

高分子フィルム表面での電荷の移動

吉 田 元 郎*

Movement of Charge on Polymerfilm Surfaces

Motoh YOSHIDA

要 旨

高分子フィルムを局部的に接触帯電により帯電させ、その帯電電荷の移動を注入場所よりや、離れた位置におかれた電極により、フィルム上の電荷の移動を OSC 上の電位の変化で知る。これに Fick の拡散の式を適用して解を求め得られた結果と実験を比較して適用範囲について論ずる。又拡散係数として $D = 5 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{sec}$ が得られた事を報告する。

Synopsis

Movements of contact electrification charge were measured with double beam single sweep Oscilloscope, which the input electrode was mounted near the charge injected point on the film. And this results were compared with the solutions of simplified Ficks diffusion equation, and the diffusion constant was obtained as $D = 5 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{sec}$.

1 はじめに

帯電現象は複雑な過程がいろいろからまっております。仲々解析が困難であるが高分子フィルムを用いて帯電の素過程に分けて調べて行くことにより帯電現象の解明と高分子物質の表面における物性の解明に近づくのではないかと考え⁽¹⁾、これ迄接触分離により発生した電荷の測定を行ない報告した⁽²⁾⁽³⁾。本報においては接触帯電により発生した電荷がフィルム内でどのように移動するかを調べ発生した電荷のフィルム表面での挙動を考察する目的で実験を計画し結果について報告する。

2. 実験原理と理論

図1の上部で示すように、高分子フィルム上のA点において電荷を注入する（これは前報で述べたように対接触面（フィルム又は金属等）を選べば正負任意の電荷を測定フィルムに注入出来る）。

図1の下の方如く注入された電荷は矢印のようにフィルム内を移動し時間と共に拡がり或は消滅し

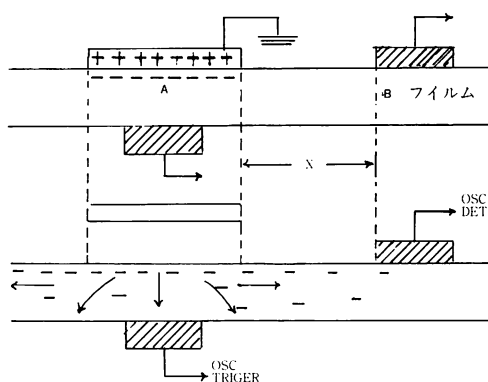


Fig 1. 実験の基本的考え
Method of experiments.

て減って行く。この移動の様子をB点で観測しその移動の状態を知ろうとする実験である。この電荷移動については Poisson の式が成立し

$$J = ne\mu E - De\nabla n + e\epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} \quad (1)$$

の形で書ける。こゝで J は電流、 n は電荷密度、 e は素電荷量、 μ は移動度、 E は電場、 D は拡散係数

* 教授 工業化学科

$\epsilon_1 \epsilon_0$ はフィルム及び真空の誘電率を表わす⁽⁴⁾。

この式の右辺は一項は伝導電流を、第2項は拡散電流を、第三項は偏位電流を与えるものである。

本実験においては特に外部より電場をかけていないのでここで考える電場は注入電荷により作られる電場と考えねばならぬ、従って電荷の移動により変化する。このような複雑な poisson 式は解くことが出来ないで、今本実験の条件で即ち高分子フィルムという絶縁体を用いているので伝導電流はないと考え第一項は無視する、又三項も無視して拡散のみで電荷移動が起っていると仮定すると $J = -De \nabla n$ となり、これは拡散の式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \text{div} (D \text{ grad } n) \quad (2)$$

と同一の式であり、拡散を解けばよい。

こゝで注入電荷はフィルム面上のみを移動し内部進入を考えない（これは実際には当然内部侵入も考えねばならず、又内部方向への電荷侵入も計算している文献はある⁽⁴⁾。）と平面拡散であるので二次元拡散となり、比較的容易に解くことが出来る⁽⁵⁾。

今この実験で検出電極と電荷注入の関係第2図のAのようにリボン状フィルムに直角に注入と検出がなされるようにすると、これは一次元拡散となり拡散式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

