

## 論 文

## 帶電フィルム両面の実効表面電荷密度の測定

大原 啓司\*

(1982年5月17日受理)

## Measurement of Effective Surface Charge Densities on Both Surfaces of Charged Films

K. OHARA\*

(Received May 17, 1982)

An apparatus equipped with two symmetrical movable electrodes was constructed for measurement of effective surface charge densities on both surfaces of charged polymer films. The apparatus is useful for investigating electrification conditions and estimating charge distribution in the direction of thickness of the films. The lowest value of charge density determined with the apparatus is  $5 \text{ nC/m}^2$ . Some results of measurements were given.

## 1. はじめに

表面帶電と考えられている接触・摩擦帶電、表面層あるいは体積中に電荷が分布しているエレクトロレット現象を研究するさいに測定される基本量は、電荷量（電荷密度）である。電荷量を測定するには多くの方法があるが、一般的に用いられるのは誘導電位法であろう。これまでにこの方法を用いて帶電現象が研究されているが、接触・摩擦を受けた試料表面、コロナ処理を受けた表面というように特定の試料表面に着目して測定することが多かった。しかし帶電フィルムの電荷挙動を調べる場合、フィルムの両側から誘導電位法で電荷量を測定することにより、より重要な情報が得られるだろう。

これまでに Blythe<sup>1)</sup>, Krämer, Meßner<sup>2)</sup> によりフィルム両面の電荷量を測定しうる装置が発表されているが、測定中にフィルムの裏返し操作が必要という欠点があった。本報告で述べる装置は、2個の対称的な可動電極を備えることによりこの欠点を改良し、得られるデータの計算処理を迅速に行なえるようにマイクロコンピュータと結合したものである。またこの装置で得られたいくつかの測定例を示した。

## 2. 装 置

## 2.1 測定原理

誘導電位法による電荷量の測定原理は Gubkin<sup>3)</sup>, Sessler<sup>4)</sup>, Blythe<sup>1)</sup>, Krämer, Meßner<sup>2)</sup> の論文に述べられている。

帶電フィルム（厚さ  $x$  (m)）および2個の電極 EL I, EL II が空気層をはさんで図1のように配置されているとする。EL II に向かったフィルム表面の位置を  $X$  軸の原点に取り、EL I への方向を  $X$  軸の正方向とする。フィルム表面にはそれぞれ  $\sigma_1, \sigma_2 (\text{C}/\text{m}^2)$  の表面電荷密度で、また EL I 側のフィルム表面から  $x_1 (\text{m})$  のフィルム内部に一様な面密度  $\sigma_1 (\text{C}/\text{m}^2)$  で電荷が集中し分布していると考える。これらの電荷により生ずる電界の強さを  $E_1, E, E', E_2$  とし、フィルムの比誘電率  $\epsilon$  は一様であり、二つの空気層の比誘電率は等しい ( $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$ ) とすると、 $\sigma, E, \epsilon$  の間にはガウスの定理より次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} -E_2 + E' \epsilon &= \sigma_2 / \epsilon_0 \\ -E' \epsilon + E \epsilon &= \sigma_1 / \epsilon_0 \\ -E \epsilon + E_1 &= \sigma_1 / \epsilon_0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで  $\epsilon_0$  は自由空間の誘電率であり、 $8.854 \times 10^{-12} \text{ C/Vm}$  に等しい。さらに電界中にある2点間のポテンシャル差は電界の線積分で与えられることから

$$E_2 x_2 + E' (x - x_1) + E x_1 + E_1 x_1 = 0 \quad (2)$$

が得られ、(1)と(2)から  $E_1, E_2$  は次式で表わされる。

$$E_1 = \{(x/\epsilon_0 \epsilon) \sigma_1 + (x_2/\epsilon_0) (\sigma_1 + \sigma_2)\}$$

$$/(x_1 + x + \epsilon x_2) \quad (3-I)$$

\* 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, 15-1, Tokida 3-chome, Ueda, 386 Japan

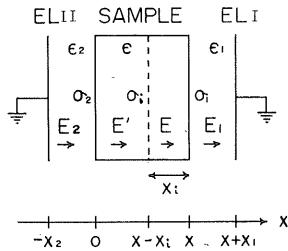


図 1 試料、電極配置と諸量の定義

Fig. 1 Arrangement of sample and electrodes and definition of variables.

