

論 文

大気圧プラズマ処理による高分子粉体の 帯電特性の向上

亘 理 孝 彦^{*・†}, 長 澤 俊 之^{*}, 村 田 雄 司^{*}

(2003年1月16日受付; 2003年6月18日受理)

Improvement of Charging Characteristics of Powder Particles by Plasma Treatment in Atmospheric Pressure

Takahiko WATARI^{*・†}, Toshiyuki NAGASAWA^{*} and Yuji MURATA^{*}

(Received January 16, 2003 ; Accepted June 18, 2003)

For the purpose of improving the charging characteristic of polymer powders, we carried out experiments of plasma treatment of polyethylene powder (150 µm diameter) and epoxy powder for electrostatic powder coating (54 µm diameter), using two types of discharge, i.e., barrier discharge and streamer corona discharge, in a fluidized bed under atmospheric pressure. The specific charges of each powder particle electrified by mixing with glass beads were measured and it was found that the powder particles tended to charge more negatively after the treatment. By comparing the histograms of specific charges of both sample particles, it was concluded that almost all the powder particles were uniformly treated by the present plasma treatment.

1. はじめに

高分子粉体の接触摩擦帯電現象は静電粉体塗装などに利用されているが、これらの用途で用いられる粉体は、通常の高分子粉体では得にくいハイレベルの帯電状態を必要とすることが多い。そのために材料面から帯電特性の調整が必要となっている。高分子材料表面をプラズマで処理すると、表面現象である帯電現象は処理の影響を強く受け、接触摩擦帯電特性が大きく変化する^{1,2)}。

我々はこれまで大気圧下でのプラズマ処理により、高分子粉体の接触摩擦帯電特性を変化させることを試み、バリア放電及びストリーマコロナ放電を用いた処理によって、ポリエチレン粉体は負極性帯電傾向を強めることを示した³⁾。この実験では、ポリエチレン粉体を流動層中で処理し、処理後にガラスビーズとの混合によって帯電させ、ブローオフ法⁴⁾でその帯電量を測定したため、得られた結果は処理粉体の平均的変化であった。

粉体を何らかの方法で処理し、その帯電特性を変化させる

ことを試みるときには、個々の粉体粒子が同じように処理される必要がある。もし、粒子によって処理の程度が異なると、それぞれの粒子が互いに接触する際に異符号に帯電するようになり、凝集の原因になる。本論文では、プラズマ処理前後の粒子の接触摩擦による帯電状態を個々の粒子について測定し、処理が均一に行われているか否かを評価すること目的として行った研究の結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 大気圧プラズマ粉体処理装置及び実験方法

本実験に用いた大気圧プラズマ粉体処理装置は、50Hz 交流高圧電源、プラズマ処理管、ウインドボックス、ガス供給源で成り立っている。ウインドボックス内に送り込まれた処理ガスがエアフィルタを通してプラズマ処理管に入り、試料粉体を流動化させる。処理ガスの流量は 6 L/min に設定した。

図 1 (a) はバリア放電を発生させるためのプラズマ処理管の概略である。プラズマ処理管は、アクリル棒（直径 10mm）に直径 0.1mm のステンレスワイヤをピッチ 10mm で螺旋状に巻いたワイヤ電極、アクリル円筒（内径 34mm）及び円筒外壁に密着した網状の接地電極で構成されている。処理管内中央のワイヤ電極に交流高電圧を加えることによりプラズマを発生させ、処理管内で流動化している粉体の処理を行う。この処理方法では、放電電極と接地電極の間に絶縁体である

キーワード：静電粉体塗装、プラズマ処理、帯電量の向上

*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, Science University of Tokyo,
Yamazaki 2641, Noda, Chiba 278-8510, Japan