と書ける。こゝで C は電気量、 x は拡散距離である。今 C は $t=0$ において $x=0$ の場所に総量 M だけ注入され、他には分布していないと考え、フィルム上を左右に無限遠方迄拡散すると考えるとこの解は⁽⁶⁾

$$C(x, t) = \frac{M}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-x^2/4Dt} \quad (4)$$

と求まる。

次に第2図Bのように同心円状に考える。この時注入電荷は円の中心に起ると考え、そこから放射状に拡がるとすると極座標を使って解くと

$$C(r, t) = \frac{M}{4\pi Dt} e^{-r^2/4Dt} \quad (5)$$

と解ける。 r は中心よりの距離でありここでも(4)の場合と同じ初期条件、境界条件で考える。

今ある点 x (又は r) において電荷最大になる時

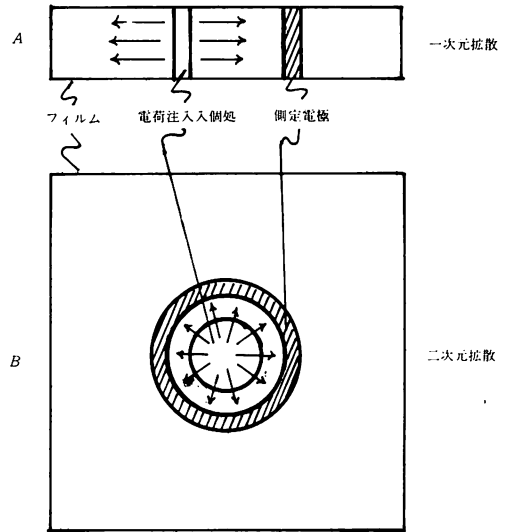


Fig. 2. 拡散の形式
Model of diffusion.

間を求めて見る、それには(4)式（又は(5)式）において $dC/dt=0$ ならしめる t を求めればよい。

(A) の場合、1次元拡散で

$$t_{\max} = \frac{x^2}{2D} \quad C_{\max} = \frac{M}{\sqrt{2\pi x^2}} e^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

(B) の場合放射状拡散

$$t_{\max} = \frac{r^2}{4D} \quad C_{\max} = \frac{M}{\pi r^2} e^{-1} \quad (7)$$

となり。放射状拡散の場合は一次元拡散の場合と較べ同じ場所で $t_{\max}$ の時間は $1/2$ となり。又 peak の高さは距離と共に急速に減少することを示している。このことにより一次元拡散の方が測定しやすいことが予想される。

3 測定装置と実験法

測定装置を第3図に示す。測定は遮蔽した金属箱 ($30\text{cm} \times 16\text{cm} \times 10\text{cm}$) 内に 4cm 角木材を長さ 27cm に切りこれに測定用フィルムを貼付けて測定する。この木片が電荷注入の際の接触分離で機械的振動の起らぬように金属箱内でパッキングする。わずかの機械的振動もノイズとしてオッシロの上に表われるので充分注意が必要である。フィルム上の電荷注入の個所は第1図中Aで示しておく、A点のフィルム下側には電荷注入の瞬間を知りこの時刻でオッシロを掃引させる為のトリガー電極 T をおく。電荷注入はA点上で他のフィルム

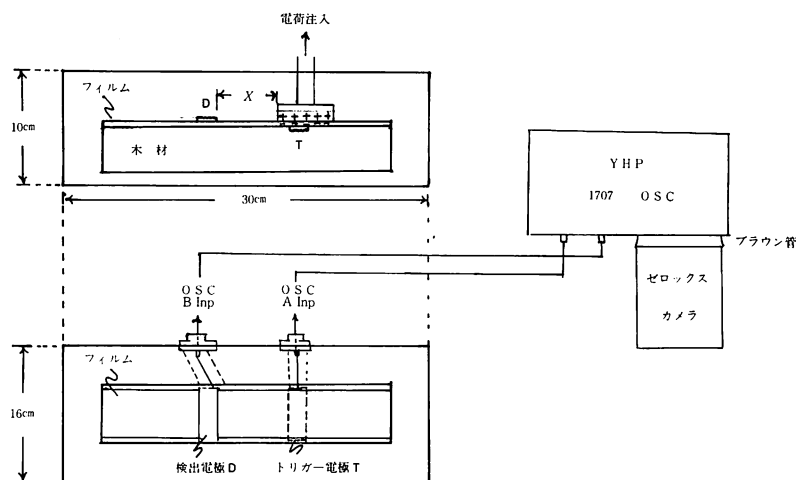


Fig 3. 実験装置

Experimental apparatus.

