

化合物の特徴とその応用

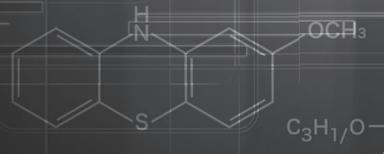
第9回 カップリング剤としての機能と応用 ～分散への応用～

マツモトファインケミカル(株)

大豆生田 勉 Omameuda tsutomu

研究グループ 主任研究員

〒272-0023 千葉県市川市南八幡 5-13-2 TEL 047-393-6321



はじめに

インキ、塗料、セラミックスや複合材料などの分野において、さまざまな粒子が利用されているが、顔料や無機粒子などは表面に活性な水酸基が多く存在するため、水素結合による凝集を起こしやすい。そのため単純に粒子を配合しても均一に分散されず、期待する機能が得られない。この解決策としてカップリング剤による表面処理が利用されている。カップリング剤による粒子表面の処理により、水素結合の原因となる表面水酸基に代わる親水・疎水基を導入することができ、樹脂など分散媒との親和性向上によって粒子が分散される。カップリング剤といえばシラン系が有名であるが、有機チタン、有機ジルコニウム化合物、なかでもキレート化合物、アシレート化合物(以下、本稿ではTiカップリング剤、Zrカップリング剤と称する)もカップリング剤として利用されている。

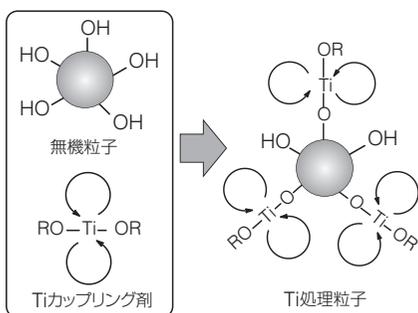


図1 無機粒子とTiカップリング剤との作用機構

表面処理方法

カップリング剤による粒子表面の処理方法としては、①粒子とカップリング剤とを混合する乾式法、②“粒子を溶剤などに分散させたスラリー”にカップリング剤を添加し、ろ過などにより粒子を回収した後に乾燥する湿式法、③粒子と樹脂類及びカップリング剤を、同時に混合するインテグラルブレンド法がある。

Ti(またはZr)カップリング剤を用いる場合、乾式法では、その反応性の高さから表面処理を行う前に加水分解を受け、十分に表面処理が行われない可能性がある。また、インテグラルブレンド法では、樹脂に官能基が存在する場合には架橋剤として機能してしまい、粒子が表面処理されない可能性がある。このようなことから、湿式法による表面処理が有効であると考えられる。

無機粒子との作用機構

Tiカップリング剤はこれまでも述べてきたように、水酸基との反応性にすぐれている。一方、無機粒子は表面に多数の水酸基が存在するものが多く、図1に示すようにTiカップリング剤と共有結合を形成する。この反応によりTiカップリング剤の配位子が無機粒子表面に導入されるため、配位子の選択を行うことで表面の親水、あるいは疎水化が可能となる。

無機粒子の分散(アルミナを用いた例)

セラミックス部材やプラスチックなど樹脂の強

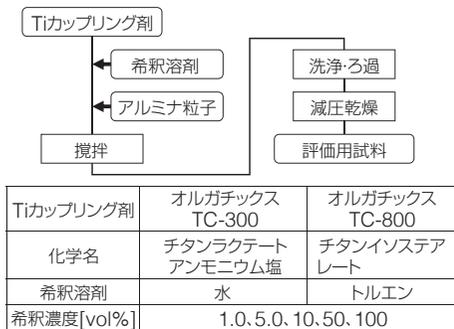


図2 Tiカップリング処理方法

度向上、耐熱性向上を目的に用いられ、Tiカップリング剤による改質効果が高いとされるアルミナ粒子(粒径0.27 μm 、比表面積6.7 m^2/g)を用いた実験例を紹介する。工業的に利用される分散媒は親水性～疎水性と極性が多岐に渡る。本実験では極性を数値的に表す溶解度パラメーター (SP値)に着目してSP値の異なる溶剤、すなわちIPA (SP値11.5)、トルエン(SP値8.9)を用いることとした。アルミナの表面処理方法は図2に示した通りで、また分散性は沈降速度[ml/min]で評価した。具体的には、評価用試料0.5gと分散媒10mlとを10mlメスシリンダーへ仕込み、5分間混合した後静置させ、粒子の沈降度合いを観察。沈降速度の値が小さいほど分散性が良いことを意味する。本稿では最も分散性向上効果の高かったもののみを示す。

分散媒にIPAを用いた場合、オルガチックスTC-300(チタンラクテートアンモニウム塩)が最も分散性効果が見られた(図3)。また、分散媒にトルエンを用いた場合は、オルガチックスTC-800(チタンイソステアレート)が最も有効であった(図4)。

IPAに対する分散においては、TC-300溶液濃度に依存性は認められず、全ての濃度で分散性向上効果が得られた。TC-300は粒子表面の水酸基との反応性が高く、さらには配位子である乳酸アンモニウム塩の極性も高いため(乳酸のSP値:14.9)、低濃度での表面処理でもIPAに対する親和性が向上し、分散性が向上したと推測する。

一方、トルエンに対する分散においては、TC-800溶液濃度に依存性が認められる結果とな

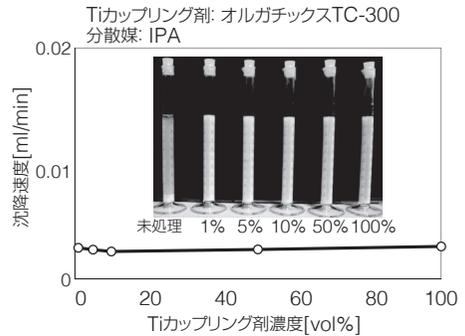


図3 IPAに対する粒子分散

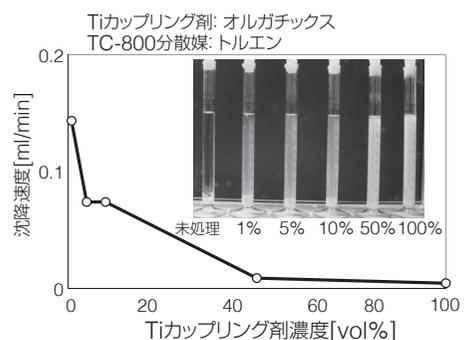


図4 トルエンに対する粒子分散

った。TC-800が粒子表面と反応する際に、配位子であるイソステアリン酸の嵩高さ(立体障害)によって粒子表面とTC-800の接触機会が減少する。この接触機会を増大させるために高濃度での処理が必要になったと推測する。また、イソステアリン酸の極性(SP値9.1)とトルエンの極性が近いため親和性が高く、さらに粒子表面のイソステアリン酸の嵩高さ(立体障害)により粒子の凝集を防ぎ分散性が向上したと推測する。

実際の工業レベルでの粒子分散においては粒子間のファンデルワールス力と静電的相互作用の影響(DLVO理論)も考慮しなければならないが、樹脂のSP値にあわせて配位子を変更することで、低～高極性の分散媒に対応できるカップリング剤設計が可能と考える。

今後の展開

次回は、有機チタン、有機ジルコニウム化合物における金属酸化皮膜形成剤としての応用例について紹介する。