高速気流中衝撃法によるフッ化グラファイト 改質ポリマー微小球の調製

本田 宏 隆*, 小 石 眞 純*, 渡 辺 信 淳**

Preparation of a Graphite Fluoride Modified-Polymer Microsphere by a High Speed Impact Treatment Method

by

Hiroataka HONDA[†], Masumi KOISHI[†]
and Nobuatsu WATANABE^{††}

Two different methods for the preparation of graphite fluoride-modified powders were studied in a dry treating system. Nylon 12, polyethylene, and epoxy resin microspheres were used as core materials.

Using the binary powders blending method (called the powder / powder system blending method) it was impossible to prepare the regular monoparticle layer of graphite fluoride on each core particle.

On the other hand, with another method utilizing a strong impact force (the high speed impact treatment method) it was possible to easily prepare the fine arrangement of graphite fluoride particles on each core particle. From the results observed on the powder dispersability in water and SEM observation, it is found that fine graphite fluoride particles are homogeneously fixed onto the surface of each core particle. This tendency did not depend on the triboelectric series of the materials.

Key Words : Surface Modification, Microencapsulation, Interactive Mixture, Microsphere, Graphite Fluoride

1. 緒 言

粉体表面の改質法は、(1)コーティングによる改質、(2)トボケミカルな改質、(3)メカノケミカルな改質、

(4)カプセル化による改質、(5)高エネルギー利用による改質、(6)沈澱反応による改質に分類できる。これらの分類のうち、本研究では、(3)の技法に分類できる Interactive mixture を利用した表面改質法(高速気流中衝撃法)を用いた。

すなわち、この表面改質技法では2種の粉体を物理的・機械的に混合する方法を用いるので、粉体の諸性質が関与し、さまざまな混合形態をつくる。その中の一つに、小粒子が大粒子表面に付着する Interactive mixture がある。この混合状態は、Hersey により1975年に命名された Ordered mixture を、さらに Eggermann が展開した考え方である。

著者らは、この Interactive mixture と言う扱いを粒子間相互作用だけではなくて、さらに基本的な乾式での表面改質法と考え、研究を進めてきた。

昭和63年3月3日受付

第25回粉体に関する討論会にて一部発表(1987年9月,札幌)

* 東京理科大学基礎工学部

(〒049-35 北海道山越郡長万部町富野 102-1)

TEL 01377-2-5111

** (財) 応用科学研究所

(〒606 京都市左京区田中大堰町 49)

TEL 075-701-3187

† Faculty of Industrial Science and Technology,

Science University of Tokyo, 102-1 Tomino,

Oshamanbe-cho, Yamakoshi-gun, Hokkaido 049-35

†† Applied Science Research Institute, 49 Tanaka-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606

既報では¹⁾、(1)平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート (PMMA) と平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ ナイロン12の Interactive mixture を高速気流中衝撃法で処理したとき、ナイロン12球表面で PMMA 粒子が軟化・溶解し、膜化することを報告した。また、(2) $0.3\mu\text{m}$ の二酸化チタンとナイロン12球の Interactive mixture を高速気流中衝撃法で処理したところ、ナイロン12表面に不規則な配列をしていた二酸化チタン粒子が、モザイクをはめこんだと同様な最密充填した規則的な配列をすることを報告した。

本報では、改質粉体に平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ のフッ化グラファイトを用い、さらに被改質用粉体には、ナイロン12に加えてナイロン6、ポリエチレン、エポキシ樹脂を使用し、実験を行なった。その結果、新しい表面改質の知見が得られたので以下に報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

被改質用粉体には、市販のナイロン12 (SP-500, 東レ(株)), ポリエチレン (LE-1080, 製鉄化学工業(株)), エポキシ樹脂 (B-3000, 東レ(株)), およびナイロン6 ((株)メタルカラー)を用いた。また、改質用粉体にはフッ化グラファイトと二酸化チタン (CR-50, ルチル形, 石原産業(株))を用いた。なお、フッ化グラファイトはフッ素と炭素材料を高温で直接反応させてえられる、一般式が $(\text{CF})_n$ および $(\text{C}_2\text{F})_n$ の層状の高分子化合物である。その表面エネルギーは約 $5\text{erg}/\text{cm}^2$ しかなく、テフロン約 $18\text{erg}/\text{cm}^2$ よりも小さく、撥水性の高い完全疎水性の粉体である。なお、被改質用粉体の物性を Table 1 に示す。

2.2 表面改質粉体の調製法

(1) 粉体/粉体系混合法による調製

フッ化グラファイト 6g と被改質用粉体 24g を、自動乳鉢 (Yamato-Nitto LABO-MILL model UT-21, ヤマト科学(株))を用いて、室温で60分間混合した。なお、使用した自動乳鉢は、2本の乳棒が 104

