高分子で被覆したフリット粉末の 作成とそのコロナ帯電特性*

金子富士男** 竹内学*** 長坂秀雄**

Preparation of Frit Powders Coated with Polymer and Their Corona-Charging Properties

by

Fujio KANEKO, Manabu TAKEUCHI and Hideo NAGASAKA

(Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi)

The frit powders coated with methyl methacrylate polymer were prepared by polymerization of monomer. The reaction was carried out under various conditions by adding sulfurous acid solution to the mixed suspensions of methyl methacrylate monomer, powdered frit and water. The relationship between the polymer content in the polymer-coated frit and the reaction condition was studied by thermal analysis. The polymer content was found to be affected by the reaction temperature, the methyl methacrylate monomer to frit ratio, the amount of sulfurous acid and dissolved oxygen in water.

The surface potential decay was measured in the corona-charged polymer-coated frit layers. The corona-charging properties of the powders were found to depend on the reaction condition. The polymer-coated frit prepared under the dissolved oxygen-free condition generally showed a high surface potential and its initial surface potential was as high as that of the methyl methacrylate polymer powder. On the other hand, the initial surface potential of the polymer-coated frit prepared in the oxygen-containing water was about half of the value of methyl methacrylate polymer powder. This may be attributed to the difference in corona-charging properties of the coatings of methyl methacrylate polymer.

(Received Feb. 7, 1979)

キー・ワード：複合粉体，コロナ帯電，メタクリル酸メチル，フリット

1 緒 言

これまで、著者らは無機化合物を高分子で被覆する粉体（以後、複合粉体と記す）の作成を研究し、すでに金属酸化物の水分散液にメタクリル酸メチル（以後 MMA と記す）モノマーを加え、亜硫酸を添加して酸化物表面で重合させ、数種類の酸化物で良好な複合粉体が得られることを示した。また、その粉体のコロナ帯電性は酸化物と PMMA の有機溶剤液とを単に混合、乾燥後、粉碎して得たものより優れていることを見いだした。

プラスチックコーティング²⁾に良く利用されている静電乾式吹付け法（EPS 法）は高分子粉体の帯電性を利用したもので、フリット（ホーロー粉末）の塗装に利用しようとした場合はフリットの吸着水分により、

ほとんど帯電性を示さなくなるため不可能である。本報ではフリットに帯電性をもたせる方法として、フリット粒子を高分子で被覆することを考え、その方法として酸化物-ポリマー複合粉体の作成に用いた同様な方法を用い、フリット-ポリマー複合粉体の作成を試みた。また、得られた複合粉体の帯電性を調べるためコロナ帯電性を測定した。

一方、MMA モノマーの重合は反応温度、亜硫酸の添加量、分散に用いる水の溶存酸素の影響を受けることが予想され、これら反応条件について検討を行った。

2 実 験

2・1 複合粉体の作成

2・1・1 原材料 使用したフリットはホウケイ酸アルカリ系の釉薬で数パーセントのコバルト-マンガン系の青色顔料が含まれている。これを湿式ボール・ミルで平均粒径 $2\mu\text{m}$ に粉碎して使用した。亜硫酸水、MMA モノマーは市販の試薬を用い、特に MMA モ

* 原稿受理 昭和54年2月7日

** 茨城大学工学部 日立市中成沢町

*** 正会員 茨城大学工学部 日立市中成沢町

ノマーは水蒸気蒸留，減圧蒸留により精製して用いた。また，イオン交換水は一度煮沸した後に用いた。

2・1・2 重合操作 重合を行うにはまず 1 l セパラブルフラスコ（内径約 9 cm）に一定量のフリット（50 g），水 700 ml を加えてマグネチックスターラーでかく拌を行う。この段階で重合における溶存酸素の影響を調べるため，室温にてアルゴン，窒素，酸素を約 0.5 l/min，30 分間通した後 MMA モノマーを加え温度調整を行い，亜硫酸水を添加し 2 時間反応を行った。反応終了後デカンテーションにより数回洗浄を行い，吸引ろ過し室温にて乾燥，さらに 70℃ 以下で 12 時間乾燥後デシケーターに保存して試料とした。

