



炭酸カルシウムフィラーの表面改質操作と複合材料の特性

Controlling Surface Modification of Calcium Carbonate Filler and Characteristic of Its Composite Material

萱野 善貞^{1,2}

Yoshisada KAYANO^{1,2}

¹ 白石工業株式会社 営業部部長

² 株式会社白石中央研究所 取締役

¹ General Manager, Marketing & Sales Dept., Shiraishi Kogyo Kaisha, Ltd., JAPAN

² Director, Shiraishi Central Laboratories Co., Ltd., JAPAN

抄 録

ナノレベルの「粒子制御」と「表面処理」を施した炭酸カルシウムは様々な用途に機能性フィラーとして用いられ、特にシーラントや接着剤等に優れたレオロジー特性を付与する。しかし、その増粘メカニズムとその制御法が不明であった。そこで、炭酸カルシウム粒子が分散したシーラントや接着剤の増粘メカニズムを明らかにするために、炭酸カルシウム粒子表面を模倣した表面間に閉じ込められた液状可塑剤の粘度をナノ共振ずり測定装置を用いて測定した。すると、炭酸カルシウムの増粘メカニズムは他の材料（フェームドシリカや有機系の増粘剤）とは違う特異なメカニズムであることが分かったので詳しく紹介する。

ABSTRACT

Calcium carbonate with nano-level “particle control” and “surface treatment” is used as functional filler in various applications, and it provides excellent rheological properties especially to sealants and adhesives. However, the mechanism related to the high viscosity and its control method were unknown. Therefore, in order to clarify the mechanism for high viscosity of the sealant and adhesive in which the calcium carbonate particles are dispersed, the viscosity of confined liquid plasticizer between the surfaces imitating the particle surface of calcium carbonate is measured using shear resonance measurement system. Then, it turns out that the mechanism for high viscosity of calcium carbonate is a unique mechanism different from other materials (fumed silica and organic thickeners), so I will introduce it in detail.

1 はじめに

最近ナノマテリアルといった言葉が定着しているが、ナノマテリアルとは、材料をナノメートルオーダーまで細分化し、今まで得られなかったような機

能や特性を発揮する材料のことである^[1]。工業分野ではこのようなナノマテリアルを利用し、工業製品の付加価値を高めている。

一方、日本の数少ない資源の一つである炭酸カルシウムからナノマテリアルであるコロイド炭酸カ



ルシウム^[2] (Precipitated Calcium Carbonate, 以後、PCCと表記) が製造され、**図1**に示したように製紙、塗料、インキ、ゴム、プラスチック、そしてシーラントや接着剤にナノマテリアルとして利用されてきた^[3-6]。最近はナノマテリアルと炭酸カルシウムの特長を活かして、食品添加物や生体材料用途へのアプローチを積極的に行っている。

炭酸カルシウムフィラーというと数 μm の重質炭酸カルシウムが一般的だが、ナノマテリアルであるPCCは**図2**に示すように粒子径がナノメートルオーダーであり、粒子径はそれぞれ制御することができる。

図2の左写真は平均粒子径が30 nm、中央写真が50 nm、右写真が80 nmである。これらの粒子の形状はロンボヘドラルで、大きさはほぼ均一であることが分かる。これらのナノメートルオーダーのPCC

粒子は表面エネルギーが非常に高いため凝集が強く、分散させるのが難しい。そのためこれらを分散しやすくする目的でPCCに表面処理が施され、応用分野に応じて表面処理剤の種類や処理量が決められている。

図3に表面処理したPCCのTEM像を示した。PCCの表面上に約2 nmの層が観察される。この対象物のPCCには鎖長が2 nmの脂肪酸を表面処理しており、**図3**のTEM像の層と良く一致する。これは、PCCの表面処理剤が均一に一層コートされているのが分かる。

このナノレベルの粒子制御と表面処理の技術が応用物性の品質を左右する。そして、この技術は数多くの工業材料に使用され、ここではシーラント・接着剤分野に着目し、PCCが増粘剤として働くメカニズムを解明する。

