物理化学的手法による粉体の表面改質*

小 石 真 純**
Masumi KOISHI

1. はじめに

粉体の表面を改質することの目的は、粉体そのものの有効利用の幅を広くすること、さらに複合化によって機能性を向上させることにあるといっても過言ではない。

前者のとらえ方は、狭義の表面改質と定義でき、後者は広義の定義といえる。

表面改質という言葉は、対象とする粉体の種類、たとえば無機粉体、有機粉体、金属粉体によって取扱いに工夫が必要である。ここでは、特にこれら粉体の区分にこだわることなく、一般的な取扱いでまとめてみることにする。

2. 粉体の表面改質の基本的問題点

まず第一に、粉体の粒子径に対する配慮が大切である。すなわち、粒体・粉体・微粉体・コロイド粒子など現在扱っている粒子の大きさに注目することである。

粒体は極端な表現をとれば、cm または mm オーダーのものであり、その粒子の体積に比して表面積の値は余り大きくない。これに対し、粉体より小さな粒子は体積に比し表面積の割合が大きい。 μm , nm オーダーものは、表面エネルギーに注目した考え方も必要であろう。

さて、これらのことを単的に示すと、“粒子径と空隙率”の関係が最も理解しやすい。

粒子径の空隙率に対する影響は、粒径の増加によって空隙率は減少し、その後一定の値になる。この一定の値になるところの粒子径は臨界粒子径と呼ばれている。

この径は粉体により変化し、ある幅の値をとるが、大体一つの範囲 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ に入るといってもよい。

臨界粒子径を境界にして、それより小粒子径の粉体は界面化学的に取扱えばよい。また、大粒子径の粉体は粉体工学的に取扱うのがよいと断定することもないだろう。

以上のことから、改質の対象となる粉体の粒子径は主として $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 以下とあって差し支えない。

次に、第二の配慮としてはどのような組合せの系なかで改質を行なうかであろう。

粉体は固体であるが、これを芯物質 (core material) としてこれに衣をかけるさいに、最終的には単層あるいは多層の皮膜となるにしても、最初は気体・困体・液体の状態の皮膜物質 (film material) が用いられる。

組合せの系には、固体／気体、固体／固体、固体／液体、さらに固体／液体・固体、固体／気体・液体などの系のような複合のケースも考えられる。

これらの改質にさいし、加圧・減圧条件、加熱・高エネルギー照射などの条件も加味されてくるので、十二分に改質技法の理解が大切である。

ところで、表面改質の対象を粉体以下の大きさに限定し、それらに対する用語を例示してみると、

- ・ surface treatment ・ surface improvement
- ・ surface modification ・ surface coating

のように各種の意味を有している。ここでは、個々の内容は省略するが最も使用に適した単語は surface modification と surface treatment であろう。

3. 粉体の表面改質技法の具体的な分類と評価

基本的には、以下のように大別されているが、明確な定義はなく、各研究者が独自に分類と評価を試みている。

core となる粉体の表面改質は、上図の6法でなされ

昭和58年7月25日受付

*粉体工学会第19回夏期シンポジウムにて基調講演 (1983.7 函南)

**東京理科大学薬学部 (〒162 東京都新宿区市ヶ谷船河原町12)

TEL 03-260-6725

るが、改質剤である皮膜物質の利用条件は以下のような形式で表わすことができる。

これら過程のいずれかを通して、粉体の表面改質は進行させればよい。また系の組合せでもよい。

分子分散系を例にとると、粉体表面での沈殿生成・沈積、酸・アルカリによる処理、エッチング、in situ 重合、プラズマ処理・放射線処理・紫外線処理・電子線処理、界面活性剤吸着・アルコール吸着・有機酸吸着などがある。

コロイド分散系では、ゾル・ゲル、エマルジョン、液中分散粉体、粗大分散系からコロイド分散系に加工したものなどが利用される。

粗大分散系では、混合における付着あるいは機械化学的な粉碎現象が活用される加工法を中心としている。

ところで、前述のコーティングによる改質¹⁾は、界面活性剤、高分子、無機物などの利用による技法であり、トポケミカルな改質²⁾は in situ 的な手法で広範囲にわたっている。たとえば、粉体の表面にスペーサーとなる官能基を導入し、さらに合成して表面のみ機能化する手法、フリーラジカル反応を用いて改質する方法、電荷移動型錯体を用いる手法、シランカップリング剤やチタンカップリング剤を用いる方法、ゾルの吸着を用いる方法などがある。

