

論 文

カルナウバ蠟およびそれより分離したエステル類、脂肪酸類、アルコール類の熱エレクトレットの寿命

高 松 俊 昭*, 雀 部 博 之*

(1989年4月1日受理)

Life Time of Thermal Electrets of Carnauba Wax, Esters, Fatty Acids, and Alcohols

T. TAKAMATSU and H. SASABE

(Received April 1, 1989)

Variation of residual surface charge with time was observed for thermal electrets of carnauba wax, esters extracted from carnauba wax, fatty acids and alcohols derived by hydrolysis of esters. All the electrets were prepared by Sumoto in 1951-1953. For thirty five years after the preparation of the electrets, stable homocharge of about $6.6 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2$ was observed for electrets of carnauba wax, esters, and fatty acids, but no charge was observed for alcohols. The stable homocharge and initial heterocharge increased with increasing poling field and poling temperature but were independent of poling time. The time required for heterocharge to homocharge transformation decreased by increasing poling field.

1. はじめに

エレクトレットが発見されてから早や 68 年以上を経過する。世界で最初のエレクトレットはカルナウバ蠟と松脂の等量混合物を加熱溶融し、それに直流の高電圧 ($1 \times 10^6 \text{ V/m}$) を印加しながら室温に徐冷して作られたものである¹⁾。1924 年に作られた江口エレクトレットをはじめ、1951 年に同種材料を用いて作られたエレクトレットのホモ電荷は余り減衰せずに保存されている^{2,3)}。エレクトレットの発見以来、その生成機構や応用に関する研究は、国の内外を問わず盛んに行なわれ、多くの報告がなされている。

最近は、種々なポリマーフィルムより作製したエレクトレットが各種の音響機器の素子に用いられるほか、電話ダイヤル、静電フィルタ、放射線線量計、仮骨増殖や抗血栓性材料などの医療面への応用の可能性が出てきている⁴⁻¹⁰⁾。

この報告は 1951 年より 1954 年の期間に作製したカルナウバ蠟、カルナウバ蠟の主成分であるエステル類、このエステル類の加水分解によって得られた高級脂肪

酸、および高級アルコール類による熱エレクトレットの表面電荷を 35 年間にわたり測定した結果に関するものである。それらのうちで短絡状態で保存したカルナウバ蠟、エステル類および高級脂肪酸の熱エレクトレットの表面電荷は全く減衰が認められなかった。

2. 実験

2.1 試料

市販の黄色カルナウバ蠟（試料 A とする）、それより抽出したエステル類（試料 B）、エステル類の加水分解により得られた高級脂肪酸（試料 C）および高級アルコール類（試料 D）を実験に用いた。これらの分離、精製法および通常の油脂試験法による物理、化学的特性については前報で詳しく述べた³⁾。

2.2 熱エレクトレットの作製法

試料はいずれもカセロール中に入れ、加熱溶融したあと錫箔を敷いた円形の真鍮製容器中に流し込み、室温まで徐冷して固化させたあと容器より取り出し、錫箔を試料面より剥離したあと両面にヤスリをかけて凹凸面をけずり、厚さ 2.0 mm、直径 4.4 cm の円板状試料を作製した。これらの試料を錫箔を敷いた金属平板の上にのせ、他面には錫箔で包んだ直径 3.5 cm の円板電極を接触させ、恒温槽中で、融点以下の種々な温度 (T_F)、電圧 (E_F) および時間 (t_F) で分極処理を行なった。分極

キーワード：カルナウバ蠟、誘導体、熱エレクトレット、ホモ電荷、電荷減衰

* 理化学研究所 (351-01 和光市広沢 2-1)
The Institute of Physical and Chemical Research,
2-1, Hirosawa, Wako, 351-01 Japan

後、試料面より電極を剥がし、種々時間を変えて表面電荷の極性および大きさを静電誘導法で測定した¹¹⁾。測定済み試料はいずれも錫箔に包み、室温でデシケータ中に保存した。

3. 結 果

3.1 試 料 A

図1は $E_P=4 \times 10^6 \text{ V/m}$ の下で分極処理した時の表面電荷密度(σ)と T_P の関係を示す。分極直後はいずれもヘテロ電荷を示すが、そのヘテロ電荷量は T_P には余り依存せず、ほぼ一定の値を示した。これらヘテロ電荷は減衰し、ホモ電荷に極性を変化している。それらホモ電荷量は T_P の増加につれて増加し、 $T_P > 55^\circ\text{C}$ ではほぼ一定値に達している。分極後、22年、27年および35年経過した時点でのホモ電荷量はほとんど減衰していない。

3.2 試 料 B

図2は $T_P=65^\circ\text{C}$ の下で分極処理した時の σ と E_P の関係を示す。いずれも分極直後はヘテロ電荷を示すが、時間の経過に伴いホモ電荷に変わって安定化している。ヘテロ電荷よりホモ電荷への極性転換の時間(τ_{rev})は図3に示すように E_P の増加につれて減少している。