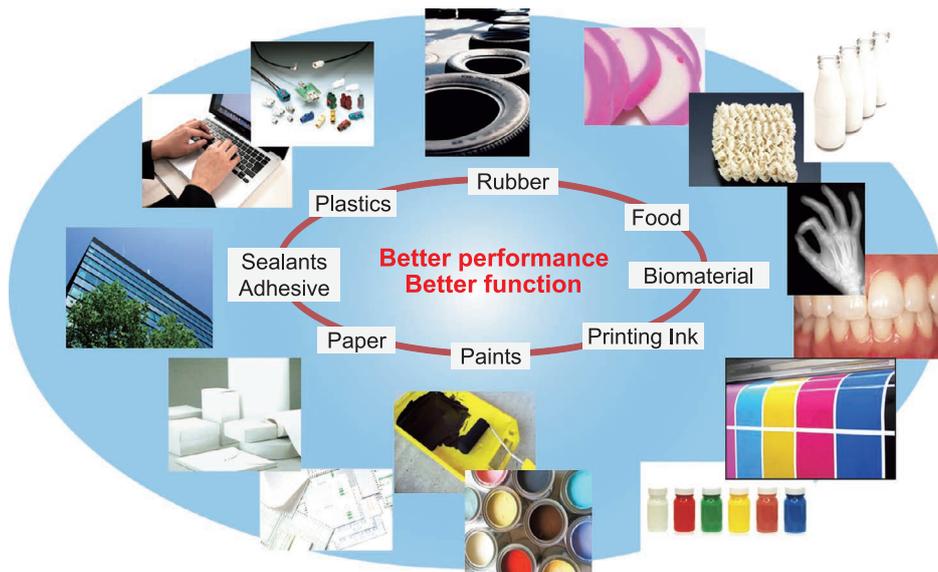


図1 炭酸カルシウムの用途
Fig. 1 Applications for calcium carbonate.

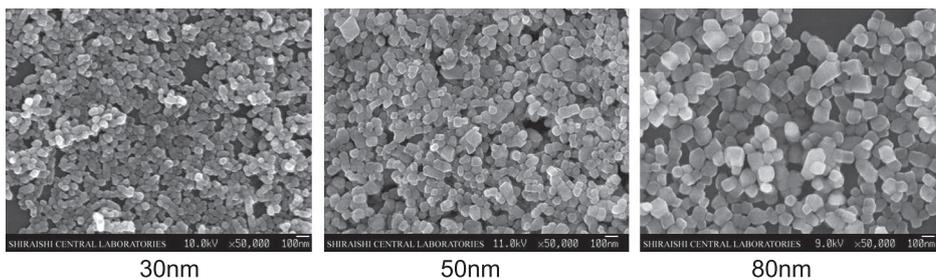


図2 PCC粒子のSEM像
Fig. 2 SEM image of PCC particle.

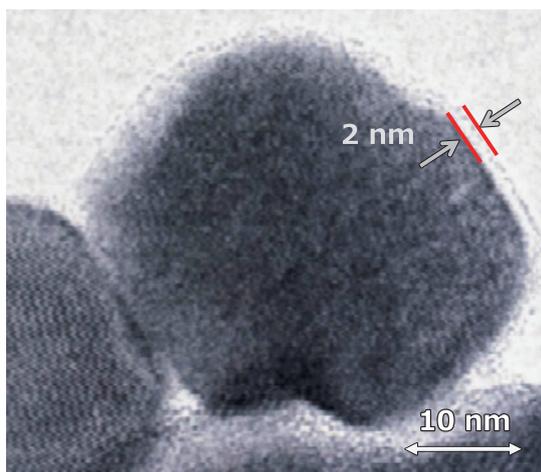


図3 PCC 粒子の TEM 像
Fig. 3 TEM image of PCC particle.

