

論 文

高分子粉体の超音波援用摩擦帶電*

池崎和男**, 寺岡慎也 ***, 行川昌昭****

(2005年3月2日受付; 2005年5月13日受理)

Ultrasound Aided Tribocharging of Polymeric Powders

Kazuo IKEZAKI **, Shinya TERAOKA *** and Masaaki NAMEKAWA ****

(Received March 2, 2005; Accepted May 13, 2005)

We proposed a new method for tribocharging of polymeric powders using ultrasound irradiation. In this method, ultrasound was utilized for effective increase in the number of contacting points between two substances being rubbed each other. Effectiveness of ultrasound irradiation in tribocharging of powders was examined for two powder paints and a carrier for copiers. A given amount of mixture of the powder paint and the carrier was fed into a cylindrical cell of acrylic resin and the cell was rotated at a constant revolution speed with and without ultrasound irradiation. Charge-to-mass ratio Q/M of the powder paint was examined as a function of charging time. Observed relation between Q/M and the charging time was compared for these two charging methods with and without ultrasound irradiation. As a result, ultrasound irradiation was verified extremely effective in charging speed but not in the charging level. For tribocharging between the powder paints and the carrier used in this study, the surface state charging model was shown to be applicable. From analysis of the obtained tribocharging results on the basis of this model, the relative values of the work function of these materials used and also the surface state density of the two powder paints were estimated.

1. はじめに

高分子粉体の单一極性帶電は静電粉体塗装や電子写真的分野では極めて重要な要素技術の一つであり、これにはコロナ帶電や摩擦帶電が利用されている。一般に、物体の帶電には電荷の移動と分離が必要である。コロナ帶電法では、電荷の移動と分離が同時に起きるが、これには外部からの仕事が必要である。すなわち、粉体粒子に電荷が一つ付着すると、次の電荷がこの粒子に付着するには、はじめの電荷が作る電界に逆らって仕事をしなければならない。一方、摩擦帶電では、粉体粒子が摩擦相手物質と接触すると両者の荷電粒子に対する電気化学ポテンシャルが等しくなるまで荷電粒子の移動が生じ、少なくとも、電荷の移動には外部からの仕事を必要としない。このような意味で、摩擦帶電は自然に逆らわない素直な方法といふことができる。

キーワード: 摩擦帶電, 超音波, 粉体塗料, キャリヤ, 表面準位帶電モデル

*本研究は慶應義塾大学理工学部物理情報工学科で行われた。

**慶應義塾大学(108-8345 東京都港区三田2-15-45) Keio

University, 2-15-45, Mita, Minato-Ku, Tokyo 108-8345, Japan

***179-0072 東京都練馬区光が丘7-7-2-608, 7-7-2-608 Hikarigaoka, Nerima-ku, Tokyo 179-0072, Japan

****シチズン時計(株) 時計開発部 (188-8511 東京都西東京市田無町6-1-12) Citizen Watch Co., Ltd., Watch Development Dept., 6-1-12 Tanashi-cho, Nishitoukyo, Tokyo 188-8511, Japan

このように、摩擦帶電は原理的には優れた帶電法であるが、実用上大きな欠点をもっている。粉体粒子が摩擦相手と接触すると、接触点では電荷移動があるが、接触点の面積が極めて小さいため、わずかな量の電荷移動で接触界面での両者の電気化学ポテンシャルが等しくなり電荷移動は停止してしまう。したがって、粒子1個あたりの電荷移動量は期待するほど大きくはならない。

摩擦帶電法のもつ上記欠点を補う意味で、高分子粉体の帶電特性を制御する方法が研究されてきた。一つは、プラズマ照射¹⁻³⁾であり、もう一つは、電荷制御剤⁴⁾の添加である。電荷制御剤添加は高分子の物性自体を変化させるわけではないが、プラズマ照射は高分子粉体の表面物性そのものを改質することによる帶電特性の制御である。これら高分子粉体の物性制御による摩擦帶電の改善に関しては多くの研究がなされているが、摩擦帶電法自体の改善に関する研究は少ない。原理的には、必要な帶電電荷量確保は、接触点の面積や接触点の数を増せばよい。しかし、電荷移動が生じた界面では、クーロン力により粉体粒子は摩擦相手物質に付着するため、自然には接触点の数を増すことはない。このため、静電粉体塗装の帶電器では粉体粒子を高速空気流にのせて、摩擦相手物質と高速衝突させ、接触回数を増すと同時に接触面積の増加をはかっている。また、電子写真的分野では、