[†]j7302682@ed.noda.tus.ac.jp

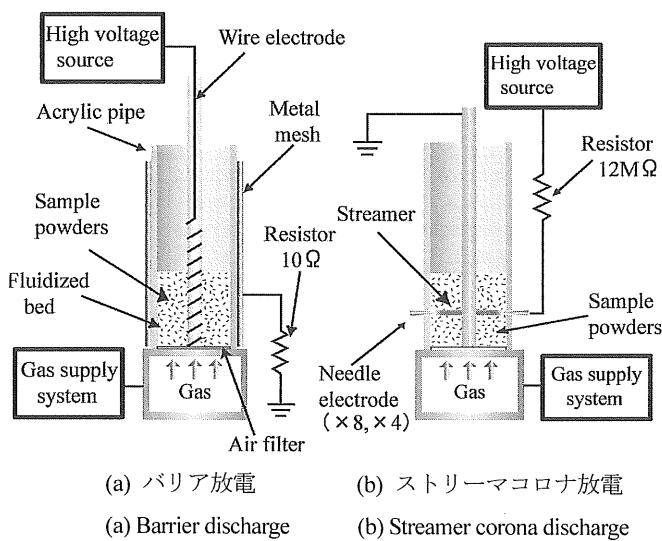


図1 大気圧プラズマ処理粉体処理装置

Fig.1 System for plasma treatment.

アクリル管を挿入した状態で放電させているので、本処理方法をバリア放電処理と呼ぶこととする。なお、放電形態はコロナ放電である。

一方、図1 (b) はストリーマコロナ放電を発生させるためのプラズマ処理管の概略である。プラズマ処理管は中央の接地電極（直径 20mm）、アクリル円筒（内径 34mm）及び針電極で構成されている。針電極は処理管内部の接地電極を中心とした対称位置に 8箇所設置されている。針電極先端と接地電極のギャップは 4mm である。また、各針電極には 12MΩ の保護抵抗を取り付けてある。針電極に交流高電圧を加えることにより、ストリーマコロナ放電を起こして処理を行う。本処理方法をストリーマコロナ放電処理と呼ぶこととする。本実験には以上の 2つのタイプの放電を用いた。

本実験方法では、処理される粉体は正確な意味ではプラズマ中に置かれるとは限らないが、本論文中では、プラズマ処理と呼ぶことにした。

本実験では処理ガスとして窒素ガスを、試料粉体として高密度ポリエチレン粉体（三井石油化学工業（株），Hi-Zex Gp，平均粒径：150μm）及び静電粉体塗装に用いられるエポキシ塗料（株）トウペ、摩擦帶電用粉体塗料、#1850 抗菌 KP-30，平均粒径：54μm）を使用した。

2.2 試料粉体の帯電測定方法

ガラス容器（直径 40mm、高さ 78mm、円柱形）の中に、試料粉体 1g と粒径 2.0～2.6mm のガラスビーズ 50g を混入する。^{*}この容器を 29rpm の一定速度で 10 分間回転させることにより、試料粉体とガラスビーズを接触摩擦帶電（混合帶電）させる。

個々の粉体粒子の比電荷は、図 2 に示すような平行平板電極に 75Hz 交流高電圧を印加し、電極間で帯電した粒子を振幅運動させ、その振幅の測定値から算出した⁵⁾。測定サンプ

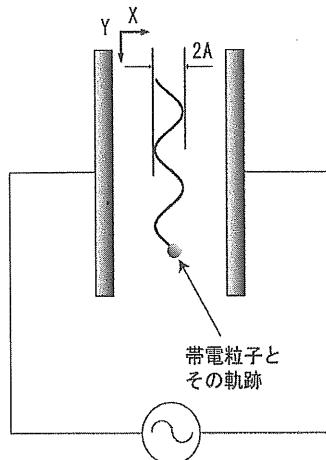


図2 交流高電界を用いた粉体の帯電量測定の原理図

Fig.2 Measurement of charge/mass ratio of individual particle in an AC electric field.

