

複合材料用フィラーの造粒技術

Agglomerated Technology for Fillers in Composite Material



照瀬正樹 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 樹脂・化成品開発室
Masaki Teruse Resins & Tall Oil Products Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

各種フィラーを利用した合成樹脂やエラストマーの複合材料は、日本の優れた工業製品を支える重要な技術としてさまざまな分野に幅広く用いられている。表1に合成樹脂

表1 各種機能性フィラー

機能種類	該当するフィラー
導電性	アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ金属箔・粉（銀、銅、アルミ）、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム（ITO、錫ドープ）、金属メッキ物
磁性	各種フェライト、磁性酸化鉄、Nd-Fe-B
熱伝導性	アルミナ、窒化アルミ、窒化ホウ素、溶融シリカ
圧電性	チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛
制振性	マイカ、黒鉛、モンモリロナイト、パーミキュライト、炭素繊維、ケブラー繊維、フェライト
遮音性	鉛粉、鉄粉、硫酸バリウム、フェライト
摩擦材	マイカ、針状酸化亜鉛、ゾノライト、チタン酸カリウム、MOS、板状アルミナ
断熱・軽量	ガラスバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン、樹脂バルーン
電磁波吸収	フェライト、黒鉛、木炭、炭素繊維、PZT、CNT、CMC
光散乱反射	ガラスビーズ、アルミ粉、マイカ、酸化チタン、モンモリロナイト
熱線輻射	酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、MOS、木炭、アルミナ
難燃剤	水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アンチモン、ホウ酸、ホウ酸亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、赤リン、黒鉛、高温炭化木炭、ペーマイト、炭酸リチウム
紫外線吸収	酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム
放射線吸収	鉛粉、硫酸バリウム
抗菌・殺菌	銀イオン担持ゼオライト、酸化チタン、酸化亜鉛、金属フタロシアニン、カテキン
脱水材	酸化カルシウム、シリカゲル、ゼオライト、セピオライト
脱臭吸着材	ゼオライト、活性白土、活性炭、竹炭、セピオライト
高比重	鉛、タングステン、ステンレス、フェライト、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム
ガスバリア	マイカ、モンモリロナイト、ペーマイト

やエラストマーとの複合材料設計において各種機能を付与するための代表的なフィラーを記載した。

複合材料については、需要家である自動車、家電等の各産業界からの多様化する機能の要求から、樹脂側からはエンジニアリングプラスチックの発展が、フィラー側からはナノテクノロジーの向上から、多くの新材料が開発され、市場に登場している。しかしながら、各素材の持つ機能を十分に発揮するための複合化技術の遅れや安全性の確保から、需要家は未だ多くの課題を残している。特にフィラーの制御技術は複合材料の機能の発揮や、安全性の確保には重要な技術と考える。

本稿「複合材料用フィラーの造粒技術」は、上述した複合材料の機能発揮のための重要な技術と考え、2008年「造粒タルク」（ハリマクォーターリーNo.94）の続報として、複合材料生産時の安全性（環境対策）や生産効率の向上に向けた技術として報告する。

2 造粒技術

自動車用バンパーなどに代表される複合材料は、熱可塑性樹脂であるポリプロピレン樹脂にタルクを複合化することで、機械的特性を向上させたものである。さらなる機械的特性向上の市場要求に対しては、より微細な粒子径のタルクが使用される傾向にあるが、微細なタルクは流動性が悪く、混練機への投入や樹脂への分散が不良となる傾向にある。

粉体工学の分野では粒子の大きさに関係なく粒子集合体を「粉体」と総称するが、細かくは超微粒子またはナノ粒子（100nm未満）、微粉体（100nm～3μm）、粉体（3～60μm）、粒体（100μm以上）、と呼び分けられる。粉体は粒子が小さくなるほど流動性が低下し、取り扱いが困難

となる傾向にある。当社では、このようなタルクをあらかじめ造粒（図1）しておくことで樹脂との複合化を容易にする技術開発に着手している。



図1 造粒タルクの外観

3 造粒化バインダー合成技術

前述した造粒工程には、フィラーの粘結剤（以下、バインダー）が必要である。このバインダーには、当社が持つロジン誘導体化技術を応用した。

ロジンはマツ科の植物に多量に含まれる松やにの不揮発成分であり、製法により、①トールロジン（クラフトパルプ製造時に副生する粗トール油の分留により得られる）、②ガムロジン（マツの幹に切り傷をつけ、そこから浸出した生松やにを蒸留し得られる）、③ウッドロジン（マツの切り株のチップより抽出し得られる）に分類される。

