(1) 混合時間および偏差を最小にするような最適回転速度は一般的に充てん量に依存する。

(2) 比較的流動性のある粒子の混合では粒径比および粒子1個の質量比が小さいほど良い混合状態が得られる。

(3) 粒子相互間の摩擦力の大きい系(ポリエチレンペレット-粟)は大きい回転数を必要とし、最小偏差値も大きい。また、上記(2)も適用できない。

(4) 本報告で比較した範囲内では、大形の方が良い混合状態が得られた。

(5) 最適回転速度におけるフルード数は1.3~1.9×

10^{-2} となり、従来V形混合機に与えられていた値7.6~ 10×10^{-3} よりも多小大きめの値となった。小形のV形混合機の実験結果と比較して、装置が大きいと最適フルード数も大きくなると推察された。

(6) かく拌翼を取り付けることによって混合を促進することができるが、今後いっそう幅広い検討が必要である。

(謝辞)

本実験の御指導をいただきました静岡大学の狩野武先生と、実験装置について御援助いただきました徳寿工作所命尾寿一会长に謝意を表わします。

引用文献

- 1) Sawahata, Y.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 30, 1140(1966)
- 2) Sawahata, Y.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 31, 1212(1967)
- 3) Sawahata, Y.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 33, 195(1969)
- 4) Yano, T., I. Kanise and K. Tanaka: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, 20, 156(1956)
- 5) Yano, T. and T. Terashita: *J. Res. Assoc. Powder Tech.*, 11, 392(1974)
- 6) Meio, A.: *J. Res. Assoc. Powder Tech.*, 5, 986(1968)
- 7) Williams, J.C. and M.I. Khan: *Chemical Engineer*, Jan., 19(1973)
- 8) Patterson-Kelly Co. Catalog: "Chem Eng Catalogue" (1953—54) Reinhold Publishing Co.
- 9) Oyama, Y. and K. Endoh: "Kotai no Kongo" Zoku-Shin-Kagakukogaku-Koza 15, p.55(1960)
- 10) Yano, T. and I. Kanise: *Funtai no Kongo in "Funtai Riron to Oyo"*. p.498(1962)

参考資料

常温、常圧下におけるプラズマ発生方法を利用した プラクティブラインによる粉粒体の活性化処理

Plasma Activation Treatment of Powder by "PLACTIVELINE"

斎藤 俊行*
Toshiyuki SAITO

渡辺 金之助* 小石 真純**
Kinnosuke WATANABE Masumi KOISHI

1. はじめに

固体表面を化学反応あるいは物理的処理により活性化させて、親水性、親媒性あるいは易分散性を高めるなど、表面の性質をより合目的に改善する手段として種々の表面改質技術がある。ここに紹介する『プラクティブ

ライン』による手法は、大気中で交流高電圧印加によって生じる部分破壊(コロナ放電)の際に生成される沿面ストリーマを用いて豊富なプラズマ源を面状に生成させ、これらを種々の固体表面に照射することによって、活性化処理を行うものである。この手段は、現在、さかんに研究報告がなされ、大いに発展が期待されるグロー放電を用いた低温プラズマ処理¹⁾に比べ、困難とされていた粉粒体表面の改質処理に対し、高速処理や量産化が可能で工業用として十分期待できるものである。これは低温プラズマ処理法が、真空中に近い環境下でのグロー放電に

昭和58年10月27日受付

*三協電業(株) (〒164 東京都中野区本町1-14-13 成子ビル)

TEL 03-372-8911

**東京理科大学薬学部 (〒162 東京都新宿区市ヶ谷船河原町12)

TEL 03-268-3045

図1 プラクティブラインプラズマ発生電極、イオン電流密度測定概略図

よって生成されるプラズマ源を用いるのに対し、プラクティブラインでは、大気中であっても、豊富なプラズマ源を生成できる点に起因している^{2,3)}。

本報告は、このプラクティブラインによる活性化手段を紹介すると共に、その種々の効果を述べ、さらに、こうした表面改質活性化の進展程度を把握する方法として開発した表面改質度測定装置『アクティテスタ』について報告する。

2. プラクティブラインの原理および構造^{2,3,6)}

図1の下部は、大気中でプラズマ源を生成させるための電極構成の一例を示す。ストリップ状や線状の曲率半径の著しく小さい励起電極と平板状の対向電極を誘電体を介して設置し、両者電極間に交流高電圧を印加する構造からなる。印加電圧の上昇とともに励起電極先端部で部分的な気体の絶縁破壊が生じ、同時に誘電体表面に沿面ストリーマがステップ状に進展して、誘電体表面にプラズマが生成される。その励起状態では、大気中であれば紫色によく発光し、それを拡大して観測すると、細かく長く伸びたストリーマの無数の集合であることが観察される。励起電極幅をさらに著しく狭く取ることによって、プラズマ有効面積が高まり、ほぼ面状プラズマ源のような状態になった。プラズマの内部は豊富な電子と正イオンからなるが、電子は電界に引かれて外部空間に現われ、気体中では、電子付着性をもったガス分子(O_2 , H_2O)などにトラップされて負イオンとなると考えられる。

