

第1節 シランカップリング剤による微粒子の分散性向上

岡山県工業技術センター 光石 一太

はじめに

微粒子を添加したプラスチック・ゴム材料は、自動車部品、精密機械部品、家電製品、工業用部材、産業資材用部材を始めとして広範囲な産業分野および生活関連分野において需要が拡大している。これらは、微粒子のナノサイズ化、微粒子の形態および界面制御、プラスチック・ゴム・塗料への均一分散化、ナノコンポジット材料、ハイブリッド材料、ナノ・メゾ構造形成などの要素を核として進展してきた。しかしながら、無機粒子を有機材料などの異種素材と複合化させると、樹脂/微粒子界面の物理的・化学的親和性の良否が複合材のマクロ物性に対して多大な影響を与える。そこで、異種素材界面での親和性や接着性の改善を目的として、カップリング剤による微粒子の表面処理が実施されてきた。このように、カップリング剤の利用技術は、無機粒子と有機材料を結合させる薬剤として、異種素材界面での物理的・化学的特性観点から検討されており、これらに関連する論文や総説は極めて多く、近年における複合材開発に貢献してきた。

表1には、プラスチック・ゴム材料への微粒子分散に及ぼす微粒子特性の因子・特徴を記載した。複合材における基礎物性に対しては、該当する因子・特徴が複雑多岐にわたるため、それぞれの微粒子添加による効能の個別の検討が必要である。それゆえ、微粒子の表面構造(格子欠陥)、表面形態(表面凹凸、亀裂)、粒子形態(アスペクト比、サイズ)、表面特性(水酸基などの官能基特性)、組成、表面電荷(ζ-電位、電荷)、酸性・塩基性特性(酸性度、塩基性

表1 プラスチック・ゴム材料の微粒子分散に及ぼす因子・効果・特徴

項目	因子	効果・特徴
物理的性質	表面構造	結晶構造、格子欠陥 エピタクシヤル成長、核剤表面修飾、カップリング剤
	表面形態	凹凸構造 アンカー効果、水分量 移動性、摩擦係数
	粉体形状	アスペクト比 粉体凝集、相互の接触性 ネットワーク化
	表面特性	表面張力、エネルギー 摩擦係数、硬さ、水分量 樹脂吸着性、疎水・親水性 樹脂との濡れ性
表面処理特性	粉体表面の改質 物理的吸着層の形成	
化学的性質	組成	水酸基 カップリング剤
	表面電荷	ゼータ電位 樹脂中での分散性
	酸、塩基特性	酸、塩基量 "
	純度	不純物 熱劣化
表面処理特性	水酸基、酸、塩基量 化学的性質の形成	

第1節 ビーズミルによる湿式粉碎・分散技術

寿工業(株) 院去 貢

はじめに

ビーズミルは容器に媒体であるビーズを入れた状態で攪拌翼により強制的に攪拌し、その衝撃で微粒化する機械で、粉碎機としてのイメージが強いが、近年、使用ビーズ径の微小化により凝集ナノ粒子を一次粒子まで、ばらばらにできることが分かり、粉碎、ナノ分散と広い範囲で粉体の微粒化に利用できる機械になっている。また、このビーズミルは粉碎・ナノ分散操作において物性を支配することから、新規材料の開発においてキーポイントの機械となっている。この様なことから、従来のイメージにとらわれず、新しい機械として認識し、新製品開発に利用していただきたいと思う。これらのことを具体的に理解してもらうために微小ビーズの使用を可能とした寿工業の粉碎機、 ナノ分散機で説明する。

1. 粉碎とナノ分散の違い

ビーズ径により操作は変わり、粉碎操作は0.2mm以上、ナノ分散操作は0.1mm以下を使用することで行える。このことは多くの物質を対象とした実験を行う中で経験的に得られたことである。粉碎操作は塊粒を微粒化するブレイクダウン法で、0.2mm以上のビーズによる圧縮、衝撃、摩砕で微粒化する。この操作には粉碎限界が存在し、サブミクロンまでの微粒化となる。0.1mm以下のビーズでは衝撃力が小さすぎ、かえって微粒化できない。ナノ分散操作は、凝集ナノ粒子を分散することで、ナノ粒子を利用する時に必要な操作である。ビルドアップ法でナノ粒子を直接生成しようとしても、ナノ粒子の活性が強く、生成過程で凝集を避けることが出来ないためである。この操作に0.2mm以上のビーズを適用しても、粒子への影響が大きすぎ、再凝集の発生からナノ粒子の分散は出来ない。0.1mm以下のビーズにより、粒子表面の活性の増大が防がれ、再凝集が起らないことで、初めてナノ分散が可能となった。粉碎操作とナノ分散操作は微粒化のメカニズムが異なることから、微粒化においてこの現象を理解しておくことが重要である。この粉碎とナノ分散のメカニズムの模式図を図1に示す。

