

ナノ粒子の分散・複合化プロセスの開発と先進消防服などへの応用展開 Development of Dispersion and Compounding Processes of Nanoparticles and Their Applications to Advanced Fire-Fighter Uniform

横山 豊和^{a)}, 笹辺修司^{b)}, 竹林賢治^{b)}

Toyokazu YOKOYAMA, Shuji SASABE, Kenji TAKEBAYASHI

a) ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所

b) 同, ナノパーティクルテクノロジーセンター

a) Powder Technology Research Institute, Hosokawa Micron Corporation

b) Nanoparticle Technology Center, Powder Technology Research Institute, Hosokawa Micron Corporation

1. はじめに

ナノ粒子は一般に100nm以下の粒子と定義されることが多いが、分野によっても状況が異なる。融点などの物理的な物性は10~20nm前後から大きく変化してくることもある一方、粉体ハンドリングの観点からは、もう少し粒径の幅を広げて、例えば可視光線の波長の下限である約400nm以下の自然光では「見えない」粒子をナノ粒子と呼ぶこともできると考えられる。これらのナノ粒子は、その広い意味でのサイズ効果によって、それぞれの粒径範囲において従来材料とは差別化できる様々な優れた特徴を持ち、新しい機能性発現の可能性を秘めている。しかしながら、このようなナノ粒子も凝集したままでは本来の特徴を出すことができず、目的に応じて適正に分散されてこそその真価を発揮することができる。

ナノ粒子は、様々な形で使われるが、大きく分けるとそれ自体が主な原料になる場合と、ある限定された比率で、添加剤あるいはフィラーとして使用される場合がある。ナノ粒子は、前者の場合、バインダ等の液体材料と混合し乾燥後成形したり、あるいは乾燥・造粒後、成形・焼結して用いられたり、製品によって様々なプロセスで処理される。また、ナノ粒子をフィラーとして用いる場合、液体中に分散させた後、樹脂と混練したり、熔融ガラスなどのマトリックスに分散して使用されている。いずれの場合も、基本的にはナノ粒子自体の凝集を解砕した分散状態を構築することが重要である。

一般にナノ粒子は、表面積が大きく凝集性が強いが、これを分散する手段としては、粉碎機や分散機を

使用したり、粒子複合化法によって微細なキャリアに担持させるなどの方法がある。ここでは、始めに複合ナノ粒子の作製法の一例を紹介した後、乾式での粒子複合化手法を用いたナノ粒子の分散技術と、湿式法を用いたナノ粒子の樹脂への分散を応用した先進消防服の開発への展開事例について紹介する。

2. 気相反応法による複合ナノ粒子の作製

ナノ粒子の作製方法には様々な手法があるが、最近当社では気相合成法 FCM (Flash Creation Method) によるナノ粒子製造装置ナノクリエータを開発している¹⁾。

この手法は、図1に模式的に示すような原理で火炎等による高温場で液体原料を気化させてその反応により、微細な核粒子を生成させ、そこに冷却ガスを導入して、これらが粒成長や凝集により増大することを抑制して超微細なナノ粒子製品として回収するものである。この方法は製品純度が高く、シングルナノサイズまでの微粒子の作製が可能であり、量産スケールの製造も可能である。さらに、大きな特徴の一つは、原料を液体状態で混合することによって、ナノ粒子レベルで均一な組成を持った複合ナノ粒子の作製が可能点にある。その際、製造可能な元素の種類が多く、既に約30種類の元素で生産実績がある。さらに20種以上の元素についても生産の可能性があり、これらを含む原料を任意の割合で混合することができる。作製された複合ナノ粒子のパターンは、①化合物や固溶体、②表面被覆型、③微粒子分散型などに分けられ、何れのパターンになるかは材料の相互溶解性や融点などの諸物

