高濃度アルミナスラリーにおける分散剤 吸着挙動とレオロジー特性

The Adsorption Behavior of Dispersant Molecules and Rheological Properties of Highly Concentrated Alumina Slurries

鶴 沼 英 郎*, 柳 炳 煥**,

Hidero UNUMA*, Beyong-Hwan RYU**,

破 田 野 勲*, 高 橋 実*

Isao HATANOTO*, Minoru TAKAHASHI*

The adsorption of polyacrylate ammonium dispersant on alumina particles was analyzed for alumina slurries with various solid loadings up to 57.5 vol% by FT-IR spectroscopy, with which the rheological properties were correlated. For alumina slurries of pH around 9.3, unadsorbed dispersant molecules always existed in the dispersion media even when the amount of the dispersant was insufficient for optimum dispersion. When solid loading was higher than a critical value (50vol%, in the present case), the adsorption of dispersant was suppressed with increasing solid loading. Correspondingly, the agglomeration of the slurries became pronounced. At the critical solid loading, the mean interparticle distance was estimated to be close to the length of the dispersant molecule. It was assumed that, in such highly concentrated slurries, the adsorption of the dispersant molecules should be suppressed.

Key Words : Alumina, Dispersant, Adsorption, Rheology, Slurry

1. 緒 言

泥しょう casting 成形やテープ成形などのセラミックス湿式成形プロセスにより高密度かつ均質な成形体を得るためには、高濃度かつ良分散のスラリーを調製することが重要である。ところで一般には、水を分散媒としたスラリー調製には、ポリアクリル酸塩やポリメタクリル酸塩などの高分子電解質が分散剤として用いられている。このような場合には、水中で解離した高分子電解質がセラミック粒子表面に吸着することにより、粒子の見掛けの表面電位の絶対値の増加に加えて、高分子間の立体障害効果により粒子同士の凝集が

妨げられるため (electrosteric effect)、高分子電解質は無機分散剤よりも効果的な分散剤となりうる¹⁾。

その一方で、分散粒子に対する高分子電解質（以下、単に分散剤と呼ぶ）の最適添加量の範囲は狭く、添加量がわずかに不足でもまた過剰でも粒子の凝集が起こり、スラリーの見掛け粘度が増加する。経験的には、セラミックス成形用スラリー調製時の分散剤の最適添加量は、スラリーの見掛け粘度を極小にする量であるとされているが、その量は対象とする物質系や粒子の比表面積、調製温度、pH など種々の要因に影響されるため、その都度試行錯誤的に決定しなくてはならない。これまで、スラリーのレオロジーに対する調製温度²⁾、分散剤の平均分子量³⁻⁵⁾、pH⁶⁾、分散剤添加量^{6, 7)}、固体濃度³⁾などの影響が調べられてきたが、より本質的な要因である粒子と分散剤分子との相互作用や粒子分散に対する機構に関しては、モデル的に調製された固体濃度 40vol % 以下の、比較的低濃度のスラリーを対象とした研究がいくつか報告されているのみである⁶⁻⁸⁾。

しかし、低濃度スラリーから得られるこれらの知見

1997年6月20日受付

粉体工学会1997年度春期研究発表会（1997年5月、京都）にて発表

* 名古屋工業大学セラミックス研究施設

〒507 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29) TEL 0572-27-6811

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

(10-6-29 Asahigaoka, Tajimi-shi, Gifu 507-0071)

** 韓国化学研究所 (〒305-606 大田廣域市儒城區長洞100)

TEL 042-860-7365

Korea Research Institute of Chemical Technology

(P. O. Box9, Yusong Taejeon 305-606, Korea)

が、実際のセラミックス成形プロセスで用いられるような高濃度スラリーに対しても、そのまま当てはまるかどうかということに関しては未だ確証が得られていない。また、成形体の形成過程はスラリーの固体濃度が極限まで高まる現象と対応しており、成形体の圧密特性なども分散剤量によって影響されることが経験的に知られている。このため、高濃度スラリー中における分散剤の挙動やその固体濃度依存性について理解することが重要である。

本研究では、高濃度アルミナスラリー中におけるポリアクリル酸アンモニウム系分散剤とアルミナ粒子との相互作用の理解を目的として、分散剤の吸着挙動と粒子分散挙動の固体濃度依存性を調べた。

