17105

水系メカノケミカル重合によるシリカフィラーの調製

Preparation of the Silica Filler by Mechanochemical
Polymerization in Water

研究代表者 Research leader: 木俣 光正 Mitsumasa KIMATA

山形大学大学院理工学研究科 教授

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Professor

E-mail: kimata@yz.yamagata-u.ac.jp

抄 録

メカノケミカル重合は、粉砕操作により生じる粉体破断面の活性点を利用した重合反応であり、粉砕された無機表面をほぼ完全にポリマー被覆できる方法である。そこで、現在リサイクル達成率の低い自動車の廃ガラスに着目し、これをメカノケミカル重合処理により、シリカフィラーとして再利用することを考えた。我々は最近、遊星ミルのような粉砕能力の高い粉砕機でメカノケミカル重合反応を行うことにより、水溶媒中においてポリマーが生成することを見出した。そこで、水溶媒を用いた湿式粉砕によるポリマー被覆シリカフィラーの調製について検討した。その結果、廃ガラスの表面をポリマーでコーティングされたシリカフィラーの調製に成功した。したがって、水溶媒中において廃ガラスの粉砕により、メカノケミカル重合反応の進行が確認された。また、原料の粒子径によらず、生成物の粒子径はほぼ 200 nm 程度であった。

ABSTRACT

The mechanochemical polymerization method uses active center of the powder fracture surface to produce by grinding operation, and it is method to approximately completely carry out a polymer coating in crushed inorganic surface. We focused the attention on the waste glass of the car which had low recycling percentage achievement, and we thought about reusing this as silica filler by mechanochemical polymerization processing now. We found what a polymer generated in the water recently by carrying out mechanochemical polymerization reaction with the high ability mill for grinding such as the planetary mill. Therefore, a preparation of the polymer coating silica filler by the wet grinding using the water was investigated. As a result, we succeeded in a preparation of the silica filler that surface of the waste glass was coated with a polymer. Hence progress of the mechanochemical polymerization reaction was confirmed by grinding of the waste glass in the water. In addition, the particle diameter of the product was around 200 nm without depending on the particle diameter of raw materials.

研究背景と目的

単一素材では性能の限界があるものも、他の材料と組み合わせた複合材料とすることで、高機能化やさらに新しい機能を付加することが可能となる。特に無機フィラーはポリマーマトリックス中に分散させることで難燃性や高熱伝導性など様々な機能を発現させることができる。この際、無機フィラーにはポリマーとの親和性向上のためカップリング剤により表面処理されることが多い。表面処理法には様々な化学的反応プロセスがある中、機械的エネルギーを加えることでポリマーコーティング可能なメカノケミカル重合法がある。メカノケミカル法は、粉碎などの機械的操作によって複合材料を得る方法であるため、他の合成法に比べて操作や手順が単純であることが利点として挙げられる。また、表面処理と同時に試料の微細化を行うことができるため、微粒子化のプロセスの短縮が期待できる。

本研究室では、これまでメカノケミカル重合反応に関する研究について振動ボールミルを用い、粉碎によって生じるラジカルやイオンなどの活性点の失活を防ぐため、モノマー単独または、*n*-ヘプタンやヘキサンのような非極性有機溶媒を使用して、不活性窒素雰囲気下で重合実験を行っていた (Hasegawa M. et al., 1997; 2002) (Kimata M. et al., 2013)。しかし、より粉碎性の高い遊星ボールミルを用い、水中でアルミナと MMA のメカノケミカル重合反応を行った際、ラジカルを失活させると思われた水溶媒下で重合反応の進行が確認された (Kimata M. and Chigira T., 2017)。

一方、年間 400 万台の廃車が発生している中で、自動車の廃ガラスはリサイクル達成率の最も低い材料の一つである。そこで本研究では、自動車の廃ガラスをシリカフィラーとして有効利用させるため、廃ガラスを遊星ボールミルにより粉碎することにより、MMA との水系のメカノケミカル重合反応を試みた。廃ガラスを粉碎することにより、微細化とともに表面がポリ