を接触させ表面二重層が形成されている時点で引離すと二重層分離により電荷が発生する。この電荷の静電誘導によりトリガー電極に電位が表われオツシロは掃引される。次にフィルム上に置かれた検出電極 D には A 点で注入された電荷が移動して来た時に検出される。従ってオツシロ上に描かれた波形は D に到達した電荷を表わすものである。故にこの波形を写真に撮り調べれば、(6)式(7)式で与えられた t_{max} , C_{max} 及び $C(x, t)$ を知ることが出来る。

1 次元実験としてはフィルムを巾 3cm 長さ 15cm のを用い。トリガー電極はフィルム下部に固定し検出電極はフィルム上部に固定する共に 5mm 巾の銅板をフィルム上にはりつけた、距離 (x) を変えるには電荷注入用試料棒をトリガー電極上で前後させることにより達成される。2 次元の場合はタケダ理研製の超高抵抗測定用試料箱を流用し、ガード電極を含め大きさの異なる種々のリングを検出電極として用い。トリガー電極は円板の中心に電極を貼り付け、その上で電荷注入を行なった。実際に実験をして見て多くの問題点に気付き改良しながら実験を行なった。測定上の問題点を列挙しておく。

1) 誘導による雑音、外部の遮蔽には充分気をつけ短絡路も短かくし注意したが完全にノイズを取り除くことは出来ない又電荷注入の為に対接触フィルムを移動させるがそのフィルムの電荷による誘導は本質的に除けないので近距離の測定は不能である。特にリング状電極では除きようがない。誘導を小さくする為電極はなるべく小さく薄くし

て箔を貼り付けることにした。

2) 電気容量、誘導を避ける為電極付近のシールドを嚴重にした。所が検出電極に変化が見られなくなった、これは電極容量が増した為である。本測定では移動電荷が小さいので電極容量が増しては測定不能である。このことから電極はなるべく小さくすべきであり、リング状電極を作るときはこの事も充分考慮しなければならない。

3) 注入電荷より電極迄の距離、計算によれば点電荷、線電荷として考えるが実際には拡がりをもっている。注入点の決定は不明確になるが円では注入電荷の外周と検出リングとの距離、線電荷では注入電荷の検出電極に近い側の線を用いた。これは測定上の便宜的なものでこれが良いと云うことでない。

特に円形の場合注入電荷を中心にもって行こうとすると注入総量が少なくなるので測定不能になる。

以上のように実験上の各問題点からも又前節の理論的計算の上からも放射線状での移動測定は不利であると考えられるので本実験では今後一次元的な実験を行なって行くことにする。

OCS には YHP の Model 1707B を用いて単掃引にしてトリガーはトリガー電極よりの信号を入れる。結果はボラロイドカメラで写真を取り解析する。図 4 に PS フィルムで正負の電荷をそれぞれ注入した場合の様子を示す。検出電極は 1cm 離れた場合でスイープは 20ms/cm である。トリガー電極の様子と検出電極の様子が見られる。トリガー電極の様子がかかなり違って見られるがこの

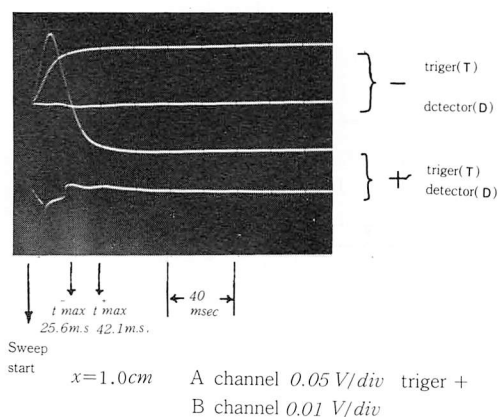


Fig 4. PSフィルム上のT電極D電極での波形の例
Typical photographs of charge movement on polystyrene film.

