

実用濃厚分散系評価の現状とあるべき姿

～なぜ濃厚系のまま評価する必要があるのか？

モノづくりのための評価手法の確立を目指して～

武田コロイドテクノ・コンサルティング株式会社 代表取締役社長 武田 真一

本稿では最初に『なぜ濃厚系のまま評価する必要があるのか？現状の課題、問題点とその背景』を述べ、『分散性、分散安定性』の将来有望な評価手法である超音波スペクトロスコピーと遠心沈降分析法を紹介する。両手法は、検出感度も高く、有機溶媒にも適用できるなど汎用性の高い手法であるので、濃厚分散系への適用例を簡単に紹介する。モノ作りに関わる技術者、研究者の方に有効に活用して頂けるのではないかと考えている。



1 はじめに

微粒子やナノ粒子を含む濃厚分散系（濃度の高い方からペースト、スラリー、サスペンションと呼ばれることが多い）は古くからセメント分野やセラミックス分野で良く扱われてきた。最近では、各種ナノ粒子合成法の進展により、多様なナノ粒子の製造方法がほぼ確立される段階に至り、大量のナノ粒子が市場に供給されるようになった。その結果、エレクトロニクス、エネルギー、医薬品などの幅広い分野においても、ナノ粒子からなる実用濃厚分散系が使用される時代になってきた。濃厚分散系では粒子間距離が短くなるため引力が働き易くなり、凝集が起こる可能性が

高くなる。ナノ粒子のサイズ効果を得るためには、濃厚分散系中でもナノサイズ領域の粒子サイズを維持する必要があるので、粒子を如何に溶媒や樹脂などの使用環境中でナノサイズにまで均一にほぐし、さらにそれを維持しながら塗布あるいは成形できるか、が次の課題となってきた。ナノ粒子を含む濃厚分散系を扱うプロセスの確立には、分散性 (Dispersibility) および分散安定性 (Dispersion stability) の視点から評価および制御する必要がある (図1参照)。本稿では、分散性と分散安定性の最も実用的な評価手法について紹介する。

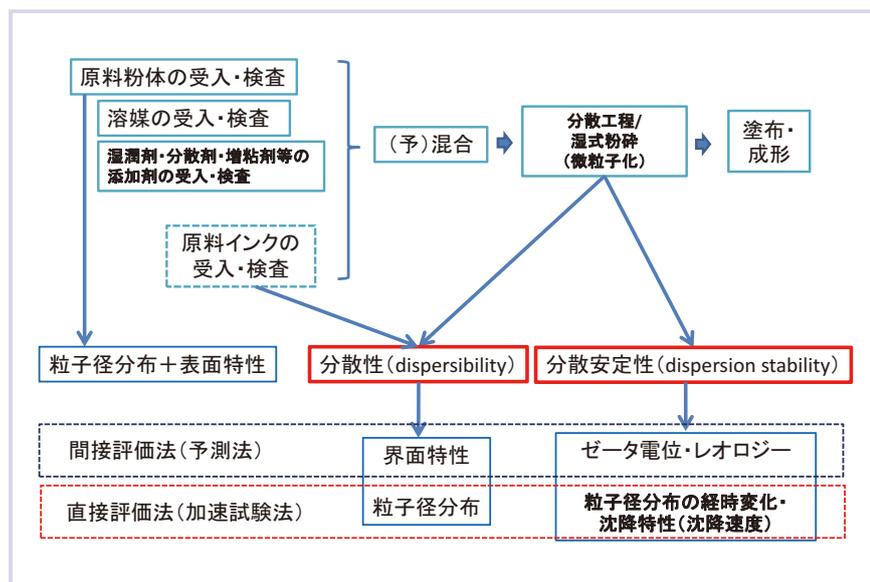


図1 濃厚分散系が関与する製造プロセスと評価項目

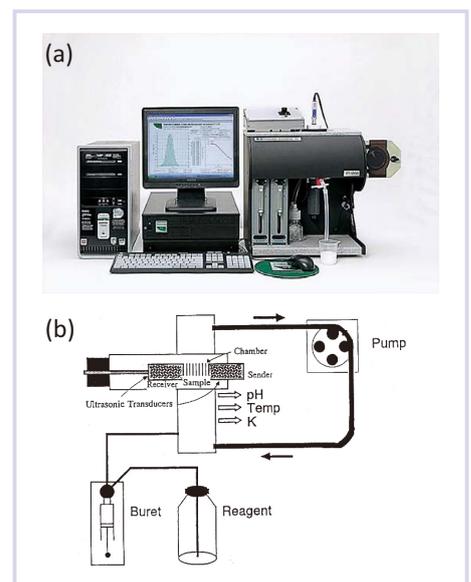


図2 超音波スペクトロスコピーの外観(a)と装置構成図(b)

