物の示した分解阻害作用と比較するとき、少なくともカルボニル化合物の負触媒作用はほとんど無視してよいのではないかと考えられる。

以上、油脂の酸敗にさいして生成する酸化生成物のモデル化合物を用いた油脂分解実験結果は、トイッチェル法による油脂分解にさいして酸敗油脂によって示される負触媒作用解明に資するものと思われる。

のと思われる。

(昭和 33 年 4 月、日本化学会第 11 年会発表)

本研究を行なうに当たり、終始ご懇篤なるご教示を賜った東北大学西沢恭助名誉教授、猪口金次郎教授、および分解剤を提供された竹本油脂株式会社に対し感謝の意を表する。

共 重 合 体 の 静 帯 電 特 性^{*1}

(昭和 42 年 6 月 6 日 受理)

土 田 英 俊・柳 本 暁・篠 原 功^{*2}

スチレン-無水マレイン酸共重合誘導体をモデルに、化学構造と帯電特性の関連を、摺動摩擦帯電により追求した。電荷生成および減衰速度を測定し、生成項と減衰項を分離、検討した結果、この系の飽和帯電量は電荷減衰項により規定されていることが知られた。試料の親水性の程度は帯電量に大きく影響し、極性基へ配位する水分子の数、あるいは極性基濃度は帯電量に対応する関係を有することが示唆された。しかし十分な乾燥処理を行なえば、ナトリウム塩、モノアミド型誘導体が強い反静電的性質を示すのに対し、イミド、遊離酸は中程度、無水酸および各種モノエステル型誘導体は高い帯電量を示し、親水性の高い極性基が必ずしも強い反静電的性質を示さないことが明らかとなった。

1 緒 言

高分子物質を相互に接触、あるいは摩擦して生成する電荷の正負には、重合体の種類によりほぼ一定の傾向が認められており、帯電列として知られている¹⁾。この事実は、重合体表面での電荷の移動は化学構造に関係することを示唆していると思われる。このような観点で Shashoua や Webers らの報告があるが、まだ未解決な点が多い^{2,3)}。

著者らは先に重合体の化学構造と帯電現象の相関を検討する目的で、オリゴスチレン、スチレン-無水マレイン酸 (St-MAn) 共重合誘導体の帯電量および電荷の符号から化学構造による帯電列を提示した⁴⁾。本報では、これらが帯電量変化の原因を明らかにするため、St-MAn 共重合誘導体の表面固有抵抗、電荷減衰速度、誘電率を測定し、帯電量との関連を検討した。

2 実 験

2.1 帯電の測定

1) 電荷生成 摺動摩擦帯電測定装置⁵⁾により、減圧下 (1~3 mmHg)、または大気中で測定した。なお摩擦基準物質となる鉄

粉の吸湿は酸化を促し、帯電量に影響をおよぼすことが考えられるため、測定試料と同一条件の真空中に乾燥保存した。

2) 電荷減衰 試料表面の飽和電位をセクター型電位計で測定し、帯電電位の時間的な変化を観測した。摩擦後試料を測定室まで機械的に移動する時間 (約 20 秒) を考慮して、正確な飽和電位を知るために、便宜上電荷減衰曲線を電位測定前 20 秒に外挿した。

2.2 表面固有抵抗

摩擦帯電と同一条件下で表面固有抵抗を測定した。電極は図 1 のように配置した。タケダ理研製 TR 84 B 振動容量型微小電流電位計を用い、印加電圧 67.5 V、抵抗は 1 分値を採用した。

図 1 表面固有抵抗測定電極

2.3 誘電率

試料の誘電率は室温下、周波数 1 kc の条件で測定、相対値を比較した。測定は安藤電気製 TRS-10 型誘電体損測定装置による。

2.4 試 料

St-MAn 共重合体から誘導試料への反応と構造を表 1 に示した。共重合体と比較するための混合重合体は、それぞれの重合体を共通溶媒溶液とし、貧溶媒を用いて沈殿せしめ、十分に乾燥後さらに十分機械的にかきまぜ混合し成型する方法によった。一例として、遊離酸型 St-MAn 共重合体とポリスチレン (PS) の混合

