

論 文

テルペソ樹脂重合体のエレクトレット的性質

聞 建 獻*, 高 松 俊 昭*

(1985年1月29日受理)

Electret Properties of Terpene Polymers

J.-X. WEN* and T. TAKAMATSU*

(Received January 29, 1985)

Thermal electrets of terpene polymers were prepared at different polarizing temperatures (T_p) with various polarizing fields (E_p). When E_p was below 190 kV/cm, the volume polarization due to heterocharges were observed. On the other hand, when E_p was over 190 kV/cm, the polarization was due to the distribution of homocharges. Thermally stimulated currents (TSC) of the electrets showed two peaks at about 65°C and above 90°C. The low temperature peak, showing heterocharge current, increased with increasing E_p and it may be caused by the disorientation of aligned dipoles. The activation energy for the disorientation of dipoles was estimated as about 1 eV. The high temperature peak may be caused by the movement of space charge due to ionic heterocharge. Since terpene polymers have a higher temperature of brittleness than rosin, they can be used as a stable electret.

1. はじめに

エレクトレットが江口元太郎によって発見されてから早や 65 年近い歳月が経過する¹⁾。この江口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たあと、直流の高電圧を印加しながら室温に冷やして作られている²⁾。これまで、カルナウバ蠟のエレクトレット性については多くの報告があるが^{3,4)}、松脂およびその誘導体に関するエレクトレット性はあまり調べられていない。われわれはこれまで松脂およびその誘導体であるアビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸による熱エレクトレット的性質を調べ、江口エレクトレットの生成に松脂が重要な役割をはたしていることを報告してきた⁵⁾。

この報告では天然松脂の加熱蒸留で得られたテレピン油の酸化重合による透明樹脂（コハク類似のもの）について電圧 (E_p)、温度 (T_p) および時間 (t_p) を種々の値で分極した後の表面電荷減衰および接触法による熱刺激電流 (TSC) を測定した結果から、松脂よりも優れたエレクトレット性を示すことを明らかにした。

2. 実験

試料は無色透明のコハク類似の樹脂で、その軟化温度

は 134.5°C、脆化温度は 65°C である。中和滴定による酸価は 21.6 で、元素分析の結果によれば C : H : O = 65.2% : 8.85% : 25.97% であった。これからすると実験式は $(C_{10}H_{16}O_3)_n$ となる。赤外吸収スペクトルによると水酸基 (-OH)、ケトン (RCOR') 基およびカルボキシル基 (-COOH) が存在することからこの試料は環状ポリテルペソ樹脂 (C_nH_{2n-4}) の酸化物に属し、コハクと類似な化学構造を有する化合物と見做せる。

この樹脂 5g にシクロヘキサン 50 ml を加え、50°C に加熱して透明溶液とし、その溶液を水平に保った 1 辺 3 cm、厚さ 0.5 mm の正方形ステンレス板上に流延したあと、100°C に加熱し、ゆっくりと溶媒を除去する。その後真空中で 100°C に加熱し、10 時間乾燥処理を行ない、厚さ約 80 μm の薄膜を得る。

上記のステンレス板を一方の電極とし、試料上面にはアルミ箔で包んだ面積 3.14 cm^2 の電極を接触させる。これらの試料を種々の温度、電圧および時間で分極したあと、しばらく両極を短絡しておく。これらの試料について東洋精機製エレクトレット熱分析装置を用いて TSC を測定した。昇温速度はいずれも 2.8°C/min であった。

また分極済み試料の一部分は接触した上部電極を試料表面より剥がし、それらの表面電荷の極性および電荷密度を通常の静電誘導法で測定した。測定法の詳細は文献 6) と同じである。

* 理化学研究所 (351 和光市広沢 2-1)

The Institute of Physical and Chemical Research,
2-1, Hirosawa, Wako, 351 Japan

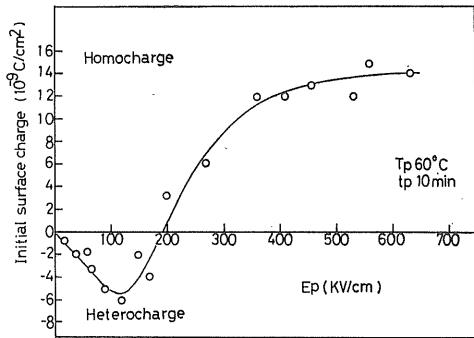


図 1 テルペン重合体の分極電圧 (E_p) と初期表面電荷密度の関係(分極時間 (t_p) は 10 min, 分極温度 (T_p) は 60°C)

Fig. 1 Initial surface charge density vs. polarizing electric field (E_p) of terpene polymers. The polarizing time (t_p) and temperature (T_p) were 10 min and 60°C.