2. 実験

2.1 スラリー調製

アルミナ粉末には昭和電工製 160SG-4 (平均粒径 $0.6\mu\text{m}$)、ポリアクリル酸アンモニウム系分散剤には中京油脂製セルナ D-305 (不揮発分 $40.0 \pm 1.0\text{mass}\%$ 、分子量 $8,000 \sim 10,000$) を用いた。スラリー中の固体濃度が 25, 40, 50 および $57.5\text{vol}\%$ 、分散剤量がアルミナ粉末に対して 0.25, 0.36, 0.40 および $0.6\text{mass}\%$ 、全スラリー質量が 600g になるように蒸留水との混合比を算出した。スラリー調製は以下の手順により行った。まず、分散剤の全量を蒸留水に溶解した分散媒を容積 1dm^3 のポリエチレン容器にジルコニアボールとともに入れ、アルミナ粉末 (全量の 6 分の 1) を加えて $298 \pm 1\text{K}$ に保った水槽中でボールミル混合した。投入したボールは、 $\phi 15\text{mm}$ のものを $430 \sim 435\text{g}$ 、および $\phi 5\text{mm}$ のものを 500g 用いた。ポットの回転速度は毎分 60 回転とした。アルミナ粉末の残量を、最初の 30 時間までに 5 回に分けて追加した。最後の粉末投入後さらに 18 時間ボールミル混合を行った。調製後のスラリーの pH は約 9.3 であった。

2.2 粘度測定および分散剤吸着量の定量

調製後のスラリーの一部を分取し、回転円筒型粘度計 (レオロジ製, MR-500) を用いて、室温で $8.45 \sim 84.5\text{s}^{-1}$ の剪断速度で見掛け粘度を測定した。粘度測定前には、スラリーとボールをメッシュで分離した以外は予備攪拌などは行っていない。

残りのスラリーを 3000rpm 、3 時間の条件で遠心分離して上澄みを採取し、その $1 \times 10^{-4}\text{dm}^3$ を 0.3g の KBr 粉末に浸透させて 383K で 12 時間以上乾燥し、全量をめのう乳鉢で混合した後、直径 20mm のペレツ

Fig. 1 FT-IR spectrum of dispersant used

トに成形して FT-IR 吸収スペクトルを測定した。

Fig. 1 に吸収スペクトルの例を示す。アクリル酸セグメントのカルボキシル基の、逆対称伸縮振動に基づく 1550cm^{-1} 付近の吸収の吸光度を読みとり、Beer-Lambert 則 (Eq.(1)) に従い、あらかじめ作成しておいた検量線を用いて上澄み中の未吸着分散剤濃度を決定した。

$$\text{吸光度} = \epsilon c l \quad (1)$$

ただし、 ϵ はモル吸光係数、 c はペレット中の分散剤濃度、 l は光路長である。本方法においてはペレットの断面積が一定であるので、KBr 粉末の量が変わっても $c \cdot l$ の値は変わらない。そのため、吸光度はペレット中の分散剤量にのみ依存する。また Fig. 1 に見られる 1400cm^{-1} 付近の吸収は、カルボキシル基の対称伸縮振動とメチレン基の振動が重なっており、しばしば数本に分離することがあり定量性に乏しかった⁹⁾。本方法による分析値は電位差滴定法^{6, 10)}によるものと良く一致し、誤差は 5% 以内と見積もられた。電位差滴定で十分な精度の分析値を得るためには $10\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度のポリアクリル酸を含む溶液が $1 \times 10^{-2}\text{dm}^3$ 程度必要であるが、FT-IR を用いる方法では $0.5\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度の濃度のポリアクリル酸溶液が $1 \times 10^{-4}\text{dm}^3$ 程度採取できれば良好な精度での分析が可能であった。

3. 結果

3.1 スラリーのレオロジー特性

Fig. 2 にスラリーの見掛け粘度に対する分散剤添加量の影響を、固体濃度の異なる 3 種類のスラリーにつ

Fig. 2 Variation of apparent viscosity of slurries with the amount of dispersant added

Fig. 3 (a) Shear-thinning characteristics and (b) Shear-thinning indices of slurries

