
超微粒子用分散剤の開発

樹脂・化成品事業部 技術開発部 第三グループ

笹倉敬司

北嶋 裕

1. はじめに

分散技術は、従来から当社が関わってきたインキ、塗料分野において色を上手く表現するために発展してきた。現在では液晶ディスプレイ用のカラーフィルターなどにも応用され、透明性をあげるための微粒化技術へと変遷してきている。そして、近頃脚光を浴びている分散技術はナノテクノロジーに関わる物であり、超微粒子分散として技術開発が進められている。

一方、現在ナノテクノロジーを用いた新技术を創成するため、世界中で研究開発が盛んに行われており、日本においては新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が明確なロードマップを作成し公表している¹⁾。

ナノテクノロジーとは、超微細なナノメートルオーダーの粒子（超微粒子）がバルク時には無い触媒効果や量子サイズ効果等の特性を発現するという、従来では考えられなかった現象を応用する技術である。既に当社で開発した金属ナノ粒子の分野を例にとると、銀の融点は962℃であるが、これを直径5nmまでナノサイズ化することにより室温付近でもネッキングが起り、急速に焼結が進むなど、物質固有の性質が劇的に変化するようになる²⁾。また超微粒子の光学的な特性の一例としては、粒子径が可視光の波長以下であることにより、光の透過性が高いことがあげられる。

ナノテクノロジーは既に化粧品等において実用化されており、様々な分野での応用が進んでいる。最近では、超微粒子をナノフィラーとしてバインダー樹脂中に分散し、その特徴を活かした素材の開発が盛んに行われている^{3)、4)、5)}。ここで鍵となるのは超微粒子の特徴を如何に素材中に取り込むかという技術であり、これは分散技術に他ならない。逆に言えば分散技術の発展無くしてナノテクノロジーの発展はあり得ないと考えられる。

当社はこれまで培ってきたコア技術を発展させ、このような超微粒子を有効活用するための分散技術の開発を進めている。今回は当社で開発している超微粒子用分散剤について紹介する。

2. 超微粒子分散の現状

顔料、フィラーなどの粒子は、粉体の状態では一次粒子が凝集した二次粒子の形で存在しており、数～数十 μm 程の大きさになっている。この二次粒子(凝集体)を溶媒中でシェアを加えながら解きほぐし、安定した状態で散在させることが分散である。簡単に言えば、この安定した状態を作り出すための助剤として分散剤が使用されている。

超微粒子分散については、一次粒子径が数～数十 nm である二次粒子を解粒して分散する場合とサブミクロン～数 μm の一次粒子をナノメートルオーダーまで粉碎しながら分散する場合がある。何れにしても超微粒子に対応した分散機を使用する必要があり、各分散機メーカーから微小ビーズに対応した特徴のある製品が上市されている。

しかしながらこのような分散機を使用しただけでは超微粒子分散は難しい。これは粒子径が小さくなることによる比表面積の増大と、特に粉碎する場合には粒子の破砕面が高活性であることにより再凝集傾向が高まるためであると考えられる。ここで分散剤が重要な役割を果たすことになるが、従来の分散剤では十分な性能を発揮しないことがある。図1に示すように、分散剤の基本性能は粒子表面に吸着することと、電荷や立体障害を持たせることで粒子同士の再凝集を防ぐことであるが、対象粒子が小さすぎるために上手く吸着しない、立体障害基が充分機能しない、吸着能力が高すぎるなど分散剤とのマッチングが変わってしまうことに起因すると考えられる。