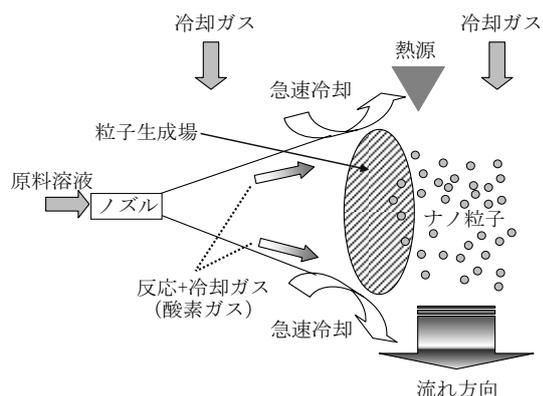


図1 気相ナノ粒子合成法 FCM の基本原理

性とその組合せによって決まってくるが、原料の調製条件や装置の操作条件によってその粒子構造などをある程度コントロールすることが可能である。

本手法を用いた複合酸化物ナノ粒子作製のための実験室用装置 FCM - MINI の外観写真とこれを用いて作製したナノ粒子の例をそれぞれ図2、図3に示す。これらのナノ粒子の粒子径としては比表面積から球形粒子を仮定して求められる BET 換算径が用いられ、通常電子顕微鏡での画像解析から得られる一次粒子径に近くなっている。

このようにして作製されるナノ粒子については、例えばPDP用青色蛍光体材料BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM) では、従来の固相合成法により作製された試料の約1.5倍の励起強度²⁾が得られている。また、鉛を含ま

ない強誘電体材料であるBi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ (BLT) では、ナノ粒子の状態でも結晶性の優れた粉体が得られ、その焼結時には固相法に比べて約300℃低い900℃程度の温度で緻密化が達成され、誘電特性についても同等の評価が得られている³⁾。

これらの例以外に、複合酸化物ナノ粒子は、電池材料や磁性材料等々として様々な分野でその有用性が明らかになってきており、活発な研究開発が行われている。その際、材料としては無数の組合せが考えられるが、上記のFCM - MINIでは1回30分程度のバッチ運転で1~10gの酸化物ナノ粒子を手軽に作製することができるメリットがある。

3. 乾式機械的粒子複合化によるナノ粒子の分散と複合化

ナノ粒子の種類や用途、使用形態や材料の組合せは様々であるが、無機材料のナノ粒子を樹脂中に分散させる場合、粒子表面の物理化学的特性の制御や機械的な分散処理条件の選択、最適化が重要となる。ナノ粒子を樹脂に均一分散させる方法の一つとして、乾式での機械的粒子複合化装置の利用がある。これは樹脂粒子の表面に無機物等のナノ粒子を表面被覆するものであるが、この処理の過程でナノ粒子の凝集体が解砕されてその分散効果が得られる。このようにして得られた複合粒子を溶融、混練し、フィラーが均一分散し



図2 FCM - MINI の外観写真 (幅0.9m, 奥行1.3m, 高さ1.8m)

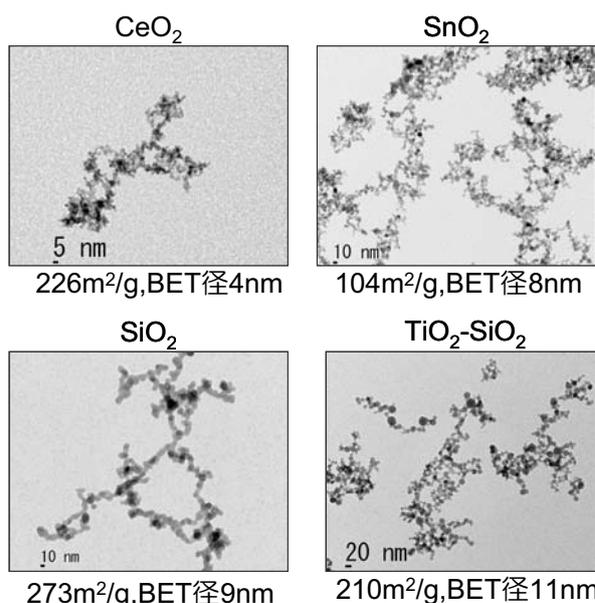


図3 FCM - MINI によって作製されたナノ粒子例

た複合体が作製される。その際に、これらのナノ粒子を樹脂に高濃度で添加したマスタバッチを作製し、このマスタバッチをベースとなる樹脂材料と混合、混練処理して最終的な製品とすることも多い。