2・2 複合粉体中のポリマー量の測定

作成した複合粉体中のポリマー量は熱てんびんを用いて測定した。試料を 600℃ まで加熱し，そのときの重量減少量をポリマー量とした。熱てんびんは島津製作所製マイクロ熱分析装置 TG-20 を使用し，昇温速度は 10℃/min，空気ふん囲気中で行った。試料採取量は約 10 mg を精秤した。

2・3 コロナ帯電特性の測定

複合粉体のコロナ帯電表面電位は振動容量型表面電位計（川口電機製作所，SSVII-30）により測定した。試料は直径 50 mm，厚さ 1.5 mm の円型容器に充てんし，+6 kV を印加したコロナワイヤーの下を通過させ帯電を行い，ただちに振動電極下に移動して表面電位の減衰を測定した。測定条件は恒温恒湿器により温度 25℃ とし，湿度を変化させた。また測定は低湿度より開始し，高湿度へと行った。

3 実験結果

3・1 反応条件による複合粉体中のポリマー含有量

3・1・1 モノマー添加量による影響

MMA モノマーの添加量をフリットに対し 0.1～1.0 倍まで変化させた場合に得られた複合粉体中のポリマー含有量を比較したもので，その結果を Fig. 1 に示した。窒素で溶存酸素を除去した後に重合を行った場合，モノマー量 0.4 倍まで添加量に伴ってポリマー含有量も増加し，0.4～0.8 倍の間では変化は少く，1.0 倍でさらに増加した。イオン交換水を一度煮沸しただけで，わずかに酸素を含む場合は 0.4 倍までモノマー添加量の増加に伴ってポリマー含有量も増加したが，それ以上の添加量ではポリマー含有量は減少した。また，各モノマー添加量において窒素で溶存酸素を除去して重合を行った方がポリマー含有量が高く，酸素の影響が認められた。

3・1・2 反応温度による影響 Fig. 2 はモノマー添加量をフリットの 0.4 倍としたときの反応温度によるポリマー含有量を示した。反応温度の低い場合（5℃）は重合反応は進まず，熱てんびんによるポリマ

Reaction condition, H_2SO_3 : $12.64 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ frit, 80℃, 2 hr

Fig. 1. Effect of MMA monomer to frit ratio on polymer content for polymer-coated frit prepared in boiled water and the water degassed with nitrogen.

Reaction condition, MMA/Frit: 0.4, H_2SO_3 : $12.64 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ frit, 2 hr

Fig. 2. Effect of the reaction temperature on polymer content for polymer-coated frit prepared in boiled water and the water degassed with nitrogen.

ー量の測定における重量減少はわずかであった。しかし，赤外分光分析によるポリマーを測定した結果では（KBr 錠剤法）窒素により酸素を除去した後に重合を行った場合にポリマーが検出され，イオン交換水を一度煮沸しただけで酸素を含む場合は検出されなかった。反応温度は 25～30℃ で重合はほぼ飽和状態に達し 60℃ まではほぼ一定である。窒素により酸素を除去した場合はさらに 80℃ まで一定である。しかし，95℃ ではないずれもポリマー含有量は著しく低下した。

3・1・3 亜硫酸添加量による影響 フリットの分散液にアルゴン，窒素，酸素を通した後に重合を行っ

た場合の亜硫酸の添加量によるポリマー含有量をFig. 3に示した。アルゴン置換と窒素置換の特性は類似しており、亜硫酸量 $6.32 \times 10^{-5} \text{mol/g} \cdot \text{frit}$ 以上でポリマー含有量はわずかに増加しているがほぼ飽和状態といえる。これに対し、酸素を通した場合は亜硫酸量 $3.16 \times 10^{-5} \sim 18.96 \times 10^{-5} \text{mol/g} \cdot \text{frit}$ まで重合は酸素により抑制され、ポリマー含有量は低い。しかし、

Reaction condition, MMA/Frit: 0.4, 80°C, 2 hr

Fig. 3. Effect of additional quantity of H_2SO_3 on polymer content for polymer-coated frit prepared in boiled water and in the water bubbled with oxygen, nitrogen and argon.