トナー粒子を摩擦相手であるキャリヤとの混合体を機械的に攪拌してトナー・キャリヤの接触点の数を増している。

静電粉体塗装や電子写真の分野で扱う高分子粉体粒子は $10 - 50 \mu\text{m}$ 程度の粒子であるから、粒子 1 個あたりの質量は小さい。この粒子を何らかの方法で振動させることができれば、粉体粒子と摩擦相手物質との接触点の数の増加をはかることができる。粒子に働く振動の力はその振動の振幅と周波数の二乗に比例して増大するので、振幅は極めて小さくても、振動の周波数を増すことにより粉体粒子に働く力を増大させることができる。その結果、電荷移動が完了してクーロン力により付着している粉体粒子を摩擦相手から引き離し、別の点で再び接触させて電荷移動を起こさせることができるはずである。

このことを確かめるために、われわれは静電塗装用塗料粉体と複写機用キャリヤの混合物に超音波を照射して塗料粉体を振動させ、試料粉体の帶電特性を変化させることを試みた。ここでは、試行的に行った実験の結果について報告する。

2. 実験方法

本研究に用いた静電塗装用塗料は市販のもの 2 種（粉体塗料 A, 粉体塗料 B）である。これら塗料の組成等は開示されていないが、粉体粒子に振動を与えることが摩擦帶電を効果的にするはずだというわれわれの仮説を検証する目的には十分であると考え、使用することにした。試料 A の平均粒径はおよそ $30 \mu\text{m}$ であり、試料 B の平均粒径は試料 A より小さい。また、キャリヤは日立金属製の複写機用キャリヤ KBN-200 で、粒径は $80 - 100 \mu\text{m}$ のものを使用した。

一定量の試料塗料粉体とキャリヤを、半径 2 cm 、高さ 6.2 cm のアクリル製円筒状摩擦容器に入れて、一定回転速度で一定時間回転させて、試料塗料粉体の摩擦帶電を行った。このような摩擦帶電を回転容器摩擦帶電と以後呼ぶことにする。試料を充填した摩擦容器を回転させて帶電させる場合、試料の容器内壁面との摩擦による帶電の程度をみるために、試料塗料、キャリヤをそれぞれ 2g 別々に容器に入れ、 60 rpm の回転数で 5 分間回転させたあと、試料およびキャリヤの帶電量を測定した。その結果、帶電量は極めて少なく、容器内壁との摩擦による帶電量への寄与は無視しうることがわかった。

また、試料塗料粉体の超音波照射による摩擦帶電への効果を調べるために、図 1 のように、市販の超音波洗浄機（本多電子製、W-115T, W-115S）の水槽に、試料を密封した摩擦容器を入れて超音波を照射しながら摩擦容器を回転させて帶電させた。このような帶電法を超音波照射

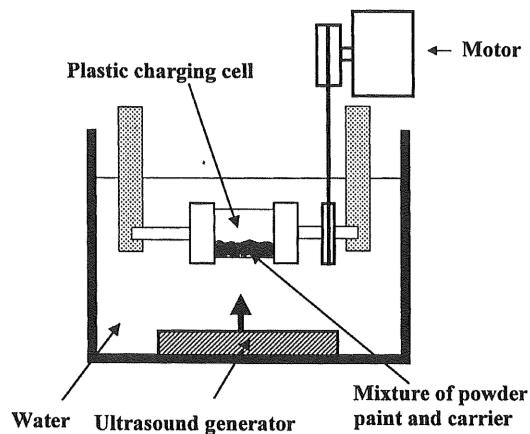


図 1 超音波援用摩擦帶電装置

Fig.1 Ultrasound aided tribocharging apparatus.