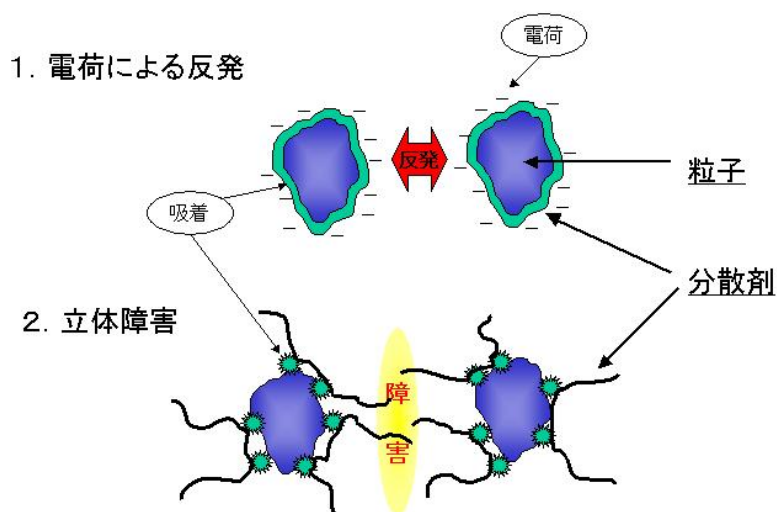


図1. 分散剤による粒子の分散安定化

そして前述したように、超微粒子をナノフィラーとして用いる場合、アクリル、ポリエステル、エポキシ、シリコン、紫外線硬化樹脂など様々なバインダー樹脂と相溶させる必要があるが、従来の分散剤では十分な相溶性を持っていない場合がある。

すなわち、超微粒子分散においては目標粒子径まで分散できない、分散できても後工程が上手く行かないという事例が多いのが現状である。

3. 当社の開発コンセプト

現在、ポリカルボン酸系、ウレタン系、アクリル樹脂系など多種多様な分散剤が市販されており、用途に合った分散剤が選定され使用されている。その中で当社は、分子設計が明確に行えるアクリル樹脂系分散剤を開発している。そして超微粒子分散において、高分

散能であること、バインダー樹脂との相溶性が高いこと、微粒子の特性に影響を与えない事をコンセプトに開発を進めている。

超微粒子分散においては全ての粒子、用途に対して万能な分散剤を設計することは不可能に近いと考える。そこで当社は長年培ってきた樹脂合成技術、評価技術をベースに、対象粒子、目標粒子径、バインダー樹脂の有無、用途、性能等を加味した上で吸着機能を有する官能基、分子量ならびに構造等を制御しながら、それぞれに最適な分散剤を設計する方法を採っている。

超微粒子を分散し、その機能を応用するためには性能を高次元でバランスさせた分散剤を開発する必要があり、そこには高い技術レベルが要求される。次項では、当社開発品の一例を述べる。

4. 超微粒子用分散剤のご紹介

表1. 当社開発分散剤の一例

	HD-01	HD-02	HD-03
有効成分(%)	40	50	50
特徴	高吸着基	分散性重視	相溶性重視
対象粒子	セラミック	高屈折率粒子	金属酸化物

上記のコンセプトに基づいて設計した代表的な分散剤を表1に示す。それぞれ特徴を備えた分散剤として設計しており、以下の各項でこれら分散剤の性能を簡単に説明する。

今回ご紹介している超微粒子用分散剤は、粉体と溶媒のスラリーに添加して使用でき、このスラリーを分散機に供することで、微粒子化、分散を行う。添加量は目標とする粒子径や性能、後工程への影響によって考慮する必要があり、今回示すデータは何れも最適な分散剤量を添加して検討した結果である。また、分散効果は分散剤の種類、量だけでなく、使用する分散機によっても大きく影響を受けることが知られている。

4-1. 超微粒子用分散剤を使用した微粒子化

図2には一次粒子径がミクロンオーダーのセラミック粒子に対し、HD-01 及び他社分散剤を使用し、ビーズミルにて粉碎と超微粒子分散を同時に行った例を示す。分散機の投入エネルギーを横軸にとり、平均粒子径(D50、以下本文中に示す粒子径はこの値を表記する)を縦軸として分散機に供した際の粒子径の推移を示した。他社分散剤を使用した場合には、120nm 近くまで分散した後、粒子が凝集してしまい沈降が発生した。変わって当社開発分散剤 HD01 を使用した場合には最終的に 100nm の分散液を得ることが出来た。これは吸着能が高い設計により、粒子を素早く被覆することで再凝集を防止した結果である。また、若干ではあるが HD-01 を使用するとより少ない投入エネルギーで小径化していることが見受けられ、このような能力も分散剤の機能の一つであると考えられる。