これまで当社では主に乾式での機械的手法を用いたナノ粒子の分散、複合化処理技術の開発に力を入れてきた。そのスタートは1980年代後半に開発したメカノフュージョンシステムを用いた粒子複合化による粒子設計加工技術で、その後様々な開発、改良、応用を進めてきた。本装置は回転容器内で粉体を遠心力により内壁に張り付け、内部に固定した曲率半径の異なるプレスヘッドとの間で、強力な圧縮剪断力を加えるというユニークな機構に基づくものである。元々材料は機内で二次元的な循環運動をする構造であったが、これを三次元的な循環ができるように改造することによりその処理量が大幅に増大した。また従来の圧縮剪断力主体の構造の装置に衝撃機構を加えて、ある程度付着性のある粉体にも適用できるような衝撃式圧縮剪断型粒子複合化装置ノビルタの開発にも繋がった。

そして、さらに MCB (Mechanochemical Bonding, メカノケミカル結合) 法というより進化したコンセプトに基づき、機械的だけでなく、プラズマ等の電磁気などの付加的なエネルギーを加えることにより、粒子

表面の清浄化や活性化を図り新しい材料を創成する技術を生み出している。最近ではこの手法をさらに発展させて、機械的な処理によって複合化合物を焼成することなく機械的に非加熱で合成する装置の開発を行っている⁴⁾。

微粉体の乾式混合、分散という観点からは、粒子複合化装置を含めた機械的な粉体処理装置の混合特性の評価方法について様々な観点より検討がなされ、白色炭酸カルシウム (平均径: $2.7\ \mu\text{m}$) に暗赤色酸化鉄 (平均径: $0.47\ \mu\text{m}$) を 5 wt% 添加した粉体の明度を光度計を用いて測定し、分散到達度を評価した結果が報告されている⁵⁾。

図4はこの手法に基づき、数種類の混合機と粒子複合化装置について、混合処理時間に対する分散到達度の変化を示している。自公転する逆円錐型のノウタミキサは粉体の全体的な混合機としては優れた混合機であるが、これだけでは長時間処理しても分散到達度が頭打ちとなっており、ナノ粒子を含む場合は別途に解砕分散機が必要になる。また、サイクロミックスのような高速回転剪断型混合機では、10分の処理でも分散到達度は90%前後であるが、圧縮剪断型粒子複合化装置のメカノフュージョンシステムでは1分で95%近い値が得られ、より強力な衝撃式圧縮剪断型のノビルタ