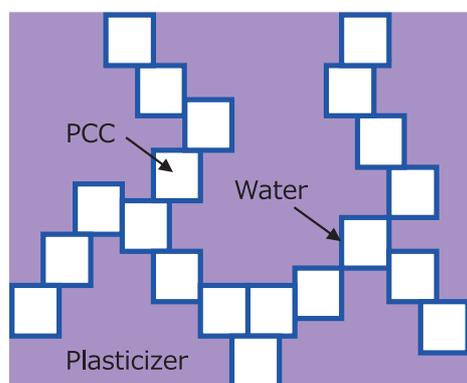


図4 PCC の増粘メカニズム？
Fig. 4 Mechanism of high viscosity for PCC?

2 内容

2.1 表面処理 PCC の増粘効果

一般的に液状可塑剤中の分散体の増粘効果はその物質の分散状態による。フェームドシリカや有機系増粘剤などのフィラーは液状可塑剤中でネットワーク構造を形成し、増粘効果を発揮する。PCC も図4に示したようなネットワーク構造を形成すると考えられていた^[7,8]。

しかし、PCC は粒子が分散すればするほど、増粘効果が高くなった。これはフェームドシリカには見られない特徴である。そこで、PCC は一般の増粘メカニズムとは異なるのではないかと疑問を持った。そして簡易的に PCC の増粘を調べるために、可塑剤としてジオクチルフタレート (DOP) を用いて、それに表面処理 PCC と無処理 PCC をそれぞれ



図5 DOP 中の PCC 分散体 (DOP/PCC は 57/43)。左図は表面処理 PCC, 右図は無処理 PCC が配合されている。

Fig. 5 PCC dispersion in DOP (DOP/PCC is 57/43). Surface-treated PCC is formulated in left picture and non-treated PCC is formulated in right picture.

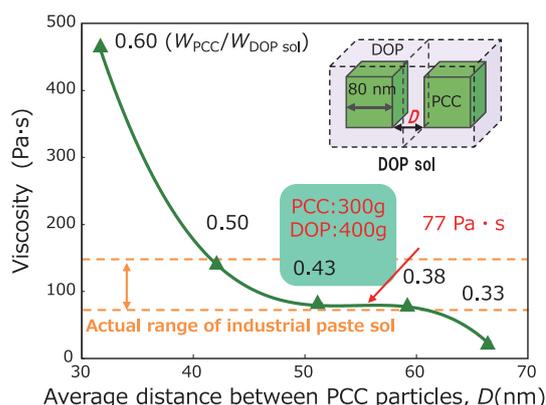


図6 表面処理 PCC の DOP ゼル粘度と平均粒子間距離 D の関係

Fig. 6 Relationship between the viscosity of DOP sol formulated by surface-treated PCC and the distance between PCC particles.

分散した DOP ゼルを作り、垂れを比較した (図5)。

表面処理 PCC 分散体は垂れず、無処理 PCC 分散体が垂れる。表面処理 PCC の方が高い増粘効果であることが分かる。

さらに DOP と表面処理 PCC についての増粘効果についての DOP ゼル粘度を詳細に調べるため表面処理 PCC の添加量を変えて、DOP ゼル粘度を測定した。図6に示したように表面処理 PCC の添加量を増やすと PCC の平均粒子間距離 D が小さくなり、DOP ゼル粘度が高くなる傾向を示した。なお、増粘傾向はある平均粒子間距離 D で一定 (D が

40–60 nm) となり、その後増粘する。実用的な粘度範囲は平均粒子間距離 D が 40–60 nm を示す領域である。この距離の範囲で増粘のメカニズムを解明する手掛かりがあると考えた。

2.2 表面処理 PCC の増粘効果

ナノ共振ずり測定装置を図 7 に示した。その測定は、二つの表面間に挟まれたナノスケールの厚みの液体にずりを与えてその応答を得て、液体構造を解析する^[9,10]。詳しくは、上面を電圧 U_{IN} 振動させ、二つのナノメートルの表面間に挟まれた液体にずりを与え、その応答を下面の振動として電圧 U_{OUT} を読み取る。下表面を上下に動かすことで液体の膜圧をナノスケールで精密に制御でき、色次数干渉縞 (FECO) の利用により、距離を 0.1 nm の分解能で観測できる。また、二つの表面間に挟まれたナノメートルの厚みの液体の粘度を値として得ることができる。