測定では正トリガーにして測っている為負電荷の場合戻りの状態でトリガーが掛かっているのでパルスの後しか見えていない。したがってこの写真では負電荷に対してはスタートは遅れているものと見られる。正電荷の検出電極の初めの部分で乱れが見られるがこれは誘導によるものと思われる。この写真より t_{max} を求めると正電荷に対しては $t_{max}=42.7msec$ 負電荷に対しては $t_{max}=25.6msec$ と求まる。

たゞこの違いはトリガースタートの位置の違いがあるので何とも云えぬが、このようにして測定出来る。実際の測定ではトリガースイープは描かせずに検出電極の様子を距離を変えて数個同一写真に描かせた。

4. 実験結果

図5、図6にポリスチレンフィルム(PS)を使用して測定した結果の1例を示す。負電荷はナイロンフィルムとの接触、正電荷はテフロンフィルムとの接触により注入した。同様にして図7、8はポリプロピレンフィルム(PP)に対する測定の一例である。共に距離(x)の変化に対する t_{max} の変化は小さく(6)式より期待されるような2乗の形とは考えられない。これは注入電荷が実際にはかなり大きな広がりをもっている為理論式と合わないのではないかと思える。次にPSとPPフィルムで電荷の移動速度を見るとPPの方がPSより大きい又正負電荷での速度を見ると負電荷の方が速く見られる。これはイオンと考えると正イオンが

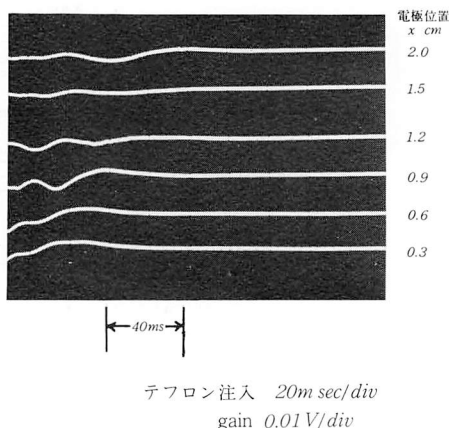


Fig 5. ポリスチレンフィルム上の正電荷の移動測定例
 t_{max} of positive charge in several position on polystyrene film.

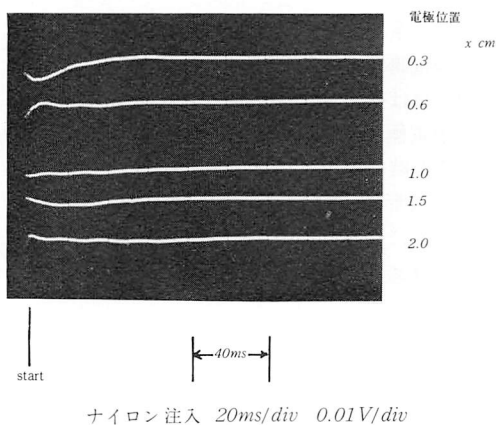


Fig 6. ポリスチレンフィルム上の負電荷の移動測定例
 t_{max} of negative charge in several position on polystyrene film.

負イオンより大きく又電子と考えると空孔の方が電子より動き憎いことを表わしているものと思われる。次に(6)式にこの測定値を入れて D を求めて見る。 $x=1cm$ で $t_{max}=10m sec$ とすると $D=50cm^2/sec$ となり $x=1cm$ で $t_{max}=25msec$ とすれば $D=20cm^2/sec$ となる。 $x=0.5cm$ で $t_{max}=10m sec$ とすれば $D=12.5cm^2/sec$ となる。今これ等の D を(4)式に代入し x をパラメーターとして、電荷の時間変化を計算する。その結果を9, 10, 11 図に示す。

この図を見ても分るように $D=5cm^2/sec \sim D=$

$10\text{cm}^2/\text{sec}$ では距離 $x=1\text{cm}$ も離れるとピークは見られないことが分る。 D が $20\sim 50\text{cm}^2/\text{sec}$ においてはかろうじて 1cm においてピークを読み取れる。更に D を $100, 200\text{cm}^2/\text{sec}$ にとって見たが、 2cm 位の距離迄ピークらしき形を見せるが山は非常に巾広くなり又ピークの電位も低くなるこ

