

二三の高分子材料の金属との接触電位の測定

吉 田 元 郎 *

Measurements of Contact Potential Difference
between Metals and several High Polymers.

Motō YOSHIDA

要 旨

金属と高分子材料の接触により生ずる界面電気の二重層の大きさを直接的に簡単な方法で測定した。数種の高分子と金属について得た結果は摩擦帯電系列と非常に良く一致している。このことにより帯電の研究において本方法は一素過程を分離して扱っているのものと考えられる。

Synopsis

The surface charge of contact between metals and high polymers are measured simply by a direct method, and the values of several high polymers are arranged to a series. This series coincide with triboelectric series very well. Therefore this method is considered one of a useful way to study of tribo- or contacto-electrification.

§ 1. は じ め に

静電気にもとづくさまざまな現象は古代から不思議なできごととして人々の驚異と関心を集めた。例えば紀元前 600 年にギリシャ人ターレス (Thales) は摩擦したコハクが軽い物体を引きつけることを知り、この現象にエレクトリシティ (コハク *Electron* の持つ性質) と名付けたといはれる。又稲妻の閃光・雷鳴・落雷等の放電現象はその強大な自然の力の表れとして古代人を恐れおののかせ、又航海中に見るセントエルモの火等も多くの人々に驚異と異教の目で見られていた。この静電気現象も長い中世の眠りを終えて 16 世紀に至り他の諸現象と同様に科学的・体系的研究の緒がつけられた。カルダーノ (Cardano)、ギルバート (Gilbert) 等は先駆者として有名であり其後数多くの学者や好事家が多くの実験を行ない、静電気の身近にあり目に見えない力の興行的な興味と同時に科学的にも実り多い時であった。18 世紀になりクーロン (Coulomb) ラプラス (Laplace)・アンペール (Ampère)・ファラデー (Faraday) 等のより定量的かつ数学的研究により電磁気的研究に変わり、19 世紀に入りマックスウェル (Maxwell) の電磁方程式の導入により電磁気学が確

立され動電気の研究応用が盛んになり、静電気研究は忘れられ、20 世紀の電磁氣的文明となってきた。

一方最近になり新しい材料がどんどん作り出され非常に大きな絶縁抵抗をもった高分子材料等も開発され利用されるようになり。これ等の帯電現象が災害の面からも又工業利用の面からも共に注目されるようになってきている。静電気障害としては

1. 放電による障害、電撃・引火・爆発、および製品の品質低下 (フィルムにおけるスタティックマーク等)
2. 静電気力による障害、吸引反発による生産工程での障害 (巻付き、反発、ねじれ、目づまり等) 製品の品質低下 (ゴミ付着・凝集固化等)
3. 静電荷による電気回路の障害、ノイズ (Noise) シブーラウス (Spurious) 等

これ等の障害はすべて各業種にわたりいたる所で問題になることがある。又利用面においては集塵・選別・分離・塗装・植毛・写真等には既に工業的に応用されており、又エレクトレット (Electret), EHD 等の実用化研究もなされつつある。

ここで再び静電気現象が多くの人々の注目を浴びるようになり、本質的研究がとりあげられ最近多くの解説的著書も見られるようになった。(1~8)

本研究もこの静電気現象の解明の為の一手法と考え

* 教授 工業化学科

行なったものである。

§ 2. 静帯電の過程

一般に帯電は摩擦によって行なわれるが摩擦とは基本的には摩擦面で物体の接触剥離の連続過程と考えられこの一つ一つの素過程（接触剥離）による、帯電を静帯電と名付けて見るこの一つの素過程による帯電の機構としては次の3つの過程に分けて考える、即ち、1) 接触過程、2) 分離過程、3) 減衰過程である。