図4は $E_P=3 \times 10^6 \text{ V/m}$ で分極処理したときの σ と

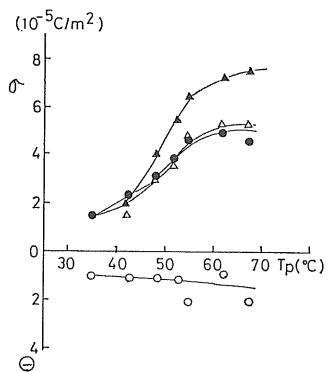


図1 カルナウバ蠟エレクトレットの σ と T_P の関係。
 $E_P=4 \times 10^6 \text{ V/m}$

記号	時間	極性
○;	分極直後	ヘテロ電荷
●;	22年後	ホモ電荷
△;	27年後	"
▲;	35年後	"

Fig. 1 Relationship between σ and T_P for carnauba wax electrets. $E_P=4 \times 10^6 \text{ V/m}$.

sign	Time	Polarity
○;	After poling	Heterocharge
●;	After 22 yrs	Homocharge
△;	After 27 yrs	Homocharge
▲;	After 35 yrs	Homocharge

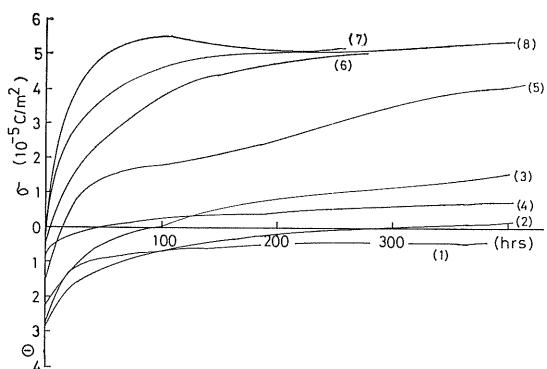


図2 種々な E_P で分極させたエステル類エレクトレットの σ の時間依存性。 $T_P=65^\circ\text{C}$

曲線 No.;	1	2	3	4	5	6	7	8
$E_P (10^6 \text{ V/m})$	0.5	1	1.5	2	3	3.5	4	4.5

Fig. 2 Time dependence of σ for ester electrets as a function of E_P . $T_P=65^\circ\text{C}$.

Curve No.	1	2	3	4	5	6	7	8
$E_P (10^6 \text{ V/m})$	0.5	1	1.5	2	3	3.5	4	4.5

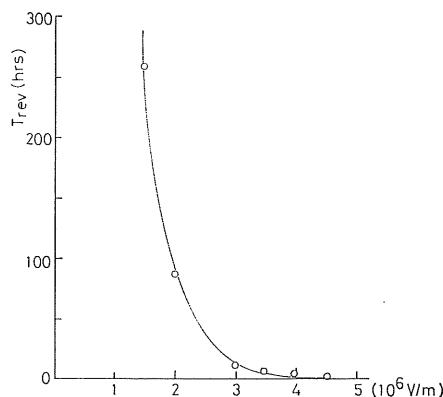


図3 エステルエレクトレットの τ_{rev} と E_P の関係。 $T_P=65^\circ\text{C}$

Fig. 3 Relationship between τ_{rev} and E_P for ester electrets. $T_P=65^\circ\text{C}$.

T_P の関係を示す。分極直後はヘテロ電荷を示すが、いずれもホモ電荷に極性を変えたあと増加して安定な値に達している。

図5は τ_{rev} と T_P の関係を示したが、 τ_{rev} は T_P の増加に伴い減少し、極小に達したあと増加の傾向が見られた。

図6は $T_P=65^\circ\text{C}$ で分極処理した時の分極直後および35年間経過した後の σ と T_P の関係を示す。試料Aの場合と同様に分極直後はヘテロ電荷を示し、その電荷量は E_P の増加に伴い増加し、 $E_P=1.5 \times 10^6 \text{ V/m}$ でピークを示したあと減少し、 $E_P \approx 4.5 \times 10^6 \text{ V/m}$ で零になっている。いずれも時間の経過と共にホモ電荷に極性

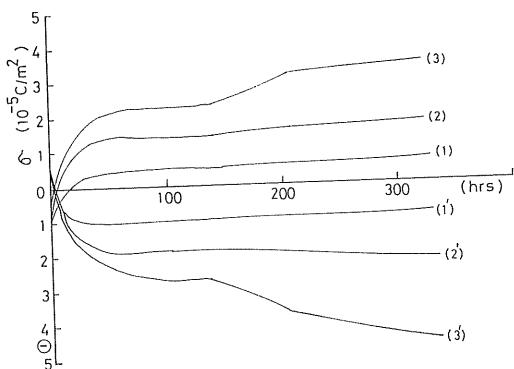


図 4 種々な T_p の下で分極させたエステル類エレクトレットの σ の時間依存性. $E_p=3 \times 10^6 \text{ V/m}$

$T_p (\text{°C})$	35	45	55
曲線 No.	1 (u.s.)	2 (u.s.)	3 (u.s.)
	1' (l.s.)	2' (l.s.)	3' (l.s.)

u.s.; 表面, l.s.; 裏面

Fig. 4 Time dependence of σ for ester electrets as a function of T_p . $E_p=3 \times 10^6 \text{ V/m}$.

$T_p (\text{°C})$	35	45	55
Curve	1 (u.s.)	2 (u.s.)	3 (u.s.)
	1' (l.s.)	2' (l.s.)	3' (l.s.)

u.s.; Upper surface, l.s.; Lower surface.