実際の DOP 中の PCC 分散体は図 8 のように PCC の間に DOP を挟んでおり、その PCC 表面は電荷の力で脂肪酸が PCC 表面に吸着し、脂肪酸が長鎖のアルキル基を外にして、PCC 表面を覆う。これは図 3 に示した SEM 写真からも確認される。

一方、図 9 はナノ共振ずり測定で DOP に閉じ込

められた表面を模倣するためにナノオーダーで表面がとても平滑な材料であるマイカを用いて、その表面に長鎖のアルキル基を持つ、ジオクタデシルジメチルアンモニウムブロマイド (DODA) をラングミュアプロジェクト (LB) 法で均一に修飾し^[9,10]、図 8 を模倣した。マイカ表面が負電荷、DODA が正電荷なので、電荷の力で吸着している。

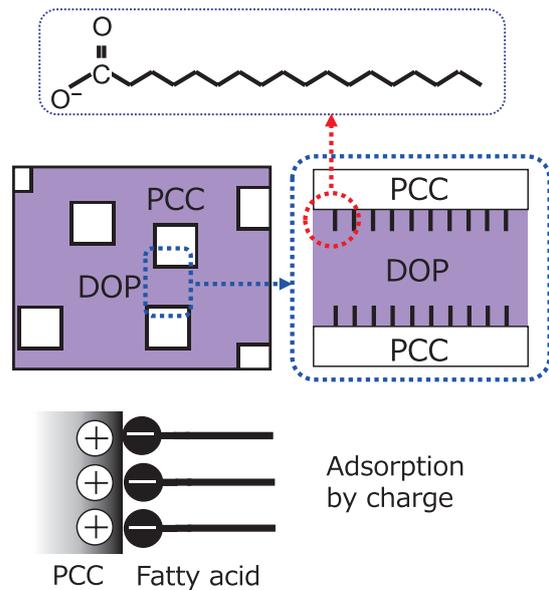


図 8 脂肪酸処理表面の模式図

Fig. 8 Schematic drawings of surface treated by fatty acid.

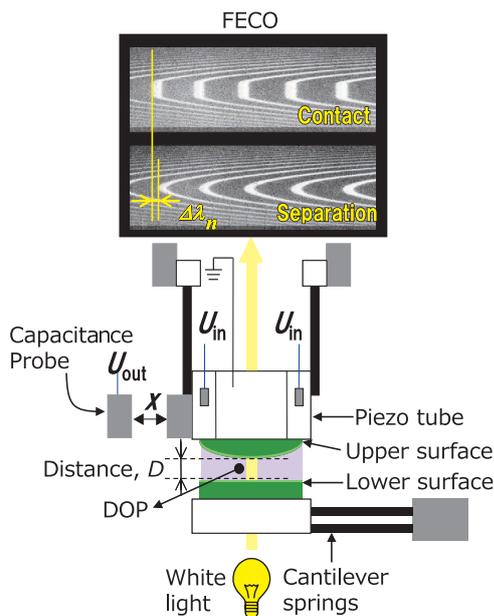


図 7 ナノ共振ずり測定装置

Fig. 7 Shear resonance measurement system.