とが分る。このことは D をどのような値にとったとしてもピークの観測出来る電極の距離は高々 2cm 以内であることが分った。又本測定においては 2cm 以内の距離を正確に定め測定して行くことが不可能であるから、今の方法で表面電荷移動を調べて行こうとする企ては間違っていると結論

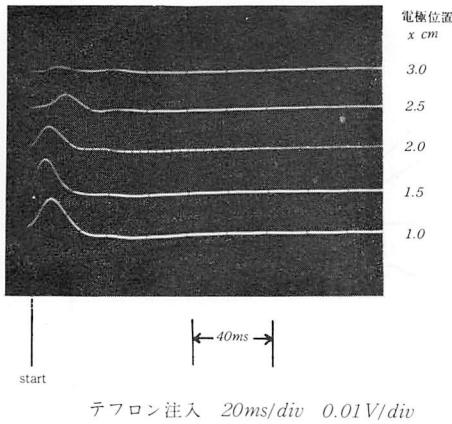


Fig 7. ポリプロレンフィルム上の正電荷の移動例
 t_{max} of positive charge in several position on polypropylene film.

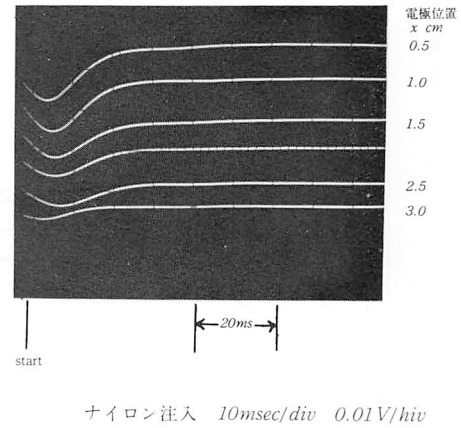


Fig 8. ポリプロレンフィルム上の負電荷の移動例
 t_{max} of negative charge in several position on polypropylene film.

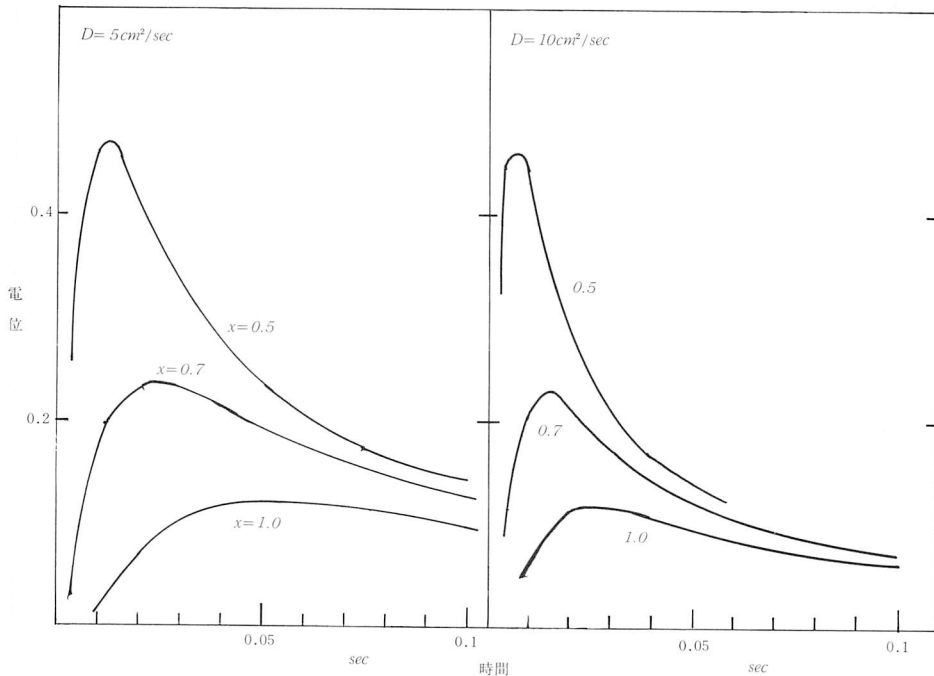


Fig 9. 拡散係数 $D=5\text{cm}^2/\text{sec}$, $D=10\text{cm}^2/\text{sec}$ にとった時の電位の様子
Diffusion curve of eq (4) for several distance, using $D=5\text{cm}^2/\text{sec}$, $D=10\text{cm}^2/\text{sec}$.