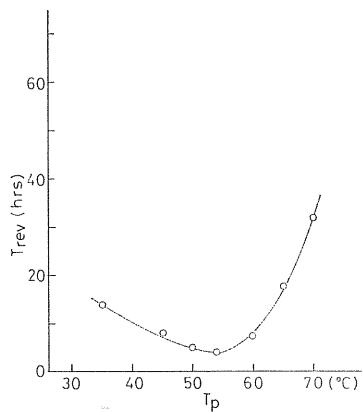


図 5 エステル類エレクトレットの τ_{rev} と T_p の関係. $E_p=3 \times 10^6 \text{ V/m}$

Fig. 5 Relationship between τ_{rev} and T_p for ester electrets. $E_p=3 \times 10^6 \text{ V/m}$.

を変え、それらのホモ電荷量は、 E_p の増加につれて増加し、 $E_p \geq 3 \times 10^6 \text{ V/m}$ で、ほぼ一定の値に収束している。

図 7 は $E_p=3 \times 10^6 \text{ V/m}$ の下で分極処理した時の分極直後および 35 年後の σ と T_p の関係を示す。 $T_p < 40^\circ\text{C}$ の時、ヘテロ電荷およびホモ電荷双方の生成量は少ないが、 $T_p > 40^\circ\text{C}$ でヘテロ電荷量は T_p の増加と共に増加の傾向が見られた。35 年後ではいずれもホモ電荷に極性を変えて、そのホモ電荷量は T_p の増加に伴い増加し、 $T_p > 60^\circ\text{C}$ でほぼ一定値に収束している。

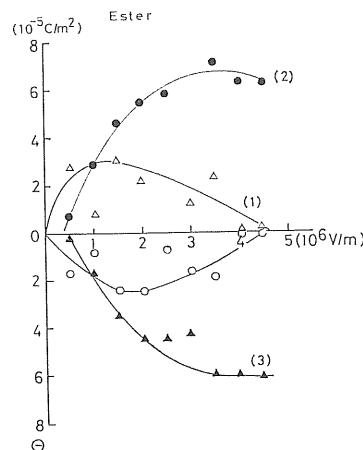


図 6 エステル類エレクトレットの σ と E_p の関係. $T_p=65^\circ\text{C}$

記号	時 間	極 性
○;	分極直後 (u.s.)	ヘテロ電荷
△;	同上 (l.s.)	"
●;	35年後 (u.s.)	ホモ電荷
▲;	" (l.s.)	"

Fig. 6 Relationship between σ and E_p for ester electrets. $T_p=65^\circ\text{C}$.

Sign	Time	Polarity
○;	After poling (u.s.)	Heterocharge
△;	After poling (l.s.)	Heterocharge
●;	After 25 yrs (u.s.)	Homocharge
▲;	" (l.s.)	Homocharge

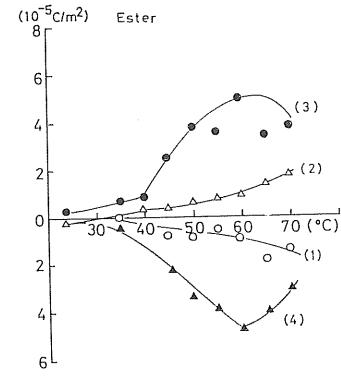


図 7 エステル類エレクトレットの σ と T_p の関係. $E_p=3 \times 10^6 \text{ V/m}$

記号	時 間	極 性
○;	分極直後 (u.s.)	ヘテロ電荷
△;	" (l.s.)	"
●;	35年後 (u.s.)	ホモ電荷
▲;	" (l.s.)	"

Fig. 7 Relationship between σ and T_p for ester electrets. $E_p=3 \times 10^6 \text{ V/m}$.

Sign	Time	Polarity
○;	After poling (u.s.)	Heterocharge
△;	After poling (l.s.)	Heterocharge
●;	After 35 yrs (u.s.)	Homocharge
▲;	After 35 yrs (l.s.)	Homocharge

3.3 試料 C

図8は $T_P=65^\circ\text{C}$ の下で種々 E_P を変えて分極処理した後の σ の時間変化を示す。分極直後はいずれもヘテロ電荷を示すが、急速に減衰して極性をホモ電荷に変えて増加し、安定な値に落ちている。

図9は τ_{rev} と E_P の関係を示す。試料Bの図3で示した結果と同様に τ_{rev} は E_P の増加につれて減少している。

図10は $T_P=60^\circ\text{C}$ の下で分極処理した時の σ と E_P の関係を示す。分極直後はいずれもヘテロ電荷を示すが、35年経過したあとでは、いずれもホモ電荷に変わり、 $E_P \geq 1 \times 10^6 \text{ V/m}$ でホモ電荷量は飽和の傾向が見られた。

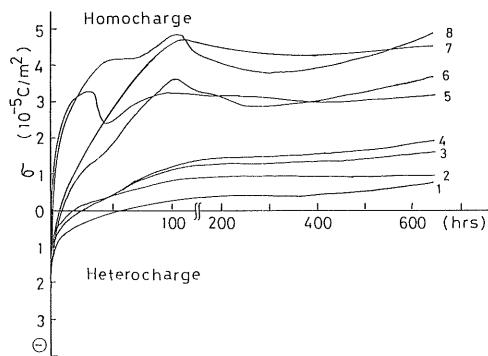


図8 種々な E_P の下で分極させた脂肪酸類エレクトレットの σ の時間依存性。 $T_P=65^\circ\text{C}$

曲線 No.; 1 2 3 4 5 6 7
 $E_P(10^6 \text{ V/m})$; 0.5 1.5 2.5 3 3.5 4 5

Fig. 8 Time dependence of σ for acid electrets as a function of E_P . $T_P=65^\circ\text{C}$.