摩擦帶電と呼ぶことにする。使用した超音波洗浄機では、 28KHz , 45KHz , 100KHz の 3 種類の周波数が利用できる。高周波出力は 300W の一定値を用いたが、それら周波数での超音波出力は測定していない。したがって、異なる周波数に対して得られた実験結果は、厳密には、周波数依存性を示すものではない。

試料塗料粉体の摩擦帶電電荷の測定は吸引式 Q/M メータ (Trek 製, Model 210H) を用い、その使用法に従い、塗料粉体とキャリヤの混合試料を $200 - 300 \text{ mg}$ 採取して塗料の電荷量と質量を測定した。このような測定を、毎回新しい塗料とキャリヤで同じ摩擦条件で 3 回行い、それらの結果を平均して試料塗料の Q/M とした。なお、3 回の測定の偏差は最大 $\pm 2 \mu\text{C/g}$ 程度であった。

3. 実験結果と考察

3.1 予備実験

回転容器摩擦帶電に影響を与える因子には、塗料とキャリヤの混合比、塗料・キャリヤ混合物の摩擦容器への仕込み量、摩擦容器回転速度、摩擦時間などがある。また、超音波照射摩擦帶電に対しては、さらに、超音波の周波数、超音波出力が付け加わる。本研究では、前述したように超音波出力は測定していない。摩擦帶電電荷量はこれら多くの因子に依存するが、多くの粉体摩擦実験では、単位質量あたりの電荷量 Q/M を摩擦時間の関数としてとらえている。したがって、摩擦帶電に影響をもつ他の因子はパラメーターとして扱っている。パラメーターとして扱う全ての因子に対して、それらの値をいろいろ変えて行なうことは膨大な実験量となる。これを防ぐために、いくつかのパラメーターの値はある代表値で固定する必要がある。そこでまず、パラメーターの代表値を選ぶために予備的実験を行った。

3.1.1 摩擦容器への試料混合物仕込み量

摩擦容器に充填する塗料・キャリヤ混合物の量を決めるために、摩擦容器への仕込み量と摩擦帶電電荷量の関係を、容器回転速度：60 rpm、摩擦時間：5分、塗料とキャリヤの混合質量比（P/C）：1/10, 1/30, 1/50 の条件で塗料 A を用いて調べた結果を図 2 に示す。この結果

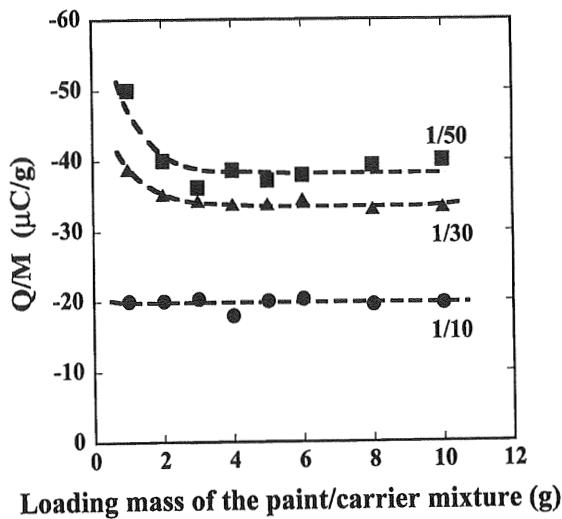


図 2 Q/M の塗料/キャリヤ混合物仕込み量依存性

塗料/キャリヤ混合比(P/C)：図中に提示

Fig.2 Dependence of Q/M on the loading mass of the paint/carrier mixture to the charging cell.

Mixing ratio of paint/carrier (P/C) : presented in the figure.