ル数は 200 とした。

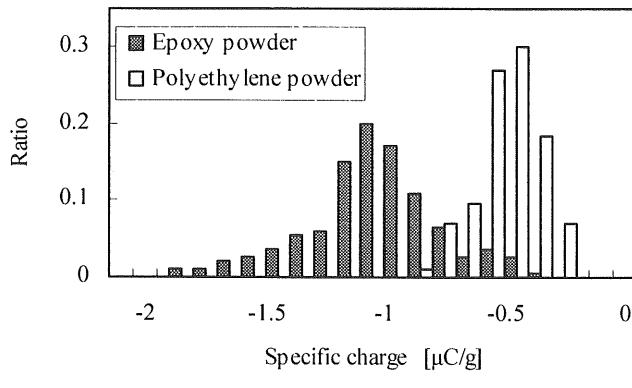
3. 実験結果

3.1 バリア放電処理後の帯電特性の変化

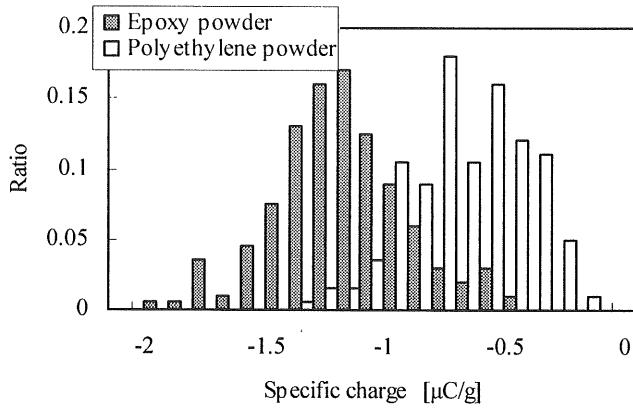
図 3 に試料粉体の混合帶電による比電荷のヒストグラムを示す。なお、ポリエチレン粉体及びエポキシ粉体塗料のプラズマ処理直後の比電荷は、それぞれ 0.3nC/g, 0.25nC/g 以下であり、処理後のガラスビーズとの混合帶電による比電荷に比べて 3 衡小さく、ほとんど無視できる状態であった。これはプラズマの除電作用によるものと考えられる。ポリエチレン粉体の場合、処理前の比電荷は、-0.39μC/g を中心として、-0.2μC/g から -0.8μC/g の範囲に分布している。一定電力 1.5W で 1 分間処理した後では、比電荷は -0.1μC/g から -1.3μC/g の範囲に拡がり、平均比電荷は -0.65μC/g に増大した。同一電力で 10 分間処理した後では、-0.2μC/g から -1.8μC/g の範囲まで拡がり、平均比電荷は -0.93μC/g に増大していた。静電粉体塗装用エポキシ塗料も同様の傾向を示した。平均比電荷は、未処理時で -1.09μC/g、一定電力 1.5W で 1 分間処理した後 -1.21μC/g、10 分間処理した後 -1.35μC/g と増大して行き、それぞれ分布範囲もこの順で広くなった。

3.2 ストリーマコロナ放電処理後の帯電特性の変化

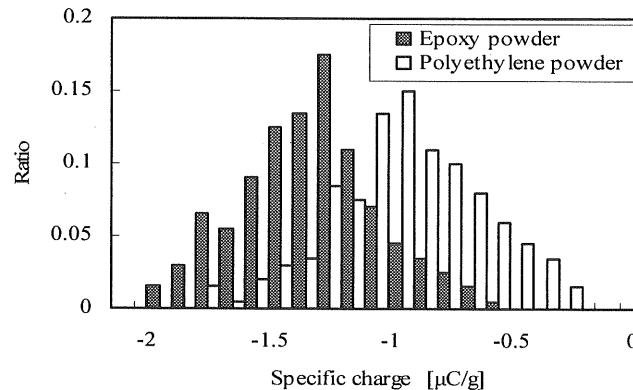
ポリエチレン粉体及び静電粉体塗装用エポキシ塗料をそれぞれ針電極数 8 本、処理電力 2.6W の一定電力で、1 分間及び 3 分間ストリーマコロナ放電処理を行った。図 4 に試料粉体の混合帶電による比電荷のヒストグラムを示す。ポリエチレン粉体の場合、処理前の比電荷は -0.39μC/g を中心として -0.2μC/g から -0.8μC/g の範囲に分布している。一定電力 2.6W で 1 分間処理した後では、比電荷分布が -0.2μC/g から -2.3μC/g の範囲に拡がり、平均比電荷は -1.0μC/g に増大した。同一電力で 3 分間処理した後では、-0.8μC/g から -2.1μC/g の範囲まで拡がり、平均比電荷は -0.9μC/g とな