$$E_2 = -\{(x/\epsilon_0 \epsilon) \sigma_2^* + (x_1/\epsilon_0) (\sigma_1^* + \sigma_2^*)\} / (x_2 + x/\epsilon + x_1) \quad (3-II)$$

ここで  $\sigma_1^*$ ,  $\sigma_2^*$  は実効表面電荷密度であり、表面電荷密度  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  とフィルム内部の電荷  $\sigma_1$  を各表面に配分した等価表面電荷密度  $(x-x_1)\sigma_1/x$ ,  $x_1\sigma_1/x$  の和として与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1^* &= \sigma_1 + (x-x_1)\sigma_1/x \\ \sigma_2^* &= \sigma_2 + x_1\sigma_1/x \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(3-I) 式は 2.3 節で述べるようにフィルム厚  $x$ , EL II の位置が一定 ( $x_2=x_c$ ) であれば、EL I 側の電界の強さの逆数  $(1/E_1)$  とフィルム・電極間の距離  $x_1$  とが直線関係にあることを示しており、これらの間に得られる直線の方向係数を  $R_1$  とすれば

$$1/R_1 = (x/\epsilon_0 \epsilon) \sigma_1^* + (x_c/\epsilon_0) (\sigma_1^* + \sigma_2^*) \quad (5-I)$$

が得られる。次に  $\sigma_2^*$  による電界の強さ  $E_2$  とフィルム・電極間距離  $x_2$  の間の関係は、電極配置の対称性から(3-II)式の符号を変えた式で表わされる(このとき  $E_1$  は(3-I)式の符号を変えた式で表わされる)。これは Blythe<sup>1)</sup>, Krämer, Meßner<sup>2)</sup> の方法で試料を裏返した場合に対応する。したがって EL I の位置が一定 ( $x_1=x_c$ ) であれば  $1/E_2$  と  $x_2$  との間に直線関係が成立し、その直線の方向係数を  $R_2$  とすれば

$$1/R_2 = (x/\epsilon_0 \epsilon) \sigma_2^* + (x_c/\epsilon_0) (\sigma_1^* + \sigma_2^*) \quad (5-II)$$

が得られる。したがってまず  $x_2$  を一定 ( $x_c$ ) に保ち  $1/E_1$  と  $x_1$  の関係を測定し、次に  $x_1$  を一定 ( $x_c$ ) にして  $1/E_2$  と  $x_2$  の関係を測定し、得られる二つの直線の方向係数  $R_1$ ,  $R_2$  を求めれば、(5-I), (5-II)式より  $\sigma_1^*$ ,  $\sigma_2^*$  が決定される。

両表面がそれぞれ正負に分極し等量の電荷を有するならば  $1/R_1 = -1/R_2$  となり、また同種の符号を有する電荷のみが分布していれば  $1/R_1 = 1/R_2$  となるだろう。一般にわれわれの研究対象となるのはこれらの電荷分布状態が組み合はされたものと考えられる。

## 2.2 構成

装置の構成を図 2 に示した。座標の取り方は図 1 に対

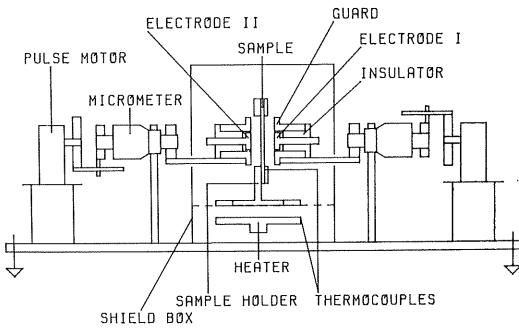


図 2 装置の略図

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus.

