

〈一般研究課題〉 有機・無機ナノコンポジットの低環境負荷型
製造プロセスの開発
助成研究者 名古屋大学 棚橋 満



有機・無機ナノコンポジットの低環境負荷型 製造プロセスの開発

棚橋 満
(名古屋大学)

Development of Environmentally-Friendly Preparation Process of Organic/Inorganic Nanocomposite Materials

Mitsuru Tanahashi
(Nagoya University)

Issues of environment, resources and energy are growing to be a major social argument on a world-wide level. Therefore, processes and technologies for materials that require large amounts of resources and energy and discharge large amounts of harmful wastes are difficult to put into practical application on the industrial scale, even if the produced material is applicable to advanced industrial products, such as nano-materials. From this issue, as one of environmentally-friendly preparation methods of organic/inorganic nanocomposites, a new approach for the uniform dispersion of inorganic particles into various polymer matrices in nano-level was investigated by a simple direct melt-compounding process. In the present study, nano-sized silica particles were primarily selected as a dispersed inorganic particle. First, loosely packed agglomerates of silica nanoparticles with low fracture strength were prepared by controlling the stability of a colloidal silica aqueous solution. In the next stage, some thermoplastic polymers {poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropylvinylether), high-density polyethylene, polystyrene, polycarbonate and polyethylene-polyvinylalcohol random copolymer} were melt-compounded with the prepared loose silica agglomerates in an intensive twin-screw batch mixer. In the case when the loose silica agglomerates with a primary diameter ranging from 100 to 200 nm were used as a dispersed material, the primary silica particles were uniformly nano-dispersed into all polymer matrices by the breakdown of the agglomerates by means of the shear stress induced inside each polymer melt during the melt-compounding. The method developed in this study that involves neither any surface modification of the dispersed nanoparticles nor any complicated chemical reaction, is expected as the preparation process for organic/inorganic nanocomposites with low environmental impact.

1. はじめに

科学技術の持続的発展は我々の生活に必要な不可欠であるが、地球環境・生活環境の保全との調和を図りながら発展させていくことが、現在の研究者・技術者に課せられた大きな使命となっている。エネルギー多消費型の素材・材料製造分野においても、可能な限り地球環境に悪影響を及ぼさない省資源・省エネルギー・低環境負荷型の製造・合成プロセスを模索していかなければならない。

鉄鋼業をはじめとした我が国の基幹素材産業・研究分野では、環境調和型製造プロセスに関する研究・開発が実施されている¹⁾。一方、近年ナノ物質特有の新機能の発現が期待される複合材料として脚光を浴びており、高度工業製品の主要構成材料として必要不可欠な有機・無機ナノコンポジット（無機ナノ粒子がマトリックス高分子材料に均一分散した複合材料）の製造（調製）に目を向けてみると、新材料の開発が先行しており、材料製造（調製）時の環境負荷の低減といった観点で行われている研究は見当たらない。一般的に、分散無機粒子（ゲスト）がナノスケールまで微細になると粒子表面が活性状態となり相互に凝集するため、高分子材料（ホスト）中で一次粒子の状態均一に分散させることが困難であるとされている。したがって現行では、分散粒子表面の化学的性状を制御（表面を親水性から親油性へ改質）した上で高分子材料とともに混練する手法を用いて均一な分散が図られている。しかしながら、分散粒子がナノスケールとなるとその表面積が増大するため、用いるべき表面改質剤の量も飛躍的に増大することになる。現在、研究・開発対象となっているナノコンポジットの組成（ゲストとホストの材料の組み合わせ）は多種多様であるが、上述の化学的手法を駆使した調製法では、材料の組み合わせに応じて、表面改質剤の種類・量ならびに利用する化学反応も適宜変更してゆく必要があるので、多種多量の化学物質を扱うことが余儀なくされる。このような物質の中には環境に対して無害なものだけでなく何らかの悪影響を及ぼすものも含まれる可能性があり、こういった物質をつくり出すエネルギーや廃棄の際の無害化・安定化処理に必要なエネルギーもナノコンポジットの調製に要するエネルギー（言い換えれば、環境負荷）に上乗せされることとなる。さらには、分散性向上のための化学的処理は、ナノコンポジットの本来の利点であるナノ粒子の表面活性を失活させることになる場合が多く、結果的にナノ材料として特筆されるべき新機能発現のポテンシャルが著しく低下してしまうことになる。

本研究では、表面処理を施すことなくナノスケールの無機フィラーを樹脂中に均一に分散させることが可能な低環境負荷型有機・無機ナノコンポジット製造プロセスの開発を目指した。考案した方法としては、高分子材料の熔融混練時に無機フィラーを添加して混合（ブレンド）することにより、熔融高分子内部に発生する剪断力にて分散させる²⁾という実作業ベースで行われているオーソドックスな物理的アプローチを発展させたもので、予め解砕され易い無機ナノ粒子の軟凝集体（空孔を多数有しているランダムな粒子の配列構造で、強度をできるだけ低下させた脆弱なもの）を調製しておく前工程が付設されているところに特徴を有する。ゲストとなる無機粒子としてはシリカナノ粒子を採り上げ、ホストとなる高分子材料としては、シリカとの化学的親和性が大きく異なる4フッ化エチレン・パーフルオロプロピルエーテル共重合体（PFA）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリスチレン（PS）、ポリカーボネート（PC）およびポリエチレン・ポリビニルアルコールランダム共重合体（EVOH）を用いることとした。

2. 実験

2.1 シリカナノ粒子軟凝集体の調製

考案した高分子材料中への無機ナノ粒子分散法においては、予め調製するシリカナノ粒子凝集体の解砕強度が、後工程の熔融混練法におけるマトリックス高分子中のシリカ分散状態を大きく左右する。すなわち、この凝集体の解砕強度の制御が本法のキーテクノロジーとなる。そこで、まず凝集体の強度制御の原理について説明し、その次に具体的なシリカナノ粒子軟凝集体調製法について述べる。

(1) シリカナノ粒子凝集体の解砕強度の制御原理

Rumpf³⁾とDerjaguin⁴⁾の報告によると、一次粒径 d_p (m)の球状粒子充填構造体の解砕強度 σ_f (Pa)は、粒子の種類、大きさおよび配列状態の関数として以下の式(1)で表される。

$$\sigma_f = 2(1 - \epsilon_p) k_n(\epsilon_p) \gamma / d_p \quad (1)$$

ここで、式(1)中の ϵ_p は構造体の空隙率(-)、 γ は構造体を構成している粒子の表面エネルギー(J)、 $k_n(\epsilon_p)$ は ϵ_p の関数として表される粒子の配位数である。Ridgway and Tarbuck⁹⁾によると、 $k_n(\epsilon_p)$ は ϵ_p の増加に伴って減少する傾向にあるので、式(1)から、 ϵ_p が増加するにつれて σ_f の値は低下すると予想される。すなわち、低い解砕強度の凝集体を得るためには、稠密充填(規則的粒子配列)構造体ではなく可能な限り多数の空隙を有する(粒子間接触点の少ない)ランダムな粒子配列構造を形成するように凝集体を調製する必要がある。ところで、近年、高規則性配列ナノ/マイクロ粒子集積体の形成法として、安定な分散系を維持した状態でコロイド溶液を緩やかな速度で蒸発(コロイド溶液を収縮)させることにより、溶媒の乾燥過程において粒子間に作用するメニスカス力を利用し、粒子の規則配列・最密充填化を図る研究が実施されている⁶⁾。本研究では、これとは正反対の現象として、安定な分散系であるコロイダル溶液中のシリカナノ粒子の凝集(分散系の不安定化)を促し、その状態で多数の空隙を有する粗な構造のナノ粒子凝集体を調製することを試みた。粒子凝集促進のための具体的アプローチの概念を、DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理論^{7,8)}を基にした粒子間相互作用エネルギーと2粒子表面間距離の関係(DLVO相互作用エネルギー曲線と称する)を示したFig. 1を用いて説明する。この理論によると、粒子の分散/凝集現象は、粒子間に作用するvan der Waals引