いて示す。どの固体濃度においても添加量0.4mass %のときに見掛け粘度が極小となり、このときにそれぞれの固体濃度において粒子の分散が最も良くなること

Fig. 4 Adsorption isotherms of dispersant on alumina

がわかる。以後、簡単のために粒子分散が最も良くなるような分散剤添加量（本研究の場合0.4mass %）を「適量」と呼ぶことにする。

Fig. 3 に、分散剤を0.4mass %添加した種々の固体濃度のスラリーについて、見掛け粘度の剪断速度依存性を示す。Fig.3 (a) のプロットから得られる直線の傾きは Shear-thinning index (STI) と呼ばれ、スラリーの凝集の程度を測る目安となるものである。Fig.3 (b) に STI に対する固体濃度の影響を示す。固体濃度45.0vol %まではSTIの絶対値が小さく、スラリーは比較的良く分散しているが、固体濃度50vol %を境にSTIの絶対値が大きくなり、固体濃度の増加とともに凝集の程度が高くなる傾向が見られる。

3. 2 分散剤吸着量に対する添加量および固体濃度の影響

Fig. 4 に、アルミナ粒子に対する分散剤の吸着等温線を示す。いずれのスラリーにおいても、分散剤添加量の多少にかかわらず、添加した分散剤がすべて吸着するということではなく、常に100%吸着線（図中斜線）よりも吸着量が下回る。前述のように、いずれの固体濃度においても分散剤添加量0.4mass %のときに粒子の分散状態が最も高い状態になるが、その時点で吸着量は飽和せず、分散剤をさらに添加すると吸着量はさらに増加する。ただし分散剤添加量が増すに従い、吸着量が100%吸着線から遠ざかり未吸着分散剤量が多くなる。また固体濃度の高いスラリーでは、吸着量が少なくなっていることがわかる。

分散剤の吸着挙動をより定量的に示すために、各固体濃度のスラリーについて、吸着率、すなわち添加量に対する吸着量の割合に及ぼす分散剤添加量の影響を Fig. 5 に示す。分散剤添加量が0.35mass %以下のとき

Fig. 5 Effect of dispersant addition on adsorption ratio

Fig. 6 Effect of solid loading on adsorption ratio

には約90%の分散剤がアルミナ粒子に吸着しているが、添加量が0.4mass%以上になると吸着率が次第に減少する。この傾向は固体濃度が高いほど顕著であり、固体濃度57.5vol%のスラリーでは分散剤添加量0.35mass%のときの吸着率は約80%であるが、添加量0.6mass%のときには約60%まで吸着率が低下する。この図に示すように、分散剤の吸着率が固体濃度によっても変化するという報告は、著者らの知る限りなされていない。

そこで、吸着率の固体濃度依存性をFig. 6にプロットした。分散剤添加量の多少にかかわらず、固体濃度45vol%以下の場合には吸着量は固体濃度に依存せずほぼ一定の値となるが、固体濃度が50vol%以上になると吸着率が顕著に低下することがわかる。

4. 考 察

4.1 分散剤の吸着挙動の定量手法

まず、本研究の分析手法で導いた分散剤吸着挙動の結果の妥当性について、過去の報告と比較しつつ考察する。本研究のようなスラリーのpHが9.3付近の条件では、ポリアクリル酸はLangmuir型の吸着をせず⁸⁾明確な飽和吸着点を示さないこと⁶⁾が知られている。またCesaranoら⁶⁾は、ポリアクリル酸と同様の解離および吸着挙動を示すポリメタクリル酸分散剤の場合、解離した分散剤分子とアルミナ粒子が見掛け上どちらも負電荷を帯びており、分散剤の吸着のためには水相中にある程度の濃度の未吸着分散剤分子が必要であるとしている。これらは分散剤が適量よりも大過剰に加えられた場合に基づいた議論であるが、本研究のような適量近傍の分散剤添加量でもそれが当てはま