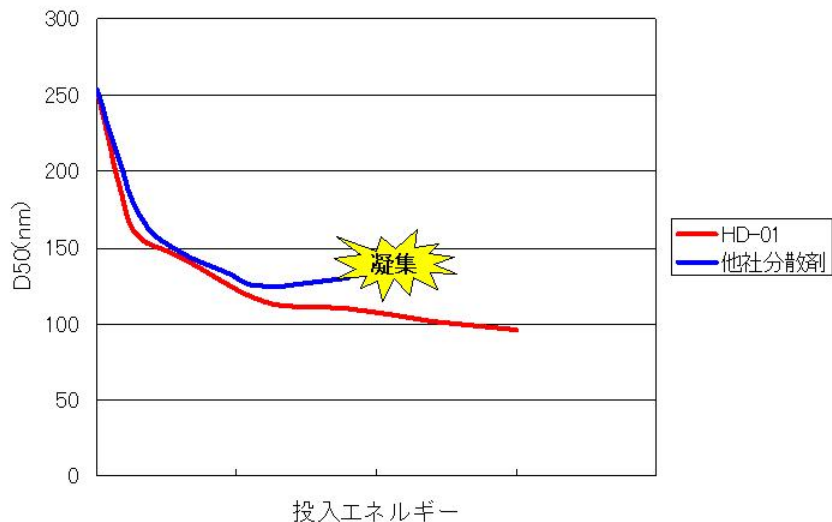


図2. HD-01と他社分散剤との比較

4-2. 超微粒子用分散剤によるナノ粒子の分散

図3にはHD-02を用いて一次粒子径がナノオーダーの金属酸化物の凝集体を対象に超微粒子分散を行った例を示す。分散を開始した初期の粒子径変化は激しいが、粒子径が小さくなればなるほど変化が乏しくなることが分かる。ここから更にエネルギーを投入しても平衡状態になるか過分散で凝集し始めるかのいずれかであり、この例の分散条件では限界の粒子径にほぼ到達していると考えられる。分散剤の分散能力について言えば、この粒子径の最終到達点を如何に小さくするかが一つの課題である。図4にはマイクロトラックUPA-EX150にて測定した最終品(30nm)の粒度分布図を示している。また図5はこの分散液と、60nmの分散液を比較した写真である。紙面では判断しにくいかも知れないが、30nmの分散液は透明感があり、60nmの分散液は透明感に乏しい。超微粒子の特性の一つである透明性が判断できる一例である。例えば高い屈折率や特定波長の吸収などの機能を有する粒子を、このような超微粒子分散液に調製して光学材料のフィラーとして使用した場合、高い光の透過率を維持することが出来るため、最小限の影響で超微粒子の機能を素材に導入することが可能となる。