マーコーティングされたシリカフィラーの調製が期待できる。また、水を溶媒として用いることができれば、自然環境に与える負荷を軽減することができるほか、溶媒のコストダウンにもつながると考えられる。また、溶媒が水であれば振動ミルや遊星ミルのような密閉式の粉碎機だけでなく、大量生産に向いているビーズミル (Kimata M. et al., 2014) などの連続式の湿式粉碎機への応用が期待できる。

研究方法

1. 実験試料および粉碎装置

廃ガラスは、粒子径 1160 ~ 600 μm および 75 μm 以下に調製した普通自動車のサイドガラス (ソーダ石灰ガラス) を使用した。試料は、(株) 山形県自動車販売店リサイクルセンターより、ガラス瓶専用破砕機 ((株) カネト製作所製、びん丸戦士シリーズ) により約 5 mm 角に粗砕されたものが供給された。これをスタンプミル (日陶科学 (株) 製、ANS-143 型) にて 10 分間粉碎し、ふるい目開き 1180 μm 、600 μm 、75 μm の JIS 試験用ふるいを用いて、ロータップシェイカーによって 10 分間ふるい分けを行い、目開き 600 μm のふるい上および 75 μm のふるい下に残ったものを実験に用いた。モノマーとして用いたメタクリル酸メチル (MMA) は、市販試薬 (三菱レイヨン製) を窒素雰囲気下、減圧蒸留して精製したものを使用した。また、溶媒として用いた水は、超純水製造装置 (野村マイクロサイエンス (株) 製、ミニピュア TW-300RU) から採取された純水を 100°C、30 分間窒素バブリングすることで溶存酸素を脱離させた脱酸素水を用いた。

粉碎機は自転と公転の比が 2 : 1 の遊星ボールミル (Retsch 製、PM100) を用い、粉碎容器はジルコニア製で内容積 125 cm^3 のものを、粉碎媒体は直径 5 mm のイトリヤ安定化ジルコニアビーズをそれぞれ用いた。

2. 実験方法

実験は、粉碎容器へ粉碎媒体、スラリー（廃ガラス、モノマー、溶媒）の充填率を、それぞれボール充填率 $J=0.5$ 、スラリー充填率 $U=1.0$ とし、これを一定として行った。また、ボール充填率 J とスラリー充填率 U はそれぞれ以下の式によって定義した。

$$J = \frac{\text{充填したボールの見かけ体積} [\text{m}^3]}{\text{粉碎容器の容積} [\text{m}^3]} \quad (1)$$

$$U = \frac{\text{充填したスラリーの体積} [\text{m}^3]}{\text{充填したボールの空隙体積} [\text{m}^3]} \quad (2)$$

まず、乾燥窒素雰囲気下のグローブバッグ内にて、粉碎容器に粉碎媒体、廃ガラス、MMA、脱酸素水を所定量入れ、専用の治具で密閉した。なお、廃ガラス、MMA、脱酸素水の体積比は、1:1:8 である。粉碎容器を遊星ミル内に取り付け、公転回転数 400 rpm、0.5 ~ 9 h 粉碎を行った。なお、この粉碎は所定時間まで容器を密閉させて行う完全バッチ方式で行った。粉碎後は、多量の純水を加えながら生成物と媒体を分離、洗浄した。得られたスラリーは真空凍結乾燥機により乾燥させ生成物を得た。

3. 分析方法

得られた生成物に対して、生成ポリマー量および比表面積の測定、表面およびポリマーコーティング状態の観察を行った。次に、生成物に対してソックスレー抽出を行い、生成ポリマーを抽出し、ポリマーの同定を行った。具体的な方法を以下に示した。

ポリマー量は差動型示差熱天秤（理学電機（株）製、TG-DTA TG8210）を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 5°C/min で 200 ~ 600°C の範囲の減少率から求め、ポリマーへの転化率を計算した。

複合物の表面状態の観察は、走査型電子顕微鏡 / 走査透過電子顕微鏡（（株）日立製、FE-SEM/STEM SU8000）を用いて行うとともに、

同視野サンプルについて、STEM によりポリマーのコーティング状態について観察を行った。

比表面積測定は、流動式比表面積自動測定装置（Quantachrome 製、Monosorb ms-21）を用いた BET 1 点法により測定した。なお、測定試料は、真空炉（フルテック（株）製、FT-101）を用いて、真空下、200°C で 3 時間熱処理を行うことで、複合物中のポリマーを取り除いたものを使用した。

生成ポリマーの同定にはフーリエ変換赤外分光光度計（HORIBA 製、FT-IR FT-720）を用い、KBr 錠剤法によって行った。

ポリマーの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（東ソー（株）製、GPC HLC-8220）により、テトラヒドロフラン（THF）溶媒で測定した。

研 究 成 果

1. 粉碎性とポリマー転化率

図 1 に、廃ガラスの粉碎によりメカノケミカル重合で生成したポリマーの転化率の経時変化を示した。比較のため、石英を粉碎したときの

Fig. 1 Conversion of MMA as a function of grinding time.