応する。試料ホルダに固定されたフィルムの両側に直進式マイクロメータヘッド(最小読み取り目盛 1/1,000 mm)に直結した 2 個の測定電極 EL I, EL II が対している(銅製主電極の直径 9.0 mm, 銅製ガード電極の最大径 28.0 mm, 両電極間の間隙 0.2 mm で同一平面上にあり研磨されている)。マイクロメータヘッドをパルスモーターの回転駆動により回転させ、電極を水平に移動できる(移動速度 11.1 mm/min)。測定部はシールドケースを兼ねた温度調節槽の中に入れてあり、必要により温度を変えられる。片方の電極を振動容量型エレクトロメータ(タケダ理研 TR-84 M)に接続し、他の電極は直接アースに接続する。切換えスイッチによりこの接続を逆にする。電極、エレクトロメータをふくめた系の入力容量は EL I 側で 6.3 pF, EL II 側で 6.2 pF であった。エレクトロメータに接続してある電極の移動中に生ずるアナログ信号を A/D 変換器を通してマイクロコンピュータ(シャープ MZ-80 C)にフィードし、必要な計算処理を行ないプリンタまたはプロッタに結果を打ち出す。

以上の装置により試料を一度セットすれば、電極を移動するだけでフィルム両面の実効表面電荷密度を決定できる。

## 2.3 測定方法

摩擦あるいはエレクトロレット化処理により帯電したフィルムを試料ホルダにはさみ、装置の所定の位置にセットする。次に電極 EL II を試料表面から  $x_2=x_c$  ( $x_c > x$ ,  $x$ : フィルム厚) の位置に固定しアースに接続する。電極 EL I は自動的にエレクトロメータに接続される。EL I を任意の位置  $x_1$  ( $x_1 > x_c$ ) から試料表面に近づける。電極の移動と同時に生ずる誘導電位 ( $V$ ) と電極位置 ( $x_1$ ) を 0.1 秒ごとに 3 点測定し、ラグランジュの補間式を用いた数値微分法(3 点法)により  $x_1$  での電界の強さ  $E_1$  ( $=-\partial V/\partial x_1$ ) を求めた。異なる  $x_1$  における  $E_1$  を求め、 $x_1$  と  $1/E_1$  に対し最小 2 乗法を適用し、これらの間

に引かれる直線の方向係数  $R_1$  を算出する。次に EL I を  $x_1=x_c$  の位置に固定、アースし、EL II をエレクトロメータに接続した後、EL II を  $x_2$  の位置から試料表面に近づけ、同じ手順で  $R_2$  を算出する。 $R_1, R_2$  の値をそれぞれ(5-I), (5-II)式に代入して  $\sigma_1^*, \sigma_2^*$  を決定する。

実際の測定にあたり、観測される電界の符号、方向係数の符号を考慮しながら実効表面電荷密度が決定される。

### 3. 測 定 例

#### 3.1 電極位置精度の確認

試料表面と固定電極間の距離  $x_c$  は測定される電界の強さの値、方向係数の値に大きく影響する。電極位置の精度を確かめるため次の実験を行なった。

試料ホルダに両面を研磨した厚さ一定の金属板をはさみ、これに直流電圧を印加して一様電界を作り、 $x_c$  を一定にして  $E_j(j=1, 2)$  を測定した。図3に  $x_c=0.5\text{ mm}$ 、印加電圧を  $\pm 12\text{ V}$ ,  $\pm 260\text{ V}$  としたときの  $1/E_j$  と試料表面・電極間距離  $L$  ( $x_1$  または  $x_2$ ) の関係を示した。 $1/E_j$  と  $L$  の間には(3-I, II)式で示されるように直線関係が成立し、EL I 側および EL II 側で測定された  $E_j$  の値がほぼ等しいことがわかる。これらの直線の方向係数の値は 3% 以内で一致した。したがって  $x_c$  の値は二つの電極が可動であるにもかかわらず正確にセットされる。

### 3.2 ポリスチレンフィルム

ポリマフィルムは製造過程で帶電し、その表面および体積中に電荷を保持している。ここではロールポリスチレンフィルム(PS, フィルム厚  $x=0.03\text{ mm}$ , 比誘電率 2.5)から切り取ったフィルム片( $50\times 50\text{ mm}$ )を用いて、フィルム両表面の実効表面電荷密度  $\sigma_j^*(j=1, 2)$  を求めた。 $x_c=0.5\text{ mm}$  とした。得られた  $1/E_j-L$  の関係を図4に示した。帶電フィルムについても(3-I, II)式で示されるようにこれらの間には直線関係が成り立つ。これらの直線の方向係数から  $\sigma_j^*$  を求めると、ロールフィルムの内側の面で  $\sigma_1^*=-2.59\text{ }\mu\text{C}/\text{m}^2$ 、外側の面で  $\sigma_2^*=-2.58\text{ }\mu\text{C}/\text{m}^2$  の値が得られた。