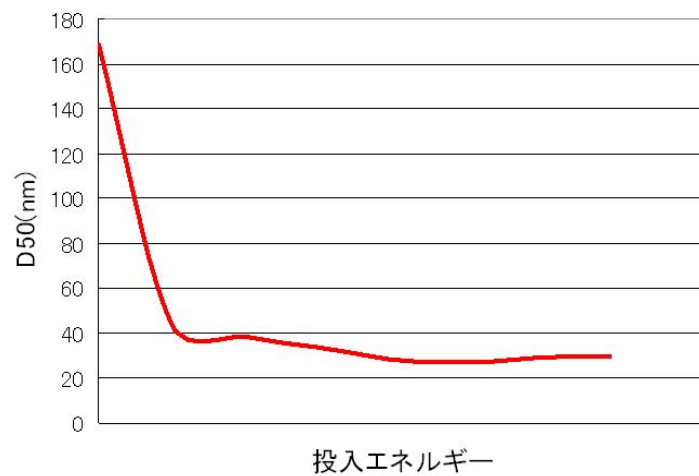


図3. HD-02の分散能力

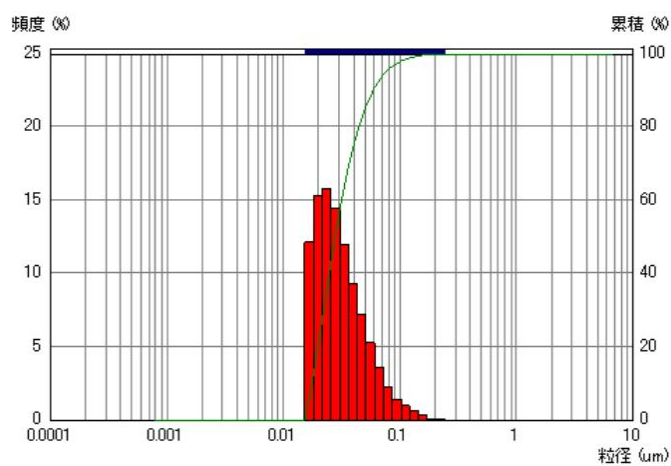


図4. 粒度分布

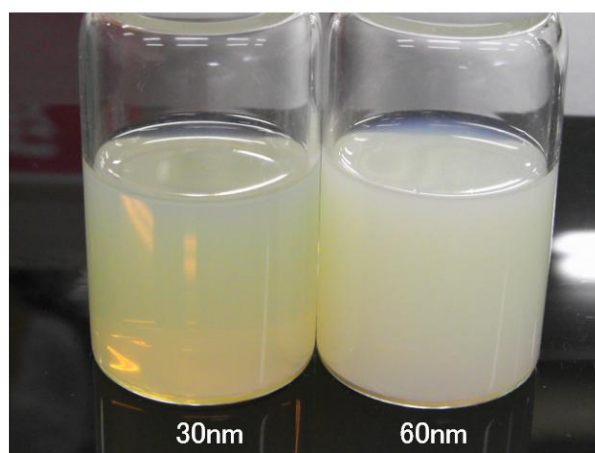


図5. 30nmと60nmの分散液

4-3. 超微粒子分散物と樹脂との相溶性

次に、微粒子分散液のバインダー樹脂に対する相溶性の一例を示す。図6は一次粒子径がナノオーダーの金属氧化物粒子の凝集体を、HD-03 と他の異なる分散剤を使用して平均粒子径 100nm の超微粒子分散液に調製し、それぞれをあるバインダー樹脂と混合したものである。HD-03 を使用した混合液は分散状態を保っているが、他分散剤を使用した混合液は微粒子が凝集、沈降してしまっている。同一粒子、粒子径の超微粒子分散液でも、分散剤の違いによりバインダー樹脂に対する相溶性が不足していれば図に示すように凝集、沈降が起こり、意図した超微粒子の性能を取り込むことができなくなる。このように分散機能だけでなく、後工程までを踏まえた分散剤を設計することが必要である。

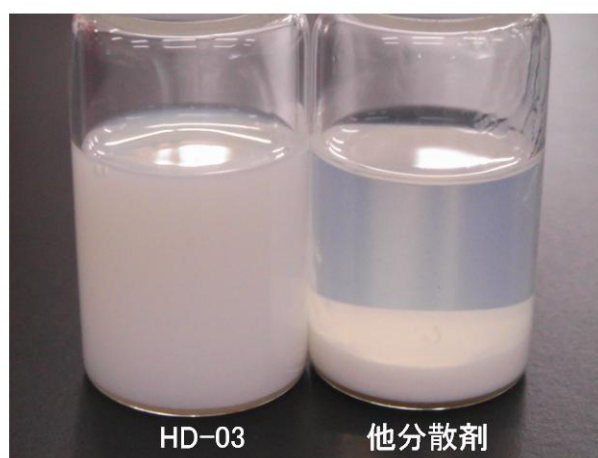


図6. 超微粒子分散液とバインダー樹脂との相溶性

以上のように、超微粒子分散において良好な結果を得るためには適した分散剤を選定することが重要である。その事実を踏まえた上で、当社は分散機能、バインダー樹脂に対する相溶性に特徴ある分散剤とともにそれらを高次でバランスさせた分散剤を開発している。さらに当社では分散剤だけでなく分散液及び分散技術の開発も進めており、顧客の要望に応じた、様々な粒子、用途への対応を追究している。

5. おわりに

超微粒子用分散剤の開発は、対象となる粒子の性質、目標粒子径、バインダー樹脂の有無、さらに用途など多くの要因が絡み合うため多くのハードルを越えなければならない。当社は培ってきた分散、界面制御、機能性樹脂設計に関するコア技術を複合することでこれらのハードルをクリアし、超微粒子用分散剤を開発することに成功した。そしてこの技術がナノテクノロジーの発展に少しでも寄与することが出来るよう日々開発を進めている。

引用文献

- 1) www.nedo.go.jp/roadmap/index.html
- 2) 松葉頼重, 大迫雄久, HARIMA Quarterly, No.70, 23 (2002)
- 3) 分散技術大全集 情報機構
- 4) 分散・凝集の解明と応用技術 (株) テクノシステム
- 5) ナノ微粒子合成とフォトニクスへの展開 (社) 高分子学会編