Curve No. 1 2 3 4 5 6 7
 $E_P(10^6 \text{ V/m})$ 0.5 1.5 2.5 3 3.5 4 5

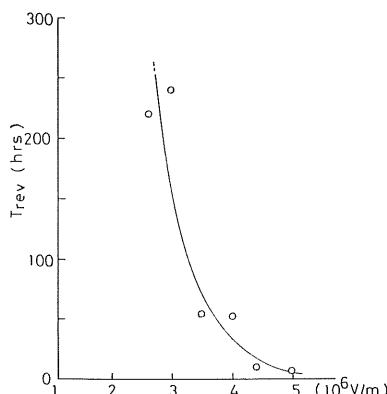


図9 脂肪酸類エレクトレットの τ_{rev} と E_P の関係

Fig. 9 Relationship between T_{rev} and E_P for acid electrets.

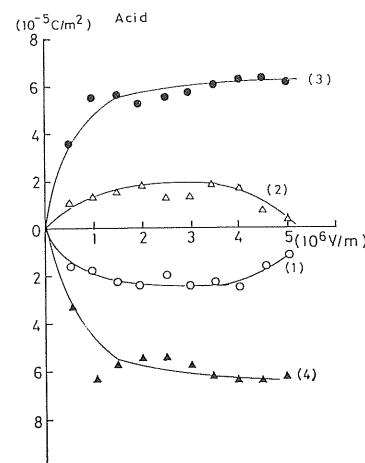


図10 脂肪酸類エレクトレットの σ と E_P の関係。 $T_P=60^\circ\text{C}$

記号	時 間	極 性
○;	分極直後 (u.s.)	ヘテロ電荷
△;	" (l.s.)	"
●;	35年後 (u.s.)	ホモ電荷
▲;	" (l.s.)	"

Fig. 10 Relationship between σ and E_P for acid electrets. $T_P=60^\circ\text{C}$.

Sign	Time	Polarity
○;	After poling (u.s.)	Heterocharge
△;	After poling (l.s.)	Heterocharge
●;	After 35 yrs (u.s.)	Homocharge
▲;	After 35 yrs (l.s.)	Homocharge

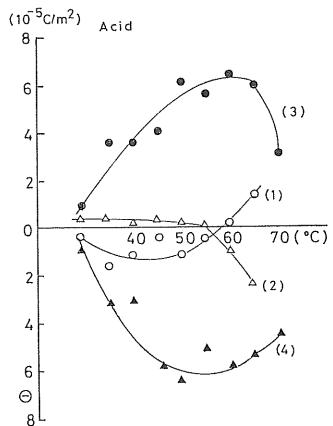
図11は $E_P=3 \times 10^6 \text{ V/m}$ の下で分極処理したあとの分極直後および35年経過したあとの σ と T_P の関係を示す。分極直後のヘテロ電荷の生成量は少なく、 $T_P > 60^\circ\text{C}$ でホモ電荷が現われている。35年経過したあとでは、いずれもホモ電荷に極性を変え、安定化したホモ電荷量は T_P の増加に伴い増加し、 $T_P \geq 60^\circ\text{C}$ で飽和の傾向が見られた。

図12は $E_P=3 \times 10^6 \text{ V/m}$ 、 $T_P=65^\circ\text{C}$ の下で分極時間 (t_P) を変えた時の σ の時間変化を示す。 t_P の増加に伴い τ_{rev} の値は減少し、安定化したホモ電荷量は増加の傾向が見られた。

図13は分極直後および35年経過した後の σ の t_P 依存性を示す。分極直後はほぼ一定量のヘテロ電荷が観測されたが、35年後はほぼ一定のホモ電荷が残存している。

3.4 試料 D

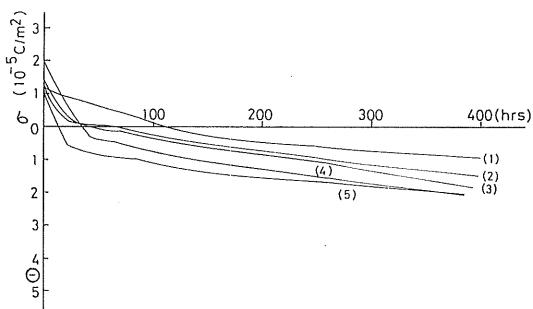
試料Dについて E_P 、 T_P および t_P を種々変えて分極処理を行なったが、いずれも残留表面電荷は認められなかった。

図 11 脂肪酸類エレクトレットの σ と T_P の関係. $E_P = 3 \times 10^6$ V/m

記号 時 間 極 性
 ○; 分極直後 (u.s.) ヘテロ電荷
 △; " (l.s.) "
 ●; 35年後 (u.s.) ホモ電荷
 ▲; " (l.s.) "

Fig. 11 Relationship between σ and T_P for acid electrets. $E_P = 3 \times 10^6$ V/m.

Sign	Time	Polarity
○;	After poling (u.s.)	Heterocharge
△;	" (l.s.)	Heterocharge
●;	After 35 yrs (u.s.)	Homocharge
▲;	" (l.s.)	Homocharge

図 12 種々な t_P の下で分極させた脂肪酸類エレクトレットの σ の時間依存性. $E_P = 3 \times 10^6$ V/m, $T_P = 65^\circ\text{C}$.