(a) Before treatment



(b) Treatment power: 1.5 W, time: 1 min



(c) Treatment power: 1.5 W, time: 10 min

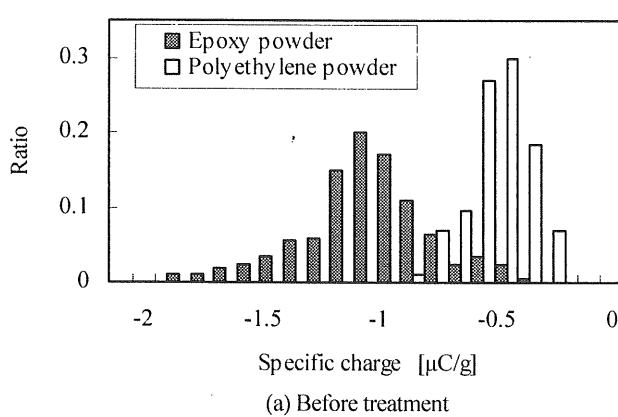
図3 バリア放電処理による比電荷分布の推移

Fig.3 Change in distribution of specific charge by barrier discharge treatment.

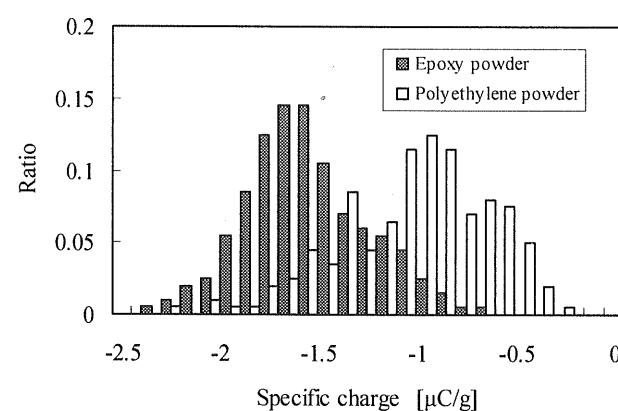
った。静電粉体塗装用エポキシ塗料の場合も平均比電荷は、未処理時で $-1.09\mu\text{C}/\text{g}$ 、一定電力2.6Wで1分間処理した後では $-1.63\mu\text{C}/\text{g}$ 、同電力で3分間処理した後では $-1.58\mu\text{C}/\text{g}$ に増大し、分布範囲もそれぞれこの順で広くなった。

4. 考察

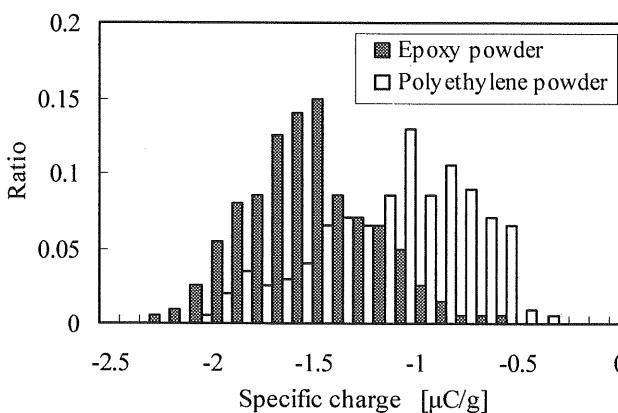
高分子粉体をプラズマ処理するときには、個々の粒子の表面全体をどのようにして均一に、凝集させずに処理できるか



(a) Before treatment



(b) Treatment power: 2.6 W, time: 1 min



(c) Treatment power: 2.6 W, time: 3 min

図4 ストリーマコロナ放電処理による比電荷分布の推移

Fig.4 Change in distribution of specific charge by streamer corona discharge treatment.

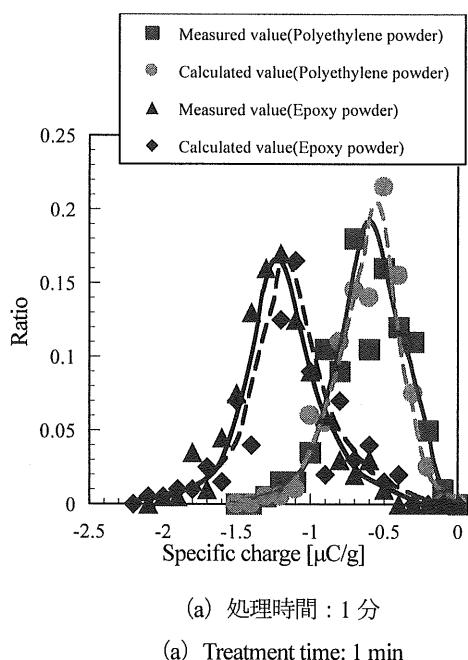
が問題となる。プラズマには物質に対する透過能がないため、粉体同士が凝集してしまうと、内側の粒子に対しては処理が行えなくなる。そのため、高分子粉体を流動化させてプラズマ処理を行う方法が有効であると考えられる。