果から、キャリヤ消費量を少なくする目的で、摩擦容器への仕込み量は 2g とした。なお、2g 程度の仕込み量はキャリヤとトナーなど高分子粉体との摩擦帶電実験ではしばしば採用されている量である^{5, 6)}。

3.1.2 塗料/キャリヤ混合比

容器への仕込み量：2g、容器回転速度：60 rpm、摩擦時間：5 分の条件で塗料 A を用いて、摩擦帶電電荷量と塗料・キャリヤ混合比の関係を調べた。結果を図 3 に示す。図 3 の結果を参考にして、以後の実験では混合比を、1/10, 1/30, 1/50 の 3 通りを選んだ。

3.1.3 摩擦容器回転速度

塗料 A および塗料 B に対して、仕込み量：2g、塗料/キャリヤ混合比：1/10, 1/30, 1/50、摩擦時間：10 分の条件で、摩擦帶電電荷量と容器回転速度の関係を調べた。結果を図 4 に示す。図 4 の結果からは、実験に使用した塗料とキャリヤの組み合わせでは、塗料 A は負帯電、塗料 B は正帯電することがわかった。また、同じ摩擦時間では塗料 A の方が塗料 B よりも帯電しやすい（帯電量が多い）ことがわかった。この実験結果から、以後の実験

では摩擦容器回転速度は 60 rpm とした。

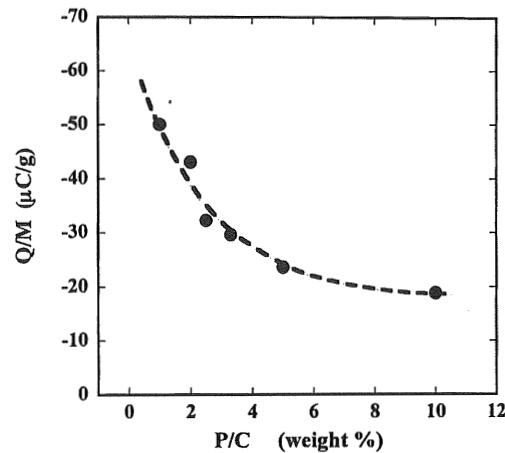


図 3 塗料 A に対する Q/M の塗料/キャリヤ混合比 (P/C) 依存性

Fig.3 Paint/carrier mixing ratio (P/C) dependence of Q/M for the paint A.

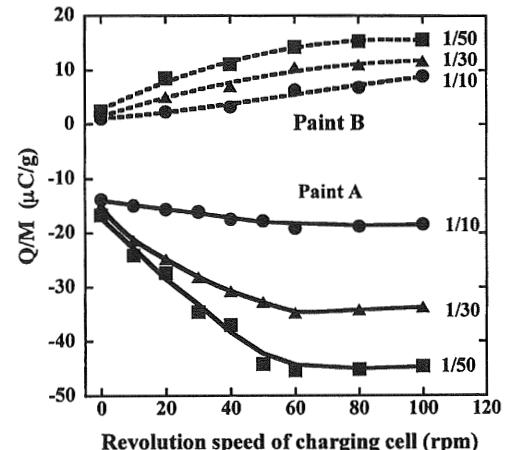


図 4 Q/M の摩擦容器回転速度依存性
塗料/キャリヤ混合比 P/C: 図中に提示

Fig.4 Dependence of Q/M on the revolution speed of the charging cell. Mixing ratio of paint/carrier P/C: presented in the figure.

3.2 回転容器摩擦帶電と超音波照射摩擦帶電の比較

3.2.1 塗料 A の場合

塗料 A に対して、仕込み量：2g、容器回転速度：60 rpm の一定条件の下で、摩擦帶電電荷量を摩擦時間の関数として調べた。回転容器摩擦帶電と 28KHz の超音波照射摩擦帶電に対する結果を図 5 に示す。両帶電法による結果を比べてみると、両者の帶電曲線は摩擦時間の短い領域を除いてほとんど差がなく、いずれも 4~5 分のうちに帶電電荷量は塗料・キャリヤ混合比できまる一定値に収束して、超音波照射の効果は顕著ではなかった。そこで、超音波照射の効果がわずかにみられる、摩擦時間の短い