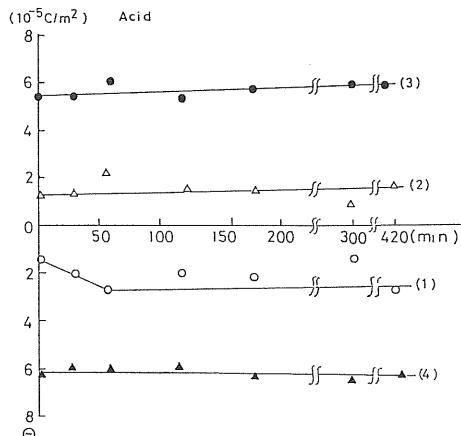
曲線 No. : 1 2 3 4 5
 分極時間(分); 1 30 60 180 300

Fig. 12 Time dependence of σ for acid electrets as a function of poling time. $E_P = 3 \times 10^6$ V/m, $T_P = 65^\circ\text{C}$.

Curve No.	1	2	3	4	5
Poling time (min)	1	30	60	180	300

4. 考 察

カルナウバ蠟の組成は表 1 に示すように主成分がエステル類 (75~91%), ほかに遊離の脂肪酸類 (5~7%) および高級アルコール類 (10~12%) よりなる¹²⁾. 直鎖エ

図 13 脂肪酸類エレクトレットの σ の時間依存性. $E_P = 3 \times 10^6$ V/m, $T_P = 60^\circ\text{C}$

記号 時 間 極 性
 ○; 分極直後 (u.s.) ヘテロ電荷
 △; " (l.s.) "
 ●; 35年後 (u.s.) ホモ電荷
 ▲; " (l.s.) "

Fig. 13 Poling time dependence of σ for acid electrets. $E_P = 3 \times 10^6$ V/m, $T_P = 60^\circ\text{C}$.

Sign	Time	Polarity
○;	After poling (u.s.)	Heterocharge
△;	" (l.s.)	Heterocharge
●;	After 35 yrs (u.s.)	Homocharge
▲;	" (l.s.)	Homocharge

表 1 カルナウバ蠟の組成

Table 1 Constitution of carnauba wax*.

Constitution	Ratio (%)
Hydrocarbon	0.3-1
Aliphatic esters	38-40
Monohydric alcohols	10-12
ω -hydroxy aliphatic esters	12-14
p -methoxycinnamic aliphatic diesters	5-7
p -hydroxycinnamic aliphatic diesters	20-30
Uncombined triterpene type diol	0.4
Uncombined acids and other unknown constituents	5-7

* Ref. Vanderburg *et al.*: J. Am. Oil Chem. Soc., 44, 659 (1970)

ステル類, ω -ハイドロキシアリファティックエステル, エステル類の加水分解によって抽出した脂肪酸類および高級アルコール類の化学構造式を表 2 に示した。

これら熱エレクトレットの表面電荷の時間変化を表 3 に示したが, カルナウバ蠟, エステル類および脂肪酸類のみに安定なホモ電荷を生じ, 35 年経過した時点でもホモ電荷量は全く減衰していない (もちろん, エレクトレットの保存には両極を短絡している). これに対して高

表 2 エステル類、脂肪酸類およびアルコール類の化学構造式
Table 2 Chemical formulae of esters, acids and alcohols.

Esters	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	(R, R' : alkyl radical)
<i>ω</i> -hydroxyaliphatic esters		
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1} \end{array}$	(n, m : 18, 20, 22, 28)
Acids	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	(R : alkyl radical)
Alcohols	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	(R : alkyl radical)

級アルコール類では全く帶電現象が見られない。カルナウバ蠟の加水分解により得られる高級アルコール類は主にミリシルアルコール ($\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{OH}$) である。このものの誘電測定によると、融点以下の温度域で分子回転が起こり、誘電率 (ϵ') と誘電損失 (ϵ'') の増加が観測されている¹³⁾。なお分子末端の水酸基 (-OH) により水素結合は弱く、電場配向した双極子は室温で乱れやすい。また、室温での電気伝導率が大きいため短時間で分極電荷が減衰するものと考えられる。

Hartman らによると、ATR (Attenuated total reflection) 赤外吸収スペクトル法を用いてカルナウバ蠟エレクトレットの両極の赤外スペクトルが測定されている。プラス面では解離した酸グループ、またはカーボニル基 (-C=O) の吸収が顕著に見られるが、マイナス面ではそれらの吸収はほとんど見られない。なお、この吸収スペクトルは 2 年間も変化しないことが報告されてい

る¹⁴⁾。それゆえ、エステル基の配向分極が電極より注入されたホモ電荷の安定化に寄与しているものと考えられる。

カルナウバ蠟より分離したエステル類にはエステル基 (-C-O-) を、脂肪酸類では分子末端にカルボキシル基 (-C-OH) を有している。エステル基は融点近くの高温で電場配向し、トランストラ ns 構造を形成して凍結されるものと考えられる¹⁵⁾。また脂肪酸類の場合、分子末端のカルボキシル基は他分子のカルボキシル基と強固な水素結合を形成し、見掛け上、双極子モーメントはお互いに打ち消し合い無極性分子と見なされる。しかるに、融点近くの高温で電場を作用するとカルボキシル基間の水素結合は切れ、カルボキシル基の束縛回転が起り配向分極するものと考えられる。