2 なぜ濃厚系のまま評価する必要があるのか？

現状の課題、問題点とその背景

現在、一般的に行なわれている分散性および分散安定性の直接評価法は、液中の粒子径分布を測定するものである。計測法として使用可能なものは、i. レーザー散乱回折法、ii. 動的光散乱法 (DLS : Dynamic Light Scattering)、iii. (超) 遠心沈降分析法、iv. 個数カウント法、v. 流動場分離法 (FFF : Field-Flow Fractionation)、vi. パルス磁場勾配核磁気共鳴法 (PFM-NMR : Pulsed-field gradient Nuclear Magnetic Resonance)、vii. 超音波減衰法などがある。しかしながら、各手法により粒子径の物理的意味が異なり、また測定する特性 (例えば透過光量や光散乱強度など) も異なるので、実際にサンプルを測定するには、測定の目的と各々の手法の特徴をよく勘案して選択する必要がある。また、濃厚系のまま粒子径が測定できるのは NMR 法が超音波法に限られるため、各技術者の方が対象とする実用系に対して適用できる手法は本質的にはかなり限定されるはずである。しかし実際には、これまでの研究や開発現場においては、簡便で比較的安価なレーザー光を用いた i. レーザー散乱回折法、ii. 動的光散乱法 (DLS) が良く用いられてきた。

ここで、題目の「なぜ濃厚系のまま評価する必要があるのか？」について、これまでの適用例からその必要性を考えてみよう。

- 1) 溶媒中に分散剤や増粘剤が添加されており、その吸着量や状態を変化させないままの状態を測定する必要がある場合。この場合、水や溶媒で希釈すると吸着平衡がずれて元の界面状態が維持できない。
- 2) スラリーのレオロジー特性と粒子径分布の関係を調査したい場合。この場合には、溶媒で薄めると粘度は大きく変化するので、もはや全く違う系になり測定する意味がなくなる。
- 3) 最終製品や中間製品としてスラリーの品質を管理する場合。多くの場合、製品の特性と粒子径分布を関連づけて解釈をする場合が多いが、製品の特性には差が見られているのに、希釈して測定すると粒子径分布の差を検出できない場合が多い。
- 4) 湿式粉碎や混練機で処理をした直後あるいは経時の状態を把握したい場合。希釈すると系中に存在していた凝集塊が変化する場合が多い。

以上のような状況においては、濃厚系での評価の必要性が求められている。

そこで、本稿では、前述した濃厚系での測定の必要性、希釈する時のソルベントショックなどの問題に対し、一つの解となり、さらに将来的にも大いに期待される手法として、超音波減衰分光法 (超音波スペクトロスコピー) と遠心沈降分析法を紹介する。

3 超音波スペクトロスコピー

3.1 超音波スペクトロスコピーの原理¹⁾

水系、非水系を問わず粒子分散系に 10 mW の微弱な超音波を照射すると、粒子と溶媒の物質特性、例えば粒子や溶媒の密度、溶媒の粘性等に依存して超音波と粒子間に相互作用が生じ、その結果として印加した音響エネルギーが減衰することが知られている¹⁾。この特性を利用して、粒子濃度が 1 wt% 以上あるような濃厚分散系、例えばインクやペースト中での粒子径分布の評価が可能である。この手法は、超音波の吸収と散乱を測定することで超音波スペクトロスコピーと呼ばれ、希釈操作を必要とせず、濃厚系であってもそのままの濃度での評価が可能である。市販装置としては現在 3 ~ 4 機種程度存在するが、ここでは米国 Dispersion Technology 社製の装置を紹介する。図 2 は装置の外観と構成図である。紙面の関係で詳しい測定原理については、文献¹⁾等を参照頂きたい。

3.2 超音波スペクトロスコピーによる評価例

図 3 は粒子径が約 30 nm の ITO (Indium-Tin Oxide) ナノ粒子インク (15 wt%) を超音波スペクトロスコピーで測定したときの粒子径分布である。透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) で観察して求めた粒子径とほぼメジアン径は同じで、濃厚系のまま評価できていることが確認できたが、この実験では 100 W の超音波ホモジナイザーで 1 分間分散