Table 1 Characteristics of powders used in this experiment

	Mean particle size [μm]	Melting point [$^{\circ}\text{C}$]	Glass transition point [$^{\circ}\text{C}$]	Specific gravity
Nylon 12	5.0	167	93	1.02
Polyethylene	5.0	107	—	0.98
Epoxy resin	5.0	—	94	1.18
Nylon 6	13.0	215	—	1.24

Fig. 1 Schematic outline of Hybridizer
a: Circulation route, b: Striking pin,
c: Jacket, d: Thermometer, e: Motor

rpmで右方向に回転し、乳鉢は7rpmで乳棒と逆向きに回転する。

以下、この操作を“粉体/粉体系混合法”と呼ぶ²⁾。

(2) 高速気流中衝撃法による調製

粉体/粉体系混合法で調製した試料 20g を、ハイブリダイザー (NHS-0, (株)奈良機械製作所) で5分間処理した。なお、このとき衝撃羽根の回転数は 15,000 rpmを用い、ジャケット内は約 20°C の冷却水 (水道水) を循環させた。

装置であるハイブリダイザーの概略を Fig. 1 に示す。装置中央に取り付けられた衝撃羽根は、10,000～16,000 rpm で回転する。衝撃羽根の役割は、(1) 投入された粉体に衝撃を与えることと、(2) 装置内に気流を発生させることである。気流の速度は $80\sim 100\text{m}/\text{s}$ にまで達する。そして、発生した気流は循環回路を通して、再び装置中央部に戻り装置内を循環する。つまり、装置内に投入された粉体は、高速気流により分散した状態で装置内を循環・飛散し、そのとき同時に衝撃力を受けるという過程を繰り返すのである。

以上の操作を“高速気流中衝撃法”とよぶことにする¹⁾。

2.3 表面改質状態の評価

調製した表面改質粉体の評価は、走査型電子顕微鏡による観察、および沈降管による水中分散状態の観察を用いて検討した。

(1) 走査型電子顕微鏡による観察

調製した試料は、イオンスパッタリング装置 (JFC-1100, (株)日本電子)を用いて、1200V, 5mA で8分間の金コーティングの後、走査型電子顕微鏡 (JSM-T 220, (株)日本電子)で観察し、併せて写真撮影を行った。

(2) 水中分散状態の観察

高さ 30cm, 内径 1cm の沈降管に、調製した試料 1g とイオン交換水 20ml を入れた。その分散は超音波処

理装置中で5分間行い、取り出したあと10回転倒回転させた。沈降管は静置させたのち、分散状態の変化を観察した。

3. 結果および考察

3.1 粉体 / 粉体系混合法により調製した改質粉体の評価

ナイロン12, ポリエチレン, およびエポキシ樹脂を, フッ化グラファイトで改質した粉体の電子顕微鏡写真を **Fig. 2** に示す。用いた被改質用粉体の帯電序列の正側から負側への順序は, ナイロン12(+), エポキシ樹脂(+), ポリエチレン(-)である。

フッ化グラファイトの各ポリマー球表面への付着状態は不均一で, また多くの凝集状態がみられる。しかし, ポリマーの違いによる付着状態の違いはあまり認められない。

Fig. 2 Typical SEM photographs of graphite fluoride-modified microspheres prepared by powder/powder system blending method.
Graphite fluoride content: 10wt%,
Mixing time with auto-ceramic mortar: 60min,
at room temperature
(a) Nylon 12, (b) Epoxy resin,
(c) Polyethylene

Table 2 Water dispersability of sample powders prepared by powder/powder system blending method

	A	B	C
CF	+	-	-
NY	+	+	+
CF/NY	+	-	-
PE	+	+	-
CF/PE	+	+	-
EP	-	-	+
CF/EP	+	-	-

つぎに, 各改質粉体の水中分散状態の結果を **Table 2** に示す。ここでは, 沈降管 A, B, C 部分の 24 時間静置後の粉体の有無を, +, - の記号で表わしてある。+ の記号は, たとえば A では浮遊している粉体, B では水中に分散している粉体, C では沈澱している粉体が, それぞれ肉眼で観察されることを意味している。また, - の記号は, 逆に各部分に粉体が観察されないことを意味している。