これらの熱エレクトレットで観測される分極直後の表面電荷はヘテロ電荷であるが、時間の経過につれてホモ電荷に変化して安定化している。エレクトレットの極性がヘテロよりホモ電荷に転換する現象論については短絡効果を考慮した有名な Gubkin の理論がある^{16,17)}。それによると観測している表面電荷 (σ) は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{\text{hetero}} + \sigma_{\text{homo}} \\ &= \frac{(\alpha RC/\varepsilon A)\sigma_{f_0}}{(\alpha RC/\varepsilon A)-1} (e^{-\alpha t} - e^{-(\varepsilon A/RC)t}) + \\ &\quad + \bar{\sigma}_0 e^{(\varepsilon A/RC)t} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで R , C および ε は試料の電気抵抗、静電容量および誘電率である。なお A はエレクトレットの短絡度を表す。

表 3 エレクトレットの表面電荷の時間依存性
Table 3 Time dependence of surface charge on electrets.

(A) Carnauba Wax. Poling condition : $E_P = 4 \times 10^6 \text{ V/m}$, $T_P = 67.5^\circ\text{C}$.							
Storage time (day)	1	10	100	500	7295	8290	12775
Surface charge, U(+)	4.1	4.3	4.4	4.3	4.6	5.3	4.6
σ (10^{-5} C/m^2)	L (-)	4.9	4.6	4.9	4.9	4.6	5.0
(B) Esters. $E_P = 3 \times 10^6 \text{ V/m}$, $T_P = 60^\circ\text{C}$.							
Storage time (day)	1	10	100	500	7665	8615	12759
Surface charge, U(+)	1.5	4.0	4.7	3.5	4.8	4.6	4.8
σ (10^{-5} C/m^2)	L (-)	1.4	4.0	5.0	4.3	4.5	4.7
(C) Acids. $E_P = 4 \times 10^6 \text{ V/m}$, $T_P = 65^\circ\text{C}$.							
Storage time (day)	1	10	100	500	7335	8344	12840
Surface charge, U(+)	-0.6	+1.3	4.9	4.6	3.7	3.7	6.2
σ (10^{-5} C/m^2)	L (-)	+1.3	-0.8	4.9	4.6	4.3	6.3
			(heterocharge)		(homocharge)		

where U : upper surface, L : lower surface.

わし、(2)式で与えられる。

$$A = 1/(\epsilon + \epsilon_0 D/d_0) \quad (2)$$

ここで D は試料の厚さ、 d_0 は試料表面と電極間の空気層の厚さ、 ϵ_0 は空気の誘電率である。

ヘテロ電荷 (σ_{hetero}) の減衰が指数関数的であると仮定すると

$$\sigma_{\text{hetero}} = \sigma_{f_0} e^{-\alpha t} \quad (3)$$

また、ホモ電荷 (σ_{homo}) の減衰は内部電場によってオーミック電気伝導によると仮定している。

両極が完全に短絡されている場合には $A=0$ (内部電場 $E_i=0$) より (1)式は

$$\sigma = \sigma_{\text{homo}} + \sigma_{f_0} e^{-\alpha t} \quad (4)$$

この場合、初期ホモ電荷は減衰が起こらず、ヘテロ電荷は α という小さい減衰定数で減衰する。

図 14 で示したように表面電荷は時間経過と共にヘテロよりホモへと極性を変え、やがてピーク値をとる。この極性反転の時間 (τ_{rev}) および反転後ホモ電荷がピークに達する時間 (τ_{max}) は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \tau_{\text{rev}} &= \frac{RC/\epsilon A}{1-\alpha RC/\epsilon A} \times \ln \left[1 + \sigma_0 \left(1 - \frac{\alpha RC}{\epsilon A} \right) \right] \\ &\quad \times \frac{\epsilon A}{\alpha RC} \cdot \frac{1}{\sigma_{f_0}} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\tau_{\text{max}} = \tau_{\text{rev}} + \frac{RC/\epsilon A}{1-\alpha RC/\epsilon A} \times \ln (\epsilon A / \alpha RC) \quad (6)$$

カルナウバ蠟熱エレクトレットの場合、 τ_{rev} の値は約 24 時間 (8.6×10^5 s) である。

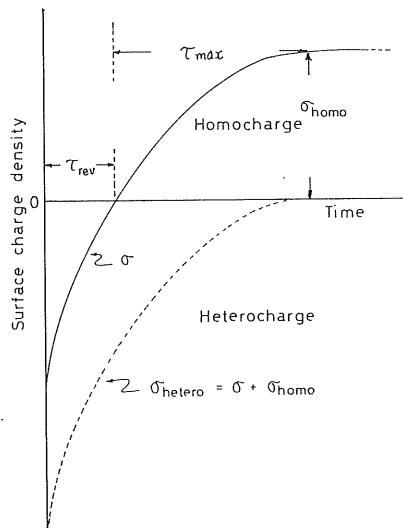


図 14 エレクトレットの σ の時間依存性

Fig. 14 Time dependence of σ for the electrets.

