V_{sat2} と初めから真空中で摩擦帯電を行って得られた飽和電位（○）の差を考えると，PS<PES<PMMAの順で大きくなっている．これは，高分子の有する官能基の種類にも関係するかもしれないが，親水性の高分子ほど正帯電水との相互作用が強く，排気操作によって脱離しにくくなることを示すものである．

6. まとめ

種々の高分子フィルムと鉄粉キャリアビーズを，本研究室オリジナルの摩擦帯電装置を用いて摩擦帯電させ，湿度の関数として，摩擦時間に対する帯電量のデータを得た．そして，帯電特性と高分子物性の関係を検討することにより，以下のことが明らかになった．

（1）高分子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，飽和させた後に系を排気したところ，すべての高分子において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引き抜かれると仮定すると，表面電位の減少量は，フィルムに侵入する正帯電水の量と考えることができることを示した．

（2）上記の表面電位の減少量と，フィルムの親水性・疎水性との関連を検討したところ，親水性が高いほど表面電位の減少量が大きくなり，正帯電水は，フィルムの親水性が高いほど多くフィルム内に侵入することがわかった．しかし，親水性が高くなると，帯電水との化学的相互作用が強くなり，排気では完全には脱離しないことも明らかとなった．

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いたします．

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）H. T. Baytekin, A. Z. Patashinski, M. Branicki, B. Baytekin, S. Soh, B. A. Grzybowski, M. Hasegawa, M. Iyoda: The mosaic of surface charge in contact electrification. Science, **333**（2011）308
5）S. Matsuzaka, H. Maruyama, T. Matsuyama, M. Ghadiri: Triboelectric charging of powders: A review. *Chem. Eng. Sci.*, **65**（2010）5781
6）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）
7）Y. Hiraga, Y. Teramoto, N. Miyagawa, K. Hoshino: Unexpected and Unusual Triboelectrification behavior of polymer films containing carboxyl group. Langmuir, **29**（2013）6903
8）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
9）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
10）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
11）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
12）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
13）波多江幸広，戸村一也，平賀祐二，星野勝義：絶縁性高分子フィルムと鉄粉キャリアの摩擦帯電特性．静電気学会誌，**38**（2014）260