第2節 粒径別によるゼータ電位の測定とその評価

東京理科大学 大島 広行

はじめに

電解質溶液中に帯電した微粒子を分散させると、粒子表面はバルク溶液（この部分の電位をゼロとする）に対して電位をもつ。この系に外部から電場をかけると、粒子は電場から力を受け、粒子の電荷の符号に応じて、陽極か陰極に向かって動きだす。しかし、同時に液体から粘性抵抗を受ける。やがて、これら二つの力はつりあい、粒子は等速で動くようになる。これが、電気泳動の原理である（図1）¹⁾³⁾。あまり大きな電場をかけない限り、泳動速度は外部電場に比例するので、泳動速度を電場で割った量、つまり、単位電場当たりの泳動速度を扱うのが便利である。これを電気泳動移動度と呼び、 μ と表す。液体の中を粒子が動いているとき、粒子から液体の流れを見ると、遠くの液体ほど早く動いているように見え、表面に接した液体は止って見える。この液体が止って見える所（粒子自身と同じ速度になる所）をすべり面という（図2）。厳密には、すべり面は粒子表面に一致せず、粒子表面に吸着した液体分子の層の分だけ外側にあるが、近似的に粒子表面をすべり面と見なすことも多い。ゼータ電位（ ζ と表す）は、このすべり面の電位として定義される。したがって、粒子表面をすべり面と見なせるならば、ゼータ電位は粒子の表面電位 ψ_0 を表すことになる。以下では、この違いをひとまず無視し、粒子表面をすべり面と考え、ゼータ電位と表面電位を同一視する。電気泳動移動度 μ とゼータ電位 ζ を結ぶ式は粒子のサイズ、形状によって異なる。

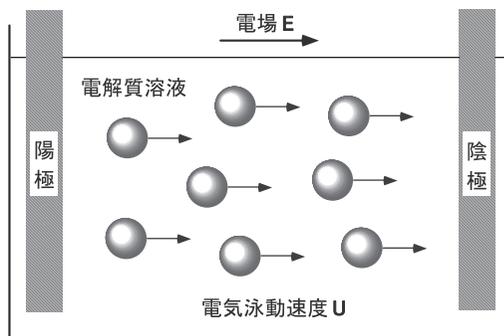


図1 電気泳動の仕組み

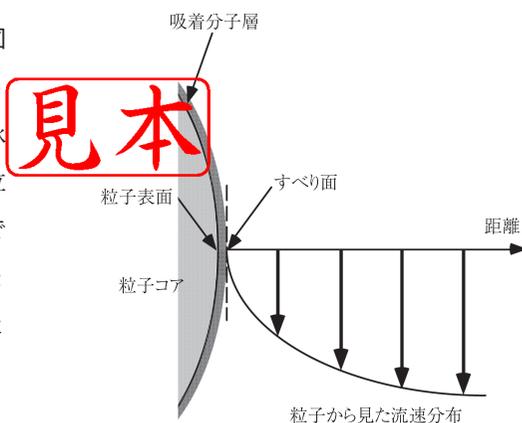


図2 粒子表面とすべり面

厳密には、すべり面は粒子表面に一致せず、粒子表面に吸着した液体分子の層の分だけ外側にあるが、近似的に粒子表面をすべり面と見なすことも多い。ゼータ電位（ ζ と表す）は、このすべり面の電位として定義される。したがって、粒子表面をすべり面と見なせるならば、ゼータ電位は粒子の表面電位 ψ_0 を表すことになる。以下では、この違いをひとまず無視し、粒子表面をすべり面と考え、ゼータ電位と表面電位を同一視する。電気泳動移動度 μ とゼータ電位 ζ を結ぶ式は粒子のサイズ、形状によって異なる。

