

# 高分子絶縁体の静帯電

目 代 善 市

(高知大学教育学部物理学研究室)

## Static Electrification of High Polymer Insulators

Zenichi MOKUDAI

(Physical Laboratory, Faculty of Education, Kochi University)

### 1. 緒 言

固体の静帯電は、接触と分離の2つの過程および摩擦の効果に分けて考えられる。

2物体の中に動き得る荷電粒子(キャリア)が存在し、そして物体界面をその粒子が通り抜け得る場合には、この2物体を接触させると、両物体内の電気化学ポテンシャルが等しくなるまで粒子が移動して平衡に達する。

ここに、電気化学ポテンシャル=化学ポテンシャル+静電ポテンシャルであるから、化学ポテンシャルの差があれば、それを補うだけの静電ポテンシャルを形成するように荷電粒子が移動する。

金属においては化学ポテンシャル=フェルミエネルギーであるので、2つの金属を接触させると、両者のフェルミ準位の高さの差異に従って電子が界面を横切って移動し、電気化学ポテンシャルを等しくするまで続く。こうして界面をはさんで電気2重層が形成される。

次に両者を分離すると、2重層電荷は back current その他の過程によってその一部は消滅するが、残余は物体上に保留されて帯電として観測される。金属の接触帯電はこの考え方によって説明され、理論に合致する実験結果もある<sup>1)</sup>。

絶縁体においては、伝導帯に励起された自由電子はほとんどなく、また接触あるいは摩擦によって生じた電荷は表面に局在していて内部へ伝導することは少ない。また表面には、内部からの周期性が切れること、格子欠陥、酸化、吸着などが考えられる。これらのことから、絶縁体では表面に局在する電子のエネルギー単位(表面準位)が存在し、金属と絶縁体とを接触させるときには、金属のフェルミ準位と絶縁体の表面準位との間で電子の授受が行われると考えられている<sup>2)</sup>。

また一方では、絶縁体表面の電荷が多少内部へも拡散することから、金属のフェルミ準位から絶縁体の伝導帯へ電子が移ると考えたり<sup>3)</sup>、また絶縁体相互間の接触の場合においても、そのフェルミ準位を等しくするように両者の伝導帯と充満帯の間で電子が移動するとする説<sup>4)</sup>もある。

そのほか、疎電氣的物質の存在<sup>5)</sup>、強アルカリ性樹脂は正に強酸性樹脂は負に帯電すること<sup>6)</sup>、表面汚染の状態によって帯電の符号が逆転すること<sup>7)</sup>等の実験事実から、絶縁体の帯電はイオンによるものであるという説もある。

しかし絶縁体に関するこれらの諸説は、むしろ可能性として考えるべきだといわれているものであり、実際の接触帯電においてはこれらの機構が組み合わされていると考えるべきであろう。

摩擦の効果は、Volta 以来主として接触面積を増すことであるとされている。その他に温度効果<sup>8)</sup>、破断<sup>9)</sup>、圧電効果<sup>10)</sup>などがあると考えられる場合もあるが、通常のはげしくない摩擦の場合には一応考慮の外においてもよいものと思われる。

著者は前に、金属および高分子物質間の接触・摩擦による帯電について予備的な実験を行った<sup>11)</sup>が、本研究においては前報の実験装置および実験方法を少し改善して、アクリライト(メチルメタアクリル酸樹脂)、塩化ビニル(ポリ塩化ビニル樹脂)、テフロン(四フッ化エチレン)、エポナイ

トの摩擦電荷を測定した。これらの高分子絶縁体との摩擦において、その接触2表面間を移動するキャリアを電子と考えるべきであるか、イオンと考えるべきであるかについては、単純に断定することができないが、ここでは一つの試みとしてキャリアを電子であると考えて、摩擦帯電の符号、帯電量をフェルミ単位または表面準位間における電子の移動によって論じた。