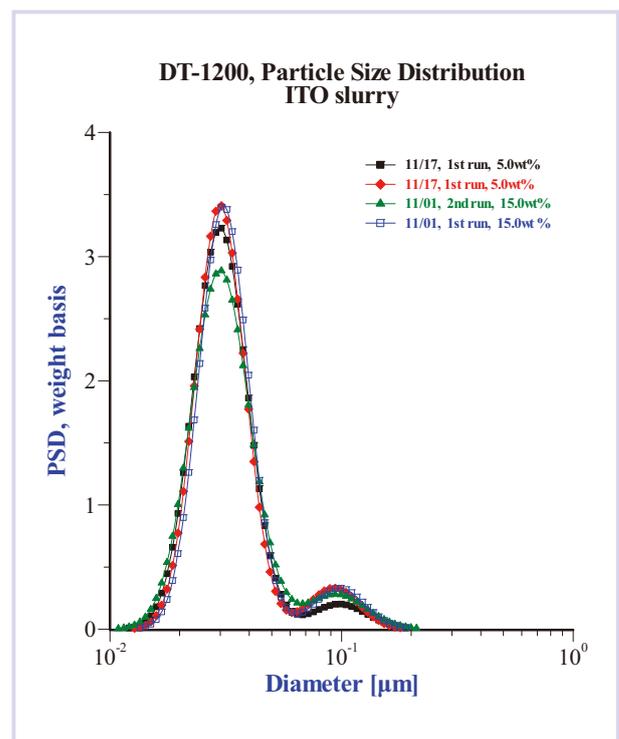


図 3 ITO ナノ粒子インク (15 wt%) に対して超音波スペクトロスコピーにて測定したときの粒子径分布

しただけなので、一部凝集粒子が含まれることが分かった。超音波スペクトロスコピーを用いて濃厚系を評価した事例は数多く報告されているが、著者らはミクロンサイズからナノサイズの範囲にある種々の粒子を対象に粒子濃度を 10 vol% に調整した系でメジアン径を従来法と比較し、その結果を報告している^{2), 3)}。精度や再現性について興味がある方は参照されたい。

4 遠心沈降分析法

4.1 遠心沈降分析法による分散安定性評価

液中粒子の分散安定性については、ISO/TR13097 の中で⁴⁾、その定義や評価手法が整理されているが、1) 沈降に対する安定性と 2) 凝集に対する安定性の二つの観点に大別される。沈降分析法は、元来、前者の評価方法であるが、本節で紹介する装置では凝集粒子の検出や凝集粒子の生成過程も評価できる可能性を秘めているので、本節では両方の安定性について述べる。

4.2 遠心沈降分析法の原理と測定装置

本手法の原理は、遠心機によって強制的に分散系中の分散粒子を沈降させる際に生じる分散系の透過光量の変化を受光検出器で測定し、その単位時間当たりの変化量から、付属のソフトウェアを用いて沈降速度や粒子径分布に変換するものである⁵⁻⁷⁾。基本的には、ストークス式からも明らかのように、粒子の密度や 1 次粒子径が大きくなるほど、あるいは凝集して粒子径が大きくなるほど沈降速度が速くなる。したがって、予め一次粒子径を測定しておけば、測定された沈降速度の値から、粒子の分散・凝集の程度を推測することができる。

次に測定方法ならびに装置について説明する。これまでも遠心沈降式の粒度分布測定装置は国内外のメーカーから市販されているが、遠心場で沈降している粒子の移動距離を高分解能でしかも逐次モニターし、解析できる装置は、現時点では独国 LUM 社製の市販機で LUMiSizer と呼ばれるものだけである。そこで、ここではこの装置の機能を紹介します。この装置はローターに矩形セルを 8 ~ 12 個一度に装填できるので、多数の試料を一度に測定できるという利点がある。また、6 ~ 2300 G の遠心力をプログラムで制御しながら印加させて粒子を沈降させるので、沈降に対する安定性を加速試験できる。したがって、この装置を使用すれば、多くの試料の粒子沈降特性（分散安定性）を同時に評価することができる。また、非常に小さい粒子径を有する試料のように沈降による上澄みができるまでに長時間かかっていた試料を短時間で試験することもできる。このような利点を活用すれば、迅速な研究開発や品質管理に応用可能である。図 4 は、市販機 LUMiSizer の外観写真と遠心機内部の構造を示した模式図である。原理や装置、機能の詳細については文献等を参照頂きたい。