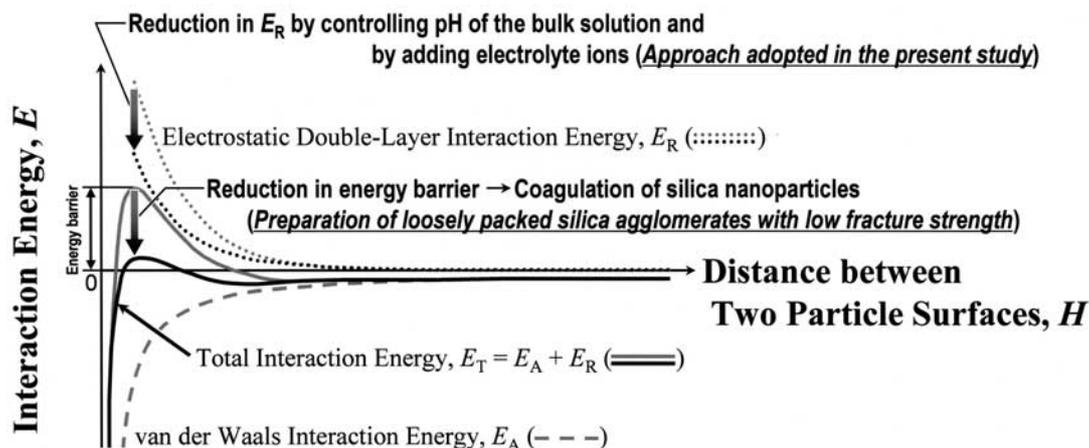


Fig. 1 Schematic illustration of energy versus distance profiles of DLVO interaction between silica particles and principle for destabilization of the colloidal silica aqueous solution.

力と静電斥力および粒子の熱運動に起因する各エネルギーのバランスにより支配される。一次粒径が共に d_p (m) である2粒子間に作用する主要な力は van der Waals 引力と静電斥力であり、これらを相互作用エネルギー (J) として表記すると以下ようになる。引力の相互作用エネルギー E_A は、粒子の Hamaker 定数 A_H (J) と粒子表面間距離 H (m) を用いて、

$$E_A = -(A_H/6) \cdot [d_p^2 / 2H(H+2d_p) + d_p^2 / 2(H+d_p)^2 + \ln \{1 - d_p^2 / (H+d_p)^2\}] \quad (2)$$

のように表される⁹⁾。一方、斥力の相互作用エネルギー E_R に関しては、粒子表面の電気化学的特性である表面電位 ψ_0 (V) および Debye-Hückel パラメーター (電気二重層厚さの指標) κ (m^{-1}) 等に大きく依存するものであり、粒子径と Debye 長さ (κ^{-1}) の大小関係に応じて、

$$E_R = \pi \epsilon d_p \psi_0^2 \cdot \ln [1 + \exp(-\kappa H)] \quad (d_p \gg \kappa^{-1}), \quad E_R = \pi \epsilon d_p^2 \psi_0^2 / (d_p + H) \cdot \exp(-\kappa H) \quad (d_p \ll \kappa^{-1}) \quad (3)$$

なる関係式が導出されている¹⁰⁾。なお、 ψ_0 ^{11),12)} および κ ¹³⁾ は、分散媒の誘電率 ϵ ($F \cdot m^{-1}$)、Boltzmann 定数 k ($1.38066 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$)、絶対温度 T (K)、電気素量 e ($1.6021773 \times 10^{-19} C$)、粒子の等電点 pH_0 および水分散媒の pH、ならびに電子価 z の分散媒中の電解質イオンの数密度 n_0 (m^{-3}) を用いると、それぞれ、

$$\psi_0 = 2.303 \cdot (kT/e) \cdot (pH_0 - pH) \quad (4)$$

$$\kappa = (2e^2 n_0 z^2 / kT)^{1/2} \quad (5)$$

と表される。 E_A と E_R の2つのエネルギーの和として表される粒子間に作用する全エネルギー E_T (J) が、その時点での温度 T (K) における粒子自身の熱運動エネルギー kT (J) と比較してどのような大小関係にあるのかにより、微粒子分散系の安定性 (分散/凝集現象) を評価することができる。

本研究では、溶液中のナノスケールコロイダルシリカの粒子間に作用する静電斥力 (相互作用エネルギー E_R) を変化させ、粒子間に作用する van der Waals 引力とのバランスを崩して粒子分散系を不安定化することに着目した。具体的には、式(3) ~ (5)からも分かるように、溶液の pH をシリカの等電点 pH_0 (およそ 1 ~ 1.5¹⁴⁾) に近づくように調整し、さらに電解質イオン濃度を増加させることにより、 E_R を大幅に低下させる。これらの操作により、粒子間に作用する相互作用力の内、静電斥力の寄与が相対的に小さくなり、粒子の凝集の妨げとなる全相互作用エネルギーの極大値 (エネルギー障壁) $E_{T,max}$ が大幅に低下するので、凝集 (粒子の衝突) が促進される。また、pH 調整によりシリカ表面における負電荷帯電の割合は大幅に減少するため、共存電解質イオン (金属カチオン) を介するシリカ粒子間のブリッジ (粒子間接触点) の形成を大幅に制限することになる¹⁵⁾。その結果として、溶液中にて無数の空隙を有する3次元ネットワーク構造を形成するようにシリカ粒子が凝集すると予想される。このようにして、ランダムな粒子配列の多孔構造で低解砕強度を有する軟凝集物の形成を試みた。

(2) シリカナノ粒子軟凝集体の調製方法

シリカナノ粒子軟凝集体の調製方法の概略図を Fig. 2 に示す。平均一次粒径 $d_{p,Silica}$ が 12 ~ 190 nm の市販のコロイダルシリカ水溶液 (シリカゾル) を原料として用い、この溶液に、所定のシリカとの体積分率 ($KBr/SiO_2 = 0/100 \sim 85/15$) となるよう適宜秤量した KBr を溶解させた (分散媒中への電解質イオン供給)。この後、硝酸を添加することにより pH を調整して、水分散媒を 353 K で緩やかに蒸発させた。得られた残渣物 (シリカナノ粒子と KBr の固体混合物) をおよそ 353 K の温水に浸して湯洗により KBr 成分のみを溶出除去した。温水と残渣物である

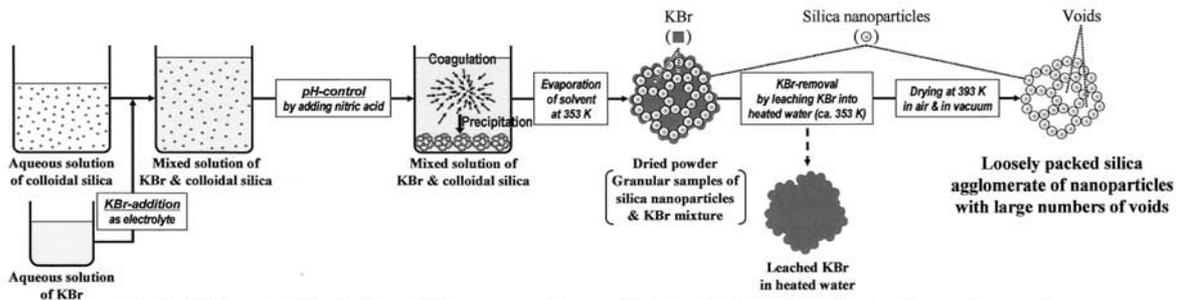


Fig. 2 Schematic illustration of the preparation method for the loosely packed silica agglomerates with large numbers of voids.