ロジンは樹脂酸と呼ばれる炭素数20の三環式ジテルペノイド異性体を主成分としており、図2に代表的なロジン成分の構造を示した。

ロジンはひとつの分子内に疎水性の高いバルキーな構造

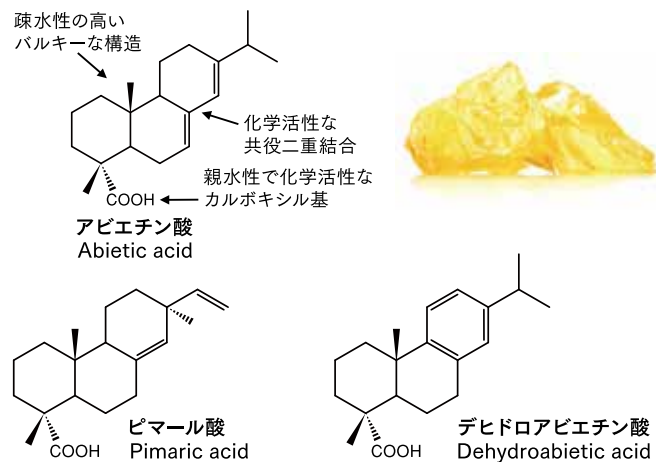


図2 ロジンおよび代表的な成分

部分と親水性を有するカルボキシル基を保有することから、製紙、ゴム、塗料、インキ、粘接着剤などさまざまな分野の工業材料として利用されており、当社では各用途に適したロジン誘導体を生成する技術を保有している。

本稿で説明する造粒化技術はこれらロジン誘導体を持っている粘接着性、分散性を高める機能を活用したもので、図3に示すように造粒タルクの中に配位したロジン誘導体の粘接着性が造粒形状の維持に役立ち、これを二軸混練機にて熱可塑性樹脂と加熱溶融混合する際には、ロジン誘導体の分散機能が分散補助の役割を果たす。

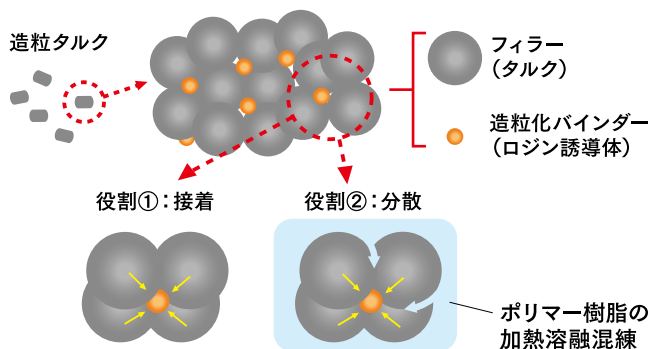


図3 造粒タルク中に配位したロジン誘導体の役割

4 造粒タルクの特長

4.1 未処理タルクと造粒タルクの性状比較

造粒前後のタルク性状比較を表2に示した。

表2 造粒タルクの性状比較

	かさ密度	粒径
未処理タルク	0.3g/ml	2 μm
造粒タルク	0.7g/ml	2mm

造粒タルクは未処理のタルクに比較してかさ密度を高める効果があるため、体積を半分以下に減容することが可能となる。当社の造粒技術はタルクに限ったものではなく、シリカのように未処理時のかさ密度が低いフィラーであればより有効に減容効果が得られ、輸送コストや保管コストを低下させることが可能となる。

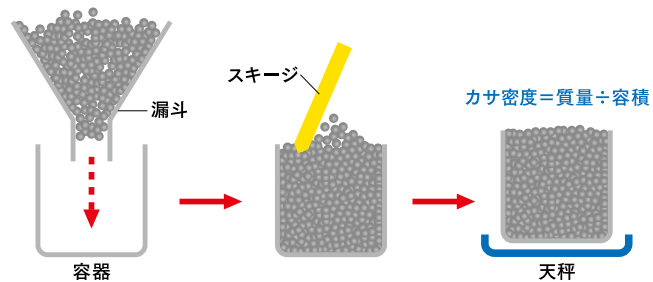


図4 かさ密度測定方法

※ かさ密度

図4に示す通り漏斗から粉末を容器に入れ、容器の上端面ですり切りで容器に充填された粉末の質量を容器の容積で除した値を「かさ密度」とする。

ただ、単にかさ密度を高めることだけを目的に打錠等による圧縮成形を行ったフィラーや、分散性を考慮していない物質を造粒化バインダーに使用したフィラーでは、樹脂との加熱溶融混合する複合化工程の際に分散性が不良となり、目的とする複合材料としての機能を十分に発揮できないこととなる。なお、加熱溶融混練時の分散補助効果については、前報⁶⁾にて述べており本稿では割愛する。