メカノケミカル反応による改質³⁾は、機械化学的現象である粉碎・摩砕・潤滑などの利用を中心としているが、ときにこれらの過程で生起する化学反応も活用できる。具体的には、粉碎しながら新生表面の活性によってモノマーをグラフトさせるか、あるいはポリマモを切断しながらグラフトさせる手法、さらに粉碎による新生表面への金属粉の吸着、ゾルの吸着などの手法がある。

少し変った考え方を用いると、ボールミルのボールのような粗大粒子径のものを相互に衝突させ、生成したコロイド次元の微粉を活用する方法である。

このような考え方は、従来は単に材料の摩耗という形で扱われていたものを、逆の発想でとらえたものである。

一般に、用いるボールの選択は無限に幅広く、したがってきめて多くの種類のコロイドを調製できる。

メカノケミカル反応で得られるコロイドは 20 nm 程度と小粒子径で、core となる粉体に十分に吸着あるいは付着させることができる。

鉄改質-二酸化チタン、ステンレス改質-二酸化チタ

ン、伸銅改質-二酸化チタンなど、導電性顔料の製造が可能である。また、酸化鉄改質-ナイロン12のように化粧品にも使うことができる粉体も可能である。色分かれのないのが特徴の一つである。

カプセル化による改質⁴⁾は、主としてマイクロカプセル化法の分類が用いられ、多岐にわたっている。この技法のなかで、以下のように物理化学的技法の占める役割は大きい。

皮膜形成法

・化学的技法

- ①界面重縮合法（界面重合反応法）
- ②in situ 重合法（表面改質法、界面反応法）
- ③液中硬化被覆法（オリフィス法）

・物理化学的技法

- ④水溶液系からの相分離法（単純コアセルベーションと複合コアセルベーション法を利用）
- ⑤有機溶液系からの相分離法（温度変化法、非溶媒添加法、相分離誘起用液体ポリマー利用法、界面濃縮法、界面析出法）
- ⑥液中乾燥法（界面沈殿法、界面濃縮法、界面硬化反応法、界面析出法、二次エマルジョン法）
- ⑦融解分散冷却法（噴霧凝固造粒、凝固造粒）
- ⑧内包物交換法（O/W 型、W/O 型の方式利用）
- ⑨粉床法（液滴法、ゲル滴法、エマルジョン法、界面反応法）

・機械的かつ物理的な色彩の濃い技法

- ⑩気中懸濁被覆法（流動床法）
- ⑪無機質壁または有機質壁カプセル法（摩砕・摩耗現象の利用技法、摩擦帯電利用法コロイド利用法、液体系からの沈殿反応利用法、熱硬化利用法）
- ⑫真空蒸着（発）被覆法（低温・高温条件の利用）
- ⑬静電的合体法（コロイド利用法、液滴利用法）
- ⑭スプレードライイング法（噴霧造粒法）

以上のようにマイクロカプセルの皮膜形成法は数多くあるので、どの形成法が粉体の表面改質技法に活用できるのかは多くの議論がある。また、皮膜の厚さが一定な改質が得られるとされているが、必ずしもそのようにいい切ることはいできない。

高エネルギー利用の改質⁵⁾は、コロナ放電、紫外線硬化、プラズマ重合、放射線重合などがある。たとえば、⁶⁰Co の照射によるアルコール浸漬無機粉体の親油化の方法がある。

プラズマ重合ではないが、プラズマ照射すると表面の活性化が可能となり、親媒性の増大する例が知られてい

る。

実験にさいしては、長さ 170 mm、幅 40 mm の誘電体表面にスリット状放電極と裏面に対向電極を取付け、周波数 $f=20\text{ kHz}$ 、波高値 $V_p=8\text{ kV}$ の交流高電圧を印加し、プラズマ発生装置として利用する。

粉体をたとえば上方より一様に供給し、 45° に傾けた電極表面上を重力によって移動させると、粉体表面がプラズマ処理される。 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ から 1 mm までの粉粒体、実際にはメタクリル酸樹脂、カーボンブラック、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ナイロン 12、炭酸カルシウム、タルク、黄銅粉、銀粉、アルミ粉などは、1~4 分間の処理で水への分散性が著しくなる。このことは単に親水性がよくなったという意味でなく、むしろ親油性がよくなったと解釈すべきである。油や有機溶媒への分散性もすぐれている。表面官能基—OH、—NH₂、—COOH 数の増加と表面の凹凸数が増すことが関与している。これらの確証には ESCA、FT-IR、XMA、オージェ分析、あるいは TEM、SEM 写真が活用されるが、十分な検討は今後の課題であろう。