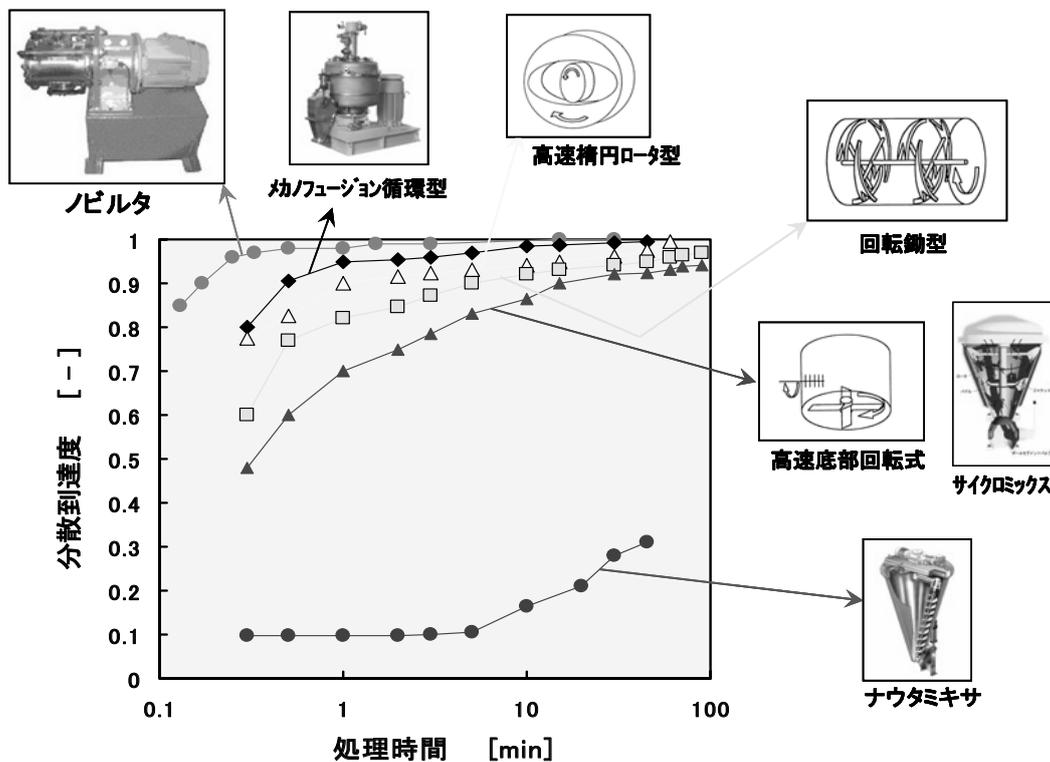


図4 異なる粉体処理装置による分散到達度の時間的変化

ではさらに短時間でより高い分散到達度が得られている⁶⁾。

これらの装置の改良によって、粒子複合化効果の向上も図られている。粒子複合化の程度を示す一つの指標として珪砂（平均径：約28 μm ）と酸化チタンナノ粒子（平均径：15nm）の混合物の比表面積を計り評価する方法がある⁷⁾。粒子複合化処理により酸化チタンナノ粒子が珪砂粒子表面を被覆するが、この機械的処理がさらに進行すると、表面ナノ粒子層の緻密化が起こり、比表面積が減少する傾向が見られる。これらの機械的な処理には、材料特性や応用によって適当な機種選定や条件設定が必要である。例えば、トナー粉体の流動性を向上させるためのシリカナノ粒子での表面被覆などの場合は上述のノビルタを用いると30秒位に最適値があり、それ以上の過剰な処理を行うとシリカ粒子がトナー粒子表面に埋め込まれかえって効果が減少することが知られている。

このような機械的な粒子複合化装置を使って樹脂の導電性向上を図った例として樹脂粒子に炭素繊維CNT（直径：150 μm ）を被覆した場合と、この炭素繊維の表面に樹脂のナノ粒子を被覆した粒子の写真を図5に示す。これは上記のフィラーを含む樹脂のマスタバッチを作製する例として、樹脂に炭素繊維粉体を添加した場合の結果であるが、通常の混合処理に比べてこのような粒子複合化処理を行い、ナノ粒子の分散と均一化を図ることによって、図6に示すように同じ炭素繊維材料の添加率でも、電気抵抗が一桁程度小さくなる結果が得られている。

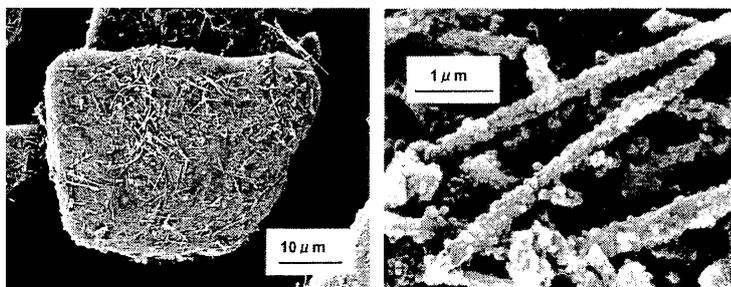


図5 樹脂粒子と炭素繊維粒子CNTとの複合化例
(左：樹脂上にCNT，右：CNT上に樹脂粒子)