3.1及び3.2の結果から、大気圧プラズマ処理後に混合帶電させた粉体の比電荷分布は、処理の進行に伴ってその範囲が拡がり、全体として分布が負極性方向にシフトしていることがわかった。

表1 バリア放電処理による平均比電荷の推移

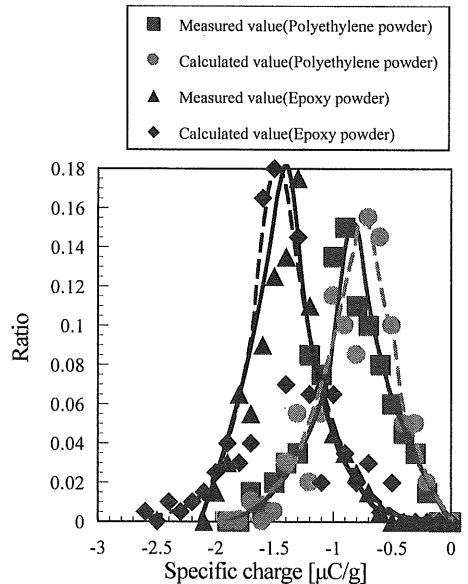
Table 1 Average value of specific charge distribution by barrier discharge treatment.

| Treatment time[min] | Average of specific charge[$\mu\text{C/g}$] | | Average of specific charge[$\mu\text{C/g}$] | |
|---------------------|---|-------|---|-------|
| | Polyethylene | k_p | Epoxy | k_e |
| — | -0.39 | 1 | -1.09 | 1 |
| 1 | -0.65 | 1.67 | -1.21 | 1.11 |
| 10 | -0.93 | 2.38 | -1.35 | 1.35 |



(a) 処理時間：1分

(a) Treatment time: 1 min



(b) 処理時間：10分

(b) Treatment time: 10 min

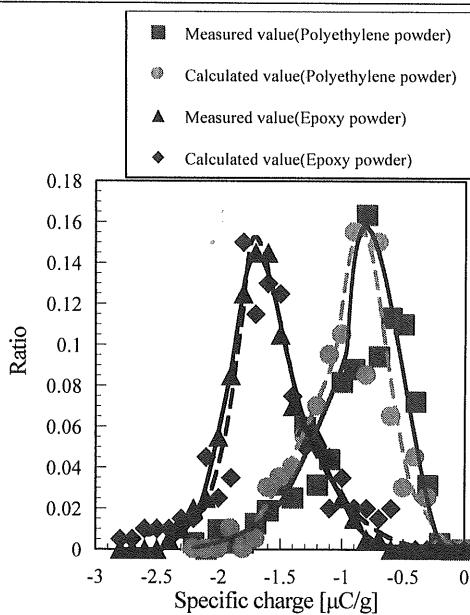
図5 バリア放電処理による比電荷分布の測定値と計算値

Fig.5 Specific charge distribution of measured and calculated values in the case of barrier discharge treatment.

表2 ストリーマコロナ放電処理による平均比電荷の推移

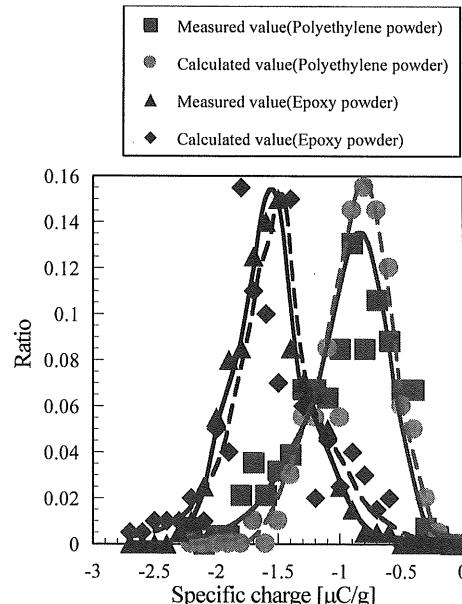
Table 2 Average value of specific charge distribution by streamer corona discharge treatment.