*1 本報を「高分子の静帯電に関する研究 (第 4 報)」とする。前報 (第 3 報)、土田英俊、北島昌夫、八尾 颯、篠原 功、工化、69、1978 (1966)。

*2 Eishun TSUCHIDA, Akira YANAGIMOTO, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区西大久保。

1) 土田英俊、篠原 功、高分子、16、347 (1967)。

2) V. E. Shashoua, *J. Polymer Sci.*, 33, 65 (1958); *ibid.*, part A-1, 169 (1963)。

3) V. J. Webers, *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 1317 (1963)。

4) 土田英俊、北島昌夫、八尾 颯、篠原 功、工化、69、1978 (1966)。

5) 土田英俊、安景 植、八尾 颯、篠原 功、工化、69、1351 (1966)。

表 1 スチレン-無水マレイン酸共重合誘導体の構造

重合体では両者を共通溶媒、テトラヒドロフラン (THF) に溶解し、石油エーテルに沈殿させ、この乾燥粉末を乳鉢で搗って十分かきまぜ混合し、次いで所定量を成型器に採り、3 ton/cm² で加圧し、40 mmφ×1 mm の円板に成型し、測定にかけた。なお、試料の化学構造、極性基濃度は赤外吸収スペクトル、元素分析、電位差滴定などによった。

3 結果と考察

St-MAN 系共重合誘導体は構造に対応して帯電量が変化する。図2は乾燥試料を加圧成型して、2日間連続真空下 (Running Vacuum) に保存した後、表面を摺動したときの電荷生成曲線である。この結果帯電量の減少は遊離酸型で最も著しく、次いでモノアミド、モノエチルエステル、イミド、無水酸型の順となっている。同じ試料を3カ月連続真空下に保存してから測定した電荷生成曲線は図3のようになる。ここで注目すべきことは、遊離酸型とモノエステル型では十分な乾燥処理により帯電量の増加を認めるのに対し、モノアミド、イミド、および無水酸型の誘導体では帯電量にほとんど変化が認められない事実である。これはカルボキシル基の影響で、試料表面に吸着水層が形成され、イオン解離の促進による電導性の増大が原因と考えられる。図2と図3の比較から、遊離酸型はモノエステル型の2倍近い帯電量変化を示すことが認められるが、これもカルボキシル基にもとづく吸湿効

図2 スチレン-無水マレイン酸共重合誘導体の電荷生成曲線 (乾燥2日)

○: スチレン-無水マレイン酸共重合体, ●: 遊離酸 Na 塩, ○: モノエチルエステル化物, △: モノアミド化物, ▽: イミド化物, ×: 遊離酸 (開環物)

果と見なすこともできる。

St-MAN エステル型誘導体と飽和電位の関連を図4に示した。エステル基の種類と濃度は帯電電位に明確な差異を示さないことから、エチル、ブチル、ベンジルなど、エステル基の帯電性はあまり相違がないようにみえるが、この連鎖では隣接して存在する遊離のカルボキシル基が帯電の支配因子となるため、エステルの種類による効果が現れないと考えることもできる。

極性基の帯電性を比較するには試料の汚染や表面吸着層などの外的因子を完全に除くことが

図3 スチレン-無水マレイン酸共重合誘導体の電荷生成曲線 (乾燥3カ月)

○: スチレン-無水マレイン酸共重合体, ●: 遊離酸 Na 塩, ○: モノエチルエステル化物, △: モノアミド化物, ▽: イミド化物, ×: 遊離酸 (開環物)

図4 エステル化率と飽和帯電量の関係

○: ブチルエステル, △: ベンジルエステル, ×: メチルエステル

理想である。しかしこれらを完全に制御した条件は至難であるため、十分に精製した試料を表面清浄、かつ乾燥状態で保存することで満足しなければならない。乾燥条件の異なる St-MAN 共重合誘導体試料の摺動摩擦帯電列は表2となる。乾燥が不十分な試料の帯電列は極性基に配位可能な水分子数⁶⁾とよい対応を示し、

6) O.L. Sponsler, J.D. Bath, I.W. Elles *J. Phys. Chem.*, 44, 996 (1940).