$25.28 \times 10^{-5} \text{mol/g} \cdot \text{frit}$ では著しく増加し49.0%に達した。また、煮沸しただけの分散水を用いた場合は亜硫酸添加量の増加に伴ってポリマー含有量も増加した。これは溶存酸素がモノマーの重合に大きな影響を与えることを示している。酸素が除去された系での重合では比較的少い亜硫酸で重合は飽和に達する。しかし、酸素を含む系では少い亜硫酸では酸素により重合は抑制されるが多量の亜硫酸を加えた場合は重合を促進することが認められ、山口らの結果と一致した。

3・2 複合粉体の粒度分布

Table I に得られた複合粉体の粒度分布を示した。測定法は標準フレイによるふるい分け法を用いた。アルゴン、窒素を通した後に得た複合粉体は互いに類似の分布を示していることがわかる。また、双方とも粒径 0.15 mm 以上に粒子が集中しており、それ以下の粒径のものはほとんど存在しない。亜硫酸量 $3.16 \times 10^{-5} \text{mol/g} \cdot \text{frit}$ においては細い粒径の粉体も含まれている。これに対し、溶存酸素を含む分散水で重合させた場合は全体としてアルゴン、窒素を通した場合より細い粉体が含まれてることがわかる。また、一般にフリットとポリマーの複合化が進み、ポリマー含有量が高くなると粉体の粒径の大きいものが増加した。(Table I のポリマー含有量は Fig.3 に対応する。)

3・3 複合粉体の顕微鏡観察

Fig.4 は使用したフリットと作成した複合粉体の顕微鏡写真を示した。フリットの顕微鏡写真では各粒子の輪かくが鮮明に見え、粒子表面には付着物が見られ

Table I. Variation of particle size distribution with reaction condition (wt%).

Mesh	Particle size (mm)	Bubbled gas: Ar					Bubbled gas: N ₂				
		H ₂ SO ₃ (×10 ⁻⁵ mol/g·frit)					H ₂ SO ₃ (×10 ⁻⁵ mol/g·frit)				
		3.16	6.32	12.64	18.96	25.28	3.16	6.32	12.64	18.96	25.28
60	~0.250	43.8	76.0	70.9	71.1	69.8	63.4	66.4	67.3	62.5	71.2
100	0.250~0.149	33.0	21.2	25.8	26.2	27.9	29.1	29.8	27.4	33.5	25.4
115	0.149~0.125	6.1	2.8	3.3	2.7	2.3	5.6	3.8	5.3	3.9	3.4
150	0.125~0.105	8.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.1	0.0
170	0.105~0.088	4.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.088~	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0

Mesh	Particle size (mm)	Bubbled gas: O ₂					Boiled water				
		H ₂ SO ₃ (×10 ⁻⁵ mol/g·frit)					H ₂ SO ₃ (×10 ⁻⁵ mol/g·frit)				
		3.16	6.32	12.64	18.96	25.28	3.16	6.32	12.64	18.96	25.28
60	~0.250	10.2	7.2	6.7	12.7	29.2	6.2	23.5	34.5	30.9	37.2
100	0.250~0.149	22.2	15.3	19.6	31.3	43.6	23.7	19.7	41.3	23.7	48.7
115	0.149~0.125	12.6	17.1	12.1	31.4	16.8	47.1	45.7	19.4	31.8	13.0
150	0.125~0.105	10.0	26.8	7.0	17.7	8.7	14.7	7.8	3.2	10.8	0.5
170	0.105~0.088	8.7	28.6	22.5	5.8	1.7	4.5	2.8	1.0	2.1	0.5
	0.088~	37.0	5.0	32.1	1.1	0.0	3.8	0.5	0.6	0.7	0.1

Reaction condition, MMA/Frit: 0.4, 80°C, 2 hr

Reaction condition, MMA/Frit: 0.4, H_2SO_3 : $25.28 \times 10^{-5} \text{ mol/g} \cdot \text{frit}$, boiled water, 80°C , 2 hr

Fig. 4. Microphotographs of the polymer-coated frit and frit.

ない。これに対し複合粉体では、粒子の輪かくが鮮明に見えず、フリット表面をポリマーが覆っていることがわかった。また、大きな粒子の複合粉体は、これら被覆された粒子が多数集合して形成されているものと思われる。Fig. 4 に示した複合粉体は分散水を一度煮沸した後に反応を行わせた場合であるが、アルゴン、窒素、酸素、を通した後に反応を行わせた場合も同様な結果であった。