領域をさらに詳しく調べた。その結果を図6に示す。図6より、超音波照射をすると、帯電飽和値には影響しないが、帯電の立ち上がり速度が増していることがわかる。

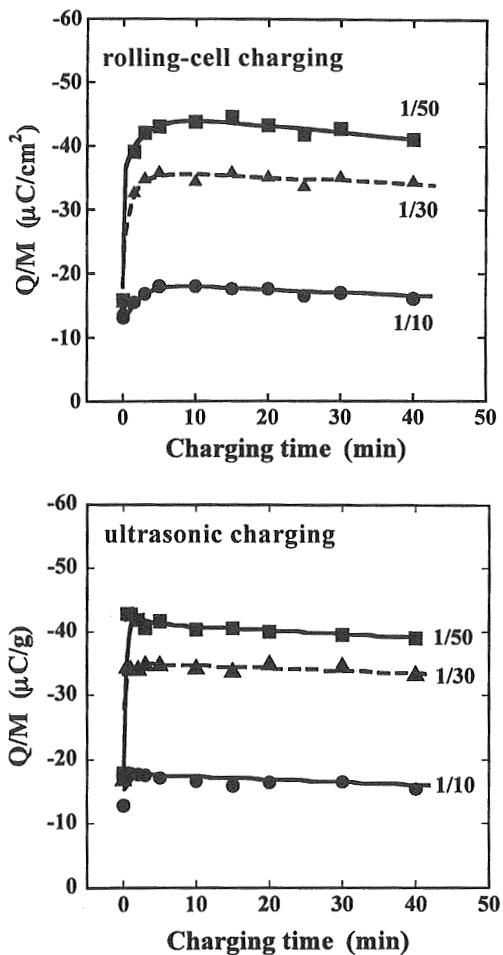


図5 塗料Aに対するQ/Mの帯電法依存性
塗料/キャリヤ混合比(P/C): 図中に提示
Fig.5 Charging method dependence of Q/M for the paint A. Mixing ratio of paint/carrier (P/C) : presented in the figure.

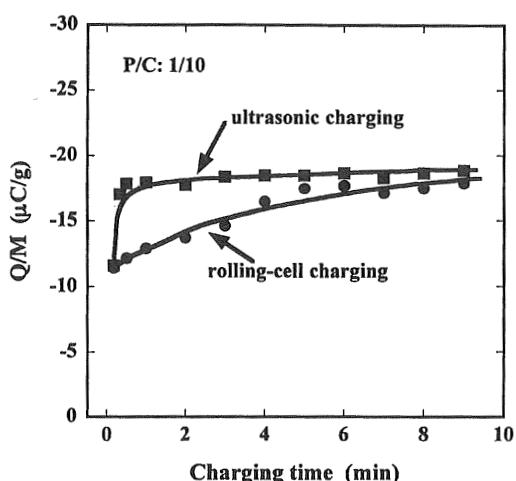


図6 塗料Aの摩擦帶電曲線初期立ち上がり部分
Fig.6 Initial part of tribocharging curves for the paint A.

3.2.2 塗料Bの場合

図4からわかるように、塗料Bは塗料Aより摩擦帶電しにくい。したがって、超音波照射の効果を検証するにはより適した系である。そこで、塗料Bを用いて、摩擦容器への仕込量: 2g, 容器回転速度: 60 rpm, 照射超音波周波数: 45 KHz の実験条件で、回転容器摩擦帶電と超音波照射摩擦帶電を行った。その結果を図7に示す。