表 2 極性基による摩擦帯電列と配位水分子数

極性基の吸着水が帯電量支配の重要な因子であることが示唆される。

極性基の帯電性を議論するためのモデル試料として、St-MAN共重合体の無水酸の反応性を利用して得られる誘導体では、連鎖の同じ位置に同じ濃度で導入でき、まことに好都合であるが、異種の極性基（カルボン酸、フェニル核など）が共存するため、単一の極性基効果を比較するには明確さを欠くことになる。また誘導体試料では親水性、イオン性の極性基を保有するものもあるため、吸着水の影響があり、帯電量から直接に帯電性を論ずることは危険である。実際、カルボキシル基では乾燥処理により生成電荷量が増加するので、反静電的性質は比較的弱いことが認められる。なお、表2の長期間乾燥した試料の帯電列でモノアミド型、ナトリウム塩型誘導体が反静電的性質を示すことは、これらが十分な乾燥を行なっても、なお残存する微量の水分によりイオン解離を受け電導性を保つためと解釈すべきではないか。

一般に観測される帯電量は電荷の生成と減衰の平衡量と考えられる。この観点から電圧印加²⁾または連続摩擦⁷⁾により飽和帯電させ、電荷の生成と減衰を分離して検討を行なった報告もある。著者らもこの目的で、先に電荷生成速度式を提案した⁵⁾。

$$dE/d\theta = a(E_s - E) - kE \quad (1)$$

積分して境界条件から

$$\ln E_{\max} - E/E_{\max} - E_0 = -\alpha\theta \quad (2)$$

ここに a は電荷生成、 k は漏洩に関する定数、 $\alpha = a + k$ 、 E_s は漏洩のない理想状態の飽和帯電位、 E_0 は初期電位、 $E_{\max}$ は最大電位、 E は θ 時間摩擦した時の帯電位を示す。St-MAN系共重合誘導体について測定結果を(2)式に従って整理すると、図5に示すように勾配 α は一定とならない。これは a と k が定数ではなく、両者またはいずれか一方が帯電量あるいは摩擦時間の関数となるためと思われる。 a と k を個別に議論するために電荷減衰速度式を考えると、

図 5 スチレン-無水マレイン酸共重合誘導体の電荷生成速度

○：スチレン-無水マレイン酸共重合体，○：モノエチルエステル化物，△：モノアミド化物，▽：イミド化物，×：遊離酸（開環物）

図 6 スチレン-無水マレイン酸共重合誘導体の電荷減衰速度

○：スチレン-無水マレイン酸共重合体 ($k=4.8 \times 10^{-5}$)，○：モノエチルエステル化物 ($k=3.2 \times 10^{-5}$)，△：モノアミド化物 ($k=6.0 \times 10^{-4}$)，▽：イミド化物 ($k=4.5 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-5}$)，×：遊離酸 ($k=6.7 \times 10^{-3}$)

表 3 誘導体試料の電荷生成および減衰速度定数

試料番号	飽和帯電位 (V)	電荷生成速度定数 (sec^{-1})	電荷減衰速度定数 (sec^{-1})
501	-250	0.30	0.48×10^{-5}
502	-25	0.34	60 "
503	-130	0.21	670 "
504	-180	0.27	3.2 "
505	-120	0.24	$45 \sim 2.5$ "