シリカナノ粒子の凝集物を分離して、393 Kで3時間加熱・真空乾燥して、シリカナノ粒子凝集体を得た。各凝集体については、走査型電子顕微鏡（SEM）観察および窒素ガス吸着法による比表面積／細孔分布測定を行って粒子配列構造（孔構造）を評価した。また、微小圧縮試験により凝集体の圧壊強度も測定し、解砕強度の評価も行った。

2.2 熔融混練による高分子材料とシリカナノ粒子軟凝集体のコンポジット化

予備調製したシリカナノ粒子軟凝集体と本研究で対象とした各種高分子材料のペレットあるいは粉末を所定配合組成となるようそれぞれ秤量し、この混合物を2軸バッチ式ミキサー（東洋精機製作所製 LABO PLASTOMILL, ミキサータイプ：KF70あるいは同所製 LABO PLASTOMILL μ , ミキサータイプ：KF6）内に導入して混練を行った。混練条件の一例として、 $d_{p,Silica} = 190$ nmのシリカナノ粒子凝集体と各高分子材料とのコンポジット化を試みた場合のものを Table 1 にまとめて示す。熔融高分子内部に可能な限り高い剪断応力が発生し、かつ添加した軟凝集体にこの応力が均一に作用するような条件とするため、混練時の熔融高分子の温度およびミキサーのローター回転数の制御に留意した。本実験で対象とした高分子材料の熔融粘度は剪断速度が大きくなるにしたがい発生する剪断応力も増加する傾向にあるので、ローターの回転数を大きくすることにより高い剪断応力を得ることができると予想される（後述する式(8)～(11)参照のこと）。しかしながら、ローターを高速で回転させるとミキサー内部に熱が大量に発生して熔融高分子材料の温度が高くなる。材料の温度が高くなると粘度が低下するため、逆に熔融高分子材料内部の剪断応力が低下する結果を招く。これらの観点から、可能な限り剪断応力が高い状態を維持するため、一定のローター回転数で混練するのではなく、3～4 rps（180～240 rpm）の高回転速度で短時間（約20 s）混練した後、0.33 rps（20 rpm）の低回転速度で比較的長時間（180～240 s）混練する操作を1バッチあたり複数回繰り返して、樹脂温度の過度な上昇の防止と高剪断状態の保持に努めた。ただし、HDPEをマトリックスとして用いた場合に限り、ローターを5 rps（300 rpm）の一定回転速度の条件で混練した。

Table 1 Conditions of melt-compounding process of various polymers with prepared loose agglomerates of silica particles with $d_{p,Silica} = 190$ nm.

Polymer	Intensive batch mixer used for melt-compounding	Volume fraction of silica / vol. %	Temperature of Polymer at initial stage of melt-compounding / K	High rotation-rate condition		Low rotation-rate condition		Number of cycle per 1 batch
				Rotation rate / rps	Time / s	Rotation rate / rps	Time / s	
PFA	LABO PLASTOMILL (KF70-model)	2.8-14.4	613	4	20	0.33	240	5
		27.1	618	3.33	20	0.33	180	4
HDPE	LABO PLASTOMILL μ (KF6-model)	5.0	423	5	300	—	—	1
PS	LABO PLASTOMILL (KF70-model)	2.5	443	3.33	20	0.33	180	4
PC		1.0	513	3	20	0.33	180	4
EVOH		2.7	463	3.33	20	0.33	180	4

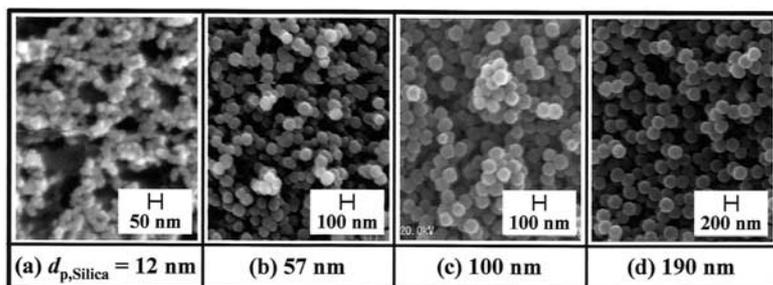


Fig. 3 SEM micrographs of selected areas of the surfaces of silica agglomerates prepared from colloidal silica solutions with $d_{p,Silica}$ = (a) 12, (b) 57, (c) 100 and (d) 190 nm under conditions of pH 4 and $(KBr/SiO_2) = 70/30$.

コンポジット化した試料については、これを物理的に破壊することにより形成された破断面をSEM観察に供し、各マトリックス高分子中のシリカの分散状態を評価した。

3. 結果および考察

3.1 シリカナノ粒子凝集体の粒子配列構造（孔構造）

pH 4, $(KBr/SiO_2) = 70/30$ の条件に制御した各種コロイダルシリカ水溶液から得られたシリカ凝集体の表面のSEM像をFig. 3に示す。図中には、 $d_{p,Silica} =$ (a) 12, (b) 57, (c) 100, (d) 190 nmの4種類の結果について示されている

が、すべての粒径において、粒子間の接触点が少ないランダムな粒子配列構造（多孔構造）を呈していることが分かる。一方、Fig. 4のSEM像は、pH調整ならびにKBr添加の操作を施すことなく、 $d_{p,Silica} = 190$ nmのコロイダルシリカ水溶液を、同条件で加熱し分散媒を蒸発させることにより得られたシリカナノ粒子凝集体の粒子配列状態を示している。Fig. 3 (d)とFig. 4を比較すると、コロイダルシリカ水溶液にpH調整および電解質添加といったシリカナノ粒子分散系の不安定化を促す操作により、得られた凝集体の粒子の配列が規則的な稠密充填構造から空隙を有するランダム構造に変化していることが明らかとなった。

次に、 $d_{p,Silica} = 12$ nmのコロイダルシリカの溶液条件を変化させた場合の凝集体の孔分布（微分孔体積）をFig. 5に示す。ガス吸着法は孔の形状を円筒形と仮定して孔径 D_p (nm) を算出する孔径測定法であり、複雑な空隙（孔）の形状をとっていると予想される粒子凝集体を対象としている本研究においては、孔径の測定値そのものは若干精度を欠いた結果となる可能性がある。そこで本研究では、孔分布や孔体積 V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$) に関する傾向のみについて議論することとする。この図から、pH調整およびKBr添加により、孔径が大きくなると同時にその分布もシャープなものからブロードなものに変化していることが分かる。

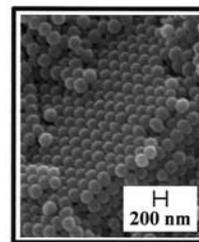


Fig. 4 SEM micrograph of selected area of the surface of silica agglomerate prepared from colloidal silica solution with $d_{p,Silica} = 190$ nm under conditions of pH 9.3 and $(KBr/SiO_2) = 0/100$.