図7よりわかるように、塗料Bは帯電の立ち上がり速

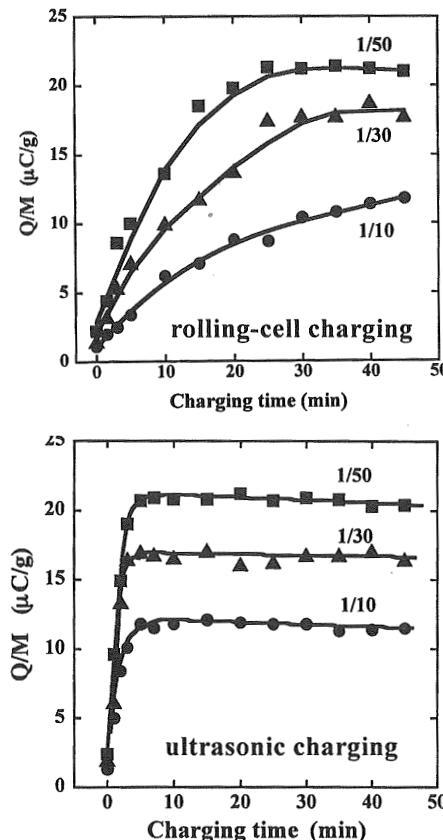


図7 塗料Bに対するQ/Mの帯電法依存性
塗料/キャリヤ混合比(P/M): 図中に提示
Fig.7 Charging method dependence of Q/M for the paint B. Mixing ratio of paint/carrier (P/M) : presented in the figure.

度が塗料Aのものと比べて非常に遅い。塗料/キャリヤ混合比が1/10の場合、40分以上かかるても飽和していないように見える。一方、超音波照射を併用すると、帯電時間5分以内で帯電量が飽和している。しかし、帯電飽和量は、回転容器摩擦帶電と超音波照射摩擦帶電ではほとんど同じ程度である。超音波照射は単に単位時間あたりの接触・摩擦点数を増すだけで、塗料やキャリヤの電子状態には影響を与えるものではないので、超音波照射が帯電速度を増したが、帯電飽和量には影響を与えたなかったという実験結果は当然のことである。

図8に超音波の周波数を変えた場合の超音波照射摩擦の

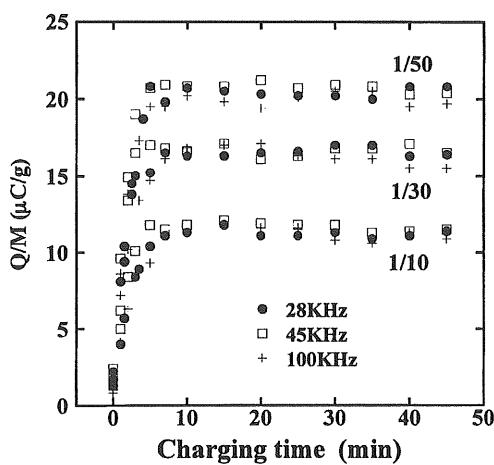


図 8 塗料 B に対する Q/M の超音波周波数依存性
塗料/キャリヤ混合比(P/M)：図中に提示
Fig.8 Ultrasound-frequency dependence of Q/M for the paint B. Mixing ratio of paint/carrier (P/C) : presented in the figure.

結果を示す。前述したように、超音波発信器の高周波出力は一定であったが、発振超音波の出力は測定していないので、超音波出力一定のもとでの周波数依存性を示すものではない。図 8 の結果からは、28, 45, 100 KHz の周波数では、超音波照射摩擦帶電量に対して顕著な周波数依存性はないようである。

3.4 飽和帶電量に対する考察

本実験で使用した塗料 A, 塗料 B, キャリヤに対する摩擦帶電では、塗料 A が負に、塗料 B が正にそれぞれ帶電するから、これら 3 つの物質の帶電列は、+側から、塗料 B, キャリヤ, 塗料 A である。また、それら塗料とキャリヤの組み合わせでの charge-to-mass ratio, Q/M は、帶電が平衡に達した状態では、帶電方法の違いにはよら

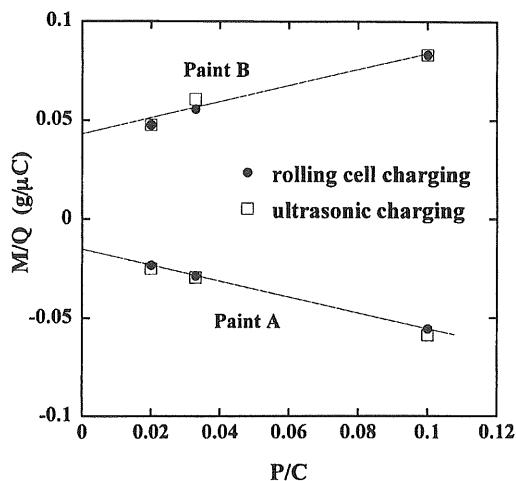


図 9 M/Q と P/C の関係
Fig.9 Relation between M/Q and P/C.

