

小論文

金属で摩擦したポリスチレンフィルムの熱刺激電流

大原 啓 司*

(1979年7月27日受理)

Thermally Stimulated Currents of Polystyrene Films
Rubbed by Metal

K. OHARA*

(Received July 27, 1979)

Thermally stimulated currents of polystyrene films rubbed by stainless steel at 25 and 95°C were measured. For both films, a positive peak was observed between 85 and 90°C. The value of the peak current was larger for the films rubbed at 95°C than for the films rubbed at 25°C. The result shows that electrons were injected into the surface layer of the polystyrene films during friction process and that the electron density in the surface layer was larger for the films rubbed at 95°C. The electron injection was affected by the molecular motion of polymer chain segments.

1. はじめに

摩擦帯電の機構を明らかにするには、摩擦過程で発生する見掛けの電荷量を測定するばかりではなく、摩擦後の物質中の電荷の性質を調べることが重要である。このことにより摩擦界面を移動する電荷の種類、物質中の電荷分布、さらに分子の熱運動が電荷の侵入、拡散、分布におよぼす影響などを明らかにしうる。

われわれはこれまでにナイロン6で摩擦したポリスチレン¹⁾、ポリカーボネートで摩擦したポリ塩化ビニル²⁾の熱刺激電流(TSC)を測定し、摩擦過程で帯電電荷が試料中に侵入し、双極子の配向が生ずることを確かめ、分子運動が摩擦帯電に大きく寄与することを示した。本報ではステンレススチール SUS 304 (スチールと略す)で摩擦したポリスチレン(PS)フィルムについて測定したTSCを既報¹⁾のナイロン6(Ny)フィルムで摩擦したPSフィルムのTSCと比較した結果を述べる。

2. 実 験

実験は既報の装置¹⁾を用いて行なった。試料フィルムの摩擦は表面研磨した接地スチールローラで行なった(摩擦速度: 20 mm/s)。ローラの回転数 n を摩擦回数 n とした。摩擦後のフィルムを所定の大きさに切り取り、表面電荷を除去(または中和)するためにエタノール中

に浸漬し、乾燥後摩擦面をピコアンメータの入力側に向けて電極間にはさみ、昇温速度 6°C/min で昇温し TSC を測定した。摩擦面からピコアンメータの入力端へ正電流が流れるときの TSC の極性を正と定義した。摩擦は 25°C と 95°C の温度条件で行なった。このとき試料、スチール間の摩擦力はそれぞれ 490 mN および 480 mN でほぼ一定であり、摩擦界面におよぼす力学効果は一定と見なせる。

試料 PS は既報¹⁾と同じものを使用した。これはスチールに対し常に負に帯電する。

3. 結果および考察

25°C および 95°C で $n=50, 150, 250, 400$ 回摩擦した試料フィルムについて 60~120°C の温度範囲で測定した TSC 曲線をそれぞれ図 1, 2 に示した。ともに 85~90°C の温度域に TSC の主ピークが見いだされ、その極性はすべて正であった。さらに主ピークよりも低温あるいは高温域にいくつかの肩が現われ、その極性はいずれも正であった。これらの肩は摩擦により生じた分子鎖の切断(分子末端の生成)、切断分子のセグメントの接線力方向への配向および切断分子の変形による内部歪の発生または既存歪の緩和¹⁾に関係した電荷の動きによるものと考えられる。

この TSC の主ピーク温度(85~90°C)は PS の熱エレクトレット(分極時の温度、電圧強度、分極時間はそれぞれ 98°C, 56 kV/cm, 1時間)で観察される TSC の主ピーク温度(102°C¹⁾)や Ny フィルムで摩擦した PS の TSC の主ピーク温度(100~106°C¹⁾)よりも低い。

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

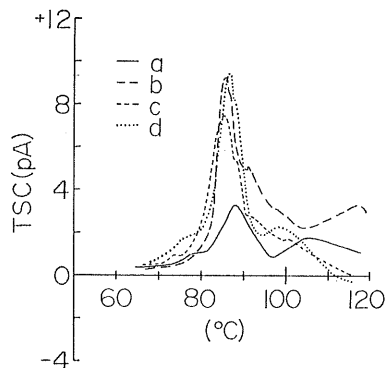


図1 25°Cでスチールにより摩擦したポリスチレンフィルムの TSC
摩擦回数 (n), a: 50, b: 150, c: 250, d: 400

Fig. 1 TSC of polystyrene films rubbed by steel at 25°C.
Rubbing numbers (n), a: 50, b: 150, c: 250, d: 400.

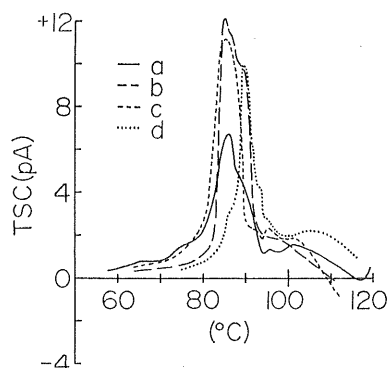


図2 95°Cでスチールにより摩擦したポリスチレンフィルムの TSC
摩擦回数 (n), a: 50, b: 150, c: 250, d: 400

Fig. 2 TSC of polystyrene films rubbed by steel at 95°C.
Rubbing numbers (n), a: 50, b: 150, c: 250, d: 400.

さらに同種の PS フィルムに 100°C で 1 時間 80 kV/cm の直流電圧を印加して作製した熱エレクトレットを Ny フィルムで摩擦したあとの TSC の主ピークは 110~115°C の温度域にあり³⁾, スチール摩擦フィルムの場合よりも高い. このような TSC の主ピーク温度の違いを明確に説明することは今のところできないが, 主ピークが PS のガラス転移温度 (99°C) あるいは力学的 α 分散の温度 (118°C⁴⁾) 付近に現われることから, スチール摩擦フィルムの TSC の主ピークは, PS 分子のミクロブラウン運動に関係しているものと考えられる.