本研究においてエレクトレットの保存にはいずれも試料を錫箔に包み両極を短絡状態に保っているため A の値は零と見なせるであろう。そこでエレクトレット作製後 35 年経過した時点でのホモ電荷量を σ_{homo} とすると (4)式より極性を考慮してヘテロ電荷量は次式で与えられる。

$$\sigma_{\text{hetero}} = \sigma_{f_0} e^{-\alpha t} = \sigma - \sigma_{\text{homo}} \quad (7)$$

いま縦軸に分極直後の表面電荷 σ_0 と安定したホモ電荷 σ_{homo} の和 ($\sigma_0 - \sigma_{\text{homo}}$) の値で種々な経過時間での $(\sigma - \sigma_{\text{homo}})$ の値を割った数値の対数と、横軸には経過時間をプロットした結果を図 15 および図 16 に示した。種々な E_P で分極処理したエレクトレットの $\log [(\sigma - \sigma_{\text{homo}}) / (\sigma_0 - \sigma_{\text{homo}})]$ の時間依存性をみると、勾配を異にする 2 本の直線で近似できる¹⁸⁾。

$$(\sigma - \sigma_{\text{homo}}) / (\sigma_0 - \sigma_{\text{homo}}) = A_0 + \sum_{i=1}^2 C_i \exp(-t/\tau_i) \quad (8)$$

ここで A_0 は十分時間が経過した後での残留表面電荷の割合、 C_i は時定数 τ_i で減衰する電荷が測定初期において全電荷に対して占める割合を表す定数である。

エステル類および脂肪酸類エレクトレットの表面電荷の測定開始より 24 時間経過した時点での直線勾配より

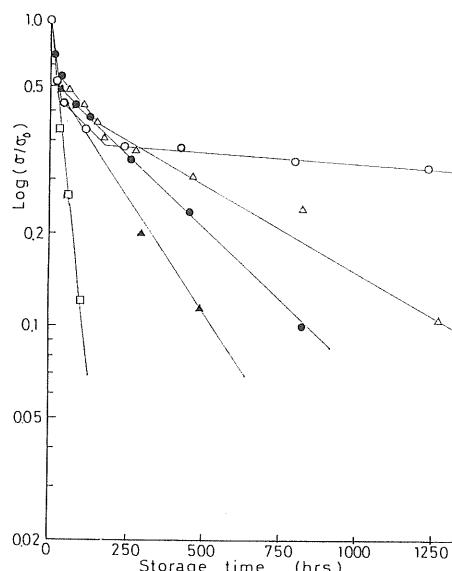


図 15 エステル類エレクトレットの $\log \left(\frac{\sigma - \sigma_{\text{homo}}}{\sigma_0 - \sigma_{\text{homo}}} \right)$ の時間依存性。 $T_P = 65^\circ\text{C}$

記号 ○ ● ▲ □
 $E_P (10^6 \text{ V/m})$ 0.5 1 2 3 4

Fig. 15 Time dependence of $\log (\sigma - \sigma_{\text{homo}} / \sigma_0 - \sigma_{\text{homo}})$ for ester electrets. $T_P = 65^\circ\text{C}$.

Sign ○ ● ▲ □
 $E_P (10^6 \text{ V/m})$ 0.5 1 2 3 4

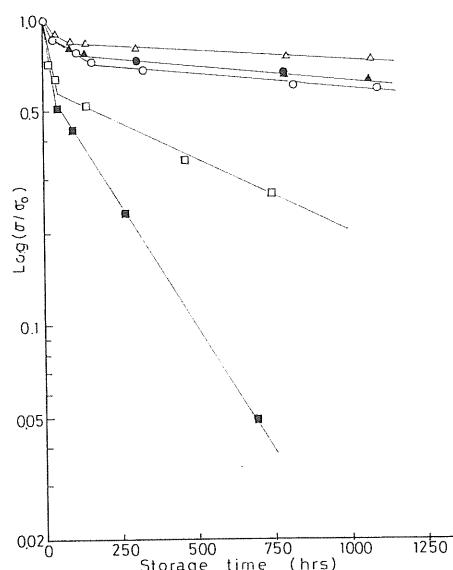


図 16 脂肪酸類エレクトレットの $\log \left(\frac{\sigma - \sigma_{\text{homo}}}{\sigma_0 - \sigma_{\text{homo}}} \right)$ の時間依存性

Fig. 16 Time dependence of $\log (\sigma - \sigma_{\text{homo}} / \sigma_0 - \sigma_{\text{homo}})$ for acid electrets.

求めた緩和時間 (τ_1) は E_P によって異なるが (2~5) $\times 10^5$ s の値が得られる。この値は前述のカルナウバ蠟エレクトレットで得られた $\tau_{\text{rev}} \approx 8.6 \times 10^5$ s の値に近い。これに対して 500 時間経過した後の直線勾配より求めた緩和時間 (τ_2) を E_P に対してプロットした結果を図 17 に示した。 τ_2 は E_P に逆比例して減少している。

ヘテロ電荷の生成には、(1)双極子の配向、(2)不純物イオンのトラップを含む微視的変位、または不純物イオンの巨視的変位による分極が考えられている。このうち、 τ_1 が配向双極子の緩和に、 τ_2 が不純物イオンによる分極の緩和によると考えられるが、未だその機構は明らかでない。