4.3 遠心沈降分析法の応用例

近年、TiO₂ のナノ粒子が様々な分野で利用されるようになってきた。Evonik 社 (旧 Degussa 社) 製 TiO₂ (P25) と Wacker 社製 SiO₂ (HDK V15) を 99 : 1 の比で混合した粒子を 5 wt% 含む濃厚混合分散系に適用した例を紹介する。図 5 に種々の pH に対する沈降挙動を示す。図中複数の緑色と赤色のプロファイルが見られるが、これは沈降セルの各位置に対する透過率を示しており、図の左側がセル上部、右側がセル底部に対応する。そして、縦軸の値が高いほど透過率が高い、すなわち粒子がなくなり液が澄んでいることを示している。また赤色と緑色の色の変化は遠心沈降開始からの時間変化で、赤色は遠心沈降直後、鮮やかな緑色は遠心沈降の最終段階に対応する。図 5 (a) を例にとりプロファイルの見方を説明すると、遠心沈降開始直後は垂直方向に伸びた赤色プロファイルがセル上部から底部 (図中右側) に向かって進行している。これは徐々に上澄みが形成されていることを示しており、赤色で示される各プロファイルの間隔が狭いように見えるのは、緩やかに沈降が進んでいることを示唆している。その後、ある程度時間が経過してから斜め方向に伸びた緑色のプロファイルがセル底部方向に進行して最終的に鮮やかな緑色のプロファイルが縦軸の高い位置で一定になっているが、遠心沈降の最終段階でようやく底部まで粒子が沈降して透過率が上がったことを示している。pH が等電点付近になると図 5 (d) pH5.4 に示すように、遠心沈降開始直後に対応する赤色プロファイルが既に図中右側のセル底部の位置まで進行していることが見て取れる。これは遠心沈降を開始してすぐに粒子は沈降して透過率が上がったことを示している。その結果、遠心沈降最終段階に対応する緑色プロファイルで示される時点ですでに粒子沈降挙動に変化がなくなりプロファイルが重なって見えている。緑色のプロファイル曲線が重なって細く見える傾向は、より