$$-dE/d\theta = kE \quad (3)$$

(3) 式を積分し、 $\theta=0$ の時 $E=E_0$ 、 E_0 は初期電位、電荷飽和後 θ 時間の電位を E とすると、

$$\ln E/E_0 = -k\theta \quad (4)$$

となる。十分に乾燥した試料を真空中で測定し、(4)式に従って処理すると図6となる。図中曲線の勾配から、電荷減衰速度定数 k を求めると、 α は a と k の和であるから、 a が計算される。表3に図5の曲線の初期勾配より求めた α と図6の k を示す。この結果は $\alpha \gg k$ となり、 a の変化が α を規定するように思われる。しかし、これは減衰速度が摩擦中と摩擦後で変わらないことを前提にした議論で、実際には摩擦子を通しての電荷漏洩、電荷の再結合なども考慮すべきであって、両者を等しいとすることには問題がある。図6でイミド化誘導体の減衰速度定数は測定時間に従い変化する。これを試料片あるいは化学構造の属性と見なすこともできるが、減衰速度が中程度の試料にみられる特徴と考える方が妥当であろう。図8および図9に示した重合体混合物の例にお

7) 竹中治夫、荻野孝也、工化、58、839(1955)；高分子化学、15、218 (1958)。

いても減衰速度が中程度の試料は直線とならず、同様の傾向を示す。初期の電荷減衰は試料の表面伝導に従い、次第に気中放射による漏洩機構が支配的となると考え、この曲線型を説明することも可能であるが、帯電量が減少してから気中放射の影響が現われることには矛盾がある。実際、帯電量の大きい試料を真空下に数カ月にわたって保存してもほとんど電荷減衰は認められず、真空下の放射漏洩は無視できると考えられる。次に表面伝導のみによって電荷が漏洩するとしても減衰速度定数の変化を説明することができる。すなわち、表面に電荷密度の分布を生じている試料では、高密度部分の電荷は相互の反発力が強く、最初に速く漏洩し、全面の電荷密度が均一化するに従い(4)式の形を採るため、全体として必ず曲線形を示すと思われる。しかし明瞭な曲線形の確認は、観測時間と減衰の time scale により、減衰のきわめて遅い試料では観測時間内では見掛け上直線に近似されるものと考えられる。また減衰のきわめて速い試料は、観測前に初期の減衰が終了したものか、または帯電量が少ないため、電荷の相互作用も弱く、電荷の粗密による効果も現われないと解釈することもできる。

他方、 k は表面抵抗値の別な表現と見なすことができるが、飽和帯電量とは図7のような関係を示す。さらに試料の表面固有抵抗、誘電率等との相関を示すと表4になる。ここに試料の見掛け帯電量は表面電導度、電荷減衰定数の増大に伴って減少し、表面

図7 飽和帯電量と電荷減衰速度定数の関係

系：スチレン-無水マレイン酸共重合誘導体

表4 スチレン-無水マレイン酸共重合誘導体の表面固有抵抗および誘電率

試料番号	極性基導入率 ^{a)} (%)	分子量	摩擦帯電位(V)		電荷減衰定数(sec ⁻¹)	表面固有抵抗(Ω)	誘電率 ^{b)}
			2日乾燥	3カ月乾燥			
501	—	6200	-238	-220	$4.8 \cdot 10^{-6}$	$10^{16} <$	3.33
502	100	8300	-25	-28	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{11}$	4.89
503	100	7300	-8	-140	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{11}$	5.94
504	100	9000	-100	-180	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$10^{16} <$	—
505	62	1850	-130	-136	$4.5 \sim 0.25 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{14}$	—
509	98	23500	—	-180	$8.3 \sim 10^{-6}$	$10^{16} <$	3.13
510	96	28000	—	-190	$8.3 \sim 10^{-6}$	$10^{16} <$	3.07

a) 無水マレイン酸単位への極性基導入率

b) 測定条件は 21.0°C, RH 60%, $f=1$ kc

電荷の減衰能と密接な関係が認められる。また誘電率と帯電量の関係は Rose と Ward⁸⁾ が金属と誘電体の圧着によって指摘した結果とは逆に飽和帯電量の低い試料ほど誘電率は高くなった。これは共重合体側鎖に導入した極性基の影響により高い誘電率の試料ほど水分の吸着、イオン解離などが容易であり、電導度が高め

図8 重合体混合物の帯電特性

系：遊離酸型スチレン-無水マレイン酸共重合体：ポリスチレン
 ×：3カ月減圧乾燥，Δ：60°C，3日減圧乾燥，○：大気中 RH 70% 放置
 * 重合体混合物中のスチレンおよびマレイン酸単位のモル数に対するカルボキシル基モル数の割合を示す。