| Treatment time[min] | Average of specific charge[$\mu\text{C/g}$] | | Average of specific charge[$\mu\text{C/g}$] | |
|---------------------|---|-------|---|-------|
| | Polyethylene | k_p | Epoxy | k_e |
| — | -0.39 | 1 | -1.09 | 1 |
| 1 | -1.00 | 2.56 | -1.21 | 1.50 |
| 3 | -0.90 | 2.31 | -1.35 | 1.45 |



(a) 処理時間：1分

(a) Treatment time: 1 min



(b) 処理時間：3分

(b) Treatment time: 3 min

図6 ストリーマコロナ放電処理による比電荷分布の測定値と計算値

Fig.6 Specific charge distribution of measured and calculated values in the case of streamer corona discharge treatment.

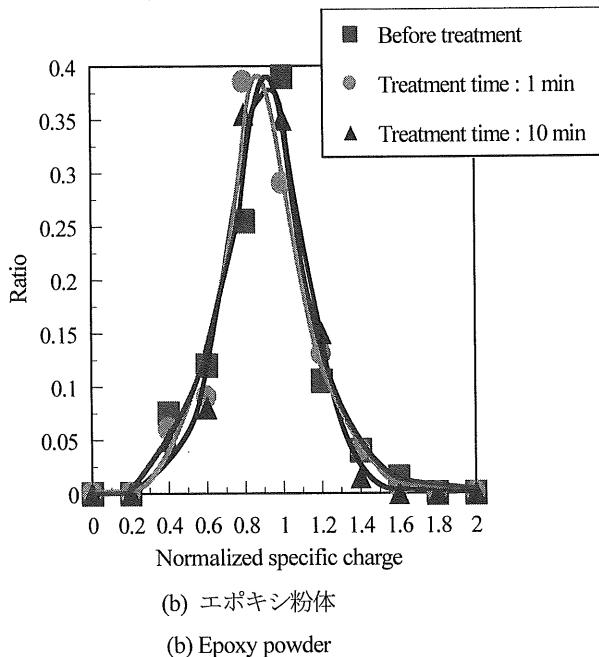
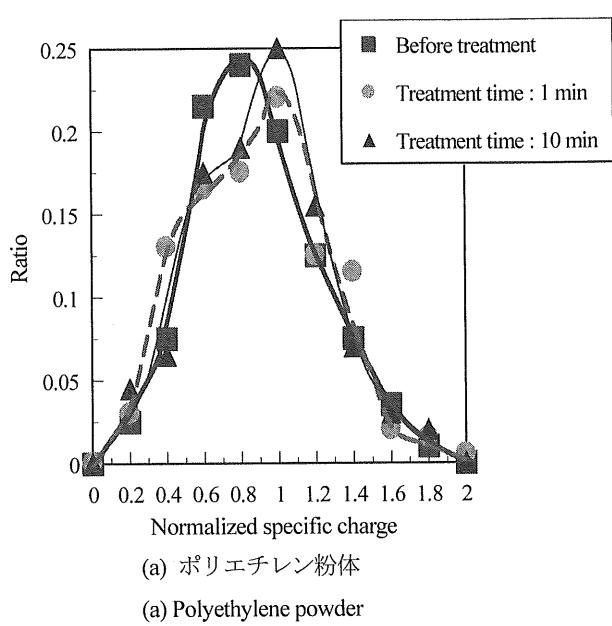


図7 平均比電荷を1として規格化した時の粉体の比電荷分布（バリア放電処理）

Fig.7 Normalized histogram of specific charge of sample powders (barrier discharge treatment).