## 2. 試料および実験方法

### (1) 実験装置

実験装置は前報と同じものを用い、摩擦した後に摩擦体の一方（下側試料）をフェラデーケージ内へ導入してその電荷を測定した。ただし前報においては上、下試料はそれぞれ上または下に専用として用いられたので、たとえ同じ物質からできていても、上に用いたものと下に用いたものとは厳密に言えば異なる試料であった。この点を改善するため、この研究においては各試料を上にも下にも任意に用い得るように、上側試料の保持方法およびこれを上げ下しする機構に少し変更を加えた。

### (2) 試料

銅、亜鉛、アクリライト、塩化ビニル、テフロン、エポナイトをそれぞれ上面の曲率半径10mm、長さ6mm、幅4mm、高さ1.5mmのかまぼこ形に削り、エメリー紙(05)、綿花の順に研磨して光沢面に仕上げたものを実験試料とした。

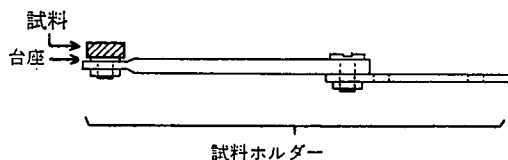


Fig. 1 試料の保持方法

また試料とホルダーとを合せたものの重量は、これを上側試料として用いたときの接触圧が1.4gとなるように調製した。

### (3) 実験方法

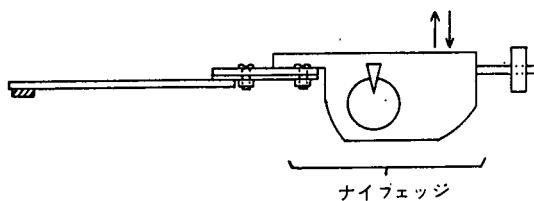


Fig. 2 試料ホルダーの保持方法 1

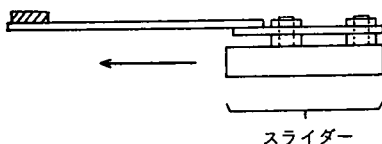


Fig. 3 試料ホルダーの保持方法 2

上側試料をおろして下側試料に接触させ、スライダーを引いて上下試料間で摩擦を行わせる。摩擦距離はスライダーの進行方向に2mm（試料面上の摩擦距離は  $d = 2\sqrt{2}$  mm）、摩擦速度は面上

これらを Fig. 1 の如く台座（アクリライト）にはりつけ、試料ホルダーで保持した。なおこの研究においては常に対称摩擦を行うこととした（非対称摩擦になると現象が複雑化する）ので、試料の向きはホルダーのたての方向に対して45°の角度をなすようにした。

上記の金属—金属間、金属—高分子間、高分子—高分子間で対称摩擦を行わせ、帯電電荷を測定する。

試料はあらかじめメチルアルコールおよび蒸留水で表面を洗浄した後（高分子試料は更に電熱乾燥器へ入れ50°~60°Cで60分以上乾燥させ）、デンケータ内に48時間以上おいて十分乾燥させ、また残留電荷が少なくなっていることを確認してから実験に用いた。

上側試料として用いるときには Fig. 2 の如く、下側試料に用いるときには Fig. 3 の如くに、それぞれナイフエッジまたはスライダーにとりつける。

で  $v=0.15 \times \sqrt{2}$  mm/sec, 接触圧  $w=1.4$ g とする.

摩擦を終えると上側試料を離し, 下側試料をファラデーケージ内へ入れ, ケージに直結した振動容量型電位計によってその電荷を測定する.

この操作を20回くり返す.

装置内は排気し約 0.10 Torr の真空度に到ったときに実験を行うことにした.

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 金属-金属間対称摩擦

銅と亜鉛とを摩擦すると, 銅は負に, 亜鉛は正に帯電することが見られた. 銅の仕事関数は亜鉛の仕事関数よりも大であることから, 接触に際して両金属内のフェルミ準位を等しくするように, 亜鉛から銅へ向い界面を横切って電子が移動した結果であることがわかる.