図9 重合体混合物の電荷減衰速度 (大気中, RH 70% 放置)

系：遊離酸型スチレン-無水マレイン酸共重合体：ポリスチレン
 カルボキシル基濃度 ○：16.6 (mol%), Δ：34.8 (mol%),
 ×：54.5 (mol%)

図10 重合体混合物の電荷減衰速度 (60°C 加熱, 3日減圧乾燥)

系：遊離酸型スチレン-無水マレイン酸共重合体：ポリスチレン
 カルボキシル基濃度 ●：16.6 (mol%), ○：34.8 (mol%), Δ：54.5 (mol%), ▽：73.0 (mol%), ×：87.7 (mol%)

8) G. S. Rose, S. G. Ward., *Brit. J. Appl. Phys.*, 8, 121 (1957).

図 11 電荷減衰定数とカルボキシル基濃度及び飽和帯電量

系：遊離酸型スチレン-無水マレイン酸共重合体：ポリスチレン
 ○：60℃，3日減圧乾燥，24～27℃，2 mmHg で測定
 ×：大気中5日放置，20～21℃，RH 70% で測定

られることに起因すると考えられる。

さらに極性基濃度と電荷減衰能の相関を知るために，遊離酸型 St-MAn 共重合体をポリスチレンに混合してカルボキシル基濃度を変化させた試料を測定にかけた。乾燥度により図 8 のような帯電量変化を示し，カルボキシル基濃度の高い試料ほど乾燥処理による帯電量増加の割合が大きい。これらの電荷減衰速度を検討すると図 9 および図 10 のようになる。吸湿試料と加熱乾燥した試料について，電荷減衰速度定数とカルボキシル基濃度および飽和帯電量の関係を図 11 にまとめた。ここに電荷減衰定数の対数は重合体混合物中のカルボキシル基モル濃度とほぼ直線関係にある。これはカルボキシル基の数に比例して水分が吸着され，電荷減衰効果を発揮するためと考えられる。乾燥処理による減衰速度

の低下も水分が支配因子であることを示唆している。しかし測定条件により関係直線が異なることは，電荷減衰速度から一義的に飽和帯電量が決定されないことを示し，水分や酸素の吸着による試料と摩擦金属両表面の仕事関数の変化⁹⁾にも留意した検討が今後必要となる。

4 ま と め

St-MAn 共重合誘導体は，同一基本骨格の下に，側鎖にある極性基の帯電性を比較することが可能である。しかし誘導体では二種類以上の極性基が混在する例もあるので，単一極性基の電荷生成能を議論するには適当でない。また親水性の極性基で水分吸着やそれに伴うイオン解離など反静電的效果もあり，解析は複雑である。電荷減衰速度の検討から，電荷の生成と減衰項の分離を試みたが，生成項の方が遙かに大きいにもかかわらず，帯電量は減衰項に対応した変化を示し，摩擦中と摩擦後の減衰項には相違があることが示唆された。これは電荷生成中には摩擦金属を通しての電荷の漏洩や再結合が起きているためではないかと考えられる。また極性基に配位可能な水分子数も電荷減衰を促し帯電量を規定する結果が得られたが，電荷減衰がさらに少ない範囲においてもこの関係が成り立つかどうかは今後検討を要するところである。極性基自体の帯電特性を知るためには，まず電荷減衰項の無視できる試料について，帯電量および生成電荷の符号を考察する必要がある。極性基を表面のエネルギー準位に関連させた検討は，帯電現象の解析に新たな知見を与えるのではないかと考えられる。

(高分子学会第 11 回静電気研究発表会 (1966 年 6 月 2 日，於東京) 一部講演)

本研究費の一部は，昭和 41 年度文部省科学研究費 (機関研究 No. 91570) によったことを付記し謝意を表する。

9) 橘高重義，葛西昭成，高分子，10，554 (1961)。