これまで E_P 、 T_P または t_P を変えて分極処理した時の残留表面電荷 (σ) の分極直後および 35 年経過後の値を示してきたが、それらの σ の値は E_P および T_P の増加に伴い飽和の傾向が見られる。この飽和電荷量は Paschen 則に従い、試料の厚さに依存する。Roos の報告によると試料の表面電荷量 (σ_{max}) は次式で与えられる¹⁹⁾。

$$\sigma_{\text{max}} = 100 \epsilon_0 [20 + (3\epsilon/D)^{1/2}]^2 \quad (9)$$

ここで ϵ_0 は空気の誘電率 ($= 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)、 ϵ は試料の誘電率、 D は試料の厚さである。いまカルナウバ蠟について $\epsilon = 3$ 、 $D = 2.0 \text{ mm}$ とすると $\sigma_{\text{max}} \approx 6.6 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2$ となる。この値は本研究で得られたエスチル

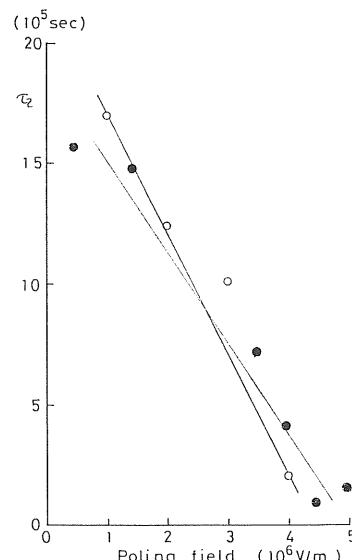


図 17 エスチル類および脂肪酸類エレクトレットの τ_2 と E_P の関係

○: エスチル類、●: 脂肪酸類

Fig. 17 Relationship between τ_2 and E_P for ester and acid electrets.

Sign	○	●
Electret	Esters.	Acids.

類や脂肪酸類で得られたヘテロおよびホモ電荷の飽和値に良く一致している。

カルナウバ蠟による熱エレクトレットの電荷の安定性は、その主成分であるエスチル類および脂肪酸類による分極が重要な役割をはたしており、これら各成分のエレクトレット性を十分に調べることにより江口エレクトレットの機構解明の糸口になるものと考えられる。

5. 結 び

これまでの結果をまとめると次のようになる。

(1) カルナウバ蠟、これより分離したエスチル類および脂肪酸類を用いて作製した熱エレクトレットは、両極を短絡して室温に保存する限り約 35 年後もそれらのホモ電荷はほとんど減衰しない。これに対して高級アルコール類は全くエレクトレット性を示さない。

(2) エスチル類や脂肪酸類は $E_P = 5 \times 10^5 \text{ V/m}$ の低い電場のもとで分極しても長時間経過後には安定なホモ電荷に変換している。また、ヘテロおよびホモ電荷量は T_P および E_P の増加に伴い増加し、最大 $6.3 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2$ の値に飽和している。この値は Paschen 則に基づいて求めた最大電荷量 $6.6 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2$ の値に良く一致している。

(3) 分極直後現われるヘテロ電荷は時間の経過につれ

て減衰し、零になったあとホモ電荷に変換している。ヘテロ電荷の減衰時間は E_P に依存し、 E_P の増加にはほぼ反比例して減少することが認められた。

参考文献

- 1) M. Eguchi : Phil. Mag., **49** (1925) 178
- 2) 高松俊昭, 数元伊之助 : 理研報告, **45** (1969) 141
- 3) 高松俊昭, 深田栄一, 数元伊之助 : 理研報告, **53** (1977) 49
- 4) B. Gross (ed.) : *Charge Storage Dielectrics*, Elsevier, Amsterdam (1963)
- 5) V.M. Fridkin and I.S. Zheludev (ed.) : *Photo-electrets and Electrophotographic Processes*, D. van Nostrand Co. Inc., Princeton (1966)
- 6) L.M. Baxt and M.M. Perlman (ed.) : *Electrets and Related Electrostatic Charge Storage Phenomena*, Univ. Microfilms, The Electrochem. Soc. (1968)
- 7) M.M. Perlman (ed.) : *Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics*, The Electrochem. Soc. Inc. (1973)
- 8) Y. Wada, M.M. Perlman and H. Kokado (ed.) : *Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications*, Kodansha Ltd., Japan and Elsevier Sci. Pub. (1978)
- 9) G.M. Sessler and R.G. Multhaup (ed.) : *5th International Symposium on Electrets*, Heidelberg, West Germany (1985)
- 10) B. Hilczer and J. Malecki (ed.) : *Electrets*, Elsevier, Amsterdam (1986)
- 11) 高分子学会編 : 热力学的, 電気的および光学的性質, p. 306, 共立出版(株) (1984)
- 12) L.E. Vandenburg and E.A. Wilder : J. Amer. Oil Chem. Soc., **44**, (1967) 659; *ibid.*, **47** (1970) 514
- 13) T. Takamatsu : J. Phys. Soc. Japan, **10** (1955) 1049
- 14) K. Hartman and R.N. O'Brien : *Electrets Charge Storage and Transport in Dielectrics*, p. 444, The Electrochem. Soc. (1973)
- 15) C.P. Smyth : *Dielectric Behavior and Structure*, McGraw Hill Book Co. Inc., New York (1955)
- 16) A.N. Gubkin and E.A. Mil'shina : Soviet-Phys. Solid State., **3** (1962) 2451
- 17) A.N. Gubkin and B.N. Matsonashvili : *ibid.*, **4** (1962) 878
- 18) 大原啓司 : 静電気学会誌, **10** (1986) 319
- 19) J. Roos : J. Appl. Phys., **40** (1969) 3135