Perlman は無極性ポリマの TSC は, 微視的に変位してトラップされている電荷が分子鎖セグメントのミクロブラウン運動の開始により内部電場の影響下で移動するため生ずると考え, 電荷移動に対する活性化エネルギーを求めた⁵⁾. これと同じ取扱いで, 25°C および 95°C で摩擦した PS フィルムに対して電荷移動の見掛けの活性化エネルギーを求めると 190~250 kJ/mol の値が得られた, この値は Ny 摩擦フィルムの場合と同程度の値¹⁾ である. これは粘弾性的あるいは誘電的に求めた α 緩和の活性化エネルギーの値 (それぞれ 377 kJ/mol⁶⁾ および 331 kJ/mol⁷⁾) より小さい. Vanderschueren らはポリアルキルメタクリレート の TSC 測定から求めた β 緩和の活性化エネルギーの値が誘電的に求めた値よりも小さく, 他のポリマについても同じ傾向があることを見いだした⁸⁾. 摩擦フィルムの TSC から見いだされたように α 緩和についても β 緩和と同様の傾向があることは興味深い.

摩擦試料の TSC に主ピークが現われる第 1 の原因は

PS 分子鎖セグメントの熱運動の開始である. Fuhrmann はポリスチレンに対してフェニル基が電場により誘起双極子として協同的に配向している領域 (Domäne) を考えている⁹⁾ が, ミクロブラウン運動の開始にともないこの配向がくずれることにより TSC を生ずると考えられる.

試料を Ny フィルムで摩擦した場合, 30°C 摩擦フィルムの TSC の極性は負であり, 97°C 摩擦フィルムのそれは正であった¹⁾. これに対し, スチール摩擦試料の場合, 摩擦時の温度には関係なく正の TSC が観察された. ピコアンメータの入力側に接続したフィルム面に正電圧を印加して作った熱エレクトレットの TSC の極性は正であり, その表面層に負の空間電荷が形成されていると考えられる¹⁾. 熱エレクトレットの TSC と比較して考えると, スチール摩擦の場合, 摩擦時の温度には無関係にフィルム表面層に負の空間電荷が形成されると推察される. ガラス転移温度より十分に低い温度で摩擦した場合の TSC の極性は, 摩擦物質が Ny の場合は負で, スチールの場合は正であり, 摩擦過程での電荷の移動に摩擦物質の性質が影響することを示している.

固体の摩擦帯電において 2 物質間の接触界面を移動する電荷担体はおもに電子であると考えられるが, スチールと Ny (絶縁体) とでは本質的に PS に移動しうる電子の数が異なる. すなわち金属のほうが絶縁体に比べて供給しうる電子数が多い. さらにスチール摩擦では PS へ移動した電荷により誘起された鏡像電荷の影響でスチールから PS の表面または表面層への電子の移動が, Ny から PS への移動より容易に生ずる. そしてポリマ

表面に捕獲された電子は Poole-Frenkel 効果¹⁰⁾ によりフィルム表面層深く侵入すると考えられる。とくに分子運動が激しくなるとフィルム内部への電荷の拡散が容易になり、表面層中の負電荷の分布密度が大きくなると考えられる。ポリマ分子自体が電荷のアクセプタとなる場合この傾向は大きいだろう。このような電子のフィルム内部への侵入のしやすさの差が TSC の極性のちがいとして観察され、さらに Ny 摩擦の場合よりスチール摩擦のほうがピーク電流値が大きいことの原因となっていると考えられる。またスチール摩擦の場合、高温摩擦フィルムの TSC ピーク電流値が低温摩擦フィルムのそれに比べて大きいのは、高温における分子運動の寄与によって電荷注入が促進されたためと考えられる。

4. おわりに

スチール摩擦ポリスチレンの TSC を既報のナイロン6摩擦ポリスチレンの TSC と比較し、スチール摩擦のほうが試料表面層に負の空間電荷を形成しやすいことを示した。この傾向は試料のガラス転移温度付近での摩擦過程で著しい。これは摩擦帯電量がガラス転移温度付近で最大になるという実験結果¹¹⁾と対応し、摩擦帯電過程

で電荷が試料表面層に侵入することを示している。

参 考 文 献

- 1) 大原啓司：静電気学会誌，3，1 (1979)，49.
- 2) K. Ohara : J. Electrostatics, 8 (1980), 299.
- 3) K. Ohara : *Proceedings of Japan Conference on Polymers and Plastics*, Tokyo (1979), in contribution.
- 4) K. Ohara : J. Appl. Polym. Sci., 21 (1977), 1409.
- 5) M.M. Perlman : J. Appl. Phys., 42 (1971), 2645.
- 6) J.D. Ferry : *Die Physik der Hochpolymeren*, Vol. 4, p. 392, Springer (1956).
- 7) O. Broen and F.H. Müller : *Kolloid-Z.*, 140(1955), 121.
- 8) J. Vanderschueren and A. Linkens : J. Electrostatics, 3 (1977), 155.
- 9) J. Fuhrmann : *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 250 (1972), 1075.
- 10) J.R. Yeargan and H.L. Taylor : J. Appl. Phys., 39 (1968), 5600.
- 11) K. Ohara : *Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications* (Y. Wada, M.M. Perlman and H. Kokado ed.), pp. 30-34, Kodansha/Elsevier, Tokyo/Amsterdam (1979).