粉体粒子*i*のガラスビーズとの混合による帶電量 q_i は、

$$q_i = \sigma_i s_i \quad [C] \quad (1)$$

で表される。ここで、 σ_i : 表面電荷密度[C/m²]、 s_i : 粒子の表面積[m²]である。 σ_i は、粉体粒子の材料が全て同じであっても、主に表面の凹凸状態の微妙な差によって各粒子独特の値になる。粒子がプラズマで処理されると、同じ混合による帶電量 q'_i は、

$$q'_i = \sigma'_i s_i \quad [C] \quad (2)$$

となる。ここで、 $\sigma'_i = k_i \sigma_i$ であり、また k_i はプラズマのタ

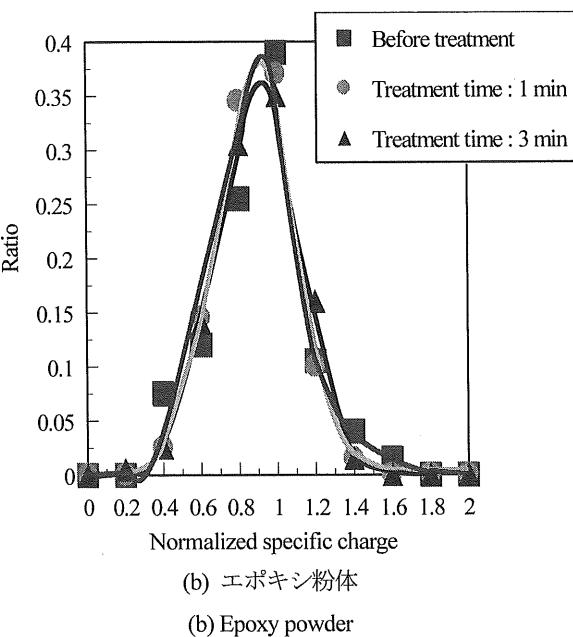
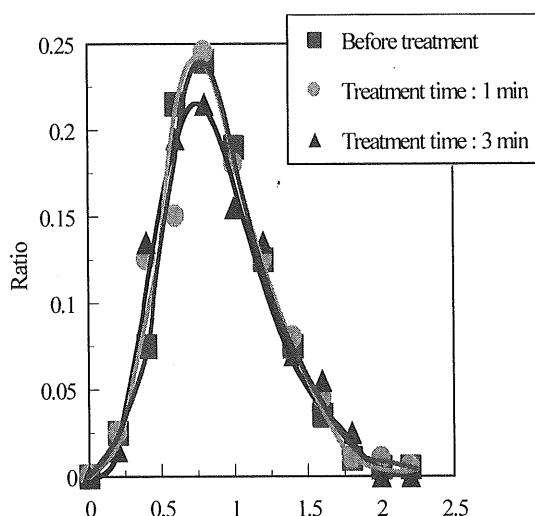


図8 平均比電荷を1として規格化した時の粉体の比電荷分布（ストリーマコロナ放電処理）

Fig.8 Normalized histogram of specific charge of sample powders (streamer corona discharge treatment).

表3 比電荷分布の平均比電荷を1とした時の標準偏差

Table 3 Standard deviation of normalized distribution of specific charge.

| Treatment method · time | Standard deviation Polyethylene | Standard deviation Epoxy |
|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Before treatment | 0.34 | 0.25 |
| Barrier discharge: 1 min | 0.36 | 0.23 |
| Barrier discharge: 10 min | 0.35 | 0.21 |
| Streamer corona discharge: 1 min | 0.34 | 0.19 |
| Streamer corona discharge: 3 min | 0.34 | 0.19 |

イフ、電力、処理時間で決まる定数（帶電倍率）である。この関係式は、プラズマ処理によって粒子が k_i 倍帶電するようになることを表している。プラズマ処理によって粒子の表面積 s_i と質量 m_i は変化しないから、処理によってそれぞれの粒子の比電荷 q_i/m_i は一様に k_i 倍になるはずである。

3.1 の比電荷分布より求めた各処理時間における比電荷の平均値は表 1 のようになる。ここでは、各粉体粒子固有の帶電倍率 k_i が、全粒子の平均帶電倍率 \bar{k} に等しいものとして計算する。すなわち、バリア放電処理では未処理時に比べて 1 分間の処理で平均帶電倍率が、ポリエチレン粉体の場合は $\bar{k}_{pl}=1.67$ 、エポキシ粉体の場合は $\bar{k}_{el}=1.11$ 、10 分間の処理では、それぞれ $\bar{k}_{pl0}=2.38$ 及び $\bar{k}_{el0}=1.35$ となる。