1) の過程は電荷発生の過程であり界面二重層形成ということで説明され帯電符号はここで決定する、2) の過程は分離されることにより帯電として観測にかかるように正負電荷の分離を起させるものである、3) は分離された電荷が放電、伝導、再結合等の現象により消滅させられてゆく過程である。以上の3つの過程を通して帯電と云う現象は見られるのであって静帯電を論ずる場合は常にこの3つの過程を頭におかねばならぬ。而し 2) 3) の過程は電荷の保持及び減衰であって本質的な電荷発生を考えるのには 1) の過程を見なければならぬ、静帯電現象の本質もこの過程にあると考えられる。本論文も 1) の過程を取上げて研究の対象とした。

接触過程の説明はボルタ (Volta) ヘルムホルツ (Helmholtz) により界面が接する時電氣的二重層が生じこの電氣的二重層の電荷は界面が分離されるときそれぞれの表面に保存され帯電となるといわれている。

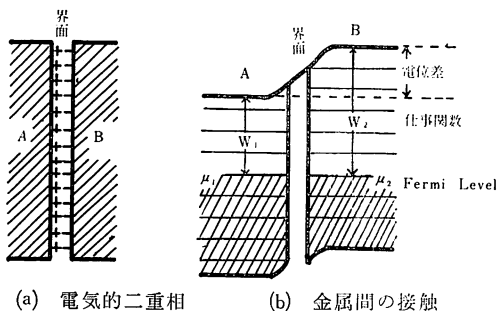


図 1

接触により生ずるこの電氣的二重層はどのようにして出来るかは熱力学的には2相の接している界面においては平衡状態においてそれぞれの相の界面エネルギーは等しくなければならないので各相で化学ポテンシャルに差があればそれを補う静電ポテンシャルを持たねばならぬ、その静電ポテンシャルを形成するように荷電粒子が移動し電氣的二重層を形成すると説明する。金属の場合にはフェルミレベルにより説明され電

荷担体としては電子で説明される。絶縁物同志および金属と絶縁物の界面については電子によると考えるものとイオンによるものと考えるのもあり未だはつきりしない⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ 又移動する電荷担体は表面に吸着又は付着している微粒子によるかその物質本来の表面によっているか等未だ不明の点が非常に多い。⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾

帯電機構が簡単なモデルで説明しにくい理由としては接触分離させる試料の性質その他について表面という非常に面倒な条件であるので明確な素過程に分けられないと同時にこれ等各種素過程が時間的に連続した系としての現象として見なければならぬことである。しかしこの組合わされた現象である帯電もある程度体系化することが必要である。ここではこれ等素過程で金属と高分子の接触による界面二重層を取り出しこの大きさを簡単な方法により測定して見た。

§ 3. 測定の原理

金属板と高分子シートを接触させると界面に電氣的二重層が作られる、次にこの接触面を離すことにより二重層の電荷はそのまま分けられる、この金属板上に残った電荷は測定器を通して流出するのでこの流出する電気を測ることにより金属高分子シート間に作られた電氣的二重層の大きさを知ることが出来るわけである。

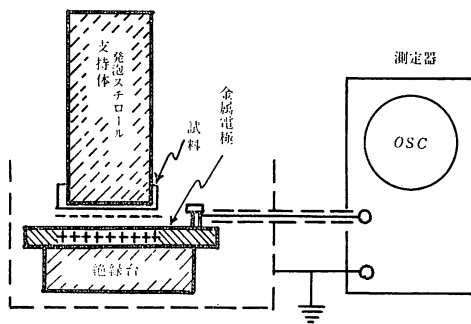


図 2

従来多くの人により金属と絶縁物との接触帯電に関しては実験が行なわれ多くの報告がされている。⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾

しかしその測定は凡て絶縁体側でなされており接触剥離により発生した帯電量を絶縁体をファラデーケージ (Faraday Cage) のような電量計の中に入れ電位計により帯電量を測定している。この方法によると先のべた (2)(3) の効果も含めた真の帯電量を測定していることになる、本実験では全く立場を逆にして金