3・4 複合粉体のコロナ帯電特性

3・4・1 表面電位の減衰特性 コロナワイヤーの印加電圧を $+6 \text{ kV}$ とした場合の各相対湿度における試料粉体層の表面電位の減衰特性を Fig. 5~7 に示した。Fig. 5 はアルゴンを通した後に重合を行った試料の結果を示した。初期表面電位は 3000 V と PMMA 粉体に近い電位を示した。しかし、PMMA の表面電位はほとんど減衰しないのに対し、この複合粉体ではかなりの減衰を示した。また窒素を通した後に得た試料も Fig. 5 のアルゴンを通した後に得た試料とほぼ

Reaction condition, MMA/Frit: 0.4, H_2SO_3 : $25.28 \times 10^{-5} \text{ mol/g} \cdot \text{frit}$, 80°C , 2 hr

Fig. 5. Decay curves of surface potential at various relative humidity for polymer-coated frit prepared in the water degassed with argon.

同じ特性を示した。Fig. 6 はイオン交換水を一度煮沸しただけで重合を行った試料の特性を示した。ポリマー含有量はアルゴン、窒素を通した後に得た試料とかなり近いものであるが初期表面電位は 1600 V と PMMA の $1/2$ 程度であった。Fig. 7 は酸素を通した後に得た複合粉体の特性を示したものでポリマー含有

Reaction condition, MMA/Frit: 0.6, H_2SO_3 : $25.28 \times 10^{-5} \text{ mol/g} \cdot \text{frit}$, 80°C , 2 hr

Fig. 6. Decay curves of surface potential at various relative humidity for polymer-coated frit prepared in boiled water.

Reaction condition, MMA/Frit: 0.4, H_2SO_3 : $25.28 \times 10^{-5} \text{ mol/g} \cdot \text{frit}$, 80°C , 2 hr

Fig. 7. Decay curves of surface potential at various relative humidity for polymer-coated frit prepared in the water bubbled with oxygen.

Reaction condition, MMA/Frit: 0.4, H₂SO₃:
25.28 × 10⁻⁵ mol/g-frit, 80°C, 2 hr
Polymer content, (Ar): 23.7%, (N₂): 30.7
%, (O₂): 49.0%, (boiled water): 38.0%

Fig. 8. Relationship between surface potential and relative humidity for MMA polymer powder and polymer-coated frit prepared in boiled water and the water degassed with nitrogen.

量49.0%と最も高い試料であったが初期表面電位は1587 Vと低かった。また、各試料とも相対湿度の増加に伴い全体に表面電位が低下している。Fig. 8は相対湿度に対する表面電位をコロナ帯電後、10分間減衰したときの値で示した。PMMA粉体の表面電位が最も高く、ついでアルゴン、窒素を通した後に作成した試料で、双方の特性も良く似ている。酸素を通し、あるいは煮沸のみで酸素を含む系で作成した試料の表面電位はさらに低下した。また、双方の特性は良く似ている。このように酸素を含む分散水と含まない分散水で作成した試料により帯電性に大きな相違が認められた。

3・4・2 反応条件と表面電位 Fig. 9, 10は反応条件に対するコロナ帯電表面電位をコロナ帯電後、10分間減衰したときの値で示した。Fig. 9は反応温度に対する表面電位を示した。ポリマー含有量はFig. 2に対応している。窒素を通した後に作成した試料の表面電位は煮沸しただけの分散水で作成した試料の表面電位より著しく高い。Fig. 10は亜硫酸の添加量に伴う表面電位を示した。ポリマー含有量はFig. 3に対応する。アルゴン、窒素を通した後に作成した試料はいずれも良い帯電性を示すことがわかる。しかし、酸素を通し、あるいは煮沸のみで作成した試料は低い帯電性を示した。特に酸素を通した後に作成した試料で、亜硫酸25.28 × 10⁻⁵ mol/g-fritのものはポリマー含有量が49.0%と最も高いにもかかわらず表面電位は低か

Measurement condition (25°C RH 30%)
Reaction condition, MMA/Frit: 0.4, H₂SO₃:
12.64 × 10⁻⁵ mol/g-frit, 2 hr

Fig. 9. Relationship between surface potential and reaction temperature for polymer-coated frit prepared in boiled water and in the water degassed with nitrogen.

Reaction condition, MMA/Frit: 0.4, 80°C, 2 hr

Fig. 10. Relationship between surface potential and additional quantity of H₂SO₃ for polymer-coated frit prepared in boiled water and in the water bubbled with oxygen, nitrogen and argon.