次に同じフィルム片をエチルアルコール(EtOH)中に浸漬し(EtOH処理)、表面電荷を除去あるいは中和し空気中で乾燥後、 $1/E_j-L$  関係(図4)を測定し  $\sigma_j^*$  を算出した。 $\sigma_j^*$  の値は EL I 側と EL II 側とでは異符号であり、それぞれ  $\sigma_1^*=25.5\text{ nC}/\text{m}^2$ ,  $\sigma_2^*=-25.7\text{ nC}/\text{m}^2$  であった。このフィルム片について数度 EtOH 処理・測定をくり返しても  $\sigma_j^*$  の符号は変化せず、その値も  $\pm 5\%$  の標準偏差で上記の値と一致した。最初に切り取ったフィルム片の近傍から得た別のフィルム片について  $\sigma_j^*$  を測定した結果、EtOH 処理前の  $\sigma_j^*$  の符号と値はそれぞれのフィルムにより異なるが、EtOH 処理後の  $\sigma_j^*$  の符号は  $\sigma_1^*$  が正、 $\sigma_2^*$  が負であり、それらの値はともに  $50\text{ nC}/\text{m}^2$  より小さかった。したがって EtOH 処理後に観察された電荷は、フィルム製造過程でフ

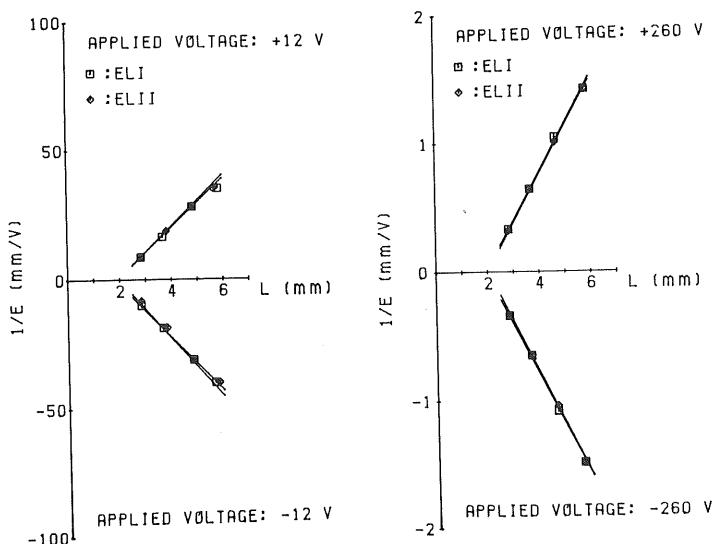


図3 種々の印加電圧下での電界の逆数と試料表面・電極間距離の関係

Fig. 3 Relationship between reciprocal of electric field and distance between surface and electrodes under various applied voltages.

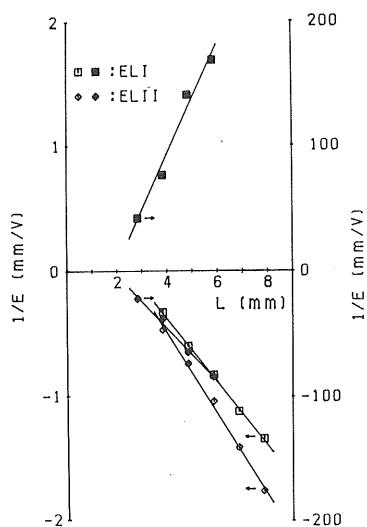


図 4 無処理ポリスチレンフィルム (□, ◇), EtOH に浸漬後 (■, ◆) の電界の逆数と試料・電極間距離の関係

Fig. 4 Relationship between reciprocal of electric field and distance between surface and electrodes of raw polystyrene film (□, ◇) and after dipping in EtOH (■, ◆).