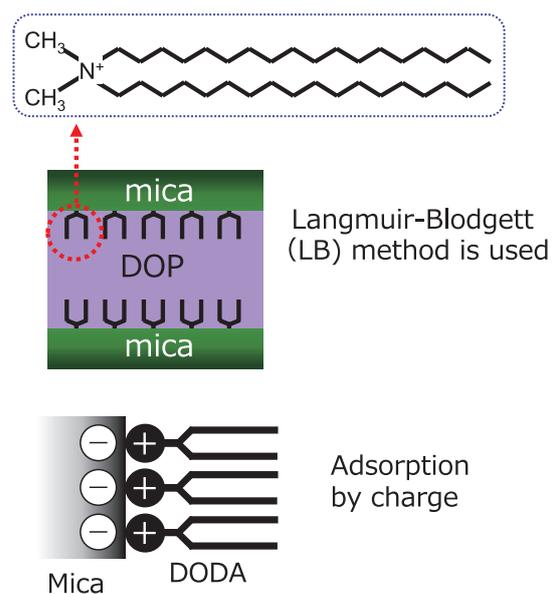


図 9 DODA 処理表面の模式図

Fig. 9 Schematic drawings of surface treated by DODA.

2.3 DOP の増粘

図 10 に共振曲線を示す。周波数を変えながら振動振幅を読み取る。共振ピークが低くなると、上下の表面間が連動し、液体の粘性が上がることを示す。

図 10 に示した通り、二つの表面が分離していると、共振ピークの周波数 $\Omega_{0,SP}$ と強度は、上部ユニットの質量とバネ定数で決まる。二つの表面が接触すると、共振ピークの周波数 $\Omega_{0,DC}$ と強度は、上下ユニットを合わせた質量とバネ定数によって決まる。表面間距離 D が 320.6 nm のとき、共振ピークは $\Omega_{0,SP}$ に現れ、Separation in air のピークよりその強度は低くなった。これは、空気より DOP の粘度が高いためである。表面間をさらに近づける。そして D が 69.7 nm, 63.8 nm になると、 $\Omega_{0,SP}$ の共振ピークの強度は距離の減少とともに徐々に弱くなった。これは、DOP が少しずつ増粘したからである。 D は 57.1 nm で共振ピークが消滅し、ブロードになった。これは、DOP が急激に増粘した (10~100 倍) ことを示す。一方、資料の記載はないが、無処理表面間の DOP の場合は、その表面間が 8.0 nm の距離にならないと大きく増粘しなかった^[11,12]。よって、表面に DODA のようなアルキル基が存在すると、その表面間の DOP は比較的厚い層 (57.1 nm) で増粘することが明らかになった^[11,12]。

この増粘メカニズムを脂肪酸で表面処理した PCC の DOP ゾルで考察する。PCC/DOP を 43/57 の割合で均一に分散させた DOP ゾルは図 11 に示したよう

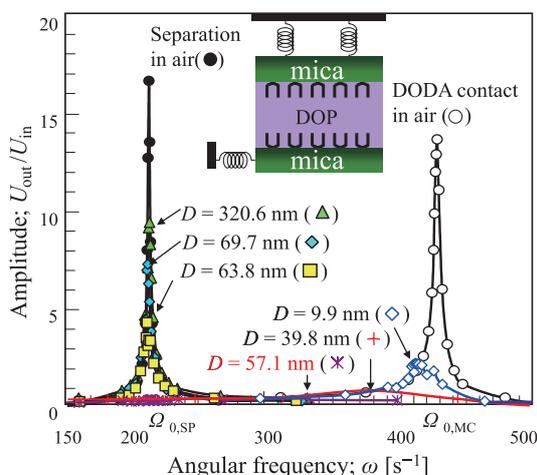


図 10 ナノ共振ずり測定装置を用いた DODA 表面間に挟まれた DOP の共振曲線

Fig. 10 Resonance curves of the DOP confined between the DODA-modified surfaces.