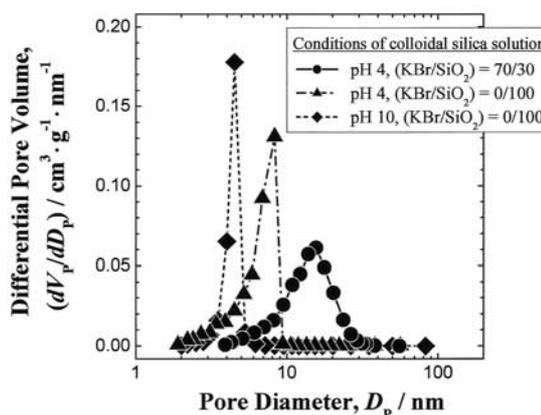


Fig. 5 Pore size distribution in silica agglomerates prepared from colloidal silica solution with $d_{p,Silica} = 12$ nm under various conditions.

3.2 DLVO理論に基づくコロイダルシリカ水溶液の粒子分散/凝集現象と凝集体の粒子配列構造の関係

シリカナノ粒子凝集体の各調製条件が粒子の凝集の促進にどの程度寄与しているのかを定量的に評価するため、2.1節(1)で述べたDLVO理論を本研究で対象としたコロイダルシリカ溶液の粒子分散/凝集系に適用し、式(2)～(5)を用いてシリカナノ粒子間の相互作用エネルギー E_T を計算により求めた。 $d_{p,Silica} = 12 \text{ nm}$ のコロイダルシリカの場合を例にとり、Fig. 5に示した3種類の結果と同一の調製条件について計算した結果をFig. 6に示す。各pHおよび(KBr/SiO₂)の条件のコロイダルシリカの水分散媒を353 Kで蒸発させる際に分散媒中の隣り合う2つのシリカナノ粒子に作用する E_T の値を粒子自身の熱運動エネルギー kT で無次元化した E_T / kT を求め、粒子表面間距離 H の関数としてプロットした。この計算には、シリカ粒子表面の物性値として、等電点pH₀ 1.25 (報告値1 ~ 1.5¹⁴⁾の平均値)、Hamaker定数 $A_H = 5 \times 10^{-21} \text{ J}$ (いくつかの研究グループにより数例報告されており¹⁶⁾、おおよそ 10^{-21} J のオーダーであるので平均的な値としてこの値を採用した。)を用い、さらに353 Kにおける分散媒の誘電率 ϵ として純水のそれ (真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ と純水の比誘電率 $\epsilon_{r,Water} = 61.03$ ¹⁷⁾の積)を用いることとし、 z の値としてカリウムイオンの価数である1を代入した。なお、 E_T / kT の値を用いて評価したのは、粒子の分散/凝集は、粒子間の相互作用エネルギーと粒子自身の熱運動エネルギーのバランスによって決定されるので、これら両者のエネルギーの大きさを相対的に比較するためである。図中破線の条件は、市販のコロイダルシリカ水溶液そのものの粒子間相互作用エネルギーを表している。この分散系は粒子表面間距離 H が10 nm以下となると粒子相互に強い斥力が作用してこれ以上の粒子の接近 (凝集) を妨げるエネルギー障壁に相当するピークが認められる。市販のコロイダルシリカ水溶液の状態では、エネルギー障壁が少なくとも粒子の熱運動エネルギー kT の700倍以上となっている。一般に、エネルギー障壁が kT の10 ~ 20倍以上であれば、粒子はエネルギー障壁を越えて互いに接近することができず凝集しないとされている¹⁸⁾ので、この場合のコロイダル水溶液は、当然のことながら安定な分散系を維持していることになる。一方、Fig. 6の一点鎖線は、コロイダルシリカの水分散媒をpH 4の条件にした場合を、実線は、このpH調整に加えて (KBr/SiO₂) = 70/30となるよう分散媒にKBrを添加した場合の E_T / kT 線図をそれぞれ示している。pH調整ならびにKBr添加により、それぞれ、シリカナノ粒子の表面電位 ψ_0 およびDebye長さ κ^{-1} が低下して、 E_T に対する斥力のエネルギー (式(3)で表される E_R) の寄与がより小さくなるため、エネルギー障壁に相当するピークが大幅に低下している。したがって、破線から一点鎖線、そして実線のようにコロイダルシリカ水溶液の条件が変化するにしたがって分散系は不安定化して、先述したように凝集体の孔構造が変化したものと考えられる。とりわけ、pH調整とKBr添加の操作を併用した場合には、エネルギー障壁が kT の20倍以下にまで低減し、粒子が顕著な凝集現象を呈する条件となって

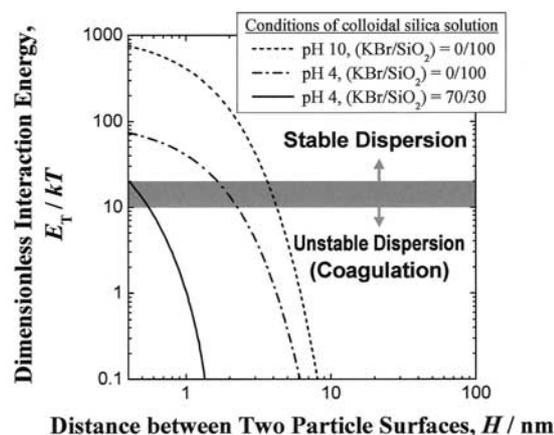


Fig. 6 Effects of KBr-addition and pH-control on dimensionless energy versus distance profile of DLVO interaction between silica particles with $d_{p,Silica} = 12 \text{ nm}$ at the beginning stage of the evaporation step of aqueous solvent at 353 K.

いる。さらに、この場合はシリカのpH₀より幾分高いpHに調整されたコロイダルシリカ溶液にK⁺イオンが共存する状態である。この条件下でなおかつ頻繁にコロイド粒子の衝突が起こるので、2.1(1)節の最後に述べたように、K⁺イオンを介したシリカナノ粒子3次元ネットワークが形成され、空隙の多いランダムな粒子配列構造をとったものと示唆される。Fig. 6の計算結果は、Fig. 3とFig. 4のSEM観察ならびにFig. 5の孔分布測定の実験結果の傾向と良く一致している。

3.3 シリカナノ粒子凝集体の解砕強度

種々の条件で調製したシリカナノ粒子凝集体を微小圧縮試験に供して得られた凝集体が圧壊する瞬間の荷重の実測値 $F_{0,Silica}$ (N)および、

$$\sigma_{f,Silica} = 2.8 \cdot F_{0,Silica} / \pi \cdot d_{a,Silica} \quad (6)$$

なる関係式¹⁹⁾から、解砕強度 $\sigma_{f,Silica}$ を引張り強度として推定した。ここで、式(6)中の $d_{a,Silica}$ は、試験片であるシリカナノ粒子凝集体一粒の平均粒径(およそ100~200 μm)である。このようにして推定した $\sigma_{f,Silica}$ の結果の一部として、 $d_{p,Silica} = 12 \text{ nm}$ および190 nmの2種類のコロイダルシリカ水溶液にそれぞれpH調整・KBr添加の操作を施した場合と施さなかった場合のシリカ凝集体(計4サンプル)の $\sigma_{f,Silica}$ の値をFig. 7に示す。なお、この図中には、同様の微小圧縮試験結果から求められた市販の多孔質シリカ(空隙率 $\epsilon_p = 0.75$ のシリカゲル)と市販の球状溶融シリカの $\sigma_{f,Silica}$ の値も参考データとして示した。コロイダルシリカ水溶液を用いて調製したシリカナノ粒子凝集体の解砕強度の測定結果に注目すると、いずれの粒径においてもpH調整・KBr添加の操作を施した場合の方がこれらの操作を施さなかった場合に比べて強度が低下している。これは、コロイダルシリカに凝集促進操作を施したことにより、Fig. 3およびFig. 5に示されるように空隙を多数有する粒子配列構造を形成したことを反映した結果であると考えられる。またFig. 7から明らかなように、一次粒子サイズが大きな凝集体の方がより低強度を示している。実験により得られた強度の結果は、式(1)で表される球状粒子充填構造体の解砕強度の理論式を支持したものとなっている。