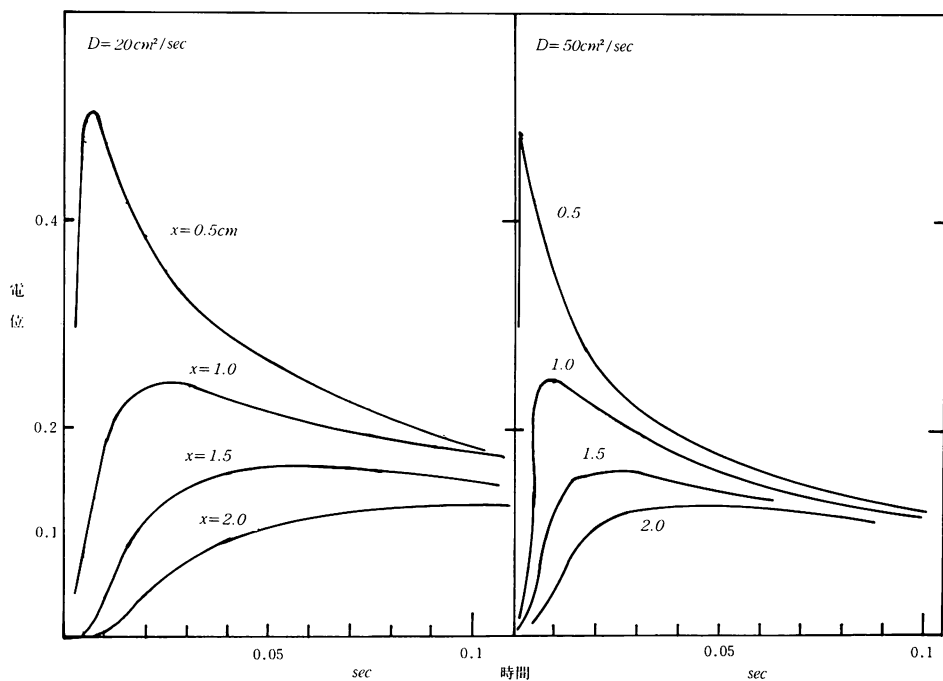


Fig 10. $D=20\text{cm}^2/\text{sec}$, $D=50\text{cm}^2/\text{sec}$ の場合
same as fig.9 but $D=20\text{cm}^2/\text{sec}$, $D=50\text{cm}^2/\text{sec}$.