4. 湿式法によるナノ粒子の分散と先進消防服への応用

ナノ粒子は液体を用いて湿式で分散される場合が多いが、その際ナノ粒子の機械的な分散と共に粒子の表面改質が重要になる。液中でのナノ粒子の解砕、分散、微細化等には、超音波⁸⁾や、高圧湿式ジェットミル⁹⁾、ビーズミル¹⁰⁾などの機械的分散装置が開発されており、近年酸化チタンなどの数10nmの一次粒子までの分散も可能となってきている。また、表面改質についても様々な観点より検討がなされているが、ナノ粒子は比表面積が大きく、表面エネルギーが高いため、従来の乾燥・熱処理による粒子の表面修飾や複合化プロセスでは有機材料中への分散が困難なためにシランカップリング剤などを使った粒子表面修飾が必要となる¹¹⁾。

ナノ粒子による樹脂特性の高機能化の一例として、ここでは先進消防服の開発¹²⁾について紹介する。本研究開発は、2006年から2009年まで帝人テクノプロダクツ(株)と共同で、NEDOのナノテク・先端部材実用化研究開発（ステージII）「ナノ構造ファイバーを適用した遮熱、耐熱、快適性に優れた先進消防服の開発」によって進められたものである。

先進消防服として期待される機能性は、それぞれの国による建築様式や消火方法、あるいは消防員の体格等によっても状況が異なるが、基本的には、材料の難燃性、遮熱性等によって火災から消防員の身を守り、かつ消火作業がしやすいように軽量で強靭な消防服が要望されている。これに対して、消防服の生地を作るための繊維用樹脂にナノ粒子を分散させて、その難燃性の向上を目指すことがこの開発の目的であった。難燃剤として、ハロゲン系難燃剤があるが燃焼時に有害

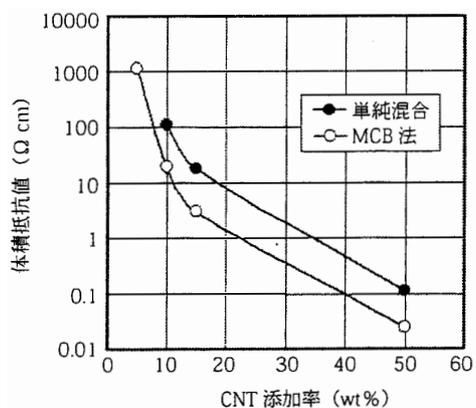


図6 CNT添加率による体積抵抗値の変化

物質発生の可能性があり、水酸化マグネシウムのような無機系難燃剤では必要添加量に問題があり、添加量が多すぎると樹脂繊維の紡糸が困難となるため新規の材料が求められている。

このような状況により、フィラーのナノ粒子としては、密度の大きな金属類は省き、誘電率が高く、比較的高い屈折率を持つ酸化チタンが候補となった。しかし酸化チタンはBET径が10nm前後と微細になると光触媒効果によって繊維の樹脂を劣化させる。そこで、新しいタイプの難燃剤として、上述のFCMで作製したTiO₂-SiO₂複合ナノ粒子の応用を検討することになった。

難燃性の指標の一つとしてLOI (Limit Oxygen Index, 限界酸素指数)がある。これはある環境下で物質が燃焼を始める限界の酸素濃度を示すもので、LOIが大きいく程、難燃性が高いといえる。図7に示すようにTiO₂やSiO₂のナノ粒子を10wt%ポリマーに添加するとそれぞれでLOIは、無添加の場合に比べて大きくなるが、興味深い点は、これらの複合ナノ粒子を使った場合に、組成比が20%TiO₂-80%SiO₂でLOIが最大値を示す現象が見い出されたことである。

この難燃性を示すLOIは、図8から分かるように、添加するナノ粒子の重量比と共に増大するが、ナノ粒子を高配合すると直径数μmの樹脂繊維を紡糸するために十分な強度が得られなくなる。