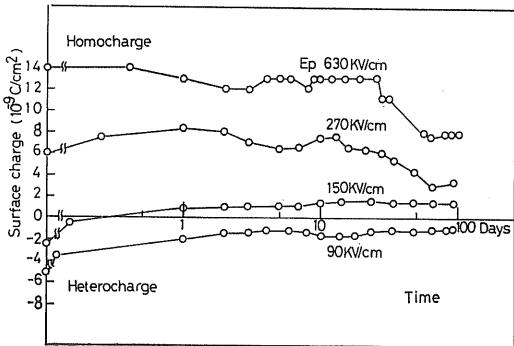


図 2 種々な E_p で分極したエレクトレットの表面電荷減衰曲線 ($t_p=10$ min, $T_p=60^\circ\text{C}$)

Fig. 2 Decay curves of surface charges of the electrets polarized at various E_p . $t_p=10$ min and $T_p=60^\circ\text{C}$.

3. 結 果

図 1 は $T_p=60^\circ\text{C}$ で印加電圧 (E_p) を変えて分極した試料の分極直後における表面電荷密度 (σ_0) を E_p に対してプロットした結果である。 E_p が 130 kV/cm 以下であると σ_0 はヘテロ電荷を生成し、 E_p の増加に伴い増加している。 $E_p \geq 130$ kV/cm でヘテロ電荷量は減少し $E_p \approx 190$ kV/cm で $\sigma_0 \approx 0$ になる。 $E_p > 190$ kV/cm では σ_0 はホモ電荷へと極性が変化し、そのホモ電荷量は E_p とともに増加し $E_p > 400$ kV/cm で飽和の傾向を示す。

図 2 は $T_p=60^\circ\text{C}$ で種々な E_p の下で分極した試料の表面電荷減衰曲線を示す。 $E_p \approx 150$ kV/cm の場合、初期ヘテロ電荷よりホモ電荷へと時間の経過につれて極性

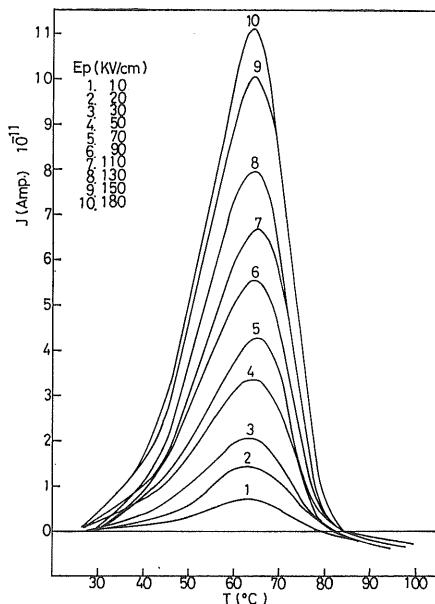


図 3 種々な E_p で分極したエレクトレットの熱刺激電流 (TSC) スペクトル ($t_p=10$ min, $T_p=60^\circ\text{C}$)

Fig. 3 TSC spectra for the electrets polarized at various E_p . $t_p=10$ min and $T_p=60^\circ\text{C}$.

の変換が起こっている。その他の E_p の下では初期電荷がヘテロかホモ電荷のいずれかで、電荷減衰はいずれも遅くなっている。

図 3 は $T_p=60^\circ\text{C}$, $t_p=10$ min で E_p を種々変えて分極した試料の TSC 曲線を示す。TSC はいずれも 65°C 付近でピークを示し、このピーク温度は E_p には依存しない。

図 4 は図 3 のピーク電流 (J_{\max}) およびこの温度域での脱分極電荷量 $Q_d = \int_0^\infty J dt$ を E_p に対してプロットした結果を示す。 J_{\max} および Q_d は E_p に良く比例している。

図 5 は $T_p=70^\circ\text{C}$, $E_p=50$ kV/cm の下で t_p を変えて分極した試料の TSC 曲線を示す。65°C 付近の J_{\max} は t_p にほとんど依存せず一定であった。

図 6 は $E_p=50$ kV/cm, $t_p=10$ min で T_p を変えたときの TSC 曲線を示す。 $T_p > 60^\circ\text{C}$ では 65°C 付近に TSC のピークが現われるが、 $T_p < 60^\circ\text{C}$ の場合、分極温度付近に TSC のピークが現われ、その J_{\max} は T_p の低下とともに減少してゆく。また $T_p > 70^\circ\text{C}$ の場合、90°C 以上の温度域で TSC にピークが現われている。