属に発生した電荷を測定しようと云うわけである。接触過程においては界面二重層の成立により金属絶縁物間には等量の反対符号の電荷が向きあっている。分離された瞬間に分れた電荷は絶縁物内ではふらふらしているが金属電極では直ちに全部アースに流れるこの流れる電流をオシロスコープ上のスクリーンで読み取るしたがってオシロ上で読み取ったパルスはこの界面二重層により作られた電荷によって生じたものである。

装置としては 5 cm×15 cm の金属板 (Al, Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, C) を絶縁板 (ベークライト板) 上に固定し、これを測定用電極とした。高分子試料は端面約 4 cm×4 cm の発泡スチロールの柱の先につけこのスチロール棒を上下させることにより金属面と高分子試料シート間の接触剥離を行なわせ、金属電極はオシロスコープの縦軸に接続しその垂直のフレによって測定する。この測定において注意しなければならぬ事は接触面積の問題である面は出来るだけ平らな面を使っ

第 一 表

試料 No.	高 分 子 名	略 名	メ カ ニ	形 状 厚 さ その他
No. 1	ポリメチルメタクリレート Poly methyle Metaclilate	P. M. M. A	A	Plate 厚さ 3 mm, 透明
No. 2	〃 〃	P. M. M. A	B	〃 〃 2 mm 〃
No. 3	〃 〃	P. M. M. A	C	〃 〃 3 mm 各色見本10枚
No. 4	〃 〃	P. M. M. A	D	〃 〃 2 mm~3 mm各色見本 37枚
No. 5	塩化ビニール Poly vinyl chloride	P. V. C	A	Plate 厚さ 1~2 mm 各色 45枚
No. 6	〃	P. V. C	B	〃 厚さ 3 mm 鼠色
No. 7	〃	P. V. C	C	film 厚さ 0.1mm~2.0mm 軟質
No. 8	〃	P. V. C	D	〃 厚さ 0.012~0.04mm 透明
No. 9	ポリエステル Poly ester	P. Es	A	Poly ethylene tereftalate film 厚さ 0.01~0.1mm 透明
No. 10	ポリエチレン Poly ethylene	P. E	A	Plate 厚さ 3 mm
No. 11	〃	P. E	B	Plate 厚さ 2 mm
No. 12	〃	P. E	C	film 厚さ 0.2mm~0.03mm
No. 13	〃	P. E	D	film
No. 14	四弗化エチレン Poly tetrafluoro ethylene	T F	A	Plate 厚さ 3 mm
No. 15	〃	T F	B	Plate 厚さ 2 mm~0.5mm
No. 16	ポリプロピレン Poly propylene	P. P	A	Plate 厚さ
No. 17	〃	P. P	B	film 厚さ 0.03mm
No. 18	三酢酸セルロース Triacetyl cellulose	T. A. C	A	Plate 厚さ 0.5mm
No. 19	〃	T. A. C	B	film 厚さ 0.018~0.25mm
No. 20	ナイロン Nylon	N Y	A	Plate 厚さ 3 mm
No. 21	〃	N Y	B	二軸延伸 film 厚さ 0.03
No. 22	ポリカーボネート Poly carbonate	P. C	A	Plate 厚さ 1.5mm
No. 23	A. B. S. Acylonitrile-butadiene-styrene- Copolymer	A B S	A	Plate 厚さ 3 mm 乳茶色

でもなお凸凹があり又押さえ方により接触面積や接触圧も変ってくるので充分気をつけねばならないが本実験では試料材の自重のみで押さえそれ以上の加圧はしないことにした。又剥離時の面の傾きなどのおおらぬように垂直に引きあげるように注意して実験した、この方法は全く面々の単純接触であるから摩擦の際に考えられるような接触剥離の連続とか摩擦による熱の問題などとは離れて非常に問題を簡単化していると考えられる、ここで問題になるのは接触面積と表面状態だけだと思われるのでそのことのみを考究する。