まず, 各粉体単独でのぬれ性は, 以下のとおりである。

フッ化グラファイトは超音波処理などで水に分散させてもぬれることなく, ただちに A 部に集まった。また, 各ポリマーは, 超音波処理後は分散したが, 一昼夜放置後ではいろいろに変化した。すなわち, ナイロン12は浮遊, 分散, 沈澱の3つの状態に, ポリエチレンは浮遊と分散の2状態に, エポキシ樹脂はすべて沈澱状態になった。

つぎに, 各ポリマーをフッ化グラファイト処理したのち, ポリマーと同様の観察を行うと, フッ化グラファイト改質ナイロン12と同改質エポキシ樹脂は水にぬれずに, すべてがただちに浮遊状態となった。他方, フッ化グラファイト改質ポリエチレンは, 若干の分散状態が観察された。

以上の結果より, 被改質粉体が帯電序列の正側に位置するナイロン12, エポキシ樹脂へのフッ化グラファイトの付着の仕方は不均一であるが, しかしこの付着力は水中での超音波振動に耐えるぐらい良好であるといえる。ポリエチレンを用いた場合に分散状態にある若干の粉体が見られたことは, フッ化グラファイトの付着していない, あるいは付着量の少ないポリエチレン粉体の存在のためと考えられる。それには, (1) 乾式混合のときからすべてが Interactive mixture (Ordered mixture) にならず, 一部が Non-interactive mixture (Random mixture) か Pseudorandom

mixtureで存在していたか³⁾,あるいは(2)水中でフッ化グラファイトがポリエチレン表面から剥離したかの二つの理由が考えられる。

仮にこの二つに原因があるとしても、フッ化グラファイトとポリエチレンの付着力は、ナイロン12およびエポキシ樹脂とフッ化グラファイトの付着力より弱いといえるであろう。

以上のことから、粉体 / 粉体系混合法により、ポリマーをフッ化グラファイトで改質するとき、帯電列が正に位置するポリマーの方が付着力が強くなると考えられる。しかし、これらの微粒子の付着の仕方は、単層かつ均一化することは難しい。したがって、このことは自動乳鉢を使う粉体 / 粉体系混合法の限界といえる。

3.2 高速気流中衝撃法により調製した改質粉体の評価

ナイロン12, ポリエチレン, およびエポキシ樹脂をフッ化グラファイト処理した改質粉体の電子顕微鏡写真をFig. 3に示す。

フッ化グラファイトはポリマーの種類に関わらず、均一かつ単粒子層に付着固定され、ポリマーの変形は全く見られない。この結果は、二酸化チタン改質ナイロン12の場合と同様であった。

3.1において説明した粉体 / 粉体系混合法では、混合時間を長くしたとき、フッ化グラファイトの凝集体は解砕されず、核になるポリマー粒子の変形が認められたが、ここで述べた衝撃法では、高速回転する衝撃羽根による衝撃力によって、各ポリマー上に凝集体として存在していたフッ化グラファイトが解砕され、核であるポリマーは変形しないことがわかっている。このことは、高速気流中衝撃法の特徴と言えるであろう。つぎに、フッ化グラファイト改質ポリマーの水中分散状態の結果をTable 3に示す。

いずれの改質ポリマーもただちにA部に集まった。すなわち、大きな撥水性を示し、水にぬれなくなったことを意味している。

このぬれ現象は、先に述べたように粉体 / 粉体系混合法によるフッ化グラファイト改質ポリエチレンではまったく見られなかった事実である。このことから、高速気流中衝撃法は2種粉体間の相互付着力を強固にし、フッ化グラファイトがそれぞれ単粒子としての挙動を取り、ポリマー表面に直接固定化されたといえる。したがって、高速気流中衝撃法は、(1)粉体 / 粉体系混合法で調製された“付着力の弱い Interactive mix-

Fig. 3 Typical SEM photographs of graphite fluoride-modified microspheres prepared by high speed impact treatment method.
Graphitefluoride content : 10wt%
Hybridizing time : 3min
Striking pin rotation speed : 100m/s
Cooling water in jacket : 20°C
(a) Nylon 12, (b) Epoxy resin,
(c) Polyethylene

Table 3 Water dispersability of sample powders prepared by high speed impact treatment method

	A	B	C
CF	+	-	-
NY	+	+	+
CF/NY	+	-	-
PE	+	+	-
CF/PE	+	-	-
EP	-	-	+
CF/EP	+	-	-

ture”か,あるいは(2)付着に関与しない微粒子の存在する“Non-interactive mixture”または“Pseudorandom mixture”を,(3)“付着力の強い Inter-

active mixture”に改変する能力があると結論される。なお、粉体間の付着力を直接的に測定する手段がないため特定できないが、つぎのことが生起していると推測される。高速気流中衝撃法では、(1)核となるポリマーにフッ化グラファイトがクサビのように打ち込まれた。(2)衝撃力によるメカノケミカル効果が働き、化学的な反応が生じたか、あるいは静電気などの粒子間引力が強められたなどである。電子顕微鏡写真からの観察では、(1)の要因と考えている。