4. 考 察

Gross の二電荷理論によれば⁷⁾、エレクトレットのヘテロ電荷は、(1)双極子の配向分極、(2)不純物イオンのト

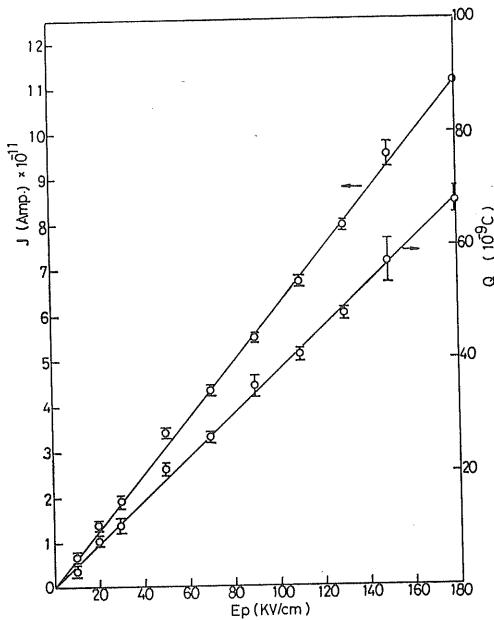


図4 エレクトレットのTSCピーク電流(J_{\max})および脱分極電荷量の E_p 依存性

Fig. 4 E_p dependence of the TSC peak currents and of the depolarized charges from the electrets.

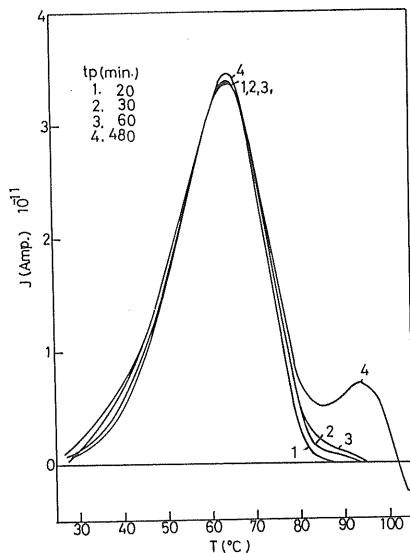


図5 エレクトレットのTSCスペクトルの t_p 依存性($E_p=50 \text{ kV/cm}$, $T_p=70^\circ\text{C}$)

Fig. 5 t_p dependence of the TSC spectra for the electrets. $E_p=50 \text{ kV/cm}$ and $T_p=70^\circ\text{C}$.

ラッピングを含む微視的変位による均一分極や、(3)イオンの巨視的変位によって電極周辺に集められた空間電荷による不均一分極で生ずる。これに対して、ホモ電荷

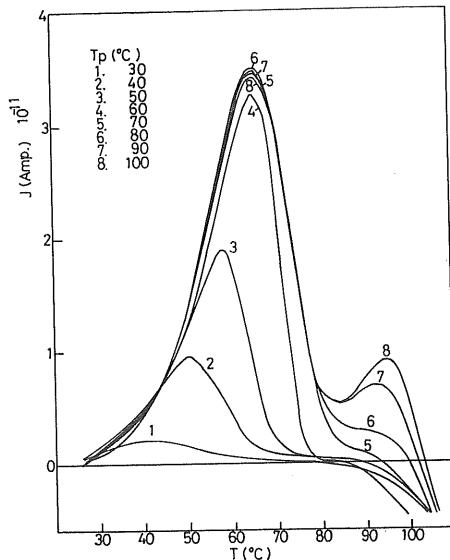


図6 TSCスペクトルの T_p 依存性($E_p=50 \text{ kV/cm}$, $t_p=10 \text{ min}$)

Fig. 6 T_p dependence of the TSC spectra. $E_p=50 \text{ kV/cm}$ and $t_p=10 \text{ min}$.

は、(4)電極と誘電体表面の空隙でコロナ放電によって電極と同じ極性をもった電荷が誘電体表面に付着するか、(5)電極から誘電体表面に直接注入された電荷がトラップされることによって生ずるものと考えられている。

図1で示したようにテルペン樹脂重合体では $E_p < 1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の場合、分極直後はいずれもヘテロ電荷(σ_{hetero})を示し、 σ_{hetero} は E_p の増加につれて増加し $E_p \geq 1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ で σ_{hetero} は減少し、 $E_p \approx 2 \times 10^5 \text{ V/cm}$ でゼロに、それ以上の E_p でホモ電荷(σ_{homo})に極性が変換している。ここで観測している表面電荷(σ_{obs})は

$$\sigma_{\text{obs}} = \sigma_{\text{hetero}} + \sigma_{\text{homo}} \quad (1)$$