3.4 用いるシリカナノ粒子分散系の安定度と得られるシリカ凝集体の粒子配列構造・解砕強度の関係

3.1~3.3節にて示した実験結果および計算結果から、シリカナノ粒子分散系の安定度はシリカ凝集体の粒子配列構造(孔構造)ならびに解砕強度に大きく影響を及ぼすことが分かった。そこで、 $d_{p,Silica} = 12 \text{ nm}$ のシリカ粒子凝集体の場合を例にとり、これらの関係を整理してFig. 8に示す。この図の横軸には、実験条件で規定されるコロイダルシリカ水溶液の粒子分散系の安定度の指標として安定度比 W をとり、縦軸には、シリカナノ粒子凝集体の(a)空隙率 $\epsilon_{p,Silica}$ (比表面積/細孔分布測定結果より決定)と(b)解砕強度 $\sigma_{f,Silica}$ (微小圧縮試験結果から決定)とした。安定度比 W は、(粒子の衝突回数)/(凝集を引き起こす粒子の衝突回数)として定義されるコロイド分散系の安定性の尺度であり、Reerink and Overbeek²⁰⁾により W を推定する以下の近似式が導出されて

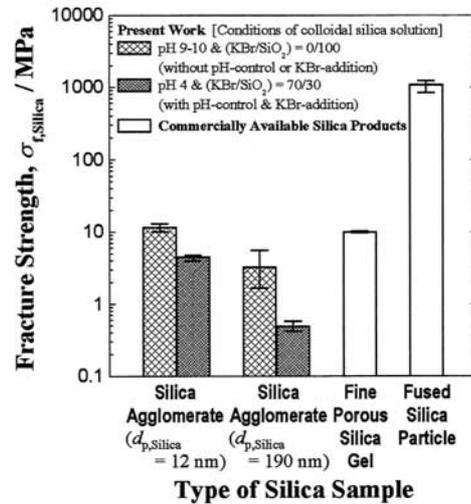


Fig. 7 Fracture strength of silica agglomerates prepared colloidal silica solutions with $d_{p,Silica} = 12$ and 190 nm under various conditions in the present study and commercially available products of fine porous silica gel and fused silica particle.

いる。

$$W \doteq \{1/(\kappa \cdot d_p)\} \cdot \exp(E_{T,\max}/kT) \quad (7)$$

図中横軸の W の値が小さくなるにしたがって、粒子分散系の安定性が低下することを示しており、 $W = 1$ の条件では粒子の衝突がすべて凝集を引き起こす“急速凝集”の状態となる。この図から、多少の誤差があるものの、出発原料となるコロイダルシリカ水溶液の粒子分散系の安定度を適宜変化させることにより、得られるシリカナノ粒子凝集体の粒子配列構造ならびに解砕強度を任意に制御することが可能であることが示唆された。しかしながら、 W はコロイド粒子の衝突の頻度のみを定量的に評価するパラメーターであることから、本研究で対象としているシリカ粒子のネットワークの形成とその孔の大きさの程度について詳細に議論するには W の検討のみでは十分であるとは言い難い。今後は、コロイダルシリカの表面性状の詳細な知見が不可欠となる。

ただし、コロイド水溶液からのナノ粒子軟凝集体調製のアプローチは、本稿で述べたシリカナノ粒子の分散系のみには適用されるものではなく、その他の無機系ナノ粒子分散系にも適用の可能性を有する。

3.5 溶融混練時の高分子材料内部に発生する剪断応力とシリカナノ粒子凝集体の解砕強度の関係

提案した高分子材料中への粒子分散法においては、これまで検討したナノ粒子凝集体の粒子配列構造・解砕強度の他に、混練時に溶融高分子内部で凝集体に作用する剪断応力の大きさも粒子の分散状態を左右する支配因子となる。そこで、マトリックス（ホスト）となる高分子の溶融粘度特性を基に本実験条件下で溶融高分子内部に生じる剪断応力を推算して、分散材（ゲスト）として用いるシリカナノ粒子凝集体の剪断解砕強度との比較を試みた。

一般に、溶融粘度 η (Pa·s) の高分子材料を剪断速度 $\dot{\gamma}$ (s⁻¹) で混練した場合には、

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (8)$$

なる剪断応力 τ (Pa) が生じる。本研究で対象とした高分子材料の溶融粘度特性 (η と $\dot{\gamma}$ の関係)

については既知であるので、実験に用いたミキサーのローター形状や回転数等の本実験における溶融混練の条件から $\dot{\gamma}$ が明らかとなれば、この条件下で溶融樹脂内部に生じる剪断応力 τ が推算可能となる。本実験の混練装置のミキサー部分の外観を Fig. 9 の (a) 図に、ミキサーのシリンダーおよびローター形状を模式的に同 (b) 図に示す。

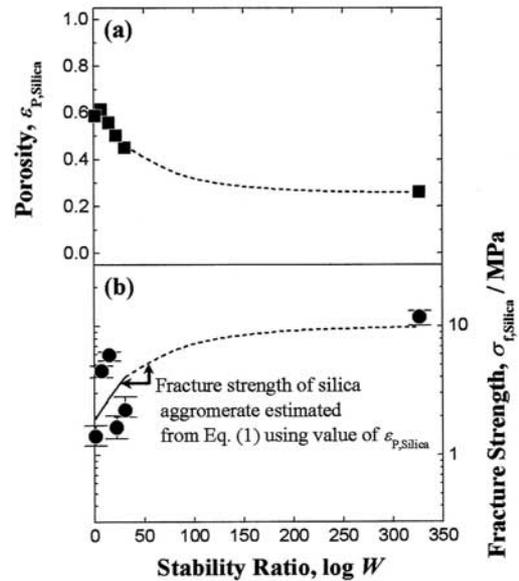


Fig. 8 Effect of stability ratio of colloidal silica solution with $d_{p,\text{Silica}} = 12$ nm at the beginning stage of the evaporation step of aqueous solvent at 353 K on (a) porosity and (b) fracture strength of silica agglomerate prepared from each colloidal silica solution.

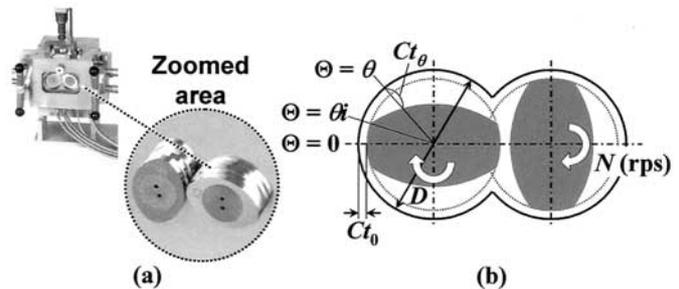


Fig. 9 (a) External view and (b) schematic illustration of mixing section with twin ellipselike-shaped rotors in the intensive batch mixer used in the present study.