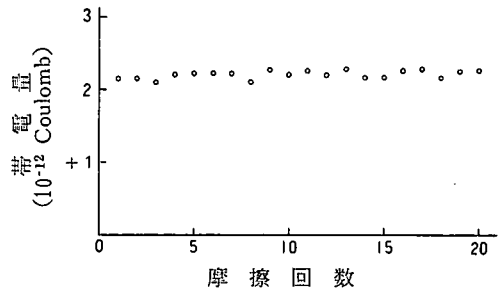


Fig. 4 亜鉛と銅とを摩擦したときの亜鉛の帯電量

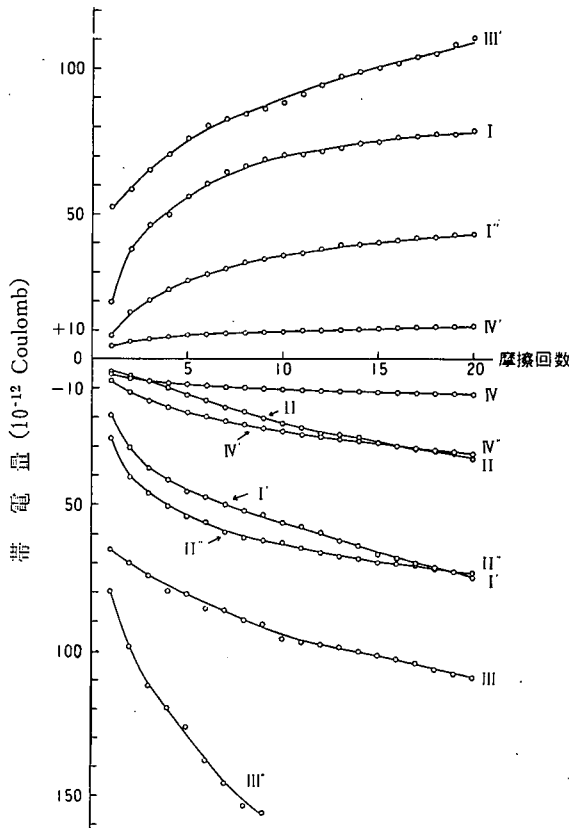


Fig. 5 金属-高分子間摩擦による金属および高分子の帯電量

- I : 銅と摩擦したときのアクリライトの帯電曲線, 略記号をアクリライト (銅) とする
- I' : 銅 (アクリライト), I'' : アクリライト (亜鉛)
- II : エポナイト (銅), II' : エポナイト (亜鉛)
- III : 塩化ビニル (銅), III' : 銅 (塩化ビニル), III'' : 塩化ビニル (亜鉛)
- IV : テフロン (銅), IV' : 銅 (テフロン), IV'' : テフロン (亜鉛)

摩擦回数を増しても、Fig. 4 の如く帯電量には変化なくほぼ一定値を示したが、これは接触平衡がほとんど瞬時に達成されることおよび、後に述べる分離の際の back current の故であると考えられる。

### (2) 金属—高分子間対称摩擦

銅および亜鉛とアクリライト、塩化ビニル、テフロン、エポナイトを摩擦した結果を Fig. 5 に示す。アクリライトは正に、これに対する金属は負に帯電し、塩化ビニル、テフロン、エポナイトは負に、これに対する金属は正に帯電した。銅と摩擦した場合と、亜鉛との場合とを比較すると、亜鉛との場合に高分子の帯電はいずれも負の方へとずれている。(ただし、アクリライトと銅または亜鉛との間の摩擦帯電は他の場合に比して再現性が悪く、時にはアクリライトが負に帯電することもあったが、これは表面の汚染等の微妙な影響の故であるとして除外した。なおこのことについては今後の検討を要する)。このときキャリアは電子であると考えるならば、金属のフェルミ準位と高分子の表面準位との高さを等しくする方向に、界面を横切って電子が移動するものとすれば、銅よりも亜鉛の仕事関数が小であることによってこの帯電の傾向を説明することができる。

摩擦回数を増すにつれて電荷が増大しているのは、接触平衡の時定数が大であること、摩擦のたびに新しい接触面積が生ずること、分離の際の back current が小であることの故である。