ィルム体積中に蓄積し正、負に分極している体積電荷であり、EtOH 处理前に観察された電荷は、製造後ロール過程で受けた接触、摩擦により表面に蓄積されている表面過剰電荷（前者より 100 倍ほど大きい）であると考えられる。

### 3.3 コロナ処理ポリスチレンフィルム

PS を銅電極上に乗せ 試料表面から 10 mm の距離におかれた針電極に 8 kV の負直流電圧を 1 分間印加し、室温でコロナ処理をした試料の  $\sigma_f^*$  を測定した。コロナ処理面は EL I 側である。処理直後（試料をホルダにセットするのに約 1 分必要）の値は EL I 側で  $\sigma_1^* = -8.71 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 、EL II 側（銅電極側）で  $\sigma_2^* = 8.70 \mu\text{C}/\text{m}^2$  であり、フィルムの両表面にそれぞれ等量、異符号の電荷が分布していることがわかる。以後この電荷の減衰を測定した結果を図 5 に示した。正、負の電荷が対称的に減衰し、ほぼ 10 時間後に平衡値 ( $\sigma_1^* = -1.85 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ,  $\sigma_2^* = 1.85 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ) に達した。コロナ処理から 90 時間後に  $\sigma_f^*$  を測定した後 EtOH 处理し測定すると、 $\sigma_1^* = -1.76 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ,  $\sigma_2^* = 1.76 \mu\text{C}/\text{m}^2$  の値が得られた。これらは体積電荷と考えられる。

### 3.4 ポリ塩化ビニル熱エレクトレット

ポリ塩化ビニルフィルム（フィルム厚  $x = 0.035 \text{ mm}$ 、比誘電率 3.0）の表面を金属化せずに直接 2 枚の銅電極にはさみ、ガラス転移温度付近 ( $63^\circ\text{C}$ ) で電圧強度 2.9

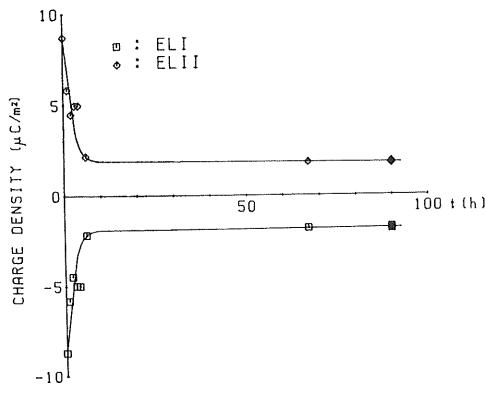


図 5 コロナ処理したポリスチレンフィルムの電荷減衰

Fig. 5 Charge decay of corona-charged polystyrene film.

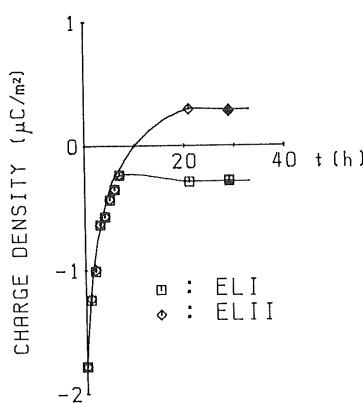


図 6 ポリ塩化ビニル熱エレクトレットの電荷減衰

Fig. 6 Charge decay of polyvinyl chloride thermoelectret.

MV/m の直流電圧を 30 分印加後徐冷して得た熱エレクトレットにつき、正電圧を印加した表面を EL I 側に向けて  $\sigma_f^*$  を測定した。

エレクトレット化直後、 $\sigma_1^* = -1.78 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ,  $\sigma_2^* = -1.78 \mu\text{C}/\text{m}^2$  の値が得られた。以後この電荷の減衰を測定した結果を図 6 に示した。正電圧を印加した表面では符号が負の領域で電荷の絶対値が減少し平衡値に達した。反対の表面では時間とともに符号の逆転が生じ、正の領域で平衡値に達した。29 時間後の  $\sigma_f^*$  の値は  $\sigma_1^* = -0.285 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ,  $\sigma_2^* = 0.286 \mu\text{C}/\text{m}^2$  であり、EtOH 处理後も  $\sigma_1^* = -0.279 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ,  $\sigma_2^* = 0.278 \mu\text{C}/\text{m}^2$  とほぼ等しかった。初期の電荷量の変化は過剰電荷の性質を、長時間領域の平衡的挙動は極性基の配向分極の性質を反映しているものと考えられる。

### 3.5 摩擦帶電ポリスチレンフィルム

10°C から 100°C の間の任意の温度でナイロン 6 フィルムで摩擦（荷重 98 mN, 摩擦回数 100, 摩擦速度 21 mm/s）した PS について、摩擦面を EL I 側に向けて  $\sigma_j^*$  を測定した。摩擦直後および EtOH 处理後の  $\sigma_1^*$  の値と摩擦時の雰囲気温度の関係を図 7 に示した。