3. イオン電流供給能力⁴⁾

図1上部は、励起電極と上部に設置した主電界形成用平板電極間に直流電圧を印加し、空間に電界を形成させて、プラズマ源から単極性イオン電流を引き出し、そのイオン電流を主電界形成電極内に設置したプローブによって測定する構成の概略を示す。図2にプラズマ発生電極構成が最適とされる場合のイオン電流密度 J と空間電界強度 E との関係の測定結果を示す。電流密度はコロナ放電によって通常得られる電流密度よりも一桁高く、さ

図2 イオン電流密度測定結果

図3 プラクティブライン ACB 型の構造

らに J は E の上昇と共に増加するが、やがてその上昇率は鈍化し飽和傾向に至る。同電圧では高周波数の方が高い傾向があるが、飽和電流値は数 $\mu A/cm^2$ のオーダーで、概算される励起電極面上の $1 cm^2$ 当り1秒間に発生する抽出可能なイオン密度は約 10^{11} [個/ $cm^2 sec$]となり、それは活性化処理の量産性や高速処理の可能性を裏付けるに十分なイオン電流供給能力であると考えられる。

4. プラズマ照射方法

図3は、数十～数百gの粉粒体活性化処理を対象とし、実用化されているパッチ式プラクティブラインの構

表1 未処理試料との比較結果

No.	試料名 (A = 平均粒径)	実験方法	処理時間	結果評価	観 測 備 考 (写真参照)
1	ナイロン12球 ($A=5\mu\text{m}$)	図3	$t=1\sim2$ 分	●●●●●	水に分散した際、親水性を示し分散した。
2	カーボンブラック#40 ($A=0.01\mu\text{m}$)	図4	$t=3\sim4$ 分	●●	水に分散し、試験管を振ったところ、処理した方は細かく分散しているのが判明した。
3	炭酸カルシウム ($A=0.3\mu\text{m}$)	図3	$t=1\sim2$ 分	●●	水に分散し、試験管を振ったところ、細かく分散した。エタノール水溶液中では●●●程度であった。
4	黄銅粉 ($A=100\mu\text{m}$)	図4	$t=3\sim4$ 分	●●●●●	水に分散し、試験管を振ったところ著しい親水性を示した。
5	四弗化エチレン ($A=10\sim30\mu\text{m}$)	図3	$t=12$ 分	●●●●●	試験管を強く振ったところ水に分散し、親水性を示した。
6	ポリエチレン粒子 ($A=10\sim50\mu\text{m}$)	図3	$t=1$ 分	●●●●●	水に分散し試験管を振った後、分散がよいので沈降速が大きい。

A：励起電極，B：対向電極，C：誘電体板

図4 イオン照射方法概略図

成の概略を示す。試料を入れる処理カップと、処理の均一性を高めるため、これを回転させるテーブルから構成されており、処理カップ内壁は誘電体で覆われ、さらに対向電極が処理カップ内壁、誘電体の底部の裏面に密着して絶縁モールド層内部に設置されている。励起電極は固定支持棒を支点として円弧移動可能なバーによって、処理する試料を攪拌しながら誘電体表面間に強力なプラズマ領域を形成する。本装置では励起電極自身が移動し、粉粒体攪拌機能を備えているところに特長がある。

また、カーボンブラックや金属粉粒体のような酸化しやす・導電性の高いものについては、図4に示すように、上部にプラズマ源を設置し、下部に試料を供給さらに均一にイオン照射が行なえるよう金網板を左右に移動させて攪拌させ処理した。

5. 処理結果

表1に未処理の粉粒体試料を精製水の入った試験管に入れ、プラズマ処理した同試料との親水性、分散性、凝集性を観察した結果を示す。表中、結果評価の「●」の

(a) カーボンブラック (b) 黄銅粉 (c) 炭酸カルシウム

図5 処理結果写真

図6 ナイロン12球による処理時間の違いによる比較

数は効果の程度を表わす。図5は、その結果の様子を示す。いずれも表1の観測備考に示すとおり、未処理に比べ著しい親水性の向上が明らかに観察されている。また、図6に示す写真は図3の方法および、同条件でナイロン12球を処理したときの処理時間と処理効果を示す写真である。処理効果は処理時間数秒から現われ、1～2分で良好な易分散性を示す。有効な処理効果が観察される最小処理時間「 t_s 」は、ポリエチレン、ナイロン12球、テレフタル酸試料についてはいずれもほぼ1～2分以内であり、四フッ化エチレン粉粒体では15分程度で