### (3) 高分子—高分子間対称摩擦

アクリライト、塩化ビニル、テフロン、エポナイトの相互間で摩擦した場合の帯電曲線を Fig. 6 に示す。

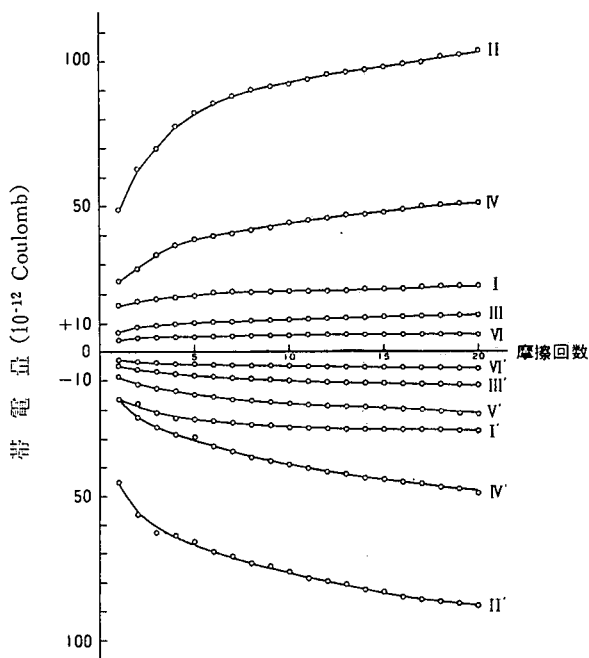


Fig. 6 高分子相互間摩擦による帯電量

- I : アクリライト (エポナイト), I' : エポナイト (アクリライト)
- II : アクリライト (塩化ビニル), II' : 塩化ビニル (アクリライト)
- III : アクリライト (テフロン), III' : テフロン (アクリライト)
- IV : エポナイト (塩化ビニル), IV' : 塩化ビニル (エポナイト)
- V' : テフロン (エポナイト)
- VI : 塩化ビニル (テフロン), VI' : テフロン (塩化ビニル)

キャリアは電子であるとして、Fig. 5 における帯電符号および帯電量からここに用いた金属、高分子物質のフェルミ準位または表面準位を考えると、準位図はFig. 7の如くなる。しかしこれは Fig. 6 の結果と矛盾する。すなわち Fig. 6 に見るように、テフロンと塩化ビニル、エポナイトとを摩擦した場合、テフロンは負に、塩化ビニル、エポナイトは正に帯電する。したがって probable な準位図は Fig. 8 の如くに考えられる。そして一方の Fig. 5 の結果と矛盾する点すなわち、金属との摩擦においてテフロンよりも塩化ビニル、エポナイトの方が大電荷を示したことを説明するためには、接触界面を通して移動した電子が接触点から表面または体積内を通して拡散することを考えればよいと思われる。すなわち拡散があるならば、接触面積を増すのに似た効果を生じて移動電荷が大となる。まず塩化ビニルとテフロンとについて考える。これらの物質内における電子の易動度は、テフロン上では極めて小であり、塩化ビニルにおいてはより大きいと考えられる。したがってここに拡散を考えるならば、塩化ビニルの大電荷を説明し得る。実際に塩化ビニル、テフロンと銅との間で接触の実験を行い、接触時間約1秒のときと、約5分のときの帯電電荷を測定すると、塩化ビニルについては Fig. 9 の如く接触時間の影響がはっきりと出るが、テフロンについては Fig. 10 の如く接触時間の影響は不明確である（接触時間を増すと接触面積が増すことが考えられるが、塩化ビニルの場合の時間による差はこの面積効果の影響をこえるものと見られる）。エポナイトとテフロンの間の帯電量の関係についても同様に論ずることができる。

そして、ここに用いた試料の帯電列はアクリライト、亜鉛、銅、エポナイト、塩化ビニル、テフロンの順となる。

高分子相互間で摩擦したときの帯電電荷は、それぞれを金属と摩擦したときの電荷から予期されるものよりも小である。

ここで、帯電電荷の定まる機構について考える。

接触・摩擦による帯電電荷は、接触時にキャリアの移動によって2重層電荷として発生した電荷と、分離に際しての back current, 電場放出, 気中放電, 物体の表面・内部および気中を通しての漏洩等の漏洩電荷との差として定まる。金属相互の接触においては、キャリアの移動によって生