にマクロで高粘度を示し、計算上、その PCC 粒子間に閉じ込められた DOP の厚みは 51 nm である。

この距離は DODA 処理表面間の DOP が増粘する距離 (57.1 nm) と良く一致する。したがって、この研究によって脂肪酸で表面処理した PCC を分散させた DOP ゾルが増粘するのは、PCC がネットワーク構造を形成するからでなく、表面間に閉じ込められた DOP が増粘するからであることを見出した。

しかし、なぜアルキル基表面であれば、閉じ込められた DOP が増粘するのかということについては、追試を行い、そこで、もっともらしい DOP の増粘メカニズムについて図 12 に示した。表面の DODA のアルキル基の間に DOP 分子のアルキル基が入り込み、まず、表面と DOP で強い相互作用が働くのではないかと考えた。そして、DOP 分子のアルキル基同士が相互作用し、DOP 分子が図 12 のように配向するのではないかと考えている^[11,12]。

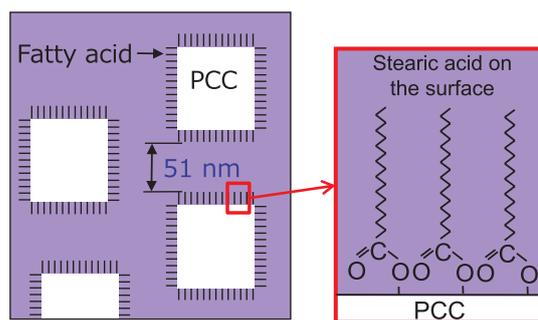


図 11 ステアリン酸で処理した PCC の DOP ゾル模式図
Fig. 11 Schematic drawings of the DOP sol made of PCC treated with stearic acid.

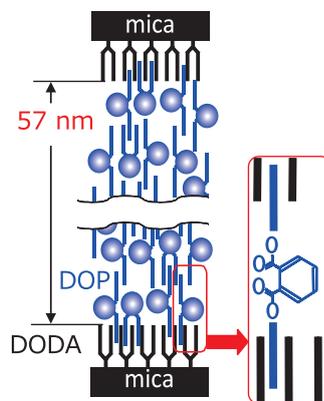


図 12 DODA 修飾マイカ表面間に挟まれた増粘した DOP の模式図

Fig. 12 Schematic drawings of the plausible high viscosity of DOP between the DODA-modified surfaces.

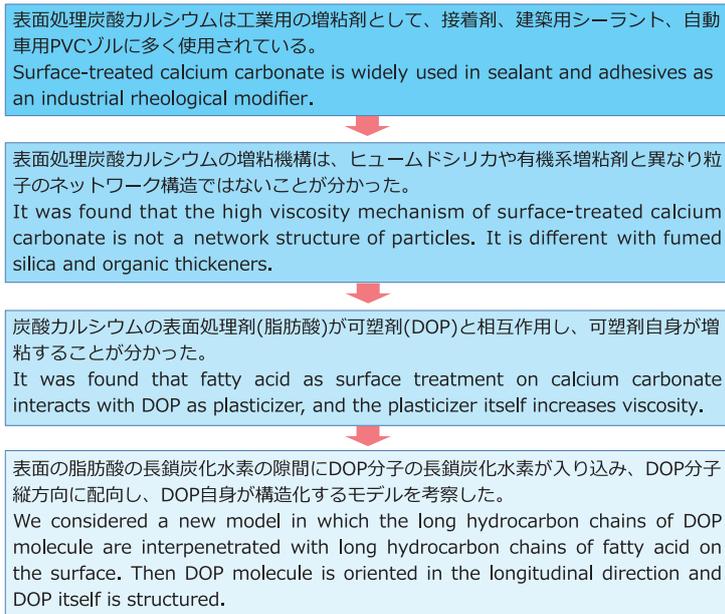


図 13 炭酸カルシウム分散体の増粘メカニズムのまとめ
Fig. 13 Summary of the mechanism for high viscosity of calcium carbonate dispersion.