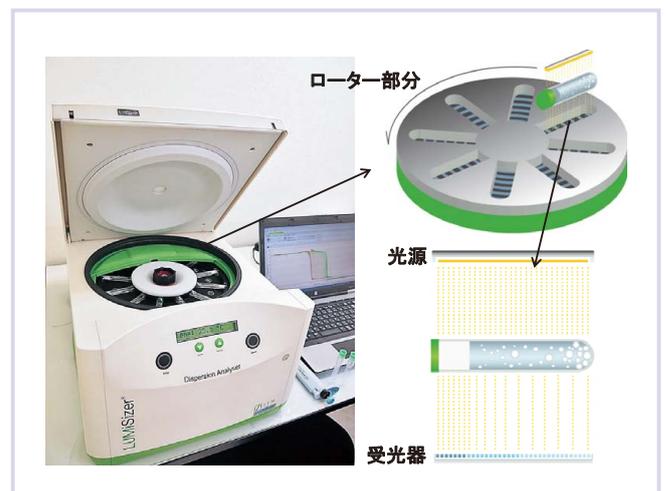


図 4 市販機 LUMiSizer の外観と遠心機内部の構造を示した模式図

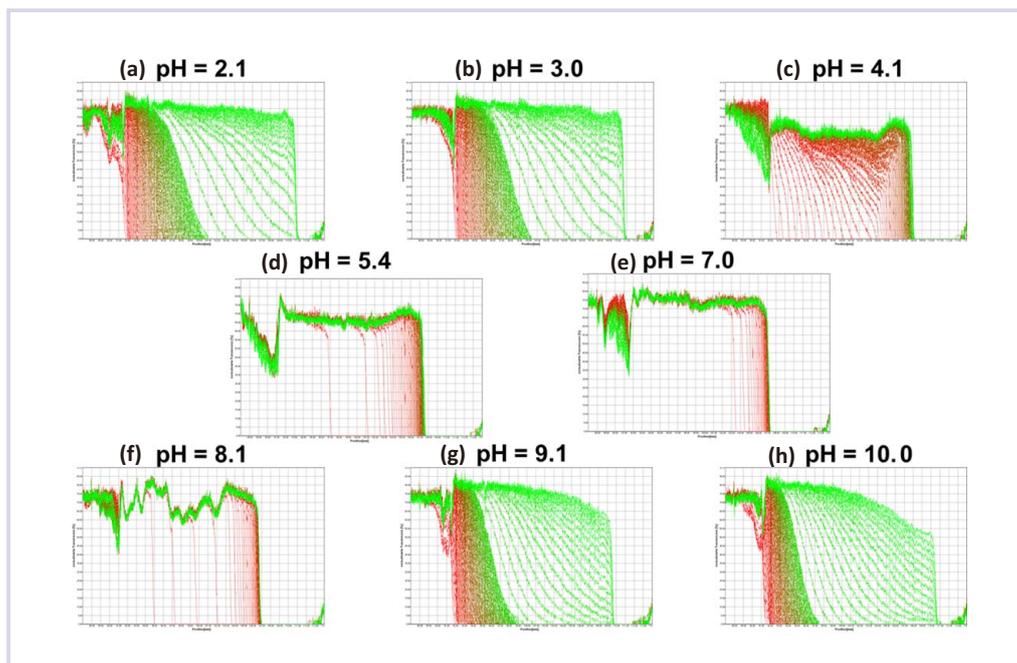


図5 Evonik 社 (旧 Degussa 社) 製 TiO₂ (P25) – Wacker 社製 SiO₂ (HDK V15) 混合分散体に対する各 pH の沈降特性プロファイル
(※縦軸は透過率, 横軸はセル位置を示す)

等電点に近い図 5 (e) pH7.0 や (f) pH8.1 でより強く表れている。

5 おわりに

本稿では最初に『なぜ濃厚系のまま評価する必要があるのか? 現状の課題, 問題点とその背景』を述べ、『分散性, 分散安定性』の将来有望な評価手法である超音波スペクトロスコピーと遠心沈降分析法を紹介させて頂いた。モノづくりの現場において濃厚系のまま分散系を評価することは、インクやペーストのような分散液製造工程のプロセス設計, 後工程における塗工, 乾燥など工法の選択, 最終製品の性能などの改善, または良品, 不良品をより早い段階で見分けることに寄与し, そのことが開発時間の大幅な短縮, 開発コストの低下, 工程改善, 最終製品の歩留まり改善につながる事が多い。さらには, 連続製造プロセスが開発されると, 超音波スペクトロスコピーはプロセス管理法としても活用できる。

紹介した両手法はまだ知名度の低い手法であるが, 検出感度も高く, 有機溶媒にも適用できるなど汎用性の高い手法であるので, 濃厚分散系のままでの評価の一つとして, モノ作り技術者, 研究者の方に活用して頂けるのではないかと考えている。

本稿では紙面の都合上割愛したが, 濃厚分散系中の粒子/溶媒界面の状態(親水性, 疎水性など)を把握出来るパルス核磁気共鳴法(PFG-NMR)などと組み合わせて評価するとより効果的である。近年, 要求される部品の特性はシビアになっている

にも関わらず, 濃厚分散系が関係するプロセスではまだまだノウハウ的な水準にとどまり, 学理的な側面の構築が遅れている。基本的なところはオープンにし, 複数の方法を組み合わせた評価をワンストップで推進するための研究組織あるいは研究センターを早急に設置することがモノづくり日本の発展には必要だと個人的には考えている。

文献

- 1) A. S. Dukhin and P. J. Goetz : "Characterization of Liquids, Dispersions, Emulsions, and Porous Materials Using Ultrasound", Third Edition (2017), (Elsevier).
- 2) 矢田絹恵, 細井和幸, 武田真一: J. Jpn. Soc. Colour Mater., **81**, 280 (2008).
- 3) 矢田絹恵, 細井和幸, 武田真一: J. Jpn. Soc. Colour Mater., **82**, 437 (2009).
- 4) ISO TR13097, Guidelines for the characterization of dispersion stability (2013).
- 5) T.Sobisch and D.Lerche: Colloid Polymer Sci., **278**, 369 (2000).
- 6) D.Lerche: J. Dispersion Science and Technology, **23**, 699 (2002).
- 7) T.Detloff, T.Sobisch and D.Lerche, Powder Technology, **174**, 50 (2007).

著者略歴

1986年 京都大学大学院工学研究科博士課程 工業化学専攻 単位認定退学
 1986年 岡山大学工学部合成化学科 助手
 1995年 米国コロンビア大学ラングミュアセンター客員研究員
 2007年 大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻 退職
 2007年 武田コロイドテクノ・コンサルティング株式会社 設立
 現在に至る