一方、難燃剤の粒子径が樹脂の難燃性に大きな影響を及ぼすことが明らかになっている。上述の通り、ナノ粒子は気相中では一般に粒子同士が付着し、凝集しているが、これを解砕、分散することによって液中ではその1次粒子まで分散することができる。

図9に示す通り、この複合ナノ粒子の粒径に対する複合ポリマーの難燃性 (LOI) の依存性は明らかであり、粒子径が2000nmから35nmに減少することによって、LOIが28から38に大きく増大し、無添加ポリマーの約1.5倍と難燃性が大幅に向上している。また、右の写真はこの複合ポリマーで作製したフィルムの透明度を示しており、粒子径が小さくなるにつれて透明度が増し、35nmまで分散した場合には、ナノ粒子無添加に近い状態が得られている。

ポリマーの燃焼は、図10にあるように火炎等からの熱によってポリマー表面が熱分解し、その際発生する低揮発分がポリマー内を液相で拡散した後、空気中の酸素と結合して燃焼が始まる¹³⁾。これによってポリマーの燃焼が加速され燃焼が定常的になる。難燃化を図

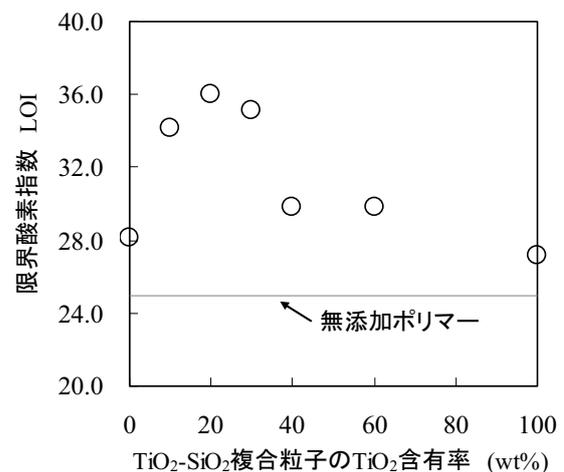


図7 複合ナノ粒子中のTiO₂の分率による複合樹脂の限界酸素指数の変化

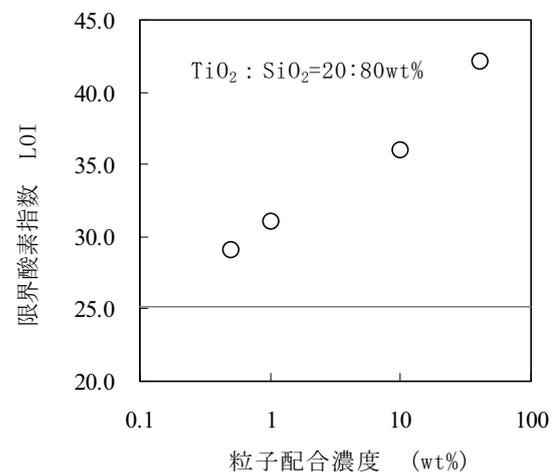


図8 複合ナノ粒子の添加率による複合樹脂の限界酸素指数の変化

るためにはこの燃焼サイクルの何れかのステップを抑制する必要がある。無機ナノ粒子によるポリマーの難燃化のメカニズムについてはまだ十分に解明されていないが、図11はこの無機物複合ナノ粒子が、樹脂の熱特性に明確な影響を与えていることを示している¹⁴⁾。同図は、この複合ポリマーから無機ナノ粒子添加分を差し引いたポリマーのみに対する熱分解特性とナノ粒子無添加のポリマーのそれとを比較したものである。これによって、ナノ粒子添加により500℃以上でのポリマーの分解が抑制され、重量残渣率が増加する傾向がはっきりと示されている。この結果は上述のLOIの結果とも対応するものである。