るとするならば、Figs. 4~6に示したような吸着挙動はこれらの研究と矛盾しない。しかし、その一方で分散剤添加量が良分散に対して不足するような場合については、いくつか異なった考え方がある。平田ら^{1, 8)}は、本系と類似のアルミナ粉末/ポリアクリル酸系スラリーにおける分散剤吸着挙動を熱重量分析で調べ、pH=9.0の場合でも分散剤添加量が適量以下の場合には添加した分散剤のほとんどが粒子表面に吸着していると述べている。ただ、検出されるべき分散剤が微量の時には、熱重量分析法の検出精度以下になってしまう可能性があるが、検出精度に関しては言及されていない。和田ら⁷⁾は、アルミナ粉末へのポリアクリル酸アンモニウム吸着量をTOC法で定量し、分散剤添加量が適量以下の場合でも、本研究と同様に上澄み中に分散剤が存在することを見出したが、それを説明するために遠心分離によっても沈降しないアルミナ微粒子の存在を仮定し、その表面に吸着した分散剤を未吸着分散剤として分析してしまったためであろうと推察している。すなわち和田らも分散剤添加量が適量以下の場合には分散剤は全量吸着すると考えている。ただし、アルミナ微粒子の存在に対する証拠は示していない。

本研究の場合、分散剤添加量0.25~0.35mass%、固体濃度25.0~50vol%の条件において、分散剤の吸着率はいずれも約90%であった(Fig. 5)。本研究で得た上澄みは肉眼で無色透明であり、和田らの仮定のような沈降しないアルミナ微粒子が存在していたとしても、添加した分散剤の10%もの量を吸着できるほど多量に存在するとは考え難い。従って、本研究で用いた分散剤吸着量定量法は妥当なものであって、スラリーのpHがアルカリ性の場合には、Cesaranoら⁶⁾が

論ずるように、分散剤添加量が適量以下の場合でも水相中にある程度の未吸着分散剤が常に存在すると考えられる。

4.2 分散剤の吸着挙動とスラリーのレオロジー

Fig. 2に示すように、いずれの固体濃度においても分散剤添加量0.4mass%のときに見掛け粘度が極小値を示すが、その一方でFig. 6に示すように固体濃度が50vol%以上になると分散剤の吸着率が低下する。このことは、高濃度スラリー中ではアルミナ粒子表面の分散剤による被覆率が低下することを意味するから、固体濃度50vol%以上のスラリー中での粒子の分散状態は、たとえ見掛け粘度が極小のときであっても低濃度スラリー中での分散状態と異なり、スラリー中にはある程度の凝集粒子が存在するものと予測される。実際、Fig. 3に示すように、分散剤の吸着率が低下し始める固体濃度からスラリーの凝集の程度も高くなることから、分散剤の吸着率と粒子分散挙動との間に明確な相関が見られる。ちなみに、高濃度スラリーの調製時のボールミル混合が不十分だったために、分散剤の吸着率が低いままだったという可能性については排除できる。すなわち、予備的な実験においてボールミル混合を172時間まで延長して行ったが、その場合でも吸着率はFigs. 5, 6に示した値を越えることはなかった。ただし、現時点では凝集粒子の構造に関しては十分には明らかではない。

4.3 分散剤吸着挙動の固体濃度依存性

本系のスラリーのpHは約9.3であったが、このような条件下ではポリアクリル酸分子中のほとんどすべてのカルボキシル基が解離しており、負電荷同士の反発により長く伸びた構造をとると考えられている^{3,9)}。ポリアクリル酸分散剤の分子量が8000のとき、分子の長さは最大27nm程度になる。一方、Eq.(2)¹¹⁾から平均粒径0.6 μm の粒子からなるスラリー中の平均粒子間距離 H を求め固体体積分率に対してプロットするとFig. 7のようになる。

$$H = D \left\{ \left(\frac{1}{3\pi F} + \frac{5}{6} \right)^{0.5} - 1 \right\} \quad (2)$$

ただし D は平均粒径、 F は固体体積分率である。

本系のスラリーを上のように近似すると、固体濃度50vol%では平均粒子間距離が13.5nmとなる(図中矢印)。分散剤分子は粒子表面から垂直に伸びた状態で吸着しているわけではないので、吸着した分散剤の層の有効厚さを正確に見積もることはできないが、定性的には固体濃度が十分高くなると平均粒子間距離に

Fig. 7 Change of mean interparticle distance as a function of volume fraction of solid in an idealized slurry containing spherical particles of 0.6 μm in diameter