高瀬ら²¹⁾は、混練装置のローター回転数 N (rps), ミキサーのシリンダー内径 D (m), ローターの角度 $\Theta = 0$, θ の位置におけるシリンダー内壁とローター表面の間隙 (クリアランス) Ct_0 (m) および Ct_θ (m) から, 以下の式(9) ~ (11)を用いて, その装置の能力としての剪断速度 $\dot{\gamma}$ の最大値 $\dot{\gamma}_{\max}$, 最小値 $\dot{\gamma}_{\min}$, 平均値 $\dot{\gamma}_{\text{mean}}$ を推定している。

$$\dot{\gamma}_{\max} = \pi(D - 2Ct_0)N / Ct_0 \quad (0 \leq \Theta \leq \theta) \quad (9)$$

$$\dot{\gamma}_{\min} = \pi(D - 2Ct_\theta)N / Ct_\theta \quad (\Theta = \pi/2) \quad (10)$$

$$\dot{\gamma}_{\text{mean}} = [\pi(D - 2Ct_0)N\theta / Ct_0 + \int_0^\theta \{\pi(D - 2Ct_\theta)\}Nd\Theta / Ct_\theta] / \theta \quad (0 \leq \Theta \leq \theta) \quad (11)$$

本研究で用いたミキサーにおける剪断速度 $\dot{\gamma}$ については, これらの関係式をそのまま適用して推定した。 $\dot{\gamma}$ ($\dot{\gamma}_{\max}$, $\dot{\gamma}_{\min}$, $\dot{\gamma}_{\text{mean}}$) の推定値と対象高分子材料の溶融粘度特性から, 本研究の混練実験の条件における各高分子材料内部の剪断応力 τ を予測した。その結果の一例として, PFAをローター回転数 $N = 4$ rps で溶融混練した場合の τ の最大値 τ_{\max} , 最小値 τ_{\min} , 平均値 τ_{mean} をPFA融体の温度に対してプロットしてFig. 10に示す。なお, 図中の水平破線は, $d_{p,\text{Silica}} = 190$ nmのコロイダルシリカ水溶液を用いて調製したシリカナノ粒子凝集体の剪断解砕強度 $\sigma_{\text{sh,Silica}}$ の平均値で, 凝集体調製条件としてシリカ粒子が充填配列構造をとる pH 9.3 \cdot (KBr/SiO₂) = 0/100の場合 (得られたシリカ凝集体を“凝集体A”と称する) と, 多数の空隙を有しランダム粒子配列構造をとる pH 4 \cdot (KBr/SiO₂) = 70/30の場合 (得られたシリカ凝集体を“凝集体B”と称する) の2種類の結果を示している。これらの剪断解砕強度の推定に当たっては, 単一構造体としての岩石強度の標準試験法において用いられている,

$$\sigma_{\text{sh}} = \sqrt{3} \cdot \sigma_t \quad (12)$$

なる換算式^{19),22)}を本研究で対象としているシリカナノ粒子凝集体の強度の関係にそのまま適用できると仮定して, 引張り強度としての解砕強度 $\sigma_{t,\text{Silica}}$ から求めた。凝集体Aの強度は溶融PFAに発生する剪断応力に比べて非常に高くなっているのに対して, 凝集体B (軟凝集体) の強度は1オーダー程度低値であり, PFA中の剪断応力と同程度であることが分かる。したがって, PFAの溶融混練時に凝集体Aを添加してコンポジット化した場合には凝集体は解砕されず, 凝集体Bを用いた場合には, PFA内部に発生する剪断応力により凝集体が一次粒子レベルまで解砕され, 均一にナノ分散することが期待される。

3.6 各種高分子材料中へのシリカナノ粒子凝集体の解砕・分散状態

ローター最大回転数を3.33あるいは4 rpsとした条件でPFAを, $d_{p,\text{Silica}} = 190$ nmのシリカ粒子凝集体と共に, 混練することにより得られたコンポジット中のシリカの分散状態をSEM像としてFig. 11に示す。図中(a)図は凝集体Aをコンポジット全体

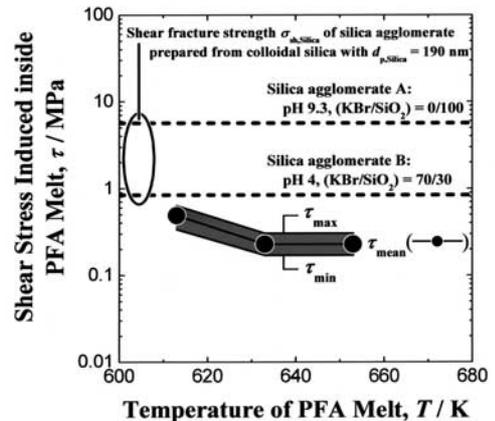


Fig. 10 Comparison of shear stress induced inside PFA melt at $N = 4$ rps with shear fracture strength of silica agglomerates prepared from colloidal silica solutions with $d_{p,\text{Silica}} = 190$ nm under two different conditions. Silica agglomerate A prepared from colloidal silica solution under conditions of pH 9.3 and (KBr/SiO₂) = 0/100, Silica agglomerate B prepared from colloidal silica solution under conditions of pH 4 and (KBr/SiO₂) = 70/30.

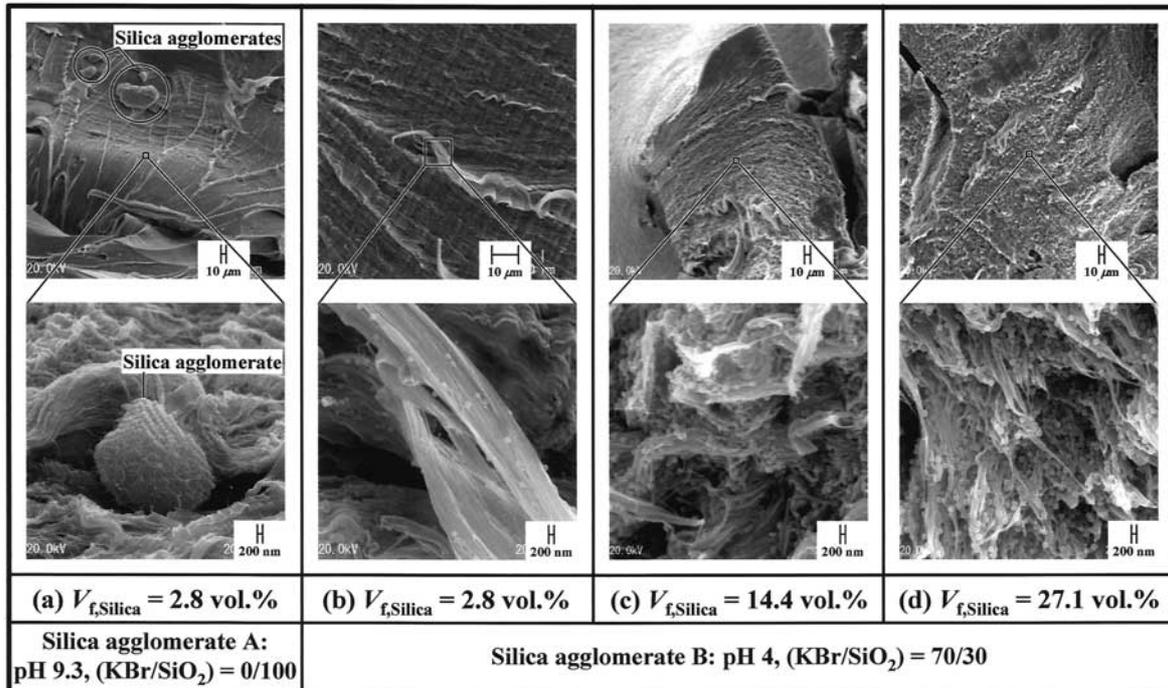


Fig. 11 SEM micrographs of selected areas of fracture surfaces of the silica/PFA composites prepared by melt-compounding PFA with (a, b) 2.8, (c) 14.4 and (d) 27.1 vol.% silica agglomerates with $d_{p,Silica} = 190 \text{ nm}$ at $N = 3.33$ or 4 rps . (a) Silica agglomerate A prepared from colloidal silica solution under conditions of pH 9.3 and $(\text{KBr}/\text{SiO}_2) = 0/100$, (b-d) Silica agglomerate B prepared from colloidal silica solution under conditions of pH 4 and $(\text{KBr}/\text{SiO}_2) = 70/30$.