第1節 非水系における微粒子の分散技術とその安定化

山口大学 大佐々 邦久

1. 分散安定化の基本

分散安定化工程は、一般に湿潤、分散および安定化の三工程からなる。湿潤は、乾燥した粒子を溶媒に投入し溶媒にぬらすための工程である。濡れが極端に悪ければ、界面活性剤などの湿潤剤の投与が必要となる。機械的分散工程は機械的な攪拌により粒子の塊（いわゆる二次粒子、あるいはフロック、アグリゲートともいう）を解きほぐし一次粒子（個々の生成したままの粒子）に戻すための解砕工程である。しかし一次粒子が、特にナノ粒子（直径数十nm以下の粒子）の場合、二次粒子から一次粒子にまで完全に分散させることは不可能で、ある程度凝結した粒子塊（いわゆるアグロメレート）で止まるのが普通である¹⁾。第三の工程は、凝結粒子の再凝集を防ぎ、長期安定性を保つための分散安定化工程である。長期安定化とは、凝結粒子の分散を維持したまま同時に弱い凝集状態を保ち、攪拌すれば適当なレオロジー特性を示すスラリー（比較的固体濃度の高い懸濁液）を調製することをいう。通常、このような働きを示す添加剤として、たとえば高分子分散剤、界面活性剤などの添加が欠かせない。

本稿では、主に湿潤工程と分散安定化工程に主眼を置き、両工程におけるメカニズムおよび操作手順などについて説明する。

スラリーを構成するのは、粒子、有機溶媒（以下、溶媒）、および添加剤（湿潤あるいは高分子分散剤）であり、三位一体となってスラリーの性質を左右する。その様子を図1に示す。粒子と有機溶媒との間で重要な現象はぬれである。粒子と添加剤の間では、添加剤の吸着が、また溶媒と添加剤の間では添加剤の溶解性が主な検討課題となる。本稿では以下の項で必要に応じて、その内容について触れて行くが、それぞれの現象に係る粒子、溶媒および添加剤の特性を図1に併せて簡潔に示す。

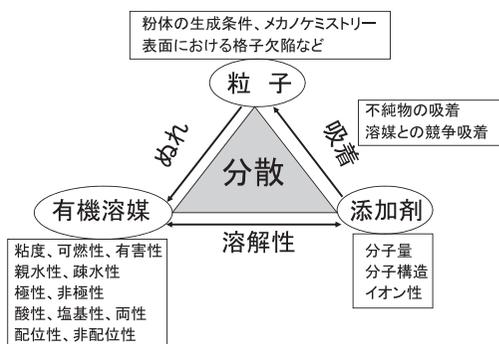


図1 粒子、溶媒および添加剤間の関係と関連因子

第4節 微粒子分散系のレオロジー評価

千葉大学 大坪 泰文

はじめに

液体中に分散した微粒子には、London-van der Waals 引力、電気二重層による静電反発力、吸着高分子層による引力や反発力などいくつかのコロイド化学的粒子間力が働いているが、ほとんどの条件下では、引力の効果が支配的であるため、粒子は互いに結合して凝集体として存在する。凝集体が形成されると、粒子の独立した運動性が失われ、その間隙に一部の分散媒が不動化されるので、分散系の粘度が飛躍的に増大する。凝集が起こったときその効果が最も強く反映する物量が粘度や粘弾性などのレオロジー量である。特に粘度は分散系の凝集程度に応じて劇的に変化するので分散性の評価のために工業的に広く用いられている。しかし、粘度を測定するには分散系に流動を与えなければならず、これにより凝集構造の破壊が起こる。凝集構造の破壊は高せん断速度において顕著であり、低せん断速度では再び可逆的に形成されるので、凝集分散系はせん断速度の増大とともに粘度が減少する擬塑性流動を示すことになる。本節では、分散系中における凝集の動的構造とレオロジー挙動との関係について概説する。

1. 凝集分散系の基本的な流動挙動

1.1 三次元網目構造の形成と降伏応力

低濃度の凝集分散系においては、多数の孤立した凝集体が形成されるが、粒子濃度が高くなると互いに結合して成長し、ある臨界値を越えると、ついには無限大の凝集体となる。系全体にわたって発達したこの構造を三次元網目構造と呼ぶ。三次元網目構造が形成されると、粒子間結合を通して力が直接伝達されるので分散系は形を保つことができるようになる。分散系のこの固体的な振る舞いは基本的には二粒子間の結合が熱エネルギーで破壊されることがないという最小ユニット間の力学的性質に起因するものであるが、系全体としての固体的応答の発現は三次元網目構造の成立という構造変化と対応させて考えることができる。分散系が独立した多数の凝集体から構成されているのか、三次元網目構造から構成されているかを判定するために用いられる有効な方法がクリープ測定である。クリープは瞬間的に応力を印加し、一定に保ったときのひずみの時間変化を追跡する測定法である。独立した凝集体からなる分散系の場合、連続相となっているのは分散媒だけであるので、系全体としては本質的に流体であり、ど