4.2 作業環境改善

再発粉じん試験装置（図5）を用いて、中央労働災害防止協会で測定した試験結果を図6に示した。本装置は一定流量（9.6L/min）の気流中に、装置の下部よりフィラーを投入し飛散によって装置上部の濾紙に吸着した重量を測定し、人体への吸引危険率を算出する構造となっている。今回の実験に用いた造粒タルクでは、未処理の物と比較して濾紙への粉じん吸着量が1/180に減少することを確認した。これは造粒により粉じんの飛散が大幅に減少することを示しており、吸引危険率の低下対策として十分な効果を発揮すると考えられる。

粉じんは呼吸によって人体に取り込まれる場合がほとんどで、肺胞にたまった粉じんによる肺の疾病の中で代表的なものが「じん肺」となる。じん肺の起こり方は大きくは次の3点に分けられる。第一は肺胞の中に粉じんがたまって起こるもので、肺胞の中で炎症が起こり弱い線維化（正常の肺胞が壊れて固い組織ができてくる）が起こる。第二は肺胞に入った粉じんが肺の細胞に取り込まれたり、リンパの流れに入って引き起こされるもので、肺胞、リンパ節、気管支のまわりで線維化が起こる。第三は石綿によるじん



図5 再発粉じん試験装置



図6 再発粉じん試験結果

肺に特徴的なもので、細い気管支を中心に線維化が起こる。現在の医学ではじん肺を治すことができず、粉じんを吸い続けると次第に進行し、肺結核、結核性胸膜炎、続発性気管支炎、続発性気管支拡張症、続発性気胸、原発性肺がんなど、さまざまな合併症を引き起こす可能性が出てくる。

また、フィラーの飛散防止は人体への影響以外にも作業機器の誤作動防止や他製品へのコンタミネーション防止の観点からも有効な施策であると考えられる。

4.3 加熱溶融混合時の作業効率改善

造粒前後のタルクを熱可塑性樹脂であるポリプロピレン樹脂に加熱溶融混練する実験を行った。今回の実験は二軸混練機の運転条件を溶融温度200℃、二軸混練スクリュウ回転数300rpm、試料供給コイルフィーダー回転数20rpmに固定し、ポリプロピレン樹脂に対するタルクの混合比率のみを変化させた。未処理タルクを使用した場合は、タルク混合比率が40%を超えたところから著しい吐出速度の低下が見られた。（図7）

未処理タルクを使用の場合は粒子径の細かさからくる流動性の悪さにより、①混練機の試料投入口内部でブリッジを形成し、試料の供給が低下（図8）、②混練機の二軸スクリュウ部への食い込み不良による試料供給の低下（図9）、

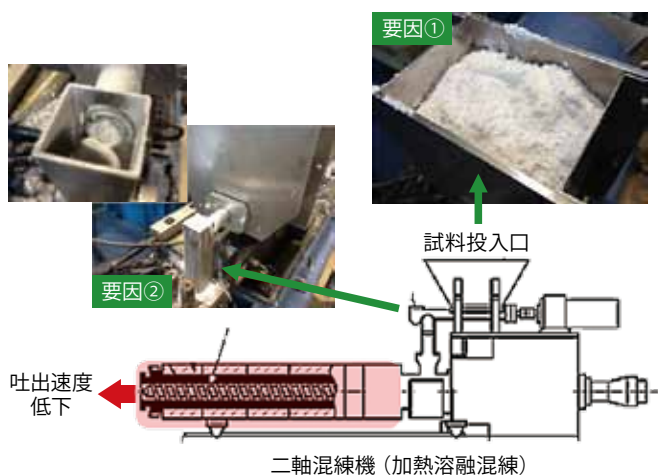
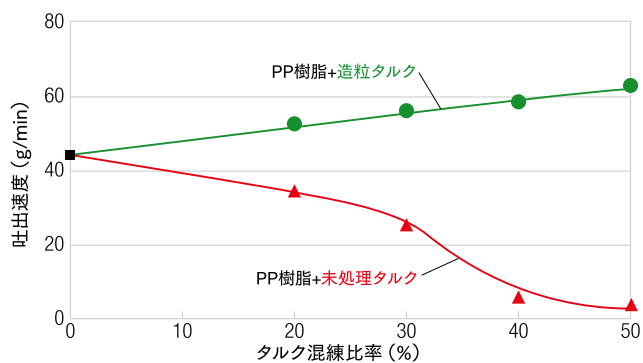
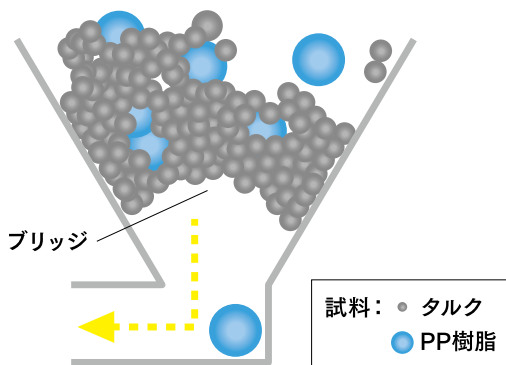
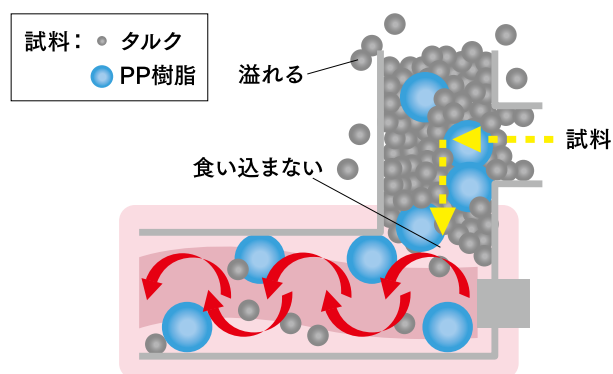