積に対するシリカ体積配合率 $V_{f,Silica} = 2.8 \text{ vol.}\%$ となるように添加した場合の結果を、(b)～(d)図は凝集体Bを用いて $V_{f,Silica} = 2.8 \sim 27.1 \text{ vol.}\%$ の範囲で変化させた場合のPFA中のシリカナノ粒子分散状態をそれぞれ示している。3.5節におけるFig. 10を用いた考察から予想された通り、解砕強度がPFA溶融混練時の剪断応力と比較して極めて高い値を示した凝集体Aを用いた場合には、解砕されずにPFAマトリックス中に凝集体のまま不均一に残存しているのに対し、低く解砕強度が調整された凝集体Bを用いた場合には、シリカナノ粒子が一次粒子レベルまで解砕され、均一に単分散する結果が得られた。また、 $V_{f,Silica}$ の値を変化させても良好な分散状態を示していることから、少なくともシリカ体積配合率で30 vol.%近くまではPFA中にシリカ一次粒子の単分散が可能である。

PFA以外的高分子材料をマトリックスとしたコンポジットを作製する場合についても、PFAの場合と同様の手順で、溶融粘度特性から剪断応力を推定し混練条件を吟味した上で、予め調製したシリカナノ粒子軟凝集体と各高分子材料とのコンポジット化を試みた。結果の一例として、 $d_{p,Silica} = 190 \text{ nm}$ のシリカ粒子軟凝集体（凝集体BあるいはpH 2・ $(\text{KBr}/\text{SiO}_2) = 70/30$ の条件で調製した“凝集体C”）を用い、各高分子マトリックス中で解砕・分散させた場合のシリカ粒子の分散状態をSEM像としてFig. 12に示す。これら4種類の高分子材料について、いずれもシリカナノ粒子が均一に単分散していることが分かった。本研究で対象とした5種類の高分子材料は、シリカとの化学的親和性（親水性・疎水性）が大きく異なっている。例えば、EVOHは親水性高分子でシリカとの親和性が高いのに対して、PFAの対シリカ親和性は著しく乏しい。一般的に、樹脂中に無機ナノフィラーを分散する場合には、樹脂とフィラーの化学的親和性の程度によって分散状態が支配されることが知られている²³⁾。しかしながら、Fig. 11 (b)～(d)図およびFig. 12から明ら

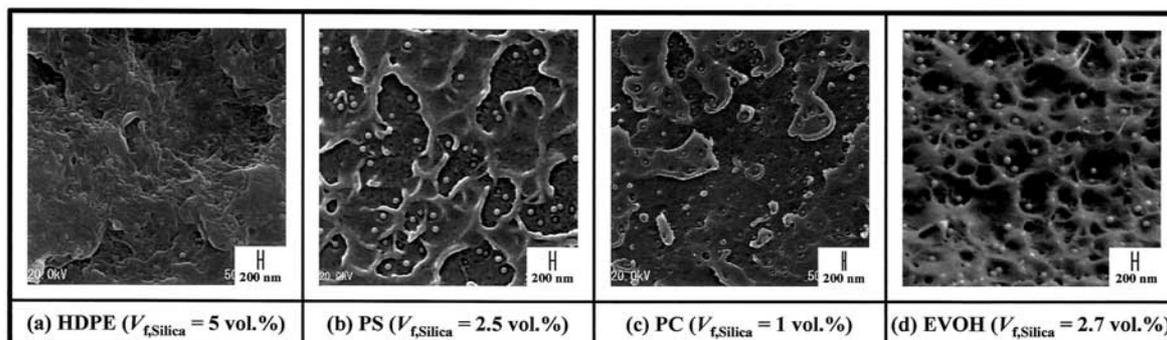


Fig. 12 SEM micrographs showing dispersion states of silica particles into (a) the silica/HDPE, (b) the silica/PS, (c) the silica/PC and (d) the silica/EVOH composites prepared by melt-compounding each polymer matrix with 1-5 vol.% loosely packed agglomerates of silica particles with $d_{p,Silica} = 190$ nm.

かなように、シリカとの化学的親和性の程度によらず、どのような高分子に対しても同様の分散性の良好な結果が得られたことから、考案した分散法においては、上記のナノスケールのシリカ微粒子とマトリックス高分子の化学的親和力を凌駕する剪断力がシリカ軟凝集体に作用していることが示唆された。とりわけ、完全疎水性高分子（撥水性高分子）の一つであるPFA中に親水性表面を有するシリカナノ粒子を表面改質することなく均一に分散させることは極めて困難であると考えられてきたが、本研究ではナノスケールのシリカ粒子の単分散に成功しており、考案した手法が様々な種類・組成の有機・無機ナノコンポジットの作製に適用可能な汎用的調製法となりうる事が明らかとなった。

4. まとめと今後の展望

本研究では、空隙を多数有するランダムな粒子配列構造のシリカナノ粒子軟凝集体を予め調製しておき、これを高分子材料とともに混練することにより熔融高分子中の剪断力で軟凝集体を解砕しシリカナノ粒子を均一に分散させることを試みた。コロイダルシリカ水溶液の分散系の安定性を制御することにより、シリカナノ粒子凝集体の粒子配列構造や解砕強度を制御できる可能性を見出した。さらに、熔融混練法を用いて低強度のシリカ凝集体と種々の高分子材料をコンポジット化することにより、凝集体が高分子マトリックス中で一次粒子レベルまで解砕されて単分散することを確認した。この手法の特徴として、以下の2点が挙げられる。

- 分散粒子の表面改質を全く必要とせず、簡便な装置や操作で行うことができ、省資源・省エネルギーの環境調和型プロセスである。
- 幅広い種類の無機分散材料とマトリックス高分子材料の組み合わせにも応じることができる高い汎用性を有する。

本研究で得られたこれらの知見から新たな研究課題が明確となり、現在では、それらの課題に対するアプローチとして3種類の派生研究に着手している。以下にその概要を記す。

一つ目は、「分散粒子のさらなるサイズダウン」で、これまでの研究では平均一次粒径190 nmのシリカ粒子の均一単分散を扱ってきたが、現在では、一次粒径100 nmおよび57 nmのシリカ粒子の分散に取り組んでいる。Fig. 13には、結果の一例として、高密度ポリエチレン（HDPE）をマトリックス高分子とした場合のシリカ分散状態をSEM像として示しているが、57 nmの粒径のシリカについては、一部が凝集体のまま残存しており完全に一次粒子レベルまで解砕されているとは言えず

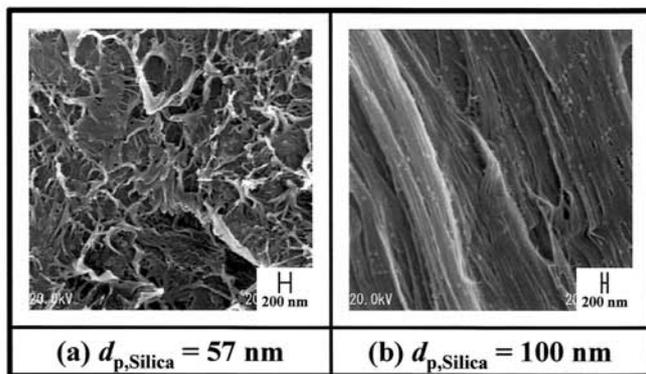


Fig. 13 SEM micrographs of selected areas of fracture surfaces of the silica/HDPE composites prepared by melt-compounding HDPE with 5 vol.% loosely packed agglomerates of silica particles with $d_{p,Silica} =$ (a) 57 and (b) 100 nm.