あった。これらの処理時間は、グロー放電を用いた低温プラズマ処理では、同様な効果を得るのに数時間を要するのに対しきわめて短い。

6. 考 察

上記の各種プラクティブラインによる実証例は、いずれも大気中で行ったものの処理効果の一部を示したが、(1)親水性の向上、(2)親液性の向上、(3)付着、接着性の向上、(4)易分散性の向上、(5)物性表面の異質物の除去、(6)エッチング効果、など著しい効果が生じることが判明した。これらの現象論については、表面状態の分析などによる追求が必要であるが、ここでは推定される諸反応を簡単に述べるにとどめる。化学的变化としては、ごくわずかな電子と大気中の分子との衝突によって生じた活性種によって、粉子表面層で、OH 基などの化学結合の組み換えが行われ、重合や架橋が進展するものと考えられる。ナイロン12球、ポリエチレン、四フッ化エチレンについては、これに起因するものと思われる。またカーボンブラックについては、ファーンズブラックであるため、製造中に残存する微量の油状物質が表面に付着しており、プラズマ照射によって油膜が熱分解や酸化、または除去作用などが働き、コロイダルカーボンになることにより、また、黄銅粉については、ステアリン酸金属石鹸で表面処理されているため、照射によってステアリン酸膜が上記と同様、酸化されたり、除去されることによって親水性が向上すると考えられる。その他、表面のキャピラリー部分に付着する水分子などが照射によって除去され、見かけ上の表面積が上がるなどに起因することや、表面凹凸が進んだ結果などが考えられる。

7. 表面改質度計

プラズマ処理を受けた粉粒体は、前述のような種々の形態で表面改質が進展するが、この進展状態にマクロな電気的物性を測定することによりとらえることが可能であるかを検討した。

7.1 実験方法

図7に概略の一例を示す。マイクロフィーダによって一定量供給された被試料粉粒体は、分散機に供給され、プロペラの高速回転から生ずる乱流によって単分散され、強制荷電装置（ボクサーチャージャ）^{4,5)} に導びかれる。これは交流電界内で、沿面放電により左右から豊富な単極性イオンを供給し、その空間を通過する粉粒体に、双方向からイオン射突を行い、粒子表面積に比例した理論的飽和帯電量に荷電するものである。荷電された粉粒体粒子を、下部に設置された吸引ファラデーケージ

図7 改質度計『アクティテスタ』の概略構成図

図8 改質度計アクティテスタによる測定結果

のフィルタ内に捕集し、その持ち込み電荷量を計測する。さらに捕集された粉粒体重量を測定し、比電荷 Q/M を算出する。試料としてナイロン12球を用いた。荷電の極性は負極性を用いた。

7.2 測定結果と評価

図8に測定結果の一例を示す。未処理試料の比電荷量は、 $1.32 \times 10^{-6} [c/g]$ に計測されるが、同条件でプラズマ処理を行った粒子の比電荷は、 $1.40 \times 10^{-8} [c/g]$ を示し、二桁低い値を示している。これは、プラズマ処理を受けた粉粒体の表面改質の結果生じる電気的物性変化、たとえば、見かけ上の誘電率や表面抵抗率の変化によるものと考えられ、また、上記の相連値は粉粒体改質進展過程を把握するに十分な電気量であることを示している。上記の構成は、連続的な瞬時計測が可能であることから、表面改質モニターとして、またプロセス中における改質度計として十分利用できる⁷⁾。

8. おわりに

大気中のプラズマ照射による粉粒体の新しい表面改質手段を見出し、定性的な評価を行って高速処理の可能性を検討した。また、親水性の向上、親液性の向上、易

分散性の向上など、著しい効果があることを実証した。さらにこの手段は他の気体中常圧下でも行えるため、モノマー重合による活性化効果も十分期待でき、今後大いに発展するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 筏義人：低温プラズマによる表面処理，洗浄設計，pp. 18～28(1982)
- 2) 阿久津頭右：粉体表面物性評価の計測技術，電気的物性測定技術，粉体技術会議(1982)
- 3) 阿久津頭右，小石真純：新型荷電による浮遊粉粒体の物性測定法，第2回空気清浄研究大会(1983)
- 4) Masuda, S., K. Akutsu and T. Saito: Electrostatic Continuous Dust Monitor Using Boxer-Charger, Record of IEEE/IAS 1980 Annual Meeting (Oct, 1980 in Cincinnati, Ohio)
- 5) Masuda, S., M. Washizu, A. Mizuno and K. Akutsu: Boxer-Charger-A Novel Charging Device for High Resistivity Powders, Record of IEEE/IAS, 1978, Annual Meeting, p16 Oct. 1978 Tronto, Canada
- 6) 阿久津頭右，小石真純：プラスチックの表面改質とその物性評価，繊維学会年次大会(1983)
- 7) プラズマによる各種材料の改質：特集，工業材料，Vol. 31, NO.7(1983)