図7 二軸混合練機による吐出速度の測定結果



要因① ブリッジを形成し試料の供給が滞る

図8 要因①：ブリッジの形成



要因② カサ比重が低く混練部分に試料が食い込まない

図9 要因②：食い込み不良

が発生するためである。

今回使用した未処理タルクの平均粒子径は約 $2\mu\text{m}$ であるが、粉末は粒子径が $100\mu\text{m}$ より小さくなると運動エネルギーに比べて粒子表面の付着力が次第に無視できなくなるため、充填過程において粒子が安定な位置に転がり込むことができず、不安定な位置に留まる。

今回の実験では約2mm程度に調整した造粒タルクを使用した。この場合には粒子の運動エネルギーが粒子表面の付着力を上回るため、タルクの混合比率が50%を超えても安定した粉体の流動性が得られ、安定した吐出量が確保できたと考えられる。

5 おわりに

フィラーはプラスチックやエラストマーに充填される粉体であり、石灰石やクレーなどの天然鉱石を粉砕したものを増量材としてプラスチックなどに利用したのが始まりである。その後は、プラスチックの弾性率向上や耐熱性向上を目的とした板状や針状のフィラー、導電性や磁性など各種機能性の付与を目的とした機能性フィラーが開発され、現在はナノフィラーの誕生によりますます複合材料の高機能化が進んでいる。特にナノフィラーについてはナノマテリアル特有の物性を示すことが知られており、従来の材料にはない優れた性質を有する新素材が得られる可能性が高く、国際的に積極的な研究開発が進められている。

ただし、すでに工業的に利用されているカーボンナノチューブ、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛が存在する一方で、ナノマテリアルの生体に対する影響も無視できない状況にあると言える。フィラーの高機能化を追い求めると同時に、作業環境の安全性についても十分な対策を施す必要があるということである。厚生労働省ではナノマテリアルの製造・取り扱い等に従事する労働者の健康障害を未然に防止する観点から、予防的対策を発出し周知徹底に努めているが、そのためには大幅な設備改善が必要となる場合もある。

当社の造粒技術では、前述したロジン誘導体の分散性、粘接着性を高める効果を活用することで、大きな設備変更を必要とせずに多様化するフィラーの機能性を最大限に発揮させる効果と安全性対策を両立させることを狙いとしている。本稿にて説明に用いた造粒タルクに限らず、今後もさまざまなフィラーの造粒化により、複合材料の多様化に貢献していく所存である。

<参考文献>

- 1) プラスチック高機能化材料の現状と将来展望 (富士キメラ総研/2011年)
- 2) フィラー研究会第6回講習会要旨集「機能性フィラー」(フィラー研究会/2011年)
- 3) 粉体エンジニア養成講座「粉体工学基礎論」(日本粉体工学技術協会/2012年)
- 4) ナノ粒子安全性ハンドブック (日本粉体工学技術協会/2012年)
- 5) 粉じんによる疾病の防止 (中央労働災害防止協会/2011年)
- 6) HARIMA Quarterly No.94 (ハリマ化成株式会社/2008年)