なお、プラズマイオンは粉体表面の付着異物質、たとえばワックス、油、シリコンなどの完全除去にも著しい効果があり、これも一つの表面改質と考えてもよい。

沈殿反応による改質は、最も幅広く実際に用いられている方法であるが、解釈はいろいろとなされていて定説はない。しかし、顔料を例にして説明すると、沈殿反応による改質は基本概念として以下の分類が最も参考になる⁶⁾。

ここで、表面改質顔料とは顔料の分散のしやすさ、分散系の安定性を主目的とし、マトリックス (core 粒子) の表面に第二の物質を介在させ結合あるいは被覆し、マトリックスの表面性質を改質した顔料である。また、複合化顔料とはマトリックスに 2 種以上の異種の物質あるいは元素とで複合化した顔料である。

筆者の立場から、加工顔料の若干例を示すと二酸化チタンの表面改質が最も理解しやすい。

処理技法は単純に区分すると、simple と complex に大別される。

いま市販の二酸化チタン (ルチル形、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 径) の表面改質を考えてみると、その表面がシリカまたはアル

ミナで処理された場合、3 wt% 程度の処理 (simple) と 18 wt% 程度の処理 (complex) に大別できる。

前者は、二酸化チタン粒子の細孔部分や表面の凹凸部分にシリカあるいはアルミナのコロイドの微粒子が単粒子配列層となっていて、SEM 写真においても遊離状態の粒子は見出せない。他方、後者の場合は多層に粒子配列層が存在し、かつ遊離状態の粒子がかなり多く SEM 写真で観察される。これは別の見方をすれば混合物といってもよいが、十分に表面改質された二酸化チタンとその改質剤が過剰に存在することから、複合化顔料と考えたほうがよいだろう。

油性系塗料は主として simple 処理の二酸化チタンが用いられ、水性系塗料では complex 処理のものが使用される。両系での塗料の粘度は異なるにしても、二酸化チタンは比重が約 4 と大きく、系で沈降しやすいから前述のような改質で比重も低下させ、かつ樹脂の吸着量をコントロールすることで、分散状態を良好にさせることが改質の目的である。

4. 物理化学的手法による表面改質の若干例

すでに前章で取扱ったように改質技法には種々のものがある。したがって、物理化学的手法のみを取出して整理することは意味があるが、単的にこの手法のみで改質を完了させる例は少ないようである。つまり、化学的手法や物理的手法・機械的手法との組合せが多い。

改質の処理前処理に、化学的・物理的・機械的処理が活用される。

酸によるエッチング処理、コロイド処理、プラズマ照射による表面の活性化、あるいはメカノケミカルな処理が幅広く使える。

いま無機粉体を考えてみると、その表面の示す多くの物理化学的性質とくに触媒作用はその構造欠陥に依存している。この欠陥は別の立場で考えると、たとえば粉碎によって形成される新生表面では結合の切断に基づく、電荷の局在化あるいはラジカルの生成によって、ラジカルまたはイオン型の反応活性点になる。したがってこのような条件の下で、重合性モノマー、水溶性高分子、高分子電解質などが共存していれば、モノマーは重合を開始した水溶性高分子や高分子電解質は強固に吸着あるいは固定化される。

金属粉とアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、ポリビニルアルコールなどを共粉碎すると、金属原子から電子がモノマーに移行してラジカルイオンが形成して重合が開始する。重合体では同様に機械的に高分子鎖の切断によるラジカル生成と固体表面上へのグラフトが起こ

る。ここで用いる粉碎機はボールミル、振動ミル、ジェットミル、サンドグライダーなどである。

次に物理化学的手法による改質の若干例を示してみたい。

・有機溶液系からの相分離法による無機顔料のカプセル化

ナイロンでカプセル化された各種の無機顔料を調製しその用途が研究されている⁷⁾。

鉄粉 (175 μm) 600 g, 銅粉 (74 μm) 150 g, 二硫化モリデン (74 μm) 25 g, ナイロン 38 g, メタノール 100 g および塩化メチレン 100 g を室温で混合する。溶媒はかくはんしながら蒸発させ、分散された顔料の表面をナイロンで被覆する。溶剤を完全に除去すると、個々粒子がそれぞれカプセル化された粉体の凝集物ができる。