より $\sigma_{\text{hetero}} \mp \sigma_{\text{homo}}$ によって σ_{obs} の極性が決まる⁸⁾。

カルナウバ蠟の場合、ホモ電荷生成の最小電圧は $1 \times 10^4 \text{ V/cm}$ と報告されているが、テルペン樹脂重合体ではこの値より大分大きくなっている。これは試料が 60°C に加熱されると脆化温度に近く、粘着性がたかまり電極との接触において密着性が良く空隙が減少し、 $1 \times 10^4 \text{ V/cm}$ 程度の電圧印加ではコロナ放電が起こりにくくホモ電荷生成が抑制されるものと考えられる。これに対して E_p が $1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ に達すると電極から試料表面に直接電荷注入が起こり、この電荷がトラップされて安定なホモ電荷を生成するのであろう。

$T_p \leq 60^\circ\text{C}$ の場合、試料はガラス状態で内部粘性が著しく高く、イオンの巨視的移動は無視できるであろう。

表1 テルペン重合体エレクトレットの結果のまとめ
Table 1 Summary results of terpene polymer electrets.

E_p (kV/cm)	10	30	70	110	150
$J_{\max} \times 10^{-11}$ A	0.75	2.1	4.3	6.7	9.0
Activation energy (eV) (by initial rise method)	0.84	1.06	0.88	0.87	0.86
$\tau_0 \times 10^{-11}$ s	7.9	8.7		2.8	3.8
τ corresponding to $T=300$ K ($\times 10^2$ s)	62.4	130	129	132	110
Q_d (depolarization charge, $\times 10^{-9}$ C)	5.0	13.3	25.6	38.5	59.0
Activation energy (eV) (by half width method)	1.03	1.06	0.90	0.97	0.86

そのため、図3で見られるヘテロ電荷の生成は双極子の配向分極に起因するものと考えられる。

TSC曲線(図3)で65°C付近に現われる J_{\max} や脱分極電荷(Q_d)は E_p に良く比例しており、均一分極した配向双極子の熱的緩和によって説明されるであろう。Debyeの双極子配向理論によれば Q_d は次式で与えられる⁹⁾。

$$Q_d = N \langle \mu_{\text{eff}} \rangle^2 E_p / 3 k T_p \quad (2)$$

ここで、 N は単位体積当りの双極子数、 μ_{eff} は有効双極子モーメント、 k はボルツマン常数である。 E_p および T_p は分極電圧と温度である。いま図4より $E_p=1 \times 10^5$ V/cm、 $Q_d=3.8 \times 10^{-9}$ (C/cm²)、 $k=1.38 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹のとき、

$$N \langle \mu_{\text{eff}} \rangle^2 = 5.2 \times 10^{-34} (\text{C}^2/\text{cm}) \quad (3)$$

となる。ポリテルペン樹脂の実験式($C_{10}H_{16}O_3$)_nより、その密度を1 g/cm³とすると $N \approx 3.2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ となり、この値を(3)式に代入すると $\langle \mu_{\text{eff}} \rangle \approx 0.4$ デバイを得る。この値は松脂の主成分であるアビエチノ酸($C_{20}H_{30}O_2$)の場合($\langle \mu \rangle \approx 0.5$)デバイに近い値である⁵⁾。

図3に示したTSC曲線より脱分極電流の対数($\ln J$)と絶対温度の逆数($1/T$)に対する初期勾配より見掛けの活性化エネルギー(ΔU)が求められる。また緩和時間(τ)は

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$$

より求められる¹⁰⁾。なおBucciらの全曲線法によって ΔU と τ の値が求められる¹¹⁾。

図7は図3より $\ln J-1/T$ の関係をプロットしたものである。いずれも良い比例関係が見られる。これらの直線の勾配から求めた活性化エネルギーの値を表1に示した。いずれの E_p でも ΔU の値は1 eV程度で、双極子の配向緩和に必要なエネルギーと見做される。

図5に示したように $T_p=60^\circ\text{C}$ 、 $E_p=5 \times 10^4$ V/cmの下で t_p を変化して分極した後の脱分極電荷量はほとんど t_p に依存しない。これは60°Cの温度で双極子の配向が短時間で完了することを示唆している。

図6で見られるように $T_p \geq 70^\circ\text{C}$ の場合、TSC曲線

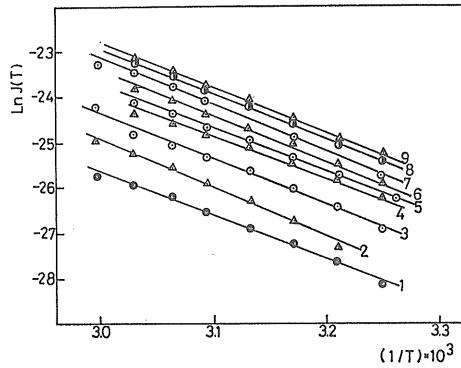


図7 脱分極電流の自然対数($\ln J$)と絶対温度の逆数($1/T$)の関係

Fig. 7 Logarithm of depolarization current vs. the reciprocal absolute temperature ($1/T$).