§ 4. 測定に用いた試料

用いた高分子試料はなるべく各品種多くのものを使用したいと思い各メーカーからサンプルとして出されているものを主として広く集めこれを用いた他のものでも物質名のはっきりしているものを使用した測定した試料については表一にまとめて見た。試料は前もってメチルアルコール等で表面に付着している汚れを拭きとりその後アースしたトタン板上に並べて、以前にもっている電荷をとり除いておく。湿度についても試料はなるべくデシケーター内に入れ特に吸湿しないように注意したが、測定に影響を与える湿気はむしろ測定装置のリーク等であると思われるのでこの点に注意して実験を行なった。

§ 5. 測定の結果

上記の方法及び試料を用いて測定した測定器には菊水の小型オシロ 536A を使った、このオシロの入力インピーダンスは $1M\Omega$ $22pF$ である。大略の測定結果は表2の如くなりかなりの試料に就て測定可能であり、又試料の違い即ち同一物質でもメーカーの違い形状の違い（板状であるかフィルム状であるか）又着色及び可塑性の違い（顔料及び可塑剤の種類ならびに量）による相違は当然考えられるがそれ以上に物質による違いがはっきり見られる、例えば $P.V.C.$ ・ $P.E$ 等においては常に＋に出ており、 $P.M.M.A$ 、 $T.A.C$ 等は－に出る。又金属電極には Cu Ni 、 Al Zn 等変えて使用して見たが測定値にはっきりした差異は認められぬ為多くのものは Al 電極のみ使用した。この測定において＋と云うのは金属板側に＋電位が表れたことであり、試料側はこの逆の符号であることを注意しておく。従って高分子試料側にはこれと同値の反対符号の電荷が発生したと考えて表面電荷密度を求めたものが表の値である。これを表面電荷の順に並べて見ると、

— PVC , PE , TF , PEs , NY , C , Cu , Al , PC , PP , GI , ABS , $PMMA$, TAC , $+$

第 3 表

試料 No.	略 号	測定値*1 (V)	表面電荷 密度*2 ($10^{-12}Coulomb/cm^2$)
1	PMMA	-0.15 ± 0.03	+ 75
2	PMMA	-0.15 ± 0.03	+ 75
3*3	PMMA	-0.15 ± 0.05	+ 75
4*3	PMMA	-0.22 ± 0.05	+110
5*3	PVC	$+1.0 \pm 0.2$	-500
6	PVC	$+0.33 \pm 0.1$	-165
7*3	PVC	$+0.29 \pm 0.1$	-145
8	PVC	$+0.10 \pm 0.01$	- 50
9	PEs	+0.1	- 50
10	PE	+0.15	- 75
11	PE	+0.33	-165
12	PE	+0.6	-300
13	PE	+0.4	-200
14	TF	+0.22	-110
15	TF	+0.74	-370
16	PP	-0.07	+ 35
17	PP	$+0.05$ -0.07	
18	TAC	-0.75	+370
19	TAC	-0.22	+110
20	NY	$+0.07$ -0.05	-
21	NY	$+0.03$ -0.10	-
22	PC	-0.03	+1.5
23	ABS	-0.07	+ 35
24	Glass,	-0.10	+ 50
25	C.	+0.015	-7.5
26	Cu	+0.009	- 4
27	Backelite	-0.05	+ 25

註 *1 菊水 OSC 536 A を用いてパルス電圧の読み。

*2 入力抵抗 $10^6\Omega$ パルス巾 $10^{-2}sec$ として計算した（測定より）

*3 透明試料を使用

この測定値は長期に渡る度々の測定の平均値を用いた。

となりこれは多くの人達の帯電系列⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾と較べて見て大体一致していることが分る。

顔料及び可塑剤の影響としては例えば試料 No. 3, No. 4 及び No. 7, No. 8 に於ては色見本として種々のものがあり測定値にはかなりの違いがある事が分った全体に着色されたものは透明のものより小さな値を示していると思われる。他の測定値との比較の為にはなるべく無色透明のものを代表として選んでその物質の値と考えた。フィルムの場合にもその厚さ硬