また、難燃剤の粒子径が小さくなると難燃効果が強められるのは、粒子径の減少により粒子個数が増加し

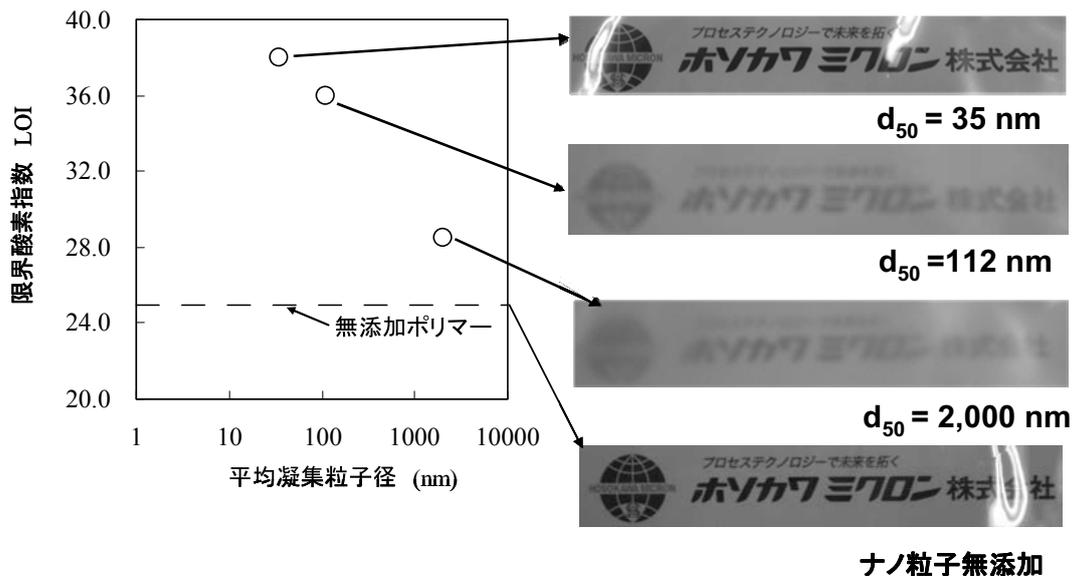


図9 無機粒子の平均径と複合ポリマーの限界酸素指数の関係

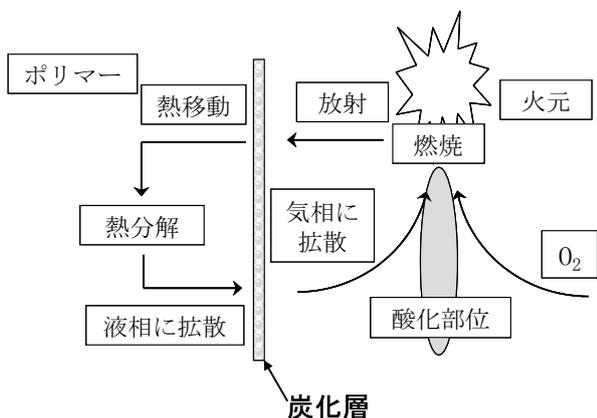


図10 ポリマーの燃焼サイクル

て粒子間距離が小さくなるために、難燃剤と樹脂との結合がより緊密となり、樹脂の燃焼により発生した低揮発成分の拡散を抑制して難燃性が向上することによって考えられている。

5. おわりに

ナノ粒子は、その一次粒子自体は極微細であるが、集合体としては一般的な粉体であり、今そのハンドリングが問題となってきている。それは、安全性も含めて、従来のミクロン粉体とは異なったレベルでの粉体技術を必要とするようになってきているためである。本稿では主に無機材料のナノ粒子を対象としたが、有機材料も含めて、ナノ粒子レベルで粒子設計された複合粒子を作製したり、表面修飾や粒子構造制御などの粒子加工により、その機能を十分に発揮するための高機能化プロセスの開発とその応用に熱い期待が寄せられている。

参考文献

- 1) 渡辺晃, 河原正佳: 粉碎, No.50, 57-61 (2006).
- 2) 渡辺晃, 福井武久, 野城清, 戸田哲, 白倉重樹, 細梅雅史, 上松和義, 佐藤峰夫, 高温学会誌, No.34, No.3, 130-135 (2008).
- 3) Watanabe, A., T.Fukui, K.Nogi, Y.Kizaki, Y. Noguchi and M.Miyayama: *J. Ceram. Soc. Japan*, 114, 97-101 (2006).