対して分散剤分子のサイズが無視できない状態になる。低濃度スラリー中では分散剤分子は比較的容易に吸着サイトに到達できると思われるが、上記のような高濃度スラリーでは分散剤分子の挙動は制限されて、狭い粒子間の吸着サイトに到達することが困難になると考えられる。本系の場合、固体濃度50vol%以上においてはこのような分散剤の吸着の抑制効果が顕著になり、吸着率の低下が見られたと考えられる。Hashibaら^{4,5)}は分子量の異なるポリアクリル酸アンモニウムを分散剤に用いて、流動性を有するスラリーの極限の固体濃度と分子量との関係を調べ、分子量の小さな分散剤ほど高濃度のスラリーが調製できることを示した。この事実も、平均粒子間距離がある程度よりも小さくなると、分散剤が粒子分散に寄与できなくなるという本考察と矛盾しない。高濃度スラリーを効果的に分散させる上では、最適な分子量の分散剤を選択する必要が示唆される。

5. まとめ

57.5vol%までの高濃度アルミナスラリー中における、アルミナ粒子へのポリアクリル酸アンモニウム系分散剤の吸着挙動と粒子分散挙動を調べ、以下の知見を得た。

- (1) pHが約9.3のアルカリ性のスラリーでは、粒子の分散に必要な十分量の分散剤が加えられていない場合であっても、粒子に吸着しない分散剤が水相に存在する。分散剤量が増すにつれて粒子に吸着する分散剤の量は増えるが、未吸着分散剤の割合は増加する。
- (2) 固体濃度がある程度よりも高くなると(本系の場合)

合50vol %), 分散剤の吸着率が低下する。それに伴い、スラリー中の凝集粒子の存在が顕著になる。

(3) スラリー中の粒子間距離に対して、分散剤分子の

サイズが無視できない程度に固体濃度の高いスラリーにおいては、分散剤が粒子間に入り込めなくなり、そのため分散剤の吸着率が低下したものと考えられる。

References

- 1) Hirata, Y., A. Nishimoto and Y. Ishihara: "Effects of Addition of Polyacrylic Ammonium on Colloidal Processing of α -Alumina", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 983-90 (1992)
- 2) Tomita, Y., L. -C. Guo, Y. Zhang, N. Uchida and K. Uematsu: "Effect of Temperature on the Slurry Characteristics and Green Bodies of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2153-56 (1995)
- 3) Cesarano III, J. and I. L. Aksay: "Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1062-67 (1988)
- 4) Okamoto, H., M. Hashiba, Y. Nurishi and K. Hiramatsu: "Fluidity and Dispersion of Alumina Suspension at the Limit of Thickening by Ammonium Polyacrylates", *J. Mater. Sci.*, **26**, 383-87 (1991)
- 5) Hashiba, M., O. Sakurada, M. Itho, T. Takagi, K. Hiramatsu and Y. Nurishi: "Effectiveness of a Dispersant for the Thickening of Alumina Slurries whilst Retaining the Fluidity", *J. Mater. Sci.*, **28**, 4456-60 (1993)
- 6) Cesarano III, J., I. L. Aksay and A. Bleier: "Stability of Aqueous α - Al_2O_3 Suspensions with Poly(methacrylic acid) Polyelectrolytes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 250-55 (1988)
- 7) Wada, K. and H. Abe: "Viscosities of High Concentrated Alumina Suspensions with Polyacrylic Ammonium", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 979-82 (1995)
- 8) Hirata, Y., J. Kamikakimoto, A. Nishimoto and Y. Ishihara: "Interaction between α -Alumina Surface and Polyacrylic Acid", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 7-12 (1992)
- 9) Lee, D. H., R. A. Condrate Sr. and J. S. Reed: "Infrared Spectral Investigation of Polyacrylate Adsorption on Alumina", *J. Mater. Sci.*, **31**, 471-78 (1996)
- 10) Chen, Z. -C., T. A. Ring and J. Lemaitre, "Stabilization and Processing of Aqueous BaTiO_3 Suspension with Polyacrylic Acid", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3201-3208 (1992)
- 11) Barnes, H. A., J. F. Hutton and K. Walters: "An Introduction to Rheology", Elsevier, p. 118 (1989)