った。

4 考 察

本法によるフリット-PMMA複合粉体の作成では、反応系にフリットを加えなかった場合、MMAモノマーの重合が認められなく、フリットの存在で亜硫酸と作用してフリットの表面で重合が開始されるものと考えられる。一般に反応の進行に伴い分散液の粘性は高くなるが、粘土状になることはなかった。

また、反応の過程において完全にフリットより遊離したポリマーは洗浄のとき分散液の上部に浮上し、複合粉体は沈殿して分離される。さらに、生成した複合粉体はろ過乾燥すると固り状態となるが簡単にほぐれ

流動性のよい粉体が得られる。

複合粉体中のポリマー含有量は反応温度、亜硫酸量、モノマー添加量の影響を大きく受ける。反応温度は25℃位でほぼ飽和状態に達し、60℃以下の反応で充分であると結論できる。また、亜硫酸の添加量によるポリマー含有量は分散水の溶存酸素の量に伴って大きく異なり、アルゴン、窒素を通した後に作成した場合は亜硫酸 $6.32 \times 10^{-5} \text{mol/g} \cdot \text{frit}$ で飽和状態となり、酸素を含む分散水での反応より著しく少い亜硫酸で充分であった。しかし、酸素を含む反応系で亜硫酸量をかなり増加した場合に限りポリマー含有量の高い粉体が得られた。

反応条件に伴うコロナ帯電性は、複合粉体のポリマー含有量よりも酸素の存在する反応系で生成したか、あるいは存在しない反応系で生成したかにより大きく異なる。アルゴン、窒素で酸素を除去した反応系で生成した複合粉体は非常に良好な帯電性を示し、初期表面電位はPMMA粉体に近いものであった。これに対し、酸素を含む反応系で生成した粉体の帯電性は一般に低かった。この理由として生成したポリマーの重合度、末端基およびその数、さらに反応条件によるフリットをポリマーが被覆している状態の違いが考えられる。反応条件によるポリマーのコロナ帯電性を調べるため、窒素および酸素を通した後に生成した試料からソックスレー抽出器を用い、クロロホルムでポリマーを抽出した。ついで溶剤を揮発させポリマーの薄い膜を作成し、そのコロナ帯電性を測定した結果、双方の帯電性に相違は認められなかった。

一般に酸素の存在下でのモノマーの重合は低重合度⁵⁾⁶⁾のポリマーが得られることが知られている。そこで、重合度のコロナ帯電性に及ぼす影響を調べるため、重

合度、2 000、4 000、7 000 の PMMA 粉体のコロナ帯電性を測定した結果、それらに相違は認められなかった。これらのことより反応条件によるポリマー自体のコロナ帯電性の違いは考えられない。複合粉体で最も重要なことはポリマーの被覆状態であり、複合粉体の全表面積に占めるポリマー表面積の割合もコロナ帯電性に大きく影響を与えると予想され被覆状態の観測は今後の課題としたい。

5 結 言

コバルト-マンガン系の青色顔料を含むホウケイ酸アルカリ系のフリットの水分散液に MMA モノマーを加え、さらに亜硫酸を添加することにより良好なフリット-PMMA 複合粉体を得ることができた。複合粉体のポリマー含有量には反応温度、モノマー添加量、さらに溶存酸素量と亜硫酸量が相互に作用して影響を与える。一方、コロナ帯電性についてはポリマー含有量の影響も認められるが、生成過程における酸素の存在の影響が大きく、各ポリマー含有量においてアルゴン、窒素等で酸素を除去した後に生成した複合粉体の方が優れた帯電性をもつことが明らかとなった。

(昭和53年11月7日 第16回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 金子富士男, 竹内 学, 長坂秀雄, 材料, **27**, 638(1978).
- 2) 長坂秀雄, “粉末塗装”, p. 63 (1968) 日刊工業新聞社
- 3) 竹内 学, 金子富士男, 長坂秀雄, 材料, **24**, 613(1975).
- 4) 山口 格, 田中弘文, 小野堯之, 遠藤道雄, 伊藤 博, 板橋 修, 高分子論文集, **32**, 120 (1975).
- 5) 山口 格, 田中弘文, 小野堯之, 板橋 修, 伊藤 博, 高分子論文集, **32**, 126 (1975).
- 6) 山崎信助, 浜島求女, 田辺清郷, 高分子化学, **23**, 35 (1966).