ず、塗料とキャリヤの混合比 P/C に依存する一定値に収束した。図 9 に Q/M の逆数と P/C の関係を示す。粉体塗料 A および B に対するこれらの関係は、いずれも、直線となり、

$$M/Q = \alpha(P/C) + \beta \quad (1)$$

の関係が成り立つことがわかる。塗料 A および B に対する α および β を、それぞれ、 α_A , α_B , β_A , β_B とするとき、それらの値は図 9 から次のように求められた。なお、P/C は無次元量であるから、 α および β の単位はいずれも [g/μC] である。

$\alpha_A = -0.404$, $\alpha_B = 0.411$, $\beta_A = -0.015$, $\beta_B = 0.043$
一方、表面準位帶電モデル (surface state charging model⁷⁾ によれば、複写機トナーとキャリヤとの摩擦帶電で、帶電平衡状態に到達したときは、charge-to-mass ratio Q/M の逆数 M/Q と、トナーとキャリヤの質量混合比 T/Q とのあいだには次の直線関係がなりたつことが Anderson により示されている⁸⁾。

$$(M/Q) = -(a_1/(\phi_t - \phi_c))[(a_2/N_t) + 1]r_t\rho_t + (T/C)[(a_2/N_c) + 1]r_c\rho_c \quad (2)$$

ここで、 ϕ , N , r , ρ は、それぞれ、仕事関数、表面状態密度、粒子半径、粒子の密度をあらわし、下付添字 t および c により、トナーおよびキャリヤに対するそれらの物理量を示す。また、 a_1 , a_2 は定数である。

(1), (2)式の比較から、本実験で行われた粉体塗料と複写機用キャリヤとの摩擦帶電に対して、surface state charging model が、すくなくとも、形式的には適用できることがわかった。われわれの実験では、キャリヤは共通であり、2 種類の粉体塗料 A および B を使用しているので、これら 2 種類の粉体塗料に対する前記の物理量、すなわち、仕事関数、表面状態密度、粒子半径、粒子の密度を下付添字 A および B で表すことにする。そうすると、塗料粉体 A および B に対して、それぞれ、(2)式と同形の式が得られる。

$$(M/Q)_A = -(a_1/(\phi_A - \phi_c))[(a_2/N_A) + 1]r_A\rho_A + (P/C)_A[(a_2/N_c) + 1]r_c\rho_c \quad (3)$$

$$(M/Q)_B = -(a_1/(\phi_B - \phi_c))[(a_2/N_B) + 1]r_B\rho_B + (P/C)_B[(a_2/N_c) + 1]r_c\rho_c \quad (4)$$

(1), (3), (4)式から次式が得られる。

$$(\alpha_A/\alpha_B) = \left(\frac{\phi_B - \phi_C}{\phi_A - \phi_C} \right) \quad (5)$$

$$(\beta_A/\beta_B) = \left(\frac{\phi_B - \phi_C}{\phi_A - \phi_C} \right) \cdot \frac{[(a_2/N_A)+1]r_A\rho_A}{[(a_2/N_B)+1]r_B\rho_B} \quad (6)$$