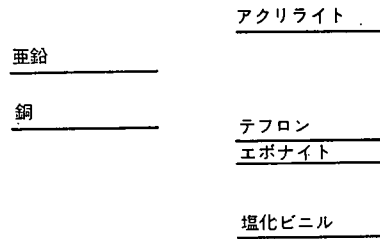


Fig. 7 Fig. 5 から考えられるエネルギー準位図

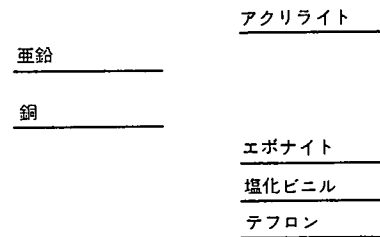


Fig. 8 Probable なエネルギー準位図

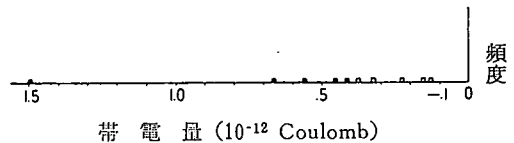


Fig. 9 銅と接触させたときの塩化ビニルの帯電量

■: 接触時間 5分  
□: 接触時間 1秒

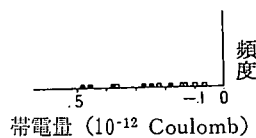


Fig. 10 銅と接触させたときのテフロンの帯電量

■: 接触時間 5分  
□: 接触時間 1秒

ずる2重層電荷はもともと、絶縁体との接触のときよりもより大であると考えられるが、摩擦の過程で接触点が増えてゆくと、前に接触して分離し帯電した両試料面の部分からまだ接触している部分へ電荷が集められ<sup>12)</sup>、この部分で back current として相手金属と中和してしまうため、後へ残る電荷が小となる。絶縁体では、まだ接触している部分へ電荷が集められるということはほとんどない<sup>13)</sup>ので帯電しやすいのである。このように考えるならば、高分子絶縁体相互の接触の場合には更に大電荷が予想されるのに、事実は必ずしもそうはならない。絶縁体相互の接触の場合には、たしかに back current は小となるであろうが、放電等の漏洩が大きくなること、平衡の時定数が大であるためやまた、絶縁体ではキャリア数が小であるために、もともと2重層電荷が小であること、等のために帯電電荷がそれほど大きくはならないものと考えられる。