結果を併せて示した。図より、非晶質の廃ガラスを用いた粉碎においても粉碎時間の経過とともに転化率の増加が見られ、メカノケミカル重合反応の進行が確認された。転化率は粉碎初期から緩やかな弧状に増加しており、ポリマーが生成しない明確な誘導期は見られず、また、石英よりも転化率の増加する時間が遅いことがわかった。これは、ガラスが非晶質で塑性変形することから、石英と比べて粉碎性が悪く、ラジカルの生成量自体が少ないことが考えられる。なお、廃ガラスは初期粒子径 1160-600 μm の方が 75 μm 以下のものよりポリマー生成速度が大きいことがわかる。これは、初期粒子径の大きい方が粉碎によって生成される新生表面が多いため、反応に寄与する活性点の生成量が多くなっていることが原因として考えられる。

図 2 に、得られた生成物からポリマーを除去後に測定した廃ガラスの比表面積の経時変化を示した。比較のため、石英粒子を粉碎したときの結果を併せて示した。また、粉碎性の比較のため、廃ガラスのみを脱酸素水中、体積比 1:9 で粉碎して得られた結果を白抜きのプロットで

Fig. 2 Specific surface area as a function of grinding time.

示した。なお、図中の破線は、粉碎粒子を球状と仮定して算出した比表面積である。図より、廃ガラスは石英と比べて粉碎後の比表面積が小さいことがわかる。MMA 存在下でのガラスの比表面積は粉碎時間とともにだらかに増加しているのに対し、MMA を含まない条件では、初期粒子径 1180-600 μm のものは 3 時間、初期粒子径 75 μm 以下のものでは 1 時間の粉碎でピークに達したのち、減少している。これはガラス粒子同士の凝集と塑性変形が原因と考えられる。一方、MMA を含む場合は生成したポリマーの影響のためか、比表面積の増加はゆっくりであった。

比表面積はメカノラジカルの生成量と比例関係にある (Hasegawa M. et al., 1993) ため、廃ガラスの比表面積と MMA のポリマー転化率との関係を図 3 に示した。これまでと同様に比較のため、石英粒子を粉碎したときの結果を併せて示した。図より、廃ガラスは初期粒子径によらず比表面積 $9 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 付近から急激に増加していることが確認できる。一方、石英は比表面積が廃ガラスの 3 倍程度あたりで転化率の急激な増加が見られている。これまでの研究においては、石英ガラスは石英よりも大きな表面積でメカノケミカル重合反応を生じており

Fig. 3 Relationships between conversion of MMA and specific surface area.

(Hasegawa M. et al., 1997), 今回の結果と異なる結果が得られた。これは、廃ガラスの粉碎性の悪さが原因として考えられる。また、粉碎装置の違いにより、より粉碎能力の高い遊星ボールミルにおいては、媒体による衝撃や剪断による廃ガラス表面の欠陥の増加が重合反応に影響していると考えられるが、詳細は不明である。

2. 生成物表面の観察およびポリマーの同定

図4(a), (b)に初期粒子径の異なる廃ガラスを粉碎し、メカノケミカル重合反応によって得られた生成物のSEM画像およびSTEM画像をそれぞれ示した。なお、各生成物の粉碎時間は、1180-600 μm では6時間、75 μm 以下では9時間のものをそれぞれ観察した。これらのSEM画像から、初期粉碎性の大きさにかかわらず、いずれの表面形状も滑らかになっており表面がポリマーで被覆されている様子が観察できる。SEM画像と同視野のSTEM画像を見ると、電子線の透過率の違いから廃ガラスは黒く、その周囲に半透明のポリマーの存在をはっきりと確認することができる。廃ガラス粒子は、粉碎時間は異なるものの比表面積はほとんど変わらないため、砕成物の大きさはほぼ同じで約200 nmであった。