摩擦直後の摩擦面上の電荷の符号はすべての摩擦温度で負であり、その値は 40°C 付近で極大 ( $-3.90 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ) となり、60°C 以上で再び増加する (94°C で  $-3.90 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ) 傾向が観察された。この傾向は摩擦過程で測定した摩擦帶電量の温度依存性の傾向<sup>6)</sup> と一致する。非摩擦面の電荷量  $\sigma_2^*$  は図示されていないが、 $\sigma_1^*$  と同じ符号を有し大きさはほぼ  $\sigma_1^*$  と等しかった。のことから  $\sigma_1^*$  として観測された帶電電荷は、摩擦により発生した表面上の過剰電荷であるといえる。

摩擦帶電後 EtOH 处理したフィルムでは 40°C まで正符号で減少し、その値は  $\text{nC}/\text{m}^2$  のオーダーである。摩擦帶電量が再び増加しはじめめる 60°C 前後から負の電荷が観測され、その値は摩擦時の温度の上昇とともに大きくなる (65°C で  $-0.15 \mu\text{C}/\text{m}^2$ , 94°C で  $-1.2 \mu\text{C}/\text{m}^2$ )。非摩擦面についての値 ( $\sigma_2^*$ ) は  $\sigma_1^*$  と反対符号を有しその大きさはほぼ等しく、二つの表面がそれぞれ正、負に分極していることがわかる。

前報<sup>5)</sup> でナイロン 6 で摩擦した PS の熱刺激脱分極電流 (TSDC) を測定し、30°C で摩擦した場合には負の TSDC が、97°C で摩擦した場合には正の TSDC が観察されることから、帶電電荷が摩擦界面でのポリマ分子の熱運動によりフィルム中に取り込まれ空間電荷を形成すると述べた。3.2 節で求めた EtOH 处理後の非摩擦フィルムの  $\sigma_j^*$  の値と摩擦後 EtOH 处理したフィルムの  $\sigma_j^*$  の値を比較することにより、摩擦帶電電荷のフィルム中への浸入が確かめられる。

### 4. おわりに

本装置により非接触的に、また測定中に試料を裏返す操作をせずに帶電フィルム両面の実効表面電荷密度を決定することができる。とくに摩擦帶電フィルムのように表面が金属化されていない試料、フィルムの両表面にそ

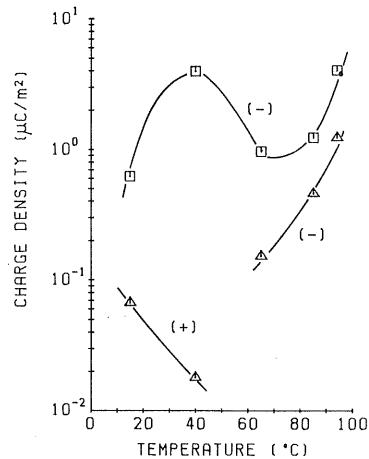


図 7 ナイロン 6 で摩擦したポリスチレンフィルムの帶電電荷量と摩擦時温度の関係

Fig. 7 Friction temperature dependence of charge density of polystyrene film rubbed by nylon 6 film.

れぞれ符号の異なる等量の電荷が分布している分極試料（外部電界がゼロで一般的な誘導電位法では測定できない）に対して有効に使用できる。

帶電電荷量が非常に小さい場合、 $1/E_j$  の測定値のばらつきが大きく、 $1/E_j - L$  の直線性およびその方向係数を正しく決定できない。多くの帶電フィルムについて測定した結果から、この装置で測定可能な最小実効電荷密度は  $5 \text{nC}/\text{m}^2$  であった。

本報告ではいくつかの測定例を示したが、これらの結果の詳細な解釈は後報で発表の予定である。

### 参考文献

- 1) A.R. Blythe: J. Electrostat., 1 (1975) 101
- 2) H. Krämer and D. Meßner: ETZ Arch., 2 (1980) 43
- 3) A.N. Gubkin: Sov. Phys. Tech. Phys., 2 (1958) 1813
- 4) G.M. Sessler: J. Appl. Phys., 43 (1972) 405
- 5) 大原啓司: 静電気学会誌, 3 (1979) 49
- 6) K. Ohara: J. Electrostat., 4 (1978) 233