は90°C以上の温度域でピークを示す。この高温域の電流は分極時にイオンの巨視的移動が起こり、電極周辺にトラップされて空間電荷を形成し、この空間電荷が90°C以上の高温でトラップから遊離して試料内部に自己拡散し、異符号のイオンと再結合したり、より深いトラップに捕えられたりする過程に対応するものと考えられる。

なお $T_p < 60^\circ\text{C}$ の場合、TSCのピーク温度はいずれも T_p に一致している。その上、脱分極電荷量は T_p の低下に伴い減少してゆく。これは配向に寄与する双極子の緩和時間に幅広い分布があることを示唆しており比較的緩和時間の短い双極子が低温で配向するものと考えられる。

ここで用いた試料の脆化温度は松脂の場合(45°C付近)に比べて高く、65°C付近にある。この温度以下ではガラス状態を示し、試料の分子運動は凍結され内部粘性は著しく大きいため、いいかえると室温では電荷の移動が起こりにくく安定なエレクトレットを形成するであろう。この試料の薄膜はヒビ破れしにくく、透明体で加熱によっても着色しにくいことからエレクトレット材料として十分に利用できるであろう。

5. ま と め

以上の結果をまとめると次のようになる。

(1) テルペン樹脂重合体膜を 60°C で分極したとき、印加電圧が $1.3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 以下であるとヘテロ電荷を生じ、その電荷量は E_p の増加に比例して増加する。 $E_p > 1.3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ でヘテロ電荷は減少し、 $E_p \approx 1.9 \times 10^5 \text{ V/cm}$ でゼロになり、それ以上の E_p でヘテロからホモ電荷へ極性が転換した。ホモ電荷生成の限界電圧はカルナウバ蠟エレクトレットの場合より高い。

(2) 分極直後に現われるヘテロおよびホモ電荷はいずれも減衰が遅い。 $E_p \approx 2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ のとき、表面電荷はヘテロよりホモ電荷へと極性の転換が起こっている。

(3) $T_p = 60^{\circ}\text{C}$ で E_p を変えて分極した後の TSC 曲線は、いずれも 65°C 付近でピークを示し、この温度域での脱分極電荷量は E_p に比例する。この電荷は配向双極子の熱緩和によって説明される。

(4) E_p および t_p を一定にして T_p を変えて分極した後の TSC 曲線は T_p 付近にピークを示し配向双極子の緩和時間に分布のあることを示唆している。 90°C 以上に現われる電流はイオンの巨視的移動により生成した空間電荷の移動で生ずるものと考えられる。

終りに臨み試料の化学分析に貴重なデータの供給と有益なる助言を賜った播磨化成工業株式会社に厚く御礼申し上げる。

参 考 文 献

- 1) M. Eguchi : Proc. Phys. Math. Soc., 1 (1919) 326
- 2) M. Eguchi : Philos. Mag., 49 (1925) 178
- 3) V.M. Fridkin and I.S. Zheludev, ed. : *Photoelectrets and the Electrophotographic Process*, D. Van Nostrand Comp. Inc., Princeton, New Jersey (1966)
- 4) G.M. Sessler, ed. : *Electrets*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- 5) T. Takamatsu and E. Fukada : *Proc. Symp. on Thermal and Photostimulated Currents in Insulators*, ed. D.M. Smyth, p. 201, The Electrochemical Soc. Inc., Princeton, New Jersey (1976)
- 6) 高分子学会編：高分子実験学第12巻，熱力学的，電気的および光学的性質，p. 309，共立出版，東京（1984）
- 7) B. Gross : J. Chem. Phys., 17 (1949) 866; Br. J. Appl. Phys., 1 (1950) 259; INDEVA, 8 (1971) 115
- 8) 高松俊昭，湯本久美，深田栄一：理研報告，53 (1977) 139
- 9) P. Debye : *Polar Molecules*, Reinhold Publishing Co., New York (1929)
- 10) M.M. Perlman : J. Appl. Phys., 42 (1971) 2645
- 11) C. Bucci and R. Fieschi : Phys. Rev. Lett., 12 (1964) 16