図5に各初期粒子径の廃ガラス粒子とMMAの粉碎により得られた生成物のFT-IRスペクトル

Fig. 4 SEM and STEM images of the products.
(a) 1180-600 μm (5 h), (b) Under 75 μm (9 h)
(Grinding time)

ルを示した。測定には、1160-600 μm のものは6時間、75 μm 以下のものでは9時間粉碎したときの生成物について、それぞれソックスレー抽出を15時間行うことで抽出したポリマーを用いた。また、メカノケミカル重合反応で得られたポリマーとの比較のために乳化重合によって得られたPMMAのFT-IRスペクトルを併せて示した。図より、1700 cm^{-1} 付近のカルボニル基のC=O結合の伸縮振動、3000 cm^{-1} 付近のメチル基のC-H結合の伸縮振動、1150 ~ 1500 cm^{-1} 付近のメチル基のC-H結合の偏角振動を示すピークが現れており、乳化重合で得られたPMMAとピークの位置およびスペクトルの形状がほぼ一致していた。これらの結果から、廃ガラスを用いたメカノケミカル重合反応によって生成されたポリマーはPMMAであることが確認された。

最後に各初期粒子径の廃ガラスを粉碎することにより得られたポリマーの分子量をGPCにより測定した結果を示す。初期粒子径1160-600 μm を6時間粉碎して得られたポリマーの数平均分子量 (M_n) は31900、重量平均分子量 (M_w) は97200、多分散度 (M_w/M_n) は3.05、初期粒子径75 μm で9時間粉碎して得られたポリマーの M_n は41900、 M_w は120000、 M_w/M_n

Fig. 5 FT-IR spectrum of the product polymers.

は 2.85 であった。本実験によりメカノケミカル重合反応で得られた PMMA は数平均分子量としては数万程度であり、石英を粉碎して得られたものと大きく変わることはなかった。しかし、多分散度は 3 程度と大きく、これは、粉碎によるポリマーの切断が生じていることが原因と考えられる。しかしながら、STEM からはポリマー単独の粒子が見られることはないため、多くは廃ガラスとともにポリマーがコーティングされた状態で粉碎が進行しているものと思われる。

以上の結果、廃ガラスを水溶媒中においてメカノケミカル重合反応により 200 nm 程度のシリカフィラーとすることに成功した。

参考文献

Hasegawa M., Kimata M., Kobayashi S., Mechanochemical copolymerization of methyl methacrylate and styrene initiated by the grinding of quartz, *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (2002) 2011–2017.
<https://doi.org/10.1002/app.10544>

Hasegawa M., Ogata T., Sato M., Kanda Y., Mechanoradicals of quartz produced by grinding, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 30 (1993) 777–781.
https://doi.org/10.4164/sptj.30.11_777

Hasegawa M., Sato M., Sakuyama S., Kimata M., The mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by the grinding of quartz and quartz glass, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 34 (1997) 10–16. <https://doi.org/10.4164/sptj.34.10>

Kimata M., Hasegawa M., Kotake N., Mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by the grinding of quartz in an n-heptane solvent, *Powder Technology*, 35 (2013) 336–340.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.027>

Kimata M., Sato T., Hasegawa M., Mechanochemical polymerization of styrene by grinding of the minerals at bead mill, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 51 (2014) 424–429.
<https://doi.org/10.4164/sptj.51.424>

Kimata M., Chigira T., Effects of solvent on mechanochemical polymerization of methyl methacrylate initiated by grinding alumina, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 54 (2017) 776–781.
<https://doi.org/10.4164/sptj.54.776>

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 市村 凌一, 木俣 光正, “水溶媒中シリカの粉碎による MMA のメカノケミカル重合反

応”, 化学工学会第 50 回秋季大会 (Kagoshima, Sept. 18–20, 2018) FE217.

2. 木俣 光正, 市村 凌一, 浅田 凌汰, “シリカの湿式粉碎による MMA のメカノケミカル重合反応”, 粉体工学会第 54 回技術討論会 (Nagoya, Sept. 3–4, 2019) 一般 -4.