3 おわりに

炭酸カルシウムの表面処理は従来からよく研究開発されてきたが、その研究開発は応用用途に特化したものが多く、基礎研究は少なかった。今回の研究は表面処理すると、なぜシーラント・接着剤の粘度が上がるのかという基礎的な解明をおこなったが、このことは当社ならず、我々が販売している顧客も非常に興味を示した。図 13 にまとめを示す。

余談ではあるが、欧米でシーラント・接着剤分野に増粘剤として炭酸カルシウムを販売している中で、欧米の顧客から「炭酸カルシウムを使用すると、なぜ粘度が上がるのか」とよく聞かれる。以前は、正しいかどうかは別として一般的にフィラーがゾル

中でネットワーク構造を形成し、粘度が発現するとしか答えられなかった。が、本研究以降は、堂々と炭酸カルシウムの場合は他のフィラーと全く違う増粘機構を持つと言えるようになった。欧米の多くの研究・開発者は彼ら自身が技術に対して納得がいかないと評価しないという気質がある。そして、本研究の内容を説明すると炭酸カルシウムに興味を持ってもらい、当社のサンプルを評価してもらえらる確率が増えた。

一方、現状は、研究開発関係の人材・時間が応用研究に集中する。これは、顧客対応を第一に考える結果で、ある程度はしかたはないが、もう一度立ち止まり、顧客に対しても基礎研究を行う重要性を見直していきたい。

References

- [1] 神谷 秀博, 微粒子ナノテクノロジーとは, 粉体と工業, (2002) 34.
- [2] 白石 恒二, “白石式軽微性炭酸カルシウム製造方法”, 特許 26117, (1914).
- [3] Zhang H., Chen J.F., Zhou H.K., Wang G.Q., Yun J., Preparation of nano-sized precipitated calcium carbonate for PVC plastisol rheology modification, Journal of Materials Science Letters, 21 (2002) 1305–1306. <https://doi.org/10.1023/A:1016579724682>
- [4] 萱野善貞, 充填剤, 接着の技術, 21 (2001) 63.
- [5] 萱野善貞, 充填剤, 接着の技術, 22 (2002) 35.
- [6] 萱野善貞, 炭酸カルシウムの微粒子化とその効果ならびに課題, プラスチックエージ, April (2003) 112.
- [7] Cavalier K., Larché F., Effects of water on the rheological properties of calcite suspensions in dioctylphthalate, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 197 (2002) 173–181. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00889-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00889-5)
- [8] Lisse L., Cavalier K., Larche F., Effects of surface treat-

- ment on the rheological properties of calcium carbonate suspensions in dioctylphthalate, Proceedings of the XIIIth International Congress on Rheology, Cambridge, U.K., (2000) 163.
- [9] Kurihara K., Nanostructuring of liquids at solid-liquid interfaces, in: Lagaly G. (Ed.) Molecular Organisation on Interfaces, Progress in Colloid and Polymer Science, 121 (2002) 49–56. https://doi.org/10.1007/3-540-47822-1_10
- [10] Mizukami M., Kusakabe K., Kurihara K., Shear resonance measurement on structuring of liquids confined between mica surfaces, in: Surface and Colloid Science. Progress in Colloid and Polymer Science, 128 (2004) 105–108. <https://doi.org/10.1007/b97098>
- [11] Kayano Y., Sakuma H., Kurihara K., Nanorheology of dioctyl phthalate confined between surfaces coated with long alkyl chains, Langmuir, 23 (2007) 8365–8370. <https://doi.org/10.1021/la701466n>
- [12] Kayano Y., Sakuma H., Kurihara K., Effect of water on nano-rheology of dioctylphthalate confined between surfaces coated with long alkyl chains, Transactions of Materials Research Society of Japan, 32 (2007) 367–370.

〈著者紹介〉



萱野 善貞 Yoshisada KAYANO

〔経歴〕

- 1994年 同志社大学工学部工業化学科博士課程前期修了
 1994年 株式会社白石中央研究所入社
 2002年 白石工業株式会社転籍
 2007年 東北大学大学院工学研究科応用化学博士課程後期修了
 2017年 株式会社中央研究所取締役兼務

〔専門〕 炭酸カルシウム表面改質とその応用研究。

最近は米国にてセールスエンジニアとして販売活動を行っている。

〔連絡先〕 yoshisada.kayano@shiraishi.co.jp