(5), (6)式の左辺は P/C に対する M/Q の実測値と (1) 式を用いて求められ、(5)式からは次の関係が得られる。

$$\left(\frac{\phi_B - \phi_C}{\phi_A - \phi_C} \right) = -0.98 \quad (7)$$

また、(6)式の左辺の値と(7)式の結果を(6)式に代入することにより次式が得られる。

$$\frac{[(a_2/N_A)+1]r_A\rho_A}{[(a_2/N_B)+1]r_B\rho_B} = 0.36 \quad (8)$$

(7)式の関係から、キャリヤおよび塗料の仕事関数の相対値がわかる。すなわち、 ϕ_c は ϕ_B と ϕ_A のほぼ中間の値をとることがわかる。

また、 N_A, N_B が大きく、 $(a_2/N_A) \ll 1, (a_2/N_B) \ll 1$ が成り立つとき、すなわち、high density of states limit が仮定できるときは、(8)式は次のように簡単化され、

$$\frac{r_A\rho_A}{r_B\rho_B} = 0.36 \quad (9)$$

となる。本実験で使用された塗料 A と塗料 B に対しては、 $r_A > r_B$ であり、また、 ρ_A と ρ_B の関係は不明ではあるが、それらはいずれも実用の静電塗装用塗料であるから、それらの密度が著しく異なることはない。したがって、これらを考慮すると、(9)式の関係は成り立たず、high density of states limit は仮定できないことがわかる。

一方、 $(a_2/N_A) \gg 1, (a_2/N_B) \gg 1$ が成り立つ、low density of states limit が仮定できるときは、(8)式は

$$\left(\frac{N_B}{N_A} \right) \frac{r_A\rho_A}{r_B\rho_B} = 0.38 \quad (10)$$

となる。本実験で使用された粉体塗料の詳細は前述したように開示されていないが、塗料 A の密度は塗料 B のものと同じ程度とすると、塗料 B の平均粒径は塗料 A のものより小さいことはわかっているので、少なくとも、塗料 B の表面状態密度は塗料 A のものより小さいことが結論される。すなわち、塗料 B の帶電性は塗料 A と比較して低いという実験結果と整合する。なお、(10)式から明

らかなように、使用した塗料粉体の粒径と密度が既知であれば、塗料の表面状態密度の相対値が求められる。本実験のばあい、塗料 A および B の密度は同程度、塗料 B の平均粒径を $20 \mu\text{m}$ 程度と仮定すると、塗料 B の表面状態密度は塗料 A のものの $1/3$ 程度であることが推定される。

4. 結論

簡単な実験装置を用いて、キャリヤと静電粉体塗装用塗料の摩擦帶電におよぼす超音波照射効果の有無を確かめた結果、次のことが明らかになった。

(1) 超音波照射は、飽和帶電電荷量には影響しないが帶電速度を高め、摩擦帶電効率向上に有効である。

(2) 本実験で用いた超音波周波数の範囲では、超音波照射による帶電速度上昇に及ぼす周波数依存性はみられなかった。

(3) 本実験で行った粉体塗料とキャリヤの摩擦帶電実験では、M/Q と P/C のあいだには直線関係が成り立ち、表面準位帶電モデル ("surface state" charging model) が適用できることがわかった。このモデルを適用して、本実験で使用した粉体塗料およびキャリヤの帶電列上の相対的位置関係が求められた。また、得られた結果を、high density of states limit と low density of states limit の二つのばあいについて検討した結果、本実験で行った摩擦帶電では high density of states limit は適用できないことが判明した。一方、low density of states limit を仮定すると、使用した塗料 A, B の表面状態密度の相対値が推定できることを示した。また、この推定値の結果は、塗料 B の帶電飽和値が塗料 A のものより小さいという実験結果と矛盾しない。

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) 山田晋太郎, 金子富士男, 小又基彰, 竹内学: 粉体工学会誌, **35** (1998) 644
- 4) L.B.Schein: *Electro-Photography and Development Physics, Revised 2nd Edition*, p.85, Laplacian Press, California (1992)
- 5) R.Baur and H.T.Macholdt: *J.Electrostat.*, **30** (1993) 213
- 6) J.H.Anderson; *J.Electrostat.*, **63** (2005) 59
- 7) L.B.Schein: *Electro-Photography and Development Physics, Revised 2nd Edition*, p.83, Laplacian Press, California (1992)
- 8) J.H.Anderson; *J.Electrostat.*, **37** (1996) 197