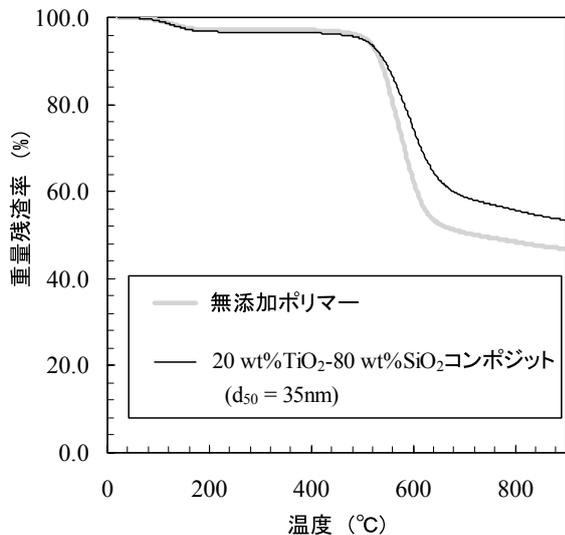


図11 複合酸化物の添加有無による重量残渣率の差異

- 4) 中島康宏, 河原正佳, 横山豊和, 近藤光, 阿部浩也, 内藤牧男: 粉体工学会 秋期研究発表会 (10月21, 22日, 大阪) 予稿集, 83-84 (2009).
- 5) 佐藤宗武, 山下貴彦, 吉田達守, 長谷川修嗣, 宮南啓: 粉体工学会誌, 30, 390-396 (1993).
- 6) 猪木雅裕: 機能材料, 24 [7], 77-86 (2004).
- 7) 内藤牧男, 吉川雅浩, 田中俊成, 近藤光: 粉体工学会誌, 29, 434-439 (1992).
- 8) Sato,K., J.G.Li, H.Kamiya and T.Ishigaki: *J. Am.Ceram.Soc.*, 91, 2481-2487 (2008).
- 9) Seekkuarachchi,I.N., K.Tanaka and H.Kumazawa: *Chem.Eng.Sci.*, 63, 2341-2366 (2008).
- 10) 院去貢, 田原隆志: 粉体工学会誌, 41, 578-585 (2004).
- 11) 竹林賢治, 笹辺修司, 飯島志行, 神谷秀博: 粉体工学会誌, 47, 310-316 (2010).
- 12) 笹辺修司, 竹林賢治: 粉体技術, Vol.1, No.12, 34-49 (2009).
- 13) 武田邦彦: 高分子, 49, 242-247 (2000).
- 14) 笹辺修司, 竹林賢治: 産業機械, No.6, 56-58 (2010).

of composite polymer

Fig. 10 Combustion cycle of polymer

Fig. 11 Difference of residue fraction with and without composite oxide

Captions

- Fig. 1 Fundamental principle of the gas-phase particle synthesis method FCM
- Fig. 2 Appearance of FCM-MINI (width 0.9m, depth 1.3m, height 1.8m)
- Fig. 3 Examples of nanoparticles prepared with FCM-MINI
- Fig. 4 Change of dispersing degree with processing time by different types of powder processing machines
- Fig. 5 Example of a composite of resin particles and carbon fibers (left:CNT on resin particles, right:resin particles on CNT)
- Fig. 6 Change of volume resistivity with additive rate of CNT
- Fig. 7 Change of limit oxygen index of composite resin with TiO₂ content in the composite nanoparticles
- Fig. 8 Change of limit oxygen index of composite resin with additive rate of composite nanoparticles
- Fig. 9 Relation between the average particle size of inorganic particles and limit oxygen index