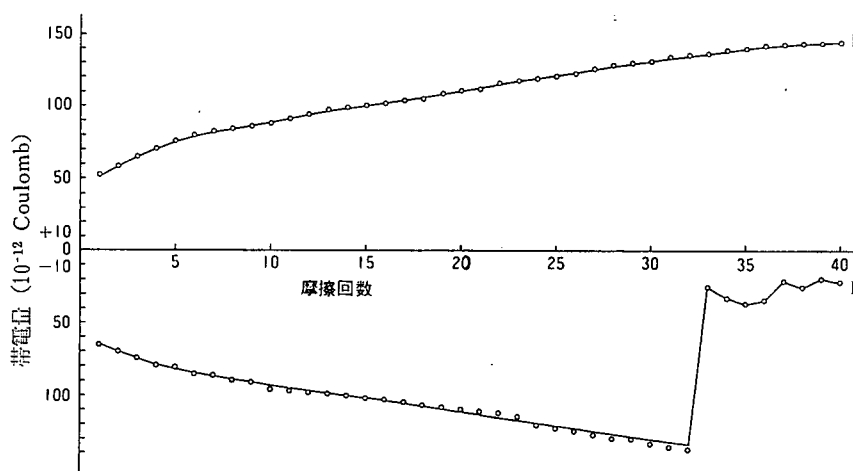


Fig. 11 銅—塩化ビニル間摩擦による帯電量

I : 塩化ビニル (銅) の帯電曲線

I' : 銅 (塩化ビニル) の帯電曲線

塩化ビニルと金属とを摩擦したときの塩化ビニル上の電荷は Fig. 11 の如く、ある値に達したのちのこぎり歯状に変動する。(一方、金属上の電荷は単調に増大してゆく)。このとき第一回目の山は負の大電荷を示すが、第二回目以後の山は小電荷で終る。山から谷へ落ち込むところでは急激な放電があるものと見られるが、この放電は単に電荷を放出するのみに止らず、正イオンを表面に付着して新しい電荷分布をつくると考えられる。したがって一度放電した以後においては、塩化ビニル上の電荷分布は正負電荷のまだら分布となっているであろう。これをさらに重ねて摩擦すると、局部的に負電荷の密度が前と同程度にまで大となった場所で放電が起り、帯電量に変動を生じる。この放電の直前において、局部的には負電荷の密度が大となっているが、他の部分に分布する正電荷によって打ち消され、全体としては大電荷にはならないのである。

#### 4. ま と め

金属 (銅, 亜鉛), 高分子絶縁体 (アクリライト, 塩化ビニル, テフロン, エポナイト) の相互間で対称摩擦を行って帯電電荷を測定し、次の結果が得られた。

(1) 金属—金属間摩擦においては、摩擦回数を増しても帯電量に増加は見られなかったが、金属—高分子間および高分子相互間の摩擦においては、摩擦回数とともに帯電量が増加した。これは接

触平衡の時定数および、分離の際の back current のちがいによるものと考えられる。

(2) 帯電列はアクリライト、亜鉛、銅、エポナイト、塩化ビニル、テフロン順となる。このときキャリアを電子と考えるならば、フェルミ準位または表面準位の probable なエネルギー準位図は Fig. 8 のようになる。

塩化ビニル、エポナイトとテフロンとの間では、準位図と帯電量の関係にくいちがいが生ずるが、塩化ビニル、エポナイト上では電荷の拡散があると考えればよさそうである。接触時間と帯電量の関係をしらべると、塩化ビニルについては接触時間による明確な差異が認められたが、テフロンでは不明確であった。

(3) 高分子相互間の摩擦による電荷は、これらの高分子を金属と摩擦したときの電荷から予想されるものよりは小であった。放電等による漏洩、平衡の時定数、キャリア数等の大小関係がファクターとして考えられる。

(4) 塩化ビニルと金属とを摩擦したときの塩化ビニル上の電荷は、ある値に達したのちのこぎり歯状に変動した。一度放電が起った後には、塩化ビニル上の電荷分布は正負電荷のまだら分布になっているものと思われる。

以上において、界面を移動するキャリアは電子であるとして論じた。

## 文 献

- 1) W. R. HARPER : Proc. Roy. Soc., **A205**, 83 (1951)
- 2) T. E. GONSALVE : Tex. Res. J., **23**, 711 (1953)
- 3) S. M. SKINNER : J. Appl. Phys., **26**, 498 (1955)
- 4) D. J. MONTGOMERY : "Solid State Physics" 9, p. 139 (F. SEITZ, D. TURNBULL, ed., Academic Press) 1959.
- 5) W. R. HARPER : Advances in Physics (Sup. Phil. Mag), **365**, 6 (1957)  
W. R. HARPER : Proc. Roy. Soc., **A 218**, 111 (1953)
- 6) J. A. MEDLEY : Nature, **171**, 1077 (1953)
- 7) P. E. SHAW : Proc. Roy. Soc., **118**, 105 (1928)
- 8) P. E. SHAW, R. E. HANSTOCK : Proc. Roy. Soc., **A 128**, 474, 480 (1930)  
P. S. H. HENRY : Proc. Roy. Soc. Sup. No. 2, 31 (1953)
- 9) W. A. MACKY : Proc. Roy. Soc., **A 119**, 107 (1928)
- 10) A. J. P. MARTIN : Proc. Roy. Soc., **53**, 186 (1941)  
S. P. HERSH, D. J. MONTGOMERY : Tex. Res. J., **24** 755 (1954)
- 11) 目代善市 : 高知大学学術研報, **13**, 11 (1964)
- 12) 葛西昭成 : 応用物理, **36**, 143 (1967)

