

ノ ー ト

高分子のプラズマ処理による帯電特性の変化と帯電列

鈴木啓裕*¹, 脇田敬輔*, 村田雄司*

(2004年1月21日受付; 2004年2月1日受理)

Change in Charging Characteristics and Triboelectric Series of Polymers by Plasma Treatment

Yoshihiro SUZUKI*¹, Keisuke WAKITA* and Yuji MURATA*

(Received January 21, 2004 ; Accepted February 1, 2004)

The characteristics change of contact and frictional charging of polymers after treatment in Ar gas plasma were phenomenologically investigated. The treated polymers show strong negative charging tendency, but the relative position in triboelectric series was scarcely changed. From these results, it is considered that the change in charging characteristics by Ar plasma treatment will depend on the change in the density of empty states if the charging phenomenon is caused by electron transfer between the contacting surfaces.

1. はじめに

高分子の帯電特性を表すデータとして古くから帯電列が作られてきた¹⁾。高分子と金属の接触では、高分子の帯電量は金属の仕事関数に依存して変化する。高分子の帯電は高分子と接触する相手との間の電子の交換によるものと考えられている²⁾。そのため、帯電列は高分子の等価的な仕事関数の序列に対応するとされる。

一方、高分子の帯電特性を変化させる表面改質方法として低温プラズマ処理があり、処理後の高分子材料の帯電特性が劇的に変化することがわかっている³⁾。このことより、処理試料は帯電列上で大きな位置変化をすることが考えられる。帯電量の変化の原因としては、仕事関数の大きさが変わること、表面電子の密度と電子を受け入れる状態の密度が増大することが考えられる。

本研究ではプラズマ処理の影響を現象論的に調べるため、試料表面を銅ビーズで接触摩擦帯電させ、試料表面の銅ビーズの滑落量による表面電荷密度の変化率と飽和帯電量の変化を調べた。また、試料相互の接触摩擦帯電による帯電列の変化を調べ、試料表面を銅ビーズと接触摩擦帯電を行った時の帯電量の序列の変化と比較した。

2. 実験方法

2.1 プラズマ処理装置・実験試料

キーワード: プラズマ処理, 帯電列, 帯電量

*東京理科大学理工学部 (278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science
Yamazaki 2641, Noda Chiba, Japan ¹j730642@ed.noda.tus.ac.jp

プラズマ処理装置は、ベルジャー、真空排気系、50 Hz 交流高圧電源、電流・電圧測定器、プラズマ処理用の一對の平行円板電極から構成されている⁴⁾。フィルム状の試料を下部電極上に固定し、ベルジャー内を減圧した後、Ar ガスで1 Torr(133 Pa)に置換を行った。その後電極に交流高電圧を印加してプラズマを発生させ、電力量密度を106 kJ/m²一定で処理を行った。

高分子試料として、表1に示すフィルム状の試料を用いた。以後、これらの試料は表中の略称を用いて表す。

2.2 銅ビーズとの接触摩擦帯電測定

帯電量の測定には再現性の良いカスケード法を応用した装置を用いた⁴⁾。フィルム状試料をサンプルホルダーに固定し、試料表面に銅ビーズ1000 g (粒径420~500 μm)を滑落させ、表面を接触摩擦帯電させる。帯電量測定はサンプルホルダーと台座の電位差をエレクトロメータで測定することより行った。

2.3 高分子同士の接触摩擦帯電測定

帯電列を作成するにあたって高分子同士の接触摩擦帯電を測定した⁴⁾。一方の試料を直径20 mm、高さ20 mm、重さ33.3 gの円柱状金属片の底面に、もう一方を水平面から30°傾けた縦85 mm、横30 mm、厚さ2 mmの金属板上に固定する。金属片を金属板上に置くことにより両試料を接触させ、滑落距離を40 mmとし滑落させ帯電させた。試料の表面電荷密度は、金属板の電荷量をエレクトロメータで測定し、滑落した面積で除することにより求めた。この測定では、滑落させる試料と金属板に取り付けた試料の面積比が大きく非対称摩擦⁵⁾となるため、摩擦し合う試料を入れ替え、発生する電荷量を平均化する操作を行った。

表 1 高分子フィルム試料

Table 1 List of polymer samples used in this experiment.

Sample	Abbreviation	Thickness [μm]	Manufacture company
High density polyethylene	HDPE	30	Mitsubishi
Nylon6	PA6	20	TORAY
Polypropylene	PP	15	TORAY
Oriented polystyrene	OPS	25	AsahiKASEI
Polyimide	PI	20	TORAY

* Mitsubishi Chemical Co., Ltd.

3. 実験結果

2.2 の実験結果の一例として、図 1 に滑落する同ビーズの質量に対する HDPE 試料の電荷増加特性を示す。未処理時及びプラズマ処理時の表面電荷密度の飽和値を 1 とし、規格化を行った。接触摩擦帯電を繰り返した時に試料に発生する表面電荷密度は、銅ビーズの滑落量に対して一般に次式のように表される。

$$\sigma = \sigma_0 \{1 - \exp(-m/\tau)\} \quad (1)$$

ここで、 σ : 試料の表面電荷密度 [$\mu\text{C}/\text{m}^2$], σ_0 : 試料の最大表面電荷密度 [$\mu\text{C}/\text{m}^2$], m : 銅ビーズの質量 [g], τ : 定数 [g] とする。この式と実験結果より近似曲線を求めた。その結果 σ_0 と τ はそれぞれ未処理時で $-43 \mu\text{C}/\text{m}^2$, 770 g, 処理時で $-1435 \mu\text{C}/\text{m}^2$, 800 g であった。