すなわち、多核カプセルが得られたことになるが、個々の粒子表面が完全に処理されているので、射出成型製品用の粉体として活用しやすい。

ナイロン6/11コポリマー、ナイロン12、ナイロン6/11/12コポリマーなどが利用される。

カプセル化された顔料には、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、カーボニル鉄、酸化鉄など、さらにこれらと混合して用いられる顔料にグラファイト、銅、鉄、二硫化モリブデン、アルミナ、アルミニウムなどがある。

この他、ここで説明した相分離法によって、各種の有機顔料や無機顔料のカプセル化改質が可能なことはいうまでもない。有機溶液からの相分離法に対し、さらに水溶液系からの相分離法も活用される。

・in situ 重合法を活用した二酸化チタンの調製法

プラスチックに用いられる二酸化チタンを改質する目的で検討された⁸⁾。二重壁は、第一壁に無定形アルミナ、第二壁にペーマイトアルミナが用いられた。

実際には、アルミナ被覆の半分は酸性条件下で行ない、残りはアルカリ条件下で行なう。この手順から、無定形アルミナとペーマイトアルミナが生成され、in situ的に二酸化チタン粒子表面に沈積される。

この方式は、沈殿反応の利用による表面改質法といっても差支えない。

具体的な手順は以下の通りである。

まず、二酸化チタン 1,145 g を水に分散し、全スラリーの体積を 3.2 l に調整する。スラリーは 60°C に加熱され、濃硫酸で pH 2.0 以下に 5 分間かけて調節する。pH 1.5~2.0 範囲が好ましい。

つぎに、アルミン酸ソーダ水溶液 (Al_2O_3 11.5 g に相当) 41 ml を系に加える。これによって、二酸化チタンの重量に対し 1% Al_2O_3 相当の沈積物が二酸化チタン粒子の表面に得られる。なお、アルミン酸ソーダは以下に記したように 2 回に分けて加えられる。

まず最初に、30 ml を系に滴下し、スラリーの pH を約 8.7 にする。つぎに、反応中は硫酸を用い pH 8.4~8.7 に保つ。このあと 11 ml を滴下し、スラリーの pH を 6.0 に調節する。120~140°F に 15 分間保持したあと、再び硫酸で pH 6.0 に調製する。ろ過、乾燥、粉碎して製品化される。

このような方法を用いると、二酸化チタン粒子の表面にまずペーマイトアルミナが沈積され、その上に無定形アルミナが沈積することになる。これは見方によれば、第一壁が無定形アルミナ、第二壁がペーマイトアルミナといえよう。

あ と が き

粉体の表面を改質する目的は、機能性の付与であるが、考え方によって粉体の一層の利用範囲を開拓することにある。各技法の具体例は余り示さなかったが、文献を探索し自分なりの理解を試みて下されば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 角田光雄, 小石真純: “粉体の表面化学”, 日刊工業新聞社(1975) p. 147; 小石真純: 表面, 18[1], 25(1980); 小石真純: 表面, 14[2], 106(1976); 風間孝夫, 小石真純: 表面, 14[2], 106(1976)
- 2) 宇津木弘: 表面, 11[10], 591(1973). 11[11], 654(1973); 大塚昭信, 檀上和美, 中村康彦, 飯田耕太郎: 色材, 53[10], 602(1980); 高橋浩: 最近の化学工学 “特殊粉体技術”, 化学工学協会編, [丸善(1975) p. 72; 彦坂道邇: 色材, 52[11], 635(1979); USP 3,964,906 (Western Electric Corp.) 1976; 鈴木充, 伊藤征司郎, 桑原利秀: 色材, 55[5], 280(1982); H. Utsugi, H. Horikoshi, T. Matsuzawa: *J. Colloid Interface Sci.*, 50, 154(1975); 岡崎進, 菅野隆: 日化, 1973, No. 7, 1285
- 3) 小石真純, 武林敬: 化学装置, 25[6], 33(1983); 久保輝一郎: “メカノケミストリー概論”, 第2版, 東京化学同人(1978); 武林敬: 表面, 19[5], 269(1981); 武林敬, 野呂俊一, 小石真純: 52[1], 2(1979), 51[7], 395(1978), 48[12], 742(1975); 小石真純: 日本ゴム協会誌, 56[8], 466(1983); 伊藤征司郎, 福永健司, 金子純久, 桑原利秀: 色材, 52[12], 677(1979); 戸田善朝, 橋本甲四郎, 荒井康夫: 色材, 56[4], 212(1983)
- 4) 近藤朝士: “マイクロカプセル”, 日刊工業新聞社(1970);