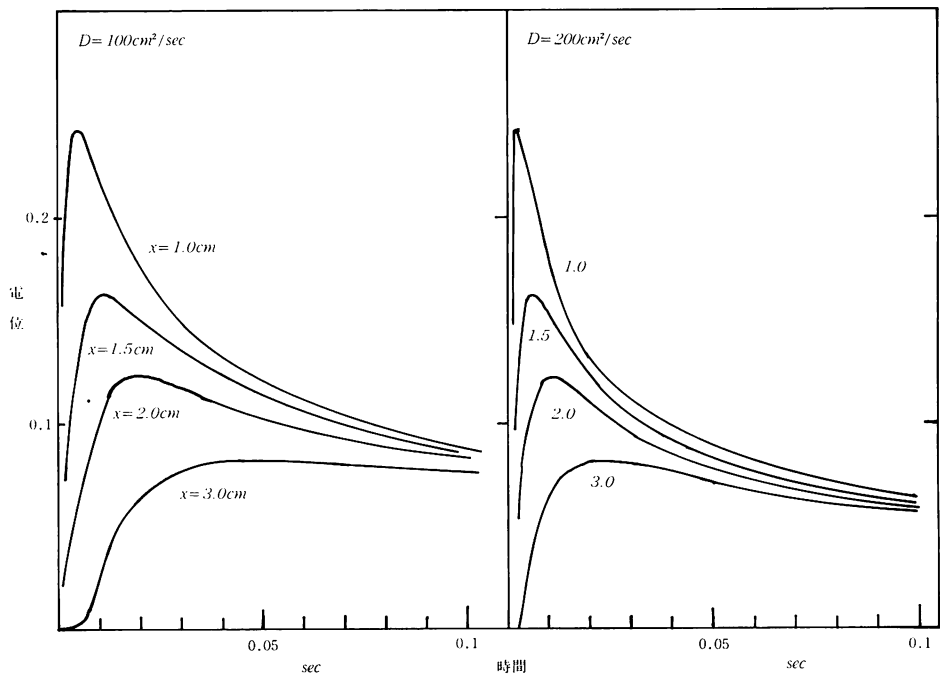


Fig 11. $D=100\text{cm}^2/\text{sec}$, $D=200\text{cm}^2/\text{sec}$ の場合
same as fig. 9. but $D=100\text{cm}^2/\text{sec}$, $D=200\text{cm}^2/\text{sec}$.

ずけられる。電荷注入をもっと1点に集中して瞬間的に注入する方法を用いればこの実験を遂行することが出来面白い結果が得られるものと思われる。

5. 結果の検討

実験方法は適当でないことは分ったが、本測定で得られた結果について2, 3検討して見る。先ず拡散係数として得られる値は $1 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 位のものである。このような拡散係数は固体ならばイオン結晶中の軽いイオンに見られ又水溶液中の H^+ の拡散係数はこの order である⁽⁷⁾。

この事からフイルム内での電荷移動は自由電子の移動でなくトラップされた電子即ちイオンの移動と考えられる。又イオン分子の移動でなくイオン状態の移動即ちトラップ電子の移動と考えると尤もらしい値であると思う。

次に *PS* と *PP* の測定を較べると *PP* の方が速いように見られる。これは共に H^+ の形で電荷は運ばれるものであるが *PS* ではベンゼン核の共有結合の形で分子内での H^+ の保持力が大きいのではないと思われる。その他 *PS* においても *PP* においても正電荷より負電荷の移動が速いものと思われる。これについても他の研究者の多くの報告があり⁽⁸⁻¹¹⁾、それ等と矛盾しない。たゞ本実験のように表面の電荷移動を拡散のみで議論を進めることはかなり大胆な仮定である荷電粒子の移動であるから当然電荷により作られる電場を考えなければならず *Poisson* の式を立てて解くべきである。而し最初に述べたように自己発生の電場による *Poisson* 式は解けず多くの実験は外部電場内での電荷移動を論じている⁽¹²⁻¹⁴⁾。しかしこゝで大胆な仮定で得られた結果から高分子物質の電気的性質の手がかりでも掴まえることが出来れば本望である。電荷注入法を局所的に瞬間的に行なう方法が考えついた時には再び本実験を取り上げて見たいと思っている。

6. おわりに

本実験は前報等と同様静電気の帯電の様子を物性的見地より研究して行く一過程と考え *Osc* を使用して見る事が出来たと思ひ付き学生の卒研の材料として測定を行なってもらった。始めはもっと速い電荷移動を予想して実験したが。予想に反して遅い値が得られたので拡散式を適用し計算して見れば実験で予想される結果と同じ値を得たことは驚いている。今後はもっと正確な値を得られるような実験方法の改良と、種々な条件を入れてもっと正確な計算の行なえるような理論をと静電気の夢は広がって行く感じがする。

参考文献

- 1) 吉田元郎 苦高専紀要 7 (1972) 42
- 2) 吉田元郎 苦高専紀要 11 (1976) 7
- 3) 吉田元郎 苦高専紀要 13 (1978) 49
- 5) 多くの固体物性の本例えば J. Dekker Solid state Physics chap. 7, 8, 11
- 6) Crank, J. The mathematics of Diffusion (oxford) chap. II, III (1955)
- 7) American Institute of Physics Handbook 3rd ed. (1972) 2-221, 9-92
- 8) Skinner, S. M. J. A. P. 26 (1955) 498
- 9) Wintle, H. J. J. A. P. 43 (1972) 2927
- 10) Taylor, D. M. d. Lewis, T. J. J. Phys D. 4 (1971) 1346
- 11) Davies, D. K. J. Phys D 5 (1972) 162
- 12) Wintle, H. J. J. A. P. 41 (1970) 4004
- 13) Nordhage F. d Bachstron. static Electrification 1975 (Inst. Phys. Conf. Ser 27) 84
- 14) Fischer, P. J. Electrostatics. 4 (1978) 149

(昭和53年12月1日受理)