図 2 に未処理試料と処理試料を銅ビーズ 10 g を用いて接触摩擦帯電を行い、そのときの発生電荷量 (電荷密度) の値を示す。全ての処理試料で帯電特性は未処理に比べて負極性方向に変化した。また PA 試料以外の試料はプラズマ処理前と比較するとさらに負帯電傾向が強まり、PA 試料は処理前においては正極性であったが負極性に帯電するようになった。しかし帯電列の序列は処理 HDPE 試料以外では変化なかった。

図 3 に 2.3 の実験結果から作成した帯電列を示す。図 3 は未処理試料, 処理試料の相互接触摩擦帯電を行った結果の正負序列と、帯電量から作成した。縦軸は表面電荷密度を表し、1 目盛りは $1.2 \mu\text{C}/\text{m}^2$ である。プラズマ処理試料 (P.試料名) の帯電列上での位置は、未処理試料と比較すると多少負の方向に移動したが、帯電列上での隣り合った試料を越えるほどの移動は見られなかった。

4. 考察

プラズマ処理を行うと HDPE 試料は飽和帯電量が約 33 倍大きくなったが、 τ はあまり変化しなかった。

従来の帯電列の考え方では、帯電列上で近い試料同士の接触摩擦帯電を行うと帯電量が小さく、遠い試料同士の場合は大きくなると考えられるが、高分子同士の接触摩擦帯電を行った結果から、処理試料の帯電列上での位置変化は隣り合う試料を越えることはなかった。例えば図 2 の結果より、処理 HDPE 試料の表面電荷密度は未処理 PP 試料の表面電荷密度に比べて約 28 倍大きくなっている。しかし、帯電列上では処理 HDPE 試料は未処理 PP 試料を

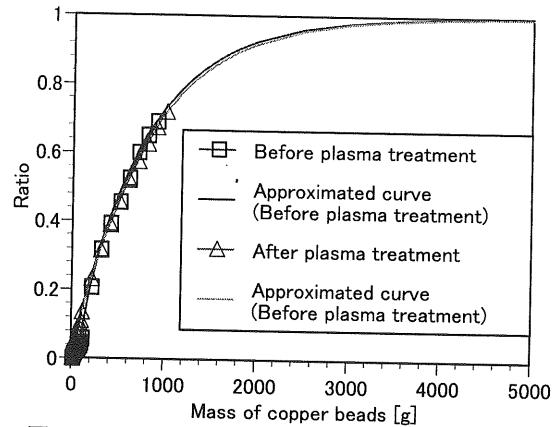


図 1 電荷増加特性 (sample: HDPE)

Fig.1 Charge buildup characteristics. (sample: HDPE).

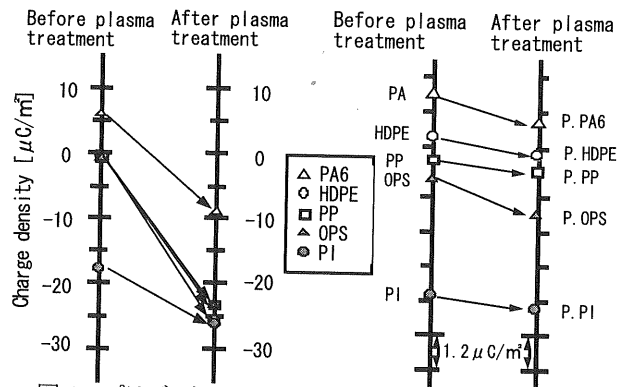


図 2 プラズマ処理による帯電特性の変化
Fig.2 Change in charging characteristics by plasma treatment.

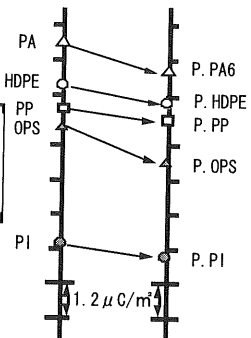


図 3 帯電列
Fig.3 Triboelectric series of polymers.

越えることはない。したがって、プラズマ処理による帯電特性の変化は等価的な仕事関数の変化が主な原因とは考え難い。

そこで、帯電が電子の移動によるものであると考えるならば、プラズマ処理によって負帯電傾向が強まる場合は、電子を受け入れる状態の密度 (アクセプター密度) が増加したと考えられる。

5. まとめ

プラズマ処理試料は未処理試料に比べて表面電荷密度の飽和値は非常に大きく増加した。しかし、プラズマ処理試料の帯電列上での位置変化があまりないことから、仕事関数があまり変化しないことが解った。したがって、接触界面で移動するものが電子であるならば、プラズマ処理によって、アクセプター密度が増加したと考えられる。

参考文献

- 1) J. Henniker : Nature, **196** (1962) 474
- 2) D. K. Davies : J. Appl. Phys., **2** (1969) 1533
- 3) H. Takeda and Y. Murata : Jpn. J. Appl., **35** (1996) 4791
- 4) 鈴木啓裕, 脇田敬輔, 村田雄司 : 静電気講演論文集'03, p.92, 静電気学会 (2003)
- 5) H. W. Gibson : J. Am. Chem. Soc., **97** (1975) 3832
- 6) P. S. Henry : Br. J. Appl. Phys., **2** (1953) 31