そこで、測定した未処理時の各粒子の比電荷に、処理時間 1 分及び 10 分のときの平均帶電倍率 \bar{k}_{pl} 、 \bar{k}_{pl0} 及び \bar{k}_{el} 、 \bar{k}_{el0} を乗じて、処理後の比電荷分布を求めた。結果を図 5 (a) 及び (b) に示す。また、ストリーマコロナ放電処理の場合についても同様にして平均帶電倍率（表 2）を求め、その結果から算出した比電荷分布を図 6 (a) 及び (b) に示す。このようにして算出した比電荷分布と測定値のそれは、2 つの試料粉体でいずれの処理時間においてもよい一致を示している。このことから未処理時に σ_i であった個々の粒子の電荷密度が大気圧プラズマ処理後 $\bar{k} \sigma_i$ に変化したことが示された。これはすべての粒子の帶電倍率が等しい、すなわち全ての粒子が均一に処理されたことを示す結果と考えられる。グラフの曲線について実測値と計算値の間にわずかな誤差が認められるが、個々のデータについて見てみると系統的なずれではないから、この差は偶発誤差と考えられる。

また、3.1 及び 3.2 の結果から得られた各粒子の平均比電荷を 1 として規格化し、その標準偏差を求めた。規格化した比電荷分布を図 7 及び図 8 に、また標準偏差を表 3 に示す。静電粉体塗装用エポキシ塗料については、バリア放電処理及びストリーマコロナ放電処理のどちらの処理後も、比電荷分布は未処理時の比電荷分布とよく一致した分布をしており、ともに 0.2~1.6 の範囲に収まっている。またポリエチレン粉体の場合は、ストリーマコロナ放電処理後の比電荷分布（図 8 (a)）は、未処理時のそれとよく一致しているが、バリア放電処理後の分布（図 7 (a)）は 0.4~1.4 の範囲で分布に若干のずれがあるよう見える。しかし、これも試料の種類及び処理条件の違いに対して系統的な変化を示しているわけではない。

標準偏差については、エポキシ塗料の値と比較すると、ポリエチレン粉体の方がいづれの処理条件においても未処理時とよく一致しているが、どちらの粉体の場合も大きく異なることはないといえる。このことから粉体に大気圧プラズマ処理を行っても規格化した比電荷分布の拡がりが変化しないこ

とが示された。以上のことからも本処理方法によって個々の粉体粒子はほぼ均一に処理され、その表面電荷密度は一様に変化したと考えられる。

個々の粉体粒子の大きさ及び形状はそれぞれ微妙に異なる。そのため、前述のように粉体をガラスビーズと混合帶電させたときに粒子の帶電量は粒子個々に異なった値となる。したがって、未処理時の比電荷に分布が生じることになる。しかし、規格化された比電荷分布の拡がりの程度が処理によって変化しないことから、全ての粒子が均一に処理されていたと結論付けられる。

5. まとめ

- 1) バリア放電及びストリーマコロナ放電処理を行うと、個々の試料粉体粒子の平均比電荷が全体的に負極性方向に増大し、時間の経過とともにその分布の幅が拡がっていくことがわかった。
- 2) プラズマ処理によって比電荷のヒストグラムの概形が変化することなく負極性方向にその分布が拡がった。また、平均比電荷を 1 として規格化した比電荷分布の幅は、プラズマ処理によって変化していないことから、個々の粉体粒子が均一に処理されているという結論が得られた。

本実験に用いた静電粉体塗装用エポキシ塗料は日本パーカライジング（株）より供給して頂いた。ここに御礼を申し上げる。

参考文献

- 1) J. Kodama, R. Foerch, N.S. McIntyre and G.S.P. Castle : J. Appl. Phys., **74** (1993) 4026
- 2) H. Takeda and Y. Murata : Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 4791
- 3) 長澤俊之, 村田雄司 : 静電気学会講演論文集'00, p.73, 静電気学会 (2000)
- 4) L.B.Schein, J.Cranch : J. Appl. Phys., **46** (1975) 5140
- 5) 静電気学会 : 新版静電気ハンドブック, p.507, オーム社 (1998)