3.3 表面改質粉体の調製法とその応用

二酸化チタンとナイロン6を粉体/粉体系混合法、および高速気流中衝撃法処理したものの電子顕微鏡写真をFig. 4(a)~(c)に示す。(a)はナイロン6、(b)は粉体/粉体系混合法処理、(c)は高速気流中衝撃法処理である。

写真より明らかなように、粉体/粉体系混合法では、二酸化チタンがナイロン6の表面部分の細孔に入った状態になり、いわゆる二酸化チタン改質ナイロン6である。高速気流中衝撃法処理後では、ナイロン6の細孔はふさがり、二酸化チタンの埋設されたナノカプセル状の小部屋を無数にもつ、見掛け上非多孔の平滑表面をもつナイロン6球となった。このような球をMulti-nanocapsule sphere と定義する。

なお、二酸化チタンの添加量を増やし、その添加の仕方を変えた実験では、Fig. 5のモデルのようにいろいろなものが得られることが分かった。

添加の仕方、順序、量などの違いによって、調製される微粒子の形態が変化することを示している。これについてはさらに詳細な検討が必要のため、モデル図

Fig. 4 Encapsulation process in $\text{TiO}_2/\text{Nylon 6}$
(a): Nylon 6, (b): TiO_2 content: 20wt%,
Mixing time with auto ceramic mortar :
60min. at room temperature, (c): TiO_2
content: 10wt%, Hybridizing time: 3min.,
Striking pin rotation speed: 100m/s,
Cooling water in jacket: 20°C

Fig. 5 Schematic hybridization processes of microsponges in powder/powder system

の報告のみにとどめる。

4. 結 言

粒子の摩擦・接触帯電現象を利用して Interactive mixture を調製した。この混合操作のみでは、被改質用粒子表面上への改質粒子の付着は均一かつ単層にすることはできなかった。すなわち、改質粒子は凝集状態で、被改質粒子表面に不均一に付着・固定化された。

これに対して、Interactive mixture を高速気流中衝撃法で処理すると、被改質粒子の帯電序列に関わらず、被改質粒子表面上では、改質粒子の付着が単層かつ均一に行なわれ、かつそれらの粒子が最密充填の状態で固定化された。

以上の実験から結果として得られたフッ化グラファイト改質ポリマーは、完全に表面疎水性の自由流動可能な新しい複合粉体であることがわった。

References

- 1) Honda, H., K. Ono, T. Ishizaka, T. Matsuno, T. Katano and M. Koishi: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **24**, 593 (1987)
- 2) Honda, H., F. Suzuki, T. Ishizaki, T. Matsuno, S. Aotani, and M. Koishi: *Zairyo Gijutsu*, **3**, (4), 187 (1985)
- 3) Egermann, H.: *Powder Technol.*, **26**, 235 (1980)

新しい言葉

古い言葉

「破壊靱性」

機械などの構造物に使われる材料を評価する場合、強度、硬さのほかに脆さが一つの基準になる。どんなに高硬度で強度の大きな材料でも脆くては安心して利用できない。不思議なことに、硬くて強い材料が極端に脆いケースが多い。セラミックスや超硬質鋼などはその代表的なものである。「脆さ」は直感的には良く分かる性質であるが、いざ工学的設計の段階になって定量化しようとする、とたんに直感的にはつかみにくなる。そこでまず「破壊現象」について考えてみる。

「脆さ」が問題となる破壊は、クラックの成長による脆性破壊である。この逆の延性破壊は、材料が力を受けて伸びるためにくびれが生じ、細くなった部分の応力がどんどん増加することにより、ブツンと切れる破壊である。両者を図のように比較してみたが、延性材料ではクラックも変形してしまう。したがって脆性破壊する材料

は、材料中に存在するクラックに対して材料がいかに抵抗できるかが問題となる。この「クラックに対する抵抗の大きさ」が「脆さ」の指標であり、「破壊靱性」と定義されている。そのため破壊靱性は、鋭いクラックを導入した材料を破壊させて求める。

変形しにくい脆性材料は塑性変形により外力を吸収できないため、微小クラックが発生し易く、しかも発生したクラックが簡単に成長する。これが「脆い」という性質の少し詳しい説明で、「破壊靱性」がこの性質の評価に活躍するのである。

破壊の二つのパターン——脆性破壊と延性破壊

(名古屋工業大学 神谷秀博)