さにより又面の粗さ等の影響によりその電位にはかなりの差異は認められたが。これらの事は今後の研究の問題と考え、本報告ではこの細いことは一切無視して大綱のみ問題としたい。

§ 6. 結果の検討

本報告の実験結果を他の研究者達の摩擦帯電の結果と比較検討してみよう。その前に本実験が金属同志の接触電位についてどの程度のインフォメーションを与えるかを調べた、前の測定と同じ方法で金属同志の剥離で電位がどの程度出ると云うことである。測定した結果は表3に示す。Al を測定電極として他の金属

第3表 金属間帯電と仕事関数

金	測定値 (mV)	仕事関数 (eV)
Al	0	4.20
C	+ 15	4.35~4.60
Cu	+ 9	4.45
Ni	+ 8	4.96
Pb	0~+7	
Zn	0~+4	4.29

との接触剥離を行なった。表には測定値と共に仕事関数も記入した、この値は仕事関数の大きさと比較し大体予想さるべき値を示していると思われる。この結果より高分子との接触剥離の値も高分子材料の表面電位の大きさを表わしているものと考えられる。高知大日代⁽¹⁴⁾の実験によれば金属と高分子の摩擦帯電によりアクリライト>亜鉛>銅>テフロン>塩ビという帯電列を得ており、表面電位を推定しており、電荷担体は電子であると結論しているが、本実験の帯電列も全くこの報告と一致することが第2表より分る。

帯電列に関する論文は非常に多くありこれらは互に測定している物質の違いもあり又順も非常に大きく食い違っているのもあるので一概に云えぬが非常に多くの高分子物質について調べている Henniker⁽¹⁹⁾ や Fukada, Fowler,⁽¹⁸⁾ 竹中, 上野⁽¹⁷⁾ 等の結果とはよく一致している。

本実験は帯電列決定にかなり有力かつ簡便な方法であらうと思われる。

化学構造と帯電については篠原等⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾ および Shashoua⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ は官能基により静電的性質の分類を行なっているが、本研究も化学構造より静帯電を明確にしようとの意図で行なっているものであり第2表の結果からも充分その傾向がうかがえる。特に試料3, 試料4においては *P. M. M. A* の色違いのサンプル47

種、試料5においては *P. V. C* の色違いの45種の試料がありこれらを測定して見ると、それぞれ電位にかなりの巾の広がりが見られる。このことは染料の物質によって帯電量が左右されているものと思われるが未だこの染料の構造が分らないので議論は出来ないが、よく調べれば色素の化学構造と帯電の関係が出てくるのではないと思われる。

次に帯電における電荷担体としてイオンを考えるか電子を考えるかと云う事である。

本実験において金属に移った電荷を測定しており機構的にも電子と考えるのが順当と思われる。又本実験結果が帯電列ともよく一致していることは絶縁物間の帯電機構にもフェルミレベルの考えを導入し金属の場合と同様に電子の動きで考えるのが至当ではないかと思われる。この電子移動は主として化学構造によって定まる官能基の電子によるものではないかと結論したい。又絶縁物対絶縁物の接触電位も図のような方法で測定可能で将来この実験も試みる予定でいる。

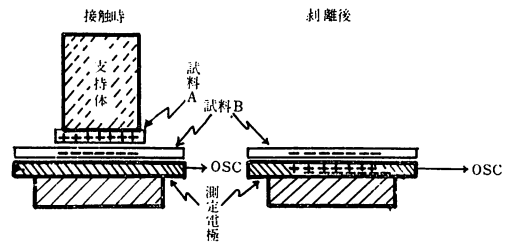


図 3

§ 7. ま と め

本実験は静帯電の研究の一分野として帯電の基礎になる界面二重層の大きさを測定する簡単な方法として行って見た。未だ実験的に洗練されたものでないで定量的な議論を進めるのには不充分であるが。本報告の結果として次の3つの事がいえると思う。