近藤保, 小石真純: “マイクロカプセル: 製法, 性質および応用”, 三共出版(1977); M. Gutcho: “Microcapsules and other capsules-advances since 1975”, Noyes Data Corp., (1979); 小石真純: 色材, 55[9], 667[1982]; 川島嘉明: 粉体と工業, 4[11], 32(1972); Y. Kawashima: *J. Pharm. Sci.*, 65, 771(1976); Y. Kawashima, M. Saitoh, and H. Takenaka: *J. Pharm. Pharmac.*, 27, 1(1975); 宮田謙一, 中原佳子, 色材, 49, 350, 643, (1976); 中原佳子, 宮田謙一: 化学工学, 46 [10], 541 (1982); Y. Nakahara, M. Mizuguchi, K. Miyata: *J. Colloid & Interface Sci.*, 68, 401(1979); 川島嘉明: 粉砕, 25, 89(1980); H. Takenaka, Y. Kawashima,

S. Y. Lin: *J. Pharm. Sci.*, 70, 302(1981); 川島嘉明: 色材, 55[9], 657(1982)

- 5) 阿久津顕右: “プラクティブライン”カタログ, 三協電業(株)刊; P. Kroker, M. Schneider, and K. Hamann: *Progress in Organic Coatings*, 1, 23(1972); 井原辰彦, 伊藤征司郎, 桑原利秀, 木ト光夫, 色材, 55[1], 20 (1982)
- 6) 堀野政章: 色材, 53[3], 170(1980)
- 7) USP 4,065,519 (Rilsan Corp.) 1977
- 8) USP 4,022,636 (Kerr-Mc Gee Chemical Corp.) 1977

第4回・国際造粒シンポジウム

(4th International Symposium on Agglomeration)

——1985年6月2日～5日, カナダ・トロント——

すでに速報的にお知らせしました上記の国際造粒シンポジウムの内容が以下のように発表されました。

1. 日 時: 1985年6月2日～5日
2. 場 所: カナダ, オンタリオ州, トロント (ロイヤル・オーク・ホテル)
3. 申込みなどのめ切: アブストラクト (400～500語) のめ切り・84年5月1日, 論文採否の通知・84年7月1日
4. 申込み先: Prof. J.R. Wynnickyi
Department of Chemical Engineering
University of Waterloo
Waterloo, Ontario N2L 3G1
Canada

5. 会議の中心テーマ (key areas):

基礎: 付着, 凝集, 充てん, 粒子相互作用, 焼結, 造粒の速度論・機構など。

造粒プロセス工学: プロセスのモデル, 設計, 最適化・転動・混合造粒, 加圧押し出し, 流動層その他の分散系法, スプレー・フラッシュ・凍結乾燥, 焼結など熱的プロセス, 液中凝集, セラミックス成型プロセスなど。

応用・利用・ケーススタディー: 鉄鉱石など鉱物原料の諸造粒・成型, コークス類, ペレットと高炉操業, 廃棄物の回収, 肥料造粒, 食品のスプレー, 凍結・流動層造粒, 飼料押し出し, 薬品での利用, セラミックス成型・焼成, 石炭処理などエネルギー関連, その他。

特性・評価・試験: 造粒物などの強度特性, 粒径・粒子形状・充てん, サスペンション・ペースト・粉体・造粒物の流動特性, 微細構造, 熱的特性と造粒物の高温テスト, コロイドの特性などその他。

6. 見学会; シンポジウム後, 6日～8日にハミルトン地域の製鋼・コークス製造工場, ラボレイダーあるいはメサビ地方 (この両方のこともありうる) の鉄鉱石ベレタイジング工場, モントリオールの製薬, 非鉄金属産業への見学会が予定されています。

7. 国内での問い合わせ: 粉体工学会事務局または, 〒464 名古屋市千種区不老町 名古屋大学工学部 神保 元二

TEL 052-781-5111(内3377)