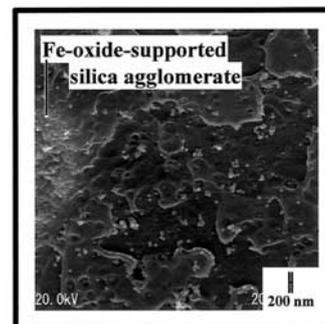


Fig. 14 SEM micrograph of selected area of fracture surface of the (Fe-oxide + silica)/PC composite prepared by melt-compounding PC with 5 wt.% Fe-oxide-supported silica agglomerates with $d_{p,Silica} = 190$ nm.

((a)図参照)さらなる検討を要するものの、100 nmの粒径のものについてはおおむね単分散に近い状態が確認されている ((b)図参照)。今後は、無機粒子同士および無機粒子と高分子材料のナノ領域での相互作用に主眼においた基礎研究を実施する予定である。

第2の派生研究として、「触媒担持体としてのシリカの分散」を実施している。第一の特徴として挙げたように、考案した高分子材料中へのシリカ分散手法はシリカナノ粒子表面を改質する操作を要しないので、逆に、様々な触媒を展着してシリカ凝集体を担持体として分散することが期待される。一例として、平均一次粒径190 nmのシリカ粒子軟凝集体表面に酸化鉄を展着し、これを溶融混練法によりポリカーボネート (PC) 中へ分散させた場合の分散状態を Fig. 14 に示す。シリカ凝集体および単分散したその一次粒子群の比表面積 (マトリクス高分子材料との界面積) は非常に大きなものとなるので表面のみを触媒でコーティングしておけば充分その機能を発揮することができるものと予想される。したがって、用いるべき触媒を少量にすることができる可能性を有しており、この観点からも環境調和型の材料プロセッシングであると言える。

上記2つの派生研究はシリカナノ粒子を対象としたものであるが、第3の研究として、「種々の無機ナノ粒子軟凝集体の調製とこの凝集体を用いた高分子材料中へのナノ分散」にも着手している。3.4節でも述べたように、本研究で取り上げたナノ粒子軟凝集体の調製法はシリカのみに適用可能なアプローチではなく、種々の金属酸化物をはじめとした無機ナノ粒子の分散系においても、原理的には適用することができるものと思われる。現在では、酸化チタンや酸化亜鉛といった触媒機能を有する無機ナノ粒子分散系を対象として、軟凝集体の調製に取り組んでいる。

今後は、本提案手法を用いた環境調和型の有機・無機ナノコンポジット調製プロセスの実用化に向けて、これらの派生研究を更に推進していきたいと考えている。

謝 辞

本研究は、財団法人日比科学技術振興財団の助成を受けて実施されたものである。また研究の遂行に当たり、名古屋大学 武田邦彦 教授および渡邊佑典 工学士 (現：同大学大学院生) にご協力頂いた。ここに記して関係諸氏に謝意を表す。

参考文献

- 1) 例えば, 日本学術振興会平成12年度未来開拓学術研究推進事業研究 "環境調和型新製鉄プロセスに関する研究", (研究期間: 平成8年度～平成12年度, 研究プロジェクト番号: 96R01901, プロジェクト・リーダー: 森田一樹).
- 2) H. Palmgren: "Processing conditions in the batch-operated internal mixer," *Rubber Chem. Technol.*, **48** (1975) 462-494.
- 3) H. Rumpf: "Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten," *Chem. Ing. Tech.*, **42** (1970) 538-540.
- 4) B. V. Derjaguin: "Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV. Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen," *Kolloid-Z.*, **69** (1934) 155-164.
- 5) K. Ridgway and K. J. Tarbuck: "The random packing of spheres," *Brit. Chem. Eng.*, **12** (1967) 384-388.
- 6) 例えば, N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura and K. Nagayama: "Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates," *Langmuir*, **8** (1992) 3183-3190., Y. Masuda, T. Itoh, M. Itoh and K. Koumoto: "Self-assembly patterning of colloidal crystals constructed from opal structure or NaCl structure," *Langmuir*, **20** (2004) 5588-5592.
- 7) B. V. Derjaguin and L. Landau: "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes," *Acta Physicochim. URSS* **14** (1941) 633-662.
- 8) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, (Elsevier, New York, 1948).
- 9) H. C. Hamaker: "The London-van der Waals attraction between spherical particles," *Physica*, **4** (1937) 1058-1072.
- 10) R. J. Hunter: *Foundations of Colloid Science*, 2nd Edn., (Oxford University Press Inc., New York, 2001), Section 12.5, pp. 598-601.
- 11) T. W. Healy and D. W. Fuerstenau: "The oxide-water interface-interrelation of the zero point of charge and the heat of immersion," *J. Colloid Sci.*, **20** (1965) 376-386.
- 12) 北原文雄, 古澤邦夫: 最新コロイド化学, (講談社, 東京, 1990), 2.1.1節, pp. 50-51.
- 13) 増田弘昭, 足立元明, 東谷公: "1.4 帯電現象", *粉体工学会誌*, **22** (1985) 231-244.
- 14) G. A. Parks: "The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems," *Chem. Rev.*, **65** (1965) 177-198.
- 15) R. K. Iler: *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, (Wiley, New York, 1979).
- 16) 例えば, J. Visser: "On Hamaker constants: a comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3** (1972) 331-363., S. Taniguchi, A. Kikuchi, T. Ise and N. Shoji: "Model experiment on the coagulation of inclusion particles in liquid steel," *ISIJ Int.*, **36** (1996) S117-S120.

- 17) H. Kienitz and K. N. Marsh: "Recommended reference materials for realization of physicochemical properties, section: permittivity," Pure Appl. Chem. **53** (1981) 1847-1862.
- 18) 例えば, R. J. Hunter: Foundations of Colloid Science, 2nd Edn., (Oxford University Press, Oxford, 2001), Section 12.8.4, pp. 621-625., 神谷秀博: 微粒子工学大系, 第1巻 基本技術, 柳田博明(監修), (フジテクノシステム, 東京, 2001), 7-7-【2】節, pp. 238-242.
- 19) 平松良雄, 岡行俊, 木山英郎: "非整形試験片による岩石の引張り強さの迅速試験", 日本鉱業会誌, **81** (1965) 1024-1030.
- 20) H. Reerink and J. Th. G. Overbeek: "The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols," Discuss. Faraday Soc., **18** (1954) 74-84.
- 21) 高瀬博文, 見片康彦, 松田聡, 村上惇: "二軸押出機によるポリマー中のカーボンナノチューブの分散", 成形加工, **14** (2002) 126-131.
- 22) 西松裕一: "岩石強度の標準試験法", 日本鉱業会誌, **81** (1965) 563-570.
- 23) 野口徹, 曲尾章, 深澤茂, 清水修一, 別府潤一, 関正幸, 永田員也, 岩路仁, 西敏夫: "カーボンナノファイバー/エラストマーナノコンポジットの構造と物性", 高分子学会予稿集, **52** (2003) 1785-1786.