1. 物質によって金属との接触電位差にはっきりした違いがある。この電位により配列すると帯電列と非常に良く一致する。

2. この界面二重層の電位は主としてこの物質の化学構造により定まるものと思われる。表面処理剤、可塑剤色素等の混入物による影響は二次的と考えられるが当然受けている。

3. この方法で図の様な装置を作ることにより、種々高分子材料の分別をその材料を傷つけることなく、手軽にどこでも測定することが出来るので実用的価値がある。

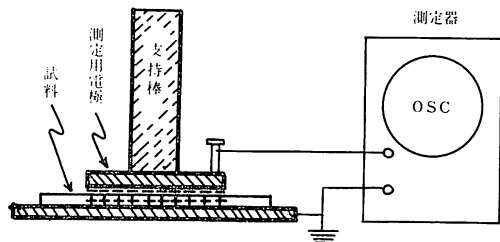


図 4

以上のことがいえるので今後は界面二重層の大きさに物性論的基礎を与えることが出来るようにもっと周到な実験を行ないたいと思う。界面二重層の研究は静電気の問題の最も重要な基礎になると考えられる。これにより静電気のコントロールが出来るようになれば工業的応用の面においても防災の上からも重要なことである。帯電は決して界面二重層だけで決定するものではない筈であるが大きな目安であることは間違いない。

次に第3の問題は現在非常に多種多様な高分子材料が使われているがこれを一日で分別することは難しい例えば一般に有機ガラスとして使われているものは、**PMMA**, **PVC**, **PSt**, **PEs**, **PP**, 等があるが、本方法によれば直ちに **PMMA**, **PVC**, 其他のものと判別可能である。其他フィルム、樹脂等についても分別出来ると思うこの実用上傷つけずに直ちに判定出来るというメリットは非常に大きいと思い今後この方では実用化出来るものを試作したいと思っている。

§ 8. おわりに

本実験の一部は45年度卒業生堀江信夫君の卒論として行なったものであり、同君に謝意を表すると共に、本実験は未だ充分至らぬものであることを知りつつこ

こにあえて発表し今後の方向づけとしたい事を記します。

参考文献

- 1) 上田外 静電気の基礎, 朝倉書店 (1971)
- 2) 村 崎 静電気入門, 朝倉書店 (1968)
- 3) 深田外 静電気シリーズ 応物 Vol 24, 25
- 4) 特集 静電気測定法 高分子 Vol 8 No. 91 (1959)
- 5) 静電気のこわさと高分子 高分子 Vol 10 No. 109 (1961)
- 6) 橋高 プラスチックの帯電防止 日刊工業新聞社 (1968)
- 7) 静電気ハンドブック 地人書館 (1964)
- 8) 静電気の基礎と応用講座 3, 25~26. (1971)
- 9) W. R. Harpar *Roy. Soc A* 218 111 (1953)
- 10) W. R. Harpar *Static Electrification Conference* (1967)
- 11) 葛 西 応物 36 143 (1967)
- 12) Montgomery *Solid State. Phys.* 9 139 (1959)
- 13) Loeb. *Static Electrification* (1958)
- 14) 目 代 高知大報告 13 13 (1967)
- 15) Kittaka *Jur. Phys. Soc. Japan* 14 532 (1959)
- 16) Medley *Brit. J. Appl. Phys S2*, S 28 (1953)
- 17) 竹 中 *lastic Age* 10 No. 6 53 (1964)
- 18) 深 田 *Natuer* 181 693 (1958)
- 19) Henniker *Natuer* 196 No. 3 414 (1962)
- 20) Montgomery *Text. Res. J* 25 279 (1955)
- 21) Rose *Brit. J. Appl. Phys* 8 121 (1957)
- 22) 篠原他 工化 62 690, 1351 (1966)
- 23) 篠原他 工化 71 1218 (1963)
- 24) 篠原他 工化 73 1460 (1970)
- 25) Shashoua *J. Polymer Sci* 33 65 (1958)
- 26) Shashoua *J. Polymer Sci Part A* 1 169 (1963)

(昭和47年1月10日受理)